

(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
2011 年 8 月 18 日(18.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/099596 A1

- (51) 国際特許分類:
B24B 57/02 (2006.01) C09K 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052982
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 14 日(14.02.2011)
- (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 2010-029859 2010 年 2 月 15 日(15.02.2010) JP
特願 2010-029858 2010 年 2 月 15 日(15.02.2010) JP
特願 2010-103399 2010 年 4 月 28 日(28.04.2010) JP
特願 2010-103398 2010 年 4 月 28 日(28.04.2010) JP
PCT/JP2010/068443 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾形 純和 (OGATA, Sumikazu) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 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 Tokyo (JP). 大貫 佳 (ONUKI, Kei) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目 1 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 Tokyo (JP). 林 克彦 (HAYASHI, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒3620021 埼玉県上
- 尾市原市 1 3 3 3 - 2 三井金属鉱業株式会社 技術統括本部 総合研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷 3 丁目 3 0 番 1 0 号 本郷 K & K ビル 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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: CERIUM-BASED ABRASIVE SLURRY REGENERATION METHOD

(54) 発明の名称: セリウム系研磨材の再生方法

(57) Abstract: Disclosed is a technique which efficiently removes the glass component contained in a used Cerium-based abrasive slurry, restores the abrasion rate, and regenerates a Cerium-based abrasive which suppresses the occurrence of abrasion damage. The Cerium-based abrasive slurry regeneration method, which regenerates a used Cerium-based abrasive slurry, is characterized by adding to the used Cerium-based abrasive slurry at least one member selected from acids not containing hydrofluoric acid, and the salts of said acids, and by placing the mixture into a slurry state and stirring at a circumferential velocity of 4 m/s or more.

(57) 要約: 使用済みセリウム系研磨材スラリーに含まれるガラス成分を、効率的に除去し、研磨速度を回復させるとともに研磨傷の発生を抑制したセリウム系研磨材を再生する技術を提供する。本発明は、使用済みセリウム系研磨材スラリーを再生する廃研磨材スラリーの再生方法において、使用済みセリウム系研磨材スラリーに、フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種を添加し、スラリー状態にして、周速 4 m/s 以上で撹拌することを特徴とする。

WO 2011/099596 A1

明 細 書

発明の名称：セリウム系研磨材の再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、使用済みのセリウム系研磨材を含む廃研磨材スラリーまたは研磨材廃滓からなる研磨廃材からセリウム系研磨材を再生する技術に関する。

背景技術

[0002] セリウム系研磨材は、光学レンズ等の光学用途ガラス、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ用のガラス基板、磁気ディスク、光ディスクなどの記録媒体用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板などの様々なガラスに対する表面研磨に用いられている。

[0003] ところで、このセリウム系研磨材を利用する分野においては、資源の有効利用という観点から、使用済みセリウム系研磨材を再利用するためのリサイクル技術が提唱されている。

[0004] 例えば、特許文献１では、劣化した酸化セリウム系研磨材懸濁液に分散剤を添加して、この懸濁液のpHをpH10.5以上とし、50℃以上の温度に加熱して、酸化セリウム系研磨材を再生する方法が提案されている。しかしながら、懸濁液のpHをpH10.5以上にしても、ガラス成分のケイ素（Si）の溶解は十分に行われぬ。また、研磨対象のガラスに、カルシウム（Ca）やマグネシウム（Mg）等が含まれている場合、この特許文献１の再生方法では、CaやMgを除去することができず、これらが研磨傷の発生原因となる傾向がある。

[0005] そして、特許文献２では、研磨廃液を限外ろ過膜を利用して限外ろ過膜処理を行い、その後限外ろ過膜処理工程より得られた濃縮液を、限外ろ過膜より孔径の大きな膜である精密ろ過膜を利用して精密ろ過処理を行って、その透過液から研磨材を回収する方法が提案されている。この特許文献２は、半導体のCMP用研磨材を再生対象としており、CMP用研磨材は微粒であるため、ガラスとCMP用研磨材との分離は、ろ過処理により分離可能である

ものの、セリウム系研磨材のように微粒でない研磨材に対しては、特許文献 2 の再生方法では、有効な再生処理を行うことが難しい。

[0006] また、各種ガラス材料に使用されたセリウム系研磨材は、いわゆる廃棄物として排出される。使用済みセリウム系研磨材は、スラリーとして使用されることが多く、廃棄物として排出される場合は、使用済みセリウム系研磨材スラリーに、鉄（Fe）やアルミニウム（Al）のような凝集剤を加え、研磨材粒子を凝集して、ケーキ状にして排出される。本願においては、このような使用済みセリウム系研磨材スラリーに凝集剤を加えてケーキ状にした廃棄物を研磨材廃滓と称す。この研磨材廃滓は、希少資源であるセリウムを含む点においてリサイクル対象となる。しかし、研磨されたガラスを多く含むうえ、鉄（Fe）やアルミニウム（Al）のような凝集剤も含まれているため、効率的な再利用が容易ではない。

[0007] 例えば、特許文献 3 では、使用済みセリウム系研磨材に含まれる凝集剤を無機酸により除去するとともに、使用済みセリウム系研磨材に含まれるガラス屑や研磨材表面に付着しているガラスをフッ酸（HF）で溶解する再生技術が提案されている。しかしながら、フッ酸は研磨材を構成する希土類元素との反応性が高いため、フッ酸の処理によってはガラスのみを選択的に除去することが難しい。ガラスを完全に除去するために過剰のフッ酸を加えると、希土類元素とフッ酸との反応により、フッ化物が副生成してしまい、再生したセリウム系研磨材はその研磨速度が低下する傾向となり、研磨傷の発生を引き起こす特性になる傾向がある。さらに、この先行技術では、使用済みセリウム系研磨材に含まれる異物、例えば直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物を効率的に取り除くことが難しい。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開 2003-205460 号公報

特許文献2：特開平 11-33362 号公報

特許文献3：特開 2007-276055 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明は、以上のような事情を背景になされたものであり、使用済みセリウム系研磨材を含む廃研磨材スラリーまたは研磨材廃滓からなる研磨廃材からセリウム系研磨材を再生する際に、含有されたガラスや、鉄やアルミニウムのような凝集剤を効率的に除去し、研磨速度を回復させるとともに、直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物を効率的に取り除くことで研磨傷の発生を抑制したセリウム系研磨材を再生する技術を提供することを目的とする。
- [0010] 上記課題を解決するため、本発明は、使用済みのセリウム系研磨材を含む廃研磨材スラリーまたは研磨材廃滓からなる研磨廃材からセリウム系研磨材を再生する方法において、研磨廃材に、フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種を添加してスラリー状態とし、周速 4 m/sec 以上で攪拌することを特徴とするものとした。本発明によれば、ガラスを効率的に除去し、研磨速度が回復され、研磨傷の発生も抑制されたセリウム系研磨材を再生することが可能となる。
- [0011] 本発明において、フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種の添加剤（以下、単に添加剤と略す場合がある）を研磨廃材に加え、スラリー状態として 4 m/sec 以上で攪拌を行う。この攪拌速度は、 10 m/sec 以上がより好ましい。 4 m/sec 未満であると、研磨材粒子の凝集が十分にほぐれず、付着したガラスと研磨材との分離が効率的に行えなくなるからである。スラリーの攪拌は、攪拌速度が大きいほど分散がよくなるので好ましいが、あまり大きな攪拌速度であると、装置コストやエネルギーコストが増大するため、 100 m/sec 以下が好ましく、 80 m/sec 以下がさらに好ましい。攪拌装置として、T. K. フィルミックス（登録商標／プライミックス（株）製）を用いて、安定的な処理となる 50 m/sec 以下にすることが特に好ましい。本発明において、スラリーを攪拌する場合、その攪拌装置に特に制限はなく、種々の攪拌装置を使用できる。メディアを使用する攪拌装置でも可能であり、例えばビーズミルなどを使用でき

る。本発明におけるフッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種の添加剤は分散効果があり、周速 4 m/sec 以上で攪拌することと相俟って、ガラスが研磨材粒子から分離され、後工程における沈殿、上澄み液抜き出しと、フィルタリングとの少なくとも一方を実施すると、ガラスを効率的に除去できる。スラリーを周速 4 m/sec 以上で攪拌した後、フィルタリングを行った場合は研磨粒子のフィルターを通過する割合が向上する。

[0012] 本発明において、フッ酸を含有しない酸としては、カルボキシル基を2個以上有する酸、炭酸、リン酸などがあり、その塩としては、各酸のアルカリ金属塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩）、アンモニウム塩などがある。酸が2価以上の場合、その塩としては、複数の水素（H）のうち少なくとも1以上がアルカリ金属、アンモニウムに置換されていればよい。例えば、炭酸水素ナトリウム、クエン酸二水素カリウム、リン酸水素二アンモニウムなどの水素（H）の一部が置換されたものも含み、本発明では、このように一部しか置換されていない場合でも、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩に含まれる。また、その塩としては、酒石酸ナトリウムカリウムのように、複数の水素（H）が異なるアルカリ金属、アンモニウムに置換されている場合も含まれる。本発明におけるフッ酸を含有しない酸としては、カルボキシル基を2個以上有する酸及びその塩、並びにリン酸塩から選択される少なくとも一種を使用することが好ましい。また、酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が、安価で好ましいものである。

[0013] 本発明におけるカルボキシル基を2個以上有する酸及びその塩としては、クエン酸、酒石酸、グルコン酸、コハク酸、フマル酸、ポリアクリル酸、カルボキシメチルタルトロン酸（CMT）、カルボキシメチルオキシコハク酸（CMOS）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン四酢酸（HEDTA）、N-（2-ヒドロキシエチル）イミノ二酢酸（HIDA）、ジエチレントリアミノ五酢酸（DTPA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ニトリ

ロ三酢酸（NTA）、シュウ酸、またはこれらのアルカリ金属塩、アンモニウム（ NH_4 ）塩があり、なかでもナトリウム（Na）塩、カリウム（K）塩、アンモニウム（ NH_4 ）塩が好ましい。

[0014] また、本発明におけるリン酸塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム（ NH_4 ）塩があり、なかでもナトリウム（Na）塩、カリウム（K）塩、アンモニウム（ NH_4 ）塩が好ましい。具体的には、ピロリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ウルトラポリリン酸ナトリウム、オルトリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ポリリン酸カリウム、メタリン酸カリウムなどがあげられる。

[0015] 本発明において、フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種を添加する場合、単独または組み合わせて併用して添加することができる。これらの添加剤としては、クエン酸またはピロリン酸若しくはその塩が特に好ましい。添加量としては、スラリーの固形分に対して、0.01質量%～10質量%の範囲で添加することが好ましく、0.05質量%～6質量%の範囲がより好ましい。添加量が0.01質量%未満では、分散効果が不十分になり、ガラスと研磨材粒子の分離が不十分になりやすい。また、10質量%を超えて添加しても分散効果はほとんど増加しない。

[0016] 本発明において、攪拌するスラリーのpHをpH3～pH12とすることが好ましい。より好ましくはpH6～10である。pH3未満であると、セリウム系研磨材自体が溶解する傾向となり、再生率が悪くなる。pHがpH12を超えても、分散効果や、ガラスと研磨材粒子の分離のし易さに変化はないが、水酸化ナトリウムやアンモニア水などのアルカリ使用量が増える。

[0017] 本発明において、研磨廃材が研磨材廃滓である場合、研磨材廃滓に、フッ酸以外の酸により凝集剤成分を除去する凝集剤除去処理を予め行うことが好ましい。本発明における凝集剤除去処理は、フッ酸以外の酸により行う。フッ酸を利用しても、鉄やアルミニウムを除去することは可能であるが、フッ酸は希土類元素と反応してフッ化物を生成するため、再生したセリウム系研磨材にしたときに研磨傷を発生しやすくなる。また、本発明における凝集剤

除去処理は、フッ酸以外の酸として、硫酸、塩酸、硝酸から選ばれる無機酸、クエン酸、酒石酸、酢酸から選ばれる有機酸の少なくともいずれかの酸により行うことが好ましい。これらの酸であると、凝集剤として含まれる鉄やアルミニウムを容易に溶解することができる。この酸処理においては、硫酸が特に好ましい。硫酸は、凝集剤を除去する効率が比較的高く、再生時の廃水処理も容易に行えるので低コストで済むからである。

[0018] 本発明において、凝集剤が鉄、アルミニウムの少なくとも一方を含む場合、凝集剤除去処理におけるフッ酸以外の酸は、硫酸、塩酸、硝酸から選ばれる無機酸、クエン酸、酒石酸、酢酸から選ばれる有機酸の少なくともいずれかであることが好ましい。

[0019] 本発明の凝集剤除去処理において、凝集剤としての鉄やアルミニウムを取り除く場合は、鉄またはアルミニウム（両方含まれる場合はその合計） 1 mol あたりの酸使用量は、 n 価の無機酸であれば $2.5/n \sim 9/n\text{ mol}$ が好ましく、 $3/n \sim 6/n\text{ mol}$ がさらに好ましい。少なすぎると凝集剤成分の溶解除去が不十分になる傾向があり、多すぎると希土類成分の溶解が多くなり再生率が低下する傾向となる。一価の無機酸は塩酸、硝酸であり、二価の無機酸としては硫酸が挙げられる。また、本発明における酸処理において有機酸を使用する場合も、その酸使用量は上記した無機酸の場合と同様である。一価の有機酸は酢酸であり、二価の有機酸は酒石酸であり、三価の有機酸としてはクエン酸が挙げられる。

[0020] 本発明において、スラリーの攪拌後、スラリーをフィルタリングして異物やガラスを除去することが好ましい。このフィルタリングにより、研磨材粒子より大きな異物を効率的に除去することができ、また、凝集剤除去処理によりゲル化したガラス屑も除去することができるため、研磨傷の発生を抑制された再生セリウム系研磨材を実現することができる。このフィルタリングは、いわゆるカートリッジフィルター（使い捨て用）により行うことができるが、環境負荷を軽減するため、所定開口径のナイロンメッシュ（例えば、開口径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、V-SEP（テクノアルファ社製））を使用することが好ま

しい。

[0021] 本発明において、使用済みセリウム系研磨材から分離したガラスを除去する方法としては、攪拌後のスラリーを沈降、上澄み液の抜き出しを行い、必要に応じて、さらにリパルプと沈降、上澄み液の抜き出しを繰り返し、上澄み液中に含まれる、研磨材粒子よりも軽いガラス成分を除去することで行うことができる。また、上記したカートリッジフィルターでフィルタリングして研磨材を通過させ、ガラスを捕捉して除去することもできる。そして、沈降、上澄み液の抜き出しと、フィルタリングを組み合わせることもできる。

[0022] 本発明において、ガラスの除去或いは、ガラス及び異物の除去を行う場合、フィルターとしては $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ の濾過精度のものを使用することが好ましい。 $5\mu\text{m}$ を超えるフィルターのみを通過させると、とガラスや異物の除去が不十分になりやすく、再生されたセリウム系研磨材により研磨処理を行うと研磨傷が多く発生しやすくなる。特に、上澄み液の抜き出しを行っていない場合はその傾向が強くなる。また、 $1\mu\text{m}$ 未満では、研磨材粒子がフィルターを通過し難く、再生率が大きく低下する傾向となる。最初から $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ のフィルターを通過させると、フィルターが詰まりやすいので、 $5\mu\text{m}$ より大きなフィルターを予め通過させた後に、 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ のフィルターを通過させてもよい。例えば、 $10\mu\text{m}$ 、次に $5\mu\text{m}$ 、最後に $3\mu\text{m}$ というように順次複数のフィルターを通過させてもよい。ガラスの除去或いは、ガラス及び異物の除去を行う場合、攪拌後のスラリーの固形分はフィルターを通過する割合（フィルター固形分通過率）は50質量%以上が好ましく、70質量%がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましく、95質量%以上が特に好ましい。この固形分は、その大部分がセリウム系研磨材の研磨材粒子であるが、フィルタリング前は微量なガラスや異物も混入している。そして、この固形分は、フィルタリング前のスラリーとフィルタリング後のスラリーとについて、それぞれ全体質量を測定するとともに、十分に攪拌して一部サンプリングして赤外線乾燥水分計にて固形分濃度（質量%）を

測定できる。フィルター固形分通過率は、フィルタリング前後の固形分全量を計算して算出する。なお、全体質量は、直接測定してもよいし、全体スラリー量（体積）及びスラリーの比重を測定して計算して求めてもよい。

[0023] 本発明において、研磨廃材が研磨材廃滓である場合、その研磨材廃滓には特に制限はないが、使用済みセリウム系研磨材スラリーに、鉄系やアルミニウム系の凝集剤或いは有機高分子系の凝集剤を添加し、ろ過等により固液分離してケーキ状にしたものを用いることが好ましい。

[0024] 研磨材廃滓に含まれる使用済みセリウム系研磨材の平均粒径としては、廃滓そのものでは凝集が強く測定が困難なため、本発明における酸処理を行った後の添加剤を加えた攪拌処理前のスラリー中のセリウム系研磨材の平均粒径が、レーザー回折・散乱法による体積基準のメジアン径（ D_{50} ）で $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。 D_{50} が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満になると、研磨材廃滓に含まれるガラスとの分離が難しくなる傾向となる。また、 D_{50} は $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。 D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、得られる再生セリウム系研磨材が研磨傷を発生しやすい特性になる。さらに、使用済みセリウム系研磨材としては、ハードディスク用ガラス基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光学ガラスなどのガラス材料または水晶の研磨処理に使用されたものが好ましい。

[0025] また、本発明において、研磨廃材が廃研磨材スラリーである場合、その廃研磨材スラリーには特に制限はない。使用済みの廃研磨材スラリーの研磨材の平均粒径としては、使用済みセリウム系研磨材スラリーでは凝集が強く測定が困難なため、本発明における添加剤を加えた攪拌処理前スラリー中のセリウム系研磨材の平均粒径が、レーザー回折・散乱法による体積基準のメジアン径（ D_{50} ）で $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。 D_{50} が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満になると、ガラス成分の除去が難しくなる傾向となる。また、 D_{50} は $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。 D_{50} が $5\ \mu\text{m}$ を超えると、得られる再生セリウム系研

摩材スラリーが研磨傷を発生しやすい特性になる。また、廃研磨材スラリーとしては、ハードディスク用ガラス基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光学ガラスなどのガラス材料または水晶の研磨処理に使用されたものが好ましい。さらに、再生対象となる使用済みセリウム系研磨材スラリーは、固液が混合した状態、いわゆるスラリー状態のものだけではなく、保存などにより研磨材成分が沈降して固液が分離されたものであっても、これを攪拌してスラリー状態としたものも含まれる。

[0026] 本発明において、沈降、上澄み液抜き出し後のケーキは、そのままスラリー化して再生セリウム系研磨材スラリーとして使用することも可能であるが、乾燥または乾燥後に焼成を行って使用することもできる。また、フィルタリング後のスラリーを必要に応じて濃度調整をして再生セリウム系研磨材スラリーとして使用することも可能であるが、乾燥または乾燥後に焼成を行って使用することもできる。乾燥又は焼成後には、乾式粉碎或いは乾式粉碎及び乾式分級を行うことが好ましい。このようにすれば、粉末状の再生セリウム系研磨材を得ることができる。また、粉末状の再生セリウム系研磨材をスラリー化して使用することもできる。さらに、スラリー状の再生セリウム系研磨材は、再生品でないスラリー状のセリウム系研磨材と混合して使用でき、粉末状の再生セリウム系研磨材は、再生品でない粉末状のセリウム系研磨材と混合して使用することが可能である。なお、スラリー化或いは乾燥する前のケーキ状の再生セリウム系研磨材、スラリー化後の再生セリウム系研磨材及び粉末状の再生セリウム系研磨材は、そのまま単独または他のセリウム系研磨材原料と共に、研磨材の原料として使用することも可能である。本発明により得られる再生セリウム系研磨材は、ハードディスク用ガラス基板、液晶用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光学ガラスなどのガラス材料または水晶の研磨処理に使用することが好ましい。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、研磨速度が回復し、研磨傷の発生を抑制されたセリウム系研磨材を、使用済みのセリウム系研磨材を含む廃研磨材スラリーまたは研

摩材廃滓からなる研磨廃材から容易に再生することができる。また、本発明によれば、使用済みセリウム系研磨材の再利用が有効に行えるので、資源の有効利用という観点から極めて有効なものである。

発明を実施するための形態

[0028] 第一実施形態：この第一実施形態においては、再生対象の研磨廃材として、使用済みセリウム系研磨材を含む研磨材廃滓を用いた場合について説明する。

[0029] 実施例 1-1：再生対象の使用済みのセリウム系研磨材は、製品であるセリウム系研磨材（商品名ミレーク E23（三井金属鉱業（株）製、 $\text{CeO}_2/\text{TRIO}=63$ 質量％）を、研磨試験機 HSP-21 型（台東精機（株）製）にて、平面パネル用ガラスを研磨処理したもので、その研磨速度が研磨初期時の 50% 未満に低下するまで、研磨材スラリーを交換することなく使用したものをを用いた。そして、この使用済みセリウム系研磨材スラリーに、塩化第二鉄の凝集剤（関東化学社製）を加え、苛性ソーダ（関東化学社製）を添加してスラリー pH を pH7 以上にするこて、沈殿を生成した。この沈殿物には、研磨処理における平面パネルの破片物も混入していた。

[0030] 次に、この沈殿物をフィルタープレス（アタカ大機株式会社製、TFP-3）にて固液分離を行い、再生対象となるケーキ状の研磨材廃滓を得た。このようにして得られたケーキ状の研磨材廃滓は、含水率 50.2% で、Fe が固形分に対して 12 質量％混入していた。そして、Si（ケイ素）が固形分に対して 2 質量％含有されていた。

[0031] このような研磨材廃滓に、Fe の二倍等量となる 1mol/L 硫酸（Fe 1mol 当たり、硫酸 3mol ）を加え、凝集剤成分である Fe を溶解した。そして、静置して沈降した後、上澄み液を抜き出し、純水を加えて再度スラリー化した。この操作（沈降－上澄み液抜き出し－純水添加の再スラリー化）を繰り返し、上澄み液中の Fe 濃度が 0.3g/L 以下になるまで行った。上澄み液中の Fe 濃度が 0.3g/L 以下となったものを廃滓スラリーとした。

- [0032] そして、この廃滓スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした後、固形分に対して6質量%のクエン酸を添加して、pH調整材としてのアルカリ調整剤（アンモニア水）を加え、廃滓スラリーのpHをpH7とした。また、pH調整後のスラリー中のセリウム系研磨材の平均粒径 D_{50} は、 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ であった。
- [0033] pH調整後、攪拌装置T. Kフィルミックス（プライミックス（株）製）により、周速 50 m/sec にて攪拌処理を30秒間行った。攪拌処理後、ろ過精度 $3\text{ }\mu\text{m}$ のスロープピュアフィルター250L-SLS-030（（株）ロキテクノ社製）にてフィルタリングすることにより、異物除去の処理を行った。この異物除去処理を行ったフィルター内をデジタルマイクロスコープにより確認したところ、研磨材粒子より大きい直径 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上の異物が多数観察された。
- [0034] 異物除去の処理を行った後、廃滓スラリーの固液分離処理を行った。この固液分離処理は、スラリーを静置沈降後、上澄み液を抜き出し→純水添加→攪拌→再度静止沈降の操作を2回繰り返し、上澄み液を抜き出した。この固液分離処理により得られた回収固形分を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この再生セリウム系研磨材を、ICP-AES法によりSi成分の分析を行った結果、0.1質量%未満であり、ガラス成分がほとんど取り除かれていることが判明した。尚、上記した実施例1-1に関する研磨材廃滓の再生処理条件を表1に纏めて示す。

[0035]

[表1]

	酸の 種類	添加剤		p H 調整剤	p H	攪拌	3 μ m フィルター 通過性 (質量%)	焼成 処理 (℃)
		種類	添加量 (質量%)			周速 (m/sec)		
実施例 1-1	硫酸	クエン酸	6	有	7.0	50	99	無
実施例 1-2								800
実施例 1-3		ピロリン酸 Na	6	無	7.5	10	96	無
実施例 1-4								800
実施例 1-5						5	91	無
実施例 1-6								800
実施例 1-7						10	97	無
実施例 1-8								800
実施例 1-9		クエン酸	6	有	7.0	50	93	無
実施例 1-10						5	93	
実施例 1-11	硫酸	酒石酸	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-12		グルコン酸	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-13		コハク酸	6	有	7.0	50	99	無
実施例 1-14		フマル酸	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-15		ポリマリン酸	6	有	7.0	50	99	無
実施例 1-16		HEDTA	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-17		HIDA	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-18		DTPA	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-19		EDTA	6	有	7.0	50	99	無
実施例 1-20		NTA	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-21		シュウ酸	6	有	7.0	50	97	無
実施例 1-22		トリポリリン酸 Na	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-23		ヘキサメタリン酸 Na	6	有	7.0	50	99	無
実施例 1-24		ウルトラポリリン酸 Na	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-25		オルリン酸 Na	6	有	7.0	50	95	無
実施例 1-26		ピロリン酸 K	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-27		ポリリン酸 K	6	有	7.0	50	97	無
実施例 1-28		メタリン酸 K	6	有	7.0	50	98	無
実施例 1-29		炭酸水素 Na	6	有	7.0	50	91	無
比較例 1-1	硫酸	添加無し		有	7.0	50	—	無
比較例 1-2		ピロリン酸 Na	6	無	7.5		—	
比較例 1-3	3					25		
比較例 1-4	添加無し					有	6.8	
比較例 1-5	硫酸	クエン酸	6	有	7.0			

酸の種類：凝集剤除去処理におけるフッ酸以外の酸

添加剤：フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種

—：フィルタリング無し

[0036] この回収した再生セリウム系研磨材と、使用前のセリウム系研磨材（製品）について、その物性及び研磨評価を行った。物性は、BET法比表面積、粒度、組成（フッ素（F）、鉄（Fe）、ケイ素（Si）、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）、全酸化希土（TREO））について測定し、研磨評価は、研磨速度と研磨傷を調査した。試験条件は、次の通りである。

- [0037] 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、スラリー研磨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。
- [0038] 粒度：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、体積基準の小粒径側からの積算分率における1 0 %径（ D_{10} ）、5 0 %径（ D_{50} ）及び9 0 %径（ D_{90} ）を求めた。
- [0039] 全酸化希土（T R E O）の測定：研磨材原料或いは研磨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（研磨材）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、 $C e O_2$ / 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。
- [0040] フッ素含有量の測定：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（研磨材）、アルカリ溶融・温湯抽出により溶液化して測定を行った。
- [0041] ケイ素（S i）、鉄（F e）、カルシウム（C a）、アルミニウム（A l）含有量の測定：S iの含有量は、測定対象となる固形物（研磨材）をアルカリ溶融・温湯抽出により溶液化して、I C P-A E S法により測定した。S i以外のF e、C a、A lなどの含有量は、上記固形物（研磨材）をアルカリ溶融・温湯抽出後、塩酸溶解処理を行って、I C P-A E S法により測定した。
- [0042] 研磨速度：研磨機として、研磨試験機（H S P-2 1型、台東精機（株）製

）を用意した。この研摩試験機は、研摩材スラリー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、 100 g/L とした（分散媒は水のみ）。研摩対象物は 65 mm φ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。研摩面に対する研摩パッドの圧力は 9.8 kPa （ 100 g/cm^2 ）とし、研摩試験機の回転速度は 100 min^{-1} （rpm）に設定して研摩をした。研摩速度は、研摩前後のガラス重量を測定して研摩によるガラス重量の減少量を求め、使用前のセリウム系研摩材（製品）の減少量を100として、この製品研摩速度の相対値として、再生セリウム系研摩材の研摩速度を調べた。

[0043] 研摩傷：研摩傷評価は、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摩後のガラス表面を目視観察し、ガラス全面の観察範囲中に、幅1mm以上の研摩傷の本数をカウントし、合計8枚のガラスについて研摩傷観察を行い、その合計本数を研摩傷評価値とした。研摩傷の評価は、使用前のセリウム系研摩材（製品）による研摩傷と、再生セリウム系研摩材による研摩傷とを比較することにより調べた。この研摩傷評価では、合計本数が50本を超える場合は研摩材として使用困難で、50本～21本の場合は研摩材として使用可能で、20本～11本の場合は研摩材として好適なものであり、10本以下の場合が研摩材として特に好適なものとした。

[0044] 実施例1－1の再生セリウム系研摩材の物性及び研摩特性の測定結果を表2に示す。表2に示すように、実施例1－1の再生セリウム系研摩材の研摩速度は相対値98であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷とほぼ同等で、特に好適なものであった。これにより、この実施例1－1の再生セリウム系研摩材は、研摩処理の再利用として実用的なものであることが判明した。

[0045]

[表2]

	B E T 法 比表面積 (m ² /g)	粒度 (μm)			組成						研磨評価		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	F (質量%)	Fe (質量%)	Si (質量%)	Ca (質 量%)	Al (質量%)	TREO (質 量%)	CeO ₂ / TREO(%)	研磨速度 (相対値)	研磨傷 (本)
製品(E23)	3.3	0.6	1.3	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	100	4
実施例 1-1	3.5	0.7	1.4	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	98	5
実施例 1-2	3.4	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	102	4
実施例 1-3	3.2	0.6	1.4	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	6
実施例 1-4	3.1	0.6	1.3	2.4	6.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	110	5
実施例 1-5	3.7	0.6	1.3	2.4	6.3	0.2	0.1	<0.1	<0.1	96	62	103	10
実施例 1-6	3.4	0.7	1.4	2.4	6.1	0.2	0.1	<0.1	<0.1	96	63	109	18
実施例 1-7	4.0	0.6	1.3	2.4	6.4	0.2	0.2	0.1	0.1	95	63	108	22
実施例 1-8	3.6	0.7	1.3	2.4	6.1	0.2	0.2	0.1	0.1	96	62	113	29
実施例 1-9	3.8	0.6	1.3	2.4	6.3	0.2	0.1	<0.1	<0.1	95	62	100	13
実施例 1-10	4.2	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	0.2	0.1	0.1	95	63	105	23
実施例 1-11	3.3	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	100	6
実施例 1-12	3.5	0.6	1.3	2.4	6.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	6
実施例 1-13	3.7	0.6	1.3	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	99	5
実施例 1-14	3.4	0.6	1.4	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	101	7
実施例 1-15	3.4	0.7	1.4	2.4	6.4	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	5
実施例 1-16	3.6	0.6	1.3	2.4	6.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	101	6
実施例 1-17	3.3	0.7	1.4	2.4	6.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	97	5

[0046] [表3]

	B E T 法 比表面積 (m ² /g)	粒度 (μm)			組成							研磨評価	
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	F (質量%)	Fe (質量%)	Si (質量%)	Ca (質 量%)	Al (質量%)	TREO (質 量%)	CeO ₂ /TREO(%)	研磨速度 (相対値)	研磨傷 (本)
実施例 1-18	3.4	0.7	1.3	2.4	6.1	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	104	5
実施例 1-19	3.6	0.6	1.3	2.4	6.3	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	100	6
実施例 1-20	3.5	0.6	1.3	2.4	6.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	98	7
実施例 1-21	3.6	0.7	1.4	2.4	6.4	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	101	5
実施例 1-22	3.2	0.7	1.4	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	96	6
実施例 1-23	3.5	0.7	1.3	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	101	5
実施例 1-24	3.4	0.6	1.3	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	6
実施例 1-25	3.6	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	97	5
実施例 1-26	3.6	0.6	1.3	2.4	6.2	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	99	8
実施例 1-27	3.7	0.7	1.3	2.4	6.3	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	5
実施例 1-28	3.5	0.7	1.4	2.4	6.4	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	99	6
実施例 1-29	3.6	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	0.1	<0.1	<0.1	96	63	97	13
比較例 1-1	5.2	0.7	1.4	2.4	6.3	0.2	1.6	0.5	0.4	93	62	53	*
比較例 1-2	4.8	0.7	1.3	2.4	6.4	0.2	0.4	0.2	0.2	93	62	89	*
比較例 1-3	2.5	0.9	2.6	5.1	6.3	0.2	0.8	0.6	0.5	96	62	122	*
比較例 1-4	48.4	1.1	3.4	11.6	2.6	6.5	2.8	0.8	1.1	71	63	12	*
比較例 1-5	4.7	0.7	1.4	2.4	6.3	0.2	1.0	0.4	0.4	95	62	110	*

(*: 研磨傷が多すぎて計測不能)

[0047] 実施例 1-2 : この実施例 1-2 は、上記実施例 1-1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、フィルタリングしてから固液分離した研磨材を乾燥後、800℃で焼成処理をした後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この実施例 1-2 の再生処理条件を表 1 に示す。また、この実施例 1-2 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 2 に示す。

[0048] 表 2 に示すように、実施例 1-2 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、102（相対値）であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷とほぼ同等で、特に好適なものであった。これにより、この実施例 1-2 の再生セリウム系研磨材は、研磨処理の再利用として実用的なものであることが判明した。

[0049] 実施例 1-3 : この実施例 1-3 は、上記実施例 1-1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、クエン酸の代わりに、ピロリン酸ナトリウムを使用した。また、アルカリ調整剤による pH 調整は行わず、スラリー pH は pH 7.5 であった。その他の条件は、上記実施例 1-1 と同じとした。実施例 1-3 の再生処理条件を表 1 に示す。また、実施例 1-3 の再生セリウム系研磨材について、その物性及び研磨評価を行った結果を表 2 に示す。

[0050] 表 2 に示すように、実施例 1-3 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は相対値 98 であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷とほぼ同等で、特に好適なものであった。これにより、この実施例 1-3 の再生セリウム系研磨材は、研磨処理の再利用として実用的なものであることが判明した。

[0051] 実施例 1-4 : この実施例 1-4 は、上記実施例 1-3 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、フィルタリングしてから固液分離した研磨材を乾燥後、800℃で焼成処理をした後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この実施例 1-4 の再生処理条件を表 1 に示す。また、この実施例 1-4 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 2 に示す。

- [0052] 表2に示すように、実施例1-4の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、110（相対値）であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷とほぼ同等で、特に好適なものであった。これにより、この実施例1-4の再生セリウム系研摩材は、研摩処理の再利用として実用的なものであることが判明した。
- [0053] 実施例1-5：この実施例1-5は、上記実施例1-3と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を10m/secとしたものである。この実施例1-5の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-5の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。
- [0054] 表2に示すように、実施例1-5の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、103（相対値）であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷よりわずかに多かったが、実用上まったく問題のない程度のもので、特に好適なものであることが判明した。
- [0055] 実施例1-6：この実施例1-6は、上記実施例1-4と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を10m/secとしたものである。この実施例1-6の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-6の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。
- [0056] 表2に示すように、実施例1-6の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、109（相対値）であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷より多かったが、研摩材としては好適であることが判明した。
- [0057] 実施例1-7：この実施例1-7は、上記実施例1-3と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を5m/secとしたものである。この実施例1-7の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-7の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。

- [0058] 表2に示すように、実施例1-7の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、108（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷より多く、22本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。
- [0059] 実施例1-8：この実施例1-8は、上記実施例1-4と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を5 m/secとしたものである。この実施例1-8の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-8の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。
- [0060] 表2に示すように、実施例1-8の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、113（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷より多く、29本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。
- [0061] 実施例1-9：この実施例1-9は、上記実施例1-1と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を10 m/secとしたものである。この実施例1-9の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-9の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。
- [0062] 表2に示すように、実施例1-9の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、100（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷より多かったが、研摩材としては好適であることが判明した。
- [0063] 実施例1-10：この実施例1-10は、上記実施例1-1と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を5 m/secとしたものである。この実施例1-10の再生処理条件を表1に示す。また、この実施例1-10の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2に示す。
- [0064] 表2に示すように、実施例1-10の再生セリウム系研摩材の研摩速度は

、105（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷より多く、23本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。

[0065] 実施例1-11～29：この実施例1-11～29では、上記実施例1-1と基本的に同じ再生処理条件で、廃滓スラリーに添加する添加剤を各種変更した場合を評価したものである。実施例1-11～29の再生処理条件を表1に示す。尚、再生処理におけるpH調整剤としてはアルカリ調整剤（アンモニア水）または塩酸を用い、実施例1-18、1-19の場合はアルカリ調整剤を添加しないとHEDTA、DTPA、EDTAは溶解しなかった。さらに、コハク酸、HIDAはアルカリ調整剤を添加しないと溶解しにくかった。また、この実施例1-11～29の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表2及び表3に示す。

[0066] 表2及び表3に示すように、実施例1-11～29の各種添加剤を用いた再生セリウム系研摩材の研摩速度は、少なくとも96（相対値）以上の値であった。また、実施例1-11～29の再生セリウム研摩材の研摩傷は、実施例1-29では13本確認されたが、その他のものは10本未満であった。実施例1-11～29の各種添加剤を用いても、良好なセリウム系研摩材を再生できることが判明した。

[0067] 比較例1-1：この比較例1-1では、上記実施例1-1と同じ研摩材廃滓（含水率50.2%、Feが固形分に対して12質量%混入、Siが固形分に対して2質量%含有）を用いた。

[0068] この研摩材廃滓に、Feの二倍等量となる1mol/L硫酸（Fe 1molあたり、硫酸 3mol）を加え、凝集剤成分であるFeを溶解した。そして、実施例1-1の場合と同様に、静置して沈降した後、上澄み液を抜き出し、純水を加えて再度スラリー化した。この操作（沈降－上澄み液抜き出し－純水添加の再スラリー化）を繰り返し、上澄み液中のFe濃度が0.3g/L以下になるまで行った。上澄み液中のFe濃度が0.3g/L以下となったものを廃滓スラリーとした。

- [0069] そして、この廃滓スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした後、添加剤を加えることなくアルカリ調整剤（アンモニア水）のみを加え、廃滓スラリー pH を $\text{pH} 7.0$ とした。 pH 調整後、攪拌装置 T. K フィルミックス（プライミクス（株）製）により、周速 50 m/sec にて攪拌処理を 30 秒間行った。
- [0070] 攪拌処理後、フィルタリングを実施せず、スラリーの固液分離処理して得られた固形分を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この比較例 1-1 の再生処理条件を表 1 に示す。また、比較例 1-1 の再生セリウム系研磨材の物性及び研磨特性を表 3 に示す。
- [0071] 表 3 に示すように、比較例 1-1 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は 53 （相対値）であった。また、比較例 1-1 の再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。さらに、組成的には、 Si 、 Ca 、 Al が各実施例の再生セリウム系研磨材より、多く含有されていることが確認された。
- [0072] 比較例 1-2：この比較例 1-2 では、上記実施例 1-3 の再生処理条件の中で、アルカリ調整剤（アンモニア水）による pH 調整をせず、攪拌処理後のフィルタリングを実施しない条件にて、再生処理を行った。この比較例 1-2 の再生処理条件を表 1 に示す。また、比較例 1-2 の再生セリウム系研磨材の物性及び研磨特性を表 3 に示す。
- [0073] 表 3 に示すように、比較例 1-2 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は 89 （相対値）であった。また、比較例 1-2 の再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。さらに、組成的には、 Si 、 Ca 、 Al が各実施例の再生セリウム系研磨材より、多く含有されていることが確認された。
- [0074] 比較例 1-3：この比較例 1-3 では、上記比較例 1-2 の再生処理条件の中で、攪拌処理時の周速を 3 m/sec として、フィルタリングを実施して

再生処理を行った。この比較例 1－3 の再生処理条件を表 1 に示す。また、比較例 1－3 の再生セリウム系研摩材の物性及び研摩特性を表 3 に示す。

[0075] 表 3 に示すように、比較例 1－3 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 122（相対値）と非常に高い値であった。しかしながら、比較例 1－3 の再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。さらに、組成的には、S i、C a、A l が各実施例の再生セリウム系研摩材より、多く含有されていることが確認された。

[0076] 比較例 1－4：この比較例 1－4 では、上記実施例 1－1 で示した再生処理条件において、酸処理、アルカリ調整剤による pH 調整、添加剤を加えてのスラリーの攪拌処理を行わず、フィルタリングを実施して再生処理を行った。この比較例 1－4 の再生処理条件を表 1 に示す。また、比較例 1－4 の再生セリウム系研摩材の物性及び研摩特性を表 3 に示す。

[0077] 表 3 に示すように、比較例 1－4 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 12（相対値）と非常に低い値であった。また、比較例 1－4 の再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。そして、組成的には、S i、C a、A l が各実施例の再生セリウム系研摩材より、多く含有されていることが確認された。さらに、研摩材の比表面積も非常に大きく、その粒度も大きい値であることが確認された。

[0078] 比較例 1－5：この比較例 1－5 は、上記実施例 1－1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 3 m／s e c としたものである。この比較例 1－5 の再生処理条件を表 1 に示す。また、この比較例 1－5 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 3 に示す。

[0079] 表 3 に示すように、比較例 1－5 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、110（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで

、非常に傷が多いため計測が不能であった。

[0080] 第二実施形態：この第二実施形態においては、再生対象の研摩廃材として、使用済みセリウム系研摩材スラリーを用いた場合について説明する。

[0081] 実施例 2-1：再生対象の使用済みセリウム系研摩材スラリーは、スラリー中の Si が研摩材（固形分）に対して 1.1 質量%含有するものを使用した。また、この使用済みセリウム系研摩材スラリーの研摩材平均粒径 D_{50} は $1.3 \mu\text{m}$ （この平均粒径 D_{50} は、以下に示すように使用済みセリウム系研摩材スラリーにクエン酸を添加し、アルカリ調整剤（アンモニア水）により pH 調整した攪拌処理前スラリー中のセリウム系研摩材の値である。）であった。尚、使用前のセリウム系研摩材は、商品名ミレーク E23（三井金属鉱業（株）製、 $\text{CeO}_2/\text{TREO}=63$ 質量%、）であり、この再生対象の使用済みセリウム系研摩材スラリーは、研摩試験機 HSP-21 型（台東精機（株）製）にて、平面パネル用ガラスを研摩処理したもので、その研摩速度が研摩初期時の 50%未満に低下するまで、研摩材スラリーを交換することなく使用したものである。

[0082] まず、この使用済みセリウム系研摩材スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした。このスラリーの上澄み液中の Si 濃度を測定したところ、 20 mg/L であった。そして、スラリー中の研摩材に対して 3 質量%となる添加量のクエン酸をスラリーに添加した。その後、pH 調整剤としてのアルカリ調整剤（アンモニア水）を加え、スラリーの pH を pH 8.2 とした。

[0083] pH 調整後、攪拌装置 T.K. フィルミックス（プライミクス（株）製）により、周速 50 m/sec にて攪拌処理を 30 秒間行った。攪拌処理後、ろ過精度 $3 \mu\text{m}$ のダイア I I フィルター 250L-DCP-030（（株）ロキテキノ製）にてフィルタリングを行い、その後スラリーの固液分離処理を行った。固液分離処理は、攪拌処理後のスラリーを静止沈降後、上澄み液を抜き出し→純水添加→攪拌→再度静止沈降の操作を 2 回繰り返し、上澄み液を抜き出した。この固液分離した 1 回目の上澄み液の Si 濃度を測定したと

ころ、 1100 mg/L であった。この Si 濃度の結果から、ほとんどの Si （ガラス成分）が除去されていたことが確認された。

[0084] 固液分離した研磨材を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この実施例2-1の再生処理条件を表4及び表5に示す。

[0085]

[表4]

	100g/L スラリー 上澄み液 Si 濃度 (mg/L)	添加剤		pH 調整剤	pH
		種類	添加量 (質量%)		
実施例 2-1	20	クエン酸	3	有	8.2
実施例 2-2		ヒ°リン酸 Na	3	無	8.4
実施例 2-3					
実施例 2-4		クエン酸	3	有	8.2
実施例 2-5					
実施例 2-6					
実施例 2-7					8.2
実施例 2-8					
実施例 2-9					
実施例 2-10		ヒ°リン酸 Na	3	無	8.4
実施例 2-11					
実施例 2-12		酒石酸	3	有	8.2
実施例 2-13		グルコン酸	3	有	8.2
実施例 2-14		コハク酸	3	有	8.2
実施例 2-15		フマル酸	3	有	8.2
実施例 2-16		ポリマクリル酸	3	有	8.2
実施例 2-17		HEDTA	3	有	8.2
実施例 2-18		HIDA	3	有	8.2
実施例 2-19		DTPA	3	有	8.2
実施例 2-20		EDTA	3	有	8.2
実施例 2-21		NTA	3	有	8.2
実施例 2-22		シュウ酸	3	有	8.2
実施例 2-23		トリボ°リン酸 Na	3	有	8.2
実施例 2-24		ヘキサメタリン酸 Na	3	有	8.2
実施例 2-25		ウルトラボ°リン酸 Na	3	有	8.2
実施例 2-26		オルトリン酸 Na	3	有	8.2
実施例 2-27		ヒ°リン酸 K	3	有	8.2
実施例 2-28		ボ°リン酸 K	3	有	8.2
実施例 2-29		メタリン酸 K	3	有	8.2
実施例 2-30		炭酸水素 Na	3	有	8.2
比較例 2-1	20	添加無し		有	8.0
比較例 2-2		クエン酸	3		8.1
比較例 2-3		添加無し (HF)		無	—
比較例 2-4		ヒ°リン酸 Na	3	無	8.4

添加剤：フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種

[表5]

	攪拌		フィルタリング (ろ過精度)		固液分離 1回目 上澄み液 Si 濃度 (mg/L)	焼成処理 (°C)
	装置	周速 (m/sec)	ろ過 有無	固形分 通過率 (質量%)		
実施例 2-1	F	5 0	有 (3 μ m)	9 9	1 1 0 0	無
実施例 2-2						8 0 0
実施例 2-3			無	—	1 1 0 0	無
実施例 2-4						8 0 0
実施例 2-5		1 0	有 (3 μ m)	9 6	1 0 3 0	無
実施例 2-6						8 0 0
実施例 2-7			有 (5 μ m)	9 9	1 0 1 0	無
実施例 2-8						8 0 0
実施例 2-9		5	有 (3 μ m)	9 2	9 6 0	無
実施例 2-10						8 0 0
実施例 2-11			有 (5 μ m)	9 5	9 2 0	無
実施例 2-12						8 0 0
実施例 2-13		1 0	無	—	1 0 0 0	無
実施例 2-14		5			9 3 0	
実施例 2-15		5 0	有 (3 μ m)	9 9	1 1 0 0	無
実施例 2-16				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-17				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-18				9 8	1 0 9 0	
実施例 2-19				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-20				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-21				9 8	1 1 0 0	
実施例 2-22				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-23				9 9	1 0 9 0	
実施例 2-24				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-25				9 7	1 0 8 0	
実施例 2-26				9 8	1 0 9 0	
実施例 2-27				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-28				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-29				9 6	1 0 8 0	
実施例 2-30				9 9	1 1 0 0	
実施例 2-31				9 8	1 1 0 0	
実施例 2-32				9 8	1 1 0 0	
実施例 2-33				9 3	1 0 0 0	
比較例 2-1	F	5 0	有 (5 μ m)	6 5	2 0	無
比較例 2-2		3		4 2		
比較例 2-3	M	0. 9 4		2 1	1 1 0 0	
比較例 2-4	F	3	無	—	3 0	

攪拌装置F：T. K. フィルミックス
M：マグネチックスターラー

[0087] この回収した再生セリウム系研磨材と、使用前のセリウム系研磨材（製品）について、その物性及び研磨評価を行った。物性は、B E T 法比表面積、

粒度、組成（フッ素（F）、ケイ素（Si）、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）、全酸化希土（TREO））について測定し、研摩評価は、研摩速度と研摩傷を調査した。これらの測定条件は、第一実施形態と同様である。尚、組成に関する測定では、使用済みセリウム系研摩材スラリーからセリウム系研摩材を回収し、そのセリウム系研摩材を用いて行った。

[0088] 表6に、実施例2-1の再生セリウム系研摩材スラリーにおける研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を示す。表6に示すように、実施例2-1の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、相対値95であり、また、再生セリウム系研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷とほぼ同等で特に好適なものであった。これにより、この実施例2-1の再生セリウム系研摩材は、研摩処理の再利用として実用的なものであることが判明した。

[0089]

[表6]

	BET法 比表面積 (m ² /g)	粒度 (μm)			組成					研摩評価		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	F (質量%)	Si (質量%)	Ca (質量%)	Al (質量%)	TREO (質量%)	CeO ₂ / TREO(%)	研摩速度 (相対値)	研摩傷 (本)
製品(E23)	3.3	0.6	1.3	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	100	4
実施例 2-1	3.7	0.7	1.3	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	95	5
実施例 2-2	3.3	0.7	1.4	2.4	6.1	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	102	4
実施例 2-3	3.6	0.6	1.3	2.4	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	98	9
実施例 2-4	3.1	0.6	1.3	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	110	8
実施例 2-5	4.2	0.6	1.3	2.4	6.4	0.1	<0.1	<0.1	96	63	93	9
実施例 2-6	3.9	0.7	1.4	2.4	6.2	0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	11
実施例 2-7	4.0	0.6	1.3	2.4	6.3	0.1	<0.1	<0.1	96	62	94	13
実施例 2-8	3.8	0.7	1.4	2.4	6.1	0.1	<0.1	<0.1	95	62	100	14
実施例 2-9	4.5	0.7	1.3	2.4	6.4	0.2	0.1	0.1	95	62	90	22
実施例 2-10	4.1	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	0.1	0.1	95	62	97	25
実施例 2-11	4.3	0.7	1.3	2.4	6.4	0.2	0.1	0.1	95	62	92	24
実施例 2-12	4.0	0.7	1.4	2.4	6.2	0.2	0.1	0.1	94	62	98	28
実施例 2-13	3.8	0.6	1.3	2.4	6.3	0.1	<0.1	<0.1	95	63	96	19
実施例 2-14	3.8	0.7	1.3	2.4	6.4	0.2	0.1	0.1	95	62	92	29
実施例 2-15	3.9	0.7	1.4	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	99	5
実施例 2-16	4.1	0.7	1.3	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	98	6
実施例 2-17	4.0	0.6	1.4	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	101	7
実施例 2-18	4.2	0.6	1.3	2.4	6.1	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	99	8
実施例 2-19	3.8	0.7	1.4	2.4	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	97	5
実施例 2-20	4.0	0.6	1.3	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	102	6

[0090] [表7]

	B E T 法 比表面積 (m^2/g)	粒度 (μm)			組成					研磨評価		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀	F (質量%)	S i (質量%)	C a (質量%)	A l (質量%)	TREO (質量%)	CeO ₂ / TREO(%)	研磨速度 (相対値)	研磨傷 (本)
実施例 2-21	3.9	0.6	1.4	2.4	6.1	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	98	6
実施例 2-22	4.4	0.6	1.3	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	98	6
実施例 2-23	3.8	0.7	1.4	2.4	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	100	5
実施例 2-24	4.0	0.7	1.4	2.4	6.1	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	99	7
実施例 2-25	4.3	0.6	1.3	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	97	8
実施例 2-26	3.9	0.7	1.3	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	100	6
実施例 2-27	4.2	0.6	1.3	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	103	5
実施例 2-28	4.0	0.7	1.4	2.4	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	101	5
実施例 2-29	4.1	0.6	1.4	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	95	63	97	6
実施例 2-30	3.8	0.6	1.3	2.4	6.2	<0.1	<0.1	<0.1	96	62	98	5
実施例 2-31	3.9	0.7	1.4	2.4	6.4	<0.1	<0.1	<0.1	96	63	102	7
実施例 2-32	4.2	0.6	1.4	2.4	6.3	<0.1	<0.1	<0.1	95	62	98	6
実施例 2-33	3.6	0.7	1.3	2.4	6.2	0.1	<0.1	<0.1	95	62	96	12
比較例 2-1	5.2	0.7	1.3	2.4	6.3	1.0	0.5	0.4	93	62	51	*
比較例 2-2	4.8	0.7	1.3	2.4	6.4	0.9	0.5	0.4	91	62	60	*
比較例 2-3	7.8	0.9	1.6	2.7	8.4	<0.1	0.5	0.4	96	62	99	*
比較例 2-4	4.3	0.7	1.3	2.4	6.4	0.9	0.5	0.4	93	62	63	*

(* : 研磨傷が多すぎて計測不能)

- [0091] 実施例 2-2 : この実施例 2-2 は、上記実施例 2-1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、フィルタリングしてから固液分離した研磨材を乾燥後、800℃で焼成処理をした後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この実施例 2-2 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-2 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。
- [0092] 表 6 に示すように、実施例 2-2 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、102（相対値）であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷とほぼ同等で特に好適なものであった。これにより、この実施例 2-2 の再生セリウム系研磨材は、研磨処理の再利用として実用的なものであることが判明した。
- [0093] 実施例 2-3 : この実施例 2-3 では、上記実施例 2-1 と同じ使用済みセリウム系研磨材スラリーを用いた（Si を研磨材に対して 1.1 質量%含有）。
- [0094] そして、この使用済みセリウム系研磨材スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした。このスラリーの上澄み液中の Si 濃度を測定したところ、20 mg/L であった。
- [0095] そして、スラリー中の研磨材に対して 3 質量%となる添加量のピロリン酸ナトリウムをスラリーに添加した。このときのスラリー pH は pH 8.4 であった。
- [0096] その後、攪拌装置 T. K フィルミックス（プライミックス（株）製）により、周速 50 m/sec にて攪拌処理を 30 秒間行った。攪拌処理後、フィルタリングを行わず、実施例 1 と同様なスラリーの固液分離処理を行った。この固液分離処理における 1 回目の上澄み液の Si 濃度を測定したところ、1100 mg/L であった。この Si 濃度の結果から、ほとんどの Si（ガラス成分）が除去されていることが確認された。
- [0097] 固液分離した研磨材を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研磨材として回収した。この実施例 2-3 の再生処理条件を表 4 及び

表 5 に纏めて示す。

[0098] また、この実施例 2－3 の再生セリウム系研摩材の物性及び組成、研摩評価を行った結果を表 6 に示す。表 6 に示すように、実施例 2－3 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 98（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷よりわずかに多かったが、実用上まったく問題のない程度のもので、特に好適なものであることが判明した。

[0099] 実施例 2－4：この実施例 2－4 は、上記実施例 2－3 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、固液分離した研摩材を乾燥後、800℃で焼成処理をした後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研摩材として回収した。この実施例 2－4 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2－4 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 6 に示す。

[0100] 表 6 に示すように、実施例 2－4 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、110（相対値）であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷とほぼ同等であった。これにより、この実施例 2－4 の再生セリウム系研摩材は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷よりわずかに多かったが、実用上まったく問題のない程度のもので、特に好適なものであることが判明した。

[0101] 実施例 2－5：この実施例 2－5 は、上記実施例 1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 10 m/sec としたものである。この実施例 2－5 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2－5 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 6 に示す。

[0102] 表 6 に示すように、実施例 2－5 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、93（相対値）であり、また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷よりわずかに多かったが、実用上まったく問題のない程度のもので、特に好適なものであることが判明した。

- [0103] 実施例 2-6 : この実施例 2-6 は、上記実施例 2-2 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 10 m/sec としたものである。この実施例 2-6 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-6 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。
- [0104] 表 6 に示すように、実施例 2-6 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、98 (相対値) であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材 (製品) の研磨傷より多かったが、研磨材としては好適であることが判明した。
- [0105] 実施例 2-7 : この実施例 2-7 は、上記実施例 2-5 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、ろ過処理をろ過精度 $5\text{ }\mu\text{m}$ のダイヤ I I フィルター 250 L-DCP-050 ((株) ロキテクノ製) を使用して行った。この実施例 2-7 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-7 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。
- [0106] 表 6 に示すように、実施例 2-7 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、94 (相対値) であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材 (製品) の研磨傷より多かったが、研磨材としては好適であることが判明した。
- [0107] 実施例 2-8 : この実施例 2-8 は、上記実施例 2-6 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、ろ過処理をろ過精度 $5\text{ }\mu\text{m}$ としたものである。この実施例 2-8 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-8 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。
- [0108] 表 6 に示すように、実施例 2-8 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、100 (相対値) であり、また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材 (製品) の研磨傷より多かったが、研磨材としては好適であることが判明した。

- [0109] 実施例 2-9 : この実施例 2-9 は、上記実施例 2-1 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 5 m/s としたものである。この実施例 2-9 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-9 の再生セリウム系研摩材 3 の物性、組成、研摩評価の結果を表 6 に示す。
- [0110] 表 6 に示すように、実施例 2-9 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、90 (相対値) であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材 (製品) の研摩傷より多く、22 本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。
- [0111] 実施例 2-10 : この実施例 2-10 は、上記実施例 2-2 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 5 m/s としたものである。この実施例 2-10 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-10 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 6 に示す。
- [0112] 表 6 に示すように、実施例 2-10 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、97 (相対値) であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材 (製品) の研摩傷より多く、25 本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。
- [0113] 実施例 2-11 : この実施例 2-11 は、上記実施例 2-9 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、ろ過処理をろ過精度 $5\text{ }\mu\text{m}$ としたものである。この実施例 2-11 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-11 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 6 に示す。
- [0114] 表 6 に示すように、実施例 2-11 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は、92 (相対値) であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材 (製品) の研摩傷より多く、24 本確認されたが、研摩材としては使用可能であることが判明した。
- [0115] 実施例 2-12 : この実施例 2-12 は、上記実施例 2-10 と基本的には

同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理後、ろ過処理をろ過精度 $5\ \mu\text{m}$ としたものである。この実施例 2-12 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-12 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。

[0116] 表 6 に示すように、実施例 2-12 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、98（相対値）であった。また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷より多く、28 本確認されたが、研磨材としては使用可能であることが判明した。

[0117] 実施例 2-13：この実施例 2-13 は、上記実施例 2-3 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 10 m/sec としたものである。この実施例 2-13 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-13 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。

[0118] 表 6 に示すように、実施例 2-13 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、96（相対値）であった。また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷より多かったが、研磨材としては好適であることが判明した。

[0119] 実施例 2-14：この実施例 2-14 は、上記実施例 2-3 と基本的には同じ条件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 5 m/sec としたものである。この実施例 2-14 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この実施例 2-14 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 に示す。

[0120] 表 6 に示すように、実施例 2-14 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は、92（相対値）であった。また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷より多く、29 本確認されたが、研磨材としては使用可能であることが判明した。

[0121] 実施例 2-15～33：この実施例 1-15～33 では、上記実施例 2-1 と基本的に同じ再生処理条件で、使用済みセリウム系研磨材スラリーに添加

する添加剤を各種変更した場合を評価したものである。実施例 2-15~33 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。尚、再生処理における pH 調整剤としてアルカリ調整剤（アンモニア水）または塩酸を用い、実施例 2-22、2-23 の場合はアルカリ調整剤を添加しないと HEDTA、DTPA、EDTA は溶解しなかった。さらに、コハク酸、HIDA はアルカリ調整剤を添加しないと溶解しにくかった。また、この実施例 2-15~33 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 6 及び表 7 に示す。

[0122] 表 6 及び表 7 に示すように、実施例 2-15~33 の各種添加剤を用いた再生セリウム系研磨材の研磨速度は、少なくとも 96（相対値）以上の値であった。また、実施例 2-15~33 の再生セリウム研磨材の研磨傷は、実施例 2-33 では 12 本確認されたが、その他のものは 10 本未満であった。実施例 2-15~33 の各種添加剤を用いても、良好なセリウム系研磨材を再生できることが判明した。

[0123] 比較例 2-1：この比較例 2-1 では、上記実施例 2-1 と同じ使用済みセリウム系研磨材スラリーを用いた（Si を研磨材に対して 1.1 質量%含有）。

[0124] そして、この使用済みセリウム系研磨材スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした。このスラリーの上澄み液中の Si 濃度を測定したところ、20 mg/L であった。

[0125] スラリーにアルカリ調整剤（アンモニア水）を加え、スラリーの pH を pH 8.0 とした。

[0126] pH 調整後、攪拌装置 T. K フィルミックス（プライミクス（株）製）により、周速 50 m/sec にて攪拌処理を 30 秒間行った。攪拌処理後、実施例 2-1 と同様なスラリーの固液分離処理を行った。この固液分離処理における 1 回目の上澄み液の Si 濃度を測定したところ、20 mg/L であった。この Si 濃度の結果から、ほとんどの Si（ガラス成分）が残存していることが確認された。

[0127] 攪拌処理後、フィルタリングしてから固液分離した研磨材を乾燥後、ハン

マー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研摩材として回収した。尚、この比較例 2-1 でのフィルタリングは、ろ過精度 $5\mu\text{m}$ のダイア I I フィルター 250 L-DCP-050（（株）ロキテクノ製）を使用した（以下の比較例 2-2、比較例 2-3 も同じ）。この比較例 2-1 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。

[0128] また、この比較例 2-1 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 7 に示す。表 7 に示すように、比較例 2-1 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 5.1（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。

[0129] 比較例 2-2：この比較例 2-2 では、上記実施例 2-1 と同じ使用済みセリウム系研摩材スラリーを用いた（Si を研摩材に対して 1.1 質量%含有）。

[0130] そして、この使用済みセリウム系研摩材スラリーを、純水を用いて濃度 100g/L のスラリーとした。このスラリーの上澄み液中の Si 濃度を測定したところ、 20mg/L であった。

[0131] そして、スラリー中の研摩材に対して 3 質量%となる添加量のクエン酸をスラリーに添加した。その後、アルカリ調整剤（アンモニア水）を加え、スラリーの pH を pH 8.1 とした。

[0132] pH 調整後、攪拌装置 T. K フィルミックス（プライミックス（株）製）により、周速 3m/sec にて攪拌処理を 30 秒間行った。攪拌処理後、フィルタリングをしてから、スラリーの固液分離処理を行った。この固液分離処理における 1 回目の上澄み液の Si 濃度を測定したところ、 20mg/L であった。この Si 濃度の結果から、ほとんどの Si（ガラス成分）が残存していることが確認された。

[0133] 固液分離した研摩材を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研摩材として回収した。この比較例 2-2 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。

- [0134] また、この比較例 2-2 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 7 に示す。表 7 に示すように、比較例 2-2 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 60（相対値）であった。また、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。
- [0135] 比較例 2-3：この比較例 2-3 では、上記実施例 2-1 と同じ使用済みセリウム系研摩材スラリーを用いた（Si を研摩材に対して 1.1 質量%含有）。
- [0136] そして、この使用済みセリウム系研摩材スラリーを、純水を用いて濃度 100 g/L のスラリーとした。このスラリーの上澄み液中の Si 濃度を測定したところ、20 mg/L であった。
- [0137] そして、スラリー中の Si に対して 2 倍等量となる 55% フッ化水素酸（HF）をスラリーに添加した。そして、室温にて攪拌処理（マグネチックスターラー、攪拌条件：0.94 m/sec、1 時間）を行った。
- [0138] 攪拌処理後、フィルタリングしてからスラリーの固液分離処理を行い、固形分を洗浄して、フッ化水素を十分に除去した。また、この固液分離処理における 1 回目の上澄み液の Si 濃度を測定したところ、1100 mg/L であった。この Si 濃度の結果から、ほとんどの Si（ガラス成分）が除去されていることが確認された。
- [0139] 固液分離した研摩材を乾燥後、ハンマー式ミルで乾式粉碎して、再生セリウム系研摩材として回収した。この比較例 2-3 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。
- [0140] また、この比較例 2-3 の再生セリウム系研摩材の物性、組成、研摩評価の結果を表 7 に示す。表 7 に示すように、比較例 2-3 の再生セリウム系研摩材の研摩速度は 99（相対値）であった。しかし、再生セリウム研摩材の研摩傷は、使用前のセリウム系研摩材（製品）の研摩傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。
- [0141] 比較例 2-4：この比較例 2-4 は、上記実施例 2-3 と基本的には同じ条

件の再生処理を行ったもので、攪拌処理時の攪拌速度を 3 m/sec としたものである。この比較例 2－4 の再生処理条件を表 4 及び表 5 に示す。また、この比較例 2－4 の再生セリウム系研磨材の物性、組成、研磨評価の結果を表 7 に示す。

- [0142] 表 7 に示すように、比較例 2－4 の再生セリウム系研磨材の研磨速度は 63（相対値）と低い値となった。また、再生セリウム研磨材の研磨傷は、使用前のセリウム系研磨材（製品）の研磨傷の約 10 倍以上であることは明らかで、非常に傷が多いため計測が不能であった。

産業上の利用可能性

- [0143] 本発明によれば、使用済みセリウム系研磨材を含む研磨廃材からガラス成分や凝集剤を効率的に除去することが可能となり、資源の有効利用を促進できる。

請求の範囲

- [請求項1] 使用済みのセリウム系研摩材を含む廃研摩材スラリーまたは研摩材廃滓からなる研摩廃材からセリウム系研摩材を再生する方法において、
研摩廃材に、フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種を添加してスラリー状態とし、周速 4 m/s 以上で攪拌することを特徴とするセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項2] スラリーの攪拌後、スラリーをフィルタリングする請求項1に記載のセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項3] 研摩廃材が研摩材廃滓であり、
研摩材廃滓に、フッ酸以外の酸により凝集剤成分を除去する凝集剤除去処理を予め行う請求項2に記載のセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項4] 凝集剤が鉄、アルミニウムの少なくとも一方を含み、
凝集剤除去処理におけるフッ酸以外の酸は、硫酸、塩酸、硝酸から選ばれる無機酸、クエン酸、酒石酸、酢酸から選ばれる有機酸の少なくともいずれかである請求項3に記載のセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項5] 攪拌する際のスラリーのpHが、 $\text{pH } 3 \sim \text{pH } 12$ である請求項1～請求項4いずれかに記載のセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項6] フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種が、
フッ酸を含有しない酸、並びにそのナトリウム塩、そのカリウム塩及びそのアンモニウム塩から選択される少なくとも一種である請求項1～請求項5いずれかに記載のセリウム系研摩材の再生方法。
- [請求項7] フッ酸を含有しない酸及びその塩から選択される少なくとも一種が、
カルボキシル基を2個以上有する酸及びその塩、並びにリン酸塩から選択される少なくとも一種である請求項1～請求項6いずれかに記載のセリウム系研摩材の再生方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052982

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B24B57/02 (2006.01) i, C09K3/14 (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)

B24B57/02, C09K3/14, B24B37/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 A	JP 2004-306210 A (Speedfam Co., Ltd.), 04 November 2004 (04.11.2004), abstract; paragraphs [0025], [0026]; fig. 2 (Family: none)	1, 2, 5, 6 6, 7 3, 4
Y	JP 2003-205460 A (Speedfam Co., Ltd.), 22 July 2003 (22.07.2003), paragraphs [0023] to [0028] (Family: none)	6, 7
A	JP 2007-276055 A (AGC Seimi Chemical Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), abstract; paragraphs [0030] to [0032] & CN 101280175 A	1-7

☐ 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
04 April, 2011 (04.04.11)

Date of mailing of the international search report
19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B24B57/02 (2006.01)i, C09K3/14 (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（I P C））

Int.Cl. B24B57/02, C09K3/14, B24B37/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 A	JP 2004-306210 A（スピードファム株式会社）2004. 11. 04, 要約, 【0025】, 【0026】, 図 2（ファミリーなし）	1, 2, 5, 6 6, 7 3, 4
Y	JP 2003-205460 A（スピードファム株式会社）2003. 07. 22, 【0023】 - 【0028】（ファミリーなし）	6, 7
A	JP 2007-276055 A（A G C セイミケミカル株式会社）2007. 10. 25, 要約, 【0030】 - 【0032】 & CN 101280175 A	1-7

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

0 4 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

八木 誠

3 C

9 3 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 2 4