

(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
2018年10月4日(04.10.2018)



(10) 国際公開番号

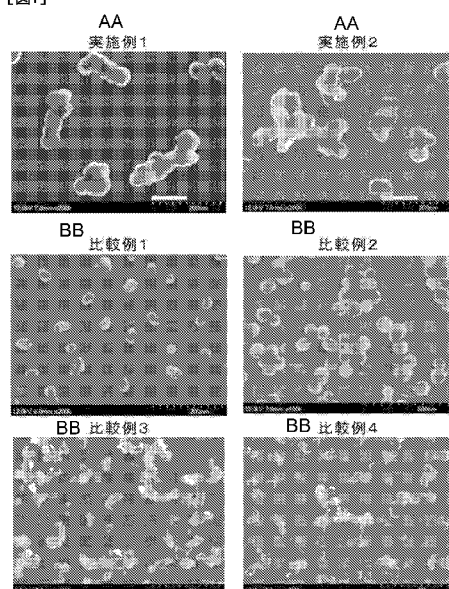
WO 2018/179818 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/141 (2006.01) C08G 77/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/003393
- (22) 国際出願日: 2018年2月1日(01.02.2018)
- (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 2017-067969 2017年3月30日(30.03.2017) 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: 芦 ▲ 高 ▼ 圭史 (ASHITAKA, Keiji);
〒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: 八田 国際 特許 業務 法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICA SOL

(54) 発明の名称: シリカゾルの製造方法

【図1】



AA Example
BB Comparative example

(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing a silica sol, wherein highly aggregated silica particles can be obtained without generating a gel-like substance. [Solution] The present invention provides a method for producing a silica sol, the method comprising a step for adding a liquid (B) to a liquid (A) to prepare a reaction solution, the liquid (A) containing an alkali catalyst, water, a first organic solvent, and silica particles for aggregation, the liquid (B) containing a second organic solvent and at least one among tetramethoxysilane and a condensate thereof, wherein the rate at which the liquid (B) is added when mixing is 8.5×10^{-4} – 5.6×10^{-3} mol/min, in terms of silicon atoms, per 1 mol of water contained in the liquid (A).

(57) 要約: 【課題】ゲル状物を発生させず、かつ高会合のシリカ粒子を得ることができるシリカゾルの製造方法を提供する。
【解決手段】アルカリ触媒、水、第1の有機溶媒および会合用シリカ粒子を含む液(A)に、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒を含む液(B)を混合して反応液を作製する工程を含み、前記混合において、前記液(B)の添加速度が、前記液(A)に含まれる水1molに対して、ケイ素原子換算で 8.5×10^{-4} ～ 5.6×10^{-3} mol/minである、シリカゾルの製造方法。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：シリカゾルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、シリカゾルの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、シリカゾルの製造方法としては、水ガラスと呼ばれる珪酸ナトリウム溶液を出発原料とする製造方法が知られている（特許文献１）。この製造方法では、珪酸ナトリウム溶液は、陽イオン交換樹脂で１度処理され、ナトリウムイオンを始めとするイオンを取り除くことにより出発原料としての純度を上昇させた後、シリカゾルの製造に用いられる。

[0003] しかしながら、特許文献１の製造方法では、イオン交換による出発原料の高純度化に限界がある。

[0004] そこで高純度シリカゾルを得る方法として、正珪酸エチルなどの高純度アルコキシシランの加水分解による方法が開示されている。

[0005] 特許文献２には、アルコキシシラン、アルカリ水溶液および有機溶媒を含む液でアルコキシシランを加水分解させる予備処理工程と、この工程で得られた加水分解物を溶媒中に分散したシリカ粒子の表面に縮重合させる主反応工程とを分けて行うことにより、単分散球状シリカが得られることが記載されている。また、特許文献３には、珪酸メチルおよびメタノールの混合物を、水、メタノールおよびアンモニアからなる混合溶媒中に滴下し、この際珪酸メチルと水との反応時間を規制することにより、繭型のシリカ粒子が得られることが記載されている。

[0006] シリカゾルは、半導体基板を研磨して平坦化する、いわゆる、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing；CMP）において、研磨用組成物に含まれる砥粒として使用されている。このような場合、シリカ粒子を異形化する（高会合にする）ことで、研磨時に高いフリクションを得て、研磨レートをさらに向上させることが望まれている。

る。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭61－158810号公報

特許文献2：特開平6－87608号公報

特許文献3：特開平11－60232号公報

発明の概要

[0008] しかしながら、引用文献2の技術では、単分散球状シリカを得ることはできるが、高会合のシリカ粒子を得ることができないという問題があり、また特許文献3の技術では、高会合のシリカ粒子にするために滴下速度を上げると、ゲル状物が発生するという問題があった。

[0009] そこで、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、ゲル状物を発生させず、かつ高会合のシリカ粒子を得ることができるシリカゾルの製造方法を提供することを目的とする。

[0010] 本発明者は、上記課題に鑑み、鋭意検討を進めた。その結果、アルカリ触媒、水、第1の有機溶媒および会合用シリカ粒子を含む液（A）に、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒を含む液（B）を混合して反応液を作製する工程を含み、前記混合において、前記液（B）の添加速度が、前記液（A）に含まれる水1molに対して、ケイ素原子換算で $8.5 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ である、シリカゾルの製造方法により、上記効果が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1～2および比較例1～4で得られたシリカゾルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真である（倍率：200000倍）。

[図2]実施例3～4および比較例5～6で得られたシリカゾルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真である（倍率：200000倍）。

[図3]実施例5および比較例7で得られたシリカゾルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真である（倍率：200000倍）。

[図4]実施例6および比較例8～10で得られたシリカゾルを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した写真である（倍率：200000倍）。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は、以下の実施の形態のみに限定されない。なお、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50％RHの条件で測定する。

[0013] 本発明は、アルカリ触媒、水、第1の有機溶媒および会合用シリカ粒子を含む液（A）（本明細書中、単に「液（A）」とも称する）に、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒を含む液（B）（本明細書中、単に「液（B）」とも称する）を混合して反応液を作製する工程を含み、前記混合において、前記液（B）の添加速度が、前記液（A）に含まれる水1molに対して、ケイ素原子換算で $8.5 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ である、シリカゾルの製造方法である。かかる構成により、本発明のシリカゾルの製造方法では、ゲル状物を発生させず、かつ高会合のシリカ粒子を得ることができる。

[0014] 本発明の製造方法により、上記効果を奏する理由は必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

[0015] 一般的に、シリカゾルの製造において、シリカ原料の添加速度を上げることにより、高会合のシリカ粒子を得ることができるが、一方でろ過不能なゲル状物が発生することがある。よって、ゲル状物を発生させず、高会合のシリカ粒子を得ることは困難であった。

[0016] 本発明の製造方法では、液（B）の添加速度を所定の範囲とすることにより、ゲル状物の発生を抑えることができる。また、本発明の製造方法では、液（A）が会合用のシリカ粒子を含み、液（B）が原料としてテトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方を含むことにより、高会合のシリカ粒子を得ることができる。さらに、シリカ粒子の粒子径を大きくするこ

とができる。すなわち、テトラメトキシシランおよびその縮合物は、加水分解の反応性が高いため、液（Ａ）に液（Ｂ）を添加することで、反応初期において反応液中に加水分解したテトラメトキシシラン濃度を急激に上昇させることができる。この急激な加水分解したテトラメトキシシラン濃度の上昇により、先に反応系内に存在している会合用シリカ粒子が会合しながら成長し、ゲル状物を発生させずに、高会合の粒子を得ることができると考えられる。

[0017] なお、上記メカニズムは推測に基づくものであり、その正誤が本発明の技術的範囲に影響を及ぼすものではない。

[0018] 以下、本発明のシリカゾルの製造方法の構成要件を説明する。

[0019] [アルカリ触媒、水、第１の有機溶媒および会合用シリカ粒子を含む液（Ａ）]

本発明に係る液（Ａ）は、アルカリ触媒と、水と、第１の有機溶媒と、会合用シリカ粒子とを混合して調製することができる。液（Ａ）は、アルカリ触媒、水、第１の有機溶媒および会合用シリカ粒子に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含むことができる。

[0020] 本発明の好ましい実施形態では、液（Ａ）は、アルカリ触媒、水、第１の有機溶媒および会合用シリカ粒子からなる。液（Ａ）がアルカリ触媒、水、第１の有機溶媒および会合用シリカ粒子以外を含まないことにより、製造されたシリカゾルに含まれる不純物を極力低減することができる。これにより、得られたシリカゾルを研磨用スラリーに用いる際に、不純物による研磨への影響を抑制でき、研磨スラリー組成化時の添加剤による狙いの特性に対してのスラリー物性コントロールを容易にすることができる。また、シリコンウェーハ、デバイスウェーハなどの金属不純物を嫌う用途にも用いることができ、広範囲に適用可能な研磨用スラリーを提供することができる。

[0021] 液（Ａ）に含まれるアルカリ触媒としては、従来公知のものを使用することができる。前記アルカリ触媒は、金属不純物等の混入を極力低減できるという観点から、アンモニア、テトラメチル水酸化アンモニウムその他のアン

モニウム塩、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、尿素、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルグアニジンなどが挙げられる。これらの中でも、優れた触媒作用の観点から、アンモニア、テトラメチル水酸化アンモニウムその他のアンモニウム塩がより好ましく、アンモニアがさらに好ましい。すなわち、本発明の好ましい実施形態では、前記アルカリ触媒は、アンモニアである。アンモニアは揮発性が高いため、前記シリカゾルから容易に除去することができる。なお、アルカリ触媒は、単独で用いてもよいし、または2種以上を混合して使用してもよい。また、アルカリ触媒は、水溶液の形態であってもよい。

[0022] 液（A）に含まれる水は、金属不純物等の混入を極力低減する観点から、純水または超純水を使用することが好ましい。上記アルカリ触媒が水溶液の形態であったり、下記会合用シリカ粒子がコロイダルシリカであったりする場合、これらに含まれる水は、液（A）に含まれる水とする。よって、アルカリ触媒の水溶液、コロイダルシリカなどに含まれる水も、純水または超純水であることが好ましい。

[0023] 液（A）に含まれる第1の有機溶媒としては、親水性の有機溶媒が用いられることが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。前記第1の有機溶媒は、単独で使用してもよいし、または2種以上を混合して使用してもよい。

[0024] 特に本発明では、前記第1の有機溶媒としては、アルコール類が好ましい。アルコール類を用いることで、前記シリカゾルを後述する水置換する際に、加熱蒸留によりアルコール類と水とを容易に置換することができるという効果がある。また、有機溶媒の回収や再利用の観点から、第1の有機溶媒としては、テトラメトキシシランの加水分解により生じるアルコールと同一種類であるメタノールであることが好ましい。

[0025] 液（Ａ）に含まれる会合用シリカ粒子としては、特に制限されないが、不純物の含有量が少ないとの観点から、コロイダルシリカを用いることが好ましい。また、コロイダルシリカは、例えばゾルゲル法によって製造されたものであり得る。ゾルゲル法によるコロイダルシリカの製造は、従来公知の手法を用いて行うことができ、具体的には、加水分解可能なケイ素化合物（例えば、アルコキシシランまたはその誘導体）を原料とし、加水分解・縮合反応を行うことにより、コロイダルシリカを得ることができる。このケイ素化合物としては、１種のみが単独で用いられてもよいし、２種以上が併用されてもよい。

[0026] 会合用シリカ粒子の粒子径は、特に制限されず、作製されたシリカゾルに含まれるシリカ粒子を所望の粒子径とするために、適宜選択できる。

[0027] 会合用シリカ粒子の平均一次粒子径の下限は、２ｎｍ以上であることが好ましく、５ｎｍ以上であることがより好ましく、１０ｎｍ以上であることがさらに好ましい。また、会合用シリカ粒子の平均一次粒子径の上限は、２００ｎｍ以下であることが好ましく、１００ｎｍ以下であることがより好ましく、５０ｎｍ以下であることがさらに好ましい。会合用シリカ粒子の一次粒子径については、ＢＥＴ法から算出したシリカ粒子の比表面積（ＳＡ）を基に、シリカの真比重を２．２ｇ／ｃｍ^３として、一次粒子径＝６０００／（ＳＡ×２．２）の式で算出することができる。

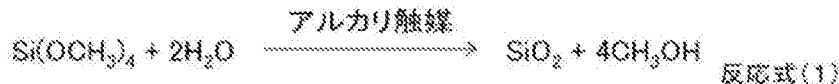
[0028] 会合用シリカ粒子の平均二次粒子径の下限は、５ｎｍ以上であることが好ましく、１０ｎｍ以上であることがより好ましく、１５ｎｍ以上であることがさらに好ましい。また、会合用シリカ粒子の平均二次粒子径の上限は、３００ｎｍ以下であることが好ましく、１５０ｎｍ以下であることがより好ましく、７５ｎｍ以下であることがさらに好ましい。会合用シリカ粒子の平均二次粒子径の値としては、粒子径分布測定装置（ＵＰＡ－ＵＴ１５１、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定された値を採用する。

[0029] 液（Ａ）中の各成分の含有量は、特に制限されないが、製造されたシリカ

ゾルに含まれるシリカ粒子を所望の粒子径、形状などにするために、適宜調整できる。

[0030] 本発明の一実施形態では、シリカゾルを生成する化学反応は、下記反応式（１）のように表される。

[0031] [化1]



[0032] シリカゾルの生成における反応の律速は、出発原料としてのテトラメトキシシラン（ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ）、加水分解のための水（ H_2O ）、および触媒としてのアルカリ触媒の量である。よって、液（Ａ）において、反応温度と添加速度が一定のとき、水とアルカリ触媒との含有量を調整することにより、製造されたシリカゾルに含まれるシリカ粒子の粒子径を制御できる。液（Ａ）中の水に対するアルカリ触媒のモル比は、０．０１～０．３０であることが好ましく、０．０３～０．１３であることがより好ましい。当該モル比が０．０１以上であると、アルカリ触媒が加水分解触媒としての作用を発揮できる。当該モル比が０．３０以下であると、生産性およびコストの観点から好ましい。

[0033] 液（Ａ）中の第１の有機溶媒の含有量の下限は、液（Ａ）の全量（１００重量％）に対して、１０重量％以上であることが好ましく、２０重量％以上であることがより好ましい。また、第１の有機溶媒の含有量の上限は、生産性の観点で、液（Ａ）全量（１００重量％）に対して、９８重量％以下であることが好ましく、９５重量％以下であることがより好ましい。

[0034] 液（Ａ）中の会合用シリカ粒子の含有量の下限は、液（Ａ）の全量（１００重量％）に対して、０．００５～１０重量％であることが好ましく、０．０１～１．００重量％であることがさらに好ましい。

[0035] 液（Ａ）の製造方法は、特に制限されず、例えばアルカリ触媒、水、第１の有機溶媒、会合用シリカ粒子、および必要に応じて他の成分を攪拌混合することにより得ることができる。

[0036] [テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒を含む液(B)]

本発明に係る液(B)は、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方と、第2の有機溶媒とを混合して調製することができる。本明細書中、「テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方」を一括して単に「テトラメトキシシラン等」とも称する。液(B)は、テトラメトキシシラン等の加水分解および重縮合の反応速度の調整やゲル状物の発生を抑制すること、および混和性などの観点で、テトラメトキシシラン等を有機溶媒に溶解して調製することが好ましい。

[0037] 液(B)は、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、他の成分を含むことができる。

[0038] 本発明の好ましい実施形態では、液(B)は、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒からなる。液(B)がテトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒以外を含まないことにより、製造されたシリカゾルに含まれる不純物を極力低減することができる。これにより、得られたシリカゾルを研磨用スラリーに用いる際に、不純物による研磨への影響を抑制でき、研磨スラリー組成化時の添加剤による狙いの特性に対してのスラリー物性コントロールを容易にすることができる。また、シリコンウェーハ、デバイスウェーハなどの金属不純物を嫌う用途にも用いることができ、広範囲に適用可能な研磨用スラリーを提供することができる。

[0039] 液(B)に含まれる第2の有機溶媒としては、親水性の有機溶媒が用いられることが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類などが挙げられる。前記第2の有機溶媒は、単独で使用してもよいし、または2種以上を混合して使用してもよい。

[0040] 本発明では、前記第2の有機溶媒としては、アルコール類がより好ましい。アルコール類を用いることで、前記シリカゾルを後述する水置換する際に、加熱蒸留によりアルコール類と水とを容易に置換することができるという効果がある。また、有機溶媒の回収や再利用の観点から、第2の有機溶媒としては、テトラメトキシシランの加水分解により生じるアルコールと同一種類であるメタノールであることがさらに好ましい。よって、本発明の製造方法において、第1の有機溶媒および第2の有機溶媒が、メタノールであることが特に好ましい。

[0041] 液（B）中のテトラメトキシシラン等および第2の有機溶媒の含有量は、特に制限されず、液（B）の添加速度を所望の範囲にできるように、適宜調整できる。液（B）中のテトラメトキシシラン等の含有量は、液（B）の全量（100重量%）に対して、30重量%以上100重量%未満であり、より好ましくは液（A）との相溶性の観点で70～90重量%である。

[0042] 液（B）中のテトラメトキシシラン縮合物は、例えば2～12量体であり、好ましくは4～8量体である。

[0043] 液（B）の製造方法は、特に制限されないが、混和性の観点から、テトラメトキシシラン等、および必要に応じて他の成分を、第2の有機溶媒に攪拌混合することにより得ることが好ましい。

[0044] [反応液を作製する工程]

本発明の製造方法では、液（A）に、液（B）を混合して反応液を作製する工程を含む。液（A）に、液（B）を混合すると、反応液中の加水分解したテトラメトキシシランの濃度が急激に上昇することにより、会合用シリカ粒子が会合し始める。同時に、テトラメトキシシラン等の加水分解および重縮合により、会合した会合用シリカ粒子を成長させることができる。

[0045] 本明細書中、「反応液」とは、液（A）に、液（B）を混合した液であり、テトラメトキシシラン等の加水分解および重縮合がこれから進行する状態（進行する前を含む）の液を意味する。また、「シリカゾル」とは、前記加水分解および重縮合が終了した液を意味する。

- [0046] 製造されたシリカゾルは、用途に応じてそのままの状態でもよいし、所定のフィルターでろ過して、各種の用途に用いてもよいし、後述する水置換工程や濃縮工程を行った後に得られた液、または有機溶媒に分散させたオルガノゾルとして用いてもよい。
- [0047] 液（Ａ）に、液（Ｂ）を混合する際、液（Ａ）を攪拌することが好ましい。攪拌速度は、特に制限されないが、例えば 30～500 rpm である。
- [0048] 液（Ａ）に、液（Ｂ）を混合する際、液（Ｂ）の添加速度は、液（Ａ）に含まれる水 1 mol に対して、ケイ素原子換算で $8.5 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ である。液（Ｂ）の添加速度が $8.5 \times 10^{-4} \text{ mol/min}$ 未満であると、高会合のシリカ粒子を得ることができない。また、液（Ｂ）の添加速度が $5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ を超えると、ゲル状物が発生する。前記添加速度の範囲内において、アルカリ触媒の濃度、反応液の温度などを制御することにより、さまざまな形状の高会合のシリカ粒子を得ることができる。前記液（Ｂ）の添加速度の下限は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 以上である。前記液（Ｂ）の添加速度の上限は、好ましくは $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 以下であり、より好ましくは $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 以下であり、さらに好ましくは $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ 以下である。なお、ケイ素原子換算とは、テトラメトキシシランおよびその縮合物に含まれるケイ素原子のモル数を、テトラメトキシシランおよびその縮合物のモル数として規定することを意味する。例えば、テトラメトキシシラン 1 モルは、ケイ素原子で換算すると 1 モルになる。また、テトラメトキシシランの縮合物が 4 量体の場合、縮合物 1 モルは、ケイ素原子で換算すると 4 モルになる。
- [0049] 液（Ａ）に、液（Ｂ）を混合する際、上記液（Ｂ）の添加速度が得られるのであれば、液（Ｂ）の添加方法は特に制限されず、連続添加でも分割添加（例えば滴下）でもよい。
- [0050] 反応液の温度は、好ましくは 5～100℃であり、より好ましくは 5～70℃である。反応液の温度が 5℃以上であると、テトラメトキシシランが凝

固せず混合できる。反応液の温度が 100°C 以下であると、有機溶媒などの揮発を防ぐことができる。また、アルカリ触媒としてアンモニアを用いる場合、粒子デザインの観点から、 70°C 以下であることが好ましい。

[0051] 本発明のシリカゾルの製造方法において、反応液を作製する工程は、減圧下、常圧下、加圧下のいずれの圧力条件下で行なうことも可能である。ただし、生産コストの観点から、常圧下で実施することが好ましい。

[0052] 本発明の製造方法で製造されたシリカゾル中のシリカ粒子の粒子径は、特に制限されず、所望の粒子径を選択できる。前記シリカ粒子の平均一次粒子径は、例えば $5\sim 200\text{nm}$ であり、好ましくは $30\sim 100\text{nm}$ である。また、前記シリカ粒子の平均二次粒子径は、例えば $10\sim 1000\text{nm}$ であり、好ましくは $50\sim 250\text{nm}$ である。

[0053] 前記シリカ粒子の一次粒子径については、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積（SA）を基に、シリカの真比重を $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ として、一次粒子径 $=6000/(SA\times 2.2)$ の式で算出することができる。また、前記シリカ粒子の平均二次粒子径の値としては、粒子径分布測定装置（UPA-UT151、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定された値を採用する。

[0054] 本発明の製造方法では、高会合のシリカ粒子を得ることができる。ここで、「高会合」とは、SEM観察にて複数の粒子が2次元または3次元に合着して形成されて見える形状をしていることを指す。そのため、本発明の製造方法では、繭型よりもさらに異形化が進んだ形状、例えば鎖状または分岐状のシリカ粒子を得ることができる。

[0055] コロイダルシリカの形状や平均アスペクト比は、例えば、電子顕微鏡観察により把握することができる。平均アスペクト比を把握する具体的な手順としては、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、独立した粒子の形状を認識できる所定個数（例えば200個）の粒子について、各々の粒子画像に外接する最小の長方形を描く。そして、各粒子画像に対して描かれた長方形について、その長辺の長さ（長径の値）を短辺の長さ（短径の値）で除

した値を長径／短径比（アスペクト比）として算出する。上記所定個数の粒子のアスペクト比を算術平均することにより、平均アスペクト比を求めることができる。

[0056] シリカゾル中のシリカ粒子の粒子径や形状などは、会合用シリカ粒子数とその粒子径、テトラメトキシシラン等の添加速度、反応液の温度、アルカリ触媒の濃度などによって制御することができる。

[0057] [後工程]

本発明のシリカゾルの製造方法では、上述した反応液を作製する工程に加えて、以下に説明する後工程を施してもよい。

[0058] 具体的には、前記シリカゾル中に存在する有機溶媒を水で置換する水置換工程や、前記シリカゾルを濃縮する濃縮工程の少なくとも一工程を行ってもよい。より詳しくは、前記シリカゾルを濃縮する濃縮工程のみを行ってもよいし、前記シリカゾル中の有機溶媒を水で置換する水置換工程のみを行ってもよいし、濃縮工程後、濃縮した液中の有機溶媒を水で置換する水置換工程を行ってもよいし、水置換工程した後に、水で置換した液を濃縮する濃縮工程を行ってもよい。また、濃縮工程を複数回行ってもよく、その際濃縮工程と濃縮工程の間で水置換工程を行ってもよく、例えば、濃縮工程後、濃縮した液中の有機溶媒を水で置換する水置換工程を行い、さらにその水で置換した液を濃縮する濃縮工程を行ってもよい。

[0059] (水置換工程)

本発明のシリカゾルの製造方法は、一実施形態として、前記シリカゾルに含まれる有機溶媒を水で置換する工程を有してもよい（本明細書中、単に「水置換工程」とも称する）。この形態のシリカゾルには、濃縮工程を経たシリカゾル（濃縮したシリカゾル）である形態も含まれる。

[0060] 前記シリカゾル中の有機溶媒を水で置換することによって、アンモニアをアルカリ触媒として選択した場合、前記シリカゾルのpHを中性域に調整することができるとともに、前記シリカゾル中に含まれていた未反応物を除去することにより、長期間安定な水置換したシリカゾルを得ることができる。

[0061] 前記シリカゾル中の有機溶媒を水で置換する方法は、従来公知の方法を用いることができ、例えば、前記シリカゾルの液量を一定量以上に保ちながら、水を滴下して加熱蒸留によって置換する方法が挙げられる。この際、置換操作は、液温および塔頂温が置換する水の沸点に達するまで行なうことが好ましい。

[0062] 本工程で用いる水は、金属不純物等の混入を極力低減する観点から、純水または超純水を用いることが好ましい。

[0063] また、シリカゾル中の有機溶媒を水で置換する方法としては、シリカゾルを遠心分離によりシリカ粒子を分離後、水に再分散させる方法も挙げられる。

[0064] (濃縮工程)

本発明のシリカゾルの製造方法は、一実施形態として、前記シリカゾルをさらに濃縮する工程を有してもよい（本明細書中、単に「濃縮工程」とも称する）。なお、本形態のシリカゾルには、水置換工程を経たシリカゾル（水置換したシリカゾル）である形態も含まれる。

[0065] シリカゾルを濃縮する方法は、特に制限されず、従来公知の方法を用いることができ、例えば、加熱濃縮法、膜濃縮法などが挙げられる。

[0066] 加熱濃縮法では、シリカゾルを常圧下または減圧下で加熱濃縮することで、濃縮されたシリカゾルを得ることができる。

[0067] 膜濃縮法では、例えば、シリカ粒子を濾過することができる限外濾過法による膜分離により、シリカゾルを濃縮することができる。限外濾過膜の分画分子量は、特に制限されないが、生成する粒径に合わせて分画分子量を選別することができる。限外濾過膜を構成する材質は、特に制限されないが、例えばポリスルホン、ポリアクリルニトリル、焼結金属、セラミック、カーボンなどが挙げられる。限外濾過膜の形態は、特に制限されないが、スパイラル型、チューブラー型、中空糸型などが挙げられる。限外濾過法では、操作圧力は、特に制限されないが、使用する限外濾過膜の使用圧力以下に設定することができる。

[0068] [シリカゾルの用途]

本発明の製造方法で製造されたシリカゾルは、さまざまな用途で使用できる。特に、半導体基板などの研磨対象物を研磨する砥粒として好適に用いることができる。研磨対象物としては、例えばシリコン材料、アルミニウム、ニッケル、タングステン、銅、タンタル、チタン、ステンレス鋼等の金属もしくは半金属、またはこれらの合金；石英ガラス、アルミノシリケートガラス、ガラス状カーボン等のガラス状物質；アルミナ、シリカ、サファイア、窒化ケイ素、窒化タンタル、炭化チタン等のセラミック材料；炭化ケイ素、窒化ガリウム、ヒ化ガリウム等の化合物半導体基板材料；ポリイミド樹脂等の樹脂材料；等が挙げられる。また、本発明の製造方法で製造されたシリカゾルは、樹脂用フィラー（例えば半導体素子の封止用フィラー）、ハードコート剤、樹脂改質剤、表面処理剤、塗料、顔料、触媒、スリップ防止剤、液晶表示装置のスペーサー、繊維処理剤、結合剤、接着剤、高分子凝集剤、トナー、洗浄剤、化粧品、歯科材料、ナノコンボジット、感熱記録体、感光性フィルム、澱下剤などに用いることができる。

実施例

[0069] 本発明を、以下の実施例および比較例を用いてさらに詳細に説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「重量%」および「重量部」を意味する。また、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）／相対湿度40～50%RHの条件下で行われた。

[0070] <実施例1>

冷却機能を有する5Lの攪拌機付き反応容器に、メタノール2945gに純水375.92g、29重量%アンモニア水108gおよびコロイダルシリカ（シリカ濃度：12重量%、平均二次粒子径：25nm）91gを混合した液（A）を加え、300rpmで攪拌しながら、メタノール79gにテトラメトキシシラン（TMOS）309gを溶解した液（B）を、反応容器内液温度を20℃に保ちながら11mL/minで添加し、反応液を作製し

て、シリカゾルを得た。

[0071] <実施例 2>

冷却機能を有する 5 L の攪拌機付き反応容器に、メタノール 2945 g に純水 295.84 g、29 重量%アンモニア水 108 g およびコロイダルシリカ（シリカ濃度：12 重量%、平均二次粒子径：25 nm）182 g を混合した液（A）を加え、300 rpm で攪拌しながら、メタノール 79 g にテトラメトキシシラン（TMOS）309 g を溶解した液（B）を、反応容器内液温度（反応液温度）を 20℃ に保ちながら 11 mL/min で添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0072] <比較例 1>

冷却機能を有する 5 L の攪拌機付き反応容器に、メタノール 2945 g に純水 456 g および 29 重量%アンモニア水 108 g を混合した液（A）を加え、300 rpm で攪拌しながら、メタノール 79 g にテトラメトキシシラン（TMOS）309 g を溶解した液（B）を、反応容器内液温度を 20℃ に保ちながら 11 mL/min で添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0073] <比較例 2>

反応容器内液温度を 20℃ から 10℃ に保つように変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0074] <比較例 3>

液（B）の添加速度を 11 mL/min から 66 mL/min に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0075] <比較例 4>

液（B）の添加速度を 11 mL/min から 100 mL/min に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0076] <実施例 3>

冷却機能を有する 5 L の攪拌機付き反応容器に、メタノール 2945 g に純水 404.46 g、29 wt %アンモニア水 162 g およびコロイダルシ

リカ（シリカ濃度：12重量%、平均二次粒子径：25nm）15gを混合した液（A）を加え、300rpmで攪拌しながら、メタノール79gにテトラメトキシシラン（TMOS）309gを溶解した液（B）を、反応容器内液温度を20℃に保ちながら11mL/minで添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0077] <比較例5>

冷却機能を有する5Lの攪拌機付き反応容器に、メタノール2945gに純水416.66gおよび29重量%アンモニア水162gを混合した液（A）を加え、300rpmで攪拌しながら、メタノール79gにテトラメトキシシラン（TMOS）309gを溶解した液（B）を、反応容器内液温度を20℃に保ちながら11mL/minで添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0078] <実施例4>

冷却機能を有する5Lの攪拌機付き反応容器に、メタノール2945gに純水323.5g、29重量%アンモニア水162gおよびコロイダルシリカ（シリカ濃度：12重量%、平均二次粒子径：25nm）107gを混合した液（A）を加え、300rpmで攪拌しながら、メタノール79gにテトラメトキシシラン（TMOS）309gを溶解した液（B）を、反応容器内液温度を30℃に保ちながら11mL/minで添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0079] <比較例6>

反応容器内液温度を20℃から30℃に保つように変更したこと以外は、比較例5と同様にして、シリカゾルを得た。

[0080] <実施例5>

冷却機能を有する5Lの攪拌機付き反応容器に、メタノール2945gに純水373.15g、29重量%アンモニア水218gおよびコロイダルシリカ（シリカ濃度：12重量%、平均二次粒子径：25nm）5.4gを混合した液（A）を加え、300rpmで攪拌しながら、メタノール79gに

テトラメトキシシラン (TMOS) 309 g を溶解した液 (B) を、反応容器内液温度を 20℃ に保ちながら 11 mL/min で添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0081] <比較例 7>

冷却機能を有する 5 L の攪拌機付き反応容器に、メタノール 2945 g に純水 377.9 g および 29 重量%アンモニア水 218 g を混合した液 (A) を加え、300 rpm で攪拌しながら、メタノール 79 g にテトラメトキシシラン (TMOS) 309 g を溶解した液 (B) を、反応容器内液温度を 20℃ に保ちながら 11 mL/min で添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0082] <実施例 6>

液 (B) の添加速度を 11 mL/min から 5.5 mL/min に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0083] <比較例 8>

冷却機能を有する 5 L の攪拌機付き反応容器に、メタノール 2945 g に純水 411.36 g、29 重量%アンモニア水 108 g およびコロイダルシリカ (シリカ濃度：4 重量%、平均二次粒子径：8 nm) 46.5 g を混合した液 (A) を加え、300 rpm で攪拌しながら、メタノール 79 g にテトラメトキシシラン (TMOS) 309 g を溶解した液 (B) を、反応容器内液温度を 20℃ に保ちながら 2.46 mL/min で添加し、反応液を作製して、シリカゾルを得た。

[0084] <比較例 9>

液 (B) の添加速度を 2.46 mL/min から 0.74 mL/min に変更したこと以外は、比較例 8 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0085] <比較例 10>

液 (B) の添加速度を 11 mL/min から 33 mL/min に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、シリカゾルを得た。

[0086] 実施例 1～6 および比較例 1～10 で用いた液 (A) の構成、液 (B) の

構成、液（B）の添加速度および反応液の温度について、表1にまとめる。

[0087] [表1]

	液(A)						液(B)		反応液の温度 ℃
	メタノール (g)	水 (g)	NH ₃ (g)	金合用 シリカ粒子 (g)	水に対する NH ₃ の モル比	TMOS (g)	メタノール (g)	液(B)の添加速度 mL/min	
実施例 1	2945	532.68	31.32	10.92	0.06	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
実施例 2	2945	532.68	31.32	21.84	0.06	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 1	2945	532.68	31.32	0	0.06	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 2	2945	532.68	31.32	0	0.06	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 3	2945	532.68	31.32	0	0.06	309	79	66	1.1 × 10 ⁻⁰²
比較例 4	2945	532.68	31.32	0	0.06	309	79	100	1.7 × 10 ⁻⁰²
実施例 3	2945	532.68	46.98	1.8	0.09	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 5	2945	532.68	46.98	0	0.09	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
実施例 4	2945	532.68	46.98	12.84	0.09	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 6	2945	532.68	46.98	0	0.09	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
実施例 5	2945	532.68	62.64	0.648	0.12	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
比較例 7	2945	532.68	62.64	0	0.12	309	79	11	1.9 × 10 ⁻⁰³
実施例 6	2945	532.68	31.32	10.92	0.06	309	79	5.5	9.4 × 10 ⁻⁰⁴
比較例 8	2945	532.68	31.32	1.86	0.06	309	79	2.46	4.2 × 10 ⁻⁰⁴
比較例 9	2945	532.68	31.32	1.86	0.06	309	79	0.74	1.3 × 10 ⁻⁰⁴
比較例 10	2945	532.68	31.32	10.92	0.06	309	79	33	5.7 × 10 ⁻⁰³

*1: 液(A)に含まれる水1molに対する、液(B)の添加速度(ケイ素原子換算)

[0088] [各種物性の測定方法]

上記得られた実施例および比較例のシリカゾルにおいて、各種物性は、以下の手法により測定した。

[0089] <粒子径の測定>

得られたシリカゾルに含まれるシリカ粒子の平均二次粒子径の値は、粒子径分布測定装置（UPA-UT151、日機装株式会社製）を用いた動的光散乱法により、体積平均粒子径として測定された値を採用した。また、シリカゾルに含まれるシリカ粒子の平均一次粒子径の値は、BET法から算出したシリカ粒子の比表面積（SA）を基に、シリカの真比重を 2.2 g/cm^3 として、一次粒子径 $=6000 / (SA \times 2.2)$ の式で算出した。結果を表2に示す。

[0090] なお、比較例10のシリカゾルは、ミリ単位の巨大な沈降物（ゲル状物）が多数あり、上記装置では粒子径を測定するに至らなかった。そのため、下記表2において、「測定不可」としている。一方、比較例3および4のシリカゾルでは、ゲル状物の生成が確認されたが、ミリ単位のものではなかったため、上記装置を用いてシリカ粒子の粒子径を測定した。

[0091] <ゲル状物の有無の確認>

得られたシリカゾルについて、上記実施例および比較例に記載の方法でシリカゾルを得た直後におけるゲル状物の生成の有無を目視により確認した。結果を表2に示す。

[0092] また、得られたシリカゾルについて、口径 $5 \mu\text{m}$ の $\phi 47 \text{ mm}$ フィルターによるシリカ粒子の濾過の可否を確認した。結果を表2に示す。下記表2において、「○」は、濾過可能であったことを示し、「×」は、ゲル状物のため、濾過ができなかったことを示す。

[0093] <SEM観察>

得られたシリカゾルを走査型電子顕微鏡（SEM）S4700（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）を用いて観察した。SEMにより観察した写真（倍率： 200000 倍）を図1～4に示す。

[0094]

[表2]

表 2

	シリカゾル			
	シリカ粒子		濾過	ゲル状物
	平均一次 粒子径 (nm)	平均二次 粒子径 (nm)		
実施例 1	34	102	○	無し
実施例 2	33	198	○	無し
比較例 1	23	44	○	無し
比較例 2	47	87	○	無し
比較例 3	12	74	×	有り
比較例 4	11	71	×	有り
実施例 3	75	202	○	無し
比較例 5	51	81	○	無し
実施例 4	32	62	○	無し
比較例 6	24	42	○	無し
実施例 5	84	153	○	無し
比較例 7	83	113	○	無し
実施例 6	34	65	○	無し
比較例 8	24	44	○	無し
比較例 9	13	19	○	無し
比較例 10	測定不可	測定不可	×	有り

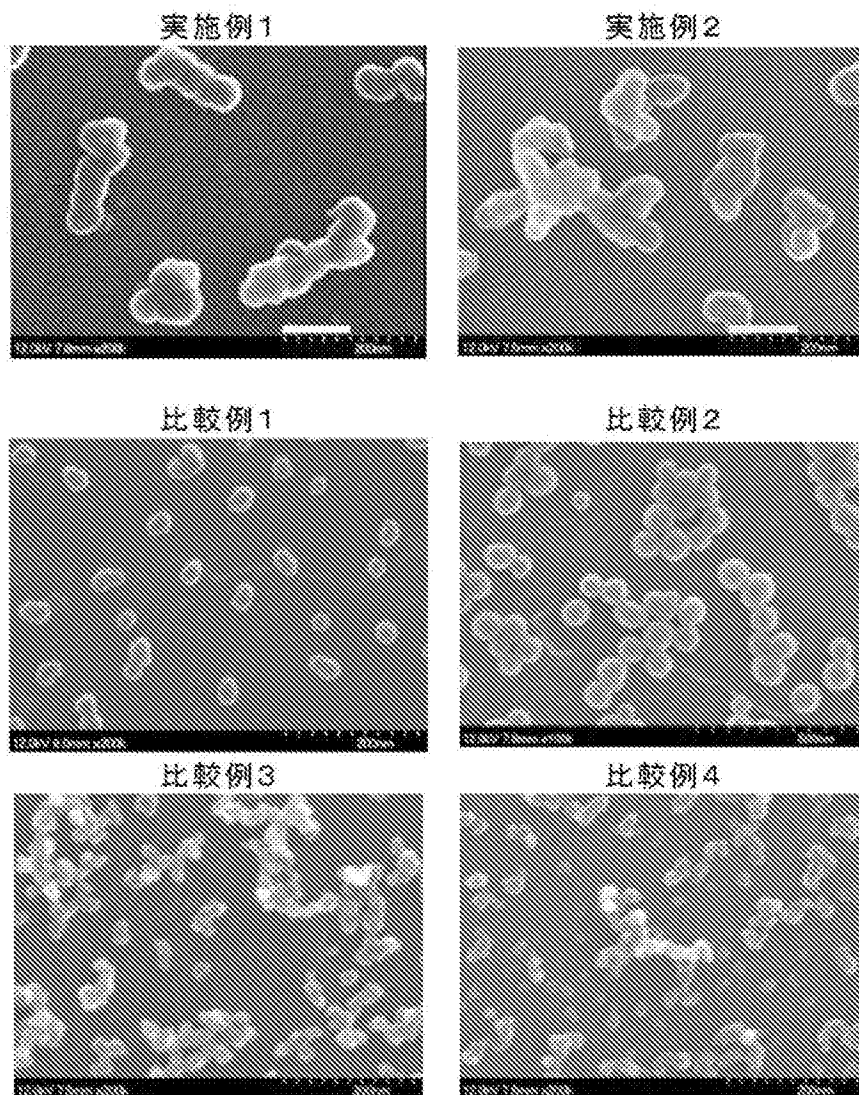
[0095] 表 2 および図 1 ～ 4 に示されるように、実施例では、比較例と比べて、高会合度のシリカ粒子を含むシリカゾルを製造できることが分かる。また、実施例の場合、高会合度に加えて、中粒子径（平均二次粒子径：50～80 nm）および大粒子径（平均二次粒子径：80 nm 超）のシリカ粒子を得られることが分かる。

[0096] 本出願は、2017年3月30日に出願された日本国特許出願第2017-067969号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

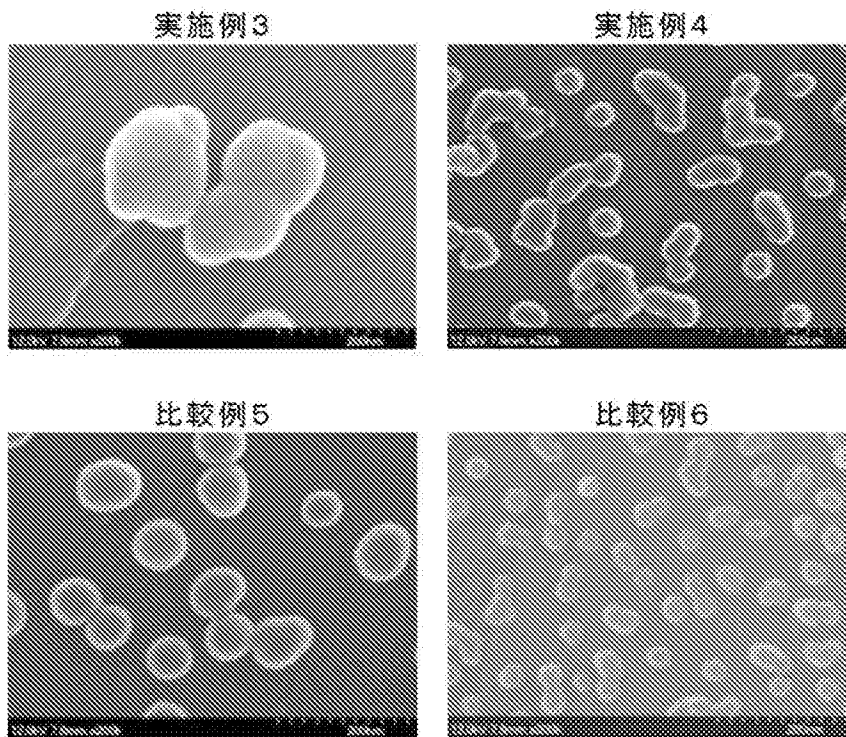
請求の範囲

- [請求項1] アルカリ触媒、水、第1の有機溶媒および会合用シリカ粒子を含む液（A）に、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒を含む液（B）を混合して反応液を作製する工程を含み、
- 前記混合において、前記液（B）の添加速度が、前記液（A）に含まれる水1molに対して、ケイ素原子換算で $8.5 \times 10^{-4} \sim 5.6 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$ である、
- シリカゾルの製造方法。
- [請求項2] 前記液（A）中の水に対するアルカリ触媒のモル比が、0.01～0.30である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記アルカリ触媒が、アンモニアである、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記液（A）が、アルカリ触媒、水、第1の有機溶媒および会合用シリカ粒子からなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記液（B）が、テトラメトキシシランおよびその縮合物の少なくとも一方ならびに第2の有機溶媒からなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記第1の有機溶媒および第2の有機溶媒が、メタノールである、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記反応液の温度が、5～100℃である、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記反応液の温度が、5～70℃である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

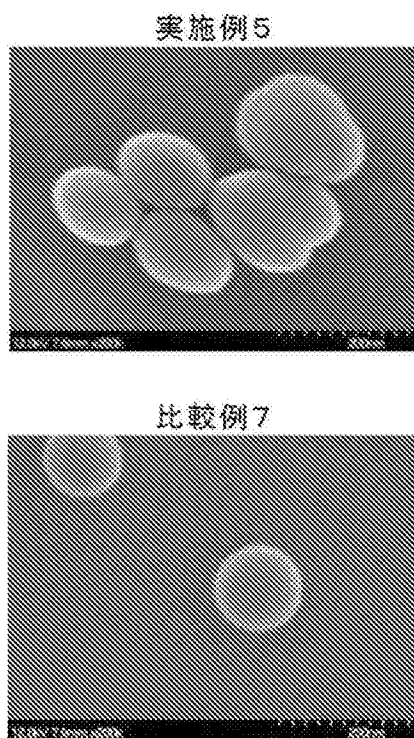
[図1]



[図2]

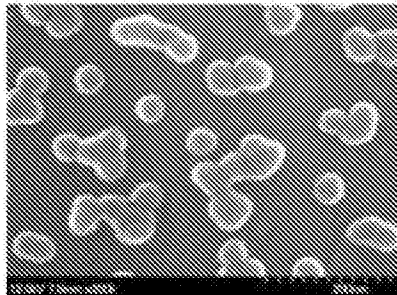


[図3]

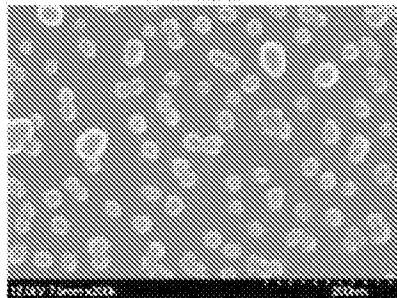


[図4]

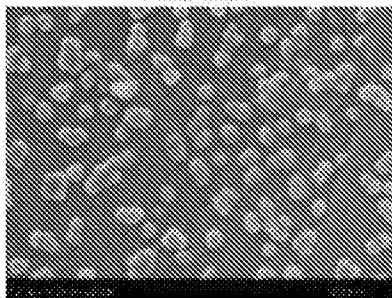
実施例6



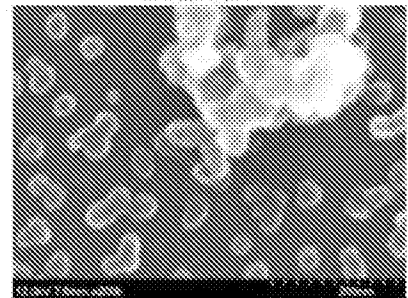
比較例8



比較例9



比較例10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/003393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C01B33/141 (2006.01) i, C08G77/02 (2006.01) i

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.Cl. C01B33/141, C08G77/02

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	JP 6-48720 A (UBE-NITTO KASEI CO., LTD.) 22 February 1994, claims, paragraphs [0010]-[0012], examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2-243508 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 September 1990, claims, page 4, lower right column to page 5, upper right column (Family: none)	1-8
A	JP 2014-198649 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 23 October 2014 (Family: none)	1-8
A	JP 2005-60217 A (FUSO CHEMICAL CO., LTD.) 10 March 2005 (Family: none)	1-8

☐ 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
06 March 2018 (06.03.2018)

Date of mailing of the international search report
20 March 2018 (20.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B33/141(2006.01)i, C08G77/02(2006.01)i

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. C01B33/141, C08G77/02

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
Y	JP 6-48720 A（宇部日東化成株式会社）1994.02.22, 特許請求の範囲、[0010] - [0012]、実施例（ファミリーなし）	1-8
Y	JP 2-243508 A（日産化学工業株式会社）1990.09.27, 特許請求の範囲、第4頁右下欄-第5頁右上欄（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2014-198649 A（日産化学工業株式会社）2014.10.23, （ファミリーなし）	1-8

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

06.03.2018

国際調査報告の発送日

20.03.2018

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）

手島 理

4G

5083

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
A	JP 2005-60217 A (扶桑化学工業株式会社) 2005. 03. 10, (ファミリーなし)	1-8