ガラスの仮想温度の分光学的評価手法

旭硝子㈱中央研究所

小池章夫

Spectroscopic evaluation method of fictive temperature in glass

1. はじめに

ガラスの物性はガラス組成だけでなく,熱履 歴によっても変化する。例えば、シリカガラス の場合,速い冷却速度で作られたガラスは、遅 い冷却速度で作られたガラスに比べて密度が高 い、屈折率が高い、ヤング率が高い、などの性 質を示すが、ソーダライムガラスなどの大部分 のガラスではその逆となる。このように通常の ガラスは熱履歴によって物性が異なるため、工 業上、仮想温度を制御することが非常に重要で ある。従来、仮想温度の測定は、密度[1]や屈 折率[2]によって行われてきた。しかしながら、 密度や屈折率による方法では、ある程度の大き さのガラスが必要となり、小さなサンプルや微 小領域の仮想温度測定はできない。それに対 し、分光学的方法を用いれば、小さなサンプル

〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1150 番地 TEL 045-374-7179 FAX 045-374-8866 E-mail:akio-koike@agc.com Akio Koike

Research Center, Asahi Glass Co., Ltd.

や微小領域の仮想温度測定が可能となる。本稿 では,仮想温度の分光学的評価手法として,ラ マン分光法による方法と,赤外分光法による方 法を紹介する。

2. ラマン分光法による仮想温度測定

図1はシリカガラスのラマンスペクトルを示 すが,種々のピークが存在する。Galeener [3,4] はシリカガラスの構造欠陥である494



図1 シリカガラスのラマンスペクトル [3]

cm⁻¹のD₁ピークや 606 cm⁻¹のD₂ピークの強 度が,熱履歴と相関することを示した。これら の欠陥はそれぞれ,4員環,3員環とされてい る[5]が,仮想温度が高いと増えるため,D₁ ピークやD₂ピークの強度から仮想温度を求め ることができる。他のピークについてもピーク の位置が仮想温度と相関していることが報告さ れており[3,4],ピークシフトから仮想温度を 求めることができる。シリカガラスの場合, ピークシフトよりもD₁ピークやD₂ピークの強 度から仮想温度を求める方が精度が良いが, ピーク分離を精度よく行わないと誤差の要因と なるので注意が必要である[6]。

一方、ソーダライムガラスなどシリカガラス 以外のガラスの仮想温度をラマンスペクトルか ら求める方法も報告されている。ソーダライム ガラスでは、表1に示すように、種々のピーク が見られる。Champagnon ら[7.8]は1100 cm⁻¹ 付近のピークと仮想温度の関係式を求めてお り、仮想温度が高くなるにつれて、ピークが低 波数側にシフトすることを示した。また, 950 cm⁻¹付近のピークと1100 cm⁻¹付近のピークの 強度比 I(Q²)/I(Q³)も仮想温度が高くなるにつ れて大きくなることを示した。1100 cm⁻¹付近 のピークはQ³構造が主たる起源であるが.低 波数側に Q²構造,高波数側に Q⁴構造の寄与が 少し存在する。仮想温度が上がると、非架橋酸 素の割合が増え、結果として1100 cm⁻¹付近の ピーク位置が低波数側へシフトし, I(Q²)/I (Q³)も高くなると解釈される。

仮想温度の分光学的評価手法では、仮想温度

表1 ソーダライムガラスにおけるラマンピークの 起源 [8]

ピーク位置	ピークの起源
450 cm^{-1}	Q ⁴ Si-O-Si 対称伸縮振動
560 cm^{-1}	Q ³ Si-O-Si 対称伸縮振動
600 cm^{-1}	Q ² Si-O-Si 対称伸縮振動 または 3員環
800 cm^{-1}	SiO4 四面体
950 cm ⁻¹	Q ² Si-O 伸縮振動
1100 cm ⁻¹	Q ³ Si-O 伸縮振動

の異なるガラスのスペクトルを取ることによっ て,マスターカーブを作成し,そのマスター カーブを用いることで仮想温度を求める。従っ て、マスターカーブを取得したガラスと測定サ ンプルがなんらかの条件において異なる場合 は、正確に仮想温度を求めることができないこ とがある。赤外分光法の場合は、応力によって ピーク位置が変化することから、応力が付与さ れたサンプルでは仮想温度が測定できない。一 方. ラマンピークは一般的に応力の影響を受け にくいため、応力が付与されたサンプルにおい ても仮想温度を測定することができる。そのた め、近年、顕微ラマン分光法を用いることによ って、レーザ照射によって形成された導波路に おけるガラスの構造変化 [9] や, インデンテー ションを行ったガラスの構造変化の評価[10]が 行われている。

3. 赤外分光法による仮想温度測定

赤外分光法では、透過スペクトルと反射スペ クトルの両方から仮想温度を求めることができ る。図2はシリカガラスの赤外透過スペクトル と赤外反射スペクトルを示す。反射スペクトル に見られる1100 cm⁻¹のピークが Si-O-Si の非 対称伸縮振動であり、その倍音に相当するピー クが透過率スペクトルに見られる2200 cm⁻¹ 付 近のピークとなる。Agarwalら[11]は両者の ピークについて仮想温度の依存性を評価し、こ れらのピーク位置から仮想温度を求めることが できることを示した。

シリカガラスには、天然原料を溶融して作製 した溶融石英ガラスと、合成原料を用いて作製 された合成石英ガラスがあり、さらに合成石英 ガラスはその合成法によって、不純物である OH や Cl などの濃度が異なる。1000 重量 ppm 程度までの OH 濃度や塩素濃度であれば、同じ 仮想温度マスターカーブを用いることができる [12]。しかしながら、より多い不純物濃度の場 合や、F ドープ石英ガラス [12, 13] や Ge ドー プ石英ガラス [13, 14] などでは、マスターカー



ブが変化するので、同じガラスでマスターカー ブを測定する必要がある。マスターカーブを求 める際は、ガラスを長時間熱処理し、急冷する ことで得られたガラスの赤外スペクトルを取得 することで求めることができる。このとき、仮 想温度の高いガラスと低いガラスの両者が同じ 熱処理を行った際に同じピーク位置になること を確認すると共に、さらに時間を延ばして熱処 理を行ってもピーク位置が変化しないことを確 認する必要がある。ガラスによっては、熱処理 時間を延ばしてもピーク位置が一定にならない 場合がある。加藤ら「15」はディスプレイ用の 無アルカリガラスについて、反射スペクトルの ピーク位置の熱処理温度依存性を調査している が、通常のマスターカーブのような直線関係が 得られていない。これはガラスが熱処理によっ て分相していためであり、熱処理時間を延ばし

てもピーク位置が一定にならない。従って、分 相を生じるようなガラスでは、赤外分光法によ る仮想温度測定が困難であり、逆に赤外分光法 は微小な分相を検知する良い方法であることが 示された。ソーダライムガラスの場合は、分相 などの現象が生じないため、仮想温度を赤外分 光法で求めることができるが、透過スペクトル では明瞭なピークが得られないため、反射スペ クトルにおけるピーク位置から仮想温度を求め る必要がある。シリカガラスの場合、反射スペ クトルは表層から約0.2 µm 付近の領域の構造 を反映している [16]。このように反射スペク トルから仮想温度を求める場合は、サンプル表 面の変質についても注意する必要がある。藤田 ら [17] は Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ 系ガラスの仮想温 度を反射スペクトルのピークから求めようとし たが、熱処理によって表層に異質相が形成され たため、仮想温度のマスターカーブを取ること ができなかった。しかし、藤田らは、表面から 数ミクロン程度除去すればピーク位置が安定す ることを見出し、表面変質相を取り除いたガラ ス表面を用いて仮想温度のマスターカーブを取 得している。なお、藤田らは研磨によってガラ ス表層の異質相を取り除いているが、特にシリ カガラスの場合は、ガラスの表層に研磨によっ て緻密化層が形成されるので[18].研磨によ る除去は適切ではない。また、ガラスによって はエッチングを行う際にアルカリ成分のリーチ ングなども生じることが予想されるので、サン プル調整には十分注意する必要がある。

さらに、サンプル調整だけでなく、測定条件 についても十分注意が必要である。上記の点に 注意して仮想温度のマスターカーブを取得すれ ば、赤外分光法はラマン分光法よりも仮想温度 測定精度が良い。赤外スペクトルのピーク位置 は、cm⁻¹単位で小数第4位程度まで求める必 要があるが、測定時の波数分解能を高くしてし まうとスペクトル自体の S/N 比が悪くなるの で好ましくない。また、S/N 比をあげるため には、スキャン数を増やすことも重要である。



図3 シリカガラスの赤外透過スペクトルにおける 2260 cm-1 付近のピーク位置と仮想温度の関係 [12]

ピーク位置は装置の外部環境などによって多少 シフトすることがあるため、標準サンプルを用 いてピーク位置が同じになるようにシフトさせ ることで補正を行うと、ピーク位置の測定再現 性が上がる。ピーク位置はピークのスムージン グの方法やその求め方によって変化するため. 仮想温度のマスターカーブを取得した場合と同 様の測定条件、データ処理方法によって求める ことが重要である。以上の内容に注意して、実 際にシリカガラスの透過スペクトルにおける 2260 cm⁻¹付近のピーク位置と仮想温度の関係 を求めたものを図3に、反射スペクトルにおけ る 1120 cm⁻¹ 付近のピーク位置と仮想温度の関 係を求めたものを図4に示す。Agarwalら [11] はピーク位置が仮想温度の逆数に比例す るとしてマスターカーブを作成していたが、仮 想温度に比例する形のマスターカーブと、仮想 温度の逆数に比例する形のマスターカーブとで 光ファイバの仮想温度を推定してみた結果,仮 想温度に比例する形のマスターカーブの方が妥 当であるとの見解が得られている「19」。シリ カガラスの場合、透過スペクトルから求められ る仮想温度の測定精度は±3.5℃,測定誤差± 0.07 cm⁻¹ 程度であり [12], 反射スペクトルか ら求められる仮想温度の測定精度は±15℃、測 定誤差±0.10 cm⁻¹程度である[19,20]。この ように、特に透過スペクトルは、仮想温度の測



図4 シリカガラスの赤外反射スペクトルにおける 1120 cm-1 付近のピーク位置と仮想温度の関係 [19]

定精度が高いことから,構造緩和挙動の評価に 用いることができる [12]。また,応力の影響 を受けやすいことから,逆に応力と構造変化の 両方を調査する目的にも用いることができる [20]。

4. おわりに

ガラスの物性は仮想温度によって変化するた め、仮想温度を把握することは非常に重要であ る。分光学的手法は、小さいサンプルに対して 精度よく、かつ簡便に仮想温度を測定できる方 法であり、非常に有用なツールであると思われ る。今回紹介した、ラマン分光法と赤外分光法 のそれぞれの特徴をうまく活用することで、ガ ラスの多くの研究に役立つことを期待する。

引用文献

- 1. A. Q. Tool, J. Am, Ceram. Soc. 29, 240 (1946).
- 2. H. N. Ritland, J. Am. Ceram. Soc. 39, 403 (1956).
- 3. F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids 71, 373 (1985).
- 4. A. E. Geissberger and F. L. Galeener, Phys. Rev. B 28, 3266 (1983).
- 5. C. J. Brinker, D. R. Tallant, E. P. Roth and C. S. Ashley, J. Non-Cryst. Solids 82, 117 (1986).
- N. Shimodaira, K. Saito and A. J. Ikushima, J. Appl. Phys. 91, 3522 (2002).
- C. Levelut, R. Le Parc, A. Faivre and B. Champagnon, J. Non–Cryst. Solids 352, 4495 (2006).
- L. Raffaëllly, B. Champagnon, N. Ollier and D. Foy, J. Non-Cryst. Solids 354, 780 (2008).

- 9. J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud and D. M. Krol, Appl. Phys. A 76, 367 (2003)
- T. Deschamps, C. Martinet, J. L. Bruneel and B. Champagnon, J. Phys. : Condens. Matter 23, 035402 (2011).
- A. Agarwal, K. M. Davis and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 185, 191 (1995).
- A. Koike, S. –R. Ryu and M. Tomozawa, J. Non– Cryst. Solids 351, 3797 (2005).
- D. –L. Kim, M. Tomozawa, S. Dubois and G. Orcel, J. Lightwave Technol. 19, 1155 (2001).
- J. -W. Hong, S. -R. Ryu, M. Tomozawa and Q. Chen, J. Non-Cryst. Solids 349, 148 (2004).

- M. Tomozawa and R. W. Hepburn, J. Non-Cryst. Solids 345&346, 449 (2004).
- 16. Y. Kato, H. Yamazaki and M. Tomozwa, J. Am. Ceram. Soc 84, 2111 (2001).
- S. Fujita, A. Sakamoto and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 330, 252 (2003).
- A. Koike and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 353, 2938 (2007).
- D. -L. Kim and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 286, 132 (2001).
- A. Koike and M. Tomozawa, J. Non-Cryst. Solids 353, 2318 (2007).