

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560494

研究課題名(和文) UMS技術によるガラス材料評価法の開発

研究課題名(英文) Development of evaluation method of glass materials by the UMS technology

研究代表者

荒川 元孝 (ARAKAWA, Mototaka)

東北大学・医工学研究科・特任助教

研究者番号：00333865

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ガラス材料は、添加物を加えることにより屈折率や膨張率などの物理特性を大きく変えることが可能である。所望のガラスを作製するためには、作製したガラスを評価するための計測技術が重要である。本研究では、合成石英ガラスに対して、超音波マイクロスペクトロスコピー技術により、音響特性(漏洩弾性表面波速度、縦波音速、密度)を測定し、音響特性、仮想温度、OH濃度、Cl濃度の間の関係を求めた。また、フッ素ドーブ石英ガラスに対して、音響特性、フッ素濃度、仮想温度の間の関係を求めた。

研究成果の概要(英文)：Physical properties, e.g., refractive index and thermal expansion, of glass materials can be controlled with addition of dopants. Evaluation techniques for fabricated glasses are important to obtain glasses having the desired properties. In this study, acoustic properties (leaky surface acoustic wave velocity, longitudinal velocity, and density) were measured by the ultrasonic microspectroscopy technology. Relationships among acoustic properties, fictive temperature, OH concentration, and Cl concentration were obtained. We also obtained relationships among acoustic properties, F concentration, and fictive temperature for F-doped synthetic silica glasses.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・計測工学

キーワード：超音波マイクロスペクトロスコピー技術 超精密超音波計測 機能性ガラス 石英ガラス

1. 研究開始当初の背景

ガラス材料は、添加物（ドーパント）を加えることにより屈折率や膨張率などの物理特性を大きく変えることが可能である。その中で、SiO₂を主成分とする石英系ガラスは、工業的に広く用いられている。

石英系ガラスの基礎となる合成石英ガラス（SiO₂が100%）は、特に、光透過性、耐熱性に優れており、金属不純物が極めて少ないため、半導体デバイス製造用の縮小投影露光装置（ステッパー）や通信用光ファイバとして欠かせない材料である。

また、フッ素(F)をドーパした SiO₂ ガラスは、SiO₂ガラスよりも屈折率が低くなるため、光ファイバとした場合、純粋な SiO₂ ガラスをコアとして用いることが可能となる。

また、ガラス中に結晶相を有する結晶化ガラスは、ガラス中に存在する結晶相の種類によっては、負膨張、強誘電性、光非線形性を有することから、機能性ガラスとして、開発が進められている。結晶化ガラスの場合には、ガラスの化学組成比の調整に加えて結晶化のためのアニーリング処理の制御も要求される。

所望の特性を有するガラスを作製するためには、作製したガラスを適切に評価するための計測技術が重要である。従来、ガラス材料の評価は、蛍光 X 線分析や ICP などによる化学分析、分光光度計やエリプソメータによる透過率や屈折率の測定、粘性測定、X 線やラマン分光を用いた構造解析、熱膨張計による線膨張係数(CTE)の測定などにより行われてきた。しかしながら、これらの方法では、測定精度や空間分解能の観点から、次世代ガラス材料を開発するためには十分ではない。このため、ガラス材料の新しい評価技術が望まれている。

UMS 技術は、VHF/UHF 帯における超音波を用いて、非破壊・非接触的に材料の音響特性を定量計測あるいは画像計測することにより、材料の特性を解析・評価するものであり、東北大学オリジナルの技術である。非破壊検査を目的とした従来の超音波計測技術とは精度が 2 桁以上異なり、一線を画する。UMS 技術は、例えば ppm オーダーの化学組成比の違いを弾性特性の変化として評価することが可能である。これまでにガラス材料に対して UMS 技術を適用し、有用性を示している。例えば、TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラスの CTE 評価法を開発し、評価法の基礎を確立してきた。その CTE 特性は、主に TiO₂ 濃度により調整されるが、熱処理によっても調整可能であることを明らかにし、均質な TiO₂-SiO₂ ガラスの試作に成功している。また、合成石英ガラスについても、屈折率や透過率に影響を与える熱履歴(仮想温度)と音響特性の間の相関関係を見出した。従来法と比較して、分解能が 1~2 桁以上高く、超精密な仮想温度計測法を提案し、さらなる検討を進めていると

ころである。また、これら CTE や音響特性の変化は、ガラスの構造の変化に対応している。また、UMS 技術により測定される音響特性は、弾性率を測定するものであり、ガラスの構造を直接的に反映する。このため、UMS 技術はガラス材料の評価法として有用と考える。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ガラス材料の分野における新しい評価技術として UMS 技術を用いた方法を確立することである。機能性材料として開発が進められている合成石英ガラス、フッ素ドーパ SiO₂ ガラスを取り上げて、UMS 技術により評価を行うとともに、従来のガラス材料評価法と比較することにより、ガラス材料評価法としての有用性を示す。

3. 研究の方法

(1) UMS 技術の高機能性ガラス材料への応用の開拓

ガラスの物理特性は化学組成比に大きく依存する。また、それらは熱履歴を表す代表的なパラメータである仮想温度にも依存する。音響特性(漏洩弾性表面波(LSAW)速度、縦波音速、横波音速、および密度)とそれらの間の関係を求める。

① 石英ガラス

純粋な石英ガラスは、石英系ガラスの基本となる。気相軸付け(VAD)法により作製された ED-B, ED-C, ED-H, ED-A (いずれも東ソー・エスジーエム社製) と直接合成法により作製された C-7980 (Corning 社製)、ES (東ソー・エスジーエム社製) から合成石英ガラスを用意した。これらの試料は、製造条件の違いにより OH 濃度や Cl 濃度が異なる。これらの試料を、高温電気炉を用いて大気中で熱処理を行った。熱処理条件は、各試料の歪点、徐冷点、ならびに構造緩和時間を考慮して決定した。用意した試料に対して、直線集束ビーム超音波材料解析システムにより LSAW 速度を、平面超音波材料解析システムにより縦波音速を、アルキメデスの原理に基づき密度を測定した。OH 濃度は赤外吸光分光法により、Cl 濃度は蛍光 X 線分析(XRF)法により求めた。

また、熱処理条件の異なる 2 種類の ES インゴットの径方向の縦波音速分布を計測することにより、仮想温度分布評価を行った。

② フッ素ドーパ石英ガラス

VAD 法により作製した F 濃度の異なる 3 種類(FS-2, 3, 4)と F 濃度が 0 wt%(FS-1)の合計 4 種類のインゴットから円板状の試料を複数枚用意した。試料の F 濃度は、XRF 分析法により分析した。これらの試料に対して、構造緩和時間を考慮して、いくつかの温度で熱処理を行い、縦波音速を測定した。

(2) 従来法との比較

(1)-①で得られた結果をもとに、仮想温度

に対する分解能を従来法と比較する。

(3) ガラスの構造と音響特性との関係

(1)で得られた結果より、ガラスの構造と音響特性との関係を検討する。

4. 研究成果

(1) UMS 技術の高機能性ガラス材料への応用の開拓

① 石英ガラス

熱処理温度 T_A と縦波音速 V_l 、LSAW 速度 V_{LSAW} 、密度 ρ の関係を求めた。一例として、ES に対する結果を図 1 に示す。

音響特性と熱処理温度との関係が線形となる領域があり、縦波音速と密度に対しては、いずれも傾きが正となった。線形の領域では、熱処理温度が仮想温度に等しいと見なせる。LSAW 速度は試料により傾きが異なった。横波音速の仮想温度依存性は負となる。LSAW は縦波と横波の結合モードとなることから、仮想温度に対する依存性が小さいためと考える。

また、音響特性の OH 濃度依存性と Cl 濃度依存性を求めた。OH 濃度依存性の結果を図 2 に示す。OH 濃度が高くなるほど、音響特性は小さくなった。Cl に対しては、Cl 濃度が高くなるほど縦波音速や密度は大きくなった。Cl 濃度が 0 として用いた ED-B 試料は欠陥を比較的多く含むためと考える。

縦波音速測定による感度と分解能は、仮想温度に対しては、 $7.3^\circ\text{C}/(\text{m/s})$ と 0.4°C 、OH 濃度に対しては $-871 \text{ wtppm}/(\text{m/s})$ 、 44 wtppm 、Cl 濃度に対しては $216 \text{ wtppm}/(\text{m/s})$ 、 11 wtppm と求められた。

ES インゴットの縦波音速の径方向分布の測定結果を図 3 に示す。横軸はインゴット中心からの距離である。インゴット A、B (Top)、B (Bottom) に対して、インゴット中心軸近傍の縦波音速はそれぞれ 5928.85 m/s 、 5927.28 m/s 、 5923.90 m/s となり、仮想温度は 944°C 、 932°C 、 905°C と見積もられる。縦波音速の最大差は、それぞれ 3.10 m/s 、 1.61 m/s 、 1.58 m/s となり、仮想温度分布は、 24.0°C 、 12.7°C 、 12.4°C と見積もられる。インゴット B のほうが、仮想温度分布が小さい。熱処理条件の違いによる仮想温度分布の違いが捉えられた。

② フッ素ドーピング石英ガラス

FS-2, 3, 4 の F 濃度を蛍光 X 線分析法により分析した結果、それぞれ $0.81 \text{ wt}\%$ 、 $1.48 \text{ wt}\%$ 、 $1.63 \text{ wt}\%$ となった。熱処理温度と縦波音速の関係を図 4 に示す。F 濃度が高いほど、縦波音速は低下した。また、仮想温度が高いほど、縦波音速は大きくなった。

熱処理温度と縦波音速が線形になる領域は、F 濃度が高いほど低くなった。F 濃度が高いほど、構造緩和時間が短くなるためである。

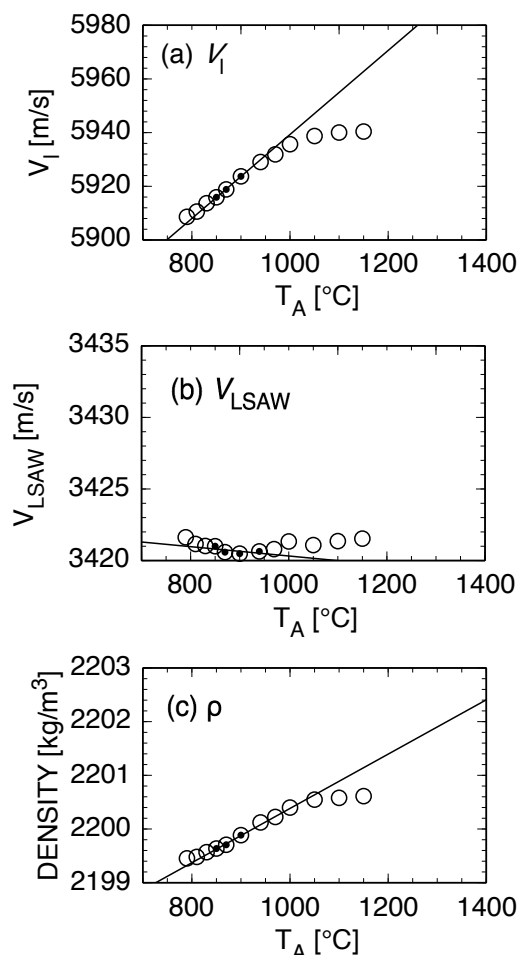


図 1 合成石英ガラス(ES)の音響特性の熱処理温度依存性

(2) 従来法との比較

仮想温度の評価法として、赤外吸光分光法とラマン分光法による方法が提案されている。分解能は、それぞれ $\pm 15^\circ\text{C}$ 、 $\pm 60^\circ\text{C}$ である。このため、UMS 技術により測定される縦波音速測定のほうが、従来法とくらべて 1 桁以上分解能が高い。

(3) ガラスの構造と音響特性との関係

(1)-①において、OH 濃度が高いほど、縦波音速は低下した。また、(1)-②においては F 濃度が高いほど、縦波音速は低下した。また、いずれの場合にも仮想温度が高いほど、縦波音速は大きくなった。

純粋な石英ガラスは、 SiO_4 四面体を基本的な構造単位とし、共有結合により連結した三次元ランダムネットワーク構造を取り、3 員環から 9 員環まで広く存在している。仮想温度が高くなるに従い、3 員環や 4 員環の割合が大きくなる。このため、密度が高くなるとともに、弾性率 c_{11} が高くなり、縦波音速が大きくなった。 SiO_2 ガラスに OH、Cl、F が入ると、Si-O-Si の結合を切断する。このため、ガラスの骨格の結合が切断され、弾性率が低下すると考える。

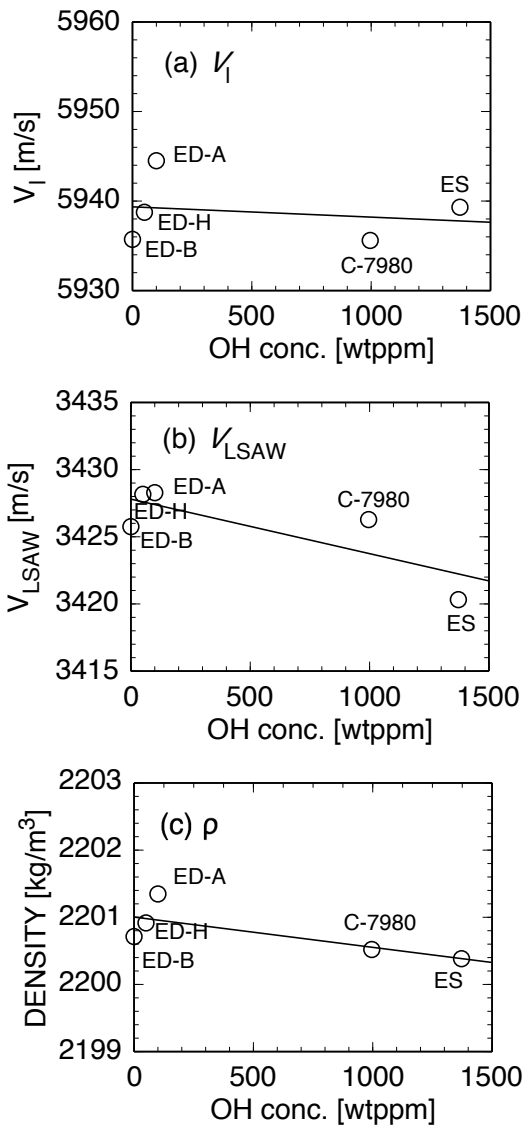


図2 合成石英ガラスの音響特性の OH 濃度依存性 ($T_F = 1000^\circ\text{C}$)

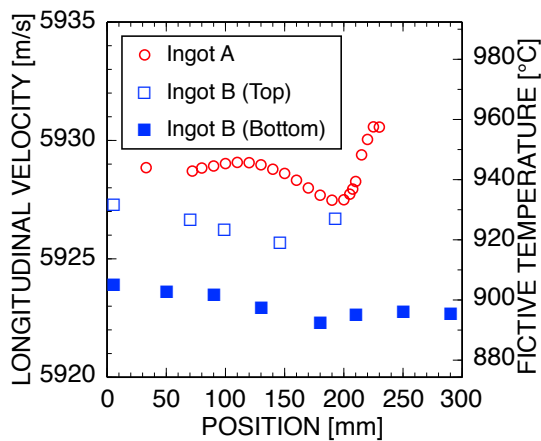


図3 合成石英ガラス(ES)インゴットの径方向の縦波音速分布

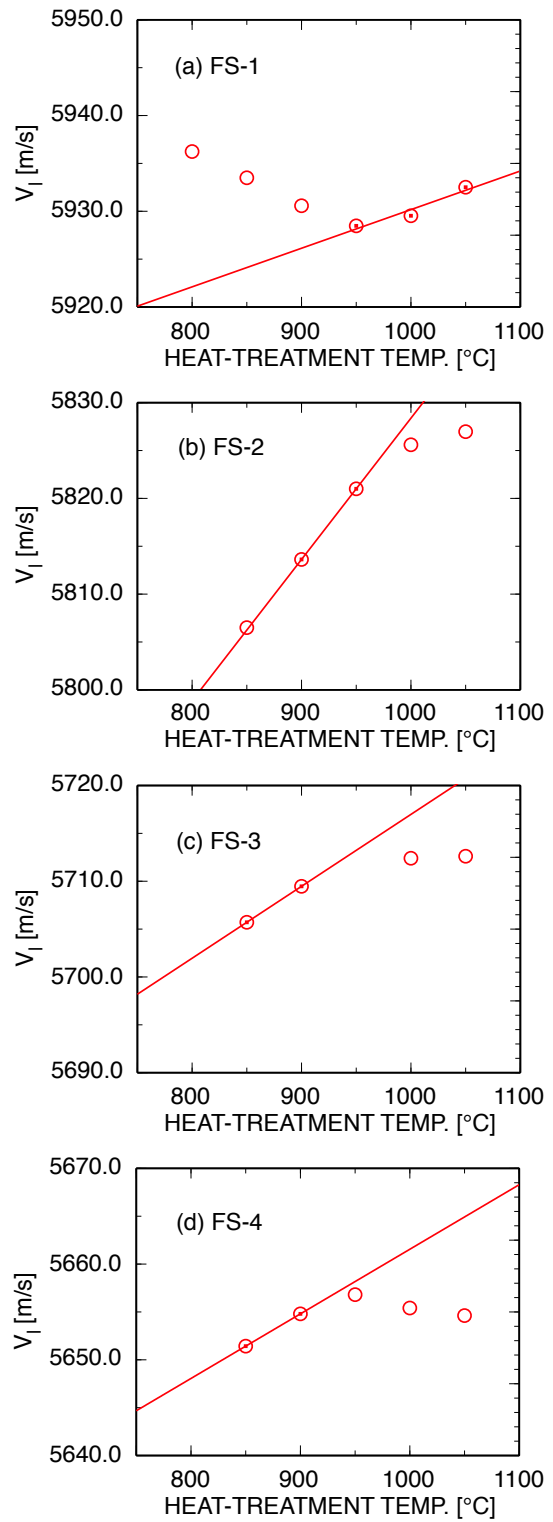


図4 フッ素ドーピング石英ガラスの縦波音速の熱処理温度依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Masahiro Kawagishi, Junko Konishi, Masaki Takata, Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, and Jun-ichi Kushibiki, Homogeneity improvement of TiO₂-SiO₂ glass synthesized by the soot method and its evaluation using the ultrasonic measurement system, Proc. SPIE, 査読無, Vol. 8679, pp. 86791N-1 – 86791N-7 (2013). DOI: 10.1117/12.2011655

[学会発表] (計 23 件)

1. 荒川元孝, 榎引淳一, 大橋雄二, 川口邦子, 竹田宣生, 直線集束ビーム超音波材料解析システムによる強化ガラスの表面応力評価法の検討, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 20 日, 神奈川.
2. 荒川元孝, 榎引淳一, 大橋雄二, 川口邦子, 竹田宣生, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による強化ガラスの表面応力評価法の検討, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2014, 2014 年 1 月 30 日, 宮城.
3. 榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 川口邦子, 竹田宣生, 強化ガラスの超音波マイクロスペクトロスコピー, 第 34 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2013 年 11 月 20 日, 京都.
4. 荒川元孝, 大橋雄二, 小林恵理子, 榎引淳一, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による合成粉溶融石英ガラスの均質性評価 —OH 濃度と仮想温度の関係—, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 京都.
5. 榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 山田修史, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラスのゼロ CTE 温度評価法, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 2013 年 3 月 29 日, 神奈川.
6. Masahiro Kawagishi, Junko Konishi, Masaki Takata, Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, and Jun-ichi Kushibiki, Homogeneity improvement of TiO₂-SiO₂ glass synthesized by the soot method and its evaluation using the ultrasonic measurement system, 2013 Advanced Lithography, 2013 年 2 月 27 日, アメリカ・サンノゼコンベンションセンター.
7. 荒川元孝, 榎引淳一, 森山賢二, 堀越秀春, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による合成石英ガラスの屈折率評価, 第 33 回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2012 年 11 月 14 日, 千葉.
8. Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, Yuko Maruyama, Toshio Sannomiya, Kazuo Ishikawa, Jun-ichi Kushibiki, and Naofumi

Yamada, TiO₂-SiO₂ ultra-low-expansion glasses for extreme ultraviolet lithography evaluated by ultrasonic zero-CTE temperature measurement system, 2012 IEEE International Ultrasonics Symposium, 2012 年 10 月 8 日, ドイツ・ドレスデン.

9. 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 榎引淳一, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による石英ガラスの評価法 —音響特性の仮想温度依存性における OH と Cl の影響—, 超音波研究会, 2012 年 9 月 24 日, 秋田.
10. 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 榎引淳一, 山田修史, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラスのゼロ CTE 温度評価, 電気学会電子・情報・システム部門大会, 2012 年 9 月 5 日, 青森.
11. 八島一哉, 荒川元孝, 丸山由子, 榎引淳一, Study on evaluation of F-doped silica glass by the ultrasonic microspectroscopy technology, 電気関係学会東北支部連合大会, 2012 年 8 月 31 日, 秋田.
12. Jun-ichi Kushibiki, Mototaka Arakawa, Yuji Ohashi, Yuko Maruyama, and Naofumi Yamada, Development of homogeneous TiO₂-SiO₂ ultra-low-expansion glass for optical cavities for frequency standards, 2012 IEEE International Frequency Control Symposium, 2012 年 5 月 22 日, アメリカ・ボルチモア.
13. 榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 山田修史, 超音波ゼロ CTE 温度評価システムによる TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラスの評価 —仮想温度依存性—, 第 59 回応用物理学関係連合大会, 2012 年 3 月 18 日, 東京.
14. 榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 貝賀俊介, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による VAD 法 SiO₂ ガラスインゴットの均質性評価, 第 59 回応用物理学関係連合大会, 2012 年 3 月 16 日, 東京.
15. 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 貝賀俊介, 榎引淳一, 森山賢二, 堀越秀春, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による合成石英ガラスの屈折率評価, 第 59 回応用物理学関係連合大会, 2012 年 3 月 16 日, 東京.
16. 榎引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 貝賀俊介, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による VAD 法 SiO₂ ガラスインゴットの均質性評価, 日本音響学会春季研究発表会, 2012 年 3 月 13 日, 神奈川.
17. 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 貝賀俊介, 榎引淳一, 森山賢二, 堀越秀春, 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による SiO₂ ガラスインゴットの光学特性評価, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012,

- 2012年1月31日, 仙台.
18. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 山田修史, 超音波マイクロスペクトロスコーピー技術による TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラスの評価 —仮想温度依存性—, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012, 2012年1月31日, 仙台.
 19. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコーピー技術による合成石英ガラスインゴットの均質性評価, 第52回ガラス及びフォトニクス材料討論会, 2011年11月25日, 兵庫.
 20. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 超音波ゼロCTE温度計測システムにより評価した EUVL システム用 TiO₂-SiO₂ 超低膨張ガラス, 超音波研究会, 2011年11月24日, 静岡.
 21. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコーピー技術による合成石英ガラスインゴットの均質性評価, 第32回超音波エレクトロニクスの基礎と応用に関するシンポジウム, 2011年11月10日, 京都.
 22. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 貝賀俊介, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコーピー技術による合成石英ガラスインゴットの仮想温度分布評価, 超音波研究会, 2011年9月27日, 宮城.
 23. 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 丸山由子, 貝賀俊介, 堀越秀春, 森山賢二, 超音波マイクロスペクトロスコーピー技術による合成石英ガラスインゴットの仮想温度分布評価, 第72回応用物理学会学術講演会, 2011年8月31日, 山形.

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計1件)

名称: 強化ガラスの表面特性の測定方法
発明者: 櫛引淳一, 荒川元孝, 大橋雄二, 川口邦子, 竹田宣生
権利者: 櫛引淳一, 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2014-054913
出願年月日: 平成 26 年 3 月 18 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ecei.tohoku.ac.jp/kushi/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

荒川 元孝 (ARAKAWA, MOTOTAKA)

東北大学・大学院医工学研究科・特任助教

研究者番号: 00333865

(2)研究分担者

櫛引 淳一 (KUSHIBIKI, JUN-ICHI)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号: 50108578