光学ガラスの表面に及ぼす希薄 NaCl 電解還元水の影響*

佐藤運海** 瀧本剛史*** 池田由佳† 馬場隆充††

Influence of Electrolyzed Reducing Water of Dilute NaCl on the Surface of Optical Glass

Unkai SATO, Takafumi TAKIMOTO, Yuka IKEDA and Takamitsu BABA

This paper describes the influence of electrolyzed reducing water of dilute NaCl (NaCl ER water) on the surface of optical glass. First, the etching characteristic of NaCl ER water on the surface of optical glass was made clear by the comparative immersion experiments with NaCl ER water and NaOH solution. The results show that as for the etching effects on optical glass, NaCl ER water is same as the NaOH solution and becomes weak. Next, the influence of NaCl ER water on the surface shape, chemical composition and chemical bonding of the surface of optical glass was made clear, by the observation using the AFM image and the result of ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). The results indicated that NaCl ER water did not have any bad influence on the surface shape, chemical composition and chemical bonding of optical glass. Lastly, by the washing experiment, the efficiency of NaCl ER water in abrasives particulate removal is verified.

Key words: optical glass, electrolyzed reducing water, surface shape, chemical composition, chemical bonding, washing

1. 緒 言

光学製品、電気・電子製品などに使用されている光学ガラス構成部品の表面平滑度、清浄度および表面層における化学組成に対する要求が厳しくなる一方である。そのため、光学ガラスの研磨および洗浄などの工程において、高価で、環境に悪影響を与える恐れがある研磨スラリーや洗浄薬液などが多量に使用されている。特に、最近の研磨材（ CeO_2 など）の価格高騰によって、研磨コストが高くなり、研磨加工に支障をもたらしている。環境負荷の軽減および製造コストの削減という観点から、研磨スラリーおよび洗浄薬液の使用量の削減に関する研究は必要不可欠であると言える。

著者らは、希薄電解水を金属材料および半導体材料の表面加工および処理に応用する研究を行ってきた。希薄 NaCl 電解還元水は、切削溶液および洗浄溶液の替りにステンレス鋼などの金属材料の切削加工^{1)~3)}、炭素鋼切削面の脱脂洗浄⁴⁾に応用でき、研磨スラリーおよび洗浄溶液としてシリコンウエハの精密研磨⁵⁾および研磨材微粒子除去洗浄⁶⁾にも有効である。電解還元水は、人体および環境への影響が少なく、使用后、電解酸化水と混合すれば、0.01wt%程度の NaCl 溶液となり、廃棄処理を必要としないため、製造コストが低くなる。また、電解還元水は、酸化還元電位(ORP: Oxidation Reduction Potential)がマイナス側に大きく、溶存水素濃度が高く、水素ナノバブルも存在している⁷⁾。これらの特性は、研磨スラリー中における研磨材微粒子の分散、研磨後のガラス試料片の表面に付着している研磨材微粒子の除去に有効になると考えられる。そこで、本研究は、電解還元水を光学ガラスの研磨および洗浄などの工程に応用することを目的として、まず、電解還元水の光学ガラス表面に対するエッチング作用、ガラス表面形状および表面層における化学組成への影響について、浸漬によるエッチング実験、表面形

状測定、化学組成分析などの実験検討を行った。つぎに洗浄実験によって、研磨工程後のガラス表面の研磨材微粒子除去洗浄における電解還元水の有効性を検証した。本研究によって、電解還元水は、光学ガラスの表面に悪影響を与えず、表面洗浄などの工程に応用できる可能性を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解還元水の生成および実験用光学ガラス試料

電解質塩はもっとも安価となる NaCl を使用した。有害とされている塩化物イオン(Cl^-)が含まないように、三槽式の電解水生成装置⁷⁾を使用することにした。電解電流値を 15A に、電解還元水および電解酸化水の流量をともに約 2 L/min に設定し、電解還元水を生成した。表 1 に生成直後の NaCl 電解還元水、およびその pH 値に合わせて作製した NaOH 溶液の特性値を示している。表中の ER water(Electrolyzed Reducing water)、EC(Electrical Conductivity)、DH(Dissolution Hydrogen)およ

Table 1 Characteristics of NaCl ER water and NaOH solution

	NaCl ER water	NaOH solution
pH	12.31	12.32
ORP mV vs. Ag/AgCl	-892	103
EC mS/m	252	265
DH ppm	0.72	0.00
DO ppm	2.28	8.84

Table 2 Chemical composition of optical glass test pieces

	Composition wt%	
	A type	B type
SiO_2	81	55 ~ 65
B_2O_3	13	8 ~ 13
Al_2O_3	2	13 ~ 18
Na_2O & K_2O	4	0
BaO , CaO , SrO & ZnO	0	10 ~ 25

* 原稿受付 平成 23 年 7 月 8 日

** 正 会 員 信州大学教育学部（長野市西長野 6 の口）

*** 学生会員 信州大学大学院（長野市西長野 6 の口）

† 正 会 員 ㈱ニットー（長野県須坂市大字八重森 2-2）

†† ㈱ニットー（長野県須坂市大字八重森 2-2）

び DO(Dissolved Oxygen)はそれぞれ電解還元水、電気伝導率、溶存酸素および溶存酸素の略称である。同 pH 値の NaOH 溶液と比べ、ORP 値がマイナス側に大きく、溶存酸素濃度が高く、溶存酸素濃度が低くなっているのは電解還元水の特徴であると言える。

光学ガラス試料片は A と B の 2 タイプのものを使用し、その化学組成を表 2 に示す。試料片は大きさが 50mm×50mm、厚さが約 0.7mm となる。試料片の表面状態は、購入した素材のままのものと、表面に研磨加工を施したものの 2 種類を使用した。

2.2 光学ガラスに対する電解還元水のエッチング作用

光学ガラスの表面に対する電解還元水のエッチング作用を明らかにするために、表 1 に示している電解還元水および NaOH 溶液に試料片を浸漬する実験を行った。各種溶液 200 mL に試料片を 1 枚 10 時間浸漬し、1 時間ごとに試料片の重さを分解能が 0.1 mg の電子天秤 (島津製作所, AUW220) によって測定した。その際、試料片を純水でリンスし、アセトンによる置換処理を行ったあと、ドライヤで乾燥した。なお、浸漬溶液の温度は約 20℃である。以降の実験も同様の溶液温度で行った。

2.3 光学ガラスの表面形状および化学組成への影響

電解還元水が光学ガラスの表面形状および表面層における化学組成に与える影響を明らかにするために、ガラス試料片を表 1 に示している電解還元水および NaOH 溶液に 100 分浸漬し、表面形状および表面層における化学組成を評価することにした。浸漬処理時、各種溶液の量は 2.2 のエッチング性能実験と同様に 200 mL に設定した。表面形状に与える影響の解明に関する実験では、表面の平滑度が高い研磨工程後のものを使用した。これに対して、表面層の化学組成に与える影響の解明実験では、購入した素材のままのものを使用した。なお、試料片は、各種溶液に浸漬したあと、純水で 1 分間程度のリンスをして、アセトンによる置換処理を行い、ドライヤで乾燥した。

光学ガラスの表面形状に及ぼす電解還元水の影響を明らかにするために、浸漬処理を行ったあとの試料片および浸漬処理を行っていない試料片の表面形状について、AFM(Digital Instruments 社, D3100HP-2 NS3A)を用いて測定をし、比較および評価を行った。

電解還元水が光学ガラスの表面層における化学組成への影響を明らかにするために、電解還元水および NaOH 溶液に 100 分浸漬した試料片、および浸漬処理を行っていない試料片の表面について、ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, 島津製作所/Kratos 社製, AXIS HS3.5) 分析を行った。分析領域は約 300 μm×700 μm となっている。なお、ESCA 分析は、A タイプの試料片のみについて行った。

2.4 研磨工程後のガラス試料片の表面洗浄

研磨工程後、ガラス表面に付着している研磨材微粒子除去洗浄を行う必要がある。研磨材微粒子の除去洗浄は、一般的に研磨工程の直後で行うものであるが、製造プロセス上の都合で研磨後のガラス試料片を純水などの溶液に一定時間保管してから行う場合もある。この場合の研磨材微粒子の除去は、研磨工程の直後と比べ難しくなる。本研究では、電解還元水を直接洗浄溶液として使用するまに、研磨後のガラス試料片を電解還元水に保管した場合の研磨材微粒子の除去に効果の有無を確認することにした。1 時間の研磨加工を行った試料片を表 1 に示している電解還元水、NaOH 溶液および純水(電気伝導率が約 0.03mS/m)に 24 時間浸漬してから、現状の洗浄工程と同様に超

音波を併用し、純水で 1 分間の洗浄を行った。超音波洗浄器 (株式会社エネディ, US-1K) の周波数は 38kHz である。試料片の 24 時間浸漬用の各種溶液の温度は 20℃であり、超音波洗浄を行うとき、洗浄溶液である純水の温度を 20℃, 40℃および 60℃の 3 種類に設定した。また、洗浄実験用の試料片を研磨するとき、研磨スラリーは洗浄工程において最も除去されにくいコロイダルシリカ (SiO₂) (株式会社フジミインコーポレーテッド, COMPOL-80) を使用した。

洗浄後の試料片表面の清浄度については、ハロゲン光源と集光レンズ付きの光ファイバー照明を用いて目視観察を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬によるエッチング実験

電解還元水および NaOH 溶液に A タイプの試料片を 10 時間浸漬したエッチング実験結果を図 1 に示す。B タイプは A タイプと比べ、エッチング量がわずかながら大きくなっているが、浸漬溶液の種類による相違は A タイプと同様な傾向になっているので、図示を省略する。浸漬による試料片の重さ減少量から求めた平均的なエッチング深さも同図に示している。なお、エッチング深さは、ガラス試料片の両面からエッチングが進行すると考えた場合の片面に対する値である。この実験結果から、光学ガラスの表面に対する電解還元水のエッチング作用は、現状の製造工程に使用している NaOH 溶液と同様のレベルであると言える。また、浸漬前の試料片の重さが 4.3667 g に対して、電解還元水への 10 時間浸漬による重さ減少量が 0.0001g となっているため、電解還元水が光学ガラス表面に対するエッチング作用は微弱的であると言える。10 時間の浸漬によるエッチング深さが 20 nm 未満となっていることから同様なことが言える。これは、電解還元水は、ガラスの主成分である SiO₂⁶⁾ に対するエッチング作用が小さいためと考えている。

3.2 光学ガラスの表面形状への影響

浸漬処理を行っていない試料片、電解還元水および NaOH 溶液に 100 分浸漬した試料片について、AFM による表面形状の測定結果を図 2 に示す。また、同図は、もっとも平滑に研磨された B タイプの試料片の測定結果であり、タイプ A の試料片について同様の傾向になっているので図示を省略する。この実験結果からつぎのことが言える。

表面粗さ Rms については、どちらの試料片も 0.2~0.3nm で同様のレベルになっている。これに対して、最大高さ Rmax については、同図 (a) の未浸漬の試料片と比べ、同図 (b) の電解還元水に浸漬したものは小さく、同図 (c) の NaOH 溶液に浸漬し

Fig.1 The relation between immersing time and weight decrease (Immersing temperature is 20℃)

(a) Non-immersed

(b) Immersed into ER water for 100 minutes

(c) Immersed into NaOH solution for 100 minutes

Fig.2 AFM image of the surface of test pieces (B type)

Fig.3 Change of chemical composition about surface layer by the immersion

た試料片は大きくなっている。これは AFM のイメージ画像とも一致している。

電解還元水への浸漬による Rmax 値が小さくなっているのは、浸漬によって、試料片表面に付着していた異物が除去されたため、また NaOH 溶液への浸漬による Rmax 値が大きくなっているのは、新たな異物が付着したためと考えている。電解還元水と NaOH 溶液は同じアルカリ性であるが、酸化還元電位、溶存水素濃度および溶存酸素濃度が異なっている。電解還元水は、NaOH 溶液と比べ、溶存水素濃度が高く、溶存酸素濃度が低い。溶存水素および溶存酸素の作用、さらにその両者の総合作用を反映している酸化還元電位の働きによって、電解還元水に浸漬すれば、異物および研磨材微粒子を除去しやすく、再付着しにくくなると思われるが、詳細なメカニズムの解明について今後の検討課題とする。

3.3 光学ガラスの表面層における化学組成への影響

3.3.1 表面層の化学組成

ESCA 分析のナロースキャンスペクトルに基づき、算出した各試料片の表面層における化学組成は図 3 に示す。この分析結果からつぎのことが言える。浸漬処理を行っていない試料片と比べ、電解還元水および NaOH 溶液に 100 分浸漬した試料片について、試料片の主成分である O, Si, B, Na および、汚染が原因であると推測される C の濃度は同様であり、含有量の少ない Al と K においてはわずかながら差異がある。Sn は試料片の組成成分ではなく、ガラスの製造工程による汚染と考えている。また、本分析により得られた試料片の主な成分元素の比率は表 2 に示しているものとほぼ一致している。このことから、電解還元水は、光学ガラスの表面層における化学組成に大きな影響を与えないと判断した。

3.3.2 表面層における化学結合状態

試料片の主な構成成分である Si, B, Na および Al に関する ESCA のナロースキャンスペクトルを図 4 に示す。同図 (a), (b), (c) および (d) はそれぞれ Si, B, Na および Al に関するものである。この主な組成元素の化学結合状態の分析結果から、電解還元水は現状の製造工程に使用されている NaOH 溶液と同様に、浸漬処理によってガラス試料片の表面層における主な元素の化学結合状態に影響を与えないと言える。すなわち、電解還元水および NaOH 溶液に 100 分浸漬しても、主な構成成分である Si, B, Na および Al の化学結合状態はそれぞれ SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O および Al_2O_3 となり、未浸漬処理の試料片と全く同様になっている。この実験結果により、電解還元水および NaOH 溶液のようなアルカリ性溶液は、Si, B, Na および Al に対してエッチング作用があり⁸⁾、長時間で浸漬するとこれらの元素の化学結合状態に影響を与える恐れがあるが、室温においては SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O および Al_2O_3 のような化合物に影響を与えないことが明らかとされた。

試料片表面層における O の化学結合状態について、ナロースキャンスペクトルにより電解還元水および NaOH 溶液に浸漬した試料は、未浸漬処理の試料と全く同様になっているので、分析結果の図示を省略する。

外気などの環境から試料片表面に付着したと思われる C および Sn のナロースキャンスペクトルを図 5 に示す。同図 (a), (b) はそれぞれ C と Sn に関するものである。K のナロースキャンスペクトル、Na のサブピークの部分もそれぞれ同図 (a), (b) に示している。この分析結果からつぎのことが言える。まず、C の主な化学結合状態について、電解還元水および NaOH 溶液に

Fig.4 Narrow scanned-spectrum of ESCA about main elements

Fig.5 ESCA result about pollution elements

浸漬した試料は、未浸漬処理のものと同様に、C-C、C-H、いわゆる有機物結合となっている。このほかに強度が微弱であるが、C-O、COO、すなわちCO、CO₂も存在している。このことから、試料片表面に付着しているCは主に有機物による汚染と判断した。また、3.3.1からも、電解還元水およびNaOH溶液への浸漬により、C汚染量に大きな影響を与えないと判断できる。つぎにSnについて、未浸漬処理の試料に関するナロースキャンスペクトルにおいて、Snの結合エネルギーとなる486.3 eVの近辺にピークが存在している。これに対して、電解還元水およびNaOH溶液に浸漬した試料片のナロースキャンスペクトルにはSnの結合エネルギーを示すピークが存在しない。すなわち、電解還元水およびNaOH溶液への浸漬により、試料片の構成成分ではなく、ガラスの製造工程から付着したと思われるSnが除去されたと考えられる。一般的に、ガラス板はフロート法により製造され、すなわちガラス融液を溶融錫の上に流れ出すことで、ガラス板を形成している。Snの付着はこの工程において発生したと思われる。

KおよびNaのサブピークの部分においても、電解還元水およびNaOH溶液に浸漬した試料は、未浸漬処理のものと同様になっているので、これらの溶液への浸漬により光学ガラス表面層における化学組成に悪影響を与えないと判断した。

3.4 電解還元水による表面洗浄の効果

表1に示している電解還元水、NaOH溶液および純水に24時間浸漬してから、超音波を併用して純水により洗浄を行ったAタイプの試料片表面に関する観察結果を図6に示す。Bタイプは同様な傾向になっているので図示を省略する。同(a)、(b)および(c)はそれぞれ電解還元水、NaOH溶液および純水に24

(a) NaCl ER water

(b) NaOH solution

(c) Pure water

Fig.6 The outward appearance of the test pieces surface after wash (Before wash, immersed into each solution for 24 hours)

時間浸漬したあと、洗浄を行ったものである。また、同図は洗浄温度が40℃のものであり、20℃および60℃のものは同様にもなっているので省略する。

この実験結果から、試料片の表面清浄度について、電解還元水に浸漬した場合はもっとも高く、そのつぎは純水に浸漬したものであり、もっとも低くなっているのはNaOH溶液に浸漬したものであると確認できる。このことから、研磨後の試料片を電解還元水に浸漬した場合、洗浄工程において研磨材微粒子が除去されやすくなると同時に、研磨面に研磨材微粒子などが再付着されにくくなったと推測される。

純水およびNaOH溶液と比べ、電解還元水に浸漬した場合、洗浄後の試料片表面の清浄度が高くなっているのは、電解還元水のアルカリ性、高溶存水素濃度、低溶存酸素濃度などの特性に起因していると考えられる。まず、アルカリ性の溶液においては、ガラス研磨面および研磨材微粒子の表面のどちらにおいてもマイナスゼータ電位になり、電気的な反発力によって微粒

子を研磨面から引き離すことができる。また、同様の理由で、研磨材微粒子がアルカリ性溶液中に均一に分散され、研磨面への再付着量が少なくなる。これは、NaOH溶液においても同様である。つぎに、溶存酸素濃度が低く、溶存水素濃度が高くなると、活性になっているガラス研磨面において、水素原子あるいは分子の還元作用、さらに水素終端化作用⁹⁾により表面が不活性になり、異物との化学反応が発生しにくく、異物の付着もしにくくなる可能性がある。これは電解還元水がNaOH溶液と異なっているところである。NaOH溶液に浸漬した場合、洗浄後の試料片表面に残っている異物は、溶液中のNa⁺や研磨材微粒子などが活性となっている研磨面との化学反応物であると推測されるが、詳細について今後表面分析などにより解明していく予定である。

このことから、電解還元水を研磨後のガラス表面洗浄に応用する場合、純水およびNaOH溶液と比べ洗浄効果が期待できると考えられ、環境に優しい、洗浄効果が期待できる光学ガラスの表面洗浄方法を開発するための示唆を得た。今後、電解還元水を光学ガラス研磨および洗浄工程に応用するために、引き続き検討していく予定である。

4. 結 言

以上の検討によって、以下のことを明らかにした。

- (1) 希薄NaCl電解還元水は、化学薬液NaOHと同様に光学ガラスの表面に対するエッチング作用が微弱的である。
- (2) 電解還元水は光学ガラスの表面形状に悪影響を与えない。また、NaOH溶液と比べ、電解還元水への浸漬処理により、異物が光学ガラスの表面に付着しにくくなる。
- (3) 電解還元水は、光学ガラスの表面層における化学組成、構成元素の化学結合状態に影響を与えない。
- (4) 純水およびNaOH溶液と比べ、電解還元水に浸漬した場合、洗浄後のガラス表面における清浄度が高い。

謝 辞

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(C)、課題番号22560717平成23年度）を得て行われたものであることを付記し、ここに深く謝意を表す。また、卒論学生小池沙知、小川彩、北川大貴諸君に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 1) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 原 宏, 山崎隆夫, 若林信一: 電解還元水を用いた炭素鋼のエンドミル加工, 日本機械学会論文集 C 編, **71**,710 (2005) 3074.
- 2) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 原 宏, 山崎隆夫, 若林信一: 電解還元水を用いたステンレス鋼のエンドミル加工, 日本機械学会論文集 C 編, **72**,718 (2006) 1987.
- 3) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 原 宏, 若林信一: 電解還元水を用いたアルミニウム合金のエンドミル加工, 日本機械学会論文集 C 編, **72**,722 (2006) 3398.
- 4) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 田中博志, 山崎隆夫, 若林信一, 佐藤元太郎: 電解還元水を用いた炭素鋼切削面の脱脂洗浄, 精密工学会誌, **70**,2(2004)281.
- 5) 佐藤運海, 市川浩一郎: 希薄NaCl電解還元水を用いたシリコンウエハの精密研磨, 精密工学会誌, **72**,10(2006)1247.
- 6) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 若林信一, 佐藤元太郎: 電解水を用いたシリコンウエハの超精密洗浄, 精密工学会誌, **71**,6(2005)756.
- 7) 佐藤運海, 竹ノ内敏一, 山崎隆夫: 希薄NaCl電解水の基本特性の解明, 精密工学会誌, **75**,7(2009)902.
- 8) M.Pourbaix: atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution, NACE International Cebelcor(1974)459.
- 9) 都田昌之: 初歩から学ぶ機能水 目的に合った水を作る, 日本産業洗浄協会 (2004) 134.