

# シリカガラス用ガス放出測定装置

ウシオ電機(株) 技術研究所  
森本 幸裕

## Gas release analysis equipment applied to silica glass

Yukihiro Morimoto

Research and development center, Ushio Inc.

### 1. 装置開発のキッカケ(緒言にかえて)

“ウシオ電気(株)”の名前はニューガラスの分野の方々にはあまり馴染みなく聞こえるのではと、心配しながらの執筆であるが、ウシオは各種工業用ランプを製造、販売するランプメーカーである。そのランプメーカーで検討されたガス放出測定確立までの道のりを書き下すためにはどうしてもランプの話が避けられず、従って、ここでは表題の本筋からは大きくずれるがご容赦願いたい。

ランプの内部にはその特徴を最大限に発揮できるように精密に濃度制御された(for Halogen lamp, Metalhalide lamp) または、圧力コントロールされた (for xenon lamp, Low, High, and Super high pressure Mercury lamp) ガスが封入されている。このガスのバランスが外的、または内的要因により崩れると、その特性が発揮できなくなる。ランプに空気が混入したり、反対に高圧封入ガスが外へ漏れるような大幅なずれは問題外として、微妙なバランスの崩れの例を上げれば、水素ガス過剰によるハロゲンランプの黒化や放電ランプの点灯開始電圧の上昇など不具合発生や酸素過多によるハロゲンランプの単寿命、放電ランプの電極間距離増大によ

る電圧の上昇がある。ランプにとっての不純ガスの起源は、その動作中に話を限れば発光管への外気の侵入とランプ構成材料からの放出である。前者は主な発光管の材料である石英ガラスを透過する種のガス以外は製造過程の問題であり、コントロールされた優秀な製造基準をもつ製品はこの問題を抱えない。後者については、個々のランプ材料についての熱的ガス放出の報告はある。[1, 2, 3] しかし、発光管用のシリカガラスと一言でいっても多種多様なものがあり、個々のランプについてこの現象を把握するには実際に測定を行う以外に方法がない。我々のグループ(当時の技術研究所、分析グループ; 研究メンバーは五十嵐龍志リーダー、菅原寛技師、そして筆者と相談役の那須昭一常務取締役)は不純ガス発生機構を解明するためにランプ構成材料からの熱的ガス放出を研究するテーマを設立、試行錯誤を繰り返して、信頼できるデータのとれるガス放出測定装置と方法を確立するに至った。

### 2. 測定の構想と設立当時の測定法

ガスを分析する方法は色々ある。クロマトグラフィはガス分析に広く用いられている代表格だが、シリカガラスから放出される微量な水の定量を第1の目的に抱いていた我々は水の吸着

性を懸念し、真空技術を用いた方法を採用した。水の定量的測定をするので真空装置内への溜め込み式ではなく、放出されるガスを真空排気しながらその量を求める方法を考えた。この場合、ガス放出量 $Q$ を求めるには目的のガス分圧のベース圧力からの上昇分 $P$ と、そのガスの排気速度 $S$ を正確に知る必要がある。 $(Q = P S)$ 。試料を電気炉加熱しながらガス放出速度を時間の関数として測定し、積分することでガス放出量が求められるという測定の構想を立てた。すなわち、

$$Q = S_{\text{eff}} \int_{t_1}^{t_2} \{R G(t) - B G(t)\} dt, \quad (1)$$

ここで、 $S_{\text{eff}}$  はポンプ単体の排気速度ではなく装置に組み込まれた状態でのガス測定部分における排気速度（実効排気速度）、 $R G(t)$  はガス放出測定時刻 $t_1$ と $t_2$ の間の時間の関数としての分圧、そして $B G(t)$  は同ベース圧力である。

実際のガス放出では数桁にわたる圧力変化が予想され、排気系には排気速度が圧力の関数としてあまり変化しないものを選ばねばならない。他方、微少なガス放出も検出できるような超高真空チェンバ部を測定系とせねばならない。排気系としてはこの条件に見合ったターボ分子ポンプを選択した。放出ガスの全圧は測定限界の低いヌード型電離真空計（IG）で、分圧は小型軽量の四重極質量分析計（QMS）でモニタするものとした。ここで問題となったのはIG、QMSとも絶対値を示してはくれないことである。またそれぞれ各ガスに対して感度が違う。IGの出力（Pa）に対するQMSのイオン電流（A）の比（感度比（Pa/A））は求めることが出来、QMSで測定された値から見かけの分圧を求めることはできる。しかし、IGの各ガスに対する絶対感度は判らず、設置当初はメーカー提示の感度係数（窒素を1とする）に頼っていた。

この様な構想の元、1985年までに五十嵐リーダによって装置原型は組み上げられ、シリカガ

ラスチューブに応用され始めていた。筆者が新入社員であった頃、彼から聞いた測定手順は現世では全く流行らない困難極まりないものであった。その当時、QMSからの出力は多重イオンモニタでイオン電流として検出されていた。彼はそれを打点記録計でモニタし打ち出されたドットを読み取ってパソコンに手で入力して結果をグラフ化し表現していた。余談になるが、通常の試料加熱スケジュール（室温から1000℃までを4℃/minで昇温し1000℃で2時間保持する。その後、2時間かけて電気炉を自然冷却し各ガス分圧がベース圧力になるまで待つ）では測定時間は8時間である。もし現在の測定条件と同様、1分毎にデータを採取し、5種のガス、試料温度、真空度をモニタすると3360個を手で処理しなければならなくなる。ガス放出測定に限らず、ここまでの作業をしてまでも測定データを取りたい人は読者の中にいらっしゃるかもしれない。しかし、五十嵐リーダはその例から漏れ（普通の感覚の持ち主？）、15分に1回データを取っていた。よって、最終的に得られる放出速度曲線は不連続なものとなり、大まかな放出量が求められるに留まっていた。私が測定に関わり始めた1987年には打点記録計はコンピュータにつながれ手でデータ入力する点は改善されていて測定データ数も現在と同程度になっていた。が、多重イオンモニタは測定レンジの切り替えを手動で行わねばならず、ある温度で多量のガスを放出する試料の測定の場合、弁当を実験室に持ち込んで（製造業は昼食の時間もチャイムで規制される）モニタを眺めてレンジを切り替え、連続性の良いデータを取ることに努めていた。これを怠ると、またはどんなガス放出特性か不明な試料では、連続的に増減するガス放出のデータはうまく得られず、測定失敗となっていた。

この労働状況を一変したのは菅原技師であった。彼はQMSから出力されるイオン電流を直接コンピュータに取り込めるように測定のハードを改良し、時間精度良くデータを集取でき、

測定結果の処理がスムーズに出来るようなガス放出測定専用ソフトを作り上げた。無人でのガス放出測定が可能とされ、大まかに現在の装置構成となった。

### 3. 現在の装置構成

装置の概略構成を図1に示す。真空排気系は2機のターボ分子ポンプ (TMP1, 2)より成り、チャンバー内での到達圧力は $5 \times 10^{-7}$  Paを実現する超高真空装置である。試料となるシリカガラスは管状で装置にはOリングでシールされる。よって、ガス放出の観察は、この方法によると内壁からのものに限られる。逆に外壁の汚れは避けられ、真にランプ点灯中にランプ内部に起こっているだろうガスの放出を温度の関数として得られるわけである。更に、シリカガラスからのガス放出量は非常に少なく、従って、この管状シリカガラスは例えば金属などガス放出量の比較的多い試料のコンテナに使われる。

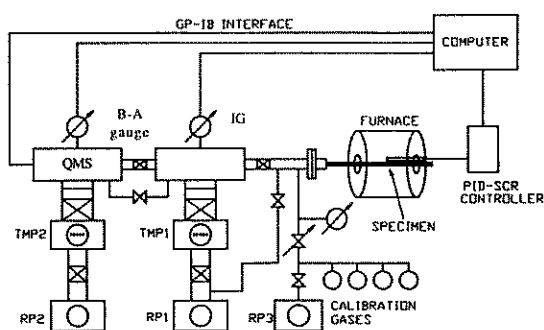


Fig. 1. Schematic draw of gas releasing analysis equipment

図中、furnaceの下方に描かれた4つのcalibration gasesは通常、水素、窒素、一酸化炭素、そして二酸化炭素で、QMSとICIの値の比を求める作業(calibration)と装置の実効排気速度を求めるために使われる。QMSは経時的な感度の変化がある。よって、calibrationはガス放出測定毎に行われ、長年に渡るデータの蓄積は感度変化をつかむために役に立つ。既製品であるQMSを自分の道具にする

一つの工夫である。例えばIGのフィラメントが突然切れたとしよう。通常のIGの測定子には2本のフィラメントが装着されているのでno problem、と思いきや、切り替えた時、原理的には考えられない真空度指示値の違いがでる。ここまでの話で理解されたと思うが、我々のガス放出特定値はIGの感度に依存しており、感度変化を掴んでいないとフィラメントを切り替えた日から後、同じ試料を測定したとしても何%かガス放出量が増減するわけである。我々の“日常点検”的存在のcalibrationでこの様な事態は避けられている。

加熱は抵抗炉で行われ、前述のように、室温から等速温度上昇される。その後、一定温度である時間加熱保持されるが、この加熱方法によれば、一試料にて二種類のガス放出実験をしていることになる。等速昇温時には表面吸着ガスの脱離が温度の関数として得られ、ガラス内部より放出される吸着ガスと分けることが出来る。例を上げる。同測定の加熱条件で室温から600℃までに放出される水の量はシリカガラスの種類によらず $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>オーダである。この量は1分子層の吸着量に相当する。ただ、この種の“吸着水”はシリカガラスを大気中に1カ月程度放置しないと $10^{16}$  cm<sup>-2</sup>オーダの吸着は完了されないため、単純な表面吸着か否か不明である。高音域(above 600℃)では例えばII型シリカガラス(水晶、珪砂を材料に酸素素炎高温溶融される製造法)では低温域のそれに比べて数倍の速度で水が放出される。この際、SiOH groups濃度の減少を伴うことから判るように明らかにシリカガラス内部からの放出である。等温加熱の部分はガス放出のkineticsを調べるのに便利である。例えば、我々は高温域でII型、III型シリカガラスから放出する水素の放出機構を考察した[4]。

### 4. 測定の絶対値、精度の検討

“ガス放出測定の定量値はメーカーから提示されている各種ガスに対するIGの比感度に依存

している”という条件は“定量値はあまり厳密ではありません。目安にして下さい”という測定状態に他ならない。この因子を検討、解決しなければならなかった。具体的にはSRG (Spinning rotor gauge)を用い、高真空域の絶対圧力を求めIGの校正を行うわけである。超高真空装置にIGとSPGを圧力的に同条件の場所に付け、ベース圧力が無視できるくらい(ベース圧力の3桁上)まである種のガスを導入する。窒素の残留分圧は超高真空領域では他のガス(水素や水など)に比べて低く、検討しやすい。実際行ってみると、やはりIGの窒素に対する出力値は1:1ではなかったが1.08:1と出力値は実際値に非常に近く8%の補正ですむことがわかった。この作業を主なガス、水素、一酸化炭素、二酸化炭素について行い、補正を行うと何れも既知量(100%)に対し±5%で測定出来ていることが判った。

もう一つの心配事は放出される水の定量精度と確度である。果たして組み上げられた超高真空装置は第一の目的である微量な水の定量がどれくらいの精度で測定出来ているのであろうか?このことを確かめるために結晶水の熱分解を利用することにした。マイクロ天秤で蓚酸カルシウム( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  分子量 146)を秤量、供試してガス放出測定を行い水の測定を

行った。秤量値がmgオーダで正確でも $10^{14}$ 個以上で感度があるガス放出測定には誤差となる。これを解決するために蓚酸カルシウムから放出される $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ の量から真の試料供試料を求め、水放出の検出率を得ようとした。が、蓚酸カルシウムは真空放置していると結晶水が風化し、脱水されることがわかり、また $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 放出量は分解によるものだがpacking condition でかなり違いうまくいかない。仕方なく $100\mu\text{g}$ 秤量下限の天秤で秤量後、素早く真空排気して測定する方法をとった。十数回の測定結果を統計処理し、秤量値から計算される量に対し $100\% \pm 60\%$ という値を得た。粉末の不安定な試料としては素晴らしい値である。測定のerrorsについては同種、同ロットのガラスを試料に数回測定することで検討した。意外かもしれないが、同放置条件のシリカガラス管の表面吸着水や無水シリカガラスの高温域放出水の量は一定している。検討の結果、平均値±10%であった。よって、シリカガラス管を試料とした場合、水は $100\% \pm 10\%$ の確度、精度で測定できると装置に値付けた。

## 5. 測定結果の一例

シリカガラスの溶存ガス測定の一例として、図2にはT7030シリカガラス管の水素、水の放

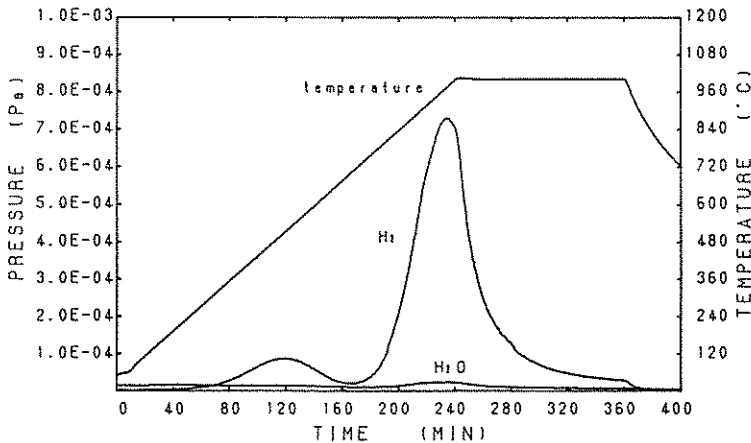


Fig. 2.  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  releasing from T7030 silica glass tube in the temperature range from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$ . Heating rate is  $4\text{K}/\text{min}$ .

出カーブを示す。図2の左縦軸は分圧を、右縦軸は試料温度を示す。水素は1000℃以下に放出速度極大となる温度が2点ある。低温側のそれは溶存分子状水素の熱的拡散放出であり、高温側のそれは水素とシリカの反応より造られた SiOH と SiH groups の熱的分解、水素生成反応である[4]。詳しくは、ref. [4]を参照頂きたい。

シリカガラスは一分子のH<sub>2</sub>Oと反応して二個のSiOHを生じ[5]、一分子のH<sub>2</sub>と反応してSiOHとSiHが生成される[6]。SiOHに成ってしまえばその生成過程が水からの物だろうが水素からに由来しようが同じ様に感じる。しかし、ガス放出では水から生じたSiOHは水となって放出し、水素からのものは元の水素となり放出する。水素の放出時に異常な水の放出はない。あたかも記憶を持っているようだが、この事を不思議と感じるのは筆者だけだろうか？読者の中に回答をお持ちの方、ご一報のほどを。

## 6. 応用装置の販売

本測定法は、高温でのガス放出を測定できるように応用され販売された。21世紀の航空機材料など超高温材料の評価に应用するためである。加熱部に30kWのクセノンランプを用いたアークイメージ炉をつけ、セラミックスの温度を融点近くまで上げ、そのガス放出挙動を調べる装置である。イメージ炉を使うことで、被加熱表面を室温から2000℃～3000℃まで数秒間で加熱できる。ガスの測定は真空中は勿論、酸化雰囲気でも行える。真空チャンバには温度計測、重量測定、ガス分析があり、それらが同時に測定できるデータ処理系となっている[7]。この装置は(株)超高温材料研究センターに設置されている。

## おわりに

直接に読者のみなさまの役に立つようなことはなくとも、シリカガラスのガス放出測定法が

ガラスまたは他の材料のキャラクタリゼーションの一方法として参考にしていただければ幸いです。その一助となるよう測定原理や測定手順などを列挙させて頂いた。したがって、本来の意味での開発秘談とはならず、半端なガス放出測定の解説書になってしまったかもしれないこと、申し訳なく感じる。これは筆者がガス放出測定に携わったのが歴史的には装置の性能チェック以降であり、多数のシリカガラス管試料の測定を行い放出機構解明に従事したことに由来する。ガス放出測定装置に対する要求は時代と共に、ウシオの開発製品の変化と共に変わってきた。現在は豊間根孝雄氏によって更なる改良やガス放出測定の応用が検討されている。

これまでのガス放出測定の歴史の中で最も大きな飛躍を与えたのは、本法をウシオ電機(株)の埋もれた一技術に終わらせず、その内容を世に問えるようにと授かった当時の那須常務(現在、金沢工業大学教授)と今川教授(東洋大学)そして細野助教授(東工大)からの御指導であるとを感じる。三方の恩師にこの場を借りて感謝の意を表したい。

## 参考文献

- [1] B. J. Todd, J. Appl. Phys., 26(1955)1238.
- [2] J. J. Murray, R. F. Pottie, and R. L. Sander, J. Mater. Sci., 8(1973)37.
- [3] T. Moriwaki, K. Ogawa, Y. Akai, and H. Imamura, J. Illumin. Eng. Inst. Jpn., 61(1977)29.
- [4] Y. Morimoto, T. Igarashi, H. Sugahara, and S. Nasu, J. Non-Cryst. Solids, 139(1992)35.
- [5] A. J. Moulson and J. P. Roberts, Trans. Faraday Soc., 57(1961)1208.
- [6] G. vander Steen and E. Papanikolaou, Philips Res. Rep., 30(1975)103.
- [7] 伊藤、檜居、五十嵐、守屋、阿羽, ニューセラミックス, Vol. 4., 12(1991)