



先端研究施設共用促進事業
フォトンファクトリーにおける産業利用促進

課題番号： 2010I005
研究責任者： 桑原一也、住友電気工業(株)
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A
利用期間： 2010年4月～ 2011年3月

シリカガラス中の微量添加元素の状態解析
Chemical state analysis of dopant element in silica glass

桑原一也、飯原順次、田村欣章、久保優吾
Kazuya Kuwahara, Junji Iihara, Yoshiaki Tamura, Yugo Kubo

住友電気工業 (株)
Sumitomo Electric Industries, Ltd.

アブストラクト：

シリカガラス中の微量添加された元素の状態解析を実施するための基礎検討を実施した。その結果、目的とするアルカリ金属や塩素等の測定が可能であることを確認した。また、粉末試料測定において、カーボンテープ固定の場合にはテープ中の微量なカルシウムの影響が現れることがわかった。

The basic study for analysing the chemical state of the trace elements in silica glass with XAFS method. The trace halogen and alkali elements can be observed with the fluorescence mode XAFS. In case of the powder specimen, there were calcium in the carbon tape on which specimen is fixed.

キーワード： シリカガラス、XAFS、ハロゲン、微量元素、不純物

1. はじめに：

シリカガラスは、真空紫外から赤外に及ぶ広い範囲で光学的に高い透過係数を有する、或いは、レーザーのようなエネルギー密度の高い光を照射された際に高い透過係数の安定性を示す、という優れた光学特性を有する。このため、半導体露光装置の光学系や光ファイバ等の光学素材として幅広く使用されている。

高純度のシリカガラスは通常、 SiCl_4 の酸水素火炎中での酸化反応を利用して製造される。そのため内部に極微量の塩素が残留するケースが多い。一方でシリカガラスの特性を究極的に議論する場合、シリカガラス内の微量元素の存在や、その状態の違いによる特性変化が無視できない可能性がある。塩素の場合には SiO_2 のネットワークを終端する形で残留するため、ネットワークの構造欠陥を誘起することが考えられるだろう。

今回の検討は、シリカガラス中の微量元素がシリカガラスの特性に及ぼす際の役割を明らかにすることを目的として、EXAFS分析からシリカガラス中の微量元素の存在状態を明らかにすることを狙うものである。そのために微量のハロゲン、アルカリ金属、アルカリ土類金属のXAFS

測定条件の検討を実施した。

2. 実験：

測定対象としてバルクガラスと粉碎した粉末試料について測定検討を実施した。粉末試料に関しては、微量試料の測定を想定して実施した。具体的には、微量部位測定の場合、切り出したガラスを粉碎し、放射光の照射面積を増やして感度を向上する場合を想定した。粉末試料の作製は高純度のアルミナ乳鉢で入念に粉碎し、日新EM製の不織布タイプのカーボンテープ上に塗布して測定試料とした。XAFSの測定はPFのBL9Aにて19素子SSDを用いた蛍光法により実施した。測定対象が軽元素であることから試料はHe雰囲気中に設置し、19素子SSDは試料室の窓に可能なかぎり近づけて配置することで空気吸収の影響を低減した(図1)。

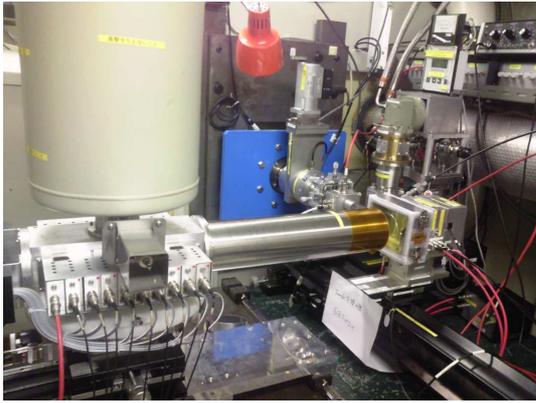


図 1 測定時の機器配置

3. 結果および考察：

バルク試料、粉碎試料共に目的元素の XAFS 測定が可能であることを確認した。図 2 には測定結果の一例として、特性が異なるガラス中の塩素の K 吸収スペクトルの測定例を示す。両者に明確な違いは認められなかったことから、塩素については存在状態が同じであると考えることが出来る。粉末試料の測定において、添加していないカルシウムが検出されるという問題に直面し、その対策を検討した。はじめは、粉碎時の汚染を疑い、乳鉢の洗浄、手袋等の対策を施したが、改善は認められなかった。結論としては、粉碎試料の固定に用いたカーボンテープ中に含まれているカルシウムで有ることが判明した(図 3)。今回用意した試料の濃度との比較から推定するとガラス中の濃度に換算した場合に数 ppm レベルであると考えられるが、評価に影響を与えるおそれがあることから、粉末試料の固定方法については注意する必要があることが明らかとなった。

4. まとめ：

目的とした測定条件を決定することが出来たのに加え、カルシウム汚染の課題も明らかにすることが出来、非常に有意義であった。

本プロジェクトの成果を生かして施設利用をすすめている最中である。

成果発表状況：

本課題の成果とこれに続いて実施した施設利用の成果から特許申請を検討中。

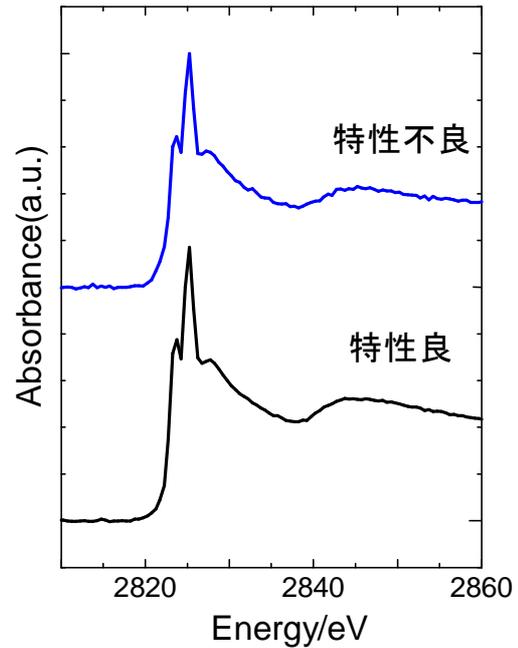


図 2 シリカガラス中の塩素の XANES 比較

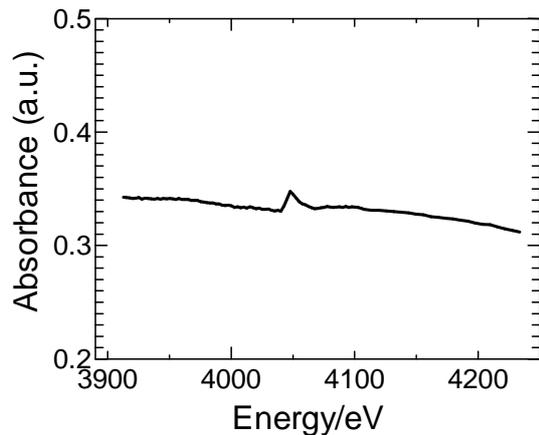


図 3 カーボンテープに含まれるカルシウムの影響