

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3603553号

(P3603553)

(45) 発行日 平成16年12月22日(2004.12.22)

(24) 登録日 平成16年10月8日(2004.10.8)

(51) Int.Cl.⁷

F I

B O 1 F 7/30

B O 1 F 7/30

Z

B O 1 F 3/12

B O 1 F 3/12

B O 1 J 13/00

B O 1 J 13/00

B

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-214035
 (22) 出願日 平成9年7月23日(1997.7.23)
 (65) 公開番号 特開平11-33378
 (43) 公開日 平成11年2月9日(1999.2.9)
 審査請求日 平成14年6月14日(2002.6.14)

(73) 特許権者 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100087778
 弁理士 丸山 明夫
 (72) 発明者 服部 雅幸
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内
 (72) 発明者 伊藤 信幸
 東京都中央区築地二丁目11番24号 日
 本合成ゴム株式会社内

審査官 山田 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式の混練機の混練槽内の水系媒体中に、ヒュームド法により合成した無機粒子を添加して、固形分濃度30重量%から70重量%の濃度で分散させて、平均粒径0.01~2μmの無機粒子が水系媒体中に分散されている水性分散体を得ることを特徴とする製造方法。

【請求項2】

請求項1に於いて、
 前記無機粒子は、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンの何れかの無機粒子である、
 ことを特徴とする製造方法。

【請求項3】

請求項1に於いて、
 前記水系媒体中に分散されている無機粒子の平均粒径は0.02~1μmの範囲である、
 ことを特徴とする製造方法。

【請求項4】

請求項1に於いて、
 前記水系媒体中に分散されている無機粒子の平均粒径は0.03~0.8μmの範囲である、
 ことを特徴とする製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 に於いて、
前記混練機内の接液部と接粉部に樹脂ライニングが施されている、
ことを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化粧品、塗料、半導体ウェハ等の研磨用スラリー等に用いることができ、保管中の増粘やゲル化或いは沈降分離等の問題が無く、安定性に優れた水性分散体、例えば無機粒子の水性コロイドの製造方法に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、化粧品、塗料、半導体ウェーハ等の研磨用スラリーには、不純物が極めて少ない高純度な原料として、例えばヒュームド法（高温火炎加水分解法）のような気相法により合成した無機粒子（以下「ヒュームド法無機粒子」という）が用いられている。しかし、ヒュームド法無機粒子は 2 次凝集が激しいため、その水性分散体を製造する場合には、水中にて凝集体を破壊・解砕する必要がある。この凝集体の破壊・解砕が不十分であると、保管中に水性分散体が経時的に増粘したり、ゲル化して全く流動性を失って使用できなくなるといった問題や、保管中に凝集体が沈殿して分離するという問題が起こる。

従来、ヒュームド法無機粒子の凝集体を破壊・解砕して水性分散体を製造する方法として、ワーリングブレンダーやハイシェアミキサーのような高速攪拌型の分散装置を使用する方法（特開平 3 - 5 0 1 1 2）や、ジェットストリームミキサーのような粉体導入混合分散機、歯付きコロイドミル/ディゾルバー/スキム攪拌機を組み合わせた装置（日本アエロジル（株）カタログ No. 19「アエロジルの取り扱い方法」P 38）が知られている。しかし、何れの方法も長時間の処理が必要であったり、凝集体を十分に破壊・解砕することができないという問題があった。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、長時間保管しておいても増粘してゲル化したり、沈降物が発生したりすることのない分散安定性の良好な無機粒子の水性分散体の製造方法を提供することを目的とする。

30

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式の混練機の混練槽内の水系媒体中に、ヒュームド法により合成した無機粒子を添加して、固形分濃度 30 重量% から 70 重量% の濃度で分散させて、平均粒径 0.01 ~ 2 μm の無機粒子が水系媒体中に分散されている水性分散体を得ることを特徴とする製造方法である。また、前記無機粒子が、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンの何れかの無機粒子であるところの製造方法である。また、前記水系媒体中に分散されている無機粒子の平均粒径が 0.02 ~ 1 μm の範囲、好ましくは 0.03 ~ 0.8 μm の範囲であるところの製造方法である。また、前記混練機内の接液部と接粉部に樹脂ライニングが施されているところの製造方法である。

40

なお、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式は、一般的に、遊星方式と呼ばれる。

本発明で得られる無機粒子の水性コロイド（水性分散体）は、たとえば、化粧品、塗料、コーティング剤、半導体ウェーハの研磨用スラリー等に用いることができる。

【0005】

（1）遊星方式の混練機

図 1 は遊星方式の混練機を模式的に示し、（a）は上面図、（b）は側面図である。図示のように、遊星方式の混練機の混練槽 10 内には、副回転軸 a の周囲を矢印方向へ回転す

50

る攪拌ブレード 11a と、副回転軸 b の周囲を矢印方向へ回転する攪拌ブレード 11b が設けられているとともに、これら 2 個の副回転軸 a, b を矢印方向へ回転させる主回転軸 c が設けられている。即ち、遊星方式の混練機とは、攪拌ブレードが副回転軸の周囲を回転（自転）し、且つ、副回転軸が主回転軸の周囲を回転（公転）するように構成された混練機である。

このように設けられた攪拌ブレード 11a, 11b は複雑な軌跡で運動するため、混練槽内の流体は均一に混練され、凝集体は十分に分断され、その結果、多量の粉体を比較的少量の液体中に効率良く分散することが可能となる。

なお、図 1 では、副回転軸が a と b の 2 本の場合が示されているが、副回転軸は 1 本でもよく、3 本以上でもよい。また、副回転軸を複数本設ける場合は、各副回転軸を等間隔に設けてもよく、等間隔でなくともよい。

10

また、図 1 では、1 本の副回転軸当り 2 枚の攪拌ブレードが 1 組として設けられているが、1 枚の攪拌ブレードでもよく、3 枚以上の攪拌ブレードを 1 組として設けてもよい。また、攪拌ブレードの副回転軸と同軸に又は攪拌ブレードの副回転軸とは別軸に高速回転翼を設けて、該高速回転翼により凝集体の分断・分散能力を更に向上させてもよい。

また、図 1 では、主回転軸 c 及び副回転軸 a, b が、何れも上面視で反時計方向へ回転する場合が示されているが、主回転軸と副回転軸の回転方向を相互に反対方向に設定して、攪拌ブレードの運動の軌跡を変えてもよい。

また、図 1 では、攪拌ブレード 11a, 11b が、両端部間で湾曲するとともに捻じれている、所謂ひねり形状の場合が示されているが、攪拌ブレードの形状としては、混練槽内の流体を均一に混練でき、凝集体を十分に分断でき、その結果として、多量の粉体を比較的少量の液体中に効率良く分散させることができる形状であれば、他の形状を採用してもよい。

20

上記の要請を満たす遊星方式の混練機としては、例えば、下記の名称で提供されている混練機が挙げられる。

例えば、万能混合攪拌機（ダルトン（株）製）、ユニバーサルミキサー（（株）パウレック製）、プラネタリーニーダーミキサー（アシザワ（株）製）、T・K・ハイビスディスペーミックス（特殊機化工業（株）製）、プラネタリーディスペー（浅田鉄工（株））等が好ましく用いられる。特に、自転・公転運動を行う攪拌ブレードと高速回転翼（ディスペー）を組み合わせた装置であるプラネタリーディスペーや、T・K・ハイビスディスペーミックスが、多量の粉体を比較的少量の液体中に短時間で均一化に分散させ得るため、好ましい。

30

【0006】

（2）ヒュームド法無機粒子

本発明に好適に用いられ得るヒュームド法無機粒子としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化ゲルマニウム、酸化バナジウム、酸化タンゲステン等の金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンである。

ヒュームド法無機粒子は、一般には、粉体であり、小さな粒子（以下「1次粒子」という）の凝集体（以下「2次粒子」という）として存在している。1次粒子の平均粒子径は、通常 0.005 ~ 1 μm である。

40

また、本発明の方法により得られる無機粒子の水性コロイド（水性分散体）の2次粒子の平均粒子径は、0.01 ~ 2 μm 、好ましくは 0.02 ~ 1 μm 、更に好ましくは 0.03 ~ 0.8 μm である。0.01 μm 未満であると水性分散体の粘度が大き過ぎて取り扱いが困難になる。2 μm を超えると、安定性が悪くなって沈降が生ずる。この粒子径は、無機粒子原料の種類の選択、混練り時の固形分濃度などによりコントロールすることができる。

本発明では、ヒュームド法無機粒子（粉体）を水系媒体中で分散する濃度としては、30 ~ 70 重量%、好ましくは 35 ~ 60 重量%であり、さらに好ましくは 40 ~ 50 重量%である。固形分濃度が 30 重量%以下では分散効率が悪いと、得られた水性分散体（水

50

性コロイド)中に凝集物が多量に残り、保管中に沈降・分離する問題が生じたり、増粘してゲル化する場合もある。一方、濃度が70重量%以上と高すぎると、分散装置の負荷が大きすぎて攪拌動作が停止する問題が生じたり、その状態で無理に攪拌動作を続けると過剰に分散されてしまうため、再凝集により10 μ m以上の粗大粒子が多量に発生する場合もある。

【0007】

(3) 添加方法

本発明では、ヒュームド法により合成された無機粒子を連続的または間欠的に添加しながら水系媒体中に分散処理することが望ましい。はじめから必要量の粉体を添加すると、均一に分散させることが困難なばかりでなく、負荷が大きすぎて攪拌機が停止するという問題も生ずる。添加する方法としては、固形分濃度20重量%程度までは速やかに投入し、その後は、混練機の電流値(負荷)を監視しつつ過負荷にならないように粉体を連続的または間欠的に添加すると良い。粉体の投入装置としては、スクリーンで搬送する方式等を挙げることができる。

10

【0008】

(4) アルカリ又は酸の添加

本発明の方法を、酸又はアルカリの存在下で実施すると、混練効果を高めることができ、短時間に均一化できる。また、最終的に得られた無機粒子の水性コロイド(水性分散体)の安定性が向上するため好ましい。酸を添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる無機粒子の水性コロイド(水性分散体)のpHが7~2の範囲が好ましい。また、アルカリを添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる無機粒子の水性コロイド(水性分散体)のpHが7~12の範囲が好ましい。pHが2より低かったり、pHが12より高かったりすると、無機粒子が溶解したり、粒子が凝集するという問題が生ずる。

20

酸又はアルカリの添加の時期は、あらかじめ水系分散媒中に添加する方法、無機粉体添加途中、無機粉体添加後、混練途中、混練後、の何れの工程でも良い。好ましくは、混練途中、又は混練後の希釈(希釈については後述する)前である。この混練途中、又は混練後の希釈前の時期に添加すると、添加による凝集物の発生を防止することができる。

酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の無機酸や、酢酸、フタル酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ポリアクリル酸、マレイン酸、ソルビン酸等の有機酸、等を用いることができる。好ましくは、1価の酸である塩酸、硝酸、酢酸である。

30

アルカリとしては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基、エチレンジアン、トリエチルアミン、ピペラジンなどのアミン類等を用いることができる。

【0009】

(5) 希釈

前記の分散工程で得られた水性分散体(無機コロイド分散体)は、混練工程後に希釈することが望ましい。希釈する程度は、分散された無機粒子の種類や混練時の固形分濃度によって異なるが、水系媒体で希釈することにより、混練時の固形分濃度より5重量%程度以上、固形分濃度を低下させることが望ましい。混練工程時の固形分濃度のままでは高粘度であるため取り扱いが困難であるばかりでなく、保管中に更に増粘したり、ゲル化するという問題が生ずる。希釈する方法としては、混練機に直接水系媒体を投入する方法が、混練機より取り出し易くなるため好ましい。本発明では、混練工程の後、更に均一性を高めるために、さらに別の混練機もしくは分散装置を用いて分散処理することもできる。その場合には、例えば、コーレス型高速攪拌分散機、ホモミキサー、高圧ホモジナイザーまたはビーズミルを、好ましく用いることができる。

40

【0010】

(6) 金属汚染対策等

本発明で用いる混練機、分散装置、粉体投入装置としては、水性分散体(無機コロイド)中への金属汚染をできるだけ防ぐため、ポリウレタンやテフロンやエポキシ樹脂等のライニングや、ジルコニア等のセラミックスライニングを、内壁や攪拌羽根等の接液部・接粉

50

部に施して、耐磨耗性を高めたものが好ましい。

また、本発明で得られる無機粒子の水性コロイド（水性分散体）中に存在する粗大粒子を完全に除去するため、フィルター処理することが好ましい。フィルターとしては、デブスカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社、日本ボール社 他）の他、フィルターバック式（ＩＳＰ社）を用いることができる。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明を実施例によっ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、以下の記載において「部」は重量部、「％」は「重量％」を表わす。また、無機粒子の水性コロイド（水性分散体）中の無機粒子の２次粒子の平均粒子径は、大塚電子（株）製のレーザー粒径解析システム「ＬＰＡ－３０００Ｓ／３１００」を用いて測定した。

10

▲ 1 ▼ 実施例 1 .

ヒュームド法酸化アルミニウムＣ（デグサ社製）１０Ｋｇを、１Ｎ硝酸１．４Ｋｇを予め溶解したイオン交換水８．６Ｋｇ中に、攪拌具及び容器の接液部をウレタン樹脂でコーティングした遊星方式の混練機（商品名；万能攪拌機・３０ＤＭ型，ダルトン（株）製）で、攪拌具の副回転軸を６０ｒｐｍ、主回転軸を２０ｒｐｍで回転させ、混練りしながら１時間かけて連続的に添加した。添加後、更に１時間、固形分濃度５０％で混練り操作を行った。得られたスラリーを、羽根をエポキシ樹脂でコーティングした非遊星方式の分散機（商品名；ＴＫホモディスパー，特殊機化工業（株）製）で、更に１時間、２０００ｒｐ 20
mで高速攪拌して分散した。得られたスラリーをイオン交換水で希釈して、固形分濃度３０％の酸化アルミニウムの水性コロイド（水性分散体）を得た。得られた水性分散体について、原子吸光法により金属の分析を行ったところ、鉄の量は０．５ｐｐｍであり、金属汚染は非常に少なかった。また、得られたヒュームド法酸化アルミニウムの水性コロイド（水性分散体）のｐＨは４．３で、２次粒子の平均粒子径は０．１２μｍであった。この水性コロイドを２５で３０日間放置したが、増粘や、ゲル化および沈殿物生成のいずれもまったく認められなかった。

▲ 2 ▼ 実施例 2 .

ヒュームド法二酸化チタン（Ｐ２５，日本アエロジル（株）製）２Ｋｇを、攪拌具及び容器の接液部をウレタン樹脂でコーティングした遊星方式の混練機（商品名；万能攪拌機・ 30
５ＤＭ型，ダルトン（株）製）を用い、予め酢酸１００ｇを溶解した蒸留水２ｋｇ中に、攪拌具の副回転軸を９０ｒｐｍ、主回転軸を３０ｒｐｍで回転させ、混練りしながら１時間かけて連続的に添加した。添加後、更に１時間、固形分濃度５０％で混練り操作を行った。得られたスラリーをイオン交換水で希釈して、固形分濃度４０％の二酸化チタンの水性コロイド（水性分散体）を得た。これを更に、ポアサイズ１０μｍのデブスカートリッジフィルターで処理することにより粗大粒子を除去した。得られた二酸化チタンの水性分散体のｐＨは６．５で、２次粒子の平均粒子径は０．１６μｍであった。この水性分散体を２５で３０日間放置したところ、増粘や、ゲル化および沈殿物生成のいずれも認められなかった。

▲ 3 ▼ 実施例 3 .

40

ヒュームド法酸化ケイ素（商品名；アエロジル＃５０、日本アエロジル（株）製）６ｋｇを、攪拌具及び容器の接液部をウレタン樹脂でコーティングした遊星方式の混練機（商品名；ＴＫハイビスディスパーミックス・ＨＤＭ－３Ｄ－２０型，特殊機化工業（株）製）を用い、予め水酸化カリウム顆粒６０ｇを溶解した蒸留水８ｋｇ中に、ひねりブレードを主回転軸１０ｒｐｍと副回転軸３０ｒｐｍで回転させ、混練りしながら３０分かけて連続的に添加した。添加後、更に１時間、固形分濃度４３％の状態、ひねりブレードの副回転軸を３０ｒｐｍで回転させる混練操作と、直径８０ｍｍのコーレス型高速回転翼の副回転軸を２０００ｒｐｍで回転させるディスパー処理を、それぞれ主回転軸１０ｒｐｍで回転させながら、同時に実施した。得られたスラリーをイオン交換水で希釈して、固形分濃度３０％の酸化ケイ素の水性コロイド（水性分散体）を得た。これを更に、ポアサイズ１ 50

μm のデブスカートリッジフィルター処理することにより粗大粒子を除去した。得られた酸化ケイ素の水性分散体の2次粒子の平均粒子径は $0.23\mu\text{m}$ 、 pH は 10.5 であった。この水性分散体を25で30日間放置したところ、増粘や、ゲル化および沈殿物生成の何れも全く認められなかった。

▲4▼実施例4.

水酸化カリウム顆粒 60g を蒸留水 8kg に予め溶解する代わりに、ヒュームド法酸化ケイ素を投入添加後、ブレードによる混練りとディスパー処理を更に1時間同時に実施する工程中、終了10分前に、 10% 水溶液として水酸化カリウムを添加する以外は、前述の実施例3と全く同様にして水性分散体を得た。これを更にポアサイズ $1\mu\text{m}$ のデブスカートリッジフィルター処理することにより粗大粒子を除去した。得られた酸化ケイ素の水性分散体の2次粒子の平均粒子径は $0.21\mu\text{m}$ 、 pH は 10.5 であった。この水性分散体を25で30日間放置したところ、増粘や、ゲル化及び沈殿物生成の何れも全く認められなかった。

10

【0012】

▲5▼比較例1（実施例3との比較）.

攪拌具が自転しながら公転する機構（遊星方式の機構）を有するTKハイビスディスパーミックスを混練機として用いる代わりに、攪拌具の運動が自転のみである分散機（商品名；TKホモディスパー，特殊機化工業（株）製）を使用すること以外は、前述の実施例3と全く同様にして水性分散体の調製を試みた。得られた水性分散体は、粗大粒子が多量であるためフィルター処理の工程ですぐに詰まり、保存安定性の良好な無機コロイドを得ることはできなかった。

20

▲6▼比較例2（実施例2との比較）.

予め酢酸 100g を溶解した蒸留水 2kg 用いる代わりに、予め酢酸 100g を溶解した蒸留水 6kg 用い、混練時の固形分濃度を 25% とする以外は、前述の実施例2と全く同様にして水性分散体の調製を試みた。ポアサイズ $10\mu\text{m}$ のデブスカートリッジフィルター処理する工程ですぐに詰まるためフィルター処理が不可能であった。

▲7▼比較例3（実施例2との比較）.

予め酢酸 100g を溶解した蒸留水 2kg 用いる代わりに、予め酢酸 100g を溶解した蒸留水 0.6kg 用い、混練時の固形分濃度を 74% とする以外は、前述の実施例2と全く同様にして水性分散体の調製を試みた。連続的に粉体を投入している途中でオーバーロードとなって攪拌機が停止したため、混練操作を継続することが不可能であった。

30

【0013】

【発明の効果】

以上のように、本発明の製造方法によれば、長期にわたり安定で、保存中に増粘や、ゲル化、粒子の沈降分離等の問題が生じない無機粒子の水性コロイド（水性分散体）を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】遊星方式の混練機を模式的に示し、（a）は上面図、（b）は側面図。

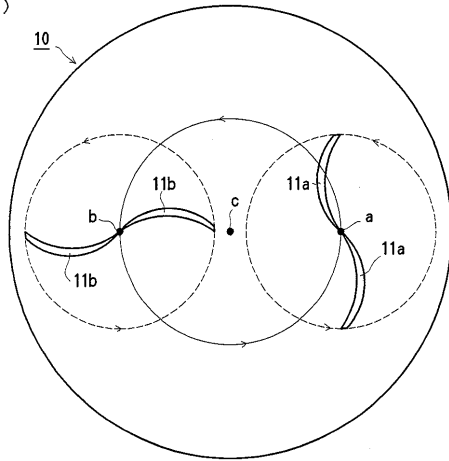
【符号の説明】

- 10 混練槽
- 11a 攪拌ブレード
- 11b 攪拌ブレード
- a 副回転軸
- b 副回転軸
- c 主回転軸

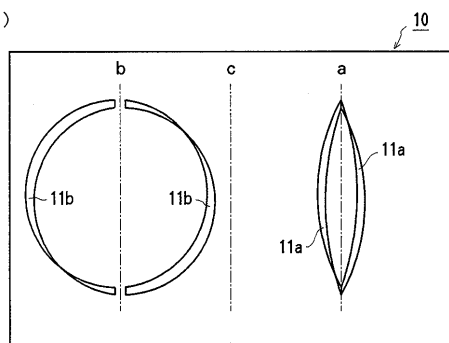
40

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

B01F 7/30

B01F 3/12

B01J 13/00