

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：11601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656567

研究課題名(和文)レアアースリサイクル～酸化セリウム系研磨材スラリーからの微粒子回収～

研究課題名(英文)Reuse and Recycle of Ceria Glass Abrasives

研究代表者

佐藤 理夫 (Sato, Michio)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：10396591

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：原料を中国に依存し価格が高騰している酸化セリウム系研磨材は、光学ガラス部品の精密研磨工程で使用されている。使用済みスラリー中の研磨材粒子は沈降しにくく、回収が困難である。我々は使用済みスラリーを凍結・解凍することで研磨材微粒子が凝集物を形成し、容易に回収できることを発見した。凝集物はスラリー中の水分が完全に凍結する過程で形成されること、凍結速度を変化させると形成される凝集物の粒径を制御できること、回収した凝集物は実用的な研磨能力を持つことなどを確認した。研磨材微粒子のみでは凝集物は形成されず、ガラス由来の成分が微粒子間の結合形成に寄与しているという機構を見出した。

研究成果の概要(英文)：Cerium-oxide abrasive is widely used in fine polishing processes of optical glass products. We have discovered that the abrasive particulates agglomerated and formed aggregates by freezing and thawing the used slurry. It was found that the aggregate formation can be monitored by measuring the slurry temperature during freezing. The aggregate size decreased with increasing the rate of freezing, the refore, the size can be controlled by the freezing conditions. The aggregate formation was aided by glass components in the used slurry. It was proved by polishing test using a production-scale polishing machine that the recovered abrasive had sufficient polishing performance.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：レアアース リサイクル 酸化セリウム 研磨材 凍結解凍

1. 研究開始当初の背景

酸化セリウム系ガラス研磨材は、酸化セリウム及び酸化ランタンを主成分とする研磨材で、CMP(化学的機械研磨)が可能であることから、精巧な研磨を求められる精密研磨に利用され、光学レンズやプリズム、ハードディスク用ガラス基板などの製造で広く用いられている。この研磨材はバストネサイトなどレアアースを多く含む鉱物を焼成したもので、2008年ころまでは比較的安価であった。そのため当時はリユース・リサイクルの必要性は薄く、我々も廃棄物削減を主目的として研究を開始していた。

レアアース鉱物の主産国は中国である。2008年5月に発生した四川大地震による鉱山の被害、2008年8月北京オリンピックによる工場の操業規制などにより、研磨材価格が徐々に上昇していった。さらに、2010年には生産制限と輸出規制のために価格は10倍以上に跳ね上がった。ガラス研磨事業所は値上がりと共に品不足に苦しみ、リユース・リサイクルによる使用量削減が急務となった。

2. 研究の目的

我々は、使用済みガラス研磨材スラリー中に存在する研磨材微粒子を回収する技術や、研磨材成分とガラス成分の分離技術を研究している。研磨事業所に導入が容易であることを念頭に置き、可能な限り安価で簡便な回収・分離技術を提案し、研磨事業所で使用する研磨材の消費量を削減することを目標としている。様々な回収方法を検討する中で、使用済みスラリーを凍結・解凍することで研磨材を回収する方法を発見した。

使用済みスラリーの固形分はなかなか沈降せず分離が困難である。凍結・解凍後のスラリーでは固形分が凝集物を形成しており、沈降分離が容易となっている。本研究では、この凝集物が形成する機構を解明し、凝集物サイズなどを制御する手法を検討した。更に、回収した研磨材を用いた研磨試験を実施し、事業所内での研磨材のリサイクルの可能性を探った。

3. 研究の方法

使用済みガラス研磨材スラリーは複数の研磨事業所から頂いた。研磨したガラス種が異なり、スラリー濃度やガラス成分含有量が異なり、沈降特性などのスラリー物性が異なるものを10種以上入手できた。蛍光X線分析で固形分の元素組成、走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡で粒子形状、レーザー散乱型粒度分布計で粒子サイズの分布を測定した。スラリーの凍結には、低温インキュベーター(温度安定性の良い冷凍庫)・電子恒温水槽・ドライアイス・液体窒素を用い、凍結温度を変化させた。容器のサイズや容器周辺の

伝熱係数の差により、凍結速度を変化させた。解凍は室温で行った。解凍条件により凝集物の成分や形状が変化することはなかった。

遠心力をかけながら凍結する装置を試作した。市販の冷凍庫内に遠心分離機のローターを設置し、温度測定端子などを配置したものである。

4. 研究成果

沈降特性の異なる3種のスラリーの凍結解凍分離の様子を Fig. 1 に示す。一日あるいは数週間放置しても沈殿量が多くはないスラリーであるが、解凍後は透明な上澄みと沈降した固形分に明瞭に分かれている。

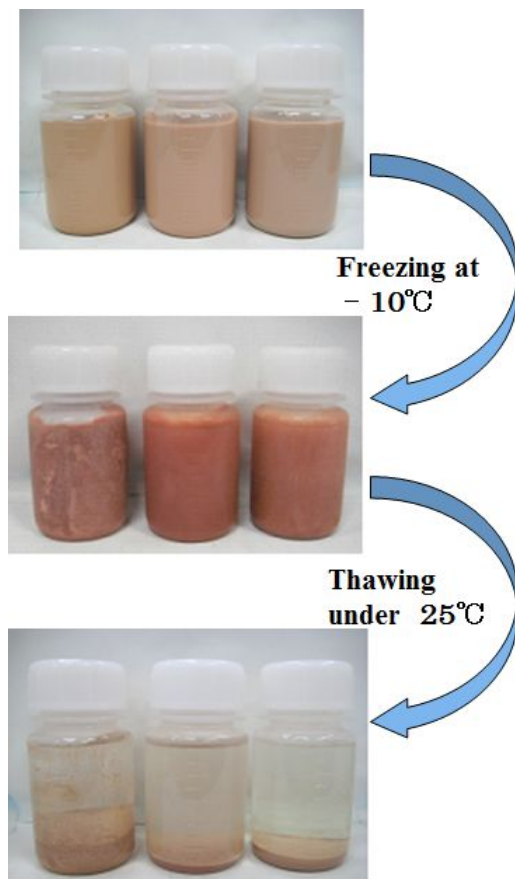


Fig. 1 Photographs of used slurry (original, frozen and after thawing)

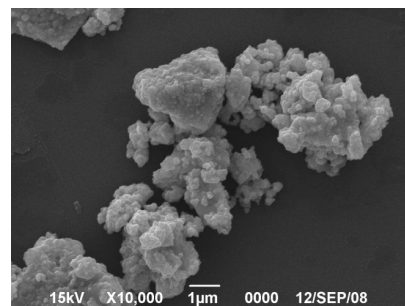


Fig. 2 SEM image of a new abrasive

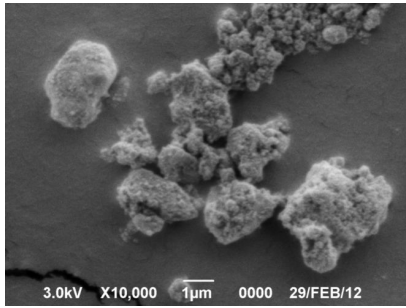


Fig. 3 SEM image of secondary particles formed by Freezing and Thawing

新品の研磨材(Fig. 2)と凍結解凍により形成された二次粒子(Fig. 3)を示す。凍結解凍により新品研磨材と類似した二次粒子が形成されている。沈降しているのは、この二次粒子がさらに集合した凝集物であることも観察している。

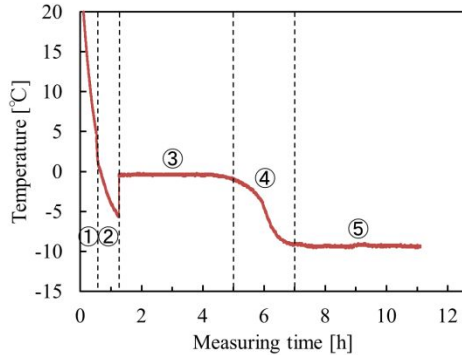


Fig. 4 Transitions of sample temperature of freezing slurry (Freezing temp. -10)

凍結中のスラリー温度の推移を Fig. 4 に示す。過冷却でいったん 0 以下に温度低下した後、潜熱除去過程で水と氷とが混在して一定温度となる。その後に完全に氷結して冷凍庫温度で安定する。この状態で解凍しても二次粒子は形成されておらず、ここでは形成不十分、で固形分すべてが二次粒子化してきれいに分離した。温度をモニターすることにより、二次粒子の形成が判断できる。

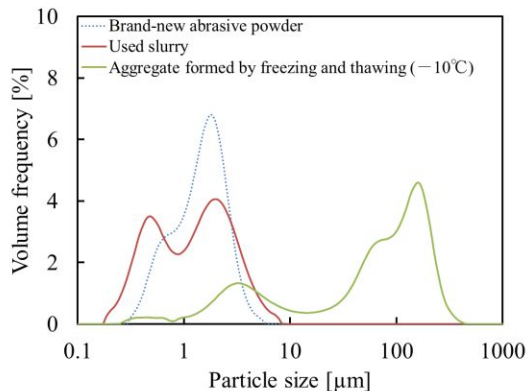


Fig. 5 Particle size distribution of aggregate formed by freezing and thawing (Freezing temp. -10)

粒度分布を Fig. 5 に示す。新品研磨材は 2 ~ 5 µm の粒子が主であるが、研磨により微細化して使用済スラリーでは 1 µm 以下の一次粒子が増加する。凍結解凍により沈殿した凝集物は、100 µm 程度にピークを持つが、これは 5 µm 程度の二次粒子が更に集合したものである。凝集物は容易に破砕されて二次粒子になるが、サイズが大きすぎると、再使用の際に沈降が早すぎてタンクから吸い上げられない、研磨パッドに均一供給するための部品に詰まる、といった実用上の問題があることが事業所の研磨装置を用いた試験で明らかになっている。

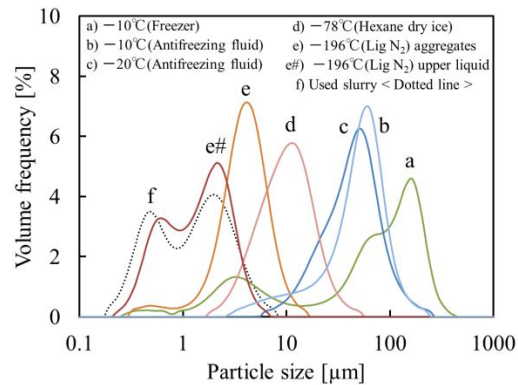


Fig. 6 Particle size distribution of various freeze conditions

様々な凍結条件での粒度分布を Fig. 6 に示す。凍結速度を大きくすると、二次粒子の形状には大差はないものの、凝集物のサイズを小さくできることが確認された。ドライアイスや液体窒素による急速凍結により、新品研磨材と類似の粒度分布が得られた。

遠心力をかけながら凍結することにより、氷が中心軸側に移動する現象が生じ、凍結速度が速くなる。これにより平均粒子径が小さくなるなど粒度分布が変化した。酸化セリウムを中心とする研磨材成分とシリカが主のガラス由来成分とを分離することが理想であるが、凍結中に遠心力を加えることにより、比重の大きい研磨材成分を外周側に濃縮することができた。

極低温にせずに凍結速度を大きくする手法として、シリコンオイルなど水と溶けあわない媒体を冷却し、そこにスラリーを滴下して凍結させる手法(特許出願中)を考案した。これにより、-20 程度の低温で液体窒素凍結と同等の粒度分布を得ることに成功している。水よりも比重の小さい媒体を選択することにより、解凍後には研磨材が沈殿し媒体は上層に分離した状態になり、媒体が研磨材に付着することを抑制できる。

凍結解凍によって回収される凝集物が研磨に再使用できるかを確認するため、研磨事業所で研磨試験を実施した。透明性と平坦性を要求される OA 機器用の部品を製造するが

ラス平板研磨装置を用い、製品と同等の品質検査を行った。

凍結解凍で回収した2種の研磨材と新品研磨材とを用い、同一条件でガラス部品30枚を同時に研磨する試験を4回ずつ行った。使用済スラリーと同程度のガラス成分を含んでいるにもかかわらず、研磨能力(同一の研磨操作時間でガラスを削った量で評価)は回復していた。不良品の発生率にも差はなく、実用上の問題はなかった。

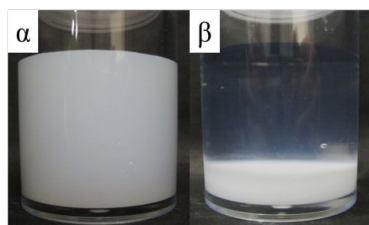


Fig. 7 Picture of freezing and thawing of the dilution of colloidal silica
 α. Just after still standing
 β. After freezing and thawing

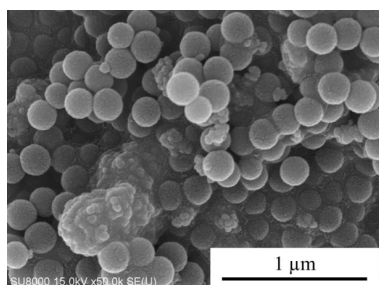


Fig. 8 SEM image of surface of secondary particle (Pseudo-slurry with colloidal silica, High magnification)

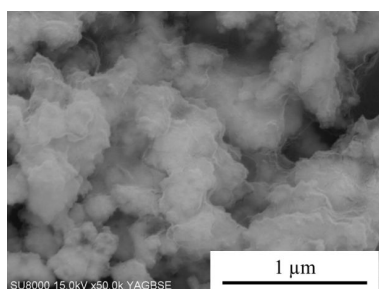


Fig. 9 SEM image of secondary particles formed by freezing and thawing (Pseudo-slurry with sodium silicate, High magnification)

新品研磨材に分散剤を加えて超音波攪拌して二次粒子を分散させたスラリーを作成し、凍結解凍を行ったところ、二次粒子が形成されることがなく、沈殿はしなかった。凍結による二次粒子形成にガラス由来成分が関与していると考え、疑似的な使用済スラリーを作成して凍結解凍実験を行った。研磨により形成されスラリー中に懸濁しているガラス超微粒子を模したのものとして、コロイダルシリカを選択した。イオンとして溶存しているものとして、ケイ酸ナトリウムを使用し

た。

コロイダルシリカを水で希釈したものを凍結解凍した様子を Fig. 7 に示す。凍結により凝集物を形成して沈殿している。コロイダルシリカ疑似スラリー(Fig. 8)とケイ酸疑似スラリー(Fig. 9)の凍結解凍後の電子顕微鏡像を示す。Fig. 8 は、研磨材粒子の周囲をシリカ粒子が取り囲むような状態となっている。また反射電子像とした Fig. 9 では、研磨材の表面が比較的軽い元素からなるシリカで覆われていることが識別できる。

二次粒子や凝集物の形成メカニズムを考察した。(Fig. 10) 酸化セリウムによるガラス研磨(CMP)では、ガラス表面の水和層がセリウムと局所的な化学反応を生じ、弱くなったガラス基板側の結合を機械的作用により引きはがすことで研磨が進行すると考えられている。また、引きはがされたガラス成分は水和物の形態であると言われている。使用済スラリー中には、スラリー中に分散しているシリカ成分と、研磨材表面に付着しているものが存在していると考えられる。スラリーが凍結する際には、氷には不純物が取り込まれにくいことから氷の隙間に固形分が濃縮されていく。濃縮された研磨材微粒子が周囲の氷のさらなる結晶成長から押し固められた結果、研磨材表面や近傍に存在するシリカ成分が凝集作用を示すことから、研磨材微粒子間にシリカが架橋的に存在した粗大粒子を形成し、凍結二次粒子を形成すると考えている。

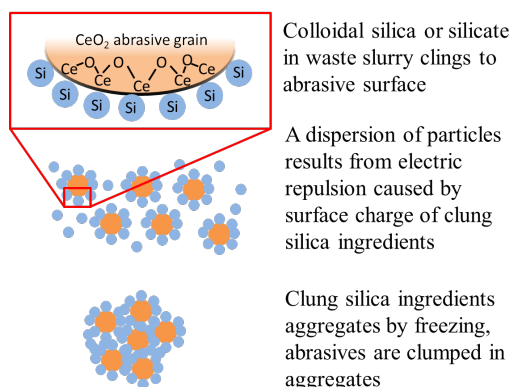


Fig. 10 Mechanism of aggregate formation for coagulated abrasive particles

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

植木 智也、高瀬 つぎ子、佐藤 理夫、
 使用済酸化セリウム系研磨材スラリー
 中のガラス成分が凍結解凍分離による
 二次粒子形成に与える影響、化学工学論
 文集、査読有、Vol. 40、No.3、2014、266-271
 植木 智也、高橋 亮、高瀬 つぎ子、佐藤
 理夫、凍結解凍分離におけるガラス研
 磨材微粒子の分離特製、化学工学論文集、

査読有、Vol.40、 No.1、 2014、 72-78
高橋 亮、植木 智也、伊藤 光輝、高瀬 つ
ぎ子、佐藤 理夫、使用済ガラス研磨材ス
ラリーからの凍結・解凍による微粒子の
回収、化学工学論文集、査読有、 Vol. 39
No.2、 2013、 157-162

〔学会発表〕(計 11 件)

植木 智也、佐藤 理夫、酸化セリウム系
ガラス研磨材スラリー液滴の不溶性冷媒
内での凍結解凍処理、化学工学会第 79 年
会、2014.3.20、岐阜大学

正本 貴宏、植木 智也、高橋 亮、佐藤 理
夫、遠心凍結解凍分離により回収した酸
化セリウム系ガラス研磨材からのガラス
由来成分の低減、化学工学会第 79 年会、
2014.3.20、岐阜大学

R. Takahashi, T. Ueki, T. Masamoto and M.
Sato, Reuse Systems of Ceria Abrasive for
Precise Glass Polishing, The 20th Regional
Symposium on Chemical Engineering
(RSCE 2013)、 2013.11.11、 (Bohol,
Philippines)

正本 貴宏、高橋 亮、植木 智也、佐藤 理
夫、遠心凍結解凍分離によって回収した
酸化セリウム系ガラス研磨材粒子の観察、
化学工学会第 45 回秋季大会、2013.9.17、
岡山大学

高橋 亮、植木 智也、佐藤 理夫、凍結解
凍法による使用済み酸化セリウム系ガラ
ス研磨材スラリーからの再生研磨材製造、
精密工学会、2013.3.13、東京工業大学

植木 智也、高瀬 つぎ子、高橋 亮、佐藤
理夫、疑似スラリーを用いた酸化セリウ
ム研磨材二次粒子形成メカニズムの解析、
化学工学会 第 78 年会、2013.3.19、大阪
大学

正本 貴宏、高橋 亮、植木 智也、相馬 佑
紀、佐藤 理夫、遠心凍結解凍分離による
酸化セリウム系ガラス研磨材の回収、化
学工学会 第 78 年会、2013.3.19、大阪大
学

植木 智也、高橋 亮、相馬 佑紀、佐藤 理
夫、凍結解凍分離で形成される研磨材二
次粒子の形状制御、化学工学会第 44 回秋
季大会、2012.9.20、東北大学

高橋 亮、植木 智也、佐藤 理夫、(吉城
光科学)半澤 智宏、佐藤 徳男、酸化セリ
ウム系ガラス研磨材の循環利用方法、化
学工学会第 44 回秋季大会、2012.9.20、東
北大学

植木 智也、高橋 亮、佐藤 理夫、凍結解
凍分離における研磨材粒子回収機構の解
析、化学工学会第 77 年会、2012.3.16、工
学院大学新宿キャンパス

高橋 亮、植木 智也、佐藤 理夫、(吉城
光科学)半澤 智宏、佐藤 徳男、凍結解凍
分離により再生したガラス研磨材の研磨
性能、化学工学会第 77 年会、2012.3.16、
工学院大学新宿キャンパス

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：ガラス研磨材のリサイクル方法

発明者：佐藤 理夫、植木 智也

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2014-027616 号

出願年月日：2014 年 2 月 17 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 理夫 (SATO, Michio)

福島大学・共生システム理工学類・教授

研究者番号：10396591