

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3849261号

(P3849261)

(45) 発行日 平成18年11月22日(2006.11.22)

(24) 登録日 平成18年9月8日(2006.9.8)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 J 13/00 (2006.01)

B O 1 J 13/00

B

B O 1 F 3/12 (2006.01)

B O 1 F 3/12

G O 1 N 15/02 (2006.01)

G O 1 N 15/02

D

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平9-331065
 (22) 出願日 平成9年11月14日(1997.11.14)
 (65) 公開番号 特開平11-147036
 (43) 公開日 平成11年6月2日(1999.6.2)
 審査請求日 平成14年6月14日(2002.6.14)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性分散体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ該副回転軸を主回転軸により回転させている遊星方式の混練機の混練槽内の水系媒体中に、気相法により合成した無機粒子を当該混練機が過負荷にならないように監視しつつ連続的又は間欠的に添加して、固形分濃度が30重量%から70重量%の範囲の水性分散体とする第1の分散工程、

前記第1の分散工程後の水性分散体を、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ該副回転軸を主回転軸により回転させているとともに高速回転翼を副回転軸により回転させつつ該副回転軸を前記主回転軸により回転させている遊星方式の混練機の混練槽内で、前記第1の分散工程よりも長時間かけて更に分散させる第2の分散工程、

前記第2の分散工程後の水性分散体を水系媒体で希釈して固形分濃度を5重量%以上低下させる希釈工程、

前記希釈工程後の水性分散体を、濾過材の孔構造が入口側で粗く、出口側で細かく、且つ、入口側から出口側へ向かうにつれて連続的に又は段階的に細くなるように設計されているデプス型フィルターを用いて濾過する濾過工程、

を順に実施することにより、無機粒子の平均粒径が0.05~0.9 μ mの範囲にあり、且つ、生理食塩水中に0.01重量%で分散させてアパーチャチューブの口径サイズが50 μ mである細孔を通過する1~30 μ mの粒子を当該アパーチャチューブの内と外に設けた電極間に流れる電流値の変化に基づいて検出して30秒間計数した計数値が2000以下である水性分散体を得ることを特徴とする製造方法。

10

20

【請求項 2】

請求項 1 に於いて、
前記第 2 の分散工程の途中で酸又はアルカリを添加する、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に於いて、
前記希釈工程後の水性分散体を流動させて衝突させることにより更に分散させる高圧ホモジナイザーを用いた第 3 の分散工程を実施し、その後、前記濾過工程を実施する、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 に於いて、
前記第 1 の分散工程に先立って前記遊星方式の混練機の混練槽内の水系媒体に酸又はアルカリを添加し、
前記希釈工程後の水性分散体を流動させて衝突させることにより更に分散させる高圧ホモジナイザーを用いた第 3 の分散工程を実施し、その後、前記濾過工程を実施する、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 請求項 4 の何れかに於いて、
前記第 1 の分散工程を少なくとも 30 分かけて実施し、前記第 2 の分散工程を少なくとも 70 分かけて実施する、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 請求項 5 の何れかに於いて、
前記第 1 の分散工程を、固形分濃度が 35 重量% から 60 重量% の範囲の水性分散体を得るように実施する、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 請求項 6 の何れかに於いて、
前記無機粒子は、ヒュームドシリカの粒子である、
ことを特徴とする製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 請求項 7 の何れかに於いて、
前記工程を順に実施することにより、無機粒子の平均粒径が $0.05 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の範囲にあり、且つ、生理食塩水中に 0.01 重量% で分散させてアパーチャチューブの口径サイズが $50 \mu\text{m}$ である細孔を通過する $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の粒子を当該アパーチャチューブの内と外に設けた電極間に流れる電流値の変化に基づいて検出して 30 秒間計数した計数値が 1000 以下である水性分散体を得ることを特徴とする製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

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

【0002】

【従来の技術】

従来、化粧品、塗料、半導体ウェーハ等の研磨用スラリーには、不純物が極めて少ない高純度な原料として、例えばヒュームド法（高温火炎加水分解法）のような気相法により合成した無機粒子（以下「ヒュームド法無機粒子」という）が用いられている。しかし、ヒュームド法無機粒子は 2 次凝集が激しいため、その水性分散体を製造する場合には水中にて凝集体を破壊・解砕する必要がある。この凝集体の破壊・解砕が不十分なために粗大粒

10

20

30

40

50

子が多い場合は、保管中に水性分散体が経時的に増粘したり、ゲル化して全く流動性を失って使用できなくなるという問題や、保管中に凝集体が沈殿して分離するという問題が起こる。

従来、ヒュームド法無機粒子の凝集体を破壊・解砕して水性分散体を製造する方法として、ワーリングブレンダーやハイシェアミキサーのような高速攪拌型の分散装置を使用する方法（特開平3-50112）や、ジェットストリームミキサーのような粉体導入混合分散機、歯付きコロイドミル/ディゾルバー/スキム攪拌機を組み合わせた装置（日本アエロジル（株）カタログNo. 19「アエロジルの取り扱い方法」P38）が知られている。しかし、何れの方法による場合も、凝集体を十分に破壊・解砕することができず、多数の粗大粒子が存在するという問題があった。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

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

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の製造方法は下記〔1〕～〔8〕の方法である。

〔1〕 攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ該副回転軸を主回転軸により回転させている遊星方式の混練機の混練槽内の水系媒体中に、気相法により合成した無機粒子を当該混練機が過負荷にならないように監視しつつ連続的又は間欠的に添加して、固形分濃度が30重量%から70重量%の範囲の水性分散体とする第1の分散工程、

20

前記第1の分散工程後の水性分散体を、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ該副回転軸を主回転軸により回転させているとともに高速回転翼を副回転軸により回転させつつ該副回転軸を前記主回転軸により回転させている遊星方式の混練機の混練槽内で、前記第1の分散工程よりも長時間かけて更に分散させる第2の分散工程、

前記第2の分散工程後の水性分散体を水系媒体で希釈して固形分濃度を5重量%以上低下させる希釈工程、

前記希釈工程後の水性分散体を、濾過材の孔構造が入口側で粗く、出口側で細かく、且つ、入口側から出口側へ向かうにつれて連続的に又は段階的に細くなるように設計されているデブス型フィルターを用いて濾過する濾過工程、

30

を順に実施することにより、無機粒子の平均粒径が0.05～0.9μmの範囲にあり、且つ、生理食塩水中に0.01重量%で分散させてアパーチャチューブの口径サイズが50μmである細孔を通過する1～30μmの粒子を当該アパーチャチューブの内と外に設けた電極間に流れる電流値の変化に基づいて検出して30秒間計数した計数値が2000以下である水性分散体を得ることを特徴とする製造方法。

〔2〕 前記〔1〕に於いて、

前記第2の分散工程の途中で酸又はアルカリを添加する、ことを特徴とする製造方法。

〔3〕 前記〔1〕又は〔2〕に於いて、

40

前記希釈工程後の水性分散体を流動させて衝突させることにより更に分散させる高圧ホモジナイザーを用いた第3の分散工程を実施し、その後、前記濾過工程を実施する、ことを特徴とする製造方法。

〔4〕 前記〔1〕に於いて、

前記第1の分散工程に先立って前記遊星方式の混練機の混練槽内の水系媒体に酸又はアルカリを添加し、

前記希釈工程後の水性分散体を流動させて衝突させることにより更に分散させる高圧ホモジナイザーを用いた第3の分散工程を実施し、その後、前記濾過工程を実施する、ことを特徴とする製造方法。

〔5〕 前記〔1〕～〔4〕の何れかに於いて、

50

前記第1の分散工程を少なくとも30分かけて実施し、前記第2の分散工程を少なくとも70分かけて実施する、

ことを特徴とする製造方法。

[6] 前記[1]～[5]の何れかに於いて、

前記第1の分散工程を、固形分濃度が35重量%から60重量%の範囲の水性分散体を得るように実施する、

ことを特徴とする製造方法。

[7] 前記[1]～[6]の何れかに於いて、

前記無機粒子は、ヒュームドシリカの粒子である、

ことを特徴とする製造方法。

[8] 前記[1]～[7]の何れかに於いて、

前記工程を順に実施することにより、無機粒子の平均粒径が0.05～0.9 μ mの範囲にあり、且つ、生理食塩水中に0.01重量%で分散させてアパーチャチューブの口径サイズが50 μ mである細孔を通過する1～30 μ mの粒子を当該アパーチャチューブの内と外に設けた電極間に流れる電流値の変化に基づいて検出して30秒間計数した計数値が1000以下である水性分散体を得ることを特徴とする製造方法。

平均粒子径は、大塚電子株式会社製の『LAZER PRACTICE ANALYZER PAR- $\blacktriangle$ 3 $\blacktriangledown$ 』を用いて測定した。

本発明の製造方法による分散後の無機粒子は2次粒子或いは2次粒子と1次粒子から成る。

分散後の無機粒子の平均粒子径が0.05 μ m未満であると水性分散体の粘度が大き過ぎて取り扱いが困難になる。0.9 μ mを超えると、安定性が悪くなって沈降が生ずる。この粒子径は、無機粒子原料の種類の選択、混練り時の固形分濃度などによりコントロールすることができる。

本発明の製造方法により製造した水性コロイド（水性分散体）は、例えば、化粧品、塗料、コーティング剤、半導体ウェーハの研磨用スラリー等に用いることができる。

【0005】

1. コールターマルチタイザーによる計数。

図1はコールターマルチタイザー $\blacktriangle$ 2 $\blacktriangledown$ 型（コールター株式会社製）の測定原理を示す。コールターマルチタイザー $\blacktriangle$ 2 $\blacktriangledown$ 型は、アパーチャチューブのアパーチャ（細孔部、開口）を所定時間内に通過するスラリー粒子数を、アパーチャチューブの内と外に設けた電極間に流れる電流値に基づいて計数する装置である。即ち、アパーチャチューブの細孔部をスラリー粒子が通過すると、該スラリー粒子の体積に応じて両電極のインピーダンスが変化し、これが、両電極間に流れる電流値の変化（パルス）として観測される。このパルスは、チャンネル（大きさ）別に累積され、これに基づいて粒径分布が求められるのである。アパーチャを通過するスラリー粒子の径はアパーチャサイズ（開口径）の2～60%であり、例えば、アパーチャサイズを50 μ mとした場合、1～30 μ mのスラリー粒子が通過することになる。

【0006】

2. 気相法無機粒子。

ヒュームド法（高温火災加水分解法）や、ナノフェーズテクノロジー社法（金属蒸発酸化法）等の気相法により合成した無機粒子は、高純度であるため、本発明に好適に用いられる。気相法無機粒子としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化ゲルマニウム、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化鉄、酸化セリウム等の金属酸化物が例示できる。この中で特に好ましいものは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化セリウムである。

分散に供する気相法無機粒子は、一般には粉体であり、小さな粒子（一次粒子という）の凝集体（二次粒子という）として存在している。この一次粒子の平均粒子径は、通常、0.005～1 μ mである。

【0007】

10

20

30

40

50

3. 分散方法の例.

(a) 概要.

水性分散体は、例えば、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式の混練機の混練槽内の水系媒体中に上述の無機粒子を添加して分散させることにより製造することができる。なお、攪拌ブレードを副回転軸により回転させつつ副回転軸を主回転軸により回転させる方式は、一般的に、遊星方式と呼ばれる。

【0008】

(b) 遊星方式の混練機.

図2は遊星方式の混練機を模式的に示し、(a)は上面図、(b)は側面図である。図示のように、遊星方式の混練機の混練槽10内には、副回転軸aの周囲を矢印方向へ回転する攪拌ブレード11aと、副回転軸bの周囲を矢印方向へ回転する攪拌ブレード11bが設けられているとともに、これら2個の副回転軸a, bを矢印方向へ回転させる主回転軸cが設けられている。即ち、遊星方式の混練機とは、攪拌ブレードが副回転軸の周囲を回転(自転)し、且つ、副回転軸が主回転軸の周囲を回転(公転)するように構成された混練機である。

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

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

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

また、図2では、主回転軸c及び副回転軸a, bが、何れも上面視で反時計方向へ回転する場合が示されているが、主回転軸と副回転軸の回転方向を相互に反対方向に設定して、攪拌ブレードの運動の軌跡を変えてもよい。

また、図2では、攪拌ブレード11a, 11bが、両端部間で湾曲するとともに挟じれている、所謂ひねり形状の場合が示されているが、攪拌ブレードの形状としては、混練槽内の流体を均一に混練でき、凝集体を十分に分断でき、その結果として、多量の粉体を比較的少量の液体中に効率良く分散させることができる形状であれば、他の形状を採用してもよい。上記の要請を満たす遊星方式の混練機としては、例えば、下記の名称で提供されている混練機が挙げられる。

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

【0009】

(c) 分散時の濃度.

気相法無機粒子(粉体)を水系媒体中で分散する濃度としては、30~70重量%、好ましくは35~60重量%であり、さらに好ましくは40~50重量%である。固形分濃度が30重量%以下では分散効率が悪いと、得られた水性分散体(水性コロイド)中に凝集物が多量に残り、保管中に沈降・分離する問題が生じたり、増粘してゲル化する場合もある。一方、濃度が70重量%以上と高すぎると、分散装置の負荷が大きすぎて攪拌動作が停止する問題が生じたり、その状態で無理に攪拌動作を続けると過剰に分散されてしまうため、再凝集により10μm以上の粗大粒子が多量に発生する場合もある。

10

20

30

40

50

【0010】

(d) 添加方法 .

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

【0011】

(e) アルカリ又は酸の添加 .

上述の分散体に、酸又はアルカリを添加すると、最終的に得られた無機粒子の水性コロイド(水性分散体)の安定性が向上するため好ましい。酸を添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる無機粒子の水性コロイド(水性分散体)のpHが7~2の範囲が好ましい。また、アルカリを添加する場合は、最終的に希釈した後に得られる無機粒子の水性コロイド(水性分散体)のpHが7~12の範囲が好ましい。pHが2より低かったり、pHが12より高かったりすると、無機粒子が溶解したり、粒子が凝集するという問題が生ずる。

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

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

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

【0012】

(f) 希釈等 .

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

また、前述の分散工程で用いる混練機、分散装置、粉体投入装置としては、水性分散体(無機コロイド)中への金属汚染をできるだけ防ぐため、ポリウレタンやテフロンやエポキシ樹脂等のライニングや、ジルコニア等のセラミックライニングを、内壁や攪拌羽根等の接液部・接粉部に施して、耐磨耗性を高めたものが好ましい。

【0013】

(g) 分散工程で用いる装置の他の例 .

前述の遊星方式の装置の他に、分散工程では、例えば、(イ)気相法無機粒子を吸引しながら水系媒体中に直接分散できる粉体導入混合分散機(商品名:ジェットストリームミキサー(三田村理研工業(株))等)、(ロ)流体を衝突させて分散させる高圧ホモジナイザー(商品名:マントンガウリンホモジナイザー(同栄商事(株))),ベルトリホモジナ

10

20

30

40

50

イザー（日本精機製作所（株））、マイクロフルイダイザー（みづほ工業（株））、ナノマイザー（月島機械（株））、ジーナスPY（白水化学工業（株））、システムオーガナイザー（日本ビーイーイー（株））、アルティマイザー（伊藤忠産機（株））等）等を用いることができる。また、ピーズミルのような分散機も使用できる。ピーズの材料としては、例えば、無アルカリガラス、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、チタニア、チッ化ケイ素が好ましい。

分散処理は、一種類の分散機を使用しても良く、2種類以上の分散機を複数回使用しても良い。遊星方式の装置に加えて、遊星方式以外の装置を分散工程で用いる場合、無機粒子の水性分散体中への金属汚染をできるだけ防ぐため、ポリウレタンやテフロンやエポキシ樹脂等のライニングや、ジルコニア等のセラミックスライニングを、内壁や攪拌羽根等の接液部に施して耐磨耗性を高めたものが好ましいことは前述の遊星方式の装置の場合と同様である。

【0014】

4. 濾過.

本発明の製造方法では、無機粒子の水性分散体中に存在する粗大粒子を十分に除去するためには、分散後、さらに、フィルターで濾過処理することが好ましい。フィルターとしては、デプス型のデプスカートリッジフィルター（アドバンテック東洋社、日本ボール社等）の他、フィルターバック式（ISP社）のフィルターを用いることができる。

デプス型のフィルターとは、濾過材の孔構造が入口側で粗く、出口側で細かく、且つ、入口側から出口側へ向かうにつれて連続的に又は段階的に細くなるフィルターである。即ち、濾過材が十分に厚いために（例：0.2～2cm）、該濾過材を通過する流体中から多量の異物を捕集できるフィルターである。

例えば、図3（b）に示すように、孔構造が、流体の侵入（入口）側で粗く、排出（出口）側で細かく、且つ、侵入側から排出側へ向かうにつれて連続的に又は段階的（段階は、1段階でもよく、2段階以上でもよい）に細くなるように設計された厚さdの濾過材である。これにより、粗大粒子の中でも比較的大きな粒子は侵入側付近で捕集され、比較的小さな粒子は排出側付近で捕集され、全体として、粗大粒子はフィルターの厚み方向の各部分で捕集される。その結果、粗大粒子の捕集が確実に行われるとともに、フィルターが目詰まりし難くなってその寿命を長くできる効果がある。

また、望ましくは、図3（b）に示すように、繊維の太さが、流体の侵入（入口）側で太く、排出（出口）側で細く設計されることにより、空隙率が、流体の侵入側と排出側の間で略一様とされた濾過材が用いられる。ここで、空隙率とは、流体の通過方向に直交する平面内の単位断面積当りの空隙の割合である。このように空隙率が略一様であるため、濾過時の圧力損失が小さくなり、粗大粒子の捕集条件が厚さ方向で略一様となる。さらに、比較的低圧のポンプを用いることができる。

デプス型フィルターは、図3（a）に示すような中空円筒形状のカートリッジタイプのフィルター201でもよく、また、図4（b）に示すような袋状タイプのフィルター202でもよい。中空円筒形状のフィルター201の場合は、濾過材の厚みを所望の厚さに設計できる利点がある。袋状タイプの場合は、流体が袋内から袋外へ通過するようにフィルター部200（図4（a）参照）内に設けられるため、交換時に、被濾過物をフィルター202と一緒に除去できるという効果がある。

このようなデプス型フィルターを、例えば、図4（a）に示すフィルター部200内にセットして用いることにより、気相法無機粒子を水系媒体中に添加して分散させた分散体中から、粒子径が5 μ mを越える粗大粒子を除去することができる。

図4（a）は、分散機101内の水系媒体中に気相法無機粒子を添加して分散させ、この分散体をタンク102内に貯留した後、該タンク102から送り出してポンプPによりフィルター部200に圧送し、該フィルター部200内にセットしたフィルター201（又は202）により濾過した後、弁V1を経て再びタンク102内に戻すという循環を繰り返すことで分散体内の粗大粒子を十分に除去した後、弁V1を閉じるとともに弁V2を開いて、粗大粒子除去後の水性分散体をタンク300内に貯留するシステムを示す。なお、図4（a）では、循環式の

10

20

30

40

50

システムが示されているが、1回パス方式のシステムを用いてもよい。また、1回パス方式の場合、加圧ポンプPに代えて、タンクを空気圧等で加圧してフィルター処理してもよい。

なお、遠心分離法を組み合わせる用いてもよい。また、孔構造が大きいフィルターを前段に組み合わせるプレフィルターとして使用すると、更に目詰まりし難くなって、デブス型フィルターの寿命を長くできる効果がある。

【0015】

【発明の実施の形態】

後述の実施例1～5の水性分散体、及び後述の比較例1～3の水性分散体の各々について、粒径検出部分のアーチャチューブのアーチャサイズを50 μ mとしたコールターマルチタイザー▲2▼型（コールター株式会社製）を用いて、下記のように1～30 μ mの粒子数を測定した。

10

まず、測定セルにアイソトン2（コールター株式会社製の生理食塩水）を100cc、20重量%濃度の水酸化カリウム水溶液を0.1cc添加し、カウント数Aを求めるブランク測定を行った。カウント数Aは、30秒間にアーチャチューブのアーチャ（口径サイズ50 μ mの開口）を通過する粒子数のカウント値である。

次に、10重量%に調整したスラリー（実施例1～5、及び比較例1～3の各製品（水性分散体）を調整したもの）をマイクロピペットで0.1cc添加し、30秒間攪拌した後、カウント数Bを求める測定を行った。この測定は、30秒間にアーチャチューブのアーチャ（口径サイズ50 μ mの開口）を通過する粒子数のカウント値である。

20

次に、正味のカウント数N（コールターカウンタ値N）を、

（カウント数B - カウント数A = 正味のカウント数N）

として求めた。

【0016】

上記のように測定したコールターカウンタ値Nとの関係に於いて、各水性分散体の保存安定性及びスクラッチを評価した。評価結果を表1に示す。

ここで、保存安定性は、25℃で保管した場合の沈澱物の有無で評価した。その結果、表1に示すように、コールターカウンタ値Nが1000以下（好ましい範囲内）の実施例1～5の各製品では、2カ月以上経過しても沈澱物が認められず、良好な保存安定性を示した。これに対して、コールターカウンタ値Nが本発明の範囲外の2000以上の比較例1

30

～3の各製品では7日以内に沈澱物が観測され、保存安定性に欠けるという結果を得た。また、スクラッチは、研磨機としてラップマスターSFT社製の定盤径380mmのLM-15を用い、該研磨機の定盤にロデール・ニッタ社製のパッドIC1000を張り付け、該パッドにシリコンウエハーを装着して、実施例1～5及び比較例1～3の各製品（水性分散体）を濃度10%に希釈して用いて各々30分間研磨し、研磨後にシリコンウエハーを洗浄乾燥して、微分干渉顕微鏡を用いた目視で表面観察を行い、表面欠陥（スクラッチ）の有無を調べた。なお、研磨条件は、加工圧力100g/cm²、定盤回転数30rpm、研磨剤供給量100cc/分とした。その結果、表1に示すように、コールターカウンタ値Nが1000以下の実施例1～5の各製品を研磨剤として用いた場合はスクラッチが無く研磨剤として適するという結果を得た。これに対して、コールターカウンタ値N

40

【0017】

1. 実施例1.

日本アエロジル（株）社製のアエロジル#50（ヒュームドシリカ（二酸化珪素）6kgを、遊星式混練り機（商品名・TKハイビスディスパーミックス，HDM-3D-20型，特殊機化工業（株）社製）を用い、イオン交換水6kg中に、ひねりブレードを主回転軸10rpmと副回転軸30rpmで回転させ、混練りしながら30分かけて連続的に添加した。添加後、さらに1時間、固形分濃度50重量%濃度の状態で、ひねりブレードの副回転軸を30rpmで回転させる混練り操作と、直径80mmのコレス型高速回転

50

翼の副回転軸を2000rpmで回転させるディスパー処理を、それぞれ主回転軸を10rpmで回転させながら同時に実施し、60分間継続した。

その後、20重量%濃度の水酸化カリウム水溶液を0.3108kg添加し、ひねりブレードの副回転軸を30rpmで回転させる混練り操作と、直径80mmのコーレス型高速回転翼の副回転軸を2000rpmで回転させるディスパー処理を、それぞれ主回転軸を10rpmで回転させながら同時に実施する操作を10分間行った。

得られたスラリーをイオン交換水で希釈して、30重量%濃度の酸化珪素の水性コロイド（水性分散体）を得た。これを更に、ポアサイズ5μmのデプスカートリッジフィルター処理することにより粗大粒子を除去した。

得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.20μm、pHは10.6であった。また、計測値Nは670であった。なお、ここでは、平均粒子径を体積基準で測定しているが、重量基準でも略同様の結果を得る。

2. 実施例2.

実施例2では、混練り時の固形分濃度を40重量%濃度とした以外は、実施例1と同様に水性コロイドを得た。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.25μm、pHは10.5であった。また、計測値Nは530であった。

3. 実施例3.

実施例1に於いて、混練りによる分散時の固形分濃度を45重量%濃度とした点、及び混練りによる分散後の水性分散体を、単結晶ダイヤモンド製ユニットを備えた高圧ホモジナイザー（商品名・ジーナスPYモデルPRO2-15（白水化学工業株式会社製）を用いて更に分散処理し、更にポアサイズ5μmのデプスカートリッジフィルター処理を行った以外は、実施例1と同様に水性コロイドを得た。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.23μm、pHは10.6であった。また、計測値Nは330であった。

4. 実施例4.

実施例3に於いて、20重量%濃度の水酸化カリウム水溶液を、アエロジル分散前のイオン交換水に投入した以外は、実施例3と同様に水性コロイドを得た。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.23μm、pHは10.6であった。また、計測値Nは1000であった。

5. 実施例5.

実施例1に於いて、アエロジル#50（ヒュームドシリカ（二酸化珪素）9kgを、遊星式混練り機（商品名・TKハイビスディスパーミックス、HDM-3D-20型、特殊機化工業（株）社製）を用い、イオン交換水9kg中に、ひねりブレードを主回転軸10rpmと副回転軸30rpmで回転させ、混練りしながら60分かけて連続的に添加した点以外は、実施例1と同様に水性コロイドを得た。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.22μm、pHは10.6であった。また、計測値Nは330であった。

【0018】

6. 比較例1.

比較例1は、混練り法やフィルター処理法を用いず、高圧法のみによって分散を行ったものである。ここでいう高圧法とは、単結晶ダイヤモンド製ユニットを備えた高圧ホモジナイザー（商品名・ジーナスPYモデルPRO2-15（白水化学工業株式会社製）を用いて500kg/cm²で処理することをいう。

即ち、10リットルのポリ容器にイオン交換水8kgを計り取り、アエロジル#50（ヒュームドシリカ（二酸化珪素））2kgを、アクリル樹脂製の棒で攪拌することによって予備分散を行った。次に、単結晶ダイヤモンド製ユニットを備えた高圧ホモジナイザー（商品名・ジーナスPYモデルPRO2-15（白水化学工業株式会社製）を用いて500kg/cm²で1回処理した後、20重量%濃度の水酸化カリウム水溶液を0.1036kg添加し、更に高圧ホモジナイザーで1回処理して、二酸化珪素水性分散体を得た。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は0.25μm、pHは10.6

10

20

30

40

50

であった。また、計測値 N は 4 4 0 0 であった。

7 . 比較例 2 .

実施例 4 に於いて、高圧法を実施しないこと、及びフィルター処理を実施しないこと以外は、実施例 4 と同様に処理することでヒュームド法シリカの水性分散体の調整を試みた。得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は 0 . 2 1 μm 、p H は 1 0 . 7 であった。また、計測値 N は 5 0 0 0 0 であった。

8 . 比較例 3 .

実施例 5 に於いて、フィルター処理を実施しないこと以外は、実施例 5 と同様に処理することで、ヒュームド法シリカの水性分散体の調整を試みた。

得られた二酸化珪素水性分散体の体積基準の平均粒子径は 0 . 2 4 μm 、p H は 1 0 . 5 10
であった。また、計測値 N は 2 5 0 0 であった。

【 0 0 1 9 】

【 表 1 】

	混練り時 固形分濃度 (%)	計測値N	保存安定性	スクラッチ
実施例				
1	50	670	2カ月以上	無し
2	40	530	2カ月以上	無し
3	45	330	2カ月以上	無し
4	45	1000	2カ月以上	無し
5	50	330	2カ月以上	無し
比較例				
1	—	4400	7日で沈澱	有り
2	45	50000	3日で沈澱	有り
3	50	2500	7日で沈澱	有り

【0020】

【発明の効果】

本発明の製造方法により製造した無機粒子の水性分散体は、長時間保管しておいても増粘してゲル化したり、沈降物が発生したりすることが無く分散安定性が良好である。

【図面の簡単な説明】

【図1】コールドマルチタイザー▲2▼型の測定原理を示す説明図。

【図2】遊星方式の混練機を示し、(a)は上面図、(b)は側面図。

【図3】(a)は中空円筒形状のデプス型のフィルターカートリッジを模式的に示す斜視図、(b)はデプス型フィルターの厚み方向の孔構造と遷移径を説明する模式図。

【図4】(a)は図2のデプス型フィルターを用いて濾過するシステムの一例を示す構成

10

20

30

40

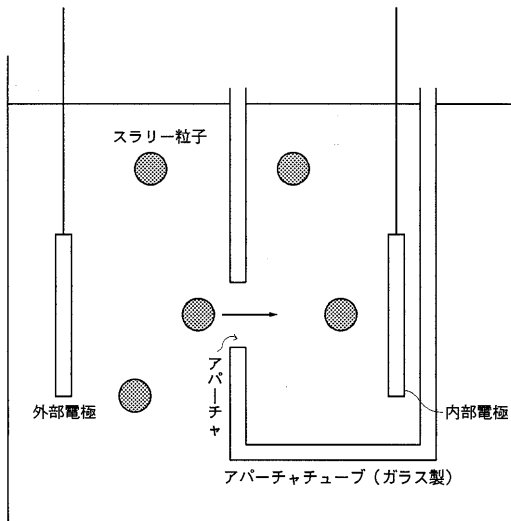
50

図、(b)は袋錠のデプス型フィルターを模式的に示す斜視図。

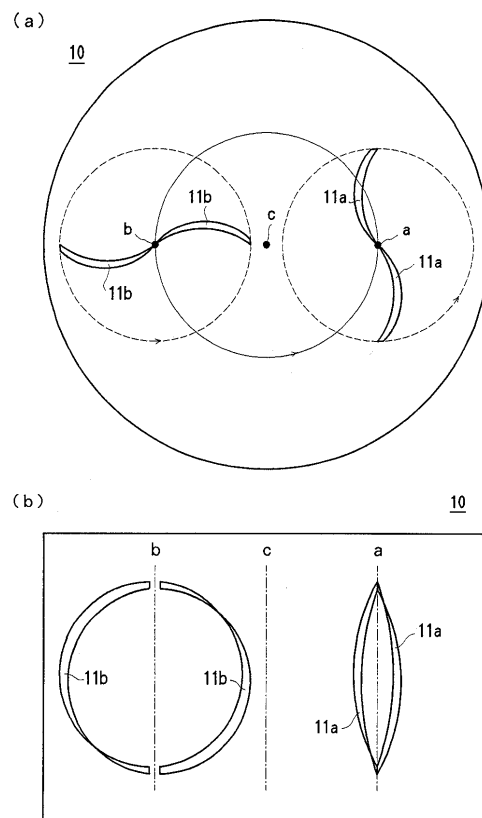
【符号の説明】

- 10 遊星方式の混練機の混練槽
- a 副回転軸
- 11a 攪拌ブレード11a
- b 副回転軸
- 11b 攪拌ブレード
- c 主回転軸

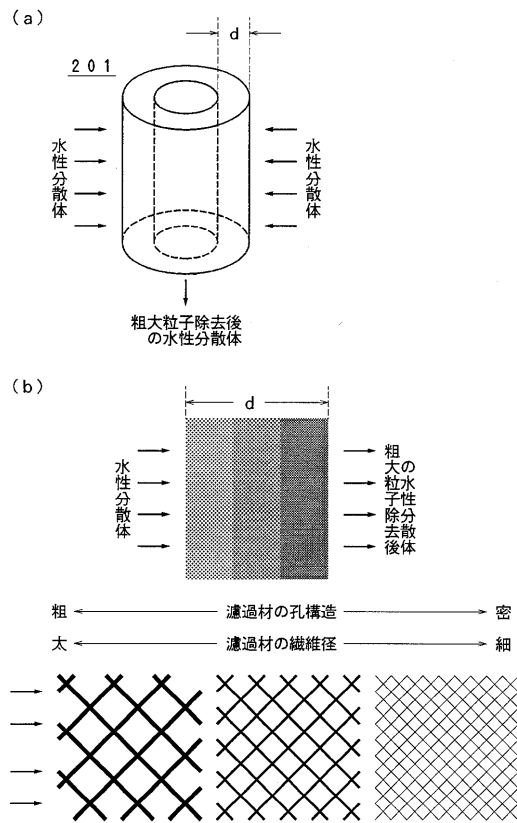
【図1】



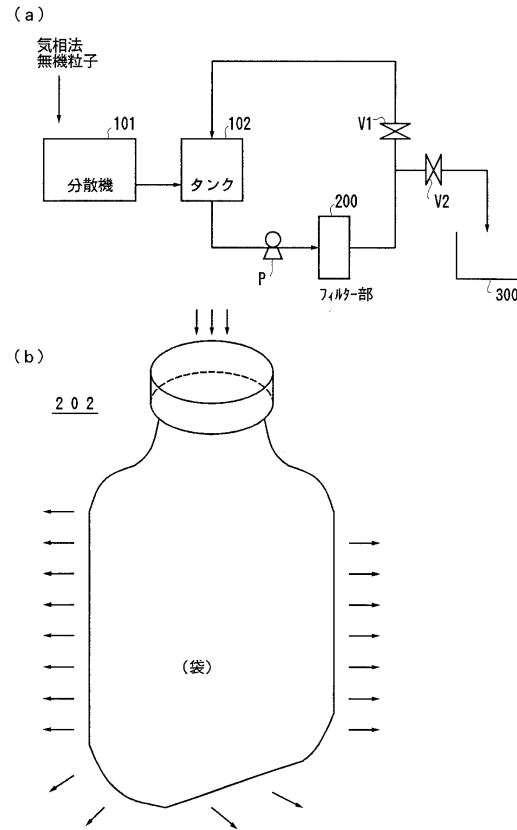
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

審査官 田口 昌浩

(56)参考文献 特開平07-247119(JP,A)
特開平09-131519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

B01F 3/12

B01J 13/00

G01N 15/02