

石英ガラス製造の現状と将来展望

日本石英硝子(株) 林 瑛

Present and future of quartz glass production

Akira Hayashi
Nippon Silica Glass Co.

1. 石英ガラスはガラスの王様

透明石英ガラスはその優れた機能からハイテクの必須材料として近年脚光を浴びている (Table 1).

しかし石英ガラスの発展性に着目し他業種からの参入や代替材料の出現が注目にあたいする。

2. 石英ガラス (透明) 製造技術の現状

近年石英ガラスの品質の進歩は著しい。その理由として需要業界特に半導体業界からの強い品質向上 (高純度、耐熱性) コスト低減要求、光学業界からの高品質 (光学的均質性、レーザー耐性、高透過率など) 要求が背景にある。

2.1 透明石英ガラスの製造技術

上記の要求をふまえた製造技術のトレンドは P. B. Bihuniak (GE) の分類表²⁾ (Table 2) に示される。即ち純度と耐熱性を目標軸として製造法を分類し方向性を示唆している。筆者はこれに近年登場した新技術 (スート法、クリストバライト経由法、ゾルゲル法) を追加したものを (Table 3) に示した。

2.2 石英ガラスの製造技術フロー

製造プロセスの概略フローは下記のとおり。

シリカ原料 (天然, 合成) — 溶融 (火炎, 電気) — 1次成形 (管, 棒, 板) — 2次成形 (大口徑, 小口徑, 繊維) — 加工 (切断, 研削, 研摩, 溶接) — 組立 — 包装 — 出荷

2.3 原料

天然シリカ原料はすべて外国 (アメリカ, ブラジル, インド, マダガスカル) から水晶、ラスカ (細片)、脈状石英 (ペインクオーツ) ペグマタイトからの精製水晶砂の形で輸入され、現地での手選別以後は日本国内 (自社) で精製されている。水晶ラスカからの精製方法³⁾ を下記に示す。

石英の $\alpha \rightarrow \beta$ 変態を利用したばり焼, 水砕に特徴がある。ペグマタイト系岩石からの精製水晶粉の取得方法を (Table 4)⁴⁾ に示す。

各産地の精製品の化学分析値の例を Table 5 に示す。半導体業界の要請をうけて石英ガラス業界において石英原料の純度向上 (特にアルミニウム、アルカリ金属などに) の努力が認められる。又近

水晶処理工程

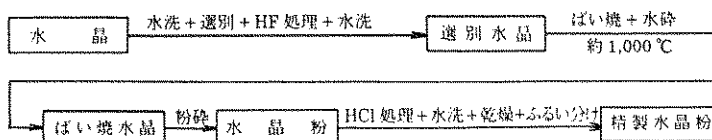


Table 1 High performed silica glass

1. スペースシャトルにシリカタイル	石英ガラスファイバー 耐熱, 断熱
2. 衛星にコーナークューブ	石英ガラスプリズム 光透過, 低熱膨張
3. 通信衛星 (B・S), 大型コンピュータの高周波基板	石英ガラスファイバー プラスチックプリント基板 低誘電率, 誘電損失
4. レーザー核融合の光学系	石英ガラス板, プリズム 紫外線透過, 低熱膨張
5. 単結晶シリコンは石英ガラスのつぼで	耐熱, 高純度
6. IC 前処理工程は石英ガラス装置の中で	酸化, 拡散, エピ成長, 洗浄, スパッター, 炉芯管, ウエハーボート, ベルジャーなど 耐熱, 高純度
7. IC 回路は石英ガラスフォトマスク基板で描く	紫外透過性, 低熱膨張, 高純度
8. 次世代 ULSI はエキシマレーザーで作る	光学レンズ系 深紫外透過, 耐エネルギー
9. IC チップはコンパウンドで守る	低ウラン溶融石英ガラス粉入り プラスチックコンパウンド
10. 明るい天然色の液晶ディスプレイ (LCD) は石英ガラス基板で	P-Si TFT アクティブマトリックス 方式, 低熱膨張収縮, 無アルカリ
11. 輝くランプに石英ガラス管を	高圧水銀, ハロゲンランプの放電管に 耐熱性, 光透過性
12. 光ファイバーの母材に	MCVD, OVD, PCS 石英系 チューブ, ロッド 低光損失
13. バイオ, 新素材の分析, 測定による石英ガラスセル	原子吸光, リキッドクロマト光透過性

年化学合成法(ゾルゲル法, ケイ酸ソーダ法, クリストバライト経由法)で製作された合成シリカを溶融法に適した品質(粒度など)に調整したシリカ原料が石英ガラス原料として使用されはじめています。合成石英ガラスの原料には四塩化ケイ素が使用されているが, 時に三塩化シランの併用(堆積速度の増大)が行なわれている。

2.4 溶融工程

概略次のフローで製造されている。

溶融——インゴット——製管(棒)
チュービング

——口径変更——(純化处理)
リサイジング

2.4.1 溶融

石英原料のガラス化溶融方法は目的物の形状,

品質に応じて各種熱源, 溶融炉管置形式が用いられる。炉形式については文献³⁾を参照されたい。

電気 真空

アーク

連続管引 (1段 Single drawing)

多段管引 (Multi step drawing)

抵抗

火炎 酸水素 (酸素-炭化水素)

プラズマ (酸素, アルゴン等)

多段管引

——一般的特性——

電気 OH 基少なし 30 ppm 泡, すじあり

火炎 OH 基多し 1000 ppm (合成) 泡,
すじなし

Table 2 Classification of silica glass²⁾

		Raw Material, Increasing Purity			
		Sand (Alk = 50, M = 100, Al = 200)	Crystal (Alk = 5, M < 10, Al = 10-50)	Beneficiated Sand (Alk = 5, M < 10, Al = 20)	Synthetic (Alk = 1, M = 1, Al = 1)
<u>Flame Fusion :</u> Decreasing OH ⁻	CH ₄ , H ₂ /O ₂		OH ⁻ ≈ 200 H/A - T 08, Ullrasil, Homosil TSL/TAFQ- Vitreosil 055 TOS - T 1030, 1070, 1130 (d), 1170 (d) Q/S-981		OH ⁻ ≈ 1000 Cl ⁻ ≈ 100 CGW-7940, U. LE(d) Dynasil GE(WQS)-Synsil H/A-Suprasil TSL/TAFL- Spectrosil TOS-T-4040 Q/S-Tetrasil A. B
	Plasma				OH ⁻ < 10 Cl ⁻ < 200 H/A-Suprasil W TSL/TAFL- Spectrosil WF TOS-T-4042 Q/S-Tetrasil SE
<u>Electric Fusion :</u> Decreasing OH ⁻	Arc atm			OH ⁻ ≈ 30 GE-510 GTE crucibles QSI crucibles	
	Resistance/ induction atm	OH ⁻ -200 GE-318 H/A-Rotosil TSL/TAFQ- Vitreosil TOS-T 100, 200,800 Q/S-opaque	OH ⁻ -30 TOS-T-2030	OH ⁻ ≈ 30 GE-511 Pyrocrucibles OH ⁻ ≈ 30 GE-124, 204	
	Vac.		Q/S-453, Puropsil, Pursil, Germiosil(d) 676		
	Rebake			OH ⁻ < 5 GE-214, 982, 219 (d) GTE-SG 255 C TOS-T-7082	

Alk = Alkali content, ppmw total ; M = transition metal content, ppmw ; Al = aluminum metal content, ppmw ; GTE = Sylvania ; QSI = Quartz Scientific Inc ; Q/S = Quartz et Silice ; H/A = Heraeus/Amersil ; TSL = Thermal Syndicate Ltd ; TAFQ = Thernal American Fused Quartz ; TOS = Toshiba ; GE = General Electric ; WQS (West Deutsche Quarzschmelze) ; CGW = Corning Glass Works and (d) = doped.

Table 3 Classification of transparent silica glass

原料		原料は高純度化				
		天然原料	合成原料		四塩化チタニ素	
ガラス化方法	炭化水素・水素・酸素 無水化 電気溶融 無水化 アーク(るつぼ) 無水化 抵抗、誘導 真空 再処理 安定化 焼結 VAD 真空 ソルゲル**	水品 アルカリ<5, 金属<10 アルミニウム10~50	精製水品砂 アルカリ0.3~, 金属<5 アルミニウム5~10	アルカリ0.1~1, 金属0.1~1 アルミニウム<1	フェームドリシカ 金属<3	ゾルゲルシカ 金属<3
		水酸素≈200 ヘラウス/アマシル サーマル Q/S ファリップス (ランプ管) 水酸素<10 Q/S	水酸素≈200 日本石英 東芝セラ 金門 水酸素≈30 GE 高純度石英 住金石英 Q/S 水酸素≈30 GE ヘラウス/アマシル 高純度石英 Q/S 水酸素<30 GE ヘラウス/アマシル 日本石英 金門 水酸素<5 GE GTE 水酸素≈10 信越石英 ヘラウス/アマシル	水酸素≈100 コーニンジル ダイナシル 西ドイツ石英 ヘラウス サーマル Q/S 水酸素<10, 塩素<200 コーニンジル ヘラウス/アマシル 信越石英 サーマル Q/S 水酸素<30 GE 高純度石英 住金石英 Q/S 水酸素<30 GE ヘラウス/アマシル 高純度石英 Q/S 水酸素<5 GE GTE 水酸素≈10 信越石英 ヘラウス/アマシル	スト 金属-ppb 水酸素<1に コントロール可能 住金石英 (信越石英) (旭ガラス)	水酸素<1に コントロール可能 住金石英 (信越石英) (旭ガラス)
		(付記) この他 ファイバー：日本石英, 東芝セラ, 信越石英 旭ガラス (ゾルゲル法), Q/S, GTE, GE/西ドイツ石英, ヘラウス				
		封止材用シリカ：東芝セラ, 電気化学, 東然石化(ゾルゲル法), チッソ(ゾルゲル法), 日東化学(水ガラス法)等				

2.4.2 管引(チュービング)

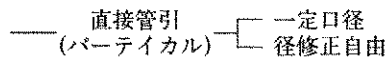
現在行なわれている各種管引法を整理すると下記のようになる。

Table 4 Purification process of pegmatic quartz

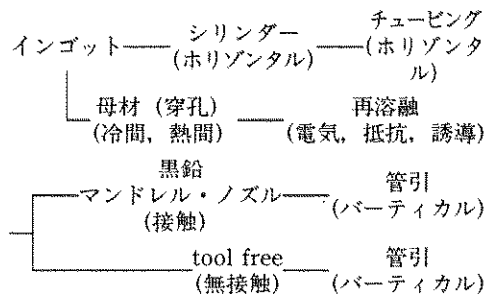
PEGMATITE PROCESSING	
1. Mining	
2. Crushing	
3. Magnetic Separation	
4. Floatation	
5. HF Etching	
6. Magnetic Separation	
7. Grinding	
8. Sieving for Size	
9. Chlorination	

[直接法] Single drawing

溶融 (H₂ 雰囲気も) ——耐火金属るつぼ、ノズル(耐火セラミックス)



[間接法] Multi-Step drawing



2.4.3 純化

高純度石英ガラスをうるには、高純度石英原料

Table 5 Typical chemical analysis of quartz (ppm)

Company GRADE	Unimin (U. S. A)						Feldspar (U. S. A)			Minor (Norway)		
	6	5	4	ST	CG	LT	VHP		S-20	S-10	Filler	
Al	6.8	8.7	6.8	17.7	17.2	32.9	12.0	15	20	8	20	
Ca	0.4	0.4	1.0	0.5	0.5	4.6	0.4	1.2	0.2	0.5	0.3	
Fe	0.1	0.2	0.3	0.7	0.7	3.1	0.10	0.9	0.3	0.4	0.7	
Li	0.1	0.2	0.2	0.6	0.7	0.1	0.30	<1.0	4.5	0.8		
Na	0.1	0.3	1.0	1.0	1.0	5.9	0.10	1.7	0.4	1.4	1.3	
K	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	5.8	0.10	1.5	0.2	0.6	0.3	
Co	<0.05		<0.05	<0.05	<0.05		<0.05					
Cr	<0.05		<0.05	<0.05	<0.05		<0.05	<0.05				
Cu	<0.05		<0.05	<0.05	<0.05		<0.05	<0.04	<0.01		<0.01	
Ge	0.60		0.60	0.90	1.00			<2.0				
Mg	<0.05	<0.1	0.10	0.10	0.10		<0.05		<0.01	<0.03	<0.01	
Mn	<0.05		<0.05	0.10	0.10		<0.05					
Ni	<0.05		<0.05	0.08	0.08		<0.05	<0.5				
P	<0.05		<0.05	<0.05	0.08			0.64				
Sr	<0.05		<0.05	<0.05	<0.05							
Ti	1.00	1.4	1.50	1.10	1.10		1.1	<1.0	2.8	6.5	3.5	
V	<0.05		<0.05	<0.05	<0.05		<0.05					
Zn	<0.05		<0.05	0.10	<0.05							
Zr	0.10	<0.1	0.10	0.80	0.80		0.2	1.0				
B							<0.10	1.0				
U									0.1 ^{ppb}	0.1 ^{ppb}	<0.03 ^{ppb}	

の使用、工程からの汚染防止(炉材、マンドレル、ノズルなど)は当然だが、最終工程で石英ガラス(チューブなど)の後純化処理が行なわれている。即ち

1. 大気、真空中のアニール(ベーキング)脱 OH
2. ハロゲン(塩素など)高温処理—脱アルカリ
3. 高温電気分解処理—脱アルカリ

電解純化の例をあげると

(条件)1200°C, 直流 10-50 kV 5h

特開 59-129421

	Na	K	Li	Ca	Al	Cu
前	2	2	1	1	30	1
後	0.3	0.3	0.1	0.8	20	0.01

特開 60-137892

前	2.2	2	0.5		0.03
後	0.1	0.2	0.05		0.02

2.4.4 板加工(ウエハー治具, フォトマスク, 光学セルなど)

次のフローが用いられる。

インゴット(ボール, 大型インゴット)——(再溶融, 形状修正)——切断(1次, 2次)——研磨

2.4.5 包装

準クリーンルーム, ベンチ(クラス 100, 1000)で行なわれ, 手袋やプラスチック包装材にも静電防止の工夫がなされている。

2.5 合成石英ガラスの製造技術

近年フォトマスク, 耐紫外線材料(エキシマ・

レーザー露光装置など)に必須の光学材料として合成石英ガラスが用いられているが, この材料にはきびしい光学的性質(光学的均質性 $\Delta n=2 \times 10^{-6}$ 以下, 吸収損失, 発光がないなど)の要求がある⁵⁾。

製造技術の基本はベルヌイ法であり, 炉の基本形式³⁾は変わらないが上記の要求に答えるため燃焼炎のガス分布その他⁶⁾に多くの工夫がなされている。

3. 石英ガラスの品質

各社の最高品位の石英ガラス(溶融法)の化学品位を Table 6 に示す。

数年前の各社カタログ数値と比較すると格段の高純度化(特にアルミニウム, アルカリ金属など)と, 耐熱性(高粘性, 使用中の軟化防止, 寿命延長)向上—水酸基減少—の努力が認められる。

石英ガラスの耐熱性については崎久保の報告⁷⁾や東芝セラミックスの技術資料⁷⁾に詳しいので省略するが, ガラス管表面のアルミニウムイオンのドーブによるクリストバライト化やガラス管の厚肉化が実際面で行なわれている。尚石英ガラスの耐熱性の評価には高温粘性の測定が行なわれており水酸基, 塩素, アルカリ金属などとの相関が論じられているが, 標準化された方法での総合評価が期待される。

Table 6 Chemical analysis of quartz glass (Most purest grade)

	G. E		Orartz Silica SP-15	Heraeus HSQ 700	G. T. E Sylvania 25 SC	東芝セラミックス 1630 S	日本石英硝子		金門製作所 KF-F 1
	244 LD	031 LD					NP	HRP	
Al	9	<0.5	8.70	10~20		8	9	17	15
Na	<0.05	<0.05	0.70	<0.1	0.6~0.9	0.1	0.1	0.1	0.2
K	0.2	0.2	0.20	0.1~0.3	0.5~0.8	0.1	0.1	0.4	0.2
Li	<0.001	<0.001	0.20	<0.1	0.5~0.8	0.1	0.1	0.1	0.05
Ca	0.3	0.3	0.50	0.2~1.0			0.5	0.6	
Fe	0.2	0.2	0.50	0.1~0.3	0.1~0.6	0.4	0.3	0.4	0.4
Ti	1.4	1.4	0.9						
Cu	<0.05	<0.05	<0.04	<0.02	<0.2	0.01	0.01	0.01	<0.01
B	<0.1	<0.03							
OH	<10		20	10~30		200	160	10	200

(Catalogue Value)

4. 新製法石英ガラス

近年人工シリカ原料を出発原料として低温サイドから焼結又は溶融して透明石英ガラスを製造されていて、筆者も既に紹介⁸⁾している。

4.1 VAD法(スート法)

光ファイバーにおけるVAD法の詳細は省略するが、屈折率制御材を添加しなければシリカガラス単体(モノリス)の製造になり、そのまま石英ガラスの製法になる。既にこの方法でフォトマスク基板やL.C.D基板としての石英ガラス基板が商品化されている。高純度は勿論であるが、更にコスト低減(堆積速度の増大、効率の向上)、大口径化、光学品質の向上があればVAD法石英ガラスは石英ガラス製法の主力となる可能性をもっている。

脱水酸基処理のための特留塩素処理による塩素の存在もからんだ耐熱性の問題の解決がのぞまれる。

4.2 ゾル-ゲル法

この方法については既に詳細な報告⁹⁾があり本報では省略する。筆者が既に述べたように⁸⁾、生産性向上と均質性の問題の解決が大型製品製造への鍵であろう。ゾル-ゲル法の特長である低温での他化学成分の均一混合性を生かして機能材-レーザー発振材や非線形光学材などへの展開や、L. L. Henchの提唱するゲルシリカガラス¹⁰⁾として光学材構造材への展開も一つの道である。

4.3 クリストバライト経由法

既に紹介したところである⁸⁾。

4.4 新製法についてのコメント

生産性を指標として、新製法を従来法(ベルヌイ法)と比較しTable 7に示した。これに投資コストを加算し品質も含めて従来法との得失を論ず

べきであろう。

5. 各論

5.1 石英ガラス基板(フォトマスク、LCD、スパッターリングターゲットなど)

用途と製造法別石英ガラスの関係は

フォトマスク基板/有水合成石英ガラス

LCD基板/溶融石英ガラス、無水合成石英ガラス(VAD)

フォトマスク用には近年の露光波長の短波長光に伴い蛍光を発しないこと、L.C.Dではアクティブマトリックス(多結晶シリコン-TFT処理)型では処理温度での熱収縮がないこと、脈理がないことが求められている。多結晶シリコン-TFT型はより大形化と低コスト化(TFT処理温度の低下)がのぞまれ¹⁾無アルカリガラスの耐熱性の向上やプロセス処理温度の低下による高コストの石英ガラスの代替を目指す研究開発も行なわれている。

5.2 石英ガラス繊維

石英ガラス繊維の製法には次の4法がある。

(1) 溶融石英ガラスロッド法

ロッドの火炎軟化延伸紡糸一連続繊維[サンゴバン]

ロッドの火炎軟化ブロー一短繊維(ウール)
[サンゴバン、日本石英ガラス、東芝セラミックスなど]

(2) 多成分ガラスファイバーの酸抽出法

ブローした短繊維を酸抽出、熱処理し高シリカ短繊維(SiO₂99.8%)、

[ジョーンズ・マンビル、日本無機]

(3) ケイ酸ソーダの紡糸、酸抽出法¹¹⁾

[エンカ社(アクゾ社)]

Table 7 Comparison of productivity

	Sol-gel method	Vernuile method	VAD
Size	30 cm×30 cm×0.6 cm (1,200 g) process time 2 weeks	100×100×20 cm (Melt) 20cmφ×150cm(synthetic)	25×70 cm(soot)
Deposition Speed (g/min)	0.06 g/min	40 g/min (Melt) 9 g/min(synthetic)	20 g/min(soot) Time of glassification

(4)ゾルゲル法¹²⁾

旭ガラス㈱の開発した方法、粘性シリカゾルの紡糸、焼結

石英ガラス繊維は国内では主として半導体プロセスにおける耐火断熱用としてパッキングに主として用いられているが、近年石英ガラスの優れた誘電特性に着目しマイクロ波のプリント基板強化基材として石英ガラスクロス¹³⁾や石英ガラスペーパー¹⁴⁾の開発が行なわれている

石英ガラス短繊維がスペースシャトルの外壁材やミサイルのレドームなど米国の宇宙、軍事用に用いられていることにも着目したい。

5.3 半導体封止材用シリカファイバー

5.4 精密光学用石英ガラス

以上については既に多くの紹介¹⁵⁾がある。

5.5 照明用石英ガラス管(ランプチューブ)

石英ガラスが半導体に大量に使用される以前はランプチューブが道路照明用などに用いられ、一時代前の一大用途であった。又現在もOA機器(プリンターなど)に用いられている。現在の石英ガラスの大量生産法(連続管引法)はその原点は照明管製造法である(GEなど)。

詳細は各種資料に明らかであるので省略するが、現在高負荷ランプ(メタルハイドライド、パルスレーザー管など)用に用いられている。ランプチューブとしては紫外域で透過率が高く、耐熱性のよい(水酸基の少ない)アルカリ金属成分の少ない、泡がない石英ガラスが求められている。

室内照明用としてオゾンの発生がないようにチタニウムやセリウムを添加した石英ガラス管がある。

6. 競合代替品(炭化ケイ素)

石英ガラスの使用時の軟化、クリストバライト化による寿命対策として、炭化ケイ素管のチューブ(プロセス、ライナー)、ウエハーボードなどの治具が、特に高温処理IC(パワートランジスタなど)に使用されつつある¹⁶⁾。品位(特に鉄)の向上や難成形性や加工性の克服が課題となっている。

7. 今後の課題

半導体製造技術の進歩発展に対応して石英ガラスの対応策として

——セミコンダクター——

- (1) ウエハーの大口径化(5,6インチ→8インチ)
- (2) チップ収率の向上
- (3) 工場生産の立上がり迅速化
- (4) コスト低減

——石英ガラスメーカー——

- (1) 8インチ対応石英ガラス管、治具(縦型炉も)
- (2) 石英ガラスの高純度化
- (3) 石英ガラスの耐熱性向上

又石英ガラスメーカーはたえず自主的に次の目標を常時目標として研究開発生産を続けて行かなければならない。

今後の目標

1. 原料から最終製品、出荷にいたるまでの純度向上、維持(汚染防止)
2. 原料からの一貫、連続フリーロードイング口径可変プロセスの開発
3. プロセス装置としてローパーテイクル、自動化対応
4. 大型の高品質半導体用、光学用石英ガラスの製造

参考文献

- 1) ニューガラスフォーラム ニューガラス産業対策調査研究(技術動向)1990
- 2) P. B. Bihuniak, High Silica Glass, Advanced Ceramics (1986)105-114
- 3) 福西工, 90'新金属データブック, 273-281
- 4) Heraeus Amersil "American Glass Blowers Society 90' Seminar" text, 1990
- 5) 牛田一雄, 62年度シリカガラス研究会活動報告書(1)(1989)
- 6) 西沢茂郎, 同上
- 7) 崎久保邦彦, New Glass, No4(1987)
- 8) 林 瑛, シリカーガラス'91 overview, ニューセラミックス(1989-1990)
- 9) 両角伸治"ガラス製造技術講習会テキスト"(1987)28-36
- 10) L. L. Hench et al, SPIE Multifunctional Materials 878 (1988)76-85
- 11) エンカ社カタログ, 化工日, 平成元年6月26日号

- 12) H. Ohta "Proceedings of the First International Symposium on New Glass" (1987) 27-34
- 13) 中興化成工業カタログ
- 14) 日経産業新聞, 平成元年 3 月 17 日号
- 15) 野崎敏雄ほか"ゾルゲル法の技術的課題とその対策" (1990)176-188
- 16) 小野拓郎: ニューセラミックス (1989)No. 11, 60~62

〔筆者紹介〕



林 瑛 (はやし あきら)
 昭和 25 年 東京大学理学部鉱物
 学科大学院卒, 東芝セ
 ラミックス入社
 技術課長をへて
 昭和 35 年 (旧鉄興社) 中央研究
 所長
 昭和 50 年 東ソー企画研究所長
 昭和 54 年 日本石英硝子専務を
 へて現在顧問

〔連絡先〕

〒 104 東京都中央区京橋 3-2-4
 (東ソー京橋ビル) 日本石英硝子株式会社
 TEL 03-3273-9071

Abstract

I summarized in this paper the overview of the Quartz Glass production technology at the moderest stage. And introduced the application of Quartz Glass in high technological area. Finally I mentioned the future thema.