

シリカガラスの研究動向： '90 応用物理学会（秋）の概要



早稲田大学理工学部 西川 宏之

1990年秋第51回応用物理学会は盛岡にて9月26～29日の4日間にわたって行われた。本稿ではシリカガラスに関する報告の概要を紹介する。内容を筆者が聴講をした範囲、すなわち、シリカガラスの構造および欠陥に関する分野に限らせていただく。したがって、光ファイバおよびその応用は含まれていないことをご了承願いたい。構造および欠陥に関する報告は非晶質の「非平衡材料物性」セッションにて21件、量子エレクトロニクスの「レーザー応用・その他」で3件、「各種レーザー」で1件行われた。この分野は'89年春季11件、秋季12件、'90年春季10件と前回までは約10件前後の報告数であったが、今回は約2倍の報告がなされた。

発表者の所属によって分類したとき、大学、国立研究機関等による発表は東工大6件、早大8件、湘南工大2件、近畿大2件、東海大2件、電総研1件、大工試1件であり、一方、メーカからは山口日本石英、東芝セラミックス、および住友電工が各1件であった。

内容的には、as-grown 試料のキャラクタリゼーションについて9件、エキシマレーザー誘起欠陥9件、 γ 線誘起欠陥2件、X線誘起欠陥3件、機械的応力による欠陥1件、レーザー発振1件であった。また、エキシマレーザー照射誘起欠陥に関する報告が多いのは、近年のリソグラフィ等のエキシマレーザー応用への高まりを反映していると考えられる。

以下、個々の報告について概略を記す。まず、東工大のグループにより、シリカガラスのキャラクタリゼーション(I)～(VI)という一連の報告がなされた(27 p-MF-9～14)。最初に、川副(東工

大)は「シリカガラスの不完全構造の形成反応」と題して、その成因を製造過程が高温プロセスであるという認識のもとで基礎論を展開した。続く5件の報告で、栗津(東工大)は「溶存酸素」、「 B_2 バンド」、「7.6 eV帯と酸素欠損」、「フッ素ドープシリカ」、「3.8 eV帯と溶存塩素」について報告した。特に注目すべき点として①ガラス合成条件を制御すること(例えば、真空焼結、塩素焼結等)でこれまで偶然に観測されてきた特定の吸収帯を有する試料を作製し、その成因を議論し、②ガス分子の光化学反応において確立された各種反応をシリカガラスに適用することで種々の吸収・発光を説明している点である。さらに③実験的にはシンクロトロン放射光を光源とする真空紫外域の吸収測定により、吸収端付近の吸収帯および裾の立ち上がり等を定性的ではあるが詳細に議論した。具体的な例としては、エキシマレーザー照射で問題となっている4.8 eV吸収帯と赤色発光(1.9 eV帯)について、溶存酸素分子の一連の光化学反応で説明可能(4.8 eV帯はオゾンの吸収、1.9 eV帯はその解離過程での発光)であると報告した。この点に関しては、4.8 eV帯を $\equiv Si-O^{\cdot}$ 、1.9 eV帯を $NBOHC(\equiv Si-O^{\cdot})$ とする早大の研究グループとの間で活発な議論が交わされた(ここで“ \equiv ”は3つの酸素原子との結合を、“ \cdot ”は不対電子を表す)。また3.8 eV吸収帯についても、塩素分子とする東工大グループとパーオキシシリンケージとする早大グループとの間で議論があった。

大木、西川らの早大グループは、エキシマレーザー、 γ 線、x線、粉碎等の種々の励起手段により、酸素のノンストイキオメトリおよび不純物による欠陥生成を議論した(26 p-MF-9, 10, 12, 27 p-

ニューガラス 国内の動き



MF-5, 6, 15~17). シリカガラスの吸収端(7~9 eV)内に波長をもつF₂エキシマレーザー(7.9 eV, 157 nm)を照射することにより生成する欠陥を発光, 吸光, 電子スピン共鳴 (ESR) 等により調べた. 発光については, 約2 eV から4 eV にわたって, ノンストイキオメトリ, 不純物等の依存性のある6つの発光帯を報告した. ESR ではArF(6.4 eV)エキシマレーザー照射との比較で照射光エネルギー依存性を報告し, 前駆体である非常磁性欠陥の結合エネルギーとの比較で説明した. また, VAD法, プラズマ法等の製造法で導入される不純物である塩素の存在形態について塩素分子, ≡Si-Clがあることを低温X線照射によるClラジカルのESRによる検出等の実験から示した. さらに, 従来あまり報告のない振動ボールミルによる粉碎という機械的応力で生成する欠陥について, 粉碎後にE'センターとNBOHCの生成が同じ割合で増大することを観測し, 粉碎によるストレインボンドの生成を示唆した.

桜井と長沢(湘南工大)はシリカガラスに大線量1000 Mradの⁶⁰Coγ線を照射し, 光学吸収の変化を調べ, この線量域では(見かけ上の)酸素のノックオン効果による酸素空孔の生成が支配的であることを報告した(26 p-MF-14). さらに, KrFエキシマレーザー励起によって450 nm から650 nm領域にわたる広い波長域を有する発光を確認し, これがシリカガラスの酸素の孤立電子軌道によるバンドと酸素とシリコンの結合軌道によるバンドとの間の正孔移動によるものであり, シリカガラスが白色固体レーザー源となりうる可能性を示唆した(28 p-S-5).

荒井(電総研)らはフッ素ドーブによりγ線誘

起E'センター抑制効果を報告した(26 p-MF-11). 点欠陥の極小となるFドーブ量でE'センターとNBOHCの密度が一致することにより, ノーマルボンド(≡Si-O-Si≡)からの対生成であると示唆した.

岡田(近畿大)らはシリカファイバのエキシマレーザー伝送について報告した(26 a-S-1, 2). KrFレーザー伝送に関しては, GI型の方がSI型と比較して伝送率の低下は小さく抑えられること, および伝送率低下はC1量に依存せず, OH基ドーブ量に依存することを報告した.

小松(東海大)らはE'センターによる215 nmの吸収変化をレーザー照射直後から測定し, 照射後2分までに吸収の急速な減衰を観測している(26 p-MF-17). また, エキシマレーザー照射時に観測される300 nm発光帯を赤色発光の生ずる試料において観測し, 熱処理(大気あるいは水素中)により増加することを報告した(27 p-K-14).

北村(大工試)らは, Hot Isostatic Pressing (HIP)により高密度化したシリカのX線着色について報告した(26 p-MF-13). HIPは結合角の減少, 配位数の変化, 不純物配置の変化を起こす等の効果があり, それらの影響をCVD法とVAD法によるシリカについて議論した.

葛生(山口日本石英)は, 合成シリカのArFエキシマレーザー照射誘起吸収を報告した(26 p-MF-16). タイプIIIガラス(酸水素火災加水分解法)を赤色発光の生ずるものAと生じないものBに分類し, 試料Aでは5.5 eVに吸収帯, 試料Bには5.8 eV, 5.2 eVおよび3.8 eVに吸収帯の生ずることを報告した.

辻(東芝セラミックス)は, 径方向にOH基濃

ニューガラス 国内の動き



度を連続的に変化させた試料を用い、OH 基濃度の増加に伴い 280 nm の発光が減少し、650 nm の発光が増加することを報告した (27 p-MF-8)。

石川 (住友電工) らは VAD 法による SiO_2 および GeO_2 - SiO_2 ガラスの発光特性について、酸素欠乏欠陥に起因する発光および GeO_2 欠陥による発光を観測し、Cl や OH 基等の不純物、 GeO_2 や F などのドーパント等ガラス組成の欠陥に及ぼす影響について報告した (27 p-MF-7)。

以上、簡単にみてきたように、従来より用いられてきた X 線や γ 線照射に加えて、エキシマレーザやシンクロトロン放射光が用いられるようになってきており、シリカガラスの構造や欠陥についてより多くの情報が得られるようになってきた。

最後に日頃、御指導をいただく本学大木義路教授、ならびに学会等で御指導いただき、また本稿執筆の機会を与えていただいた東工大川副博司教授に謝意を表します。

〔筆者紹介〕

西川 宏之 (にしかわ ひろゆき)

昭和 63 年 早稲田大学理工学部電気工学科卒。

平成 2 年 同大学院修士課程修了。

同 年 同大学院博士後期課程入学。現在に至る。

〔連絡先〕

〒169 東京都新宿区大久保 3-4-1

早稲田大学理工学部電気工学科

TEL 03-3203-4141 (内 73-3167)