

酸化セリウム研磨材のリサイクル

Recycle of Cerium Oxide Polishing Powder

前澤 明弘*
Akihiro MAEZAWA

永井 佑樹*
Yuki NAGAI

要旨

コニカミノルタではハードディスクドライブ用ガラス基板やカメラ用レンズなど光学製品を製造・販売している。生産時に使用されている酸化セリウムはレアアースであり、2010年以降、供給制限とともに価格上昇が問題となっていた。また、地球環境を保護し、持続可能な社会の実現に貢献するという観点からも、限りある資源の有効活用が求められており、使用量削減技術の開発が必要な状況であった。本稿では、使用済み酸化セリウム研磨材のリサイクル技術について紹介する。

使用済み研磨材の粒子は、被研磨物であるガラス成分が付着し覆っている状態であった。また研磨パッド表面には、ガラス成分が膜状に付着していた。

使用済み研磨材粒子の表面状態を分析したところ、ガラス成分と研磨材粒子の化学的結合が確認されることはなく、ガラス成分は物理的に粒子と付着しているのみであるという結論に至った。

また酸化セリウム粒子は、加工が進んでも1次粒子の変形や破損は起こっておらず、凝集状態が変化するだけにとどまっていた。従って、研磨材成分と被研磨物であるガラス成分を分離できれば、再利用が可能であると考えられた。

コニカミノルタではフィルム開発で培ってきた材料技術を活用し、酸化セリウム研磨材とガラス成分を効率的に分離・回収できる添加剤を検討し、開発に成功した。使用済み研磨材スラリーにある薬剤群を適量加えることで、研磨材粒子のみ凝集力を高め沈殿分離が可能となる。粒子を使用時の状態まで戻すため、別の添加剤によって再分散処理を行う。凝集した研磨材粒子は素早く沈殿するため、ガラス成分が残る上澄みを除去することで、研磨材成分とガラス成分との分離および、研磨材の高速高濃度化を同時に達成することができる。

リサイクル処理を施した研磨材は、研磨効率においてコニカミノルタでの使用実績の範囲内であり、ハードディスクドライブ用ガラス基板工程およびカメラ用レンズ研磨工程に導入されている。生産工程における研磨実績も新規品と同等であり、リサイクル研磨材回収率は工程での実行上も95%以上を確保している。

Abstract

Optics products including lens for cameras and glass substrates for hard disc drive (HDD) are manufactured and sold in KONICA MINOLTA, INC. Their productions have polishing process, and cerium oxide is used. Cerium oxide is rare earth, and its cost increased due to the supply restriction of principal producing country after 2010. In addition, the development of the technology to reduce the amount of polishing powder used was required from the point of view of protecting environment, contribution of fulfilling sustainable society.

The particle of used polishing powder is covered with glass component which is polishing target. In addition, filmy glass component is attached on the surface of polishing pad.

Chemical coupling was not found between the used particle of cerium oxide and glass component. Glass component is just physically attached to the particle.

The initial particles of cerium oxide do not change their shapes or broken even polishing process is conducted a lot of times. Their aggregational state only change. Therefore, our conclusion is that the used polishing powder can be recycled as long as glass component and the particle are separated.

KONICA MINOLTA, INC succeeded to separate glass component and particle using addition agent. The agent increase cohesion force of only powder, and the precipitated powder is collected. Glass component remain in the supernatant. Therefore, condensation of the slurry and the separation of glass component are achieved at the same time.

The recycled slurry is used in the both process (manufacturing glass substrates for HDD, lens for cameras). Polishing efficiency is within the range of their actual performance. They collect over 95% of used slurry and recycle.

* 社会環境統括部 環境推進部

1 はじめに

コニカミノルタではハードディスクドライブ用ガラス基板やカメラ用レンズなど光学製品を製造・販売している (Fig. 1)。生産時にはガラス表面の精密研磨加工を行っており、研磨材として酸化セリウム研磨材が使用されている (Fig. 2)。酸化セリウムはレアアースであり、その調達における特定産出国への依存度が高く、2010年以降、供給制限とともに価格上昇が問題となっていた。また、地球環境を保護し、持続可能な社会の実現に貢献するという観点からも、レアアースを含む希少金属など限りある資源の有効活用が求められており、使用量削減技術の開発が必要な状況であった。そこで、コニカミノルタでは効果が大きい使用量削減施策として、酸化セリウム研磨材のリデュース (使用状況の見直し)、リユース (他工程への転用) に加えてリサイクル (同じ工程での再利用) の技術開発に取り組んだ。本稿では、使用済み酸化セリウム研磨材のリサイクル技術について紹介する。



Fig. 1 Optical products of KONICA MINOLTA, INC. (Lens unit for camera in automobile (left) and glass substrates for hard disc drive (HDD) (right)).



Fig. 2 Common cerium oxide polishing powder.

2 加工中の酸化セリウム研磨材の状態

使用済み酸化セリウム研磨材のリサイクル検討にあたり、加工中の研磨材粒子の状態を解析した。

ハードディスクドライブ用ガラス基板やレンズの研磨加工では、通常酸化セリウム研磨材は水などに分散させた状態 (スラリー状態) で使用されている。研磨加工では、加工とともにスラリー中に被研磨物であるガラス成分が混入し、加工回数を重ねると研磨スラリー中のガラス成分の濃度が増加し、研磨効率 (単位時間当たりの研磨量) が低下することにより使用できなくなり、使用済み研磨材として廃棄される状態にある。

使用済み研磨材粒子の観察結果を以下に示す。研磨パッド上に残った使用済み研磨材の粒子は、被研磨物であるガラス成分が付着し覆っている状態であった (Fig. 3)。また研磨パッド表面には、ガラス成分が膜状に付着していた (Fig. 4)。

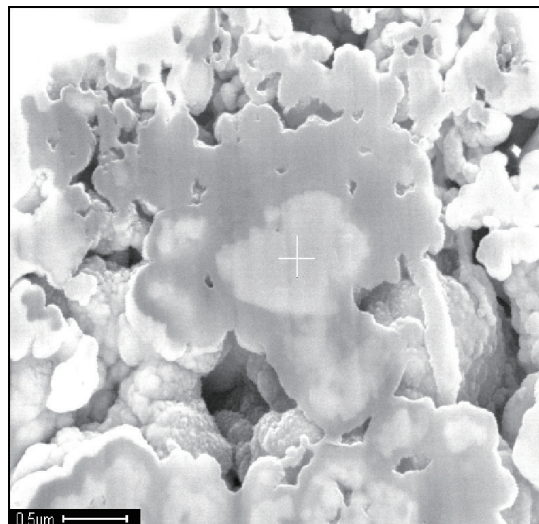


Fig. 3 Cerium oxide particle and surrounding glass component.

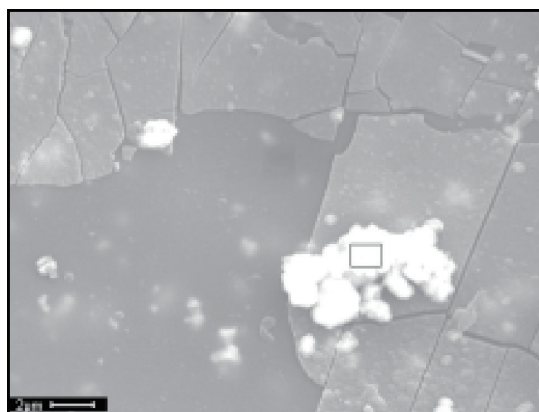


Fig. 4 Filmy glass component on the polishing pad.

使用済み研磨材粒子を取り出し、その表面状態を分析したところ、ガラス成分と研磨材粒子の化学的結合が確認されることはなく、ガラス成分は物理的に粒子と付着しているのみであるという結論に至った。

研磨加工前の酸化セリウム研磨材は、数十～数百ナノメートル程度の1次粒子が集まった数ミクロン程度の凝集粒から形成されている。加工中はある範囲の圧力下に置かれるため、初期の凝集状態からは粒度分布が変化する。しかし、加工回数が少ないスラリー (新しいスラリー) は凝集状態が変化しやすいものの、加工回数が進むと (古いスラリー) ある粒子径で安定し、それ以上細かくならないことが分かった。このことから、加工が進んでも構成する1次粒子の変形や破損は起こっておらず、研磨材の凝集状態が変化するだけにとどまっていると考えられた (Fig. 5)。

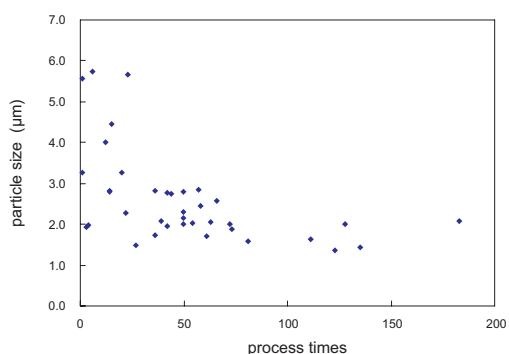


Fig. 5 Relationship between process times and particle size.

ここで、コニカミノルタでは酸化セリウム研磨材による硝子研磨モデルを下記のように推定した (Fig. 6)。

- ①研磨圧力下では、セリウム粒子内部の電荷移動が起こり、3価のセリウムが粒子表面に現れる。
- ②3価のセリウムが被研磨物である硝子 (SiO₂) 表面の酸素を引き抜こうとすることで、硝子表面の結合が弱まる。
- ③周囲に存在している水分子 (H₂O) が硝子表面の酸素 O と反応し、硝子表面が研磨される。
- ④結果としてOH-が生成され、スラリー中に硝子が溶解する。スラリーは加工が進むとアルカリ側へシフトする。
- ⑤酸化セリウム研磨材粒子自身は触媒的な働きのみであり、自身は変化しない。

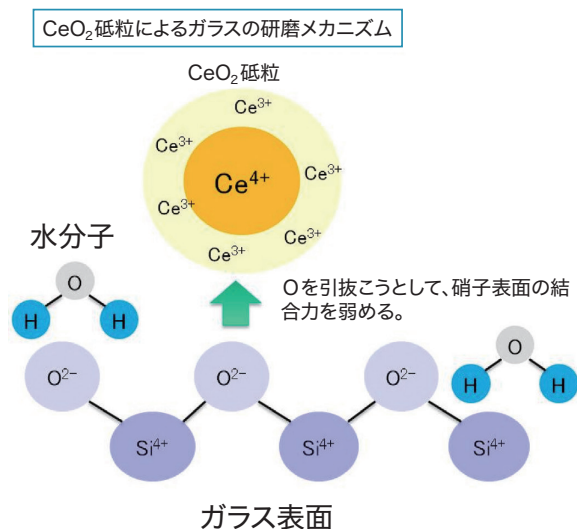


Fig. 6 Presumed polishing mechanism of glass (SiO₂) with cerium oxide.

以上のことから、研磨材スラリー中において被研磨物であるガラス成分はゲル化物を含む溶解した状態で存在しており、加工が進むと研磨材粒子表面に付着し、その表面を覆うことにより研磨効率が低下すると考えられる。また、研磨材粒子自身の变形や化学変化、破損は認められなかったことから、ガラス成分は研磨材粒子に物理的に付着している。研磨加工におけるライフエンドを決め

ているのはSi濃度の増加であり、研磨材への付着が原因での性能低下である。従って、付着したガラス成分の分離除去を行えば、酸化セリウム研磨材粒子が再生できるとの結論に至った。

3 酸化セリウム研磨材リサイクル技術概要

コニカミノルタでは国内外に研磨加工の拠点を有している。酸化セリウム研磨材の使用量は多く、1日に数トン以上の処理が必要となる。また使用されている濃度や研磨材種が異なることから、拠点内で効率的にガラス成分を分離し再生でき、かつ許容濃度幅が広く多種の研磨材に対応できる汎用性の高い手法が必要であった。

酸化セリウム研磨材のリサイクル技術はいくつか提案されており、遠心分離や酸・アルカリを使用した方法などが提唱されている。しかしながら、ガラス成分の分離を、安価に、簡易に行えるものはなかった。

コニカミノルタではフィルム開発で培ってきた材料技術を活用し、酸化セリウム研磨材とガラス成分を効率的に分離・回収できる添加剤を検討した。結果の一部を示す。添加剤A, B, Iに関しては研磨材を濃縮でき効率的に回収できることが確認され、加えて添加剤A・Bでは、濃縮後の上澄みにガラス成分由来のSiが残り、研磨材とガラス成分の分離に成功したことを示している (Fig. 7, Table 1)。

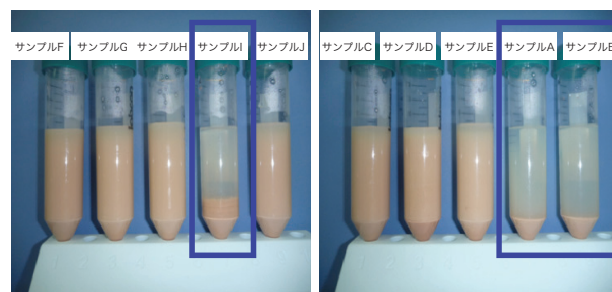


Fig. 7 Condensation of polishing slurry by addition agent.

Table 1 Si component derived from glass component in supernatant.

試料	Si	Ce
未処理	100	100
サンプルA	94	5
サンプルB	95	6
サンプルI	6	<1

本開発技術の骨子を模式図で表すと次のようになる。すなわち、使用済み研磨材スラリーにある薬剤群 (添加剤A群) を適量加えることで、研磨材粒子のみ凝集力を高め沈殿分離が可能となる。添加後の粒子径は凝集効果によって回収時より大きくなっており、このままでは被研磨物を分離できたとしても研磨速度・性能が変化する。粒子径を使用時の状態まで戻すため、別の添加剤B群に

よって再分散処理を行う (Fig. 8)。添加剤A群によって凝集した研磨材粒子は素早く沈殿するため、ガラス成分が残る上澄みを除去することで、研磨材成分とガラス成分との分離および、研磨材の高速高濃度化を同時に達成することができる。また添加剤A, B群は研磨材スラリーの性状 (例えばpH等) を大きく変えることはなく、後処理などの付帯工程を少なくすることができ、簡易に処理することができる。加えて、本開発技術は使用済み研磨材のみでなく、加工後の洗浄水とともに排出された濃度の低い研磨材にも使用できる、非常に許容濃度幅の広い技術であるとともに、本手法において、使用済み研磨材から研磨材成分のロスなく100%再生ができた。本手法に用いられる添加剤には危険有害性はなく、GHS*分類で該当区分はないものとなっている。

*GHS:「化学品の分類および表示に関する世界調和システム」; GHSとは、化学品の危険有害性を一定の基準に従って分類し、絵表示等を用いて分かりやすく表示するための国連勧告。



Fig. 8 Conceptual diagram of recycle of cerium oxide polishing slurry by addition agent.

4 リサイクル研磨材の評価

リサイクル処理を施した研磨材は、その研磨効率においてコニカミノルタでの使用実績の範囲内であった。再生した研磨材の粒度分布は新規品と同等であり、また、結晶構造・組成・表面状態についても新規品と同等であった (Fig. 9, 10)。

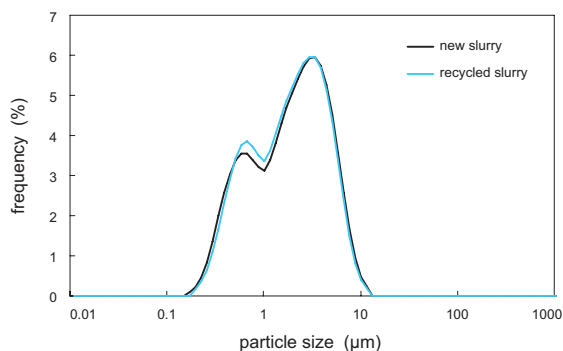


Fig. 9 Particle size distributions of new slurry and recycled slurry.

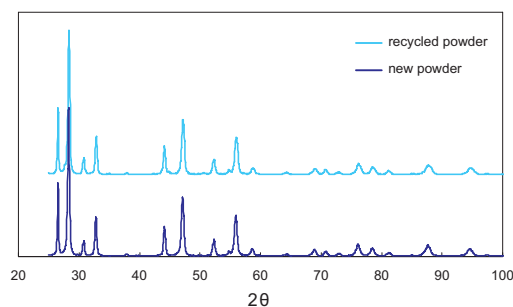


Fig. 10 Crystal structure of recycled powder and new powder by X-ray diffraction analysis.

リサイクル研磨材は、ハードディスクドライブ用ガラス基板工程およびカメラ用レンズ研磨工程に導入されている。生産工程における研磨実績も新規品と同等であり、リサイクル研磨材回収率は工程での実行上も95%以上を確保している。

5 まとめと今後の展開

上述したように、コニカミノルタでは従来廃棄されていた使用済み酸化セリウム研磨材の状態を解析し、被研磨物であるガラス成分と研磨材を分離する、添加剤による酸化セリウム研磨材リサイクル技術の開発に成功した。本リサイクル技術の特徴として、導入に際して大きな額の設備投資やランニングコストなどの必要がないことが挙げられる。しかもオンサイトで処理できるので、排液・再生処理後の液の輸送費はかからない。

コニカミノルタではリサイクル技術の導入により、酸化セリウム研磨材価格高騰による影響を回避した。本手法の開発により、社内だけでなく社外へも研磨材使用量の削減提案が可能となった。本開発技術に用いられる添加剤群は危険物や有害物ではなく、コニカミノルタのみならずサプライヤも含めた、コストダウンと地球環境負荷低減に寄与できると考えられる。また、本リサイクル技術は社外へも提供可能である。

謝辞

本事例は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) のH22年度希少金属代替・削減技術実用化開発助成事業のテーマとして採択され、その助成を受けて開発された技術であり、その開発成果を実用化したものである。

●出典

本稿は、公益社団法人日本セラミックス協会 “セラミックス2014年1月号” 論文集からの転載である。本稿の著作権は公益社団法人日本セラミックス協会が有する。