

ガラスの洗浄

辻化学技術研究所 辻

薦

Washing of glass

Susumu Tsuji

Tsuji Chemical Research
Laboratory

1. ガラス洗浄の目的

ガラス洗浄は建物の窓ガラスの洗浄から光学レンズや電子基板の洗浄に至るまで、その範囲はきわめて広い、その主要な目的によって分類すれば、次のようになる。

(1) 透明度の保持

透明を損う原因には汚れの付着と、ガラス自体の変質とがある。通常の窓ガラスの洗浄は外部からの付着汚れを簡便な方法で可及的に除去しようとするものであるが、車輛用の合せガラスなどではさらに慎重な操作が要求される。ガラス自体の変質の場合は、機械的研磨によって変質層を除去するのが常道である。

(2) 光学的特性の保持

光学的な屈折性、反射性などの特性を保持する目的で行われる。

(3) 表面の接着性の保持または改善

ガラスの利用に当っては、その表面に金属類を鍍金したり蒸着したり、あるいは有機性物質でコーティングを行うことも多いがその場合膜の形成を妨げる汚れを除去するために行われる。この場合には洗浄とともにその表面物性を接着に好ましい方向に変えることを併せて目的とすることもある。

(4) 電氣的絶縁性の保持

電氣的絶縁性にすぐれていることはガラスの特色の1つである。このような特性を利用したガラス製品の洗浄に当っては、特にその表面にあるイオン性不純物の除去に焦点をおいて洗浄が行われることもある。

2. 精密洗浄の分野

最近になって工業洗浄のなかに、精密洗浄と呼ばれる新しい分野が派生した。従来の一般工業洗浄で求められる清浄度は官能的に評価できる程度のもに止まったのに対して、これは超官能的な清浄度まで要求するものである。具体的に言えば、ミクロンからサブミクロン単位の汚れ粒子や、オングストローム単位の汚れ被膜まで対象に含まれる。前者が肉視または顕微鏡次元の汚れを追求しているのに対して、後者は電子顕微鏡次元の汚れを対象としているとも言える。また洗浄によって対象物表面に起り勝ちな損傷も極度に少なくするよう要求されることが多い。日本の工業全般の精密化傾向とともに、精密洗浄に対する需要は急激に拡大している。

こゝで精密洗浄について詳しく述べる余裕はないが、次に精密洗浄システム特色を要約しておく。

(1) 洗浄システムの高度化

一般工業洗浄より遙かに高度の洗浄システムが要求される。

(2) 洗浄用資材の高純度化

洗浄に用いる水や溶剤薬品類は高純度のものが要求される。たとえば純水、超純水、電子工業用規格の溶剤や薬品。さらに洗浄装置、機器の材質や構造も、必要な清浄度を保持できるものでなければならない。

(3) 洗浄環境の清浄化

一般には清浄と考えられている自然空間であっても、精密洗浄には不十分な場合が多く、人為的

に設定された清浄空間、クリーンルームを必要とする。米国航空局 (NASA) で標準化されたクリーンルーム規格が日本でも準用されている。

(4) 新しい洗浄装置、機器の開発

精密洗浄に対する要求から、従来の洗浄では見られなかった新しい装置や機器の開発が進んだ。たとえば溶剤蒸気洗浄装置、超音波洗浄装置、超高压噴射装置、紫外線-オゾン併用乾式洗浄装置、プラズマ洗浄装置などがある。

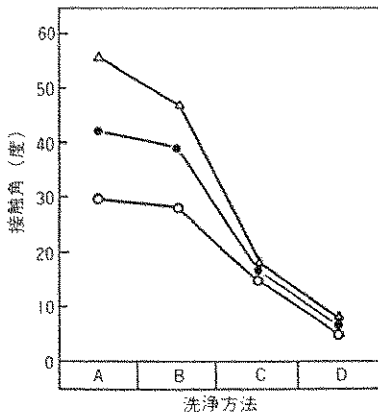
(5) 測定技術や装置の革新

精密洗浄には、微少汚れの存在を判定したり、対象表面の清浄度を精細に判別できるような測定技術や装置の開発が不可欠である。各種電子顕微鏡、レーザー光線による微粒子計測装置、各種表面分析機器、微量質量分析などがこの分野で大きな貢献をしている。

3. ガラスの洗浄特性

ガラス類には組成上の種類が多いが、金属やセラミックなどに較べて物理的に脆弱で、化学的にもきわめて不安定である。特に機能的に優れた光学ガラスのようなものはその傾向が強い。

熔融成型後の素材ガラスの表面層は不純物の多い変質層を形成している。この変質層は加工前に研磨などのエッチング操作によって除去されるが、その後においても大気中に放置した場合や、洗浄操作によって再び変質層を生成し易い。



A: 研磨後乾燥 B: 有機溶媒洗浄
C: クロム混酸処理 D: グロー放電(プラズマ)

Fig. 1 各種洗浄力によるガラス表面の接触角

ガラスの表面は本来は親水性であって、化学的活性に富み、また水素結合などの分子間吸引力によって水分や汚れを吸着する力が強い。

また電氣的不良導体であるため、汚れの静電氣的吸着が起り易い。

以上のような特性から、ガラスの素地に悪い影響を与えないで、所望の清浄度を得ることは、精密洗浄のなかでも最も難しい分野の1つであると考えられている。

Fig. 1¹⁾ はしばしば参考例として引用されるものであるが、溶剤蒸気洗浄などによってもなお其の表面が得られず、プラズマ洗浄によって始めて本来の洗浄面が得られるという事実を示すものである。

4. 汚れの形態

ガラスにおける主要な汚れ形態を付着汚れと、汚染汚れに大別することができる。

(1) 付着汚れ

外部の汚れが洗浄体表面に付着した形態であって、原則的には洗浄体と汚れの境界がはっきりしている。従って理想的には洗浄体を全く損傷せずに汚れを除去できるはずであるが、実際には多少の影響を免れない場合が多い。

付着に関与しているエネルギーとしては、重力、汚れの凝集力、界面活性力、静電氣的吸引力、分子間吸引力など多様である。これらの付着エネルギーは適切な洗浄力によってそのエネルギーを失い、汚れは解離されるものであるが、最も厄介なのは分子間吸引力である。

分子間吸引力はきわめて近接した分子間（ここでは洗浄体の表面分子とそれに接した汚れ分子）に働く力で、ファンデア・ワールス力、水素結合力、疎水結合力などがある。

ガラス表面の数分子層の水膜、油膜、たんぱく質のような高分子被膜、あるいは密着した汚れ微粒子のようなものが、特に除去が難しく残留汚れとなり易いのは、この分子間吸引力が強く働いているためである。

これらの影響をうけて残留する汚れは、きわめて微量であるから、一般工業洗浄ではこの残留は無視される場合も多い。しかしあくまで清浄表面

を追求する精密洗浄分野では、この付着エネルギーにうち勝つような洗浄エネルギーが求められる。

(2) 汚染汚れ

ここで汚染汚れというのは、ガラス素地に生成した変成層や、外部の物質と反応したり、外部の汚れが表面から浸透してできた変質層を指すことにする。

汚染汚れの場合、汚れは洗浄体の内部に発生し、汚れと汚浄体の境界も明確でないことが多い。このような場合、汚れだけを除去することは難しいので、洗浄体の一部を汚れと一緒に除去して清浄な表面を得る方法が用いられるが、これをエッチングによる洗浄操作と呼んでいる。ガラスのエッチング洗浄には次のような方法がある。

- ① 機械的研磨による方法
- ② 酸やアルカリの化学的溶解力による方法
- ③ プラズマのような物理力を利用する方法

5. 洗浄力要素

Table 1 は、一般工業洗浄、精密洗浄を通じて用いられる洗浄力要素の分類である。これらのなかからガラスの洗浄に特色のある洗浄力について概説する。

(1) 水

親水性汚れの解離や、すすぎ一乾燥工程の媒液として重要な洗浄力である。ガラスの一般洗浄では水は洗浄体を損傷しない安全な洗浄力と考えられているが、本来ガラスは水に不安定な物質である。普通ガラスでも過湿な状態で長期保存すると、この水分と空気中の炭酸ガスがガラス表面組成中の酸化ナトリウムなどと反応して、炭酸塩となり、これが骨核成分の酸化ケイ素を次第に溶解してガラスの白ヤケ現象を起すことが知られている。ホウケイ酸ガラスのようなものは、さらに溶解性が高いので、光学レンズなどの精密洗浄において過度に水を使用することは避けなければならない。Fig. 2²⁾ は水及びアルカリ水溶液中でのガラスの溶解度を示したものである。

水を洗浄剤として用いた場合の第2の問題点は、水とガラスの親和力が強いので、主として分子間吸引力に支配される水分子が吸着残留し易いことである。これは通常の乾燥法やアルコール類を用いての脱水操作でも除去できない。大気中または真空中でのベーキングまたはプラズマ洗浄などによって始めて完全な脱水が可能となる。

清水を用いてすすぎ、乾燥を行う場合、水中の微量溶解不純物が仕上げ洗浄面に析出するのは第

Table 1 洗浄力要素

<p><u>溶解力,分散力</u>—</p> <ul style="list-style-type: none"> 水 溶剤 混合溶剤— <ul style="list-style-type: none"> 相溶式混合溶剤 二相 ” 乳化 ” 可溶化 ” <p><u>界面活性力</u>—界面活性剤+(助剤)</p> <ul style="list-style-type: none"> 陰イオン界面活性剤系 (陽イオン ”) 非イオン界面活性剤系 (両性イオン ”) <p><u>化学反応力</u>—</p> <ul style="list-style-type: none"> 酸類 アルカリ類 酸化剤 金属イオン封鎖剤 その他 	<p><u>吸着力</u>—</p> <ul style="list-style-type: none"> 繊維状吸着剤 微粉状 ” 多孔状 ” <p><u>物理力</u>—</p> <ul style="list-style-type: none"> 熱……湿熱, 乾熱 界面流動力……攪拌, 流速, 遠心力など 圧力……噴射圧, 高圧, 低圧など 摩擦力 研磨力(機械的) 電氣的分解力…電解脱脂, 電解研券 超音波力 紫外線 プラズマ 加速イオン その他 <p><u>生物的分解力</u>—酵素</p>
---	--

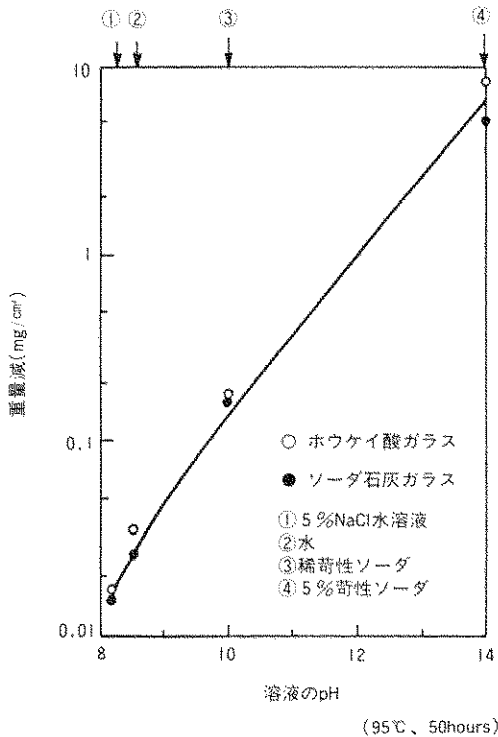


Fig. 2 水及びアルカリ水溶液中でのガラスの溶解度

3の問題点である。特に水は表面張力が高いため水は凝集しながら揮発するため、すすぎ水中の不純物は最後の水滴が揮発した所にスポット状に残留する。これに防止するには超純水をすすぎに用いるか、それとも溶剤置換乾燥法を用いなければならない。

(2) 溶剤

溶剤類がガラス表面を変成または溶解するおそれはほとんどない。溶剤は親油性溶剤と親水性溶剤に大別されるが、それぞれ独自の特性をもっている。

脱脂洗浄に用いられる主な親油性溶剤の特性を、Table 2に示した。

親水性溶剤としてはメタノール、エタノール、イソプロパノールなどがあり、独自の溶解力をもっている。特に界面活性剤の溶解能力にすぐれていることが特筆される。また脱水剤としても利用される。

以上の溶剤類のなかで比較的低沸点のものは、低温乾燥の媒体としても用いられる。

Table 2 主な親油性溶剤の特性

溶剤名	沸点 (°C)	安定性 ^{***}	脱脂溶解力	安定性 [*]	(ppm) 毒性 ^{**} (許容濃度)
メチレン・クロライド	40.0	B	A	B	100
1・1・1・トリクロロエタン	74.0	A	A	C	200
トリクロロ・エチレン	87.2	B	A	B	50
パークロロ・エチレン	121.2	A	B	B	50
フロン 113	47.6	A	C	A	1000

* 塩素化炭化水素は熱、紫外線、水分、金属触媒などの存在で塩素原子を放出して、有害な塩酸を生成しやすい。

** 作業環境への拡散許容濃度で ml/m^3 (ppm) で示す。

*** 引火性、爆発性など

(3) 界面活性剤

比較的低濃度の水溶液で、親水性から親油性に至る広範囲の汚れを除去する力がある。またガラス素地を損傷するおそれがないので、広く用いられている。しかし、洗浄後の対象物に吸着残留し易い欠点がある。この残留活性剤はエタノール、イソプロパノールなどに浸漬して溶解除去できる。

界面活性剤系洗剤に配合されている助剤のなかには、ガラス表面を損傷するような物質が用いられていることがあるので注意を要する。

(4) 酸類

ガラスの主要組成成分に対する無機酸の溶解力を、Table 3³⁾に示した。フッ酸を除く各種無機酸は、ガラスの骨核成分である酸化ケイ素を溶解しないので、軽度の付着汚れの除去に用いられる。しかしこれらの酸も過度に使用すると、表面にある配合金属酸化物を選択的に溶出して、表面組成の変動による“青ヤケ”のような現象を起すので注意しなければならない。

また無機酸のなかで硝酸やクロム酸のように強い酸化力をもった酸は、有機性汚れの酸化分解力にすぐれている。たとえば古来用いられてきた硫酸-重クロム酸カリ混液などはこのようなもので

Table 3 各種金属酸化物の無機酸への溶解性

酸化物	HF 49 %	H ₂ SO ₄ 96 %	HNO ₃ 70 %	HCl 35 %	H ₃ PO ₄ 85 %
SiO ₂	S	i	i	i	i
Al ₂ O ₃	S	S	S	S	i
B ₂ O ₃	S	S	S	S	S
Na ₂ O	S	S	S	S	S
CaO	i	S	S	S	S
MgO	i	S	S	S	S

S : soluble i : insoluble



Fig. 3 エッチングによる潜傷の発現

ある。

上述のようにフッ酸（または酸性フッ化アンモニウム）は、ガラスの骨核成分である酸化ケイ素をよく溶解するので、単独または他の無機酸と混合してエッチング洗浄に利用される。

(5) 酸化剤

上記の硝酸やクロム酸以外にも、各種の酸化剤が有機性汚れの酸化分解に利用できる。たとえば過酸化水素やオゾンはこの目的に用いられる代表的な酸化剤である。

(6) アルカリ類

各種アルカリ水溶液に対してガラスは本質的に可溶性である (Fig. 2 参照)。アルカリ系洗剤は安価な上に、有機性汚れに対する溶解または分散力も強く、かつエッチング効果も伴うので、効率のよい洗浄力である。しかしエッチングによる表面の損傷に対しては十分な注意が必要である。

たとえば、光学レンズの表面に固着した研磨粉微粒子は溶剤などを用いた超音波洗浄でも除去困難な場合があるが、アルカリ水溶液に浸漬することによって除去できる。しかしこの場合しばしば、Fig. 3 に示すような“潜傷”が現われ易い。ケイ酸ナトリウムのようなケイ酸塩はアルカリによるガラスの腐食を抑制する効果がある。

またアルカリ水溶液の代わりに、アルカリのアル

Table 4 各種洗浄法による粒子状汚れの除去率 (例)

洗浄方法	洗浄効率 ^{a)}	残留粒子数 ^{b)} (個/cm ²)
エタノールまたはアセトンのついたレンズティッシュによるふきとり	99.6~99.98 %	2~40
トリクロロトリフロロエタンの蒸気洗浄	11~28 %	65,000~80,000
トリクロロトリフロロエタンの超音波洗浄	24~92 % (1 %)	9,000~70,000
トリクロロトリフロロエタンのスプレー (50 psi)	97.7 % (3 %)	1,500
トリクロロトリフロロエタンのスプレー (1,000 psi)	99.7~99.9 % (81 %)	10~35
接着剤の貼布-剝離	95~98 %	500

コール溶液を用いる場合もある。

アルカリによる洗浄のもう一つの問題点は、界面活性剤の場合と同様に吸着残留が起り易いことである。熱水で十分にすすぐ必要があるが、うすい酸液に浸漬して中和除去する方法もある。

(7) 熱

ガラス表面を大気中、または真空中で高温（通常 400°C 以上）に加熱することも有効な方法である。これによって有機性汚れは酸化分解され、また吸着水分は揮発除去される。また大気中で放置した際に表面に生成するシラノール基 (-SiOH) を酸化して正常な酸化ケイ素に戻す効果もある。

(8) 吸着

接着剤を塗ったテープ様のものを洗浄面に貼付するか、溶剤にとかした接着剤を塗布して乾燥後、これらを剝離して汚れを接着剤側に吸着して取除くという簡便な方法は粒子状汚れの除去に効果がある。Table 4^{b)} は研磨剤のアルミナ粒子で汚染したガラス表面を各種の方法で洗浄した場合の事例である。粒字は 0.5 μ m 以上の粒子の除去率である () 内は 0.1 μ m 以上の粒子除去率である。

(9) 摩擦

粒子状汚れの除去には清浄な布などによる摩擦が大きな効果をもつ。Table 4 には、エタノールまたはアセトンで濡らしたレンズティッシュによる拭

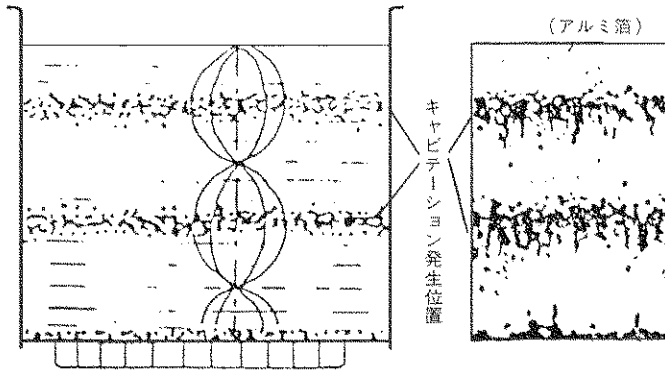


Fig. 4 キャビテーションの発生とアルミ箔の損傷試験

きとりの効果が示されているが、これには布による摩擦力と吸着力が働いている。

(10) 高压噴射

水または洗剤水溶液を高压噴射し、これが洗浄体表面に当たるときの衝撃力を中心として汚れを解離する方法である。粒子状汚れの解離に特にすぐれている。一般に汚れ微粒子になるほど解離は困難となるので、ミクロン級の汚れ微粒子になると、高压 (50 kg/cm²以上) の圧力が望ましい。Table 5 に、各種洗浄法によるシリコンウエハ上の汚れ粒子の除去率の例を参考として示した。

(11) 超音波

超音波洗浄装置が工業洗浄に始めて用いられたのは、昭和 30 年代である。今日超音波洗浄装置は小型の精密部品や機器の洗浄に欠かせないものになっている。

超音波による洗浄機構はきわめて複雑である。超音波洗浄槽のなかでは、音波の周波に応じての媒液分子の激しい振動、汚れの溶解、乳化分散の促進、媒液の全体的な流動などが見られる。しかし通常使用されている 20-50 KHz 範囲の周波数の超音波で最も特色ある洗浄力はキャビテーション効果である。

キャビテーション効果とは音波が媒液中を進行する際減圧波中に生ずる微小な空洞が気泡化され、次いで圧縮波によってこの気泡が潰されるとき、その至近距離に生ずる強力な衝撃波によって洗浄体表面の付着汚れが強力に解離される現象をいう。

Table 5 各種洗浄法によるシリコンウエハ表面の粒子除去率(例)

洗浄方法		粒子除去率 (>1 μm)	
ブラシスクラビング	強(Siに傷がつく)	98.7%	
	中	90 "	
	弱(Alに傷がつかない)	26 "	
ウォータージェット	50 psi	3 "	
	1,000 psi	81 "	
超音波洗浄 (28 kHz 1.7 W/cm ²)	20°C	5 min	50 "
		10 min	60 "
	60°C	5 min	60 "
		10 min	70 "

キャビテーションの力は強く、強固に付着した微粒子状汚れを解離するに十分である。一方脆弱な洗浄体はこれによって損傷を受けるおそれがある。

しかし Fig. 4 に示すようにキャビテーションは発生位置に沿って帯状に分布するので、そのままでは洗浄むらを生ずることは避けられない。

これを解決する目的で次のような方策がとられている。

- ① 洗浄体を媒液中で移動する方法
- ② 異った同波数の音波を同時または交互に発振させる方法
- ③ 異った角度から音波を同時発振させる方法
- ④ 矩形波をもつ音波を合成発振させる方法

しかしこれらの方法をもってしても、媒液中に均一なキャビテーション効果を生成させることは

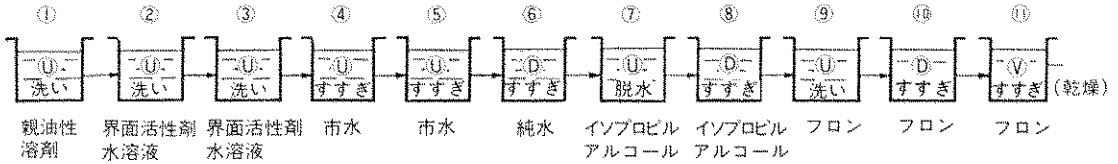


Fig. 5 光学レンズの洗浄システム例

難しく、洗浄力のすべてをこの効果に期待することは適切ではない。

最近では、キャビテーション効果のもはや期待できないような高周波のもの、いわゆるメガソニック級の開発も進んでいる。この場合期待される主な洗浄力は媒液分子の激しい振動である。

(12) 紫外線-オゾン併用洗浄装置

紫外線-オゾン併用洗浄法は最近開発された乾式洗浄法である。有機物の分解性能にすぐれた波長の紫外線と、紫外線によって発生するオゾンの酸化力を利用するもので、通常の浸漬洗浄法では除去できないような有機性汚れの吸着残留被膜の除去に特色をもつものである。

(13) プラズマ洗浄装置

真空に近い空間にある気体に電場をかけるとき発生する気体分子や原子のラジカル、イオンなどの運動エネルギーや化学的エネルギーを洗浄力として利用するものである。

これによって強く吸着している水膜や汚れを解離、あるいは洗浄体表面の汚染層または変質層をエッチングして、きわめて清浄な表面を得ることができる (Fig. 1 参照)。

光学レンズなどの吸着水膜の除去にも効果があるが、他面レンズの表面を損傷するおそれもある。

6. ガラスの洗浄システム

以上ガラスの洗浄に用いられる洗浄力について概説したが、実際の洗浄操作ではこれらの洗浄力をシステム化して最大の洗浄効果を得よう工夫されている。一見単純に見える家庭での電気洗濯機による衣料の洗浄でも、水の溶解力、界面活性力、助剤の化学反応力、噴流攪拌という物理力、さらに酵素力などが結合されてまとまった洗浄力となっている。

ガラスの場合、それぞれの材質、用途、所望の清浄度などによってその洗浄システムは千差万別である。

Fig. 5 に光学レンズの洗浄システムの 1 例を示したが、これらについても多くの変法がある。

7. 今後の問題

ガラスを利用した工業分野の精密化に伴って、洗浄精度に対する要求はますます高まるであろう。精密洗浄技術の一層の発展が望まれる。

他面、洗浄の結果生ずる環境汚染への対策は緊急の課題である。洗浄操作は多量の廃液や排気を副生する宿命にある。このなかでも合成溶剤を含む廃液や排気の環境に及ぼす影響は特に深刻である。

塩素化炭化水素系のトリクロロエチレン、パークロロエチレン、塩化メチレン、あるいは塩素化フッ素化炭化水素のフロン 113 (商品名) などは簡便な脱脂用溶剤としてその使用が激増しているが、それらは深刻な環境汚染を招いている。

特にフロン 113 は成層圏のオゾン層破壊の元凶として厳しい規制を受けるに至った。

これらの溶剤使用のクロード化、溶剤の回収、使用量の節減、代替品や、代替システムの開発などの対策が急がれなければならない。

参考文献

- 1) L. Holland, The Properties of Glass Surfaces, Chapman and Hall, London (1964)
- 2) E. B. Shand, Glass Engineering Handbook, Maple Press, York, Pa., (1958)
- 3) K. L. Mittal 編, Surface Contamination, Plenum Press, N. Y. (1979)
- 4) 同上

〔筆者紹介〕



辻 薦 (つじ すすむ)
1940年東京帝国大学農学部農芸化学
学科卒、
現在(株)辻化学技術研究所代表取締役。
資格、技術士(化学)、農学博士。
著書、“洗浄と洗剤”、“工業用洗剤
と洗浄技術”、“精密洗
浄技術”、その他多数