

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-24137

(P2010-24137A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 3 B 20/00 (2006.01)	C O 3 B 20/00 H	4 G O 1 4
C 3 O B 15/10 (2006.01)	C 3 O B 15/10	4 G O 7 7

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2009-168671 (P2009-168671) (22) 出願日 平成21年7月17日 (2009.7.17) (31) 優先権主張番号 10 2008 033 946.6 (32) 優先日 平成20年7月19日 (2008.7.19) (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)	(71) 出願人 503342524 ヘレウス クワルツグラス ゲーエムベー ハー ウント コンパニー カーゲー ドイツ連邦共和国、 63450 ハナウ 、 クアルツストラッセ 8 (71) 出願人 000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 2 番 2 号 (74) 代理人 100074734 弁理士 中里 浩一 (74) 代理人 100086265 弁理士 川崎 仁 (74) 代理人 100076451 弁理士 三嶋 景治
--	--

最終頁に続く

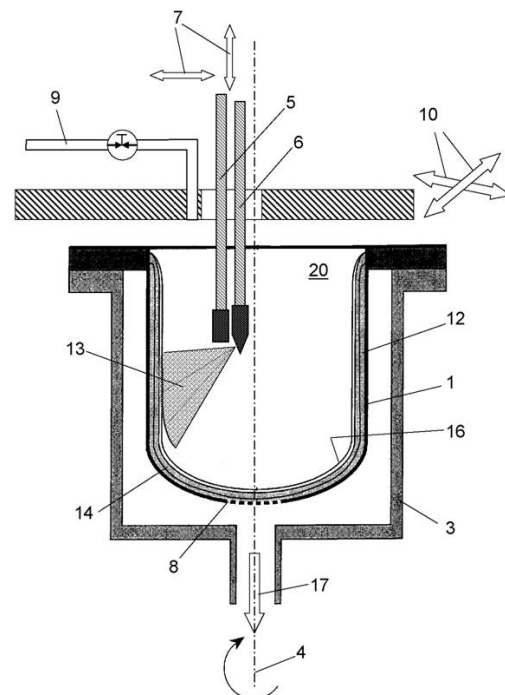
(54) 【発明の名称】 窒素ドーピングした石英ガラスルツボおよびそのようなルツボの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熔融成型型の内側に、 SiO_2 粒子から成る多孔性の SiO_2 粒化物層が形成され、内部に化学的に結合された窒素を含有する石英ガラスから成る安定化層へとガラス化され、その際 SiO_2 粒子は、このガラス化前またはガラス化中に、窒素を含有する反応ガスを使用して窒化される、少なくとも一部が窒素ドーピングした石英ガラスから成るルツボ内壁を有する石英ガラスルツボの製造方法から出発する。

【解決手段】 このことから出発して、石英ガラスルツボの内壁内に、出来る限り高い割合の化学的に結合された窒素での窒素ドーピングが達成可能な方法を提供するために、本発明によって、窒素含有反応ガスとして酸化窒素が使用されることが提案される。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

窒素含有反応ガスとして酸化窒素が使用されることを特徴とする、熔融成形型（1）の内側に、 SiO_2 粒子から成る多孔性の SiO_2 粒化物層（12；14；16）が形成され、内部に化学的に結合された窒素を含有する石英ガラスから成る安定化層（14）へとガラス化され、その際 SiO_2 粒子は、このガラス化前またはガラス化中に、窒素を含有する反応ガスを使用して窒化される、窒素ドーブした石英ガラスを含むルツボ内壁を有する石英ガラスルツボの製造方法。

【請求項 2】

窒素含有反応ガスとして一酸化二窒素が使用されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

窒化前に少なくとも $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、好ましくは少なくとも $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の酸素欠乏欠陥濃度を有する SiO_2 粒子が使用されることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

酸素欠乏欠陥が、還元作用雰囲気中、 500°C を超える温度で SiO_2 粒子を熱処理することによって調整されることを特徴とする、請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

$30 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径（ D_{50} 値）を有する SiO_2 粒子が使用されることを特徴とする、請求項 1 ないし 4 のいずれか一項記載の方法。

20

【請求項 6】

多孔性 SiO_2 層の形成前に窒化される SiO_2 粒子が使用されることを特徴とする、請求項 1 ないし 5 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 7】

窒化が、 $1, 100^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $650 \sim 1, 000^\circ\text{C}$ の温度範囲の処理温度で行われることを特徴とする、請求項 1 ないし 6 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 8】

窒化中の雰囲気中の酸化窒素含有量が、 $2 \sim 50$ 体積%、好ましくは $5 \sim 20$ 体積%であることを特徴とする、請求項 1 ないし 7 のいずれか一項記載の方法。

30

【請求項 9】

窒化が、窒素を含有する反応ガスの過剰圧力下で行われることを特徴とする、請求項 6 ないし 8 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 10】

$1 \sim 30 \text{ mm}$ の範囲の厚み、好ましくは $2 \sim 15 \text{ mm}$ の範囲の厚みを有する安定化層（14）が形成されることを特徴とする、請求項 1 ないし 9 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 11】

安定化層（14）が、ルツボ内壁（1）の、規定通りの使用ではルツボに含まれる熔融物と接触しない領域に形成されることを特徴とする、請求項 1 ないし 10 のいずれか一項記載の方法。

40

【請求項 12】

安定化層（14）が、合成で製造された SiO_2 粒子と天然に存在する原料からの SiO_2 粒子から成る粒子混合物から作成されることを特徴とする、請求項 1 ないし 11 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 13】

窒素ドーブされた石英ガラスから成る安定化層（14）が設けられ、該安定化層は、ルツボ内壁の、規定通りの使用ではルツボ内に含まれる熔融物と接触しない領域に配置されることを特徴とする、少なくとも一部が、窒素ドーブされた石英ガラスから成るルツボ内壁を有する石英ガラスルツボ。

【請求項 14】

50

安定化層（１４）が、１～３０mmの範囲の厚み、好ましくは２～１５mmの範囲の厚みを有することを特徴とする、請求項１３記載の石英ガラスルツボ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、窒素ドーブした石英ガラスを含むルツボ内壁を有する石英ガラスルツボの製造方法に関するもので、熔融成形型の内側に、 SiO_2 粒子から成る多孔性の SiO_2 層が形成され、内部に化学的に結合された窒素を含有する石英ガラスから成る安定化層へとガラス化され、その際 SiO_2 粒子は、このガラス化前またはガラス化中に、窒素を含有する反応ガスを使用して窒化される。

10

【０００２】

さらに本発明は、少なくとも一部が窒素ドーブした石英ガラスから構成されるルツボ内壁を有する石英ガラスルツボに関するものである。

【背景技術】

【０００３】

石英ガラスルツボは、例えば太陽電池用シリコン（ソーラーシリコン）を熔融する際に鑄型として使用されるか、または所謂チョクラルスキー法にしたがって単結晶を引き上げる際に金属熔融物を受け入れるために使用される。シリコン結晶が益々大きくなる中で、またそれに伴うプロセス時間の延長において、石英ガラスルツボの熱安定性は重要な役割を演じる。石英ガラスの下方軟化点に関しては、文献で 1150°C の温度値が挙げられている。しかしながら必要とされるプロセス温度はしばしばこれより高いので、石英ガラスルツボが可塑変形してしまうおそれがある。ケイ素の融点は、例えば約 1420°C である。さらに石英ガラスルツボは、規定通りに使用される場合に、数時間に亘る高い腐食負荷をも受ける。

20

【０００４】

したがって以前から、石英ガラスルツボの熱および化学安定性の改良が着目されていて、そのための多くの措置が提案されてきた。特許文献１では、クリストバライトの形成下でルツボ内壁の表面近傍を晶出させることが推奨されていて、その融点は約 1720°C である。特許文献２は、熱噴射による耐火材製の表面層での表面の被膜を、および特許文献３は、酸化アルミニウムなどの粘性上昇ドーピング剤での石英ガラスの充填を教えている。

30

【０００５】

その内壁に薄い窒化ケイ素層を有する石英ガラスルツボも使用される。この層は、気相から Si_3N_4 を析出させるか、または窒化ケイ素粉末を懸濁液の形で塗布することによって作製される。そのようなルツボは、例えば特許文献４に記述されている。この窒化ケイ素層は、側壁領域では $0.15\sim 5\mu\text{m}$ の厚みであり、底領域ではそれよりいくらか薄くなっている。これは、特に太陽電池用シリコン（ソーラーシリコン）を熔融するための石英ガラスルツボにおいて防食性を改良するために設けられる。ただし融点が高いために被膜の Si_3N_4 フラグメントはもはやケイ素熔融物中に熔融せず、シリコン結晶中の欠陥を招くおそれがある。このことから、シリコン単結晶の高い転位の自由度が重要となる

40

【０００６】

冒頭に挙げた種類の石英ガラスルツボおよびその製造方法は、特許文献５から公知である。ルツボの耐熱性を改良するために、ここでは石英ガラスを窒素でドーブしている。石英ガラスルツボの製造は、泥漿鑄込み成形法によって行われる。その場合に SiO_2 スラリーが多孔性基本体に成形され、これが乾燥され、ガラス化の前に、 $850\sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲の温度でアンモニアを含有する雰囲気内で処理される。このようにして石英ガラス網目構造内の窒素の化学結合が達成され、この結合が、より高い耐熱性に結びつく。

【０００７】

石英ガラスの窒素充填を生成するためにアンモニアを使用する場合には、アンモニアが

50

分解する際同時に水素が形成され、これが熔融条件の制限および石英ガラスへのヒドロキシル基の顕著な挿入を招き、このことは、石英ガラスの粘性の低下と同時に現れる。

【0008】

石英ガラスの総窒素含有量は、物理的に溶解した窒素の割合と、石英ガラスの網目構造内に化学的にしっかり結合した窒素の割合から構成される。物理的に溶解しただけの窒素は、ドーブした石英ガラスルツボを加熱する際に、比較的低い温度で遊離して、気泡の形成およびそれによるルツボ内壁の腐食を招く。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】独国特許出願公告第10139648号明細書

【特許文献2】独国特許出願公開第10114698号明細書

【特許文献3】独国特許登録第19710672号明細書

【特許文献4】特開2002-226291号公報

【特許文献5】米国特許登録第6381986号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって本発明は、石英ガラスルツボの内壁に、出来る限り高い割合の、化学的に結合した窒素での窒素ドーブが達成可能な方法を提供するという課題に基づく。

【0011】

さらに本発明は、高い熱安定性および防食性を特徴とし、これを使用することで熔融物の侵害が回避される、窒素ドーブしたルツボ内壁を有する石英ガラスルツボを提供するという課題に基づく。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この方法に関して、この課題は、冒頭に挙げた属概念の方法から出発して本発明にしたがって、窒素含有反応ガスとして酸化窒素が使用されることによって解決される。

【0013】

窒素は、1つの酸化窒素または複数の酸化窒素を使用することによって、気相を介して SiO_2 粒子の石英ガラス内に取り込まれる。酸化窒素としては、例えば N_2O 、 NO および NO_2 が考慮される。酸化窒素濃度は、通常100%より明らかに低く、雰囲気その他の気体は、窒素、希ガスまたは酸素またはアンモニアなどである。酸化窒素の熱分解では、反応性窒素原子が生じ、これは低い温度 ($< 1,200^\circ\text{C}$) ですでに石英ガラス網目構造と $\text{Si}-\text{N}$ 、 $\text{Si}-\text{ON}$ 、 $\text{Si}-\text{NH}$ 結合を形成し、別の窒素化合物と反応する。この反応は、窒素の石英ガラス網目構造への強固な化学結合に結びつく。

【0014】

SiO_2 粒子は、石英ガラスルツボの製造プロセスにおいて多孔性の SiO_2 粒化物層を形成する。 SiO_2 粒子の石英ガラスの窒素充填は、この SiO_2 粒化物層のガラス化前および／またはガラス化の際に行われる。いずれにせよ窒素の化学結合は、粒化物層が完全にガラス化された後にも得られるので、中に化学的に結合された窒素を含む石英ガラスから構成される安定化層が作成される。

【0015】

この安定化層は、ルツボ内壁の全厚みに広がるか、またはその一部上にのみ広がる。これは、側面領域、底領域および側面領域と底領域との間の移行領域または特別に負荷がかかる領域のみなどルツボの全領域内に設けられる。

【0016】

SiO_2 粒子の窒素での充填（ドーブ）は、その製造の際に直接および／または製造後に行う。（補充で）後から追加した充填の場合には、 SiO_2 粒子は緩い積層で、または機械的または熱的にわずかに予備圧縮された粒化物層として存在する。

【0017】

安定化層の、本発明による窒素ドープ方式は、1～150重量ppmの範囲の化学的に結合された高い割合の窒素を結果として生じ、これは石英ガラスの粘性の上昇を引き起こし、それによって石英ガラスルツボのより高い耐熱性およびより長い耐用期間に寄与する。

【0018】

ppb範囲の窒素含有量の場合には、窒素のプラスの効果はほとんど表面化せず、60重量ppmを超える窒素含有量では気泡形成の傾向が生じ、これは150重量ppmを超える場合に特に顕著になる。

【0019】

これに関して顧慮すると、石英ガラスの窒素含有量が10～100重量ppmの範囲にあり、好ましくは少なくとも30重量ppmである場合が特に有利であることが判明した。

【0020】

窒素含有量の測定は、「高温キャリアガス抽出」としてよく知られているガス分析法を用いて行う。その場合に、グラフアイトルツボ内の正確に秤量された試料を非常に高温に加熱し、その際遊離した窒素ガスを、測定セルの熱伝導率に基づいて検出する。窒素に関しては、この方法の可検出性限界は1重量ppm未満である。

【0021】

窒素含有反応ガスとしては、一酸化二窒素が特に適していることが判明した。

【0022】

一酸化二窒素(N_2O ; 笑気)は、少量では健康に関してほとんど問題ない。これは、約650℃の温度で分解し、その際反応性窒素を遊離し、これが石英ガラスの網目構造と反応することができる。

【0023】

特に好ましいプロセス変態では、窒化前に少なくとも $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ の酸素欠乏欠陥濃度を有する SiO_2 粒子が使用される。

【0024】

石英ガラスの網目構造は、多数の欠陥を有することができる。そのような欠陥の1つのグループは、網目構造の酸素位置が塞がっていない酸素欠乏欠陥である。それに関してよく知られた例は、直接 $-Si-Si-$ 結合(163nmおよび243nm)および二配位のみのケイ素原子(247nm)であり、その場合にそれぞれ欠陥位置の吸収波長が括弧内に挙げられている。酸化窒素の分解に基づいて形成されるような反応性窒素原子は、石英ガラス-網目構造の存在する欠陥位置および特に酸素欠乏欠陥と非常に容易に反応し得ることが示された。酸素欠乏欠陥の場合には、空位の酸素位置が窒素によって占められるので、安定した $Si-N$ 結合が形成される。このようにして、石英ガラスの、化学的に結合された窒素での非常に高い充填が成功する。

【0025】

石英ガラス中の酸素欠乏欠陥濃度は、透過損失によって間接的に算出される。その際透過損失は、210nmの波長で特徴的な吸収を示す、それぞれ2つの所謂 E' -センターにおける、レーザ照射下での酸素欠陥位置の分裂に基づく。

【0026】

合成石英ガラス製の SiO_2 粒子では、酸素欠乏欠陥は SiO_2 粒子製造の際にすでに生成される。代替またはこれに補充して、還元作用雰囲気下で、500℃を超える温度で SiO_2 粒子を熱処理することによって、酸素欠乏欠陥を調節することも実証された。

【0027】

さらに、30～300 μm の範囲の平均粒径(D_{50} 値)を有する SiO_2 粒子が使用される場合が有利であることが判明した。

【0028】

その場合に、欠陥位置の追加の生成に関しても、拡散プロセスに基づく窒素での SiO

10

20

30

40

50

SiO_2 粒子の充填に関しても、拡散経路が短いために有利な比較的微細な粒化物が重要である。窒素での可能な限り高い充填に関しては、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 未満の平均粒径を有する SiO_2 粒子が特に適することが認められた。

【0029】

本発明の方法の特に好ましい変態では、 SiO_2 粒子は多孔性 SiO_2 層の形成前に窒化される。

【0030】

その場合に、 SiO_2 粒子から成る多孔性粒化物層が形成され、これは予め窒素で充填されている。この SiO_2 粒子の窒素充填は、酸化窒素を含有する雰囲気中、 SiO_2 ナノ粒子の凝集体から成る SiO_2 顆粒をガラス化する場合に特に充填が考慮される粒子製造の際に行われるか、または SiO_2 粒子の窒素充填は、酸化窒素を含有する雰囲気中、ガラス化粒子の緩い積層物内で行われる。その場合に SiO_2 粒子が大きいと、窒素での有意な充填はほとんど不可能であるので、 SiO_2 粒子が出来る限り微細な形（平均直径 $<100\text{ }\mu\text{m}$ ）で存在することが保証される。このプロセス方法の長所は、その使用前に SiO_2 粒子内で、決められた検査可能な窒素含有量が、ルツボ製造の境界条件を制限することなく調整可能であることにある。このことは、このプロセスの再現性を改良する。ルツボ製造中、特に多孔性 SiO_2 層のガラス化中に追加で窒化することによって、場合によっては起こり得る窒素の損失を相殺または回避できるか、若しくは SiO_2 粒子中の窒素濃度を上昇させることができる。

【0031】

それに関連して、窒化を $1, 100^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $650\sim 1,000^\circ\text{C}$ の温度範囲の処理温度で行う場合が有利であると判明した。

【0032】

SiO_2 粒子の窒化処理中の温度は、一方では酸化窒素の熱分解のための活性化エネルギーが供給され、他方では SiO_2 粒子の凝集または酸化窒素のさらなる拡散を阻止するガラス層の形成が回避されるように選択される。そのようにして、気体の処理試薬が SiO_2 粒子の集積物内に浸透すると同時に、石英ガラス網目構造と反応できることが保証される。このことは、ルツボ製造プロセスにおける、 SiO_2 粒子の集積物内ないし粒子から成形された多孔性粒化物層内での酸化窒素の均一な分散を招き、これは SiO_2 粒子の均一な窒素充填に寄与する。

【0033】

窒化中の雰囲気中の酸化窒素含有量が、 $2\sim 50$ 体積%、好ましくは $5\sim 20$ 体積%となる場合が有利であることが判明した。

【0034】

2 体積%未満の酸化窒素含有量の場合には、わずかな窒素充填およびわずかな粘性上昇効果が生じるだけであり、 50 体積%を超える酸化窒素含有量の場合には、窒素での過剰充填および続く高温プロセスにおける気泡形成という事態になるおそれがある。酸素欠陥位置の飽和が非常に重要で、高い窒素充填はそれほど重要でない場合には、窒化雰囲気中の明らかに低い酸化窒素含有量（例えば 0.5 重量 ppm）で十分である。

【0035】

比較的短時間で窒素充填することに関しては、窒素含有反応ガスの過剰圧力下で窒化を行う場合が好ましい。

【0036】

安定化層は、好ましくは $1\sim 30\text{ mm}$ の範囲の厚み、特に好ましくは $2\sim 15\text{ mm}$ の範囲の厚みで形成される。

【0037】

1 mm 未満の厚みは、石英ガラスルツボの熱安定性にほとんど効果がない。 30 mm を超える厚みの場合には、安定化層生成のための追加の費用に見合った熱安定性が獲得できない。

【0038】

さらに安定化層が、規定通りの使用では、ルツボ内に含まれる熔融物と接触しないルツボ内壁領域に形成される場合が適することが実証された。

【0039】

安定化層の窒素充填のために、石英ガラスルツボを規定通りに使用する際、安定化層が金属熔融物と接触する場合には、窒素が金属熔融物内に取り入れられることになる。それによって最終生成物中に欠陥が生じるおそれがある。このことを回避するために、このプロセス変態では安定化層を、石英ガラスルツボの使用の際に金属熔融物と接触しない中間層または外層として設けることが考慮される。

【0040】

さらに安定化層が、合成により作られた SiO_2 粒子と天然に存在する原料からの SiO_2 粒子から成る粒子混合物から作成される場合が有利であることが判明した。

10

【0041】

合成材料から成る SiO_2 粒子は、通常非常に微細であり、したがってそのような熔融法には無制限には使用できないか、または顆粒化などの再生後にのみ使用できる。他方では正にこの合成 SiO_2 粒子は、その大きさが小さいためでもあるが、比較的容易に網目構造の欠陥を備えることができる。したがって本発明のプロセス変態では安定化層を生成するために、通常天然にも存在する SiO_2 粒子が使用され、これは通常酸素欠陥を有さないかわずかに有するだけであり、この粒子は、その比較的高い欠陥濃度のために石英ガラスの、化学的に結合された窒素での高い充填を可能にする合成 SiO_2 粒子と混合される。その場合に合成により作られた SiO_2 粒子は、ガラス化または焼結の際に窒素で充填されるか、またはすでに予め窒素で充填しておくことができる。

20

【0042】

石英ガラスルツボに関しては、上述の課題は、冒頭に挙げられた種類のルツボから出発して、本発明にしたがって、窒素ドーブした石英ガラスから成る安定化層が設けられることによって解決され、この安定化層は、規定通りの使用では、ルツボ内に含まれる熔融物と接触しないルツボ内壁領域に配される。

【0043】

本発明による石英ガラスルツボは、窒素ドーブした石英ガラスから成る安定化層を特徴としていて、この安定化層は、ルツボ内壁内部に配されるか、またはルツボ内壁の外層を形成する。

30

【0044】

窒素ドーブは、石英ガラスの粘性の上昇を引き起こし、これは石英ガラスルツボのより高い耐熱性とより長い耐用期間に寄与する。安定化層は、石英ガラスルツボの規定通りの使用では、金属熔融物と接触しないので、安定化層から金属熔融物内への窒素の浸入が排除されることも特徴とする。

【0045】

安定化層は、好ましくは $1 \sim 30 \text{ mm}$ の範囲の厚み、特に好ましくは $2 \sim 15 \text{ mm}$ の範囲の厚みを有する。

【0046】

1 mm 未満の厚みは、石英ガラスルツボの熱安定性にほとんど効果がない。 30 mm を超える厚みの場合には、安定化層生成のための追加の費用に見合った熱安定性が獲得できない。

40

【実施例】

【0047】

本発明を以下に実施例および図に基づいて詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】石英ガラスルツボの内壁のガラス化のプロセス工程で本発明の方法を実施するための熔融装置を略図で示す。

【0049】

50

図 1 の熔融装置は、外向フランジと共に支持体 3 上に載置された、内径 75 cm の金属製熔融成形型 1 を含む。支持体 3 は、軸線 4 の周りを回転可能である。熔融成形型 1 の内部空間 20 内に、グラファイト製の陰極 5 および陽極 6（電極 5；6）が突き出ている、方向矢印 7 で示しているように、熔融成形型 1 内を全空間方向に移動可能である。

【0050】

熔融成形型 1 の開いている上側は、水冷金属板の形の耐熱防護板 2 によって覆われ、この金属板は、中央貫通穿孔を有し、この穿孔を通して電極 5，6 が熔融成形型 1 内に突出している。耐熱防護板 2 は、プロセスガス用のガス入口 9 を備える。このプロセスガスは、80 体積% He / 20 体積% O₂ または 60 体積% He / 40 体積% N₂O から成るガス混合物である。

10

【0051】

熔融成形型 1 と耐熱防護板 2 間に、50 mm 幅の換気間隙が設けられる（図 1 はこの寸法および装置のそれ以外の全ての寸法を縮尺通りではなく簡略に示す）。耐熱防護板 2 は、方向矢印 10 で示しているように、熔融成形型 1 上方の平面内を水平に移動可能である（x-および y-方向）。

【0052】

支持体 3 と熔融成形型 1 間の空間は、方向矢印 17 によって表されているように、真空装置を用いて排気することができる。熔融成形型 1 は、多数の出入口 8 を有し（図 1 にはこれらを底領域にのみ象徴的に示す）、この出入口を介して成形型 1 の外側の真空状態が内部を支配することができる。

20

【0053】

以下に、本発明による 28-インチ石英ガラスルツボの製造を、好ましい実施例に基づいて詳しく説明する。

【実施例 1】

【0054】

第 1 プロセス工程では、90 ~ 315 μm の範囲の粒径を有する、高温塩素化を用いて精製された天然のケイ砂から成る結晶性粒化物が、その長手軸 4 の周りを回転する熔融成形型 1 内に充填される。遠心力の作用のもとで、マスキングフレームを用いて熔融成形型 1 の内壁に、機械的に凝固させたケイ砂から成る、回転対称のルツボ形粒化物層 12 が形成される。この粒化物層 12 の平均膜厚は約 12 mm である。

30

【0055】

第 2 プロセス工程では、ケイ砂層 12 の内壁上に、合成により製造され予め窒素ドーピングした石英ガラス粉末から成る中間粒化物層 14 が、同じくマスキングフレームを使用して、熔融成形型 1 の持続回転のもとで形成される。この中間粒化物層 14 の平均膜厚は同じく約 12 mm である。中間粒化物層 14 のために使用された、合成により製造された、無定形の、球状 SiO₂ - 粒子から成る石英ガラス粉末は、80 ~ 120 μm の範囲の粒径を有し、その場合に平均粒径は約 100 μm である。

【0056】

石英ガラス粉末は、予め窒化方法で窒素が充填される。その場合に $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素欠陥位置濃度を有する出発粉末から出発して、この酸素欠陥位置濃度は、条件が制限されたガラス化によって製造が制限された粉末の石英ガラス内に含まれるものである。そのようにして予備侵害された石英ガラス粉末は、続いて 850 °C の温度で、20 % の N₂O と残りがヘリウムの雰囲気下で窒素充填される。その場合に N₂O が熱分解し、反応性窒素原子が形成され、これが酸素欠陥位置と反応して Si-N 結合が形成される。5 時間の処理時間後に 50 重量 ppm の化学的に結合された窒素の濃度が生じる。

40

【0057】

第 3 プロセス工程では、中間粒化物層 14 上に、同じくマスキングフレームを使用して、熔融成形型 1 の持続回転のもとで、「内層粒化物」から成る、平均厚みが 3 mm の別の SiO₂ - 粒化物層（16）が形成され、この層は窒素充填せず、可検出限界を下回る酸素欠陥位置を有し、それ以外は中間層形成のために使用された石英ガラス粉末に相当する

50

。

【0058】

さらなるプロセス工程では、粒化物層12, 14および16のガラス化が行われる。電極5; 6は、耐熱防護板2の中央開口部を通して内部空間20内に挿入され、電極5; 6間でアークされ、これは図1ではプラズマ区域13によって灰色で色づけされた領域によって表される。同時に熔融成形型1の外側が真空にされるが、多孔性 SiO_2 -粒化物層12, 14; 16のためにこの真空は熔融成形型1の内部空間20まで支配するので、このプロセス段階では十分に高い真空は達せられない。その場合に、一定および調整された $3001/\text{min}$ のヘリウム-酸素混合物($80\text{He}/20\text{O}_2$)のプロセスガス流が、ガス入口9を介して内部空間20に供給される。側壁領域の粒化物層12; 14; 16をガラス化するためには、耐熱防護板2並びに電極5; 6を(図1に示すように)横側の位置に移動させる。底領域の粒化物層12; 14, 16をガラス化するためには、耐熱防護板2を中央位置に移動させ、その場合に電極5; 6を同じく中央位置に移動させ、下方に降ろす。

10

【0059】

ガラス化の際に内側粒化物層16の内面上に迅速にシーリング層が形成され、これはルツボ内壁の非熔融部分を熔融成形型内部空間20内の雰囲気から分離する。さらにヘリウムと酸素から成るガス混合物が多孔性粒化物層12および14を通してポンプで排出されるので、約 200mbar (絶対)の負圧が生じる。その結果密で気泡が少なく、したがって透明な内側層が形成される。この透明内側層を覆う薄く不透明のシーリング層は、別のプロセス経過でプラズマ13の作用によって少なくとも一部除去され、必要な場合には製造プロセス終了時に砂吹き付けによって完全に取り除かれる。

20

【0060】

ガラス化された内側層の厚みが約 2.5mm に達するとすぐに、真空装置17の吸引出力は、粒化物層12; 14の非ガラス化領域の圧力が 900mbar (絶対圧力)に上昇するように、調速弁(図1には示していない)を介して下げられる。そのために必要なガスは、特に熔融成形型1の内部空間20から、粒化物層12; 14の非熔融領域を通して、成形型内壁の穿孔15を通り抜けて流れ出る。粒化物層12; 14の非熔融領域内のガス組成は、したがってこの領域も不透明な石英ガラスへと溶け合わされるまで、内部空間20内の雰囲気によって調整することができる。熔融物の先頭が熔融成形型1の内壁に到達する前に熔融工程は終了される。

30

【0061】

そのように製造された石英ガラスルツボの内側表面は、したがって合成 SiO_2 から成る、平滑でガラス状の気泡が少ない内側層により形成され、この層は、不透明な石英ガラスから成る外側層と強く接合している。この外側層のほぼ半分の厚みが、窒素ドープした石英ガラスにより形成され、一方内側層は窒素を含まない。この石英ガラスルツボは、高い熱安定性および長い耐用期間を特徴とする。

【実施例2】

【0062】

第1プロセス工程では、 $90\sim 315\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有する、高温塩素化を用いて精製された天然のケイ砂から成る結晶性粒化物が、その長手軸の周りを回転する熔融成形型内に充填される。遠心力の作用のもとで、マスキングフレームを用いて熔融成形型の内壁に、機械的に凝固させたケイ砂から成る、回転対称のルツボ形粒化物層が成形される。この粒化物層の平均膜厚は約 12mm である。

40

【0063】

第2プロセス工程では、ケイ砂層の内壁上に、合成により製造された石英ガラス粉末から成る内部粒化物層が、同じくマスキングフレームを使用して、熔融成形型の持続回転のもとで形成される。この内部粒化物層の平均膜厚は同じく約 12mm である。

【0064】

内部粒化物層のために使用された、合成により製造された、無定形の、球状 SiO_2 -

50

粒子から成る石英ガラス粉末は、 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲の粒径を有し、その場合に平均粒径は約 $100 \mu\text{m}$ である。この石英ガラス粉末は、 $2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の酸素欠陥位置の高濃度を有し、これは、制限された条件下で粉末をガラス化することによって作り出される。

【0065】

さらなるプロセス工程では、先に実施例1に基づいて説明されたように、粒化物層のガラス化が行われ、その場合に実施例1とは異なって、ガス入口を介して内部空間に、 300 l/min のヘリウム－酸化二窒素混合物（ $60 \text{ He} / 40 \text{ N}_2\text{O}$ ）の一定および調整されたプロセスガス流が供給される。その場合に N_2O が熱分解し、反応性窒素原子が形成され、これが石英ガラスおよびその場合に特に内部層の石英ガラス粉末の酸素欠陥位置と反応して Si-N 結合が形成される。上方から流れ込むガスによる、粒化物層内に存在する雰囲気ガスのガス交換は、粒化物層の外側を真空にすることによって促進される。

10

【0066】

ガラス化後には、透明内部層内の 40 重量 ppm の化学的に結合された窒素の濃度が算出される。そのようにして得られる石英ガラスルツボの内部層は、したがって窒素でドーブした合成 SiO_2 から構成される。この層は透明で、ほぼ気泡はなく、不透明な石英ガラス製の外側層と強く接合している。この層は、石英ガラスルツボを規定通りに使用する場合に膨張しないことが重要である。この石英ガラスルツボは、高い熱安定性および長い耐用期間を特徴とする。

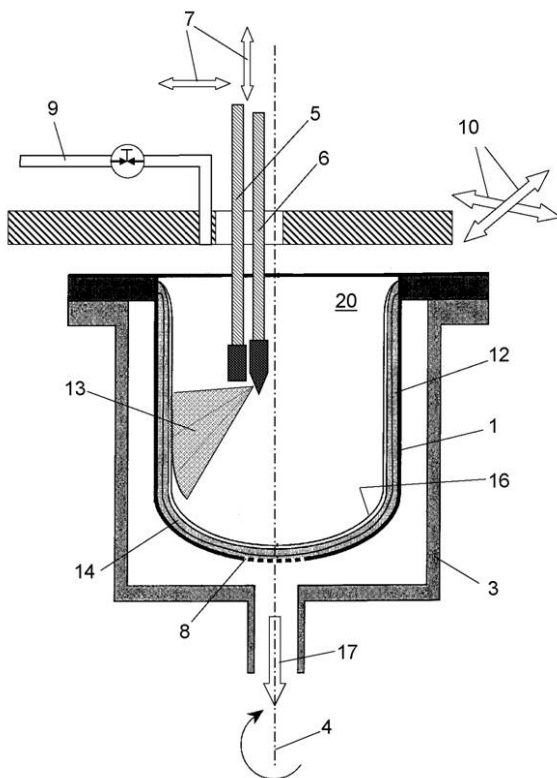
20

【符号の説明】

【0067】

- 1 熔融成形型
- 12 ; 14 ; 16 粒化物層

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 マルティン トロンメル

ドイツ連邦共和国 デー 0 6 7 4 9 ビッテルフェルドーヴルフェン カルルーマリアーフォン
ーウェベルーストラアーセ 2 1

(72)発明者 トーマス カイゼル

ドイツ連邦共和国 デー 0 4 1 0 5 ライジグ ヒンリッヒゼンストラアーセ 2 1

Fターム(参考) 4G014 AH00

4G077 AA02 BA04 CF10 EG02 HA12 PD01