

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4437745号
(P4437745)

(45) 発行日 平成22年3月24日 (2010. 3. 24)

(24) 登録日 平成22年1月15日 (2010.1.15)

(51) Int. Cl. F I
C O 3 B 20/00 (2006.01) C O 3 B 20/00 E

請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-381161 (P2004-381161)	(73) 特許権者	000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号
(22) 出願日	平成16年12月28日 (2004.12.28)	(74) 代理人	100080230 弁理士 石原 詔二
(65) 公開番号	特開2006-182630 (P2006-182630A)	(74) 代理人	100147935 弁理士 石原 進介
(43) 公開日	平成18年7月13日 (2006.7.13)	(72) 発明者	佐藤 龍弘 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地 信越石英株式会社 石英技術研究所内
審査請求日	平成19年2月5日 (2007.2.5)	(72) 発明者	吉田 宜正 福島県郡山市田村町金屋字川久保 8 8 番地 信越石英株式会社 石英技術研究所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐熱性合成石英ガラスの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基を含むシリカ多孔質ガラス体と有機珪素化合物を共存反応させた後、加熱置換処理し、焼成処理をして緻密なガラス体とする合成石英ガラスの製造方法であって、該加熱置換処理の雰囲気、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気であり、該混合ガス中の水素の体積比率が 0 . 5 % 以上 4 % 以下であることを特徴とする高耐熱性合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 2】

前記不活性ガスが Ar であることを特徴とする請求項 1 記載の高耐熱性合成石英ガラスの製造方法。

【請求項 3】

前記シリカ多孔質ガラス体を反応温度が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 で前記有機珪素化合物と反応させた後、前記水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で 3 0 0 ~ 1 4 0 0 の温度範囲で加熱置換処理を行い、1 3 0 0 ~ 1 9 0 0 の温度範囲で焼成処理を施して、緻密な石英ガラス体とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高耐熱性合成石英ガラスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多孔質石英ガラス体を熱処理して得られる高耐熱性合成石英ガラスの製造方

法に関する。

【背景技術】

【0002】

合成石英ガラスの製造は、主にハロゲン化珪素の火炎加水分解により得られた多孔質体を、高温で緻密化して製造する方法がよく知られている。このようにして得られる合成石英ガラス体は、火炎加水分解工程を経ているため、多孔質体内に多量のOH基を含んでいる。石英ガラス中のOH基が多量に存在すると、ガラスの粘度が下がり、耐熱性が下がり、1000以上で使用される半導体工業用石英ガラス治具用途としては、変形を起こして好ましくない。

【0003】

この対策として、特許文献1では、ガラス形成原料を熱酸化または加水分解して、支持棒の端面に二酸化珪素(SiO_2)を主成分とするガラス形成物質を付着させ、多孔質ガラスを作製し、この多孔質ガラス焼結体を800~1000でハロゲン元素を含むガラス形成原料ガスにさらした後、透明ガラス化して、無水ガラス母材を作製することを開示している。ガラス原料としては、 SiCl_4 、 SiBr_4 、 GeCl_4 、 BBr_3 、 POCl_3 、 PCl_3 等を例示している。

【特許文献1】特開昭54-127914号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記の方法によって得られる合成石英ガラスは、不純物が少ないことから、半導体製造工程において使用される天然水晶を原料とする石英ガラス素材に代わるものとして期待されてきたが、高温製造工程における変形が大きな欠点として認識されていた。

【0005】

本発明の目的は、天然石英ガラスと同等以上の高温粘度特性を有する高耐熱性合成石英ガラスを安全且つ収率良く製造することができる高耐熱性合成石英ガラスの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

従来の製造方法によって得られる合成石英ガラスは、加水分解反応をともなうため、得られる多孔質体中に多量のOH基を含む。このOH基は、ガラスの粘度を下げ、半導体工業分野で使用される石英素材としては、好ましくなかった。

【0007】

上記課題を解決する為、本発明の高耐熱性合成石英ガラスの製造方法は、水酸基を含むシリカ多孔質ガラス体と有機珪素化合物を共存反応させた後、加熱置換処理と、焼成処理をして緻密なガラス体とする合成石英ガラスの製造方法であって、該加熱置換処理の雰囲気は、水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気であることを特徴とする。

【0008】

本発明の高耐熱性合成石英ガラスの製造方法において、前記水素と不活性ガスの混合ガス中の水素の体積比率が0.5%以上4%以下であることが好適である。また、不活性ガスがArであることが好適である。また、前記シリカ多孔質ガラス体を反応温度が100~1000で前記有機珪素化合物と反応させた後、前記水素と不活性ガスの混合ガス雰囲気中で300~1400の温度範囲で加熱置換処理を行い、1300~1900の温度範囲で焼成処理を施して、緻密な石英ガラス体とすることが、好適である。

【0009】

本高耐熱性合成石英ガラスは本発明方法で製造されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本高耐熱性合成石英ガラス体は、不純物が少なく且つ天然水晶を原料とする天然石英ガラスと同等以上の高温時の粘度を有する高耐熱性合成石英ガラスであり、本発明の製造方

10

20

30

40

50

法によれば、高耐熱性合成石英ガラス体を安全且つ収率良く製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の実施の形態を説明するが、これらは例示的に示されるもので、本発明の技術思想から逸脱しない限り種々の変形が可能なことはいうまでもない。

【0012】

水酸基を含むシリカ多孔質ガラス体を準備し、有機珪素化合物を反応ガスとして選択し、該水酸基を含むシリカ多孔質ガラス体中に該反応ガスを拡散させ、該水酸基と該有機珪素化合物を反応させ、その後さらに、水素及び不活性ガスの混合ガス雰囲気中で加熱置換処理し、焼成処理を施して、緻密な高耐熱性合成石英ガラス体を作製する。

10

【0013】

上記水酸基を含むシリカ多孔質ガラス体としては、ハロゲン化珪素の火炎加水分解で得た多孔質体や、ゾルゲル法によって得られた多孔質体を用いることができる。なお、上記シリカ多孔質体中に含有される水酸基は、10～2000ppmあれば充分である。上記シリカ多孔質体に反応ガスを供給するに先立ち、シリカ多孔質ガラス体を減圧雰囲気中で反応温度近傍で余熱するのが好ましい。

【0014】

上記有機珪素化合物（反応ガス）としては、例えば、オルガノアセトキシシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノクロルシラン、オルガノクロルフルシラン、オルガノジシラン、オルガノシラザン、オルガノシラノール、オルガノシラン、オルガノシランカルボン酸、オルガノシリコンイソシアナート、オルガノシリコンイソチオシアナート、オルガノシリコンエステル、オルガノシルチアン、オルガノシルメチレン、オルガノジシロキサン、オルガノヒドロゲノシラン、オルガノフルオルシラン、オルガノプロムシラン、オルガノポリシラン、が使用可能で、特に、ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザンによる反応が最も粘度上昇に効果的であり好ましい。

20

【0015】

本発明で用いられる有機珪素化合物としては、具体的には、アセトキシトリメチルシラン、ジアセトキシジメチルシラン、トリアセトキシメチルシラン、アセトキシトリエチルシラン、ジアセトキシジエチルシラン、トリアセトキシエチルシラン、アセトキシトリプロピルシラン、メトキシトリメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、エトキシトリメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリエトキシメチルシラン、エトキシトリエチルシラン、ジエトキシジエチルシラン、トリエトキシエチルシラン、トリメチルフェノキシシラン、トリクロルメチルシラン、ジクロルジメチルシラン、クロルトリメチルシラン、トリクロルエチルシラン、ジクロルジエチルシラン、クロルトリエチルシラン、トリクロルフェニルシラン、ジクロルジフェニルシラン、クロルトリフェニルシラン、ジクロルジフェニルシラン、ジクロルメチルフェニルシラン、ジクロルエチルフェニルシラン、クロルジフルオルメチルシラン、ジクロルフルオルメチルシラン、クロルフルオルジメチルシラン、クロルエチルジフルオルシラン、ジクロルエチルフルオルシラン、クロルジフルオルプロピルシラン、ジクロルフルオルプロピルシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、ヘキサプロピルシラン、ヘキサフェニルシラン、トリエチルシラザン、トリプロピルシラザン、トリフェニルシラザン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、オクタメチルシクロテトラシラザン、ヘキサエチルシクロトリシラザン、オクタエチルシクロテトラシラザン、ヘキサフェニルシクロトリシラザン、トリメチルシラノール、ジメチルフェニルシラノール、トリエチルシラノール、ジエチルシランジオール、トリプロピルシラノール、ジプロピルシランジオール、トリフェニルシラノール、ジフェニルシランジオール、テトラメチルシラン、エチルトリメチルシラン、トリメチルプロピルシラン、トリメチルフェニルシラン、ジエチルジメチルシラン、トリエチルメチルシラン、メチルトリフェニルシラン、テトラエチルシラン、トリエチルフェニルシラン、ジエチルジフェニルシラン、エチルトリフェニルシラン、テトラフェニルシラン、トリ

30

40

50

フェニルシリルカルボ酸、トリメチルシリル酢酸、トリメチルシリルプロニオン酸、トリメチルシリル酪酸、トリメチルシリコンイソシアナート、ジメチルシリコンジイソシアナート、メチルシリコントリイソシアナート、ブチルシリコントリイソシアナート、トリフェニルシリコンイソシアナート、ジフェニルシリコンジイソシアナート、フェニルシリコントリイソシアナート、トリメチルシリコンイソチオシアナート、ジメチルシリコンジイソチオシアナート、メチルシリコントリイソチオシアナート、トリエチルシリコンイソチオシアナート、ジエチルシリコンジイソチオシアナート、エチルシリコントリイソチオシアナート、トリフェニルシリコンイソチオシアナート、ジフェニルシリコンジイソチオシアナート、フェニルシリコントリイソチオシアナート、硫酸ビス(トリメチルシリル)、硫酸ビス(トリエチルシリル)、リン酸トリス(トリメチルシリル)、シアン化トリエチルシリル、酢酸トリメチルシリル、イソシアナートトリメチルシリル、ヘキサメチルジシルチアン、ヘキサエチルジシルチアン、ヘキサプロピルジシルチアン、テトラメチルシクロジシルチアン、ヘキサエチルシクロトリシルチアン、テトラエチルシクロジシルチアン、ヘキサメチルジシルメチレン、ヘキサエチルジシルメチレン、ヘキサプロピルジシリメチレン、オクタメチルトリシルメチレン、デカメチルテトラシルメチレン、ドデガメチルペンタシルメチレン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサエチルジシロキサン、ヘキサプロピルジシロキサン、ヘキサフェニルジシロキサン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、トリエチルシラン、トリプロピルシラン、ジフェニルシラン、トリフェニルシラン、トリフルオルメチルシラン、ジフルオルジメチルシラン、フルオルトリメチルシラン、エチルトリフルオルシラン、ジエチルジフルオルシラン、トリエチルフルオルシラン、トリフルオルプロピルシラン、フルオルトリプロピルシラン、トリフルオルフェニルシラン、ジフルオルジフェニルシラン、フルオルトリフェニルシラン、トリプロムメチルシラン、ジプロムジメチルシラン、プロムトリメチルシラン、プロムトリエチルシラン、プロムトリプロピルシラン、ジプロムジフェニルシラン、プロムトリフェニルシラン、ヘキサメチルジシラン、ヘキサエチルジシラン、ヘキサフェニルジシラン、オクタフェニルシクロテトラシラン、オクタシクロテトラシロキサン、などが挙げられる。上記有機珪素化合物は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0016】

前記シリカ多孔質ガラス体と有機珪素化合物との反応は、100 ~ 1000 の温度範囲で、30分以上保持されることが好ましい。

【0017】

前記加熱置換処理時の水素ガスと不活性ガスの混合ガス雰囲気において、水素ガス濃度が0.5体積%以上4体積%以下であることが好適である。水素ガス濃度が0.5体積%未満の場合は、後述する残留物の置換除去反応が不十分で、ガラス体が灰色または黒色化し発泡も起こり、粘度上昇も小さい為、好ましくない。また、水素ガス濃度が4体積%を超えると、水素によって多孔質体が大量にエッチングされて多孔質体が減量し好ましくない。

【0018】

前記不活性ガスとしては、具体的には、N₂、He、Ar、Kr、Xeなどが使用可能だが、Arがエッチングが最も微量に抑制され好適である。不活性ガスは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

【0019】

前記加熱置換処理は、300 ~ 1400 の範囲の加熱温度で30分以上保持されることが好適である。この加熱置換温度は、300 未満では、置換が充分に行われず、1400 を超えると、多孔質体の焼結が進んで置換不能となる場合がある。

【0020】

前記焼成処理は、不活性ガスもしくは還元性ガス雰囲気内、又は減圧下条件のいずれでもよい。前記焼成処理は、1300 ~ 1900 の温度範囲で30分以上保持することが好ましい。該焼成処理により、緻密な石英ガラス体が得られる。

【0021】

10

20

30

40

50

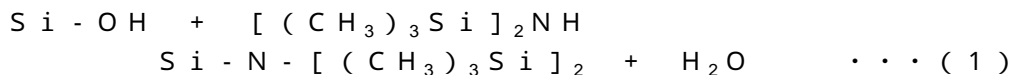
本発明の石英ガラスの製造方法の一例として、反応ガスとして使用するガスとして、ヘキサメチルジシラザン $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NH}$ を用いた態様を例にして、詳細に説明する。

【0022】

まず、公知の方法でテトラクロロシランを加水分解してシリカ微粒子を堆積させて多孔質体を作る。この多孔質体を電気炉内に設けられた石英ガラス製の炉心管内にセットし、所定の温度まで昇温する。このとき多孔質体を反応温度近傍で一定時間保持することにより多孔質体に吸着している水分を除くことが好ましい。

【0023】

次にヘキサメチルジシラザン蒸気を窒素ガスで希釈しながら流し、多孔質体と結合している水酸基とヘキサメチルジシラザンとを反応させる。このとき下記式(1)のような反応が起こると考えられる。



この反応は、100未満では、反応が十分に進まず、1000を超えると、反応の前に反応ガスが熱分解してしまい効果を得ることができない。

【0024】

多孔質体中に残留した $\text{Si-N-}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2$ は、このまま、焼成処理を行うと、焼成体中において分解してCを生成し、灰色または黒色を呈したり、或いは発泡する。焼成処理の前に、加熱置換処理として H_2 ガス及び不活性ガスの混合ガスを投入し、300~1400で加熱処理することにより、上記残留物は、 H_2 ガスと反応して、高粘度因子である Si-N 、 Si-C 又は、 Si-Si に分解され、Cは、 CH_4 などのガスになって、置換除去される。

【0025】

前記置換除去反応を充分に行わせ、灰色又は黒色化及び発泡を防止し、粘度上昇効果を高める為には、前記混合ガス中の水素濃度を0.5体積%以上にすることが必要である。また、水素濃度が多すぎると多孔質体が大量にエッチングされて多孔質体が減量する為、収率良くガラス体を得るには水素濃度を4体積%以下にすることが重要である。また、不活性ガスとしてアルゴンを用いることがエッチングの抑制に特に効果的である。

【0026】

前記加熱置換処理後、多孔質体を減圧雰囲気内等に移し1300~1900の温度範囲で焼成処理を行うことにより、緻密な石英ガラス体が得られる。上記方法により、透明かつ気泡がなく、粘度も向上した高耐熱性合成石英ガラスが高収率で得られる。

【実施例】

【0027】

以下に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は例示的に示されるもので限定的に解釈されるべきでないことはいうまでもない。

【0028】

(実施例1)

テトラクロロシランの火炎加水分解によって得た、直径100mmの柱状をした石英ガラスの多孔質体(OH基約300ppm含有)約1kgを、電気炉内に装着された石英ガラス製の炉心管(直径200mm)内にセットした。次いで、炉心管内を排気した後、500に加熱し、この温度で60分間予熱した。その後600まで昇温し、多孔質体中のOH基と反応ガスとしてヘキサメチルジシラザン蒸気 $1\text{mol}/\text{Hr}$ を N_2 ガス $1\text{mol}/\text{Hr}$ で希釈しながら供給し、500で、1時間反応させた。

【0029】

反応終了後、処理された多孔質体を加熱炉内に移し、800に昇温し、Arと H_2 ガスの比率が97:3である混合ガスを $1\text{mol}/\text{Hr}$ 掛け流しながら、1時間保持し加熱置換処理した後、 $1 \times 10^{-3}\text{mmHg}$ 以下に減圧後、1500に昇温し、1時間保持した後、室温に冷却し、緻密化された透明石英ガラス体を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

得られた石英ガラス中に残留する水酸基（OH）、塩素（Cl）をそれぞれ赤外吸光分光及び比濁塩素分析法を用いて測定した。結果を表1に示す。また、1280 に加熱してビームベンディング法によりその温度における粘度（単位：ポアズ）を測定した結果、このガラス体の粘度は、1280 のlog で、12.2であった。また、得られたガラス体の重量は、多孔質体に対して1.0wt%減少していた。

【 0 0 3 1 】

（実施例2～7及び比較例1～5）

表1に示すように加熱置換処理の条件を変更した以外は、実施例1と同様の条件で石英ガラス体を製造した。結果を表1に示す。

【 0 0 3 2 】

【表1】

	加熱置換処理条件		ガラス体				
	温度 (°C)	雰囲気(体積%)	減量 (wt%)	粘度 (log η)	目視観察	OH (ppm)	Cl (ppm)
実施例1	800	Ar/H ₂ =97/3	1.0	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例2	800	Ar/H ₂ =99.2/0.8	0.8	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例3	800	Ar/H ₂ =96.2/3.8	1.1	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例4	800	N ₂ /H ₂ =97/3	1.2	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例5	800	He/H ₂ =97/3	1.3	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例6	800	Ar/H ₂ /H ₂ =50/47/3	1.1	12.2	透明・泡無	0	<30
実施例7	1500	Ar/H ₂ =97/3	2.0	12.2	灰色・泡無	0	<30
比較例1	800	N ₂ =100	0.8	12.1	灰色・泡有	0	<30
比較例2	800	Ar=100	0.8	12.1	灰色・泡有	0	<30
比較例3	800	Ar/H ₂ =99.7/0.3	0.9	12.2	灰色・泡有	0	<30
比較例4	800	Ar/H ₂ =95/5	4.0	12.2	透明・泡無	0	<30
比較例5	800	H ₂ =100	10.0	12.4	透明・泡無	0	<30

【 0 0 3 3 】

表1に示した如く、実施例1～6で得られたガラス体は、透明で気泡が存在せず、高温での粘度が高く、エッチングによる減量が極めて少なかった。また、実施例7で得られたガラス体は、気泡が存在せず、高温での粘度が高く、エッチングによる減量が少なかった。一方、加熱置換処理の水素濃度が0.5体積%未満の比較例1～3は、ガラス体が灰色化され、発泡しており、水素濃度が4体積%を超える比較例4及び5では、ガラス体の減量が増加していた。

フロントページの続き

(72)発明者 藤ノ木 朗

福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地
研究所内

信越石英株式会社 石英技術研

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 国際公開第2004/050570(WO, A1)

特表平07-507034(JP, A)

特開平09-002835(JP, A)

特開平08-087032(JP, A)

特開2002-060227(JP, A)

特開平01-197335(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B20/00

C03B37/018

C03C3/06