S-12 ランプ用石英ガラスのガス放出特性

五十嵐龍志 森本幸裕 豊間根孝雄
(ウシオ電機 株式会社)

1. はじめに

石英ガラスはランプ材料に用いられる場合、不純ガスの放出特性が問題になる。我々は高真空排気系と四重極質量分析計 (MS) から構成される石英ガラスからの放出ガス分析装置を製作し、製法の異なる石英ガラスについて放出ガスを測定した¹⁾²⁾。今回は上記結果と新たに以下の2点について報告する。

- 1) ランプ製造工程の熱処理による放出ガスの影響
- 2) 近年、合成石英ガラスの製造法として確立したVAD法(Vaporphase Axial Deposition)石英ガラスの特性

2. ガス放出分析計

装置の概要図を図1に示す。管状のサンプル (ID 6mm, 1t, 長さ600mm) は排気系に直接、Oリングで接続後、2台のターボモレキュラーポンプで約 5×10^{-7} Pa まで排気する。板状試料は、ICF70フランジに接続した電気熔融石英ガラス管 (ID30mm, 長さ1000mm) に入れ、排気した。管状抵抗炉で試料を加熱し、放出するガスの全圧をヌードタイプのB-Aゲージで測定し、MSで分圧を測定する。放出量は、各分圧に排気系の実効排気速度を乗じたものを時間積分して求めた。

図1 ガス放出装置の概要図

3. ガス放出測定結果

図2に合成石英ガラス (Ⅲ型) のガス放出特性を示した。試料は室温から1000℃まで等速昇温され、その後1000℃で2時間加熱された。石英のガス放出は H_2 、 H_2O が主成分である。 H_2 は低温 (500℃) で分子状の H_2 が放出し、高温で別の形で存在する水素が H_2 として放出し、1000℃、2時間で大部分放出する。 H_2O は低温 (200℃) で吸着水が脱離し、高温800℃以上でOH基として存在していた物が H_2O として放出する。後述するが H_2O の拡散スピードは非常に遅く、1000℃2時間程度では完全にはなくなる。

図2 合成石英ガラス (Ⅲ型) のガス放出測定結果

3. 1 石英ガラスの種類とガス放出量

表1に石英ガラスの種類とガス放出結果を示した。1000℃、2時間の加熱中のガス放出量を示す。放出量の単位であるが水素は拡散係数が大きく $molecules/m^3$ を使用した。 H_2O は拡散係数が小さく、表面近傍のOHのみが H_2O の放出に関与するため、単位は $molecules/m^2$ を使用した。

石英ガラスは使用される原料、製法によって、I型—IV型に分けられたが近年、新しい製法のVAD法が登場した。ランプ用石英ガラスとして、以前はⅡ型が多く使用されていた。I型は従来、1度インゴットを製作し、別の炉で管引きしていたが、近年、1つの工程でおこなう連続管引き法が完成し、低コストで、OH基も少ないI型が多く使用されることとなった。

H_2O の放出：含有するOH (H_2O) 濃度にほぼ比例する。放出量は $IV \leq I < II < III$ となる。しかし後述するように管引き後の熱処理にも放出は左右される

H_2 放出量：I型で連続管引き法は H_2 、He中で熔融管引きするため、多量の H_2 を含有する。製造メーカーは管引き後、真空中、あるいは N_2 中、あるいは大気中で熱処理し、放出量はその工程に依存する。Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ型などは管引き後、熱処理なしで、出荷されるため、 H_2 が含まれる。放出量は $IV \leq I < II$ 、Ⅲとなる。

Gas Release of Vitreous Silica, Tatsushi Igarashi, Yukihiro Morimoto, Takao Toyomane

VAD法： 合成石英(Ⅲ型)は不純金属がⅠ、Ⅱ型より少なく紫外、真空紫外の透過率がさらに良く、真空紫外光放射ランプに使用されている。OH基が非常に多く、800℃以上で多くのH₂O放出がある。VAD法においては、H₂O量(OH基)を制御出来、不純金属もⅢ型よりさらに低く押さえられ、真空紫外での透過率がよい。ガス放出結果も、Ⅲ型より少ない。

3. 2 ランプ製造工程での熱処理によるガス放出特性への影響

現在、ランプに多く使用されるⅠ型石英ガラスのH₂Oの放出量は少ない(低温での吸着水の脱離は除く)。しかしながら、ランプ製造工程で、大気中の加熱処理があれば、石英内にH₂Oが侵入する。図4に管引き後、真空熱処理した石英ガラスを大気中2時間熱処理をする前後でのH₂Oガス放出測定例を示す。熱処理前の試料は低温(200℃付近)で吸着水の脱離が認められるが、高温(800℃以上)での放出はほとんどない。加熱後の試料からは、高温でのH₂Oの放出が多く認められた。大気中に含まれる水分が下記の反応で石英に導入され、真空中で逆反応によりが放出されたからである。

石英に導入されるH₂O量は雰囲気中のH₂O分圧に比例、侵入深さはA. J. MOULSONらが求めた拡散係数⁴⁾から計算出来る。1000℃2時間で約50μm程度である。ランプのバルブとして石英ガラスを用いる場合、ガス放出特性は石英材料の製法の違いだけでなく、加工時の熱処理にも影響を受けるので注意を要する。

図3 大気中加熱処理した石英ガラス(Ⅰ型)のH₂O放出特性
試料 ID: 6mm, t: 1mm, 加熱長 400mm

表1 石英ガラスの分類³⁾とガス放出量

	透明石英ガラス				
	Ⅰ型	Ⅱ型	Ⅲ型	Ⅳ型	VAD法
原料	水晶砂 水晶(天然、人工)	水晶砂 水晶(天然、人工)	四塩化ケイ素 人工ケイ素化合物	四塩化ケイ素 人工ケイ素化合物	四塩化ケイ素 人工ケイ素化合物
熔融方法	アーク 電熱(黒鉛、金属抵抗体、高周波) 高周波酸素プラズマ	火炎 酸水素 炭化水素-酸素	火炎 酸水素 炭化水素-酸素 (加水分解)	火炎 高周波酸素プラズマ (酸化分解)	火炎 (加水分解)
特徴	OH基少ない 微量金属不純物	OH基多い 微量金属不純物	OH基極めて多い 極微量金属不純物	OH基極めて少ない 極微量金属不純物	OH基制御可能 極微量金属不純物
金属不純物(ppm)	50-100	-100	<1	<1	<0.1
H ₂ O(ppm)	-10	100-300	900-1300	<2	1-500
Cl(ppm)			100-	200	<50
光学的特性					
紫外光	吸収あり	吸収あり	吸収小	吸収小	吸収小
2.7μm	吸収小	吸収大	吸収大	吸収小	吸収可変
放射線	着色大	着色す	吸収小	着色小	吸収小
主用途	照明ランプ るつぼ(単結晶引上) 半導体炉芯管 光ファイバー用管、棒	照明ランプ るつぼ(単結晶引上) 半導体炉芯管 光ファイバー管、棒	光学用 ICマスク板 光ファイバー管、棒	光学用 光ファイバー管、棒	光学用 ICマスク板 半導体用 光ファイバー用管、棒
ガス放出量					
H ₂ *	10 ²⁰ -10 ²³	10 ²³ -10 ²⁴	~10 ²³	<10 ²⁰	10 ²⁰ -10 ²²
H ₂ O**	10 ¹⁸ -10 ¹⁹	1-3x10 ¹⁹	6x10 ²⁰	<10 ¹⁸	10 ¹⁸ -10 ¹⁹

*(molecules/m³) **(molecules/m²)

参考文献

- 1) 那須昭一、五十嵐龍志、森本幸裕、菅原寛、照明学会誌、74、594(1990)。
- 2) Y. MORIMOTO, T. IGARASHI, H. SUGAHARA, S. NASU, J. of Non-crystalline Solids, 139, 35(1992)。
- 3) 林瑛、セラミックス、20、274(1985)。
- 4) A. J. MOULSON, J. P. ROBERTS, Trans, Faraday Soc., 57, 1208(1961)。