

シリカガラスと水

産業技術総合研究所 近接場光応用工学研究センター

粟津 浩一

Water in silica glass

Koichi Awazu

Center for Applied Near-Field Optics Research (CAN-FOR)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. はじめに

ガラス中の水に関しては、古くより多くの研究がなされている。それは、ガラス中の水は、熱膨張係数の上昇や粘性の減少、屈折率、密度といった古くより今日に至るまでガラスの製造、利用において重要な特性に大きく影響するためであった。シリカガラスにおいて水が大問題となったのは、1982年6月に電電公社により実施された光ファイバー敷設路線の安定度試験の結果を巡ってであった。¹⁾敷設後2年を経過した光ファイバーの一部で、従来全く予測していなかった長波長帯域における光伝送損失増加現象が報告された。さらに、水を注入したまま数ヶ月放置した光ケーブルにおいても新たな損失現象が観察された。これらの損失現象は、光通信の実用化を進める上で大きな障害となることからその原因究明と対策について、諸研究機関にて広範な研究が精力的に進められてき

た。その結果原因は、まず1.3ミクロン付近に現れるOH基による光吸収帯であることが明らかとなった。当初は、線引きのし易さを考えて、 P_2O_5 を添加していたが、これをやめることによって著しく改善が見られた。もう一つは、水素分子とシリカガラスネットワークが水素結合したことによる光伝送損失である。すなわち伝送波長領域に15もの吸収ピークが確認された。これらは、全てジャケット管から発生した水素でありジャケット管を改良することにより、問題は解決した。

1985年ごろより、半導体リソグラフィーの光源として、エキシマレーザーの利用が視野に入ってきた。ところが、当時のシリカガラスでは耐性が悪かったため、複数の産学連携による研究が活発に行われた。光ファイバーでは悪玉であった水素とOH基が今度は逆に、レーザー耐性に向うつながることが明らかになり、今日のエキシマレーザーリソグラフィーを可能とした。

これらの事例は、(シリカ)ガラスの水は、ある用途においてはnegativeな効果をもたらすが、また別の目的においては有効であるとい

〒305-8562 つくば市東 1-1-1
(併) 東京大学工学系研究科産業機械工学専攻
E-mail: k.wazu@aist.go.jp
<http://staff.aist.go.jp/k.wazu>
<http://www.nanome.tu-tokyo.ac.jp/index.html>

うことを意味している。これまでも OH 基を化学反応プロセスに用いる多くの研究が報告されてきた。特に表面化学の分野において重要で、OH 基を介した表面修飾は化学の分野において、今も多くの研究がなされている。クロマトグラフィーにおける担持物質の修飾、機能性物質の担持などである。そこで、本稿では紙面の制約上、シリカガラスに絞って、その帰属や評価方法についてまとめてみた。

2. ガラス中の OH 基の検出

シリカガラス中の水の同定、定量に関しては、赤外吸収分光やラマン散乱分光が有効であり、既に多くの論文が発表されている。また、湿式分析でカールフィシャー法があり、ppm オーダーでの定量が可能である。市販の測定装

置もある。

OH 基の存在形態は極めて複雑であるが大まかに分類して図 1 に示した。まず、孤立した OH 基が近接している場合 (I)、完全に孤立した OH 基 (II)、OH 基が近接しているところに水分子が水素結合している場合 (III)、孤立した OH 基に水分子が水素結合している場合 (IV)、そして OH 基上に水がクラスター状に水素結合している場合 (V) である。これらは、赤外領域 ($4000\text{ cm}^{-1}\sim 3000\text{ cm}^{-1}$) に吸収ピークを持つがピーク位置の重なりが著しく分離することが難しい。もしも、高濃度である場合(例えば、ドライゲル)には、倍音の波長領域に吸収が現れ、吸収ピークの帰属ができています。

それらをまとめたものが表である。 ν_s , ν_{as} : 対称, 非対象 (逆対称) 伸縮振動 ν_B , ν_R , ν_L はそれぞれ bending, hindered rotation, translational absorption mode を示す。この表は、参考文献^{2,3)}等を元に筆者が作成したものである。原著論文にはこの他にピーク分離を行って帰属した結果も掲載されているが、ピークが見えていない吸収帯に対して分離するという手法^{2,10)}は議論のあるところであり、本表中には載せていない。

また、帰属だけでなく、定量に関する情報も実用上必要かと思われる。Abe ら²⁴⁾は、赤外吸収スペクトルにおける各種ガラス中と OH 基ピーク位置 (波数) とモル吸光係数との関係を一覧表にまとめている。²⁴⁾しかしながら、その相関関係は弱いことに気づく。シリカガラスのみに限定して、調べてみても大きくばらついている。例えば、Shelby らは $181\text{ L/mol}\cdot\text{cm}^{25}$, Stephenson らは $77.5\text{ L/mol}\cdot\text{cm}^{26}$ という値を出している。

OH 基の導入により、シリカガラス特有の欠陥構造である平面 3 員環, 4 員環構造が減少することも知られている。²⁷⁾これらの欠陥構造はラマン分光により、 D_1, D_2 ラインと名づけられた特徴あるシグナルにより容易に検出される。²⁸⁾これらの欠陥種は活性で、放射線などに

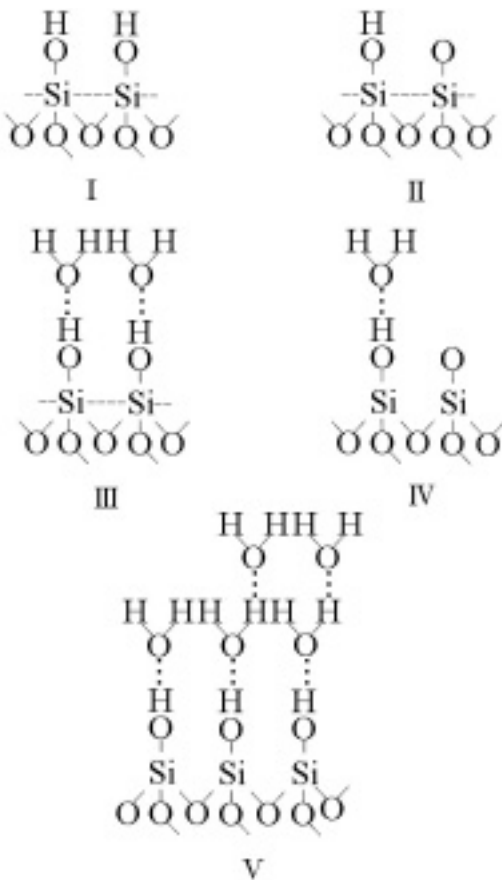


図 1 シリカガラス表面の水の存在形態

よって、開環して常磁性中心に変化する。²⁹⁾また、バンドギャップも 6 員環を中心とする構造に比べて狭く、光吸収端を長波長側へシフトさせる。OH 基は放射線下において、水素結合することも知られている。³⁰⁾

赤外吸収スペクトルにおいては、 1100 cm^{-1} 付近に強い強度で吸収帯 (ω_3) が検出される。これは Si-O 非対称伸縮振動に帰属される³¹⁾。このピークから Si-O-Si の結合角を計算により求めることができる。また、OH 基の濃度が高くなるほど、 ω_3 のピーク位置は高波数側にシフトしていくことも複数の研究者によって報告されている³²⁾。この ω_3 は、膜厚が厚くなるほど高波数側にシフトすることも知られており、s-shift と呼ばれている³³⁾。その理論的解析もなされている³⁴⁾。

3. 最近の OH 基に関するトピックス

最近のシリカガラスの用途として、表面修飾が取り上げられている。論文も 2000 年以降に発表されたものも多く、本誌で紹介するにふさわしいと思われる。表面修飾において重要なのは表面の OH 基である。この OH 基に表面修飾物質を化学結合させることができるためである。そこで、表面 OH 基の最近の研究事例を紹介したい。

非晶質シリカ表面に一層の OH 基が形成された場合の H_2O の量は、ポーラスシリカのデータによると $7.6\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ であることがわかっていて、この値は、製法や素性の異なる 10 種類以上にポーラスシリカにおいても、またシリカガラス (Type IV) においても、ほぼ同一の値が得られている。もちろん、OH 基の上に二層、あるいは多層の OH 基、 H_2O が水素結合していくことも考えられる。図 2 は Kromasil を用いた表面吸着水の時間変化を調べた報告である³⁵⁾。a~f はそれぞれ、湿度 11%, 33%, 43%, 51%, 75%, 85% の例である。湿度 11%, 33% の雰囲気においては、表面の水は $7.6\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (点線) よりも低い量で飽和して

しまう。43%, 51% の場合には、ちょうど一層分に相当する $7.6\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ で飽和していることがわかる。さらに、湿度 75% の場合 2 層分に相当する $\sim 15\text{ }\mu\text{mol}/\text{m}^2$ で飽和していることがわかる。

シリカガラス中の水は、高温下で脱離することも、赤外吸収スペクトル³²⁾、質量分析³⁶⁾の両面から詳しく調べられている。

10 年ほど前より、エキシマランプ等、各種の紫外線ランプが入手しやすくなった。紫外光を照射することにより、各種塗布剤がきれいにむらなく塗れるため、利用がガラスのみではなく光触媒等、各分野に広がっている。単純に有機物による汚れが除去されるため (オゾンアシャー) であるとも考えられているが、Shelby らから興味深い報告がなされている³⁾。図 3 はシリカガラスを O_2 , H_2O プラズマ、及び高湿度下においての 340 nm 紫外光照射により、表面を改質し、赤外吸収により表面の OH 基を観

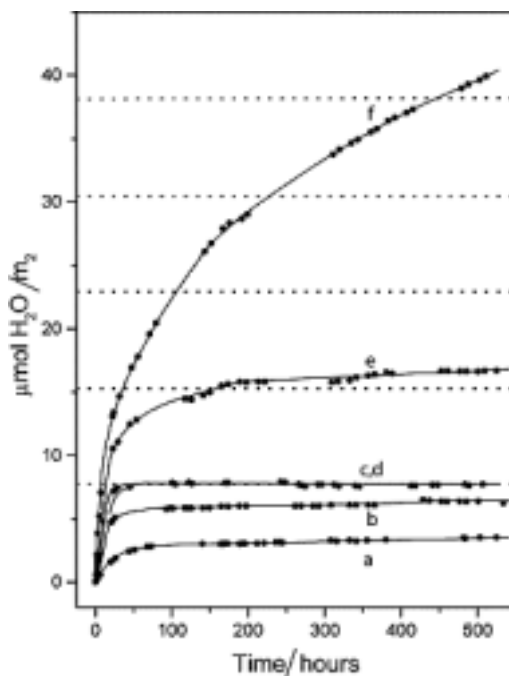


図 2 Kromasil への水の吸着。湿度 11 (a), 33 (b), 43 (c), 51 (d), 75 (e), 85% (f) の場合。平行の破線は、下からそれぞれ 1, 2, 3 層の H_2O が吸着した場合の理論値である。参考文献 35 より引用。

ピーク位置 (cm ⁻¹)	Labels	帰属
7342		図 1 (I) ⁴⁾
7305		図 1 (II) ⁴⁾
7194		図 1 (III) ⁴⁾
6944		図 1 (IV) ⁴⁾
5292		図 1 (III) ⁴⁾
5179		図 1 (IV) ⁴⁾
5001		図 1 (V) ⁴⁾
4545		図 1 (III) ⁴⁾
4444		図 1 (IV) ⁴⁾
4348		図 1 (V) ⁴⁾
4000, 3920-3980, 3940 ±15 3846-3850~3850	$\nu_s(\text{H}_2\text{O}) + \nu_R(\text{H}_2\text{O}) - \nu_T(\text{H}_2\text{O})$ $\gamma_s(\text{SiOH}) + \nu_s(\text{OH})$	高濃度の H ₂ O を含有するシリカガラス等に微弱な吸収として現れる。 ⁵⁻⁸⁾
3750 3749		孤立した Si-OH 基の伸縮振動線幅の狭い鋭いピーク ^{9, 10)}
3748		隣接する OH 基が水素結合した Si-OH 基の伸縮振動 ^{9, 10)}
3747		孤立した表面の Si-OH ¹¹⁾
3745		水素結合した Si-OH ¹⁰⁾
3744		OH 基の伸縮振動 (隣接している OH 基で水素結合していないもの) ¹⁰⁾
3720		水素結合したシラノール基 ^{10, 11)}
3715		OH 伸縮振動 ¹⁰⁾
3673-3670	$\nu_s(\text{OH}), \nu_s(\text{H}_2\text{O})$	SiOH の OH 基の伸縮振動とガラス中の水の非対称伸縮振動
3600-3610	$\nu_s(\text{OH})_{\text{III}}$ $\nu_s(\text{OH} \cdots \text{H}^+\text{OH})$	ガラス中の水分子と水素結合した OH 基の伸縮振動 ^{8, 12, 13)}
~3450 3445 ~3425	$\nu(\text{H}_2\text{O})_{\text{I\&II}}$	シリカガラスに結合した水分子の OH の非対称伸縮振動 ¹⁴⁻¹⁷⁾
3410		水分子 ¹⁶⁾
3392-3433	$2 \nu_R(\text{H}_2\text{O})$	Hindered rotation の倍音 ^{18, 19)}
3410±5	$\nu_{\text{ss}}(\text{H}_2\text{O})$	水分子の対称伸縮振動 ¹⁸⁾
3220	$\nu_{\text{As}}(\text{H}_2\text{O})$	水分子の非対称伸縮振動 ¹⁵⁻¹⁷⁾
~3225 3450	$2\nu_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O})$	水分子の変角振動(1611cm ⁻¹)の倍音 ²⁰⁾
2135-2092	$\nu_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}) + \nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O}) - \nu_{\text{T}}(\text{H}_2\text{O})$	結合振動 ²¹⁾
1649-1610	$\nu_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O})$	水分子の変角振動 ²²⁾
1357	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})$	²⁾
760-670	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O})$	²³⁾
500	$\nu_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O}) - \nu_{\text{T}}(\text{H}_2\text{O})$	結合振動 ²³⁾
185-155	$\nu_{\text{T}}(\text{H}_2\text{O})$	²³⁾

察したものである。反射スペクトルを Kubelka Munk 変換して表記されている。紫外光照射効果により表面の OH 基が増大していることがわかる。その後の塗布剤, シランカップリング剤が良好にコートできるメカニズムを考える上で重要である。

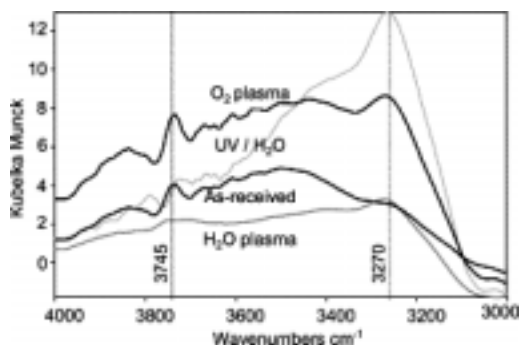


図3 各種表面処理によるシリカガラスの赤外吸収反射スペクトルの変化。UV/H₂O: 紫外光 (340 nm で^{0.4}W/m²) 照射下かつ高湿度雰囲気下で90時間処理。O₂, H₂O プラズマ; プラズマ発生装置を用いて表面処理を行った。参考文献37より引用。

4. 今後の展望

OH 基に関する研究は, 1930 年代より論文があるものの, 本稿で紹介したとおり複雑に水素結合するために完全に解明されていない。曖昧さを残しつつ, かなり広い分野で表面 OH 基を用いた表面修飾, 表面反応が盛んに行われ, ガラス材料がバイオや機械工学の研究者にとって身近な材料となってきた。今後楽しみである。

- 1) 内田直也, 上杉直, 稲垣伸夫, 電子通信学会誌, 68, 157 (1985).
- 2) K. M. Devis, M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids, 201, 177 (1996).
- 3) R. L. DeRosa, P. A. Schader, J. E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids, 331, 32 (2003).
- 4) D. L. Wood, E. M. Rabinovich, D. W. Johnson, Jr., J. B. MacChesney, E. M. Vogel, J. Am. Ceram. Soc., 66, 693 (1983).
- 5) C.-K. Wu, J. Am. Ceram. Soc. 63, 453 (1980).
- 6) J. G. Bayly, V. B. Kartha, W. H. Stevens, Infrared

- Phys. 3, 211 (1963).
- 7) D. Williams, Nature 210, 194 (1966).
- 8) J. R. Collins, Phys. Rev. 55, 470 (1939).
- 9) C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, CA, 1990.
- 10) P. Hoffmann, E. Knozinger, Surf. Sci. 188, 181 (1987).
- 11) B. A. Morrow, A. J. McFarlan, J. Non-Cryst. Solids 120, 61 (1990).
- 12) B. A. Morrow, I. A. Cody, L. S. M. Lee, J. Phys. Chem. 80, 2761 (1976).
- 13) G. E. Walrafen, S. R. Samanta, J. Chem. Phys. 69, 493 (1978).
- 14) M. Bredol, D. Leers, L. Bosselaar, M. Hutjens, J. Lightwave Technol. 8, 1536 (1990).
- 15) R. D. Aines, G. R. Rossman, J. Geophys. Res. 89, 4059 (1982).
- 16) A. K. Kronenber, G. H. Wolf, Tectonophysics, 172, 255 (1990).
- 17) S. Nakashima, S. Ohki, S. Ochiai, Geochem. J. 23, 57 (1989).
- 18) F. M. Ernsberger, J. Am. Ceram. Soc. 60, 91 (1977).
- 19) G. E. Walrafen, J. Chem. Phys. 40, 3249 (1964).
- 20) J. W. Ellis, B. W. Sorge, J. Chem. Phys. 2, 559 (1934).
- 21) H-H. Park, M.-H. Jo, H.-R. Kim, S.-H. Hyun, J. Mater. Sci. Lett. 17, 2083 (1998).
- 22) P. F. McMillan, R. L. Remmele, Am. Mineral. 71, 772 (1986).
- 23) D. A. Draeger, N. W. B. Stone, B. Curnutte, D. Williams, J. Opt. Soc. Am., 56, 64 (1966).
- 24) Y. Abe, D. E. Clark, J. Mat. Sci. Lett., 9, 244 (1990).
- 25) J. E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc., 65, C 59 (1982).
- 26) G. Stephenson and K. H. Jack, Tran. Br. Ceram. Soc., 59, 397 (1960).
- 27) A. E. Geissberger, F. L. Galeener, Phys. Rev. B 28, 3266 (1983).
- 28) J. B. Betes, R. W. Hendricks, L. B. Shaffer, J. Chem. Phys., 61, 4163 (1974).
- 29) F. L. Galeener, D. B. Kerwin, A. J. Miller, J. C. Mikkelson, Jr., Phys. Rev. B 47, 7760 (1993).
- 30) J. E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids, 179, 139 (1994).
- 31) K. Awazu, H. Kawazoe, J. Appl. Phys., 94, 6243 (2003).
- 32) M. Nakamura, R. Kanazawa, K. Sakai, J. Electrochem. Soc., 133, 1167 (1986).
- 33) R. Ossokovski, B. Dreviron, M. Firon, J. Opt. Soc. Am., 12, 1797 (1995).
- 34) M. K. Gunde, Appl. Spectrosc., 46, 365 (1992).
- 35) K. E. Collins, V. R. Camargo, A. B. Dimiras, D. T. C.

Menezes, P. A. Silva, C. H. Collins, J. Colloids & Interface Sci., 291, 353 (2005).
36) Y. Morimoto, T. Igarashi, H. Sugawara, S. Nasu, J.

Non-Cryst. Solids, 139, 35 (1992).
37) R. L. DeRosa, P. A. Schader, J. E. Shelby, J. Non-Cryst. Solids, 331, 32 (2003).

NGF ホームページのご案内

(社)ニューガラスフォーラムでは下記のホームページを開設しております。

<http://www.ngf.or.jp>

是非一度アクセスしてください。

1. NGFの開催する各種研究会・研修会のご案内が出ています。
2. 機関誌「NEW GLASS」の目次及び2年以前は内容がダウンロードできます。
3. 「ガラス用語集」「ガラス物性測定方法集」等も纏められています。
4. NGFの定款・組織・会員等が「事務局だより」にあります。
5. 関連の学会・行事等をお知らせするイベントカレンダーが新設されました。