



---

(21) 申請案號：112106975 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 24 日  
(51) Int. Cl. : C03C11/00 (2006.01) C03C3/06 (2006.01)  
(30) 優先權：2022/03/01 世界智慧財產權組織 PCT/JP2022/008532  
(71) 申請人：日商東曹 S G M 股份有限公司 (日本) TOSOH SGM CORPORATION (JP)  
日本  
(72) 發明人：櫻井学 SAKURAI, MANABU (JP)；国吉実 KUNIYOSHI, MINORU (JP)；菊地貴  
行 KIKUCHI, TAKAYUKI (JP)；島崎佑太 SHIMASAKI, YUTA (JP)；番場績  
BAMBA, MORI (JP)；伊藤悠軌 ITOH, YUKI (JP)  
(74) 代理人：陳長文  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：7 共 43 頁

---

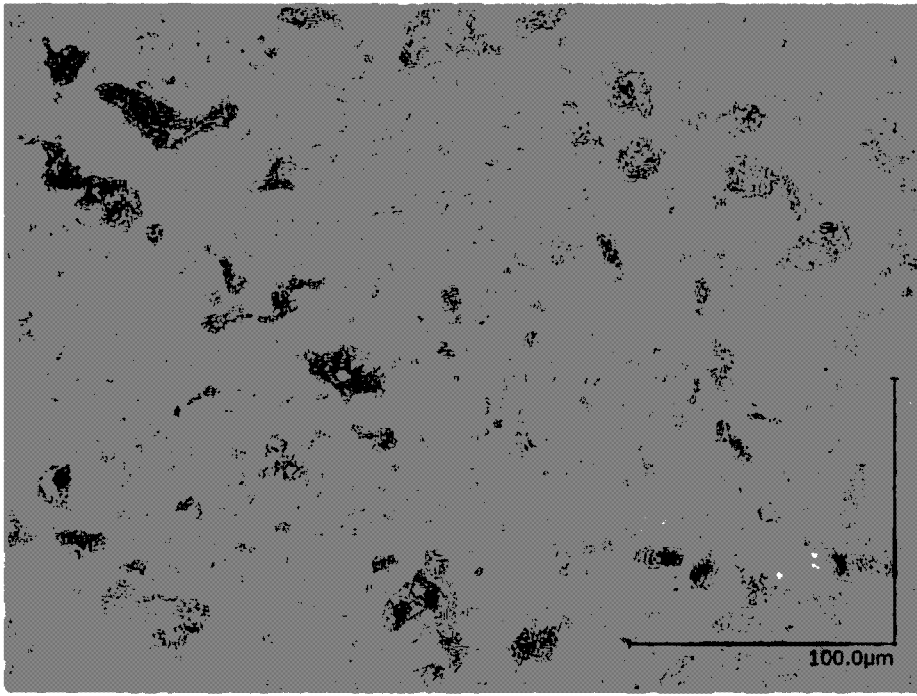
## (54) 名稱

不透明石英玻璃及其製造方法

## (57) 摘要

本發明之目的在於提供含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃，進而提供上述不透明石英玻璃之製造方法。本發明之不透明石英玻璃係具有分散於玻璃體中之不定形之氣孔者，且於氣孔之孔徑分佈中， $D_{50}$  為  $4 \sim 30 \mu\text{m}$ ，孔徑  $5 \mu\text{m}$  以下之氣孔之比率為  $1\% \sim 50\%$ ，且孔徑  $15 \mu\text{m}$  以下之氣孔之比率為  $30\% \sim 90\%$ ，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為  $5\%$  以上。本發明之不透明石英玻璃藉由如下方式獲得：將粒徑分佈互不相同之複數種特定之二氧化矽粉末以規定之配比加以混合，並對該混合粉末之加壓成型品進行燒結。

指定代表圖：



【圖1】

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

不透明石英玻璃及其製造方法

### 【中文】

本發明之目的在於提供含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃，進而提供上述不透明石英玻璃之製造方法。本發明之不透明石英玻璃係具有分散於玻璃體中之不定形之氣孔者，且於氣孔之孔徑分佈中， $D_{50}$ 為4~30  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為1%~50%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為30%~90%，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為5%以上。本發明之不透明石英玻璃藉由如下方式獲得：將粒徑分佈互不相同之複數種特定之二氧化矽粉末以規定之配比加以混合，並對該混合粉末之加壓成型品進行燒結。

### 【指定代表圖】

圖1

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

不透明石英玻璃及其製造方法

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於一種例如可適宜地用於半導體製造裝置用之構件及光學機器之零件等之不透明石英玻璃及其製造方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】

石英玻璃由於透光性、耐熱性、及耐化學品性優異，因此用於照明機器、光學機器零件、半導體工業用構件、物理化學機器等各種用途。於石英玻璃中含有氣孔之不透明石英玻璃因其熱線反射性及熱線阻斷性優異，因此用於半導體熱處理裝置之凸緣或爐心管。又，不透明石英玻璃由於遮光性優異，因此亦用作投影機用光源燈之反射器基材等光學機器零件。

#### 【0003】

不透明石英玻璃藉由在內部含有氣孔而白色化，獲得熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。不透明石英玻璃可根據其氣孔之形狀為球形還是不定形而大致進行區分。

#### 【0004】

含有球形之氣孔之不透明石英玻璃例如可藉由將氮化矽等發泡劑添加至二氧化矽粉末並進行熔融之方法來製造(例如參照專利文獻1及2)。於該方法中，發泡劑氣化而形成氣孔，因此存在如下問題：難以抑制氣孔直

徑增大，氣孔變得過大，導致密度或機械強度降低。又，亦存在熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性容易降低之問題。

#### 【0005】

另一方面，含有不定形之氣孔之不透明石英玻璃例如可藉由如下方式製造：在不使用發泡劑之情況下，將非晶質二氧化矽粉末於其熔融溫度以下之溫度下進行燒結(例如參照專利文獻3~5)。於氣孔具有不定形之情形時，氣孔與玻璃之界面之面積增加，因此具有容易產生光(一般係包含可見光、紅外線、紫外線之電磁波，以下同樣如此)之反射及散射之優點。例如於專利文獻3中記載有一種不透明石英玻璃，其具有於壁厚1 mm時於 $\lambda = 190 \text{ nm}$ 至 $\lambda = 2650 \text{ nm}$ 之波長區域內實質上固定且未達10%之直接光譜透過率。

#### 【0006】

然而，於專利文獻3~5中所記載之製造方法中，為了以不產生龜裂之方式形成成形體，需要形成漿料，並使漿料於模具內固化、乾燥，存在進行漿料之固化、乾燥時需要較長時間之問題。

#### 【0007】

作為改善該情況之方法，提出有一種不透明石英玻璃之製造方法，其係對二氧化矽漿料進行噴霧乾燥造粒，並進行加壓成型後進行煨燒(例如參照專利文獻6~8)。例如於專利文獻6中記載有一種不透明石英玻璃，其具有紅外線直線透過率0.7%(波長2  $\mu\text{m}$ 、試樣厚度1 mm)。於專利文獻8中記載有一種不透明石英玻璃，其係以使石英玻璃中之氣孔之形狀為大致真球、且使氣孔之平均粒徑為1  $\mu\text{m}$ 以下之方式進行控制所得者，且厚度10 mm時之白度為90%以上，於厚度3 mm時波長0.2~3  $\mu\text{m}$ 之光之反射率

為85%以上。

### 【0008】

專利文獻1：日本專利特開平4-065328號公報

專利文獻2：日本專利特開平5-254882號公報

專利文獻3：日本專利特開平7-267724號公報(US5497004A)

專利文獻4：日本專利特開平8-143329號公報(US5585173A)

專利文獻5：日本專利特表平9-506324號公報(US5736206A)

專利文獻6：日本專利特開2014-088286號公報

專利文獻7：日本專利特開2018-070397號公報

專利文獻8：日本專利第6751822號公報

專利文獻1～8中之全部記載尤其是藉由參照而援用於本說明書中。

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

### 【0009】

然而，專利文獻3～7中所記載之不透明石英玻璃雖含有不定形之氣孔，但熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性並不充分。例如，於專利文獻3及6中，雖如上所述記載有不透明石英玻璃之直線透過率較低，但大多數光於與氣孔之相互作用下散射，同時於除直線方向(入射光之行進方向)以外之方向上透過。

### 【0010】

又，專利文獻8之不透明石英玻璃通常係於氣孔之形狀為不定形之製造方法中，以氣孔之形狀成為大致真球之方式進行控制而製造所得者。此種氣孔形狀之控制較為繁雜，因此較佳為於保持氣孔之形狀為不定形之狀

態下獲得充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。

**【0011】**

如此，先前之方法難以獲得含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃。

**【0012】**

本發明之目的在於提供含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃。又，於另一態樣中，本發明之目的在於提供能夠製造上述不透明石英玻璃之不透明石英玻璃之製造方法。

[解決問題之技術手段]

**【0013】**

本發明人等為解決上述問題而進行了銳意研究，結果發現，含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃可藉由如下方式獲得：將粒徑分佈互不相同之複數種特定之二氧化矽粉末與SiO粉末以規定之配比加以混合，並對該混合粉末之加壓成型品進行燒結，從而完成了本發明。

**【0014】**

本發明如下所述。

[1]

一種不透明石英玻璃，其係具有分散於玻璃體中之不定形之氣孔者，且於氣孔之孔徑分佈中， $D_{50}$ 為4~30  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為1%~50%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為30%~90%，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為5%以上。

[2]

如[1]所記載之不透明石英玻璃，其中氣孔之真圓度為0.62以下。

[3]

如[1]或[2]所記載之不透明石英玻璃，其中於 $D_{50}$ 為10  $\mu\text{m}$ 以下之情形時，上述面積率為15%以上，且

於 $D_{50}$ 超過10  $\mu\text{m}$ 之情形時，上述面積率未達15%。

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之不透明石英玻璃，其紅外線反射率為75%以上，於波長350 nm ~ 750 nm下之SCE(Specular Component Exclude，排除鏡面反射光)反射率為75%以上，且 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為85以上。

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之不透明石英玻璃，其中 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之彩度 $a^*$ 之絕對值為2以下，且 $b^*$ 之絕對值為4以下。

[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之不透明石英玻璃，其中金屬雜質之含量分別為1 ppm以下。

[7]

如[1]至[6]中任一項所記載之不透明石英玻璃，其密度為2.10 ~ 2.18  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[8]

如[1]至[7]中任一項所記載之不透明石英玻璃，其中不透明石英玻璃之密度分佈為2%以下，亮度 $L^*$ 分佈為2%以下。

[9]

一種如[1]至[8]中任一項所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其包括將混合粉末加壓成型並對加壓成型品進行燒結，上述混合粉末係二氧化矽粉末與微粒二氧化矽之混合粉末，該二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子，該微粒二氧化矽係BET(Brunauer-Emmett-Teller，布厄特)直徑為 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 之二氧化矽粒子，且相對於包含二氧化矽粉末及微粒二氧化矽之二氧化矽材料之合計量，微粒二氧化矽之含量為 $20 \sim 50$ 質量%。

[10]

如[9]所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中(a)二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 之合成二氧化矽粉末；或

(b)二氧化矽粉末包含粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 之合成二氧化矽粉末、及粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 之球狀二氧化矽粉末；或

(c)二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 之球狀二氧化矽粉末。

[11]

如[10]所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中於上述(b)之情形時，相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量為 $1 \sim 20$ 質量%。

[12]

如[10]或[11]所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中於合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽粉末各自存在之情形時，合成二氧化矽粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之 $1/3$ 以上， $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之3倍以下，且球狀二氧化矽粉

末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之1/5以上， $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之5倍以下。

[13]

如[9]至[12]中任一項所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中微粒二氧化矽滿足如下4個要件中之至少1個：(i)振實體積密度為 $0.03 \sim 0.10 \text{ g/cm}^3$ ；(ii)BET比表面積為 $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ；(iii)OH基濃度為 $0.5 \sim 1.0$ 質量%；及(iv)Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下。

[14]

如[9]至[13]中任一項所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中上述混合粉末進而包含SiO粉末，該SiO粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之一氧化矽粒子，SiO粉末之含量相對於二氧化矽材料之合計量另外添加為 $0.1 \sim 1$ 質量%。

[15]

如[14]所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中SiO粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $0.1 \mu\text{m}$ 以上， $D_{90}$ 為 $5 \mu\text{m}$ 以下。

[16]

如[9]至[15]中任一項所記載之不透明石英玻璃之製造方法，其中加壓成型用混合粉末之振實體積密度為微粒二氧化矽之振實體積密度之 $5 \sim 20$ 倍。

[發明之效果]

### 【0015】

根據本發明，可提供含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃。又，於另一態樣中，根據本發明，可提供能夠製造上述不透明石英玻璃之不透明石英玻璃之製造方法。

**【圖式簡單說明】****【0016】**

圖1係實施例3中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖2係實施例4中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖3係實施例5中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖4係實施例6中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖5係實施例7中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖6係實施例9中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

圖7係比較例3中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片。

**【實施方式】****【0017】****<不透明石英玻璃>**

本發明之不透明石英玻璃係具有分散於玻璃體中之不定形之氣孔者，且於氣孔之孔徑分佈中， $D_{50}$ 為4~30  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為1%~50%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為30%~90%，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為5%以上。

**【0018】**

於本發明之不透明石英玻璃中分散有不定形之氣孔。於本發明及本說明書中，「不定形之氣孔」係指真圓度為0.7以下之氣孔。真圓度之測定方法將於實施例一項中進行詳細說明。玻璃體藉由具有不定形之氣孔，與具有球形氣孔之情形相比，容易產生由氣孔引起之光之反射及散射。其結果，與包含球形氣孔之不透明石英玻璃相比，可抑制達成相同程度之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性所需之氣孔量，從而本發明之不透明石英

玻璃具有容易提昇密度之優點。基於容易產生由氣孔引起之光之反射及散射之觀點考慮，氣孔之真圓度較佳為0.65以下，更佳為0.63以下，進而較佳為0.62以下。氣孔之真圓度之下限並無特別限制，可為0.40、0.45、0.50或0.52。

#### 【0019】

於本發明之不透明石英玻璃中之氣孔之孔徑分佈中，中值粒徑(面積基準) $D_{50}$ 為4~30  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為1%~50%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為30%~90%。藉由氣孔之孔徑分佈滿足上述要件，容易於較廣之波長範圍內產生光之反射及散射。又，藉由 $D_{50}$ 為30  $\mu\text{m}$ 以下、孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為50%以下、或孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為90%以下，容易確保不透明石英玻璃之足夠之密度，而抑制強度降低。孔徑分佈之測定方法將於實施例一項中進行詳細說明。

#### 【0020】

基於獲得更充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，孔徑分佈中之 $D_{50}$ 之上限值較佳為27  $\mu\text{m}$ 以下或25  $\mu\text{m}$ 以下，亦可為15  $\mu\text{m}$ 以下或10  $\mu\text{m}$ 以下。 $D_{50}$ 之下限值較佳為4.5  $\mu\text{m}$ 以上或5  $\mu\text{m}$ 以上。 $D_{50}$ 例如可為4~27  $\mu\text{m}$ 、4~10  $\mu\text{m}$ 、4.5~9.5  $\mu\text{m}$ 或5~9  $\mu\text{m}$ 。

#### 【0021】

基於獲得更充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率之上限值較佳為47%以下或45%以下，更佳為43%以下，尤佳為40%以下。孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率之下限值較佳為3%以上，更佳為4%以上，尤佳為5%以上，亦可為10%以上、15%以上、20%以上或25%以上。孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率例如可為3%~50%、

10%~50%、15%~50%、20%~47%或25%~45%。

### 【0022】

基於獲得更充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率之上限值較佳為88%以下或87%以下，更佳為86%以下，尤佳為85%以下。孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率之下限值較佳為34%以上，更佳為36%以上，尤佳為38%以上，亦可為40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上。孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率例如可為34%~90%、36%~90%、38%~90%、60%~90%、65%~87%或70%~86%。

### 【0023】

於本發明之不透明石英玻璃中，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為5%以上。藉由面積率為5%以上，容易產生每單位空間之光之反射及散射，從而達成充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。基於獲得更充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，氣孔之面積率較佳為7%以上，可為9%以上、10%以上、15%以上、18%以上、19%以上或20%以上。基於確保不透明石英玻璃之強度之觀點考慮，氣孔之面積率較佳為45%以下，更佳為40%以下，進而較佳為37%以下。氣孔之面積率之測定方法將於實施例一項中進行詳細說明。

### 【0024】

尤其是，於孔徑分佈中之 $D_{50}$ 為10  $\mu\text{m}$ 以下之情形時，氣孔之面積率較佳為15%以上。其原因在於，於孔徑分佈中之 $D_{50}$ 為10  $\mu\text{m}$ 以下之情形時，相對較小之氣孔較多，各氣孔之表面積較小，且氣孔之真圓度容易增加(即，氣孔之形狀接近圓)，因此要增加氣孔之面積率而增加氣孔與玻璃

之界面量。另一方面，於孔徑分佈中之 $D_{50}$ 超過 $10\ \mu\text{m}$ 之情形時，氣孔之面積率較佳為未達15%。其原因在於，於孔徑分佈中之 $D_{50}$ 超過 $10\ \mu\text{m}$ 之情形時，相對較大之氣孔較多，不透明石英玻璃之密度容易降低，因此要減少氣孔量而確保不透明石英玻璃之強度。由於較大之氣孔之真圓度趨於降低，因此即便氣孔之面積率較小，亦可確保充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。

#### 【0025】

本發明之不透明石英玻璃藉由具有上述構成，而具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。於本說明書中，具有充分之熱線反射性及熱線阻斷性係指紅外線反射率為75%以上。又，於本說明書中，具有充分之遮光性係指於波長 $350\ \text{nm}\sim 750\ \text{nm}$ 下之SCE反射率為75%以上，且 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為85以上。

#### 【0026】

即，於本發明之不透明石英玻璃中，紅外線反射率為75%以上。藉由作為熱線之紅外線之反射率為75%以上，可獲得充分之熱線反射性及熱線阻斷性。基於提高熱線反射性及熱線阻斷性之觀點考慮，紅外線反射率較佳為較高，較佳為80%以上，更佳為85%以上。紅外線反射率之上限值並無特別限制，可為99%。例如藉由將氣孔之真圓度、氣孔分佈及氣孔之面積率分別調整為上述較佳之範圍內，可提高紅外線反射率。

#### 【0027】

於本發明之不透明石英玻璃中，於波長 $350\ \text{nm}\sim 750\ \text{nm}$ 下之SCE反射率為75%以上。於波長 $350\ \text{nm}\sim 750\ \text{nm}$ 下之SCE反射率係依據JIS Z 8722進行測定。基於提高遮光性之觀點考慮，SCE反射率較佳為較高，較

佳為78%以上，更佳為80%以上。SCE反射率之上限值並無特別限制，可為99%。例如藉由將氣孔之真圓度、氣孔分佈及氣孔之面積率分別調整為上述較佳之範圍內，可提高SCE反射率。

#### 【0028】

於本發明之不透明石英玻璃中， $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為85以上。藉由亮度 $L^*$ 為85以上，可獲得充分之遮光性，並且不易產生顏色不均，可呈現出充分之白色。基於提高遮光性且提高白色度之觀點考慮，亮度 $L^*$ 較佳為87.5以上，更佳為90以上。亮度 $L^*$ 之上限值並無特別限制，可為99。例如藉由將氣孔之真圓度、氣孔分佈及氣孔之面積率分別調整為上述較佳之範圍內，可提高亮度 $L^*$ 。

#### 【0029】

此外，於本發明之不透明石英玻璃中， $L^*a^*b^*$ 顯示系統之彩度 $a^*$ 之絕對值較佳為2以下， $b^*$ 之絕對值較佳為4以下。藉由彩度 $a^*$ 及 $b^*$ 處於上述範圍內，上述SCE反射率進一步提昇，本發明之不透明石英玻璃之色調變得更白。彩度 $a^*$ 之絕對值較佳為1以下，更佳為0.5以下。彩度 $b^*$ 之絕對值較佳為3以下，更佳為2以下，尤佳為1以下。彩度 $a^*$ 及 $b^*$ 之上限值並無特別限制，可為0.1。例如藉由將氣孔之真圓度、氣孔分佈及氣孔之面積率分別調整為上述較佳之範圍內，可降低彩度 $a^*$ 及 $b^*$ 。

#### 【0030】

本發明之不透明石英玻璃中金屬雜質之含量較佳為分別為1 ppm以下。藉由除Si元素以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下，於半導體製造等領域中，更容易避免產生製程污染。又，於光學分析等領域中，更容易避免因產生螢光等導致測定精度降低。金屬雜質之含量例如可藉由原子

吸光分析等方法來分析。

#### 【0031】

本發明之不透明石英玻璃之密度較佳為 $2.10 \sim 2.18 \text{ g/cm}^3$ 。藉由密度為 $2.10 \text{ g/cm}^3$ 以上，不透明石英玻璃之強度進一步提昇。又，藉由密度為 $2.18 \text{ g/cm}^3$ 以下，更容易確保充分之氣孔量，而可獲得具有更充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃。密度更佳為 $2.14 \sim 2.17 \text{ g/cm}^3$ 。

#### 【0032】

本發明之不透明石英玻璃之密度分佈較佳為2%以下。藉由密度分佈為2%以下，不透明石英玻璃之紅外線反射率、SCE反射率及亮度 $L^*$ 之分佈更為均勻。密度分佈更佳為1.7%以下，進而較佳為1.5%以下。

#### 【0033】

本發明之不透明石英玻璃之亮度 $L^*$ 分佈較佳為2%以下。藉由亮度 $L^*$ 分佈為2%以下，於半導體製造等領域中，更容易避免良率變差，又，於光學分析等領域中，更容易避免因產生螢光等導致測定精度降低。亮度 $L^*$ 分佈更佳為1.7%以下，進而較佳為1.5%以下。

#### 【0034】

如上所述，本發明之不透明石英玻璃藉由紅外線反射率為75%以上，於波長 $350 \text{ nm} \sim 750 \text{ nm}$ 下之SCE反射率為75%以上，且 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為85以上，而具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。

#### 【0035】

進而，本發明之不透明石英玻璃與包含球形氣孔之不透明石英玻璃相比，具有容易提昇密度之優點。因此，本發明之不透明石英玻璃容易提

高機械強度，故而既確保顏色均勻性的同時，又能充分應對大型化，例如能製成厚度30 cm、直徑80 cm之錠之形狀。可藉由製造石英構件時使用之帶鋸、線鋸、取心鑽等加工機，對不透明石英玻璃之錠進行加工，而獲得不透明石英玻璃之製品。

### 【0036】

本發明之不透明石英玻璃不存在顏色不均而具有充分之顏色均勻性，呈現出充分之白色，亦具有可與透明石英玻璃進行接合之效果。

### 【0037】

本發明之不透明石英玻璃可用於半導體用途以及光學用途整體之中，例如可適宜地用於光學分析用之石英玻璃槽、半導體製造裝置或紅外線加熱裝置之遮光構件及紅外線反射構件。

### 【0038】

#### <不透明石英玻璃之製造方法>

本發明之不透明石英玻璃之製造方法包括將混合粉末加壓成型並對加壓成型品進行燒結，上述混合粉末係二氧化矽粉末與微粒二氧化矽之混合粉末，該二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為5~100  $\mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子，該微粒二氧化矽係BET直徑為10~50 nm之二氧化矽粒子，且相對於包含二氧化矽粉末及微粒二氧化矽之二氧化矽材料之合計量，微粒二氧化矽之含量為20~50質量%。如上所述，本發明之不透明石英玻璃係將粒徑分佈互不相同之複數種特定之二氧化矽粉末以規定之配比加以混合所得之混合粉末之燒結體。

### 【0039】

二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為5~100  $\mu\text{m}$ 之二氧化矽粒子，較

佳為滿足下述(a)~(c)之要件。藉此，更容易於不透明石英玻璃中實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。

(a)二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30\sim 100\ \mu\text{m}$ 之合成二氧化矽粉末。

(b)二氧化矽粉末包含粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30\sim 100\ \mu\text{m}$ 之合成二氧化矽粉末、及粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 之球狀二氧化矽粉末。

(c)二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 之球狀二氧化矽粉末。

#### 【0040】

藉由將如上所述之合成二氧化矽粉末或球狀二氧化矽粉末、或者合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽粉末之混合二氧化矽粉末添加至微粒二氧化矽中，可使燒結體之組織更為均勻，且可進一步縮短達到最高溫度之加熱時間。

#### 【0041】

合成二氧化矽粉末例如係對經化學精製之矽烷氧化物進行水解、乾燥、粉碎、煅燒而獲得之高純度之粉末狀二氧化矽。亦可使用市售之合成二氧化矽粉末，只要粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30\sim 100\ \mu\text{m}$ 即可。基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，合成二氧化矽粉末之粒徑分佈中之 $D_{50}$ 較佳為 $50\sim 95\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $60\sim 90\ \mu\text{m}$ 。又，基於同樣之觀點考慮，較佳為合成二氧化矽粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之 $1/3$ 以上， $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之3倍以下。尤其是，基於可使燒結體之組織更為均勻且可進一步縮短燒結時達到最高溫度之加熱時間之觀點考慮，較佳為，二氧化矽粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $30\sim 100\ \mu\text{m}$ 、 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之 $1/3$ 以上、 $D_{90}$ 為

D<sub>50</sub>之3倍以下之合成二氧化矽粉末。

**【0042】**

基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，相對於二氧化矽材料(合成二氧化矽粉末、球狀二氧化矽粉末及微粒二氧化矽)之合計量，合成二氧化矽粉末之含量可為1~80質量%。該含量之上限值較佳為70質量%以下，較佳為65質量%以下。該含量之下限值可為20質量%以上或30質量%以上。於二氧化矽粉末僅包含合成二氧化矽粉末之情形時(要件a)，相對於二氧化矽材料之合計量，合成二氧化矽粉末之含量可為50~75質量%或60~70質量%。於二氧化矽粉末包含合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽粉末兩者之情形時(要件b)，相對於二氧化矽材料之合計量，合成二氧化矽粉末之含量可為20~70質量%、25~65質量%或30~60質量%。

**【0043】**

球狀二氧化矽粉末係使四氯化矽氣體等在氣相中反應所獲得之高純度合成熔融二氧化矽。亦可使用市售之球狀二氧化矽粉末，只要粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為5~50 μm即可。基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，球狀二氧化矽粉末之粒徑分佈中之D<sub>50</sub>較佳為7~40 μm，更佳為8~35 μm。又，基於同樣之觀點考慮，較佳為球狀二氧化矽粉末之粒徑分佈中之D<sub>10</sub>為D<sub>50</sub>之1/5以上，D<sub>90</sub>為D<sub>50</sub>之5倍以下。

**【0044】**

基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量可為1~80質量%。該含量之上限值較佳為75質量%以下，較佳為73質量%以下。該

含量之下限值可為3質量%以上或4質量%以上。於二氧化矽粉末僅包含球狀二氧化矽粉末之情形時(要件c)，相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量可為50~75質量%或55~73質量%。於二氧化矽粉末包含合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽粉末兩者之情形時(要件b)，相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量可為1~50質量%、1~40質量%、1~30質量%、1~25質量%、1~20質量%、3~15質量%或4~13質量%。於本發明之不透明石英玻璃中，例如二氧化矽粉末包含粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為30~100  $\mu\text{m}$ 之合成二氧化矽粉末、及粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為5~50  $\mu\text{m}$ 之球狀二氧化矽粉末，且相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量為1~20質量%。

#### 【0045】

尤其是，基於可使燒結體之組織更為均勻且可進一步縮短燒結時達到最高溫度之加熱時間之觀點考慮，較佳為，二氧化矽粉末包含粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為30~100  $\mu\text{m}$ 、 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之1/3以上、 $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之3倍以下之合成二氧化矽粉末、及粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為5~50  $\mu\text{m}$ 、 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之1/5以上、 $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之5倍以下之球狀二氧化矽粉末，且相對於二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量為1~50質量%、1~40質量%、1~30質量%或1~20質量%。於二氧化矽粉末為合成二氧化矽粉末與球狀二氧化矽粉末之混合物之情形時，二氧化矽粉末較佳為於粒徑分佈中粒徑5~100  $\mu\text{m}$ 之範圍內具有2個峰，峰之粒徑比(源自合成二氧化矽粉末之峰粒徑/源自球狀二氧化矽粉末之峰粒徑)為2~10，頻率比(源自合成二氧化矽粉末之峰頻率/源自球狀二氧化矽粉末之峰頻率)為0.1~0.4。

#### 【0046】

微粒二氧化矽例如係使四氯化矽氣體等在氣相中燃燒而獲得之發煙二氧化矽、或藉由沈澱法而獲得之膠體二氧化矽等。亦可使用市售之微粒二氧化矽，只要為BET直徑為10~50 nm之二氧化矽粒子即可。基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，微粒二氧化矽之BET直徑較佳為15~45 nm，更佳為20~40 nm。BET直徑係基於藉由BET法測得之比表面積 $S(\text{m}^2/\text{g})$ 及物質之真密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，由BET直徑 $(\text{nm}) = 6000/(S \times \rho)$ 之式計算出之粒徑。二氧化矽粒子(真密度 $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ )之BET直徑(nm)係由 $2727/S$ 而獲得。

#### 【0047】

作為微粒二氧化矽，基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，較佳為使用滿足下述4個要件(i)~(iv)中之至少1個要件者。

- (i)振實體積密度為 $0.03 \sim 0.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。
- (ii)BET比表面積為 $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。
- (iii)OH基濃度為0.5~1.0質量%。
- (iv)Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下。

#### 【0048】

進而，微粒二氧化矽較佳為至少滿足上述4個要件中之至少2個要件，更佳為滿足至少3個要件，尤佳為4個要件全部滿足。

#### 【0049】

基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，微粒二氧化矽相對於二氧化矽材料之合計量較佳為25~45質量%，更佳為30~40質量%。

**【0050】**

於一態樣中，加壓成型用混合粉末可包含一氧化矽粒子(SiO粉末)。於包含SiO粉末之情形時，SiO粉末較佳為粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為0.5~2 μm之一氧化矽粒子。基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，SiO粉末之粒徑分佈中之D<sub>50</sub>較佳為0.6~1.5 μm，更佳為0.7~1.3 μm。又，基於同樣之觀點考慮，較佳為SiO粉末之粒徑分佈中之D<sub>10</sub>為0.1 μm以上，D<sub>90</sub>為5 μm以下，更佳為D<sub>10</sub>為0.2 μm以上，D<sub>90</sub>為3 μm以下。

**【0051】**

SiO粉末相對於二氧化矽材料之合計量另外添加可為0.1~1質量%。基於更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之觀點考慮，SiO粉末相對於二氧化矽材料之合計量另外添加較佳為0.15~0.7質量%，更佳為0.2~0.5質量%。

**【0052】**

於較佳之態樣中，加壓成型用混合粉末進而包含粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為0.5~2 μm之SiO粉末，SiO粉末之含量相對於二氧化矽材料之合計量另外添加為0.1~1質量%。

**【0053】**

本發明之製造方法包括將乾燥粉末狀態之二氧化矽粉末及微粒二氧化矽以規定之配比加以混合之步驟、或使規定量之SiO粉末與該等共存並加以混合之步驟。於使用SiO粉末之情形時，SiO粒子以實質上不凝聚之狀態均勻地混合至原料粉末中。於混合之同時進行原料粉末之壓密，而可獲得均勻且具有適宜之振實體積密度之加壓成型用混合粉末。認為BET直

徑較小之微粒二氧化矽亦作為燒結材發揮功能。加壓成型用混合粉末之振實體積密度可藉由調整混合粉末中微粒二氧化矽及SiO<sub>2</sub>粉末之組成、以及粉末之混合方法或混合時間等進行控制。又，藉由調整二氧化矽材料中之球狀二氧化矽粉末之組成，亦可控制不透明石英玻璃中之氣孔量。於本發明中，於混合之同時進行壓密，因此以下亦將該操作稱為「混合壓密」。

#### 【0054】

混合壓密較佳為以進行混合壓密所獲得之混合粉末之振實體積密度達到微粒二氧化矽之振實體積密度之5~20倍的方式實施。藉由加壓成型用混合粉末之振實體積密度為微粒二氧化矽之振實體積密度之5倍以上，燒結體之密度趨於增大。藉由加壓成型用混合粉末之振實體積密度為微粒二氧化矽之振實體積密度之20倍以下，成形體之強度不易降低。加壓成型用混合粉末之振實體積密度較佳為處於微粒二氧化矽之振實體積密度之6~15倍之範圍內，更佳為處於微粒二氧化矽之振實體積密度之7~10倍之範圍內。混合壓密可使用攪拌型混合機、球磨機、滾動式混合機、臥式混合機(cross mixer)、V型混合機等通常之混合裝置而實施。

#### 【0055】

經混合壓密之混合粉末可成形為所需形狀。作為成形方法，可使用陶瓷成形通常所使用之模具加壓成形、冷均壓法等乾式法。加壓壓力例如宜為10~300 MPa。若為10 MPa以上，則成形體不會崩解，亦可維持成形時之良率。若為300 MPa以下，則無需大規模設備，生產性良好，可抑制生產成本，而較為理想。

#### 【0056】

燒結條件可採用公知之方法。燒結較佳為於大氣中進行，但並不限

定於此。最高燒結溫度並無特別限制，只要能夠對混合粉末進行燒結即可，例如為 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，較佳為 $1250 \sim 1350^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $1300 \sim 1340^{\circ}\text{C}$ ，進而較佳為 $1310 \sim 1330^{\circ}\text{C}$ 。藉由燒結溫度為 $1400^{\circ}\text{C}$ 以下，可抑制氣孔量之減少，更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。藉由燒結溫度為 $1200^{\circ}\text{C}$ 以上，可獲得更良好之燒結體，更容易實現充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性。

#### 【0057】

於加熱及燒結之步驟中，大氣爐中之最高溫度下之燒結時間可考慮燒結體之物性等進行適當調整，例如可設為 $0.5 \sim 5$ 小時之範圍內。藉由燒結時間為 $0.5$ 小時以上，有密度及彎曲強度不易降低之傾向。藉由燒結時間為 $5$ 小時以下，容易使生產性提昇，使生產成本降低。

#### 【0058】

由於微粒二氧化矽之粒徑為 $10 \sim 50 \text{ nm}$ 而較小，因此微粒二氧化矽之鬆密度非常低，微粒二氧化矽不適合造粒或成形。因此，藉由微粒二氧化矽之燒結而獲得之燒結體之密度通常較小，作為石英玻璃並不令人滿意。基於此種背景，微粒二氧化矽通常較少用作不透明石英玻璃之燒結材料。

#### 【0059】

然而，於本發明之製造方法中，如上所述，藉由將粒徑分佈互不相同之複數種特定之二氧化矽粉末以規定之配比加以混合，或者將規定量之 $\text{SiO}$ 粉末添加至二氧化矽粉末中並加以混合，可獲得均勻且具有適宜之振實體積密度之加壓成型用混合粉末，藉由對該混合粉末進行燒結，可製造含有不定形之氣孔且具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性之不透明石英玻璃作為燒結體。此種本發明之不透明石英玻璃可適宜地用於光學

分析用之石英玻璃槽、半導體製造裝置或紅外線加熱裝置之遮光構件及紅外線反射構件。

#### 【0060】

此外，本發明之製造方法亦具有如下效果：可使燒結體之組織更為均勻，且可進一步縮短燒結時達到最高溫度之加熱時間。

#### 【0061】

除上述效果以外，本發明之不透明石英玻璃由於無需進行二氧化矽粉末之漿料化，因此亦不易產生先前方法中伴隨二氧化矽粉末之漿料化產生之問題。即，於實施二氧化矽粉末之漿料化之先前方法中，至加壓成型前之步驟為二氧化矽粉末之粉碎、二氧化矽粉末之漿料化、及漿料之噴霧乾燥造粒而較複雜，因此存在製造成本及污染風險增加之問題。然而，於本發明中，無需進行二氧化矽粉末之漿料化，因此可生產性良好地製造不透明石英玻璃，且可抑制製造中之污染風險。

#### [實施例]

#### 【0062】

以下，藉由實施例對本發明進行具體說明，但本發明並不限定於實施例。

#### 【0063】

試樣特性係以如下方式測定。

(1)

燒結體之密度係藉由阿基米德法進行測定。

(2)

SCE反射率係將試樣加工成厚度7 mm，並使用分光測色計依據JIS Z

8722進行測定。該SCE反射率係以350~750 nm之波長區域內最低之數值為基準進行記載。

(3)

$L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 及彩度 $a^*$ 、 $b^*$ 係使用分光測色計並依據JIS Z 8722進行測定。

(4)

紅外線反射率係厚度4 mm之試樣中之波長2  $\mu\text{m}$ 之光之反射率。

(5)

氣孔之孔徑及孔徑分佈係藉由如下方法求出。將試樣切斷，對切斷面進行研磨，藉由掃描式電子顯微鏡及光學顯微鏡(觀察倍率：約500~3000倍)觀察研磨面，而獲取圖像(視需要為複數個圖像)。藉由開放源代碼，使用公用域之圖像處理軟體「ImageJ」對該圖像進行處理，測定各氣孔之面積 $A$ ，將其代入至下述式(1)，而分別求出孔徑 $D$ 。繼而，基於合計3000個以上(大致4000個以下)之氣孔之孔徑及其頻率值求出孔徑分佈。

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

(6)

真圓度係藉由如下方法求出。藉由開放源代碼，使用公用域之圖像處理軟體「ImageJ」對上述(5)之測定中所獲得之圖像進行處理，測定各氣孔之面積 $A$ 及圓周長度 $L$ ，將其等代入至下述式(2)，分別求出合計3000個以上(大致4000個以下)之氣孔之真圓度，對該等真圓度進行平均，將所得之值作為本發明之真圓度。

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

(7)

截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率係藉由如下方法求出。藉由開放源代碼，使用公用域之圖像處理軟體「ImageJ」對上述(5)之測定中所獲得之光學顯微鏡圖像進行處理，測定氣孔之合計面積 $S$ 及經處理之圖像整體之面積 $TS$ ，將其等代入至下述式(3)求出面積基準之百分率，將其作為本發明中之氣孔之面積率。圖像整體之面積 $TS$ 係氣孔之測定個數合計成為3000個以上(大致4000個以下)之面積(視需要使用複數張圖像)。

$$\text{氣孔之面積率} = S/TS \times 100 \quad (3)$$

(8)

密度分佈係自燒結體中切取10處以上之任意位置，並測定密度後，代入至(最大值－最小值)/平均值 $\times 100$ 之式而求出。

(9)

亮度 $L^*$ 分佈係自燒結體中測定10處以上任意位置之亮度 $L^*$ 後，代入至(最大值－最小值)/平均值 $\times 100$ 之式而求出。

### 【0064】

(實施例1)

使用下述材料作為混合粉末之原料。

- 微粒二氧化矽：BET直徑為32 nm、振實體積密度為0.06 g/cm<sup>3</sup>、BET比表面積為85 m<sup>2</sup>/g、OH基濃度為0.7質量%且Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下之發煙二氧化矽。

- 合成二氧化矽粉末：D<sub>50</sub>為80 μm、D<sub>10</sub>為48 μm、D<sub>90</sub>為130 μm且Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下之二氧化矽粒子。

- SiO<sub>2</sub>粉末：D<sub>50</sub>為0.9 μm、D<sub>10</sub>為0.4 μm且D<sub>90</sub>為2.0 μm之一氧化矽粒子。

**【0065】**

如表1所記載，向將37質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)及63質量%之合成二氧化矽粉末混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO<sub>2</sub>粉末，不使用溶劑而藉由球磨機進行混合壓密，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為0.70 g/cm<sup>3</sup>。以90 MPa對該加壓成型用混合粉末進行加壓成形，並維持著1300~1350°C之溫度範圍，於大氣中進行3小時燒結。

**【0066】**

於所獲得之不透明石英玻璃中，L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>顯示系統之亮度L<sup>\*</sup>為90.2，彩度a<sup>\*</sup>為-0.1，b<sup>\*</sup>為1.8。氣孔之孔徑分佈中之D<sub>50</sub>為7.5 μm，孔徑5 μm以下之氣孔之比率為32%，且孔徑15 μm以下之氣孔之比率為85%，氣孔之真圓度為0.58。不透明石英玻璃之密度為2.15 g/cm<sup>3</sup>，SCE反射率為75%以上，紅外線反射率為80.6%，密度分佈為1.5%，亮度L<sup>\*</sup>分佈為1.5%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為36%。將上述結果彙總於表2及3。

**【0067】****(實施例2)**

於實施例2中，除了使用實施例1中所使用之材料以外，還使用下述球狀二氧化矽粉末A。

・球狀二氧化矽粉末A：D<sub>50</sub>為10 μm、D<sub>10</sub>為2 μm、D<sub>90</sub>為31 μm且Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下之球狀二氧化矽粒子。

**【0068】**

向將35質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)、55質量%之合成二氧化矽粉末及10質量%之球狀二氧化矽粉末A混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO<sub>2</sub>粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為0.70 g/cm<sup>3</sup>。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。

### 【0069】

於所獲得之不透明石英玻璃中，L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>顯示系統之亮度L<sup>\*</sup>為90.5，彩度a<sup>\*</sup>為-0.1，b<sup>\*</sup>為1.9。氣孔之孔徑分佈中之D<sub>50</sub>為8.1 μm，孔徑5 μm以下之氣孔之比率為29%，且孔徑15 μm以下之氣孔之比率為77%，氣孔之真圓度為0.61。不透明石英玻璃之密度為2.15 g/cm<sup>3</sup>，SCE反射率為75%以上，紅外線反射率為81.2%，密度分佈為1.5%，亮度L<sup>\*</sup>分佈為1.2%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為27%。

### 【0070】

(實施例3)

於實施例3中，除了使用實施例1中所使用之材料以外，還使用下述球狀二氧化矽粉末B。

• 球狀二氧化矽粉末B：D<sub>50</sub>為20 μm、D<sub>10</sub>為6 μm、D<sub>90</sub>為42 μm且Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下之球狀二氧化矽粒子。

### 【0071】

向將37質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)、57質量%之合成二氧化矽粉末及6質量%之球狀二氧化矽粉末B混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO<sub>2</sub>粉末，從而獲得加壓成型用

混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.70 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。

### 【0072】

於所獲得之不透明石英玻璃中， $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為90.4，彩度 $a^*$ 為-0.1， $b^*$ 為1.3。氣孔之孔徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $6.7 \mu\text{m}$ ，孔徑 $5 \mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為39%，且孔徑 $15 \mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為77%，氣孔之真圓度為0.58。不透明石英玻璃之密度為 $2.16 \text{ g/cm}^3$ ，SCE反射率為75%以上，紅外線反射率為80.9%，密度分佈為1.5%，亮度 $L^*$ 分佈為1.3%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為21%。於圖1中，示出實施例3中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

### 【0073】

(實施例4)

於實施例4中，使用上述微粒二氧化矽、球狀二氧化矽A及SiO粉末。

### 【0074】

向將30質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)及70質量%之球狀二氧化矽粉末A混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.82 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。

### 【0075】

於所獲得之不透明石英玻璃中， $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為93.0，彩度 $a^*$ 為0.2， $b^*$ 為1.0。氣孔之孔徑分佈中之 $D_{50}$ 為11.2  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為17%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為69%，氣孔之真圓度為0.56。不透明石英玻璃之密度為2.16  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，SCE反射率為75%以上，紅外線反射率為85.0%，密度分佈為1.5%，亮度 $L^*$ 分佈為1.5%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為10.3%。於圖2中，示出實施例4中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

#### 【0076】

(實施例5)

於實施例5中，使用上述微粒二氧化矽、球狀二氧化矽B及SiO粉末。

#### 【0077】

向將30質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)及70質量%之球狀二氧化矽粉末B混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為0.83  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。於圖3中，示出實施例5中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

#### 【0078】

## (實施例6)

於實施例6中，使用上述微粒二氧化矽、合成二氧化矽粉末、球狀二氧化矽A及SiO粉末。

## 【0079】

向將34質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)、33質量%之合成二氧化矽粉末及33質量%之球狀二氧化矽粉末A混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.74 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。於圖4中，示出實施例6中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

## 【0080】

## (實施例7)

於實施例7中，使用上述微粒二氧化矽、合成二氧化矽粉末、球狀二氧化矽B及SiO粉末。

## 【0081】

向將34質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)、33質量%之合成二氧化矽粉末及33質量%之球狀二氧化矽粉末B混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.75 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以

目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。於圖5中，示出實施例7中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

#### 【0082】

(實施例8)

於實施例8中，使用上述微粒二氧化矽及合成二氧化矽粉末。

#### 【0083】

將37質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)及63質量%之合成二氧化矽粉末加以混合，獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.71 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。

#### 【0084】

(實施例9)

於實施例9中，使用上述微粒二氧化矽及球狀二氧化矽A。

#### 【0085】

將30質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)與70質量%之球狀二氧化矽粉末A加以混合，獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.83 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。於圖6中，示出實施例9中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

**【0086】**

## (實施例10)

於實施例10中，使用上述微粒二氧化矽、合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽A。

**【0087】**

將34質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)、33質量%之合成二氧化矽粉末及33質量%之球狀二氧化矽粉末A加以混合，獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $0.75 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。評價結果如表2及3所示。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，呈現出充分之白色，以目視確認為均勻，且具有光澤，於外觀上亦優異。

**【0088】**

## (比較例1)

比較例1與實施例1相比，未使用發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)。

**【0089】**

向合成二氧化矽粉末中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO粉末，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為 $1.20 \text{ g/cm}^3$ 。以與實施例1同樣之方式，以90 MPa對該加壓成型用混合粉末進行加壓成形，但無法獲得成形體，仍保持為粉末。

**【0090】**

## (比較例2)

比較例2與實施例1相比，未使用合成二氧化矽粉末及SiO粉末。

**【0091】**

以90 MPa對發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)進行加壓成形，並維持著1300~1350°C之溫度範圍，於大氣中進行3小時燒結。所獲得之燒結體出現大量龜裂，而無法進行評價。

#### 【0092】

(比較例3)

比較例3與實施例1相比，將發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)之量增多。

#### 【0093】

向將60質量%之發煙二氧化矽(微粒二氧化矽)及40質量%之合成二氧化矽粉末混合所得之二氧化矽粒子之混合物中，以另外添加之方式添加0.3質量%之SiO<sub>2</sub>粉末，不使用溶劑而藉由球磨機進行混合壓密，從而獲得加壓成型用混合粉末。藉由混合壓密，混合粉末之振實體積密度成為0.55 g/cm<sup>3</sup>。以與實施例1同樣之方式對該加壓成型用混合粉末進行燒結。

#### 【0094】

於所獲得之不透明石英玻璃中，L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>顯示系統之亮度L<sup>\*</sup>為73.3，彩度a<sup>\*</sup>為-0.1，b<sup>\*</sup>為0.0。氣孔之孔徑分佈中之D<sub>50</sub>為2.0 μm，孔徑5 μm以下之氣孔之比率為88%，且孔徑15 μm以下之氣孔之比率為99%，真圓度為0.68。不透明石英玻璃之密度為2.19 g/cm<sup>3</sup>，SCE反射率未達75%，紅外線反射率為63.3%，密度分佈為0.5%，亮度L<sup>\*</sup>分佈為0.5%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，目視均勻，但未呈現出充分之白色。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為3%。於圖7中，示出比較例3中之石英玻璃截面之光學顯微鏡照片(觀察倍率1000倍)。

#### 【0095】

(比較例4)

對具有99.99%之純度之熔融石英玻璃進行濕式粉碎，直至最大粒徑達到50  $\mu\text{m}$ 以下且 $D_{50}$ 達到7  $\mu\text{m}$ 為止，向粉碎物中加入水，調整為固形物成分濃度為78重量%之漿料，並使用硬質石膏模具，藉由鑄漿成形獲得成形品。於150°C下對該成形品進行乾燥100小時，並於1400°C下加熱1小時後，進行冷卻。

### 【0096】

於所獲得之不透明石英玻璃中， $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為80.0，彩度 $a^*$ 為-0.2， $b^*$ 為0.4。氣孔之孔徑分佈中之 $D_{50}$ 為6.7  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為36%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為92%，真圓度為0.66。不透明石英玻璃之密度為2.18  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，SCE反射率未達75%，紅外線反射率為68.5%，密度分佈為1.0%，亮度 $L^*$ 分佈為1.0%。該不透明石英玻璃不存在顏色不均，目視均勻，但未呈現出充分之白色。顯微鏡圖像中氣孔之面積率為15%。

### 【0097】

[表1]

	二氧化矽材料之調配比(質量%)				SiO向二氧化矽材料中之添加量(質量%)	振實體積密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	微粒二氧化矽 BET直徑： 32 nm	合成二氧化矽 $D_{50}$ ： 80 $\mu\text{m}$	球狀二氧化矽A $D_{50}$ ： 10 $\mu\text{m}$	球狀二氧化矽B $D_{50}$ ： 20 $\mu\text{m}$		
實施例1	37	63	0	0	0.3	0.70
實施例2	35	55	10	0	0.3	0.70
實施例3	37	57	0	6	0.3	0.70
實施例4	30	0	70	0	0.3	0.82
實施例5	30	0	0	70	0.3	0.83
實施例6	34	33	33	0	0.3	0.74
實施例7	34	33	0	33	0.3	0.75
實施例8	37	63	0	0	0	0.71
實施例9	30	0	70	0	0	0.83
實施例10	34	33	33	0	0	0.75

比較例1	0	100	0	0	0.3	1.20
比較例2	100	0	0	0	0	0.06
比較例3	60	40	0	0	0.3	0.55
比較例4	對熔融石英玻璃進行濕式粉碎，加入水，調整為固形物成分濃度為78重量%之漿料。					

## 【0098】

[表2]

	亮度、彩度			孔徑分佈			氣孔之真圓度
	L*	a*	b*	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	$\leq 5 \mu\text{m}$ (%)	$\leq 15 \mu\text{m}$ (%)	
實施例1	90.2	-0.1	1.8	7.5	32	85	0.58
實施例2	90.5	-0.1	1.9	8.1	29	77	0.61
實施例3	90.4	-0.1	1.3	6.7	39	77	0.58
實施例4	93.0	0.2	1.0	11.2	17	69	0.56
實施例5	89.5	-0.7	2.6	16.5	7	43	0.57
實施例6	88.9	-0.4	1.9	14.6	16	51	0.57
實施例7	89.4	-1.0	2.0	15.2	10	50	0.54
實施例8	89.5	0.1	0.6	7.0	35	83	0.56
實施例9	92.3	0.1	0.5	10.7	18	71	0.57
實施例10	88.5	0.1	0.5	16.1	9	48	0.55
比較例1	無法獲得成形體，仍保持為粉末。						
比較例2	所獲得之燒結體出現大量龜裂，而無法進行評價。						
比較例3	73.3	-0.1	0.0	2.0	88	99	0.68
比較例4	80.0	-0.2	0.4	6.7	36	92	0.66

## 【0099】

[表3]

	密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	SCE反射率 (%)	紅外線反射率 (%)	密度分佈 (%)	亮度L* 分佈 (%)	顏色不均、龜裂	氣孔之面積率 (%)
實施例1	2.15	75以上	80.6	1.5	1.5	無	36
實施例2	2.15	75以上	81.2	1.5	1.2	無	27
實施例3	2.16	75以上	80.9	1.5	1.3	無	21
實施例4	2.16	75以上	85.0	1.5	1.5	無	10.3
實施例5	2.17	75以上	78.5	1.5	1.5	無	10.2
實施例6	2.17	75以上	78.0	1.5	1.3	無	8.4
實施例7	2.17	75以上	78.3	1.5	1.2	無	7.3
實施例8	2.16	75以上	79.4	1.7	1.8	無	34
實施例9	2.16	75以上	84.6	1.6	1.7	無	10.7
實施例10	2.16	75以上	78.5	1.6	1.8	無	7.8

比較例1	無法獲得成形體，仍保持為粉末。						
比較例2	所獲得之燒結體出現大量龜裂，而無法進行評價。						
比較例3	2.19	未達75	63.3	0.5	0.5	無	3
比較例4	2.18	未達75	68.5	1.0	1.0	無	15

[產業上之可利用性]

**【0100】**

本發明可用於與不透明石英玻璃相關之領域。本發明之不透明石英玻璃由於具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性，因此例如可適宜地用於光學分析用之石英玻璃槽、半導體製造裝置或紅外線加熱裝置之遮光構件及紅外線反射構件。根據本發明，亦可生產性良好地提供具有充分之熱線反射性、熱線阻斷性及遮光性且均勻性亦充分之大型不透明石英玻璃錠。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種不透明石英玻璃，其係具有分散於玻璃體中之不定形之氣孔者，且於上述氣孔之孔徑分佈中， $D_{50}$ 為4~30  $\mu\text{m}$ ，孔徑5  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為1%~50%，且孔徑15  $\mu\text{m}$ 以下之氣孔之比率為30%~90%，截面之顯微鏡圖像中氣孔之面積率為5%以上。

### 【請求項2】

如請求項1之不透明石英玻璃，其中上述氣孔之真圓度為0.62以下。

### 【請求項3】

如請求項1或2之不透明石英玻璃，其中於上述 $D_{50}$ 為10  $\mu\text{m}$ 以下之情形時，上述面積率為15%以上，且

於上述 $D_{50}$ 超過10  $\mu\text{m}$ 之情形時，上述面積率未達15%。

### 【請求項4】

如請求項1至3中任一項之不透明石英玻璃，其紅外線反射率為75%以上，於波長350 nm~750 nm下之SCE反射率為75%以上，且 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之亮度 $L^*$ 為85以上。

### 【請求項5】

如請求項1至4中任一項之不透明石英玻璃，其中 $L^*a^*b^*$ 顯示系統之彩度 $a^*$ 之絕對值為2以下，且 $b^*$ 之絕對值為4以下。

### 【請求項6】

如請求項1至5中任一項之不透明石英玻璃，其中金屬雜質之含量分別為1 ppm以下。

### 【請求項7】

如請求項1至6中任一項之不透明石英玻璃，其密度為2.10～2.18 g/cm<sup>3</sup>。

**【請求項8】**

如請求項1至7中任一項之不透明石英玻璃，其中上述不透明石英玻璃之密度分佈為2%以下，亮度L\*分佈為2%以下。

**【請求項9】**

一種如請求項1至8中任一項之不透明石英玻璃之製造方法，其包括將混合粉末加壓成型並對加壓成型品進行燒結，上述混合粉末係二氧化矽粉末與微粒二氧化矽之混合粉末，該二氧化矽粉末係粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為5～100 μm之二氧化矽粒子，該微粒二氧化矽係BET直徑為10～50 nm之二氧化矽粒子，且相對於包含二氧化矽粉末及微粒二氧化矽之二氧化矽材料之合計量，微粒二氧化矽之含量為20～50質量%。

**【請求項10】**

如請求項9之不透明石英玻璃之製造方法，其中(a)上述二氧化矽粉末係粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為30～100 μm之合成二氧化矽粉末；或

(b)上述二氧化矽粉末包含粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為30～100 μm之合成二氧化矽粉末、及粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為5～50 μm之球狀二氧化矽粉末；或

(c)上述二氧化矽粉末係粒徑分佈中之D<sub>50</sub>為5～50 μm之球狀二氧化矽粉末。

**【請求項11】**

如請求項10之不透明石英玻璃之製造方法，其中於上述(b)之情形時，相對於上述二氧化矽材料之合計量，球狀二氧化矽粉末之含量為1～20質量%。

**【請求項12】**

如請求項10或11之不透明石英玻璃之製造方法，其中於上述合成二氧化矽粉末及球狀二氧化矽粉末各自存在之情形時，上述合成二氧化矽粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之1/3以上， $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之3倍以下，且上述球狀二氧化矽粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $D_{50}$ 之1/5以上， $D_{90}$ 為 $D_{50}$ 之5倍以下。

**【請求項13】**

如請求項9至12中任一項之不透明石英玻璃之製造方法，其中上述微粒二氧化矽滿足如下4個要件中之至少1個：(i)振實體積密度為 $0.03 \sim 0.10 \text{ g/cm}^3$ ；(ii)BET比表面積為 $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ；(iii)OH基濃度為 $0.5 \sim 1.0$ 質量%；及(iv)Si以外之金屬雜質之含量分別為1 ppm以下。

**【請求項14】**

如請求項9至13中任一項之不透明石英玻璃之製造方法，其中上述混合粉末進而包含SiO粉末，該SiO粉末係粒徑分佈中之 $D_{50}$ 為 $0.5 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$ 之一氧化矽粒子，SiO粉末之含量相對於二氧化矽材料之合計量另外添加為 $0.1 \sim 1$ 質量%。

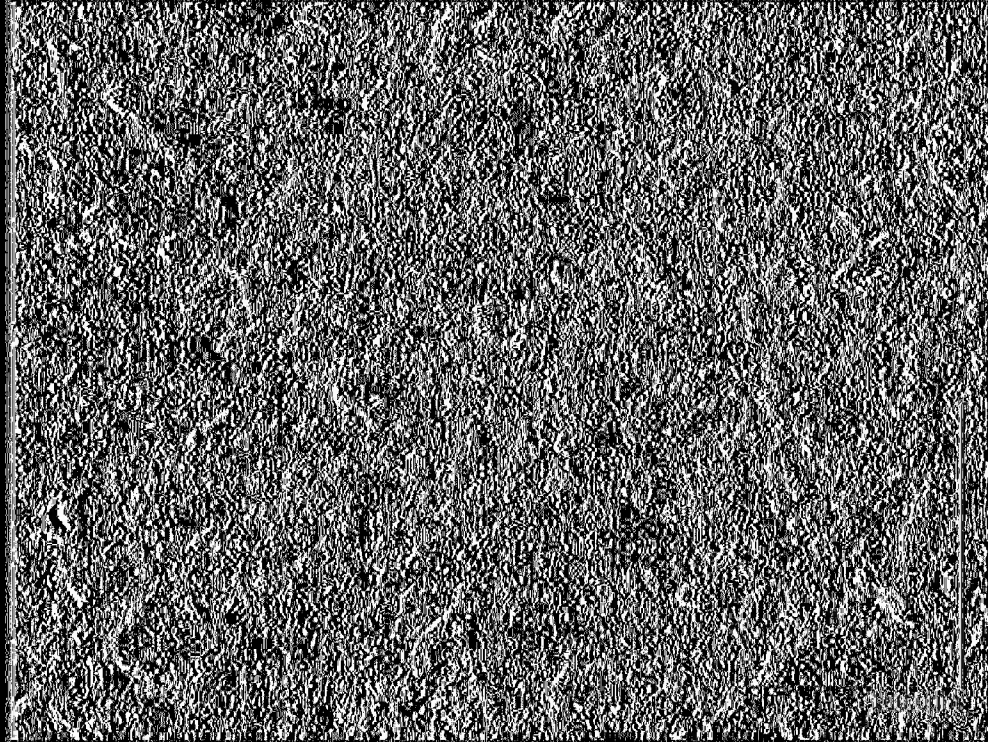
**【請求項15】**

如請求項14之不透明石英玻璃之製造方法，其中上述SiO粉末之粒徑分佈中之 $D_{10}$ 為 $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上， $D_{90}$ 為 $5 \text{ }\mu\text{m}$ 以下。

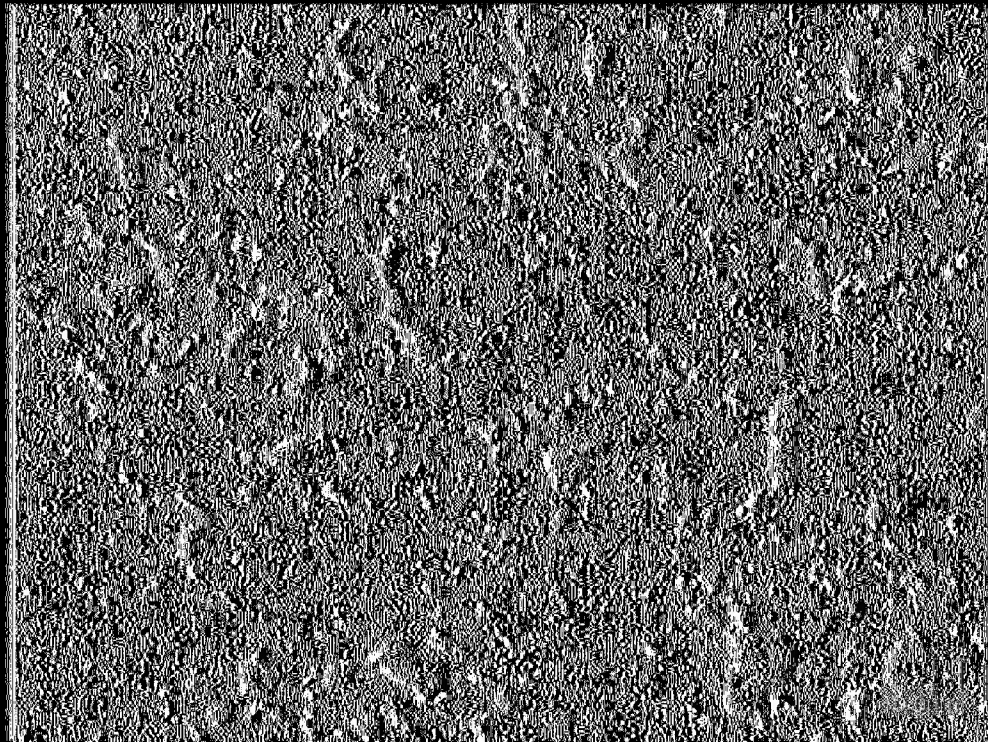
**【請求項16】**

如請求項9至15中任一項之不透明石英玻璃之製造方法，其中加壓成型用之上述混合粉末之振實體積密度為上述微粒二氧化矽之振實體積密度之 $5 \sim 20$ 倍。

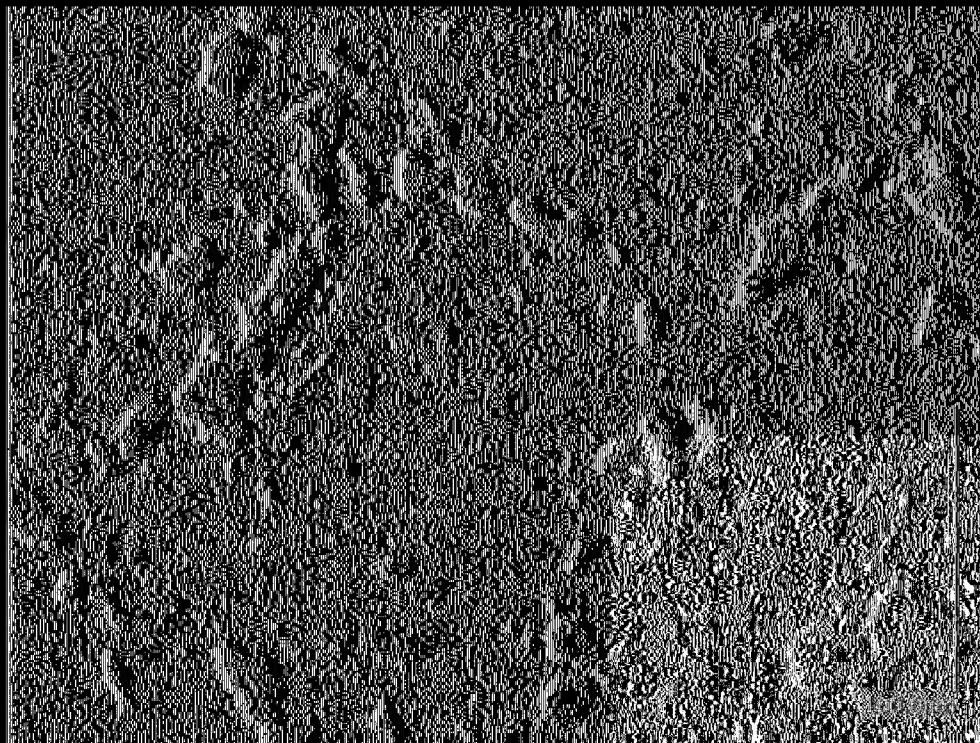
(發明圖式)



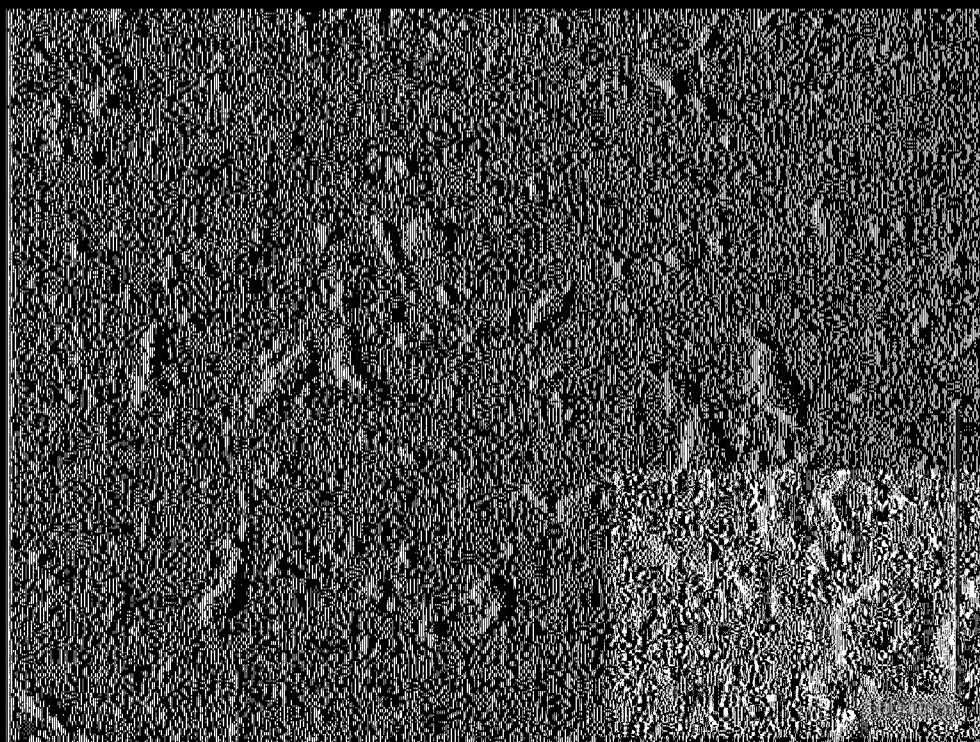
(A)



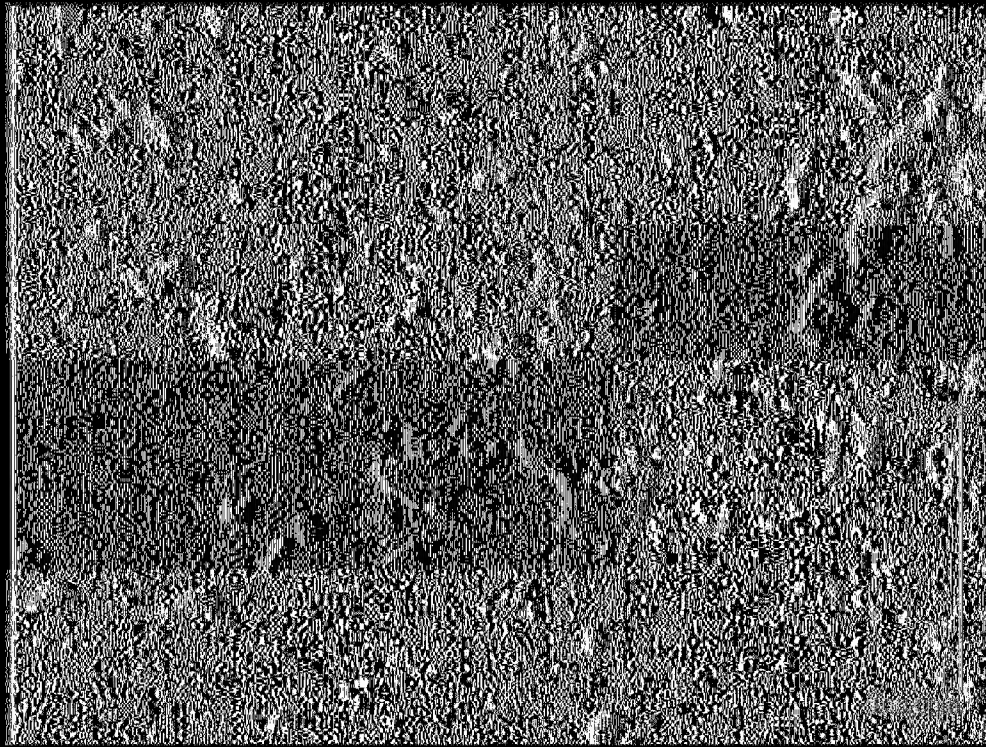
(B)



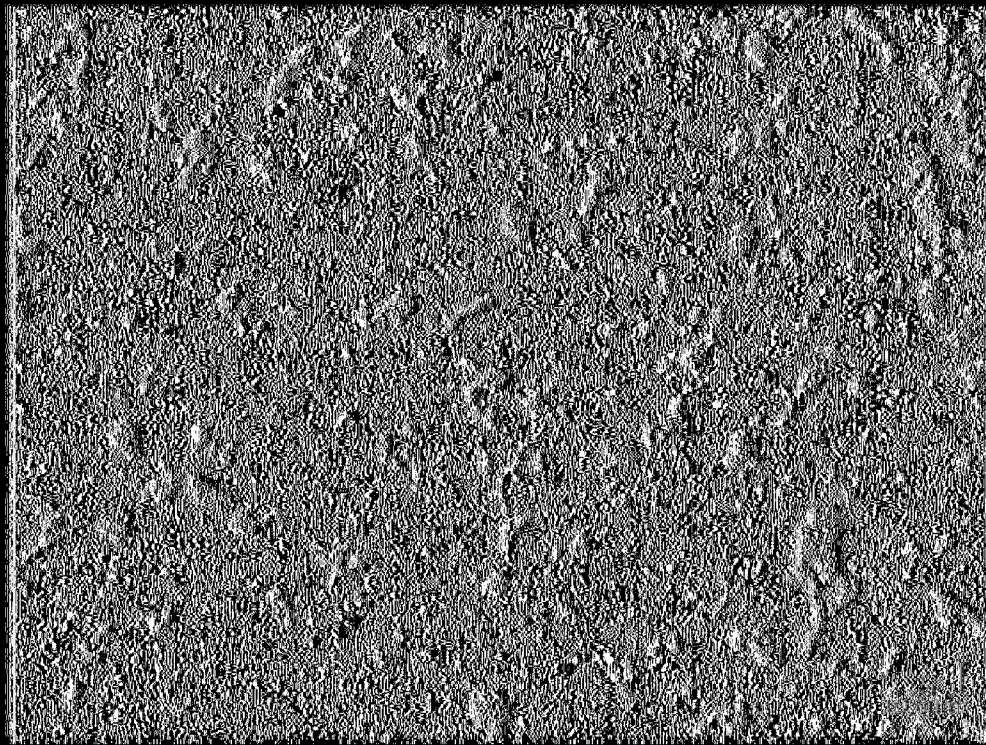
(圖3)



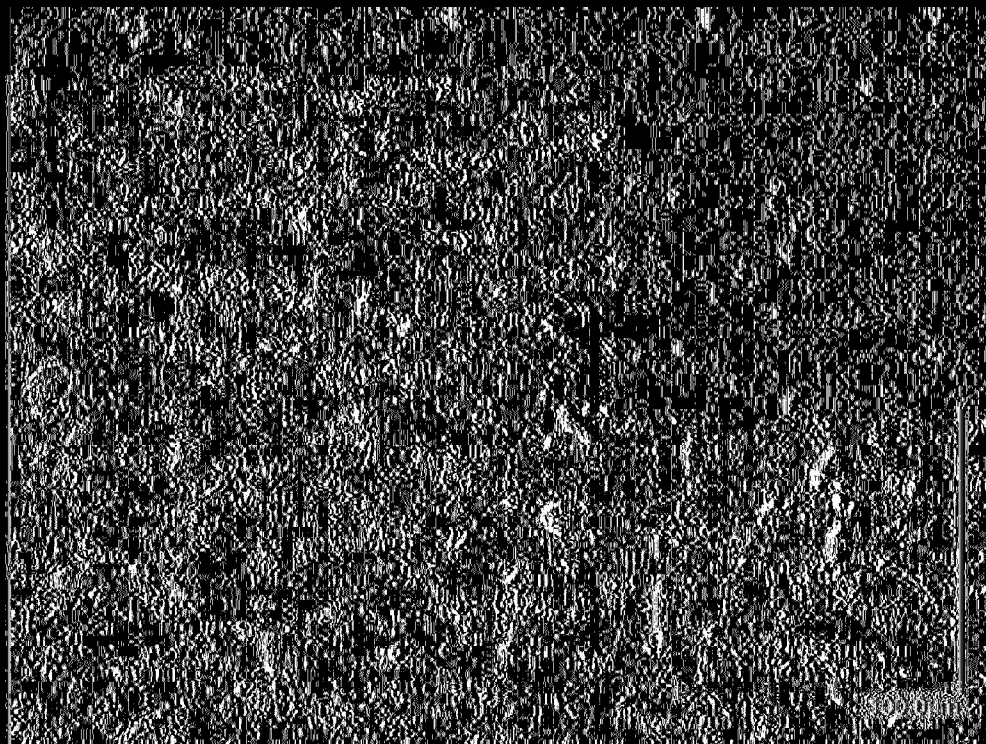
(圖4)



【圖5】



【圖6】



(14)