



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201917191 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：107131696

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 10 日

(51)Int. Cl. : C09K3/14 (2006.01) C01F17/00 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/11 日本 2017-173818

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)
日本

(72)發明人：增田知之 MASUDA, TOMOYUKI (JP)；深山正輝 FUKAYAMA, MASAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

鈰系研磨材用原料之製造方法，及鈰系研磨材之製造方法

(57)摘要

將總稀土類元素之以氧化物換算之含量為 80 質量%以上，且鈰之以氧化物換算量計的含量相對於前述總稀土類元素之以氧化物換算之含量為 50 質量%以上的混合氧化稀土進行乾式破碎處理，藉此製造鬆裝密度超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，且於體積分佈 50%累積值的粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下之破碎品構成之鈰系研磨材用原料，又，藉由包含粉碎該鈰系研磨材用原料的步驟之製造方法來製造鈰系研磨材。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

銻系研磨材用原料之製造方法，及銻系研磨材之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於在使用於液晶面板、硬碟、特定頻率截止用過濾器等之玻璃基板、光學透鏡用玻璃基板等之玻璃材的研磨中使用的銻系研磨材之製造中所使用的原料之製造方法，及銻系研磨材之製造方法。

【先前技術】

【0002】玻璃材使用於各種用途中，且依照該用途可能有必須表面研磨的情形。特別是使用於液晶面板、硬碟、特定頻率截止用過濾器等之玻璃基板、光學透鏡用玻璃基板等之玻璃材，尋求著在不產生研磨傷痕等之缺陷下，高精度且高效率的表面研磨。

在如此之玻璃材的表面研磨中，由於研磨效率優異，故多使用銻系研磨材。

【0003】銻系研磨材，以往係藉由於混合氧化稀土原料中加入水進行濕式粉碎，之後依序經過乾燥、燒成、破碎及分級之各步驟來製造(例如，參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本特開2002-224949號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】為了以低成本製造鈾系研磨材，期望以生產效率更高的方法製造。因此，在以往之如同上述之製造方法中，期望在混合原料及水進行濕式粉碎的步驟中，盡可能地提高經混合氧化稀土原料及水而成之漿體中固體成分濃度，進而可使接下來之乾燥步驟時間縮短化。

【0006】然而，若增加混合氧化稀土原料的進料量，且提高漿體中的固體成分濃度，則漿體的黏性變高，有變得難以藉由攪拌混合等使其均勻化的傾向。

因此，有著在濕式粉碎步驟中，難以使每1批次的混合氧化稀土原料之進料量增加，進而在將水分含量多之漿體進行乾燥的步驟中，亦無法使1批次中所得之乾燥品的量增加，且乾燥效率亦差等之課題。

【0007】針對如同上述之課題，本發明者們針對使濕式粉碎步驟中之混合氧化稀土原料之進料量增加的方法進行反覆研究，發現對混合氧化稀土原料施以特定之處理是有效的。

【0008】即，本發明之目的在於提供一種於鈾系研磨材之製造中，藉由使粉碎步驟中之每1批次的混合氧化稀

土之進料量增加，而製造可使生產效率提升之鈰系研磨材用原料的方法，及鈰系研磨材之製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】本發明係基於發現在鈰系研磨材之製造中，藉由對混合氧化稀土原料施以乾式破碎處理，而可使濕式粉碎步驟中之混合氧化稀土的進料量增加，且使生產效率提升。

【0010】即，本發明係提供以下[1]~[13]者。

[1]一種鈰系研磨材用原料之製造方法，其特徵為藉由將混合氧化稀土進行乾式破碎處理的步驟得到由破碎品構成之鈰系研磨材用原料，

前述混合氧化稀土中，總稀土類元素之以氧化物換算的含量為80質量%以上，且鈰之以氧化物換算量計的含量相對於前述總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量為50質量%以上，

前述破碎品係鬆裝密度超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，且於體積分佈50%累積值的粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[2]如上述[1]中記載之系研磨材用原料之製造方法，其中前述破碎品之鬆裝密度為 0.80g/cm^3 以上。

[3]如上述[1]或[2]中記載的鈰系研磨劑用原料之製造方法，其中前述混合氧化稀土包含選自鐳、釹及鐿中之1種以上。

[4]一種銻系研磨材之製造方法，其特徵為在銻系研磨材之製造方法中，包含粉碎藉由如上述[1]~[3]中任一項記載之製造方法而得之銻系研磨材用原料的步驟。

[5]如上述[4]中記載的銻系研磨材之製造方法，其中在粉碎前述銻系研磨材用原料之前，包含於前述銻系研磨材用原料中添加氟化稀土的步驟。

[6]如上述[4]中記載的銻系研磨材之製造方法，其中粉碎前述銻系研磨材用原料的步驟為濕式粉碎步驟。

[7]如上述[6]中記載的銻系研磨材之製造方法，其中藉由前述濕式粉碎步驟，得到包含前述銻系研磨材用原料的漿體，前述銻系研磨材用原料的漿體係以水作為分散介質，且固體成分濃度為55質量%以上。

[8]如上述[6]中記載的銻系研磨材之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，包含依序進行乾燥、燒成、破碎及分級的步驟。

[9]如上述[8]中記載的銻系研磨劑之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，以600~1200℃進行燒成。

[10]如上述[8]中記載的銻系研磨劑之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，進行燒成0.1~10小時。

[11]如上述[5]中記載的銻系研磨劑之製造方法，其中前述氟化稀土中，總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量為80質量%以上。

[12]如上述[5]中記載的銻系研磨劑之製造方法，其中前述氟化稀土中之氟原子含量為10~30%。

[13]如上述[5]中記載的鈰系研磨劑之製造方法，其中以前述鈰系研磨材用原料與氟化稀土之合計100質量%中之氟化稀土的量成為1~40質量%之方式，添加前述氟化稀土。

[發明效果]

【0011】若依據本發明之鈰系研磨材用原料之製造方法，可提供可使鈰系研磨材之生產效率提升的原料。

又，若依據使用前述鈰系研磨材用原料的本發明之鈰系研磨材之製造方法，由於可使粉碎步驟中之每1批次的混合氧化稀土之進料量增加，故可使生產效率提升，進而謀求生產成本之低減化。

【實施方式】

【0012】以下，詳細說明本發明。

[鈰系研磨材用原料之製造方法]

本發明之鈰系研磨材用原料之製造方法，其特徵為藉由將總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量(以下，亦稱為「TREO」(Total Rare Earth Oxide之簡寫))為80質量%以上，且鈰之以氧化物換算量計的含量相對於前述TREO為50質量%以上的混合氧化稀土進行乾式破碎處理之步驟，得到由鬆裝密度為超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，且於體積分佈50%累積值的粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下之破

碎品構成之鈾系研磨材用原料。

藉由將如此之混合氧化稀土進行乾式破碎處理，獲得可使鈾系研磨材之生產效率提升的鈾系研磨材用原料。

此外，本發明中所謂之TREO，可藉由草酸鹽沉澱、燒成及重量法來測定，具體而言，可藉由後述之實施例中記載之方法來測定。

又，稀土類元素之含量，可藉由高頻感應耦合電漿(ICP)分析或螢光X射線分析等之機器分析來測定，本發明中，將由藉由ICP發光分光分析(ICP-AES)而得之測定值換算稀土類元素作為氧化物的值，定為氧化物換算量。

【0013】

(混合氧化稀土)

本發明中使用之混合氧化稀土，TREO為80質量%以上，且鈾之以氧化物換算量計的含量相對於TREO為50質量%以上。

此外，本說明書所謂之「混合氧化稀土」之「混合」，係指包含複數種稀土類元素的意思。

由鈾系研磨材之生產效率提升的觀點來看，混合氧化稀土中之TREO為83質量%以上較佳，更佳為85質量%以上。

由與上述相同的觀點來看，混合氧化稀土含有之總稀土類元素中鈾作為主成分，鈾之以氧化物換算量計的含量相對於TREO為53質量%以上較佳，更佳為55質量%以上。

前述混合氧化稀土中，亦可包含鈾以外之稀土類元

素，作為前述稀土類元素，可舉例例如鏷、釹、鐳等。

【0014】前述混合氧化稀土，可藉由將混合碳酸稀土或混合單氧基碳酸稀土、混合草酸稀土、混合氫氧化稀土等之混合輕稀土化合物進行燒成而得。此外，此處所謂之「混合」，亦與上述之混合氧化稀土之「混合」同義。

作為前述混合輕稀土化合物，係以減少鹼金屬、鹼土類金屬及放射性物質等之非稀土類成分的雜質成分，以及中重稀土之含量者較佳，以鈾作為主成分者更佳。作為混合輕稀土化合物，例如，適合使用以 TREO 為 45~55 質量%，且前述鈾之以氧化物換算量計的含量相對於 TREO 為約 65 質量%的混合碳酸稀土。

此外，本說明書中所謂之「中重稀土」，係指原子編號較鉅(Pm)大的稀土類元素。中重稀土以外之稀土類元素稱為「輕稀土」。

【0015】混合輕稀土化合物之調製方法並無特別限定。混合輕稀土化合物，例如，可藉由自含稀土類元素之礦石利用化學性處理分離減少稀土類元素以外的雜質成分及中重稀土的含量而得。

作為含稀土類元素之礦石，例如，適合使用由含大量鈾之，天然的氟碳鈾鏷礦或獨居石等之原料礦石所得之稀土精礦等。

【0016】混合輕稀土化合物的調製中，作為減少雜質成分之含量的化學性處理方法，硫酸焙燒法為普遍的方法。硫酸焙燒法，係將經粉碎之前述原料礦石與硫酸一起

焙燒生成硫酸鹽，將此硫酸鹽溶解於水去除作為不溶物之雜質成分的方法。雜質成分之含量，在混合輕稀土化合物中，減少至1質量%以下較佳。

又，作為減少中重稀土之含量的化學性處理方法，溶劑萃取法為普遍的。具體而言，可藉由在進行了減少原料礦石之雜質成分含量的處理之後，利用氫氧化鈉等之鹼做成混合氫氧化稀土，將此以鹽酸溶解做成混合氯化稀土水溶液，使用有機溶劑進行溶劑萃取來進行。溶劑萃取中，視需要，可使用萃取程度之調整或添加劑等之使用等之公知的方法，來調整銻及其他輕稀土之各含量。中重稀土之含量，在混合輕稀土化合物中，減少至1質量%以下較佳。

混合輕稀土化合物，亦可包含在進行了減少雜質成分之含量的處理之後，使用碳酸鈉或重碳酸銨等做成碳酸鹽之混合碳酸稀土，及/或，使用草酸等做成草酸鹽之混合草酸稀土。

【0017】 將混合輕稀土化合物進行燒成獲得混合氧化稀土時的燒成溫度，雖可視混合輕稀土化合物之組成來適當地調整，但以500~1100℃較佳，更佳為500~1000℃，再更佳為600~900℃。燒成時間以0.5~48小時較佳，更佳為1~40小時，再更佳為1.5~30小時。燒成氛圍為大氣中較佳。

【0018】 此外，混合氧化稀土亦有被市售，亦可使用市售品作為用以獲得破碎品之原料。市售品之混合氧化稀

土中，亦有殘存有其製造原料之混合碳酸稀土或混合單氧基碳酸稀土、混合草酸稀土等的情形。

【0019】

(乾式破碎處理步驟)

本發明中，將前述混合氧化稀土進行乾式破碎處理，獲得由破碎品構成之鈰系研磨材用原料。

乾式破碎處理步驟中，以使凝集之混合氧化稀土粒子成為特定之鬆裝密度及粒徑之方式進行。

如上述進行所得之通常的混合氧化稀土之粒徑為 $5\sim 30\mu\text{m}$ 左右，微晶徑通常為 $30\sim 150\text{\AA}$ 。微晶徑，係藉由以X射線繞射裝置由主波峰的半高寬使用謝樂公式算出而求得。乾式破碎處理中，獲得比多結晶體之一次粒子粒徑更大之粒徑尺寸的凝集粒子。獲得由如此之粒子構成之破碎品的乾式破碎處理，係可與後述之粉碎步驟中之「粉碎」區別者。

乾式粉碎處理，可使用公知的乾式破碎(粉碎)裝置來進行。由獲得特定性狀之粒子的觀點來看，例如，適合使用錘磨機(原子化器atomizer)、針磨機等。

【0020】

<鬆裝密度>

藉由乾式破碎處理步驟而得之破碎品，鬆裝密度為超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，較佳為 0.80g/cm^3 以上。

此外，本發明所謂之「鬆裝密度」，係指以依循JIS R 9301-2-3:1999(氧化鋁粉末-第2部：物性測定方法-

3：鬆裝密度及壓實密度)之「3.鬆裝密度之測定方法」的方法所測定之值。

若破碎品之鬆裝密度為 0.60g/cm^3 以下，則為了濕式粉碎等而該破碎品與水混合做成漿體時，漿體之黏性容易變高，無法增加用以做成均勻漿體之混合氧化稀土的進料量。另一方面，超過 1.50g/cm^3 超時，難以操作，實用上不佳。

由使濕式粉碎步驟中之混合氧化稀土的進料量更多，謀求鈾系研磨材之生產效率的提升之觀點來看，破碎品之鬆裝密度為 0.80g/cm^3 以上較佳，更佳為 0.85g/cm^3 以上。又，破碎品之鬆裝密度的上限，由操作容易性之觀點來看，以 1.30g/cm^3 以下較佳，更佳為 1.00g/cm^3 以下。

【0021】

<平均粒徑(D50)>

由前述破碎品構成之鈾系研磨材用原料，平均粒徑為 $2\sim 20\mu\text{m}$ ，較佳為 $2\sim 18\mu\text{m}$ ，更佳為 $3\sim 15\mu\text{m}$ 。

此外，本發明所謂之「平均粒徑」，係指於體積分佈50%累積值的粒徑，亦表示為「D50」。此平均粒徑，可藉由雷射繞射散射法來測定。具體而言，係以下述實施例中記載之Microtrac粒度分佈分析儀所測定之值。

破碎品之平均粒徑若未達 $2\mu\text{m}$ ，則粒子過細而操作困難，實用上不佳。另一方面，超過 $20\mu\text{m}$ 時，由於粒子過粗，為了濕式粉碎等將該破碎品與水混合做成漿體時，容易沉降，難以得到均勻的漿體，又，之後的粉碎步驟中變

得需要很多時間，故不佳。

【0022】

[鈾系研磨材之製造方法]

本發明之鈾系研磨材之製造方法，其特徵為包含粉碎藉由上述而得之鈾系研磨材用原料的步驟。

藉由使用如上述之由混合氧化稀土之破碎品構成之鈾系研磨材用原料，可使鈾系研磨材之製造中的生產效率提升。

【0023】

(粉碎步驟)

本發明之鈾系研磨材之製造方法中之鈾系研磨材用原料的粉碎步驟，雖可為乾式粉碎步驟亦可為濕式粉碎步驟，但依據下述理由，以濕式粉碎步驟較佳。

【0024】

<濕式粉碎步驟>

鈾系研磨材之製造方法中，特別是濕式粉碎步驟中，由於藉由使用由前述破碎品構成之鈾系研磨材用原料，與水混合時之漿體黏性的增加被抑制，故可增加每1批次之混合氧化稀土的進料量，進而亦可謀求之後的漿體之乾燥步驟中的乾燥效率的提升。即，藉由上述而得之鈾系研磨材用原料，藉由供至濕式粉碎步驟，可特別有助於鈾系研磨材之生產效率的提升效果。

【0025】濕式粉碎步驟，由均質地粉碎之觀點，又，如後述，破碎品以外添加其他成分時，由均勻地混合之觀

點來看，藉由濕式球磨機(珠磨機)等之介質碾磨機來進行較佳。作為分散介質，雖適合使用水，但由分散性提升之觀點來看，亦可使用與醇等之混合溶劑。

【0026】藉由濕式粉碎步驟而得之鈾系研磨材的原料漿體，由生產性之提升及製造成本等之觀點來看，以水作為分散介質，且固體成分濃度為55質量%以上較佳，更佳為57質量%以上，再更佳為60質量%以上。此外，此處所謂之「固體成分」，濕式粉碎之對象僅為前述破碎品時，係指該破碎品，如後述，破碎品以外添加其他成分時，係指此等成分之固體成分及破碎品的合計。

原料漿體中之固體成分的粒徑，由在之後步驟中的操作性等之觀點來看，平均粒徑(D50)為0.3~10 μ m較佳，更佳為0.5~7 μ m，再更佳為0.5~5 μ m。

【0027】鈾系研磨材，可為僅由前述破碎品之成分而成者，或是又，由研磨材之研磨特性的提升之觀點來看，亦可包含前述破碎品之成分以外的成分，例如，添加有氟成分較佳。

此情形中，破碎品之成分以外的成分，欲與破碎品均勻地混合，在粉碎破碎品之前添加於破碎品中較佳。於破碎品添加氟成分之情形中，於破碎品添加氟化稀土較佳。即，在粉碎由混合氧化稀土之破碎品構成之鈾系研磨材用原料之前，包含於該鈾系研磨材用原料添加氟化稀土的步驟較佳。

【0028】

(氟化稀土)

氟化稀土，作為前述氟成分，係在使鈰系研磨材之氟原子含量增加的目的下進行添加。

鈰系研磨材藉由包含氟，可使研磨速度等之研磨特性提升。若使用氟化稀土，可較直接使用氟化銨或氫氟酸等之氟化物更安全且簡便地，以低成本製造含氟之鈰系研磨材。

【0029】氟化稀土，TREO較佳為80質量%以上，更佳為83質量%以上，再更佳為85質量%以上。又，氟化稀土係含有之總稀土類元素中以鈰作為主成分者較佳，鈰之以氧化物換算量計的含量相對於TREO，較佳為50質量%以上，更佳為53質量%以上，再更佳為55質量%以上。又，氟化稀土中之氟原子含量，較佳為10~30質量%，更佳為15~30質量%，再更佳為20~30質量%。

【0030】作為如此之氟化稀土，可使用上述混合輕稀土化合物中，藉由添加氫氟酸、氟化銨或酸性氟化銨等之氟化物，進行熱處理而得之混合氟化稀土。此外，此處所謂之「混合」，亦與上述之混合氧化稀土的「混合」同義。

前述熱處理，由獲得均質且研磨特性優異之鈰系研磨材的觀點來看，以400℃以下之溫度較佳。熱處理氛圍為大氣中較佳。

【0031】添加於由前述破碎品構成之鈰系研磨材用原料中之氟化稀土的量，視製造之鈰系研磨材所要求的氟原

子含量來適當地決定。由獲得優異之研磨特性的觀點來看，前述破碎品與氟化稀土之合計100質量%中氟化稀土的量，以成為1~40質量%之方式添加較佳，更佳為3~35質量%，再更佳為5~30質量%。

【0032】

(濕式粉碎步驟的後步驟)

本發明之鈰系研磨材之製造方法，在前述濕式粉碎步驟之後，包含依序進行乾燥、燒成、破碎及分級的步驟較佳。即，將前述濕式粉碎步驟中所得之漿體乾燥後，進行燒成、破碎、分級，而製造鈰系研磨材較佳。

若依據經過如此之步驟的製造方法，由於前述漿體為固體成分濃度高，其乾燥效率亦提升，進而，亦可使鈰系研磨材之生產效率提升，謀求製造成本之低減化。

乾燥、燒成、破碎及分級，可與鈰系研磨材之公知的製造方法中使用的方法同樣地進行。

此外，燒成步驟中，由獲得均質且研磨特性優異之鈰系研磨材的觀點來看，燒成溫度較佳為600~1200℃，更佳為650~1150℃，再更佳為700~1100℃。於目標設定溫度的燒成時間，較佳為0.1~10小時，更佳為0.5~6小時，再更佳為0.5~4小時。燒成氛圍，以大氣中較佳。

【0033】

(鈰系研磨材)

藉由本發明之製造方法而得之鈰系研磨材，由研磨特性之觀點來看，TREO較佳為85質量%以上，更佳為90質

量%以上，前述鈰之以氧化物換算量計的含量相對於TREO，較佳為55~95質量%，更佳為60~95質量%。

又，鈰系研磨材以包含鏷、釹及鐳者較佳，此情形中，以鏷之以氧化物換算量計的含量相對於TREO為5~40質量%，釹之以氧化物換算量計的含量相對於TREO為0.01~5質量%，鐳之以氧化物換算量計的含量相對於TREO為0.01~5質量%較佳。

又，鈰系研磨材，由成為具有優異之研磨特性者的觀點來看，包含氟原子較佳，此情形中，氟原子之含量為0.5~10質量%較佳。

【0034】鈰系研磨材，雖亦依據研磨對象或研磨條件等，但平均粒徑(D50)為0.3~5.0 μm 較佳，更佳為0.5~4.0 μm ，再更佳為0.5~3.0 μm 。

【0035】前述鈰系研磨材，雖通常以粉末狀操作，但研磨時，例如，使其分散於水等之分散介質中，以漿體之狀態使用。漿體中之研磨材的分散濃度，雖依研磨對象或研磨條件等適當地調整，但通常為1~30質量%。作為分散介質，適合使用水，或醇、丙酮、四氫呋喃等之水溶性有機溶劑，通常使用水。

【0036】又，研磨材之漿體，在分散性提升、沉降防止、穩定性提升及作業性提升等之目的下，視需要，在不妨礙研磨特性的範圍內，可添加乙二醇、聚乙二醇等之二醇類；三聚磷酸、六偏磷酸鹽等之磷酸鹽；聚丙烯酸鹽等之高分子分散劑、甲基纖維素、羧基甲基纖維素等之纖維

素醚類；聚乙烯醇等之水溶性高分子等之添加劑。添加有添加劑時之各添加劑的添加量，相對於漿體中之研磨材100質量份而言，通常為0.01~20質量份，較佳為0.05~15質量份，更佳為0.1~10質量份。

【0037】若使用前述銻系研磨材，可抑制於玻璃基板等之研磨面產生的研磨傷痕(刮痕)，同時維持高的研磨速度，有效率地進行研磨。

前述銻系研磨材，特別適合使用於光碟或磁碟用之玻璃基板、液晶顯示器用之玻璃基板、彩色濾光器或光罩用之玻璃基板、光學透鏡用之玻璃基板等、各種玻璃材及玻璃製品的最終研磨。

[實施例]

【0038】以下，雖藉由實施例具體說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。

【0039】

[混合氧化稀土原料之調製]

(原料A)

將含有TREO 47質量%、中重稀土以氧化物換算計為2質量%、釹以氧化物換算計為8質量%的原料礦石(稀土精礦)，藉由硫酸焙燒法及溶劑萃取法進行處理，將稀土類元素以外之雜質成分減少至1質量%以下，中重稀土減少至以氧化物換算計為1質量%以下，得到稀土類元素之含量經調整的混合輕稀土化合物。此混合輕稀土化合物，相

對於 TREO 而言，銻之以氧化物換算量 ($[\text{CeO}_2]$) 計的含量為 65 質量%，鏷之以氧化物換算量 ($[\text{La}_2\text{O}_3]$) 計的含量為 34 質量%，釹之以氧化物換算量 ($[\text{Nd}_2\text{O}_3]$) 計的含量為 0.6 質量%、鐑之以氧化物換算量計的含量 ($[\text{Pr}_6\text{O}_{11}]$) 為 0.1 質量%。

將此混合輕稀土化合物以重碳酸銨進行處理，得到混合碳酸稀土。此外，混合碳酸稀土，TREO 為 49 質量%。

將此混合碳酸稀土 4000kg，以梭動窯在大氣中以 800℃ 熱處理 10 小時，得到混合氧化稀土。此外，混合氧化稀土，TREO 為 93 質量%，且該銻之以氧化物換算量計的含量相對於 TREO 為 65 質量%。

【0040】

(原料 B~D)

使用與原料 A 之調製中使用的相同的混合輕稀土化合物，藉由調整其處理條件及混合碳酸稀土之熱處理條件，分別調製如下述表 1 所示之 TREO 及 $[\text{CeO}_2]/\text{TREO}$ 的原料 B~D。

【0041】

(原料 E)

使用相對於 TREO 而言，銻之以氧化物換算量 ($[\text{CeO}_2]$) 計的含量為 59 質量%，鏷之以氧化物換算量計的含量 ($[\text{La}_2\text{O}_3]$) 為 36 質量%，釹之以氧化物換算量計的含量 ($[\text{Nd}_2\text{O}_3]$) 為 0.1 質量%，鐑之以氧化物換算量計的含量 ($[\text{Pr}_6\text{O}_{11}]$) 為 4.5 質量%之混合輕稀土化合物，藉由調整其處理條件及混合碳酸稀土之熱處理條件，調製如下述表 1

所示之 TREO 及 $[CeO_2]/TREO$ 的原料 E。

【 0042 】

[破碎品之製造]

(實施例 1)

將原料 A 1500kg 投入原子化器 (不二電機工業股份有限公司 (現 不二 PAUDAL 股份有限公司) 製, 型號「EII7.5」) 中, 以旋轉數 8000rpm 進行乾式破碎處理 (1)。

(實施例 2~5)

實施例 1 中, 使用原料 B~E 代替原料 A, 除此之外與實施例 1 同樣地進行, 各別進行乾式破碎處理 (1)。

(實施例 6)

實施例 1 中, 原子化器之旋轉數定為 5000rpm, 除此之外與實施例 1 同樣地進行, 各別進行乾式破碎處理 (2)。

(實施例 7)

實施例 2 中, 原子化器之旋轉數定為 5000rpm, 除此之外與實施例 2 同樣地進行, 各別進行乾式破碎處理 (2)。

【 0043 】

(比較例 1~3)

對於原料 A~C, 將未進行乾式破碎處理者分別做成比較例 1~3。

【 0044 】

[破碎品及未破碎品之物性測定]

對於由上述實施例中所得之破碎品構成之鈾系研磨材用原料，及比較例之未破碎品(原料A~C)，測定鬆裝密度及平均粒徑(D50)。此等之測定結果總結表示於下述表1。

各測定方法如下述。

<鬆裝密度>

以依據JIS R 9301-2-3:1999(氧化鋁粉末-第2部：物性測定方法-3：鬆裝密度及壓實密度)之「3.鬆裝密度之測定方法」的方法進行測定。

<平均粒徑(D50)>

利用Microtrac粒度分佈分析儀「MT3300II」(日機裝股份有限公司製)，藉由雷射繞射散射法進行粒度分佈測定，將於體積分佈50%累積值的粒徑(D50)定為平均粒徑。

【0045】

[漿體調製評估]

對於由上述實施例中所得之破碎品構成之鈾系研磨材用原料，及比較例之未破碎品(原料A~C)的各試料，分別與水混合，進行漿體調製評估。

首先，於100ml燒杯中，加入破碎品或未破碎品之試料40g及水，分別調整成53、57及62質量%的濃度，以玻璃棒攪拌混合，以目視觀察評估混合物(漿體)的狀態。此等之評估結果總結表示於下述表1。

【0046】評估基準如下述。

A：可以手輕易攪拌的黏度，成為均勻的漿體。

B：雖成為漿體，但以手的攪拌有些困難。

C：幾乎不能攪拌，未成為漿體。

評估A及B之情形中，可說是可在濕式粉碎中獲得均勻的漿體。評估C之情形中，在濕式粉碎中獲得均勻的漿體為困難。

【0047】

[表1]

	原料 (混合氧化稀土)	TREO [質量%]	[CeO ₂] /TREO [質量%]	破碎 處理 步驟	D50 [μm]	鬆裝 密度 [g/cm ³]	漿體調製評估		
							濃度 [質量%]		
							62	57	53
實施例1	A	93	65	(1)	4.7	0.68	B	A	A
實施例2	B	94	65	(1)	12.1	0.93	A	A	A
實施例3	C	93	65	(1)	9.3	0.90	A	A	A
實施例4	D	90	64	(1)	6.9	0.95	A	A	A
實施例5	E	89	59	(1)	6.6	0.87	A	A	A
實施例6	A	93	65	(2)	7.0	0.65	B	A	A
實施例7	B	94	65	(2)	13.8	0.86	A	A	A
比較例1	A	93	65	無	8.8	0.60	C	C	B
比較例2	B	94	65	無	21.7	0.79	C	C	B
比較例3	C	93	65	無	20.3	0.74	C	C	B

【0048】由表1所示結果可明白，經乾式破碎處理之，由特定之鬆裝密度及平均粒徑的破碎品構成之鈾系研磨材用原料(實施例1~7)，即使在提高漿體中之混合氧化稀土的破碎品(固體成分)之濃度的情形中，亦可得到均勻的漿體。因此，若使用前述鈾系研磨材用原料，使增加濕式粉碎步驟中之混合氧化稀土的進料量成為可能。

【 0049】

[鈾系研磨材之製造]

(實施例 8)

於實施例 1(原料 A 之製造過程)中所得之混合輕稀土化合物中加入氫氟酸進行混合後，在大氣中以 400℃ 熱處理 2 小時，得到混合氟化稀土。此混合氟化稀土，TREO 為 83 質量%，鈾之以氧化物換算量([CeO₂])計的含量相對於該 TREO 為 65 質量%，又，氟原子含量為 26 質量%。

將水 1000kg，與實施例 2 中調製之混合氧化稀土的破碎品(鈾系研磨劑用原料)及前述混合氟化稀土的混合物(混合質量比 76:24)之合計 1400kg 於漿體槽攪拌混合後，以濕式球磨機(介質：直徑 5mm 氧化鋯製球)混合粉碎 17 小時，藉此得到均勻的混合漿體。

將此混合漿體投入迴轉窯，於大氣中以 700℃ 乾燥後，以 1000℃ 燒成。將所得之燒成體放置冷卻後，進行破碎、分級，製造鈾系研磨材。

【 0050】

(比較例 4)

將水 1000kg，與比較例 2 之混合氧化稀土的未破碎品及與實施例 8 相同之混合氟化稀土的混合物(混合質量比 76:24)之合計 1000kg 於漿體槽攪拌混合後，以濕式球磨機(介質：直徑 5mm 氧化鋯製球)混合粉碎 19 小時，藉此得到均勻的混合漿體。

將此混合漿體與實施例 8 同樣地進行乾燥、燒成、破

碎及分級，製造鈾系研磨材。

【0051】

[鈾系研磨材之組成分析]

對於上述實施例及比較例中所得之各鈾系研磨材，測定TREO、相對於TREO之各稀土類元素之以氧化物換算量($[\text{CeO}_2]$ 、 $[\text{La}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Nd}_2\text{O}_3]$ 、 $[\text{Pr}_6\text{O}_{11}]$)計的含量，及氟原子(F)含量。此等之測定結果總結表示於下述表2。

各測定方法如下述。

<TREO>

於將鈾系研磨材酸溶解而成的溶液中，添加氨水。將生成之沉澱物過濾、洗淨，去除鹼金屬後，再度進行酸溶解。於此溶液中添加草酸，將生成之沉澱物進行燒成以重量法求得TREO。

<相對於TREO之各稀土類元素之以氧化物換算量計的含量>

將鈾系研磨材酸溶解，將以ICP-AES法測定之各稀土類元素量換算作為氧化物的值，定為氧化物換算量。

<氟原子含量>

使鈾系研磨材鹼溶融並進行溫水萃取，以氟離子計(離子電極法)測定。

【0052】

[鈾系研磨材之物性測定]

對於上述實施例及比較例中所得之各鈾系研磨材，測定粒度分佈及比表面積。此等之測定結果亦總結表示於表2。

各測定方法如下述。

<粒徑>

以粒度分佈測定裝置(貝克曼庫爾特股份有限公司製「庫爾特粒度分佈測量裝置」，30 μ m直徑孔管)進行粒度分佈測定，求得於體積分佈50%累積值的粒徑(D50)。

<比表面積>

依據JIS R 1626:1996(藉由精細陶瓷粉體之氣體吸附BET法之比表面積的測定方法)之「6.2 流動法(3.5)一點法」來測定。吸附質氣體使用氮。

【0053】

[研磨評估]

使用上述實施例及比較例中所得之各鈾系研磨材，調製以濃度10質量%使其分散於水而成之研磨材漿體。使用此研磨材漿體，以下述之研磨條件，以單面研磨機研磨TFT液晶顯示器用無鹼玻璃之試料(50mm×50mm×厚度1.1mm，研磨面積25cm²)，對於研磨速度及研磨傷痕進行評估。評估結果總結表示於表2。

<研磨條件>

研磨墊 ：發泡聚胺甲酸酯

下定盤旋轉數 ：260rpm

研磨時壓力 ：80g/cm²

研磨時間 ：20分鐘×3片

【0054】 各評估方法如下述。

<研磨速度>

每1片試料以測微器測定5處之研磨前後的厚度，求得厚度之減少量的平均值($\Delta T[\mu\text{m}]$)。將試料3片之 $[\Delta T/\text{研磨時間}(20\text{分鐘})]$ 的平均值定為研磨速度。

<研磨傷痕>

利用微分干涉顯微鏡(奧林巴斯股份有限公司製「BX51M」)以倍率50倍觀察試料之研磨面計測傷痕之條數，求得試料3片之平均值。

【0055】

[表2]

	實施例8	比較例4
使用之混合氧化稀土	破碎品 (實施例2)	未破碎品 (比較例2)
進料量 [kg]		
濕式粉碎步驟		
混合氧化稀土	1064	760
混合氟化稀土	336	240
(合計(固體成分))	1400	1000
水	1000	1000
(固體成分濃度[質量%])	(61)	(50)
〈時間 [hr]〉	〈17〉	〈19〉
收量 [kg]		
乾燥步驟	1330	950
燒成步驟	1310	930
分級步驟	920	650
研磨材		
組成 [質量%]		
TREO	95	95
[CeO ₂]/TREO	65	65
[La ₂ O ₃]/TREO	34	34
[Nd ₂ O ₃]/TREO	0.6	0.6
[Pr ₆ O ₁₁]/TREO	0.1	0.1
F	4.6	4.8
粒徑(D50) [μm]	1.28	1.30
比表面積 [m ² /g]	3.5	3.6
研磨評估		
研磨速度 [μm/min]	0.42	0.41
研磨傷痕 [條]	20	22

【0056】由表2可明白，確認到在濕式粉碎步驟中，使用混合氧化稀土之未破碎品作為原料之情形(比較例4)，漿體中之固體成分濃度50質量%幾乎為進料量之上限，相對於此，使用混合氧化稀土之破碎品作為原料之情形(實施例8)，可使進料量增加至漿體中之固體成分濃度61質量%左右，且，至得到均勻的混合漿體為止的濕式粉

碎之處理時間亦可縮短。

又，確認到由使用混合氧化稀土之破碎品作為原料之固體成分濃度高的混合漿體所製造之鈾系研磨材(實施例8)，與使用混合氧化稀土之未破碎品作為原料之利用以往方法製造之鈾系研磨材(比較例4)相比，組成、物性及研磨特性(研磨評估)為相同。

由此可知，本發明之製造方法，可說是可在不使鈾系研磨材之研磨特性降低下，使生產效率提升者。



201917191

【發明摘要】

【中文發明名稱】

鈾系研磨材用原料之製造方法，及鈾系研磨材之製造方法

【中文】

將總稀土類元素之以氧化物換算之含量為80質量%以上，且鈾之以氧化物換算量計的含量相對於前述總稀土類元素之以氧化物換算之含量為50質量%以上的混合氧化稀土進行乾式破碎處理，藉此製造鬆裝密度超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，且於體積分佈50%累積值的粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下之破碎品構成之鈾系研磨材用原料，又，藉由包含粉碎該鈾系研磨材用原料的步驟之製造方法來製造鈾系研磨材。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種鈰系研磨材用原料之製造方法，其特徵為藉由將混合氧化稀土進行乾式破碎處理的步驟得到由破碎品構成之鈰系研磨材用原料，

前述混合氧化稀土中，總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量為80質量%以上，且鈰之以氧化物換算量計的含量相對於前述總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量為50質量%以上，

前述破碎品係鬆裝密度超過 0.60g/cm^3 且 1.50g/cm^3 以下，且於體積分佈50%累積值的粒徑為 $2\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

【第2項】

如請求項1之鈰系研磨材用原料之製造方法，其中前述破碎品之鬆裝密度為 0.80g/cm^3 以上。

【第3項】

如請求項1或2之鈰系研磨劑用原料之製造方法，其中前述混合氧化稀土包含選自鐳、釷及鐳中之1種以上。

【第4項】

一種鈰系研磨材之製造方法，其特徵為在鈰系研磨材之製造方法中，包含粉碎藉由如請求項1~3中任一項之製造方法而得之鈰系研磨材用原料的步驟。

【第5項】

如請求項4之鈰系研磨材之製造方法，其中在粉碎前

述鈰系研磨材用原料之前，包含於前述鈰系研磨材用原料中添加氟化稀土的步驟。

【第6項】

如請求項4之鈰系研磨材之製造方法，其中粉碎前述鈰系研磨材用原料的步驟為濕式粉碎步驟。

【第7項】

如請求項6之鈰系研磨材之製造方法，其中藉由前述濕式粉碎步驟，得到包含前述鈰系研磨材用原料的漿體，前述鈰系研磨材用原料的漿體係以水作為分散介質，且固體成分濃度為55質量%以上。

【第8項】

如請求項6之鈰系研磨材之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，包含依序進行乾燥、燒成、破碎及分級的步驟。

【第9項】

如請求項8之鈰系研磨劑之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，以600~1200℃進行燒成。

【第10項】

如請求項8之鈰系研磨劑之製造方法，其中在前述濕式粉碎步驟之後，進行燒成0.1~10小時。

【第11項】

如請求項5之鈰系研磨劑之製造方法，其中前述氟化稀土中，總稀土類元素之以氧化物換算量計的含量為80質量%以上。

【第12項】

如請求項5之鈰系研磨劑之製造方法，其中前述氟化稀土中之氟原子含量為10~30%。

【第13項】

如請求項5之鈰系研磨劑之製造方法，其中以前述鈰系研磨材用原料與氟化稀土之合計100質量%中之氟化稀土的量成為1~40質量%之方式，添加前述氟化稀土。