

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/103576 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/14 (2006.01) C09G 1/02 (2006.01)  
B24B 37/00 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/005881
- (22) 国際出願日: 2015年11月26日(26.11.2015)
- (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 2014-265060 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社フジミインコーポレーテッド (FUJIMI INCORPORATED) [JP/JP]; 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 大月 伸悟(OTSUKI, Shingo); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 池戸 朋也(IKEDO, Tomoya); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 菱田 翔太(HISHIDA, Shota); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 森永均(MORINAGA, Hitoshi); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 浅井 舞子(ASAI, Maiko); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP). 伊藤 友一(ITO, Yuuichi); 〒4528502 愛知県清須市西枇杷島町地領二丁目1番地1 株式会社フジミインコーポレーテッド内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー3 2階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLISHING COMPOSITION, POLISHING METHOD, AND METHOD FOR MANUFACTURING CERAMIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 研磨用組成物、研磨方法、及びセラミック製部品の製造方法

(57) Abstract: Provided is a polishing composition that is inexpensive and can be used to impart a high-quality mirror finish to ceramic. The polishing composition contains abrasive grains made of carbide, and is used for polishing ceramic.

(57) 要約: 安価であり且つセラミックに対して高品位な鏡面仕上げを行うことができる研磨用組成物を提供する。研磨用組成物は、炭化物からなる砥粒を含有し、セラミックを研磨するために用いられる。



WO 2016/103576 A1

## 明 細 書

発明の名称：

研磨用組成物、研磨方法、及びセラミック製部品の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、研磨用組成物、研磨方法、及びセラミック製部品の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] ダイヤモンドからなる砥粒を含有する研磨用組成物を用いてセラミック製部品の表面を研磨し、鏡面仕上げや平滑化を行う技術が知られている（例えば特許文献1、2を参照）。しかしながら、ダイヤモンドからなる砥粒を含有する研磨用組成物は高価である上、スクラッチが生じやすく高品位な鏡面が得られにくいという問題があった。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平7－179848号公報  
特許文献2：特開2008－290183号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] そこで、本発明は上記のような従来技術が有する問題点を解決し、安価であり且つセラミックに対して高品位な鏡面仕上げを行うことができる研磨用組成物、研磨方法、及びセラミック製部品の製造方法を提供することを課題とする。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様に係る研磨用組成物は、セラミックを研磨する研磨用組成物であって、炭化物からなる砥粒を含有することを要旨とする。

また、本発明の他の態様に係る研磨方法は、上記一態様に係る研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨することを要旨とする。

さらに、本発明のさらに他の態様に係るセラミック製部品の製造方法は、上記他の態様に係る研磨方法でセラミック製部品の研磨することを含むことを要旨とする。

### 発明の効果

[0006] 本発明の研磨用組成物、研磨方法、及びセラミック製部品の製造方法は、安価であり且つセラミックに対して高品位な鏡面仕上げを行うことができる。

### 発明を実施するための形態

[0007] 本発明の一実施形態について詳細に説明する。本実施形態の研磨用組成物は、セラミックを研磨する研磨用組成物であって、炭化物からなる砥粒を含有する。そして、この砥粒の平均二次粒子径は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下としてもよい。また、炭化物は炭化ケイ素及び炭化ホウ素の少なくとも一方としてもよい。

さらに、本実施形態の研磨用組成物は、ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩のうち少なくとも1種をさらに含有してもよい。さらに、本実施形態の研磨用組成物は、平均二次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり且つ炭化物以外の物質からなる非炭化物粒子をさらに含有してもよい。

[0008] このような本実施形態の研磨用組成物は、セラミックの研磨に好適に用いられ、スクラッチが生じにくいため、セラミックに対して高光沢で高品位な鏡面仕上げを行うことができる。また、本実施形態の研磨用組成物は、ダイヤモンドからなる砥粒を含有していないので安価である。さらに、本実施形態の研磨用組成物は、金属や樹脂等の材料に比べ硬度が高く研磨加工が困難なセラミックを、十分に高い研磨速度で研磨することができる。

[0009] よって、本実施形態の研磨用組成物を用いてセラミック製の研磨対象物を研磨することにより、表面が鏡面仕上げされた高い質感（例えば高級感）を有するセラミック製部品の製造することができる。金属や樹脂等の材料は表

面の質感の向上に限界があるが、セラミックは鏡面仕上げにより高い質感を付与することができるので、より顧客満足度の高い商品を作出することができる。

[0010] 強度、耐久性、軽量性、意匠性に優れているセラミックを素材として、装飾品（例えばアクセサリ、腕時計）、電子機器（例えば携帯電話端末、パーソナルコンピュータ）、カメラ、スポーツ・ヘルスケア用品、歯科用品（例えば義歯）、自動車内装部材等の様々な物品の部品を製造することができる。これらの中でも、装飾品、電子機器、自動車内装部材等では、特に表面デザインに対する要求が強く、例えばハイグレード商品では質感（例えば高級感）を重視した表面デザインが強く求められているため、このような物品のセラミック製部品の製造に対して、本実施形態の研磨用組成物は好適である。

[0011] セラミック製部品の表面に塗装、コーティング、めっき等を施して鏡面仕上げする方法もあるが、研磨による鏡面仕上げの方が優れた鏡面が得られる上、塗料やコーティングが不要である。また、研磨による鏡面は、塗装、コーティング、めっき等による鏡面に比べて耐久性が高いため、鏡面が長期間にわたって持続する。これらの点から、研磨による鏡面仕上げは、塗装、コーティング、めっき等による鏡面仕上げよりも優れた点を有している。

[0012] なお、質感とは、セラミック含有物に特有の素材感を指し、例えば重量感、存在感と表現することもできる。また、セラミックは、金属や樹脂とは異なる色調を演出することが可能なものである。さらに、セラミックの質感は、例えば金属的、プラスチック的なものとは異なり、深みや温かみ、独特の艶感を包含しており、これらは、例えば陶磁器が有するような美観や高級感を見る者や触る者に与え得る。研磨により表面が鏡面となったセラミックは光沢を有することから、金属や樹脂とは異なる光沢性の質感を有しており、光沢を有する表面は、例えば工芸品や美術品としての陶磁器が有するものとは異なるが、遜色ない、あるいは、より優れた美観や高級感を有するものであり得る。さらに、平滑性の高い表面を有するセラミック製部品は手触り感

にも優れ、耐衝撃性等の強度面でも優れたものであり得る。

[0013] 以下に、本実施形態の研磨用組成物について詳細に説明する。なお、以下に説明する種々の操作や物性の測定は、特に断りがない限り、室温（20℃以上25℃以下）、相対湿度40%以上50%以下の条件下で行われたものである。

#### 1. 研磨対象物であるセラミックについて

本実施形態の研磨用組成物による研磨に適用可能なセラミックの種類は特に限定されるものではなく、Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn, Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Er, Lu等の金属元素の酸化物を主成分とするセラミックがあげられる。これらのセラミックは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0014] これらの中でも、Mg, Y, Ti, Zr, Cr, Mn, Fe, Zn, Al, Erの酸化物を主成分とするセラミックは、本実施形態の研磨用組成物で研磨するセラミックとして好適であり、ジルコニアとアルミナがより好適である。

さらに、金属酸化物系のセラミック以外では、チタン酸アルミニウム、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素等は、本実施形態の研磨用組成物による研磨に適用可能である。

なお、本発明におけるセラミックには、サファイア、炭化ケイ素等の単結晶は含まれない。

#### [0015] 2. 砥粒について

砥粒を構成する炭化物の種類は特に限定されるものではないが、例えば、炭化チタン、炭化タングステン、炭化アルミニウム、炭化クロム等の金属炭化物や、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化窒素等がえられる。これらの炭化物の中では、炭化ケイ素は研磨速度に優れ、入手が容易である。1種の砥粒を単独で用いてもよいし、2種以上の砥粒を併用してもよい。また、2種以上

の炭化物の混合物からなる砥粒を用いてもよい。

[0016] 砥粒の平均二次粒子径は0.1  $\mu\text{m}$ 以上としてもよく、好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ 以上である。砥粒の平均二次粒子径が上記の範囲内であれば、セラミックの研磨速度が向上する。一方、砥粒の平均二次粒子径は20  $\mu\text{m}$ 以下としてもよく、好ましくは10  $\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは5  $\mu\text{m}$ 以下である。砥粒の平均二次粒子径が上記の範囲内であれば、研磨によって低欠陥且つ面粗度の小さい表面を得ることが容易である。

[0017] また、研磨後のセラミックの表面に大粒子径の砥粒が残留することが問題となる場合には、大粒子径を含まない小粒子径（例えば、平均二次粒子径が5  $\mu\text{m}$ 以下）の砥粒を用いた研磨用組成物で研磨することが好ましい。

なお、砥粒の平均二次粒子径は、電気抵抗法によって測定することができる。さらに具体的には、後述する実施例に記載の方法によって求めることができる。

[0018] 研磨用組成物中の砥粒の含有量は1質量%以上としてもよく、好ましくは2質量%以上である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物によるセラミックの研磨速度が向上する。一方、研磨用組成物中の砥粒の含有量は50質量%以下としてもよく、好ましくは45質量%以下である。砥粒の含有量が上記の範囲内であれば、研磨用組成物の製造コストが低減する。また、研磨後のセラミックの表面上に残存する砥粒の量が低減され、セラミックの表面の清浄性が向上する。

[0019] 3. ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩について

本実施形態の研磨用組成物は、ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩のうち少なくとも1種をさらに含有してもよい。ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩は分散剤として機能するので、研磨用組成物において砥粒が容易に再分散することができる。なお、本明細書においては、ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩を「分散剤」と記すこともある。

[0020] ポリカルボン酸の種類は特に限定されるものではないが、例えばポリアク

リル酸、ポリマレイン酸、ポリイタコン酸があげられる。あるいは、これらのポリカルボン酸のうちの2種以上の共重合体、ポリカルボン酸とポリスルホン酸の共重合体、又はこれら共重合体の塩でもよい。これらの中でも、比較的多様な分子量があることから、ポリアクリル酸又はその塩が好ましい。

ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、又はこれら塩の分子量は、500以上としてもよく、好ましくは1000以上である。ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、又はこれら塩の分子量の増大によって、研磨用組成物における砥粒の再分散性がより高くなる。また、砥粒の再分散性と研磨速度の維持の観点から、通常は、分子量は10000以下が適当である。

[0021] ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、又はこれら塩の添加量は、0.1g/L以上としてもよく、好ましくは1g/L以上であり、より好ましくは5g/L以上である。ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、又はこれら塩の添加量の増大によって、研磨用組成物における砥粒の再分散性がより高くなる。また、研磨速度の維持とコストの観点から、通常は、含有量は200g/L以下が適当であり、好ましくは100g/L以下である。

[0022] 4. 非炭化物粒子について

本実施形態の研磨用組成物は、平均二次粒子径が0.1 $\mu$ m以下であり且つ炭化物以外の物質からなる非炭化物粒子をさらに含有してもよい。この非炭化物粒子は分散剤として機能するので、研磨用組成物において砥粒が容易に再分散することができる。なお、本明細書においては、非炭化物粒子を「分散剤」と記すこともある。

[0023] 非炭化物粒子の種類は特に限定されるものではないが、例えばアルミナ、ジルコニア、ジルコン、セリア、チタニア、シリカ、酸化クロム、酸化鉄、窒化ケイ素、窒化チタン、ホウ化チタン、ホウ化タングステン、酸化マンガン等があげられる。これらの非炭化物粒子は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、2種以上の物質の混合物からなる非炭化物粒子を用いてもよい。

これらの中でも、入手が容易で低コストであることから、金属酸化物が好

ましく、アルミナ（例えば $\alpha$ -アルミナ、中間アルミナ、フュームドアルミナ、アルミナゾルやこれらの混合物）、水和アルミナ（例えばベーマイト）、水酸化アルミニウム、シリカ（例えばコロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ゾルゲル法シリカ）がより好ましい。

[0024] 非炭化物粒子の平均二次粒子径は、入手容易性の観点から、 $0.005\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。また、非炭化物粒子の平均二次粒子径は、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。非炭化物粒子の平均二次粒子径が上記の範囲内であれば、コストが低減するだけでなく、砥粒自身の沈降が起こりにくく、研磨用組成物の砥粒の再分散性がより高まる。なお、非炭化物粒子の平均二次粒子径は、例えば動的光散乱法によって測定することができる。動的光散乱法による測定装置の例としては、日機装株式会社製のUPA-UT151があげられる。

[0025] 5. 添加剤について

本実施形態の研磨用組成物には、その性能を向上させるために、必要に応じてpH調整剤、エッチング剤、酸化剤、水溶性重合体（共重合体でもよい。また、これらの塩、誘導体でもよい）、防食剤、キレート剤、分散助剤、防腐剤、防黴剤等の各種添加剤を添加してもよい。

[0026] 5-1 pH調整剤について

本実施形態の研磨用組成物のpHの値は、pH調整剤の添加により調整することができる。研磨用組成物のpHの値を所望の値に調整するために必要に応じて使用されるpH調整剤は、酸及びアルカリのいずれであってもよく、また、それらの塩であってもよい。pH調整剤の添加量は、特に限定されるものではなく、研磨用組成物が所望のpHとなるように適宜調整すればよい。

[0027] pH調整剤としての酸の具体例としては、無機酸や、カルボン酸、有機硫酸等の有機酸があげられる。無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、

フッ酸、ホウ酸、炭酸、次亜リン酸、亜リン酸、リン酸等があげられる。また、カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n-ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、ジグリコール酸、2-フランカルボン酸、2,5-フランジカルボン酸、3-フランカルボン酸、2-テトラヒドロフランカルボン酸、メトキシ酢酸、メトキシフェニル酢酸、フェノキシ酢酸等があげられる。さらに、有機硫酸の具体例としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、イセチオン酸等があげられる。これらの酸は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中では、無機酸では硫酸、硝酸、塩酸、リン酸等が研磨速度向上の観点から好ましく、有機酸ではグリコール酸、コハク酸、マレイン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルコン酸、イタコン酸等が好ましい。

[0028] また、pH調整剤としての塩基の具体例としては、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン、水酸化第四級アンモニウム化合物等の有機塩基、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、アルカリ土類金属の水酸化物、及びアンモニア等があげられる。これらの中では、入手容易性から水酸化カリウム、アンモニアが好ましい。これらの塩基は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] アルカリ金属の具体例としては、カリウム、ナトリウム等があげられる。また、アルカリ土類金属の具体例としては、カルシウム、ストロンチウム等があげられる。さらに、塩の具体例としては、炭酸塩、炭酸水素塩、硫酸塩、酢酸塩等があげられる。さらに、第四級アンモニウムの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム等があげられる。

[0030] 水酸化第四級アンモニウム化合物としては、水酸化第四級アンモニウム又はその塩を含み、具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム等があげられる。

さらに、アミンの具体例としては、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン、N-( $\beta$ -アミノエチル)エタノールアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、無水ピペラジン、ピペラジン六水和物、1-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-メチルピペラジン、グアニジン等があげられる。

[0031] また、上記の酸の代わりに、又は、上記の酸と組み合わせて、酸のアンモニウム塩やアルカリ金属塩等の塩をpH調整剤として用いてもよい。特に、弱酸と強塩基との塩、強酸と弱塩基との塩、又は弱酸と弱塩基との塩を用いた場合には、pHの緩衝作用を期待することができ、さらに強酸と強塩基との塩を用いた場合には、少量の添加によってpHだけでなく電導度の調整が可能である。

[0032] 5-2 エッチング剤について

本実施形態の研磨用組成物には、セラミックの溶解を促進するためにエッチング剤を添加してもよい。エッチング剤の例としては、硝酸、硫酸、塩酸、リン酸、フッ酸等の無機酸、酢酸、クエン酸、酒石酸、メタンスルホン酸等の有機酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ、アンモニア、アミン、第四級アンモニウム水酸化物等の有機アルカリ等があげられる。これらのエッチング剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0033] 5-3 酸化剤について

本実施形態の研磨用組成物には、セラミックの表面を酸化させるために酸化剤を添加してもよい。酸化剤の具体例としては、過酸化水素、過酢酸、過炭酸塩、過酸化尿素、過塩素酸塩、過硫酸塩、硝酸等があげられる。過硫酸

塩の具体例としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等があげられる。これら酸化剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0034] 5-4 水溶性重合体について

本実施形態の研磨用組成物には、セラミックの表面や砥粒の表面に作用する水溶性重合体（共重合体でもよい。また、これらの塩、誘導体でもよい。）を添加してもよい。水溶性重合体、水溶性共重合体、これらの塩又は誘導体の具体例としては、ポリアクリル酸塩等のポリカルボン酸、ポリホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸等のポリスルホン酸、キタンサンガム、アルギン酸ナトリウム等の多糖類、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ソルビタンモノオレエート、単一種又は複数種のオキシアルキレン単位を有するオキシアルキレン系重合体等があげられる。これらは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] 5-5 防食剤について

本実施形態の研磨用組成物には、セラミックの表面の腐食を抑制するために防食剤を添加してもよい。防食剤の具体例としては、アミン類、ピリジン類、テトラフェニルホスホニウム塩、ベンゾトリアゾール類、トリアゾール類、テトラゾール類、安息香酸等があげられる。これらの防食剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0036] 5-6 キレート剤について

本実施形態の研磨用組成物には、キレート剤を添加してもよい。キレート剤の具体例としては、グルコン酸等のカルボン酸系キレート剤、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリメチルテトラアミン等のアミン系キレート剤、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸等のポリアミノポリカルボン酸系キレート剤、2-アミノエチルホ

スホン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、エタン-1, 1-ジホスホン酸、エタン-1, 1, 2-トリホスホン酸、メタンヒドロキシホスホン酸、1-ホスホノブタン-2, 3, 4-トリカルボン酸等の有機ホスホン酸系キレート剤、フェノール誘導体、1, 3-ジケトン等があげられる。これらのキレート剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 5-7 分散助剤について

本実施形態の研磨用組成物には、砥粒の凝集体の再分散を容易にするために分散助剤を添加してもよい。分散助剤の具体例としては、ピロリン酸塩やヘキサメタリン酸塩等の縮合リン酸塩等があげられる。これらの分散助剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0038] 5-8 防腐剤について

本実施形態の研磨用組成物には、防腐剤を添加してもよい。防腐剤の具体例としては、次亜塩素酸ナトリウム等があげられる。防腐剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

5-9 防黴剤について

本実施形態の研磨用組成物には、防黴剤を添加してもよい。防黴剤の具体例としては、オキサゾリジン-2, 5-ジオン等のオキサゾリン等があげられる。

[0039] 6. 液状媒体について

本実施形態の研磨用組成物は、炭化物からなる砥粒と、水、有機溶剤等の液状媒体と、を含有してもよい。このとき、所望により、ポリカルボン酸、非炭化物粒子、添加剤を添加してもよい。

液状媒体は、研磨用組成物の各成分(砥粒、ポリカルボン酸、非炭化物粒子、添加剤等)を分散又は溶解するための分散媒又は溶媒として機能する。液状媒体としては水、有機溶剤があげられ、1種を単独で用いることができ

るし、2種以上を混合して用いることができるが、水を含有することが好ましい。ただし、各成分の作用を阻害することを抑制するという観点から、不純物をできる限り含有しない水を用いることが好ましい。具体的には、イオン交換樹脂にて不純物イオンを除去した後にフィルタを通して異物を除去した純水や超純水、あるいは蒸留水が好ましい。

[0040] 7. 研磨用組成物の製造方法について

本実施形態の研磨用組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、砥粒と、所望によりポリカルボン酸、非炭化物粒子、各種添加剤とを、水等の液状媒体中で攪拌、混合することによって製造することができる。例えば、炭化物からなる砥粒と、ポリカルボン酸（ポリスルホン酸でもよいし、あるいはこれらの塩でもよい）と、平均二次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の非炭化物粒子と、各種添加剤とを、水中で攪拌、混合することによって製造することができる。混合時の温度は特に限定されるものではないが、 $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $40^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、溶解速度を向上させるために加熱してもよい。また、混合時間も特に限定されない。

[0041] 8. 研磨方法及びセラミック製部品の製造方法について

本実施形態の研磨用組成物を用いたセラミックの研磨は、通常の研磨に用いられる研磨装置や研磨条件により行うことができる。例えば片面研磨装置や両面研磨装置を使用することができる。

例えば、研磨対象物であるセラミック製部品をセラミック製の基板とし、片面研磨装置を用いて研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、研磨布が貼付された定盤を基板の片面に押しつけて研磨用組成物を供給しながら定盤を回転させることにより、基板の片面を研磨する。

また、両面研磨装置を用いてセラミック製の基板を研磨する場合には、キャリアと呼ばれる保持具を用いて基板を保持し、研磨布が貼付された定盤を基板の両側から基板の両面にそれぞれ押しつけて、研磨用組成物を供給しながら両側の定盤を回転させることにより、基板の両面を研磨する。

[0042] いずれの研磨装置を用いた場合でも、摩擦（研磨布及び研磨用組成物と、セラミックとの摩擦）による物理的作用と研磨用組成物がセラミックにもたらす化学的作用とによって基板が研磨される。

ダイヤモンドからなる砥粒を含有する研磨用組成物を用いてセラミック製部品を研磨する従来の研磨方法においては、銅、鋳鉄、スズ、スズ合金、又はこれら金属と樹脂を混合し焼き固めたものからなる定盤を使用して研磨を行うが、本実施形態の研磨用組成物を用いてセラミック製部品を研磨する研磨方法においては、研磨布が貼付された定盤を使用して研磨を行うことができるので、上記の従来の研磨方法に比べて優れた鏡面がより得られやすい。

[0043] 研磨布としては、ポリウレタン、不織布、スウェード等の種々の素材のものを用いることができる。また、素材の違いの他、硬度や厚さ等の物性が種々異なるものを用いることができる。さらに、砥粒を含むもの、砥粒を含まないもののいずれも用いることができるが、砥粒を含まないものを使用することが好ましい。

[0044] さらに、研磨条件のうち研磨荷重（研磨対象物に負荷する圧力）については特に限定されないが、 $4.9 \text{ kPa}$  ( $50 \text{ gf/cm}^2$ ) 以上  $98 \text{ kPa}$  ( $1000 \text{ gf/cm}^2$ ) 以下としてもよく、好ましくは  $7.8 \text{ kPa}$  ( $80 \text{ gf/cm}^2$ ) 以上  $78 \text{ kPa}$  ( $800 \text{ gf/cm}^2$ ) 以下であり、より好ましくは  $9.8 \text{ kPa}$  ( $100 \text{ gf/cm}^2$ ) 以上  $59 \text{ kPa}$  ( $600 \text{ gf/cm}^2$ ) 以下である。研磨荷重がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が発揮され、荷重により研磨対象物が破損したり、研磨対象物の表面に傷等の欠陥が発生したりすることを抑制することができる。

[0045] また、研磨条件のうち研磨速度（線速度）については特に限定されないが、 $10 \text{ m/分}$  以上  $300 \text{ m/分}$  以下としてもよく、好ましくは  $30 \text{ m/分}$  以上  $200 \text{ m/分}$  以下である。研磨速度（線速度）がこの範囲内であれば、十分な研磨速度が得られる。また、研磨対象物の摩擦による研磨布の破損を抑制でき、さらに研磨対象物へ摩擦が十分に伝わり、所謂研磨対象物が滑る状態を抑制することができ、十分に研磨することができる。

[0046] さらに、研磨条件のうち研磨用組成物の供給量については、研磨対象物の種類、研磨装置の種類、研磨条件によっても異なるが、研磨対象物と研磨布との間に研磨用組成物がムラ無く全面に供給されるのに十分な量であればよい。研磨用組成物の供給量が少ない場合は、研磨用組成物が研磨対象物全体に供給されないことや、研磨用組成物が乾燥凝固し研磨対象物の表面に欠陥を生じさせることがある。逆に研磨用組成物の供給量が多い場合は、経済的でないことその他、過剰な研磨用組成物（特に水等の液状媒体）により摩擦が妨げられて研磨が阻害されるおそれがある。

なお、本実施形態の研磨用組成物を用いて研磨を行う本研磨工程の前に、別の研磨用組成物を用いて研磨を行う予備研磨工程を設けてもよい。研磨対象物の表面に加工ダメージや輸送時に付いた傷等がある場合は、それらの傷を一つの研磨工程で鏡面化するには多くの時間を要するため不経済である上、研磨対象物の表面の平滑性が損なわれるおそれがある。

[0047] そこで、予備研磨工程により研磨対象物の表面の傷を除去しておくことにより、本実施形態の研磨用組成物を用いた本研磨工程で要する研磨時間を短縮することができ、優れた鏡面を効率的に得ることができる。予備研磨工程において用いる予備研磨用組成物としては、本実施形態の研磨用組成物に比べて研磨力がより強いものを用いることが好ましい。具体的には、本実施形態の研磨用組成物に用いる砥粒よりも、硬度が高く、平均二次粒子径が大きい砥粒を使用することが好ましい。なお、予備研磨用組成物に含有される砥粒の平均二次粒子径は、例えば、電気抵抗法によって測定することができる。この電気抵抗法による装置の例としては、ベックマン・コールター社製の *M u l t i s i z e r* III があげられる。

[0048] また、本実施形態の研磨用組成物を用いて研磨を行う本研磨工程の後に、さらに別の研磨用組成物を用いて研磨を行う仕上げ研磨工程を設けてもよい。仕上げ研磨工程により、さらに優れた鏡面を得ることができる。仕上げ研磨工程において用いる仕上げ研磨用組成物としては、本実施形態の研磨用組成物に比べて研磨力がより低いものを用いることが好ましい。具体的には、

本実施形態の研磨用組成物に用いる砥粒よりも、硬度が低く、平均二次粒子径が小さい砥粒を使用することが好ましい。なお、仕上げ研磨用組成物に含有される砥粒の平均二次粒子径は、例えば、動的光散乱法によって測定することができる。動的光散乱法による測定装置の例としては、日機装株式会社製のUPA-UT151があげられる。

[0049] また、本実施形態の研磨用組成物は、研磨対象物の研磨に使用された後に回収し、研磨対象物の研磨に再使用することができる。研磨用組成物を再使用方法の一例としては、研磨装置から排出された研磨用組成物をタンクに回収し、再度研磨装置内へ循環させて研磨に使用方法があげられる。研磨用組成物を循環使用すれば、廃液として排出される研磨用組成物の量を減らすことができるので、環境負荷を低減することができる。また、使用する研磨用組成物の量を減らすことができるので、研磨対象物の研磨に要する製造コストを抑制することができる。

[0050] 本実施形態の研磨用組成物を再使用する際には、研磨に使用したことにより消費、損失された砥粒、添加剤等の一部又は全部を、組成調整剤として添加した上で再使用するとよい。組成調整剤としては、砥粒、添加剤等を任意の混合比率で混合したものをを用いることができる。組成調整剤を追加で添加することにより、研磨用組成物が再使用されるのに好適な組成に調整され、好適な研磨を行うことができる。組成調整剤に含有される砥粒及びその他の添加剤の濃度は任意であり、特に限定されず、タンクの大きさや研磨条件に応じて適宜調整すればよい。

[0051] さらに、本実施形態の研磨用組成物は、一液型であってもよいし、研磨用組成物の成分の一部又は全部を任意の比率で混合した二液型等の多液型であってもよい。また、研磨対象物の研磨においては、本実施形態の研磨用組成物の原液をそのまま用いて研磨を行ってもよいが、原液を水等の希釈液で例えば10倍以上に希釈した研磨用組成物の希釈物を用いて研磨を行ってもよい。

[0052] [実施例]

以下に実施例を示し、表 1 を参照しながら本発明をさらに具体的に説明する。

炭化ケイ素又は炭化ホウ素からなる砥粒と、液状媒体である水と、を混合して、砥粒を水に分散させ、実施例 1～6 の研磨用組成物を製造した。また、炭化ケイ素からなる砥粒と、液状媒体である水と、添加剤である分散剤と、を混合して、砥粒を水に分散させ、実施例 7, 8 の研磨用組成物を製造した。さらに、表 1 に示す各種砥粒と、液状媒体である水と、を混合して、砥粒を水に分散させ、比較例 1～3 の研磨用組成物を製造した。

[0053] 実施例 1～8 及び比較例 1～3 のいずれにおいても、研磨用組成物全体における砥粒の含有量は 21 質量%である。また、実施例 1～8 及び比較例 1～3 の研磨用組成物の砥粒の平均二次粒子径は、表 1 に示される通りである。なお、砥粒の平均二次粒子径は、ベックマン・コールター社製の MultiSizer III 装置を用いて測定したものである。さらに、実施例 7 の研磨用組成物に添加した分散剤は、ポリアクリル酸ナトリウムであり、研磨用組成物中の濃度は 50 g/L である。さらに、実施例 8 の研磨用組成物に添加した分散剤は、平均一次粒子径 25 nm のアルミナを含有するアルミナゾルであり、研磨用組成物中の濃度は 1 g/L である。

[0054] 実施例 1～8 及び比較例 1～3 の研磨用組成物を用いて、下記の研磨条件で、白色ジルコニアセラミック製の矩形板状部材（寸法は縦 60 mm、横 80 mm）の研磨を行った。そして、研磨前の矩形板状部材の質量と、研磨後の矩形板状部材の質量とを測定し、研磨前後の質量差から研磨速度を算出した。結果を表 1 に示す。

[0055]

[表1]

		砥粒	平均二次粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	分散剤	研磨速度 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )	砥粒の付着 部分の面積
実施例	1	炭化ケイ素	12.0	—	0.11	100%
	2	炭化ケイ素	0.3	—	0.11	100%
	3	炭化ホウ素	1.9	—	0.16	100%
	4	炭化ケイ素	1.2	—	0.20	100%
	5	炭化ケイ素	2.0	—	0.17	100%
	6	炭化ケイ素	3.0	—	0.16	100%
	7	炭化ケイ素	1.2	ホリアクリル酸トリウム	0.21	0%
	8	炭化ケイ素	1.2	アルミナゾル	0.17	0%
比較例	1	アルミナ	3.0	—	0.10	100%
	2	アルミナ、ジルコニウム	2.8	—	0.06	100%
	3	ホウ化チタン	4.0	—	0.02	100%

## [0056] (研磨条件)

研磨装置：片面研磨装置（定盤の直径：380mm）

研磨布：ポリウレタン製研磨布

研磨荷重：17.6kPa（180gf/cm<sup>2</sup>）

定盤の回転速度：90min<sup>-1</sup>

研磨速度（線速度）：71.5m/分

研磨時間：15分

研磨用組成物の供給速度：26mL/分

[0057] また、下記の方法により、実施例1～8及び比較例1～3の研磨用組成物の再分散性を評価した。研磨用組成物を容量100mLのポリビンに入れ、ポリビンの底部を下方に向けて直立した姿勢で24時間静置し、その後にポリビンを反転して倒立させた。倒立した姿勢を30秒間保った後に、ポリビンの内部の底面に付着している砥粒を観察し、底面の面積に対する砥粒の付着部分の面積の比率を目視により算出した。結果を表1に示す。

[0058] 表1から分かるように、実施例1～8の研磨速度は比較例1～3に比べて十分に高い値であり、特に、砥粒の平均二次粒子径が0.1 $\mu\text{m}$ 以上10.0 $\mu\text{m}$ 以下の範囲内である実施例3～8の研磨速度は高い値であった。また、いずれの実施例においても、白色ジルコニアセラミック製の矩形板状部材の表面は、スクラッチの少ない高品位な鏡面であった。

さらに、ポリビンの内部の底面の面積に対して砥粒の付着部分の面積が小

さいことから、分散剤が添加された実施例 7, 8 の研磨用組成物は、分散剤が添加されていない実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 の研磨用組成物よりも砥粒の再分散性が優れていることがわかる。

## 請求の範囲

- [請求項1] セラミックを研磨する研磨用組成物であって、炭化物からなる砥粒を含有する研磨用組成物。
- [請求項2] 前記砥粒の平均二次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1に記載の研磨用組成物。
- [請求項3] 前記炭化物が炭化ケイ素及び炭化ホウ素の少なくとも一方である請求項1又は請求項2に記載の研磨用組成物。
- [請求項4] ポリカルボン酸、ポリスルホン酸、及びこれらの塩のうち少なくとも1種をさらに含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項5] 平均二次粒子径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であり且つ炭化物以外の物質からなる非炭化物粒子をさらに含有する請求項1～4のいずれか一項に記載の研磨用組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の研磨用組成物を用いて研磨対象物を研磨する研磨方法。
- [請求項7] 請求項6に記載の研磨方法でセラミック製部品を研磨することを含むセラミック製部品の製造方法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/005881

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)n

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)  
C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	JP 2006-278773 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.), 12 October 2006 (12.10.2006), claims; paragraph [0037] (Family: none)	1-3, 6-7 4, 5
X Y	JP 2007-031502 A (Yushiro Chemical Industry Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), claims; paragraphs [0030] to [0032] & US 2007/0169422 A1 claims; paragraph [0033] & EP 1752521 A1 & KR 10-2007-0013221 A & CN 1903968 A & TW 00I395807 B	1-4, 6, 7 4

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 04 February 2016 (04.02.16)	Date of mailing of the international search report 16 February 2016 (16.02.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/005881

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 01-304174 A (Sony Corp.), 07 December 1989 (07.12.1989), claims; page 2, upper right column, the last line to lower left column, line 5; page 3, lower left column, lines 5 to 10 (Family: none)	1-3, 6-7 4, 5
X Y	JP 2006-524583 A (Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc.), 02 November 2006 (02.11.2006), claims; paragraph [0036] & US 2004/0226917 A1 & WO 2004/096941 A1 claims & EP 1618163 A1 & DE 602004005174 D & CA 2521517 A & AT 356180 T & DK 1618163 T & KR 10-2006-0011972 A & CN 1777662 A & HK 1091855 A & TW 200424303 A & ES 2284034 T & RU 2005132523 A & AU 2004235288 A & MY 137316 A	1-4, 6, 7 4
Y	JP 2011-161570 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; paragraph [0024] (Family: none)	4
Y	JP 2003-117806 A (Kobe Steel, Ltd.), 23 April 2003 (23.04.2003), claims; examples 1, 2 (Family: none)	5
A	JP 05-093183 A (Suntool Corp.), 16 April 1993 (16.04.1993), claims (Family: none)	1-7
A	JP 60-155359 A (Sumitomo Special Metals Co., Ltd.), 15 August 1985 (15.08.1985), claims (Family: none)	1-7
A	JP 2012-056081 A (NTN Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims (Family: none)	1-7
A	JP 04-283069 A (Fujitsu Ltd.), 08 October 1992 (08.10.1992), claims (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, B24B37/00(2012.01)i, C09G1/02(2006.01)n

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.Cl. C09K3/14, B24B37/00, C09G1/02

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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 請求項の番号
X Y	JP 2006-278773 A（ユシロ化学工業株式会社）2006.10.12, 特許請求の範囲及び[0037]（ファミリーなし）	1-3, 6-7 4, 5
X Y	JP 2007-031502 A（ユシロ化学工業株式会社）2007.02.08, 特許請求の範囲及び[0030]-[0032] & US 2007/0169422 A1(claim, [0033]) & EP 1752521 A1 & KR 10-2007-0013221 A & CN 1903968 A & TW 00I395807 B	1-4, 6, 7 4

☑ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 04.02.2016	国際調査報告の発送日 16.02.2016
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） ▲吉▼澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z	9543
--	---	----	------

C (続き) . 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 請求項の番号
X Y	JP 01-304174 A (ソニー株式会社) 1989. 12. 07, 特許請求の範囲, 2 頁右上欄最下行-左下欄 5 行及び 3 頁左下欄 5-10 行 (ファミリーなし)	1-3, 6-7 4, 5
X Y	JP 2006-524583 A (サンゴバン セラミックス アンド プラス ティクス, インコーポレイティド) 2006. 11. 02, 特許請求の範囲及 び[0036] & US 2004/0226917 A1 & WO 2004/096941 A1(claim) & EP 1618163 A1 & DE 602004005174 D & CA 2521517 A & AT 356180 T & DK 1618163 T & KR 10-2006-0011972 A & CN 1777662 A & HK 1091855 A & TW 200424303 A & ES 2284034 T & RU 2005132523 A & AU 2004235288 A & MY 137316 A	1-4, 6, 7 4
Y	JP 2011-161570 A (旭硝子株式会社) 2011. 08. 25, 特許請求の範囲 及び[0024] (ファミリーなし)	4
Y	JP 2003-117806 A (株式会社神戸製鋼所) 2003. 04. 23, 特許請求の 範囲及び実施例 1, 2 (ファミリーなし)	5
A	JP 05-093183 A (株式会社サンツール) 1993. 04. 16, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 60-155359 A (住友特殊金属株式会社) 1985. 08. 15, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-056081 A (NTN株式会社) 2012. 03. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 04-283069 A (富士通株式会社) 1992. 10. 08, 特許請求の範囲 (フ ァミリーなし)	1-7