

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5512962号
(P5512962)

(45) 発行日 平成26年6月4日(2014.6.4)

(24) 登録日 平成26年4月4日(2014.4.4)

(51) Int.Cl. F I
C09K 3/14 (2006.01) C09K 3/14 550D
 C01F 17/00 (2006.01) C01F 17/00 D
 C01F 17/00 E

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-312296 (P2008-312296)	(73) 特許権者	000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日	平成20年12月8日(2008.12.8)	(74) 代理人	110000268 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ
(65) 公開番号	特開2010-132834 (P2010-132834A)	(72) 発明者	大貫 佳 東京都品川区大崎1丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社 機能材料事業本部 レアメタル事業部内
(43) 公開日	平成22年6月17日(2010.6.17)	審査官	馬籠 朋広
審査請求日	平成23年10月5日(2011.10.5)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素及び硫黄を含有するセリウム系研摩材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

フッ素含有化合物をフッ素換算で1.0質量%~10.0質量%と、硫黄含有化合物を硫黄換算で0.05質量%~3.0質量%とを含有し、CeO₂/TREOが40質量%~95質量%であり、

フッ素は希土類元素のフッ素含有化合物として含有されており、硫黄は希土類元素の硫黄含有化合物として含有されているものであり、

BET法比表面積をA m²/gとし、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準のメジアン径をD μmとしたときに、Aが1.0~2.0であり、A×Dが2.8~11であることを特徴とするセリウム系研摩材。

【請求項2】

請求項1に記載のセリウム系研摩材の製造方法であって、
希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種を硫酸で溶解し、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも1種を加えることにより得られた、セリウムを主成分とするフッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液と、沈殿剤とを混合して沈殿を生成し、固液分離して焼成することを特徴するセリウム系研摩材の製造方法。

【請求項3】

請求項1に記載のセリウム系研摩材の製造方法であって、
希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少な

くとも1種と、希土類のフッ素含有化合物とを硫酸で溶解して得られた、セリウムを主成分とするフッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液と、沈殿剤とを混合して沈殿を生成し、固液分離して焼成することを特徴するセリウム系研磨材の製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載のセリウム系研磨材の製造方法であって、希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種と、希土類のフッ素含有化合物とを硫酸で溶解し、さらにフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも1種を加えることにより得られた、セリウムを主成分とするフッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液と、沈殿剤とを混合して沈殿を生成し、固液分離して焼成することを特徴するセリウム系研磨材の製造方法。

10

【請求項5】

沈殿剤は、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、しゅう酸、しゅう酸アンモニウム、しゅう酸ナトリウム、尿素、アンモニア、水酸化ナトリウムから選択される少なくとも1種である請求項2～請求項4いずれかに記載のセリウム系研磨材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フッ素及び硫黄を含有するセリウム系研磨材及びその製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来より、フッ素（以下、場合によりFと記載する）若しくは硫黄（以下場合によりSと記載する）成分を含有したセリウム系研磨材として、例えば、F（フッ素）を0.8%、 SO_3 を1.2%（S換算で0.48%）含有し、平均粒径 D_{50} （レーザー回折・散乱法粒子径分布における体積基準の積算分率における50%径）が $2.04\mu m$ であるものが開示されている（特許文献1、Example 4参照）。このセリウム系研磨材は、セリウム水和物（水酸化物）を水に懸濁させ、フッ酸及び硫酸を添加し（一部のみ溶解）、固体の炭酸水素アンモニウムにてpH調整を行い、ろ過、洗浄、乾燥、焼成後ジェットミルにて粉碎して製造される。

30

【0003】

また、 SO_3 を0.18%（S換算で0.07%）含有するセリウム系研磨材も開示されている（特許文献2、実施例6参照）。このセリウム系研磨材は、ガラスディスクの研磨加工に使用した廃研磨液を塩酸溶解、固液分離して得た塩化希土水溶液に炭酸水素アンモニウムを加えて炭酸希土を沈殿させ、固液分離し、焼成させて製造される。

【0004】

【特許文献1】国際公開第2007/009145号パンフレット

【特許文献2】特開2004-175652号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0005】

上記特許文献1や特許文献2に開示されたセリウム系研磨材では、研磨時の初期は研磨速度が大きくとも、連続的に使用すると早期に研磨速度が低下する等の問題があり、実用的なセリウム系研磨材としては満足できるものではない。

【0006】

そこで、本発明は、安定して研磨速度を維持できるセリウム系研磨材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、フッ素含有化合物をフッ素換算で1.0質量%～10.0質量%と、硫黄含

50

有化合物を硫黄換算で0.05質量%~3.0質量%とを含有し、 $CeO_2 / TREO$ が40質量%~95質量%であり、BET法比表面積を Am^2/g とし、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準のメジアン径を $D\mu m$ としたときに、 A が1.0~20であり、 $A \times D$ が2.5~18であることを特徴とするものとした。

【0008】

本発明のセリウム系研磨材は、フッ素含有化合物をフッ素換算で1.0質量%~10.0質量%含有するものである。この範囲内であると、研磨時の研磨速度が高く、研磨傷の発生も少なくなる。フッ素が1.0質量%未満であると、研磨速度が低くなり、フッ素が10.0質量%を超えると、研磨傷の発生が多くなる。このフッ素含有量は、好ましくは2.0質量%~9.0質量%であり、さらに好ましくは3.0質量%~8.0質量%である。このフッ素は、希土類元素のフッ素含有化合物、例えば、希土類元素オキシフッ化物、希土類元素三フッ化物、希土類オキシフルオロ硫化物などとして含有されていることが好ましい。

10

【0009】

そして、本発明のセリウム系研磨材は、硫黄含有化合物を硫黄換算で0.05質量%~3.0質量%含有するものである。この範囲内であると、含有したフッ素と共に作用して、研磨時のpH上昇が抑制され、研磨速度が長時間維持できる。硫黄が0.05質量%未満であると、上述した効果がほとんど得られなくなり、硫黄が3.0質量%を超えると、研磨傷の発生が多くなる。この硫黄の含有量は、好ましくは0.1質量%~2.0質量%であり、さらに好ましくは0.1質量%~1.0質量%である。この硫黄は、希土類元素の硫黄含有化合物、例えば、希土類硫酸塩(硫酸セリウム(IV)、 $Ln_2(SO_4)_3$)、希土類オキシ硫化物(Ln_2O_2S 、 $Ce_4O_4S_3$)、希土類オキシフルオロ硫化物($Ln_4O_2F_2S_2$)などとして含有されていることが好ましい。

20

【0010】

また、本発明のセリウム系研磨材は、上記した所定量のフッ素及び硫黄の含有するもので、 $CeO_2 / TREO$ が40質量%~95質量%であることが好ましい。すなわち、セリウム系研磨材の全酸化希土に対する酸化セリウムが、40質量%~95質量%である。この $CeO_2 / TREO$ が40質量%未満であると、研磨速度が小さくなり、95質量%以上であると、研磨傷の発生が多くなる。この $CeO_2 / TREO$ は、より好ましくは50質量%~85質量%であり、さらに好ましくは55質量%~80質量%である。

30

【0011】

さらに、本発明のセリウム系研磨材は、上記した所定量のフッ素及び硫黄の含有と、所定の $CeO_2 / TREO$ であることに加え、BET法比表面積を Am^2/g とし、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準のメジアン径を $D\mu m$ としたときに、 A が1.0~20であり、 $A \times D$ が2.5~18である。BET法比表面積 A が1.0未満であると、研磨傷の発生が多くなり、20よりも大きくなると、研磨速度が小さくなる。そして、 $A \times D$ が2.5未満であると、研磨傷が発生しやすくなり、18を超えると、研磨速度を長時間維持できなくなる。

【0012】

このBET法比表面積 A と、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準のメジアン径 D との積は、研磨速度の維持性及び研磨傷の発生しやすさを示す指標となる。BET法比表面積 A は、より好ましくは1.5~12であり、 $A \times D$ は2.8~11である。 A が1.5~12であると、研磨速度と研磨傷の発生とのバランスがよく、 $A \times D$ が2.8~11であると、研磨速度の維持性が非常に優れ、研磨傷の発生がほとんどないようになる。

40

【0013】

上述した本発明のセリウム系研磨材は、セリウムを主成分とするフッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液と、沈殿剤とを混合して沈殿を生成し、固液分離して焼成することにより得ることができる。

【0014】

50

本発明の製造方法では、フッ素と硫黄とが固形分中に存在した状態ではなく、水溶液となっているフッ素含有希土類硫酸塩に沈殿剤とを混合して沈殿を生成するようにしているので、フッ素及び硫黄が沈殿物中に均一に分布するようになり、結果として得られるセリウム系研磨材も、フッ素及び硫黄が均一に分布したものとなる。

【0015】

沈殿剤は、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、しゅう酸、しゅう酸アンモニウム、しゅう酸ナトリウム、尿素、アンモニア、水酸化ナトリウムから選択される少なくとも1種を用いることが好ましい。これらを用いることで、フッ素及び硫黄が均一に分布した希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩、希土類しゅう酸塩、希土類水酸化物等の希土類化合物の沈殿を、希土類元素及びフッ素の損失を抑制して、得ることができる。

10

【0016】

また、沈殿剤の使用量は、希土類元素に対する理論値の0.9~3.0倍が好ましく、1.0~2.0倍がより好ましく、1.05~1.5が特に好ましい。通常、希土類元素は水溶液中ではCeも含めて、+3価である場合が多いため、Ce(IV)を含む水溶性塩を溶解した場合などの特殊な場合を除き、理論量を算出する際は+3価で計算してよい。Ce(IV)を含む場合は、Ceを+4価で、他の希土類元素を+3価で計算する。生成する沈殿は、フッ素が希土類元素と結合しているため、沈殿剤の使用量は希土類元素に対する理論量より少なくてもよい場合がある。沈殿剤の使用量が少なすぎると、希土類元素やフッ素の沈殿物への固定が不十分になりやすくなり、使用量が多すぎると高コストになる。

20

【0017】

本発明の製造方法におけるフッ素を含有した希土類硫酸塩は、希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種を硫酸で溶解し、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも1種を加えることにより得られたものであることが好ましい。

【0018】

また、本発明の製造方法におけるフッ素を含有した希土類硫酸塩は、希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種と、希土類のフッ素含有化合物とを硫酸で溶解して得られたものであることが好ましい。硫酸は、塩酸などと異なり、希土類のフッ素化合物を溶解することができるので、希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種と、希土類のフッ素含有化合物とを硫酸で溶解して、本発明の製造方法におけるフッ素を含有した希土類硫酸塩を得ることができる。

30

【0019】

さらに、本発明の製造方法におけるフッ素を含有した希土類硫酸塩は、希土類酸化物、希土類水酸化物、希土類炭酸塩、希土類塩基性炭酸塩から選択された少なくとも1種と、希土類のフッ素含有化合物とを硫酸で溶解し、さらにフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも1種を加えることにより得られたものであることが好ましい。

40

【0020】

上記した本発明のセリウム系研磨材の製造方法においては、希土類酸化物として、使用済みのセリウム系研磨材を使用することができる。この使用済みのセリウム系研磨材がフッ素を含有する場合は、希土類酸化物と希土類のフッ素含有化合物との混合物に相当することになり、上記した本発明の製造方法が適用できる。

【0021】

また、本発明の製造方法におけるフッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液は、希土類硫酸塩(固体)、水、及びフッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも一種を混合することによって得られるものであることが好ましい。

【0022】

50

そして、いずれの場合においても、フッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液中には、ごくわずかな固形分が含まれる場合があるため、ろ過等の固液分離手段により固形分をほぼ完全に除去したものであることが好ましい。

【0023】

さらに、いずれの場合、フッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液中のフッ素含有量が少ない場合には、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも一種を沈殿前に添加してフッ素含有量を調整することができる。また、生成した沈殿物のフッ素含有量が少ない場合には、スラリー状態となっている沈殿物に、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウムから選択される少なくとも一種を添加してフッ素含有量を高めることが可能である。但し、フッ素の均一性を考慮するならば、沈殿生成前の、フッ素含有希土類硫酸塩水溶液に対して行うことが好ましい。そして、生成した沈殿物に対してフッ素含有量を調整する場合は、調整前の沈殿物が含有するフッ素量の、好ましくは1/2以下、より好ましくは1/3以下、特に好ましくは1/4以下のフッ素を添加する。沈殿物に添加するフッ素量が多すぎると、フッ素の分布が不均一になり、焼成時にフッ素濃度が高い部分が異常粒成長して粗粒となり、研磨傷を発生しやすくなる。

10

【0024】

本発明のセリウム系研磨材の製造方法における焼成温度は、700 ~ 1200 が好ましく、750 ~ 1150 がより好ましく、800 ~ 1100 がさらに好ましい。700 未満であると、研磨速度が低くなり、1200 を超えると、研磨傷の発生しやすいセリウム系研磨材になる傾向となる。

20

【発明の効果】

【0025】

以上説明したように、本発明によれば、フッ素及び硫黄を含有するセリウム系研磨材であって、安定して研磨速度を維持できるセリウム系研磨材を提供することができる。また、本発明によれば、使用済みのセリウム系研磨材を効率的に再利用に供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の最良の実施形態について、実施例及び比較例を参照しながら詳説する。まず初めに、本実施例及び比較例のセリウム系研磨材を製造方法について説明する。表1~表3に、各製造条件、組成成分量等を示す。

30

【0027】

【 表 1 】

	硫酸溶解供用原料				98%硫酸/ TREO (kg/kg)	HF 添加の 有無	F含有希土類 硫酸塩水溶液 F/ TREO (質量%)	沈殿・水洗		焼成 温度 (°C)
	炭酸 希土	フッ化 希土	CeO ₂ / TREO (質量%)	F/ TREO (質量%)				沈殿剤	水洗 回数	
比較例1									0	850
実施例1									1	
実施例2									2	
実施例3	○	×	63	<0.1	0.95	○	7.4	AHC	3	
実施例4									4	
実施例5									5	
実施例6									6	
比較例2									7	
実施例7	○	×	63	<0.1	1.4	○	7.4	AHC	1	850
比較例3										600
実施例8										700
実施例9										800
実施例3	○	×	63	<0.1	0.95	○	7.4	AHC	3	850
実施例10										950
実施例11										1050
実施例12										1150
比較例4										1250

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	硫酸溶解供用原料				98%硫酸/ TREO (kg/kg)	HF 添加の 有無	F含有希土類 硫酸塩水溶液 F/ TREO (質量%)	沈殿・水洗		焼成 温度 (°C)
	炭酸 希土	フッ化 希土	CeO ₂ / TREO (質量%)	F/ TREO (質量%)				沈殿剤	水洗 回数	
比較例5			35				7.4			
実施例13			41				7.4			
実施例14			52				7.3			
実施例3	○	×	63	<0.1	0.95	○	7.4	AHC	3	850
実施例15			77				7.4			
実施例16			95				7.3			
比較例6			≥99.9				7.4			
比較例7						×	<0.1			
比較例8							0.9			
実施例17							1.6			
実施例18							2.6			
実施例19	○	×	63	<0.1	0.95	○	3.8	AHC	3	600
実施例3							7.4			
実施例20							9.0			
実施例21							10.5			
実施例22							11.4			
比較例9							13.0			

【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

【表3】

	硫酸溶解供用原料				98%硫酸/ TREO (kg/kg)	HF 添加の 有無	F含有希土類 硫酸塩水溶液 F/ TREO (質量%)	沈殿・水洗		焼成 温度 (°C)
	炭酸 希土	フッ化 希土	CeO ₂ / TREO (質量%)	F/ TREO (質量%)				沈殿剤	水洗 回数	
実施例3								AHC	3	
実施例23	○	×	63	<0.1	0.95	○	7.4	SC	7*	850
実施例24								OA	3	
実施例25								AW	3	
実施例26	○	○	62	7.3	0.95	×	7.3	AHC	3	850
実施例27	○	○	63	5.0		○	7.4			
比較例10	炭酸塩スラリーにHF添加(硫酸不使用) CeO ₂ /TREO=63質量%、F/TREO=7.4質量%									
比較例11	比較例10の焼成、解砕、分級後、粉砕したCaSO ₄ を添加									

【0030】

実施例1～実施例6、比較例1、比較例2：

表1に示すように、これらのセリウム系研磨材は、沈殿の水洗回数を変えて硫黄含有量を変化させたものを製造した。原料としては、CeO₂/TREOが63質量%のものを使用した。溶解時に使用する98%硫酸と原料の全酸化希土(TREO)との質量比(98%硫酸/TREO)は0.95とした。沈殿剤は、50g/Lの炭酸水素アンモニウム水溶液(表中、「AHC」と表示)を、希土類元素を3価として計算した理論量の1.1倍を添加した。また、焼成温度は850とした。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

製造手順は、所定量の 9 8 % 硫酸と所定量の水とを混合して 1 0 % 硫酸とし、この 1 0 % 硫酸を攪拌しながら所定量の炭酸希土 ($S < 0.02$ 質量 %、以下の炭酸希土も同じ) を適度な発砲状態を維持する速度で加えて溶解した。この溶解液を 5 μm 及び 1 μm のカートリッジフィルターを二連で取り付けたろ過装置を通過させ、溶解液中に残存するわずかな固形分を除去した。そして、固形分を除去した溶解液を攪拌しながら、F (フッ素) / T R E O が所定の割合になる量の 5 5 % フッ化水素酸を約 3 0 分間かけて添加し、さらに 3 0 分間攪拌を継続した後、真空ろ過を行い、わずかに発生した固形分を除去して、フッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液を作製した。続いて、この希土類硫酸素溶液を攪拌しながら 5 0 まで昇温し、所定量の 5 0 g / L 炭酸水素アンモニウム水溶液を約 3 0 分間かけて添加して沈殿を生成した。生成した沈殿物を含むスラリーを平均粒径 (D_{50} : 小粒径側からの累積体積 5 0 % における粒径) が約 1 . 5 μm になるまで湿式粉碎した。そして、湿式粉碎スラリーを真空ろ過機により固液分離した後、固形分を真空ろ過機に保持したまま、T R E O 1 k g 当たり 1 L の水を上から加えて行う水洗処理を行った。この水洗は、各表に記載した回数行った。その後、真空ろ過機より取り出したものを、8 5 0 にて 6 時間焼成して、解砕して分級処理をしてセリウム系研磨材を製造した。

10

【 0 0 3 2 】

実施例 7 :

この実施例 7 では、表 1 に示すように、溶解時に使用する 9 8 % 硫酸と原料の全酸化希土 (T R E O) との質量比 (9 8 % 硫酸 / T R E O) は 1 . 4 と、その他の条件は実施例 1 と同様にして、硫黄含有量が 3 . 0 質量 % のものを製造した。

20

【 0 0 3 3 】

実施例 8 ~ 実施例 1 2、比較例 3、比較例 4 :

これらのセリウム系研磨材は、表 1 に示すように、焼成温度を変化させて製造した。沈殿時の水洗回数は 3 回に固定し、その他のその他の条件は実施例 1 と同様にして、B E T 法比表面積 ($A_{m^2/g}$) と、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準のメジアン径を $D_{\mu\text{m}}$ とを変化させたセリウム系研磨材を製造した。

【 0 0 3 4 】

実施例 1 3 ~ 実施例 1 6、比較例 6、比較例 6 :

これらのセリウム系研磨材は、表 2 (実施例 3 も含めて記載) に示すように、原料の炭酸希土における $CeO_2 / T R E O$ を変化させたものを製造した。沈殿時の水洗回数は 3 回に固定し、その他のその他の条件は実施例 1 と同様にして、セリウム系研磨材を製造した。

30

【 0 0 3 5 】

実施例 1 7 ~ 実施例 2 2、比較例 7 ~ 比較例 9 :

これらのセリウム系研磨材は、表 2 (実施例 3 も含めて記載) に示すように、H F の添加量を変化させて、フッ素含有量が異なるものを製造した。沈殿時の水洗回数は 3 回に固定し、その他のその他の条件は実施例 1 と同様にして、セリウム系研磨材を製造した。

【 0 0 3 6 】

実施例 2 3 ~ 実施例 2 5 :

これらのセリウム系研磨材は、表 3 (実施例 3 も含めて記載) に示すように、沈殿剤の種類を変えた。実施例 2 3 は、沈殿剤として 5 0 g / L の炭酸ナトリウム水溶液 (表中「S C」と記載) を、実施例 2 4 は、沈殿剤として 5 0 g / L のしゅう酸水溶液 (表中「O A」と記載) を、実施例 2 5 は、沈殿剤として 5 % のアンモニア水 (表中「A W」と記載) を用い、それぞれ、希土類元素を 3 価として計算した理論量の 1 . 1 倍を添加した。沈殿時の水洗回数は 3 回に固定し、その他のその他の条件は実施例 1 と同様にして、セリウム系研磨材を製造した。但し、沈殿剤として 5 0 g / L の炭酸ナトリウム水溶液 (S C) を使用した場合は、沈殿後の固液分離した固形分に対して、N a を低減し、硫酸を若干残るようになるため、0 . 1 m o l / L の硫酸水溶液にて、7 回洗浄した。

40

【 0 0 3 7 】

50

実施例 26、実施例 27：

これらのセリウム系研磨材は、表 3 に示すように、原料として、炭酸希土に加えて、フッ化希土 (CeO_2 / $TREO$ 61 質量%、 F (フッ素) / $TREO$ 16 質量%、 S (硫黄) < 0.02 質量%) を、所定の F (フッ素) / $TREO$ となるように混合したものを使用した。沈殿時の水洗回数は 3 回に固定し、その他の条件は実施例 1 と同様にして、セリウム系研磨材を製造した。但し、実施例 26 の場合は HF の添加は無しである。実施例 27 の場合は、上記実施例 1 の場合と同様に、所定量の 98% 硫酸と所定量の水とを混合して 10% 硫酸とし、この 10% 硫酸を攪拌しながら所定量の炭酸希土及びフッ化希土を適度な発砲状態を維持する速度で加えて溶解し、この溶解液を 5 μm 及び 1 μm のカートリッジフィルターを二連で取り付けたろ過装置を通過させ、溶解液中に残存するわずかな固形分を除去した後、固形分を除去した溶解液を攪拌しながら、 F (フッ素) / $TREO$ が 7.4 質量% となる量の 55% フッ化水素酸を約 30 分間かけて添加し、さらに 30 分間攪拌を継続した後、真空ろ過を行い、わずかに発生した固形分を除去して、フッ素を含有した希土類硫酸塩水溶液を作製したものである。

10

【0038】

比較例 10、比較例 11：

これらのセリウム系研磨材は、次のような製造手順により製造した。その製造手順は、原料である炭酸希土を平均粒径 (D_{50} : 小粒径側からの累積体積 50% における粒径) が約 1.5 μm になるまで湿式粉碎し、 F (フッ素) / $TREO$ が 7.4 質量% となる量の 55% フッ化水素酸を約 30 分間かけて添加し、さらに 30 分間攪拌を継続した後、真空ろ過機みて固液分離を行った。そして、固形分を真空ろ過機に保持したまま、 $TREO$ 1 kg 当たり 1 L の水を上から加えて行う水洗処理を 3 回行った。その後、真空ろ過機より取り出したものを、850 にて 6 時間焼成して、解砕して分級処理をしてセリウム系研磨材を製造した (比較例 10)。比較例 11 の場合、分級処理後のものに、乾式粉碎した石膏 ($CaSO_4$) を研磨材中の硫黄含有量が 0.5 質量% となるように添加混合したセリウム系研磨材とした。

20

【0039】

以上のようにして製造した各実施例及び比較例のセリウム系研磨材について、フッ素及び硫黄含有量、 X 線回折による S 含有化合物の定性分析、 BET 比表面積、レーザー回折・散乱法による体積基準のメジアン径の各測定、そして、ガラス基板についての研磨速度及び研磨傷評価を行った。その結果を表 4 ~ 表 6 に示す。

30

【0040】

【表 4】

	研磨材の組成及び物性							研磨速度			研磨傷
	CeO ₂ / TRIO (質量%)	F 含有量 (質量%)	S 含有量 (質量%)	XRD S含有 化合物	BET法 比表面積 (m ² /g) <A>	D50 (μm) <D>	A×B	10枚目	100枚目	100枚目 / 10枚目	
比較例1	63	6.2	4.1	◎	3.59	1.04	3.73	282	193	0.68	x
実施例1		6.2	1.9		3.75	1.02	3.82	335	328	0.98	◎
実施例2		6.3	1.0		4.01	1.01	4.05	352	349	0.99	◎
実施例3		6.4	0.48		4.23	0.996	4.21	376	377	1.00	◎
実施例4		6.4	0.22		4.47	0.984	4.40	362	366	1.01	◎
実施例5		6.4	0.10		4.66	0.977	4.55	357	355	0.99	◎
実施例6	6.4	0.05	4.81	0.968	4.66	339	323	0.95	○		
比較例2	63	6.5	0.02	x	4.93	0.965	4.76	318	263	0.83	△
実施例7		6.2	3.0	◎	3.65	1.02	3.72	319	306	0.96	○
比較例3	63	6.7	0.65	◎	36.2	0.547	19.8	100	55	0.55	△
実施例8		6.6	0.57		19.8	0.893	17.7	253	228	0.90	◎
実施例9		6.4	0.52		10.9	0.951	10.4	351	348	0.99	◎
実施例3		6.4	0.48		4.23	0.996	4.21	376	377	1.00	◎
実施例10		6.2	0.44		2.77	1.29	3.57	392	396	1.01	◎
実施例11		6.0	0.39		1.52	1.83	2.78	404	413	1.02	○
実施例12	5.8	0.35	1.04	2.40	2.50	421	418	0.99	○		
比較例4	5.5	0.28	0.901	2.50	2.25	433	421	0.97	x		

【表5】

	研磨材の組成及び物性							研磨速度			研磨傷
	CeO ₂ / TREO (質量%)	F 含有量 (質量%)	S 含有量 (質量%)	XRD S含有 化合物	BET法 比表面積 (m ² /g) <A>	D50 (μm) <D>	A×B	10枚目	100枚目	100枚目 / 10枚目	
比較例5	35	6.7	0.52		9.37	0.723	6.77	84	49	0.58	x
実施例13	41	6.6	0.51		6.61	0.864	5.71	231	220	0.95	○
実施例14	52	6.5	0.48		5.17	0.937	4.84	349	343	0.98	◎
実施例3	63	6.4	0.48	◎	4.23	0.996	4.21	376	377	1.00	◎
実施例15	77	6.1	0.46		3.61	1.04	3.75	399	403	1.01	◎
実施例16	95	5.7	0.42		3.72	1.15	4.28	390	387	0.99	○
比較例6	≥99.9	1.0	0.35		3.81	1.32	5.03	379	368	0.97	x
比較例7		<0.1	0.51		6.28	0.842	5.29	285	157	0.55	◎
比較例8		0.5	0.51		5.96	0.875	5.22	298	221	0.74	◎
実施例17		1.0	0.50		5.61	0.903	5.07	315	302	0.96	◎
実施例18		2.1	0.50		5.18	0.930	4.81	329	322	0.98	◎
実施例19	63	3.1	0.49	◎	4.72	0.964	4.55	353	352	1.00	◎
実施例3		6.4	0.48		4.23	0.996	4.21	376	377	1.00	◎
実施例20		8.0	0.47		3.85	1.03	3.97	392	389	0.99	◎
実施例21		8.9	0.46		3.51	1.06	3.72	401	394	0.98	○
実施例22		10.0	0.46		3.32	1.10	3.65	409	392	0.96	○
比較例9		11.1	0.45		3.15	1.18	3.71	412	383	0.93	x

【表6】

	研磨材の組成及び物性							研磨速度				研磨傷
	CeO ₂ / TRIO (質量%)	F 含有量 (質量%)	S 含有量 (質量%)	XRD S含有 化合物	BET法 比表面積 (m ² /g) <A>	D50 (μm) <D>	A×B	10枚目	100枚目	100枚目 / 10枚目		
実施例3		6.4	0.48		4.23	0.996	4.21	376	377	1.00	◎	
実施例23	63	6.3	0.46	◎	3.95	1.02	4.03	372	369	0.99	◎	
実施例24		6.5	0.48		4.19	1.01	4.23	382	386	1.01	◎	
実施例25		6.4	0.49		3.77	1.07	4.03	365	362	0.99	○	
実施例26		6.3	0.48		4.18	1.01	4.22	370	370	1.00	◎	
実施例27	63	6.4	0.48		4.27	0.994	4.24	367	368	1.00	◎	
比較例10	63	6.4	<0.02	x	4.15	1.02	4.23	310	247	0.80	△	
比較例11		6.2	0.50	○	4.04	1.05	4.24	313	263	0.84	△	

*実施例23の水洗は0.1mol/Lの硫酸水溶液にて実施

ここで、表 1 ~ 表 6 に示す各数値の測定条件及び研摩評価条件について説明する。

【 0 0 4 4 】

全酸化希土 (T R E O) の測定 :

研摩材原料或いは研摩材原料の全酸化希土は、シュウ酸塩沈殿・焼成・重量法により測定した (単位 固形物 : 質量 %、液 : g / L)。前処理として、固形物 (研摩材原料或いは研摩材) は過塩素酸及び過酸化水素により溶解し、煮沸して行った。測定対象が液である場合は、そのまま煮沸して行った。また、 $CeO_2 / T R E O$ については、上記した全酸化希土 (T R E O) 測定を行って得られた T R E O 試料を、過塩素酸及び過酸化水素により溶解し、I C P - A E S 法により測定した。

【 0 0 4 5 】

フッ素及び硫黄含有量の測定 :

フッ素 (F) 含有量は、フッ化物イオン電極法 (単位 固形物 : 質量 %、液 : g / L) により測定した。測定対象となる固形物は (研摩材原料或いは研摩材)、アルカリ溶融・温湯抽出により溶液化して測定を行った。また、硫黄 (S) 含有量は、測定対象となる固形物 (研摩材原料或いは研摩材) を過塩素酸及び過酸化水素により溶解し、I C P - A E S 法により測定した。尚、F (フッ素) / T R E O については、測定したフッ素含有量と、上記した全酸化希土とによりその比率を算出することにより特定した (F (フッ素) / T R E O = F 含有量 (質量 % 又は g / L) ÷ T R E O (質量 % 又は g / L) × 1 0 0)。

【 0 0 4 6 】

X 線回折での S 含有化合物の定性分析 :

X 線分析装置 (ブルカー・エイエックスエス (株) 製、M P X 1 8) により、各セリウム系研摩材の S 含有化合物の定性分析を行った。測定条件は、Cu - K 線を用い、管電圧 4 0 k V、管電流 1 5 0 m A、スキャン速度 (2) 4 ° / 分、サンプリング幅 0 . 0 2 °、スキャン範囲 2 θ = 5 ° ~ 9 0 ° とした。そして、得られた X 線回折パターンより、2 θ = 3 0 ° 付近に硫酸セリウム (I V) のピークが確認できるか否かにより、S 含有化合物の判定をした。また表中、θ としたものは、石膏のピークは無かったが、2 θ = 3 0 ° 付近に硫酸セリウム (I V) のピークが確認できたものである。θ としたものは、石膏のピークが確認されたが、2 θ = 3 0 ° 付近に硫酸セリウム (I V) のピークは確認されなかったものである。× としたものは、石膏のピークも確認できず、2 θ = 3 0 ° 付近に硫酸セリウム (I V) のピークも確認できなかったものである。

【 0 0 4 7 】

B E T 比表面積 (A) の測定 :

J I S R 1 6 2 6 -1996 (ファインセラミックス粉体の気体吸着 B E T 法による比表面積の測定方法) の「 6 . 2 流動法 の (3 . 5) 一点法」に準拠して測定を行った。その際、キャリアガスであるヘリウムと、吸着質ガスである窒素の混合ガスを使用した。なお、スラリー研摩材についての測定では、当該スラリーを十分に乾燥 (1 0 5 ° に加熱) させることにより得られた乾燥品について B E T 法比表面積を測定した。

【 0 0 4 8 】

レーザー回折・散乱法による体積基準のメジアン径 (D) の測定 :

レーザー回折・散乱法粒子径分布測定装置 ((株) 堀場製作所製 : L A - 9 2 0) を使用して粒度分布を測定することにより、体積基準のメジアン径 (D : 小粒径側からの累積体積 5 0 % における粒径) を求めた。

【 0 0 4 9 】

研摩速度 :

研摩機として、研摩試験機 (H S P - 2 I 型、台東精機 (株) 製) を用意した。この研摩試験機は、スラリー状の研摩材を研摩対象面に供給しながら、当該研摩対象面を研摩パッドで研摩するものである。研摩材スラリーの砥粒濃度は、1 0 0 g / L とした (分散媒は水のみ)。そして、本研摩試験では、スラリー状の研摩材を 5 リットル / 分の割合で供給することとし、研摩材を循環使用した。なお、研摩対象物は 6 5 m m の平面パネル用ガラスとした。また、研摩パッドはポリウレタン製のものを使用した。研摩面に対する研

10

20

30

40

50

摩パッドの圧力は 9.8 kPa (100 g/cm^2) とし、研磨試験機の回転速度は 100 min^{-1} (rpm) に設定し、1枚のガラスにつき、5分間の研磨をした。この研磨作業を連続して行い、その10枚目の研磨速度と、100枚目の研磨速度を測定した。この研磨速度は、特定時間の研磨処理を行い、研磨前後のガラス重量を測定して研磨によるガラス重量の減少量を求め、この値に基づき研磨値を、比較例3の相対値(比較例3の10枚目の研磨値結果を100とした場合の相対値)として求めた。また、表4～表6には、10枚目の研磨速度に対する100枚目の研磨速度の比率も算出し、記載した。

【0050】

研磨傷：

研磨傷評価は、30万ルクスのハロゲンランプを光源として用いる反射法で研磨後のガラス表面を観察し、大きな傷および微細な傷の数を点数化し、100点を満点として減点評価する方式で行った。この傷評価では、ハードディスク用あるいはLCD用のガラス基板の仕上げ研磨で要求される研磨精度を判断基準とした。研磨傷を評価したガラスは、20、30、40、50、60、70、80、90枚目の計8枚を選び、8枚分の傷を合計して評価した。具体的には表4～表6中、「 \square 」は、98点以上(HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に非常に好適)であることを、「 \square 」は、98点未満95点以上(HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に好適)であることを、「 \square 」は、95点未満90点以上(HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に使用可能)であることを、そして「 \times 」は、90点未満(HD用・LCD用ガラス基板の仕上げ研磨に使用不可)であることを示す。

10

20

【0051】

表4～表6に示す結果より、各実施例のセリウム系研磨材は、比較例のものよりも、研磨特性に非常に優れることが判明した。具体的には、10枚目の研磨速度と100枚目の研磨速度がほぼ同等の結果となり、長期間安定して優れた研磨速度が維持できることが判明した。また、研磨傷についても、仕上げ研磨レベルであった。これに対して、各比較例については、研磨速度の安定性、研磨傷のいずれか、或いは両者共に良好でない結果を示すものであった。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2007/009145(WO, A1)

特開2005-068312(JP, A)

特開2007-016169(JP, A)

特開2004-175652(JP, A)

特開平05-139704(JP, A)

特開2002-371267(JP, A)

特開昭56-131686(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/14

CAplus/REGISTRY(STN)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)