講座

シリカガラスの基礎と新展開

今井 宏 明

慶應義塾大学理工学部応用化学科 横浜市港北区日吉 3-14-1 (〒223)

(平成 8 年 4 月 12 日 受理)

キーワード：シリカガラス，石英ガラス，二酸化シリコン，非晶質，光学材料，光ファイバー

Fundamentals and recent developments of silica glass

Hiroaki IMAI

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Keio University, 3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223

(Received April 12, 1996)

Key words: silica glass, silicon dioxide, amorphous material, optical material, optical fiber

1. はじめに

非晶質の二酸化シリコンであるシリカガラスは、一般には、「石英ガラス」、「熔融石英」などとして知られている。「石英」あるいは「クォーツ」というように結晶のように呼ばれる場合も多く、「石英管」、「石英窓」、「石英基板」といった場合、これはシリカガラスである。一方、結晶としての「石英」が工業材料として用いられているのは水晶振動子くらいであろう。シリカガラスは、分光測定用の特殊なセル、プリズムや窓材、あるいは普通のガラスと比べて極めて高価な耐熱性ガラス器具といったイメージが強い。ところが、実はシリカガラスは現代人の生活に極めて身近な材料である。通信に必要な光ファイバー、コンピュータの心臓部であるシリコン半導体の絶縁やパッケージあるいはその製造における容器など現代社会の重要な部分にシリカガラスは欠くことができない。

シリカガラスが現代社会に不可欠な材料である理由は、優れた化学的、熱的、光学的、電気的性質、そして半導体として極めて有用なシリコンとの相性の良さにある。優れた物性からシリカガラスは「ガラスの王様」と言われるが、その実体は「 SiO_2 」で表される酸素とシリコンのみの単純な組成のガラスである。ところが、組成が単純でありながら、あるいは単純であるがゆえにシリカガラスは多様な顔を持つ。また、シリカガラス周辺の技術には近年大きな進歩が見られ、さらにこの進歩を基礎に新たな展開が始ま

っている。本講座では、そのようなシリカガラスの性質を述べるとともに新たな展開について紹介する。シリカガラスについては、既に多くの総説¹⁻⁴⁾や成書⁵⁾があるので、ここでは、一般に「石英ガラス」として商品化されているバルク体ばかりでなく、薄膜やファイバーなどを含めた光学材料としてのシリカガラスに焦点を当てる。

2. シリカガラスの基礎知識

2.1 組成と構造

シリカガラスは基本的に非晶質の二酸化シリコンであり、その純度は実用の透明シリカガラスにおいて99.9%以上である。非晶質であることから、その構造には長距離秩序（あるいは並進対称性）が欠如しているものの短距離秩序は結晶性シリカと大差がない。シリカガラス中のシリコンは酸素 4 配位で正四面体（図 1）を構成し、酸素はシリコン 2 配位で、これは結晶性のシリカである水晶（石英）やクリストバライトと変わらない。Si-O 距離は $1.62 \pm 0.10 \text{ \AA}$ 、Si-O-Si 結合角 θ は 144° を中心に $120\text{--}180^\circ$ までの分布を持っていることが、X 線回折による動径分布関数⁶⁾や $^{29}\text{Si-NMR}$ ⁷⁾から推定されている。結合距離と結合角度のわずかな分布の結果としてシリカガラス全体の構造は SiO_4 四面体を単位とする 3 次元無規則網目構造⁸⁾（図 2）となる。

図1 (a) SiO_4 4 面体単位, (b) 隣接する単位は酸素原子 1 個を共有する (●: シリコン原子, ○: 酸素原子)

図2 無規則網目構造の平面モデル (▲: SiO_4 4 面体単位構造)

2.2 基本的物性

2.2.1 熱的および化学的性質

光学材料としてのシリカガラスの優秀さは、熱的な安定性、化学的な耐久性に裏打ちされたものである。シリカガラスの熱膨張は非常に小さく、線膨張係数は $5.5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ で通常のガラスの約 1/20 である。また、高温における粘性が高く、 1200°C 程度までの実用に耐えうる。しかし、高粘性は融液状態における均一化を妨げるため、脈理などの巨視的な不均質が生じる原因にもなる。化学的には、フッ酸や高濃度のアルカリ溶液には侵されるものの、一般的な耐久性は高く、特に耐酸性に優れる。このような熱的安定性、化学的耐久性により、どのような環境下においても寸法の安定性がよく表面が侵される可能性が小さいため、シリカガラスは極めて優秀な光学部材となり得てい

る。

2.2.2 光学的性質

シリカガラスは紫外から近赤外領域の光学材料として極めて重要な役割を担っている。これは、シリカガラスが $160 \sim 4000 \text{ nm}$ の広い領域で透明なためである。しかし、図 3 に示すように、紫外あるいは赤外で透過領域がシリカガラスより広い物質は数多く存在する (付録 1)。また、シリカガラス中に含まれる金属不純物や OH 基などが透明領域でも光透過を阻害する要因となる。それにもかかわらず、紫外域では他の光学材料よりも頻繁に用いられ、また、近赤外域でもファイバーとして光通信などに利用されている。この理由は、シリカの熱的、化学的および光化学的安定性と、ガラスであることによる均質性、製造および加工の容易さにある。さらに、高純度化などの不完全構造の制御に成功したことも重要な要素である。シリカガラスは、「物質」としてよりもコストや取り扱いの容易さを含めた「材料」として優れているのである。

2.3 シリカガラスの種類と製法

単純な組成でありながらシリカガラスの種類は実に多彩であり、したがって、用途に応じた取り扱いが必要となる。まず第一にその形態から、バルク、ファイバー、薄膜に分けられ、表 1 に示すような用途に用いられる。第二に、原料および製法によって表 2 のように分類される。これは、原料や製法が、不純物を含めたガラスの「不完全性」に影響を与え、実際の物性に反映されるためである。金属不純物と OH 基がシリカガラスの物性にもっとも影響を与える存在である。天然に産出する水晶や石英砂を原

表 1 形態によるシリカガラスの分類

形態	バルク	ファイバー	薄膜
主な用途	半導体製造用 (天然系) 光学材料 (主に合成系) 理化学用容器, 耐熱管	光通信 (合成) 断熱材	絶縁膜 保護膜 光導波路

図3 各種固体の透明領域

表2 原料および製法によるシリカガラスの分類

分 類	溶融シリカガラス			合成シリカガラス			
	無水	→	有水	無水	→	有水	
原 料	天然系（水晶、ケイ砂）			合成系（ SiCl_4 など）			
製 法	真空溶融	アーク溶融	火炎溶融	スート法(脱水)	プラズマ酸化	スート法	火炎加水分解
OH 基 (ppm)	～1	～10	100～300	<1	～1	～100	～1000
不純物 (ppm)	金属不純物～10*			金属不純物<1 Cl～100			
特 徴	←耐熱性良・低コスト→			←高純度→			
	酸素欠乏			酸素欠乏			
用 途	←赤外透過良→			←赤外透過良→		←紫外透過良→	
	半導体製造プロセス			光学用 (IR)・光通信		光学用 (UV)	

* 不純物の例 (ppm) Al: ～10, Na: ～1, K: ～1, Fe: ～1, Ti: ～1

料として製造されたシリカガラスには Al, Na, 遷移金属を中心とする金属不純物が数～10 ppm 以上含有されており、高純度の四塩化シリコンなどを原料として製造されたものと区別される。前者を「溶融シリカガラス」、後者を「合成シリカガラス」と呼ぶ。溶融シリカガラスの製法には、アークや抵抗加熱を用いた電気溶融と酸水素火炎などを用いた火炎溶融がある。合成シリカガラスの製法には、酸水素火炎加水分解、プラズマ酸化などによる直接合成法のほか、火炎加水分解でシリカ微粒子（スート）から成る多孔体を作製した後これを再溶融してガラス化するスート法がある。酸水素火炎を用いる製法では数百～1000 ppm 程度の OH 基が含有され、一般に「有水シリカガラス」と呼ばれる。電気溶融およびプラズマ酸化では OH 基濃度は数 ppm 以下で「無水シリカガラス」と呼ばれる。ただし、「有水」「無水」に具体的な境界はない。スート法によるシリカガラスの OH 濃度は100 ppm 程度で、酸水素火炎を使う方法としては比較的少なく、また、スート多孔体の時点で塩素系ガスなどによって脱水した場合は1 ppb 以下にすることも可能である（各製法の詳細は付録2を参照）。無水溶融、有水溶融、有水合成、無水合成をそれぞれタイプ I, II, III, IV⁹⁾と呼ぶことがあるが、スート法、ゾルゲル法などの新規合成法の開発にともない、この呼称はあいまいになってきた。図4に、各シリカガラスの光透過特性を示す⁵⁾。理想的には160～4000 nm において透明であるが、溶融シリカガラスでは金属不純物によって紫外的に吸収が生じる。さらに溶融品は原料水晶粉の痕跡により均質性に劣るため、光学用としては主に合成シリカガラスが用いられる。OH 基はガラスの粘度を低下させるとともに近赤外域2.7 μm に吸収を生ずる。したがって、一般に「無水シリカガラス」は「有水シリカガラス」に比べて耐熱性および近赤外の透明性に優れる。

2.4 シリカガラスの不完全性

2.4.1 不完全性とは

単純なシリカガラスの中にも様々な不完全性、すなわち

図4 各種シリカガラスの透過率の波長依存性

I：溶融無水，II：溶融有水，III：合成有水（火炎加水分解），IV：合成無水（スート脱水）

「欠陥」が存在する。不完全性は、 SiO_4 四面体の無規則網目構造からのずれとして定義され、組成に関するものと構造に関するものがある。組成の不完全性としては、これまで示してきたような1000 ppm 以下の濃度の不純物のほかに、 $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$ のレベルでの化学量論組成 $\text{Si} : \text{O} = 1 : 2$ からのずれがある。シリカガラスの多様性は、原料や製法に由来する構造や組成の不完全性の差として理解することができる。すなわち、

原料・製法→組成・構造の不完全性→物性の多様性

と表される。また、シリカガラスの今後の発展の基本は、この不完全性の制御と利用である。

2.4.2 不純物

主な不純物としては水素、金属不純物および塩素がある（表3）。水素は主に OH 基として存在し、原料や溶融時の酸水素火炎に由来する。火炎を用いた製造法によるガラスにおいて OH 基濃度は数百～1000 ppm である。OH 基は、 Si-O 網目構造を切断することからガラスの粘度を低下させ、また、 O-H の振動により近赤外域2.7 μm に吸収を生ずる。水素は Si-H および H_2 分子としても存在することが知られる。 H_2 分子及び OH 基は通信用光ファイバ

表 3 組成の不完全性 (不純物)

不純物	形態	主な性質	起源
水素	$\equiv\text{Si}-\text{OH}$	2700 nm 付近に吸収帯 紫外端の長波長へのシフト 粘度の低下	酸水素火炎 原料
	$\equiv\text{Si}-\text{H}$	E' センターの前駆体	
	H_2	常磁性欠陥の修復	
金属		紫外領域に吸収 (遷移金属)	天然系原料
塩素	$\equiv\text{Si}-\text{Cl}$	粘度の低下	原料 (SiCl_4)

一の損失増加の原因としてその除去が研究されたが¹¹⁾, 最近では紫外光による劣化を防ぐことが見出され積極的に導入される場合もある.

溶融シリカガラスでは天然系原料に由来する Al, アルカリ, Fe, Ti などの金属が数~数十 ppm 含まれる. 一方, 合成シリカガラスでは金属不純物は 1 ppm 以下であるが, 原料として四塩化シリコンを原料とするため塩素が Si-Cl として 100 ppm 程度存在する.

シリカガラスへの機能性付与のため不純物がドーパされる場合がある. 例えば, 通信用光ファイバーや導波路では, 屈折率制御のために数%の Ge (屈折率増加) や F (屈折率低下) などが, また, 光増幅のために Er などの希土類元素が添加されている.

2.4.3 化学量論組成からのずれ

製法に依存して $10^{16-18} \text{ cm}^{-3}$ 程度の化学量論組成からのずれ, すなわち酸素の過剰や不足が生じ, これが欠陥となる (表 4). プラズマ酸化や火炎加水分解において酸素過剰雰囲気中で合成されたガラスでは, 酸素過剰型の欠陥であるパーオキシリンケージ ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) ($\equiv$ は酸素との 3 配位を示す.) や格子間酸素分子が存在する. 酸素分子は 250 nm より短波長の励起によりオゾン (O_3) に変化することが示されている¹²⁾. また, 真空中での溶融やスート法において脱水処理をおこなったガラスには酸素欠乏型欠陥である Si-Si 結合や酸素空孔 ($\equiv\text{Si}\cdots\text{Si}\equiv$) が含有される. OH が多量に存在するシリカガラスでは, 酸素過剰や酸素不足による欠陥が生じにくい傾向があり, したがって, 酸素過剰型あるいは酸素欠乏型になるのは主に無水シリカガラスである.

2.4.4 構造の不完全性

酸素の過不足などは構造の不完全性でもあるが, ここでは特に, 常磁性欠陥とリング構造について述べる (表 5). 電離放射線 (γ 線, X 線, 電子線) や真空紫外光による電子励起, サブバンドギャップの紫外レーザの 2 光子吸収¹³⁾, さらにイオンなどの照射による原子のはじき出し (ノックオン) によって常磁性の欠陥が生成する. 主な常磁性欠陥としては, E' センター ($\equiv\text{Si}\cdot$) ($\cdot$ は不対電子を示す), 非架橋酸素センター (NBOHC) ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$), パーオキシラジカル (POR) ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$) などがある. 常磁

表 4 組成の不完全性 (化学量論組成からのずれ)

種類	形態	主な性質
酸素過剰	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv$	真空紫外領域に吸収, POR の前駆体
	O_2	真空紫外領域に吸収, POR, O_3 の前駆体
	O_3	260 nm に吸収, 650 nm に蛍光
酸素欠乏	$\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$	165 nm に吸収, E' センターの前駆体
	$\equiv\text{Si}\cdots\text{Si}\equiv$	248 nm に吸収, 288 nm に蛍光, E' センターの前駆体
	$\equiv\text{Si}:$ (2 配位シリコン)	240 nm に吸収, 400 nm に蛍光

表 5 構造の不完全性

種 類	形 態	性 質
常磁性欠陥	$\equiv\text{Si}\cdot$ (E' センター)	215 nm に吸収
	$\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$ (非架橋酸素センター)	620 nm に吸収, 650 nm に蛍光
	$\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{O}\cdot$ (パーオキシラジカル)	
	その他 (架橋酸素の正孔捕獲中心など)	
リング構造	平面 3 員環	606 cm^{-1} ラマンピーク
	平面 4 員環	495 cm^{-1} ラマンピーク

性欠陥の生成は, 前述の酸素過剰および酸素欠乏などの欠陥が前駆体となる場合と通常の Si-O ネットワークの開裂による場合が考えられる¹⁴⁾ (付録 3). $\equiv\text{Si}-\text{H}$ や $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ などは E' センターの前駆体, 酸素過剰の欠陥は POR の前駆体であり, 照射によって容易に常磁性欠陥に変化する.

シリカガラスには中距離構造とも呼べる Si-O 平面 4 員環および 3 員環のリング構造が知られている¹⁵⁾. これらは放射線照射をおこなったガラスやシリカゲル-ガラス中間体に多く存在し, ラマン散乱によって観測される. シリカガラスは基本的に 6 員環で構成されていることが X 線回折の結果などから示唆されていることから^{16,17)}, これらの 4 および 3 員環も構造の不完全性と考えることができる.

2.4.5 不完全性と光物性

これまで述べてきた不完全性, すなわち欠陥のいくつかはバンドギャップに内にエネルギー準位を形成し, それぞれ固有の吸収帯や蛍光を示す着色中心となる^{12,18-20)}. したがって, 欠陥はシリカガラスの光透過特性に大きな影響を及ぼす. 図 4 に示したように, 溶融シリカガラスでは金属不純物によって 300 nm 以下の透過が低下し, 有水シリカガラスには $2.7 \mu\text{m}$ に OH 基による吸収が見られる. したがって, 溶融シリカガラスは紫外域, 有水シリカガラスは近赤外域の用途には向かない. 紫外~真空紫外域においても図 5 に示すような欠陥による吸収が見られる²¹⁾. 図

図5 紫外～真空紫外領域における不完全構造による吸収
 Urbach Tail: シリカガラスの本質吸収端
 ODC(I): Si-Si 結合 ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), ODC(II): 酸素空孔 (10^{15} cm^{-3}), High-OH: OH 基 ($6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), Low-OH ($1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), E' center: E' センター (10^{15} cm^{-3}) (カッコ内は図に示した吸収を生じさせる欠陥密度)

4, 5 および表 3～5 から, シリカガラスの光学的性質が不完全性に影響されることが理解できる。

照射による光吸収帯の生成は, レーザなどの強力な光源を用いる場合, あるいは原子力や宇宙における利用において重要な問題である。E' センターは215 nm, O_3 は260 nm¹²⁾, NBOHC は600～630 nm²⁰⁾ にそれぞれ吸収を示すので, 紫外～可視域での使用にあたってはこれらの欠陥の生成に留意する必要がある。O₃ や NBOHC は650 nm の赤色蛍光の原因ともなる。酸素欠乏型や酸素過剰型のシリカガラスは≡Si-Si≡や酸素分子を含有することから真空紫外域に吸収を示すばかりでなく, これらの欠陥が照射により E' センターや O₃ に変化し新たな吸収帯を形成するため, 短波長レーザ用の光学用途には適さない。一方, 高濃度の OH 基を含む有水シリカガラスでは前駆体となる欠陥が少なく, また, 放射線照射などによる常磁性欠陥の生成が抑制される傾向がみられる²¹⁾。それぞれの欠陥の特質と製法との相関を理解し, 用途に応じたシリカガラスを選択することが重要である。

2.4.6 巨視的不均質性

これまでに述べた欠陥は微視的な不完全性であったが, 巨視的な不完全性も実用上問題となる。泡や異物が巨視的欠陥の代表として挙げられるが製造技術的に解決されているので, ここでは主に屈折率の分布に着目する。シリカガラスの屈折率は589 nm で1.458であり一般の光学ガラスに比べて小さい。ガラス塊の中では 10^{-5} オーダーの屈折率の分布が生じることがある。この原因としては OH 濃度や Cl 濃度の分布, 熱履歴の分布, 歪みなどが挙げられており, 微視的な不完全性の集中が巨視的な屈折率の分布

として現れると考えることができる。

水晶などの粒子を原料とする熔融シリカガラスではグラニュラリティ (粒状構造) と呼ばれる数百 μm オーダーの痕跡が残る⁵⁾。これは, シリカガラスは熔融温度においても粘度が高いため, 原料粒子の結晶構造がある程度残存するためと考えられている。面状の屈折率の不均質は脈理と呼ばれる。脈理部分は OH 濃度が高く, 熔融時の温度や燃焼条件の変化およびガラスの流れによって形成されるもので, 熔融品にも合成品にも見られる。プリズムなどには脈理のないシリカガラスが要求され, 脈理の除去のために横型浮遊帯域溶融法²²⁾が用いられる。この方法では, 両端を回転できる旋盤で保持した棒状のシリカガラスの中間部分をバーナ火炎で軟化点 (～1600°C) 以上に加熱した状態でひねりを与えることにより均質化がおこなわれる。

2.5 用途

紫外光あるいは近赤外光の制御に関するレンズやプリズムなどの光学系の材料としてシリカガラスは欠くことができない。高い光透過率と均質性, 適当な屈折率と分散などが光学材料として求められ, 実用的には, さらに, 成形性, 化学的, 光化学的, 熱的, 力学的安定性が要求される。これらの点で極めて優れた材料として, 主に火炎加水分解直接法あるいはスート法によって製造された有水合成シリカガラスが用いられる。通常品はミラー基板, マスク基板, 窓材およびシリコン半導体デバイスにおけるリソグラフィのパターン露光用フォトマスク基板などに使用される。高い均質性の要求されるレンズや窓材用途には一方向無脈理のガラスが, プリズム, コーナーキューブ, ビームスプリッター用には三方向無脈理のガラスが使われる。

OH 基が存在すると2.7 μm に吸収が生じるため, 近赤外光を利用する光通信用ファイバー, ランプアニール用窓材, 分光用セルなどには無水の合成シリカガラスが用いられる。ハロゲンランプ, 水銀ランプキセノンランプの管材には安価な電気溶融シリカガラスが用いられるが, 172 nm の真空紫外光を発する誘電体バリア放電 Xe₂ エキシマランプには合成シリカガラスが使われている。

3. シリカガラスの新たな展開

3.1 新たな展開の背景

高純度化なシリカガラスは, その優れた物性から広い範囲で利用されているが, さらに今後, 新たな発展をする可能性を持っている。その可能性の多くは高純度化されたシリカガラスへの各種の不純物添加や欠陥形成による物性制御および高機能化に基づく。すなわち,

高純度化 + 不純物添加・欠陥形成 → 新機能

と示すことができる。この点は, 高純度の材料に不純物を添加して物性制御をおこなっているシリコン半導体と状況が似ている。今後の新展開の背景として, 高純度化と不純

物添加を目指して開発された通信用光ファイバーの技術がある。これ自身は既に確立されたものであり新たな展開とは言えないが、材料制御の基礎として重要である。

3.2 光通信ファイバー

3.2.1 基礎²³⁾

光通信用シリカガラスファイバーは、1970年米国のコーニング社が20 dB/kmのファイバーを実現して以来研究が進められ実用化されてきた。現在、その低損失、大容量という優れた伝送特性から、世界の主要通信幹線網のほとんどに使われている。この光ファイバーの開発は低損失化の歴史である。材料の透過率の限界はレーリ散乱と赤外吸収端によって決まり、シリカガラスでは最低損失波長が1.55 μm であるが、金属不純物およびOH基の吸収（第2、第3高調波振動による）が障害となる。そのため、前述したようなスート法および内付法など各種の新合成法が開発され、金属不純物の減少はもちろんのこと、OHが1 ppb以下まで低減され、現在の損失は理論限界値に近い0.2 dB/kmである。ほぼ同時に進められていた多成分ガラスによる光ファイバーが低損失化に行き詰まり長距離用通信には向かなかった理由は、原料の精製や製法の点で高純度化が困難であったためである。

図6に示すように、光ファイバーは光を中心部のコアに閉じこめて伝播させるため、コアの屈折率をそれを取り囲むクラッドより増加させる必要がある。この1%程度の屈折率制御のため不純物の添加技術が開発された。数%のGe, P, B, Al, Tiなどのドーピングによりコアの屈折率を増加させ、クラッドには純粋なシリカを用いる場合と、Fのドーピングによりクラッドの屈折率を低下させ純粋なシリカをコアに用いる場合がある。

3.2.2 Er ドープファイバーアンプ

ファイバーへの不純物添加技術は機能性素子へと応用されている。例えば、光ファイバーのコアに希土類イオンをドーピングすることにより、それらのイオンからの誘導放出を用いた光増幅が可能である。希土類の中でも Er^{3+} は誘導放出の波長として1.53~1.55 μm の遷移線があり、この波長帯が光通信の最低損失波長帯にあるため光通信用アンプ

として実用化されている²⁴⁾。このEr ドープ光ファイバー増幅器は強度変調ばかりでなく、比較的高出力のパルスが必要とするソリトンの発生と伝播にも適している。

屈折率の変化のためにGe, Fなどをドーピングする場合は問題にならないが、増幅など希土類イオンの発光特性を利用する場合には、その配位子場の制御が必要となる。特定の発光を利用するためにはイオンを単にシリカガラスに導入するだけでは不十分であり、その周囲の環境を制御しなければならない。 Nd^{3+} などをドーピングしたレーザ発振用シリカガラスについて配位子場制御が検討され²⁵⁾、PあるいはAlの共ドーピングが希土類イオンの発光特性の改善に効果的であることが示された。PやAlの原子はシリカガラス中で希土類イオンに選択的に配位すると考えられている(図7)。ファイバーに希土類を加える場合には屈折率増加と配位子場の制御の点から共ドーピングされる組成が検討されている。

3.2.3 薄膜導波路

光ファイバー通信システムを展開する上で分岐、フィルタおよびスイッチなどの光部品が必要であり、小型、高信頼性およびファイバーとの材料の整合性からシリカガラス系薄膜導波路によるプレーナ光回路(PLC: Planar Lightwave Circuit)が有望である²⁶⁾。薄膜導波路は、図8²⁷⁾に示すような基板上の光導波路であり、基板上へのガラス膜の堆積と反応性イオンエッチングの組み合わせで形成される。シリカガラス膜の堆積方法としては、光ファイバーの製造技術を応用したスート法(火炎堆積法, Flame Hydrolysis Deposition: FHD)やCVD, スパッタ法などが研究されている。コア部分の屈折率を高くするためTiやGeを添加することはファイバーと同様である。基板は単結晶シリコンが電子回路/光回路を混成する点で適して

図6 光ファイバーの屈折率分布
(SI: ステップインデックス, GI: グレーデッドインデックス)

図7 共ドーパントの構造的役割のモデル

(a) Nd イオンの単独ドーピングの場合、Nd イオンは歪んだシリカネットワークに取り囲まれているか会合している、(b) Al が Nd イオンの周りに配位し構造が緩和されている

図8 各種平面導波路の構造 (屈折率 $n_2 > n_1 > n_0$)

いる。FHDは SiCl_4 や TiCl_4 を火炎中で加水分解し、ガラス微粒子を基板上に堆積させた後 1250°C 程度の熱処理で透明化する方法で、 0.1 dB/cm 程度の低損失のものが得られている。ファイバーと同じく Er ドープをおこなうことにより、単一基板上に光集積回路を実現することも検討されている²⁸⁾。

3.3 紫外光学用材料

LSIの高集積化にともないDRAMのデザインルールが小さくなり、量産の始まっている16MDRAMでは $0.5\mu\text{m}$ の線幅が要求される。このような解像度を光学式ステッパによる露光で実現するため、短波長光源として超高圧水銀灯のg線(436 nm)からi線(365 nm)が主力となってきた。さらなる集積度と向上のためには解像度を上げる必要があり、そのための光源としてはKrFエキシマレーザ(248 nm)やArFエキシマレーザ(193 nm)の利用が検討されている。現在、KrFレーザを用いた $0.25\mu\text{m}$ の解像度のステッパが発売され、256M~4GDRAMの製造に使用されると思われる²⁹⁾。ステッパに用いられる光学材料には、使用波長における透過率(10 mm厚)99.0%以上、口径 $150\text{ mm}\phi$ 以上、3方向に脈理が無く屈折率差 1×10^{-6} 以下、 500 mJ/cm^2 のエネルギー密度に耐えること、 $100\sim 500\text{ nm}$ 域で蛍光をださないことなど非常に厳しい仕様が要求される³⁰⁾。

紫外光用の光学材料としては、シリカガラスの他に CaF_2 などのフッ化物結晶が知られているが、均質性が高く大きな材料が得られる点などからシリカガラスがステッパ用として優れている。理想的なシリカガラスでは、KrFおよびArFエキシマレーザの波長において透明であるが、不完全性による吸収が問題となる。また、レーザはエネルギー密度が大きいため2光子吸収によって欠陥が生成し¹³⁾新たな吸収や蛍光の原因となる。特に 215 nm 近傍の吸収をもつ E' センターの生成が実用上問題である。照射による欠陥の生成はシリカガラス中に存在する固有の

不完全性に依存するためその制御をおこなうことが重要である。例えば、 $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ や $\equiv\text{Si}-\text{H}$ は E' センターの前駆体となるため極力低減しなければならない。しかし、 E' センターは前駆体を減少させても生成を完全に抑えることはできない¹⁴⁾。一方、OHを多く含有するガラスでは欠陥の生成が少なく、さらに照射後に E' センターが減少する傾向が見られる²¹⁾。これは、水素原子あるいは分子との反応により E' センターが終端されるためと推測される。このような観点から、紫外レーザ用にはOH基を多く含有する有水合成シリカガラスが適する。火災加水分解法が合成法として有効であるが、火災が水素過剰や酸素過剰になると欠陥が生じるためレーザ耐性が劣ることになる³¹⁾。レーザ耐性を改善するため、シリカガラスへ水素分子が導入される場合がある³²⁾。10 atm程度の高圧下数百 $^\circ\text{C}$ での加熱によって、水素ガスを $5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-3}$ 以上導入されたガラスは高いエキシマレーザ耐性を示す。

計測、医療分野でエキシマレーザの応用が検討されており、導波系としてシリカガラスファイバーが重要である。ファイバーの場合にも200 ppm以上のOHを含むガラスはKrFエキシマレーザ照射による劣化が少ないという報告がある³³⁾。Xe₂エキシマランプの窓にもシリカガラスが用いられている。このランプの波長 172 nm が現在シリカガラスを用いることができる最短波長と考えられており、劣化防止が重要な課題である。

3.4 非線形光学材料

3.4.1 非線形光学効果

光の電場が強くなると光の強度の2乗や3乗に比例する、いわゆる非線形応答が見られるようになる。レーザの進歩によって非線形応答を利用した波長変換、スイッチング、メモリーなどの光の制御が可能であり、フォトニクスへの応用が盛んに試みられている。ガラスは透明であること、加工性に優れることからファイバーなどの導波路として利用することが可能で、光との作用長を大きくできる利点を持つ。さらに、シリカガラスは透明性、レーザ耐性に優れる点で有効な非線形光学材料となる可能性がある。

3.4.2 3次の非線形光学効果

3次の非線形光学効果としては、光屈折率変化、光双安定性などがあり、光スイッチなどの光制御素子としての応用が期待されている。シリカガラスは、それ自体の3次の非線形光学効果は極めて小さく単独では利用できないため、大きな非線形性を持つ物質を保持するマトリックスとしての可能性が検討されている。CdSなどの半導体や金属の微粒子はエキシトンの閉じこめによってバルクよりも大きな3次の非線形性を示す。そこで、数nm程度の半導体や金属微粒子を含有したシリカガラス膜がゾルゲル法³⁴⁾やスパッタ法³⁵⁾により作製され、 $10^{-7}\sim 10^{-8}(\text{esu})$ の大きな非線形性が観測されている。シリカガラス中にAu, Ag, Cu, Fe, Pなどのナノ微粒子を作製する方法としてイ

オン注入も提案されている³⁶⁾。

3.4.3 2次の非線形光学効果

ガラスは光学的に等方体であることから2次の非線形光学効果は発現しないとされてきた。しかし、ある条件で処理をしたシリカガラスでは2次の非線形効果である光第2高調波発生 (SHG) が発現することが見い出された。現在では、導波路を利用した SHG や電気光学効果によるスイッチングデバイスへの応用についての研究が盛んである。

Ge ドープシリカガラスファイバーに1064 nm の Nd:YAG レーザを入射させることにより532 nm の SHG が観測されることが報告され³⁷⁾、その後、この非線形性は532 nm のシード光を用いると短時間で発現することが示された。2次の非線形効果が現れる原因としては、ガラス内部における双極子の配向あるいは直流電場の形成が考えられている。効率の高い SHG が観測されることから、ファイバーに入射波長に対応した周期的な双極子配向あるいは電場形成が生じていると推測され、これには入射光とシード光の干渉にともなう多光子励起による GeO_2 の常磁性中心 Ge-E' センター ($\equiv\text{Ge}\cdot$) の周期的な形成 (図9) が寄与することが示唆された³⁸⁾。

Myers ら³⁹⁾は、シリカガラス板に200–300°Cで数 kV の高電圧を印加することによりアノード側表面近傍数 μm から SHG が観測され、その2次の非線形光学定数 $\chi^{(2)}$ は約 1 pm/V でファイバーにおける値よりも3–4桁大きいことを示した。この場合の非線形性の起源は、不純物である Na イオンの拡散によって形成された直流電場と考えられている。また、シリカガラス中の OH⁴⁰⁾ や放射線照射⁴¹⁾ による欠陥の生成が SHG 発現に寄与することも指摘されている。

3.5 屈折率変化の応用

3.5.1 照射による屈折率の増加

シリカガラスは電子線、中性子線などの照射により緻密化し屈折率が増加することが知られている⁴²⁾。また、Ge ドープシリカガラスでは250 nm 程度の紫外光照射によっても屈折率が増加する。屈折率の増加には、照射による Si-O 環状構造の変化にともなう高密度化や欠陥の生成にともなう吸収の増加が関与する。このような特性を利用した様々な応用が試みられている。

3.5.2 回折格子の形成

Hill ら⁴³⁾は、Ge ドープシリカガラスファイバーに488 nm の Ar イオンレーザを入射させることにより波長の半分の周期を持つ屈折率の増加 (図9) が生じ、入射光が反

射されることを示した (Bragg 回折格子の形成)。Meltz ら⁴⁴⁾は244 nm の光をファイバー側面から照射し、干渉を利用して Bragg 回折格子を形成した。屈折率の増加については、多光子励起による Ge-E' センター形成にともない紫外部に吸収帯が形成され、クラマース・クローニッヒの関係によって屈折率が変化するモデルが有力である。屈折率の上昇は Ge 濃度の増加、高温あるいは高圧水素処理によって促進される⁴⁵⁾。この回折格子を利用してフィルター、ミラー、センサーなどへの応用が進められている。

3.5.3 三次元メモリ

シリカガラスに532 nm のパルスレーザを集光して照射することにより集光部に屈折率変化が生じ、形成された300–400 nm のピットがメモリとして利用できる可能性が示された⁴⁶⁾。この場合の光誘起変化は多光子吸収による欠陥形成にともなうものと考えられ、集光部でのみピットが形成されるため、三次元的な記録が可能である。その記録密度は70 GB/cm³ で、2 mm×20 mm² のガラス板に現在の CD100枚分の記録ができることになる。

3.5.4 導波路の形成

CVD 法によって合成した10 μm 程度の純粋なシリカ薄膜に電子線を照射し局所的に屈折率を増加させ、深さ2–7 μm のチャンネル型導波路を形成した例が報告されている⁴⁷⁾。以上の屈折率変化や2次の非線形性の発現には欠陥や不純物が関与しており、不完全性を機能の発現に積極的に利用した例として面白い。

3.6 その他の新展開

3.6.1 有機色素含有シリカガラス

最近、新素材として有機–無機の物質を分子レベルで混成した材料が開発されてきた。これは、従来の無機材料、有機材料、ポリマーを混成することにより新しい性質や互いの長所を合わせた機能が期待されるためである。シリカガラスは優れた性質から無機マトリックスとして適している。比較的低温でシリカガラスの合成が可能なゾルゲル法を利用して、各種の光機能を有する色素分子を図10に示すようにシリカマトリックスに取り込む研究がおこなわれている。2メチル4ニトロアニリンを用いた3次の非線形光学効果⁴⁸⁾、キニザリンなどによるフォトケミカルホールバーニング⁴⁹⁾、ローダミン6G をドープした球状光共振器によるレーザ発振⁵⁰⁾などの研究例があり、今後もさらなる進展が期待される分野である。

3.6.2 電界発光

シリカガラス薄膜に電界を加え発光させる試みもおこなわれている⁵¹⁾。ゾルゲル法によって作製した薄膜に電極を形成し50 Hz の交流電界を印加したところ450 nm を中心とする幅広いスペクトルをもつ発光が観測された。これにも何らかの欠陥の存在が寄与しているものと考えられる。現在のところ発光は微弱であるが、発光素子への可能性として興味深い。

図9 ファイバーにおける周期構造モデル

図10 ゼルゲル法によって作製されたシリカマトリックス中の有機分子（キニザリン）のモデル⁴⁹⁾

4. おわりに

優れた特性を有するシリカガラスは、通信用光ファイバーの開発を中心とした高純度化の要請の中で不純物や欠陥をはば限界まで減少させられて各種の用途に用いられてきた。しかし、現在では不純物の添加や欠陥の形成がシリカガラスの新たな展開の基礎となっている。Ge や希土類イオンから水素分子、有機色素まで多彩な物質が添加され、シリカガラスの応用はレーザ耐性向上のような受動的機能から光増幅、光変調、メモリなどのような能動的な機能まで、今後の光技術や産業を左右するような舞台に展開されつつある。

<付録 1>

絶縁体は、紫外・可視領域に電子励起による、赤外域に振動励起による光吸収帯を持っており、その間の波長は透明となる。

長波長端（赤外域）は格子振動によって決まる。格子の固有振動数は、 $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$ (k は結合の力の定数、 μ は換算質量で振動子が質量 m および M の原子からなる場合 $\mu = mM/(m+M)$) で表される。したがって、振動子を構成する原子間の結合が弱い、換算質量が大きい場合には、固有振動数は小さくなり、赤外吸収端は長波長側に移動することになる。したがって、構成原子の質量が大きく、イオン結合性の化合物においては極端に赤外の透過領域が広く、一方、共有結合性の大きいシリカガラスの長波長端は比較的高エネルギー側にある。

短波長端における光吸収は、価電子帯から伝導帯への電子の遷移によって生じ、このエネルギーは光学バンドギャップと呼ばれる。シリカガラスの価電子帯の上部は酸素の孤立電子対、伝導帯の下部は酸素とシリコンの反結合軌道によって形成され、バンドギャップは 9-10 eV であるが、

非晶質のランダムネスにより光学的には 8 eV (160 nm) に吸収端がある。より大きなバンドギャップを持つ物質としてアルミナ（サファイア）や電気陰性度の大きなフッ素の化合物である LiF, CaF₂, MgF₂ などがある。

<付録 2>

シリカガラスは「ガラス」と呼ばれながら通常の容器用ガラスや光学用ガラスと、その製法がまったく異なる。通常のガラスは原料を容器に入れて熔融することにより製造される。しかし、シリカガラスを製造する際の温度が 1700°C 以上と高く、これを保持できる材料が極めて限られているため、以下のような製造方法が開発され用途に応じて用いられている。

(1) 熔融法

水晶などのシリカ原料を 1700°C 以上の温度で熔融することによりシリカガラスを得る方法。高温を得る方法には、アークや抵抗加熱を用いる場合と酸水素火炎を用いる場合がある。原料としては、天然に産出するケイ石や水晶粉が用いられている。原料に由来する金属不純物が数 ppm 存在し、200-300 nm の紫外域の吸収を生じさせているため、この領域の光学用途には適さない。また、原料結晶の痕跡がガラスに残り不均質の原因となる。最近の高純度化の要求にともなって合成原料を用いる場合がある。

●電気溶解：原料を真空中あるいはアルゴン中などで抵抗加熱あるいは電気アークによる加熱によってカーボン容器中で熔融する方法。ガラス中の OH 濃度が小さく耐熱性が高いという特徴がある。抵抗加熱は主に管や棒材の製造に、アーク熔融はシリコン熔融用ルツボの合成法として用いられている。

●火炎熔融：一般にベルヌーイ法と呼ばれる最も一般的なシリカガラスの製造方法。酸水素火炎中に 60-300 メッシュの原料粒子（主に水晶）を導入し熔融物を堆積させガラスインゴットを製造する。比較的大きなインゴットを得ることができる。

(2) 気相合成法

四塩化シリコンなど高純度なシリコン合成原料を気相中で反応させることによりシリカガラスを製造する方法。水晶を原料とするものと比較して金属不純物が少ないことが合成法の特徴で一般に紫外域の透過性に優れる。

●火炎加水分解：酸水素火炎中に四塩化シリコンを導入し気相火炎加水分解して生成したシリカ微粒子を高温のマンドレルに堆積させると同時に過剰の熱で熔融してガラスインゴットを製造。金属不純物は 1 ppm 以下であるが、OH 基および Cl が 1000 ppm 程度残存する。堆積時に濃度のゆらぎを生じ、光学的な不均質の原因となる。

●プラズマ酸化：高周波誘導によって得られるアルゴンおよび酸素のプラズマによって四塩化シリコンを気相酸化してガラスインゴットを得る方法。OH 濃度が数 ppm 以下と低濃度のものが得られる。最近では、スート法の脱水技

術および量産技術の発達とともにその優位さを失い、現在は特殊な用途向けとなっている。

●スート法：通信用光ファイバーの製造のために開発された方法であるが、現在ではバルク体や薄膜の合成にも用いられる。四塩化シリコンを酸水素炎で加水分解して得たシリカ微粒子（スート）を堆積させ一旦多孔質体を形成し、再度電気加熱を利用して透明ガラス体とする。多孔質体を加熱する際に含塩素雰囲気ガスを導入することにより OH 濃度を 1 ppb 以下まで低減することができる。ガラス棒のまわりに微粒子を析出させる外付け法（Outside Vapor Phase Oxidation: OVPO）と出発棒下端に析出させる気相軸付け（Vapor-phase Axial Deposition: VAD）法がある。光通信用ファイバーとするためには、Ge などを添加して屈折率を制御した母体を得た後線引きする必要がある。

●内付け法：通信用光ファイバーの製造のためにベル研によって開発された方法。シリカガラス管内に四塩化シリコンと酸素を導入し、外部火炎による加熱によって原料を酸化し、生成したシリカ微粒子をシリカガラス管内に堆積させる。

(3) その他

主に、薄膜を作製する方法として以下の製法がある。

●熱酸化：シリコンを酸素中で加熱することにより表面にシリカ層を形成する。主に MOSFET のゲート絶縁膜として用いられる。

●CVD：モノシラン、テトラエトキシシランなどを気相中で酸化して薄膜を作製する。主に半導体の層間絶縁膜として用いられる。

●ゾルゲル：シリコンのアルコキシドを溶媒中で加水分解して得たゾルをゲル化して乾燥した後加熱してシリカガラスとする方法。1000℃程度の温度で合成可能であるという利点があるが、乾燥時、加熱時にクラックが生じる問題点があり、主に薄膜の合成に用いられる。研究レベルではバルク体も製造でき、多孔質シリカの製法として有効である。

●液相析出：液相から直接シリカ薄膜を析出合成する方法。シリコンのヘキサフルオロ塩を過飽和した溶液が用いられ、ガラス基板のコーティングに利用されている。

〈付録 3〉

常磁性欠陥の生成には以下のようなものが知られている。

(1) 前駆体の励起

(2) 歪んだボンドの励起

文 献

- 1) R. Bruckner: J. Non-Cryst. Solids **5**, 123 (1970).
- 2) 重岡正文：工業材料 **22**, 60 (1974).
- 3) 林 英：セラミックス **20**, 274 (1985), New Glass **Vol. 6** No. 1, 89 (1991).
- 4) 新保 優：工業材料 **35**, 58 (1987).
- 5) 葛生 伸：「石英ガラスの世界」工業調査会 (1995).
- 6) B. E. Warren: J. Appl. Phys. **8**, 645 (1937), R. L. Mozzi and B. E. Warren: J. Appl. Crystallogr. **2**, 164 (1969).
- 7) R. Dupree and R. F. Pettifer: Nature **308**, 521 (1984).
- 8) W. H. Zacharasn: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3341 (1932).
なお、微結晶説も存在する (J. T. Randall: J. Soc. Glasses. Tech. **14**, 219 (1930).)
- 9) G. Hetherington and K. H. Jack: Phys. Chem. Glasses **3**, 129 (1962).
- 10) 不純物は重量 ppm で示したが、化学量論組成からのずれや常磁性欠陥はこれでは表しにくい。OH 基の 1 ppm は約 10^{17} cm^{-3} , SiO_2 は $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ である。
- 11) N. Uesugi, Y. Murakami, C. Tanaka, Y. Ishida, Y. Mitsunaga, Y. Negishi, and N. Uchida: Electron. Lett. **19**, 762 (1983).
- 12) 栗津浩一：分光研究 **41**, 81 (1992).
- 13) K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa: Appl. Phys. Lett. **53**, 1891 (1988).
- 14) H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, and H. Imagawa: Phys. Rev. B **48**, 3116 (1993).
- 15) F. L. Galeener: J. Non-Cryst. Solids **49**, 53 (1982).
- 16) C. S. Mariani and J. K. Burdett: J. Non-Cryst. Solids **124**, 1 (1990).
- 17) M. Wada, K. Kamiya, H. Nasu, J. Matsuoka, T. Yoko, T. Fukunaga, and M. Misawa: J. Non-Cryst. Solids **149**, 203 (1992).
- 18) 細野秀雄, 阿部良弘, 荒井和雄, 今井宏明, 今川 宏：セラミックス **22**, 1047 (1987).
- 19) D. L. Griscom：セラミックス協会学術論文誌 **99**, 923 (1991).
- 20) 長沢可也：NEW GLASS **Vol. 4**, No. 1, 51 (1989).
- 21) H. Imai, K. Arai, H. Hosono, Y. Abe, T. Arai, and H. Imagawa: Phys. Rev. B **44**, 4812 (1991).
- 22) US パテント 2,904,713.
- 23) 例えば, 吉田和昭：化学工学 **54**, 497 (1990).
- 24) 中沢正隆：NEW GLASS **Vol. 6**, No. 1, 75 (1991), 工学 **18**, 6 頁, 291 (1989).
- 25) 荒井和雄：セラミックス **21**, 419 (1986).
- 26) 栖原敏明, 西原 浩：NEW GLASS **Vol. 4**, No. 1, 4 (1989), M. Kawachi, M. Yasu, and M. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **22**, 1932 (1983).
- 27) 権田俊一, 世古淳也：「オプトエレクトロニクス一問一答」オーム社 (1984).
- 28) 堀口正治：NEW GLASS **Vol. 9**, No. 1, 38 (1994).
- 29) 松尾義之：日経サイエンス 1996 年 1 月号 106.
- 30) 牛田一雄：NEW GLASS **Vol. 6**, No. 2, 191 (1989).
- 31) 葛生 伸, 小松由和, 村原正隆：レーザー研究 **19**, 177 (1991).
- 32) 山形 茂, 稲木恭一, 松谷利勝：特許公報平 6-48734 (1994).
- 33) 岡田和之, 田中紘幸, 久保宇市：近畿大学理工学部研究報

- 告 **23**, 217 (1987).
- 34) M. Nogami, K. Nagasaka, and M. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **122**, 101 (1990).
- 35) 那須弘行: NEW GLASS **Vol. 5**, No. 1, 79 (1990).
- 36) 細野秀雄: セラミックス **27**, 502 (1992).
- 37) Y. Sasaki and Y. Ohmori: Appl. Phys. Lett. **39**, 466 (1981), U. Österberg and W. Margulis: Opt. Lett. **11**, 516 (1986).
- 38) T. Tsai, M. Saifi, E. Friebele, D. Griscom, and U. Österberg: Opt. Lett. **14**, 1023 (1989).
- 39) R. Myers, N. Mukherjee, and S. Brueck: Opt. Lett. **16**, 1732 (1991).
- 40) H. Nasu, H. Okamoto, A. Mito, J. Matsuoka, and K. Kamiya: J. Opt. Soc. Am. B **12**, 644 (1995).
- 41) K. Tanaka, K. Kashima, K. Hirao, N. Soga, S. Yamagata, A. Mito, and H. Nasu: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 173 (1995).
- 42) W. Primak and R. Kampwirth: J. Appl. Phys. **39**, 5651 (1968).
- 43) K. Hill, Y. Fujii, D. Johnson, and B. Kawasaki: Appl. Phys. Lett. **32**, 647 (1978).
- 44) G. Meltz, W. Morey, and W. Glenn: Opt. Lett. **14**, 823 (1989).
- 45) 栗津浩一: NEW GLASS **Vol. 10**, No. 3, 22 (1995).
- 46) 三澤弘明: 化学と工業 **49**, 178 (1996).
- 47) S. J. Madden, M. Green, and D. Barbier: Appl. Phys. Lett. **57**, 2902 (1990).
- 48) 那須弘行: NEW GLASS **Vol. 4**, No. 4, 13 (1990).
- 49) T. Tani, H. Namikawa, K. Arai, and A. Makishima: J. Appl. Phys. **58**, 3559 (1985), 谷 俊朗: セラミックス **21**, 111 (1986).
- 50) S. Shibata, M. Yamane, K. Kamada, K. Ohta, K. Sasaki, and Masuhara: 8th Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Faro, Portugal (1995).
- 51) 桂川浩之, 桜井勇良, 長澤可也: 応用物理学関係連合講演会講演予稿集 No. 2, 662 (1995).