

光ファイバ用原料の高純度化

NTT フォトニクス研究所

小林 健二

Purification of raw materials for optical fibers

Kenji Kobayashi

NTT Photonics Laboratories

1. はじめに

光ファイバは、石英ファイバに代表されるように低損失化が急激に進み、これによって光ファイバ通信が飛躍的に発展し、今では、通信分野で重要な位置を占めるようになってきた。ところで、固有の吸収と散乱以外に光ファイバの低損失化を妨げる要因としては、Fe, Co, Ni, Cu などの遷移金属不純物による吸収損失と非酸化物ファイバでの酸化物による散乱損失がある。今日、 SiCl_4 に代表される石英ファイバ原料は、不純物が ppb レベル以下の高純度品が半導体の原料として製造され、さらに、CVD 法による石英ガラスの合成工程には、液体原料を気化させる精製効果があるために不純物の混入は全くない。しかし、石英ガラス以外については、ガラス合成工程に精製効果がないため、低損失の光ファイバ作製には、高純度原料が必要条件である。本稿では、光ファイバ用原料の高純度化について、フッ化物ファイバ原料を中心とし、原料が光ファイバの低損失化に果たす役割について述べる。

2. 石英ファイバ原料

原料は、常温で液体の SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 , BCl_3 などの金属ハロゲン化合物であり、これらは半導体の原料として製造されており、遷移金属不純物が ppb レベル以下の高純度品が容易に入手できる。1979 年には、損失が $0.15 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ の石英ファイバが記録され¹⁾、石英ファイバにおいては、遷移金属不純物の混入は全くない。

3. 多成分酸化物ファイバ原料

多成分酸化物ガラスの主成分の SiO_2 は、 SiH_4 の火炎加水分解で、 GeO_2 は、 $\text{Ge}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ の蒸留で、 Na_2O , Li_2O , CaO , BaO , Al_2O_3 , MgO は、イオン交換法あるいは溶媒抽出法で精製する。原料は、粉末で汚染しやすいため、精製後の原料の秤量と混合を閉管内で行い、損失が $15 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ で Fe 不純物が 540 ppb のファイバが作製されている²⁾。また、高純度の SiO_2 , B_2O_3 が入手できるホウケイ酸系の $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ について、損失が $3.4 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$ のファイバが得られている³⁾。

〒319-1193 茨城県那珂郡東海村大字白方白根 162
TEL 029-287-7602
FAX 029-287-7193
E-mail: kobayashi@iba.iecl.ntt.co.jp

4. 重金属酸化物ファイバ原料

重金属酸化物は、赤外の波長域で低損失化が期待できる。低損失のファイバとして、 GeO_2 を主成分とし、Sb を添加した $\text{GeO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3$ 系ガラスがあり、原料は、上述の GeCl_4 を用い、 $2\text{ }\mu\text{m}$ の波長で損失が $4\text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ のファイバが報告されている⁴⁾。また、最近、 TeO_2 を主成分とするテルライト系ファイバが光ファイバ増幅器用に作製されている。原料は、純度が 6N の Te を出発物質とし、 TeO_3 , TeO を含まない高純度の TeO_2 を合成し、 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の波長で損失が $54\text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ のファイバが報告されている⁵⁾。

5. フッ化物ファイバ原料

フッ化物光ファイバの低損失化を妨げる要因として不純物の存在による吸収損失がある。Table 1 に $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の波長で損失を $0.01\text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ とした時の不純物許容濃度を示す⁶⁾。光ファイバの低損失化には Fe, Co, Ni などの不純物を ppb レベルまで低減することが不可欠である。以下に、各精製法による原料の高純度化を述べる。

5.1 昇華法: 昇華は、蒸気圧をもった固体が気体に直接、相変換する現象であり、溶媒などの媒体を必要とせず、物質から昇華成分を分離する精製法である。Fig. 1 に示すように、 ZrF_4

の蒸気圧は、 FeF_3 , FeF_2 , CuF_2 , CoF_2 よりも約 100 倍も大きいので、昇華による高純度化が効果的である⁷⁾。Fig. 2 は、 ZrF_4 の昇華装置であり、 ZrF_4 試料を Pt ボート上に置き、 900°C において Ar 雰囲気下で焼成すると ZrF_4 が昇華し、隣のチャンバーの Pt ボート上に堆積する⁸⁾。Table 2 は、昇華法で精製した ZrF_4 の分析値であり、Fe 13 ppb, Co 0.018 ppb, Ni 4.6 ppb, Cu 1.1 ppb の高純度の ZrF_4 が作製され、同時に、昇華法は、酸化物の減少にも優れている⁹⁾。さらに、 ZrF_4 の Fe 不純物の除去について別の精製法がある。この方法は、 ZrF_4 試料を昇華装置に仕込んだ後、50% 量の ZrO_2 を加え、昇華を行う。式(1)のように、 ZrF_4 中の FeF_3 不純物は、 ZrO_2 と反応後、 Fe_2O_3 残渣として残る。この精製法により、Fe 不純物を 0.2 ppm 以下まで低減した ZrF_4 が合成されて

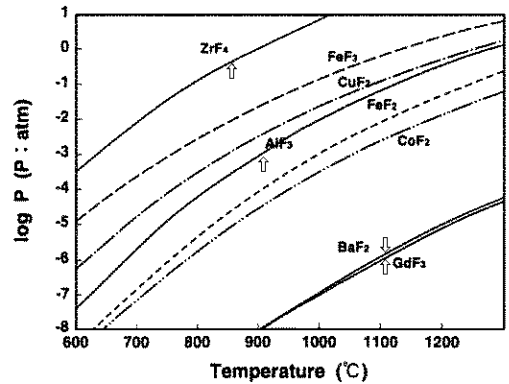


Fig. 1 Vapor pressure curves for fluorides

Table 1 Maximum tolerable impurity concentrations*

Element	Concentration (ng/g)
Fe	0.36
Co	0.32
Ni	1.7
Cu	71

* Maximum tolerable loss is assumed to be 0.01 dB/km.
Wavelength (λ) = $2.5\text{ }\mu\text{m}$.

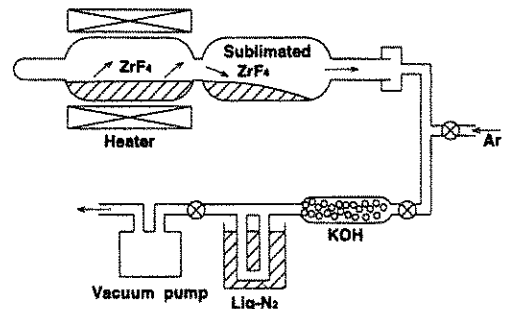
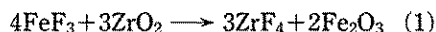


Fig. 2 Purification of ZrF_4 by sublimation

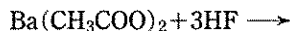
Table 2 Analytical results for iron, cobalt, nickel and copper in zirconium fluoride

Sample	Concentration, ppb			
	Fe	Co	Ni	Cu
ZrF ₄ sample prepared by sublimation	13	0.018	4.6	1.1
ZrF ₄ commercially available high-purity sample	1400	0.33	14	5.0

いる¹⁰⁾。



5.2 溶媒抽出法：一相が水溶液で他相が有機溶媒の溶液で、水溶液の特定成分を有機溶媒に溶解させて分離する方法が溶媒抽出法であり、水溶液と混合し合わない有機溶媒を抽出溶媒として選ぶことが大切である。溶媒抽出法により、Ba(CH₃COO)₂から高純度のBaHF₃を作製した例がある⁹⁾。まず、Ba(CH₃COO)₂を超純水に溶解後、pH 4.6でジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウム (DDDC) の四塩化炭素溶液中に遷移金属不純物を抽出除去し、式(2)のように、残った水相にフッ化水素酸を添加し、BaHF₃を合成する。



上述の昇華法と溶媒抽出法で精製したZrF₄、BaHF₃を原料とするZrF₄系フッ化物において、2.3 μmの波長で損失が1.2 dB·km⁻¹のファイバが得られている¹¹⁾。

5.3 イオン交換法：イオンを含む溶液を別なイオンで飽和したイオン交換樹脂に加えると初めのイオンの一部が樹脂に捕そくされ、代わりに溶液中に別のイオンが出る現象がイオン交換反応である。特に、希土類相互の分離にはイオン交換法が適している。純度が4NのLa₂O₃をHClに溶解後、陽イオン交換樹脂に吸着させる。α-ヒドロキシイソ酪酸を樹脂に加えると、遷移金属、希土類の順序で溶離し、最後にLa³⁺を溶出する。La³⁺の溶出液にフッ化水素酸を添加し、沈殿生成後、600℃で焼成し、LaF₃とする。イオン交換法により、Ndを

2900 ppbから20 ppb未満、Cuを90 ppbから2.2 ppbに減少したLaF₃が合成できている¹²⁾。

5.4 再結晶法：加熱した溶液を冷却する時、溶解度の差によって特定の成分を固相に分離する方法で、主成分から不純物を除く精製法である。Feを430 ppbから140 ppbに、Cuを5 ppbから1.5 ppbまで低減したNH₄Fが作製されている¹³⁾。

5.5 共沈法：化学的性質が似た溶質が共存する溶液から特定成分を沈殿させる時、単独では沈殿しないはずの別の成分が主な沈殿と共に沈殿する現象が共沈である。LaF₃の出発物質のLa(NO₃)₃溶液にアンモニア水を加え、La(OH)₃沈殿を作製すると、同時に遷移金属不純物がLa(OH)₃に共沈する。残ったLa(NO₃)₃溶液について、特に、Feを1100 ppbから10 ppb未満に減少できている (Table 3)¹⁴⁾。

5.6 帯域溶融法：固体から不純物を除去する目的の精製法である。試料を石英管に入れ、軸方向に狭い帯域 (ゾーン) を加熱融解し、帯域を試料の一端から他端まで徐々に移動させる。不純物が帯域とともに一端に集まることを原理とする。1回の走行では不純物の除去は十分でないので操作は何回も繰り返す。LaF₃の出発物質のLaCl₃からNd, Euを除去するのに用い、精製前のNd 22 ppm, Eu 19 ppmのLaCl₃を帯域溶融したところ、Nd, Euとも0.01 ppmまで低減している¹⁵⁾。

Table 3 Purification of aqueous lanthanum nitrate by co-precipitation concentration, ppb

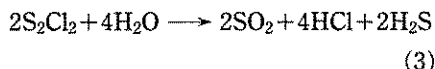
Co-precipitation step	Fe	Co	Ni	Cu
0*	1100	20	120	10
1	225	<7	<11	<4
2	<10	<7	<11	<4
3	<10	<7	<11	<4
4	<10	<7	<11	<4

* Initial solution.

6. カルコゲン化物ファイバ原料

カルコゲン化物ガラスは、酸素の代わりに S, Se などのカルコゲン元素を含むガラスで、As-S 系, Ge-S 系, As-Ge-Se 系, Ge-Se 系などが赤外の波長域で低損失化が期待できる。

6.1 蒸留法：S および Se 原料を Fig. 3 の蒸留装置で精製した。純度が 5N の S を石英管に入れ、Ar, H₂, S₂Cl₂ の混合ガス雰囲気中で 400°C に加熱し、S を回収する。Se は、300°C で加熱する¹⁶⁾。カルコゲン化物の高純度化は、原料中の H₂O および酸化物の低減が大切である。式(3)で示すように、S に含まれていた H₂O が S₂Cl₂ ガスと反応し、OH 濃度を 0.1 ppm まで減少することができている。



As については、純度が 6N の As を Ar 雰囲気中で加熱し、酸化物を揮発除去する。また、Ge については、純度が 10N の Ge を用いる。Ge および精製した As, S, Se を用い、ファイバを作製し、As-S 系で 35 dB·km⁻¹ (波長：2.44 μm), Ge-S 系で 148 dB·km⁻¹ (波長：1.68 μm), As-Ge-Se 系で 182 dB·km⁻¹ (波長：2.12 μm) の損失が得られている¹⁶⁾。

6.2 CVD 法：GeCl₄ と SeCl₂ と H₂ を Ar ガスとともに石英管の中を 800°C で通過させると管壁に Ge-Se 粒子が堆積する。Ge-Se が堆積した石英管の両端を封じ、酸化物の少ない GeSe と GeSe₂ からなる Ge-Se 粒子が得られている¹⁷⁾。

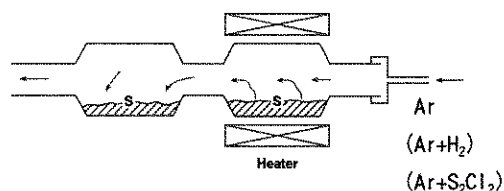
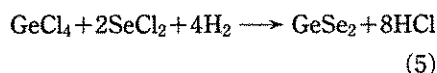
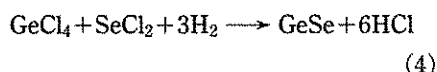


Fig. 3 Sulfide distillation

参考文献

- 1) T. Miya et al, Electron. Lett., 15, 106 (1979).
- 2) K. Kobayashi, K. Kudo, J. Radioanal. Chem., 53, 233 (1979).
- 3) 柳井久義編, “光通信ハンドブック”, p. 416 (1984), 朝倉書店.
- 4) H. Takahashi, I. Sugimoto, IEEE J. Lightwave Technol., LT-2, 613 (1984).
- 5) A. Mori et al, Electron. Lett., 34, 887 (1998).
- 6) Y. Ohishi et al, Phys. Chem. Glasses, 24, 135 (1983).
- 7) エヌ.ベ.ガルキン編, “無機ふっ化物の主要性質便覧”, p. 162 (1976), 日・ソ通信社.
- 8) S. Mitachi et al, IEEE J. Lightwave Technol., LT-2, 587 (1984).
- 9) 小林健二, 分析化学, 42, 85 (1993).
- 10) T. Tatsuno, Mat. Sci. Forum, 19-20, 181 (1987).
- 11) T. Kanamori et al, Jpn. J. Appl. Phys., 28, L1979 (1989).
- 12) 小林健二, 日化, 162 (1994).
- 13) K. Hoppstock et al, Fresenius J. Anal. Chem., 343, 778 (1992).
- 14) J. K. Ewing et al, Mater. Sci. Forum, 32-33, 19 (1988).
- 15) D. R. Gabbe, Mater. Sci. Forum, 5, 85 (1985).
- 16) 金森照壽, 工学博士論文 (名古屋大学) 56 (1988).
- 17) T. Katsuyama et al, J. Appl. Phys., 59, 1446 (1986).