福井大学リポジトリ
UNIVERSITY OF FUKUI REPOSITORY

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: Japanese 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

福　井　大　学　審　査
学位論文［博士（工学）］

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

2021 年 3 月

堀井 直宏

目　次

第 1 章　序論 4

1.1　シリカガラス 4

1.2　シリカガラスの特徴 6

1.3　シリカガラスの用途 7

1.4　シリカガラスの失透 8

1.5　本研究の目的 10

1.6　本論文の構成 11

第 2 章　液体シリカ原料の気相分解過程 14

2.1　本章の研究目的 14

2.2　実験方法 16

2.3　実験結果と考察 18

2.3.1　電子衝突による TEOS の分解 18

2.3.2　TEOS プラズマの質量分析 22

2.3.3　TEOS/He プラズマの質量分析 24

2.3.4　TEOS/O_2 プラズマ中での質量分析 26

2.4　本章の結論 28

第 3 章　シリカガラスと塩化ナトリウムの接触による失透 30

3.1　本章の研究目的 30

3.2　実験方法と結果 31

3.3　考察 37

3.4　本章の結論 39

第 4 章　塩素を含んだシリカガラスの失透挙動 41

4.1　本章の研究目的 41

4.2　実験方法 43
4.3　実験結果と考察 44
4.4　本章の結論 50
第 5 章　シリカガラスと水酸化ナトリウムの反応 52
5.1　本章の研究目的 52
5.2　実験方法 54
5.3　結果 55
5.4　考察 59
5.5　本章の結論 63
第 6 章　シリカガラスの失透メカニズムのモデルの提案 68
6.1　本章の研究目的 68
6.2　実験方法 69
6.3　結果 71
6.3.1　熱処理条件による失透断面への影響 71
6.3.2　失透領域の結晶相と Na 濃度分布 77
6.3.3　失透雰囲気が失透の進行に与える影響 82
6.4　考察 85
6.4.1　シリカガラス表面での反応 85
6.4.2　表面結晶相：A 層の生成と環状領域の起源 89
6.4.3　境界結晶層：B 層の結晶化メカニズム 91
6.4.4　境界ソーダシリケートガラス（SSG）層：C 層の特徴 93
6.5　本章の結論 94
第 7 章　結語 98
謝　辞 102

第1章 序論

1.1 シリカガラス

シリカとは二酸化ケイ素（SiO_2）のことである．**表 1－I** に示すように地球の地殻は，その 55%がシリカで形成されている．これはシリカが岩石の主要構成成分であるためである．[1)]

シリカガラスには原料や製造方法の異なる様々な種類がある．透明なものがほとんどであるが，中には気泡を発生させた不透明なシリカガラスも製造されている．[2–7)]

天然のシリカガラスは火山地帯や隕石中にも観測されている．天然シリカガラスとして Lechatelierite が知られている．比重は 2.19 g/cm^{3}で，通常のシリカガラスの 2.2 g/cm^{3}とほぼ同じである．[8)]

シリカガラスは，製造方法によって，溶融石英ガラスと合成石英ガラスの 2 種類に大別できる．それぞれの特徴は以下のとおりである．

・溶融石英ガラス

溶融石英ガラスは，天然の水晶の粉末を酸水素炎や電気（アークプラズマや電磁誘導コイル方式の電気炉）等で溶融して製造される．結晶質の天然素材を溶融して製造するため，金属不純物が後述する合成石英ガラスと比較して多い．金属不従物は多いもので数 10 wt ppm 程度である．溶融石英ガラスは製造コストの面で優れている．耐熱性も高い．そのため，半導体製造装置の炉心管や単結晶成長用のルツボ材，ランプ用管材等に用いられている．[1,2)]

・合成石英ガラス

四塩化ケイ素（$SiCl_4$）などを原料として，酸水素炎やプラズマ等を用いた化学的気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition: CVD 法）などによって製造される．金属不純物が極めて少ないシリカガラスを製造できる．先述の溶融石英ガラスと比較して，紫外域や赤外域の光透過性に優れている．そ

表 1-I　地殻の主成分組成 [1)]

成分	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5
組成 (%)	55.2	1.6	15.3	2.8	5.8	0.18	5.2	8.8	2.9	1.9	0.3

のため，レンズやプリズムなどの光学材料や，半導体や液晶製造装置のフォトマスク用途としても用いられる.[1,2)]

合成シリカガラスの多くは CVD 法によって製造される.[1)] シリカガラスの中には 1 wt ppm 未満から約 1500 wt ppm の範囲で水酸基（OH 基）を含むものがある. OH 基の除去（脱水）工程で塩素処理するために1000 wt ppm 程度の Cl を含むものもある．シリカガラスには，光学吸収帯を有するものがある．代表的な光吸収帯として，5 eV 付近に吸収ピークをもつ B_2 帯[9-12)] とよばれる酸素欠乏構造に由来する吸収帯が存在する.[10-15)]

CVD 法に用いるシリコン原料として，TEOS（Tetraethoxysilane）等の有機シリコン原料も多く用いられている．これは，400 ℃程度での低温 SiO_2 膜堆積プロセスに使用されている.[16)]

1.2 シリカガラスの特徴

シリカガラスは，①高純度，②優れた光透過性，③優れた耐熱性，④優れた耐薬品性等の特徴を併せ持っている.[1,2] そのため，最先端工業製品の製造に欠かすことの出来ない素材となっている.

① 高純度

シリカガラスは金属不純物や OH 基などが極めて少ない，ほぼ 100%の高純度の非晶質シリカ材料である. 特に金属不純物については，ppb レベルでの制御が可能である. 特に高集積化が進む半導体製造プロセスでは，微量の不純物を嫌うことから高純度のシリカガラス材料が広く用いられている.

② 優れた光透過性

透明シリカガラスは，窓材などに用いられる一般的なガラス素材と比較して，真空紫外域から近赤外線の広い波長にわたって光透過率が高い. その優れた光透過性を用いて，半導体デバイス製造装置や液晶製造で用いられる露光装置用のレンズ素材や通信用の光ファイバー用素材，光源ランプ用素材などに用いられている. 特に紫外線領域では優れた光透過性を示す.

③優れた耐熱性

シリカガラスは優れた耐熱性を有している. 特に熱膨張係数は極めて低い. 高温でも変形しにくいため，半導体製造プロセスでの熱処理工程のような高温プロセスで使用する炉心管やウエハ用ボートなどに用いられている. 強い耐熱衝撃性能を有し，約 1000 ℃の温度変化に対しても破損しにくい.

④優れた耐薬品性

シリカガラスは耐薬品性に優れている. 特に酸に対して非常に安定である. ただし，フッ化水素，リン酸，アルカリ溶液およびそれらの雰囲気中では，シリカガラスのエッチングや表面の失透が起こるため，長時間の使用には注意が必要となる.

1.3 シリカガラスの用途

工業用材料としてのシリカガラスが，商業生産されたのは 1900 年頃である．その当時のシリカガラスは火炎溶融石英ガラスである.[1] 1920 年代からランプ管球用のガラスとして電気溶融石英ガラスが製造されるようになった．1950 年代に入ると，屋外照明用の水銀ランプなどの放電ランプのバルブ材として使われるようになった．その後，トランジスタやダイオード等の半導体製造用の Si や Ge 等の単結晶成長用ルツボ材料としての用途が生まれた．1980 年代からは大規模集積回路に代表される半導体デバイス製造用に多くのシリカガラスが用いられるようになった.[17,18]

現在の主要な用途として，半導体製造用炉心管，ボート等，光ファイバー製造関連部材，半導体製造用フォトマスク，フラットディスプレイ製造用フォトマスク，紫外・赤外線用レンズ，窓材，高輝度放電ランプ用管材の素材などがあげられる．

有機シリコン原料を用いた CVD 法によって堆積された SiO_2 膜は，半導体集積回路の保護膜や層間絶縁膜などの LSI 製造工程に応用されている．

1.4 シリカガラスの失透

シリカガラスは，その用途として高温環境で用いられることが多い．他のガラスと同様，高温になると構造的により安定な結晶相に転移する傾向がある．この現象を結晶化という．結晶化すると透明性を失うことから，「失透」ともよばれる．結晶化は，表面からの不均一核形成によって始まり，シリカガラス内部に向かって成長していく．高温になるほど結晶の成長速度は大きくなることが知られている．失透は反応雰囲気中に存在する不純物や付着した不純物による影響を強く受ける．不純物の種類や付着量によっては 10 倍から 100 倍に変化することがある．特に，指紋等が付着した場合，汗の中に含まれるアルカリ金属化合物によって簡単に表面で失透する．[2)]

通常，高純度の透明シリカガラスの 1280 ℃での結晶化速度の代表値は，清浄な炉内雰囲気中で 0.01 μm/h，アルカリ金属化合物等によって汚染された環境では，1.0 μm/h となる．1100 ℃では，この結晶化速度は 1/1000 以下になり，1000 ℃では，強く汚染されていなければ失透しない．[19)]

シリカガラスは，高輝度放電（HID）ランプや，半導体製造装置の炉心管などに用いられている．各種 HID ランプの中でもメタルハライドランプでは，シリカガラス製のバルブ内部に高温のアルカリ金属化合物を含んだ状態で使用されている．このような環境下では失透が進行することがある．[20)] シリカガラスの失透は，温度，保持時間，ガラス自体に含まれる不純物，周囲に存在する汚染物質などの環境に大きく依存する．

Wagstaff は，1300 ℃以上の温度で，異なる 3 種類のシリカガラス（OH 基含有シリカガラス，化学量論的シリカガラス，酸素欠乏性シリカガラス）の結晶化速度を測定した．[21-25)] OH 基含有シリカガラスや化学量論的シリカガラス表面からの結晶層の厚さは，大気中での加熱時間に対して直線的に成長した．一方，酸素欠乏性シリカガラスの結晶層も熱処理に対して直線的に成長した．しかし，結晶化速度は，OH 基含有や化学量論的シリカガラスに比べて桁違いに小さかった．[22)] 酸素または水蒸気を含む雰囲気下では，酸素欠乏性シリカガラスの成長速度は熱処理時間の平方根に比例して増加した．その値は大気中での成長速度よりも大きい．[22)] この結晶化速度の時間依存性は，いわゆる「拡散律速」による反応に関係する場合に成り立つ．これは，化学量論比的 SiO_2 結晶になるために必要な酸素欠乏性を補うために，O_2 や H_2O 分子が拡散したことに起因している．[22,23)]

Wagstaff は，OH 基含有シリカガラスと化学量論的シリカガラス内部での結晶化を報告している．[24,25)] シリカガラスを 1350−1620 ℃に保持すると，表面での種結晶形成を起点としてクリストバライトの成長による結晶深さが加熱時

間に対して直線的に増加した．結晶成長速度 μ は（1-1）式で表される理論的予測[26] と一致した．

$$\mu = A\frac{T_{\mathrm{m}} - T}{\eta} \tag{1-1}$$

ここで，A は定数，T_{m} はクリストバライトの融点，ηは加熱温度 T でのシリカガラスの粘度である．Florinskaya は，1100 ℃以下の大気中におけるシリカガラスの熱処理では，失透がほとんど生じないことを述べている.[27]

メタルハライドランプでは, シリカガラスバルブ内に封入されたアルカリ金属化合物のガスを含む内部温度が約 1000 ℃に達する.[28] アルカリ金属化合物のような不純物とシリカガラスが接触した場合は，1000 ℃以下でも失透が促進されることが報告されている.[29–33]

1.5 本研究の目的

本研究はシリカガラスがアルカリ金属塩と接触した際の失透特性を明らかにすることを目的としている. 純粋なシリカガラスの失透条件等についての報告はあるものの, 不純物と接触した際の失透挙動に対しては, 温度条件, 不純物の種類, 雰囲気条件, 時間などの要素が複雑に絡むため, 断片的な報告にとどまっている. 特に失透のメカニズムについての報告は少なく, 多くの部分が不明のままである.

失透の研究に先立ち, 非晶質シリカの形成過程の研究を行った. CVD 法によるバルクのシリカガラスの形成過程の研究例は少ない. 一方, SiO_2 薄膜は絶縁膜としての半導体製造プロセスへの用途が拡大したことにより, 多くの研究が行われている. そこで, まずは SiO_2 の堆積プロセスの知見を得るために代表的な液体原料である TEOS の分解過程を調べた.

SiO_2 とアルカリ金属塩に代表される不純物との接触による失透は, 高温かつ汚染された環境で用いられる用途で問題となる. 特に, 断熱材や, 光の演色性の効果を高めるために, 内部にハロゲン化合物を封入した高輝度放電ランプなどの管材, 理化学実験における高温での反応容器や窓剤等の耐久性に深く関係している. SiO_2 とアルカリ金属塩との反応は, コンクリートの耐久性とも関係している可能性がある. コンクリートは SiO_2 を含むガラス質の成分が骨材として混合されている. そのため, アルカリシリカ反応によるひび割れに関係している. さらに, 海岸沿岸部の塩分を含んだ外気に曝されて使用されているシリカ系の耐熱材料や絶縁材料の塩害劣化のメカニズムとも関係している可能性が高い.

本論文では, シリカガラスと不純物との接触による失透特性を熱処理環境を変えて調べた. それをもとに, シリカガラスの失透メカニズムのモデルを提案した.

1.6 本論文の構成

本論文の章構成を以下に示す.

第 1 章では, 研究に用いるシリカガラスの基本知識を述べたあと, 失透に関する先行研究を紹介し, 本研究の背景と目的を述べる.

第 2 章では, SiO_2 膜や球状シリカの生成原料として用いられる液体シリカ原料の TEOS（Tetraethoxysilane）の分解過程について述べる. 有機液体原料をプラズマで分解することによって 400 ℃程度の温度で OH 基を含まない SiO_2 膜が生成可能となるが, その背景にはプラズマ中での電子衝撃や酸化プロセスによる原料の分解過程が存在する. それらを, 質量分析によって調べることで, 低温域でのシリカネットワークの形成過程や残留不純物に与える影響を調べた.

第 3 章では, シリカガラスと NaCl 結晶粒を直接接触させて熱処理することによって失透させ, 失透の深さ方向への進行過程の熱処理温度依存性, 時間依存性に関する実験的知見を示す.

第 4 章では, 塩素含有シリカガラスの失透について報告する. 塩素含有シリカガラスは, NaCl との反応の際, 他の塩素を含まないシリカガラスに対して, 深さ方向への失透が抑制される結果を示した.

第 5 章では, シリカガラスと NaOH を直接反応させた際の失透への効果について述べる. これは, シリカガラスに NaCl 粒をおいて加熱した際に, 失透部分がアルカリ性を示したことに基づく. アルカリ性を示すのは NaOH が生成したためであると考えられる.

第 6 章では, 前章までの研究結果に基づき, NaCl に接触したときのシリカガラスの失透メカニズムを考察し, 現象を合理的に説明するモデルを提案した.

第 7 章で, 本研究を総括した.

第１章の参考文献

1) 葛生 伸, “石英ガラスの世界”, 工業調査会,(1995).

2) 葛生 伸 川副博司他 編「非晶質シリカ応用ハンドブック」リアライズ, 23, (1993).

3） N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, and Y. Kokubo, J. Appl. Phys. 93, 9062 (2003).

4) N. Kuzuu, T. Sasaki, T. Kojima, J. Tanaka, T. Nakamura, and H. Horikoshi, J. Appl. Phys. 114, 014902 (2013).

5) S. M. Antozak and M. Rajaram, U.S. Patent 6,235,669B1 (2001).

6) K. Kamo, K. Mitani, and N. Yoshida, Japan Patent 2006-8542A (2006).

7) K. Arai, T. Takahata, S. Hashimoto, M. Uchida, N. Yamada, Y. Harada, and H. Horikoshi, Japan Patent 2014-5204A (2014).

8) 貫井昭彦, セラミックス, 20, No.4, 266(1985).

9) R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasegawa, and Y. Hama, Phys. Rev. B 39, 1337 (1989).

10) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 239, 16 (1998).

11) N. Kuzuu and M. Murahara, Phys. Rev. B 47, 3083 (1993).

12) N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, and Y. Kokubo, J. Appl. Phys. 93, 9062 (2003).

13) H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, Phys. Rev. B 38,12772 (1988).

14) H. Hosono, Y. Abe, H. Imai, and K. Arai, Phys. Rev. B 44, 12403 (1991).

15) S. Hayashi, K. Awazu, and H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids 179, 235 (1998).

16)小谷秀夫, NEW GLASS Vol.9, No.4,14(1994).

17) 50 年のあゆみ, 日本石英ガラス株式会社（現 東ソークォーツ（株））（1986）非売品.

18) 葛生 伸,NEW GLASS, Vol.20, N0.1, 6 (2005).

19) 石英ガラス技術ガイド,信越石英（株）技術ガイド化学物理特性 PC-TG-CFC-005.

20) R. Brükner, J. Cryst. Growth 5, 123 (1970).

21) F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc. 51(8), 449 (1968).

22) F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc. 4, 382 (1965).

23) F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc. 49(3), 118-121(1966).
24) F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc. 52, 650 (1969).
25) F. E. Wagstaff, J. Am. Ceram. Soc. 51, 449 (1968).
26) N. G. Ainslie, C. R. Moreloch and D. Turnbull in *Symposium on Nucleation and Crystallization in Glassed and Melts*, ed. M. K. Reser, G. Smith and H. Insley, pp.9, American Ceramics Society Inc., Columbus, Ohio (1962).
27) W. A. Florinskaya, "Infrakrasnyje spiektry nieorganicczeskich stiekoli kristalow" (Izdatielstwo "chimia", Leningradzkoje Otdelenie, 1972).
28) N. Kuzuu: *Hikari Araiansu* (*Optic Alliance*) Japan Industrial Publishing, 28, 6, 14 (2017) [in Japanese].
29) W. L. Keyer and R. Cypres, Silicates Ind. 26, 237 (1961).
30) J. Papailhau, Compt.Rend.245, 1443 (1957).
31) O. W. Flörke, Geologie 3, 71 (1954).
32) D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, J. Mat. Sci. 7, 1379-1382 (1972).
33) Y. Tsurita and K. Okada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 503-511 (1998).

第2章 液体シリカ原料の気相分解過程

2.1 本章の研究目的

液体シリカ原料の代表的な存在である Tetraethoxysilane（以下 TEOS）は，薄膜だけでなく，ゾルゲル法によるガラス製造の為の原料としても広く用いられている.[1] TEOS からの SiO_2 生成では，熱 CVD（Chemical Vapor Deposition）法やプラズマ CVD 法が用いられる．プラズマによって原料を気相分解するプラズマ CVD 法では，SiO_2 の生成を 300 ℃前後まで下げることが可能となる．液体原料のプラズマ CVD プロセスは，低温の SiO_2 膜形成に適しているため，SiO_2 中に残留する不純物の挙動を調べる上でバルクと共通した知見が得られる可能性が高い.

元来，TEOS をシリコン原料に用いた RF プラズマ CVD 法による SiO_2 膜堆積は，LSI 製造工程での層間絶縁膜およびパッシベーション膜堆積技術として一般的に用いられてきた. そのため, 多くの研究が行われてきた. 特に，近年の応用面での研究が進展した一方，有機原料の分解から膜堆積に至る反応過程の基礎的な部分は未だ不明な点が多い.

TEOS 系プラズマ CVD 法における反応過程に関して，Selamoglu 等が，TEOS を直接プラズマに曝さないリモートプラズマ CVD 法を用いて研究した．この報告では，酸素の同位体である ^{18}O を用いた酸化膜堆積過程の質量分析を行った結果，酸化による TEOS の分解が H_2O，CO を介して行われると結論づけている.[2] また, Deshmukh 等は, 同様にリモートプラズマ CVD 法ににおける堆積膜の ATR (Attenuated Total Reflection) 法を用いた *in situ* 測定によって，TEOS が基板にリアルタイムに吸着する様子を示した.[3] 一方, TEOS と酸化ガスの混合放電によって酸化膜堆積が行われる平行平板電極を用いたプラズマ CVD 法では，リモートプラズマと同様の TEOS の分解過程が起きているとは考えにくい.

TEOS/O_2 プラズマ CVD 法での TEOS の分解過程の研究として，Stout 等の酸化膜堆積過程のモンテカルロシミュレーションがある. TEOS の分解は電子衝突と酸化による分解の２つが考えられる．O_2 の分圧比が高い場合には TEOS の分解は主に原子状酸素による酸化によって行われることを報告している.[4] 著者らも発光分光分析 (Optical Emission Spectroscopy) 等を用いて TEOS/N_2O プラズマ中の原子状酸素の増加と膜中不純物(-OH)の減少について報告している.[5,6] これらの結果に対して，酸素原子による酸化が TEOS の分解の主要な反応であるという見方が一般的である.[7,8] これらの研究はいずれもシミュレーションによるものである．プラズマ中の TEOS

の分解過程を実験的に示した報告はされていない．特に，TEOS の分解の主要な反応と言われている酸化過程を説明するには充分とはいえない．

そこで，本研究ではプラズマ CVD 法における TEOS の分解過程を質量分析によって調べた．実験は TEOS の電子衝突による分解，不活性ガスによるプラズマ中での分解及び酸化ガスを含むプラズマ中での分解について行った．それらの結果に基づき，TEOS を用いたプラズマ CVD 法における気相分解過程を考察した．

2.2 実験方法

実験装置として図 2-1 に示すような平行平板型 RF プラズマ CVD 装置(サムコ社製　PD-10)を用いた．電極はパワー電極側がシャワー構造になった平行平板電極（ϕ 80 mm）を用い，電極間ギャップは 20 mm で一定とした．TEOS はフラスコから蒸気圧のみで SUS 配管を通してチャンバー内部に導入し，ニードルバルブによって流量を調節した．放電は TEOS のみ，TEOS/He，TEOS/O_2 の 3 種類について行い，各ガスの混合比は分圧比から求めた．

プラズマ中の分子のサンプリングは，放電電極間にオリフィス(ϕ 0.3 mm)を有した SUS 製パイプ (ϕ 1/4 inch) を挿入し，ターボ分子ポンプによる差動排気によって行った．分析管内の測定時における圧力は 1×10^{-3} Pa である．

質量分析計は，四重極質量分析計 (ULVAC MSQ-400) を用いた．質量数 400 の分子まで分析が可能である．サンプリングされた分子はイオン化室で電子衝突によってイオン化された後，グリッドの電界によって引き出され，レンズグリッド系で集束されて分析電極部の中心付近に射出される．分析部を通過したイオンを二次電子増倍管 (SEM: Secondary Electron Multiplier) を介して電圧信号として XY レコーダーに出力する．SEM には分析時間に対する信号劣化が少ないセラトロンを用いた．

実験では先ず(1)TEOS の電子衝突による基本的な分解パターンを示した．次に酸化を伴わない条件での TEOS の分解を調べるために(2) TEOS プラズマの質量分析，(3) TEOS/He プラズマの質量分析を行った．最後に，酸化による TEOS の分解を調べるために(4)TEOS/O_2 プラズマの質量分析を行った．

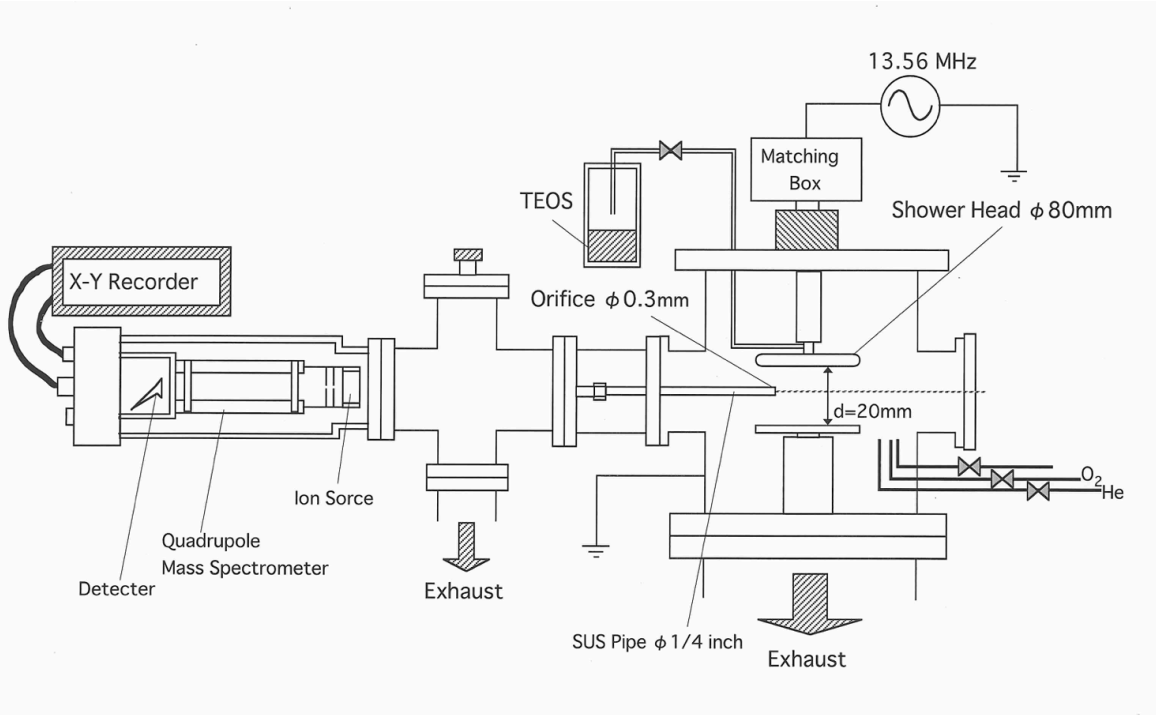


図 2-1 実験装置の概略図

2.3 実験結果と考察

2.3.1　電子衝突による TEOS の分解

TEOS の電子衝突による分解について調べるために，TEOS をチャンバー内に導入した後，質量分析計のイオン化室での電子エネルギーを 70 eV から 7 eV まで変化させて質量分析を行った．図 2-2 (a)-(e)に電子エネルギー 70 eV，40 eV，15 eV，9 eV，8 eV のフラグメント（分子の開裂）パターンを示す．主要な分子のフラグメントピーク強度と電子エネルギーの関係をプロットしたものを図 2-3 に示す．図 2-2 (d)および(e)では低エネルギーにおける TEOS からの脱離種を同定するために測定レンジを一桁上げて測定している．各質量数に相当すると予想される主要な化学式を表 2-I に示す.[9,10]

図 2-2 (a)をみると TEOS（208）自身のピークは小さく，イオン化室での電子衝突によるフラグメンテーションで分解された分子が多数観測される．TEOS はイオン化室内で，

$$\mathrm{TEOS} + e^- \rightarrow \mathrm{TEOS}^* + \mathrm{X} + e^-$$

のように，電子衝突によって分解される過程で生じる中間体（TEOS*）と，脱離種（X）に解離していると考えられる．

図 2-2 (a), (b)では質量数 50～208 の TEOS*の分子が観測される．一方，図 2-2 (c)では質量数 50～100 の分子は観測されない．これは電子エネルギーが大きいときには Si に配位した複数の ethoxy 基($-OC_2H_5$)が電子衝突によって分断されるためだと考えられる．

質量数 50 以下の分子は既知の一般的な有機化合物のフラグメンテーションパターンから，H_2 (2)，CH_3 (15)，C_2H_2 (26)，C_2H_4 (28)，C_2H_5 (29)，C_2H_5O (45)等が主要な分子であることがわかる．これらが TEOS からの脱離種 (X)であると予想される.[11]また，質量数 50 以上の分子は電子衝突によって TEOS が分解されていく過程で生じる中間体(TEOS*)であると考えられる．例として質量数 193 の分子は TEOS に配位している側鎖の一つから CH_3(15)が脱離したものである．同様に質量数 179 の分子は C_2H_5(29)が脱離した分子である．

次に低エネルギーでの TEOS の脱離種に注目すると，図 2-2 (d)で示すように，電子エネルギー9eV で観測された分子は，CH_3 (15)，C_2H_4 (28)，C_2H_5(29)，$Si(OC_2H_5)_3O$ (179)，$Si(OC_2H_5)_3(OCH_2)$ (193)，TEOS (208)であった．また，図 2-2 (e)からわかるように，電子エネルギー8 eV で観測された分子は C_2H_4(28)，C_2H_5(29)のみであり，測定限界の 7 eV で検出された分子も 8 eV と同様であった．C_2H_4 は C_2H_5 のフラグメントであると考えられる．このこ

とから，電子衝突による TEOS の分解は C_2H_5 の脱離から開始され，少なくとも 7 eV 以下の電子エネルギーから進行していることがわかった．

表 2-I　質量数と当該化学式

AMU	Chemical formula	AMU	Chemical formula
2	H_2	63	$Si(OH)_2$
4	He	79	$Si(OH)_3$
15	CH_3	91	$Si(OC_2H_5)OH$
16	O	107	$Si(OC_2H_5)(OH)_2$
18	H_2O	119	$Si(OC_2H_5)_2H$
26	C_2H_2	135	$Si(OC_2H_5)_2OH$
28	C_2H_4, CO	149	$Si(OC_2H_5)_2OCH_3$
29	C_2H_5	163	$Si(OC_2H_5)_3$
32	O_2	179	$Si(OC_2H_5)_3O$
44	CO_2, SiO, C_2H_4O	193	$Si(OC_2H_5)_3OCH_2$
45	C_2H_5O, Si(OH)	208	$Si(OC_2H_5)_4$
60	SiO_2		

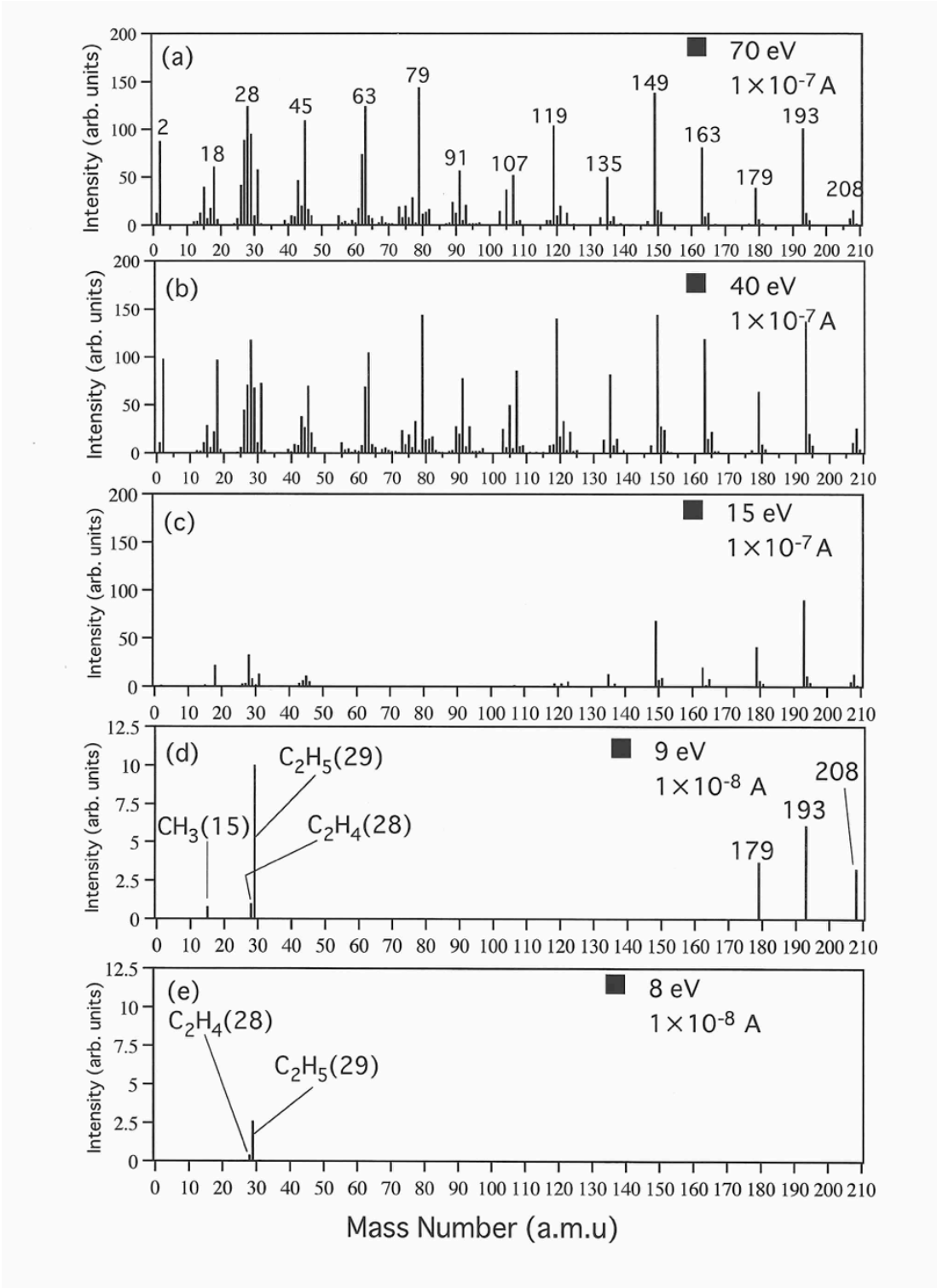


図 2-2 TEOS の質量分析結果（電子エネルギーの違いによるパターンの変化）；(a) 70 eV, (b) 40 eV, (c) 15 eV, (d) 9 eV, (e) 8 eV

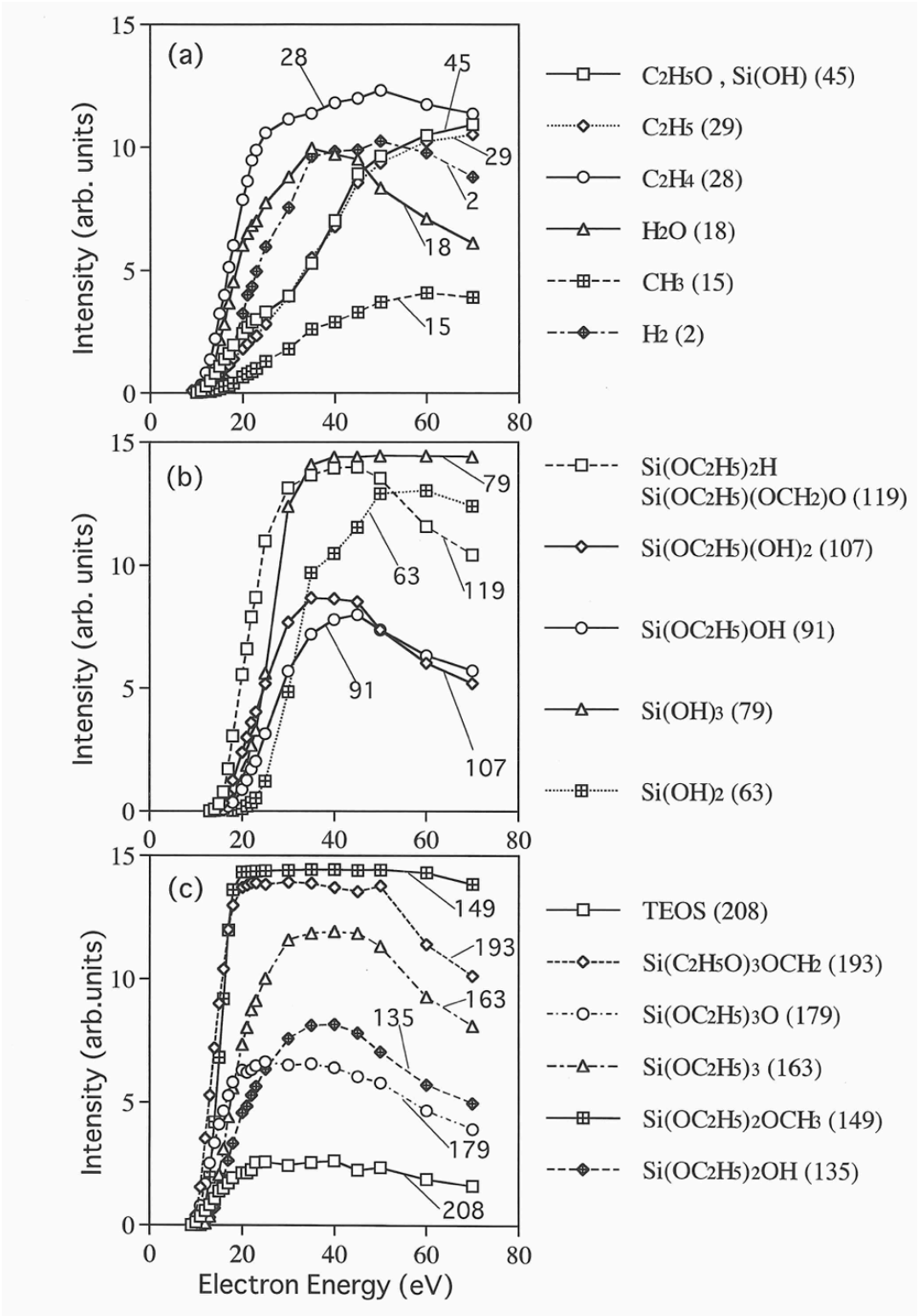


図 2-3　TEOS の分解の電子エネルギー依存性；質量数ごとに 3 つに分けてプロットした．

2.3.2　TEOS プラズマの質量分析

質量分析計のイオン化室で起こる TEOS のフラグメンテーションから，電子衝突による TEOS の分解を考察した．次にプラズマ中での電子衝突による TEOS の分解を調べるために TEOS プラズマの質量分析を試みた．尚，TEOS の結露防止と実際の成膜条件を再現する為に下部電極を 300 ℃に加熱した．イオン化室内でのフラグメンテーションと反応容器内で起こる分解を区別するために，放電前，放電後のスペクトルの差を用いて評価した．図 2-4 に放電前，放電後の質量分析結果を示す．測定レンジは放電前，放電後共に 1×10^{-6} A である．

放電前と放電後を比較すると，プラズマ中の電子衝突によって質量数 50 以下の H_2 (2)，CH_3 (15)，C_2H_2 (26)，C_2H_4 (28)，C_2H_5 (29)等の炭化水素系のガスに起因するピークが増加している．逆に TEOS*による質量数 50 以上のピークが放電開始とともに半分以下に減少している．この結果から，TEOS プラズマ中で TEOS が炭化水素を脱離して分解反応が進行していることがわかった．

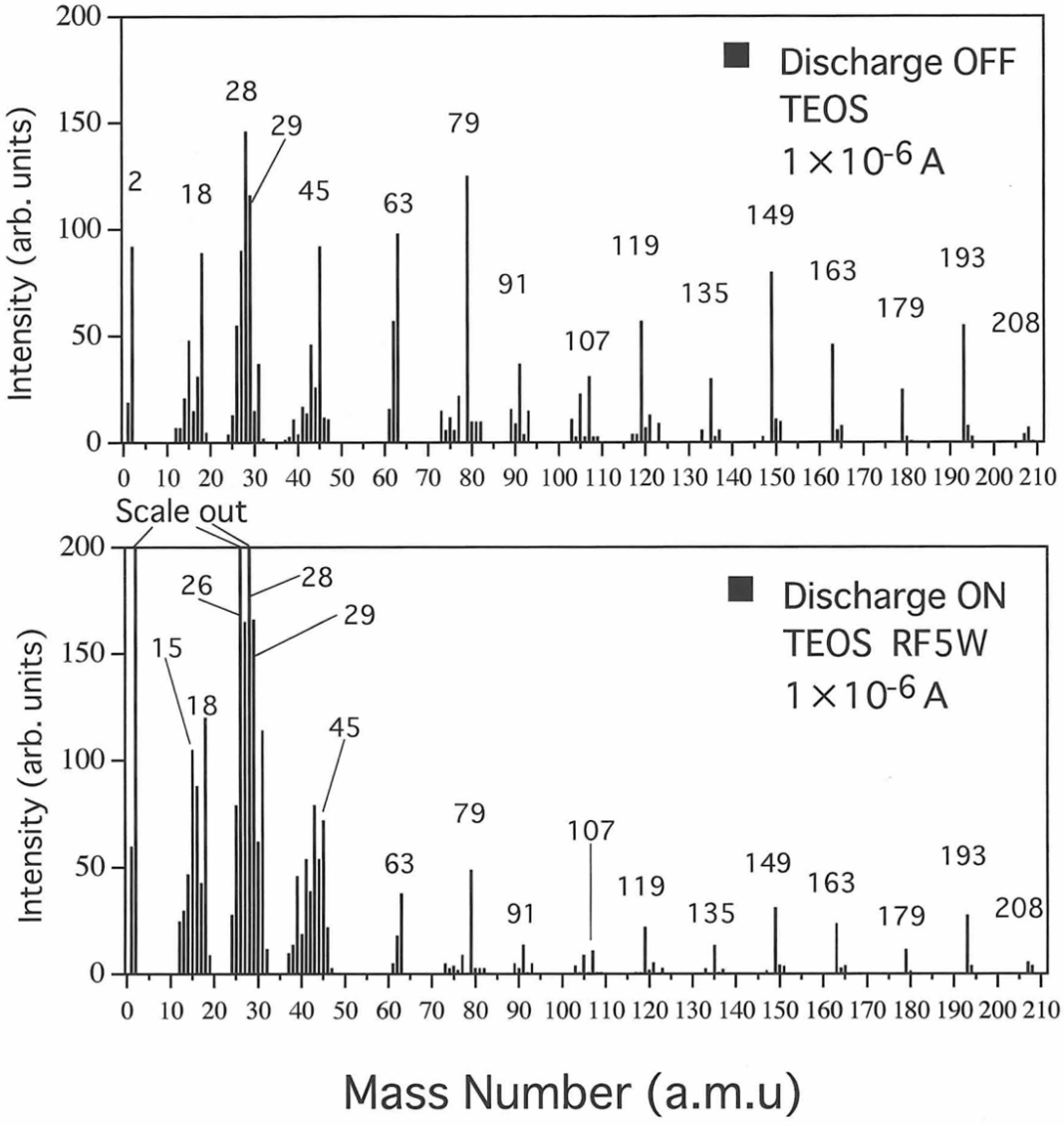


図 2-4 TEOS プラズマの質量分析結果(a) 放電前, (b) 放電後

2.3.3　TEOS/He プラズマの質量分析

次に TEOS/O_2 系のような酸化による分解を伴わない TEOS の分解を調べるために，O_2 の代わりに不活性ガスである He を入れた TEOS/He プラズマの質量分析を行った．結果を図 2-5 に示す．実験条件は TEOS/He = 1/30 とし，全圧 80 Pa, RF 電力 50 W, 下部電極を 300 ℃に加熱して放電を行った．測定レンジは放電前，放電後共に 1×10^{-6} A である．

図 2-5 に示すように，放電後に TEOS をはじめとする質量数 50 以上の分子が 90%以上減少している．このことから，He プラズマによって TEOS の分解が進んでいることがわかる．ただし，質量数 63，79，119，149，163，193 の分子が，量は少ないものの放電後も観測されている．このことから，気相中に ethoxy 基を含む高分子の中間体が依然存在することがわかる．これら高分子の中間体は基板上に到達して，膜中に C や H を不純物として残す原因となることが既に知られている.[2] 実際に筆者らが同条件の TEOS/He プラズマで堆積した膜の FTIR (Fourier transform infrared spectrometry) によれば，2900 cm^{-1} 付近に CH に起因する弱い吸収が見られた．また，Pai 等のグループも TEOS/He のみでのリモートプラズマ CVD 法で酸化膜堆積を試みた．しかし，He のみでは TEOS が十分に分解されないため，堆積速度が著しく遅いことを報告している.[12,13] これらの結果から，TEOS/He プラズマでは酸化膜堆積は行われるが，完全に TEOS を分解しきれないために不純物が残留しやすく純度の高い膜が得られにくいものと考えられる．

注目すべき点は放電後に H_2 の著しい増加が観測されたことである．これは TEOS が電子衝突あるいは He 準安定原子の衝突によって TEOS が分解される際にプラズマ中にフリーな H が大量に生成されるためと考えられる．筆者らが TEOS/He プラズマで堆積した膜の FTIR の結果によれば，例外なく 940 cm^{-1} 付近に Si-OH 結合に起因する吸収が観測された．このことから，プラズマ中で生じたフリーな H は膜中に Si-OH として取り込まれるものと考えられる．

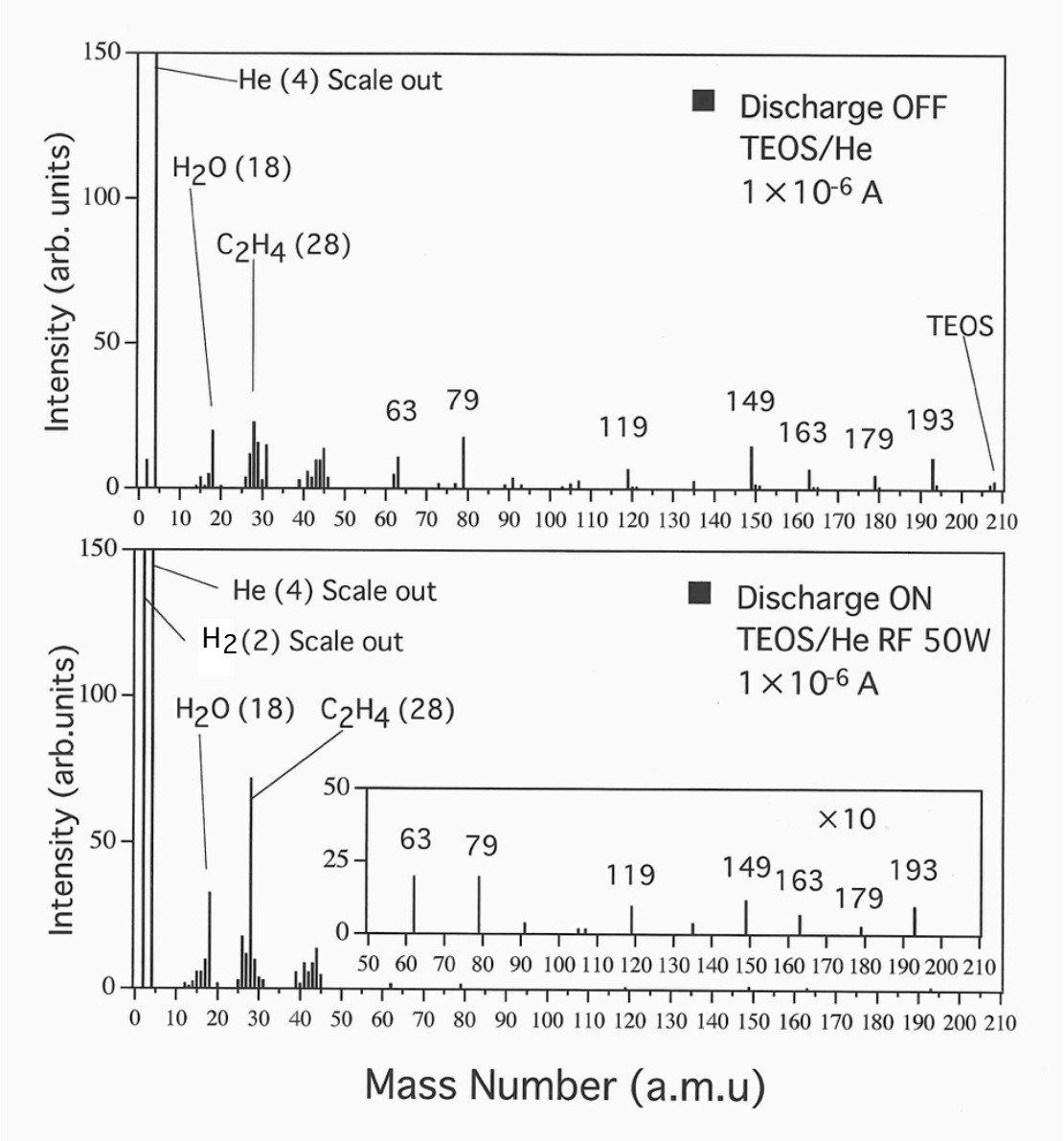


図 2-5 TEOS/He プラズマの質量分析結果 (a) 放電前, (b) 放電後

2.3.4　TEOS/O_2プラズマ中での質量分析

つぎに，プラズマ中での酸化による TEOS の分解過程を調べるために TEOS/O_2 プラズマの質量分析を行った．結果を図 2-6 に示す．実験は TEOS/O_2=1/30，全圧 80 Pa，RF 電力 50 W，下部電極を 300 ℃に加熱して行った．測定レンジは放電前，放電後共に 1×10^{-6} A である．

図 2-6 に示すように，質量数 50 以上の分子が放電とともに測定限界以下になり，TEOS/He プラズマで観測された質量数 63，79，119，149，163，193 の高分子の中間体は観測されなかった．一方，放電前には観測されなかったピークが質量数 60 に観測された．このピークは TEOS/O_2 プラズマにのみ観測されることがわかった．質量数に該当する化学式は SiO_2 であることから，気相中で既に堆積膜に近い形まで分解が進む分子が存在するものと推測される．質量数 44 のピークは，C_2H_4，CO_2 だけでなく，SiO を含んだ３種類の信号が重なったものと考えられる．Selamoglu 及び Pai 等は膜中のシリケートネットワークには TEOS オリジナルの Si-O 結合が保存されていることを報告している.[1,11] プラズマ中の SiO_2 及び SiO は TEOS の側鎖の脱離によって TEOS が元々持っている Si-O 結合が残ったものであると推測される．

Satake 等は熱 CVD 法での TEOS の分解過程をガスクロマトグラフィーと質量分析によって調べた結果，気相中に TEOS の重合体が生成されることを報告している.[14] しかし，筆者らの実験では質量分析計の掃引範囲を質量数 400 まで拡大しても TEOS の重合体は観測されなかった．これらの結果からプラズマ CVD 法は，熱 CVD 法等のような基板表面での高分子の中間体の拡散及び分解による膜堆積とは異なった反応過程を持つと考えられる．また，TEOS/O_2 プラズマ CVD 法における中間体は，Si-O の骨格が保存され，比較的 SiO_2 に近い状態にまで分解された形で堆積されていると考えられる．

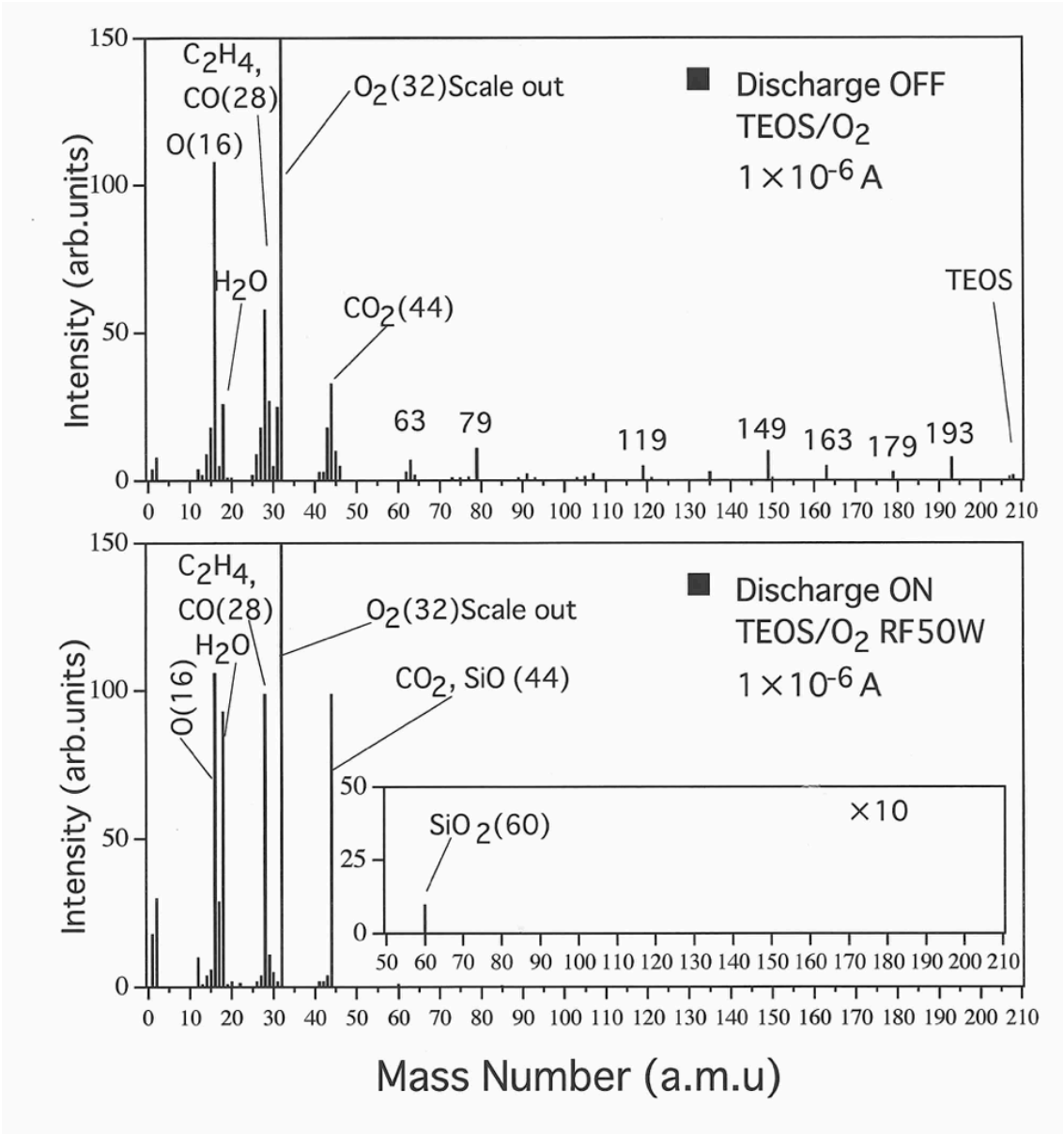


図 2-6　TEOS/O_2 プラズマの質量分析結果 (a) 放電前, (b)放電後

2.4 本章の結論

TEOS を原料に用いた RF プラズマ CVD 法におけるプラズマ中での気相分解過程を質量分析によって調べた．分解は電子エネルギー依存性の結果から，電子エネルギー7 eV 程度で C_2H_5 を脱離して開始されることが分かった．これまで酸素による分解が支配的で電子衝突の TEOS の分解への寄与は小さいとされてきた．しかし，TEOS プラズマの質量分析から，低パワー (5 W) の放電でも TEOS をはじめとする高分子のピークが半分以下に減少していた．この結果より，電子衝突によって基本的な分解が進行していることが分かった．一方，酸素を含まない TEOS/He プラズマの質量分析ではプラズマ中に高分子の中間体が観測された．それに加えて，同条件で堆積した膜中に C や H を含んだ不純物が残留することから，酸化を伴わない TEOS の分解では ethoxy 基を多く含んだ中間体を分解しきれないことが分かった．最後に TEOS/O_2 プラズマの質量分析を行った結果，TEOS/He プラズマで観測された質量数 63，79，119，149，163，193 の高分子の中間体が測定限界以下になった．このことから酸化による TEOS の分解の進行が示された．一方で，H_2O(18)の信号は大きく増加した．このことから酸化プロセスの中で，SiO_2 膜に取り込まれやすい水が生じていることがわかる．TEOS/O_2 プラズマ CVD 法は熱 CVD 法等の非プラズマプロセスとは異なり，TEOS の電子衝突と酸化によって低温でも SiO_2 に近い形にまで分解されて膜堆積に至るものと考えられる．

バルクの SiO_2 においても，酸化プロセスでは，容易に H_2O が生成され，その結果，SiO_2 の表面には NaCl との反応に対して活性な Si-OH 結合が生じることが予想される．

第 2 章の参考文献

1) N. Kuzuu, in Hishoshitsu Sirika Zairyo Oyo Handobukku (Handbook for Application of Amorphous Silica), ed. H. Kawazoe, K. Awazu, Y. Ohki, N. Kuzuu, S. Todoroki, A. Hayashi, and H. Fukuda, Realize, 23 (1999).

2) N. Selamoglu, J. A. Mucha, D. E. Ibboson, and D. L. Flamm, J. Vac. Sci. Technol. ,B7(6), 1345 (1989).

3) S. C. Deshmukh and E. S. Aydil J. Vac. Sci. Technol., A13(5), 2355 (1995) .

4) P. J. Stout, and M. J. Kushner, J. Vac. Sci. Technol. A11, 2562 (1993) .

5) 前田直宏, 沖村邦雄, 柴田明, 土田耕三, 真空 第 38 巻, 4, 455 (1995).

6) 前田直宏, 沖村邦雄, 柴田明, 土田耕三, 佐治栄治, 電気学会論文誌, A1, 72 (1997).

7) M. Virmani, D. A. Levedakis, G. B. Raupp and T. S. Cale, J. Vac. Sci. Technol. A14(3) , 977 (1996).

8) G. B. Raupp, T. S. Cale and H. P. W. Hey, J. Vac. Sci. Technol. B10(1), 37 (1992).

9) 堤芳紹, 池川正人, 白井健人, 小林淳一, 渡辺一典, 真空 第 38 巻, 5, 516 (1995).

10) R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compounds.

11) 前田直宏, 沖村邦雄, 柴田明, 第 57 回応用物理学会学術講演会講演予稿集 9p-H-4, 693 (1996).

12) C. -P. Chang, C. S. Pai and J. J. Hsieh, J. Appl. Phys. 67(4), 2119 (1990).

13) C. S. Pai and C. -P. Chang, J. Appl. Phys. 68(2), 793 (1990).

14) T. Satake, T. Sorita, H. Fujioka, H. Adachi and H. Nakajima, Jpn. J. Appl. Phys. , 33, 3339 (1994).

第3章 シリカガラスと塩化ナトリウムの接触による失透

3.1 本章の研究目的

第 1 章で述べたように，シリカガラスは，高温でアルカリ金属化合物などの汚染物質が存在すると，表面から結晶化する「失透」が生じる場合がある.[1)] シリカガラスの失透は，温度，保持時間，シリカガラス中の不純物，周囲の物質からの汚染物質[2)]などの影響を受ける．Wagstaff らは反応雰囲気条件の差違によるシリカガラスの失透の反応過程を報告している.[3-6)] 彼らは，化学量論的に酸素欠乏状態にあるシリカガラスの結晶化速度を測定した．加湿雰囲気下では，結晶化の活性化エネルギーは乾燥雰囲気下の約半分になる．一般的に，シリカガラスは，汚染物質を含まない状態で約 1200 ℃以上の高温で結晶化が生じはじめる.[7)] そのため，文献で報告されている研究は約 1200 ℃以上の温度に限定されている．アルカリ金属化合物と接触すると失透が促進され，非晶質シリカはアルカリ金属化合物と接触すると 1000 ℃程度の低温で失透が生じる.[8-11)] Bassett[12)] や樋口[13)] は，様々な種類のアルカリ金属化合物を用いたシリカガラスの結晶化を報告している．

これらの研究は，特にシリカ結晶の相転移に着目したもので，結晶化の詳細なメカニズムには言及していない．上述の Basset や樋口らの研究では，失透の研究にシリカガラス粉末を用いている．しかし，実際に応用されるシリカガラスの失透特性を解明するためには，Wagstaff らの研究のように板状の試料を用いる必要がある．本研究では，バルクとしてのシリカガラスの失透挙動を知るために板状の試料を使用してシリカガラスと塩化ナトリウム（NaCl）を直接接触させ，熱処理を行った際の失透挙動を調べた．

3.2 実験方法と結果

本研究では，シリカガラスの失透を，NaCl 結晶の粒をシリカガラス板に接触することにより発生させた．

試料には，東ソー株式会社製の 4 種類の市販のシリカガラス ES, ED-B, HR, N を使用した．いずれのサンプル名も商品名である．ES は直接法という $Si\text{-}Cl_4$ の酸水素炎による加水分解によって製造された合成シリカガラスである．内部に約 1000 wt ppm の OH 基を含有する．ED-B は，スート再溶融法により製造された合成シリカガラスである．含有する OH 基は 1 wt ppm 未満である．HR は，電気溶融法とよばれる天然の石英粉を電気ヒーターによって溶融することによって製造され，含有する OH 基は 1 wt ppm 未満である．N は天然の石英粉を酸水素火炎で溶融することにより製造されたものである．OH 基を 200 wt ppm 程度含有する．これらのサンプルは，20 × 20 × 1 mm の形状に加工し，光路長 1 mm になるように両面光学研磨を行った．

NaCl が表面で溶融した際に傾斜で流れないように，シリカガラス基板をシリカガラスステージ上に水平に設置し，中央部に 0.1 mg 程度に秤量した NaCl 結晶粒を配置した．その後，管状電気炉（ARF-50K；（株）アサヒ理化製作所）で基板を加熱した．電気炉の均熱帯幅（± 5 K）は 62 mm である．均熱部分の温度は± 2 K 以内に制御できる．加熱時間は，炉の温度が目標温度に達してからの時間とした．表面形態および失透深さを測定した後，加熱処理を繰り返した．熱処理した試料は，測定前に温度制御を行わずに室温まで自然放冷を行った．

失透深さは，デジタル光学顕微鏡（VH-7000；キーエンス社）を用いて，シリカガラスの屈折率で補正した基板裏面から失透領域の底部までの距離から求めた．

図 3-1 (a)は，1150 ℃で 10 分間熱処理した試料の失透の写真である．**図 3-1** (b)に実験におけるシリカガラスサンプルの失透の模式図を示す．失透領域は NaCl 粒（0.14 ± 0.01 mg）を中心に二重の同心円状になっていることがわかる．

800~1150 ℃の温度で 8 時間熱処理した ED-B の失透領域の断面プロファイルを**図 3-2** に示す．NaCl の質量は 0.12 ± 0.01 mg であった．800 ℃では，失透プロファイルは失透領域全体で平坦であるが，1000 ℃以上になると，プロファイルは凹状に増加する．中心部の失透深さは熱処理温度の上昇とともに増加した．失透の深さは，1050 ℃から 1100 ℃の間の温度上昇に伴って顕著に増加した．他の試料についても同様のプロファイルが得られた．

熱処理温度や加熱時間が変化しても失透領域の直径は一定であるため，中心部の深さだけで失透量を比較した．以下，中心部の深さを単に失透深さ z とよぶ．

8 時間加熱した試料の失透深さのアレニウスプロットを**図 3-3** に示す． 1000 ℃のデータに対しては，ED-B, N, ES のみエラーバーが表示されている．これは失透したサンプルのデータの標準偏差から推定されたものである．今後の研究では同様の測定が必

要であるが，他の種類の試料でもエラーバーは同程度になるはずである．1000 ℃以上の温度でのアレニウスプロットのデータは，急激な線形依存性を示している．1000 ℃以下の温度でのプロットの数は線形を仮定するには十分ではないが，アレニウスプロットの深さの傾きが 1000 ℃付近で変化していることは明確である．この特性値である 1000 ℃は，シリカガラスの製造方法や OH 含有量の異なる種類に依存していないことがわかる．

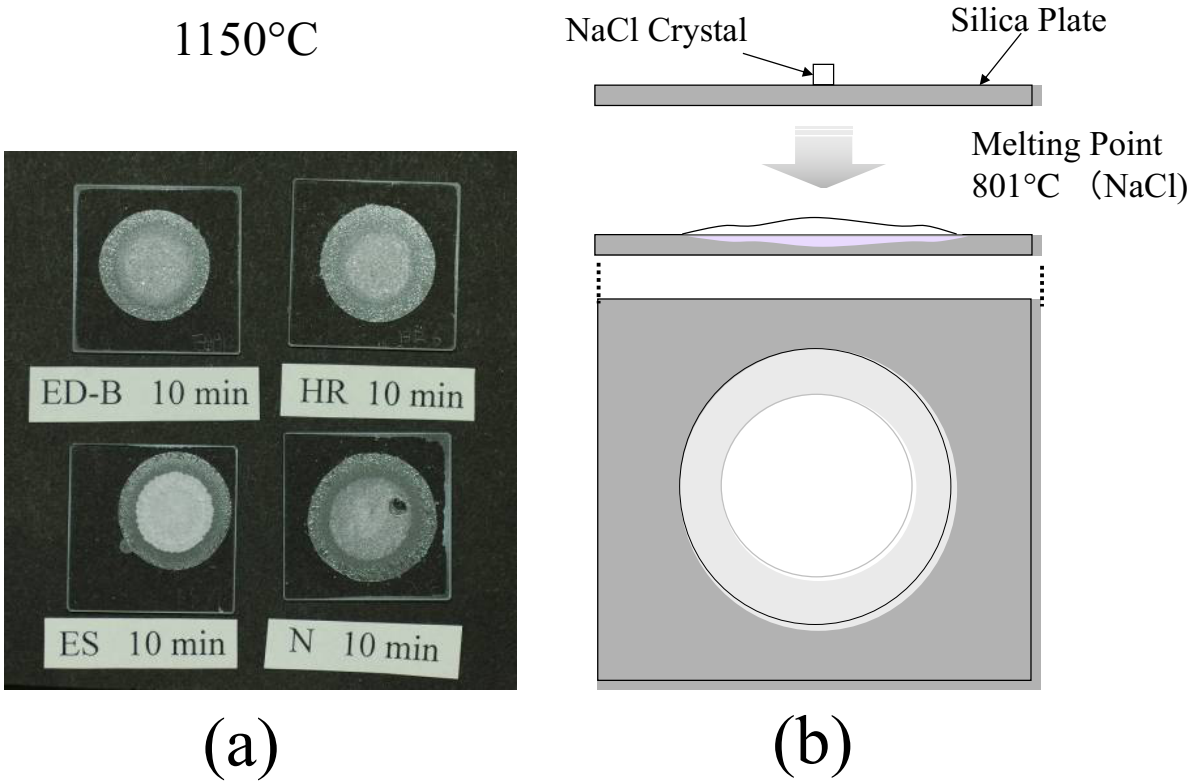


図 3-1　失透したシリカガラス（ES，ED-B，HR，N）の表面写真（a），
失透させたサンプルの模式図（b）.

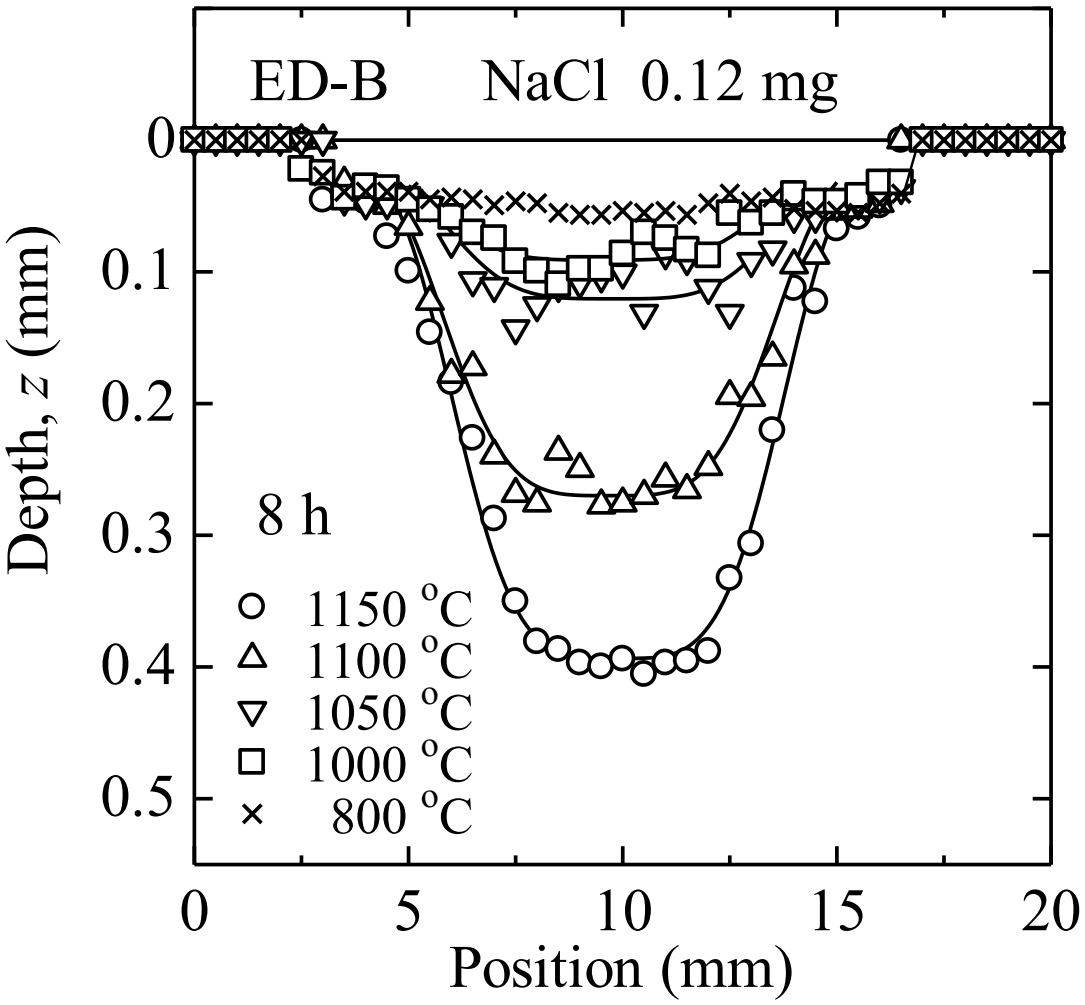


図 3-2　熱処理した ED-B の失透領域の深さの変化；熱処理時間 8 時間.

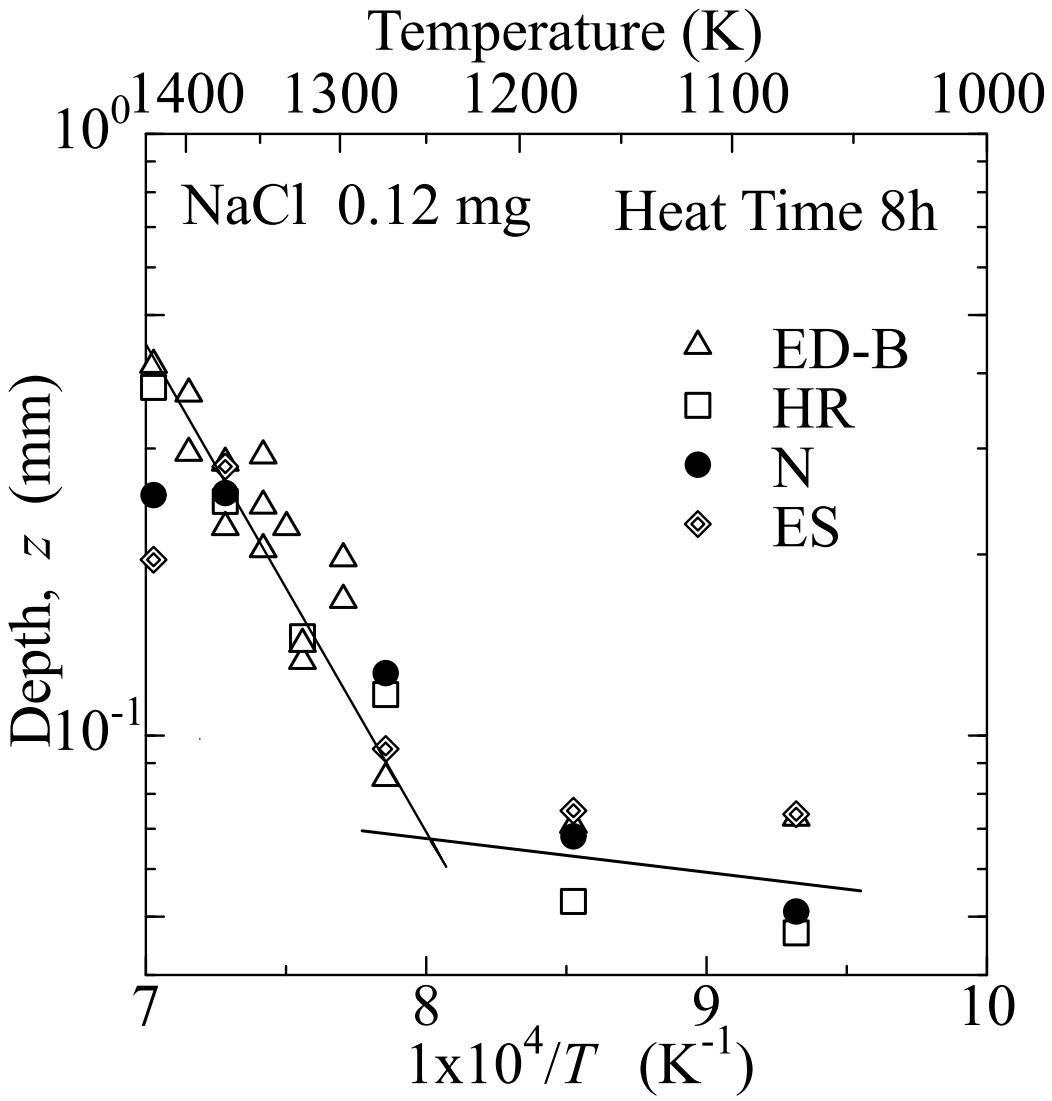


図 3-3　加熱時間 8 時間の ES，ED-B，HR，N の失透深さのアレニウスプロット．

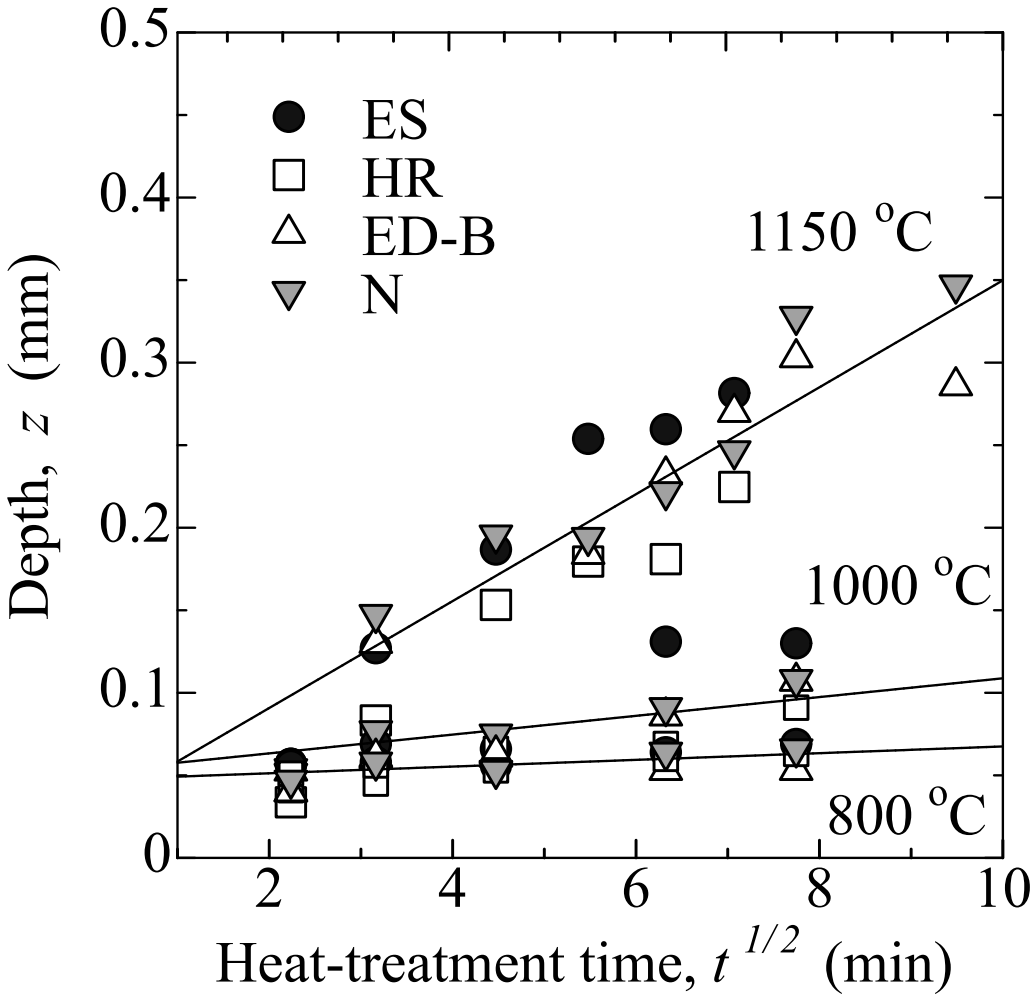


図 3-4　800，1000，1150 ℃における失透深さの加熱時間依存性.

3.3 考察

Wagstaff[6] はシリカガラスの内部結晶化について調べ，クリストバライトの結晶深さが加熱時間に対して直線的であることを報告した（式 (1-1)を再掲）．

$$\mu = A\frac{T_{\mathrm{m}} - T}{\eta}. \tag{3-1}$$

Bihuniak[14] は，結晶化速度が 3-1 式に従うことを示し，不純物の結晶化速度 μ は，アルカリ金属酸化物や酸化アルミニウムなどの不純物濃度に起因するシリカガラスの粘度によって決定されることを報告している．さらに，シリカガラスの粘度は，OH 基やアルカリ金属酸化物などの不純物の濃度の上昇に伴って低下することが知られている.[15] 本研究の場合は，結晶化過程でナトリウムイオンがシリカガラス中に拡散することで，粘度が低下し結晶成長が促進されることを示している（第 6 章参照）．

純粋なシリカガラスの粘度は，アレニウスプロットでは直線的である．一方，ソーダガラスのような多成分ガラスでは，アレニウスプロットの温度依存性は非線形であることが知られている.[16] 筆者らの試料の失透領域には，表面から拡散したナトリウムイオンが存在するため，多成分ガラスのように変化している可能性がある．図 3-3 のアレニウスプロットでの失透深さの急激な増加の存在は，このようなナトリウム含有シリカガラスの粘度の温度依存性に関連しているものと考えられる．詳細は第 6 章で考察する．

NaI などのナトリウム化合物を電球内に封入したメタルハライドランプの寿命を左右する要因の一つとして，点灯時のシリカガラスへのナトリウムの溶解が挙げられる．Suenaga らは，約 1100 ℃以上の高温でシリカガラス内部へのナトリウムの拡散が促進されることを報告している.[17] 今回のケースでは，ナトリウム化合物の量が彼らのケースよりも多いため，1100 ℃以下の温度においてもナトリウムの拡散の影響が顕著に現れる可能性がある．アレニウスプロットでの変化の特性温度となる 1000 ℃以上の温度では，結晶化の最前線となる結晶とガラスの境界付近のシリカガラスの粘度が急激に低下すると考えられる．この影響は，図 3-3 の失透深さの急激な曲がりにも影響を及ぼしている可能性がある．

800，1000，1150 ℃での試料の深さの加熱時間依存性を**図 3-4** に示す．この測定で用いた NaCl 結晶は 0.14 ± 0.01 mg であった．**図 3-4** は，失透深さが時間の平方根の増加に伴って直線的に増加することを示している．この結果は，結晶化が拡散律速によって進行することを示している.[3,4] 1150 ℃では，図 3-4 の時間依存性において外挿した直線が原点と交差する．しかし，800 ℃と 1000 ℃では，直線は原点を通らない．これらの温度では拡散律速以外のメカニズムが無視できない可能性を示唆している．しかし，これらの温度での失透深さは，約 50 μm と非常に小さいことから，純粋な拡散律速過程からの逸脱を結論づけることは現段階ではできない．また，製造方法や OH 含有量の異

なるシリカガラスの種類の間には，有意な差は認められなかった．このことは，シリカガラスがアルカリ金属化合物と接触した場合，シリカガラスに元々含まれる Si-OH 構造が結晶化の進行過程に与える影響は小さいことを示唆している．

3.4 本章の結論

本章では, NaCl 結晶粒とシリカガラスを接触させ各種シリカガラスの失透（結晶化）を研究した．失透領域の中心部の深さは加熱時間の平方根に比例した．8 時間に固定して熱処理した場合の失透深さのアレニウスプロットは，約 1000 ℃以上の温度では直線的となり，特に，約 1000 ℃付近を境にして傾きが急激に増加した．しかし，この傾きの増加は, 製造方法や OH 基含有量の異なるシリカガラス種の間では差が見られなかった．

NaCl と直接接触したシリカガラスの失透に対して，1000 ℃付近に存在する特性温度（T_c）を境にして失透の仕組みが変化していると考えられる．4 章以降で，詳細なデータを追加しながら，失透が進行する過程を明らかにしていく．失透は，NaCl 粒が置かれた点から二重円構造を呈しながら拡がっている. この理由は第 6 章で論じる. 今後, 失透深さの温度依存性および時間依存性について詳細なデータを追加しながら, 失透が進行する過程を明らかにしていく必要がある．加えて，SiO_2 は常圧でも，多くの種類の結晶相を有している．しかし，結晶相の析出条件は未だ整理されていない．特に不純物に起因する結晶化については，温度や不純物の量や種類が複雑に絡むことから，調査が不足している部分である. これらの結晶性の変化と失透の関連性についても次章以降で述べる.

第 3 章の参考文献

1）R. Brükner, J. Non-Cryst. Solids, 5, 123 (1970).

2）A. Nukui, Taikabutsu, 44(10), 596 (1992).

3）F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc., 51(8), 449 (1968).

4 F. E. Wagstaff, J. American. Ceram. Soc., 52(12), 650 (1969).

5）F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc. 49(3), 118 (1966).

6）F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc.,52[12],650 (1969).

7）H. Sudou, in Hishousitsu Silica Zairyou Ouyou Handbook (Handbook for Application of Amorphous Silica), edited by H. Kawazoe, K. Awazu, Y. Ohki, N. Kuzuu, S. Todoroki, A. Hayashi and H. Fukuda (Realize, Tokyo,1999).

8）W. L. Keyser and R. Cypres, Silicates Ind., 26, 237 (1961).

9）O. W. Flörke, Geologie 3, 71 (1954).

10）J. Papailhau, Compt. Rend. 245, 1443 (1957).

11）Y. Tsurita and K. Okada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 503 (1998).

12）D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, J. Mat. Sci., 7, 1379 (1972).

13）M. Higuchi and Y. Azuma, J. Ceram. Soc. Japan, 105(5), 385 (1997).

14） P. P. Bihuniak, J. Am. Ceram. Soc., 66, 10, C188 (1983).

15）R. H. Doremus, Glass Science, John Wiley and Sons Inc., New York, 105(1973).

16）E. H. Fontana and W. A. Plummer, J. Am. Ceram. Soc., 62, 7-8, 367 (1979).

17）M. Suenaga and M. Yamane, J. Light & Vis. Env., Vol.2, No.2, 2 (1978).

第4章 塩素を含んだシリカガラスの失透挙動

4.1 本章の研究目的

シリカガラスの失透特性は，温度，保持時間，シリカガラスの不純物，周囲の材料からの汚染物質などに強く依存する.[1,2)]

不純物と接触しない場合のシリカガラスの失透過程は古くから報告されている.[3-7)] 一般にシリカガラスは約 1200 ℃以上の高温では汚染物質がなくても結晶化する.[8)] そのため，報告の多くが約 1200 ℃以上の温度で試験が行われており，1200 ℃以下での報告は少ない．一方，シリカガラスはアルカリ金属化合物と接触すると失透が促進される．このとき, 1000 ℃程度の低温で失透することが知られている.[9-12)] Bassett [13)] や樋口[14)] は様々な種類のアルカリ金属化合物を拡散させたシリカガラスの結晶化を報告している．しかし，これらの研究は SiO_2 結晶の相転移に特化した研究であり，結晶化過程については言及していない.

第 3 章では，様々な種類のシリカガラスを NaCl 結晶粒と接触させた場合の失透条件を調べた．800～1150 ℃という低温でのシリカガラスの結晶化を促進させるために，精密に測定した NaCl 結晶粒をシリカガラス板上に配置した．OH 基含有量が異なるサンプルおよび製造方法が異なるサンプルを用いて，シリカガラスの結晶成長を比較した．その結果，試料の失透領域の中心部での失透深さは，加熱時間の平方根に比例することがわかった．失透深さのアレニウスプロットの傾きは直線的であり，約 1000 ℃を境にして急激に増加する．このことから，NaCl 粒と接触したシリカガラスの失透は，ソーダガラスなどの多成分ガラスの失透と同様の結晶化過程をたどっていることが推察された．試料表面から拡散したナトリウムイオンは，ソーダガラス中のナトリウムに類似した効果を発揮する．このことから，シリカガラスがアルカリ金属化合物と接触した場合には，固有の Si-OH の構造は結晶化にほとんど影響しないことが示唆された.[15)]

メタルハライドランプの管球は，シリカガラスで作られている．管球の温度は内部で 1000 ℃以上になる．ランプ内にアルカリ金属化合物を封入すると，≈1000 ℃以下の温度でも失透が促進される．失透特性を把握するためには，アルカリ金属やアルカリ金属化合物との接触による失透の研究が重要である．特にメタルハライドランプの管球などのシリカガラス製品の寿命を向上させるために有用な知見を得ることができる.

シリカガラスは，製造工程の中で含有する OH 基を除去する目的で塩素処理を行うため，塩素（Cl）を含んだものが多く存在する．主に光ファイバーの素材等のような OH 基による赤外領域の吸収帯が問題となるようなシリカガ

ラスに多く含まれる．第 3 章の研究では，Cl 含有シリカガラスの失透については調べられていない．本章では，Cl 含有シリカガラスの結晶成長の特徴を具体的に調べ，塩素を含まない他の種類のシリカガラスとの比較を行った．

4.2 実験方法

実験には，HR，ED-B，ED-C の 3 種類の市販シリカガラスを使用した．これらは全て東ソー(株)製のシリカガラスである．以下に各シリカガラスの特徴を示す．

HR は，約 1 wt ppm の OH を含む天然石英粉末を溶融して製造されたシリカガラスである．試料 ED-B と ED-C は，スート再溶融法により製造された合成シリカガラスである．ED-B は OH と Cl 共に含まない．ED-C は OH を含まず，約 1000 wt ppm の Cl を含んでおり，前章の先行研究では使用しなかった．各サンプルを 20 × 20 × 1 mm に加工し，光路長が 1 mm になるように両面光学研磨した．

シリカガラス基板の中央部に質量 0.13 ± 0.02 mg の NaCl 結晶粒を 1 粒置いた後，電気炉で加熱した．シリカガラス基板の加熱には，管状炉（ARF-50K；アサヒ理化（株）製）を用いた．電気炉の均熱帯長（± 5 K）は 62 mm で，均熱帯温度は± 2 K 以内に制御した．シリカガラス基板は，炉の中央にあるシリカガラスステージ上に配置した．加熱温度は 800~1150 ℃であった．加熱時間は，炉の温度が目標温度に達した後の時間とした．加熱処理後は，失透領域の形態と断面プロファイルを測定した．以上の熱処理と測定を，繰り返し行った．熱処理した試料は，自然放冷によって室温まで冷却した．

失透深さは，デジタル光学顕微鏡（VH-7000; キーエンス社製）を用いて，基板裏面から失透領域の底部までの距離から求めた．失透深さ｜z｜は，シリカガラスの屈折率（1.458）と試料の裏面から底部の失透領域の焦点から推定される顕微鏡鏡筒の変位量の積を，基板厚みから減算して計算した．

4.3 実験結果と考察

図 4-1 に失透した試料の表面形態を示す．失透領域は二重の同心円を呈した．失透領域の内側の円は外側の円よりも強く白濁している．Cl 含有シリカガラス ED-C の内円部分は，他のシリカガラス ED-B，HR の内円部に比べて不明瞭である．**図 4-2** に，ED-B と ED-C を 8 時間熱処理したときの熱処理温度による失透深さの断面分布を示す．ED-C は約 1000 wt ppm の Cl を含み，ED-B は Cl を含まない．天然石英粉末の電気溶融により生成した HR の失透部分の断面プロファイルは ED-B の測定結果と類似していた．3 章の先行研究 [15] では，ED-C 以外の OH 基含有量や製造方法の異なる 4 種類のシリカガラスに対する失透を調べた．しかし，試料間の差は認められなかった．本章の研究でも，ED-C 以外は試料間で有意差は認められなかった．

図 4-2 に示すように，失透領域の断面形状は，外側の同心円に対応する浅く失透した領域と，内側の同心円に対応する深部領域の 2 つの領域からなっている．比較のため，非塩素系シリカガラス ED-B の断面形状は，3 章 [15] と同じデータを引用した．失透領域の直径は，温度と加熱時間の変化に伴って一定となる結果が得られていたが，[15] ED-C の失透領域の直径も加熱時間に対して一定であった．したがって，ED-C の失透の程度は，中心部の深さだけで失透量を比較できる．以下，中心部の深さを単に「失透深さ」とよぶ．

図 4-3 に熱処理時間 8 時間での失透深さのアレニウスプロットを示した．シリカガラス基板上に乗せた NaCl 粒の質量は 0.13 ± 0.02 mg であった．比較のため，3 章で示した非塩素系シリカガラス HR と ED-Bのデータを示した[15]．ED-C の失透深さは，1000 ℃よりも高い温度では ED-B の半分以下である．一方，1000 ℃以下では，ED-C と ED-B の失透深さの間に有意な差は見られなかった．この結果は，1000 ℃以上の高温では，シリカガラス中の Cl の存在がシリカガラスの失透を抑制していることを示している．図 4-3 のアレニウスプロットでは，失透深さの傾きが負になっている．各試料の直線の傾きは，折れ曲がり点の温度を特性温度 T_c とすると，ED-C を除いて，T_c を境にして温度に対する直線が急激に曲がっている．ED-C の温度に対する直線の傾きの絶対値は，測定した全温度範囲で一定である．T_c よりも高い温度では，他の試料よりも小さくなっている．

図 4-4 に深さの熱処理時間依存性を示す．深さは，時間の平方根（$t^{1/2}$）に対してプロットした．ED-C の失透深さの成長率は他の試料に比べて低い．この結果は，**図 4-3** と同様，ED-C の失透抑制効果によるものと考えられる．

図 4-3 に示した温度依存性と**図 4-4** に示した深さの熱処理時間依存性のデータから，T_c 以上の温度では，ED-C の失透深さは他の試料の半分以下である

ことがわかる．ED-C と ED-B は，スート再溶融法で製造されたシリカガラスである．共に OH 基を含まず，ED-C のみ 1000 wt ppm の Cl を含有している．第 3 章では,[15] 様々な量の OH を含むシリカガラスの中で，失透深さが OH 含有量 1 wt ppm 未満から 1000 wt ppm の間で差がないことを報告した．したがって，シリカガラス中に含まれる OH 基構造は，塩化ナトリウムと接触したシリカガラスの失透にほとんど影響を及ぼさない．このことから，深さ方向の失透の抑制効果はシリカガラス中の塩素によるものと推定される．

EPMA (Electron Probe Microanalysis) を用いた測定で，失透領域の中央部のナトリウム濃度が外側よりも高いことを明らかした.[15] NaI などのナトリウム化合物を管球内に封入したメタルハライドランプの寿命を決定する制御因子として，点灯時のシリカガラスへのナトリウムの溶解が挙げられる．Suenaga は，約 1100 ℃以上の高温でシリカガラスへのナトリウムの拡散がより急速に起こることを報告している.[16] しかし，本事例では，反応に関与するナトリウム化合物の量が彼らの事例 [16] よりも多いため，1100 ℃以下の温度でもナトリウムの拡散の影響が見られる可能性がある．これは，ナトリウムの拡散による中央部（**図 4-2**）の失透深さの増加が，不純物の量に依存していることからわかる．ED-C で失透が抑制されたことは，シリカガラス中の塩素が内部への Na の拡散を阻害していることを示唆している．

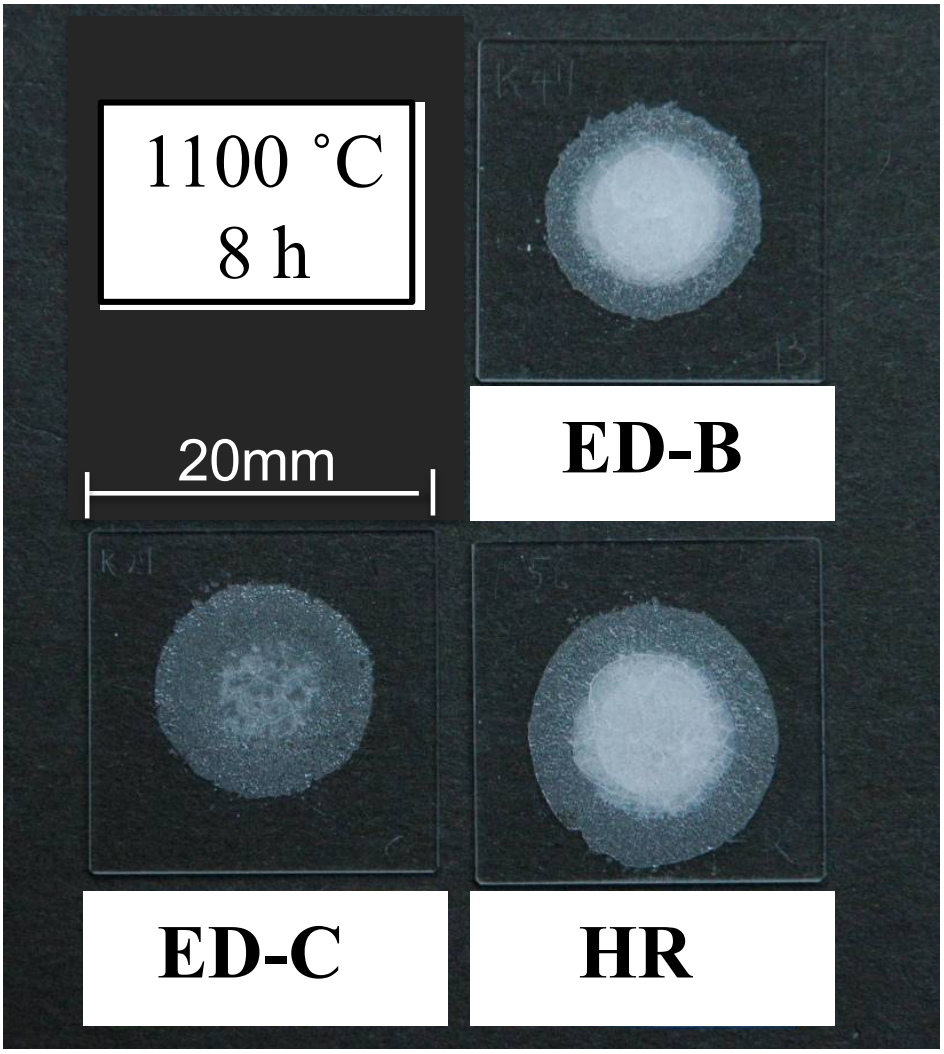


図 4-1　失透シリカガラス表面の写真．ED-B，HR，ED-C を 1100 ℃で 8 時間熱処理したサンプル．

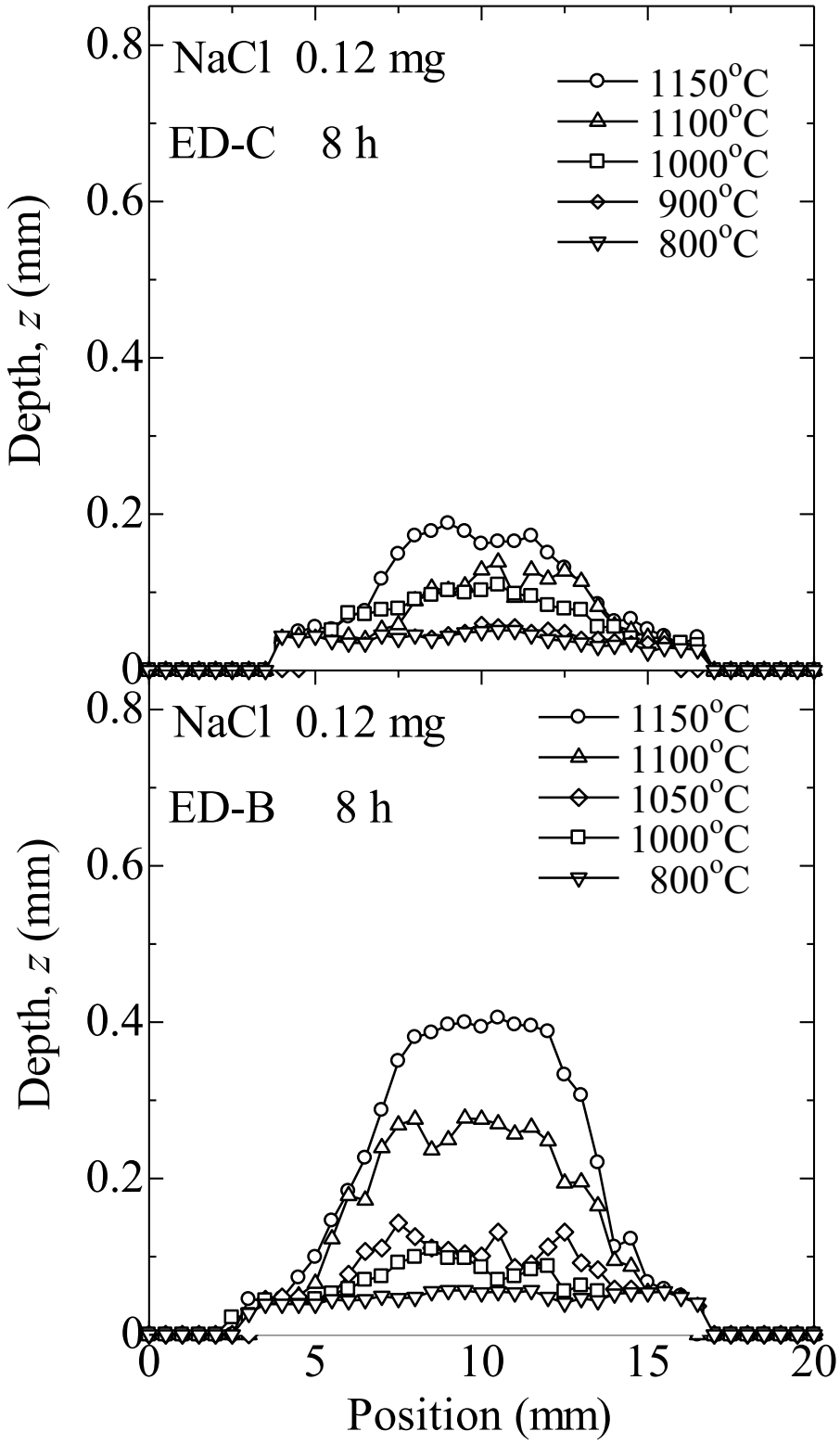


図 4-2　8 時間熱処理した ED-B と ED-C の失透領域の断面形状. 比較のため, 図 3−2 のデータ（ED-B を反転したもの）に ED-C の値をプロットした.

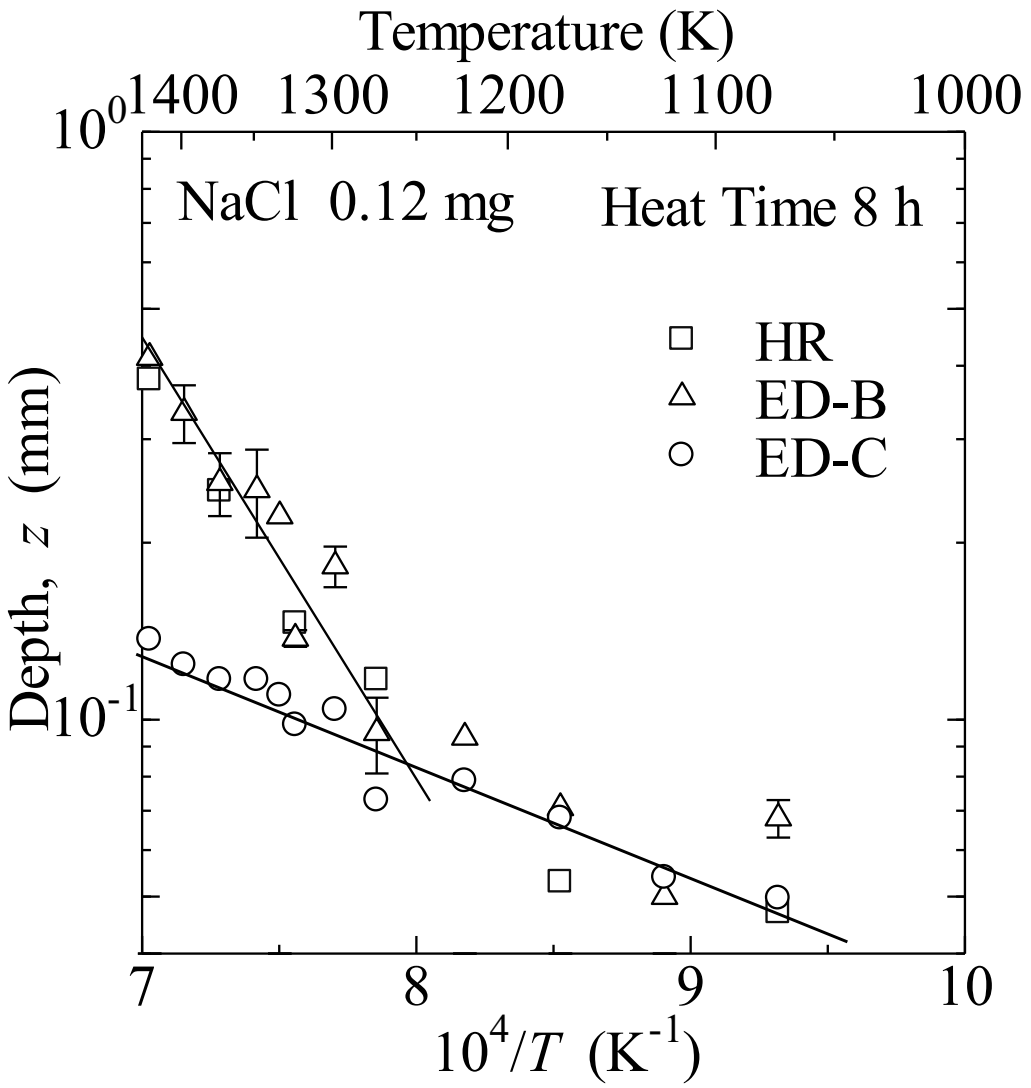


図 4-3 熱処理時間 8 時間の ED-B，HR，ED-C の失透深さのアレニウスプロット．比較のために文献 15 のデータに ED-C の値をプロットした．

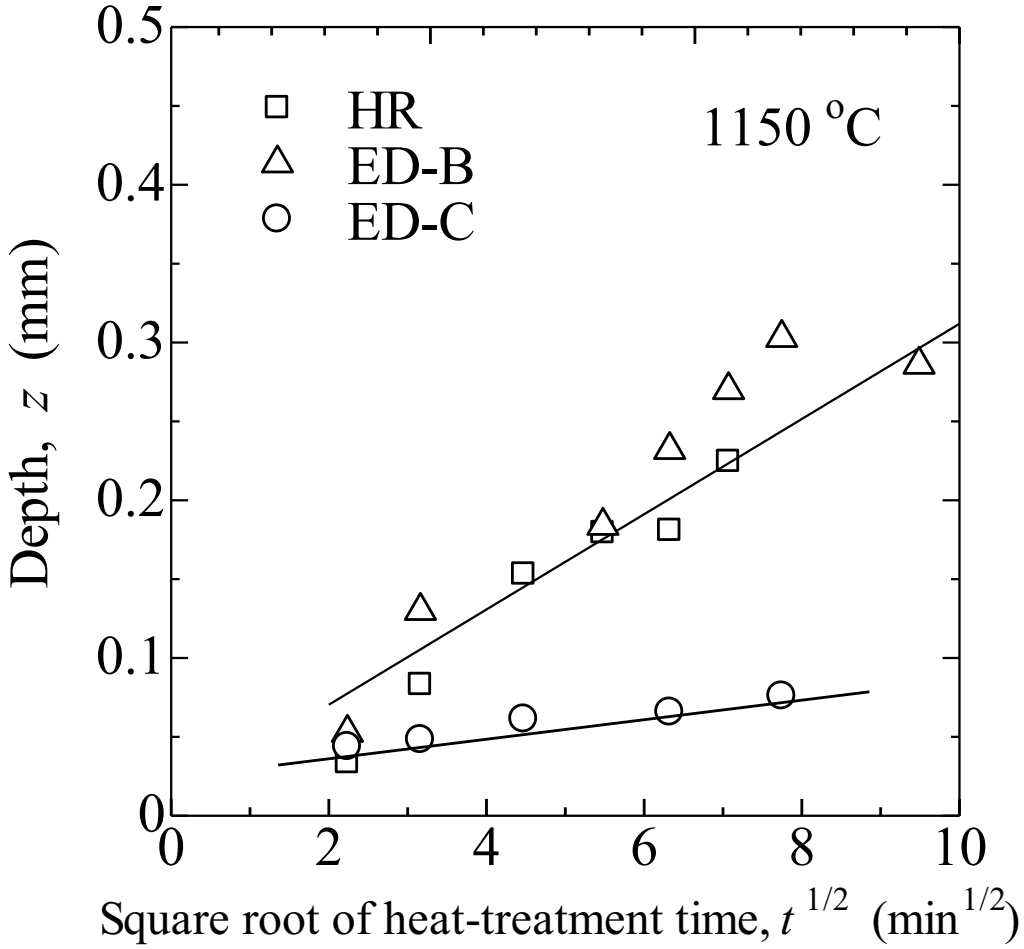


図 4-4　熱処理温度 1150 ℃における ED-B，HR，ED-C の失透深さの熱処理時間依存性．比較のために文献 15 と同じデータ（ED-B，HR）に ED-C の値をプロットした．

4.4 本章の結論

本章では, 塩素を 1000 wt ppm 含有するシリカガラスの失透特性を調べた. 失透量は, シリカガラスの研磨面と NaCl 結晶粒を様々な温度で接触させて成長させた結晶化領域の深さから評価した. 失透特性は, OH 含有量は異なるが Cl を含まない各種シリカガラスの失透特性と比較した. Cl を含まないシリカガラスに対する失透深さの温度依存性では, 失透領域の中心部の深さである失透深さの傾きが $T_c \cong 1000$ ℃で急激に変化した. 一方で, Cl 含有シリカガラスの T_c 温度を超えた温度域での失透深さの温度依存性を表す直線の傾きは, 他のシリカガラスに比べて著しく小さくなっている. Cl 含有シリカガラスは, 特に T_c よりも高い温度での失透に対して抑制効果があることが明らかとなった. しかし, メカニズムを明らかにするには至っておらず, 今後の研究が必要である.

第 4 章の参考文献

1) R. Brükner, J. Non-Cryst. Solids, 5, 123 (1970).
2) A. Nukui, Taikabutsu, 44(10), 596 (1992).
3) F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc., 51(8), 449 (1968).
4) F. E. Wagstaff, J. American. Ceram. Soc., 52(12), 650 (1969).
5) F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc., 49(3), 118 (1966).
6) F. E. Wagstaff, J. Am. Ceram. Soc., 52[12], 650 (1969).
7) P. P. Bihuniak, J. Am. Ceram. Soc., 66(10), C188 (1983).
8) H. Sudou, in Hishousitsu Silica Zairyou Ouyou Handbook (Handbook for Application of Amorphous Silica), edited by H. Kawazoe, K. Awazu, Y. Ohki, N. Kuzuu, S. Todoroki, A. Hayashi and H. Fukuda, Realize, 89 (1999) [in Japanese].
9) W. L. Keyser and R. Cypres, Silicates Ind., 26, 237 (1961).
10) O. W. Flörke, Geologie, 3, 71 (1954).
11) J. Papailhau, Compt. Rend., 245, 1443 (1957).
12) Y. Tsurita and K. Okada, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 503 (1998).
13) D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, J. Mat. Sci., 7, 1379 (1972).
14) M. Higuchi and Y. Azuma, J. Ceram. Soc. Japan, 105(5), 385 (1997).
15) N. Horii, M. Kamide, A. Inouye, and N. Kuzuu, J. Ceram. Soc. Japan, 118(1376), 318 (2010).
16) M. Suenaga and M. Yamane, J. Light & Vis. Env., 2(2), 2 (1978).

第5章 シリカガラスと水酸化ナトリウムの反応

5.1 本章の研究目的

シリカガラスは，半導体デバイスの製造プロセス[1)] および高輝度放電（HID）ランプのバルブの製造に使用される.[2)]これらの用途にはさまざまなタイプのシリカガラスが使用されている.[1–7)] シリカガラスの一部には化学量論的に酸素欠乏性を有する種類のものも存在する.[8-14)]

ガラスの結晶化（失透）は，製品の特性と寿命を低下させる.[15)] Florinskaya[16)] は，雰囲気温度が 1100 ℃を超えると失透がわずかに発生することを示した. Wagstaff らは，1300 ℃を超える温度での様々な種類のシリカガラスの失透を研究し，酸素欠乏性欠陥を有したシリカガラスの結晶化速度を明らかにした.[17-22)] 結晶化特性が酸素欠乏と反応雰囲気，特に酸素と水蒸気の有無に強く依存することを示した. Kim と Tomozawa[23)] は，シリカガラス表面の OH 基濃度の変化は，基板自身が元来有している OH 基濃度に依存し，サンプル内部の OH 基濃度はガラスと結晶化部分の界面付近で最も高いことを示した. Williamson 等は，ソーダガラスでは純粋なシリカガラスよりも低い温度で結晶化が起こり，Na_2O・$2SiO_2$ 等（融点 874℃±1℃）の Na 原子を多く含む結晶が生成することを示した.[24)]

シリカガラス製のバルブ内にアルカリ金属化合物を含む実際のメタルハライドランプでは，バルブの内部温度は約 1000 ℃に達する.[2)] 失透は上記のようにアルカリ金属化合物のような汚染物質との接触によって，1000 ℃未満の温度で失透することが多くの報告で示されている.[25-31)] しかし，汚染物質による失透に関する知見は現状では限られている.

HID ランプのバルブのように不純物と接触した際のシリカガラスの失透プロセスを知るためには，純粋シリカガラスの失透生成温度域よりも低い（900～1100 ℃）温度領域での失透特性を調べる必要がある.

純粋なシリカガラスでは，不純物との接触がない場合，1100 ℃未満の温度では結晶化しない.[16)] そこで，第 3 章では，秤量された塩化ナトリウム結晶粒を，1～1200 wt ppm の範囲で OH 基を含有したシリカガラス基板に配置し，800～1150 ℃の熱処理温度でシリカガラスの結晶化試験を行った．このとき，シリカガラスの固有 OH 基濃度による違いは観察されなかった.[32)] シリカガラスと NaCl の反応によって生じた失透領域は，直径が約 1.5 cm と 1 cm の二重の同心円構造を示した. 失透領域の深さの断面分布を測定したところ，熱処理時間の増加に伴い，内側の円形領域の深さのみが増加した. 失透深さのアレニウスプロットでは，約 1000 ℃を境にして，それぞれ傾きの違う直線的変化を

示した．約 1000 ℃よりも高温領域での直線の傾きは低温領域の傾きよりも格段に大きかった．しかし，この時点では，失透メカニズムを明らかにできなかった．

その後の研究[33] で，NaCl が反応して失透した領域はアルカリ性を呈することを確認した．さらに，真空中では失透しないことを明らかにした．これらの結果に基づいて，シリカガラス基板に NaCl 結晶が接触して反応した際の失透過程を説明するモデルを提案した（6 章参照）．このモデルでは，溶融した NaCl とシリカガラス表面の ≡Si–OH 構造の反応によって水酸化ナトリウム（NaOH）が生成される．この NaOH がシリカガラスと反応して失透が進行すると予想される．

本章では， NaOH とシリカガラスとの接触による失透特性について述べる．これまでの実験で，シリカガラス基板に NaCl 結晶粒を乗せた場合，800 ℃以上の温度で失透することを報告している．これは，NaCl の融点が 801℃であることに起因する． NaOH の融点は NaCl よりも低く，318 ℃である．さらに，NaOH は潮解性を示すため，NaCl との反応温度よりも更に低温で失透する可能性がある．そこで，800 ℃未満の温度域も含めた，NaOH とシリカガラスの失透挙動について研究を行った．

5.2 実験方法

試料として 20 × 20 × 1 mm の形状で，光路差 1 mm になるように両面光学研磨を行ったシリカガラス（HR：東ソー株式会社製）を用いた．

水酸化ナトリウムは強い潮解性を有するため，固体のままでの正確な秤量は困難である．そこで，潮解によって生じた NaOH 飽和水溶液 3.0 ± 1.0 mg をシリカガラス基板中央に滴下した．サンプルを電気炉内に水平にセットした後，設定温度で熱処理した．

熱処理には電気管状炉（ARF-50K；（株）アサヒ理化製作所）を使用した．炉の均熱帯の長さ（± 5 K）は 62 mm で，サンプル温度は ± 2 K で制御可能である．サンプルは炉の中央にあるシリカガラス製のステージに置いた．炉の傾斜を調整することでサンプルを水平に配置した．熱処理は 200~1000 ℃で 2 時間行った．その後，室温まで放冷した．

失透部分の表面および背面からデジタル光学顕微鏡（VH-7000; Keyence Co.）で観察した．失透領域を X 線回折（X-ray diffraction: XRD，Ultima IV; RIGAKU 株式会社）で解析した．

5.3 結果

図 5-1 に，水酸化ナトリウム飽和溶液を 1 滴滴下したシリカガラス基板の失透領域の写真を示す．サンプルは各温度で 2 時間の熱処理を行ったものである．

1000 ℃では，NaCl の場合と同様に，二重円構造の失透領域が観察された.[32] 700 ℃では，同様の二重領域が観察されたが，境界が円形ではなく不規則な乱れが観測された．600 ℃以下では，失透領域は単一の円形状であった．

図 5-2 に，ガラスの裏側から撮影した失透領域の写真を示す．熱処理温度が 400 ℃以上の場合は，ガラスとの境界に多結晶構造が観察された．200 ℃と 300 ℃では内部に「多孔質のような構造」が観察された．この多孔質のような構造はサンプルを動かすことによって移動することから「気泡」であることがわかる．このことから，水ガラス状となった深部の表面を結晶性の物質が覆っているものと考えられる．

図 5-3 に，熱処理温度ごとの失透領域の XRD パターンの変化を示す．200～400 ℃の温度域では，炭酸ナトリウム（Na_2CO_3：SC）結晶のピークが観察された．400 ℃では，SC の XRD ピークは減少し，炭酸ナトリウム水和物（SCH：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$）のピークが検出された．500 ℃および 600 ℃では，SC のピークに加えてケイ酸ナトリウム（Na_2SiO_3：SS1）ピークが現れている．この SS1 のピーク強度は，500 ℃からの温度上昇に伴って増加し，SC のピークが減少した．700 ℃では，SS1 の成長が顕著となる一方で，純粋な SiO_2 の結晶である石英（Quartz: Q）とクリストバライト（Cristobalite: C）が検出された． 800 ℃では，SS1 が消失する代わりに，高次のケイ酸ナトリウム（$Na_2Si_2O_5$：SS2）が検出された．900 ℃以上の温度では，ケイ酸ナトリウムは消失し，クリストバライト（C）とトリディマイト（Tridymite：T）のみが検出された．

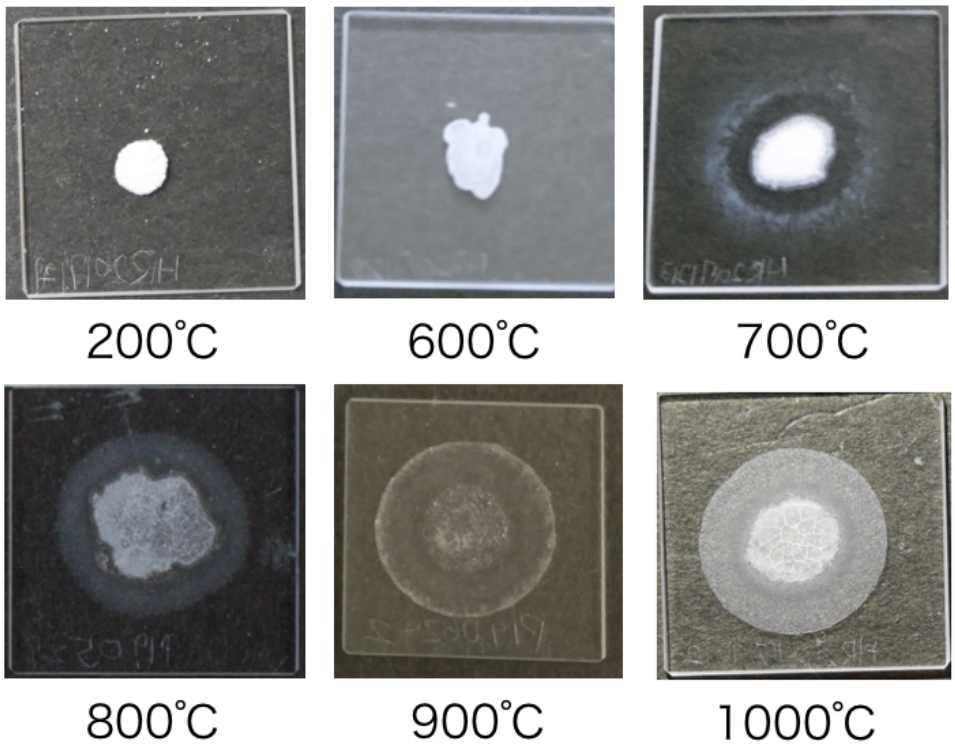


図 5-1　NaOH とシリカガラスの反応によって失透したサンプル表面の写真，各温度における熱処理時間は全て 2 時間.

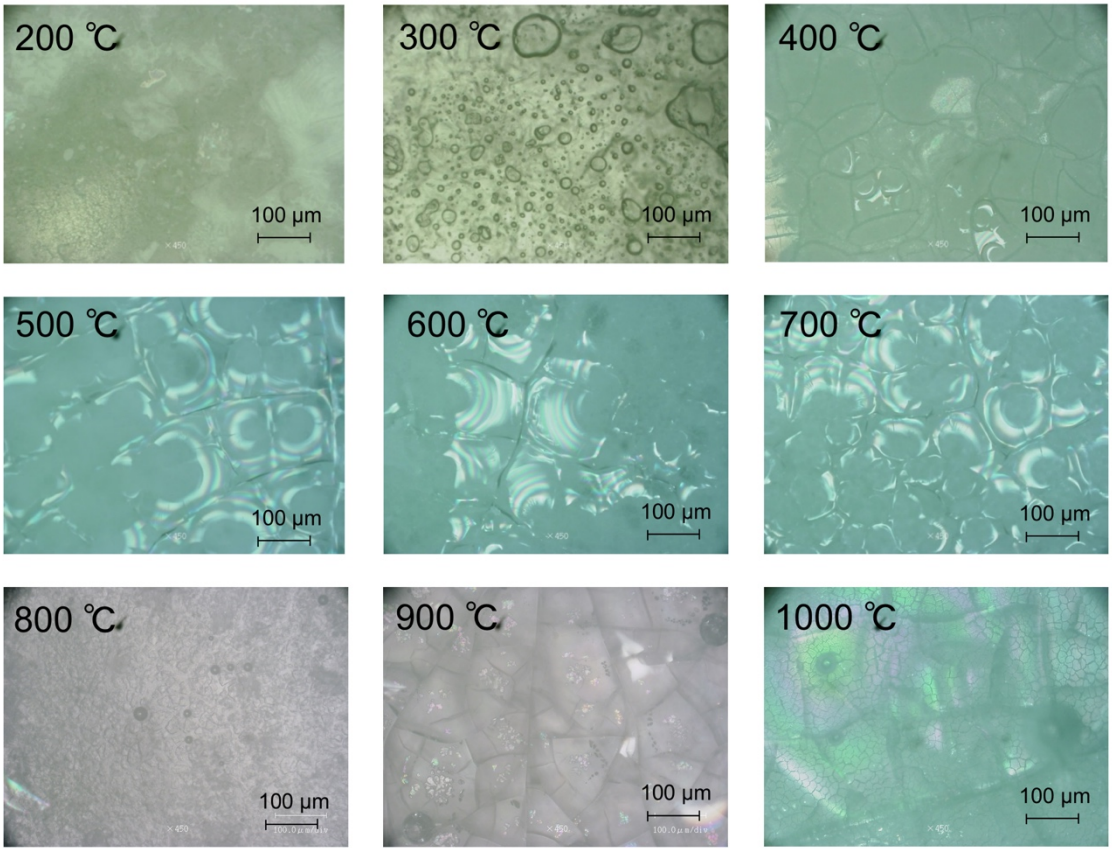


図 5-2　サンプルの裏面より失透領域の底部を撮影した顕微鏡写真

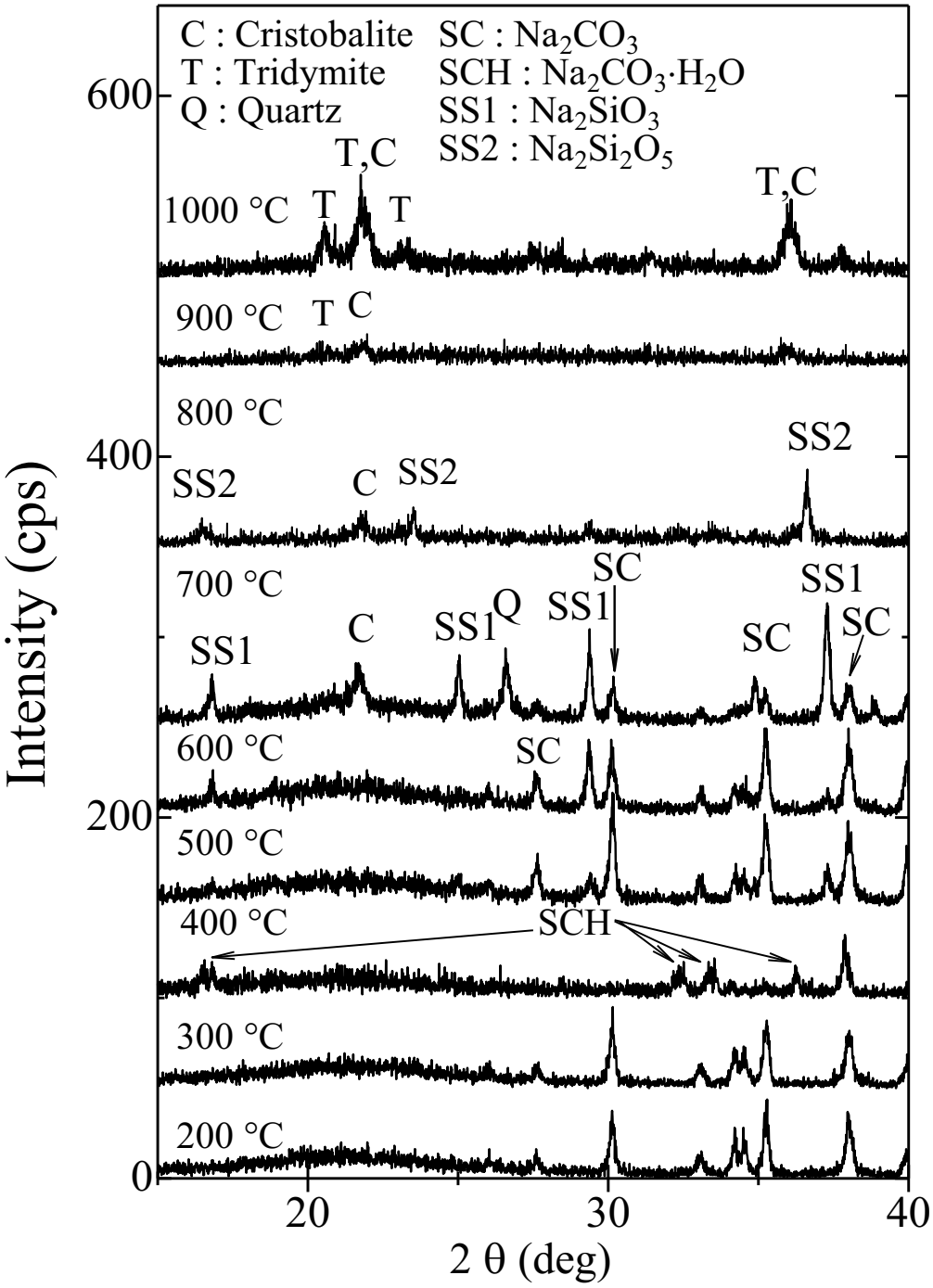


図 5-3 NaOH とシリカガラスとの反応による失透領域の X 線回折結果熱処理温度ごとの失透領域の XRD パターンの変化；NaOH (3.0 ± 0.1mg)，熱処理時間は全て 2 時間.

5.4 考察

筆者らは，シリカガラス基板に NaCl 結晶粒を接触させて熱処理を行った際に，800 ℃以上の温度でのみ失透が発生し，真空下では失透しないことを報告した.[33] 失透が促進される条件を区別するため，シリカガラスに塩化ナトリウムと水酸化ナトリウムを置くことによって促進される失透のプロセスを，それぞれ NaCl 促進プロセス（NaCl-PP）および NaOH 促進プロセス（NaOH-PP）とよぶことにする.

平衡状態でのシリカガラス表面の OH 基濃度は蒸気圧の平方根に比例することが知られている.[34,35] このことは，高温であっても十分な真空下では表面に Si-OH 基が存在しないことを意味する．これらの事実および塩化ナトリウムの融点 801℃を考慮して，次のようなモデルを提案した.[33] このプロセスでは，雰囲気中の水蒸気との表面反応によって生成した Si-OH 基

$$\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv, \tag{5-1}$$

が重要な役割を果たす．表面 Si-OH 基の量は蒸気圧によって決まる.[35] さらに，溶融した NaCl と表面 Si-OH 基との反応によって NaOH が生成される．反応中で塩酸も生成される．しかし，それらは揮発して反応にはほとんど寄与しないものと考えられる.

$$\equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv + \mathrm{NaCl} \longrightarrow \equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + \mathrm{NaOH} + \mathrm{HCl}\uparrow. \tag{5-2}$$

このプロセスを NaOH 生成（NaOH+）プロセスとよぶことにする． (5-1) 式と (5-2) 式は，表面$\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv$構造なしでは反応を進行させることができない．この反応は，HCl と NaOH による中和の逆反応であるため，触媒の存在なしには進行できない．この過程で表面に生じた $\equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv$ 構造は，触媒として NaCl との反応に寄与することとなる．そのプロセスは以下のようになると予想される.

$$\begin{aligned} \equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv + \mathrm{NaCl} &\longrightarrow \equiv \mathrm{Si-O^{-}\ Na^{+}\ \ HO-Si} \equiv + \mathrm{HCl}\uparrow \\ &\longrightarrow \equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + \mathrm{NaOH} + \mathrm{HCl}\uparrow. \end{aligned} \tag{5-3}$$

一方，水酸化ナトリウムは， (5-4) 式のように $\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv$ 構造と反応することが可能である.

$$\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + 2\mathrm{NaOH} \longrightarrow \equiv \mathrm{Si-O^{-}\ Na^{+}\ \ Na^{+}\ {}^{-}O-Si} \equiv + \mathrm{H_2O}. \tag{5-4}$$

このプロセスをソーダシリケートガラス生成過程（SSG+）とよぶことにする．SiO_2 結晶は，このソーダシリケートガラス相から成長するものと考えられる．この水酸化ナトリウムは結晶化を促進するための重要な材料となる．このモデルの説明のために，本節では，失透の促進における水酸化ナトリウムの効

果（NaOH-PP）について述べる．

前節では，低い熱処理温度（200 ℃）でも結晶化が発生することを述べた．その際に反応する水酸化ナトリウムは強い潮解性を有していることを示した．これらの事実から，水分子は，SSG+過程によるナトリウムイオンの拡散とともに表面から導入される必要がある．関連する研究として，Kuzuu と Sato らは，OH 基が同様の反応でシリカガラス内部に拡散することを報告している.[35,36]

本実験で用いた NaOH 飽和水溶液（約 3.0mg）の Na イオンの量は，後述のように，以前の研究[32,33]で用いた NaCl 粒（約 0.13 mg）の約 18 倍である．

700 ℃以下の温度では，炭酸ナトリウム（Sodium Carbonate: SC）の XRD ピークが観察された．本実験でシリカガラス基板上に乗せて反応させている NaOH 水溶液中への大気中の CO_2 の溶解度は非常に高く,[36] 二酸化炭素回収のためにも応用されている.[37] その際，炭酸ナトリウムは

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O, \tag{5-5}$$

のプロセスで生成する．

700 ℃以下では SC 結晶の観測が報告されている.[37] SC とシリカガラス骨格構造との反応でソーダシリケートガラスが次のように生成される．

$$Na_2CO_3 + \equiv Si - O - Si \equiv \rightarrow \equiv Si - O^- \, Na^+ \, Na^+ \, {}^-O - Si \equiv + CO_2. \tag{5-6}$$

この反応は 800 ℃以上の温度で進行する．実際，SiO_2 と炭酸ナトリウムの反応は約 1 時間以内で始まることが報告されている.[38]

これらの反応は，NaOH と反応したシリカガラス表面から内部に進行する．その結果，表面が炭酸ナトリウム（SC：Na_2CO_3）の結晶で覆われるものと考えられる．このモデルは，200～600 ℃で観察される主な結晶相が SC であることと一致する．

一方，式(5-4) の反応で生成した H_2O 分子は，水ガラスへの溶解により内部に閉じ込められているものと考えられる．さらに，式 (5-4) で形成された水分子が取り込まれる．これらが，200 ℃および 300 ℃での基板裏面から気泡として観察される水を形成するプロセスとなると考えられる．このようなプロセスを通じて，かなりの量の水分子が，式 (5-4) の反応で生成した水ガラスに溶解している可能性が高い．その際の水蒸気と水分子は平衡状態でなければならず，水ガラスが沸騰することによって気泡が生成され，冷却した後も気泡が残存すると推測される． 500 ℃以上では，H_2O 分子は，式 (5-1) のプロセスによって，シリカネットワークとの反応によって内部に拡散するものと推定される．Davis と Tomozawa は,[39] 赤外線（IR）分光法を用いて，シリカガラス内の格子間に入り込む水分子について調べた．H_2O 分子は 350 ℃ではガラス内部に存

在するが，600 ℃では検出されないことを示した．同論文中には 350～600 ℃の温度での IR スペクトルのデータは報告されていない．しかし，少なくとも 550 ℃以上では，式 (5-1) の反応によってシリカガラス中の水分子はただちにシリカ骨格と反応し，H_2O 分子がガラス中に残存しないことを強く示唆している．[39]

約 500 ℃未満では，H_2O 分子がガラス中に残留することを示唆している．このことは，次の 2 つの現象と関連している可能性がある．一つは，前述の水ガラス相で観測された気泡の存在と，400 ℃で観測される炭酸ナトリウム水和物（Sodium Carbonate Hydrate: SCH）の存在である．SCH は，結晶水を含んだ SC の結晶形である．

400 ℃で，SC のピークが弱くなり，SCH のピークのみが観察されることは，上記の考えでは説明できない．そこで，同条件で追試を行った．その結果，最初の結果と同じ XRD パターンを示した．SCH を形成するには，SC 分子の近くに十分な量の H_2O 分子が必要となることから，400 ℃を超える温度では，H_2O 分子を水ガラスまたはシリカガラスネットワーク中に拡散させる必要がある．したがって，失透した領域では SCH を形成できない．一方，400 ℃より低い温度では，水分子が水蒸気（気泡）の生成によって消費される可能性がある．これらの現象を解明するためには，更に研究をすすめる必要がある．

700 ℃以上で観測されるケイ酸ナトリウム（Sodium Silicate: SS）の結晶は，水ガラスから成長するものと考えられる．Wakasugi らは，示差熱分析（DTA）を使用して，二ケイ酸ナトリウム（Sodium disilicate: SS2）とメタケイ酸ナトリウム（Sodium metasilicate: SS1）の組成を持つソーダシリケートガラスの結晶核形成および結晶化挙動を調べた．[40] その結果，均一核形成によって得られた結晶相は，メタケイ酸ナトリウム（Na_2SiO_3）であった．一方，表面核形成によって析出した結晶相は二ケイ酸ナトリウム（$Na_2Si_2O_5$）であった．これらは，メタケイ酸ナトリウム（SS1）結晶相が 500～700 ℃で多く存在する事を支持する結果である．一方，800 ℃では，炭酸ナトリウムの減少に伴う表面核形成による二ケイ酸ナトリウム（SS2：$Na_2Si_2O_5$）が観測された．

Williamson と Glasser は，[24] ソーダシリケートガラス（$Na_2O・2SiO_2$）の結晶化と，ソーダシリケートガラスを原料にして 540～874 ℃の温度で成長させた二ケイ酸ナトリウム（$Na_2Si_2O_5$：$Na_2O・2SiO_2$）結晶の多形性について調べた．その結果，大気圧での $Na_2O・2SiO_2$ 結晶の融点が 874 ℃であることを示した．[24] このことは，900～1000 ℃では，ソーダシリケートのピークが消失し，SiO_2 結晶（クリストバライトとトリディマイト）のみが観測された結果（図 5-3）と一致している．

図 5-3 で，800 ℃で観測された 22° 付近のクリストバライトによるピークは，同条件での NaCl 促進プロセス（NaCl-PP）[32] でも観測されている．一方，NaOH との反応では，石英（Q）とクリストバライト（C）が，700 ℃で観測された．このクリストバライトが観測された温度は，NaCl-PP よりも 100 K 低い．

NaCl-PP では，溶融 NaCl とシリカガラス表面 Si-OH 基との反応によって NaOH が生成される．そのため，NaCl 結晶の融点より低い温度では失透しない．Bassett 等は，金属化合物（LiCl，NaCl，NaBr，KCl，KBr，CaO，および $AgNO_3$）と混合したシリカガラス粉末の結晶化を実験した．[28] 彼らは，Na^+，K^+ および Ag^+ イオンの存在下で，クリストバライトが 800℃以上の温度で生成されることを示した．一方，トリディマイトは 1000 ℃以上で生じることを報告している．石英は Li^+ イオンの存在下の 700 ℃のみで生じることを報告している．樋口と東[41] は，Na_2O の量が十分少ない場合，球状シリカと Na_2CO_3 との反応で，800 ℃で石英が生成されることを示した．Na_2O の量が十分に多い条件では 700 ℃でクリストバライトがわずかに成長することを報告している．本研究では，石英の析出温度 700 ℃は上記の値と一致しているが，800 ℃以上では石英は観測されなかった．これは，樋口らの実験条件 [41] と比較して，筆者らの条件は，石英（Q）が成長するためのナトリウムイオンが高濃度すぎるためであると考えられる．一方で 700 ℃は石英が成長するために適した条件である可能性が高く，今後の研究で石英が晶出する起源を明らかにする必要がある．

本章の実験とこれまでの研究 [32,33] での，反応条件の相違点として，NaCl 粒と NaOH 飽和水溶液によって供給される Na イオンの量があげられる．NaOH の実際の質量は，20 ℃の純水への溶解度を 52.2%と仮定すると，NaOH 飽和水溶液 3.0 mg 中に含まれる水酸化ナトリウムの質量は約 1.6 mg となる．[42] この量は，先に報告した NaCl-PP の NaCl 結晶粒の質量である約 0.13 mg[32] に含まれる Na イオンの約 18 倍と推定される．

もう 1 つの違いは，H_2O の量である．水酸化ナトリウムは強い潮解性を持つため，NaOH-PP で反応に寄与する H_2O の量は，NaCl-PP 条件よりも多い．これら量的な違いは，NaOH によるシリカガラス失透の結晶成長と NaCl による結晶成長の違いを決定づける要因となる可能性が高い．

5.5 本章の結論

筆者らはこれまでの研究の中で，シリカガラス基板と NaCl 結晶粒を直接接触させ，失透に対する NaCl の影響を調べた．その中で，シリカガラスの失透は，溶融した NaCl とシリカガラス上の表面 Si-OH 基との反応で生じる NaOH によって促進されるものと推測した．このモデルでは，NaCl 結晶粒が溶けなければ NaOH が生成されないため，NaCl の融点である 801 ℃よりも高い温度でのみ発生するはずである．そこで，今回の研究では，700 ℃未満の温度を含む低温領域を中心にシリカガラスと NaOH の反応を調べた．

約 3 mg の NaOH 飽和水溶液をシリカガラス基板上に滴下し，200～1000 ℃の温度で 2 時間保持した際の反応を調べた．熱処理後，基板の表面および裏側から顕微鏡観察を行った．サンプル表面に対しては，X 線回折（XRD）を用いて結晶状態を評価した．200 ℃と 300 ℃では，気泡を含む水ガラス状の液相物質がシリカガラス基板の裏側からの顕微観察によって確認された．表面側は，炭酸ナトリウム（SC：Na_2CO_3）結晶で覆われていることを示した．400 ℃以上では内部の液相状態は観察されず，SC が減少し，その代わりに炭酸ナトリウム水和物（SCH：$Na_2CO_3 \cdot H_2O$）が検出された．500～700 ℃では，メタケイ酸ナトリウム（SS1）と二ケイ酸ナトリウム（SS2）のピークに加えて，NaOH と空気中の CO_2 との反応による炭酸ナトリウム（SC）が検出された．しかし，800 ℃以上では，SC に起因するピークは消失した．これは，温度上昇によって，SC がシリカネットワークと反応して消費されながら，ソーダシリケートガラスを形成することを示している．700 ℃では，SiO_2 のピークである石英（Q）とクリストバライト（C）の成長が確認された．800 ℃では，クリストバライトと微量の二ケイ酸ナトリウム（SS2：$Na_2Si_2O_5$）が観察され，900 ℃を超える温度では，クリストバライト（C）とトリディマイト（T）の純粋な SiO_2 結晶のみが観測された．

900 ℃での結晶化挙動は，塩化ナトリウム（NaCl-PP）によって促進されるシリカガラスの失透の場合と酷似している．これは，二ケイ酸ナトリウム（SS2）の融点が 874℃であるため，この温度域でメタケイ酸ナトリウム結晶（SS1）は存在できないためであると推定される．一方で，800 ℃で成長した結晶相は，NaCl-PP で得られた結果とわずかに異なった．NaCl-PP ではクリストバライトのみが観察されたが，NaOH-PP ではケイ酸ナトリウムのピークが観察された．

ケイ酸ナトリウム生成の要因として，今回の NaOH と反応した場合の Na イオン濃度が，以前に報告した NaCl-PP プロセスの 18 倍以上であることが考えられる．さらに，NaOH が潮解性を持つことから飽和水溶液状で反応することにより，水分子が反応に関与していることがあげられる．NaCl とシリカガラ

スの反応（NaCl-PP）では，NaCl の融点以下で反応することが不可能である．しかし，NaOH とシリカガラスの反応（NaOH-PP）過程では，NaOH は H_2O 分子と一緒にシリカガラス内部に導入されることから，700℃以下の低温でもシリカネットワークが切断されることで，石英（Q）およびクリストバライト（C）の成長が可能であると考えられる．Na が不純物としてシリカガラスと反応することにより，純粋な SiO_2 が成長可能な温度域は 600～700 ℃に存在することが確認された．

第 5 章の参考文献

1) N. Kuzuu, in Hishoshitsu Sirika Zairyo Oyo Handobukku (Handbook for Application of Amorphous Silica), ed. H. Kawazoe, K. Awazu, Y. Ohki, N. Kuzuu, S. Todoroki, A. Hayashi, and H. Fukuda (Realize, Tokyo), 23 (1999) [in Japanese].
2) N. Kuzuu, Japan Industrial Publishing Hikari Araiansu (Optic Alliance) 28(6), 14 (2017) [in Japanese].
3) N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, and Y. Kokubo, J. Appl. Phys. 93, 9062 (2003).
4) N. Kuzuu, T. Sasaki, T. Kojima, J. Tanaka, T. Nakamura, and H. Horikoshi, J. Appl. Phys. 114, 014902 (2013).
5) S. M. Antozak and M. Rajaram, U.S. Patent 6,235,669B1 (2001).
6) K. Kamo, K. Mitani, and N. Yoshida, Japan Patent 2006-8542A (2006).
7) K. Arai, T. Takahata, S. Hashimoto, M. Uchida, N. Yamada, Y. Harada, and H. Horikoshi, Japan Patent 2014-5204A (2014).
8) R. Tohmon, H. Mizuno, Y. Ohki, K. Sasegawa, and Y. Hama, Phys. Rev. B 39, 1337 (1989).
9) L. Skuja, J. Non-Cryst. Solids 239, 16 (1998).
10) N. Kuzuu and M. Murahara, Phys. Rev. B 47, 3083 (1993).
11) N. Kuzuu, H. Horikoshi, T. Nishimura, and Y. Kokubo, J. Appl. Phys. 93, 9062 (2003).
12) H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, and Y. Abe, Phys. Rev. B 38, 12772 (1988).
13) H. Hosono, Y. Abe, H. Imai, and K. Arai, Phys. Rev. B 44, 12403 (1991).
14) S. Hayashi, K. Awazu, and H. Kawazoe, J. Non-Cryst. Solids 179, 235 (1998).
15) R. Brükner, J. Cryst. Growth 5, 123 (1970).
16) W. A. Florinskaya, “Infrakrasnyje spiektry nieorganicczeskich stiekoli kristalow” (Izdatielstwo “chimia”, Leningradzkoje Otdelenie, 1972).
17) F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc. 51(8), 449 (1968).
18) F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc. 4, 382 (1965).
19) F. E. Wagstaff and K. J. Richards, J. American Ceram. Soc. 49 (3), 118

(1966).
20) F. E. Wagstaff, J. American Ceram. Soc. 52, 650 (1969).
21) F. E. Wagstaff, J. Am. Ceram. Soc. 51, 449 (1968).
22) N. G. Ainslie, C. R. Moreloch, and D. Turnbull in Symposium on Nucleation and Crystallization in Glassed and Melts, ed.M. K. Reser, Geralein Smith and Herbert Insley, pp.9, American Ceramics Society Inc., Colombus, Ohio (1962).
23) D. L. Kim and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 279, 179 (2001).
24) J. Williamson and F. P. Glasser, Phys. Chem. Glasses 7(4), 127 (1966).
25) W. L. Keyer and R. Cypres, Silicates Ind. 26, 237 (1961).
26) J. Papailhau, Compt. Rend. 245, 1443 (1957).
27) O. W. Flörke, Geologie 3, 71 (1954).
28) D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, J. Mat. Sci. 7, 1379 (1972).
29) Y. Tsurita and K. Wada, Bull. Chem. Soc. Jpn. 71, 503 (1998).
30) P. P. Bihuniak, J. Am. Ceram. Soc. 66(10), C188 (1983).
31) G. S. Meiling, and D. R. Uhlmann, Phys. Chem. Glasses 8(2), 62 (1967).
32) N. Horii, M. Kamide, A. Inouye, and N. Kuzuu, J. Ceram. Soc. Japan 118, 318 (2010).
33) N. Horii, N. Kuzuu, and H. Horikoshi, presented at The 66 the JSAP Spring meeting, 10p-W833-3 (2019).
34) A. J. Moulson and J. P. Roberts, Trans. Br. Ceram. Soc. 59, 388 (1960).
35) N. Kuzuu, N. Sato, Y. Arakawa, H. Horikoshi, and N. Horii, Jpn. J. Appl. Phys, 56, 111303 (2017).
36) N. Sato, T. Yamamoto, N. Kuzuu, H. Horikoshi, and S. Niwa, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 02BC13 (2016).
37) W. Eguchi, M. Adachi, and R. Tsukada, Kagaku Kogyo Ronbunshi 2, 188 (1976) [in Japanese].
38) Y. Nakamura, K. Harashima, Y. Hukuda, N. Tokumitsu, and S. Yamamoto, Tetsu-to Hagane 66, 2023 (1989) [in Japanese].
39) K. M. Davis and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185, 203 (1995).
40) T. Wakasugi, L. L. Burgner, and M. C. Weinberg, J. of Non-Cryst. Solids 244, 63 (1999).

41) M. Higuchi and Y. Azuma, J. Ceram. Soc. Japan 105, 385 (1997) [in Japanese].
42) Ed. National Astronomy Observation Japan, Rika Nenpyo (Chronological Scientific Tables 2007), Maruzen, Tokyo (2007).

第6章 シリカガラスの失透メカニズムのモデルの提案

6.1 本章の研究目的

これまでの章では，シリカガラスの結晶化を容易にするために，シリカガラス上に精密に測定された NaCl 結晶粒を置き，800～1150 ℃の低温で結晶化させた際の失透挙動について述べた．研究用のシリカガラスには，OH 基を 1～1000 wt ppm 含有する 4 種類のシリカガラスを用いた．失透領域は直径約 1.5 cm と 1 cm の同心円状の二重円構造を呈し，熱処理時間の増加に伴い，内円部の領域の失透深さのみが増加した．失透深さの温度依存性では，熱処理温度 1000 ℃を境にして急激に温度に対する直線の傾きが増加し，失透が内部に進行することが明らかになった.[1)]

また，塩素を 1000 wt ppm 含有したシリカガラスの失透について調べた結果，他の塩素を含まない種類のシリカガラスに比べて，結晶化が約 50%程度抑制されていることが分かった.[2)]

しかし, これらの研究で観測された失透のメカニズムを明らかにすることはできなかった.

第 6 章では, 失透領域の生成過程を詳細に解析し, 失透メカニズムを記述するためのモデルの構築を試みた．その第一段階として，Cl を含まないシリカガラスの失透機構について検討した．Cl 含有シリカガラスの失透機構は，失透のメカニズムが異なるため, 別に述べる. 先に発表した結果では,[1)] 失透深さが加熱時間の平方根に対して直線的に増加していることから，Na の拡散律速過程が示唆された. 一方で, 本研究で用いたシリカガラスの種類の違いによる失透の特性に明確な違いは見られなかった.

本研究では，シリカガラスを NaCl 結晶粒に担持させた場合の失透機構を解明することを試みた. 本研究では, OH 基を含まない合成石英ガラスは, 1150 ℃という高温で 8 時間程度の長時間の熱処理を行っても形状的に安定であることから，主に OH 基を含まない合成石英ガラスの分析を行った.

6.2 実験方法

本研究では，OH 基を含まないシリカガラス ED-B（東ソー株式会社製）を使用した．比較サンプルとして以前の研究で使用したサンプル ES，N，および HR のデータ [1] を用いた．サンプルの詳細を**表 6-I** に示した．各サンプルを 20 × 20 × 1 mm に切断し，光路長 1 mm となるように光学研磨を行った．

熱処理は電気管状炉（ARF-50K 型；アサヒ理化（株）製）で基板を加熱を使用．電気炉の均熱帯の長さ（± 5K）は 62 mm である．均熱部の温度は ± 2K 以内で制御可能である．炉内の傾斜を水平に調整して，炉の中央に設置されたシリカガラス製のステージ上に，NaCl 結晶粒を乗せたシリカガラス基板を配置した．シリカガラスに乗せる NaCl 結晶粒は，分析天秤で質量 0.13 ± 0.02 mg になるように秤量した．炉内温度が目標温度に達した後，所定の加熱時間を測定した．熱処理は，失透領域の表面形態と断面プロファイルを測定後，繰り返し行う．熱処理した試料は，室温まで自然放冷を行った．

比較のために，大気圧雰囲気下での熱処理に加えて，真空中，窒素中（N_2），酸素中（O_2）での熱処理を行った．真空中での実験では，真空対応の電気管状炉（FT-200X；Full Tech Corp.製）を用いた．真空ポンプはロータリーポンプを用い，その到達圧力は 0.2 Pa である．窒素および酸素ガスは G3 グレードの高純度ガス（露点温度 -70 ℃）を使用した．

シリカガラスの失透表面をデジタル光学顕微鏡（VH-7000；キーエンス株式会社）で観察した．失透深さ z は，基板裏面から失透領域の底までの焦点間距離にシリカガラスの屈折率(1.458)を乗じた値を．基板厚みから減算することによって計算した．

失透領域の結晶性を，平行ビーム法による X 線回折（X-ray difraction, 以下 XRD, Ultima IV; Rigaku 株式会社製）を用いて評価した．平行法セッティングを用いて，入射角（入射 X 線と試料表面とのなす角度）を 1～5°の間で変化させながら，失透部の結晶相を分析した．入射角を低角度から高角度に変化させることで，表面から深さ方向にかけての結晶相の情報が得られる．失透領域の位置による部分的な結晶性の分析を行う場合は，X 線照射領域の位置とサイズを規定した．蛍光板によって実際に照射されるサイズと位置を確認し，入射角 5°，照射領域が 2 × 5 mm になるように調整した．以後，特に記載がない場合の X 線の入射角は 5° とする．

表 **6-I** 研究に使用したサンプル

Sample [a)]	OH 基含有量 wt. ppm	製造方法 [1]
ED-B	1	スート再溶融法
ES	1200	直接加水分解法
N	150	火炎溶融石英
HR	10	電気溶融石英

a) サンプル名は，東ソー株式会社の商標である.

6.3 結果

6.3.1　熱処理条件による失透断面への影響

図 6-1 (a)は，**図 3-1** 中に示した 1150 ℃で 10 分間熱処理した ED-B の失透表面写真である．失透領域は NaCl 結晶が置かれた点を中心に二重の同心円状に拡がっている．**図 6-1**(b) は，**図 3-1** に示した NaCl 結晶と失透領域の配置の模式図に，本章での説明のために領域名称を加えて再掲したものである．内側の円を「円形領域：Circlar region」，外側と内側の円で囲まれた領域を「環状領域: Annular region」とした．

温度を変えて 8 時間熱処理した ED-B の失透深さの断面分布（**図 3-2**）では，800 ℃で，失透部分がほぼ平坦になっているのに対し，1000 ℃以上では，断面プロファイルの形状が凹状になった．筆者らは第 3 章で，中心部の深さを「失透深さ」と称した.[1] 失透深さは温度の上昇に伴って増加する．特に 1050～1100 ℃以上での失透深さの増加幅は，それよりも低い温度での増加幅よりもはるかに大きい．

熱処理温度 1000 ℃と 1150 ℃では，5 分後には既に失透領域が円形に拡がった．5 分から 10 分の間に**図 6-1** のような二重の円形構造が顕在化した．熱処理時間が 5 分の段階で既に外円部は顕在化した．一方，外側の円と内側の円の直径は，**図 6-2** に示すように，熱処理時間中は一定であった．したがって，熱処理条件による失透深さの程度は，失透領域の中心部の深さの変化で比較することが可能である．

ED-B, ES, N, HR の 800, 1000, 1150 ℃での失透深さ z_C の熱処理時間依存性を**図 6-3** (a) に示す．添字の C は円形領域（Circular region）に対する量であることを強調するためにつけたものである．このデータは第 3 章で報告したデータに 2 時間と 8 時間のデータを加えたものである．横軸は失透傾向を把握するために対数目盛とした．ED-B と HR のデータは，熱処理時間が短いデータを用いて対数目盛上で直線的に外挿したものである．N と ES の値は直線に対してズレが生じているが，本来の値は更に大きいと考えられる．この差の原因は，ES と N に含まれる OH 基（ES：1000 wt ppm, N：200 wt ppm）による粘度低下によって生じたものと考えられる.[3] 粘度低下による熱処理中の変形により失透領域の中心部分に歪みが生じたことに起因している．失透の傾向は 4 種類の試料間で一致していることから，ED-B を中心に失透の特徴を調べた．

図 6-3 (b)は，熱処理温度 800，1000，1150 ℃での ED-B の失透深さを熱処理時間の平方根に対してプロットしたものである．熱処理時間 5 分では，すべての試料の失透深さが，熱処理温度に関係なくほぼ一致してる．さらに，800 ℃

では，失透深さは熱処理時間に依存しない．**図 6-3**（a），（b）で 800 ℃に対して描かれている直線は，$z_C = 0.060$ mm の水平線である．

図 6-4 に熱処理時間 8 時間における ED-B の失透深さの熱処理温度依存性を示す．本図は 3 章ではアレニウスプロットで示している（**図 3-3**）.[1] しかし，本章では，データの直接的なわかりやすさを優先して，線形目盛を使用した．8 時間後の失透深さを比較したのは，今回の観測において失透深さが最も大きい条件である為である．900 ℃以下の温度での失透深さは，**図 6-3**(b)の 800 ℃の線と同じ値，$z = 0.060$ mm とした．これより高温になった場合，失透深さは温度の上昇とともにほぼ直線的に増加する．

ED-B の 800, 1000, 1150 ℃での環状領域の深さ z_A を図 6-5 に示す．深さ z_A は約 40 μm で，時間や加熱温度による違いは見られない．他の試料（ES，N，HR）に対しても同様の傾向が見られた．ここで，添字の「A」は環状領域（Annular region）に対することを強調するためにつけたものである．

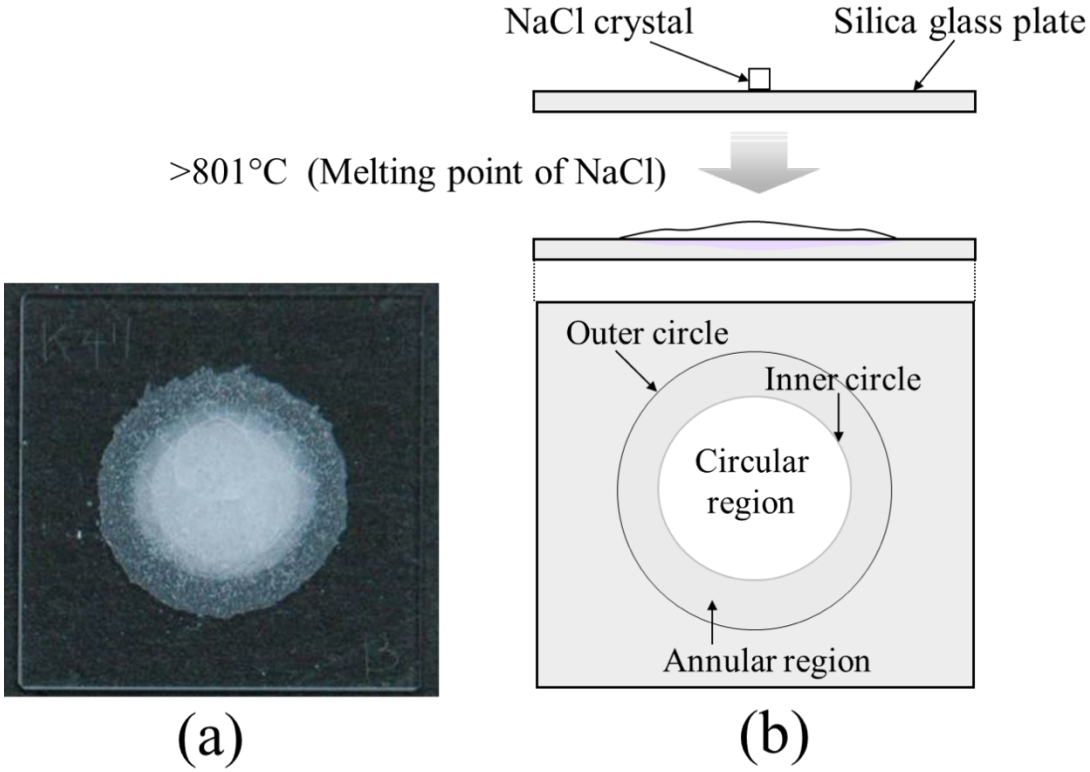


図 6-1 (a) 1150 ℃で 10 分間加熱した ED-B の失透領域の写真. (b) 試料のセッティングと失透領域の模式図.

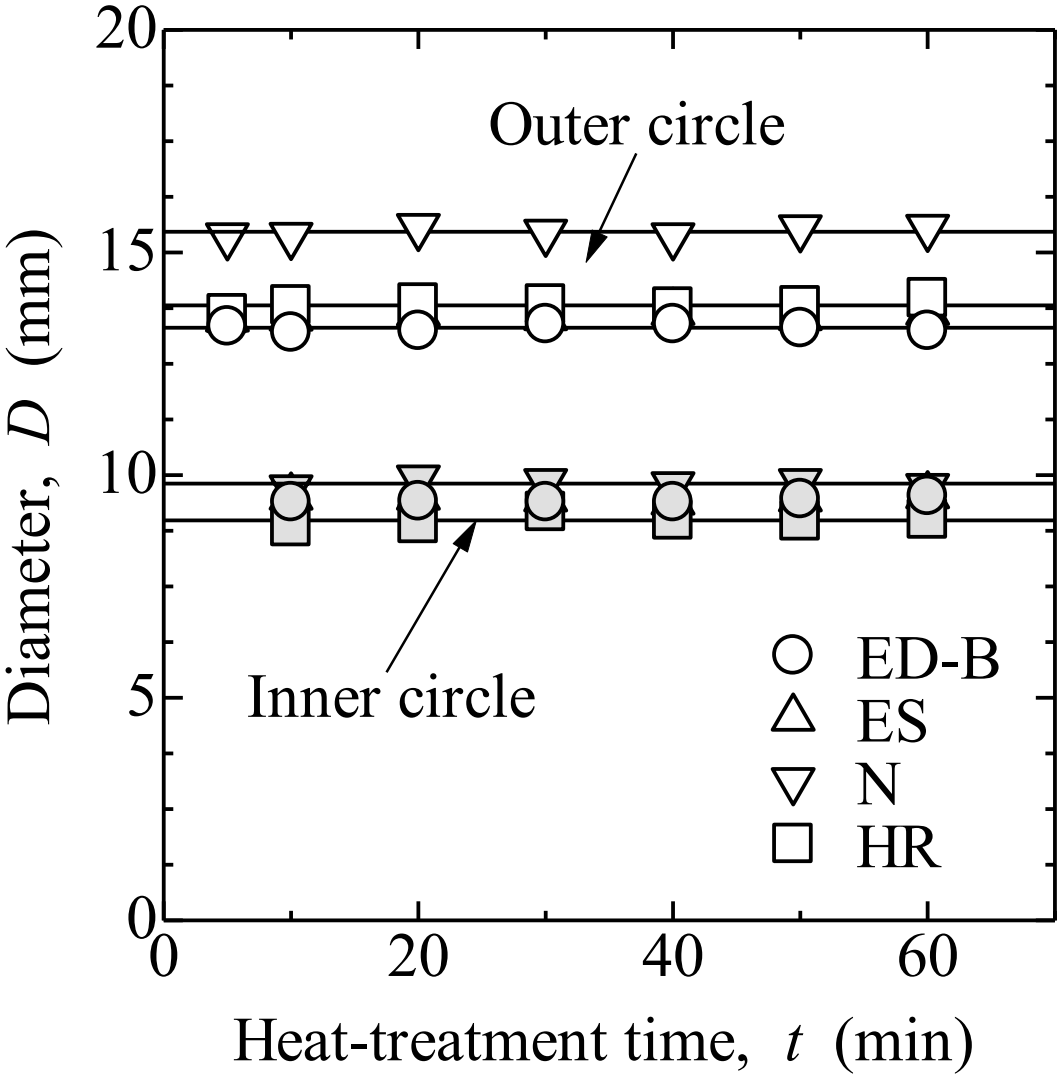


図 6-2　1150 ℃における外円部と内円部の直径の加熱時間依存性.

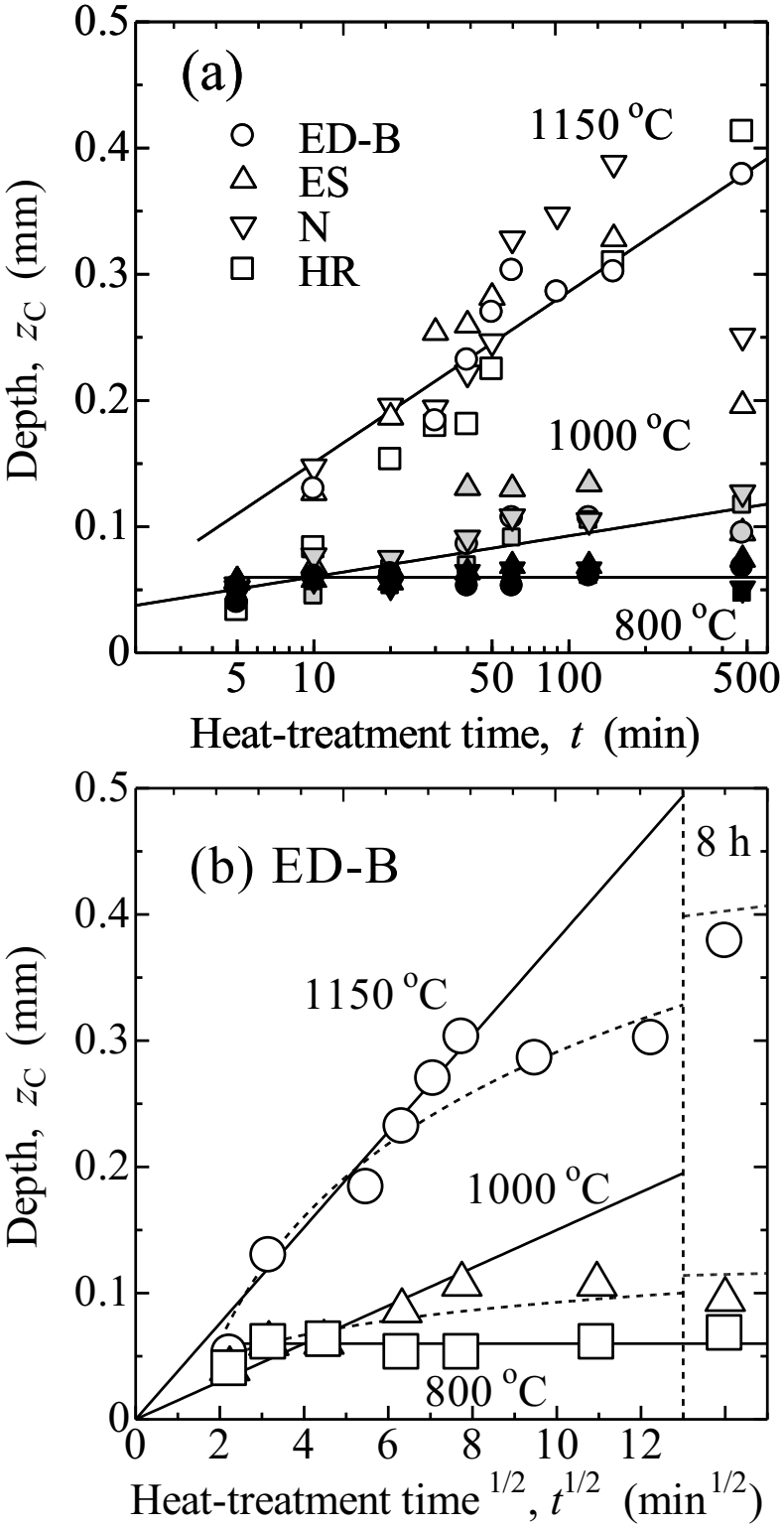


図 6-3 全試料(a)と ED-B(b)の失透深さの熱処理時間依存性．(a)の横軸は対数目盛． (b)の横軸は平方根目盛．(b)の破線は(a)の線を描いたもので，(b)の右側には比較のために 8 時間後の深さの値を示した．

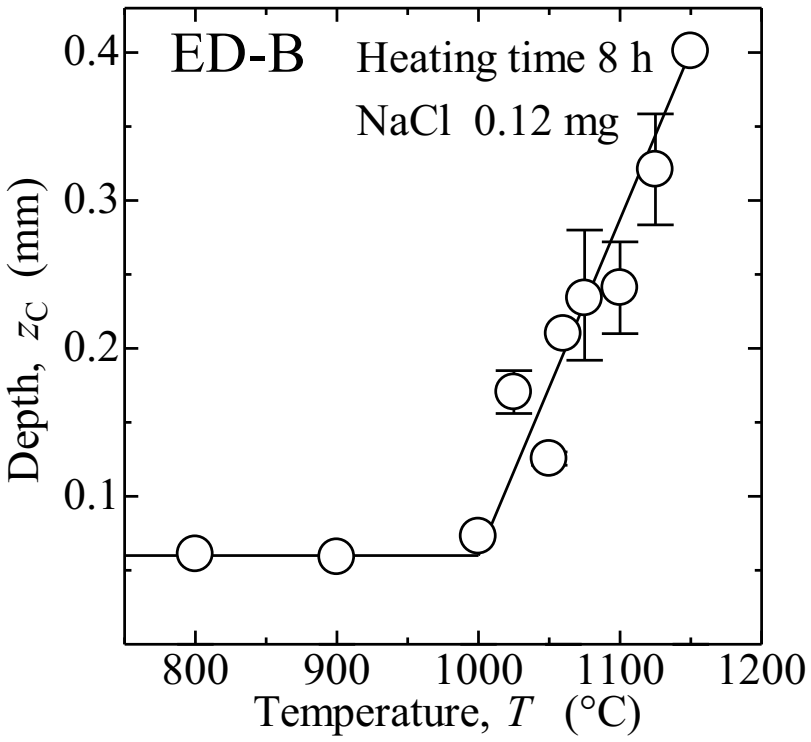


図 6-4 ED-B の加熱時間 8 時間における失透深さの熱処理温度依存性.

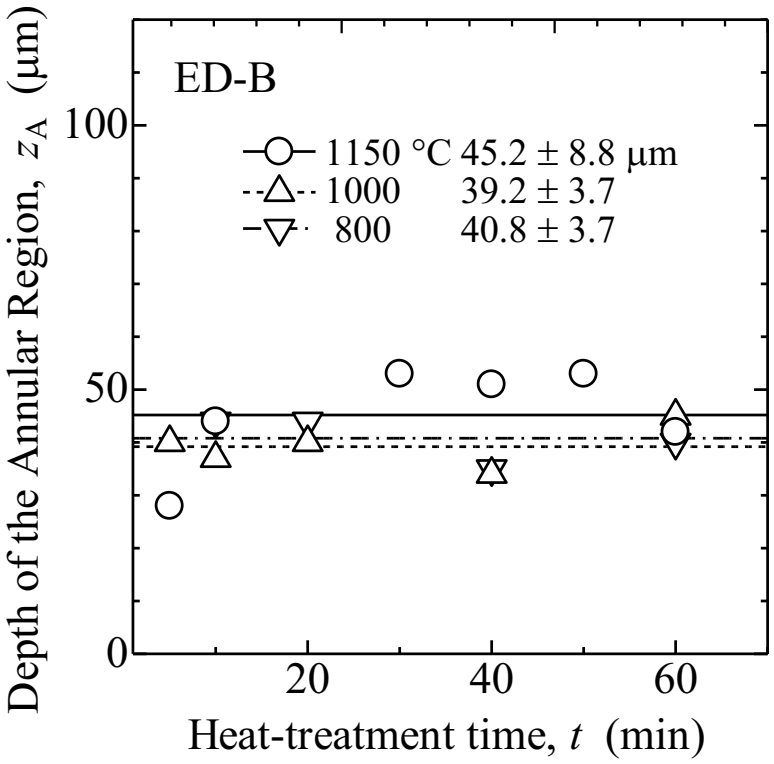


図 6-5 ED-B の外周円領域の深さ z_A の熱処理時間依存性

6.3.2　失透領域の結晶相とNa濃度分布

温度が 800 ℃から 1100 ℃で，それぞれ 8 時間熱処理した ED-B の X 線回折（XRD）パターンを**図 6-6** に示す．800～850 ℃の熱処理温度では，クリストバライトが多く存在し，熱処理温度が 900 ℃以上になると，トリディマイトが顕在化した．熱処理温度の上昇に伴い，トリディマイトの割合がクリストバライトに対して増加することがわかる．

図 6-7 は 1100 ℃で 8 時間熱処理した ED-B のサンプルに対し，試料表面に対する X 線の入射角を 1～5°の間で変化させた際の XRD パターンである．入射角の増加に伴い，トリディマイトの割合がクリストバライトに対して増加している．この結果から，全ての層にクリストバライトとトリディマイトが含まれている．加えて，失透深さの増加に伴ってトリディマイトが増加していることがわかる．

図 6-8 は，1000 ℃で 8 時間加熱して得られた環状領域と円形領域の XRD パターンを比較したものである．X 線は，スリットで絞ることによってビーム寸法を 2 × 5mm に調整し，円形領域の中央部と環状領域にそれぞれ照射した．失透中心部に位置する円形領域では，外側の環状領域に比べてトリディマイトが豊富である．これは環状領域の深部ほどトリディマイトの割合が多いことに起因するものと考えられる．

図 6-9 は，1100 ℃で 2 時間熱処理した ED-B の失透領域の断面を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）画像とエネルギー分散型 X 線分光法（Energy Dispersive Spectrometry: EDS）を用いて分析した Na の分布である．各層の形状によって，それぞれ A, B, C 層とよぶことにする．**図 6-9** に示すように，開裂状を示すC層はガラス状の状態を示し，EDS の検出限界である約 1 wt%の Na を含む層が存在し，Na が濃縮された帯状の形状を形成していることが観測された．この層はソーダシリケートガラス層であると推定される．一方で，A 層と B 層は，クリストバライトとトリディマイトを含む結晶相である．以下では，A 層を「表層結晶層」，B 層を「境界結晶層」，C 層を「境界シリケートガラス層」とよぶことにする．

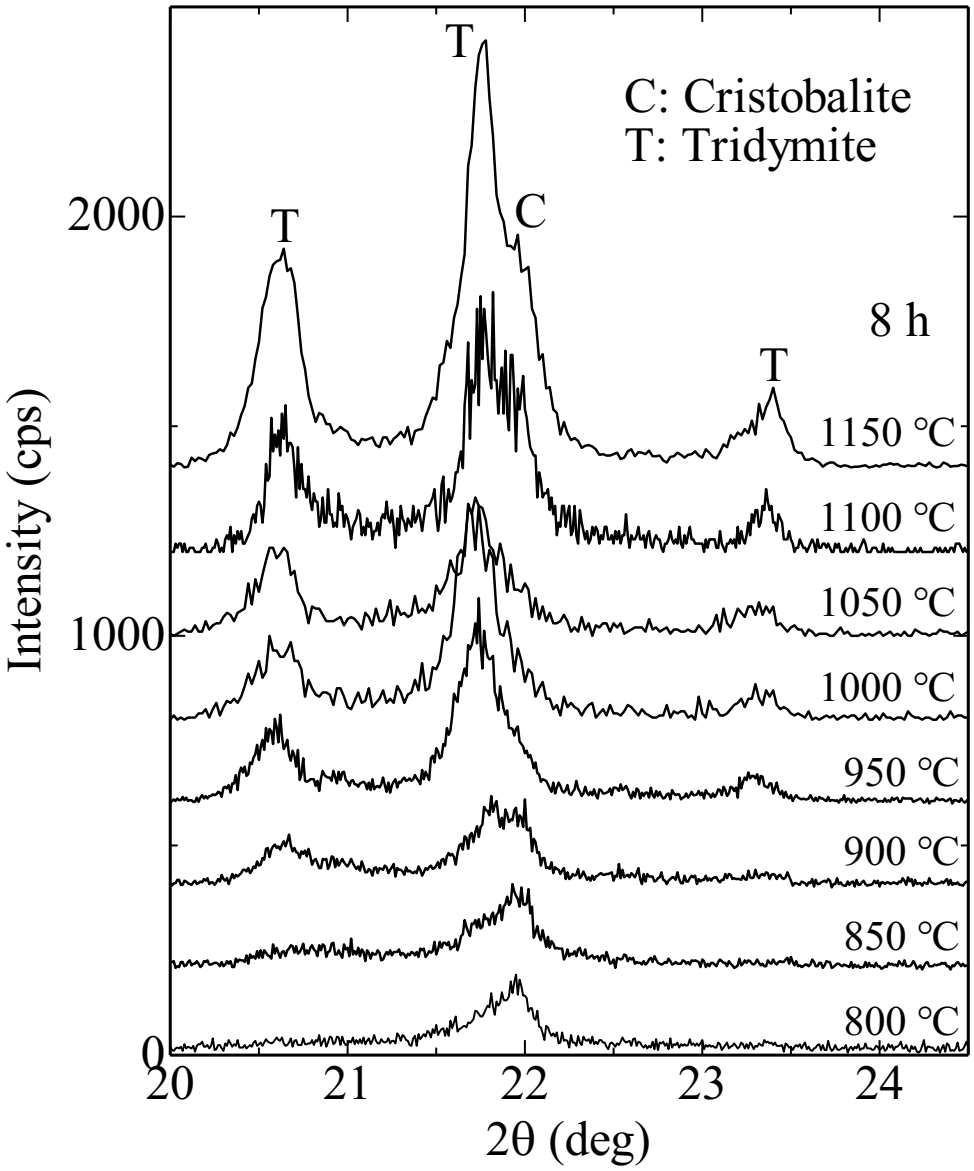


図 6-6 温度を変化させて 8 時間熱処理した ED-B の XRD パターン.

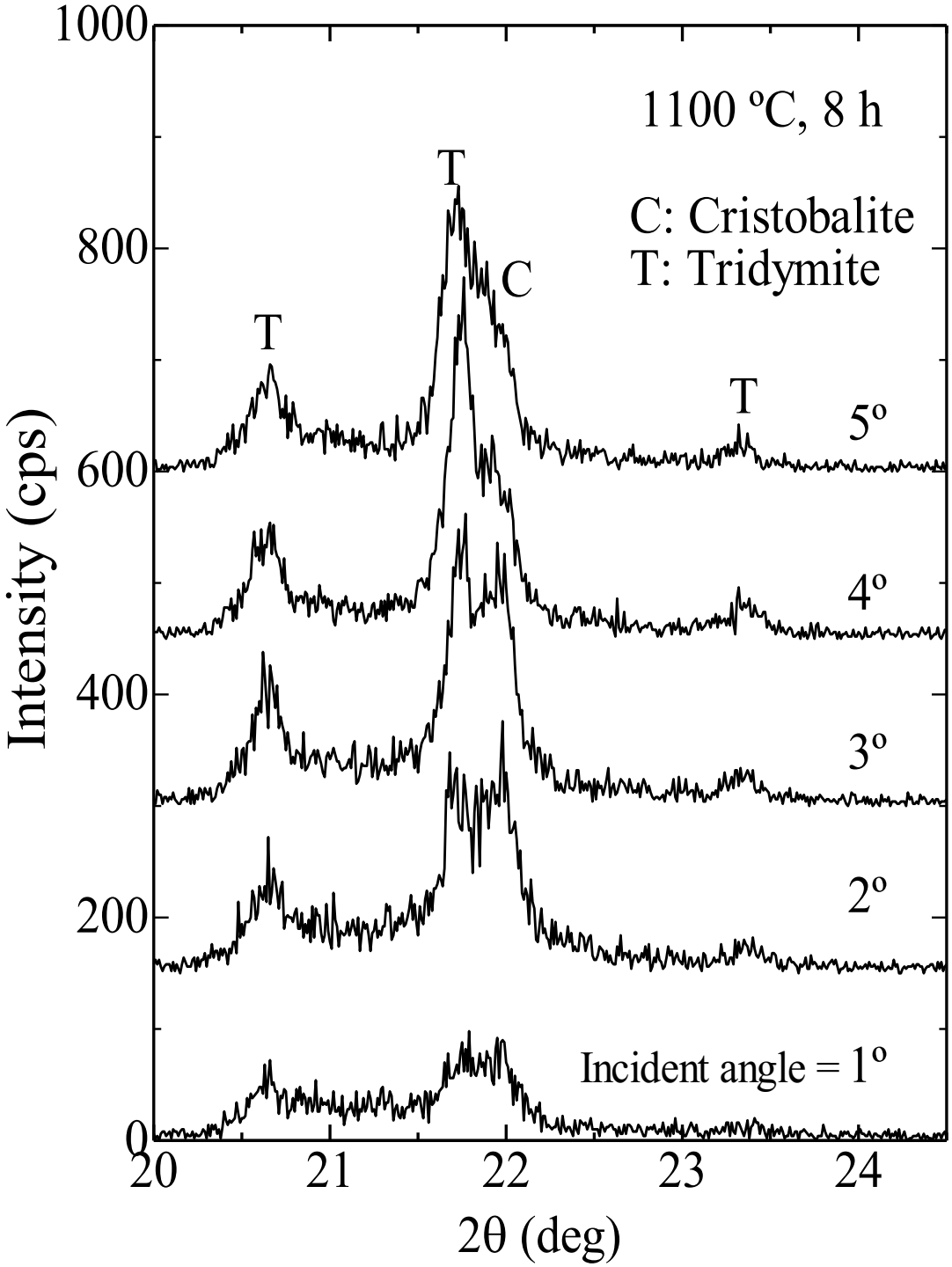


図 6-7 X 線の入射角度を変えて 1100 ℃で 8 時間熱処理した ED-B の X 線回折（XRD）パターン.

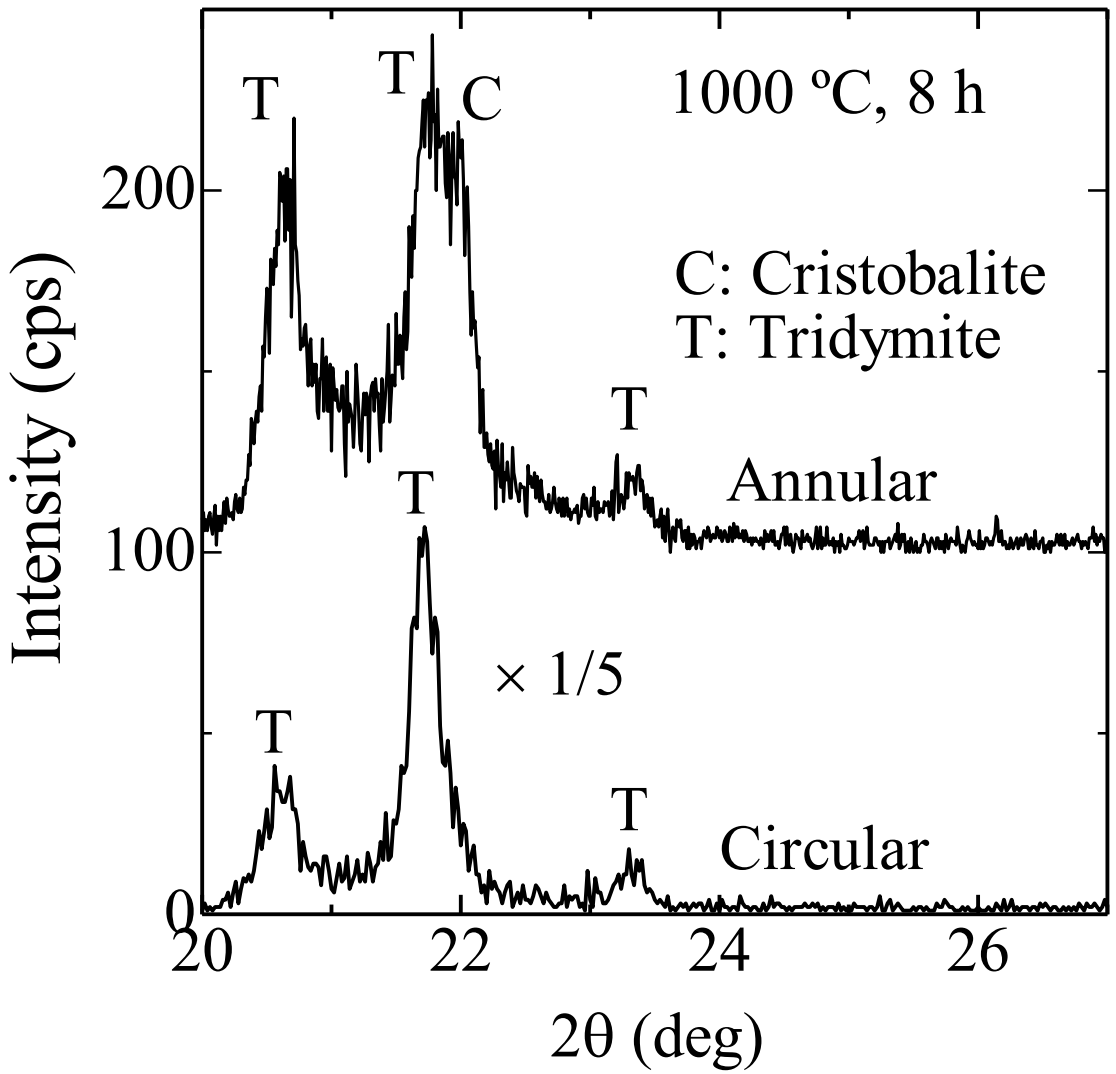


図 6-8 ED-B 失透領域の円形領域(Circular region：内円部)と環状領域(Annular region：外円部)のX線回折（XRD）パターンの比較（1000 ℃，8 時間）.

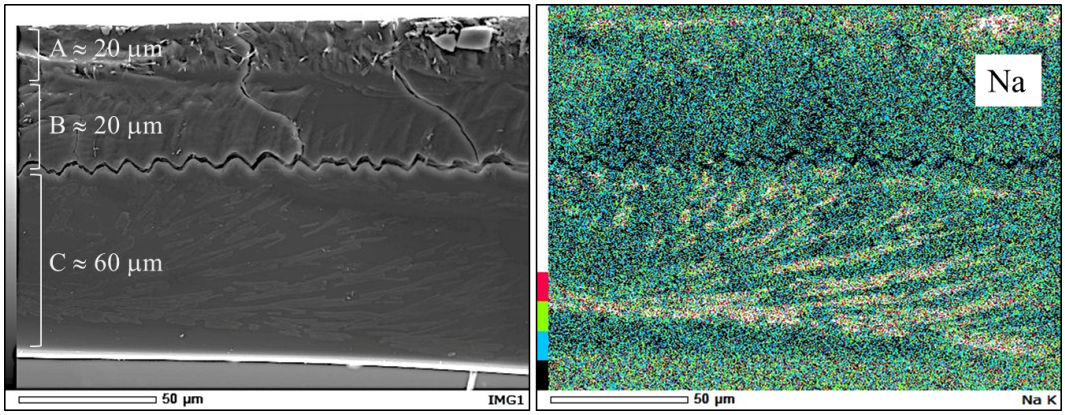


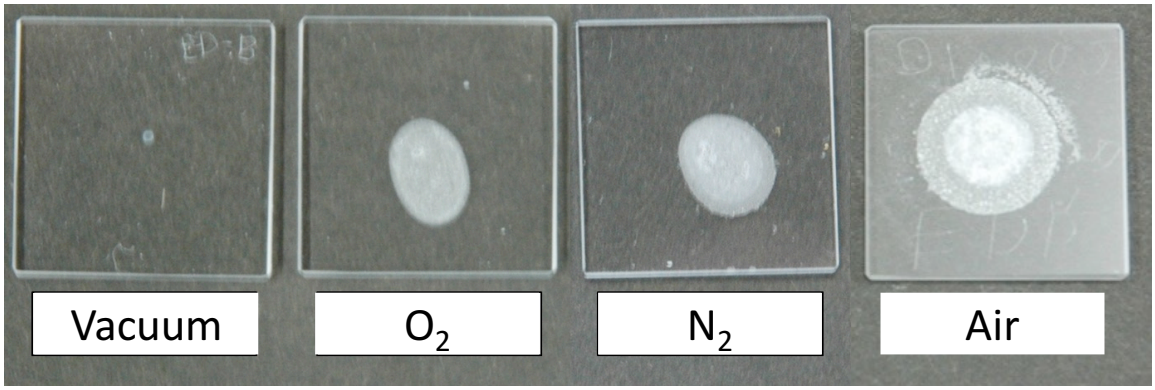
図 6-9　1100 ℃で 2 時間熱処理した ED-B の失透領域の断面とエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）で分析した Na の元素分布，(左)走査型電子顕微鏡（SEM）像内，表面結晶層（A），境界結晶層（B），境界ソーダシリケートガラス層（C）の 3 つの層を区別することができる．

6.3.3　失透雰囲気が失透の進行に与える影響

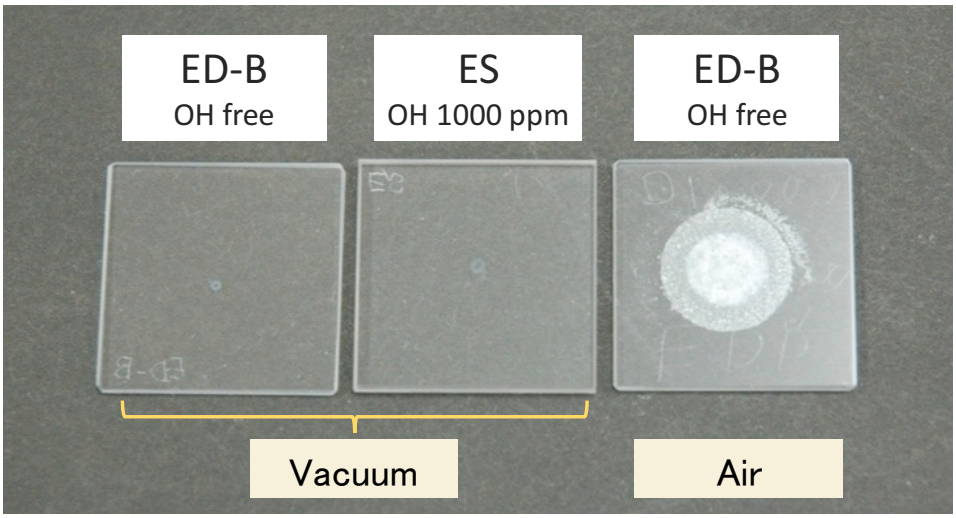
図 6-10(a)は，ED-B を用いて，真空，窒素，酸素，大気雰囲気下で，1100 ℃，2 時間の熱処理を行った際の雰囲気条件による失透表面の変化を示したものである．約 0.2 Pa の真空下では，大気圧下のような失透は観測されずに，NaCl を置いた中心付近に白点のみが観察された．しかし，N_2 および O_2（露点温度 -70 ℃）中で熱処理した場合には，失透領域が観察された．各失透領域は大気圧下での失透領域よりも小さくなっている．図 6-10 (b)は，真空下で熱処理した際の OH 基含有量の異なるシリカガラス間の差異を比較したものである．ED-B（OH 無し）と ES（OH 1000 wt ppm）の 2 種類で比較したところ，両者に差異は見られなかった．この結果は，ガラス固有の OH 基の量が失透の進行に影響を与えないことを示している．

図 6-11 は，シリカガラス基板（ED-B）の熱処理（1000 ℃，2 時間）を行う前に，事前の予備真空排気(室温)を時間を変えて行った場合の効果を示したものである．NaCl が置かれていた部分の表面を顕微鏡で観察したところ，30 分間の予備真空排気では表面に結晶相が観察された．一方で，予備排気時間 24 時間では表面に結晶構造は観察されなかった．

図 6-12 は，800 ℃で 2 時間加熱した ED-B の失透領域のフェノールフタレイン試験の写真である．写真のように，円形領域がアルカリ性をした．アルカリ性を示すのは中心部分のみであった．外側の環状領域はアルカリ性を示さなかった．同条件で熱処理した Si-OH 結合を有しないサファイア基板は，失透することなく，フェノールフタレイン溶液を滴下してもアルカリ性を示さなかった．この結果は，NaCl とシリカガラスの反応により表面がアルカリ性になる起点が表面に存在する Si-OH であることを示唆している．



(a)



(b)

図 6-10　真空，O_2，N_2, 大気雰囲気において 1100 ℃，2 時間熱処理したサンプルの失透表面写真（ED-B）．(b)真空下において 1100 ℃，2 時間熱処理した 2 種類のシリカガラス（ED-B:OH free）と（ES : OH 1000ppm）の失透表面の比較．

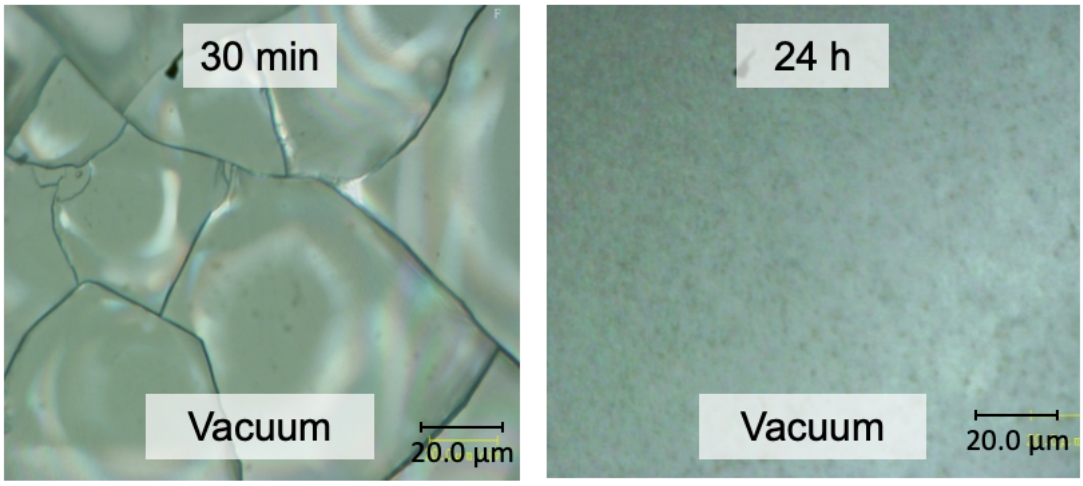


図 6-11　初期真空排気時間の違いによる熱処理後の試料表面の比較．熱処理（1000 ℃，2 時間）した ED-B 表面の顕微観察写真．(左)初期真空排気：室温 30 分，(右)室温 24 時間．

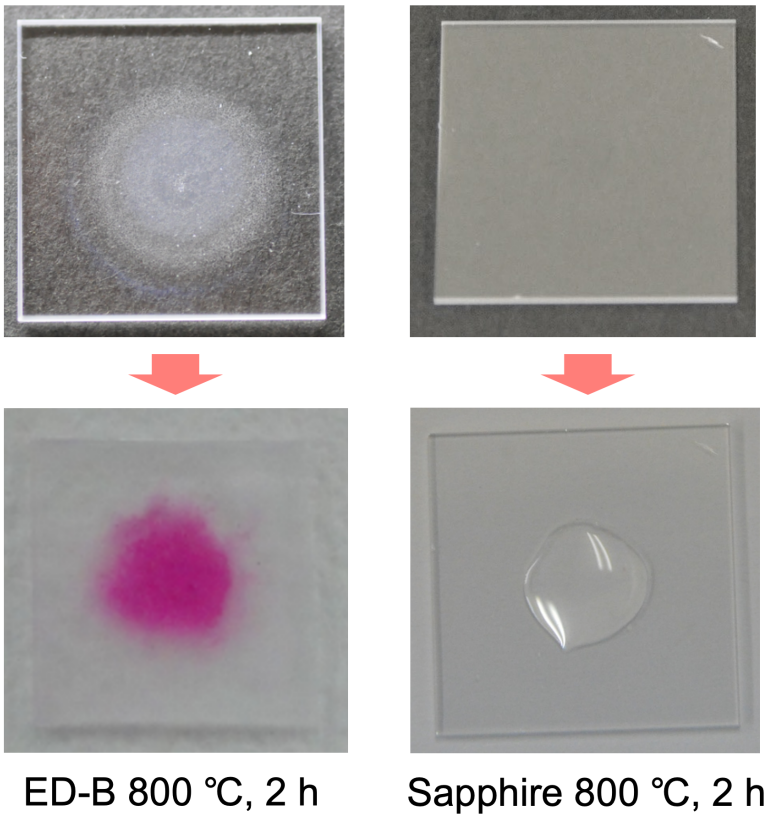


図 6-12　NaCl結晶粒を置いて熱処理後の試料表面のフェノールフタレイン試験結果. (左)シリカガラス(ED-B), (右)サファイア基板, 熱処理条件(800 ℃, 2 時間)

6.4 考察

6.4.1　シリカガラス表面での反応

真空下では失透が観察されなかったことから，シリカガラスの失透が進行するためには，表面で溶融した NaCl に加えて H_2O 分子が必要となると考えられる（**図 6-10**）．NaCl とシリカガラスが反応して失透した領域はアルカリ性になることから，失透領域では NaOH が生成していると推定される．結果的に，表面で生成された水酸化ナトリウム（NaOH）が失透を促進すると考えられる（**図 6-12**）．**図 6-3** (a)と**図 6-3** (b)に示すように，失透の様相は，1150 ℃で 8 時間熱処理した場合の ES と N を除いて，シリカガラスに元々含まれる OH 基濃度（1～1200 ppm：**表 6-I**）には依存しなかった．さらに，真空下では，**図 6-11** に示すように，予備排気時間が 24 時間の場合には結晶化は見られなかった．ただし，予備排気時間が 30 分の場合には表面にわずかに結晶化が見られた．これらのことから，室温での予備真空排気により，表面に吸着した水分子のみが除去される可能性が高い．最表面に吸着した水分子は表面近傍に拡散し，結晶化に寄与していると考えられる．いずれにしても，シリカガラス表面の OH 基濃度は熱処理時の大気中の水蒸気圧によって決まるため，失透には表面の OH 基が重要な役割を果たしていることが示唆される．[4–7] この関係は，次のような過程で説明できる．

$$\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv \ + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv. \qquad (6\text{-}1)$$

式（6-1）は，シリカガラスの「水拡散モデル」と呼ばれている．[8,9] なお，式中の $\equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv$ は，シリカガラス中の一部を指し，シリカ結晶中の類似構造を指すものではない．

図 6-13 に NaCl とシリカガラスの反応過程の模式図を示す．以後，この模式図に示したモデルを用いて考察を行う．

筆者らのこれまでの実験では，失透は NaCl の融点 801℃に相当する 800 ℃以上の温度でのみ観察されている．この結果から，失透は溶融した NaCl と表面の OH 基（$\equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv$）との反応 [6]により進行していると考えられる［**図 6-13** (i)］．

サファイア基板と NaCl での反応では，NaOH が生成されない事実からも，表面の Si-OH の存在が NaCl からの NaOH の生成における触媒的な役割を果たしていることを示唆している．

これらの現象から予想される反応過程を（6-2）式に示す．

$$\equiv \mathrm{Si-OH\ HO-Si} \equiv \ + \mathrm{NaCl} \longrightarrow \equiv \mathrm{Si-O-Si} \equiv + \mathrm{NaOH} + \mathrm{HCl}\uparrow. \qquad (6\text{-}2)$$

以後，このプロセスを， Na 侵入プロセス（SI）とよぶことにする（**表 6-II**）．

この反応は失透表面がアルカリ性を示す起源であると考えられる. Clew[10)]や野口[11)] による，水蒸気を含んだ雰囲気中で NaCl と SiO_2 を混合させた際に HCl が生成されるという報告も，上記の過程を支持する.

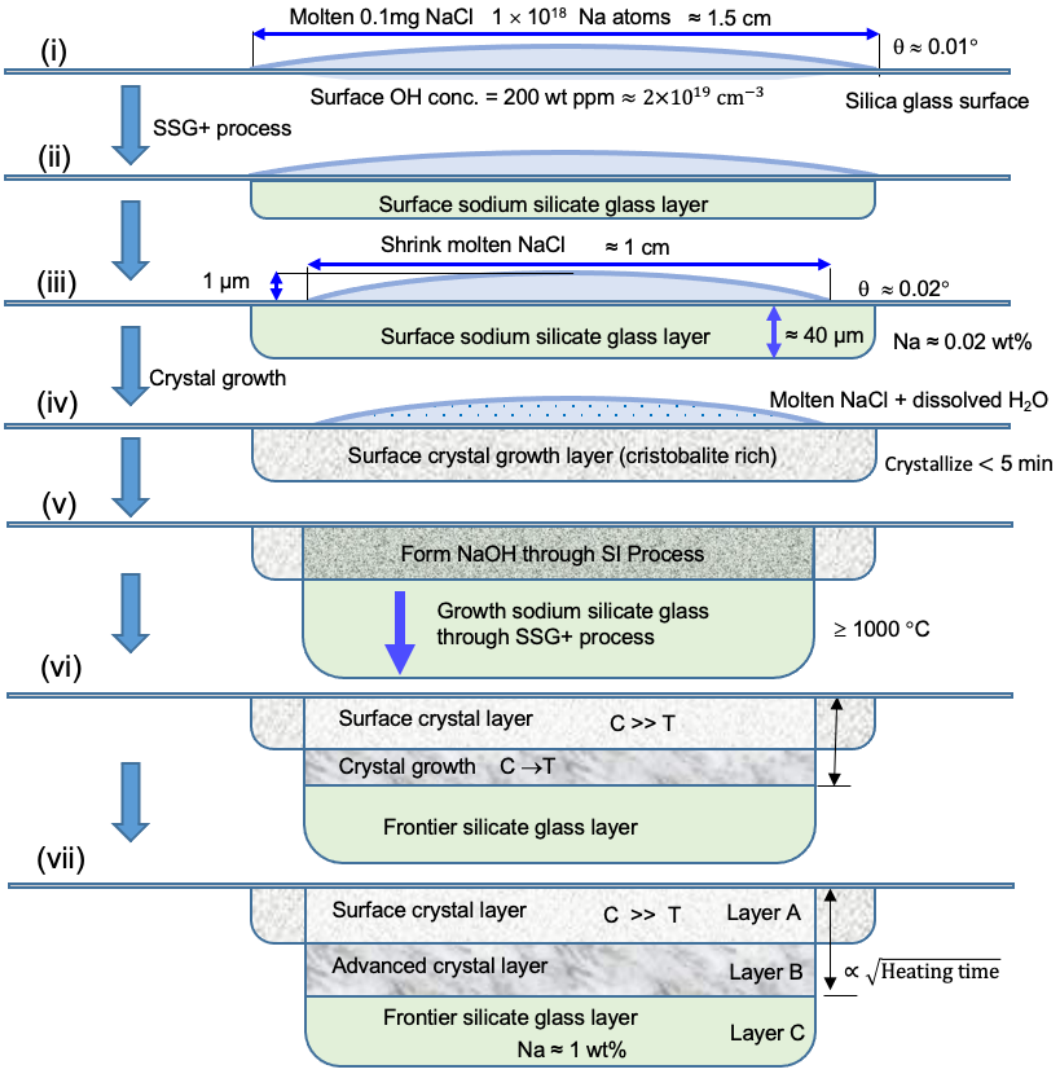


図 6-13　シリカガラスと NaCl が反応した際の失透過程の模式図．略号：SSG+，SI は表 6-II に示した．C：クリストバライト，T:トリディマイト．Layer A-C は図 6-9 の断面写真内の呼称と対応している．

表 6-II 失透プロセスに関わる反応の種類

省略	プロセス名	式
SI	Na 侵入プロセス	(6−2)
SSG+	ソーダシリケートガラス生成プロセス	(6−3)

6.4.2　表面結晶相：A 層の生成と環状領域の起源

シリカガラス表面で生成された NaOH は $\equiv \mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}\equiv$ と反応して以下の過程をとるものと予想される．

$$\equiv \mathrm{Si}-\mathrm{O}-\mathrm{Si}\equiv + 2\mathrm{NaOH} \longrightarrow \equiv \mathrm{Si}-\mathrm{O}^{-}\ \mathrm{Na}^{+}\ \mathrm{Na}^{+}\ {}^{-}\mathrm{O}-\mathrm{Si}\equiv + \mathrm{H_2O}. \qquad (6\text{-}3)$$

以後，このプロセスをソーダシリケートガラス(SSG)形成プロセス(SSG+)とよぶ（**表 6-II**）．

この過程で形成される SSG 層を「表面ソーダシリケートガラス層」とよぶことにする［**図 6-13** (ii)］．一方，環状領域の深さ z_A は一定である．環状領域のフェノールフタレイン試験（**図 6-12**）ではアルカリ性は観察されなかった．このことは溶融した NaCl が収縮したことにより，表面から接触して拡がった際に吸着した Na 以外が表面から供給されなくなったためであると考えられる．

この収縮は，次のような過程で説明可能である．表面に SSG 層が形成されることで溶融 NaCl のシリカガラス表面への親和性が低下する．SSG 層の形成前は，シリカガラス表面の NaCl と対となった SiOH の反応が SI（Na 侵入プロセス）および SSG+（ソーダシリケートガラス生成プロセス）を進行させるため，結果的に NaCl と表面との親和性が低下する［式（6-2），(6-3)］．溶融 NaCl が収縮した結果，シリカガラスとの接触角が大きくなり，シリカガラス基板上の溶融 NaCl の面積は約 1.5 cm から約 1 cm に縮小する［**図 6-13** (iii)］．接触角の概算値はそれぞれ 0.01° と 0.02° である．概算にあたって，表面形状を球体の一部と仮定し，室温での NaCl 結晶の密度を 2.18 g/cm^3 と仮定した．

この仮定のもとに表面から約 40 μm の環状領域の深さ z_A に存在する Na 原子の数を概算できる．約 0.1 mg の NaCl 粒に含まれる Na 原子の数は，1×10^{18} である．熱処理時のシリカガラス表面の OH 基濃度は大気中の湿度によって決定される．[5] しかし，OH 基濃度が約 200 wt ppm のシリカガラスの表面 OH 基濃度は増減しなかった．[12] このことから表面の OH 基濃度は，200 wt ppm（約 2×10^{19} cm^{-3}）であると推定される．

表面から 40 μm の範囲に，この濃度の OH 基が存在し，OH 基と溶融 NaCl の反応によって，式 (6-2)，(6-3) の反応で Na が導入されるとすると，表面から約 40 μm 以内の領域の Na 原子の総量の概算値は約 1×10^{17} となる．この量は，表面に置いた NaCl 粒中の Na 数に比べ桁違いに少ない．活性な OH 基は表面近傍のみに存在することから，Na が存在している領域は 40 μm よりも更に小さいはずである．したがって，表面に残される Na 原子の数は，初期値に等しいと仮定することができる．

一方，環状領域での結晶化は，以下のように説明できる．シリカガラス表面の欠陥もまた，表面での結晶化の引き金となる可能性がある．シリカガラス表面での構造緩和は内部での反応よりもはるかに速いことが知られている．[13,14] 加えて，大気中の H_2O 分子によっても構造緩和が促進される．[15,16] このような緩和促進過程は，結果的に粘度低下を生じさせて結晶化を促進する可能性が高い．

ソーダシリケートガラス層では，純粋なシリカガラスよりも結晶化が起こりやすい．その理由は，(1-1) 式に示したように，Na 原子を含むことでこの領域の粘度が結晶成長する条件として十分低くなるからである．[17] ただし，Na 濃度が表面 OH 基濃度と等しいと仮定した場合の概算濃度はせいぜい 0.03 wt% である．そのため，表面での粘度低下の程度には限界があることになる．

図 6-8 に示すように，環状領域と円形領域の両方にトリディマイトが生成している．しかし，円形領域のトリディマイトの X 線回折強度は環状領域よりもはるかに大きい．環状領域の結晶化は熱処理後 5 分以内に完了している．この結果は，前述したように，溶融した NaCl が環状領域に拡がった後に円形領域に収縮することによって，内部への結晶化を促進するためのナトリウム原子の追加供給ができないためである．Basset[18] は，Na^+ がクリストバライトからトリディマイトへの相転移を促進させることを明らかにしており，円形領域では，豊富な Na^+ がクリストバライトからトリディマイトへの相転移に寄与している可能性が高い．

6.4.3　境界結晶層：B 層の結晶化メカニズム

式（6-3）の右辺の $\equiv \mathrm{Si{-}O^{-}Na^{+}}\ \mathrm{Na^{+}}{}^{-}\mathrm{O-Si}\equiv$ は，以下の反応を通じて結晶化を促進させる．

$$\begin{aligned}&\equiv \mathrm{Si-O^{-}\ Na^{+}\ \ Na^{+}}{}^{-}\mathrm{O-Si}\equiv (a) + \equiv \mathrm{Si-O-Si}\equiv (a)\\ \rightarrow &\equiv \mathrm{Si-O-Si}\equiv (c) + \equiv \mathrm{Si-O^{-}\ Na^{+}\ \ Na^{+}}{}^{-}\mathrm{O-Si}\equiv (a)\end{aligned} \tag{6-4}$$

(a) および (c) は，それぞれ非晶質相と結晶相を表す．

このプロセスでソーダシリケートガラス層からシリカ結晶が成長する［**図 6-13**（v）］．この円形領域での結晶化プロセスは，**図 6-4** に示すように，約 1000 ℃以上の温度で顕著となる．

この結晶化は，ソーダシリケートガラス層からの結晶成長によるものとして説明できる［**図 6-13**（vi）］．このプロセスが進行するのは，約 1000 ℃以上の円形領域でのみである．ソーダシリケートガラス層では，純粋なシリカガラスよりも低い温度で結晶化する．[19,20] Bihuniak[21] は，アルカリ金属酸化物と酸化アルミニウムをドープしたシリカガラスでの，結晶化速度に対する不純物の影響は，式(1-1) のように粘度のみに依存することを示した．1000 ℃以下の温度で，境界結晶層（B 層）の結晶成長が起こらないのは，Na 濃度が十分に低いために，結晶化のための結合の再配置が起こるには粘度が高すぎるためであると考えられる．

式（6-2）および（6-3）の過程を通じて SSG 層が形成されると粘度が低下する．[4] 表面層では，OH 基濃度が約 $2\times10^{19}\ \mathrm{cm^{-3}} \approx 0.1$ mol%と推定される．Leko[17] のシリカガラスの Na 濃度依存性の粘度のデータを用いると，Na を 0.1 mol% 含有するシリカガラスの 1200 ℃での粘度の概算値は 1.9×10^{7} Pa·s となる．菊池等の無水溶融石英ガラス (HR：OH free) の粘度の温度依存性のデータを式で表すと粘度は $\eta = A\exp(E/RT)$，$A = 5.25\times10^{-10}$ Pa·s，$E = 115$ kJ/mol[22] となる．以上の結果をもとに計算した 1000，1100，1200 ℃での 0.1 mol%の Na を含有したシリカガラスの粘度を**表 6-III** に示す．0.1 mol%の Na を含むシリカガラスと同じ粘度に相当する純粋なシリカガラスの温度も示した．Na を含んだ 1000 ℃の条件では，純粋なシリカガラスの粘度に相当する温度は 1300 ℃である．これは，純粋なシリカガラスの結晶化温度（第 1 章，Ref. 21-25）に相当する（**表 6-III**）．

図 6-3 (b)に示すように，失透の深さは，60 分以下では熱処理時間の平方根に比例する．このことは，結晶化の進行プロセスが拡散律速であることを示唆している．この結果は，ナトリウムイオンの拡散に起因していると考えられる．一方，熱処理時間が 60 分以上になると，失透深さは熱処理時間の平方根依存性の外挿値よりも小さくなる．このような長時間では，結晶層中にナトリウム

が残存し，Na が充分供給されなくなる．そのため，ソーダシリケートガラス層のナトリウム濃度が低下する．その結果，**図 6-3** (b)に示すように，80 分を超える時間での失透深さは，平方根時間依存性から外れてくる．

熱処理温度を変化させた際の XRD（**図 6-6**）で示したように，熱処理温度の上昇に伴ってトリディマイト量が増加した．Basset は,[18] 800 ℃以上の温度でクリストバライトの結晶化が促進されることを報告している．1000 ℃以上の温度では，Na^+によってトリディマイトの結晶化が促進されることを報告しいる．このことは，熱処理温度の上昇に伴ってクリストバライトに対するトリディマイトの割合が増加した今回の結果と一致している［**図 6-13**(vi)］.

図 6-7 に示すように，X 線の入射角が大きくなるにつれて，クリストバライトに対するトリディマイトの割合が増加した．このことは，表面からの距離の増大とともに，トリディマイトの割合が増加していることを示している．さらに，境界結晶化層（B 層）のトリディマイト量が表面結晶化層（A 層）よりも多いことを示唆している［**図 6-13** (vii)］.

表 6-III 濃度 0.1 mol%の Na 含有シリカと同じ粘度を有する溶融石英シリカガラス(HR : OH free)と対応する温度における推定粘度

温度	推定粘度 Pa·s		純粋なシリカガラスの対応温度
°C	HR	0.1 mol% Na	°C
1000	6.3×10^{15}	4.8×10^{10}	1330
1100	9.5×10^{13}	7.2×10^{8}	1490
1200	2.5×10^{12}	1.9×10^{7}	1660

6.4.4　境界ソーダシリケートガラス（SSG）層：C 層の特徴

ナトリウムが豊富な C 層（境界ソーダシリケートガラス層）の厚さは，**図 6-9** で約 60 μm となっている．シリカガラス基板上に乗せた NaCl 結晶粒内の全ナトリウムがこの深さの直径約 1 cm の円形領域に分散しているとすると，ナトリウム濃度は約 2×10^{19} cm^{-3} ≈ 1wt% ≈ 1 mol% であると推定される．NaOH 濃度が表面 OH 基濃度 200 wt ppm と同じだと仮定すると，生成する NaOH は約 2×10^{19} cm^{-3} ≈ 1wt% ≈ 1 mol%であると推定概算できる．この濃度は，境界ソーダシリケートガラス層（C 層）に全ナトリウムイオンが分散していると仮定した値よりも一桁小さい値である． EDS の検出限界が約 1%で，Na が帯状に濃縮されていることから，Na が多い縞状の層の Na 濃度の推定値は，平均値よりも局所的に高くなっているものと考えられる．これらの概算値と EDS 分析による結果に基づき，結晶化の過程で Na 原子が Na 濃度が局所的に高い層を有した C 層に押し出されるものと考えられる．この過程は，Kim と Tomozawa が報告した 1400 ℃での様々な OH 基濃度のシリカガラスの表面近傍の結晶成長過程での OH 基の拡散過程と類似している．[23] 彼らは，結晶層から OH 基が排出され，シリカガラス中の OH 基濃度が結晶層とガラス層の境界付近で最大となり，結晶-ガラス界面からの距離が長くなるに従って減少することを明らかにしている．

6.5 本章の結論

純粋なシリカガラスと NaCl が接触した際に失透に対する実験事実に基づき，失透の進行を説明するモデルを提案した．シリカガラス基板上に質量約 0.1 mg の NaCl 結晶粒を置き，800～1150 ℃の温度で加熱した．NaCl が溶融することによって失透した領域は，直径 1.5 cm と 1 cm の同心円状の二重円構造を呈した．二重円の外側「環状領域」と中心部を含む内側の円状の失透部分「円形領域」の特性を調べた．その結果，失透は特に内側の円形領域で顕著であった．円形領域部分の深さだけが，熱処理時間の増加に伴って増加した．含有する OH 量の異なるシリカガラスと酸素欠乏性シリカガラスでの，顕著な差は認められなかった．また，加熱時間 8 時間での円形領域の中心部の深さの加熱温度依存性を比較したところ，中心部の深さは加熱時間に伴って増加した．その結果，約 1000 ℃以上の温度では，円形領域の中心部の深さの温度依存性は，それ以下の温度域と比較して著しく大きくなった．一方で 900 ℃以下の温度域では，明確な温度依存性は見られなかった．円形領域はアルカリ性を示し，NaOH の生成が反応に寄与する可能性が示唆された．一方で，NaOH の生成と失透の進行は真空下では進行しなかった．さらに，Si-OH 結合が存在しないサファイア基板上では NaOH の生成が起こらなかったことから，SiO_2 と水蒸気との反応によって生じる Si-OH 結合が触媒的な作用により NaOH の生成に寄与することを示唆している．

これらの事実を踏まえて，以下に説明するような失透を記述するモデルを提案した（**図 6-13**）．

(i) NaCl の結晶粒は，NaCl の融点（801℃）よりも高い温度で溶融する．溶融後，直径約 1.5 cm の円形領域を形成して拡がる．

(ii) 表面の Si-OH 構造と溶融した NaCl との反応により，表面から約 40 μm 以内にソーダシリケートガラス層が形成される．

(iii) 表面に Si-OH 構造を有するシリカガラスは溶融 NaCl と反応して NaOH が生成する．さらに，NaOH がシリカガラスと反応してソーダシリケートガラスが生成する．その結果，表面ソーダシリケート層に対する溶融 NaCl の親和性が初期表面よりも弱くなるため，溶融 NaCl は直径約 1 cm の円に収縮する．

(iv) SiO_2 結晶は，表面の欠陥等によって成長が促進され，熱処理の最初の 5 分以内に表面のソーダシリカガラス層から約 40 μm の深さに成長する．

(v) 円形領域の直下には，溶融した NaCl，H_2O およびソーダシリケートの間で反応が生じ，NaOH の生成を伴いながらソーダシリケートガラス層が成

長する．このプロセスは，主に約 1000 ℃以上の高温で進行する．

(vi) 表面結晶層と境界ソーダシリケートガラス層の界面から SiO_2 結晶が成長する．表層の SiO_2 結晶は主にクリストバライトである．Na^+ の存在下ではトリディマイトへの相転移が進行する．

(vii) 大部分の Na^+ は，結晶化の際に結晶層から境界ソーダシリケートガラス領域に押し出される形でシリカガラス内部へ導入されていく．

第 6 章の参考文献

1) N. Horii, M. Kamide, A. Inouye, and N. Kuzuu, J. Ceram. Soc. Japan 118, 318 (2010).
2) N. Horii, A. Inouye, N. Kuzuu, and H. Horikoshi, J. Ceram. Sec. Japan 127, 773 (2019).
3) Y. Kikuchi, H. Sudo, and N. Kuzuu, J. Ceram. Soc. Jpn. 105, 645 (1997).
4) A. J. Moulson and J. P. Roberts, Trans.Br. Ceram.Soc. 59, 388 (1960).
5) N. Kuzuu, N. Sato, Y. Arakawa, H. Horikoshi, and N. Horii, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 111303 (2017).
6) N. Sato, T. Yamamoto, N. Kuzuu, H. Horikoshi, and S. Niwa, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 02BC13 (2016).
7) J. Crank, “The Mathematics of Diffusion”, Clarendon Press, Oxford (1956).
8) R. H. Doremus, in: Reactivity of Solids, ed. J.W. Mitchell, R.C. DeVries, R.W. Roberts and P. Cannon (Wiley, NewYork, 1969) p. 667.
9) K. M. Davis and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185, 203 (1995).
10) F. H. Crews and H. V. Thompson, J. Chem. Soc.Soc. 121, 1442 (1922).
11) F. Noguchi, J. Mining Metal. Ins. Jpn., 94, 605, (1978) [in Japanese].
12) N. Kuzuu, H. Horikoshi, A. Okazaki, T. Seki, and M. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan 117, 211 (2009).
13) A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185, 191 (1995).
14) K. M. Davis and M. Tomozawa, J. Non-Crystal. Solids 185, 203 (1995).
15) M. Tomozawa, D.-L. Kim, A. Agarwal, and K. M. Davis, J. Non-Cryst. Solids 288, 73 (2001).
16 Y. Kokubo, N. Kuzuu, I. Serizawa, L.-H. Zeng, and K. Fujii, J. Non-Cryst. Solids 349, 38 (2004).
17) V. K. Leko, Fiz. Khim. Stekla, 5, 258 (1979).
18) D. R. Bassett, E. A. Boucher, and A. C. Zettlemoyer, J. Mat. Sci.

7, 1379 (1972).
19) G. S. Meiling and D. R. Uhlmann, Phys. Chem.Glasses 8(2), 62 (1967).
20) J. Williamson and F. P. Glasser, Phys. Chem. Glasses 7(4), 127 (1966).
21) P. P. Bihuniak, J. Am.Ceram.Soc. 66(10), C188 (1983).
22) これらのパラメータは報告書には記載されていないため，元データから推測した.
23) D.-L. Kim and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 279, 179 (2001).

第7章 結語

本研究は，シリカガラスがアルカリ金属塩と接触した際の失透特性を明らかにすることを目的とした．失透の研究に先立ち，非晶質シリカの形成過程を調べた．失透に関する研究は，これまで 1300 °C 以上での研究が主であった．しかし，実際の応用では金属イオンを含む不純物が接触することで，より低温で失透することが問題となる．そこで，本論文では，シリカガラスに食塩（NaCl）や水酸化ナトリウム（NaOH）を接触させた際の失透特性を調べた．それをもとに，シリカガラスの失透メカニズムのモデルを提案した．具体的内容は以下のとおりである．

第 1 章では，研究の背景について，本研究の焦点となるシリカガラスの基本的な性質，用途，製造方法等およびシリカガラスの結晶化によって生じる失透とその先行研究を紹介し，本論文の研究目的を述べた．特に，シリカガラスの失透は，その発現によってシリカガラス製品の寿命を左右することになる．そのため，失透メカニズムの解明は電子デバイス製造や化学プラントの構造材等でのシリカガラスの利用に対して極めて重要である．しかし，失透が発生する要因は多岐にわたることから，現状では系統的な研究成果は少ない．

第 2 章では，低温（≈300 ℃）での SiO_2 成膜や合成シリカガラスを製造する際の液体原料として用いられている TEOS（Tetraethoxysilane）の気相分解過程について調べた．低温での SiO_2 形成に用いられる RF プラズマ CVD 法のプラズマ中での気相分解過程を質量分析によって調べた．SiO_2 膜堆積過程や熱処理過程の中で SiO_2 内部に含有する不純物の傾向と比較した．TEOS の分解の電子エネルギー依存性の結果から，電子エネルギー7 eV 程度で C_2H_5 を脱離することで開始されることを示した．これまで酸素による分解が支配的で電子衝突の TEOS の分解への寄与は小さいものとされてきた．TEOS プラズマの質量分析によって，低パワー(5 W)の放電であっても，電子衝突によって基本的な分解が進行していることを明らかにした．一方，酸素を含まない TEOS/He では，プラズマ中に高分子の中間体が観測された．さらに，同条件での堆積膜中に C や H を含んだ不純物が多く残留していた．このことから，酸化を伴わない TEOS の分解では ethoxy 基を多く含んだ中間体を分解しきれないことがわかった．最後に TEOS/O_2 プラズマの質量分析を行った結果，非酸化プロセスとは異なり，高分子の中間体が測定限界以下になった．このことから，十分な酸素が反応雰囲気中に存在する場合は，酸化プロセスが TEOS の分解の主要反応であることを解明した．一方で，H_2O (18)の信号は大きく増加していた．このことから，酸化プロセスの中で，SiO_2

膜に取り込まれやすい水が生じていることが明らかとなった．TEOS/O_2 プラズマ CVD 法は熱 CVD 法等の非プラズマプロセスとは異なり，TEOS の電子衝突と酸化によって気相中で SiO_2 に近い形にまで分解されて膜堆積に至るものと考えられる．このことから，酸化プロセスでは，容易に H_2O が生成され，その結果，SiO_2 の表面には NaCl との反応に対して活性な Si-OH 結合が生じることが予想される．

第 3 章では，NaCl 結晶粒とシリカガラスを接触させ，各種シリカガラスの失透（結晶化）について調査を行った．この章はシリカガラスの失透発生の起点となる実験的な成果を中心に述べた．主な結果を以下に示す．

- NaCl 粒が置かれた点から二重円構造を呈しながら失透が拡大する．
- 失透したシリカガラスの失透領域の中心部の深さは加熱時間の平方根に比例した．
- 熱処理による失透深さの温度依存性から，$T_c \approx 1000$ ℃を境にして失透が深さ方向に急激に増加した．
- 失透深さの増加は，製造方法や OH 含有量の異なるシリカガラス種の間では差がみられなかった．

NaCl と直接接触したシリカガラスの失透では，1000 ℃付近に存在する特性温度を境にして失透の仕組みが変化しているものと考えられる．

第 4 章では，塩素（Cl：1000 ppm）を含むシリカガラスの失透特性を調べた．失透量は，シリカガラスの研磨面と NaCl 結晶粒を接触させて，熱処理温度を変えて成長させた結晶化領域の深さから評価した．失透特性は，OH 量の異なる Cl を含まないシリカガラスのデータと比較した．前章では，失透領域の中心部の深さである失透深さが $T_c \approx 1000$ ℃で急激に増加することを示した．しかし，Cl 含有シリカガラスでは，T_c 以上の温度域での深さ方向への失透の進展が，他のシリカガラスに比べて 50%近く減少した．Cl 含有シリカガラスは，特に T_c よりも高い温度での失透抑制効果があることが明らかとなった．しかし，本論文では，データを示すことはできたが，そのメカニズムを明らかにするには至っていない．今後，研究を継続していく必要がある．

第 5 章では，シリカガラスと NaOH を直接反応させることによって，これまでよりも低温領域（200～1000℃）での熱処理での失透について調べた．背景として，シリカガラスの失透が，溶融した NaCl とシリカガラス表面の Si-OH 構造との反応で生じる NaOH によって促進される可能性が示されたためである．700℃以下では，NaOH とシリカガラスとの反応によって生成された水ガラスを介して内部に Na が取り込まれる．800℃以下ではシリカガラスの結晶化過程での前駆体となるケイ酸ナトリウムの生成が確認された．700℃以上

で，石英（Q）とクリストバライト（C）が観測された．900℃以上の温度では，クリストバライト（C）とトリディマイト（T）のみが観測された．これまでの NaCl との反応では 700℃での SiO_2 結晶は観測されていない．ケイ酸ナトリウム生成の要因として，今回の NaOH と反応した場合の Na イオン濃度が，NaCl-PP プロセスの 18 倍以上であることがあげられる．さらに，NaOH が潮解性を持つことから飽和水溶液状で反応することにより，水分子が反応に関与していることも一因である．NaCl とシリカガラスの反応（NaCl-PP）では，NaCl の融点以下で反応することが不可能である．しかし，NaOH とシリカガラスの反応（NaOH-PP）では，NaOH は H_2O 分子と一緒にシリカガラス内部に導入されることから，700℃以下の低温でもシリカネットワークが切断され，石英（Q）およびクリストバライト（C）の成長が可能であると考えられる．Na が不純物としてシリカガラスと反応することにより，結晶化温度が 700℃もしくは更に低温に存在する可能性が示唆された．

第 6 章では，前章までの結果に対して，新たな実験結果と考察を加えた．それに基づきシリカガラスと NaCl が接触して反応した際の，以下のような失透メカニズムのモデルを提案した．

(i) NaCl の結晶粒は，NaCl の融点（801℃）以上の温度で溶融する．溶融後，直径約 1.5cm の円形領域を形成する．

(ii) 表面の Si-OH 構造と溶融した NaCl が反応して表面から約 40 μm以内にソーダシリケートガラス層が生成する．

(iii) 表面に Si-OH 構造を有するシリカガラスは溶融 NaCl と反応して NaOH が生成する．さらに，NaOH がシリカガラスと反応してソーダシリケートガラスが生成する．その結果，表面ソーダシリケート層に対する溶融 NaCl の親和性が初期表面よりも弱くなるため，溶融 NaCl は直径約 1 cm の円に収縮する．

(iv) SiO_2 結晶は，表面の欠陥によって成長が促進される．熱処理の初期段階に表面のソーダシリカガラス層から約 40 μm の深さに成長する．

(v) 円形領域の直下では，溶融した NaCl，H_2O，およびソーダシリケートガラス間で反応が生じ，NaOH の生成を伴いながらソーダシリケートガラス層が成長する．このプロセスは，主に約 1000℃以上の高温で進行する．

(vi) 表面結晶層と境界ソーダシリケートガラス層の界面から SiO_2 結晶が成長する．表層の SiO_2 結晶は主にクリストバライトである．Na^+ の存在下で

はトリディマイトへの相転移が進行する.

(vii) 大部分の Na^+は，結晶化の際に結晶層から境界ソーダシリケートガラス領域に押し出される形でシリカガラス内部へ導入されていく.

謝 辞

本論文をまとめるにあたり，福井大学大学院 工学部・工学研究科 物理工学講座 葛生伸教授には，研究当初より不肖未熟の自分に対して，多くの時間を割いていただき，懇切丁寧なご指導を賜りましたことに心より感謝申し上げます．福井大学 産学官連携本部 米沢晋教授，同大学院 工学部・工学研究科 材料開発工学講座 内村智博教授には，本論文に対して多くの有益なご助言を賜りましたことに，深く感謝申し上げます．

福井高専に技術職員として着任以来，研究活動の扉を開いていただき，以後も研究遂行のための物心両面にわたるご支援とご指導および力強い励ましを賜り続けた福井工業高等専門学校 柴田明教授，沖村邦雄教授（現 東海大学工学部）に心より感謝申し上げます．井上昭浩教授には，本研究を行う上で，研究環境の構築と本テーマへとつながる多くのご縁と最大のご支援を賜りました．ここに心より感謝申し上げます．松田政信教授，故 澤井達夫教授，藤原正敏教授には，自分が技術職員として研究を継続していく中で，精神的な支柱を与えていただきました．心より感謝の意を表します．

本研究で用いたシリカガラスサンプルの提供および研究全般に対してのご助言ならびにご支援を賜りました東ソー・エスジーエム株式会社の堀越秀春 博士をはじめとする同社の方々に深く感謝申し上げます．

本論文の失透過程のモデルを考察する上での鍵となった真空電気炉の導入支援およびガラスの物性に関して常に貴重な御助言をいただいた大分工業高等専門学校 池田昌弘講師に深く感謝致します．

技術職員（技官）として着任以来，研究環境の提供と共に温かいご支援をいただいた電子情報工学科ならびに先生方に対し，深く感謝致します．現所属である教育研究支援センターの歴代センター長ならびに技術長をはじめとするセンター職員の方々からは，常に多くの励ましとご支援をいただきました．心より感謝の意を表します．

本研究での実験への協力ならびに研究の楽しさや喜びを共有してくれた上出充氏をはじめとする歴代の卒業研究生の皆様に深く感謝の意を表します．

本論文の提出に関連してお世話になった全ての人々に対し，改めて深く御礼申し上げます．

最後に，亡き父にこの論文を捧げるとともに，苦労をかけた母，支えてくれた弟夫婦，自分に笑顔と元気を日々与え続けてくれた家族がいなければ，研究を継続することは出来ませんでした．心より感謝します．