

(57) 요약

본 발명은 보다 연마 속도가 높고, 보다 흠의 발생이 적은 세립계 연마재를 제공하는 것을 과제로 한다. 본 발명에 의한 세립계 연마재는, 불소 및 희토류 원소로서 적어도 세륨, 란탄, 프라세오디뮴 및 네오디뮴을 함유하는, 희토류 산화물을 주성분으로 하는 세립계 연마재로서, 전 희토류 산화물 환산 중량(TREO)에서 차지하는 산화네오디뮴의 함유량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)이 0.001중량%~5중량%인 세립계 연마재이다. 당해 연마재를 사용하여 유리 등의 연마 대상면을 연마하면, 종래의 세립계 연마재를 사용하는 경우에 비하여 보다 단시간에 연마를 행할 수가 있다. 또한 연마에 의해 얻어지는 연마면에서의 흠 발생을 보다 확실하게 억제할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

불소(F) 및 희토류 원소로서 적어도 세륨(Ce), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 네오디뮴(Nd)을 함유하는, 희토류 산화물을 주성분으로 하는 세립계 연마재에 있어서,

전(全) 희토류 산화물 환산 중량(TREO)에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)은 0.001중량%~0.5중량%이며,

세공(細孔) 용적이 $0.002cm^3/g \sim 0.1cm^3/g$ 인

세립계 연마재.

청구항 2.

제1항에 있어서,

전 희토류 산화물 환산 중량에서 차지하는, 세륨, 란탄, 프라세오디뮴 및 네오디뮴의 희토류 산화물의 총 중량의 비율은 97중량% 이상인 세립계 연마재.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서,

전 희토류 산화물 환산 중량에서 차지하는 산화세륨의 중량의 비율($CeO_2/TREO$)은 50중량%~90중량%이며,

전 희토류 산화물 환산 중량에서 차지하는 산화란탄의 중량의 비율($La_2O_3/TREO$)은 2중량%~45중량%이며,

전 희토류 산화물 환산 중량에서 차지하는 산화프라세오디뮴의 중량의 비율($Pr_6O_{11}/TREO$)은 0.1중량%~10중량%인 세립계 연마재.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서,

불소의 함유율은 0.5중량%~10중량%인 세립계 연마재.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서,

함유되는 불소(F)와, 함유되는 란탄(La) 및 프라세오디뮴(Pr)의 몰비(F/(La+ Pr))는 0.2~3인 세륨계 연마재.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서,

X선원으로 Cu-K α 선 또는 Cu-K α_1 선을 사용한 X선 회절법에 의해 X선 피크 강도를 측정했을 때에 2 θ (회절각) =20deg~30deg의 범위에 나타나는, 희토류 옥시불화물에 대한 X선 피크 강도 중 최강의 X선 피크 강도와, 산화세륨에 대한 X선 피크 강도 중 최강의 X선 피크 강도의 강도비(희토류 옥시불화물/산화세륨)가 0.05~0.6인 세륨계 연마재.

청구항 7.

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 산화세륨을 주성분으로 하는, 이른바 세륨계 연마재에 관한 것이다.

배경기술

세륨계 연마재는, 예를 들면, 세륨을 비롯한 희토류 원소를 풍부하게 함유하는 바스트네사이트(bastnaesite) 정광(精鑛) 등의 원료를, 분쇄하고, 배소(焙燒)하여, 필요에 따라 분급함으로써 제조된다. 제조된 세륨계 연마재는, 산화세륨(CeO₂ 등)을 주성분으로 하는 것(예를 들면, 일본 특개평1-266183호 공보 참조)이며, 이것 이외에 산화란탄(La₂O₃ 등) 등, 세륨 이외의 희토류 원소의 산화물을 함유하고 있다. 또한, 보다 높은 연마 속도가 얻어지는 연마재로서 불소(F)를 함유하는 세륨계 연마재가 있다(예를 들면, 일본 특개2002-097457호 공보 참조).

그런데, 연마재로서는, 가능한 한 연마력이 뛰어나고, 연마 후에 가능한 한 매끄러운 연마면이 얻어지는 것이 요구되고 있다. 연마력은 예를 들면 연마 속도의 높낮이로 나타나는 것이다. 즉, 연마재로서는, 보다 높은 연마 속도를 갖는 것이 요구되고 있다. 또한, 매끄러운 연마면이 얻어지는 연마재로서, 연마면에 흠이 발생하기 어려운 것이 요구되고 있다.

그런데, 불소를 함유하는 연마재를 함유하는 종래의 세륨계 연마재는, 연마 속도 및 흠 발생의 면에서, 반드시 만족스러운 성능을 갖는 것은 아니다. 예를 들면, 세륨계 연마재의 수요가 증대하는 분야로서, 정밀 기기, 전자 기기 혹은 그러한 부품을 제조하는 분야가 있으며, 당해 분야에서는, 부품 등의 표면 연마 등의 용도로 연마 속도가 보다 높고, 보다 흠이 발생하기 어려운 연마재가 요구되고 있다.

발명의 개시

본 발명은 이상과 같은 문제점을 감안하여 된 것이며, 보다 연마 속도가 높고, 보다 흠의 발생이 적은 세륨계 연마재를 제공하는 것을 과제로 한다.

본 발명의 발명자는, 세륨계 연마재의 연마 속도나 흠 발생에 대하여 검토를 거듭하여, 산화네오디뮴의 함유율을 소정 비율로 하면, 세륨계 연마재의 연마 속도가 보다 높게 되며, 또한 흠이 보다 발생하기 어렵게 됨을 발견하여, 본 발명에 이르렀다.

본 발명은 불소(F) 및 희토류 원소로서 적어도 세륨(Ce), 란탄(La), 프라세오디뮴(Pr) 및 네오디뮴(Nd)을 함유하는, 희토류 산화물을 주성분으로 하는 세륨계 연마재에서, 전 희토류 산화물 환산 중량(이하, "TREO"라 함)에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)이 0.001중량%~5중량%인 세륨계 연마재이다. 또한, "TREO"란, 대상물에 함유되어 있는 각 희토류 원소를 희토류 산화물로 환(환산한) 경우의 중량의 합계 중량이며, 대상 물질의 조성을 분석하여, 계산함으로써 구할 수 있다. 또한, 대상 물질의 조성이 밝혀져 있지 않은 것 같은 경우, TREO는 시료에 대하여 필요에 따라 용해, 회석 등의 전처리를 실시하고, 그 후, 모든 희토류 원소를 옥살산염으로서 침전시키고, 여과, 건조, 배소하여 희토류 산화물로 환 후, 질량을 측정하는 방법으로 구할 수 있다.

예를 들면 특허 문헌 1(일본 특개평1-266183호 공보)에 기재되어 있는 종래의 세륨계 연마재에서는, TREO에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율(이하, "함유율"이라 하기도 함)은 9% 정도이며, 이에 비하면, 본 발명에 의한 세륨계 연마재에서의 산화네오디뮴의 함유율은 상당히 낮다. 검토 결과, TREO 중의 산화네오디뮴의 중량의 비율이 상기 범위 내인 세륨계 연마재는, 보다 높은 연마 속도를 갖고, 보다 흠을 발생시키기 어려운 성질을 가짐이 밝혀졌다. 따라서, 본 발명에 의한 연마재를 사용하여 유리 등의 연마 대상면을 연마하면, 종래의 세륨계 연마재를 사용하는 경우와 비교하여 보다 단시간에 연마를 행할 수 있다. 또한, 연마에 의해 얻어지는 연마면에서의 흠 발생을 보다 확실히 억제할 수 있다. 또한, 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 세륨계 연마재에서, TREO에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)의 범위는 0.001중량% 이상, 5중량% 이하이다. 0.001중량% 미만에서는, 흠이 발생하기 쉬워지기 때문이다. 한편, 5중량%를 넘으면, 연마 속도가 낮고, 연마 흠도 발생하기 쉬워지기 때문이다. 또한, 연마 속도 및 연마 흠의 양쪽에 대하여 보다 높은 성능을 얻을 수 있도록 하려면, TREO에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)은 2중량% 이하가 바람직하고, 0.5중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1중량% 이하가 보다 더 바람직하다.

또한, 세륨계 연마재는, 개략적으로는, 바스트네사이트 정광이나 세륨을 주성분으로 하는 희토류 탄산염 혹은 희토류 산화물 등의 원료를 분쇄하고, 필요에 따라 광산 처리나 불화 처리 등의 습식 처리를 행하여, 배소하고, 필요에 따라 분급함으로써 제조되는 것이다. 또한, 본 발명에 의한 세륨계 연마재의 원료로서는, 바스트네사이트 정광, 모나자이트(Monazite) 정광, 중국 복잡광(中國 複雜鑛) 정광 등의 희토류 정광에, 예를 들면 다음과 같은 일련의 처리, 즉, 황산 처리나 알칼리 처리 등의 처리와 분별 침전 처리나 분별 용해 처리 등의 처리를 하여, 희토류 원소 이외의 불순물이 저장된 희토류 용액을 얻은 후, 당해 용액을 용매 추출에 의해 분리 정제함으로써 얻어지는 저(低) 네오디뮴 희토류 용액(정제액)과 탄산수소암모늄, 암모니아수 등의 침전제를 혼합하여 침전물을 생성하고, 당해 침전물을 여과 등에 의해 분리하는 일련의 처리를 행함으로써 얻어지는, 저 네오디뮴의 희토류 화합물(예를 들면 희토류 탄산염)이나 그 배소물(焙燒物)(예를 들면 희토류 산화물)이 바람직하다. 또한, 종래의 용매 추출에 의해 분리 정제되는 희토류 용액(정제액)의 $Nd_2O_3/TREO$ 는 통상 10중량% 이상이지만, 본 발명과 같이 $Nd_2O_3/TREO$ 가 소정 범위의 값인 세륨계 연마재용의 원료를 정제할 때의 용매 추출에서는, 네오디뮴이나 네오디뮴보다 중희토(重希土) 측의 희토류의 저감을 강화하여 저 네오디뮴 희토류 용액(예를 들면 $Nd_2O_3/TREO$ 가 5중량% 이하인 것)을 얻도록 함이 보다 바람직하다.

또한, 본 발명에 의한 세륨계 연마재로서는, TREO에서 차지하는, 세륨, 란탄, 프라세오디뮴 및 네오디뮴의 희토류 산화물의 총 중량의 비율이 97중량% 이상인 것이 바람직하다. 높은 연마 속도 및 흠 발생 방지 효과가 보다 확실히 얻어지기 때문이다. 또한, 이들 효과가 더 확실히 얻어진다는 점에서, 당해 비율의 값은 98중량% 이상이 보다 바람직하고, 99중량% 이상이 보다 더 바람직하다.

TREO 중의 각 희토류 산화물의 바람직한 함유율을, 각 희토류 산화물마다 설명하면, TREO에서 차지하는 산화세륨의 중량의 비율($CeO_2/TREO$)은 50중량%~90중량%가 바람직하다. 산화세륨은 전 희토류 산화물 중에서 가장 연마 작용을 갖는 물질이며, 이 중량 비율이 하한값 미만에서는 충분한 연마 속도를 얻을 수 없기 때문이다. 한편, 상한치를 넘게 하려고 하면, 원료 정제 공정에서 란탄의 저감도 충분히 행할 필요가 있는 등, 수고나 비용이 들어, 생산성이 나쁘게 된다. 이러한 점에서, TREO에서 차지하는 산화세륨의 중량의 비율은 55중량%~85중량%가 보다 바람직하고, 60중량%~80중량%가 보다 더 바람직하다.

TREO에서 차지하는 산화란탄의 중량의 비율($La_2O_3/TREO$)은 2중량%~45중량%가 바람직하다. 산화란탄은, 전 희토류 산화물 중에서 가장 불소 유지력을 갖는 물질이라고 생각되며, 세륨을 주성분으로 하는 희토류 산화물 중에 존재하거나, 옥시불화물($LaOF$ 나 $CeLa_2O_3F_3$)의 상태로 세륨계 연마재 중에 존재한다고 생각된다. 또한, 옥시불화란탄($LaOF$) 등에 의해 유지된 불소 성분은, 연마시, 특히 유리 연마시에 불화물 이온을 서서히 방출하여 화학 작용을 촉진하여, 연마 속도를 높이는 효과를 갖는다. 그런데, TREO에서 차지하는 산화란탄의 중량의 비율이 상기의 하한값 미만에서는, 상기 화학 작용

을 온화하게 하는 효과가 낮게 되어 버려, 연마에 의해 얻어지는 연마면이 오히려 거친 면으로 되어 버린다. 한편, 상한치를 넘으면 충분한 연마 속도가 얻어지지 않는다. 이러한 점에서, TREO에서 차지하는 산화란탄의 중량의 비율은 5중량%~40중량%가 보다 바람직하고, 10중량%~37.5중량%가 보다 더 바람직하다. 또한, TREO에서 차지하는 산화프라세오디움의 중량의 비율(Pr_6O_{11} /TREO)은 0.1중량%~10중량%가 바람직하고, 1중량%~8중량%가 보다 바람직하다.

또한, 세립계 연마재 중의 불소의 함유율은 0.5중량%~10중량%가 바람직하다. 하한값 미만에서는 충분한 연마 속도가 얻어지지 않는 일이 있기 때문이며, 상한치를 넘으면 연마 흡이 발생하기 쉽기 때문이다. 또한, 연마 속도 및 연마 흡의 양쪽에 대하여, 보다 높은 효과가 얻어지는 점에서, 불소 함유율은 1중량%~8중량%가 보다 바람직하고, 2중량%~7중량%가 보다 더 바람직하다.

또한, 세립계 연마재에 함유되는 불소(F)와, 함유되는 란탄(La) 및 프라세오디움(Pr)의 몰비(F/(La+Pr))는 0.2~3이 바람직하다. 하한값 미만에서는, 세립계 연마재 보관시나 연마시, 특히 연마시에 수산화물이 생성하기 쉽기 때문이다. 수산화물이 생성된 상태의 연마재는 연마 속도(연마력)가 낮다는 불편이 있다. 또한, 연마 중에 수산화물이 생성되기 쉬우면, 연마 개시로부터 단시간에 연마 속도가 낮게 되는 불편이 있다. 한편, 상기 몰비가 상한치를 넘은 연마재는, 연마시의 불소의 화학 작용이 너무 강해, 연마 후에 얻어지는 연마면이 거칠어져 버리는 불편이 있다.

또한, X선원으로서 Cu-K α 선 또는 Cu-K α_1 선을 사용한 X선 회절법에 의해 X선 피크 강도를 측정했을 때에 2 θ (회절각)=20deg~30deg의 범위에 나타나는, 희토류 옥시불화물에 대한 X선 피크 강도 중 최강의 X선 피크 강도와, 산화세륨에 대한 X선 피크 강도 중 최강의 X선 피크 강도의 강도비(희토류 옥시불화물/산화세륨)가 0.05~0.6인 세립계 연마재가 보다 바람직하다. 또한, 여기서 말하는 희토류 옥시 불화물(LnOF)로서는, 예컨대, 옥시불화란탄(LaOF) 등을 들 수 있다. 또한, 여기서 말하는 산화세륨의 X선 피크 강도란, 보다 구체적으로는, 세륨을 주성분으로 하는 입방정(立方晶) 희토류 산화물(Ln $_x$ O $_y$)의 회절 X선 피크 강도이다. Ln $_x$ O $_y$ 는 통상 $1.5 \leq y/x \leq 2$ 이며, 예를 들면 CeO $_2$, Ce $_{0.5}$ Nd $_{0.5}$ O $_{1.75}$ 또는 Ce $_{0.75}$ Nd $_{0.25}$ O $_{1.875}$ 로 동정된다. 단, Nd $_2$ O $_3$ /TREO가 작아도 Ln $_2$ O $_3$ /TREO가 큰 연마재에서는, Ln $_x$ O $_y$ 는, Ce-Nd-O계 화합물(Ce $_{0.5}$ Nd $_{0.5}$ O $_{1.75}$ 또는 Ce $_{0.75}$ Nd $_{0.25}$ O $_{1.875}$)로 동정된다. 이 경우, Ce-Nd-O계 화합물로 동정된 Ln $_x$ O $_y$ 는, Ce나 Nd 이외의 희토류 원소(La 등)도 함유하는 산화물이라고 추정된다. 상기 강도비가 하한값 미만에서는, 연마에 악영향을 미치는 오렌지 필(orange peel)이 발생하기 쉬워 바람직하지 않음이 발견되었기 때문이다. 또한, 강도비가 상한치를 넘으면 연마 속도가 저하해 버린다. 이러한 점에서, 상기 강도비는 0.1~0.5가 보다 바람직하고, 0.2~0.4가 보다 더 바람직하다.

또한, 상기 X선 회절 측정은, 개략적으로는, 상기한 것 같은 특성 X선을 시료(세립계 연마재)에 입사하고, 시료를 중심으로 한 원주를 따라 검출기(계수관 또는 반도체 검출기)를 주사하면서 회절한 X선의 강도를 측정하고, 얻어진 X선 회절 강도 곡선을 해석하여 물질의 동정 등을 행하는 것이다. 예를 들면 X선원으로서 Cu-K α 선 또는 Cu-K α_1 선을 사용한 경우, 회절각(2 θ)이 20deg~30deg의 범위에서의 희토류 옥시불화물에 대한 최대의 회절 X선 피크 강도는, 통상, 26.5deg \pm 0.5deg의 범위에 나타나고, 동 범위에서의 산화세륨(CeO $_2$)에 대한 최대의 X선 피크 강도는, 28.1deg \pm 1.0deg의 범위에 나타난다.

또한, 상기 X선 회절 측정법에 의해 측정되는 회절 X선 피크 강도 중 나타나는 2 θ (회절각)=24.2 \pm 0.5deg의 범위의 최대 피크인 희토류 불화물에 대한 X선 피크 강도와, CeO $_2$ 에 대한 X선 피크 강도 중 최강의 X선 피크 강도의 강도비(LnF $_3$ /CeO $_2$)는 0.04 미만이 바람직하다. 당해 강도비가 그 이상의 경우, 연마 흡이 많이 발생하기 쉽기 때문이다. 또한, 여기서 말하는 희토류 불화물(LnF $_3$)로서는, 예컨대, 불화란탄(LaF $_3$)을 들 수 있다. 또한, 회절각(2 θ)이 20deg~30deg의 범위에서의 희토류 불화물에 대한 최대 피크는 24.2 \pm 0.5deg의 범위가 아니라 산화세륨의 최대 피크에 근접하는 위치에 출현하지만, 산화세륨의 최대 피크의 영향으로 희토류 불화물의 최대 피크에 대하여, 그 강도 등을 정확하게 판정하기 어려운 경우가 있다. 그래서, 본 발명에서는, 희토류 불화물에 대하여는, 24.2 \pm 0.5deg의 범위의 최대 피크를 사용한다.

X선 회절 측정에서 사용하는 표적으로서, 구리(Cu)를 비롯하여, 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 코발트(Co), 텅스텐(W), 은(Ag) 등의 사용을 생각할 수 있지만, 가장 큰 피크 강도를 얻을 수 있어서 보다 정확한 측정을 행할 수 있는 점에서, 구리(Cu) 표적이 바람직하다.

세립계 연마재의 세공 용적은 0.002cm 3 /g~0.1cm 3 /g가 바람직하고, 0.005cm 3 /g~0.08cm 3 /g가 보다 바람직하다. 하한값 미만에서는, 연마 속도는 크지만, 연마 흡이 발생하기 쉽기 때문이다. 또한, 상한값을 넘으면, 연마 속도가 지나치게 낮게 되어, 충분한 연마 속도가 얻어지지 않기 때문이다.

이상과 같이, 본 발명에 의한 세륨계 연마재는, 보다 연마 속도가 높고, 보다 흙의 발생이 적은 것이다. 따라서, 이것을 사용하여 유리 등의 연마 대상면을 연마하면, 종래의 세륨계 연마재를 사용하는 경우와 비교하여 보다 단시간에 연마를 행할 수 있으며, 또한 연마면에서의 흙 발생을 보다 확실히 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 최량의 형태

이하, 본 발명에 의한 세륨계 연마재의 적합한 실시 형태에 대하여 설명한다.

제1 실시 형태

우선, 고순도의 산화세륨(CeO_2), 산화란탄(La_2O_3), 산화 프라세오디뮴(Pr_6O_{11}), 산화네오디뮴(Nd_2O_3), 산화사마륨(Sm_2O_3)으로서 각각 850℃에서 24시간 배소하는 조건에서 소성한 것을 준비하였다. 준비한 각 희토류 산화물 중의 희토류 산화물 이외의 불순물의 함유율은 0.1% 미만이었다. 또한, 어느 희토류 산화물에 있어서도 그 순도(TREO 중의 대상 희토류 산화물의 중량의 비율)는 99.99중량% 이상이며, 준비한 희토류 산화물 중, 산화네오디뮴을 제외한 각 희토류 산화물에서의 TREO 중의 네오디뮴의 중량의 비율($Nd_2O_3/TREO$)은 0.001% 미만이었다. 또한, 불소(F)의 함유율은 0.001중량% 미만이었다. 이들 희토류 산화물을 적당량 칭량하여 혼합한 원료를 10kg 준비했다. 이와 같이 본 실시 형태에서는, 산화세륨, 산화란탄, 산화프라세오디뮴, 산화네오디뮴 등의 함유율이 다른 여러 가지의 세륨계 연마재에 대하여 연마 성능 등을 평가하기 위하여, 고순도의 희토류 산화물을 혼합함으로써 원료를 제조했다. 원료 중의 각 희토류 산화물의 함유율은, 제조되는 연마재에서의 TREO 중의 각 희토류 산화물의 중량 비율과 같다고 생각해도 좋으므로 표시를 생략했다(표 1 참조). 또한, 비교예 1에서는 원료 중에 산화네오디뮴을 혼합하지 않았다. 또한, 표 1의 실시예 6~실시예 8에서 ($CeO_2+La_2O_3+Pr_6O_{11}+Nd_2O_3$)/TREO(4종계)가 100%가 되지 않지만, 이것은 원료에 산화사마륨이 혼합되어 있음을 의미한다.

얻어진 원료(희토류 산화물의 혼합물)와, 당해 원료 중량의 2배 중량의 순수(純水)를 혼합하여 아트라이터(attritor)로 습식 분쇄하여 슬러리를 얻었다. 아트라이터에서는, 분쇄 매체로서 직경 5mm의 스텐레스 볼을 사용했다. 또한, 분쇄 시간은 8시간이었다.

다음에, 얻어진 슬러리에 10% 불화수소산(佛化水素酸)을 첨가하여, 슬러리 중의 불소 성분의 중량비($F/(TREO+F)$)를 조정하고, 이 슬러리를 30분간 교반했다(불화 처리). 또한, 실시예 12, 13을 제외한 각 실시예와 비교예 5, 6을 제외한 각 비교예에서는, 불소 성분의 중량비($F/(TREO+F)$)가 6%로 되도록 조정했다. 또한, 실시예 12에서는 1.5%로, 실시예 13에서는 10%로, 또한 비교예 6에서는 15%로, 각각 되도록 불소 성분의 중량비를 조정했다. 또한, 비교예 5에서는 당해 불화 처리를 행하지 않았다.

그 후, 고형분을 침강시켜 상정액(上澄液)을 뽑아내고 순수를 첨가하는, 소위 리펠프 세정을 행하고, 세정 후의 슬러리를 필터 프레스법으로 여과했다. 그리고, 얻어진 여과 케이크를 140℃에서 48시간 건조했다. 또한, 얻어진 건조 케이크를, 롤 크러셔(roll crusher)로 해쇄하고, 얻어진 해쇄품을 950℃에서 18시간 배소했다. 이 배소품을 샘플 밀(sample mill)로 분쇄하고, 얻어진 분쇄품을 터보 크러시파이어(분급점을 3μm로 설정)로 분급하여 세륨계 연마재를 얻었다. 얻어진 세륨계 연마재에서의 TREO 중의 각 희토류 산화물의 중량의 비율을 표 1에 나타낸다.

불소 농도의 측정

각 실시예 및 비교예에서 얻어진 세륨계 연마재에 대하여, 불소 함유율을 측정했다. 불소 농도의 측정에는, 비교예 5에서 얻어진 연마재를 제외하고, 불소 분석에는, 알칼리 용융·온탕 추출·불소 이온 전극법을 사용했다. 또한 비교예 5에서 얻어진 연마재의 불소 농도의 측정에는, 열가수분해 란탄·알리자린 콤플렉손(lanthanum·alizerin complexone) 흡광 광도법을 사용했다. 측정 결과는 각 표에 나타내는 바와 같다.

연마 시험

각 실시예 및 비교예에서 얻어진 세륨계 연마재를 사용하여 연마 시험을 행하고, 연마 속도, 얻어지는 연마면의 흙 평가 및 세정성 평가를 행했다. 평가 결과는 각 표에 나타내는 바와 같다.

우선, 분말상의 세륨계 연마재 분말과 순수를 혼합하여, 고형분 농도가 15중량%인 연마재 슬러리를 제조했다. 이 연마재 슬러리를 사용하여, 연마시험기 (HSP-2I형, 다이도오세이기(주)제)에 의해 65mmφ의 평면 패널용 유리의 표면을 연마했다. 그리고, 연마 종료 후, 평면 패널용 유리를 순수로 세정하여 티끌없는 상태로 건조시켰다. 또한, 이 연마시험기는, 연마 대상면에 연마재 슬러리를 공급하면서 연마 패드로 연마 대상면을 연마하는 것이며, 연마 패드로서 폴리우레탄제의 것을 사용했다. 연마면에 대한 연마 패드의 압력은 5.9kPa(60g/cm²)로 했다. 또한, 연마시험기의 회전 속도를 100rpm로 설정했다. 또한, 연마재 슬러리의 공급량은 5리터/분의 비율이었다.

연마 속도의 평가

연마 전후의 유리 중량을 측정하여 연마에 의한 유리 중량의 감소량을 구하고, 이 값에 의거하여 연마값을 구했다. 본 연마 시험에서는, 이 연마값을 사용하여 연마 속도를 평가했다. 또한, 여기에서는, 비교예 3에 의해 얻어진 연마재를 사용하여 연마한 경우의 연마값을 기준(100)으로 했다.

연마 흠의 평가

또한, 연마 종료 후, 순수로 세정하고, 티끌없는 상태로 건조시킨 연마면에 대하여 흠 평가를 행했다. 흠 평가는, 30만 룩스의 할로겐 램프를 광원으로 사용하여 반사법으로 유리 표면을 관찰하고, 큰 흠 및 미세한 흠의 수를 점수화하여, 100점을 만점으로 하여 감점 평가하는 방식으로 행하였다. 이 흠 평가에서는, 하드 디스크용 혹은 LCD용의 유리 기관의 마무리 연마에서 요구되는 연마 정밀도를 판단 기준으로 하였다. 구체적으로는 표 1~표 4 중, 「◎」는 98점 이상(HD용·LCD용 유리 기관의 마무리 연마에 매우 적합)인 것을, 「○」는 98점 미만 95점 이상(HD용·LCD용 유리 기관의 마무리 연마에 적합)인 것을, 「△」는 95점 미만 90점 이상(HD용·LCD용 유리 기관의 마무리 연마에 사용 가능)인 것을, 또한 「×」는 90점 미만(HD용·LCD용 유리 기관의 마무리 연마에 사용 불가)인 것을 나타낸다.

세정성의 평가

또한, 연마재의 세정성에 대하여 시험을 행했다. 세정성 평가에서는, 우선, 세정·건조된 광학 현미경 관찰용의 슬라이드 글래스를, 연마재 슬러리 중에 침지함과 동시에 끌어올려 50℃에서 일단 건조시키고, 그 후, 순수를 넣은 용기에 침지시켜 초음파 세정을 5분간 행하고, 초음파 세정 후, 용기로부터 취출한 슬라이드 글래스를 순수로 흘려 씻어 관찰 대상의 슬라이드 글래스를 얻었다. 그 후, 슬라이드 글래스 표면에 잔존하는 연마재 입자의 잔존량을 광학 현미경으로 관찰함으로써 세정성을 평가했다. 구체적으로는, 표 1~표 4 중, 「○」는 연마재 입자의 잔존이 관찰되지 않고 마무리 연마용으로서 매우 적합한 것을, 「△」는 연마재 입자의 잔존이 관찰되었지만 적어서 마무리 연마용으로서 적합한 것을, 「×」은 연마재 입자의 잔존이 매우 많이 관찰되어 마무리 연마용으로서 부적당한 것을 나타낸다.

[표 1]

	세륨계 연마제							연마 성능		
	※1) 불소 함유율 (wt%)	※2) TREO 환산 중량 (wt%)	TREO 환산 중량 중의 각 희토류 산화물의 중량의 비율 (wt%)					연마 속도	흡 평가	세정 성
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	4 종계			
비교예 1	5.3	94.5	65.0	31.0	4.0	<0.001	100	128	△	△
실시예 1	5.2	94.5	65.0	30.99	4.0	0.01	100	152	◎	○
실시예 2	5.2	94.7	65.0	30.9	4.0	0.1	100	145	◎	○
실시예 3	5.2	94.5	65.0	30.5	4.0	0.5	100	138	◎	○
실시예 4	5.2	94.5	65.0	30.0	4.0	1.0	100	132	◎	○
실시예 5	5.2	94.3	65.0	28.0	4.0	3.0	100	121	○	○
비교예 2	5.1	94.4	65.0	25.0	4.0	6.0	100	103	△	△
비교예 3	4.9	94.1	65.0	21.0	4.0	10.0	100	100	△	△
실시예 3	5.2	94.5	65.0	30.5	4.0	0.5	100	138	◎	○
실시예 6	5.2	94.4	65.0	29.5	4.0	0.5	99.0	134	◎	○
실시예 7	5.2	94.5	65.0	28.5	4.0	0.5	98.0	129	◎	○
실시예 8	5.2	94.3	65.0	26.5	4.0	0.5	96.0	118	○	○
실시예 9	5.8	93.9	40.0	47.0	12.0	1.0	100	120	○	○
실시예 4	5.2	94.5	65.0	30.0	4.0	1.0	100	132	◎	○
실시예 10	4.3	95.1	80.0	15.0	4.0	1.0	100	147	◎	○
실시예 11	2.5	97.0	95.0	3.0	1.0	1.0	100	135	○	△
실시예 5	5.2	94.3	65.0	28.0	4.0	3.0	100	121	○	○
비교예 4	5.2	94.0	65.0	32.0	0	3.0	100	104	△	△

※1) 연마제 중량에서 차지하는 불소 원소 중량의 비율.

※2) 연마제 중량에서 차지하는 TREO 환산 중량의 비율.

표 1에 나타나는 바와 같이, 실시예 1~5와 비교예 1~3의 연마제는, 각각 TREO 중의 산화네오디뮴(Nd₂O₃)의 중량의 비율이 다르다. 이들 중, 실시예 1~5의 연마제는 연마 속도가 높고 연마 흡이 발생하기 어려웠다. 이들에 대하여, 산화네오디뮴을 혼합하지 않았던 비교예 1의 연마제는, 연마 속도는 높았지만, 흡이 발생하기 쉬웠다. 또한, TREO 중의 산화네오디뮴의 중량의 비율이 5중량%을 넘는 비교예 2 및 비교예 3의 연마제는, 연마 속도가 낮고, 연마 흡도 발생하기 쉬웠다. 이 결과, 세륨계 연마제에서의, TREO에서 차지하는 산화네오디뮴의 중량의 비율(Nd₂O₃/TREO)은 0.001중량%~5중량%가 바람직함이 밝혀졌다. 또한 연마 속도에 대하여 각 실시예를 비교하면 알 수 있듯이, TREO 중의 네오디뮴의 중량의 비율은 2중량% 이하가 바람직하고, 0.5중량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1중량% 이하가 보다 더 바람직함이 밝혀졌다.

또한, 실시예 6~8의 연마제는, 각각 TREO에서 차지하는 4산화물 「산화세륨(CeO₂), 산화란탄(La₂O₃), 산화프라세오디뮴(Pr₆O₁₁), 산화네오디뮴(Nd₂O₃)」의 총 중량의 비율이 100중량% 이하이며, 각 실시예마다 당해 비율의 값인 각각의 함유율이 다르다. 이들 실시예를 포함하는 실시예 1~8으로부터 알 수 있듯이, 총 중량의 비율이 96중량%이면, 연마제로서 필요한 연마 속도가 확보되며, 연마 흡의 발생도 방지할 수 있었다. 또한 총 함유율이 97중량% 이상이면, 보다 높은 연마 속도가 확보되며, 흡 발생이 보다 확실히 방지됨이 밝혀졌다.

실시예 4와 실시예 10은, TREO에서 차지하는 산화네오디뮴의 비율(Nd₂O₃/TREO)이 적합한 값일 뿐만 아니라, CeO₂/TREO, La₂O₃/TREO, Pr₆O₁₁/TREO도 적합한 값이며, 연마 속도가 높고, 연마 흡이 거의 발생하지 않고, 연마제의 잔존도 관찰되지 않았다. 이에 대하여, 실시예 9와 실시예 11은, Nd₂O₃/TREO는 적합한 값이지만, CeO₂/TREO, La₂O₃/TREO, Pr₆O₁₁/TREO 중의 적어도 하나가 적합한 값이 아니고, 연마 속도, 연마 흡, 세정성 중 적어도 하나는 실시예 4나

실시에 10보다도 떨어졌다. 단, Nd₂O₃/TREO가 적합한 값이 아닌 비교예 1~비교예 3보다 우수했다. 비교예 4의 연마재는, 프라세오디뮴을 전혀 함유하지 않고, Pr₆O₁₁/TREO는 적합한 값이 아니기 때문에, 연마 성능이 실시에 5보다도 뒤떨어졌다.

세륨계 연마재 중의 불소 및 각 희토류의 연마재 1kg 당의 몰량(mol/L)에 의거해, 세륨계 연마재 중의 불소의 함유율과 란탄 및 프라세오디뮴의 총 함유율의 몰비(F/(La+ Pr))를 산출했다. 산출한 값을 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2에 나타나는 실시에 및 비교예의 세륨계 연마재는, 모두 CeO₂/TREO가 65.0중량%, La₂O₃/TREO가 30.9중량%, Pr₆O₁₁/TREO가 4.0중량%, 또한 Nd₂O₃/TREO가 0.1중량%이다.

[표 2]

	연마재		연마재 1kg 당 몰량 (mol/kg)				몰비			연마 성능		
	※1) 불소 함유율 (wt%)	※2) TREO 환산 중량 (wt%)	F	La	Pr	Nd	La/Pr	Nd/Pr	F/(La+Pr)	연마 속도	흄 평가	세정성
비교예 5	<0.001	99.8	<0.005	1.89	0.234	0.006	8.09	0.03	<0.001	35	○	×
실시에 12	1.2	98.4	0.63	1.87	0.231	0.006	8.08	0.03	0.30	123	◎	○
실시에 2	5.1	94.7	2.68	1.80	0.223	0.006	8.05	0.03	1.33	145	◎	○
실시에 13	8.4	91.0	4.42	1.73	0.214	0.005	8.07	0.03	2.28	163	○	○
비교예 6	12.5	87.9	6.58	1.67	0.207	0.005	8.05	0.03	3.51	166	×	△

※ 1) 연마재 중량에서 차지하는 불소 원소 중량의 비율.

※ 2) 연마재 중량에 대한 TREO 환산 중량의 비율.

표 2에서 나타나는 바와 같이, 실시에 2, 12, 13과 비교예 5, 6의 연마재는 각각 연마재 중의 불소(F)의 함유율이 다르다. 이들 중 실시에 2, 12, 13의 연마재는, 연마 속도가 높고, 또한 연마 흄도 발생하기 어렵고 양호한 것이었다. 이들에 대하여, 불소를 거의 함유하지 않은 비교예 5의 연마재는 연마 속도가 현저하게 낮았다. 또한, 불소의 함유율이 높은 비교예 6의 연마재는, 연마 속도는 높았지만, 연마 흄이 발생하기 쉬웠다. 이들 결과, 세륨계 연마재에서의 불소의 함유율은 0.5중량%~10중량%가 바람직함이 밝혀졌다. 또한, 연마 속도 및 연마 흄의 양쪽에 대하여, 보다 높은 효과가 얻어지는 것으로부터, 불소의 함유율은 2중량%~7중량%가 보다 더 바람직함이 밝혀졌다. 또한, 불소의 함유율과 란탄 및 프라세오디뮴의 총 함유율의 몰비(F/(La+ Pr))는 0.2~3이 바람직했다.

제 2 실시 형태

제1 실시 형태에서 사용한 원료와는 다른 원료를 사용하여 제조한, 본 발명에 의한 세륨계 연마재의 적합한 실시 형태에 대하여 설명한다.

우선, 세륨을 주성분으로 하는 희토류 탄산염(중국산)을 준비했다. 당해 희토류 탄산염은, TREO가 52.3중량%이며, CeO₂/TREO가 52.1%, La₂O₃/TREO가 26.7%, Pr₆O₁₁/TREO가 7.2%, Nd₂O₃/TREO가 13.0%이었다. 본 실시 형태의 실시에 14~17 및 비교예 7~10(뒤에 기재한 표 3 및 표 4 참조) 중, 비교예 7에서는, 이 희토류 탄산염을 그대로 원료로서 사용했다. 또한, 실시에 14~17 및 비교예 8~10에서는, 당해 희토류 탄산염을 염산에 용해하고, 얻어진 탄산염 용해액을 용매 추출법에 의해 분리 정제하여 네오디뮴이나 란탄을 저감한 희토류 용액(정제액)을 얻어, 얻어진 희토류 용액과 탄산수소암모늄 수용액(침전제)을 혼합하여 희토류 탄산염의 침전을 생성한 후, 원심분리기를 사용하여 여과·수세하여, 원료로서 사용하는 희토류 탄산염(Nd₂O₃/TREO가 0.1중량%~6.3중량%)을 얻었다.

여기서, 본 실시 형태의 용매 추출의 개략을 설명한다. 당해 용매 추출에서는, 유기 용매로서, 추출제(PC-88A: 다이하치가가쿠고오교쇼제)와 희석제(이프졸:이데미쓰세키유가가쿠사제)를 액량비(液量比)(추출제/희석제)가 1/2로 되는 비율로 혼합한 것을 사용했다. 그리고, 당해 유기 용매와 탄산염 용해액(TREO 240g/L)을 유량비(流量比)(유기 용매/탄산염 용해

액)가 8/1로 되는 상태로 향류 다단 접촉(30단)시켜 희토류 원소를 유기 용매로 추출했다. 이 때, 실시예 16에서는 란탄의 일부를 수용액 중에 잔류시켰다. 또한, 이것 이외의 실시예 및 비교예에서는 희토류 원소의 거의 전량을 유기 용매로 추출시켰다. 추출의 조정은 향류 다단 추출의 도중에 첨가하는 수산화나트륨 수용액의 첨가 유량을 바꿈으로써 행하였다. 그 후, 희토류 원소를 함유하는 유기 용매와 3mol/L 염산 수용액을 향류 다단 접촉(30단)시켜, 네오디뮴 및 네오디뮴보다도 유기 용매로 추출되기 쉬운 희토류 원소(사마륨으로부터 중희토(重希土)류 및 이트륨(Y)의 대부분을 유기 용매에 남겨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴의 대부분과 네오디뮴의 일부를 염산 수용액 중으로 추출하여 정제액을 얻었다. 또한, 추출량의 조정은 염산 수용액의 유량을 바꿈으로써 행하였다(유기 용매의 유량은 일정).

얻어진 원료(희토류 탄산염)를, 제1 실시 형태와 같은 공정을 이용하여 세륨계 연마재를 제조했다. 상술한 기재로부터 알 수 있듯이, 제2 실시 형태의 원료는, 제1 실시 형태의 원료와 비교하면, 원료의 총 중량에 대한 원료의 TREO의 비율이 낮지만, 제2 실시 형태에서도 제1 실시 형태와 같이, 원료 중량의 2배 중량의 순수 원료를 혼합하여 얻은 혼합물을 아트라이트로 습식 분쇄하여 슬러리를 얻었다. 아트라이트에 의한 습식 분쇄 시간은 10시간이었다. 또한, 습식 분쇄에 의해 얻어진 슬러리에 10% 불화수소산을 첨가하는 불화 처리에서는, 슬러리 중의 불소 성분의 중량비(F/(TREO+F))가 7%로 되도록 조정을 행했다. 또한, 배소 공정에서의 배소 온도는, 실시예 17, 18 및 비교예 9, 10 이외에는, 제1 실시 형태와 같이 950℃였다. 이들 이외 중, 배소 온도는, 비교예 9에서는 650℃, 실시예 17에서는 750℃, 실시예 18에서는 1100℃, 또한 비교예 10에서는 1200℃이었다. 이들 이외의 연마재 제조 조건은 제1 실시 형태와 같았다. 따라서 여기에서는 연마재 제조 공정의 설명을 생략한다.

[표 3]

	세륨계 연마재							연마 성능		
	※1) 불소 함유율 (wt%)	※2) TREO 환산 중량 (wt%)	TREO 환산 중량 중의 각 희토류 산화물의 중량의 비율(wt%)					연마 속도	흙 평가	세정성
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃	4종계			
비교예 7	6.5	92.0	52.1	26.7	7.2	13.0	99.0	95	△	△
비교예 8	6.3	92.5	58.5	30.2	4.5	6.3	99.5	102	△	△
실시예 14	6.4	92.6	60.4	31.5	3.6	4.2	99.7	120	○	○
실시예 15	6.1	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	99.8	131	◎	○
실시예 16	5.7	93.3	79.5	19.6	0.7	0.1	99.9	142	◎	○

※1) 연마재 중량에서 차지하는 불소 원소 중량의 비율.

※2) 연마재 중량에 대한 TREO 환산 중량의 비율.

제2 실시 형태의 당초 원료인 희토류 탄산염(중국산)의 Nd₂O₃/TREO는 5%를 넘지만, 용매 추출에 의해 네오디뮴을 저감한 실시예 14~16의 연마재(Nd₂O₃/TREO는 5% 이하)에서는 높은 연마 성능이 얻어졌다. 이에 대해, Nd₂O₃/TREO가 5%를 넘는 비교예 7, 8의 연마재는 실시예의 연마재에 비해 연마 속도, 흙 평가 및 세정성이 뒤떨어졌다.

또한, 제조한 세륨계 연마재에 대하여, 회절 X선 강도(Intensity), 평균 입경(D₅₀), 세공 용적을 측정했다.

X선 회절 측정

X선 회절 장치(맥사이언스(주)제, MXP18)를 사용하여, 세륨계 연마재에 대하여 X선 회절 분석을 행하여, 회절 X선 강도를 측정했다. 본 측정에서는, 구리(Cu) 표적을 사용하며, Cu-Kα선을 조사하여 얻어진 Cu-Kα₁선에 의한 회절 X선 패턴 중 회절각(2θ)이 20deg~30deg에 나타난 피크에 대하여 해석했다. 또한, 기타의 측정 조건은, 관(管) 전압 40kV, 관 전류 150mA, 측정 범위 2θ=5~80deg, 샘플링 폭 0.02deg, 주사 속도 4deg/min이었다. 또한, 각 실시예 및 비교예의 세륨계 연마재의 X선 회절 측정 결과로부터 읽어낸, 산화세륨(CeO₂)의 X선 피크 강도에 대한 옥시불화란탄(LaOF)의 X선 피크 강도 및 불화란탄(LaF₃)의 X선 피크 강도의 비의 데이터를 표 4에 나타낸다.

평균 입경(D₅₀)의 측정

레이저 회절·산란법 입도 분포 측정 장치((주)시마즈세이사쿠쇼제: SALD-2000A)를 사용하여 세립계 연마재의 입도 분포를 측정하고, 평균 입경(D₅₀: 소립경(小粒徑) 측으로부터 누적 체적 50%에서의 입경)을 구했다.

세공(細孔) 용적의 측정

세공 용적 측정 장치(COULTER SA3100)를 사용하여 세립계 연마재의 세공 용적을 측정했다.

[표 4]

	세립계 연마재						X선 피크 강도비		연마재 물성		연마 성능		
	※1) 불소 함유량 (wt%)	※2) TREO 환산 중량 (wt%)	TREO 환산 중량 중의 각 희토류 산화물의 중량의 비율 (wt%)				LaOF/CeO ₂	LaF ₃ /CeO ₂	평균 입경 (D ₅₀) (μm)	세공 용적 (cm ³ /g)	연마 속도	흠 평가	세정성
			CeO ₂	La ₂ O ₃	Pr ₆ O ₁₁	Nd ₂ O ₃							
비교예 9	6.7	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.02	0.05	0.47	0.132	25	△	×
실시에17	6.4	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.15	<0.01	0.69	0.092	115	◎	○
실시에15	6.1	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.27	<0.01	0.97	0.047	131	◎	○
실시에18	5.7	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.43	<0.01	1.27	0.0055	155	○	○
비교예10	5.2	93.0	63.7	33.6	2.3	0.2	0.72	<0.01	2.05	0.0009	163	×	○

※1) 연마재 중량에서 차지하는 불소 원소 중량의 비율.

※2) 연마재 중량에 대한 TREO 환산 중량의 비율.

표 4에 나타나는 실시예 및 비교예의 연마재 중, X선 피크 강도의 강도비(LaOF/CeO₂)가 0.05~0.6인 실시예의 연마재는, 연마 속도가 높고, 또한 연마 흠도 발생하기 어렵고 양호한 것이었다. 이들에 대하여, 강도비(LaOF/CeO₂)가 작은 비교예 9의 연마재는, 연마 속도가 현저하게 낮고, 흠이 발생했다. 또한 강도비가 큰 비교예 10의 연마재는 연마 속도는 높았지만, 현저하게 흠이 발생했다. 이 결과, X선 피크 강도의 강도비(LaOF/CeO₂)가 0.05~0.6인 연마재가 바람직함이 밝혀졌다.

또한, 세공 용적이 0.002cm³/g~0.1cm³/g인 실시예의 연마재는, 연마 속도가 높고, 또한 연마 흠도 발생하기 어렵고 양호했다. 이들에 대해, 세공 용적이 큰 비교예 9의 연마재는, 연마 속도가 현저하게 낮았다. 또한 세공 용적이 작은 비교예 10의 연마재는 흠이 발생했다. 이 결과, 세공 용적이 0.002cm³/g~0.1cm³/g인 연마재가 바람직함이 밝혀졌다.

산업상 이용 가능성

본 발명에 의한 세립계 연마재는, 보다 연마 속도가 높고, 보다 흠의 발생이 적은 것이다. 이것을 사용하여 유리 등의 연마 대상면을 연마하면, 종래의 세립계 연마재를 사용하는 경우에 비하여 보다 단시간에 연마를 행할 수 있고, 또한 연마면에서의 흠 발생을 보다 확실하게 억제할 수 있다. 따라서, 정밀 기기, 전자 기기 혹은 그러한 부품 등의 표면 연마 등의 용도에 적합하다.