

## ガラス用研磨材

昭和電工(株) 研究開発本部 技術戦略室

埜 健三

### Polishing abrasive for glass

**Kenzo Hanawa**

*Showa Denko. K. K. R&D Strategy Office of Corporate Research and Development Headquarters*

#### 1. ガラスの研磨につかわれる研磨材

ガラスの仕上げ研磨にはベンガラと呼ばれるヘマタイト微粒子 ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が一般的に使われていたが、1963年ごろより酸化セリウムの微粒子が使われ始めた。三井金属(株)がミレークという商品名 (MItsui Rare Earth Kenmazai の略とのこと) で売り出したのが始まりである。当時は板ガラスが研磨で表面仕上げされており、それに大量に使われたが、板ガラスの製造方法としてフロート法が開発され、研磨が必要とされなくなり、使用量が減った。その後光学ガラス用の用途が拡大し、研磨材の使用量は逆に増えた。レンズの製造方法が研削・研磨を主体とするものから、プレスでほぼ最終形状・最終表面に近いものを作る方法に主流が変わり、光学ガラス用の研磨での研磨材の使用量は

減少した。ところが液晶を使った表示装置の基板ガラスの表面仕上げや、フォトマスクなどの仕上げに酸化セリウムの研磨材を使うのでその用途が拡大して、研磨材の使用量は順次増大した。さらにコンピューターの記憶装置として使うハードディスクの磁性層をつけるメディアにガラスが使われるようになり、その表面を仕上げるためにも酸化セリウム系研磨材が使われ、その使用量がさらに拡大した。ところが2010年ごろに希土類原料が10倍近くの値段に上昇し、各社が工程を工夫して研磨材の使用量を削減したので、使用量でみると数分の一に減少した。

ガラス用の研磨材として一般に使われているのは純粋な酸化セリウムでなく、バストネサイトという希土類元素を多く含んだ鉍石を焼成して粉碎したものが主流として使われてきた。バストネサイトの代表的な組成を表1に示す。組成はロットごとに若干異なる。炭酸塩を主体としており、焼成すると酸化物になる。その分が灼熱減量である。酸化セリウムが主体である

表1 バストネサイト鉱石の組成

希土類元素の組成 (酸化物相当重量%)	
CeO <sub>2</sub>	35
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	3
その他の希土類	0.7
希土類元素の酸化物合計	68~73
灼熱減量 (1000℃)	20
希土類元素以外の組成物 (%)	
SrO	1
CaO	1.8
BaO	2.7
F	6
SiO <sub>2</sub>	2.5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6
SO <sub>4</sub>	2.2
H <sub>2</sub> O	0.5

がLa, Nd, Prを多く含んでおり、これらの合計はCeとほぼ等量である。またFを6%含んでいるので、フッ化物が10%程度入ることになる。このFは焼成しても抜けないので、Fは製品にも含まれている。またアルカリ土類を全部で5%程度含んでいる。2000年ごろに鉱石を供給していた鉱山会社が撤退したのを契機にバストネサイトをそのまま使うのではなく、重希土類の元素を抜いた残りを炭酸塩として仕入れてFを添加して使うようになった。組成としては表1に示したものと大きく変わらない。

以上のように現在ガラス用に使われている研磨材は正確にいうと酸化セリウムを主体とする希土類化合物であり、いろいろな元素を含んでいる。ただしX線回折をすると酸化セリウムとほぼ同じピークしか現れず、Nd, La, Prは完全に固溶しており、他の化合物を作っているの

ではない。さらにアルカリ土類やFもXRDでは酸化セリウムと別のピークをみつけることができず、単一相を形成している。

ガラスの研磨においてCeとFとが重要な働きをしているわけであるが、Ce濃度を上げたり、F濃度を上げたりしても研磨速度が速くなるわけではない。バストネサイトの組成は研磨材として都合がよいものになっていると思われる。

## 2. ガラスの研磨における化学反応

研磨をしている時に酸化セリウムがガラスと化学反応しており、いわゆる化学・機械研磨となっていることは従来から知られている<sup>1),2)</sup>。超精密研磨においては化学的効果が支配的な作用を営むことは半導体において研磨加工が大々的にとりいれられた時にいろいろな角度から検討され広く受け入れられている。

反応の機構について紙面の都合で結論のみを定性的に述べると以下ようになる。SiO<sub>2</sub>はSiとOとが共有結合でつながっているが、CeはこのSiと電子状態がある程度似ていて、置換してSiO<sub>2</sub>に入り、入った後にCe-O結合はSi-O結合ほど共有結合性がないのでSi-O結合のネットワークを維持することができなくなり、その部分は少しの力で破壊される。

研磨において化学的作用を働かせる場合、従来は固体粒子ではなく溶媒の方に研磨対象と反応性を持たせるものがおおい。シリコンウエハーの研磨ではシリコンがアルカリと反応することを利用して、研磨スラリーをアルカリにしている。ガラスの研磨に使われてきた酸化セリウム研磨材は酸化セリウムの粒子自体がガラスと化学反応することが大きく異なる。固体粒子自体が研磨対象と反応することを利用することによる利点は以下の2点が考えられる。

●溶媒は中性の水でよい。したがって溶媒に反応性を持たせると研磨対象以外のよけいなものも腐食してしまうことがあるが、そのようなことがない。

●研磨材というと化学的に安定で、研磨される対象よりも固いのが従来の常識である。たとえばダイヤモンド、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>などがその例である。ところが、化学作用で対象物を変質させてしまうので研磨される対象よりも柔らかくても十分研磨速度が出る。研磨される対象よりも柔らかいので粒度分布をそれ程厳しく管理しなくてもキズが発生しにくい。

### 3. 超精密研磨用の酸化セリウム研磨スラリー

酸化セリウムをいろいろな形でつくり、微粉砕すれば酸化セリウムスラリーが得られるわけであるが、化学・機械研磨の精密研磨材としてどのようなものがすぐれているかが問題である。その場合、上記に述べた固体粒子自体が反応する研磨材の特徴が最も生きる形に仕上げるのが得策である。要求されている面精度を考慮して図1のような内部構造を持つ粒子が分散したスラリーが理想的な研磨材であると考えられる。

以上は焼成して酸化セリウムを得るわけであるが、焼成の時にある程度焼結するのは防ぎようがない。水熱合成法は水酸化セリウムのスラリーをまず作り、これをオートクレーブに入れて100℃以上の温度にすることにより、焼成せずに酸化セリウムが得られるので粒径のそろった単分散の粒子が得られる。これがスラリー中にうまく分散させられれば理想的な研磨スラ

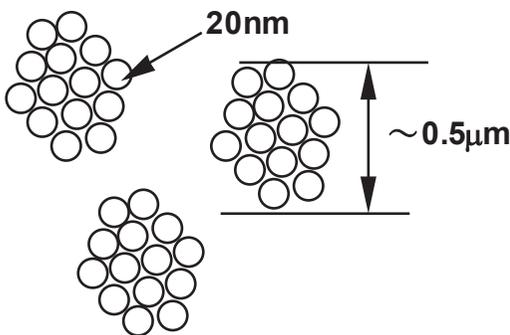


図1 理想的と考えられる研磨材の構造

リーが得られる可能性がある。

塩・触媒法は水酸化物を大気圧下で熟成することにより水熱合成と同じような単分散の結晶性の高い微粒子を得る方法である<sup>3),4)</sup>。どのような水酸化物でも適用できるわけではないが、現在までのところ酸化鉄、酸化亜鉛、酸化セリウムで20~80nm程度の単分散で結晶性が高い超微粒子が得られている。

また固体粒子がSiO<sub>2</sub>と反応するためにはSiとOとの結合距離と同等の距離までCeを近づける必要がある。ガラスの表面には吸着水と表面OH基があるとおもわれるのでそれを押し退けて粒子を押しつける必要がある。パッドとウエハーのあいだは隙間がゼロではないのでパッドの弾力が生きるためには、1次粒子が一定の大きさに凝集している必要がある。適切な大きさとして0.5μm程度が考えられる。余り小さいとおさえ付けるちからが得られないし、大きすぎるとキズ発生の原因になったり、面が荒れたりする。つぎに凝集の強さには微妙な問題が絡んでくる。平均が0.5μmとした場合大きい粒子は1μmを越えるものも当然はいる。そのような粒子が固ければキズの原因になる。力が加わった場合に壊れてくれる必要がある。さらに重要なこととして、各粒子の反応性を制御できる必要がある。ガラスの研磨においても研磨速度やキズ発生は石英を研磨しているか反応性の高い光学ガラスを研磨しているかで大きく異なる。対象によって適切な反応性があると考えられるので、反応性を対象によって制御できることがどうしても要求されてくると思われる。そのためにSiを部分的にCeを置換させるすなわちCeO<sub>2</sub>にSiO<sub>2</sub>を固溶させて反応性を制御させることができる。

これは酸化セリウムスラリーの作り方の一例である。まず一定の粒子径にそろえることは必要であるが、研磨スラリーを作る時に重要なことは、ただ粒子径をそろえるだけでは付着やキズ発生を抑えることができず、酸化セリウムの反応性を研磨対象にあわせて制御できることで

あると考えられる。その制御が容易で正確にでき、制御できる幅が広い方法が最終的に普及すると思われる。

参考文献

- 1) 「光学ガラス」泉谷徹郎著, 1984年, 共立出版
- 2) LEE M. COOK: 「CHEMICAL PROSESSES IN

GLASS POLISHING」, J. Non-Crystalline Solids, 120 (1990), 152-171.

- 3) 埜健三, 浅野良一: 「塩・触媒法による球形ヘマタイト超微粒子の合成」粉体粉末冶金協会講演概要集, 1991年, 11月, p27
- 4) 特開平5-208829