

# シリカガラスから学ぶこと

福井大学 工学部 物理工学科

葛 生 伸

## What Silica Glasses tell us?

Nobu Kuzuu

Department of Applied Physics, University of Fukui

### 1. はじめに

シリカガラスは、およそ 99.9%以上  $\text{SiO}_2$  からなる非晶質材料である。組成式で書けば、簡単である。しかし、製造方法、製造条件によってその性質が違ふ。さらに、温度、雰囲気、光など使用時の環境によって性質が変化していく。これらの性質は、熱履歴、内部の不純物、 $\text{SiOH}$  や  $\text{SiCl}$  などの末端構造、ガラス中の溶存分子などに関係している。シリカガラスを扱っている者にとって、まさに「生（なま）もの」だと感じる。

シリカガラスは純度、耐熱性、光学的特性に優れた材料である。優れた材料であるだけに極限の性質を要求されることが多い。そのため僅かな性質の差が重要な場合も多い。そのような材料の開発には、使用者と生産者の連携が必要になることもある。開発努力がなかなか報われないこともある。すんなりと使えることもある。どのような製造方法をベースに素材を開発していくかが重要なカギになることが多い。ちょうど企業が人を採用して育てていくのに似ている。

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

人を育て、人使うことから多くのことを学べるように、シリカガラスから学べることも多い。筆者は 20 年近くシリカガラスとつきあってきた。シリカガラスは様々なことを教えてくれた。これまでの経験をもとに、シリカガラスから何を学び、今後のシリカガラスの研究・応用の可能性について考えてみる。

### 2. シリカガラスの研究

現在、筆者は熱処理に伴う表面付近の構造変化を研究している。図 1 は、各種シリカガラス管を図 2 のように酸水素火炎加工したときの OH 濃度分布の変化を示したものである<sup>1)</sup>。半導体製造のリソグラフィ光源に使用されるランプ管球の加工方法である。無水熔融石英ガラス (Sample I) では、外周部の OH 濃度が増大する。ところが、直接法合成シリカガラス (Sample III) では、外周部の OH 量は逆に減少する。高温で水をつくって吹きかけながら加熱しているにも関わらず、OH 量が減少している。図 3 は、同じサンプルの仮想温度分布である。OH を含まないサンプルのみ大きく変化している。これらは、非常に興味深い現象である。従来のシリカガラスの研究の多くは、バルクの性質を基本としている。表面付近の構造変

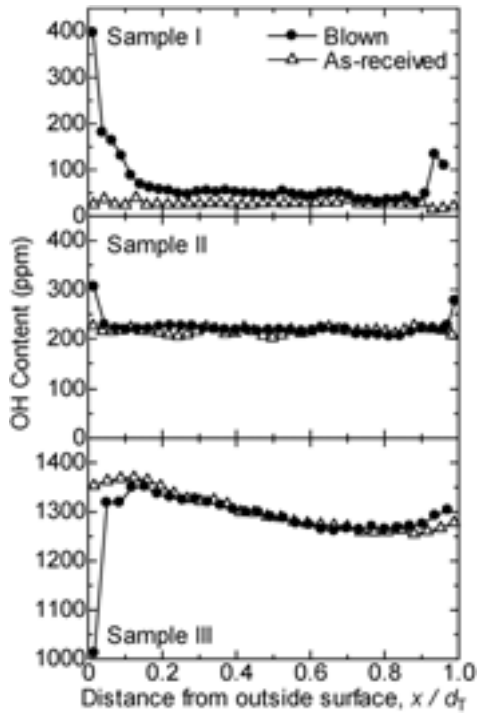


図1 酸水素火炎による球状成型前後の管断面のOH濃度分布<sup>1)</sup>。

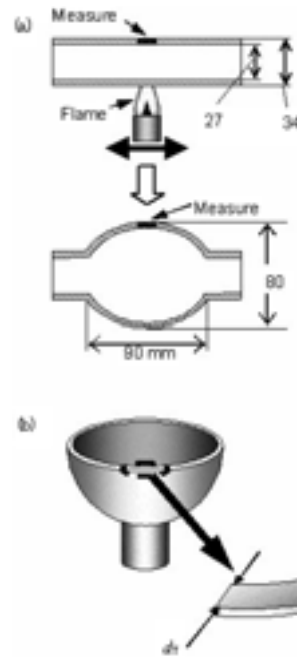


図2 シリカガラスの酸水素火炎によるシリカガラス管の球状成型(a)と測定用サンプルの切りだし方法(b)<sup>1)</sup>。

化を意識した研究は僅かである。

このような変化は、シリカガラスブロックでも見られる。図4は直接法合成シリカガラスのブロックを熱処理したときのOH濃度変化を調べたものである<sup>2)</sup>。表面から数cmに亘ってOH濃度が低下している。この結果を見て、ランプの断面のOH濃度変化の解析を思いたった。シリカガラス製品の多くは、その製造工程、使用時に高温に曝される。その際、表面付近の方がバルクより構造変化しやすいことは容易に想像がつく、しかしながら実際に測定してみるまではこれほど変化が顕著だとは思わなかった。

表面付近の構造に興味を持ったのは、9年前にシリカガラスメーカーから大学に移ってからである。たまたま、シリカガラスを研削した面にエキシマレーザーを照射した。そのとき、極めて強い発光が見られた。あまりにもこの発光

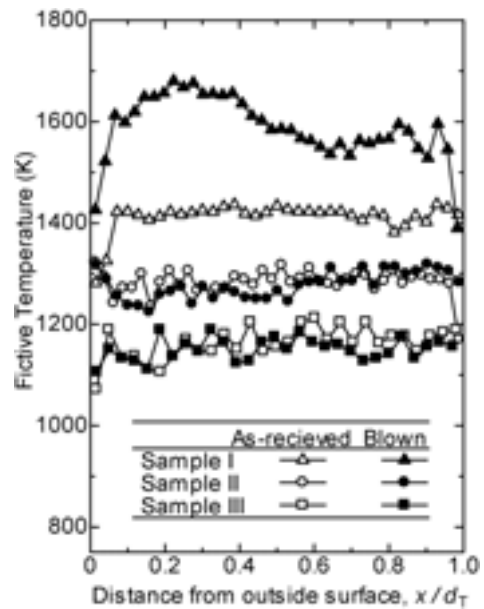


図3 酸水素火炎による球状成型前後の管断面の仮想温度分布<sup>1)</sup>。

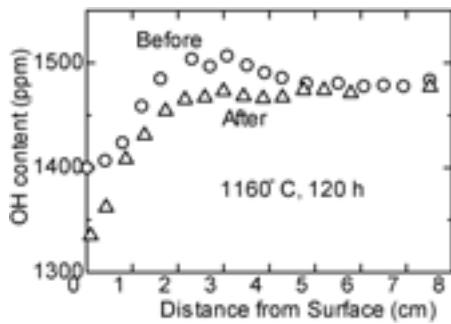


図4 シリカガラス円柱状ブロックの熱処理前後のOH量分布<sup>2)</sup>。

が強くて印象的だったので、それ自身を研究してみたいとなった。エキシマレーザーも測定装置も持っていなかった。そこで、公的研究機関の研究者に共同研究をお願いした。エキシマレーザー照射時の表面の欠陥構造によると思われる構造の変化が観測された(図5)<sup>3)</sup>。

この発光は、製品の検査方法に関する検討をしているときにたまたま見つけた。このように工場の現場でのなにげない問題が研究に結びつくことがある。表面発光の研究は単発で終わった。しかし、表面付近の構造研究に結びつい

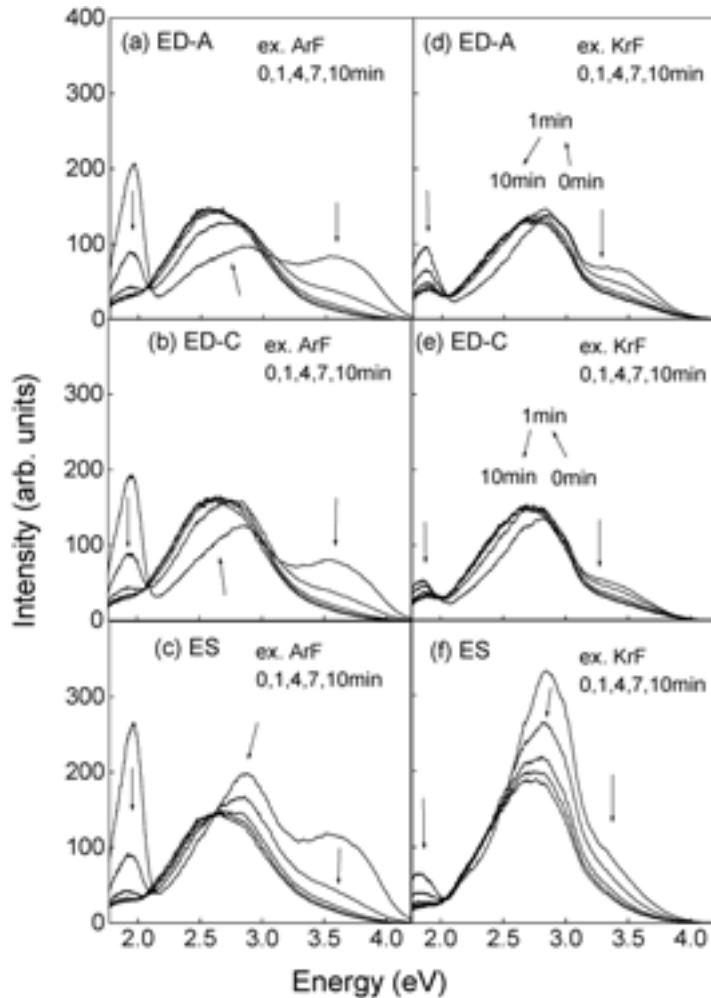


図5 研削表面のエキシマレーザー照射発光スペクトルの照射時間依存性。ED-AはOH濃度が90 ppmのスート法、ED-Cは無水でClを1000 ppm含むスート法、ESは直接法(OH 1200 ppm)。

た。分子動力学法による計算機シミュレーションによる表面付近やバルク構造の研究も行っている<sup>4)~7)</sup>。大学では計算機シミュレーションのグループに属したからである。3年程前から学内でも実験をはじめた。それまでは実験は学外と共同研究で行ってきた。

企業にいる間、公的研究機関、大学、他企業の多くの方々に様々な形でお世話になった。筆者がシリカガラスの仕事に移ったのは1986年である。その当時フォトマスクをドライエッチングすると赤色に発光する問題があった<sup>8)</sup>。赤色発光有無の選別検査にエキシマレーザーを使用できることがわかった。同時に、エキシマレーザー誘起発光・吸収特性の研究をはじめた<sup>9)~16)</sup>。これらの研究は、大学および公的研究機関のご指導を頂いて行った。

企業では、製品の検査および開発品の検査業務に携わりながら、大学などと共同研究を行ってきた。現在では、大学の立場で企業や他大学と共同研究を行っている。これらの研究経験を通じて得られたことから、シリカガラスをどのようにとらえ、今後どのように開発してきたかを考えていくことにする。

### 3. シリカガラスと生産技術

シリカガラスが商業生産されたのは、1900年頃である<sup>17)</sup>。火炎熔融石英ガラスである。1920年代にはランプ管球としての電気熔融石英ガラスが製造されるようになった。当初は、ランプ管球材料の他に高温での理化学用が中心であった。1950年代から屋外照明用の高圧水銀ランプ、映画投影用のXeショートアークランプ、トランジスター用のGeやSiなどの単結晶製造用のるつぼなどがつくられるようになった。その後1980年代に急激に成長する半導体デバイス製造用にシリカガラスから使われるようになった<sup>18)</sup>。

さらに、光ファイバー用にスート法などの新しい製造方法が開発されてきた<sup>17),19)</sup>。光

ファイバーの放射線耐性に関連して、シリカガラス中の点欠陥の研究が行われるようになった<sup>20)~22)</sup>。それらの研究成果は、エキシマレーザーを光源とするソリグラフィ技術の開発に大きく寄与をした。このように、その時々技術的要求にしたがい、新しい製造方法の開発や基礎的研究が行われてきた。今後も、時代の要求にしたがって様々な製造技術の開発が行われていくであろう。

シリカガラスは、耐熱性、光特性、純度などに優れている。一方、製造コストは高い。熔融しにくいとエネルギーコストが高く、板ガラスのように一度に製品形状に成型できないからである。低価格で品質の良いシリカガラスができれば民生用にも広がるに違いない。

新しい応用、新しい製造プロセスを考える上で基礎的な物性に関する知見が重要である。粘度、密度、熱膨張特性、光学特性、分光特性など基礎的な性質に対して入手可能なデータは十分とは言えない。それらの性質は熱履歴に依存するとともに高温や光に曝されると変化する。このことも、シリカガラスの性質を把握して体系的に記すことを困難にしている。

基本的性質については、1960年代に英国サーマル・シンジケート(TSL)のHetheringtonらがいくつかの報告を行っている<sup>23)~25)</sup>。Brücknerは、1970年にシリカガラスの基本的性質について総説を書いている<sup>26),27)</sup>。その他、基礎的な物性について1980年頃までのデータが、Handbook of Glass Data<sup>28)</sup>に収められている。これらのデータはその後開発されたスート法シリカガラスなどに対するものは少ない。

その後ニューガラスフォーラムのシリカガラス研究会が「シリカガラスデータブック」を発行した<sup>29)</sup>。これにより、シリカガラスの生産に関する技術者が日本語でシリカガラスに関する基本的性質を知ることができるようになった。その後シリカガラスに関する解説・ハンドブック類<sup>17),19),30)</sup>が出版され、15年程前に比べ

ると技術者がシリカガラスの性質を学ぶには便利になってきた。

しかしながら、シリカガラスを生産する上で必要な基礎的な技術に関するデータや知見は十分とは言えない。シリカガラスに限らず、材料の基礎的性質に関するデータは、古いものが多い。研究業績評価が厳しくなり、外部資金の獲得を益々要求されるようになってきている。そのような状況では、手間と時間がかかる割には評価されにくい基礎物性測定は益々行われなくなる。しかし、基礎的な物性データを充実することは基礎的な学術研究上も応用技術面でも必要である。少し前まで、そのような仕事は官の研究機関が行うべきだと考えていた。しかし、実際には難しい。そこで、産学の連携が重要になるのではないかと考えるようになった。これについては、後で述べる。

#### 4. 産官学連携についての提案

筆者は産・学両方の立場で、産官学連携を経験してきた。これまでの経験に基づいて産官学連携の方法について筆者なりの提案をする。

##### 4.1 生産現場から見出した研究テーマ

産官学連携に関連して、大学発のシーズをもとに製品化することが奨励されている。筆者は、主に現行の製品あるいは開発途中の製品の物性評価などを中心にして仕事をしてきた。そのため、新製品を作り出すことよりも工場の現場に転がっている問題から研究テーマを進めていきたいと考えている。このような共同研究スタイルは、地味だが、現行の生産技術の質を向上させる上でも、将来の開発の指針を与える上でも有用であると考えている。新たな研究シーズを工場の生産現場から拾ってきて、学術的に研究し、全く別の工業技術に結びつけばと願っている。このような形の、共同研究を進めることも、日本の工業技術の基盤を強化する上でも大切だと考えている。このような連携を有効に進めるためには、産・学互いの特質を良く知っ

た人材が必要である。

##### 4.2 人材の育成および人材交流

大学の一番の使命は教育である。企業との共同研究でも人材の育成を考えたい<sup>31)</sup>。企業と大学の共同研究に専属の技術者をつけるのであれば、大学院生として送り込むのも無駄ではないだろう。最近中国、韓国などでは、理工系のみならず、文系出身で PhD を持ったビジネスマンが増えており、本業の傍ら論文発表なども盛んに行っている<sup>32)</sup>。これからは、日本でも論文などの形で情報発信できる技術者が求められるようになってくるだろう。製品開発や企業内での研究を進める上で得られた基礎物性に関するデータ、製品に至らなかったが学術的に意味がある事柄をどんどん論文にして情報発信していくことが技術者自身の活性化につながる。そればかりではなく、企業として必要な様々な情報を得るための呼び水にもなるだろう。前節の末で述べた、基礎物性データの整備のためにもこのような形での情報発信が有効であろう。

企業と大学間の人材の交流について考えてみよう。これからは、益々実務経験のある大学教員が求められている。客員教授や非常勤講師でこれらの教員を確保するのも一つであるが、学生の指導上専任教員として企業経験者を増やしていくことも必要である。これまで、企業から大学に転任した教員のほとんどは大企業の研究所出身の教員である。大企業の研究所で長年研究を行い、他部門や関連企業に出向を経験してから大学に転任した人はかなりいる。しかし、比較的小規模の企業の研究所以外の職場で仕事をしてきた人は少ない。理工系大学の卒業生の多くは技術者になっても研究職に就かない。大企業に就職する人も限られている。大企業に就職しても規模の小さな関連会社に出向する人も多いであろう。ベンチャー企業を立ち上げる人もいるだろう。そのような人たちを教育するためにも中堅企業や中小企業の実務現場の実務経験がある教員が増えていって欲しいと思っている。だからといっても、大学側の制度や採用基

準を変えることを主張しているのではない。これまでの採用基準でも採用できる人の層が増えていって欲しいということである。

筆者は化学会社の研究所に2年間いた後、比較的小規模の関連会社に10年間勤務した。その間、製品の検査、開発品の評価、クレーム処理などをしながら必要性があって大学との共同研究を行った。それらの成果のうち、発表できるものは論文の形にして発表してきた。論文を書くのに必要な実験は会社の業務の一環として主に共同研究先に出張して行った。論文執筆とそれに必要なデータ解析は勤務時間外に自宅で行った。このように、生産現場に近い技術者が論文などで情報発信をし、それらの人達の中から大学の教員となり産学連携の橋渡しをしてほしいと考えている。

#### 4.3 コミュニケーションの問題

産官学連携での一つの問題は、意思疎通の問題である。同じ言葉を使っても違う意味に取られることも多い。産業界の人は、すぐに役に立つ知識や方法を知りたいことが多い。全て話を生産技術に結びつけてしまいがちである。特に、大学との連携に慣れていない企業の人はその辺で大学の教員とのコミュニケーションがうまくいかない。一方、大学教員は企業の開発の考え方、生産のやり方について良く理解していないため、相手の意図がうまくみ取れないことが多い。この辺の意識の違いをうまく理解することにより産学連携の有効性が高まるものと考えている。

筆者の経験では、企業の技術者として大学教員を訪問するとき①「学位を持っていること」、②「論文を出していること」、③「相手の分かる言葉で話すこと」が相手から色々なことを引き出すのに役立った。

産学連携が有効に機能するためには、両方の立場が分かる人が企業か大学か少なくともどちらから一方にいることが好ましい。そのために、大学人の言葉が分かる技術者を企業が抱えているとよいだろう。技術者のかなりの割合は大学

院修了者である。そのほとんどは修士である。そこで、社会人大学院生として有能な技術者たちに博士号を取らせるのが産学を取り持つ技術者を育成する一つの方法ではなかろうか。実務経験がある技術者が博士課程の大学院生として大学教員に接するとき、社会人経験の無い学生と違って、産学の考えかた、感じ方の違いを感じることができるものと思う。その際、できるだけ企業が解決したいと考えている問題をテーマとすることが有効である。企業側としては、完全に業務の一環ととらえることができる。研究期間が区切られるので、成果が出しやすい。大学側としては、新たな見方な研究テーマ、研究方法を見つけることにつながる。

意思疎通がうまくできないことは必ずしも悪いことではない。勘違いから新たな発想が生まれることもある。認識のギャップを埋める中で幅広い見方ができるようになることもある。産学官いずれの立場の人々も、それぞれ本来期待している以上のものを相手から引き出せるようにしたたかにつきあって欲しいと思っている。

## 5. おわりに

最近の筆者の研究を示すことから始めて、筆者のシリカガラスに対する仕事を通じて学んできたことを述べた。さらに、産学連携のあり方について私見を述べた。

シリカガラスの仕事に従事し始めたとき、シリカガラスについて無知だった。未だに分からないことだらけである。だから研究を続けている。シリカガラスの作り方や基本的な性質について分かりやすく書いた入門書がなかった。だから、自分で書いてみた。会社で仕事をしていて、設備も人も知識も足りなかった。だから大学や公的研究の力をお借りした。それでも、シリカガラスの事は十分には分からない。だからシリカガラスから教えてもらっている。

## 謝 辞

これまでの研究に対して、多くの企業、公的研究機関、大学の方々にご指導・ご援助をいただいた。具体的なお名前はあげないが、これらの方々に深く御礼を申し上げる。なお、本文中でもお世話になった共同研究者の方々のお名前はおえて明記しなかった。引用文献を示すことでそれらの方々へのお礼とさせて頂くことをお許し願いたい。

## 参考文献

- 1) Y. Kokubo, N. Kuzuu, I. Serizawa, L.-H. Zeng and K. Fujii, *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 38-45 (2004).
- 2) N. Kuzuu, J. W. Foley and N. Kamisugi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **106**, 525-527 (1998).
- 3) Y. Kawaguchi and N. Kuzuu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 180-185 (2000).
- 4) C. Wang, N. Kuzuu and Y. Tamai, *J. Appl. Phys.* **92**, 4408-4413 (2002).
- 5) C. Wang, N. Kuzuu and Y. Tamai, *J. Non-Cryst. Solids*, **318**, 131-141 (2003).
- 6) C. Wang, Y. Tamai and N. Kuzuu, *J. Non-Cryst. Solids*, **321**, 204-209 (2003).
- 7) N. Kuzuu, H. Yoshie, Y. Tamai, C. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **349**, 319-330 (2004).
- 8) 葛生 伸, 光技術コンタクト **33**[4] (1995年) 226-229.
- 9) 葛生 伸, 小松由和, 村原正隆, レーザー研究, **19**, 177 (1991) 4.
- 10) N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara *Phys. Rev. B* **44**, 9265 (1991).
- 11) N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **45**, 2050 (1992).
- 12) N. Kuzuu, Y. Komatsu and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **47**, 3078 (1993).
- 13) N. Kuzuu and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **47**, 3083 (1993).
- 14) N. Kuzuu, Y. Matsumoto and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **48**, 6952 (1993).
- 15) N. Kuzuu and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **52**, 3241 (1995).
- 16) N. Kuzuu and M. Murahara, *Phys. Rev. B* **52**, 3241 (1995) およびこの文献に引用されている文献を参照.
- 17) 川副博司他 編「非晶質シリカ材料応用ハンドブック」リアライズ (1999).
- 18) 「50年のあゆみ」日本石英硝子株式会社 (現 東ソーコーツ株) (1986) 非売品.
- 19) 葛生 伸, 「石英ガラスの世界」工業調査会 (1995).
- 20) D. L. Griscom, *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 51 (1985).
- 21) D. L. Griscom, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **99**, 923 (1991).
- 22) L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1989).
- 23) G. Hetherington and K. H. Jack, *Phys. Chem. Glass* **3**, 129 (1962).
- 24) G. Hetherington, K. H. Jack and J. C. Kennedy, *Phys. Chem. Glass*, **5**, 130 (1964).
- 25) G. Hetherington, K. H. Jack and M. W. Ramsay, *Phys. Chem. Glass*, **6**, 6 (1965).
- 26) R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 123 (1970).
- 27) R. Brückner, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 177 (1970).
- 28) O. V. Mazurin, M. V. Streltsina and T. P. Shvaiko-Shvaikovskaya, "Handbook of Glass Data, Part A Silica glass and binary silicate glassed", Elsevier, Amsterdam (1983).
- 29) シリカガラス研究会 編, 「昭和63年度 シリカガラスデータブック」, ニューガラスフォーラム (1990).
- 30) 加賀美敏郎, 林 英 監修「高純度シリカの製造と応用」シーエムシー (1991); 普及版 (1999).
- 31) 葛生 伸, 応用物理教育 **28**, 35 (2004).
- 32) 中嶋 隆 編著「日本の知性は死んだのか?—アジア時代の新ナレッジ・パラダイム—」(株)日本プラントメンテナンス協会 (2003).