

ガラス表面のコンタミネーションコントロール

*旭硝子中央研究所

**成蹊大学工学部

林 泰夫*・松本 潔*・工藤 正博**

Contamination Control on Glass Surface

Yasuo Hayashi*, Kiyoshi Matsumoto*, Masahiro Kudo**

*Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

**Department of Applied Physics, Seikei University

1. はじめに

光の世紀といわれる 21 世紀において、ガラスは情報通信分野を中心に光を制御する機能性材料として新たな発展が期待される。そして近年、すでにフラットパネルディスプレイ基板やフォトリソ素子など新しいガラスの用途が拡大している。これらの先端分野では、ガラス表面の清浄度に対するニーズがこれまでとは比べものにならないほど高い。ガラス表面のコンタミネーションは、微量でもコーティング膜の剥離など様々なトラブルの原因となる。そのため、コンタミネーション現象のメカニズムを解明し、それに基づいてコンタミネーションを制御する技術が強く望まれている。

本稿では、まず表面コンタミネーションを評価するための最新技術を述べる。その後、ガラスの表面構造と密接に関係するコンタミネーションのメカニズムについて、これまでに得られている知見を紹介する。そして、ガラスにおけるコンタミネーションコントロールの現状を解説する。

2. 表面コンタミネーションの評価技術

ガラス表面の清浄度の評価には、水の接触角測定法や摩擦係数測定法など従来から多くの方法が用いられてきた¹⁾。その中で、X 線光電子分光法 (XPS)、オージェ電子分光法 (AES)、二次イオン質量分析法 (SIMS) に代表される表面分析法を用いるとコンタミネーションの種類を識別した上で清浄度を評価することが可能となる。数多く存在する表面分析法の原理、特徴については文献の紹介にとどめ^{2)~5)}、ここではコンタミネーションの有力な評価方法として最近特に注目されている飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) について述べる。

パルス化された一次イオンを固体表面に照射し、その際にスパッタリングによって放出される二次イオンを TOF 型質量分析計で検出するのが TOF-SIMS の基本原理である。TOF 型質量分析計を用いることによって、一次イオンのドーズ量が少ない条件でも高感度に二次イオンを検出することが可能となっている⁶⁾。そして、ドーズ量が固体の表面原子数 ($\sim 10^{15}$ atoms/cm²) に比べて充分少ない条件で測定した場合、それ以前のビーム照射ではダメージを受けていない表面から放出された二次イオンを

主に検出することになる⁷⁾。そのため、発生する二次イオンには元素情報に加えて表面化学状態を反映した情報も含まれる。図1は、金属膜をコーティングした際に十分な付着力が得られなかった液晶ディスプレイ用ガラス基板表面のXPSおよびTOF-SIMSスペクトルである。XPS分析ではトラブル品において、わずかに炭素が多いことはわかるが物質の同定は困難である。それに対し、TOF-SIMS分析ではトラブル品において、73, 117, 133, 147, 191, 207, 221 amu に特徴的なピークが検出され、これらは有機シリコンの分子構造を反映したフラグメントと同定される⁸⁾。従って、ガラス表面が有機シリコンで汚染されていたために付着力不良が生じたと考えられる。この有機シリコン汚染については次章でさらに考察する。このようにTOF-SIMSで測定された高質量分解能のフラグメントピークを解析することによって有機物質を含むコンタミネーションの同定が可能となる。

TOF-SIMSによって表面分子構造についての情報が得られることを示したが、その他の特徴を以下に述べる。TOF-SIMSの検出感度は非常に高く、シリコンウエハ表面の鉄濃度分析では 10^8 atoms/cm² オーダーの検出下限であることが報告されている⁹⁾。これはTOF型質

量分析計の透過率が高いことに加え、その高い質量分解能によって十分なピーク分離が可能となり、その結果バックグラウンドを低くできたためである。また、TOF-SIMSは表面感度が高いことも重要な特徴である。単原子層で成長することが知られているタングステン(100)面上の銀蒸着膜の測定例では、被覆率の変化をAESよりも敏感に検出でき、単原子層以下の表面感度を有することが示されている¹⁰⁾。さらに、TOF-SIMS測定では最表面のみを分析するため、微細化に適したガリウムを一次イオンとして用いても検出感度の高い分析を行うことができる。これは、高い空間分解能で二次元分布測定が可能であることを意味する。PETフィルムに脂肪族エステルを塗布した試料の測定例では、空間分解能0.2 μ mでの二次元分布測定が可能であることが示されている¹¹⁾。この例では、PETフィルム上に脂肪族エステルが不均一に塗布されている様子が観察されている。

以上述べたように、TOF-SIMSは極表面の分子構造情報を高感度かつ高空間分解能で検出できる特徴を有する。このことから、コンタミネーションの有力な評価方法として今後の活用が期待される。しかしながら、現状では二次イオンの発生機構に関する知見が不十分であるこ

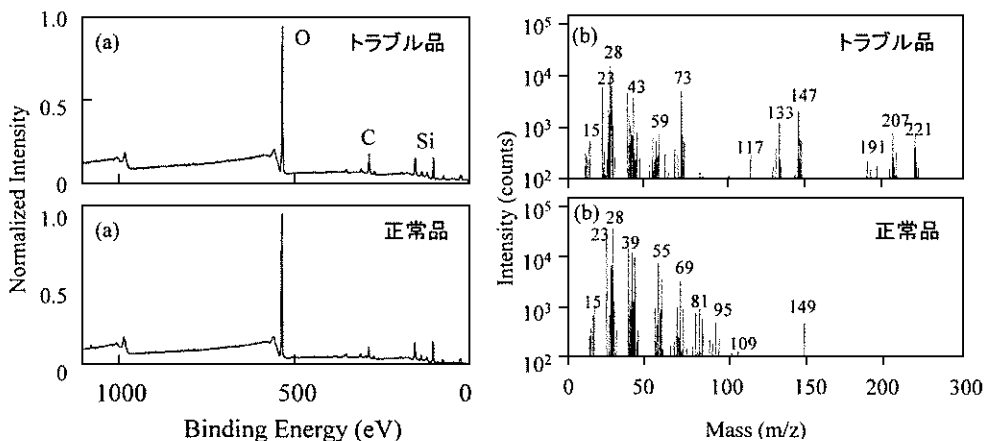


図1 ディスプレイ用ガラス表面のXPS(a)およびTOF-SIMS(b)スペクトル

とに起因して未知試料の化学構造決定が困難であることや定量方法の確立などの課題も残されている。そのため総合的な解析には、サーマルデゾーブションガスクロマトグラム質量分析法(TD-GC/MS)¹²⁾など他の評価方法と組み合わせて用いることが有効となる。

3. ガラス表面のコンタミネーションメカニズム

珪酸塩ガラスは、Zachariasen らによって提唱された三次元無規則網目構造を形成していると考えられている¹³⁾。つまり、Si, Al, P などが酸素と結合し骨格となる周期性のない三次元の網目構造を形成する。その網目構造中に修飾陽イオンである Na^+ , Ca^{2+} などが存在することによって非架橋酸素の電荷を補償している。そして、修飾陽イオンは、イオン交換反応によって比較的自由にガラス中を移動できると考えられている。そのため、陽イオン性物質はイオン交換吸着によってガラス表面に吸着しやすいといわれている。また、シリカやアルミナのような難陽性金属酸化物は水中で正負の電位が零となる等電点を有する。そして、この等電点より高い pH では負に、低い pH では正に帯電している。例えば、シリカの等電点は 2.2 であるため pH = 7 の水中では負に帯電し、水酸化クロムなど正に帯電した物質が静電引力により付着する¹⁴⁾。カチオン系界面活性剤がガラス表面に強く吸着するメカニズムもこれと同じである。

ガラス表面の吸着性を支配するもう一つの重要な因子に表面水酸基がある。図 2 に概念図を示すように、ガラス表面には雰囲気からの吸着水の作用でシラノール基 (SiOH) に代表される表面水酸基が生成している。そのため、カルボキシル基 (COOH) やアミノ基 (NH_2) など分極性の官能基を有する物質は、表面水酸基との水素結合によりガラス表面に強く付着することになる。この吸着サイトとして作用する表

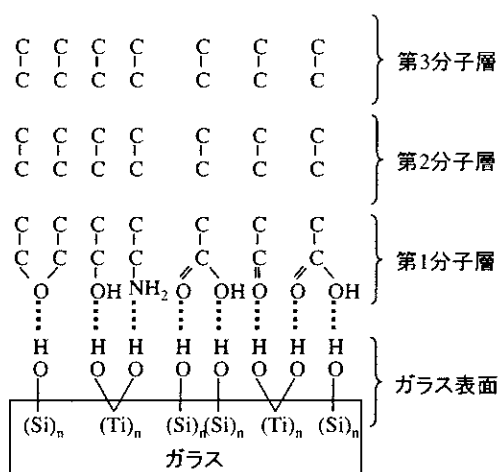


図2 ガラス表面における有機物質系コンタミネーションの構造概念図(……水素結合)

面水酸基の量は、金属酸化物の種類に依存することが知られている¹⁵⁾。そして、酸化チタンなど酸素原子のルイス塩基性が高い金属酸化物は、ルイス塩基性が低いシリカなどと比べて表面水酸基量が多く、その結果物質を吸着しやすい性質をもつ。これは、酸素原子のルイス塩基性が高いと吸着水と反応しやすいために水酸基が多く形成されるためである¹⁶⁾。この考察に基づいて、フロートガラスのボトム面はトップ面に比べて物質が吸着しやすい現象のメカニズムが説明されている。つまり、ボトム面には製造プロセスで取り込まれたルイス塩基性がシリカに比べて高い酸化錫が多く存在し、その結果吸着サイトである表面水酸基の生成量が多いために物質が吸着しやすいことが報告されている¹⁶⁾。

以上述べたように、ガラス表面は極性物質を吸着しやすい性質をもっている。すでに図1に示した液晶用ガラス基板正常品のXPSスペクトルより明らかなように、ガラス表面は十分な洗浄を行った直後でも炭化水素系物質が吸着している。そして、同試料のTOF-SIMSスペクトルにおいて 149 amu にフタル酸エステルに帰属されるピークが検出されている。このこ

とから、除去が困難なガラス表面の炭化水素系吸着物質の中にはフタル酸エステルが含まれていることがわかる。そして、実際のガラス表面のコンタミネーションは、図2に示したようにガラス表面に直接水素結合によって付着したフタル酸エステルなど極性物質の上に他の物質がファンデルワールス力によって堆積していると考えられる。従って、ガラス表面のコンタミネーションコントロールには、除去が困難なガラス表面に直接付着する物質を制御することが重要となる。

ガラス表面に直接付着するコンタミネーションの中で頻繁にトラブルの原因となる物質に前章で述べた有機シリコンがある。ジメチルシロキサンに代表される有機シリコンは非極性物質であるにもかかわらずその立体構造からガラス表面に強固に付着する。シリコンは離型剤や消泡剤として工業的に広く利用されている材料であり、その汚染源は多い。しかも、ガラス表面に付着した有機シリコンは溶媒による洗浄では除去しにくく、高温でガラスを焼成するプロセスを経た場合やUV/O₃洗浄を行った場合でもシリカとして残渣が残るためトラブルの原因になりやすいと考えられる。

以上ガラスの表面構造と密接に関係する典型的なコンタミネーションについて述べてきたが、それ以外にも難溶性珪酸塩の析出による水跡やガラス表面が雰囲気中の水蒸気および炭酸ガスと反応することによる表面変質（やけ）¹⁷⁾などもガラス表面の特徴的なコンタミネーションであり注意を要する。

4. ガラス表面のコンタミネーション制御技術

最も一般的なガラス表面のコンタミネーション除去方法である洗浄は、その目的に応じて多種多用ではあるが、湿式洗浄法と乾式洗浄法に大別することができる。工業的には湿式洗浄が主であり、溶解、可溶化、乳化、分散、分解な

どの化学的作用と超音波照射などの機械的作用の複合によって洗浄プロセスが設計される¹⁴⁾。ガラス用洗浄剤は目的によって配合成分が異なるが、可溶化および乳化作用¹⁸⁾を付与する界面活性剤とビルダーが主成分の水溶液系洗浄剤の使用が一般的である。ビルダーは界面活性剤の作用を増強させる物質であり、珪酸塩、縮合リン酸塩、キレート剤などが用いられる。その中で、トリポリリン酸ナトリウムなどの縮合リン酸塩は、汚れ粒子に付着して負の電荷を与え分散効果を高める作用も示すといわれている。機械的作用としての超音波照射は、キャビテーション（空洞）効果と加速度効果の相乗効果とその洗浄原理と考えられている¹⁴⁾。最近ではMHz帯高周波数超音波の使用によりヒドロキシルラジカルを生成させ、その酸化分解作用によって有機物質を除去する技術も用いられている¹⁹⁾。一方、乾式洗浄法としてはスパッタ洗浄、プラズマ洗浄、UV/O₃洗浄などがある。大気中で紫外線を照射するUV/O₃洗浄は、紫外線による化学結合の切断と生成したオゾンの酸化作用によって有機物質を分解する洗浄法である²⁰⁾。酸化物系ガラスに適したUV/O₃洗浄は、湿式洗浄法との組み合わせによって優れた清浄度が得られることから工業的に広く利用されている洗浄法である。

近年、防曇ミラーやトンネル照明用カバーガラスなど急速に実用化が進んでいる表面コンタミネーションの制御技術に光触媒を利用したセルフクリーニングがある²¹⁾。このセルフクリーニングでは、光励起反応によって酸化チタンなどの半導体表面に生成する活性ラジカル作用を利用している。そして、主に正孔と吸着水との反応により生成したヒドロキシルラジカルの高い酸化力で吸着有機物質を分解することによって清浄表面を維持することができる。実際に、ガラスにコーティングされた酸化チタン膜の表面において、光照射によって吸着有機物質が二酸化炭素に酸化分解されることが示されている。このセルフクリーニングは光触媒反応

であるため、酸化チタンは消耗されることなく永久的に効果を発揮できる利点を有する。最近の研究では、光照射による酸化チタンの表面親水化は吸着有機物質の除去に加え、酸化チタンの表面構造変化によって生ずることが報告されている²¹⁾。つまり、光励起反応の結果形成された酸素欠陥に水分子が結合することによって親水性が付与されると説明されている。この研究がガラスなど酸化物表面の本質的構造の解明に繋がることを期待する。

以上ガラス表面のコンタミネーションコントロールの現状について述べたが、実用上ガラスがまったく汚れない状態で搬送、保管することは現状の技術では困難といわざるを得ない。そこで、新しい発想から考案したコンタミネーションコントロールの例を最後に紹介する⁸⁾。そのコンタミネーションコントロールとは、『あらかじめ水溶性無機塩類でガラス表面を覆っておけば、ガラスが汚染される環境下に置かれても、簡単な水洗浄だけで清浄な表面を再現できるであろう』という考えに基づいている。つまり『汚さないのが難しいなら、最初に“良い汚れ”で汚しておこう』という逆の発想である。ここで、“良い汚れ”として無機塩類を考えたのは、多くの水溶性有機物質はガラス表面と水素結合を形成するため水洗浄しても残存するのに対し、無機塩類は完全に除去できるためである。このコンタミネーションコントロールの仮説を検証するため以下の実験を行った。清浄なソーダ石灰ガラスを表1に示した各水溶性無機塩類の0.1M水溶液に浸漬し、ガラス表面に被膜を形成した後、ジオクチルフタレート雰囲気下で10日間放置して表面を汚染させた。その後、これらの試料を純水のみで洗浄し、水に対する接触角を測定することによって清浄度を評価した。表1に示した結果より、汚染される前の清浄ガラスに比べ未被覆ガラスでは接触角の値が大きく、本実験の表面汚染が水洗浄では十分に除去できないことがわかる。一方、塩類を被覆したガラスでは、清浄ガ

表1 各種無機塩類の清浄度回復能力

被覆材料	水洗後の接触角
未被覆ガラス	28°
硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)	27°
硝酸ナトリウム (NaNO_3)	22°
炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)	22°
塩化ナトリウム (NaCl)	19°
塩化カリウム (KCl)	17°
水酸化ナトリウム (NaOH)	9°
四ホウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	7°
トリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)	6°
清浄ガラス	5°

ラスと同程度の接触角を示すものも存在することが判明した。つまり、被覆する塩類の種類としてトリポリリン酸ナトリウムや四ホウ酸ナトリウムを選択すれば、期待通りのコンタミネーションコントロールが可能であることを示している。この清浄度回復能力が塩類の種類に依存する機構を説明する。図3に、トリポリリン酸ナトリウムと硫酸ナトリウム被膜のSEM像とX線回折パターンを示す。清浄度回復能力に優れるトリポリリン酸ナトリウムでは結晶の生成は認められず均一な被膜が形成されているのに対し、清浄度回復能力が劣る硫酸ナトリウムでは結晶粒子が析出し大部分ガラス表面が露出している様子が観察される。従って、優れた清浄度回復能力を示すのは被膜のアモルファス構造を反映した高い被覆率のためと考察される。このガラス表面のコンタミネーションコントロール技術は、洗浄工程が大幅に簡略化でき環境にも優しいため、すでにテレビのブラウン管等で実用化されているが、コンタミネーションコントロールに加え傷防止効果もあることが確認されており、今後の更なる展開が期待される。

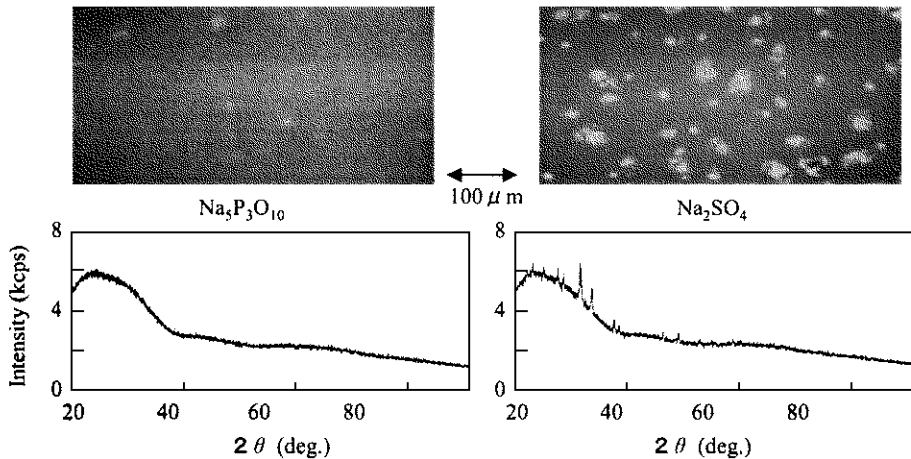


図3 無機塩類被覆ガラスのSEM像とX線回折パターン

5. おわりに

本稿では、ガラス表面のコンタミネーションを評価する最新技術およびガラス表面の特徴的なコンタミネーションとその制御技術について解説した。目覚しく進歩した表面分析技術の応用によってまだ不明の点が多いガラス表面のコンタミネーション現象のメカニズムが明らかとなり、それがガラスのコンタミネーションコントロールを新たな段階へ進展させることが期待される。

参考文献

- 1) 大場洋一：“ガラス洗浄剤の選定・開発と最適洗浄技術・洗浄設計の実際”，ソフト技研（1984）pp 363-389.
- 2) D. Briggs, M. P. Seah 編，合志陽一，志水隆一監訳：“表面分析 基礎と応用”，アグネ承風社（1990）.
- 3) 染野 檀，安盛岩雄編：“表面分析”，講談社（1976）.
- 4) 日本学術振興会第 141 委員会編：“マイクロビームアナリシス”，朝倉書店（1985）.
- 5) 日本表面科学会編：“第 27 回表面科学基礎講座 表面・界面分析の基礎と応用”，（1999）.
- 6) E. Niehuis, T. Heller, H. Feld and A. Benninghoven: *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 1243 (1987).
- 7) H. J. W. Zandvliet, H. B. Elswijk, E. J. van Loenen and I. S. T. Tsong: *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, ed. by A. Benninghoven et al., John Wiley & Sons, (1992) p 3.
- 8) 林 泰夫，工藤正博：表面科学，22，1，55（2001）.
- 9) 戸津美矢子，諸橋智彦，星 孝弘：クリーンテクノロジー，7，10，37（1997）.
- 10) H. Niehus and E. G. Bauer: *Electron. Fisc. Apli.*, 17, 53 (1974).
- 11) S. Reichlmaier, J. S. Hammond, M. J. Hearn and D. Briggs: *Surf. Interface Anal.*, 21, 739 (1994).
- 12) 星野邦広：クリーンテクノロジー，7，10，34（1997）.
- 13) W. H. Zachariasen: *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841 (1932).
- 14) 大場洋一：表面，27，11，901（1989）.
- 15) S. Takeda, M. Fukawa, Y. Hayashi and K. Matsumoto: *Thin Solid Films*, 339, 220 (1999).
- 16) 林 泰夫，松本 潔，工藤正博：日本セラミックス協会誌，108，11，1007（2000）.
- 17) 松本 潔：表面，27，7，481（1988）.
- 18) 小石真純，角田光雄：洗浄設計，9，96（1981）.
- 19) 速水直哉：第 30 回表面科学研究会要旨集（2000）p 19.
- 20) 大場洋一，本間孝治，江原泰蔵：洗浄設計，11，37（1981）.
- 21) 渡部俊也，橋本和仁：表面，37，5，265（1999）.