

パルス通電加熱法によるシリカガラスの作製と評価

環境材料科学研究室 砂川 鉄雄

指導教官 松下 和正

小出 学

1. 緒言

シリカガラスはその熱的安定性や透明性、金属不純物の少なさから半導体・光産業を中心に非常に有用性が高い。しかしシリカガラスの材料となるSiO₂は融点が1700以上と非常に高く、また融液も粘度が高い。その為、従来の方法では作製に大きなエネルギー及び長い時間を要し、多くの二酸化炭素を排出することになる。

パルス通電加熱法ではその粘度の高さを逆に利用し、エネルギー的かつ時間的に効率良くシリカガラスの作製が可能である。その為、従来の手法に比べて環境負荷は小さい。また組成範囲が広く、蛍光特性や膨張率等の諸物性の調整について熔融法に比べ広い可能性を持つ。

今回はパルス通電加熱法によりシリカガラスを作製し、特に光学物性を中心に評価した。

2. 実験方法

・ 組成

Pure SiO₂(quartz, CVD glass, sol-gel glass) powder

・ 試料の調製

試料の秤量

SPSによる加熱(各サンプルの加熱条件 Table1)

切り出し 粉碎 X線回折(XRD)

研磨

可視紫外吸収分光分析

蛍光分光分析

共通熔融条件

試料直径： 15mm

仕込重量：4g

保持時間：無し

加圧：20MPa

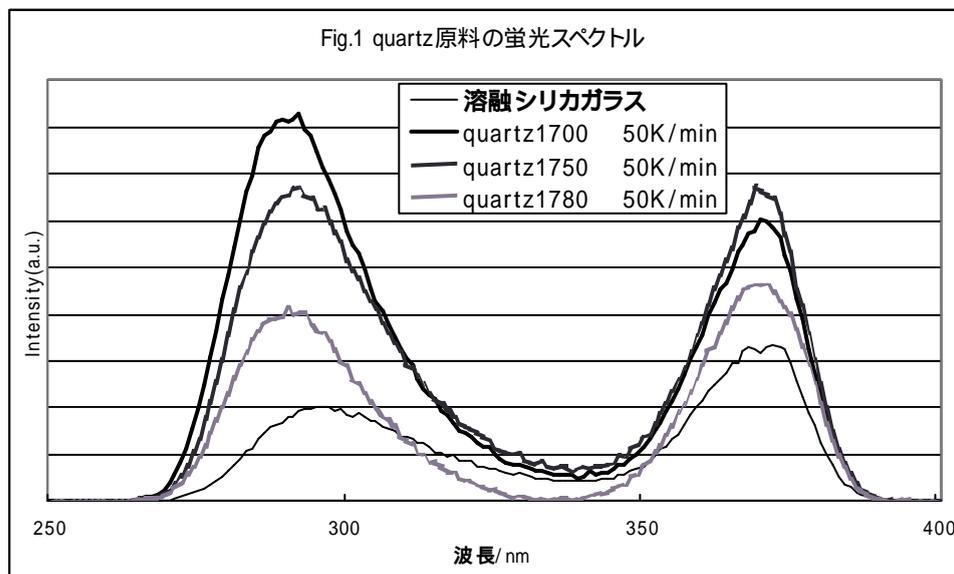
Table 1 各サンプルの作製条件

	溶融温度(昇温速度)
quartz	1750 (100K/min)
	1700 (50K/min) - 1750 (50K/min) - 1780 (50K/min)
	1750 (25K/min)
CVD glass	1650 (50K/min)
sol-gel glass	1600 (50K/min)-1700 (50K/min)

3. 結果考察

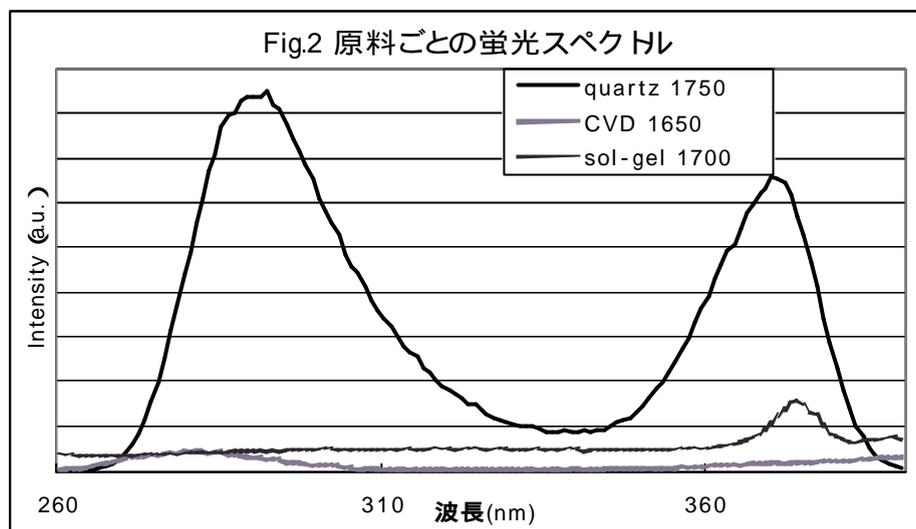
昇温速度 100K/min のものを除き透明なガラスサンプルが得られた。XRD により未溶融結晶を含まない完全なガラス化を確認した。

可視紫外吸収分光分析では quartz 原料において波長 250nm 付近に吸収ピークが確認された。励起波長 250nm における quartz 原料の放射波長のスペクトルを Fig.1 に、各原料の放射波長スペクトルを Fig.2 に示した。quartz 原料では 290nm と 370nm に、CVD 原料では 280nm、sol-gel 原料では 370nm に放射のピークが見られた。quartz 原料の場合溶融温度が高くなるほど蛍光強度は弱くなり、原料の違いとしては強度が強い順に並べると



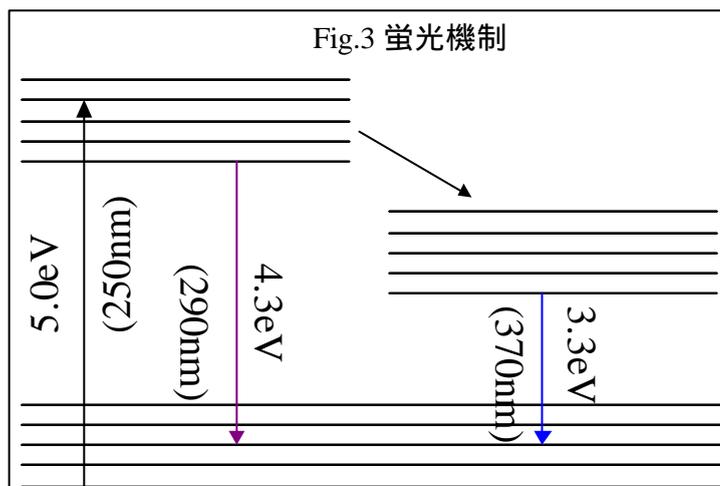
quartz>sol-gel>CVDの順となった。これらの蛍光強度は原料中のOH濃度と相関があると考えられる。¹⁾理想的には[Si-O-Si]結合となるべきシリカガラスネットワークがOHの存在により[Si-OH ·O-Si]と切断される事で非架橋酸素、ダングリング Si(欠陥)の量が増え、それにより光子のキャッチする量が増え、結果的に蛍光の強度増大に繋がったと考えられる。

また蛍光の位置や数に関しては金属濃度、OH濃度ともに相関は見られず、その機制は明らかにはならな



かったが、原料ごとに明確な違いが現れたためガラスネットワーク構造などの違いによるものと考えられる。²⁾

蛍光放射が quartz 原料において二山のピークになったことに関して、250nmの紫外線で高準位に励起



された後、緩和過程を経て一部は290nmの、さらに一部は低準位に遷移しそこでの緩和の後に370nmの蛍光として放射されるという機制が考えられる。

³⁾

CVD法により作製されたガラスを粉末化し、再びSPS法によりガラス化したものでも蛍光強度は殆ど変化無かった。このことからSPS法では原料SiO₂粉末の特性を保ったままガラスが作製可能であるということがわかった。

4.総括

パルス通電加熱法により、透明なシリカガラスが得られた。

また XRD の結果から完全なガラス化が確認された。

作製されたシリカガラスは原料の違いにより様々な蛍光強度を示した。作製条件によっても蛍光強度は変化したが材料の違いに比べると小さいものだった。

今回の結果からは蛍光強度の強弱はガラス中の水に起因するのではないかと考えられる。

蛍光位置や数などが原料ごとに異なったが、蛍光の機制に関しては他にも原因が影響しており明らかとはならなかった。

CVD 法により作製されたガラスを粉末化し、再び SPS 法によりガラス化したものでも蛍光強度は殆ど変化無かった。このことから SPS 法では原料 SiO₂ 粉末の特性を保ったままガラスが作製可能であるといえる。

謝辞

試料作製にご協力頂きました

株式会社シンターランド

佐藤智宏氏

竹井進一氏

に感謝いたします。

参考文献

- 1) Defects and Photoluminescence of Ni²⁺ and Mn²⁺ -Doped Sol-Gel SiO₂ Glass, Journal of Solid State Chemistry 160 (2001) 272-277
- 2) 山根正之 他六名編, ガラス工学ハンドブック 朝倉書店 (1999)
- 3) Excitation energy dependence of photoluminescence band at 2.7 and 4.3 eV in silica glass at low temperature, Journal of Non-Crystalline Solids 290 (2001) 189-193