

明 細 書

発明の名称：

石英部材の製造方法、シリカコーティングの形成方法及び石英製部材表面の平滑化方法

技術分野

[0001] 本発明は、石英部材の製造方法に関する。また、本発明は、基材（対象部材）にシリカ（石英ガラス）コーティングを形成するための方法に関する。また、本発明は石英製部材表面の平滑化方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体製造工程で使用される機械、装置、容器等として、石英ガラスの溶射コーティングを有するものが用いられている。

[0003] 石英ガラスを基材表面上にコーティングする方法として、特許文献１には、石英製酸水素バーナーを用いて、シリカを溶射する方法が記載されている。

[0004] 特許文献２には、プラズマ溶射法を用いて基材側面に石英ガラス溶射膜を形成する方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開平７－１２６０２５号公報

特許文献２：特開２００４－１４２９９６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] シリカコーティングは、酸水素炎、プラズマなどを利用して形成されることが多い。シリカコーティングを形成する場合、基材をシリカ融点（約１６９０℃）付近まで加熱することが必要であるが、基材をシリカ融点付近まで加熱すると、基材が熱変形することがある。

[0007] 本発明の一態様は、石英部材を製造する際の基材の熱変形を抑制することができる石英部材の製造方法を提供することを課題とする。

[0008] 本発明の一態様は、シリカコーティングを行う際の基材の熱変形を抑制することができるシリカコーティングの形成方法を提供することを課題とする。

[0009] また、本発明の一態様は、基材の熱変形を抑制しながら機材表面を平滑化することができる方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討した結果、石英製基材に熱伝導率の高い材料を接触させておくことにより、コーティング形成時の基材の熱変形を防ぐことができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の一態様は以下の通りである。

[0011] [1] 石英製基材から石英部材を製造する石英部材の製造方法において、石英製基材に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を含む、石英部材の製造方法。

[0012] [2] 石英製基材の一方の面にシリカを溶射する溶射工程と、前記溶射工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、[1]に記載の石英部材の製造方法。

[0013] [3] 石英製基材の一方の面にシリカ粉を堆積させる堆積工程と、該シリカ粉を加熱して熔融させる熔融工程と、前記熔融工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、[1]に記載の石英部材の製造方法。

[0014] [4] 石英部材の一方の面を加熱して該面を平滑化する平滑化工程と、前記平滑化工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、[1]に記載の石英部材の製造方法。

- [0015] [5] 前記平滑化工程で、石英部材の表面温度が 1690°C 以上となるように加熱する、[4]に記載の石英部材の製造方法。
- [0016] [6] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、[1]から[4]のいずれかに記載の石英部材の製造方法。
- [0017] [7] 前記熱伝導材が炭素材または炭化珪素である、[1]から[4]のいずれかに記載の石英部材の製造方法。
- [0018] [8] 石英製基材の一方の面にシリカを溶射してシリカコーティングを形成する方法において、
基材の該一方の面と反対側の面に、熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させて前記溶射を行うことを特徴とするシリカコーティングの形成方法。
- [0019] [9] 石英製基材の上面にシリカ粉を堆積させておき、該シリカ粉を加熱してシリカコーティングを形成する方法において、
該基材の下面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させて前記加熱を行うことを特徴とするシリカコーティングの形成方法。
- [0020] [10] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である [8] 又は [9] のシリカコーティングの形成方法。
- [0021] [11] 石英製部材の一方の面を 1690°C 以上に加熱して該面を平滑化する石英製部材表面の平滑化方法であって、
該石英製部材の他方の面に、熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させて前記加熱を行う石英製部材表面の平滑化方法。
- [0022] [12] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、[11]の石英製部材表面の平滑化方法。
- [0023] [13] 石英製基材から石英部材を製造する石英部材の製造方法において、
前記石英製基材の一方の面を加熱する加熱工程と、
前記加熱工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、

石英部材の製造方法。

〔１４〕 前記加熱工程が、溶射工程である、〔１３〕に記載の石英部材の製造方法。

〔１５〕 前記加熱工程が、熔融工程である、〔１３〕に記載の石英部材の製造方法。

〔１６〕 前記加熱工程が、平滑化工程である、〔１３〕に記載の石英部材の製造方法。

発明の効果

〔0024〕 本発明の石英部材の製造方法によると、バーナーから基材に与えられる熱の一部が基材から熱伝導材に伝わるので、基材の局所的な昇温が防止され、基材の熱変形が抑制される。

〔0025〕 本発明のシリカコーティングの形成方法によると、バーナーから基材に与えられる熱の一部が基材から熱伝導材に伝わるので、基材の局所的な昇温が防止され、基材の熱変形が抑制される。

〔0026〕 本発明の石英製部材表面の平滑化方法によると、基材の熱変形を抑制しながら石英製部材の表面が平滑化される。

図面の簡単な説明

〔0027〕 〔図１〕実施の形態に係る石英部材の製造方法、特にシリカコーティングの形成方法を説明する側面図である。

〔図２〕別の実施の形態に係る石英部材の製造方法、特にシリカコーティングの形成方法を説明する側面図である。

〔図３〕別の実施の形態に係る石英部材の製造方法、特にシリカコーティングの形成方法を説明する側面図である。

〔図４〕別の実施の形態に係る石英部材の製造方法、特にシリカコーティングの形成方法を説明する側面図である。

発明を実施するための形態

〔0028〕 以下に、本発明の実施の形態を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変形して実施す

ることができる。

[0029] 本発明の一態様では、石英製基材に熱伝導材を当接させる当接工程を含み、石英部材を製造する。

[0030] 本発明の一態様では、基材のシリカコーティング形成面と反対側の面に熱伝導材を当接させた状態で、該シリカコーティング形成面にシリカコーティングを形成する。

[0031] [当接工程]

本発明の石英部材の製造方法は、石英製基材に熱伝導材を当接させる当接工程を含む。

[0032] 当接工程は、後述の加熱工程、例えば溶射工程、溶融工程、平滑化工程のいずれかに含まれていてもよく、含まれていなくてもよい。基材の熱変形を抑制する観点から、加熱工程、例えば溶射工程、溶融工程、平滑化工程のいずれかに含まれていることが好ましい。

[0033] 石英製基材への熱伝導材の当接は、上記各工程の間終始行っても良いが、基材の熱変形を抑制する観点から、適宜当接を中断してもよく、複数の工程に跨って当接を行ってもよい。

[0034] 熱伝導材の熱伝導率は、 25°C で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であり、好ましくは $38\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上である。熱伝導材の熱伝導率は高い方が望ましい。 25°C で $30\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であれば母材の熱変形を防ぐことができる。熱伝導材の熱伝導率の上限は限定されないが、通常 25°C で $60\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。

[0035] 熱伝導材は、石英との反応性が小さい材質のものが好ましく、具体的には炭素材や炭化珪素（SiC）が好ましい。

[0036] 熱伝導材は、基材の前記反対側の面のうち、少なくとも溶射工程や溶融工程の対象となる面やコーティング形成面、平滑化を行う面と反対側部分に接する大きさ及び形状を有することが好ましく、特に基材の前記反対側の面の50%以上、例えば該反対側の面の全体に接する大きさ及び形状を有することが好ましい。

[0037] [加熱工程]

本発明の石英部材の製造方法は、加熱工程を含んでもよい。

加熱工程とは、例えば後述の溶射工程、溶融工程、平滑化工程などが挙げられる。

[0038] [シリカコーティングの形成]

本発明の石英部材の製造方法は、主に石英製基材にシリカコーティングの形成させる工程として、溶射工程や溶融工程を含んでも良い。

[0039] 基材の形状は、シリカコーティング形成面と、その反対側の面とを有しているものであればよく、板状、棒状、筒状などのいずれでもよい。

[0040] 基材の材質は、シリカコーティング形成時の熱に耐える材質であればよい。基材の材質は、好ましくは少なくともシリカコーティング形成部分が石英であり、さらに好ましくは全体が石英である。

[0041] 少なくともシリカコーティング形成部分が石英製である基材の場合、シリカコーティング形成面から反対側の面までの距離（すなわち肉厚）は、1～10mmが好ましく、特に2～4mmが好ましい。

[0042] シリカコーティングを形成するための方法としては、シリカ粉を酸水素炎又はプラズマによって溶射する方法（溶射工程）や、シリカ粉を基材の上面に堆積させておき、酸水素炎又はプラズマによって加熱してシリカを溶融させて基材に固着させる方法（溶融工程）などを用いることができるが、これに限定されない。

[0043] 酸水素炎又はプラズマによって加熱する場合の温度は、シリカの融点である1690℃以上であり、好ましくは2200℃未満である。2200℃以上であると、熱伝導材による熱逃がし効果が追いつかず、基材が熱変形する可能性がある。また、原料シリカが気化してしまい、ヒュームドシリカとなって基材を汚す可能性がある。

[0044] 以下、図面を参照してシリカコーティング方法の一例を説明する。図1は、円筒状の石英製基材1の外周面にシリカ粉を溶射してシリカコーティングを形成する方法の一例を示している。

- [0045] ターンテーブル 2 上に板状のベース 3 が載置されている。このベース 3 は熱伝導材 5 と同材料製であることが好ましいが、耐熱性の他材料製であってもよい。
- [0046] ベース 3 上に基材 1 がターンテーブル 2 の回転軸心と同軸状に立設されている。基材 1 内に円柱状の熱伝導材 5 が挿入されている。熱伝導材 5 の直径は基材 1 の内径と同一であり、熱伝導材 5 の外周面が基材 1 の内周面に接している。
- [0047] なお、熱伝導材と基材とに線膨張差がある場合、特に、熱伝導材の線膨張が大きい場合には、コーティング形成時の熱膨張により基材に引張応力が働き、割れが生じることがある。このような場合には、熱伝導材をあらかじめ加熱した後、基材の前記反対側の面に当接するのが好ましい。
- [0048] 基材 1 の側周面に向かって酸水素炎を噴射するように石英製バーナー 4 が配置されている。バーナー 4 は上下方向に可動となっている。なお、ターンテーブル 2 を上下可動としてもよい。
- [0049] バーナー 4 に酸素及び水素を供給すると共にシリカ粉を空気等のキャリアガスによって供給し、シリカを基材 1 の外周面に溶射する。ターンテーブル 2 を回転させ、かつバーナー 4 を上方又は下方に移動させることにより、基材 1 の外周面にシリカコーティングが形成される。
- [0050] 図 1 の態様の場合、基材 1 の外径は通常 40～500 mm、内径は通常 30～490 mm、肉厚は通常 3～10 mm、高さは通常 100～1500 mm である。なお、バーナー 4 は水平に設けられてもよく、設置角度は問わない。バーナー 4 は基材 1 に対して 360℃あらゆる角度に設置してよい。
- [0051] 図 1 では熱伝導材 5 は円柱状であるが、円筒状であってもよい。
- [0052] 図 1 では、基材 1 は円筒状であるが、板状など、他形状であってもよい。板状の場合は、図 3 のように、ターンテーブル 2 上の熱伝導材よりなるベース 3 の上面に板状基材 1 A を重ね、バーナー 4 を下向きに配置する。ベース 3 は基材 1 A よりも大きく、基材 1 A の下面全体がベース 3 の上面に接している。

- [0053] ターンテーブル2を回転させ、またバーナー4をターンテーブル2の径方向に移動させることにより、基材1Aの上面にシリカコーティングが形成される。なお、ターンテーブル以外の作業テーブルを用い、該作業テーブル又はバーナー4をX-Y方向に移動させてシリカコーティングを形成してもよい。
- [0054] バーナー4の基材表面に対する相対移動速度は、 $1 \sim 10 \text{ mm/sec}$ が好ましい。 1 mm/sec 以下では生産性が悪く、 10 mm/sec 以上では基材が十分熱せられずにコーティングが不適切になるおそれがある。
- [0055] 図1、3では溶射用バーナーを用いてシリカを溶射しているが、図2のように基材1Aの上面にシリカ粉Pを堆積させておき、バーナー4から火炎のみを照射してシリカ粉Pを熔融させてシリカコーティングを基材1Aの上面に形成することもできる。バーナー4から火炎を照射する代わりにプラズマトーチを用いてプラズマを照射してもよい。
- [0056] 図2の方法の場合、基材1Aの上面へのシリカ粉Pの堆積厚みは、 $0.5 \sim 10 \text{ mm}$ 程度が好ましいが、これに限定されない。
- [0057] 本発明を特に限定するものではないが、原料シリカ粉は、高純度（例えば5N超）である方が得られる膜質の純度も高くなり好ましい。しかし、用途によっては天然石英粉のように純度が5N以下の粉体を用いても構わない。
- [0058] 原料シリカ粉の粒径は、通常 $20 \sim 400 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $40 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50 \sim 80 \mu\text{m}$ である。
- [0059] $20 \mu\text{m}$ 以上であれば、バーナーからの吹き出し時や、火炎又はプラズマの照射時にシリカ粉が気化されにくく、ヒュームドシリカになりにくく、成膜歩留まりが上がる。 $400 \mu\text{m}$ 以下であれば、シリカ粉が酸水素燃焼炎のガイド作用を受けやすく、バラつきなく対象面に成膜される。
- [0060] 本発明を特に限定するものではないが、基材又は石英部材としては、例えば、プラズマエッチング装置中のエッチングリング、石英プレート、角型洗浄槽、半導体ウエハー酸化被膜装置に用いられる炉心管など、いわゆる石英治具が例示される。

[0061] [平滑化工程]

本発明の石英部材の製造方法は、石英部材の一方の面を加熱して該面を平滑化する工程として、平滑化工程を含んでいても良い。

図1において、基材1として、外周面に凸部が存在する石英部材を用いる。石英製部材の外周面の該凸部付近をバーナー4からの火炎又はプラズマにより加熱する。これにより、凸部が熔融し、石英製部材の外周面が平坦になる。

[0062] また、図4のように、基材1Bとして、上面に凸部1bが存在する石英部材を用いる。シリカ粉を基材1Bの上面に堆積させず、基材1Bの上面の凸部1b付近をバーナー4からの火炎4f又はプラズマにより加熱する。これにより、凸部1bが熔融し、基材1B上面が平坦となる。

[0063] 平滑化工程で石英部材の一方の面を加熱する際の、石英部材表面の温度は、表面を平滑化させる観点から、1690℃以上が好ましく、1750℃以上がより好ましく、1800℃以上がさらに好ましく、1850℃以上が最も好ましい。

[0064] 本発明の石英部材の製造方法は、前記溶射工程、熔融工程、平滑化工程はいずれかを含んでいなくてもよく、また、当接工程を含む各工程を複数含む場合にはいずれの順番で行ってもよい。

実施例

[0065] [実施例1]

石英製の円筒形基材1の外周面に図1の方法によってシリカコーティングを形成した。

主な条件は次の通りである。

[0066] 基材1の外径：80mm

基材1の内径：75mm

基材1の高さ：400mm

熱伝導材5：直径74mm、高さ80mmの炭素棒（熱伝導率25℃で40W/m・K）

ベース 3 : 板

バーナー 4 の設置角度 : 斜め下向き (水平面に対して 30°)

バーナー 4 の先端と基材該周面との距離 : 160 mm

ターンテーブル 2 の材質 : 石英

ターンテーブル 2 の回転数 : 0.3 rpm

熱伝導材 5 の装着方法 : 熱伝導材 5 を石英バーナーで十分に予熱した後、基材 1 に嵌め込んだ。

バーナー 4 へのシリカ粉供給量 : 0.6 g/mm (キャリアガスは空気)

酸水素炎が照射された基材外周面の温度 : 1700°C 以上

[0067] 上記条件で、基材が 1 回転する毎にバーナー 4 を 5 mm ずつ下方に移動させ、基材 1 の外周面の約 30% にシリカコーティングを形成した。コーティング形成時間は 20 min であった。

[0068] コーティング終了後、熱伝導材 5 を取り外し、基材を観察したところ、変形は生じていないことが認められた。

[0069] [比較例 1]

実施例 1 において、熱伝導材 5 を設置しないこと以外は同一条件として基材外周面にシリカコーティングを形成した。

[0070] コーティング終了後、熱伝導材 5 を取り外し、基材を観察したところ、基材 1 の内周面の一部が縮径方向に変形していることが認められた。

[0071] [実施例 2]

図 2 のように、回転装置 2A によって回転される石英製ターンテーブル 2 の上に熱伝導材製ベース 3 として、炭化珪素 (熱伝導率 : 25°C で $60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) 製の $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times$ 厚さ 5 mm の板を配置した。その上に $20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times$ 厚さ 4 mm の石英板よりなる基材 1A を重ねた。基材 1A の上面の全面にシリカ粉を厚さ 2 mm 堆積させた。バーナー 4 で酸水素炎 4f を当て、基材 1A の上面を 1700°C 以上に加熱した。

[0072] ターンテーブル 2 を 300 rpm で回転させ、シリカコーティングを形成

した。作業時間は10minであった。

[0073] シリカコーティング形成後、基材1Aを観察したところ、変形は生じていないことが認められた。

[0074] [比較例2]

ベース3を省略し、基材1Aをターンテーブル2上に直接に載置したこと以外は実施例2と同一条件にてシリカコーティングを形成した。

[0075] シリカコーティング形成後、基材1Aを観察したところ、基材1Aに反り量2mmの反り変形（端部がめくりあがる）が生じていることが認められた。

[0076] [実施例3]

図4のように、上面の中央部分の10×10mmの範囲が山形凸部1bとなっている基材1Bを用いた。凸部1b以外の基材1B上面からの凸部1bの高さは1mmである。また、シリカ粉を堆積させなかった。

[0077] バーナー4で凸部1b付近を1700℃以上に5min加熱した。その結果、凸部1bは消失し、基材1Bの上面が平坦となった。また、基材1Bに反り変形は生じなかった。

[0078] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2022年3月24日付で出願された日本特許出願2022-048646に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0079] 1、1A、1B 基材
2 ターンテーブル
3 ベース
4 バーナー
5 熱伝導材

請求の範囲

- [請求項1] 石英製基材から石英部材を製造する石英部材の製造方法において、
石英製基材に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を
当接させる当接工程を含む、石英部材の製造方法。
- [請求項2] 石英製基材の一方の面にシリカを溶射する溶射工程と、
前記溶射工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C
で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、
請求項1に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項3] 石英製基材の一方の面にシリカ粉を堆積させる堆積工程と、
該シリカ粉を加熱して熔融させる熔融工程と、
前記熔融工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C
で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する、
請求項1に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項4] 石英部材の一方の面を加熱して該面を平滑化する平滑化工程と、
前記平滑化工程において、該一方の面と反対側の面に熱伝導率が 25°C
で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させる当接工程を有する
、請求項1に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項5] 前記平滑化工程で、石英部材の表面温度が 1690°C 以上となるよ
うに加熱する、請求項4に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項6] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、請
求項1から4のいずれか一項に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項7] 前記熱伝導材が炭素材または炭化珪素である、請求項1から4のい
ずれか一項に記載の石英部材の製造方法。
- [請求項8] 石英製基材の一方の面にシリカを溶射してシリカコーティングを形
成する方法において、
基材の該一方の面と反対側の面に、熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$
以上の熱伝導材を当接させて前記溶射を行うことを特徴とするシ
リカコーティングの形成方法。

- [請求項9] 石英製基材の上面にシリカ粉を堆積させておき、該シリカ粉を加熱してシリカコーティングを形成する方法において、
- 該基材の下面に熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させて前記加熱を行うことを特徴とするシリカコーティングの形成方法。
- [請求項10] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、請求項8又は9のシリカコーティングの形成方法。
- [請求項11] 石英製部材の一方の面を 1690°C 以上に加熱して該面を平滑化する石英製部材表面の平滑化方法であって、
- 該石英製部材の他方の面に、熱伝導率が 25°C で $30\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上の熱伝導材を当接させて前記加熱を行う、石英製部材表面の平滑化方法。
- [請求項12] 前記熱伝導材の熱伝導率が 25°C で $38\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上である、請求項11の石英製部材表面の平滑化方法。