



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0161568
(43) 공개일자 2024년11월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 11/00 (2006.01) C03B 19/06 (2006.01)
C03B 20/00 (2006.01) C03C 3/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C03C 11/007 (2013.01)
C03B 19/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7037662
- (22) 출원일자(국제) 2023년02월20일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2023년10월31일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/005906
- (87) 국제공개번호 WO 2023/167030
국제공개일자 2023년09월07일
- (30) 우선권주장
PCT/JP2022/008532 2022년03월01일 일본(JP)

- (71) 출원인
토소 에스지엠 가부시키키가이샤
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4555반치
- (72) 발명자
사쿠라이 마나부
일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4555반치
토소 에스지엠 가부시키키가이샤 내
쿠니요시 미노루
일본국 야마구치켄 야마구치시 시모오사바
10887-37
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인아주

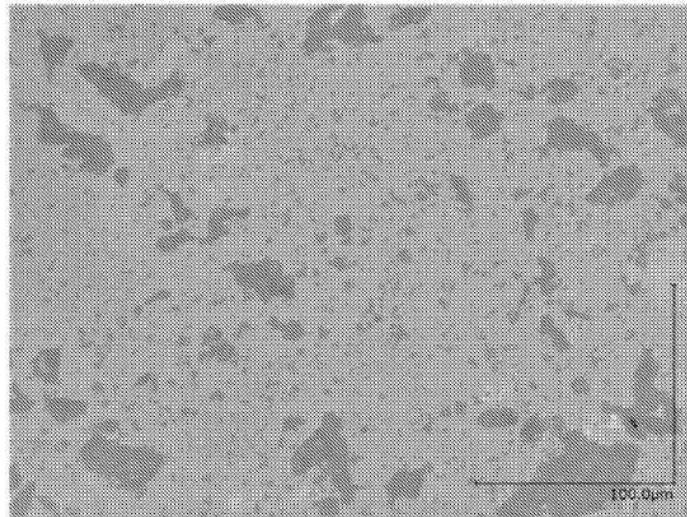
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 불투명 석영유리 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리를 제공하는 것, 또한, 상기 불투명 석영유리의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 불투명 석영유리는, 유리체 중에 분산된 부정형의 기공을 갖는 불투명 석영유리로서, 기공의 구멍 직경 분포에 있어서, D₅₀이 4 내지 30 μ m이고, 구멍 직경이 5 μ m 이하인 기공의 비율이 1 내지 50%이며, 그리고 구멍 직경이 15 μ m 이하인 기공의 비율이 30 내지 90%이며, 단면의 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률이 5% 이상이다. 본 발명의 불투명 석영유리는, 입경분포가 서로 다른 복수 종류의 특정 실리카 분말을 소정의 배합으로 혼합하고, 이 혼합 분말의 가압 성형품을 소결하는 것에 의해 얻어진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C03B 19/063 (2013.01)

C03B 19/066 (2013.01)

C03B 20/00 (2013.01)

C03C 3/06 (2013.01)

C03B 2201/02 (2013.01)

(72) 발명자

키쿠치 타카유키

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 아마쿠보 4-2-5

시마사키 유타

일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4560 토소가
부시키가이샤 내

밤바 모리

일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4555반치 토
소 에스지엠 가부시키가이샤 내

이토 유키

일본국 야마구치켄 슈난시 카이세이쵸 4555반치 토
소 에스지엠 가부시키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

유리체 중에 분산된 부정형의 기공을 갖는 불투명 석영유리로서,
 상기 기공의 구멍 직경 분포에 있어서, D_{50} 이 4 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 1 내지 50%이며, 그리고 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 30 내지 90%이며, 단면의 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률이 5% 이상인, 불투명 석영유리.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 기공의 진원도가 0.62 이하인, 불투명 석영유리.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인 경우, 상기 면적률이 15% 이상이며,
 상기 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 초과인 경우, 상기 면적률이 15% 미만인, 불투명 석영유리.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 적외선 반사율이 75% 이상이고, 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율이 75% 이상이며, 그리고 $L^*a^*b^*$ 표시계의 명도 L^* 가 85 이상인, 불투명 석영유리.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,
 $L^*a^*b^*$ 표시계의 채도 a^* 의 절대값이 2 이하 및 b^* 의 절대값이 4 이하인, 불투명 석영유리.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인, 불투명 석영유리.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 밀도가 2.10 내지 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 인, 불투명 석영유리.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 불투명 석영유리에 있어서의 밀도분포가 2% 이하이고, 명도 L^* 분포가 2% 이하인, 불투명 석영유리.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법으로서,
 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $100\mu\text{m}$ 인 실리카 입자인 실리카 분말과, BET 직경이 10 내지 50nm인 실리카 입

자인 미립 실리카의 혼합 분말로서, 실리카 분말과 미립 실리카를 포함하는 실리카 재료의 합계량에 대하여 미립 실리카의 함량이 20 내지 50질량%인 혼합 분말을 가압 성형하고, 가압 성형품을 소결하는 것을 포함하는, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

(a) 상기 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말이거나, 또는

(b) 상기 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말과, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말을 포함하거나, 또는

(c) 상기 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말인, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (b)의 경우에 있어서, 상기 실리카 재료의 합계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량이 1 내지 20질량%인, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 분말이 각각 존재할 경우에, 상기 합성 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 D_{50} 의 1/3 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 3배 이하이며, 상기 구형 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 D_{50} 의 1/5 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 5배 이하인, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 13

제9항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립 실리카가, (i) 탭 벌크밀도가 0.03 내지 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것, (ii) BET 비표면적이 50 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 인 것, (iii) OH기 농도가 0.5 내지 1.0 질량%인 것 및 (iv) Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 것의 4개의 요건 중 적어도 1개를 충족시키는, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 14

제9항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 혼합 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 0.5 내지 $2\mu\text{m}$ 인 일산화규소 입자인 SiO 분말을 더 포함하되, SiO 분말의 함량이 실리카 재료의 합계량에 대하여 외첨으로 0.1 내지 1 질량%인, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 SiO 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 $0.1\mu\text{m}$ 이상, D_{90} 이 $5\mu\text{m}$ 이하인, 불투명 석영유리의 제조방법.

청구항 16

제9항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

가압 성형용의 상기 혼합 분말의 탭 벌크밀도가 상기 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 5 내지 20 배인, 불투명 석영유리의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 예를 들면, 반도체 제조장치용의 부재 및 광학기기 부품 등에 적합하게 사용할 수 있는 불투명 석영 유리 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 석영유리는, 투광성, 내열성, 내약품성이 우수하므로 조명기기, 광학기기부품, 반도체 공업용 부재, 이화학기기 등의 여러 가지 용도에 이용되고 있다. 석영유리 중에 기공을 함유한 불투명 석영유리는, 그 우수한 열선반사성 및 열선차단성으로부터 반도체 열처리장치의 플렌지나 노심관에 이용되어 왔다. 또한, 불투명 석영유리는, 차광성이 우수하므로, 프로젝터용 광원 램프의 리플렉터 기재 등의 광학기기부품으로서도 이용되고 있다.

[0003] 불투명 석영유리는, 내부에 기공을 함유시키는 것에 의해서 백색화시켜서, 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 얻고 있다. 불투명 석영유리는, 그 기공의 형상이 구형인지 부정형인지에 의해서 대별되고 있다.

[0004] 구형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리는, 예를 들어, 실리카 분말에 질화규소 등의 발포제를 첨가해서 용융하는 방법에 의해 제조할 수 있다(예를 들어, 특허문헌 1 및 2 참조). 이 방법에서는, 발포제가 기화되어 기공이 형성되므로, 기공 직경의 증대를 억제하는 것이 어렵고, 기공이 지나치게 커져서, 밀도나 기계적 강도가 저하되는 문제가 있다. 또한, 열선반사성, 열선차단성 및 차광성이 저하되기 쉬운 문제도 있다.

[0005] 한편, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리는, 예를 들어, 발포제를 사용하지 않고, 비정질 실리카 분말을 그 용융 온도 이하에서 소결하는 방법에 의해서 제조할 수 있다(예를 들어, 특허문헌 3 내지 5 참조). 기공이 부정형을 가질 경우, 기공과 유리의 계면의 면적이 증가되므로, 광(가시광, 적외선, 자외선)을 포함하는 전자파 일반. 이하 동일함)의 반사 및 산란을 일으키기 쉬운 이점이 있다. 예를 들면 특허문헌 3에는, 1mm의 벽 두께에 있어서 $\lambda=190\text{nm}$ 로부터 $\lambda=2650\text{nm}$ 까지의 파장영역에 있어서 실질적으로 일정하고 또한 10% 미만인 직접 분광 투과율을 갖는 불투명 석영유리가 기재되어 있다.

[0006] 그러나, 특허문헌 3 내지 5에 기재된 제조방법에서는, 크랙을 발생시키지 않도록 성형체를 형성하기 위하여, 슬러리를 형성하고, 슬러리를 주형 내에서 고형화·건조시킬 필요가 있고, 슬러리의 고형화·건조 시에, 장시간을 필요로 한다는 문제가 있다.

[0007] 이것을 개선하는 방법으로서, 실리카 슬러리를 분무 건조 조립(造粒)하고, 가압 성형한 후에 소성하는 불투명 석영유리의 제조방법이 제안되어 있다(예를 들어, 특허문헌 6 내지 8 참조). 예를 들면, 특허문헌 6에는 적외선 직선투과율 0.7%(파장 $2\mu\text{m}$, 시료두께 1mm)를 갖는 불투명 석영유리가 기재되어 있다. 특허문헌 8에는, 석영유리 중의 기공의 형상을 거의 진구(眞球)로 하고 그리고 기공의 평균 입경을 $1\mu\text{m}$ 이하로 하도록 제어한 불투명 석영유리로서, 두께 10mm에서의 백색도가 90% 이상, 두께 3mm에 있어서 파장 0.2 내지 $3\mu\text{m}$ 의 광의 반사율이 85% 이상인 불투명 석영유리가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) JP H4-065328 A
 (특허문헌 0002) JP H5-254882 A
 (특허문헌 0003) JP H7-267724 A(US5497004A)
 (특허문헌 0004) JP H8-143329 A(US5585173A)
 (특허문헌 0005) JP H9-506324 A(US5736206A)
 (특허문헌 0006) JP 2014-088286 A
 (특허문헌 0007) JP 2018-070397 A
 (특허문헌 0008) JP 6751822 B

(특허문헌 0009) 특허문헌 1 내지 8 중의 모든 기재는, 본 명세서에 특히 참조에 의해서 인용된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 그러나, 특허문헌 3 내지 7에 기재된 불투명 석영유리는, 부정형의 기공을 함유하지만, 열선반사성, 열선차단성 및 차광성이 충분하지 않다. 예를 들면, 특허문헌 3 및 6에는, 전술한 바와 같이, 불투명 석영유리의 직선투과율이 낮은 것이 기재되어 있지만, 많은 광은 기공과의 상호작용으로 산란되면서 직선편향(입사광의 진행 방향) 이외의 방향으로 투과되고 있다.
- [0010] 또, 특허문헌 8의 불투명 석영유리는, 통상, 기공의 형상이 부정형이 되는 제조방법에 있어서, 기공의 형상이 거의 진구(眞球)로 되도록 제어해서 제조된 것이다. 그러한 기공형상의 제어는 번잡하기 때문에, 기공의 형상이 부정형인 채로 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성이 얻어지는 것이 바람직하다.
- [0011] 이와 같이, 종래의 방법에서는, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리를 얻는 것은 곤란하다.
- [0012] 본 발명의 목적은, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리를 제공하는 것이다. 또, 다른 양상에 있어서, 본 발명의 목적은, 상기 불투명 석영유리를 제조하는 것을 가능하게 하는 불투명 석영유리의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 행한 결과, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리가, 입경분포가 서로 다른 복수 종류의 특정 실리카 분말과 SiO 분말을 소정의 배합으로 혼합하고, 이 혼합 분말의 가압 성형품을 소결하는 것에 의해 얻어지는 것을 찾아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0014] 본 발명은 이하와 같다.
- [0015] [1] 유리체 중에 분산된 부정형의 기공을 갖는 불투명 석영유리로서, 기공의 구멍 직경 분포에 있어서, D_{50} 이 4 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 1 내지 50%이며, 그리고 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 30 내지 90%이며, 단면의 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률이 5% 이상인, 불투명 석영유리.
- [0016] [2] 기공의 진원도가 0.62 이하인, [1]에 기재된 불투명 석영유리.
- [0017] [3] D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인 경우, 상기 면적률이 15% 이상이며,
- [0018] D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 초과인 경우, 상기 면적률이 15% 미만인, [1] 또는 [2]에 기재된 불투명 석영유리.
- [0019] [4] 적외선 반사율이 75% 이상이고, 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율이 75% 이상이며, 그리고 $L^* a^* b^*$ 표시계의 명도 L^* 가 85 이상인, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리.
- [0020] [5] $L^* a^* b^*$ 표시계의 채도 a^* 의 절대값이 2 이하 및 b^* 의 절대값이 4 이하인, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리.
- [0021] [6] 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리.
- [0022] [7] 밀도가 2.10 내지 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 인, [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리.
- [0023] [8] 불투명 석영유리에 있어서의 밀도분포가 2% 이하이고, 명도 L^* 분포가 2% 이하인, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리.
- [0024] [9] 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $100\mu\text{m}$ 인 실리카 입자인 실리카 분말과, BET 직경이 10 내지 50nm인 실리카 입자인 미립 실리카의 혼합 분말로서, 실리카 분말과 미립 실리카를 포함하는 실리카 재료의 합계량에 대하여 미립 실리카의 함량이 20 내지 50질량%인 혼합 분말을 가압 성형하고, 가압 성형품을 소결하는 것을 포함하는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.

- [0025] [10] (a) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말이거나, 또는
- [0026] (b) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말과, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말을 포함하거나, 또는
- [0027] (c) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말인, [9]에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0028] [11] 상기 (b)의 경우에 있어서, 실리카 재료의 함계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량이 1 내지 20질량%인, [10]에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0029] [12] 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 분말이 각각 존재할 경우에, 합성 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 D_{50} 의 1/3 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 3배 이하이며, 구형 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 D_{50} 의 1/5 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 5배 이하인, [10] 또는 [11]에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0030] [13] 미립 실리카가, (i) 탭 벌크밀도가 0.03 내지 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 인 것, (ii) BET 비표면적이 50 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 인 것, (iii) OH기 농도가 0.5 내지 1.0질량%인 것 및 (iv) Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 것의 4개의 요건 중 적어도 1개를 충족시키는, [9] 내지 [12] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0031] [14] 상기 혼합 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 0.5 내지 $2\mu\text{m}$ 인 일산화규소 입자인 SiO 분말을 더 포함하되, SiO 분말의 함량이 실리카 재료의 함계량에 대하여 외첨으로 0.1 내지 1질량%인, [9] 내지 [13] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0032] [15] SiO 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 이 $0.1\mu\text{m}$ 이상, D_{90} 이 $5\mu\text{m}$ 이하인, [14]에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.
- [0033] [16] 가압 성형용의 혼합 분말의 탭 벌크밀도가 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 5 내지 20배인, [9] 내지 [15] 중 어느 하나에 기재된 불투명 석영유리의 제조방법.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따르면, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리를 제공할 수 있다. 또한, 다른 양상에 있어서, 본 발명에 따르면, 상기 불투명 석영유리의 제조가 가능해지는 불투명 석영유리의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 실시예 3에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 2는 실시예 4에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 3은 실시예 5에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예 6에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 5는 실시예 7에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예 9에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.
- 도 7은 비교예 3에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] <불투명 석영유리>
- [0037] 본 발명의 불투명 석영유리는, 유리체 중에 분산된 부정형의 기공을 갖는 불투명 석영유리로서, 기공의 구멍 직경 분포에 있어서, D_{50} 이 4 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 1 내지 50%이며, 그리고 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 30 내지 90%이며, 단면의 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률이 5% 이상

인 불투명 석영유리이다.

- [0038] 본 발명의 불투명 석영유리에는 부정형의 기공이 분산되어 있다. 본 발명 및 본 명세서에 있어서, "부정형의 기공"은 진원도가 0.7 이하인 기공을 의미한다. 진원도의 측정 방법은, 실시예의 항에서 상세히 설명한다. 유리체가 부정형의 기공을 가짐으로써, 구형기공을 갖는 경우와 비교해서, 기공에 의한 광의 반사 및 산란이 일어나기 쉬워진다. 그 결과, 구형기공을 포함하는 불투명 석영유리와 비교해서, 같은 정도의 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 달성하는 데 필요한 기공량을 억제하는 것이 가능해지고, 본 발명의 불투명 석영유리는, 밀도를 향상시키기 쉬운 이점이 있다. 기공에 의한 광의 반사 및 산란을 일으키기 쉽게 하는 관점에서, 기공의 진원도는 0.65 이하인 것이 바람직하고, 0.63 이하인 것이 보다 바람직하며, 0.62 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기공의 진원도의 하한은, 특별히 제한되지 않지만, 0.40, 0.45, 0.50 또는 0.52일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 불투명 석영유리중의 기공의 구멍 직경 분포에 있어서, 중앙 직경(면적기준) D_{50} 은 4 내지 $30\mu\text{m}$ 이고, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율은 1 내지 50%이며, 그리고 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율은 30 내지 90%이다. 기공의 구멍 직경 분포가 상기 요건을 충족시킴으로써, 넓은 파장범위에서 광의 반사 및 산란이 일어나기 쉬워진다. 또한, D_{50} 이 $30\mu\text{m}$ 이하이고, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 50% 이하이며, 또는 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율이 90% 이하인 것에 의해, 불투명 석영유리의 충분한 밀도를 확보하고, 강도가 저하되는 것을 억제하기 쉬워진다. 구멍 직경 분포의 측정 방법은, 실시예의 항에서 상세히 설명한다.
- [0040] 보다 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 얻는 관점에서, 구멍 직경 분포에 있어서의 D_{50} 의 상한값은 $27\mu\text{m}$ 이하 또는 $25\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $15\mu\text{m}$ 이하 또는 $10\mu\text{m}$ 이하이어도 된다. D_{50} 의 하한값은 $4.5\mu\text{m}$ 이상 또는 $5\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. D_{50} 은, 예를 들면, 4 내지 $27\mu\text{m}$, 4 내지 $10\mu\text{m}$, 4.5 내지 $9.5\mu\text{m}$ 또는 5 내지 $9\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0041] 보다 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 얻는 관점에서, 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율의 상한값은 47% 이하 또는 45% 이하인 것이 바람직하고, 43% 이하인 것이 보다 바람직하며, 40% 이하인 것이 특히 바람직하다. 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율의 하한값은 3% 이상인 것이 바람직하고, 4% 이상인 것이 보다 바람직하며, 5% 이상인 것이 특히 바람직하고, 10% 이상, 15% 이상, 20% 이상 또는 25% 이상이어도 된다. 구멍 직경이 $5\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율은, 예를 들면, 3 내지 50%, 10 내지 50%, 15 내지 50%, 20 내지 47% 또는 25 내지 45%일 수 있다.
- [0042] 보다 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 얻는 관점에서, 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율의 상한값은 88% 이하 또는 87% 이하인 것이 바람직하고, 86% 이하인 것이 보다 바람직하며, 85% 이하인 것이 특히 바람직하다. 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율의 하한값은 34% 이상인 것이 바람직하고, 36% 이상인 것이 보다 바람직하며, 38% 이상인 것이 특히 바람직하고, 40% 이상, 45% 이상, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상이어도 된다. 구멍 직경이 $15\mu\text{m}$ 이하인 기공의 비율은, 예를 들면, 34 내지 90%, 36 내지 90%, 38 내지 90%, 60 내지 90%, 65 내지 87% 또는 70 내지 86%일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, 단면의 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 5% 이상이다. 면적률이 5% 이상인 것에 의해, 단위공간당에서의 광의 반사 및 산란이 일어나기 쉬워져, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성이 달성된다. 보다 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 얻는 관점에서, 기공의 면적률은 7% 이상인 것이 바람직하고, 9% 이상, 10% 이상, 15% 이상, 18% 이상, 19% 이상 또는 20% 이상일 수 있다. 불투명 석영유리의 강도를 확보하는 관점에서, 기공의 면적률은 45% 이하인 것이 바람직하고, 40% 이하인 것이 보다 바람직하며, 37% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기공의 면적률의 측정 방법은, 실시예의 항에서 상세히 설명한다.
- [0044] 특히, 구멍 직경 분포에 있어서의 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인 경우, 기공의 면적률은 15% 이상인 것이 바람직하다. 구멍 직경 분포에 있어서의 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 이하인 경우, 비교적 작은 기공이 많고, 각각의 기공의 표면적이 작고 그리고 기공의 진원도가 증가하기 쉽기(즉, 기공의 형상이 원에 근접하기) 때문에, 기공의 면적률을 증가시켜서 기공과 유리의 계면량을 증가시키기 위함이다. 한편, 구멍 직경 분포에 있어서의 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 초과인 경우, 기공의 면적률은 15% 미만인 것이 바람직하다. 구멍 직경 분포에 있어서의 D_{50} 이 $10\mu\text{m}$ 초과인 경우, 비교적 큰 기공이 많고, 불투명 석영유리의 밀도가 저하되기 쉽기 때문에, 기공량을 저감시켜서 불투명 석영유리의 강도를 확보하기 위함이다. 큰 기공의 진원도는 저하하는 경향이 있으므로, 기공의 면적률이 작아도, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 확보할 수 있다.

- [0045] 본 발명의 불투명 석영유리는, 상기 구성을 지니는 것에 의해, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지닌다. 본 명세서에 있어서, 충분한 열선반사성 및 열선차단성을 지닌다는 것은, 적외선 반사율이 75% 이상인 것을 의미한다. 또한, 본 명세서에 있어서, 충분한 차광성을 지닌다는 것은, 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율이 75% 이상이고 그리고 $L^*a^*b^*$ 표시계의 명도 L^* 가 85 이상인 것을 의미한다.
- [0046] 즉, 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, 적외선 반사율은 75% 이상이다. 열선인 적외선의 반사율이 75% 이상인 것에 의해, 충분한 열선반사성 및 열선차단성이 얻어진다. 열선반사성 및 열선차단성을 높이는 관점에서, 적외선 반사율은 높은 것이 바람직하고, 바람직하게는 80% 이상이며, 보다 바람직하게는 85% 이상이다. 적외선 반사율의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 99%일 수 있다. 예를 들면 기공의 진원도, 기공분포 및 기공의 면적률의 각각을 전술한 바람직한 범위로 조정함으로써, 적외선 반사율을 올리는 것이 가능하다.
- [0047] 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율은 75% 이상이다. 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율은, JIS Z 8722에 준거해서 측정된다. 차광성을 높이는 관점에서 SCE 반사율은 높은 것이 바람직하고, 바람직하게는 78% 이상이며, 보다 바람직하게는 80% 이상이다. SCE 반사율의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 99%일 수 있다. 예를 들면 기공의 진원도, 기공분포 및 기공의 면적률의 각각을 전술한 바람직한 범위로 조정함으로써, SCE 반사율을 올리는 것이 가능하다.
- [0048] 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, $L^*a^*b^*$ 표시계의 명도 L^* 는 85 이상이다. 명도 L^* 가 85 이상이면, 충분한 차광성이 얻어지는 것에 부가해서, 색 얼룩이 발생하기 어려워져, 충분한 백색을 떨 수 있다. 차광성을 높이고 그리고 백색도를 높이는 관점에서, 명도 L^* 는, 바람직하게는 87.5 이상이고, 보다 바람직하게는 90 이상이다. 명도 L^* 의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 99일 수 있다. 예를 들면, 기공의 진원도, 기공분포 및 기공의 면적률의 각각을 전술한 바람직한 범위로 조정함으로써, 명도 L^* 를 올리는 것이 가능하다.
- [0049] 부가적으로, 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, $L^*a^*b^*$ 표시계의 채도 a^* 의 절대값은 2 이하인 것이 바람직하고, b^* 의 절대값은 4 이하인 것이 바람직하다. 채도 a^* 및 b^* 가 상기 범위이면, 상기 SCE 반사율이 보다 향상되고, 본 발명의 불투명 석영유리의 색조가 보다 백색이 된다. 채도 a^* 의 절대값은, 바람직하게는 1 이하이며, 보다 바람직하게는 0.5이하이다. 채도 b^* 의 절대값은, 바람직하게는 3 이하이며, 보다 바람직하게는 2 이하이며, 특히 바람직하게는 1이하이다. 채도 a^* 및 b^* 의 상한값은, 특별히 제한되지 않지만, 0.1일 수 있다. 예를 들면 기공의 진원도, 기공분포 및 기공의 면적률의 각각을 전술한 바람직한 범위로 조정함으로써, 채도 a^* 및 b^* 를 내리는 것이 가능하다.
- [0050] 본 발명의 불투명 석영유리중의 금속 불순물의 함량은 각각 1ppm 이하인 것이 바람직하다. Si 원소 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 것에 의해, 반도체의 제조 등의 분야에 있어서, 공정오염의 발생을 보다 회피하기 쉬워진다. 또한, 광학분석 등의 분야에 있어서, 형광발생 등에 의한 측정 정밀도의 저하를 보다 회피하기 쉬워진다. 금속 불순물의 함량은, 예를 들어, 원자흡광분석 등의 방법으로 분석할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 불투명 석영유리의 밀도는 2.10 내지 2.18g/cm³인 것이 바람직하다. 밀도가 2.10g/cm³ 이상인 것에 의해, 불투명 석영유리의 강도가 보다 향상된다. 또한, 밀도가 2.18g/cm³ 이하인 것에 의해, 충분한 기공률을 보다 확보하기 쉬워져, 보다 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리가 얻어진다. 밀도는, 2.14 내지 2.17g/cm³인 것이 보다 바람직하다.
- [0052] 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서의 밀도분포는 2% 이하인 것이 바람직하다. 밀도분포가 2% 이하인 것에 의해, 불투명 석영유리에 있어서의 적외선 반사율, SCE 반사율 및 명도 L^* 의 분포가 보다 균일해진다. 밀도분포는, 1.7% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서의 명도 L^* 분포는 2% 이하인 것이 바람직하다. 명도 L^* 분포가 2% 이하인 것에 의해, 반도체의 제조 등의 분야에 있어서, 제품 비율의 악화를 보다 회피하기 쉬워지고, 또한, 광학분석 등의 분야에 있어서, 형광발생 등에 의한 측정 정밀도의 저하를 보다 회피하기 쉬워진다. 명도 L^* 분포는, 1.7% 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] 상기와 같이, 본 발명의 불투명 석영유리는, 적외선 반사율이 75% 이상이고, 파장 350nm 내지 750nm에 있어서의 SCE 반사율이 75% 이상이며, 그리고 $L^*a^*b^*$ 표시계의 명도 L^* 가 85 이상인 것에 의해, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지닌다.
- [0055] 또한, 본 발명의 불투명 석영유리는, 구형 기공을 포함하는 불투명 석영유리와 비교해서, 밀도를 향상시키기 쉬운 이점이 있다. 그 때문에, 본 발명의 불투명 석영유리는, 기계적 강도를 높게 하기 쉽기 때문에, 색의 균일성

을 확보하면서 대형화에도 충분히 대응 가능하고, 예를 들면 두께 30cm, 직경 80cm의 잉곳의 형상으로 할 수 있다. 불투명 석영유리의 잉곳을, 석영부재를 제조할 때 사용되는 밴드쏘(band saw), 와이어쏘(wire saw), 코어 드릴 등의 가공기에 의해 가공해서 불투명 석영유리 제품을 얻을 수 있다.

- [0056] 본 발명의 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없이 충분한 색의 균일성을 지니고, 충분한 백색을 띠고 있어, 투명 석영유리와와의 접합이 가능하다는 효과도 있다.
- [0057] 본 발명의 불투명 석영유리는, 반도체 용도 그리고 광학용도 전반에 있어서 유용하고, 예를 들어, 광학분석용의 석영유리 셀, 반도체 제조장치나 적외선 가열 장치의 차광부재 및 적외선 반사부재에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0058] <불투명 석영유리의 제조방법>
- [0059] 본 발명의 불투명 석영유리의 제조방법은, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $100\mu\text{m}$ 인 실리카 입자인 실리카 분말과, BET 직경이 10 내지 50nm 인 실리카 입자인 미립 실리카의 혼합 분말로서, 실리카 분말과 미립 실리카를 포함하는 실리카 재료의 함계량에 대하여 미립 실리카의 함량이 20 내지 50질량%인 혼합 분말을 가압 성형하고, 가압 성형품을 소결하는 것을 포함한다. 상기한 바와 같이, 본 발명의 불투명 석영유리는, 입경분포가 서로 다른 복수 종류의 특정 실리카 분말을 소정의 배합으로 혼합한 혼합 분말의 소결체이다.
- [0060] 실리카 분말은, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $100\mu\text{m}$ 인 실리카 입자이며, 하기 (a) 내지 (c)의 요건을 충족시키는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 불투명 석영유리에 있어서 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉬워진다. (a) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말이다. (b) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말과, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말을 포함한다. (c) 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말이다.
- [0061] 상기와 같은 합성 실리카 분말 혹은 구형 실리카 분말, 또는 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 분말의 혼합 실리카 분말에 미립 실리카를 첨가함으로써, 소결체의 조직을 보다 균일하게 할 수 있고, 최고온도까지의 가열 시간을 보다 단축할 수 있다.
- [0062] 합성 실리카 분말은, 예를 들어, 화학적으로 정제된 실리콘 알콕사이드를 가수분해, 건조, 분쇄, 소성해서 얻어지는 고순도의 분말 형태의 실리카이다. 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 이면, 시판되고 있는 합성 실리카 분말을 사용하는 것도 가능하다. 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 합성 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{50} 은, 50 내지 $95\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하며, 60 내지 $90\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한 마찬가지로의 관점에서, 합성 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 은 D_{50} 의 1/3 이상, D_{90} 은 D_{50} 의 3배 이하인 것이 바람직하다. 특히, 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$, D_{10} 이 D_{50} 의 1/3 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 3배 이하인 합성 실리카 분말인 것은, 소결체의 조직을 보다 균일하게 하는 것, 및 소결 시의 최고온도까지의 가열 시간을 보다 단축할 수 있다고 하는 관점에서 바람직하다.
- [0063] 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 실리카 재료(합성 실리카 분말, 구형 실리카 분말 및 미립 실리카)의 함계량에 대하여 합성 실리카 분말의 함량은 1 내지 80질량%일 수 있다. 이 함량의 상한값은, 70질량% 이하인 것이 바람직하고, 65질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 함량의 하한값은 20질량% 이상 또는 30질량% 이상이어도 된다. 실리카 분말이, 합성 실리카 분말만으로 이루어지는 경우(요건 a), 실리카 재료의 함계량에 대하여 합성 실리카 분말의 함량은 50 내지 75질량% 또는 60 내지 70질량%일 수 있다. 실리카 분말이 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 분말의 양쪽을 포함하는 경우(요건b), 실리카 재료의 함계량에 대하여 합성 실리카 분말의 함량은 20 내지 70질량%, 25 내지 65질량% 또는 30 내지 60질량%일 수 있다.
- [0064] 구형 실리카 분말은, 사업화귀소 가스 등을 기상 중에서 반응시켜서 얻어지는 고순도합성 용융 실리카이다. 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 이면, 시판되고 있는 구형 실리카 분말을 사용하는 것도 가능하다. 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 구형 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{50} 은, 7 내지 $40\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 8 내지 $35\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한 마찬가지로의 관점에서, 구형 실리카 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 은 D_{50} 의 1/5 이상, D_{90} 은 D_{50} 의 5배 이하인 것이 바람직하다.
- [0065] 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 실리카 재료의 함계량에 대하

여 구형 실리카 분말의 함량은, 1 내지 80질량%일 수 있다. 이 함량의 상한값은, 75질량% 이하인 것이 바람직하고, 73질량% 이하인 것이 바람직하다. 이 함량의 하한값은 3질량% 이상 또는 4질량% 이상일 수 있다. 실리카 분말이 구형 실리카 분말만으로 이루어지는 경우(요건 c), 실리카 재료의 함계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량은, 50 내지 75질량% 또는 55 내지 73질량%일 수 있다. 실리카 분말이, 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 분말의 양쪽을 포함하는 경우(요건 b), 실리카 재료의 함계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량은, 1 내지 50질량%, 1 내지 40질량%, 1 내지 30질량%, 1 내지 25질량%, 1 내지 20질량%, 3 내지 15질량% 또는 4 내지 13질량% 일 수 있다. 본 발명의 불투명 석영유리에 있어서, 예를 들어, 실리카 분말은, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$ 인 합성 실리카 분말과, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$ 인 구형 실리카 분말을 포함하고, 실리카 재료의 함계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량은 1 내지 20질량%이다.

[0066] 특히, 실리카 분말이, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 30 내지 $100\mu\text{m}$, D_{10} 이 D_{50} 의 1/3 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 3배 이하인 합성 실리카 분말과, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 5 내지 $50\mu\text{m}$, D_{10} 이 D_{50} 의 1/5 이상, D_{90} 이 D_{50} 의 5배 이하인 구형 실리카 분말을 포함하고, 실리카 재료의 함계량에 대하여 구형 실리카 분말의 함량이 1 내지 50질량%, 1 내지 40질량%, 1 내지 30질량% 또는 1 내지 20질량%인 것은, 소결체의 조직을 보다 균일하게 하는 것 및 소결 시의 최고온도까지의 가열 시간을 보다 단축할 수 있다는 관점에서 바람직하다. 실리카 분말이, 합성 실리카 분말과 구형 실리카 분말의 혼합물인 경우, 실리카 분말은, 입경분포에 있어서의 입경 5 내지 $100\mu\text{m}$ 의 범위에 2개의 피크를 가지고, 피크의 입경비(합성 실리카 분말 유래의 피크 입경/구형 실리카 분말 유래의 피크 입경)는 2 내지 10, 빈도비(합성 실리카 분말 유래의 피크 빈도/구형 실리카 분말 유래의 피크 빈도)가 0.1 내지 0.4가 되는 것이 바람직하다.

[0067] 미립 실리카는, 예를 들어, 사업화규소 가스 등을 기상 중에서 연소시켜서 얻어지는 발연 실리카나, 침강법으로 얻어지는 콜로이드 실리카 등이다. BET 직경이 10 내지 50nm인 실리카 입자이면, 시판되고 있는 미립 실리카를 사용하는 것도 가능하다. 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 미립 실리카의 BET 직경은, 15 내지 45nm인 것이 바람직하며, 20 내지 40nm인 것이 보다 바람직하다. BET 직경은, BET법에 의해 측정된 비표면적 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 와 물질의 진밀도 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 에 의거해서, $\text{BET 직경}(\text{nm}) = 6000/(S \times \rho)$ 의 식으로 계산되는 입자 직경이다. 실리카 입자(진밀도 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$)의 BET 직경(nm)은 $2727/S$ 로 얻어진다.

[0068] 미립 실리카로서는, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 하기 (i) 내지 (iv)의 4개의 요건 중 적어도 1개를 충족시키는 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0069] (i) 탭 벌크밀도가 0.03 내지 $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.

[0070] (ii) BET 비표면적이 50 내지 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이다.

[0071] (iii) OH기 농도가 0.5 내지 1.0질량%이다.

[0072] (iv) Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하이다.

[0073] 또한, 미립 실리카는, 상기 4개의 요건 중, 적어도 2개 충족시키는 것이 바람직하며, 적어도 3개 충족시키는 것이 보다 바람직하며, 4개 모두 충족시키는 것이 특히 바람직하다.

[0074] 미립 실리카는, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 실리카 재료의 함계량에 대하여 25 내지 45질량%인 것이 바람직하고, 30 내지 40질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0075] 하나의 양상에 있어서, 가압 성형용의 혼합 분말은, 일산화규소 입자(SiO 분말)를 포함할 수 있다. SiO 분말을 포함하는 경우, SiO 분말은, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 0.5 내지 $2\mu\text{m}$ 인 일산화규소 입자인 것이 바람직하다. 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, SiO 분말의 입경분포에 있어서의 D_{50} 은 0.6 내지 $1.5\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 0.7 내지 $1.3\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 또한, 같은 관점에서, SiO 분말의 입경분포에 있어서의 D_{10} 은 $0.1\mu\text{m}$ 이상, D_{90} 은 $5\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, D_{10} 은 $0.2\mu\text{m}$ 이상, D_{90} 은 $3\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0076] SiO 분말은, 실리카 재료의 함계량에 대하여 외첨으로 0.1 내지 1질량%일 수 있다. SiO 분말은, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 실리카 재료의 함계량에 대하여 외첨으로 0.15 내지 0.7질량%인 것이 바람직하고, 0.2 내지 0.5질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0077] 바람직한 양상에 있어서, 가압 성형용의 혼합 분말은, 입경분포에 있어서의 D_{50} 이 0.5 내지 $2\mu\text{m}$ 인 SiO 분말을 더

포함하고, SiO 분말의 함량은 실리카 재료의 합계량에 대하여 외점으로 0.1 내지 1질량%이다.

- [0078] 본 발명의 제조방법은, 건조 분말의 상태의 실리카 분말 및 미립 실리카를 소정의 배합으로 혼합하는 공정 또는 이들에 소정량의 SiO 분말을 공존시켜서 혼합하는 공정을 포함한다. SiO 분말이 사용되는 경우, SiO 입자는, 실질적으로 응집이 없는 상태에서 원료 분말에 균일하게 혼합된다. 혼합과 동시에 원료 분말의 압밀이 진행되어, 균일하고 바람직한 탭 벌크밀도의 가압 성형용의 혼합 분말을 얻을 수 있다. BET 직경이 작은 미립 실리카는 소결 재료로서도 기능하고 있는 것으로 여겨진다. 가압 성형용의 혼합 분말의 탭 벌크밀도는, 혼합 분말에 있어서의 미립 실리카 및 SiO 분말의 배합, 및 분말의 혼합 수법이나 혼합 시간을 조정하는 것 등으로, 제어 가능하다. 또, 실리카 재료에 있어서의 구형 실리카 분말의 배합을 조정하는 것으로도, 불투명 석영유리 중의 기공량을 제어할 수 있다. 본 발명에서는 혼합과 동시에 압밀이 진행되므로, 이하, 이 조작을 "혼합압밀"이라고도 칭한다.
- [0079] 혼합압밀은, 혼합압밀해서 얻어진 혼합 분말의 탭 벌크밀도가, 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 5 내지 20배가 되도록 실시하는 것이 바람직하다. 가압 성형용의 혼합 분말의 탭 벌크밀도가, 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 5배 이상이면 소결체의 밀도가 커지는 경향이 있다. 가압 성형용의 혼합 분말의 탭 벌크밀도가 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 20배 이하이면, 성형체의 강도가 저하되기 어려워진다. 가압 성형용의 혼합 분말의 탭 벌크밀도는, 바람직하게는, 미립 실리카의 탭 벌크밀도의 6 내지 15배, 보다 바람직하게는 7 내지 10배의 범위이다. 혼합압밀은, 교반형 혼합기, 볼 밀, 로킹 믹서, 크로스 믹서, V형 혼합기 등의 일반적인 혼합장치를 이용해서 실시할 수 있다.
- [0080] 혼합압밀된 혼합 분말은 소망의 형상으로 성형할 수 있다. 성형 방법으로는, 세라믹스의 성형에 통상 이용되는 금형 프레스 성형, 냉간 정수압 프레스법 등의 건식법을 이용할 수 있다. 프레스 압력은, 예를 들어, 10 내지 300MPa이 적당하다. 10MPa 이상이면 성형체가 붕괴되는 일은 없고 성형 시의 수율도 유지할 수 있다. 300MPa 이하이면, 대규모의 설비를 필요로 하는 일 없이, 생산성이 양호하고, 생산 비용을 억제할 수 있어, 바람직하다.
- [0081] 소결 조건은 공지의 수법을 채용할 수 있다. 소결은 대기 중에서 행하는 것이 바람직하지만, 이것으로 한정되지 않는다. 최고 소결 온도는, 혼합 분말을 소결할 수 있으면 특별히 제한은 없지만, 예를 들면 1200℃ 내지 1400℃, 바람직하게는 1250 내지 1350℃, 보다 바람직하게는 1300 내지 1340℃, 더욱 바람직하게는 1310 내지 1330℃이다. 소결 온도가 1400℃ 이하인 것에 의해, 기공량의 감소를 억제할 수 있고, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 할 수 있다. 소결 온도가 1200℃ 이상인 것에 의해, 보다 양호한 소결체가 얻어지고, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 보다 실현하기 쉽게 할 수 있다.
- [0082] 가열 및 소결 공정에 있어서, 대기로부터의 최고온도에서의 소결 시간은, 소결체의 물성 등을 고려해서 적당히 조정할 수 있고, 예를 들면 0.5 내지 5시간의 범위로 할 수 있다. 소결 시간이 0.5시간 이상인 것에 의해, 밀도 및 굽힘 강도가 저하되기 어려워지는 경향이 있다. 소결 시간이 5시간 이하인 것에 의해, 생산성이 향상되고, 생산 비용이 저하되기 쉬워진다.
- [0083] 미립 실리카의 입자 직경은 10 내지 50nm로 작기 때문에, 미립 실리카의 부피밀도는 매우 낮고, 미립 실리카는 조립이나 성형에 적합하지 않다. 따라서, 통상, 미립 실리카의 소결에 의해 얻어지는 소결체의 밀도는 작고, 석영유리로서 만족할 수 있는 것은 아니다. 이러한 배경으로부터, 일반적으로, 미립 실리카는, 불투명 석영유리의 소결 재료로서 사용되는 일은 적다.
- [0084] 그러나, 본 발명의 제조방법에서는, 전술한 바와 같이, 입경분포가 서로 다른 복수 종류의 특정 실리카 분말을 소정의 배합으로 혼합하는 것, 또는 실리카 분말에 소정량의 SiO 분말을 첨가해서 혼합함으로써, 균일하고 바람직한 탭 벌크밀도의 가압 성형용의 혼합 분말을 얻을 수 있고, 그 혼합 분말을 소결하는 것에 의해, 소결체로서, 부정형의 기공을 함유하는 불투명 석영유리로서, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니는 불투명 석영유리를 제조할 수 있다. 이러한 본 발명의 불투명 석영유리는, 광학분석용의 석영유리 셀, 반도체 제조장치나 적외선 가열 장치의 차광부재 및 적외선 반사부재에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0085] 부가해서, 본 발명의 제조방법은, 소결체의 조직을 보다 균일하게 하고, 소결 시의 최고온도까지의 가열 시간을 보다 단축할 수 있다는 효과도 있다.
- [0086] 본 발명의 불투명 석영유리는, 상기 효과에 부가해서, 실리카 분말의 슬러리화가 불필요하기 때문에, 종래법에 있어서의 실리카 분말의 슬러리화에 따르는 문제도 생기기 어렵다. 즉, 실리카 분말의 슬러리화를 실시하는 종래법에서는, 가압 성형까지의 공정이, 실리카 분말의 분쇄, 실리카 분말의 슬러리화, 슬러리의 분무 건조 조립

으로 복잡화되므로, 제조비용 및 오염 위험의 증가의 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 있어서는, 실리카 분말의 슬러리화가 불필요하므로, 불투명 석영유리를 생산성 양호하게 제조할 수 있고, 또한 제조 중에 있어서의 오염 위험을 억제할 수 있다.

[실시예]

이하에, 실시예에 의해서 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다.

시료 특성은 이하와 같이 측정하였다.

(1) 소결체의 밀도는 아르키메데스법에 의해 측정하였다.

(2) SCE 반사율은, 시료를 두께 7mm로 가공하고, 분광측색계를 이용해서 JIS Z 8722에 준거해서 측정하였다. 350 내지 750nm의 파장영역에서 가장 낮은 수치를 기준으로 해서 기재하였다.

(3) $L * a * b *$ 표시계의 명도 $L *$ 및 채도 $a *$, $b *$ 는, 분광측색계를 이용해서 JIS Z 8722에 준거해서 측정하였다.

(4) 적외선 반사율은 두께 4mm의 시료에 있어서의 파장 $2\mu\text{m}$ 의 광의 반사율이다.

(5) 기공의 구멍 직경 및 구멍 직경 분포는 다음 방법으로 구하였다. 시료를 절단하고, 절단면에 연마를 행하고, 연마면을 주사형 전자현미경 및 광학현미경(관찰 배율: 약 500 내지 3000배)으로 관찰해서 화상(필요에 따라서 복수의 화상)을 취득하였다. 오픈 소스로 퍼블릭 도메인의 화상처리소프트웨어 "ImageJ"를 이용해서 그 화상을 처리해서, 각 기공의 면적 A 를 측정하고, 하기 식(1)에 대입해서 구멍 직경 D 를 각각 구하였다. 그리고, 합계로 3000개 이상(대략 4000개 이하)의 기공의 구멍 직경과 그 빈도값에 의거해서 구멍 직경 분포를 구하였다.

$$\text{구멍 직경 } D = (4 \times A / \pi)^{1/2} \quad (1)$$

(6) 진원도는 다음 방법으로 구하였다. 오픈 소스로 퍼블릭 도메인의 화상처리 소프트웨어 "ImageJ"를 이용해서 상기 (5)의 측정에서 얻은 화상을 처리해서, 각 기공의 면적 A 와 원주 길이 L 을 측정하고, 하기 식(2)에 대입해서 합계로 3000개 이상(대략 4000개 이하)의 기공의 진원도를 각각 구하고, 그들을 평균한 값을 본 발명에 있어서의 진원도로 하였다.

$$\text{진원도} = 4 \pi A / L^2 \quad (2)$$

(7) 단면의 현미경 화상에서 있어서의 기공의 면적률은 다음 방법으로 구하였다. 오픈 소스로 퍼블릭 도메인의 화상처리 소프트웨어 "ImageJ"를 이용해서 상기 (5)의 측정에서 얻은 광학현미경 화상을 처리해서, 기공의 합계 면적 S 와 처리한 화상 전체의 면적 TS 를 측정하고, 하기 식(3)에 대입해서 구한 면적 기준의 백분율을, 본 발명에 있어서의 기공의 면적률로 하였다. 화상 전체의 면적 TS 는, 기공의 측정 개수가 합계로 3000개 이상(대략 4000개 이하)이 되는 면적이다(필요에 따라서 복수매의 화상을 사용).

$$\text{기공의 면적률} = S / TS \times 100 \quad (3)$$

(8) 밀도분포는 소결체로부터 10군데 이상의 임의 장소를 잘라내서 밀도를 측정한 후, (최대치-최소값)/평균치 $\times 100$ 의 식에 대입해서 구하였다.

(9) 명도 $L *$ 분포는 소결체로부터 10군데 이상의 임의의 장소의 명도 $L *$ 를 측정한 후, (최대치-최소값)/평균치 $\times 100$ 의 식에 대입해서 구하였다.

(실시예 1)

혼합 분말의 원료로서 하기 재료를 사용하였다.

· 미립 실리카: BET 직경 32nm, 탭 벌크밀도 0.06g/cm³, BET 비표면적 85m²/g, OH기 농도 0.7질량%, Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 발연 실리카.

· 합성 실리카 분말: D₅₀이 80 μm , DD₁₀이 48 μm , D₉₀이 130 μm 이며, Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 실리카 입자.

· SiO 분말: D₅₀이 0.9 μm , D₁₀이 0.4 μm , D₉₀이 2.0 μm 인 일산화규소 입자.

- [0107] 표 1에 기재한 바와 같이, 37질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 63질량%의 합성 실리카 분말을 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가하고, 용매를 이용하지 않고 볼 밀로 혼합압밀해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.70g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 90MPa로 프레스 성형하고, 1300 내지 1350℃의 온도범위를 유지하면서 3시간 대기 중에서 소결을 행하였다.
- [0108] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 90.2, 채도 a*는 -0.1, b*는 1.8이었다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 7.5μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 32%, 그리고 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 85%, 기공의 진원도는 0.58이었다. 불투명 석영유리의 밀도는, 2.15g/cm³, SCE 반사율은 75% 이상, 적외선 반사율은 80.6%, 밀도분포는 1.5%, 명도 L* 분포는 1.5%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있고, 외관상으로도 우수하였다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 36%였다. 상기 결과를 표 2 및 3에 정리하였다.
- [0109] (실시예 2)
- [0110] 실시예 2에서는, 실시예 1에서 사용한 재료에 부가해서, 하기의 구형 실리카 분말 A를 사용하였다.
- [0111] · 구형 실리카 분말 A: D₅₀이 10μm, D₁₀이 2μm, D₉₀이 31μm이며, Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 구형 실리카 입자.
- [0112] 35질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 55질량%의 합성 실리카 분말과 10질량%의 구형 실리카 분말 A를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.70g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다.
- [0113] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 90.5, 채도 a*는 -0.1, b*는 1.9였다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 8.1μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 29%, 또한 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 77%, 기공의 진원도는 0.61이었다. 불투명 석영유리의 밀도는 2.15g/cm³, SCE 반사율은 75% 이상, 적외선 반사율은 81.2%, 밀도분포는 1.5%, 명도 L* 분포는 1.2%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 27%였다.
- [0114] (실시예 3)
- [0115] 실시예 3에서는, 실시예 1에서 사용한 재료에 부가해서, 하기의 구형 실리카 분말 B를 사용하였다. · 구형 실리카 분말 B: D₅₀이 20μm, D₁₀이 6μm, D₉₀이 42μm이며, Si 이외의 금속 불순물의 함량이 각각 1ppm 이하인 구형 실리카 입자.
- [0116] 37질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 57질량%의 합성 실리카 분말과 6질량%의 구형 실리카 분말 B를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.70g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다.
- [0117] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 90.4, 채도 a*는 -0.1, b*는 1.3이었다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 6.7μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 39%, 또한 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 77%, 기공의 진원도는 0.58이었다. 불투명 석영유리의 밀도는, 2.16g/cm³, SCE 반사율은 75% 이상, 적외선 반사율은 80.9%, 밀도분포는 1.5%, 명도 L* 분포는 1.3%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 21%였다. 도 1에, 실시예 3에 있어서의 석영유리 단면의 광학 현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.
- [0118] (실시예 4)
- [0119] 실시예 4에서는, 전술한 미립 실리카, 구형 실리카 A 및 SiO 분말을 사용하였다.
- [0120] 30질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 70질량%의 구형 실리카 분말 A를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭

벌크밀도는 0.82g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다.

[0121] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 93.0, 채도 a*는 0.2, b*는 1.0이었다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 11.2μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 17%, 또한 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 69%, 기공의 진원도는 0.56이었다. 불투명 석영유리의 밀도는, 2.16g/cm³, SCE 반사율은 75% 이상, 적외선 반사율은 85.0%, 밀도분포는 1.5%, 명도 L* 분포는 1.5%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 10.3%였다. 도 2에 실시예 4에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.

[0122] (실시예 5)

[0123] 실시예 5에서는, 전술한 미립 실리카, 구형 실리카 B 및 SiO 분말을 사용하였다.

[0124] 30질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 70질량%의 구형 실리카 분말 B를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.83g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타난 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 도 3에, 실시예 5에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.

[0125] (실시예 6)

[0126] 실시예 6에서는, 전술한 미립 실리카, 합성 실리카 분말, 구형 실리카 A 및 SiO 분말을 사용하였다.

[0127] 34질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 33질량%의 합성 실리카 분말과 33질량%의 구형 실리카 분말 A를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.74g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타난 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 도 4에, 실시예 6에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.

[0128] (실시예 7)

[0129] 실시예 7에서는, 전술한 미립 실리카, 합성 실리카 분말, 구형 실리카 B 및 SiO 분말을 사용하였다.

[0130] 34질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 33질량%의 합성 실리카 분말과 33질량%의 구형 실리카 분말 B를 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.75g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타난 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 도 5에, 실시예 7에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.

[0131] (실시예 8)

[0132] 실시예 8에서는, 전술한 미립 실리카 및 합성 실리카 분말을 사용하였다.

[0133] 37질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 63질량%의 합성 실리카 분말을 혼합해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.71g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타난 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다.

[0134] (실시예 9)

[0135] 실시예 9에서는, 전술한 미립 실리카 및 구형 실리카 A를 사용하였다.

[0136] 30질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 70질량%의 구형 실리카 분말 A를 혼합해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.83g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타난 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다. 도

6에, 실시예 9에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.

- [0137] (실시예 10)
- [0138] 실시예 10에서는, 전술한 미립 실리카, 합성 실리카 분말 및 구형 실리카 A를 사용하였다.
- [0139] 34질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 33질량%의 합성 실리카 분말과 33질량%의 구형 실리카 분말 A를 혼합해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.75g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다. 평가 결과는 표 2 및 3에 나타낸 바와 같다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 충분한 백색을 띠고 있어, 육안으로 균일한 것으로 확인되고, 광택이 있어, 외관상으로도 우수하였다.
- [0140] (비교예 1)
- [0141] 비교예 1에서는, 실시예 1과 비교해서 발연 실리카(미립 실리카)를 사용하지 않았다.
- [0142] 합성 실리카 분말에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO₂ 분말을 첨가해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 1.20g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 90MPa로 프레스 성형했지만, 성형체를 얻을 수 없어, 분말인 채로 있었다.
- [0143] (비교예 2)
- [0144] 비교예 2에서는, 실시예 1과 비교해서 합성 실리카 분말 및 SiO₂ 분말을 사용하지 않았다.
- [0145] 발연 실리카(미립 실리카)를 90MPa로 프레스 성형하고, 1300 내지 1350℃의 온도범위를 유지하면서 3시간 대기 중에서 소결을 행하였다. 얻어진 소결체는 다수의 크랙이 들어가 평가할 수 없었다.
- [0146] (비교예 3)
- [0147] 비교예 3에서는, 실시예 1과 비교해서 발연 실리카(미립 실리카)의 양을 많게 하였다.
- [0148] 60질량%의 발연 실리카(미립 실리카)와 40질량%의 합성 실리카 분말을 혼합한 실리카 입자의 혼합물에, 외첨으로 0.3질량%의 SiO₂ 분말을 첨가하고, 용매를 이용하지 않고 볼 밀로 혼합압밀해서, 가압 성형용의 혼합 분말을 얻었다. 혼합압밀에 의해, 혼합 분말의 탭 벌크밀도는 0.55g/cm³가 되었다. 이 가압 성형용의 혼합 분말을 실시예 1과 마찬가지로 소결하였다.
- [0149] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 73.3, 채도 a*는 -0.1, b*는 0.0이었다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 2.0μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 88%, 또한 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 99%, 진원도는 0.68이었다. 불투명 석영유리의 밀도는, 2.19g/cm³, SCE 반사율은 75% 미만, 적외선 반사율은 63.3%, 밀도분포는 0.5%, 명도 L* 분포는 0.5%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 육안으로는 균일했지만, 충분한 백색을 띠고 있지 않았다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 3%였다. 도 7에 비교예 3에 있어서의 석영유리 단면의 광학현미경 사진(관찰 배율 1000배)을 나타낸다.
- [0150] (비교예 4)
- [0151] 99.99%의 순도를 갖는 용융 석영유리를, 최대입자직경이 50μm 이하 그리고 D₅₀이 7μm가 될 때까지 습식분쇄하고, 분쇄물에 물을 첨가해서 고형분 농도가 78중량%의 슬러리를 조정하고, 경질 석고형을 이용해서 주입 성형에 의해 성형품을 얻었다. 이 성형품을 150℃에서 100시간 건조시키고, 1400℃에서 1시간 가열한 후, 냉각시켰다.
- [0152] 얻어진 불투명 석영유리에 있어서, L*a*b* 표시계의 명도 L*는 80.0, 채도 a*는 -0.2, b*는 0.4였다. 기공의 구멍 직경 분포에 있어서의 D₅₀은 6.7μm, 구멍 직경이 5μm 이하인 기공의 비율은 36%, 또한 구멍 직경이 15μm 이하인 기공의 비율은 92%, 진원도는 0.66이었다. 불투명 석영유리의 밀도는, 2.18g/cm³, SCE 반사율은 75% 미만, 적외선 반사율은 68.5%, 밀도분포는 1.0%, 명도 L* 분포는 1.0%였다. 이 불투명 석영유리는, 색 얼룩이 없고, 육안으로는 균일했지만, 충분한 백색을 띠고 있지 않았다. 현미경 화상에 있어서의 기공의 면적률은 15%였다.

표 1

	실리카 재료의 배합비(질량%)				실리카 재료 에의 SiO ₂ 의 첨가량 (질량%)	멤 벌크밀도 (g/cm ³)
	미립 실리카	합성 실리카	구형 실리카 A	구형 실리카 B		
	BET 직경: 32 nm	D ₅₀ : 80 μm	D ₅₀ : 10 μm	D ₅₀ : 20 μm		
실시예 1	37	63	0	0	0.3	0.70
실시예 2	35	55	10	0	0.3	0.70
실시예 3	37	57	0	6	0.3	0.70
실시예 4	30	0	70	0	0.3	0.82
실시예 5	30	0	0	70	0.3	0.83
실시예 6	34	33	33	0	0.3	0.74
실시예 7	34	33	0	33	0.3	0.75
실시예 8	37	63	0	0	0	0.71
실시예 9	30	0	70	0	0	0.83
실시예 10	34	33	33	0	0	0.75
비교예 1	0	100	0	0	0.3	1.20
비교예 2	100	0	0	0	0	0.06
비교예 3	60	40	0	0	0.3	0.55
비교예 4	용융석영유리를 습식분쇄하고, 물을 가해서 고형분 농도가 78중량%인 슬러리를 조정하였다.					

[0153]

표 2

	명도·채도			구멍 직경 분포			기공의 진원도
	L*	a*	b*	D ₅₀ (μm)	$\leq 5 \mu\text{m}$ (%)	$\leq 15 \mu\text{m}$ (%)	
실시예 1	90.2	-0.1	1.8	7.5	32	85	0.58
실시예 2	90.5	-0.1	1.9	8.1	29	77	0.61
실시예 3	90.4	-0.1	1.3	6.7	39	77	0.58
실시예 4	93.0	0.2	1.0	11.2	17	69	0.56
실시예 5	89.5	-0.7	2.6	16.5	7	43	0.57
실시예 6	88.9	-0.4	1.9	14.6	16	51	0.57
실시예 7	89.4	-1.0	2.0	15.2	10	50	0.54
실시예 8	89.5	0.1	0.6	7.0	35	83	0.56
실시예 9	92.3	0.1	0.5	10.7	18	71	0.57
실시예 10	88.5	0.1	0.5	16.1	9	48	0.55
비교예 1	성형체를 얻을 수 없어, 분말인 채로 있었다.						
비교예 2	얻어진 소결체는 다수의 크랙이 들어가 평가될 수 없었다.						
비교예 3	73.3	-0.1	0.0	2.0	88	99	0.68
비교예 4	80.0	-0.2	0.4	6.7	36	92	0.66

[0154]

표 3

	밀도 (g/cm^3)	SCE 반사율 (%)	적외선 반사율 (%)	밀도 분포 (%)	명도 L* 분포 (%)	색 얼룩, 크랙	기공의 면적률 (%)
실시예 1	2.15	75 이상	80.6	1.5	1.5	없음	36
실시예 2	2.15	75 이상	81.2	1.5	1.2	없음	27
실시예 3	2.16	75 이상	80.9	1.5	1.3	없음	21
실시예 4	2.16	75 이상	85.0	1.5	1.5	없음	10.3
실시예 5	2.17	75 이상	78.5	1.5	1.5	없음	10.2
실시예 6	2.17	75 이상	78.0	1.5	1.3	없음	8.4
실시예 7	2.17	75 이상	78.3	1.5	1.2	없음	7.3
실시예 8	2.16	75 이상	79.4	1.7	1.8	없음	34
실시예 9	2.16	75 이상	84.6	1.6	1.7	없음	10.7
실시예 10	2.16	75 이상	78.5	1.6	1.8	없음	7.8
비교예 1	성형체를 얻을 수 없어, 분말인 채로 있었다.						
비교예 2	얻어진 소결체는 다수의 크랙이 들어가 평가될 수 없었다.						
비교예 3	2.19	75 미만	63.3	0.5	0.5	없음	3
비교예 4	2.18	75 미만	68.5	1.0	1.0	없음	15

[0155]

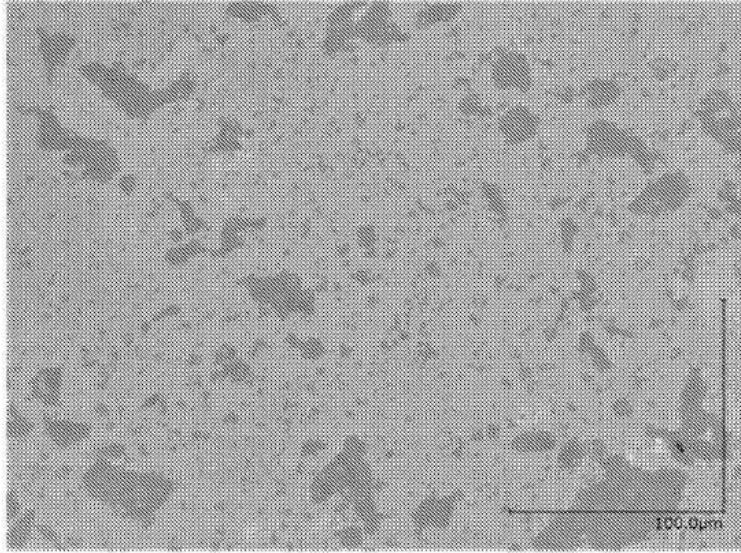
산업상 이용가능성

[0156]

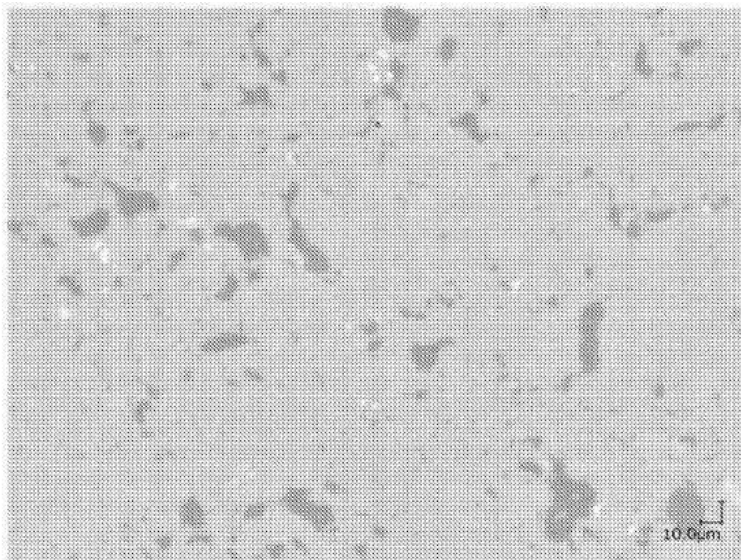
본 발명은, 불투명 석영유리에 관한 분야에 유용하다. 본 발명의 불투명 석영유리는, 충분한 열선반사성, 열선 차단성 및 차광성을 지니므로, 예를 들면 광학분석용의 석영유리 셀, 반도체 제조장치나 적외선 가열장치의 차광부재, 적외선 반사부재에 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명에 따르면, 충분한 열선반사성, 열선차단성 및 차광성을 지니고 그리고 균일성도 충분한 대형의 불투명 석영유리 잉곳을 생산성 양호하게 제공할 수도 있다.

도면

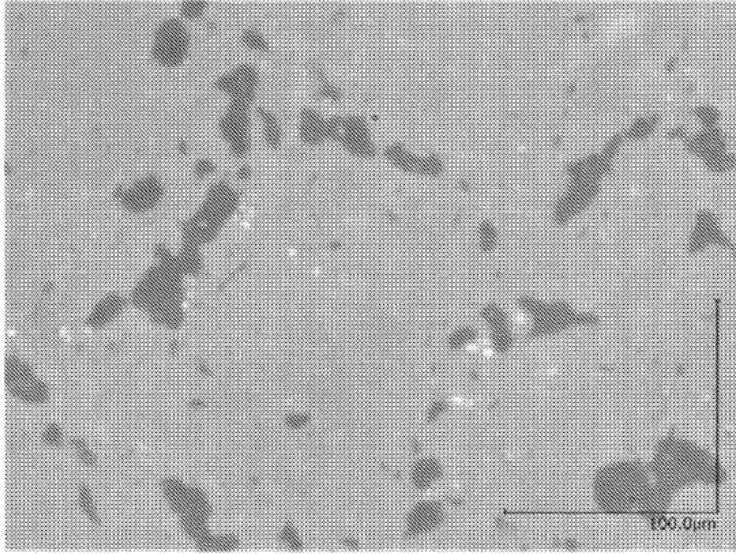
도면1



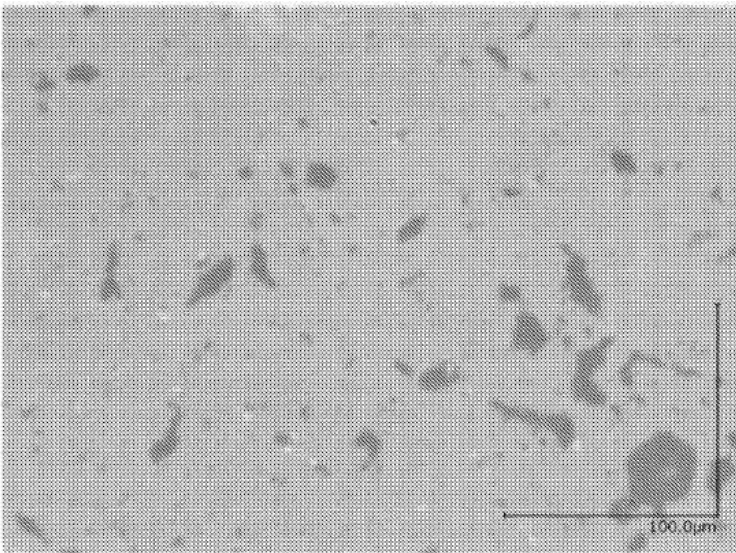
도면2



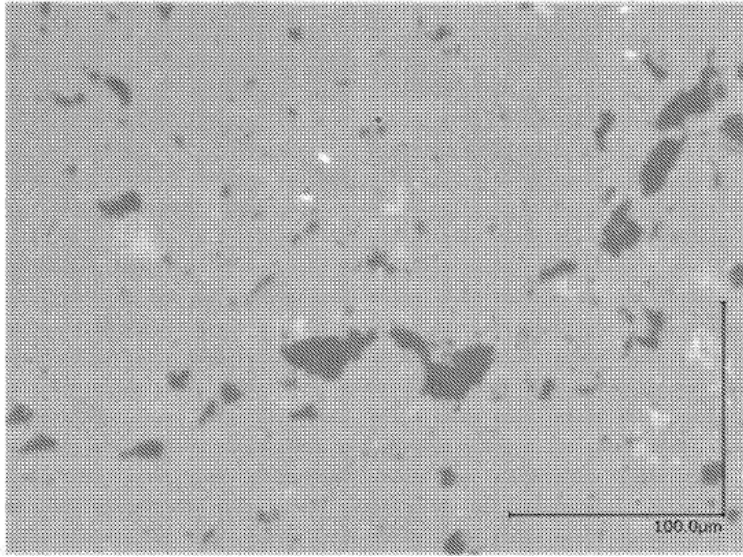
도면3



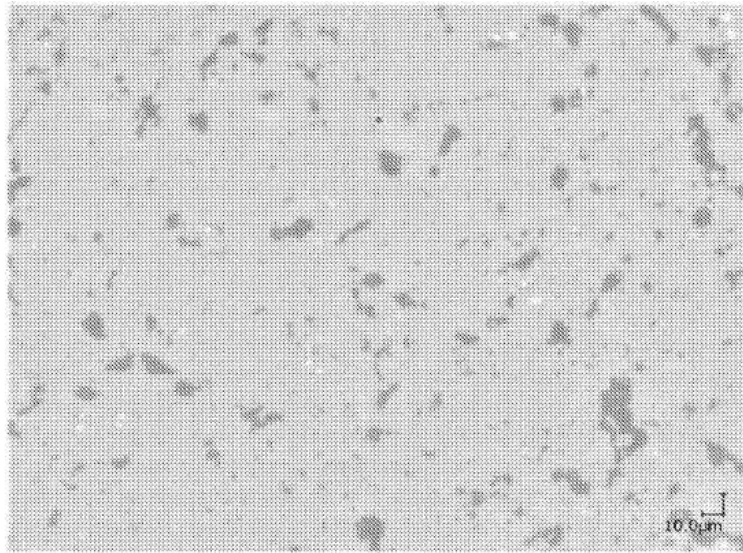
도면4



도면5



도면6



도면7

