

シリカガラスの生成メカニズムおよび失透に及ぼす
熱処理環境の研究

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-03-23 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 堀井, 直宏 メールアドレス: 所属: |
| URL | http://hdl.handle.net/10098/00028717 |

| | 氏名 | 堀井 直宏 |
|--|----|-------|
| <p>堀井直宏氏の博士論文予備審査合格を受けて、同氏の学位論文「シリカガラスの生成メカニズムおよび失透に及ぼす熱処理環境の研究」について審査した。学位申請論文を審査委員全員で検討し、2月3日に公聴会を行うとともに、専門分野の基礎学力および英語力に関する口頭試験を行った。その後の審査委員会を開催し審査を行った。同氏の学位申請論文の基礎となった論文は、レフェリー制度の確立した学術雑誌へ学術論文4編が掲載済みである。査読中の論文1報があるものの、公表済みの論文だけでも、いずれも筆頭著者で、フルペーパー2編、英文の論文が3編あり、当該分野の学位申請基準を満たしている。さらに、口頭試験の結果、博士として十分な当該分野の基礎学力があることともに、3報の論文が英文で書かれており、国際的学術コミュニケーションをとるための十分な英語力があることを確認した。</p> <p>シリカガラスは半導体製造に用いる素材や高輝度放電ランプの管球材料、光ファイバー母材などに広く使用されている。これらの応用では、製造時または使用時に様々な物質と接しながら高温に曝されることが多い。そのような環境下では、シリカガラスが結晶化し、透明性を失う「失透」が生じることがある。失透は製品特性に悪影響を及ぼす。失透に関してはこれまで1300°C以上の温度での研究報告は多いが、ランプ管球や半導体製造装置などで問題となる1150°C以下での学術研究は少ない。これらの温度では、汚染物質などとの接触がない限り、失透しないためである。そこで、本研究では、NaClを接触させた時の失透について系統的に研究し、そのメカニズムの解明を目指したものである。また、シリカガラス生成機構に関して、シリカ薄膜の生成過程の解析も行った。</p> <p>第1章では、シリカガラスの種類とその応用の概要、研究背景をまとめた。用途に応じたシリカガラスの製造方法と用途に必要とされる性質に関して簡潔にまとめてある。その後、背景となる汚染がない場合の失透に関する先行研究の結果の要点を簡潔にまとめている。</p> <p>第2章では、シリカガラスの生成過程を解明する手がかりとして、SiO₂薄膜の生成時のTEOS (Tetraethoxysilane)の気相分解課程と酸化過程を質量分析で調べた。反応過程の質量分析の結果から、十分な酸素が反応雰囲気中に存在する場合には、TEOSの電子衝突と酸化によって気相種がSiO₂に近い形で分解され、膜堆積に至る過程を提案した。酸化プロセスでは、容易にH₂O分子が生成されることから、SiO₂膜には、酸素雰囲気中に存在するH₂Oの影響によって膜堆積に至る過程を提案した。また、その酸化プロセスでは、SiO₂表面には、雰囲気中に存在するH₂Oとの反応によって活性なSi-OHが生成することが示唆された。</p> <p>第3章では、表面を鏡面研磨した様々な製造方法で作製シリカガラス板上にNaCl微粒子を置いた時の、800~1150°Cでの失透について調べた。シリカガラスの種類によらず熔融NaClが融解し、2重円構造を形成するが、その後熱処理を継続しても、直径は変わらないが、中央部の結晶部分の深さが進行することを見いだした。中央部の結晶部分の深さは約1000°Cを超えると、同じ熱処理時間でも温度とともに深さが増大した。このことは、1000°Cを超えると、結晶化の進行が顕著になることを示している。詳しい考察は、第6章で述べている。</p> <p>第4章では、第3章では扱わなかった塩素を1000 ppm程度含有するシリカガラスのNaCl微粒による失透を調べた。このシリカガラスでも、他のシリカガラスと同様の結晶化が見られた。約1000°Cよりも低い温度では、失透の様子は第3章で示した他種のシリカガラスと同様だったが、1000°Cを超える温度では、他のシリカガラスと比較して、中央部の失透部分の深さの進行が大幅に抑制されることを見出した。</p> | | |

| | 氏 名 | |
|---|-----|--|
| <p>第 5 章では、これらの研究の過程で熔融 NaCl と表面の SiOH 基の反応によって、NaOH が生成されることが示唆された。そこで、NaOH 飽和溶液をシリカガラス基板の上に置き、200～1000℃で熱処理した時の失透を調べた。700℃以下では Na を含む結晶が観察された。これは、NaOH とシリカガラスの反応によって生成した水ガラスからケイ酸ナトリウム結晶が生じたものと考えられる。700℃以上で、石英、クリストバライト、トリジマイトなどのシリカ結晶が、900℃以上ではシリカのみが観察されることを示した。</p> <p>第 6 章では、第 3 章～第 5 章の結果を踏まえ、失透部分の形態観察に加えて、詳細な X 線回析 (XRD)、元素分析などの結果に基づき、次のような失透を説明するモデルを提案した。NaCl の融点 (801℃) 以上の温度では熔融 NaCl がシリカガラス表面に存在する SiOH 構造との反応により NaOH を生成する。それがシリカガラスと反応してソーダシリケートガラス層を形成する。このとき、熔融 NaCl と表面の親和性が変わるために、熔融 NaCl の接触角が増大する。その結果、2 重円構造 2 の内円部の領域まで、熔融 NaCl の領域が縮まる。その結果、外縁部での Na 供給が絶たれるために、失透はそれ以上進行しない。一方、内円部では、熔融 NaCl からの Na の供給によってソーダシリケートガラス層が進行するとともに、シリケートガラスが成長する。その後シリカ結晶とソーダシリケートガラスの界面から結晶層が成長していく。このような状況によって、第 3 章で述べた結晶化の進行を説明するモデルを提案した。</p> <p>以上、堀井直宏氏の学位申請論文は、シリカガラスの失透に関して新しい研究方法を提案し、新しい知見を解明したもので、学術的価値が高い。また、記述及び剽窃チェック結果も問題がなく、分子工学分野の学位申請基準も充足している。これらのことから、博士論文として相応しいものと判断できる。</p> <p>以上の結果を総合して、博士論文審査は合格と判断する。</p> <p>なお、第 6 章の内容については、査読中で審査員の指示に従って改訂した原稿の審査中である。そのため、学位論文の福井大学リポジトリ公開に関しては、査読の結果受理されるまでは、公開を見合わせることを提案して、審査委員会です承された。</p> | | |