

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6237650号
(P6237650)

(45) 発行日 平成29年11月29日(2017.11.29)

(24) 登録日 平成29年11月10日(2017.11.10)

(51) Int.Cl.	F I	
C09K 3/14 (2006.01)	C09K 3/14	550D
B24B 37/00 (2012.01)	B24B 37/00	H
H01L 21/304 (2006.01)	H01L 21/304	622B
C09G 1/02 (2006.01)	C09G 1/02	
G11B 5/84 (2006.01)	G11B 5/84	A
請求項の数 5 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-560711 (P2014-560711)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月22日(2014.1.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2014/051229
 (87) 国際公開番号 W02014/122992
 (87) 国際公開日 平成26年8月14日(2014.8.14)
 審査請求日 平成28年11月21日(2016.11.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-20228 (P2013-20228)
 (32) 優先日 平成25年2月5日(2013.2.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001270
 コニカミノルタ株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
 (74) 代理人 110001254
 特許業務法人光陽国際特許事務所
 (72) 発明者 伊藤 奈津紀
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 前澤 明弘
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内
 (72) 発明者 高橋 篤
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
 ニカミノルタ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コア・シェル型無機粒子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子であって、
 イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、
 サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)
 から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を含有するコアと、
 前記8種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩とセリウム(Ce)の塩を含有
 するシェルを有し、

前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、4~30nmの範囲内であることを特徴とするコア・シェル型無機粒子。

【請求項2】

前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、4~45nmの範囲内であることを特徴とする請求項1に記載のコア・シェル型無機粒子。

【請求項3】

前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のコア・シェル型無機粒子。

【請求項4】

前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のコア・シェ

ル型無機粒子。

【請求項5】

前記シェルに含有されるセリウムの塩の割合が、30～90モル%の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載のコア・シェル型無機粒子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子に関する。より詳しくは、コアにイットリウム等の元素を含有し、シェルにイットリウム等の元素とセリウムを含有するコア・シェル型無機粒子に関する。

10

【背景技術】

【0002】

光学ガラスや半導体デバイスを仕上工程で精密研磨する研磨材としては、従来、酸化セリウムを主成分とし、これに酸化ランタン、酸化ネオジム、酸化プラセオジムなどが加わった希土類元素の酸化物が使用されている。その他の研磨材としては、ダイヤモンド、酸化鉄、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ等が挙げられるが、研磨速度、研磨後の被研磨物の表面粗さの観点から比較したときに、酸化セリウムが有効であることは公知であり、広範囲で用いられている。

【0003】

しかし、酸化セリウムは、世界的に偏在しており、供給が安定するとはいえない。そこで、酸化セリウムの使用量を削減しつつ、高い精度で研磨を行うことができる研磨材の製造方法の確立が求められている。

20

【0004】

例えば、非特許文献1では、硝酸セリウム水溶液、硝酸イットリウム水溶液、尿素を混合した水溶液を加熱攪拌し、粒子径分布の狭い粒子を得る方法が提案されている。

【0005】

しかしながら、非特許文献1の方法で製造された粒子を焼成し、研磨材としての効果を確認した結果、研磨速度が低かった。研磨速度の低下は、粒子形状と粒子径分布を調整するために、セリウムとセリウム以外の元素（イットリウム）とを一様に混合させており、粒子表面におけるセリウムの濃度が低いことが原因であると考えられる。

30

【0006】

また、特許文献1には、850～1100の温度で1～10時間焼成して得られる結晶子径20～40nm(200～400)のセリウム系研磨材が得られる方法が記載されている。この方法では、混合希土類酸化物と混合希土類フッ素化物を混合し、粉碎することで、セリウム系研磨材を得ている。

【0007】

しかしながら、特許文献1の方法で得られたセリウム系研磨材は、粒子の最表面のセリウム濃度が低いため、十分な研磨速度が得られない。

【0008】

また、被研磨物の具体例として、例えば、ハードディスク用ガラス基板が挙げられるが、ハードディスク用ガラス基板は、記録密度を増加させるために、ガラス基板の表面粗さをより小さくすることでガラス基板と磁気ヘッドとの距離を短くする傾向がある。

40

【0009】

しかし、表面粗さを小さくするために研磨材に含まれる粒子の平均粒子径を小さくしてしまうと、研磨速度が低下し、生産性も低下してしまうという問題がある。

【0010】

また、ハードディスク用ガラス基板には、高速回転で回転した際のディスクのぶれを抑えるために機械的な特性、特に、硬さと剛性の向上等の要求が年々増加している。これらの機械的特性の要求を満たすためにアルミノシリケートを主成分とする強化ガラス基板やリチウムシリケートを主成分とする結晶化ガラス基板が多く使用されるようになっている

50

。

【0011】

しかし、これらのガラス基板は、耐薬品性が優れており、硬質であるため加工性が悪く、研磨速度が従来のガラス基板を研磨する場合よりも極端に遅くなってしまふ。また、これらのガラス基板は、従来のガラス基板よりも硬質であるため、従来のガラス基板を研磨する場合と比較して高い圧力をかけることで基板にキズがつきやすいという問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】特開2006-97014号公報

10

【非特許文献】

【0013】

【非特許文献1】J. Am. Ceram. Soc., 71巻、10号、845~853頁(1988年)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の課題は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、セリウムの使用量を抑制し、より硬質な被研磨物に対して高い研磨速度を得ることができ、被研磨物の表面粗さを小さくすることができる研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を含有するコアと、前記8種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩とセリウム(Ce)の塩を含有するシェルを有するコア・シェル型無機粒子のシェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、特定範囲内であることが効果的であることを見出し本発明に至った。

30

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

【0016】

1. 研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子であって、
イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を含有するコアと、
前記8種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩とセリウム(Ce)の塩を含有するシェルを有し、

前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、4~30nmの範囲内であることを特徴とするコア・シェル型無機粒子。

40

【0017】

2. 前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、4~45nmの範囲内であることを特徴とする第1項に記載のコア・シェル型無機粒子。

【0018】

3. 前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことを特徴とする第1項又は第2項に記載のコア・シェル型無機粒子。

【0019】

4. 前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことを特徴とする第1項又は第2項に記載のコア・シェ

50

ル型無機粒子。

【0020】

5. 前記シェルに含有されるセリウムの塩の割合が、30～90モル%の範囲内であることを特徴とする第1項から第4項のいずれか一項に記載のコア・シェル型無機粒子。

【発明の効果】

【0021】

本発明の上記手段により、セリウムの使用量を抑制し、より硬質な被研磨物に対して高い研磨速度を得ることができ、被研磨物の表面粗さを小さくすることができる。

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

コア・シェル型無機粒子のシェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、4～30nmの範囲内とすることで、シェルが研磨の際に十分な硬さを有するコア・シェル型無機粒子が得られるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子の構造を示す模式図

【図2】粒子の結晶子と粒径を示す模式図

【図3】研磨材の製造工程の流れを示す模式図

【図4】仮焼成及び焼成工程における温度変化を模式的に示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明のコア・シェル型無機粒子は、研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子であって、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を含有するコアと、前記8種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩とセリウム(Ce)の塩を含有するシェルを有し、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、4～30nmの範囲内であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項5までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

【0024】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、4～45nmの範囲内であることが好ましい。これにより、コアを形成する結晶子が十分に成長し、研磨の際の圧力に対する耐久性が高いコア・シェル型無機粒子が得られると考えられる。

【0025】

また、前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことが好ましい。これにより、コアがより大きな結晶子径を有する結晶子の集合であることで、研磨の際の圧力に強く、シェルの結晶子径が小さいことで被研磨物の表面粗さを小さくすることができるコア・シェル型無機粒子が得られると考えられる。

【0026】

また、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、前記コアを構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことが好ましい。これにより、コアよりも強い圧力のかかるシェルが剥がれ落ちることなく長期間速い研磨速度を維持することができ、耐久性に優れたコア・シェル型無機粒子が得られると考えられる。

【0027】

また、前記シェルに含有されるセリウムの塩の割合が、30～90モル%の範囲内であることが好ましい。これにより、速い研磨速度と高い耐久性を両立することができる。

【0028】

以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説

10

20

30

40

50

明をする。なお、本願において、「～」は、その前記に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0029】

<コア・シェル型無機粒子Pの概要>

本発明のコア・シェル型無機粒子Pは、研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子Pであって、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を含有するコアと、前記8種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩とセリウム(Ce)の塩を含有するシェルを有し、前記シェルを構成する結晶子の平均結晶子径が、4～30nmの範囲内であることを特徴とする。

10

【0030】

一般的な研磨材には、ベンガラ(Fe_2O_3)、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ等の研磨材粒子を水や油に分散させてスラリー状にしたものなどがある。

【0031】

本発明は、半導体デバイスやガラスの研磨加工において、高精度に平坦性を維持しつつ、十分な研磨速度を得るために物理的な作用と化学的な作用の両方で研磨を行う、化学機械研磨(CMP; Chemical Mechanical Polishing)が可能なセリウムを含有するコア・シェル型無機粒子Pであり、以下、詳細に説明する。

20

【0032】

<コア・シェル型無機粒子の構造>

本発明に係る「コア・シェル型無機粒子」とは、当該無機結晶粒子の中心部を含む内部を構成するコア(「コア部」又は「内核部」ともいう。)と当該無機結晶粒子の最外殻部(「最外層」ともいう。)を構成するシェル(「シェル層」ともいう。)からなる結晶構造を持つ無機結晶粒子をいう。

なお、コアは、複数の層を有する構造であっても良い。また、当該コアとシェルとの界面となる境界線は明確であっても、コアの構成成分とシェルの構成成分が境界付近で混じり合い境界線が不明確でも良い。

本発明に係るコア・シェル型無機粒子Pのコア・シェル構造の形状を確認する方法としては、例えば透過型電子顕微鏡(TEM)を用いコアとシェルとの界面となる境界線を目視にて確認する方法がある。

30

すなわち、具体的には、例えば、まず本発明に係るコア・シェル型無機粒子Pを常温硬化性のエポキシ樹脂中に十分分散させた後、包埋し、粒径100nm程度のスチレン微粉末に分散させた後加圧成形する。必要により得られたブロックを四三酸化ルテニウム又は四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し、透過型電子顕微鏡を用いて、当該コア・シェル型無機粒子P1個の断面が視野に入る倍率(約10000倍)にて写真撮影する。次に、前記写真において、コアとシェルとの界面となる境界線を目視にて確認する。

具体的には、本発明に係るコア・シェル型無機粒子Pとして、図1に示すように、中心を含むコア1と、コア1の外側にシェル2を有する2層構造の態様が好ましい。

40

【0033】

<コア・シェル型無機粒子Pの結晶子径>

シェル2を構成する結晶子の平均結晶子径は、4～30nmの範囲内であることを特徴とする。ここで結晶子とは、多結晶粒子中において完全な単結晶として存在する微小結晶の大きさをいう(図2参照)。また、XRD(X-ray diffraction)測定により、次に示すシェラー(Scherrer)の式を用いて計算することができる。

$$D = K / \cos \quad (1)$$

上記式(1)において、Kはシェラー定数であり、本発明では0.9として結晶子径を算出する。は、X線波長である。は、回折線の半値幅である。は回折線に関するブ

50

ラッグ角である。

【0034】

得られた結晶子径は、結晶粒中で同一方向に成長している結晶の大きさを表している。結晶子径が小さいということは、結晶粒中において、特定の同一方向に成長している結晶子が小さいということである。一方、適切な焼成温度で適切な時間焼成することで、結晶子が成長するため、結晶子径が大きい結晶粒ができる。

【0035】

したがって、結晶子径が大きい場合、同一方向の成長が大きく、粒子が硬くなる。また、結晶子径が小さい場合、同一方向の成長が小さく、粒子がやわらかくなる。

【0036】

シェル2を構成する結晶子の平均結晶子径を、4～30nmの範囲内とすることが好ましい。これにより、より硬質なガラス基板に対して高い研磨速度を得ることができ、被研磨物の表面粗さを小さくすることができる。

【0037】

また、コア1を構成する結晶子の平均結晶子径が、4～45nmの範囲内とすることが好ましい。これにより、コア1を形成する結晶子が十分に成長し、研磨の際の圧力に対する耐久性が高いコア・シェル型無機粒子Pが得られると考えられる。

【0038】

コア1を構成する結晶子の平均結晶子径が、シェル2を構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことが好ましい。これにより、コア1がより大きな結晶子径を有する結晶子の集合であることで、研磨の際の圧力に強く、シェル2の結晶子径が小さいことで被研磨物の表面粗さを小さくすることができるコア・シェル型無機粒子Pが得られると考えられる。

【0039】

また、シェル2を構成する結晶子の平均結晶子径が、コア1を構成する結晶子の平均結晶子径よりも1nm以上大きいことが好ましい。これにより、コア1よりも強い圧力のかかるシェル2が剥がれ落ちることなく長期間速い研磨速度を維持することができ、耐久性に優れたコア・シェル型無機粒子Pが得られると考えられる。

【0040】

<コア・シェル型無機粒子Pの組成>

コア1は、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩、例えば、酸化イットリウムを主成分(60モル%以上)として含有する。これは、酸化イットリウム等の塩が、研磨の際にかかる応力に対して酸化セリウムよりも壊れにくいためである。なお、コア形成工程Aにおいて形成された種結晶及びその外側に形成された塩基性炭酸塩を合わせてコア1とする。

【0041】

また、コア1は、Ce、Al、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Y、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を併用して含んでもよい。

【0042】

シェル2は、イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)及びテルビウム(Tb)から選ばれる少なくとも一種の元素の塩、例えば、酸化イットリウムと、セリウム(Ce)の塩、例えば、酸化セリウムを含む。

【0043】

また、シェル2は、上記イットリウム(Y)、チタン(Ti)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(G

10

20

30

40

50

d) 及びテルビウム (Tb) から選ばれる少なくとも一種の元素の塩並びにセリウムの塩に加えて、Al、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th 及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を併用して含んでもよい。

【0044】

シェル2の濃度分布は、均一であってもよいが、コア・シェル型無機粒子Pの中心から表面に向かって酸化セリウムの組成が連続的に増加する態様が好ましい。具体的には、シェル2のうち、コア・シェル型無機粒子Pの中心側のコア1に近い部分の組成は、酸化イットリウムが多い割合を占めている。そして、コア・シェル型無機粒子Pの中心側から表面側に向かうにつれて、シェル2の組成は、酸化セリウムの占める割合が連続的に増加する。

10

【0045】

また、前記シェル2に含有されるセリウムの塩の割合が、30～90モル%の範囲内であることが好ましい。これにより、速い研磨速度と高い耐久性を両立することができる。

【0046】

なお、シェル2の組成変化については、一例であって、酸化セリウムの占める割合がコア1側から連続的に増加して、最表面側の所定領域が一定の割合となってもよい。また、コア・シェル型無機粒子Pの形状は、球状に限定するものではなく、略楕円形状等であってもよい。

【0047】

20

<コア・シェル型無機粒子Pの粒子径>

コア1の粒子径は、0.015～1.1μmの範囲が好ましい。この範囲にすることで、研磨の際にかかる圧力に対して高い耐久性を維持することができる。

【0048】

シェル2の厚さは、0.0025～0.45μmの範囲が好ましい。この範囲にすることで、単分散性を示す、研磨速度及び耐久性の優れたコア・シェル型無機粒子Pを作製することができる。

【0049】

研磨材に含有される研磨材粒子は、その使用用途によって粒子径に対する要求レベルは異なるが、研磨後の仕上がり表面精度が高くなるにつれて、使用される研磨材に含まれる研磨材粒子の微粒子化が必要になる。例えば、半導体デバイスの製造工程で使用するには平均粒子径が2.0μm以下である必要がある。

30

【0050】

研磨材の粒子径が小さくなるほど、研磨後の仕上がり表面精度が高くなるのに対して、研磨速度は粒子径が小さいほど遅くなる傾向があるので、0.02μm未満の粒子径では、セリウム系研磨材の研磨速度が、コロイダルシリカ等の研磨材に比べて速いという優位性が失われてしまう。

【0051】

したがって、コア・シェル型無機粒子Pの平均粒子径としては、0.02～2.0μmの範囲が好ましく、さらに0.05～1.5μmの範囲がより好ましい。

40

【0052】

また、研磨加工後の平面精度を高めるためには、できるだけ粒子径がそろっており、粒子径分布変動係数が小さい研磨材を使用することが望ましい。

【0053】

<研磨材の製造方法>

以下に、コア1及びシェル2からなるコア・シェル型無機粒子Pを含有する研磨材の製造方法を示す。

本発明のコア・シェル型無機粒子P(以下、研磨材粒子ともいう。)の製造方法は、図3に示すように、コア形成工程A、シェル形成工程B、固液分離工程C及び焼成工程Dの4つの工程からなる態様の製造方法であることが好ましい。

50

【 0 0 5 4 】

1 . コア形成工程 A

コア形成工程 A は、イットリウム (Y)、チタン (T i)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、サマリウム (S m)、ユーロピウム (E u)、ガドリニウム (G d) 及びテルビウム (T b) から選ばれる少なくとも一種の元素の塩を形成させ、当該塩を主成分とする研磨材粒子の前駆体のコア 1 を形成させる態様が好ましい。なお、C e、A l、S c、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h 及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩を併用してコア 1 を形成させてもよい。

【 0 0 5 5 】

具体的には、コア形成工程 A は、例えば、イットリウムの塩及び沈殿剤を水に溶解させ、所定の濃度の溶液を調製する。当該溶液を 8 0 以上で加熱攪拌することで、コア 1 の種結晶を作製する。コア形成工程 A は、調製された溶液にさらにイットリウムの塩で調製した溶液を加えて 8 0 以上で加熱攪拌する。これにより、コア形成工程 A は、水に不溶な塩基性炭酸塩、例えば、イットリウム塩基性炭酸塩 (Y (O H) C O ₃ 又は Y (O H) C O ₃ · x H ₂ O , x = 1 等) を形成させ、種結晶の外側にイットリウム塩基性炭酸塩を成長させることで研磨材粒子の前駆体のコア 1 となる。以下の説明においては、加熱攪拌を開始した溶液を反応溶液とする。

【 0 0 5 6 】

コア形成工程 A において、水に溶解させる、イットリウム (Y)、チタン (T i)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、サマリウム (S m)、ユーロピウム (E u)、ガドリニウム (G d) 及びテルビウム (T b) から選ばれる少なくとも一種の元素の塩並びに併用してもよい C e、A l、S c、V、C r、M n、F e、C o、N i、C u、Z n、G a、G e、Z r、I n、S n、D y、H o、E r、T m、Y b、L u、W、B i、T h 及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩としては、硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩等を用いることができるが、製品への不純物の混入が少ない硝酸塩 (例えば、硝酸イットリウム、硝酸チタン、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸テルビウム等) を使用することが好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、沈殿剤としては、前記元素の塩とともに水に混ぜて加熱した際に塩基性炭酸塩を生成する種類のアルカリ化合物であればよく、尿素化合物、炭酸アンモニウム及び炭酸水素アンモニウム等が好ましい。

【 0 0 5 8 】

尿素化合物としては、尿素の塩 (例えば、硝酸塩及び塩酸塩等)、N , N - ジメチルアセチル尿素、N , N - ジベンゾイル尿素、ベンゼンスルホニル尿素、p - トルエンスルホニル尿素、トリメチル尿素、テトラエチル尿素、テトラメチル尿素、トリフェニル尿素、テトラフェニル尿素、N - ベンゾイル尿素、メチルイソ尿素及びエチルイソ尿素等が挙げられ、尿素も含有するものとする。尿素化合物の中で特に尿素は、徐々に加水分解することでゆっくり沈殿が生成し、均一な沈殿が得られる点で好ましい。

【 0 0 5 9 】

また、水に不溶な塩基性炭酸塩、例えば、イットリウムの塩基性炭酸塩を生成させることで、析出した沈殿を単分散の状態分散させることができる。更に、後述するシェル形成工程 B においてもセリウムの塩基性炭酸塩を形成させるため、塩基性炭酸塩による連続的な層構造を形成させることができる。

【 0 0 6 0 】

なお、以下の実施例において、コア形成工程 A 及びシェル形成工程 B において反応溶液に添加されるイットリウムの塩から調製される水溶液としては、硝酸イットリウムを水に溶解させ、調製される硝酸イットリウム水溶液の場合を示す。また、尿素化合物として、尿素を用いる場合について示すが、一例であって、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0061】

コア形成工程 A における、例えば、イットリウムを含有する水溶液の添加速度は、1 分当たり 0.003 mol/L から 5.5 mol/L が好ましく、 80 以上で加熱撹拌しながら反応溶液に添加することが好ましい。添加速度を当該範囲とすることにより、単分散性の優れた、球状の研磨材粒子が形成されやすくなるためである。加熱する温度については、 80 以上で加熱撹拌すると、添加された尿素の分解が進みやすくなるためである。また、添加する尿素の濃度は、イットリウムのイオン濃度の 5 から 50 倍の濃度が好ましい。これは、イットリウムの水溶液中でのイオン濃度及び尿素の濃度を、当該範囲内とすることで、単分散性を示す球状の研磨材粒子を合成することができるためである。

なお、加熱撹拌の際には、十分な撹拌効率を得られれば、特に撹拌機の形状等は指定しないが、より高い撹拌効率を得るためには、ローター・ステータタイプの軸流撹拌機を使用することが好ましい。

【0062】

2. シェル形成工程 B

シェル形成工程 B は、コア形成工程 A により形成するイットリウム (Y)、チタン (Ti)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、サマリウム (Sm)、ユーロピウム (Eu)、ガドリニウム (Gd) 及びテルビウム (Tb) から選ばれる少なくとも一種の元素の塩基性炭酸塩を分散させる反応溶液に、前記 8 種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素の塩から調製する水溶液とセリウム (Ce) の塩から調製する水溶液の混合液を一定速度で所定時間添加する態様が好ましい。具体的には、前記 8 種の元素から選ばれる少なくとも一種の元素としてイットリウムを用いる場合、コア 1 の外側にイットリウムの塩基性炭酸塩、例えば、イットリウム塩基性炭酸塩 ($Y(OH)CO_3$ 又は $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, $x = 1$ 等) 及びセリウムの塩基性炭酸塩、例えば、セリウム塩基性炭酸塩 ($Ce(OH)CO_3$ 又は $Ce(OH)CO_3 \cdot xH_2O$, $x = 1$ 等) を含有する研磨材粒子の前駆体のシェル 2 を形成させる。

なお、Al、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、In、Sn、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、W、Bi、Th 及びアルカリ土類金属からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素の塩を併用してシェル 2 を形成させてもよい。

【0063】

なお、水溶液の調製に用いるセリウムの塩として、製品への不純物の混入が少ない硝酸塩を使用することが好ましいため、硝酸セリウムを用いる場合を示したが、これに限定するものではなく、塩酸塩、硫酸塩等を用いることができる。

【0064】

シェル形成工程 B で添加する水溶液の添加速度は、1 分当たり 0.003 mol/L から 5.5 mol/L が好ましい。これは、添加速度を当該範囲とすることにより、単分散性の優れた、球状の研磨材粒子が形成されやすくなるためである。

【0065】

また、添加する水溶液が含有するセリウムの濃度の割合が 90 モル% 以下であることが好ましい。これは、添加する水溶液のセリウムの濃度の割合が 90 モル% より大きい場合、 90 モル% 以下に調製された水溶液を添加する場合と同じ添加時間で添加を行うと、形成される研磨材粒子が単分散性を示さず、板状に凝集してしまう場合があるためである。

【0066】

また、反応溶液は、前記添加速度で水溶液を添加されながら、 80 以上で加熱撹拌されることが好ましい。これは、 80 以上で加熱撹拌されると、コア形成工程 A において添加された尿素の分解が進みやすくなるためである。

【0067】

3. 固液分離工程 C

固液分離工程 C は、シェル形成工程 B によりシェル 2 が形成されたコア・シェル型無機粒子 P の前駆体を反応溶液から分離する。なお、固液分離工程 C においては、必要に応じ

10

20

30

40

50

て、得られたコア・シェル型無機粒子Pの前駆体を乾燥した後に、焼成工程Dへ移行してもよい。

【0068】

4. 焼成工程D

焼成工程Dは、固液分離工程Cで得られたコア・シェル型無機粒子Pの前駆体を空気中若しくは酸化性雰囲気中、500～1200の範囲内で1～5時間の範囲内で焼成する。コア・シェル型無機粒子Pの前駆体は、焼成されることにより二酸化炭素が脱離するため、塩基性炭酸塩から酸化物となり、目的のコア・シェル型無機粒子Pが得られる。

【0069】

当該温度範囲及び当該時間の範囲内で焼成することにより、研磨材として適した結晶子径を持つ粒子が成長し、研磨の際に十分な硬さを持ったコア・シェル型無機粒子Pが得られるものと考えられる。ここで、結晶子とは、単結晶とみなせる最大の領域を表す。具体的には、図2に示すように、1つの粒子は、複数の結晶子により形成されている。焼成の温度及び時間によって、結晶子の成長速度が変化するため、500～1200の範囲内で1～5時間の範囲内で焼成することで、研磨材として適した結晶子径を持つコア・シェル型無機粒子を含有する研磨材を製造することができるものと考えられる。

10

【0070】

コア・シェル型無機粒子Pの前駆体を焼成する具体的な焼成装置としては、公知のローラーハースキルン又はロータリーキルンであることが好ましい。これにより、研磨材に含有されるコア・シェル型無機粒子Pの前駆体に対して均一に熱が加わることとなり好ましい。

20

一般的なローラーハースキルンとしては、例えば、炉内に複数のローラーが設置され、原料をローラーに載せて搬送するので、炉内の領域を仮焼成、焼成、冷却と温度に合わせてわけることもできる。また、一般的なロータリーキルンとしては、例えば、略円筒状で、キルン内では原料はゆっくり回転しながら徐々に送られる。

【0071】

また、固液分離工程Cの後であって、焼成工程Dの前に仮焼成Dを行うことが好ましい。具体的には、仮焼成Dは、焼成温度が300～490の範囲内で、1～5時間の範囲内で行うことが好ましい。当該条件で仮焼成Dを行うことで、コア1を形成する結晶子が十分に成長し、研磨の際の圧力に対する耐久性が高いコア・シェル型無機粒子Pを含有する研磨材が得られると考えられる。特に、300～400の範囲内で、2～3時間の範囲内で仮焼成Dを行うことが、結晶子が十分に成長する点で好ましい。

30

なお、仮焼成Dにおいても焼成工程Dと同様に、公知のローラーハースキルン又はロータリーキルンを用いることができる。

【0072】

さらに、焼成工程Dにおける温度を20～50/minの範囲内の昇温速度で昇温することが好ましい。これにより、セリウムを多く含有するシェル2の結晶子が安定して成長すると考えられる。

【0073】

また、焼成工程Dの後、500から室温(25)までの温度を1～20/minの範囲内の降温速度で降温することが好ましい。これにより、コア1とシェル2の間の微小なクラックの発生を抑制することができ、層間の結合がより強固になることで、研磨の際の圧力に強く、最表面の凹凸が少ないコア・シェル型無機粒子Pを形成させることができると考えられる。

40

【0074】

仮焼成D及び焼成工程Dにおける温度変化を模式的に示すグラフを図4に示す。図4に示すように、コア・シェル型無機粒子Pの前駆体を、焼成工程Dの前に300～490の範囲内で1～5時間の範囲内で仮焼成Dした後、500～1200の範囲内の温度で1～5時間の範囲内で焼成することが好ましい。ここで、本願では焼成工程Dにおける焼成とは、500～1200の範囲内の温度で1～5時間の範囲内で焼成することを

50

いう。また、焼成工程Dの前の仮焼成Dとは、焼成工程Dの前に300～490の範囲内で1～5時間の範囲内で仮焼成することをいう。なお、焼成工程Dは、一定の温度に保つ保持時間を焼成時間に含まない温度変化であってもよく、仮焼成Dについても同様である。

【0075】

なお、以下の実施例における仮温度とは、仮焼成Dがない場合の焼成工程Dの前の最高温度又は仮焼成Dがある場合の仮焼成における最高温度である。仮焼成時間とは、300～490の範囲内で仮焼成を行った時間である。仮保持時間とは、仮焼成Dにおいて仮温度を保持した時間である。同様に、温度とは、焼成工程Dにおける最高温度である。焼成時間とは、焼成工程Dにおける500～1200の範囲内で焼成を行った時間である。保持時間とは、焼成工程Dにおいて最高温度を保持した時間である。また、昇温速度とは、焼成工程Dにおける500から最高温度まで温度を昇温させる速度を表す。降温速度とは、焼成工程Dの後に500から室温(25)まで温度を冷却する速度を表す。

10

【0076】

<研磨材の使用方法和研磨材の劣化>

ガラス基板の研磨加工を例にとり、研磨材の使用方法を記載する。

1. 研磨材スラリーの調製

コア・シェル型無機粒子Pを用いた研磨材の粉体を水等の溶媒に添加し、研磨材スラリーを作製する。研磨材スラリーには、分散剤等を添加することで、凝集を防止するとともに、攪拌機等を用いて常時攪拌し、分散状態を維持する。研磨材スラリーは供給用ポンプを利用して、研磨機に循環供給される。

20

2. 研磨工程

研磨パット(研磨布)が貼られた研磨機の上下定盤にガラス基板を接触させ、接触面に対して研磨材スラリーを供給しながら、加圧条件下でパットとガラスを相対運動させることで研磨される。

3. 研磨材の劣化

研磨材は、前記研磨工程にあるように、加圧条件下で使用される。このため、研磨材に含まれるコア・シェル型無機粒子Pは、研磨時間が経過するにつれて、徐々に崩壊し微小化してしまう。コア・シェル型無機粒子Pの微小化は研磨速度の減少を引き起こすので、研磨前後で粒子径分布の変化が小さいコア・シェル型無機粒子Pが望まれる。

30

【実施例】

【0077】

以下、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、焼成工程Dにおける焼成とは、500～1200の範囲内の温度で1～5時間の範囲内で焼成することをいう。また、焼成工程Dの前の仮焼成Dとは、焼成工程Dの前に300～490の範囲内で1～5時間の範囲内で仮焼成することをいう。表中における仮温度とは、仮焼成Dがない場合の焼成工程Dの前の最高温度又は仮焼成Dがある場合の仮焼成における最高温度である。仮焼成時間とは、300～490の範囲内で仮焼成Dを行った時間である。仮保持時間とは、仮焼成Dにおいて仮温度を保持した時間である。

40

同様に、温度とは、焼成工程Dにおける最高温度である。焼成時間とは、焼成工程Dにおける500～1200の範囲内で焼成を行った時間である。保持時間とは、焼成工程Dにおいて最高温度を保持した時間である。また、昇温速度とは、焼成工程Dにおける500から最高温度まで温度を昇温させる速度を表す。冷却速度とは、焼成工程Dの後に500から室温(25)まで温度を冷却する速度を表す。

【0078】

[実施例1]

<研磨材1:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム(III)水溶液(以下、単に硝酸イットリ

50

ウム水溶液という。) 2 Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液硝酸セリウム(III)水溶液(以下、単に硝酸セリウム水溶液という。)の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を500 まで昇温して1時間焼成(うち1時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0079】

<研磨材2:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2 Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を1200 まで昇温して5時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0080】

<研磨材3:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2 Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を1200 まで昇温して3時間焼成(うち0.5時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0081】

<研磨材4:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2 Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性

10

20

30

40

50

炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 500°C まで昇温して5時間焼成(うち5時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0082】

< 研磨材 5 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度 10°C/min で 800°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0083】

< 研磨材 6 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 800°C まで昇温して3時間焼成(うち1時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0084】

< 研磨材 7 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体を

10

20

30

40

50

メンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を1000 まで昇温して3時間焼成(うち1時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0085】

<研磨材8:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を1000 まで昇温して5時間焼成(うち1時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0086】

<研磨材9:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を1200 まで昇温して5時間焼成(うち1時間を保持)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0087】

<研磨材10:比較例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を300 まで昇温して8時間保持してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0088】

<研磨材11:比較例>

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル 2 を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子 P の前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 500 まで昇温して 8 時間焼成(うち 8 時間を保持)してコア・シェル型無機粒子 P を得た。

【0089】

< 研磨材の評価 >

研磨材 1 から 11 について、以下の方法に従って、コア 1 及びシェル 2 の結晶子径、研磨速度及び研磨後の表面状態の評価を行った。

【0090】

1. コア及びシェルの結晶子径

粉末の X 線回折は、粉末 X 線回折装置(リガク社製、MiniFlex II)を用いた。X 線源としては、Cu K 線を使用した。結晶子径は、X 線回折のメインピーク((111)面)を用いて前述のシェラーの式により算出した。

【0091】

2. 研磨速度

研磨加工に使用した研磨機は、コア・シェル型無機粒子 P を用いた研磨材の粉体を水等の溶媒に分散させた研磨材スラリーを、研磨対象面に供給しながら、研磨対象面を研磨布で研磨するものである。研磨材スラリーは分散媒を水のみとして、濃度は 100 g/L とした。研磨試験においては、研磨材スラリーを 5 L/min の流量で循環供給させて研磨加工を行った。研磨対象物として、65 mm の結晶化ガラス基板を使用し、研磨布は、ポリウレタン製の物を使用した。研磨面に対する研磨時の圧力は、9.8 kPa (100 g/cm²) とし、研磨試験機の回転速度は 100 min⁻¹ (rpm) に設定し、30 分間研磨加工を行った。研磨前後の厚みを Nikon Digimicro (MF501) にて測定し、厚み変位から 1 分間当たりの研磨量(μm)を算出し、研磨速度とした。

【0092】

3. 研磨後の表面状態

ガラス基板表面の表面状態(表面粗さ Ra)については、「2. 研磨速度」の測定において、30 分間研磨加工を行ったガラス基板を、光波干渉式表面粗さ計(Zygo 社製 Dual-channel ZeMapper)により表面粗さ評価を行った。なお、Ra とは、JIS B0601-2001 における算術平均粗さを表している。

【0093】

< 研磨材の評価 >

以上の実験条件及び評価により得られた結果を表 1 にまとめた。

【0094】

10

20

30

40

【表 1】

研磨材 No.	温度 [°C]	焼成 時間 [h]	保持 時間 [h]	コアの 結晶子径 [nm]	シェルの 結晶子径 [nm]	研磨 速度	表面 状態	備考
1	500	1	1	3	10	○	○	実施例
2	1200	5	0	50	30	○	○	実施例
3	1200	3	0.5	50	4	○	○	実施例
4	500	5	5	4	15	○	◎	実施例
5	800	3	0	8	8.5	○	◎	実施例
6	800	3	1	8	28	○	◎	実施例
7	1000	3	1	9	8	○	◎	実施例
8	1000	5	1	45	30	○	◎	実施例
9	1200	5	1	32	28	○	◎	実施例
10	300	0	8	5	3.5	×	×	比較例
11	500	8	8	38	40	×	×	比較例

10

【0095】

20

< 評価方法 >

研磨速度 : 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ より速い: 0.3 ~ 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ の範囲内x : 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 未満表面状態 : 表面粗さ Ra が 0.15 μm 未満: 表面粗さ Ra が 0.15 μm 以上、0.3 μm 未満の範囲内: 表面粗さ Ra が 0.3 ~ 0.5 μm の範囲内x : 表面粗さ Ra が 0.5 μm より粗い

【0096】

表 1 から分かるように、本発明の実施例である研磨材 1 ~ 3 は、シェル 2 の結晶子の平均結晶子径が、4 ~ 30 nm の範囲内で、研磨速度が 0.3 ~ 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ の範囲内、被研磨物の表面状態として表面粗さ Ra が 0.3 ~ 0.5 μm の範囲内である。

30

また、研磨材 4 ~ 9 は、シェル 2 の結晶子の平均結晶子径が、4 ~ 30 nm の範囲内で、かつ、コア 1 の結晶子径が 4 ~ 45 nm の範囲内であり、研磨速度が 0.3 ~ 1.0 $\mu\text{m}/\text{min}$ の範囲内、被研磨物の表面状態として表面粗さ Ra が 0.15 μm 以上、0.3 μm 未満である。

したがって、研磨材として生産上良好であり、被研磨物をハードディスクデバイス (Hard disk device; HDD) として使用するのに好適であることが分かった。

【0097】

一方、比較例である研磨材 10 及び 11 は、研磨速度が、0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ 未満であり、被研磨物の表面状態として表面粗さ Ra が 0.5 μm より粗いという結果が得られた。これにより、焼成工程 D における焼成温度が 500 ~ 1200 の範囲内であり、焼成時間が 1 ~ 5 時間の範囲内で焼成した実施例の方が、比較例よりも研磨速度及び被研磨物の表面状態が良好であることが分かった。

40

【0098】

[実施例 2]

< 研磨材 12 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

50

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 300°C まで昇温して1時間仮焼成(うち1時間を仮保持)した後、 800°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

10

【0099】

<研磨材13：実施例>

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

20

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 300°C まで昇温して1時間仮焼成(うち1時間を仮保持)した後、 1000°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0100】

<研磨材14：実施例>

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱攪拌して種結晶を作製した。

30

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱攪拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

40

(5) 前記(4)で得られた前駆体を 300°C まで昇温して1時間仮焼成(うち1時間を仮保持)した後、 1200°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0101】

<研磨材の評価>

以上の実験条件及び評価により得られた結果を表2にまとめた。なお、評価方法は実施例1と同様である。

【0102】

【表 2】

研磨材 No.	仮温度 [°C]	仮焼成時間 [h]	仮保持時間 [h]	温度 [°C]	焼成時間 [h]	保持時間 [h]	コアの結晶子径 [nm]	シェルの結晶子径 [nm]	研磨速度	表面状態	備考
5	-	-	-	800	3	0	8	8.5	○	◎	実施例
12	300	1	1	800	3	0	35	30	○	◎◎	実施例
13	300	1	1	1000	3	0	11	10	○	◎◎	実施例
14	300	1	1	1200	3	0	45	4	○	◎◎	実施例

10

【0103】

表 2 から分かるように、本発明の実施例である研磨材 12 ~ 14 は、コア 1 を構成する結晶子の平均結晶子径が、シェル 2 を構成する結晶子の平均結晶子径よりも 1 nm 以上大きく、表面状態の表面粗さ Ra が 0.15 μm / 未満であり、研磨材 5 よりもキズをつけにくいより良好な研磨材であることが分かった。これは、仮焼成を行うことで、コア 1 を形成する結晶子が十分に成長し、研磨の際の圧力に対する耐久性が高いコア・シェル型無機粒子 P が得られ、表面状態が良好な結果が得られたものと考えられる。

【0104】

[実施例 3]

< 研磨材 15 : 実施例 >

20

(1) 0.02 mol / L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol / L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記 (1) で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol / L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL / min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記 (2) で得られた反応溶液に、0.48 mol / L の硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol / L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL / min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル 2 を形成した。

(4) 前記 (3) で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子 P の前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

30

(5) 前記 (4) で得られた前駆体を、焼成工程 D において、昇温速度 15 / min で 500 から 800 まで昇温し、3 時間焼成 (保持時間 0 時間) してコア・シェル型無機粒子 P を得た。

【0105】

< 研磨材 16 : 実施例 >

(1) 0.02 mol / L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol / L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記 (1) で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol / L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL / min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

40

(3) 前記 (2) で得られた反応溶液に、0.48 mol / L の硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol / L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL / min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル 2 を形成した。

(4) 前記 (3) で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子 P の前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記 (4) で得られた前駆体を、焼成工程 D において、昇温速度 20 / min で 500 から 800 まで昇温し、3 時間焼成 (保持時間 0 時間) してコア・シェル型無機粒子 P を得た。

50

【0106】

< 研磨材 17 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸イットリウム水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌して種結晶を作製した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸イットリウム水溶液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/L の硝酸イットリウム水溶液と、1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル 2 を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子 P の前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を、焼成工程 D において、昇温速度 50 /min で 500 から 800 まで昇温し、3 時間焼成(保持時間 0 時間)してコア・シェル型無機粒子 P を得た。

【0107】

< 研磨材の評価 >

以上の実験条件及び評価により得られた結果を表 3 にまとめた。なお、評価方法は実施例 1 と同様である。

【0108】

【表 3】

研磨材 No.	温度 [°C]	焼成時間 [h]	保持時間 [h]	昇温速度 [°C/min]	コアの結晶子径 [nm]	シェルの結晶子径 [nm]	研磨速度	表面状態	備考
5	800	3	0	10	8	8.5	○	◎	実施例
15	800	3	0	15	14	15	◎	◎	実施例
16	800	3	0	20	18	25	◎	◎	実施例
17	800	3	0	50	4	30	◎	◎	実施例

【0109】

表 3 から分かるように、本発明の実施例である研磨材 15 ~ 17 は、シェル 2 を構成する結晶子の平均結晶子径が、コア 1 を構成する結晶子の平均結晶子径よりも 1 nm 以上大きく、研磨速度が 1.0 μm/min より速く、研磨材 5 よりも研磨速度が優れた研磨材であり、生産効率が高いため研磨材の使用量を削減できるより良好な研磨材であることが分かった。これは、焼成工程 D における昇温速度を 20 ~ 50 /min にすることで、セリウムを多く含有するシェル 2 の結晶子が安定して成長するため、研磨速度がより速い優れた研磨材が得られたものと考えられる。

【0110】

[実施例 4]

< 研磨材 18 : 実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸チタン(IV)水溶液 2 L を調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、90 で加熱攪拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸チタン(IV)水溶液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア 1 を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/L の硝酸チタン(IV)水溶液、1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で 65 分間、90 で加熱攪拌しながら添加して、シェル 2 を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度10 /minで800 まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0111】

<研磨材19:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸ストロンチウム(II)水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸ストロンチウム(II)水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。 10

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸ストロンチウム(II)水溶液、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度10 /minで800 まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0112】 20

<研磨材20:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸バリウム(II)水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸バリウム(II)水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸バリウム(II)水溶液、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。 30

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度10 /minで800 まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0113】

<研磨材21:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸サマリウム(III)水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が0.60 mol/Lになるようにして混合し、90 で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度1.6 mol/Lの硝酸サマリウム(III)水溶液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。 40

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、0.48 mol/Lの硝酸サマリウム(III)水溶液、1.12 mol/Lの硝酸セリウム水溶液の混合液を1 mL/minの添加速度で65分間、90 で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度10 /minで800 まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0114】

<研磨材22:実施例>

(1) 0.02 mol/Lの硝酸ユーロピウム(III)水溶液2Lを調製し、その後、こ 50

の水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸ユーロピウム(III)水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸ユーロピウム(III)水溶液、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度 10°C/min で 800°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0115】

< 研磨材23：実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸ガドリニウム(III)水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸ガドリニウム(III)水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸ガドリニウム(III)水溶液、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度 10°C/min で 800°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0116】

< 研磨材24：実施例 >

(1) 0.02 mol/L の硝酸テルビウム(III)水溶液2Lを調製し、その後、この水溶液に、尿素が 0.60 mol/L になるようにして混合し、 90°C で加熱撹拌した。

(2) 前記(1)で得られた反応溶液に、濃度 1.6 mol/L の硝酸テルビウム(III)水溶液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、塩基性炭酸塩からなるコア1を形成した。

(3) 前記(2)で得られた反応溶液に、 0.48 mol/L の硝酸テルビウム(III)水溶液、 1.12 mol/L の硝酸セリウム水溶液の混合液を 1 mL/min の添加速度で65分間、 90°C で加熱撹拌しながら添加して、シェル2を形成した。

(4) 前記(3)で得られた反応溶液から析出したコア・シェル型無機粒子Pの前駆体をメンブランフィルターにて分離した。

(5) 前記(4)で得られた前駆体を昇温速度 10°C/min で 800°C まで昇温して3時間焼成(保持時間0時間)してコア・シェル型無機粒子Pを得た。

【0117】

< 研磨材の評価 >

以上の実験条件及び評価により得られた結果を表4にまとめた。なお、評価方法は実施例1と同様である。

【0118】

10

20

30

40

【表 4】

研磨材 No.	温度 [°C]	焼成 時間 [h]	保持 時間 [h]	コアの 結晶子径 [nm]	シェルの 結晶子径 [nm]	研磨 速度	表面 状態	備考
5	800	3	0	8	8.5	○	◎	実施例
18	800	3	0	15	17	○	◎	実施例
19	800	3	0	7	8.5	○	◎	実施例
20	800	3	0	6	9	○	◎	実施例
21	800	3	0	10	11	○	◎	実施例
22	800	3	0	7.5	8	○	◎	実施例
23	800	3	0	11	14	○	◎	実施例
24	800	3	0	14	15	○	◎	実施例

10

【0119】

表 4 から分かるように、本発明の実施例である研磨材 18 ~ 24 は、研磨材 5 と同様に優れた研磨材であることが分かった。これは、研磨材 18 ~ 24 で用いた元素がイットリウムと同様に、研磨する際にコア 1 にかかる高い圧力に耐性があり、シェル 2 にセリウムとともに含まれることでシェル内及びコア・シェル間の結合力を高めているためであると

20

【産業上の利用可能性】

【0120】

本発明は、ガラス製品や半導体デバイス、水晶発振子等の製造工程において、酸化セリウムを含有する研磨材により研磨する分野において利用可能性がある。

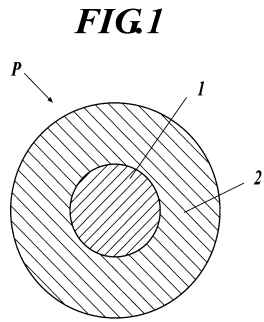
【符号の説明】

【0121】

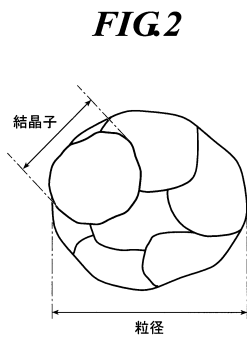
- 1 コア
- 2 シェル
- A コア形成工程
- B シェル形成工程
- C 固液分離工程
- D 焼成工程
- D 仮焼成
- P コア・シェル型無機粒子

30

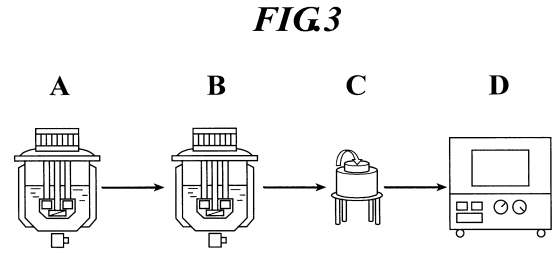
【 図 1 】



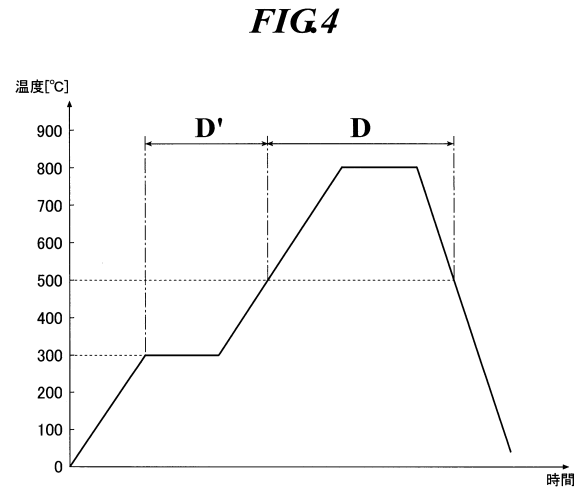
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 0 1 F	17/00	(2006.01)	C 0 1 F	17/00 B
C 0 3 C	19/00	(2006.01)	C 0 3 C	19/00 Z

(72)発明者 溝口 啓介
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

(72)発明者 乾 智恵
 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内

審査官 柴田 啓二

(56)参考文献 特開2002-356312(JP,A)
 特開2012-011526(JP,A)
 国際公開第2012/101871(WO,A1)
 国際公開第2006/049197(WO,A1)
 中国特許出願公開第101555387(CN,A)
 特表2012-521953(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K	3 / 1 4
B 2 4 B	3 7 / 0 0
C 0 1 F	1 7 / 0 0
C 0 9 G	1 / 0 2
G 1 1 B	5 / 8 4
H 0 1 L	2 1 / 3 0 4
C 0 3 C	1 9 / 0 0