



T. Ono (Kato)

## 大気中レーザー照射による酸化セリウム研磨材の表面改質に関する研究

小野（加藤） 照子\*

キーワード：レーザー照射，酸化セリウム研磨剤，表面改質

### 1. 研究の目的と背景

レーザーは古くは分子レーザー法ウラン濃縮法にあるように、わずかな質量の差によって生じる光吸収波長の差を利用する放射性同位体の分離・濃縮手法として使用されてきた歴史がある<sup>1)</sup>。レアアースの高純度化に関連する研究では、真空中での光励起精製法によるネオジウムの高純度化の研究がある<sup>2)</sup>。また、レーザー光は、一般的に加工、溶接に使用されるほか、表面強化<sup>3)~5)</sup>、表面改質<sup>6),7)</sup>などにも利用されるようになってきたが、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) 研磨剤とレーザーを組み合わせた研究はこれまで行われていない。ガラスレンズやHD ガラス基板などの仕上げ加工に一般的に使用される  $\text{CeO}_2$  は茶褐色の主成分が  $\text{CeO}_2$  で酸化ランタン、酸化プラセオジウム等が含まれた希土類（レアアース）酸化物である。 $\text{CeO}_2$  は、ガラスの主要元素である二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) と化学反応性を有するため、精密研磨に用いられる化学機械研磨用の研磨剤として広く利用されている。 $\text{CeO}_2$  スラリーは循環して使用するために研磨されたガラス成分やパッドの成分が増加し研磨性能が低下してくる。2005年のレアアース供給障害が発生した以降、 $\text{CeO}_2$  砥粒の再生・リサイクル研究開発が積極的に行われるようになった。再生・リサイクルに関して主流は、酸、アルカリ等の薬剤を使用した化学的手法である<sup>8),9)</sup>。

本研究では、 $\text{CeO}_2$  表面に付着した Si などの不純物を除去するために、大気中において使用済みガラス用  $\text{CeO}_2$  研磨材に2種類の半導体レーザー照射を行い研磨剤の表面改質を試みる。具体的には、Si が反応し易い波長のレーザーと表面を加熱させるためのレーザーを乾燥させた使用済み酸化セリウム研磨剤に照射し、照射前後の Si, Ce 成分の質量濃度を分析した上で、レーザーを照射した使用済み研磨剤の模擬的研磨試験を行い、その研磨特性を明らかにする。レーザーを使用する利点は、薬剤を使用しないため二次的廃棄物が出ないこと、装置の簡略化が可能であることが挙げられる。

### 2. 実験方法

#### 2・1 405nm レーザ垂直入射条件 1

本条件ではレーザー照射方法を研磨材に対し垂直照射とし、コリメートレンズ、シンドリカルレンズを配置し照

射面積を拡大した。使用済み酸化セリウムスラリーは、乾燥させパウダー状にした。表1に照射条件を示す。半導体レーザーの波長はガラスの吸収波長の調査<sup>10)</sup>により405nmとし、出力2.03W（定格3W）とした。図1に照射試験概略図と照射中の様子及び照射の軌跡を示す。照射時間は1~60分とした。シンドリカルレンズから照射サンプル

表1 照射条件

波長	405nm			
電流値	380mA			
出力	2.03W			
照射時間	1分	5分	10分	60分

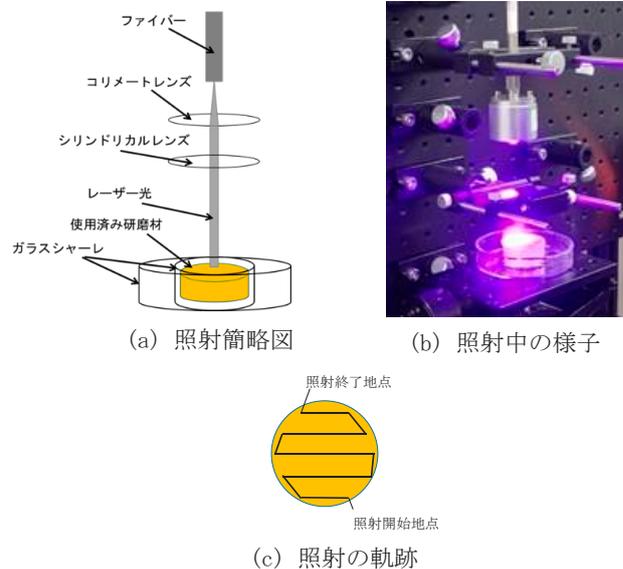


図1 照射試験概略図と照射中の様子及び照射の軌跡

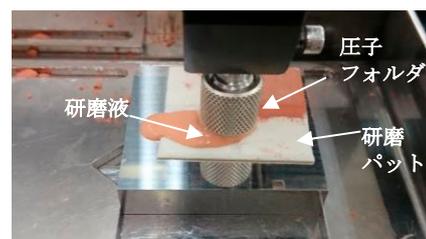


図2 模擬的研磨試験の様子

\* 理化学研究所 大森素形材工学研究室 研究員

の距離を 20mm とした。また照射後のサンプルの成分分析を行った。成分分析には EPMA (電子線マイクロアナライザ) を使用した。使用済み CeO<sub>2</sub> 研磨剤に対し、照射時間とレーザ照射後の Si の質量濃度の変化を調査した。また、研磨試験用の照射済み CeO<sub>2</sub> 研磨剤を作成するにあたり、照射前後の Si 成分の質量濃度を分析することで固定照射方式 (一定時間研磨剤にレーザを照射後、照射部分を移動し、再度照射を繰り返す) か、移動照射方式 (連続的に研磨剤を移動することにより、全面照射) かを検討した。その後、研磨試験用の照射済み研磨剤を作成した。具体的には、直径 30mm のガラスシャーレの縁から 0.5mm 上まで使用済み CeO<sub>2</sub> 研磨材を入れ、レーザを照射する。照射開始から 5 分経過した後、照射箇所を 5mm 移動させる。研磨材表面を全体的に図 1 (c) の軌跡で全面を照射させたら、表面下 0.5mm の部分までを照射済みとする。シャーレに縁から上の 0.5mm の部分を取り除き、照射後の研磨剤とする。同様に照射を繰り返し、照射後の研磨剤が 6g となるまで繰り返す。作成した使用済み研磨剤 (照射後) と未使用研磨剤、未照射の使用済み研磨剤の 3 種類を用いて往復摺動方式模擬的研磨試験をそれぞれ 3 回行った。ガラス球 (直径 6mm) を使用し研磨パットに対し、研磨スラリーを滴下し、荷重を 200 g、速度 20mm/s、ストローク 10mm、摺動回数を 500 往復とした。研磨スラリーは、研磨材と純水 = 1:1 で作成した。図 2 に模擬的研磨試験の様子を示す。

## 2・2 405nm レーザ垂直入射条件 2

本条件では 2.1 節同様、大気中垂直照射としコリメートレンズのみを使用した。乾燥させパウダー状になった使用済み研磨材を使用する。表 2 に照射試験条件を示す。2.1 節同様に、波長 405nm 半導体レーザを使用し、電流値を 200~392mA としコリメートレンズと照射サンプル間の距離を 120mm とした。レーザ照射中の様子及び照射方法および照射後の研磨剤サンプルを図 3 に示す。照射の軌跡は図 3 (b) のようにらせん状とし、6.0 g の使用済み研磨剤に対し 10 分照射後匙にて攪拌し、さらに照射を繰り返し合計 60 分照射するまで繰り返した。

次にレーザ照射後の使用済み研磨材に対し往復摺動方式模擬的研磨試験を行った。模擬的研磨試験は、ガラス球 (直径 6mm) を使用しステンレスディスク (40×40×10 mm) に対し、研磨スラリーを滴下し、荷重を 150g、速度 10mm/s、ストローク 10mm、摺動回数を 500 往復とした。研磨スラリーは、研磨材と純水 = 1:1 で作成した。図 4 に模擬的研磨試験の様子を示す。研磨試験は純水及び 3 種類 (未使用

研磨剤、照射前後の使用済み研磨剤) のスラリーを使用し、それぞれ 3 回行った。なお、研磨試験前に EPMA を用いて、405nm レーザ照射前後の使用済み研磨剤の成分分析を行った。また、成分分析結果に対し Wilcoxon 検定を行った。

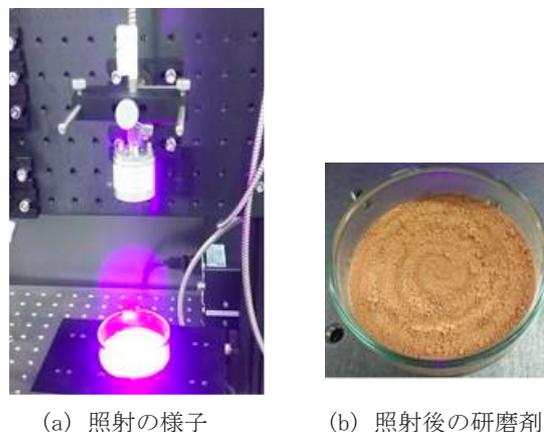


図 3 照射中の様子と照射後の使用済み研磨剤

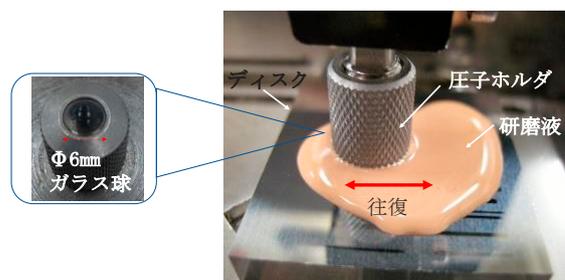


図 4 模擬的研磨試験の様子

## 2・3 808nm レーザによるセリウム成分の回収試験

使用済み研磨剤表面に与える熱の影響を増加させるために、808nm 半導体レーザを出力 20W (定格 390W) で使用した。ガラス研磨用の使用済み酸化セリウム研磨剤は、前節同様に乾燥させたものを用いる。約 10 g の乾燥させた廃研磨材をガラス容器に入れ、レーザの熱による表面改質を狙い、大気中において垂直入射で 808nm レーザを使用済み研磨剤に照射した。照射中、終始研磨剤から蒸気が発生したため、研磨材上部に保護ガラスを設置し、保護ガラス下面にレーザ照射により発生する蒸気を堆積させた。レーザ出口-保護ガラス間の距離を 5mm、保護ガラス-サンプル間の距離を 5mm とした。また照射時間を 80 秒とし、保護ガラスに堆積させた蒸着物の成分分析を行った。成分分析には EPMA を使用し、SEM により照射前後の酸化セリウム研磨剤の表面観察を行った。

次に回収した蒸着物に対し模擬的研磨試験を行った。模擬的研磨試験は、2.2 節同様にガラス球 (直径 6mm) を使用しステンレスディスク (40×40×10 mm) に対し、研磨スラリーを滴下し、荷重を 150 g、速度 10mm/s、ストローク 10mm、すべり回数を 500 往復とした摺動試験を行った。研磨スラリー濃度は 5% とした。一回の研磨試験で 5ml 程度

表 2 照射試験条件

研磨材量	6.0g
波長	405nm
出力	2.2W(300mA 時)
電流値	200, 300, 392mA
照射時間	60 分

使用した。研磨試験は2種類（未照射使用済み研磨剤，回収した蒸着物）のスラリーを使用した。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3・1 405nm レーザ垂直入射条件1の場合

図5に照射時間別使用済み研磨剤のSi成分の比較を示す。図5より照射開始から5分後照射面のSi成分が減少する傾向が得られた。図6にテーブル移動方式によるSi成分の質量濃度比較を示す。同図には中央値も記載した。固定照射においては，照射中心部とその周囲部(サイド部)の成分分析を行った。固定照射方式において，照射サイド部で使用済み研磨剤のSi成分の中央値が減少した。T検定の結果から固定照射サイド部において，照射前後のSi質量濃度には有意水準5%で有意差があることがわかった。405nm レーザ照射によるSi成分除去の可能性が示唆された。なお，使用済み研磨剤のCe成分について，レーザ照射前後の質量濃度の有意差は得られなかった。

図7に模擬的磨試験で使用した被研磨材料(ガラス球)の算術平均粗さRaを示す。図7より，未使用研磨剤スラリーと比較し，使用済み研磨剤スラリー(照射前)のRa値が平均値で約3.4倍を示したことから，本方式による模擬的研磨試験において表面粗さの比較が可能であることがわかる。図7より未照射の使用済み酸化セリウム研磨剤をスラリーとして使用した場合と比較し，レーザ照射後の使用済み酸化セリウム研磨剤スラリーを用いた場合，Ra値が平均値で26%減少していることがわかる。

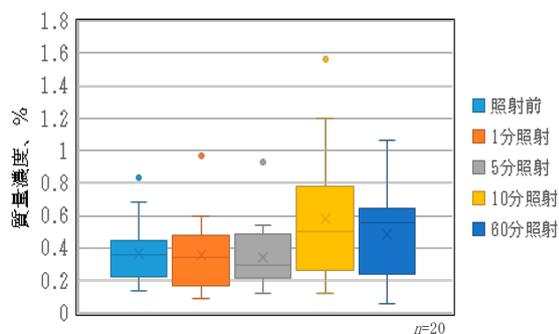


図5 照射時間別 Si 成分の比較

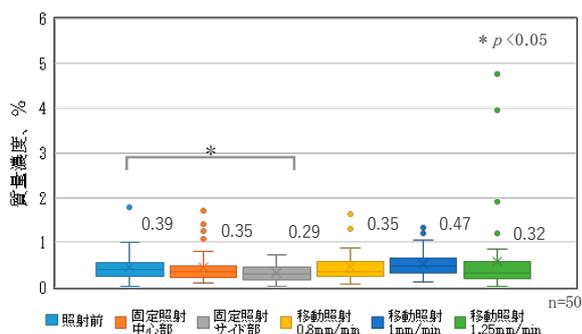


図6 テーブル移動方式による Si 成分の質量濃度

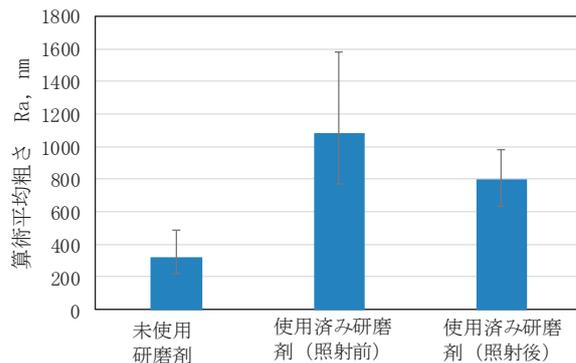


図7 模擬的研磨試験によるガラス球の算術平均粗さ Ra

#### 3・2 405nm レーザ垂直入射条件2の場合

図8に電流値と照射面のSi成分の質量濃度を示す。300mA時にSiの質量濃度は減少することがわかる。図9に使用済み研磨剤のSi成分の照射前後の質量濃度を示す。図9には，測定30点の中央値も記載した。図9より，レーザ照射後のSi成分は照射前と比較し中央値で約31%減少していることがわかる。図10に使用済み研磨剤のCe, La成分の照射前後の質量濃度を示す。図10より405nmレーザ照射面のCeの質量濃度が中央値で約9%増加する傾向が得られ，Laについては中央値で約8%減少する結果が得られた。また，Wilcoxon検定結果より，照射前後のCe質量濃度には有意水準5%で有意差があることがわかつ

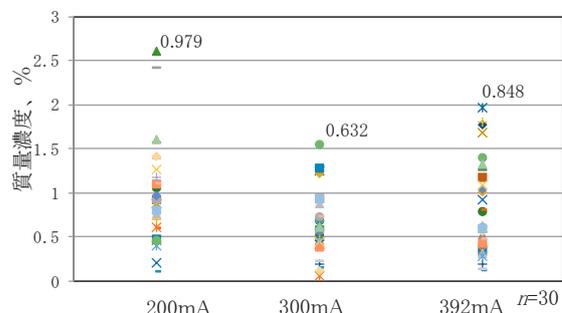


図8 電流値と照射面の Si 成分の質量濃度

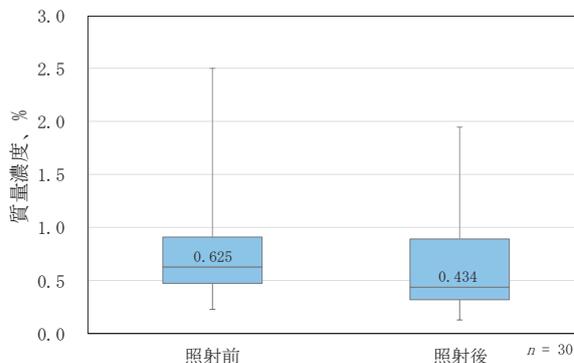


図9 使用済み研磨剤の Si 成分の照射前後の質量濃度

た. 図 1 1 に模擬的研磨試験における各種スラリー下のガラス球の接触面の算術平均高さ Sa を示す. 同図には3点の平均値も示した. 純水を使用した場合は最も高い Sa 値を示した. レーザ照射後の使用済み研磨材スラリーを使用した場合は, 照射前の使用済み研磨材スラリーと比較し, Sa 値が 39% 低減した. 図 1 2 に照射前後の使用済み研磨材スラリーを用いた模擬的研磨試験後のガラス球の表面性状を示す. 図 1 2 より, 照射後の使用済み研磨材スラリーを用いた場合ガラス球の PV 値は 26nm を示し, 照射前の 36% の値を示した. 図 1 1, 1 2 の結果より, レーザ照射後の使用済み研磨材の研磨特性向上の可能性が示唆された. 今後の技術的な課題としては, パワー密度を下げずにレーザー光の照射面積を拡大するために電源出力の増加が挙げられる.

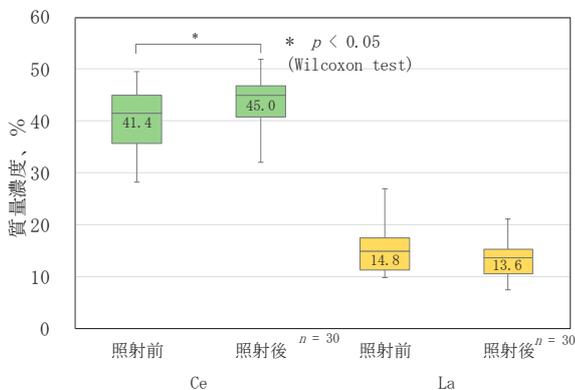


図 1 0 Ce, La 成分の照射前後の質量濃度

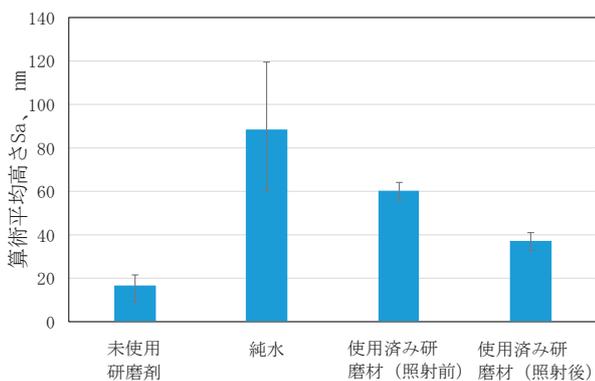
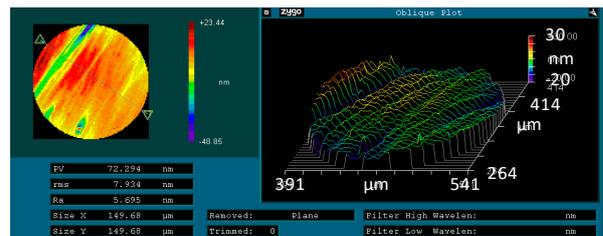


図 1 1 模擬的研磨試験における各種スラリー下のガラス球の算術平均高さ Sa

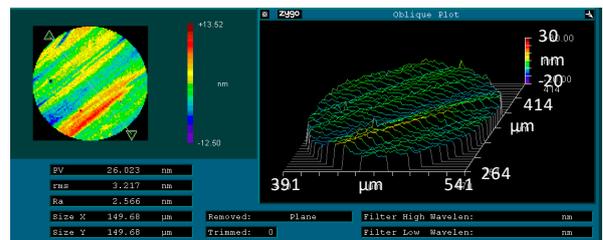
### 3.3 808nm レーザによるセリウム成分の回収

図 1 3 に本節において実験に供した使用前後の酸化セリウム研磨剤の Si の成分比較を示す. ガラス成分の Si は, 使用后極わずかではあるが質量濃度が増加しており, 研磨剤表面に Si が取り込まれていることがわかる. 図 1 4 に 808nm レーザ照射前後の CeO<sub>2</sub> 研磨剤の表面観察例を示す.

図 1 4 (b) より CeO<sub>2</sub> 研磨剤の照射中心部は扁平粒子化もしくは樹枝状化することがわかった. レーザ照射中に加熱により熔融しその後自然冷却により固化したものと考えられる. 図 1 5 にレーザー照射後の CeO<sub>2</sub> 研磨材のセリウム成分の質量濃度を示す. レーザ照射の影響が少ない照射外部と比較し, 照射中心ではセリウムの質量濃度が中央値で約 64% 減少した. 一方, レーザ照射中に終始, 研磨剤サンプルから蒸気が発生していたことから, その蒸気の回収を試みた. 図 1 6 にガラス基板に堆積させた白色蒸着物の成分分析例を示す. EPMA による分析結果よりセリウムが検出



(a) 使用済み研磨材 (照射前)



(b) 使用済み研磨材 (照射後)

図 1 2 模擬的研磨試験後のガラス球の表面性状

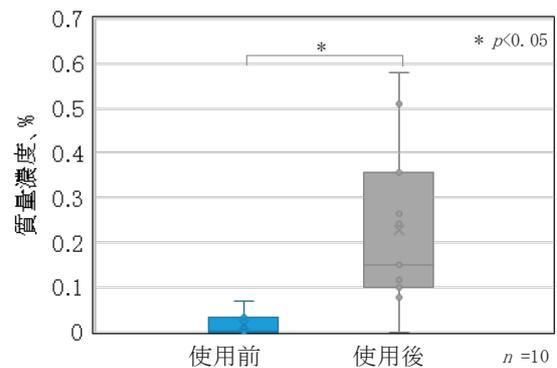
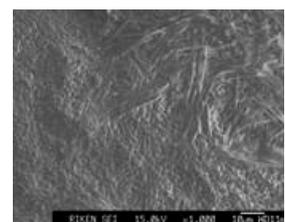
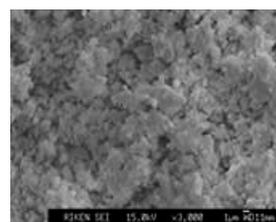


図 1 3 使用前後の CeO<sub>2</sub> 研磨剤の Si 成分比較



(a) レーザ照射前

(b) レーザ照射後(照射中心部)

図 1 4 808nm レーザ照射前後の CeO<sub>2</sub> 研磨剤表面観察例

できた。また、CeO<sub>2</sub> 研磨材に含まれるランタン成分も検出された。図 1 7 にガラス基板上に回収した白色蒸着物の観察例を示す。808nm 半導体レーザの出力を 35A とし照射スポット、照射時間を変化させることで当初 1.4 μm であった膜厚から最大 185 μm まで厚膜化し、セリウム成分及びランタン成分を回収することができた。

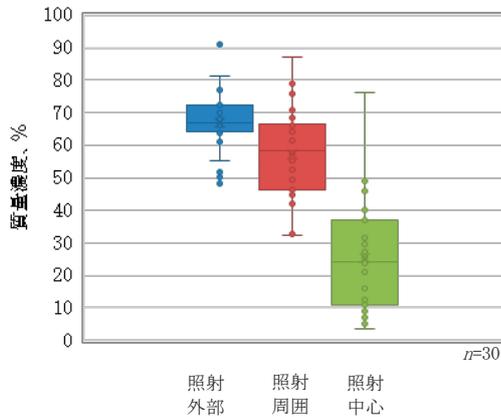


図 1 5 レーザ照射後の Ce 成分の質量濃度

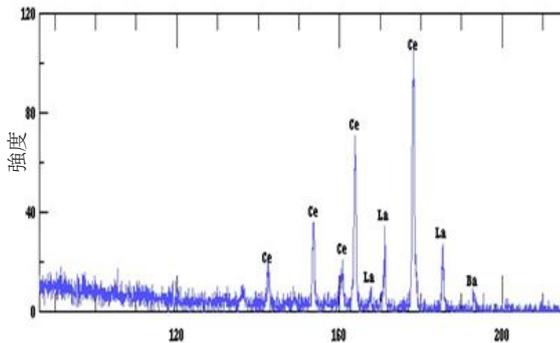


図 1 6 ガラス基板上に堆積した白色蒸着物 (回収物) の成分分析例

回収した白色蒸着物を純水で希釈し研磨スラリーとして用いた模擬的研磨試験後のガラスの表面粗さを図 1 8 に示す。未照射使用済み研磨剤スラリーと比較し、白色蒸着物スラリーを用いた場合、ガラス面の算術平均粗さ Ra の変化はないものの、最大谷深さ PV は使用済み研磨剤の 29% の値を示した。図 1 9 に模擬的研磨試験における各種スラリーの摩擦係数の経時変化を示す。図 1 9 より、回収したセリウム、ランタン成分を含む回収物スラリーの摩擦係数は、摩擦開始時は使用済み研磨剤と同等であるものの、摩擦回数の増加とともに減少し、定常値は使用済み研磨剤スラリーの約 58% の値を示した。セリウム、ランタン成分を含む回収物スラリーの摺動中の摩擦係数低減が、ガラスの研磨面の PV 値減少に影響を及ぼしたと考えられる。今後、複数のレーザを使用する等大量回収が可能なレーザ照射システムが整えば、廃研磨剤からの効率的なセリウム、ランタン成分の回収が可能となると考えられる。セリウム

の国内需要は 2019 年で 6,750t と前年比 10.6% で増加しており<sup>11)</sup>、依然として輸入に依存している資源であるため、レアアースの中でも特に使用量の多い酸化セリウム研磨剤のリサイクルや代替材料の研究開発は、今後も続けていくことが必要不可欠であると考えられる。

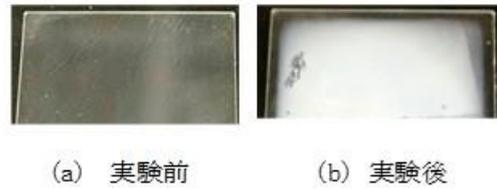


図 1 7 回収した白色蒸着物の観察例

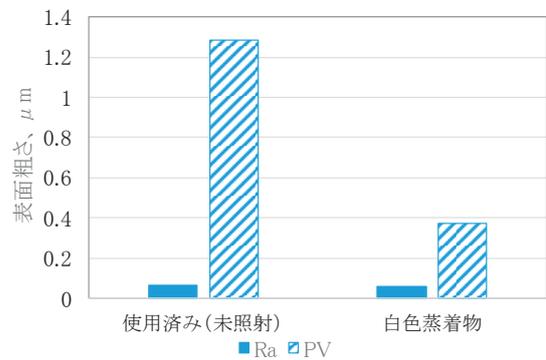


図 1 8 模擬的研磨試験後のガラスの表面粗さ

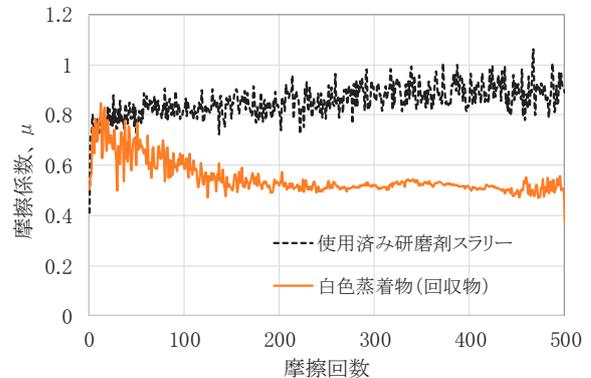


図 1 9 模擬的研磨試験における摩擦係数の経時変化

#### 4. 結論

(1) 大気中において 405nm 半導体レーザを使用済み酸化セリウム研磨剤に照射した結果、垂直入射条件 1, 2 において照射面の Si 成分が減少した。垂直照射条件 2 ではさらに Ce 成分が増加し、照射前後の使用済み研磨剤スラリーの模擬的研磨試験を行った結果、ガラス研磨面の Sa 値が 39% 減少した。

(2) 大気中において使用済み研磨剤に 808nm 半導体レーザ照射を行い、発生した蒸気をガラス基板上に堆積させ成分分析を行った結果、Ce, La 成分が検出された。回収した白色蒸着物スラリーを用いたガラスの模擬的研磨試験を行っ

た結果、照射前と比較し研磨面のPV値が71%低減し、摩擦係数も定常値で42%減少することが明らかとなった。

### 謝 辞

本研究は（公財）天田財団一般研究開発助成 AF-2016218 及び科研費基盤研究(c)15K05746 の助成を受けて実施された。ここに感謝の意を表す。

### 参考文献

- 1) 田代英夫・武内一夫：応用物理, Vol. 58, No. 2 (1989), 243-248.
- 2) 小林洋一・尾崎太・吉松史朗・千葉光一・梅田博司・佐伯正夫：日本金属学会誌, Vol. 55, No. 5 (1991), 545-552.
- 3) 川澄博通・新井武二：精密機械 Vol. 47, No. 6 (1981), 669-674.
- 4) 重松一典・中村守：表面技術, Vol. 47, No. 9 (1996), 808-809.
- 5) W02016/103385, 表面改質基材の製造方法
- 6) 水谷正義・湯田彩香・小茂鳥潤・嶋田慶太・厨川常元：砥粒加工学会誌, Vol. 60, No. 1 (2016), 35-39.
- 7) Yasutaka Nakajima, Shuichiro Hayashi, Akito Katayama, Nikolay Nedyalkov and Mitsuhiro Terakawa: Nanomaterials Vol. 8, No. 7 (2018), 558.
- 8) 特開 2014-73556, 酸化セリウム系研磨剤の再生方法, 及び再生酸化セリウム系研磨剤
- 9) W02013/099666, 研磨材分離方法及び再生研磨材
- 10) 角野広平：New Glass, Vol. 24, No. 1 (2009), 59-63.
- 11) [https://mric.jogmec.go.jp/wpcontent/uploads/2021/06/material\\_flow2020\\_REE.pdf](https://mric.jogmec.go.jp/wpcontent/uploads/2021/06/material_flow2020_REE.pdf)