

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 28 日 (28.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/092297 A1

(51) 国際特許分類: **C09K 3/14**, C01F 17/00, B24B 37/00

都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社
機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003276

(22) 国際出願日: 2004 年 3 月 12 日 (12.03.2004)

(74) 代理人: 田中 大輔 (TANAKA, Daisuke); 〒1130033
東京都文京区本郷 1 丁目 1 5 番 2 号 第 1 三沢ビル
Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-112763 2003 年 4 月 17 日 (17.04.2003) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒田 英男 (KURODA, Hideo) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 山口 靖英 (YAMAGUCHI, Yasuhide) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 渡辺 広幸 (WATANABE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内 Tokyo (JP). 桑原 滋 (KUWABARA, Shigeru) [JP/JP]; 〒1418584 東京

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CERIUM-BASED POLISHING MATERIAL

(54) 発明の名称: セリウム系研摩材

(57) Abstract: A cerium-based polishing material having rare earth metal oxides as the main component thereof which contains fluorine and at least cerium, ranthanum, praseodymium and neodymium as rare earth elements, wherein the proportion (Nd₂O₃/TREO) of the weight of neodymium oxide in the total weight (TREO) of rare earth elements in oxide terms is 0.001 to 5 wt %. The use of the above polishing material in the polishing of a face, such as glass, to be polished allows the reduction of the time required for the polishing and also allows more sure inhibition of the occurrence of flaws, as compared to the case of using a conventional cerium based polishing material.

(57) 要約: より研摩速度が高く、より傷の発生が少ないセリウム系研摩材を提供することを課題とする。本発明に係るセリウム系研摩材は、フッ素ならびに希土類元素として少なくともセリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムを含有する、希土類酸化物を主成分とするセリウム系研摩材であって、全希土類酸化物 (TREO) の含有量に占める酸化ネオジムの含有量の割合 (Nd₂O₃/TREO) が 0.001 重量%~5 重量%であるセリウム系研摩材である。当該研摩材を用いてガラス等の研摩対象面を研摩すると、従来のセリウム系研摩材を用いる場合と比べてより短時間で研摩を行うことができる。しかも、研摩によって得られる研摩面での傷発生をより確実に抑制できる。

WO 2004/092297 A1

明細書

セリウム系研摩材

技術分野

本発明は、酸化セリウムを主成分とする、いわゆるセリウム系研摩材に関する。

背景技術

セリウム系研摩材は、例えば、セリウムをはじめとする希土類元素を豊富に含有するバストネサイト精鉱等の原料を、粉碎し、焙焼し、必要に応じて分級することによって製造される。製造されたセリウム系研摩材は、酸化セリウム (CeO_2 等) を主成分とするもの (例えば、特開平 1-266183 号公報参照) であり、これ以外に酸化ランタン (La_2O_3 等) など、セリウム以外の希土類元素の酸化物を含んでいる。また、より高い研摩速度が得られる研摩材としてフッ素 (F) を含有するセリウム系研摩材がある (例えば、特開 2002-097457 号公報参照)。

ところで、研摩材としては、できるだけ研摩力に優れ、研摩後にできるだけ滑らかな研摩面が得られるものが求められている。研摩力は例えば研摩速度の高低で示されるものである。つまり、研摩材としては、より高い研摩速度を有するものが求められている。また、滑らかな研摩面が得られる研摩材として、研摩面に傷を発生させにくいものが求められている。

ところが、フッ素を含有する研摩材を含む従来のセリウム系研摩材は、研摩速度および傷発生面で、必ずしも満足な性能を有するものでない。例えば、セリウム系研摩材の需要が増大している分野として、精密機器、電子機器あるいはそれらの部品を製造する分野があり、当該分野では、部品などの表面研摩等の用途で研摩速度がより高く、より傷が発生しにくい研摩材が求められている。

発明の開示

本発明は、以上のような問題点に鑑みてなされたものであり、より研摩速度が高く、より傷の発生が少ないセリウム系研摩材を提供することを課題とする。

本発明の発明者は、セリウム系研摩材の研摩速度や傷発生について検討を重ね、酸化ネオジムの含有率を所定割合にするとセリウム系研摩材の研摩速度がより高くなり、しかも傷がより発生しにくくなることを見出し、本発明に想到するに至った。

本発明は、フッ素(F)ならびに希土類元素として少なくともセリウム(Ce)、ランタン(La)、プラセオジム(Pr)およびネオジム(Nd)を含有する、希土類酸化物を主成分とするセリウム系研摩材において、全希土類酸化物換算重量(以下、TREOと記載する)に占める酸化ネオジムの重量の割合($\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$)は0.001重量%~5重量%であるセリウム系研摩材である。なお、TREOとは、対象物に含まれている各希土類元素を希土類酸化物とした(換算した)場合の重量の合計重量のことであり、対象物質の組成を分析し、計算することで求めることができる。また、対象物質の組成が解っていないような場合、TREOは、試料に対して必要に応じて溶解、希釈等の前処理を実施し、その後、全ての希土類元素をシュウ酸塩として沈殿させ、さらに濾過、乾燥、焙焼して希土類酸化物とした後、質量を測定するという方法で求めることができる。

例えば特許文献1に記載されている従来のセリウム系研摩材では、TREOに占める酸化ネオジムの重量の割合(以下、含有率と記載することがある)は9%程度であり、これに比べると、本発明に係るセリウム系研摩材における酸化ネオジムの含有率はかなり低い。検討の結果、TREO中の酸化ネオジムの重量の割合が上記範囲内であるセリウム系研摩材は、より高い研摩速度を有し、より傷を発生させにくい性質を有することが解った。したがって、本発明に係る研摩材を用いてガラス等の研摩対象面を研摩すると、従来のセリウム系研摩材を用いる場合と比べてより短時間で研摩を行うことができる。しかも、研摩によって得られる研摩面での傷発生をより確実に抑制できる。なお、先に説明したように、本発明のセリウム系研摩材において、TREOに占める酸化ネオジムの重量の割合($\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$)の範囲は0.001重量%以上、5重量%以下である。0.001重量%未満では、傷が発生しやすくなるからである。他方、5重量%を超えると、研摩速度が低く、研摩傷も発生しやすくなるからである。そして、研摩

速度および研摩傷の両方についてより高い性能が得られるようにするには、TREOに占める酸化ネオジムの重量の割合 ($\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$) は2重量%以下が好ましく、0.5重量%以下がより好ましく、0.1重量%以下がさらに好ましい。

なお、セリウム系研摩材は、概略的には、バストネサイト精鉱やセリウムを主成分とする希土類炭酸塩あるいは希土類酸化物などの原料を粉碎し、必要に応じて鉱酸処理やフッ化処理などの湿式処理を行い、焙焼し、必要に応じて分級することによって製造されるものである。そして、本発明に係るセリウム系研摩材の原料としては、バストネサイト精鉱、モナザイト精鉱、中国複雑鉱精鉱などの希土類精鉱に、例えば次のような一連の処理、すなわち、硫酸処理やアルカリ処理などの処理と分別沈澱処理や分別溶解処理などの処理を施して、希土類元素以外の不純物が低減された希土類溶液を得た後、当該溶液を溶媒抽出によって分離精製することにより得られる低ネオジム希土類溶液（精製液）と炭酸水素アンモニウム、アンモニア水などの沈澱剤とを混合して沈澱物を生成し、当該沈澱物を濾過等によって分離するといった一連の処理を行うことによって得られる、低ネオジムである希土類化合物（例えば希土類炭酸塩）やその焙焼物（例えば希土類酸化物）が好ましい。なお、従来の溶媒抽出によって分離精製される希土類溶液（精製液）の $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ は通常10重量%以上であるが、本発明のように $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が所定範囲の値であるセリウム系研摩材用の原料を精製する際の溶媒抽出では、ネオジムやネオジムより重希土側の希土類の低減を強化して低ネオジム希土類溶液（例えば $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が5重量%以下のもの）を得るようにすることがより好ましい。

そして、本発明に係るセリウム系研摩材としては、TREOに占める、セリウム、ランタン、プラセオジムおよびネオジムの希土類酸化物の総重量の割合が97重量%以上であるものが好ましい。高い研摩速度および傷発生防止効果がより確実に得られるからである。そして、これらの効果がさらに確実に得られるという点で、当該割合の値は98重量%以上がより好ましく、99重量%以上がさら

に好ましい。

TREO中の各希土類酸化物の好ましい含有率を、各希土類酸化物ごとに説明すれば、TREOに占める酸化セリウムの重量の割合 (CeO_2/TREO) は50重量%～90重量%が好ましい。酸化セリウムは全希土類酸化物の中で最も研磨作用を有する物質であり、この重量割合が下限値未満では十分な研磨速度が得られないからである。その一方で、上限値を超えるようにしようとすると、原料精製工程においてランタンの低減も十分行う必要があるなど手間やコストがかかり、生産性が悪くなる。このようなことから、TREOに占める酸化セリウムの重量の割合は55重量%～85重量%がより好ましく、60重量%～80重量%がさらに好ましい。

TREOに占める酸化ランタンの重量の割合 ($\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$) は2重量%～45重量%が好ましい。酸化ランタンは、全希土類酸化物の中で最もフッ素保持力を有する物質であると考えられており、セリウムを主成分とする希土類酸化物中に存在していたり、オキシフッ化物 (LaOF や $\text{CeLa}_2\text{O}_3\text{F}_3$) の状態でセリウム系研磨材中に存在していると考えられる。そして、オキシフッ化ランタン (LaOF) 等によって保持されたフッ素成分は、研磨時、特にガラス研磨時にフッ化物イオンを徐々に放出して化学作用を促し、研磨速度を高める効果を有する。ところが、TREOに占める酸化ランタンの重量の割合が上記の下限値未満では、上記化学作用を穏やかにする効果が低くなってしまい、研磨によって得られる研磨面がかえって荒れた面になってしまう。一方、上限値を超えると十分な研磨速度が得られない。このようなことから、TREOに占める酸化ランタンの重量の割合は5重量%～40重量%がより好ましく、10重量%～37.5重量%がさらに好ましい。また、TREOに占める酸化プラセオジムの重量の割合 ($\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$) は0.1重量%～10重量%が好ましく、1重量%～8重量%がより好ましい。

また、セリウム系研磨材中のフッ素の含有率は0.5重量%～10重量%が好ましい。下限値未満では十分な研磨速度が得られないことがあるからであり、上限値を超えると研磨傷が発生しやすいからである。そして、研磨速度および研磨

傷の両方について、より高い効果が得られるという点で、フッ素含有率は、1重量%～8重量%がより好ましく、2重量%～7重量%がさらに好ましい。

さらに、セリウム系研摩材に含有されるフッ素 (F) と、含有されるランタン (La) およびプラセオジウム (Pr) とのモル比 ($F / (La + Pr)$) は0.2～3が好ましい。下限値未満では、セリウム系研摩材保管時や研摩時、特に研摩時に水酸化物が生成しやすいからである。水酸化物が生成された状態の研摩材は研摩速度 (研摩力) が低いという不具合がある。また、研摩中に水酸化物が生成されやすいと、研摩開始から短時間で研摩速度が低くなるという不具合がある。その一方で、前記モル比が上限値を超えた研摩材は、研摩時のフッ素の化学作用が強過ぎ、研摩後に得られる研摩面が荒れてしまうという不具合がある。

そして、X線源としてCu-K α 線またはCu-K α_1 線を用いたX線回折法によってX線ピーク強度を測定したときに 2θ (回折角) = 20 deg～30 degの範囲に出現する、希土類オキシフッ化物についてのX線ピーク強度のうち最強のX線ピーク強度と、酸化セリウムについてのX線ピーク強度のうち最強のX線ピーク強度との強度比 (希土類オキシフッ化物/酸化セリウム) が0.05～0.6であるセリウム系研摩材がより好ましい。なお、ここでいう希土類オキシフッ化物 ($LnOF$) としては、例えば、オキシフッ化ランタン ($LaOF$) などを挙げることができる。また、ここでいう酸化セリウムのX線ピーク強度とは、より具体的には、セリウムを主成分とする立方晶希土類酸化物 (Ln_xO_y) の回折X線ピーク強度のことである。 Ln_xO_y は、通常 $1.5 \leq y/x \leq 2$ であり、例えば CeO_2 、 $Ce_{0.5}Nd_{0.5}O_{1.75}$ あるいは $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$ と同定される。ただし、 $Nd_2O_3/TREO$ が小さくても $Ln_2O_3/TREO$ が大きい研摩材では、 Ln_xO_y は、 $Ce-Nd-O$ 系化合物 ($Ce_{0.5}Nd_{0.5}O_{1.75}$ または $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$) と同定される。この場合、 $Ce-Nd-O$ 系化合物と同定された Ln_xO_y は、 Ce や Nd 以外の希土類元素 (La 等) をも含有する酸化物であると推定される。上記強度比が下限値未満では、研摩に悪影響を及ぼすオレンジピールが発生しやすく好ましくないことが見出されたからである。また、強度比が上限値を超えると研摩速度が低下してしまう。このよ

うなことから、前記強度比は0.1～0.5がより好ましく、0.2～0.4がさらに好ましい。

なお、上記X線回折測定は、概略的には、上記したような特性X線を試料（セリウム系研磨材）に入射し、試料を中心にした円周に沿って検出器（計数管または半導体検出器）を走査しながら回折したX線の強度を測定し、得られたX線回折強度曲線を解析して物質の同定等を行うものである。例えばX線源としてCu-K α 線またはCu-K α_1 線を用いた場合、回折角（ 2θ ）が20deg～30degの範囲における希土類オキシフッ化物についての最大の回折X線ピーク強度は、通常、26.5deg $\pm$ 0.5degの範囲に出現し、同範囲における酸化セリウム（CeO₂）についての最大のX線ピーク強度は、28.1deg $\pm$ 1.0degの範囲に出現する。

また、上記X線回折測定法によって測定される回折X線ピーク強度のうち、出現すれば 2θ （回折角）=24.2 $\pm$ 0.5degの範囲の最大ピークである希土類フッ化物についてのX線ピーク強度と、CeO₂についてのX線ピーク強度のうち最強のX線ピーク強度との強度比（LnF₃/CeO₂）は0.04未満が好ましい。当該強度比がこれ以上の場合、研磨傷が多く発生しやすいからである。なお、ここでいう希土類フッ化物（LnF₃）としては、例えば、フッ化ランタン（LaF₃）を挙げることができる。そして、回折角（ 2θ ）が20deg～30degの範囲における希土類フッ化物についての最大ピークは24.2 $\pm$ 0.5degの範囲ではなく酸化セリウムの最大ピークに近接する位置に出現するのであるが、酸化セリウムの最大ピークの影響で希土類フッ化物の最大ピークについて、その強度等を正確に判定しにくい場合がある。そこで、本発明では、希土類フッ化物については、24.2 $\pm$ 0.5degの範囲の最大ピークを使用する。

X線回折測定で用いるターゲットとしては、銅（Cu）をはじめとして、モリブデン（Mo）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、タングステン（W）、銀（Ag）などの使用が考えられるが、最も大きなピーク強度が得られ、より正確な測定を行いうるという点で、銅ターゲットが好ましい。

セリウム系研磨材の細孔容積は0.002cm³/g～0.1cm³/gが好ましく、0.005cm³/g～0.08cm³/gがより好ましい。下限値未満で

は、研摩速度は大きいものの、研摩傷が発生しやすいからである。また、上限値を超えると、研摩速度が低く過ぎ、十分な研摩速度が得られないからである。

以上のように、本発明に係るセリウム系研摩材は、より研摩速度が高く、より傷の発生が少ないものである。したがって、これを用いてガラス等の研摩対象面を研摩すると、従来のセリウム系研摩材を用いる場合と比べてより短時間で研摩を行うことができ、しかも研摩面における傷発生をより確実に抑制できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係るセリウム系研摩材の好適な実施形態について説明する。

第1実施形態

まず、高純度の酸化セリウム (CeO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})、酸化ネオジム (Nd_2O_3)、酸化サマリウム (Sm_2O_3) として各々 850°C にて 24 時間焙焼するという条件で焼成されたものを用意した。用意した各希土類酸化物中の希土類酸化物以外の不純物の含有率は 0.1% 未満であった。そして、いずれの希土類酸化物においてもその純度 (TREO 中の対象希土類酸化物の重量の割合) は 99.99 重量% 以上であり、用意した希土類酸化物のうち、酸化ネオジムを除く各希土類酸化物における TREO 中のネオジムの重量の割合 ($\text{Nd}_2\text{O}_3 / \text{TREO}$) は 0.001% 未満であった。また、フッ素 (F) の含有率は 0.001 重量% 未満であった。これらの希土類酸化物を適量秤量して混合した原料を 10 kg 用意した。このように、本実施形態では、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化ネオジム等の含有率が異なる種々のセリウム系研摩材について研摩性能等を評価するために、高純度の希土類酸化物を混合することによって原料を調製した。原料中の各希土類酸化物の含有率は、製造される研摩材における TREO 中の各希土類酸化物の重量の割合と同じであると考えて良いので表示を省略した (表 1 参照)。なお、比較例 1 では原料中に酸化ネオジムを混合しなかった。また、表 1 の実施例 6 ~ 実施例 8 において ($\text{CeO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11} + \text{Nd}_2\text{O}_3$) / TREO (4 種計) が 100% になっていないが、これは原料に酸化サマリウムが混合されてい

ることを意味する。

得られた原料（希土類酸化物の混合物）と、当該原料重量の2倍の重量の純水とを混合してアトライタで湿式粉碎しスラリーを得た。アトライタでは、粉碎媒体として直径5 mmのステンレスボールを用いた。また、粉碎時間は8時間であった。

次に、得られたスラリーに10%フッ化水素酸を添加して、スラリー中のフッ素成分の重量比（ $F / (TREO + F)$ ）を調製し、このスラリーを30分間攪拌した（フッ化処理）。なお、実施例12, 13を除く各実施例と比較例5, 6を除く各比較例では、フッ素成分の重量比（ $F / (TREO + F)$ ）が6%になるように調製した。そして、実施例12では1.5%に、実施例13では10%に、そして比較例6では15%に、各々なるようにフッ素成分の重量比を調製した。また、比較例5では当該フッ化処理を行わなかった。

その後、固形分を沈降させて上澄み液を抽出し、純水を加えるという、いわゆるリパルプ洗浄を行い、洗浄後のスラリーをフィルタプレス法にて濾過した。そして、得られた濾過ケーキを140℃にて48時間乾燥した。さらに、得られた乾燥ケーキを、ロールクラッシャにて解砕し、得られた解砕品を950℃にて18時間焙焼した。この焙焼品をサンプルミルで粉碎し、得られた粉碎品をターボクラッシュファイア（分級点を3 μm に設定）にて分級してセリウム系研磨材を得た。得られたセリウム系研磨材におけるTREO中の各希土類酸化物の重量の割合を表1に示す。

フッ素濃度の測定

各実施例および比較例で得られたセリウム系研磨材について、フッ素含有率を測定した。フッ素濃度の測定には、比較例5で得られた研磨材を除き、フッ素分析には、アルカリ溶融・温湯抽出・フッ素イオン電極法を用いた。また比較例5で得られた研磨材のフッ素濃度の測定には、熱加水分解ランタン・アリザリンコンプレクソン吸光光度法を用いた。測定結果は各表に示すとおりである。

研磨試験

各実施例および比較例で得られたセリウム系研磨材を用いて研磨試験を行い、研磨速度、得られる研磨面の傷評価および洗浄性評価を行った。評価結果は各表に示す通りである。

まず、粉末状のセリウム系研磨材粉末と純水を混合して、固形分濃度が15重量%である研磨材スラリーを調製した。この研磨材スラリーを用い、研磨試験機（HSP-2I型、台東精機（株）製）によって65mmφの平面パネル用ガラスの表面を研磨した。そして、研磨終了後、平面パネル用ガラスを純水で洗浄し無塵状態で乾燥させた。なお、この研磨試験機は、研磨対象面に研磨材スラリーを供給しながら研磨パッドで研磨対象面を研磨するものであり、研磨パッドとしてポリウレタン製のものをを用いた。研磨面に対する研磨パッドの圧力は、5.9kPa（60g/cm²）とした。そして、研磨試験機の回転速度を100rpmに設定した。また、研磨材スラリーの供給量は5リットル/分の割合であった。

研磨速度の評価

研磨前後のガラス重量を測定して研磨によるガラス重量の減少量を求め、この値に基づき研磨値を求めた。本研磨試験では、この研磨値を用いて研磨速度を評価した。なお、ここでは、比較例3によって得られた研磨材を用いて研磨した場合の研磨値を基準（100）とした。

研磨傷の評価

そして、研磨終了後、純水で洗浄し、無塵状態で乾燥させた研磨面について傷評価を行った。傷評価は、30万ルクスのハロゲンランプを光源として用いる反射法でガラス表面を観察し、大きな傷および微細な傷の数を点数化し、100点を満点として減点評価する方式で行った。この傷評価では、ハードディスク用あるいはLCD用のガラス基板の仕上げ研磨で要求される研磨精度を判断基準とした。具体的には表1～表4中、「◎」は、98点以上（HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に非常に好適）であることを、「○」は、98点未満95点以上（HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に好適）であることを、「△」は、95点未満90点以上（HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に使用可能）である

ことを、そして「×」は、90点未満（HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に使用不可）であることを示す。

洗浄性の評価

また、研磨材の洗浄性について試験を行った。洗浄性評価では、まず、洗浄・乾燥された光学顕微鏡観察用のスライドガラスを、研磨材スラリー中に浸漬すると共に引き上げて50℃で一旦乾燥させ、その後、純水入りの容器に浸漬させて超音波洗浄を5分間行い、超音波洗浄後、容器から取り出したスライドガラスを純水で流水洗して観察対象のスライドガラスを得た。その後、スライドガラス表面に残存する研磨材粒子の残存量を光学顕微鏡で観察することで洗浄性を評価した。具体的には、表1～表4中、「○」は、研磨材粒子の残存が観察されず仕上げ研磨用として非常に好適であることを、「△」は、研磨材粒子の残存が観察されたがわずかであり仕上げ研磨用として好適であることを、「×」は、研磨材粒子の残存が非常に多く観察され仕上げ研磨用として不適であることを示す。

【表 1】

	セリウム系研摩材							研摩性能		
	※1) フッ素含有率 (wt%)	※2) TREO換算重量 (wt%)	TREO換算重量中の各希土類酸化物の重量の割合 (wt%)					研摩速度	傷評価	洗浄性
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	4種計			
比較例1	5.3	94.5	65.0	31.0	4.0	<0.001	100	128	△	△
実施例1	5.2	94.5	65.0	30.99	4.0	0.01	100	152	◎	○
実施例2	5.2	94.7	65.0	30.9	4.0	0.1	100	145	◎	○
実施例3	5.2	94.5	65.0	30.5	4.0	0.5	100	138	◎	○
実施例4	5.2	94.5	65.0	30.0	4.0	1.0	100	132	◎	○
実施例5	5.2	94.3	65.0	28.0	4.0	3.0	100	121	○	○
比較例2	5.1	94.4	65.0	25.0	4.0	6.0	100	103	△	△
比較例3	4.9	94.1	65.0	21.0	4.0	10.0	100	100	△	△
実施例3	5.2	94.5	65.0	30.5	4.0	0.5	100	138	◎	○
実施例6	5.2	94.4	65.0	29.5	4.0	0.5	99.0	134	◎	○
実施例7	5.2	94.5	65.0	28.5	4.0	0.5	98.0	129	◎	○
実施例8	5.2	94.3	65.0	26.5	4.0	0.5	96.0	118	○	○
実施例9	5.8	93.9	40.0	47.0	12.0	1.0	100	120	○	○
実施例4	5.2	94.5	65.0	30.0	4.0	1.0	100	132	◎	○
実施例10	4.3	95.1	80.0	15.0	4.0	1.0	100	147	◎	○
実施例11	2.5	97.0	95.0	3.0	1.0	1.0	100	135	○	△
実施例5	5.2	94.3	65.0	28.0	4.0	3.0	100	121	○	○
比較例4	5.2	94.0	65.0	32.0	0	3.0	100	104	△	△

※1) 研摩材重量に占めるフッ素元素重量の割合である。

※2) 研摩材重量に対するTREO換算重量の割合である。

表 1 に示されるように、実施例 1 ～ 5 と比較例 1 ～ 3 の研摩材は、それぞれ TREO 中の酸化ネオジム (Nd₂O₃) の重量の割合が異なる。これらのうち、実施例 1 ～ 5 の研摩材は、研摩速度が高く研摩傷が発生しにくかった。これらに対し、酸化ネオジンを混合しなかった比較例 1 の研摩材は、研摩速度は高かったが、傷が発生しやすかった。また、TREO 中の酸化ネオジムの重量の割合が 5 重量% を超える比較例 2 および比較例 3 の研摩材は、研摩速度が低く、研摩傷も発生しやすかった。これらの結果、セリウム系研摩材における、TREO に占める酸化ネオジムの重量の割合 (Nd₂O₃/TREO) は 0.001 重量% ～ 5 重量% が

好ましいことが解った。また研摩速度について各実施例を比較すると解るように TREO 中のネオジムの重量の割合は 2 重量%以下が好ましく、0.5 重量%以下がより好ましく、0.1 重量%以下がさらに好ましいことが解った。

そして、実施例 6～8 の研摩材は、それぞれ TREO に占める 4 酸化物「酸化セリウム (CeO_2)、酸化ランタン (La_2O_3)、酸化プラセオジム (Pr_6O_{11})、酸化ネオジム (Nd_2O_3)」の総重量の割合が 100 重量%以下であり、各実施例ごとに当該割合の値がそれぞれ含有率が異なる。これらの実施例を含む実施例 1～8 から解るように、総重量の割合が 96 重量%あれば、研摩材として必要な研摩速度が確保され、研摩傷の発生も防止できた。そして総含有率が 97 重量%以上あれば、より高い研摩速度が確保され、傷発生がより確実に防止されることが解った。

実施例 4 と実施例 10 は、TREO に占める酸化ネオジムの割合 ($\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$) が好適な値であるだけでなく、 CeO_2/TREO 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ も好適な値であり、研摩速度が高く、研摩傷がほとんど発生せず、研摩材の残存も観察されなかった。これに対し、実施例 9 と実施例 11 は、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ は好適な値であるが、 CeO_2/TREO 、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ 、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ のうちの少なくとも 1 つが好適な値でなく、研摩速度、研摩傷、洗浄性のうちの少なくとも 1 つは実施例 4 や実施例 10 よりも劣っていた。ただし、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が好適な値でない比較例 1～比較例 3 よりも優れていた。比較例 4 の研摩材は、プラセオジムの含有率を 0% とし、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ は好適な値でないため、研摩性能が実施例 5 よりも劣っていた。

セリウム系研摩材中のフッ素および各希土類の研摩材 1 kg 当たりのモル量 (mol/L) に基づき、セリウム系研摩材中のフッ素の含有率とランタンおよびプラセオジムの総含有率とのモル比 ($F/(La + Pr)$) を算出した。算出した値を表 2 に示す。なお、表 2 に示される実施例および比較例のセリウム系研摩材は、全て CeO_2/TREO が 65.0 重量%、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が 30.9 重量%、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ が 4.0 重量%、そして $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が 0.1 重量%である。

【表 2】

	研摩材		研摩材1kgあたりのモル量 (mol/kg)				モル比			研摩性能		
	※1) フッ素 含有 率 (wt%)	※2) TREO 換算 重量 (wt%)	F	La	Pr	Nd	$\frac{La}{Pr}$	$\frac{Nd}{Pr}$	$\frac{F}{La+Pr}$	研 摩 速 度	傷 評 価	洗 浄 性
比較例5	<0.001	99.8	<0.005	1.89	0.234	0.006	8.09	0.03	<0.001	35	○	×
実施例12	1.2	98.4	0.63	1.87	0.231	0.006	8.08	0.03	0.30	123	◎	○
実施例2	5.1	94.7	2.68	1.80	0.223	0.006	8.05	0.03	1.33	145	◎	○
実施例13	8.4	91.0	4.42	1.73	0.214	0.005	8.07	0.03	2.28	163	○	○
比較例6	12.5	87.9	6.58	1.67	0.207	0.005	8.05	0.03	3.51	166	×	△

※1) 研摩材重量に占めるフッ素元素重量の割合である。

※2) 研摩材重量に対するTREO換算重量の割合である。

【0038】

表2に示されるように、実施例2、12、13と比較例5、6の研摩材は、それぞれ研摩材中のフッ素(F)の含有率が異なる。これらのうち実施例2、12、13の研摩材は、研摩速度が高く、しかも研摩傷も発生しにくく良好なものであった。これらに対し、フッ素をほとんど含有していない比較例5の研摩材は、研摩速度が著しく低かった。また、フッ素の含有率が高い比較例6の研摩材は、研摩速度は高かったが、研摩傷が発生しやすかった。これらの結果、セリウム系研摩材におけるフッ素の含有率は0.5重量%~10重量%が好ましいことが解った。そして、研摩速度および研摩傷の両方について、より高い効果が得られることからフッ素の含有率は2重量%~7重量%がさらに好ましいことが解った。また、フッ素の含有率とランタンおよびプラセオジムの総含有率とのモル比($F/(La+Pr)$)は、0.2~3が好ましかった。

第2実施形態

第1実施形態で用いた原料とは異なる原料を用いて製造した本発明に係るセリウム系研摩材の好適な実施形態について説明する。

まず、セリウムを主成分とする希土類炭酸塩（中国産）を用意した。当該希土類炭酸塩は、 TREO が52.3重量%であり、 CeO_2/TREO が52.1%、 $\text{La}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が26.7%、 $\text{Pr}_6\text{O}_{11}/\text{TREO}$ が7.2%、 $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が13.0%であった。本実施形態の実施例14～17および比較例7～10（後に掲載した表3および表4参照）のうち、比較例7では、この希土類炭酸塩をそのまま原料として使用した。また、実施例14～17および比較例8～10では、当該希土類炭酸塩を塩酸にて溶解し、得られた炭酸塩溶解液を溶媒抽出法によって分離精製してネオジムやランタンを低減した希土類溶液（精製液）を得て、得られた希土類溶液と炭酸水素アンモニウム水溶液（沈澱剤）を混合して希土類炭酸塩の沈澱を生成した後、遠心分離機を用いて濾過・水洗し、原料として用いる希土類炭酸塩（ $\text{Nd}_2\text{O}_3/\text{TREO}$ が0.1重量%～6.3重量%）を得た。

ここで、本実施形態の溶媒抽出の概略を説明する。当該溶媒抽出では、有機溶媒として、抽出剤（PC-88A：大八化学工業所製）と希釈剤（イプゾール：出光石油化学製）を液量比（抽出剤／希釈剤）が1／2になる割合で混合したものを用いた。そして、当該有機溶媒と炭酸塩溶解液（ TREO 240g／L）とを流量比（有機溶媒／炭酸塩溶解液）が8／1になる状態で向流多段接触（30段）させて希土類元素を有機溶媒に抽出した。このとき、実施例16においてはランタンの一部を水溶液中に残留させた。また、これ以外の実施例および比較例においては希土類元素のほぼ全量を有機溶媒に抽出させた。抽出の調整は向流多段抽出の途中で添加する水酸化ナトリウム水溶液の添加流量を変えることにより行った。この後、希土類元素を含む有機溶媒と3mol／L塩酸水溶液とを向流多段接触（30段）させ、ネオジムおよびネオジムよりも有機溶媒に抽出されやすい希土類元素（サマリウムから重希土およびイットリウム（Y））の大半を有機溶媒に残し、ランタン、セリウム、プラセオジムの大部分とネオジムの一部を塩酸水溶液中に抽出して精製液を得た。なお、抽出量の調整は塩酸水溶液の流量を変えることによって行った（有機溶媒の流量は一定）。

得られた原料（希土類炭酸塩）を、第1実施形態と同様の工程を用いてセリウム系研磨材を製造した。上述の記載から解るように、第2実施形態の原料は、第

1 実施形態の原料と比較すると、原料の総重量に対する原料のTREOの割合が低い、第2実施形態においても第1実施形態同様、原料重量の2倍の重量の純水と原料を混合して得た混合物をアトライタで湿式粉碎してスラリーを得た。アトライタによる湿式粉碎時間は10時間であった。また、湿式粉碎によって得られたスラリーに10%フッ化水素酸を添加するフッ化処理では、スラリー中のフッ素成分の重量比($F / (TREO + F)$)が7%になるように調製を行った。そして、焙焼工程における焙焼温度は、実施例17、18および比較例9、10以外は、第1実施形態同様950℃であった。これら以外のうち、焙焼温度は、比較例9では650℃、実施例17では750℃、実施例18では1100℃、そして比較例10では1200℃であった。これら以外の研磨材製造条件は第1実施形態と同じであった。したがって、ここでは、研磨材製造工程の説明を省略する。

【表3】

	セリウム系研磨材							研磨性能		
	※1) フッ素 含有率 (wt%)	※2) TREO 換算 重量 (wt%)	TREO換算重量中の 各希土類酸化物の 重量の割合 (wt%)					研 磨 速 度	傷 評 価	洗 浄 性
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	4種計			
比較例7	6.5	92.0	52.1	26.7	7.2	13.0	99.0	95	△	△
比較例8	6.3	92.5	58.5	30.2	4.5	6.3	99.5	102	△	△
実施例14	6.4	92.6	60.4	31.5	3.6	4.2	99.7	120	○	○
実施例15	6.1	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	99.8	131	◎	○
実施例16	5.7	93.3	79.5	19.6	0.7	0.1	99.9	142	◎	○

※1) 研磨材重量に占めるフッ素元素重量の割合である。

※2) 研磨材重量に対するTREO換算重量の割合である。

第2実施形態の当初原料である希土類炭酸塩（中国産）のNd₂O₃/TREOは5%を超えているが、溶媒抽出によってネオジムを低減した実施例14～16の研磨材（Nd₂O₃/TREOは5%以下）では高い研磨性能が得られた。これに対し、Nd₂O₃/TREOが5%を超える比較例7、8の研磨材は、実施例の

研摩材に比べて研摩速度、傷評価および洗浄性が劣っていた。

また、製造したセリウム系研摩材について、回折X線強度 (Intensity)、平均粒径 (D_{50})、細孔容積の測定を測定した。

X線回折測定

X線回折装置 (マックサイエンス (株) 製、MXP18) を用いて、セリウム系研摩材についてX線回折分析を行い、回折X線強度を測定した。本測定では、銅 (Cu) ターゲットを使用しており、Cu-K α 線を照射して得られたCu-K α_1 線による回折X線パターンのうち回折角 (2θ) が $20\text{ deg} \sim 30\text{ deg}$ に出現したピークについて解析した。なお、その他の測定条件は、管電圧 40 kV 、管電流 150 mA 、測定範囲 $2\theta = 5 \sim 80\text{ deg}$ 、サンプリング幅 0.02 deg 、走査速度 4 deg/min であった。また、各実施例および比較例のセリウム系研摩材のX線回折測定結果から読み取った、酸化セリウム (CeO₂) のX線ピーク強度に対するオキシフッ化ランタン (LaOF) のX線ピーク強度およびフッ化ランタン (LaF₃) のX線ピーク強度の比のデータを表4に示す。

平均粒径 (D_{50}) の測定

レーザ回折・散乱法粒度分布測定装置 ((株) 島津製作所製: SALD-2000A) を使用してセリウム系研摩材の粒度分布を測定し、平均粒径 (D_{50} : 小粒径側からの累積体積 50% における粒径) を求めた。

細孔容積の測定

細孔容積測定装置 (COULTER SA3100) を用いてセリウム系研摩材の細孔容積を測定した。

【表 4】

	セリウム系研摩材						X線ピーク強度比		研摩材物性		研摩性能		
	※1) フッ素含有率 (wt%)	※2) TREO換算重量 (wt%)	TREO換算重量中の 各希土類酸化物の 重量の割合 (wt%)				$\frac{\text{LaOF}}{\text{CeO}_2}$	$\frac{\text{LaF}_3}{\text{CeO}_2}$	平均 粒径 (D_{50}) (μm)	細孔 容積 (m^3/g)	研摩 速度	傷 評価	洗 浄性
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃							
比較例9	6.7	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.02	0.05	0.47	0.132	25	△	×
実施例17	6.4	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.15	<0.01	0.69	0.092	115	◎	○
実施例15	6.1	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.27	<0.01	0.97	0.047	131	◎	○
実施例18	5.7	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.43	<0.01	1.27	0.0055	155	○	○
比較例10	5.2	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.72	<0.01	2.05	0.0009	163	×	○

※1) 研摩材重量に占めるフッ素元素重量の割合である。

※2) 研摩材重量に対するTREO換算重量の割合である。

表4に示される実施例および比較例の研摩材のうち、X線ピーク強度の強度比 (LaOF/CeO_2) が0.05~0.6である実施例の研摩材は、研摩速度が高く、しかも研摩傷も発生しにくく良好なものであった。これらに対し、強度比 (LaOF/CeO_2) が小さい比較例9の研摩材は、研摩速度が著しく低く、傷が発生した。また強度比が大きい比較例10の研摩材は研摩速度は高かったが、著しく傷が発生した。この結果、X線ピーク強度の強度比 (LaOF/CeO_2) が0.05~0.6である研摩材が好ましいことが解った。

また、細孔容積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ である実施例の研摩材は、研摩速度が高く、しかも研摩傷も発生しにくく、良好であった。これらに対し、細孔容積が大きい比較例9研摩材は、研摩速度が著しく低かった。また細孔容積が小さい比較例10の研摩材は、傷が発生した。この結果、細孔容積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ である研摩材が好ましいことが解った。

産業上の利用の可能性

本発明に係るセリウム系研摩材は、より研摩速度が高く、より傷の発生が少ないものである。これを用いてガラス等の研摩対象面を研摩すると、従来のセリウム系研摩材を用いる場合と比べてより短時間で研摩を行うことができ、しかも研

摩面における傷発生をより確実に抑制できる。したがって、精密機器、電子機器あるいはそれらの部品などの表面研磨等の用途に好適である。

請求の範囲

1. フッ素 (F) ならびに希土類元素として少なくともセリウム (Ce)、ランタン (La)、プラセオジウム (Pr) およびネオジウム (Nd) を含有する、希土類酸化物を主成分とするセリウム系研摩材において、
全希土類酸化物換算重量 (TREO) に占める酸化ネオジウムの重量の割合 ($\text{Nd}_2\text{O}_3 / \text{TREO}$) は 0.001 重量%～5 重量%であるセリウム系研摩材。
2. 全希土類酸化物換算重量に占める、セリウム、ランタン、プラセオジウムおよびネオジウムの希土類酸化物の総重量の割合は 97 重量%以上である請求の範囲第 1 項に記載のセリウム系研摩材。
3. 全希土類酸化物換算重量に占める酸化セリウムの重量の割合 ($\text{CeO}_2 / \text{TREO}$) は 50 重量%～90 重量%であり、
全希土類酸化物換算重量に占める酸化ランタンの重量の割合 ($\text{La}_2\text{O}_3 / \text{TREO}$) は 2 重量%～45 重量%であり、
全希土類酸化物換算重量に占める酸化プラセオジウムの重量の割合 ($\text{Pr}_6\text{O}_{11} / \text{TREO}$) は 0.1 重量%～10 重量%である、請求の範囲第 1 項または請求の範囲第 2 項に記載のセリウム系研摩材。
4. フッ素の含有率は 0.5 重量%～10 重量%である、請求の範囲第 1 項から請求の範囲第 3 項のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材。
5. 含有されるフッ素 (F) と、含有されるランタン (La) およびプラセオジウム (Pr) とのモル比 ($\text{F} / (\text{La} + \text{Pr})$) は 0.2～3 である請求の範囲第 1 項から請求の範囲第 4 項のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材。
6. X線源として Cu-K α 線または Cu-K α_1 線を用いた X線回折法によって X線ピーク強度を測定したときに 2θ (回折角) = 20 deg～30 deg の範囲に出現する、希土類オキシフッ化物についての X線ピーク強度のうち最強の X線ピーク強度と、酸化セリウムについての X線ピーク強度のうち最強の X線ピーク強度との強度比 (希土類オキシフッ化物/酸化セリウム) が 0.05～0.6 である請求の範囲第 1 項から請求の範囲第 5 項のいずれか一項に記載のセリウム系研摩材。
7. 細孔容積が 0.002 cm³/g～0.1 cm³/g である請求の範囲第 1 項

から請求の範囲第 6 項のいずれか一項に記載のセリウム系研磨材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C09K3/14, C01F17/00, B24B37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09K3/14, C01F17/00, B24B37/00-37/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-309236 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Claims; table 1, "raw material A" & EP 1285956 A1	1-7
X	JP 2002-224949 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 13 August, 2002 (13.08.02), Claims; Par. No. [0048] (Family: none)	1-2
A	JP 2002-97457 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 02 April, 2002 (02.04.02), Claims & EP 1285956 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 June, 2004 (08.06.04)Date of mailing of the international search report
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09K3/14, C01F17/00, B24B37/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. C09K3/14, C01F17/00, B24B37/00-37/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-309236 A(三井金属鉱業株式会社)2002. 10. 23 特許請求の範囲、表1原料A & EP 1285956 A1	1-7
X	JP 2002-224949 A(昭和電工株式会社)2002. 08. 13 特許請求の範囲、段落0048 (ファミリーなし)	1-2
A	JP 2002-97457 A(三井金属鉱業株式会社)2002. 04. 02 特許請求の範囲 & EP 1285956 A1	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 浩子

4V

9155

電話番号 03-3581-1101 内線 3483