

ガラスの研磨理論と酸化セリウム代替研磨剤

岸井, 貞浩
富士通研究所

<https://hdl.handle.net/2324/26611>

出版情報：第53回ガラスおよびフォトニクス材料検討会議 講演要旨予稿集 第8回ガラス技術シンポジウム(GIC8)「ガラス製造を支える先端技術」. C4, pp.40-43, 2012-10-25. 日本セラミックス協会
バージョン：
権利関係：



ガラスの研磨理論と酸化セリウム代替研磨剤

株式会社 富士通研究所 集積技術研究部 岸井貞浩

Mechanism of Glass Polishing and Mn_2O_3 Abrasive as an Alternative to conventional CeO_2 / S. Kishii (Fujitsu Laboratories Ltd.) / CeO_2 abrasive is widely used for glass polishing. This paper reviews the glass polishing history and its mechanism which are proposed by A. Kaller, T. Izumitani, L. M. Cook, and T. Hoshino et al, respectively. Next, this paper describes the issues of CeO_2 abrasive and then, illustrates an emerging new Mn_2O_3 abrasive which author believes as a suitable alternative to CeO_2 for glass polishing. E-mail address: kishii@jp.fujitsu.com

(本文)

1. はじめに

1933 年にヨーロッパで、ガラスの研磨に酸化セリウム(CeO_2)が使われた[1]。1940 から 1941 年にカナダの光学産業がセリアを使用し、第二次世界大戦中に高い研磨速度が要求されたために開発が加速され、テレビの普及に伴い、テレビ画面の研磨の需要が増えたためセリア研磨材の急速な需要が起こった。日本では、1955 年頃板ガラスの研磨に酸化セリウムが使われ[3]、酸化セリウムが使われる以前は、ベンガラと呼ばれる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が砥粒として使われていた[4]。

今中の報告によると、1950 年の後半にドイツでガラス研磨の研究が精力的になされており、高い研磨速度を達成できる砥粒が探求され、今中自身も日本において、研磨の研究を行った[5-7]。これらの研究により、酸化セリウムがもっとも高い研磨速度を実現できるという結論に落ち着いたと考えられる。1980 年代の後半から、マイクロデバイス(半導体デバオイス、ハードディスク、及び、ディスプレイ)の分野においてもガラスと同じ材料である SiO_2 を研磨する需要が発生し現在も増大している [8]。

2. CeO_2 研磨剤を使ったガラスの研磨メカニズム

ガラスの研磨剤で使われているセリアには大きく分けて 2 種類ある[9]。ひとつは、 CeO_2 を大量に含んだ鉱石を酸化し、それを研磨材の砥粒として利用するものである。これには、約 50% の CeO_2 が含まれているが、他の物質もたくさん含まれている。他方は、Ce の純度を上げて高純度の CeO_2 を作製する方法である。鉱石から酸により Ce を溶解し、それを原料に $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$ を形成した後、熱処理することにより、 CeO_2 を形成している[10]。

前者の CeO_2 研磨剤では、安価ではあるが、 CeO_2 以外の材料が多く含まれており、すべての、反応のメカニズムを議論することは困難である。また、被加工物であるガラスも実用的には、 SiO_2 単体であるものは少なく、他の元素を含んでいる。特に、古い研究では、意図しなくて多くの不純物を含んでいた場合も多くあったと思われる。

筆者が CeO_2 研磨剤を使ったガラス研磨のメカニズムの研究論文として、代表的な論文を表1に示す[11-14]。1962 年に Kaller は、ガラスを各種の砥粒で研磨して速度を測定し、 CeO_2 が最も高い研磨速度があることを示した[11]。更に、モース硬度と研磨速度の関係を調べた結果、硬度が高いと研磨速度が高くないことを示した(図 1)。この結果は、砥粒と被加工物であるガラスとの間になんらかの化学作用があることを示唆していると思われる。

1979 年に、Izumitani らが、ガラスと CeO_2 の研磨速度の関係を体系的に調べた[12]。各種のガラスと CeO_2 の研磨速度を評価した。この論文の中に、 CeO_2 粉体をそのまま研磨剤として使用した場合、 CeO_2 を水に混ぜたものを研磨剤とした場合、そして、 CeO_2 をオイルに混ぜて研磨剤とした場合の研磨速度を比較した結果、水で研磨した場合が、一番高い研磨速度を実現できることを示した(図 2)。この結果は、 CeO_2 の研磨速度が高い理由に水が大きく貢献していることを表している。しかし、これらの研究は、時代が古いこともあり、砥粒である CeO_2 および、被加工物であるガラスにも多くの不純物が多く含まれていた可能性が高い。このため、研磨のメカニズムを想定することが困難である。また、彼らも、次に述べるように、 CeO_2 および SiO_2 の具体的な反応メカニズムは議論していない。

1990 年に、Cook が、具体的に実験をして確かめたわけではないが、電気化学的に、反応メカニズムを推定し、それが、現在でも広く、信じられている[13]。すなわち、砥粒である CeO_2 と被加工物である SiO_2 との間で、Ce-O-Si 結合が生じ、Ce-O-Si(OH)₃ として水に溶解して、 SiO_2 の研磨が進行するメカニズムである(図 3)。

以後、半導体プロセスに CeO_2 研磨剤が導入されると、2001 年に、Hoshino らは、研磨後の研磨剤を詳細に調べた結果、 CeO_2 と SiO_2 が直接反応して、ある一定の塊として除去されると、結論づけた(図 3)[14]。以後、メカニズムの研究はなされてはいるがメカニズムの結論はでないようである。しかし、 SiO_2 と CeO_2 が直接反応していることは間違いなく、直接反応することにより、 SiO_2 を砥粒とする研磨剤より

高い研磨速度が実現できていると思われる。

最近(2012 年)、尾澤伸樹らは、研磨中に電解を印加した場合に CeO_2 ($\text{Ce}:4$ 価)より、3 価の Ce 酸化物の方が、研磨速度が大きいことを分子道力学シミュレーション及び第一原理に基づいた計算により予想している[15]。しかし、高純度の CeO_2 と不純物の少ない SiO_2 を研磨した実験結果が少ないため、この仮説が正しいか否かは、今後の研究で明らかになると期待される。

3. CeO_2 代替研磨剤

酸化セリウムは、他の砥粒と比較して一番高い研磨速度を実現できるが、以下の問題点がある。

- ① Ce は希少メタルであるため、価格の変動が大きい。2010 年 4 月以降急激に上昇し、1 年 6 か月で、30 倍も上昇した。このため、価格変動が大きく産業の持続的な発展が困難である[16]。
- ② CeO_2 は安定な物質なので、洗浄後も、砥粒が残留することがある。
- ③ Ce の鉱石には、ウランおよびトリウム放射性元素が含まれている[17]

筆者は、この CeO_2 の代替研磨剤として、酸化マンガン研磨剤の研究開発を進めてきた[18-23]。酸化マンガンには、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、および MnO が存在する。その中で、 Mn_2O_3 が一番高い研磨速度を実現できる(図 5)。この研磨剤の簡単な作製方法を図 6 に示す。 MnO_2 を 800°C から 1000°C に加熱して Mn_2O_3 とし、これを粉砕して研磨剤としている。当初は、半導体デバイスで使われる SiO_2 膜を研磨する砥粒として研究を進めてきたが、半導体デバイスでは、研磨剤の分散性を、高純度が一般のガラス研磨と比較して格段にきびしく、採用されてはいない。しかし、この研磨剤は、 CeO_2 と比較して、80 %程度の研磨速度を実現できる。また、 Mn_2O_3 は、酸と H_2O_2 の混合液に容易に溶解するため、研磨後の洗浄で砥粒を溶解して除去できる。世の中には、 CeO_2 、 SiO_2 、ダイヤモンド、 Al_2O_3 等の研磨剤が存在するが、どの研磨剤も化学的にきわめて安定な物質が多く、溶解して砥粒を除去することは困難である。この研磨剤は、 H_2SO_4 と H_2O_2 に容易に溶解するため、回収再生が他の研磨剤と比較して容易である。図 7 に回収再生の方法を示す。回収した研磨剤の砥粒である Mn_2O_3 は、酸と H_2O_2 に容易に溶解するので、使用済み研磨剤に含まれている SiO_2 、被加工物の破片等が含まれていても、研磨剤の Mn_2O_3 のみ、溶解して、フィルタにより他の不純物を除去できる。図 8 に純化プロセスによる液の変化を示す。使用済み研磨剤、回収して H_2SO_4 と H_2O_2 の混合液に溶解した直後、および、フィルタリング後の写真を見ると、研磨剤が純化されていることがわかる。回収した、 Mn^{2+} を濃度調整後に電気分解をして、再度、図 6 に示すプロセスで Mn_2O_3 研磨剤を作製できる。実際に研磨剤を作製して研磨速度を比較した結果、同じ研磨速度が得られた(図 10)。今後、産業廃棄物の最終処理施設の増設が困難なこと、および、資源の有効利用にリサイクルできることは大きなメリットである。また、Mn の鉱石には、Ce と違って、ウランおよびトリウムを含まないため、放射性物質は、含まれない。

参考文献

- [1] L. K. Ducan: J. Glass Manufacturing, July (1960), 387.
- [2] J. B. Headrick, S. P. Sinha: J. of Alloy and Compounds, **207/208** (1994), 377.
- [3] 鈴木康雄: 希土類の話(ポピュラー・サイエンス, 東京, 1998 年) p. 94.
- [4] K. Hanawa: in Kidoryuinokagaku (Science of rare earth), ed. G. Adachi (Kagakudoujin, Tokyo, 1999) p. 720.
- [5] 今中治: 機械の研究, 第 20 巻, 第 1 号, (1968) p. 60.
- [6] 今中治: 機械の研究, 第 20 巻, 第 2 号, (1968) p. 73.
- [7] 今中治: 機械の研究, 第 20 巻, 第 3 号, (1968) p. 77.
- [8] H. Nojo et al: Technical Digest of IEDM, 1996, p. 349.
- [9] <http://www.mindat.org/min-560.html>.
- [10] 特許 保坂大祐、吉田鉄平、茅根環司 P2009-280480A.
- [11] A. Kaller: Monatsschr. Feinmech. u. Optik, **79** [5] (1962) 135.
- [12] T. Izumitani: in Treatise on Materials Science and Technology, ed. by M. Tomozawa and R.H. Doremus (Academic Press, New York, 1979) Vol. 17, Glass II, p. 115.
- [13] L. M. Cook: J. of Non-Crystal- line Solids vol. **120**(1990), pp152-171.
- [14] T. Hoshino et al: J. of Non-Crystalline Solids, **283** (2001), 129.
- [15] 尾澤伸樹 他: 2012 年度精密工学会春季大会学術講演論文集 p. 199.
- [16] http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/shigenjuyou-kaihatsu_wg/002_05_00.pdf.
- [17] 吉田昌弘 他: 日本原子力学会和文論文誌, Vol. **4**, No. 3 (2005).
- [18] K. Nakamura et al: jpn. J. Appl. Phys. **36** (1997), p. 1525.
- [19] S. Kishii et al: jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 076502.
- [20] S. Kishii et al: Jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 016501.
- [21] S. Kishii et al: jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 046506.
- [22] S. Kishii et al: jpn. J. Appl. Phys. **51** (2012) 04DB07.
- [23] 岸井貞浩: 学位論文 (九州大学、福岡、2012 年).

表1: セリア研磨剤を使ったガラスメカニズムに関する文献

年代	著者	メカニズム
1962	A. Kaller	ガラスの研磨速度は、モース硬度に依存しない。 従って、砥粒とガラスとの間で、化学的な作用があると考えられる。
1979	T. Izumitani	CeO ₂ の粉体のみ、CeO ₂ を水に混ぜた研磨剤、CeO ₂ をオイルに混ぜた研磨剤で、ガラスの研磨を行い、水に混ぜた研磨剤が一番大きい研磨速度を実現できることを示した。水が研磨速度に大きな影響を与えている。
1990	L. M. Cook	-Ce-OHと -Si-O-が反応して、-Si-O-Ceとして、SiO ₂ が除去されてゆく。
2001	T. Hoshino et. al	CeO ₂ とSiO ₂ とが、直接、反応して、lump (塊)として除去される。Cookが主張するように、-Si-O-Ceの形ではない。

出典:文献11

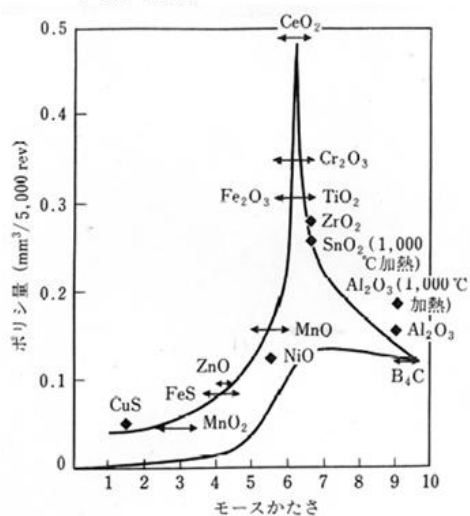


図2: モース硬度と研磨速度の関係

出典:文献12

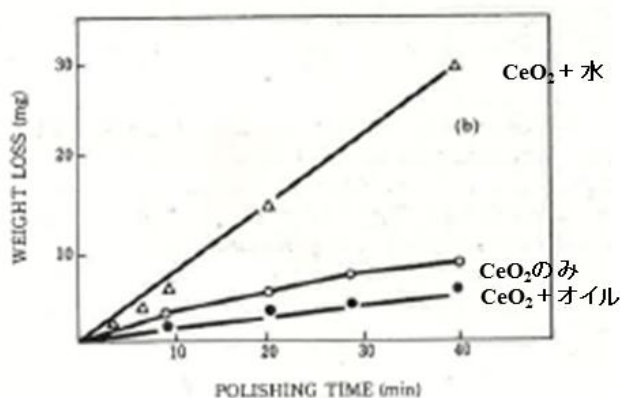
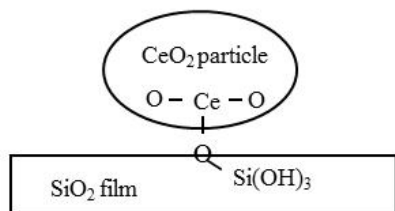
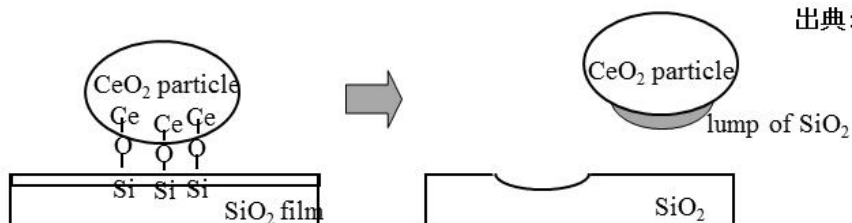


図3: 溶剤と研磨速度の関係



出典:文献13
Dissolution of Ce-Si(OH)₃

図3: Cookが提案した研磨メカニズム



出典:文献14

図4: Hoshinoらが提案した研磨メカニズム

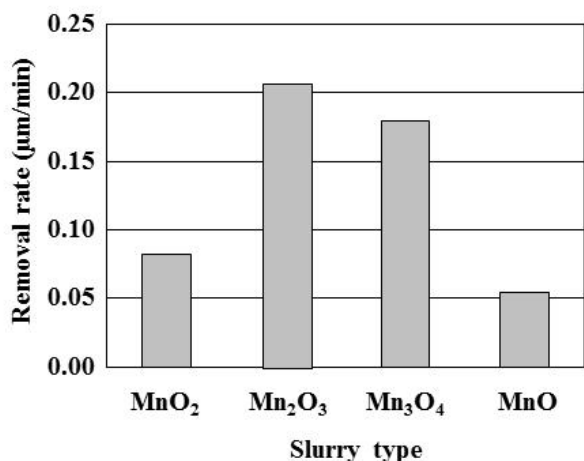


図5: 各種酸化マンガンの研磨速度

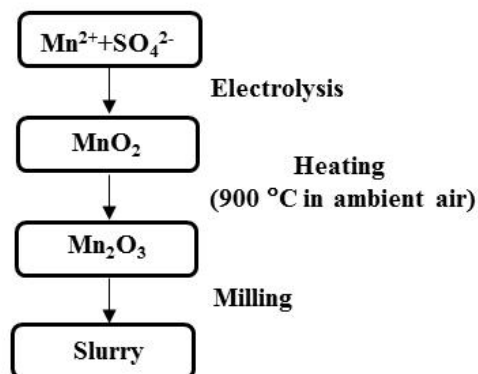


図6: Mn₂O₃研磨剤の作製方法

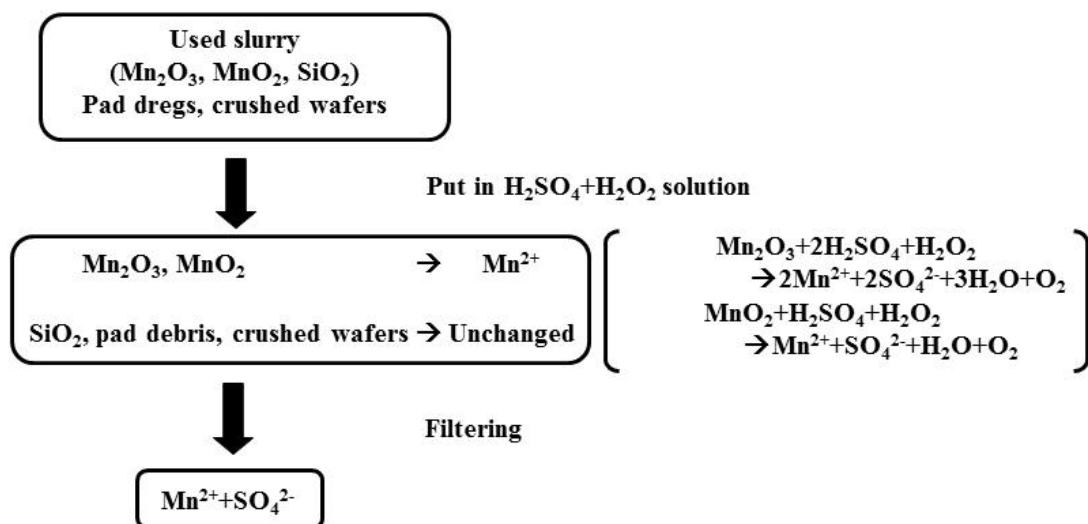


図7: 酸化マンガン研磨剤の純化方法

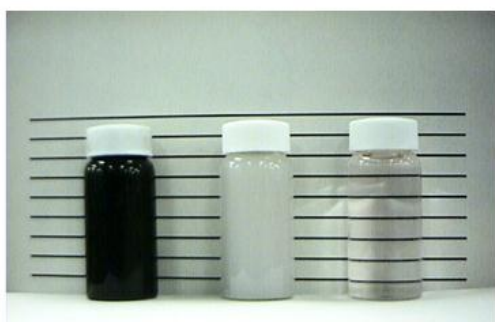


図 8: 使用済みスラリー回収後の純化中の写真
(a) 使用済みスラリー回収直後 (b) H₂SO₄+H₂O₂ 浸漬後 (c) フィルタリング後

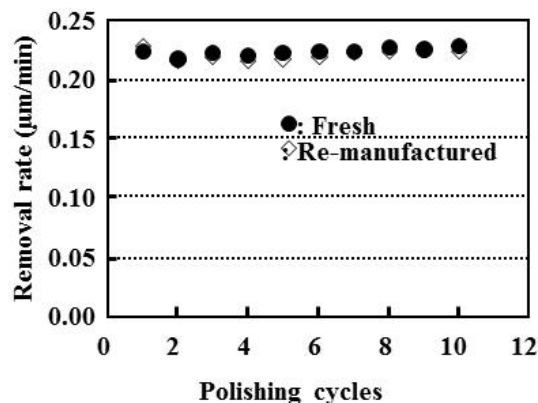


図 10: 回収再生研磨剤 (Re-manufactured) と新研磨剤 (Fresh) の研磨速度の比較