

シリカガラス中の環状構造

東京工業大学工学部 川副 博司

Ring structures in silica glass

Hiroshi Kawazoe

Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology

1. はじめに

シリカガラスは古くて新しい材料です。最近、いくつかの新しい用途、光ファイバー、熱酸化膜、エキシマーレーザーリソグラフィー用光学材料など、が開発されました。これはひとしく高純度であるため、それまでは不純物の蔭に隠されていた欠陥の物性に対する影響を顕在化させました。その結果、局所構造と中距離構造に関する研究が促進され、若干の進歩があったと申せましょう。シリカガラスの構造は、昔からSiとOとが交互に連なったランダムネットワークであると考えられてきましたが、それはふたつの点で不充分です。第一は、濃度は小さいのですがこのネットワークからの種々のズレ、たとえば酸素欠損など、が存在することです。これらは一般に外部からの物理的、または化学的振動に対し sensitive ですから、材料自体の性質はこれら広義の欠陥によって実質的に規定されてしまいます。不純物半導体の伝導性がドーパントによって支配されるのと同様です。第二には、 SiO_4 四面体の 3 次元連結様式（中距離構造）の多様性です。 SiO_4 四面体の頂点連結の様式の変化によって、trydimite, crystoballite, quartz, coesiteなど異なる構造・性質をもつ多形が生じています。

第一のズレについては、昨年度のシリカガラス研究会で集中的にとりあげましたのでその報告書¹⁾を参照していただくことにし、本稿ではシリカガ

ラス中に存在する環状構造の検出・同定、またその応力下での反応と物性にたいする影響に関する話題を紹介させていただきます。

2. プロローグ

—中性子線照射による構造変化—

へたな講釈師になったつもりで物語の発端からはじめます。Fig. 1 は、石英結晶とシリカガラスに対し中性子線を照射した際の密度の変化をあら

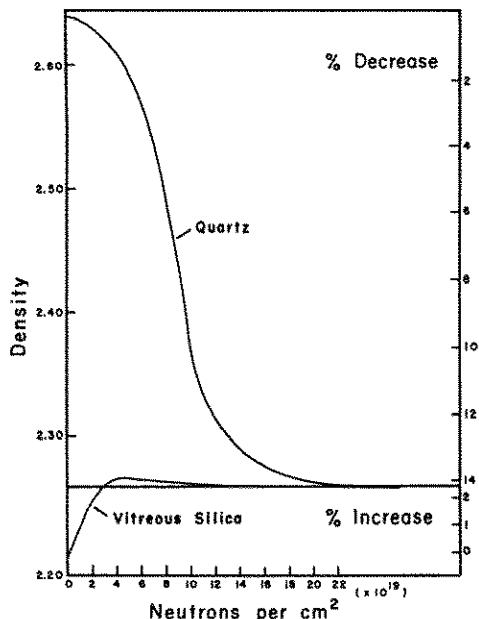


Fig. 1. Change in density with neutron irradiation of crystalline quartz and fused silica.

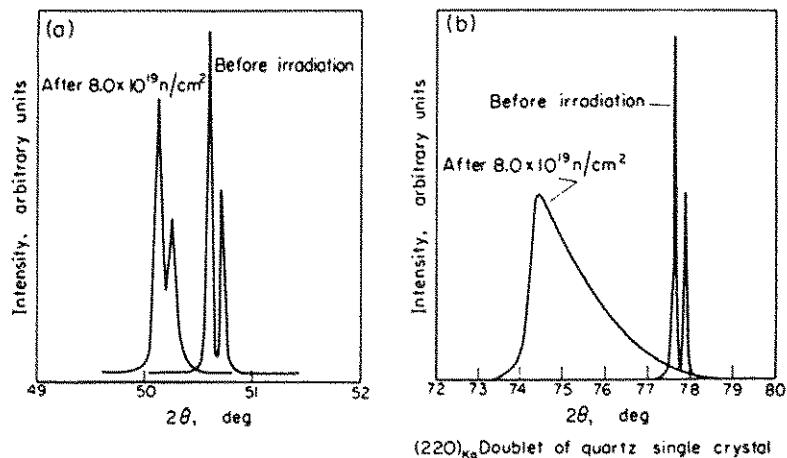


Fig. 2. Effect of neutron irradiation on the X-ray line shapes of quartz.(a)(003) reflection,(b)(220) reflection

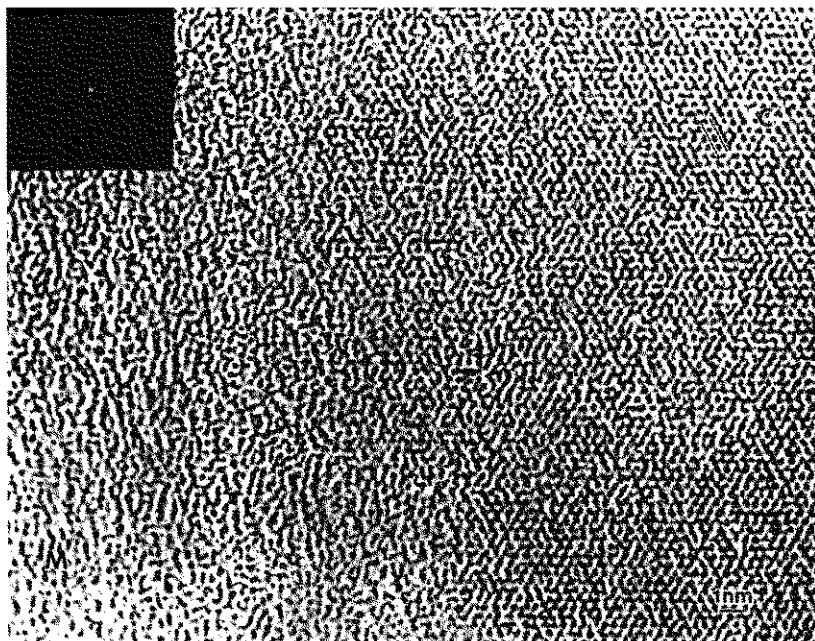


Fig. 3. High-resolution TEM structure image in (0001) basal-plane projection of α -quartz electron-irradiated in the TEM at room temperature showing transformation from crystalline order (C) to the metamict state (M); inset: optical diffractogram showing additional symmetries appearing at an intermediate state of the transportation.

わしています²⁾。線量は、最大 $2 \times 10^{20} \text{n}/\text{cm}^2$ です。シリカガラスの密度は線量増大とともに大きくなり、石英のそれは小さくなります。そして $2 \times 10^{20} \text{n}/\text{cm}^2$ に達すると同一の値に収束します。ここで密度の変化の大きさに御注目下さい。

ガラスでも ~ 0.04 、石英にいたっては ~ -0.4 というベラボウな変化です。ではこの時の構造の変化はどうなっているのでしょうか。はじめに結晶の方を調べてみます。Fig. 2 は、照射途中での (003) 及び (220) 回折線の変化を示しています³⁾。回折

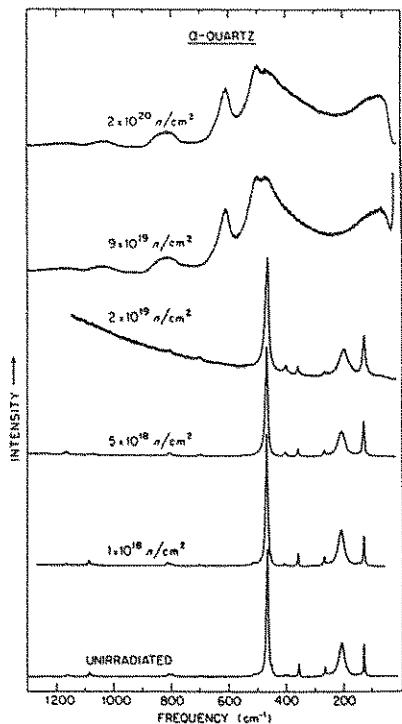


Fig. 4. Raman spectra of unirradiated and neutron irradiated α -quartz single crystals for $z(x^2_r)$ scattering geometry.

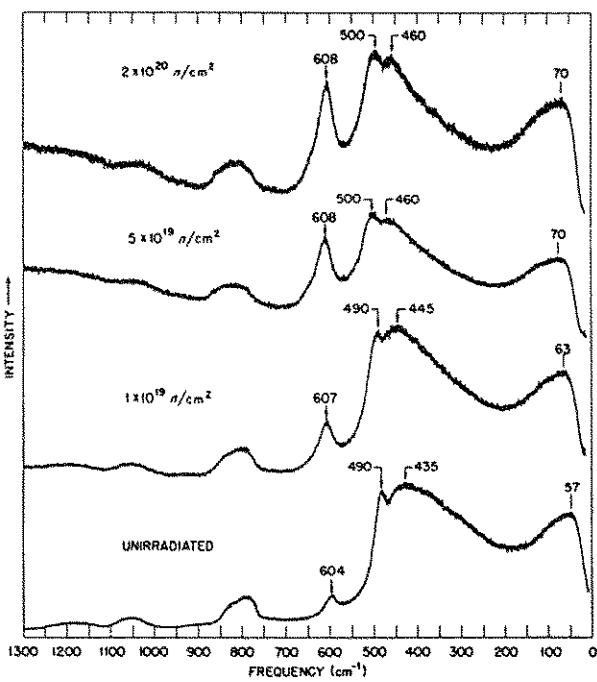


Fig. 5. Raman spectra of neutron irradiated SiO_2 . Integrated flux of fast neutrons ($E > 0.18 \text{ MeV}$) in neutrons/ $\text{cm}^2(\text{n}/\text{cm}^2)$. Scattering geometry: $z(x^2_r)y$

線のブロードニングとシフトが見られます(220)に対する効果がより顕著です。結晶格子の周期性の破壊が、特定の面から進行していることをうかがわせます。Fig. 3は電顕中で電子線照射したときの構造変化を直接観察したもので⁴⁾。照射を受けた側(左側)での格子の乱れが明らかです。Fig. 4及び5は、中性子線照射過程での結晶とガラスのラマンスペクトルの変化を示したもので⁵⁾。結晶では、密度の変化が顕著となる線量域でラマン散乱にも大きな変化が見られます。他方、ガラスのスペクトルの変化は結晶のそれと比較すると小さいのですが、それでもいくつかはっきりした特徴があります。まず、 $2 \times 10^{20} \text{n}/\text{cm}^2$ では、ガラスと結晶のスペクトルが一致することです。非晶質に対するラマンが得意とするところは局所構造ですから、両者の密度とラマンスペクトルとが一致することはふたつの物質が同一の状態にあることを意味しています。第二に、照射とともに 606cm^{-1}

と 494cm^{-1} のピークの相対強度が増大することです。これらふたつの散乱ピークはランダムネットワークモデルでは解釈できず、中性子線照射によって増大することから何らかの欠陥によるとされ、D₁、D₂と名付けられました⁶⁾。

3. D₁及びD₂線の帰属

D₁及びD₂のディフェクトラインの帰属においては、多くの具体的構造モデルが考えられ、振動計算が行われました。その詳細は省略します。その中で、後述する環状構造だけが生き残りました。意外なことに、あるいは当然のこと、このモデルは化学的アプローチによって初めて広く認められるところとなりました。すなわち、ゾルゲル法で SiO_2 ガラスを作製する際、多孔体表面での脱水縮合反応過程でD₁及びD₂ラインが非常に大きくなることが発見されました。その結果、D₁、D₂問題はラマン線の帰属からははなれ、環状構造の分

布と反応性という、思ひぬ方向に発展しました。以下でそれを紹介したいと思います。

まず、²⁹Siの固体高分解能NMRによるSiO₂ガラスの中の酸素の周りの結合角θ($\theta = \angle \text{SiOSi}$)の分布から話しを始めましょう。Fig. 6は、X線動径分布解析により評価されたθの分布を示しています⁷⁾。θの分布は最近²⁹SiのNMRによって再評価され、より信頼性が向上しました。SiO₂結晶には多くの多形があります。これらのNMRをFig. 7に示します⁸⁾。多形により、ケミカルシフト値(σ)が異なることがわかります。これらの結晶の中には、異なるサイズの環状構造が含まれています。環状構造の大きさの違いは、θの違いからもたらされます。結局、θとσとの間に $\sigma(\text{ppm}) = -0.59\theta - 23.21$ なる経験則が確立され、NMRによりθの分布及び環状構造の分布を評価する道が開かれました。Fig. 8は、このようにして得られたθの分布を示しています⁹⁾。120°から180°にわたる広い分布関数が得られました。

次にリングサイズとθとの関係、及び各環状構造の安定性に話しを移します。Fig. 9に平面環状構造の例を示しました¹⁰⁾。それぞれ特有の角度をもっています。これらの分子モデル(末端の結合を水素化した)に対し分子軌道計算を行い、Si-O-Si結合あたりのエネルギーを計算し、Fig. 10に示します¹¹⁾。図中には、各環状構造の角度が明示されています。これから8員環(原子単位で)が最も安定なこと、環がそれより大きくなってしまっても小さくなってしまっても不安定になること、特に6員環と4員環ではそれが著しいことがわかります。

以上のことをおいてゾルーゲル脱水過程で

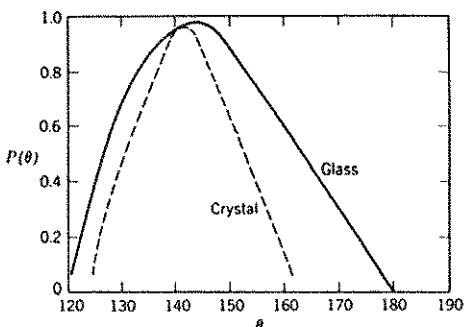


Fig. 6. Distribution of Si-O-Si bond angles in fused silica and crystalline crystobalite.

の構造変化をラマン散乱を用いて調べてみましょう。Fig. 11は、その変化を示しています¹²⁾。今までなく3740cm⁻¹のピークは、Si-O-H↔なる局在振動モードです。同じ構造単位のSi↔O-H局在モードは約950cm⁻¹に現れています。これらは、400°Cから800°Cに昇温するにしたがい、脱水縮合により順に小さくなります。それにともなう表面積の変化は、約500m²/gから~0m²/gです。注目すべきことは606cm⁻¹のD₂線が強く観測され、しかも400°C、600°Cと成長し、閉気孔化する700°Cと800°Cの間で急速に減少することです。他方494cm⁻¹のD₁線の強度は、この過程全体にわたってほぼ一定です。従ってD₁、D₂線を与える部分構造は、ともにwet gelからシリカガラスまでの脱水縮合過程で生ずるものであること、またD₁は、原子の再配列が容易なwet gel状態で既に生成していること、さらにD₂は、dry gelの表面OH基の脱水反応の進行とともに生成すること、がわかります。これらの部分構造の反応性には、顕著な違いがあります。Fig. 12にそれを示します¹³⁾。これは、一度600°Cまで昇温させD₁及びD₂線を強く生じさせた試料を、飽和水蒸気下に放置した時のラマンスペクトルの変化です。D₁の強度はほぼ一定ですが、D₂のそれは時間の経過とともに減少します。すなわち、D₂種は、室温下でもH₂O分子と反応します。

D₁及びD₂線の帰属のつめとして、ゾルーゲル脱水縮合過程及び水和過程での²⁹SiMAS-NMRの結果をFig. 13に示します¹³⁾。サンプルは、上から順に50°C、200°C、600°C、1100°Cまで加熱したものと、それらを室温で相対湿度100%の雰囲気下に24時間放置したものです。左側の四つのスペクトルは通常のMAS法で測定したもの、真ん中の四つはプロトンとのCP-MAS法によるもの、そして右側の四つは水和後の試料を再び通常のMAS法で測定したものです。この場合のCP-MASの特徴は、¹Hと磁的にカップリングするような構造中の²⁹Si(実質的にはSi-OH)のシグナルをエンハンスすることです。それでは、まず50°Cで乾燥したサンプルのスペクトルを実際に眺めてみましょう。MASスペクトルには、ケミカルシフトがそれぞれ約-91、-101、-111である三つのピークが見られます。これらはそれぞれQ₂、Q₃、Q₄と帰属されます。ここ

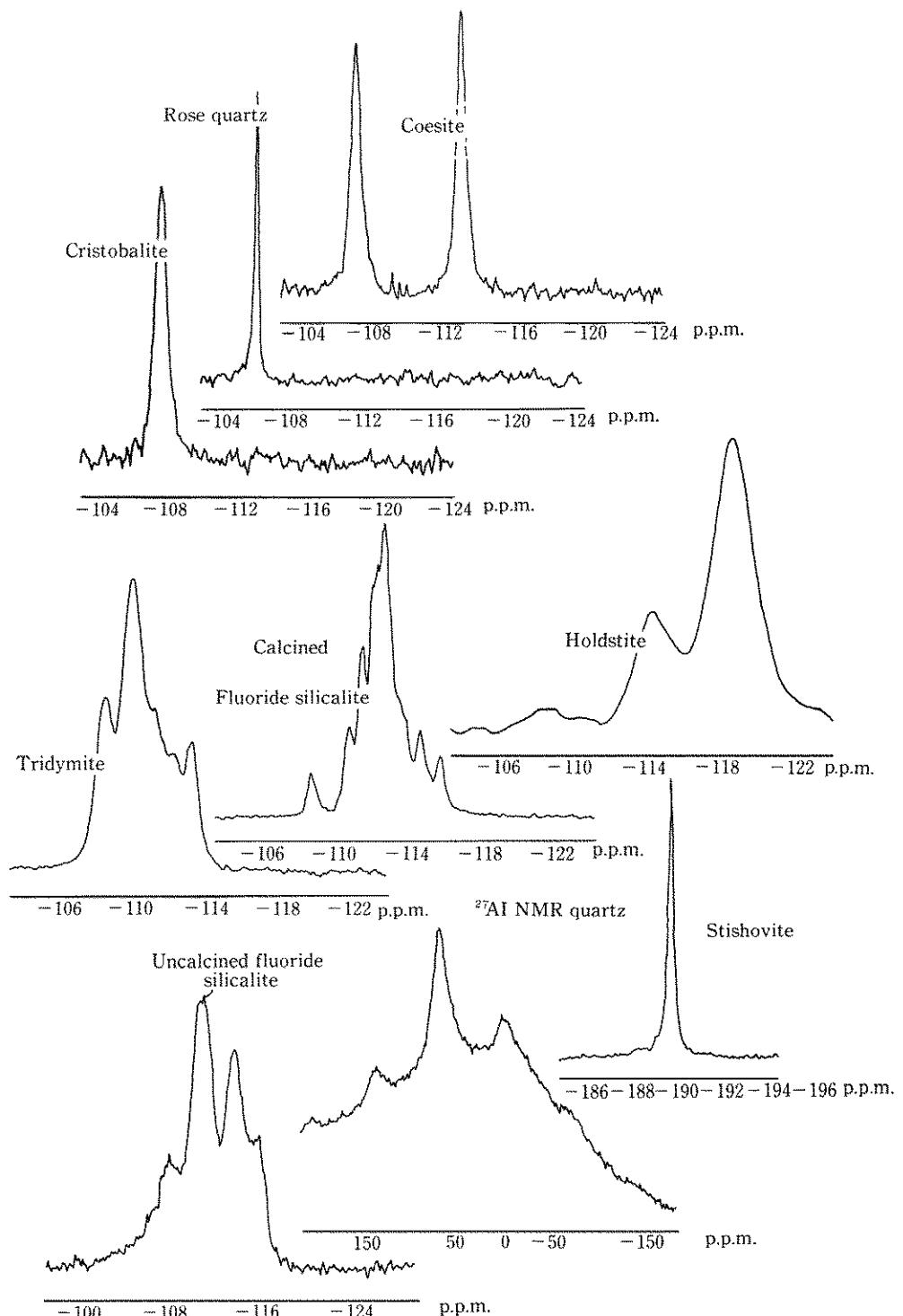


Fig. 7. NMR spectra for silica polymorphs. All are for ^{29}Si except for labelled spectrum for ^{27}Al in quartz. Dots for tridymite and uncalcined fluoride-silicalite show predicted positions using equation $\sigma = -0.59\theta - 23.21$ and Si-O-Si angle.

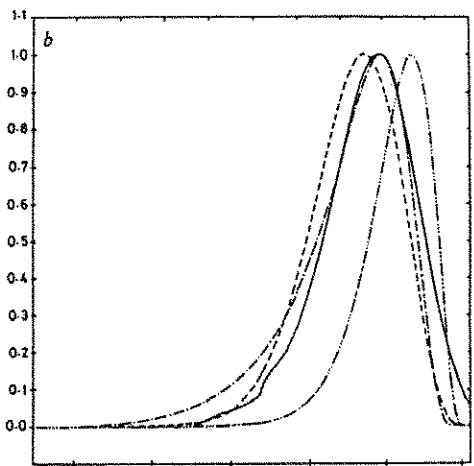
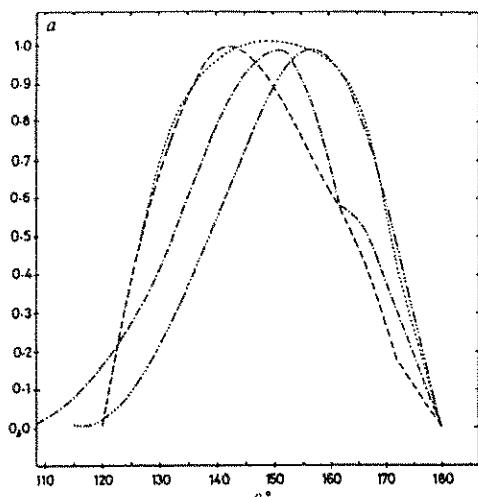


Fig. 8. a, Four-bond angle distribution functions which most closely match the NMR data; ——, Evans and Teter ; -----, Mitra ; ——, Mozz and Warren ; ---, an assumed distribution function which matches the NMR data shown. As some of these distributions possess large tails which are difficult to estimate, all curves have been scaled to have unit height at their maxima. b ,The corresponding calculated NMR line shapes for the first three distributions in a together with the experimental lineshape(—).

PLANAR 5-FOLD RING

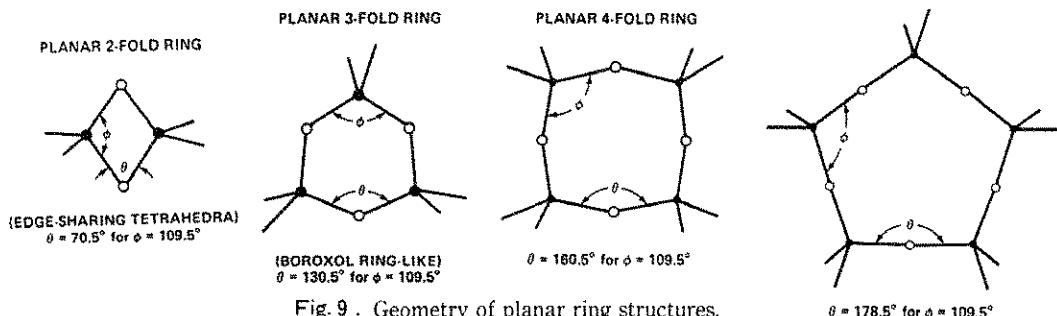


Fig. 9 . Geometry of planar ring structures.

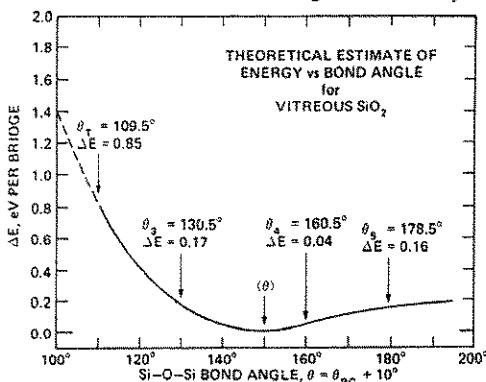


Fig. 10. The angular dependence of the energy of a($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$)bridging unit. The theoretical curve is shifted by 10° , so that the minimum energy corresponds with the most probable value of the angle in v- SiO_2 , viz $\angle\theta = \theta_{\text{RG}} + 10^\circ$

で Q_2 , Q_3 , Q_4 は、それぞれ $=\text{O}_2\text{Si(OH)}$, $\equiv\text{O}_3\text{Si(OH)}$, $\equiv\text{O}_4\text{Si}$ をあらわしています。 Q_4 のピーク位置が酸素のまわりの結合角 θ と、そして平面環状構造の種類と一対一の対応をもつことについては既にお話ししました。真ん中のCP-MASスペクトルを見ると、OH基を持たない Q_4 ピークに対しそれを持つ Q_2 と Q_3 ピークが相対的に大きく見えることがよみとれます。これを水和すると（上、右）、 Q_4 の加水分解の進行とともに Q_4 に対し Q_2 , Q_3 の強度が増大します。200°Cまで加熱したもの及びそれを水和したものとのスペクトル（2段目）は、50°Cのものと大差はありません。ところが D_2 線が強く現れる600°Cまで加熱すると（3段目）、MASスペク

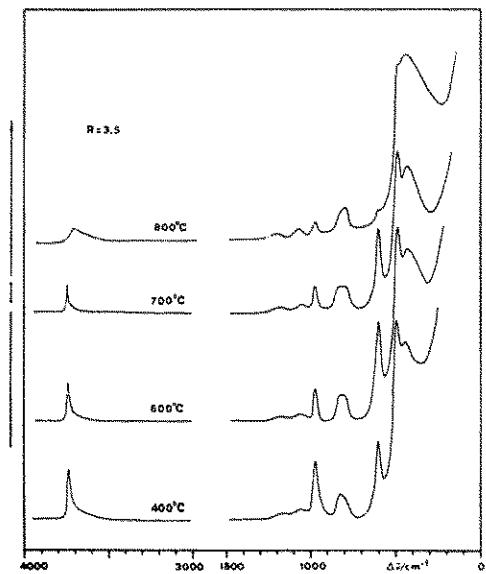


Fig. 11. Raman spectra of samples with $R = 3.5$ treated at different temperatures in the range 400-800°C.

トルは非常にプロードになります。これを Q_2 , Q_3 , Q_4 ($\sigma = -111$) のピークで分解すると、 $\sigma = -105$ を持つ第四のピークが必要です。水和して D_2 線がほぼ消滅したときのスペクトルは、右側に与えられています。ここには Q_2 , Q_3 , Q_4 のピークしか見えません。従って、 $\sigma = -105$ のピークは D_2 を与える構造に対応していることが結論されます。事実 1100°C に加熱して無孔化してしまうと、水和反応が観測されません。 α と θ との間の linear realation から、 D_2 種は平面 6 員環構造であることがわかりました。 D_1 種に対する直接的証拠はやや希薄ですが、これらの実験における状況証拠から、同様に平面 8 員環構造に帰属されています。振動計算の結果との矛盾もありません。

4. パルクシリカガラスの応力腐食

D_1 及び D_2 ラマン線の帰属の過程で、表面の平面環状構造の反応性に差があることが意識されました。それは、 θ の値が最安定状態でない 6 員環は H_2O と反応し、ほぼ最安定状態である 8 員環は反応しない、というものです。この考えを拡張すると、応力下では Si-O-Si 結合は水のような極性物質の攻撃により破断されると予想されます。Fig. 14 に水、

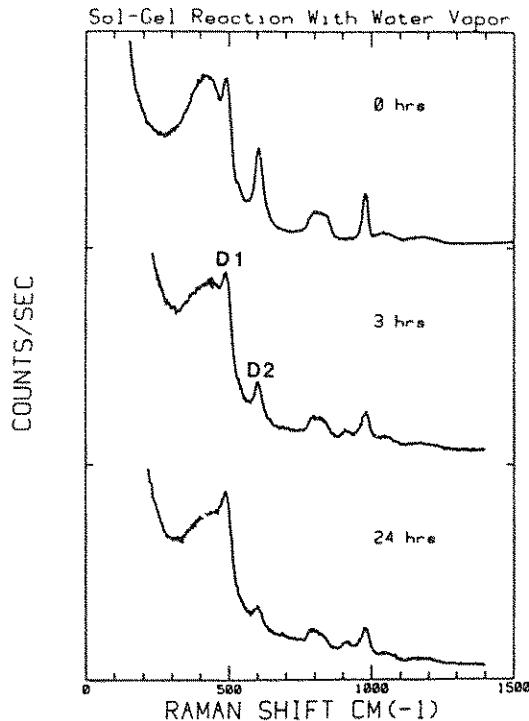


Fig. 12. Raman spectra of an a-SiO₂ gel initially heated to 600 °C and subsequently exposed to 100 RH water vapor for the times indicated.

アンモニア、ヒドラジン、フォルムアミドあるいはチッ素霧開気下でシリカガラスに応力を与えた際のクラック進展速度を示します¹⁴⁾。不活性なチッ素と比較すると、水素結合し得る極性物質は程度の差こそあれクラック進展速度を大きくし応力腐食を促進することがわかります。

5. エピローグ

—環状構造の分布と性質の相関—

ここから先お話しすることに関しては、いまだ実験的な根拠はなく、私の単なる想像です。肩に唾をつけてお聞きください。

まず第 6 号¹⁵⁾で紹介した Si 上の SiO₂ 薄膜のエキシマーレーザー光照射の結果を思い出してください。そこでは、環状構造の分布の変化により、異常なまでの高密度化と高屈折率化とが起こっていました。それで私の直感としては、シリカガラスの製造条件や履歴によって変動する諸性質、密度のゆらぎ、光散乱強度の変動、脈理の発生など、

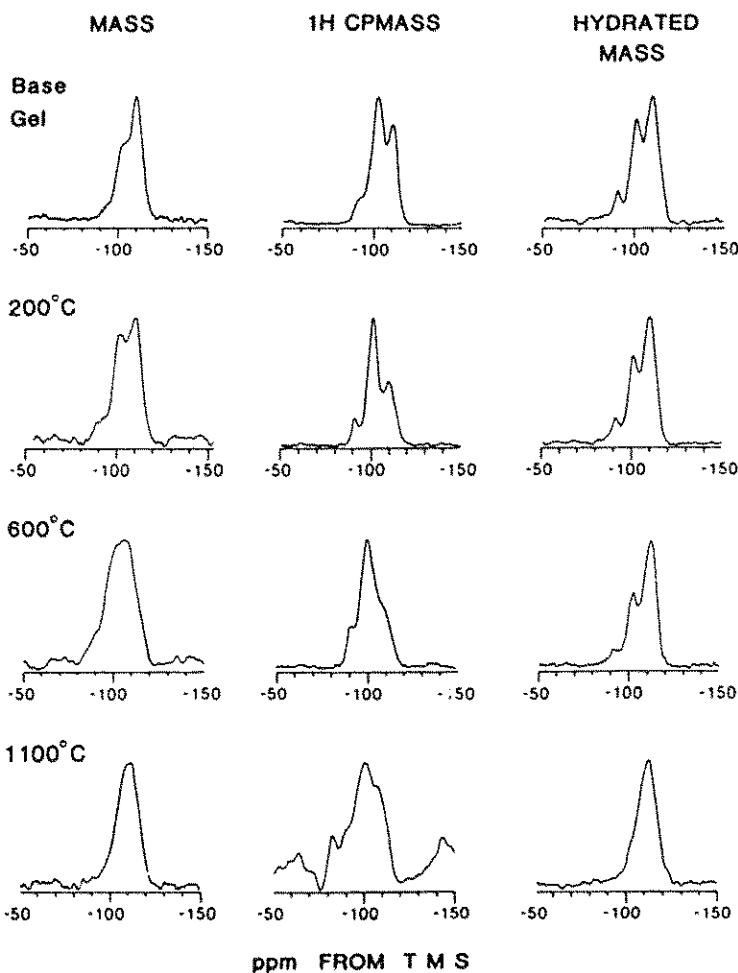


Fig. 13. ^{29}Si MASS and CPMASS spectra of silica gels after heat treatments between 50 and 1100 °C. Hydrated MASS spectra were collected after exposure of the original samples to 100 RH for 24h at 25 °C. The ^1H CPMASS spectrum of the 1100 °C sample is greatly scale-expanded in order to reveal the Q^2 and Q^3 resonances.

はかなりの程度で環状構造の分布に依存しているようと思われます。

一般に SiO_2 鉱物多形間の再配列型の転移は、容易には起こらないという印象があります。しかし、 SiO_2 融液内での各種環状構造間の平衡は、~1500°C以上での高温ではかなり短時間で達成されるようです。一例として光ファイバーの線引プロセスを考えましょう。直徑は1/500に細められます。いうまでもなく SiO_2 ガラスは三次元重合構造をもち、その中には $\text{Si}-\text{O}$ の一種類の結合しかありません。ですからこのような大きな変形が可能なためには、

ガラス中の $\text{Si}-\text{O}$ 結合の大部分が少なくとも一度は切断されねばなりません。ところが線引後のファイバー中の結合欠陥の濃度は、~0.1 ppmのオーダーです。従って切断された結合は、冷却過程で直ちに修復されてしまうものと思われます。冷却速度は 10^4 °C/s 、 $2000\text{--}1500\text{ °C}$ を再配列可能温度範囲と仮定しますと、遅くとも0.05s以内にはすべての反応が完結しているものと思われます。従って、環状構造間の平衡の達成には結合の切断を要するとしてもそれに要する時間は msec のオーダーであると考えられます。

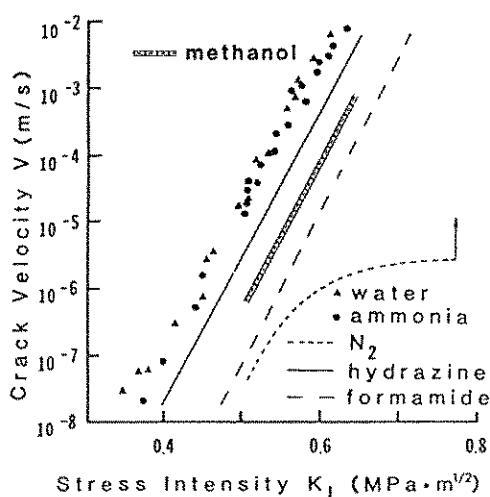


Fig. 14. K_I vs V diagram for vitreous silica at room temperature showing that water, ammonia, hydrazine, formamide, and methanol increase rate of slow crack growth.

従ってこれより長い時間にわたる製造条件の変動は、十分ガラスの性質に影響するものと思われます。今後、NMRによる環状構造分布の実験的評価と各種性質の変動の精密な測定とを対比させた研究の展開が待たれるところです。

[筆者紹介]



川副 博司 (かわぞえ ひろし)
略歴
昭和41年 東京都立大学工業化学生卒業、同年同助手
昭和59年 東京工業大学無機材料工学科助教授
昭和57年 窯業協会学術賞受賞、工学博士

参考文献

- 1) シリカガラス研究会報告書、ニューガラスフォーラム、1988
- 2) E. Lell, N. J. Kreidl and J. R. Hensler, Radiation Effects in Quartz, Silica and Glasses in Progress in Ceramic Science Vol. 4, ed. J. E. Burke, Pergamon Press, Oxford 1966, pp. 3-93
- 3) M. C. Wittels, Phil. Mag. **2** 1455 (1957)
- 4) M. R. Pascucci, J. L. Hutchison and L. W. Hobbs, Radiat. Eff. **74** 219 (1983)
- 5) J. B. Bates, R. W. Hendricks and L. B. Shaffer, J. Chem. Phys. **61** 4163 (1974)
- 6) R. H. Stolen, J. T. Krause and C. R. Kurkjian, Disc. Faraday Soc. **50** 103 (1970)
- 7) R. L. Mozzi and B. E. Warren, J. Appl. Cryst. **2** 164 (1969)
- 8) J. V. Smith and C. S. Blackwell, Nature **303** 223 (1983)
- 9) R. Dupree and R. F. Pettifer, Nature **303** 523 (1984)
- 10) F. L. Galeener, J. Non-Cryst. Solids **49** 53 (1982); ibid **71** 373 (1985)
- 11) A. G. Revesz and G. V. Gibbs in The physics of MOS Insulators eds., G. Lucovsky, S. T. Pantelides and F. L. Galeener, Pergamon Press, New York, 1980 p. 92
- 12) V. Gottardi, M. Guglielmi, A. Bertoluzza, C. Fagnano and M. A. Morelli, J. Non-Cryst. Solids **63** 71 (1984)
- 13) C. J. Brinker, R. J. Kirkpatrick, D. R. Tallant, B. C. Bunker and B. Montez, J. Non-Cryst. Solids **99** 418 (1988)
- 14) T. A. Michalske and B. C. Bunker, J. Appl. Phys. **56** 2686 (1984)
- 15) 川副 博司, New Glass No. 6 (1987) p. 10