

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 3 部門第 1 区分
 【発行日】平成 23 年 1 月 27 日 (2011.1.27)

【公表番号】特表 2008-510676 (P2008-510676A)
 【公表日】平成 20 年 4 月 10 日 (2008.4.10)
 【年通号数】公開・登録公報 2008-014
 【出願番号】特願 2007-528725 (P2007-528725)
 【国際特許分類】

C 0 3 C 17/04 (2006.01)

C 0 3 B 20/00 (2006.01)

【F I】

C 0 3 C 17/04 A

C 0 3 B 20/00 C

C 0 3 B 20/00 F

【誤訳訂正書】
 【提出日】平成 22 年 12 月 2 日 (2010.12.2)
 【誤訳訂正 1】
 【訂正対象書類名】特許請求の範囲
 【訂正対象項目名】全文
 【訂正方法】変更
 【訂正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

石英ガラスの基体 (30、41) の表面を、その光学的、物理的または化学的特性が前記基体 (30、41) の石英ガラスとは異なる二酸化珪素ガラス物質 (31、42) により少なくとも部分的に被覆することにより石英ガラスの被覆部材を製造する方法において、

非晶質二酸化珪素粒子を含むスリップが製造され、前記基体 (30、41) 表面に塗布されてスリップ層を形成し、

前記スリップ層が乾燥され、それにより前記乾燥した二酸化珪素スリップ層のクリストパライト量は 1 重量パーセント以下となり、次いで前記乾燥した二酸化珪素スリップ層がガラス化されることにより二酸化珪素ガラス物質 (31、42) を形成し、前記二酸化珪素ガラス物質が不透明または少なくとも部分的に不透明となり、

前記二酸化珪素粒子が 100 μm 以下の範囲の粒子サイズを有し、1 μm から 50 μm の範囲の粒子サイズを持つ二酸化珪素粒子が最大の体積割合を占め、

さらに前記二酸化珪素粒子が二酸化珪素出発粒状物の湿式粉碎により製造されることを特徴とする石英ガラスの被覆部材を製造する方法。

【請求項 2】

前記乾燥されたスリップ層が 1000 から 1600 までの範囲の温度に加熱されることによりガラス化されることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記乾燥されたスリップ層が水素雰囲気中でガラス化されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

前記乾燥されたスリップ層がバーナ炎によりガラス化されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記乾燥されたスリップ層がレーザによりガラス化されることを特徴とする請求項 1 ま

たは請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

前記二酸化珪素ガラス物質 (31、42) が基体 (30、41) の一部分の肥厚として形成されることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

イットリウム、アルミニウム、窒素、炭素またはそれらの化合物の形状の不純物が前記スリップに添加されることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記乾燥されたスリップ層が 1100 から 1400 までの範囲の温度に加熱されることによりガラス化されることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の方法。

【請求項 9】

その光学的、物理的または化学的特性が基体 (30、41) の石英ガラスとは異なる二酸化珪素ガラス物質により少なくとも部分的に被覆された表面を持つ石英ガラスの基体 (30、41) からなる石英ガラス部材において、前記ガラス物質 (31、42) が非晶質二酸化珪素粒子を含む乾燥したガラス化スリップ物質から調製されること、それにより前記乾燥した二酸化珪素スリップ層のクリストパライト量は 1 重量パーセント以下となり、それにより二酸化珪素ガラス物質 (31、42) が不透明または少なくとも部分的に不透明となり、またそれが基体 (30、41) に関して同種の特性を持つ材料からなることを特徴とする石英ガラス部材。

【請求項 10】

前記二酸化珪素ガラス物質 (31、42) が亀裂のない表面を持って、またツールを用いずに少なくとも 0.5 μm の平均表面粗さ Ra で形成されることを特徴とする請求項 9 記載の石英ガラス部材。

【請求項 11】

前記二酸化珪素ガラス物質 (31、42) の表面が少なくとも 1.0 μm の平均表面粗さ Ra を持つことを特徴とする請求項 10 記載の石英ガラス部材。

【請求項 12】

前記二酸化珪素ガラス物質 (42) が基体 (41) の肥厚部を有することを特徴とする請求項 9～11 のいずれか 1 項記載の石英ガラス部材。

【請求項 13】

前記二酸化珪素ガラス物質がイットリウム、アルミニウム、窒素、炭素またはそれらの化合物の形状の不純物を含むことを特徴とする請求項 9～12 のいずれか 1 項記載の石英ガラス部材。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】石英ガラスの被覆部材および前記部材の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、石英ガラスの基体からなる石英ガラス部材であって、その光学的、物理的または化学的特性が前記基体の石英ガラスとは異なるガラス物質により少なくとも部分的に被覆された表面を有する石英ガラス部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

また本発明は、石英ガラスの基体の表面を、その光学的、物理的または化学的特性が前記基体の石英ガラスとは異なる二酸化珪素ガラス物質により少なくとも部分的に被覆することにより、石英ガラスの被覆部材を製造する方法に関するものである。

【 0 0 0 3 】

さらに本発明は、二酸化珪素粒子および液体からスリップを生成し、型鑄造および乾燥により前記スリップから多孔性グリーン体を形成し、さらに焼結により前記グリーン体を完全または部分的に緻密化させることにより、石英ガラス部材を製造する方法に関するものである。

【 0 0 0 4 】

石英ガラスを特徴づけるのは、低い熱膨張率、広い波長範囲にわたる光学的透明度並びに高い化学的および温度的耐性である。石英ガラス部材は、多くの応用分野に対して、例えばランプ製造における被覆チューブ、電球、被覆板、ランプ用反射保持体、並びに紫外、赤外および可視スペクトル域の放射体、あるいは半導体製造における半導体部材を処理するための石英ガラスの反応装置、さらにジグ、鐘状物、るつぼ、保護シールド、あるいは管、棒、皿、フランジ、リングまたはブロック類などの簡略な石英ガラス部材として使用される。

【 0 0 0 5 】

特に半導体製造において使用される場合には、石英ガラス部材は高い熱応力および化学的侵食環境に曝される。そのような分野については、優れた断熱性、高い温度安定性または熱衝撃耐性、高い化学的耐性および非汚染性が重要である。そのような石英ガラス部材の耐用期間に対して、より高度の要求が増大している。

【 0 0 0 6 】

石英ガラス部材の耐用期間について留意すべきことは、エッチング耐性と近表面領域における無泡性である。例えば、半導体エッチング設備の石英ガラス反応器内にまず閉じ込められており、材料除去時による使用中に開放される泡には、反応器内で処理すべき半導体の汚染を惹起する傾向があり、それにより石英ガラス反応器の耐用期間を終らせる。石英ガラスと反応するフッ素含有プロセスガス、例えば CHF_3 または CF_4 も、エッチング除去により石英ガラス部材の耐用期間を短くし得る。

【 0 0 0 7 】

さらに半導体製造工程、例えばスパッタリングあるいは蒸着工程などでは、材料層が反応器内の全面、特に石英ガラス表面にも堆積するという問題がしばしば生じる。これらの材料層が剥離すれば、粒状物子問題をもたらす。そのような事態を避けるために、前記石英ガラス表面を時々クリーニングするが、それは通常はフッ素含有剤を用いたエッチングにより、特にフッ化水素酸により実施される。このクリーニング工程は時間を要するだけでなく、費用も高く、しかも石英ガラスを剥離するため、石英ガラス部材の肉厚が次第に減少することになる。したがって、その耐用期間も縮減される。そのような材料層が粗い表面に接着しやすいことが知られており、それにより所要のクリーニング回数を減らすと共に、極めて高価な石英ガラス部材の耐用期間を延長させることができる。必要な表面粗さは例えば研磨またはサンドブラストなどの機械的除去方法、あるいは特殊腐食液により獲得できる。但し、いずれの方法にも欠点がある。例えば、表面の機械的処理中に亀裂が生じて、それにより粒子に関する問題が発生する。

【 0 0 0 8 】

汚染を防止するために、特に半導体製造において合成石英ガラスの石英ガラス部材を使用することは合理的であるが、それは高価である。それに比べて費用の低い選択肢が特許文献 1 に記載されており、それも半導体製造用の石英ガラス部材および上記形式に基づく方法を開示している。それによれば、予め別の方法工程において製造された天然原料の石英ガラス部材上に、合成石英ガラス層が生成される。次に、蒸着バーナにおけるシリコン含有の出発化合物の火炎加水分解によって二酸化珪素粒子が生じるが、これらの粒子は前記部材の表面に蒸着し、そこで直ちにガラス化されて、透明で泡がなく、緻密かつ平滑な表面層を持つ合成石英ガラスを生成する。

【 0 0 0 9 】

この表面層は蒸着バーナと被覆すべき部材表面との間の相対運動により形成されるが、層成長はその際の蒸着速度および層数により影響される。

【 0 0 1 0 】

そのような蒸着方法による表面層の調製、特に均等な層厚の再現性のある調製は緩慢に進行するため、多大の設備および時間を要する。

【 0 0 1 1 】

スリップ鑄型法により製造された多孔性グリーン体から平滑な透明表面層を製造するための別の方法が、特許文献 2 に記載されている。99.9 パーセントの二酸化珪素という化学純度を有する二酸化珪素粒子の水性懸濁液が調製され、プラスタ型に注入される。得られた多孔性グリーン体の表面が酸水素火炎により局部的に加熱されて 1650 から 2200 までの高温に到達するため、不透明な多孔性基礎材料が近表面領域においておよそ 0.5 mm 厚さの透明な石英ガラスへ転化する (= ガラス化)。

【 0 0 1 2 】

しかし、公知の方法では 2 mm 以上の層厚は得られないことが判明している。確証的に、ガラス化した透明な表面層は断熱体として機能し、その下に位置する層の十分な加熱を困難にする。この問題は火炎温度を上げることによって解決できない、なぜならば、それにより部材の塑性変形および気体状一酸化シリコン (SiO) の蒸散が生じるからである。

【特許文献 1】独国特許第 698,06,628 T2 号

【特許文献 2】独国特許第 44,40,104 C2 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 3 】

したがって、本発明の目的は特に半導体製造における石英ガラスの安価な部材を提供することであり、前記部材は高純度および高いエッチング耐性 (つまり長寿命) を特徴とすると共に、粒子問題を惹起しない。

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明の別の目的は、比較的低コストで、また再現性のある方法により、かつあらゆる所望の厚さおよび形状で製造できると共に、特に半導体製造においてその具体的設計に応じて種々の機能を発揮できる二酸化珪素ガラス物質を石英ガラス部材上に生成するための方法を提供することである。

【 0 0 1 5 】

方法に関しては、上記方法を前提とする目的は本発明にしたがって、すなわち非晶質二酸化珪素粒子を含むスリップが生成され、基体表面に塗布されてスリップ層を形成し、このスリップ層が乾燥およびガラス化されて二酸化珪素ガラス物質を生成することにより達成される。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 6 】

本発明に基づく方法では、石英ガラス基体の被覆は、スリップ経路により生成される。二酸化珪素ガラス物質は、スリップ法により調製される二酸化珪素により完全に、あるいは少なくとも実質的に形成される。特別な技術的挑戦は、層体積が収縮するにも拘わらず基体の石英ガラスが屈することなく、乾燥またはガラス化中にスリップ層の破碎を阻止できることである。

【 0 0 1 7 】

この際にまず生成されるのが、水性、均質、安定性でかつ鑄型可能なスリップ、つまり非晶質二酸化珪素粒子を含むスリップである。スリップ物質は「スリップ層」として基体に塗布され、次いで乾燥およびガラス化される。相互作用のために、既に非晶質二酸化珪素粒子がペースト状で乾燥状態のスリップ層を安定させ、さらに焼結作用を促進するが、それにより比較的低温度での乾燥スリップ層の焼結が行われて、緻密かつ亀裂のない二酸化珪素ガラス物質が生成される。

【 0 0 1 8 】

二酸化珪素粒子は、上記の特許文献 2 において記載されたように、合成製造された二酸

化珪素あるいは特許文献2のように天然の精製原料からなる。

【0019】

二酸化珪素粒子の粒子サイズおよび分布は、スリップの流動特性、スリップ層の乾燥収縮、および生じる二酸化珪素ガラス物質の表面粗さに影響を及ぼす。例えば、かなり粗い二酸化珪素粒子の使用により、二酸化珪素ガラス物質の固有粘度または偽可塑性を改善し、乾燥収縮を低減し、さらに表面粗さを増すことができる。

【0020】

スリップ層は、常温での水分除去、加熱あるいは凍結乾燥により乾燥される。乾燥後に、スリップ層が高温に熱せられて、二酸化珪素粒子の焼結が行われるが、それにより不透明、部分的に不透明、部分的に透明、あるいは完全に透明な二酸化珪素の緻密で亀裂のないガラス物質が生成され、それは基体の全表面またはその一部を被覆する。二酸化珪素ガラス物質は平坦層の形状に構成される、あるいは部材の機能部分を構成する形状、例えば肥厚材またはビーズとしての形状をなす。

【0021】

基体は、合成製造された、あるいは天然に得られる原料からなる石英ガラス体である。基体の石英ガラスは、透明または不透明のいずれでもよい（半透明）。

【0022】

好ましくは二酸化珪素粒子はガラス物質の生成に使用されるが、粒子サイズは500 μm以下、好ましくは100 μm以下とされ、1 μmから50 μmまでの粒子サイズを持つ二酸化珪素粒子が最大の体積比を占める。

【0023】

この大きさの二酸化珪素粒子は、有利な焼結特性および比較的に低い乾燥収縮を示す。そのようなスリップの場合には、スリップ層が亀裂を生じることなく特に容易に乾燥およびガラス化できることが確認されている。その理由は適度に小さい乾燥収縮と二酸化珪素粒子相互の作用によると思われるが、それは分子二酸化珪素結合を生成すると共に、乾燥および焼結を促進する。

【0024】

これは、スリップの水相の極性および二酸化珪素粒子が二酸化珪素出発粒状物の湿式粉碎により調製される手順により促進される。

【0025】

この場合に所望の粒子サイズ分布は水性スリップの均等化工程により調整される、つまり例えば200 μmから5000 μmまでの直径を持つ比較的粗い粒状物からなる二酸化珪素粒子は、それらの緻密度に応じて均等化工程中に粉碎される。湿式粉碎中に、相互作用によりスリップ中で上記の結合を既に形成している粒子を含むあらゆるサイズの二酸化珪素粒子がスリップ中に形成されるが、それによりスリップ層の安定が増す。

【0026】

乾燥した二酸化珪素スリップ層のクリストバライト量は1重量パーセント以下とすべきであり、そうでないならば、スリップ層のガラス化中に結晶化プロセスが生じ得るのであり、それは部材の費消を惹起する恐れがある。

【0027】

基体表面の粗化により、スリップ層およびそれからガラス化により得られた緻密な二酸化珪素ガラス物質のいずれの粘着性も向上する。粗化は機械的に（研磨またはサンドブラスト）または化学的に（エッチング）実施され、また表面は少なくとも0.5 μmの平均表面粗さR_aを持つべきである。

【0028】

スリップを塗布するために適している既知の工程技術としては、例えば噴霧、静電式噴霧、フラッキング、フリンギング、浸漬、圧縮、抽出および剥離（ドクターブレード法）あるいはスプレディングが挙げられる。

【0029】

さらにガラス化中の亀裂発生リスクは、適切な温度管理により低減できる。乾燥したス

リップ層は、好ましくは1000 から1600 まで、より好ましくは1100 から1400 までの最大温度でガラス化されるが、これは上記の方法に比べて低い。

【0030】

低い最大温度により、ガラス化中のスリップ層の外周領域の早期の緻密化が阻止される。早期の緻密化はその断熱作用のためにガラス化前面の以後の進行を阻止するが、それにより完全なガラス化または厚いガラス化層の生成が阻害される。

【0031】

前記方法の特に好ましい形態では、乾燥したスリップ層は水素雰囲気中でガラス化される。

石英ガラス内での高い拡散速度のゆえに、水素は特に熱転移に適している。優れた伝熱性により、表面を支配する高温と二酸化珪素ガラス物質の内部つまり未だガラス化されていない乾燥した多孔性スリップ層を支配する低温との間に、できるかぎり平坦な温度勾配がもたらされる。ガラス化温度が低い場合でも、これにより外部から内部への溶融前面の進行が確保され、そのためスリップ層の内側部分もガラス化される。このために十分な水素含量は、少なくとも70%である。したがって、前記方法は特に数ミリメートルの範囲までの層厚を持つ完全に透明な二酸化珪素ガラス物質の生成に有利である。水素とは別に、ガラス化中の雰囲気は例えば窒素も、好ましくはヘリウムを含むことができる。

【0032】

必要な安全措置については、水素中のガラス化プロセスは比較的に高価である。不透明な、またはあまり厚くない透明な二酸化珪素ガラス物質が妥当な適用分野の場合には、乾燥したスリップ層は空気中でガラス化することができる。空気中のガラス化では、通常は不透明な二酸化珪素ガラス物質が生成される。しかし、その基体自身が透明な石英ガラスからなるという条件において、スリップ層は空気中でガラス化されておよそ4mmまでの層厚を持つ透明層となり得ることが判明している。空気中のガラス化にはいかなる特別な安全措置も不要であり、かつ低コストである。

【0033】

炉内ガラス化の代案として有効性が実証されているのが、乾燥したスリップ層をバーナ炎によりガラス化する方法である。

【0034】

この代案的方法では、亀裂のない火炎研磨面が生成され、熱作用は短時間のみ行われ、またガラス化すべき二酸化珪素スリップ層で覆われた領域に限定されるため、塑性変形は実質的に回避することができる。

【0035】

レーザーによるガラス化の場合にも、同等の有利な効果が得られる(CO₂レーザーなど)。

驚くべきことに、レーザーによりガラス化された表面はバーナ炎によりガラス化された表面に比べて泡の少ないことが、判明している。これは、酸素や水素などの標準的なバーナガスは、石英ガラスに水または水酸基を生成および含有するが、「レーザーガラス化」中には存在しない、あるいは少量しか存在しないという事実により、説明することができる。これにより、小粒子生成に加えて、前記部材のエッチング耐性の顕著な向上をもたらす。

二酸化珪素ガラス物質の特に大きな厚さを要する場合には、本発明に基づく方法の実施により層を数回連続して強化できる。この代案的方法は、例えば二酸化珪素ガラス物質が基体の部分的な肥厚として形成される時に、有利に使用される。

【0036】

基体の部分的な肥厚は、多くの機能を果たすことができる。例えば、それは円筒形基体において係合片との接触時の装着または密閉用の包囲ビードとして使用できる、あるいはそれは所定の最終形状、例えば球面研磨部またはフランジが機械的に形成される棒状または管状の基体の末端肥厚として構成できる。

【0037】

さらに、リチウム、アルミニウム、窒素、炭素またはそれらの化合物の形式の不純

物をスリップに加えることは、有効であることが判明している。

【0038】

この代案的方法では、石英ガラスにおいて特定の作用、例えば着色作用またはガラス構造強化作用をなす1つまたはいくつかの不純物が二酸化珪素ガラス物質に導入される。例えば、ガラス物質の石英ガラスにアルミニウムを付加すれば Al_2O_3 を形成するが、それが石英ガラスのエッチング耐性を高めることにより、石英ガラス部材の耐用期間が延長される。窒化物あるいは炭化物の形で組み込まれている窒素または炭素を石英ガラス中に付加すれば、ガラス構造が強化される、またエッチング耐性の向上も同様の効果を発揮する。シラザンまたはシロキサンなどの適切な出発物質は特に均等にスリップ中に配分されるため、ガラス物質の石英ガラスの同質的ドーピングがもたらされる。前記部材の乾燥エッチング耐性に関する特に有利な効果は、 Y_2O_3 として石英ガラス内に存在するイットリウムの添加により達成される。

【0039】

このように調製された二酸化珪素ガラス物質は、石英ガラスへの高い付着性を特徴とするものであり、ガラス化温度または不純物の添加などの工程を単に変えることにより、その特性を容易に変更することができ、さらに多くの特定の応用に対して適合できる。半導体製造における使用のための適切な構成について、以下により詳細に説明を行う。

【0040】

したがって、上記の目的は冒頭で2番目に述べた方法から始まる本発明に基づいて、すなわち、二酸化珪素粒子は非晶質であり、液中二酸化珪素出発粒状物の湿式粉碎により調製され、鑄型工程中に $500\mu m$ 以下の範囲の粒子サイズを有しており、二酸化珪素粒子は最大体積部分を占める $1\mu m$ から $50\mu m$ までの範囲の粒子サイズを持ち、さらにグリーン体が水素含有雰囲気内での加熱により緻密化されることにより、達成される。

【0041】

本発明に基づく方法のこの実施例が採用されるのは、特に大きな厚さを持つ透明な「二酸化珪素ガラス物質」が必要とされる場合であり、それは極端な場合には石英ガラス部材の肉厚全体を包囲する。最後に述べた事例では、それは孔のない、あるいは孔がほとんどなく、スリップ鑄型法で得られたグリーン体のガラス化により得られる物体からなる。グリーン体の完全な融解を避けるべき場合には、公知の方法を用いて、不透明で有孔の焼結品のみが高いガラス化温度においてもそのようなグリーン体から容易に得られる。極めて高い温度を用いた場合でも、上記のように、透明な薄い表面層が不透明なグリーン体上に得られることになる。

【0042】

極めて厚いガラス化された透明層を形成するためには、スリップの出発材料とガラス化条件の双方に対して高度の要求が課せられることが判明している。これらの要求事項について、以下に説明を行う。

【0043】

1. 一方で、グリーン体の形成は、本発明に基づいてスリップ液中の二酸化珪素出発粒状物の湿式粉碎により調製されて非晶質二酸化珪素粒子が存在し、またその粒子サイズが $500\mu m$ 以下の範囲にあり、 $1\mu m$ から $50\mu m$ までの範囲のサイズを持つ粒子を含む二酸化珪素粒子が最大体積割合を占めるスリップの使用を要する。

【0044】

既に上述したように、この範囲の二酸化珪素粒子は有利な焼結特性を示す。そのようなスリップにおいては、乾燥およびガラス化は亀裂を生じることなく特に容易に行われることが判明しているが、それは低い乾燥収縮と二酸化珪素粒子間の相互作用によるものであり、それにより液相では分子二酸化珪素結合すら形成し、それらはグリーン体中で「凍結」して乾燥および焼結を促進する。

【0045】

二酸化珪素粒子は、特許文献2に記載されたように、合成調製された二酸化珪素または純化された天然産生原料からなる。

【 0 0 4 6 】

2. 本発明の方法では、ガラス化は水素を含む雰囲気内でグリーン体を加熱する還元条件下で実施される。グリーン体はこのプロセスにおいて温度硬化され、少なくとも表面は二酸化珪素ガラス物質の形状で完全にガラス化される。石英ガラス内での高い拡散速度のゆえに、水素は表面を支配する高温とグリーン体内部を支配する低温との間の焼結中の迅速な温度補正を保証する。その結果としての特に小さな温度勾配により、表面領域（完全な緻密焼結は未だ行われていない）における比較的低い最大温度にも拘わらず、外部から内部への溶解前面の進行が促進される。

【 0 0 4 7 】

10 mmまでの層厚を持つ層の完全な無孔ガラス化がこの方法により可能であることが、確認されている。焼結中の晶出を避けるべき場合には、出発材料のクリストバライト含量は1重量パーセント以下（グリーン体の乾燥物質基準）とすべきである。

【 0 0 4 8 】

好ましくは、非晶質二酸化珪素粒子は鋳型工程中に50 μm 以下の粒子サイズを有する。小粒子を特徴づけるのは高い焼結作用であり、層の完全なガラス化を促進する。

【 0 0 4 9 】

理想的には、焼結は純粋な水素雰囲気中で行われる。特に安全上の理由（爆発の恐れ）から、水素含量は焼結中には少なくとも70体積%とされる。

【 0 0 5 0 】

水素とは別に、雰囲気はガラス化中に例えば窒素および好ましくはヘリウムを含むことができる。水素含量は、少なくとも70%で十分である。

【 0 0 5 1 】

ガラス化温度は1700 以下、好ましくは1400 以下であり、近表面領域の「緻密焼結」を生じないため、「断熱層」として作用するガラス化層の早期形成が起こらない。低い焼結温度は、上記の出発材料および水素含有焼結雰囲気による低温度勾配により達成される。

【 0 0 5 2 】

石英ガラス部材については、上記の石英ガラス部材から始まる上記の目的は、本発明にしたがってガラス物質が非晶質二酸化珪素粒子を含む乾燥したガラス化スリップ体から調製されることにより、達成される。

【 0 0 5 3 】

そのような二酸化珪素ガラス物質は二酸化珪素粒子を含むスリップ体を基体表面に塗布し、次に本発明の方法について既に詳細に説明したように、スリップ体を乾燥およびガラス化することにより得られる。二酸化珪素ガラス物質は完全に、または大半が二酸化珪素からなり、それはスリップ法により調製されかつ塗布されて、部材表面を完全に、または部分的に被覆する。それは部材表面上に平坦層を形成して、部材の形状を決定し、それにより例えばフランジまたは基礎部材として機能する肥厚部またはビードなどの部材の機能成分を生成する。平坦かつ緻密な表面が必要であれば、そのような表面は、好ましくは先端熱加工により得られる。

【 0 0 5 4 】

このように製造された二酸化珪素ガラス物質の表面は、バーナ炎による、あるいは炉内でのガラス化による溶解流における何らのツールを要さずに得られるのであり、少なくとも亀裂のないことを特徴とし、化学的または機械的に、例えば粉碎、研磨あるいはブラストにより加工できる。

【 0 0 5 5 】

しかし、二酸化珪素ガラス物質は好ましくは亀裂がなく、またツールを用いずに形成された表面を有し、その平均表面粗さ R_a は少なくとも0.5 μm である。

【 0 0 5 6 】

ガラス化後に、二酸化珪素ガラス物質の表面はあまり平滑ではない。逆に、それはむしろ一定の表面粗さを特徴とする。この表面粗さは、ガラス物質を生成するための二酸化珪

素粒子を含むスリッパの使用を前提とする本発明に基づく方法による製造から達成される。スリッパに含まれる非晶質二酸化珪素粒子のサイズおよびサイズ分布に応じて、粗化エッチング工程または機械的な表面処理などの以後の措置を要することなく、表面粗さがガラス化後に自動的に得られる。

【発明の効果】

【0057】

本発明の部材表面の「自然な」粗さは半導体製造での使用の前提であり、それは材料層の付着性を向上させ、それにより半導体製造における前記部材の使用中の小粒子負荷に寄与する。さらに、前記部材によりクリーニング周期が長くなり、耐用期間を延長することができる。

【0058】

表面粗さ R_a の定義は、EN ISO 4287 並びに測定条件は EN ISO 4288（これは非周期的表面形状に適用される）に基づく。二酸化珪素ガラス物質の平均表面粗さ R_a は少なくとも $0.5 \mu m$ 、好ましくは少なくとも $1.0 \mu m$ とされる。

【0059】

有利なのが判明しているのは、二酸化珪素ガラス物質が基体に関して同種の特性を持つ材料からなる場合である。

【0060】

「同種の特性を持つ材料」とは、ここではガラス物質および基体の二酸化珪素含量が多くとも互いに3重量%以上異ならないこと、またガラス物質あるいは基体の石英ガラス中の不純物の存在により、それらが同様に両方の膨張係数に影響を及ぼす、ことと理解される。これにより、基体に対するガラス物質の特に高い付着性と特に本部材の高い熱衝撃耐性が達成される。

【0061】

二酸化珪素ガラス物質は、不透明、部分的に不透明、透明あるいは完全透明とすることができる。

【0062】

二酸化珪素ガラス物質の完全透明性が好ましいのは、高密度、無孔性、および高いエッチング耐性を強調する場合である。

【0063】

逆に不透明または少なくとも部分的に不透明な二酸化珪素ガラス物質を持つ本発明に基づく石英ガラス部材の実施例が好ましいのは、二酸化珪素ガラス物質が断熱材として機能すべき場合である。不透明な二酸化珪素ガラス物質は通常は白色であり、赤外線を反射するため、大きな断熱作用を発揮する。

【0064】

本発明の部材のさらに好ましい実施例において、二酸化珪素ガラス物質は基体の肥厚部を形成する。

【0065】

肥厚部は、例えばビードまたは円筒基体の末端部として形成される。製造による直接的形状または仕上げ工程後において、それは例えば部材を装着するための機能を付与される。

【0066】

石英ガラス部材の所望の使用に応じて、二酸化珪素ガラス物質はイットリウム、アルミニウム、窒素、炭素、またはそれらの化合物の形状の不純物を含むことが有利である。ここで参照すべきは、本発明に基づく方法に関して述べた上記の説明事項である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0067】

本発明は、ここで実施例および図面に関して以下に詳細に説明される。

【実施例1】

【0068】

〔 1 . 石英ガラスの基体上へのスリップ層の調製 〕

均質な基礎スリップを調製する。10 kgの基礎スリップの1バッチ（二酸化珪素水性スリップ）に対して、粒状物サイズが250 μm から650 μm の範囲にある天然原料の非晶質石英ガラス粒状物8.2 kgを伝導度3 μS に満たない純水1.8 kgと共に、石英ガラスによりライニングされ、およそ20リットルの容量を持つドラム型ミル内で混合した。石英ガラス粒状物は、予め高温塩素化法により純化した。クリストバライト含量が、1重量%以下となるように留意した。

【 0 0 6 9 】

この混合物をローラブロック上の石英ガラスの研磨球により3日間23 rpmで粉碎して、固体含量79%の均質な基礎スリップを得た。粉碎工程中に、pHは二酸化珪素溶解のためにおよそ4に低下した。

【 0 0 7 0 】

さらに、得られた均質基礎スリップに粒状物サイズがおよそ5 μm の非晶質石英ガラス粒状物を添加して、84重量%の固体含量を得た。この混合物を、ドラム型ミル内で25 rpmの速度で12時間均質化した。得られたスリップは、84重量%の固体含量および密度2.0 g / cm^3 を有した。スリップ14中の石英ガラス粒状物の粉碎後に得られた二酸化珪素粒子は、およそ8 μm の D_{50} 値およびおよそ40 μm の D_{90} 値を特徴とする粒子サイズ分布を示した。

【 0 0 7 1 】

単一ウェファ・ホルダ用の外径300を持つ環状石英ガラス・フランジを、スリップ中に数秒間浸漬したが、その表面は予め化学エッチング（強冷凍）により2 μm の平均表面粗さRaに調整済みであった。

【 0 0 7 2 】

それにより、厚さおよそ0.35 mmの均質な閉じたスリップ層が石英ガラス・フランジ上に形成された。このスリップ層を常温でまずおよそ5時間乾燥し、次にIR照射装置により空気中で乾燥させた。乾燥したスリップ層には亀裂がなく、その平均厚さはおよそ0.3 mm以下であった。

【 0 0 7 3 】

使用されたスリップは、好ましくは石英ガラス・フランジに対するこの平坦塗布に関して膨張性である。「ダイラタンシ」と呼ばれるスリップの流動特性は、その粘度が剪断速度につれて増加することにより自明である。これは、剪断力の排除後つまり石英ガラス部材に対してスリップ層としてスリップを塗布した後に、粘度が減少する効果を有するが、それにより均一な厚さのスリップ層の形成が促進される。

【 実施例 2 】

【 0 0 7 4 】

実施例1に関する上記の説明にしたがって、基礎スリップを調製した。さらに粒状物サイズが5 μm の非晶質二酸化珪素粒状物を添加する代わりに、粒状物サイズがおよそ40 μm の非晶質二酸化珪素粒状物を添加して84重量%の固体含量を得た。この混合物を、ドラム型ミル内で25 rpmの速度で12時間均質化した。得られたスリップは、84重量%の固体含量および密度2.0 g / cm^3 を有した。石英ガラス粒状物の粉碎後に得られたスリップ14中の二酸化珪素粒子は、およそ14 μm の D_{50} 値およびおよそ40 μm の D_{90} 値を特徴とする粒子サイズ分布を示した。

【 0 0 7 5 】

非晶質二酸化珪素粒子とは別に、スリップは二酸化珪素粒子の形成のための前駆部材を含むことができる。それは、二酸化珪素を製造するためのゾル・ゲル法において使用される加水分解可能なシリコン化合物である。それらの加水分解により、そのような前駆部材はスリップ層内で分子結合を形成し、固化をもたらし、それにより焼結を促進する。しかし、他方では、それらは高濃度において顕著な乾燥収縮を惹起して亀裂発生に加担するため、スリップ中のそのような前駆部材の割合が限定される。

【 0 0 7 6 】

スリップでは、その表面が化学エッチング（強冷凍）により予め $2\text{ }\mu\text{m}$ の平均表面粗さ R_a に調整済みの石英ガラス管の一端を、およそ 3 cm の深さまで数秒間浸漬した。この石英ガラス管端には、厚さおよそ 0.4 mm の閉じたスリップ層が非再現性短時間浸漬プロセスにより形成された。このスリップ層を、常温でおよそ 10 分間乾燥させた。石英ガラス管端におよそ 15 mm の平均厚さを持つビード形状肥厚の形のスリップ物質が形成されるまで、浸漬および乾燥工程を幾度も反復した。肥厚部を、次に空气中で乾燥した。

【0077】

使用されたスリップは、石英ガラス管に対するこのゾーンの塗布において、好ましくは偽塑性である。「偽塑性」と呼ばれるスリップの流動特性は、その粘度が剪断速度につれて低下することにより自明である。これは、剪断力の排除後つまりスリップを塗布した後に、粘度が増加する効果を有するが、それによりビード状スリップ層の形成が促進される。

【実施例3】

【0078】

[2. スリップ層のガラス化]

実施例1にしたがって製造し、乾燥させ、さらに石英ガラス・フランジ上に調製したスリップ層を、焼結炉内の純粋な水素雰囲気中で、図2に示された加熱グラフに基づいてガラス化した。

【0079】

前記加熱グラフは、スリップ層が常温から1時間以内に 1000 の下方加熱温度まで加熱される初期急峻な加熱勾配からなる。スリップ層は下方加熱温度で1時間維持された後に、第2の平坦な加熱勾配を経て 1400 の上方加熱温度まで4時間加熱される。この実施例では、上方加熱温度での保持時間は2時間である。スリップ層は完全にガラス化され、この工程後は透明で泡が存在しない。

以後の冷却は炉の水素中で毎分 15 に制御された冷却速度により 500 の温度まで実施され、次に閉鎖炉中で自由冷却が行われる。

【0080】

図3には、このように被覆された石英ガラス・フランジの概略断面が示されている。フランジは透明な石英ガラスの環状基体30からなるが、それは亀裂のない透明な二酸化珪素層31により全面が囲まれており、図示上の理由から図3では厚さが誇張的に描かれている。中心軸は、図面参照番号32により表されている。

【0081】

石英ガラス・フランジ基体30上の二酸化珪素層31は、およそ 0.2 mm の平均層厚を有する。その特徴は、石英ガラスに相当する密度および高い熱衝撃耐性にある。焼結炉内での最終処理により、それはおよそ $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の平均「自然」表面粗さ（ R_a ）を持つ無亀裂表面を有するが、それは専用の、つまり二酸化珪素粒状物を含むスリップを用いるその製造により、その他の仕上げを要せずして得られる。材料層は特別に堅固なやり方で表面に付着するため、公知の石英ガラス・フランジに比べてクリーニング周期を延長できるのであり、したがって耐用期間が長くなる。

【実施例4】

【0082】

厚さおよそ 0.35 mm の均一で閉じたスリップ層を、実施例1に記載したように、石英ガラス・フランジ上に形成して乾燥させた。次いでスリップ層を炭酸ガス・レーザによりガラス化した。その際にレーザ光線径は光学装置によりおよそ 5 mm に拡大し、またレーザ光線をガラス化すべき表面上でラスター状に毎分 500 mm の並進速度で案内した。レーザ出口と表面との距離は、 300 mm で一定に保持した。

【0083】

これにより、亀裂のない透明な二酸化珪素層が得られたが、それは特に低い泡含量に優れており、その他の特長および品質は図3に関して述べた層31に相当する。

【0084】

【実施例 5】

実施例 1 に基づいて製造および乾燥された石英ガラス管端のビード状肥厚スリップ層を、酸水素パーナによりガラス化した。さらに、完全に透明で火炎研磨された緻密な表面が得られるまで、肥厚部を長時間加熱した。

【0085】

図 4 は、石英ガラスの得られた半製品 40 の断面図である。この半製品 40 は、石英ガラスの球面研磨部を製造するために役立つ。そのために、外径 25 mm および肉厚 2 mm を有する石英ガラス管 41 の端に、15 mm の最大厚さを持つ二酸化珪素のガラス化された肥厚部 42 を設けたが、それは上記のように二酸化珪素スリップ層を用いて製造した。次に肥厚部 42 を機械的に加工して、火炎研磨した。それは、亀裂のないこと、および石英ガラスに匹敵する高密度という点で優れている。

【実施例 6】**【0086】**

別の実施例において、浸漬により 250 重量 ppm の水酸基含量を有する合成製造された透明な石英ガラス棒上にスリップ層を形成し、実施例 1 に記載したように乾燥させた。乾燥後のスリップ層厚は 0.3 mm であった。ガラス化は炉内において空気中で行い、加熱条件は図 2 に示され、かつ実施例 3 に関して述べたものに前記するが、最大温度 400 °C での 2 時間にわたる保持時間を除外したことが異なる。冷却は、前記温度到達直後に開始した。

【0087】

驚くべきことに、得られたガラス化二酸化珪素ガラス物質は完全に透明であり、また平均厚さ 0.2 mm および 1.2 μm の平均粗さ Ra を有していた。

【実施例 7】**【0088】**

実施例 6 にしたがって石英ガラス棒上に形成された乾燥スリップ層をガラス化のために焼結炉に装入して、空気中でガラス化した。

【0089】

加熱条件は図 2 に示され、かつ実施例 3 に関して述べたものに前記するが、最大温度が 400 °C ではなく、1050 °C であることが異なる。この温度で、被覆した石英ガラス棒を 2 時間保持した後に、冷却した。

【0090】

スリップ層をこの温度処理により完全に焼結および固化したところ、得られた二酸化珪素ガラス物質はおよそ 2.15 g/cm^3 の高密度を示したが、実質的には尚も不透明であった。この不透明さを実証するのは、直接的スペクトル透過が 190 nm から 2650 nm までの波長範囲において 10 % 以下ということである。

【実施例 8】**【0091】**

二酸化珪素 95 重量% および Y_2O_3 重量 5 % からなる出発粒状物を準備した。次に、平均粒径およそ 200 μm を持つ純石英ガラス粉末を平均およそ 5 μm の粒径を持つ酸化イットリウム粉末と混合し、得られた粉末混合物を黒鉛型により電気炉内で真空溶解した。このように製造した酸化イットリウム添加の石英ガラスを、実施例 1 に関して説明したように、湿式粉碎により粉碎および加工して、79 % の固体含量を有する均一な基礎スリップ層を得た。さらに Y_2O_3 によりドーピングされておよそ 5 μm の粒子サイズを持つ石英ガラスを添加して、84 重量% の固定含量を設定した。

【0092】

この混合物を実施例 1 の説明にしたがってさらに処理したが、得られたスリップ層内のドーピング済み二酸化珪素粒子は、およそ 8 μm の D_{50} 値およびおよそ 40 μm の D_{90} 値を特徴とする粒子サイズ分布を示した。

【0093】

厚さおよそ 3.5 mm の均一で閉じたスリップ層を、実施例 1 に関して記載されたように

、前記スリップを用いてその層をフランジ上に形成して乾燥させた。次いで得られたスリップ層をガラス化して、5重量%の Y_2O_3 によりドーピングされた透明な石英ガラス層を得た。それは、特に腐食ガスに対する高い耐性において優れている。

【0094】

[3. スリップ鑄造により得られたグリーン体の調製および焼結]

スリップ鑄造法にしたがって得られたグリーン体の焼結による完全にガラス化された完全に透明な石英ガラス体の製造について、図1のフローチャートに関連して以下に詳述する。

【産業上の利用可能性】

【0095】

実施例1に関連して上述したように、石英ガラス粒状物11のスリップ体と水12を準備する。さらに、微粉碎された Al_2O_3 粉末16を500重量ppm(二酸化珪素部ベース)のスリップに添加した。この混合物13をドラム型ミル内で粉碎して、82%の固体含量を有する均一なスリップ14を得た。粉碎後に得られたスリップ中の二酸化珪素粒子は0.45 μm から50 μm までの範囲の粒子サイズを持つ粒子サイズ分布を有するが、1 μm から10 μm までの範囲の粒子サイズを持つ二酸化珪素粒子が最大の体積割合(D_{50} 値)を占めた。針状成長抑制剤15として機能する16重量%のグリセロール(残りの液相ベース)をこの混合物に添加して、混合物を12時間にわたり均一化した。この均一工程は、ドラム型ミル中で25rpmの速度で実施した。

【0096】

続いて、均一なスリップ14から、グリーン体20を調製した。次に、スリップ14を二酸化炭素雪(ドライアイス)に埋め込んだ真空鑄造シリコンの管膜型に注入した。これにより、スリップ14を急速凍結して外径10mmの棒状ブルー体22を得た。グリセロールを添加して、氷針構造のない均一構造を形成することができた。衝撃凍結ブルー体22を膜型から取り出して、80に予熱された強制空気乾燥キャビネットに凍結状態で直接的に装入し、そこで同温度で数時間乾燥させた。連続蒸発および表面からの水分除去により、針状結晶の形成を引き起こし、またグリーン体構造を阻害する恐れのある水分の再凝結および反復的な表面凍結を防止することができた。

【0097】

図2に示された加熱条件に基づいて、乾燥したグリーン体20を純水素雰囲気の中で焼結したが、保持時間は上方加熱温度で4時間(2時間の代わり)とした。それにより、グリーン体の完全なガラス化が達成され、外径およそ10mmで透明な石英ガラスからなる棒状鑄造品21が得られた。

【図面の簡単な説明】

【0098】

【図1】本発明の方法に関して、半導体製造における使用のために二酸化珪素ガラス物質を備えた石英ガラス部材を製造するための手順を説明するフローチャートである。

【図2】本発明にしたがって石英ガラス基体上にスリップ層をガラス化し、またグリーン体を焼結するための加熱経過を示すグラフである。

【図3】単一ウェファ・ホルダ用石英ガラス・フランジであって、その表面が透明な二酸化珪素ガラス物質により完全に形成されたフランジの概略断面図である。

【図4】球面研磨用半製品の概略図である。

【符号の説明】

【0099】

- 30 石英ガラス・フランジ基体
- 31 二酸化珪素層
- 32 中心軸
- 40 半製品
- 41 石英ガラス管
- 42 肥厚部