

## 粉末焼結法による高純度透明石英ガラスの作製

九州大学大学院総合理工学研究院  
融合創造理工学部門

藤野 茂

Fabrication of high-purity transparent silica glass by  
powder sintering method

Shigeru Fujino

Department of Engineering Sciences for Electronics and Materials, Kyushu University

## 1. はじめに

低熱膨張性、熱安定性、絶縁性、紫外～可視での高透過率などの諸物性に優れた石英ガラスは従来から多量に利用されてきた重要な基礎素材である。石英ガラスはこれらの特徴を利用して半導体単結晶引上げ用ルツボ、高輝度ランプ管、フォトマスク基板、各種光学部品などに用いられている。石英ガラスは約 2000°C の高い温度域でも  $10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  の高い粘度を有する。このため複雑形状を有する石英ガラス製造法の主流は約 2300～2600°C で溶融し、成型する方法である。さらに精密な加工には酸水素ガスバーナーが用いられている。この方法は莫大なエネルギーを使用すること、熱加工の段階で石英ガラスに水分が残存すること、および熟練した加工技術が必要であることなどの問題を抱えている。したがって、新しい省エネルギー型透明石英ガラス焼結体の製造プロセスの開発が望まれている。

本来、石英ガラスの焼結、緻密化温度は約 1400°C である。しかし大気中にて焼結すると、クリストバライト等の結晶相が析出するため、透明で均質な石英ガラス焼結体は得られない。すなわち、透明石英ガラスの作製には粉体焼結法は困難であると言うのが常識となっていた。このため、石英ガラス粉体の焼成法を用い、比較的低温で石英ガラス製品を製造する方法が長い間検討されてきた。その端緒となった研究は Wessenberg<sup>1)</sup> によって報告された。彼らは、石英粉体を焼結した後、1650～1680°C で溶融し、ガラス化する方法を提案した。しかし、ガラス化のために溶融する方法は、製品の型くずれが起きるなどの問題があった。これに対して著者は製品の型くずれを防止し、仕上り精度を上げるための成型方法としてスリップキャスト法を用いて粉体焼結法による透明石英ガラス焼結体の作製法を検討している。

本稿では粉末焼結法による透明石英ガラスの作製に重要な因子である焼結雰囲気、粉体の粒子径および焼結パターンについて著者の研究成果の一例を紹介させて頂く<sup>2)</sup>。またこの他にも石英ガラス製造のプロセッシングに関する多くの優れた成書<sup>3)～5)</sup>が多数あるため文献を参照し

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1  
九州大学大学院総合理工学研究院  
TEL 092-583-7530  
FAX 092-583-7529  
E-mail: fujino@asem.kyushu-u.ac.jp

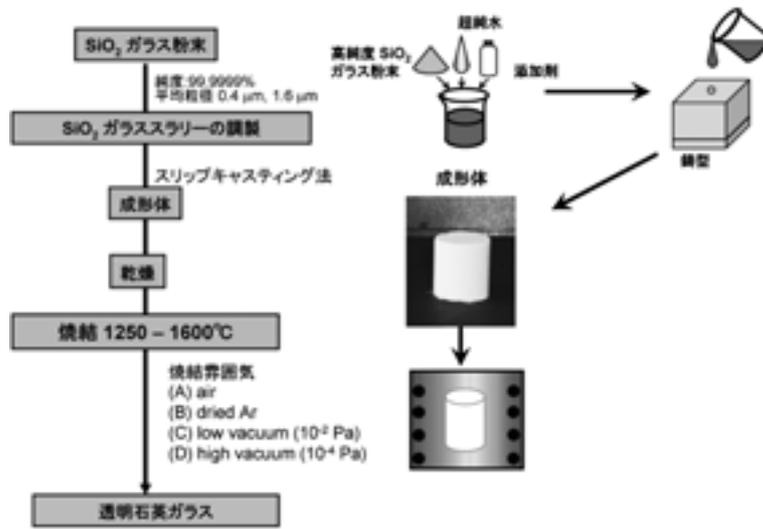


図1 透明焼結石英ガラスの作製手順

て頂きたい。

## 2. 実験方法

出発原料としては不純物濃度 1 ppm 以下の高純度 (99.9999%) 石英ガラス粉体を用いた。図 1 に透明石英ガラス焼結体作製のフローチャートを示す。まず、高純度石英ガラス粉体を用いて、超純水を分散媒としてスラリーを調製し、スリップキャスト法により鋳型である多孔質セラミックスへ流し込み、成形体を作製した。その後、成形体を十分乾燥させ、焼結用成形体とした。焼結雰囲気条件を大気中 ( $P_{O_2} = 2 \times 10^4$  Pa)、脱水 Ar ( $P_{O_2} = 10^{-4}$  Pa)、低真空 ( $10^{-2}$  Pa) および高真空 ( $10^{-4}$  Pa) の 4 水準とした。焼結パターンは昇温速度、 $5^\circ\text{C}/\text{min}$  とし、所定の時間で等温保持した後、炉内で冷却を行った。冷却した試料について結晶相の同定を X 線回折 (XRD:  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40 mA) により行った。また焼結体の密度はケロシンを浸液に使い、アルキメデス法によって測定した。焼結体の微細構造については走査型電子顕微鏡 (SEM-2100B) により観察した。透明石英ガラ

ス焼結体中の OH 基の残存量については IR スペクトルを用いて定量した。IR 測定のための試料については両面を研磨した透明石英ガラス焼結体を用いた。OH 基の残存量は Lambert-Beer 式で求められる<sup>6)</sup>。

$$C = \frac{1}{\alpha t} \log_{10} \left( \frac{T_a}{T_b} \right) \quad (1)$$

ここで  $\alpha$  は水のモル吸光係数 ( $8.6 \text{ l}/\text{mol}\cdot\text{mm}$ ) であり、 $t$  は研磨した石英ガラスの厚さ (mm)、 $T_a$ 、 $T_b$  はそれぞれの波長  $2.6$ 、 $2.73 \mu\text{m}$  での透過率 (%) である。

## 3. 結果および考察

### 3.1 焼結雰囲気の影響

高純度石英ガラス粉体を用いて成形体を作製し、焼結法により透明で緻密な焼結体を得るための焼結温度と焼結雰囲気の影響について検討した。図 2 に各雰囲気における石英ガラス粉体の緻密化温度である  $1400^\circ\text{C}$  で  $10^3$  s 等温保持した試料の X 線回折の測定結果を示す。(A) 大気 ( $P_{O_2} = 2 \times 10^4$  Pa) および (B) 脱水 Ar ( $P_{O_2} = 10^{-4}$  Pa) において焼結した石英ガラス

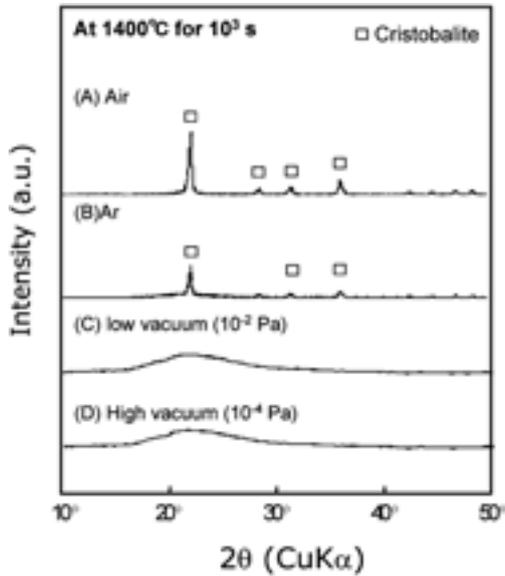


図2 各焼結雰囲気による XRD 測定結果

では従来の報告例と同様にいずれの焼結時間においても試料表面にクリストバライトの結晶相が生成している<sup>7)</sup>。さらに、(C)低真空 ( $10^{-2}$  Pa) および(D)高真空 ( $10^{-4}$  Pa) の条件では X 線回折でハローパターンを示し、透明なガラスが得られた。

図3に各焼結雰囲気における焼結温度と焼結時間の結晶化に及ぼす影響を示す。図中の実線は結晶化開始される温度ならびに時間を示している。この結果より、焼結雰囲気中の酸素分圧  $P_{O_2}$  が低くなるにつれ、結晶化開始時間は長時間側に移動しており、焼結時間と焼結雰囲気に対する石英ガラス焼結体の透明化領域が基礎状態図を作成することにより明かとなった。

ここで焼結体の透明化機構(耐結晶化性)については  $SiO_2$  固相からの蒸気種<sup>8)</sup>  $SiO_2$ ,  $SiO$ ,  $Si, O_2, O$  が関与していると推測される。例えば、 $1400^\circ C$ 、酸素分圧が  $10^{-3}$  Pa 以下で等温保持した場合では試料表面から  $SiO_2 = [SiO] + 1/2 [O_2]$  に従って蒸発することが報告されている。著者は真空焼結中における  $SiO$  の蒸発とガラス表面に形成される3もしくは4員環形成が

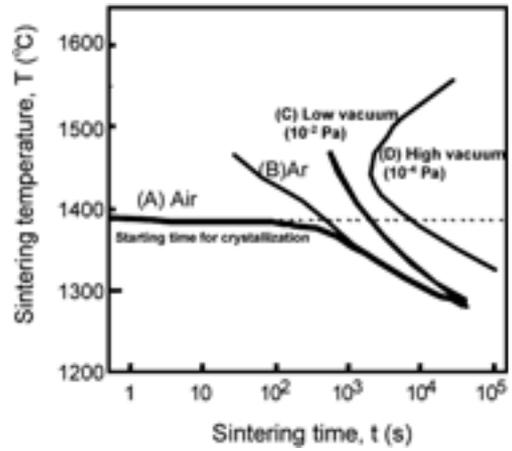


図3 各焼結雰囲気における焼結温度と焼結時間の結晶化に及ぼす影響

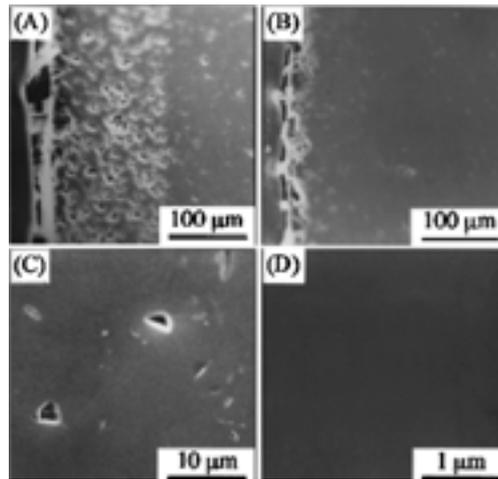


図4 各焼結雰囲気における断面 SEM 写真

熱力学的に安定であるクリストバライト結晶相の析出を遅らせているものと考え、現在も実験を進めている。

### 3.2 シリカ焼結体の微細組織

図4に各雰囲気において  $1400^\circ C$  まで昇温した後  $10^3$  s 保持し、冷却した試料の巨視的な不透明性と微細構造の関係を明らかにするため、焼結体の鏡面研磨した断面の SEM 観察の結果を示す。図4(A)大気圧、(B)脱水 Ar 雰囲気で

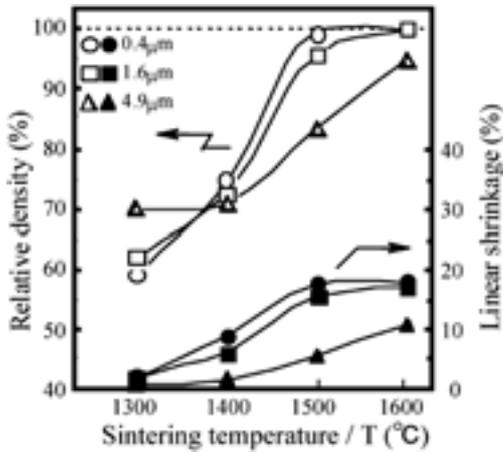


図5 各焼結体の相対密度および収縮率と焼結温度の関係

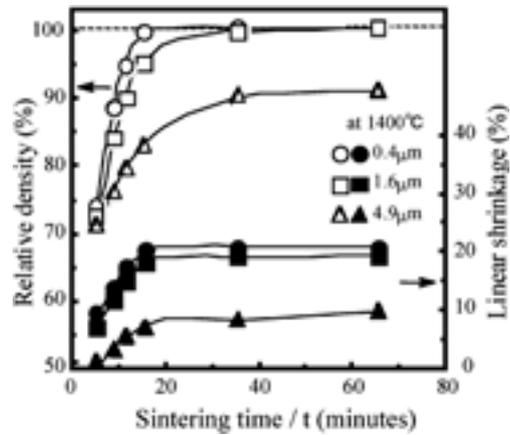


図6 各焼結体の相対密度および収縮率と焼結保持時間の関係

焼結した試料の表面ではそれぞれ 100 μm, 10 μm 程度のクリストパライトの結晶相が存在し、ガラス部分では気孔が多く存在していることが認められた。図 4(C)の低真空 10<sup>-2</sup> Pa の雰囲気中で焼結した試料では結晶相が確認されないものの、試料内部に 3 μm 程度の気孔が残存していた。さらに、図 4(D)に示したように、高真空雰囲気中で焼結することで気孔が残存しない緻密な透明石英ガラス焼結体が得られることが明らかとなった。

### 3.3 焼結体の密度、温度および時間依存性

図 5 に各粒子径 (平均粒子径 0.4 μm, 1.6 μm, 4.9 μm) の原料を用い、高真空雰囲気 (10<sup>-4</sup> Pa) にて焼結した各焼結体の相対密度および収縮率と焼結温度の関係を示す。粒子径 0.4 μm では 1500°C 以上で、1.6 μm では 1600°C で緻密化していることが確認される。4.9 μm では 1600°C の温度でも相対密度 94.2% と完全には緻密化していない。図 6 に焼結体の相対密度と 1400°C での保持時間の関係を示す。図 6 に示した 1400°C で保持時間なしの場合にはいずれの粒子径の原料についても相対密度 70 ~ 75% である。しかし、同温度で保持することで粒子径 0.4 および 1.6 μm の粉体について

は 30 分以上で完全に緻密化することがわかる。平均粒子径 4.9 μm ではいずれの焼結条件においても透明な焼結体は得られなかった。この原因としては成形体の充填度が悪いため、焼結後も焼結体中に多くの気孔が存在することによるものであった。以上のことより、粒子径 1.6 μm 以下の石英ガラス粉体を用いた場合に、1600°C あるいは 1400°C で、30 分以上保持したときには緻密な石英ガラス焼結体が得られることが明らかとなった。

### 3.4 透明石英ガラス焼結体中の OH 基量の制御

焼結体中の OH 基の除去を目的として焼結パターンの検討を行った。一例として図 7 に焼結体中での OH 基を除去するための焼結パターンを示す。これらの焼結パターンを変化させることより得られた IR 結果を図 8 に示す。(1)のパターンで焼結したガラス試料中には OH 基が 50 ppm 残存した。これは、石英ガラス粉体の緻密化温度である 1400°C (図 7 の破線) 以上で熱処理したことにより、焼結体中の OH 基が除去される前に短時間で焼結体試料が緻密化したためであると考えられる。一方、図 7 のパターン(2)で焼結した透明石英ガラス焼結体中の OH 基の残存量は 10 ppm であった。更

に、緻密化により閉気孔が生成する前の焼結初期の低温（図7で1300℃以下）で均一に粒成長を進行させながら脱水させる図7の(3)の焼結パターンでOH基の残存量は1ppmであった。以上の例より、石英ガラス中に残存するOH基量は焼結パターンを考慮することで制御することが可能である。

#### 4. ま と め

高純度石英ガラス粉体を用い、透明石英ガラ

ス焼結体を作製するための耐結晶化と焼結雰囲気酸素分圧、温度の関係を実験的に示した。石英ガラスの結晶化開始時間は酸素分圧  $P_{O_2}$  に依存し、 $P_{O_2}$  が小さくなるにつれ、増大することが明らかとなった。さらに、気泡が存在しない緻密な透明石英ガラス焼結体を作製するための最適焼結条件を明らかにした（焼結雰囲気：真空度  $10^{-4}$  Pa の高真空、焼結温度：1400℃以上）。ガラス焼結体中に残存するOH

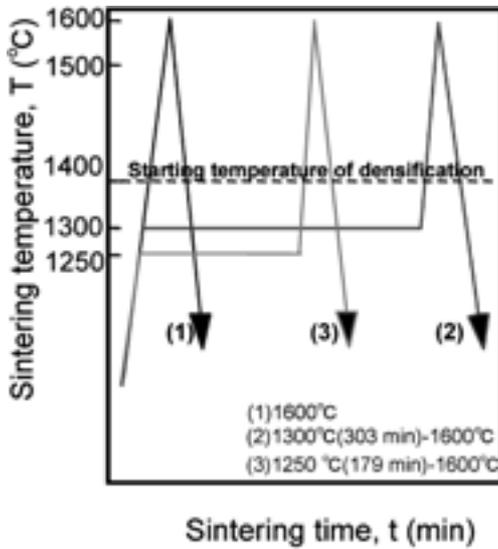


図7 透明焼結石英ガラス作製のための焼結パターン

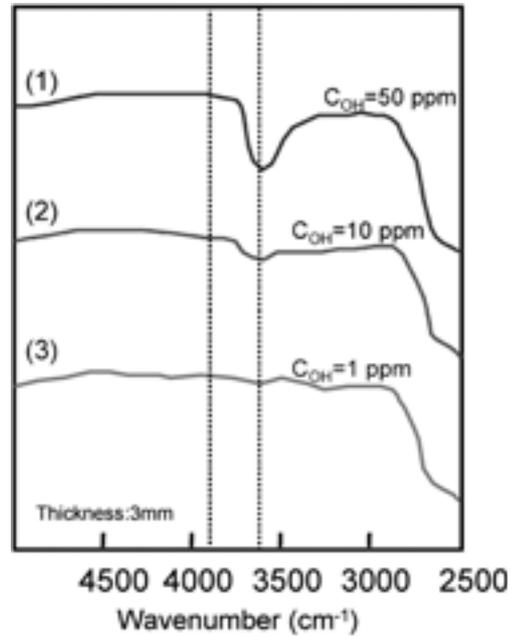


図8 各焼結体のIRスペクトル



図9 成形体と透明ガラス焼結体（それぞれ左側：成形体，右側：ガラス焼結体）

基量を制御するために石英ガラス粉体の粒子径および焼結パターンを検討を行った。今後、得られた透明石英ガラスの諸物性を評価し、複雑形状品への応用展開も視野にいて研究を進める予定である。本稿に関してご批判、ご指摘頂ければ幸いである。

#### 謝 辞

本研究は独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構・H15年度産業技術研究助成事業（プロジェクト ID 03A25015c）によるものであり、謝意を表す。

#### 参考文献

1) F. Skaupy and G. Weissenberg, *US patent 2270*,

718 (1942).

- 2) S. Fujino, Proc. of the XX International Congress on Glass (2004) O-02-005.
- 3) 非晶質シリカ材料応用ハンドブック, 株式会社リアライズ社 (1999).
- 4) 高純度シリカの製造と応用, シーエムシー出版 (1999).
- 5) シリカガラスデータブック, シリカガラス研究会, 社ニューガラスフォーラム (1990).
- 6) J. P. Williams, Yao-Sin Su, W. R. Strzegowski, B. L. Butler, H. Hoover and V. O. Altemose, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55, 524-527 (1976).
- 7) H. Graetsch, I. Topalovic and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, 6, 459-464 (1994).
- 8) V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 49-57 (1985).