

ガラスの洗浄技術

文化女子大学

大和田 薫, 角田 光雄

Cleaning Technology of Glass

Kaoru Owada, Teruo Tsunoda

Bunka Women's University

1. はじめに

古くから使われてきたガラスは、いろいろな技術革新を経て、板ガラスの用途も窓ガラスや鏡などに加えて液晶などのフラットパネルディスプレイやハードディスクの基板などに用途が拡大した。またさらに進化した加工技術やナノテクノロジーによって、ガラスの表面のみならず内部の局所的な構造改質も可能となり、機能性を有するいわゆるニューガラス分野の進展も著しい。

食器や窓ガラスのような身近なあるいは従来から使用されているガラスの洗浄にも満足できる方法がないことを日常生活でも経験している。また、先端分野で応用されている機能性が重視されているガラスが関与しているデバイスなどでは、基本的な特性の発想は当然必要であるが、生産性の向上が鍵であり、このためには

洗浄技術の高度化は不可欠である。

2. ガラスの表面構造

洗浄は表面に存在しているは困る物質を汚れと考えこれを除去し、目的とする表面を再現性よく作る技術である。従って、どのような表面を必要とするかが明らかでなければ適切な洗浄はできない。現実にはどのような物質が汚れなのかを明確にするにはガラスの表面についての認識が必要である。

ガラスの構造は、ネットワークフォーマーと云われる Si, Al, B, P などが酸素と結合して周期性のない三次元の網目構造が骨格となり、その中にネットワークモディファイアーと呼ばれる Na^+ や Ca^{2+} などが存在している。そしてこれらの元素は非架橋酸素の電荷を補償している。さらに Na^+ や Ca^{2+} などは、ガラスの中を比較的自由に動くことができる¹⁾。光通信機能としての期待がもたれているナノガラスでは、ガラスの中にイオン性分子や超微粒子をハイブリッドとして分散させたガラスであり、電子線

〒151-0053 東京都渋谷区代々木 3-22-1

TEL 03-3299-2367

FAX 03-3299-2367

やレーザを照射することによりガラス内部や表面に超細加工が施されている²⁾。ここでは平坦で歪みのない表面を持つフロートガラスとソーダライムガラス表面の構造について述べる。

フロートガラスは、一般的には溶融ガラスを溶融した金属錫上に浮べて成形するフロート法で製造される。このためにフロートガラスには、錫と接触した面 (ボトム面) とその逆面 (トップ面) があり、この両面には異なった性質がある³⁾。

性質の差の1つとして、両面の雰囲気からの有機物の吸着すなわち汚染を水に対する接触角の値から比較した例を図1に示す。

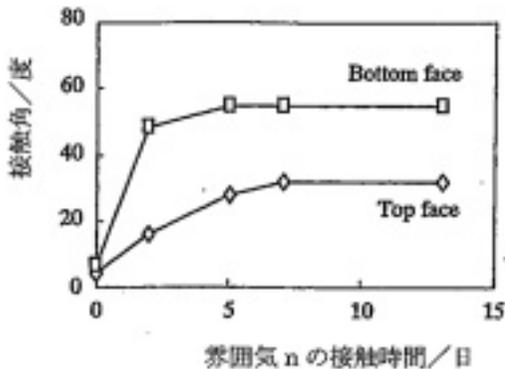


図1 清浄にしたフロートガラスを通常の雰囲気中に放置したときの溶融せずに接触していた面 (bottom face) とその反対側の面 (top face) の水に対する接触角の経時変化⁴⁾

本来正常なガラスは水に対する接触角は小さく親水性である⁵⁾。Top面はBottom面よりも接触角は小さいので有機物の吸着が少ないことが示唆される。Top面とBottom面の表面水酸基の量を測定し比較した結果、Bottom面の方がTop面より多い。表面水酸基が雰囲気からの有機物の吸着サイトと考えると図1の結果が説明できる。表面シラノール基 Si-OH の量は、Top面とBottom面とで差がなかった。また錫の量はBottom面の方が大きい。錫の量が多い面の方が表面水酸基の量が多い⁶⁾。表面水酸基は、表面に存在する錫あるいは錫の酸化物に結

合しているものと、それ以外の場所に形成された水酸基も含まれている。特にシリコン原子に結合した水酸基はシラノール基と言われている。フロートガラスの場合、表面の化学構造に対しては錫の影響を考える必要がある。錫の表面から内部への濃度分布を図2に示す。

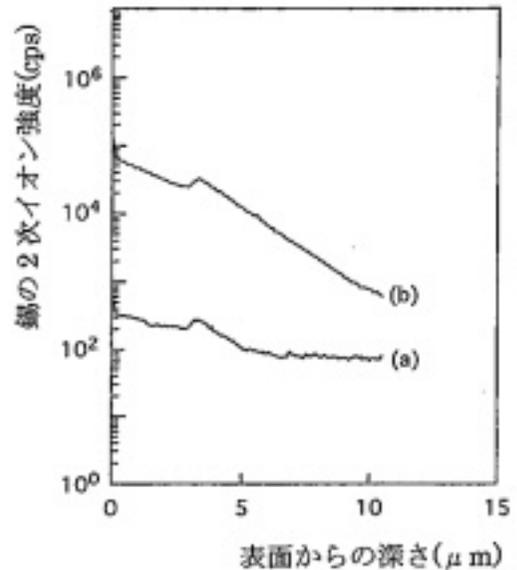


図2 フロートガラスのTop面 (a) とBottom面 (b) における錫の表面から深さ方向への濃度プロファイル⁴⁾

図から分かるように、Bottom面の方が錫の量は多い。当然錫の濃度は内部になるに従って減少しているが途中で錫濃度が多くなる深さがある⁷⁾⁸⁾。

ソーダライムシリカガラス表面の表面シラノール基の解析を光電子分光法 (XPS) および二次イオン質量分析法 (SIMS) で行うための標準試料として組成が単純な石英ガラスの表面についてのXPSおよびSIMSによる観察結果がある。これらの結果をもとにソーダライムシリカガラスのTop面およびBottom面のSiOHの濃度を求めた結果、Top面では原子の濃度で24.3%でありBottom面は24.4%という値が得られている⁹⁾。ガラス表面あるいはガラス表面付近の組成は内部と異なっている。そのた

めにガラスの性質はガラスの表面組成に影響される。表面組成が内部と異なる理由は、成分の選択的蒸発、特定成分の表面への移動、雰囲気との反応により特定成分が表面から離脱すること、表面エネルギーを減少させるために特定成分が表面に集中したり表面で減少することなどによる¹⁰⁾。ソーダライムガラスの組成の深さ方向のプロファイルを図3に示す。

図から200~400Åの表面近くのところにNa, Ca, Mgの少ない層があることが分かる。また空気中で長時間経過するとシリカの多い層が表面近くにできる¹²⁾。

次に、ガラスのヤケについて述べる。ガラスの表面では種々な変化が起こっていて、例えばガラスを大気中に放置するとガラスの表面が雰囲気と反応し表面層の組成変化が生じる。その結果、ガラスの透明性が損なわれる。ガラスのヤケとして知られている現象である。この表面には、ネットワークモディファイヤーであるNaとCaが欠乏し、水素およびケイ素の豊化

した層ができている。ガラスの表面に化学吸着した水分子からの水素イオンとガラス表面層にあったモディファイヤーである陽イオンとの間にイオン交換作用が起こり水素に富んだ層ができる。このイオン交換層の屈折率は、ガラス内部に比較して低いため干渉色を呈し、青ヤケと云われる現象となる。最表面ではNaとCaの富化が起こっている。そしてこれらのイオンの水酸化物と大気中の二酸化炭素が反応して生成した炭酸塩が青ヤケの原因と考えられている¹³⁾¹⁴⁾。また日ヤケは、この炭酸塩が堆積して目に見える状態になったものである。ヤケは水で洗浄しても透明性の回復は困難である。なおヤケの現象は80℃よりも60℃の低温の方が起こりやすい。60℃、95%の相対温度下に120時間放置した後、水で洗浄したガラス表面をSEMおよびAESや赤外吸収スペクトルIRなどで観察した結果、このガラスの表面には難溶性の炭酸カルシウム粒子が析出していることが分かっている。95%の相対温度の下で60℃お

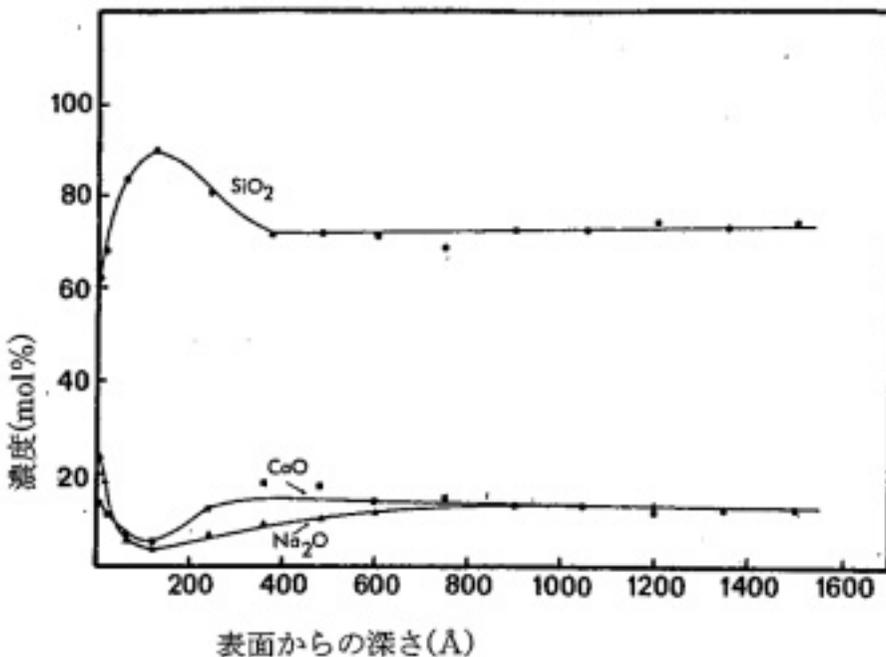


図3 ソーダライムガラスの組成の表面から深さ方向のプロファイル¹¹⁾

よび 80℃ に 48 時間放置した表面を SIMS で深さ方向のプロファイルを測定した結果、60℃ に比較して 80℃ の場合には、ナトリウムの欠乏層が厚く、これに対応して水素が深くまで侵入していることや、カルシウム欠乏層は逆に薄いことなどがわかっている。高温ではガラス表面のナトリウムと水素とのイオン交換反応が速いため、表面層のシラノール濃度が高くなり、その後生ずるカルシウムの拡散が抑制されるためであると考えられている¹⁵⁾。

3. ガラス表面の汚染

表面の汚染状態を調べる目的には XPS がよく利用される。ガラス表面の元素としては Na, Ca, Si, C (汚染物質による) などが対象となる。これらの元素の光電子スペクトルは、Si 2p 103.4eV, Na1s1070.6eV, Ca2p3/2 346.4eV, C 1s (炭化水素系) 284.6 eV となる。n-ヘキサンによる超音波洗浄を行った後、窒素気流中で乾燥し、XPS で表面を観察した結果を図 4 に示す。フロートガラスの Top 面と Bottom 面についてである。

Top 面である (d) と Bottom 面である (a), (b), (c) とともに 285 eV と 289.4 eV に 2 つのピークがある。この両方とも炭素に由来する光電子であり、289.4 eV の炭素は炭酸イオンに近い結合状態にあるがしかし陽イオンと完全な結晶の炭酸塩の形ではなく表面に存在していると考えられている。285 eV のピークは、二酸化炭素がガラス表面のシラノール基に吸着した結果生じたものと考えられている。Bottom 面に存在するこの 2 つのピークの間にあるショルダーは、製造工程中に付着したもの、保存中のほこりに由来したもの、大気中の水分と二酸化炭素の作用による風化の結果によるものなどが考えられている。有機質の汚れによる炭素は認められていない。有機質の汚れは最初の n-ヘキサンによる洗浄で除去されたためである¹⁶⁾。

ガラス基板に金属膜をスパックによって作製した際に、十分な付着力が得られなかったガラ

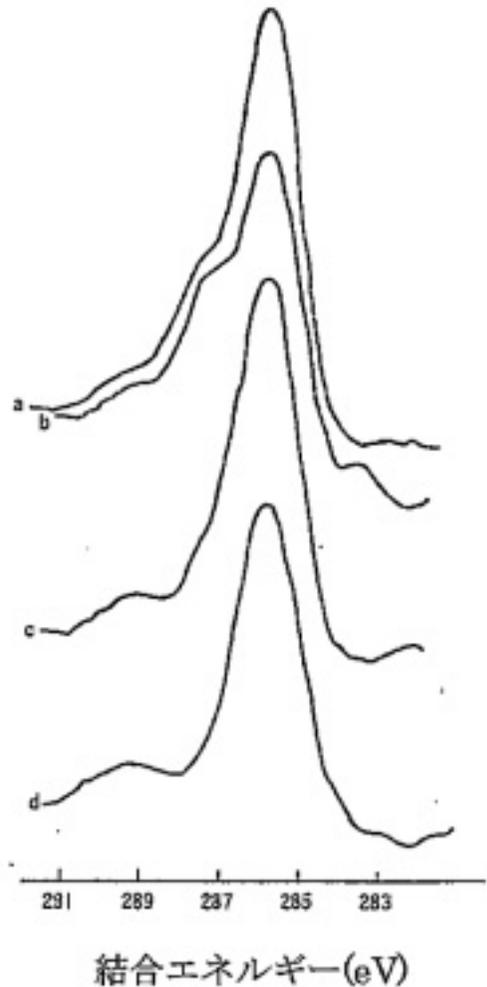


図4 フロートガラスの Top 面と Bottom 面の CIS からの光電子スペクトル¹⁶⁾
a, b, c: Bottom 面 d: Top 面

ス基板の TOF-SIMS スペクトルを高い付着力が得られたガラス基板の TOF-SIMS と比較した結果、付着力が得られなかったガラス基板からは 73, 117, 133, 147, 191, 207, 221 amu (atomic mass unit) のピークが検出された。これらのピークは、例えば 73 の amu は ${}^+Si(CH_3)_3$, 147 の amu は ${}^+Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$, 221 の amu は ${}^+Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$ などのフラグメントに相当する。このようなことから十分な付着力が得られなかったのはガラス基板がシリコンで汚染されていたためである。シリコンは、水や

アルコールなどの極性溶媒による洗浄では除去しにくい。シリコンは高温で焼成するプロセスが工程中にあったり、UV/O₃洗浄を行ってもガラス基板にシリカとして残渣が残る場合がある。シリコンによる汚染はいろいろな場合に起こり得る⁴⁾。

ソーダライムガラスでは、表面層のナトリウムとカルシウムの量が少なく水素と珪素の量が多くなっている。ガラスが作られその表面に雰囲気からの水が化学吸着することにより、水分子に由来する水素とナトリウムやカルシウムとの間にイオン交換の現象が起きて、表面層には水素が入りナトリウムやカルシウムの欠損した表面層ができる。この層は屈折率が小さく干渉色が表われる。これは青ヤケといわれる現象である。このような表面層の変化は、外部雰囲気から5分程度の短時間の接触で生じる¹¹⁾。最上層はナトリウムやカルシウムの濃度が大きくなる。これらは雰囲気中の水分子と反応して水酸化物に変化し、さらに空気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩となる¹³⁾¹⁴⁾。これが白ヤケである。

ヤケの現象は、通常の汚染と同じように見えるがガラス自体の変化であるため普通の洗浄では除去困難である。従ってガラスを製造したあと、このようなことが起こりにくい状態すなわち水蒸気のない乾燥した雰囲気中に使用時まで保管しておくことが望ましい。

フロートガラスの場合には、Top面とBottom面で差はあるが表面の汚染に対して錫の影響を考慮する必要がある。製造されたガラスを通常の雰囲気に置くと雰囲気の水分子が化学吸着して錫の場所に表面水酸基がまたシリコンのところにはシラノール基(SiOH)が生成する。

製造されたガラスは、いずれも空気中から水分子が化学吸着して表面に水酸基が生成する。この上に水分子が吸着する。ガラス表面の臨界面張力を、濃度をいろいろと変えた炭酸カリウムの水溶液あるいは塩化カルシウムの水溶液または溶解状態のRb, K, Na, Hg(常温で液体), Inなどを用いて測定した結果73 mN・

m⁻¹あるいは75 mN・m⁻¹の値が得られた。この値は水の表面張力に近いので、表面には水分子が吸着していることが推定できる¹⁷⁾。なおこれらの液体は水よりも大きい表面張力を有している。空気中に存在する水分子の濃度は大きいので、表面に対する水分子の吸着速度は大きい。その後に空気中に存在している有機質系の物質が徐々に吸着する。その過程で粒子状の汚れも付着する。

洗浄を実施する前には、対象とするガラス表面の状態を観察して、問題とする汚れは青ヤケや白ヤケのようなガラス自体のものなのか、外部から付着した汚れなのかを明らかにする必要がある。青ヤケや白ヤケなどは表面をエッチングしないと除去することができない。外部から付着した汚れは、有機質系の薄膜状か粒子状なのかを明確にしておく必要がある。このためにはいろいろな評価技術がある¹⁸⁾。

4. 洗浄技術

洗浄をしなくてもすむような製造工程を工夫することも洗浄技術の1つとして考えることができる。これはいわゆる無洗浄技術とすることができるが、ガラスの場合にはこのような技術の適用は困難である。

次に汚れが付着しても容易に洗浄することができるような表面にしておく方法も考えられる。これは実施可能な方法である。洗浄容易表面技術と言える。

液体を洗浄剤として使用する湿式洗浄技術では、洗浄剤による化学作用で汚れを除去することが基本であるが、その効率をよくするためには物理作用を併用する必要がある。

液体を使用しない乾式洗浄技術もいろいろと開発されているが、表面に付着した汚れを分解などの化学作用で除去する方法、物理作用による除去および化学作用と物理作用が同時に作用して汚れを除去する方法などがある。

4.1. 湿式洗浄技術

湿式洗浄技術では洗浄剤が必要である。産業界で使用されている洗浄剤の体系を図5に示す。

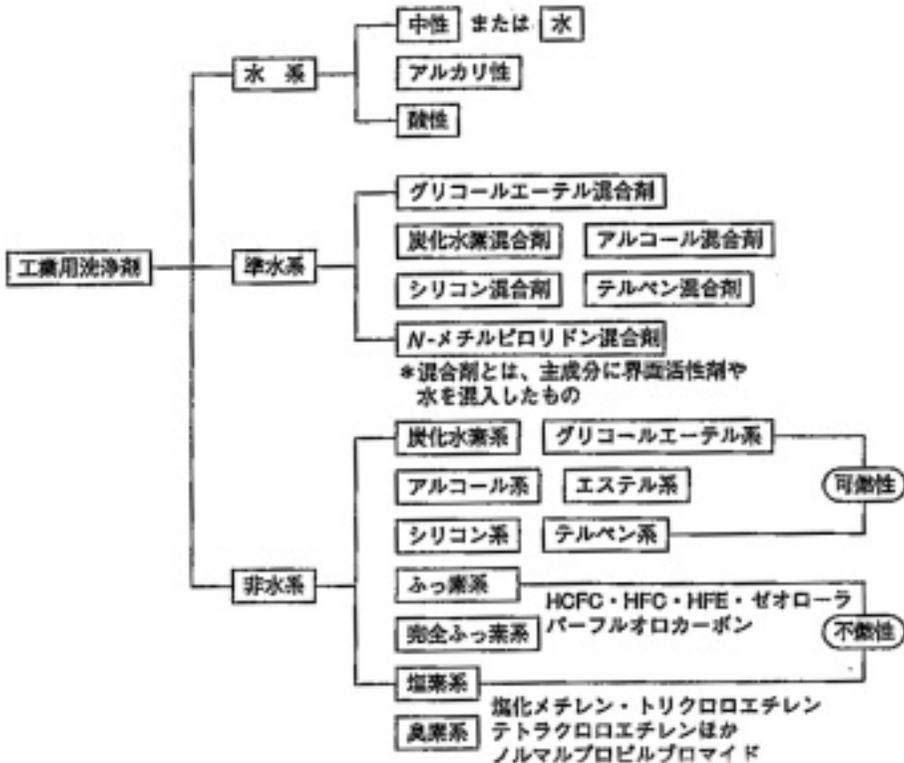


図5 いろいろな工業用洗浄剤¹⁹⁾

(1)水系洗浄技術

アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムに代表される陰イオン系界面活性剤とポリオオキシエチレンアルキルエーテルに代表される非イオン系界面活性剤などは微量の添加で次に示す水の欠点を補うことができる。水は極性が大きいので電解質などはよく溶かすが、油などの非極性の物質は溶解しない。表面張力が大きいので被洗浄物と汚れの界面への浸透性が悪い。界面活性剤は、界面化学的な作用すなわち浸透、油汚れの可溶化や乳化、粒子状汚れの分散作用などで、油汚れや粒子汚れを除去する。界面活性剤の添加量は少ないが、添加した界面活性剤は

被洗浄物の表面に吸着し十分にリンスを行っても表面に残ってしまうことや洗浄後の排水処理が困難である。そこで非イオン界面活性剤の濃厚な水溶液を用いることによって油の洗浄性や排水処理を容易にした洗浄システムが提案されている²⁰⁾。物理作用としては超音波が利用される。洗浄の方式は浸漬洗浄となる。濃厚な界面活性剤水溶液を用いた浸漬洗浄は、被洗浄物が小さい光学レンズなどの洗浄にはよいが、大型液晶基板ガラスなどの洗浄には適当でない。

アルカリおよび酸を用いた洗浄は、表1に示す半導体ウエハの洗浄に用いられている。

洗浄の方式は浸漬洗浄で、物理作用は超音波

表1 半導体ウエハの洗浄²¹⁾

No.	工 程	薬 液	作 用
1	SPM洗浄	H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ /H ₂ O	ウエハ表面の有機汚染と金属汚染の除去
2	DHF洗浄	HF/H ₂ O	SPM洗浄で形成された酸化膜中の金属汚染除去
3	APM(SC-1)洗浄	NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O	自然酸化膜除去後のパーティクルと有機汚染の除去
4	DHF洗浄	HF/H ₂ O	APM洗浄で形成された酸化膜中の金属汚染除去
5	HPM(SC-2)洗浄	HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O	酸化膜除去後の金属汚染除去
6	DHF洗浄	HF/H ₂ O	HPM工程中に形成された酸化膜中の金属汚染除去
7	乾燥		

である。表に示したようにいろいろな汚れの除去を効果的に行うために洗浄剤の種類が汚れ別に開発されている。

浸漬洗浄方式では、被洗浄物自体の持ち込む不純物のために高純度の洗浄液を用いてもこの不純物による汚染の問題が生ずる²²⁾²³⁾。枚葉スピン洗浄によりこのような問題点は解決できる。そして洗浄液としてはオゾン水と希フッ酸水溶液を繰り返し用いて表1で示した方法と同じ洗浄性が得られるという結果がある²⁴⁾。

低環境負荷洗浄として水だけで洗う技術が注目されている。水だけで洗う場合の洗浄力は、水を持つ溶解力、分散力と物理力である。二系統ノズルや三系統ノズルから噴射される水と空気は、気泡のショットブラストとして被洗浄表面に作用することにより大きな洗浄力が得られる。水中での洗浄の場合には、洗浄槽の水の中に特殊回転ノズルから高圧水を噴射し、その際にノズル付近で発生する微少な気泡に外気を取り込んで発生させた気泡を加えて無数の気泡を作る。これらを高圧ジェット水流、回転水流、乱水流あるいは反転水流に乗せて被洗浄表面に衝突させて汚れを除去する。気泡が消えるときの衝撃液すなわちキャビテーション効果も汚れの除去作用に関与している。これはバブルジェット洗浄として水のみでの洗浄方式の1つである²⁵⁾。

水中に安定に作ったマイクロバブルを利用した洗浄方法も、環境負荷低減に適した、疎水性の汚れの除去に有効な洗浄方式である。大量部品の洗浄に応用できる。マイクロバブルの発生

の方法については、バブルの直径が10 μm 以下の場合には、超音波、衝撃波などで急激な圧力変化を加えて気泡をいったん膨張させた後加圧して崩壊させる。これは大きな気泡から小さな気泡を作る方法となる。超音波による急激な圧力低下により、蒸気圧以下まで圧力が下るために液体の沸騰が起こる。それと同時に水中の溶存空気が析出して気泡核ができこれが気泡に成長する。窒素、酸素、水蒸気などが気泡核になる。10~100 μm の直径の場合には、冷却や加圧などにより飽和状態よりも空気を溶解させておき、過飽和状態にしておく。そして乱流などの刺激を与えることにより、溶存空気が気泡核を中心にして気泡を作る。窒素や酸素などが気泡核になる。汚れた部品をマイクロバブルが分散している液の中に浸漬して洗浄する。被洗浄物表面に付着している油汚れのところに気泡が接触すると、気泡表面に油汚れが移行する。そしてこの気泡が浮上することにより油汚れが除去される²⁶⁾。

次に機能水を用いた洗浄について述べる。超純水に水素やオゾンなどの気体を溶解させて、いろいろな基板上の微粒子や有機系の汚れや金属不純物を除去する洗浄技術が提案されている。薬品で影響を受けやすい例えばメタルCMP後洗浄やTFT液晶などに適用されつつある。機能水を利用することにより濃厚な薬液による被洗浄表面のダメージを回避しつつ洗浄効果を高めることができる²⁷⁾。機能水の種類と用途および溶解あるいは溶存物質などについてを表2に示す。

表2 機能水の種類と洗浄目的²⁶⁾

種類	用途	溶解物質
酸性酸化水 (電解アノード水)	金属除去、 有機物除去	O ₃ 、O ₂ 、HCl、 HClO
オゾン水	有機物除去 (レジスト除去)	O ₃ 、(O ₂)
アルカリ還元水 (電解カソード水、水素水)	粒子除去、酸化抑制	H ₂ 、NH ₄ OH
還元水 (電解カソード水、水素水)	粒子除去、酸化抑制、 リンス水	H ₂
N ₂ 溶解水	微細構造リンス	N ₂
CO ₂ 溶解水(炭酸水)	帯電防止	CO ₂
(超臨界水、亜臨界水)	酸化、分解	O ₂

機能水の製造方法を図6に示す。

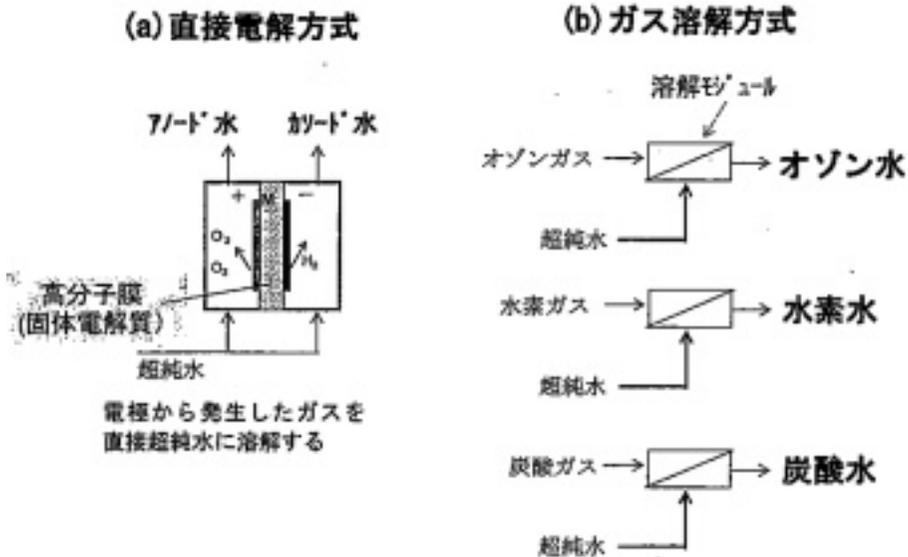


図6 機能水の製造方法²⁶⁾

次に機能水の pH と除去可能となる汚れとの関係を図7に示す。

シャワータイプの超音波ノズルを使用した従来の液晶基板の洗浄は大型化した液晶基板の洗浄にはいくつかの問題点がある。水の使用量削減と洗浄時間を短縮して生産効率を向上させ

た洗浄時間を短縮して生産効率を向上させさせた洗浄効率を得るために、超音波照射ノズルを改良した省液型メガソニックノズルが開発され、これと機能水とを組合せた大型液晶基板用の洗浄装置が提案されている²⁷⁾³⁰⁾³¹⁾。

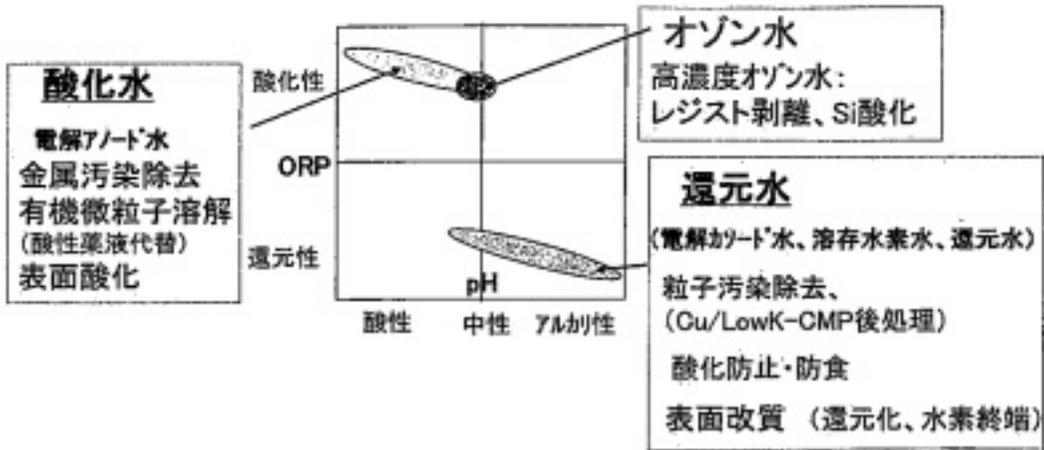


図7 機能水のいろいろな pH における酸化還元電位 (ORP) と除去可能な汚れ²⁸⁾

(2)非水系洗浄技術

塩素系洗浄剤は環境面から使用したくない溶剤である。このような面から塩素系洗浄剤よりも洗浄性能は落ちるが炭化水素系洗浄剤が使用される。有機質汚れの洗浄力を推定値として溶

解パラメータ (SP 値) がある。汚れの SP 値と近い値の SP 値の溶剤がその汚れの溶解性がすぐれている。そこで非水系洗浄剤といろいろな物質の SP 値の関係を図 8 に示す。

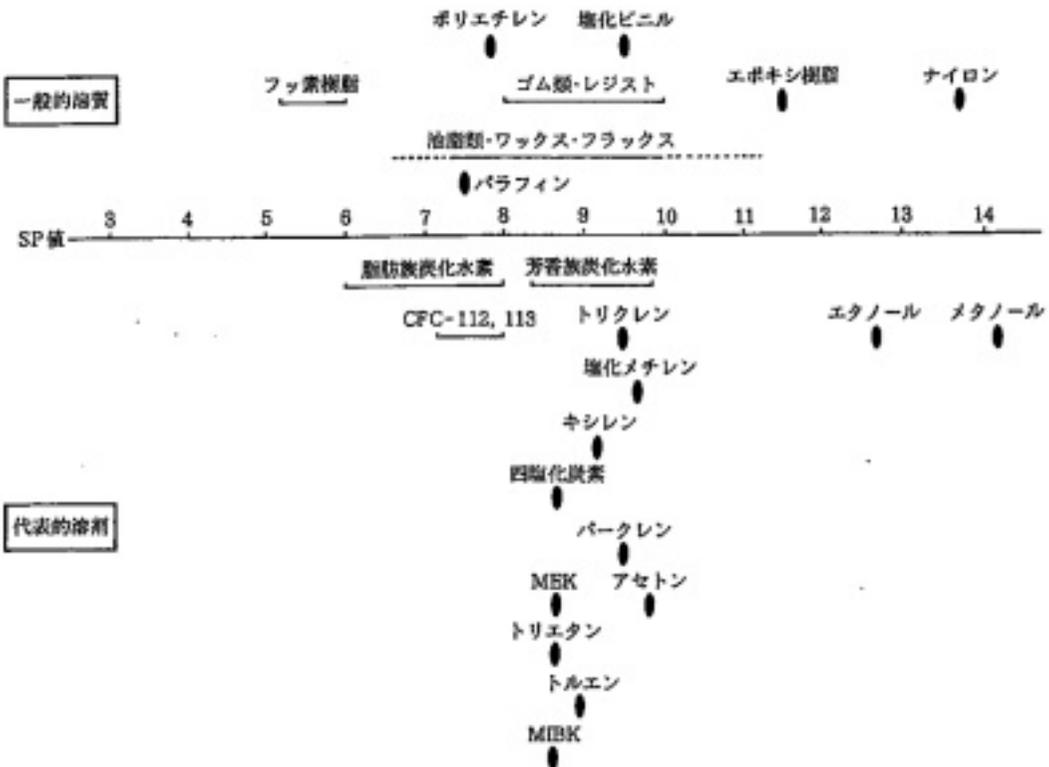


図 8 いろいろな有機物質と溶剤の SP 値²⁹⁾

ワックス、油膜類のSP値は7-10の範囲にあるので、洗浄剤もこの範囲のSP値を持つものが適当である。非水系洗浄剤の溶解性の尺度としてKB値(カウリブタノール値)がある。塩素系溶剤はこの値が100以上であり溶解性がすぐれている。炭化水素系などの洗浄剤で100以上の値のものはないが、芳香族炭化水素系洗浄剤は100に近いものがある。炭素数が9個であるトリメチルベンゼン類、エチルメチルベンゼン類、プロピルベンゼン類などアルキルベンゼンを主成分にした芳香族炭化水素は洗浄剤として広く用いることが可能である。ベンゼン、トルエン、キシレンなどの炭素数が8個以下の芳香族炭化水素を使用することも可能であるが、引火による事故防止の対策を徹底的に実施する必要がある。脱脂、ワックス除去、フラックス除去のための洗浄剤として用いることができる³²⁾。引火燃焼の3条件は、空気(酸素)、引火源、可燃性液体などである。これらの条件のうち1つだけを完全に抑制できれば決して事故は起こらない。

事故防止の観点から高沸点の炭化水素系洗浄剤を使用するときの問題点は乾燥である。そこで真空洗浄装置を使用することが考えられる。このような目的に対して縦型真空洗浄装置が開発されている。この装置では、移動も含め同一槽内で洗浄全工程を減圧下で行うことが可能である。この装置は、真空超音波洗浄、真空蒸気洗浄、真空乾燥として応用できる³³⁾。

なお光学部品であるレンズ、プリズム、ミラーの研磨過程で使われるワックスやピッチの洗浄に塩化メチレンに劣らない芳香族炭化水素洗浄剤が開発されている³⁴⁾。

(3)超音波洗浄

従来の一般的な超音波(28K-100KHz)による洗浄は、気泡現象を利用した洗浄であり、生成した気泡が1 μ s以下の短時間に圧縮破壊したときの400Km/hrの速さによる衝撃流が汚れを除去する。気泡は液中に置かれた超音波振動版の振動により疎密波が発生し、疎の半サ

イクルすなわち負圧状態の振動が水分子の抗張力を上回るエネルギー密度(0.3W/cm²)になると気泡が発生する。この気泡は疎密波の各サイクルで超音波エネルギーの授受を行いながら成長し、直径が100 μ m程度(臨界サイズ、周波数に依存)に達し音圧が負になった直後に膨張して最大半径となりやがて圧縮される。そして破壊して前述の衝撃流が発生する。固体表面にこのような気泡があると、気泡は凹型ドーナツ状に変形し凹部から衝撃波が射出される。このとき気泡内の気体は高圧力状態になり5500 $^{\circ}$ C(太陽の表面温度に匹敵)になりホットスポットができる。そしてこの近傍の水温は2100 $^{\circ}$ Cになるといわれている。気泡の破壊が球形のままで1 μ m以下の半径まで圧縮されると気泡内温度は10000Kになり、急速に縮小して光のフラッシュが発生する。この光は紫外光である。振動板から発生した超音波は水面方向に進み、水面で反射され反射波として戻る。そして進行波と反射波の干渉により超音波周波数fの1/2波長毎に最大値を持つ定在波ができる。音圧最大の部分が最も良く洗浄できる。定在波の波長 λ と周波数との間には $\lambda=C/f$ の関係がある。ここでCは水中の音速で15 $^{\circ}$ Cのとき 1.46×10^5 cm/sec.である。周波数が大きくなると、洗浄性の高いノード部が短くなる。周波数が28Kのときは定在波長 $\lambda/2$ は26mmであり、fが2Mのときは $\lambda/2$ は0.365mmとなる。28K-100KHzの超音波は、使用中にときどき過剰な気泡が発生して半導体などに応用したときは、デバイス破壊が起こる場合がある³⁵⁾。

このようなことから高周波を利用したメガソニック洗浄が提案された。超純水に対するメガソニック効果について述べる。水に投入される超音波のエネルギーI(J/m³)は、超音波の周波数f(Hz)、振幅A(m)、液体の密度 ρ (kg/m³)から次式で求められる。

$$I = 2 \pi^2 f^2 A^2 \rho \quad (1)$$

$$A = 0.128 \mu\text{m}, f = 0.95 \text{ MHz}, \rho = 1000 \text{ kg/m}^3$$

としてIを求めると $I=6.9729 \times 10^{-3} \text{Kcal/m}^3$ となる。このエネルギーが水に与えられたとき、HとOHに開裂させるだけに使用されたとすると、 1cm^3 当り 3.6×10^{14} 個の水分子がHとOHに開裂される（開裂に必要なエネルギーは 118Kcal/mol ）。生成したHラジカルが再結合して H_2 になるとするとその数は 1.8×10^{14} 個となる。またOHラジカルが再結合して過酸化水素 H_2O_2 になるとすると、その量は 1.8×10^{14} 個となる。またこれが分解して H_2O と O_2 になるとすると O_2 は 1cm^3 当り 8.9×10^{13} 個となる。超純水に窒素 N_2 が溶解していればアンモニア NH_3 の生成が、水中には活性酸素も生成するので、これが水中の窒素 N_2 と反応すると硝酸の生成も考えられる。メガソニックの照射などで生成するラジカルは、反応性が高く有機物から水素原子を引き抜き有機物質をいろいろな形に変化させる。水分子から生成したOHラジカルは、 O_3 よりも高い酸化還元電位（ 2.85eV ）を持ち非常に強い酸化力がある。したがって、被洗浄表面の有機物などの酸化分解による除去にすぐれている³⁶⁾。

超音波洗浄による粒子汚れの除去を、高分解能の金属顕微鏡や走査型電子顕微鏡などで観察しその除去機構を考察した結果がある。それによると、超音波により発生した気泡が摩擦しながら移動することで粒子が除去されること、洗浄に関与する気泡は共振気泡であること、 $37 \text{kHz} - 1 \text{MHz}$ の範囲では洗浄性に対して周波数は関係していないこと、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上の粒子に対して超音波は十分な洗浄力を有することなどが明らかにされている³⁷⁾。

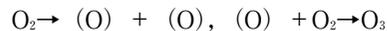
4.2. 乾式洗浄技術

液体の洗浄剤を使用しないそして環境に対する負荷が少ない洗浄技術である。ガラス表面の洗浄に適用可能と考えられる技術を説明する。

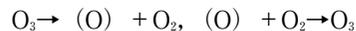
(1)紫外光 (UV) / オゾン (O_3) 洗浄

光源としては低圧水銀灯が使用される。この

光源からは、 253.7nm と 184.9nm の波長の紫外線が主な光として放射される。この空間にオゾンが導入されることもある。有機物質の汚れを構成する原子間の結合エネルギーは、C-C結合では 347.7KJ/mol 、C-H結合は 413.4KJ/mol 、C-O結合は 351.5KJ/mol である。光のエネルギーEは $E=hC/\lambda$ である。hはプランクの定数、Cは光の速度である。 253.7nm の波長の光は式によって計算すると 471.5KJ/mol 、となり大部分の化学結合を切断し、有機物質を分解することができる。 200nm 以下の紫外線は、大気中の酸素分子に吸収され以下の反応で活性酸素およびオゾンを生産する。



この反応で生成したオゾン O_3 は、 254nm 付近の紫外線を吸収して活性酸素(O)と酸素分子を作る。それは以下の反応による。



活性酸素(O)やオゾン O_3 は、光エネルギーで解離してできた分子をさらに酸化し被洗浄表面から有機質の汚れを除去する。

次に光による洗浄に使用される光源の種類とその特徴を表3に示す。

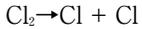
表3 光洗浄用の光源の種類と特長³⁸⁾

種類	波長 (nm)	強度 (mW/cm ²)	寿命 (h)	特徴
低圧水銀灯	184.9 253.7	1~5 10~10	6,000	簡単な構造、クリーン対応可 長寿命、信頼性、安定、 184.9 nmの高出力を利用
希ガスシ ョートア ーランプ	200~ 500	10~100	600	短波長で連続スペクトル、短 寿命
マイク ロ波誘 起Hg-Cd ランプ	230~ 430	10~100	10,000 =1,000 マグネ トン	短波長放電、長寿命、高出力、 紫外成分多く多量の冷却必要
エキシマ ランプ	193 249	150~400 mJ/p	10~6 ショット	短波長で高出力、光学系複雑、 高信頼、大型、短寿命、コスト 高
エキシマ ランプ	172 222	5~25 5~20	700	短波長で高出力、小型 短寿命、やや高価
紫外線ラ ンプ	170~ 400	~1	1,000	200 nm 付近の連続スペクト ルが得られる 高出力が得られない

これらの光源の中で、 172nm の紫外線を放射するエキシマランプが開発されており実用化されている。

(2)光励起洗浄

被洗浄表面を容器中に置き、そこに塩素ガスを導入する。塩素分子 Cl_2 は 400 nm 以下の光で次のように解離する。



これらの塩素はラジカルの状態になっていて、被洗浄表面に金属状態の汚れ M があると、これが光で励起（活性化）された塩素と反応して MCl_x が生成する。 MCl_x の蒸気圧が大きいと、被洗浄表面を過熱することによって表面から外に蒸発させ表面から除去させることができる。Al や Fe の塩化物は比較的蒸気圧が大きい。光励起塩素が被洗浄表面層に侵入できると、表面層から金属の汚れが除去できる³⁹⁾。

これを一般的な方法とするためには、表面にある汚れと反応する。そして光によって励起される気体状物質をさがすことである。

(3)フッ化水素 (HF) ベーパ洗浄

表面層の除去たとえば Si の自然酸化膜の除去法として提案されている。無水フッ酸ガスを低濃度化することにより、Si の場合にはその表面の酸化膜のエッチング速度を制御することが可能である⁴⁰⁾。ガラスの場合には、ヤケの状

態を除去するには表面層のエッチングが必要となる。ガラスの表面層をエッチングする方法としての反応が可能と考えられる。

(4)ブラスト洗浄

加速度をつけた砥材を被洗浄表面に連続的に衝突させて汚れを表面から除去する方法が乾式ブラスト洗浄である。使用される砥材はセラミックス、ガラス、金属、樹脂、食品系種穀、ドライアイスや氷などいろいろある。形も多角、球、円柱など様々である⁴¹⁾。

砥材として $-79^\circ C$ という低温の物質であるドライアイスを用いたドライアイスブラストは COLD JET システムとして米国の CFOLD JET INC で開発・商品化された。システムの概要を図 9 に示す。

このシステムではドライアイスの物性と特徴が最大限に活用されている。汚れの除去の機構としては、ドライアイスの砥粒が連続的に衝突することにより汚れが脆化すると同時に、被洗浄表面と汚れとの間に温度差が生じ収縮作用で汚れが剥離するサーマルショック作用がある。また硬度の高いドライアイスが高い圧縮空気によって衝突したときの衝撃力で汚れが表面から剥離する機械的衝撃作用と、噴射されたドライ

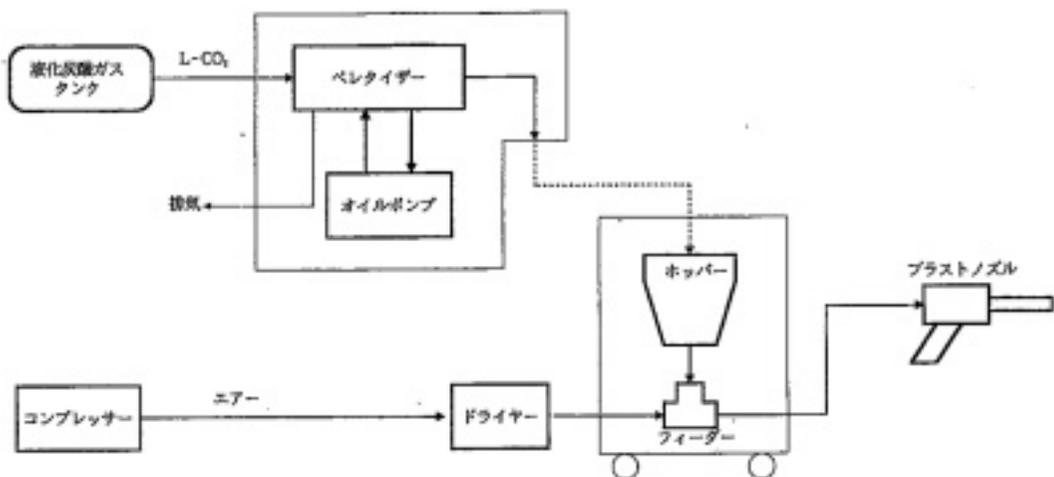


図9 ドライアイスブラストのシステム⁴²⁾

アイスは、衝突したときに昇華して炭酸ガスとなる。このときの急激な体積膨張が汚れの内部に及び汚れが表面から剥離する昇華膨張作用なども汚れの除去機構である。特徴は、砥材であるドライアイスは表面に残留しないこと、被洗浄表面に損傷を与えないことや安全衛生上も大きな問題はなく、作業性や生産性もよいことなどである⁴²⁾⁴³⁾。

5. おわりに

ガラスの洗浄に応用できると考えられる最近の洗浄技術について述べた。まず小型のガラス部品を大量に洗浄する方法としては、洗浄液への浸漬による湿式洗浄技術が適当であると考えられる。洗浄液はアルカリ、界面活性剤それにキレート剤を加えた組成が有効である。水はオゾンあるいは水素含有機能水を使用し、物理力としては高周波の超音波を適用する。アルカリまたはオゾンを含む機能水を用いたマイクロバブル方式による洗浄も有効であると考えられる。基本的には水素の洗浄なので洗浄後水系洗浄剤に浸漬処理をしたあとフッ素系溶剤であるハイドロフロロエーテル (HFE) に浸漬して乾燥を速める方式などを提案する。

光学ガラスレンズの製造における洗浄としては、白ヤケなどのヤケ、固定用ピッチ、芯取り後の研消油やその他手脂、浮遊塵埃、研磨剤などの除去が目的となる。ピッチや保護膜の除去として効果のあった塩素系溶剤を使用したくないのでこのかわりにC9の芳香族系炭化水素が有効であると考えられる。このあと準水系洗浄剤ついで水素とオゾン水を含む機能水による浸漬洗浄を行い、最後はイソプロピルアルコールによる浸漬洗浄を行い乾燥する。機能水を使用したマイクロバブル洗浄を水系での洗浄のときに行うことも有効であると考えられる。

TFT-LCD用のガラス基板の洗浄に対しては、機能水とメガソニック洗浄による効果的な洗浄の提案がある²⁷⁾。

汚れが付着しても水をかけるのみで汚れを除

去することができるようなガラスの表面加工技術があり、窓ガラスなどの洗浄に効果がある。これはガラス表面に光触媒の薄膜を作る技術、水溶性の無機物の表面層をガラス表面に形成しておく技術などである⁴⁴⁾。

文献

- 1) 林泰夫, 松本潔, 工藤正博: 表面, 39, No.1, 1 (2001).
- 2) 平尾一之, 三浦清貴: 応用物理, 75, No.7, 833 (2006).
- 3) 林泰夫, 松本潔, 工藤正博: ニューガラス, 15, No.4, 17 (2000).
- 4) 林泰夫, 工藤正博: 表面科学, 22, No.1, 55 (2001).
- 5) D. A. Olsen, A. T. Osterass: J. phys. Chem., 68, 2730 (1964).
- 6) S. Takada, M. Fukawa, Y. Hayashi, K. Matsumoto: Thin Solid Films, 339, 220 (1999).
- 7) J. S. Sieger: J. Non-Cryst. Solids, 19, 213 (1975).
- 8) K. F. E. Williams, M. F. Thomas, C. E. Johnson, B. P. Tilley, J. Greengrass, J. A. Jonson: Found. Glass Sci. Technol., p.127 (1997).
- 9) 林泰夫, 松本潔: J. Ceramic Soc. Japan, 100, No.8, 1038 (1992).
- 10) J. P. Rynd, A. K. Rastogi: Surface Science, 48, 23 (1975).
- 11) C. G. Pantano, Jr., D. B. Dove, G. Y. Onoda, Jr., J. Non-Cryst. Solids, 19, 41 (1975).
- 12) 作花清夫: セラミックス, 15, No.5, 331 (1980).
- 13) 松本潔: 窯業協会誌, 89, 19 (1981).
- 14) D. E. Clark, E. L. Yen-Bower: Surf. Sci., 100, 53 (1980).
- 15) H. A. Schaeffer, J. Mecha, J. Steinmann: J. Am Ceram. Soc., 62, 343 (1979).
- 16) 松本潔: 窯業協会誌, 89, No.1, 19 (1981).
- 17) Douglas A. Olsen, A. Jean Osterass: J. phys. Chem., 68, No.9, 2730 (1964).
- 18) 角田光雄: ECO INDUSTRY, 5, No.8, 5 (2000).
- 19) 平塚豊: 月刊トライボロジー, 2004.8, 40.
- 20) 近藤純二: ECO INDUSTRY, 5, No.8, 37 (2000).
- 21) 宮崎哲也: 月刊トライボロジー, 2004.8, 51.
- 22) 服部毅, 逢坂勉: クリーンテクノロジー, 8, 5 (1998).
- 23) T. Osaka, T. Hattori: IEEE Trans, Semiconductor manufacturing, 11, 20 (1998).
- 24) 服部毅, 国安仁, 逢坂勉: クリーンテクノロジー, 13, NO.3, 26 (2003).
- 25) 横山善朗: 化学装置, 2000年3月, p.54.
- 26) 宮本誠: TECNO-FRONTIER 2008, 第1回電子部品洗浄技術シンポジウム, 日本能率協会 L5-1.

- 27) ニツ木高志：超音波TECHNO2001,7, p.15(2001).
- 28) ニツ木高志：TECNO-FRONTIER 2008, 第1回電子部品洗浄技術シンポジウム, 日本能率協会 L5-2.
- 29) 今岡孝之, 山中弘次：表面技術, 51, No.2, 141 (2000).
- 30) K. Mitsumori: Proceeding of ECS 1999 Fall Meeting, 1999.
- 31) 笠間：LSI/PDP インターナショナル, 1999.
- 32) 三野俊作：工業洗浄技術ハンドブック, p.164, 1994.
- 33) 北村裕夫：化学装置, 2000年3月, p.58.
- 34) 山内辰也：第14回 JICC 洗浄技術セミナーテキスト(2), 日本産業洗浄協議会 (2002. 2. 22.).
- 35) 藤江明雄：カイジョー技報, No.3 (1996/1), p.73.
- 36) 都田昌之, 加藤正行, 久保和樹, 小島千尋, 大見忠弘：クリーンテクノロジー, 8, No.3, 183(1996).
- 37) 阿座上瑞美, 菊地廣：表面技術, 47, No.1, 37 (1996).
- 38) 本間孝治：化学装置, 2000年3月, p.75.
- 39) 伊藤隆司：空気清浄, 33, No.5, 15 (1996).
- 40) 久野敏明：クリーンテクノロジー, 2006.7, p.47.
- 41) 岩瀬博光：工業洗浄技術ハンドブック, p.238, (株)リアライズ社 (1994).
- 42) 小西川健：工業洗浄技術ハンドブック, p.240, (株)リアライズ社 (1994).
- 43) 湯川弘之：TECNO-FRONTIER 2008, 第1回電子部品洗浄技術シンポジウム, L5-2, 日本能率協会 (2008).
- 44) 林泰夫, 松本潔, 工藤正博：NEW GLASS, 16, No.2, 52 (2001).