

明 細 書

発明の名称：不透明石英ガラスおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、例えば半導体製造装置用の部材および光学機器の部品等に好適に使用できる不透明石英ガラスおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 石英ガラスは、透光性、耐熱性、耐薬品性に優れることから照明機器、光学機器部品、半導体工業用部材、理化学機器等の様々な用途に用いられている。石英ガラス中に気孔を含有した不透明石英ガラスは、その優れた熱線反射性および熱線遮断性から半導体熱処理装置のフランジや炉心管に利用されてきた。また、不透明石英ガラスは、遮光性に優れることから、プロジェクタ用光源ランプのリフレクタ基材等の光学機器部品としても利用されている。

[0003] 不透明石英ガラスは、内部に気孔を含有させることによって白色化させて、熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を得ている。不透明石英ガラスは、その気孔の形状が球形か不定形かによって大別できる。

[0004] 球形の気孔を含有する不透明石英ガラスは、例えば、シリカ粉末に窒化珪素等の発泡剤を添加して熔融する方法によって製造できる（例えば、特許文献1および2参照）。この方法では、発泡剤が気化して気孔が形成されるため、気孔径の増大を抑制することが難しく、気孔が大きくなりすぎて、密度や機械的強度が低下する問題がある。また、熱線反射性、熱線遮断性および遮光性が低下しやすい問題もある。

[0005] 一方、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスは、例えば、発泡剤を使用せずに、非晶質シリカ粉末をその熔融温度以下で焼結する方法によって製造できる（例えば、特許文献3～5参照）。気孔が不定形を有する場合、気孔とガラスとの界面の面積が増加するため、光（可視光、赤外線、紫外線を含む電磁波一般。以下同じ。）の反射および散乱を生じさせやすい利点があ

る。例えば特許文献3には、1 mmの壁厚において $\lambda = 190 \text{ nm}$ から $\lambda = 2650 \text{ nm}$ までの波長領域において実質的に一定であり且つ10%未満である直接分光透過率を有する不透明石英ガラスが記載されている。

[0006] しかしながら、特許文献3～5に記載の製造方法では、クラックを発生させないように成形体を形成するために、スラリーを形成し、スラリーを型内で固化・乾燥させる必要があり、スラリーの固化・乾燥の際に、長時間を必要とするという問題がある。

[0007] これを改善する方法として、シリカスラリーをスプレー乾燥造粒して、加圧成型した後に焼成する不透明石英ガラスの製造方法が提案されている（例えば、特許文献6～8参照）。例えば特許文献6には、赤外線直線透過率0.7%（波長 $2 \mu\text{m}$ 、試料厚さ1 mm）を有する不透明石英ガラスが記載されている。特許文献8には、石英ガラス中の気孔の形状をほぼ真球にし且つ気孔の平均粒径を $1 \mu\text{m}$ 以下にするよう制御した不透明石英ガラスであって、厚さ10 mmでの白度が90%以上、厚さ3 mmにおいて波長0.2～3 μm の光の反射率が85%以上である不透明石英ガラスが記載されている。

[0008] 特許文献1：特開平4-065328号公報

特許文献2：特開平5-254882号公報

特許文献3：特開平7-267724号公報（US5497004A）

特許文献4：特開平8-143329号公報（US5585173A）

特許文献5：特表平9-506324号公報（US5736206A）

特許文献6：特開2014-088286号公報

特許文献7：特開2018-070397号公報

特許文献8：特許第6751822号公報

特許文献1～8中の全ての記載は、本明細書に特に参照によって援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献3～7に記載の不透明石英ガラスは、不定形の気

孔を含有するが、熱線反射性、熱線遮断性および遮光性が十分ではない。例えば、特許文献3および6には、前述のとおり、不透明石英ガラスの直線透過率が低いことが記載されているが、多くの光は気孔との相互作用で散乱しながら直線方向（入射光の進行方向）以外の方向に透過している。

[0010] また、特許文献8の不透明石英ガラスは、通常、気孔の形状が不定形となる製造方法において、気孔の形状がほぼ真球になるよう制御して製造されたものである。そのような気孔形状の制御は煩雑であるため、気孔の形状が不定形のままで十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性が得られることが好ましい。

[0011] このように、従来の方法では、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスであって、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスを得ることは、困難である。

[0012] 本発明の目的は、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスであって、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスを提供することである。また、別の態様において、本発明の目的は、上記不透明石英ガラスを製造することを可能とする不透明石英ガラスの製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスであって、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスが、粒径分布が互いに異なる複数種類の特定のシリカ粉末とSiO₂粉末とを所定の配合で混合し、この混合粉末の加圧成型品を焼結することにより得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 本発明は以下の通りである。

[1]

ガラス体中に分散した不定形の気孔を有する不透明石英ガラスであって、気孔の孔径分布において、D₅₀が4～30 μmであり、孔径5 μm以下の気

孔の割合が1～50%であり、且つ孔径15 μm 以下の気孔の割合が30～90%であり、断面の顕微鏡画像における気孔の面積率が5%以上である不透明石英ガラス。

[2]

気孔の真円度が0.62以下である、[1]に記載の不透明石英ガラス。

[3]

D_{50} が10 μm 以下である場合、上記面積率が15%以上であり、

D_{50} が10 μm 超である場合、上記面積率が15%未満である、[1]または[2]に記載の不透明石英ガラス。

[4]

赤外線反射率が75%以上であり、波長350 nm～750 nmにおけるSCE反射率が75%以上であり、且つ $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* が85以上である、[1]～[3]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラス。

[5]

$L^*a^*b^*$ 表示系の彩度 a^* の絶対値が2以下および b^* の絶対値が4以下である、[1]～[4]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラス。

[6]

金属不純物の含量が各々1 ppm以下である、[1]～[5]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラス。

[7]

密度が2.10～2.18 g/cm^3 である、[1]～[6]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラス。

[8]

不透明石英ガラスにおける密度分布が2%以下であり、明度 L^* 分布が2%以下である、[1]～[7]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラス。

[9]

粒径分布における D_{50} が5～100 μm のシリカ粒子であるシリカ粉末と、BET径が10～50 nmのシリカ粒子である微粒シリカとの混合粉末で

あって、シリカ粉末と微粒シリカを含むシリカ材料の合計量に対し微粒シリカの含量が20～50質量%である混合粉末を加圧成型し、加圧成型品を焼結することを含む、[1]～[8]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[10]

(a) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末である、または

(b) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末と、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリカ粉末とを含む、または

(c) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリカ粉末である、[9]に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[11]

上記(b)の場合において、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量が1～20質量%である、[10]に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[12]

合成シリカ粉末および球状シリカ粉末がそれぞれ存在する場合に、合成シリカ粉末の粒径分布における D_{10} が D_{50} の1/3以上、 D_{90} が D_{50} の3倍以下であり、球状シリカ粉末の粒径分布における D_{10} が D_{50} の1/5以上、 D_{90} が D_{50} の5倍以下である、[10]または[11]に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[13]

微粒シリカが、(i) タップ嵩密度が0.03～0.10 g/cm^3 である、(ii) BET比表面積が50～100 m^2/g である、(iii) OH基濃度が0.5～1.0質量%である、および(iv) Si以外の金属不純物の含量が各々1 ppm以下であるの4つの要件のうち少なくとも1つを満足する、[9]～[12]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラスの製造方

法。

[14]

上記混合粉末が、粒径分布における D_{50} が $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ の一酸化珪素粒子である SiO 粉末をさらに含み、 SiO 粉末の含量がシリカ材料の合計量に対し外添で $0.1 \sim 1$ 質量%である、[9]～[13]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[15]

SiO 粉末の粒径分布における D_{10} が $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 D_{90} が $5 \mu\text{m}$ 以下である、[14]に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[16]

加圧成型用の混合粉末のタップ嵩密度が、微粒シリカのタップ嵩密度の $5 \sim 20$ 倍である、[9]～[15]のいずれか1つに記載の不透明石英ガラスの製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスであって、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスを提供できる。また、別の態様において、本発明によれば、上記不透明石英ガラスの製造が可能となる不透明石英ガラスの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例3における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図2]図2は、実施例4における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図3]図3は、実施例5における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図4]図4は、実施例6における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図5]図5は、実施例7における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図6]図6は、実施例9における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。
[図7]図7は、比較例3における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0017] <不透明石英ガラス>

本発明の不透明石英ガラスは、ガラス体中に分散した不定形の気孔を有する不透明石英ガラスであって、気孔の孔径分布において、 D_{50} が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、孔径 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が $1 \sim 50\%$ であり、且つ孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が $30 \sim 90\%$ であり、断面の顕微鏡画像における気孔の面積率が 5% 以上である不透明石英ガラスである。

[0018] 本発明の不透明石英ガラスには不定形の気孔が分散している。本発明および本明細書において、「不定形の気孔」は、真円度が 0.7 以下である気孔を意味する。真円度の測定方法は、実施例の項で詳細に説明する。ガラス体が不定形の気孔を有することで、球形気孔を有する場合と比較して、気孔による光の反射および散乱が生じやすくなる。その結果、球形気孔を含む不透明石英ガラスと比較して、同程度の熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を達成するのに必要な気孔量を抑制することが可能となり、本発明の不透明石英ガラスは、密度を向上させやすい利点がある。気孔による光の反射および散乱を生じさせやすくする観点から、気孔の真円度は、 0.65 以下であることが好ましく、 0.63 以下であることがより好ましく、 0.62 以下であることが更に好ましい。気孔の真円度の下限は、特に制限されないが、 0.40 、 0.45 、 0.50 または 0.52 であることができる。

[0019] 本発明の不透明石英ガラス中の気孔の孔径分布において、メジアン径（面積基準） D_{50} は $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、孔径 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は $1 \sim 50\%$ であり、且つ孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は $30 \sim 90\%$ である。気孔の孔径分布が上記要件を満たすことで、広い波長範囲で光の反射および散乱が生じやすくなる。また、 D_{50} が $30 \mu\text{m}$ 以下であり、孔径 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が 50% 以下であり、または孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が 90% 以下であることにより、不透明石英ガラスの十分な密度を確保し、強度が低下することを抑制しやすくなる。孔径分布の測定方法は、実施例の項で詳細に説明する。

[0020] より十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を得る観点から、孔径分布における D_{50} の上限値は $27 \mu\text{m}$ 以下または $25 \mu\text{m}$ 以下であることが好

ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下または $10\mu\text{m}$ 以下であってもよい。 D_{50} の下限値は $4.5\mu\text{m}$ 以上または $5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。 D_{50} は、例えば $4\sim 27\mu\text{m}$ 、 $4\sim 10\mu\text{m}$ 、 $4.5\sim 9.5\mu\text{m}$ または $5\sim 9\mu\text{m}$ であることができる。

[0021] より十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を得る観点から、孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合の上限値は 47% 以下または 45% 以下であることが好ましく、 43% 以下であることがより好ましく、 40% 以下であることが特に好ましい。孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合の下限値は 3% 以上であることが好ましく、 4% 以上であることがより好ましく、 5% 以上であることが特に好ましく、 10% 以上、 15% 以上、 20% 以上または 25% 以上であってもよい。孔径 $5\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は、例えば $3\sim 50\%$ 、 $10\sim 50\%$ 、 $15\sim 50\%$ 、 $20\sim 47\%$ または $25\sim 45\%$ であることができる。

[0022] より十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を得る観点から、孔径 $15\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合の上限値は 88% 以下または 87% 以下であることが好ましく、 86% 以下であることがより好ましく、 85% 以下であることが特に好ましい。孔径 $15\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合の下限値は 34% 以上であることが好ましく、 36% 以上であることがより好ましく、 38% 以上であることが特に好ましく、 40% 以上、 45% 以上、 50% 以上、 55% 以上、 60% 以上であってもよい。孔径 $15\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は、例えば $34\sim 90\%$ 、 $36\sim 90\%$ 、 $38\sim 90\%$ 、 $60\sim 90\%$ 、 $65\sim 87\%$ または $70\sim 86\%$ であることができる。

[0023] 本発明の不透明石英ガラスにおいて、断面の顕微鏡画像における気孔の面積率は 5% 以上である。面積率が 5% 以上であることにより、単位空間あたりの光の反射および散乱が生じやすくなり、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性が達成される。より十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を得る観点から、気孔の面積率は 7% 以上であることが好ましく、 9% 以上、 10% 以上、 15% 以上、 18% 以上、 19% 以上または 20% 以上であることができる。不透明石英ガラスの強度を確保する観点から、気孔の

面積率は45%以下であることが好ましく、40%以下であることがより好ましく、37%以下であることが更に好ましい。気孔の面積率の測定方法は、実施例の項で詳細に説明する。

[0024] 特に、孔径分布における D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下である場合、気孔の面積率は15%以上であることが好ましい。孔径分布における D_{50} が $10\mu\text{m}$ 以下である場合、比較的小さい気孔が多く、個々の気孔の表面積が小さくかつ気孔の真円度が増加しやすい（つまり、気孔の形状が円に近づく）ため、気孔の面積率を増加させて気孔とガラスとの界面量を増加させるためである。一方、孔径分布における D_{50} が $10\mu\text{m}$ 超である場合、気孔の面積率は15%未満であることが好ましい。孔径分布における D_{50} が $10\mu\text{m}$ 超である場合、比較的大きい気孔が多く、不透明石英ガラスの密度が低下しやすいため、気孔量を低減させて不透明石英ガラスの強度を確保するためである。大きい気孔の真円度は低下する傾向があるため、気孔の面積率が小さくても、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を確保できる。

[0025] 本発明の不透明石英ガラスは、上記構成を有することにより、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する。本明細書において、十分な熱線反射性および熱線遮断性を有するとは、赤外線反射率が75%以上であることを意味する。また、本明細書において、十分な遮光性を有するとは、波長 $350\text{nm}\sim 750\text{nm}$ におけるSCE反射率が75%以上であり且つ $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* が85以上であることを意味する。

[0026] つまり、本発明の不透明石英ガラスにおいて、赤外線反射率は75%以上である。熱線である赤外線の反射率が75%以上であることにより、十分な熱線反射性および熱線遮断性が得られる。熱線反射性および熱線遮断性を高める観点から、赤外線反射率は高いことが好ましく、好ましくは80%以上であり、より好ましくは85%以上である。赤外線反射率の上限値は、特に制限されないが、99%であることができる。例えば気孔の真円度、気孔分布及び気孔の面積率のそれぞれを前述の好ましい範囲に調整することにより、赤外線反射率を上げることが可能である。

- [0027] 本発明の不透明石英ガラスにおいて、波長350nm～750nmにおけるSCE反射率は75%以上である。波長350nm～750nmにおけるSCE反射率は、JIS Z 8722に準拠して測定される。遮光性を高める観点からSCE反射率は高いことが好ましく、好ましくは78%以上であり、より好ましくは80%以上である。SCE反射率の上限値は、特に制限されないが、99%であることができる。例えば気孔の真円度、気孔分布及び気孔の面積率のそれぞれを前述の好ましい範囲に調整することにより、SCE反射率を上げることが可能である。
- [0028] 本発明の不透明石英ガラスにおいて、 $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* は85以上である。明度 L^* が85以上であることで、十分な遮光性が得られることに加えて、色むらが発生しにくくなり、十分な白色を呈することができる。遮光性を高め且つ白色度を高める観点から明度 L^* は、好ましくは87.5以上であり、より好ましくは90以上である。明度 L^* の上限値は、特に制限されないが、99であることができる。例えば気孔の真円度、気孔分布及び気孔の面積率のそれぞれを前述の好ましい範囲に調整することにより、明度 L^* を上げることが可能である。
- [0029] 加えて、本発明の不透明石英ガラスにおいて、 $L^*a^*b^*$ 表示系の彩度 a^* の絶対値は2以下であることが好ましく、 b^* の絶対値は4以下であることが好ましい。彩度 a^* および b^* が上記範囲であることで、上記SCE反射率により向上し、本発明の不透明石英ガラスの色調がより白色になる。彩度 a^* の絶対値は、好ましくは1以下であり、より好ましくは0.5以下である。彩度 b^* の絶対値は、好ましくは3以下であり、より好ましくは2以下であり、特に好ましくは1以下である。彩度 a^* および b^* の上限値は、特に制限されないが、0.1であることができる。例えば気孔の真円度、気孔分布及び気孔の面積率のそれぞれを前述の好ましい範囲に調整することにより、彩度 a^* および b^* を下げる事が可能である。
- [0030] 本発明の不透明石英ガラス中の金属不純物の含量は各々1ppm以下であることが好ましい。Si元素以外の金属不純物の含量が各々1ppm以下で

あることにより、半導体の製造等の分野において、工程汚染の発生をより回避しやすくなる。また、光学分析等の分野において、蛍光発生等による測定精度の低下をより回避しやすくなる。金属不純物の含量は、例えば、原子吸光分析等の方法で分析することができる。

- [0031] 本発明の不透明石英ガラスの密度は $2.10 \sim 2.18 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。密度が 2.10 g/cm^3 以上であることにより、不透明石英ガラスの強度がより向上する。また、密度が 2.18 g/cm^3 以下であることにより、十分な気孔量をより確保しやすくなり、より十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスが得られる。密度は、 $2.14 \sim 2.17 \text{ g/cm}^3$ であることがより好ましい。
- [0032] 本発明の不透明石英ガラスにおける密度分布は2%以下であることが好ましい。密度分布が2%以下であることにより、不透明石英ガラスにおける赤外線反射率、SCE反射率および明度 L^* の分布がより均一になる。密度分布は、1.7%以下であることがより好ましく、1.5%以下であることがさらに好ましい。
- [0033] 本発明の不透明石英ガラスにおける明度 L^* 分布は2%以下であることが好ましい。明度 L^* 分布が2%以下であることにより、半導体の製造等の分野において、歩留まりの悪化をより回避しやすくなり、また、光学分析等の分野において、蛍光発生等による測定精度の低下をより回避しやすくなる。明度 L^* 分布は、1.7%以下であることがより好ましく、1.5%以下であることがさらに好ましい。
- [0034] 上記のとおり、本発明の不透明石英ガラスは、赤外線反射率が75%以上であり、波長 $350 \text{ nm} \sim 750 \text{ nm}$ におけるSCE反射率が75%以上であり、且つ $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* が85以上であることにより、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する。
- [0035] さらに、本発明の不透明石英ガラスは、球形気孔を含む不透明石英ガラスと比較して、密度を向上させやすい利点がある。そのため、本発明の不透明石英ガラスは、機械的強度を高くしやすいため、色の均一性を確保しながら

大型化にも十分に対応可能であり、例えば厚さ30cm、直径80cmのインゴットの形状にすることができる。不透明石英ガラスのインゴットを、石英部材を製造する際に使用されるバンドソー、ワイヤーソー、コアドリル等の加工機により加工して不透明石英ガラスの製品を得ることができる。

[0036] 本発明の不透明石英ガラスは、色むらがなく十分な色の均一性を有し、十分な白色を呈しており、透明石英ガラスとの接合が可能であるという効果もある。

[0037] 本発明の不透明石英ガラスは、半導体用途並びに光学用途全般において有用であり、例えば、光学分析用の石英ガラスセル、半導体製造装置や赤外線加熱装置の遮光部材および赤外線反射部材に好適に利用できる。

[0038] <不透明石英ガラスの製造方法>

本発明の不透明石英ガラスの製造方法は、粒径分布における D_{50} が5～100 μm のシリカ粒子であるシリカ粉末と、BET径が10～50nmのシリカ粒子である微粒シリカとの混合粉末であって、シリカ粉末と微粒シリカを含むシリカ材料の合計量に対し微粒シリカの含量が20～50質量%である混合粉末を加圧成型し、加圧成型品を焼結することを含む。上記のように、本発明の不透明石英ガラスは、粒径分布が互いに異なる複数種類の特定のシリカ粉末を所定の配合で混合した混合粉末の焼結体である。

[0039] シリカ粉末は、粒径分布における D_{50} が5～100 μm のシリカ粒子であり、下記(a)～(c)の要件を満たすことが好ましい。これにより、不透明石英ガラスにおいて十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくなる。

(a) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末である。

(b) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末と、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリカ粉末とを含む。

(c) シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリ

カ粉末である。

[0040] 上記のような合成シリカ粉末もしくは球状シリカ粉末、または合成シリカ粉末および球状シリカ粉末の混合シリカ粉末に微粒シリカを添加することで、焼結体の組織をより均一にすることができ、最高温度までの加熱時間をより短縮することができる。

[0041] 合成シリカ粉末は、例えば、化学的に精製されたシリコンアルコキシドを加水分解、乾燥、粉碎、焼成して得られる高純度な粉末状のシリカである。粒径分布における D_{50} が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ であれば、市販されている合成シリカ粉末を使用することも可能である。十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、合成シリカ粉末の粒径分布における D_{50} は、 $50 \sim 95 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $60 \sim 90 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また同様の観点から、合成シリカ粉末の粒径分布における D_{10} は D_{50} の $1/3$ 以上、 D_{90} は D_{50} の3倍以下であることが好ましい。特に、シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 D_{10} が D_{50} の $1/3$ 以上、 D_{90} が D_{50} の3倍以下の合成シリカ粉末であることは、焼結体の組織をより均一にすること、および焼結の際の最高温度までの加熱時間をより短縮することができるという観点から好ましい。

[0042] 十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、シリカ材料（合成シリカ粉末、球状シリカ粉末および微粒シリカ）の合計量に対し合成シリカ粉末の含量は、 $1 \sim 80$ 質量%であることができる。この含量の上限値は、 70 質量%以下であることが好ましく、 65 質量%以下であることが好ましい。この含量の下限値は、 20 質量%以上または 30 質量%以上であってもよい。シリカ粉末が、合成シリカ粉末のみからなる場合（要件a）、シリカ材料の合計量に対し合成シリカ粉末の含量は、 $50 \sim 75$ 質量%または $60 \sim 70$ 質量%であることができる。シリカ粉末が、合成シリカ粉末および球状シリカ粉末の両方を含む場合（要件b）、シリカ材料の合計量に対し合成シリカ粉末の含量は、 $20 \sim 70$ 質量%、 $25 \sim 65$ 質量%または $30 \sim 60$ 質量%であることができる。

- [0043] 球状シリカ粉末は、四塩化珪素ガス等を気相中で反応させて得られる高純度合成溶融シリカである。粒径分布における D_{50} が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であれば、市販されている球状シリカ粉末を使用することも可能である。十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、球状シリカ粉末の粒径分布における D_{50} は、 $7 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $8 \sim 35 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また同様の観点から、球状シリカ粉末の粒径分布における D_{10} は D_{50} の $1/5$ 以上、 D_{90} は D_{50} の5倍以下であることが好ましい。
- [0044] 十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量は、 $1 \sim 80$ 質量%であることができる。この含量の上限値は、 75 質量%以下であることが好ましく、 73 質量%以下であることが好ましい。この含量の下限値は、 3 質量%以上または 4 質量%以上であることができる。シリカ粉末が、球状シリカ粉末のみからなる場合（要件c）、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量は、 $50 \sim 75$ 質量%または $55 \sim 73$ 質量%であることができる。シリカ粉末が、合成シリカ粉末および球状シリカ粉末の両方を含む場合（要件b）、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量は、 $1 \sim 50$ 質量%、 $1 \sim 40$ 質量%、 $1 \sim 30$ 質量%、 $1 \sim 25$ 質量%、 $1 \sim 20$ 質量%、 $3 \sim 15$ 質量%または $4 \sim 13$ 質量%であることができる。本発明の不透明石英ガラスにおいて、例えば、シリカ粉末は、粒径分布における D_{50} が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ の合成シリカ粉末と、粒径分布における D_{50} が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の球状シリカ粉末とを含み、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量は $1 \sim 20$ 質量%である。
- [0045] 特に、シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 D_{10} が D_{50} の $1/3$ 以上、 D_{90} が D_{50} の3倍以下の合成シリカ粉末と、粒径分布における D_{50} が $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 D_{10} が D_{50} の $1/5$ 以上、 D_{90} が D_{50} の5倍以下の球状シリカ粉末とを含み、シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量が $1 \sim 50$ 質量%、 $1 \sim 40$ 質量%、 $1 \sim 30$ 質量%または $1 \sim 20$ 質

量%であることは、焼結体の組織をより均一にすること、および焼結の際の最高温度までの加熱時間をより短縮することができるという観点から好ましい。シリカ粉末が、合成シリカ粉末と球状シリカ粉末の混合物である場合、シリカ粉末は、粒径分布における粒径 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲に2つのピークをもち、ピークの粒径比（合成シリカ粉末由来のピーク粒径／球状シリカ粉末由来のピーク粒径）は $2 \sim 10$ 、頻度比（合成シリカ粉末由来のピーク頻度／球状シリカ粉末由来のピーク頻度）が $0.1 \sim 0.4$ となることが好ましい。

[0046] 微粒シリカは、例えば、四塩化珪素ガス等を気相中で燃焼させて得られるヒュームドシリカや、沈降法で得られるコロイダルシリカ等である。BET径が $10 \sim 50 \text{ nm}$ のシリカ粒子であれば、市販されている微粒シリカを使用することも可能である。十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、微粒シリカのBET径は、 $15 \sim 45 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $20 \sim 40 \text{ nm}$ であることがより好ましい。BET径は、BET法により測定された比表面積 $S \text{ (m}^2/\text{g)}$ と物質の真密度 $\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ に基づいて、 $\text{BET径 (nm)} = 6000 / (S \times \rho)$ の式で計算される粒子径である。シリカ粒子（真密度 2.2 g/cm^3 ）のBET径（nm）は、 $2727 / S$ で得られる。

[0047] 微粒シリカとしては、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、下記（i）～（iv）の4つの要件のうち少なくとも1つを満足するものを用いることが好ましい。

（i）タップ嵩密度が $0.03 \sim 0.10 \text{ g/cm}^3$ である。

（ii）BET比表面積が $50 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

（iii）OH基濃度が $0.5 \sim 1.0$ 質量%である。

（iv）Si以外の金属不純物の含量が各々 1 ppm 以下である。

[0048] さらに、微粒シリカは、上記4つの要件のうち、少なくとも2つ満足することが好ましく、少なくとも3つ満足することがより好ましく、4つ全て満足することが特に好ましい。

- [0049] 微粒シリカは、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、シリカ材料の合計量に対し25～45質量%であることが好ましく、30～40質量%であることがより好ましい。
- [0050] 1つの態様において、加圧成型用の混合粉末は、一酸化珪素粒子（SiO粉末）を含むことができる。SiO粉末を含む場合、SiO粉末は、粒径分布における D_{50} が0.5～2 μm の一酸化珪素粒子であることが好ましい。十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、SiO粉末の粒径分布における D_{50} は0.6～1.5 μm であることが好ましく、0.7～1.3 μm であることがより好ましい。また、同様の観点から、SiO粉末の粒径分布における D_{10} は0.1 μm 以上、 D_{90} は5 μm 以下であることが好ましく、 D_{10} は0.2 μm 以上、 D_{90} は3 μm 以下であることがより好ましい。
- [0051] SiO粉末は、シリカ材料の合計量に対し外添で0.1～1質量%であることができる。SiO粉末は、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくする観点から、シリカ材料の合計量に対し外添で0.15～0.7質量%であることが好ましく、0.2～0.5質量%であることがより好ましい。
- [0052] 好ましい態様において、加圧成型用の混合粉末は、粒径分布における D_{50} が0.5～2 μm のSiO粉末をさらに含み、SiO粉末の含量はシリカ材料の合計量に対し外添で0.1～1質量%である。
- [0053] 本発明の製造方法は、乾燥粉末の状態のシリカ粉末および微粒シリカを所定の配合で混合する工程、またはこれらに所定量のSiO粉末を共存させて混合する工程を含む。SiO粉末が使用される場合、SiO粒子は、実質的に凝集の無い状態で原料粉末に均一に混合される。混合と同時に原料粉末の圧密が進行して、均一で好適なタップ嵩密度の加圧成型用の混合粉末を得ることができる。BET径が小さい微粒シリカは焼結材としても機能していると考えられる。加圧成型用の混合粉末のタップ嵩密度は、混合粉末における微粒シリカおよびSiO粉末の配合、ならびに粉末の混合手法や混合時間を

調整すること等で、制御可能である。また、シリカ材料における球状シリカ粉末の配合を調整することでも、不透明石英ガラス中の気孔量を制御できる。本発明では混合と同時に圧密が進行することから、以下、この操作を「混合圧密」とも称する。

[0054] 混合圧密は、混合圧密して得た混合粉末のタップ嵩密度が、微粒シリカのタップ嵩密度の5～20倍となるように実施することが好ましい。加圧成型用の混合粉末のタップ嵩密度が、微粒シリカのタップ嵩密度の5倍以上であることで焼結体の密度が大きくなる傾向がある。加圧成型用の混合粉末のタップ嵩密度が微粒シリカのタップ嵩密度の20倍以下であることで、成形体の強度が低下しにくくなる。加圧成型用の混合粉末のタップ嵩密度は、好ましくは、微粒シリカのタップ嵩密度の6～15倍、より好ましくは7～10倍の範囲である。混合圧密は、攪拌型混合機、ボールミル、ロッキングミキサー、クロスミキサー、V型混合機などの一般的な混合装置を用いて実施できる。

[0055] 混合圧密された混合粉末は所望の形状に成形することができる。成形方法としては、セラミックスの成形に通常用いられる金型プレス成形、冷間静水圧プレス法等の乾式法を用いることができる。プレス圧力は、例えば、10～300MPaが適当である。10MPa以上であれば成形体が崩れることはなく成形時の歩留りも維持できる。300MPa以下であれば、大規模な設備を必要とすることなく、生産性がよく、生産コストを抑えることができ、望ましい。

[0056] 焼結条件は、公知の手法を採用できる。焼結は大気中で行うことが好ましいが、これに限定されない。最高焼結温度は、混合粉末を焼結できれば特に制限はないが、例えば1200℃～1400℃、好ましくは1250～1350℃、より好ましくは1300～1340℃、更に好ましくは1310～1330℃である。焼結温度が1400℃以下であることにより、気孔量の減少を抑制でき、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくできる。焼結温度が1200℃以上であることにより、より良好な焼

結体が得られ、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性をより実現しやすくなる。

[0057] 加熱および焼結の工程において、大気炉での最高温度での焼結時間は、焼結体の物性等を考慮して適宜調整でき、例えば0.5～5時間の範囲とすることができる。焼結時間が0.5時間以上であることにより、密度および曲げ強度が低下しにくくなる傾向がある。焼結時間が5時間以下であることにより、生産性が向上し、生産コストが低下しやすくなる。

[0058] 微粒シリカの粒子径は10～50nmと小さいため、微粒シリカの嵩密度は非常に低く、微粒シリカは造粒や成形に不向きである。したがって、通常、微粒シリカの焼結により得られる焼結体の密度は小さく、石英ガラスとして満足できるものではない。このような背景から、一般的に、微粒シリカは、不透明石英ガラスの焼結材料として使用されることは少ない。

[0059] しかしながら、本発明の製造方法では、上述したように、粒径分布が互いに異なる複数種類の特定のシリカ粉末を所定の配合で混合すること、またはシリカ粉末に所定量のSiO₂粉末を添加し混合することで、均一で好適なタック嵩密度の加圧成型用の混合粉末を得ることができ、その混合粉末を焼結することにより、焼結体として、不定形の気孔を含有する不透明石英ガラスであって、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有する不透明石英ガラスを製造できる。このような本発明の不透明石英ガラスは、光学分析用の石英ガラスセル、半導体製造装置や赤外線加熱装置の遮光部材および赤外線反射部材に好適に利用できる。

[0060] 加えて、本発明の製造方法は、焼結体の組織をより均一にし、焼結の際の最高温度までの加熱時間をより短縮できるという効果もある。

[0061] 本発明の不透明石英ガラスは、上記効果に加えて、シリカ粉末のスラリー化が不要であるため、従来法におけるシリカ粉末のスラリー化に伴う問題も生じにくい。すなわち、シリカ粉末のスラリー化を実施する従来法では、加圧成型までの工程が、シリカ粉末の粉碎、シリカ粉末のスラリー化、スラリーのスプレー乾燥造粒と複雑化するため、製造コストおよび汚染リスクの増

加の問題がある。しかしながら、本発明においては、シリカ粉末のスラリー化が不要であるため、不透明石英ガラスを生産性よく製造でき、且つ製造中における汚染リスクを抑制できる。

実施例

[0062] 以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0063] 試料特性は以下のように測定した。

(1)

焼結体の密度は、アルキメデス法により測定した。

(2)

SCE 反射率は、試料を厚さ 7 mm に加工し、分光測色計を用いて JIS Z 8722 に準拠して測定した。350～750 nm の波長域で最も低い数値を基準にして記載した。

(3)

L*a*b* 表示系の明度 L* および彩度 a*、b* は、分光測色計を用いて JIS Z 8722 に準拠して測定した。

(4)

赤外線反射率は、厚さ 4 mm の試料における波長 2 μ m の光の反射率である。

(5)

気孔の孔径及び孔径分布は次の方法で求めた。試料を切断し、切断面に研磨を行い、研磨面を走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡（観察倍率：約 500～3000 倍）で観察して画像（必要に応じて複数の画像）を取得した。オープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェア「ImageJ」を用いてその画像を処理して、各気孔の面積 A を測定し、下記の式（1）に代入して孔径 D をそれぞれ求めた。そして、合計で 3000 個以上（概ね 4000 個以下）の気孔の孔径とその頻度値に基づいて孔径分布を求めた。

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

(6)

真円度は次の方法で求めた。オープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェア「ImageJ」を用いて上記(5)の測定で得た画像を処理して、各気孔の面積 A と円周長さ L を測定し、下記の式(2)に代入して合計で3000個以上(概ね4000個以下)の気孔の真円度をそれぞれ求め、それらを平均した値を本発明における真円度とした。

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

(7)

断面の顕微鏡画像における気孔の面積率は次の方法で求めた。オープンソースでパブリックドメインの画像処理ソフトウェア「ImageJ」を用いて上記(5)の測定で得た光学顕微鏡画像を処理して、気孔の合計面積 S と処理した画像全体の面積 TS を測定し、下記の式(3)に代入して求めた面積基準の百分率を、本発明における気孔の面積率とした。画像全体の面積 TS は、気孔の測定個数が合計で3000個以上(概ね4000個以下)となる面積である(必要に応じて複数枚の画像を使用)。

$$\text{気孔の面積率} = S / TS \times 100 \quad (3)$$

(8)

密度分布は焼結体から10カ所以上の任意場所を切り出して密度を測定した後、(最大値－最小値)／平均値 $\times 100$ の式に代入して求めた。

(9)

明度 L^* 分布は焼結体から10カ所以上の任意の場所の明度 L^* を測定した後、(最大値－最小値)／平均値 $\times 100$ の式に代入して求めた。

[0064] (実施例1)

混合粉末の原料として下記材料を使用した。

・微粒シリカ：BET径32nm、タップ嵩密度0.06g/cm³、BET比表面積85m²/g、OH基濃度0.7質量%、Si以外の金属不純物の含量が各々1ppm以下のヒュームドシリカ。

・合成シリカ粉末： D_{50} が $80\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{10} が $48\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $130\text{ }\mu\text{m}$ であり、Si以外の金属不純物の含量が各々 1 ppm 以下であるシリカ粒子。

・SiO粉末： D_{50} が $0.9\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{10} が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ である一酸化珪素粒子。

[0065] 表1に記載のとおり、37質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と63質量%の合成シリカ粉末とを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO粉末を添加し、溶媒を用いずボールミルで混合圧密して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.70 g/cm^3 となった。この加圧成型用の混合粉末を 90 MPa にてプレス成形し、 $1300\sim 1350^\circ\text{C}$ の温度範囲を維持しながら3時間大気中で焼結を行った。

[0066] 得られた不透明石英ガラスにおいて、 $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* は90.2、彩度 a^* は -0.1 、 b^* は 1.8 であった。気孔の孔径分布における D_{50} は $7.5\text{ }\mu\text{m}$ 、孔径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は32%、且つ孔径 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は85%、気孔の真円度は0.58であった。不透明石英ガラスの密度は、 2.15 g/cm^3 、SCE反射率は75%以上、赤外線反射率は80.6%、密度分布は1.5%、明度 L^* 分布は1.5%であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。顕微鏡画像における気孔の面積率は36%であった。上記の結果を表2および3にまとめた。

[0067] （実施例2）

実施例2では、実施例1で使用した材料に加えて、下記の球状シリカ粉末Aを使用した。

・球状シリカ粉末A： D_{50} が $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{10} が $2\text{ }\mu\text{m}$ 、 D_{90} が $31\text{ }\mu\text{m}$ であり、Si以外の金属不純物の含量が各々 1 ppm 以下である球状シリカ粒子。

[0068] 35質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と55質量%の合成シリカ

粉末と10質量%の球状シリカ粉末Aとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は0.70 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。

[0069] 得られた不透明石英ガラスにおいて、L*a*b*表示系の明度L*は90.5、彩度a*は-0.1、b*は1.9であった。気孔の孔径分布におけるD₅₀は8.1 μm、孔径5 μm以下の気孔の割合は29%、且つ孔径15 μm以下の気孔の割合は77%、気孔の真円度は0.61であった。不透明石英ガラスの密度は、2.15 g/cm³、SCE反射率は75%以上、赤外線反射率は81.2%、密度分布は1.5%、明度L*分布は1.2%であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。顕微鏡画像における気孔の面積率は27%であった。

[0070] (実施例3)

実施例3では、実施例1で使用した材料に加えて、下記の球状シリカ粉末Bを使用した。

・球状シリカ粉末B：D₅₀が20 μm、D₁₀が6 μm、D₉₀が42 μmであり、Si以外の金属不純物の含量が各々1 ppm以下である球状シリカ粒子。

[0071] 37質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と57質量%の合成シリカ粉末と6質量%の球状シリカ粉末Bとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は0.70 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。

[0072] 得られた不透明石英ガラスにおいて、L*a*b*表示系の明度L*は90.4、彩度a*は-0.1、b*は1.3であった。気孔の孔径分布におけるD₅₀は6.7 μm、孔径5 μm以下の気孔の割合は39%、且つ孔径15 μm以下の気孔の割合は77%、気孔の真円度は0.58であった。不透明石英ガ

ラスの密度は、 2.16 g/cm^3 、SCE反射率は75%以上、赤外線反射率は80.9%、密度分布は1.5%、明度 L^* 分布は1.3%であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。顕微鏡画像における気孔の面積率は21%であった。図1に、実施例3における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0073] （実施例4）

実施例4では、前述の微粒シリカ、球状シリカA及びSiO粉末を使用した。

[0074] 30質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と70質量%の球状シリカ粉末Aとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.82 g/cm^3 となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。

[0075] 得られた不透明石英ガラスにおいて、 $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* は93.0、彩度 a^* は0.2、 b^* は1.0であった。気孔の孔径分布における D_{50} は $11.2 \mu\text{m}$ 、孔径 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は17%、且つ孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は69%、気孔の真円度は0.56であった。不透明石英ガラスの密度は、 2.16 g/cm^3 、SCE反射率は75%以上、赤外線反射率は85.0%、密度分布は1.5%、明度 L^* 分布は1.5%であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。顕微鏡画像における気孔の面積率は10.3%であった。図2に、実施例4における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0076] （実施例5）

実施例5では、前述の微粒シリカ、球状シリカB及びSiO粉末を使用した。

[0077] 30質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と70質量%の球状シリカ

粉末Bとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は0.83 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。評価結果は表2および3に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。図3に、実施例5における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0078]（実施例6）

実施例6では、前述の微粒シリカ、合成シリカ粉末、球状シリカA及びSiO₂粉末を使用した。

[0079] 34質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と33質量%の合成シリカ粉末と33質量%の球状シリカ粉末Aとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は0.74 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。評価結果は表2および3に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。図4に、実施例6における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0080]（実施例7）

実施例7では、前述の微粒シリカ、合成シリカ粉末、球状シリカB及びSiO₂粉末を使用した。

[0081] 34質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と33質量%の合成シリカ粉末と33質量%の球状シリカ粉末Bとを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で0.3質量%のSiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は0.75 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。評価結果は表2お

よび3に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。図5に、実施例7における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0082]（実施例8）

実施例8では、前述の微粒シリカ及び合成シリカ粉末を使用した。

[0083] 37質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と63質量%の合成シリカ粉末とを混合して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.71 g/cm^3 となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。評価結果は表2および3に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。

[0084]（実施例9）

実施例9では、前述の微粒シリカ及び球状シリカAを使用した。

[0085] 30質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と70質量%の球状シリカ粉末Aとを混合して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.83 g/cm^3 となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例1と同様に焼結した。評価結果は表2および3に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。図6に、実施例9における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率1000倍）を示す。

[0086]（実施例10）

実施例10では、前述の微粒シリカ、合成シリカ粉末及び球状シリカAを使用した。

[0087] 34質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と33質量%の合成シリカ粉末と33質量%の球状シリカ粉末Aとを混合して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.75 g/cm^3 とな

った。この加圧成型用の混合粉末を実施例 1 と同様に焼結した。評価結果は表 2 および 3 に示すとおりである。この不透明石英ガラスは、色むらなく、十分な白色を呈しており、目視で均一であることが確認され、光沢があり、外観上も優れていた。

[0088] (比較例 1)

比較例 1 では、実施例 1 と比較してヒュームドシリカ（微粒シリカ）を使用しなかった。

[0089] 合成シリカ粉末に、外添で 0.3 質量%の SiO₂粉末を添加して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 1.20 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例 1 と同様に 90 MPa にてプレス成形したが、成形体を得ることができず、粉末のままであった。

[0090] (比較例 2)

比較例 2 では、実施例 1 と比較して合成シリカ粉末および SiO₂粉末を使用しなかった。

[0091] ヒュームドシリカ（微粒シリカ）を 90 MPa にてプレス成形し、1300～1350℃の温度範囲を維持しながら3時間大気中で焼結を行った。得られた焼結体は多数のクラックが入り評価できなかった。

[0092] (比較例 3)

比較例 3 では、実施例 1 と比較してヒュームドシリカ（微粒シリカ）の量を多くした。

[0093] 60 質量%のヒュームドシリカ（微粒シリカ）と 40 質量%の合成シリカ粉末とを混合したシリカ粒子の混合物に、外添で 0.3 質量%の SiO₂粉末を添加し、溶媒を用いずボールミルで混合圧密して、加圧成型用の混合粉末を得た。混合圧密により、混合粉末のタップ嵩密度は 0.55 g/cm³となった。この加圧成型用の混合粉末を実施例 1 と同様に焼結した。

[0094] 得られた不透明石英ガラスにおいて、L*a*b*表示系の明度 L*は 73.3、彩度 a*は -0.1、b*は 0.0 であった。気孔の孔径分布における D₅₀

d_{50} は $2.0\ \mu\text{m}$ 、孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は 88% 、且つ孔径 $15\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は 99% 、真円度は 0.68 であった。不透明石英ガラスの密度は、 $2.19\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、SCE反射率は 75% 未満、赤外線反射率は 63.3% 、密度分布は 0.5% 、明度 L^* 分布は 0.5% であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、目視では均一であったが、十分な白色を呈していなかった。顕微鏡画像における気孔の面積率は 3% であった。図7に、比較例3における石英ガラス断面の光学顕微鏡写真（観察倍率 1000 倍）を示す。

[0095]（比較例4）

99.99% の純度を有する溶融石英ガラスを、最大粒子径が $50\ \mu\text{m}$ 以下且つ D_{50} が $7\ \mu\text{m}$ となるまで湿式粉碎し、粉碎物に水を加えて固形分濃度が 78 重量%のスラリーを調整し、硬質石膏型を用いて鋳込み成形により成形品を得た。この成形品を 150°C で 100 時間乾燥し、 1400°C で 1 時間加熱した後、冷却した。

[0096] 得られた不透明石英ガラスにおいて、 $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* は 80.0 、彩度 a^* は -0.2 、 b^* は 0.4 であった。気孔の孔径分布における D_{50} は $6.7\ \mu\text{m}$ 、孔径 $5\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は 36% 、且つ孔径 $15\ \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合は 92% 、真円度は 0.66 であった。不透明石英ガラスの密度は、 $2.18\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、SCE反射率は 75% 未満、赤外線反射率は 68.5% 、密度分布は 1.0% 、明度 L^* 分布は 1.0% であった。この不透明石英ガラスは、色むらなく、目視では均一であったが、十分な白色を呈していなかった。顕微鏡画像における気孔の面積率は 15% であった。

[0097]

[表1]

	シリカ材料の配合比（質量％）				シリカ材料 へのSiO ₂ の添加量 （質量％）	タップ 濃密度 （g/cm ³ ）
	微粒シリカ	合成シリカ	球状シリカ A	球状シリカ B		
	BET径： 32nm	D ₅₀ ： 80μm	D ₅₀ ： 10μm	D ₅₀ ： 20μm		
実施例1	37	63	0	0	0.3	0.70
実施例2	35	55	10	0	0.3	0.70
実施例3	37	57	0	6	0.3	0.70
実施例4	30	0	70	0	0.3	0.82
実施例5	30	0	0	70	0.3	0.83
実施例6	34	33	33	0	0.3	0.74
実施例7	34	33	0	33	0.3	0.75
実施例8	37	63	0	0	0	0.71
実施例9	30	0	70	0	0	0.83
実施例 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	溶融石英ガラスを湿式粉碎し、水を加えて固形分濃度が7.8重量％のスラリーを調製した。					

[0098]

[表2]

	明度・彩度			孔径分布			気孔の 真円度
	L^*	a^*	b^*	D_{50} (μm)	$\leq 5 \mu m$ (%)	$\leq 15 \mu m$ (%)	
実施例 1	90.2	-0.1	1.8	7.5	32	85	0.58
実施例 2	90.5	-0.1	1.9	8.1	29	77	0.61
実施例 3	90.4	-0.1	1.3	6.7	39	77	0.58
実施例 4	93.0	0.2	1.0	11.2	17	69	0.56
実施例 5	89.5	-0.7	2.6	16.5	7	43	0.57
実施例 6	88.9	-0.4	1.9	14.6	16	51	0.57
実施例 7	89.4	-1.0	2.0	15.2	10	50	0.54
実施例 8	89.5	0.1	0.6	7.0	35	83	0.56
実施例 9	92.3	0.1	0.5	10.7	18	71	0.57
実施例 10	88.5	0.1	0.5	16.1	9	48	0.55
比較例 1	成形体を得ることができず、粉末のままであった。						
比較例 2	得られた焼結体は多数のクラックが入り評価できなかった。						
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 (g/cm^3)	SCE 反射率 (%)	赤外線 反射率 (%)	密度 分布 (%)	明度L* 分布 (%)	色むら、 クラック	気孔の 面積率 (%)
実施例1	2.15	75以上	80.6	1.5	1.5	無し	3.6
実施例2	2.15	75以上	81.2	1.5	1.2	無し	2.7
実施例3	2.16	75以上	80.9	1.5	1.3	無し	2.1
実施例4	2.16	75以上	85.0	1.5	1.5	無し	10.3
実施例5	2.17	75以上	78.5	1.5	1.5	無し	10.2
実施例6	2.17	75以上	78.0	1.5	1.3	無し	8.4
実施例7	2.17	75以上	78.3	1.5	1.2	無し	7.3
実施例8	2.16	75以上	79.4	1.7	1.8	無し	3.4
実施例9	2.16	75以上	84.6	1.6	1.7	無し	10.7
実施例 10	2.16	75以上	78.5	1.6	1.8	無し	7.8
比較例1	成形体を得ることができず、粉末のままであった。						
比較例2	得られた焼結体は多数のクラックが入り評価できなかった。						
比較例3	2.19	75未満	63.3	0.5	0.5	無し	3
比較例4	2.18	75未満	68.5	1.0	1.0	無し	15

産業上の利用可能性

[0100] 本発明は、不透明石英ガラスに関する分野に有用である。本発明の不透明石英ガラスは、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有するため、例えば光学分析用の石英ガラスセル、半導体製造装置や赤外線加熱装置の遮光部材、赤外線反射部材に好適に利用できる。本発明によれば、十分な熱線反射性、熱線遮断性および遮光性を有し且つ均一性も十分な大型の不透明石英ガラスインゴットを生産性良く提供することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] ガラス体中に分散した不定形の気孔を有する不透明石英ガラスであって、前記気孔の孔径分布において、 D_{50} が $4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、孔径 $5 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が $1 \sim 50\%$ であり、且つ孔径 $15 \mu\text{m}$ 以下の気孔の割合が $30 \sim 90\%$ であり、断面の顕微鏡画像における気孔の面積率が 5% 以上である不透明石英ガラス。
- [請求項2] 前記気孔の真円度が 0.62 以下である、請求項1に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項3] 前記 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ 以下である場合、前記面積率が 15% 以上であり、
前記 D_{50} が $10 \mu\text{m}$ 超である場合、前記面積率が 15% 未満である、請求項1または2に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項4] 赤外線反射率が 75% 以上であり、波長 $350 \text{nm} \sim 750 \text{nm}$ におけるSCE反射率が 75% 以上であり、且つ $L^*a^*b^*$ 表示系の明度 L^* が 85 以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項5] $L^*a^*b^*$ 表示系の彩度 a^* の絶対値が 2 以下および b^* の絶対値が 4 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項6] 金属不純物の含量が各々 1ppm 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項7] 密度が $2.10 \sim 2.18 \text{g/cm}^3$ である、請求項1～6のいずれか1項に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項8] 前記不透明石英ガラスにおける密度分布が 2% 以下であり、明度 L^* 分布が 2% 以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の不透明石英ガラス。
- [請求項9] 粒径分布における D_{50} が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ のシリカ粒子であるシリカ粉末と、BET径が $10 \sim 50 \text{nm}$ のシリカ粒子である微粒シリカ

との混合粉末であって、シリカ粉末と微粒シリカを含むシリカ材料の合計量に対し微粒シリカの含量が20～50質量%である混合粉末を加圧成型し、加圧成型品を焼結することを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

- [請求項10] (a) 前記シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末である、または
- (b) 前記シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が30～100 μm の合成シリカ粉末と、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリカ粉末とを含む、または、
- (c) 前記シリカ粉末が、粒径分布における D_{50} が5～50 μm の球状シリカ粉末である、請求項9に記載の不透明石英ガラスの製造方法。
- [請求項11] 上記(b)の場合において、前記シリカ材料の合計量に対し球状シリカ粉末の含量が1～20質量%である、請求項10に記載の不透明石英ガラスの製造方法。
- [請求項12] 前記合成シリカ粉末および球状シリカ粉末がそれぞれ存在する場合に、前記合成シリカ粉末の粒径分布における D_{10} が D_{50} の1/3以上、 D_{90} が D_{50} の3倍以下であり、前記球状シリカ粉末の粒径分布における D_{10} が D_{50} の1/5以上、 D_{90} が D_{50} の5倍以下である、請求項10または11に記載の不透明石英ガラスの製造方法。
- [請求項13] 前記微粒シリカが、(i) タップ嵩密度が0.03～0.10 g/cm^3 である、(ii) BET比表面積が50～100 m^2/g である、(iii) OH基濃度が0.5～1.0質量%である、および(iv) Si以外の金属不純物の含量が各々1 ppm以下であるの4つの要件のうち少なくとも1つを満足する、請求項9～12のいずれか1項に記載の不透明石英ガラスの製造方法。
- [請求項14] 前記混合粉末が、粒径分布における D_{50} が0.5～2 μm の一酸化珪素粒子であるSiO粉末をさらに含み、SiO粉末の含量がシリ

カ材料の合計量に対し外添で0.1～1質量%である、請求項9～13のいずれか1項に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[請求項15] 前記SiO₂粉末の粒径分布におけるD₁₀が0.1μm以上、D₉₀が5μm以下である、請求項14に記載の不透明石英ガラスの製造方法。

[請求項16] 加圧成型用の前記混合粉末のタップ嵩密度が、前記微粒シリカのタップ嵩密度の5～20倍である、請求項9～15のいずれか1項に記載の不透明石英ガラスの製造方法。