

# 工業製品としての要求特性からみたシリカガラス

福井大学工学部

葛生 伸

## Overview for Silica Glass Properties from View point of Industrial Application

Nobu Kuzuu

Faculty of Engineering, University of Fukui

### 1. はじめに

シリカガラスはランプの管球材料，理化学機器，分光測定用の光学セル，半導体デバイス製造関係の材料，光ファイバーなど様々な用途に用いられている<sup>1,2,3)</sup>。優れた特性をもった材料であるため，過酷な条件で使用されることも多い。それらの要求特性を満たすため，様々な製造方法が開発され，きめ細かい製造条件の検討がなされてきた。本稿では，シリカガラスの特性を工業製品応用の観点で述べる。

### 2. 製造方法と製品の要求特性

図1にシリカガラスの主な製造方法を示す<sup>2)</sup>。シリカガラスはシリカ粉末を熔融した熔融シリカガラスと液体材料を原料とした合成シリカガラスに大別できる<sup>1,2)</sup>。天然の石英粉を熔融した

熔融石英ガラスが古くから用いられてきた<sup>1,2)</sup>。熔融方法としては，酸水素等の火炎で熔融したものや電氣的に熔融したものがある。当初原料として天然の水晶を粉末にしたものを用いていたが，現在では純度およびコスト面からペグマタイト中の石英結晶を浮遊選鉱によって分離したものを用いている。2000年代に入ってから，ゾルゲル法によってつくられた合成シリカ粉を原料した合成粉熔融シリカガラスも製品化された<sup>4,5)</sup>。

熔融石英ガラスは，ランプ用管球材料，理化学用実験器具，半導体製造装置などにも用いら

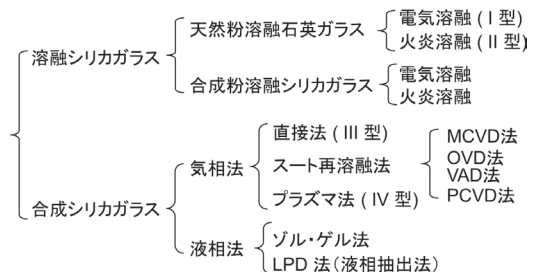


図1 シリカガラスの製造方法の分類。

〒 910-8507  
 福井市文京 3-9-1  
 TEL 0776-27-8664  
 E-mail: kuzuu@g.u-fukui.ac.jp

れている。レンズ、フォトマスク、光ファイバー、分光測定用の光学セルなどには合成シリカガラスが使われている。熔融石英ガラスが使われないのは、紫外線領域に欠陥構造による吸収帯が存在すること（図2）や光学的に観察される粒状構造の痕跡、脈理、気泡など光学材料として好ましくない性質があるためである<sup>6)</sup>。

合成シリカガラスとして、 $\text{SiCl}_4$ などのケイ素化合物を火炎中で加水分解して直接堆積ガラス化した直接法やシリカ粉末を合成してから焼結ガラス化したスト法が用いられている<sup>12)</sup>。直接法では、製造条件からOH基の残存が避けられない。通信用光ファイバー母材は気泡、OH基がない材料が必要である。そのため、スト法やプラズマ法が用いられている。様々の製造方法があるスト法の中でもVAD法は、芯や脈理がなく比較的大きいものを作成可能であるためレンズ材料やプリズムの材料として使用できる<sup>2)</sup>。

シリカガラスはステッパーの集光レンズや照明系のレンズなどの紫外線用の光学材料としても用いられている。これらの材料では、均質性ととも、エキシマレーザーなどに対する耐性が要求される<sup>2,3)</sup>。

ランプ管球材料や半導体製造に用いられる管や棒は原料粉を熔融したものを直接管や棒を製造している<sup>2)</sup>。このような製造方法では、材料のロスが少ない。一方、合成シリカガラス管は、一度円筒形に加工してから管に成形する必要がある<sup>1)</sup>。フォトマスクやTFTなどの基板の加工は、切断加工してから研磨する。そのためこれらの作成工程では、素材のロスが多い。そこで、古くからゾルゲル法や粉末焼結などで最終形状に近い材料をつくることも試みられてきた。しかしながら、多くの場合製品としての要求品質を得ることが難しい。

### 3. シリカガラスの光透過特性

シリカガラスは、幅広い波長領域での光をよく通す。図2に真空紫外から紫外領域の分光透

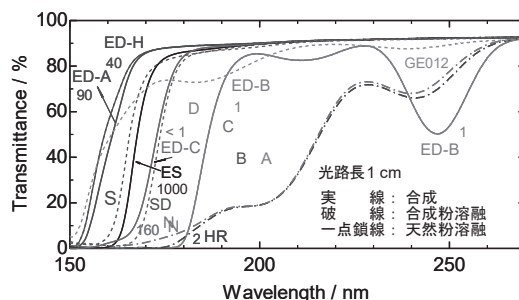


図2 各種シリカガラスの紫外・真空紫外吸収スペクトル。図中の数字はwt.ppm単位でのOH濃度を表す。

過率を図3に赤外線領域分光透過率を示す。図のサンプル名は商品名をそのまま用いている。

真空紫外領域では、様々な欠陥構造による吸収帯がみられる<sup>7,8)</sup>。熔融石英ガラス(一点鎖線)は波長が240~235 nmにピークを持つ $B_2$ 帯とよばれる吸収帯が存在する<sup>9)</sup>。 $B_2$ 帯には $B_{2\alpha}$ (245 nm [5.02 eV])および $B_{2\beta}$ (240 nm [5.15 eV])とよばれる2種の $B_2$ 帯があることが報告されている<sup>10)</sup>。火炎熔融では、 $B_{2\beta}$ が、電気熔融では $B_{2b}$ に $B_{2\alpha}$ が共存している<sup>9)</sup>。OH基もClも含まない合成シリカガラスであるED-Bには $B_{2\alpha}$ 帯が存在する。 $B_{2\alpha}$ 帯は真空紫外領域の160 nm (7.6 eV)にピークを持つ $B_{2\alpha}$ 帯よりもピーク強度が3桁程強い吸収帯を伴っている<sup>8,11)</sup>。そのため、ED-Bの透過率は比較的長波長の180 nm台で低下している。

OH基を含む合成シリカガラスであるES、ED-A、ED-H (OH濃度1000, 90, 40 wt.ppm)では、OH濃度の低下とともに、より短波長まで光を通すようになる。ここで、ESは直接法、“ED-”が付いたものはスト法のシリカガラスである。これらの違いは、OH基による吸収によるものである<sup>9)</sup>。塩素を1000 wt.ppm程度含有する無水合成シリカガラスED-Cでは、塩素による吸収のため170 nm台で透過率が低下している。

合成粉熔融石英ガラスのS(火炎熔融; OH基300 ppm程度)およびSD(電気熔融; OH基10~20 wt.ppm程度)はOH基を含む合成シリカ

ガラスと同様の曲線を描いている。S に関しては、吸収端が ES と ED-A の間にあるため、合成シリカガラスと同様の OH 基の影響を受けていると考えてよい。SD では、 $B_2\alpha$  帯は観測されないが 160 nm (7.6 eV) の吸収ピークが観測される。このため、吸収端は ED-C よりも、若干長波長から透過率の低下がはじまる。合成粉溶融石英ガラスでも GE012 では欠陥構造による吸収帯がみられる。

図 3 に赤外線領域の分光透過率を示す。2800, 2200, 1400 nm の吸収ピークはいずれも OH 基に関連した吸収ピークである。これらは、純粋に OH 基濃度によって決まる。そのため、2220 nm ( $4500\text{ cm}^{-1}$ ) および 2720 nm ( $3700\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収強度を用いて OH 濃度を定量している<sup>12)</sup>。

図 2 と図 3 の中間の波長領域での光吸収は見られない。ただし、光ファイバーの伝送特性に影響するレーリー散乱に関する伝送ロスが見られる<sup>7)</sup>。天然の溶融石英ガラスを熱処理したものに放射線や X 線を照射すると褐色に着色することがある。その際、着色部分はシリカガラスの原料粉での融着した界面に見られる。同様の粒状構造 (直径 0.1 mm 程度) は、表面を研磨して点光源の光をスクリーンに投影したときにも観察される。光ファイバーでは、レーリー散乱との兼ね合いで、波長 1550 nm に対する光に対して伝送効率が得られる。これは、図 3 に見られる。OH 基による 1400 nm 付近の吸収ピークに近く、長距離の光伝送特性に影響する。そのために、OH 基の無い材料が求められる。

半導体製造装置の炉芯管などでは、ガラス管を通しての赤外線透過による放射熱伝導が問題になる場合がある。そこで、フランジと蓋の間にパッキンの加熱を防ぐために微小な気泡が多数存在する不透明シリカガラスを溶接して赤外線の透過を防いでいる。

#### 4. シリカガラス使用時の特性変化

シリカガラスは製造時、あるいは使用時に長

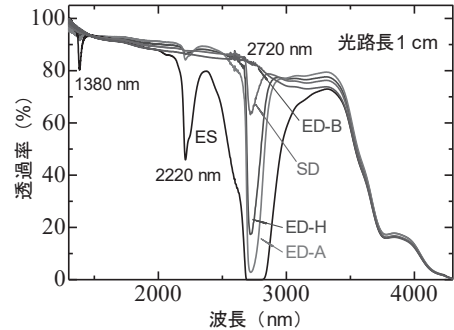


図 3 各種シリカガラスの赤外透過スペクトル

時間高温に保持されることが多い。用途によっては、紫外線、放射線に暴露されることがある。その際に骨格構造が変化することがある。構造変化は、バルクでの変化もあるが、表面から変化することも多い。したがって、使用にあたっては表面の存在を意識する必要がある。

#### 4.1 紫外線・放射線など

シリカガラスに紫外線や放射線を照射すると欠陥構造が生成し、吸収帯や発光帯が生じることがある<sup>7,8)</sup>。1880 年代中頃に、シリカガラスにドライエッチング後やエキシマレーザー照射時の赤色発光が問題になった<sup>2,3)</sup>。赤色発光はシリカガラス中の過剰酸素によるものであった<sup>2,3)</sup>。そこで、光ファイバーの放射線暴露下での欠陥生成やエキシマレーザー特性評価のため欠陥生成の研究が盛んに行われた<sup>7,8)</sup>。これらの用途には主に直接法やスト法を使用している。フッ素を含有させることで紫外線レーザー体制や  $F_2$  レーザーの波長 (157 nm) 領域の透過率を改善できる<sup>13)</sup>。

#### 4.2 温度による変形や構造変化

シリカガラスは、製造工程や使用時の高温保持によって性状が変化する。除歪のためのアニールは OH 濃度に関わらず  $1150^\circ\text{C}$  で熱処理することが多い。表面を平坦に研磨したものを接して、高温保持すると接合する。この現象を利用して分光測定用の光学セル、ビーム均一化

に用いられる蝸の目レンズ、マイクロリアクターなどを作製している。この接合温度も 1150 °C 以上である必要がある。この温度はガラス転移温度にほぼ対応するため<sup>14)</sup>、この温度を境としてボンドの開裂が始まることが考えられる。

溶融石英ガラスは 3 節で述べたように、 $B_2$  帯を持つ。火炎溶融石英ガラス (OH 含有) の  $B_2$  帯は、熱処理によって消滅するが、電気溶融石英ガラス (OH 無) では変化しない。この差は、吸収帯の原因になる欠陥構造に配位している OH 基有無によるものと考えている<sup>15)</sup>。

ガラス構造が固定されたと考えられる温度が仮想温度である<sup>16)</sup>。仮想温度は赤外線領域の吸収ピーク  $2260\text{ cm}^{-1}$  付近の吸収ピークまたは  $2260\text{ cm}^{-1}$  付近の反射ピーク位置によって求めることができる<sup>17)</sup>。仮想温度は加工時や使用時に変わる可能性がある。熱処理の他、酸水素火炎でのガス加工<sup>18)</sup> やランプの点灯<sup>19)</sup> などによって変わる例が報告されている。

シリカガラスの仮想温度を表すピークは、Si-O-Si 結合角に関係している<sup>17)</sup>。このピーク位置の熱処理に伴う時間変化は構造緩和の指標となる。このような構造の緩和時間は OH 濃度に依存する。OH 基が 1000 wt.ppm のシリカガラスの構造緩和時間は無水のシリカガラスに比べて 3 桁程度短い<sup>20)</sup>。表面付近ではバルクよりも構造緩和が速い<sup>17)</sup>。

### 4.3 シリカガラスの粘度

半導体製造装置では、シリカガラス製品を 1200 °C 程度以上の温度で用いることもある。その時、変形が問題になる。粘度は、OH 濃度によって変化する。図 4 に 1200 °C での粘度の OH 濃度依存性を示す<sup>21)</sup>。OH 濃度の増大とともに、粘度は低下する。ただし、同じ OH 濃度でも合成シリカガラスに比べて、天然粉を原料とした溶融石英ガラスの方が高い粘度を示す。これは、溶融石英ガラスには、10 wt.ppm 程度の Al を含むためである<sup>22)</sup>。図 5 に各種シリカガラスの粘度の温度依存性を示す<sup>21)</sup>。約 1500 °C よりも

低い温度では、OH 濃度によって異なるが、約 1500 ~ 1400 °C で同じ温度依存線に収束している。

### 4.4 高温での雰囲気効果

シリカガラスを熱処理したときには、雰囲気の影響を受ける。シリカガラス製品の多くは、除歪のためアニールや接合、酸水素火炎による加工を大気中で行う。このとき、シリカガラス中の OH 濃度は、表面付近で増減する<sup>18,23)</sup>。熱処理による表面付近での OH 基変化はガラスの均質性や歪などにも影響するので注意が必要である。OH 基の多いものでは、表面付近の OH 濃度が低下し、少ないものだと増大する。大気中での熱処理のみならず、酸水素火炎で熱処理したときも同様である<sup>18)</sup>。OH 濃度の増減の境目は OH 濃度が 200 wt.ppm 程度である<sup>23)</sup>。シリカガラス表面の OH 濃度は、熱処理時の水蒸

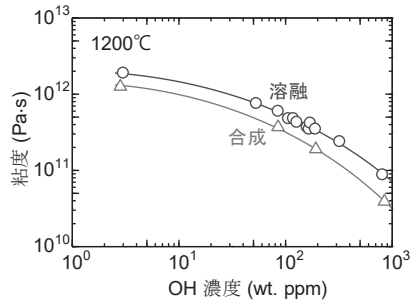


図 4 各種シリカガラスの OH 濃度依存性 (1200 °C)。

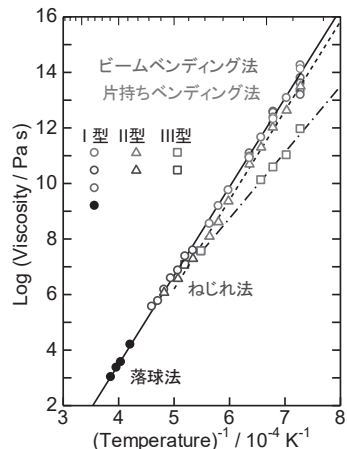


図 5 各種シリカガラスの粘度の温度依存性。

気圧の平方根に比例する<sup>24)</sup>。シリカガラス中のOH拡散機構として、「水拡散モデル」が報告されている(図6)<sup>25)</sup>。このモデルによって、表面のOH濃度が水蒸気圧の平方根に比例すること、OH基の拡散係数がOH濃度に比例することが示される<sup>26)</sup>。筆者らは、OH濃度が異なるシリカガラスを接合したものを長時間熱処理したときのOH濃度分布変化の解析によって、OH基の拡散係数がOH濃度に比例することを実験的に示し、水拡散モデルの妥当性を実験的に確認した<sup>26)</sup>。

熱処理雰囲気は、エキシマレーザーなどによって生じる吸収帯や発光帯生成にも影響を及ぼす。酸素欠乏条件で合成し、OH濃度が比較的少ない(700 wt.ppm程度以下)直接法合成シリカガラスは、ArFやKrFエキシマレーザーを照射すると、220~230 nm程度にピークを持つ吸収帯が生成する<sup>27)</sup>。この吸収帯生成は、He中で熱処理することにより、防止できる<sup>28)</sup>。フォトマスクなどのドライエッチングやエキシマレーザー照射で赤色発光が生じたことがあった。この材料は、水素で熱処理することで防止できる。ただし、さらに大気中で熱処理することにより、さらに強い発光が生じるようになった<sup>29)</sup>。

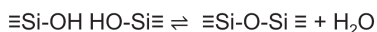
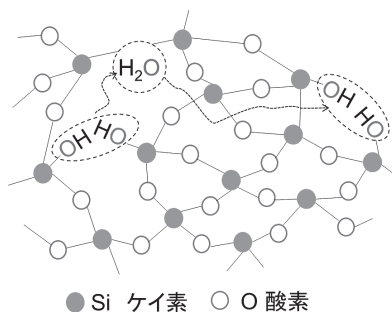


図6 シリカガラス中のOH基の拡散機構。

成形したあとに紫外線を照射すると緑色の発光が生じる現象も観察される。この発光は、成形時にモールドから拡散したCuによるものと考えられる<sup>30)</sup>。

シリカガラスを高温で熱処理すると失透(結晶化)することがある。Wagstaffらは、1300°C以上での失透を研究し酸素欠乏のシリカガラス(B<sub>2</sub>帯をもつ電気溶融シリカガラス)はOH含有シリカガラスに比べて失透しにくいことを示した<sup>31)</sup>。このとき、失透層の厚さはいずれの場合も熱処理時間に比例する。酸素欠乏シリカガラスをO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>O雰囲気では促進され、結晶層の厚さは熱処理時間の平方根に比例する。これは、結晶化のために必要な化学量論的要求量に対して不足する酸素原子が表面から拡散することで補填されることを示している。

汚染がない場合には、1100°C以下の温度ではシリカガラスは失透しない<sup>32)</sup>。アルカリ金属などの存在によって失透が促進される。我々は、失透を促進させるためにシリカガラスに食塩粒をおいて熱処理したところ、食塩の融点800°C以上で失透が見られた<sup>33)</sup>。ただし、真空中で熱処理したところ失透しなかった。メタルハライドランプでは、管球内にハロゲン化金属が封入されている。管球内は真空であるので、失透しにくく、長時間の使用に耐えるものと考えられる。

## 5. おわりに

シリカガラスは様々な優れた特性を持っている。それだけに、極限の性質を要求されることも多い。そのため、用途に応じて様々な製造方法が開発され、製造条件が検討されてきた。応用面で重要なのは、バルクの性質だけではなく、表面からの構造変化や表面から出入りする分子などとそれらに及ぼす雰囲気の効果などを充分考慮する必要がある。

## 参考文献

- 1) 川副博司, 粟津浩一, 大木義路, 葛生 伸, 轟新市, 林 瑛, 福田 永 編, 晶質シリカ材料応用技術ハンドブック, リアライズ社 (1999.5)
- 2) 葛生伸: ニューガラス大学院 応用課程テキスト, pp. 8-1 ~ 27 (2014).
- 3) 石英ガラスの世界, 工業調査会 (1995).
- 4) General Electric, 特開平 7-81971.
- 5) 東ソー・エスジーエム, 特開 2006-8452.
- 6) 片岡正篤, 参考文献 1) p.125.
- 7) D. L. Griscom, J. Ceram. Soc. Jpn. **99**, 923 (1991).
- 8) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids, **239**, 16 (1998).
- 9) N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, Y. Kokubo, J. Appl. Phys. **93**, 9062 (2003).
- 10) R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasagawa, K. Nagasawa, and Y. Hama, Phys. Rev. B **39**, 1337 (1989).
- 11) H. Hosono, Y. Abe, H. Imai, and K. Arai, Phys. Rev. B **44**, 12403 (1991).
- 12) K. M. Davis, A. Agarwal, M. Tomozawa and K. Hirao, J. Non-Cryst. Solids, **203**, 27 (1996).
- 13) H. Hosono and Y. Ikuta, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **166-177**, 691 (2000).
- 14) K. Saito and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys. **81**, 3504 (1997).
- 15) N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, Y. Kokubo, J. Appl. Phys. **93**, 9062 (2003).
- 16) R. Brückner, J. Non-Cryst. Solids, **5**, 123 (1970).
- 17) A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, **185**, 191 (1995).
- 18) N. Kuzuu, Y. Kokubo, I. Serizawa, L.-H. Zeng, K. Fujii, M. Yamaguchi, K. Saito, A. J. Ikushima, J. Non-Cryst. Solids **333**, 115 (2004).
- 19) 葛生 伸, 「光アライアンス」(日本工業出版)28 [6], p.14 (2017).
- 20) 斉藤和也, 垣内田洋, 生島明, 参考文献 1), p. 360
- 21) Y. Kikichi, H. Sudo and N. Kuzuu, J. Ceram. Soc. Jpn. **105**, 645 (1997).
- 22) K. Yamahara, K. Shima, A. Utsunomiya, Y. Tsurita, J. Non-Cryst. Solids **349**, 341 (2004).
- 23) N. Kuzuu, H. Horikoshi, A. Okazaki, T. Seki and M. Tanaka, J. Ceram. Soc. Jpn. **117**, 211 (2009).
- 24) A.J. Moulson and J.P. Roberts, Trans. Br. Ceram. Soc. **59**, 388 (1960).
- 25) R. H. Doremus, in: Reactivity of Solids, ed. J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts and P. Cannon (Wiley, New York, 1969) p. 667.
- 26) N. Kuzuu, N. Sato, Y. Arakawa, H. Horikoshi, N. Horii, Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 111303-1~11 (2017)
- 27) 葛生 伸, レーザー研究 **23**, 396 (1995).
- 28) N. Kuzuu, Y. Komatsu, M. Murahara, Phys. Rev. B **44**, 9265 (1991).
- 29) N. Kuzuu, Y. Komatsu, M. Murahara, Phys. Rev. B **45**, 2050 (1992).
- 30) 高田雄矢, 橋川凌, 木野村淳, 齋藤毅, 岡田有史, 若杉隆, 角野広平, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-E304-2 (2019.9.20).
- 31) F. E. Wagstaff S. D. Brown and I. B. Cutler, Phys. Chem. Glasses, **53**, 76-81 (1964).
- 32) W. A. Florinskaya, "Infrakrasnyje spiektry nieorganicznych stiekoli kristalov" (Izdatielstwo "chimia", Leningradzkoje Otdelenie, 1972).
- 33) Naohiro Horii, Mitsuru Kamide, Akihiro Inouye, Nobu Kuzuu, J. Ceram. Soc. Jpn. **118**, 318 (2010).