

## シリカガラスにおける点欠陥 I

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域

梶原 浩一

## Point defects in silica glass I

Koichi Kajihara

Department of Applied Chemistry for Environment, Graduate School of Urban Environmental Sciences,  
Tokyo Metropolitan University

## 1. はじめに

結晶での欠陥（格子欠陥）は「原子の規則配列が局所的に乱れた状態」として定義され、孤立した欠陥である点欠陥のほかに、線欠陥（転位）や面欠陥などがある。一方、非晶質は原子配列がランダムとされているが、規則性を欠いているのは中・長距離秩序で、第一配位圏の短距離秩序は対応する結晶と大差ないことが多い。ゆえに、非晶質でも「短距離秩序が局所的に乱れた状態」として点欠陥を定義できる。本稿では以降、欠陥とは点欠陥をさすものとする。

ガラスには多くの種類があるが、本稿では、単成分ガラスで高純度品が入手しやすいため、欠陥に関する理解が最も進んでいると考えられるシリカガラスに内容を絞り、2回に分けて解説する。本号では主に欠陥の種類、濃度、成因について、次号では主に評価法について述べる。

## 2. シリカガラスの欠陥

シリカガラスは非晶質のシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) であ

る。図1にシリカガラスと、代表的な結晶性シリカである $\alpha$ -石英の構造の模式図を示す。これらはともに $\text{SiO}_4$ 四面体の頂点共有という共通の構造をもっており、違いはSi-O網目のトポロジーのみである。

非晶質の欠陥は、歴史的には1956年、R. A. Weeksによってシリカガラスで初めて認知された。<sup>1)</sup>彼は、ケイ素ダングリングボンド ( $E'$  中心,  $\equiv \text{Si}^\cdot$ , 黒丸は不対電子, 三本線は架橋酸素との3本の結合を表す) の電子常磁性共鳴 (EPR) スペクトルが、 $\alpha$ -石英で同定されていたもの ( $E'_1$  中心) と類似していたことを根拠に、非晶質でも格子欠陥という概念が成り立つと主張した。この提案は現在では広く受け入れられている。

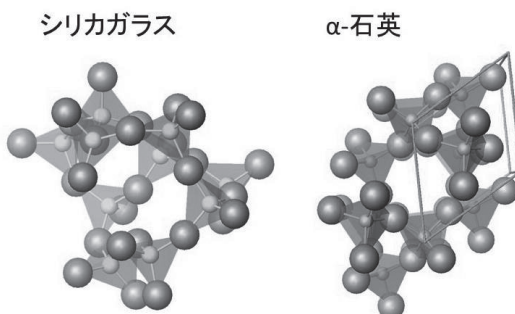


図1 シリカガラスと $\alpha$ -石英の構造の模式図。大きい球がO原子、四面体の中心の球がSi原子、 $\alpha$ -石英の図の枠線は単位胞を表す。

〒192-0397

八王子市南大沢1-1

TEL 042-677-2827

FAX 042-677-2827

E-mail: kkaji@tmu.ac.jp

表1にシリカガラスで見出された主要な欠陥を一覧する。<sup>2-9)</sup> Si-O 網目に付随した真性欠陥には、O/Siの化学量論比が局所的に2未満である酸素欠乏型と、2を超える酸素過剰型のものがある。これらの一部は不対電子をもったラジカル(ダングリングボンド)となるが、Si-O結合は安定で反応性が低いため、活性ラジカルを安定に保持できる。また、シリカガラスの架橋酸素はホールを捕獲でき、自己束縛ホール(STH)となる。STHは通常~200K以下の低温でのみ安定であり、室温では電子と再結合して元の架橋酸素に戻るが、室温での観測例もある。<sup>9)</sup> 外因性欠陥となる不純物元素には、天然石英中の金属元素やSiCl<sub>4</sub>中のClなど原料に由来するもの、水素のように酸水素炎に由来するもの、光ファイバー中のゲルマニウムや希土類など意図的に添加されるもの、アルカリ金属のように合成過程で偶発的に混入するものなどがある。これらのうちH, Cl, Fは、Si-O網目を切断する≡SiX(X=H, OH, F, Cl)型の欠陥となる。また、シリカガラスは密度が低く(~2.2 g cm<sup>-3</sup>) Si-O網目が疎なため、すきまに気体分子などが取り込まれたり、ラジカ

ルなどの反応しやすい化学種が安定に包接されたりする。<sup>4,7,8)</sup> このすきまが拡散経路となるためシリカガラスの気体透過性は他のガラスに比べて大きく、Siの熱酸化による非晶質シリカ絶縁膜の形成などにも利用されている。

表1に示した欠陥は、いずれもSiO<sub>2</sub>の化学量論性や帯電状態の局所的乱れ(「化学的不規則性(chemical disorder)」)である。一方、これらが存在せずとも、シリカガラスは原子配列に中・長距離秩序がない点で結晶とは異なる。その本質はSi-O網目のトポロジーの乱れであり、主としてSi-O-Si結合角の分布として可視化できる(例えば<sup>9,10)</sup>)。これらは、前述の「化学的不規則性」に対し、「物理的不規則性(physical disorder)」とみなせる。<sup>11,12)</sup>

### 3. 欠陥の濃度

シリカはSi-O結合が強いため化学量論性が良い。そのため、欠陥の濃度は一般にSiやOの濃度に比べて数桁低く、ppm, ppbなどの単位<sup>1</sup>で表されることが多いが、本稿では1 cm<sup>3</sup>あたりの数として欠陥濃度を表す。1 cm<sup>3</sup>のシリカガラス(密度2.2 g cm<sup>-3</sup>)はSiを2.2 × 10<sup>22</sup>

表1 シリカガラスにおける主要な欠陥

分類	欠陥種(名称)
酸素欠乏型欠陥	≡Si-Si≡ (Si-Si結合, ODC(I)), $\ddot{\text{Si}}-$ (2配位Si, ODC(II) <sup>3</sup> ), ≡Si <sup>•</sup> (ケイ素ダングリングボンド, E'中心) <sup>4</sup>
酸素過剰型欠陥	≡SiO <sup>•</sup> (酸素ダングリングボンド, 非架橋酸素ホール中心(NBOHC)) ≡SiOO <sup>•</sup> (パーオキシラジカル(POR)), ≡SiOOSi≡ (パーオキシ結合)
荷電欠陥	≡Si <sup>•</sup> O <sup>•</sup> Si≡ (自己束縛ホール(STH))
外因性欠陥・外因性荷電欠陥	≡SiOH, ≡SiH, ≡SiF, ≡SiCl ≡Si <sup>•</sup> OAl≡ (アルミニウム酸素ホール中心(AIOHC)) ≡Ge <sup>•</sup> (ゲルマニウムE'中心), ≡Ge <sup>•-</sup> (ゲルマニウム電子中心(GEC)) ≡P <sup>•-</sup> (リン電子中心(PEC), P <sub>2</sub> ), =PO <sub>2</sub> <sup>•</sup> (リン酸素ホール中心(POHC))
格子間化学種	H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HCl, ClClO, H <sup>•</sup> , Cl <sup>•</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>•</sup> , HO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , <sup>•</sup> OH, NO <sub>2</sub> <sup>•</sup> , HC <sup>•</sup> O

<sup>1</sup> 重量分率(ppmw, ppbw)であることが多いが、数分率(ppma, ppba)の場合もあるので注意を要する。

<sup>2</sup> Siは $\rho \times N_A / M_{\text{SiO}_2} = 2.2 \times 6.022 \times 10^{23} / (28.0855 + 15.9994 \times 2) = 2.2 \times 10^{22}$ 個、Oはこの2倍。

<sup>3</sup> 通常のSi-Si結合より結合距離の長いunrelaxed oxygen vacancy (≡Si<sup>•</sup>Si≡)は、かつてODC(II)に帰属されていたが、現在その存在はほぼ否定されている(例えば<sup>9)</sup>)。

<sup>4</sup> E'中心にはいくつか種類があるが、この構造のものはE'中心とよばれている。

個, O を  $4.4 \times 10^{22}$  個含む<sup>2</sup>ことを覚えておく  
と計算に便利である。表2にシリカガラスにお  
ける欠陥の濃度と検出下限濃度のおよその目安  
をまとめた。天然石英を熔融して得られる熔融  
シリカガラスに比べ、るつぼを使わず、蒸留精  
製された  $\text{SiCl}_4$  などのシラン系化合物から気相  
合成される合成シリカガラスは高純度で欠陥濃  
度も低い。しかし、酸水素炎由来の  $\text{SiOH}$  基や、  
原料・脱水剤由来の  $\text{Cl}$  を比較的高濃度  
( $\sim 10^{19-20} \text{ cm}^{-3}$ ) に含むことがある。一方、 $\text{SiOH}$   
基は波長  $\sim 1.4 \mu\text{m}$  に  $\text{O}-\text{H}$  伸縮振動の倍音吸  
収を与え、光通信用ファイバーの主な透過損失  
要因となるため、これらの用途では  $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$   
以下まで除去される。このように、欠陥や不純  
物は低濃度でも光吸収や発光が無視できない場  
合があることから、その検出と低減は光学用シ  
リカガラスの高品質化に欠かせない。

欠陥の濃度は低いいため、測定法は、高感度で、  
欠陥に対して選択的であることが望ましい。汎  
用的な構造・組成分析法である X 線回折法、核  
磁気共鳴法、X 線光電子分光法、蛍光 X 線分析  
法などの検出下限濃度は一般に  $1-0.1\%$  ( $10^{19}$   
 $-10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) のため、欠陥に対しては感度不足  
であることが多い。この主な理由は、非選択的、  
すなわち欠陥部位とそれ以外の部位(背景)か  
らの応答が同程度のため、欠陥による信号が背  
景信号に埋もれやすいことである。なお、回折

法や核磁気共鳴法は、 $\text{Si}-\text{O}$  網目のトポロジー  
の乱れである「物理的不規則性」の解析では有  
力な手段となるが、詳細は紙数の都合で割愛す  
る。

#### 4. 欠陥の生成

欠陥は、製造時に形成されるものと、使用時  
に形成されるものがある。製造時に酸水素炎  
で加熱されたシリカガラスは炎中の  $\text{H}_2\text{O}$  に由来  
する  $\text{SiOH}$  基を含む。一方、 $\text{SiOH}$  基濃度の低い  
無水シリカガラスでは、 $\text{SiOH}$  基を除く際に酸素  
欠陥が形成されることがある。また、光ファイ  
バーは紡糸時に大きく変形し、その際に多数の  $\text{Si}$   
 $-\text{O}$  結合が切断されてダングリングボンドを生  
じる。これらの大部分は再結合して  $\text{Si}-\text{O}$  結合  
に戻るが、一部は回復しきれずに紡糸誘起欠陥  
としてガラス中に残留する(例えば<sup>13,14</sup>)。

過冷却液体であるガラスの構造の乱雑さ(物  
理的不規則性)の程度は構造凍結直前の保持温  
度に依存する。その指標のひとつに3員環( $\text{Si}-$   
 $\text{O})_3$ <sup>15</sup>がある。この構造の  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合角は $\sim$   
 $130.5^\circ$ で、安定角とされている $\sim 144^\circ$ より小さ  
く、歪んだ状態にある。3員環は、 $\alpha$ -石英などの  
シリカガラスより高密度の結晶性シリカには存  
在しない。3員環の全対称伸縮振動による $\sim 606$   
 $\text{cm}^{-1}$ のラマンピーク強度は熱処理温度が高く  
なるほど大きくなり、過冷却液体の乱雑さ(仮想

表2 シリカガラス中の欠陥の濃度と検出下限濃度のおよその目安

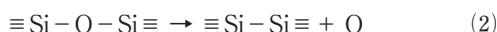
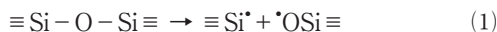
log [濃度 / $\text{cm}^{-3}$ ]	
22	格子原子の濃度 ( $\text{Si}: 2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , $\text{O}: 4.4 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ )
21	フッ素 ( $\text{SiF}$ 基) の固溶上限濃度
20	直接法によるシリカガラス中の $\text{SiOH}$ 基濃度
19	無水合成シリカガラス中の $\text{SiCl}$ 基濃度 ( $\text{Cl}$ 系ガスで脱水されたもの)
18	$\text{ArF}$ , $\text{KrF}$ エキシマレーザー用シリカガラス中の $\text{SiOH}$ 基濃度 熔融シリカガラス中の $\text{Al}$ 濃度
17	赤外, ラマン分光法による欠陥検出下限濃度 (バルク状試料)
15	光通信用ファイバー中の $\text{SiOH}$ 基濃度
14	光吸収法, 発光法, EPR 法による欠陥検出下限濃度 (バルク状試料)

温度)に対応することが示された。<sup>16)</sup>

使用時に形成される欠陥の代表例は、放射線やレーザー光、紫外光、電子線などの照射で生じる照射誘起欠陥である。これらの生成機構は大きく2つに分けられる。ひとつは中性子線や電子線、イオンビームのような粒子線の照射で起こる、物理的衝突による原子の弾き出しである。もうひとつは電子励起という、バンド間励起で生じた電子-ホール対や励起子のために結合が弱められて欠陥形成に至る電子的な過程であり、X線やγ線、レーザー光のような電磁波の照射によって起こる(例えば<sup>17, 18)</sup>)。両者とも、欠陥形成と並行して、Si-O結合の組み替えによる密度変化(多くの場合高密度化)とそれによる屈折率変化を伴う。このように形成された準安定なガラス網目も物理的不規則性の一環である。照射誘起屈折率変化は、高い精度と解像度を要求される光リソグラフィ用の硝材で問題となる。他方、ファイバー回折格子の作製には欠かせない現象である。<sup>19)</sup>

歪んだSi-O-Si結合は、シリカガラスの紫外吸収端付近に光吸収を示す。<sup>12)</sup>波長157 nmのF<sub>2</sub>レーザーはこの光吸収帯を直接励起してダングリングボンド対を形成する。SiF基は欠陥の一種であるものの、それ自身はシリカガラスの透明領域中に光吸収を与えず、Si-O網目の切断によって粘度を低下させて構造緩和を促し、歪Si-O-Si結合を低減できる。フッ素ドーピングシリカガラスはF<sub>2</sub>レーザーに対する照射耐性に優れており、「モディファイドシリカ」とよばれている。<sup>11)</sup>

シリカガラスでは以下の2つの真性欠陥過程が知られている。



(1)はSi-O結合の切断によるダングリングボンド対(E'中心とNBOHC)の形成、(2)はSi-O-Si結合が格子間Oと酸素欠陥とに分解するFrenkel過程である。(1)で生じるダングリングボンドは光吸収法や電子常磁性共鳴(EPR)

法で容易に検出できる。一方(2)は、生じる酸素欠陥が真空紫外分光法以外では検出しにくいという、格子間Oには直接的な検出手段がないため、過小評価されていた。しかし、電子励起されたα-石英では(1)は観察されず、(2)のみが起こる。このような背景から、最近、γ線照射した高純度合成シリカガラスで全生成欠陥種の定量が行われ、シリカガラスでもα-石英と同様(2)が主過程であることが示された。<sup>20, 21)</sup>また、天然石英から水熱合成されたα-石英では金属不純物の影響が無視できなかったが、高純度合成シリカガラスから合成された高純度α-石英を用いることで、(2)が不純物によらず進行することが示された。さらに、その効率はシリカガラスに比べて~1桁低く、歪Si-O-Si結合のないα-石英では欠陥形成が抑制されることが明らかとなった。<sup>22)</sup>

(次号に続く)

#### 参考文献

- 1) R. A. Weeks, J. Appl. Phys. 27, 1376 (1956)
- 2) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 239, 16 (1998)
- 3) L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano, Proc. SPIE 4347, 155 (2001)
- 4) D. L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. 99, 923 (1991)
- 5) D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids, 352, 2601 (2006)
- 6) D. L. Griscom, E. J. Friebele, K. J. Long, J. W. Fleming, J. Appl. Phys. 54, 3743 (1983)
- 7) K. Awazu, H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids 179, 214 (1994)
- 8) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, J. Non-Cryst. Solids 354, 224 (2008)
- 9) P. V. Sushko, S. Mukhopadhyay, A. S. Mysovsky, V. B. Sulimov, A. Taga, A. L. Shluger, J. Phys. Condens. Matter 17, S2115 (2005)
- 10) K. Kajihara, J. Ceram. Soc. Jpn. 115, 85 (2007)
- 11) 細野秀雄, 応用物理 69, 415 (2000)
- 12) H. Hosono, Y. Ikuta, T. Kinoshita, K. Kajihara, M. Hirano, Phys. Rev. Lett. 87, 175501 (2001)
- 13) E. J. Friebele, G. H. Sigel, Jr., D. L. Griscom, Appl. Phys. Lett. 28, 516 (1976)

- 14) 花房広明, セラミックス 21, 860 (1986)
- 15) F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids 49, 53 (1982)
- 16) A. E. Geissberger, F. L. Galeener, Phys. Rev. B 28, 3266 (1983)
- 17) N. Itoh, A. M. Stoneham, Material Modification by Electronic Excitation, Cambridge University Press (2001)
- 18) 梶原浩一, 細野秀雄, セラミックス 40, 200 (2005)
- 19) 西井準治, 金高健二, 応用物理 68, 1140 (1999)
- 20) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, Phys. Rev. B 78, 094201 (2008)
- 21) 梶原浩一, NEW GLASS 25, 12 (2010)
- 22) K. Kajihara, L. Skuja, H. Hosono, J. Appl. Phys. 113, 143511 (2013)