



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0167358
(43) 공개일자 2023년12월08일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03B 19/10 (2006.01) C03B 20/00 (2006.01)
H01L 21/3065 (2006.01) H01L 21/31 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C03B 19/106 (2013.01)
C03B 20/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7033332</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2022년03월31일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2023년09월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/016901</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2022/215663
국제공개일자 2022년10월13일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-065433 2021년04월07일 일본(JP)
JP-P-2021-135895 2021년08월23일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
에이지씨 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1코</p> <p>(72) 발명자
사사키 가즈야
일본 후쿠시마켄 고리야마시 마치이케다이 1초메 8반치 에이지씨 에레쿠토로니쿠스 가부시키키가이샤 나이</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|---|--|

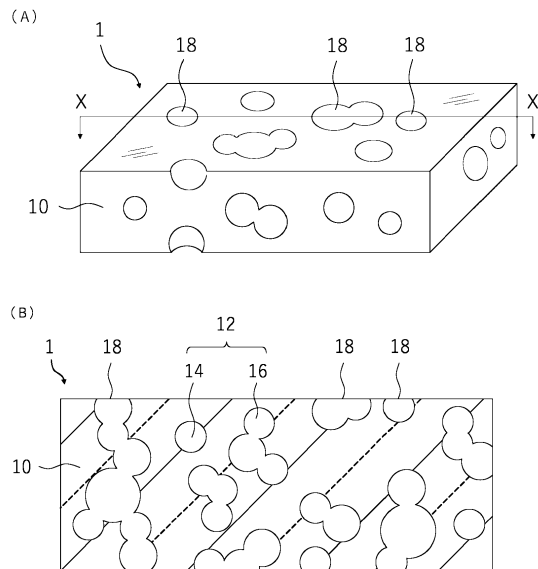
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 실리카 유리 부재 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 복수의 기포를 갖고, 당해 복수의 기포의 일부 또는 전부는 연통 기포이고, S/S0 이 1.5 이상인 실리카 유리 부재에 관한 것이다. S : 상기 실리카 유리 부재로부터 잘라낸 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 샘플에 대하여 BET 법에 의해 구한 표면적 S0 : 상기 샘플의 외형 치수에 기초하여 구한 기하 표면적

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 21/3065 (2013.01)

H01L 21/31 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 기포를 갖고,

상기 복수의 기포의 일부 또는 전부는 연통 기포이고,

S/S0 이 1.5 이상인, 실리카 유리 부재.

S : 상기 실리카 유리 부재로부터 잘라낸 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 샘플에 대하여 BET 법에 의해 구한 표면적

S0 : 상기 샘플의 외형 치수에 기초하여 구한 기하 표면적

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 S/S0 은 4 이상인, 실리카 유리 부재.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 S/S0 은 5 이상인, 실리카 유리 부재.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

X 선 CT 이미지의 화상 해석에 의해 구해지는 상기 기포의 평균 기포 직경이 30 μm ~ 150 μm 인, 실리카 유리 부재.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

부피 밀도가 0.3 g/cm^3 ~ 2 g/cm^3 인, 실리카 유리 부재.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 기포의 개수에 대한 상기 연통 기포의 개수의 비율이 30 % ~ 100 % 인, 실리카 유리 부재.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 복수의 기포의 개수에 대한 상기 연통 기포의 개수의 비율이 70 % ~ 100 % 인, 실리카 유리 부재.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬 (Li), 알루미늄 (Al), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 티탄 (Ti), 코발트 (Co), 아연 (Zn), 은 (Ag), 카드뮴 (Cd), 납 (Pb), 나트륨 (Na), 마그네슘 (Mg), 칼륨 (K), 칼슘 (Ca), 세륨 (Ce) 및 철 (Fe) 의 각 금속 불순물의 함유량이 각각 0.5 질량ppm 이하인, 실리카 유리 부재.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
반도체 제조에 있어서의 중형 열처리 장치용 더미 웨이퍼로서 이용되는, 실리카 유리 부재.

청구항 10

복수의 기포를 갖고, 상기 복수의 기포의 일부 또는 전부는 연통 기포이고, 상기 실리카 유리 부재로부터 잘라낸 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 샘플에 대하여 BET 법에 의해 구한 표면적을 S 로 하고, 상기 샘플의 외형 치수에 기초하여 구한 기하 표면적을 S0 으로 했을 때, S/S0 이 1.5 이상인, 실리카 유리 부재를 제조하는 방법으로

규소 화합물을 화염 가수분해하여 생성된 실리카 입자를 퇴적시켜 수트체를 얻는 것과,

상기 수트체를 불활성 가스 분위기하에서 치밀화하여 실리카 유리 치밀체를 얻는 것과,

상기 실리카 유리 치밀체를 얻었을 때보다 적어도 저압 또는 고온의 조건하에서 상기 실리카 유리 치밀체를 다공질화함으로써 실리카 유리 다공질체를 얻는 것과,

상기 실리카 유리 다공질체를 가공하여 임의의 형상의 실리카 유리 부재를 얻는 것을 포함하는, 실리카 유리 부재의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 실리카 유리 부재 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래부터, 반도체 디바이스 제조에 있어서, 배치식 중형 열처리 장치를 사용하여, 다단의 웨이퍼 보트에 지지시킨 복수 장의 웨이퍼에 대하여, 한 번에 성막 처리를 하는 것이 실시되고 있다. 성막 처리로는, ALD (Atomic Layer Depositon) 나 CVD (Chemical Vapor Deposition) 가 일반적이다.

[0003] 이 때, 웨이퍼 보트의 상단측 및 하단측에는, 제품 웨이퍼가 아니라 더미 웨이퍼를 지지시키는 경우가 있다. 더미 웨이퍼를 지지시킴으로써, 처리 용기 내의 가스의 유통성이나, 제품 웨이퍼간의 온도의 균일성을 향상시켜, 제품 웨이퍼에 대한 성막의 균일성을 향상시킬 수 있다.

[0004] 또한, 더미 웨이퍼의 표면에는, 기계 가공에 의해 요철 패턴이 형성되어 있는 경우가 있다. 더미 웨이퍼에 요철 패턴을 형성함으로써, 더미 웨이퍼의 표면적과, 통상 고밀도로 요철 패턴이 형성되어 있는 제품 웨이퍼의 표면적의 차가 작아져, 처리 용기 내에 있어서의 가스 공급량의 편차가 작아지므로, 제품 웨이퍼간에서의 성막의 균일성을 더욱 향상시킬 수 있다 (특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-173154호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, 제품 웨이퍼의 요철 패턴은 해마다 미세화가 진행되고 있고, 이에 수반하여 더미 웨이퍼의 표면적을 더욱 향상시킬 필요가 생기고 있다.

[0007] 요철 패턴이 형성된 더미 웨이퍼에 있어서, 표면적을 더욱 향상시키기 위해서는, 통상, 요철의 피치를 좁게 할 필요가 있다. 그런데, 피치가 좁은 요철을 형성하면, 불록부가 가늘고 긴 형상이 되므로, 결손이 발생하기 쉬워지는 경우가 있다. 결손은, 파티클이 되어, 수율 저하의 원인이 될 수 있다.

[0008] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 표면적을 향상시키면서도, 파티클의 발생이 억제된, 더미 웨이퍼를 얻는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은, 이하의 [1] ~ [10] 에 관한 것이다.

[0010] [1] 복수의 기포를 갖고,

[0011] 상기 복수의 기포의 일부 또는 전부는 연통 기포이고,

[0012] S/S0 이 1.5 이상인, 실리카 유리 부재.

[0013] S : 상기 실리카 유리 부재로부터 잘라낸 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 샘플에 대하여 BET 법에 의해 구한 표면적

[0014] S0 : 상기 샘플의 외형 치수에 기초하여 구한 기하 표면적

[0015] [2] 상기 S/S0 은 4 이상인, [1] 에 기재된 실리카 유리 부재.

[0016] [3] 상기 S/S0 은 5 이상인, [1] 에 기재된 실리카 유리 부재.

[0017] [4] X 선 CT 이미지의 화상 해석에 의해 구해지는 상기 기포의 평균 기포 직경이 30 μm ~ 150 μm 인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0018] [5] 부피 밀도가 0.3 g/cm³ ~ 2 g/cm³ 인, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0019] [6] 상기 복수의 기포의 개수에 대한 상기 연통 기포의 개수의 비율이 30 % ~ 100 % 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0020] [7] 상기 복수의 기포의 개수에 대한 상기 연통 기포의 개수의 비율이 70 % ~ 100 % 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0021] [8] 리튬 (Li), 알루미늄 (Al), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 티탄 (Ti), 코발트 (Co), 아연 (Zn), 은 (Ag), 카드뮴 (Cd), 납 (Pb), 나트륨 (Na), 마그네슘 (Mg), 칼륨 (K), 칼슘 (Ca), 세륨 (Ce) 및 철 (Fe) 의 각 금속 불순물의 함유량이 각각 0.5 질량ppm 이하인, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0022] [9] 반도체 제조에 있어서의 중형 열처리 장치용 더미 웨이퍼로서 이용되는, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 실리카 유리 부재.

[0023] [10] 복수의 기포를 갖고, 상기 복수의 기포의 일부 또는 전부는 연통 기포이고, 상기 실리카 유리 부재로부터 잘라낸 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 샘플에 대하여 BET 법에 의해 구한 표면적을 S 로 하고, 상기 샘플의 외형 치수에 기초하여 구한 기하 표면적을 S0 으로 했을 때, S/S0 이 1.5 이상인, 실리카 유리 부재를 제조하는 방법으로서,

[0024] 규소 화합물을 화염 가수분해하여 생성된 실리카 입자를 퇴적시켜 수트체를 얻는 것과,

[0025] 상기 수트체를 불활성 가스 분위기하에서 치밀화하여 실리카 유리 치밀체를 얻는 것과,

[0026] 상기 실리카 유리 치밀체를 얻었을 때보다 적어도 저압 또는 고온의 조건하에서 상기 실리카 유리 치밀체를 다공질화함으로써 실리카 유리 다공질체를 얻는 것과,

[0027] 상기 실리카 유리 다공질체를 가공하여 임의의 형상의 실리카 유리 부재를 얻는 것을 포함하는 실리카 유리 부재의 제조 방법.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의하면, 표면적을 향상시키면서도, 파티클의 발생이 억제된, 더미 웨이퍼를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1 은, 일 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재를 나타내는 도면이고, 도 1 의 (A) 는 부재의 사시도이고, 도 1 의 (B) 는 (A) 의 X-X' 화살표 방향에서 본 단면도이다.
- 도 2 는, 일 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재의 상면만을 세정했다고 상정한 경우의 구조 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 3 은, 일 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재의 제조 방법을 나타내는 플로 차트이다.
- 도 4 는, 예 1 에 관련된 실리카 유리 부재의 절단면을 광학 연마하여 촬영한 광학 현미경 화상이다.
- 도 5 는, 예 3 에 관련된 실리카 유리 부재의 절단면을 광학 연마하여 촬영한 광학 현미경 화상이다.
- 도 6A 는, 평균 기포 직경의 산출 방법을 설명하기 위한 도면이고, 평가 대상물의 표면을 광학 연마하여 얻어진 샘플에 대하여, 노이즈 제거한 X 선 CT 화상이다.
- 도 6B 는, 평균 기포 직경의 산출 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 6A 를 2 치화 처리한 후의 화상이다.
- 도 6C 는, 평균 기포 직경의 산출 방법을 설명하기 위한 도면이고, 도 6B 를 Watershed 분할화 처리한 후의 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명의 실시형태 (이하, 간단히 본 실시형태라고 한다) 에 대하여, 도면을 사용하여 상세하게 설명한다. 도면 중, 상하 좌우 등의 위치 관계는, 특별히 언급하지 않는 한, 도면에 나타내는 위치 관계에 기초하는 것으로 한다. 또, 도면의 치수 비율은 도시한 비율에 한정되는 것은 아니다. 또, 명세서 중, 수치 범위를 나타내는 「~」 는, 그 전후에 기재된 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 것을 의미한다. 상기 하한값 및 상기 상한값은, 사사오입의 범위를 포함한다.
- [0031] 우선, 도 1 을 참조하여, 본 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재 (1) 의 구조에 대해 설명한다.
- [0032] 도 1 의 (A) 는, 실리카 유리 부재 (1) 의 사시도이고, 도 1 의 (B) 는, (A) 의 X-X' 화살표 방향에서 본 단면도이다.
- [0033] 도 1 의 (A) 에 나타내는 실리카 유리 부재 (1) 는 직방체이지만, 형상은 특별히 한정되지 않는다. 더미 웨이퍼로서 이용하는 경우는, 제품 웨이퍼와 대략 동일한 형상인 것이 바람직하다.
- [0034] 도 1 의 (B) 에서 나타내는 바와 같이, 실리카 유리 부재 (1) 는, 실리카 유리부 (10) 와, 복수의 기포 (12) 를 갖는다. 기포 (12) 는, 비연통 기포 (14) 와 연통 기포 (16) 를 포함한다.
- [0035] 실리카 유리부 (10) 는, 비정질의 산화규소 (SiO₂) 를 주성분으로 하고, 투명하다. 또한, 그 밀도는 약 2.2 g/cm³ 이다. 또, 실리카 유리부 (10) 는, SiO₂ 외에, 실리카 유리부 (10) 의 특성을 제어할 목적으로, 상이한 원소를 포함해도 된다.
- [0036] 비연통 기포 (14) 는, 실리카 유리 부재 (1) 에 대략 균일하게 분산되어 존재하고, 내부에 기체를 함유한다. 비연통 기포 (14) 의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 대략 구상 또는 대략 편구상이다.
- [0037] 연통 기포 (16) 는, 이웃하는 비연통 기포 (14) 끼리가 연통함으로써 형성된다. 도 1 의 (B) 에서는, 2 차원적으로 연통하는 모습이 그려져 있지만, 3 차원적으로 연통하는 경우도 당연히 있다. 실리카 유리 부재 (1) 에 포함되는 기포 (12) 의 일부 또는 전부는 연통 기포 (16) 를 형성한다.
- [0038] 또한, 도 1 의 (B) 의 단면도에 있어서는 연통하고 있지 않은 것처럼 보여도, 실체는 3 차원적으로 연통하고 있는 기포도 있지만, 본 명세서에 있어서는, 편의상, 그러한 기포는 비연통 기포 (14) 라고 간주한다.
- [0039] 또한, 도 1 의 (A) 에서 나타내는 바와 같이, 실리카 유리 부재 (1) 의 표면에는, 복수의 피트 (18) 가 존재한다. 피트 (18) 는, 표면에 노출된 비연통 기포 (14) 또는 연통 기포 (16) 에 의해 형성된다. 피트 (18) 의 외관은, 대략 원 형상 혹은 대략 타원 형상, 또는 이들이 연속해서 이루어지는 형상을 갖는다. 피트 (18) 를 갖는 실리카 유리 부재 (1) 는, 표면적이 증대되기 때문에, 더미 웨이퍼로서 바람직하다.

- [0040] 다음으로, 본 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재 (1) 의 특성에 대해서 설명한다.
- [0041] 실리카 유리 부재 (1) 의 표면적 (S) 을, 실리카 유리 부재 (1) 의 외형 치수에 기초하여 계산되는 기하 표면적 (S₀) 으로 나눈 값 (S/S₀) 은 1.5 이상이고, 바람직하게는 3 이상이며, 보다 바람직하게는 4 이상이고, 더욱 바람직하게는 5 이상이며, 보다 더 바람직하게는 6 이상이고, 가장 바람직하게는 8 이상이다. S/S₀ 이 1.5 이상이면, 실리카 유리 부재 (1) 의 표면적이 충분히 크다고 할 수 있기 때문에, 제품 웨이퍼에 대한 성막의 균일성이 향상된다. 또, S/S₀ 이 크면 클수록, 최근의 미세화가 진행된 제품 웨이퍼와 함께 사용하는 더미 웨이퍼로는 적합한 경우가 있다. 한편, 기하 표면적 (S₀) 이란, 실리카 유리 부재 (1) 의 표면이, 피트 (18) 가 존재하지 않는 평탄면이라고 가정하여 구해지는 가상의 표면적이다.
- [0042] 기포 (12) 의 평균 기포 직경의 하한값은 바람직하게는 30 μm, 보다 바람직하게는 40 μm, 더욱 바람직하게는 50 μm 이며, 상한값은 바람직하게는 150 μm, 보다 바람직하게는 120 μm 이다. 평균 기포 직경이 이 범위 내이면, 표면적을 증대시키는 효과를 충분히 얻을 수 있다. 또한, 평균 기포 직경이란, 기포의 형상이 진원상이라고 가정한 경우에 산출되는 기포 직경의 평균값이다. 이 때, 연통 기포 (16) 는 후술하는 방법에 의해 복수의 영역으로 분할하고, 당해 분할된 영역을 1 개의 기포로 간주하여 기포 직경을 구하는 것으로 한다.
- [0043] 실리카 유리 부재 (1) 의 부피 밀도의 하한값은 바람직하게는 0.3 g/cm³, 보다 바람직하게는 0.5 g/cm³ 이고, 상한값은 바람직하게는 2 g/cm³, 보다 바람직하게는 1.6 g/cm³ 이다. 부피 밀도가 0.3 g/cm³ 이상이면, 실리카 유리 부재 (1) 의 강도가 충분히 얻어진다. 또한, 부피 밀도가 2 g/cm³ 이하이면, 실리카 유리 부재 (1) 가 기포 (12) 를 충분히 포함하게 되어, 표면적이 증대되므로, 더미 웨이퍼로서 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0044] 복수의 기포 (12) 의 개수 (비연통 기포 (14) 의 개수와 연통 기포 (16) 의 개수의 합) 에 대한 연통 기포 (16) 의 개수의 비율 (이하, 연통 기포율이라고 한다) 은 바람직하게는 30 % 이상, 보다 바람직하게는 50 % 이상, 더욱 바람직하게는 70 % 이상이다. 연통 기포율이 30 % 이상이면, 피트 (18) 를 형성하는 기포가 연통 기포 (16) 일 확률이 올라가고, 결과적으로 더미 웨이퍼의 표면적이 충분히 증대된다.
- [0045] 실리카 유리부 (10) 는, 리튬 (Li), 나트륨 (Na), 마그네슘 (Mg), 알루미늄 (Al), 칼륨 (K), 칼슘 (Ca), 크롬 (Cr), 망간 (Mn), 철 (Fe), 니켈 (Ni), 구리 (Cu), 티탄 (Ti), 코발트 (Co), 아연 (Zn), 은 (Ag), 카드뮴 (Cd) 및 납 (Pb) 의 각 금속 불순물의 함유량이, 각각 바람직하게는 0.5 질량ppm 이하, 보다 바람직하게는 0.1 질량 ppm 이하이다. 각 금속 불순물의 함유량이, 각각 0.5 질량ppm 이하이면, 반도체 제조 장치에 사용하는 부재로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 명세서 중, ppm 은 백만분율을, ppb 는 십억분율을 나타낸다.
- [0046] 상기와 같은 구조를 갖는 실리카 유리 부재 (1) 는, 요철 패턴이 형성된 더미 웨이퍼와 비교하여, 결손이 발생할 수 있는 지점이 적으므로, 파티클이 발생할 우려가 작다.
- [0047] 또한, 실리카 유리 부재 (1) 는, 세정 내성의 관점에서도 유리하다.
- [0048] 통상, 사용 후의 더미 웨이퍼는, 불소계 가스 등에 의한 드라이 에칭이나, 불산 등에 의한 웨트 에칭에 의해 세정된다. 이 때, 요철 패턴이 형성된 더미 웨이퍼는, 그 요철 형상에 따라서는, 요철의 코너부가 깎여 대략 평탄해지기 쉬운 경우가 있어, 표면적이 감소해 버린다.
- [0049] 한편, 실리카 유리 부재 (1) 는, 세정에 의한 표면적의 감소가 억제된다. 도 2 를 이용하여, 세정시의 실리카 유리 부재 (1) 의 표면적 변화에 대해 설명한다. 도 2 에서는, 3 개의 피트 (18a, 18b, 18c) 를 갖는 실리카 유리 부재 (1) 의 상면만이 세정된 경우에 대해서 상정한다. 이 때, 세정에 의해, 실리카 유리 부재 (1) 의 상면과, 피트의 내벽면이 에칭된 결과, 피트 (18b, 18c) 는 소멸되지만, 피트 (18a) 의 내벽의 표면적이 증대됨과 함께, 새로운 피트 (18d, 18e, 18f) 가 형성된다. 이와 같이, 실리카 유리 부재 (1) 는, 그 내부에 기포 (12) 를 가짐으로써, 세정에 의한 표면적의 감소가 억제된다.
- [0050] 다음으로, 도 3 을 참조하여, 본 실시형태에 관련된 실리카 유리 부재 (1) 의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0051] 본 실시형태에 있어서는, 실리카 유리의 합성 방법으로서 VAD (Vapor-phase Axial Deposition) 법을 이용하고 있지만, 본 발명의 효과를 나타내는 한에 있어서, 제조 방법은 적절히 변경해도 상관없다.
- [0052] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 실리카 유리 부재 (1) 의 제조 방법은, 스텝 S21 ~ S25 를 갖는다.
- [0053] 스텝 S21 에서는, 실리카 유리의 합성 원료를 선정한다. 실리카 유리의 합성 원료는, 가스화 가능한 규소 함유 원료이면 특별히 제한되지 않지만, 대표적으로는 규소 염화물 (예를 들어 SiCl₄, SiHCl₃, SiH₂Cl₂,

SiCH_3Cl_3) 이나 규소 불화물 (예를 들어 SiF_4 , SiHF_3 , SiH_2F_2) 와 같은 할로젠을 포함하는 규소 화합물, 또는, RnSi(OR)_{4-n} (R : 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기, n : 0 ~ 3 의 정수) 로 나타내는 알콕시실란이나 $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O-Si(CH}_3)_3$ 과 같은 할로젠을 포함하지 않는 규소 화합물을 들 수 있다.

- [0054] 이어서, 스텝 S22 에서는, 상기 합성 원료를 1000 °C ~ 1500 °C 의 온도에서 화염 가수분해하여 실리카 입자를 생성하고, 회전하는 기계 상에 분사하여 퇴적시킴으로써 수트체가 얻어진다. 수트체에 있어서는, 실리카 입자끼리가 일부 소결되어 있다.
- [0055] 또, 도시하지 않지만, 전기적 특성을 제어할 목적으로, 스텝 S22 후에, 상기 수트체를 진공 분위기하에서 열처리함으로써 탈수하고, OH 기 농도를 저하시켜도 된다. 이 때, 열처리시의 온도는 1000 °C ~ 1300 °C, 처리 시간은 1 시간 ~ 240 시간인 것이 바람직하다.
- [0056] 이어서, 스텝 S23 에서는, 상기 수트체를 불활성 가스 분위기에서 고온 고압 처리함으로써, 수트체 중의 실리카 입자끼리의 소결이 진행되고 치밀화되어, 실리카 유리 치밀체가 얻어진다. 실리카 유리 치밀체는, 기포를 대략 포함하지 않는 투명 실리카 유리, 또는, 미소한 기포를 포함하는 불투명 실리카 유리이다. 이 때, 상기 고온 고압 처리시의 온도는 1200 °C ~ 1700 °C, 압력은 0.01 MPa ~ 200 MPa, 처리 시간은 10 시간 ~ 100 시간인 것이 바람직하다.
- [0057] 스텝 S23 에서는, 상기 불활성 가스가 실리카 유리에 용해된다. 불활성 가스는 대표적으로는 헬륨 (He), 네온 (Ne), 아르곤 (Ar), 크립톤 (Kr), 크세논 (Xe), 질소 (N_2), 또는 이들 중 적어도 2 종 이상을 포함하는 혼합 가스이고, 상세한 것은 후술하겠지만, 바람직하게는 Ar 이다. 일반적으로, 실리카 유리에 대한 불활성 가스의 용해도는, 분위기 중의 불활성 가스의 분압이 낮을수록, 또는, 실리카 유리의 온도가 높을수록, 저하되는 경향이 있는 것이 알려져 있다.
- [0058] 다음에, 스텝 S24 에서는, 상기 실리카 유리 치밀체를 고온 저압 처리함으로써, 실리카 유리 중에 용해되어 있던 불활성 가스가 발포되고, 또한, 실리카 유리 치밀체에 포함되는 기포가 열팽창됨으로써, 다공질화되어, 기포 (12) 를 갖는 실리카 유리 다공질체가 얻어진다. 이 때, 상기 고온 저압 처리시의 온도는 1300 °C ~ 1800 °C, 압력은 0 Pa ~ 0.1 MPa, 처리 시간은 1 분 ~ 20 시간인 것이 바람직하다. 한편, 처리 시간이 20 시간 이내이면, 과도한 가열에 의해 기포 (12) 가 폐색될 우려가 없다.
- [0059] 여기서, 발포의 메커니즘에 대해 설명한다. 앞서서도 서술했지만, 실리카 유리에 대한 불활성 가스의 용해도는, 분위기 중의 불활성 가스의 분압이 낮을수록, 또는, 실리카 유리의 온도가 높을수록, 저하되는 경향이 있다. 따라서, 스텝 S24 에 있어서, 스텝 S23 일 때보다 낮은 압력, 또는 높은 온도에서 처리함으로써, 불활성 가스의 용해량이 과포화 상태가 되는 경우가 있고, 이 때, 실리카 유리 중에서 발포가 발생한다.
- [0060] 이상의 메커니즘을 고려하면, 스텝 S24 의 고온 저압 처리시의 온도가, 스텝 S23 의 고온 고압 처리시의 온도보다 낮아도 발포는 발생할 수 있지만, 스텝 S23 의 고온 고압 처리시의 온도보다 높은 쪽이 발포는 촉진되어, 다공질화는 진행되기 쉽다.
- [0061] 또한, 상기 서술한 불활성 가스의 선택지 중, Ar 은, 비교적 저렴하면서, 실리카 유리에 대한 용해도의 온도의존성이 커서 다공질화의 제어를 하기 쉽다는 관점에서 바람직하다.
- [0062] 상기 스텝 S23 의 고온 고압 처리 및 스텝 S24 의 고온 저압 처리에 있어서의 온도, 압력 및 처리 시간을 적절히 조정하여, 발포량 및 기포의 팽창도를 변화시킴으로써, 실리카 유리 부재 (1) 에 포함되는 기포 (12) 의 개수, 기포 직경, 부피 밀도 등을 제어할 수 있다.
- [0063] 마지막으로, 스텝 25 에서는, 상기 실리카 유리 다공질체를, 절단 가공, 슬라이스 가공, 연삭 가공, 연마 가공 등의 방법을 이용하여 임의의 형상으로 가공함으로써, 실리카 유리 부재 (1) 가 얻어진다. 실리카 유리 부재 (1) 를 더미 웨이퍼로서 이용하는 경우는, 제품 웨이퍼와 대략 동일한 형상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0064] 이상과 같은 제조 방법에 의해, 요철 패턴 형성을 위한 복잡하고 고가인 기계 가공을 실시하지 않고, 더미 웨이퍼로서 바람직한 실리카 유리 부재 (1) 를 얻을 수 있다.
- [0065] 한편, 실리카 유리 부재 (1) 의 용도는 더미 웨이퍼에 한정되지 않고, 본 명세서에 기재하는 실리카 유리 부재 (1) 의 특성이 유리하게 작용하는 범위 내에 있어서, 다양한 용도에 적용할 수 있다.
- [0066] 실시예

- [0067] 다음으로, 표 1 및 도 4 ~ 5, 도 6A ~ 6C 를 참조하여, 실험 데이터에 대해서 설명한다.
- [0068] (예 1 ~ 5)
- [0069] 실리카 유리의 합성 원료로서 4 염화규소 (SiCl_4) 를 선정하고, 이것을 화염 가수분해하여 실리카 입자를 생성하고, 회전하는 기재 상에 분사하여 퇴적시킴으로써 수트체를 얻었다. 이어서, 이 수트체를 가열로 내에 배치하고, Ar 가스를 충전하고, 소정의 온도, 압력 및 처리 시간으로 고온 고압 처리를 실시하여, 수트체를 치밀화한 후, 대기압으로 되돌려 방랭하였다. 이 때 얻어진 실리카 유리 치밀체는, 미소한 기포를 포함하는 불투명 실리카 유리였다. 다음에, 소정의 온도 및 처리 시간으로 고온 저압 처리를 실시하여, 실리카 유리 치밀체를 다공질화한 후, 대기압으로 되돌려 방랭하여, 실리카 유리 다공질체를 얻었다. 마지막으로, 실리카 유리 다공질체를 노로부터 취출하여, 절단 가공, 슬라이스 가공, 연삭 가공, 연마 가공에 의해 원하는 형상으로 하였다. 상기 고온 고압 처리 및 상기 고온 저압 처리에 있어서의 온도, 압력 및 처리 시간을 임의로 조합함으로써, 표 1 의 예 1 ~ 5 에 나타내는 파라미터를 갖는 실리카 유리 부재 (1) 가 각각 얻어졌다.
- [0070] 예 1 ~ 5 는 실시예이다.
- [0071] 도 4 에, 예 1 의 실리카 유리 부재 (1) 의 표면을 광학 연마하여 촬영한, 광학 현미경 화상을 나타낸다. 도 4 로부터 분명한 바와 같이, 예 1 의 실리카 유리 부재 (1) 에는, 대략 균일하게 분산되는 기포 (12) 가 존재하고, 그 중의 일부가 연통 기포 (16) 로서 존재하고 있으며, S/S0 은 1.9 였다.
- [0072] 또, 예 1 의 실리카 유리 부재 (1) 에 대해 금속 불순물의 함유량을 측정한 결과, Li, Mg, K, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Ti, Co, Zn, Ag, Cd, Ce 및 Pb 는 3 ppb 미만, Na 는 80 ppb, Al 은 30 ppb, Ca 는 10 ppb 였다. 또한, 금속 불순물의 함유량은, 상기에 의해 얻어진 실리카 유리 부재 (1) 를 적당한 크기로 잘라낸 후, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) 법에 의해 구하였다.
- [0073] 도 5 에, 예 4 의 실리카 유리 부재 (1) 의 표면을 광학 연마하여 촬영한, 광학 현미경 화상을 나타낸다. 도 5 로부터 분명한 바와 같이, 예 4 의 실리카 유리 부재 (1) 에는, 대략 균일하게 분산되는 기포 (12) 가 존재하고, 그 중의 일부가 연통 기포 (16) 로서 존재하고 있으며, 예 1 의 경우에 비해 평균 기포 직경이 크고, 연통 기포율도 높기 때문에, S/S0 은 6.9 라는 높은 값이 되었다.
- [0074] 이상과 같이, 예 1 ~ 5 의 실리카 유리 부재 (1) 는, 기계 가공을 하지 않아도, 기포 (12) 를 포함함으로써 큰 표면적을 갖고 있고, 그 구조에 의해 파티클의 발생이 억제되므로, 더미 웨이퍼로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0075] 또한, 표 1 에 나타내는 각 파라미터는, 이하에 나타내는 방법에 의해 구하였다.
- [0076] (S/S0)
- [0077] 표면적 (S) 은, JIS-Z8830 : 2013 에 의한 BET 법에 의해 구하였다. 구체적으로는, 평가 대상물을 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 판상으로 잘라낸 샘플을 5 장 제작하여, 이들을 유리 셀에 넣고, 진처리로서 200 °C 에서 약 5 시간 감압 탈기한 후, 비표면적 측정 장치 (니혼 벨사 제조 : BELSORP-max) 에 의해 크립톤 (Kr) 가스의 흡착 측정을 실시하고, 얻어진 값을 5 (샘플의 장수) 로 나눔으로써 표면적 (S) 을 구하였다. 이것을, 샘플의 외형 치수에 기초하는 기하 표면적 (S0) 으로 나눔으로써, S/S0 을 구하였다.
- [0078] (평균 기포 직경)
- [0079] 평균 기포 직경은, 이하의 (I) ~ (IV) 의 순서에 의해 구하였다.
- [0080] (I) 우선, 평가 대상물의 표면을 광학 연마하여 얻어진 샘플에 관해서, X 선 CT 장치 (테스코사 제조 : TXS-CT300) 를 이용하여 X 선 CT 이미지를 취득하고, 이에 대하여 화상 처리 소프트웨어 (예컨대, ImageJ) 를 이용하여 노이즈 제거함으로써, 도 6A 와 같은 화상을 얻었다.
- [0081] (II) 다음으로, 화상 처리 소프트웨어 (예를 들면, ImageJ) 를 이용하여 2 치화 처리를 실시하여, 도 6B 와 같은 화상을 얻었다. 이 때, 2 치화 처리의 휘도값의 임계값은, 도 6B 의 화상 전체의 면적에 대한 백색 영역 (기포 (12) 에 상당) 의 면적 비율이, 평가 대상물의 기포율과 가장 가까워지도록 결정하였다. 여기서, 기포율은, 기포를 대략 포함하지 않는 실리카 유리의 밀도가 2.2 g/cm³ 인 점에서, 후술하는 부피 밀도 (ρ) 를 이용하여, 하기 식 (1) 로부터 구해진다. 또한, 도 6B 에 있어서, 화상 단부에서 끊어져 있는 백색 영역에 대해서는, 평균 기포 직경의 산출에 있어서는 무시하였다.

[0082] [수학식 1]

[0083]
$$(기포율) = (2.2 - \rho)/2.2 \quad \dots(1)$$

[0084] (III) 이어서, Watershed 분할화 처리에 의해 연통 기포를 분할하는 처리를 실시함으로써, 도 6C 와 같은 화상을 얻었다. 여기서, Watershed 분할화 처리란, 이하의 수순에 의해 실시된다 :

[0085] 도 6B 의 화상에 대하여 유클리드 거리 맵 (EDM) 을 작성하고, EDM 의 극대 또는 정점인 극한 침식점 (UEP) 을 검출한다 ;

[0086] 각 UEP 를 각 기포의 단에 도달할 때까지, 또는 연통 기포로 확장되어 있는 UEP 영역의 가장자리에 도달할 때까지 확장시킨다 ;

[0087] 각각의 확장된 UEP 영역에 기초하여 연통 기포를 분할한다.

[0088] (IV) 다음으로, 도 6C 에 있어서 분할된 영역 (예를 들어, 6a), 및 분할되지 않은 영역 (예를 들어, 6b) 의 면적 (A) 을 각각 구하여, 하기 식 (2) 에 의해 기포 직경 (D) 을 산출하였다. 1 샘플당 기포 직경 (D) 을 200 개 이상 구하고, 그 평균값을 평균 기포 직경으로 하였다.

[0089] [수학식 2]

[0090]
$$D = \sqrt{4A/\pi} \quad \dots(2)$$

[0091] (부피 밀도)

[0092] 평가 대상물을 40 mm × 8 mm × 0.5 mm 의 직방체상으로 잘라내어, 전자 천칭에 의해 질량을 측정하였다. 이것을, 샘플의 겉보기 체적으로 나눔으로써 부피 밀도를 구하였다.

[0093] (연통 기포율)

[0094] 상기 서술한 도 6C 에 있어서 분할이 이루어지지 않은 백색 영역을 비연통 기포, 분할이 이루어진 백색 영역을 연통 기포로 간주하고, 연통 기포의 개수를 기포의 총수 (비연통 기포의 개수와 연통 기포의 개수의 합) 로 나눔으로써, 연통 기포율을 구하였다. 또한, 도 6C 에 있어서, 화상 단부에서 끊어져 있는 백색 영역에 대해서는, 연통 기포율의 산출에 있어서는 무시하였다.

표 1

	S/S0	평균 기포 직경 [μm]	부피 밀도 [g/cm ³]	연통 기포율 [%]
예1	1.9	42.3	1.58	43.1
예2	4.5	58.8	1.08	81.7
예3	5.4	102.1	0.89	82.2
예4	6.9	85.7	0.89	89.5
예5	8.4	94.8	0.39	94.8

[0095]

[0096] 이상, 본 발명에 관련된 실리카 유리 다공질체 및 그 제조 방법에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시형태 등에 한정되지 않는다. 특허청구범위에 기재된 범위 내에 있어서, 각종 변경, 수정, 치환, 부가, 삭제 및 조합이 가능하다. 그것들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속한다.

[0097] 본 출원은 2021년 4월 7일 출원의 일본 특허출원 (특허출원 2021-065433), 2021년 8월 23일 출원의 일본 특허출원 (특허출원 2021-135895) 에 기초하는 것이고, 그 내용은 여기에 참조로서 받아들여진다.

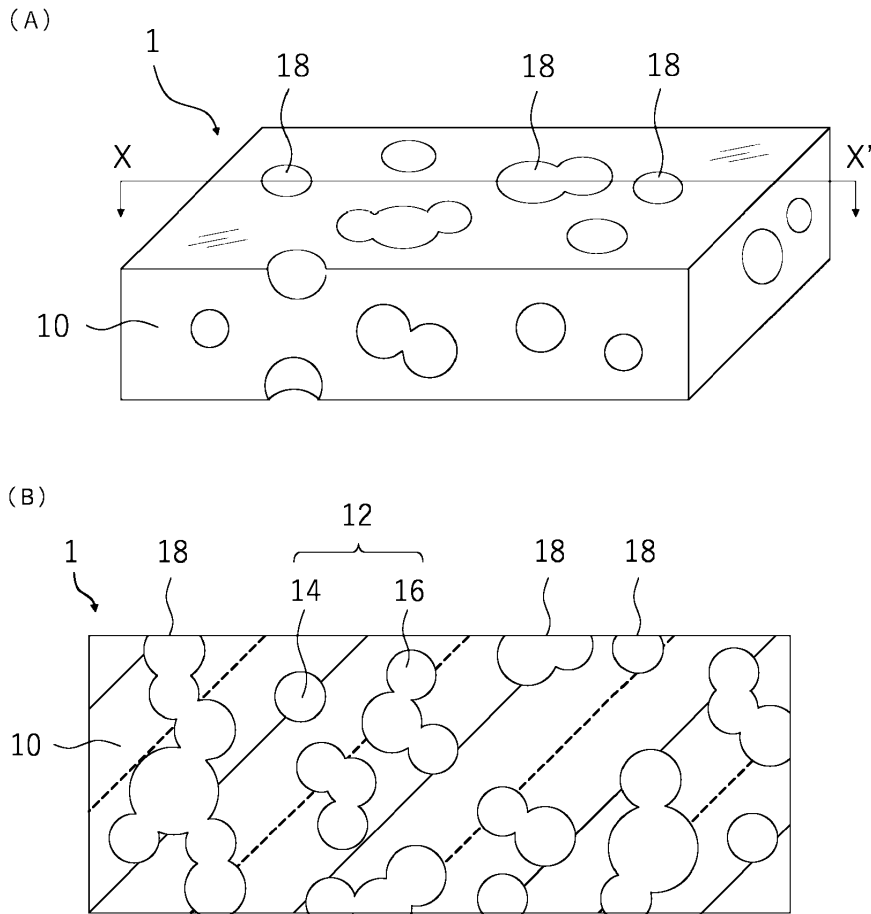
부호의 설명

[0098] 1 : 실리카 유리 부재

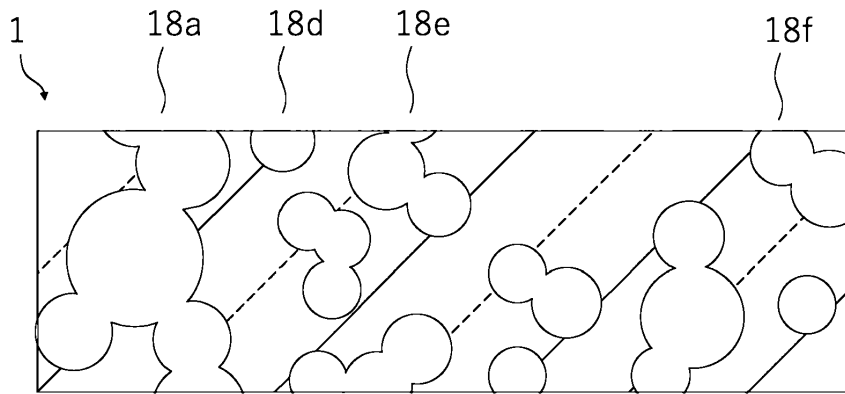
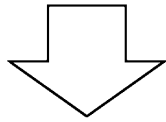
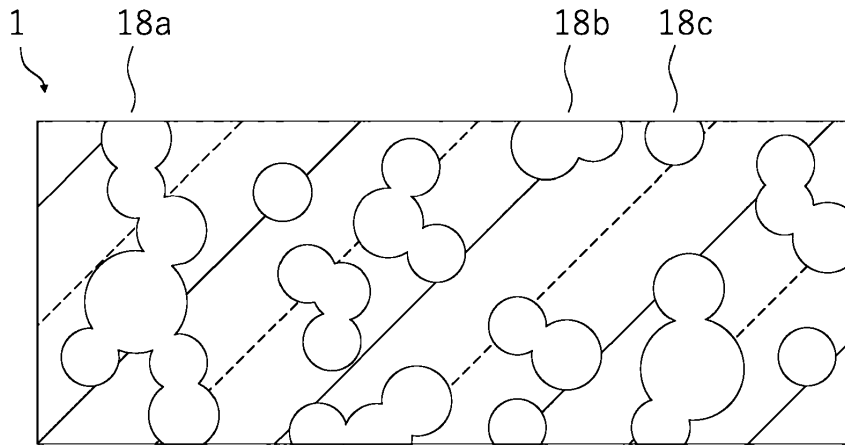
- 10 : 실리카 유리부
- 12 : 기포
- 14 : 비연통 기포
- 16 : 연통 기포
- 18 : 피트

도면

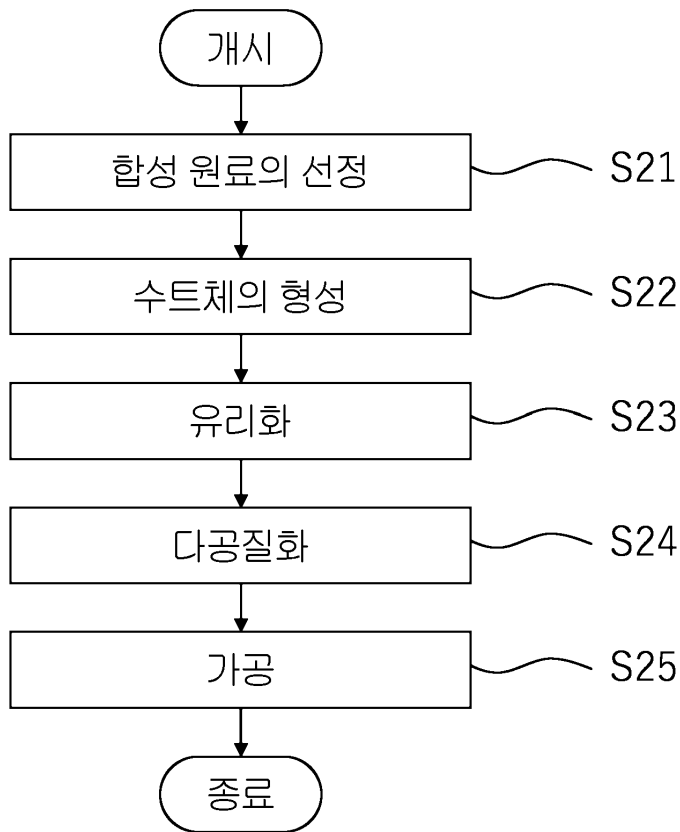
도면1



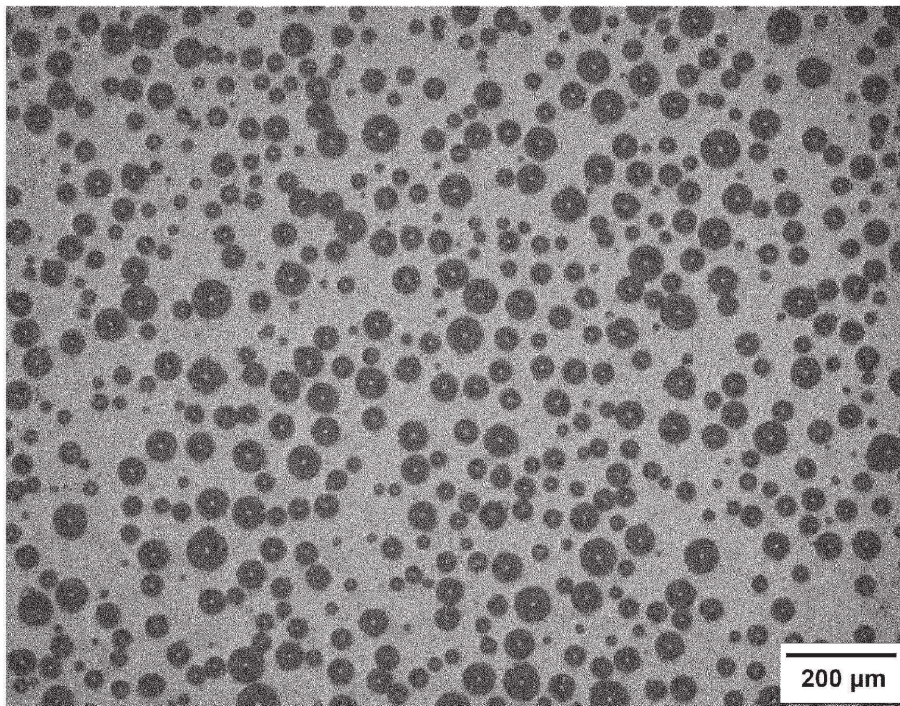
도면2



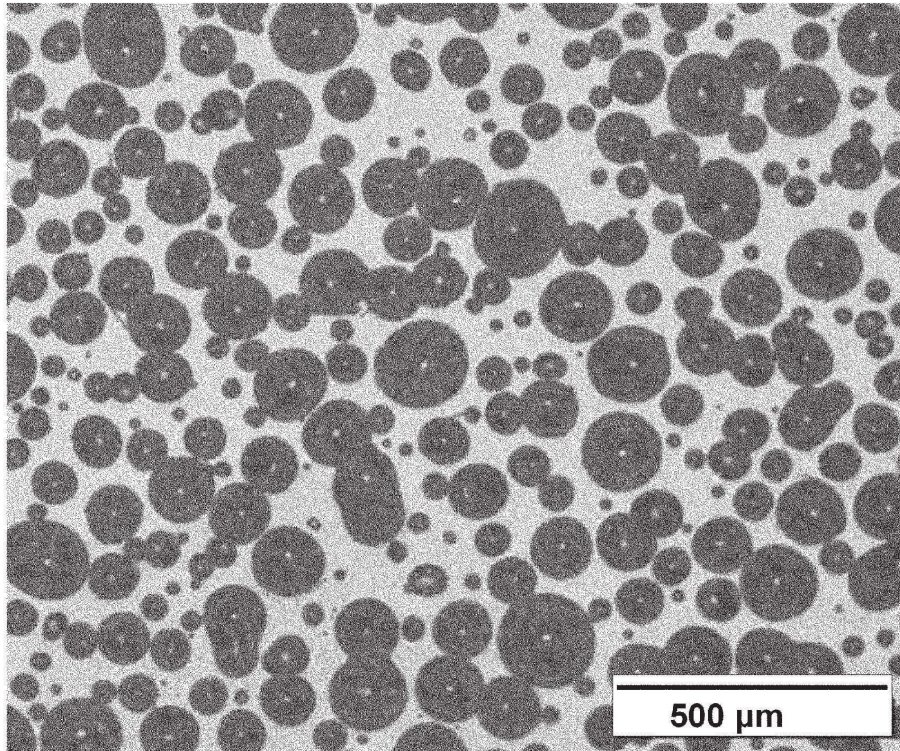
도면3



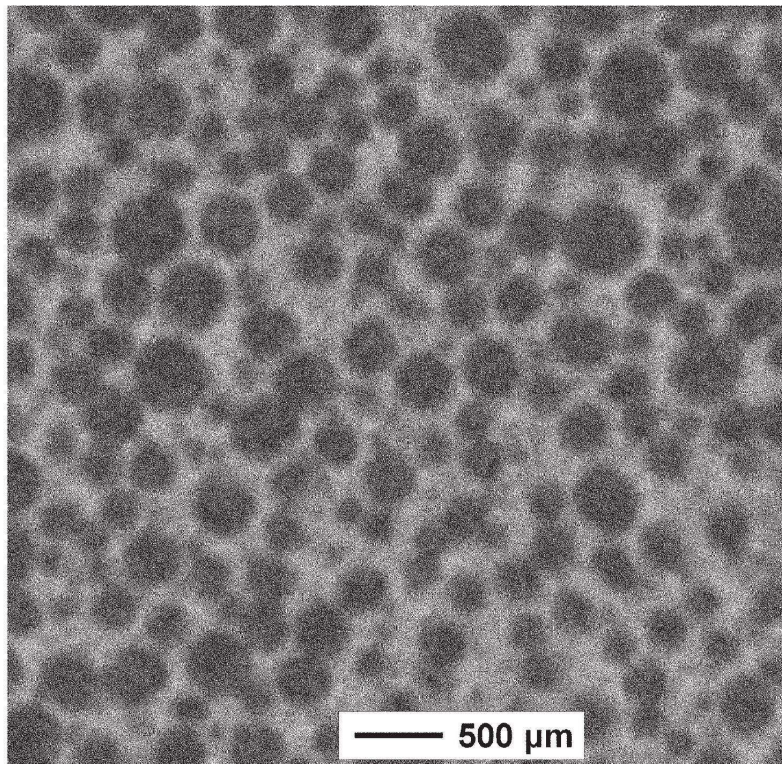
도면4



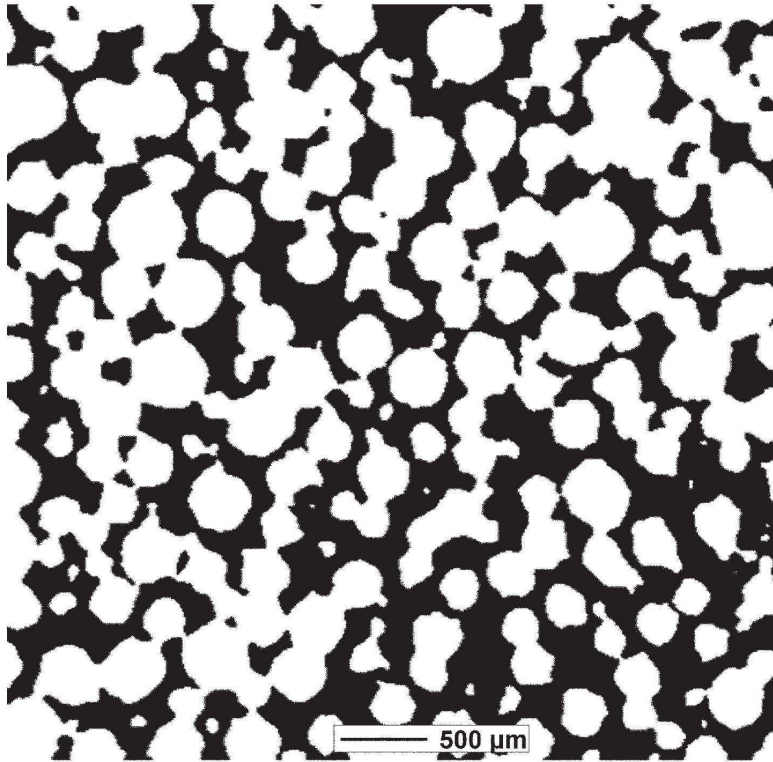
도면5



도면6a



도면6b



도면6c

