



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117279868 A

(43) 申请公布日 2023.12.22

(21) 申请号 202380011514.4

(22) 申请日 2023.02.20

(30) 优先权数据

PCT/JP2022/008532 2022.03.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.10.31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005906 2023.02.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/167030 JA 2023.09.07

(71) 申请人 东曹石英素材股份有限公司

地址 日本山口县

(72) 发明人 樱井学 国吉实 菊地贵行

岛崎佑太 番场绩 伊藤悠轨

(74) 专利代理机构 华进联合专利商标代理有限公司 44224

专利代理师 欧淑丽

(51) Int.Cl.

C03B 20/00 (2006.01)

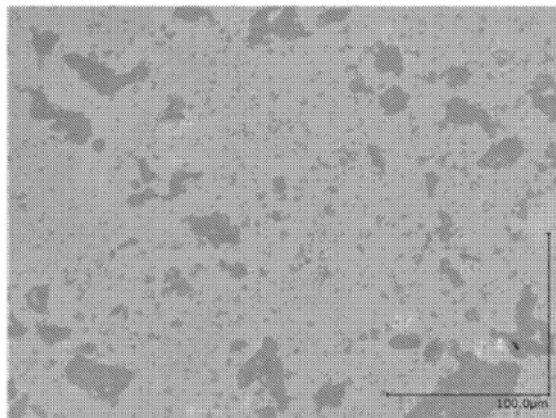
权利要求书2页 说明书16页 附图7页

(54) 发明名称

不透明石英玻璃及其制造方法

(57) 摘要

本发明目的在于提供一种含有不定形气孔、且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃,还提供一种上述不透明石英玻璃的制造方法。本发明的不透明石英玻璃具有分散于玻璃体中的不定形气孔,其中,在气孔的孔径分布中, D_{50} 为 $4\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $1\%\sim 50\%$,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $30\%\sim 90\%$,截面的显微镜图像中的气孔的面积率为 5% 以上。本发明的不透明石英玻璃通过将粒径分布彼此不同的多个种类的特定的二氧化硅粉末以规定的配比混合并将该混合粉末的加压成型品烧结来获得。



1. 一种不透明石英玻璃,其具有分散于玻璃体中的不定形气孔,其中,在所述气孔的孔径分布中, D_{50} 为 $4\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $1\% \sim 50\%$,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $30\% \sim 90\%$,截面的显微镜图像中的气孔的面积率为 5% 以上。

2. 根据权利要求1所述的不透明石英玻璃,其中,所述气孔的真圆度为 0.62 以下。

3. 根据权利要求1或2所述的不透明石英玻璃,其中,在所述 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 以下的情况下,所述面积率为 15% 以上,在所述 D_{50} 超过 $10\mu\text{m}$ 的情况下,所述面积率小于 15% 。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,红外线反射率为 75% 以上,波长 $350\text{nm} \sim 750\text{nm}$ 下的SCE反射率为 75% 以上,且 $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为 85 以上。

5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的色度 a^* 的绝对值为 2 以下且 b^* 的绝对值为 4 以下。

6. 根据权利要求1~5中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,金属杂质的含量分别为 1ppm 以下。

7. 根据权利要求1~6中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,密度为 $2.10\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。

8. 根据权利要求1~7中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,所述不透明石英玻璃中的密度分布为 2% 以下,明度 L^* 分布为 2% 以下。

9. 一种不透明石英玻璃的制造方法,是权利要求1~8中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,该方法包括:

对粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒即二氧化硅粉末与BET径为 $10\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 的二氧化硅颗粒即微粒二氧化硅的混合粉末进行加压成型,将加压成型品烧结,在该混合粉末中,微粒二氧化硅的含量相对于包括二氧化硅粉末和微粒二氧化硅在内的二氧化硅材料的合计量为 $20\text{质量}\% \sim 50\text{质量}\%$ 。

10. 根据权利要求9所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

(a) 所述二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末,或者

(b) 所述二氧化硅粉末包含粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末、和粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末,或者

(c) 所述二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末。

11. 根据权利要求10所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

在上述(b)的情况下,球状二氧化硅粉末的含量相对于所述二氧化硅材料的合计量为 $1\text{质量}\% \sim 20\text{质量}\%$ 。

12. 根据权利要求10或11所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

在所述合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅粉末分别存在的情况下,所述合成二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的 $1/3$ 以上, D_{90} 为 D_{50} 的 3 倍以下,所述球状二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的 $1/5$ 以上, D_{90} 为 D_{50} 的 5 倍以下。

13. 根据权利要求9~12中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

所述微粒二氧化硅满足以下4个要件中的至少1个：(i) 振实堆密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$ ，(ii) BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$ ，(iii) OH基浓度为0.5质量% ~ 1.0质量%，以及(iv) Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下。

14. 根据权利要求9 ~ 13中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法，其中，所述混合粉末还包含粒径分布中的 D_{50} 为 $0.5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的一氧化硅颗粒即SiO粉末，SiO粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量通过外添为0.1质量% ~ 1质量%。

15. 根据权利要求14所述的不透明石英玻璃的制造方法，其中，所述SiO粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 $0.1\mu\text{m}$ 以上， D_{90} 为 $5\mu\text{m}$ 以下。

16. 根据权利要求9 ~ 15中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法，其中，加压成型用的所述混合粉末的振实堆密度为所述微粒二氧化硅的振实堆密度的5倍 ~ 20倍。

不透明石英玻璃及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及能够合适地用于例如半导体制造装置用的部件及光学器件的零件等的不透明石英玻璃及其制造方法。

背景技术

[0002] 石英玻璃因透光性、耐热性、耐化学品性优异而被用于照明器件、光学器件零件、半导体工业用部件、理化学器件等各种用途。石英玻璃中含有气孔的不透明石英玻璃,由于其优异的热线反射性及热线遮挡性而在半导体热处理装置的凸缘、炉心管中被加以利用。另外,不透明石英玻璃由于遮光性优异,也作为投影仪用光源灯的反射器基材等光学器件零件而被加以利用。

[0003] 不透明石英玻璃通过在内部含有气孔而使其白色化,获得了热线反射性、热线遮挡性及遮光性。不透明石英玻璃可以根据其气孔的形状是球形还是不定形而大致分类。

[0004] 含有球形气孔的不透明石英玻璃例如可以通过向二氧化硅粉末中添加氮化硅等发泡剂进行熔融的方法来制造(例如参照专利文献1及2)。在该方法中,由于发泡剂气化而形成气孔,所以难以抑制气孔径的增大,存在气孔变得过大而密度、机械强度下降的问题。另外,还存在热线反射性、热线遮挡性及遮光性容易下降的问题。

[0005] 另一方面,含有不定形气孔的不透明石英玻璃例如可以不使用发泡剂、而是通过将非晶质二氧化硅粉末在其熔融温度以下烧结的方法来制造(例如参照专利文献3~5)。在气孔具有不定形的情况下,气孔与玻璃的界面的面积增加,所以具有容易产生光(一般为包括可视光、红外线、紫外线在内的电磁波。下同。)的反射及散射的优点。例如在专利文献3中记载了在1mm的壁厚下在 $\lambda=190\text{nm}$ 至 $\lambda=2650\text{nm}$ 的波长区域中具有实质上恒定且小于10%的直接分光透射率的不透明石英玻璃。

[0006] 然而,在专利文献3~5记载的制造方法中,为了以不产生裂纹的方式形成成形体,需要形成悬浊液并使悬浊液在模具内固化/干燥,在悬浊液的固化/干燥时,存在需要长时间这一问题。

[0007] 作为对此进行改善的方法,提出了将二氧化硅悬浊液进行喷雾干燥造粒并进行加压成型之后烧制的不透明石英玻璃的制造方法(例如参照专利文献6~8)。例如在专利文献6中记载了具有红外线直线透射率0.7%(波长 $2\mu\text{m}$,试样厚度1mm)的不透明石英玻璃。在专利文献8中记载了如下不透明石英玻璃,该石英玻璃中的气孔的形状被控制成几乎正球,且气孔的平均粒径被控制成 $1\mu\text{m}$ 以下,厚度10mm下的白度为90%以上,在厚度3mm下,波长 $0.2\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的光的反射率为85%以上。

[0008] 专利文献1:日本特开平4-065328号公报

专利文献2:日本特开平5-254882号公报

专利文献3:日本特开平7-267724号公报(US5497004A)

专利文献4:日本特开平8-143329号公报(US5585173A)

专利文献5:日本特表平9-506324号公报(US5736206A)

专利文献6:日本特开2014-088286号公报

专利文献7:日本特开2018-070397号公报

专利文献8:日本专利第6751822号公报

专利文献1~8中的所有记载特别地通过参照而引用于本说明书中。

发明内容

发明要解决的课题

[0009] 然而,专利文献3~7中记载的不透明石英玻璃虽然含有不定形气孔,但热线反射性、热线遮挡性及遮光性不足。例如,在专利文献3及6中,如前所述,记载了不透明石英玻璃的直线透射率低,但大多数光由于与气孔的相互作用而一边散射一边向直线方向(入射光的行进方向)以外的方向透射。

[0010] 另外,专利文献8的不透明石英玻璃是在通常的气孔形状成为不定形的制造方法中,将气孔形状控制成为几乎正球而制造出的。这样的气孔形状的控制繁杂,所以理想的是在气孔形状为不定形的状态下获得充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。

[0011] 像这样,在以往的方法中,难以获得含有不定形气孔、且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃。

[0012] 本发明的目的在于提供一种含有不定形气孔、且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃。另外,在另一方面中,本发明的目的在于提供一种能够制造上述不透明石英玻璃的不透明石英玻璃的制造方法。

用于解决课题的技术手段

[0013] 本发明人为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,含有不定形气孔且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃能够通过将在将粒径分布彼此不同的多个种类的特定的二氧化硅粉末和SiO₂粉末以规定的配比混合并将该混合粉末的加压成型品烧结来获得,从而完成了本发明。

[0014] 本发明如下。

[1]一种不透明石英玻璃,其具有分散于玻璃体中的不定形气孔,其中,在气孔的孔径分布中, D_{50} 为 $4\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为1%~50%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为30%~90%,截面的显微镜图像中的气孔的面积率为5%以上。

[2]根据[1]所述的不透明石英玻璃,其中,气孔的真圆度为0.62以下。

[3]根据[1]或[2]所述的不透明石英玻璃,其中,
 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 以下的情况下,上述面积率为15%以上,
 D_{50} 超过 $10\mu\text{m}$ 的情况下,上述面积率小于15%。

[4]根据[1]~[3]中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,
红外线反射率为75%以上,波长 350nm ~ 750nm 下的SCE反射率为75%以上,且 $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为85以上。

[5]根据[1]~[4]中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,
 $L^*a^*b^*$ 显示系统的色度 a^* 的绝对值为2以下且 b^* 的绝对值为4以下。

[6]根据[1]~[5]中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,
金属杂质的含量分别为1ppm以下。

[7]根据[1]~[6]中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,密度为 $2.10\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[8]根据[1]~[7]中的任一项所述的不透明石英玻璃,其中,不透明石英玻璃中的密度分布为2%以下,明度 L^* 分布为2%以下。

[9]一种不透明石英玻璃的制造方法,是[1]~[8]中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,该方法包括:

对粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒即二氧化硅粉末与BET径为 $10\text{nm} \sim 50\text{nm}$ 的二氧化硅颗粒即微粒二氧化硅的混合粉末进行加压成型,将加压成型品烧结,在该混合粉末中,微粒二氧化硅的含量相对于包括二氧化硅粉末和微粒二氧化硅在内的二氧化硅材料的合计量为20质量%~50质量%。

[10]根据[9]所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

(a) 二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末,或者

(b) 二氧化硅粉末包含粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末、和粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末,或者

(c) 二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末。

[11]根据[10]所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

在上述(b)的情况下,球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量为1质量%~20质量%。

[12]根据[10]或[11]所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

在合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅粉末分别存在的情况下,合成二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的1/3以上, D_{90} 为 D_{50} 的3倍以下,球状二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的1/5以上, D_{90} 为 D_{50} 的5倍以下。

[13]根据[9]~[12]中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

微粒二氧化硅满足以下4个要件中的至少1个:(i)振实堆密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3 \sim 0.10\text{g}/\text{cm}^3$, (ii) BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 100\text{m}^2/\text{g}$, (iii) OH基浓度为0.5质量%~1.0质量%,以及(iv) Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下。

[14]根据[9]~[13]中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

上述混合粉末还包含粒径分布中的 D_{50} 为 $0.5\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 的一氧化硅颗粒即SiO粉末, SiO粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量通过外部添加为0.1质量%~1质量%。

[15]根据[14]所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

SiO粉末的粒径分布下的 D_{10} 为 $0.1\mu\text{m}$ 以上, D_{90} 为 $5\mu\text{m}$ 以下。

[16]根据[9]~[15]中的任一项所述的不透明石英玻璃的制造方法,其中,

加压成型用的混合粉末的振实堆密度为微粒二氧化硅的振实堆密度的5倍~20倍。

发明效果

[0015] 根据本发明,能够提供一种含有不定形气孔、且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃。另外,在另一方面中,根据本发明,能够提供一种能够制造上述不透明石英玻璃的不透明石英玻璃的制造方法。

附图说明

- [0016] 图1是实施例3中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图2是实施例4中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图3是实施例5中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图4是实施例6中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图5是实施例7中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图6是实施例9中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。
图7是比较例3中的石英玻璃截面的光学显微镜照片。

具体实施方式

[0017] <不透明石英玻璃>

本发明的不透明石英玻璃具有分散于玻璃体中的不定形气孔,其中,在气孔的孔径分布中, D_{50} 为 $4\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $1\% \sim 50\%$,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $30\% \sim 90\%$,截面的显微镜图像中的气孔的面积率为 5% 以上。

[0018] 本发明的不透明石英玻璃中分散有不定形气孔。在本发明及本说明书中,“不定形气孔”意味着真圆度为 0.7 以下的气孔。真圆度的测定方法在实施例部分中详细说明。通过玻璃体具有不定形气孔,与具有球形气孔的情况相比,容易产生基于气孔的光的反射及散射。其结果,与包含球形气孔的不透明石英玻璃相比,能够抑制达成相同程度的热线反射性、热线遮挡性及遮光性所需的气孔量,本发明的不透明石英玻璃具有容易提高密度的优点。从容易产生基于气孔的光的反射及散射的观点出发,气孔的真圆度优选为 0.65 以下,更优选为 0.63 以下,进一步优选为 0.62 以下。气孔的真圆度的下限没有特别限制,可以为 0.40 、 0.45 、 0.50 或 0.52 。

[0019] 在本发明的不透明石英玻璃中的气孔的孔径分布中,中直径(面积基准) D_{50} 为 $4\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $1\% \sim 50\%$,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 $30\% \sim 90\%$ 。通过气孔的孔径分布满足上述要件,容易在大的波长范围内产生光的反射及散射。另外,通过 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$ 以下、孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 50% 以下、或孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为 90% 以下,容易确保不透明石英玻璃的充分的密度而抑制强度下降。孔径分布的测定方法在实施例部分中详细说明。

[0020] 从获得更充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,孔径分布中的 D_{50} 的上限值优选为 $27\mu\text{m}$ 以下或 $25\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $15\mu\text{m}$ 以下或 $10\mu\text{m}$ 以下。 D_{50} 的下限值优选为 $4.5\mu\text{m}$ 以上或 $5\mu\text{m}$ 以上。 D_{50} 例如可以为 $4\mu\text{m} \sim 27\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m} \sim 9.5\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m} \sim 9\mu\text{m}$ 。

[0021] 从获得更充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,优选孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例的上限值为 47% 以下或 45% 以下,更优选为 43% 以下,尤其优选为 40% 以下。孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例的下限值优选为 3% 以上,更优选为 4% 以上,尤其优选为 5% 以上,也可以为 10% 以上、 15% 以上、 20% 以上或 25% 以上。孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例例如可以为 $3\% \sim 50\%$ 、 $10\% \sim 50\%$ 、 $15\% \sim 50\%$ 、 $20\% \sim 47\%$ 或 $25\% \sim 45\%$ 。

[0022] 从获得更充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例的上限值优选为 88% 以下或 87% 以下,更优选为 86% 以下,尤其优选为 85% 以下。孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例的下限值优选为 34% 以上,更优选为 36% 以上,尤其优选为

38%以上,也可以为40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上。孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例例如可以为34%~90%、36%~90%、38%~90%、60%~90%、65%~87%或70%~86%。

[0023] 在本发明的不透明石英玻璃中,截面的显微镜图像中的气孔的面积率为5%以上。通过面积率为5%以上,容易在每单位空间中产生光的反射及散射,达成充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。从获得更充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,气孔的面积率优选为7%以上,可以为9%以上、10%以上、15%以上、18%以上、19%以上或20%以上。从确保不透明石英玻璃的强度的观点出发,气孔的面积率优选为45%以下,更优选为40%以下,进一步优选为37%以下。气孔的面积率的测定方法在实施例部分中详细说明。

[0024] 特别地,在孔径分布中的 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 以下的情况下,气孔的面积率优选为15%以上。这是因为,在孔径分布中的 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 以下的情况下,较小的气孔多,各个气孔的表面积小且气孔的真圆度容易增加(也就是说,气孔的形状接近圆),所以要使气孔的面积率增加而使气孔与玻璃的界面量增加。另一方面,在孔径分布中的 D_{50} 超过 $10\mu\text{m}$ 的情况下,气孔的面积率优选小于15%。这是因为,在孔径分布中的 D_{50} 超过 $10\mu\text{m}$ 的情况下,较大的气孔多,不透明石英玻璃的密度容易下降,所以要减少气孔量而确保不透明石英玻璃的强度。由于大的气孔的真圆度存在下降的倾向,所以即便气孔的面积率小,也能够确保充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。

[0025] 本发明的不透明石英玻璃通过具有上述构成从而具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。在本说明书中,具有充分的热线反射性及热线遮挡性意味着红外线反射率为75%以上。另外,在本说明书中,具有充分的遮光性意味着波长 350nm ~ 750nm 下的SCE反射率为75%以上、且 $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为85以上。

[0026] 也就是说,在本发明的不透明石英玻璃中,红外线反射率为75%以上。通过作为热线的红外线的反射率为75%以上,能够获得充分的热线反射性及热线遮挡性。从提高热线反射性及热线遮挡性的观点出发,红外线反射率优选为高,优选为80%以上,更优选为85%以上。红外线反射率的上限值没有特别限制,可以为99%。例如通过将气孔的真圆度、气孔分布及气孔的面积率分别调整成前述的优选范围,能够提升红外线反射率。

[0027] 在本发明的不透明石英玻璃中,波长 350nm ~ 750nm 下的SCE反射率为75%以上。波长 350nm ~ 750nm 下的SCE反射率依据JIS Z 8722而测定。从提高遮光性的观点出发,SCE反射率优选为高,优选为78%以上,更优选为80%以上。SCE反射率的上限值没有特别限制,可以为99%。例如通过将气孔的真圆度、气孔分布及气孔的面积率分别调整成前述的优选范围,能够提升SCE反射率。

[0028] 在本发明的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为85以上。通过明度 L^* 为85以上,除了能够获得充分的遮光性之外,还难以产生颜色不均,能够呈现充分的白色。从提高遮光性且提高白色度的观点出发,明度 L^* 优选为87.5以上,更优选为90以上。明度 L^* 的上限值没有特别限制,可以为99。例如通过将气孔的真圆度、气孔分布及气孔的面积率分别调整成前述的优选范围,能够提升明度 L^* 。

[0029] 除此之外,在本发明的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的色度 a^* 的绝对值优选为2以下, b^* 的绝对值优选为4以下。通过色度 a^* 及 b^* 为上述范围,上述SCE反射率更加提高,

本发明的不透明石英玻璃的色调变得更白。色度 a^* 的绝对值优选为1以下,更优选为0.5以下。色度 b^* 的绝对值优选为3以下,更优选为2以下,尤其优选为1以下。色度 a^* 及 b^* 的上限值没有特别限制,可以为0.1。例如通过将气孔的真圆度、气孔分布及气孔的面积率分别调整成前述的优选范围,能够降低色度 a^* 及 b^* 。

[0030] 本发明的不透明石英玻璃中的金属杂质的含量优选分别为1ppm以下。通过Si元素以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下,在半导体的制造等领域,更加容易避免工序污染的发生。另外,在光学分析等领域,更加容易避免因产生荧光等导致的测定精度下降。金属杂质的含量例如可以通过原子吸光分析等方法来分析。

[0031] 本发明的不透明石英玻璃的密度优选为 $2.10\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过密度为 $2.10\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,不透明石英玻璃的强度更加提高。另外,通过密度为 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更加容易确保充分的气孔量,能够获得具有更加充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃。密度更优选为 $2.14\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.17\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0032] 本发明的不透明石英玻璃中的密度分布优选为2%以下。通过密度分布为2%以下,不透明石英玻璃中的红外线反射率、SCE反射率及明度 L^* 的分布变得更加均匀。密度分布更优选为1.7%以下,进一步优选为1.5%以下。

[0033] 本发明的不透明石英玻璃中的明度 L^* 分布优选为2%以下。通过明度 L^* 分布为2%以下,在半导体的制造等领域,更加容易避免成品率的恶化,另外,在光学分析等领域,更加容易避免因产生荧光等导致的测定精度下降。明度 L^* 分布更优选为1.7%以下,进一步优选为1.5%以下。

[0034] 如上述那样,本发明的不透明石英玻璃通过红外线反射率为75%以上、波长350nm~750nm下的SCE反射率为75%以上、且 $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为85以上,从而具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。

[0035] 而且,本发明的不透明石英玻璃与包含球形气孔的不透明石英玻璃相比,具有容易提高密度的优点。因而,本发明的不透明石英玻璃由于容易提高机械强度,所以在确保颜色的均匀性的同时还能够充分应对大型化,例如可以形成为厚度30cm、直径80cm的锭的形状。利用在制造石英部件时所使用的带锯、线锯、岩心钻头等加工机对不透明石英玻璃的锭进行加工,能够获得不透明石英玻璃的制品。

[0036] 本发明的不透明石英玻璃还具有无颜色不均而具有充分的颜色均匀性,呈现充分的白色,能够与透明石英玻璃进行接合这一效果。

[0037] 本发明的不透明石英玻璃在整个半导体用途以及光学用途均有用,例如能够在光学分析用的石英玻璃单元、半导体制造装置、红外线加热装置的遮光部件及红外线反射部件中合适地利用。

[0038] <不透明石英玻璃的制造方法>

本发明的不透明石英玻璃的制造方法包括,对粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒即二氧化硅粉末与BET径为10nm~50nm的二氧化硅颗粒即微粒二氧化硅的混合粉末进行加压成型,将加压成型品烧结,在该混合粉末中,微粒二氧化硅的含量相对于包括二氧化硅粉末和微粒二氧化硅在内的二氧化硅材料的合计量为20质量%~50质量%。如上述那样,本发明的不透明石英玻璃是将粒径分布彼此不同的多个种类的特定的二氧化硅粉末以规定的配比混合而成的混合粉末的烧结体。

[0039] 二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的二氧化硅颗粒,优选满足下述(a)~(c)的要件。由此,在不透明石英玻璃中更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。

(a) 二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末。

(b) 二氧化硅粉末包含粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末、和粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末。

(c) 二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末。

[0040] 通过向上述那样的合成二氧化硅粉末或球状二氧化硅粉末、或者合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅粉末的混合二氧化硅粉末中添加微粒二氧化硅,能够使得烧结体的组织更加均匀,能够更加缩短加热到最高温度的时间。

[0041] 合成二氧化硅粉末例如是将化学精制的硅醇盐水解、干燥、粉碎、烧制而获得的高纯度的粉末状的二氧化硅。若粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$,则也可以使用市售的合成二氧化硅粉末。从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,合成二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{50} 优选为 $50\mu\text{m} \sim 95\mu\text{m}$,更优选为 $60\mu\text{m} \sim 90\mu\text{m}$ 。另外,从同样的观点出发,优选合成二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的 $1/3$ 以上, D_{90} 为 D_{50} 的3倍以下。特别地,从能够使得烧结体的组织更加均匀、及能够更加缩短烧结时的加热到最高温度的时间这一观点出发,优选二氧化硅粉末为粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 、 D_{10} 为 D_{50} 的 $1/3$ 以上、 D_{90} 为 D_{50} 的3倍以下的合成二氧化硅粉末。

[0042] 从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,合成二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料(合成二氧化硅粉末、球状二氧化硅粉末及微粒二氧化硅)的合计量可以为1质量%~80质量%。该含量的上限值优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下。更含量的下限值也可以为20质量%以上或30质量%以上。在二氧化硅粉末仅由合成二氧化硅粉末组成的情况下(要件a),合成二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量可以为50质量%~75质量%或60质量%~70质量%。在二氧化硅粉末包含合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅粉末双方的情况下(要件b),合成二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量可以为20质量%~70质量%、25质量%~65质量%或30质量%~60质量%。

[0043] 球状二氧化硅粉末是使四氯化硅气体等在气相中反应而获得的高纯度合成熔融二氧化硅。若粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$,则也可以使用市售的球状二氧化硅粉末。从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,球状二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{50} 优选为 $7\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$,更优选为 $8\mu\text{m} \sim 35\mu\text{m}$ 。另外,从同样的观点出发,优选球状二氧化硅粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 D_{50} 的 $1/5$ 以上, D_{90} 为 D_{50} 的5倍以下。

[0044] 从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量可以为1质量%~80质量%。该含量的上限值优选为75质量%以下,更优选为73质量%以下。该含量的下限值可以为3质量%以上或4质量%以上。在二氧化硅粉末仅由球状二氧化硅粉末组成的情况下(要件c),球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量可以为50质量%~75质量%或55质量%~73质量%。在二氧化硅粉末包含合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅粉末双方的情况下(要件b),球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量可以为1质量%~50质量%、1质

量%~40质量%、1质量%~30质量%、1质量%~25质量%、1质量%~20质量%、3质量%~15质量%或4质量%~13质量%。在本发明的不透明石英玻璃中,例如,二氧化硅粉末包含粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的合成二氧化硅粉末、和粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 的球状二氧化硅粉末,球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量为1质量%~20质量%。

[0045] 特别地,从能够使得烧结体的组织更加均匀、及能够更加缩短烧结时的加热到最高温度的时间这一观点出发,优选二氧化硅粉末包含粒径分布中的 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 、 D_{10} 为 D_{50} 的1/3以上、 D_{90} 为 D_{50} 的3倍以下的合成二氧化硅粉末、和粒径分布中的 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 、 D_{10} 为 D_{50} 的1/5以上、 D_{90} 为 D_{50} 的5倍以下的球状二氧化硅粉末,球状二氧化硅粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量为1质量%~50质量%、1质量%~40质量%、1质量%~30质量%或1质量%~20质量%。在二氧化硅粉末为合成二氧化硅粉末与球状二氧化硅粉末的混合物的情况下,二氧化硅粉末优选在粒径分布中的粒径 $5\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的范围内具有2个峰值,峰值的粒径比(源自合成二氧化硅粉末的峰值粒径/源自球状二氧化硅粉末的峰值粒径)优选为2~10,频度比(源自合成二氧化硅粉末的峰值频度/源自球状二氧化硅粉末的峰值频度)优选为0.1~0.4。

[0046] 微粒二氧化硅例如是使四氯化硅气体等在气相中燃烧而获得的气相二氧化硅、通过沉降法获得的胶体二氧化硅等。若是BET径为10nm~50nm的二氧化硅颗粒,则也可以使用市售的微粒二氧化硅。从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,微粒二氧化硅的BET径优选为15nm~45nm,更优选为20nm~40nm。BET径是基于利用BET法测定的比表面积 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 和物质的真密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$,通过 $\text{BET径}(\text{nm})=6000/(S\times\rho)$ 的式子计算出的粒径。二氧化硅颗粒(真密度 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$)的BET径(nm)通过 $2727/S$ 获得。

[0047] 作为微粒二氧化硅,从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,优选使用满足下述(i)~(iv)这4个要件中的至少1个的微粒二氧化硅。

(i) 振实堆密度为 $0.03\text{g}/\text{cm}^3$ ~ $0.10\text{g}/\text{cm}^3$ 。

(ii) BET比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ ~ $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

(iii) OH基浓度为0.5质量%~1.0质量%。

(iv) Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下。

[0048] 而且,微粒二氧化硅优选满足上述4个要件中的至少2个,更优选满足至少3个,尤其优选满足全部4个。

[0049] 从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发,微粒二氧化硅优选相对于二氧化硅材料的合计量为25质量%~45质量%,更优选为30质量%~40质量%。

[0050] 在一个方式中,加压成型用的混合粉末可以包含一氧化硅颗粒(SiO 粉末)。在包含 SiO 粉末的情况下, SiO 粉末优选为粒径分布中的 D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 的一氧化硅颗粒。从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发, SiO 粉末的粒径分布中的 D_{50} 优选为 $0.6\mu\text{m}$ ~ $1.5\mu\text{m}$,更优选为 $0.7\mu\text{m}$ ~ $1.3\mu\text{m}$ 。另外,从同样的观点出发,优选 SiO 粉末的粒径分布中的 D_{10} 为 $0.1\mu\text{m}$ 以上, D_{90} 为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选 D_{10} 为 $0.2\mu\text{m}$ 以上, D_{90} 为 $3\mu\text{m}$ 以下。

[0051] SiO 粉末可以相对于二氧化硅材料的合计量通过外部添加为0.1质量%~1质量%。从更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的观点出发, SiO 粉末优选

相对于二氧化硅材料的合计量通过外部添加为0.15质量%~0.7质量%，更优选为0.2质量%~0.5质量%。

[0052] 在优选的方式中，加压成型用的混合粉末还包含粒径分布中的 D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 的 SiO 粉末， SiO 粉末的含量相对于二氧化硅材料的合计量通过外部添加为0.1质量%~1质量%。

[0053] 本发明的制造方法包括：将干燥粉末状态的二氧化硅粉末及微粒二氧化硅以规定的配比混合的工序、或使其中共存有规定量的 SiO 粉末而混合的工序。在使用 SiO 粉末的情况下， SiO 颗粒以实质上无凝集的状态均匀混合于原料粉末中。与混合同时地进行原料粉末的压密，能够获得均匀且合适的振实堆密度的加压成型用的混合粉末。考虑BET径小的微粒二氧化硅也作为烧结材料而发挥功能。加压成型用的混合粉末的振实堆密度能够通过调整混合粉末中的微粒二氧化硅及 SiO 粉末的配比、以及粉末的混合方法、混合时间等来进行控制。另外，通过调整二氧化硅材料中的球状二氧化硅粉末的配比，也能够控制不透明石英玻璃中的气孔量。在本发明中由于压密与混合同时进行，所以以下将该操作也称为“混合压密”。

[0054] 混合压密优选以使得混合压密获得的混合粉末的振实堆密度成为微粒二氧化硅的振实堆密度的5倍~20倍的方式来实施。通过加压成型用的混合粉末的振实堆密度为微粒二氧化硅的振实堆密度的5倍以上而具有烧结体的密度变大的倾向。通过加压成型用的混合粉末的振实堆密度为微粒二氧化硅的振实堆密度的20倍以下而使成形体的强度难以下降。加压成型用的混合粉末的振实堆密度优选为微粒二氧化硅的振实堆密度的6倍~15倍，更优选为7倍~10倍的范围。混合压密可以使用搅拌型混合机、球磨机、摇摆混合机、交叉混合机、V型混合机等一般的混合装置来实施。

[0055] 混合压密后的混合粉末能够成形为所期望的形状。作为成形方法，可以使用在陶瓷的成形中通常使用的模具冲压成形、冷等静压法等干式法。冲压压力例如以 $10\sim 300\text{MPa}$ 为宜。若为 10MPa 以上，则成形体不会崩塌，也能够维持成形时的成品率。若为 300MPa 以下，则无需大规模的设备，生产性良好，且能够抑制生产成本，是理想的。

[0056] 烧结条件可以采用公知的方法。烧结优选在大气中进行，但不限于此。最高烧结温度只要能够将混合粉末烧结即可，没有特别限制，例如为 1200°C ~ 1400°C ，优选为 1250°C ~ 1350°C ，更优选为 1300°C ~ 1340°C ，进一步优选为 1310°C ~ 1330°C 。通过烧结温度为 1400°C 以下，能够抑制气孔量的减少，能够更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。通过烧结温度为 1200°C 以上，能够获得更加良好的烧结体，能够更加容易实现充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性。

[0057] 在加热及烧结的工序中，大气炉中的最高温度下的烧结时间可以考虑烧结体的物性等而适当调整，例如可以设为0.5小时~5小时的范围。通过烧结时间为0.5小时以上，具有密度及弯曲强度难以下降的倾向。通过烧结时间为5小时以下，生产性提高，生产成本容易下降。

[0058] 微粒二氧化硅的粒径小至 10nm ~ 50nm ，所以微粒二氧化硅的堆密度非常低，微粒二氧化硅不适于造粒、成形。因此，通常，通过微粒二氧化硅的烧结获得的烧结体的密度小，无法满足作为石英玻璃的需要。根据这样的背景，通常，微粒二氧化硅作为不透明石英玻璃的烧结材料而使用的情况少。

[0059] 然而,在本发明的制造方法中,如上述那样,通过将粒径分布彼此不同的多个种类的特定的二氧化硅粉末以规定的配比混合,或者向二氧化硅粉末中添加规定量的SiO₂粉末而混合,能够获得均匀且合适的振实堆密度的加压成型用的混合粉末,通过将该混合粉末烧结,作为烧结体,能够制造出含有不定形气孔、且具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性的不透明石英玻璃。这样的本发明的不透明石英玻璃能够合适地用于光学分析用的石英玻璃单元、半导体制造装置或红外线加热装置的遮光部件、及红外线反射部件。

[0060] 除此之外,本发明的制造方法还具有使得烧结体的组织更加均匀、更加缩短烧结时的加热到最高温度的时间这一效果。

[0061] 本发明的不透明石英玻璃除了上述效果之外,还无需二氧化硅粉末的悬浊液化,所以也不易产生以往方法中的二氧化硅粉末的悬浊液化所伴随的问题。即,在实施二氧化硅粉末的悬浊液化的以往方法中,到加压成型为止的工序复杂化为二氧化硅粉末的粉碎、二氧化硅粉末的悬浊液化、悬浊液的喷雾干燥造粒,所以存在制造成本及污染风险增加的问题。然而,在本发明中,由于无需二氧化硅粉末的悬浊液化,所以能够生产性良好地制造不透明石英玻璃,且能够抑制制造中的污染风险。

实施例

[0062] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于实施例。

[0063] 试样特性如以下这样测定。

(1) 烧结体的密度利用阿基米德法测定。

(2) SCE反射率通过将试样加工成厚度7mm,使用分光测色计依据JIS Z 8722而测定。在350nm~750nm的波长域中以最低的数值为基准而进行了记载。

(3) L^{*}a^{*}b^{*}显示系统的明度L^{*}及色度a^{*}、b^{*}使用分光测色计依据JIS Z 8722而测定。

(4) 红外线反射率为厚度4mm的试样中的波长2μm的光的反射率。

(5) 气孔的孔径及孔径分布利用如下方法求出。将试样切断,对切断面进行研磨,用扫描型电子显微镜及光学显微镜(观察倍率:约500倍~3000倍)观察研磨面而取得图像(根据需要,多个图像)。使用开源公共领域的图像处理软件“ImageJ”处理该图像,测定各气孔的面积A,代入下述的式(1)而分别求出孔径D。然后,根据合计3000个以上(大致4000个以下)的气孔的孔径及其频度值求出孔径分布。

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

(6) 真圆度利用如下方法求出。使用开源公共领域的图像处理软件“ImageJ”处理通过上述(5)的测定获得的图像,测定各气孔的面积A和圆周长度L,代入下述的式(2)而分别求出合计3000个以上(大致4000个以下)的气孔的真圆度,将它们平均后的值设为本发明中的真圆度。

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

(7) 截面的显微镜图像中的气孔的面积率利用如下方法求出。使用开源公共领域的图像处理软件“ImageJ”处理通过上述(5)的测定获得的光学显微镜图像,测定气孔的合计面积S和处理后的图像整体的面积TS,将代入下述的式(3)求出的面积基准的百分率设为本发明中的气孔的面积率。图像整体的面积TS为气孔的测定个数成为合计3000个以上(大致4000个以下)的面积(根据需要,使用多张图像)。

$$\text{气孔的面积率} = S / TS \times 100 \quad (3)$$

(8) 密度分布通过从烧结体切下10处以上的任意部位并测定密度之后,代入(最大值-最小值)/平均值 $\times 100$ 的式子而求出。

(9) 明度 L^* 分布通过从烧结体测定10处以上的任意部位的明度 L^* 之后,代入(最大值-最小值)/平均值 $\times 100$ 的式子而求出。

[0064] (实施例1)

作为混合粉末的原料使用了下述材料。

- 微粒二氧化硅: BET径32nm, 振实堆密度 $0.06\text{g}/\text{cm}^3$, BET比表面积 $85\text{m}^2/\text{g}$, OH基浓度0.7质量%, Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下的气相二氧化硅。

- 合成二氧化硅粉末: D_{50} 为 $80\mu\text{m}$, D_{10} 为 $48\mu\text{m}$, D_{90} 为 $130\mu\text{m}$, Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下的二氧化硅颗粒。

- SiO粉末: D_{50} 为 $0.9\mu\text{m}$, D_{10} 为 $0.4\mu\text{m}$, D_{90} 为 $2.0\mu\text{m}$ 的一氧化硅颗粒。

[0065] 如表1所记载,向混合了37质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和63质量%的合成二氧化硅粉末而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,不使用溶剂,利用球磨机进行混合压密,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末在90Mpa下进行冲压成形,在维持着 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ 的温度范围的同时在大气中进行了3小时的烧结。

[0066] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为90.2,色度 a^* 为-0.1, b^* 为1.8。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $7.5\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为32%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为85%,气孔的真圆度为0.58。不透明石英玻璃的密度为 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率为75%以上,红外线反射率为80.6%,密度分布为1.5%,明度 L^* 分布为1.5%。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。显微镜图像中的气孔的面积率为36%。上述的结果汇总于表2及3。

[0067] (实施例2)

在实施例2中,除了在实施例1中使用的材料之外,还使用了下述的球状二氧化硅粉末A。

- 球状二氧化硅粉末A: D_{50} 为 $10\mu\text{m}$, D_{10} 为 $2\mu\text{m}$, D_{90} 为 $31\mu\text{m}$, Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下的球状二氧化硅颗粒。

[0068] 向混合了35质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)、55质量%的合成二氧化硅粉末、以及10质量%的球状二氧化硅粉末A而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。

[0069] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为90.5,色度 a^* 为-0.1, b^* 为1.9。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $8.1\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为29%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为77%,气孔的真圆度为0.61。不透明石英玻璃的密度为 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率为75%以上,红外线反射率为81.2%,密度分布为1.5%,明度 L^* 分布为1.2%。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。显微镜图像中的气孔的面积率为27%。

[0070] (实施例3)

在实施例3中,除了在实施例1中使用的材料之外,还使用了下述的球状二氧化硅

粉末B。

• 球状二氧化硅粉末B: D_{50} 为 $20\mu\text{m}$, D_{10} 为 $6\mu\text{m}$, D_{90} 为 $42\mu\text{m}$, Si以外的金属杂质的含量分别为1ppm以下的球状二氧化硅颗粒。

[0071] 向混合了37质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)、57质量%的合成二氧化硅粉末、以及6质量%的球状二氧化硅粉末B而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。

[0072] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为90.4,色度 a^* 为-0.1, b^* 为1.3。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $6.7\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为39%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为77%,气孔的真圆度为0.58。不透明石英玻璃的密度为 $2.16\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率为75%以上,红外线反射率为80.9%,密度分布为1.5%,明度 L^* 分布为1.3%。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。显微镜图像中的气孔的面积率为21%。图1中示出实施例3中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0073] (实施例4)

在实施例4中,使用了前述的微粒二氧化硅、球状二氧化硅A及SiO粉末。

[0074] 向混合了30质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和70质量%的球状二氧化硅粉末A的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.82\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。

[0075] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为93.0,色度 a^* 为0.2, b^* 为1.0。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $11.2\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为17%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为69%,气孔的真圆度为0.56。不透明石英玻璃的密度为 $2.16\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率为75%以上,红外线反射率为85.0%,密度分布为1.5%,明度 L^* 分布为1.5%。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。显微镜图像中的气孔的面积率为10.3%。图2中示出实施例4中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0076] (实施例5)

在实施例5中,使用了前述的微粒二氧化硅、球状二氧化硅B及SiO粉末。

[0077] 向混合了30质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和70质量%的球状二氧化硅粉末B而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.83\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。图3中示出实施例5中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0078] (实施例6)

在实施例6中,使用了前述的微粒二氧化硅、合成二氧化硅粉末、球状二氧化硅A及SiO粉末。

[0079] 向混合了34质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)、33质量%的合成二氧化硅粉

末、以及33质量%的球状二氧化硅粉末A而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO₂粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了0.74g/cm³。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。图4中示出实施例6中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0080] (实施例7)

在实施例7中,使用了前述的微粒二氧化硅、合成二氧化硅粉末、球状二氧化硅B及SiO₂粉末。

[0081] 向混合了34质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)、33质量%的合成二氧化硅粉末、以及33质量%的球状二氧化硅粉末B而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO₂粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了0.75g/cm³。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。图5中示出实施例7中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0082] (实施例8)

在实施例8中,使用了前述的微粒二氧化硅及合成二氧化硅粉末。

[0083] 将37质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和63质量%的合成二氧化硅粉末混合,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了0.71g/cm³。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。

[0084] (实施例9)

在实施例9中,使用了前述的微粒二氧化硅及球状二氧化硅A。

[0085] 将30质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和70质量%的球状二氧化硅粉末A混合,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了0.83g/cm³。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。图6示出实施例9中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0086] (实施例10)

在实施例10中,使用了前述的微粒二氧化硅、合成二氧化硅粉末及球状二氧化硅A。

[0087] 将34质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)、33质量%的合成二氧化硅粉末、以及33质量%的球状二氧化硅粉末A混合,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了0.75g/cm³。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。评价结果如表2及3所示。该不透明石英玻璃无颜色不均,呈现出充分的白色,目视确认均匀,有光泽,外观上也优异。

[0088] (比较例1)

在比较例1中,与实施例1相比,未使用气相二氧化硅(微粒二氧化硅)。

[0089] 向合成二氧化硅粉末中通过外添添加0.3质量%的SiO₂粉末,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了1.20g/cm³。将该加压成型用的混

合粉末与实施例1同样地在90Mpa下进行冲压成形,但无法获得成形体,仍为粉末。

[0090] (比较例2)

在比较例2中,与实施例1相比,未使用合成二氧化硅粉末及SiO粉末。

[0091] 将气相二氧化硅(微粒二氧化硅)在90Mpa下进行冲压成形,在维持着1300~1350℃的温度范围的同时在大气中进行了3小时的烧结。所获得的烧结体出现多条裂纹,无法评价。

[0092] (比较例3)

在比较例3中,与实施例1相比,增多了气相二氧化硅(微粒二氧化硅)的量。

[0093] 向混合了60质量%的气相二氧化硅(微粒二氧化硅)和40质量%的合成二氧化硅粉末而成的二氧化硅颗粒的混合物中通过外添添加0.3质量%的SiO粉末,不使用溶剂,利用球磨机进行混合压密,获得了加压成型用的混合粉末。通过混合压密,混合粉末的振实堆密度成为了 $0.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。将该加压成型用的混合粉末与实施例1同样地烧结。

[0094] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为73.3,色度 a^* 为-0.1, b^* 为0.0。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $2.0\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为88%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为99%,真圆度为0.68。不透明石英玻璃的密度为 $2.19\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率小于75%,红外线反射率为63.3%,密度分布为0.5%,明度 L^* 分布无0.5%。该不透明石英玻璃无颜色不均,目视均匀,但未呈现充分的白色。显微镜图像中的气孔的面积率为3%。图7中示出比较例3中的石英玻璃截面的光学显微镜照片(观察倍率1000倍)。

[0095] (比较例4)

将具有99.99%的纯度的熔融石英玻璃湿式粉碎至最大粒径为 $50\mu\text{m}$ 以下且 D_{50} 为 $7\mu\text{m}$,在粉碎物中加入水而制备固体成分浓度为78重量%的悬浊液,使用硬质石膏模具通过浇铸成形获得了成形品。将该成形品在 150°C 下干燥100小时,在 1400°C 下加热1小时之后,进行冷却。

[0096] 在所获得的不透明石英玻璃中, $L^*a^*b^*$ 显示系统的明度 L^* 为80.0,色度 a^* 为-0.2, b^* 为0.4。气孔的孔径分布中的 D_{50} 为 $6.7\mu\text{m}$,孔径 $5\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为36%,且孔径 $15\mu\text{m}$ 以下的气孔的比例为92%,真圆度为0.66。不透明石英玻璃的密度为 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$,SCE反射率小于75%,红外线反射率为68.5%,密度分布为1.0%,明度 L^* 分布为1.0%。该不透明石英玻璃无颜色不均,目视均匀,但未呈现充分的白色。显微镜图像中的气孔的面积率为15%。

[0097] [表1]

	二氧化硅材料的配比 (质量%)				添加到二氧化硅材料中的 SiO ₂ 的添加量 (质量%)	振实堆密度 (g/cm ³)
	微粒二氧化硅 BET 径 32nm	合成二氧化硅 D ₅₀ 80μm	球状二氧化硅 A D ₅₀ 10μm	球状二氧化硅 B D ₅₀ 20μm		
实施例 1	37	63	0	0	0.3	0.70
实施例 2	35	55	10	0	0.3	0.70
实施例 3	37	57	0	6	0.3	0.70
实施例 4	30	0	70	0	0.3	0.82
实施例 5	30	0	0	70	0.3	0.82
实施例 6	34	33	33	0	0.3	0.74
实施例 7	34	33	0	33	0.3	0.75
实施例 8	37	63	0	0	0	0.71
实施例 9	30	0	70	0	0	0.83
实施例 10	34	33	33	0	0	0.75
比较例 1	0	100	0	0	0.3	1.20
比较例 2	100	0	0	0	0	0.06
比较例 3	60	40	0	0	0.3	0.55
比较例 4	将熔融石英玻璃湿式粉碎，加入水而制备固体成分浓度为 78 重量%的悬浊液。					

[0098] [表2]

	明度/色度			孔径分布			气孔的真圆度
	L*	a*	b*	D ₅₀ (μm)	≤5μm (%)	≤15μm(%)	
实施例 1	90.2	-0.1	1.8	7.5	32	85	0.58
实施例 2	90.5	-0.1	1.9	8.1	29	77	0.61
实施例 3	90.4	-0.1	1.3	6.7	39	77	0.58
实施例 4	93.0	0.2	1.0	11.2	17	69	0.56
实施例 5	89.5	-0.7	2.6	16.5	7	43	0.57
实施例 6	88.9	-0.4	1.9	14.6	16	51	0.57
实施例 7	89.4	-1.0	2.0	15.2	10	50	0.54
实施例 8	89.5	0.1	0.6	7.0	35	83	0.56
实施例 9	92.3	0.1	0.5	10.7	18	71	0.57
实施例 10	88.5	0.1	0.5	16.1	9	48	0.55
比较例 1	无法获得成形体，仍为粉末。						
比较例 2	所获得的烧结体出现多条裂纹，无法评价。						
比较例 3	73.3	-0.1	0.0	2.0	88	99	0.68
比较例 4	80.0	-0.2	0.4	6.7	36	92	0.66

[0099] [表3]

	密度 (g/cm ³)	SCE 反射率 (%)	红外线 反射率 (%)	密度 分布 (%)	明度 L* 分布 (%)	颜色不均、 裂纹	气孔的 面积率 (%)
实施例 1	2.15	75 以上	80.6	1.5	1.5	无	36
实施例 2	2.15	75 以上	81.2	1.5	1.2	无	27
实施例 3	2.16	75 以上	80.9	1.5	1.3	无	21
实施例 4	2.16	75 以上	85.0	1.5	1.5	无	10.3
实施例 5	2.17	75 以上	78.5	1.5	1.5	无	10.2
实施例 6	2.17	75 以上	78.0	1.5	1.3	无	8.4
实施例 7	2.17	75 以上	78.3	1.5	1.2	无	7.3
实施例 8	2.16	75 以上	79.4	1.7	1.8	无	34
实施例 9	2.16	75 以上	84.6	1.6	1.7	无	10.7
实施例 10	2.16	75 以上	78.5	1.6	1.8	无	7.8
比较例 1	无法获得成形体，仍为粉末。						
比较例 2	所获得的烧结体出现多条裂纹，无法评价。						
比较例 3	2.19	小于 75	63.3	0.5	0.5	无	3
比较例 4	2.18	小于 75	68.5	1.0	1.0	无	15

产业上的可利用性

[0100] 本发明在与不透明石英玻璃相关的领域是有用的。本发明的不透明石英玻璃具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性，所以例如能够合适地用于光学分析用的石英玻璃单元、半导体制造装置或红外线加热装置的遮光部件、红外线反射部件。根据本发明，能够生产性地提供具有充分的热线反射性、热线遮挡性及遮光性、且均匀性也充分的大型的不透明石英玻璃锭。

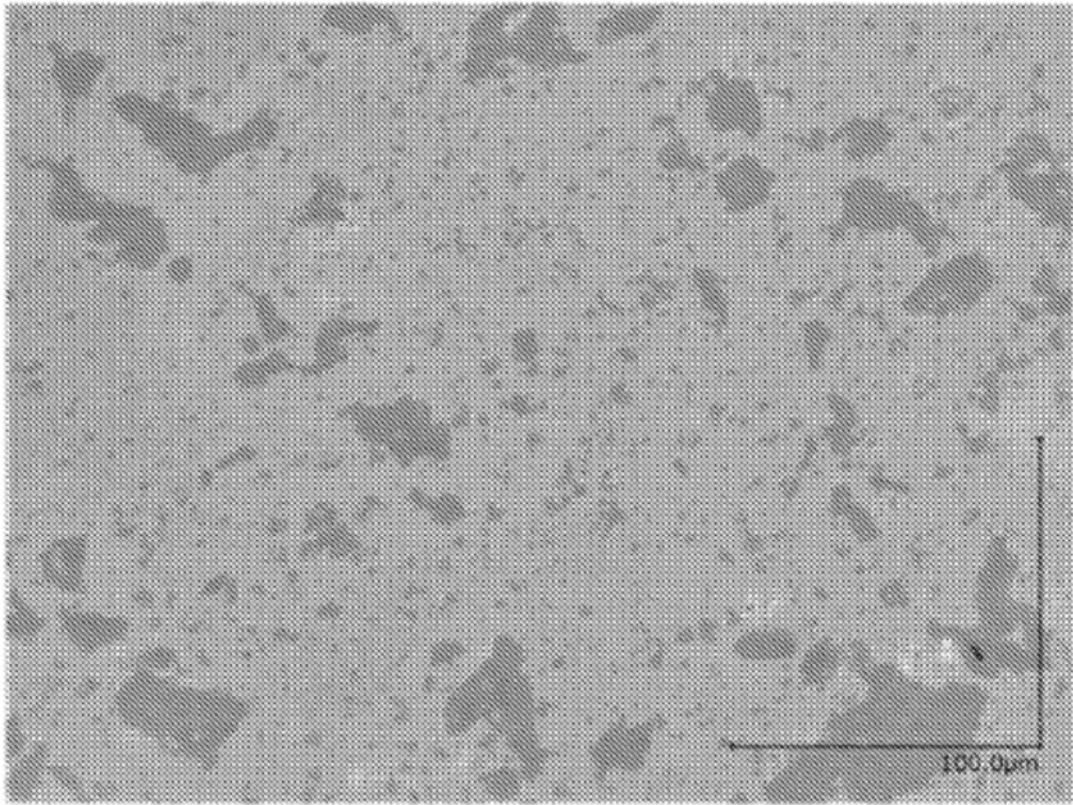


图1

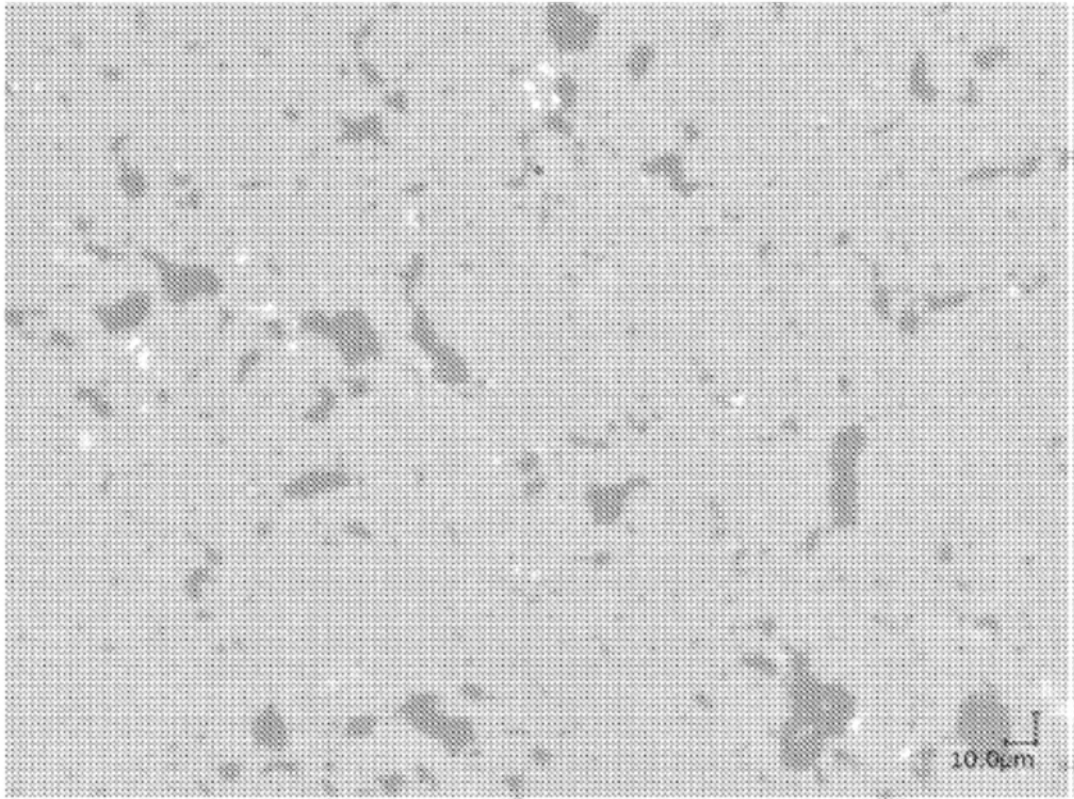


图2

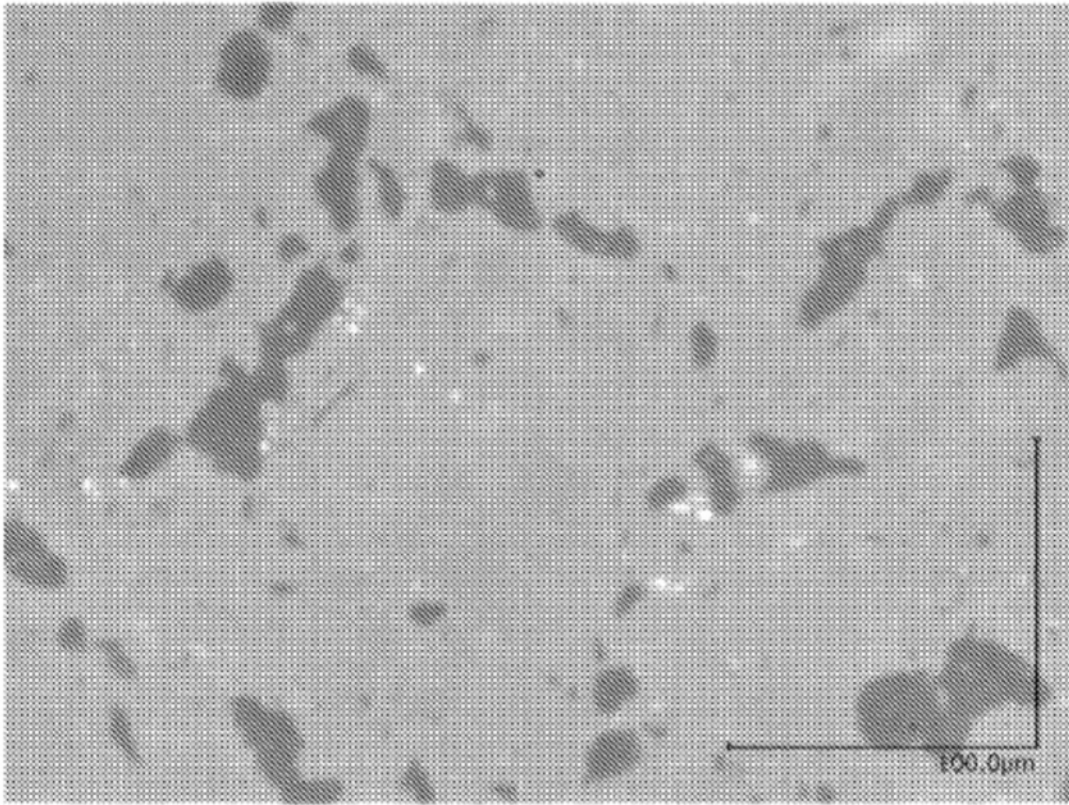


图3

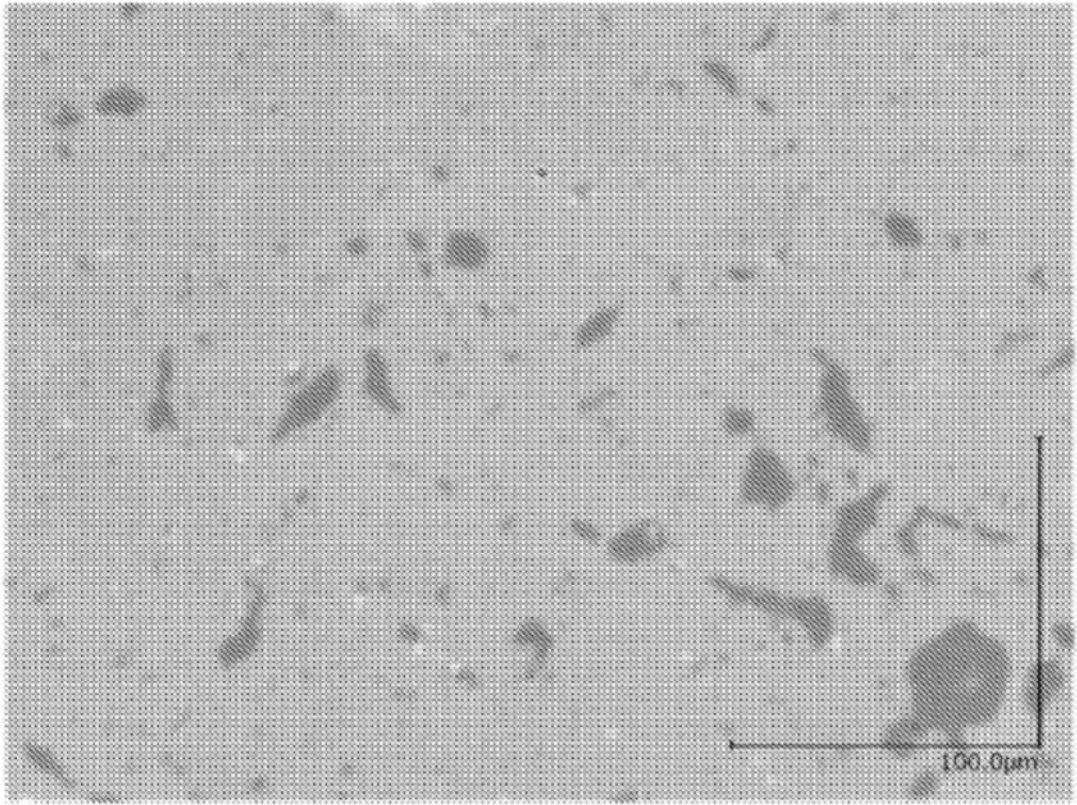


图4

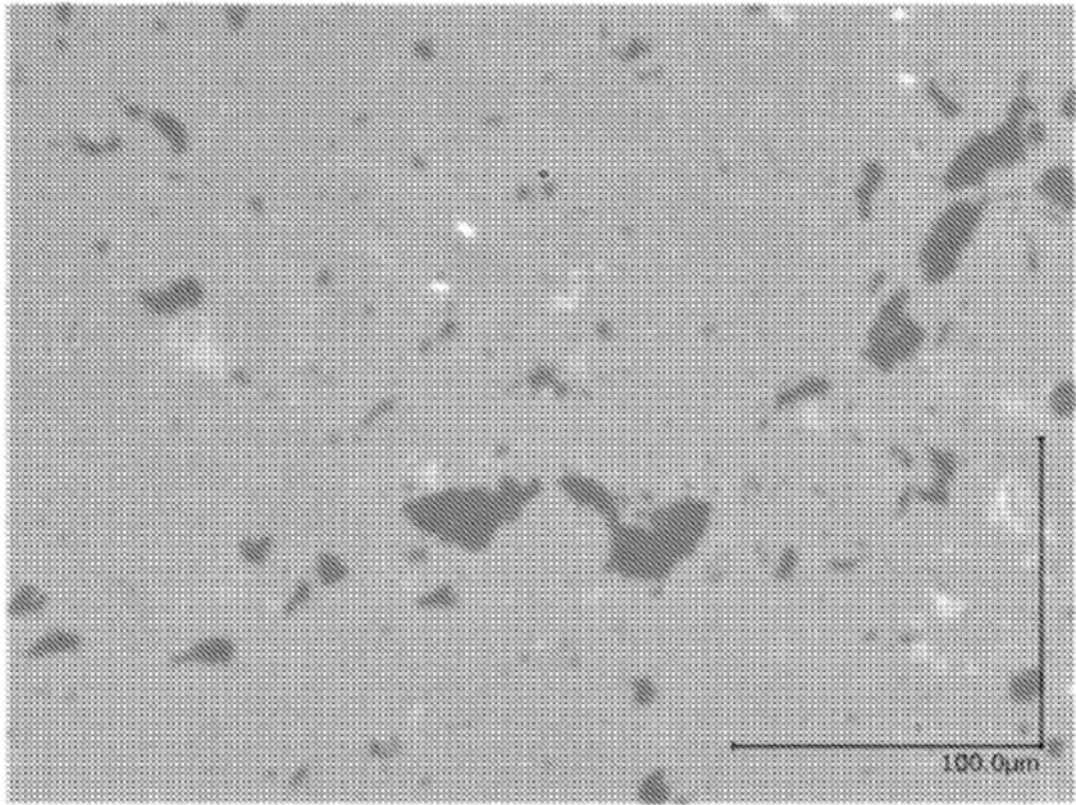


图5

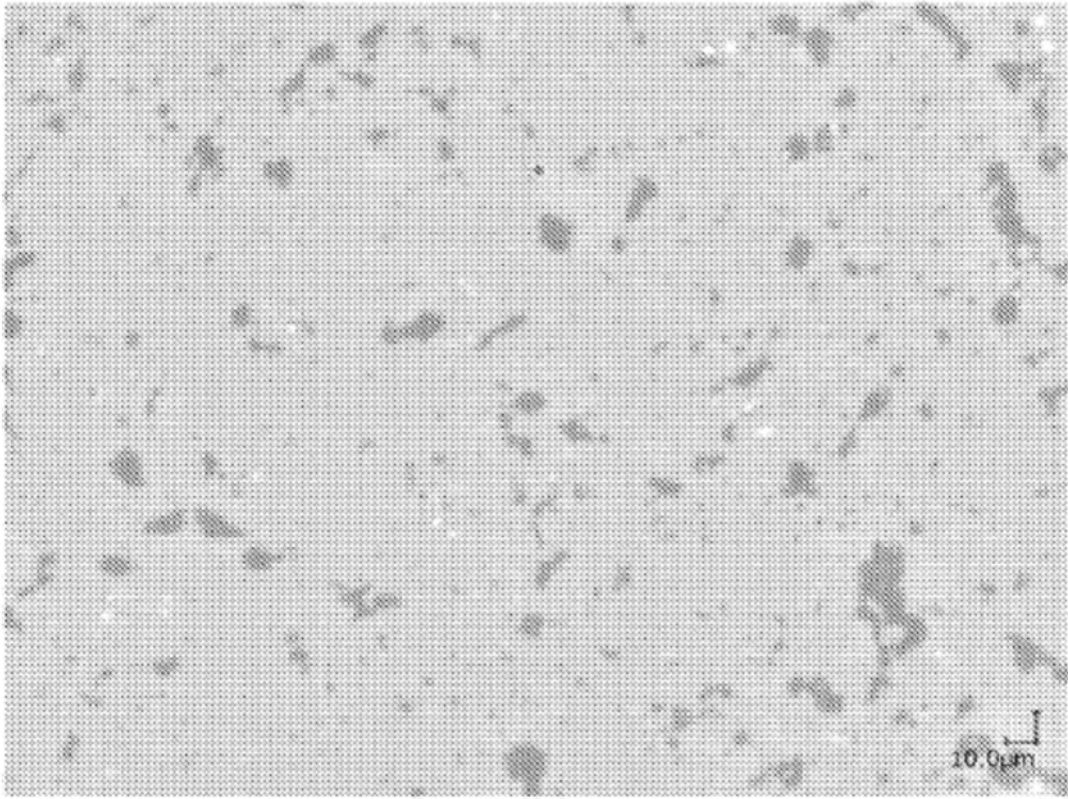


图6

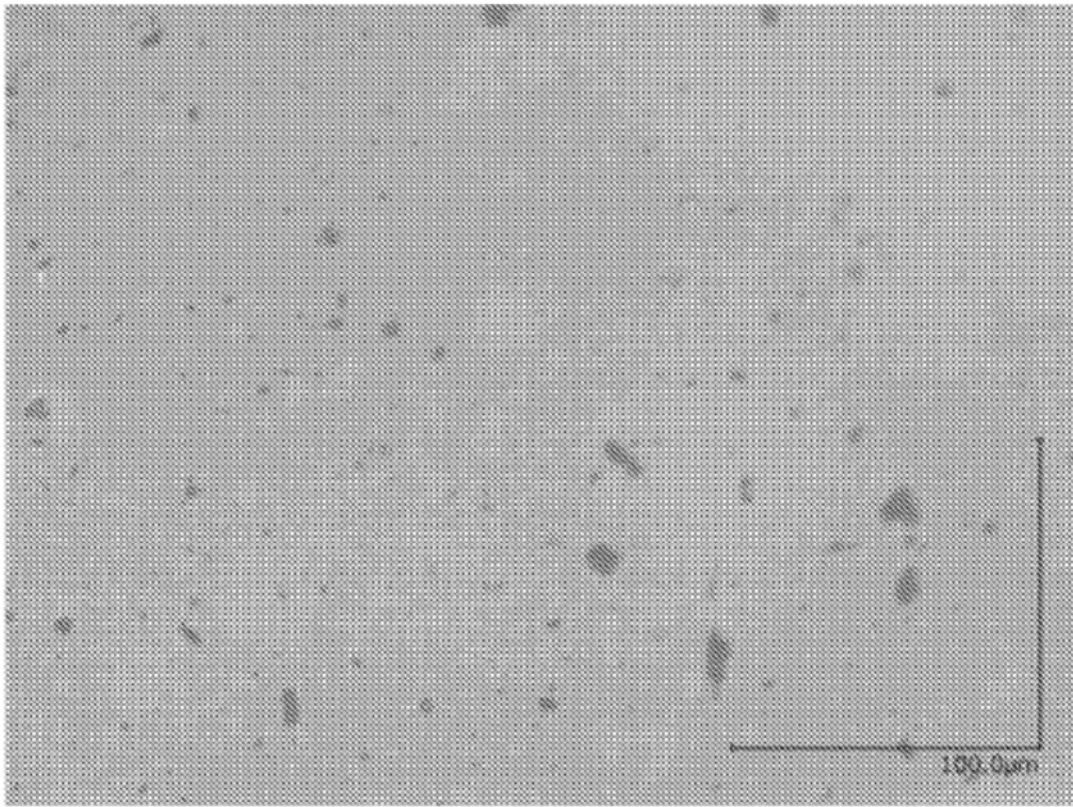


图7