

構造緩和に関係するシリカガラスファイバの物性

科学技術庁無機材質研究所

轟 眞 市

Properties of silica fiber related with its structural relaxation

Shin-ichi Todoroki

National Institute for Research in Inorganic Materials

1 はじめに

昨今の情報産業の隆盛には目を見張るばかりであるが、この屋台骨の一つである光通信技術の源流は1966年のKaoとHockmanの推測「ガラスを低損失化すれば、20 dB/km (≒電線の伝送損失) に達する伝送媒体になりうる。」¹⁾から発しており、それがシリカガラス製光ファイバ誕生のきっかけとなった。この製造技術は既に成熟し、容易に高品質のものが手に入る時代になって久しいが、90年代後半になって、仮想温度を通じて緩和現象をとらえる動きが活発になった。

シリカガラスファイバが熱加工を施される場面は2つある。製造時の線引き工程と、配線時の融着工程である。シリカガラスの仮想温度を分光学的手法で見積もる手法の導入により、これらの熱加工に伴う物性変化を定量的に把握することが可能になった。本稿では、光散乱と融着ファイバの破断に関する話題を紹介する。筆者はこれらの仕事のごく一部に関わったに過ぎないが、これらをまとめた記事を見たことが

無いこともあり、今回編集部への依頼により本稿を上梓させていただく。

2 仮想温度の決定法

シリカファイバの素材であるシリカガラスの構造緩和に関しては、本号の斉藤氏の記事に譲り、ここでは仮想温度についてまとめておく。仮想温度は、「高温の過冷却液体状態の構造が凍結されたガラスにおける、その過冷却液体状態の温度」と考えると理解しやすい。これを実際に決定するには、仮想温度に依存する物性をひとつ選び、あらかじめその物性の仮想温度依存性を表す関数(検量線)を決めた上で、目的の試料の物性値から算出する。すなわち、熱処理によって構造緩和させた時のその物性の平衡値を幾つか決定しておく必要がある。熱処理によって物性値が変化する模式図を図1に示す。ここから分かるように、構造緩和速度が遅い低温域ではその決定に時間がかかるし、構造緩和速度が速い高温域では、熱処理終了後の急冷過程における温度変化に追従してしまうので、実際の仮想温度は熱処理温度よりも低くなる。よって、仮想温度の関数が決定できるのは限られた範囲となる。その関数の定義域を外れた領域での議論は注意を要する。

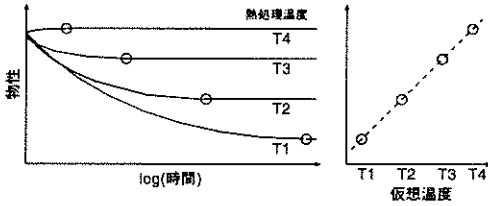


図1 仮想温度を決定する手順を説明する概念図。

仮想温度に依存する物性として代表的なものは、密度、屈折率、粘性、応力緩和、弾性率などが知られている²⁾。このような物性のうち、その測定が簡便なものを選べば、仮想温度の決定は容易なものとなる。厳密には、それぞれの物性から決定される仮想温度が同一でない場合もありうる。なぜなら仮想温度依存性を示す物性の起源となる構造単位が異なっていれば、それらの構造緩和速度も異なるので、平衡状態に達する時間に差が生じうるからである。もっとも、この差が実験誤差範囲を越えて捉えられるか否かは別の問題である。ただ、それぞれの物性間の因果関係には注意を払う必要がある。

3 シリカファイバの仮想温度

シリカガラスの物性の仮想温度依存性も種々知られている³⁾が、Si-O-Si伸縮振動の周波数^{4),5)}や、ラマンスペクトル中の欠陥ピーク(492 cm⁻¹(D₁)と606 cm⁻¹(D₂))の強度⁶⁾も仮想温度依存性を示すので、フーリエ変換方式の分光計を用いれば短時間のうちに仮想温度を決定できる。特に赤外分光法の場合、透過スペクトル中に現れる振動モードν₁と、反射スペクトル中に現れるの倍音モードν₂を使い分けると、内部と表面の挙動の違いを議論できる⁷⁾。また、顕微アタッチメントの付加により、数十μm程度の分解能で位置依存性を知ることができる。

シリカファイバの仮想温度は、Pengらによって初めて顕微FT-IR測定に基づいて検討された⁸⁾。熱処理して構造緩和の平衡状態に至

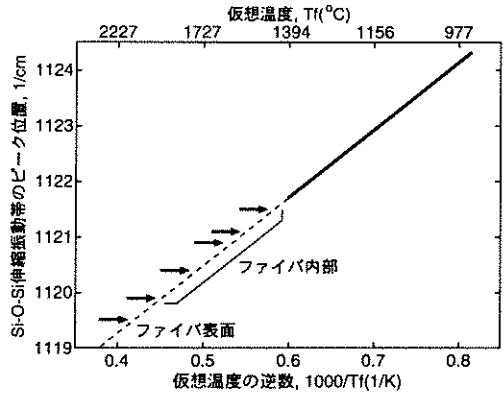


図2 文献8)において決定された、Si-O-Si伸縮振動の周波数νと仮想温度の関数。実線は実験データに基づいて決定された領域。点線は外挿線。

らしめたシリカガラスとシリカファイバの赤外反射スペクトルを測定し、Si-O-Si伸縮振動の周波数νを仮想温度T_Fの関数として950~1400°Cの範囲で決定した(図2中の実線)。次に、熱処理を施さないas-recievedの光ファイバの破断面に対しνを半径方向に調べたところ、先に求めた平衡値よりも小さな値(図2中の矢印)が得られ、しかも表面近傍において最も小さな値となった。

先の関数の外挿(図2中の点線)が正しいとするならば、as-recievedの光ファイバは高い仮想温度を有していることを意味する。シリカガラスの密度は仮想温度1550°Cで極小値をとる⁹⁾こと考えると単純な外挿を行うのは危険だが、TomozawaとLeeは次のように述べて外挿は定性的に正しいとしている^{8),10)}。νとT_Fの比例関係を支持する分子動力学計算結果や気相合成によって作成された極めて仮想温度の高い(2400°C以上)と考えられるシリカガラスにおいて、Si-O-Si伸縮振動のエネルギーが極めて低く観測される(反射スペクトル換算で1086.5 cm⁻¹に相当)という報告がある。またシリカファイバ表面の欠陥濃度が大きいという報告も、ファイバ表面の仮想温度が大きいことを支持している。

この考察から as-recieved の光ファイバでは、バルクのシリカガラスよりも高い仮想温度を有することが結論できる。これは、2000 度以上に加熱されたファイバプリフォームが、線引き工程によって急速に冷却されて光ファイバになることを反映していると考えられる。

しかし、ファイバ表面の仮想温度が内部より高いことについては、線引き工程において両者に数百度の温度差があるとは考えにくい。Tomozawa と Lee は、仮想圧力の概念を用いてこれを説明している¹⁰⁾。ガラス転移温度付近で大きな引っ張り応力が加えられ、次に構造緩和がおこる前にその応力が開放されると、そのガラス構造は大きな負の仮想圧力 p_F で定義される状態となる。線引きされているファイバの表面温度が内部より僅かに低いために、表面に応力がより大きく加わり、仮想圧力がより大きな負の値になる。この事実と、仮想温度と仮想圧力との関係式 $(T - T_F)/(p - p_F) = -\Delta\kappa/\Delta\alpha$ (κ : 圧縮率, α : 熱膨張率, Δ : 液体の値とガラス状態の値の差を表す)¹¹⁾ とにより、ファイバ表面の仮想温度が大きくなるとしている。

4 光ファイバの光散乱強度

光ファイバの最低損失値は、材料固有の内因的要因のみが寄与する理想的な場合には、赤外吸収損失と Rayleigh 散乱損失によって決まる。シリカガラスのような単成分系ガラスの Rayleigh 散乱強度は、密度揺らぎの増加と共に増大することが知られ、次式の様に表される¹²⁾。

$$A_{\text{dens}} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} n^2 p^2 K_T(T_F) k T_F$$

ここで、 n は屈折率、 p は光弾性定数、 $K_T(T_F)$ は仮想温度 T_F における等温圧縮率、 k はボルツマン定数である。バルクのシリカガラスにおける仮想温度と Rayleigh 散乱強度の関係はさまざまな研究例があり^{13)~18)}、散乱強度の大小は、熱処理や不純物 (OH, Na) の添加による仮想温度の変化の寄与が大きいことが報告され

ている。

Sakaguchi と Todoroki はシリカファイバ (コア: シリカガラス, 内側クラッド: フッ素ドープシリカガラス, 単一モード) の Rayleigh 散乱強度の熱処理時間依存性を調べた¹⁹⁾。Ar レーザ光を多モード伝搬させた光ファイバの側面から洩れる散乱光を観測したので、コアとその近傍のクラッド部分からの光散乱を見ていることになる。1050~1200°C の温度下で最長 1200 秒まで熱処理したところ、最大 40% までの光散乱強度の低下が観察された。この熱処理条件のもとでは、コアへのフッ素の拡散深さは最大でも 0.3 μm 以下 (コア径比数%, 既知の拡散係数²⁰⁾ から求めた理論値) であり、フッ素の分布の変化による影響は無視できる。

光ファイバ切断端面を顕微 FT-IR で観察して仮想温度を見積もったところ、1680°C 程度から熱処理によって 1100°C 前後まで低下しており、光散乱強度の低下と対応している。これは、光ファイバプリフォームの線引き工程での急冷がガラスの仮想温度を著しく上昇させるために、Rayleigh 散乱強度も増加させていることを意味する。光散乱の緩和の時定数 τ を計算したところ、400 秒前後となった。これは線引き工程の後に 10 分以下の熱処理工程を付加すると光散乱の低減が可能であることを示している。坂口はさらに、線引き直後の光ファイバを、ただちに数 m の加熱炉内に通過させるモデルで数値計算し、線速 10 m/s においても最大 10% 程の光散乱低減効果が予想されることを示した²¹⁾。

5 粘性緩和との関係

さてここで観察される緩和現象の根源を考えてみる。光ファイバの線引き工程においてファイバに働く張力は、プリフォーム先端の粘性流動している部分から生じられる。この部分が急冷されてできたファイバは、その部分の温度およびそこに印加された張力に対して平衡な構造

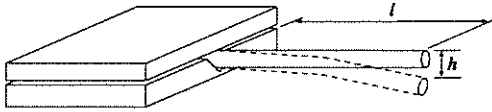


図3 片持ちビームベンディング法によるシリカファイバの粘度測定の様式図。

に緩和する間もなく凍結された構造を持つと考えられる。この凍結状態に対し、粘性流動が起り得る温度まで再加熱すると、その加熱温度における平衡な構造に向かって緩和が始まる。よってこの緩和現象は、高温および圧力が加えられたまま凍結された非平衡構造を緩和させる粘性緩和と考えられる。

Sakaguchi と Todoroki²²⁾は、先程の光散乱実験での熱処理温度域における光ファイバの粘度を、片持ちビームベンディング法²³⁾によって調べた。これは、図3の様にファイバをV溝に固定して所定の温度に保持した炉に水平に挿入し、所定の時間加熱の後取り出して、ファイバ先端の変位 h から次式で粘度を算出するものである。

$$\eta = \frac{2}{3} \cdot \frac{\rho g l^4}{d^2} \cdot \frac{t}{h}$$

ここで、 ρ は密度、 g は重力加速度、 l はスパン (25 mm)、 d は直径 (125 μm)、 t は時間である。ただしこの実験では測定初期の粘弾性効果は差し引かれていないので、真の粘度より小さい値となるが、ファイバの自重と弾性率から考えてその寄与は小さいと考えられる。図4に、その結果を、シリカガラスの粘性の文献値^{23),24)}と共に示す。

ここで用いたファイバは、先の散乱測定で用いたものと同じであるが、断面の70%以上を占める外側クラッドはシリカガラスであり、OH含有量は50-100 ppmである。この組成をもつバルクのシリカガラスであれば、Type III (OH: 800 ppm) よりも高い粘度を示すと考えられる。内側クラッドのフッ素ドープシリカガラスとの重ね合わせを考慮しても×印と+印の

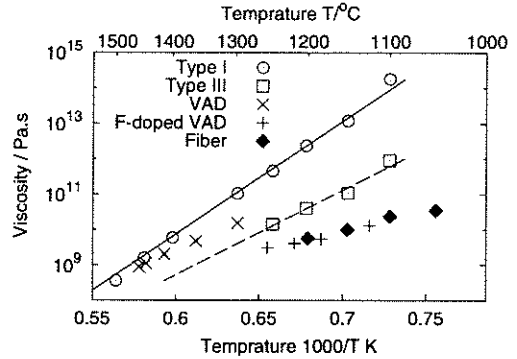


図4 シリカファイバ(◆)とシリカガラスの粘度の温度依存性。測定は、片持ちビームベンディング法 (○, □²³⁾, ◆²²⁾) およびプリフォーム伸長法 (×, +²⁴⁾) による。主な不純物濃度は以下の通り。Type I (○): Al 16 ppm, OH 3 ppm。Type III (□): Cl 50 ppm, OH 800 ppm。F-doped VAD(+): フッ素ドープにより、VAD (×) に対して屈折率差-0.36%。

中間に位置すると考えられる。ところがファイバの粘度はこれらの予測よりも約1桁以上低く現れている。また、ファイバを5分以上熱処理していくと見掛けの粘性の上昇が観測されたが、これは熱処理とともに仮想温度が下がったためと考えられる。よってここで観察されたファイバの低い粘度は、シリカファイバの仮想温度がバルクに比べて高いことの効果と考えられる。

粘性緩和の緩和時間 τ は粘度 η に対して、 $\tau = \eta / K$ なる関係がある。ここで K は圧力の次元を持ち、せん断応力に対応する定数である。ここで求めた η と先に議論した光散乱の緩和時間 τ とから K を見積ると、直径 125 μm の断面に対して 0.17-0.84N (17-86 gf) の力に相当し、これは線引き張力の典型的な範囲に一致する。これは、光散乱の緩和が粘性緩和に支配されていることを支持する結果と言える。

6 融着ファイバの破断

光ファイバ間の接続にはアーク放電による融

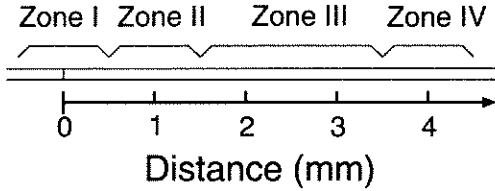


図5 文献25)における融着ファイバで定義された領域。原点が融着点。

着が広く用いられているが、融着後のファイバの強度は数分の1程度に低下し、またその破断点は融着点から1 mm程度離れた場所が多いことが知られている。Volotinenらは、融着ファイバの破断点の分布とファイバ表面の仮想温度分布に相関があることを指摘した²⁵⁾。すなわち、融着したファイバの長さ方向に沿って表面の赤外反射スペクトルを測定し仮想温度を見積もったところ、約2000°Cから約1600°Cに低下する点が融着点を挟んで2箇所存在し、図5で定義されたZone IIに位置することを示した。シリカガラスの強度は仮想温度の上昇と共に大きくなる²⁶⁾ことから、破断点と仮想温度の相関が説明できる。また仮想温度の減少量が、より短時間の融着プロセスでは小さくなったことは、加熱されたファイバの冷却速度が大きいと仮想温度が高くなることに対応する。

7 おわりに

仮想温度を有することがガラスの構造緩和の本質のひとつであるが、フーリエ変換および顕微分光法による仮想温度の決定手法により、さまざまな現象のからくりが理解できるようになってきている。本稿はシリカガラスファイバに限った話題であったが、他の分野にも当然適用可能な強力な手法である。

本稿に関連する有意義な討論をして頂いた坂口茂樹氏(セントラル硝子)と友澤稔教授(レンセラー工科大)に感謝します。

参考文献

- 1) K. C. Kao and G. A. Hockham, "Dielectric fibre surface waveguide for optical frequency," *Proc. Inst. Electr. Eng.*, vol. 113, no. 7, p. 1151, 1966.
- 2) 山根正之, 安井 至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤 敬, 小川晋永, 他, ガラス工学ハンドブック. 京都: 朝倉書店, 7月1999.
- 3) 川副博司, 他, 非晶質シリカ材料応用ハンドブック. 東京: リアライズ, 5月1999.
- 4) A. E. Geissberger and F. L. Galeener, "Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature," *Phys. Rev. B*, vol. 28, no. 6, pp. 3266-3271, 1983.
- 5) A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, "A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 185, pp. 191-198, 1995.
- 6) J. J. C. Mikkelsen and F. L. Galeener, "Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 37, pp. 71-84, 1980.
- 7) A. Agarwal and M. Tomozawa, "Surface and bulk structural relaxation kinetics of silica glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 209, pp. 264-272, 1997.
- 8) Y.-L. Peng, A. Agarwal, M. Tomozawa and T. A. Blanchet, "Radial distribution of fictive temperatures in silica optical fibers," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 217, pp. 272-277, 1997.
- 9) R. Bruckner, "Metastable equilibrium density of hydroxyl-free synthetic vitreous silica," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 5, p. 281, 1971.
- 10) M. Tomozawa and Y.-K. Lee, "Surface fictive temperature of silica optical fibers," in *Proc. SPIE Conf. on Optical Fiber Reliability and Testing*, pp. 126-133, 1999.
- 11) R. O. Davis and G. O. Jones, "The irreversible approach to equilibrium in glass," *Proc. Roy. Soc.*, vol. A217, pp. 26-42, 1953.
- 12) D. A. Pinnow, T. C. Rich, J. F. W. Ostermayer, and J. M. DiDomenico, "Fundamental optical attenuation limits in the liquid and glassy state with application to fiber optical waveguide materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, no. 10, pp. 527-529, 1973.
- 13) I. V. Pevnitskii and V. K. Khalilov, "Light scat-

- tering in vitreous silica," *Soviet J. Glass Phys. Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 246-250, 1990.
- 14) K. Tsujikawa, M. Ohashi, K. Shiraki and M. Tateda, "Effect of thermal treatment on Rayleigh scattering in silica based glasses," *Electron. Lett.*, vol. 31, no. 22, pp. 1940-1941, 1995.
 - 15) S. Sakaguchi, S. Todoroki and S. Shibata, "Rayleigh scattering in silica glass," *J. Am. Cer. Soc.*, vol. 79, no. 11, pp. 2821-2824, 1996.
 - 16) S. Todoroki and S. Sakaguchi, "Rayleigh scattering and fictive temperature in VAD silica glass with heat treatment," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 105, no. 5, pp. 377-380, 1997.
 - 17) S. Sakaguchi, S. Todoroki and T. Murata, "Rayleigh scattering in silica glass with heat treatment," *J. Non-cryst. Solids*, vol. 220, pp. 178-186, 1997.
 - 18) K. Saito, A. J. Ikushima, T. Ito and A. Itoh, "A new method of developing ultralow-loss glasses," *J. Appl. Physics*, vol. 81, no. 11, pp. 7129-7134, 1997.
 - 19) S. Sakaguchi and S. Todoroki, "Rayleigh scattering of silica optical fiber after heat treatment," *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 33, pp. 7708-7711, 1998.
 - 20) J. Kirchhof, S. Unger, K.-F. Klein and B. Knappe, "Diffusion behaviour of fluorine in silica glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 181, pp. 266-273, 1995.
 - 21) 坂口茂樹, "シリカコア光ファイバの熱処理によるレイリー散乱の低減," *電子情報通信学会誌 C*, vol. J83-C, no. 1, pp. 30-36, 2000.
 - 22) S. Sakaguchi and S. Todoroki, "Viscosity of silica core optical fiber," *J. Non-cryst. Solids*, vol. 244, pp. 232-237, 1999.
 - 23) 菊地義一, 須藤 一, 葛生 伸, "シリカガラスの粘度のOH基含有依存性," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 105, p. 645, 1997.
 - 24) M. Ohashi, M. Tateda, K. Tajima and K. Shiraki, "Fluorine concentration dependence of viscosity in F-doped silica glass," *Electron. Lett.*, vol. 28, no. 11, pp. 1008-1009, 1992.
 - 25) T. Volotinen, M. Zimnol, M. Tomozawa, Y.-K. Lee and K. Raine, "Effect of mechanical stripping and arc-fusion on the strength and aging of a spliced recoated optical fiber," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 531, pp. 163-168, 1998.
 - 26) H. Li, A. Agarwal and M. Tomozawa, "Effect of fictive temperature on dynamic fatigue behavior of silica and soda-lime glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 5, pp. 1393-1396, 1995.