

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) . Int. Cl.<sup>7</sup>  
 B24D 3/00

(45) 공고일자 2005년08월18일  
 (11) 등록번호 10-0509267  
 (24) 등록일자 2005년08월11일

(21) 출원번호	10-2003-7008652	(65) 공개번호	10-2003-0093193
(22) 출원일자	2003년06월26일	(43) 공개일자	2003년12월06일
번역문 제출일자	2003년06월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2002/005051	(87) 국제공개번호	WO 2002/97004
국제출원일자	2002년05월24일	국제공개일자	2002년12월05일

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00160644 2001년05월29일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 긴조꾸 고교 가부시키가이샤  
 일본 도오쿄도 시나가와꾸 오사끼 1쵸메 11방 1고

(72) 발명자 이토테루노리  
 일본도오쿄도시나가와꾸오사끼1쵸메11방1고미쓰이 긴조꾸고교가부시  
 키가이샤기노우자이료지교혼부래아메타루지교부나이

와타나베히로유키  
 일본도오쿄도시나가와꾸오사끼1쵸메11방1고미쓰이 긴조꾸고교가부시  
 키가이샤기노우자이료지교혼부래아메타루지교부나이

우시야마카즈야  
 일본도오쿄도시나가와꾸오사끼1쵸메11방1고미쓰이 긴조꾸고교가부시  
 키가이샤기노우자이료지교혼부래아메타루지교부나이

쿠와바라시개루  
 일본도오쿄도시나가와꾸오사끼1쵸메11방1고미쓰이 긴조꾸고교가부시  
 키가이샤기노우자이료지교혼부래아메타루지교부나이

우치노요시초구  
 일본도오쿄도시나가와꾸오사끼1쵸메11방1고미쓰이 긴조꾸고교가부시  
 키가이샤기노우자이료지교혼부래아메타루지교부나이

(74) 대리인 특허법인 원전

**심사관 : 김상배**

(54) 세륨계 연마재의 제조방법

**요약**

본 발명은, 거친입자(粗粒子)의 농도가 보다 낮고, 또한 보다 높은 연마력이 확보되어 있고, 또한 피연마면의 세정성이 우수한 세륨계 연마재의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그리고, 본 발명은, 원료를 분쇄하는 공정, 분쇄후의 원료를 배소하는 공정 및 배소후의 원료를 재분쇄하는 공정을 가지는 세륨계 연마재의 제조방법에 있어서, 원료로서, 세륨계 희토류(希土類) 탄산염, 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 것을 사용하고, 원료를 분쇄하는 공정에서는, 원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하는 것에 의해 분쇄하는 것을 특징으로 하는 것이다.

## 색인어

탄산희토(炭酸希土), 산화희토((酸化希土), 광산처리(礦酸處理), 불화처리, 화학처리

## 명세서

### 기술분야

본 발명은, 세륨계 연마재의 제조방법에 관한 것이며, 특히, 배소전(焙燒前)에 행하여 지는 원료를 분쇄하는 공정에 특징을 가지는 세륨계 연마재의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 세륨계 연마재에 관한 것이다.

### 배경기술

세륨계 연마재(이하, 단순히 연마재라고도 한다)는 종래부터, 광학렌즈의 연마에 많이 사용되고 있으나, 최근, 하드디스크 등의 자기 기록매체용 유리나 액정 디스플레이(LCD)의 유리기판과 같은 전기·전자기기에서 사용되고 있는 유리재료용의 연마재로서도 널리 사용되고 있다.

세륨계 연마재는, 예를 들면 바스트나사이트(bastnasite) 광이나 중국산 복잡광으로부터 얻어지는 세륨계 희토류(希土類) 탄산염(이하, 탄산희토라고도 한다), 또는 탄산희토를 미리 고온에서 가소(假燒)하는 것에 의해 얻어지는 세륨계 희토류 산화물(이하, 산화희토라고도 한다)을 원료로서, 다음과 같이하여 제조된다. 우선, 이들의 세륨계 연마재의 원료(이하, 단순히 원료라고도 한다)를 어트라이터(Attritor), 볼 밀(Ball mill), 비즈 밀(Beads mill) 등의 분쇄장치에 의해서 습식분쇄하고, 그 후, 화학처리(습식처리)를 실시하여, 여과하고, 건조한다. 그 후, 가열하여 배소하는 것으로 원료입자 끼리를 적당하게 소결시키고, 소결후의 원료를, 상술한 바와 같은 분쇄장치를 사용하여 건식 또는 습식으로 해쇄(解碎; 재분쇄)함과 동시에 해쇄후의 원료를 분급(分級)한다. 이와 같이 함으로써 소망하는 입경(입도) 분포의 연마재를 얻고 있다. 또한 여기서 말하는 화학처리란, 배소시에 이상입자 성장의 원인으로 되는 나트륨 등의 알칼리 금속을 제거하는 처리(광산처리; 鑿酸處理)를 하는 것, 및 세륨계 연마재의 연마력의 확보나 피연마면의 평활성(平滑性)의 확보를 목적으로 하여 불소성분을 첨가하는 처리(불화처리)를 하는 것이다. 불소성분은 피연마재인 유리와 반응하여 피연마면의 평활성을 향상시키는 효과나 연마력을 높이는 효과가 있으므로, 불화처리를 함으로써 이와 같은 효과를 얻을 수 있다.

그런데, 연마재 제품에는 거친입자가 함유되지 않은 것이 바람직하다. 이것은, 거친 입자가 피연마면에 흠을 입히는 원인으로 되기 때문이다. 또한, 예를 들면, 고밀도 기록이나 고속으로 읽고 쓰기에 대응할 수 있는 자기기록매체용 유리기판의 제조과정에서 행해지는 연마공정에서는, 유리기판의 표면(피연마면)의 평활성 등에 대하여, 대단히 높은 정밀도가 요구되고 있고, 상기 요구에 대응할 필요가 있으나 연마재 중의 거친입자 농도가 높으면 유리기판의 표면에 흠을 발생하기 쉬우며, 평활성 등의 요구에 대응할 수 없다. 따라서, 상기 점으로부터도 연마재에는 거친입자가 함유되어 있지 않은 것이 바람직하다.

또한, 연마공정에 있어서 연마작업효율을 고려하면, 연마재 제품으로서는, 연마력이 높은 것이 바람직하다. 그리고, 높은 연마력을 확보하기 위해서는, 연마재 입자의 입경이 필요이상으로 작지 않게 되도록 분쇄할 필요가 있다.

그런데, 종래의 분쇄수단에서는, 이들의 조건을 만족하고자 하여도 한계가 있다. 요컨대, 볼 밀(Ball mill), 어트라이터(Attritor), 비즈 밀(Beads mill) 등의 분쇄장치를 사용하는 종래의 습식분쇄에 의해서, 거친입자가 적게 되도록 분쇄하는데에는, 분쇄시간을 길게 할 필요가 있으나, 분쇄시간을 길게 하면, 필요이상으로 분쇄된 미립자의 생성량이 증가하므로, 연마재 제품에 있어서, 필요한 연마력을 확보하는 것이 어렵게 되는 것이다.

여기서, 종래의 연마재에서는, 연마재 제조시에 불화처리를 하여 불소성분을 첨가하고, 첨가된 불소성분의 효과에 의해서, 필요한 피연마면의 평활성이나 연마시의 연마력을 확보하고 있다. 상술한 바와 같이, 불소성분에는, 피연마면의 평활

성을 향상시키는 효과나 연마력을 높이는 효과가 있기 때문이다. 예를 들면, 일본 특개령 9-183966호 공보에는, 연마제 제품 중의 불소 함유량이 3 중량% ~ 9 중량%가 되도록, 습식분쇄후의 원료 슬러리에 불산 수용액을 교반하면서 방울로 떨어지게 하여 연마재를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

그러나, 불소를 첨가하여 필요한 평활성이거나 연마력을 확보하면, 연마재 중의 불소성분의 농도가 높게 되므로, 연마시에 미립자의 연마재가 피 연마면에 부착되기 쉽게 되고, 또한 피 연마면 위에 잔류되기 쉽게 되므로, 피 연마면의 세정성이 저하한다고 하는 부적(不適)사항이 있다.

본 발명은, 이상과 같은 배경하에서 이루어 진 것이며, 거친입자 농도가 보다 낮고, 또한 보다 높은 연마력이 확보되어 있으며, 더욱이 피 연마면의 세정성이 우수한 세륨계 연마재의 제조방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

### 발명의 상세한 설명

이와 같은 과제를 해결하기 위하여, 발명자들은, 종래 어트라이터(Attritor) 등의 분쇄장치를 사용하여 행해지고 있는, 연마재 제조 초기단계의 원료를 분쇄하는 공정에 착안하여, 보다 거친입자 농도가 낮게 되는 분쇄조건이나, 보다 미립자인 연마입자의 농도가 낮게 되는 분쇄조건에 대하여 검토하였다. 그러나, 거친입자 및 미립자의 연마입자의 양쪽에 대하여, 농도를 보다 낮게 억제할 수 있는 분쇄조건은 발견할 수 없었다.

여기서, 발명자들은, 종래의 분쇄방법에 얹매이는 일 없이 넓게 분쇄수단을 검토하였다. 그 결과, 어트라이터 등의 분쇄장치를 사용하여 원료를 분쇄하지 않아도, 특정의 원료를 사용한 경우에는, 원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하는 것에 의해 분쇄할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명의 생각에 이르렀다.

즉, 본 발명은, 세륨계 연마재의 원료를 분쇄하는 공정을 가짐과 동시에, 분쇄후의 원료를 배소하는 공정 및 배소후의 원료를 재 분쇄하는 공정을 가지는 세륨계 연마재의 제조방법에 있어서, 세륨계 연마재의 원료로서, 세륨계 희토류 탄산염, 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재(混在)하는 것이 사용되고 있으며, 원료를 분쇄하는 공정은, 원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열(加熱)하는 것에 의해 분쇄하는 공정을 가지는 것을 특징으로 한다.

원료를 분쇄하는 공정에서는, 세륨계 희토류 탄산염, 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 것을 원료로 하고, 상기 원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하여 분쇄(이하, 「침지가열 분쇄」라고도 한다)한다. 침지가열 분쇄 전의 원료의 크기는, 염밀히 한정되는 것은 아니나, 통상, 평균입경이  $1000\mu\text{m}$ 이하로 될때 까지 거친 분쇄된 원료가 사용되고 있으며, 이 정도의 크기가 바람직하다. 평균입경이  $1000\mu\text{m}$ 을 초과하는 경우에는, 침지가열 분쇄에 제공되기 전에, 분쇄기에 의해서 평균입자경이  $1000\mu\text{m}$ 이하로 될때 까지 분쇄해 두는 것이 바람직하다. 또한, 수용액 중에 침지시키는 원료는, 건조된 분말상태의 원료라도 좋으며, 슬러리 상태의 원료라도 좋다.

원료와 수용액과의 혼합비율(중량비율)은, 특히 한정되는 것은 아니나, 수용액은 원료(원료가 슬러리의 경우는 그 고형성분)의 0.5배 ~ 10배가 바람직하다. 수용액의 양이 0.5배 보다 적으면 원료를 균등하게 가열할 수 없는 염려가 있으며, 다른 한편, 10배 보다 많게 하여도 가열의 균일성을 향상시키지 않으며, 가열시간이나 에너지를 낭비하는 것으로 되기 때문이다. 또한, 원료를 침지시키는 수용액에는, 물(순수, 공업용수, 수도물 등) 그 것이나, 예를 들면 알콜, 아세톤 등의 수용성 유기용매가 혼합된 용액이 함유된다. 이들의 용액을 사용하여 원료를 침지 가열분쇄 할 수 있기 때문이다.

원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하는 형태로서는, 가열전의 수용액 중에 원료를 침지시킨 후 이들을 가열하는 형태, 가열한 수용액 중에 원료를 침지시키는 형태, 가열한 수용액 중에 원료를 침지시킨 후 다시 가열하는 형태 등이 생각되어 진다. 또한, 침지가열 분쇄시에 교반에 의해 원료를 수용액 중에 분산시키면 원료의 가열을 보다 균등하게 행할 수 있으므로 바람직하다.

이와 같이 하여 원료를 분쇄하면, 어트라이터, 볼 밀, 비즈 밀 등, 원료를 물리적으로 분쇄하는 종래의 분쇄장치를 사용하지 않아도 원료(슬러리 중의 고형성분)를 분쇄할 수 있고, 또한 이와 같은 종래의 분쇄에 비하여, 원료전체를 보다 균등하게 분쇄할 수 있다. 또한, 이와 같은 종래의 분쇄는, 볼 등의 분쇄매체를 강제적으로 운동시켜서 분쇄매체 끼리를 충돌시키는 것으로 원료를 분쇄하는 것이며, 분쇄가 되는 원료와 되지 않는 원료가 생기기 쉽다. 이와 같은 점에서, 분쇄가 부족한 원료가 생겨 거친입자가 잔존하는 한편, 과잉한 분쇄가 행하여져 미립자가 생성되기 쉽다고 생각되어 진다.

침지가열 분쇄가 가능한 이유는, 원료를 수용액 중에 가열하면, 원료 중의 탄산기(炭酸基)의 일부가 분해하여 이산화 탄소가 방출되며, 이때 분쇄가 진행되는 것으로 생각되어 진다. 예를 들면, 침지가열 분쇄후의 탄산희토를 X선 회절장치로 해석하면, 모노옥시 탄산염(Monoxycarbonate)의 피크(Peak)가 주(主) 피크로 되어 있다. 또한, 침지가열 분쇄에 의하면,

수용액(水溶液)을 통하여 원료전체를 균등하고 확실하게 가열할 수 있으므로, 원료전체를 균등하게 분쇄할 수 있다고 생각되어 진다. 또한, 침지가열은 아니고, 고습도하에서 가열하는 방법도 생각되었으나, 전열(轉熱)이 침지가열 만큼 균일하지 않으므로, 분쇄의 균일성이 떨어지고, 비교적 거친입자가 잔존하기 쉽다. 그리고, 침지가열 분쇄와 같은 정도의 분쇄를 하는 데는 장시간의 가열을 필요로 하기 때문에, 생산성이 낮게 되며, 또한 연마속도가 저하될 염려가 있다고 하는 문제가 있다. 덧붙여서 말하면, 고습도하에서의 가열을 실현하는 데에는, 항온항습기 또는 스팀도입이 가능한 건조기 등, 고가인 장치가 필요하다고 하는 문제도 있다. 요컨대, 수용액은 수증기에 비하여 원료를 균등하게 가열하는 열매체로서 대단히 우수하다.

원료전체가 균등하게 분쇄되면, 거친입자의 잔존이 방지됨과 동시에, 부분적인 과잉분쇄가 방지되며, 미립자의 생성도 방지된다. 요컨대, 침지가열 분쇄에는, 원료 중의 거친입자 농도 및 미립자 농도의 양 쪽을 낮게 하는 효과가 있다. 분쇄후 원료중의 거친입자 농도를 낮게 할 수 있으면, 연마재 제품중의 거친입자 농도를 보다 확실하게, 또한 더욱 용이하게 낮게 할 수 있다. 연마재 중의 거친입자 농도가 낮게 되면, 거친입자를 원인으로 하는 괴연마면에 있어서 흡발생이 보다 확실하게 방지된다. 또한, 분쇄후의 원료 중의 미립자 농도를 낮게 할 수 있으면, 결과적으로 연마재를 구성하는 각 연마재 입자의 입경이 평균 입경부근에 모인 상태로 되므로, 연마속도가 향상된다.

필요한 연마속도가 확보되면, 불소성분을 첨가하여 이들의 성능을 확보할 필요가 없게 되기 때문에, 연마재 제품 중의 불소성분 농도의 저감이 가능하게 되고, 불소성분 농도를 저감함으로써, 괴연마면의 세정성을 향상시키는 것이 가능하게 된다. 물론, 세정성 등에 대해서 필요한 성능이 확보되는 범위에서, 소량의 불소성분을 첨가하고, 예를 들면 연마속도를 높이는 등으로 하는 것은 가능하다. 또한, 최근에는, 해마다 고수준의 환경대책이 요구되어 가고 있으며, 불소성분 농도에 대해서도 보다 낮은 농도가 요구되게 된다고 생각되어 지는 바, 불소성분 농도를 보다 저감할 수 있으면, 보다 확실하게 이와 같은 요구에도 대응할 수 있다.

원료를 분쇄하는 공정에서는, 침지가열 분쇄와, 종래부터 있는 어트라이터, 볼 밀, 비즈 밀 등의 분쇄장치를 사용하는 분쇄를 함께 사용할 수 있다. 따라서, 경우에 따라서는, 함께 사용하는 것에 의해, 보다 효율적인 분쇄를 할 수도 있다. 다른 분쇄를 함께 사용하는 경우, 침지가열 분쇄를 먼저 하여도, 뒤에 하여도, 또는 동시에 하여도 좋다.

또한, 침지가열 분쇄에 대하여 검토하는 가운데, 가열온도에 따라서 분쇄상태에 차이가 생기는 것이 발견되었다. 여기서, 가열온도에 대해서 검토하였다. 그 결과, 원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하는 것에 의해 분쇄하는 공정에 있어서 수용액의 가열온도는, 60°C 이상이 바람직한 것을 알았다. 60°C 미만에서는 충분히 분쇄가 진전되지 않는 것이 있기 때문이다. 이에 대하여, 가열온도에 관하여 상한온도는 발견되지 않았다. 이것은, 원료를 침지시킨 수용액의 비점(沸點)은 상압(常壓)하에서는 100°C 전후이며, 이것 이상의 온도에서 가열하는 것은 오토 크레브(Autoclave) 등의 특수한 장치가 필요하게 되는 등 공업적으로 보아 불리하므로, 실험을 하지 않은 것에 의한 것이나, 적어도 100°C 이하이면, 원료를 분쇄 할 수 있다는 것은 알았다.

또한, 침지가열 분쇄에 있어서 분쇄시간에 대해서도 검토하였다. 그 결과, 1분이라고 하는 매우 단시간에 침지가열 분쇄에 의해 원료가 분쇄되는 것을 알았다. 요컨대, 침지 가열분쇄는, 원료를 균등하게 분쇄할 수 있다고 하는 효과를 가지는 외에, 단시간에 조속하게 원료를 분쇄할 수 있다고 하는 효과도 가지는 것을 알았다. 한편, 분쇄시간이 길게 되면, 과잉한 분쇄에 의해 미립자가 생성되어 미립자농도가 높아지므로, 분쇄시간은 90분 보다 짧은 편이 바람직하다. 그리고, 거친입자 농도 및 미립자 농도의 어느 것이 낮고 우수한 분쇄가 가능하다고 하는 점에서는, 분쇄시간은 60분 이하가 보다 바람직하다.

또한, 상술한 바와 같이, 본 발명에서는, 원료로서, 세륨계 희토류 탄산염, 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼제하는 것을 사용한다. 침지가열 분쇄」에 의하면, 원료 중의 거친입자의 잔존량 및 미립자의 생성량이 매우 적은 상태로 분쇄할 수 있으나, 이것은, 주로 탄산희토에 대한 효과라고 생각되기 때문이다.

또한, 「세륨계 희토류」란, 전 중량이 차지하는 전희토 산화물 함유량(이하, TREO라고 한다)이 차지하는 산화세륨( $CeO_2$ )의 비율이 30 중량% 이상인 것이며, 통상의 연마재 제조에서는, 상기 값이 40 중량% ~ 99 중량%의 범위에 있는 것이 사용되어지고 있다. 또한 「세륨계 희토류 탄산염」이란, 「세륨계 희토류」 수용액으로부터 탄산기를 함유하는 침전재에 의하여 얻어지는 것이다. 예를 들면 세륨계 희토류 수용액으로서 염화 희토 수용액을, 또한 침전제로서 탄산수소 암모늄을 예시할 수 있다. 그리고, 「세륨계 희토류 산화물」이란, 세륨계 희토류 탄산염을 배소하여 산화시킨 것이다.

그래서, 본 발명의 세륨계 연마재의 제조방법에서 사용하는 원료로서 바람직한 범위에 대하여, 세륨계 연마재용 원료의 강열감량(이하, LOI(Loss On Ignition)이라고도 한다)이라고 하는 물성에 착안하여 검토하였다. LOI란, 대상물을 강열(強熱)한 때의 중량감소율이다. 상기 값은 탄산희토에서 약 30 중량% ~ 40 중량%, 또는 완전하게 산화시킨 산화희토의 경우는 0 중량%이며, 상기 LOI에 의해 화학적인 분쇄효과가 높은 탄산희토의 원료 중에 차지하는 비율을 알기 때문이다.

세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 원료를 대상으로 하여 검토한 결과, 1000°C에서 1시간 가열한 경우의 강열감량이 1.0 중량% ~ 40 중량%인 세륨계 연마재용의 원료가 바람직한 것을 알았다. LOI가 1.0 중량% 보다 작을수록 탄산희토의 비율이 적게 되며, 분쇄시에, 거친입자를 분쇄하는 효과를 거의 얻을 수 없게 된다고 생각된다. 또한, 통상은 LOI가 0.5 중량% 미만의 것을 산화희토라고 칭하고 있다.

원료의 LOI의 측정은, JIS - K - 0067(1992년, 일본규격협회)에 준하여 행했다. 측정수단을 간단하게 설명하면, 우선 소량의 원료를 샘플링하여 105°C에서 감량되지 않게 될때 까지 충분히 예비건조(예를 들면 1시간)시켰다. 예비건조 후, 미리 중량이 측정되어 있는 도가니(Ag(그램))에 건조시킨 원료를 넣어, 전체의 중량(Bg)을 0.1mg의 자리수까지 측정하고, 원료의 중량 W1(= B - A)을 구하였다. 그 후, 그들을 전기로 중에서 1000°C에서 1시간 가열하여 건조 분위기 하에서 방냉(放冷)한 후, 다시 원료가 든 도가니의 중량(Cg)을 측정하고, 가열전후의 중량차 W2(= B - C)를 구하고, 이들의 값에 기초하여 LOI(= (W2/W1) × 100 : 단위는 중량%)를 산출했다. 또한, LOI의 측정에 있어서, 예비건조를 하는 것은, 통상의 원료는 수분을 함유하고 있는 경우가 많고, 수분을 함유한 채로 LOI를 측정한 것에는, 탄산희토의 원료 중에 차지하는 비율을 나타내는 유용한 지표라고 할 수 없기 때문이다. 또한, 예비 건조온도를 105°C로 정한 것은, JIS-K-0068(1992년)에 게재되어 있는 「화학제품의 수분 측정방법」의 「5. 건조 감량법」에, 105°C에서 항량(恒量)이 될 때 까지 가열건조하는 것이 규정되어 있고, 여기에 준한 것이다. 또한, 1000°C에서 1시간 가열한 후에 중량을 측정 하도록 한 것은, 탄산희토의 경우, 500°C 이상의 가열에서 강열감량(強熱減量)의 값이 안정되기 시작하는 것이 실험적으로 확인되어 있고, 1000°C에서의 가열이 가장 안정적인 지표로서 적용가능하다고 하는 생각에 기초를 둔 것이다.

그런데, 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 원료를 대별(大別)하면, 세륨계 희토류 탄산염을 가연소(假燒)하는 것에 의해 얻어지는 원료(전자, 前者)와, 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물을 혼합시킴으로써 얻어지는 원료(후자, 後者)가 있으나, 전자(前者) 원료쪽이 분쇄성에 의해 우수하므로, 얻어지는 연마재 제품 중의 거친입자 농도가 보다 낮게 되어, 보다 바람직하다. 전자의 원료는, 탄산희토 원료 전체를 적절하게 가연소하는 것에 의해 얻어지는 것이며, 탄산기가 상당히 미시적(微視的)으로 보여도 원료전체에 균일하게 함유되어 있으므로, 침지가열 분쇄가 원료전체에서 균일하게 진행되기 쉽다고 생각되어 진다. 다른 한편, 후자(後者)의 원료는, 분쇄되기 쉬운 탄산희토로부터 이루어지는 입자와, 탄산기를 함유하지 않기 때문에 분쇄되기 어려운 산화희토로부터 이루어지는 입자의 혼합물이므로, 균일하게 분쇄되기 어렵고, 거친입자가 남기 쉽다고 생각되어진다.

원료를 분쇄하는 공정이 종료하면, 종래의 기술에서 설명한 바와 같은 통상의 제조공정과 마찬가지의 공정을 행하여 연마재를 제조한다. 구체적으로는, 우선, 필요에 따라 화학처리(습식처리)를 실시하고, 여과하여 건조한다.

그 후 배소하며 해쇄(재분쇄)를 한다. 습식분쇄에 의해 재분쇄하는 경우는, 재분쇄를 충분히 하여 거친입자를 저감하면, 종료한 시점에서, 슬러리(Slurry) 상태의 연마재가 얻어지며, 더욱 건조시키면 분말상의 연마재를 얻을 수 있다. 재분쇄후, 습식분급에 의해서 거친입자 및/또는 미립자를 저감하고, 또는 카트리지 필터(Cartridge filter)를 통과시켜서 거친입자를 저감하는 등의 조작을 하며, 또한 고품질의 연마재를 얻는 경우도 있다. 다른 한편, 건식분쇄에 의해서 재분쇄하는 경우는, 통상, 재분쇄후 건식분급을 하여, 소망하는 입경, 입도분포의 분말상태의 연마재를 얻는다. 이 경우에, 슬러리 상태의 연마재를 얻기 위해서는, 건식분급(乾式分級)한 분말상태의 연마재를 슬러리화 하여도 좋으며, 건식분쇄에 의한 재분쇄후의 연마재를 슬러리화 하여 습식분급하여도 좋다. 또한, 여기서 말하는 화학처리란, 불화처리나 광산(礦酸)처리를 말하나, 지금 까지의 설명으로부터 알 수 있듯이, 본 발명에 관한 세륨계 연마재의 제조방법에 의하면, 불화처리는 필수 항목이 아니므로, 불화처리에 의해 첨가되는 불소성분의 첨가량을 대폭적으로 저감하는 것, 또한, 첨가량을 제로(0)로 하는 것이 가능하다.

지금까지 설명해 온 바와 같이, 본 발명의 연마재의 제조방법에 의하면, 거친입자 농도 및 미립자 농도의 양 쪽이 낮은 상태가 되도록 원료를 분쇄할 수 있으므로, 거친입자 농도 및 미립자 농도가 낮은 연마재를 용이하게 제조할 수 있다. 요컨대, 종래의 제조방법에서는, 양 쪽의 농도가 낮게 되도록 분쇄할 수 없기 때문에, 종래는, 우선 거친입자 농도가 낮은 상태가 될때 까지 분쇄하고, 불소성분을 첨가함으로서 필요한 연마력(연마속도)을 확보해 왔다. 따라서, 거친입자 농도가 낮고, 또한 저 불소농도인 연마재를 제조하는 것은 곤란하였다. 이에 대하여, 본 발명에 관한 세륨계 연마재의 제조방법에 의하면, 연마재로의 불소의 첨가량을 종래보다 대폭적으로 낮게 하여도, 또는 불소를 전혀 첨가하지 않아도, 연마속도, 괴연마면의 평활성 및 세정성이 우수한 연마재를 용이하게 제조할 수 있다. 그리고, 검토결과, 본 발명에 관한 세륨계 연마재의

제조방법에 의하여 제조된 연마재 가운데에서도, 연마재 중의 불소성분 농도가 3.0 중량% 이하인 것이 꾀 연마면의 평활성 및 세정성이 우수하며, 연마시의 흠발생이 적고, 또한, 연마력이 높은 연마재인 것을 알았다. 연마재 중의 불소성분 농도가 3.0 중량% 를 초과하면, 급격히 세정성이 저하하기 때문이다. 그리고, 그 중에서도 불소성분 농도가 0.01 중량% ~ 1.0 중량%의 연마재가 특히 세정성이 우수하다는 것을 알았다.

### [실시예]

이하, 본 발명의 알맞은 실시예를 설명한다.

실시예 1 : 세륨계 연마재 원료로서, 건조감량이 12 중량% 이며, 건조품 중량에 대하여 TREO 가 69 중량% 이고, TREO에 차지하는 산화세륨( $CeO_2$ )이 60 중량%, TREO에 대한 불소성분의 함유량이 0.1 중량%인 탄산희토를 사용하였다. 또한, 원료의 평균입경은 약  $500\mu m$ 이며, 원료의 LOI는 30 중량% 였다. LOI의 측정방법은, 상술한 대로이며, 그 설명을 생략한다. 후술하는 각 실시예 및 비교예에서는, 특별히 설명하지 않는 한 이 원료를 사용하였다.

우선, 교반장치의 용기 내에 순수 9.3kg을 넣어 65°C 까지 가열한 후, 교반하면서 원료 5.7 kg(중 수분이 0.7kg)을 투입하고, 용기 내를 교반하는 상태를 5분간 유지하였다. 또한, 교반장치에 용기 내의 물을 가열하는 수단을 설치하여, 원료의 투입개시로부터 교반종료 까지, 교반장치 내의 슬러리의 온도가 60°C 이상(65°C 이하(= 하한유지온도 + 5°C의 온도이하))으로 유지되도록, 용기 내의 슬러리를 가열하였다. 교반 종료후, 물과 원료로부터 이루어지는 교반장치 내의 슬러리(고형성분 함유율이 33.3 중량%)를, 직경 4mm의 볼(Ball)이 10kg 투입된 어트라이터(Mitsui Miike 제작소(주) 제품 MA-1SE)에 투입하여 1시간, 습식분쇄를 하였다. 분쇄후, 고형성분을 여과하여 케이크(Cake)를 얻은 후 상기 케이크를 건조시켜서 배소(850°C, 5시간)하고, 샘플 밀(Fuji Paudal사 제품)로 재분쇄를 하고, 그 후, 거친입자를 저감하기 위하여 풍력분급기의 일종인 터보 플렉스(Turboplex, 호소가와 마이크론사 제품)로 1회 분급(분급점  $7\mu m$ )을 하여 세륨계 연마재 제품을 얻었다. 그리고, 얻어진 세륨계 연마재에 대하여, 입도 분석계(Micro-track MK - II SPA MODEL 7997-20, Nikkiso Co 제품)에 의해 입도분포를 측정하고, 작은 입경쪽으로부터의 체적누적 입도 분포도수가 50%로 되는 입경값(평균입경(D 50))을 구하였다.

거친입자 농도의 측정 : 실시예 1을 시작, 후술하는 실시예 및 비교예에서는, 분쇄공정의 소정시기(표 1 참조)에 원료 및 연마재 제품의 거친입자 농도(입경  $10\mu m$  이상의 입자농도)를 측정함과 함께 얻어진 연마재에 대하여 거친입자 농도를 측정하였다. 거친입자 농도의 측정은 다음과 같이 하여 행하였다. 측정대상에 대하여, 고형성분의 중량이 200g에 상당하는 량을 계량하여 채취하고, 이것을 분산제로서 0.1 중량%의 헥사메타인산 나트륨을 함유하는 수용액에 분산시켜 2분간 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 공(孔)직경  $10\mu m$ 인 마이크로시브 (Microsieve)로 여과하고, 체(篩) 위의 남은 찌꺼기를 회수하였다. 회수된 찌꺼기를 다시 0.1 중량%의 헥사메타인산 나트륨 용액에 분산시켜 슬러리화 하였다. 이 때 분산은 초음파 교반을 1분간 행하였다. 그리고, 슬러리를 공(孔)직경  $10\mu m$ 인 마이크로시브로 여과하였다. 상기 회수 찌꺼기의 재(再) 슬러리화, 여과는 2회 하여 거친입자를 회수하였다. 그 후, 상기 거친입자를 충분히 건조시킨 후 양을 측정하고, 상기 거친입자 중량으로부터 거친입자 농도를 구하였다.

실시예 2 ~ 6 및 비교예 1과 비교예 2 : 원료투입시의 교반장치 내의 수온 및 원료투입후의 침지시간을 바꾸어 침지가 열 분쇄를 하였다. 이들 이외의 연마재 제조조건은, 실시예 1과 마찬가지였으므로 설명을 생략한다.

비교예 3 : 원료를 분쇄하는 공정에서는, 어트라이터에 의한 습식분쇄만에 의해서 원료를 분쇄하고, 교반장치를 사용한 침지가열 분쇄를 하지 않고 배소를 하였다. 구체적으로는, 우선 원료를 순수와 혼합하여 슬러리(고형성분 함유율이 33.3 중량%)를 조제하고, 상기 슬러리를 어트라이터에 투입하여 10시간, 습식분쇄를 하는 것 만으로 분쇄를 종료하였다. 그 것 이외의 연마재 제조조건은, 실시예 2와 마찬가지였다.

### [표 1]

설시 예 /비교 예	침지가열 분쇄		거친입자 농도 (중량ppm)		
	가열온도 (°C)	침지시간 (min)	침지가열 후의 원료	어트라이터 분쇄후의 원료	연마재
비교 1	40	5	30000	1200	3300
설시 1	60	5	250	100	430
설시 2	80	5	200	80	270
설시 3	95	1	330	140	470
설시 4	95	5	150	60	200
설시 5	80	20	100	40	150
설시 6	80	60	70	20	80
비교 2	80	180	20	<10	<10
비교 3	—	—	—	200	500

당초원료의  $\text{LOI} = 30\text{중량\%}$   
 공통데이터:  $\text{[TREO/원료]} = 69\text{중량\%}$   
 $\text{[CeO}_2\text{/TREO]} = 60\text{중량\%}$

비교예 3에서는, 침지가열 분쇄를 하지 않고, 어트라이터 분쇄만으로 원료를 분쇄하고 있으며, 분쇄후 원료의 거친입자 농도를 표기의 값으로 할 때 까지 10시간을 필요로 하였다. 이에 대하여, 설시예 1과 설시예 2에서는 침지가열 분쇄를 5분간 하고, 그 후 어트라이터 분쇄를 5분간 하고, 그 후 어트라이터 분쇄를 1시간 하는 것으로, 분쇄후에 보다 거친입자 농도가 낮은 원료를 얻을 수 있었다. 그 결과, 침지가열 분쇄를 하면, 보다 단시간에 원료의 분쇄가 가능한 것을 알았다. 또한, 최종적으로 얻어지는 연마재 제품 중의 거친입자 농도도 비교예 3에 비해서 억제되고 있으며, 연마재 중의 거친입자 농도를 저감하는 효과를 가지는 것도 알았다.

비교예 1은, 슬러리의 온도를  $40^{\circ}\text{C}$  이상( $45^{\circ}\text{C}$  이하)으로 유지하여 침지가열 분쇄를 한 것이나, 침지가열 분쇄후에 얻어진 원료의 거친입자 농도는 높은 것이었다. 이에 대하여, 거친입자 농도가 낮았던 설시예 1은, 슬러리의 온도를  $60^{\circ}\text{C}$  이상( $65^{\circ}\text{C}$  이하)으로 유지하여 침지가열 분쇄를 한 것이다. 상기 결과로부터, 침지가열 분쇄시의 슬러리의 유지온도는  $60^{\circ}\text{C}$  이상이 바람직한 것을 알았다. 한편, 슬러리 유지온도의 상한값이나, 슬러리를  $95^{\circ}\text{C}$  이상이며  $100^{\circ}\text{C}$  이하로 유지하여 침지가열 분쇄를 한 설시예 4에 있어서, 양호한 분쇄결과를 얻고 있는 것으로부터, 적어도 침지가열 분쇄시의 슬러리의 유지온도가  $100^{\circ}\text{C}$  이하이면, 거친입자 농도가 낮은 양호한 분쇄를 행할 수 있고, 또한 연마재 제품 중의 거친입자 농도가 낮게 되는 것을 알았다.

또한, 설시예 3의 결과로부터, 침지시간이 1분 이상이면, 침지가열 분쇄만으로도, 어트라이터 분쇄만을 10시간 행한 경우(비교예 3)와 동등한 수준까지 거친입자 농도를 낮게 할 수 있는 것을 알았다. 또한, 최종적으로 얻어진 연마재 제품의 거친입자 농도도 낮았다. 한편, 침지시간의 상한값이나, 설시예 6이나 비교예 2의 결과로부터 아는 바와 같이, 침지시간을 길게 할수록, 거친입자 농도를 저감할 수 있는 것을 알았다.

설시예 7 : 본 설시예에서는, 어트라이터에 의한 습식분쇄를 하지 않고, 교반장치를 사용한 침지가열 분쇄만에 의해 원료를 분쇄하였다. 침지가열 분쇄에서는, 교반장치 내의 슬러리의 온도가  $95^{\circ}\text{C}$  이상( $100^{\circ}\text{C}$  이하)으로 유지되도록, 용기 내의 슬러리를 가열하였다. 또한 침지시간을 20분으로 하였다. 이들 이외의 연마재 제조조건은, 설시예 2와 마찬가지였다.

설시예 8 : 본 설시예의 원료를 분쇄하는 공정에서는, 우선, 원료를 순수(純水)와 혼합하여 슬러리(고형성분 함유율이 33.3 중량%)를 조제하고, 조정한 슬러리를 어트라이터에 넣어서 습식분쇄하였다. 상기 습식분쇄후, 원료를 교반장치에 투입하여 침지가열 분쇄를 하였다. 어트라이터 분쇄를 먼저하고, 그 후 침지가열 분쇄를 한 것 이외의 연마재 제조조건은, 슬러리의 유지온도나 침지시간을 포함, 설시예 2와 마찬가지였다.

[표 2]

실시예 /비교예	침지가열 분쇄		거친입자 농도 (중량ppm)			
	가열온도 (°C)	침지시간 (min)	선행(先行)한 어트라이터 분쇄후의 원료	침지가열 후의 원료	어트라이터 분쇄후의 원료	연마재
실시2	80	5	—	200	80	270
실시4	95	5	—	150	60	200
실시7	95	20	—	120	—	450
실시8	80	5	5000	75	—	220

당초원료의  $\text{LOI} = 30\text{중량\%}$   
 공통데이터:  $\text{[TREO/원료]} = 69\text{중량\%}$   
 $\text{[CeO}_2/\text{TREO]} = 60\text{중량\%}$

침지가열 분쇄에 의해 거친입자 농도를 낮게 할 수 있는 것은, 이미 설명하였으나, 실시예 7에 의해, 침지가열 분쇄후, 어트라이터 등의 장치를 사용한 분쇄를 실제로 행하지 않고 배소하여도, 거친입자 농도가 낮은 연마재 제품을 얻을 수 있는 것이 확인되었다. 또한, 실시예 8로부터 침지가열 분쇄와 어트라이터 분쇄를 조합하는 경우, 어느 분쇄를 먼저하여도, 거친입자 농도가 낮은, 양호한 분쇄결과를 얻을 수 있는 것을 알았다.

실시예 9 ~ 11 실시형태 및 비교예 4: 실시예 1에서 사용한 원료(탄산희토)를 소정의 가연소 조건에서 가연소하여 LOI를 조정한 원료 중 5 kg을, 교반장치 용기 내의 가열된 순수(純水) 10kg에 투입하여 침지가열 분쇄를 하였다. 각 실시예 및 비교예에 있어서 가연소 조건은 표 3에 나타내는 바와 같다. 이들 이외의 연마재 제조조건은 실시예 2와 마찬가지였다.

[표 3]

실시예 /비교예	가연소			침지가열 분쇄		거친입자 농도 (중량ppm)		
	온도 (°C)	시간 (h)	LOI (중량%)	가열온도 (°C)	침지시간 (min)	침지가열 후의 원료	어트라이터 분쇄후의 원료	연마재
실시2	—	—	30	80	5	200	80	270
실시9	400	2	10	80	5	240	100	380
실시10	500	2	5	80	5	290	120	430
실시11	850	5	1.0	80	5	350	150	500
비교4	950	5	0.5	80	5	12000	700	1800

LOI가 0.5 중량%인 비교예 4에서는, 침지가열 분쇄후의 원료의 거친입자 농도가 현저하게 높았다. 이에 대하여, LOI가 1.0 중량% 이상(40 중량% 이하)의 각 실시예에서는, 침지가열 분쇄후의 원료나 연마재 제품의 거친입자 농도가 낮게 억제되는 것을 알았다. 이들 결과, 침지가열 분쇄는, 세륨계 연마재의 원료가, 세륨계 희토류 탄산염인 경우, 및 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 것인 경우에, 거친입자 농도를 저감할 수 있으며, 또한 분쇄시간을 단축할 수 있는 등, 특히 유효한 분쇄방법인 것을 알았다.

실시예 12 및 실시예 13과 비교예 5: 침지가열 분쇄를 한 후, 어트라이터에 의한 습식분쇄를 하여 얻은 원료에 관하여, 불화처리를 하고, 그 후, 배소를 하였다. 이것 이외의 연마재 제조조건은, 실시예 2와 마찬가지였다. 또한, 불화처리에서는 슬러리 중에 불화수소(HF) 수용액을 첨가하였다. 첨가하는 용액으로서는, 이 외에, 예를 들면, 불화암모늄 등을 들 수 있다. 불화처리 후에 얻어지는 원료의 불소성분 농도는 표 4에 나타내는 바와 같다.

[표 4]

실시예 /비교예	침지가열 분쇄		불화 처리후의 원료의 불소성분 농도(wt%)	기친입자 농도 (중량ppm)		
	가열 온도 (°C)	침지시간 (min)		침지가열 후의 원료	어트라이터 분쇄후의 원료	연마재
실시2	80	5	<0.1	240	100	380
실시12	80	5	1.0	200	80	270
실시13	80	5	3.0	200	80	250
비교5	80	5	6.0	200	80	200

당초원료의  $\text{LOI} = 30$ 중량%  
공통테이터:  $\text{「TREO/원료} = 69$ 중량%  
 $\text{「CeO}_2/\text{TREO} = 60$ 중량%

표로부터 아는 바와 같이, 분쇄 후에 불소처리를 한 경우에도, 거친입자 농도가 저감된 양호한 분쇄를 얻을 수 있는 것을 알았다. 단, 실시예 2와의 비교로부터 아는 바와 같이, 침지가열 분쇄후의 원료나 연마재 제품에 대한 거친입자 농도는 큰 차이가 없었다.

연마시험 : 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 슬러리 상태의 세롭계 연마재에 대하여 연마시험을 하고, 연마값의 측정 및 연마면의 상태평가(흡 평가)를 하였다. 연마시험에서는, 고속 연마시험기를 시험장치로서 사용하고, 65mmΦ의 평면 패널용 유리를 피 연마재로 하고, 상기 유리를 폴리우레탄제의 연마 패드(Pad)를 사용하여 연마하였다. 연마시험에서 얻어진 연마재를 다시 물로 분산시켜서 슬러리 농도가 10 중량%인 연마재 슬러리를 조제하였다. 연마조건은, 조제한 연마재 슬러리를 5%/min의 속도에서 공급하고, 연마면에 대한 압력을 1.54MPa(15.7kg/cm<sup>2</sup>)로 설정하고, 연마시험기의 회전속도를 1000rpm으로 설정한다고 하는 것이었다. 연마후의 유리재료는 순수(純水)로 세정하고 먼지가 없는 상태에서 건조시켰다.

연마값의 평가 : 상술한 연마시험에 있어서, 연마전후의 유리중량을 측정하는 것에 의해 구해진 유리중량의 감소량에 기초하여 연마값을 구하였다. 여기서는, 비교예 1의 연마재를 사용하여 연마한 경우의 연마값을 기준(100)으로 하였다.

흡의 평가 : 피연마면의 상태를 평가한 것이다. 피 연마면의 흡의 유무를 기준으로 해서 흡의 평가를 하였다. 구체적으로는, 연마후의 유리의 표면에 30만 럭스(Lux)의 할로겐 램프를 조사(照射)하고, 반사법(反射法)으로 유리표면을 관찰하여, 흡의 정도(程度)(크기 및 개수)를 확인하여 점수화하고, 100점 만점으로부터의 감점방식으로 평가점을 정했다.

세정성의 평가 : 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 세롭계 연마재를 사용하여 연마한 피 연마면을 세정하여, 연마재의 세정성 시험을 하였다. 시험에서는, 광학현미경 관찰용의 유리제 슬라이드 글라스(Glass)이며 초음파 세정에 의해 세정하고 건조한 것을 준비하였다. 그리고, 세롭계 연마재를 물에 분산시켜서, 농도 10 중량%인 연마재 슬러리를 얻었다. 상기 연마재 슬러리에 준비한 슬라이드 글라스를 침지하고, 그 후 끌어 올려서 건조기에서 충분히 건조시켜 슬라이드 글라스 표면에 연마재를 부착시키고, 세정성 시험용의 시험편을 얻었다. 또한, 건조시의 슬라이드 글라스 분위기의 온도는 50°C로 했다. 그리고, 얻어진 시험편을 비이커 내의 순수에 침지시킨 상태에서 초음파 세정을 5분간 하였다. 세정후, 슬라이드 글라스를 비이커 내로부터 꺼내어, 순수(純水)를 흘려 세정하였다. 그리고, 흐르는 물로 세정후의 슬라이드 글라스의 표면을 광학현미경으로 관찰하고, 표면에 잔존하고 있는 연마재 입자의 잔존량을 평가하였다. 평가결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

실시 예 /비교 예	원료의 LOI (중량%)	침지가열 분쇄		연마재					
		가열 온도 (°C)	침지 시간 (min)	평균 입경 ( $\mu\text{m}$ )	거친 입자 농도 (중량 ppm)	불소농도 (중량%)	연마재의 평가		
						연마값	흡	*세정성	
비교1	30	40	5	1.0	3300	0.03	100	35	△
실시1	30	60	5	1.0	430	0.02	137	91	◎
실시2	30	80	5	1.0	270	0.02	129	96	◎
실시3	30	95	1	1.1	470	0.02	140	90	◎
실시4	30	95	5	0.9	200	0.01	122	98	◎
실시5	30	80	20	0.9	150	0.02	117	98	◎
실시6	30	80	60	0.9	80	0.01	111	99	◎
비교2	30	80	180	0.8	<10	0.01	71	95	×
비교3	30	—	—	1.0	500	0.03	70	96	×
실시7	30	95	20	1.0	450	0.01	122	90	◎
실시8	30	80	5	1.0	220	0.02	130	96	◎
실시9	10	80	5	1.0	380	0.02	135	94	◎
실시10	5	80	5	1.0	430	0.01	139	93	◎
실시11	1.0	80	5	1.0	500	<0.01	145	90	○
비교4	0.5	80	5	1.3	1800	<0.01	150	73	△
실시12	30	80	5	1.2	270	0.90	152	93	◎
실시13	30	80	5	1.2	250	2.60	172	90	○
비교5	30	80	5	1.5	200	5.30	195	85	×

\*) 세정성 평가

◎: 우량 부착 연마재는 확인되지 않았다.

○: 양호 극미량밖에, 부착 연마재는 확인되지 않았다.

△: 불량 소량의 부착 연마재가 확인되었다.

×: 나쁨 다량의 부착 연마재가 확인되었다.

비교 예 1 및 실시 예 1부터 실시 예 6 연마재의 연마시험 결과를 참조하면, 거친 입자 농도가 낮은 연마재에 있어서 높은 평가를 얻을 수 있으며, 침지가열 분쇄를 알맞게 하기 위한 조건과, 각 성능이 우수한 연마재를 얻기 위한 조건이 기본적으로는 일치하고 있는 것을 알았다. 단, 비교 예 2(침지시간은 180분)의 연마재는, 거친 입자 농도는 매우 낮은 것에도 불구하고, 연마값 및 세정성이 비교적 떨어지고 있다. 상기 결과로부터, 침지가열 분쇄시의 침지시간을 너무 길게하면, 거친 입자 농도는 저감할 수 있으나, 연마재 제품의 연마값이나 세정성이 저하하는 것을 알았다. 요컨대, 전체 평가에 우수한 연마재를 얻는 데에는, 이미 설명한 침지가열 분쇄의 조건에 덧붙여서, 침지시간을 90분 이하로 하는 것이 바람직하고, 또한 실시 예 6의 결과로부터, 침지시간은 60분 이하가 보다 바람직한 것을 알았다. 따라서, 침지시간이 60분, 특히 90분을 초과할 염려가 있는 경우는, 일단 슬러리를 60°C 미만(바람직하게는 상온(常溫))으로 냉각하는 것이 바람직하다. 종합하면, 슬러리의 유지온도는 60°C ~ 100°C의 범위가 바람직하고, 침지시간은, 1분 ~ 90분, 특히 1분 ~ 60분이 바람직하다.

실시 예 7의 연마재에 대해서의 시험 결과는 모두 양호하였다. 상기 실시 예는 어트라이터 분쇄를 하지 않은 것이다. 따라서, 원료를 침지가열 분쇄만으로 분쇄하여도, 우수한 연마재를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

또한, 실시 예 8의 연마재에 대해서의 시험 결과도 전항목 모두 양호하였다. 상기 실시 예는, 어트라이터 분쇄를 먼저하고, 그 후, 침지가열 분쇄를 한 것이다. 따라서, 먼저 침지가열 분쇄를 한 실시 예 2의 결과와 맞추어, 침지가열 분쇄와 어트라이터 분쇄의 어느 것을 먼저 하여도 좋은 것을 알았다.

실시 예 9로부터 11 및 비교 예 4 연마재의 연마시험 결과를 참조하면, 원료의 LOI가 낮으면 분쇄에 의해 얻어진 원료의 원료의 거친 입자 농도가 높고, 또한 최종적으로 얻어진 연마재의 흡 평가가 낮았다(비교 예 4). 그리고, 원료의 LOI가 높으면 분쇄에 의해 얻어진 원료의 거친 입자 농도가 낮고, 또한 최종적으로 얻어진 연마재의 평가가 높았다. 상기 결과, 침지가열 분쇄에 대해서 원료를 분쇄하는 경우, 원료는, 세륨계 희토류 탄산염이거나, 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재하는 것이 바람직한 것을 알았다. 그리고, 이와 같은 원료이면, 그 원료를 단시간에 양호한 상태로 분쇄할 수 있으며, 각 성능이 우수한 연마재를 제조할 수 있는 것을 알았다.

실시 예 12 와 실시 예 13 및 비교 예 5의 연마재는, 분쇄후 배소전에 불화처리가 행해지고 있는 것이며, 침지가열 분쇄후의 원료나 연마재 제품에 대해서의 거친 입자 농도는, 실시 예 2와 비교하여 손색이 없는 결과를 얻을 수 있었으나, 불화처리에 있어서 불소성분의 첨가량이 가장 많았던 비교 예 5의 연마재는, 흡 및 세정성의 평가가 떨어지고 있었다. 상기 결과 불화처리를 하는 것은 가능하나, 그 경우, 다량의 불소성분을 첨가하지 않는 쪽이 바람직 한 것을 알았다. 구체적으로는, 연마재의 불소성분 농도는, 3.0 중량% 보다도 낮은 쪽이 바람직하고, 1.0 중량% 이하가 보다 바람직한 것을 표로부터 알 수 있다.

## 산업상 이용 가능성

본 발명에 의하면, 거친입자 농도가 보다 낮고, 또한 보다 높은 연마력이 확보되어 있으며, 또한 피 연마면의 세정성이 우수한 세륨계 연마재의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한 본 발명에 의하면 짧은 분쇄시간으로 확실하게 거친입자 농도가 저하하도록 효율적으로 원료를 분쇄할 수 있으며, 우수한 연마성능을 가지는 세륨계 연마재를 효율적으로 제조할 수가 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

세륨(Cerium)계 연마재의 원료를 분쇄하는 공정을 가짐과 동시에, 분쇄후의 원료를 배소(焙燒)하는 공정 및 배소후의 원료를 재분쇄하는 공정을 가지는 세륨계 연마재의 제조방법에 있어서,

세륨계 연마재의 원료로서, 세륨계 희토류(希土類炭酸鹽), 또는 세륨계 희토류 탄산염과 세륨계 희토류 산화물이 혼재(混在)하는 것이 사용되고,

원료를 분쇄하는 공정은, 원료를 수용액 중에 침지(浸漬)시킨 상태에서 가열하는 것에 의해 분쇄하는 공정을 가지는 것을 특징으로 하는 세륨계 연마재의 제조방법.

#### 청구항 2.

제 1항에 있어서,

원료를 수용액 중에 침지시킨 상태에서 가열하는 것에 의해 분쇄하는 공정에 있어서 수용액의 가열온도는, 60°C ~ 100°C인 것을 특징으로 하는 세륨계 연마재의 제조방법.

#### 청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

세륨계 연마재의 원료는, 1000°C에서 1시간 가열한 경우의 강열감량(強熱減量)이 1.0 중량% ~ 40 중량%인 것을 특징으로 하는 세륨계 연마재의 제조방법.

#### 청구항 4.

제 1항에 기재된 세륨계 연마재의 제조방법에 의해 제조되는 세륨계 연마재이고, 불소성분 농도가 3.0중량% 이하인 것을 특징으로 하는 세륨계 연마재.

#### 청구항 5.

제 4항에 있어서,

불소성분 농도가 0.01 중량% ~ 1.0 중량% 인 것을 특징으로 하는 세륨계 연마재.