

# シリカガラスにおける格子間化学種の拡散と反応

東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域

梶原 浩一

## Diffusion and reactions of interstitial chemical species in silica glasses

Koichi Kajihara

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

### 1. はじめに

シリカガラスは Si と O のみからなる組成式  $\text{SiO}_2$  のガラスで,  $\text{SiO}_4$  四面体が O で頂点共有した構造をもち, 密度は  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  である。同じく  $\text{SiO}_4$  四面体が頂点共有した  $\text{SiO}_2$  の結晶である  $\alpha$ -石英 ( $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ ) より低密度で, Si より原子番号が 1 小さい Al の酸化物,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の密度 ( $3.98 \text{ g cm}^{-3}$ ) の約半分である。そのため, シリカガラスは構造内に多くの空隙 (格子間のすきま) をもっており, 原子・分子の包接や拡散が起こる。図 1 に主要なガラスでの He の透過係数 (拡散係数と溶解度の積) を示す。シリカガラスの He 透過係数は, シリカ分率の高い Vycor ガラスと並び, 代表的な無機ガラス中で最大である。このためシリカガラスは高真空機

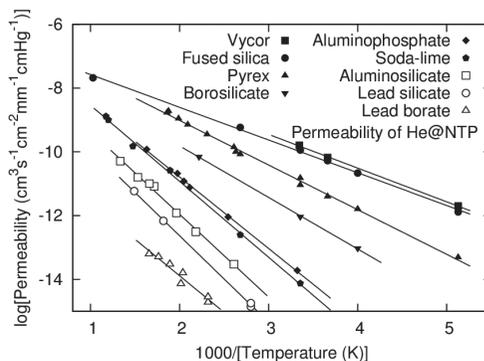


図 1 主要なガラスでの He の透過係数<sup>1)</sup>。

器の部材には適さない。図 2 にシリカガラスでの種々の気体の透過係数を示す<sup>2,3)</sup>。透過係数とその活性化エネルギー, 分子径の序列はほぼ一致している<sup>4)</sup>。

シリカガラス中の格子間化学種は長く研究されてきた<sup>2,4,5)</sup>が, 本稿では筆者らによる比較的新しい知見を中心に紹介する。

### 2. 格子間水素種

$\text{H}_2$  は小さいため室温でシリカガラス中を拡

〒 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

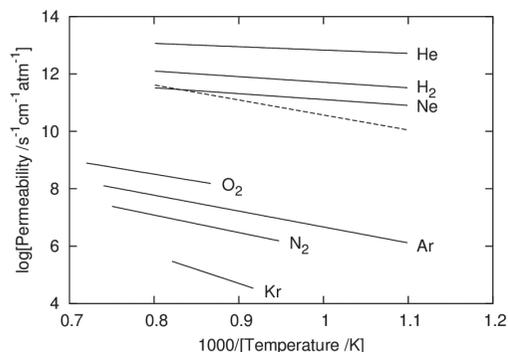


図2 シリカガラスでの種々の気体の透過係数<sup>2)</sup>。N<sub>2</sub>の透過係数は文献<sup>3)</sup>による値に改訂。破線は文献<sup>2)</sup>で引用されたN<sub>2</sub>の透過係数。

散する。過去には、光通信用ファイバーで、被覆などから生じたH<sub>2</sub>が浸透し、H<sub>2</sub>自身や生成したOH基などが赤外透過損失となる問題が起こった<sup>6)</sup>。一方で、H<sub>2</sub>含浸は回折格子の光書込の増感<sup>7)</sup>や深紫外光ファイバーの損失低減<sup>8)</sup>などに利用されている。

SiOH基のO-H結合は放射線照射などによって解離し、酸素ダングリングボンド(非架橋酸素ホール中心, NBOHC, ≡SiO<sup>•</sup>)と水素原子H<sup>0</sup>を生じる<sup>9)</sup>。また、SiO-H結合は≥7.4 eVの真空紫外域に光吸収を示す<sup>5,10)</sup>が、この遷移による励起状態は解離型であり、O-H結合の解離を起こす。

筆者らは、1パルスのF<sub>2</sub>レーザー(7.9 eV, 157 nm)照射によってSiO-H結合を解離し、生成した酸素ダングリングボンドの濃度変化をNd:YAGレーザー4倍波(266 nm)励起による赤色発光によってその場測定する手法を開発した<sup>11)</sup>。生じた酸素ダングリングボンドは室温で秒一分のオーダーで減衰すること、H<sub>2</sub>含浸は減衰を促すことが分かった。また、極低温でH<sup>0</sup>を生成後、昇温して再結合過程を追跡することでH<sup>0</sup>とH<sub>2</sub>の拡散の活性化エネルギー(それぞれ~0.1-0.2 eVと~0.41 eV)を求めた<sup>12)</sup>。解析を進め、H<sup>0</sup>とH<sub>2</sub>の拡散係数とそのサイト間分布を評価した。また、O-H結合の光解離の量子効率があ~0.1と1より格段に小さくSi-O網目によるH<sup>0</sup>閉じ込めと解離抑制(ケージ効果)が

予想されること、H<sup>0</sup>は生成量によらず一定割合(~0.22)でH<sub>2</sub>へ二量化することを示した<sup>13)</sup>。H<sup>0</sup>の二量化は三体反応であるが、シリカガラス中ではSi-O網目が第三体として反応熱を吸収するため容易に進むと考えられる。SiOH基濃度の高いシリカガラスに液体窒素温度でF<sub>2</sub>レーザー照射を続けると酸素ダングリングボンドが高濃度で生じた<sup>14)</sup>。H<sup>0</sup>がSi-O網目と反応してSiH基となり、再結合できなくなったためであり、H<sup>0</sup>の寿命の長い低温照射でのみ進行する。照射後に室温まで昇温した試料ではOH基を随伴したケイ素ダングリングボンド(E'(OH)中心, =SiOH)が見出された<sup>14)</sup>。

H<sub>2</sub>含浸はArFレーザー(6.4 eV, 193 nm)やF<sub>2</sub>レーザー照射下でSi-Si結合の形成を促す<sup>15,16)</sup>。この反応はSi-O-Si結合の光還元であり、H<sub>2</sub>Oの生成を伴う。これらのガラスでしばしば起こる亀裂発生は、生成したH<sub>2</sub>Oによる応力腐食として説明できる<sup>16)</sup>。他方、Si-Si結合を多く含む酸素欠損型シリカガラスにH<sub>2</sub>含浸してF<sub>2</sub>レーザー照射を行うと、H<sub>2</sub>共存下でSi-Si結合がほとんど光解離してSiH基に変化した<sup>17)</sup>。また、Si-Si結合にH<sup>0</sup>が捕獲された構造(≡Si<sup>•</sup>HSi≡)と考えられる常磁性欠陥が見出された<sup>18)</sup>。

### 3. 格子間酸素種

図2に示したO<sub>2</sub>の透過係数は厚さ0.27 mmのシリカガラス薄肉管球を用いて測定された<sup>19)</sup>。透過係数が圧力に比例することから、拡散種はO<sub>2</sub>で溶解時に酸素原子O<sup>0</sup>には解離しないことが示されたが、拡散種の直接測定は行われていなかった。この現象はシリコンデバイスでのシリカ絶縁膜の熱酸化成膜にも利用されており、成膜速度から酸化種の透過係数が求まる<sup>20)</sup>が、拡散係数と溶解度は独立して決定できない。

赤外光通信用のシリカファイバーでは、透過損失の原因となるSiOH基を除く目的で、SiCl<sub>4</sub>を酸素プラズマ中、無水素条件で酸化させるプ

ロセスが開発された。この手法による無水シリカガラスはIV型とよばれる。

図3にO<sub>2</sub>のエネルギー準位図を示す。基底状態は三重項X<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>である。IV型シリカガラスファイバーには765 nmと1272 nmに鋭い吸収帯がみられる<sup>21)</sup>が、これらはそれぞれO<sub>2</sub>のb(v=0) ← X(v=0), a(v=0) ← X(v=0)遷移に帰属される。シリカガラス中のO<sub>2</sub>は、一重項準位a<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>(v=0)を始準位とした波長1272 nmの明瞭な赤外発光(a(v=0) → X(v=0))を示す。この発光はO<sub>2</sub>の選択的高感度検出に利用できる<sup>22,23)</sup>。Nd:YAGレーザー(波長1064 nm), チタンサファイアレーザーまたはレーザーダイオード(波長765 nm)を光源とすれば、それぞれ~10<sup>16</sup> cm<sup>-3,22)</sup>, ~10<sup>14</sup> cm<sup>-3,23)</sup>のO<sub>2</sub>を定量できる。

O<sub>2</sub>の赤外発光を利用し、大気中で熱処理したシリカガラスには自発的に~10<sup>15</sup> cm<sup>-3</sup>のO<sub>2</sub>が溶解することを見出した<sup>24)</sup>。また、O<sub>2</sub>の濃度の分布や熱処理時間依存性からO<sub>2</sub>の拡散係数と溶解度が独立に決定された<sup>24,25)</sup>。図4に一例を示す。溶解速度定数Kが十分大きく表面溶解律速でないモデル(実線)との一致が最も良く、O<sub>2</sub>が分子として溶解・拡散することが示された。発光強度とO<sub>2</sub>濃度の関係を、純O<sub>2</sub>を加圧含浸した試料で昇温脱離測定を行うことで定量した<sup>26,27)</sup>。O<sub>2</sub>の発光効率にはSiF基やSiCl基の影響は受けないが、SiOH基が存在するとO-H伸縮振動を介した非輻射遷移のため低下することを見出した<sup>28)</sup>。また、SiOH基含有ガラスにO<sub>2</sub>含浸後F<sub>2</sub>レーザーを照射し、生成したH<sup>0</sup>をO<sub>2</sub>と反応させて室温固体中で初めてHO<sub>2</sub>ラジカルを安定保持した<sup>29)</sup>。HO<sub>2</sub>ラジカルは100℃まで安定であった。

O<sub>2</sub>を同位体標識すればSi-O-Si結合のO(格子酸素)との交換を評価できる。しかし、既存の手法である二次イオン質量分析法(SIMS)などはO<sub>2</sub>と格子酸素を区別できないため、低濃度の前者を無視して交換反応を一次反応として解析せざるをえなかった<sup>30)</sup>。

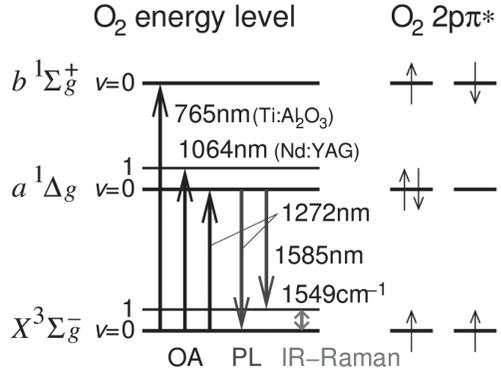


図3 O<sub>2</sub>のエネルギー準位図と遷移波長、最高被占軌道(HOMO)の電子状態。

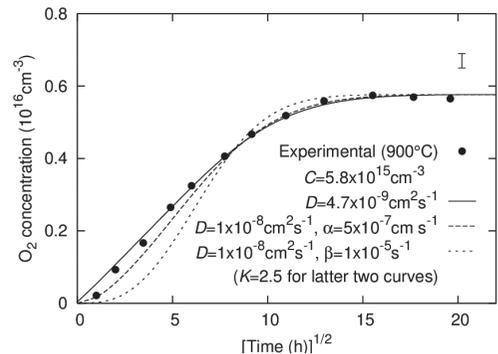


図4 大気中900℃で熱処理した1 mm厚の板状試料での平均O<sub>2</sub>濃度の熱処理時間依存性。文献<sup>24)</sup>から許諾を得て転載。©日本セラミックス協会(2004)

O<sub>2</sub>のa(v=0) → X(v=0)遷移による発光は、波長1585 nmにO-O伸縮振動と結合したa(v=0) → X(v=1)遷移によるサイドバンドを伴う<sup>22,23)</sup>。サイドバンドは微弱であるものの、X(v=0)準位への遷移と違いピーク位置が同位体シフトするためO<sub>2</sub>の同位体異性体(isotopomer)を区別できる。なお、O<sub>2</sub>の赤外発光効率は顕著な同位体効果を示し、<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>の順に発光が2倍以上明るくなるため、発光強度からO<sub>2</sub>濃度への換算では補正を要する<sup>31)</sup>。図5にサイドバンドのスペクトルの一例を示す。この手法と<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の熱含浸の併用によって格子-格子間酸素交換が二次反応として評価され、交換速度にはサイト間分布があること、その平均活性化エネルギー(~2 eV)は

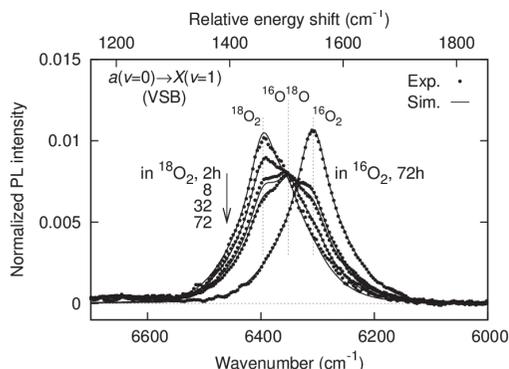


図5  $^{16}\text{O}_2$  または  $^{18}\text{O}_2$  中  $700^\circ\text{C}$  で熱処理した試料での  $a(v=0) \rightarrow X(v=1)$  遷移による発光スペクトルの熱処理時間依存性。実線は理論曲線。文献<sup>32)</sup> から許諾を得て転載。©American Physical Society (2009)

拡散係数の活性化エネルギー ( $\sim 1\text{ eV}$ ) の $\sim 2$  倍であることが示された<sup>32,33)</sup>。この結果をもとに、交換の遅い  $500^\circ\text{C}$  での  $^{18}\text{O}_2$  含浸によって、 $^{18}\text{O}$  純度 $\sim 90\%$  の  $^{18}\text{O}$  標識  $\text{O}_2$  含浸試料を得た<sup>34)</sup>。この試料は格子-格子間酸素交換の研究に有用であり、この試料を熱処理することで、酸素交換が  $700^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ min}$  と、SIMS 測定から推測された下限 ( $900^\circ\text{C}$ 、 $32\text{ h}$ ) より格段に穏やかな条件でも進むことが示された<sup>34)</sup>。

$\text{O}_2$  を含むシリカガラスは波長 $\leq 200\text{ nm}$  に  $\text{O}_2$  の  $B^3\Sigma_u^- \leftarrow X^3\Sigma_g^-$  遷移 (Schumann-Runge 帯および同連続帯) に由来する真空紫外吸収を示す<sup>5,26,27)</sup>。この吸収帯を直接励起すると O-O 結合が解離して O 原子 ( $\text{O}^0$ ) が生じる。 $\text{O}^0$  が未解離の  $\text{O}_2$  に付加すると  $\text{O}_3$ <sup>35)</sup>、酸素ダンダリングボンドに付加するとパーオキシラジカル ( $\text{POR}, \equiv \text{SiOO}^\bullet$ )<sup>36)</sup> が生じる。照射を続けると  $\text{O}_2$  はほとんど消失するが、 $400^\circ\text{C}$  の熱処理によってそのほぼ全量が回復する<sup>37,38)</sup>。同様の実験を前述の  $^{18}\text{O}$  標識  $\text{O}_2$  含浸試料で行うと、熱処理後には  $^{16}\text{O}_2$  が主な分子種として生じた<sup>39)</sup>。 $^{16}\text{O}$  は架橋酸素に由来する。ゆえにこの結果は、光生成した  $\text{O}^0$  は Si-O-O-Si 結合として安定化されるという理論計算による予測を支持する。

#### 4. 格子間窒素分子

$\text{N}_2$  のシリカガラス中での拡散は遅い。また、

その測定は大気中の  $\text{N}_2$  の混入等为了避免する必要があり容易ではない。透過係数の報告は 80 年以上前の 2 例のみであり、その値も  $\text{O}_2$  より大きく信頼性には疑問があった。

シリカガラスに含浸された二原子分子の伸縮振動数は Si-O 網目との分散相互作用のため一般に低波数シフトする。格子間  $\text{N}_2$  でも同様の現象が確認され、大気中の  $\text{N}_2$  と区別できることが判明したことから、 $\text{N}_2$  を熱含浸したシリカガラスでの  $\text{N}_2$  濃度の深さ分布を N-N 伸縮振動のピーク強度の Raman 測定によって評価し、シリカガラスでの  $\text{N}_2$  の溶解度と拡散係数を初めて精度良く決定した (図 2)<sup>3)</sup>。

#### 5. 格子間水分子と塩素・フッ素種

シリカガラスに  $\text{H}_2\text{O}$  を含浸させると、高温では Si-O 結合を加水分解して 2 個の SiOH 基を生じる。この平衡は構造緩和を促し、シリカガラスの強度や表面状態に影響を及ぼす<sup>40)</sup>。およそ  $700^\circ\text{C}$  以下では、一部の  $\text{H}_2\text{O}$  は Si-O 結合を切断せずに分子のまま含浸される<sup>4)</sup>。このような試料で  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{D}_2\text{O}$  の真空紫外吸収スペクトルを測定し、これらが SiOH 基、SiOD 基の吸収帯より低エネルギー側の  $\sim 7\text{ eV}$  から顕著になることを見出した<sup>41)</sup>。また、これらのガラスに低温  $\text{F}_2$  レーザー照射を行い、水分子の光分解による OH および OD ラジカルの生成を実証した<sup>42)</sup>。

無水シリカガラスは、脱水剤起源のハロゲンを SiCl 基や SiF 基として含むことが多い。SiCl 基を含むガラスに  $\text{O}_2$  含浸すると SiCl 基が酸化されて  $\text{Cl}_2$  が生じることを示した<sup>43)</sup>。IV 型シリカガラスでの  $\text{O}_2$  と  $\text{Cl}_2$  の共存はこの機構で説明できる。この類推から  $\text{H}_2\text{O}$  を含浸すれば SiCl 基の加水分解によって HCl が生じると予想し、 $\text{H}_2\text{O}$  含浸で生じた成因の定かでなかった  $2815\text{ cm}^{-1}$  のピーク<sup>44)</sup> を HCl に帰属した。 $\text{Cl}_2$  と  $\text{O}_2$  は続く  $\text{H}_2$  含浸によって消滅し、HCl と  $\text{H}_2\text{O}$  が生成した。これらの反応を含む諸反応を図 6 にまとめた。また、 $\text{F}_2$  レーザー照射した IV 型シ

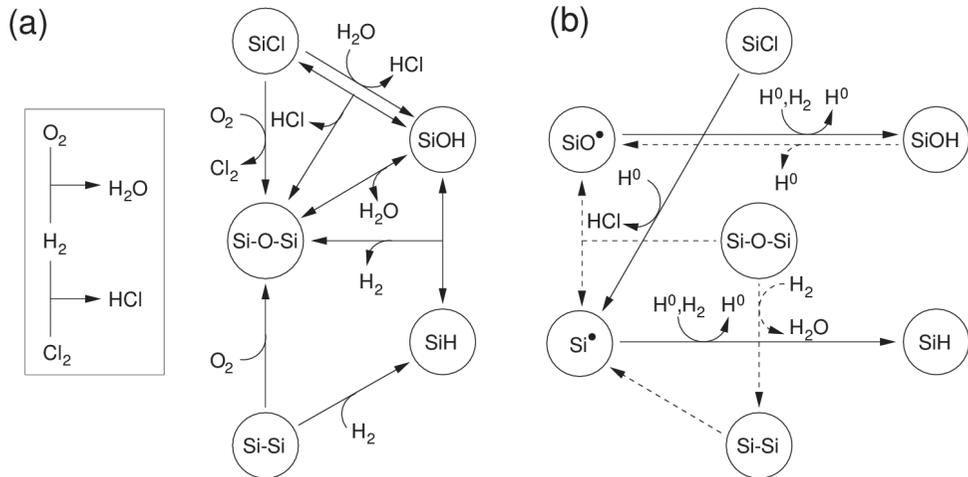


図6 シリカガラス中の格子間化学種と官能基、欠陥のかかわる諸反応。(a) 格子間化学種の室温拡散または熱含浸による反応、(b) F<sub>2</sub>レーザー照射による光誘起反応(破線)と生じた活性種の拡散を伴う反応(実線)。文献<sup>43)</sup>から許諾を得て転載。©American Institute of Physics (2005)

リカガラスで、O<sup>0</sup>のCl<sub>2</sub>への付加によるClClOの生成を確認した<sup>45)</sup>。一方で、SiF基ではO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oとの反応によるF<sub>2</sub>やHFの形成はみられず、その安定性が確かめられた<sup>46)</sup>。

## 6. おわりに

各種分光法と熱含浸、同位体標識法を組み合わせ、シリカガラス中の格子間化学種のかかわる種々の拡散過程や化学反応を研究した。格子間化学種は微量ではあるが、光学特性をはじめ、シリカガラスの諸特性に影響する。本稿の内容がそれらの理解の一助となれば幸いです。

本稿で述べた内容の多くは、筆者がJST ERATO 細野プロジェクト在籍中にかかわり、その後も続けられた一連の研究の成果であり、プロジェクトリーダーの細野秀雄教授、技術参事の平野正浩博士、客員研究員のLinards Skuja博士をはじめ、関係の方々の多大な協力を受けた。ここに記して感謝致します。

## 参考文献

- 1) F. J. Norton, J. Am. Ceram. Soc. 36, 90-96 (1953)
- 2) J. E. Shelby, Handbook of Gas Diffusion in Solids and Melts, ASM International (1996)
- 3) K. Kajihara, M. Hirano, Y. Takimoto, L. Skuja, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 91, 071904 (2007)
- 4) R. H. Doremus, Diffusion of Reactive Molecules in Solids and Melts, Wiley (2002)
- 5) K. Awazu, H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids 179, 214-225 (1994)
- 6) 内田直也, 電子情報通信学会 通信ソサイエティマガジン, 7, 72-79 (2013)
- 7) 西井準治, 金高健二, 応用物理 68, 1140-1143 (1999)
- 8) M. Oto, S. Kikugawa, N. Sarukura, M. Hirano, H. Hosono, IEEE Photon. Technol. Lett. 13, 978-980 (2001)
- 9) D. L. Griscom, J. Non-Cryst. Solids 68, 301-325 (1984)
- 10) Y. Morimoto, S. Nozawa, H. Hosono, Phys. Rev. B 59, 4066-4073 (1999)
- 11) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, Appl. Phys. Lett. 79, 1757-1759 (2001)
- 12) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, Phys. Rev. Lett. 89, 135507 (2002)
- 13) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, Phys. Rev. B 74, 094202 (2006)
- 14) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, A. Saitoh, H.

- Hosono, J. *Non-Cryst. Solids* 352, 2297–2302 (2006)
- 15) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, S. Kikugawa, H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 80, 3916–3918 (2002)
  - 16) Y. Ikuta, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Appl. Opt.* 43, 2332–2336 (2004)
  - 17) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 526–529 (2007)
  - 18) L. Skuja, K. Kajihara, M. Hirano, H. Hosono, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, 2971–2975 (2008)
  - 19) F. J. Norton, *Nature*, 191, 701 (1961)
  - 20) B. E. Deal, A. S. Grove, *J. Appl. Phys.* 36, 3770–3778 (1965)
  - 21) W. Heitmann, H. U. Bonewitz, A. Mühlich, *Electron. Lett.* 19, 616–617 (1983)
  - 22) L. Skuja, B. Güttler, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2093–2096 (1996)
  - 23) L. Skuja, B. Güttler, D. Schiel, A. R. Silin, *Phys. Rev. B* 58, 14296–14304 (1998)
  - 24) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 112, 559–562 (2004)
  - 25) K. Kajihara, H. Kamioka, M. Hirano, T. Miura, L. Skuja, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* 98, 013529 (2005)
  - 26) K. Kajihara, M. Hirano, M. Uramoto, Y. Morimoto, L. Skuja, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* 98, 013527 (2005)
  - 27) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, A. Aiba, M. Uramoto, Y. Morimoto, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 224–232 (2008)
  - 28) K. Kajihara, H. Kamioka, M. Hirano, T. Miura, L. Skuja, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* 98, 013528 (2005)
  - 29) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 5371–5374 (2006)
  - 30) K. Kajihara, L. Skuja, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 3524–3530 (2012)
  - 31) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Appl. Phys. Express* 2, 056502 (2009)
  - 32) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* 102, 175502 (2009)
  - 33) K. Kajihara, T. Miura, H. Kamioka, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Phys. Rev. B* 83, 064202 (2011)
  - 34) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, 357, 1842–1845 (2011)
  - 35) L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* 84, 302–305 (2000)
  - 36) K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, *Phys. Rev. Lett.* 92, 015504 (2004)
  - 37) L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, H. Hosono, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 191, 127–130 (2002)
  - 38) L. Skuja, M. Hirano, K. Kajihara, H. Hosono, *Phys. Chem. Glasses* 43C, 145–148 (2002)
  - 39) K. Kajihara, L. Skuja, H. Hosono, *J. Phys. Chem. C* 118, 4282–4286 (2014)
  - 40) 友澤稔, *応用物理*, 780–784 (2007)
  - 41) K. Kajihara, Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *Phys. Rev. B* 72, 214112 (2005)
  - 42) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Phys. Chem. B* 110, 10224–10227 (2006)
  - 43) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Appl. Phys.* 98, 043515 (2005)
  - 44) R. W. Hepburn, M. Tomozawa, *J. Non-Cryst. Solids* 281, 162–170 (2001)
  - 45) L. Skuja, K. Kajihara, K. Smits, A. Silins, H. Hosono, *J. Phys. Chem. C* 121, 5261 – 5266 (2017)
  - 46) K. Kajihara, M. Hirano, L. Skuja, H. Hosono, *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 514–517 (2007)