

明 細 書

発明の名称： 研磨材再生方法

技術分野

[0001] 本発明は、使用済みの研磨材スラリーから使用済みの研磨材を回収し、これを再生研磨材として再利用するための研磨材再生方法に関する。

背景技術

[0002] 光学ガラスや水晶発振子を仕上工程で精密研磨する研磨材としては、従来、ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、アルミナジルコニア、酸化ジルコニウム、酸化セリウム等に代表される高い硬度を有する微粒子が使用されている。

[0003] 一般に、研磨材の主構成元素の中には、日本国内では産出しない鉱物から得られるものもあり、一部では輸入に頼っている資源であり、かつ材料価格としても高価なものが多い。

[0004] これらの研磨材は、硬度が高い微粒子であるため、光学レンズや半導体シリコン基板及び液晶画面のガラス板など、電子部品関係の光学研磨材として多量に使用されている重要な資源であり、その再利用を強く望まれている資源の一つである。また、光学研磨用の研磨材は、上述のような各化合物を主成分として、ナトリウム塩やクロム塩などの遷移金属元素、イットリウムやデシプロシウムなど希土類元素の微粒子を含んでいる場合もあり、単純な廃棄は環境上強く禁止されている。そのため、研磨に使用した後の廃液を無公害化する処理技術の開発が強く望まれている。従って、使用済みの研磨材を含有する光学研磨材廃液については、資源の再利用化、あるいは無公害化への技術的対応が重要な問題となっている。

[0005] 一般的に各種工業分野において発生する懸濁微粒子を含む廃水の処理方法としては、中和剤や無機凝集剤、高分子凝集剤等を用いて懸濁微粒子を凝集分離した後、処理水は放流し、凝集分離した汚泥は焼却等の手段により廃棄処理されているのが現状である。

- [0006] また、これらの研磨材は、通常、研磨工程で多量に使用する上、廃液中には被研磨成分、例えば、光学ガラス屑等も共存しているが、通常では研磨材と被研磨成分とを効率的に分離することが困難であるため、上記のように、研磨材廃液は、多くの場合、使用後に廃棄されているのが現状であり、環境負荷の面や廃棄コストの面からも問題を抱えている。
- [0007] したがって、近年、研磨材の主構成元素を効率よく回収及び再利用して、希少価値の高い元素の省資源化を図ることが重要な問題となっている。
- [0008] 研磨材成分の回収方法に関しては、例えば、使用済みの研磨材に電解質物質を添加して、研磨材を凝集沈殿させ、研磨された基体由来の成分（被研磨成分）を溶解し、固液分離する方法が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。特許文献1に記載の方法では、電解質物質としては、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属塩、及びアンモニウム塩を使用している。
- [0009] また、使用済みの研磨材に対して、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム溶液を混合し、固液分離により固形物をふるい分けすることにより、微細な研磨材を回収する方法が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。更に、使用済みの研磨材に対して、硫酸を加えて加熱処理することにより、レアアースやレアメタルを溶解し、スラリー中のシリカ等の凝集体と分離除去する方法が開示されている（例えば、特許文献3参照。）。
- [0010] また、コロイダルシリカ系の研磨材を回収する方法として、CMP（Chemical Mechanical Polishing）廃液に対し、マグネシウムイオンの存在下で、アルカリ添加してpH値を10以上に調整することにより凝集処理を行うことで回収する方法が開示されている（例えば、特許文献4参照。）。さらに、非特許文献1には、上記説明した金属の回収技術に関する総説がなされている。
- [0011] しかしながら、上記特許文献1～4に開示されている方法では、回収される研磨材の純度が十分でないために、回収された研磨材は高精度な研磨には適さないものであった。

[0012] また、上記特許文献4の方法では、酸化セリウムを主成分とする研磨材を用いて、ケイ素を主成分とするガラス等を研磨対象とする場合、使用済みの研磨材が含まれる研磨材スラリーのpHが10以上の条件で塩化マグネシウム等の添加剤を加えると、研磨材成分がガラス等とともに凝集してしまい、得られる再生研磨材の純度の低下につながる。その理由は、pHが10以上の条件では、ケイ素を主成分とする研磨対象由来の成分（ガラス等）の凝集性が高まり、添加剤の添加により研磨材成分よりも容易に凝集するためであると考えられる。

[0013] 特許文献5では、使用済み回収液を凍結させることにより研磨材である酸化セリウムの二次粒子を再生し、その後水を除去することによる再生酸化セリウム研磨材の製造方法が記載されている。しかしながら、特許文献5に記載されている方法では、凍結のための大掛かりな設備等が必要となり初期投資が非常に大きなものとなる。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特開平06-254764号公報
特許文献2：特開平11-90825号公報
特許文献3：特開平11-50168号公報
特許文献4：特開2000-254659号公報
特許文献5：特開2010-214515号公報

非特許文献

- [0015] 非特許文献1：金属資源レポート 45頁 2010. 11

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、使用済みの研磨材スラリーから、効率的な方法で研磨材を回収し、その後、簡易な方法で高純度の再生研磨材を得ることができる研磨材再生方法を提供する

ことである。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、使用済みの研磨材スラリーから、研磨材を再生する研磨材再生方法として、研磨材として特定の研磨材を用い、使用済みの研磨材を含む研磨材スラリーを回収するスラリー回収工程Aと無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加して研磨材を凝集させ、母液より研磨材を分離して濃縮する分離濃縮工程Bと、分離して濃縮した研磨材を回収する研磨材回収工程Cを経て研磨材を回収する研磨材再生方法により、使用済みの研磨材から、効率的な方法で研磨材を回収し、その後、簡易な方法で高純度の再生研磨材を得ることができる研磨材再生方法を実現することができることを見出し、本発明に至った次第である。

[0018] すなわち、本発明の上記問題は、下記的手段により解決される。

[0019] 1. 使用済みの研磨材スラリーから、該研磨材スラリーに含まれる研磨材を再生する研磨材再生方法であって、該研磨材が、下記研磨材群から選ばれる少なくとも一種の研磨材であり、かつ下記工程A～Cを経て該研磨材を再生することを特徴とする研磨材再生方法。

[0020] 工程A：研磨機から排出される研磨材スラリーを回収するスラリー回収工程A、

工程B：該回収した研磨材スラリーに対し、無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加して研磨材を凝集させ、該研磨材を母液より分離して濃縮する分離濃縮工程B、

工程C：該分離して濃縮した研磨材を回収する研磨材回収工程C。

[0021] 研磨材群：ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、アルミナジルコニア及び酸化ジルコニウム。

[0022] 2. 前記研磨材回収工程Cの後に、回収した前記研磨材の粒子径を調整する粒子径制御工程D（工程D）を有することを特徴とする第1項に記載の研磨材再生方法。

[0023] 3. 前記分離濃縮工程Bは、母液の25℃換算のpH値が10.0未満の

条件で分離濃縮を行うことを特徴とする第１項又は第２項に記載の研磨材再生方法。

[0024] ４．前記スラリー回収工程Ａは、洗浄水を含む研磨材スラリー１と使用済みの研磨材スラリー２とを回収することを特徴とする第１項から第３項までのいずれか一項に記載の研磨材再生方法。

[0025] ５．前記スラリー回収工程Ａで回収した研磨材スラリー１と研磨材スラリー２とを混合した後、前記分離濃縮工程Ｂ及び回収工程Ｃで処理することを特徴とする第４項に記載の研磨材再生方法。

[0026] ６．前記スラリー回収工程Ａで回収した研磨材スラリー１と研磨材スラリー２とを、それぞれ独立して前記分離濃縮工程Ｂ及び回収工程Ｃで処理することを特徴とする第４項に記載の研磨材再生方法。

[0027] ７．前記分離濃縮工程Ｂで用いるアルカリ土類金属塩が、マグネシウム塩であることを特徴とする第１項から第６項のいずれか一項に記載の研磨材再生方法。

[0028] ８．前記研磨材回収工程Ｃにおける研磨材を回収する方法が、自然沈降によるデカンテーション分離法であることを特徴とする第１項から第７項のいずれか一項に記載の研磨材再生方法。

[0029] ９．前記粒子径制御工程Ｄは、回収した研磨材溶液に分散剤を添加した後、超音波分散機又はビーズミル型分散機を用いて分散することにより、再生研磨材の粒子径を制御することを特徴とする第２項に記載の研磨材再生方法。

[0030] １０．前記粒子径制御工程Ｄで用いる分散機が、超音波分散機であることを特徴とする第９項に記載の研磨材再生方法。

[0031] １１．前記分散剤が、ポリカルボン酸系高分子分散剤であることを特徴とする第９項又は第１０項に記載の研磨材再生方法。

発明の効果

[0032] 本発明の上記手段により、使用済みの研磨材スラリーから、効率的な方法で研磨材を回収し、その後、簡易な方法で高純度の再生研磨材を得ることが

できる研磨材再生方法が提供できる。

[0033] 本発明において上記のような効果を発揮する理由は、全て明確にはなっていないが、以下の様に推察している。

[0034] 本発明の作用効果の特徴点は、使用済みの研磨材スラリーから、研磨材のみを高濃度で回収する技術が、単に研磨材を回収するだけではなく、回収の際の純度を高くし、さらに回収後の再生を容易としている点にある。

[0035] その技術的思想は、研磨材と無機塩との特異的な相性に起因していると推定している。

[0036] 使用済みの研磨材に比重の大きい凝集剤を添加して固体成分として分離し、その後研磨材を精製して再生することは一般によく行われていることである。その際、固体成分として回収される研磨材にはガラス研磨による被研磨材としてガラス成分、例えば、二酸化ケイ素粒子も含まれる。このガラス成分を分離するためは、更に、種々の精製工程が必要となってくる。

[0037] 上記問題に対し、本発明の研磨材再生方法においては、無機塩（アルカリ土類金属塩）が研磨材とのみ選択的に凝集を生じ、非研磨材であるガラス成分はほとんど凝集させることがなく母液中に存在させるため、効率的に研磨材のみを高純度で分離することができ、その後の精製工程が必要ないという工程の簡略化を実現することができる。

[0038] 本発明においては、使用済みの研磨材スラリーを含む母液のpHとして、無機塩を添加した後から凝集体を分離するまで、pH調整剤を添加させることなく、一定のpH条件、すなわち無機塩添加時のpH以下に維持することが好ましい。ここでいう無機塩添加時のpHとは、分離濃縮工程Bで無機塩の添加が終了した直後のpHのことをいう。

[0039] 一般に廃液に含まれるガラス成分を溶解するため、廃液のpHを上昇させる手段がとられているが、本発明においては、ガラス成分は、無機塩、例えば、マグネシウム塩を用いることにより、凝集しないため、pHの調整を必要としない。

[0040] また、回収に使用された無機塩の一部は、研磨材粒子に吸着し、再生研磨

材に残留することとなるが、この無機塩は、一部の研磨材に対し特異な結合をしているため、その後の研磨材としての使用において研磨材の微粒子化を抑制するという効果も有することが判明した。

図面の簡単な説明

- [0041] [図1]本発明の研磨材再生方法の基本的な工程フローの一例を示す模式図
[図2]本発明の研磨材再生方法における分離濃縮工程B、研磨材回収工程Cのフローの一例を示した概略図
[図3]超音波分散機を用いた粒子径制御工程Dの処理フローの一例を示す模式図

発明を実施するための形態

- [0042] 本発明の研磨材再生方法は、使用済みの研磨材スラリーから、該研磨材スラリーに含まれる研磨材を再生する研磨材再生方法であって、該研磨材が、下記研磨材群から選ばれる少なくとも一種の研磨材であり、かつ下記工程A～Cを経て該研磨材を再生することを特徴とする。
- [0043] 工程A：研磨機から排出される研磨材スラリーを回収するスラリー回収工程A。
- [0044] 工程B：該回収した研磨材スラリーに対し、無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加して研磨材を凝集させ、該研磨材を母液より分離して濃縮する分離濃縮工程B。
- [0045] 工程C：該分離して濃縮した研磨材を回収する研磨材回収工程C。
- [0046] 研磨材群：ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、アルミナジルコニア及び酸化ジルコニウム。
- [0047] この特徴は、請求項1から請求項11に係る発明に共通する技術的特徴である。
- [0048] 本発明の実施態様としては、更に、本発明の研磨材再生方法においては、前記研磨材回収工程Cの後に、回収した前記研磨材の粒子径を調整する粒子径制御工程Dを有することが好ましい。また、前記分離濃縮工程Bは、母液の25℃換算のpH値が10.0未満の条件で分離濃縮を行うことにより、

研磨材を母液より効率的に、かつ確実に分離濃縮することができる。また、前記スラリー回収工程Aは、洗浄水を含む研磨材スラリー1と使用済みの研磨材スラリー2とを回収することが好ましい。さらに、本発明の研磨材再生方法においては、前記スラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー1と研磨材スラリー2とを混合して母液として調製した後、前記分離濃縮工程B及び回収工程Cで処理すること、あるいは、前記スラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー1と研磨材スラリー2とを、それぞれ独立して前記分離濃縮工程B及び回収工程Cで処理することが好ましい。また、前記分離濃縮工程Bで用いるアルカリ土類金属塩が、マグネシウム塩であることが好ましい。また、前記研磨材回収工程Cにおける研磨材を回収する方法が、自然沈降によるデカンテーション分離法であることが好ましい。

[0049] 更に、本発明の研磨材再生方法においては、前記粒子径制御工程Dが、回収した研磨材溶液に分散剤を添加した後、超音波分散機又はビーズミル型分散機を用いて分散することにより、再生研磨材の粒子径を制御することが好ましい。また、本発明の研磨材再生方法においては、前記粒子径制御工程Dで用いる分散機が、超音波分散機であること、前記分散剤が、ポリカルボン酸系高分子分散剤であることが、本発明の効果をより発現することから好ましい。

[0050] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本発明において示す「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0051] 《研磨材再生方法》

はじめに、本実施形態の研磨材再生方法全体の工程フローについて、図を用いて説明する。

[0052] 図1は、本実施形態の研磨材再生方法の基本的な工程フローの一例を示す模式図である。

[0053] 図1に示した研磨工程においては、研磨装置1は、不織布、合成樹脂発泡体、合成皮革などから構成される研磨布Kを貼付した研磨定盤2を有してお

り、この研磨定盤2は回転可能となっている。研磨作業時には、被研磨物（例えば、光学ガラス等）3を、保持具Hを用いて、所定の押圧力Nで上記研磨定盤2に押し付けながら、研磨定盤2を回転させる。同時に、スラリーノズル5から、ポンプPを介して研磨材液4（研磨材スラリー2）を供給する。使用後の研磨材液4は、流路6を通じてスラリー槽T₁に貯留され、研磨装置1とスラリー槽T₁との間を繰り返し循環する。

[0054] また、研磨装置1を洗浄するための洗浄水7は、洗浄水貯蔵槽T₂に貯留されており、洗浄水噴射ノズル8より、研磨部に吹き付けて洗浄を行い、研磨材を含む洗浄液10（研磨材スラリー1）は、ポンプを介し、流路9を通じて、洗浄液貯蔵槽T₃に貯留される。この洗浄液貯蔵槽T₃は、洗浄（リンス）で使用された後の洗浄水を貯留するための槽であり、沈殿、凝集を防止するため、常時攪拌羽根によって攪拌されている。

[0055] 上記研磨工程で生じたスラリー槽T₁に貯留され、循環して使用された研磨材液4（研磨材スラリー2）と、洗浄液貯蔵槽T₃に貯留された洗浄液10（研磨材スラリー1）は、共に、研磨材粒子と共に、研磨工程1で研磨された被研磨物（例えば、ガラス）3より削り取られた非研磨材を含有した状態になっている。

[0056] 次いで、この研磨材液4（研磨材スラリー2）と洗浄液10（研磨材スラリー1）は、両者を混合液、あるいはそれぞれ個別の液として、回収される。この工程を、スラリー回収工程Aと称す。

[0057] 次いで、スラリー回収工程Aで回収された研磨材液4（研磨材スラリー2）と洗浄液10（研磨材スラリー1）の混合液、あるいはそれぞれの単独液（以降、これらの液を母液と称す）に対し、特に、pH調整剤を添加しない状態で無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加し、研磨材のみを凝集させ、非研磨材（例えば、ガラス粉等）を凝集させない状態で、該研磨材のみを母液より分離して研磨材スラリーを濃縮する（分離濃縮工程B）。

[0058] 次に、固液分離操作は、強制的な分離手段は適用せずに、自然沈降による固液分離を行う。このようにして母液を、非研磨材等を含む上澄み液と、下

部に沈殿した回収研磨材を含む濃縮物とに分離した後、デカンテーション法、例えば、釜を傾斜させて、上澄み液を排液する、あるいは、排液パイプを分離した釜内の上澄み液と濃縮物の界面近くまで挿入し、上澄み液のみを、釜外に排出して、研磨材を回収する（研磨材回収工程C）。

[0059] 本発明では、上記研磨材回収工程Cに続き、工程Dとして、分離した研磨材スラリーに対し、研磨材粒子の粒子径制御処置を施すことが好ましい。上記方法で分離した研磨材スラリーでは、研磨材粒子が無機塩を介して凝集体（2次粒子）を形成しているため、独立した一次粒子に近い状態まで解きほぐすため、水及び分散剤を添加し、分散装置を用いて、所望の粒子径まで分散する（粒子径制御工程D）。

[0060] 以上のようにして、高品位でかつ高純度の再生研磨材を、簡易な方法で得ることができる。

[0061] 次いで、本実施形態の研磨材再生方法及び構成技術の詳細について説明する。

[0062] 〔研磨材〕

一般に、光学ガラスや半導体基板等の研磨材としては、ベンガラ（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マンガン、酸化ジルコニウム、コロイダルシリカ等の微粒子を水や油に分散させてスラリー状にしたものが用いられているが、本発明の研磨材再生方法としては、半導体基板の表面やガラスの研磨加工において、高精度に平坦性を維持しつつ、十分な加工速度を得るために、物理的な作用と化学的な作用の両方で研磨を行う、化学機械研磨（CMP）への適用が可能なダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、アルミナジルコニア及び酸化ジルコニウムから選ばれる少なくとも一種の研磨材の回収に適用することを特徴とする。

[0063] 本発明に係る研磨材として、ダイヤモンド系研磨材としては、例えば、合成ダイヤモンド、天然ダイヤモンドが挙げられ、窒化ホウ素系研磨材としては、例えば、立方晶窒化ホウ素BN（例えば、昭和電工社製）が挙げられる。窒化ホウ素系研磨材は、ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する研磨材である。

また、炭化ケイ素系研磨材としては、炭化ケイ素、緑色炭化ケイ素、黒色炭化ケイ素等を挙げることができる。また、アルミナ系研磨材としては、アルミナのほかに、褐色アルミナ、白色アルミナ、淡紅色アルミナ、解砕型アルミナ、アルミナジルコニア系研磨材等を挙げることができる。また、酸化ジルコニウムとしては、例えば、第一稀元素化学工業社製の研磨材用のB Rシリーズ酸化ジルコニウムを挙げることができる。

[0064] 本発明に使用される研磨材は、その成分及び形状に関しては、特に限定はなく、一般的に研磨材として市販されているものを使用することができ、研磨材含有量が50質量%以上である場合に、効果が大きく好ましい。

[0065] [研磨工程]

研磨材としては、前記図1で示したような研磨工程で使用され、本発明ではこのような研磨工程で使用された使用済みの研磨材を、再生研磨材として再生する研磨材再生方法である。

[0066] ガラス基板の研磨を例にとると、前記図1で説明したように、研磨工程では、研磨材スラリーの調製、研磨加工、研磨部の洗浄で一つの研磨工程を構成しているのが一般的である。

[0067] (1) 研磨材スラリーの調製

研磨材の粉体を水等の溶媒に対して1～40質量%の濃度範囲となるように添加、分散して研磨材スラリーを調製する。この研磨材スラリーを研磨機に対して、図1で示したように循環供給して使用する。研磨材として使用される微粒子は、平均粒子径が数十nmから数 μ mの大きさの粒子が使用される。

[0068] 分散剤等を添加することにより、研磨材粒子の凝集を防止するとともに、攪拌機等を用いて常時攪拌して分散状態を維持することが好ましい。一般には、研磨機の横に研磨材スラリー用のタンクを設置し、攪拌機等を使用して常時分散状態を維持し、供給用ポンプを使用して研磨機に循環供給する方法を採用することが好ましい。

[0069] (2) 研磨

図 1 に示すように、研磨パット（研磨布 K）と被研磨物 3（例えば、ガラス基板）を接触させ、接触面に対して研磨材スラリーを供給しながら、加圧条件下でパット K とガラス基板 3 を相対運動させる。

[0070] （3）洗浄

研磨された直後のガラス基板 3 及び、研磨機には大量の研磨材が付着している。そのため、図 1 で説明したように、研磨した後に研磨材スラリーの代わりに水等を供給し、ガラス及び研磨機に付着した研磨材の洗浄が行われる。この際に、研磨材を含む洗浄液 10 は系外 9 に排出される。

[0071] この洗浄操作で、一定量の研磨材が系外に排出されるため、系内の研磨材量が減少する。この減少分を補うために、スラリー槽 T₁ に対して新たな研磨材スラリーを追加する。追加の方法は 1 加工毎に追加を行っても良いし、一定加工毎に追加を行っても良いが、溶媒に対して十分に分散された状態の研磨材を添加することが望ましい。

[0072] [使用済みの研磨材スラリー]

本発明でいう使用済みの研磨材スラリーとは、研磨機 1、スラリー槽 T₁ 及び洗浄液貯蔵槽 T₃ から構成される研磨工程の系外に排出される研磨材スラリーあって、主として以下の二種類ある。

[0073] 一つ目は、洗浄工程で排出された洗浄液を含む洗浄液貯蔵槽 T₃ に貯蔵されている研磨材スラリー 1（リンススラリー）であり、二つ目は一定加工回数使用された後に廃棄される、スラリー槽 T₁ に貯留されている使用済みの研磨材スラリー 2（ライフエンド）である。以後、本発明では、それぞれ研磨材スラリー 1、研磨材スラリー 2 と称す。なお、本発明は、研磨材スラリー 1 及び 2 の両方に適用することが好ましいが、どちらか一方にのみ適用してもよい。

[0074] 洗浄水を含む研磨材スラリー 1 の特徴として、以下の 2 点が挙げられる。

[0075] 1) 洗浄時に排出されるため、洗浄水が大量に混入し、タンク内のスラリーと比較して研磨材濃度が著しく低い。

[0076] 2) 研磨布等に付着している切削されたガラス成分も、洗浄時にこの研磨

材スラリー 1 中に混入する。

[0077] 一方、使用済みの研磨材スラリー 2 の特徴としては、新品の研磨材スラリーと比較してガラス成分濃度が高くなっていることが挙げられる。

[0078] [研磨材の再生工程]

使用済みの研磨材スラリーから研磨材を再生し、再生研磨材として再利用する本発明の研磨材再生方法は、図 1 でその概要（製造フロー）を説明したように、スラリー回収工程 A、分離濃縮工程 B、研磨材回収工程 C の 3 つの工程から構成されている。更に、研磨材回収工程 C の後に粒子径制御工程 D を加えた 4 つの工程から構成されることが好ましい。

[0079] (1 : スラリー回収工程 A)

研磨機及びスラリー用タンクからなる系から排出される研磨材スラリーを回収する工程である。回収する研磨材スラリーには、前記洗浄水を含む研磨材スラリー 1 と使用済みの研磨材スラリー 2 の 2 種類が含まれる。

[0080] 回収した研磨材スラリーには、おおむね 0.1 ~ 40 質量% の範囲で研磨材が含まれる。

[0081] 各研磨材スラリーは、回収された後、直ちに分離工程に進めても良いし、一定量を回収するまで貯蔵しても良いが、いずれの場合でも回収された研磨材スラリーは、常時攪拌し、粒子の凝集を防止し、安定した分散状態を維持することが好ましい。

[0082] 本発明においては、スラリー回収工程 A で回収した研磨材スラリー 1 と研磨材スラリー 2 を混合して母液として調製した後、以降の分離濃縮工程 B 及び回収工程 C で処理する方法であっても、あるいはスラリー回収工程 A で回収した研磨材スラリー 1 と研磨材スラリー 2 を、それぞれ独立した母液として、以降の分離濃縮工程 B 及び回収工程 C で、それぞれ処理してもよい。

[0083] (2 : 分離濃縮工程 B)

回収した使用済みの研磨材スラリーは、被研磨物由来のガラス成分等が混入した状態にある。また、洗浄水の混入により濃度が低下しており、回収した研磨材を研磨加工に再度使用するためには、ガラス成分等の分離と、研磨

材成分の濃縮化を行う必要がある。

[0084] 本実施形態における分離濃縮工程Bは、スラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー（母液）に対して、特に、pH調整剤を添加しない状態で無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加し、研磨材のみを凝集させ、非研磨材を凝集させない状態で、該研磨材を母液より分離して濃縮する。これにより、研磨材成分のみを凝集沈殿させた後、ガラス成分がほとんど上澄みに存在させて凝集体を分離することで、研磨材成分とガラス成分との分離と、研磨材スラリーの濃縮を同時に行うことができる工程である。

[0085] 具体的な操作について、図2を用いて説明する。

[0086] 図2は、本発明の研磨材再生方法における分離濃縮工程B、研磨材回収工程Cの一例を示した概略図である。

[0087] 工程（B-1）として前工程であるスラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー（母液）13を、攪拌機15を備えた調整釜14に投入する、次いで、工程（B-2）において、研磨材スラリー（母液）13に対し、攪拌しながら、無機塩としてアルカリ土類金属塩を、添加容器16より添加する。次いで、工程（B-3）で、無機塩の添加により、研磨材スラリー（母液）13中に含まれる研磨材粒子が、底部に沈降し、濃縮物18を形成する。研磨材が分離、沈降した上澄み液17には、ガラス等の非研磨材が含有され、ここで、研磨材と非研磨材とが分離される。

[0088] 〈アルカリ土類金属塩〉

本発明においては、研磨材の凝集に用いる無機塩が、アルカリ土類金属塩であることを特徴とする。

[0089] 本発明に係るアルカリ土類金属塩としては、例えば、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩を挙げることができるが、更には、本発明においては、広義として周期律表の第2族に属する元素も、アルカリ土類金属であると定義する。従って、ベリリウム塩、マグネシウム塩も本発明でいうアルカリ土類金属塩に属する。

[0090] また、本発明に係るアルカリ土類金属塩としては、ハロゲン化物、硫酸塩

、炭酸塩、酢酸塩等の形態であることが好ましい。

[0091] 本発明に係るアルカリ土類金属塩としては、好ましくはマグネシウム塩である。

[0092] また、本発明に適用可能なマグネシウム塩としては、電解質として機能するものであれば限定はないが、水への溶解性が高い点から、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウムなどが好ましく、溶液のpH変化が小さく、沈降した研磨材及び廃液の処理が容易である点から、塩化マグネシウム及び硫酸マグネシウムが特に好ましい。

[0093] 〈無機塩の添加方法〉

次いで、本発明に係る無機塩の研磨材スラリー（母液）に対する添加方法を説明する。

[0094] a) 無機塩の濃度

添加する無機塩は、粉体を研磨材スラリー（母液）に直接供給しても良いし、水等の溶媒に溶解させてから研磨材スラリー（母液）に添加してもよいが、研磨材スラリーに添加した後に均一な状態になるように、溶媒に溶解させた状態で添加することが好ましい。

[0095] 好ましい無機塩の濃度は、0.5～50質量%の濃度範囲の水溶液とすることである。系のpH変動を抑え、ガラス成分との分離を効率化するためには、10～40質量%の濃度範囲内であることがより好ましい。

[0096] b) 無機塩の添加温度

無機塩を添加する際の温度は、回収した研磨材スラリーが凍結する温度以上であって、90℃までの範囲で有れば適宜選択することができるが、ガラス成分との分離を効率的に行う観点からは、10～40℃の範囲内であることが好ましく、15～35℃の範囲内であることがより好ましい。

[0097] c) 無機塩の添加速度

無機塩の研磨材スラリー（母液）に対する添加速度としては、回収した研磨材スラリー中での無機塩濃度として、局部的に高濃度領域が発生すること

なく、均一になるように添加することが好ましい。1分間当たりの添加量が全添加量の20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることが好ましい。

[0098] d) 添加の際のpH値

本発明の研磨材再生方法においては、分離濃縮工程Bで無機塩を添加する際に、あらかじめ回収した研磨材スラリーのpH値を調整しないことが好ましい状態である。一般に、回収した研磨材スラリーのpH値は、ガラス成分を含有しているためややアルカリ性を示し、8～10未満の範囲であり、本発明においては、母液の25℃換算のpH値が10.0未満の条件で分離濃縮を行うことが好ましい。

[0099] 本発明において、pH値は、25℃で、ラコムスター卓上型PHメーター（アズワン）（株）製 PH1500）を使用して測定した値を用いる。

[0100] 本発明においては、無機塩を添加し、その後該濃縮物を分離するまで無機塩添加時のpH値以下に維持することが好ましい。ここでいう無機塩添加時のpH値とは、無機塩の添加が終了した直後のpH値のことをいう。

[0101] 従って、沈殿した濃縮物を分離するまで、無機塩添加時のpH値以下の条件、具体的には10.0未満の条件を維持することが好ましい。

[0102] e) 無機塩添加後の攪拌

無機塩を添加した後、少なくとも10分以上攪拌を継続することが好ましく、より好ましくは30分以上である。無機塩を添加すると同時に研磨材粒子の凝集が開始されるが、攪拌状態を維持することで凝集状態が系全体で一となり濃縮物の粒度分布が狭くなり、その後の分離が容易となる。

[0103] (3: 研磨材回収工程C)

図2に示すように、分離濃縮工程Bで、ガラス成分を含む上澄み液17と回収した研磨材粒子を含む濃縮物18に分離した後、該濃縮物18を回収する。

[0104] a) 研磨材濃縮物の分離の方法

無機塩の添加により凝集した研磨材の濃縮物と上澄み液とを分離する方法

としては、一般的な濃縮物の固液分離法を採用することができる。すなわち、自然沈降を行って上澄み部分だけを分離する方法、あるいは遠心分離機等の機械的な方法を用いて強制的に分離する方法等を適用することができるが、本発明においては、下部に沈降する濃縮物 18 に不純物（例えば、研磨したガラス粗粒子等）を極力混入させることなく、高純度の再生研磨材を得る観点からからは、濃縮方法としては、自然沈降を適用することが好ましい。

[0105] 無機塩の添加により、回収研磨材粒子は凝集し、この状態で上澄み液と分離されていることから、濃縮物 18 は、回収スラリーと比較して比重が増加し、濃縮されていることとなる。この濃縮物 18 には、回収されたスラリー以上の濃度で回収研磨材が含有されている。

[0106] 凝集した研磨材の濃縮物 18 と上澄み液 17 とを分離する方法の一例としては、図 2 の工程（B-3）で示したように、自然沈降により、非研磨材等を含む上澄み液 17 と、下部に沈殿した回収研磨材を含む濃縮物 18 とに分離した後、工程（C-1）で示すように、排液ハイク 19 を釜 14 内の上澄み液 17 と濃縮物 18 との界面近くまで挿入し、上澄み液 17 のみを、ポンプ 20 を用いて、釜外に排出して、研磨材を含有する濃縮物 18 を回収する。

[0107] （4：粒子径制御工程 D）

本発明の研磨材再生方法においては、上記各工程を経て回収した使用済みの研磨材を再利用するため、最終工程として、2 次粒子状態で凝集している研磨材粒子を解膠して一次粒子状態の粒子径分布にする。

[0108] 無機塩等を用いて、研磨材粒子を凝集して回収した濃縮物は、そのままの状態では、2 次粒子としての塊状であり、再利用するために、凝集した研磨材粒子を解して、単独粒子状態（一次粒子）にするための再分散処理を施すため、最後に、粒子径制御工程 D を組み入れることが好ましい。

[0109] この粒子径制御工程 D は、研磨材回収工程 C で得られた凝集した研磨材成分を再分散させて、処理前の研磨材スラリーと同等の粒度分布になるように調整する工程である。

[0110] 凝集した研磨材粒子を再分散させる方法としては、a) 水を添加し、処理

液中の無機イオン濃度を低下させる方法、b) 金属分離剤（分散剤ともいう）を添加することで研磨材に付着する金属イオン濃度を低下させる方法、c) 分散機等を使用して、凝集した研磨材粒子を解砕する方法がある。

[0111] これらの方法は、それぞれ単独で使用しても良いし、組み合わせて使用しても良いが、a)、b)、c)の内いずれか二つを組み合わせる方法が好ましく、a)、b)、c)を全て組み合わせて行う方法がより好ましい。

[0112] 水を添加する場合、その添加量は、濃縮したスラリーの体積によって適宜選択され、一般的には濃縮したスラリーの5～50体積%であり、好ましくは10～40体積%である。

[0113] 金属分離剤（分散剤）としては、カルボキシ基を有するポリカルボン酸系高分子分散剤が好ましく挙げられ、特にアクリル酸－マレイン酸の共重合であることが好ましい。具体的な金属分離剤（分散剤）としては、ポリティーA550（ライオン（株）製）等が挙げられる。金属分離剤（分散剤）の添加量としては、濃縮したスラリーに対して0.01～5体積%である。

[0114] また、分散機としては、超音波分散機、サンドミルやビーズミルなどの媒体攪拌ミルが適用可能であり、特には、超音波分散機を用いることが好ましい。

[0115] また、超音波分散機としては、例えば、（株）エスエムテー、（株）ギンセン、タイテック（株）、BRANSON社、Kinematica社、（株）日本精機製作所等から市販されており、（株）エスエムテーUDU-1、UH-600MC、（株）ギンセンGSD600CVP、（株）日本精機製作所RUS600TCVP等を使用することができる。超音波の周波数は、特に限定されない。

[0116] 機械的攪拌及び超音波分散を同時並行的に行う循環方式の装置としては、（株）エスエムテーUDU-1、UH-600MC、（株）ギンセンGSD600RCVP、GSD1200RCVP、（株）日本精機製作所RUS600TCVP等を挙げることができるが、これに限ったものでない。

[0117] 図3は、超音波分散機を用いた粒子径制御工程Dの処理フローの一例を示

す模式図である。

[0118] 図3に示すように、調整釜21に、上記研磨材回収工Cで調製した濃縮物18を、例えば、濃縮物に水を添加して、無機塩濃度を低下させた研磨材分散液22を調製釜21に貯留した後、攪拌機15で攪拌しながら、添加容器23より、金属分離剤（高分子分散剤）を添加した後、ポンプ20を介して、流路24を経由して、超音波分散機26で分散処理を施し、凝集した研磨材粒子を解きほぐす。次いで、その下流側に設けた粒子径測定装置27にて、分散後の研磨材粒子の粒子径分布をモニターし、研磨材分散液22の粒子径分布が所望の条件に到達したことを確認した後は、三方弁25を操作し、研磨材分散液を、流路29を経て、再生研磨材として得ることができる。

[0119] この工程で得られる粒度分布としては、経時変動が少なく、1日経過後の粒度変動が少ないものが望ましい。

[0120] [再生研磨材]

本発明においては、上記粒子径制御工程Dを経て得られる最終的な回収研磨材は、粒度分布の経時変動が小さく、回収した時の濃度より高く、無機塩の含有量としては、0.0005～0.08質量%の範囲であることが好ましく、その他の物質の含有量は1.0質量%以下であることが好ましい。

実施例

[0121] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0122] 《再生研磨材の調製》

[再生研磨材1の調製]

以下の製造工程に従って、再生研磨材1を調製した。なお、特に断りがない限りは、研磨材再生工程は、基本的には、25℃、55%RHの条件下で行った。このとき、溶液等の温度も25℃である。

[0123] 1) スラリー回収工程A

図1に記載の研磨工程で、研磨材として酸化ジルコニウムを用いハードデ

メスク用ガラス基板の研磨加工を行った後、洗浄水を含む研磨材スラリー1を210リットル、使用済みの研磨材を含む研磨材スラリー2を30リットル回収し、回収スラリー液として240リットルとした。この回収スラリー液は比重1.03であり、8.5kgの酸化ジルコニウムが含まれている。

[0124] 2) 分離濃縮工程B

次いで、この回収スラリー液を酸化ジルコニウムが沈降しない程度に攪拌しながら、無機塩として塩化マグネシウムの10質量%水溶液を2.0リットル、10分間かけて添加した。塩化マグネシウムを添加した直後の25℃換算のpH値は8.60であった。

[0125] 3) 研磨材回収工程C

上記の状態で30分攪拌を継続した後、45分間静置して、自然沈降法により、上澄み液と濃縮物とを沈降・分離した。45分後に、図2の工程(C-1)に記載の方法に従って、排水ポンプを用いて、上澄み液を排出して、濃縮物を分離回収した。回収した濃縮物は60リットルであった。

[0126] 4) 粒子径制御工程D (分散工程)

分離した濃縮物に水12リットルを添加した。さらに、高分子分散剤(金屬分離剤)としてポリテトラアセテート(株)製)を300g添加し、30分攪拌した後、図3に示す工程で、超音波分散機(BRANSON社製)を用いて、濃縮物を分散して解きほぐした。

[0127] 分散終了後、10ミクロンのメンブレンフィルターで濾過を行って、再生酸化ジルコニウムを含有する再生研磨材1を得た。酸化ジルコニウム濃度は、10.3質量%で、粒度($D_{90} < 2.0 \mu m$)、マグネシウム含有量は0.04質量%であった。

[0128] [再生研磨材2～18の調製]

上記再生研磨材1の調製において、研磨材の種類を表1で示した同一質量の研磨材に、及び分散濃縮工程Bで用いた塩化マグネシウムを、表1で示した同一質量の無機塩に、及び粒子径制御工程Dで用いた分散装置を表1の分散装置に代えて、再生研磨材1の調製と同様にして再生研磨材2～18を調

整した。但し、上記再生研磨材 4 及び 5 の調製においてのみ、分離濃縮工程 B で無機塩を添加した後のスラリー液の 25℃換算の pH 値を、水酸化カリウムを用いて、それぞれ 10.10、10.40 に変更した。

[0129] 以下に使用した機器、材料を記す。

ビーズミル型分散機：ウルトラアペックスミル、寿工業社製

酸化ジルコニウム：中国 HZ 製

アルミナジルコニア：サンゴバン製

窒化ホウ素：昭和電工製

アルミナ：日本マイクロコーティング製

《再生研磨材の評価》

〔再生研磨材の純度評価〕

上記再生研磨材 1～18 について、下記の方法に従って、ICP 発光分光プラズマ分析装置により成分分析を行い、再生研磨材の純度を求めた。

[0130] なお、評価は、ガラス成分に係る Si の含有量と、研磨材に帰属する特定元素の定量分析を行い、ガラス成分に係る Si の含有量と研磨材に帰属する特定元素の含有量の総量に対するそれぞれの成分の含有量を求めた。

[0131] (ICP 発光分光プラズマによる成分分析)

上記調製した各再生研磨材に対して、ICP 発光分光プラズマにより、研磨材固有成分、ガラス成分 (Si 成分) の濃度を測定した。具体的には、下記の手順に従って行った。

[0132] 〈試料液 A の調製〉

(a) 再生研磨材の 10 g を純水 90 ml で希釈した後、スターラーで攪拌しながら 1 ml 採取した

(b) 原子吸光用フッ化水素酸を 5 ml 加えた

(c) 超音波分散してシリカを溶出させた

(d) 室温で 30 分静置した

(e) 超純水で、総量を 50 ml に仕上げた

以上の手順に従って調製した各検体液を、試料液 A と称する。

[0133] 〈S i の定量〉

- (a) 試料液 A をメンブレンフィルター（親水性 P T F E）で濾過した
- (b) 濾液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置（I C P－A E S）で測定した
- (c) S i を標準添加法により定量した。

[0134] 〈研磨材固有元素の定量〉

- (a) 試料液 A をよく分散し、5 m l 採取した
- (b) 高純度硫酸を 5 m l 加え、溶解させた
- (c) 超純水で 5 0 m l に仕上げた
- (d) 超純水で適宜希釈し I C P－A E S で測定した
- (e) マトリクスマッチングの検量線法により、各研磨材固有元素を定量した。

[0135] 〈I C P 発光分光プラズマ装置〉

エスアイアイナノテクノロジー社製の I C P－A E S を使用した。

[0136] 以上により得られた解析結果を、表 1 に示す。

[0137]

[表1]

再生 研磨材 番号	研磨材 種類	分離濃縮工程B		粒子径制御工程D	ICP分析結果		備考
		無機塩 種類	無機塩添加後の スラリー液 (pH)		Si濃度 (mg/L)	研磨材濃度 (g/L)	
1	酸化ジルコニウム	塩化マグネシウム	8.60	超音波分散機	887	111	本発明
2	酸化ジルコニウム	硫酸マグネシウム	8.94	超音波分散機	918	100	本発明
3	酸化ジルコニウム	硫酸マグネシウム	8.94	ビーズミル型分散機	920	98	本発明
4	酸化ジルコニウム	塩化マグネシウム	10.10	超音波分散機	995	94	本発明
5	酸化ジルコニウム	塩化マグネシウム	10.40	超音波分散機	1020	89	本発明
6	酸化ジルコニウム	塩化カルシウム	8.41	超音波分散機	920	112	本発明
7	酸化ジルコニウム	炭酸カリ	9.86	超音波分散機	1305	99	比較
8	アルミナジルコニア	塩化マグネシウム	8.60	超音波分散機	836	120	本発明
9	アルミナジルコニア	硫酸マグネシウム	8.94	超音波分散機	828	110	本発明
10	アルミナジルコニア	炭酸カリ	9.86	超音波分散機	1290	98	比較
11	窒化ホウ素	塩化マグネシウム	8.60	超音波分散機	882	155	本発明
12	窒化ホウ素	硫酸マグネシウム	8.94	超音波分散機	852	143	本発明
13	窒化ホウ素	硫酸マグネシウム	8.94	ビーズミル型分散機	842	132	本発明
14	窒化ホウ素	塩化カルシウム	8.41	超音波分散機	880	150	本発明
15	窒化ホウ素	炭酸カリ	9.86	超音波分散機	1415	106	比較
16	アルミナ	塩化マグネシウム	8.60	超音波分散機	893	124	本発明
17	アルミナ	硫酸マグネシウム	8.94	ビーズミル型分散機	893	119	本発明
18	アルミナ	炭酸カリ	9.86	超音波分散機	1366	93	比較

[0138] 表1に記載の結果より明らかなように、本発明の研磨材再生方法は、比較の研磨材再生方法に対し、得られる再生研磨材の純度が高く、効率的に不純物であるガラス成分が除去されていることが分かる。

[0139] 実施例 2

実施例 1 に記載の研磨材として酸化ジルコニウムを用いた再生研磨材 1 ～ 7 の調製において、研磨材を酸化ジルコニウムに代えて、それぞれ合成ダイヤモンド（日本マイクロコーティング社製）及び炭化ケイ素（日本マイクロコーティング社製）を用いた以外は同様にして、再生研磨材 101 ～ 107（合成ダイヤモンド）及び再生研磨材 108 ～ 114（炭化ケイ素）を調製した。

[0140] 次いで、得られた各再生研磨材について、同様の測定を行った結果、研磨材として合成ダイヤモンドあるいは炭化ケイ素を用いても、酸化ジルコニウムと同様の結果を得ることができることを確認することができた。

産業上の利用可能性

[0141] 本発明の研磨材再生方法により、使用済みの研磨材スラリーから、効率的な方法で研磨材を回収し、その後、簡易な方法で高純度の再生研磨材を得ることができる。

符号の説明

- [0142]
- 1 研磨装置
 - 2 研磨定盤
 - 3 被研磨物
 - 4 研磨材液
 - 5 スラリーノズル
 - 7 洗浄水
 - 8 洗浄水噴射ノズル
 - 10 研磨材を含む洗浄液
 - 13 研磨材スラリー（母液）
 - 14、21 調整釜
 - 15 攪拌機
 - 16 添加容器
 - 17 上澄み液

- 1 8 濃縮物
- 1 9 排液ハイク
- 2 0 ポンプ
- 2 5 三方弁
- 2 6 超音波分散機
- 2 7 粒子径測定装置
- A スラリー回収工程 A
- B 分離濃縮工程 B
- C 研磨材回収工程 C
- D 粒子径制御工程 D
- E 無機塩
- F 再生研磨材
- K 研磨布
- N 押圧力
- T₁ スラリー槽
- T₂ 洗浄水貯蔵槽
- T₃ 洗浄液貯蔵槽

請求の範囲

[請求項1] 使用済みの研磨材スラリーから、該研磨材スラリーに含まれる研磨材を再生する研磨材再生方法であって、該研磨材が、下記研磨材群から選ばれる少なくとも一種の研磨材であり、かつ下記工程A～Cを経て該研磨材を再生することを特徴とする研磨材再生方法。

工程A：研磨機から排出される研磨材スラリーを回収するスラリー回収工程A。

工程B：該回収した研磨材スラリーに対し、無機塩としてアルカリ土類金属塩を添加して研磨材を凝集させ、該研磨材を母液より分離して濃縮する分離濃縮工程B。

工程C：該分離して濃縮した研磨材を回収する研磨材回収工程C。

研磨材群：ダイヤモンド、窒化ホウ素、炭化ケイ素、アルミナ、アルミナジルコニア及び酸化ジルコニウム。

[請求項2] 前記研磨材回収工程Cの後に、回収した前記研磨材の粒子径を調整する粒子径制御工程D（工程D）を有することを特徴とする請求項1に記載の研磨材再生方法。

[請求項3] 前記分離濃縮工程Bは、母液の25℃換算のpH値が10.0未満の条件で分離濃縮を行うことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の研磨材再生方法。

[請求項4] 前記スラリー回収工程Aは、洗浄水を含む研磨材スラリー1と使用済みの研磨材スラリー2とを回収することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の研磨材再生方法。

[請求項5] 前記スラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー1と研磨材スラリー2とを混合した後、前記分離濃縮工程B及び回収工程Cで処理することを特徴とする請求項4に記載の研磨材再生方法。

[請求項6] 前記スラリー回収工程Aで回収した研磨材スラリー1と研磨材スラリー2とを、それぞれ独立して前記分離濃縮工程B及び回収工程Cで処理することを特徴とする請求項4に記載の研磨材再生方法。

- [請求項7] 前記分離濃縮工程Bで用いるアルカリ土類金属塩が、マグネシウム塩であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の研磨材再生方法。
- [請求項8] 前記研磨材回収工程Cにおける研磨材を回収する方法が、自然沈降によるデカンテーション分離法であることを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の研磨材再生方法。
- [請求項9] 前記粒子径制御工程Dは、回収した研磨材溶液に分散剤を添加した後、超音波分散機又はビーズミル型分散機を用いて分散することにより、再生研磨材の粒子径を制御することを特徴とする請求項2に記載の研磨材再生方法。
- [請求項10] 前記粒子径制御工程Dで用いる分散機が、超音波分散機であることを特徴とする請求項9に記載の研磨材再生方法。
- [請求項11] 前記分散剤が、ポリカルボン酸系高分子分散剤であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の研磨材再生方法。