

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁴ C03B 20/00, C03C 3/06, 1/02	A1	(11) 国際公開番号 WO 87/05286
		(43) 国際公開日 1987年9月11日 (11.09.87)

<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP87/00125</p> <p>(22) 国際出願日 1987年2月27日(27. 02 87)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願昭61-43800</p> <p>(32) 優先日 1986年2月28日(28. 02 86)</p> <p>(33) 優先権主張国 JP</p> <p>(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 日本酸素株式会社 (JAPAN OXYGEN CO., LTD.)(JP/JP) 〒105 東京都港区西新橋一丁目16番7号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 森下博司 (MORISHITA, Hiroshi)(JP/JP) 〒214 神奈川県川崎市多摩区東三田3-6-14 Kanagawa, (JP) 今吉照一 (IMAYOSHI, Terukazu)(JP/JP) 〒244 神奈川県横浜市戸塚区舞岡町4-6-17 Kanagawa, (JP) 菊池 均 (KIKUCHI, Hitoshi)(JP/JP) 〒223 神奈川県横浜市港北区下田町五丁目7番2-104号 Kanagawa, (JP) 中村章寛 (NAKAMURA, Akihiro)(JP/JP) 〒146 東京都大田区南久が原2-4-2 Tokyo, (JP)</p>	<p>(74) 代理人 弁理士 木戸 傳一郎, 外 (KIDO, Den-ichiro et al.) 〒101 東京都千代田区鍛冶町一丁目9番16号 丸石第二ビルディング Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), KR, U.S.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
--	--

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING GLASS

(54) 発明の名称 ガ ラ ス の 製 造 法

(57) Abstract

A process for manufacturing glass from silicon dioxide by vacuum melting, which comprises uniformly pre-heating a silicon dioxide powder containing a phase conversion promoter to about 800°C, filling it in a vessel while substantially keeping that temperature, re-heating it to form a sintered molding having a cristobalite crystal phase, and heat-melting the molding in vacuo to effect vitrification. This process makes it possible to increase the conversion of the starting material and the productivity by shortening the heating time, and nearly completely prevent formation of cracks on the surface of the sintered molding, thus suppressing the formation of defectives.

(57) 要約

本発明は二酸化珪素を原料とし、真空溶融法によってガラスを製造する方法に関するもので、相転移促進剤を含む二酸化珪素粉を約800℃まで均一に予熱した後、実質的に該温度を保持して容器に充填した上再加熱してクリストバライト結晶相をもつ焼結成型体とし、ついで該成型体を真空下加熱溶融してガラス化することにより、原料効率の向上及び加熱時間の短縮による生産性の向上を図るとともに、不良品発生要因であった焼結体表面のクラック発生をほぼ完全に解消したものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	FR	フランス	MR	モーリタニア
AU	オーストラリア	GA	ガボン	MW	マラウイ
BB	バルバドス	GB	イギリス	NL	オランダ
BE	ベルギー	HU	ハンガリー	NO	ノルウエー
BG	ブルガリア	IT	イタリア	RO	ルーマニア
BJ	ベナン	JP	日本	SD	スーダン
BR	ブラジル	KP	朝鮮民主主義人民共和国	SE	スウェーデン
CF	中央アフリカ共和国	KR	大韓民国	SN	セネガル
CG	コンゴ	LI	リヒテンシュタイン	SC	ソビエト連邦
CH	スイス	LK	スリランカ	TD	チャード
CM	カメルーン	LU	ルクセンブルグ	TG	トーゴ
DE	西ドイツ	MC	モナコ	US	米国
DK	デンマーク	MG	マダガスカル		
FI	フィンランド	ML	マリ		

明 細 書

ガラスの製造法

〔技術分野〕

本発明は二酸化珪素を原料とし、真空溶融法によってガラスを製造する方法に関するものである。

〔背景技術〕

一般に工業製品としてのガラスは、所定の割合で調合された原料粉末をルツボあるいはタンク窯などで液相温度以上に加熱し、均一な溶液状態としたものを冷却することによって製造される。その際、原料粉末に吸着しているガス、反応時に発生するガスにより融液中に生じた気泡は、融液の温度を十分に上げて融液の粘度を下げ、表面に浮上させて除去する等の手段により透明化するのが普通である。

しかし、二酸化珪素を原料としてガラスを製造する場合は、高粘性であること、融点が高いためルツボ、炉の耐火物などの制約から脱泡に有効な温度まで上げることができないこと、温度を上げすぎると、原料自身の揮発、原料とルツボなどとの反応によりガスが発生し、逆に気泡が生ずるなどのことから上記方法は採用できない。このようなことから二酸化珪素を原料として透明な石英ガラスを得るには、一般に

- (1) 二酸化珪素粉をアルゴン—酸素、プラズマ炎あるいは酸水素炎中に少しづつ供給して溶融してガラス

2

化し、これを台の上に堆積させてゆく方法。このとき発生するガスは表面から放散される。(ベルヌーイ法)

(2) 二酸化珪素の微粒子からなる多孔体を作っておき、それを一端から帯状に溶かしてガラス化してゆく方法。発生ガスは、未溶融の多孔体を通して逃げてゆく。(帯溶融法)

(3) 粒径100 μ m程度に調整された水晶粉をルツボに入れ真空加熱炉で溶融しガラス化させる方法で発生ガスは強制的に除去する。(真空溶融法)

のいずれかによっている。

しかし(1)、(2)の方法はいずれも一個のガラスブロックを製造するのに極めて長時間を要し生産性の悪いことは周知であるし、殊にベルヌーイ法の場合、原料効率が30~40%と極めて悪い。又、アルゴン-酸素プラズマ炎を熱源とした場合は、残存-OH基が少なく、かつ比較的泡も少ないガラスを得られるがエネルギーコストが高くなり、エネルギーコストの安い酸水素炎を用いた場合は残存-OH基の多い製品しか得られない問題点がある。しかも製造可能なインゴットの形状は丸くかつ細いものに限られるから、以後の処理工程に難点がある。

次に(3)の真空溶融法によると、残存-OH基が少なく、高温における粘性も高い等の特徴をもち、比較的大型のインゴットが得られるが、原料粉をルツボ等容器に充填

3

したものを溶融し、ガラス化するため脱ガスに難点があり、しかも容器との接触による反応ガス発生等のことから比較的泡が多く高品質のものは得られない。又、水晶粉を使用するため、原料それ自身の純度が悪いことから泡が生じ易く、しかも資源枯渇による原料供給上の難点もある。

以上のことに鑑み、本出願人は、高品質な透明又は機能性をもつガラスを安価なコストで容易に製造できる方法を開発した。これは、二酸化珪素粉を適宜な容器に充填し、アルカリ金属成分等の相転移促進剤の存在下加熱して融点直下の結晶相に統一した連続気孔をもつ多孔体に成型した後、真空下溶融してガラス化することを特徴とするものである（特願昭59-181586号、特願昭59-181587号、特願昭59-181588号、特願昭60-170663号、特願昭60-170664号）。

ところで、周知のように結晶質二酸化珪素は、加熱過程において加熱される温度により低温域の石英相からトリジマイト相、クリストバライト相へと相転移が行なわれる。この相転移は、二酸化珪素単独では起り難く、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 P_2O_5 、 B_2O_3 等の金属成分を相転移促進剤として用いると有効なことは知られている。一方非晶質二酸化珪素は単独では結晶化することなく焼結ガラス化してしまうので、

4

クリストバライト相に結晶化するためには、上記のような金属添加物を必要とする。従って、本発明方法においても二酸化珪素粉をクリストバライト結晶相とする過程で前記金属成分が利用されるが、前記従来技術の説明からも容易に理解されるように一般にガラスの製造法においては、原料中に上記の如き金属成分が含まれることは、水分等と同様最終製品の純度低下をもたらす要因となり好ましくない。即ち、従来ガラス製造法においては、純度の高い石英ガラスを得ることと、原料中に不純物を添加する、あるいは不純物を含む原料を採用することとは相反する関係にある。

このようなことから二酸化珪素に相転移促進剤を添加させる、もしくは相転移に有効な成分を含有した二酸化珪素を選択して原料とする本発明に係るガラス製造法は従来概念にない製造方法であるが、この方法によって従来法に比し容易に高品質のガラスが得られる所以は、クリストバライト結晶相の焼結成型体もつ特性が真空溶融法の採用と相俟って多くの効果をもたらすことにある。即ち、クリストバライト結晶相の焼結体は、周知のように融点が一意的なものであるから該融点直下の温度まで加熱し、かつ脱気処理ができること、およびクリストバライト結晶相の焼結体は連続開気孔をもつ多孔体であること等により脱気が十分にしかも容易に行なえることによる。従って融点以下の温度で容易に分解し、離脱排気

5

されるNa等の金属成分を相転移促進剤として採用すれば、不純物（相転移促進剤を含めて）のほぼ完全に除去された透明な石英ガラスが得られるし、当該融点で分解除去しない促進剤を選択すれば該促進剤のみが含有され、他の不純物が除去された機能性ガラスを得ることができる。

本発明に係るガラスの製造法は上記した如く、真空溶融法を採用したガラスの製造法において、原料である二酸化珪素粉を相転移促進剤によってクリストバライト結晶相をもつ焼結体とする結晶化工程のあることが従来法と異なる点であるが、結晶化工程において焼結体を得るための加熱時間は通常40時間以上必要としていた。他の従来法に比し、高品質で比較的大型のインゴットが得られる利点を除いても生産性は悪くないが、この種ガラスの需要面より更にコスト低下が望まれていた。

本発明は、このようなことから本発明に係るガラスの製造法の利点を助長すると共に生産性の向上を図ることを目的としものである。

〔発明の開示〕

本発明は、上記問題点を解決するため相転移促進剤を含む二酸化珪素粉を約800℃まで均一に予熱した後、実質的に該温度を保持して容器に充填した上、再加熱してクリストバライト結晶相をもつ焼結成型体とし、ついで該成型体を真空下加熱溶融してガラス化するようにし

6

たことを特徴とするものである。

本発明に係る上記ガラスの製造法によると、従来のベルヌーイ法等が避けることのできなかつた原料効率の悪さ、もしくは長いガラス化時間を必要とせざるを得なかつた生産効率の悪さ等を解消でき、しかも格別高価な熱源を必要としないため安価に生産できるが本発明方法によりその効果が一層助長される。即ち、本発明方法によって焼結成型体を得た場合、現状約40時間以上の加熱時間を要していたのが約半分に短縮され、生産性が著しく向上するばかりか、不良品発生要因であつた焼結体表面のクラック発生をほぼ完全に解消できる。

(発明を実施するための最良の形態)

上記したように本発明に係るガラスの製造法は、原料粉を直接ガラス化せず結晶化した焼結体とする点に特徴をもつが結晶化は通常、Na等の相転移促進剤を添加させた二酸化珪素粉をムライト質等の容器に充填した後、加熱炉で加熱する方法によつてゐる。この場合焼結体は、融点直下のクリストバライト結晶相に統一することが必要であり、加熱パターンとしては1,100℃まで約40時間、1,100℃保持時間が約4時間である。

ところで、焼結体はガラス化する際の脱気処理が容易であると同時に生産性のため適度な基持強度をもつ等が要求されるが、高品質のガラスを得るためには焼結体表面にクラックのないことが望まれる。これはクラックを

7

もつ焼結体をガラス化すると、真空溶融時クラックがさらに成長し、良質なガラスを得ることができないからである。このクラックは加熱開始よりきわめてゆるやかな昇温速度で加熱すること、焼結開始温度直前で一定時間保持する等の処理手段により生じ難いことは経験的に知見されており、従って前記した如くほぼ46時間加熱に要していた。

本発明者等は、クラックのない焼結成型体を短時間で容易に得る手段につき種々考究した結果、焼結体の表面にクラックが生ずるのは、焼結開始時における粉体の表面と中心部の温度差に起因することを見出した。即ち、粉体表面と中心部との温度差が大きい程クラックが生じ易くなることであり、従って前記した焼結開始直前で一定時間保持することの効果はこれに基づくものである。又、焼結開始直前までの加熱は単なる温度を得るためのみの問題に過ぎず、昇温速度を極端にゆるやかにする必要性は原料粉を容器に充填して加熱するため全体の加熱が均一化し難いことに由来することを知見した。しかも使用される原料粉は高密度が $0.3 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ と小さく、かつ熱伝導率も $0.3 \text{ (Kcal/mH}^\circ\text{C)}$ と小さいので尚更均熱化し難い。

本発明は、このような知見に基づくものでNa成分等の相転移促進剤を所望量含む二酸化珪素粉を約 800°C 迄均一に加熱する。このときの加熱手段は任意であるが

8

均熱化と生産性から攪拌しつつ加熱することが有効である。この予熱により原料粉が約800℃まで昇温したら、該温度を保持しつつムライト質でなる所望形状の容器に充填した後、これを更に加熱し1,100℃以上に昇温してクリストバライト結晶相をもつ焼結成型体とする。得られた焼結体はついで500℃以上の温度に保持して真空加熱炉へ搬入し、0.5mm以下の真空下で1,750℃以上に加熱溶解することによりガラス化させる。

(産業上の利用可能性)

本発明は、半導体製造装置用治具、理化学用器具及び光学用材料等に用いられるガラスの製造法として利用できる。

請求の範囲

1. 相転移促進剤を含む二酸化珪素粉を約800℃まで均一に予熱した後、実質的に該温度を保持して容器に充填した上再加熱してクリストバライト結晶相をもつ焼結成型体とし、ついで該成型体を真空下加熱溶融してガラス化することを特徴とするガラスの製造法。
2. 前記二酸化珪素粉の予熱を、該珪素粉を攪拌して加熱することにより行なうことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のガラスの製造法。
3. 前記再加熱において、焼結開始直前温度で一定時間保持することを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載のガラスの製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. **PCT/JP87/00125**

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) ³		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl⁴ C03B20/00, C03C3/06, C03C1/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ¹		
Classification System	Classification Symbols	
IPC	C03B20/00, C03C3/06, C03C1/02, C03C10/14, C03B19/06	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁵		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ¹⁴		
Category ⁷	Citation of Document, ¹⁵ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁷	Relevant to Claim No. ¹⁸
A	JP, B1, 49-8638 (Pilkington Brothers Limited) 27 February 1974 (27. 02. 74)	1-3
A	JP, A, 51-73017 (N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken) 24 June 1976 (24. 06. 76) & US, A, 4013436 & DE, A, 2550929 & FR, B, 2291159	1-3
<p>¹⁴ Special categories of cited documents: ¹⁵</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"G" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search ²		Date of Mailing of this International Search Report ²
March 24, 1987 (24. 03. 87)		April 6, 1987 (06. 04. 87)
International Searching Authority ¹		Signature of Authorized Officer ¹⁹
Japanese Patent Office		

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 87/00125

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. C03B20/00, C03C3/06, C03C1/02		
II. 国際調査を行った分野		
調査を行った最小限資料		
分類体系	分類記号	
IPC	C03B20/00, C03C3/06, C03C1/02, C03C10/14, C03B19/06	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, B1, 49-8638 (ビルキントン・ブラザース・ リミテッド) 27. 2月. 1974 (27. 02. 74)	1-3
A	JP, A, 51-73017 (エヌ・ペー・フィリップス・ フルーイランペンファブリケン) 24. 6月. 1976 (24. 06. 76) & US, A, 4013436 & DE, A, 2550929 & FR, B, 2291159	1-3
<p>※引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリーの文献</p>		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
24. 03. 87	06. 04. 87	
国際調査機関	権限のある職員	4G 7344
日本国特許庁 (ISA/JP)	特許庁審査官	多 喜 鉄 雄