

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

理化学研究所 大森素形材工学研究室
研究員 小野（加藤）照子
(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016218)

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¹⁾。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²⁾。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^{3)~5)}、表面改質^{6),7)}などにも利用されるようになってきたが、酸化セリウム (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 CeO_2 は茶褐色で主成分が 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。

CeO_2 は、ガラスの主要元素である二酸化ケイ素 (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る。 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、 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^{8),9)}。

本研究では、 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 CeO_2 研磨材に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 成分の質量濃度を明らかにする。そして、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、薬剤を使用しない為二次的廃棄物が出ない、装置の簡略化が可能の二点が挙げられる。

2. 実験方法

2.1 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、シリンダ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¹⁰⁾により 405nm とし、出力 2.03W (定格 3 W) 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。シリンダ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

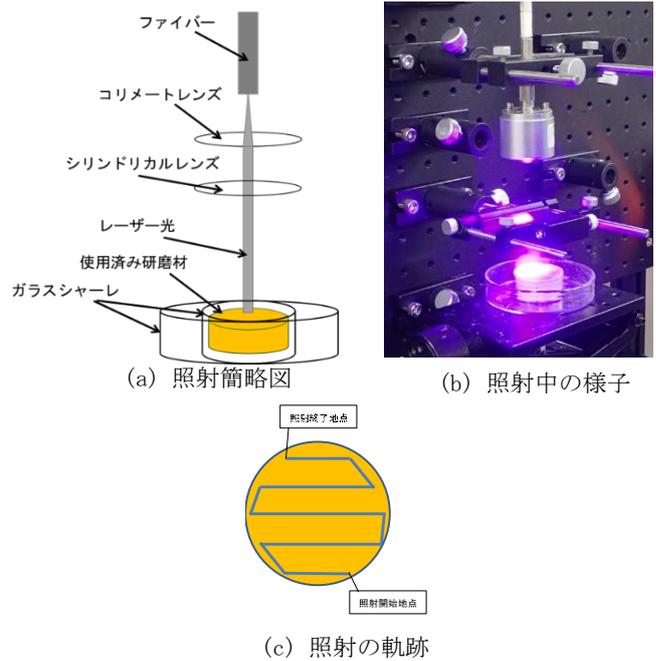


図 1 照射試験概略図と照射中の様子及び照射の軌跡

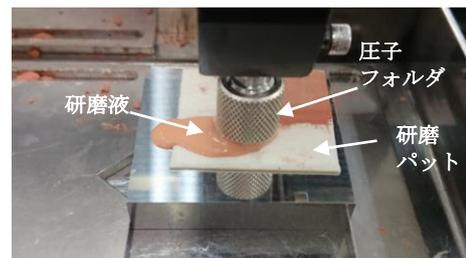


図 2 模擬的研磨試験の様子

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 CeO₂ 研磨剤に対し、照射時間とレーザー照射後の 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 CeO₂ 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ーを照射後、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 CeO₂ 研磨材を入れ、レーザーを照射する。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 2 (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 回行いった。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 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、パワー密度を上げるために、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 半導体レーザーを使用し、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。レーザー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。

次にレーザー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 (Hv545 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 レーザー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。

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

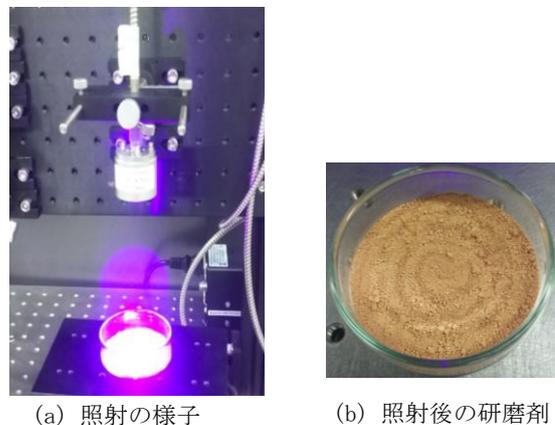


図 3 照射中の様子と照射後の使用済み研磨剤

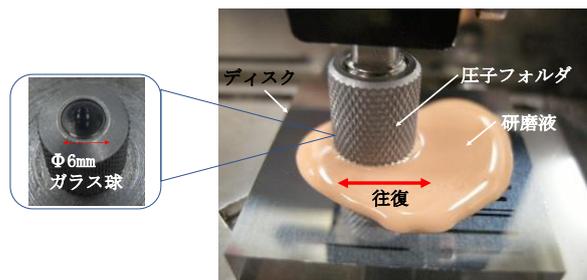


図 4 模擬的研磨試験の様子

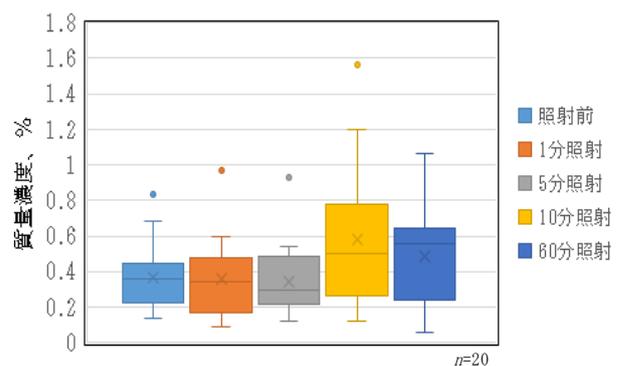


図 5 照射時間別 Si 成分の比較

3. 実験結果

3・1 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 分後の時、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。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。

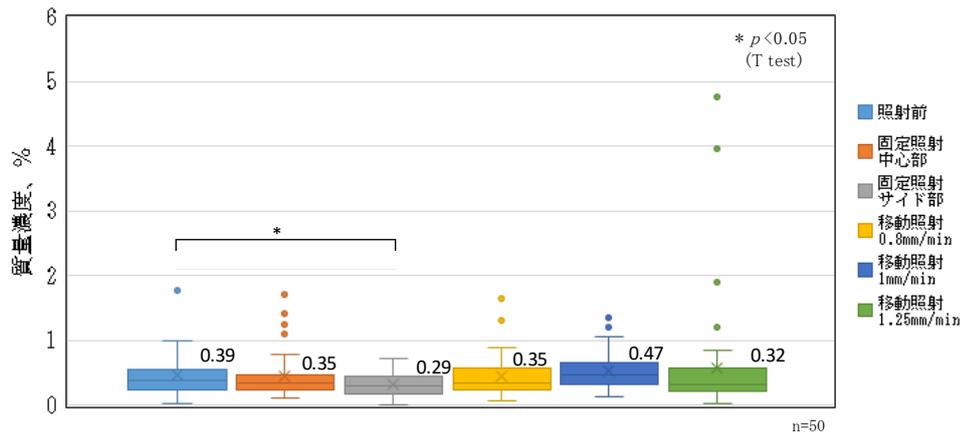


図6 テーブル移動方式による Si 成分の原子比率

固定照射方式において、照射サイド部分で使用済み研磨剤の Si 成分の中央値が減少することがわかった。T検定の結果から、Si では統計量が 0.05 未満であったため、照射前後の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。

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 値)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 Sa 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磨試験において表面粗さの比較が可能であることが示された。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 26%減少していることがわかる。

3・2 垂直入射条件 2 の場合

図8に各種電流値と 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、レーザ照射後は Si の成分が、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。また、Wilcoxon 検定の結果より、Si では統計量が 0.05 をわずかに上回ったものの、0.1 未満となり有意傾向であることがわかった。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、Ce では統計量が 0.05 未満であったため、照射前後の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。

図11に模擬的磨試験後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。図12に模擬的磨試験後のガラス球の表面性状を示す。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剤スラリーと比較し、Sa 値が 39%低減した。ま

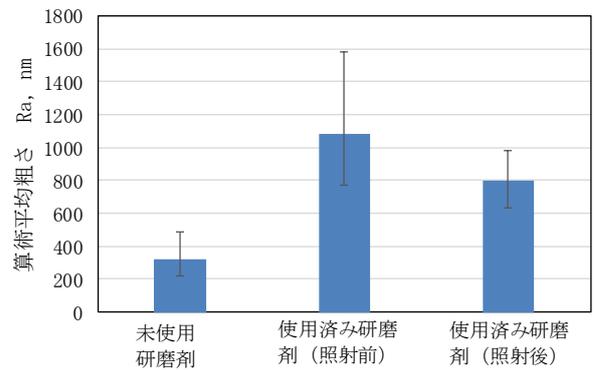


図7 模擬的磨試験によるガラス球の算術平均粗さ

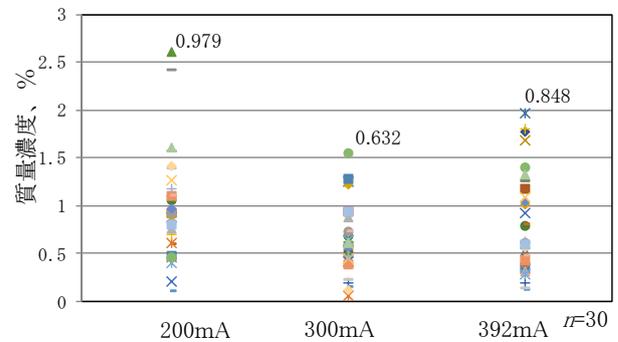


図8 各種電流値と Si 成分の質量濃度

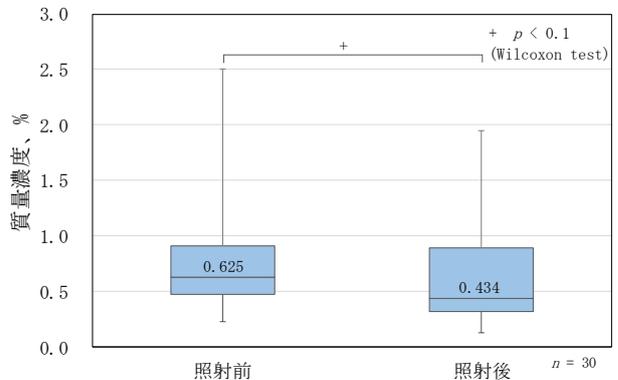


図9 Si 成分の照射前後の質量濃度

た図12より、照射後の使用済み研磨剤スラリーを用いた場合のガラス球のPV値は26nmを示し、照射前の36%の値を示した。図11, 12の結果より、照射後の使用済み研磨剤の研磨特性向上の可能性が示唆された。

4. 考察

2.1節では使用済み研磨剤のCe成分について、レーザー照射前後の質量濃度の統計的な有意差は得られなかったが、パワー密度を増加させた2.2節では、照射後のCe成分の増加について統計的な有意差が得られたことから、405nm波長レーザーによるCe成分の表面改質も可能であることがわかった。

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。なお、セリウムの国内需要は2016年で5800tと前年比の116%増加しており¹¹⁾、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。

5. 結論

- (1) 大気中において波長405nm半導体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においてはさらにCe成分が増加した。
- (2) 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、レーザー照射後の使用済み研磨剤の研磨特性向上の可能性が示唆された。

謝辞

本研究は(公財)天田財団一般研究開発助成AF-2016218の助成を受けて実施された。ここに感謝の意を表する。

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.

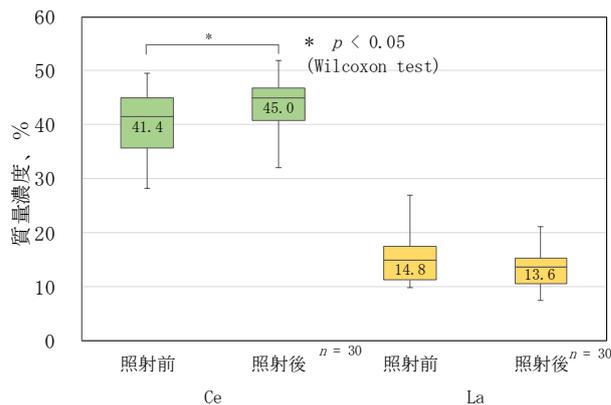


図10 Ce, La成分の照射前後の質量濃度

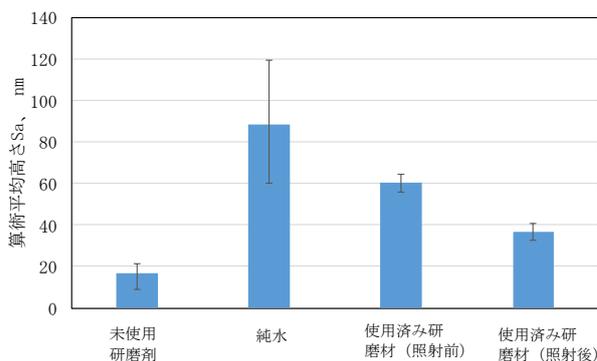
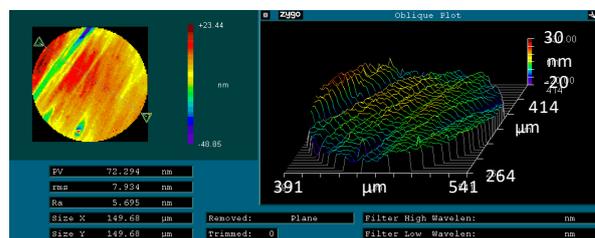
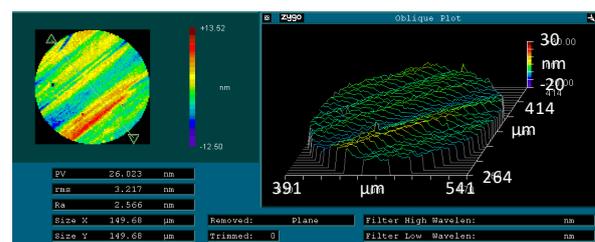


図11 模擬的研磨試験後のガラス球の算術平均高さSa



(a) 使用済み研磨材 (照射前)



(b) 使用済み研磨材 (照射後)

図12 模擬的研磨試験後のガラス球の表面性状

- 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) http://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/2018/03/material_flow2017_REE.pdf (2019年1月現在)