

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3986960号
(P3986960)

(45) 発行日 平成19年10月3日(2007. 10. 3)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007. 7. 20)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 K 3/14 (2006. 01)

C O 9 K 3/14 5 5 O D

B 2 4 B 37/00 (2006. 01)

C O 9 K 3/14 5 5 O Z

H O 1 L 21/304 (2006. 01)

B 2 4 B 37/00 H

H O 1 L 21/304 6 2 2 D

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-534451 (P2002-534451)
 (86) (22) 出願日 平成13年10月2日(2001. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/008671
 (87) 国際公開番号 W02002/031079
 (87) 国際公開日 平成14年4月18日(2002. 4. 18)
 審査請求日 平成15年2月12日(2003. 2. 12)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-307100 (P2000-307100)
 (32) 優先日 平成12年10月6日(2000. 10. 6)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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
 (74) 代理人 100111774
 弁理士 田中 大輔
 (72) 発明者 内野 義嗣
 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井
 金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメ
 タル事業部内
 (72) 発明者 山▲崎▼ 秀彦
 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井
 金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメ
 タル事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 研磨材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材において、

分散媒へ該研磨材砥粒を分散させた際に該研磨材砥粒の沈殿を柔らかくさせる固化防止剤として、結晶セルローズ、第二磷酸カルシウム、合成シリカのいずれかを用い、分散媒中に該研磨材砥粒を分散させる分散剤として、ヘキサメタ磷酸ナトリウム又はピロ磷酸ナトリウムを用い、

前記固化防止剤を0.02～2.0重量%と、前記分散剤を0.02～2.0重量%とを含有することを特徴とする研磨材。

【請求項2】

酸化セリウム(CeO_2) / 全酸化希土(TREO)が40～99%のものである請求項1に記載の研磨材。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の研磨材を水系分散媒に分散させた研磨材スラリー。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、研磨材に関し、特に、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材において、その研磨材を構成する際に含有させる添加剤に関するものである。

背景技術

近年、ガラス材料は幅広く利用されており、光学レンズ用途はもとより、光ディスクや磁

気ディスク用途、液晶用カラーフィルター、ＬＳＩフォトマスク用など、非常に多くの分野において使用されている。このようなガラス材料には、高精度の表面平滑性が厳しく要求されるもので、その表面加工には、従来から酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材が用いられている。

この酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材は、一般的に、研磨材砥粒を水等の分散媒に分散させてスラリー状態で使用される。このスラリー状態としたものは、静置しておく、分散質である研磨材砥粒が分散媒と容易に分離し、沈殿する現象が生じる。

また、研磨材は循環使用されるものなので、砥粒自身の粉碎並びに被研磨物であるガラス成分の混入が生じて、砥粒が沈殿した際、その沈殿が非常に硬いものとなる傾向がある。そして、このような砥粒の分離沈殿が生じると、まず、循環使用している間、所定濃度のスラリー組成或いは濃度が維持できなくなり、研磨能率を低下させる。そして、砥粒沈殿が硬くなると、被研磨物のガラス表面に砥粒が付着し易くなり、ガラス表面から砥粒を取り除く作業が必要となる、いわゆるガラス表面の洗浄性が悪くなる。また、砥粒沈殿が硬くなると、研磨パッドの目詰まりを引き起こし易くなり、被研磨物の表面に傷を生じさせる原因ともなる。

以上のようなガラス材料の研磨における問題は、半導体製造工程で行われるＣＭＰ（化学機械研磨）においても、同様な指摘をされているのが現状である。

ところで、上記のような研磨材スラリーにおける砥粒沈殿の問題を解消するために、従来から研磨材を構成する際に含有させる添加剤について種々の提案がなされている。

例えば、砥粒沈殿が硬くなることを防止するための添加剤として、燐酸アンモニウム塩（特開昭５６－１４７８８０号公報）や希土類金属燐酸塩（特開昭５６－４５９７５号公報）、塩化マグネシウム（特開平３－１４６５８５号公報）、カルシウム化合物（特開平６－３３００２５号公報）、アミノ酸及びアミン（特開平１０－１８３１０４号）などが提案されている。

これら研磨材の添加剤は、砥粒沈殿の硬さを是正する点においては有効なものではあるが、分散媒中での砥粒の分散性やそれに伴う研磨能率については、十分に満足できるものではなく、更なる改善の要求をされているのが現状である。

発明の開示

そこで、本発明は、研磨材の砥粒の分散性を良好にし、且つ、砥粒沈殿の硬さを低下させるとともに、高い研磨能率を安定的に実現できる研磨材を提供することを目的としている。

上記課題を解決するために、本発明者等は研磨材の添加剤について検討を行った結果、分散媒に研磨材砥粒を分散させた際に研磨材砥粒の沈殿を柔らかくさせる固化防止剤と、分散媒中に研磨材砥粒を分散させる分散剤との、２つの添加剤を、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材に含有させることで、研磨材として要求される特性について、トータル的に非常にバランスのとれた研磨材とすることを見出したのである。

本発明は、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研磨材を構成する際に、固化防止剤と分散剤との２つの添加剤を同時に含有させることに特徴がある。本発明によると、分散媒に研磨材砥粒を分散させた際に該研磨材砥粒の沈殿が硬くなることなく、分散媒中での砥粒の分散性も良好となり、結果として高い研磨能率を安定して維持することができるのである。この本発明に係る研磨材は、半導体用、ガラス材料用として広く適用可能であるが、特に、ガラス材料用途の研磨材として有効なものである。

本発明における固化防止剤としては、従来より知られたものを用いることもできるが、本発明者等の研究によると、セルロース又はセルロース誘導体、シリカ、アルギン酸又はアルギン酸誘導体、芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩、カルシウム含有化合物からなる群より選ばれるものを用いることが好ましい。

固化防止剤としてのセルロース又はセルロース誘導体は、セルロース、結晶セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロースアンモニウム、カルボキシメチルセルロースの

10

20

30

40

50

アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩等が挙げられる。

そして、固化防止剤としてのシリカは、合成シリカ、コロイダルシリカ、フュームドシリカなどが挙げられる。また、アルギン酸又はアルギン酸誘導体としては、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸プロピレングリコールエステル等が挙げられる。芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物の塩としては、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物が挙げられる。さらに、カルシウム含有化合物としては、硫酸カルシウム、水酸化カルシウム、第二リン酸カルシウム等が挙げられる。

そしてさらに、上記した固化防止剤と同様な効果が得られるものとして次のものが挙げられる。

タンパク質又はポリペプチド（例えば、ニカワ、ゼラチン、アルブミン、カゼイン等）や、デンプンまたはデンプン誘導体（例えば、ジャガイモデンプン又はトウモロコシデンプンの熱処理物或いはアルカリ処理物、カルボキシメチルデンプル、ジメチルアミノデンプン等）を用いることができる。また、鉄塩（例えば、硫酸第二鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、塩化第一鉄等）や、アルミニウム化合物（例えば、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム等）を用いることもできる。そして、有機高分子凝集剤も本発明の固化防止剤として用いることができる。例えば、ポリアクリルアミド、ポリ（アクリルアミド-アクリル酸塩）共重合体、ポリエチレンイミン、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ポリメタクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチルエステル塩、メタクリル酸-N,N-ジメチルアミノエチルエステル塩-アクリルアミド共重合体、ポリメタクリル酸トリメチルアンモニオエチルエステル塩、メタクリル酸トリメチルアンモニオエチルエステル塩-アクリルアミド共重合体、N,N-ジメチルアミノメチレンアクリルアミド-アクリアミド共重合体、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド-アクリルアミド共重合体、2-ビニルイミダゾリン重合体硫酸塩、ビニルピリジン共重合体塩、ジシアンジアミド-ホルムアルデヒド重縮合物塩が挙げられる。その他ものとしては、炭酸水素塩、リグニンスルホン酸塩、ポリビニールアルコール、水系ウレタン樹脂、アラビアゴム、キトサンなどを用いることもできる。

以上説明した本発明の固化防止剤の中で、特に、結晶セルロース、第二リン酸カルシウム、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、合成シリカのいずれかのものを用いることがより好ましいものとなることを、本発明者等の研究により明らかとなっている。

この結晶セルロースとは、特に高純度の精製パルプを選び、所定条件下で鉱酸によって加水分解することにより、セルロース分子の作る非結晶領域を洗浄、除去した後、磨砕、精製、乾燥して得られる微粉末である。本発明者等は、この結晶セルロースを固化防止剤として、酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研摩材に添加すると、研摩材砥粒同士の凝集が緩和され、比較的柔らかな状態で砥粒沈殿をさせることができ、砥粒沈殿が硬くなることを効率的に防止することを見出したのである。

そして、本発明者等の研究によると、第二リン酸カルシウム、 β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、合成シリカのそれぞれについても、この結晶セルロースと同様な効果を有する固化防止剤として作用することが判明した。尚、本発明で用いる合成シリカとは、湿式法により合成された含水無晶形二酸化ケイ素のことをいうものであり、微小な球形粒子が化学結合によって三次元的につながった網目構造を有するため、非常に多孔性が高いものである。

これらの固化防止剤を添加すると、砥粒沈殿の硬化は効果的に防止され、洗浄性が向上し、研摩パッドの目詰まりを抑制し、被研摩物表面への傷発生が大きく低減されることになる。しかし、これら固化防止剤を単独でガラス研摩材に含有させると、砥粒沈殿の硬化は防止されるものの、分散媒中での砥粒の分散性が低下する傾向になり、研摩能率の低下が発生する。そのため、研摩能率の低下を抑制するため、本発明では分散剤を同時に添加するのである。

本発明における分散剤としては、砥粒の表面を活性化させる、いわゆる表面活性剤を用い

10

20

30

40

50

ることができるが、本発明者等の研究によると、縮合燐酸又は縮合燐酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩、ポリカルボン酸型高分子化合物、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルからなる群より選ばれるものを用いることが好ましい。

本発明の分散剤である縮合燐酸又は縮合燐酸塩としては、ピロ燐酸、ピロ燐酸ナトリウム、トリポリ燐酸ナトリウム、ヘキサメタ燐酸ナトリウム等が挙げられる。ポリスチレンスルホン酸塩としては、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムがある。また、ポリカルボン酸型高分子化合物としては、ポリアクリル酸、ポリマレイン酸、アクリル酸 - マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、アクリル酸 - マレイン酸共重合体塩等が挙げられる。

10

そして、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルは、ポリオキシエチレンソルビタンモノヤシ脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等が挙げられる。ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステルとしては、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビットがある。

そしてさらに、上記した分散剤として同様な効果が得られるものとして次のものが挙げられる。

アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン等）や、高級アルコール硫酸ナトリウムのような高級アルコール硫酸エステル塩、或いは、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン等）を用いることもできる。また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル等）や、ポリオキシエチレンオレイルエーテルのようなポリオキシエチレンアルケニルエーテル、或いは、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテルを用いることもできる。そして、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）や、ポリオキシエチレンアルキレンフェニルエーテル、或いは、ポリオキシエチレン誘導体を用いることもできる。そしてまた、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルコールアミド、アルキルアミン塩（例えば、ココナットアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等）、ラウリルジメチルアミノオキサイドのようアミノオキサイド、アルキルベタイン又はその類似物（例えば、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等）を用いることができる。

20

30

以上説明した本発明の分散剤の中で、特に、ヘキサメタ燐酸ナトリウム又はピロ燐酸ナトリウムを用いることがより好ましく、これらを用いると分散媒中での砥粒の分散性を向上させ、研磨能率の向上を効果的に図ることができるものとなる。

本発明に係る研磨材では、上記した固化防止剤と分散剤を任意に組み合わせて含有させるようにすればよいものであるが、その中でも、固化防止剤としての結晶セルロールと、分散剤としてのヘキサメタ燐酸ナトリウムとを組み合わせることで研磨材に含有させることが最も有効なものであり、特にガラス材料用の研磨材として非常に優れたものとなることを、本発明者等は確認している。

40

さらに、本発明における研磨材では、上記した固化防止剤と分散剤とを、それぞれを 0.02 ~ 2.0 重量% 含有されるようにすることが好ましい。固化防止剤又は分散剤のそれぞれの含有量が 0.02 重量% 未満であると、砥粒沈殿を柔らかくすることができず、分散媒中での砥粒の分散性も悪くなり、研磨能率が低下してしまうからである。また、固化防止剤が 2.0 重量% を超えると、砥粒沈殿は柔らかくなるものの、研磨能率が低下する傾向となり、分散剤が 2.0 重量% を超えると、砥粒の分散性は良好となるものの、砥粒沈殿を硬化させる傾向になるからである。

50

即ち、固化防止剤と分散剤とを、それぞれを0.02～2.0重量%の割合で含有させるようにすると、両添加剤が共に効率的に作用し、結果的に、高い研摩能率を安定的に実現できるようになるのである。

本発明に係る酸化セリウムを含む希土類酸化物を主成分とする研摩材では、研摩材中の酸化セリウム含有量については特に制限はない。酸化セリウム(CeO_2) / 全酸化希土(TREO)の割合が99%を超えると原料も高価な高純度品を使用する必要があり、得られる研摩材も高価となるために好ましくない。また、酸化セリウム(CeO_2) / 全酸化希土(TREO)の割合が40%未満となると、研摩値が大きく低下することになるために好ましくはない。従って、研摩材中の酸化セリウム(CeO_2)と全酸化希土(TREO)との割合は、40～99%であることが望ましいものである。

10

上記した本発明に係る研摩材は、水系分散媒に分散して研摩材スラリーとして用いることができるが、この本発明に係る研摩材スラリーとする方法は、その手法は特に制限されるものでない。即ち、研摩材粉末と、固化防止剤及び分散剤の粉末とを、予め別々に準備し、これら粉末を混合した後に、水或いは水と水溶性有機溶媒との混合液などの水系分散媒によって、本発明の研摩材スラリーとしてもよい。この場合、粉末同士の混合が十分に進行するように、固化防止剤、分散剤は、研摩材粉末粒子と同程度に粉碎しておくことが好ましい。また、研摩材粉末とする前の研摩材製造工程における研摩材スラリーへ、直接、固化防止剤と分散剤とを投入し乾燥して、固化防止剤及び添加剤を含んだ研摩材粉末を得て、その研摩材粉末を水系分散媒に分散して、本発明の研摩材スラリーとしてもよい。

さらに、水或いは水と水溶性有機溶媒との混合液などの水系分散媒に、固化防止剤及び分散剤を投入した添加剤溶液を作成し、この添加剤溶液に研摩材粉末を加え、本発明の研摩材スラリーとしてもよい。また、水系分散媒に予め研摩材粉末を分散しておき、その後、固化防止剤及び分散剤を投入してもよく、或いは、水系分散媒に、研摩材粉末、固化防止剤、分散剤を同時に投入して、本発明の研摩材スラリーとしてもよい。以上のように、本発明の研摩材スラリーとするには、研摩材粉末或いは、スラリー状の研摩材、固化防止剤、分散剤の混合順序及びその手法には、特に制限されるものではない。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

本実施形態での研摩材には、次のようにして製造したものをを用いた。まず、TREO 70%、 CeO_2 / TREO 50%であるバストネサイト精鉱20kgと純水20Lとを、直径5mmのスチールボール120kgを用いた湿式ボールミル(容量50L)にて5時間粉碎し、この粉碎処理を10バッチ実施して、大量の粉体スラリーを準備した。この粉体スラリーにおける粉体は、平均粒径0.9 μm のものであった。そして、この粉体を濃度1mol/Lの塩酸で処理して純水で洗浄後濾過してケーキを得て、このケーキを乾燥後、950℃で5時間静置炉焙焼し、再度粉碎した後分級して、酸化セリウム系の研摩材を製造した。このようにして得られた酸化セリウム系の研摩材は、酸化セリウム(CeO_2) / 全酸化希土(TREO)が50%であった。

30

第一実施形態：この第一実施形態は、上記のようにして得られた酸化セリウム系の研摩材に、固化防止剤に結晶セルロースを、分散剤にヘキサメタ燐酸ナトリウムを用いた場合に関するものである。尚、研摩材スラリーを作製する際の分散媒には純水を使用し、固化防止剤である結晶セルロースは、商品名「アビセル」(旭化成社製)を使用している。

40

まず、初めに、製造した酸化セリウム系の研摩材へ、添加剤を何も含有させないもの(比較例1)、固化防止剤のみ含有したもの(比較例2)、分散剤のみ含有したもの(比較例3)、の3つの研摩材を作製し、それぞれの特性評価を行った結果について説明する。特性評価は、比較例1～3の研摩材スラリーを準備し、研摩試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験を行い、各特性を調査した。比較例2及び比較例3については、固化防止剤又は分散剤の研摩材への含有量を、0.1wt%、1.0wt%、2.0wt%と変化させたものを作製し、それぞれの評価を行った。尚、この特性評価に用いた研摩材スラリーにおける研摩材濃度は、全て5wt%となるように調整して作成したものを使用している。(以下、本実施形態で示す研摩材スラリーは全て、研摩材濃度が5wt%となるように調整

50

したものを使用している。)

表1には、比較例1～3を用いた場合の研摩試験結果を示している。研摩試験は、オスカ一型研摩試験機(台東精機(株)社製 HSP-21型)を使用して行った。研摩条件は、青板ガラスを被研摩物としてフェルト製の研摩パッドを用いて研摩した。研摩条件は、研摩材スラリーを25ml/minの速度で供給し、研摩面に対する圧力を5.9kPa(0.06kg/cm²)に設定して研摩機回転速度を500rpmで10分間の研摩を行った。

研摩試験における特性評価は、被研摩物である青板ガラスの減量を測定し、研摩値を算出することにより評価した。この研摩値は、比較例1の研摩材で青板ガラスを上記条件で研磨した際の減量を基準(この比較例1の減量を100とした)として、比較例2及び3の研摩材における減量を相対値として換算して算出したものである。従って、この研摩値が100より大きいほど、研摩能率に優れていることを表すものである。

【表1】

	含有量	研摩値(相対評価)			
		0	0.1wt%	1.0wt%	2.0wt%
比較例1	添加剤なし	100			
比較例2	結晶セルロース		91	81	79
比較例3	ヘキサメタリン酸ナトリウム		103	111	112

表1を見ると判るように、固化防止剤の結晶セルロースのみを含有した場合は、添加剤を何も加えない比較例1に比べ、明らかに、研摩能率が低下する傾向を示し、その含有量が多いほど研摩能率の低下が顕著となった。そして、分散剤のヘキサメタリン酸ナトリウムのみを含有した場合は、比較例1よりも研摩能率が向上する傾向となり、その含有量が多いほど研摩能率の向上が見られた。

次に、沈降ケーキ硬さ試験を行った結果を表2に示す。この沈降ケーキ硬さ試験は、各研摩材スラリーを所定容器内に投入し、48時間静置することによって研摩材砥粒の沈殿を生じさせ沈降ケーキを形成し、その沈降ケーキの硬さを調査したものである。沈降ケーキ硬さは、添加剤を加えていない比較例1の沈降ケーキ硬さを基準として、各沈降ケーキ硬さを相対比較し、5段階の評価値により調べたものである。具体的には、表2の下方へ記載したように、基準となる比較例1の沈降ケーキ硬さを評価値3とし、それと同等、或いは、柔らかいか、硬いかによって評価値を5段階に分けている。

【表2】

	含有量	沈降ケーキ硬さ			
		0	0.1wt%	1.0wt%	2.0wt%
比較例1	添加剤なし	3			
比較例2	結晶セルロース		3	2	1
比較例3	ヘキサメタリン酸ナトリウム		4	5	5

沈降ケーキ硬さ評価値

1:柔らかい 2:少し柔らかい 3:同等 4:少し硬い 5:硬い

表2を見ると判るように、比較例2では結晶セルロースの含有量が増加すると明らかに沈降ケーキが柔らかくなる傾向を示した。一方、ヘキサメタリン酸ナトリウムのみを含有した場合は、沈降ケーキが非常に硬くなる傾向を示した。

続いて、表3に洗浄性試験の結果を示す。洗浄性試験は、上記した研摩試験条件にて10分間研摩を行った後、被研摩物である青板ガラスを、10分間純水に浸漬し、純水に入れする水洗処理を3回行い、乾燥後、研摩面の汚れを目視により観察して行った。この洗浄性試験の評価についても、上記沈降ケーキ硬さ試験と同様に、添加剤を加えていない比較例1における洗浄結果を基準として、各研摩材における洗浄性試験の結果を相対比較し、それぞれの洗浄性を調べた。具体的には、表3の下方へ記載したように、比較例1の

10

20

30

40

50

洗浄結果を評価値 4 とし、それと同等、或いは、良好か、悪いかによって、6 段階に分けている。

【表 3】

	添加量	洗浄性			
		0	0.1wt%	1.0wt%	2.0wt%
比較例 1	添加剤なし	4			
比較例 2	結晶セルロース		3	2	2
比較例 3	ヘキサメタリン酸ナトリウム		4	4	4

洗浄性評価値

10

1：汚れ殆どなし 2：良 3：少し良 4：同等 5：少し悪

6：悪

表 3 に示すように、結晶セルロースのみを含有させた場合には、比較例 1 に比べ洗浄性が良くなる傾向となり、結晶セルロースの含有量が増加すると、明らかに洗浄性を向上できることが判明した。一方、比較例 3 のヘキサメタリン酸ナトリウムのみを含有した場合では、洗浄性の改善は殆ど認められなかった。

次に、第一実施形態の実施例について説明する。ここでの実施例としては、結晶セルロースとヘキサメタリン酸ナトリウムとの含有量を、それぞれ変えた研磨材を作製して、上記した研磨試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、及び沈降試験を行ったものである。

20

この実施例の結果を表 4 に示す。表 4 には、結晶セルロースとヘキサメタリン酸ナトリウムとの含有量を、それぞれ縦、横に分けて示しており、各含有量における研磨材について、それぞれ研磨試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、沈降試験を行った結果を示している。この表 4 中における研磨値、沈降ケーキ硬さ及び洗浄性についての評価値は、上述した比較例の場合と同様に、添加剤を何も加えていない比較例 1 の結果を基準として、相対評価することにより決定した値で示したものである。

また、沈降試験は、各研磨材 110 g と純水 2090 g とを混合して、十分攪拌して、研磨材 5 wt % の研磨材スラリーを準備し、この研磨材スラリーを 2000 ml メスシリンダーに投入して、研磨材スラリー中の懸濁相と分散媒相（純水）との境界面を目盛り読みすることより、沈降性を調べたものである。そして、この沈降試験の評価値は、メスシリンダーに研磨材スラリーを投入後、静置して 60 分間経過したときに懸濁相の容量を測定し、その測定した懸濁相容量の全研磨材スラリー容量（2000 ml）に対する割合（%）を算出することにより得たものである。

30

【表 4】

		結晶セルロース (wt%)							
		添加量		0	0.02	0.1	0.5	1.0	2.0
ヘキサメタ リン酸ナトリウム (wt%)	0	A	100	96	91	85	81	79	77
		B	3	3	3	2	2	1	1
		C	4	4	3	3	2	2	1
		D	26	38	52	65	64	55	42
	0.02	A	102	101	100	123	115	98	79
		B	3	3	3	2	2	1	1
		C	4	4	3	3	2	2	2
		D	63	91	96	98	97	90	63
	0.1	A	103	102	102	135	122	100	78
		B	4	3	3	2	2	1	1
		C	4	4	4	4	3	2	2
		D	75	93	98	99	97	91	72
	0.5	A	107	105	104	137	125	102	79
		B	4	3	3	3	2	2	1
		C	4	4	4	4	3	2	2
		D	88	96	99	100	99	92	75
	1.0	A	111	108	106	140	127	104	80
		B	5	3	3	3	3	2	2
		C	4	4	4	4	3	2	2
		D	89	97	98	99	97	91	70
	2.0	A	112	110	110	146	132	108	84
		B	5	3	3	3	3	3	3
		C	4	4	4	4	4	3	2
		D	85	95	96	97	96	90	67
	3.0	A	113	113	115	151	137	112	87
		B	5	4	4	4	4	4	3
		C	5	5	5	4	4	3	3
		D	72	77	80	85	79	70	62

A段；研摩値 B段；沈降ケーキ硬さ C段；洗浄性

D段；研摩材スラリー作製後60分経過時の懸濁相容量割合（％）

表4を見ると判るように、ヘキサメタリン酸ナトリウムが2.0wt%含有量を超えると、研摩能率は向上するものの、沈降ケーキ硬さや洗浄性についての特性が低下する傾向となった。一方、結晶セルロースが2.0wt%を超えると、沈降ケーキ硬さや洗浄性は良好になるものの、研摩能率が低下する傾向になることが判明した。また、D段に示す沈降試験結果によると、ヘキサメタリン酸ナトリウムの含有量が0wt%又は3.0wt%になると、懸濁相容量の割合は低下し、即ち、沈降が進行しやすい傾向があることが判った。この沈降試験結果により、研摩材スラリーにおける研摩材砥粒の分散性が良好となるヘキサメタリン酸ナトリウムの含有量範囲は、0.02～2.0wt%であることが判明した。そこで、研摩能率、沈降ケーキ硬さ、洗浄性、沈降試験における分散性の全ての特性について、添加剤なしの比較例1と同等以上の良好な特性を示す含有量範囲を検討した。この表4において比較例1（表4中の左上角のデータ）よりも、それぞれの各特性が全て同等か、或いは良好な含有量範囲は、表4の太線枠で囲まれた範囲であった。即ち、結晶セルロースが0.02～2.0wt%で、ヘキサメタリン酸ナトリウムが0.02～2.0wt

10

20

30

40

50

%の範囲で含有されていれば、研磨性能、沈降ケーキ硬さ、洗浄性、沈降試験における分散性についての特性が、トータル的にバランスのとれたものになることが判明した。つまり、この含有量範囲で結晶セルロースとヘキサメタリン酸ナトリウムとを含む酸化セリウム系研磨材は、ガラス用の研磨材として非常に優れたものとなる。

続いて、結晶セルロース0.5wt%、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%を含有させた研磨材について、沈降試験と研磨試験とにおける経時変化を調べた結果について説明する。比較のために、添加剤を何も加えない比較例1の研磨材も同様に調査した。

この沈降試験における経時変化調査は、上記した沈降試験条件で、各研磨材スラリーをメスシリンダーに投入後、静置状態にして、投入後3、15、30、45、60分経過したときの懸濁相の容量をそれぞれ測定し、全研磨材スラリー容量に対するその割合を算出することで行ったものである。表5には、各測定時間における懸濁相容量の割合(%)を示している。

10

【表5】

沈降時間(min)	3	15	30	45	60
比較例1 (添加剤なし)	83	44	32	29	26
結晶セルロース0.5wt%+ ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%	100	100	100	100	99

(%)

20

表5に示すように、添加剤を何も加えない比較例1では、静置時間が長くなるほど、懸濁相容量は減少し、早期に沈殿を進行させることが判明した。つまり、添加剤を何も加えていない研磨材では、研磨処理を連続的に行うと、砥粒同士の凝集が生じ、研磨材スラリーの沈殿が進行し、その結果研磨能率の低下を引き起こすことの裏付けがとれた。一方、結晶セルロース0.5wt%とヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%とを含有した研磨材では、懸濁相容量の割合が100%の状態を、投入後から維持されており、20分経過後においても、研磨材スラリー中に研磨材砥粒が良好に分散した状態で、沈殿の進行が非常に遅いことが確認された。

表6は、研磨試験における経時変化調査の結果を示す。この経時変化については、上記した研磨試験と同条件で、研磨前に重量を測定しておいた青板ガラスを5枚連続的に研磨し、各青板ガラスの重量を研磨後に測定することで、その減量を算出することによって調査した。表6には、比較例1での1枚目の青板ガラス減量を100として、他の減量を相対値として換算した数値によって、研磨能率を示している。従って、表6中の数値が100を超えると、研磨による青板ガラスの減量が比較例1の1枚目の場合よりも、大きく研磨能率が高いことを示すものである。

30

【表6】

枚数	1	2	3	4	5
添加剤なし	100	93	90	86	84
結晶セルロース0.5wt%+ ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%	135	136	135	134	135

40

表6に示すように、添加剤を何も加えない比較例1の研磨材では、青板ガラスの処理枚数が増えるに従い、その研磨能率が経時的に低下する傾向となった。一方、結晶セルロース0.5wt%と、ヘキサメタリン酸ナトリウム0.1wt%とを含有した研磨材では、青板ガラスの処理枚数が増えても、その研磨能率に殆ど変化なく、高い研磨能率を安定して実現できることが判明した。

続いて、研磨材スラリーの製造方法を変更して評価を行った結果について説明する。上記した表1から表6までに使用した研磨材スラリーは、研磨材粉末と、固化防止剤及び分散剤を、先に予め混合し、その後純水にてスラリー化したものである。ここで評価した研磨

50

材スラリーは、固化防止剤及び分散剤を全く添加していない研摩材粉末を、純水により予めスラリーとし、その後、該スラリーに、結晶セルロースとヘキサメタリン酸ナトリウムとを添加して作製したものである。各評価については、表４と同様の研摩試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、沈降試験を行った。また、評価項目Ｅとして、評価Ｄの沈降試験において、３０日経過後の沈降ケーキ高さを調査した結果も示している。この評価Ｅは、結晶セルロースもヘキサメタリン酸ナトリウムもどちらも含まない（表７中、０ｗｔ％）場合の３０日経過後の沈降ケーキ高さを１００とし、その相対値で示したものである。尚、ここでの示す評価結果は、結晶セルロースとヘキサメタリン酸ナトリウムとが同一の量の添加した場合のみを行ったものである。表７にその結果を示す。

【表７】

	結晶セルロース及びヘキサメタリン酸ナトリウムの添加量（wt％）						
	0	0.02	0.1	0.5	1.0	2.0	3.0
A	99	100	103	135	130	107	85
B	3	3	3	3	3	3	3
C	4	4	4	4	3	3	3
D	29	92	98	100	96	92	59
E	100	360	410	430	440	420	210

表７に示す結果と表４での結果を対比すると判るように、第一実施形態で示す研摩材に関して、研摩材スラリーにする際の手順の相違は、研摩試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、沈降試験の結果に大きな影響を与えないことが確認された。

第二実施形態：この第二の実施形態では、固化防止剤に第二リン酸カルシウム、β-ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、合成シリカを、分散剤にピロリン酸ナトリウムを用いた場合について説明する。この第二実施形態における第二リン酸カルシウムは特級試薬を、β-ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物は商品名「ラベリン」（第一工業製薬社製）を、合成シリカは商品名「カーブレックス」（塩野義製薬社製）を使用している。

この第二実施形態では、上記した酸化セリウム系の研摩材を用い、各固化防止剤を１．０ｗｔ％、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを０．５ｗｔ％含有させたもの、及び固化防止剤の結晶セルロース１．０ｗｔ％と分散剤のピロリン酸ナトリウム０．５ｗｔ％とを含有させたものを作製して、研摩試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、沈降試験を行った。その結果を表８に示す。表８には、参考として、第１実施形態の実施例で示した、結晶セルロース１．０ｗｔ％とヘキサメタリン酸ナトリウム０．５ｗｔ％とを含有させた研摩材についてのデータを併記している。また、表８中で示す研摩値、沈降ケーキ硬さ及び洗浄性評価値、懸濁相容量割合については、第一実施形態で説明した内容と同様にして測定されたものである。

【表８】

10

20

30

固化防止剤 (1.0wt%)	分散剤 (0.5wt%)		
結晶セルロース	ヘキサメタリン酸ナトリウム	A	125
		B	2
		C	3
		D	99
結晶セルロース	ピロリン酸ナトリウム	A	119
		B	2
		C	3
		D	98
第二リン酸カルシウム	ヘキサメタリン酸ナトリウム	A	128
		B	2
		C	4
		D	97
β-ナフタレンスルホン酸ナトリウム ホルマリン縮合物	ヘキサメタリン酸ナトリウム	A	118
		B	2
		C	3
		D	98
合成シリカ	ヘキサメタリン酸ナトリウム	A	127
		B	2
		C	4
		D	99

A段；研磨値（g） B段；沈降ケーキ硬さ C段；洗浄性

D段；研磨材スラリー作製後60分経過時の懸濁相容量割合

表8に示すように、固化防止剤として第二リン酸カルシウム、β-ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物、合成シリカを用い、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを含有させた場合の研磨材は、結晶セルロース及びヘキサメタリン酸ナトリウムを同量含有された研磨材の特性データと、ほぼ同等のものであることが判明した。また、結晶セルロースとピロリン酸ナトリウムとを含有させた研磨材についても、分散剤としてヘキサメタリン酸ナトリウムを用いた研磨材と同等レベルの特性を有することが判明した。

第三実施形態：この第三の実施形態では、表9に示す固化防止剤と分散剤との組み合わせについて、評価を行った結果について説明する。評価については、上記した第一及び第二実施形態と同様の研磨試験、沈降ケーキ硬さ試験、洗浄性試験、沈降試験を行った。評価に用いた研磨材スラリーは、表1から表6で用いた研磨材スラリーと同様にして製造したものをを用いた。その結果を表10に示す。

【表9】

10

20

30

	固化防止剤 (0.3wt%)	分散剤 (0.3wt%)
ア	アルギン酸プロピレングリコールエステル	ポリアクリル酸ナトリウム
イ	アルギン酸プロピレングリコールエステル	ヘキサメタリン酸ナトリウム
ウ	合成シリカ	ポリアクリル酸ナトリウム
エ	コロイダルシリカ	アクリル酸-マレイン酸共重合体ナトリウム塩
オ	コロイダルシリカ	ヒドロリン酸ナトリウム
カ	結晶セルロース	アクリル酸-マレイン酸共重合体ナトリウム塩
キ	アルギン酸ナトリウム	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム
ク	アルギン酸ナトリウム	ヘキサメタリン酸ナトリウム
ケ	結晶セルロース+カルボキシメチルセルロースナトリウム	ポリスチレンスルホン酸ナトリウム
コ	フォームシリカ	ポリオキシエチレンソルビタントリステアート
サ	フォームシリカ	ヒドロリン酸ナトリウム
シ	β -ナフタレンスルホン酸ナトリウムホルマリン縮合物	ポリオキシエチレンソルビタントリステアート
ス	結晶セルロース+カルボキシメチルセルロースナトリウム	テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット
セ	アルギン酸プロピレングリコールエステル	テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット

(ケ、ス：結晶セルロースとカルボキシメチルセルロースナトリウムとの重量比は、約9：1である)

【表10】

	ア	イ	ウ	エ	オ	カ	キ
A	120	119	122	121	123	122	120
B	3	3	3	3	3	2	2
C	4	4	4	4	4	4	4
D	96	95	97	95	96	97	95
	ク	ケ	コ	サ	シ	ス	セ
A	118	125	123	120	120	122	119
B	3	2	3	3	3	3	3
C	4	4	4	4	4	4	4
D	95	98	96	97	95	96	96

表9に示したア～セの14種類の組み合わせで、固化防止剤及び分散剤を含有させた研摩材を評価した結果、表10に示すように、この14種類の研摩材特性は、第一実施形態の結晶セルロース及びヘキサメタリン酸ナトリウムを同量含有した研摩材の特性データと、ほぼ同等のものであることが判明した。

産業上の利用可能性

本発明によると、研摩材砥粒の分散性を良好にし、且つ、砥粒沈殿の硬さを低減させるとともに、高い研摩能率を安定的に実現できるものとなる。即ち、本発明によれば、研摩材の要求特性をトータル的に非常にバランス良く兼ね備えた研摩材とすることができ、特に、ガラス用研摩材としては非常に優れたものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 桑原 滋

東京都品川区大崎一丁目１１番１号 三井金属鉱業株式会社 素材事業本部 レアメタル事業部内

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特公昭５６－０２９７１７（ＪＰ，Ｂ１）

特開２００１－１９２６４５（ＪＰ，Ａ）

特開２０００－１０９８１６（ＪＰ，Ａ）

特開平０２－０１４２８０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C09K 3/14

B24B 37/00

H01L 21/304