

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ゾル・ゲル法による高屈折率ガラスの作製とそれを用いた光ファイバプロセスメカニズムに関する研究
Title(English)	
著者(和文)	佐藤信
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3641号, 授与年月日:2003年2月28日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3641号, Conferred date:2003/2/28, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

ゾル・ゲル法による高屈折率ガラスの作製とそれを用いた
光ファイバ プロセスメカニズムに関する研究

佐 藤 信

概 要

本論文は光ファイバの新しい量産製法の開発を目的としてゾル・ゲル法を取り上げ、大開口数 (NA; Numerical Aperture) 石英系光ファイバ用材料の開発とその作製プロセスの検討に関するものである。

石英系光ファイバの開発は 1974 年にベル研究所で考案された MCVD (Modified Chemical Vapor Deposition) 法により伝送損失の飛躍的な低減がはかられ、次いで 1977 年に電々公社 (現 NTT(株)) から発表されたより量産性の高い VAD (Vapor-phase Axial Deposition) 法の開発によって商用システムへの導入が加速された。このような状況の中で報告者等のグループは 1978 年からより量産性の高い製法の開発を目的として、低温でのガラス合成手法として期待されるゾル・ゲル法による光ファイバ製法の研究に着手した。

ゾル・ゲル法による光ファイバ用ガラスは原料として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ などの $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R; アルキル基) と添加元素のアルコキシドに加水分解のための H_2O およびこれら原料と加水分解水との相溶性のためのアルコールを加えて混合し、乾燥して得られた多孔質なゲルの表面に吸着等で残留するアルコールや H_2O を徐々に除いて焼結ガラス化することにより作製する。本研究では得られたガラスロッドを石英ガラスより屈折率の低いガラス ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) で内面被覆した石英管に挿入・溶着 (rod-in-tube) して光ファイバ母材 (プリフォーム) を作り、これを約 2000°C で紡糸して光ファイバを作製し、検討した。

このプロセスは、(1) 原料の溶液混合による分子レベルでの均質ガラスの合成、(2) 高融点材料も含めた材料の広い選択性、(3) 高い材料合成の収率性による製造コストの低減の可能性、などの液相プロセスとしての特徴によって、高 NA 光ファイバ用の材料開発の可能性も期待された。ゾル・ゲル法によるガラス作製の課題は焼結・ガラス化の加熱の際に発生する破裂、発泡である。種々の試行の中から低嵩密度ゲルがこの課題解決に有効であることが見い出して、1982 年に世界に先駆けて筆者等のグループは純シリカガラスで、また、同年バテル (ジュネーブ) のグループは Ge 添加シリカガラスで光ファイバの試作に成功した。

本論文は多孔質ゲルの細孔表面に残留、吸着した、アルコールや H_2O 及びアルコキシル ($-\text{OR}$; R はアルキル基)、 $-\text{OH}$ 等の不純物の除去処理過程を物理・化学的に把握すべく、細孔中でのガス拡散を念頭に置いて処理過程を検討した結果と、高 NA 光ファイバ用材料の探索結果及び探索により抽出された新しい材料系の内の $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 $-\text{Sb}_2\text{O}_3$ について光ファイバ用材料としてのフィジビリティを検討した結果をまとめた。本論文の各章の概要は以下の通りである。

第 1 章「序論」では本研究の背景と目的について述べた。

第 2 章「高純度シリカガラスの作製とその光ファイバへの応用基礎技術」では従来の光ファイバ製法とゾル・ゲル法の光ファイバの作製方法について概要を説明した。

第 3 章「シリカガラスの作製プロセスメカニズム」では多孔質シリカゲルに付着したアルコキシル ($-\text{OR}$; R はアルキル基)、 $-\text{OH}$ 等の不純物の除去処理プロセスと透明ガラ

ス化のための検討結果を記した。3.2 節で不純物の除去処理と密接に関係する処理ガスの、多孔質ゲル中での拡散の様子を調べ、3.3 節にメトキシル (-OCH₃)、3.4 節に-OH、の処理過程を、また 3.5 節に焼結雰囲気透明ガラス化に及ぼす影響の検討結果を述べた。

第 4 章「大開口数光ファイバ用材料の探索」では各種材料系の屈折率の予測とガラスの作製実験から、SiO₂-Sb₂O₃、-Ta₂O₅、-TiO₂ および-ZrO₂ ガラスが高 NA 材料として可能性のあることを示した。

第 5 章「二元系シリカガラスの作製とそれを用いた光ファイバの評価」では低損失光ファイバが得られている SiO₂-GeO₂ 系ガラス光ファイバの検討結果について説明した後、第 4 章で抽出した SiO₂-Ta₂O₅、及び-Sb₂O₃、系ガラス光ファイバ特性の検討結果について述べた。

第 6 章「結論」で本研究の成果を総括した。

略 歴

氏 名：佐藤 信（さとう しん）

生年月日：昭和 20 年 1 月 22 日

性 別：男

1968年3月：東京工業大学 理工学部応用物理学学科卒業

1970年3月：東京工業大学 理工学研究科応用物理学専攻修士課程修了

1970年4月：（株）日立製作所入社 中央研究所所属

1970年6月～ 電気光学材料の研究開発

1975年10月～ 光ファイバ製法、材料プロセスの研究開発

1983年4月～ 赤外透過光ファイバの研究開発

1983年11月：（財）光産業技術振興協会に出向

1985年10月：中央研究所に復職

1985年10月～ 新可視半導体レーザの研究開発

1987年10月：（財）国際超電導産業技術研究センタに出向

1990年8月：中央研究所に復職 技術管理室主任技師

1996年3月：技術研究組合 超先端電子技術研究開発機構に出向

1998年5月：研究開発本部 研究戦略統括センタ 主任技師

2002年4月：（株）日立製作所を退職

目 次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景と目的	1
1.2 本論文の構成	5
第2章 高純度シリカガラスの作製とその光ファイバへの応用基礎技術	7
2.1 緒言	7
2.1.1 MCVD 法	7
2.1.2 VAD 法	7
2.1.3 ソル・ゲル法による光ファイバ作製プロセスの特徴	11
2.2 ソル・ゲルプロセスの概要	11
2.3 高純度シリカガラスの作製	15
2.3.1 シリカゲルの作製	15
2.3.2 シリカゲルの焼結ガラス化	18
2.3.2.1 脱水処理	18
2.3.2.2 脱炭化水素化合物処理	23
2.3.2.3 脱 OH 処理	23
2.3.2.4 焼結ガラス化	23
2.3.3 光ファイバの試作	25
2.4 結言	29
第3章 シリカガラスの作製プロセスメカニズム	31
3.1 緒言	31
3.2 ゲル細孔中のガス拡散	31
3.2.1 はじめに	31
3.2.2 解析方法	32
3.2.2.1 理論拡散係数	32
3.2.2.2 定常状態での拡散係数	32
3.2.2.3 非定常状態での拡散係数	33
3.2.3 実験方法	33
3.2.3.1 試料の作製	33
3.2.3.2 ガス拡散の測定方法	35
3.2.4 実験結果	35
3.2.5 結果の検討	35
3.3.6 まとめ	39
3.3.7 付録 (式 (3.2-6) の導出)	40

3.3 脱炭化水素化合物処理	42
3.3.1 はじめに	42
3.3.2 ゲル中の加水分解残留物	42
3.3.3 実験方法	45
3.3.3.1 試料の作製	45
3.3.3.2 赤外分光の測定方法	45
3.3.4 実験結果	45
3.3.5 脱炭化水素化合物処理反応の律速過程	52
3.3.6 脱炭化水素化合物処理の数値解析	52
3.3.7 まとめ	58
3.3.8 付録（脱炭化水素化合物処理の数値解析プログラム）	60
3.4 脱OH処理（～800℃）	61
3.4.1 はじめに	61
3.4.2 実験方法	61
3.4.2.1 試料の作製	61
3.4.2.2 熱処理	63
3.4.3 脱OH処理の処理時間変化	63
3.4.4 脱OH処理の律速過程	68
3.4.4.1 置換反応速度からの解析	68
3.4.4.2 処理ガスの拡散からの解析	68
3.4.5 まとめ	71
3.4.6 付録（脱OH処理におけるCl ₂ の拡散方程式の導出）	75
3.5 焼結ガラス化（～1200℃）	76
3.5.1 はじめに	76
3.5.2 透明ガラス化の理論と実験	78
3.5.2.1 無気孔化の機構	78
3.5.2.2 シリカゲルの透明ガラス化	80
3.5.2.2.1 実験方法	80
3.5.2.2.2 実験結果	82
3.5.2.2.3 考察	86
3.5.3 まとめ	86
3.6 結言	87
第4章 大開口数光ファイバ用材料の探索	88
4.1 緒言	88
4.2 二元系シリカガラスの探索指針	88

4.3	二元系シリカガラスの屈折率の予測	90
4.3.1	屈折率の予測	90
4.3.2	アッペン法	91
4.4	二元系シリカガラスの合成とその評価	95
4.4.1	ゲルの作製とその焼結ガラス化	95
4.4.1.1	添加物を含むゲルの作製法	95
4.4.1.2	ゲルの焼結ガラス化	101
4.4.2	ガラスの屈折率	101
4.4.3	ガラス中の結晶性物質の有無	107
4.5	考察	113
4.6	結言	114
第5章	二元系シリカガラスの作製とそれを用いた光ファイバの評価	115
5.1	緒言	115
5.2	$\text{SiO}_2\text{--GeO}_2$ 光ファイバ	116
5.2.1	はじめに	116
5.2.2	実験方法	116
5.2.2.1	試料作製方法	116
5.2.2.1.1	ゲル作製工程	116
5.2.2.1.2	焼結ガラス化工程	117
5.2.2.1.3	Ge 添加光ファイバの作製方法	118
5.2.2.2	評価方法	118
5.2.2.2.1	乾燥ゲルの評価	118
5.2.2.2.2	焼結ガラスの評価	119
5.2.2.2.3	光ファイバの評価	120
5.2.3	実験結果	121
5.2.3.1	ゲルの性状	121
5.2.3.1.1	ゲル嵩密度のアンモニア水 PH 依存	121
5.2.3.1.2	溶媒の種類とゲル嵩密度の関係	121
5.2.3.1.3	Ge 添加ゲルの構造	124
5.2.3.2	焼結ガラスの性状	124
5.2.3.2.1	Ge 添加ゲルの焼結性状	124
5.2.3.2.2	焼結ガラス中の残留 OH 量	124
5.2.3.2.3	屈折率の組成依存	128
5.2.3.2.4	ガラスロッド長手方向の均質性	128
5.2.3.2.5	OH 除去処理予備検討	128
5.2.3.2.6	発泡対策—雰囲気／組成依存—	130

5.2.3.2.7 発泡対策—昇温速度依存—	130
5.2.3.2.8 発泡対策—ゲル嵩密度、組成依存—	130
5.2.3.3 Ge 添加光ファイバの損失特性	130
5.2.3.3.1 残留 OH による吸収損失の測定	134
5.2.3.3.2 予備検討結果	134
5.2.3.3.3 損失特性の組成依存	134
5.2.3.3.4 紫外分光特性	140
5.2.4. 結果の検討	140
5.2.4.1 発泡現象について	140
5.2.4.2 光ファイバの損失要因	144
5.2.4.2.1 Ge^{2+} による吸収損失	144
5.2.4.2.2 遷移金属不純物が伝送損失に及ぼす影響	145
5.2.5. まとめ	145
5.3 $\text{SiO}_2\text{—Ta}_2\text{O}_5$ 光ファイバ	149
5.3.1 はじめに	149
5.3.2 実験	149
5.3.2.1 ゲルの作製	149
5.3.2.2 焼結ガラス化	150
5.3.2.3 光ファイバの作製	150
5.3.2.4 評価方法	150
5.3.2.4.1 ゲルの評価	150
5.3.2.4.2 ガラスの評価	150
5.3.2.4.3 光ファイバの評価	151
5.3.3 結果	152
5.3.3.1 ゲルの嵩密度	152
5.3.3.2 ガラスの密度及び屈折率	156
5.3.3.3 ガラスの紫外分光特性	156
5.3.3.4 結晶化のようす	156
5.3.3.5 光ファイバの伝送損失	156
5.3.4 結果の検討	163
5.3.4.1 散乱損失	163
5.3.4.2 吸収損失	163
5.3.4.2.1 ガラス中の不純物	163
5.3.4.2.2 紫外吸収端の影響	166
5.3.4.2.3 価数変化	166
5.3.5 まとめ	166

5.4	$\text{SiO}_2\text{--Sb}_2\text{O}_3$ 光ファイバ	169
5.4.1	はじめに	169
5.4.2	試料の作製	169
5.4.2.1	ガラスの作製方法	169
5.4.2.1.1	Sb 添加シリカゲルの作製方法	169
5.4.2.1.2	Sb 添加シリカゲルの焼結ガラス作製方法	170
5.4.2.2	特性評価方法	170
5.4.2.2.1	ゲルの評価	170
5.4.2.2.2	焼結ガラスの評価	170
5.4.2.2.3	光ファイバの作製と特性評価	171
5.4.3	結果	171
5.4.3.1	Sb 添加シリカゲルの性状	171
6.4.3.1.1	ゲル化速度	171
6.4.3.1.2	ゲルの嵩密度	172
6.4.3.1.3	ゲルの加熱収縮	172
5.4.3.2	焼結ガラスの性状	172
5.4.3.2.1	焼結ガラスの評価	172
5.4.3.2.2	屈折率の組成依存	175
5.4.3.2.3	ガラス密度の組成依存	179
5.4.3.3	Sb 添加光ファイバの伝送特性	179
5.4.4	結果の検討	179
5.4.4.1	残留 OH 量	179
5.4.4.2	光ファイバの損失要因	182
5.4.4.2.1	レイリー散乱損失	182
5.4.4.2.2	波長依存のない損失要因	182
5.4.4.2.3	吸収損失	184
5.4.5	まとめ	186
5.5	結言	187
第 6 章	結論	189
	参考文献	190

謝 辞

記号の説明

a ; Scherer の焼結モデルにおける円筒状ガラス部分の円筒半径	$I_t(\lambda)$; 光ファイバの透過光量
a_i ; 系の i 成分のモル数	$I_s(\lambda)$; 光ファイバからの散乱光量
A ; 断面積	$J(t)$; 拡散ガスの質量分析の出力
A ; レイリー散乱係数 ($\text{dB/km}/(\mu\text{m})^4$)	J_0 ; 混合ガスフローの質量分析の出力
A_p ; 断面積 A の空孔領域部分の面積	k ; Boltzmann 定数
B ; 波長依存性のない主としてコアとクラッドの境界不整に基づく散乱損失量	k_1 ; 脱炭化水素化合物処理反応の反応速度
$B(t)$; 拡散ガスの透過流量	k_2 ; 脱 OH 反応の反応速度
B_∞ ; $t \rightarrow \infty$ の時の拡散ガスの透過流量、 $B(t)$	K ; 透過性定数 (permeability)
C ; 試料 (ゲル) の単位重量当たり反応式 (3.4-1) で消費される Cl_2 の量	l ; Scherer の焼結モデルにおけるセル長さ
$C(\lambda)$; 不純物その他の原因に基づく吸収損失量	L ; ガスの拡散距離
d ; ガス分子の直径	L ; 光ファイバの長さ
d ; 試料の厚さ	L_0 ; 短尺光ファイバの長さ
d' ; $D_{st}(d') = D_{tr}(d')$ となる d'	L_1 ; 長尺光ファイバの長さ
d'/d ; toutuosity factor	M ; ガス分子の分子量
d_c ; 閉気孔の拡大・消滅の限界径	n ; ガス分子の数密度
D ; 拡散係数	n ; ガラスの屈折率
D' ; 脱 OH 処理における実効的な塩素がスの拡散係数	n_0 ; シリカガラスの屈折率
D_{th} ; 理論拡散係数	n_1 ; 光ファイバコアの屈折率
$D_{st}(d)$; 定常状態での拡散係数	n_2 ; 光ファイバクラッドの屈折率
$D_{tr}(d)$; 非定常状態での拡散係数	N_0 ; アボガドロ数
E ; 光子エネルギー	p ; 圧力
E_f ; 粘性流動で散逸するエネルギー	P ; 試料両端での拡散ガスの圧力差
E_s ; 表面エネルギー	P_0 ; 脱 OH 処理の塩素雰囲気濃度
g ; 示強 (屈折率等) 関数	r ; 球状粒子が接触して形成される接触部分の曲率
g_i ; 系の i 成分の部分示強関数	r_0 ; 空孔の初期半径
I ; 吸収セペクトルの透過光量	R ; 気体定数
I_0 ; 吸収セペクトルの 100% 透過光量	R ; 球状粒子の曲率
	R_a ; ゲルの平均細孔径 (直径)
	$r_i = a_i / \sum a_i$
	R_∞ ; 分子屈折 ($R_\infty = \sum R_{ion}$, R_{ion} ; 各イオンのイオン屈折)

S ; 溶解度(solubility)で、この場合は $S = A p d / (A d)$

S_c ; Scherer の焼結モデルにおける円筒状ガラス部分の表面積

S_m ; 比表面積

S_p ; 単位細孔体積当たりの表面積

t ; 時間

t_G ; ゲル化時間

T ; 絶対温度

U ; ガス分子の平均速度

V ; ゲルの体積

V_p ; ゲルの細孔の体積

V_s ; Scherer の焼結モデルにおける円筒状ガラス部分の体積

w ; ゲルあるいは焼結後のガラス体の重量

w_0 ; ゲルの初期重量

α ; 分極率

α ; 吸収係数

α_0 ; 吸収係数の初期値

α_{CH_3} ; 赤外吸収セペクトルの 2850cm^{-1} のピーク値から算出した吸収係数

α_a ; 吸収損失

α_s ; 散乱損失

α_t ; 全損失

α_x ; 付加損失である吸収損失

β ; 散乱光量の測定における光電子増倍管の受光効率

γ ; 伝搬光量測定における光電子増倍管の受光効率

γ ; 表面張力

γ ; シリカゲルの細孔にガス分子が存在している状態で、単位細孔体積当たりのガス分子吸着量（細孔表面に吸着して

いる分子数）の単位細孔体積当たりの気相中のガス分子数の比率

ε_0 ; 真空中の誘電率

η ; 粘性率

λ ; ガス分子の平均自由行程

ρ ; ゲルの嵩密度、比重

ρ_s ; シリカの真密度

σ ; 衝突の断面積

τ ; ガス分子間の衝突の平均時間間隔

Φ ; ゲル内部へ拡散する酸素濃度

Φ_i ; ゲルの位置 x_i における酸素濃度

Ψ ; 拡散分子の濃度

ω ; OH の濃度

ω_0 ; OH の初期濃度、 OCH_3 の初期濃度

ω_a ; 平均の OH 濃度

Ω ; OCH_3 の濃度

Ω_i ; ゲルの位置 x_i における OCH_3 の濃度

第1章 序 論

1.1 本研究の背景と目的

光通信は 1960 年代に入って電話回線を中心とした通信容量の増大に対応するため本格的に研究開発が開始された。これまで試みられていた空間伝搬による方式に代わり、1960 年レーザ発振の成功¹⁾、1966 年の Kao による光ファイバケーブル伝送の将来性の示唆²⁾、1968 年の“セルフロック”多成分ガラスファイバの開発³⁾により光ファイバ通信実現への期待が広がり、1970 年にはこれまで 200dB/km (伝搬光が 1km で $1/10^{20}$ に減衰) あった伝送損失が 20dB/km (伝搬光が 1km で $1/10^2$ に減衰) に低減し⁴⁾、また同年に半導体レーザの室温連続発振が実現して⁵⁾ 現実のものになった。

その後、光ファイバの低損失化が進められ、波長 $1.2\mu\text{m}$ で 0.47dB/km⁶⁾、1979 年に波長 $1.55\mu\text{m}$ で 0.2dB/km の理論限界に近い低損失光ファイバ⁷⁾ が実現した。同時に広帯域伝送のための半導体レーザ、受光素子、光アイソレータ、分波・合波器等の光部品の研究開発およびシステムの試作、実証実験が進められ、国内では 1981 年より光通信システムが商用回線へ導入が開始された。

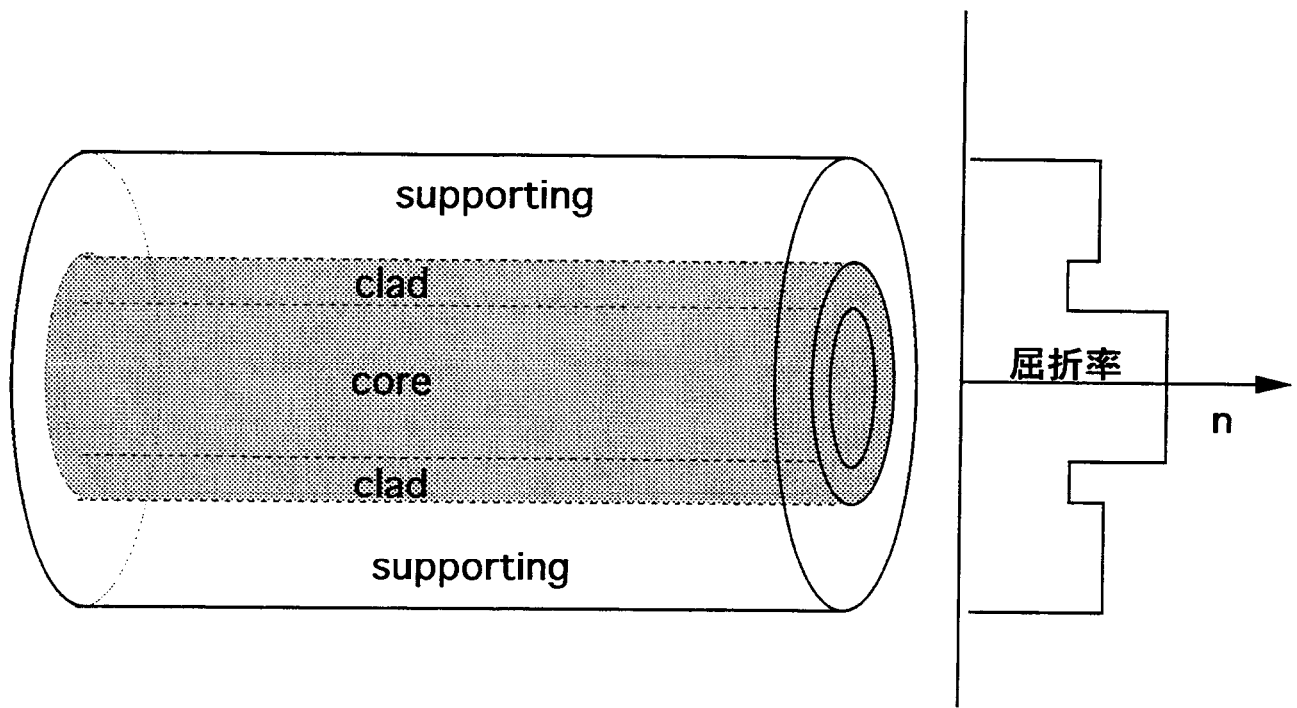
光ファイバが発展をするであろうと期待されたのは

- ① 伝送距離が長い
- ② 大量の情報伝送が可能
- ③ 電磁誘導の妨害を受けない
- ④ 伝送容量に相対して軽量・小型で可撓性

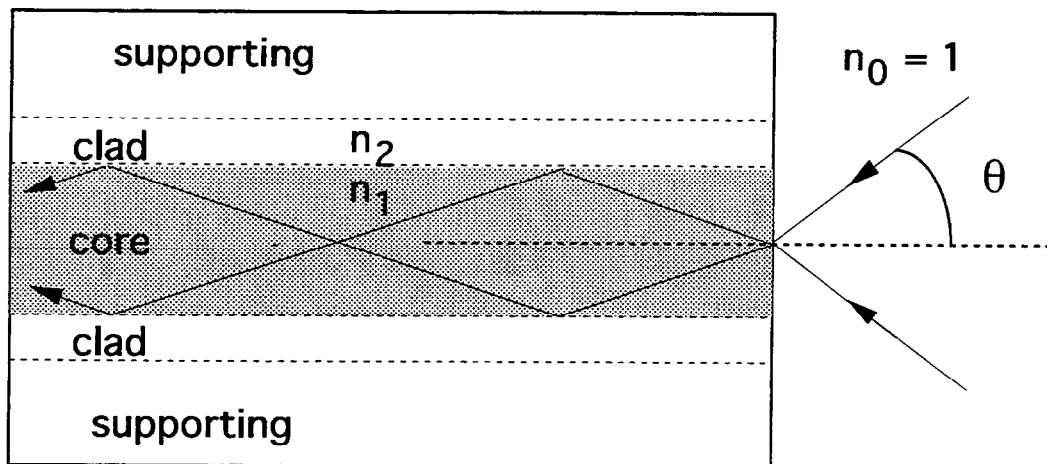
があり、限られた塔堂内スペースに敷設可能などの特徴をもち、多様化する情報社会に伝送路を提供する可能性が予測されたためであった。

光ファイバは図 1-1(a)に示すように光信号が伝搬するコア部分と光をコア部分に閉じ込めておくための屈折率がコアより低いコア部外周のクラッド層及び外周部分からなる。光ファイバのコアに導入された光はコア・クラッド界面で全反射してコア内を伝搬するため光の on/off 信号を伝送することができる。

光ファイバは光ファイバ構造をした母材（プレフォーム）を外径 $150\mu\text{m}$ 、コア径 $50\mu\text{m}$ 程度の光ファイバに加熱線引きして作製する。光ファイバ用材料としては光の吸収、散乱による伝送損失が少ない材料が望ましく、石英に屈折率調整のための酸化物ドーパントを添加した石英系ガラス、多成分系ガラス、プラスチック等が検討され、特に長距離伝送では伝送損失が低く耐候性に優れた石英系ガラス光ファイバが主流となった。石英系の光ファイバ母材は不純物による損失を低減する目的から化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition ; CVD) 法が採用され、石英の支持棒を軸としてその周囲にコア用ガラス、次いでクラッド用ガラスの SiO_2 を主成分とする微粉末を SiCl_4 と TiCl_4 等の火炎加水分解で堆積形成し、支持棒を除去した後焼結ガラス化、中空部分を融着（カラプス）する外付け CVD (OCVD) 法で



(a) 構造模式図



(b) 入射光の伝搬模式図

図1-1 光ファイバの構造図

1970 年に伝送損失が 20dB/km の低損失光ファイバが開発された⁴⁾。その後石英管の内壁にクラッド用ガラス、次いでコア用ガラスを順次形成し融着する内付け CVD (Modified CVD ; MCVD) 法⁸⁾が考案され、より低損失な光ファイバが開発されるようになり、さらに実用性を目的として低損失で量産性に優れた気相軸付け (Vapor-phase Axial Deposition ; VAD) 法が開発された⁹⁾。

上記を背景として、量産性、経済性に優れた新しい光ファイバの製法ならびに新ガラス材料の開発を目的として、ゾル・ゲル手法を応用した高純度ガラス作製プロセスの研究に着手した (図 1-2)。ゾル・ゲル法を応用した光ファイバ製法の研究開発については 1982 年に報告者等のグループがゾル・ゲル法で合成したシリカガラスをコアとする伝送損失が約 6dB/km (波長 0.85 μ m) の低損失光ファイバの作製に成功し、初めてゾル・ゲル法で高純度のシリカバルクガラスの合成が可能なることを明らかにした¹⁰⁾。同年、ゾル液を石英管内にディッピングで Ge ドープシリカゲルを積層形成した後、焼結・ガラス化、中空管の融着でプレフォームを作製するゾル・ゲル手法のみから作製した光ファイバで 22dB/km (波長 0.85 μ m) の報告^{11, 12)}もなされた。時を同じくして複数の研究機関で均質、透明シリカガラス、Ge の他 Ti、P、Y、B¹³⁾ ドープシリカガラスの合成に成功したことはゾル・ゲル法によるガラス合成の特徴に着目したそれまでの研究成果が光ファイバ用高品質ガラス合成への応用にマッチしたことによる¹⁴⁾。

原料として Si(OR)_4 (R ; アルキル基) と添加元素のアルコキシドに加水分解のための H_2O およびこれら原料と加水分解水との相溶性のためのアルコールを加えて混合すると、加水分解が進むとともに形成された SiO_2 の微粒子による乳濁が見られ (ゾル状態)、次いで液の粘度が急激に高くなり流動性が失われてプリン状のゲル状態が出現する。このゲルを乾燥し、表面に吸着等で残留するアルコールや H_2O を徐々に除いて焼結ガラス化する。このゾル・ゲル手法を応用したガラス合成には

- (1) 低温焼結による結晶化頻度の低減
- (2) 分子レベルでの均質ガラスの合成
- (3) 高融点材料も含めた材料の広い選択性
- (4) 高い材料合成の収率性による製造コストの低減の可能性

などの特徴が期待される。ゾル・ゲル法によるガラス合成のこれらの特徴を考慮しつつ、特に材料の多様な選択性に着目して、光ファイバ用新材料の探索に着手した。

光ファイバのコアに導入された光はコア・クラッド界面で全反射してコア内を伝搬するため伝搬できる上限の光の臨界角 θ (図 1-1(b)) が存在する。臨界角 θ の $\sin\theta$ は光ファイバの開口数 (Numerical Aperture ; NA) と呼ばれ、 $\sin\theta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$ で表わされる。開口数

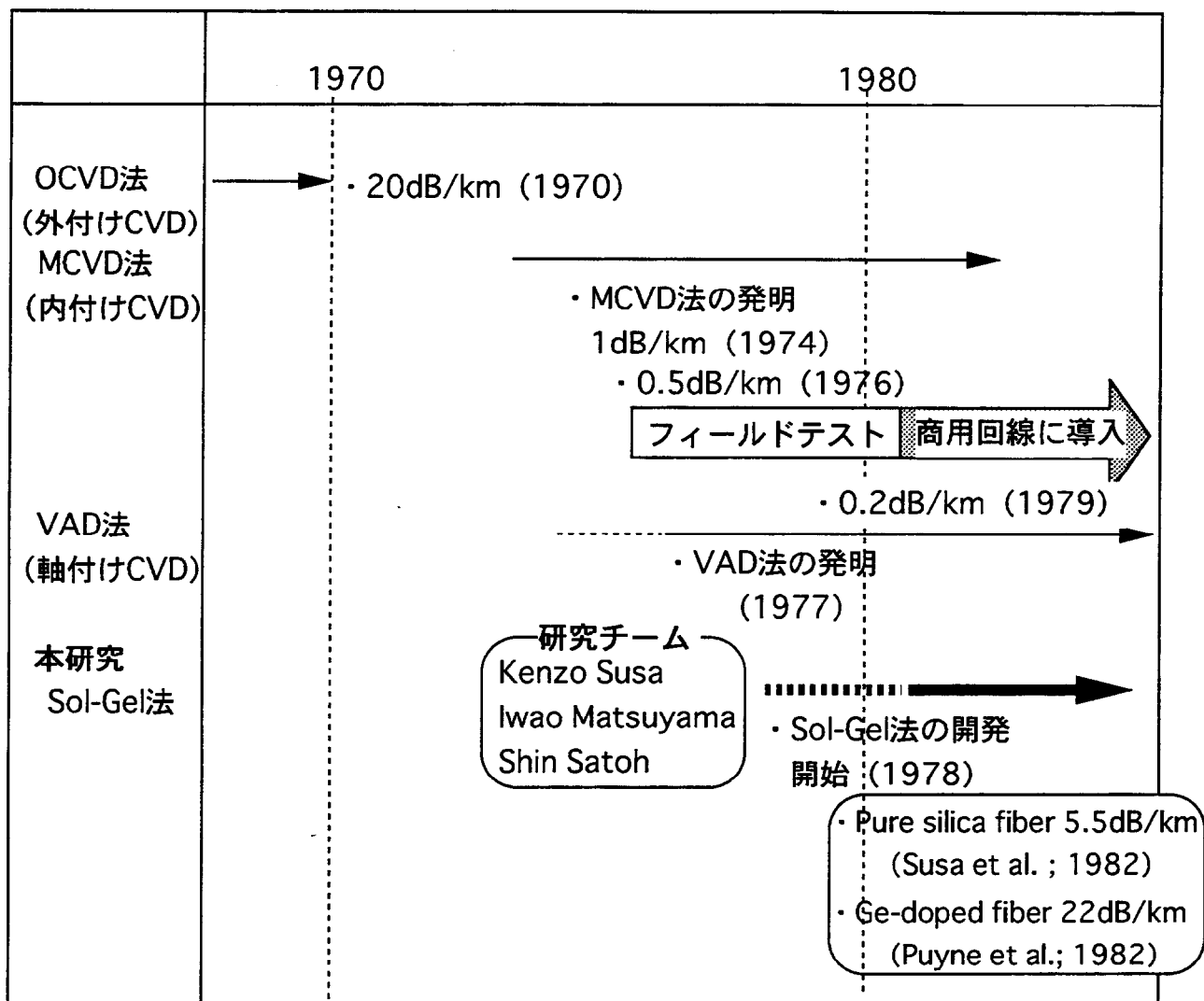


図 1-2 光ファイバ開発の流れとゾル・ゲル法開発の位置づけ

の大きな光ファイバは種々の角度で入射する光のコアへの取込み量が多く、光源との結合効率が高いため、局舎内光伝送や構内データ光伝送などの短距離伝送用の光源としては安価、高出力で信頼性の高い発光ダイオードが適合しており、用いる光ファイバと光源との結合効率が伝送方式の設計上重要なファクタとなる。すなわち、短距離光伝送方式には、コア径および開口数の大きな光ファイバが適している。

既に、コアに熔融石英、クラッドにプラスチックを用いた光ファイバやガラス組成の多様な選択の可能性をもつ多成分系ガラスを用いた光ファイバで大開口数光ファイバの検討が行なわれており、 $NA=0.56$ のものも得られていた¹⁵⁾。しかしこれらの光ファイバは耐侯性の面から長期信頼性に難点があるとされた。他方、石英ガラス系（石英に屈折率調整用ドーパントを添加したガラス）光ファイバでも大開口数化が試みられ、MCVD 法で $NA=0.38$ ¹⁶⁾、VAD 法で $NA=0.32$ の光ファイバが得られていた¹⁷⁾。

コアガラスの屈折率を高くするため添加物（ GeO_2 、 P_2O_5 など）の添加量を増していくと、コアとクラッドとの間の熱膨張差が大きくなり母材が割れやすくなる。この熱膨張の整合が大開口数化の課題であり、新しい高屈折ガラス材料、すなわち新添加材料の開発が必要であった。

本論文は高純度なシリカガラス合成法としてのゾル・ゲル法のプロセスメカニズムを調べ、この知見に基づく光ファイバ用新材料探索とその材料の光ファイバへの応用の可能性を検討した結果をまとめた。

1.2 本論文の構成

本論文は多孔質ゲルの細孔表面に残留、吸着した、アルコールや H_2O 及びアルコキシル（-OR；R はアルキル基）、-OH 等の不純物の除去処理過程を物理・化学的に把握すべく、細孔中でのガス拡散を念頭に置いて処理過程を検討した結果と、高 NA 光ファイバ用材料の探索結果及び探索により抽出された新しい材料系の内の $SiO_2-Ta_2O_5$ 、 $-Sb_2O_3$ について光ファイバ用材料としてのフィージビリティを検討した結果をまとめた。本論文の各章の概要は以下の通りである。

第1章「序論」では本研究の背景と目的について述べた。

第2章「ゾル・ゲル法による高純度シリカガラスの作製とその光ファイバへの応用基礎技術」では従来の光ファイバ製法とゾル・ゲル法による高純度シリカガラスの作製及びこのガラスを用いた光ファイバ化のプロセスについて基礎技術を説明した。

第3章「ゾル・ゲル法による高純度ガラスの作製プロセスメカニズム」では多孔質ゲルに付着した不純物の除去処理プロセスと透明ガラス化のための検討結果を記した。3.2 節の多孔質ゲル中でのガス拡散に基づき、3.3 節にアルコキシル（-OR；R はアルキル基）、3.4 節に-OH、の処理過程を、また 3.5 節に焼結雰囲気透明ガラス化に及ぼす効果の検討結果を述べた。

第4章「ゾル・ゲル法による大開口数光ファイバ用材料の探索」では各種材料系の屈折率の予測とガラスの合成実験から、 $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 -TiO_2 および -ZrO_2 ガラスが高 NA 材料として可能性のあることを示した。

第5章「ゾル・ゲル法で作製した光ファイバの評価」では低損失光ファイバが得られている $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 系ガラス光ファイバの検討結果について説明した後、第4章で抽出した新材料の内、 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、及び $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 、ガラスを用いた光ファイバの試作並びに特性の検討結果について述べた。

第6章「結論」では本研究の成果を総括した。

第2章 高純度シリカガラスの作製とその光ファイバへの応用基礎技術

2.1 緒言

石英系光ファイバは、光ファイバ構造をした母材（プレフォーム）を約 2000℃の電気炉で線引きして作製する。高温でも発泡のない高純度母材の製法として、石英管の内壁にクラッド用ガラス、次いでコア用ガラスを順次形成し融着する MCVD 法⁸⁾ が考案され、さらに量産性に優れた VAD 法⁹⁾ が開発されて実用化が進められた。

2.1.1 MCVD 法

MCVD 法⁸⁾ は石英管の内壁面に組成を制御したガラス膜を順次堆積することを基本工程とする光ファイバの作製法であり図 2.1-1 に作製工程の概略を示す。(a) はクラッドとなる石英管内壁面上に所望の屈折率を有するガラス膜を CVD で堆積させる CVD 工程、(b) は (a) の中空部を加熱溶着してロッド状の光ファイバ母材にする溶着工程、(c) は (b) で作製したプリフォームを光ファイバにする線引き工程である。(a) の CVD 工程における膜形成を模式的に示したのが図 2.1-2 である。始めに石英管内に光ファイバのクラッドとなる原料ソースガス、 SiCl_4 および BBr_3 の所望組成比をキャリアである O_2 ガスとともに導入し（図 2.1-3）、（図 2.1-2 の右方へ）一定速度で移動する酸水素バーナを熱源としてソースガスを分解・酸化すると、反応生成物である酸化物微粉末がキャリアガスの下流側石英管内壁面に堆積する。この堆積酸化物微粉末は順次移動する熱源で熔融ガラス化され、石英管内壁面に $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラス膜が成長してゆく。このようにガラス膜は移動加熱源（酸水素バーナ）による、ソースガスの酸化反応、反応で生成されたガラス微粉末の石英管内壁面への堆積、および熔融ガラス化により、長手方向に比較的均一に、且つ複数回の移動により所望の膜厚で形成される。次にコアとなる $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ あるいは $\text{-P}_2\text{O}_5$ ガラス膜を SiCl_4 と GeCl_4 あるいは POCl_3 を所望の組成比で導入し同様に形成する。図 2.1-1 の (b) に示したようにこの中空管の中空部を加熱溶着してロッド状の光ファイバ母材を作製する。MCVD 法は移動加熱源を利用して CVD 反応を局在させることにより長手方向に均質な母材を作製する優れた方法である。

2.1.2 VAD 法

図 2.1-4 は VAD 法⁹⁾ のスートロッド作製装置の概略図であり、装置はソース系と引き上げ機構を有する反応系から成っている。ソース系では、 SiCl_4 と GeCl_4 あるいは POCl_3 （室温でいずれも液体）ソースを収納した石英製バブラーを一定温度に保ち、流量制御したキャリアガス（Ar ガス）でソースをバブル気化して一定量のソースガスを反応系に送り込む。反

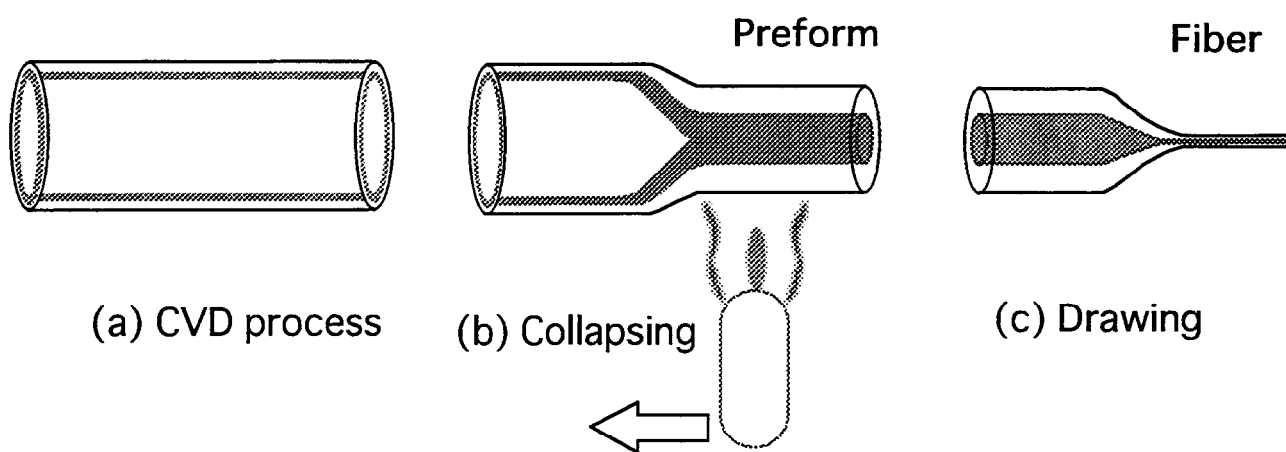


図2.1-1 MCVD法の光ファイバ作製プロセスの概略図

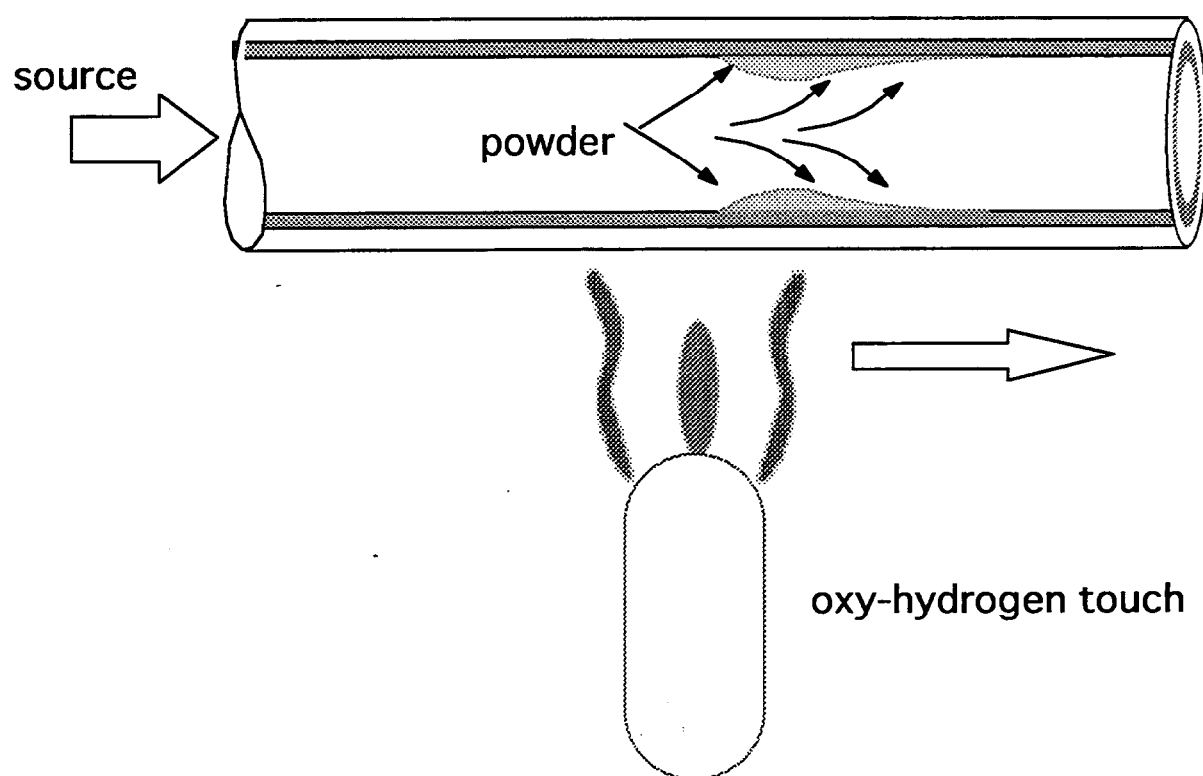


図2.1-2 MCVD法のCVD反応の模式図

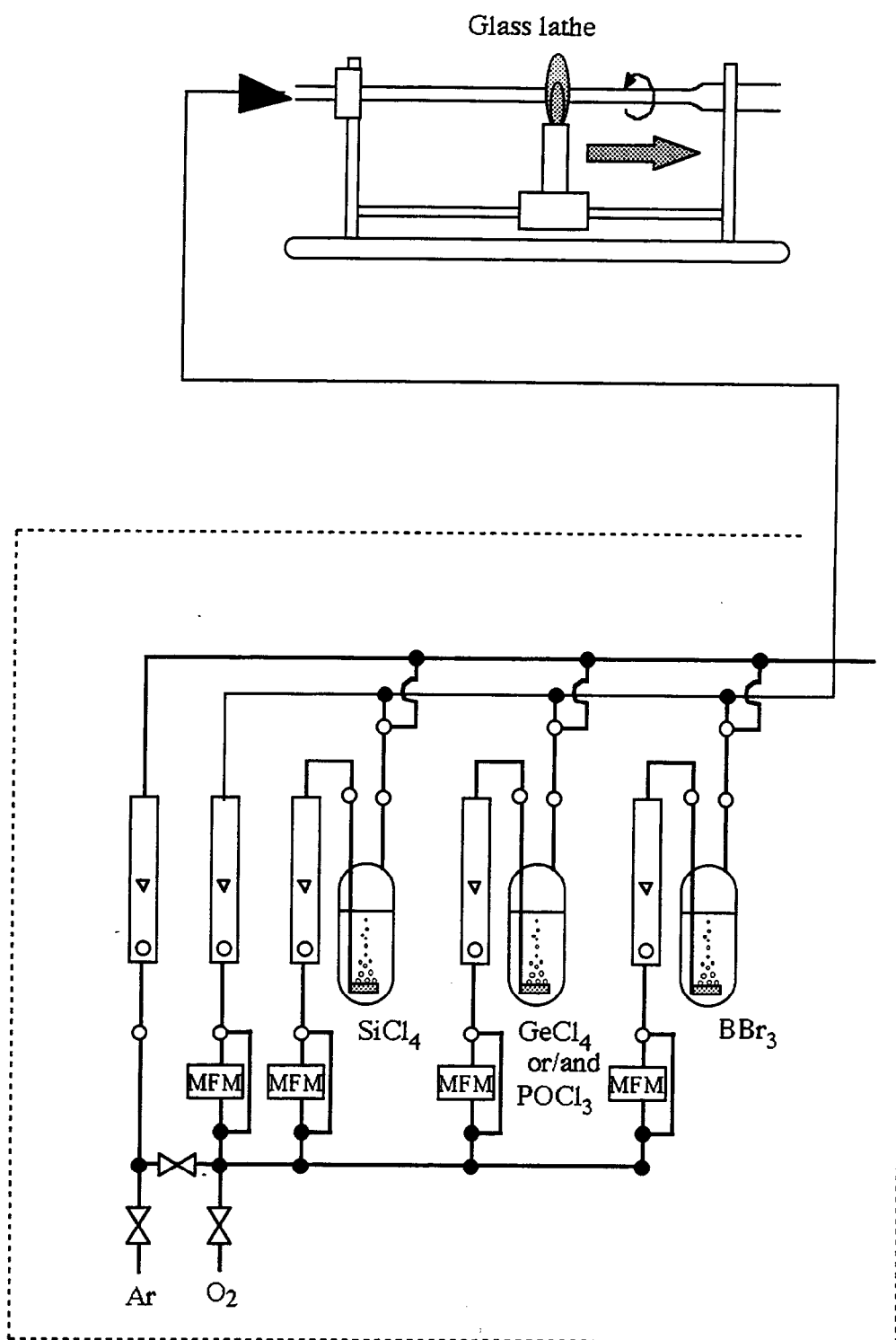


図2.1-3 MCVD光ファイバ作製プロセスの概略図

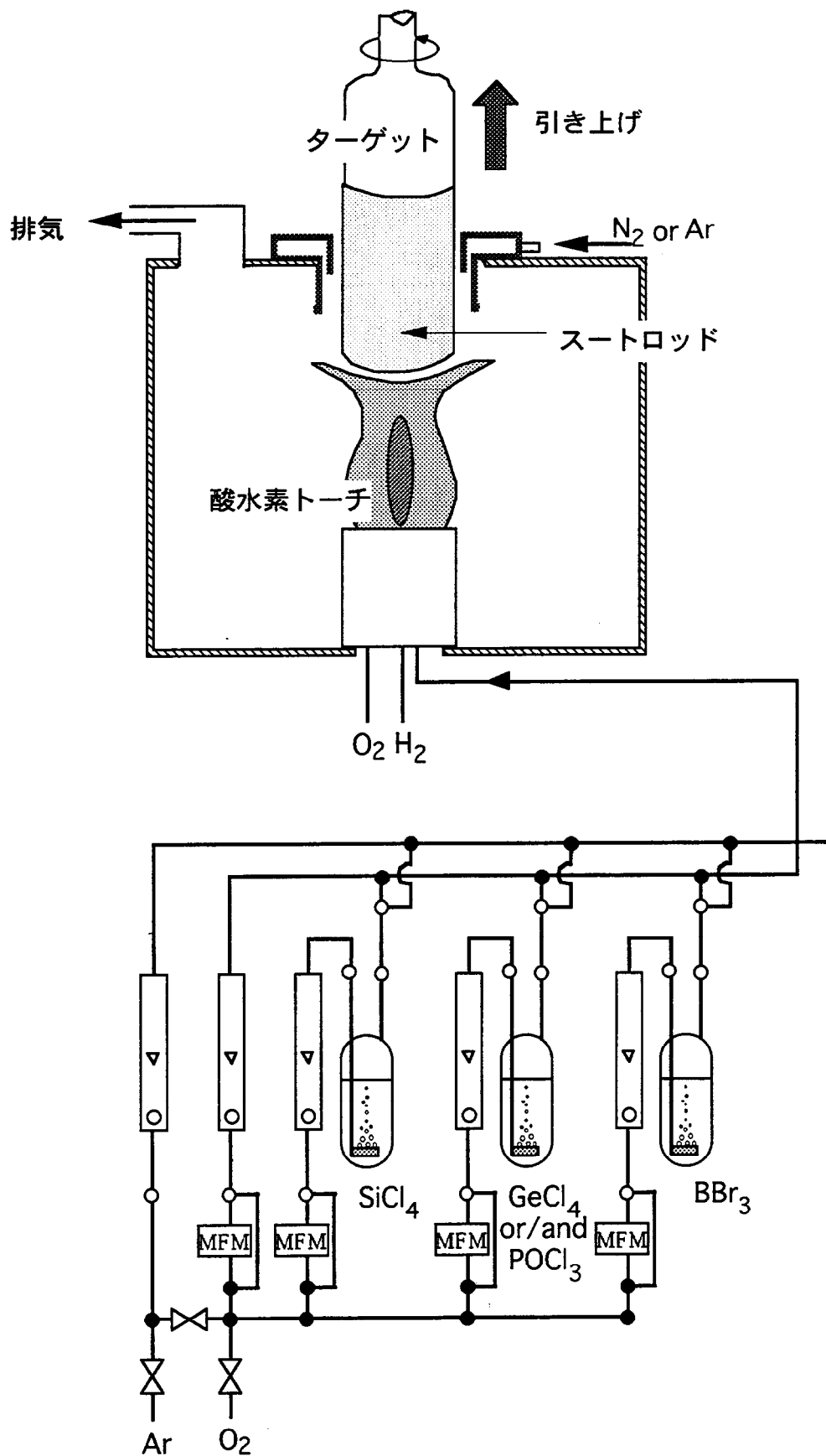


図2.1-4 VAD光ファイバ作製プロセスの概略図

応系では三重層構造の酸水素バーナ（石英製：内管／ソースガス+Ar：中管／ O_2 ：外管／ H_2 を流す）に導入したソースガスを火炎加水分解して SiO_2 - GeO_2 あるいは $-P_2O_5$ ガラス微粉末（スート：粒径約 $0.1\mu m$ ）を形成し、バーナ火炎の上方に設置した回転ターゲット（回転速度： $\sim 60rpm$ ）に堆積させる。このとき、スートの先端とバーナとの距離を一定に保ちつつターゲットを定常状態で引上げてスートロッドを作製する。このスートロッドを電気炉中で引き上げながら、一方向性のガラス化により高純度のガラスロッドを作製し、MCVD 法で作製した CVD チューブに挿入融着して光ファイバプレフォームとする。なおスート堆積の時にクラッドとなる SiO_2 - B_2O_3 を更に形成すると、ガラス化したままのロッドがプレフォームとなる。

VAD 法は MCVD 法と全く異なった光ファイバの製法であり技術的な難易度に相違が見られる。例えば気相空間でスートロッドを形成するため、バーナおよびターゲットの形状、配置、反応排気容器の形状、各種ガス流量などの反応条件が相互に影響し合い、その結果がスートロッドの外径変動や組成分布として観測される。したがって MCVD 法と比較した場合、プロセス制御面での技術的困難さは大きいと考えられる。一方、ガラス形成速度（収量）を（MCVD 法に較べて数倍（ $28\sim 280mg/s$ （ $10\sim 100g/h$ ））大きくできる利点がある。また、スートロッドを形成しつつ、同時にガラス化し、ガラスロッドを連続に作製する、いわゆる連続製法としての可能性もあり、量産、低コスト製法としての特徴がある。

2.1.3 ソル・ゲル法による光ファイバ作製プロセスの特徴

上記のプロセスに対して、ソル・ゲル法は液相からのガラス合成方法として、

- (1) 低温焼結による結晶化頻度の低減
- (2) 分子レベルでの均質ガラスの合成
- (3) 高融点材料も含めた材料の広い選択性
- (4) 高い材料合成の収率性による製造コストの低減の可能性

などの特徴が考えられ、第三の光ファイバ製法としての研究開発が進められた。

2.2 ソル・ゲルプロセスの概要

ソル・ゲルプロセスによるガラス合成はガラス転移点以下の低温でガラスが合成できるユニークな手法として興味を持たれ、研究がなされていた。このプロセスは、(a)化学組成の点で高い精度を保ち、かつ均質なガラス状物質を得ることが出来ること、(b) 熔融温度が高く、結晶化し易い組成のガラスも低温で合成が可能、などの特徴を有し、種々の組成の非晶性固体や非晶質膜の合成が試みられている^{18, 19)}。

ソル・ゲルプロセスは (1) SiO_2 粒子をコロイドに分散させたものをゲル化する方法、(2) 有機金属化合物溶液の加水分解による方法、に大別される。どちらの方法もモノリシック状ガラスの合成が課題である。

- (1) のプロセスについては Rabinovich²⁰⁾ のレビューにあるように、アルカリイオンで

安定化した DuPont の Ludox シリカとカリウムシリケートガラス粒子を混合、ゲル化させ、分相したカリウムを含む系の溶出により平均細孔径の大きな（10～350nm）多孔質体を形成し^{21、22}、これを 1400～1500℃で焼結することにより透明なガラスを得た。

アルカリ溶出によってアルカリの含有量は 0.02%以下に低減したが、1400～1500℃での高温の焼結ではアルカリの含有がガラスの結晶化と密接に関係するため²³、Rabinovich 等^{13、24～29} は SiCl_4 の火炎加水分解で作製する SiO_2 、Cab-o-Sil（Cabot 社製）を用いて、水あるいは H_3BO_3 水溶液に分散し、ゲル化、焼結して透明なバルク状 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラス（96～100wt% SiO_2 ）を合成した。この方法で作製したゲルは以下に述べる（2）のプロセスで得られるゲルと異なり空孔サイズが 20nm 付近及び 500nm 付近の二極分離したゲルの空孔分布を有しており、1250～1300℃の焼結で欠陥が完全には除去出来ていない³⁰。

（2）のプロセスは金属アルコキシド等の溶液原料を用いて、

（i）蒸留や再結晶化の手法が使えるため高純度化が可能

（ii）溶液反応であるため分子レベルでの均一性が期待できる

（iii）数十 nm レベルの粒子径の活性度の高い微粉末が得られる

ことなどから原料粉や触媒材料の合成手法として、古くから研究がなされていたが、Yoldas^{31～35}、Dislich³⁶ 等はゾル→ゲル化→焼結のプロセスによってバルク状のガラス体を得る道を開いた。

Yoldas^{31～35} は以下のようにして γ -アルミナの焼結体を得た。 $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 又は $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ を 75℃に保った多量の水の中に入れ、この水・アルコール・アルミナのスラリーを加熱したのち、 HCl 、あるいは HNO_3 で pH 調整をして $[\text{AlO}(\text{OH})]$ ゲルを作製し、乾燥後徐々に昇温（例えば 2℃/h）して 500℃で処理することによって透明な焼結体を作製した。焼結体の空隙率は 63%もあるが空隙の大きさが 50 Å 以下であるため、光学的不整合による強い光散乱は起らずレイリー散乱のみのため透明度が確保された。X 線回折から求めた粒子径は約 7nm であった。同様なプロセスで Yoldas³³ は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ガラス、 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラスを作製した。また、ガラス化時の熱処理の課題として、閉気孔の形成に伴う残留ガスの破裂現象、ガラスの黒化に関して、それぞれ 450～500℃で残留する炭素化合物を十分処理することの重要性と 165～200℃での熱処理が炭素の形成に関与しており、この臨界温度領域での高速昇温が黒化防止に有効であることを見出した³⁶。

Dislich¹⁸ は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 NaOCH_3 、 KOCH_3 及び H_3BO_3 を原料としてエタノールに溶解し、この液を空气中に放置してゲル化・乾燥の後、530℃で焼成して多成分ガラスの無色透明な小片及び粉末を作製した。この小片をガラス転移温度付近の温度（630～700℃）でホットプレスして合成した透明なガラス（87% SiO_2 /6% B_2O_3 /2% Al_2O_3 /4% Na_2O /1% K_2O ）について通常の熔融ガラスと物性を比較して、熔融状態を経ずにガラスを作製できることを示した。

時を同じくして、バルク状の非晶質体の低温合成を目的として、Yamane 等^{37~39)}、Nogami、Moriya^{40~42)}、次いで Brinker 等^{43、44)} はシリカあるいは多成分シリカのバルク状ゲルの作製条件とその性状を赤外分光や N_2 吸着による比表面積の測定等から検討し、1100℃以下での加熱性状ではあるが従来の熔融法によるシリカあるいは多成分ガラスに近いバルク体の合成に成功した。

Yamane 等は $Si(OCH_3)_4$ を原料として、1mol を CH_3OH (4.5mol) に希釈し、加水分解水 (4mol) の NH_3 濃度がゲルの構造に及ぼす影響を調べ、加水分解にアンモニア水を用いると純水の場合と比べ細孔径の大きなゲル (図 2.2-1) が得られること³⁷⁾、次いでこのようにして作製したゲルの加熱処理の過程を比表面積の変化、真密度の変化、加熱時に発生する H 及び C 量の変化等を検討して、注意深く加熱処理及び焼結することにより、アンモニア水溶液で加水分解したゲルを用いて 1070℃焼結のディスク状 ($4.4mm^t \times 15mm^\phi$) シリカガラスの合成に成功し^{38~39)}、細孔径の大きなゲルが易焼結性のゲルであることを示唆した。

Nogami、Moriya は $Si(OC_2H_5)_4$ の縮合体を原料として、Ti の i-プロポキシド、 $Ti(OC_3H_7)_4$ 、Al の i-プロポキシド、 $Al(OC_3H_7)_3$ 、及び Zr の n-プロポキシド、 $Zr(OC_3H_7)_4$ 、を用いて SiO_2 - TiO_2 、 SiO_2 - Al_2O_3 及び SiO_2 - ZrO_2 系非晶質膜の生成過程を主として赤外線スペクトルによって調べ、これらの原料の混合ですでに Si-O-Ti、Si-O-Al、Si-O-Zr のメタシロキサン結合が形成されており、調整された雰囲気で加水分解した金属アルコレート膜は加熱処理によって OH 基やアルコキシル基が離脱して透明な非晶質膜になった⁴⁰⁾。また、 $Si(OC_2H_5)_4$ に C_2H_5OH と HCl 水溶液を加えて (H_2O が原料 1mol に対して 10mol) 作製したゲルは 900℃の加熱処理で透明なシリカガラス ($25mm \times 15mm \times 1mm$) が得られたが 1100℃の加熱で発泡による白濁が見られた⁴¹⁾。更に、加水分解水としてアンモニア水溶液 (pH9、pH11) 及び HCl 水溶液 (pH5、pH1) を検討して、pH11 のゲルは嵩密度が $0.8g/cm^2$ で、1070℃の熱処理で気泡のない熔融石英並みのバルクガラスが得られた⁴²⁾。なお、HCl 水溶液で作製したゲルは嵩密度が $1.8g/cm^2$ と高く、700℃の熱処理でガラス化した。

Brinker 等は $66SiO_2$ - $18B_2O_3$ - Al_2O_3 - $6Na_2O$ - $3BaO$ 多成分ゲルの加水分解過程を調べ透明ガラス化にストイキオメトリの加水分解水が必要であること⁴³⁾、また、 $Si(OC_2H_5)_4$ の酸 (HCl 水溶液)、アルカリ (アンモニア水溶液) の加水分解過程を調べ、Yamane 等³⁷⁾ と同様に加水分解速度が凝集速度に比べて早い場合 (アルカリ反応) 嵩密度の低いゲルが形成されることを示した⁴⁴⁾。

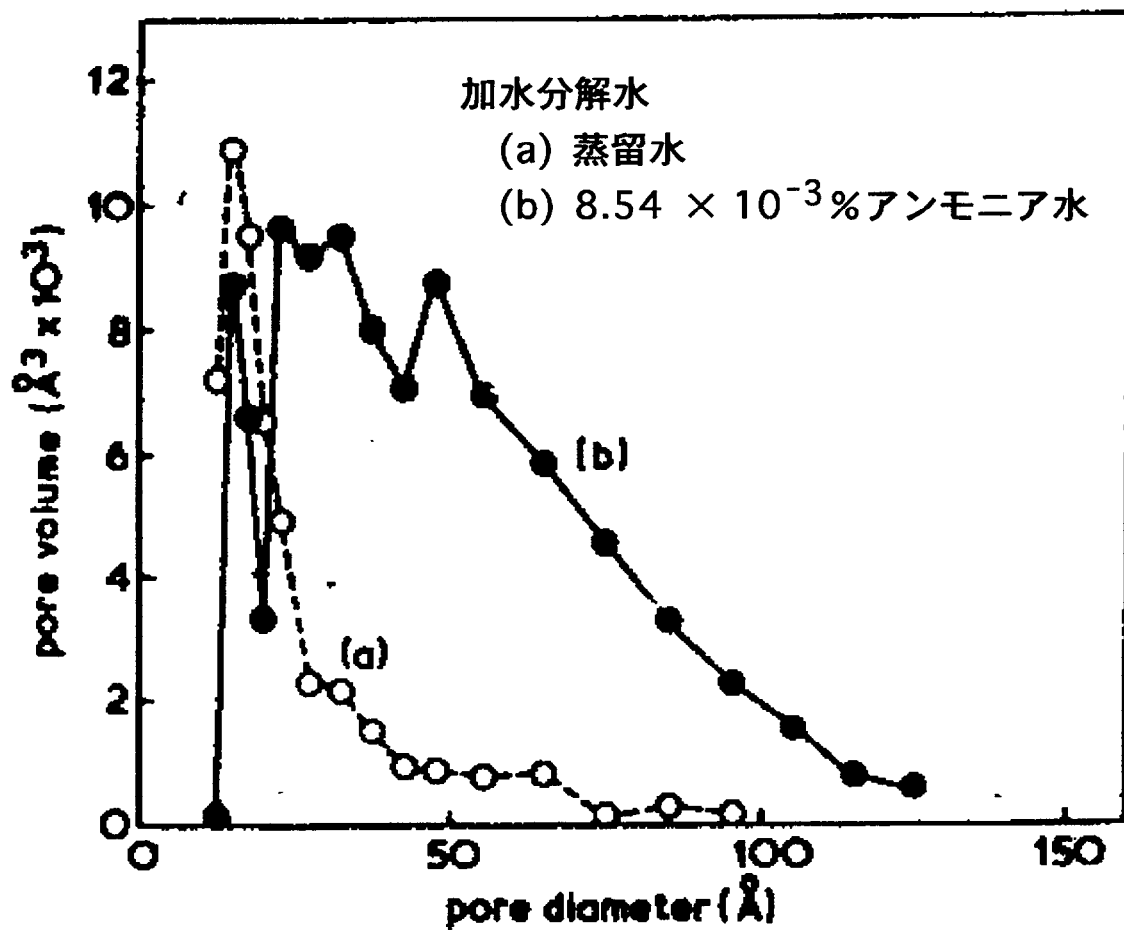


図 2.2-1 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の加水分解で作成したゲルの空孔分布 ³⁷⁾

M.Yamane, S. Aso and T. Sakaino, "peparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass," J. Mater. Sci., 13 (1978) 865-870.

このような状況の中で Susa 等¹⁰⁾ は $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ を原料としてゾル・ゲル法で作製したシリカガラスをコア材とする光ファイバの作製に成功した。その実験の詳細が Matsuyama 等⁴⁵⁾ により報告されている。この Yamane 等^{37~39)} の手法に基づき、さらに発展させたゾル・ゲル法による高純度シリカガラスの作製プロセスを以下に述べ、本研究で用いた基本技術を示す。

2.3 高純度シリカガラスの作製

原料として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ などの $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R; アルキル基) と添加元素のアルコキシドに加水分解のための H_2O およびこれら原料と加水分解水との相溶性のためのアルコールを加えて混合すると、加水分解が進むとともに形成された SiO_2 の微粒子による乳濁が見られ(ゾル状態)、次いで液の粘度が急激に高くなり流動性が失われてプリン状のゲル状態が出現する。このゲルを乾燥し、表面に吸着等で残留するアルコールや H_2O を徐々に除いて焼結ガラス化する。図 2.3.1 はゲルの焼結を模式的に表した図である。ゲルの焼結は

- (1) 脱水処理・・・100~400℃ (O_2 雰囲気)
- (2) 脱炭素化合物処理・・・300~600℃ (O_2 雰囲気)
- (3) Si と結合した OH 基の除去(脱 OH 処理)・・・800~1000℃ (Cl_2 雰囲気)
- (4) 焼結ガラス化・・・~1200℃ (He 雰囲気)

の 4 工程に別けられる。光ファイバはこのようにして作製したガラスロッドを、図 2.3-2 に表わしたように、石英ガラスより屈折率の低いガラス($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) で内面被覆された石英管に挿入・溶着 (rod-in-tube) して光ファイバ母材(プリフォーム)を作り、これを紡糸して作製する。また、プリフォーム構造をもつゲルを用いれば、rod-in-tube の工程なしに直接光ファイバを作製することが可能であり、ゾル・ゲル法は量産性が特徴の光ファイバ製法といえる。ゾル・ゲル法のプロセスは、VAD 法がバーナ火炎の三次元プロセス制御を必要とするのに対して、いわば静的なプロセスから成立っている。したがって、ゲル化、各種処理の温度、時間および雰囲気ガス流量などのプロセス条件を把握すれば、量産ラインに乗せやすいプロセスと考えられる。

2.3.1 シリカゲルの作製

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (高純度化学製、純度 5N) と CH_3OH (関東化学製 EL グレード) を 1 : 4.5 (モル比) の割合で加え、マグネチックスターラでよく混合する。この溶液に、アンモニア水で pH 調製をした H_2O を 4 モル加えてさらに混合した。(この混合比を以下では略して S / H / C = 1 / 4 / 4.5 と記す。S、H、C は化学式の頭文字の略) なお、 CH_3OH は、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ と H_2O が相溶性がなくそのままでは混合しないので溶媒として用いている。混合

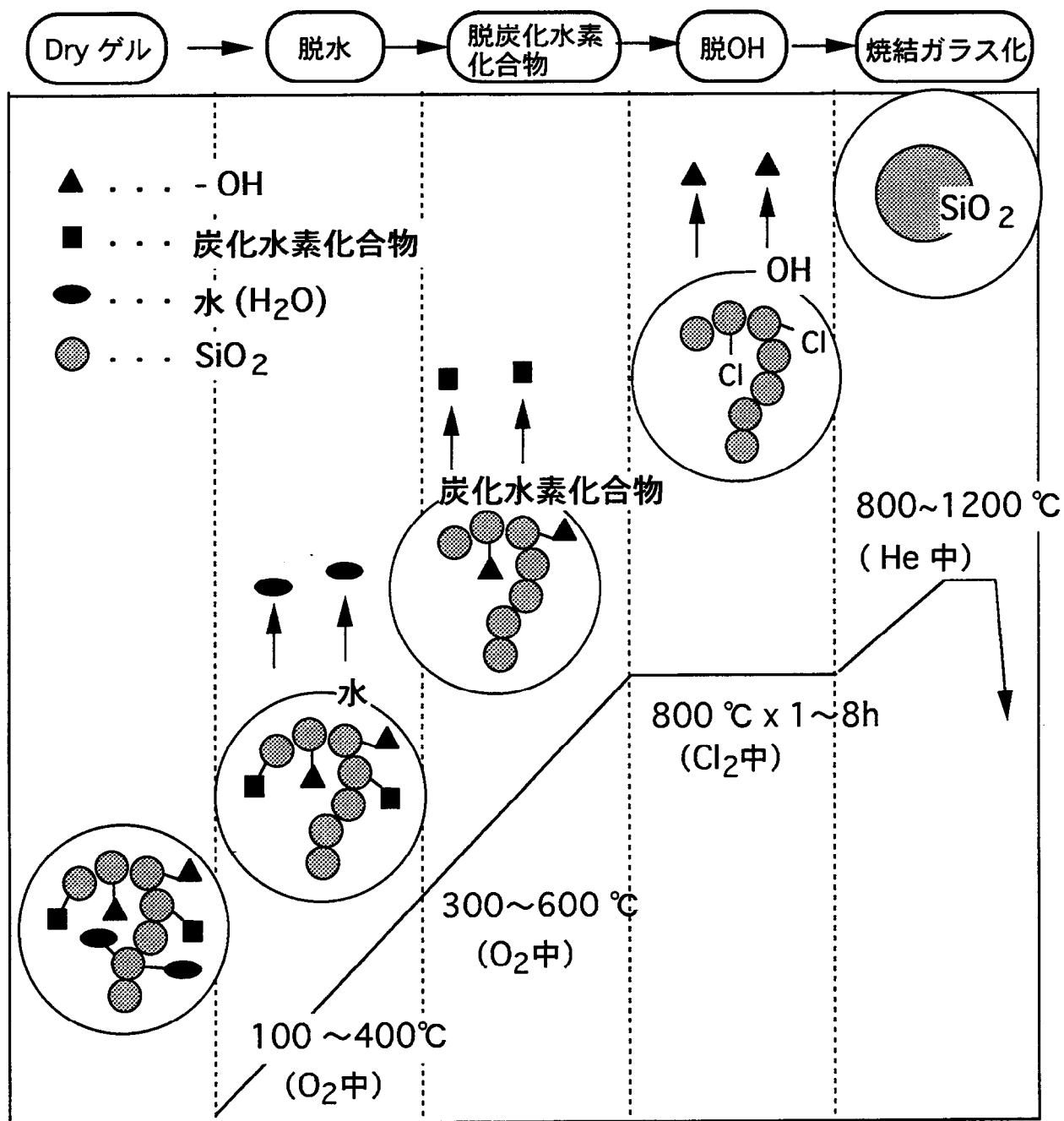


図2.3-1 ゲルの焼結工程と工程に伴うゲル変化の模式図

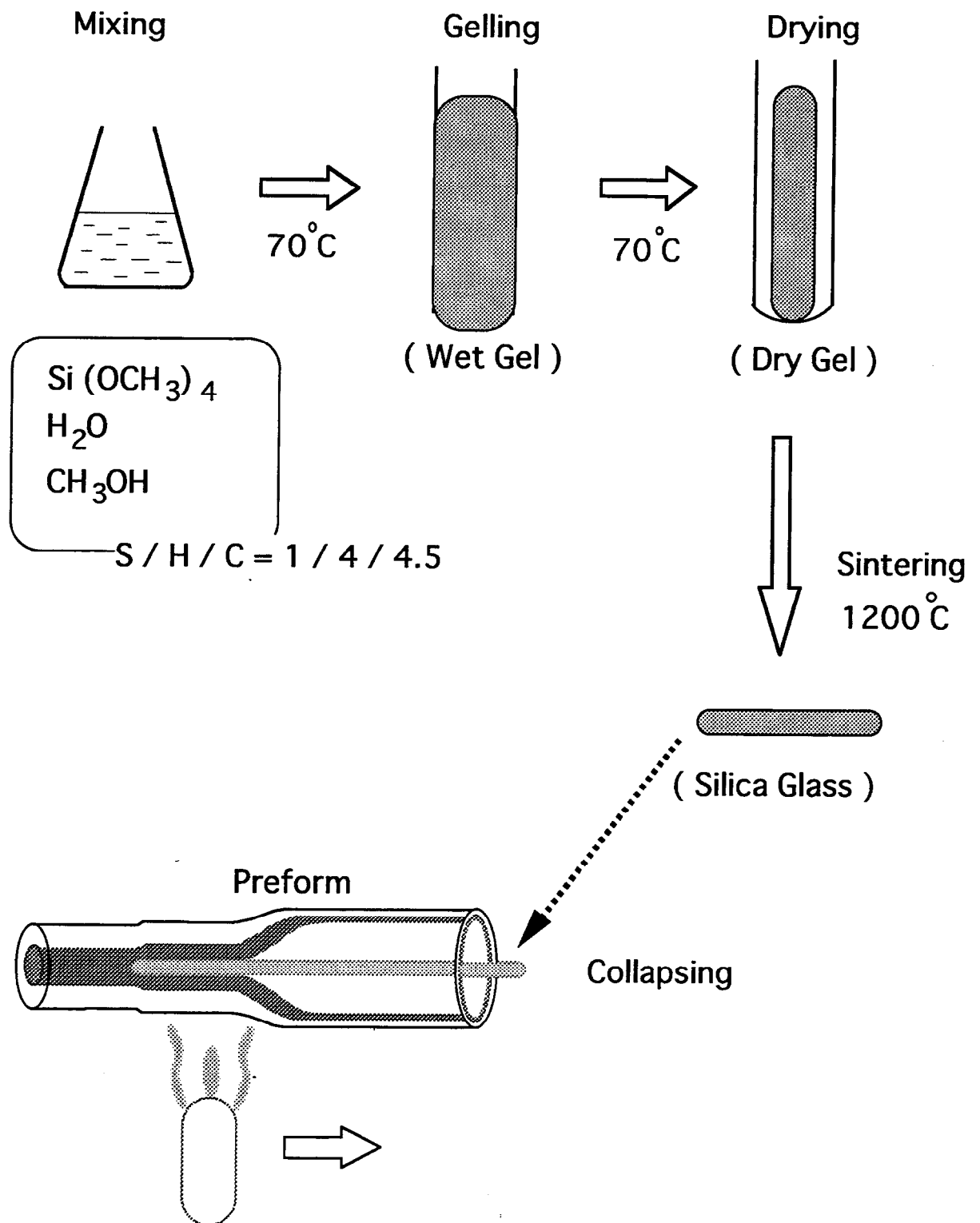


図2.3-2 ソル・ゲル法による光ファイバ作製プロセスの概略図

液を内径 8φ、長さ 270mm のガラス容器に 9 分目程入れ、容器頭部をアルミ箔で覆い、恒温槽（70℃）に入れて放置する。ある時間経過すると加水分解が進み液の粘度が急激に高くなり、流動性が失われてプリン状のゲルが出現する。ついで、アルミ箔にピンホールを 5～10ヶ開け、加水分解で生成した CH₃OH や余分の H₂O を徐々に除いて乾燥させる。なお、ゲル化までの時間は pH 値によって異なるが 5 分から 3 時間、ゲルの乾燥には約 1 週間を要し、乾燥後は初期充てん体積の 1/8～1/3 に収縮する。

得られた乾燥シリカゲルを加熱していくと、ゲルに残存していた水やメタノールが除かれ、焼結によって細孔がつぶれて、ゲルの破裂あるいはガラスの発泡現象が観られる。この時の到達温度とゲルの作製条件の相関を示す 1 例が図 2.3-3 である。加水分解ならびにその後の乾燥ゲルを作製する温度（まとめてゲル化温度と称す）と得られたゲルを破裂等を起さずに加熱できる最高温度（到達温度と称す）との関係を示すもので、ゲル化温度を高くする程到達温度が高くなり、シリカガラスのガラス転移温度（1200℃）まで昇温が可能となる。このとき、ゲル化温度に応じてゲルの細孔は図 2.3-4 に示すように、ゲル化温度が高くなる程、径の大きな細孔が生じてくる。これは、ゲルが大細孔化するにつれて空孔が潰れて閉気孔化する温度が高くなり、ゲル多孔質の表面に残留する H₂O や CH₃OH などの不純物が飛散、除去され易くなるためと考えられる。

ゲルの嵩密度および BET 比表面積と加水分解水の pH 値との関係を図 2.3-5 および 2.3-6 に示す。嵩密度と比表面積の pH に対する挙動が対応している。pH7 から 9 まではほとんど変化がなく、pH9 以上で次第に小さくなり pH10 と 11 の中間で最小となり、pH11 では再び増加する。嵩密度、比表面積の最小を示す pH 値は 10.6 付近にあって、そのときの嵩密度は 0.6g/cm³ である。pH 調整をしない時（pH7）のゲルの嵩密度 1.15g/cm³ の約半分であり、かなり porous になったことを示す。

図 2.3-7 に水銀ポロシメータの測定で得られた細孔分布を示す。図において、縦軸は細孔容積を示し、横軸の細孔半径よりも大きな半径を持つ細孔の全容積を表わす。図から半径 10nm、10²nm 以上の細孔容積を読み取り、pH に対してプロットしたものが図 2.3-8 である。この図から、pH 調整を行なうと大きな細孔が生成されることがわかる。

シリンダー状の細孔を仮定すると、シリカゲルの平均細孔径 R_a は比表面積 S_m と嵩密度 ρ 及びシリカの真密度 ρ_s (2.20 g/cm³) を用いて、 $R_a=4(1/\rho-1/\rho_s)/S_m$ で算出され、pH7 及び 10.6 に調整して作製したシリカゲルでは、 $R_a=2$ 、及び 8nm であった。特性諸元を表 2.3-1 にまとめて示した。

2.3.2 シリカゲルの焼結ガラス化

2.3.2.1 脱水処理

ゲル化した後 70℃で約 1 週間乾燥して得られたゲルの細孔部分に残留する水やアルコールを除去するため、実験に使用する前に 120℃の恒温槽内空气中で一夜乾燥する。

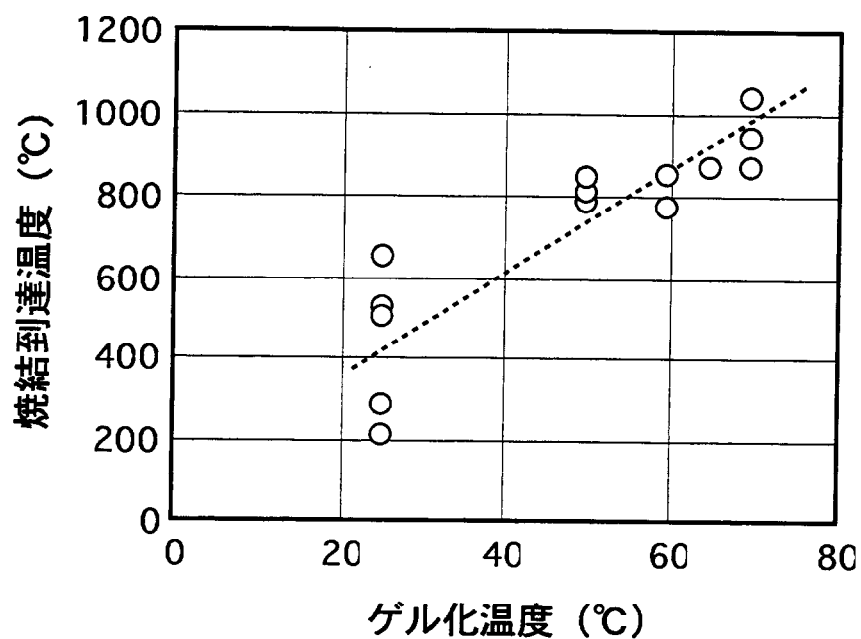


図 2.3-3 発泡等を伴わずに加熱できる最高到達温度とゲル化温度の関係

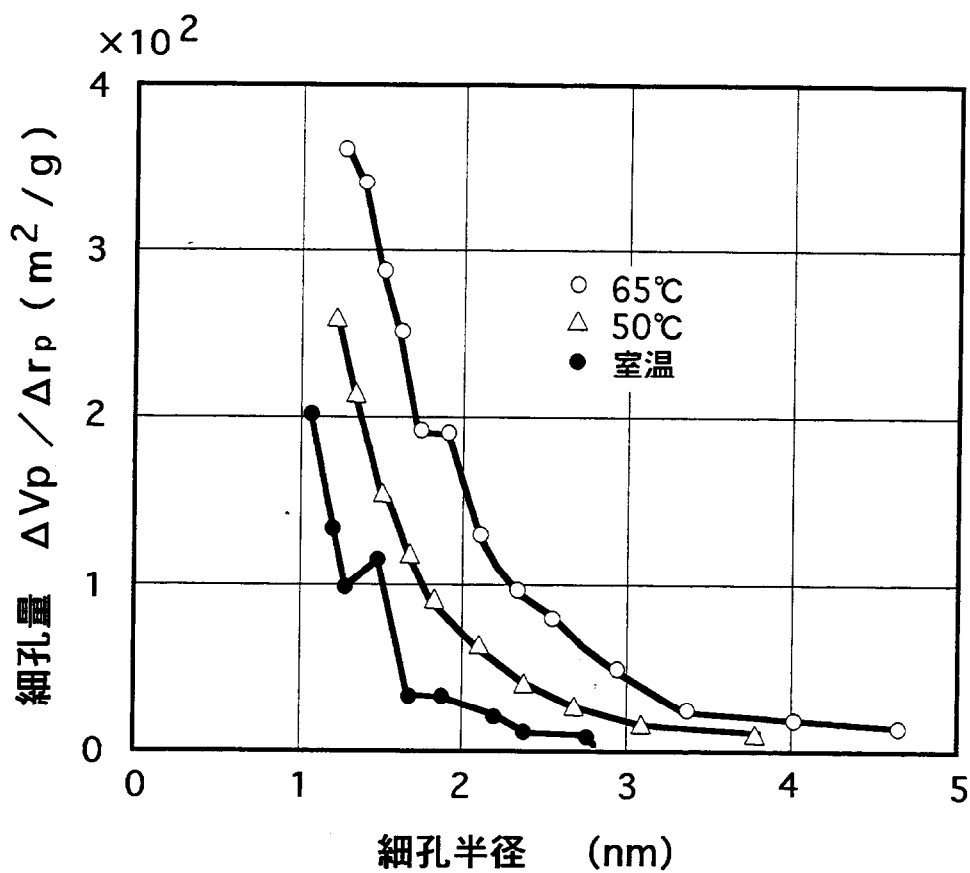


図 2.3-4 シリカゲルの細孔分布とゲル化温度の関係

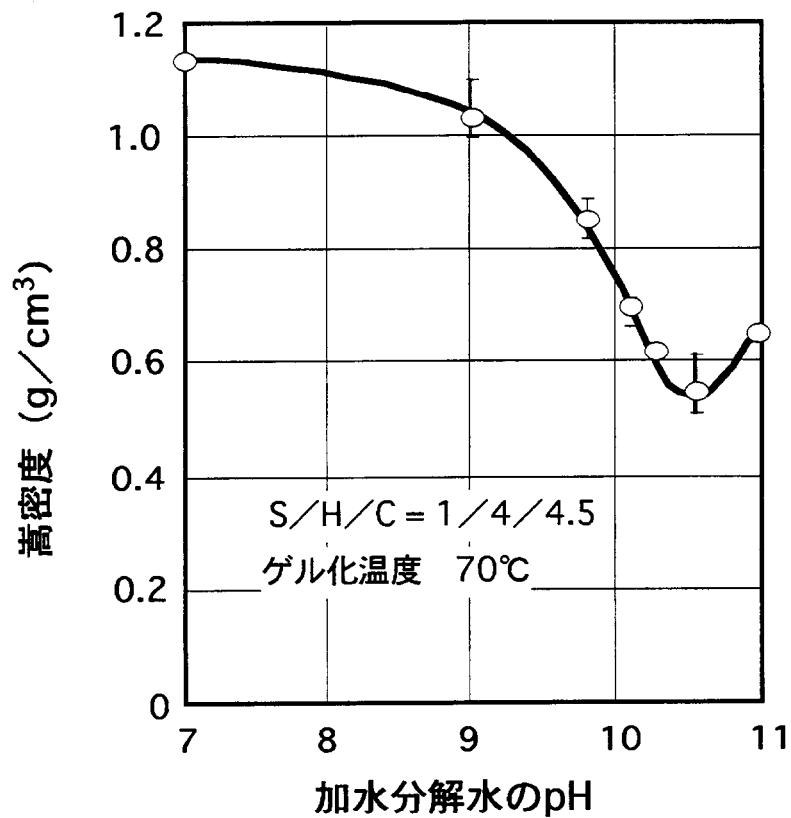


図 2.3-5 加水分解に使用する水のpHとゲル嵩密度の関係
(pH調整はアンモニアを使用)

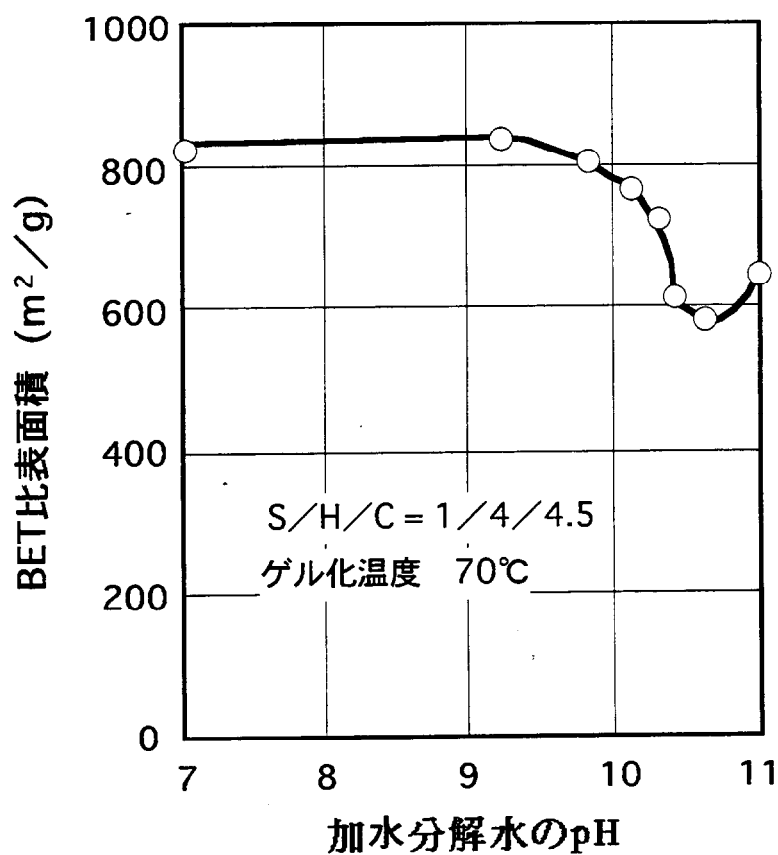


図 2.3-6 加水分解に使用する水のpHとゲル比表面積の関係
(pH調整はアンモニアを使用)

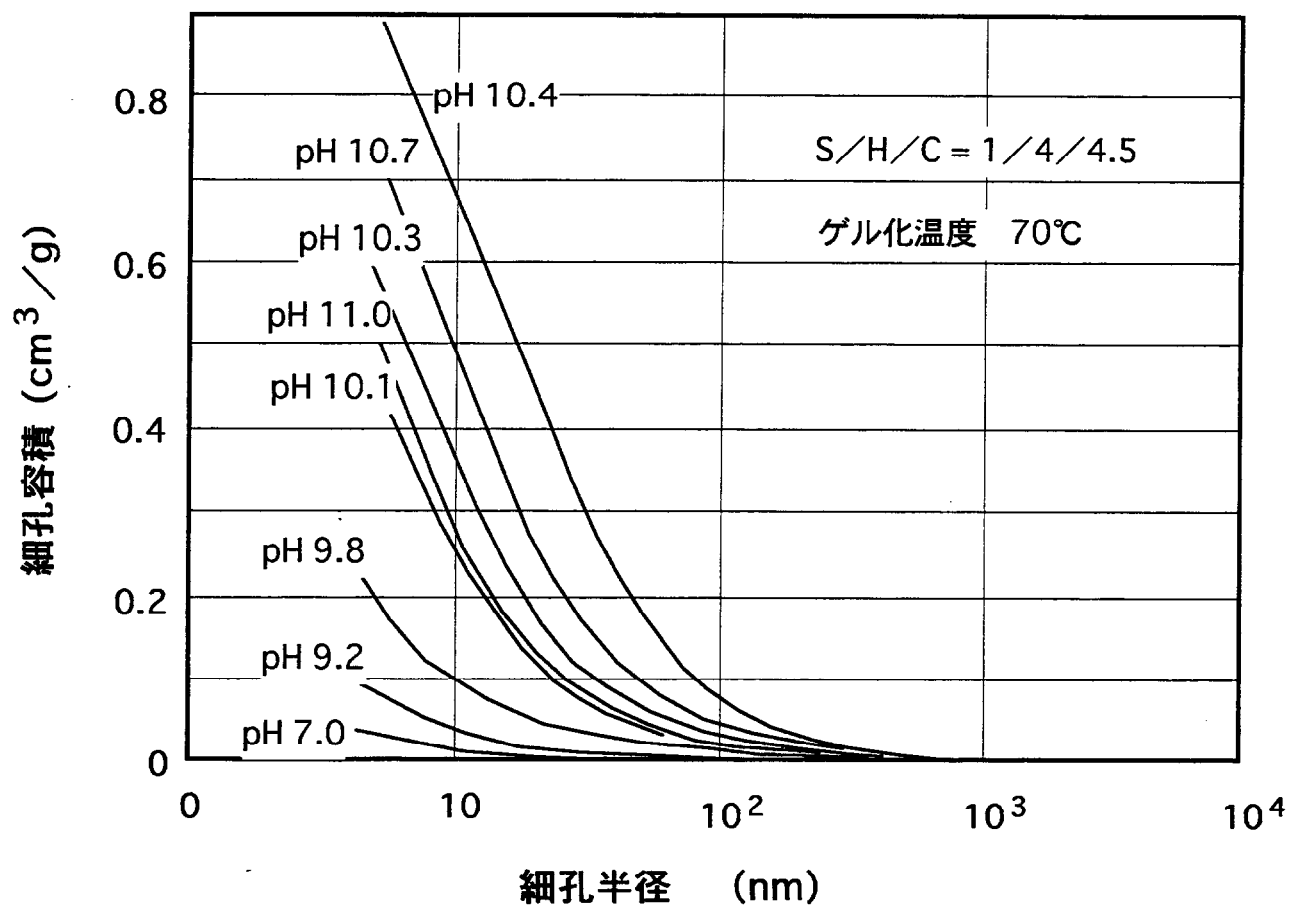


図 2.3-7 pHを調製して作成したゲルの細孔分布（積算型）
（pH調整はアンモニアを使用）

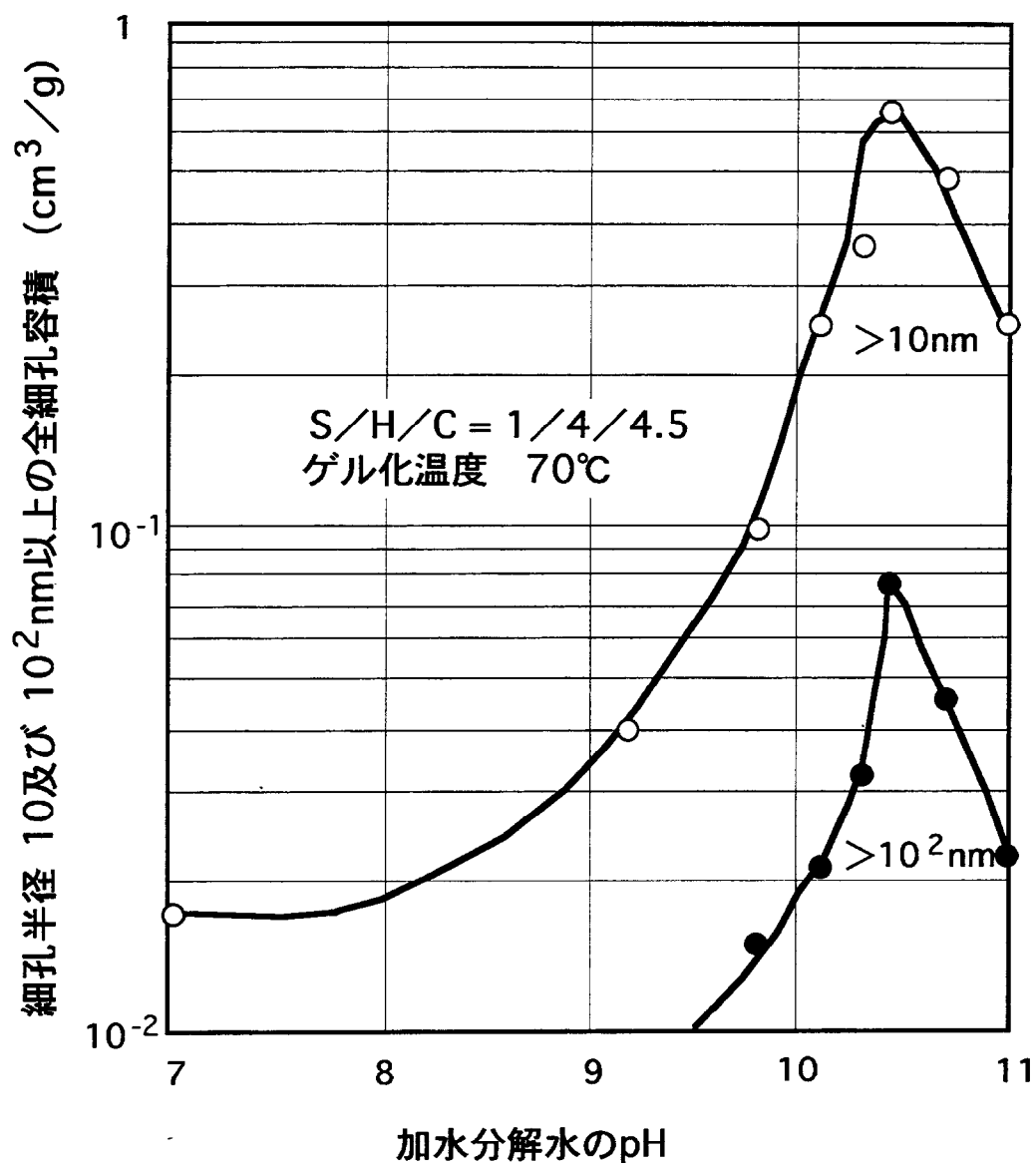


図 2.3-8 細孔半径が10 及び10²nm以上の細孔容積と加水分解に使用する水のpHとの関係
(pH調整はアンモニアを使用)

表2.3-1 シリカゲルの特性諸元

Preparation Conditions ¹⁾ (pH value)	Specific Surface Area (m ² /g) ²⁾	Apparent Density (g/cm ³)	Average Pore Diameter (nm) ³⁾
7	800	1.15	2
10.6	600	0.6	8

1) Molar ratio of starting materials Si(OCH₃)₄/H₂O/CH₃OH=1/4/4.5.

Gels were dried at 70℃ for one week.

2) BET specific surface area was determined by N₂ adsorption measurements.

3) Cylindrical pore was assumed.

2.3.2.2 脱炭化水素化合物処理

ゲルを室温から 800℃まで酸素雰囲気中で加熱昇温する。昇温速度は 50～400℃/h である。ゲルの TGA (Thermo-Gravimetric Analysis) および DTA (Differential Thermal Analysis) の測定 (空気中、昇温速度: 450℃/h) では 400～600℃に数種の大小ピークが観測されており、炭素化合物の酸化反応が一種類だけではないことを表わしている (図 2.3-9⁴⁵⁾)。50～150℃でブロードな吸熱反応と重量の減少 (約 3%) が観られ、これは残留水とアルコールの蒸発に伴うものと考えられる。また、280℃での急峻なピークと更に 500℃までの小さなピークはいずれも有機化合物の酸化反応に伴う発熱のピークと考えられる。500℃以上で観測された重量の減少はゲルの脱水縮合で生成した H₂O の離脱、蒸発に起因したものであると考えられる。有機不純物は酸素雰囲気中で約 600℃、1 時間の加熱により完全に除去されることが赤外分光分析の観察から確認された。

2.3.2.3 脱 OH 処理

ゲルの細孔表面に化学吸着した水酸基 (Si-OH) は室温から 800℃までの加熱では除去されず、更に昇温を続けるすると、嵩密度の比較的大きなシリカゲル ($\geq 1.2\text{g/cm}^3$) では 800～1000℃の焼結ガラス化のプロセスで試料の破裂、発泡がしばしば観測される。発泡した試料の質量分析で発泡ガスの主成分として H₂O が検出されており、焼結の際に取り込まれた-OH 基、H₂O に起因していると考えられる。嵩密度が 1.1g/cm^3 程度になると、1100℃の焼結では気泡のない透明なガラスが得られるが、5000ppm 以上の-OH 基を含んでいる場合は更に高温に加熱すると発泡が観られる。加水分解水の pH を 10.6 に調製して得られる低嵩密度のゲル ($\sim 0.6\text{g/cm}^3$) を焼結した場合は 1000～2000ppm 程度の-OH 不純物が検出されるものの、高温加熱でも発泡はしなくなる。光ファイバの材料としては-OH 基は伝送波長域に吸収損失を生じるため完全に除去することが望ましく、これは塩素ガス雰囲気中で熱処理することにより、 $\text{SiOH} \rightarrow \text{SiCl}$ の置換反応を利用して、除去、低減できることが CVD 及び VAD プロセスで知られている。

次章で述べるように、800℃で数時間塩素雰囲気中で処理することにより-OH 基を除去することができる。

なお、塩素雰囲気中で処理して得られる低 OH のシリカガラスを 1800～2000℃に加熱すると発泡することがある。この時の発泡ガスは塩素ガスが主成分として検出された。OH と置換した塩素を除去する方法としては 100～1150℃で酸素雰囲気中での加熱処理が有効であり、塩素処理及びこの塩素除去処理のプロセスは必要に応じて焼結のプロセスに施した。

2.3.2.4 焼結ガラス化

ゲルの焼結ガラス化には He 雰囲気を用いた。次章で述べるように焼結が閉気孔の形成を伴って進むと考えられ、閉気孔内にトラップされた雰囲気ガスのガラス中での拡散性が発泡のない透明ガラス化に影響するためである。

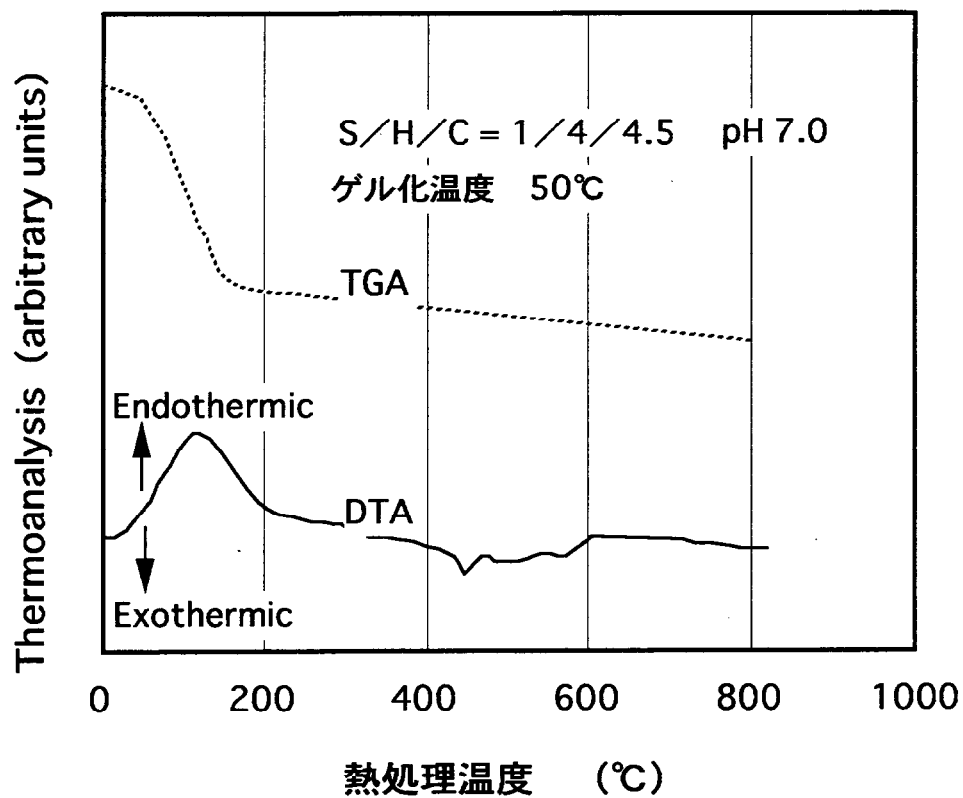


図 2.3-9 シリカゲルのDTA及びTGA

昇温条件

室温～800°C 昇温速度；8°C/min 空气中

ゲル作製の加水分解水の pH 値の異なる試料の加熱収縮の様子を図 2.3-10 に示す。PH 値に応じて嵩密度が異なるゲルが作製されるため焼結前の試料外径は図 2.3-10 に示されるように 4mmφ~6mmφ と異なるが、焼結後の試料外径は同一の値 (3.4mmφ) になる。pH が高くなり、細孔径の大きなものが生成されてくると終状態 (焼結ガラス) に達する温度が高くなる。pH7 で作製したゲルの焼結温度は約 1100℃であるが、pH 値が高くなり細孔が大きくなると約 100℃焼結温度が上がる。このことを比表面積の変化から求めたのが図 2.3-10 であり、pH7 のゲルと pH10.6 の Porous ゲルの結果である。PH7 で作製したゲルは 800℃付近から急激に焼結が進行し、1100℃で焼結が終了して無孔ガラスが作製される。一方、pH10.6 で作製したゲルは 1000℃以上で焼結が急激に進み、1200℃で無孔ガラスとなり、pH7 のゲルに比べて焼結の進行が高温側にシフトする。

大きな細孔径を有するゲル (低嵩密度ゲル) は加熱による不純物の処理に際して、多孔質体としての構造をより高温まで保持するため、特に 600~1100℃の高温で化学吸着した -OH 基が除去され易く、このため脱 OH 処理や塩素の除去処理等の複雑なプロセスを経ないでも 2000℃での加熱にも耐えうる高純度シリカガラスが得られ易いことの理由である。

2.3.3 光ファイバの試作

ゾル・ゲル法で得られたガラスをコア材としてロッドインチューブ法でプレフォーム化し、これを線引きして光ファイバを作製した。

ロッドインチューブ法は図 2.3-11 に示したようにガラス旋盤を用いて、光ファイバのクラッドとなる市販の石英ガラスチューブにコアガラスロッドを挿入、融着して光ファイバ構造のガラスロッド (プレフォーム) を作製する方法である。実際には光ファイバのコアを伝搬する信号光はクラッドにしみ出して伝搬しているためクラッド材の光伝送損失を低減する必要があり、中間層として石英ガラス内壁面に石英より屈折率の低い $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 高純度ガラスを MCVD 法で形成した後、コアガラスロッドを挿入、融着する。

ガラス旋盤に装着した外径 14mmφ、内径 12mmφ (厚さ 1mm^t) の市販の熔融石英チューブを約 60rpm で回転させ、一方から SiCl_4 と BBr_3 の原料ガスを O_2 をキャリアとして流しながら石英チューブに沿って一定速度 (2.5mm/s) で移動する酸水素バーナで酸化反応させ $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 高純度ガラス膜を順次内壁面に形成した。原料ガスは液体原料の SiCl_4 と BBr_3 を各々バブラーに入れて 20℃に保持し、各々 120cc/min、140cc/min の O_2 ガスでバブル搬送した。ガラス膜の成長速度は約 7μm/turn であり、約 8 回酸水素バーナを繰り返し移動させ約 50μm の膜厚に堆積した後、酸水素バーナの移動速度を下げ (0.4mm/s) 加熱温度を上げて管径を絞り、約 3mmφのコアガラスロッドを送入して、0.2mm/s の移動速度で融着しプレフォーム (8~9mmφ) とした。

光ファイバはプレフォームをカーボンヒータの電気炉に 0.04~0.1mm/s で挿入しながら 12~25cm/s で外径 150μm に紡糸して作製した (図 2.3-12)。目標とした光ファイバ諸元を図 2.3-13 に示す。

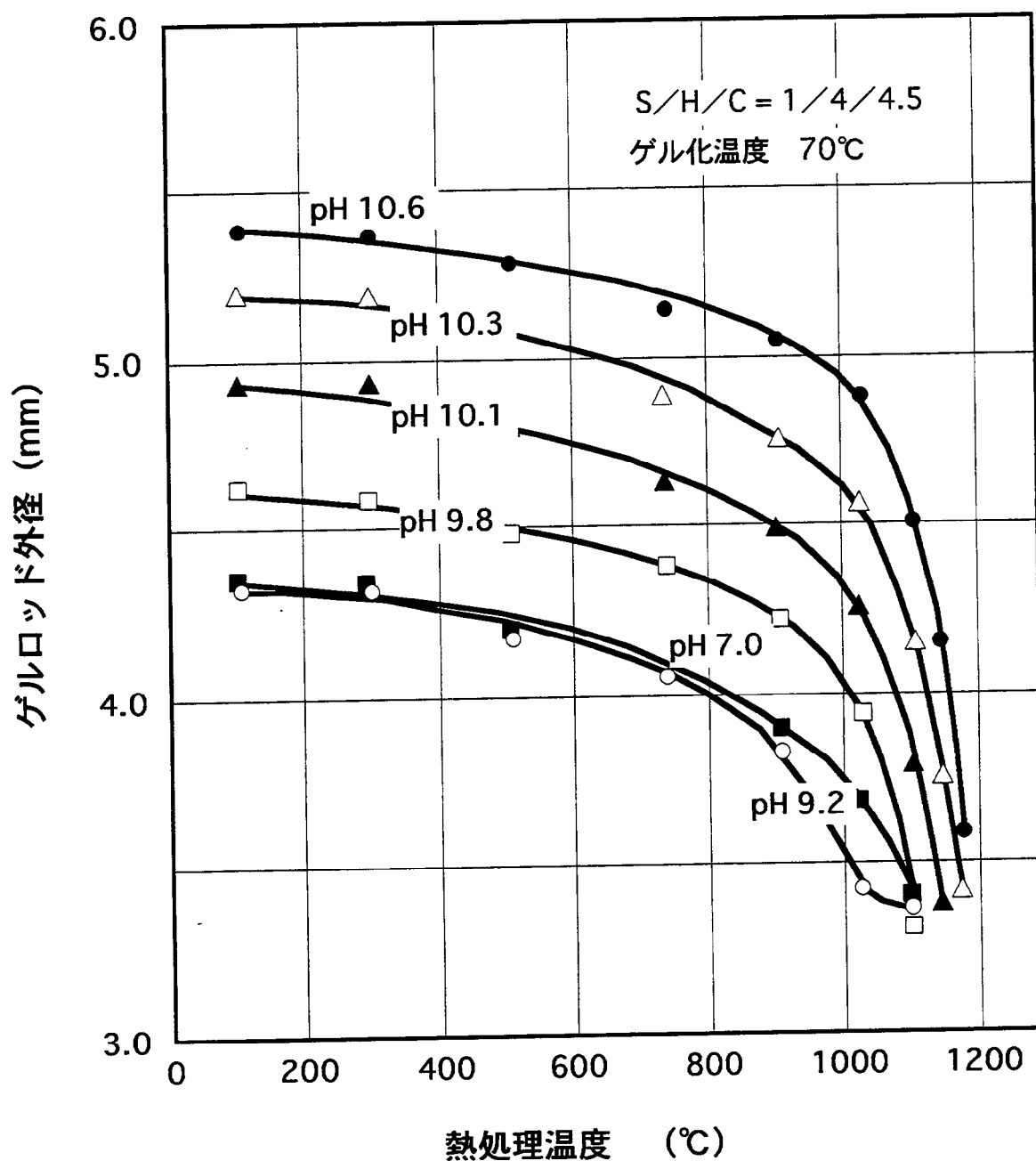


図 2.3-10 pH調製で作成したゲルロッドの加熱による収縮変化

昇温条件

室温～700°C 昇温速度；170°C/hr O_2 流量；3.0ml/s
 700°C～1000°C 昇温速度；84°C/hr He流量；5.0ml/s

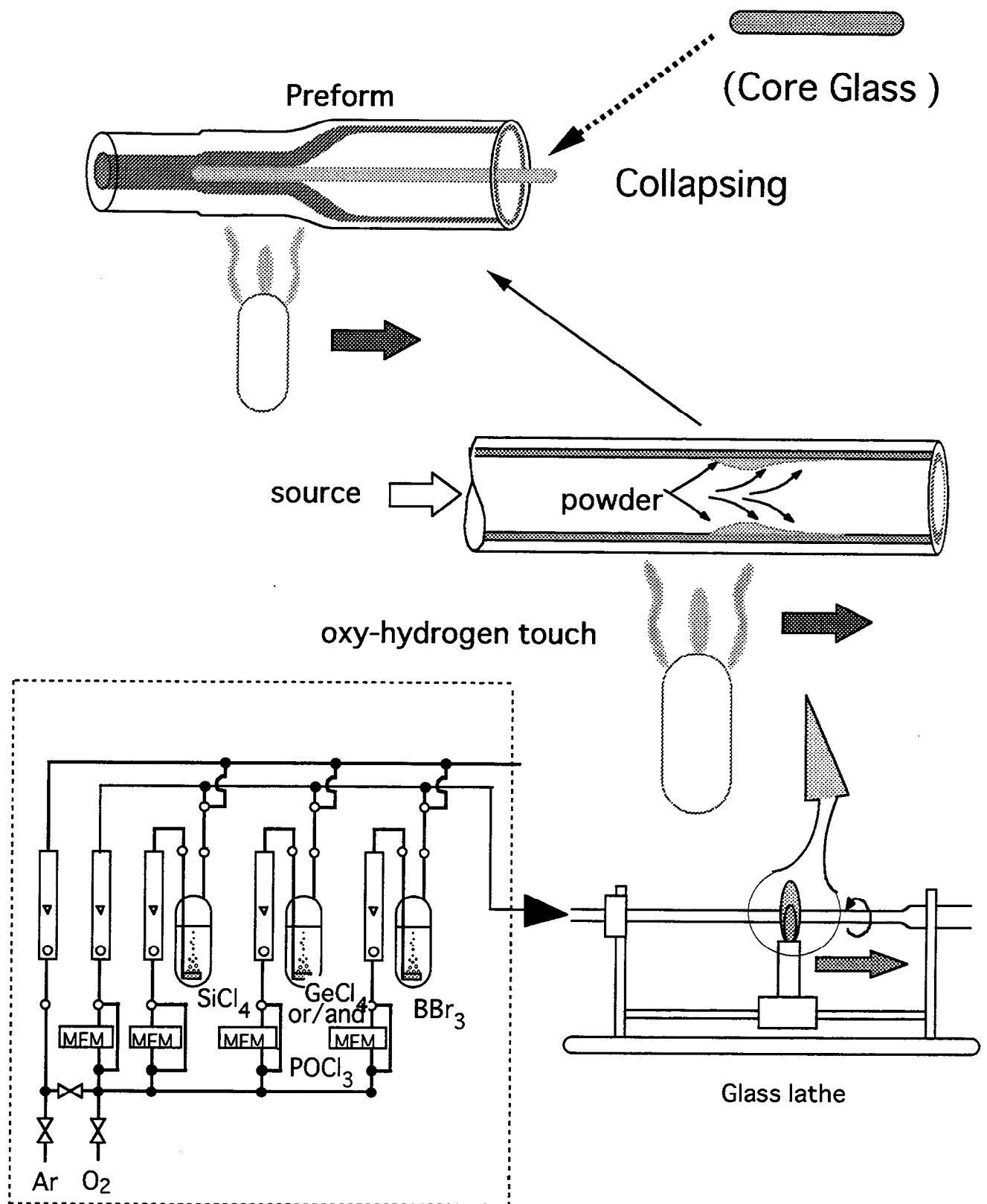


図2.3-11 ロッドインチューブ法によるプレフォーム
(光ファイバ母材) 作製プロセスの概略図

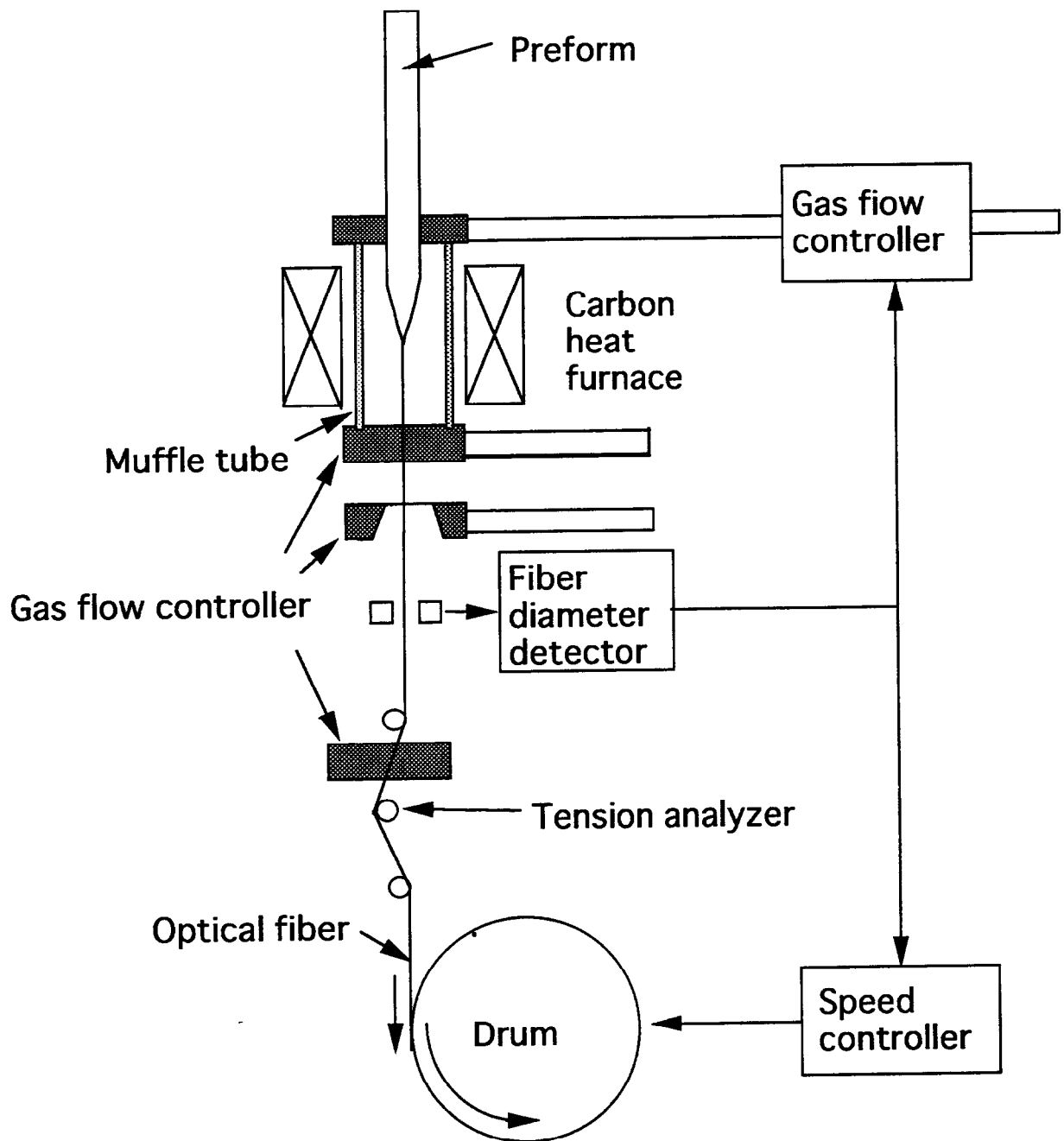


図2.3-12 光ファイバの線引き装置の概要説明図

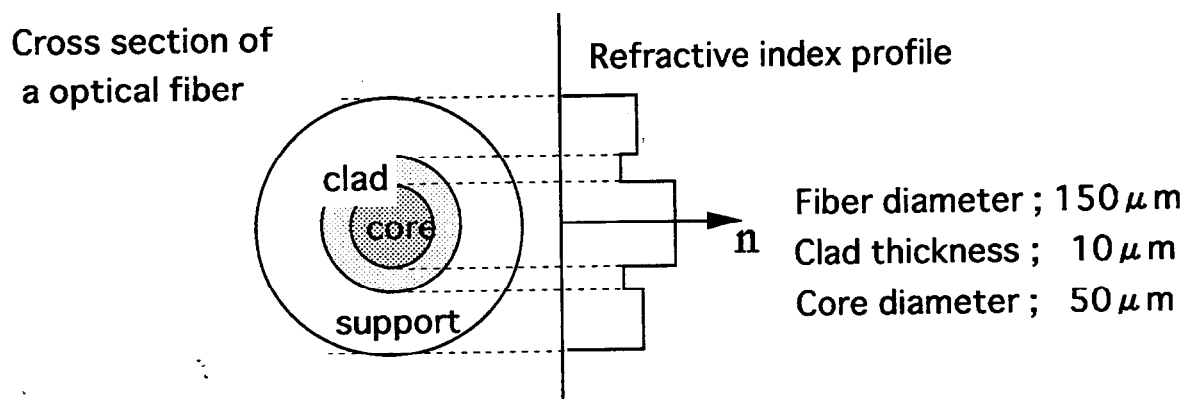


図2.3-13 光ファイバの構造諸元

Susa 等¹⁰⁾ は pH 調製で作製した porous ゲルを用いて、ゲルに残留する不純物（水、メタノール、及び化学的に細孔表面に吸着した-OCH₃ 基、OH 基）を焼結過程で除去して作製したガラスを光ファイバにして評価し（図 2.3-14）、低損失な特性（伝送損失；4dB/km、波長；0.8 μm）を得た。この特性が市販の高純度合成石英ガラスと同等の光学的特性を有することから、ゾル・ゲル法で光ファイバにも応用可能な高品質シリカガラスが作製できることを初めて明らかにした。

2.4 結言

量産性能の高い光ファイバの新製法開発を目的としてゾル・ゲル法を取り挙げ、高純度シリカガラスの作製及び作製したガラスを用いた光ファイバを試作して新製法としてのフィージビリティとプロセスの基礎技術を明らかにした。

テトラメトキシシラン、Si(OCH₃)₄、を原料として、これに加水分解のための水及び原料と加水分解水との相溶性のためのメタノールを加えて混合、ゲル化させ、70℃で約 1 週間乾燥して得られる乾燥ゲルを、50～400℃/h の速度で昇温して（i）室温～800℃（酸素雰囲気中、脱水/酸化処理）（ii）800℃ x 0～8h（塩素雰囲気中、脱 OH 処理）（iii）800～1300℃（He 雰囲気中、焼結ガラス化）の加熱処理して、シリカガラスを作製した。

- （1）加水分解水の pH をアンモニア水で調製すると嵩密度の低いゲルが得られ、pH 調整をしない時（pH7）のゲルの嵩密度が 1.15g/cm³ のに対して、pH=10.6 付近での嵩密度は 0.6g/cm³ である。
- （2）嵩密度の低下と共にゲルの細孔分布は大細孔径側が広がり、嵩密度と比表面積から算出される平均細孔径は、pH7 及び 10.6 で調製したゲルで、それぞれ約 2nm 及び 8nm である。
- （3）大きな細孔径を有するゲル（低嵩密度ゲル）は加熱による不純物の処理に際して、多孔質体としての構造をより高温まで保持するため、特に 600～1100℃の高温で化学吸着した-OH 基が除去され易く、このため脱 OH 処理を行わない場合においても 2000℃での加熱で発泡のない高純度シリカガラスが得られた。
- （4）得られたシリカガラスを用いて低損失（伝送損失；4dB/km、波長；0.8 μm）な光ファイバを試作し、ゾル・ゲル法の光ファイバ新製法としての可能性を初めて確認した。

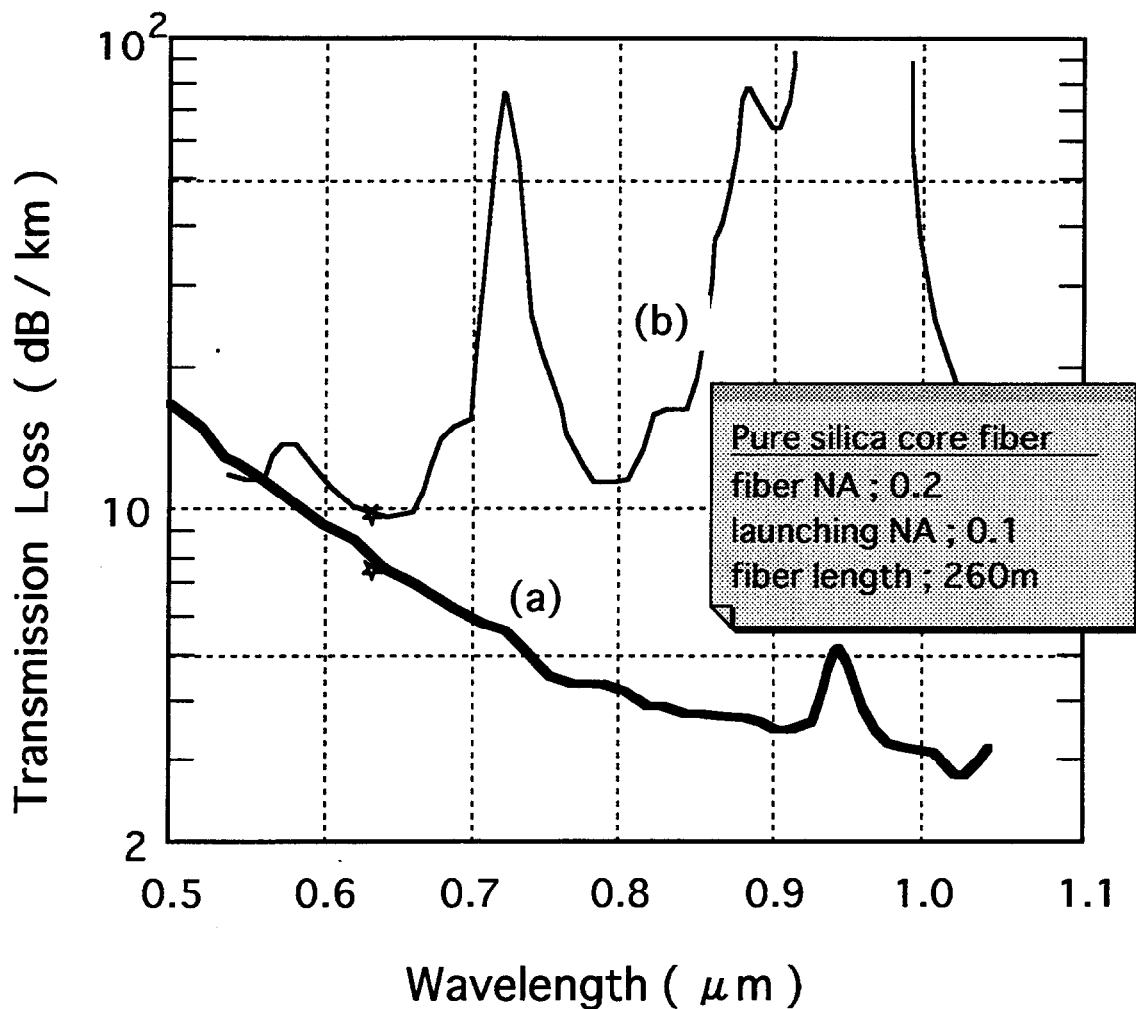


図2.3-14 ソル・ゲル法で作製したシリカガラスをコアとした光ファイバの伝送損失

Process Condition	Fiber (a) (SG100-②)	Fiber (b)(SG105-②)
Gel preparation		
Si(OCH ₃) ₄ /H ₂ O/CH ₃ OH	1/4/4	1/4/4
NH ₃ content in water for hydrolysis	N/100 (pH10.6)	N/100 (pH10.6)
Sintering(RT-800℃)	$\beta=400^\circ\text{C}/\text{h}$ (in O ₂)	$\beta=400^\circ\text{C}/\text{h}$ (in O ₂)
Chlorination in Cl ₂	800℃x2h	-
Sintering(800-1300℃)		
800- 1150℃	$\beta=50^\circ\text{C}/\text{h}$ (in O ₂)	$\beta=7.5^\circ\text{C}/\text{h}$ (in He)
	1150℃x2h (in O ₂)	-
1150- 1300℃	$\beta=50^\circ\text{C}/\text{h}$ (in He)	$\beta=7.5^\circ\text{C}/\text{h}$ (in He)
Fiber		
Drawing speed	0.4m/s	0.4m/s
Length, numerical aperture	261m, NA=0.21	257m, NA=0.19
OH content	~2ppm	1415ppm

第3章 シリカガラスの作製プロセスメカニズム

3.1 緒言

第2章で述べたようにゲルの性状がその後の焼結ガラス化のプロセスと関係して重要なファクターであり、嵩密度の低い（細孔が大きな）ゲルを用いると高純度ガラスの作製が可能である。本章は焼結ガラス化までの各処理過程について、ゲル中での処理ガスの拡散の面から実験と理論解析により現象を把握した内容を述べた。以下、ゲル中のガスの拡散速度の測定結果（3.2節）を基に、ゲルの表面に残留している化学的に吸着した $-OCH_3$ （3.3節）、 $-OH$ （3.4節）を除去する処理プロセスの検討結果と透明ガラス化に及ぼす焼結雰囲気の影響（3.5節）について記した。

3.2 ゲル細孔中のガス拡散⁴⁶⁾

3.2.1 はじめに

シリカゲルを焼結ガラス化するに当たってシリカゲルの細孔表面に物理的あるいは化学的に吸着・残留するアルコール（ $R-OH$ ）、 H_2O 、アルキル基（ $-OR$ ）、 $-OH$ などの不純物を除去処理する必要がある。シリカゲルの細孔内に残留あるいは物理吸着した H_2O 、アルコールは加熱することにより脱着して、細孔を伝わって飛散する。また、アルキル基や $-OH$ のように化学的に吸着している物は後述するようにそれぞれ酸素あるいは Cl で酸化、置換反応することにより H_2O や CO_2 、塩素化合物として除去される。いずれにしても細孔内のガスの拡散によるものであり、不純物の処理プロセスを理解する上で重要な要素となる。

細いキャピラリーチューブ内のガスの拡散はチューブの直径がガスの自由空間における平均自由行程 λ より極めて小さい場合はKnudsen拡散として知られている⁴⁷⁾。ガスの平均自由行程 λ は

$$\lambda = \tau U = \tau \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

評価される⁴⁸⁾。ここで τ は衝突の平均の時間間隔、 U は分子量 M のガス分子の温度 T における平均速度、 R は気体定数（ k はBoltzmann定数）、また σ は衝突の断面積、 n はガス分子の数密度で、それぞれ $\sigma = \pi d^2$ （ d はガス分子の直径）及び $p = nkT$ （理想気体の状態方程式）で表わされる。これらの式より1気圧中の He と O_2 ガスの平均自由行程は $\lambda(He) = 3 \text{ \AA}$ 、 $\lambda(O_2) = 3.6 \text{ \AA}$ ^{48, 49)}を用いて、それぞれ約90nm及び65nmと見積もられ、シリカゲルの細孔径（1~10nm）より大きくKnudsen拡散領域にある。

細孔を有する多孔質体の中のガス拡散に関してはいくつかの報告がなされている。Henry等⁵⁰⁾は多孔質 γ -アルミナ粉をペレット状にプレスした触媒の He 、 N_2 、 CO_2 ガス拡散速度

を測定し、空孔体積及び比表面積から得られる平均細孔径 96 Å と比べ拡散の実効の細孔径は 65 Å と異なる事を報告している。また、Satterfield 等⁵¹⁾ は商用のペレット状の各種触媒を用いて、Henry 等と同様の測定により、これらの触媒中の H₂、N₂ ガスの拡散を調べ、ガスの拡散がサンプルの厚みをストレートに拡散するのではなく、蛇行して拡散しその曲がり具合 (tortuosity factor) は 3~7 であることを見出した。いずれの報告もプレス整形した試料であり粉体内の細孔分布に加えプレス整形のマクロな空孔分布を持つ複雑な系であり、嵩密度と比表面積から算出される平均細孔径が拡散速度を知る上での指標にはなるものの、オーダ評価に止まることから以下の測定を行った。

シリカゲル中の He 及び O₂ ガスの拡散を質量分析計で測定し、ガス拡散の時間変化、定常状態での拡散量及び理論拡散量を比較することにより、本実験で用いたシリカゲル内のガスは平均細孔径 R_a の空孔を伝わって、サンプルの厚みの 2.6 (tortuosity factor =2.6) 倍を蛇行拡散すること、室温でも O₂ ガスはシリカ表面に吸着することなど有為な結果が得られた。

3.2.2 解析方法

シリンダー状の細孔を仮定すると、シリカゲルの平均細孔径 R_a は比表面積 S_m と嵩密度 ρ 及びシリカの真密度 ρ_s (2.20 g/cm³) から次式により算出される。

$$R_a = \frac{4}{S_m} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (3.2-1)$$

拡散の測定に用いたディスク状試料の断面積を A、厚さを d とすると、空孔体積は

$$V_p = A (1 - \rho / \rho_s) d = A_p d \quad A_p = A (1 - \rho / \rho_s) \quad (3.2-2)$$

A_p は断面積 A の空孔領域を表わす。

拡散係数を(1)理論拡散係数、(2)定常状態での拡散係数、及び(3)非定常状態での拡散係数、の3種類の方法で求めた。

3.2.2.1 理論拡散係数

温度 T での自由空間の理論拡散係数 D_{th} は

$$D_{th} = \frac{1}{3} \lambda U = \frac{1}{3} R_a \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.2-3)$$

で表わされる^{48, 50)}。ここで λ は平均自由行程、U は質量 M のガス分子の温度 T における平均速度であり、λ ≫ R_a の Knudsen 拡散なので λ → R_a として右辺が得られる。

3.2.2.2 定常状態での拡散係数

定常状態での拡散係数 D_{st}(d) は拡散ガスの透過流量 B(t) (t=∞)、B_∞、より、B_∞ が透過

性定数 (permeability) K 、 A 及び圧力勾配の積で表わされ $Dst(d)$ と次式で関係する。

$$B_{\infty} = KAP/d \quad (3.2-4)$$

$$Dst(d) = K/S = K / (1 - \rho / \rho_s) \quad (3.2-5)$$

ここで P は拡散ガスの両端の圧力差、 S は溶解度(solubility)でこの場合は $S = A_p d / (A d)$ で表わされる⁵²⁾。

3.2.2.3 非定常状態での拡散係数

非定常状態での拡散係数 $Dtr(d)$ は実験で得られる $B(t)$ を次式でカーブフィッティングして得られる。

$$\frac{B(t)}{B_{\infty}} = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m e^{-Dtr \left(\frac{m\pi}{d} \right)^2 t} \quad (3.2-6)$$

ここで拡散係数 $Dst(d)$ 、 $Dtr(d)$ を試料の厚み、すなわち拡散距離 d の関数として表わした。以下の議論にあるように $Dst(d') = Dtr(d')$ となる d' の d'/d を tortuosity factor とした。なお、式 (3.2-6) は本節の末尾に付録として表わしたように熱拡散と同様の拡散方程式を解くことによって得られる。⁵³⁾

3.2.3 実験方法

3.2.3.1 試料の作製⁴⁵⁾

原料である $Si(OCH_3)_4$ に加水分解のための H_2O (純水) 及び CH_3OH をモル比で 1 : 4 : 4.5 の割合で加え、混合液を内径 14φ のガラス円筒容器に入れ、容器頭部をアルミ箔で覆い、恒温槽 (70℃) に入れて放置し、ゲル化後に、アルミ箔にピンホールをあけて加水分解で生成した CH_3OH や余分の H_2O を徐々に蒸発乾燥させた。保持温度 70℃ でゲル化に 3 時間、乾燥に 1 週間を要した。

この乾燥ゲルは比表面積が約 $800m^2/g$ 、嵩密度が約 $1.15g/cm^3$ の多孔質体であった。乾燥ゲルが球状粒子の集合体と仮定し、比表面積と嵩密度から算出した平均粒径は約 2nm であった。この試料を Gel (a) と呼ぶことにする。

Gel (b) として、同様の方法で加水分解水 0.01N のアンモニア水 (pH10.6) を用いて作製した細孔分布の大きなシリカゲルを用いた。表 3.2-1 に Gel(a) 及び Gel(b) の嵩密度 ρ 、比表面積 S_m および 3.2 節の式 (3.2-1) で定義される平均細孔直径 R_a を示す。また、細孔分布⁵⁴⁾ を図 3.2-1 に示した。横軸は細孔径 R 、縦軸は細孔の容積 V の R 変化量 $\Delta V / \Delta R$ で表わしてある。Gel(a) の細孔分布はソーブトマチック (Carlo Erba 社製 Sorptomatic1800 型) を用いて測定した結果である。これは N_2 の等温吸着線 (温度一定での吸着量と相対圧

表3.2-1 ガスの拡散測定に用いたシリカゲル試料Gel(a)
及び(b)の特性諸元

Gel	Specific Surface Area (m^2 / g)	Apparent Density (g / cm^3)	Average Pore Diameter (nm)	Sample Thickness d (mm)
(a)	800	1.15	2	5.5
(b)	600	0.6	8	5.7

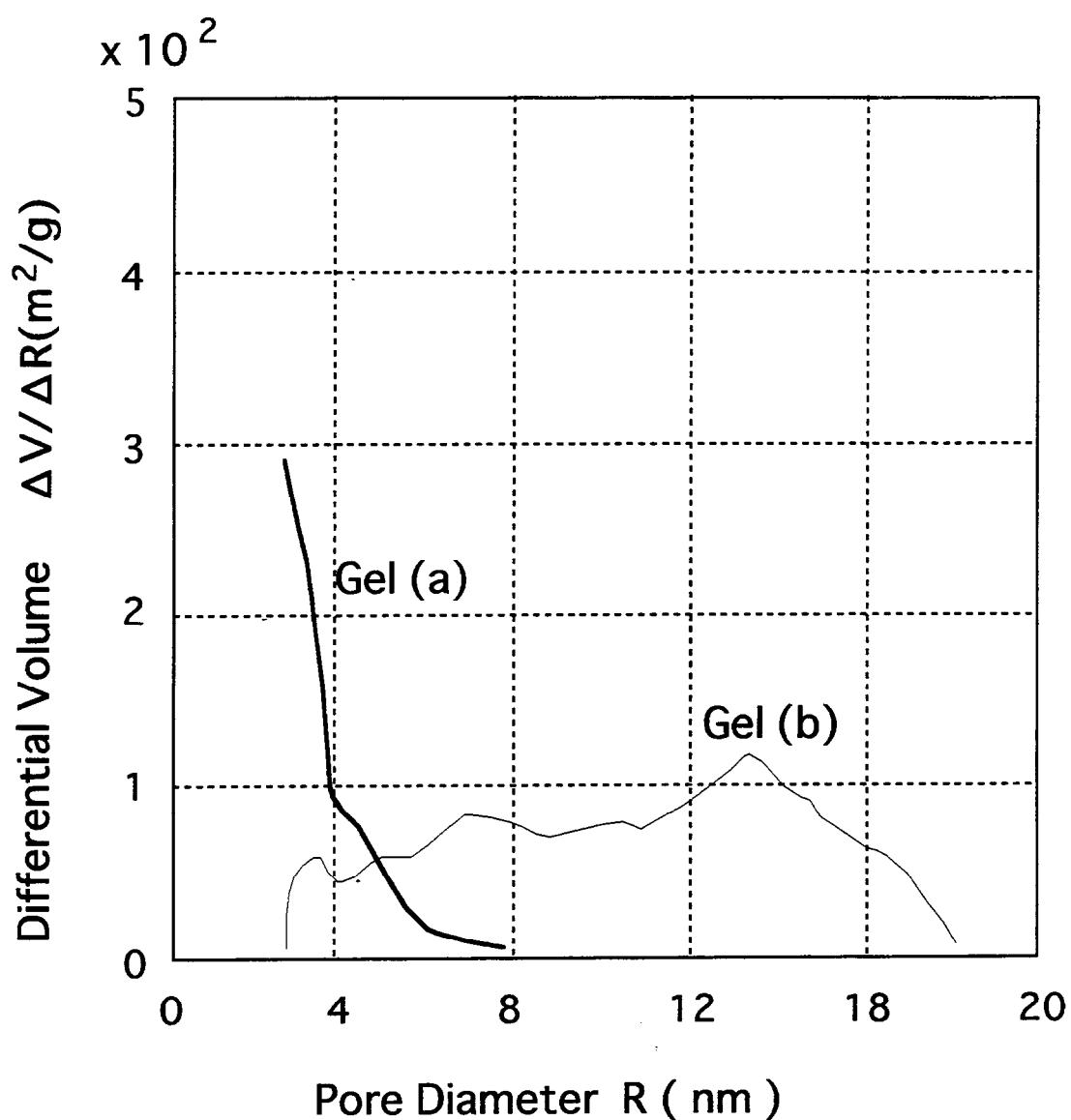


図 3.2-1 シリカゲルの細孔分布

のグラフ) から円筒状の開気孔へのキャピラリー凝縮を仮定して算出 (Dollimore 法⁵⁵⁾) した。Gel(b)の細孔分布は大きな細孔を含むため水銀を圧入して測定する水銀ポロシメータ (Carlo Erba 社製、Mode170H) での結果である。

3.2.3.2 ガス拡散の測定方法

ガス拡散に用いた測定装置の模式図を図 3.2-2 に示す。外径約 10φで厚さが 5mm 程の試料を試料周辺からの漏れのないように保持セルに接着固定し、四重極質量分析計で試料を通過して出てくる He あるいは O₂ ガスの流量を経過時間とともに検出した。測定手順は、例えば He ガスの拡散を測定する場合は、始めに 3.33cm³/s の流量の O₂ ガスを試料の両端に流しておき、導入側の O₂ フローを同じフロー速度の He ガスに切り替えて He ガスの出力 J(t)の時間変化を測定した。3.33cm³/s の流量の O₂ と 1.83×10⁻¹cm³/s の流量の He の混合ガスフローの出力を J₀として K(He)は

$$K(\text{He}) = \frac{3.33}{\left(\frac{3.33}{0.183}\right)} \cdot \frac{J}{J_0} \cdot \frac{d}{A} \quad (3.2-7)$$

となり、ヘリウムガスに対する定常状態の拡散定数 D_{st}(d)は式 (3.2-5) 及び (3.2-7) から算出される。また D_{tr}(d) は観測値 J(t)のカーブフィッティングから求めることが出来る。なお、測定誤差は 5%以内であった。

3.2.4 実験結果

図 3.2-3 は Gel(b)の He と O₂ ガスの拡散の状況を、また図 3.2-4 は Gel(a)における O₂ ガスの拡散の状況を示した図であり、実線は式 (3.2-6) のカーブフィッティング線である。図から実験値と理論カーブの間に良一致が得られていることが分かる。得られた結果をまとめて表 3.2-2 に示す。

3.2.5 結果の検討

本来 D_{st}(d) と D_{tr}(d)は一致すべきものであるが、表 3.2-2 の結果をみると D_{st}(d) ≒ 3D_{tr}(d)で表わせる系統的なずれがみられる。この原因として次のことが考えられる。

- (i)実効的な拡散の長さ、d'、は試料の厚さ d と異なり長い。すなわち、拡散の方向に蛇行して拡散するために d → d'として算出する必要がある。
- (ii)拡散の際に拡散ガスの吸着があると、非定常状態での拡散が見かけ上遅く観測される。

吸着がほとんどないと考えられる He 拡散 (Gel(b)) の D_{st}(d) と D_{tr}(d)を用いて、D_{st}(d') = D_{tr}(d')となる d'を求めると d'=2.6 dが得られる。d の代わりに d'を用いて算出

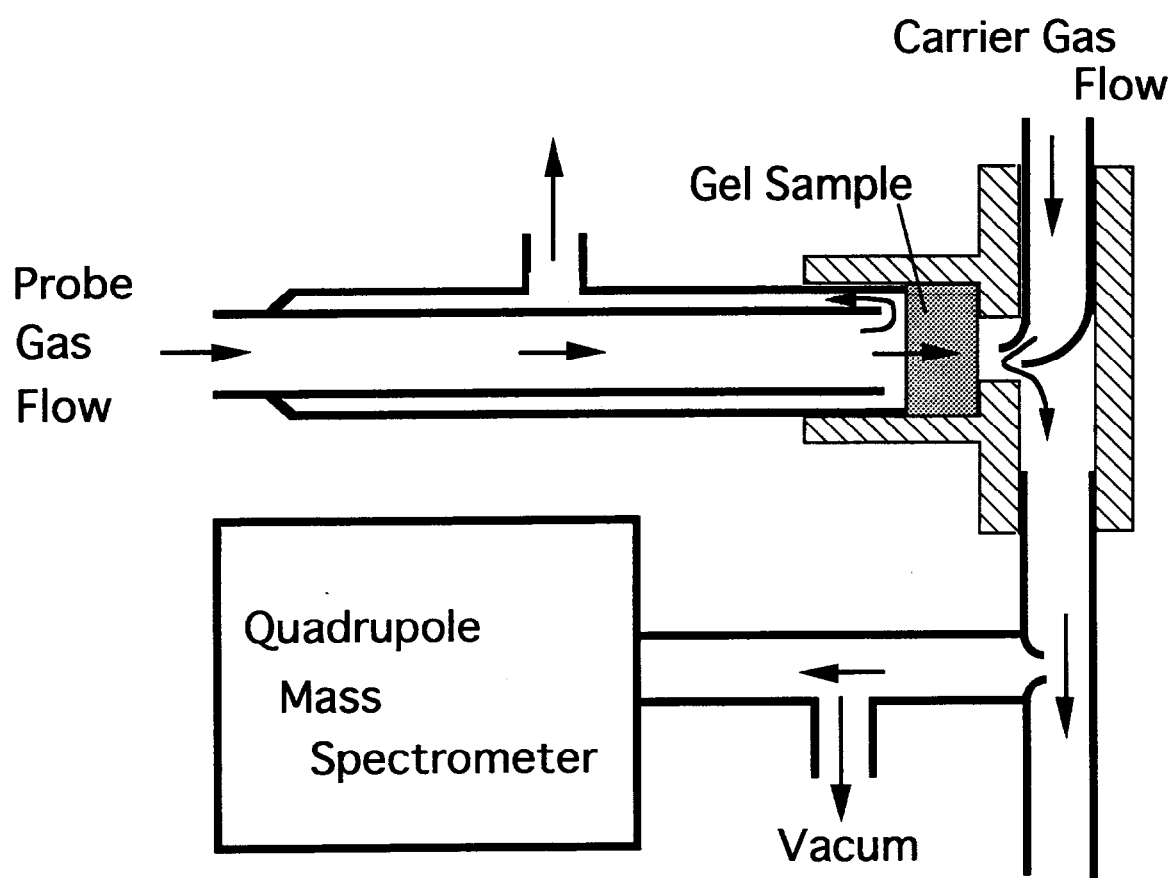


図 3.2-2 シリカゲル細孔中のガス拡散に用いた測定系の模式図

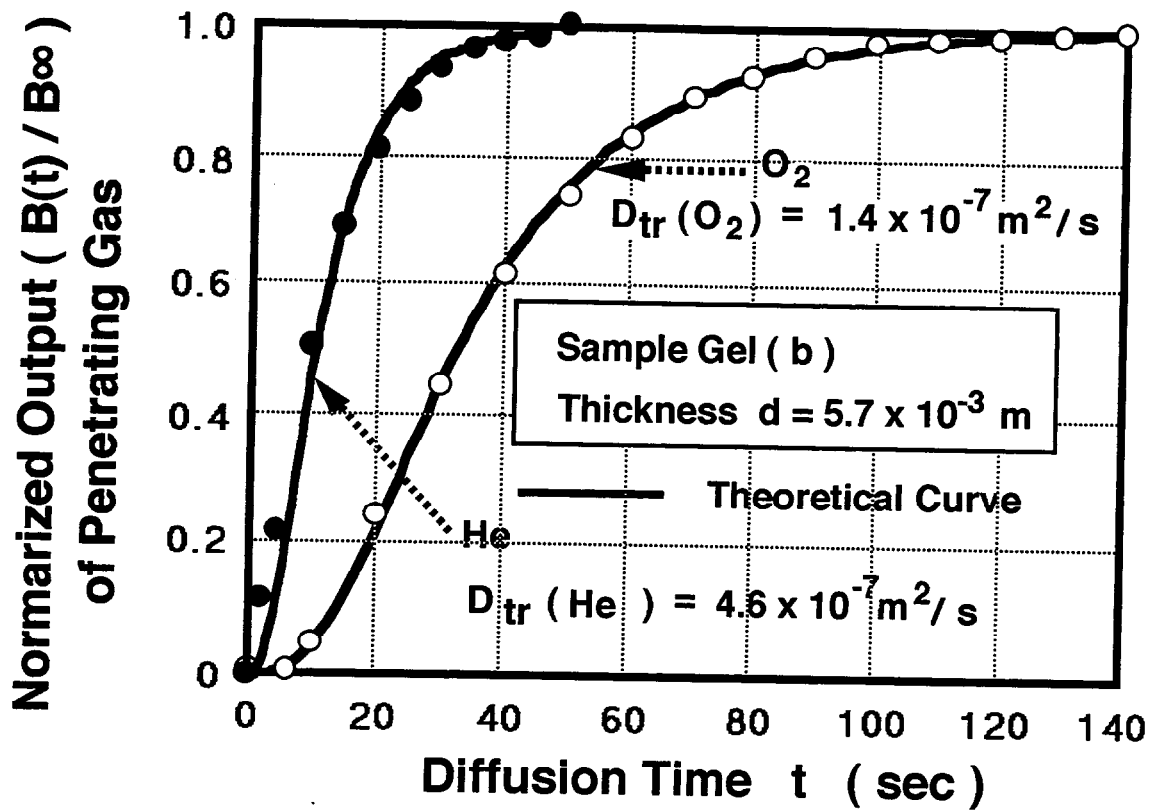


図 3.2-3 シリカゲル試料 Gel(b)の He 及び O_2 透過量の時間変化
(実線は理論曲線)

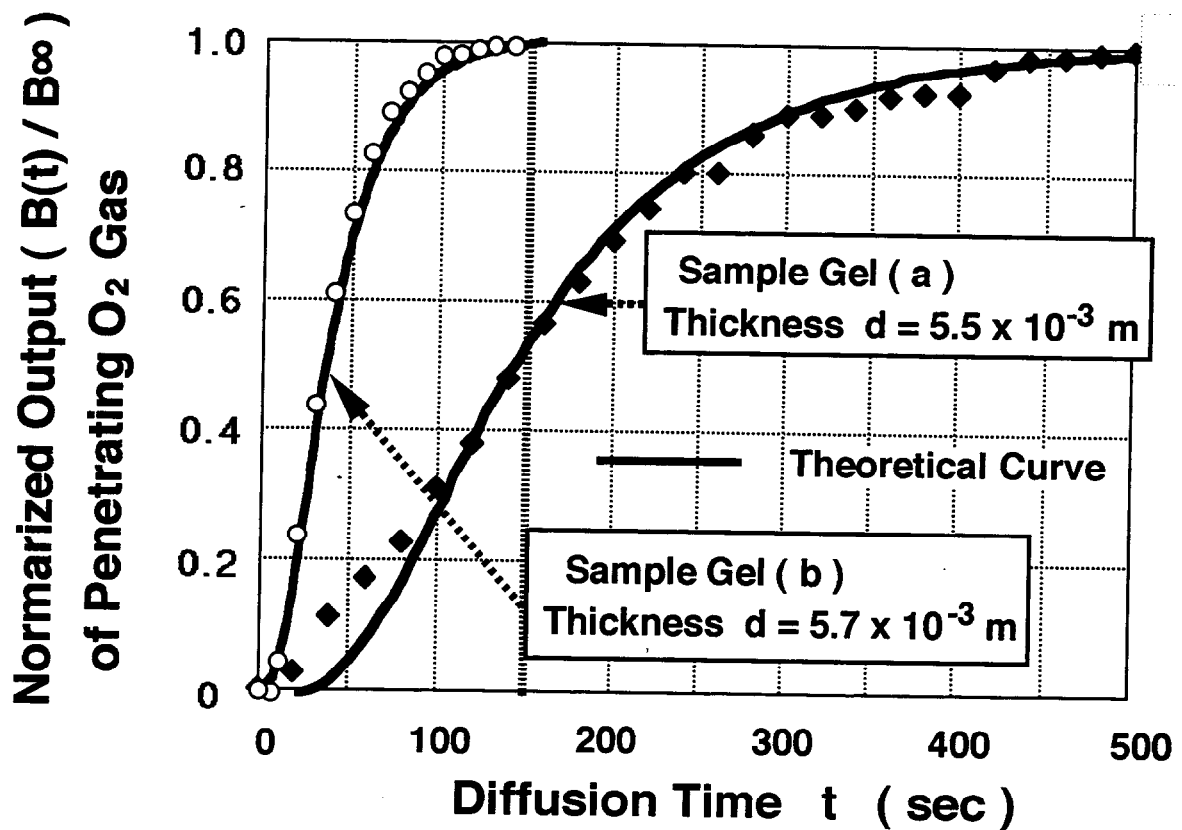


図 3.2-4 シリカゲル試料 Gel(a)及び (b)の O_2 透過量の時間変化
(実線は理論曲線)

表3.2-2 実験で得られた定常状態での拡散定数 (D_{st}) と
非定常状態での拡散定数 (D_{tr}) (m^2/s)

Permeating Gas	Silica Gel Sample	Steady State Diff. Coeff. ($D_{st}(d)$)	Transient State Diff. Coeff. ($D_{tr}(d)$)
O ₂	(a)	1.1×10^{-7}	3.0×10^{-8}
	(b)	4.1×10^{-7}	1.4×10^{-7}
He	(b)	1.2×10^{-6}	4.6×10^{-7}

表3.2-3 Tortuosity factor ($d' = 2.6d$)を考慮して算出した
理論 (D_{th})、定常状態 (D_{st}) 及び非定常状 (D_{tr})
の拡散定数 (m^2/s)

Permeating Gas	Silica Gel Sample	Theoretical Diff. Coeff. (D_{th})	Steady State Diff. Coeff. ($D_{st}(d')$)	Transient State Diff. Coeff. ($D_{tr}(d')$)	Adsorption Factor (γ)
O ₂	(a)	2.9×10^{-7}	2.9×10^{-7}	2.0×10^{-7}	0.45
	(b)	1.2×10^{-6}	1.1×10^{-6}	1.0×10^{-6}	0.12
He	(b)	3.3×10^{-6}	3.1×10^{-6}	3.1×10^{-6}	0

した $Dst(d')$ 、 $Dtr(d')$ を Dth と共に表 3.2-3 に示す。表 3.2-3 から分かるように Dth を含めて極めて良い一致が得られたことから、シリカゲルでは平均細孔径 Ra が拡散速度を評価する上での良い指標であること、また試料の厚さの約 3 倍を蛇行して拡散していると考えた。

なお、 O_2 の拡散において、 $Dst(d')$ と $Dtr(d')$ とで若干の違いが見られる。この原因が上記(ii)の O_2 の吸着に起因するとして、吸着が O_2 の圧力に比例する Langmuir 型の吸着を仮定すると

$$Dst(d') = (1 + \gamma) Dtr(d') \quad (3.2-8)$$

と表現できる。たとえば拡散するガス量の半分が吸着で消費されると $Dtr(d')$ は見掛け上 $1/2$ に観測されることになり、定常状態の拡散では吸着による拡散ガスの消費がなく、 $Dst(d')$ と $Dtr(d')$ に違いが生ずる。表 3.2-3 に示した $Dst(d')$ と $Dtr(d')$ から式 (3.2-8) で得られた γ も表 3.2-3 に示した。

γ はシリカゲルの細孔にガス分子が存在している状態で、単位細孔体積当たりのガス分子

$$\gamma = \frac{[\text{単位細孔体積当たりのシリカ表面での吸着分子数}]}{[\text{単位細孔体積当たり気相中に存在する分子数}]} \quad (3.2-9)$$

吸着量（細孔表面に吸着している分子数）の単位細孔体積当たりの気相中のガス分子数の比率を表わしている。

体積 V （内細孔の体積を V_p ）のシリカゲルは高密度 ρ と比表面積 S_m から、 $(V-V_p)\rho_s = V\rho$ 、 $V_p = V(1-\rho/\rho_s)$ 、このときの細孔の表面積 S は $S = V\rho S_m$ なので、単位細孔体積当たりの表面積 S_p は次式となり、

$$S_p = \frac{S}{V_p} = \frac{\rho S_m}{(1 - \frac{\rho}{\rho_s})} \quad (3.2-10)$$

Gel(a)では $S_p = 1.9 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 、Gel(b)では $S_p = 5.0 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ となる。Gel(a)の場合、 $\gamma = 0.45$ なので $T = 300\text{K}$ 、1 気圧で 1cm^3 に含まれる O_2 分子数 (2.4×10^{19}) を掛けた O_2 分子数、 1.08×10^{19} 、が $1.9 \times 10^3 \text{ m}^2$ に吸着していることになる。これから O_2 分子 1 個の吸着面積を算出すると $1.76 \times 10^4 \text{ \AA}^2$ が得られる。同様にして Gel(b)では $1.74 \times 10^4 \text{ \AA}^2$ であり、Gel(a)と一致した。このことは以上述べた現象の描像が正しいことを傍証していると考えられる。

さらに、室温での酸素ガスのように小さな吸着でもこの解析手法を用いると測定が可能であり吸着の測定手法としても利用出来ると考える。

3.2.6 まとめ

シリカゲル細孔内のガスの拡散を拡散の定常状態における拡散定数、と非定常状態におけ

る拡散定数に別けて求め、Knudsen 拡散としての理論値と比較して調べ以下のことを明らかにした。

- ①嵩密度と比表面積から算出される平均細孔径はガスの拡散定数を知る有用な指標である。
- ②拡散というダイナミックな現象に対しては細孔は蛇行しており拡散方向の厚みの約 3 倍拡散する。
- ③室温で O_2 ガスはシリカゲル表面に吸着し、その吸着面積は 1 個の O_2 分子当たり $2 \times 10^4 \text{Å}^2$ 程度であった。
- ④本方法は拡散の測定に止まらず、微小な吸着の測定方法としても有用である。

3.2.7 付録 (式 (3.2-6) の導出)

次式で示される 1 次元の拡散方程式を下記の境界条件で解く。

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \quad (3.2-11)$$

ここで Ψ は拡散分子の濃度 (あるいは圧力) を表わし、 x 方向に厚さ d の試料を拡散するとして、境界条件は、 $\Psi(x,0)=0$ (for $0 < x < d$)、及び $\Psi(0,t)=P$ 、 $\Psi(d,t)=0$ 。式 (3.2-11) を満足する解として次のような式を仮定する。

$$\Psi(x,t) = T(t) * X(x) + Fx + G \quad (3.2-12)$$

ここで F 及び G が定数として式 (3.2-11) に代入すると次式が得られる。

$$\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} = \text{Constant} = -D\alpha^2 \quad (3.2-13)$$

従って、

$$X = \sin \alpha x \quad (\alpha = \frac{m\pi}{d}; m = 1, 2, \dots) \quad (3.2-14)$$

$$T = \exp(-D\alpha^2 t) = \exp(-D(\frac{m\pi}{d})^2 t) \quad (3.2-15)$$

となり、境界条件、 $F = -P/d$ 、 $G = P$ を加えて、式 (3.2-12) は次式となる。

$$\Psi = \sum_{m=1}^{\infty} C_m \exp(-D(\frac{m\pi}{d})^2 t) \sin \frac{m\pi}{d} x - \frac{P}{d} x + P \quad (3.2-16)$$

式 (3.2-16) の右辺の C_m は初期条件、 $\Psi(x,0)=0$ (for $0 < x < d$)、とフーリエ級数の公式を用いて、

$$C_m = \frac{2P}{d} \int_0^d (\frac{1}{d} \xi - 1) \sin \frac{m\pi}{d} \xi d\xi = -\frac{2P}{m\pi} \quad (3.2-17)$$

と表わされるので、これを式 (3.2-16) に入れて式 (3.2-11) の拡散方程式の解が得られる。

$$\Psi(x, t) = P - \frac{P}{d}x + \sum_{m=1}^{\infty} \left(\frac{2P}{m\pi} \right) \exp\left(-D\left(\frac{m\pi}{d}\right)^2 t\right) \sin \frac{m\pi}{d} x \quad (3.2-18)$$

この実験での測定値 $B(t)$ は $x=d$ でのガス流量であるから、

$$B(t) = A_p D \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_{x=d} = A_p D \frac{P}{d} \left(1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-D\left(\frac{m\pi}{d}\right)^2 t\right) \right) \quad (3.2-19)$$

で定義され、 $B(t)$ の $t \rightarrow \infty$ での定常状態での値、 B_{∞} 、との比は次式となり式 (3.2-6) が得られる。

$$\frac{B(t)}{B_{\infty}} = 1 + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \exp\left(-D\left(\frac{m\pi}{d}\right)^2 t\right) \quad (3.2-20)$$

3.3 脱炭化水素化合物処理

3.3.1 はじめに

ゲルには水やメタノールが残留している。ゲルを真空中で加熱すると約 600 °C から黒化し始めるが、O₂ ガス中で熱処理することによって黒化したゲルを透明にすることができる。また細孔に取込まれた水分によるゲルの破裂や発泡が観測される。次節ではゲルに含まれる加水分解残留物を KBr 錠剤法による赤外分光測定と質量分析法で調べた結果について、ついで 3.3.3 節で SiO₂ と化学結合した吸着種の赤外分光による同定、および吸着種の除去条件について述べる。

3.3.2 ゲル中の加水分解残留物

Si(OCH₃)₄ の加水分解反応で作製したゲルには水やメタノールが残留している。一般に、シリカゲルが吸着剤として知られるように、多孔質ゲルは空気中の水分やガスを吸着しやすい。

図 3.3-1 は KBr 錠剤法によるゲルの赤外分光特性を市販の溶融石英と比較測定した結果で、縦軸は透過光量、横軸は吸収波数 (cm⁻¹) を表す。ゲルと溶融石英に共通する 1000~1200cm⁻¹ 及び約 800cm⁻¹ の 2 つの吸収ピークはそれぞれ Si-O-Si の非対称 (←Si — O←Si) および対称 (←Si — O — Si→) 伸縮振動に帰属する SiO₂ の吸収ピークである²³⁾。このほかに Dry ゲルではさらに約 3400、約 1600 及び約 920cm⁻¹ の 3 つの吸収ピークが見られる。このうち 3400 及び 1600cm⁻¹ の 2 つのピークは吸着水による OH 伸縮及び H₂O の変角振動に起因している^{56~58)}。約 920cm⁻¹ の吸収ピークについては明確でないが、例えば Si-OH の変角振動に対応したものと考えられる⁵⁹⁾。図 3.3-1 で示されたように KBr 錠剤法による赤外分光測定からゲルは吸着水を多量に含むこと、また KBr 錠剤法では他の、例えば炭化水素化合物に起因した吸収ピークはほとんど観測されない。図 3.3-2 はゲルを加熱した際発生するガスを質量分析計で測定した結果である。試料には 3.2.3.1 節で述べた Gel(a) (原料である Si(OCH₃)₄ に加水分解のための H₂O (純水) および CH₃OH をモル比で 1 : 4 : 4.5 の割合で加え、恒温槽 (70°C) 内でゲル化、乾燥して作製したゲル) を用いた。横軸は処理 (真空) 温度、縦軸は各処理温度に達する昇温の間と到達してから 15 分間の間に 0.1g のゲルから発生したガス量であり、1m³ 容器中での圧力 Pa · m³ で表わした。ゲルからの脱ガス成分は 600°C 以下では H₂O と CH₃OH が主であり、600~800°C の範囲では H₂ と CO 量が増加している。H₂ と CO の比は約 2 : 1 であり、また 600°C からの H₂ と CO の増加が CH₃OH の減少と対応していることから H₂ および CO は、CH₃OH → 2H₂ + CO の分解によって生じたものと推定される。また、900°C から H₂O および CO が増加するが、これは 600°C 以下ででてくる吸着 H₂O および CH₃OH と異なり、SiO₂ と化学結合した OH 基 (Si-

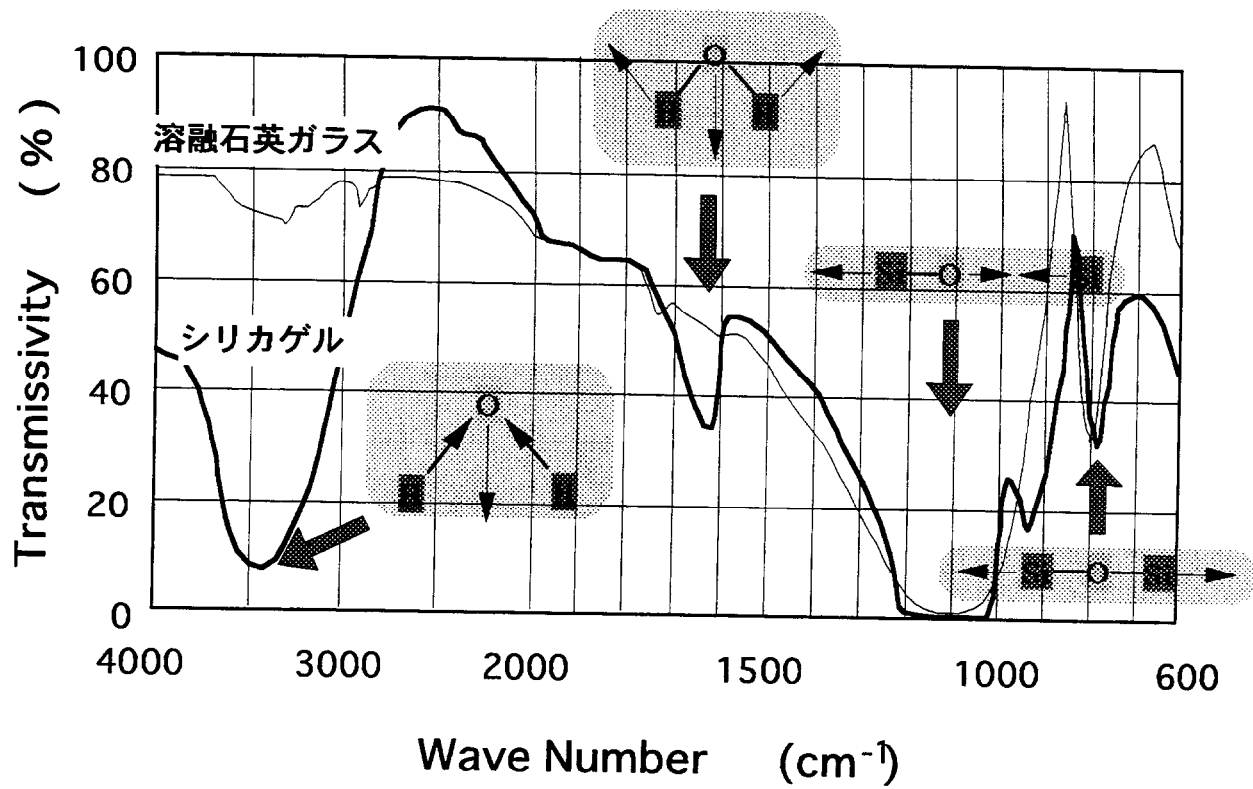


図 3.3-1 シリカゲルのKBr赤外分光スペクトル

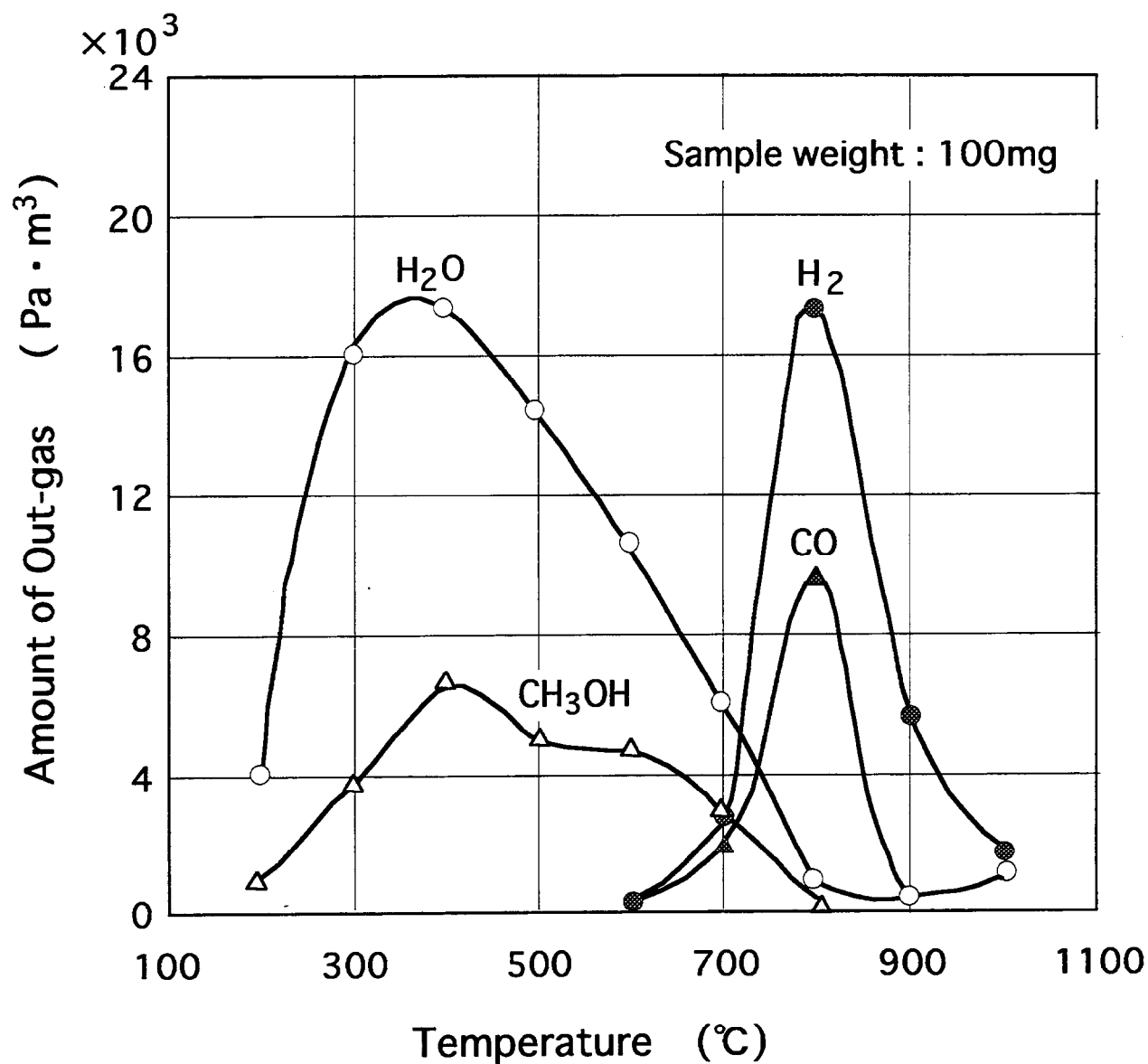


図 3.3-2 シリカゲルの真空処理温度と脱ガス分析

OH) と OCH_3 基 ($\text{Si} - \text{OCH}_3$) の脱離によって生成されたものと考えられる。参考として 200 及び 400℃で処理したときの処理時間と脱水および脱アルコール量の関係を図 3.3-3 に示す。10 分間隔でガスを採集し分析した結果で、横軸の処理時間はその累積を表わす。処理時間とともに脱ガス量は減少する。このことから、図 3.3-2 に表われた脱ガス量のピーク温度 (400℃) は、脱ガスの採集方法で変化する。以上述べた図 3.3-1 および図 3.3-2 からゲルは主として吸着の H_2O および CH_3OH を含有し、これらは約 600℃の真空処理によってほとんど除去できることがわかった。

一方、図 3.3-2 の 900~1000℃における H_2O と CO の増加から、吸着 H_2O や CH_3OH と異なる (例えば Si と化学結合した) 残留物が存在し、この残留物は約 1000℃の真空処理でも除去できない。ゲルの焼結に際してはこれら化学吸着基の除去が重要な課題であることがわかる。以下で酸化反応による炭化水素化合物 (主として $\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3$) の除去処理の結果を述べる。

3.3.3 実験方法

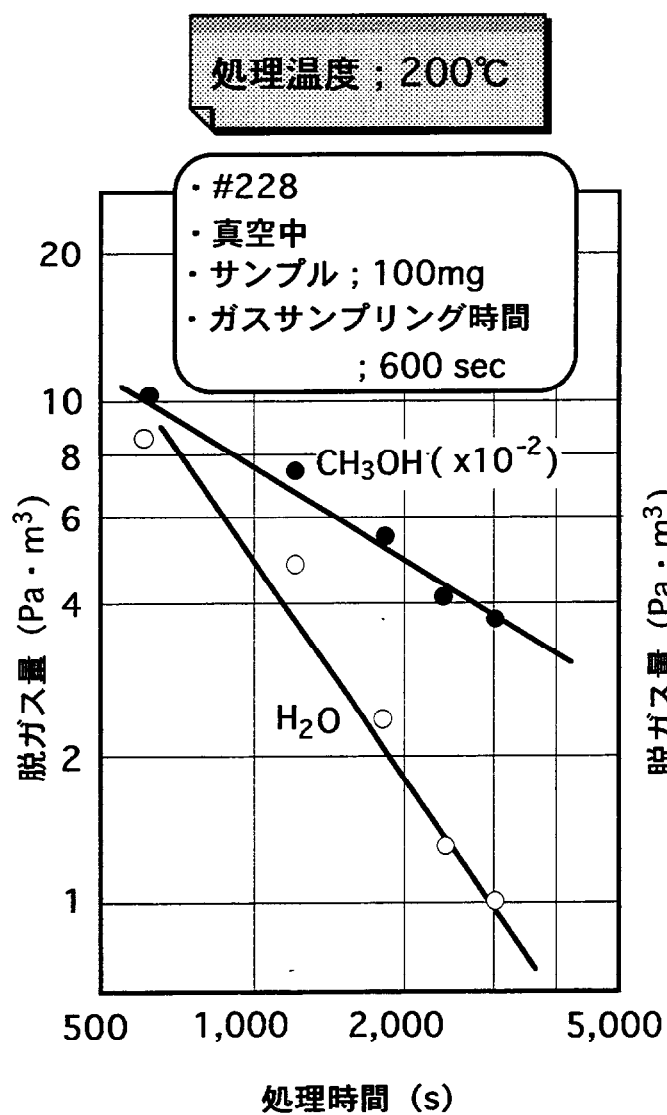
3.3.3.1 試料の作製

3.2.3.1 節で述べた、Gel(a)及び Gel(b)それぞれの作製条件で調製した原料液をシャーレ (約 90 mm 径) に入れてゲル化、乾燥し、厚みの異なるゲルを作製した。Gel(a)及び Gel(b)の特性諸元と細孔分布は表 3.2-1、図 3.2-1 である。

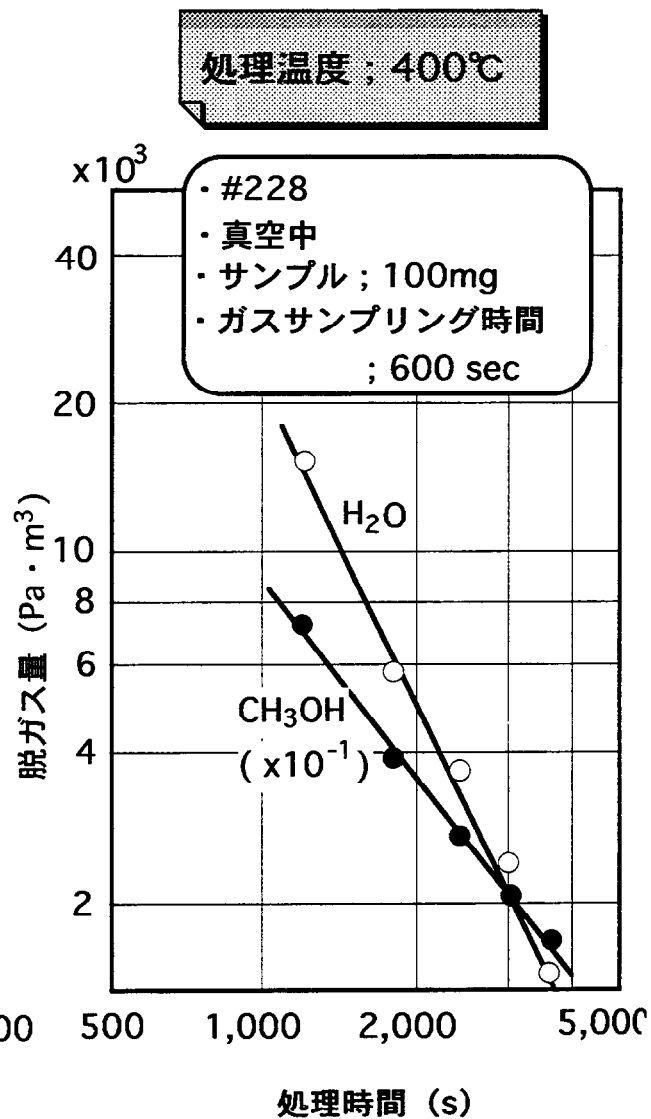
3.3.3.2 赤外分光の測定方法

ゲル中の化学吸着物の同定を赤外分光法で行った。ゲルは空気中の水分を吸着しやすいため測定を通しての雰囲気制御が不可欠であり、図 3.3-4 に示す赤外分光測定用のセルを作製した。セルの材質には石英ガラスを用い、赤外光の透過するセル両端の窓には低 OH 含有の石英板 (OH ; 20 ppm 板厚 2 mm) を使用した。セルの全長は赤外分光器 (EPI-G3 形日立製) の試料空間にセットできるように約 12cm とし、セルの後方向の均熱を得るため、セルの外径を 28φと小さくした。試料を出し入れする部分は水冷可能なスリ合わせにし、ガス導入、排気のための二方および三方コックをつけた。セル中での試料の保持には、図 3.3-4 に示したように、細い石英棒をラセン状に巻いてバネの効果をもたせたホルダーを使用した。ホルダーに試料をセットし、He ガス中で所定の温度まで昇温した後 O_2 ガス雰囲気に切り替えて一定時間処理して、再び He ガスに雰囲気を置換しながら加熱炉からセルを取り出して室温まで冷却後、ガス導入および排気部分のコックを閉じて赤外分光特性を測定した。初回の昇温に際してはゲル中に残留する水やアルコールを除去する目的で徐々に昇温 (100~150℃/h) し、2 回目以降は処理温度に保持した電気炉にセルを挿入/取り出し (急熱/急冷) して、炭化水素化合物の処理時間変化を調べた。

3.3.4 実験結果



(a) 200℃処理



(b) 400℃処理

図 3.3-3 シリカゲルの真空処理時間と脱ガス量

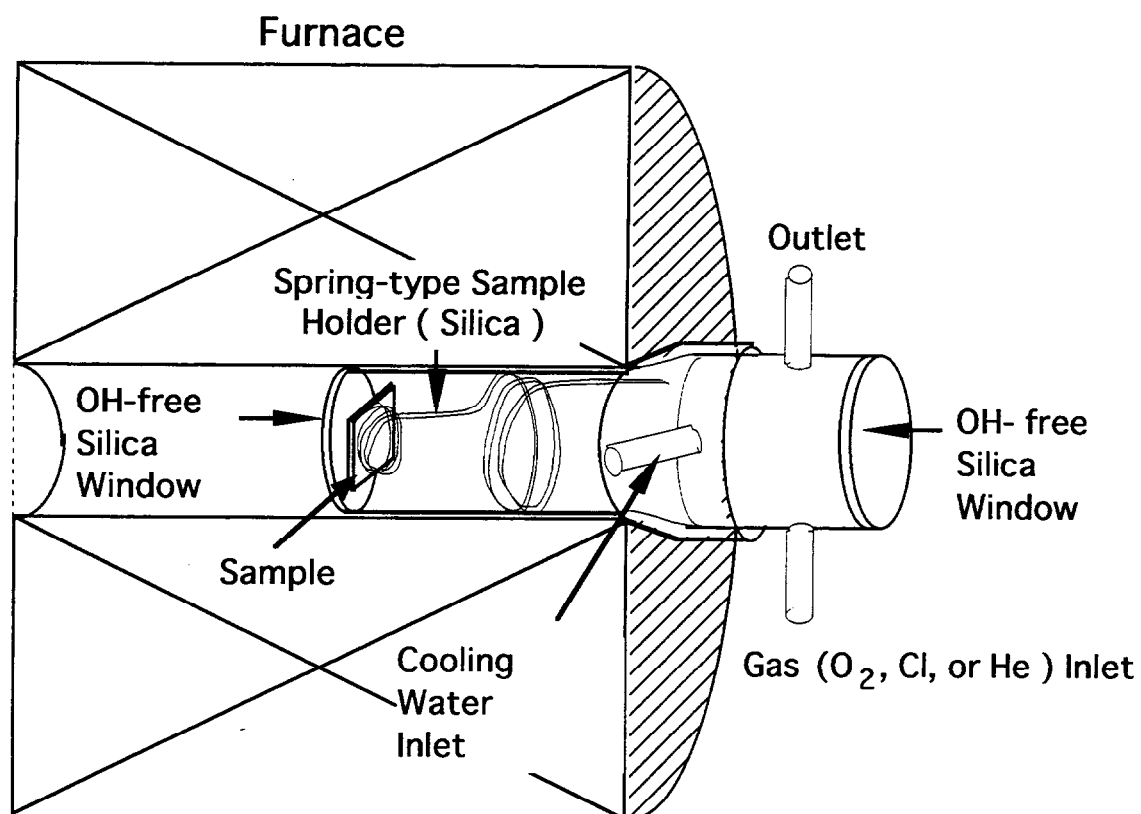


図 3.3-4 赤外分光測定用セルの構造

図 3.3-5 は Gel(a)を He 雰囲気中で 400℃まで昇温し 30 分間 O₂ 雰囲気中で処理したときの赤外分光特性である。図 3.3-5 で 3300~4000cm⁻¹ の大きな吸収帯は多量な吸着水によるものであり、吸着水を除去した後に残る化学結合した OH 基による吸収ピークについては 3.4 節に示す。この吸着水による吸収ピークその他、約 2850cm⁻¹ と約 2950cm⁻¹ に急峻な 2 つのピークが見られ、さらに約 3000cm⁻¹ の位置にも 2950cm⁻¹ ピークのショルダーとして小さな吸収が存在している。これら 2800~3000cm⁻¹ における 3 つの吸収ピークは Cabosi1 シリカ粉末 (SiCl₄ の加水分解で作製) のメタノール蒸気中での処理によって生ずるピークと波数が一致し、Si-OCH₃ による吸収ピークで、CH₃ の非対称 (2950cm⁻¹) および対称 (2850cm⁻¹) 伸縮振動に帰属される^{57, 60}。透過光量 I から式、 $I = I_0 10^{-\alpha(\text{CH}_3)d}$ を用いて算出した吸収係数 α_{CH_3} (d は試料の厚さ) が OCH₃ の濃度と比例関係にある、すなわち、Beer の法則が成立つとして、以下で述べる実験を行った。ここで吸着水による影響を少なくするため、低波数側の約 2850cm⁻¹ のピーク値から α_{CH_3} を計算した。図 3.3-6 は Gel(a)の酸化処理温度をパラメータとし、処理時間と吸収係数 α_{CH_3} との関係を求めた結果である。ここで α_{CH_3} の算出を可能にするため、室温から 400℃まで He 中で昇温し、あらかじめ O₂ 中で 10~60 分間の処理を行った試料を用いた。図 3.3-6 は α_{CH_3} の対数が処理時間に対して一つの直線で表わされず、 α_{CH_3} が約 0.3cm⁻¹ のところで折れ曲がりを見せている。ここで次のような酸化反応が起こるとすれば



$-\text{OCH}_3$ の濃度 ($[\text{OCH}_3]$) の時間変化は、 $\ln [\text{OCH}_3] = \ln [\text{OCH}_3]_0 - k_1 [\text{O}_2]^{3/2} t$ (k は反応式 (3.3-1) の反応速度、 $[\text{OCH}_3]_0$ は初期濃度) で表わされ、 $[\text{O}_2]^{3/2} = \text{Const}$ 、 0 及び $[\text{OCH}_3] \propto \alpha$ とすれば、図 3.3-6 は直線で表わされることになる。但し、反応が起こるためにはゲル中での O₂ ガスおよび反応生成物の拡散も重要な過程となる。図 3.3-6 に示された折れ曲りの原因については、式 (3.3-1) 式と異なる反応速度をもつ吸着種 (例えば Si-CH₃ など) の存在が考えられる。図 3.3-6 に示した I および II 領域での勾配から求めた活性化エネルギーはそれぞれ $E_I = 11$ および $E_{II} = 15 \text{ kcal/mol}$ であった。図 3.3-7 は Gel(a)を 400℃, 500℃, 600℃で酸化処理したときの α_{CH_3} の変化を示した図である。この図から O₂ 中で昇温しながら 400℃, 500℃および 600℃で各 1 時間処理することによって、ゲル中の炭素化合物 (OCH₃ 基) はほとんど除去できることがわかった。

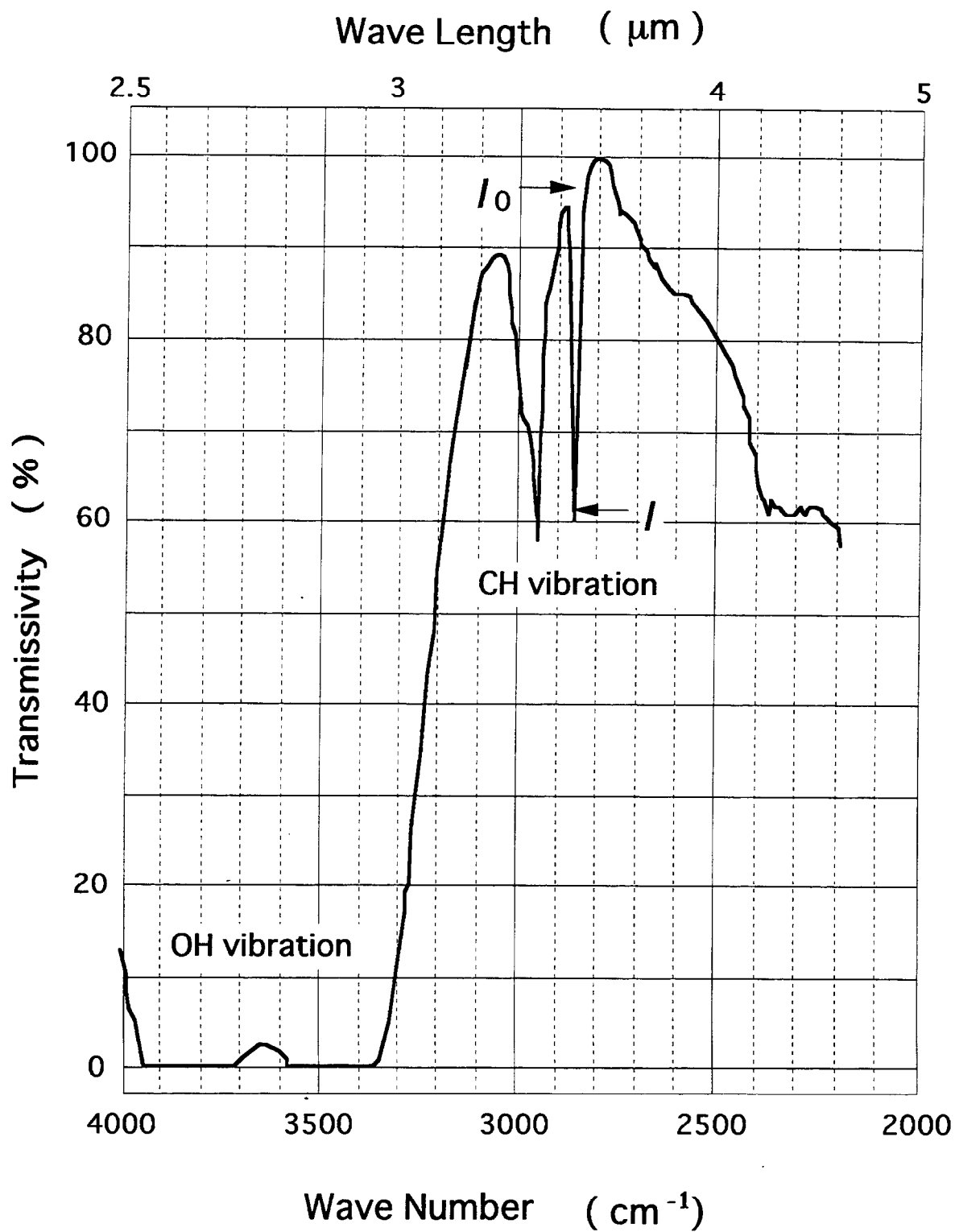


図 3.3-5 シリカゲルの赤外分光特性 (例)

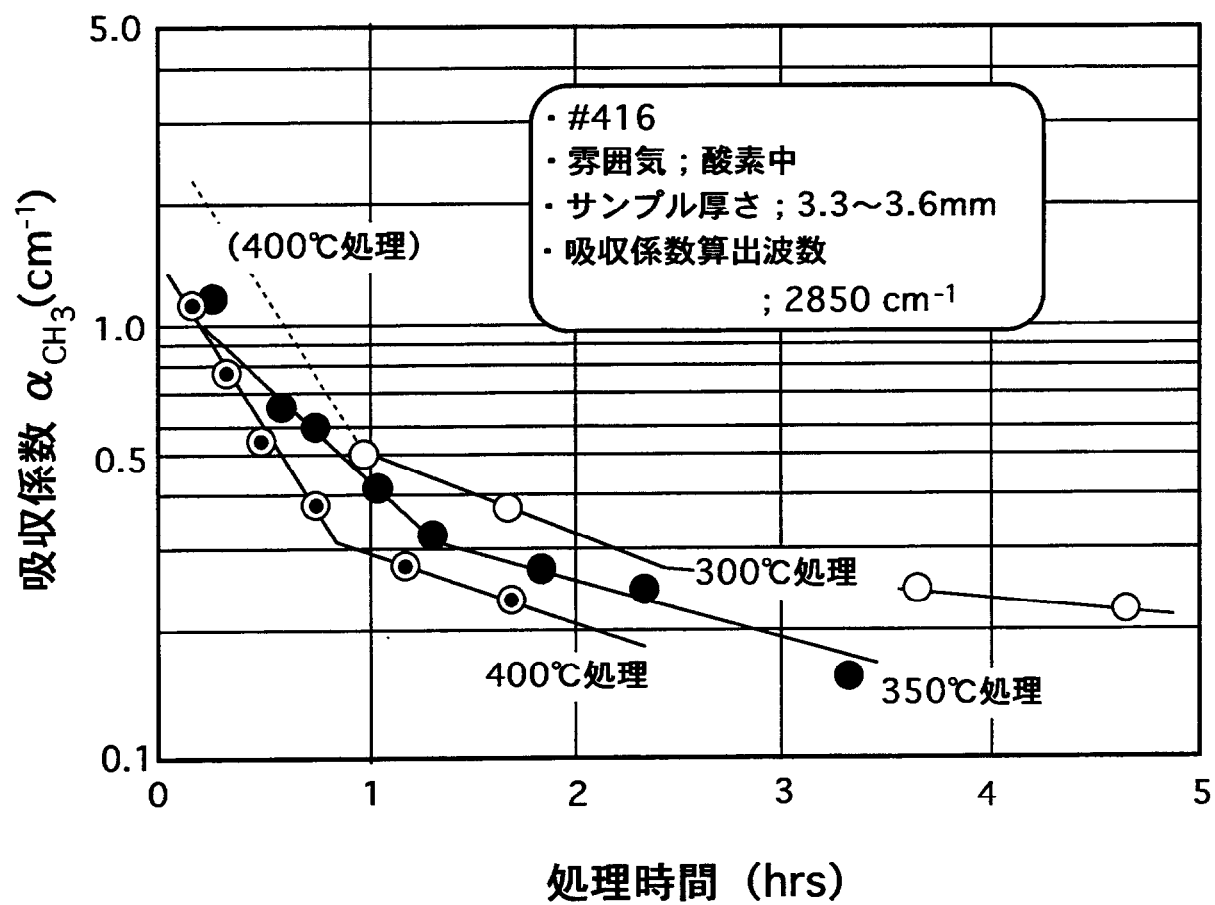


図 3.3-6 シリカゲルの酸化処理における処理時間依存

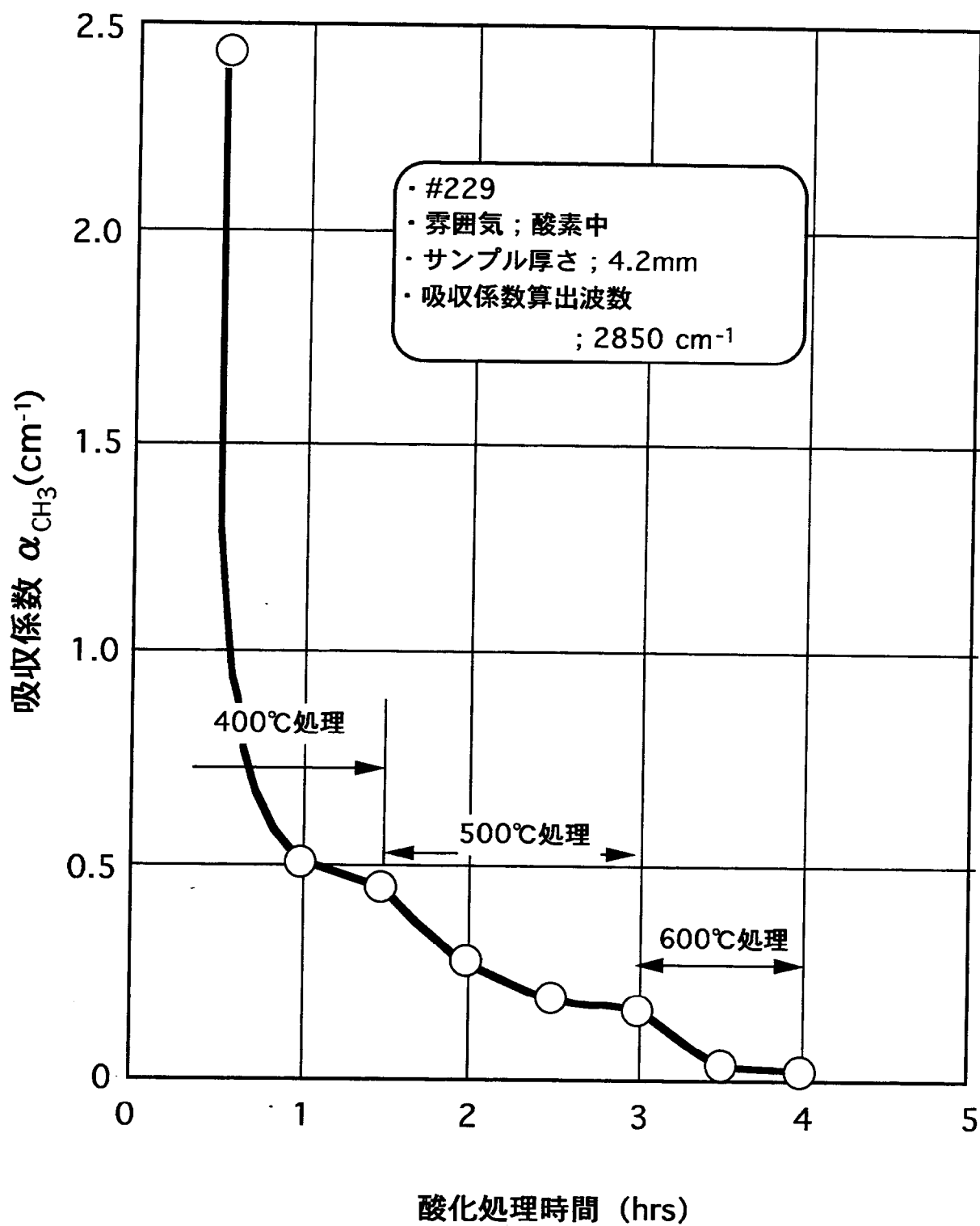


図 3.3-7 シリカゲルの酸化処理における吸収係数の変化

3.3.5 脱炭化水素化合物処理の律速過程

処理反応過程は酸素ガスのシリカゲル細孔内の拡散、拡散した酸素と残留アルコール、—OR (R ; アルキル基) 等の炭素化合物との酸化反応、反応生成物の細孔内拡散での散逸、などの過程が含まれる。

3.2 節で検討したように細孔内のガスの拡散 (Knudsen 拡散) は平均細孔径 R_a をガスの平均自由行程 λ に置き換えて次式で見積もることが出来る。

$$D_{th} = \frac{1}{3} \lambda U = \frac{1}{3} R_a \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (3.3-2)$$

拡散距離 L は次式より、

$$L \doteq \sqrt{2D_{th}t} \quad (3.3-3)$$

例えば酸素分子の拡散距離は細孔径の小さな Gel(a) (加水分解水として純水 (pH7) を用いて作製したゲル ; R_a が 2nm 程度) の場合、凡そ $0.7t^{1/2}$ mm、 t ; sec、であり、数分で cm オーダ拡散する。反応で消費される酸素量にも依るが拡散過程は処理プロセスの大きな障害にはならないことが想定される。炭素化合物の除去処理の律速因子を調べる目的で厚みの異なるゲルの除去処理速度を調べた。

図 3.3-8 及び 3.3-9 はそれぞれ細孔径の大きな (平均細孔径 $R_a \approx 8$ nm) Gel(b) と小さな (平均細孔径 $R_a \approx 2$ nm) Gel(a) の処理時間依存性を示し、処理温度が 400℃の結果である。図 3.3-8 の Gel(b) の結果では厚みの異なる試料で処理速度が一致しており、 O_2 ガスの拡散が速いゲルでは酸化反応が律速過程であることを表している。一方 Gel(a) の結果 (図 3.3-9) は試料の厚さが厚い場合 ($d=5.4$ mm) に処理時間の長い方にシフトしており、 O_2 ガスの拡散が Gel(b) と比べて 1/4 程度遅い影響が処理速度に表れてきていることを示している。次節でこの O_2 ガスの拡散と酸化反応が共存する系を数値的に解析して、脱炭化水素化合物処理の過程をより明らかにした。

なお、ゲルの TGA (Thermo-Gravimetric Analysis) および DTA (Differential Thermal Analysis) の測定では 400~600℃に数種の大小ピークが観測されており、炭素化合物の酸化反応が一種類だけではないことを表わしている (図 2.3-9⁴⁵⁾)。このことから図 3.3-8、3.3-9 で示された処理特性の折れ曲りは異なった反応に起因しているものと考えられる。

3.3.6 脱炭化水素化合物処理の数値解析

上記の脱炭化水素化合物処理の律速過程を酸素の拡散速度と反応速度の面からより明確にするために、図 3.3-8 と図 3.3-9 の初段の酸化反応について、数値的な解析を行った。図 3.3-8 と図 3.3-9 の実験の試料断面を図 3.3-10 に模式的に表した。板状のゲル試料の両端部から酸素ガスが試料内部に拡散する。この時式 (3.3-1) で表した酸化反応が拡散している酸素の一部が消費しながらゆっくりと進行する。

式 (3.3-1) の反応を含む系での試料内部での酸素濃度 $\phi(x,t)$ と —OCH₃ の濃度 ($[OCH_3$

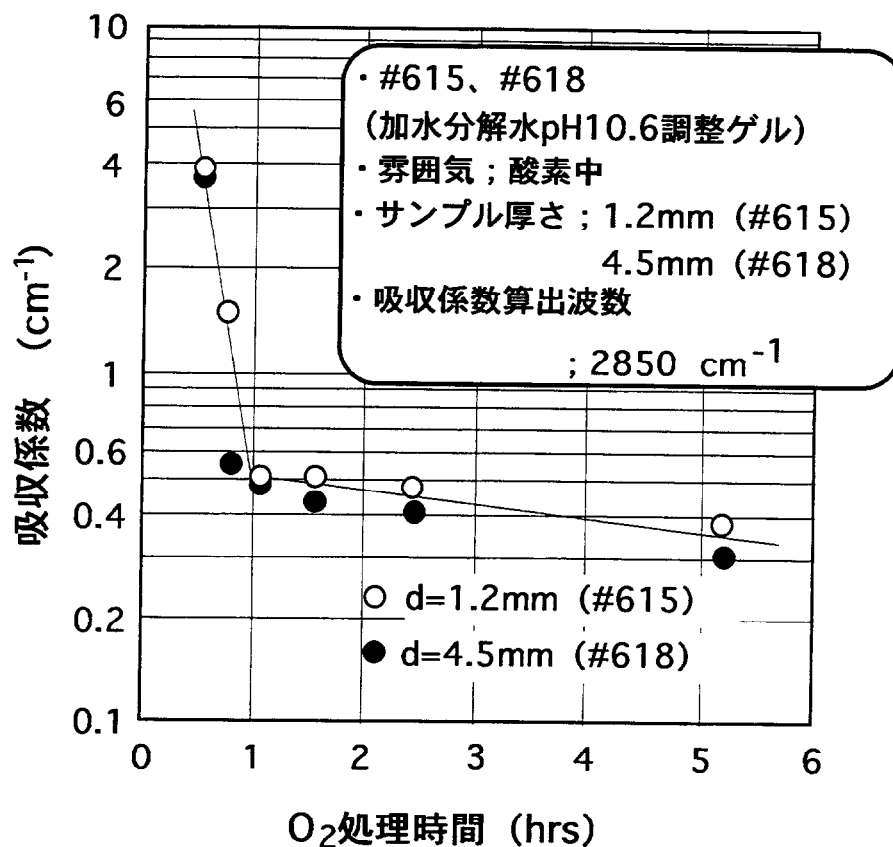


図 3.3-8 シリカゲルの厚みによる酸化処理速度の変化
(Gel(b); 加水分解水pH10.6 調整ゲル)

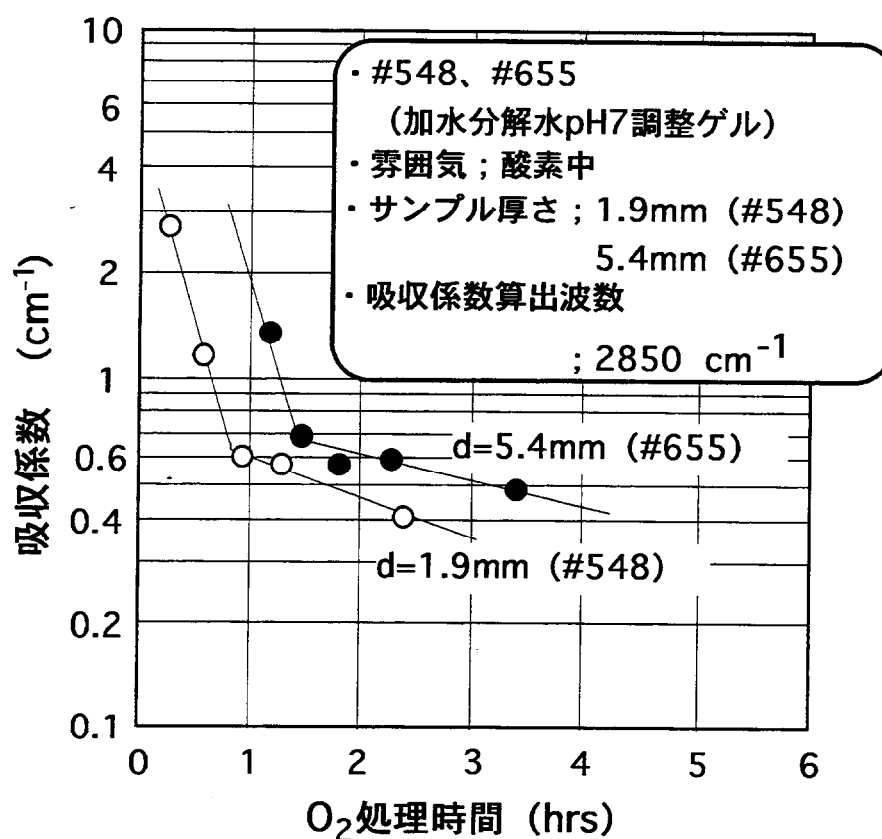


図 3.3-9 シリカゲルの厚みによる酸化処理速度の変化
(Gel(a); 加水分解水pH7調整ゲル)

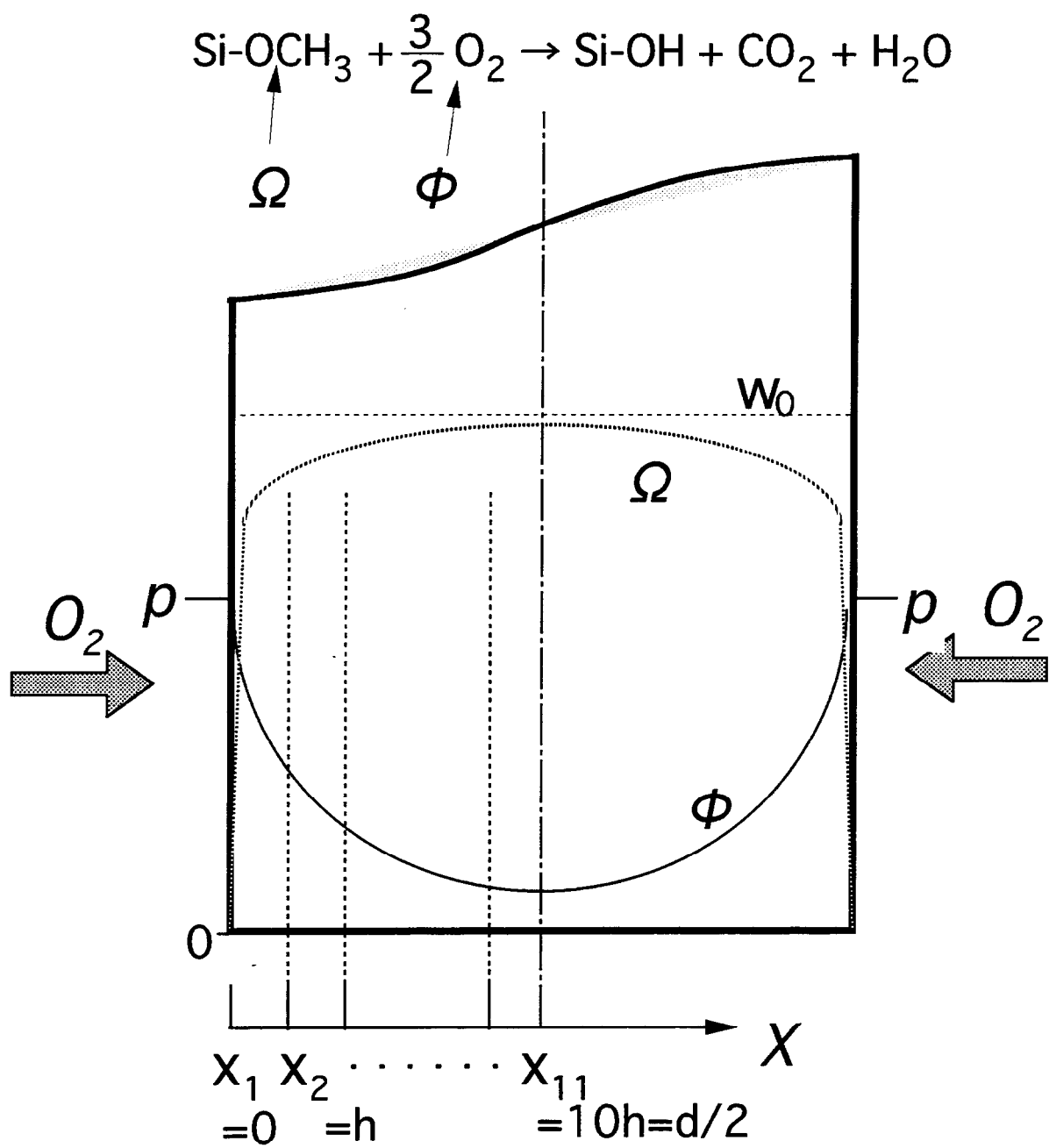


図 3.3-10 脱炭化水素化合物処理の模式図

)) $\Omega(x,t)$ は拡散方程式に反応項を付加した次式で表される。

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} - k_1 \Omega^{2/3} \Phi \quad (3.3-4)$$

ここで式 (3.3-1) の反応から、酸素濃度 Ω の減少は

$$-\frac{d\Phi}{dt} = k_1 \Omega^{2/3} \Phi \quad (3.3-5)$$

で表せ、右辺の第 2 項に付加されている。同時に $-\text{OCH}_3$ の濃度 Ω の変化は、

$$-\frac{d\Omega}{dt} = k_1 \Phi^{3/2} \Omega \quad (3.3-6)$$

となる。Mathematica 3.0 を用いて、以下の境界条件の下で式 (3.3-4) の数値計算を行った。参考として計算に用いたプログラムを付録に示した。

試料の厚さ d を 20 分割し、 $d/20=h$ 、 $x_1=0$ 、 $x_2=h$ 、 $x_3=2h$ 、 $\dots$ 、 $x_{11}=10h=d/2$ 、として、式 (3.3-3) の右辺第 1 項を次式のように近似展開した連立の微分方程式、

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Phi_2(t)}{\partial t} &= \frac{D}{h^2} (\Phi_1(t) - 2\Phi_2(t) + \Phi_3(t)) - k_1 \Omega_2(t)^{2/3} \Phi_2(t) \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{\partial \Phi_{11}(t)}{\partial t} &= \frac{D}{h^2} (\Phi_{10}(t) - 2\Phi_{11}(t) + \Phi_{10}(t)) - k_1 \Omega_{11}(t)^{2/3} \Phi_{11}(t) \quad (3.3-7) \\ -\frac{d\Omega_2(t)}{dt} &= k_1 \Phi_2(t)^{3/2} \Omega_2(t), \dots, -\frac{d\Omega_{11}(t)}{dt} = k_1 \Phi_{11}(t)^{3/2} \Omega_{11}(t), \end{aligned} \quad (3.3-8)$$

を用いて数値計算をした。ここで、 $\Phi(x_1,t)=\Phi(0,t)=\Phi_1(t)$ 、 $\dots$ 、で表し、拡散が左右対象にすすむことから、 $x_{11}=d/2$ を中心に、 $\Phi_{10}(t)=\Phi_{12}(t)$ としてある。境界条件は、 $\Phi(0,t)=p$ 、 $\Phi(x,0)=0$ 、 $\Omega(0,t)=0$ 、 $\Omega(x,0)=\omega_0$ 、400℃での酸素の拡散定数 D は、3.2 節で得られた実測値に温度補正をした値、 $1.4 \times 10^{-3} x(673/300)^{0.5}$ (図 3.3-8 の試料 #615、#618 $\dots$ Gel(b)) (cm^2/sec)、 $D=3 \times 10^{-4} x(673/300)^{0.5}$ (図 3.3-9 の試料 #548、#655 $\dots$ Gel(a))、を用いた。反応速度 k_1 及び ω_0/p をパラメータとして図 3.3-8 と図 3.3-9 にフィッティングした結果を図 3.3-11 と図 3.3-12 に示した。また、この時、 $k_1=1.05 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 、 $\omega_0/p=100$ 、の酸素ガスの拡散の様子を反応のない場合、 $k_1=0$ 、と比較して図 3.3-13 (Gel(b)) 及び図 3.3-14 (Gel(a)) に示した。

いずれの場合も酸素ガスは 1～2 分で試料全体に拡散している。反応有 ($k_1=0$) 無 ($k_1=10.5 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) による酸素濃度の変化は、拡散速度の低下と試料の厚みの増加とともに顕著になる。

図 3.3-11 と図 3.3-12 から、パラメータとして反応速度 k_1 と除去すべき炭化水素化合物

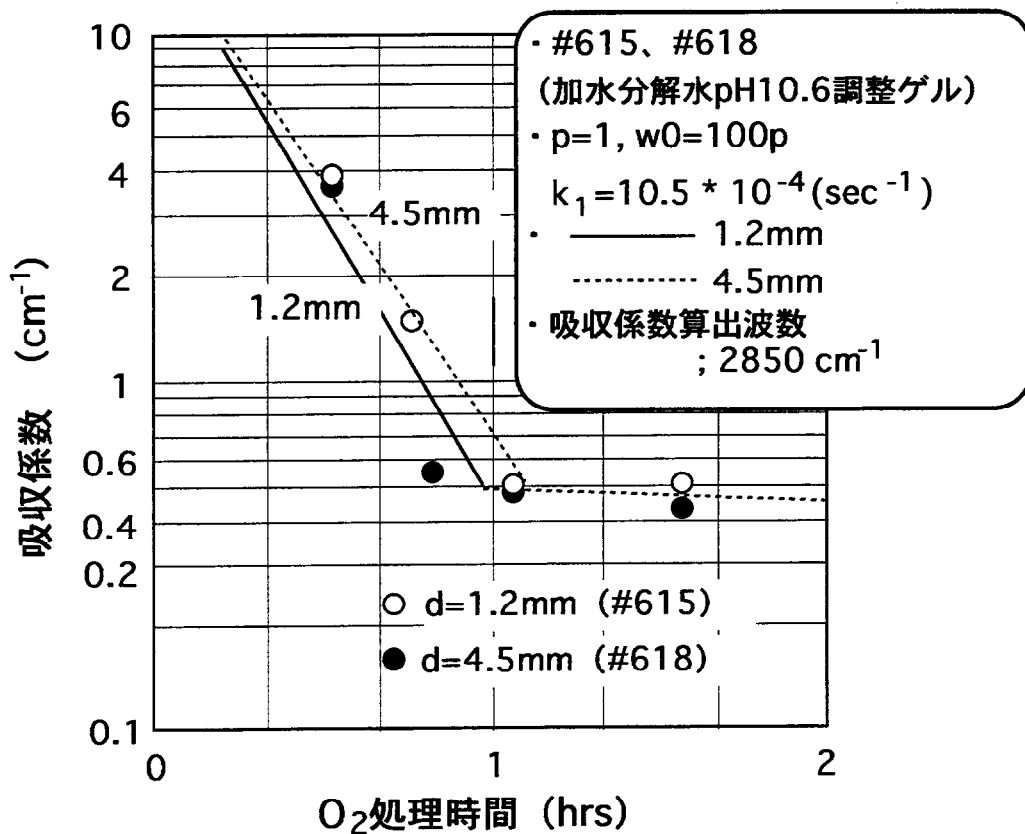


図 3.3-11 シリカゲルの厚みによる酸化処理速度の変化
(加水分解水pH10.6 調整ゲル)

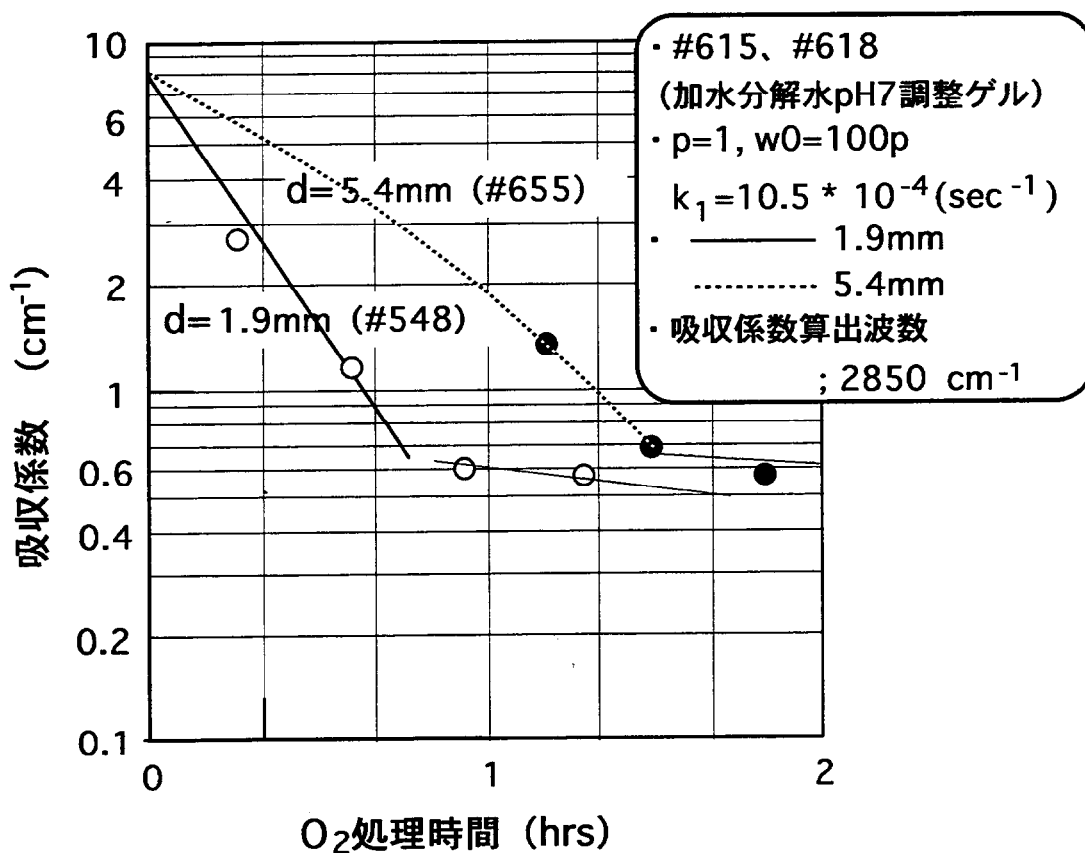


図 3.3-12 シリカゲルの厚みによる酸化処理速度の変化
(加水分解水pH7調整ゲル)

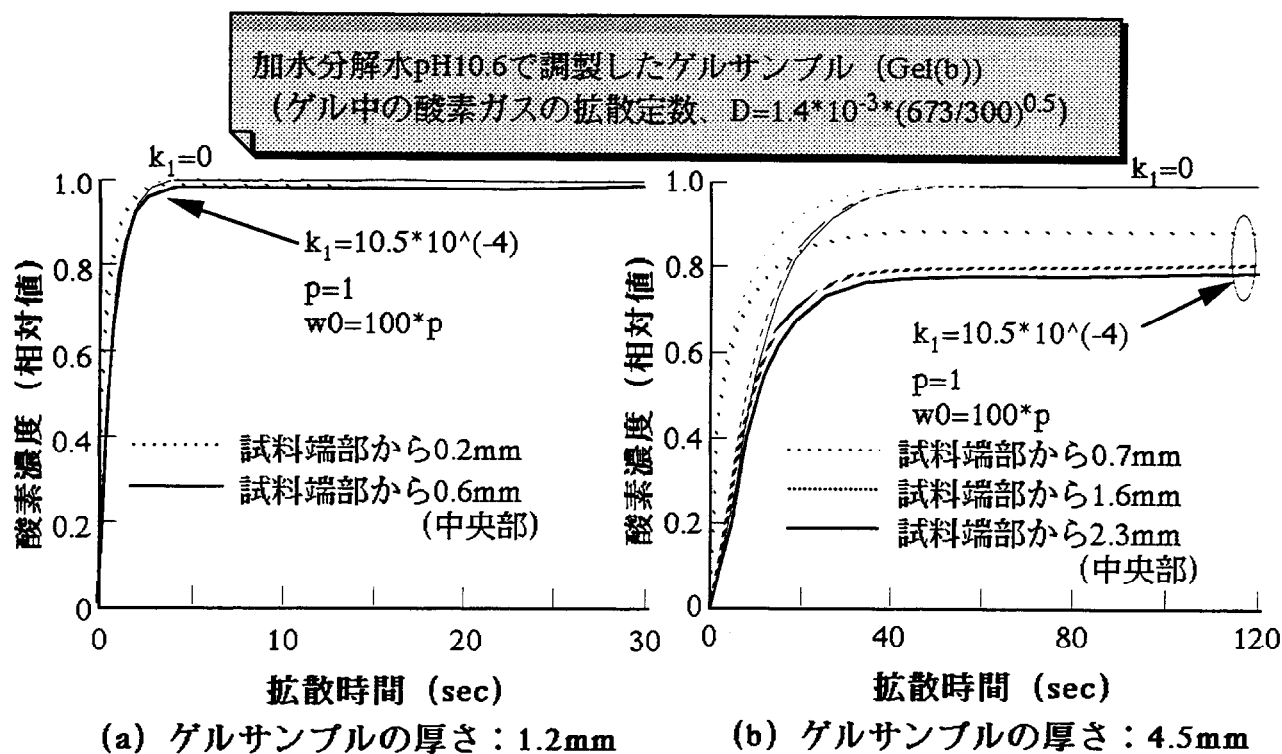


図 3.3-13 数値計算によるシリカゲル内部への酸素ガス拡散の様子
(加水分解水pH10.6調整ゲル)

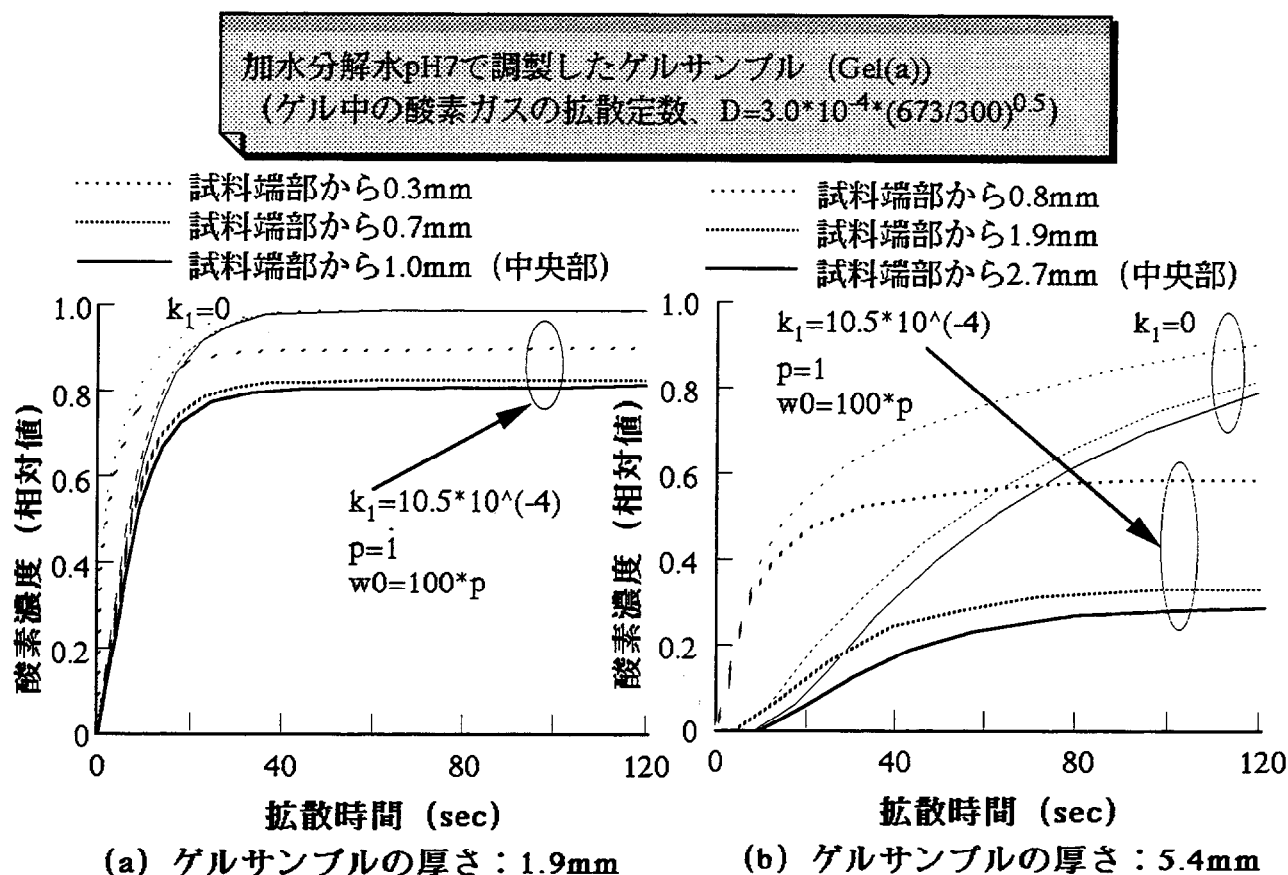


図 3.3-14 数値計算によるシリカゲル内部への酸素ガス拡散の様子
(加水分解水pH7 調整ゲル)

の濃度 ω_0 を $k_1=1.05 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 、 $\omega_0/p=100$ に選ぶことにより、実験で得られた炭化水素化合物の処理時間変化の傾向が良く表せることが分かる。概要を下記すると、

①酸素ガスの拡散の速い Gel(b)では図 3.3-13 のように、数十秒で酸素ガスは試料内に拡散しており、一方実験結果（図 3.3-8）は処理に約 1 時間を費やしていることから、反応の速度が処理過程を律速する主因となっている。実験結果とのフィティングでは k の値に敏感であり、図 3.3-8 との整合により $k_1=1.05 \times 10^{-3}/\text{sec}$ が得られる。

②酸素ガスの拡散の比較的遅い Gel(a)では、特に試料が厚くなると、酸素ガスの拡散時間が長くなり（図 3.3-14 (b)）、試料端部から内部への位置による酸素濃度差も大きくなる。これは酸素の反応による消費と拡散での供給がこの状態でバランスしているためであり、 k_1 と ω_0/p の両方に敏感な状態である。①で得られた $k_1=1.05 \times 10^{-3}/\text{sec}$ を用いて、図 3.3-9 にフィティングさせて、 $\omega_0/p=100$ が得られる。

③次節（3.4 節）に述べる OH 基と塩素ガスとの置換反応による脱 OH 処理のプロセスでの ω_0/p （塩素濃度に対する OH の濃度）が $\omega_0/p=1200$ （Gel(a)）であるのと比べると約 1 桁小さい。このことは酸化反応での酸素の消費量が比較的少ないために、拡散による酸素ガスの供給過程に比べて反応速度が律速の過程として実験結果に表れたと考えられる。

以上のことから脱炭化水素化合物処理では比較的ゆっくりと酸化反応が進行し、かつ除去すべき不純物としての炭化水素化合物が少ないため、この実験で用いた比較的細孔径の大きなゲル試料であれば試料の破裂や黒化なしに処理可能であることが明かとなった。

3.3.7 まとめ

シリカゲルに残留する化学結合種（ $-\text{OCH}_3$ 基）の除去条件を赤外分光法で調べた。細孔分布の異なる 2 種類のディスク状ゲルを用い、1～5mm と厚さを変えて酸化処理（400℃ O_2 雰囲気）の時間変化を赤外分光測定（3000～2500 cm^{-1} ）から求め、以下の結果を得た。

(1) $-\text{CH}_3$ 基の対称（2850 cm^{-1} ）伸縮振動に起因する赤外吸収ピークは O_2 雰囲気での処理時間と共に減少し、その減少の割合（処理速度）はほとんど用いたゲル及びその厚さに依存せず、処理速度は主に酸化反応の速度で律速されている。

(2) 反応を伴う場合の拡散方程式を数値解析し、パラメータとして反応速度 k_1 と炭化水素化合物の初期濃度 ω_0 が $k_1=1.05 \times 10^{-3}/\text{sec}$ 、 $\omega_0/p=100$ （ p は酸素ガスの雰囲気濃度）の時に実験結果と良く一致することが分かった。

i) 酸素ガスの拡散が速く、処理速度が酸化反応の速度で律速される場合でも、処理される炭化水素化合物の量が多い時には酸素の供給不足となって、拡散が処理速度に影響する場合がある。

ii) この実験でも、拡散が比較的遅い試料（Gel(a)）の処理時間は試料の厚さと共に長時間側にシフトする傾向が観測され、数値解析結果と一致した。

iii) 数値解析で得られた $\omega_0/p=100$ は、次節(3.4 節)に述べる OH 基と塩素ガスとの置換反応による脱 OH 処理のプロセスでの ω_0/p (塩素濃度に対する OH の濃度)が $\omega_0/p=1200$ (Gel(a))であるのと比べると、約 1 桁小さい。このことは酸化反応での酸素の消費量が比較的少ないことを表している。

以上のことから脱炭化水素化合物処理では比較的ゆっくりと酸化反応が進行し、かつ除去すべき不純物としての炭化水素化合物が少ないため、この実験で用いた比較的細孔径の大きなゲル試料であれば数時間の処理(例えば 50~400°C/h で室温から 800°C まで昇温)を施せば、試料の破裂や黒化なしに処理可能であることが分かった。

3.3.8 付録 (脱炭化水素化合物処理の数値解析プログラム)

Mathematica 3.0

```
<< Graphics`Graphics`(*oxidation reaction-gel(a)-p=1 fitting*)
```

```
g=. ;h=. ;u2=. ;u3=. ;u4=. ;u5=. ;u6=. ;u7=. ;u8=. ;u9=. ;u10=. ;u11=. ;w2=. ;
w3=. ;w4=. ;w5=. ;w6=. ;w7=. ;w8=. ;w9=. ;w10=. ;w11=. ;k=. ;d=. ;t=. ;x=. ;s.;
```

$$h=0.0270$$

$$k=10.5 \cdot 10^{-4}$$

$$p=1$$

$$d=3.0 \cdot 10^{-4} \cdot (673/300)^{0.5}$$

$$w0=100 \cdot p$$

```
sol2=NDSolve[{u2'[t]==d/(h^2)*(p-2*u2[t]+u3[t])-k*(w2[t])^0.667*u2[t],
u3'[t]==d/(h^2)*(u2[t]-2*u3[t]+u4[t])-k*(w3[t])^0.667*u3[t],
u4'[t]==d/(h^2)*(u3[t]-2*u4[t]+u5[t])-k*(w4[t])^0.667*u4[t],
u5'[t]==d/(h^2)*(u4[t]-2*u5[t]+u6[t])-k*(w5[t])^0.667*u5[t],
u6'[t]==d/(h^2)*(u5[t]-2*u6[t]+u7[t])-k*(w6[t])^0.667*u6[t],
u7'[t]==d/(h^2)*(u6[t]-2*u7[t]+u8[t])-k*(w7[t])^0.667*u7[t],
u8'[t]==d/(h^2)*(u7[t]-2*u8[t]+u9[t])-k*(w8[t])^0.667*u8[t],
u9'[t]==d/(h^2)*(u8[t]-2*u9[t]+u10[t])-k*(w9[t])^0.667*u9[t],
u10'[t]==d/(h^2)*(u9[t]-2*u10[t]+u11[t])-k*(w10[t])^0.667*u10[t],
u11'[t]==d/(h^2)*(2*u10[t]-2*u11[t])-k*(w11[t])^0.667*u11[t],
w2'[t]==-k*w2[t]*(u2[t])^1.5,w3'[t]==-k*w3[t]*(u3[t])^1.5,
w4'[t]==-k*w4[t]*(u4[t])^1.5,w5'[t]==-k*w5[t]*(u5[t])^1.5,
w6'[t]==-k*w6[t]*(u6[t])^1.5,w7'[t]==-k*w7[t]*(u7[t])^1.5,
w8'[t]==-k*w8[t]*(u8[t])^1.5,w9'[t]==-k*w9[t]*(u9[t])^1.5,
w10'[t]==-k*w10[t]*(u10[t])^1.5,w11'[t]==-k*w11[t]*(u11[t])^1.5,
u2[0]==0,u3[0]==0,u4[0]==0,u5[0]==0,u6[0]==0,u7[0]==0,u8[0]==0,u9[0]==0,
u10[0]==0,u11[0]==0,w2[0]==w0,w3[0]==w0,w4[0]==w0,w5[0]==w0,w6[0]==w0,
w7[0]==w0,w8[0]==w0,w9[0]==w0,w10[0]==w0,w11[0]==w0},{u2,u3,u4,u5,u6,u7,
u8,u9,u10,u11,w2,w3,w4,w5,w6,w7,w8,w9,w10,w11},{t,0,5400},
WorkingPrecision->3]
Plot[Evaluate[{u4[t],u8[t],u11[t]}/.sol2],{t,0,120},PlotRange->{0,1}]
Plot[Evaluate[{w4[t],w8[t],w11[t]}/.sol2],{t,0,5400},PlotRange->{0.,100}]
g[t]=1/10*(w2[t]+w3[t]+w4[t]+w5[t]+w6[t]+w7[t]+w8[t]+w9[t]+w10[t]+w11[t]/2);

LogPlot[Evaluate[g[t] /. sol2],{t,0,5400},PlotRange->{5,100}]
```

3.4 脱OH処理 (～800℃)

3.4.1 はじめに

3.3 節で述べた炭素化合物の除去処置後、そのままゲルを加熱焼結していくと多くの場合発泡減少が観られたり、場合によっては破裂粉碎してしまうこともある⁴⁵⁾。ゲル細孔の表面に化学的に結合した-OH 基はシリカゲルの焼結が進む 1000℃を越えても、単なる加熱では除去されず、バルクのガラス中に高濃度で残留して、ファイバ化の線引き (約 2000℃) で発泡する原因となる^{45, 61)}。また、-OH 基は波長が 2.7 μm の基本吸収の高調波吸収が 0.95 μm など、光伝送波長領域にも生じるので^{62～65)}、光ファイバ材料としては H_2O 、-OH 基の除去処理は重要なプロセスである。

化学的に結合した-OH 基の除去処理方法としては OH 基をメチル基⁵⁷⁾や塩素^{61, 66～71)}と置換する方法が知られている。このうち塩素置換による脱 OH 処理は、OH の高調振動 (波長が約 0.95 μm) による伝送損失を少なくするため、VAD 製法 (Vapor Phase Axial Deposition 法) などで検討された⁷²⁾。筆者等も Cl_2 ガス中で処理することによって OH が低減できることを確認した後、脱 OH 処理の適正な処理条件を求めるのを目的として、処理温度および時間と OH 量の関係を調べた。

図 3.4-1 は、シリカゲルを Cl_2 中で処理したときの赤外分光特性の 1 例を示したものである。約 3750cm^{-1} の比較的波数幅の小さなピークが Si-OH の伸縮振動による振動であり、free-OH による吸収と呼ばれている^{68, 73)}。OH の H が他の OH あるいは吸着種と結合すると吸収ピークは長波長側にシフトする。例えば吸着水あるいは多量に OH が存在するときは、注目する OH が物理吸着した H_2O あるいは OH と水素結合し $3300\sim3500\text{cm}^{-1}$ に幅の広い吸収を生ずる。

ゲルを約 1200℃で焼結した試料の OH による吸収は、約 3650cm^{-1} の位置に幅の広いピークとなって現われ、これは市販の石英ガラス中の OH 吸収と一致する。

3.4.2 実験方法

3.4.2.1 試料の作製

3.2.2.1 節で述べた方法、条件で作製した。原料である $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (高純度化学製、純度 5N) に加水分解のための H_2O (純水を 1 回蒸留したもの) および CH_3OH (関東化学製 EL) をモル比で 1 : 4 : 4.5 の割合で加え、マグネチックスターラでよく攪拌した。混合液を 90φのシャーレに 3～8mm^t 入れ、容器頭部をアルミ箔で覆い、恒温槽 (70℃) に、ゲル化後、アルミ箔にピンホールを開け加水分解で生成した CH_3OH や余分の H_2O を徐々に除いて乾燥ゲルの板状試料を作製した。

本実験に用いた試料は 2 種類であり、1 つは加水分解水に水 (pH7) を用いて作製した Gel(a) (1/4/4.5 (70℃) と記す) であり、他は加水分解水に NH_4OH 水溶液を加えて

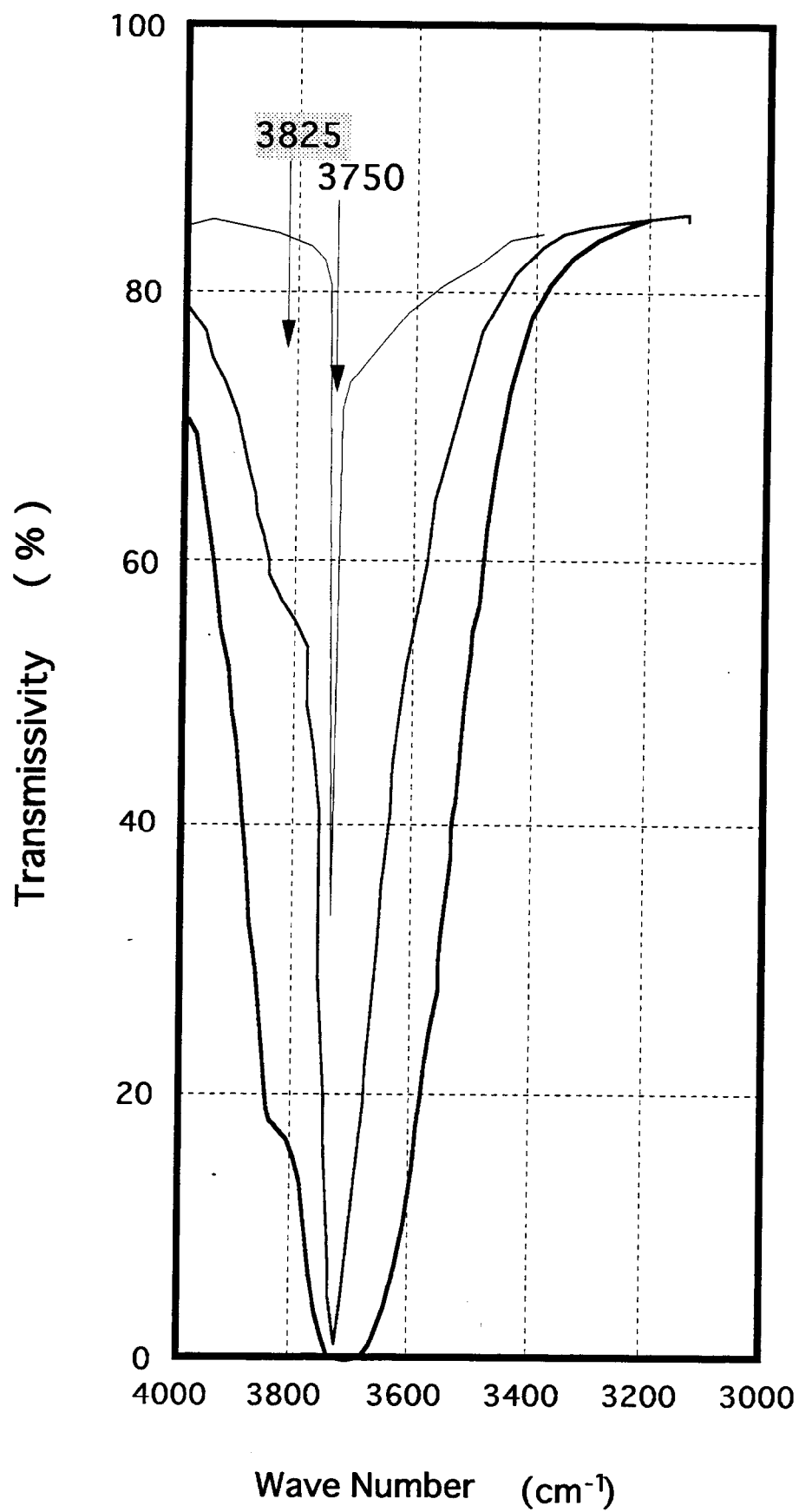


図 3.4-1 シリカゲル表面のOH赤外吸収スペクトル (例)

(pH10.6~10.7) 作製した嵩密度が低く、また細孔径の大きな Gel(b) (1/4/4.5 (70℃) pH10.6 と記す) である。Gel(a)及び Gel(b)の特性諸元と細孔分布は表 3.2-1、図 3.2-1 に示した。

3.4.2.2 熱処理

図 3.3-4 に示した雰囲気制御しながら熱処理と赤外吸収特性の測定が出来る赤外セルを用いて、Cl₂ 雰囲気での熱処理を行なった。He ガスを流しながら処理温度まで試料を加熱し、O₂ 中で 800℃まで脱炭素化合物処理を行い、次いで Cl₂ (脱 OH 処理) ガスに切換えて加熱処理を行ない、処理の終了とともに再び He ガスに切換えて雰囲気を He に置換しながら加熱炉から取り出し室温まで冷却後、ガス導入および排気部分のコックを閉じて赤外分光を測定した。実験結果で示す処理時間は処理ガスである Cl₂ ガスを導入してから He ガス置換し始めるまでの時間とした。同様の手順を繰り返して、雰囲気を制御したまま処理時間による OH 量の変化を調べた。

3.4.3 脱 OH 処理の処理時間変化

予備的な実験の結果、反応は 700℃付近から始まり、900℃での処理速度は 800℃と同程度であったので、処理中でのゲル焼結（収縮）を回避する上からも低温での処理が望ましいと考えて処理温度を 800℃に固定して実験を行った。

Gel(a)及び Gel(b)共に室温から 800℃まで O₂ 雰囲気です温しつつ酸化、脱炭素化合物処理を行い、800℃に保持して Cl₂ 処理を行うため若干焼結が進む。図 3.4-2 に、800℃で加熱したときの特性変化の様子を示した。加熱時間と共に徐々に嵩密度の増加、比表面積の減少が見られた。後で述べる脱 OH 処理の解析にはこの変化を考慮して表 3.4-1 にまとめたゲルの特性値を用いた。

吸収係数の算出は 3750cm⁻¹ における吸収が大きいので、便宜上短波長側のショルダー (3825cm⁻¹) から求め OH 量を代表させた。図 3.4-3 は波数 3750cm⁻¹ 及び 3825cm⁻¹ での吸収係数の相関性を表わしたものである。極めて良い相関性を示しており、このことによってダイナミックレンジ広く脱 OH 処理の挙動を調べることが可能になった。

図 3.4-4 及び 3.4-5 はそれぞれ Gel(a)及び Gel(b)の脱 OH 処理の時間変化を試料の厚みを変えて測定した結果である。

処理時間 $t=0$ での吸収係数 α の値 (初期値) を α_0 とし、 $\alpha=\alpha_0/10$ になる処理時間 t を $t_{1/10}$ と表わすことにすれば、Gel(a)の場合、試料の厚み (d) が 1.6mm から 3.4mm と約 2 倍になると $t_{1/10}$ は 1.3 時間から 6 時間と大きく (約 5 倍) 変る。図 3.4-4 から $\log \alpha$ と t の関係は直線性が良いこと、また厚みによって異なることがわかる。同様に Gel(b)の場合も厚みに依存し、 d が 1.9mm から 5.3mm まで約 2.5 倍になると $t_{1/10}$ は 8 分から 52 分と大きく (約 6 倍) 変る。なお、脱 OH 処理に要する時間は Gel(a)と比べて Gel(b)の

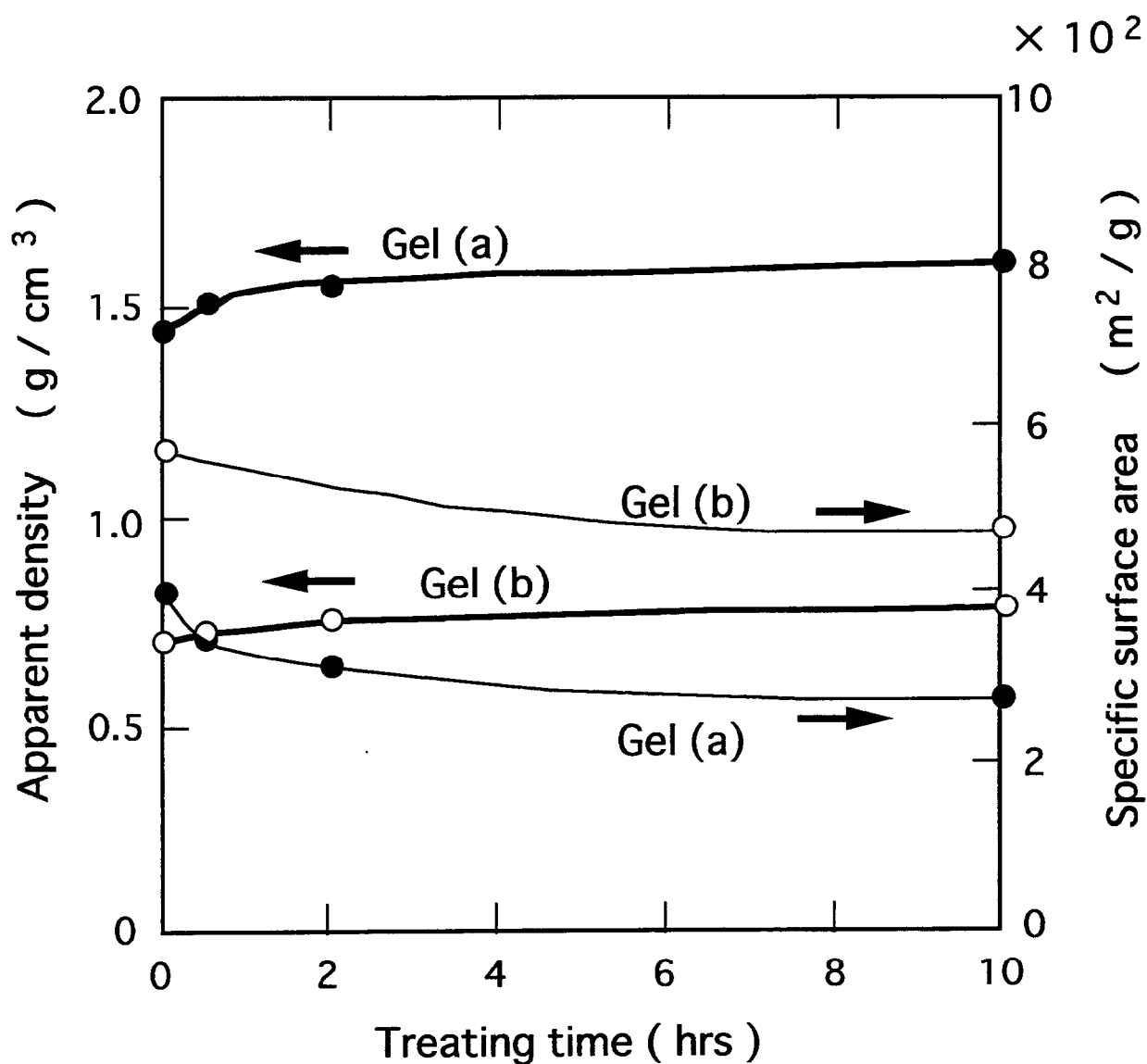


図 3.4-2 シリカゲルの加熱（800℃）保持時間と特性の変化

表3.4-1 脱OH処理の解析に用いたシリカゲル試料
Gel(a)及び(b)の特性諸元

Gel Sample	Specific Surface Area (m ² / g)	Apparent Density (g / cm ³)	Average Pore Diameter (nm)
Gel (a)	400	1.45	2.4
Gel (b)	580	0.7	6.7

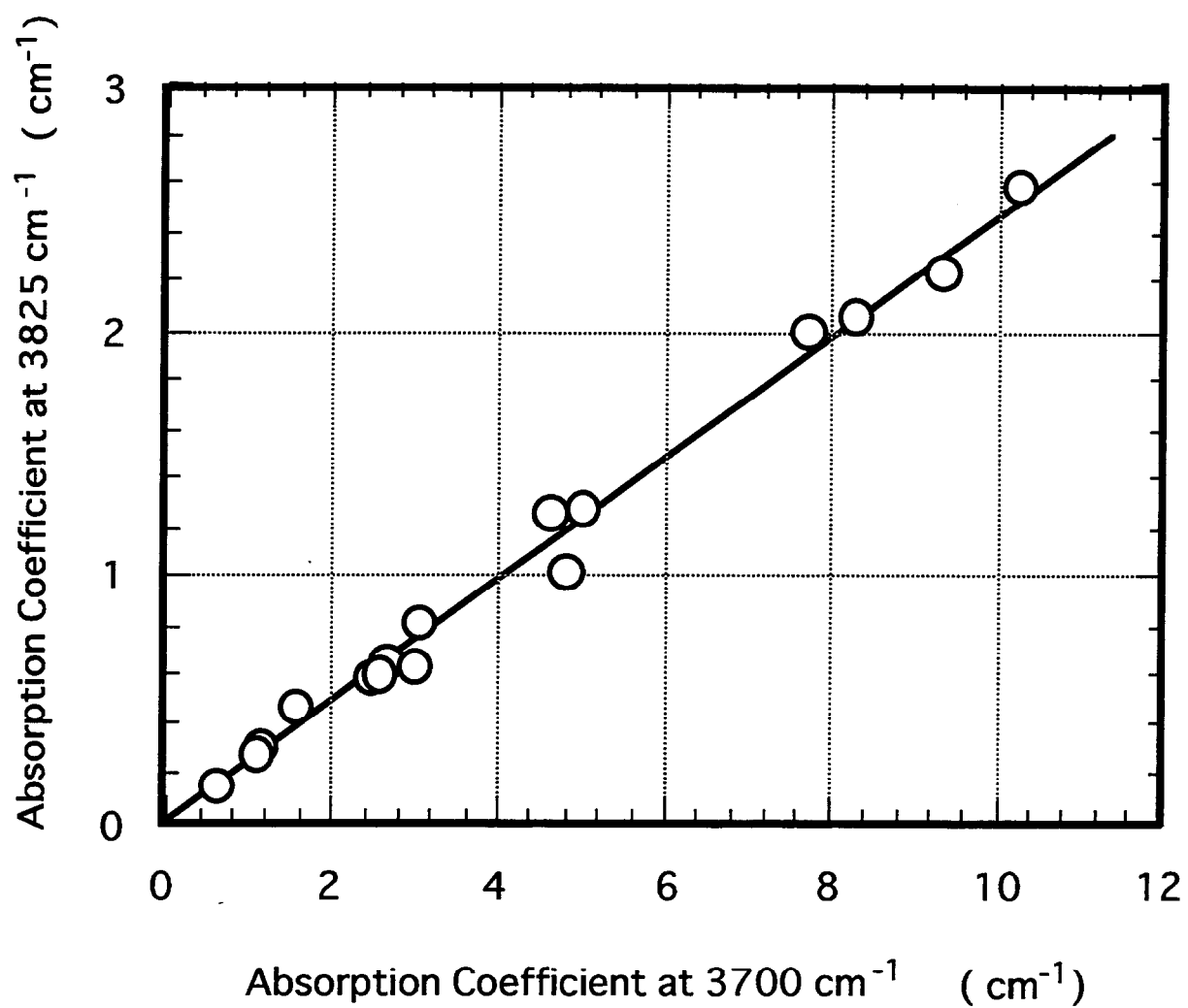


図 3.4-3 波数 3700及び 3825 cm⁻¹ における吸収係数の相関性

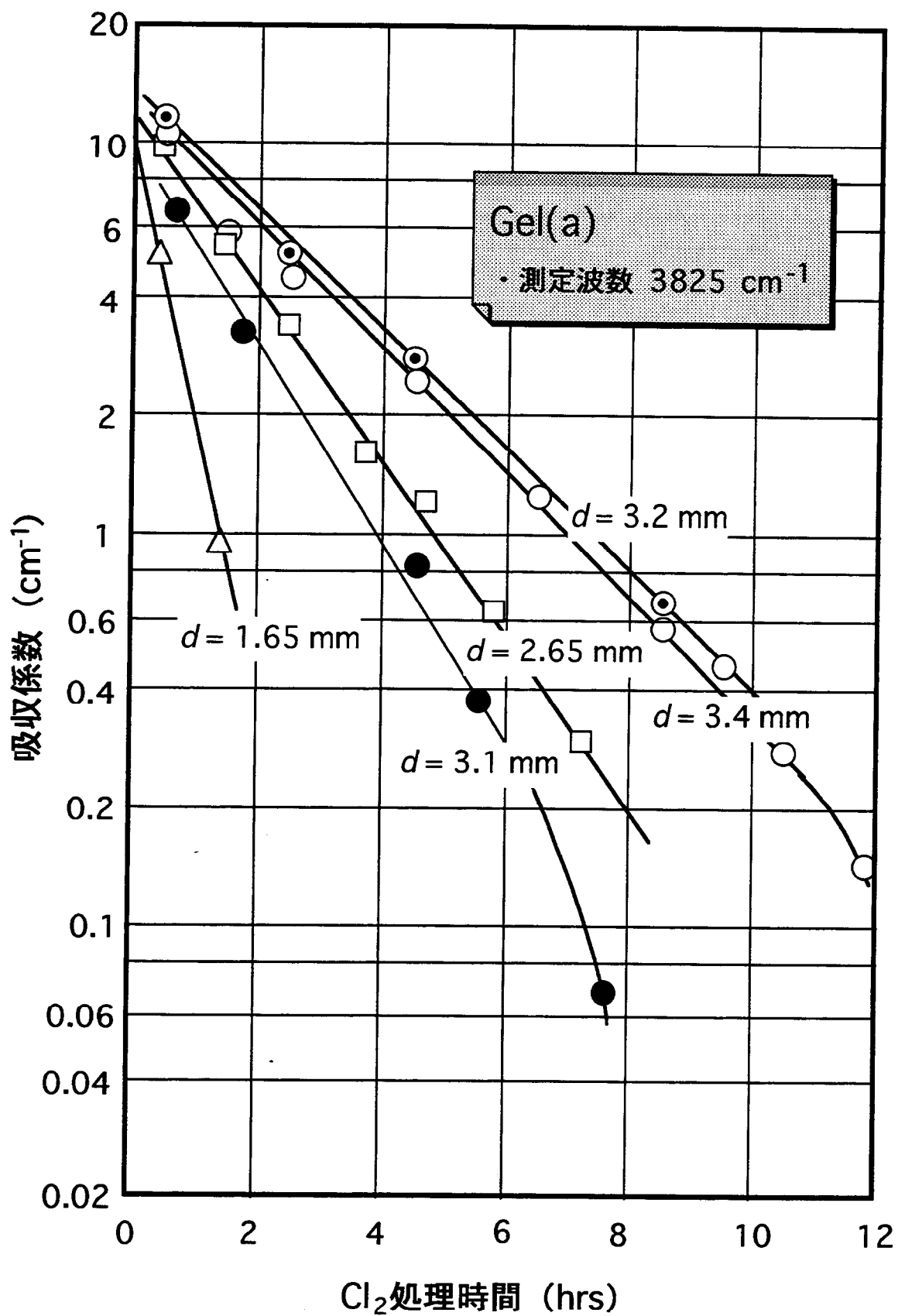


図 3.4-4 吸収係数の Cl₂加熱 (800℃) 処理時間による変化 (1)

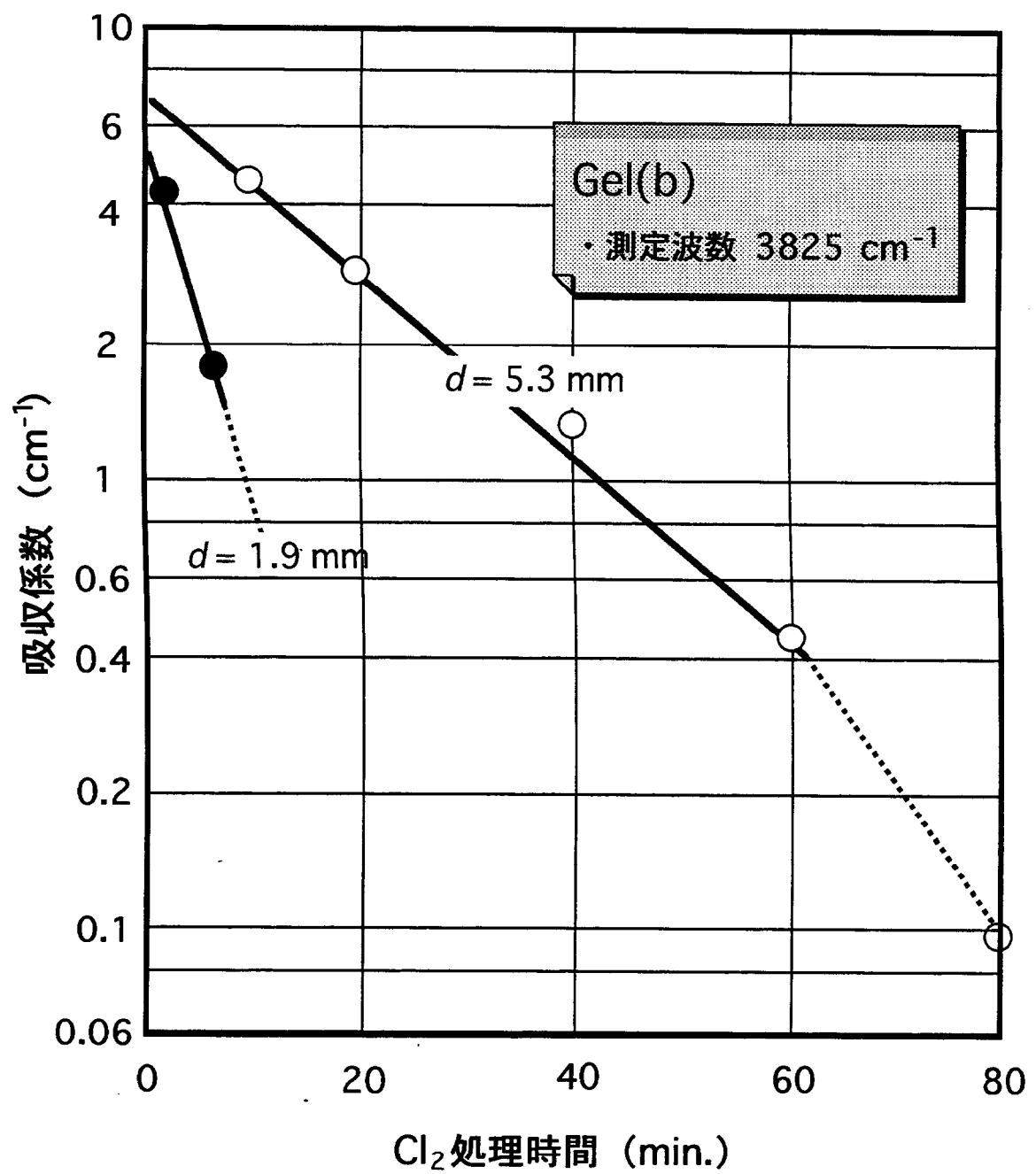


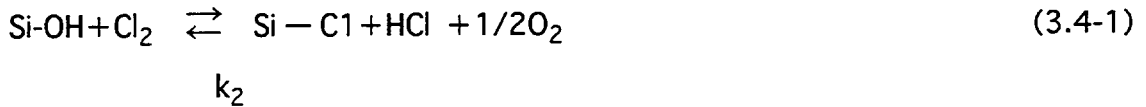
図 3.4-5 吸収係数の Cl₂ 加熱 (800℃) 処理時間による変化 (2)

方が約 10 倍速いことがわかった。

3.4.4 脱 OH 処理の律速過程

3.4.4.1 置換反応速度からの解析

Cl₂ ガスによる脱 OH は OH 基と Cl の置換反応によって進行する。



ゲル中の OH 量、[OH] と処理時間との関係は、 $\ln [\text{OH}] = \ln [\text{OH}]_0 - k_2 [\text{Cl}_2] t$ ([OH]₀ は t=0 における OH の量、k₂ は反応 (3.4-1) の反応速度、[Cl₂] は Cl₂ の濃度) となり、ln [OH] は t に比例して変化する。図 3.4-4 及び 3.4-5 は良い直線性を示しているが、しかし、厚み依存があることから、脱 OH 処理では Cl₂ ガスの拡散が律速過程と考えた。

3.4.4.2 処理ガスの拡散からの解析

処理が反応ガスあるいは生成ガス (Cl₂、HClO あるいは HCl など) の拡散で律速されるとときの処理時間 t に対する OH 量 ω の変化を図 3.4-6 で説明する。

処理は試料の両端 (x=-d/2、d/2) から Cl₂ ガスがゲル内部に拡散するとともに -OH と置換反応し、Cl₂ ガスが消費されつつ、拡散・反応をくり返してゲルの内部へと進んでゆく。この拡散を伴う反応を正確に取扱うには、Cl₂ ガス濃度 ψ に関する (反応による ψ の減少項を含む) 拡散方程式

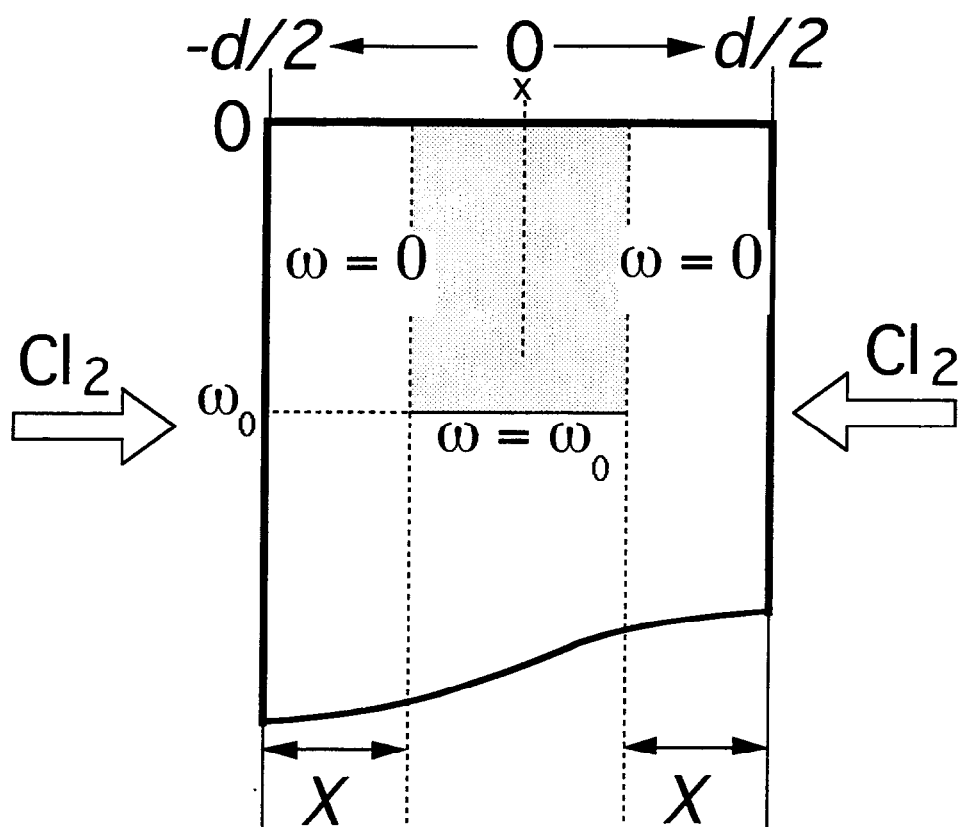
$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - k_2 \omega_0 \Psi \exp \left\{ -k_2 \int_0^t \Psi dt \right\} \quad (3.4-2)$$

(右辺第 2 項は反応による ψ の減少を示す (付録 1)、D ; 拡散係数、ω₀ ; OH の t=0 の値) を x=±d/2 で ψ=ψ₀、t=0 で ψ=0 (-d/2 ≤ x ≤ d/2) の境界条件で解き、この ψ を用いると OH 量 ω は

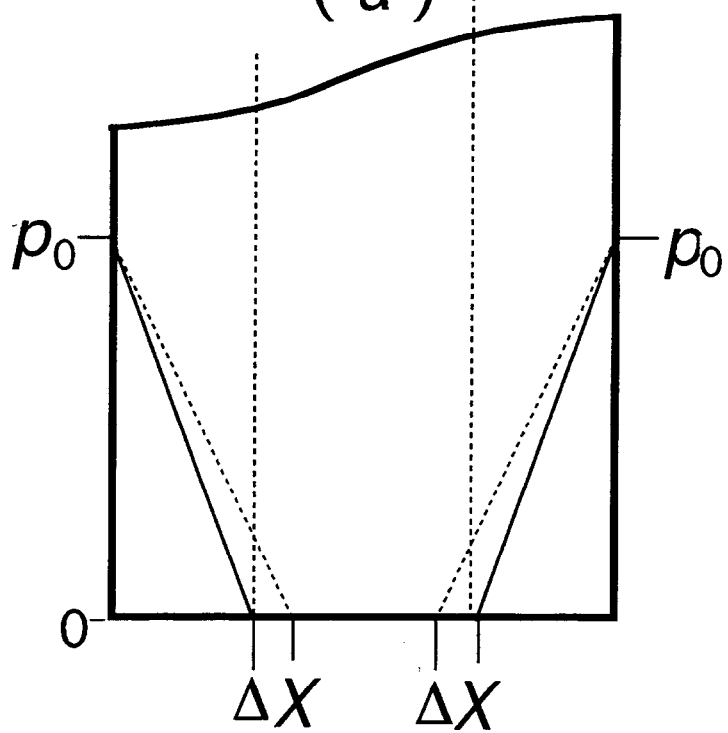
$$\omega = \omega_0 \exp \left\{ -k_2 \int_0^t \Psi dt \right\} \quad (3.4-3)$$

と求められる。これを赤外分光の実験値と対応づけるには厚み方向に積分し平均的 ω を求めればよい。しかし上記の拡散方程式は解析的には解けない。ここでは以下のような近似から試料の厚み依存性を論ずる。

図 3.4-6(a)に表わしたように、置換反応が極めて速く、従って Cl₂ が拡散した試料両端から



(a)



(b)

図 3.4-6 脱OH処理モデルの説明図

X の距離部分 ($-d/2 \leq x \leq -d/2+X$) 及び ($d/2-X \leq x \leq d/2$) は OH の濃度 $\omega=0$ 、残りの部分 ($-d/2+X \leq x \leq d/2-X$) は OH 濃度の初期濃度 ω_0 と仮定する。この場合厚さ d の試料の平均の OH 濃度 ω_a は次式となる。

$$\omega_a = \omega_0 \left(1 - \frac{2X}{d} \right) \quad (3.5-4)$$

ここで反応が速く、拡散した Cl_2 が瞬時に且つ多量に消費されるとすれば、図 3.4-6(b)に表わしたように Cl_2 濃度は拡散の先端 ($x = -d/2+X$ or $x = d/2-X$) で零になる直線分布になる ($\omega=0$ の Cl_2 の拡散フロントがゆっくりと内部に進行するとすれば、表面 ($x=-d/2$ 、 $x=d/2$) から拡散フロントまでは平板での拡散の定常状態と相似する)。これは温度 T_1 と T_2 の間の熱伝導における定常状態の熱フローと同様な現象である。

3.2 節で検討したように細孔中のガス拡散定数はゲルの平均細孔径 Ra と式 (3.2-3) から求められ、Gel(a)では表 3.4-1 から $Ra=2.4\text{nm}$ を用いて、 800°C の Cl_2 の場合、 $D=4.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られる。但し、すでに述べたようにゲル細孔中の拡散では見掛けの拡散距離の 2.6 倍を蛇行して拡散すると考えられるため、ダイナミックな拡散では式 (3.2-6) より $D/(2.6)^2$ に減少することに注意する。

ここで、 Cl_2 の拡散フロントが X から $X+\Delta X$ に進むと、 Cl_2 ガスは反応式 (3.4-1) により試料の ΔX 部分で消費される。 Cl_2 ガスの拡散量と消費量のマスバランスは次式となる。

$$A \left\{ C\rho + \frac{1}{2} P_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) \right\} \Delta X = A \frac{P_0}{X} \frac{D}{(2.6)^2} \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right) \Delta t \quad (3.4-5)$$

ここで、A は試料の断面積、C は試料 (ゲル) の単位重量当たり反応式 (3.4-1) で消費される Cl_2 の量、 P_0 は処理時の Cl_2 濃度、D は Cl_2 の拡散定数である。式 (3.4-5) の左辺第 1 項は ΔX で反応式 (3.4-1) で消費される Cl_2 の量、第 2 項は空孔を満たすために要する Cl_2 の量を表わしている。式 (3.4-5) を積分すると、

$$X = 2 \sqrt{D' t} \quad (3.4-6)$$

が得られ、実効的な拡散定数 D' は次式で表わされる。

$$D' = \frac{P_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right)}{2 C\rho + P_0 \left(1 - \frac{\rho}{\rho_s} \right)} \frac{D}{(2.6)^2} \quad (3.4-7)$$

赤外吸収係数 α は OH 量に比例するので式 (3.4-4) の ω を α に置き換えた次式で求められ

る。

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 - \frac{4\sqrt{D't}}{d} \right) \quad (3.4-8)$$

式 (3.4-8) から分かるように α は $t^{1/2}/d$ に対して直線性を示すことになる。図 3.4-7 に $t^{1/2}/d$ プロットの結果を示す。Gel(a)及び Gel(b)それぞれのデータにフィットさせた直線から Gel(a)では $D'=1.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\alpha_0=13.6 \text{ cm}^{-1}$ 、Gel(b)では $D'=2.93 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $\alpha_0=8.0 \text{ cm}^{-1}$ が得られた。逆に図 3.4-4、3.4-5 のデータとこの値を用いて算出した理論曲線（実線）を図 3.4-8、3.4-9 (α はリニアプロット) に示した。 α の厚みをパラメータとした処理時間依存が良く表わされていることが分かる。

得られた D' の値を使って式 (3.2-3) の D と式 (3.4-7) から消費された Cl_2 の量は 800℃の $P_0=6.8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 、 $\rho=1.45 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_s=2.2 \text{ g/cm}^3$ として Gel(a)では $C=2.8 \times 10^{20} / \text{g}$ 、すなわち、細孔の表面積当たりの消費量 $C/\text{Sm}=4.7 \times 10^{-2} \text{ Cl}_2/\text{\AA}^2$ 、また同様に Gel(b) では $C/\text{Sm}=2.5 \times 10^{-2} \text{ Cl}_2/\text{\AA}^2$ となった。結果を表 3.4-2 にまとめて示した。これらの値は本来は一致すべきものであるがそれぞれ独立の実験データから解析の結果として得られた値としては同程度の値であり、また、Peri⁷⁴⁾が報告しているシリカ表面の吸着 OH 量、 $1.4(\text{OH})/100 \text{\AA}^2$ (800℃) に近く、脱 OH 処理が上述した拡散過程で律速していることを旁証していると考ええる。

3.4.5 まとめ

シリカゲルに残留する化学結合種 (-OH および OCH_3 基) の除去条件を赤外分光法で調べた。細孔分布の異なる 2 種類のディスク状ゲルを用い、1~5mm と厚さを変えて脱-OH 処理 (700~900℃ Cl_2 雰囲気) の時間変化を赤外分光測定 ($4000 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$) から求め、以下の結果を得た。

- (1) OH 赤外吸収ピークは Cl_2 雰囲気での処理時間と共に減少し、試料の厚さが薄いほど、また、ゲルの細孔径が大きいゲルはそれだけ処理速度が速い。このことは脱 OH 処理プロセスが Cl_2 ガスのゲル中への拡散で律速されていることを示している。
- (2) 得られた実験結果は Cl_2 ガスのゲル内への拡散及び OH 基との置換反応による Cl_2 ガスの消費・消滅をモデルとした理論的解析と良く一致した。
- (3) 実験で示されたように脱炭素化合物の酸化処理と比べて、桁違いに遅い処理速度は、理論解析より、Cl と OH の間の置換反応に多量の Cl_2 ガスが消費・消滅するため、実質の Cl_2 ガスの拡散速度低下となって観測されている。

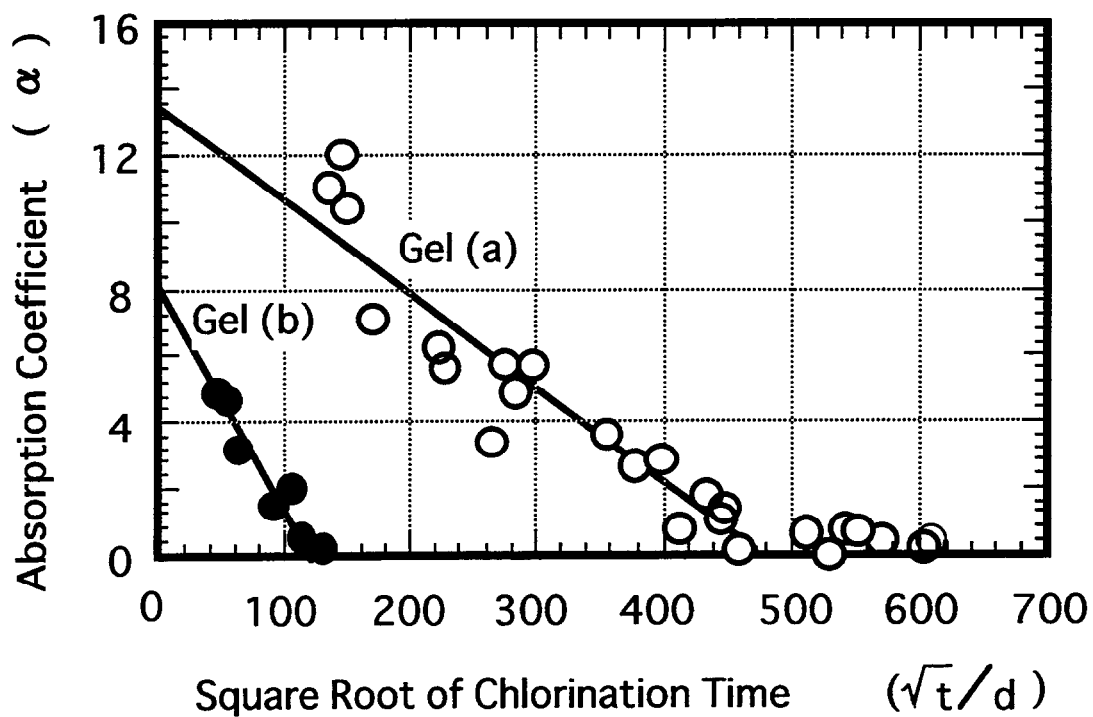


図 3.4-7 Gel (a) 及びGel (b) の吸収係数 vs $\sqrt{t}/d$ プロット

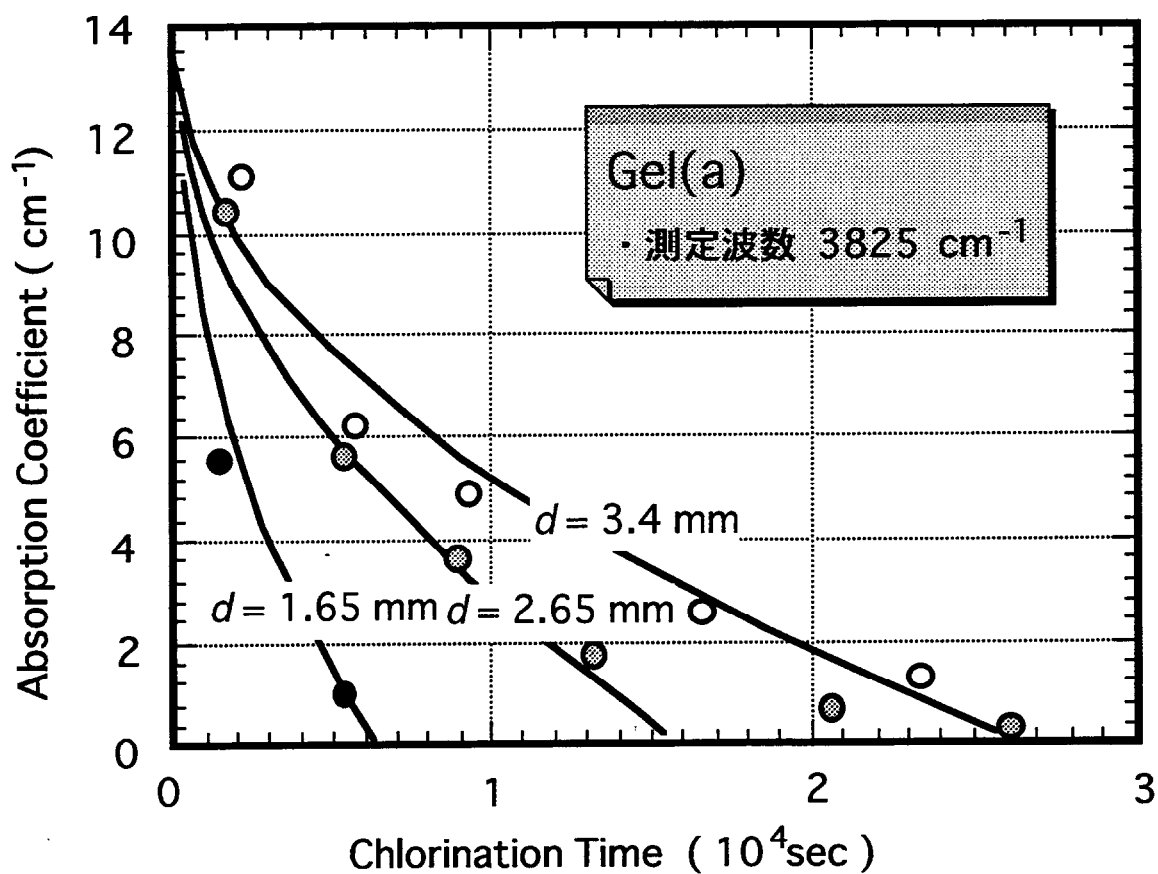


図 3.4-8 吸収係数の Cl_2 加熱 (800°C) 処理時間
による変化と理論曲線 (1)

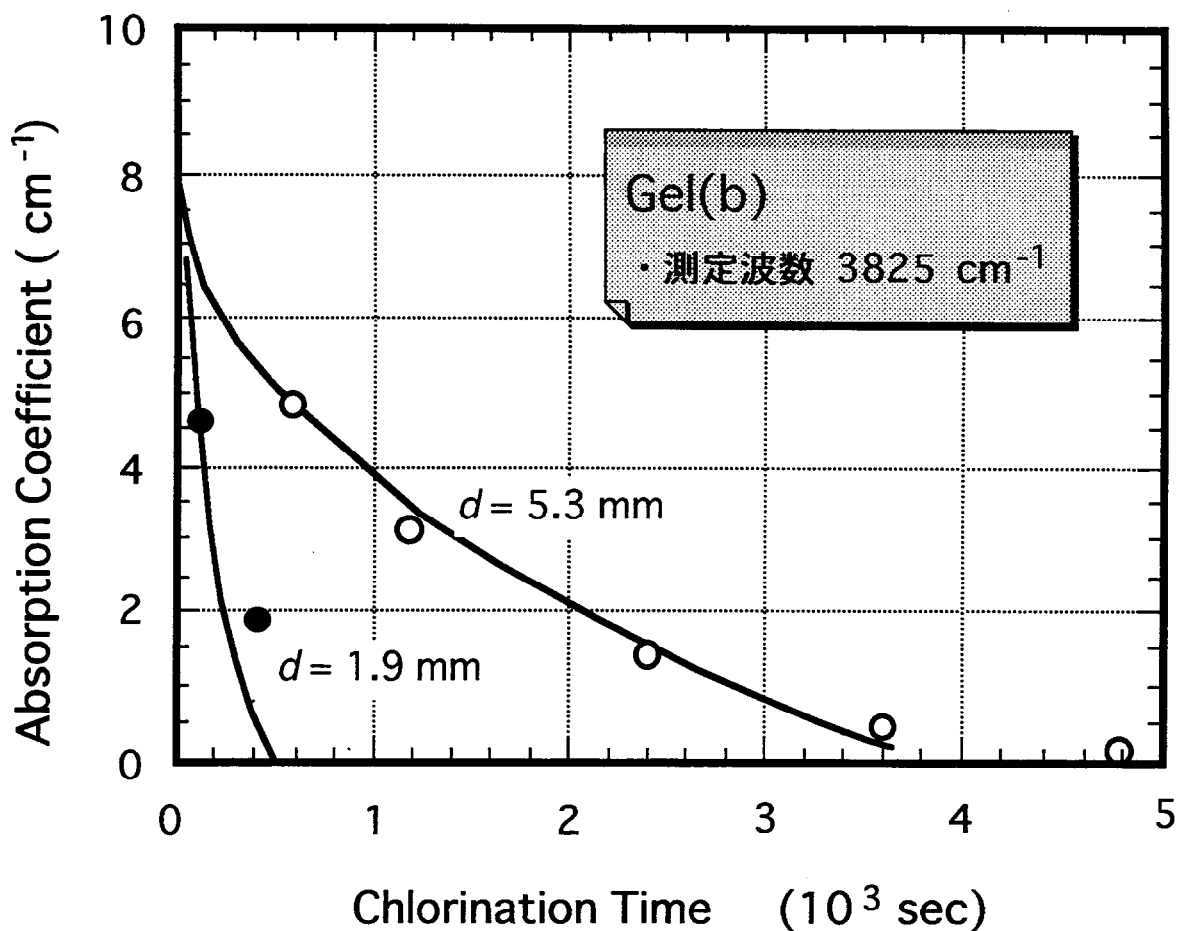


図 3.4-9 吸収係数の Cl_2 加熱 (800°C) 処理時間
による変化と理論曲線 (2)

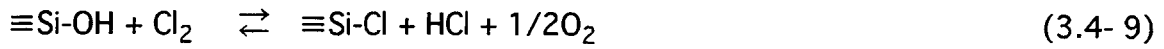
表3.4-2 脱OH処理の Cl_2 拡散定数、 D (理論) と D' (実験) 及び
反応で消費される Cl_2 量、 C (図3.4-7の実線より算出)

Gel Sample	D (cm^2/s)	D' (cm^2/s)	C (g^{-1})	$C / S m$ ($\text{\AA}^{-2}$)	α_0 (cm^{-1})
Gel (a)	4.5×10^{-3}	1.91×10^{-6}	1.88×10^{21}	4.7×10^{-2}	13.6
Gel (b)	1.3×10^{-2}	2.93×10^{-5}	1.47×10^{21}	2.5×10^{-2}	8.0

- (4) Cl_2 ガスの消費・消滅量から求められたシリカゲル細孔表面の OH の吸着量は $4.7 \sim 2.5\text{OH}/100\text{\AA}^2$ と見積もられる。

3.4.6 付録（脱 OH 処理における Cl_2 の拡散方程式の導出）

Cl_2 がゲルの細孔を拡散して次のような反応が起こった時、



拡散の方程式は次式となる。

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - k_2 \omega_0 \Psi \exp\left\{-k_2 \int_0^t \Psi dt\right\} \quad (3.4-10)$$

ここで ψ は Cl_2 の濃度である。OH 濃度 ω は式 (3.4-9) に従って減少するので、

$$-\frac{d\omega}{dt} = -\frac{d\Psi}{dt} = k_2 \omega \Psi \quad (3.4-11)$$

これを積分すると次式が得られる。これを式 (3.4-11) に代入して

$$\omega = \omega_0 \exp\left\{-k_2 \int_0^t \Psi dt\right\} \quad (3.4-12)$$

$$\frac{d\Psi}{dt} = -k_2 \omega_0 \Psi \exp\left\{-k_2 \int_0^t \Psi dt\right\} \quad (3.4-13)$$

式 (3.4-10) の右辺第 2 項が得られる。

3.5 焼結ガラス化（～1100℃）

3.5.1 はじめに

ガラスやアモルファス粉体の焼結過程は、蒸発・凝集、物質の拡散、粘性流動の内ほとんどが粘性流動で進むと考えられている。ガラスの焼結理論は Frenkel⁷⁵⁾ の粘性流動の理論に基づいている。この考えを基に幾つかの理論が展開されている^{76～81)}。2 つの球状粒が接触しているとき（図 3.5-1）⁸²⁾、球状粒子の曲率 R に対して負の曲率 r が形成され、この部分へ粘性流動による物質移動が起こり、Mackenzie と Shuttleworth⁷⁶⁾ はネックの成長する速度が

$$\frac{x}{R} = \left(\frac{3\gamma}{2\eta R} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (3.5-1)$$

で決定されることを見出した。ここで η は粘性率、 γ は表面張力、 t は時間、 x は図 3.5-1 に示した長さを表している。2 つの球状粒子の接触半径 x は焼結時間の平方根に比例して成長する。焼結の速度を決める重要な因子は表面張力、粘性、粒径である。粒子が接近して凝縮する初期段階での速度は流動する体積変化で

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = \frac{9\gamma}{4\eta R} t \quad (3.5-2)$$

となる。焼結が進むにつれて閉気孔が形成され、この閉気孔表面に働く負の圧力、 $-2\gamma/r$ で進む凝集の速度は次式で表される。

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} n^{1/3} \frac{\gamma}{\eta} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} \quad (3.5-3)$$

ρ は相対密度、 n は単位体積当たりの閉気孔の数で相対密度から次式で表わされる。

$$n^{1/3} = \left(\frac{1-\rho}{\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{r} \quad (3.5-4)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{2\gamma}{3r_0\eta} (1-\rho) \quad (3.5-5)$$

これを用いて、凝集の速度が得られる。ここで r_0 は閉空孔の初期半径である。これをプロットすると図 3.5-2 の曲線が得られ、相対密度 0.6 までは速やかに焼結が進行する。ソーダライムシリカガラスの結果（図 3.5-3）は実線の理論曲線が焼結のようすをよく表わしている。

Kuczynski と Zaplatynskyj⁷⁸⁾ はパイレックスガラスの細孔径を変えた焼結実験から Frenkel⁷⁵⁾ の理論を確認した。

Scherer^{83, 84)} は SiCl_4 の火炎加水分解で作製したスートやシリカゲルのような低密度

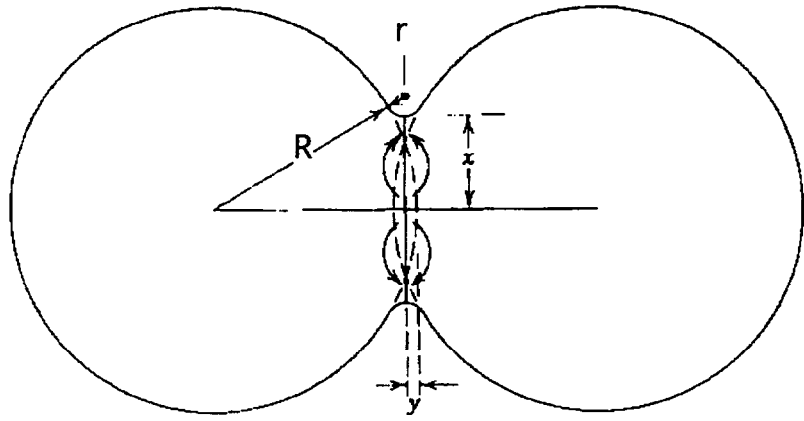


図 3.5-1 粘性流動による粒子間初期焼結のモデル図 76、82)

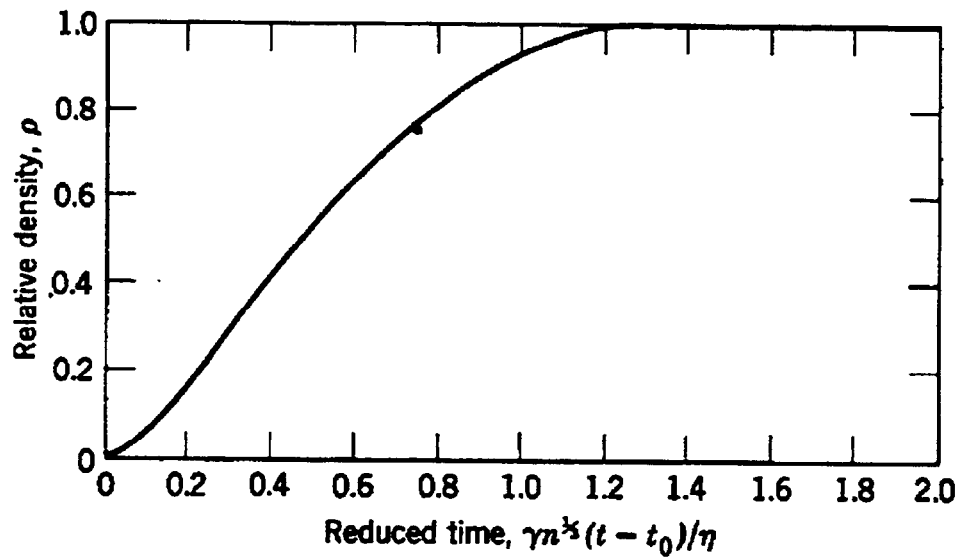


図 3.5-2 Mackenzie-Shuttleworthの解析による
相対密度の焼結時間による変化 76)

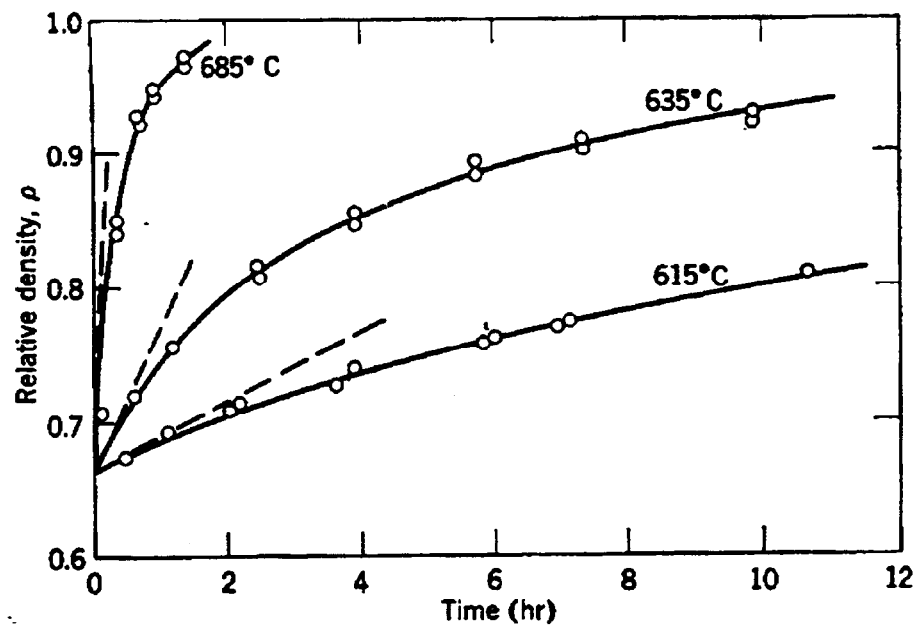


図 3.5-3 ソーダライムシリケートガラスの焼結の様子 76)

で閉気孔を持つガラス粉体の焼結過程を図 3.5-4 で表わした円筒状ガラスでの格子モデルで考察し、焼結の速度を導いた。単位セルを考えて、円筒状のガラス部分の体積を V_s 、表面積を Sc とし、焼結が粘性流動で散逸するエネルギー E_f と表面エネルギー E_s の減少がバランスする、 $dE_f/dt = -dE_s/dt$ 、とすると、

$$V_s = 3\pi a^2 l - 8\sqrt{2}a^3 \quad Sc = 3\pi a l - 8\sqrt{2}a^2$$

$$\frac{dE_f}{dt} = \frac{2\pi\eta a^2}{h} \frac{dh}{dt} = -\frac{dE_s}{dt} = -\gamma \frac{dSc}{dt} \quad h = l - \left(\frac{8\sqrt{2}}{3\pi}\right)a \quad (3.5-6)$$

$$\frac{\gamma}{\eta l_0} (\rho_s / \rho_0)^{1/2} (t - t_0) = -\frac{1}{\alpha} \left(\frac{1}{2} \ln \frac{\alpha^2 - \alpha y + y^2}{(\alpha + y)^2} + \sqrt{3} \tan^{-1} \frac{2y - \alpha}{\alpha\sqrt{3}} \right)$$

が得られ、 $\rho / \rho_s = V_s / l^3$ は上式を通して時間 t の関数として定まる。ここで y 、 α は

$$y^3 = (3\pi / \chi) - 8\sqrt{2} \quad \alpha = (8 / \sqrt{2})^{1/3}$$

を表わしている。 ρ / ρ_s の焼結時間による変化は図 3.5-5 で表わされ、実験結果との究めて良い一致が得られている。また、この解析結果から、実験値とのカーブフィッティングによって粘性係数を求めた結果、beam bending で求めた値と一致しており、粘性係数の測定にも使える手法と提案されている。

これらの理論解析は多孔質体の焼結がどのように進行するかを示したものであった。焼結の過程で空孔がどのようになるのか、すなわち、ガラスの焼結と透明ガラス化にとって重要な閉気孔の振る舞いについては Sudo 等⁸⁵⁾ が実験及び解析的に気泡の形成・消滅の機構を示した。また、Matsuyama 等⁸⁶⁾ は発泡現象を詳細に調べ、加熱した各段階での発泡破裂現象を引き起こす要因を明らかにした。

3.5.2 透明ガラス化の理論と実験

3.5.2.1 無気孔化の機構

Sudo 等⁸⁵⁾ は SiCl_4 にドーパントとして GeCl_4 と POCl_3 を加えた原料の火炎加水分解で作製した VAD プロセスのストープレフォームの無気孔ガラス化を焼結雰囲気ガスのガラス中での拡散に着目して解析した。これは閉気孔が形成された場合、閉気孔内のガスの拡散と気体の状態方程式ならびに表面張力から導びかれる関係式によって、He および Ar ガスの場合に閉気孔の限界径 d_c がそれぞれ $d_c(\text{He}) = 360\mu\text{m}$ 、 $d_c(\text{Ar}) = 1.3\mu\text{m}$ となり、閉気孔が d_c 以下の場合、この閉気孔は減少消滅する。言い換えると、一旦形成された閉気孔はその内部のガスのガラス中への拡散によって消滅する場合のあることを示した。

閉気孔が形成されたとすると、閉気孔内部に含まれたガスのガラス中への拡散による流出はガスのガラス中への拡散速度 D 、溶解度 S 、及び圧力（濃度）傾勾に比例する。

$$J = DS(P - P_0) / L \quad \Delta n = -JA\Delta t / N_0$$

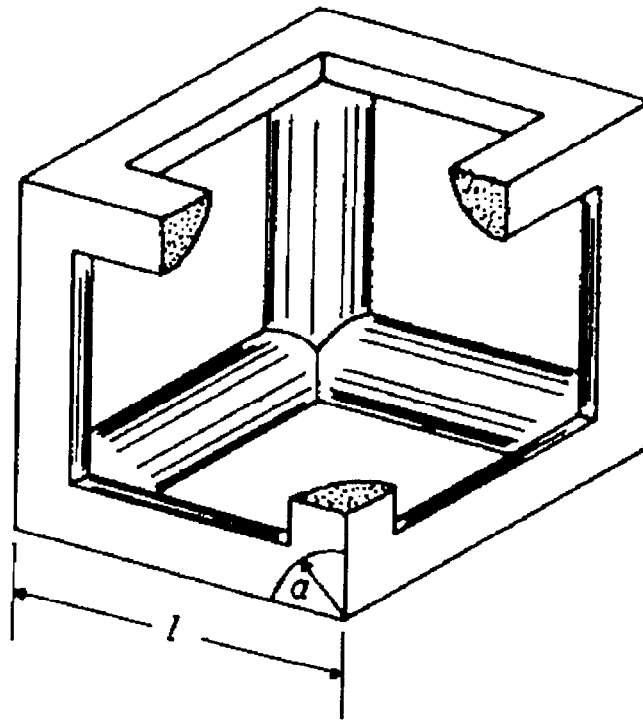


図 3.5-4 低密度多孔質体のSchererモデル 83)

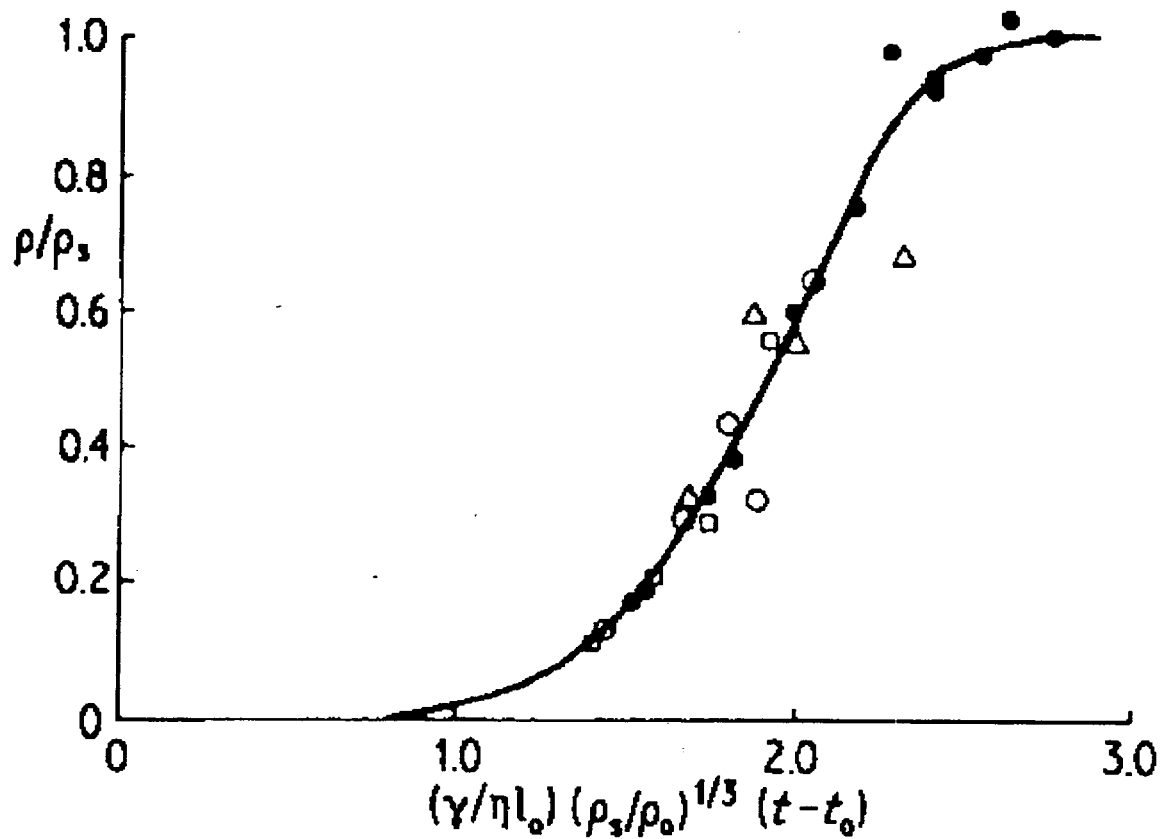


図 3.5-5 火炎加水分解で作成した SiO_2 ストプレフォームの相対密度の焼結時間時間による変化 84)

ここで L はガラスの壁の厚さとし、したがって、状態方程式の微小温度変化に対する体積の変化は、

$$\frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{R(n - \beta T)}{P_0 + \frac{4}{3} \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \gamma V^{-1/3}}$$

$$n = \frac{V}{RT} \left[P_0 + 2\gamma \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} V^{-1/3} \right]$$

$$\beta = \frac{8\pi}{N_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\gamma D S V^{-1/3}}{CL} \quad C = \frac{\Delta T}{\Delta t}$$

と導かれる。

温度の上昇 ΔT に対して閉気孔の体積変化 ΔV の挙動を別ける $n = \beta T$ となる閉気孔の径、臨界径 d_c は次式で表わされる。

$$d_c = \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{1/3}$$

$$= -2 \left(\frac{36}{\pi^2} \right)^{1/3} \frac{\gamma}{P_0} + \sqrt{4 \left(\frac{36}{\pi^2} \right)^{2/3} \left(\frac{\gamma}{P_0} \right)^2 + 48 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{\gamma R T^2 D S}{P_0 N_0 CL}}$$

これから、He および Ar ガスの場合に閉気孔の限界径 d_c がそれぞれ $d_c(\text{He}) = 360 \mu\text{m}$ 、 $d_c(\text{Ar}) = 1.3 \mu\text{m}$ となり、閉気孔が d_c 以下の場合、この閉気孔は減少消滅することを示した。

シリカゲルの透明ガラス化についても Sudo 等の考えが適用できることを Satoh 等^{54, 87)} は下記の実験から傍証し、焼結の際の雰囲気ガスが透明ガラス化に重要であることを明らかにした。

3.5.2.2 シリカゲルの透明ガラス化

3.5.2.2.1 実験方法

実験には $S/H/C=1/4/4.5$ で調製した溶液を 70°C でゲル化し、乾燥した約 4ϕ のゲルロッドを用いた。このシリカゲルは細孔分布が図 3.2-1 の Gel(a) で示されるものと同じ条件で作製したものであり、比表面積と嵩密度がそれぞれ約 $800 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $1.15 \text{g}/\text{cm}^3$ の多孔質体である。シリカゲルが球状粒子の集合体と仮定し、比表面積から算出した粒径は約 5nm であった。

ゲルからの光散乱を測定した光学系の構成を図 3.5-6 に示す。試料であるゲルロッドに照射した He-Ne レーザ (Spectro Physic Model 120) 光の直角散乱光をホトダイオード (United Detector Technology UDT500) で受光する。ゲルロッドに直接レーザ光を照射した場合、ホトダイオードの受光出力はゲルロッド内での散乱光に加えて、ゲルの光照射端

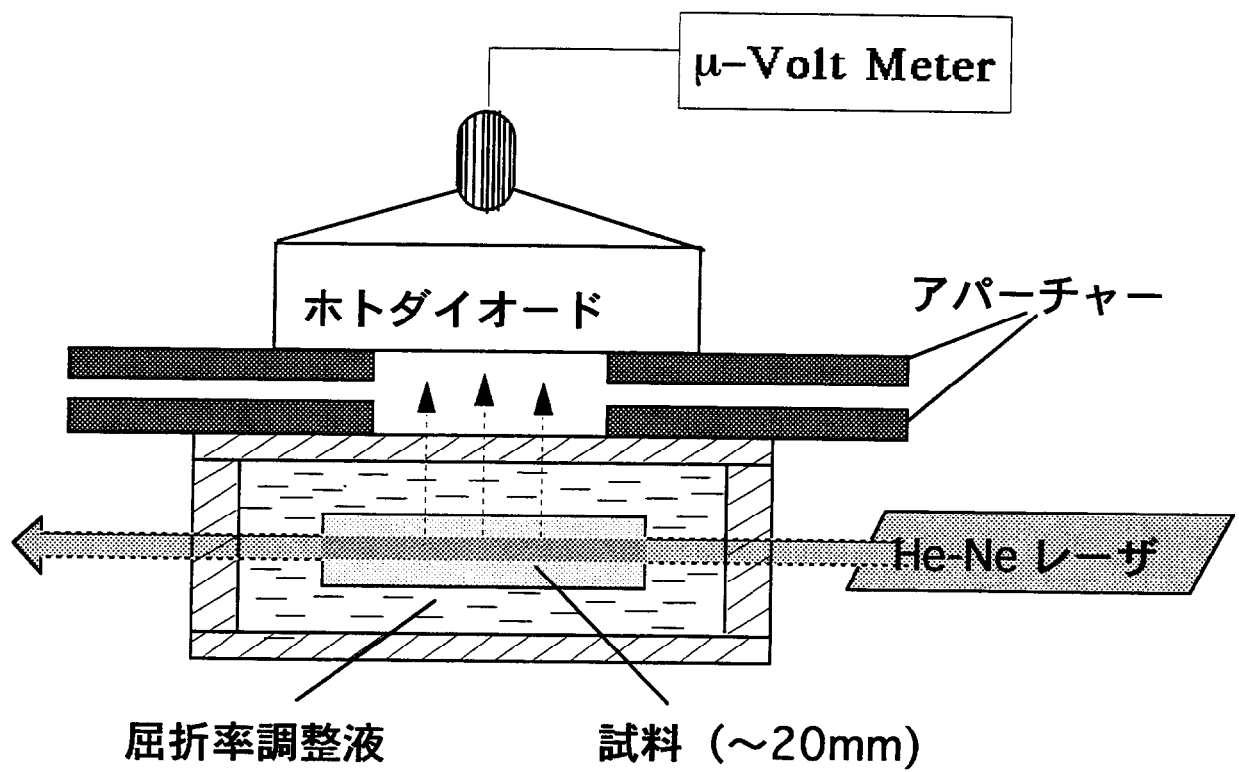


図3.5-6 加熱処理したゲルロッドの直角方向
光散乱量の測定装置図

部での大きな反射・散乱光をノイズとして含んでしまう。ゲルロッド端部での反射散乱を少なくするため、破断して鏡面のでたゲルロッド（長さ 15～20mm）を試料とし、さらに後述する屈折率調整液に浸して測定した。さらに近接したホトディテクタと試料の間にアパーチャ（14×3.5mm）を置き、迷光を除去してシグナル成分（ゲルロッド内からの散乱光）の検出に努めた。また、試料のゲルロッドからの光散乱はそのままでは大きいので、ゲルロッドに屈折率調整液を含浸させ、多孔質体として生ずる光散乱の低減を図った。屈折率の調整液としてグリセリン（ $n=1.4730$ ）と水（ $n=1.3330$ ）の混合液を用いた。混合の比率によって液体の屈折率が容易に変えられること、またゲル細孔内に浸透させ得ることなどの利点がある。

50～60℃に加熱し粘度を小さくした混合液中にゲルロッドを入れ、減圧化で 2～10 時間保持し、ゲルロッドに混合液を含浸させた。このとき含浸の度合は外部からゲルロッドにレーザー光を照射しその光散乱の目視観察によって判別した。ここで減圧は液体が沸とうを起さない程度とした。

測定に際して注意すべき点はレーザーの偏光方向とホトディテクタの位置関係である。すなわち、偏光した入射光は偏光方向に弱く、その直角方向に強く散乱される。このため入射光は円偏光に変換して測定するのが望ましい。本実験ではレーザー出射光（通常偏光している）をそのまま用い、全測定を同じ光学系で行なった。さらにレーザーの迷光による出力部分を除くため、光散乱の少ないと考えられる市販の合成石英ロッド（3φ×20mm）を比較試料とし、ゲルロッドの測定前後に比較試料の測定をはさみ、その差をもって光散乱出力とした。

図 3.5-7 はこのようにして測定した、屈折率調整液の混合比とゲルロッドから直角方向散乱出力の関係である。用いたゲルロッドは加熱処理を施していない。図 3.5-7 からグリセリン／水の体積混合比が 8／2 附近で散乱光量が少なくなっている。図 3.5-7 ならびに多孔質ゲルに含浸させやすい、液体としての粘性を考慮して、実験ではグリセリン／水＝7／3 の混合組成液を屈折率調整液として用いた。

3.5.2.2.2 実験結果

図 3.5-8 はゲルの加熱処理温度と直角方向の光散乱量の変化を表わした図である。室温から 700℃まで O_2 雰囲気で加熱した後、 O_2 あるいは He あるいはその混合雰囲気 1100℃まで加熱処理したときの光散乱量の変化をホトダイオードの出力で示した。 O_2 を処理の雰囲気とした場合（○印）光散乱量は単調にしかも急激な増加を示している。一方、He（●印）を雰囲気とした場合は 1000℃附近の試料で光散乱の極大を示しているものの 1100℃で処理したものは減少しており、 O_2 を雰囲気としたときと異なった挙動を示している。He と O_2 の混合雰囲気（He／ O_2 ＝80／20 or 97／3）では O_2 と He の中間の光散乱量であった。

図 3.5-9 は図 3.5-8 の試料の比表面積をソーブトマチックで測定した結果である。図 3.5-9 から O_2 および He を雰囲気とした加熱処理では両者ともにほとんど同じ比表面積であり、1050～1100℃でほとんど焼結が完了することを示している。すなわち、ゲルの焼結に

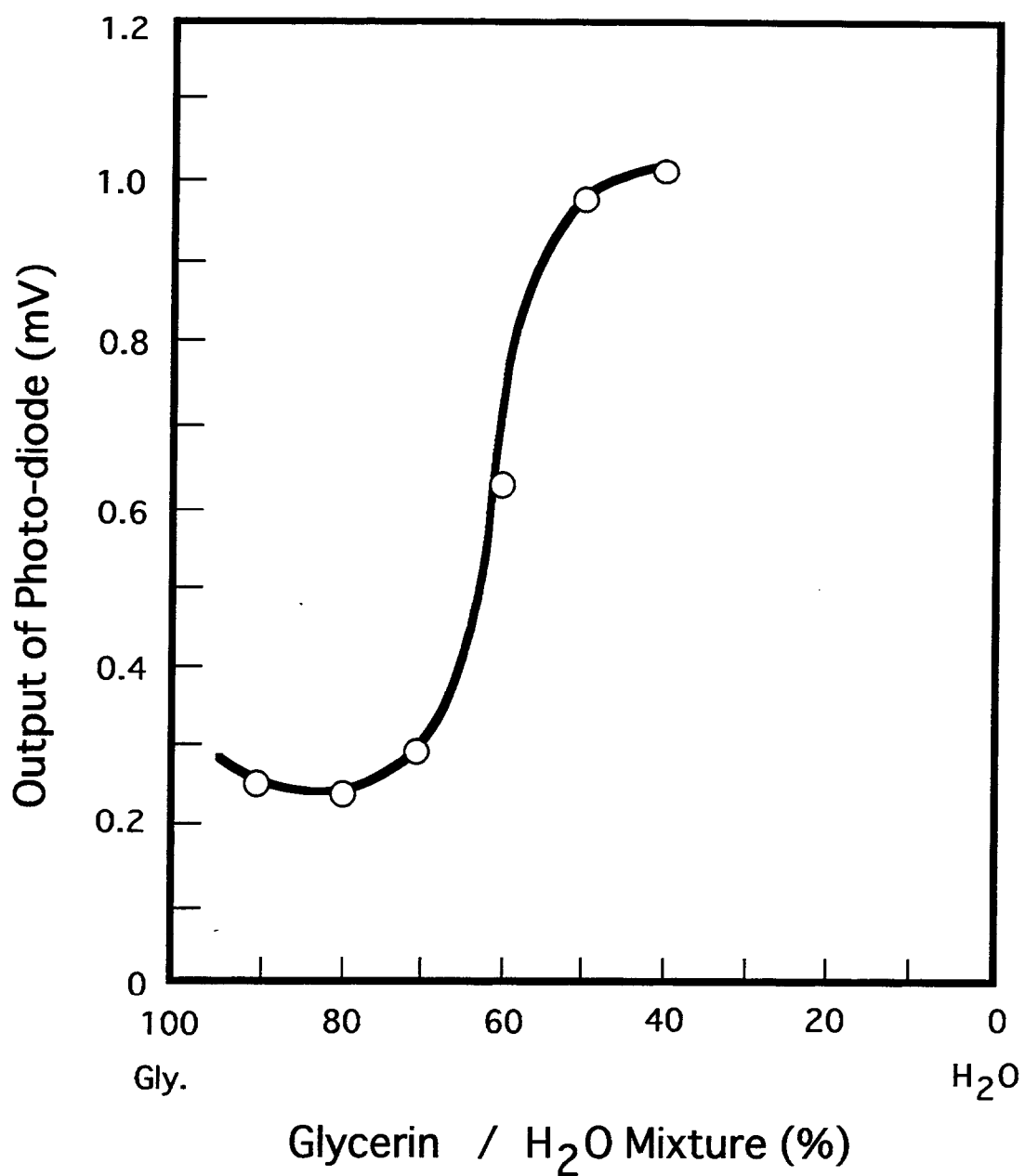


図 3.5-7 多孔質ゲルに含浸させたグリセリン-水混合液の組成とゲルからの直角散乱量

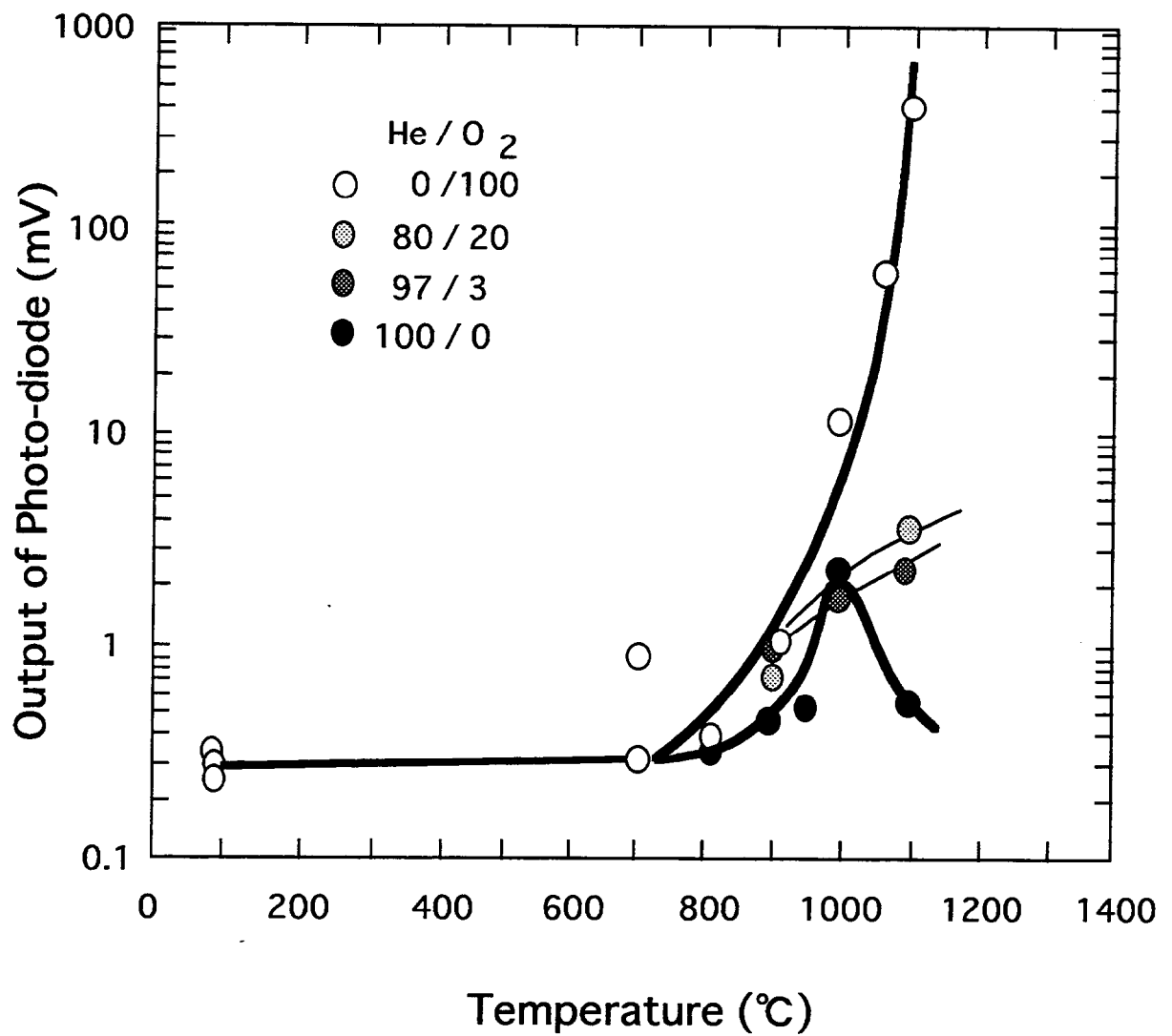


図 3.5-8 O₂あるいはHe雰囲気中で処理したときの
処理温度と直角散乱量の変化

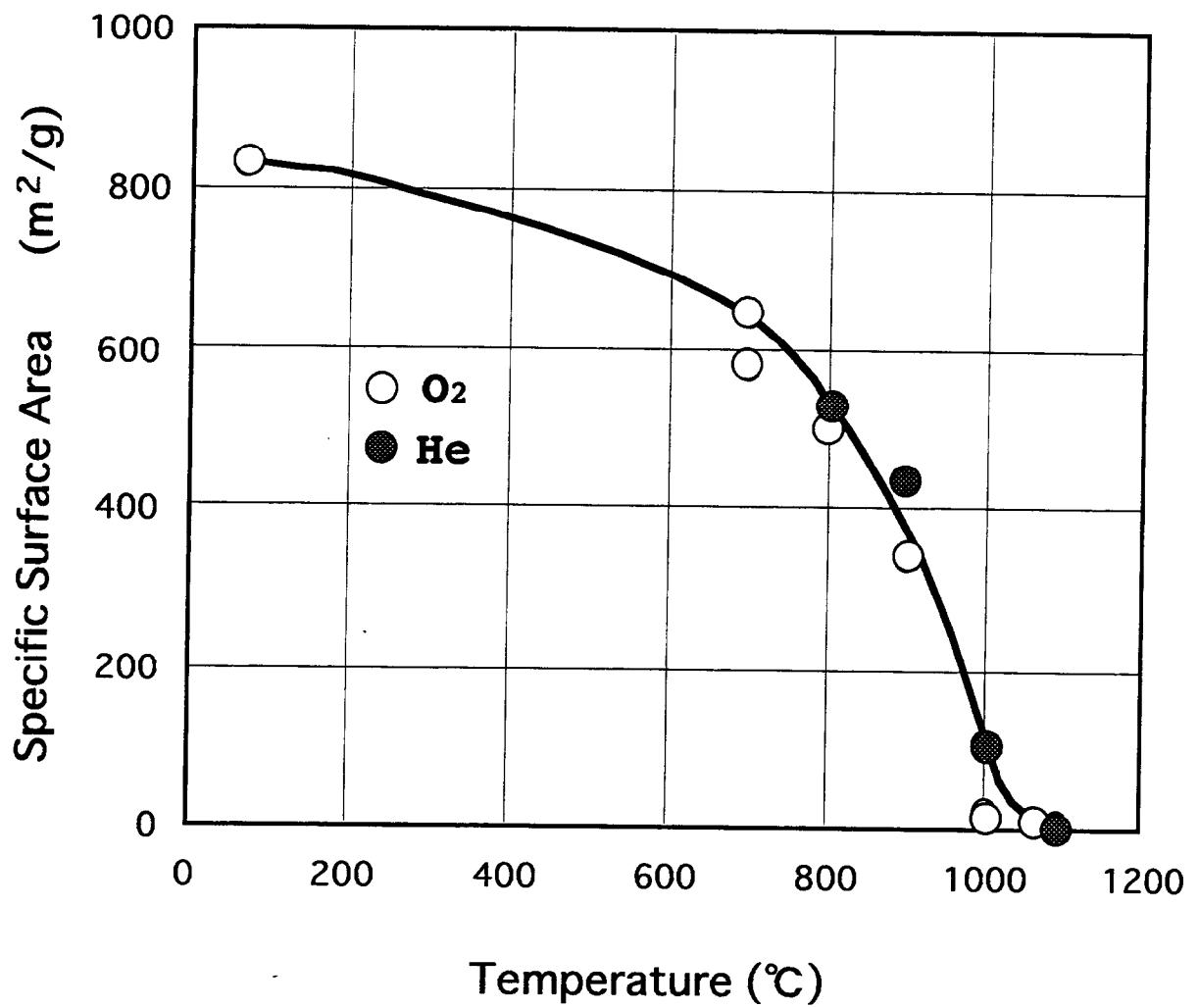


図 3.5-9 O₂あるいはHe雰囲気で加熱処理した時の比表面積の変化

おいては、焼結過程が雰囲気に影響されないことがわかる。

なお図 3.5-8 において光散乱測定と比較試料とした合成石英ロッドからの散乱出力は約 0.3mV であり、図 3.5-8 の散乱出力はこのレファレンス値を差引いた値で表わした。

3.5.2.2.3 考察

図 3.5-9 が示すようにゲルを O_2 および He 雰囲気で焼結した場合、ほとんど同じ経過をたどり焼結すると考えられる。一方図 3.5-8 から、光散乱が O_2 と He の場合で著しく異なっている。このことは以下のように考えられる。加熱処理とともにゲルの細孔径が縮小し、嵩密度が大きくなる。このとき開気孔であった細孔の一部が閉気孔になるため、光散乱が増加し始める。さらに加熱すると O_2 を雰囲気とした場合、新たに閉気孔が生ずるほかにすでに形成された閉気孔は内部の O_2 ガスの膨張によりそのサイズが大きくなり、光散乱が著しく増加する。一方、He を雰囲気とした場合においても焼結によって閉気孔が漸次形成される過程は O_2 と同様である。しかしゲルの素材である SiO_2 中での He の拡散速度 ($5 \times 10^{-9} m^2/s$, $1000^\circ C$) は (O_2 : $10^{-18} m^2/s$ と比べ) 著しく大きい²³⁾。この拡散の速さによって形成された閉気孔内の He ガスはバルク SiO_2 中に拡散・透過し、加熱とともに閉気孔が縮小、消滅すると考えられる。すなわち、図 3.5-8 の●印が示すように、漸次形成される閉気孔によって光散乱は一旦増加するものの、その後の加熱によって順次閉気孔が消滅し、光散乱は減少すると解釈できる。すなわち、本実験により Sudo 等⁸⁵⁾の考察を実験的に検証した。

3.5.3 まとめ

以上本実験結果から多孔質ゲル（あるいはガラス微粉の集合体）の焼結に関する以下の基本概念を得ることができた。

- ①焼結とともに閉気孔が形成される。
- ②この閉気孔内に存在するガスのガラス中での拡散が速い場合（その後の加熱によって）は閉気孔が消滅し得る。したがってガラス微粉の焼結を伴う加熱処理雰囲気としてはガラス中での拡散の速いガス（例えば He）が望ましい。

3.6 結言

シリカゲルを酸素雰囲気で加熱昇温してゆくと、400～1000℃の間で破裂や発泡が生じる。この破裂・発泡の原因がシリカゲルの細孔内に閉じ込められた残留不純物（ H_2O や CH_3OH など）によると考えて、細孔内のガスの拡散に着目して、焼結ガラス化の際の各プロセスを検討した。シリカゲル中でのガスの拡散を把握した後、① 炭化水素化合物の酸化処理（300～600℃）、② -OH 基の塩素化反応による除去処理（脱 OH 処理、800℃）、及び③ 焼結ガラス化（1000～1200℃）、の各プロセスで拡散現象が果たす役割を明らかにした。

- (1) ゲル細孔中のガスの拡散速度は円柱状の細孔を仮定して、嵩密度と比表面積から算出される平均細孔径、 R_a 、の Knudsen 拡散で表わされ、ガスはゲルの幾何学上の拡散距離に対してその約 3 倍を蛇行して拡散すると考えられる。
- (2) i) 脱炭化水素化合物処理は主として酸化反応の速度で律速されており、400℃x1～2 時間の処理で炭化水素化合物はほとんど除去される。
ii) 反応を伴う拡散方程式を数値解析した結果、処理される炭化水素化合物の量が多くなると酸素の消費に対して拡散での供給が不足するため、拡散が処理速度に影響する場合があります、実験結果を良く説明できることが分かった。
- (3) 脱 OH 処理での Cl_2 と OH の置換反応は OH の量（塩素雰囲気濃度に対する OH の初期濃度、 $\omega_0/p \sim 1200$ ）が脱炭化水素化合物処理での酸化反応（酸素雰囲気濃度に対する炭化水素化合物の初期濃度、 $\omega_0/p \sim 100$ ）と比べて、約 1 桁多量の Cl_2 ガスを必要とするため、 Cl_2 ガスの拡散が脱 OH 処理の律速過程となっている。拡散速度の速いシリカゲル（嵩密度が $\sim 0.6\text{g/cm}^3$ ）では塩素雰囲気中で 800℃x1h の処理でほとんど OH を除去することができる。
- (4) 発泡のない透明ガラス化には He のようなガラス中での拡散速度の速い雰囲気ガスが望ましい。

以上のような知見に基づき得られた無発泡シリカガラスロッドをコアとする光ファイバを試作、評価して高純度な合成石英と同等のシリカガラスが得られることを明らかにした。

第4章 大開口数光ファイバ用材料の探索

4.1 緒言

光通信用伝送路としての光ファイバには長期間の使用に耐え得る特性上の経時安定性が要求される。高石英系ガラスは低損失特性とともに耐候性ならびに光ファイバとしたときの機械的強度に優れており²³⁾ 光ファイバ用ガラスとしての主流を占めている。SiO₂ ガラスの耐候安定性をそのまま保ち得る添加量は添加物の種類にも依存するため正確に予想するのは難しい。これまで検討されている SiO₂-GeO₂ および SiO₂-PO_{5/2} ガラスはそれぞれ約 12 モル%、約 6 モル%添加ガラスが光ファイバとして用いられており、またクラッドとなる SiO₂ ガラスとの熱膨張の整合（熱膨張係数の差が約 $10 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 以下）を考慮すると、添加量は 20 モル%が上限と推定される。

本章では大開口数用ガラスとして二元系シリカガラスを取挙げ、添加量が 20 モル%以下で NA>0.5 とし得る添加材料の探索を行なった⁸⁸⁾。

4.2 二元系シリカガラスの探索指針

周期律表を表 4.1 に示す。元素欄の上から第 1 枠は酸化物の屈折率、第 2 枠は 4.3.2 節で概説するア・ア・アッペン法⁸⁹⁾で算出した $\text{SiO}_2\text{-MOn/m}$ で $\text{NA}=0.5$ となる添加量 (モル%)、第 3 枠はその報告値 () 内は外挿値) および第 4 枠は相形態を表わす。

SiO₂ に添加して光ファイバ用の二元系シリカガラスとし得る添加酸化物は次の 4 点を満足する必要がある。

- (1) SiO_2 ネットワーク中で安定に存在すること
- (2) 波長 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の光に対する
 - (a) 吸収損失が少ないこと
 - (b) 散乱損失が少ないこと
- (3) 二元系シリカガラスとしての耐候性が良いこと
- (4) 毒性が弱いこと

添加量が少ない場合は希ガスならびに酸化物が気体の元素を除き、ほとんどの元素が SiO_2 ガラス中に酸化物として添加し得ると考えられる。したがって、添加酸化物は主に (2) と限定される。

(a) に関し、光を吸収しやすい酸化物（むしろ元素）としては遷移元素が挙げられ、遷移元素とは原子の電子配置においてその外部電子配置が $(n-1)d^{1\sim 10} ns^{0\sim 2}$ のもの、すなわち (a) 最外殻が必ず s 殻であり、(b) その内側の d 殻の電子数が 10 未満である、または 10 であってもこのとき s 殻の電子数が 2 未満であるような電子配置をとるもの。言い換えると不完全な d 殻をもつ元素または不完全な陽イオンを生ずる元素であ

表 4-1 添加酸化物候補の一覧

I a	II a											III b	IV b	V b	VI b	VII b	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
1.64	1.73											1.46					
												-					
												-					
												Eut.					
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1.60	1.74											1.67	1.46	1.51			
												-	-	-			
												42	-	-			
		III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII a			I b	II b	Eut.		Eut.			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
1.61	1.84		2.5									1.9	1.61	1.76	1.76		
			12									42	54				
			(18)									Eut.	Eut.				
			Eut.														
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
1.64	1.87	1.91	2.15	2.82								1.6	2.0	2.08	2.18		
		17	10	(7.5)								16	15	13			
		(13)	(13)									(5)	18				
		2Ph.	Eut.	2Ph.													
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
1.64	1.95			2.74								2.13	2.31	2.42			
		13		11										8.5			
		2Ph.		(13)									Eut.				
				Eut.													

Gd	
2.1	←···· 酸化物の屈折率
····	←···· SiO ₂ - MO _{n/m} でNA =0.5 となる添加量 (ア・アッペン法の計算値)
····	←···· SiO ₂ - MO _{n/m} でNA =0.5 となる添加量 (報告値 () 内は外挿値)
2Ph.	←···· SiO ₂ - MO _{n/m} 相形態 ・ Eut. 共融 ・ 2Ph. 2相液相

る。遷移元素は錯体を作りやすく、その結晶場で分離した d 電子準位間の遷移によって光の領域に吸収を生じやすい。したがって、このような遷移元素ならびにその化合物は光ファイバ用の添加材料には適さない。

(2) の (b) に関し、光散乱の原因としては添加物の偏析・結晶化および相分離などガラスの不均質化が挙げられる。例えば表 3.1 の第 4 枠で 2Ph. として示した 2 相液相を有する $\text{SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ⁹¹⁾、 $\text{-Nb}_2\text{O}_3$ ⁹²⁾、 $\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ⁹³⁾ や $\text{-Y}_2\text{O}_3$ ⁹⁴⁾ 系などでは光ファイバに紡糸するときの加熱で 2 相分離する可能性がある。但しこのようなガラス系の不均質化はプロセスにも依存する。本章では (2) の (b) について考慮しないことにした。

(3) には、アルカリ金属酸化物が関係する。 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO などのアルカリ、アルカリ土類金属の酸化物は多成分系ガラスの主原料である。多成分系ガラスは光ファイバ用ガラスとしてこれまで検討がなされ、光ファイバの機械的強度や特性の耐候安定性に難点のあることが知られている⁹⁵⁾。

また (4) に関し、Te、As、Tl および Pb の酸化物を毒性の面から除いた。

以上述べた指針に基づき 16 種類、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、P、Sb、Bi、Y、La、Gd、Ti、Zr、Nb および Ta の酸化物を添加材に選んだ。これらのうち、光ファイバ用の添加材としてすでに知られている 4 種類 B、Al、Ge および P の酸化物については二元系シリカガラスとしたときの屈折率が低く大開口数用ガラスとし得ないため除外し、他の 12 種類について検討を行なった。ここで Y、La、Gd、Ti、Zr、Nb および Ta は遷移元素に属するが、酸化物とした場合に閉殻電子配置をとり、光を吸収しない可能性があり検討に加えたものである。

4.4 節にこれら酸化物を加えた二元系シリカガラス ($\text{SiO}_2\text{-MO}_{n/m}$; M は金属元素) の屈折率の測定結果を示す。以下の 4.3 節では実験に先立って行なった屈折率の推定方法を概説する。

4.3 二元系シリカガラスの屈折率の予測

4.3.1 屈折率の予測⁹⁶⁾

屈折率の計算には Lorentz-Lorenz の式がよく用いられる。

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N_0} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{3\varepsilon_0}{N_0} R_\infty \quad (4.1)$$

ここで、 α は分極率、 ε_0 は真空中の誘電率、 N_0 はアボガドロ数、 n は屈折率、 M は分子量、 ρ は比重、 R_∞ は分子屈折である。 R_∞ はガラスを構成する各イオンのイオン屈折の和 $R_\infty = \sum R_{\text{ion}}$ で表わされ、Randall らは各イオンに対するイオン屈折が一定の値を与えるとした。一方、Kordes は酸素イオンの結合状態が重要な役割りを演ずる、すなわち、 Si^{+4} 、 B^{+3} 、 P^{+5} およびその他の陽イオンはすべて一定のイオン屈折をもっているが、 O^{-2} のイオン屈折

だけはその結合形態によって異なると考えた。例えば、 $x_1\text{SiO}_2-x_2\text{MO}$ (x_1, x_2 はモル分率) の組成を有する二成分ガラスの分子屈折は MO が 0~66.7 モル%の範囲で、 $R=x_1[\text{Si}] + x_2[\text{M}] + 2x_2[\text{O}^{\text{Si,M}}] + (2x_1-x_2)[\text{O}^{\text{Si}}]$ で表わされる。 MO の代りに M_2O が入っているガラス系では $x_2[\text{M}]$ が $2x_2[\text{M}]$ になる。屈折率は $[\text{Si}]$ 、 $[\text{M}]$ の値および $[\text{O}^{\text{Si,M}}] = x_1K_1 + x_2K_2$ として、各ガラス組成系で求められている K_1, K_2 の値を用いて計算される。Stevens⁹⁷⁾ は Kordes と同じ考えの下に、Kordes が $[\text{O}^{\text{Si,M}}]$ および $[\text{O}^{\text{Si}}]$ で表わした酸素イオンに対するイオン屈折を架橋酸素および非架橋酸素の 2 種類のイオン屈折に別けて与えた。ここで架橋酸素とは $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ のごとくガラス網目構造を形成する酸素であり、例えば SiO_2 に Na_2O を添加していくと $-\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ のような Na と結合し網目構造に寄与しない非架橋酸素が増加する。

しかし、これらの屈折率とガラス構造ならびに組成の研究においても明確な理論的裏付けはなく、また、ほとんどが多成分ガラスの限られた組成に関するものである。同じく理論的な裏付けには欠けるが種々のガラス系の屈折率が算出し得る方法が提案されている。

アッペンは、多成分系ガラス中の各成分濃度による屈折率の変化を統計的に取扱い、各成分による屈折率の平均的な変化率を与えた⁸⁹⁾。以下にアッペン法を概説し、ついで 4.1 節で選択した添加材料について、アッペン法で求めた添加量と屈折率の関係を示す。

4.3.2 アッペン法⁸⁹⁾

対象となるガラスの性質が何等かの示強性質 g であると仮定する。示強性質 (例えば屈折率) は、そこに含まれる物質の量ではなくて、系の組成で決定される。示量性質 G は次式で示強性質 g と関係づけられる。

$$G = g(a_1 + a_2 + \dots) = g \sum a_i \quad (4.2)$$

ここで a_i は系の各成分のモル数である。一方、 G を

$$G = g_1 a_1 + g_2 a_2 + \dots = \sum g_i a_i \quad (4.3)$$

で示すと、 g_i は i 成分の部分性質を表わす。式 (4.2)、(4.3) から g は

$$g = \frac{\sum g_i a_i}{\sum a_i} = \sum g_i r_i \quad (4.4)$$

となる。ここで $r_i = a_i / \sum a_i$ であり、 g_i は全成分量を 1 モルとしたときの i 成分の部分性質となる。 g_i の数値は、被テスト成分の添加の影響による所定系の性質の変化を実験的に決定する方法で見出される。ここで、第 1 成分のモル比が他のすべての成分の割合が一定にとどまるように変化するとすれば g_1 の値は r_1 だけの関数とみることができる。このとき

$$g_1 = \frac{\partial G}{\partial a_1} = g + \left(\sum a_i \right) \frac{\partial g}{\partial r_1} \frac{\partial r_1}{\partial a_1} = g + (1 + r_1) \frac{\partial g}{\partial r_1} \quad (4.5)$$

で示される。特に $\partial g / \partial r_1 = 0$ のときは $g_1 = g$ となる。実用のため式 (4.5) は次の形であらわされる。

$$g_1 = g + (1 + r_1) \frac{\Delta g}{\Delta r_1} \quad (4.6)$$

多成分ガラス（ケイ酸塩ガラス）中のシリカ成分に関してはデータが多く、 g_1 の値は、(a) 二元系ガラス、(b) SiO_2 の量が系統的に変化するが他の酸化物間の割合が一定にとどまるような任意の三元系ガラスのデータから出発して式 (4.6) を用いて計算することができる。

簡単のため二元系 ($\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ 、M：アルカリ金属元素) を例にとり、 SiO_2 を第 1 成分、 M_2O を第 2 成分とする。 SiO_2 を r_1 および $(r_1 + \Delta r_1)$ (このとき M_2O 量 r_2 は $1 - \Delta r_1$ および $1 - r_1 - \Delta r_1$) 含む場合の屈折率 $g(r_1)$ および $(g(r_1) + \Delta g(r_1))$ から式 (4.6) を用いて $g_1(r_1)$ が計算される。同様にして第 2 成分である M_2O に対する屈折率の部分性質 g_2 が得られる。ここで g_1 は一般にガラス組成およびその濃度に依存する量となる。図 4-1 は SiO_2 の濃度 (含有量 r_1) に対する SiO_2 の部分性質 g_1 を示したものであり、縦軸は g_1 の差分 Δg_1 、横軸は r_1 である。図中の記号は M が Li (○印)、Na (□印)、K (×印)、Rb (△印) および Cs (+印) を表わしている。図 4-1 は $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$ の二元系を統計的にみた場合 SiO_2 の g_1 (図 4-1 の最下図縦軸 n_{SiO_2}) はその濃度 r_1 の減少とともに一定の割合で増加し元素 M の種類によらないことを示している。アッペン法の特徴は、このような統計的な処理で見出された、 g_1 の値が広いガラス系で成立することにあり、この方法で屈折率に止まらず、比体積、熱膨張係数なども算出可能である。

屈折率の部分値 g_1 を用いて算出すると添加量が 20 モル%以下では、屈折率が添加量に比例する直線で表わされる。算出に当っては SiO_2 、 TiO_2 の場合、その g_1 がその含有量によって (直線的に) 変化し、一定ではないことに注意する必要がある。4.2 節で選んだ元素 (酸化物) を加えた二元系シリカガラスの屈折率の計算値を表 4-1 の第 2 枠に示した。値は $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/m}$ として $\text{NA} = 0.5$ となる $\text{MO}_{n/m}$ の添加量をモル%で表記した。20 モル%以下の添加量で $\text{NA} > 0.5$ になると予想される添加材は Ga と Gd (g_1 の値が示されてないため算出不能) を除いた Bi、In、La、Nb、Sb、Sn、Ta、Ti、Y および Zr の酸化物が挙げられる。このうち、Nb、Sb、Ta、Ti および Zr の酸化物についてはコーニング特許⁹⁸⁾、また SnO_2 は文献⁹⁹⁾ にデータが報告されている。この値を表 4-1 の第 3 枠に示した。

屈折率と同様に熱膨張係数がアッペン法で算出できる。熱膨張の部分値が得られている Sb、Ga、Sn および Zr 添加ガラスの計算結果を図 4-2 に示す。Sb 添加ガラスが幾分大きな熱膨張係数である他は十分光ファイバ構造とし得る熱膨張係数と言える (SiO_2 の熱膨張係数 $5 \times$

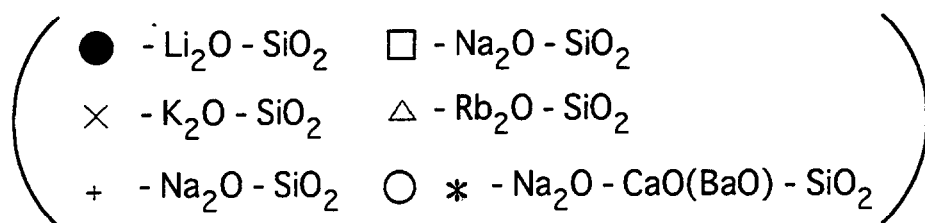
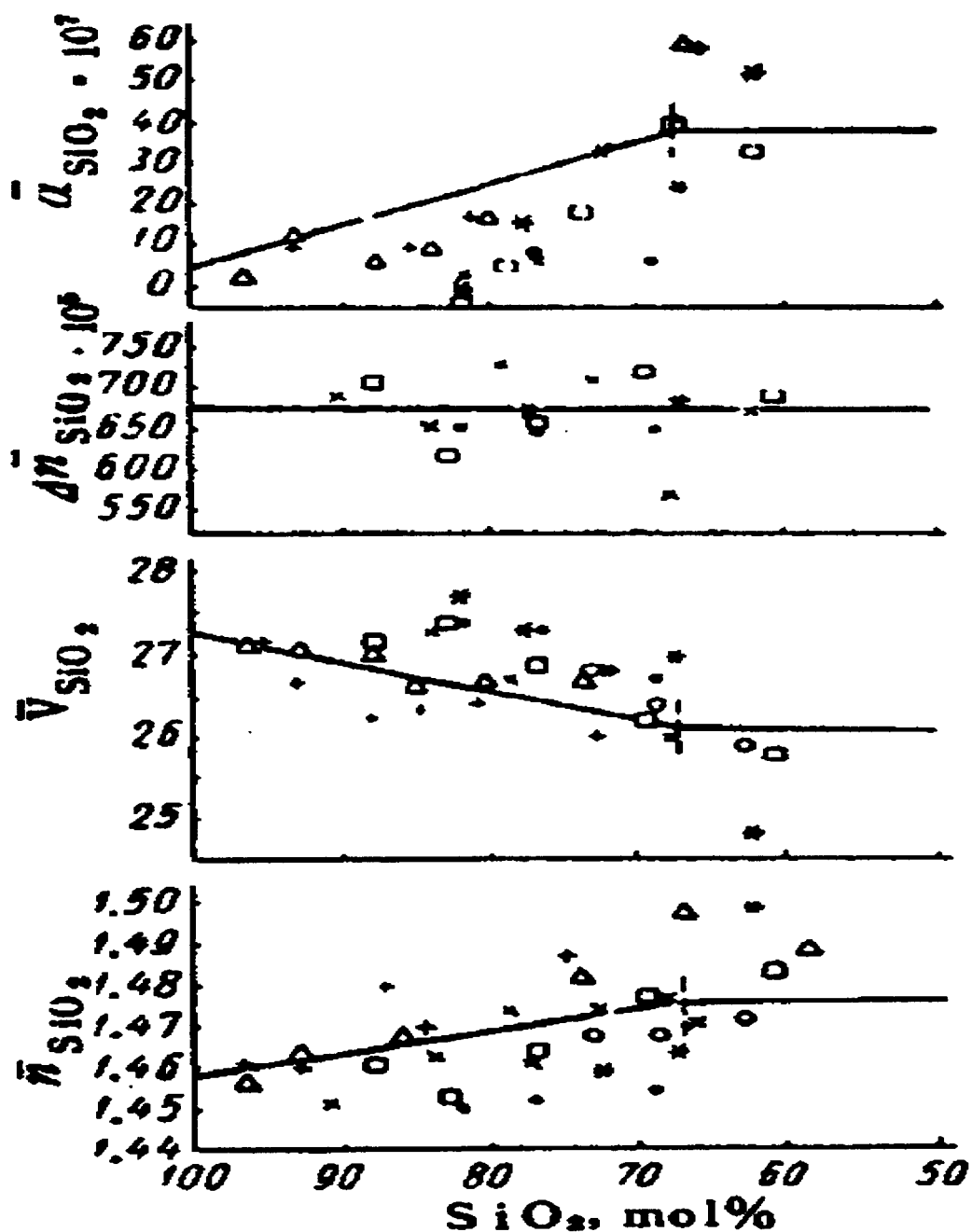


図4-1 ケイ酸塩ガラス内のシリカの部分性質(g_1)の変化

A. A. Appen, The Chemistry of Glass (Japanese edition)
(Nisso-Tsushinsha, Wakayama, 1974) p. 144.

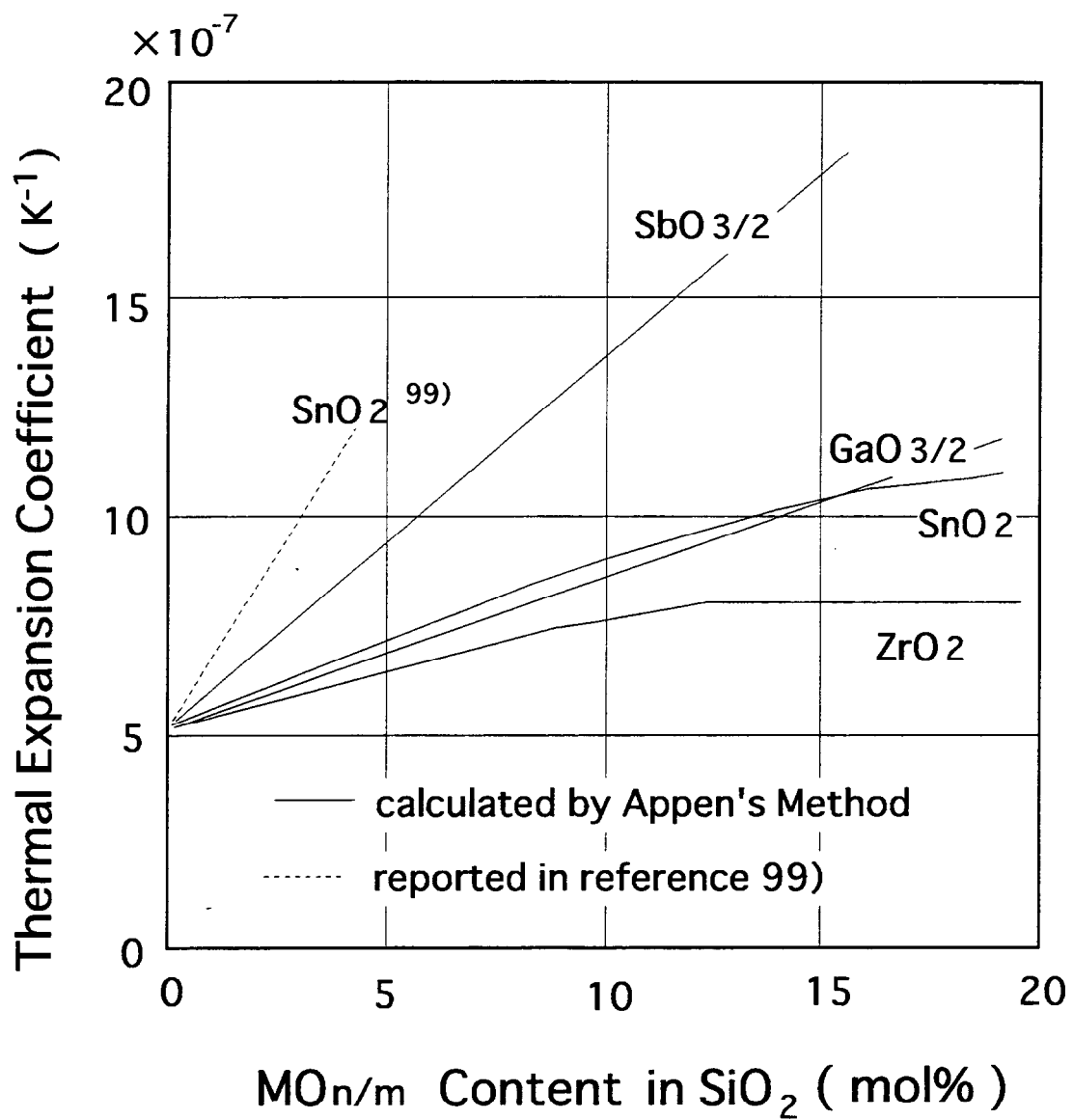


図4-2 SiO_2 - $\text{MO}_{n/m}$ ガラスの熱膨張係数

10^{-7}K^{-1} に対して約 $15 \times 10^{-7}\text{K}^{-1}$ 以下)。

以上述べた屈折率ならびに熱膨張係数の調査結果からは大開口数光ファイバ用ガラスとしては $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 、 -SnO_2 、 $\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 -TiO_2 、 $\text{-Y}_2\text{O}_3$ および -ZrO_2 系ガラスが挙げられた。但し、この他に光ファイバの伝送損失特性の面から、結晶化などによる散乱損失がない材料でなければならない。以下、4.4 節にこれら材料の結晶化の有無および屈折率の測定結果を述べる。

4.4 二元系シリカガラスの合成とその評価

前章で述べた基準で選択した添加元素を含む $\text{SiO}_2\text{-MO}_{n/m}$ 二成分系ガラスにつき、(1) ゲルの作製方法およびその焼結ガラス化、ならびに、(2) 得られたガラスの結晶化の有無および屈折率を調べ、大開口数光ファイバ用ガラス材料としての評価を行なった。4.4.1 にガラスの合成方法を、また 4.4.2 および 4.4.3 節に合成したガラスの評価結果を述べる。

4.4.1 ゲルの作製とその焼結ガラス化

4.4.1.1 添加物を含むゲルの作製法

添加物を含むゲルを作製する上で SiO_2 の場合と異なる主な点は、添加物元素のアルコキシドの加水分解速度が極めて速く、添加物元素を含む沈澱を生じ易いことである。したがって、溶液を混合するときの順序や方法に工夫を要する。このため、添加物を含むゲルの作製においても、 SiO_2 ゲルの作製手法を基本としたが、加水分解反応の速いものについては反応を緩和すべくアルコール希釈量をふやし、かつ加水分解水の量を少くした。この場合の水は加水分解の最小必要量とし、 $\text{S/H/C}=1/2/9$ に添加元素のアルコキシドの加水分解に必要な量(少量)を加えた。表 4-2 はゲルの作製方法、作製過程での状況、 S/H/C を示したもので、また用いた原料の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、アルコールおよび水への溶解性をまとめて表 4-3 に表わした。以下では SiO_2 の場合との相違、ゲル作製上の現象ならびに注意点についてのみ述べる。

(1) Bi, In, La, Y

$\text{In}(\text{OCH}_3)_3$ (白色粉末)、 $\text{Bi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ (黒色ペースト状)、 HfO_3 (黒褐色の粉末) および $\text{La}(\text{OCH}_3)_3$ (白色粉末)、 $\text{Y}(\text{OCH}_3)_3$ (白色粉末) のアルコキシドはいずれも難溶性固体であり、本実験では溶解の条件が見出せず、ゲルを作製できなかった。

(2) Ga, Gd

Ga, Gd とともにアルコキシドが入手できず、硝酸塩 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を原料とした。ともにアルコール、水に可溶であり、ゲル作製上の問題点はなかった。

(3) Nb

表4-2 各種添加物を含むゾル液の作製方法

添加元素 と添加量 (mol%)	ゾル液の作成手順	状況ならびに沈殿物の有無	S/H/C
Ga (2)	(1)ビーカ中にGa(NO ₃) ₃ ; 0.3gをメタノール9ccに溶解 (2)(1)にSi(OCH ₃) ₄ ; 7.6gを添加混合 (3)(2)にアンモニアでpH11.0に調製した純水2ccを混合	・透明液体 ・変化なし ・変化なし	1/2/4.5
Gd (2)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 7.6gをビーカに分取 (2)(1)にGd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O ; 0.46gを添加 (3)(2)にメタノール9ccを添加混合 (4)(3)に純水3.6ccを混合	・Gd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ Oが溶解 ・透明液体	1/4/4.5
Nb (2)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 7.6gをビーカに分取 (2)(1)にNb(OC ₄ H ₉) ₅ ; 0.5gを添加 (3)(2)にメタノール9ccを添加混合 (4)メタノール9ccと純水2ccを混合 (5)(3)に(4)の11ccを滴下混合	・粘性大きなNb(OC ₄ H ₉) ₅ 液体の表面が白色化 ・混合攪拌で白色部分は透明化 ・透明溶液、但し若干の針状物あり	1/2/9
Sb (18.2)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 7.6gをビーカに分取 (2)(1)にSb(OC ₂ H ₅) ₃ ; 2.9gを添加混合 (3)(2)にエタノール11ccを添加混合 (4)エタノール26ccと純水4ccを混合 (5)(3)に(4)の15ccを滴下混合	・白色沈殿生じ数分の攪拌で沈殿物溶解 ・変化なし ・白濁あり	1/2/9
Sn (10)	(1)Sn(OCH ₃) ₄ ; 1.35gを0.1規定のNaOH水溶液29cc中で加熱(60℃)溶解 (2)(1)に純水41ccを添加混合 (3)(2)にメタノール13ccを添加混合 (4)(3)にSi(OCH ₃) ₄ ; 7.6gを添加混合	・透明液体、容器壁面から気泡の発生あり	1/30/4
Ta (12)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 7.6gをビーカに分取 (2)(1)にTa(OC ₂ H ₅) ₅ ; 2.8gを添加混合 (3)(2)にメタノール9ccを添加混合 (4)メタノール9ccと純水2ccを混合 (5)(3)に(4)の11ccを滴下混合	・淡黄透明溶液 ・変化なし ・変化なし ・透明混合液(但し全量滴下混合時間が1時間以内の時は白濁する)	1/2/4.5
Ti (10)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 7.6gをビーカに分取 (2)(1)にTi(OC ₄ H ₉) ₄ ; 1.9gを滴下混合 (3)(2)にメタノール9ccを混合 (4)(3)に純水2ccを滴下混合 この手法で2、5、15モル%のドーピング可能	・黄褐色の透明溶液 ・同上(変化なし) ・同上(変化なし)	1/2/4.5
Zr (15)	(1)Si(OCH ₃) ₄ ; 15.2gをビーカに分取 (2)(1)にZr(OC ₄ H ₉) ₄ ; 6.8gを滴下混合 (3)(2)にメタノール18ccを混合 (4)(3)に純水4ccを滴下混合	・半透明状(白濁沈殿あり) ・白濁 ・0.6cc滴下で白濁、その後、半透明黄褐色に変化(若干の沈殿物あり)	1/2/4.5

* S/H/C = Si(OCH₃)₄ / H₂O / CH₃OH or C₂H₅OH

表4-3 実験で用いた原料の溶解特性

原料化合物	室温での状態	溶解の可否			
		Si(OCH ₃) ₄	R - OH	H ₂ O	その他
Bi(OC ₄ H ₉) ₃	黒色ペースト状	×	▲C4 ●C1,C2,C3	×	-----
Ga(NO ₃) ₃ H ₂ O	白色粉末	●	○	○	-----
Gd(NO ₃) ₃ 6H ₂ O	白色粉末	●	○	○	-----
HBiO ₃	黒褐色の固体	●	●	●	NH ₄ OH(0.1N)に不溶
In(OCH ₃) ₃	白色粉末	●	▲	×	ベンゼン、トルエンに不溶
La(OCH ₃) ₃	白色粉末	●	●		-----
Nb(OC ₄ H ₉) ₅	褐色粘稠性の液体	●	○	×	-----
Sb(OC ₂ H ₅) ₃	淡黄色の液体	○	○C2 ×C1,C3,C4	×	-----
Sb(OC ₄ H ₉) ₃	淡黄色の液体	○	×	×	-----
Sn(OCH ₃) ₄	白色粉末	●	●	●	NH ₄ OH, NaOH(0.1N)に一部可溶
SnHPO ₄	白色粉末	●	●	●	NaOH(0.1N)に一部可溶
Ta(OC ₂ H ₅) ₅	淡黄色の液体	○	×C1	×	-----
Ta(OC ₄ H ₉) ₅	淡黄色の液体	○	○	×	-----
Ti(OC ₄ H ₉) ₄	褐色粘稠性の液体	○	○	×	-----
Y(OCH ₃) ₃	白色粉末	●	●	●	-----
Zr(OC ₄ H ₉) ₅	褐色粘稠性の液体	○	○	×	-----

R ; アルキル基

C1 ; CH₃OH

C2 ; C₂H₅OH

C3 ; C₃H₇OH

C4 ; C₄H₉OH

○可溶

▲僅かに可溶

●不溶

×固形可合物形成

$\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ を $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ に添加すると粘性の大きな $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ の表面が白色化するがメタノールを添加混合すると透明な液体となって溶解する。Ta の場合と同じ手法でゲルは作製できる。

(4) Sb

$\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ は極めて加水分解し易く、かつアルコールに対してもエタノールの他は沈澱を生じるためゲル作製が難しい。加水分解水を加えるときに生じた沈殿物は長時間の攪拌で溶解した。

(5) Sn

$\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ (白色の粉末) の加水分解は極めて緩まんに進行し取扱は容易である。但し、溶媒、水に溶けず、 NaOH 水溶液に一部溶解するのみであり、原料の溶解にゲル作製上の難点がある。また SnHPO_4 (白色粉末) の場合においても溶解が困難であった。

(6) Ta

$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ と水の加水分解反応は比較的速い。またメタノールで希釈した加水分解水の滴下速度が速いとただちに白濁ゲル化するため、4~5 時間かけて滴下する必要がある。

(7) Ti

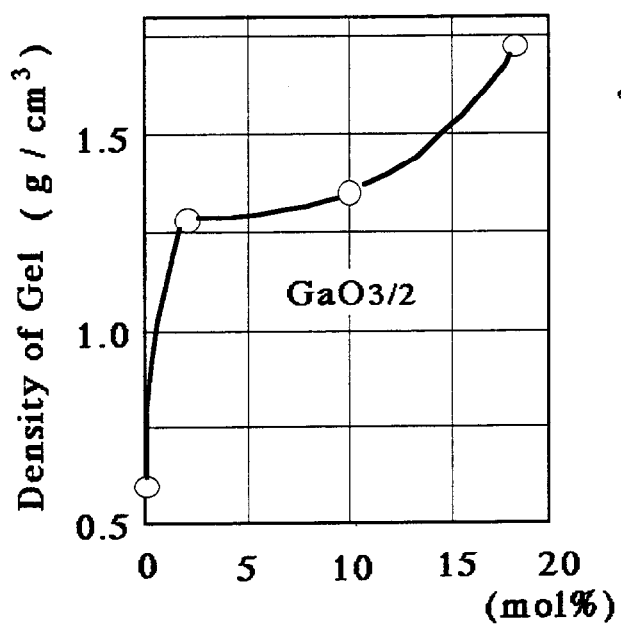
特に問題なし

(8) Zr

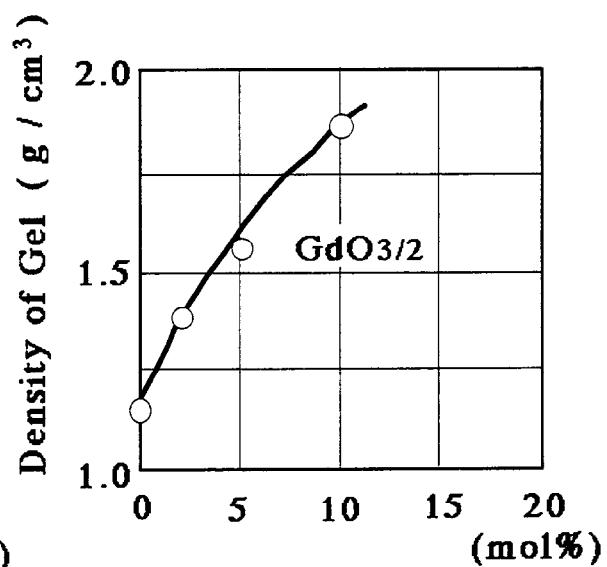
$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の加水分解反応は比較的速く、またメタノール中で少量ではあるが沈澱が形成された。表 4.2 に示したゲル作製法で原料の混合過程で白濁したが、アルコール (ノルマルプロパノール) と $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の混合液に $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ を添加後、アルコールで希釈した水を加えると白濁しないことがわかった。但し、ノルマルプロパノールを用いたこの場合においても若干の沈澱が生じていた。

作製したゲルの嵩密度と添加量の関係を図 4-3 に示す。添加元素によって嵩密度はいろいろな変化の形態を示す。とくに Ga、Ta、Ti、Zr では少量添加 (5 モル%以下) したところで急激に変化しており、添加元素のアルコキシドが加水分解反応ならびにゲル化過程に影響していることは明らかである。

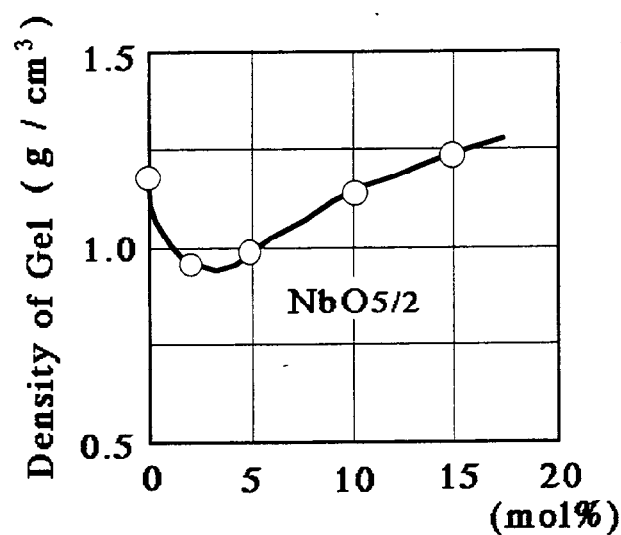
SiO_2 の場合は細孔の大きなゲル、すなわち高密度の低いゲルの方が容易に脱水処理ならびに透明ガラス化できる。光ファイバに線引きするときの温度 (約 2000℃) で発泡しない良質なガラスを得るためには、原料液の混合比、加水分解水の pH ならびに乾燥温度など、添加元素に適合した高密度の低いゲル作製条件を求める必要がある。



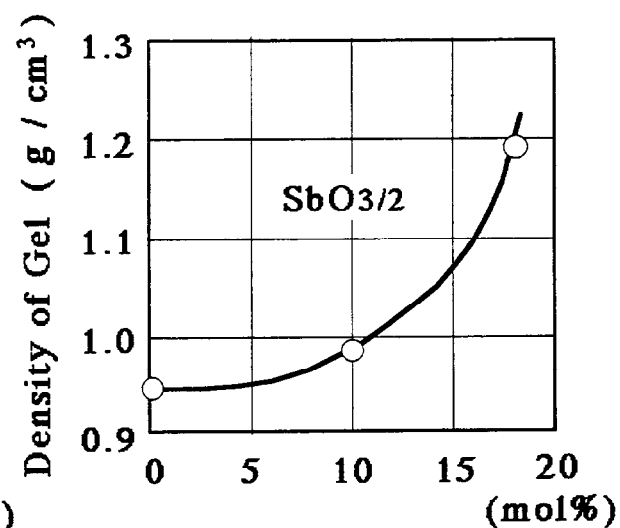
GaO_{3/2} content in SiO₂



GdO_{3/2} content in SiO₂

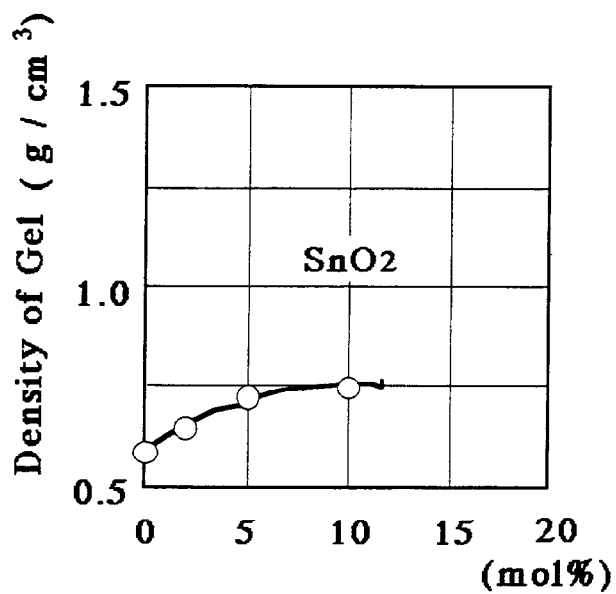


NbO_{5/2} content in SiO₂

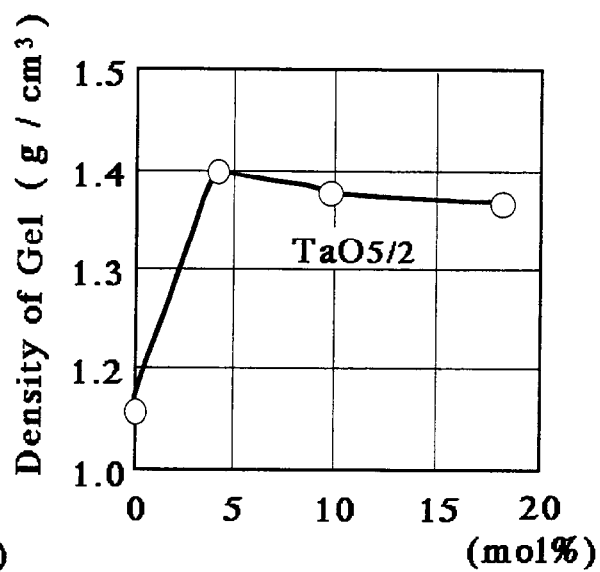


SbO_{3/2} content in SiO₂

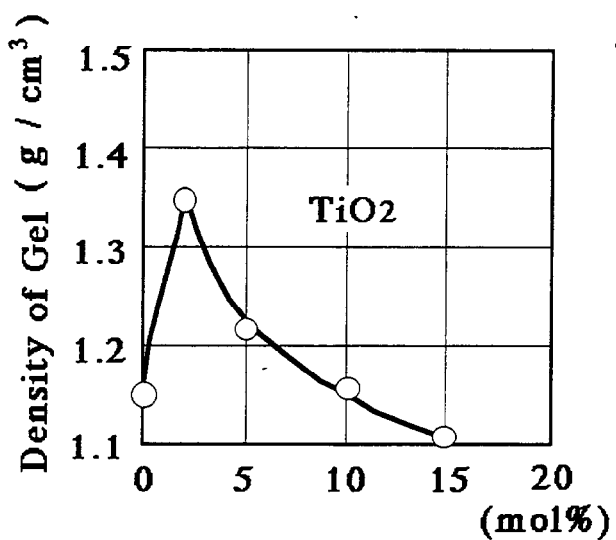
図4-3 SiO₂ - MO_{n/m} ゲルの MO_{n/m} 添加量と嵩密度の変化 (1)



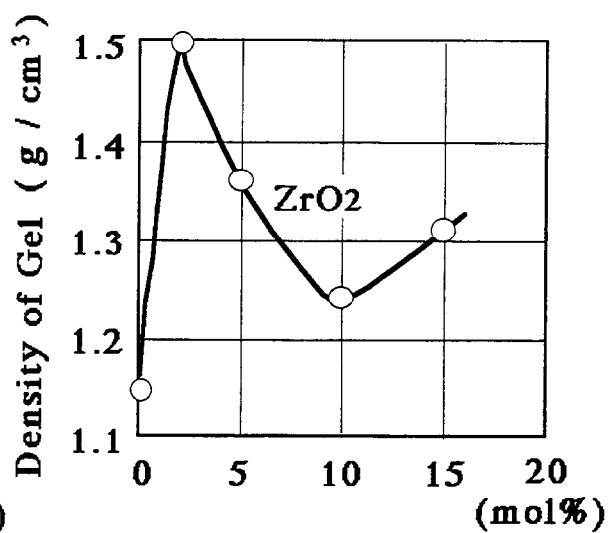
SnO₂ content in SiO₂



TaO_{5/2} content in SiO₂



TiO₂ content in SiO₂



ZrO₂ content in SiO₂

図4-3 SiO₂ - MO_{n/m} ゲルの MO_{n/m} 添加量と嵩密度の変化 (2)

4.4.1.2 ゲルの焼結ガラス化

乾燥した多孔質ゲルは加水分解残留物であるアルコールおよび水を多量に吸着しており、これら吸着物の除去がゲルの焼結には必要となる。アルコールなどの炭化水素化合物をガラス内に取込むと、ガラスは炭素によって黒化し、また含有する水とともに発泡の原因となる。

図 4-4 に SiO_2 ゲルで得られた吸着物の処理ならびにゲルの焼結条件を示した。本実験では合成したガラスの屈折率評価に主眼を置いたため、 Cl_2 ガスによる脱水^{45,100)} (図 4-4 では脱 OH) 処理を行わずに焼結ガラス化した。ゲルの焼結は、(a) 700 °C まで O_2 あるいは O_2/He (流量 ; それぞれ 3、3/5 $\mu\text{m}^3/\text{s}$) 中で昇温、ついで、(b) 雰囲気 O_2/He あるいは He (流量 ; それぞれ 3/5、5 $\mu\text{m}^3/\text{s}$) にして 1100 °C まで加熱して行なった。このときの昇温速度は 3~5 °C/s である。添加物を含むゲルならびにその焼結後のガラスのようすを表 4-4 に示す。Gd、Nb および Sn 含有ガラスを除き、比較的透明なガラスが得られた。ここで Ti および Zr 含有ガラスの黒化や発泡は上述した未処理の吸着アルコールによるものであり、適正な条件で焼結すれば透明なガラスにし得ると考えられる。一方、 SiO_2 - Nb_2O_5 、 SiO_2 - SnO_2 系では白色・不透明なガラスとなっており、これがガラス中の結晶性物質によるものであれば光ファイバ用のガラスとして不適當である。ガラスの結晶化に関しては次節に述べる。

表 4-4 に示した添加ガラスには 12 モル%の Ta および 10 モル%の Ti 添加ガラスを除きすべて割れが生じていた。割れは主として焼結の上記 (a) の処理段階で生じており、ゲルに吸着したアルコールなどの炭素化合物を取除く酸化反応に起因すると考えられる。図 4-5 はゲルの外径の処理温度による変化を示した一例であり SiO_2 - TiO_2 ゲルの結果である。300~400 °C の処理温度でゲルの外径が急激に収縮することがわかる。この収縮は炭素化合物が除去されるとき酸化反応に基づき、この急激な収縮に伴う歪みでゲルが割れるものと考えられる。本実験で使用した添加元素のアルコキシド (表 4-2 参照) は炭素数の多いエトキシドやブトキシドであり、とくにブトキシドの場合は加水分解反応で生成されるブタノールの蒸気圧が低いいため乾燥ゲルの細孔内に残留しやすい。このため残留したブタノールなど、炭化水素化合物の酸化反応に基づくゲルの外径変化は SiO_2 ゲルの場合と比べ大きく、ゲルが割れやすいと解釈できる。加熱処理過程でのゲルの割れに関しては、これまでプロパノールやブタノールを溶媒として作製した SiO_2 ゲルが加熱処理の過程で割れやすく、一方、加水分解水の pH を調整して作製したものはほとんど割れないことが見出されている⁴⁵⁾。添加物を含むゲルにおいても焼結過程での割れを防止するゲルの作製条件ならびに適正な焼結条件を求める必要がある。

4.4.2 ガラスの屈折率

ガラス中の添加物含有量と屈折率の関係を図 4-6 に示す。横軸は ICPS 法 (Induction Coupled Plasma-activated Spectroscopy) で分析した添加物の含有量、縦軸はベッケ法で

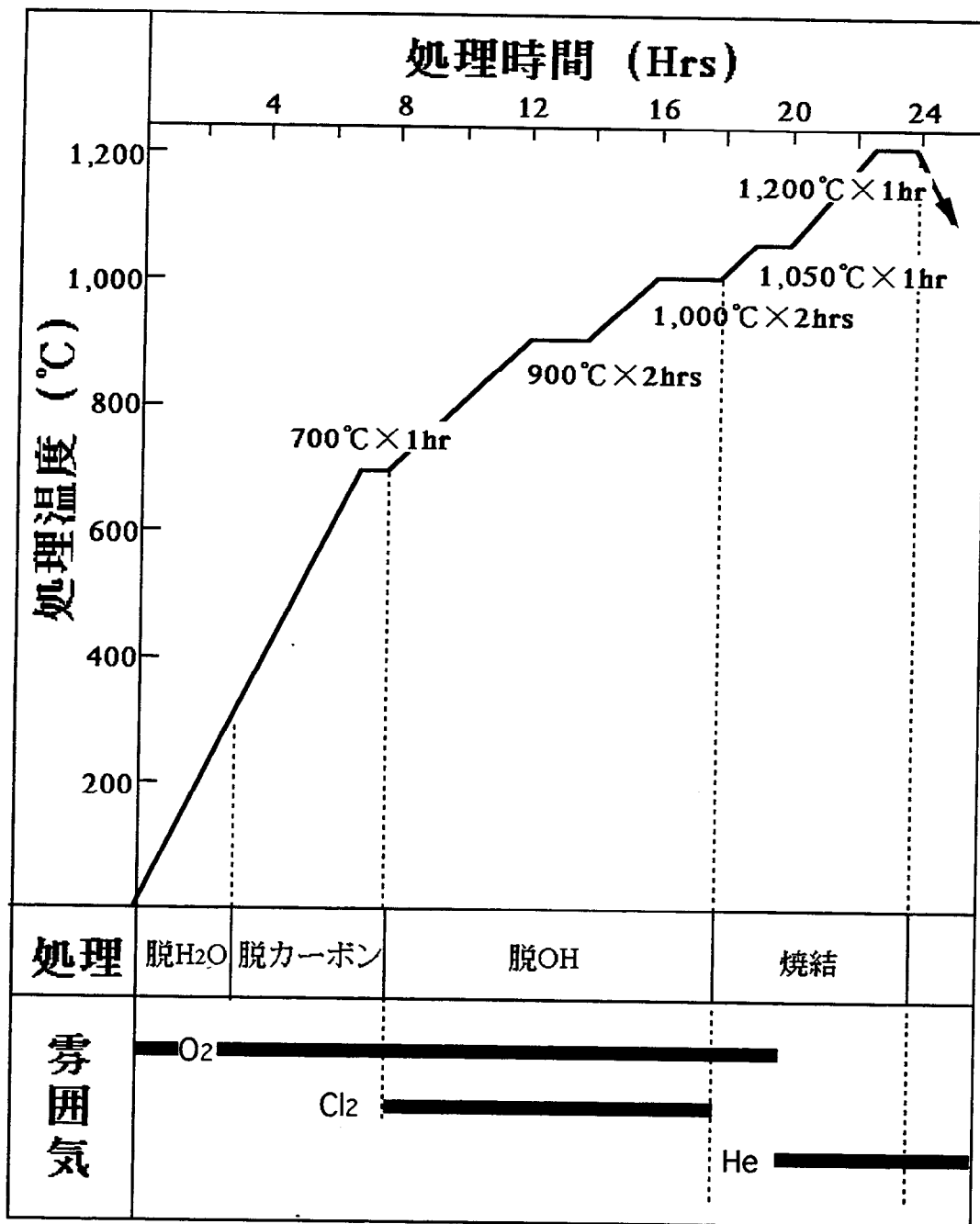


図 4-4 ゼル・ゲルプロセスにおける熱処理工程
(昇温プログラムの一例)

表4-4 添加物含有シリカゲルと焼結後のガラスの性状

添加 元素	2 mol%		5 mol%		10 mol%		15mol%	
	ゲル	ガラス	ゲル	ガラス	ゲル	ガラス	ゲル	ガラス
Ga	○	○	○ (10)	○	○(20)	▲ (クラックに より白色)	----	----
Gd	○	▲ (発泡)	▲ (淡黄乳濁)	○	○	● (白色)	○	● (白色)
Nb	○	● (白色)	○	● (白色)	○	● (白色)	○	● (白色)
Sb	○	○	○	○	○	▲ (乳濁)	----	----
Sn	● (白色)	● (白色)	● (白色)	● (白色)	● (白色)	● (白色)	----	----
Ta	○	○	○	○	○(12)	○	(18.2) ▲ (乳濁)	○
Ti	○ (褐色)	▲ (発泡)	○ (褐色)	▲ (発泡)	○ (褐色)	▲ (発泡)	○ (褐色)	○
Zr	○ (褐色)	● (黒色)	○ (褐色)	● (黒色)	○ (褐色)	○	○ (褐色)	○

	ゲル	ガラス
○	ゲル状半透明	透明
▲	異物含有乳濁	半透明
●	不透明	不透明
()	括弧内数字は配合添加量 (mol%)	

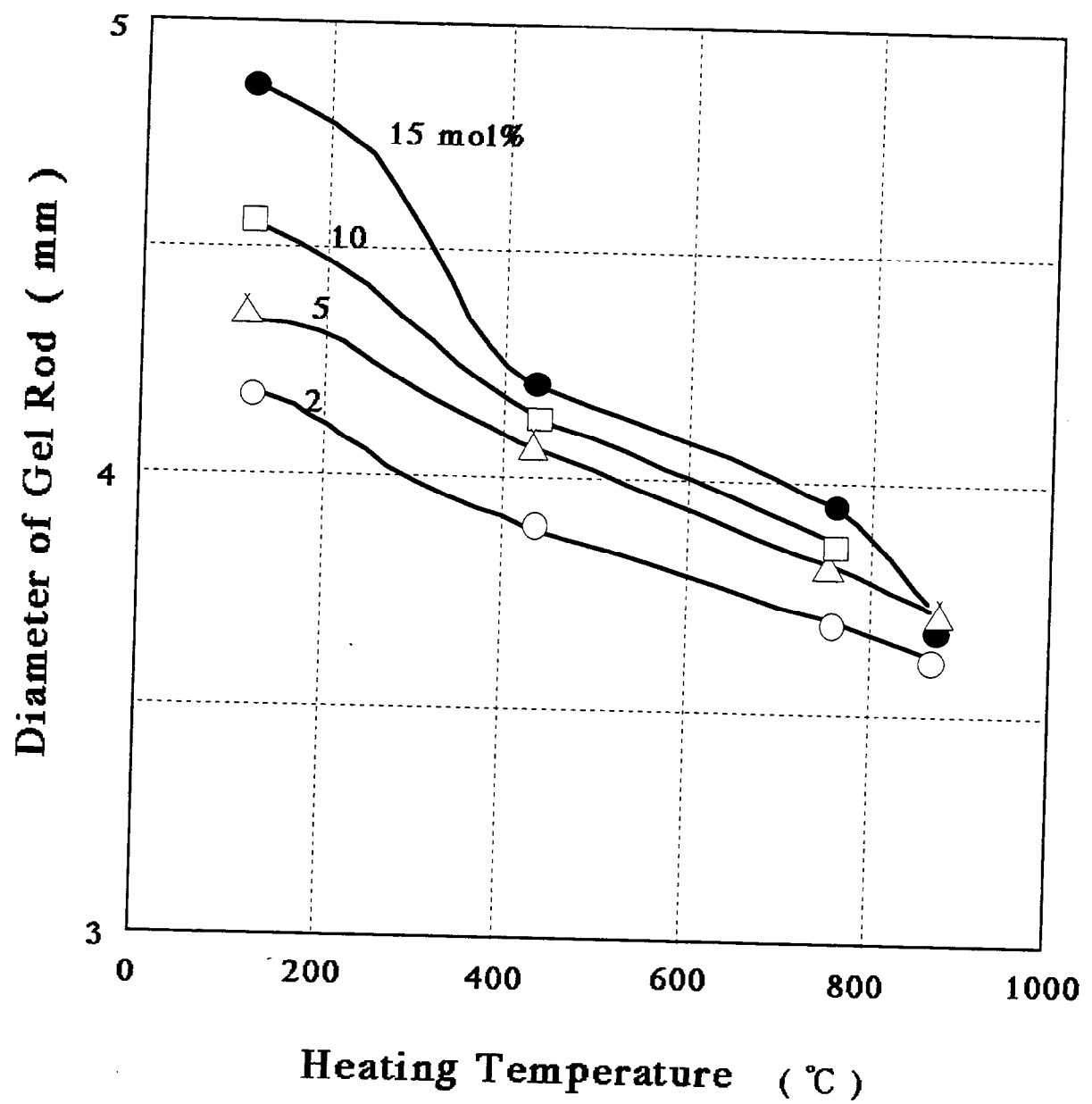


図 4-5 $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ ゲルロッド外径の加熱収縮曲線

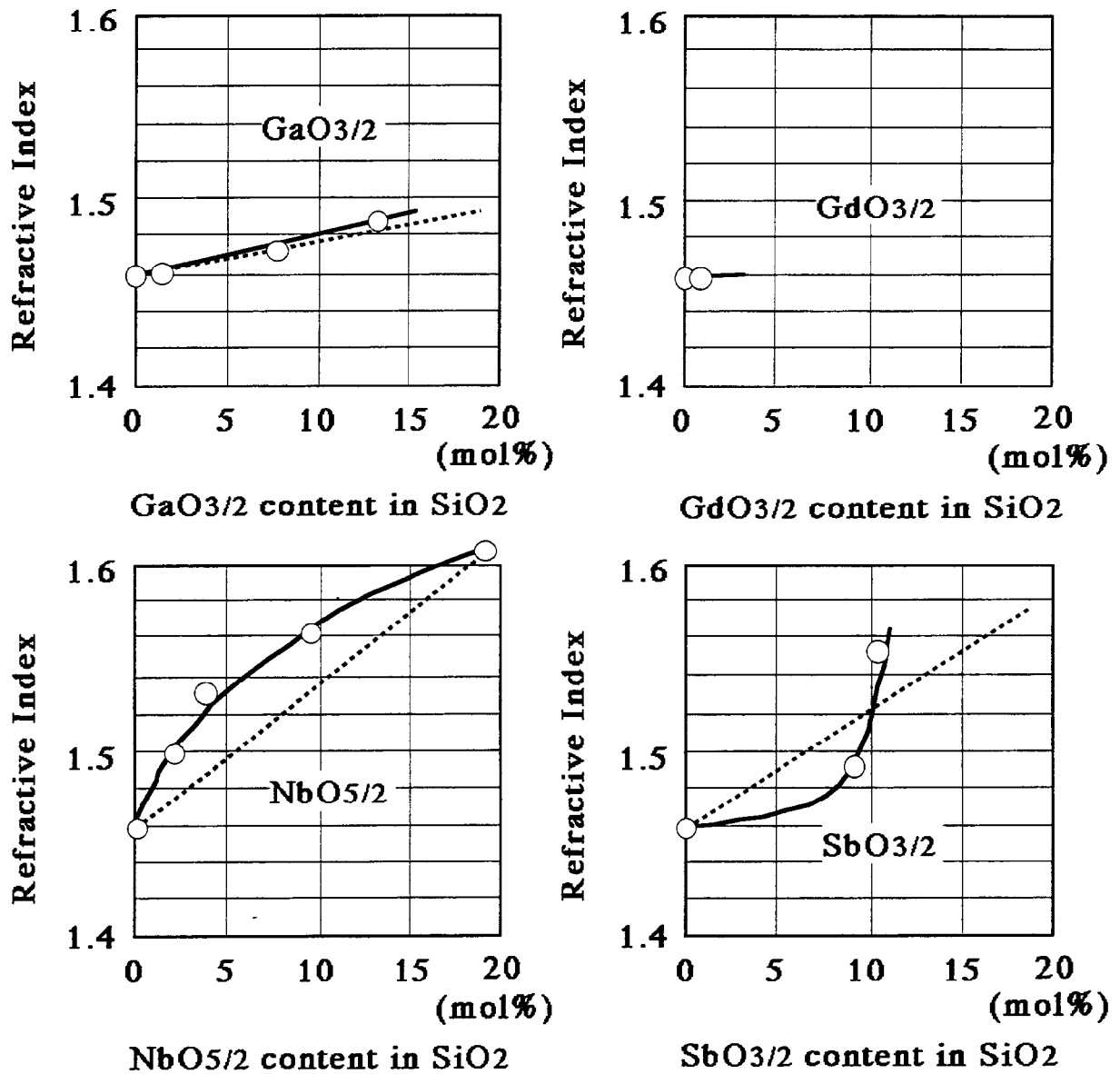


図 4-6 SiO₂ - MO_{n/m} ガラスの MO_{n/m} 添加量と屈折率の変化 (1)

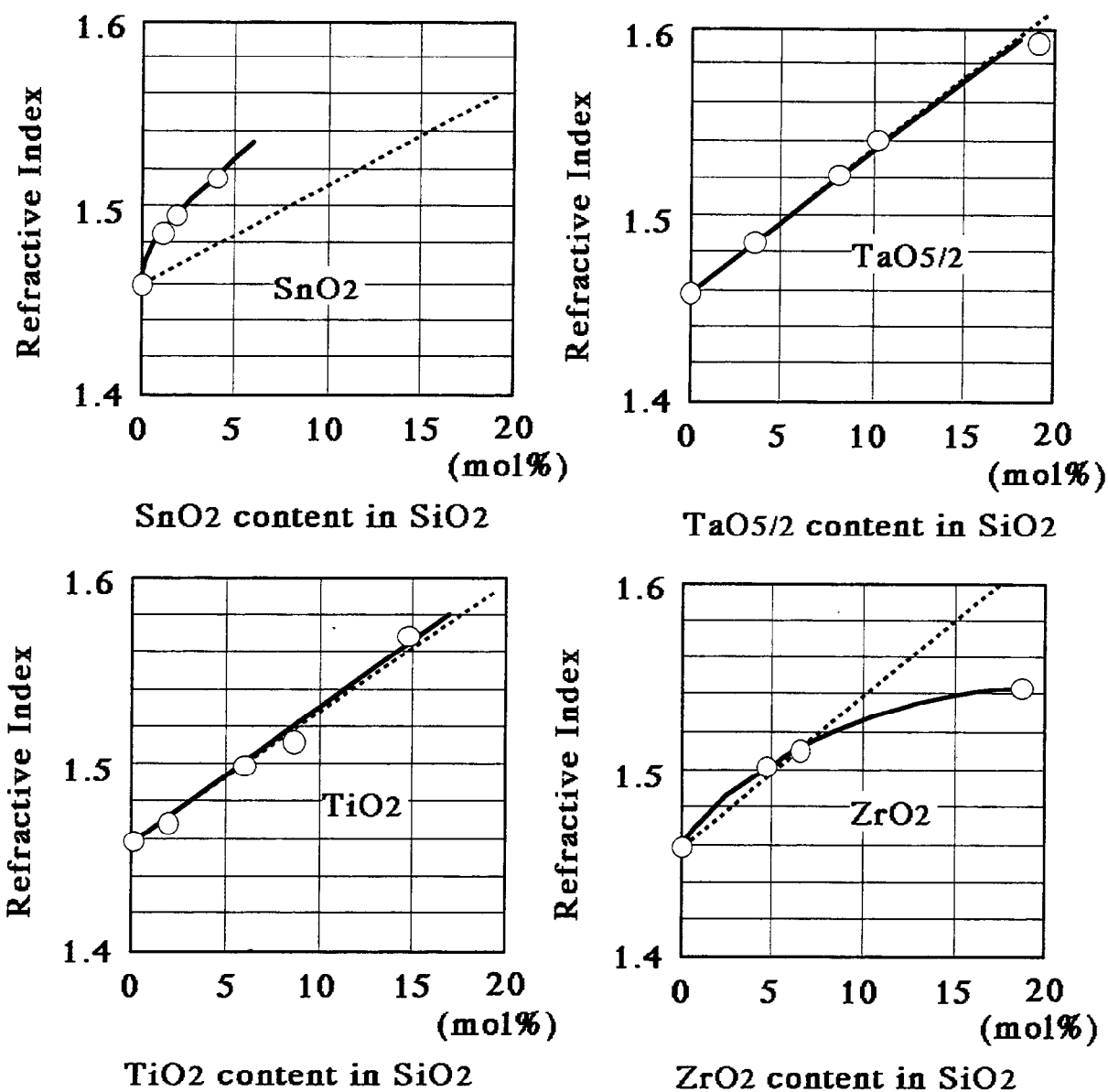


図 4-6 $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/m}$ ガラスの $\text{MO}_{n/m}$ 添加量と屈折率の変化 (2)

測定した屈折率を表す。ベッケ法とは微粒に粉碎したガラス粒子と屈折率が既知の液体（屈折率調整液）との間で見られるベッケ線を観察し、ベッケ線が消えたときの屈折率調整液の屈折率から屈折率を知る方法である。波長 590nm（NaD 線）の光で測定した。測定精度は通常±0.1%であるが白濁、結晶化したものではこれより大きい。なお、図 4-6 の実線は測定値、破線は 4.3 節で述べたアッペン法で求めた屈折率の計算値である。図 4-6 から、Nb、Sb、Sn、Ta、Ti および Zr の酸化物が添加量 20 モル%以下で $NA > 0.5$ にし得る添加材であることがわかる。一方、 Ga_2O_3 を添加したガラスは添加量に対する屈折率の増分が小さく、Gd の場合はガラス中に Gd_2O_3 がほとんど含有されていない。また SnO_2 については 4.4.1.1 節で述べたように Sn 含有ゲルの作製が極めて困難であり、添加量に対する屈折率の増加は大きいものの、現段階では高 NA 材料に適さないと考える。図 4-7 はゲル中の添加物含有量の分析値と配合値の関係を示したもので、横軸が配合、縦軸が分析値である。図 4-7 は配合値と分析値がほぼ一致しており、原料として加えた添加物がゲルにほとんどすべて含有されることを示している。とくに焼結後のガラス中にほとんど含有されなかった Gd_2O_3 においても、ゲルの状態では Gd_2O_3 が添加されている。このことから Gd_2O_3 はゲルを加熱焼結する段階で飛散したことがわかる。加熱焼結による添加物の含有量の変化を表わしたのが図 4-8 である。Nb、Ta 添加ガラスを除き、他は焼結過程で添加物の蒸発などによる減少が見られ、特に Sn、Zr 添加ガラスで著しいことがわかった。

屈折率の計算値（図 4-5 の点線）は SiO_2 - $SbO_{3/2}$ 、 $-SnO_2$ および $-ZrO_2$ 系ガラスで実測値と若干異なっているものの他は良く一致している。アッペン法での屈折率の推定値が多成分ガラスのデータから統計的に求められた値としては実測値とかなり良い一致を示しており、アッペン法は 4.3 節で述べたように理論上の確証に欠けるものの、ガラス特性を推定する上で、簡便で汎用性のある手法と考える。

4.4.3 ガラス中の結晶性物質の有無

1100 °Cで焼結した添加物ガラスの結晶性を粉末 X 線法で調べた。結果を前節で得られた $NA=0.5$ （屈折率にして 1.54）を与える添加量とともにまとめて表 4-5 に示す。結晶性物質の存在が認められた Nb、Sn、Ta 添加ガラスのうち Nb、Sn ではガラスが白色しており、強い散乱体の存在を示した。X 線回折の結果と合わせると、この散乱体は結晶性物質によるものと考えられる。とくに Nb は SiO_2 と外観の類似した良質な半透明ゲルが得られており、焼結後の急峻な X 線ピークから SiO_2 - Nb_2O_5 系は結晶化し易いガラス系のように思われる。一方、Ta では極めて透明なガラスが得られていること、X 線のピークがブロードかつ認められた結晶が hexagonal Ta_2O_5 であることから、ゲルの状態で偏析した Ta_2O_5 の加熱による結晶化と考えられる。したがって、プロセスの改善で結晶性 Ta_2O_5 を含まない SiO_2 - Ta_2O_5 系ガラスの合成も可能と考えられる。

割れのないガラスが得られた Ta および Ti 添加ガラス（配合添加量がそれぞれ 12 モル%

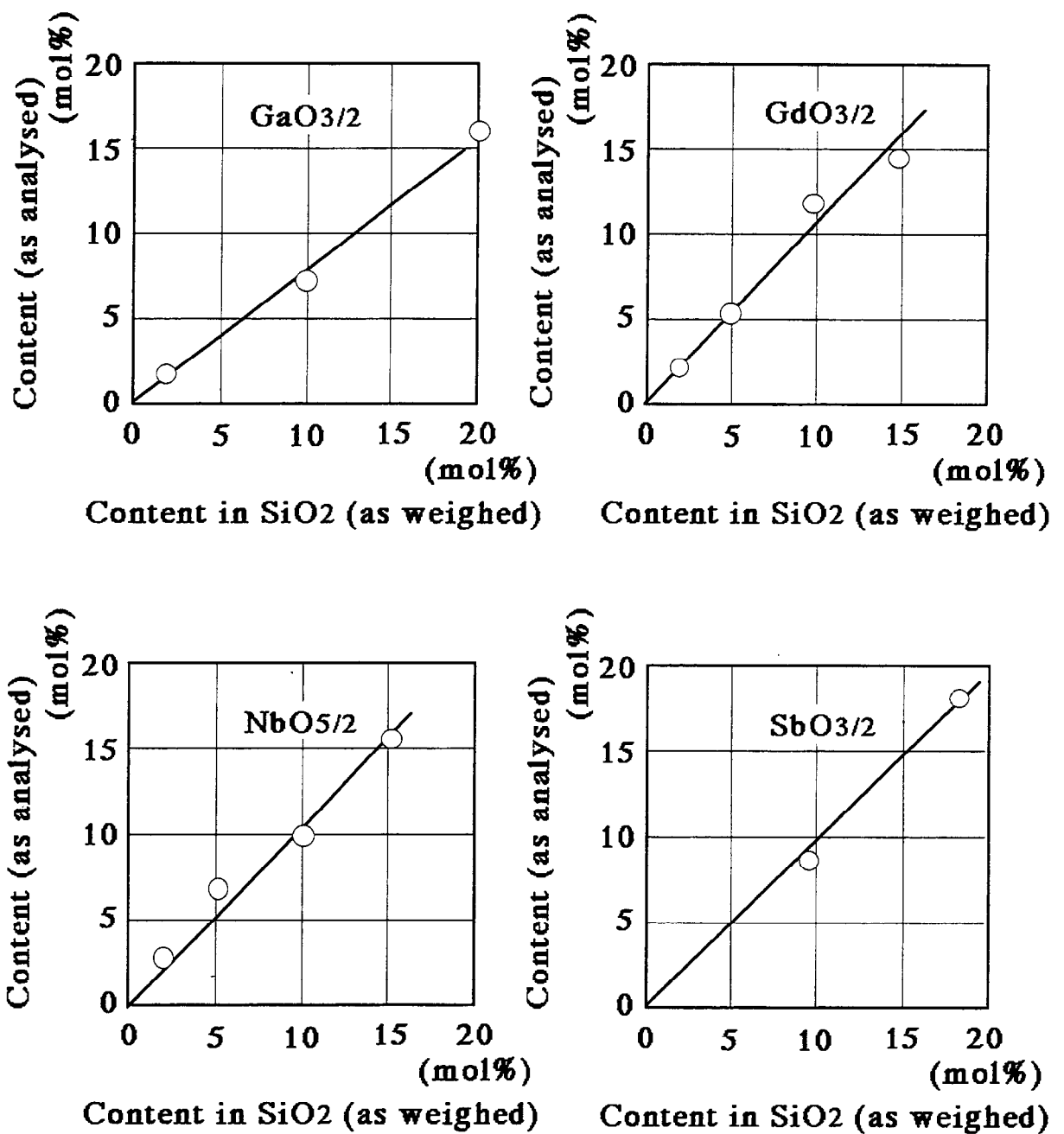


図 4-7 SiO₂ - MO_{n/m} ゲルの MO_{n/m} 配合組成と分析組成の関係 (1)

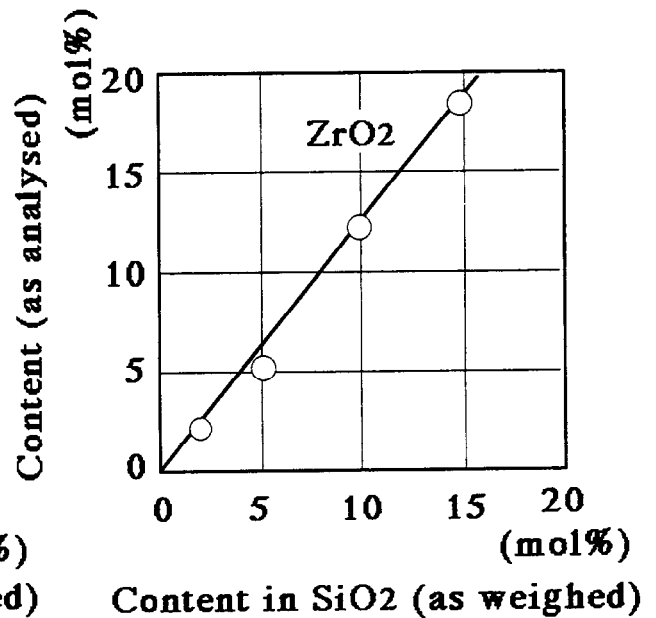
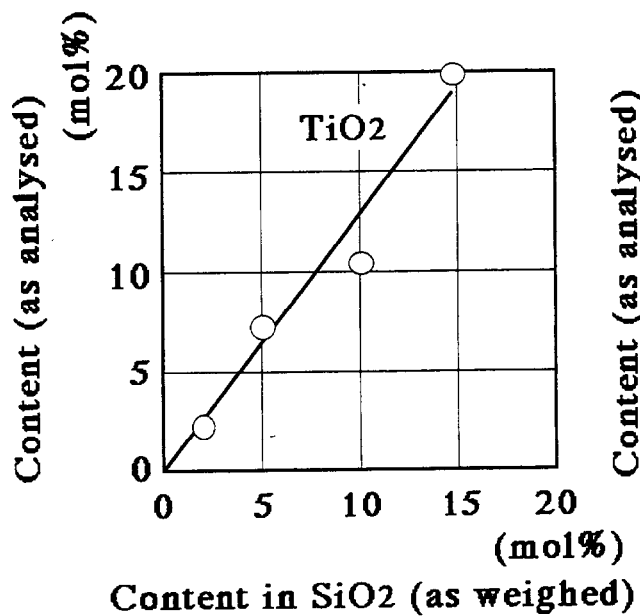
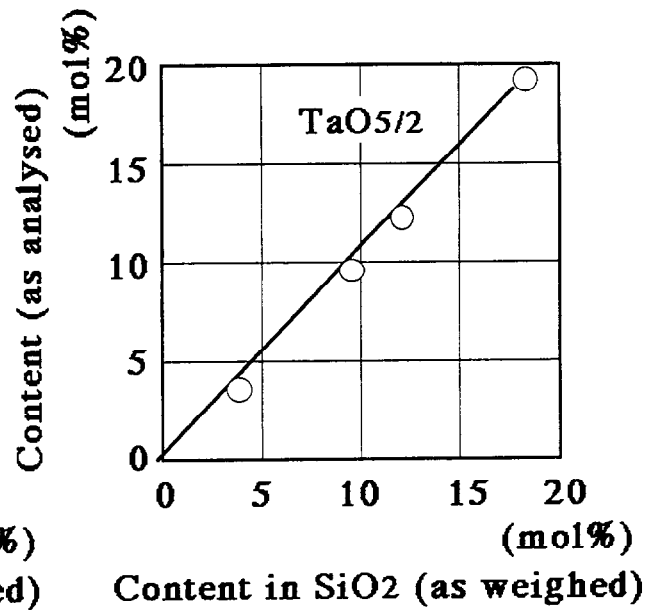
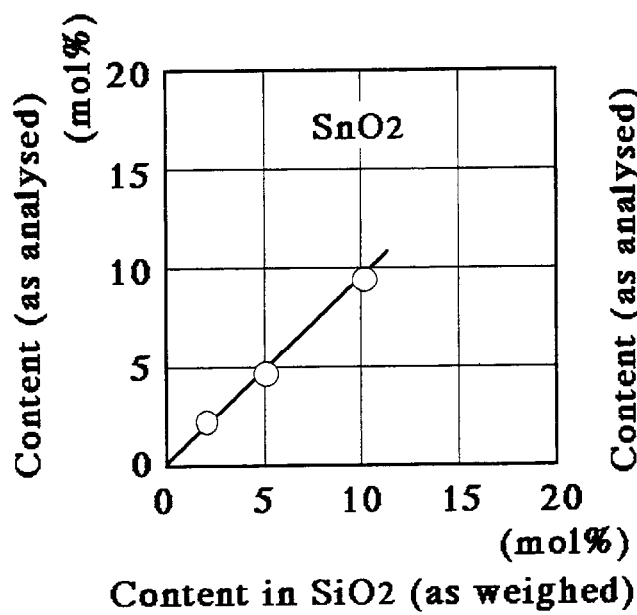


図 4-7 $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/m}$ ゲルの $\text{MO}_{n/m}$ 配合組成と分析組成の関係 (2)

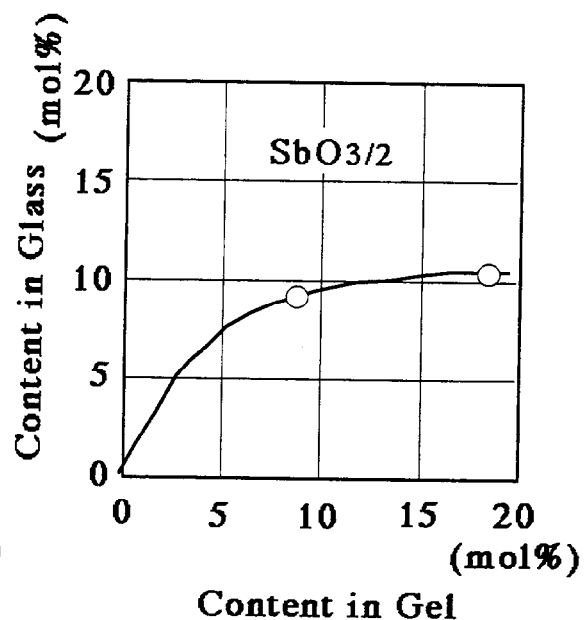
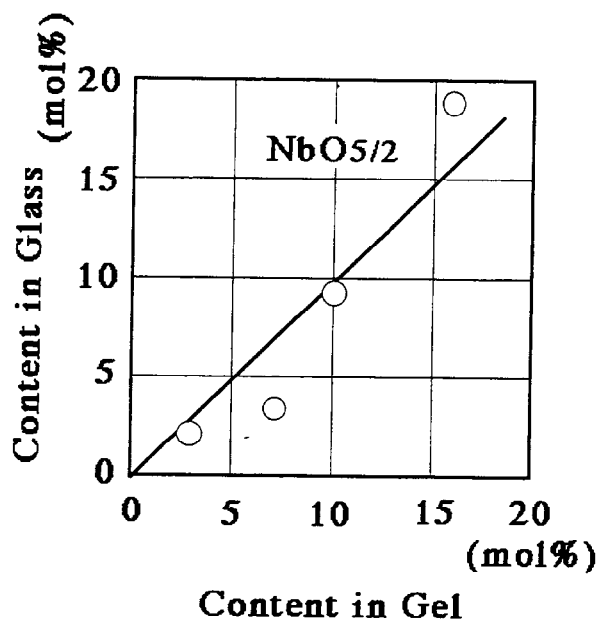
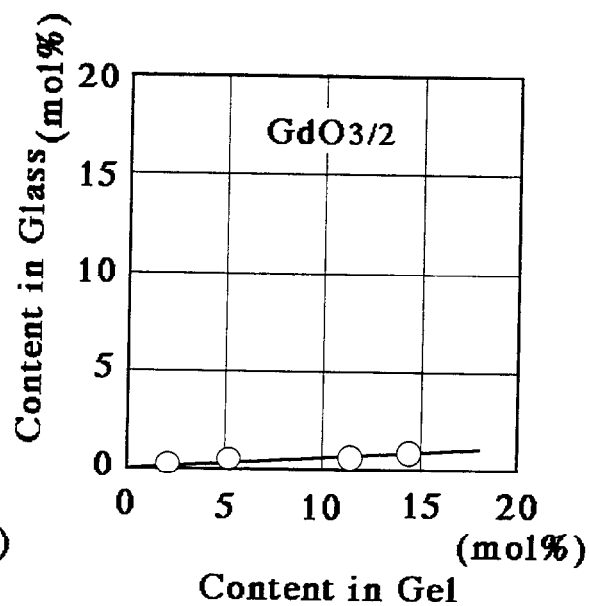
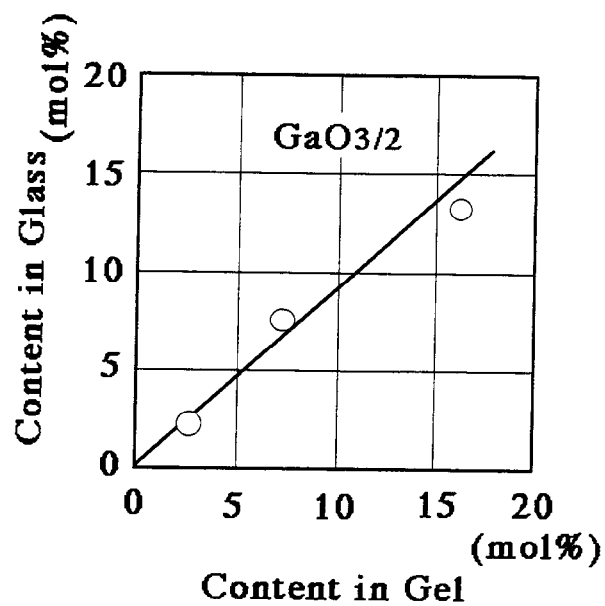


図 4-8 $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/m}$ ゲルの焼結ガラス化による組成変化 (1)

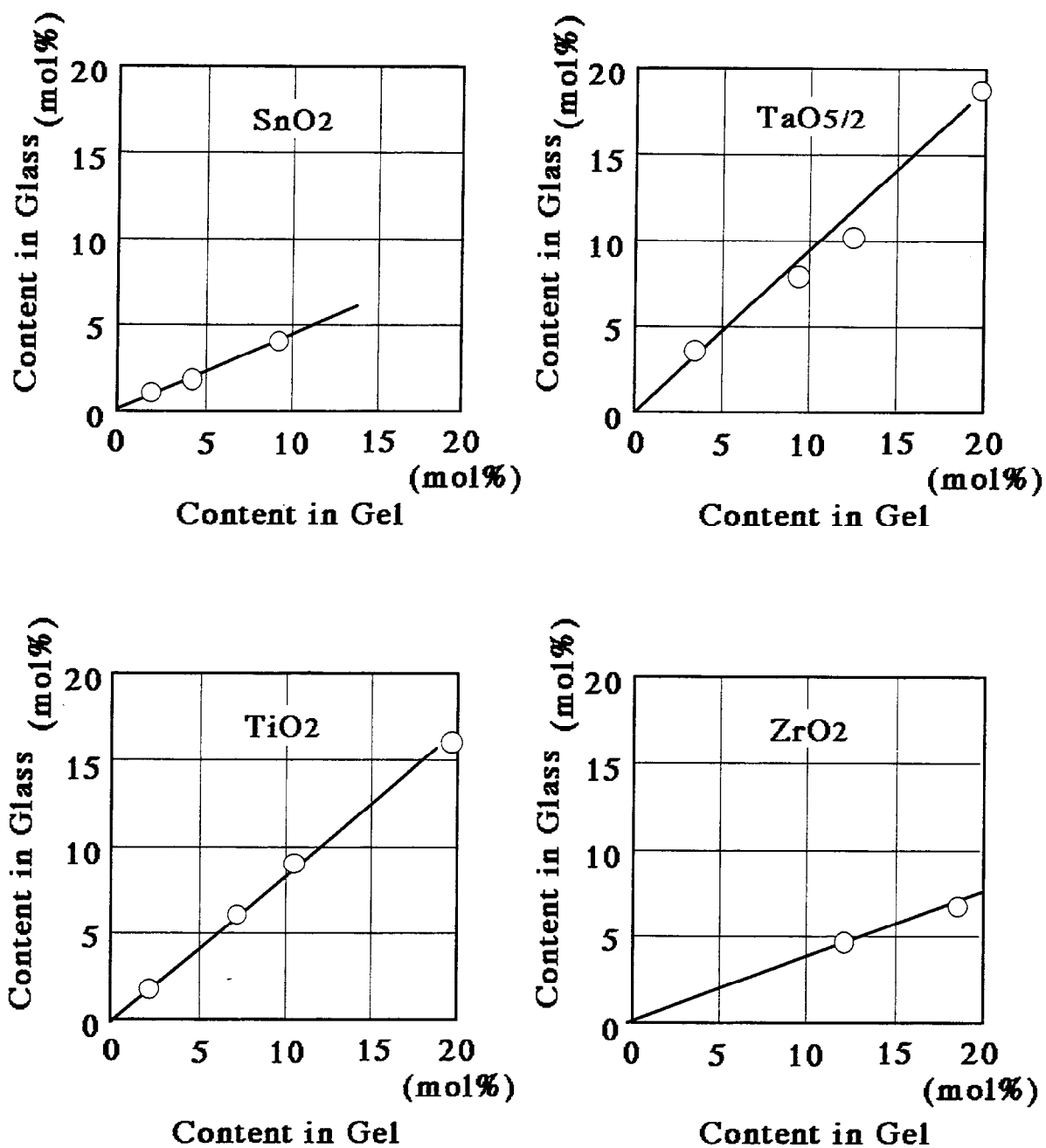


図 4-8 $\text{SiO}_2 - \text{MO}_{n/m}$ ゲルの焼結ガラス化による組成変化 (2)

表 4-5 SiO₂ - MO_n/m ガラス中の結晶性物質の有無

(1100 °Cで焼結した添加物ガラスの結晶性を粉末X線法で調べた結果)

添加 元素	ゲルの外観	ガラスの外観	結晶性物質の有無	NA=0.5となる添 加量 (モル%)
Ga	○(16)	▲(13.2) (クラックにより白色)	○(13.2)	(25)
Gd	○(14)	●(0.85) (白色)	○(0.85)	----
Nb	○(2.8)	●(2.2) (白色)	●(2.2)	6
Sb	○(18.2)	▲(10.4) (乳濁)	○(10.4)	10
Sn	●(9.3) (白色)	●(4.0) (白色)	●(4.0)	(10~20)
Ta	○(9.5)	○(8.0)	●(8.0)	10
Ti	○(19) (褐色)	▲(16) (発泡)	○(16)	12
Zr	○(18.5) (褐色)	○(6.7)	○(6.7)	18

記号の説明

○	ゲル状半透明	透明	----	結晶性物質含まず
▲	異物含有乳濁	半透明	----	----
●	不透明	不透明	----	結晶性物質を含む
数字	括弧内数字は添加量(分析値; mol%)			括弧内数字は外挿値

と 10 モル%) のそれぞれ屈折率 1.54 ($NA=0.5$)、1.52 ($NA=0.43$) の熱膨張係数は $12.2 \times 10^{-7}/K$ 、 $9.1 \times 10^{-7}/K$ であった。この値は SiO_2 の $5 \times 10^{-7}/K$ に近く、ガラス同志の接合が可能な熱膨張差が約 $10 \times 10^{-7}/K$ であることを考慮すると、熱膨張係数の整合が得られていることがわかった。

4.5 考察

開口数の大きな ($NA>0.5$) 光ファイバ用ガラスとしては以下の条件を満たす必要がある。

- (a) クラッドである SiO_2 ガラスとの屈折率差が大きい (屈折率 $n_1 > 1.54$)。
- (b) クラッドである SiO_2 ガラスとの熱膨張係数の差が小さい (熱膨張係数的 $15 \times 10^{-7}/K$ 以下)。
- (c) 結晶化しない (伝送損失 10 dB/km 以下)
- (d) 光の吸収損失が小さい (伝送損失 10 dB/km 以下)

(a) は光ファイバの開口数を大きくする上で、(b) はコアとクラッド境界の歪みによって発生する割れを防止する上で必要となる。また (c) と (d) は光ファイバの伝送特性と関係し、それぞれ散乱損失と吸収損失を低減するためである。

これら具備すべき 4 つの性質のうち、(a)、(b) および (d) は大開口数光ファイバを構成するガラス材の選択上基本的な項目と考えられる。すなわち、(a)、(b)、(d) は添加材ならびにその添加量でほぼ決定される材料依存度の大きい性質と言える。一方、(c) は熱処理などの加熱・冷却条件、言い換えるとガラス作製のプロセス依存度が大きい。

本実験は (a) および (c) に関するものであり、最終的な材料の選択は (b)、(d) の評価も合わせて行なう必要がある。したがって、現段階での材料の選択に当っては材料の可能性をでき得る限り広く残しておくのが望ましいと考える。

$NA=0.5$ (屈折率 1.54) とし得るガラス系としては図 4-6 から Nb、Sb、Ta、Ti および Zr 添加ガラスが挙げられる。合成したガラスのようす (表 4-5) では、これらのうち Nb で白色不透明ガラスまた Sb で乳濁半透明なガラスとなっており、また X 線回折の結果 (表 4-5) は Nb および Ta 系ガラスで結晶性物質の存在が認められた。とくに Nb を添加したゲルは SiO_2 ゲルと外観の類似した良質な半透明なゲルであり、焼結による白色化は急峻な X 線ピークから判断して、 $SiO_2-Nb_2O_5$ の材料系に起因していると考えられる (表 4-1 参照)。したがって、Nb 添加ガラスでは例えば第 3 成分を加えて結晶化を防止し得るガラス組成上の改善が要求される。Ta 添加ガラスは極めて透明なガラスであり、ブロードな X 線ピークが hexagonal Ta_2O_5 と同定された。このことから、ゲルの段階で偏析した Ta_2O_5 が焼結過程で結晶化したものとする。したがって、 $SiO_2-Ta_2O_5$ ガラスでの結晶化はガラス作製条件の改善によって防止し得る可能性が高いと考える。

以上の検討から、 $SiO_2-Sb_2O_3$ 、 $SiO_2-Ta_2O_5$ 、 SiO_2-TiO_2 および SiO_2-ZrO_2 ガラスは大開口数光ファイバ用ガラスとしての可能性を有する。さらに $SiO_2-Ta_2O_5$ と SiO_2-TiO_2 ガラスは

熱膨張係数が小さなガラスであることがわかった。

4.6 結言

発光ダイオードなどの光源との結合効率が高い大開口数光ファイバ（高 NA 光ファイバ； $NA > 0.5$ （コア材の $n_1 \geq 1.54$ に相当する）、伝送損失 10dB/km 以下）の開発を目的として、コア用高屈折率ガラスの探索を行なった。ゾル・ゲル法で添加物を含む二元系シリカガラスを合成し、その屈折率および結晶化の有無を評価して以下の結果を得た。

- (1) Ga、Sn、Sb、Gd、Ti、Zr、Nb および Ta の酸化物を添加材とする二元系シリカガラスを合成した。
- (2) 添加量が少なく $NA = 0.5$ （屈折率 = 1.54）となる添加材は添加量の少ないものから Nb；6 モル%、Ta；10 モル%、Sb；10 モル%、Ti；12 モル%、Zr；18 モルおよび Sn；10～20 モル%（外挿値）の酸化物であった。
- (3) これらのうち、Nb、Sn、Ta 添加ガラスでは結晶性物質の存在が認められた。但し Ta 添加ガラスでは透明なガラスが得られていること、X 線のピークがブロードかつ Ta_2O_5 （hexagonal）の結晶が検出されたことから、ゲルの状態で偏析した Ta_2O_5 が焼結によって結晶化すると考えられる。したがって、作製プロセスの改善によって結晶化は防止できると思われる。
- (4) 以上の結果から、 $SiO_2-Sb_2O_3$ 、 $SiO_2-Ta_2O_5$ 、 SiO_2-TiO_2 および SiO_2-ZrO_2 ガラスは光ファイバ用高屈折率コア材としての可能性を有する。

第5章 二元系シリカガラスの作製とそれを用いた 光ファイバの評価

5.1 緒言

ゾル・ゲル法を応用した光ファイバ製法の研究開発は 1982 年に Susa 等¹⁰⁾ がゾル・ゲル法で合成したシリカガラスをコアとする伝送損失が約 6dB/km (波長 0.85 μ m) の低損失光ファイバの作製に成功し、初めて約 2000℃の高温においても線引きが可能な無発泡、合成石英ガラスと同等な高純度シリカバルクガラスがゾル・ゲル法で合成可能なことが明らかにされた。

同年、Puyane と Harmer 等^{11、12)} はゾル液を石英管内に複数回のディッピングで Ge ドープシリカゲルを積層形成した後、焼結・ガラス化、中空管の融着でプレフォームを作製するゾル・ゲル手法のみから作製した光ファイバで 22dB/km (波長 0.85 μ m) を得た。同時に Puyane 等は SiO₂-GeO₂ ガラスの他に、SiO₂-TiO₂、SiO₂-P₂O₅、SiO₂-Y₂O₃、などのドーピングガラスの合成プロセスも検討していることが明らかにされた。

Susa 等の研究は 2.3 節に詳述したように⁴⁵⁾、Si(OCH₃)₄ を原料として、加水分解水をアルカリ調整して作製した低嵩密度ゲルを用いることによりゲルの焼結過程で生ずるゲルの破裂や黒化及び気泡の形成と発泡のないバルクガラスが合成できることを見出し、このシリカガラスをコアとした光ファイバを評価して市販の合成シリカガラスと同等の高純度シリカガラスがゾル・ゲル法で作製できることを示した。

Shibata 等^{101、102)} は Si(OC₂H₅)₄ を原料として、光ファイバの実用製法である VAD プロセスで形成される 0.1 μ m 程度の微粒子からなる多孔質体をゲル作製の指針として、加水分解のアンモニア濃度、アルコール溶媒の量及びゾル液のゲル化時間を調整してシリカ粒子のサイズをコントロールすることに成功した。粒径を大きくすることによってゲルの比表面積を約 700 から 250m²/g まで小さくでき、焼結温度の高温化とシリカ粒子表面に吸着するアルキル基、-OH 等の不純物の低減から気泡の形成と発泡のないバルクガラスが合成され、このシリカガラスに VAD プロセスで F ドープシリカガラスのクラッドを形成した光ファイバで 2.1dB/km (at λ =1.3 μ m) の低損失なガラス合成を可能にした。

ゾル・ゲル法による酸化物を添加したシリカガラス（ドーピングシリカガラス）をコア材とする光ファイバの作製プロセスの開発についてはいくつか報告^{11、12、103~105)} されているが、いずれも MCVD 法あるいは VAD 法の実用製法と比べて伝送損失が高く解決すべき課題として残されている。

唯一 Shibata 等¹⁰⁶⁾ が開発した F-ドーピング光ファイバはコアが F-ドーピングガラスから F を蒸発除去した純シリカガラス類似の光ファイバであるが伝送損失が 1.6dB/km(at λ

=1.69 μm) と低損失を実現しており、高品質なドーピングガラス合成、又ゾル・ゲル法だけで作製可能な手法として注目される。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料として、シリカ粒子をコントロール¹⁰²⁾したゾル液に $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ を加えてゲル化させる。得られたゲルの焼結ガラスに含まれる F 量は加える $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{F}$ 量 (F/Si モル比) とともに増加し、極大を示して減少する。この極大点は $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を加水分解したゾル液をそのままゲル化させて得られるシリカゲルの比表面積が大きいものほど高く、このことは F ドープゲルの比表面積が F/Si モル比の増加とともに減少することに対応している。 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を原料としたゾル液のシリカ粒子サイズのコントロール、F/Si モル比、焼結の昇温速度等の適正条件で作製した F ドープガラスチューブの中心部分を F の加熱拡散除去法 (Out-diffusion method)¹⁰⁷⁾ で融着・プレフォーム化して上記の結果を得ている。

ドーピングガラス合成の難しさは Si のアルコキシドとドーピング材のアルコキシドとの加水分解反応の違い等によるドーピング材の偏析、偏析による結晶化及び発泡現象が挙げられる¹⁰³⁾。光ファイバ材料としては材料の原子構造の完全性と高純度化が低損失化と関連し、低損失光ファイバとして実用化されている $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 光ファイバもゾル・ゲル法では低損失化の課題が残されている^{104、105)}。

以下、5.2 節で Susa 等^{104、105)} による $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 光ファイバの検討結果を、ついで 5.3 節および 5.4 節に高屈折率光ファイバ材料の候補として挙げられた $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラス¹⁰⁸⁾ および $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ガラス¹⁰⁹⁾ 材料の検討結果を記する。

5.2 $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ 光ファイバ

5.2.1 はじめに

ゾル・ゲル法によるシリカガラスの合成は前述したように、Susa 等¹⁰⁾ が光ファイバにし得る高品質ガラス合成に成功したが、ゾル・ゲルプロセスの特徴はドーピングによる多様な材料の合成と選択の可能性であり、光ファイバ材料として確立された Ge 添加シリカガラスの作製の検討が行われた。

検討の過程で明らかになったことは、シリカガラスの合成と較べて気泡の形成と発泡が著しいこと、光ファイバのコア材料としたときの伝送損失に付加的な損失が残ることであった。現在までのところ伝送損失が 10dB/km 以下の光ファイバは得られていないがこれらの課題の一端が明らかにされており^{104、105)}、以下にバルクガラスの合成と光ファイバ特性の解析結果について述べる。

5.2.2 実験方法

5.2.2.1 試料作製方法

5.2.2.1.1 ゲル作製工程

Ge をドーブするために、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ または、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を使用した。Ge をドーブする場合、主原料の $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ に所望の組成になるように $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ を加え、これに CH_3OH 溶媒を加え、さらに水またはアンモニア水を加えて混合攪拌する。混合比は、モル比で $\text{S}/\text{H}/\text{C}=1/4/4.5$ 、(ただし、 $\text{S}:\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{H}:\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}:\text{CH}_3\text{OH}$ のモル比) を標準条件とした。Ge の Si に対する組成は、すべて、原料組成(配合組成)のモル%で表わした。たとえば、目標の組成 5 モル% $\text{GeO}_2/95$ モル% SiO_2 のガラスに対しては、上記パラメータ S は、 $\text{S}=0.05\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4+0.95\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ となる。なお、本文中で表わした略記号、5% Ge、5Ge Me、5Ge Et などは、5Ge Me は 5 モル%の $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ 、5Ge Et は 5 モル%の $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を表わした。また、溶媒として、 CH_3OH の他に $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ や $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ なども使用したが、これらの略記法としては、それぞれ、C1、C2、C3 等と表わした。Ge 添加ゲルの作製において、原料の混合攪拌工程で注意しなければならないことは、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ などは $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ にくらべて加水分解速度が速く、特に pH を調整したアンモニア水を加えるときは、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ が先に加水分解され、白沈が生じることがある。この現象を防止するためにアンモニア水添加の初期段階で、添加速度を遅くした。実際の操作ではたとえば、1/10 モルのガラス原料に対して pH11 (1/20 N — NH_4OH) のアンモニア水を 0.05cc/s で滴下し、約 1cc 添加したところで残りのアンモニア水を一度に加え、さらに数秒間攪拌してゲル作製容器に充填した。Ge を添加した場合、反応速度と関係して純シリカにくらべてゲル化時間が短いため、加水分解水の添加終了後は生成したゾル液は速やかに所定形状のゲル作製容器に注入する必要がある。さらに、混合の順序により、ゲル化時間が大幅に異なる点も注意する必要がある。特にことわらない限り、容器(一端を封じたパイレックスガラス管)に移し、上部開放端をアルミ箔で両面テープを使って封止し、70℃の恒温槽に入れてゲル化し(ここで生成するゲルを wet Gel と呼ぶ)、つづいて、アルミ箔に 5 ケのピンホールをあけて 70℃で乾燥した。多数本のゲルロッドを作製する場合は、ゾル液を充額したゲル作製容器を 10~20 本一括して大形のガラス管に収納し、大形ガラス管の開端をアルミ箔で封止した。乾燥工程は通常一週間で完了する(この状態のゲルを Dry Ge1 と呼ぶ)が、溶媒として、n-プロパノールを用いた場合は約 3 週間を要した。

5.2.2.1.2 焼結ガラス化工程

純シリカゲルの場合と同様に、雰囲気調整可能な電気炉中で行なった。焼結ガラス化に用いた電気炉は炉心管内径 15mm^Φ、灼熱長約 200mm の管状炉である。炉心管の材質には石英ガラス、発熱体には白金線を使用した。

Ge 添加ゲルも純シリカゲルと同様、比表面積が大きく、 H_2O 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ などが物理、化学吸着しているので、焼結ガラス化(無孔化)する前にこれらの吸着物を除去する必要がある。まず、800℃までは 180cc/min の O_2 雰囲気流下で 250℃/h の速度で昇温する。

これは、吸着物のうち、 H_2O や $-\text{OCH}_3$ を除去するためである。つづいて $300\text{cc}/\text{min}$ の He 中で $1100\sim 1200^\circ\text{C}$ まで $50^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、焼結ガラス化する。なお、予備的検討として、残留の OH を除去するために Cl_2 中 800°C で $10\sim 15$ 分間処理し、つづいて O_2 中で $1000\sim 1100^\circ\text{C}$ で残留 Cl の除去処理を行ない最後に、 He 中で $1200\sim 1250^\circ\text{C}$ まで昇温して焼結ガラス化するプロセスも加えた。 Ge 添加ガラスをコアに用いたファイバを以下の方法で作製した。

5.2.2.1.3 Ge 添加光ファイバの作製方法

焼結した Ge 添加ガラスをコアロッドに用い、純シリカファイバを作製した時と同様に、3.7 節に述べたロッドインチューブ法⁴⁵⁾ で光ファイバを作製した。

- i) クラッド用石英管に Br -doped SiO_2 を CVD する。
- ii) Ge 添加ロッドを予め、酸水素バーナを用いて加熱処理し、発泡ガスを追出しておく。
- iii) 上記 Ge 添加ロッドを CVD した管に挿入し、 2000°C で融着と同時に線引する。作製した光ファイバの設計諸元は以下のとおりである。

- ・コア ; $50\mu\text{m}$
- ・クラッド径 ; $70\mu\text{m}$
- ・外径 ; $150\mu\text{m}$
- ・クラッド層比屈折率差 ; -0.2% (対石英ガラス)
- ・コア部比屈折率差 ; $+0.4\sim 1.0\%$ (同上)

5.2.2.2 評価方法

乾燥ゲル、焼結ガラス、およびファイバは以下の方法で評価した。

5.2.2.2.1 乾燥ゲルの評価

乾燥ゲルの評価項目は、1) 嵩密度、2) ゲル構造、3) Ge ドーバント組成である。

1) 嵩密度

ゲルの嵩密度、 ρ は、ゲルロッドの重量 : w_0 、長さ : l 、直径 : d を天秤、ノギス、マイクロメータでそれぞれ測定し、 $\rho = w_0 / \pi (d/2)^2$ から算出した。精度は $\pm 5\%$ であった。

2) ゲル構造 (比表面積、細孔分布)

N_2 ガスの吸着による等温吸着曲線を求め、その曲線から BET 式により比表面積を、Dollimore 法により細孔分布を求めた⁵⁵⁾。使用した装置は Carlo Erba 社製 Sorptomatic 1800 型である。

3) Ge ドーバント組成

GeO₂ 乾 燥 ゲ ル の 組 成 分 析 は ICPS (Induction Coupled Plasma-activated Spectroscopy) で分析した。試料は前処理として、Na₂CO₃ に溶解後、水に溶解して ICP 発光分光分析に供した。

5.2.2.2.2 焼結ガラスの評価

1) 屈折率

焼結ガラスロッドを 0.2mm の厚みに切断し、GC # 3000 の砥粒を用いてガラス板上で斜め研磨し、同様に斜め研磨した同じ厚みの石英の標準試料をつき合わせて干渉顕微鏡下で同一視野に入るように調整し、干渉縞を撮影、その段差から比屈折率差、 Δ を求めた。ただし、 Δ は

$$\Delta = \frac{n - n_0}{n_0} \times 100 (\%)$$

で定義されるものであり、 n_0 は基準としたシリカガラスの屈折率 (1.4575)、 n は測定試料の屈折率である。測定精度は Δ で $\pm 0.02\%$ であった。

2) 焼結前後の重量減少率

ゲルの初期重量を w_0 、焼結後のガラス体の重量を w とし、

$$-\Delta w / w_0 = \frac{w - w_0}{w_0} \times 100 (\%)$$

から求めた。

3) 残留 OH 量の定量

ガラス中の残留 OH 量の定量は、先に切断した厚み 0.2mm の試料を用いて赤外分光法で定量した。2.7 μm (3650 cm^{-1}) 付近の OH 伸縮振動による吸収ピークの吸光係数 α (cm^{-1}) を求め、次式で換算した。

$$[\text{OH}] (\text{ppm}) \cong 100 \alpha (\text{cm}^{-1})$$

なお、Cl 処理を行なった試料では、厚みを 2mm にして定量した。検出限界は 3ppm であった。

4) ガラス密度

焼結ガラスの密度は液中置換法 (アルキメデス法) により、エタノールを置換液体に用い、石英ガラス (Suprasil) を標準にして測定した。

5) 加熱性状

焼結ガラスは、2000℃の線引温度に加熱した場合、しばしば発泡する。一次評価としては、酸水素バーナを用いて、加熱発泡状況を把握した。また、線引炉（カーボン炉）を用いて線引時と同じ条件で加熱処理し、発泡状況を観察した。

6) 発泡ガス組成

加熱発泡したガラス試料中のガスの組成を求めるために、ガスマス分析した。分析方法は真空脱気した試料を真空中で割り、放出したガスを 600cc のチャンバー内にため、そのガスの質量分析を行った。

7) 紫外分光特性の測定

後述するとおり、Ge の添加量とともに吸収付加損失が増加するが、その吸収損失の原因を見出すために、焼結ガラスの紫外分光特性を測定した。透過率の測定条件は以下のとおりであった。

測定装置：EPS－3T 形日立自記分光光度計

測定波長：190～360nm（光源 D2、検出器：フォトマル）

試料厚み：0.05、0.1、2mm（両面光学研磨仕上げ）

アパーチャー：～3mmΦ（試料径：3.3mmΦ）

測定強度の基準には、ブランクのスペクトルを用い、360nm で実質的な透過率が 100% になるように調整した。紫外波長域における吸収係数 α (cm^{-1}) は、透過率を I 、ブランクの透過率を I_0 とすると、

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}$$

から算出した。ここで、 d は試料厚み (cm) である。

5.2.2.2.3 光ファイバの評価

1) 伝送損失測定

作製した Ge 添加ファイバの伝送損失、 $\alpha_t(\lambda)$ 、は長さ L (km) の長尺ファイバの分光強度、 $I(\lambda)$ を測定し、次に、光の入射条件を変えずに数 m の短尺ファイバの分光強度 $I_0(\lambda)$ を測定し、

$$\alpha_t(\lambda) = \frac{10}{L} \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{dB/km})$$

から求めた。使用した分光計は Parking Elmer 社製 Monochrometer E-1 である。入射光の開口角は全モード励起を前提として大きくとり、 $\text{NA}=0.40$ とした。また、必要に応じて励起 NA を変えて測定した。さらに He-Ne レーザ、GaAs レーザ励起による損失測定も行った。

2) 散乱損失測定

作製した光ファイバの損失要因を明らかにするため散乱損失を測定した。分光器を光源とし、積分球を用いて長尺光ファイバから発生する散乱光の全量を検出することにより、全散乱損失の分光測定（波長 0.5～0.8 μm）を行った。測定光学系の概略を図 5.2-1 に示す。外径 33c m に巻き束ねた光ファイバを積分球内に設置し、長尺光ファイバからの散乱光量を積分球にセットした光電子増倍管（EMI 社製 9658R タイプ S20 : 800V 印加）で検出した。セッティングは巻き束ねた光ファイバのループ面が光電子増倍管の受光方向と平行で受光軸から 10cm 離れた配置とした。なお本測定では長尺光ファイバ全体からの散乱光量が検出対象であるため、比較的光量が大きく、1) と同様の計測手法を用いることができた。散乱損失、 $\alpha_s(\lambda)$ 、は次式から求められる。

$$\alpha_s(\lambda) = \gamma \frac{\alpha_t(\lambda) I_s(\lambda)}{I_0(\lambda) - I(\lambda)}$$

ここで $I_s(\lambda)$ は波長 λ での散乱光量、 γ は散乱損失が既知の光ファイバを参照ファイバとして同様の測定から得られる補正因子である。なお、 $I(\lambda)$ と $I_0(\lambda)$ は 1) と同様の測定から得られる、長尺及び短尺ファイバからの伝送光量である。

5.2.3.実験結果

5.2.3.1 ゲルの性状

5.2.3.1.1 ゲル嵩密度のアンモニア水 PH 依存

ゲルの嵩密度が低いほど、焼結ガラス化が容易となることは純シリカゲルの場合⁴⁵⁾から推察されている。純シリカゲルの場合と同様に、加水分解水の pH をアルカリ調整した時の Ge 添加ゲルの嵩密度の変化の様子を図 5.2-2 に示した。図の縦軸は乾燥ゲルの嵩密度、横軸は加水分解水の pH 値を表わす。図は 10 モル%Ge 添加ゲルの嵩密度であり、○印および△印はそれぞれ $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ および $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ を原料に使用した場合である。この図から、加水分解水の pH が 10 以上で急激に嵩密度が低下することがわかる。pH=11 付近で最も嵩密度の低いゲルが得られたが pH>11 以上ではゲル化速度が速いため、ゾル液の混合の時点でゲル化し、ゲル作製容器に注入することができなかった。 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ と、 $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ の原料の差による嵩密度の有意な差は観られなかった。図中、点線は純シリカゲルの場合⁴⁵⁾を示す。純シリカの場合は pH=10.6 付近で嵩密度が極小となることから、Ge 添加の場合は、pH11.0 以上で極小値が存在することが推定される。しかし、上述したとおり、ゲル化速度との関係で、これ以上の pH でゲル作製ができないので、つぎに、pH=11.0（アンモニア濃度で 1/20 N）に固定して、溶媒の種類、Ge 添加量と嵩密度の関係を調べた。

5.2.3.1.2 溶媒の種類とゲル嵩密度の関係

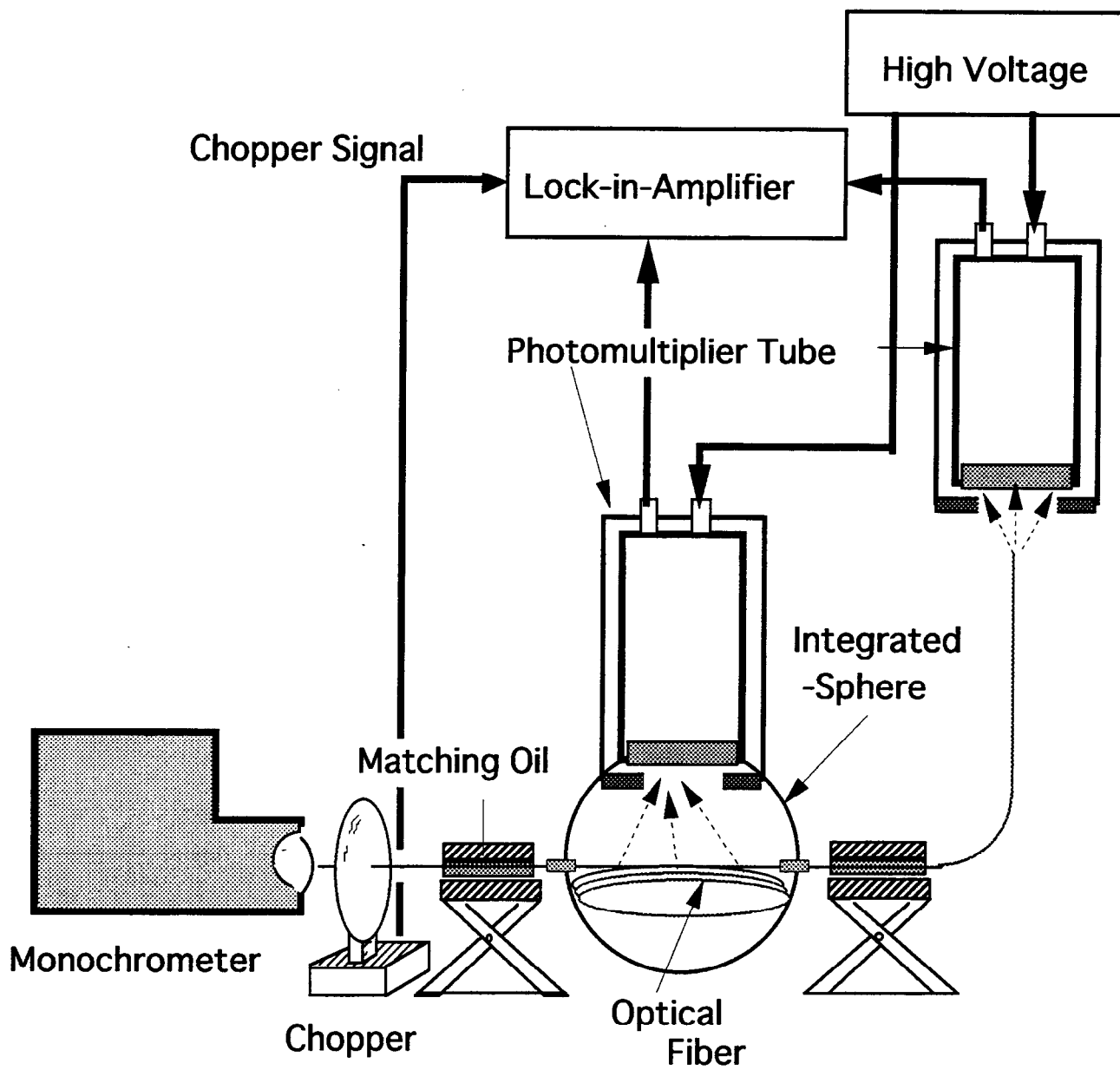


図5.2-1 光ファイバの全散乱損失の分光特性測定に用いた光学系の概略図

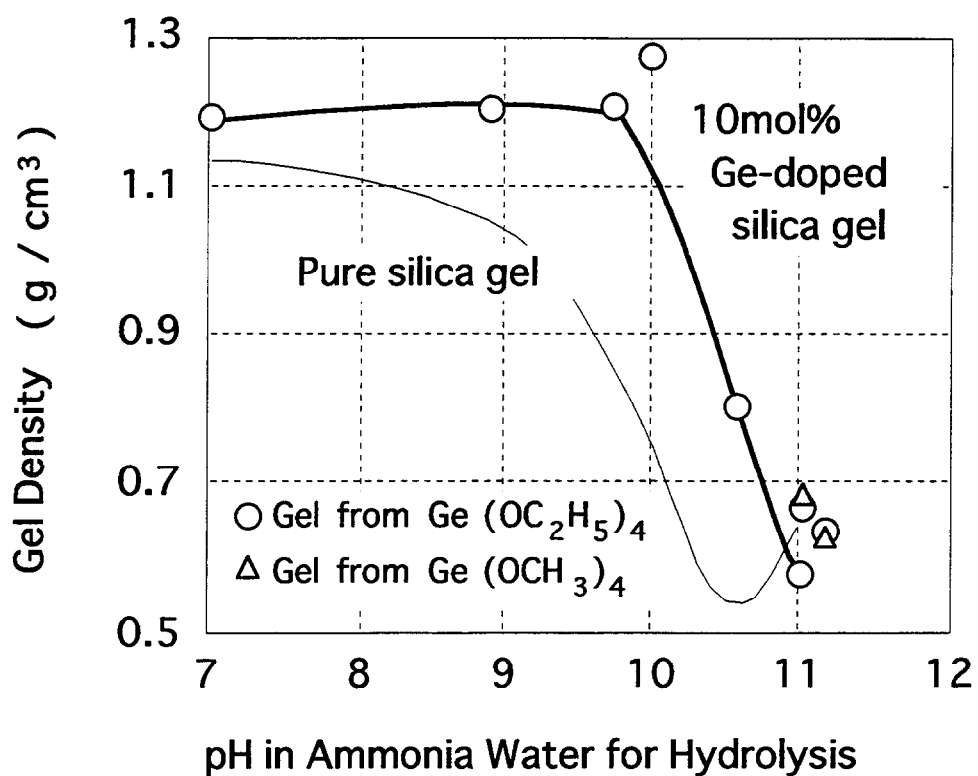


図5.2-2 アンモニア調製によるゲル嵩密度のpH依存

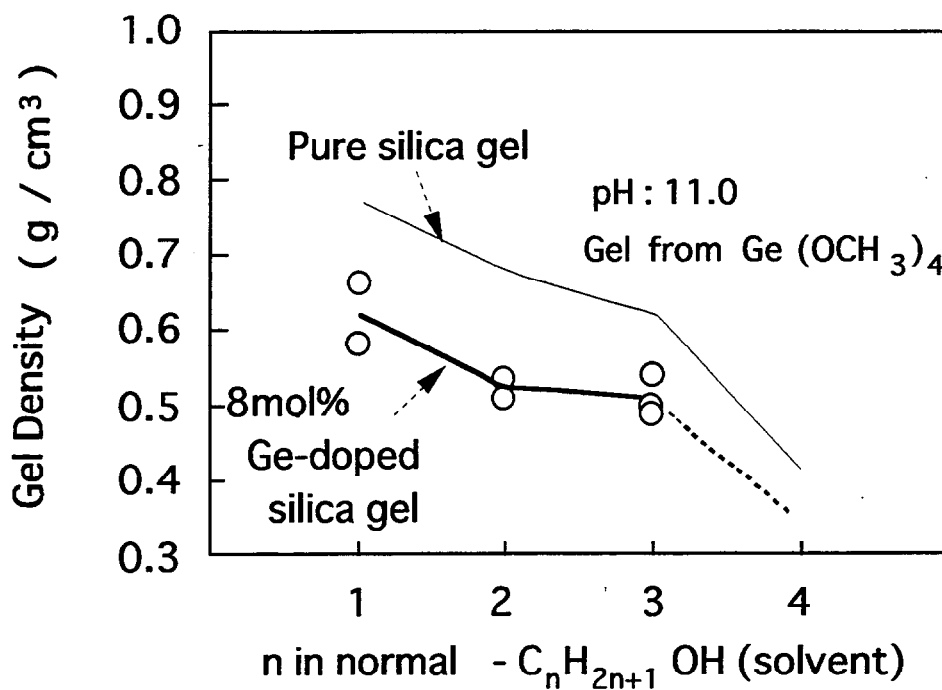


図5.2-3 Ge添加ゲルの嵩密度の溶媒依存

純シリカゲルの場合、アンモニア調整をしなくても、溶媒を、メタノールからエタノール、プロパノール、ブタノールなどに変えることにより、嵩密度の低いゲルが得られる。しかしながら、これらのゲルは焼結ガラス化工程で割れが生じ、所望のガラスロッドが得られない。そこで、アンモニア調整を行ない、かつ、溶媒の種類を変えた場合について検討し、結果を図 5.2-3 に示した。図は、 $1/4/4.5\text{Cn}$ 、 $n=1, 2, 3, 4$ 、 $\text{pH}=11$ の条件で、純シリカと Ge 添加の場合の両方について実験した結果を示す。図の縦軸はゲル嵩密度、横軸は溶媒に用いたアルコールの炭素数を表わす。なお、 $n=3, 4$ に対してはいずれも n -アルコールを用いた。純シリカの場合、 n が大きいほど嵩密度が低くなる傾向を示しており、 $n=4$ 、すなわち、 n -ブタノールを溶媒に用いた場合は、嵩密度は 0.4 g/cm^3 まで下がる。一方、8 モル%の Ge を添加した場合も n の増加とともに嵩密度が低下する純シリカと同様の傾向を示したが、 $n=4$ では沈殿物が生成し、正常なゲルは得られなかった。

5.2.3.1.3 Ge 添加ゲルの構造

Ge の添加量（配合組成；0～14 モル%）に対して、嵩密度は $0.5\sim0.7\text{g/cm}^3$ 、比表面積は $600\sim450\text{m}^2/\text{g}$ と変化し、シリカゲルと比べると嵩密度に対する比表面積が小さい傾向を示した。シリカゲルでは嵩密度とともに比表面積は漸減する傾向があったが、Ge 添加ゲルではあまり変化せず、むしろアンモニア濃度を 0.05N から、0.07N に増加させると比表面積が約 450 から $350\text{m}^2/\text{g}$ に減少する。

Ge 添加ゲルの細孔分布は図 5.2-4 に示したように、細孔径で 6～16nm に多く分布しており、純シリカ（図中破線）と類似している。

5.2.3.2 焼結ガラスの性状

5.2.3.2.1 Ge 添加ゲルの焼結性状

アンモニア調製で pH を変えて作製した 10 モル%Ge 添加ゲルの焼結収縮曲線を図 5.2-5 に示した。図は、縦軸にゲルロッドの直径を、横軸に焼結温度を示す。実験条件は、室温から、 670°C までを O_2/He の混合雰囲気中 $280^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温し、その後、 1020°C まで同じ雰囲気中で $70^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温、さらに 1200°C までは He 中 $70^\circ\text{C}/\text{h}$ で昇温した。各サンプリング温度では試料を室温に取り出し、各試料の直径をマイクロメータで測定し、再び同じ温度に挿入して昇温した。この結果から、加水分解水の pH が高いほど、焼結温度が高く、純シリカゲルの場合（図中破線）と同じ傾向を示すことがわかる。これは、ゲルの嵩密度の差に基づくものと思われる。同じ嵩密度のゲルで純シリカゲルと比較した場合（Ge-dope pH11 と Non-dope pH10.6）、Ge 添加の方が、焼結温度は $60\sim80^\circ\text{C}$ 低い。

5.2.3.2.2 焼結ガラス中の残留 OH 量

前項の実験で得られたガラス中の残留 OH 量を測定し、その結果を図 5.2-6 に示した。図の縦軸は赤外分光法で定量した残留 OH 量を、横軸は加水分解水の pH 値をそれぞれ表わす。図中、破線は比較のため、純シリカ（Non-dope）の場合を示す。なお、再現実験を行なっ

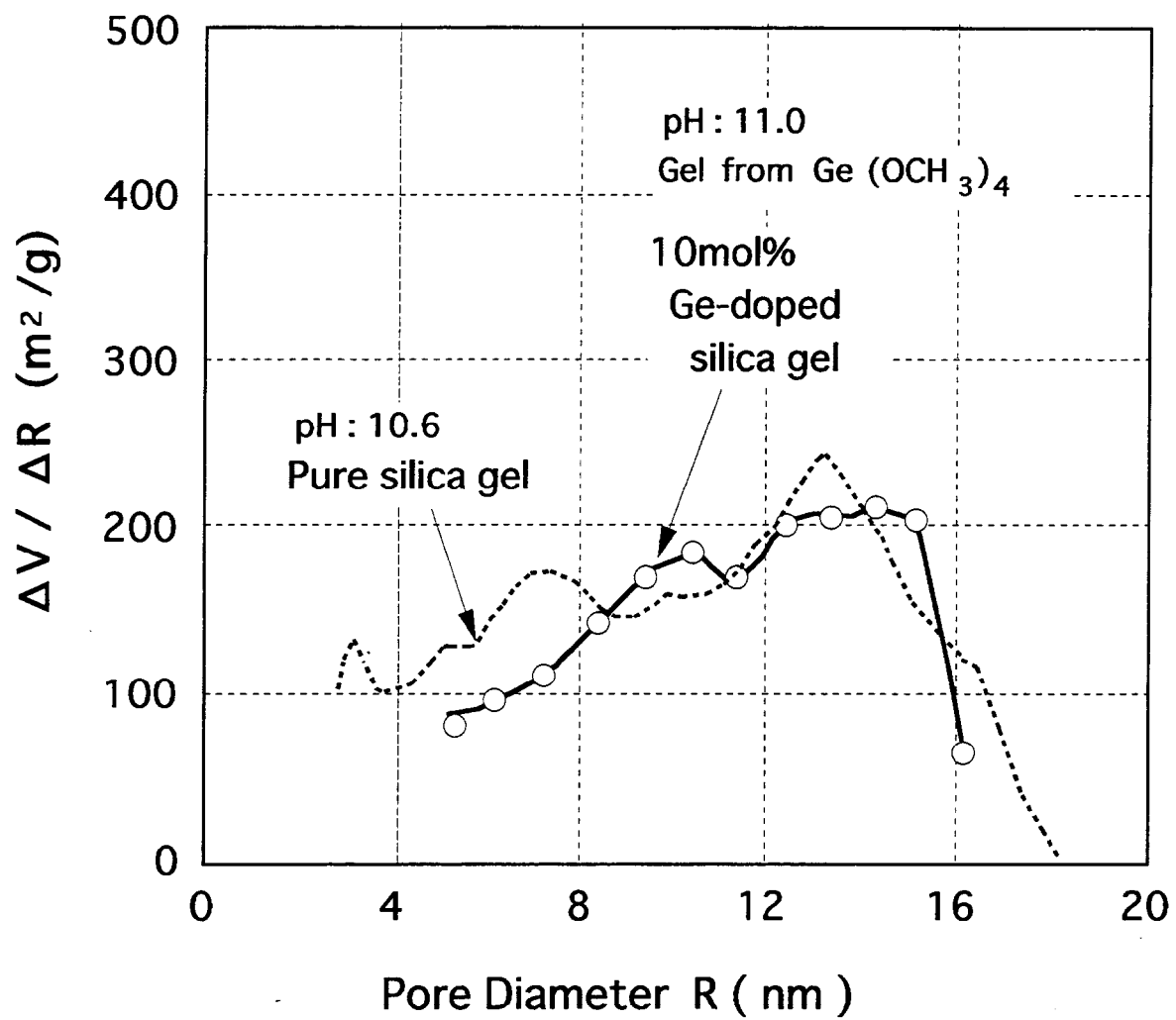


図5.2-4 Geドープゲルの細孔分布

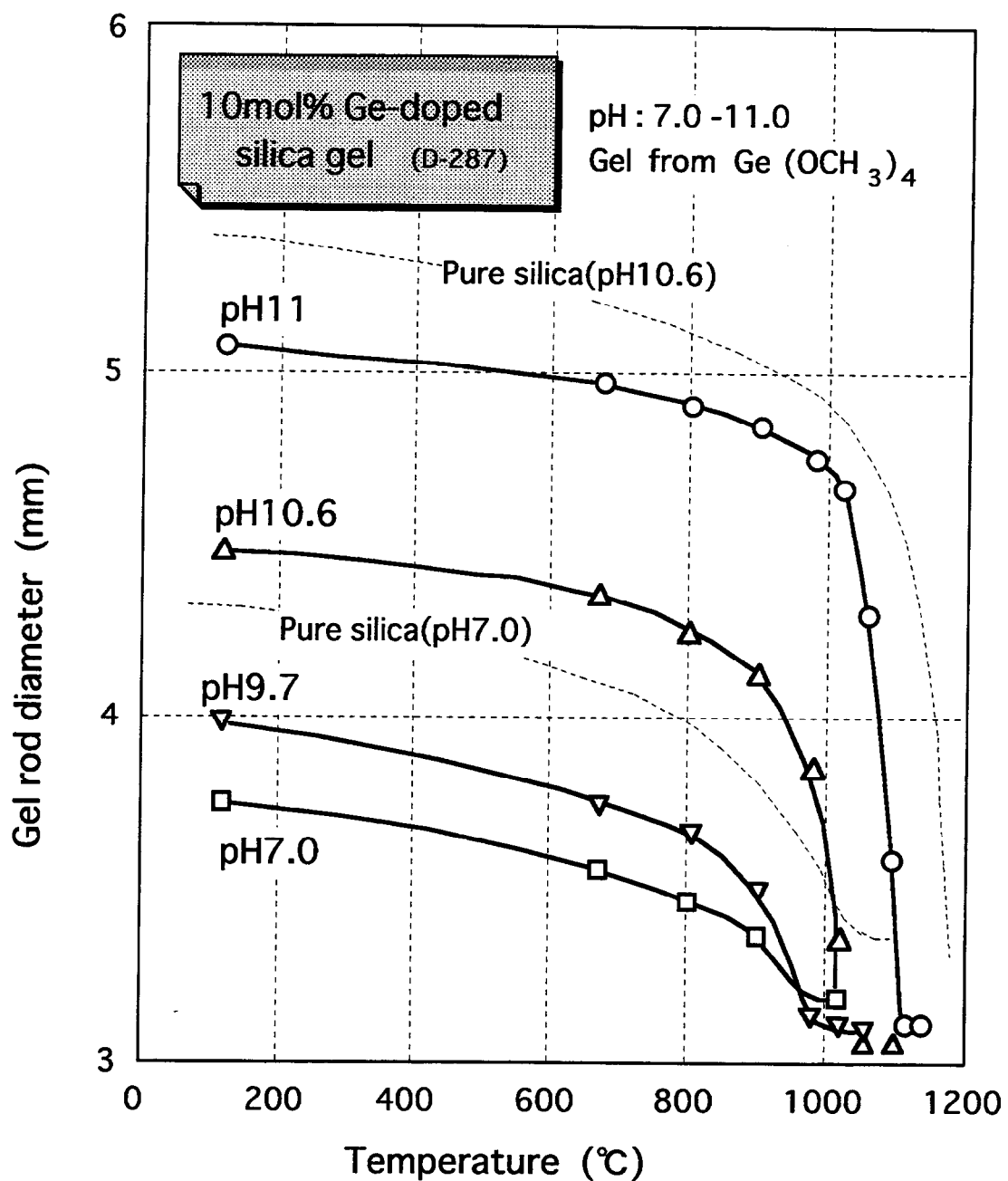


図5.2-5 Geドープゲルの焼結収縮特性
(加水分解水pH依存)

Temperature (°C)	Heating rate (°C/h)	Atmosphere	Flow rate ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
RT-670	280	O ₂ + He	3+5
670-1020	70	O ₂ + He	3+5
1020-1200	70	He	5

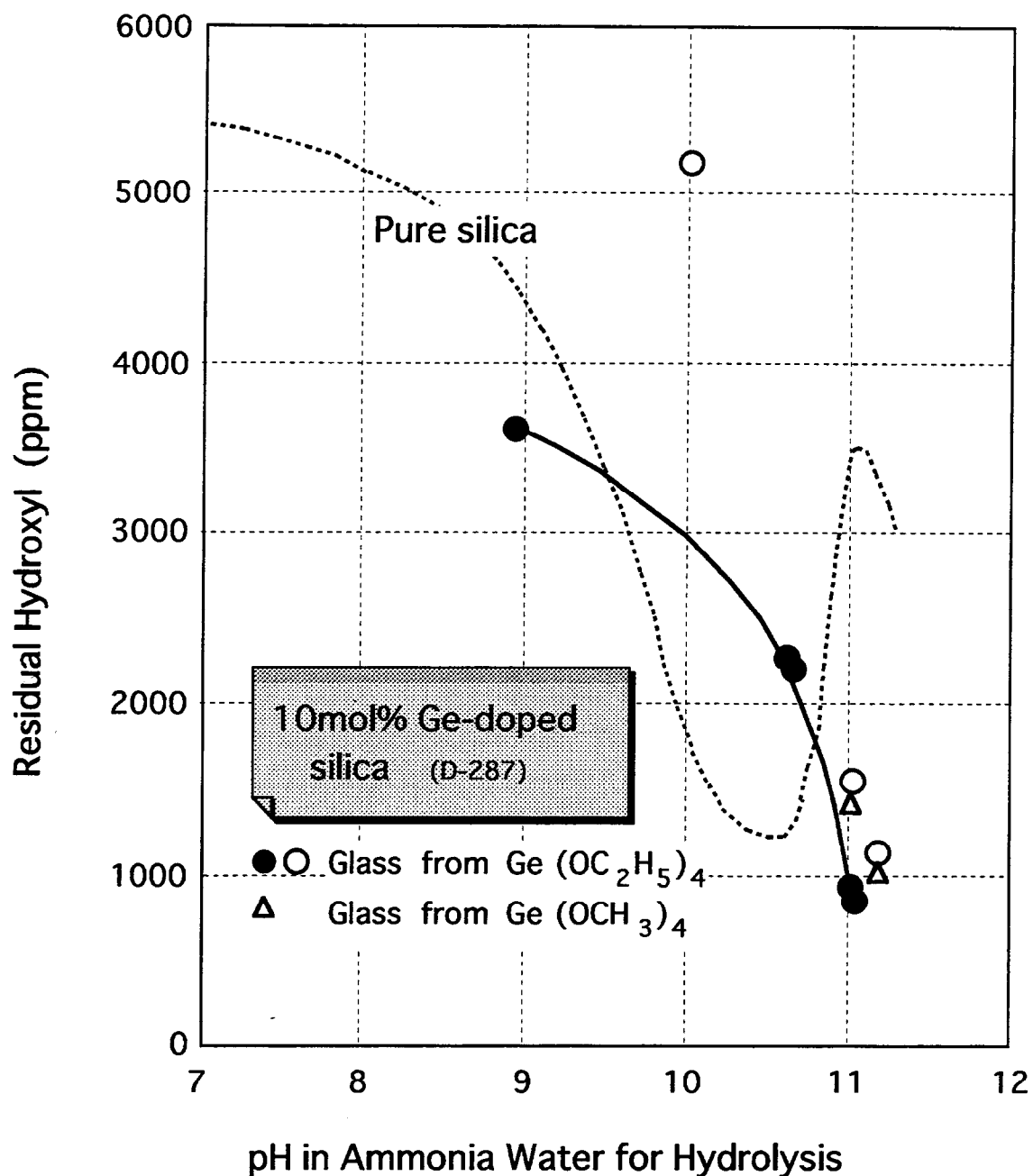


図5.2-6 焼結ガラス中の残留OH量

Temperature (°C)	Heating rate (°C/h)	Atmosphere	Flow rate ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
RT-670	280	O ₂ + He	3+5
670-1020	70	O ₂ + He	3+5
1020-1200	70	He	5

て得られた結果もあわせて示した。この図から、 $\text{pH}=11$ の近傍で、残留 OH 量は最小となることがわかる。残留 OH 量は、後述するとおり、焼結条件のうち、昇温速度に強く依存するが、図 5.2-2 に示した嵩密度の pH 依存に酷似しており、嵩密度と残留 OH 量の相関が強い。

5.2.3.2.3 屈折率の組成依存

作製した Ge 添加ガラスの組成と屈折率の関係を図 5.2-7 に示した。図の縦軸は純石英ガラスに対する比屈折率差を、横軸はガラス中の GeO_2 濃度をモル%で表わす。図中、●印はガラス分析組成を表わし、○印は配合組成を表わす。ゾル・ゲル法で作製したガラスの屈折率は、モル組成に対して直線的に変化し、配合組成からのいずれも少ない。コーニングの Huang 等¹¹⁰⁾ が行なった火炎加水分解法による結果と比較すると、ゾル・ゲル法で作製したガラスの方が同じ組成では比屈折率が 15~16%低くなっている。

5.2.3.2.4 ガラスロッド長手方向の均質性

ゲルの乾燥過程では、ゲルは上端から順次乾燥するため、もし、溶媒に Ge 成分が溶解する場合は、長手方向に組成変化、従って、屈折率に変化する可能性がある。そこで、ゲルの長手方向の均質性を調べるために、約 15cm の Ge 添加ゲル (10%Ge) を 15mm 間隔に切断し、切断したゲルの嵩密度を測定、つづいて、それらのゲルを焼結し、残留 OH 量、ロッド直径、比屈折率差を測定した。ゲルの嵩密度は長手方向に変化する傾向が見られるが、焼結後のガラス中の残留 OH、ロッド径、屈折率は長手方向には測定誤差のレベルで変動（振動）していることがわかる。屈折率に変化が見られないことから、長手方向の Ge 組成変化もないと考える。

5.2.3.2.5 OH 除去処理予備検討

純シリカの場合と同様に、OH 除去するためには、塩素雰囲気中で熱処理することにより、OH 基を Cl で置換できると期待される。置換した Cl がガラス中に多量に残留すれば、ファイバ化の工程で発泡することも予測される。純シリカの場合は 800℃で Cl 置換した後、1100℃で O_2 雰囲気中で酸化し、残留 Cl を低減させる手法¹¹¹⁾がある。また、Cl 置換量がゲルの比表面積に比例するという考え方から、予備焼結して比表面積を低減した後、Cl 置換する方法もあり、純シリカ合成の場合は残留 Cl 量を発泡限界以下に抑えることができた。Ge 添加ゲルの場合、図 5.2-5 に示したとおり、純シリカにくらべて約 60–80℃低い温度で焼結する。800℃まで処理した試料を 800℃で 10~15 分間 Cl_2 雰囲気中で加熱処理した後、1220℃まで O_2 中で昇温 (Cl 除去を考慮に入れて) して焼結ガラス化した試料の加熱性状を調べた。また、同時に、同種類のゲルを Cl 処理しないで 800℃から He 中にて焼結したガラス (D312) についても比較検討した。その結果、いずれの場合も発泡が生じ、Cl 処理をしなかった試料の残留 OH 量は 700~800ppm であり、純シリカの場合は高温加熱しても発泡しない OH 量であること、また Cl 処理した場合のガラス中の塩素量は発泡限

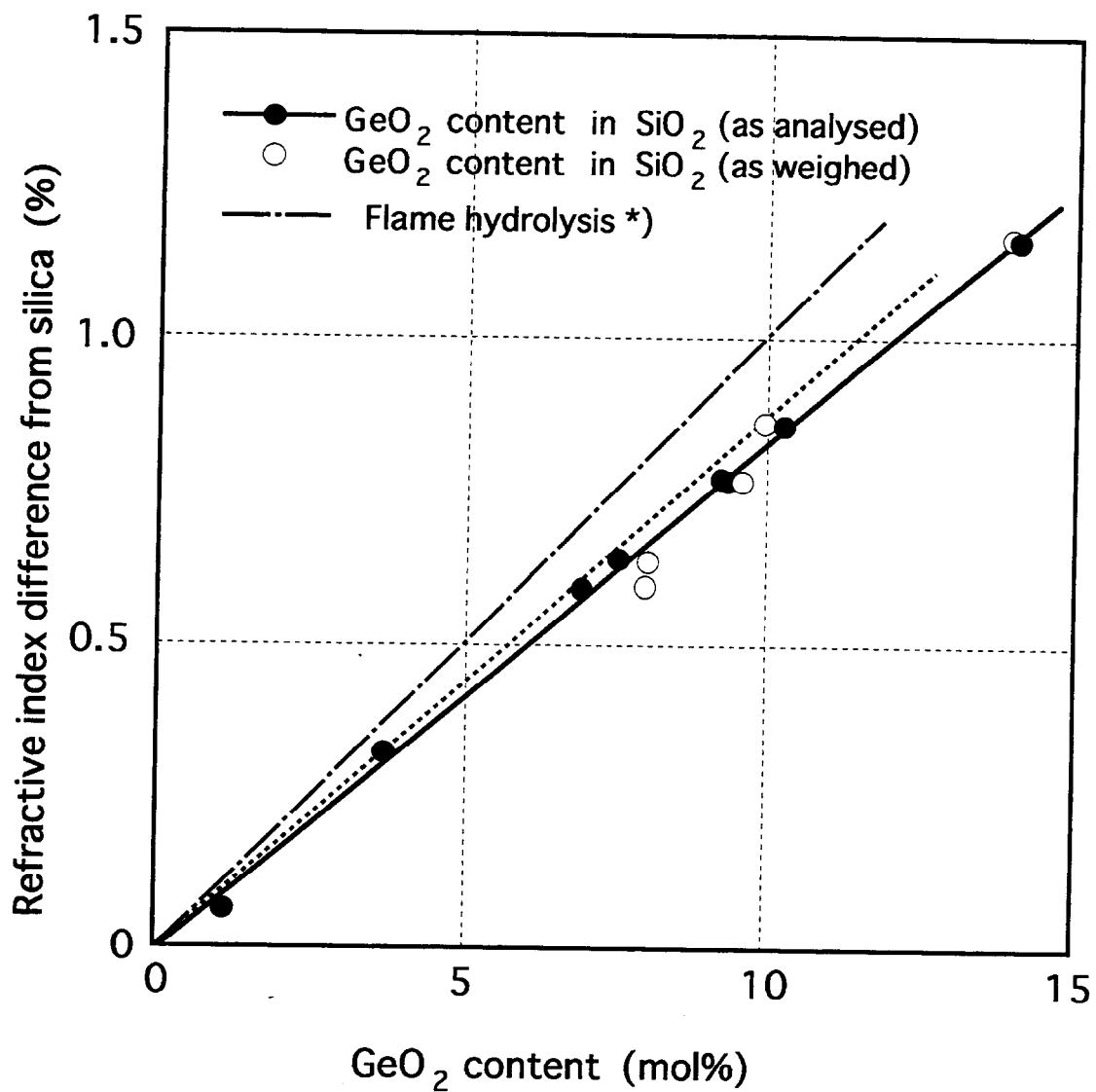


図5.2-7 Ge添加ガラスの屈折率の組成依存

*) Y. Y. Huang, A. Sarka and P. C. Schultz,
J. Non-Cryst. Solids 27(1978) 29-37.

界の半分程度であること、から発泡の原因はガラス中の OH や Cl の他に存在することが分かった。

5.2.3.2.6 発泡対策—雰囲気／組成依存—

焼結雰囲気のうち、酸素は発泡に対して悪い影響を与えることが、嵩密度の高い純シリカゲルで知られている^{54,87)}。Ge 添加ゲルの焼結雰囲気と発泡の関係を調べた結果を表 5.2-1 に示した。焼結雰囲気としては、He、O₂、真空の 3 つを選び、それぞれの雰囲気で、Ge 添加量の異なる 4 種類のゲルを同一電気炉で同時に処理した。ただし、有機物除去処理のためには O₂ 雰囲気は必要であるので、He 雰囲気の実験では 600℃まで、他は 800℃まで O₂ 中で処理した。発泡条件は、酸水素バーナによる強熱 (>2000℃) であり、黒ぬりの部分が多いほど発泡が著しいことを示す。表中、Ge 添加量は分析組成の Ge モル%を表わす。この表から明らかなように、O₂ 雰囲気は加熱発泡現象に対してもっとも悪い影響を与え、He は真空雰囲気と同程度の影響を与えている。また、Ge 添加量が多いほど、発泡は著しく生じる傾向にある。

5.2.3.2.7 発泡対策—昇温速度依存—

焼結条件として、焼結時の昇温速度を変えて He 中で焼結し、加熱性状を検討した結果を図 5.2-8 に示した。Ge(OC₂H₅)₄ を原料に用い、メタノールを溶媒として作製した 9mole%Ge 添加ゲルの結果である。図で縦軸は焼結ガラス中の残留 OH 量 (ppm) を、横軸は昇温速度をそれぞれ表わす。図中、○、●などは焼結ガラスを 2000℃の線引温度まで加熱した時の発泡の程度を表わし、黒ぬりの部分が多いほど発泡が著しいことを示す。図から明らかなように、昇温速度が速いほど発泡が著しい。また、焼結ガラス中の残留 OH 量も昇温速度の低下とともに減少している。このことは残留 OH の減少は焼結過程で蒸発除去されていることを暗示しているが、また、同時に、発泡の原因となるガスも蒸発除去されていると考えられる。発泡の原因となるガスが蒸発除去されているとすれば、ゲルの細孔径、従ってゲルの嵩密度とも相関があると考えられる。

5.2.3.2.8 発泡対策—ゲル嵩密度、組成依存—

図 5.2-9 はゲル嵩密度を縦軸に、焼結ガラスの屈折率（組成に対応）を横軸にとり、種々の焼結ガラスで昇温速度が 20～30℃/h の間に入るものについて加熱発泡状況をまとめて示したものである。前項の議論から予測されるとおり、ゲル嵩密度が低いほど、また、Ge 添加量が少ないほど発泡現象は少ない。

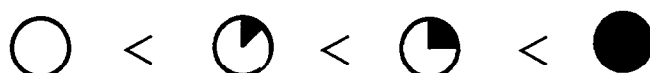
5.2.3.3 Ge 添加光ファイバの損失特性

Ge 添加光ファイバの伝送損失要因を明らかにするため、損失を成分（散乱損失、吸収損失）に別けて求めた。散乱損失については波長 λ の 4 乗に逆比例 ($\propto \lambda^{-4}$) するレイリー散

表5.2-1 Geドープ焼結ガラスの加熱性状（雰囲気依存）

No	Heat-treatment	GeO ₂ content (mol%)			
		2	7.5	9	12
D-367	RT - 600°C O ₂ 600 - 1220 He				
D-368	RT - 800°C O ₂ 800 - 1220 O ₂				
D-369	RT - 800°C O ₂ 800 - 1220 Vacuum				

Foaming degree in heating by oxy-hydrogen torch at >2000°C



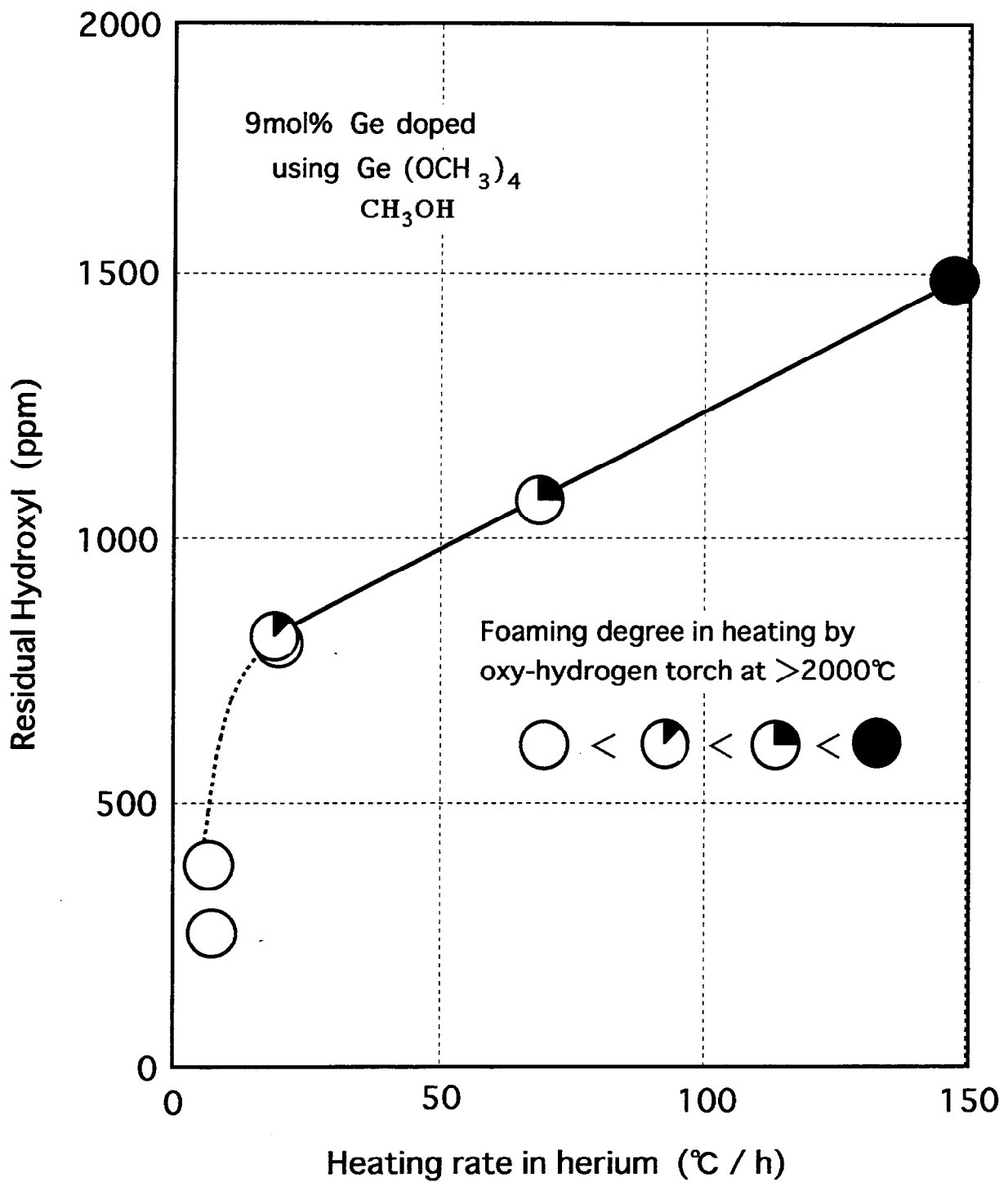


図5.2-8 焼結の昇温速度と加熱性状の関係

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$)	Atmosphere	Flow rate ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
RT-800	210	O_2	3
800-1000	70	He	5
1000-1220	7~150	He	5

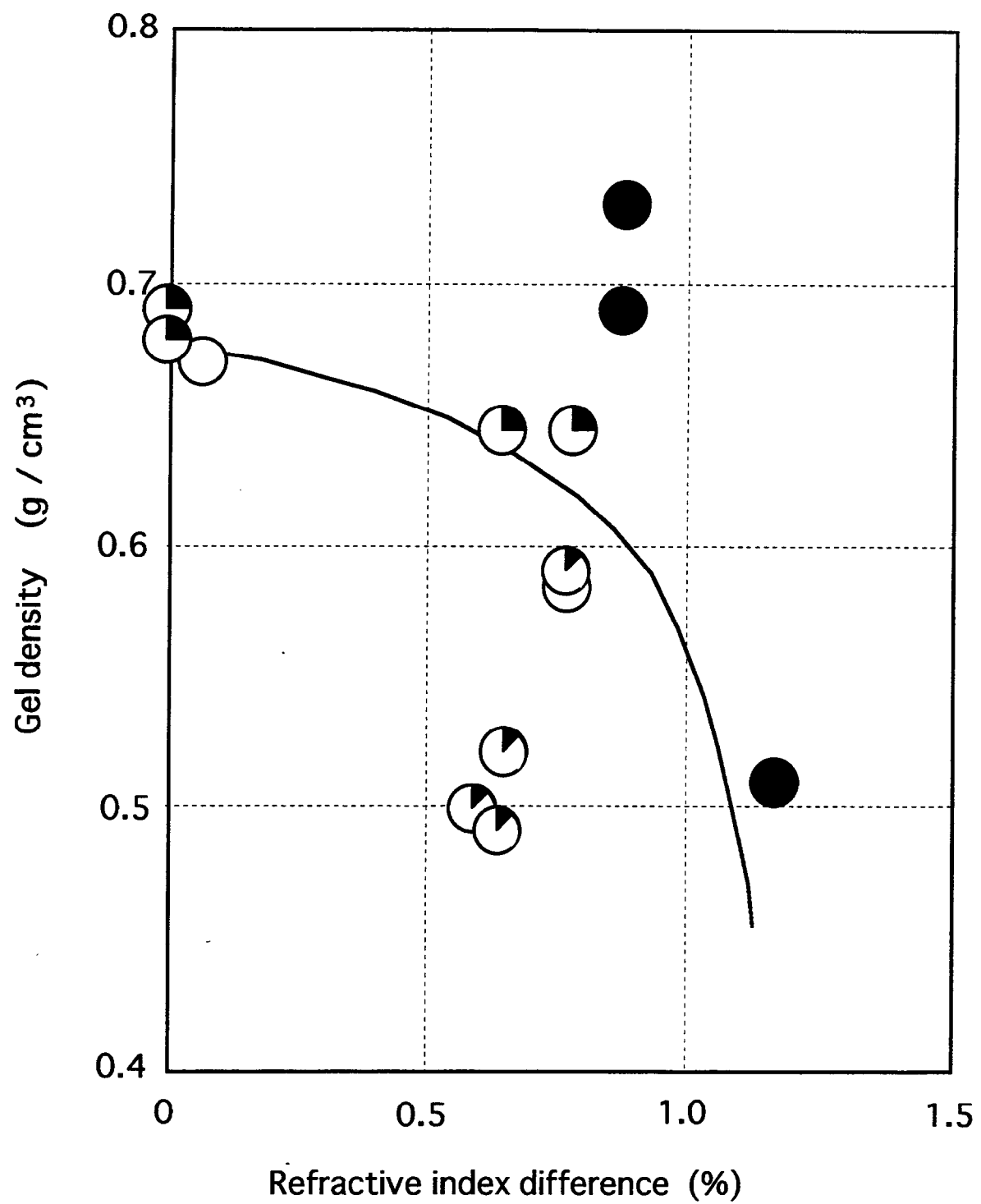


図5.2-9 加熱発泡現象とゲルの嵩密度
及びGeドーブ量との相関

乱成分と波長依存の少ない散乱成分を合わせた全散乱光量を散乱測定から求めた。吸収損失については、OHの振動吸収と材料固有の紫外吸収の分光測定から可視領域での損失を求め、これらの損失成分と残余の損失要因について次節で考察した。

5.2.3.3.1 残留 OH による吸収損失の測定

Cl₂による脱OH処理を行わずに焼結ガラス化した場合は～1000ppmのOHが残留する。OHを含有した高純度市販石英ガラス（Suprasil：OH含有量＝1280ppm）をコアに用いた光ファイバを作製し、全損失と散乱損失の測定からOHによる各波長での吸収損失を求めた。分光特性を図5.2-10に、また、各波長における単位OH量による吸収損失の値を表5.2-2に示した。

5.2.3.3.2 予備検討結果

これまでの焼結ガラス化の検討で、線引温度まで昇温しても比較的発泡の少ない焼結ガラスロッドが得られたので、ロッドインチューブ法によりファイバ化し、伝送損失特性を評価した。一例を図5.2-11に示す。約30dB/kmの損失のファイバが得られたが、これまでのMCVD、VADのものに比べて20dB/km以上の大きな損失であった。

伝送損失の要因を明らかにするためOH吸収損失及び散乱損失と伴に λ^{-4} プロットした伝送損失特性を図5.2-12に示した。波長が0.8 μm で全損失は24dB/kmあり、このファイバのOH量（700ppm）から、OH吸収損失は1.7dB/km、及びレイリー散乱は $1.3\lambda^{-4}$ （dB/km/ $(\mu\text{m})^4$ ）で表わされ、この3.2dB/kmから、残り>15dB/kmの付加損失が観測された。

5.2.3.3.3 損失特性の組成依存

図5.2-13にHe-Neレーザにおける伝送損失の組成依存を示す。図よりGe添加量にともなって損失が増加する傾向が見られる。図5.2-14に散乱測定から得られるレイリー散乱項A（○印）と、波長に依存しないB項（△印）のGe組成依存を示す。この図から、2.5モル%Geの点を除けば、A項はGe添加量とともに増加し、またB項は逆に減少する傾向が見られる。

図5.2-15は波長（a）0.63 μm および（b）0.8 μm における、全損失： α_t （分光損失）、全散乱損失： α_s （ $=A/\lambda^4+B$ ）、OHによる吸収損失： α_{OH} 、その他の付加吸収損失： α_x をGe添加量に対してプロットした。図の（a）及び（b）共に同じ傾向を示し、組成に対して α_t を大きく変化させている要因は付加損失 α_x であり、また、Ge添加量が1モル%以下では全損失 α_t を増加させているのは散乱損失であった。

α_x は吸収損失であることに相違ないが、その吸収損失の根源の一つとしてGe²⁺の電子遷移に基づく吸収が考えられる。Yuen¹¹²⁾によればGeは通常Ge⁴⁺であるがGe²⁺が存在

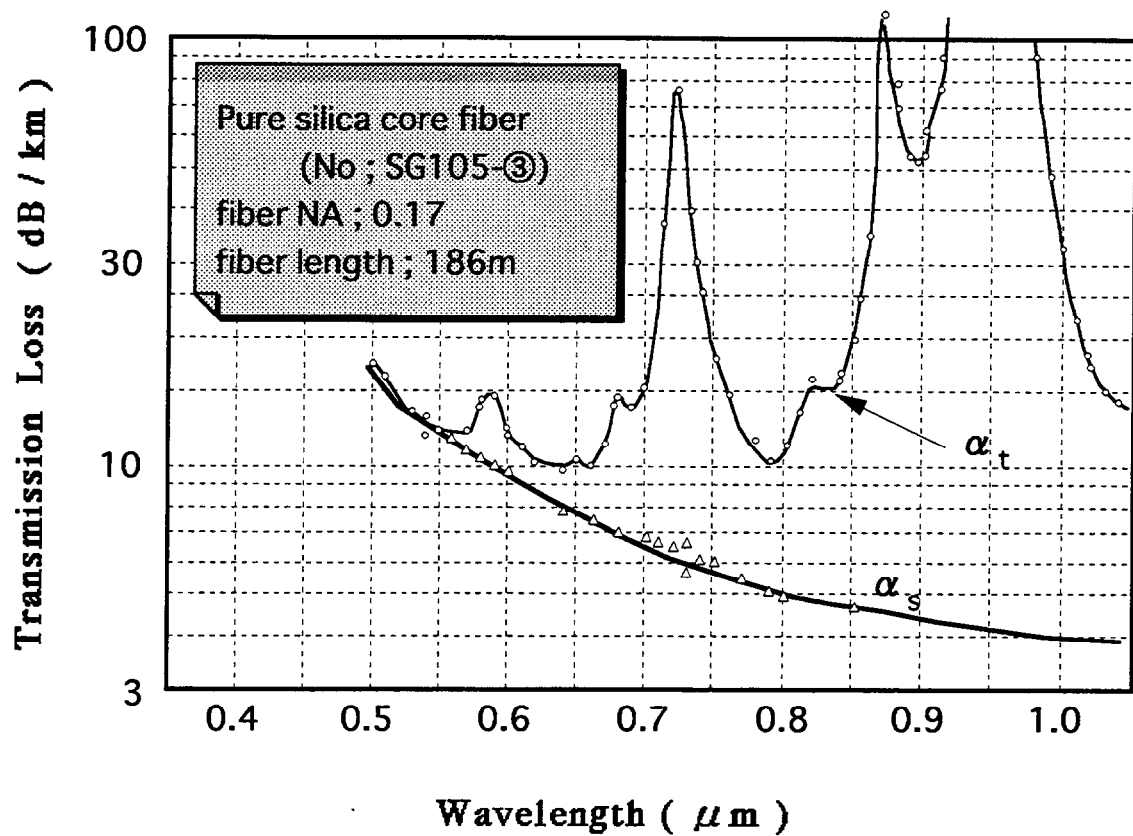


図5.2-10 OHの吸収損失の測定に用いたSuprasil
コア光ファイバの分光特性

表5.2-2 単位OH量 (1000ppm) による吸収損失

損失 : dB/km · 1000ppmOH

波長 λ (nm)	損失 (dB/km)	波長 λ (nm)	損失 (dB/km)	波長 λ (nm)	損失 (dB/km)
500	0.7	700	7.8	900	42.3
510	0.4	710	27.9	910	59.3
520	0.3	720	54.1	920	139
530	0.7	730	26.5	930	555
540	0.4	740	14.9	940	973
550	0.8	750	8.8	950	513
560	1.1	760	6.9	960	239
570	1.4	770	3.4	970	127
580	3.9	780	3.9	980	66.2
590	4.5	790	2.2	990	35.1
600	2.2	800	2.4	1000	22.6
610	1.8	810	4.7	1010	14.8
620	1.6	820	6.7	1020	11.1
630	1.7	830	6.3	1030	9.0
640	2.4	840	7.1	1040	8.1
650	2.2	850	10.8		
660	2.3	860	24.1		
670	3.7	870	71.0		
680	6.5	880	53.7		
690	5.7	890	40.0		

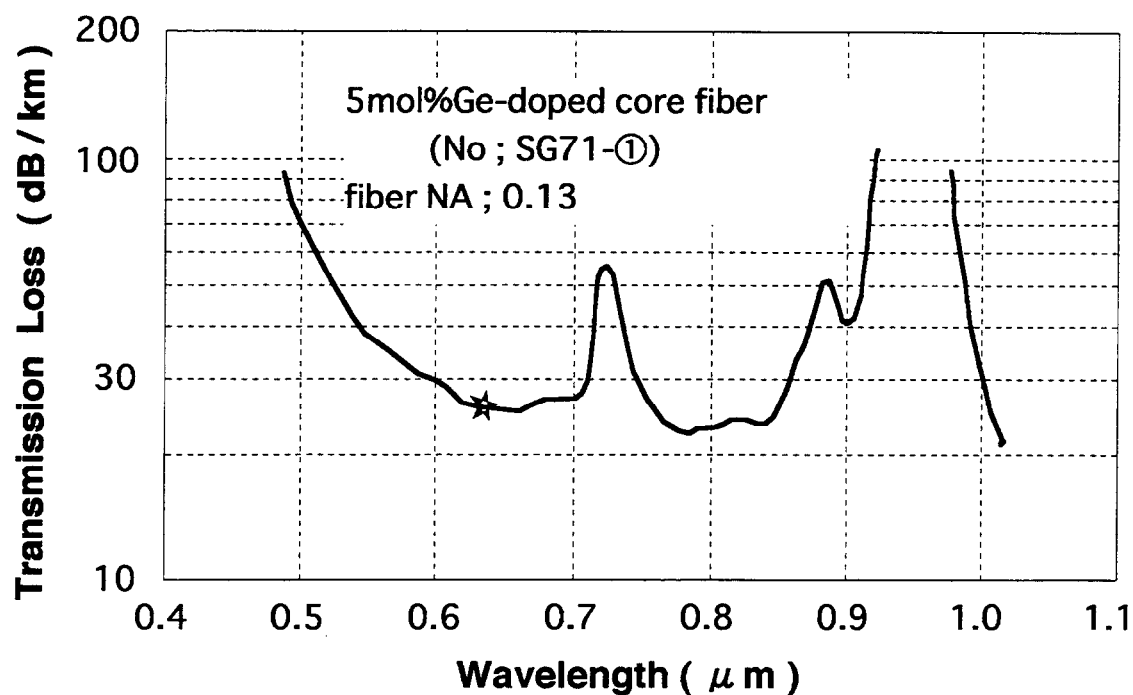


図5.2-11 Geドープコア光ファイバの分光特性の例

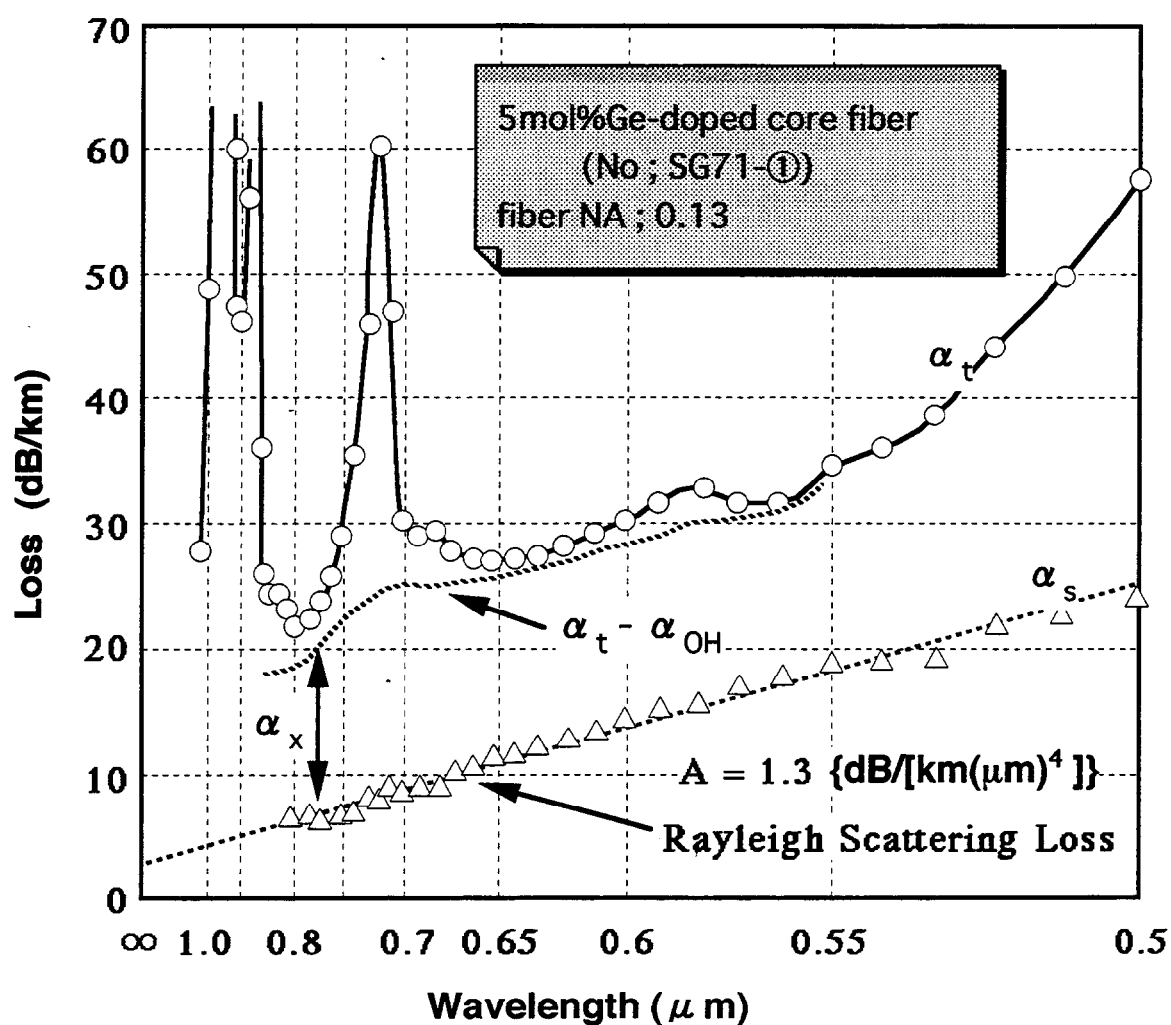


図5.2-12 Geドープコア光ファイバの損失要因の解析例
(レイリープロット)

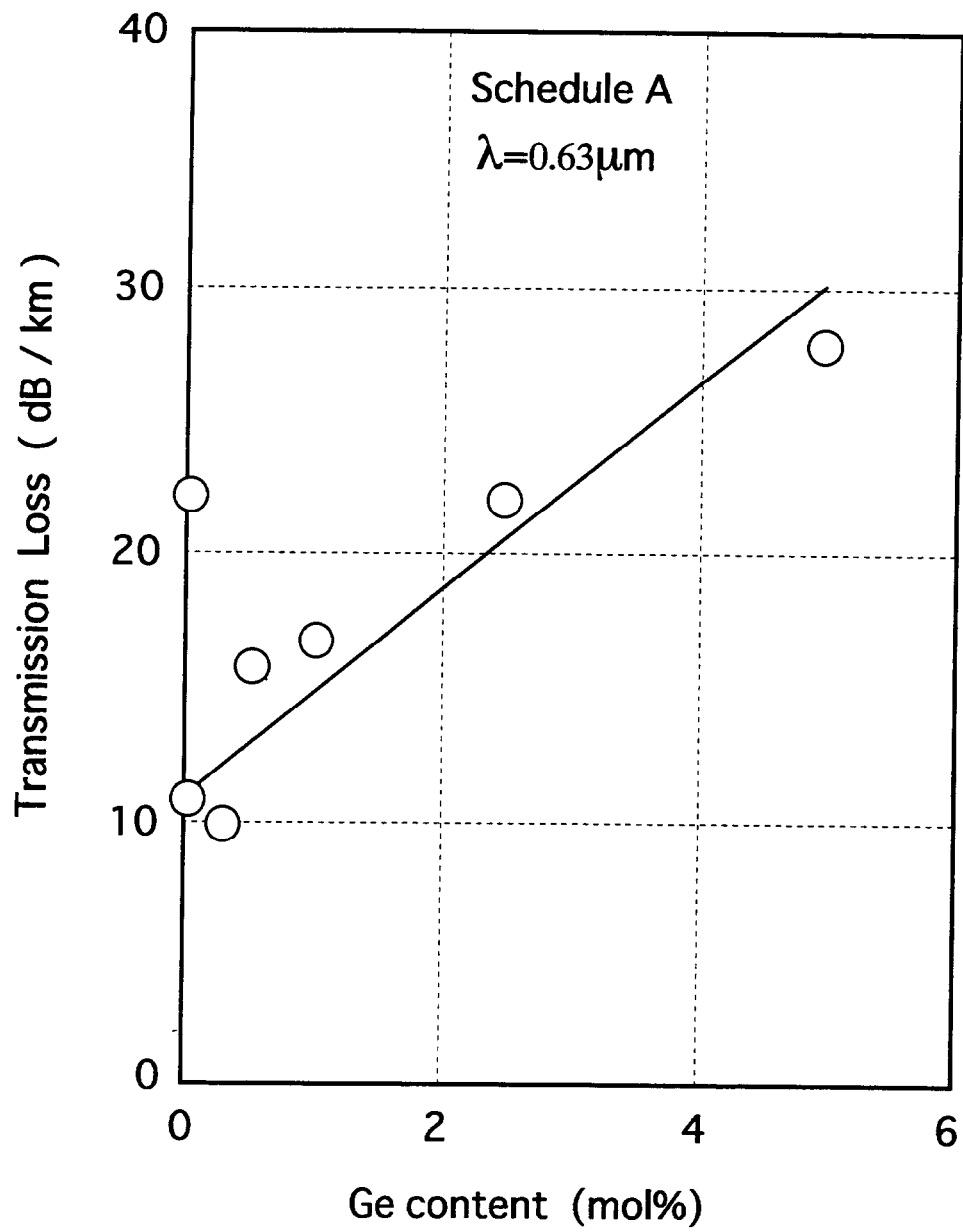


図5.2-13 Ge添加光ファイバの伝送損失の組成依存

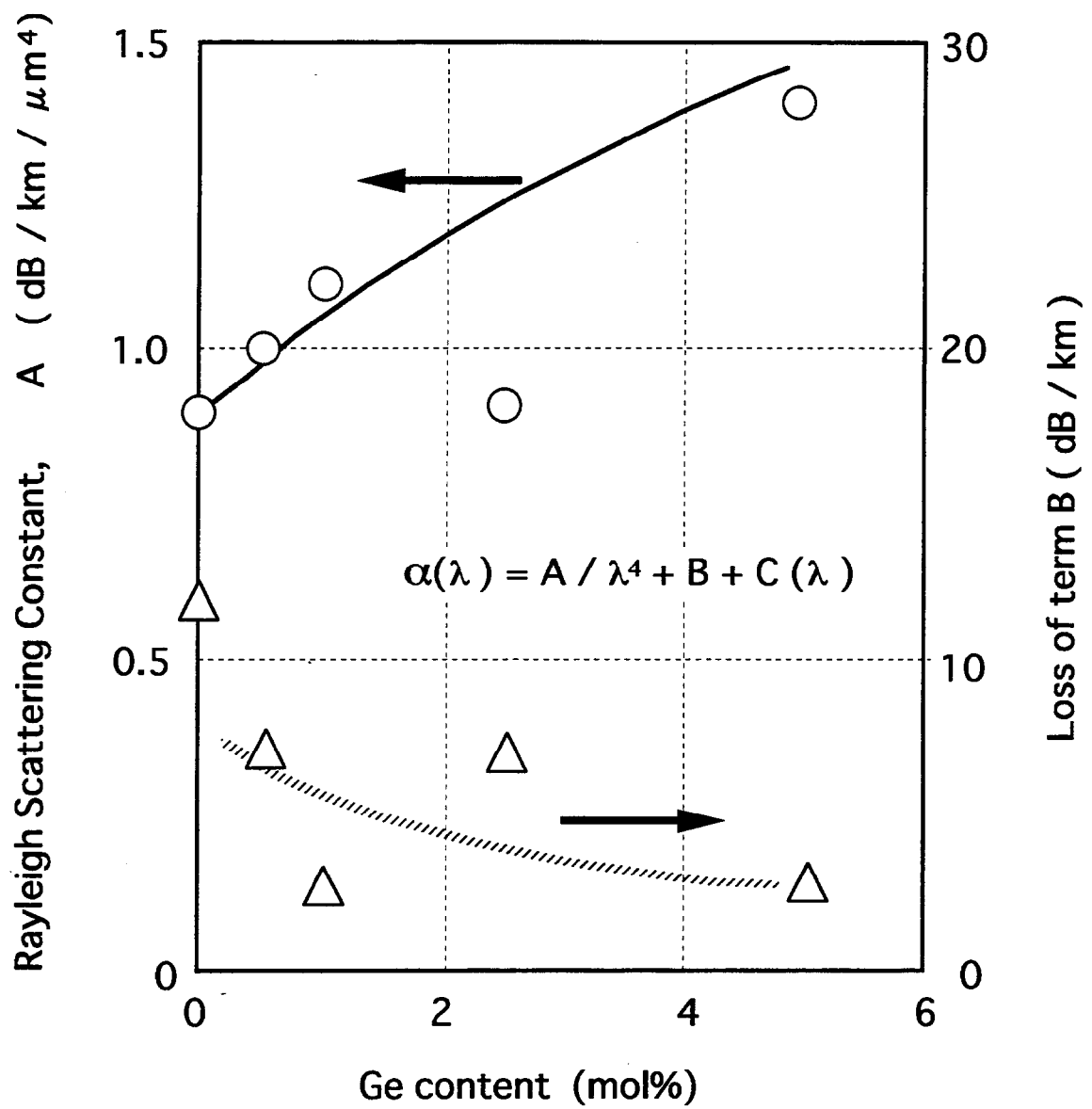
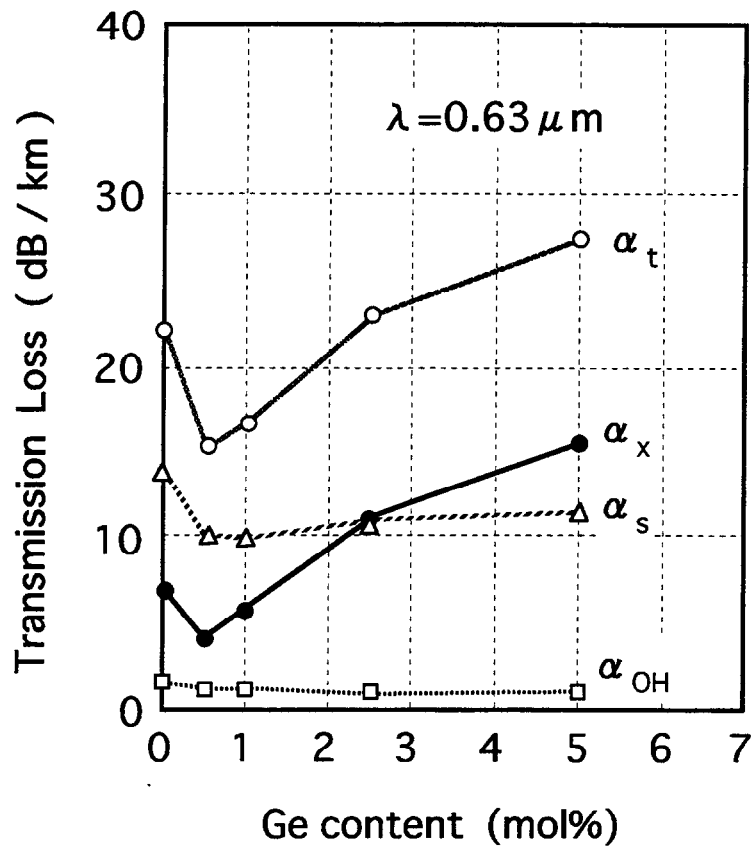
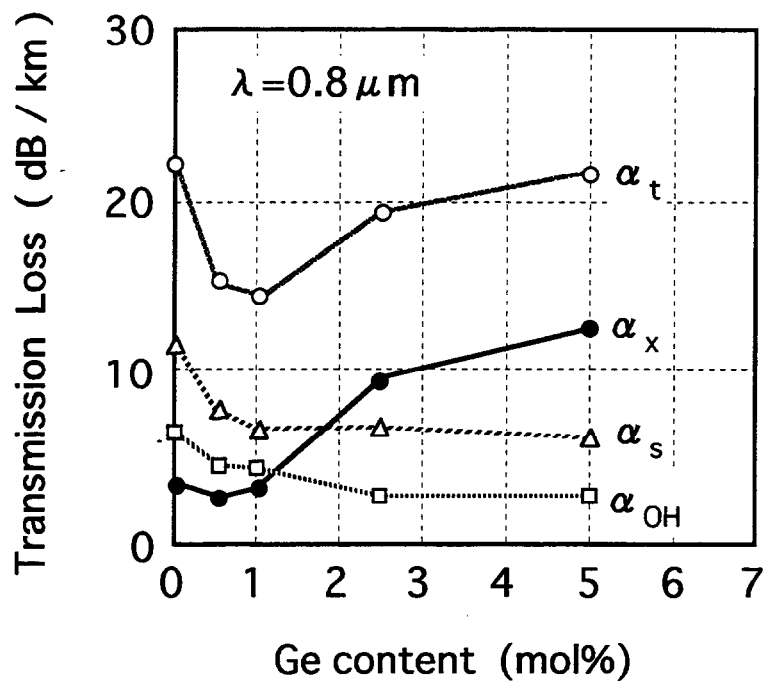


図5.2-14 Ge添加光ファイバの散乱損失の組成依存



(a) $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$



(b) $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$

図5.2-15 Ge添加光ファイバの損失要因の組成依存

する場合は紫外領域の波長 242nm および 325nm で吸収ピークが観測される。そこで、 Ge^{2+} の存在を確認するために、紫外分光をバルクガラスについて測定した。

5.2.3.3.4 紫外分光特性

図 5.2-16 は波長、190nm から 360nm にわたって測定したスペクトルの一例を示す。5 モル%Ge を添加した試料について測定したものである。242nm および 325nm に近い 328nm にピークが観測されていること、および、ピークの比が約 1000 対 1¹¹²⁾ であることから、このガラス中には Ge^{2+} が存在すると考える。一連の試料について同様なスペクトルを測定し、242nm における吸収係数 $\alpha(242\text{nm})$ (cm^{-1}) を Ge 添加量に対してプロットし、結果を図 5.2-17 に示した。Ge 添加量に対して増加する傾向が見られ、特に、0.25 モル%から 0.5 モル%の間の変化量が大きく、逆に 2.5 モル%以上は飽和する傾向がある。なお、右縦軸は文献¹¹²⁾ より計算される Ge^{2+} の含有量を GeO として wt%で示したものである。例えば、0.5 モル%Ge 添加の試料では、添加した Ge のうち約 11%が Ge^{2+} に変化していることになる。

5.2.4. 結果の検討

5.2.4.1 発泡現象について

ゾル・ゲル法で作製した Ge 添加焼結ガラスロッドは線引温度 ($\sim 2000^\circ\text{C}$) に加熱すると発泡し、線引時にコア内あるいはコア-クラッド界面に気泡あるいは空洞が生成し、ファイバ伝送損失に影響を与える。

発泡に寄与しているガスの種類を知るために、代表的な試料について発泡したガラス気泡中のガスの組成分析を行なった結果を表 5.2-3 に示した。この結果から、発泡に寄与している主なガスは H_2 、 H_2O 、 N_2 、 O_2 であることがわかる。さらに、 H_2 、 H_2O は場合によっては主成分となっていないことから、発泡に直接原因しているガスは N_2 、 O_2 であり、残留空気成分が原因していると考えられるが、表 5.2-3 の最右端欄に示した O_2/N_2 の比は、ほとんどの場合、 O_2 リッチとなっている。 O_2 による発泡の原因として以下の 2 つが考えられる。

- 1) 有機物除去処理工程で雰囲気ガスの O_2 が細孔中に取り込まれ閉気孔となって残留する。
- 2) Ge を添加したゲルは GeO_2 が局在した不均質な状態にあり、そのまま焼結され、高温での加熱にともなって $\text{GeO}_2 \rightarrow \text{GeO} + 1/2\text{O}_2$ の分解反応により O_2 が発生する。

表 5.2-1 の結果で、焼結雰囲気として O_2 を使用した場合に発泡が著じるしい実験事実は、

- 1) の O_2 ガスの取り込みが原因していることを示唆している。一方、Ge 添加量の増加と共に発泡が著しくなる傾向は MCVD 法で Ge 添加ファイバを作製する場合にも見られる¹¹³⁾。

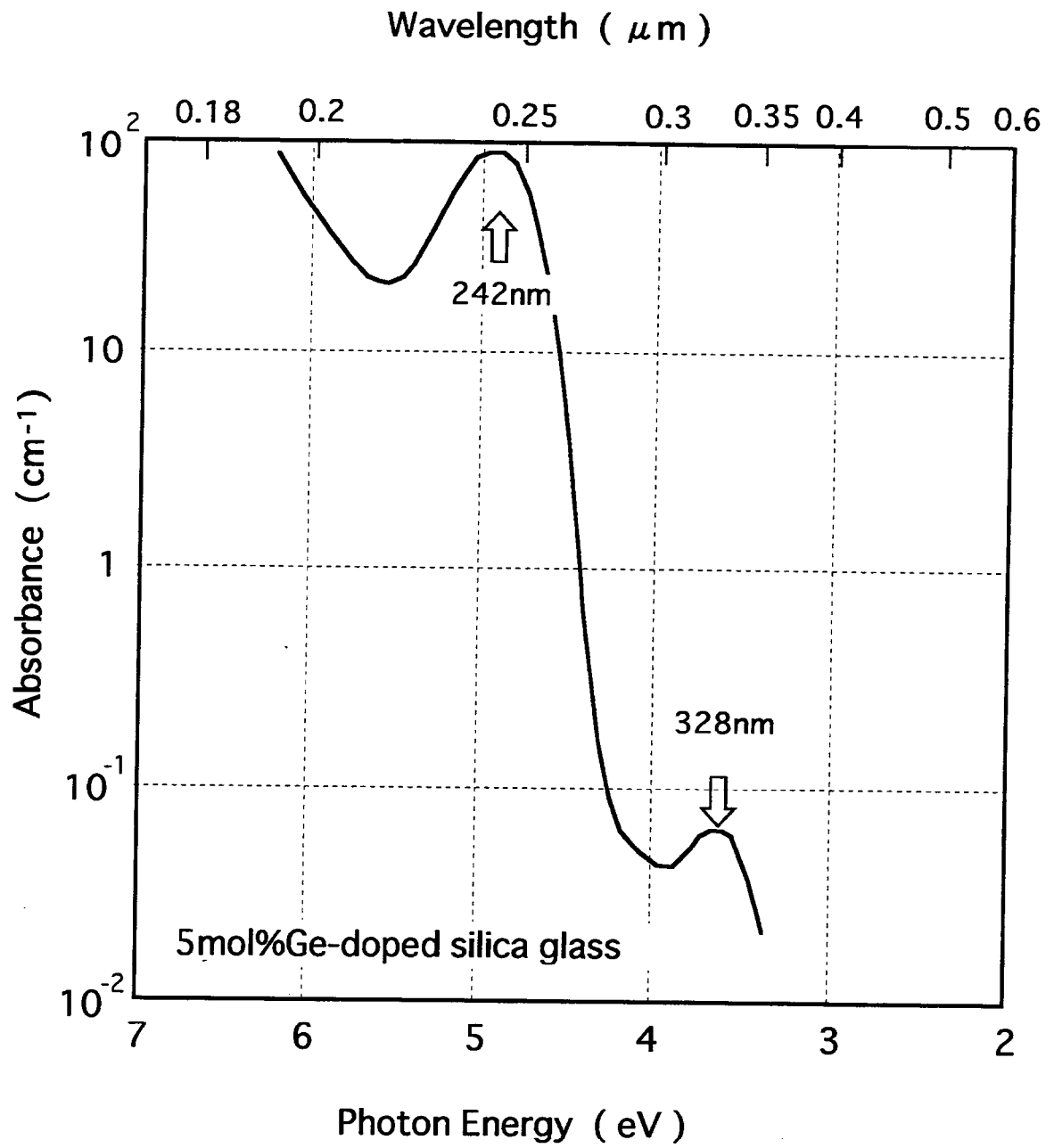


図5.2-16 Ge添加シリカガラスの紫外分光スペクトル

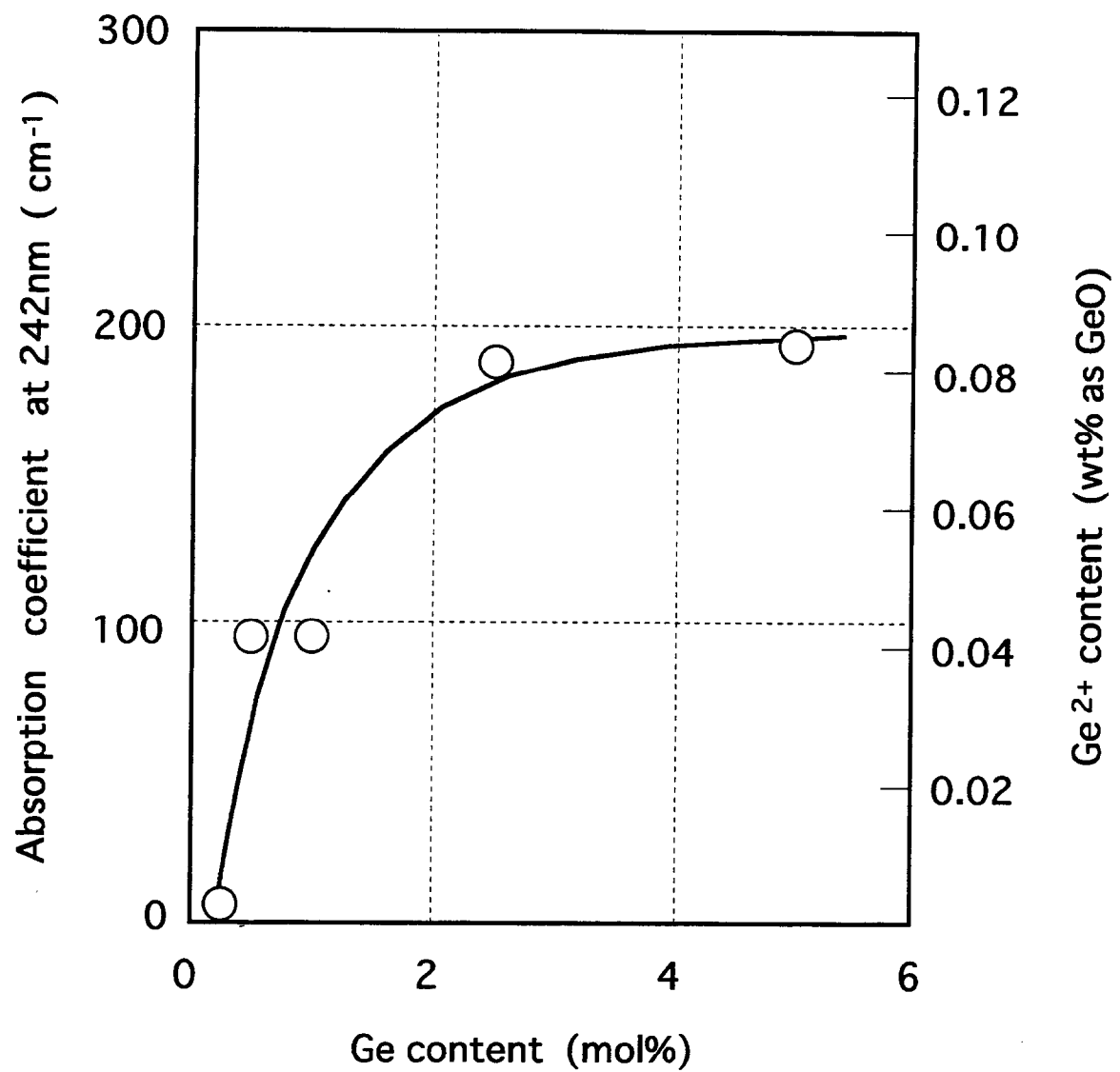


図5.2-17 Ge添加ガラスのGe量と紫外吸収係数
(at 242nm) 及び Ge^{2+} 濃度の関係

表5.2-3 発泡ガスのガス成分分析結果

No	Content of GeO ₂ (mol%)	Foaming temperature (°C)	Partial pressure *) (Pa)	Molar ratio of gases analyzed by the mass spectrometer (mol%)							O ₂ /N ₂
				H ₂	He	H ₂ O	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	
D404 - ④	10	1220	0.701	6	1	81	9	2	-	1	0.22
D403 - ④	10	2030	0.291	1	-	39	13	46	-	1	3.50
D406	10	2080	0.084	29	-	-	48	19	-	4	0.63
D388 - ③	14	2030	0.477	19	-	3	53	22	1	1	0.42
SG21	9	2000	0.031	-	-	-	65	35	-	-	0.54
Air				-	--	--	78	21	0.9	0.03	0.27

*) Partial pressure in the sampling container of 600μm³.

GeO₂ や GeO の熱力学的データ¹¹⁴⁾ をもとにして、O₂ 分圧下での GeO₂ の分解温度を求めた。計算結果によると O₂ の 1 気圧雰囲気下 (10⁵Pa) では、分解温度は 1310℃であるが、酸素分圧が 10⁻¹Pa まで低下すると 1030℃に、さらに 10⁻⁴Pa では 940℃まで低下する。焼結雰囲気として使用した He の公称純度 (99.995%) から約 5ppm の酸素分圧が存在すると考えて、局在した GeO₂ がゲル中に存在すれば、1100℃以上で GeO₂ が分解して GeO + 1/2O₂ となる可能性がある。

実際、He 中で焼結した場合は、1000℃以上の温度で炉心管の下流に黒色物質が析出するのがしばしば見られるが、O₂ 中で焼結した場合はそのような析出物は見られなかった。したがって、O₂ 中で焼結した場合に発泡が著じるしい原因の一つとして 2) の原因も加えて考えなければならない。さらに、He 中で焼結した場合、図 5.2-8 で示した焼結時の昇温速度や、図 5.2-9 で示した嵩密度と発泡の関係においても、昇温速度がおそいほど、また、嵩密度が小さいほど GeO が蒸発して細孔中を拡散しやすくなるために、残留する局在 GeO₂ が少なくなり高温の加熱での発泡が軽減されると説明することができる。

局在する GeO₂ の生成は加水分解時の反応速度の違いに基づくものとする。Ge(OCH₃)₄ を過剰の H₂O で加水分解して得られる白色粉末は X 線回折によると六方晶 GeO₂ である。一方、Ge 添加ゲル (Si(OCH₃)₄ との混合系) で作製したゲルは X 線回折は非晶質を示し、また、14mol%Ge を添加したゲルでも 960cm⁻¹ と 870cm⁻¹ の Ge-O-Ge の赤外吸収ピークが観測されなかった。実際に高温で発泡した試料の嵩密度を測定し、その気泡中のガスがすべて GeO₂ の分解に基づくものとして、局在 GeO₂ 濃度を求めた結果では、わずか 2ppm の局在 GeO₂ が存在するだけで発泡する可能性があることがわかった。

以上の議論から、GeO₂ による発泡を防止するためには、ゲル生成の加水分解反応時に局在 GeO₂ の生成を防止するか、生成した GeO₂ を蒸発除去するなどの方策が必要と考える。後者の対策としては、ゲル嵩密度をできるだけ小さくする一方、He の O₂ 分圧を下げかつ、焼結の昇温速度をできるだけ遅くする必要がある。

5.2.4.2 光ファイバの損失要因

Ge 添加ゾル・ゲルガラスの高温での発泡が低減できたことでほぼ完全な光ファイバの作製が可能になり、コア-クラッド界面不整に基づく散乱損失が低減し、また、レイリー散乱損失も従来の CVD プロセスによる製法と同等の損失レベルでありことが分かり、ゾル・ゲル法による Ge 添加光ファイバの付加的な損失が吸収損失に基づくものであることが明らかとなった。以下ではこの吸収損失を誘起する原因について考察した。

5.2.4.2.1 Ge²⁺ による吸収損失

Ge^{2+} による吸収とされている 242nm における吸収係数と、光ファイバで測定される付加損失である吸収損失、 α_x との関係を図 5.2-18 に示した。図の (a) は波長 $0.63\mu\text{m}$ における α_x を、また、(b) は波長 $0.8\mu\text{m}$ における α_x をプロットしたものである。いずれの波長においても、 α_x と、 $\alpha(242\text{nm})$ の相関が見られるが、一方 Schultz¹¹⁵⁾、Yuen¹¹²⁾ は従来の CVD プロセスで得られた Ge 添加ガラスの Ge^{4+} 、 Ge^{2+} の紫外吸収の赤外波長領域への影響は Urbach プロットから無視できることを報告している。

このことから付加損失の原因は Ge^{2+} の存在が間接的に、例えば不純物として混入した遷移金属の価数変化を促進し、不純物による吸収が増加するようなことが推定される。

5.2.4.2.2 遷移金属不純物が伝送損失に及ぼす影響

原料であるアルコキシドの不純物分析結果を表 5.2-4 に示した。1ppb オーダの原子吸光分光分析の結果である。表中に、Schultz⁹⁰⁾ が報告しているシリカガラス中の遷移金属が伝送損失へ寄与する程度を波長 λ が $0.8\mu\text{m}$ で 20dB/km の損失を誘起する濃度として並記してある。 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 中の不純物はほとんど ppb オーダの検出限界に近いが、一方、 $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ は 1~2 桁近い高濃度の遷移金属不純物を含んでいた。

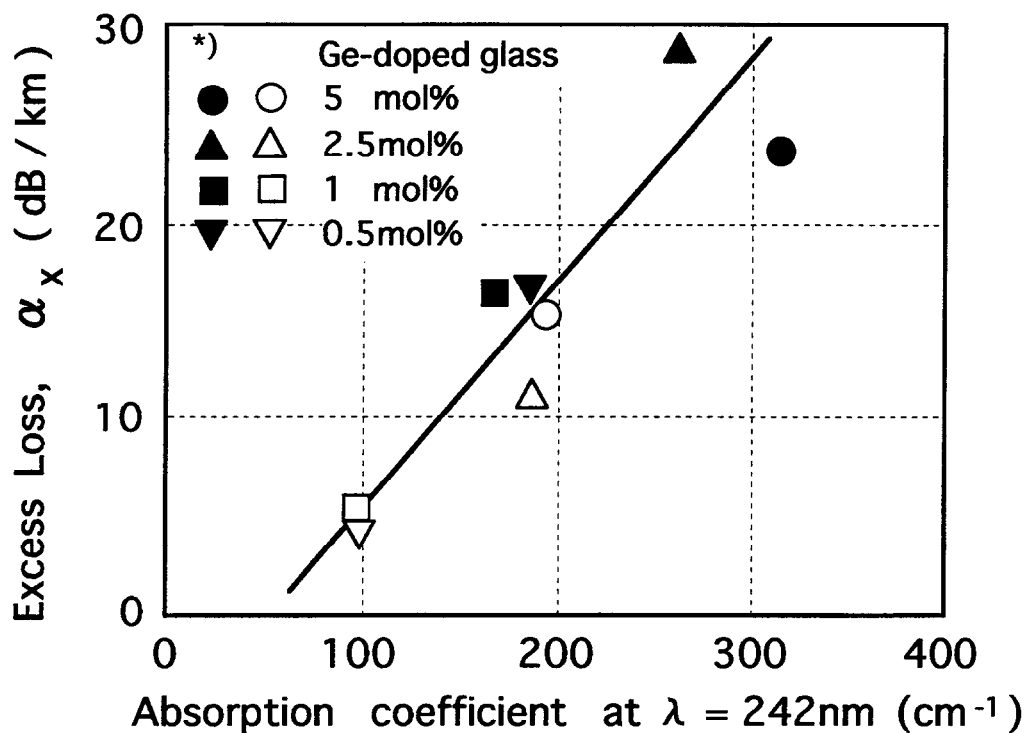
この不純物量は、Ge 添加ガラス中の遷移金属不純物の影響が Schultz⁹⁰⁾ が報告しているシリカ中と同様とし、原料中の不純物全てがガラスに含まれるとした時の吸収損失は $\lambda=0.63\mu\text{m}$ で 23dB/km、 $\lambda=0.8\mu\text{m}$ で 7dB/km、と見積もられる。この値は実験で得られた $\lambda=0.8\mu\text{m}$ で 15dB/km 程度の付加損失より小さい値である。

一般に高温での遷移金属は低価数の酸化状態になる傾向がある。 Ge^{2+} の存在により還元性状態への変化が促進される可能性がある。例えば、原料中の主要な不純物として検出される Fe イオンは熱力学データ¹¹⁴⁾ から、1300-2000℃の高温では Fe^{3+} と Ge^{2+} から Fe^{2+} と Ge^{4+} の状態になりやすくなり、この Fe^{2+} が近赤外波長領域により大きな損失をもたらす可能性がある。

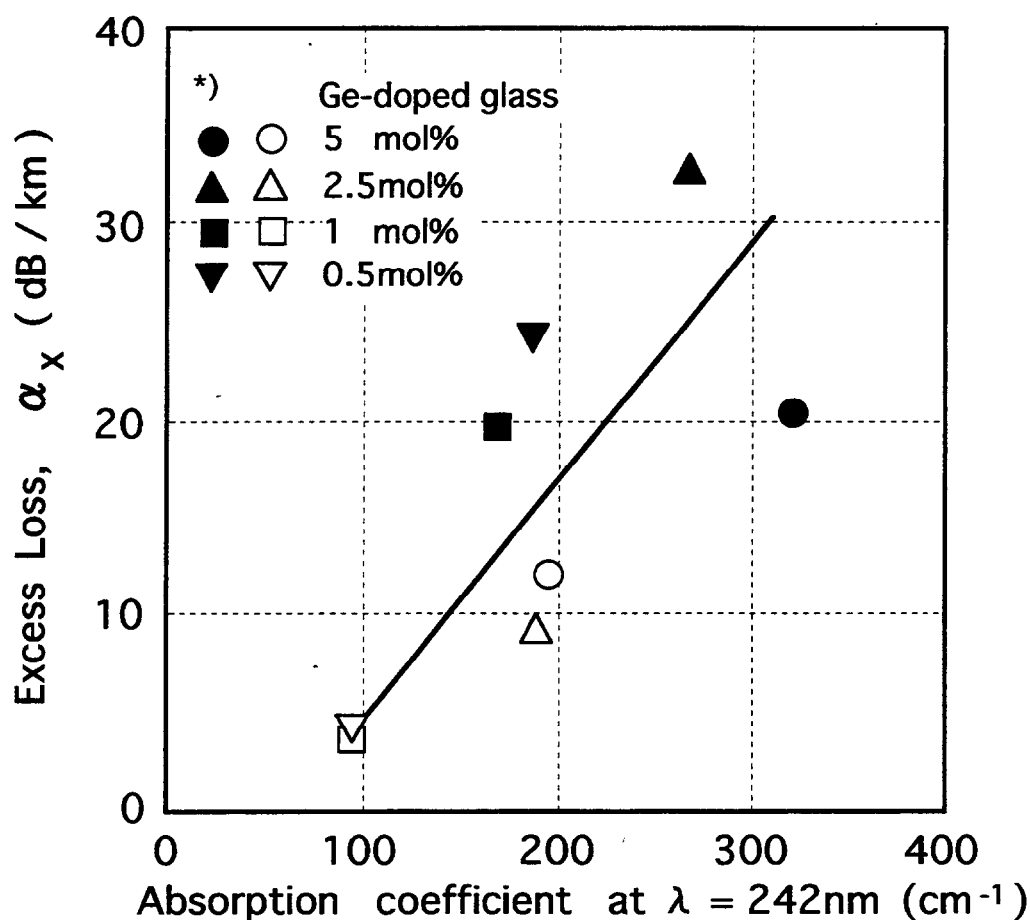
5.2.6. まとめ

本研究により以下の結果を得た。

1. Ge ドープゲルを作製する場合、加水分解水中のアンモニア濃度を 0.05 規定 (pH~11.0) に調整することにより、純シリカゲルの場合と同様に、 $0.5\sim 0.6\text{g}/\text{cm}^3$ の低嵩密度ゲルが作製できる。
2. 低嵩密度の Ge ドープゲルの焼結温度は純シリカゲルに比較して $60\sim 80^\circ\text{C}$ 低い。さらに、OH 除去のために Cl 処理した場合は、処理しない場合より、焼結温度は $50\sim 60^\circ\text{C}$ 高くなる。
3. 焼結ガラス中の残留 OH は、嵩密度が低いほど、焼結時の昇温速度が遅いほど、少なく



(a) $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$



(b) $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$

図5.2-18 Ge添加光ファイバの損失要因の組成依存

*) ● ▲ ■ ▼ は Cl_2 処理後OD置換して Cl_2 とOHを除去したガラスとファイバの結果

表5.2-4 出発原料の遷移金属不純物分析結果

Transition metal	Si(OCH ₃) ₄ (ppb)	Ge(OCH ₃) ₄ (ppb)	Concentration of metal in ppb to give 20dB/km at $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$ *
Co	1.2	38.3	816
Cr	2.1	8.5	33
Cu	<0.2	10.4	2140 (Cu ⁺)
			9 (Cu ²⁺)
Fe	8.3	124	425
Mn	0.5	1.9	833
Ni	2.8	16.9	712

*) P. C. Schultz, "Optical absorption of the transition elements in vitreous silica," J. Amer. Ceramic Soc., 57 (1974) 309-313.

なる。

4. 焼結したガラスは高温（線引温度；、2000℃）に加熱すると発泡するが、ゲル嵩密度が低いほど、Ge ドープ量が少ないほど、焼結時の昇温速度が遅いほど、発泡現象は緩和される。
5. 発泡の少ない Ge ドープガラスロッドを用いてファイバ化し、波長 0.83 μm における損失が、 $\sim 20\text{dB/km}$ の光ファイバの作製に成功した。
6. 発泡の原因について検討し、発泡ガスの主成分は O_2 と N_2 であり、局在した GeO_2 の存在は高温で $\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$ に分解し、発泡に関与している可能性が高い。
7. Ge ドープ光ファイバの損失要因について検討し、
 - (1) Ge を添加したファイバは、OH による吸収損失や散乱損失以外に約 15dB/km の吸収付加損失が存在する。
 - (2) 吸収付加損失は Ge 添加量とともに増加し、5mol%Ge ドープ光ファイバでは約 10dB/km であった。
 - (3) 焼結ガラスは波長 242nm において吸収ピークを有することから、Ge 添加ゾル・ゲルガラス中には Ge^{2+} が存在する。
 - (4.) 0.63 $\sim$ 0.8 μm 帯における吸収付加損失は前記 242nm における Ge^{2+} の吸収と相関がある。
 - (5) 吸収付加損失と散乱損失にも相関が認められ、散乱損失を与えると同時に吸収損失も誘起するような原因が光ファイバ中に存在することが考えられる。
付加損失が原料中の遷移金属不純物量から算出される損失より大きいことから Ge^{2+} の存在が、例えば不純物を低価数化して吸収損失を増加させる等の可能性がある。
 - (6) 以上の実験結果および焼結工程における Ge 酸化物の蒸発現象から考えて、現状のゾル・ゲル技術で作製した Ge 添加光ファイバ中には、 Ge^{2+} のイオンの他に、クラスター状の GeO あるいは Ge が存在している可能性がある。

ことなどが明らかとなった。

5.3 SiO₂-Ta₂O₅ 光ファイバ¹⁰⁸⁾

5.3.1 はじめに

第 4 章で述べた、石英系ガラスの高屈折率用添加材料の探索により、Sb, Ta, Ti, 及び Zr が高屈折率材料の可能性あることを見出した⁸⁸⁾。この内 Ti, 及び Zr 添加シリカガラスについては多くの報告がなされている^{19, 116~120)}。本節では高 NA 光ファイバの目標仕様として NA=0.4 を掲げ、SiO₂-Ta₂O₅ ガラスの合成、このガラスをコアとする光ファイバの作製およびその光学的評価を行なった。

その結果、高温でも発砲のない SiO₂-Ta₂O₅ ガラスの合成に成功し、このガラスをコアとする光ファイバは、(1) 伝送損失は 10³~10⁴ dB/km であり、ガラス中の OH 量に依存 (OH 基の増加とともに減少) する、(2) 光ファイバの熱処理 (800℃x 30 分) により伝送損失は約 1 桁減少する (10²~10³ dB/km)、(3) 伝送損失の大部分は吸収損失であり、Ta⁵⁺ の価数変化に基く吸収が原因と考えられる、ことなどを明らかにすると共に、SiO₂-Ta₂O₅ ガラスが SiO₂-TiO₂ ガラスと同様に、光ファイバ材料としては損失が高いものの、シリカ系の高屈折率ガラスとして優良な光学材料であることを見出した。

なお、SiO₂-Sb₂O₃ 系光ファイバの評価結果¹⁰⁹⁾ は次節 (5.4 節) で述べた。

5.3.2 実験

5.3.2.1 ゲルの作製^{45, 88)}

原料である Si (OCH₃)₄ (公称純度 5n) と Ta (OC₂H₅)₅ (公称純度 6n) に加水分解のための H₂O (純水) およびアルコール (CH₃OH あるいは C₃H₇OH (電子工業用 EL グレード)) を混合してゲル化させる。ここで Si(OCH₃)₄ と Ta(OC₂H₅)₅ を S、H₂O を H、アルコール (CH₃OH あるいは C₃H₇OH) を C で表わして混合比を S/H/C (モル比) と記す。

原料として用いた Ta(OC₂H₅)₅ は褐色味を帯びたアルコールおよび Si(OCH₃)₄ に可溶性液体であり、水との加水分解反応速度が極めて速く、沈澱を生じ易い。ゲルは S/H/C=1/0/3 (Ta(OC₂H₅)₅ は S に含まれ、ているとして表記してある) の混合液に S/H/C=0/2/3、すなわちアルコールで希釈した加水分解水を約 4 時間かけて滴下混合したのち、混合液を内径 10 mmφ のガラス円筒容器に 200mm 程入れ、容器頭部をアルミ箔で覆い、恒温槽 (70℃) に入れて放置する。ゲル化後アルミ箔にピンホールをあけて加水分解で生成した CH₃OH や余分の H₂O を徐々に蒸発乾燥させると強度的には脆いが硬さのある乳濁半透明な乾燥ゲルが得られる。

ゲルの嵩密度は焼結後のガラスの性状とくにガラスを高温 (1400℃以上) に加熱したときのガラスからの発砲現象と関係し、嵩密度が高いとガラスが発砲し易くなる^{38, 45, 121, 122)}。すなわち約 2000℃で線引し光ファイバとし得る無発砲ガラスを作製するには低い嵩密度のゲルを作製する必要がある。ゲルの嵩密度はゲルを作製するときの希釈アルコールの種類および加水分解水のアルカリ濃度と関係することがシリカゲルでの検討から得られている^{38, 45)}。本研究でもアルカリ濃度を変えて低嵩密度ゲルの作製条件を検討した。

5.3.2.2 焼結ガラス化

この乾燥ゲルの表面には原料液である H_2O や CH_3OH が、また化学的に結合した $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ が吸着している。乾燥ゲルの焼結に際してはこれらの残留吸着物を加熱雰囲気中で適宜除去しつつ透明ガラス化する^{45, 100, 104, 121, 122}。焼結は

- (a) 脱水、脱炭化水素処理・・・室温～800℃ (O_2 雰囲気)
- (b) Si と化学的に結合した OH 基の除去・・・800～1000℃ (Cl_2 雰囲気)
- (c) 焼結ガラス化・・・1,050～1,300℃ (He 雰囲気)

の工程から成る。このときの昇温速度は (a) ステップでは $1.4\sim 5.5 \times 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ 、(c) ステップでは $3\sim 8 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}/\text{s}$ としたが、ガラスの評価項目によって適宜変えて実験を行なった。

5.3.2.3 光ファイバの作製

ゾル・ゲル法で作製したガラスロッドを光ファイバのコア用材料として評価するための方法として、5.2 節と同様にロッド・イン・チューブ法を採用した^{45, 105}。クラッド層として石英管内壁面に BSG ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ガラス) をガラス旋盤を用いて CVD 法で形成し、その内側にゾル・ゲル法で作製した $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラス棒を挿入、加熱溶着して三層構造のプレフォームを作製した後、約 2000℃で線引きして光ファイバを作製した。作製した光ファイバの標準的な構造はコア径 50 μm 、クラッド層の厚さ 10 μm 、ファイバ外径 150 μm である。なお、光ファイバコア用材料としての光学的評価を主眼として、主に 5 モル% Ta 添加ガラスの光ファイバ (光ファイバの $\text{NA}=0.3\sim 0.35$) を作製したが、本研究の目的である $\text{NA}>0.4$ (約 8 モル% Ta 添加ガラス) の場合においても、光ファイバ構成上の問題 (コア/クラッド間の熱歪によるクラックの発生など) は全くないことを確認した。

5.3.2.4 評価方法

5.3.2.4.1 ゲルの評価

(a) 嵩密度

ゲルの外径 (3.5～5mmf) と長さ (50～100mm) および重量から算出し、数本のゲルの平均値から求めた。乾燥段階で生ずる割れによって、ゲルのサイズが小さいものに関しては測定誤差は±10%と大きい。

5.3.2.4.2 ガラスの評価

(a) 屈折率

粉砕したガラス粒子 (数 mm 径) を屈折率が既知の液体 (屈折率調整液) に浸し、ガラス粒子と液体との間の屈折で見られるベッケ線を観察し、ベッケ線が消えたときの屈折率調整液の屈折率をガラスの屈折率とした (ベッケ法)。測定波長 0.59mm (NaD 線) の光で測定した。測定精度は±0.1%である。

(b) 密度

アルキメデス法で測定した。測定の前後で密度が既知の標準試料（シリカガラス）の測定を行ない、試料を天秤につるす細線（pt 線）の影響および（水温による）水の密度変化を補正した。

(c) 残留 OH 量の定量

ガラス中の残留 OH 量の定量は、先に切断した厚み 0.2mm の試料を用いて赤外分光法で定量した。2.7 μm (3650 cm^{-1}) 付近の OH 伸縮振動による吸収ピークの吸光係数 α (cm^{-1}) を求め、次式で換算した^{63, 64)}。

$$[\text{OH}] (\text{ppm}) \cong 100 \alpha (\text{cm}^{-1}), \quad \alpha = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I}$$

ここで、 d は試料の厚さ、 I_0 は 2.5 μm 付近の基準透過光量、 I は 2.72 μm の OH の基本伸縮振動による吸収位置での透過光量を表す。なお、Cl 処理を行なった試料では、厚みを 2mm にして定量した。検出限界は 3ppm であった。

(d) 紫外分光

厚さ 50 mm (大きさ約 3 mmf) の両面光学研磨した試料を用い、波長 0.20~0.33 mm の分光 (分光器; 日立製 Spectrophotometer) 特性を調べた。参照光側は空気とした。

(e) 結晶性物質の有無

合成したガラス中の結晶性物質の有無を X 線粉末法で調べた。アルミナの乳ばちで粒径数 mm に粉碎したガラス粉を両面接着テープを介して基板に塗布、接着し、Cu - Ka 線で結晶性ピークの存在の有無を観察した。なお両面接着テープが X 線回折結果へ悪影響のないことを確認した。

5.3.2.4.3 光ファイバの評価

(a) 伝送損失測定

作製した Ge 添加ファイバの伝送損失、 $\alpha_t(\lambda)$ 、は長さ L (km) の長尺ファイバの分光強度、 $I(\lambda)$ を測定し、次に、光の入射条件を変えずに数 m の短尺ファイバの分光強度 $I_0(\lambda)$ を測定し、

$$\alpha_t(\lambda) = \frac{10}{L} \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (\text{dB/km})$$

から求めた。使用した分光計は Parking Elmer 社製 Monochrometer E-1 である。入射光の開口角は全モード励起を前提として大きくとり、 $\text{NA}=0.40$ とした。また、必要に応じて励起 NA を変えて測定した。さらに He-Ne レーザ、GaAs レーザ励起による損失測定も行なった。

(b) 散乱損失測定¹²³⁾

伝送損失の大きな光ファイバからの微少な散乱光をホトンカウンターで検出する、レイリー散乱成分の分光測定手法を開発した。

測定光学系の概略を図 5.3-1 に示す。タングステンランプを光源とする分光器からの光を、光ファイバの NA より大きい NA の対物レンズ(×20 倍, レンズの NA=0.4) で集光し光ファイバの伝搬全モードを励起するように光を光ファイバに導入する。このとき光ファイバのクラッドを伝搬するクラッドモードを除去するため光ファイバの光入射端近傍に直径約 50mm の円形ループを 2~3 ターン描かせ、この部分をクラッドより高い屈折率 ($n = 1.50$) の液体に浸漬した。

光ファイバの部分 ($\Delta L=40\text{mm}$) からの光散乱の直角散乱成分、 $I_s(\lambda)(\Delta L)$ 、を各波長でホトンカウントし、この時の透過光量、 $I_t(\lambda)$ 、を光電子増倍管で検出した。

レイリー散乱損失、 $\alpha_s(\lambda)$ 、は次式から求められる。

$$\alpha_s(\lambda) = \gamma \frac{I_s(\lambda)\Delta L}{I_t(\lambda)}$$

ここで、 γ はレイリー散乱損失が既知の低損失な光ファイバ^{124, 125)}を参照ファイバとして同様の測定から得られる補正因子である。

この測定手法の妥当性を検証する一例として、表 5.3-1 に示した光ファイバ (a) を参照ファイバとした時の光ファイバ (b) のレイリー散乱測定の結果を図 5.3-2 に示した。これらの光ファイバの伝送損失、 α_t 、は図 5.3-3 から

$$\alpha_{(a)}(\lambda) = 1.1 \lambda^{-4} + 1.1 \text{ (dB/km)} \quad (5.3-1)$$

$$\alpha_{(b)}(\lambda) = 1.1 \lambda^{-4} + 0.8 \text{ (dB/km)} \quad (5.3-2)$$

で表わせ、いずれも伝送損失がレイリー散乱損失 $1.1 \lambda^{-4}$ dB/km と光ファイバの構造不整に起因すると考えられる附加損失 1.0 dB/km の光ファイバである。図 5.3-2 から、光ファイバ (b) のレイリー散乱が $1.1 \lambda^{-4}$ dB/km で表され、式 (5.3-2) の右辺第 1 項のレイリー散乱が正しく測定されていることが分かる。

5.3.3 結果

5.3.3.1 ゲルの嵩密度

5 モル%Ta 添加ゲル ($95\text{SiO}_2\text{-}5\text{TaO}_{5/2}$) の場合につき加水分解水のアルカリ濃度がゲルの嵩密度に及ぼす影響を図 5.3-4 に示す。横軸は加水分解に用いたアンモニア水 (純度特級から希釈) 中の濃度 (規定度 N; モル/l) を表す。シリカゲルの場合はアンモニア濃度の低い $1/100$ N 付近で嵩密度は低くなり、 $1/100$ N から $1/20$ N まで漸次嵩密度が増加するのに対して図 5.3-4 から $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{TaO}_{5/2}$ では $1\sim 2\text{N}$ のアンモニア濃度で嵩密度が低下する。シリカゲルと同様に、Ta 添加ゲルの場合においても加水分解水のアルカリ調整がゲルの低嵩密度化に効果がある。低嵩密度ゲルを作製するためのアンモニアの濃度は、Ta の添加量が $0.2\sim 0.8$ モル%までは 0.1N 附近、 1 モル%~ 5 モル%では $1/2\sim 2\text{N}$ の範囲

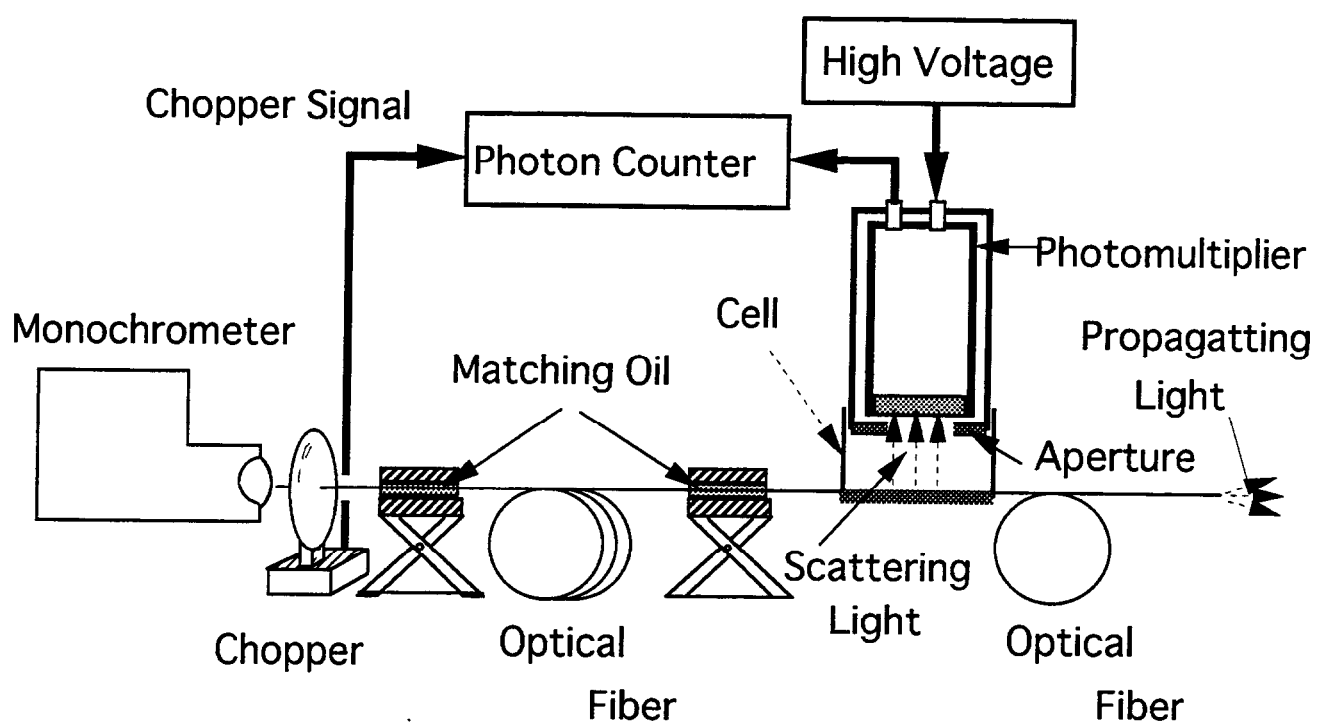


図 5.3-1 光ファイバからの直角散乱の分光測定光学系

表 5.3-1 散乱の分光測定実験に用いた光ファイバの諸元

fiber	core		fiber	
	material	diameter (μm)	diameter (μm)	numerical aperture (NA)
Optical Fiber (a) (reference fiber)	$\text{P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$	65	150	0.10
Optical Fiber (b)	$\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	50	120	0.21

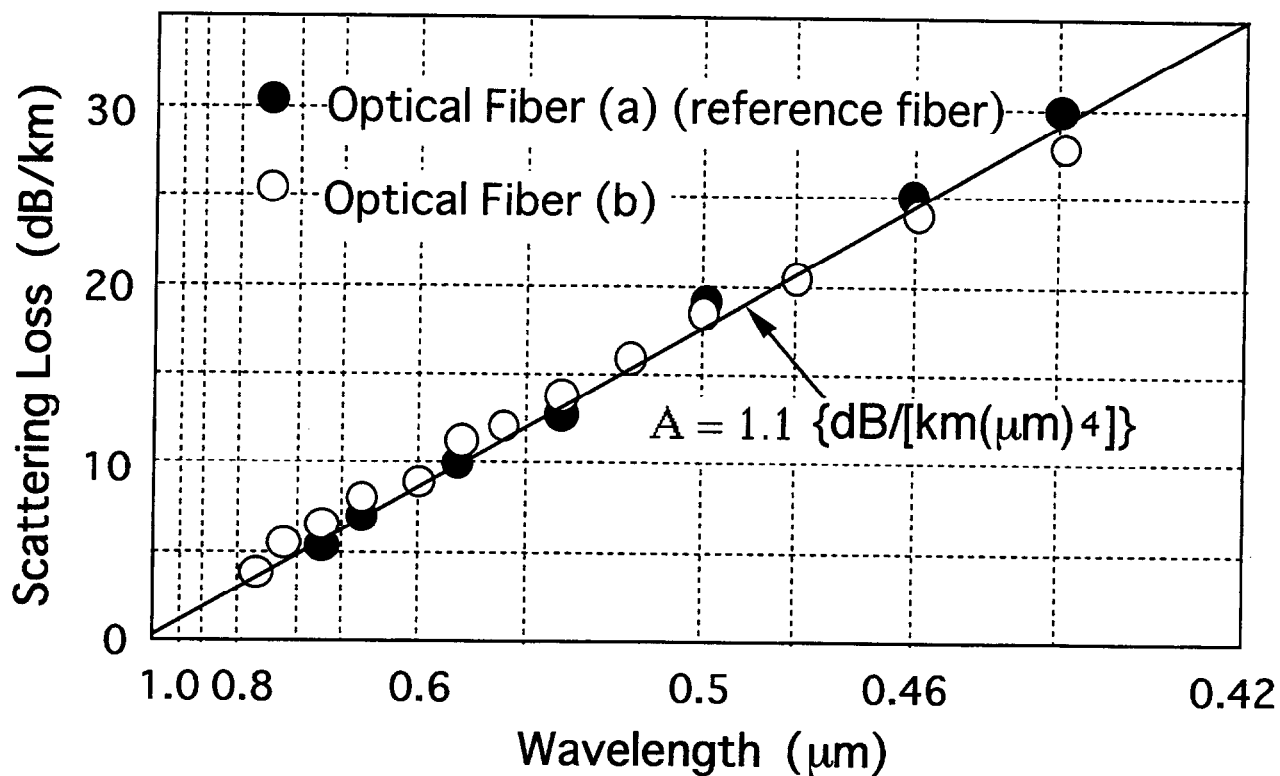


図 5.3-2 直角散乱の分光測定例

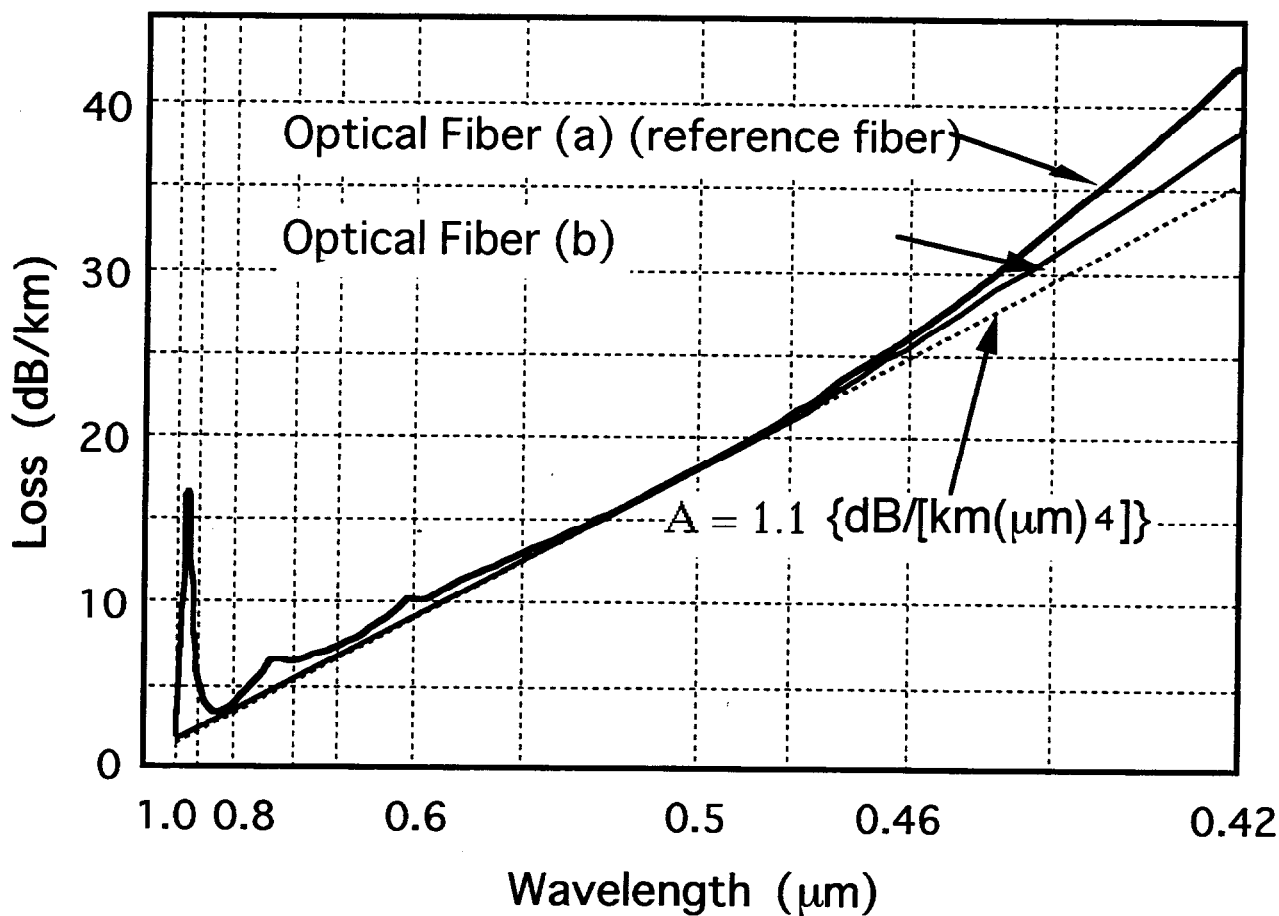


図 5.3-3 散乱の分光測定実験に用いた光ファイバの伝送損失

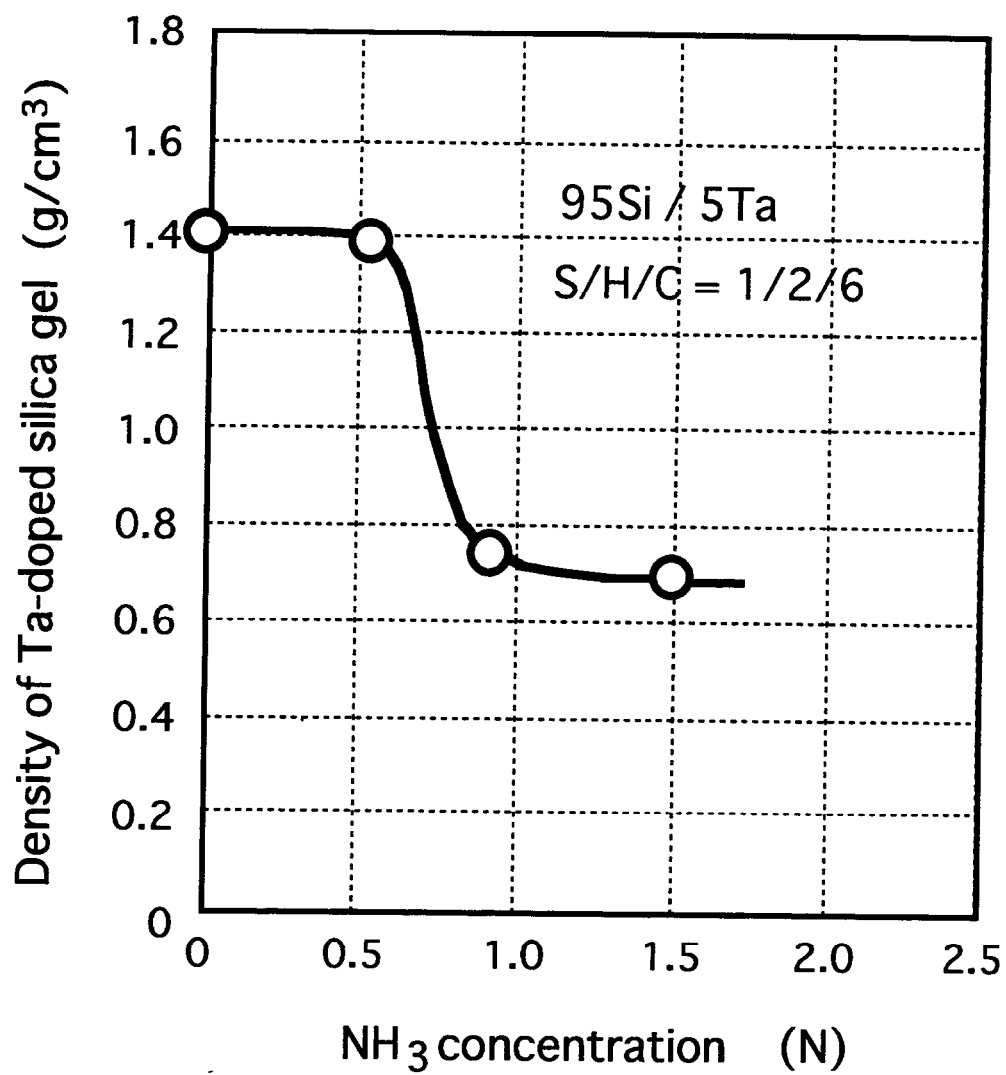


図5.3-4 加水分解アンモニア水の濃度とゲルの嵩密度の変化

にあった。

5.3.3.2 ガラスの密度及び屈折率

Ta 添加ガラスの密度を図 5.3-5 に示す。縦軸は密度、横軸は Ta の添加量（配合組成、モル%）である。密度は Ta の添加量とともに直線的に増加し、その値は SiO_2 ガラスの密度 $\rho = 2.2 \text{ g/cm}^3$ と Ta_2O_5 結晶（orthorhombic）の密度 $\rho = 8.2 \text{ g/cm}^3$ の単純平均として得られる理論密度に一致している。ガラスの Ta 添加量と屈折率の関係を図 5.3-6 に示す。縦軸は屈折率、横軸は Ta の添加量（モル%）である。図 5.3-6 は Ta の添加量に比例して屈折率が増加し、屈折率の高いガラスが容易に得られる材料であることがわかる。なお光ファイバとしたとき $\text{NA} = 0.4$ となるコアガラスの屈折率は 1.51 であり、8 モル%の Ta の添加により得られる。なおゲル及びガラスの分析組成は別報⁸⁸⁾と同様に配合組成にほぼ一致した。

5.3.3.3 ガラスの紫外分光特性

Ta 添加ガラスの紫外分光特性を図 5.3-7 に示す。吸収端波長は Ta の添加量の増加とともに長波長側に移動する。

5.3.3.4 結晶化のようす

Ta (OC_2H_5)₅ を直接加水分解して得られた白色の粉末を熱処理し、X 線粉末法で結晶性を調べた。約 900℃の熱処理で Ta_2O_5 の結晶性ピークが現われ、このピークは加熱温度とともに高くかつシャープになり 1100℃ではほぼ完全な結晶構造を示した。

Ta 添加ガラスでは、加水分解水にアンモニア水を用いてアルカリ調整したゲルから作製したガラスには結晶性物質の存在は認められなかった。一方、アルカリ調整のない、例えば 88Si/12Ta では焼結ガラス化の時点で低くブロードな X 線ピークが観測され、さらに 1900℃に加熱しても強度、結晶性は変化しなかった。

検討から、アンモニア調整したゲルを用いることにより、結晶性物質を含まないガラスが合成できることがわかった。

5.3.3.5 光ファイバの伝送損失

作製した光ファイバの波長が 0.63 μm における伝送損失を図 5.3-8 に示す。○印は線引き後の伝送損失であり、Ta 添加量を増すと伝送損失が増加し、同じ添加量でも伝送損失に大きな変動が観られる。これらの光ファイバを 800℃で 30 分間熱処理すると●印で示したように約 1 桁伝送損失は減少した。

95SiO₂-5TaO_{5/2} ガラスをコアとした光ファイバの He - Ne レーザ ($\lambda = 0.63 \text{ mm}$) 励起による伝送損失を図 5.3-9 に示す。縦軸は伝送損失 (dB/km)、横軸はコアガラスの OH 量 (ppm) を対数目盛で表わしてある。図 5.3-9 から伝送損失に幅はあるが、コアガラス中の OH 量と伝送損失との間に相関が見られ、OH 量の増加とともに伝送損失は低下することがわかる。

図 5.3-9 に示した 2 本の点線は測定点の上限と下限を表わし、測定点はこれらの線の間

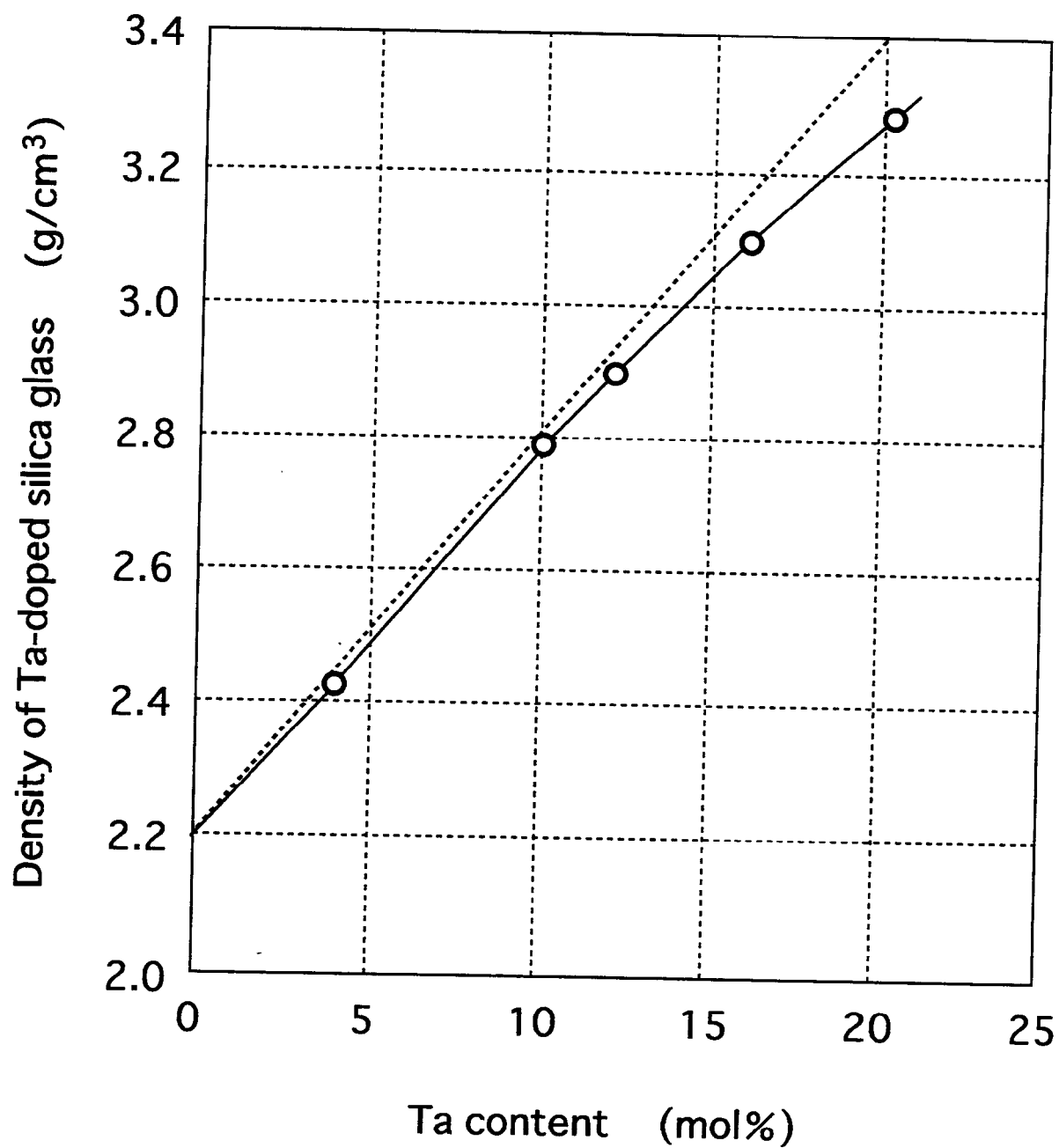


図5.3-5 SiO_2 - Ta_2O_5 ガラスの密度

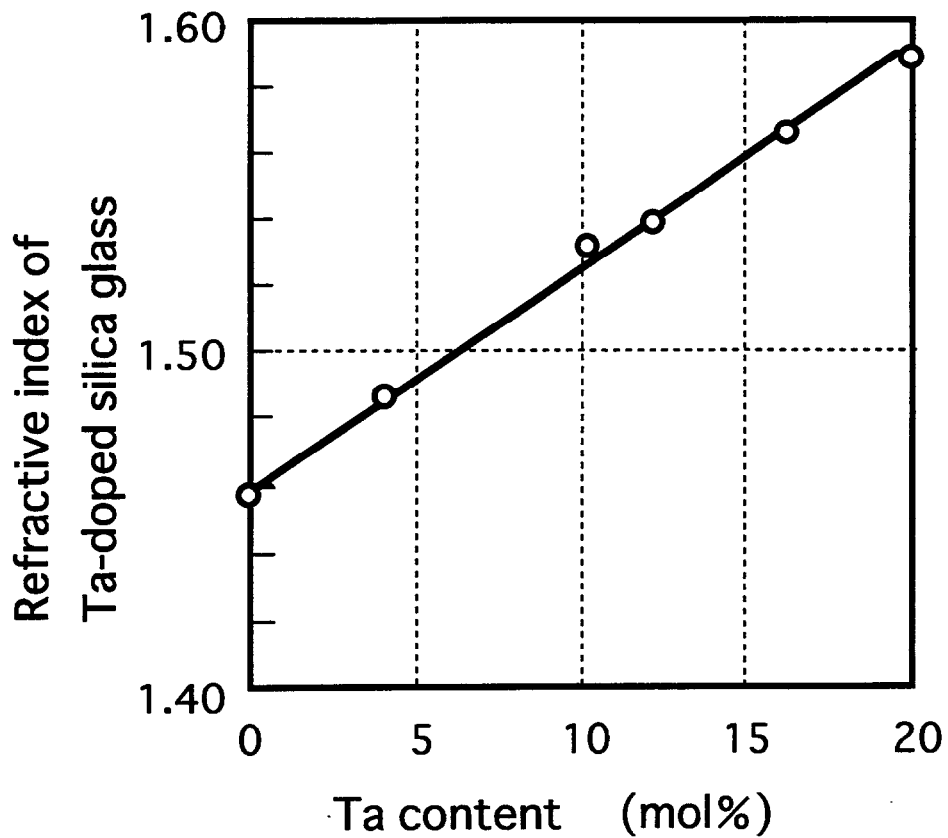


図5.3-6 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系ガラスの屈折率

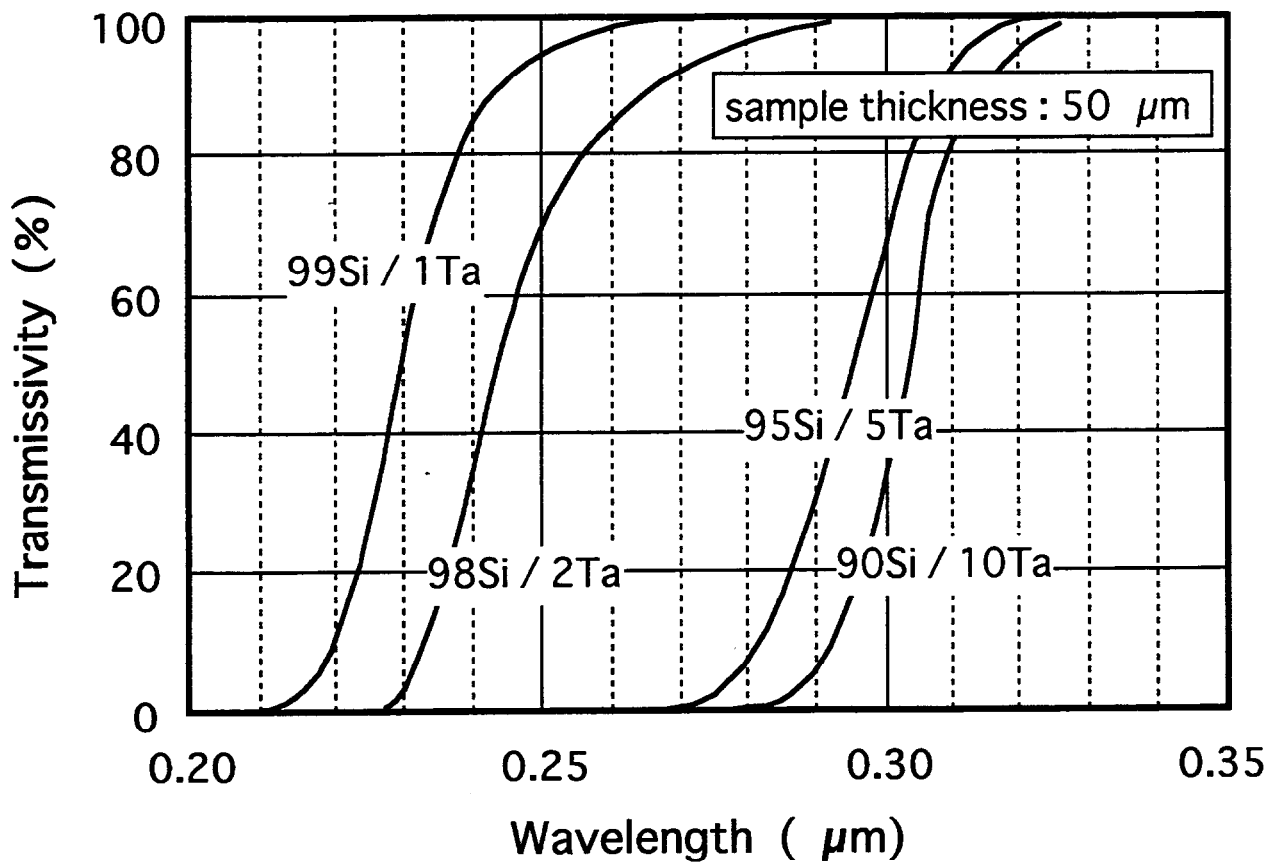


図5.3-7 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラスの紫外分光特性

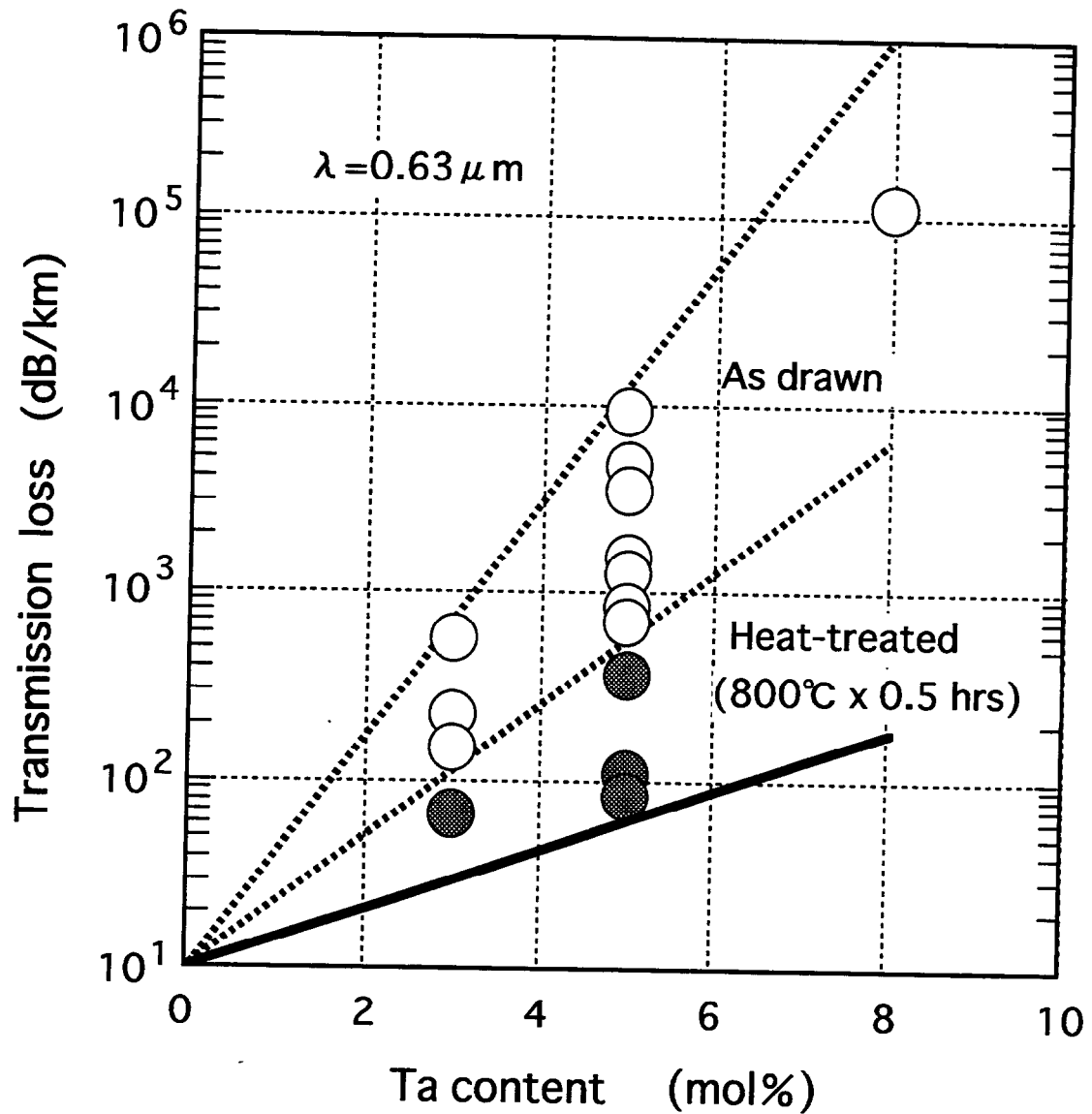


図5.3-8 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ コアガラス光ファイバのTa添加量による伝送損失（測定波長 $\lambda=0.63\mu\text{m}$ ）の変化

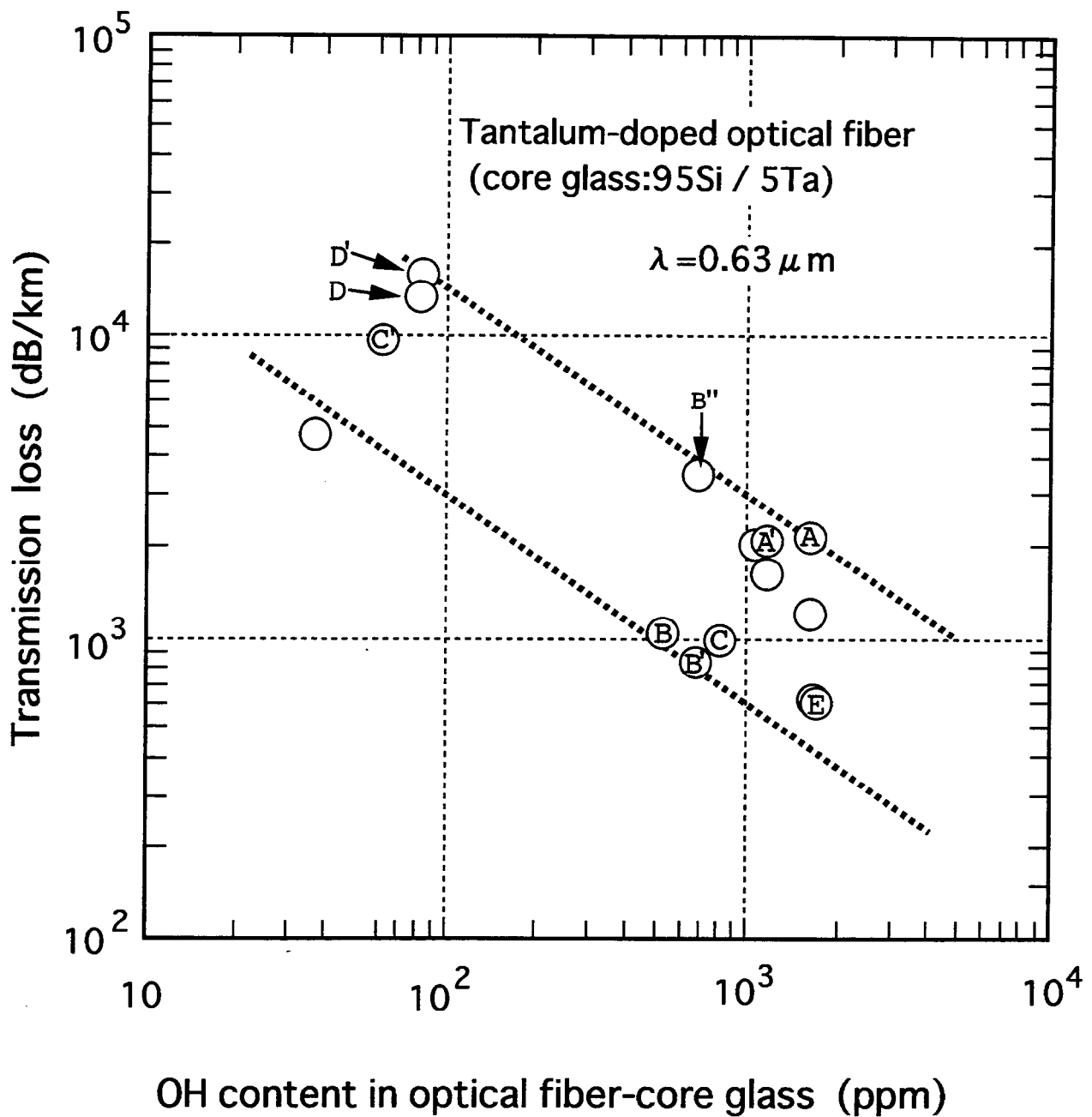


図5.3-9 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ コアガラス光ファイバの伝送損失
(測定波長 $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$) とコアガラス中のOH量
との相関

に存在する。この上限と下限のガイドラインの間で変化する伝送損失とプロセス条件との相関を (i) ゲルの作成条件、(ii) 焼結雰囲気、(iii) プレフォームの熱処理および (iv) プレフォーム化及び光ファイバ化、について調べた。図 5.3-9 の A、A'、・・・、で表したファイバの作製条件を表 5.3-2 にまとめて示した。

(a) ゲルの作成条件

図 5.3-9 で測定点 A, A'は互いにゲル作成における S/H/C 比($A=1/2/6.7$; $A'=1/4/6$)、アルコールの種類 (A; CH_3OH 使用、A'; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 使用)、加水分解水中の NH_3 濃度 (A; 0.8N、A'; 0N) が異なるゲルを同一条件でガラス化、および光ファイバ化した試料である。これらの光ファイバは含有 OH 量が約 1,500ppm、伝送損失が 2,000dB/km とほぼ一致しており、伝送損失はゲルの作成条件に不感であった。

(b) 焼結雰囲気

ゲルの焼結は (a) 室温～800℃ (O_2) (b) 800～1200℃ (He、He/ O_2) の 2 段階から成り、適宜ガラス中の OH 量を低減する目的で (a) と (b) の間で Cl_2 による脱 OH 処理を施す場合がある。したがって、実験パラメータとしてはそれぞれの昇温速度、(b) での雰囲気および、 Cl_2 による脱 OH 処理の有無がある。図 5.3-9 の B, B'は焼結雰囲気が 80%He/20% O_2 と He のみの場合の結果であり、これらの雰囲気における有意な差は見られない。また、 Cl_2 処理 (800℃x 2h) の有 (C') 無 (C) による影響は図 5.3-9 に示された通り OH 量に基づくものと考ええる。

(c) プレフォームの熱処理

図 5.3-9 に示した D'と D はプレフォームを熱処理 (800℃x 64h) した場合と熱処理のない場合であり、D'と D は光ファイバ化を同時に行なった。伝送損失が一致した結果が得られたことから 800℃x 64h のプレフォーム熱処理はガイドラインの上限と下限を別けるほどの作用を及ぼしてないことが分かる。

(d) プレフォーム化及び光ファイバ化

A,A'と B,B'と C,C'それぞれはプリフォーム化及びファイバ化を同時に行った結果であり、含有 OH 量による伝送損失の変化を除くとそれぞれで伝送損失は一致した。一方、B'と B''はゲルの作製及びガラス化条件が同じでプリフォーム化及びファイバ化のロット (線引き速度が B'では 7m/分、B''は 16m/分) が異なるファイバで伝送損失にガイドラインの上限と下限に至る差があった。さらに、ファイバ化の線引き速度だけを 7m/分と 15m/分に変化させた結果は図 5.3-9 の E に示した通り (OH 量 1640 ppm で伝送速度が 7m/分では 630 dB/km、15m/分では 740 dB/km) ほとんど同じ伝送損失であった。

以上のことからプリフォーム化からファイバ化までの間の熱履歴条件が伝送損失の変動を

表5.3-2 図5.3-9に示したTa添加シリカガラスをコアとした光ファイバの作製条件

Fiber No.	Ta/P content (mol%)	Gel, sintering and drawing conditions								OH content (ppm)	Optical fiber transmission loss (dB/km)	Rayleigh - scattering constant (dB / km(μm) ⁻⁴)
		NH ₄ OH conc. (N)	S/H/C ^{b)}	solvent ^{a)}	heating rate			drawing rate				
					sintering No.	heating rate 1 (RT-800°C) (in O ₂) (°C/h)	heating rate 2 (800-1200°C) 10 °C/h	fiber No. ^{c)}	drawing rate (m/s)			
A	5Ta	0.8	1/2/6.7	C1	668-9	50	He	81-3	0.12	1,600	2,200	-
A'	5Ta	0	1/4/6	C3i	668-2	50	He	81-4	0.12	1,200	2,100	-
B	5Ta	0	1/4/6	C3n	577-8	50	80He/20O ₂	37-1	0.17	530	1,030	-
B'	5Ta	0	1/4/6	C3n	574-8	50	He	37-2	0.12	680	810	6.9
B''	5Ta	0	1/4/6	C3n	574-8	50	He	34-1	0.27	670	3,500	-
C	5Ta	3.0	1/2/4.5	C1	621-1	50	He	72-1	0.25	760-830	980	8.3
C'	5Ta	3.0	1/2/4.5	C1	626-1	50	He	72-2	0.25	50-74	9,500	7.3
D	5Ta	1.0	1/2/4.5	C3n	666-4	10	80He/20O ₂	78-1	0.11	81	16,000	-
D'	5Ta	1.0	1/2/4.5	C3n	666-4	10	80He/20O ₂	79-1	0.11	81	14,000	7.4
E	5Ta	0	1/4/6	C3i	611-8	50	He	50	0.12 0.25	1,640	630 740	10.3

a) C1 ; methanol, C3i ; iso-propanol, C3n ; n-propanol.

b) S/H/C ; the molar ratio of Si(OCH₃)₄ and dopant alcohoxides (S), water (H) and alcohol (C) .

c) The same heading-number for fiber, for example 81-3 and 81-4, expresses the same batch for drawing.

起させている可能性があることが分かった。

比較的伝送損失の低い Ta 添加 (95Si/5Ta) 光ファイバの分光特性を図 9.3-10 に示した。熱処理 (800℃x0.5hrs) によって約 1 桁伝送損失が低減し、波長が 0.8 μm で 75dB/km の光ファイバが得られた。

5.3.4 結果の検討

光ファイバの伝送損失 α (λ) は通常以下の式で記述される^{124, 125)}。すなわち、

$$\alpha(\lambda) = A/\lambda^4 + B + C(\lambda)$$

$1/\lambda^4$ はレイリー散乱による損失寄与を表し、光の波長 λ (nm) の 4 乗に逆比例する。A はその係数であり、材料の屈折率ゆらぎが大きいほど大きくなる。B は波長に依存しない項であり、通常コアとクラッドの界面の不整やコア中の大きな気泡などに基く散乱が主な原因となり、B 項が大きい場合は分光特性が波長に対してフラットな特性となる。C (λ) は波長に依存する項で不純物などの吸収による吸収損失であり、通常不純物特有の吸収ピークとなって表われる。

5.3.4.1 散乱損失

光ファイバからの光散乱を測定し、散乱に基く損失成分のうちのレイリー散乱損失 (A/λ^4) を求めた。図 5.3-11 は SiO₂-Ta₂O₅ コアガラス光ファイバのレイリー散乱係数 A の組成依存性を示し、縦軸は A (dB(km)⁻¹(μm)⁴)、横軸は Ta の添加量を表わす。Ta の添加量とともに A 係数は増加し、図 5.3-11 から 95SiO₂-5TaO_{5/2} 光ファイバでは 6~9dB(km)⁻¹(μm)⁴ であり、 $\lambda=0.63\mu\text{m}$ でのレイリー散乱損失は 40~60dB/km に相当する。この値は図 5.3-8 の 95SiO₂-5TaO_{5/2} 光ファイバの全伝送損失、10³~10⁴dB/km と比べると小さく、また光ファイバ化のプロセス技術に関係したコア、クラッド界面の不整に基く散乱損失は多くとも 10dB/km 程度と考えられるから¹⁰⁵⁾、伝送損失の大部分は吸収損失と予想される。

5.3.4.2 吸収損失

吸収損失の要因としては (a) 原料中の不純物による吸収、(b) 紫外域での吸収に基く可視領域での吸収、(c) 材料固有吸収と添加材の価数変化に基く吸収、及び (d) シリカガラスをコア材料とした光ファイバで報告されている¹²⁶⁾、ファイバの紡糸過程で導入されるガラスネットワークの構造不整に起因する吸収損失、などが考えられる。

5.3.4.2.1 ガラス中の不純物

Si (OCH₃)₄、加水分解水、アルコールに関してはすでに報告があるように伝送損失が 10dB/km 以下の SiO₂ コアガラス光ファイバが作製されており、原料中の不純物による吸収は少ないと考えることができる⁴⁵⁾。不純物吸収として問題になる元素は Fe、Co、Ni、V など

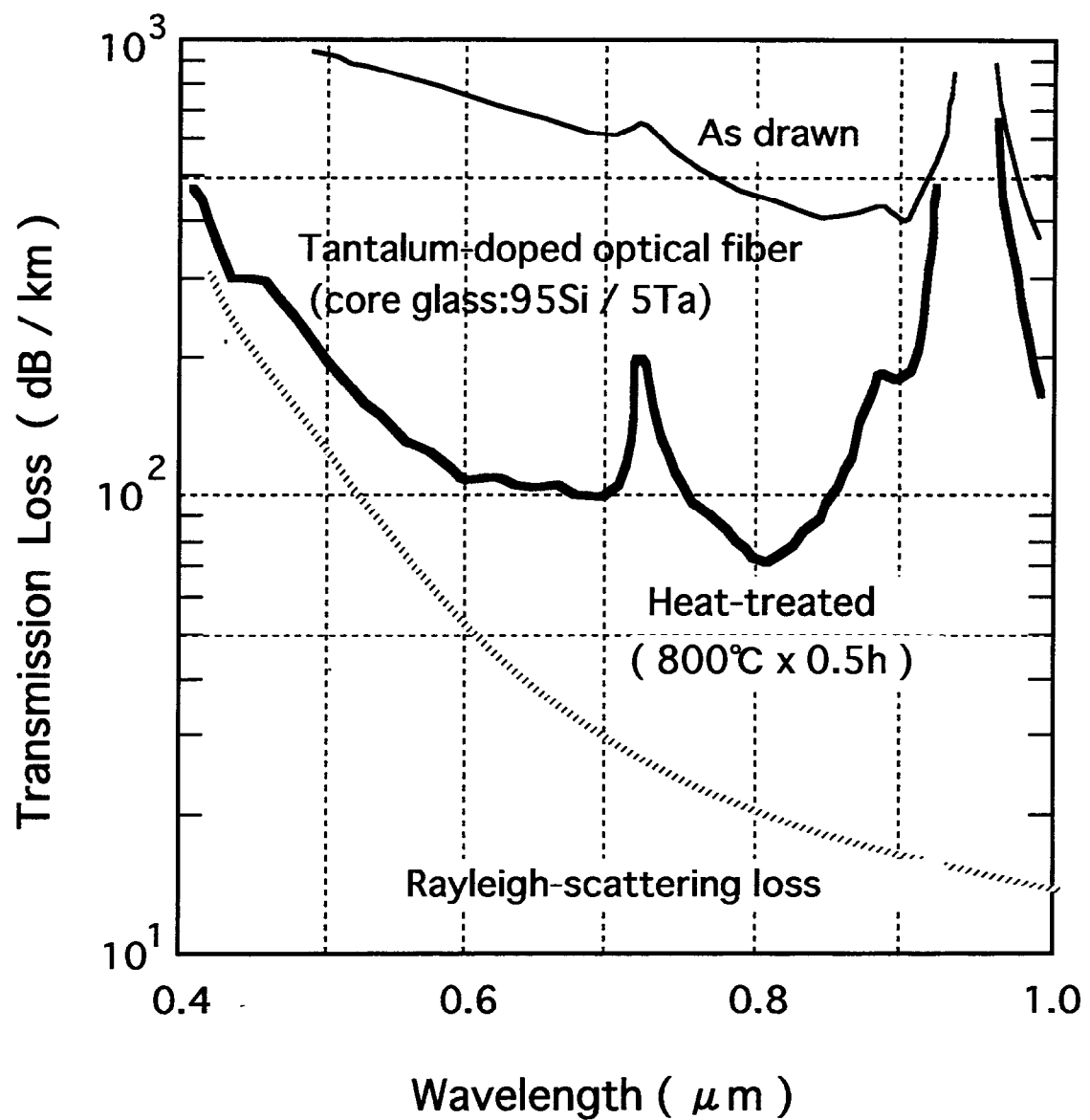


図5.3-10 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラスをコアとした光ファイバの
熱処理前後の伝送損失

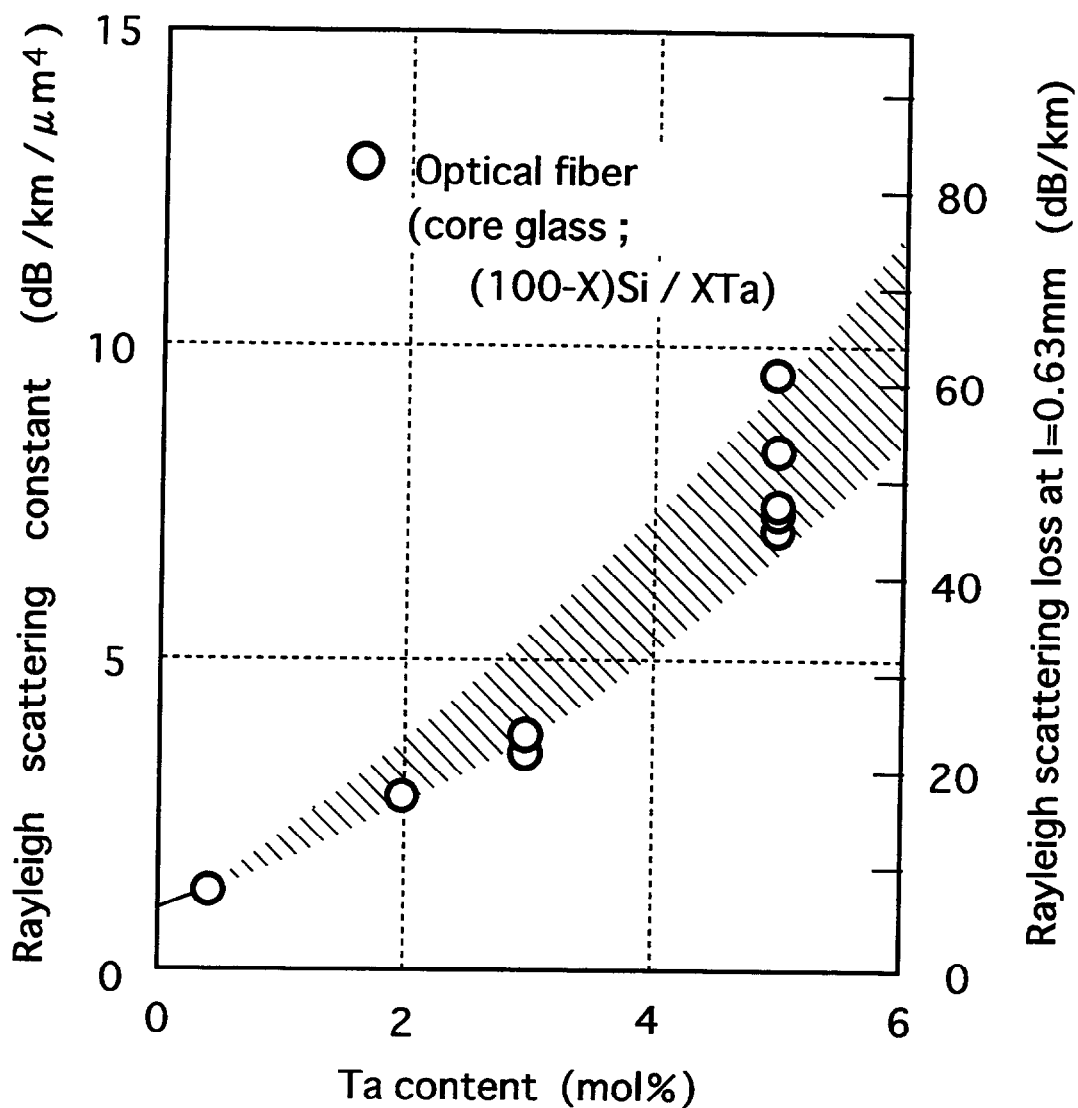


図5.3-11 $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ コアガラス光ファイバのTa添加量によるレイリー散乱係数 (A) の変化

表5.3-3 95mol % $\text{SiO}_2\text{-5mol\%TaO}_{5/2}$ ガラス中の遷移金属不純物分析の結果

Transition metal	SiO_2 glass (ppb)	Ta-doped glass (ppb)	Concentration of metal in ppb to give 20dB/km [90]	
			at 0.8mm	at 0.63mm
Co	< 5	< 3	816	40
Cr	< 2	35	33	13
Cu	< 10	14	2140 (Cu^+)	2000 (Cu^+)
Fe	7	23	425	240
Mn	< 2	< 10	833	500
Ni	< 10	< 5	712	90

の遷移金属元素であり⁹⁰⁾、これらはそれぞれ波長に対して元素特有の吸収ピークを持つ。5mol%Ta 添加シリカガラスを黒鉛炉加熱原子吸光法で不純物分析した結果を表 5.3-3 にまとめた。Ta 添加シリカガラス中の遷移金属不純物はゾル・ゲル法で作製した純シリカガラスと Cr 元素を除いて同程度の ppb レベルであった。検出された Cr の量による伝送損失は、表 5.3-3 に並記した、Schultz の報告⁹⁰⁾から波長が $0.8\mu\text{m}$ で約 20dB/km、 $0.63\mu\text{m}$ で約 60dB/km と見積もられ、高い伝送損失の主原因は原料に混入した遷移金属などの不純物元素による吸収ではないと考える。

5.3.4.2.2 紫外吸収端の影響

光の吸収波長からはずれた領域での吸収係数 α は、 $\alpha = \alpha_0 \cdot \exp(E/E_0)$ (ここで α_0 、 $E_0 = \text{const.}$ 、 E は光のエネルギー) で表わされ、Urbach の原理として知られている¹²⁷⁾。図 5.3-7 の紫外分光の値からこの式を用いて長波長へ外挿した結果を図 5.3-12 に示す。縦軸は吸収係数を吸収損失に対応させて dB/km で表わし、横軸は光子エネルギーである。図中に図 5.3-10 に示した $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{TaO}_{5/2}$ 光ファイバの中で損失の低い光ファイバの熱処理前後の分光特性を併記した。図 5.3-12 より $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{TaO}_{5/2}$ 光ファイバの分光特性はこの外挿値より高い値を示しており、紫外吸収の長波長での吸収損失への影響はほとんどないことが分かる。

5.3.4.2.3 価数変化

$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ガラスで生ずる吸収およびその原因については報告があり¹²⁸⁾、このガラスの吸収は Ti^{3+} に基き、また熱処理によって $2\text{Ti}^{3+} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2$ の反応を介して $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ の変化が起ると言われている。 Ta^{4+} は酸化物中で安定に存在することが知られている^{129~131)}。本実験で得られた熱処理の効果およびその OH 依存性は Ti 添加ガラスと類似している。すなわち Ta^{4+} による吸収が熱処理において $2\text{Ta}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Ta}^{5+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2$ のような反応を介して $\text{Ta}^{4+} \rightarrow \text{Ta}^{5+}$ への価数変化により吸収損失が低減していると考えられる。Ta 添加シリカガラスの ESR 測定を 10K で行ったところ、 g 値が 1.92 付近に Ta^{4+} に起因すると考えられるシグナルが観測された。この測定で観測された Ta^{4+} は Ta の添加量に対して 3ppb/mol 程度であった。

上記の考えから $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラスの損失もファイバ化の紡糸プロセスなどの熱過程で変る可能性がある。また Ta 元素の価数が新たな元素の導入などにより制御できれば損失の低減も可能と考える。

Ta 添加シリカガラスは光ファイバ材料としては損失が高い材料であるが、シリカ系の高屈折率な材料として優良な光学材料であることを見出した。

5.3.5 まとめ

高屈折率の光学材料の開発を目的として $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 系シリカガラスを取り挙げ、ゾル・ゲル法でガラスを合成し、このガラスをコア材とする光ファイバ (NA=0.35) の伝送損失

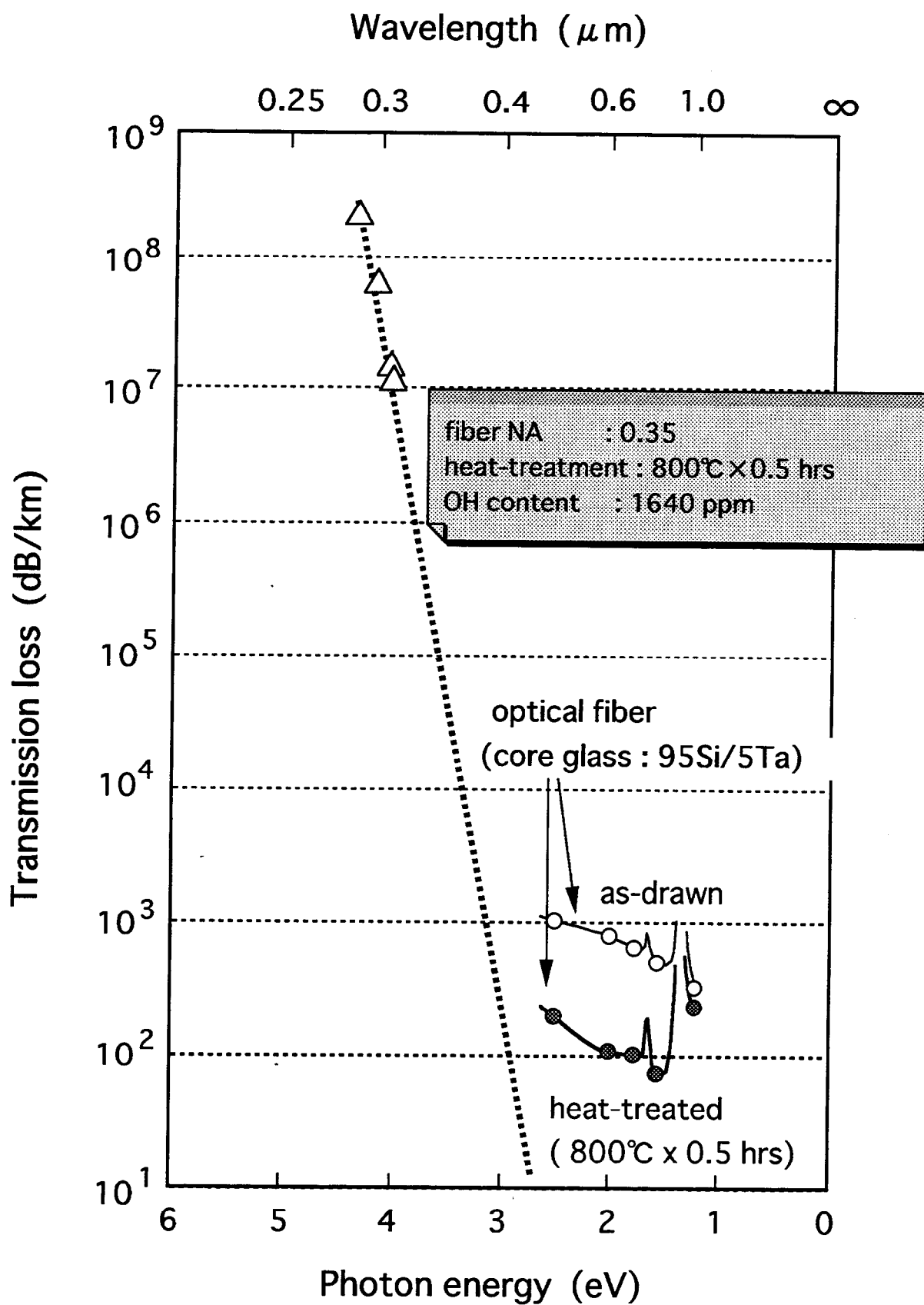


図5.3-1.2 Urbach則 から求めた可視領域における
損失の紫外吸収による寄与

を評価することによりそのフィージビリティを明らかにした。

- (1) 均質なゲルを得るための適正条件は原料 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) の加水分解水のアンモニア濃度が 1~3 規定である。
- (2) 作製した光ファイバの伝送損失 (波長 $\lambda = 0.63\mu\text{m}$) は $10^3 \sim 10^4 \text{dB/km}$ であり、ガラス中の OH 量に依存し、OH 量の増加とともに減少する。
- (3) 光ファイバの熱処理 ($800^\circ\text{C} \times 30$ 分) により、伝送損失は約 1 桁減少する ($10^2 \sim 10^3 \text{dB/km}$)。
- (4) $95\text{SiO}_2\text{-}5\text{TaO}_{5/2}$ ガラス光ファイバ ($\text{NA} = 0.35$) の熱処理前後での伝送損失は $\lambda = 0.8\mu\text{m}$ においてそれぞれ 450dB/km 、 75dB/km であった。
- (5) 熱処理前の伝送損失の大部分は吸収損失であり、 $\text{Ta}^{5+} \rightarrow \text{Ta}^{4+}$ などの価数変化、すなわち d 電子に基づく吸収損失と考えられる。

Ta 添加シリカガラスは光ファイバ材料としては損失が高い材料であるが、シリカ系の高屈折率ガラスとして優良な光学材料であることを見い出した。

5.4 $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 光ファイバ¹⁰⁹⁾

5.4.1 はじめに

4 章で述べた大開口数光ファイバ用ガラス材料の探索の結果⁸⁸⁾、可能性のある材料として挙げられた $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ガラスの合成並びに得られたガラスを用いた光ファイバ特性を調べ、光ファイバ材料としての適性を検討した。ゾル・ゲル手法も含め $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ガラスの合成及び光ファイバの作製、特性に関する報告はこれまでなされておらず、検討の結果、低嵩密度 Sb 添加シリカゲルの作製により、OH-free の Sb 添加透明ガラスロッドの作製が可能になり、このガラスをコアとする光ファイバ (NA=0.27) を試作することができた。得られた光ファイバの伝送損失は He-Ne レーザ波長で 706dB/km と大きく、この損失は波長 $0.77\mu\text{m}$ および、 $0.6\mu\text{m}$ 以下の短波長領域でピークを持つ Sb イオン固有の光吸収に基づくと推定され、現状では光ファイバ用材料に適さないことが分かった¹⁰⁹⁾。

5.4.2 試料の作製

5.4.2.1 ガラスの作製方法

Sb を添加した $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系ガラスを作製する場合は、液体原料であるシリコンのアルコキシドに、Sb のアルコキシドを添加混合する。この場合、用いる原料によって加水分解工程で沈殿物が生じる場合があり、均質なガラスを得るためには原料および溶媒の種類を選ぶ必要がある。以下、ゲル作製および焼結ガラス作製の方法について記する。

5.4.2.1.1 Sb 添加シリカゲルの作製方法

原料として $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (公称純度 5n) 及び $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (公称純度 6n) を用い、溶媒は、初期の実験では $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を使用したが、原料溶解度の高い $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を主に使用した。これらにアンモニア調整 (0~3N) した加水分解水を混合して Sb 添加シリカゲルを作製する際、加水分解の過程で沈殿物が生じる場合があり、均質なゲルを作製するため以下に記した方法を用いた。なお、一部結晶化を防止する目的で $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ も同時に添加した検討も行った。

ゲル作製プロセスの典型的な例として、5 モル% Sb 添加ゲルを作製する場合の具体例を示す。

- ① : $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; 72.0g を秤量する。
- ② : $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 112.5cc を①に加えて攪拌する。
- ③ : $\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; 6.5g を秤量する。
- ④ : ③を②に加えて濁りがなくなるまで約 5 分間攪拌する (A 液)。
- ⑤ : 0.05N のアンモニア水を調製し、このアンモニア水 7.2cc に 22.5cc の $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を加えて、希釈アンモニア水 (0/4/3C3n ; モル比)、(B 液) を調製する。

- ⑥：A 液に攪拌しながら、定量ポンプ（ペリスター）を用いて B 液を $8.3 \times 10^{-4} \text{cc/s}$ (0.05cc/min) で滴下する。B 液滴下直後に白色沈殿物が生じるが、攪拌と滴下を続ける。（初期加水分解）
- ⑦：0.5cc（約 10 分後）滴下したところで、滴下速度を $3.3 \times 10^{-3} \text{cc/s}$ (0.2cc/min) に加速し、滴下を続ける。時間とともに滴下にともなう白濁現象は緩和される。
- ⑧：約 10cc 滴下した時点（滴下にともなう白濁現象が見られなくなる）で滴下を止める。
- ⑨：⑧を適当量に分収し、希釈アンモニア水（B 液）を必要量一度に加えて攪拌し、ゲル化する前にゲル作製容器に充填する。
- ⑩：充填したゲル作製容器の上部開端を両面テープを用いてアルミホイルでシールし、恒温槽に挿入する。
- ⑪：ゲル化後、アルミシールにピンホールをあけ、その後は、70℃で乾燥ゲルを作製する。乾燥には通常、1～3 週間を要する。

5.4.2.1.2 Sb 添加シリカゲルの焼結ガラス作製方法

乾燥したゲルを、室温から 800℃までは O_2 中（200～300℃/h）で、800～1100℃まで He 中（10～200℃/h）で昇温し、焼結ガラス化した。なお、後述するとおり、Sb を添加したゲルを焼結して得られるガラス中の OH 残留量はきわめて少なく、純シリカの場合のような塩素処理による OH 除去処理は行なわなかった。

5.4.2.2 特性評価方法

5.4.2.2.1 ゲルの評価

ゲル作製工程では Wet ゲル化速度を求めるために、水を添加してからゲル化するまでの時間を測定した。ゲル化の判定は、ゲル作製容器を手で振動させて流動性がなくなった時点ゲル化時点とした。乾燥したゲルに対しては嵩密度の他、定性的なゲル外観、割れなどの観察を行なった。ゲルの嵩密度は、文献¹⁰⁴⁾と同様に、ロッド状ゲルの直径をマイクロメータで、長さをノギスを使って測定し、これと重量とから求めた。

さらに、ゲルの評価として、熱処理により焼結ガラス化を行ない、加熱性状（ゲルの収縮率、重量減少など）を求めた。

5.4.2.2.2 焼結ガラスの評価

焼結したガラスは必要に応じて、高温加熱性状（結晶化、発泡、着色）、残留 OH、屈折率、密度などの測定および組成分析を行なった。測定方法は、文献¹⁰⁴⁾と同様な方法で行なった。高温加熱の熱源としては酸水素バーナを用いた。結晶化の有無は X 線のパウダーパターンより求めた。残留 OH は厚み 2mm のディスク状試料を用いて $2.7 \mu\text{m}$ 近傍の OH 吸光係数より求めた。また、屈折率は、干渉法により、密度はアルコール置換法により求めた。光ファイバ用母材ガラスとしての評価は、以下に述べる方法でまず、光ファイバ化し、つい

で、その伝送損失評価を行なった。

5.4.2.2.3 光ファイバの作製と特性評価

光ファイバの作製方法は Ge 添加光ファイバの作製法¹⁰⁵⁾と同様に、ロッドインチューブ法を採用した。被覆石英管の内側に B (硼素) を添加した石英ガラスを CVD 法で積層させ、それをクラッドガラス管に用いた。Sb ガラスは酸水素炎により着色する傾向があったので、コアロッドの火炎研磨は行なわなかった。光ファイバの設計仕様は

- ・コア径：50 μm
- ・クラッド層厚み：6 μm
- ・ファイバ外径：150 μm
- ・クラッド比屈折率差：-0.2%

とした。線引速度は、他の高 NA 材料の評価と同様にするため、6.5m/min とした。

光ファイバの伝送特性評価も、文献¹⁰⁵⁾と同様、He-Ne レーザ光による伝送損失および伝送損失の波長特性 (0.6~1.04 μm) を測定した。また、光ファイバの熱処理による損失特性変化も求めた。さらに、光ファイバの直角散乱の測定¹²³⁾も行ない、レイリー散乱損失の推定を行なった。

5.4.3 結果

5.4.3.1 Sb 添加シリカゲルの性状

ゲルを焼結してバルクガラスを得る場合、用いるゲルの嵩密度が低いほど焼結工程が容易になる傾向があり、低嵩密度化を指針として Sb 添加ゲルの作製条件を検討した。

これまでゲルの低嵩密度化は純シリカゲル⁴⁵⁾や、Ge 添加ゲル¹⁰⁴⁾の場合に

- ①溶媒の分子量を大きくする。
- ②加水分解水のアルカリ濃度を高くする。

ことによって達成されている。Sb 添加の場合、①は原料との溶解度から主として $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を使用したので、②の検討を行った。

5.4.3.1.1 ゲル化速度

Sb あるいは Sb/P を添加する場合、いずれも加水分解の初期には沈殿物が生成する。この沈殿を緩和するために初期加水分解にはプロパノールで希釈した 0.05N- NH_4OH 水溶液 (pH~10.7、0/4/3C3n) を用いた。全量の約 1/10 を滴下し、初期加水分解の終了後、アルカリ濃度を変化させた希釈アンモニア水 (0/4/3C3n) を一度に加え、その時刻からゲル化するまでの時間 (ゲル化時間) を測定した。

5 モル%の Sb あるいは 5 モル% Sb / 5 モル% P いずれの場合もゲル化時間はアンモニア濃度の増加とともに短くなり、また、P を同時添加してもゲル化時間は Sb だけの場合とほぼ同じであった。同じアンモニア濃度での無添加の場合と比較すると、ゲル化時間は約

1/2 であり、3N のアンモニア濃度がゲルを作製できる上限の濃度であることが分かった。

5.4.3.1.2 ゲルの嵩密度

ゲルの乾燥プロセスが低嵩密度化に及ぼす影響を調べた。スケジュール A は通常のプロセスで、70℃で 2～3 日間は封止した状態で熟成させた後、ピンホールの穴を空け約 20 日間加水分解水、溶媒を蒸発乾燥し、乾燥の最後に 120℃まで昇温して 1 日間保持する。スケジュール B は、ゲルの乾燥を開始する前に、120℃で 20 時間熟成させ、その後、70℃で乾燥させた。なお、120℃の熟成に際しては、ゲル化容器を封じ切り、溶媒の蒸発を防止した。この場合、容器の内圧はアルコールと水の蒸気圧から約 2～3 気圧になっていたものと推定される。スケジュール C は乾燥の途中で 80℃に昇温し、乾燥速度をはやくしたものである。

図 5.4-1 に加水分解水のアンモニア濃度 (0.03～3N) とゲルの嵩密度の関係を示した。図には比較のため、アルカリ調製せずに、スケジュール A で乾燥したゲルの嵩密度をプロットしてある。図から、アルカリ調製したゲルはいずれも、約 0.65g/cm^3 以下の低嵩密度ゲルとなっており、アルカリ濃度が高くなるにつれて、わずかであるが、さらに低嵩密度に向う傾向を示している。なお、乾燥スケジュール A、B、C 間の相違はほとんど見られなかった。スケジュール C は A に比較して乾燥温度が高いため、実質的な乾燥時間は短縮される点が有利である。なお、3N で作製したゲルはいずれも白色を呈しており、クラックが多く観察された。

次に、Sb の添加量を変えて、スケジュール C で乾燥したゲルの嵩密度を図 5.4-2 に示す。この場合、アンモニア濃度を 0.1N とした。また、将来の大形化を考慮し直径の大きなゲル作製容器 (従来の 2 割増) を用いたゲルの作製も行なったが、嵩密度に対する影響は見られなかった。Sb 添加量の依存性は 10 モル%まではわずかながら、嵩密度が大きくなる傾向が見られるが、それ以上の添加量は再び低嵩密度となる傾向を示し、いずれも、低嵩密度の目安である 0.65g/cm^3 以下であった。

5.4.3.1.3 ゲルの加熱収縮

上記のゲルの焼結ガラス化にともなう加熱収縮特性を図 5.4-3 に示した。図では 3 つの異なる組成のゲルについてゲル直径の温度変化を示した。図から、Sb 濃度によって焼結ガラス化開始温度が異なり、Sb 濃度が高いほど、低温で焼結が開始することがわかる。また、本測定では各温度で試料を炉から取出して室温で測定し、再び同温度の炉に挿入して引き続き昇温する方法をとった。したがって、サンプリングの際、急熱急冷のため、高 Sb 添加ゲルほど試料が割れやすい傾向が見られた。また、焼結開始とともに白濁結晶化し、ゲル収縮曲線が高温側にシフトするものもあった。

5.4.3.2 焼結ガラスの性状

5.4.3.2.1 焼結ガラスの評価

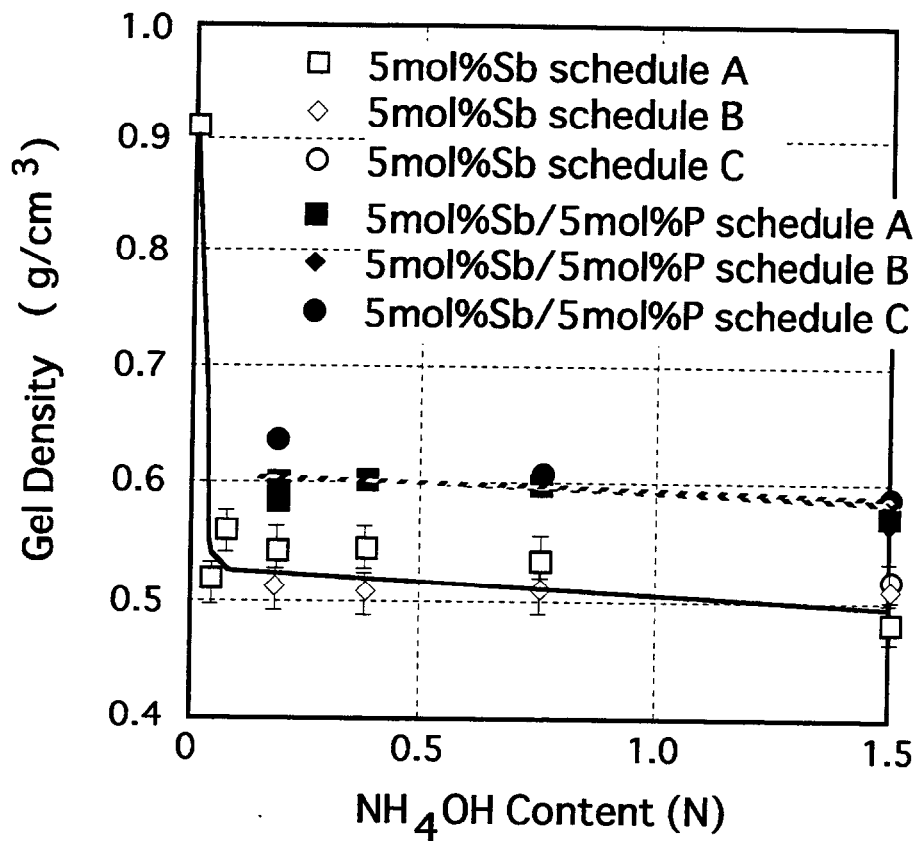


図5.4-1 Sb添加ゲル嵩密度のアンモニア濃度依存

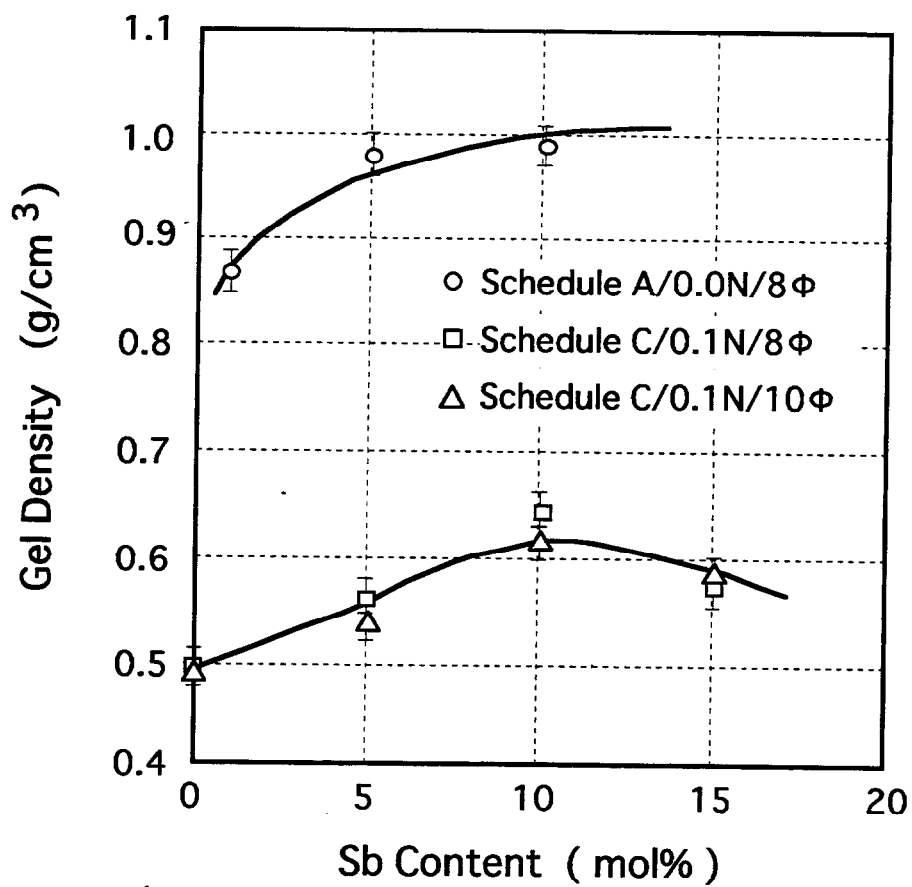


図5.4-2 Sb添加ゲル嵩密度の添加量依存

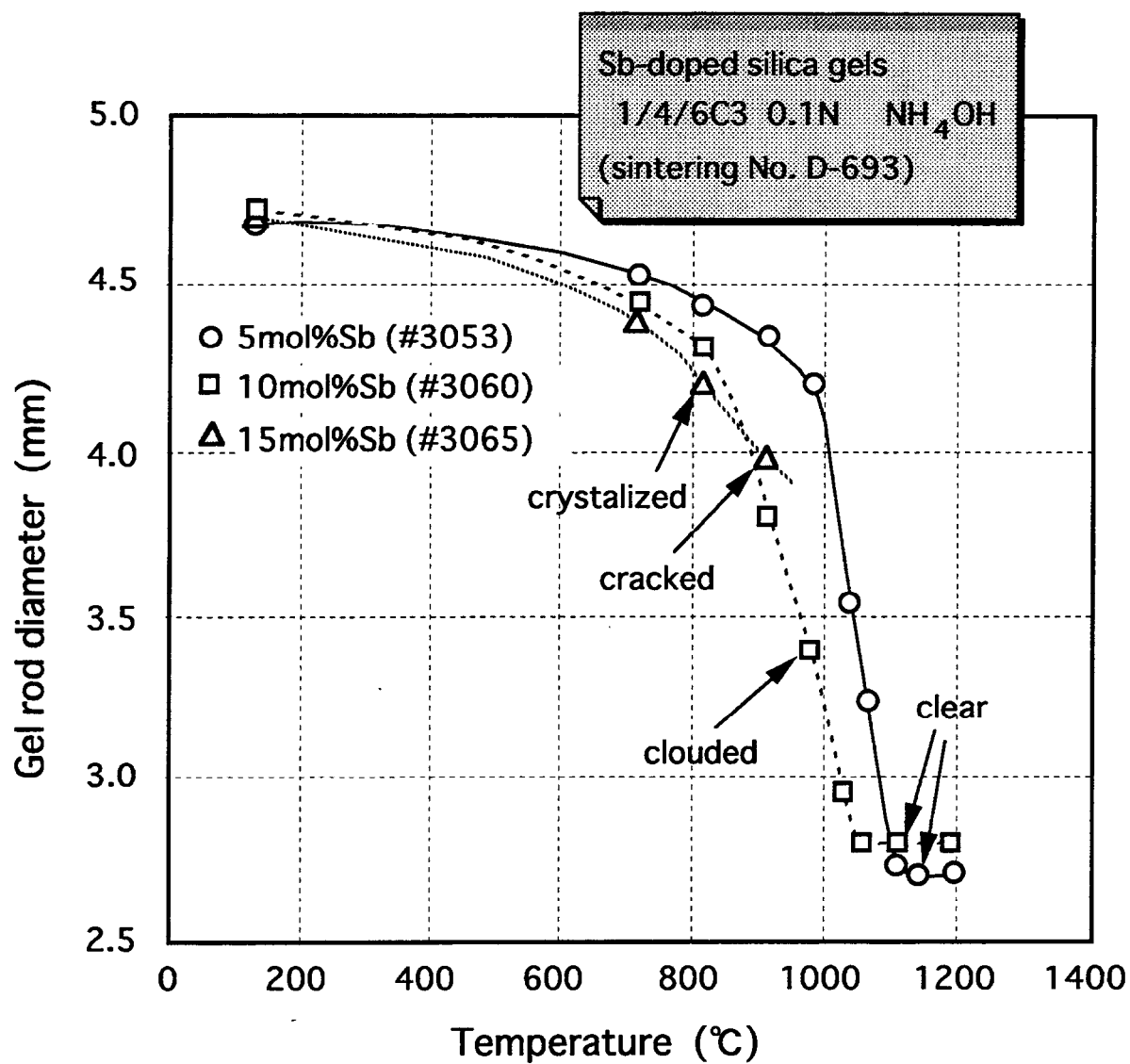


図5.4-3 Sbドープゲルの焼結収縮特性
(Sb組成依存)

Temperature (°C)	Heating rate (°C/h)	Atmosphere	Flow rate ($\mu\text{m}^3/\text{s}$)
RT-800	200	O_2	3
800-1140	200	He	5

アルカリ濃度の異なる低嵩密度のゲルを用いて、焼結昇温速度を 10℃/h にして焼結し (D638)、焼結ガラスの評価を行なった。その結果を表 5.4-1 に示す。また、昇温速度の異なる条件で焼結した結果 (D639、D642、D643) もあわせて示した。

- (1) 焼結ガラスの外観：焼結ガラスは D642 をのぞいてすべて淡乳白色から白色であった。これらの試料は、Sb、P を同時添加した D638⑨-b をのぞいてすべて X 線的には非晶質であった。D638②-b の白色未焼結試料は X 線回折により SiO_2 (クリストバライト) が検出された。
- (2) 重量減少：焼結前後の重量減少はいずれも 13～16% であり、純シリカゲル (1/4 [pH10.6] /4.5C1) の 6～7% に比較して約 2 倍強であった。これは、溶媒としてプロパノールを使用しているためであると思われる。
- (3) 加熱性状：乳白色の焼結ガラスは酸水素バーナによる加熱を行ない透明化することができる。また、加熱による発泡は見られないが、強熱した場合、ガラス表面近くで細かい泡が発生するのが観察された。なお、強熱部は直火を用いた場合、炎黄色に着色する傾向が見られた。D638①-a、D638⑨-b、D638⑪はいずれも未焼結であったが、火炎加熱により空気中で容易に焼結が進行し発泡することもなかった。なお、D638 ⑨-b の 5Sb/5P では火炎加熱をさらに強くするとガラス内部から発泡するのが観察された。
- (4) 残留 OH；Sb 添加の焼結ガラスは未焼結であった試料をのぞいていずれも 24ppm 以下であり、2mm 厚みの試料を用いた赤外吸光法の検出限界 (3ppm) に近いものが多い。また、焼結時の昇温速度を D639 のように 200℃/h 以上に速めても純シリカや他の添加ガラスの場合¹⁰⁴⁾ にくらべて残留 OH が少ない。
- (5) 屈折率；D638 ではいずれの試料においてもそのはロッド周辺に向かって低下しているのが観察された。また、最大値 $\Delta_{\max}$ も他の条件のものより低くなっている。このことは焼結時に添加元素の Sb が蒸発したことを示唆している。

添加 Sb の組成の異なるゲルを焼結し、その結果を表 5.4-2 に示した。Sb の添加量の増加とともに重量減少が大きくなっている他は、5 モル%添加の場合と特に変わったところは見られない。なお、Sb 添加の残留の OH 量が低減する現象は D593⑤の例から、1 モル%の添加においても、現われている。

5.4.3.2.2 屈折率の組成依存

以上の実験結果をもとにして、屈折率の組成変化を図 5.4-4 に示した。図中、○、△印はそれぞれ配合組成に対する比屈折率差 (対石英ガラス) の最大値、 $\Delta_{\max}$ および最小値、 $\Delta_{\min}$ を示す。また、直線 (点線) は文献¹³²⁾ の値を示す。屈折率がロッドの後方向に分布を有することは前述したとおりである。ここで、 $\Delta_{\max}$ は、図 5.4-4 の挿入図に示すとおりロッド中心部分の屈折率最大値に対応するものであり、 $\Delta_{\min}$ はロッド周辺の低屈折率部分の値を示す。添加量が 5 モル%では $\Delta_{\max}$ と $\Delta_{\min}$ の差が小さく、また文献¹³²⁾

表 5.4-1 5モル%添加Sb焼結ガラスの性状

Sample No.	Gel and sintering conditions						Characterization					
	NH4OH conc.(N)	drying schedule	gel density (g/cm3)	heating rate (°C/h)	max. temp. (°C)	glass appearance	heating by torch *	weight loss (Δ w/wO)	residual OH (ppm)	refractive index (%)		remarks
										Δ max ※	Δ min ※	
D638 ①-a	1.500	A	0.49	10	1050	smoky	○	0.147	58 #	1.33		incomplete sintering
D638 ①-b	0.750	A	0.54	10	1050	slightly smoky	○	0.154	6	1.27	0.49	
D638 ②-a	0.375	A	0.55	10	1050	slightly smoky	○	0.152	6	1.35	0.65	
D638 ②-b	0.188	A	0.55	10	1050	smoky	○	0.154	6	-	-	
D638 ③-b	0.750	B	0.51	10	1050	smoky	○	0.144	14	1.27	0.60	
D638 ⑤-b	0.750	C	0.54	10	1050	slightly smoky	○	0.154	12	1.27	0.51	
D638 ⑨-b	0.750	C	0.61	10	1050	smoky	○	0.248	630	-	-	
D638 ⑪	0.050	A	0.52	10	1100	smoky	○	0.162	415 #	1.18	0.77	incomplete sintering
D639 ①	0.750	A	0.54	200	1100	slightly smoky	○	0.136	24	1.42	1.42	
D642	0.750	A	0.54	20	1100	transparent	○	0.136	2	1.56	1.56	subject to fiber
D643	0.050	A	0.54	20	1100	slightly smoky	○	0.146	2	-	-	

* ○ represents no bubbles observed when heated by oxy-hydrogen torch.

※ Δ max is the relative refractive index measured at the center of the glass rod and Δ min is that at the periphery.

Measured at the part heated by torch.

表 5.4-2 組成の異なるSb添加ゲルの焼結ガラス化の性状

Sample No.	Gel and sintering conditions						Characterization					
	Sb content (mol%)	NH4OH conc.(N)	drying schedule	gel density (g/cm3)	heating rate (°C/h)	max. temp. (°C)	glass appearance	heating by torch *	weight loss (- Δ w/w0)	residual OH (ppm)	refractive index (%)	
											Δ max ※	Δ min ※
D593 ⑤	1	0.0	A	0.87	10	1100	smoky	△	0.230	9	-	-
D593 ⑧	5	0.0	A	0.98	10	1100	smoky	△	0.169	8	-	-
D593 ⑨	10	0.0	A	0.99	10	1100	smoky	△	0.218	5	-	-
D646 ⑦	5	0.1	C	0.54	40	1200	transparent	○	0.150	<3	1.56	1.26
D646 ⑧	10	0.1	C	0.62	40	1200	transparent	○	0.239	<3	2.09	1.49
D646 ⑨	15	0.1	C	0.58	40	1200	cloudy with bubbles	●	0.264	<3	3.17	1.17

* △ represents no bubbles but colored upon heating by oxy-hydrogen torch,
 ○ represents no bubbles and transparent upon heating,
 ● represents bubbles upon heating.

※ Δ max is the relative refractive index measured at the center of the glass rod and Δ min is that at the periphery.

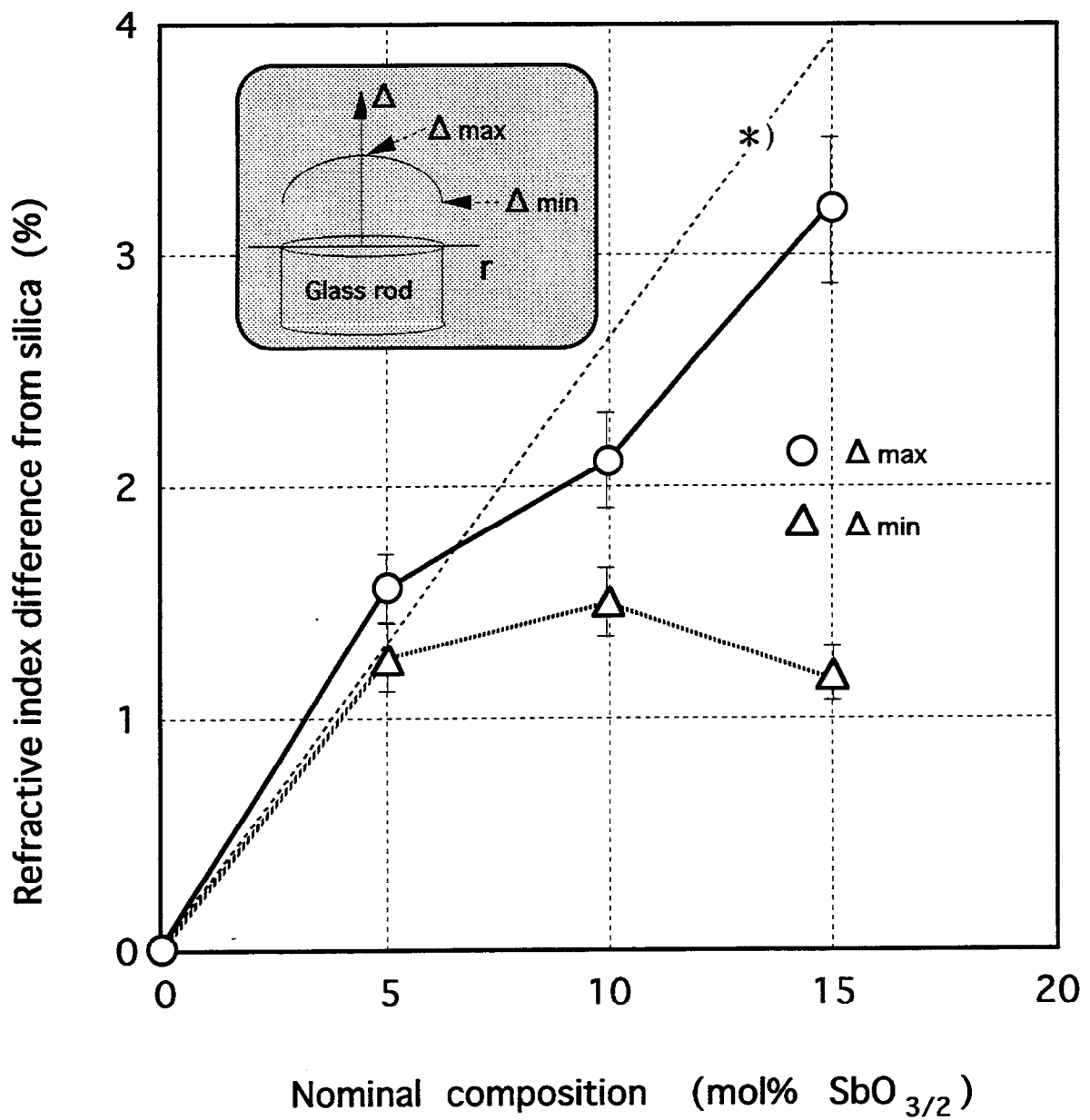


図5.4-4 Sbドーピングガラスの屈折率の組成依存
(組成は $\text{SbO}_{3/2}$ の配合組成)

*) 特開昭49-99709「溶融酸化物ガラス」P. C. シュルツ、
コーニング グラスワークス (優) 米 1973.1.4

とほぼ一致している。しかし、10 モル%以上では両者の差は大きく、このことは焼結過程で Sb_2O_3 が蒸発していることを示唆しており、実際、焼結前後の試料の重量変化によって裏付けられる。

図 5.4-5 は、配合組成に対する分析組成（左縦軸○印）および重量減少量（右縦軸△印）を示す。重量減少は Sb 添加量が 5 モル%までは無添加の場合と同じであり、これは有機物や、水などの吸着不純物の脱着分に相当するものである。10 モル%以上では重量減少量は増加しており、 Sb_2O_3 の蒸発が原因していると仮定して計算されるガラス組成を●印で示した。○印と●印がほぼ同じ傾向で変化していることから、配合組成に対する分析組成の変化は Sb_2O_3 の蒸発に基づくものと考えられる。図 5.4-4 から、開口数 0.4 の光ファイバに必要な $\text{SbO}_{3/2}$ は約 13 モル%となる。これは、 $\text{TaO}_{5/2}$ の場合に比較して 1 モル%当りの屈折率上昇率はほぼ半分に相当し、焼結時の Sb の蒸発を考慮すればさらに屈折率を増加させる効率がわるくなる。

5.4.3.2.3 ガラス密度の組成依存

組成の異なる Sb 添加焼結ガラスの密度を測定した結果、組成に対してほぼ比例しており、Ta や Ge 添加ガラス^{104, 108)} の場合と同様であった。

5.4.3.3 Sb 添加光ファイバの伝送特性

5 モル%の Sb を添加した焼結ガラスロッドを用い、ロッドインチューブ法で光ファイバを作製した。図 5.4-6 に伝送損失の波長特性（分光特性）を示す。この光ファイバの緒元はほぼ設計通りの、コア径：54 μm 、クラッド厚み：10 μm 、外径 150 μm であった。He-Ne レーザ（ $\lambda=0.63\mu\text{m}$ 、励起 NA=0.4）で測定した伝送損失は 706dB/km、光ファイバの NA（開口数）は 0.27 であった。

伝送損失の波長特性は全体的に損失が高く、短波長で～1600dB/km（ $\lambda\sim0.6\mu\text{m}$ ）、長波長で～300dB/km（ $\lambda=1.05\mu\text{m}$ ）と変化している。また、波長 $\lambda\sim0.77\mu\text{m}$ の近傍にピークをもつブロードな吸収損失が存在している。Ti を添加した石英系光ファイバではファイバの熱処理により伝送損失が低下することが知られている¹²⁸⁾。また、Ta を添加した石英系光ファイバでも同様な現象が見られた¹⁰⁸⁾。そこで、Sb を添加した光ファイバについても同様の熱処理（800℃×1h）を行ない、その結果も図 5.4-6 に示した。Sb 添加の場合は、Ti や Ta の場合とは逆に損失が増加することが明らかとなった。また、0.77 μm 近傍の吸収ピークは熱処理後も存在した。

5.4.4 結果の検討

5.4.4.1 残留 OH 量

Sb を添加したゲルを焼結した場合、通常の純シリカゲルの焼結に比較して残留 OH 量が異常に低くなる現象が見られた。一般にゲルを焼結した時のガラス中の残留 OH はゲルの高

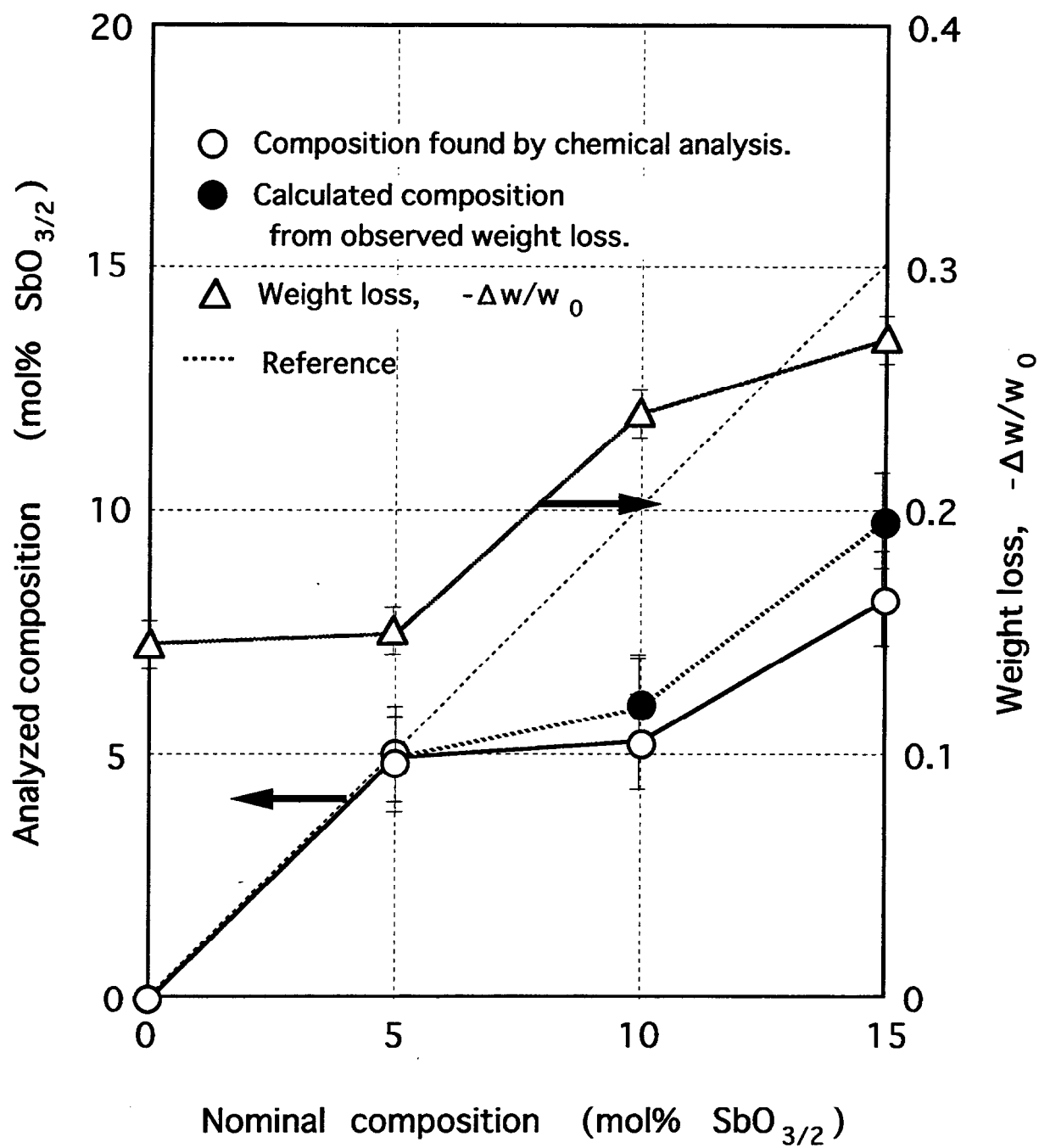


図5.4-5 Sbドーピングガラスの Sb_2O_3 の蒸発による組成変化

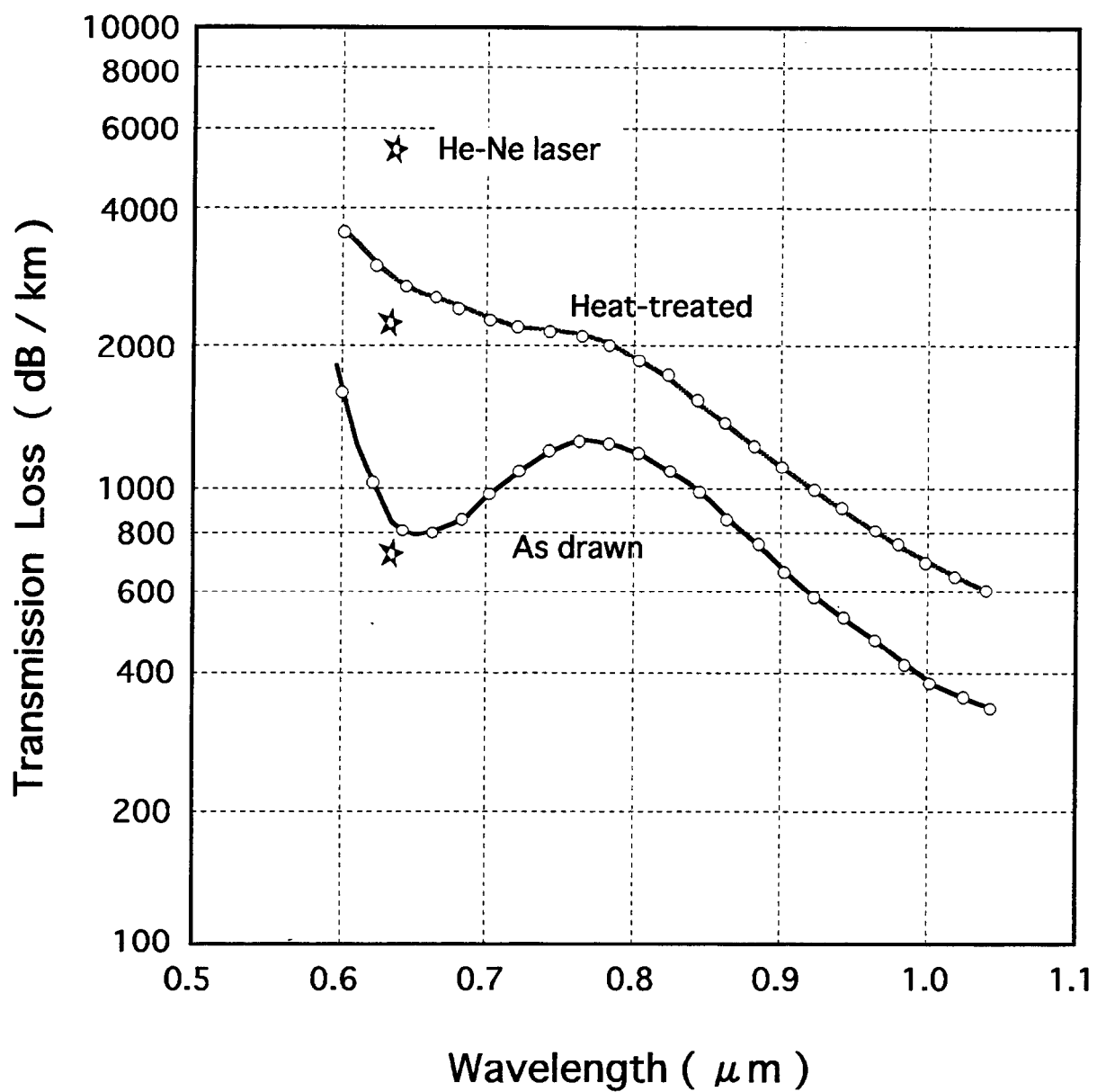


図5.4-6 Sbドーブコア光ファイバの分光特性

密度と焼結時の昇温速度に依存し、嵩密度が小さいほど、また昇温速度が遅いほど残留 OH 量は少なくなる¹⁰⁴⁾。これは、焼結工程で脱水縮合して生じた H₂O 分子がゲル細孔中を拡散して、ゲルの外に放出されるためであると考えられる。

図 5.4-5 で見られたように、焼結時の Sb の飛散と関連した大きな重量減少があることから、モデルとして、ゲル粒子の表面が、Sb₂O₃ の層で被覆されていて、その表面に H₂O あるいは OH 基が吸着されていたとする。(これは、Sb₂O₃ の溶媒(水)に対する溶解度が SiO₂ より大きい¹³³⁾ ために生じやすい。) Sb₂O₃ の蒸気圧が SiO₂ のそれに比較して大きいため、焼結時に蒸発除去され、同時に OH も除去されることが考えられる。

図 5.4-7 は各種金属元素と酸素、M-O 間の結合エネルギー¹³³⁾ とゾル・ゲルプロセスで作製したガラスの残留 OH 量をまとめたものである。図から分かるように、M-O 間の結合エネルギーと残留 OH 量の間に強い相関性が見られる。

5.4.4.2 光ファイバの損失要因

光ファイバの伝送損失、 α (dB/km) を次式で表わし¹²⁴⁾、

$$\alpha = A/\lambda^4 + B + C(\lambda)$$

各々の損失要因について検討した。

5.4.4.2.1 レイリー散乱損失

試作した 5 モル% Sb 添加シリカコア光ファイバのレイリー散乱損失を、5.3.2.4.3 節に述べた光ファイバの直角散乱測定法¹²³⁾ により測定した結果、A 係数の値は 2.8dB/km / μm^4 であり、波長 $\lambda = 0.83$ 及び He-Ne レーザ波長 $0.63 \mu\text{m}$ におけるレイリー散乱損失はそれぞれ 5.9、18dB/km であった。この散乱損失は同じ屈折率を有する Ta 添加光ファイバ¹⁰⁹⁾ に比較して小さい値であり、Sb 添加光ファイバの全損失(波長 $\lambda = 0.83 \mu\text{m}$ で 706dB/km) に対する寄与は小さかった。

5.4.4.2.2 波長依存のない損失要因

波長依存のない損失は主に光ファイバのコア-クラッドの不整合にもとづく散乱損失と考えられ、本実験におけるプレフォーム化の工程で、コアロッドをクラディング管に融着する前に、クラディング管(石英管)の内面に B 添加のシリカガラスを CVD しており、コア-クラッド間のぬれはよい。このプロセスは、他の元素を添加した場合にも用いた方法であり、たとえば、Ta を添加した光ファイバでは、この界面散乱損失は約 10dB/km 以下と推定されている¹⁰⁸⁾。したがって、波長依存のない損失要因も、全損失に対する主要因とはなり得ない。

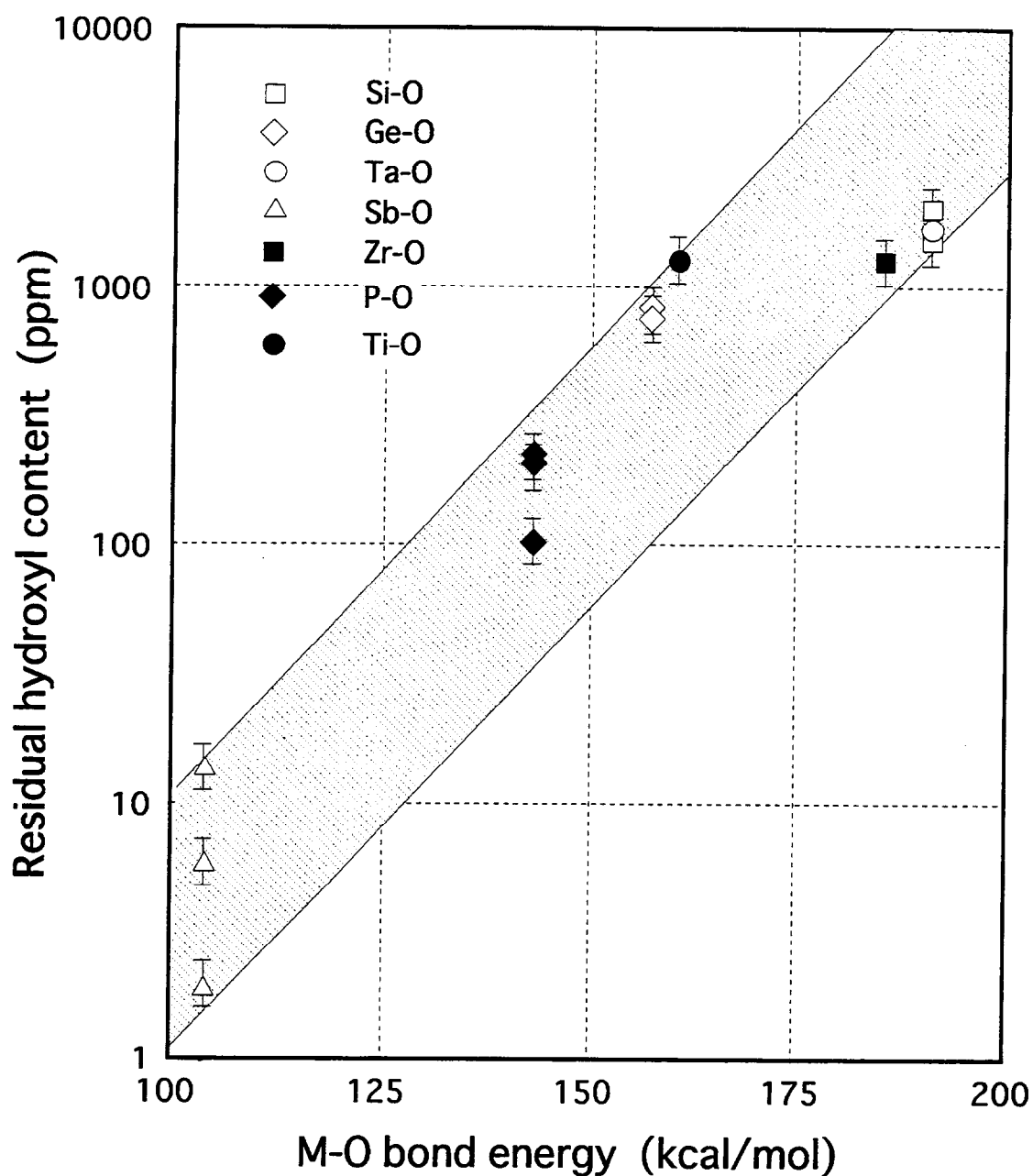


図5.4-7 M-Oボンドエネルギーと残留OH量の相関性

Composition (mol%)	Residual OH (ppm)	M-O bond strength (kcal/mol)
Pure silica	1500-2000	191.1
5Ta	1620	191
5Zr	1260	185.5
5Ti	1280	160.7
5Ge	830-760	157.6
5P	103-220	143.2
5Sb	2-14	103.8

5.4.4.2.3 吸収損失

吸収損失は(1)不純物元素による吸収損失および(2)Sb 元素(イオン)固有の吸収損失に別けることができる。

(1) 不純物による吸収損失

不純物のうち、残留 OH による吸収損失はバルクガラス中の残留 OH から推定して、波長 $0.94\mu\text{m}$ でも、高々数 dB/km であり、He-Ne レーザ波長帯ではほとんど無視できる。

表 5.4-3 に掲げた原料の不純物分析結果によると、鉄族の遷移金属イオンの含有量はいずれも ppb のオーダーであった。

表 5.4-3 Sb 原料 ($\text{Sb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) の不純物分析結果

不純物元素	Co	Mn	Fe	Cr	Ni
含有量 (ppb)	7	2	6	1.3	4

分析法：原子吸光法

Shultz の結果⁹⁰⁾によると、波長 $0.8\mu\text{m}$ におけるこれらの金属イオンによる伝送損失は 10dB/km 以下と見積もられ、図 5.4-6 の分光特性に見られた波長 $0.77\mu\text{m}$ 近傍のブロードで大きなピークは不純物イオンによる吸収ではなく、むしろ、Sb イオン固有の吸収ピークであると考えられる。

(2) Sb 元素固有の吸収損失

図 5.4-6 の分光特性では、波長 $0.78\mu\text{m}$ におけるピークを差引いても、依然、高損失を示している。特に、 $0.6\mu\text{m}$ 近傍から短波長に向かって急激な損失増加が見られる。

紫外吸収端の影響を調べるため、5 モル% Sb 添加シリカガラスコアロッドを約 $50\mu\text{m}$ の厚みに切断、光学研磨して紫外波長領域 $0.21\sim 0.62\mu\text{m}$ で光透過率を測定した。その結果、Sb 添加ガラスの吸収端は約 $0.24\mu\text{m}$ 付近にあることがわかった。この光透過曲線を利用した Urbach¹²⁷⁾ プロットの結果を図 5.4-8 に示した。この図から、Sb 添加ガラスの紫外吸収端の可視波長領域への影響は無視できるものであることが分かる。

Sb イオンには Sb^{5+} と Sb^{3+} の 2 種類が存在する。2 つの酸化状態を有する元素は電荷移動に基づくカラーレーションの吸収を示すことが知られている¹³⁴⁾。ケイ酸塩ガラスでは酸化還元比 $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ はガラスの塩基度によって $0.1\sim 10$ の範囲で変化し¹³⁵⁾、シリカガラス中では 5.3 とされている。光ファイバの熱処理による損失変化の挙動は熱処理 ($800^\circ\text{C} \times 1\text{h}$) によって線引きの際の高温の状態から低温の高酸化状態へ変化して¹³⁶⁾、カラーレーションを増すことによって現われると考えられる。この点、Ti や Ta 添加光ファイバの熱

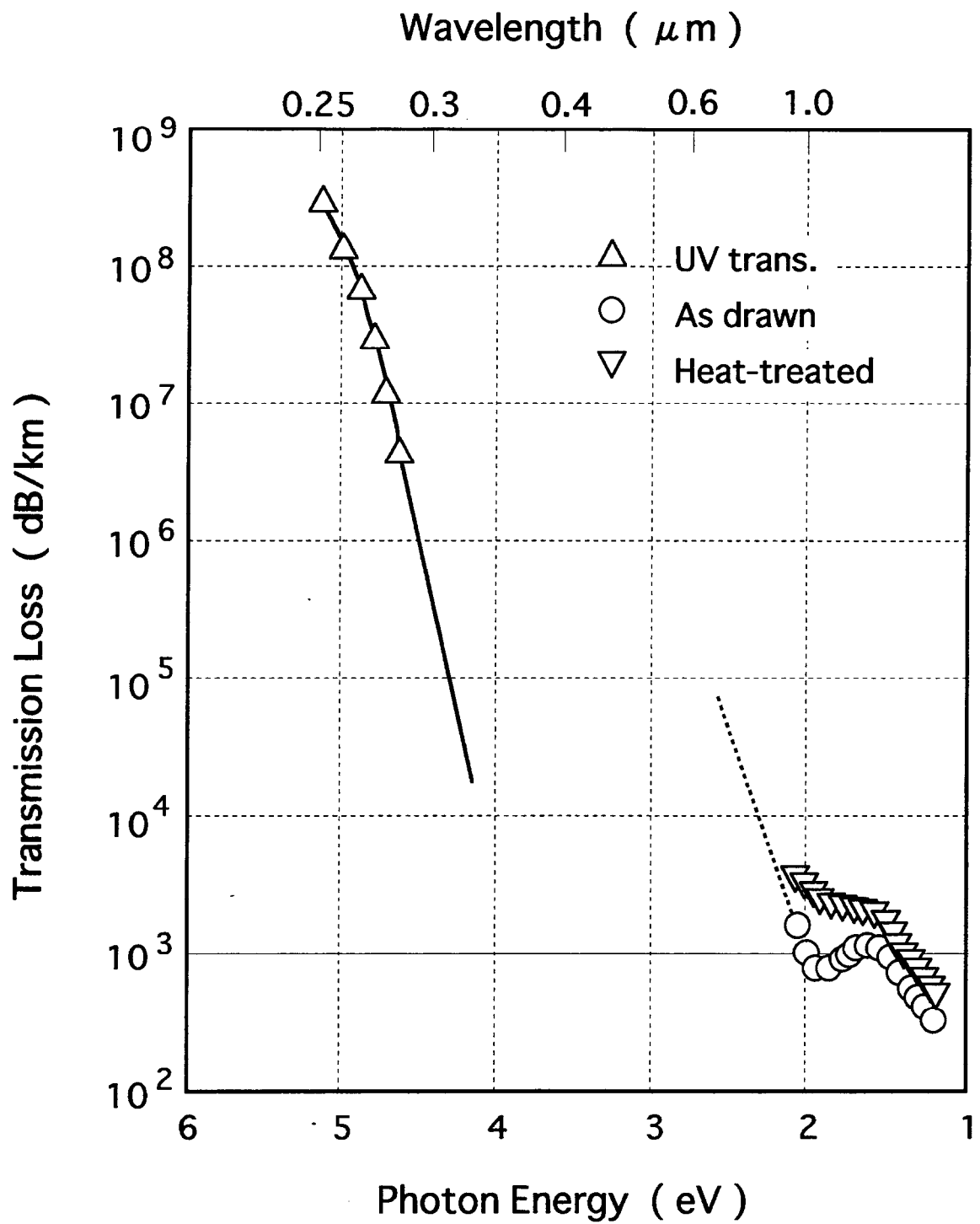


図5.4-8 Sb添加シリカガラスのバルク紫外吸収端から推定される損失-Urbach plot-

処理効果^{108, 128)}とは異なっている。

以上の議論から、本研究で試作した Sb 添加シリカ光ファイバの損失の要因は、添加元素である Sb 固有の吸収損失にあると結論した。

5.4.5 まとめ

ゾル・ゲル法により、 $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系ガラス材料の作製法を検討し、大開口数光ファイバ用母材ガラスとしての可能性について検討を加え、以下の結論を得た。

- (1) Sb のアルコキシドを添加した Si のアルコキシドをアンモニア水で加水分解することにより、嵩密度が 0.65g/cm^3 以下の低嵩密度ゲルが作製できた。
- (2) 上記低嵩密度ゲルを 800°C まで酸素中で処理し、ついで 1200°C まで He 中で昇温することにより、透明な Sb 添加ガラスロッド ($3\text{mm}\phi \times 100\text{mm}$) が得られた。
- (3) 上記透明ガラスロッドのうち 5 モル%の Sb を含有するロッドをコアとし、ロッドインチューブ法で光ファイバ化した結果、He-Ne における伝送損失は 706dB/km ($\text{NA}=0.27$) であった。
- (4) 損失要因は主に吸収損失であり、 $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ イオン間の電荷移動によるカラーレション吸収であると推定した。なお、レイリー散乱損失は 706dB/km のうち、約 18dB/km であった。
- (5) 1 モル%以上の Sb を添加すると、脱 OH 処理を行わずに、焼結ガラス中の残留 OH 量が数 ppm 以下に低減することができる特異な材料系であることを見出した。

5.5 結言

大開口数光ファイバ用材料の開発を目的として、金属元素を含む添加シリカガラスの合成とこのガラスをコアとする光ファイバを作製し、評価した。純シリカバルクガラス合成のプロセス研究で得られた知見、すなわちアンモニア調整した加水分解反応で得られる低嵩密度ゲルを焼結ガラス化することにより無発泡バルクガラスが合成でき、これはゲルの細孔径が拡大することによる処理あるいは処理後の生成ガスの拡散が促進されることによる。このことを指針として、添加シリカゲル、焼結プロセス条件の検討を行い、この指針が添加シリカガラスの合成においても有効であることを確認した。

(1) $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ガラスの合成では、

- 1) Ge ドープゲルを作製する場合、加水分解水中のアンモニア濃度を 0.05 規定 (pH ~11.0) に調整することにより、純シリカゲルの場合と同様に、 $0.5\sim0.6\text{g/cm}^3$ の低嵩密度ゲルができる。
- 2) 低嵩密度の Ge ドープゲルの焼結温度は純シリカゲルに比較して $60\sim80^\circ\text{C}$ 低い。さらに、OH 除去のために Cl 処理した場合は、処理しない場合より、焼結温度は $50\sim60^\circ\text{C}$ 高くなる。
- 3) 焼結ガラス中の残留 OH は、嵩密度が低いほど、焼結時の昇温速度が遅いほど、少なくなる。
- 4) 焼結したガラスは高温 (線引温度 ; 約 2000°C) に加熱すると発泡するが、ゲル嵩密度が低いほど、Ge ドープ量が少ないほど、焼結時の昇温速度が遅いほど、発泡現象は緩和される。
- 5) 発泡の少ない Ge ドープガラスロッドを用いてファイバ化し、残留 OH 量が $700\sim1000\text{ppm}$ のファイバで、波長 $0.83\mu\text{m}$ における損失が、 $\sim 30\text{dB/km}$ の光ファイバの作製に成功した。
- 6) 発泡の原因について検討し、発泡ガスの主成分は O_2 と N_2 であることを明らかにし、さらに、局在した GeO_2 の存在が高温で $\text{GeO} + 1/2\text{O}_2$ に分解し、発泡に寄与している可能性が高いことを示した。
- 7) Ge ドープ光ファイバの損失要因について検討し、
 - ① Ge を添加したファイバは、OH による吸収損失や散乱損失以外に吸収付加損失が存在する。
 - ② 吸収付加損失は Ge 添加量とともに急激に増加する。
 - ③ 焼結ガラスは波長 242nm において吸収ピークを有することから、Ge 添加ゾル・ゲルガラス中には Ge^{2+} が存在する。
 - ④ $0.63\sim0.8\mu\text{m}$ 帯における吸収付加損失は前記 242nm における Ge^{2+} の吸収と相関がある。
 - ⑤ 吸収付加損失と散乱損失にも相関が認められ、散乱損失を与えると同時に吸収損失

も誘起するような原因が光ファイバ中に存在することが考えられる。

- ⑥ 以上の実験結果および焼結工程における Ge 酸化物の蒸発現象から考えて、現状のゾル・ゲル技術で作製した Ge 添加光ファイバ中には、 Ge^{2+} のイオンの他に、クラスター状の GeO あるいは Ge が存在している可能性がある。ことなどが明らかとなった。

(2) $\text{SiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ガラスの合成では、

- 1) 均質なゲルを得るための適正条件は原料 ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$) の加水分解水のアンモニア濃度が 1~3 規定である。
- 2) 作製した光ファイバの伝送損失 (波長 $\lambda = 0.63 \mu\text{m}$) は $10^3 \sim 10^4 \text{dB/km}$ であり、ガラス中の OH 量に依存し、OH 量の増加とともに減少する。
- 3) 光ファイバの熱処理 ($800^\circ\text{C} \times 30$ 分) により、伝送損失は約 1 桁減少する ($10^2 \sim 10^3 \text{dB/km}$)。
- 4) 伝送損失のうちのレイリー散乱成分 (A/λ^4) は $\lambda = 0.8 \mu\text{m}$ で約 20dB/km であり、熱処理後も約 50dB/km の付加損失が存在する。
- 5) 伝送損失の大部分は吸収損失であり、 $\text{Ta}^{5+} \rightarrow \text{Ta}^{4+}$ などの価数変化、すなわち d 電子に基づく吸収損失と考えられる。

Ta 添加シリカガラスは Ti 添加シリカガラスと同様に、光ファイバ材料としては損失が高い材料であるが、シリカ系の高屈折率ガラスとして優良な光学材料であることを見出した。

(3) $\text{SiO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ ガラスの合成では、

- 1) Sb のアルコキシドを添加した Si のアルコキシドをアンモニア水で加水分解することにより、嵩密度が 0.65g/cm^3 以下の低嵩密度ゲルが作製できた。
- 2) 上記低嵩密度ゲルを 800°C まで酸素中で処理し、ついで 1200°C まで He 中で昇温することにより、透明な Sb 添加ガラスロッド ($3 \text{mm}\phi \times 100 \text{mm}$) が得られた。
- 3) 上記透明ガラスロッドのうち 5 モル%の Sb を含有するロッドをコアとし、ロッドインチューブ法で光ファイバ化した結果、He-Ne における伝送損失は 706dB/km ($\text{NA}=0.27$) であった。
- 4) 損失要因は主に吸収損失であり、 $\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}^{5+}$ イオン間の電荷移動によるカラーレション吸収であると推定した。なお、レイリー散乱損失は 706dB/km のうち、約 18dB/km であった。
- 5) 1 モル%以上の Sb を添加すると、脱 OH 処理を行わずに、焼結ガラス中の残留 OH 量が数 ppm 以下に低減することができる特異な材料系である。ことを見出した。

第6章 結 論

Susa 等、Matsuyama 等の純シリカガラス合成及び合成したガラスロッドをコアとする光ファイバの作製によりゾル・ゲルプロセスが高純度合成石英ガラスと同等の高品質シリカガラスを低温合成できることが示され、プロセスの工業的フィージビリティが明らかにされた。

当初焼結過程で発生したゲルの破裂、発泡現象は低嵩密度のゲルを用いることによって低減し、OH の除去処理等の焼結プロセス条件を改善することにより無発泡シリカバルクガラスが得られ、ゾル・ゲルプロセスの有効性が示されるとともにドーピングシリカガラス合成への期待が高まった。

焼結プロセスを検討する中で低嵩密度ゲルの物理、化学的イメージが明らかとなってきた。すなわち、微細なシリカのゾル粒子が集合した2次粒子から構成される細孔径の拡大により、ガスの拡散が容易になった結果として有機物の酸化処理、OH の除去処理が促進され、焼結が可能になったという物理、化学的認識が得られた。

このシリカガラス合成のプロセス研究で得られた知見は、ドーピングシリカガラスの作製にも効果があり、本論文で述べた、Ge、Ta、Sb 等を添加したシリカバルクガラスの作製も可能になった。

得られた成果の概要をまとめて以下に記す。

- 1) 加水分解水に純水 (pH7) を用いて作成したシリカゲルの焼結温度は約 1100℃であるが、アルカリ調整 (pH10.6) で作成したゲルでは、嵩密度が低くなり、細孔が大きくなると約 100℃焼結温度が上がる。この焼結ガラス化温度の上昇がゲルの残留不純物の除去を促進して線引き温度 (約 2000℃) での加熱でも発泡しないガラス作成が可能になる。
- 2) ゲル中の残留不純物は物理吸着したアルコールや水と化学吸着した-OR(アルコキシル、R はアルキル)や-OH であり、ゲルの加熱により低温 (～300℃) ではゲル細孔からの物理吸着物の蒸発、飛散があり、また昇温につれてアルコキシルの酸化 (～500℃)、-OH の脱着 (～1100℃) が進みつつガラス化する。いずれの過程においても不純物の除去処理は不純物の細孔内での拡散速度が重要なポイントである。
 - i) ゲル細孔中のガスの拡散速度は円柱状の細孔を仮定して、嵩密度と比表面積から算出される平均細孔径の Knudsen 拡散で表わされ、ガスは拡散距離の約 3 倍を蛇行して拡散すると考えられる。
 - ii) 脱炭化水素化合物処理では主として酸化反応が処理速度の律速過程となっている。
$$\equiv\text{Si}-\text{OCH}_3 + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{OH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
の数値解析により、処理される炭化水素化合物の量が少ない (処理ガス (O₂) の濃度 (常圧) の約 10² 倍) ために、処理ガスの拡散・供給の影響が軽減されて、結果として反応速度が律速過程として観測されている。

が脱炭化水素化合物処理と比べて約 1 桁多く（処理ガス (Cl_2) の濃度（常圧）の約 10^3 倍）、そのために細孔の大きなゲル（加水分解水の pH を 10.6 で調製したゲル、平均細孔径が約 8nm）においても、 Cl_2 ガスの拡散・供給が置換反応に追いつかない結果として Cl_2 ガスの拡散速度が律速過程として観測される。

iv) ゲルを加熱焼結して行くと閉気孔が形成される。この閉気孔内に存在するガスのガラス中での拡散が速い場合は（その後の加熱によって）閉気孔が消滅し得る。したがって焼結の雰囲気としてはガラス中での拡散の速いガス（例えば He）が望ましい。

3) Ge、Ta、Sb などを添加した場合も上記の考えは適用され、2000℃の高温でも発泡のない高品質な添加シリカガラスを作製することができた。これらのガラスをコアとした光ファイバを試作・評価した結果、いずれも伝送損失は大きく、現状では光ファイバ材料とし得ないことが分かった。

i) Ge 添加光ファイバでは MCVD、VAD 製の光ファイバと比べたときの付加損失が約 15dB/km あり、局在した GeO_2 の分解と分解に伴う還元雰囲気による遷移金属不純物吸収損失の増感作用が影響していると考えられる。

ii) Ta5mol%添加光ファイバでは熱処理後も約 30dB/km の付加損失があり、これは線引きの熱過程で $\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TaO}_2 + \text{O}$ (or $1/2\text{O}_2$) で形成された Ta^{+4} の吸収損失と推定され、価数制御、例えば価数制御のためのドーピングによって損失が低減できる可能性があり、シリカ系の高屈折率ガラスとして優良な光学材料となり得る。

iii) Sb 添加光ファイバでは材料本来の吸収損失があり光ファイバには適さない材料と考える。なお、この材料系で見い出された脱 OH の特異な現象はゾル・ゲル手法のプロセス技術の一つとして有用と考える。

参 考 文 献

- 1) T. H. Maiman, ' Stimulated optical radiation in ruby,' Nature, 187 (1960) 493-494.
- 2) K. C. Kao and G. A. Hockham, ' Dielectric fiber surface waveguide for optical frequency,' Proc. IEE, 113 (1966) 1151-1158.
- 3) T. Uchida, M. Furukawa, I. Kitano, K. Koizumi and H. Matsumura, ' A light-focusing fiber guide,' IEEE Conf. on Laser Engineering and Applications, IEEE Jour. Q. E., QE-5 (1969) 311.
- 4) F. P. Kapron, D. B. Keck and R. D. Maurer, ' Radiation loss in glass optical wavwguides,' Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 423-425.
- 5) I. Hayashi, M. B. Panish, P. W. Fog and S. Sumski, ' Junction lasers which operate continuously at room temperature,' Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 109-111.
- 6) M. Horiguchi and H. Osanai, ' Spectral losses of low-OH-content optical fibers,' Electron. Lett., 12 (1976) 310-312.
- 7) T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka and T. Miyashita, ' Ultimate low-loss single-mode fiber at $1.55\mu\text{m}$,' Electron. Lett., 15 (1979) 106-108.
- 8) J. B. MacChesney, P. B. O'Connor and F. V. DiMarcello, J. R. Simpson, and P. D. Lazay, "Preparation of low loss optical fibers using simultaneous vapor phase deposition and fusion," Proc. 10th Int. Congress on Glass, Kyoto, Japan, 6 (1974) 40-45.
- 9) T. Izawa, S. Kobayashi, S. Sudo and F. Hanawa, "Continuous fabrication of high silica fiber preform," Tech. Dig. Of Int. Conf. Integrated Optics and Optical Fiber Commun., Tokyo, Japan (1977) 375.
- 10) K. Susa, I. Matsuyama, S. Satoh, and T. Suganuma, ' New optical fiber fabrication method,' Electron. Lett, 18(1982) 499-500.
- 11) A.L. Harmer, R. Puyane and C. Gonzalez-Oliver, ' The sol-gel method for optical fiber fabrication,' Fiber Optics, 3(1982) 40-44.
- 12) R. Puyane, A.L. Harmer and C. Gonzalez-Oliver, ' Optical fiber fabrication by the sol-gel method,' European Conf. on Optical Fiber Communication, Cannes , Session C : Communication C-24(1982) 623-628.
- 13) E. M. Rabinovich, D.W. Johnson, Jr., J.B. MacChesney and E.M. Vogel, ' Preparation of transparent high-silica glass articles from colloidal gels,' J. Non-Cryst. Solids, 47 (1982) 435-439.
- 14) S.P. Mukherjee, ' Sol-gel processes in glass science and technology,' J. Non-Cryst. Solids, 42 (1980) 477-488.
- 15) 小泉、他「二重ルツボ法で作製した大口径高 NA ファイバの特性」信学技報、OQE, 42(1979) 72-79.

- 16) P. B. O'Connor, J. B. MacChesney and C. M. Melliar-Smith, "Large core high NA fibers for data-link applications," *Electron. Lett.*, 13 (1977) 170-171.
- 17) 柴田、枝広、須田「大開口数 VAD 光ファイバ」通研研究実用化報告、29, No10 (1980) 1739-1757.
- 18) H. Dislich, "New routes to multi-component oxide glasses," *Angew. Chem.*, 10 (1971) 363-370.
- 19) K. Kamiya, S. Sakka, and I. Yamanaka, *Proc. 10th Int. Congress on Glass*, Kyoto, Japan, 13 (1974) 44-48.
- 20) E.M. Rabinovich, "Review-Preparation of glass by sintering,," *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 4259-4297.
- 21) R. D. Shoup, "Controlled pore silica bodies gelled from silica sol-alkali silicate mixtures", *Colloid and Interface Science*, edited by M. Kerker (Academic press, New York, 1976) p.63.
- 22) R. D. Shoup and W. J. Wein, US Patent 4059 658 (1977).
- 23) R. Bruckner, "Properties and structure of vitreous silica I," *J. Non-Cryst. Solids*, 5 (1970) 123-175.
- 24) E. M. Rabinovich. D. W. Johnson Jr, J. B. MacChesney and E. M. Vogel, "Preparation of high-silica glasses from colloidal gels : I , Preparation for sintering and properties of sintered glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 683-688.
- 25) D. W. Johnson Jr, E. M. Rabinovich, J. B. MacChesney and E. M. Vogel, "Preparation of high-silica glasses from colloidal gels : II , Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 688-693.
- 26) D. L. Wood, E. M. Rabinovich, J. W. Johnson Jr, J. B. MacChesney and E. M. Vogel, "Preparation of high-silica glasses from colloidal gels : III, Infrared spectrophotometric studies," *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 693-699.
- 27) D. W. Johnson Jr, J. B. MacChesney. And E. M. Rabinovich, US Patent 4419115 (1983).
- 28) E. M. Rabinovich, J. B. MacChesney, D. W. Johnson Jr, J. R Simpson, B. M. Meagher, F. V. Dimarcello. D. L. Wood and E. A. Sigety, "Sol-gel preparation of transparent silica glass," *J. Non-Cryst. Solids* 63 (1984) 155-161.
- 29) E. M. Rabinovich, J. B. MacChesney, D. W. Johnson Jr, J. W. Fleming and D. L. Chadwick Environment , in "The Impact of energy and on the science and technology of glasses", Abstracts of Annual Meeting of Int.Commission on Glasses, Toronto, Canada, October (National Research Council of Canada, 1982) p. 8.
- 30) E.M. Rabinovich, " High-silica glasses from particulate gels and optical

- fibers," in: Sol-Gel Science and Technology, ed. M.A. Aegerter, M. Jafelicci Jr., D.F. Souza and E.D. Zanotto (World Scientific, Singapore, 1989) p. 375-401.
- 31) B.E.Yoldas , "A Transparent Porous Alumina," Am.Ceram. Soc Bull., 54 (1975) 286-288.
 - 32) B.E.Yoldas, " Alumina sol preparation from alkoxides," Am.Ceram. Soc Bull., 54 (1975) 289-290.
 - 33) B.E.Yoldas, " Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds," J. Mater. Sci., 12 (1977) 1203-1208.
 - 34) B.E.Yoldas, "Alumina gels that form porous transparent Al_2O_3 ," J. Mater. Sci., 10 (1975) 1856-1860.
 - 35) B.E.Yoldas, "Thermal stabilization of an active alumina and effect of dopants on the surface area," J. Mater. Sci., 11 (1976) 456-470.
 - 36) B.E.Yoldas, "Monolithic glass formation by chemical polymerization," J. Mater. Sci., 14 (1979) 1843-1849.
 - 37) M.Yamane, S. Aso and T. Sakaino, " Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass," J. Mater. Sci., 13 (1978) 865-870.
 - 38) M.Yamane, S. Aso, S. Okano and T. Sakaino, "Low temperature synthesis of a monolithic silica glass by the pyrolysis of a silica gel," J. Mater. Sci., 14 (1979) 607-611.
 - 39) M.Yamane and S. Okano, "Low temperature synthesis of a monolithic silica glass," Yogyo-Kyokai-Shi, 87 (1979) 56-60.
 - 40) M.Nogami and Y. Moriya, "Studies on the formation of non-crystalline films from metalalkoxides by means of infrared spectroscopy," Yogyo-Kyokai-Shi, 85 (1977) 59-65.
 - 41) M.Nogami and Y. Moriya, "Non-crystalline material similar to fused silica from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$," Yogyo-Kyokai-Shi, 87 (1979) 43-48.
 - 42) M.Nogami and Y. Moriya, "Glass formation through hydrolysis of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ with NH_4OH and HCl solution," Non-Cryst. Solids, 87 (1980) 191-201.
 - 43) C. J. Brinker and S. P. Mukherjee, "Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system," J. Mater. Sci., 16 (1981) 1980-1988.
 - 44) C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer and C. S. Ashley, "Sol-gel transition in simple silicates," J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 47-64.
 - 45) I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh and T. Suganuma, "Synthesis of high-purity silica glass by sol-gel method," Ceram. Bull., 63 (1984) 1408-1411.
 - 46) S. Satoh, I. Matsuyama and K. Susa ; "Diffusion of gases in porous silica gel", J. Non-Cryst. Solids, 190 (1995) 206-211.

- 47) L. B. Loeb, The Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York and London, 1934, p290.
- 48) 久保亮五、「熱学・統計力学」(裳華房) 429.
- 49) 玉虫文一、他「理化学辞典」岩波書店(第3版)、1971.
- 50) J. P. Henry, B. Chennakesavan, and J. M. Smith, "Diffusion rates in porous catalysts," A. I. Ch. E. Journal, 7 (1961) 10-12.
- 51) C. N. Satterfield and P. J. Cadle, "Diffusion in commercially manufactured pelleted catalysts," Ind. Eng. Chem. Process Design Development, 7 (1968) 256-260.
- 52) O. J. Sweeting, The Science and Technology of Polymer Films, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney and Toronto, p596.
- 53) 野邑雄吉「応用数学」内田老鶴園新社、1965、p173.
- 54) S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama, and T. Suganuma, "Experimental study of porous gel sintering," J. Am. Ceram. Soc., 68 (1985) 399-402.
- 55) D. Dollimore and G. R. Heal, "An improved method for the calculation of pore size distribution from adsorption data," J. Appl. Chem., 14 (1964) 109-114.
- 56) M. L. Hair, Infrared spectroscopy in surface chemistry (Dekker, New York, 1967).
- 57) L.H. Little, Infrared spectra of adsorbed species (吸着と赤外線吸収スペクトル), 長谷川正知、原納淑郎、松下薫一訳((株)化学同人、1971) p239~260.
- 58) M. L. Hair, "Hydroxyl groups on silica surface," J. Non-Cryst. Solids, 19 (1975) 299-309.
- 59) L.H. Little, Infrared spectra of adsorbed species (吸着と赤外線吸収スペクトル), 長谷川正知、原納淑郎、松下薫一訳((株)化学同人、1971) p6.
- 60) 水島三一郎、島内武彦, 赤外吸収とラマン効果, (共立全書、1969) p212.
- 61) T. H. Elmer, "Dehydroxylation of porous glass by means of chlorine," J. Am. Ceram. Soc., 64 (1981) 150-154.
- 62) R. D. Maurer, Proc. "Glass fibers for optical communications," IEEE 61 (1973)452-462.
- 63) Kaiser, P., Tynes, A. R., Astle, H. W., Peason, A. D., French, W. G., Jaeger, R. E., and Cherin, a. H., "Spectral losses of unclad vitreous silica and soda-lime silicate fibers," J. Opt. Soc. Am., 63 (1973) 1141-1148.
- 64) Keck, D. B., Schultz, P. C., and Zimer, F., "Attenuation of multimode glass optical waveguides," Appl. Phys. Lett., 21 (1972) 215-217.
- 65) C. R. Elliot and G. R. Newns, "Near infrared absorption spectra of silica : OH overtones," Appl. Spectroscopy, 25 (1971) 378-379.
- 66) R. S. McDonald, "Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy," J. Phys. Chem., 62 (1958) 1168-1178.

- 67) G. Pausewang and W. Ruedorff, "Action of difluorodichloromethane on metal oxides," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969) 89-104.
- 68) M. L. Hair and W. Hertl, "Reaction of Chlorosilanes with silica surfaces," *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 2372-2378.
- 69) B. S. Aronson, D. R. Powers and R. G. Sommer, "Chlorine drying of a doped silica preform simultaneous to consolidation," *Topical Meeting on Optical Fiber Communication*, The Optical Society of America, Washington, D. C., March 6-8, 1979.
- 70) K. D. Shcherbakova and K. I. Slovetskaya, "Effects of a chemical modification of the surface of silica gel on its adsorption properties," *Dokl. Akad. Nauk USSR.*, 111 (1962) 855-858.
- 71) J. Uytterhoeven and H. Naveau, "Chlorination of a silica gel with thionyl chloride," *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 27-29.
- 72) 須藤、他「気相軸付け法による低 OH 光ファイバの損失特性」S53 年秋信学全大 378.
- 73) A. J. van Roosmalen and J. C. Mol, "An infrared study of the silica gel surface. 1. Dry silica gel," *J. Phys. Chem.*, 82 (1978) 2748-2751.
- 74) J. B. Peri, "Infrared study of OH and NH₂ groups on the surface of a dry silica aerogel," *J. Phys. Chem.*, 70(1966)2937-2945..
- 75) Y. I. Frenkel, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension models," *J. Phys. USSR*, 9 (1945) 385-391.
- 76) J. K. Mackenzie and R. Shuttlesorth, "Phenomenological theory of sintering," *Proc. Phys. Soc.*, B62 (1949) 833-852.
- 77) G. C. Kuczynski, "Study of the sintering of glass," *J. Appl. Phys.*, 20 (1949) 1160-1163.
- 78) G. C. Kuczynski and I. Zaplatynskyj, "Sintering of glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 39 (1956) 349-350.
- 79) I.B.Cutler and R. E. Henricksen, "Effect of particle shape on the kinetics of sintering glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 51 (1968) 604-605.
- 80) I.B.Cutler, "Sintering of glass powders during constant rates of heating," *J. Am. Ceram. Soc.*, 52 (1969) 14-17.
- 81) W. D. Kingery and M. Berg, "Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion," *J. Appl. Phys.*, 26 (1955) 1205-1212.
- 82) W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics," Wiley, New York, 1967, p. 375.
- 83) G. W. Scherer, "Sintering of low-density glass: I, Theory" *J. Am. Ceram. Soc.*, 60 (1979) 236-239.
- 84) G. W. Scherer D. L. Bachman, "Sintering of low-density glass: II ,

- Experimental study" J. Am. Ceram. Soc., 60 (1979) 239-243.
- 85) S. Sudo, T. Edahiro and M. Kawachi, "Sintering process of porous preform made by a VAD method for optical fiber fabrication," Trans. IECE Jpn., E63 (1980) 731-737.
 - 86) I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh, and J. K. Goo; "Foaming phenomena in sol-gel derived glasses", J. Non-Cryst. Solids, 151(1992)162-168.
 - 87) S. Satoh, K. Susa, I. Matsuyama and T. Suganuma, "Effect of atmosphere on porous gel sintering", J. Non-Cryst. Solids, 55 (1983)455-457.
 - 88) S. Satoh, K. Susa, and I. Matsuyama, "Sol-gel derived binary silica glasses with high refractive Index," J. Non-Cryst. Solids, 141(1992)121-128.
 - 89) A. A. Appen, The Chemistry of Glass (Japanese edition) (Nisso-Tsushinsha, Wakayama, 1974) p. 144.
 - 90) P. C. Schultz, "Optical absorption of the transition elements in vitreous silica," J. Am. Ceram. Soc., 57 (1974) 309-313.
 - 91) E. M. Levin, and H. F. McMurdie, Phase diagram for ceramists -Supplement- (Compiled at NBS, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, 1969), p. 102. N. A. Toropov and I. A. Bondar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 5 (1961) 740.
 - 92) E. M. Levin, C. R. Robbina, and H. F. McMurdie, Phase diagram for ceramists (Edited by M. K. Reser, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, 1964), p. 142. M. Ibrahim and N. F. H. Bright, "The binary system Nb₂O₅-SiO₂ ," J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 221-222.
 - 93) E. M. Levin, C. R. Robbina, and H. F. McMurdie, Phase diagram for ceramists (Edited by M. K. Reser, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, 1964), p. 134. N. A. Toropov, F. Y. Galakhov and S. F. Konovalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 4 (1960) 541.
 - 94) E. M. Levin, and H. F. McMurdie, Phase diagram for ceramists -Supplement- (Compiled at NBS, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, 1969), p. 107. N. A. Toropov and I. A. Bondar, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 4 (1960) 547.
 - 95) R. K. Gupta, R. L. Hess, "The University of Michigan Industry Program of the College of Engineering," (1956); 森谷太郎ほか、「ガラス工学ハンドブック」朝倉書店、1973年、p219.
 - 96) 森谷太郎ほか、「ガラス工学ハンドブック」朝倉書店、1973年、p125.
 - 97) J. M. Stevels, "Progress in the theory of the physical properties of glass," (Elsevier, Amsterdam, 1948).
 - 98) コーニング 日本特許 特開昭 46-6423.
 - 99) S. Satoh, K. Ishida, T. Katsuyama, T. Suganuma and H. Matsumura, "SiO₂-

- SnO₂-P₂O₅ glass optical fibers," Electron. Lett., 20 (1984)1072-1073.
- 100) S.Satoh, K.Susa, I.Matsuyama, T.Suganuma and H.Matsumura, "Chlorination reduction of sol-gel-derived silica gels", J. Non-cryst. Solids, 217 (1997) 22-29.
 - 101) S. Shibata, "Sol-gel-derived silica preforms for optical fibers," J. Non-Cryst. Solids, 178 (1994) 272-283.
 - 102) S. Shibata and M. Nakahara, "Low-OH content fiber fabrication using particle-size control sol-gel method," Tech. Digest, 11th European Conf. on Optical Communication, Venice, Oct. 1985, pp. 1-2.; S. Shibata, F. Hanawa and M. Nakahara, " , "Electron. Lett., 21 (1985) 1145-1146.
 - 103) S. Shibata and T. Kitagawa, "Fabrication of SiO₂-GeO₂ glass by the sol-gel method," Japanes J. Appl. Phys., 25 (1986) L323-L324.
 - 104) K.Susa, I.Matsuyama, S. Satoh and T.Suganuma, "Sol-gel derived Ge-doped silica glass for optical fiber application I. Preparation of gel and glass and their characterization," J. Non-Cryst. Solids, 119 (1990) 21-28.
 - 105) K.Susa, I.Matsuyama and S. Satoh, " Sol-gel derived Ge-doped silica glass for optical fiber application II. Excess optical loss", J. Non-Cryst. Solids, 128 (1991)118-125.
 - 106) S. Shibata, T. Kitagawa and M. Horiguchi, "Fabrication of fluorine-doped silica glasses by the sol-gel method," J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 269-273.
 - 107) T. Kitagawa, S. Shibata and M. Horiguchi, "Optical fiber fabrication by the out-diffusion method," Jpn. J. Appl. Phys. , 26 (1987) L2044-L2045.
 - 108) S. Satoh, K.Susa and I.Matsuyama, "Sol-Gel preparation and optical properties of SiO₂-Ta₂O₅ glass," J. Non-Cryst. Solids, 306 (2002) 300-308.
 - 109) K.Susa, S. Satoh and I.Matsuyama, "Optical properties of sol-gel derived Sb-doped Silica Glass ," J. Non-Cryst. Solids, 221 (1997) 125-134.
 - 110) Y. Y. Huang, A. Sarka and P. C. Schultz, "Relationship between composition, density and refractive index for germania silica glasses," J. Non-Cryst. Solids, 27 (1978) 29-37.
 - 111) K.Susa, I.Matsuyama S. Satoh and T.Suganuma, "Reduction of chlorine content in sol-gel derived silica glass", J. Non-Cryst. Solids, 79 (1986) 165-176.
 - 112) M. J. Yuen, "Ultraviolet absorption studies of germanum silicate glasses", Applied Optics, 21 (1982) 136-140.
 - 113) K. L. Walker, J. W. Harvey, F. T. Geyling and S. R. Nagel, " Consolidation of particulate layers in the fabrication of optical fiber preforms," J. Am. Ceram. Soc. 63 (1980) 96-102.

- 114) G. V. Samsonov, Physico-chemical Properties of Oxides (Metallurgiya, Moscow, 1969). サムソノフ監修 ; 酸化物便覧、日ソ通信社 (1969) .
- 115) P. C. Schultz, in: Proc. 11th Int. Congr. On Glass, Prague (North-Holland, Amsterdam, 1977).
- 116) P. C. Schultz, " Binary titania-silica glasses containing 10 to 20 wt% TiO_2 ," J. Am. Ceram. Soc. 59(1976)214-219.
- 117) B. E. Yoldas, "Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization," J. Non-Cryst. Solids, 38&39 (1980) 81-86.
- 118) M. Yamane, S. Inoue, and K. Nakazawa, "Preparation of gels to obtain glasses of high homogeneity by low temperature synthesis," J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 153-159.
- 119) K. Kamiya, S. Sakka, and Y. Tatemachi, "Preparation of glass fibers of the ZrO_2 - SiO_2 and Na_2O - ZrO_2 - SiO_2 systems from metal alkoxides and their resistance to alkaline solution," J. Mater. Sci, 15(1980) 1765-1771.
- 120) M. Nogami and Y. Moriya, "On the properties of non-crystalline films containing TiO_2 and ZrO_2 prepared from metal alkoxides –Alkali resistance and refractive index-,” Yogyo-Kyokai-shi (J. Ceram. Soc. Jpn.), 85 (1977) 448-454.
- 121) I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh, and J. K. Goo, "Foaming phenomena in sol-gel-derived glasses," J. Non-Cryst. Solids, 151 (1992) 160-168.
- 122) K. Susa, I. Matsuyama, and S. Satoh, "Effect of chlorination on optical absorption in sol-gel-derived optical fibers," J. Non-Cryst. Solids, 169 (1994) 200-206.
- 123) S. Satoh, K. Susa, and I. Matsuyama, "Simple method of measuring scattering losses in optical fibers," Appl. Opt., 38 (1999) 7080-7084.
- 124) K. Inada, "A new graphical method relating to optical fiber attenuation ,” Opt. Commun.. 19 (1976) 437-439.
- 125) F. T. Stone," Separation of total-loss data into its absorption and scattering component: a more accurate model for fiber loss," Appl. Opt., 21(1982)2721-2726 .
- 126) P. Kaiser, "Drawing-induced Coloration of Vitreous Silica Fibers," J. Opt. Soc. of America, 64 (1974) 475-481.
- 127) F. Urbach, "The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids," Phys. Rev., 92 (1953) 1324.
- 128) D.S.Carson and R. D. Maurer, "Optical attenuation in titania-silica glasses," J. Non-Cryst. Solids, 11 (1973) 368-380.
- 129) " Rikagaku-jitenn" (Japanese Edition), 3rd ed. 1971, Iwanami-syoten,

Tokyo, Japan.

- 130) N. Schonberg, "An X-ray investigation of the tantalum-oxygen system,"
Acta Chem. Scand., 8 (1954) 240-245.
- 131) Y. Syono, M. Kikuch, T. Goto and K. Fukuoka, " Formation of rutile-type
 $Ta(IV)O_2$ by Shock reduction and cation-deficient $Ta_{0.8}O_2$ by subsequent
oxidation," J. Solid State Chem., 50 (1983) 133-137.
- 132) 特開昭 49-99709「溶融酸化物ガラス」P. C. シュルツ、コーニング グラス
ワークス (優) 米 1973.1.4
- 133) Handbook of Chemistry and Physics, 73rd ed., Chemical Rubber Co., 1992
1993.
- 134) K. Nassau, "The origins of color in minerals," Am. Mineral, 63 (1978)
219-229.
- 135) F. G. K. Baucke and J. A. Duffy, "Oxidation states of metal ions in glass
melts," Phys. Chem. Glasses, 35 (1994) 17-21.
- 136) G. V. Samsonov, The Oxide Handbook, 2nd ed., translation from Russian by
R. K. Johnston, IFI/Plenum, New York+, 1982.

謝 辞

本論文を纏めるにあたり、東京工業大学応用セラミックス研究所山内尚雄教授には多大なご教示と励ましを賜りました。また、東京工業大学応用セラミックス研究所細野秀雄教授、垣花真人助教授、東京工業大学大学院理工学研究科柴田修一教授及び東京工業大学大学院総合理工学研究科舟窪浩助教授には、本論文の内容に関して有益なご教示とご討論を頂きました。先生方のご好意に伏してお礼申し上げます。

本論文は株式会社日立製作所中央研究所で行った研究内容を纏めたものです。同所で研究の機会が得られましたことは、故神原豊三元所長、渡辺宏元所長、武田康嗣元所長（日立工機（株）社長）、中村道治元所長（研究開発本部本部長）はじめ、同所幹部諸先輩の寛大な計らいによるものであり、さらに大友義郎元部長、角田光雄元部長、この研究開発をご指導頂いた角正雄主管研究員、故戸田堯三主任研究員、菅沼庸雄主任研究員（研究開発本部）、松村宏善主任研究員（日立金属（株））各氏の暖かいご鞭撻と励ましの賜であります。

この内容の全ては、須佐憲三主任研究員（日立化成工業（株））と松山巖研究員（東京工科大学）両氏との共同で行われた結果を研究開発が終了した後も議論を重ね報告してきた内容が軸となっており、本研究をなし得たのは両氏の多大なご指導ご鞭撻とご協力の賜であり、ここに心から感謝の意を表する次第です。

研究を進めるに当たって、種々ご討論、ご援助賜りました日立電線（株）電線研究所関係各位の皆様、また、研究の支援を頂いた（株）日立製作所中央研究所の試作部門、技術管理部門、図書部門の多くの皆様には心から感謝申し上げます。

最後になりましたが、日頃より種々の観点からご議論と励ましを戴きました（株）日立製作所中央研究所旧第一部 313 ユニット、314 ユニット、第二部 812 ユニットの皆様に厚くお礼申し上げます。