

N119

高温、高真空雰囲気下におけるシリカガラスの結晶化挙動

(九大院工) (学) 國川 晃太郎・(正) 藤野 茂*・(正) 梶原 稔尚

【緒言】

シリカガラスは低熱膨張性、化学耐久性、真空紫外～赤外光の高透過率などの物性に優れていることから、次世代のフォトニクス、バイオ分野などの基礎素材として期待されている。シリカガラスの一般的な製造方法は溶融法であるが、シリカガラスの軟化温度は1774 であるため、高温製造プロセスを要する。本研究では、溶融法に比べ製造温度が低く成形容易な粉末焼結法に着目した。粉末焼結法では常温のシリカガラス原料を、大気中にて焼結を行うと結晶質であるクリストバライトが生成される¹⁾。結晶化には焼結雰囲気条件(酸素分圧、Si-OH(シラノール)基)の影響を受ける。講演者らは、高真空雰囲気下、1600 にて焼結することにより結晶化することなく、透明シリカガラス焼結体の作製に成功した。しかしながら、高真空雰囲気下における透明焼結メカニズムに関しては未解明である。

本研究では水分含有量の異なるシリカガラスを用いて Si-OH 基量の推移に関して定量評価を行い、構造変化を調査した。更に、高温 UV ラマンその場観察装置を用いて高真空雰囲気下 (10^{-3} Pa) におけるシリカガラス構造変化と Si-OH 基量の相関について検討した。

【実験方法】

Si-OH 基含有量が 1000ppm, 100ppm, 1ppm の 3 種類のシリカガラス(コバレントマテリアル株式会社製)を実験に用いた。各焼成温度(1400 ~1600)、時間(0~10H)にて熱処理した試料を FT-IR(日本分光 FT/IR-620)測定によりシリカガラス中に残存している Si-OH 基の定量評価を以下の式により行った。

$$OH \text{ content}(wt\%) = 0.097 \times Absorbance \text{ at } 3670cm^{-1} / d$$

上式を用いて試料の表面から 100 μ m 毎における断面プロファイルを作製した。

また、各試料における熱処理温度の違いによる構造変化を高温 UV ラマン分光装置にてその場観察を行った。入射光として、黒体放射の影響を無視できる波長 325nm の HeCd レーザー(レーザー強度:10mW)を顕微鏡で集光し、試料に照射した。サンプルからのラマン散乱光は分光器を介して検出器で測定した。その際の露光時間は 400 秒とした。

【実験結果および考察】

高真空雰囲気下における結晶化開始線図を Fig.1 に示す。大気中において各試料は 1500 にて直ちに結晶化したのに対し、高真空雰囲気下においては 3 時間保持を行っても非晶質構造を有していた。焼成後の Si-OH 基残存量は高温・高真空雰囲気下において焼成

温度、時間に関係なく 1000ppm 200ppm、100ppm 50ppm、1ppm 1ppm を示した。但し、FT-IR 断面プロファイルの結果より、表面直下に残存する Si-OH 基は熱処理前と比較して減少せず、増加していた。この理由については現在、検討中である。

ガラス中の Si-O-Si の対称伸縮振動 ($\omega_1=453cm^{-1}$) のピーク位置に着目し、高温 UV ラマンその場観察を行い、ピーク波数と熱処理温度の関係を調べた結果を Fig.2 に示す。これより、ピーク位置が高波数側にシフトしていることから Si-OH 基量が多いほど構造緩和に寄与していることが明らかとなった。

しかしながら、より詳細な高真空雰囲気下におけるガラス中の Si-OH 基量と結晶化、構造緩和の関係については系統的な実験が必要であり、今後も引き続き検討を行う予定である。

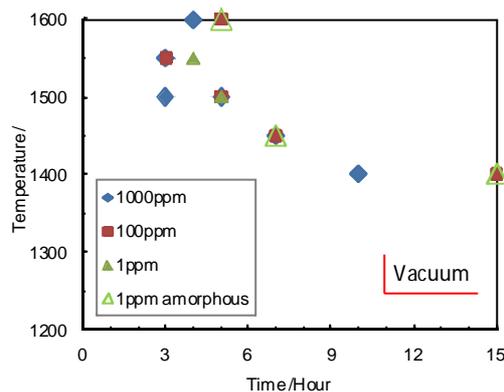
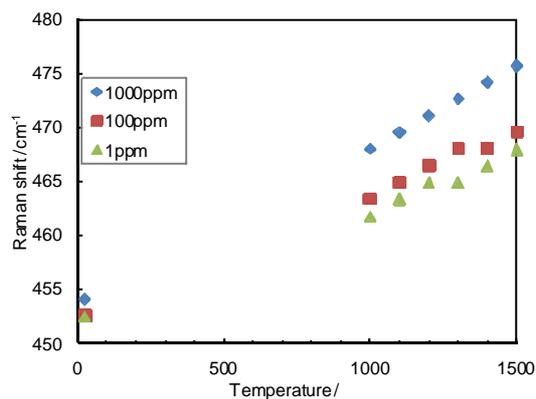


Fig.1 真空中における結晶化開始時間線図

Fig.2 真空雰囲気下における ω_1 と焼成温度の関係

【参考文献】

- 1) F.R.Boyd et al, J. of Geophysical Research 65(2)752 (1960)

* TEL: 092-802-2756 FAX: 092-802-2796
E-mail: fujino@chem-eng.kyushu-u.ac.jp