



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0110250
(43) 공개일자 2011년10월06일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
 C30B 15/10 (2006.01) C03B 20/00 (2006.01)
 C30B 29/06 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2011-7017618</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년10월19일
 심사청구일자 2011년07월27일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2011년07월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/006179</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2011/070703
 국제공개일자 2011년06월16일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2009-280417 2009년12월10일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 신에쓰 세끼에이 가부시카가이샤
 일본 160-0023 도쿄 신주꾸-구 니시신주꾸 1쵸메 22-2</p> <p>(72) 발명자
 야마가타, 시게루
 일본, 도쿄 160-0023, 신주꾸-쿠, 니시-신주꾸 1-쵸메, 22-2, 신에쓰 세끼에이 가부시카가이샤내
 우스이, 토모미
 일본, 도쿄 160-0023, 신주꾸-쿠, 니시-신주꾸 1-쵸메, 22-2, 신에쓰 세끼에이 가부시카가이샤내</p> <p>(74) 대리인
 특허법인씨엔에스</p> |
|---|---|

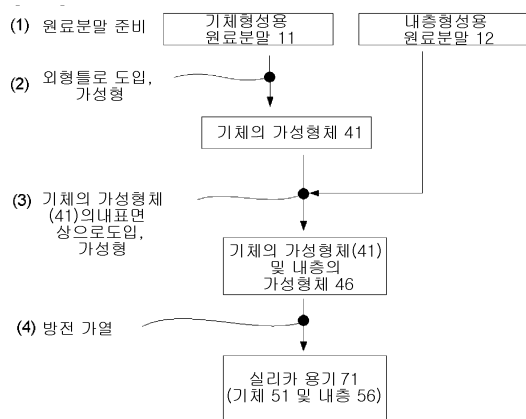
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 실리카 용기 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하인 기체형성용 원료분말과, Ca, Sr, Ba를 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 내층형성용 원료분말을 제작하고, 형틀 내에서 기체의 가성형체를 형성하고, 그 내표면 상에 내층의 가성형체를 형성하고, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스 분위기에서, 방전 가열 용융법에 의해 기체와 내층의 가성형체의 내측으로부터 가열시킴으로써, 기체의 가성형체의 외주부분을 소결체로 합과 동시에, 기체의 가성형체의 내주부분 및 내층의 가성형체를 용융 유리체로 함으로써, 외주부분에 기포를 함유하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 갖는 실리카 용기를 제조하는 방법이다. 이에 따라, 고 치수정밀도, 고 내열성을 갖는 실리카 용기를 저비용으로 제조 가능한 실리카 용기의 제조 방법 및 이러한 실리카 용기가 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 적어도 외주부분에 기포를 함유하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기의 제조 방법으로서, 적어도,

상기 기체를 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, 함유하는 Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하인 실리카 분말을 제작하는 공정;

상기 내층을 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 실리카 분말을 제작하는 공정;

상기 기체형성용 원료분말을 형틀 내에 투입해, 이 형틀을 회전시키면서 소정의 형상으로 가성형하여 기체의 가성형체로 하는 공정;

상기 기체의 가성형체의 내표면 상에, 상기 내층형성용 원료분말을 도입하고, 상기 기체의 가성형체의 내표면에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 내층의 가성형체로 하는 공정; 및

수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스 분위기에서, 방전 가열 용융법에 의해 상기 기체와 내층의 가성형체의 내측으로부터 가열시킴으로써, 상기 기체의 가성형체의 외주부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 기체의 가성형체의 내주부분 및 상기 내층의 가성형체를 용융 유리체로 하여, 상기 기체와 상기 내층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 2

회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 적어도 외주부분에 기포를 함유하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기의 제조 방법으로서, 적어도,

상기 기체를 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, 함유하는 Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하인 실리카 분말을 제작하는 공정;

상기 내층을 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 실리카 분말을 제작하는 공정;

상기 기체형성용 원료분말을 형틀 내에 투입해, 이 형틀을 회전시키면서 소정의 형상으로 가성형하여 기체의 가성형체로 하는 공정;

방전 가열 용융법에 의해 상기 기체의 가성형체의 내측으로부터 가열시킴으로써, 상기 기체의 가성형체의 외주부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 기체의 가성형체의 내주부분을 용융 유리체로 하여, 상기 기체를 형성하는 공정; 및

상기 형성된 기체의 내측으로부터 상기 내층형성용 원료분말을 산포하면서, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스 분위기에서, 방전 가열 용융법에 의해 내측으로부터 고온 가열함으로써, 상기 기체의 내표면 상에 상기 내층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 방전 가열 용융법에 의한 공정 중 적어도 하나를, 상기 형틀을 통해 상기 기체 또는 상기 기체의 가성형체의 외측으로부터 감압하면서 행하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내층형성용 원료분말을, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는

것으로 하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 함유하는 가스 분위기를, 노점 온도 15℃~-15℃로 설정하고, 그 설정된 노점 온도의 ±2℃의 범위로 제어하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 함유하는 가스 분위기를, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스의 함유 비율이 100vol.%인 것으로 하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 7

회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 외주부분에 기포를 함유하고, 내주부분에 투명 실리카 유리를 포함하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기로서,

상기 기체는, Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하이고, 상기 기체의 내주부분의 투명 실리카 유리로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이고,

상기 내층은, Li, Na, K의 합계 농도가 100wt.ppb 이하이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 농도 50~2000wt.ppm으로 함유하는 것이고, 이 내층으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이고, 이 내층으로부터 추출한 시료를 진공 하에 1000℃로 가열했을 때의 물 분자의 방출량이 2×10^{17} 분자/g 미만인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 내층이, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서,

상기 내층은, OH기를 1~50wt.ppm 함유하고, Li, Na, K의 각 농도가 20wt.ppb 이하이고, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, W의 각 농도가 10wt.ppb 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 실리카를 주요 구성성분으로 하는 실리카 용기 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 저비용, 고치수정밀도, 고내열성의 실리카 용기 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리카 유리는, 대규모 집적 회로(LSI) 제조용 투영 노광 장치(리소그래피 장치)의 렌즈, 프리즘, 포토마스크 또는 디스플레이용 TFT 기판, 램프용 튜브, 창재, 반사판, 반도체 공업용 세정 용기, 실리콘 반도체 용융 용기 등으로서 사용되고 있다. 그러나, 이들 실리카 유리의 원료로서는 고가의 사염화규소 등의 화합물을 이용하지 않으면 안 되고, 또한 실리카 유리 용융 온도나 가공온도는 약 2000℃로 현저히 높기 때문에, 에너지 소비량이 많아 비용이 많이 들었다. 이에, 종래부터, 비교적 저렴한 분체 원료를 사용한 실리카 유리의 제조 방법이 고안되고 있었다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에서는, 적어도 2개의 상이한 실리카 유리 입자, 예를 들면, 실리카 유리 미분말과 실리

카 유리 입자를 혼합하여 물 함유 현탁액으로 한 다음, 가공 성형하고, 고온 하에 소결하여 실리카 함유 복합체를 얻는 방법(슬립 캐스팅법)이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 2에서는, 100 μ m 이하의 크기의 실리카 유리 입자와 100 μ m 이상의 크기의 실리카 유리 과립을 함유하는 혼합액(슬러리)의 제작, 성형 형틀로의 주입, 계속해서 건조, 소결에 의해 불투명 실리카 유리 복합체를 제작하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이들 종래의 슬립 캐스팅법으로는, 건조 공정이나 소결 공정에서의 성형체의 수축이 크고, 치수정밀도가 높은 두터운 실리카 유리 성형체를 만들어 내지는 못했었다.

[0004] 이처럼, 상기와 같은 실리카 유리 성형체의 제조 방법에서는, 각기 문제가 있다. 그러므로, 현재도, LSI용(디바이스용) 단결정 실리콘 제조용 실리카 도가니의 제조 방법으로는, 특허문헌 3 및 특허문헌 4에 기재되어 있는 바와 같은 제조 방법이 이용되고 있다. 이들 방법은, 회전하는 형틀 내에 초고순도화 처리된 석영분말 또는 합성 크리스토팔라이트 분말을 투입, 성형한 다음, 상부로부터 카본전극을 밀어 넣고, 카본전극에 전압을 인가(가전;加電)시켜 아크 방전을 일으키고, 분위기 온도를 석영분말의 용융 온도영역(1800~2100 $^{\circ}$ C 정도로 추정)까지 상승시켜, 석영 원료분말을 용융, 소결시키는 방법이다.

[0005] 그러나, 이와 같은 제조 방법에서는, 초고순도의 석영 원료분말을 사용하기 때문에 비용이 비싸다는 문제가 있었다. 또한, 제조된 실리카 도가니에 각종 불순물 가스가 용존되므로, 실리콘 단결정 성장용 실리카 도가니로서 사용할 때에 가스 방출이 발생하고, 이것이 실리콘 단결정에 기포로서 취입되어, 보이드나 핀홀이라 불리는 결함을 일으키는 등, 제조비용 및 실리콘 결정의 품질상의 문제가 발생하고 있었다. 또한, 단결정 실리콘 인상시, 내실리콘 용액 에칭성이 낮아, 실리카 도가니의 내구성에 커다란 문제가 발생하고 있었다.

[0006] 단결정 인상용 실리카 도가니의 내실리콘 용액 에칭성을 향상시키는 방법으로는, 특허문헌 5에 기재되어 있다. 특허문헌 5에는, 실리카 유리 도가니의 내표면에 결정화 촉진제를 도포하는 효과가 개시되어 있다. 결정화 촉진제로는, 2a족 원소인 알칼리토류 금속원소 Mg, Sr, Ca, Ba나, 3b족 원소인 Al이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 5에 개시되어 있는 바와 같은 실리카 유리 도가니는, 도가니 내표면 부분이 완전한 무기포의 투명 실리카 유리층이 아닌, 각종 도핑 원소가 불균일한 녹다 남은 입자나 미세한 기포를 함유하는 것이었다. 이 때문에, 인상된 실리콘 단결정에는, 이물질로서의 실리카 미립자나 보이드나 핀홀 등의 결함이 포함되어 버린다는 문제가 자주 발생하였다. 또한, 실리콘 단결정 인상 중에 도가니 내부에 존재하는 미세 기포가 크게 팽창되어, 도가니 내표면을 변형시키는 문제가 발생하고 있었다.

[0007] 단결정 인상용 실리카 도가니의 내표면 부분의 실리카 유리 중의 기포를 저감시키고, 사용 중인 실리카 도가니의 기포 팽창을 억제시키는 방법으로는, 특허문헌 6에 개시되어 있다. 특허문헌 6에서는, 실리카 도가니의 원료 분말에 수소분자 농도가 $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{19}$ (분자/cm³)를 함유시켜 둠으로써, 기포 함유가 적은 실리카 도가니 내표면을 작성할 수 있다고 개시되어 있다. 그러나, 이 방법으로는, 실리카 도가니 내표면의 기포 함유를 감소시키는 것은 가능해도, 실리카 도가니 내표면을 크리스토팔라이트로 결정화시켜 내실리콘 용액 에칭성을 향상시킬 수는 없었다. 또한, 원료분말로 도핑된 수소분자가 원료분말의 보존 중에 서서히 외부로 가스 방출되어, 수소를 함유하는 원료분말을 장기 보존할 수 없다는 문제가 있었다.

[0008] 또한, 실리콘 인상용 실리카 도가니의 사용시, 기포 성장을 저감시키는 방법으로는 특허문헌 7에 개시되어 있다. 그 중에는, 도가니 제조에 있어서의 카본전극에 의한 아크 방전 용융 시에, 용기 성형체의 내측을 수소 또는 헬륨가스 분위기로 하면서, 외측으로부터 감압 탈가스시키는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 이 방법으로는, 실리카 유리 내표층의 기포 함유량을 감소시킬 수는 있어도, 실리카 도가니에 포함되는 오키 농도를 저감시켜 일정 값으로 제어한다거나, 실리카 도가니 사용시에 내표면을 크리스토팔라이트로 미세 결정화시켜, 도가니의 내구성, 내열성을 향상시킬 수는 없었다.

[0009] 또한, 특허문헌 8에는, 실리콘 단결정 인상용 실리카 도가니의 기포 함유량을 저감시키는 방법이 개시되어 있다. 그 중에는, 도가니 제조의 가열 시에, 용기의 분체 성형체에 수소 또는/및 헬륨가스를 공급하는 것이 개시되어 있다.

[0010] 또한, 특허문헌 9에는, 도가니 제조의 가열 시에, 용기의 분체 성형체에 헬륨가스 또는 아르곤가스를 공급한 후에, 아크 용융을 시작·계속하면서, 아크 용융 정지 전에 헬륨가스 또는 아르곤가스의 공급을 정지 혹은 공급량을 저감시키고, 또한 수소가스의 공급을 시작하는 것이 개시되어 있다.

[0011] 그러나, 이들 방법도, 실리카 도가니 내부의 기포를 감소시킬 수는 있었지만, 상기와 마찬가지로 실리카 도가니 사용 시에, 내표면을 크리스토팔라이트로 미세 결정화하여 보호시키는 것에 의해 도가니의 내구성이나 내열성까지를 향상시킬 수는 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 특개 2002-362932호 공보
- (특허문헌 0002) 특개 2004-131380호 공보
- (특허문헌 0003) 특공 평4-22861호 공보
- (특허문헌 0004) 특공 평7-29871호 공보
- (특허문헌 0005) 특개 평8-2932호 공보
- (특허문헌 0006) 특개 2007-326780호 공보
- (특허문헌 0007) 특개 평8-268727호 공보
- (특허문헌 0008) 특개 평9-20586호 공보
- (특허문헌 0009) 특개 2000-344536호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기 서술한 바와 같은 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 고 치수정밀도, 고 내열성을 갖는, 실리카를 주요 구성성분으로 하는 실리카 용기를 저비용으로 제조할 수 있는 실리카 용기의 제조 방법, 그리고 이러한 실리카 용기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로, 회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 적어도 외주부분에 기포를 함유하는 기체(base body)와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기의 제조 방법으로서, 적어도, 상기 기체를 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, 함유하는 Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하인 실리카 분말을 제작하는 공정과, 상기 내층을 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 실리카 분말을 제작하는 공정과, 상기 기체형성용 원료분말을 형틀 내에 투입해, 이 형틀을 회전시키면서 소정의 형상으로 가성형하여 기체의 가성형체로 하는 공정과, 상기 기체의 가성형체의 내표면 상에, 상기 내층형성용 원료분말을 도입하고, 상기 기체의 가성형체의 내표면에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 내층의 가성형체로 하는 공정과, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스 분위기에서, 방전 가열 용융법에 의해 상기 기체와 내층의 가성형체의 내측으로부터 가열시킴으로써, 상기 기체의 가성형체의 외주부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 기체의 가성형체의 내주부분 및 상기 내층의 가성형체를 용융 유리체로 하여, 상기 기체와 상기 내층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조 방법을 제공한다.
- [0015] 이러한 실리카 용기의 제조 방법을 이용하면, 제조된 실리카 용기의 고온 하에서의 사용시, 높은 불순물 확산 방지 효과 및 내구성 등을 얻을 수 있음과 함께, 실리카 용기의 내벽부에서의 기포의 발생을 효과적으로 억제시킬 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명은, 회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 적어도 외주부분에 기포를 함유하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기의 제조 방법으로서, 적어도, 상기 기체를 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, 함유하는 Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하인 실리카 분말을 제작하는 공정과, 상기 내층을 형성하기 위한 원료분말로서, 입경이 10~1000 μ m이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 실리카 분말을 제작하는 공정과, 상기 기체형성용 원료분말을 형틀 내에 투입해, 이 형틀을 회전시키면서 소정의 형상으로 가성형하여 기체의 가성형체로 하는 공정과, 방전 가열 용융법에 의해 상기 기체의 가성형체의 내측으로부터 가열시킴으로써, 상기

기체의 가성형체의 외주부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 기체의 가성형체의 내주부분을 용융 유리체로 하여, 상기 기체를 형성하는 공정과, 상기 형성된 기체의 내측으로부터 상기 내층형성용 원료분말을 산포하면서, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스 분위기에서, 방전 가열 용융법에 의해 내측으로부터 고온 가열함으로써, 상기 기체의 내표면 상에 상기 내층을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조 방법을 제공한다.

- [0017] 이러한 실리카 용기의 제조 방법을 이용하는 경우에도, 제조된 실리카 용기의 고온 하에서의 사용시, 높은 불순물 확산 방지 효과 및 내구성 등을 얻을 수 있음과 함께, 실리카 용기의 내벽부에서의 기포의 발생을 효과적으로 억제시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실리카 용기의 제조 방법에서는, 상기 방전 가열 용융법에 의한 공정 중 적어도 하나를, 상기 형틀을 통해 상기 기체 또는 상기 기체의 가성형체의 외측으로부터 감압하면서 행할 수 있다.
- [0019] 이처럼, 본 발명의 실리카 용기의 제조 방법에서는, 방전 가열 용융법에 의한 공정 중 적어도 하나를, 형틀을 통해 기체 또는 기체의 가성형체의 외측으로부터 감압하면서 행할 수 있고, 이 경우, 제조되는 실리카 용기 중의 용존 가스를 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 내층형성용 원료분말을, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0021] 이처럼, 내층형성용 원료분말을, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는 것으로 한다면, 내층을, 보다 광투과율이 높고, 기포가 극히 적은 실리카 유리층으로 할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 함유하는 가스 분위기를, 노점 온도 15℃~15℃로 설정하고, 그 설정된 노점 온도의 ±2℃의 범위로 제어하는 것이 바람직하다.
- [0023] 이처럼 상기 가스 분위기의 노점 온도를 설정, 제어한다면, 저비용이면서도, 실리카 용기 중의 OH기 함유량, 수분(H₂O) 함유량을 소정 값으로 저감시킬 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 함유하는 가스 분위기를, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스의 함유 비율이 100vol.%인 것으로 하는 것이 바람직하다.
- [0025] 이처럼 상기 가스 분위기에서의 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스의 함유 비율을 100vol.%로 한다면, 보다 효과적으로 실리카 용기의 내벽부에서의 기포의 발생을 억제시킬 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은, 회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 하고, 외주부분에 기포를 함유하고, 내주부분에 투명 실리카 유리를 포함하는 기체와, 이 기체의 내표면 상에 형성된, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 구비하는 실리카 용기로서, 상기 기체는, Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하이고, 상기 기체의 내주부분의 투명 실리카 유리로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이고, 상기 내층은, Li, Na, K의 합계 농도가 100wt.ppb 이하이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 농도 50~2000wt.ppm으로 함유하는 것으로, 이 내층으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이고, 이 내층으로부터 추출한 시료를 진공 하에 1000℃로 가열했을 때의 물 분자의 방출량이 2×10¹⁷분자/g 미만인 것을 특징으로 하는 실리카 용기를 제공한다.
- [0027] 이러한 실리카 용기인 경우, 저비용으로, 충분한 온도 균일성을 갖는 실리카 용기이면서도, 고온 하에서의 사용시, 용기 내벽에 높은 불순물 확산 방지 효과 및 내구성 등을 갖게 할 수 있음과 함께, 용기 내벽에서의 기포의 발생이 효과적으로 억제된 것으로 할 수 있다. 그 결과, 실리카 용기 내벽에 발생한 기포의, 수용물(收容物)로의 악영향을 억제시킬 수 있다. 한편, 광투과율 값은, 유리 중의 기포량과 도핑 원소의 균일한 용해성을 반영한 것이다.
- [0028] 이 경우, 상기 내층은, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0029] 이처럼, 내층이, Ba를 100~1000wt.ppm의 농도로 함유하고, Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유하는 것이라면, 내층을, 보다 광투과율이 높고, 기포가 극히 적은 실리카 유리층으로 할 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 내층은, OH기를 1~50wt.ppm 함유하고, Li, Na, K의 각 농도가 20wt.ppb 이하이고, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, W의 각 농도가 10wt.ppb 이하인 것이 바람직하다.

[0031] 내층에 포함되는 OH기 농도, 각 금속의 농도가 이같은 농도라면, 제조된 실리카 용기에 수용되는 수용물로의 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조 방법을 이용하면, 제조된 실리카 용기의 고온 하에서의 사용시, 높은 불순물 확산 방지 효과 및 내구성 등을 얻을 수 있음과 함께, 실리카 용기의 내벽부에서의 기포의 발생을 효과적으로 억제시킬 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명에 따른 실리카 용기인 경우, 저비용으로, 충분한 온도 균일성을 갖는 실리카 용기이면서도, 고온 하에서의 사용시, 용기 내벽에 높은 불순물 확산 방지 효과 및 내구성 등을 갖게 할 수 있음과 함께, 용기 내벽에서의 기포의 발생이 효과적으로 억제된 것으로 할 수 있다. 그 결과, 실리카 용기 내벽에 발생한 기포의, 수용물로의 악영향을 억제시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법의 일 예의 개략을 나타내는 플로차트이다.
- 도 2는, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법의 다른 일 예의 개략을 나타내는 플로차트이다.
- 도 3 은, 본 발명에서의 내층형성용 원료분말의 제작공정의 일 예의 개략을 나타내는 플로차트이다.
- 도 4 는, 본 발명에 의한 실리카 용기의 일 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 5 는, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서 사용 가능한 형틀의 일 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 6 은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서 사용 가능한 형틀별 일 예를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 7 은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체의 가성형체를 형성하는 공정의 일 예를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 8 은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체의 가성형체의 내표면 상에 내층의 가성형체를 형성하는 공정의 일 예를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 9 는, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체의 가성형체 및 내층의 가성형체에 대하여 방전 가열을 동시에 행하는 공정의 일 예를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 10 은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체를 형성하는 공정의 일 예의 일부(방전 가열 용융 전)를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 11 은, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체를 형성하는 공정의 일 예의 일부(방전 가열 용융 중)를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 12 는, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법에서의, 기체의 내표면 상에 내층을 형성하는 공정의 일 예를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 상술한 바와 같이, 종래의 실리카 용기의 제조에서는, 치수정밀도, 비용의 면에서 문제가 있었다.
- [0036] 또한, 이에 더하여, 예를 들면, 실리콘 단결정 성장용 실리카 도가니에서의 실리콘 단결정으로의 기포의 취입과 같이, 종래의 실리카 용기의 제조 방법에 의해 제조된 실리카 용기에서는, 수용물로의 기포의 방출에 의한 악영향 등의 문제가 있었다.
- [0037] 본 발명자들은, 이와 같은 문제를 감안하여 검토한 결과, 이하와 같은 과제를 발견해냈다.
- [0038] 우선, 금속 실리콘 용융 및 실리콘 단결정 또는 다결정 제조용 도가니나 보트(ボート) 등의 실리카 용기에서는, 가열 고온 분위기에서의 용기 내부의 균열성이 필요하게 된다. 이를 위해서는, 적어도 실리카 용기를 2중 구조로 하고, 용기 외측은 다공질의 백색 불투명 실리카로 하고, 용기 내측은 실질적으로 기포를 포함하지 않는 두터운 무색 투명 실리카 유리로 하는 것이 제1의 과제이다.
- [0039] 또한, 불순물의 확산을 방지하는 작용(불순물 쉴드 작용)을 갖게 하는 것이 제2의 과제이다. 이는, 실리카 용기

에 함유된 불순물에 의한, 실리카 용기에 수용된 수용물로의 오염의 악영향을 억제시키기 위함이다.

- [0040] 예를 들면, 실리콘 결정의 제조 시, 실리카 용기에 포함되어 있는 불순물 금속원소, 예를 들면, 알칼리 금속원소 Li, Na, K 뿐 아니라, 특히, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, W 등이 실리콘 결정에 취입된 경우, 특히, 솔라용 실리콘 디바이스인 경우, 광전변환 효율의 저하를 일으킨다. 따라서, 실리카 용기에 포함되는 불순물이 실리콘 용액으로 확산되어 오지 않도록 실리카 용기의 내표면을 미세 결정화(유리 세라믹화)시켜, 불순물의 확산을 방지하는 작용을 갖게 한다. 또한, 이 실리카 용기의 내표면의 미세 결정화 부분의 품질로서도, 각각의 결정치수가 미세, 치밀하므로, 섬세한 크리스토팔라이트 등의 결정화층으로 하는 것이다.
- [0041] 또한, 실리카 용기의 내표면을 섬세한 크리스토팔라이트 등에 의해 미세 결정화시켜 내에칭성 또한 부여하는 것이 제3의 과제이다.
- [0042] 예를 들면, 실리콘 단결정의 제조시, 실리카 용기의 성분(SiO₂) 그 자체가 실리콘 용액에 용해되고, 이로 인해 산소원소가 실리콘 결정에 취입되면, 예를 들면, 솔라용 실리콘 디바이스인 경우, 광전변환 효율의 저하를 일으킨다. 따라서, 실리카 용기의 내표면이 실리콘 용액에 대하여 용해되기 어려운(내실리콘 용액 에칭성이 있는) 특성을 갖는 것, 즉, 마찬가지로 용기의 내표면을 섬세한 크리스토팔라이트 등에 의해 미세 결정화시킨 것으로 한다.
- [0043] 또한, 실리카 용기의 내표면층에 결정화 촉진제로서의 알칼리토류 금속원소 Ca, Sr, Ba 중, 적어도 1종이 불균질로 도핑되어 있으며, 이 내표면층에 미세한 기포를 함유하는 경우, 실리콘 결정 제조시에 그 기포로부터 함유 가스가 방출되어, 이들 방출 가스가 실리콘 용액으로 용출되고, 이로 인해 가스 기포가 실리콘 결정에 취입되어 핀홀이나 보이드라 불리는 구조 결함을 발생시킨다. 따라서 실리카 용기 내표면층 부분에 기포를 함유하지 않으며, 이 알칼리토류 금속원소가 균일하게 용해되어 있고 실리카 유리로서 완전하게 무색 투명하고, 광투과율이 높은 두터운 실리카 유리층으로 하는 것이 제4의 과제이다.
- [0044] 이상과 같이, 본 발명에서는 상기한 4가지 기술적 과제를, 종래의 고비용의 고순도 실리카 원료분말을 사용하는 제조 방법에 의한 고순도 단결정 실리콘 인상용 도가니와 같은 실리카 용기보다 저비용으로 동시에 해결할 필요가 있는데, 이것을 제5의 과제로 하였다.
- [0045] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참조하면서 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히, 이하에서는 주로 본 발명을 효과적으로 적용할 수 있는 일 예로서, 태양전지(태양광 발전, 솔라 발전)의 재료가 되는 금속 실리콘 용융용 용기로서 사용할 수 있는 실리카 용기(솔라 그레이드 도가니)와 그 제조 방법을 설명하겠지만, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 실리카를 주요 구성성분으로 하고, 고온에서 사용되는 실리카 용기 전반에 널리 적용시킬 수 있다.
- [0046] 도 4에 본 발명에 의한 실리카 용기의 일 예의 개략 단면도를 나타낸다.
- [0047] 본 발명에 의한 실리카 용기(71)는 회전 대칭성을 가지며, 그 기본 구조는, 기체(51)와, 내층(56)으로 이루어진다.
- [0048] 이 기체(51)는, 회전 대칭성을 가지며, 실리카를 주성분으로 한다. 또한, 기체(51)는, 기체의 외주부분(51a)에 기포를 함유한다. 즉, 기체의 외주부분이 다공질로 백색 불투명층부를 갖는다. 또한, 기체의 내주부분(51b)에 투명 실리카 유리를 포함한다.
- [0049] 또한, 내층(56)은, 기체(51)의 내표면 상에 형성되며, 투명 실리카 유리로 이루어진다.
- [0050] 본 발명에서는, 상기에 더하여, 기체(51)의 Li, Na, K의 합계 농도가 50wt.ppm 이하이다.
- [0051] 또한, 내층(56)이, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 함께 농도 50~2000wt.ppm으로 함유하는 것으로, 또, 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이고, 보다 바람직하게는, 92.4~93.2%이다. 그리고, 내층(56)으로부터 추출한 시료를 진공 하에 1000℃로 가열했을 때의 물 분자의 방출량이 2×10¹⁷ 분자/g 미만이고, 바람직하게는, 1×10¹⁷ 분자/g 미만이다.
- [0052] 또한, 본 발명에 의한 실리카 용기에서는, 기체(51)에 있어서도 내주부분(51b)으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%이다.
- [0053] 한편, 본 발명의 실리카 용기는, 적어도 기체(51) 및 내층(56)을 갖고 있다면, 그 밖의 층을 추가로 포함할 수

도 있다.

- [0054] 이렇게 구성된 실리카 용기(71)인 경우에는, 저비용으로, 충분한 온도 균일성을 갖는다. 즉, 실리카 용기 중, 적어도 기체의 외주층(51a)을 다공질의 불투명 실리카체로 하고, 적어도 내층(56)을 실질적으로 기포를 포함하지 않는 두터운 투명 실리카 유리체로 함으로써, 실리카 용기(71)를 고온 하에서 사용하는 경우, 실리카 용기(71)의 내부의 온도 균일성을 높일 수 있다.
- [0055] 또한, 상기와 같이 내층(56)에 Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종, 특히 Ba를 함유시켜 됨으로써, 실리카 용기(71)를 1400~1600℃의 고온 하에 사용하는 경우, 실리카 유리의 표면부분을 크리스토팔라이트 등으로 재결정화 시킬 수 있으며, 그 결과, 실리카 용기(71)의 기체(51)에 포함되어 있는 Na, K, Li 등의 알칼리 금속원소의 확산 용출을 방지하거나, 또는 실리카 용기(71) 내에서 처리된 금속 실리콘 용액 등의 수용물에 의한 실리카 용기(71)의 내 표면의 에칭을 저감시키는 것이 가능해진다. 또한, Ba은, 제작된 실리콘 단결정 중에 취입되기 어렵다는 점으로부터도 바람직하다.
- [0056] 또한, 본 발명에 따르면, 내층(56) 및 기체의 내주부분(51b)에서의 기포의 발생이 효과적으로 억제된 것으로 할 수 있다. 그 결과, 실리카 용기(71)의 내벽에 기포가 발생됨에 따른 수용물로의 악영향을 억제시킬 수 있다.
- [0057] 한편, 내층(56)에서 기포가 충분히 억제되어 있으면서, Ba 등의 알칼리토류 금속원소가 균일하게 용해되어 있는 경우에는, 상기과 같이 내층(56)으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm의 광투과율이 91.8~93.2%가 된다. 또한, 기포가 적으면서, 알칼리토류 금속원소가 균일하게 용해되었을 때의 광투과율은 92.4~93.2%가 된다. 이 중, 상한값인 93.2%는 실리카 유리에서의 이론적 최대값이다. 또한, 본 발명에 있어서는, 기체(51)에서도 내주부분(51b)으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%인 실리카 용기(71)를 제공할 수 있다.
- [0058] 한편, 상기 각 층으로부터 추출하여 제작하는 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료란, 직선 투과율이 측정 가능하기만 하면, 10mm가 되는 일변 이외의 길이는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 2mm × 2mm × 10mm의 시료를 제작하여 직선 투과율을 측정할 수 있다.
- [0059] 내층(56)에 Al을 10~100wt.ppm의 농도로 함유함으로써, 불순물 확산 방지 효과를 더욱 부가시킴과 함께, Ba 등의 알칼리토류 금속원소를 보다 균일하게 용해시킬 수 있다. 따라서, 실리카 용기 내벽에서의 기포의 발생을 보다 효과적으로 억제시킬 수 있다.
- [0060] Al이 불순물 금속원소의 실리카 유리 중의 이동, 확산을 방지하는 메커니즘의 상세한 설명은 뚜렷하지 않지만, Al 원자는 Si 원자와 치환됨으로써, 그 배위수의 차이로부터, Li⁺, Na⁺, K⁺ 등의 알칼리 불순물 금속원소의 양이온(카티온)을 실리카 유리 네트워크의 전하 균형을 유지하고, 이러한 점으로부터 흡착, 확산 방지하는 것으로 추정된다.
- [0061] 이와 같은 Al 원자의 Si 원자와의 치환은, 전하 균형을 취하기 위해 Ba²⁺ 등의 알칼리토류 금속원소의 양이온 또한 고정시키는 작용이 있다고 보이며, Ba 등의 원소를 보다 균일하게 용해시킬 수 있으며, 이러한 점으로부터도 실리카 유리 중의 기포를 억제시킬 수 있다.
- [0062] 내층(56)을 형성하기 위한 원료분말(실리카 분말)에, 사전에 Ca, Sr, Ba 등의 결정화를 촉진시키는 원소를 함유시켜 두고, 그 원료분말을 용융 처리할 때의 분위기 가스를, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 것(이하, 이 분위기를 간단히 「수소/헬륨 함유 분위기」라 약칭하기도 함)하게 함으로써, 내층(56)에 미세한 기포를 포함시키지 않는 것으로 할 수 있다.
- [0063] 사전에 상기 결정화 촉진제를 함유시켜 둔 실리카 원료분말을, 수소/헬륨 함유 분위기에서 가열 용융함으로써, 그 결정화 촉진제가 균일 농도로 용해된 실질적으로 무기포인 실리카 유리층을 작성할 수 있게 된다. 결정화 촉진제가 균일 농도로 용해(도핑)되어 있고, 실질적으로 무기포란, 육안으로 볼 때 기포가 관찰되지 않고 무색 투명하게 보이는 것을 말하지만, 구체적으로는, 상기한 바와 같이, 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 마감 시료에서의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%인 범위, 바람직하게는, 92.4~93.2%인 범위를 말한다.
- [0064] 즉, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종의 합계값이 50~2000wt.ppm인 실리카 분말을 수소/헬륨 함유 분위기에서 가열 용융하여 투명 실리카 유리층을 형성하는 것, 바람직하게는, Ba이 100~1000wt.ppm이면서 Al이 10~100wt.ppm인 실리카 분말을 수소/헬륨 함유 분위기에서 가열 용융하여 투명 실리카 유리층을 형성하는 것은, 종래 문헌에는 개시되어 있지 않으며, 본 발명자들이 처음으로 고안하여 실증한 것이다.

- [0065] 이 때, 알칼리토류 원소 Ca, Sr, Ba의 합계값이 50wt.ppm 미만인 경우에는, 무기포의 내층이 얻어지지만, 실리카 용기의 고온하 사용시에서의 내표면의 재결정화가 일어나기 어려우며, 또한 2000wt.ppm을 초과하는 값인 경우에는, 농도가 너무 높아 내층에 이들 알칼리토류 원소를 무기포이면서 균일하게 용해시키기 어려워진다. 또한, 알칼리토류 원소가 Ba만인 경우, Ba 농도가 100~1000wt.ppm의 범위라면, 실리카 용기의 내층에 무기포이면서 균일하게 Ba를 용해시키는 것이 가능할 뿐 아니라, 이 실리카 용기를 고온하에 사용할 때에, 내표면이 균일하게 크리스토팔라이트의 재결정화가 일어나기 쉬워지므로 바람직하다. 특히, Ba를 100~1000wt.ppm, 또 Al을 10~100wt.ppm으로 하면 상기 효과가 향상된다. 이와 같은 Ba과 Al을 함께 함유하는 실리카 원료분말을 수소/헬륨 함유 분위기 내에서 가열 용융시키면, 극히 광투과율이 높은 무기포의 실리카 유리층을 얻는 것이 가능해진다.
- [0066] 한편, 수소/헬륨 함유 분위기에서의 수소 또는 헬륨의 혼합비율은 상기와 같이 10vol.%를 초과하는 것으로 한다. 다른 가스를 함유시키는 경우에는, 질소 또는 희가스 등의 불활성가스로 하는 것이 바람직하지만, 수소와 헬륨의 합계값을 100vol.%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 실리카 용기의 제조 방법에서는, Ba 등의 결정화 촉진제를 용융후의 실리카 유리 중에 농도를 균일하게 그리고 기포를 함유시키지 않고 용해시키는 것이 중요하다. 상세한 메커니즘은 뚜렷하지 않지만, 수소분자(H₂)는 분자 반경이 큰 산소분자(O₂)와 반응해, 비교적 분자 반경이 작은 물(H₂O)을 생성시킴으로써, 실리카 유리 밖으로 용이하게 확산, 방출되도록 하여, 기포 발생을 방지하는 것으로 추정된다. 물분자 함유량으로는, 1000℃ 진공 하의 수증기 방출량으로서 2×10^{17} (분자/g) 미만으로 해야 한다.
- [0068] 또, 수소분자 자체는 분자 반경이 작고, 실리카 유리 중의 확산속도도 빠르므로, 실리카 유리 중에 잔류되어 있어도, 기포 생성의 원인이 되지 않는다.
- [0069] 헬륨에 의한 실리카 유리 중의 기포 감소 효과도, 상세한 메커니즘은 뚜렷하지 않지만, 헬륨분자(즉, 헬륨원자)는, 수소분자보다 더 분자 반경이 작고, 실리카 유리에 포함되는 가스분자를 실리카 유리 밖으로 용이하게 확산, 방출되게 하여, 기포 발생을 방지하는 것으로 추정된다.
- [0070] 헬륨분자는, 수소분자보다 더 분자 반경이 작고, 실리카 유리 중의 확산속도도 빠르므로, 실리카 유리 중에 잔류되어 있어도, 기포 생성의 원인이 되지 않는다.
- [0071] 또한, Ba 등의 결정화 촉진제를 실리카 유리 중에 균일하게 용해시키는 것은, 실리카 용기를 고온 하에 사용시, 실리카 유리 표면부분에 실리카 미세 결정을 대량이면서 균일하게 생성시키기 위해 중요하다. 특히, 수소를 10vol.%를 초과하여 함유하는 분위기에서 가열 용융 처리된 실리카 유리에서는, 상세한 메커니즘은 뚜렷하지 않지만, 크리스토팔라이트 등의 결정의 성장 속도가 느려지는 경향이 있다. 따라서, Ba 등을 함유하는 실리카 분말을, 수소를 10vol.%를 초과하여 함유하는 분위기에서 가열 용융 처리함으로써 실리카 용기를 작성하면, 실리카 용기의 사용시에, 미세하고 치밀한 재결정층을 형성할 수 있게 된다. 그 이유는, 수소를 10vol.%를 초과하여 함유하는 분위기에서 가열 처리된 실리카 유리에 어떠한 산소결손형 관련 결함이 포함되므로, 이 구조 결함이 크리스토팔라이트 등의 결정 성장 속도를 알맞게 저감시키는 것으로 추정된다. 따라서, 실리카 용기 내표면에 섬세한 재결정층을 만들기 위해서는, 실리카 원료분말에, Ba 등의 결정화 촉진제를 포함시켜 두고, 이 원료분말을, 수소를 10vol.%를 초과하여 함유하는 분위기 하에서 용융 유리화 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 본 발명에서는, 상기한 바와 같이, 기체(51)에서도 내주부분(51b)으로부터 추출한 두께 10mm의 양면 평행 광학 연마 시료의 광과장 600nm에서의 직선 투과율이 91.8~93.2%인 실리카 용기(71)를 제공할 수 있다. 이처럼, 기체(51)의 내주부분(51b)에도, 실질적으로 기포를 포함하지 않는 무색 투명 실리카 유리층을 가질 수 있으므로, 예를 들면, 실리콘 단결정 연속 인상(멀티 인상)과 같이, 장시간 조업에 의해, 용기 내벽의 예칭량이 증대하고, 내층(56)의 예칭량도 증대하는 조건 하에서도, 장시간의 사용에 견딜 수 있다.
- [0073] 단, 용기 내부의 균열성의 확보를 위해, 기체의 외주부분(51a)에 기포를 함유하는 층을 남길 필요가 있으므로, 실질적으로 기포를 포함하지 않는 무색 투명 실리카 유리층은, 기체(51)의 두께의 절반정도(기체(51)의 두께가 10mm인 경우에는, 5mm 정도)까지로 하는 것이 바람직하다.
- [0074] 한편, 실리카 용기(71)의 내층(56)은, OH기를 1~50wt.ppm 함유하고, Li, Na, K의 각 농도가 20wt.ppb 이하이고, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, W의 각 농도가 10wt.ppb 이하인 것이 바람직하다. 내층(56)에 포함되는 OH기 농도, 각 금속의 농도가 이와 같은 농도라면, 실리카 용기(71)에 수용물로의 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감시킬 수 있기 때문이다. 그러나, OH기가 50wt.ppm을 초과하는 경우에는, 실리카 용기

의 내열성을 저하시키므로 바람직하지 않다.

- [0075] 이하에서는, 상기와 같은 실리카 용기(71)를 제조할 수 있는, 본 발명의 실리카 용기의 제조하는 방법에 대하여 더욱 구체적으로 설명한다. 특히, 태양광 발전 디바이스의 재료 등이 되는 금속 실리콘(Si) 용융 및 단결정 인 상용 용기로서 사용할 수 있는, 저비용으로 제조 가능한 실리카 용기(솔라 그레이드 도가니)의 제작방법을 예로 들어 설명한다.
- [0076] 본 발명에 의한 실리카 용기(71)의 제조 방법의 일 예(제1의 실시태양)의 개략을 도 1에 나타낸다.
- [0077] 우선, 도 1의 (1)에 나타내는 바와 같이, 실리카 입자인 기체형성용 원료분말(11) 및 내충형성용 원료분말(12)을 준비한다.
- [0078] 이 중, 기체형성용 원료분말(11)은, 본 발명에 의한 실리카 용기(71)(도 4 참조) 중, 기체(51)의 주요 구성재료가 되는 것이다.
- [0079] 이 기체형성용 원료분말(11)은, 예를 들면, 이하와 같이 하여 실리카 덩어리를 분쇄, 정립함으로써 제작할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 우선, 직경 5~50mm 정도의 천연 실리카 덩어리(천연으로 산출되는 수정, 석영, 규석, 규질암석, 오팔석 등)를 대기 분위기 하, 600~1000℃의 온도영역에서 1~10시간 정도 가열한다. 이어서, 이 천연 실리카 덩어리를 물 안에 투입하고, 급냉각시킨 후 꺼내어, 건조시킨다. 이 처리에 의해, 다음 처리인 크러셔 등에 의한 분쇄, 정립을 쉽게 행할 수 있게 되지만, 이 가열 급냉 처리를 행하지 않고 분쇄처리로 진행해도 된다.
- [0081] 다음에, 이 천연 실리카 덩어리를 크러셔 등에 의해 분쇄, 정립하고, 입경을 10~1000 μ m, 바람직하게는, 50~500 μ m로 조정하여 천연 실리카 분말을 얻는다.
- [0082] 이어서, 이 천연 실리카 분말을, 경사 각도를 갖는 실리카 유리제 튜브로 이루어진 로터리 킬른 안에 투입하고, 킬른 내부를 염화수소(HCl) 또는, 염소(Cl₂) 가스함유 분위기로 한 후, 700~1100℃에서 1~100시간 정도 가열함으로써 고순도화 처리를 행하였다. 단, 고순도를 필요로 하지 않는 제품 용도에서는, 이 고순도화 처리를 행하지 않고 다음 처리로 진행해도 된다.
- [0083] 이상과 같은 공정 후에 얻어진 기체형성용 원료분말(11)은 결정질의 실리카이지만, 실리카 용기의 사용 목적에 따라서는, 기체형성용 원료분말(11)로서 비정질의 실리카 유리 스크랩을 사용할 수도 있다.
- [0084] 기체형성용 원료분말(11)의 입경은, 상기와 같이, 10~1000 μ m로 하는 것이 바람직하고, 50~500 μ m로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 기체형성용 원료분말(11)의 실리카 순도는, 99.99wt.% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 99.999wt.% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하다. 특히, Li, Na, K의 합계값은 50wt.ppm 이하로 한다. 또한, 본 발명의 실리카 용기의 제조 방법을 이용하면, 기체형성용 원료분말(11)의 실리카 순도를 99.999wt.% 이하로 비교적 저순도인 것으로 하는 경우에도, 제조되는 실리카 용기는, 수용되는 수용물로의 불순물 오염을 충분히 방지할 수 있다. 따라서, 종래보다 저비용으로 실리카 용기를 제조할 수 있게 된다.
- [0086] 또, 기체형성용 원료분말(11)에는, 추가로, Al을 바람직하게는 10~500wt.ppm의 범위로 포함하는 것으로 해도 된다.
- [0087] Al은, 예를 들면, 질산염, 초산염, 탄산염, 염화물 등을 물 또는 알코올 용액으로서, 이들 용액 내에 실리카 분말을 투입, 침지시킨 다음, 건조시킴으로써 함유시킬 수 있다.
- [0088] 한편, 내충형성용 원료분말(12)은, 본 발명에 의한 실리카 용기(71)(도 4 참조) 중, 내충(56)의 주요 구성재료가 되는 것이다. 이 내충형성용 원료분말(12)로서, 입경이 10~1000 μ m이고, Ca, Sr, Ba 중 적어도 1종을 합계 50~2000wt.ppm으로 함유하는 실리카 분말을 제작한다.
- [0089] 이와 같은 내충형성용 원료분말(12)의 제조 방법의 일 예의 개략을, 도 3에 나타낸다.
- [0090] 우선, 도 3의 (1)에 나타내는 바와 같이, 원료 모재로서, 입경이 10~1000 μ m이고, 실리카로 이루어진 분말을 제작한다.
- [0091] 실리카 용기의 내충형성용 원료분말의 재료로는, 고순도화 처리된 천연 석영분말, 천연 수정 분말, 또는 합성 크리스토팔라이트 분말, 합성 실리카 유리 분말을 들 수 있다. 투명층의 기포량을 적게할 목적이라면, 결정질

실리카 분말이 바람직하고, 혹은 고순도의 투명층으로 할 목적이라면, 합성 분말이 바람직하다. 입경은 바람직하게는 100~500 μ m이다. 순도는 실리카 성분(SiO₂) 99.9999wt.% 이상이면서 알칼리 금속원소 Li, Na, K의 합계 농도가 100wt.ppb 이하이고, 각각을 20wt.ppb 이하로 하는 것이 바람직하고, 각각을 10wt.ppb 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각각을 10wt.ppb 이하로 하는 것이 바람직하고, 각각을 5wt.ppb 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0092] 다음에, 도 3의 (2)에 나타내는 바와 같이, 상기 원료 모재로서의 실리카 분말에 알칼리토류 금속원소를 첨가한다.
- [0093] 구체적으로는, 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 중 적어도 1종 이상, 바람직하게는, Ba을 실리카 분말에 함유시킨다. 함유시키는 방법으로는, 물 또는 알코올에 용해할 알칼리토류 금속원소의 염화물, 초산염, 질산염 또는 탄산염 등을 선택하고, 이 화합물의 수용액 또는 알코올 용액을 작성하고 그 안에 실리카 원료분말을 침지시킨 후, 건조시킴으로써 특정 원소가 첨가된 분말이 얻어진다.
- [0094] 이렇게 함으로써, 도 3의 (3)에 나타내는 바와 같이, 내층형성용 원료분말(12)을 제조할 수 있다.
- [0095] 기체형성용 원료분말(11)을 준비한 후, 다음에, 도 1의 (2)에 나타내는 바와 같이, 기체형성용 원료분말(11)을 성형하기 위한 회전 대칭성을 갖는 형틀에 도입한다.
- [0096] 도 5에, 기체형성용 원료분말(11)을 가성형하는 형틀의 일 예로서, 감압 가능한 형틀의 개략을 나타내는 단면도를 도시하였다. 감압 가능한 형틀(101)은, 예를 들면, 그라파이트 등의 부재로 이루어지며, 회전 대칭성을 갖고 있다. 또한, 감압 가능한 형틀(101)의 내벽(102)에는, 감압용 구멍(103)이 분배되어 형성되어 있다. 감압용 구멍(103)은, 감압용 통로(104)로 연결되어 있다. 또한, 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키기 위한 회전축(106)에도 감압용 통로(105)가 통하고 있으며, 이곳에서부터 진공 작업을 행할 수 있게 되어 있다. 한편, 구멍(103)에는 다공질의 필터(미도시)를 부착하는 것이 바람직하다.
- [0097] 단, 감압 하에 방전 가열을 행할 필요가 없는 경우 등에는, 도 5에 나타낸 감압 가능한 형틀(101) 대신, 도 6에 도시한 바와 같은, 형틀(101')을 사용해도 된다. 이 형틀(101')은, 예를 들면, 그라파이트 등의 부재로 이루어지며, 회전 대칭성을 갖고 있다. 형틀(101')을 회전시키기 위한 회전축(106')을 갖고 있으며, 내벽(102')에 구멍 등은 특별히 없다.
- [0098] 이 감압 가능한 형틀(101)의 내벽(102)에, 기체형성용 원료분말(11)을 도입하고, 기체형성용 원료분말(11)을 감압 가능한 형틀(101)의 내벽(102)의 형상에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 기체의 가성형체(41)로 한다(도 7 참조).
- [0099] 구체적으로는, 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키면서, 원료분말 호퍼(미도시)로부터 서서히 기체형성용 원료분말(11)을 감압 가능한 형틀(101)의 내벽(102)에 투입하고, 원심력을 이용하여 용기 형상으로 성형한다. 또, 내측으로부터 판상의 내형틀(미도시)을, 회전하는 분체에 접촉시킴으로써 기체의 가성형체(41)의 두께를 소정량으로 조정해도 된다.
- [0100] 또한, 이 기체형성용 원료분말(11)의 감압 가능한 형틀(101)로의 공급방법은 특별히 제한되어 있는 것은 아니지만, 예를 들면, 교반용 스크류와 계량 피더를 구비하는 호퍼를 사용할 수 있다. 이 경우, 호퍼에 충전된 기체형성용 원료분말(11)을, 교반용 스크류로 교반하고, 계량 피더로 공급량을 조절하면서 공급한다.
- [0101] 다음에, 도 1의 (3)에 나타내는 바와 같이, 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키면서, 기체의 가성형체(41)의 내표면 상에, 내층형성용 원료분말(12)을 도입하고, 기체의 가성형체(41)의 내표면에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 내층의 가성형체(46)로 한다.
- [0102] 기본적으로는, 상기한 기체형성용 원료분말(11)의 도입의 경우와 동일한 수법이다. 즉, 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키면서, 원료분말 호퍼로부터 서서히 내층형성용 원료분말(12)을 기체의 가성형체(41)의 내표면에 투입하고, 원심력을 이용하여 용기 형상으로 성형한다(도 8 참조).
- [0103] 다음에, 도 1의 (4)에 나타내는 바와 같이, 방전 가열 용융법에 의해 기체(51) 및 내층(56)을 형성한다.
- [0104] 감압하면서 가열 용융을 행하는 경우에는, 구체적으로는, 도 9에 도시하는 바와 같이, 감압 가능한 형틀(101)에 형성되어 있는 감압용 구멍(103)에 의해 감압함으로써, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)를, 기체의 가성형체(41)의 외주측으로부터 감압하여 탈가스함과 함께, 방전 가열 용융법에 의해, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내측으로부터 가열한다. 이에 따라, 기체의 가성형체(41)의 외주부분을 소결체로 합과

동시에, 기체의 가성형체(41)의 내측부분 및 내층의 가성형체(46)를 용융 유리체로 하여, 기체(51)와 내층(56)을 형성한다.

- [0105] 한편, 도 6에 도시하는 바와 같은, 감압은 특별히 하지 않는 경우의 형틀(101')을 사용하는 경우에는, 감압은 특별히 행하지 않고, 방전 가열 용융법에 의해 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내측으로부터 고온 가열하여 기체(51) 및 내층(56)을 형성한다.
- [0106] 이하에서는, 감압 가능 형틀(101)을 사용하여 감압하면서 기체(51) 및 내층(56)을 형성하는 태양을 주로 설명하지만, 감압을 행하지 않고, 상압으로 행하는 경우에도, 감압을 행하는 것을 제외하고는 동일한 공정에 의해 기체(51) 및 내층(56)을 형성할 수 있다.
- [0107] 기체(51) 및 내층(56)을 형성하는 장치는, 상기한 회전축 대칭성을 갖는 회전 가능한, 감압 가능한 형틀(101) 이외에, 회전모터(미도시), 및 방전 가열 용융(아크 용융, 아크 방전 용융이라고도 함)의 열원이 되는 탄소전극(카본전극)(212), 전선(212a), 고압 전원유닛(211), 덮개(213) 등으로 이루어진다. 또한, 내층의 가성형체(46)의 내측으로부터 공급하는 분위기 가스를 조정하기 위한 구성요소, 예를 들면, 가스공급용 볼베(bombe, `ボンバ)(411, 412), 혼합가스 공급관(420), 제습장치(430), 노점 온도계(440) 등을 구비할 수 있다. 가스공급용 볼베(411, 412)로부터는, 예를 들면, 수소, 헬륨, 질소 등을 공급한다.
- [0108] 또한, 예를 들면, 수소 100%의 가스를 분위기 가스로 사용하는 등의 경우에는, 가스공급용 볼베는 1개로 충분하다. 그 밖에, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 가스(수소/헬륨 함유 분위기 가스)를 사전에 혼합하여 준비해 두고, 이 가스를 단일의 가스볼베로부터 공급하도록 해도 된다.
- [0109] 또한, 방전 가열 용융법에 의한 기체(51)와 내층(56)의 형성공정에서는, 노점 온도 15℃~15℃로 설정되며, 또 그 설정 온도의 ±2℃의 범위로 제어된 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 내층(56)에 포함되는 수분량 및 내층(56)에 포함되는 실리카 유리 네트워크와 결합된 OH기 농도를 일정 값으로 제어할 수 있게 된다. 또한, 노점 온도를 저하시킬수록, OH기를 저감시킬 수 있으므로, OH기의 농도는, 상기한 바와 같이, 1~50wt. ppm으로 하는 것이 바람직하다. 단, 바람직한 노점 온도는 실리카 용기의 용도에 따라 결정할 수 있다.
- [0110] 예를 들면, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 용융, 소결 순서로는, 탄소전극(212) 간에 가전을 시작하기 전에, 먼저, 제습을 통해 소정의 노점 온도 이하로 한다, 수소 혹은 헬륨 또는 이들 혼합 가스를 10vol.%를 초과하는 비율로 함유하는 분위기 가스(수소/헬륨 함유 분위기 가스)를, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내측으로부터 공급하기 시작한다. 구체적으로는, 도 9에 나타내는 바와 같이, 예를 들면, 가스공급용 볼베(411)로부터 수소가스를, 가스공급용 볼베(412)로부터 수소 이외의 불활성가스(예를 들면, 질소(N₂), 아르곤(Ar)이나 헬륨(He))를 공급하여 혼합하고, 혼합가스 공급관(420)을 통해, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내측으로부터 공급한다. 한편, 부호 510로 나타낸 흰색 화살표는 혼합 가스의 흐름을 나타낸다.
- [0111] 또한, 노점 온도의 설정은, 적절한 제습장치 등에 의해 행할 수 있으며, 노점 온도를 측정하기 위해서는 적절한 노점 온도계 등을 사용할 수 있다. 도 9에는 제습장치(430), 노점 온도계(440)를 혼합가스 공급관(420)에 장착한 태양을 도시하고 있지만, 이것에 한정되지 않고, 혼합 가스의 노점 온도를 제습 등에 의해 소정 값의 범위로 할 수만 있으면 된다.
- [0112] 또한, 이 때, 동시에, 상기한 바와 같이 감압 가능 형틀(101) 내의 가스를 환기시키는 것이 바람직하다. 이 환기는, 예를 들면, 덮개(213)의 간극으로부터 감압 가능 형틀(101) 내의 분위기 가스를 외부로 빠져나가게 함으로써 행할 수 있다. 한편, 부호 520으로 나타낸 흰색 화살표는 환기에 따른 분위기 가스의 흐름을 나타낸다.
- [0113] 다음에, 상기한 바와 같이 분위기를 조정된 상태로, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)가 들어 있는 감압 가능 형틀(101)을 일정 속도로 회전시키면서, 탈가스용 진공펌프(미도시)를 기동시켜, 감압용 구멍(103), 감압용 통로(104, 105)를 통해 가성형체(41)의 외측으로부터 감압함과 함께, 탄소전극(212) 간에 가전(加電)을 시작한다.
- [0114] 탄소전극(212) 간에 아크 방전(부호 220으로 도시)이 시작되면, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내표면부는 실리카 분말의 용융 온도영역(1800~2000℃ 정도로 추정)이 되어, 최표층부로부터 용융이 시작된다. 최표층부가 용융되면 탈가스 진공펌프에 의한 진공 작업의 감압도가 증가하여(급격히 압력이 저하되어), 기체형성용 원료분말(11) 및 내층형성용 원료분말(12)에 포함되어 있는 용존가스를 탈가스시키면서 용융 실리카 유리

층으로의 변화가 내측에서부터 외측으로 진행하게 된다. 또한, 진공 작업의 타이밍이 중요한데, 용기 내측의 내표층이 유리화되기 전에는, 강한 진공 작업을 행해서는 안 된다. 그 이유는, 만약 강한 진공 작업을 처음부터 행하면, 가성형체의 내측 표면부분에, 필터 효과에 의해 분위기 가스에 포함되는 불순물 미립자가 부착, 농집되기 때문이다. 따라서, 최초의 감압도는 그다지 높게 하지 않고서, 내표면이 용융 유리화됨에 따라, 서서히 진공 작업을 강하게 해나가는 것이 바람직하다.

- [0115] 그리고, 내층 및 기체의 전체 두께의 내측 절반 정도가 용융되어, 내층(56)이 투명 실리카 유리가 되고, 기체의 내주층(51b)은 투명 내지 반투명 층으로 이루어진 부분이 되고, 기체(51)의 외주부분(나머지 외측 절반 정도)(51a)이 소결된 백색 불투명 실리카(불투명층)이 될 때까지 가전에 의한 가열과 진공펌프에 의한 감압을 계속한다. 감압도는 10^4 Pa 이하로 하는 것이 바람직하고, 10^3 Pa 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0116] 이렇게 하여, 도 4에 나타낸 본 발명의 실리카 용기(71)로 할 수 있다.
- [0117] 한편, 후술하는 바와 같은, 제2의 실시태양에서의 내층 형성공정을 추가로 1회 또는 복수회 행해, 내층(56)을 순도나 첨가물이 상이한 복수의 투명 실리카 유리층으로 이루어지도록 할 수도 있다.
- [0118] 본 발명에 의한 실리카 용기(71)의 제조 방법의 다른 일 예(제2의 실시태양)의 개략을 도 2에 나타낸다.
- [0119] 우선, 도 2의 (1)에 나타내는 바와 같이, 실리카 입자인 기체형성용 원료분말(11) 및 내층형성용 원료분말(12)을 준비한다.
- [0120] 이 공정은 상술한 제1의 실시태양의 경우와 동일하게 행할 수 있다.
- [0121] 다음에, 도 2의 (2)에 나타내는 바와 같이, 기체형성용 원료분말(11)을 성형하기 위한 회전 대칭성을 갖는 형틀에 도입한다.
- [0122] 이 공정에 대해서도 제1의 실시태양의 경우와 동일하게 행할 수 있다. 또한, 제1의 실시태양의 경우와 마찬가지로, 도 5, 도 7에 도시한 감압 가능 형틀(101) 이외에, 감압 하에서 방전 가열을 행할 필요가 없는 경우 등에는, 도 6에 도시한 형틀(101')을 사용해도 된다.
- [0123] 다음에, 도 2의 (3)에 나타내는 바와 같이, 방전 가열 용융법에 의해 기체(51)를 형성한다.
- [0124] 구체적으로는, 도 10, 도 11에 나타내는 바와 같이 감압 가능 형틀(101)에 형성되어 있는 감압용 구멍(103)에 의해 감압함으로써, 기체의 가성형체(41)를, 기체의 가성형체(41)의 외주층으로부터 감압하여 탈가스시킴과 함께, 방전 가열 용융법에 의해 기체의 가성형체의 내측으로부터 가열한다. 이에 따라, 기체의 가성형체(41)의 외주부분을 소결체로 함과 동시에, 기체의 가성형체(41)의 내측부분을 용융 유리체로 하여, 기체(51)를 형성한다.
- [0125] 한편, 도 6에 도시하는 바와 같은, 감압은 특별히 하지 않는 경우의 형틀(101')을 사용하는 경우에는, 특별히 감압은 행하지 않고, 방전 가열 용융법에 의해 기체의 가성형체(41)의 내측으로부터 고온 가열하여 기체(51)를 형성한다.
- [0126] 이하에서는, 감압 가능한 형틀(101)을 사용하여 감압하면서 기체(51)의 형성을 행하는 태양을 주로 설명하지만, 감압을 행하지 않고, 상압으로 행하는 경우에도, 감압을 행하는 것을 제외하고는 동일한 공정에 의해 기체(51)를 형성할 수 있다.
- [0127] 기체(51)를 형성하는 장치는, 도 10, 도 11에 나타내는 바와 같이, 상기한 회전축 대칭성을 갖는 회전 가능한 감압 가능 형틀(101)(또는 형틀(101')일 수도 있음) 이외에도, 회전모터(미도시), 및 방전 가열 용융(아크 용융, 아크 방전 용융이라고도 함)의 열원이 되는 탄소전극(카본전극)(212), 전선(212a), 고압 전원유닛(211), 덮개(213) 등으로 이루어진다. 추가로, 기체의 가성형체의 내측으로부터 공급하는 분위기 가스를 조정하기 위한 구성요소, 예를 들면, 가스공급용 보배(411, 412), 혼합가스 공급관(420), 제습장치(430), 노점 온도계(440) 등을 구비할 수 있다.
- [0128] 예를 들면, 기체의 가성형체(41)의 용융, 소결 순서로는, 탄소전극(212) 간에 가전을 시작하기 전에, 먼저, 제습에 의해 소정의 노점 온도 이하로 하였다, 수소/헬륨 함유 분위기를, 기체의 가성형체(41)의 내측으로부터 공급하기 시작한다. 구체적으로는, 도 10에 나타내는 바와 같이, 예를 들면, 가스공급용 보배(411)로부터 수소가스를, 불활성 가스공급용 보배(412)로부터 수소 이외의 불활성가스(예를 들면, 질소(N₂), 아르곤(Ar)이나 헬륨(He))를 공급하여 혼합하고, 혼합가스 공급관(420)을 통해, 기체의 가성형체(41)의 내측으로부터 공급한다. 한

편, 부호 510으로 나타낸 흰색 화살표는 혼합 가스의 흐름을 나타낸다.

- [0129] 또한, 노점 온도의 설정은, 적절한 제습장치 등에 의해 행할 수 있으며, 노점 온도를 측정하기 위해서는 적절한 노점 온도계 등을 사용할 수 있다. 도 10, 도 11에는 제습장치(430), 노점 온도계(440)를 혼합가스 공급관(420)에 장착한 태양을 나타내고 있지만, 이것에 한정되지 않고, 혼합 가스의 노점 온도를 제습 등에 의해 소정 값의 범위로 할 수만 있으면 된다.
- [0130] 또한, 이 때, 동시에, 상기한 바와 같이 감압 가능 형틀(101) 내의 가스를 환기시키는 것이 바람직하다. 이 환기는, 예를 들면, 덮개(213)의 간극으로부터 감압 가능한 형틀(101) 내의 분위기 가스를 외부로 빠져나가게 함으로써 행할 수 있다. 한편, 부호 520으로 나타낸 흰색 화살표는 환기에 따른 분위기 가스의 흐름을 나타낸다.
- [0131] 다음에, 상기한 바와 같이 분위기를 조정된 상태로, 기체의 가성형체(41)가 들어 있는 감압 가능한 형틀(101)을 일정 속도로 회전시키면서, 탈가스용 진공펌프(미도시)를 기동시켜, 감압용 구멍(103), 감압용 통로(104, 105)를 통해 가성형체(41)의 외측으로부터 감압함과 함께 탄소전극(212) 간에 가전을 시작한다.
- [0132] 탄소전극(212) 간에 아크 방전(부호 220으로 도시)이 시작되면, 기체의 가성형체(41)의 내표면부는 실리카 분말의 용융 온도영역(1800~2000℃ 정도로 추정)이 되어, 최표층부로부터 용융이 시작된다. 최표층부가 용융되면 탈가스 진공펌프에 의한 진공 작업이 감압도가 증가하여(급격히 압력이 저하되어), 기체형성용 원료분말(11)에 포함되어 있는 용존가스를 탈가스하면서 용융 실리카 유리층으로의 변화가 내측에서부터 외측으로 진행하게 된다. 또한, 진공 작업의 타이밍이 중요하며, 용기 내측의 내표층이 유리화되기 전에는, 강한 진공 작업을 행해서는 안된다. 그 이유는, 만약 강한 진공 작업을 처음부터 행하면, 가성형체의 내측 표면 부분에, 필터 효과에 의해 분위기 가스에 포함되는 불순물 미립자가 부착, 농집되기 때문이다. 따라서, 최초의 감압도는 그다지 높게 하지 않고서, 내표면이 용융 유리화됨에 따라, 서서히 진공 작업을 강하게 해나가는 것이 바람직하다.
- [0133] 그리고, 기체의 전체 두께의 내측 절반 정도가 용융되어, 기체의 내주측(51b)이 투명 내지 반투명 층으로 이루어진 부분이 되고, 기체(51)의 외주부분(나머지 외측 절반 정도)(51a)이 소결된 백색 불투명 실리카(불투명층)가 될 때까지 가전에 의한 가열과 진공펌프에 의한 감압을 계속한다. 감압도는 10^4 Pa 이하로 하는 것이 바람직하고, 10^3 Pa 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0134] 다음에, 도 2의 (4)에 나타내는 바와 같이, 기체(51)의 내측으로부터, 내층을 형성하기 위한 원료분말인 실리카 분말(내층형성용 원료분말(12))을 산포하면서, 방전 가열 용융법에 의해 내측으로부터 고온 가열함으로써, 기체(51)의 내표면 상에 내층(56)을 형성한다.
- [0135] 한편, 이 공정을 반복함으로써, 내층(56)을 순도나 첨가물이 상이한 복수의 투명 실리카 유리층으로 이루어지도록 할 수도 있다.
- [0136] 내층(56)을 형성하는 방법에 대하여, 도 12를 참조하여 설명한다.
- [0137] 기체(51)의 내표면 상으로의 내층(56)을 형성하는 장치는 전 공정과 마찬가지로, 회전축 대칭성을 갖는 기체(51)가 설치되어 있는 회전 가능한 감압 가능 형틀(101), 회전모터(미도시), 및 내층(56) 형성을 위한 내층형성용 원료분말(12)이 들어 있는 원료분말 호퍼(303), 교반용 스크류(304), 계량 피더(305) 및 방전 가열 용융의 열원이 되는 탄소전극(212), 전선(212a), 고압 전원유닛(211), 덮개(213) 등으로 이루어진다. 또한, 분위기 가스를 조정하는 경우에는, 전 공정와 마찬가지로, 추가로, 가스공급용 보배(411, 412), 혼합가스 공급관(420), 제습장치(430), 노점 온도계(440) 등을 구비하고 있어도 된다.
- [0138] 내층(56)의 형성방법으로는, 우선, 감압 가능한 형틀(101)을 소정의 회전속도로 설정하고, 고압 전원유닛(211)으로부터 서서히 고전압을 부하함과 동시에 원료호퍼(303)로부터 서서히 내층(56) 형성용 내층형성용 원료분말(고순도실리카 분말)(12)을 기체(51)의 상부로부터 산포한다. 이 때, 탄소전극(212) 간에 방전은 시작된 상태이고, 기체(51) 내부는 실리카 분말의 용융 온도영역(1800~2000℃ 정도로 추정)에 있으므로, 산포된 내층형성용 원료분말(12)은 실리카의 용융입자가 되어 기체(51)의 내표면에 부착되어 간다. 기체(51)의 상부 개구부에 설치되어 있는 탄소전극(212), 원료분말 투입구, 덮개(213)는 기체(51)에 대해 어느 정도 위치가 변경될 수 있는 기구로 되어 있으며, 이들 위치를 변화시킴으로써, 기체(51)의 전체 내표면에 균일 두께로 내층(56)을 형성할 수 있다.
- [0139] 이 방전 가열 용융법에 의한 내층(56)의 형성 공정은, 노점 온도 15℃~15℃로 설정되고, 또한 이 설정 온도의

$\pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 제어된 분위기 하에서 행하는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 내층(56)에 포함되는 수분량 및 내층(56)에 포함되는 실리카 유리 네트워크와 결합된 OH기 농도를 일정 값으로 제어할 수 있게 된다. 또한, 노점 온도를 저하시킬수록, OH기를 저감시킬 수 있으므로, OH기의 농도는, 1~50wt.ppm으로 하도록 하는 것이 바람직하다. 단, 바람직한 노점 온도는 실리카 용기의 용도에 따라 결정할 수 있다.

[0140] 구체적으로는, 도 12에 나타내는 바와 같이, 가스공급용 볼베(411)로부터 수소가스를, 가스공급용 볼베(412)로부터 수소 이외의 불활성가스(예를 들면, 질소나 아르곤, 헬륨)를 공급하여 혼합하고, 혼합가스 공급관(420)을 통해, 기체(51)의 내측으로부터 공급할 수 있다. 한편, 부호 510으로 나타낸 흰색 화살표는 혼합 가스의 흐름을 나타낸다. 이 때 동시에, 감압 가능한 형틀(101) 내의 가스를 환기시킬 수 있다. 이 환기는, 예를 들면, 덮개(213)의 간극으로부터 감압 가능한 형틀(101) 내의 분위기 가스를 외부로 빠져나가게 함으로써 행할 수 있다. 한편, 부호 520으로 나타낸 흰색 화살표는 환기에 따른 분위기 가스의 흐름을 나타낸다.

[0141] 이상과 같은 공정을 거쳐, 도 4에 나타낸 본 발명에 의한 실리카 용기(71)를 제조할 수 있다.

[0142] [실시예]

[0143] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0144] (실시예 1)

[0145] 도 1에 나타낸 본 발명의 실리카 용기의 제조 방법(제1의 실시태양)에 따라, 아래와 같이, 실리카 용기를 제조하였다.

[0146] 먼저, 기체형성용 원료분말(11)로서, 순도 99.999wt.%, 입경 50~500 μm 의 천연 석영분말을 준비하였다.

[0147] 또한, 내층형성용 원료분말(12)을 도 3에 도시하는 바와 같은 순서에 따라 준비하였다. 구체적으로는, 우선, 순도 99.999wt.%, 입경 50~500 μm 의 천연 석영분말을 준비하였다(도 3(1)). 다음에, 이 천연 석영분말을, 소정 농도의 질산바륨의 에틸알코올 수용액에 침지시키고, 그 후, 클린 오븐 내에서 200 $^{\circ}\text{C}$, 50시간의 가열 건조처리를 행하였다(도 3(2)). 이렇게 하여, 내층형성용 원료분말(12)을 얻었다(도 3(3)).

[0148] 다음에, 기체형성용 원료분말(11)과 내층형성용 원료분말(12)을 도 5에 도시하는 바와 같은 형틀(101) 내에서 아래와 같이 일체 가성형하였다. 우선, 감압용 구멍(103)이 내벽(102)에 형성된, 회전하는 원통형 그라파이트계 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키면서, 이 형틀의 내벽(102)에 기체형성용 원료분말(11)을 투입해 소정의 두께로 조정하고(도 7 참조), 이어서, 내층형성용 원료분말(12)을 투입해, 기체의 가성형체(41)의 내표층면 상에 내층의 가성형체(46)를 형성하였다(도 8 참조).

[0149] 다음에, 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)의 내측의 분위기를, H₂ 30vol.%, He 70vol.%의 혼합 가스 분위기로 치환하였다. 형틀(101)의 외측으로부터 진공펌프로 기체의 가성형체(41) 및 내층의 가성형체(46)를 서서히 감압, 탈가스시키면서, 노점 10 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 즉, 8 $^{\circ}\text{C}$ 부터 12 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위로 제어하여, 카본전극 방전 가열 용융법(아크 방전 가열)에 의해 양(兩) 가성형체의 소결, 용융을 행하였다(도 9 참조).

[0150] (실시예 2)

[0151] 실시예 1과 동일하게, 단, 내층형성용 원료분말(12)로의 Ba 도핑량을 약 2배의 농도로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.

[0152] (실시예 3)

[0153] 실시예 1과 동일하게, 단, 내층형성용 원료분말(12)로의 Ba 도핑량을 약 4배의 농도로 하고, 또, Al도 동시에 도핑하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.

[0154] (실시예 4)

[0155] 실시예 1과 동일하게, 단, 내층형성용 원료분말(12)로의 Ba 도핑량을 약 8배의 농도로 하고, 또, Al도 동시에 도핑하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.

[0156] (실시예 5)

- [0157] 실시예 2와 동일하게, 단, 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 H_2 100vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0158] (실시예 6)
- [0159] 실시예 2와 동일하게, 단, 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 H_2 50vol.%, N_2 50vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0160] (실시예 7)
- [0161] 도 2에 나타난 실리카 용기의 제조 방법(제2의 실시태양)에 따라 실리카 용기(71)의 제조를 행하였다.
- [0162] 먼저, 기체형성용 원료분말(11)로서, 순도 99.999wt.%, 입경 50~500 μ m의 천연 석영분말을 준비하였다.
- [0163] 또한, 내층형성용 원료분말(12)을 도 3에 도시하는 바와 같은 순서에 따라 준비하였다. 구체적으로는, 먼저, 순도 99.999wt.%, 입경 50~500 μ m의 천연 석영분말을 준비하였다(도 3(1)). 다음에, 이 천연 석영분말을, 소정 농도의 질산바륨의 에틸알코올수용액에 침지시키고, 그 후, 클린 오븐 내에서 200℃, 50시간의 가열 건조처리를 행하였다(도 3(2)). 이렇게 하여, 내층형성용 원료분말(12)을 얻었다(도 3(3)).
- [0164] 다음에, 기체형성용 원료분말(11)을 도 5에 도시하는 바와 같은 형틀(101) 내에서 아래와 같이 가성형하였다. 즉, 감압용 구멍(103)이 내벽(102)에 형성된, 회전하는 원통형 그라파이트제 감압 가능한 형틀(101)을 회전시키면서, 이 형틀의 내벽(102)에 기체형성용 원료분말(11)을 투입하여 소정 두께로 조정하였다(도 7 참조).
- [0165] 다음에, 기체의 가성형체(41)의 내측 분위기를, H_2 30vol.%, He 70vol.%의 혼합 가스분위기로 치환하고, 노점 온도를 10℃ \pm 2℃로 제어하였다. 이 상태로, 기체의 가성형체(41)의 소결, 용융에 의한 기체(51)의 형성을, 감압 하, 아크 방전 가열에 의해 행하였다.
- [0166] 그 후, H_2 50vol.%, He 50vol.%의 혼합 가스분위기, 노점 10℃ \pm 2℃로 제어하고, 내층(56)의 형성을, 형틀(101) 상부로부터 내층형성용 원료분말(12)을 산포하면서 상압으로 아크 방전 가열에 의해 행하였다.
- [0167] 이렇게 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0168] (실시예 8)
- [0169] 실시예 7과 동일하게, 단, 기체형성시의 분위기를 H_2 30vol.%, N_2 70vol.%로 하여, 실리카 용기(71)의 제조를 행하였다.
- [0170] (실시예 9)
- [0171] 실시예 2와 동일하게, 단, 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 H_2 15vol.%, N_2 85vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0172] (실시예 10)
- [0173] 실시예 2와 동일하게, 단, 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 He 15vol.%, N_2 85vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0174] (비교예 1)
- [0175] 기체형성용 원료분말, 내층형성용 원료분말로서, 각각, 입경 50~500 μ m, 순도 99.999wt.%의 고순도 석영분말, 입경 50~300 μ m, 순도 99.9999wt.%의 크리스토팔라이트 분말을 준비하였다. 기체 및 내층의 가성형체를 특별히 습도 조정을 행하지 않은 공기 중에서 형성, 감압 아크 방전 가열하여 용융함으로써 형성하였다.
- [0176] (비교예 2)
- [0177] 아래와 같이, 대략 종래법에 따라 실리카 용기(실리카 도가니)를 제작하였다.
- [0178] 기체형성용 원료분말, 내층형성용 원료분말로서, 각각, 입경 50~500 μ m, 순도 99.9999wt.%의 고순도석영분말, 입경 50~300 μ m, 순도 99.9999wt.%의 크리스토팔라이트 분말을 준비하였다. 기체는 특별히 습도 조정을 행하지 않은 공기 중에서 상압 아크 방전 가열하여 형성하고, 내층은 동일한 공기 중에서 원료분말을 형틀 상부로부터 산포하면서 상압 아크 방전 가열하여 용융함으로써 형성하였다.

- [0179] (비교예 3)
- [0180] 비교예 1과 동일하게, 단, 내층형성용 원료분말에 Ba을 3000wt.ppm으로 고농도 도핑을 행해, 실리카 용기의 제조를 행하였다.
- [0181] (비교예 4)
- [0182] 비교예 2와 동일하게, 단, 기체형성용 원료분말을 순도 99.99wt.%의 저순도품으로 하고, 내층형성용 원료분말을 고순도 합성 크리스토팔라이트 분말에 Ba 100wt.ppm 도핑한 것을 사용하여 실리카 용기의 제조를 행하였다.
- [0183] (비교예 5)
- [0184] 실시예 2와 동일하게, 단, 기체 및 내층의 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 H₂ 5vol.%, N₂ 95vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0185] (비교예 6)
- [0186] 실시예 2와 동일하게, 단, 기체 및 내층의 양 가성형체의 감압 아크 방전 가열시의 분위기를 He 5vol.%, N₂ 95vol.%로 하여, 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0187] [실시예 및 비교예에 있어서의 평가 방법]
- [0188] 각 실시예 및 비교예에서 사용한 원료분말 및 분위기 가스, 그리고 제조된 실리카 용기의 물성, 특성 평가를 아래와 같이 행하였다.
- [0189] 각 원료분말의 입경 측정 방법:
- [0190] 광학현미경 또는 전자현미경으로 각 원료분말의 2차원적 형상 관찰 및 면적 측정을 행하였다. 이어서, 입자의 형상을 진원(眞圓)이라 가정하고, 그 면적값으로부터 직경을 계산하여 구하였다. 이 수법을 통계적으로 반복 실시하여, 입경 범위의 값으로 하였다(이 범위 내에 99wt.% 이상의 원료분말이 포함된다).
- [0191] 노점 온도 측정:
- [0192] 노점 온도계로 측정하였다.
- [0193] 한편, 각 실시예에 대해서는, 상기와 같이, 혼합가스 공급관(420)에 설치한 노점 온도계(440)에 의해 측정을 행하였다.
- [0194] 불순물 금속원소 농도 분석:
- [0195] 불순물 금속원소 농도가 비교적 낮은(유리가 고순도인) 경우에는, 플라즈마발광 분석법(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 또는 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)으로 실시하고, 불순물 금속원소 농도가 비교적 높은(유리가 저순도인) 경우에는, 원자 흡광 광도법(AAS, Atomic Absorption Spectroscopy)으로 실시하였다.
- [0196] 층 두께의 측정:
- [0197] 실리카 용기의 측벽의 전체 높이의 절반부분(높이 200mm의 부분)에서의 용기 단면을 스케일로 측정함으로써, 기체 및 내층의 두께를 결정하였다.
- [0198] OH기 농도 측정:
- [0199] 기체 및 내층의 투명부분으로부터 샘플을 절단, 연마한 후, 각각에 대하여 적외선 흡수 분광 광도법으로 행하였

다. OH기 농도로의 환산은, 아래 문헌을 따른다.

[0200] Dodd,D.M. and Fraser ,D.B.(1966) "Optical determination of OH in fused silica." Journal of Applied Physics, vol.37, P.3911.

[0201] 수증기 가스 방출량 측정:

[0202] 입경 100 μ m~1mm로 조정된 입상 실리카 유리 샘플로부터의, 진공 하 1000℃에서의 가스 방출량을 질량 분석장치에 의해 측정하였다. 상세하게는, 아래 문헌을 따른다. 물분자 H₂O는 전량 방출한 것으로 하여, 단위중량당 방출 분자수(물분자/유리g)로 표현하였다.

[0203] Nasu,S.et al.(1990) "Gas release of various kinds of vitreous silica", Journal of Illuminating Engineering Institute of Japan, vol.74, No.9, pp.595-600.

[0204] 광투과율 측정:

[0205] 내층으로부터, 치수 5mm × 5mm × 두께 11mm 정도의 유리 샘플을 추출하고, 양단면을 두께 10mm 평행 광학 연마 마감(면 정밀도 1/20 λ , 파장 633nm)하였다. 그 후, 수은램프를 광원으로 하는 가시광 투과율계에 의해, 그 유리 샘플의 600nm에서의 직선 투과율(입사광을 100%로 하여, 샘플의 표면의 반사와 샘플 내부의 이면반사 및 샘플 자체의 흡수를 뺀 값으로, Optical transmission이라 불림)을 측정하였다. 이론 투과율은 최대 93.2%이다.

[0206] 입사광은, 유리 샘플 중의 미세 기포나 미립자, 클러스터등에 의해 산란되기 때문에, 광투과율 값은, 실리카 유리 중에 각종 용존원소가 무기포이면서 균일하게 용해되어 있다는 판정에 유효하다.

[0207] 실리콘 단결정 연속 인상(멀티 인상) 평가:

[0208] 제조된 실리카 용기 안에 순도 99.999999wt.%의 금속 폴리실리콘을 투입하고, 승온을 행해 실리콘 용액으로 한 후, 실리콘 단결정의 인상을 3회 반복 실시하여(멀티 인상), 단결정 육성의 성공률로서 평가하였다. 인상 조건은, CZ장치 내를 10³Pa 압력의 아르곤(Ar)가스 100% 분위기에서, 인상속도 1mm/분, 회전 수 10rpm, 실리콘 단결정 치수를 직경 150mm, 길이 150mm로 하였다. 또한, 1배치(batch)의 작업시간은 약 12시간으로 하였다. 단결정 육성을 3회 반복한 성공률의 평가 분류는 다음과 같이 하였다.

[0209] 3회 성공 ○(양호)

[0210] 2회 성공 △(다소 불량)

[0211] 1회 이하 ×(불량)

[0212] 보이드와 핀홀의 평가:

[0213] 상기한 실리콘 단결정 멀티 인상에 있어서, 각 실리콘 단결정 멀티 인상 후의 2개체의 실리콘 단결정의 임의의 부위로부터, 직경 150mm, 두께 200 μ m의 양면 연마 마감한 실리콘 웨이퍼 각 10장을 제작하였다. 이어서, 각각의 실리콘 웨이퍼의 양면에 존재하는 보이드와 핀홀의 갯수를 측정하고, 통계적으로 수치 처리하여 단위면적(m²) 당 평균 보이드 및 핀홀 수를 구하였다.

[0214] 평균 보이드 및 핀홀 수가 1개/m² 미만 ○(양호)

[0215] 평균 보이드 및 핀홀 수가 1~2개/m² △(다소 불량)

[0216] 평균 보이드 및 핀홀 수가 3개/m² 이상 ×(불량)

[0217] 실리카 용기의 내에칭성의 평가:

- [0218] 실리콘 단결정 3회 멀티 인상 후의 실리카 용기의, 최초의 실리콘 용융면보다 하위 부분의 실리카 용기 측벽으로부터, 내벽면의 치수가 100mm × 100mm가 되도록, 두께 방향의 전체 두께를 가진 채로 샘플을 추출하였다. 이어서, 내층의 내벽부의 에칭량을, 샘플 단면을 스케일로 측정하여 구하였다.
- [0219] 내층의 에칭된 두께가 3mm 미만 ○(양호)
- [0220] 내층의 에칭된 두께가 3mm~5mm 미만 △(다소 불량)
- [0221] 내층의 에칭된 두께가 5mm 이상 ×(불량)
- [0222] 용기 측벽의 투명 실리카 유리층 내의 기포의 팽창성 평가:
- [0223] 실리콘 단결정 3회 멀티 인상 후의 실리카 용기의, 최초의 실리콘 용융면보다 하위 부분의 실리카 용기 측벽으로부터, 내벽면의 치수가 100mm × 100mm가 되도록, 두께 방향의 전체 두께를 가진 채로 샘플을 추출하였다. 이어서, 내층 내의 기포를, 실체현미경으로 관찰함으로써, 기포의 팽창성을 상대적으로 평가하였다. 종래의 수준은 비교예 2를 기준으로 하였다.
- [0224] 기포의 팽창이 거의 관찰되지 않음 ○(양호)
- [0225] 기포의 팽창이 다소 관찰됨 △(다소 불량)
- [0226] 기포의 팽창이 종래 수준으로 관찰됨 ×(불량)
- [0227] 실리카 용기의 제조비용(상대적) 평가:
- [0228] 실리카 용기의 제조비용을 평가하였다. 특히, 실리카 원료비, 용융 에너지비 등의 합계값을 상대적으로 평가하였다. 종래의 제조 비용은 비교예 2를 기준으로 하였다.
- [0229] 비용이 낮음 ○(종래의 제조 비용의 50% 미만)
- [0230] 비용이 중간 정도 △(종래의 제조 비용의 50~100% 미만)
- [0231] 비용이 높음 ×(종래의 제조 비용을 100%로 함)
- [0232] 실시예 1~10, 비교예 1~6에서 제조한 각각의 실리카 용기의 제조 조건과, 측정한 물성값, 평가 결과를 정리하여, 아래의 표 1~8에 나타낸다.

표 1

실시번호	실시예 1	실시예 2
기체용 원료분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %
내층용 원료 분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt. ppm)	Ba 110
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간
각 층의 가성형·가열 순서	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열
기체의 가성형	형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형	형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
기체의 용융소결 방법	감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %

내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
내층의 용융 분위기		H ₂ 30vol.%, He 70vol.%	H ₂ 30vol.%, He 70vol.%
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt.ppm)	30	30
	알칼리금속원소 농도(wt.ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)		91.9	91.9
내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt.ppm)	20	20
	Al 농도(wt.ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt.ppm)	Ba 100	Ba 180
	알칼리금속원소 농도(wt.ppb)	Li 1, Na 3, K 1	Li 1, Na 4, K 1
	물분자 방출량(분자/g)	<1×10 ¹⁷	<1×10 ¹⁷
파장 600nm의 광투과율(%)		92.9	92.8
평가	단결정 멀티 인상	△	○
	단결정의 보이드와 핀홀	○	○
	용기의 내에칭성	△	○
	용기의 기포팽창성	○	○
	용기의 제조비용	△	△

표 2

실시번호		실시에 3	실시에 4
기체용 원료분말		천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
내층용 원료분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt.ppm)	Ba 400	Ba 800
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간
각 층의 가성형·가열 순서		기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		H ₂ 30vol.%, He 70vol.%	H ₂ 30vol.%, He 70vol.%
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
내층의 용융 분위기		H ₂ 30vol.%, He 70vol.%	H ₂ 30vol.%, He 70vol.%
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt.ppm)	20	35
	알칼리금속원소 농도(wt.ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)		91.9	91.8

[0234]

내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt. ppm)	15	25
	Al 농도(wt. ppm)	30	80
	알칼리토류금속원소 농도(wt. ppm)	Ba 370	Ba 740
	알칼리금속원소 농도(wt. ppb)	Li 1, Na 2, K 1	Li 1, Na 3, K 2
	물분자 방출량(분자/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
	과장 600nm의 광투과율(%)	92.5	91.8
평가	단결정 멀티 인상	○	○
	단결정의 보이드와 핀홀	○	△
	용기의 내에칭성	○	○
	용기의 기포팽창성	○	○
	용기의 제조비용	△	△

표 3

실시번호		실시에 5	실시에 6
기체용 원료분말		천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %
내층용 원료분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200℃, 50시간	공기중, 200℃, 50시간
	각 층의 가성형·가열 순서	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		H ₂ 100vol. %	H ₂ 50vol. %, N ₂ 50vol. %
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
내층의 용융 분위기		H ₂ 100vol. %	H ₂ 50vol. %, N ₂ 50vol. %
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt. ppm)	10	15
	알칼리금속원소 농도(wt. ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
	내주부분에서의 과장 600nm의 광투과율(%)	92.0	91.8
내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt. ppm)	5	10
	Al 농도(wt. ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	알칼리금속원소 농도(wt. ppb)	Li 1, Na 2, K 1	Li 1, Na 4, K 2
	물분자 방출량(분자/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
	과장 600nm의 광투과율(%)	93.1	92.0
평가	단결정 멀티 인상	○	○
	단결정의 보이드와 핀홀	○	○
	용기의 내에칭성	○	○
	용기의 기포팽창성	○	△
	용기의 제조비용	△	△

[0235]

표 4

[0236]

실시번호	실시예 7	실시예 8	
기체용 원료분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	
내층용 원료분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt. ppm)	Ba 200	
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간	
각 층의 가성형·가열 순서	기체의 가성형 및 용융소결 후, 내층용 원료분말을 산포하고 가열	기체의 가성형 및 용융소결 후, 내층용 원료분말을 산포하고 가열	
기체의 가성형	형틀내 회전성형	형틀내 회전성형	
내층의 가성형	없음	없음	
기체의 용융소결 방법	감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열	
기체의 용융소결 분위기	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, N ₂ 70vol. %	
내층의 용융 방법	원료분말 산포 상압 아크방전가열	원료분말 산포 상압 아크방전가열	
내층의 용융 분위기	H ₂ 50vol.%, He 50vol. %	H ₂ 50vol.%, He 50vol. %	
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt. ppm)	13	15
	알칼리금속원소 농도(wt. ppm)	Li 1, Na 3, K 2	Li 1, Na 4, K 1
	내주부분에서의 파장 600nm 의 광투과율(%)	92.0	92.0
내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt. ppm)	10	10
	Al 농도(wt. ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	알칼리금속원소 농도(wt. ppb)	Li <1, Na <1, K <1	Li <1, Na <1, K <1
	물분자 방출량(분자/g)	<1 \times 10 ¹⁷	<1 \times 10 ¹⁷
	파장 600nm의 광투과율(%)	92.8	91.9
평가	단결정 멀티 인상	○	○
	단결정의 보이드와 핀홀	○	○
	용기의 내에칭성	○	○
	용기의 기포팽창성	○	△
	용기의 제조비용	△	△

표 5

[0237]

실시번호	실시예 9	실시예 10
기체용 원료분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt. %

내층용 원료분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200℃, 50시간	공기중, 200℃, 50시간
각 층의 가성형·가열 순서		기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		H ₂ 15vol.%, N ₂ 85vol.%	He 15vol.%, N ₂ 85vol.%
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
내층의 용융 분위기		H ₂ 15vol.%, N ₂ 85vol.%	He 15vol.%, N ₂ 85vol.%
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt. ppm)	20	30
	알칼리금속원소 농도(wt. ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)		91.9	91.9
내층의 물	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt. ppm)	5	10
	Al 농도(wt. ppm)	10	10
	알칼리토류금속원소 농도(wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	알칼리금속원소 농도(wt. ppb)	Li 1, Na 2, K 1	Li 1, Na 4, K 2
	물분자 방출량(분자/g)	<1×10 ¹⁷	<1×10 ¹⁷
파장 600nm의 광투과율(%)		92.0	91.8
평가	단결정 멀티 인상	○	△
	단결정의 보이드와 핀홀	○	○
	용기의 내에칭성	○	○
	용기의 기포팽창성	○	△
	용기의 제조비용	△	△

표 6

실시번호	비교예 1	비교예 2
기체용 원료분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
내층용 원료분말	원료 모재분말	합성 크리스토팔라이트분말 입경 50~300 μ m 순도 99.999wt.%
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt. ppm)	없음
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	없음
각 층의 가성형·가열 순서		기체의 가성형 및 용융소결 후, 내층용 원료분말을 산포하고 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형

[0238]

내층의 가성형		형틀내 회전성형	없음
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		공기	공기
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	원료분말 산포 상압 아크방전가열
내층의 용융 분위기		공기	공기
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 백색불투명
	OH기 농도(wt.ppm)	80	130
	알칼리금속원소 농도(wt.ppm)	Li 1, Na 3, K 1	Li<0.1, Na<0.1, K<0.1
	내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)	91.9	75.2
내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt.ppm)	120	180
	Al 농도(wt.ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt.ppm)	Ba <1	Ba <1
	알칼리금속원소 농도(wt.ppb)	Li <1, Na <1, K <1	Li <1, Na <1, K <1
	물분자 방출량(분자/g)	1×10^{17}	3×10^{17}
	파장 600nm의 광투과율(%)	92.5	91.6
평가	단결정 멀티 인상	△	△
	단결정의 보이드와 핀홀	△	△
	용기의 내에칭성	×	×
	용기의 기포팽창성	△	×
	용기의 제조비용	△	×

표 7

실시번호		비교예 3	비교예 4
기체용 원료분말		천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.99wt.%
내층용 원료분말	원료 모재분말	합성 크리스토팔라이트분말 입경 50~300 μ m 순도 99.9999wt.%	합성 크리스토팔라이트분말 입경 50~300 μ m 순도 99.9999wt.%
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt.ppm)	Ba 3000	Ba 100
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 100시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간
각 층의 가성형·가열 순서		기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체의 가성형 및 용융소결 후, 내층용 원료분말을 산포하고 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형		형틀내 회전성형	없음
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		공기	공기
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	원료분말 산포 상압 아크방전가열
내층의 용융 분위기		공기	공기

[0239]

기체의 물	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 백색불투명
	OH기 농도(wt.ppm)	90	70
	알칼리금속원소 농도(wt.ppm)	Li 1, Na 2, K 1	Li 8, Na 56, K 10
내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)		90.1	73.7
내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	백색반투명	백색반투명
	OH기 농도(wt.ppm)	130	120
	Al 농도(wt.ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt.ppm)	Ba 2500	Ba 80
	알칼리금속원소 농도(wt.ppb)	Li <1, Na <1, K <1	Li <1, Na <1, K <1
	물분자 방출량(분자/g)	1×10^{17}	3×10^{17}
	파장 600nm의 광투과율(%)	87.4	89.8
평가	단결정 멀티 인상	×	×
	단결정의 보이드와 핀홀	×	×
	용기의 내에칭성	○	○
	용기의 기포팽창성	△	△
	용기의 제조비용	△	○

표 8

실시번호		비교예 5	비교예 6
기체용 원료분말		천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
내층용 원료분말	원료 모재분말	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%	천연석영분말 입경 50~500 μ m 순도 99.999wt.%
	알칼리토류금속원소 도핑농도(wt.ppm)	Ba 200	Ba 200
	가열건조처리 분위기, 온도, 시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간	공기중, 200 $^{\circ}$ C, 50시간
각 층의 가성형·가열 순서		기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열	기체 및 내층을 가성형 후, 동시에 가열
기체의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
내층의 가성형		형틀내 회전성형	형틀내 회전성형
기체의 용융소결 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
기체의 용융소결 분위기		H ₂ 5vol.%, N ₂ 95vol.%	He 5vol.%, N ₂ 95vol.%
내층의 용융 방법		감압 아크방전 가열	감압 아크방전 가열
내층의 용융 분위기		H ₂ 5vol.%, N ₂ 95vol.%	He 5vol.%, N ₂ 95vol.%
기체의 물성	외경, 높이, 두께(mm)	외경 450, 높이 400, 두께 10	외경 450, 높이 400, 두께 10
	색조	외측 백색불투명, 내측 투명	외측 백색불투명, 내측 투명
	OH기 농도(wt.ppm)	50	60
	알칼리금속원소 농도(wt.ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
내주부분에서의 파장 600nm의 광투과율(%)		91.6	91.6

[0240]

내층의 물성	두께(mm)	5	5
	색조	무색투명	무색투명
	OH기 농도(wt. ppm)	30	40
	Al 농도(wt. ppm)	3	3
	알칼리토류금속원소 농도(wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	알칼리금속원소 농도(wt. ppb)	Li 1, Na 2, K 1	Li 1, Na 4, K 2
	물분자 방출량(분자/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
	과장 600nm의 광투과율(%)	91.6	91.5
평가	단결정 멀티 인상	△	△
	단결정의 보이드와 핀홀	△	×
	용기의 내에칭성	△	△
	용기의 기포팽창성	×	△
	용기의 제조비용	△	△

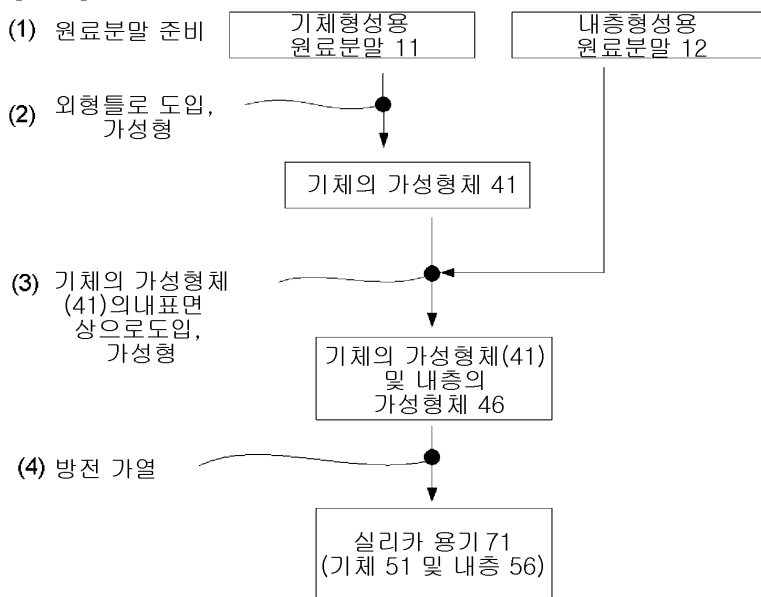
[0241] 표 1~8로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 의한 실리카 용기의 제조 방법을 따른 실시예 1~10에서는, 저비용, 고 생산성으로 제조된 실리카 용기임에도 불구하고, 단결정 인상에 있어서 비교예 1, 2의 종래의 실리카 용기와 손색 없는 결과를 낼 수 있는 실리카 용기를 제조할 수 있었다. 또한, 종래의 비교예 2의 실리카 용기와 비교할 때 내실리콘 용액 에칭성을 대폭 향상시킬 수 있다.

[0242] 또한, 실시예 1~10에서는, 비교예 1~6에 비교하여, 실리카 용기를 사용하여 제조되는 실리콘 단결정 중에 보이드나 핀홀 등의 결함이 발생하기 어려운 것이 되었다.

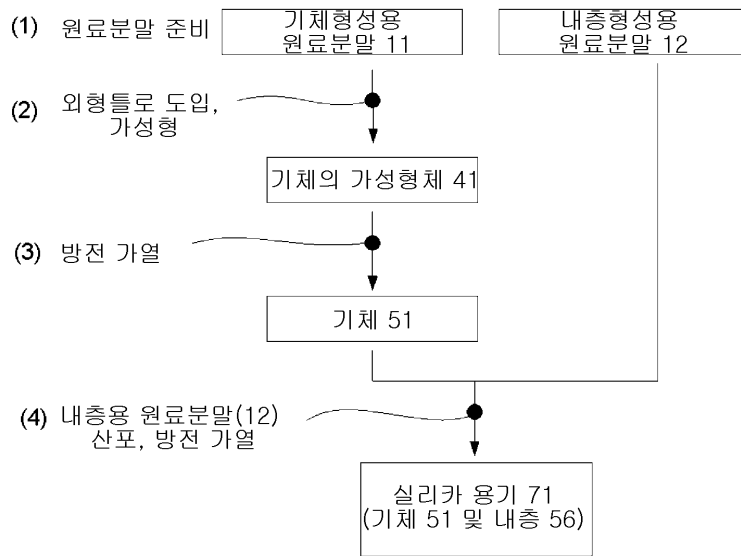
[0243] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 단순한 예시일 뿐으로, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 가지며, 동일한 작용 효과를 나타내는 것이 라면 어떠한 것이어도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

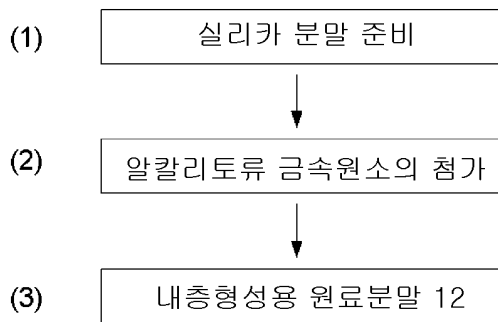
도면1



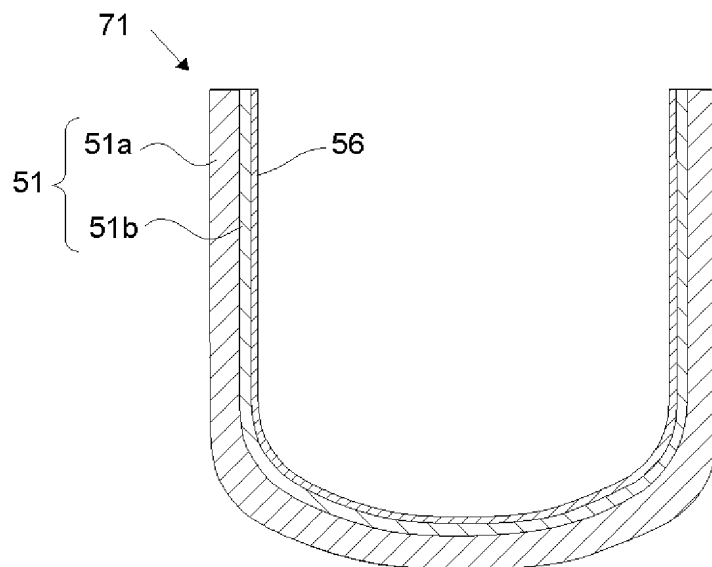
도면2



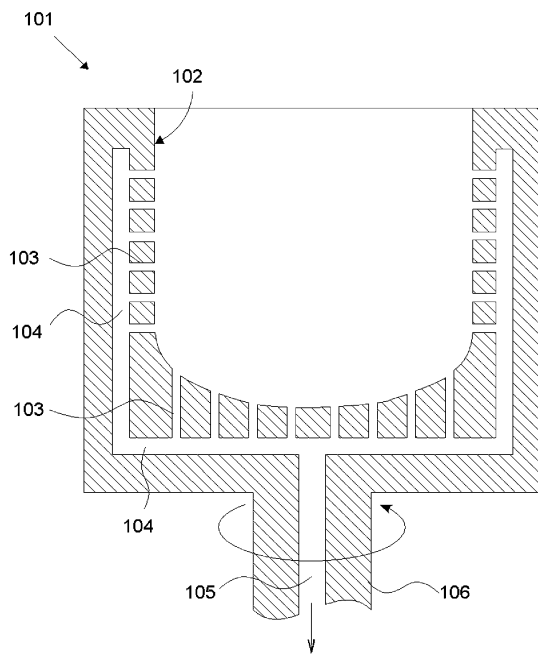
도면3



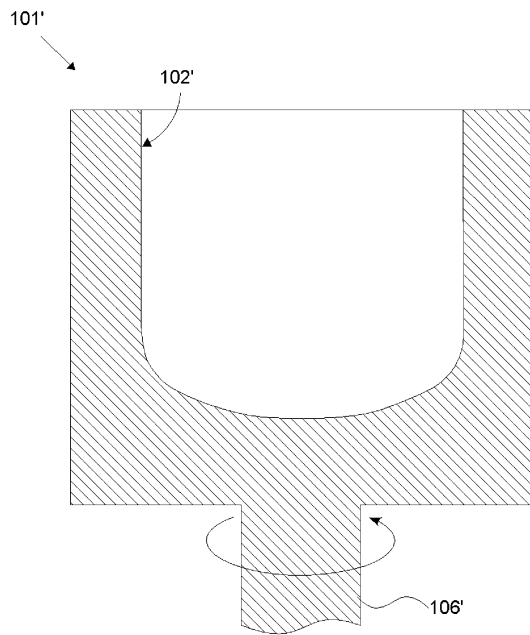
도면4



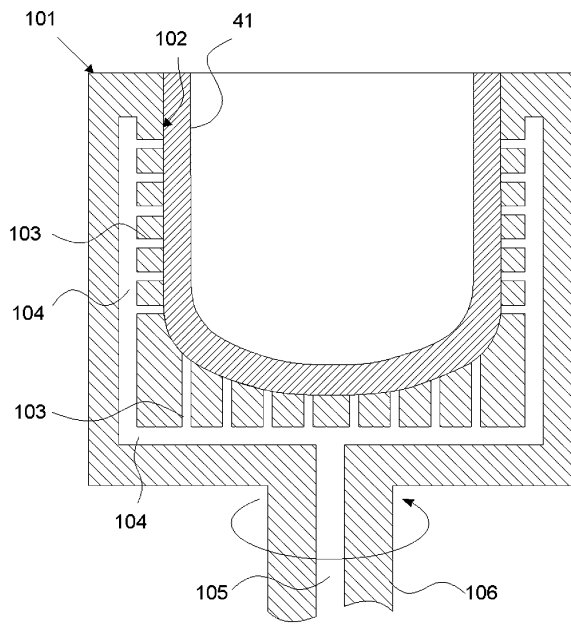
도면5



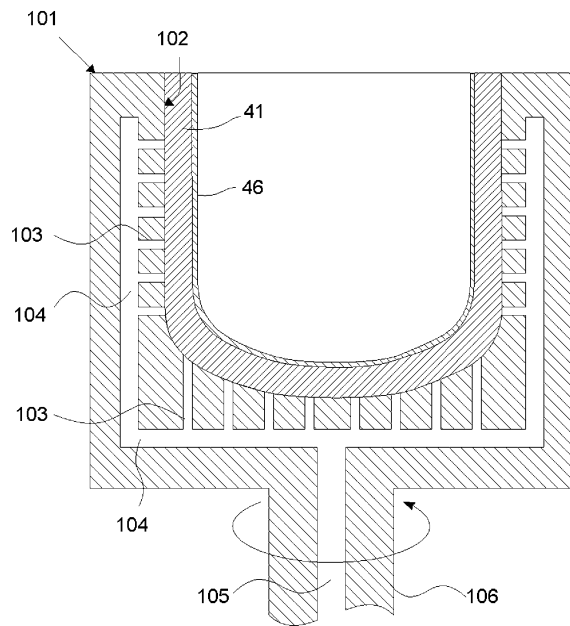
도면6



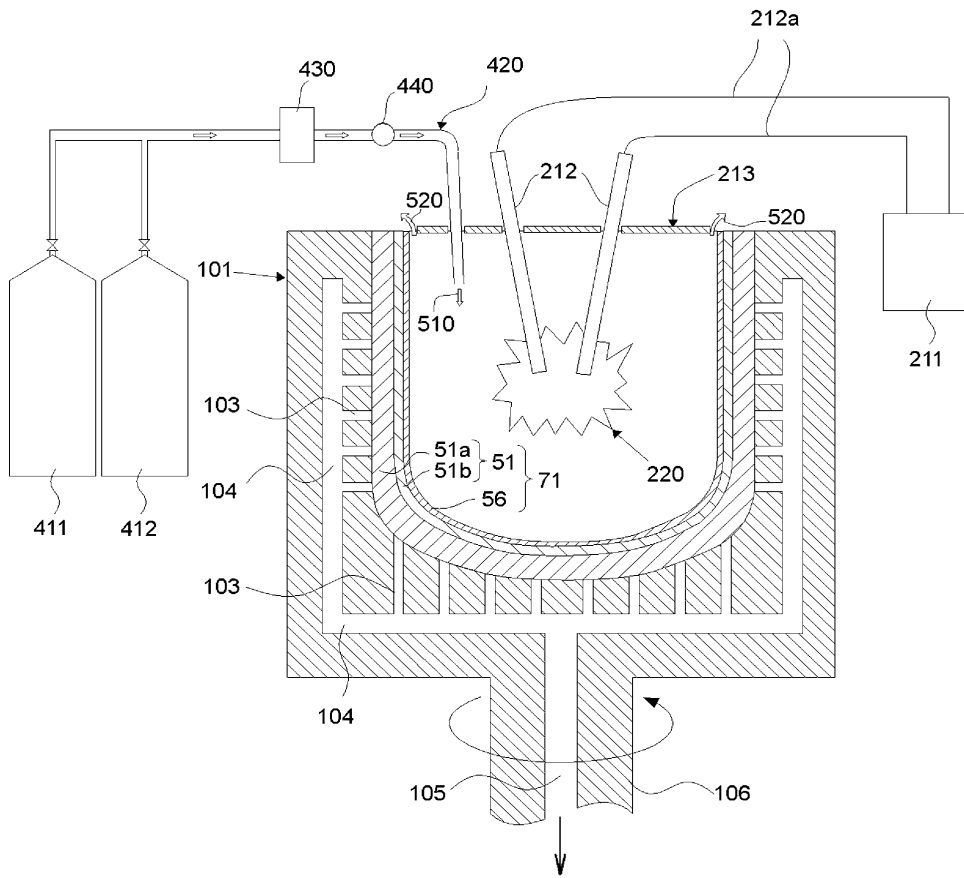
도면7



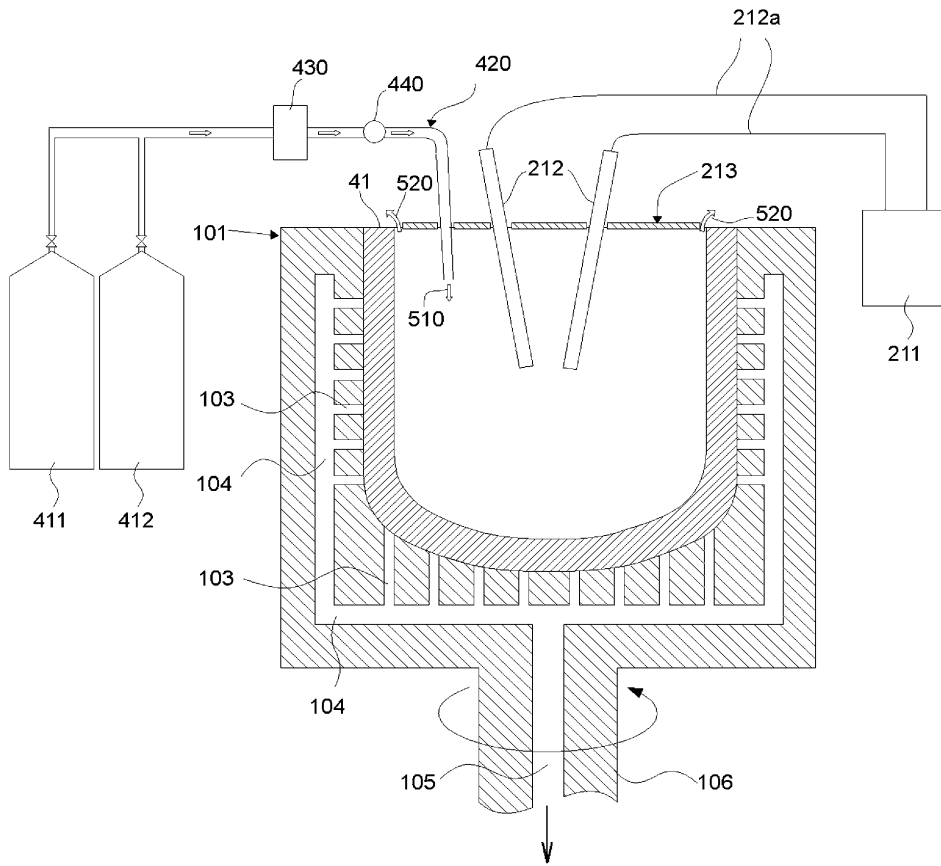
도면8



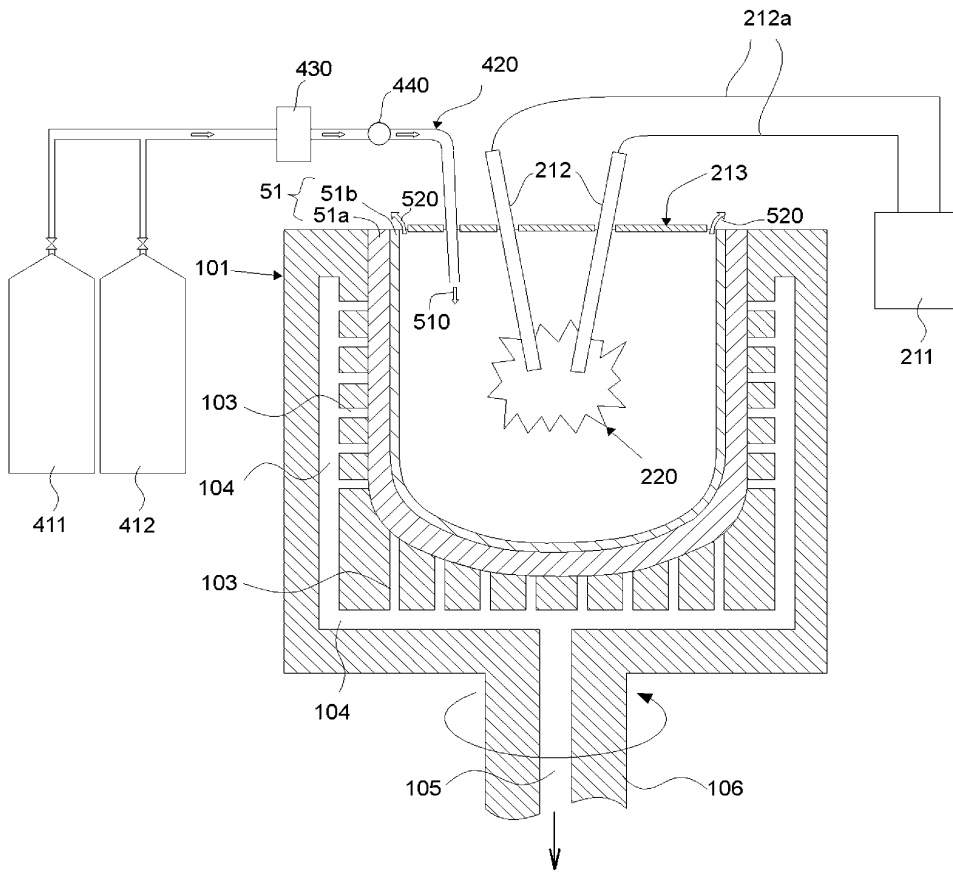
도면9



도면10



도면11



도면12

