



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102482137 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201080036839. 0

代理人 崔香丹 张永康

(22) 申请日 2010. 09. 01

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C03B 20/00 (2006. 01)

2009-237686 2009. 10. 14 JP

C01B 33/18 (2006. 01)

C30B 15/10 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C30B 29/06 (2006. 01)

2012. 02. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2010/005375 2010. 09. 01

US 2007/0051297 A1, 2007. 03. 08, 权利要求 1-6, 16-19, 说明书第【0031】~【0036】段、说明书附图图 1、图 1A、图 2.

(87) PCT国际申请的公布数据

EP 1364912 A2, 2003. 11. 26, 权利要求 1-4.

W02011/045888 JA 2011. 04. 21

W0 02/16677 A1, 2002. 02. 28, 说明书第 4 页第 6-12 行.

(73) 专利权人 信越石英株式会社

地址 日本东京都

审查员 李关云

(72) 发明人 山形茂 笛吹友美

(74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

公司 72003

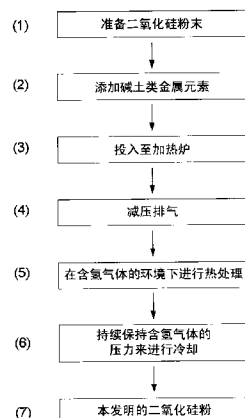
权利要求书3页 说明书28页 附图10页

(54) 发明名称

二氧化硅粉、二氧化硅容器及该粉或容器的制造方法

(57) 摘要

本发明是一种二氧化硅容器的制造方法,该二氧化硅容器具备:基体,其具有旋转对称性,以二氧化硅作为主成分,且至少在外周部分含有气泡;以及内层,其被形成在该基体的内表面上,并由透明二氧化硅玻璃所构成;其中,所述二氧化硅容器的制造方法,至少准备二氧化硅粉来作为用以形成前述内层的原料粉,并利用该内层形成用原料粉即二氧化硅粉来形成前述内层,该二氧化硅粉,其粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$, 含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm (wt. ppm) 的 Ca、Sr、Ba, 且在真空中加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/g。由此,提供一种二氧化硅容器及其制造方法,该二氧化硅容器是高尺寸精确度,且该二氧化硅容器的内壁是实质上不含气泡且厚度大的透明二氧化硅玻璃层,而在高温下也具有高度耐久性,并能以低成本来制造;以及提供一种用以制造这样的二氧化硅容器的二氧化硅粉及其制造方法。



1. 一种二氧化硅粉,是二氧化硅容器制造用的二氧化硅粉,其特征在于,
粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$,
含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba,
并且,含有浓度为 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al,
并且,在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子 / g。
2. 如权利要求 1 所述的二氧化硅粉,其中,
前述含有的 Ba 的浓度是 $100 \sim 1000$ 重量 ppm,且在前述真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子 / g,
前述二氧化硅粉所含有的 Li、Na、K 的各个浓度在 60 重量 ppb 以下。
3. 一种二氧化硅粉的制造方法,是二氧化硅容器制造用的二氧化硅粉的制造方法,其特征在于,包含:
制作工序,其制作由二氧化硅所构成的粉末,该粉末的粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$,并含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba 的至少一种,并且含有浓度为 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al;
投入工序,其将前述粉末投入具有气密性的加热炉内;
减压排气工序,其将前述加热炉内减压排气至 10^3Pa 以下;
热处理工序,其将含有 $10 \sim 100$ 体积 % 的氢气的气体,导入前述加热炉内,将含氢气体环境的压力设为 $1 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$,而温度设为 $200 \sim 800^\circ\text{C}$;以及
冷却工序,其将前述加热炉内的含氢气体环境的压力持续保持在 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上,并将前述粉末冷却至 50°C 以下。
4. 如权利要求 3 所述的二氧化硅粉的制造方法,其中,在前述粉末中,含有浓度为 $100 \sim 1000$ 重量 ppm 的 Ba。
5. 一种二氧化硅容器,其特征在于,具备:基体,其具有旋转对称性,以二氧化硅作为主成分,且至少在外周部分含有气泡;及内层,其被形成在该基体的内表面上,并由透明二氧化硅玻璃所构成;
并且,前述基体的 Li、Na、K 的合计浓度为 50 重量 ppm 以下;
前述内层,其含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba,并且含有浓度为 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al,并且切出厚度是 10mm 的试料时的光波长 600nm 的光透过率是 91.8 ~ 93.2%。
6. 如权利要求 5 所述的二氧化硅容器,其中,
前述内层中的 Li、Na、K 的各个浓度在 60 重量 ppb 以下,Ba 的浓度是 $100 \sim 1000$ 重量 ppm,且由前述内层切出的试料在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量未达 1×10^{16} 分子 / g。
7. 一种二氧化硅容器的制造方法,其特征在于,
用以制造二氧化硅容器,该二氧化硅容器具备:基体,其具有旋转对称性,以二氧化硅作为主成分,且至少在外周部分含有气泡;及内层,其被形成在该基体的内表面上,并由透明二氧化硅玻璃所构成,
其中,所述二氧化硅容器的制造方法,准备二氧化硅粉来作为用以形成前述内层的原料粉,并使用该内层形成用原料粉即二氧化硅粉,在前述基体的内表面上形成前述内层,该

二氧化硅粉,其粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$,含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba,并且含有浓度为 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al,并且在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子 / g。

8. 如权利要求 7 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中包含:

制作工序,其制作粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粉末来作为用以形成前述基体的原料粉,该粉末的 Li、Na、K 的合计浓度是 50 重量 ppm 以下;

作出基体的暂时成形体的工序,其一边使具有旋转对称性,且在内壁分配形成有减压用孔的可减压的外模框加以旋转,一边将前述基体形成用原料粉加以导入至该可减压的外模框的内壁,并对应于该可减压的外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

作出内层的暂时成形体的工序,其一边使前述可减压的外模框加以旋转,一边将前述已准备好的前述内层形成用原料粉即二氧化硅粉加以导入至前述基体的暂时成形体的内表面上,并对应于前述基体的暂时成形体的内表面,暂时成形为规定形状,而作出内层的暂时成形体;以及

形成前述基体和前述内层的工序,其通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压,将前述基体和内层的暂时成形体,从前述基体的暂时成形体的外周侧进行减压而脱气,并且通过放电加热熔融法从前述基体和内层的暂时成形体的内侧进行加热,由此,将前述基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并且将前述基体的暂时成形体的内侧部分和前述内层的暂时成形体作成熔融玻璃体,而形成前述基体和前述内层。

9. 如权利要求 7 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,包含:

制作工序,其制作粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粉末来作为用以形成前述基体的原料粉,该粉末的 Li、Na、K 的合计浓度是 50 重量 ppm 以下;

作出基体的暂时成形体的工序,其一边使具有旋转对称性,且在内壁分配形成有减压用孔的可减压的外模框加以旋转,一边将前述基体形成用原料粉加以导入至该可减压的外模框的内壁,并对应于该可减压的外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

形成基体的工序,通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压,将前述基体的暂时成形体,从外周侧进行减压而脱气,并且通过放电加热熔融法从前述基体的暂时成形体的内侧进行高温加热,由此,将前述基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并且将内侧部分作成熔融玻璃体而形成基体;以及

形成前述内层的工序,其一边从前述基体的内侧,喷撒前述已准备好的内层形成用原料粉即二氧化硅粉,一边通过放电加热熔融法从内侧进行高温加热,而在前述基体的内表面上形成前述内层。

10. 如权利要求 9 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,一边通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压而脱气,一边进行形成前述内层的工序。

11. 如权利要求 7 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,包含:

制作工序,其制作粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粉末来作为用以形成前述基体的原料粉,该粉末的 Li、Na、K 的合计浓度是 50 重量 ppm 以下;

作出基体的暂时成形体的工序,其将前述基体形成用原料粉加以导入至具有旋转对称

性的外模框的内壁,并对应于该外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

形成基体的工序,其通过放电加热熔融法,从前述基体的暂时成形体的内侧进行高温加热而形成基体;以及

形成前述内层的工序,其从前述基体的内侧,一边将前述已准备好的内层形成用原料粉即二氧化硅粉加以喷撒,一边通过放电加热熔融法从内侧进行高温加热,而在前述基体的内表面上形成前述内层。

12. 如权利要求8至11中任一项所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,将通过前述放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在含有氧气1~30体积%且与惰性气体混合而成的混合环境下进行。

13. 如权利要求8至11中任一项所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,将通过前述放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在露点温度被设定为10℃~-10℃且该设定温度被控制在±1℃的范围内的空气环境下进行。

二氧化硅粉、二氧化硅容器及该粉或容器的制造方法

技术领域

[0001] 本发明提供一种二氧化硅容器及其制造方法,所述二氧化硅容器是以二氧化硅作为主要构成成分;以及提供一种用以制造这样的二氧化硅容器的二氧化硅粉及其制造方法。

背景技术

[0002] 二氧化硅玻璃,是被使用作为大规模集成电路(LSI)制造用投影曝光装置(光刻装置)的透镜、棱镜、光罩或显示器用 TFT 基板、灯用管、窗材、反射板、半导体工业用洗净容器、二氧化硅半导体熔融容器等。然而,作为这些二氧化硅玻璃的原料,必须采用昂贵的四氯化硅等化合物,又,因为二氧化硅玻璃的熔融温度或加工温度非常高,大约为 2000℃,所以能源消耗量大且成本很高。因此,先前以来,提出了各种各样的二氧化硅玻璃的制造方法。

[0003] 例如,在专利文献 1 中,公开了一种方法,是将硅烷氧化物(silicon alkoxide)加水分解而成为二氧化硅溶胶,随后使其凝胶化而成为湿式凝胶,并通过干燥而成为干式凝胶,最后通过高温焙烧来得到透明二氧化硅玻璃体的方法(溶胶凝胶法)。又,在专利文献 2 中,公开了一种方法,是从由二氧化硅溶胶溶液,其含有四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷与二氧化硅微粒子,所构成的二氧化硅溶胶混合溶液,通过溶胶凝胶法来得到透明二氧化硅玻璃的方法。又,在专利文献 3 中,公开了一种在将硅烷氧化物和二氧化硅玻璃微粒子作为主原料,来制造透明二氧化硅玻璃的制造方法中,于 200℃~小于 1300℃的范围内所实行的加热处理,是在含氧环境中进行,进而在含氢气体环境中进行升温至 1700℃以上的加热处理,而且在前述 2 种加热处理之间,进行减压环境加热处理。但是,这些先前的溶胶凝胶法,其所制造的二氧化硅玻璃,不仅是在初期的尺寸精确度或其后的高温下使用时的耐热性方面有问题,而且在成本方面也不便宜。

[0004] 又,在专利文献 4 中,公开了一种将至少 2 种不同的二氧化硅玻璃粒子,例如,将二氧化硅玻璃微粉与二氧化硅玻璃粒混合而作成含水的悬浮液,随后加压成形并在高温下烧结而得到含二氧化硅复合体的方法(注浆成形法;slip casting method)。又,在专利文献 5 中,公开了一种方法,先制造出混合液(注浆),其含有 100 μm 以下的尺寸的二氧化硅玻璃粒子与 100 μm 以上的尺寸的二氧化硅玻璃颗粒,并通过注入成形模框,随后干燥、烧结,来制造不透明二氧化硅玻璃复合材。但是,这些先前的注浆成形法,在干燥工序或烧结工序,成形体的收缩大,无法制造出高尺寸精确度的厚度大的二氧化硅玻璃成形体。

[0005] 如此,上述那样的二氧化硅玻璃成形体的制造方法,有各自的问题。因此,目前作为 LSI 用(元件用)单晶硅制造用二氧化硅坩埚的制造方法,是采用如专利文献 6 和专利文献 7 所记载的制造方法。这些方法,是在进行旋转的碳制模框中,投入经超高纯度化处理过的石英粉或合成方英石(cristobalite)粉并成形后,通过从上部压入碳电极且对碳电极通电而产生电弧放电,来使环境温度上升至石英粉的熔融温度区域(推定为 1800~2100℃左右)并且使石英粉熔融、烧结的方法。

[0006] 但是,这些制造方法,因为使用超高纯度的石英原料粉,所以会有高成本的问题。又,因为已制造的二氧化硅坩埚中溶存有各种不纯物气体,所以在使用单晶硅成长用二氧化硅坩埚时,将产生且放出气体,这些会混入单晶硅中变成气泡,并造成被称为空洞或针孔这样的缺陷等,而在制造成本上和结晶硅的品质上出现问题。又,提拉单晶硅时的耐硅融液蚀刻性低,而在二氧化硅坩埚的耐久性上产生大问题。

[0007] 在专利文献 8 中,示出了使提拉单晶硅用二氧化硅坩埚的耐硅融液蚀刻性加以提升的方法。在专利文献 8 中,示出了在二氧化硅玻璃坩埚的内表面进行结晶化促进剂的掺杂的效果。作为结晶化促进剂,示出了 IIA 族元素的碱土族金属元素 Mg、Sr、Ca、Ba,以及 IIIA 族金属的 Al。然而,专利文献 8 所示的二氧化硅玻璃坩埚,坩埚内表面部分并非完全无气泡的透明二氧化硅玻璃层,而是含有各种掺杂元素的不均匀溶解所残留的粒子及微小的气泡。因此,提拉而成的单晶硅中,有时会含有异物的二氧化硅微粒子以及空洞或针孔这样的缺陷等的问题。

[0008] 在专利文献 9 中,示出了使提拉单晶硅用二氧化硅坩埚的内表面部分的二氧化硅玻璃中的气泡减少,并抑制使用中的二氧化硅坩埚的气泡膨胀的技术。在专利文献 9 中,示出了通过在二氧化硅坩埚的原料粉中含有浓度为 $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/cm³ 的氢分子,而能抑制在高温、减压下提拉单晶硅时所发生的坩埚内表面的气泡膨胀。然而,这种方法中,提拉单晶硅时的耐硅融液蚀刻性依然低,而在二氧化硅坩埚的耐久性上具有问题。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献 1 :日本特开平 7-206451 号公报

[0012] 专利文献 2 :日本特开平 7-277743 号公报

[0013] 专利文献 3 :日本特开平 7-277744 号公报

[0014] 专利文献 4 :日本特开 2002-362932 号公报

[0015] 专利文献 5 :日本特开 2004-131380 号公报

[0016] 专利文献 6 :日本特公平 4-22861 号公报

[0017] 专利文献 7 :日本特公平 7-29871 号公报

[0018] 专利文献 8 :日本特开平 8-2932 号公报

[0019] 专利文献 9 :日本特开 2007-326780 号公报

发明内容

[0020] 发明要解决的课题

[0021] 本发明是基于前述的问题而开发出来,其目的在于提供一种二氧化硅容器的制造方法及此种二氧化硅容器,该制造方法是以主要成分为二氧化硅的粉体作为主原料,并以高尺寸精确度及低成本来制造出一种以二氧化硅作为主要构成成分的二氧化硅容器,该二氧化硅容器,其内壁是实质上不含气泡且厚度大的透明二氧化硅玻璃层,且在高温下也具有高耐久性;以及提供一种二氧化硅粉及其制造方法,该二氧化硅粉用以制造这样的二氧化硅容器。

[0022] 解决课题的手段

[0023] 本发明,为了解决上述问题,提供一种二氧化硅粉,是二氧化硅容器制造用的二氧

化硅粉,其特征在于:粒径 (particle size) 为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$, 含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm (wt. ppm) 的 Ca、Sr、Ba, 且在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子 /g。

[0024] 如果是这样的二氧化硅粉,其粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$, 含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的碱土族金属元素 Ca、Sr、Ba, 且作为氢分子浓度而在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子 /g, 并将该二氧化硅粉,用作二氧化硅容器制造用的原料,则在高温下使用二氧化硅容器时,能得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在使用这样的二氧化硅粉的部分中发生气泡。

[0025] 此场合,前述二氧化硅粉,较优选是含有浓度 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al。

[0026] 这样,在通过二氧化硅粉中含有浓度 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al 而制造出来的二氧化硅容器中,能使 Ba 等碱土族金属元素更佳均匀地溶解。

[0027] 又,较优选为:前述含有的 Ba 的浓度是 $100 \sim 1000$ 重量 ppm, 且在前述真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子 /g, 前述二氧化硅粉所含有的 Li、Na、K 的各个浓度在 60 重量 ppb (wt. ppb) 以下。

[0028] 二氧化硅粉,如果是这样的 Ba 浓度及氢分子的放出量以及 Li、Na、K 的浓度,则在所制造出来的二氧化硅容器中,能更加确实地得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,能有效抑制气泡发生,又,能使二氧化硅容器的内壁具有充分的高纯度。

[0029] 又,本发明提供一种二氧化硅粉的制造方法,是二氧化硅容器制造用的二氧化硅粉的制造方法,其特征在于,包含:制作工序,其制作由二氧化硅所构成的粉末,该粉末的粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$, 并含有 Ca、Sr、Ba 的至少一种;投入工序,其将前述粉末投入具有气密性的加热炉内;减压排气工序,其将前述加热炉内减压排气至 10^3Pa 以下;热处理工序,其将含有 $10 \sim 100$ 体积% (vol. %) 的氢气的气体导入前述加热炉内,将该氢气所含有的气体环境的压力设为 $1 \sim 100\text{kgf}/\text{cm}^2$, 而温度设为 $200 \sim 800^\circ\text{C}$; 以及冷却工序,其将前述加热炉内的含氢气体环境的压力持续保持在 $1\text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上,并将前述粉末冷却至 50°C 以下。

[0030] 如果是这样的二氧化硅粉的制造方法,则能制造一种二氧化硅粉,用作二氧化硅容器制造用的原料,该粉在高温下使用二氧化硅容器时,能得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在使用这样的二氧化硅粉的部分中发生气泡。

[0031] 此场合,在所述粉末中,较优选为含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba。

[0032] 如果在粉末中含有这样的浓度的 Ca、Sr、Ba, 则制造出来的二氧化硅容器,能更加确实地得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,又,能充分抑制气泡发生。

[0033] 又,在所述粉末中,较优选为分别含有浓度为 $100 \sim 1000$ 重量 ppm 的 Ba、及含有浓度为 $10 \sim 100$ 重量 ppm 的 Al。

[0034] 通过在粉末中分别以这样的浓度来含有 Ba、Al, 则制造出来的二氧化硅容器,能更加确实地得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等。又,通过含有的 Al, 使 Ba 等的碱土族金属元素能更加均匀地溶解,因此能更有效抑制在二氧化硅容器内壁中发生气泡的情况。

[0035] 又,本发明提供一种二氧化硅容器,其特征在于,具备:基体,其具有旋转对称性,以二氧化硅作为主成分,且至少在外周部分含有气泡;及内层,其被形成在该基体的内表面

上,并由透明二氧化硅玻璃所构成;并且,前述基体的Li、Na、K的合计浓度为50重量ppm以下;前述内层,其含有合计浓度为50~5000重量ppm的Ca、Sr、Ba,且切出厚度是10mm的试料时的光波长600nm的光透过率是91.8~93.2%。

[0036] 如果是这样构成的二氧化硅容器,则即使是低成本、且具有充分的温度均匀性的二氧化硅容器,也能在高温下使用时,于内壁得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性,并且能有效抑制在内壁中发生气泡的情况。结果,能抑制二氧化硅容器内壁中所发生的气泡,对于收容物所造成的不良影响。另外,光透过率的值,其反映玻璃中的气泡量及掺杂元素的均匀溶解性。

[0037] 此场合,前述内层,较优选是含有浓度10~100重量ppm的Al。

[0038] 这样,如果是在内层中含有浓度10~100重量ppm的Al,则能使Ba等碱土族金属元素能更加均匀地溶解,因此能更有效抑制在二氧化硅容器内壁中发生气泡的情况。

[0039] 又,前述内层,较优选是Li、Na、K的各个浓度在60重量ppb以下,Ba的浓度是100~1000重量ppm,且从内层切出的试料在真空下加热至1000℃时的氢分子的放出量未满足 1×10^{16} 分子/g。

[0040] 这样,如果是在内层中含有的碱金属元素Li、Na、K的各个浓度在60重量ppb以下,Ba的浓度为100~1000重量ppm,且从内层切出的试料在真空下加热至1000℃时的氢分子的放出量未满足 1×10^{16} 分子/g,则能更加确实地得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,能有效抑制气泡发生,又,能使二氧化硅容器的内壁具有充分的高纯度。

[0041] 又,本发明提供一种二氧化硅容器的制造方法,其特征在于:

[0042] 用以制造二氧化硅容器,该二氧化硅容器具备:基体,其具有旋转对称性,以二氧化硅作为主成分,且至少在外周部分含有气泡;及内层,其被形成在该基体的内表面上,并由透明二氧化硅玻璃所构成;

[0043] 其中,该二氧化硅容器的制造方法,准备二氧化硅粉来作为用以形成前述内层的原料粉,并使用该内层形成用原料粉即二氧化硅粉,在所述基体的内表面上形成前述内层,该二氧化硅粉,其粒径为10~1000 μm ,含有合计浓度为50~5000重量ppm的Ca、Sr、Ba,且在真空下加热至1000℃时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/g。

[0044] 如果是这样的至少使用粒径为10~1000 μm ,含有合计浓度为50~5000重量ppm的Ca、Sr、Ba,且作为氢分子浓度而在真空下加热至1000℃时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/g的二氧化硅粉来形成内层的二氧化硅容器的制造方法,则所制造出来的二氧化硅容器,在高温下使用时,能得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在二氧化硅容器的内壁部发生气泡的情况。

[0045] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法,能包含:

[0046] 制作工序,其制作粒径为10~1000 μm 的粉末,作为用以形成前述基体的原料粉,该粉末的Li、Na、K的合计浓度是50重量ppm以下,且粒径为10~1000 μm ;

[0047] 作出基体的暂时成形体的工序,其一边使具有旋转对称性,且在内壁分配形成有减压用孔的可减压的外模框加以旋转,一边将前述基体形成用原料粉加以导入至该可减压的外模框的内壁,并对应于该可减压的外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

[0048] 作出内层的暂时成形体的工序,其一边将前述可减压的外模框加以旋转,一边将

已准备好的前述内层形成用原料粉即二氧化硅粉加以导入至前述基体的暂时成形体的内表面上,并对应于前述基体的暂时成形体的内表面,暂时成形为规定形状,而作出内层的暂时成形体;以及

[0049] 形成前述基体和前述内层的工序,通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压,将前述基体和内层的暂时成形体,从前述基体的暂时成形体的外周侧进行减压而脱气 (degas),并且通过放电加热熔融法从前述基体和内层的暂时成形体的内侧进行加热,由此将前述基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并且将前述基体的暂时成形体的内侧部分和前述内层的暂时成形体作成熔融玻璃体,而形成前述基体和前述内层。

[0050] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法,能包含:

[0051] 制作工序,其制作粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粉末,作为用以形成前述基体的原料粉,该粉末的 Li、Na、K 的合计浓度是 50 重量 ppm 以下;

[0052] 作出基体的暂时成形体的工序,其一边使具有旋转对称性,且在内壁分配形成有减压用孔的可减压的外模框加以旋转,一边将前述基体形成用原料粉加以导入至该可减压的外模框的内壁,并对应于该可减压的外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

[0053] 形成基体的工序,通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压,将前述基体的暂时成形体从外周侧进行减压而脱气,并且通过放电加热熔融法从前述基体的暂时成形体的内侧进行高温加热,由此将前述基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并且将内侧部分作成熔融玻璃体而形成基体;以及

[0054] 形成前述内层的工序,其一边从前述基体的内侧,喷撒前述已准备好的内层形成用原料粉即二氧化硅粉,一边通过放电加热熔融法从内侧进行高温加热,而在前述基体的内表面上形成前述内层。

[0055] 此场合,也能一边通过在前述可减压的外模框所形成的减压用孔进行减压而脱气,一边进行形成前述内层的工序。

[0056] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法,能包含:

[0057] 制作工序,其制作粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 的粉末,作为用以形成前述基体的原料粉,该粉的 Li、Na、K 的合计浓度是 50 重量 ppm 以下;

[0058] 作出基体的暂时成形体的工序,其将前述基体形成用原料粉加以导入至具有旋转对称性的外模框的内壁,并对应于该外模框的内壁,暂时成形为规定形状,而作出基体的暂时成形体;

[0059] 形成基体的工序,其通过放电加热熔融法,从前述基体的暂时成形体的内侧进行高温加热,而形成基体;以及

[0060] 形成前述内层的工序,其从前述基体的内侧,一边将前述已准备好的内层形成用原料粉即二氧化硅粉加以喷撒,一边通过放电加热熔融法从内侧进行高温加热,而在前述基体的内表面上形成前述内层。

[0061] 这样,在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,将基体及内层加以暂时成形后,能同时加热已积层的两个暂时成形体,又,在进行基体的暂时成形及熔融烧结并形成基体后,也能喷撒内层用原料粉(二氧化硅粉)并加热。又,任一个放电加热工序也能在常压下进行,也能在减压下进行。

[0062] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法中,能将通过前述放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在含有氧气 1 ~ 30 体积%且与惰性气体混合而成的混合环境下进行。

[0063] 这样,如果将通过放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在含有氧气 1 ~ 30 体积%且与惰性气体的混合环境下进行,则能将来自碳电极的碳粒子加以氧化处理且加以气体化而变成 CO 或 CO₂,而得到碳 (C) 微粒子少的二氧化硅容器。

[0064] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法中,能将通过前述放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在露点温度被设定为 10℃ ~ -10℃ 且该设定温度被控制在 ±1℃ 的范围内的空气环境下进行。

[0065] 这样,如果将通过放电加热熔融法所实行的工序中的至少一个,在露点温度被设定为 10℃ ~ -10℃ 且该设定温度被控制在 ±1℃ 的范围内的空气环境下进行,则尽管是低成本也能减少二氧化硅容器中的 OH 基含有量及水分 (H₂O) 含有量。

[0066] 发明的效果

[0067] 以上,如果是依照本发明的二氧化硅粉,则通过用以制造二氧化硅容器的内层用的原料,在高温下使用二氧化硅容器时,能得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在使用这样的二氧化硅粉的部分中发生气泡。又,如果是依照本发明的二氧化硅粉的制造方法,则能制造具有这样效果的二氧化硅粉。

[0068] 又,如果是依照本发明的二氧化硅容器,则即使是低成本、且具有充分的温度均匀性的二氧化硅容器,在高温下使用时,能在内壁得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在内壁中发生气泡的情况。结果,能抑制二氧化硅容器内壁中所发生的气泡,对于收容物所造成的不良影响。

[0069] 又,如果是依照本发明的二氧化硅容器的制造方法,所制造出来的二氧化硅容器,在高温下使用时,能得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等,并且能有效抑制在二氧化硅容器的内壁部发生气泡的情况。

附图说明

[0070] 图 1 是表示本发明的二氧化硅粉的制造方法的概略流程图。

[0071] 图 2 是表示本发明的二氧化硅容器的一个例子的概略剖面图。

[0072] 图 3 是表示本发明的二氧化硅容器的制造方法的一个例子的概略流程图。

[0073] 图 4 是表示本发明的二氧化硅容器的制造方法的另一个例子的概略流程图。

[0074] 图 5 是表示能在本发明的二氧化硅容器的制造方法中使用的外模框的一个例子的概略剖面图。

[0075] 图 6 是表示能在本发明的二氧化硅容器的制造方法中使用的外模框的另一个例子的概略剖面图。

[0076] 图 7 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成基体的暂时成形体的工序的一个例子的概略剖面图。

[0077] 图 8 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成基体的工序的一个例子的一部分的概略剖面图(放电加热熔融前)。

[0078] 图 9 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成基体的工序的

一个例子的一部分的概略剖面图（放电加热熔融中）。

[0079] 图 10 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中，形成内层的工序的一个例子的概略剖面图。

[0080] 图 11 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中，在基体的暂时成形体的内表面上形成内层的暂时成形体的工序的一个例子的概略剖面图。

[0081] 图 12 是示意性地表示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中，对于基体的暂时成形体和内层的暂时成形体同时进行放电加热的工序的一个例子的概略剖面图。

具体实施方式

[0082] 如前述，先前的二氧化硅容器的制造中，有尺寸精确度、成本方面的问题。

[0083] 又，再加上，例如单晶硅成长用二氧化硅坩埚中，会朝向单晶硅混入气泡，而在先前的二氧化硅容器的制造方法所制造的二氧化硅容器中，具有朝向收容物放出气泡所造成的不良影响的问题。

[0084] 本发明人，基于这样的问题而进行检讨，并找出以下的课题。

[0085] 首先，金属硅熔融和结晶硅制造用的坩埚或晶舟等的二氧化硅容器，必须具有在加热高温环境中的容器内部的均热性。因此，第一课题在于至少将二氧化硅容器设为多重构造，将容器外侧设为多孔质的白色不透明二氧化硅玻璃，且将容器内侧设为实质上气泡少且厚度大的无色透明二氧化硅玻璃。

[0086] 又，第二课题，是要使其拥有防止不纯物的扩散的作用（不纯物遮蔽作用）。这是为了抑制二氧化硅容器中含有的不纯物，其朝向二氧化硅容器中收容的收容物的污染的不良影响。

[0087] 例如，在制造单晶硅时二氧化硅容器所含有的不纯物金属元素，例如不仅是碱金属元素 Li（锂）、Na（钠）、K（钾），特别是 Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、W（钨）等，被混入（被引入）结晶硅中的情况，例如对于太阳能用（太阳光发电用）硅元件而言，会造成光电转换效率低落。因此，以使二氧化硅容器所含有的不纯物不会扩散至硅融液的方式，来使二氧化硅容器的内表面得以微细结晶化（玻璃陶瓷化），并使其具有防止不纯物的扩散的作用。又，作为此二氧化硅容器的内表面的微细结晶化部分的品质，也为了各个结晶尺寸的微细、缜密，而使用方英石等的结晶化层。

[0088] 又，第三课题，是通过极为细密的方英石等来将二氧化硅容器的内表面加以微细结晶化，而赋予耐蚀刻性。

[0089] 例如，单晶硅的制造时，二氧化硅容器的成分（ SiO_2 ）本身会熔化成为融液，因此氧元素一旦混入硅结晶中，则例如会在太阳能用硅元件中造成光电转换效率低落。因此，二氧化硅容器的内表面，必须具有对于硅融液难以融化的特性（耐硅融液蚀刻性），即同样地将容器的内表面加以微细结晶化。

[0090] 进而，在二氧化硅容器内表面层上作为结晶化促进剂的碱土族金属元素 Ca（钙）、Cr（锶）、Ba（钡）被不均匀掺杂，而在该内表面层上含有细微的气泡的场合，则在硅结晶制造时会从该气泡放出所含有的气体，这些放出会溶出至硅融液中，因此气体气泡会混入硅结晶中而产生被称为空洞或针孔的构造缺陷。因此第四课题，是使二氧化硅容器内表面层部分不含气泡，使该碱土族金属元素均匀溶解，并使二氧化硅玻璃是完全地无色透明、光透

过率高且厚度大的二氧化硅玻璃层。

[0091] 如上述,第五课题,是本发明必须以较先前的制造方法所得到的高纯度单晶硅提拉用坩埚等的二氧化硅容器更低成本的方式,同时解决上述四个技术课题。

[0092] 以下,一边参照附图一边详细地说明本发明,但是本发明未限于这些说明。特别是以下主要是举出适合应用本发明的一个例子,来进行说明二氧化硅容器(太阳能等级的坩埚)及其制造方法,该二氧化硅容器能作为太阳能电池(太阳光发电、太阳能发电)的材料即金属硅的熔融用容器,但是本发明未限于此应用,而能全面广泛地应用于以二氧化硅作为主要构成成分的具有旋转对称性的二氧化硅容器。

[0093] 图2是表示本发明的二氧化硅容器的一个例子的概略剖面图。

[0094] 关于本发明的二氧化硅容器71,具有旋转对称性,其基本构造,是由基体51、及内层56所构成。

[0095] 此基体51,其具有旋转对称性、以二氧化硅作为主成分。又,基体51,在基体的外周侧51a含有气泡,即具有多孔质的白色不透明层部,而在基体的内周侧51b,其典型为半透明~透明。

[0096] 又,内层56,其被形成在该基体51的内表面上,并由透明二氧化硅玻璃所构成。

[0097] 进而,基体51的Li、Na、K的合计浓度为50重量ppm以下。

[0098] 又,内层56,其含有合计浓度为50~5000重量ppm的Ca、Sr、Ba,以及切出厚度是10mm的试料时的光波长600nm的光透过率是91.8~93.2%,更优选是92.4~93.2%。

[0099] 另外,本发明的二氧化硅容器,至少具有基体51及内层56,也能进而含有这些以外的层。

[0100] 如果是这样构成的二氧化硅容器,则是低成本、且具有充分的温度均匀性。即,二氧化硅容器中,通过至少将基体的外周侧51a设为多孔质的不透明二氧化硅体,及至少将内层56设为实质上不含气泡且厚度大的透明二氧化硅玻璃体,因而在二氧化硅容器71在高温下使用的场合,能提高二氧化硅容器71的内部的温度的均匀性。

[0101] 又,上述那样使内层56含有Ca、Sr、Ba的至少一种,特别是Ba,并使二氧化硅容器71在1400~1600℃的高温下使用的场合,则能使方英石等在二氧化硅玻璃的表面部分进行再结晶化,其结果,能防止二氧化硅容器71的基体51所含的Na、K、Li等碱金属元素的扩散溶出,又,能减少在二氧化硅容器71内进行处理金属硅融液等收容物,对于二氧化硅容器71的内表面所造成的蚀刻。

[0102] 进而,依照本发明,能有效抑制在内层56中发生气泡的情况。其结果,能抑制在二氧化硅容器71内壁中发生的气泡,对于收容物所造成的不良影响。

[0103] 另外,在内层56中充分抑制住气泡,且Ba等碱土类金属元素均匀溶解的场合,则从上述内层56的切出厚度是10mm的试料时的光波长600nm的光透过率是91.8~93.2%,进而没有气泡,且碱土类金属均匀溶解时的光透过率是92.4~93.2%。其中的上限值93.2%是二氧化硅玻璃中理论上的最大值。

[0104] 通过在内层56含有浓度为10~100重量ppm的铝(Al),能进而附加不纯物扩散防止效果,并且能使Ba等碱土类金属元素更加均匀地溶解。因此,能更有效抑制在二氧化硅容器内壁中发生气泡的情况。

[0105] 虽然不清楚Al用以防止不纯物金属元素在二氧化硅玻璃中的移动、扩散的详细

机制,但是根据铝 (Al) 原子和硅 (Si) 原子的取代反应 (substitution reaction),其配位数 (coordination number) 的不同,因而使 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等碱不纯物金属元素的阳离子 (cation) 保持住二氧化硅玻璃网路的电荷平衡的这点,能推定出有吸附、扩散防止的效果。

[0106] 考虑这样的 Al 原子和 Si 原子的取代反应,具有用以取得电荷平衡而使 Ba^{2+} 等碱土类金属元素的阳离子也得以固定的作用,而能使 Ba 等元素能均匀溶解,通过此点也能抑制二氧化硅玻璃中的气泡。

[0107] 又,较优选是将内层 56 的 Li、Na、K 的各个浓度设为 60 重量 ppb 以下,且二氧化硅容器 71,其与收容物接触部分具有充分的高纯度。又,通过将内层 56 的 Ba 的浓度设为 100 ~ 1000 重量 ppm,能更加确实地得到高度的不纯物扩散防止效果及耐久性等。

[0108] 又,较优选为从内层 56 切出的试料在真空下加热至 1000℃时的氢分子的放出量未达 1×10^{16} 分子 /g,由此有效抑制气泡发生。

[0109] 如上述,二氧化硅容器 71 的内表层部分 (即,内层 56),必须尽量不含任何微细的气泡。此理由,例如,在二氧化硅容器 71 中熔融金属硅时,会某个程度地蚀刻熔融二氧化硅容器的内表层部分,而内表层部分一旦含有细微的气泡,则此气泡中的气体会被放出至熔融硅中,其结果,例如,在太阳能用硅晶片的加工的场合,在晶片中会生成被称为空洞或针孔的空隙、缺陷。

[0110] 为了使二氧化硅玻璃中不含微细的气泡,必须制造二氧化硅原料粉,在使其含有 (掺杂) 用以促进碱土类金属元素 Ca、Sr、Ba 等的结晶化的元素时,同时必须使其含有氢气 (H_2)。具体来说,该二氧化硅粉,其粒径为 10 ~ 1000 μm ,含有合计浓度为 50 ~ 5000 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba,且在真空下加热至 1000℃时的氢分子的放出量为 3×10^{16} ~ 3×10^{19} 分子 /g。较优选是使其含有 100 ~ 1000 重量 ppm 的 Ba 及 5×10^{16} ~ 5×10^{18} 分子 /g 的氢分子。

[0111] 又,如果使这些含有 10 ~ 100 重量 ppm 的 Al,则能使 Ba 等碱土族金属元素更均匀溶解。

[0112] 即,将 50 ~ 5000 重量 ppm 的碱土族金属元素 Ca、Sr、Ba (较优选为 10 ~ 1000 重量 ppm 的 Ba) 和 3×10^{16} ~ 3×10^{19} 分子 /g (较优选为 5×10^{16} ~ 5×10^{18} 分子 /g) 氢分子的组合,作为二氧化硅粉的添加物,又,此外进而加入 10 ~ 100 重量 ppm 的 Al 的组合,是使结晶化促进剂均匀溶解而使二氧化硅玻璃中不含有细微气泡的极为重要的手法。先前文献中没有揭露这些见解,而是本发明人最先想到并已加以实证。

[0113] 使 Ba 等的结晶化促进剂均匀掺杂而使熔融后的二氧化硅玻璃中不含有细微气泡的方式是重要的。虽然不清楚详细机制,但是通过氢分子 (H_2) 和分子半径大的氧分子 (O_2) 的反应,因而生成分子半径小的水 (H_2O),能推断出有容易扩散、放出至二氧化硅玻璃外并防止气泡发生的效果。又,因为水分子本身的分子半径小,而在二氧化硅玻璃中的扩散速度快,所以几乎不会残留在能取得的二氧化硅玻璃中,即使残留了一些,也不会成为气泡生成的原因。又,为了在高温下使用二氧化硅容器时,能在二氧化硅玻璃的表面部分生成大量且均匀的二氧化硅细微结晶,则使 Ba 等的结晶化促进剂均匀溶解在二氧化硅玻璃中是不可欠缺的。虽然不清楚详细机制,但是使用已在含氢气的环境下进行过加热处理的二氧化硅原料粉所制作出来的二氧化硅玻璃中,具有方英石等的结晶的成长速度变慢的倾向。因此,如果通过在含氢气的环境中进行含有 Ba 等的二氧化硅粉的加热处理而进行原料粉调整,并使用此原料粉来制作二氧化硅容器,则二氧化硅容器的使用时,能形成细微且缜密的再

结晶层。此理由为：已在含氢气的环境中进行加热处理后的二氧化硅粉中，欠缺氧气且含有氢分子，而使用此粉所制作的二氧化硅玻璃会残留某些构造缺陷，而能推定此构造缺陷会适当减少方英石等的结晶成长速度。因此，为了在二氧化硅容器的内表面形成纹理细致的再结晶层，必须使原料粉中含有 Ba 等结晶化促进剂并且含有高浓度的氢分子。

[0114] 这样，针对用以作为内层 56 的形成用原料粉即二氧化硅粉的制造方法，进行具体说明。

[0115] 图 1 概略表示关于本发明的二氧化硅粉的制造方法。

[0116] 首先，如图 1 的 (1) 所示，作为原料母材而制作的由二氧化硅所构成的粉末，其粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 。

[0117] 作为二氧化硅容器的内层形成用原料粉的材质，能列举已高纯度化处理的天然石英粉、天然水晶粉、或者合成方英石粉、合成二氧化硅玻璃粉。若以减少透明层的气泡量作为目的，则较优选为结晶质二氧化硅粉，或者，若以作出高纯度透明层作为目的，则较优选为合成粉。粒径较优选为 $100 \sim 500 \mu\text{m}$ 。纯度，较优选为二氧化硅成分 (SiO_2) 在 99.9999 重量% (wt. %) 以上，且碱金属 Li、Na、K 各自在 60 重量 ppb 以下，更优选为各自在 20 重量 ppb 以下。又，较优选为 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 各自在 30 重量 ppb 以下，更优选为各自在 10 重量 ppb 以下。

[0118] 继而，如图 1 的 (2) 所示，将碱土类金属元素添加至作为上述原料母材的二氧化硅粉。

[0119] 具体来说，使二氧化硅粉含有钙 (Ca)、锶 (Sr)、钡 (Ba) 的至少一种以上，较优选为 Ba。作为使其含有的方法，是在原料粉的氢分子掺杂前，选择溶解在水或酒精中的碱土类金属元素的氯化物、醋酸盐、硝酸盐或碳酸盐等，作成此化合物的水溶液或酒精溶液并将二氧化硅原料粉浸渍在其中，其后进行干燥并得到已添加有特定元素的粉。

[0120] 继而，依照图 1 的 (3) ~ (6) 所示的工序，将氢气添加至二氧化硅粉末。

[0121] 具体来说，首先，如图 1 的 (3) 所示，将二氧化硅粉末，投入至具有气密性的加热炉（例如，具有不锈钢套 (stainless steel jacket) 的气密性电炉）内。继而，如图 1 的 (4) 所示，在加热炉内进行减压排气。其后，如图 1 的 (5) 所示，将环境气体设定为 $10 \sim 100 \text{vol}/\%$ 的氢气、 $1 \sim 100 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力（约 $1 \sim 100$ 气压、约 $9.8 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^6 \text{Pa}$ ）、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ ，较优选为 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ ，并进行例如 $1 \sim 10$ 小时左右的加热处理。其后，如图 1 的 (6) 所示，持续将含氢气的环境的压力保持在 $1 \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上，并降温至 50°C 以下。另外，在含氢气的环境中与氢混合的气体，是氮 (N_2)、氩 (Ar) 或氦 (He) 等惰性气体。

[0122] 这样一来，如图 1 的 (7) 所示，能制造关于本发明的二氧化硅粉。

[0123] 另外，如果内层用原料粉的粒径是在上述 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ 左右的范围，则在 1000°C 真空下的 H_2 几乎全部放出，因此 1000°C 真空下的 H_2 放出量，几乎是与内层用原料粉所含有的 H_2 的溶存量相同的量。

[0124] 使用这样的二氧化硅粉作为原料粉，来形成关于本发明的二氧化硅容器 71 的内层 56。即，本发明中，至少使用二氧化硅粉来作为用以形成内层 56 的原料粉，以形成内层 56，该二氧化硅粉，其粒径为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，含有合计浓度为 $50 \sim 5000$ 重量 ppm 的 Ca、Sr、Ba，且在真空下加热至 1000°C 时的氢分子的放出量为 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/g。

[0125] 以下，具体说明上述的二氧化硅容器 71 的制造方法。特别是将能作为太阳光发电

元件的材料等的金属硅 (Si) 熔融及单晶提拉用容器来使用,且能以低成本来制造的二氧化硅容器 (太阳能等级的坩埚) 的制作方法,作为例子进行说明。

[0126] 图 3 表示关于本发明的二氧化硅容器 71 的制造方法的一例 (第一实施方式) 的概略。

[0127] 首先,如图 3 的 (1) 所示,准备二氧化硅粒子,也就是基体用原料粉 11 及内层用原料粉 12 (工序 1)。

[0128] 使用上述关于本发明的二氧化硅粉,作为此内层用原料粉 12。其制造方法如上述 (例如,图 1 所示的方法)。

[0129] 另一方面,基体用原料粉 11,是涉及本发明的二氧化硅容器 71 (参照图 2) 中的基体 51 的主要构成材料。

[0130] 此基体用原料粉,例如,能以下述方式将二氧化硅块加以粉碎、整粒而制作出来,但不限于此种方式。

[0131] 首先,将直径 5 ~ 50mm 左右的天然二氧化硅块 (天然产出的水晶、石英、硅石、硅质岩石、蛋白石等),在大气环境下 600 ~ 1000℃ 的温度区域中,加热 1 ~ 10 小时左右。继而,将该天然二氧化硅块投入水中,急冷却后取出并干燥。通过此处理,能使后续使用的粉碎机等进行粉碎、整粒的处理,但是也能不进行此加热急冷处理而直接进行粉碎处理。

[0132] 继而,通过粉碎机等将该天然二氧化硅块加以粉碎、整粒,而得到粒径较优选为 10 ~ 1000 μm ,更优选为 50 ~ 500 μm 的天然二氧化粉。

[0133] 继而,将此天然二氧化粉,投入至具有倾斜角度的二氧化硅玻璃制管所构成的旋转炉 (rotary kiln) 中,将炉内部设定为含有氯化氢 (HCl) 或氯气 (Cl_2) 的环境,并通过 700 ~ 1100℃ 加热 1 ~ 100 小时左右,来进行高纯度化处理。但是在不须高纯度的制品用途中,也能不进行此高纯度化处理而直接前进至下个处理。

[0134] 进行以上的工序后能得到的基体用原料粉 11,是结晶质的二氧化硅,但是依照二氧化硅容器的使用目的,也能使用非晶质的二氧化硅玻璃碎料 (scrap) 来作为基体用原料粉 11。

[0135] 基体用原料粉 11 的粒径,如上述,较优选为 10 ~ 1000 μm ,更优选为 50 ~ 500 μm 。

[0136] 基体用原料粉 11 的二氧化硅纯度,较优选为 99.99 重量%以上,更佳为 99.999 重量%以上。特别是, Li、Na、K 的合计值,较优选为 50 重量 ppm 以下。又,如果是本发明的二氧化硅容器的制造方法,则即使是使用基体用原料粉 11 的二氧化硅纯度是 99.999 重量%以下的比较低的纯度而制造出来的二氧化硅容器,也能充分防止对于其所收容的收容物的不纯物污染。因此,能以比以往更低的成本来制造二氧化硅容器。

[0137] 另外,基体用原料粉 11 中,进而,也能含有较优选为 10 ~ 500 重量 ppm 的范围的 Al。

[0138] 铝 (Al),例如能通过将其硝酸盐、醋酸盐、硝酸盐、碳酸盐或氯化物等作成水溶液或酒精溶液,并将二氧化硅原料粉投入至这些溶液中,浸渍在其中,其后进行干燥而得到。

[0139] 以上述方式而准备了基体用原料粉 11 后,继而,如图 3 的 (2) 所示,将基体用原料粉 11 导入至具有用以成形的旋转对称性的外模框中 (工序 2)。

[0140] 图 5 作为将基体用原料粉 11 加以暂时成型的外模框的一例,而概略表示可减压的外模框的剖面图。可减压的外模框 101,例如,由石墨等材料所构成,并具有旋转对称性。

又,可减压的外模框 101 的内壁 102,以分配有减压用孔 103 的方式而形成。减压用孔 103,连通至减压用通路 104。又,用以使可减压的外模框 101 旋转的旋转轴 106,也与减压用通路 105 相连通,并能在此进行抽真空。另外,减压用孔 103,较优选是附加有多孔质的过滤器(未图示)。

[0141] 将基体用原料粉 11,导入至此可减压的外模框 101 的内壁 102,并使基体用原料粉 11,对应于可减压的外模框 101 的内壁 102 的形状,进行暂时成形,而作成基体的暂时成形体 41(参照图 7)。

[0142] 具体来说,一边持续使可减压的外模框 101 旋转,一边从原料粉料斗(未图示)慢慢将基体用原料粉 11 投入至可减压的外模框 101 的内壁 102,并利用离心力使其成形至容器形状。又,也能通过使板状的内模框(未图示)从内侧与旋转的粉体相接触,而将基体的暂时成形体 41 的厚度调整至预定量。

[0143] 又,此基体用原料粉 11 朝向可减压的外模框 101 的供给方法,并没有特别限定,例如,能使用具备搅拌用螺杆及计量供料器的料斗。此场合,将充填至料斗中的基体用原料粉 11,以搅拌用螺杆进行搅拌,并一边以计量供料器来调整供给量一边进行供给。

[0144] 继而,如图 3 的(3)所示,一边使可减压的外模框 101 旋转,一边将内层用原料粉 12 导入至基体的暂时成形体 41 的内表面上,并对应于基体的暂时成形体 41 的内表面,暂时成形为规定形状,而作出内层的暂时成形体 46(工序 3)。

[0145] 基本上是与上述基体用原料粉 11 的导入场合相同的手法。即,持续使可减压的外模框 101 旋转,从原料粉料斗慢慢将内层用原料粉 12 投入至基体的暂时成形体 41 的内表面,并利用离心力使其成形至容器形状(参照图 11)。

[0146] 继而,如图 3 的(4)所示,通过减压、放电加热熔融法来形成基体 51 及内层 56(工序 4)。

[0147] 具体来说,如图 12 所示,通过在可减压的外模框 101 所形成的减压用孔 103 进行减压,将基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46,从基体的暂时成形体 41 的外周侧进行减压而脱气,并且通过放电加热熔融法从基体的暂时成形体 41 和内层的暂时成形体 46 的内侧进行加热。由此将基体的暂时成形体 41 的外周部分作成烧结体,并且将基体的暂时成形体 41 的内侧部分和内层的暂时成形体 46 作成熔融玻璃体,而形成基体 51 及内层 56。

[0148] 用以形成基体 51 及内层 56 的装置,除了上述具有旋转轴对称性的旋转可能的可减压的外模框 101 外,是由旋转马达(未图示)、及作为放电加热熔融(也称为电弧熔融、电弧放电熔融)的热源的碳电极(carbon electrode)212、电线 212a、高压电源单元 211、盖子 213 等所构成。进而,能具备构成要素,其用以调整从内层的暂时成形体 46 的内侧进行供给的环境气体,例如, O_2 气体供给用瓶 411、惰性气体供给用瓶 412、混合气体供给管 420、除湿装置 430、露点温度计 440 等。

[0149] 通过放电加热熔融法所实行的基体 51 及内层 56 的形成工序,能在含有氧气 1~30 体积%且与惰性气体混合而成的混合环境下进行。此场合,能将来自碳电极的碳粒子加以氧化处理且加以气体化而变成 CO 或 CO_2 ,而得到碳(C)微粒子少的二氧化硅容器。

[0150] 又,能在露点温度被设定为 $10^{\circ}C \sim -10^{\circ}C$ 且设定温度被控制在 $\pm 1^{\circ}C$ 的范围内的空气环境下进行。此场合,尽管是低成本也能减少二氧化硅容器中的 OH 基含有量及水分(H_2O)含有量。

[0151] 例如,作为基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46 的熔融、烧结手续,在碳电极 212 间进行通电的开始前,首先,先通过除湿而设定为预定的露点温度以下,并将含有 O_2 气体及惰性气体的混合气体,从基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46 的内侧开始供给。具体来说,如图 12 所示,从 O_2 气体供给用瓶 411 供给 O_2 气体,从惰性气体供给用瓶 412 供给惰性气体(例如,氮(N_2)、氩(Ar)、或氦(He)),加以混合并通过混合气体供给管 420,而从基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46 的内侧进行供给。另外,符号 510 所示的外框箭头(outlined arrow)表示混合气体的流向。

[0152] 又,露点温度的设定,能通过适当的除湿装置等来进行,露点温度的测定,能使用适当的露点温度计。虽然在图 12 中,表示将除湿装置 430、露点温度计 440 组合至混合气体供给管 420 中的方式,但是不限于于此,也能通过除湿将混合气体的露点温度设定至预定的值的范围。

[0153] 又,此时,同时较优选为对于上述可减压的外模框 101 内的气体进行换气。此换气,能通过使可减压的外模框 101 内的环境气体从盖子 213 的间隙排出至外部的方式进行。符号 520 所示的外框箭头表示伴随换气的环境气体的流向。

[0154] 继而,如上述已调整环境的状态下,持续使可减压的外模框 101,其内含基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46,以一定速度旋转,并启动脱气用真空泵(未图示),从暂时成形体 41 的外侧,通过减压用孔 103、减压用通路 104、105 来进行减压,并开始通电至碳电极 212 之间。

[0155] 在碳电极 212 间开始电弧放电(以符号 220 图示)时,基体的暂时成形体 41 及内层的暂时成形体 46 的内表面部,成为二氧化硅粉的熔融温度区域(推定为 $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ 左右),而从最表层部开始熔融。一旦最表层部熔融,则通过脱气真空泵所产生的抽真空的减压度增加(压力急速降低),于是持续将基体用原料粉 11 和内层用原料粉 12 所含有的溶存气体进行脱气,且转变成熔融二氧化硅玻璃层的变化,会从内侧往外侧进行。又,抽真空的时机是重要的,在容器内侧的内表面层被玻璃化前,不能进行强力的抽真空。此理由是如果一开始就进行强力的抽真空,则暂时成形体的内侧表面部分会因为过滤效果而附着、厚积有环境气体所包含的不纯物的微粒子。因此,最初的减压度不能过高,较优选为依据内表面的熔融玻璃化,而慢慢加强抽真空。

[0156] 然后,继续根据通电的加热及根据真空泵的减压,直至内层及基体的全部厚度的内侧的一半左右熔融,内层 56 成为透明二氧化硅玻璃,基体的内周侧 51b 成为透明至半透明的层,基体 51 的外周部分(剩余外侧一半左右)51a 成为烧结后的白色不透明二氧化硅(不透明层部)。减压度,较优选为 10^4Pa 以下,更优选为 10^3Pa 以下。

[0157] 这样,能做出图 2 所示的本发明的二氧化硅容器 71。

[0158] 另外,如后述,第二实施方式中进而将内层形成工序再实行一次或二次以上,而使内层 56 也能由纯度或添加物不同的二个以上的透明二氧化硅玻璃层所构成。

[0159] 在图 4 表示关于本发明的二氧化硅容器 71 的制造方法的另一个例子(第二实施方式)的概要。

[0160] 依照此实施方式的二氧化硅容器 71 的制造方法,基本上依据专利文献 6、7 所示的内容。但是,使用如上述所制造的本发明的二氧化硅粉,作为用以形成内层 56 的原料粉(内层用原料粉 12)。

[0161] 首先,如图4的(1)所示,准备二氧化硅粒子,也就是基体用原料粉11及内层用原料粉12(工序1)。

[0162] 此工序能与上述第一实施方式的场合相同地进行。

[0163] 继而,如图4的(2)所示,将基体用原料粉11导入至具有用以成形的旋转对称性的外模框中(工序2)。

[0164] 此工序也能与上述第一实施方式的场合相同地进行。但是,在没有必要在减压下进行放电加热的场合等,则也能使用如图6所示的外模框101',来取代图5所示的可减压的外模框101。此外模框101',例如,由石墨等材料所构成,且具有旋转对称性。具有用以使外模框101'旋转的旋转轴106',且在内壁102'并没有特别具有孔等。

[0165] 继而,如图4的(3)所示,通过减压、放电加热熔融法来形成基体51(工序3)。

[0166] 具体来说,如图8、图9所示,通过在可减压的外模框101所形成的减压用孔103进行减压,将基体的暂时成形体41,从基体的暂时成形体41的外周侧进行减压而脱气,并且通过放电加热熔融法从基体的暂时成形体41的内侧进行加热。由此将基体的暂时成形体41的外周部分作成烧结体,并且将基体的暂时成形体41的内侧部分作成熔融玻璃体,而形成基体51。

[0167] 另一方面,如图6所示,在使用没有特别减压的场合的外模框101'时,则不特别进行减压,而通过放电加热熔融法从基体的暂时成形体41的内侧进行高温加热而形成基体51。

[0168] 以下,主要说明一边使用可减压的外模框101一边进行基体51的形成的方式,但是在不进行减压而在常压中进行的场合,也能通过进行减压以外的相同工序来形成基体51。

[0169] 用以形成基体51的装置,如图8、图9所示,除了上述具有旋转轴对称性的旋转可能的可减压的外模框101(或也能是外模框101')外,是由旋转马达(未图示)、及作为放电加热熔融(也称为电弧熔融、电弧放电熔融)的热源的碳电极(carbon electrode)212、电线212a、高压电源单元211、盖子213等所构成。进而,能具备,其用以调整从基体的暂时成形体的内侧进行供给的环境气体,例如, O_2 气体供给用瓶411、惰性气体供给用瓶412、混合气体供给管420、除湿装置430、露点温度计440等。

[0170] 通过此放电加热熔融法所实行的基体51的形成工序,能在含有氧气1~30体积%且与惰性气体混合而成的混合环境下进行。此场合,能将来自碳电极的碳粒子加以氧化处理且加以气体化而变成CO或 CO_2 ,而得到碳(C)微粒子少的二氧化硅容器。

[0171] 又,能在露点温度被设定为 $10^{\circ}C \sim -10^{\circ}C$ 且设定温度被控制在 $\pm 1^{\circ}C$ 的范围内的空气环境下进行。此场合,尽管是低成本也能减少二氧化硅容器中的OH基含有量及水分(H_2O)含有量。

[0172] 例如,作为基体的暂时成形体41的熔融、烧结手续,在碳电极212间进行通电的开始前,首先,先通过除湿而设定为预定的露点温度以下,并将含有 O_2 气体及惰性气体混合而成的混合气体,从基体的暂时成形体41的内侧开始供给。具体来说,如图8所示,从 O_2 气体供给用瓶411供给 O_2 气体,从惰性气体供给用瓶412供给惰性气体(例如,氮(N_2)、氩(Ar)、或氦(He)),加以混合并通过混合气体供给管420,而从基体的暂时成形体41的内侧进行供给。另外,符号510所示的外框箭头表示混合气体的流向。

[0173] 又,露点温度的设定,能通过适当的除湿装置等来进行,露点温度的测定,能使用适当的露点温度计。虽然在图 8、图 9 中,表示将除湿装置 430、露点温度计 440 组合至混合气体供给管 420 中的方式,但是不限于此种方式,也能通过除湿将混合气体的露点温度设定至预定的值的范围。

[0174] 又,此时,同时较优选是对于上述可减压的外模框 101 内的气体进行换气。此换气,能通过使可减压的外模框 101 内的环境气体从盖子 213 的间隙排出至外部的的方式来进行。符号 520 所示的外框箭头表示伴随换气的环境气体的流向。

[0175] 继而,如上述已调整环境的状态下,持续使可减压的外模框 101,其内含基体的暂时成形体 41,以一定速度旋转,并启动脱气用真空泵(未图示),从暂时成形体 41 的外侧,通过减压用孔 103、减压用通路 104、105 来进行减压,并开始通电至碳电极 212 之间。

[0176] 在碳电极 212 间开始电弧放电(以符号 220 图示)时,基体的暂时成形体 41 的内表面部,成为二氧化硅粉的熔融温度区域(推定为 1800 ~ 2000℃左右),而从最表层部开始熔融。一旦最表层部熔融,则通过脱气真空泵所产生的抽真空的减压度增加(压力急速降低),于是持续将基体用原料粉 11 所含有的溶存气体进行脱气,且转变成熔融二氧化硅玻璃层的变化,会从内侧往外侧进行。又,抽真空的时机是重要的,在容器内侧的内表面层被玻璃化前,不能进行强力的抽真空。此理由是如果一开始就进行强力的抽真空,则暂时成形体的内侧表面部分会因为过滤效果而附着、厚积有环境气体所包含的不纯物的微粒子。因此,最初的减压度不能过高,较优选是依据内表面的熔融玻璃化,而慢慢加强抽真空。

[0177] 然后,继续根据通电的加热与根据真空泵的减压,直至基体的全部厚度的内侧的一半左右熔融,基体的内周侧 51b 成为透明至半透明的层,基体 51 的外周部分(剩余外侧一半左右)51a 成为烧结后的白色不透明二氧化硅(不透明层部)。减压度,较优选为 10^4Pa 以下,更佳为 10^3Pa 以下。

[0178] 继而,如图 4 的(4)所示,一边从基体 51 的内侧,喷撒用以形成内层的原料粉即二氧化硅粉,一边通过放电加热熔融法从内侧进行高温加热,而在基体 51 的内表面上形成内层 56(工序 4)。

[0179] 另外,也能重复此工序 4,以纯度或添加物不同的二个以上的透明二氧化硅玻璃层来构成内层 56。

[0180] 参照图 10,说明用以形成内层 56 的方法。

[0181] 在基体 51 的内表面上形成内层 56 的装置,与前述工序相同,是由具有旋转轴对称性的可旋转并可减压的外模框 101,旋转马达(未图示)、及原料粉料斗 303(放入有用以形成内层 56 的内层用原料粉 12)、搅拌用螺杆 304、计量供料器 305、及作为放电加热熔融的热源的碳电极 212、电线 212a、高压电源单元 211、盖子 213 等所构成。又,要调整环境气体的场合,与工序 3 相同,进而,也能具备 O_2 气体供给用瓶 411、惰性气体供给用瓶 412、混合气体供给管 420、除湿装置 430、露点温度计 440 等。

[0182] 作为内层 56 的形成方法,首先将可减压的外模框 101 设定至预定的旋转速度,从高压电源单元 211 慢慢负载高电压,同时从原料粉料斗 303 慢慢将内层 56 形成用的内层用原料粉(高纯度二氧化硅粉)12 从基体 51 的上部进行喷撒。此时,在碳电极 212 间开始放电,因为基体 51 的内部成为二氧化硅粉的熔融温度区域(推定为 1800 ~ 2000℃左右),所以已经喷撒的内层用原料粉 12 会变成熔融粒子而逐渐附着至基体 51 的内表面。使基体 51

的上部开口部所设置的碳电极 212、原料粉投入口、盖子 213, 对于基体 51 有某种程度的位置变化的机构, 由此使这些位置发生变化, 而能在基体 51 的全部内表面上形成均匀厚度的内层 56。

[0183] 通过此放电加热熔融法所实行的内层 56 的形成工序, 能在含有氧气 1 ~ 30 体积% 且与惰性气体混合而成的混合环境下进行。又, 能在露点温度被设定为 10℃ ~ -10℃ 且设定温度被控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 的范围内的空气环境下进行。

[0184] 具体来说, 如图 10 所示, 从 O_2 气体供给用瓶 411 供给 O_2 气体, 从惰性气体供给用瓶 412 供给惰性气体 (例如, 氮、氩、或氦), 加以混合并通过混合气体供给管 420, 而从基体 51 的内侧进行供给。另外, 符号 510 所示的外框箭头表示混合气体的流向。此时, 同时如上述能对于可减压的外模框 101 内的气体进行换气。此换气, 能通过使可减压的外模框 101 内的环境气体从盖子 213 的间隙排出至外部的方式来进行。符号 520 所示的外框箭头表示伴随换气的环境气体的流向。

[0185] 如此进行, 能得到本发明的二氧化硅容器 71, 按照必要可如以下进行洗净二氧化硅容器。

[0186] (二氧化硅容器的洗净、干燥)

[0187] 例如, 利用氢氟酸水溶液 (HF) 1 ~ 10% 左右, 进行表面浸蚀 5 ~ 30 分钟, 随后以纯水洗净并在洁净空气中使其干燥, 来得到二氧化硅容器。

[0188] 经过以上工序, 如上述, 能制造关于图 2 所示的本发明的二氧化硅容器 71。

[0189] [实施例]

[0190] 以下, 表示本发明的实施例及比较例而更具体地说明本发明, 但是本发明未限定于这些例子。

[0191] (实施例 1)

[0192] 依照如图 3 所示的本发明的二氧化硅粉的制造方法及二氧化硅容器的制造方法, 并以下述方式来制造二氧化硅粉及二氧化硅容器。

[0193] 首先, 准备纯度 99.999 重量% 且粒径 50 ~ 500 μm 的天然石英粉来作为基体用原料粉 11, 并准备粒径 50 ~ 500 μm 、掺杂有 200 重量 ppm 的 Ba 且具有 2×10^{17} 分子/g 的 H_2 的天然石英粉来作为内层用原料粉 12。

[0194] 此处, 经过图 1 所示的工序, 来制造内层用原料粉 12, 来作为用以构成二氧化硅容器的内层的原料粉。具体来说, 首先, 制作纯度 99.9999 重量% 的高纯度天然石英粉。继而, 将此高纯度天然石英粉浸渍在含有 25 重量% 的硝酸钡 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的乙醇酒精水溶液中, 并使其干燥。继而, 将此石英粉投入至不锈钢套的真空炉内, 将内部环境置换为 100 体积% 的氢气, 持续保持 1kgf/cm² 的压力 (几乎相同于一大气压) 并以 400℃ 加热 3 小时后, 一边持续保持这样的氢气环境, 一边冷却至室温 25℃, 来制造内层用原料粉 12。

[0195] 继而, 如以下方式使基体用原料粉和内层用原料粉在外模框中暂时一体成形。首先, 在内壁 102 形成减压用孔 103, 使旋转的圆筒形的石墨制可减压的外模框 101 持续旋转, 将基体用原料粉 11 投入此外模框 101 的内壁 102 并调整至预定的厚度, 继而投入内层用原料粉 12, 并在基体的暂时成形体 41 的内表层面上, 形成内层的暂时成形体 46。

[0196] 继而, 从外模框的外侧, 以真空泵将基体的暂时成形体 41 和内层的暂时成形体 46 加以持续减压、脱气至露点 7℃ $\pm 1^\circ\text{C}$, 即于控制在 6℃ 至 8℃ 的范围内的空气中通过碳电极

放电加热熔融法（电弧放电加热）来进行两个暂时成形体的烧结、熔融。

[0197] 将这样所制造出来的二氧化硅容器 71, 在 3 重量 % 的氢氟酸水溶液 (HF) 中 25℃ 下进行 3 分钟的洗净后, 随后以纯水洗净并使其干燥。

[0198] (实施例 2)

[0199] 与实施例 1 相同, 但是针对内层用原料粉 12, 其 Ba 掺杂量是 500 重量 ppm 且进行氢气 100 体积 %、压力 9.9 kg/cm³ (约 9.9 大气压)、400℃ 加热 3 小时的加热处理而将 H₂ 的掺杂量设为 2×10^{18} 分子 /g, 由此制造二氧化硅容器 71。

[0200] (实施例 3)

[0201] 依照图 4 所示的二氧化硅容器的制造方法 (第二实施方式) 来进行二氧化硅容器 71 的制造。

[0202] 另外, 基体用原料粉 11 和内层用原料粉 12 的制作, 与实施例 1 相同地进行。

[0203] 又, 通过常压的露点 7℃ ± 1℃ 的空气中的电弧放电加热来进行基体 51 的烧结、熔融, 其后, 通过从外模框 101 上部持续喷撒内层用原料粉 12 及露点 7℃ ± 1℃ 的常压空气中的电弧放电加热来进行内层 56 的形成。

[0204] (实施例 4)

[0205] 依照图 4 所示的二氧化硅容器的制造方法来进行二氧化硅容器 71 的制造。

[0206] 但是, 基体用原料粉 11 和内层用原料粉 12 的制作, 与实施例 2 相同地进行。

[0207] (实施例 5)

[0208] 已进行与实施例 3 几乎相同的二氧化硅容器的制造。但是已在基体用原料粉 11 掺杂有 50 重量 ppm 的 Al, 又, 已在内层用原料粉 12 添加有 Ba 和 H₂, 且掺杂有 Al。又, 基体 51、内层 56 的形成时的加热环境的露点温度设为 3℃ ± 1℃。

[0209] (实施例 6)

[0210] 与实施例 5 相同, 但是针对基体 51 和内层 56 的形成, 分别从外侧对于外模框内的暂时成形体持续进行减压、排气, 而进行二氧化硅容器 71 的制造。

[0211] (实施例 7)

[0212] 与实施例 5 相同, 但是针对内层用原料粉 12, 其 Ba 掺杂量至少是 120 重量 ppm。又, 掺杂有 4×10^{17} 分子 /g 的 H₂, 由此进行二氧化硅容器 71 的制造。

[0213] (实施例 8)

[0214] 与实施例 5 相同, 但是针对内层用原料粉 12, 其 Ba 掺杂量是 100 重量 ppm、Sr 掺杂量是 20 重量 ppm 且掺杂有 4×10^{17} 分子 /g 的 H₂, 由此进行二氧化硅容器 71 的制造。

[0215] (比较例 1)

[0216] 大概依照先前方法来制作二氧化硅容器 (二氧化硅坩埚)。即, 作为基体用原料粉、内层用原料粉, 同样是粒径 50 ~ 500 μm、纯度 99.9999 重量 % 的高纯度天然石英粉。基体在没有特别进行湿度调整的空气中以常温电弧放电加热来形成, 内层在同样的空气中从外模框上部持续喷撒原料粉并以常温电弧放电加热来加以熔融形成。

[0217] (比较例 2)

[0218] 与比较例 1 相同, 但是针对内层用原料粉, 其 Ba 掺杂量是 500 重量 ppm, 由此进行二氧化硅容器的制造。

[0219] (比较例 3)

[0220] 与比较例 1 相同,但是针对内层用原料粉,其 Ba 掺杂量是 30 重量 ppm、且在氢气 10 体积%和氮气体 90 体积%的混合气体中进行 1kgf/cm^3 的压力(约 1 大气压)、 400°C 加热 3 小时的处理而具有 2×10^{16} 分子/g 的 H_2 ,由此进行二氧化硅容器的制造。

[0221] (比较例 4)

[0222] 与比较例 1 相同,但是针对基体用原料粉,使用纯度 99.99 重量%的低纯度品,由此进行二氧化硅容器的制造。

[0223] (比较例 5)

[0224] 与实施例 1 相同,但是不进行对于内层用原料粉的氢分子的添加,由此进行二氧化硅容器的制造。

[0225] (比较例 6)

[0226] 与实施例 1 相同,但是不进行对于内层用原料粉的 Ba 的添加,由此进行二氧化硅容器的制造。

[0227] [在实施例及比较例中的评价方法]

[0228] 在各实施例及比较例中所使用的原料粉和气体以及所制造的二氧化硅容器的物性、特性评价,是如以下进行。

[0229] 各个原料粉的粒径测定方法:

[0230] 使用光学显微镜或电子显微镜来进行各个原料粉的二维形状观察及面积测定。继而,假设粒子的形状是正圆,并从其面积值以计算求得直径。使用统计方式反复进行此手法,以作为粒径的范围的值(此范围中含有 99 重量%以上的原料粉)。

[0231] 露点温度测定:

[0232] 根据露点温度计进行测定。

[0233] 另外,针对各个实施例,如上述,根据设置于混合气体供给管 420 中的露点温度计 440 来进行测定。

[0234] 不纯物金属元素浓度分析:

[0235] 不纯物金属元素浓度为较低(玻璃是高纯度)时,是利用等离子发光分析法(ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy):电感耦合等离子体原子发射光谱法),或等离子质量分析法(ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy):感应耦合等离子质谱法)来进行,不纯物金属元素浓度为较高(玻璃是低纯度)时,是使用原子吸收光度法(AAS(Atomic Absorption Spectroscopy):原子吸收光谱法)来进行。

[0236] 层厚度测定:

[0237] 通过使用比例尺来测定在二氧化硅容器的侧壁的总高度的一半部分(高度 200mm 的部分)的容器剖面,来决定基体及内侧层的厚度。

[0238] OH 基浓度测定:

[0239] 将来自基体和内层的透明部分的样本加以切断、研磨,并针对各个来进行红外线吸收分光光度法。换算成 OH 基浓度,是依照以下文献进行。

[0240] “Dodd, D. M. and Fraser, D. B. (1996 年)Optical determination of OH in fused silica.” Journal of Applied Physics, vol. 37, P. 3911(光判定熔融二氧化硅内的 OH,应用物理期刊,第 37 卷,第 3911 页)。

[0241] 氢气放出量测定：

[0242] 内层用原料粉（作为原料的二氧化硅粉），就是这样的粉体，针对二氧化硅容器的内层的氢气放出量，对于已将粒径调整为 $100\ \mu\text{m} \sim 1\text{mm}$ 的粒状二氧化硅玻璃样本，分别进行测定。

[0243] 在真空下 1000°C 中，根据质量分析装置，来测定来自内层用原料粉或样本的气体放出量。其详细是依照下述文献进行。氢分子 H_2 为全量放出，且以每个单位重量的放出分子数（氢分子 / 玻璃 g）来表现。

[0244] Nasu, S. et al. (1990 年) “Gas release of various kinds of vitreous silica; 不同种类的玻璃二氧化硅的气体放出”，Journal of Illuminating Engineering Institute of Japan, vol. 74, No. 9, pp. 595-600（日本照明工程学会期刊，第 74 卷，第 9 号，第 595-600 页）。

[0245] 又，针对二氧化硅玻璃中的氢气的溶存浓度，使用 5mm 立方体形状的研磨样本，已确定使用下述文献的测定方法也能得到同样的值。

[0246] V. S. Khotimchenko, et al. (1987 年) “Determining the content of hydrogen dissolved in quartz glass using the methods of Raman scattering and mass spectrometry; 使用拉曼散射及质谱方法来判定溶解在石英玻璃中的氢含量”，Journal of Applied Spectroscopy, vol. 46, No. 6, pp. 632-635（应用光谱期刊，第 46 卷，第 6 号，第 632-635 页）。

[0247] 光透过率测定：

[0248] 从内层，切出尺寸 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times$ 厚度 11mm 左右的玻璃样本，并在两端部完成了厚度 10mm 的平行光学研磨。其后，根据以水银灯作为光源的可见光透过率计，来测定该玻璃样本的在 600nm 的直线透过率（将入射光设为 100% ，并已减去样本表面的反射、样本内部的里面反射和样本本身的吸收而得到的值，能称为光学透射 (Optical transmission)）。此值反映样本内的气泡量和掺杂元素的均匀溶解性。

[0249] 单晶硅连续提拉（多次提拉）评价：

[0250] 在所制造的二氧化硅容器中投入纯度为 99.999999 重量%的金属多晶硅，并进行升温而作成硅熔液，随后，重复进行 3 次单晶硅的提拉（多次提拉），并评价单晶培育的成功率。提拉条件是将 CZ 装置内设为 10^3Pa 压力的 100% 氩 (Ar) 气体环境，提拉速度设为 $1\text{mm}/\text{分钟}$ ，旋转数 10rpm ，且将单晶硅尺寸设为直径 150mm 、长度 150mm 。又，1 批的操作时间为约 12 小时。重复培育单晶 3 次的成功率的评价分类，是如以下所述进行。

[0251] 3 次成功：○（良好）

[0252] 2 次成功：△（稍微不良）

[0253] 1 次以下：×（不好）

[0254] 空洞或针孔的评价：

[0255] 前述单晶硅多次提拉中，从各个单晶硅多次提拉后的第二个单晶硅的任意部分，制作直径 150mm 、厚度 $200\ \mu\text{m}$ 且双面完成研磨的硅晶片各十片。继而测定存在于各个硅晶片的双面的空洞或针孔的个数，以统计方式进行数值处理而求得每个单位面积 (m^2) 的平均空洞或针孔数。

[0256] 平均空洞或针孔数未达 1 个 / m^2 ：○（良好）

[0257] 平均空洞或针孔数是 $1 \sim 2$ 个 / m^2 : Δ (稍微不良)

[0258] 平均空洞或针孔数在 3 个 / m^2 以上 : $\times$ (不好)

[0259] 二氧化硅容器耐蚀刻性的评价 :

[0260] 进行 3 次单晶硅的多次提拉后的二氧化硅容器,从比二氧化硅熔融面更下位部分的二氧化硅容器侧壁,以内壁面的尺寸设为 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ 的方式,这样切出具有厚度方向的全部厚度的样本。继而,通过使用比例尺来测定样本断面,而求得内层的内壁部的蚀刻量。

[0261] 内层被蚀刻的厚度未满足 3mm : $\bigcirc$ (良好)

[0262] 内层被蚀刻的厚度是 $3\text{mm} \sim$ 未满足 5mm : Δ (稍微不良)

[0263] 内层被蚀刻的厚度是在 5mm 以上 : $\times$ (不好)

[0264] 二氧化硅容器的内侧层的防止不纯物扩散效果 :

[0265] 从进行 3 次单晶硅的多次提拉后的二氧化硅容器的二氧化硅熔液面上的部分,将二氧化硅容器侧壁的样本的尺寸设为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 15\text{mm}$ (全部厚度) 并加以切出。随后,从内表面部分将 $100 \mu\text{m}$ 层利用氢氟酸 (HF) 水溶液加以洗净除去。随后,将该容器的内表面部分的厚度 $100 \mu\text{m}$,利用 50% 氢氟酸 (HF) 水溶液进行溶解蚀刻处理,并分析该蚀刻溶液的碱金属元素浓度值,由此来评价不纯物金属元素从二氧化硅纯度较低的基体往高纯度的内层扩散的量,是多或少?。

[0266] 依照在内表面厚度 $100 \mu\text{m}$ 部分中的 Li、Na、K 的合计浓度值所作的分类,是如以下所示进行。

[0267] 未满足 0.1wt. ppm $\bigcirc$ (良好)

[0268] 0.1 以上 $\sim$ 未满足 1wt. ppm Δ (稍差)

[0269] 1wt. ppm 以上 $\times$ (差)

[0270] 二氧化硅容器的制造成本 (相对性) 评价

[0271] 评价二氧化硅容器的制造成本。特别是相对地评价二氧化硅原料费、熔融能源费等的合计值。先前制法成本,是以比较例 1 作为基准。

[0272] 成本低 $\bigcirc$ (未满足先前制法成本的 50%)

[0273] 成本中等 Δ (先前制法成本的 50% $\sim$ 未满足 100%)

[0274] 成本大 $\times$ (将先前制法成本设为 100%)

[0275] 整理实施例 1 $\sim$ 8、比较例 1 $\sim$ 6 所制造的各自的二氧化硅容器的制造条件及所测定的物性值、评价结果,并显示在下述表 1 $\sim$ 7 中。

[0276] 表 1

[0277]

实施编号		实施例 1	实施例 2
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 200 重量 ppm	Ba 500 重量 ppm
	氢分子掺杂	H ₂ :100 体积%、1 气压、400℃ 2 $\times 10^{17}$ 分子/g 掺杂	H ₂ :100 体积%、9.9 气压、400℃ 2 $\times 10^{18}$ 分子/g 掺杂
各层的暂时成形，加热的顺序		基体及内层的暂时成形后、同时加热	基体及内层的暂时成形后、同时加热
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
基体的熔融烧结方法		减压电弧放电加热	减压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
内层的熔融方法		减压电弧放电熔融	减压电弧放电熔融
内层的熔融环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10
	色调	外侧白色不透明~内侧无色透明	外侧白色不透明~内侧无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	10	10
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
内层的物性	厚度 (mm)	5	5
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	30	25
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 180	Ba 470
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 10、Na 60、K 20	Li 10、Na 60、K 20
	氢分子放出量 (分子/g)	<1 $\times 10^{16}$	<1 $\times 10^{16}$
评价	600nm 光透过率 (%)	92.6	92.4
	单晶多次提拉	○	○
	单晶的空洞和针孔	△	○
	容器的耐蚀刻性	△	○
	来自容器的不纯物扩散量	△	○
容器的制造成本		△	△

[0278] 表 2

[0279]

实施编号		实施例 3	实施例 4
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 200 重量 ppm	Ba 500 重量 ppm
	氢分子掺杂	H ₂ :100 体积%、1 气压、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g 掺杂	H ₂ :100 体积%、9.9 气压、400℃ 2×10 ¹⁸ 分子/g 掺杂
各层的暂时成形，加热的顺序		基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉	基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		-	-
基体的熔融烧结方法		常压电弧放电加热	常压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
内层的熔融方法		原料粉喷撒常压电弧放电加热	原料粉喷撒常压电弧放电加热
内层的熔融环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450×高度 400×厚度 10	外径 450×高度 400×厚度 10
	色调	外侧白色不透明~内侧白色半透明	外侧白色不透明~内侧白色半透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	30	25
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
内层的物性	厚度 (mm)	5	5
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	50	60
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 190	Ba 450
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 10、Na 60、K 10	Li 10、Na 60、K 10
	氢分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
	600nm 光透过率 (%)	92.8	92.6
评价	单晶多次提拉评价	○	○
	单晶的空洞和针孔	△	△
	容器的耐蚀刻性	△	○
	来自容器的不纯物扩散量	△	○
	容器的制造成本	○	○

[0280] 表 3

[0281]

实施编号		实施例 5	实施例 6
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 200 重量 ppm	Ba 200 重量 ppm
	氢分子掺杂	H ₂ :100 体积%、1 气压、400℃ 2 $\times 10^{17}$ 分子/g 掺杂	H ₂ :100 体积%、1 气压、400℃ 2 $\times 10^{17}$ 分子/g 掺杂
各层的暂时成形，加热的顺序		基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉	基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		-	-
基体的熔融烧结方法		常压电弧放电加热	减压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 3℃	空气、露点 3℃
内层的熔融方法		原料粉喷撒常压电弧放电加热	原料粉喷撒减压电弧放电加热
内层的熔融环境		空气、露点 3℃	空气、露点 3℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10
	色调	外侧白色不透明~内侧白色半透明	外侧白色不透明~内侧无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	20	8
	Al 的浓度 (重量 ppm)	50	50
内层的物性	厚度 (mm)	5	5
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	15	12
	Al 的浓度 (重量 ppm)	30	30
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 180	Ba 170
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 10、Na 60、K 15	Li 5、Na 50、K 10
	氢分子放出量 (分子/g)	<1 $\times 10^{16}$	<1 $\times 10^{16}$
	600nm 光透过率 (%)	93.0	93.1
评价	单晶多次提拉评价	○	○
	单晶的空洞和针孔	△	○
	容器的耐蚀刻性	△	○
	来自容器的不纯物扩散量	○	○
	容器的制造成本	○	△

[0282] 表 4

[0283]

实施编号		实施例 7	实施例 8
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 120 重量 ppm	Ba 100 重量 ppm、Sr 20 重量 ppm
	氢分子掺杂	H ₂ :100 体积%、2 气压、400℃ 4×10 ¹⁷ 分子/g 掺杂	H ₂ :100 体积%、2 气压、400℃ 4×10 ¹⁷ 分子/g 掺杂
各层的暂时成形，加热的顺序		基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉	基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		-	-
基体的熔融烧结方法		减压电弧放电加热	减压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
内层的熔融方法		原料粉喷撒减压电弧放电加热	原料粉喷撒减压电弧放电加热
内层的熔融环境		空气、露点 7℃	空气、露点 3℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450×高度 400×厚度 10	外径 450×高度 400×厚度 10
	色调	外侧白色不透明~内侧无色透明	外侧白色不透明~内侧无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	9	8
	Al 的浓度 (重量 ppm)	15	15
内层的物性	厚度 (mm)	5	5
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	12	13
	Al 的浓度 (重量 ppm)	10	10
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 100	Ba 90、Sr 18
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 2、Na 10、K 15	Li 2、Na 10、K 15
	氢分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
评价	600nm 光透过率 (%)	92.7	92.8
	单晶多次提拉评价	○	○
	单晶的空洞和针孔	○	○
	容器的耐蚀刻性	△	△
	来自容器的不纯物扩散量	○	○
容器的制造成本		△	△

[0284] 表 5

[0285]

实施编号		比较例 1	比较例 2
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	无	Ba 500 重量 ppm
	氢分子掺杂	无	无
各层的暂时成形, 加热的顺序		基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉	基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		-	-
基体的熔融烧结方法		常压电弧放电加热	常压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 15 $^{\circ}\text{C}$	空气、露点 15 $^{\circ}\text{C}$
内层的熔融方法		原料粉喷撒常压电弧放电加热	原料粉喷撒常压电弧放电加热
内层的熔融环境		空气、露点 15 $^{\circ}\text{C}$	空气、露点 15 $^{\circ}\text{C}$
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 12	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 12
	色调	外侧白色不透明~内侧白色半透明	外侧白色不透明~内侧白色半透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	110	100
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
内层的物性	厚度 (mm)	3	3
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	160	120
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	<1	Ba 450
	碱金属元素浓度 (wt. ppb)	Li 10、Na 50、K 10	Li 10、Na 50、K 20
	氢分子放出量 (分子/g)	<1 $\times 10^{16}$	<1 $\times 10^{16}$
	600nm 光透过率 (%)	92.5	91.3
评价	单晶多次提拉评价	Δ	$\bigcirc$
	单晶的空洞和针孔	Δ	$\times$
	容器的耐蚀刻性	$\times$	$\bigcirc$
	来自容器的不纯物扩散量	$\bigcirc$	$\bigcirc$
	容器的制造成本	$\times$	$\times$

[0286] 表 6

[0287]

实施编号		比较例 3	比较例 4
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.99 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 30 重量 ppm	无
	氢分子掺杂	H ₂ :10 体积%、N ₂ :90 体积%、 1 气压、400℃ 2×10 ¹⁶ 分子/g 掺杂	无
各层的暂时成形，加热的顺序		基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉	基体的暂时成形及熔融烧结后、 喷撒并加热内层用原料粉
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		-	-
基体的熔融烧结方法		常压电弧放电加热	常压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 18℃	空气、露点 18℃
内层的熔融方法		原料粉喷撒常压电弧放电加热	原料粉喷撒常压电弧放电加热
内层的熔融环境		空气、露点 18℃	空气、露点 18℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450×高度 400×厚度 12	外径 450×高度 400×厚度 12
	色调	外侧白色不透明~内侧白色半透明	外侧白色不透明~内侧白色半透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	120	130
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
内层的物性	厚度 (mm)	3	3
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	180	180
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 27	<1
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 8、Na 40、K 10	Li 10、Na 90、K 20
	氢分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
评价	600nm 光透过率 (%)	93.0	92.6
	单晶多次提拉评价	△	△
	单晶的空洞和针孔	×	×
	容器的耐蚀刻性	△	×
	来自容器的不纯物扩散量	○	×
容器的制造成本		×	○

[0288] 表 7

[0289]

实施编号		比较例 5	比较例 6
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.999 重量%
内层用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%	天然石英粉 粒径 50~500 μm 纯度 99.9999 重量%
	碱土族金属元素掺杂	Ba 200 重量 ppm	无
	氢分子掺杂	无	H ₂ :100 体积%、1 气压、400℃ 2 $\times 10^{17}$ 分子/g 掺杂
各层的暂时成形、加热的顺序		基体及内层的暂时成形后、同时加热	基体及内层的暂时成形后、同时加热
基体的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
内层的暂时成形		模框内旋转成形	模框内旋转成形
基体的熔融烧结方法		减压电弧放电加热	减压电弧放电加热
基体的熔融烧结环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
内层的熔融方法		减压电弧放电熔融	减压电弧放电熔融
内层的熔融环境		空气、露点 7℃	空气、露点 7℃
基体的物性	外径、高度、厚度 (mm)	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10	外径 450 $\times$ 高度 400 $\times$ 厚度 10
	色调	外侧白色不透明~内侧无色透明	外侧白色不透明~内侧无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	10	10
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
内层的物性	厚度 (mm)	5	5
	色调	无色透明	无色透明
	OH 基的浓度 (重量 ppm)	30	25
	Al 的浓度 (重量 ppm)	3	3
	碱土族金属元素浓度 (重量 ppm)	Ba 180	<1
	碱金属元素浓度 (重量 ppb)	Li 10、Na 60、K 20	Li 10、Na 50、K 15
	氢分子放出量 (分子/g)	<1 $\times 10^{16}$	<1 $\times 10^{16}$
	600nm 光透过率 (%)	91.7	93.2
评价	单晶多次提拉评价	○	△
	单晶的空洞和针孔	×	△
	容器的耐蚀刻性	△	×
	来自容器的不纯物扩散量	△	×
	容器的制造成本	△	△

[0290] 从表 1~7, 得知依照本发明的二氧化硅容器的制造方法的实施例 1~8, 尽管相较于比较例 1、2, 是使用低成本且能以高生产性所制造的二氧化硅容器, 但是在单晶提拉时, 也能制造出一种二氧化硅容器, 其可展现出不逊于比较例 1、2 的先前二氧化硅容器的结果。

[0291] 因此, 实施例 1~8 中, 能以高成功率来进行单晶硅的多次提拉, 空洞或针孔的发生也能在比较例 1、2 的情况以下, 进而, 实施例 1~8 中也能同时具有耐蚀刻性。

[0292] 又, 比较例 3 中, 内层用原料粉的碱土族金属元素、氢分子浓度少, 而耐蚀刻性不充分。

[0293] 又,比较例 4 中,虽然能以低成本来制造二氧化硅容器,但是有空洞或针孔的发生多、耐蚀刻性低、不纯物扩散大等的许多问题。

[0294] 又,比较例 5 中,虽然对于内层用原料粉的 Ba 添加量多,但是却没有添加氢分子,所以仍被认定为空洞或针孔的发生量多。

[0295] 又,比较例 6 中,相反地对于内层用原料粉的氢分子添加量多,但是却没有添加 Ba,所以被认定为二氧化硅容器的耐蚀刻性低、不纯物扩散的抑制不充分。

[0296] 另外,本发明未限定于上述实施方式。上述实施方式是例示性,凡是具有与本发明的权利要求所记载的技术思想实质上相同构成,且达成相同作用效果的实施方式,无论是何种方式,都包含在本发明的技术范围内。

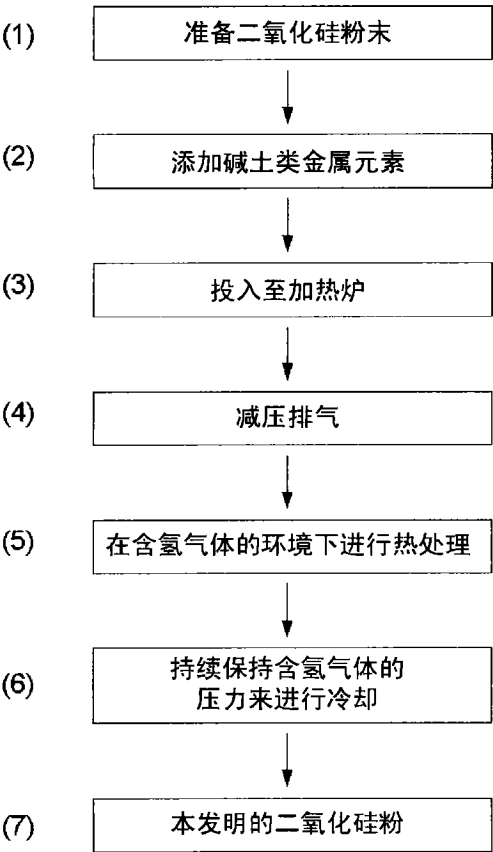


图 1

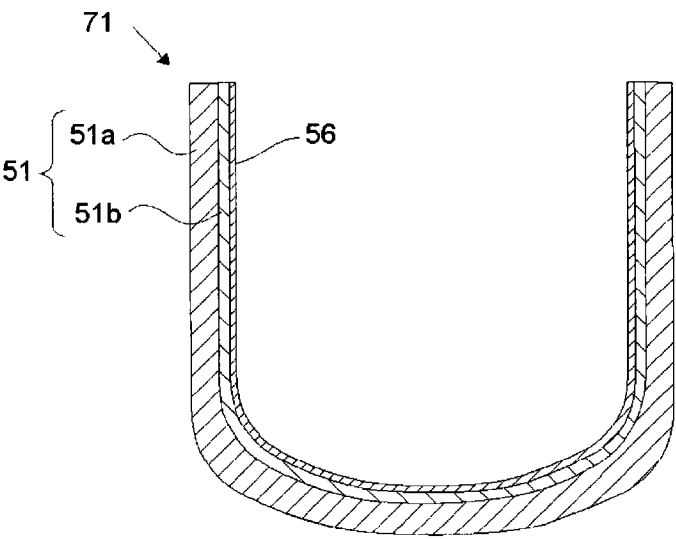


图 2

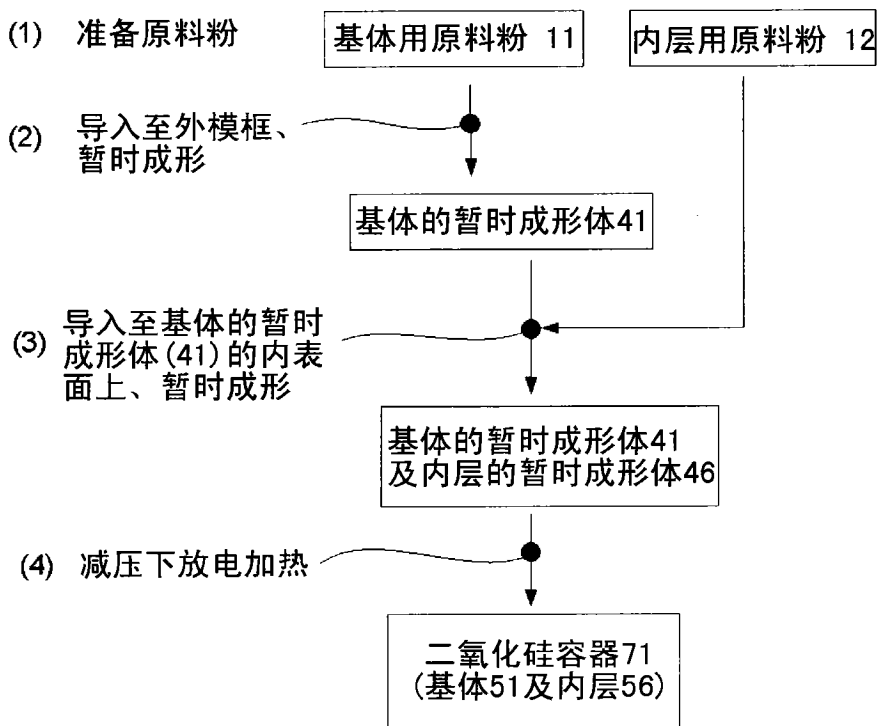


图 3

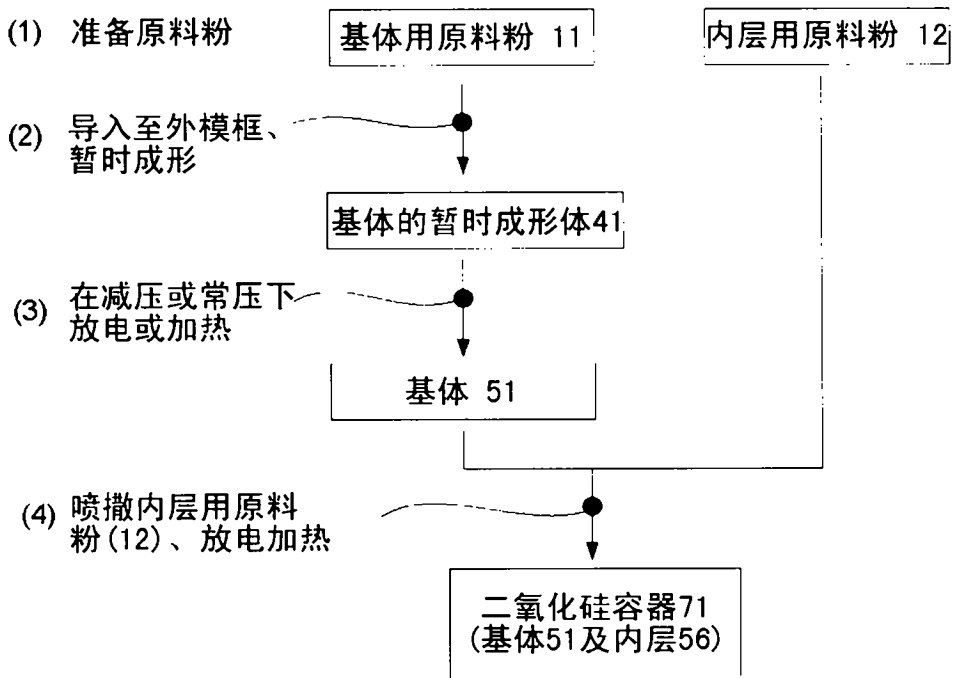


图 4

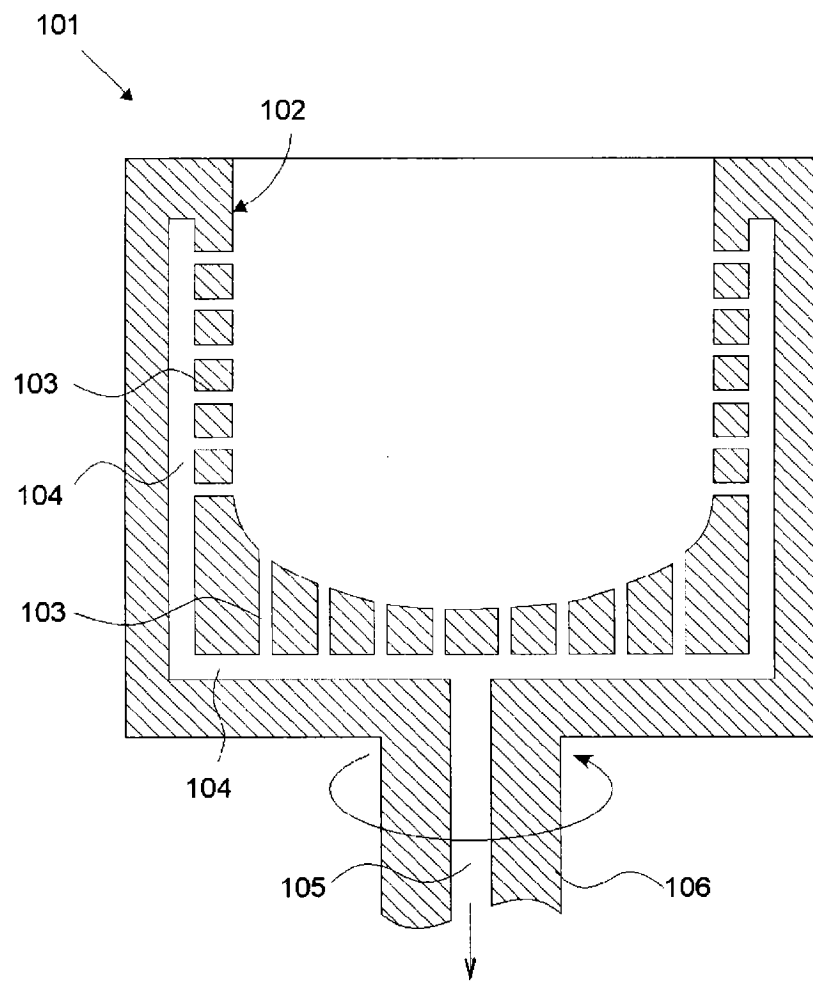


图 5

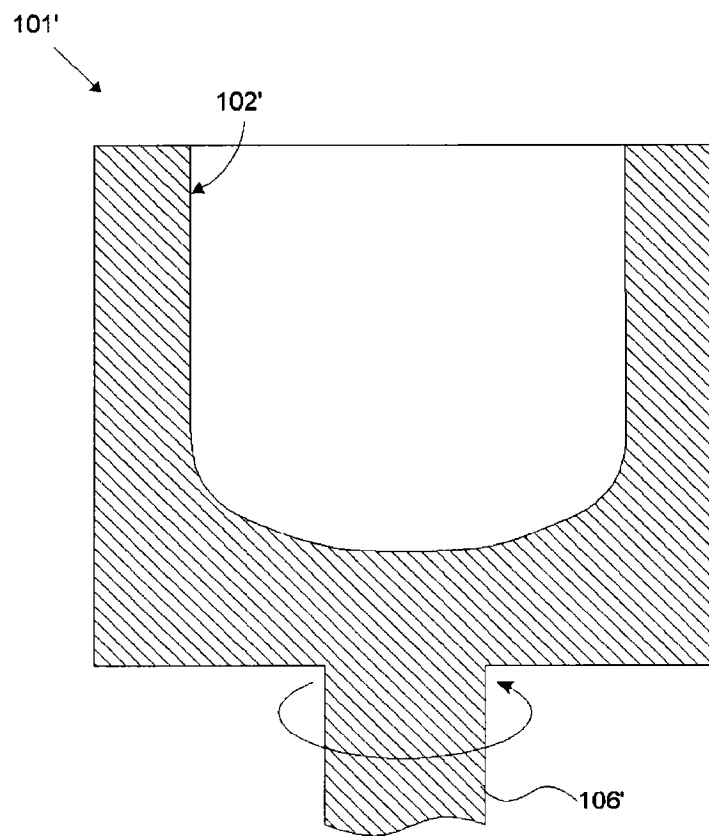


图 6

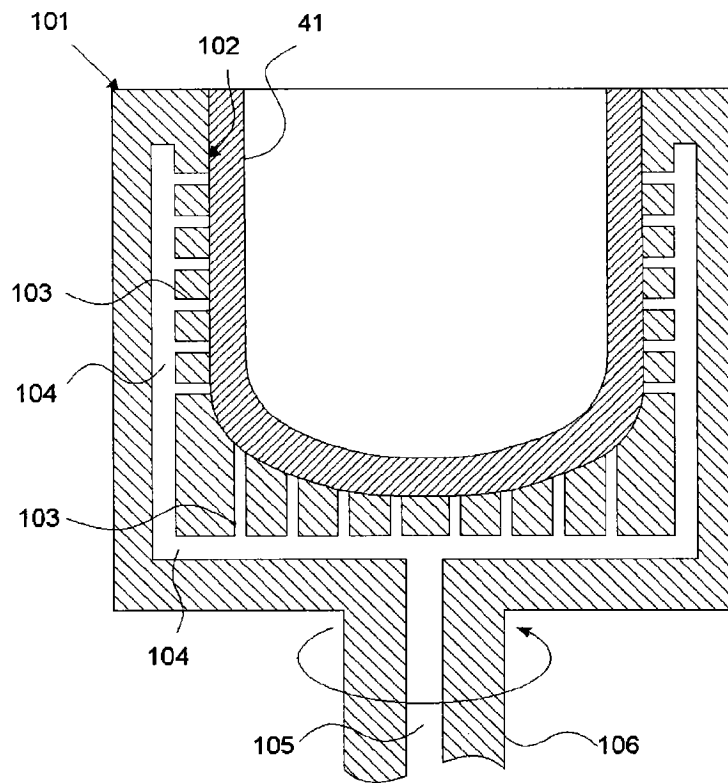


图 7

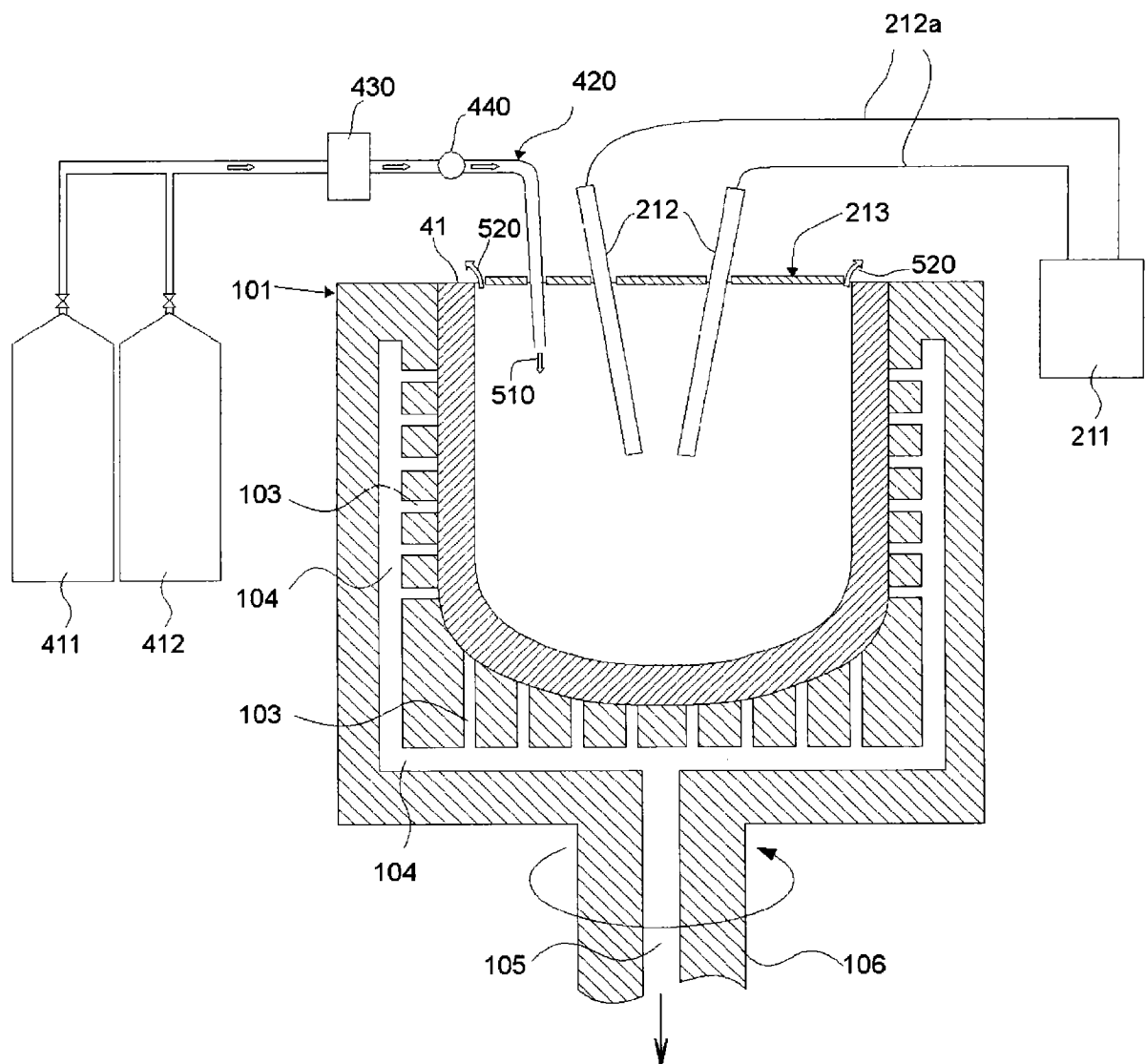


图 8

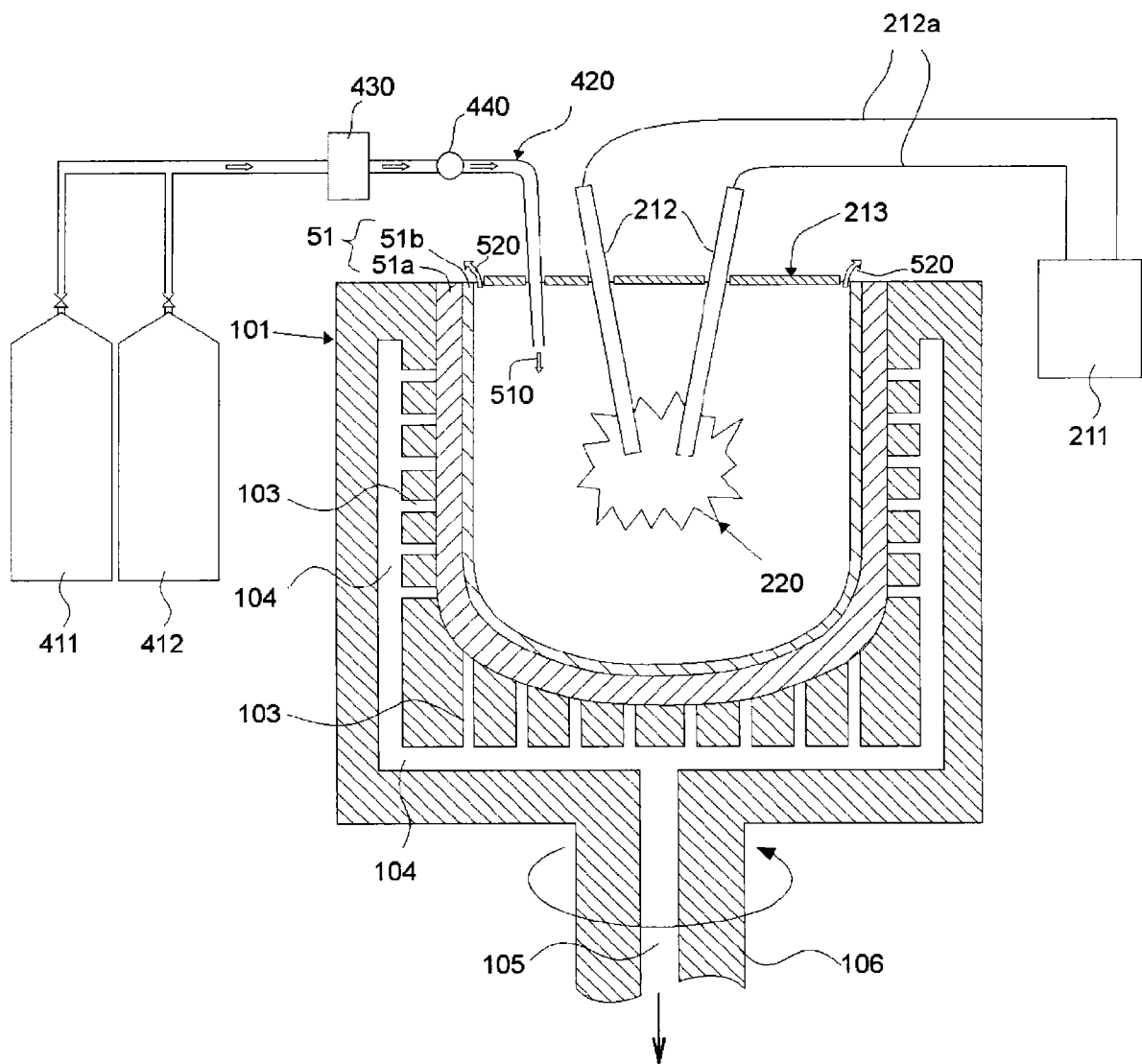


图 9

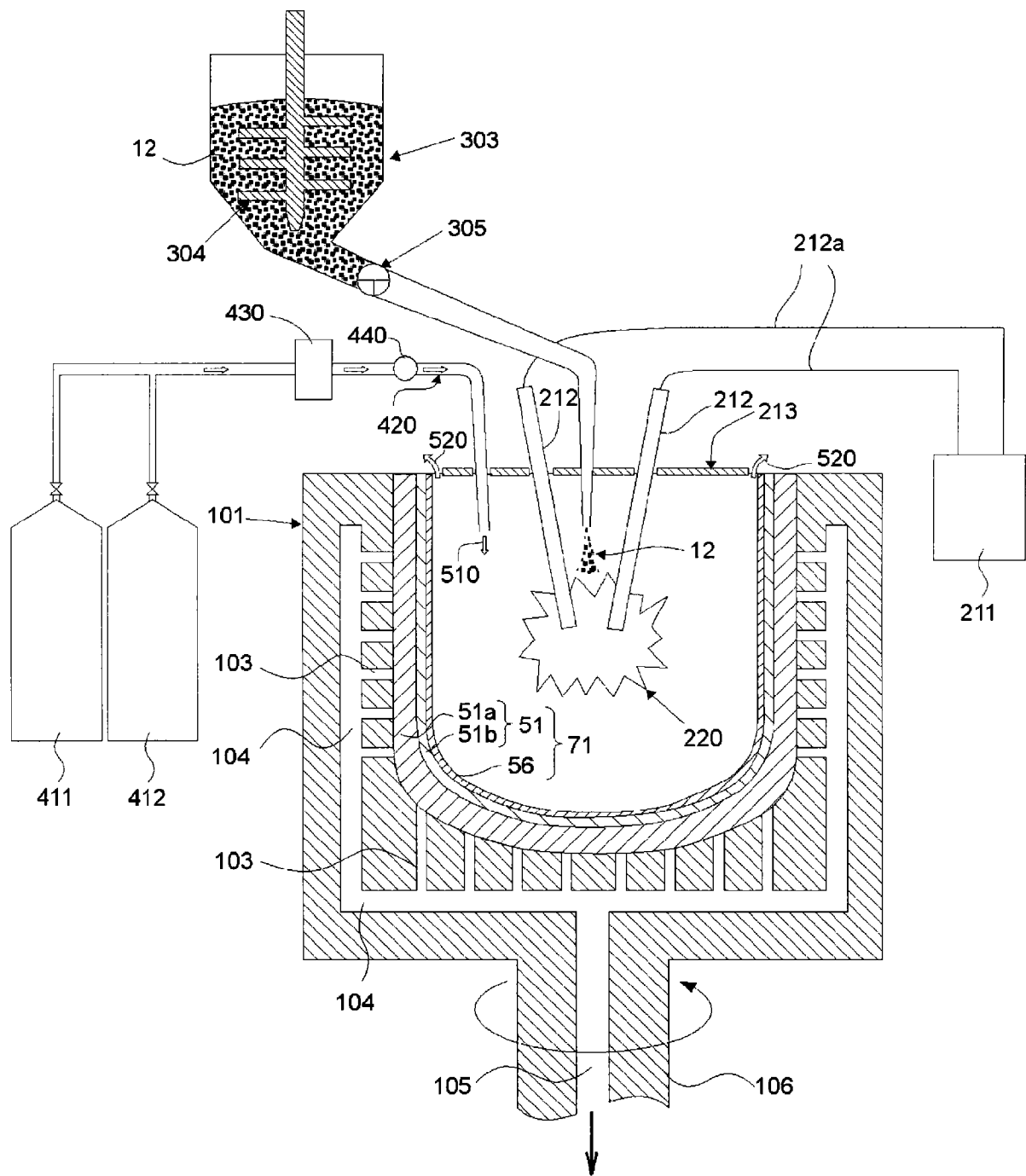


图 10

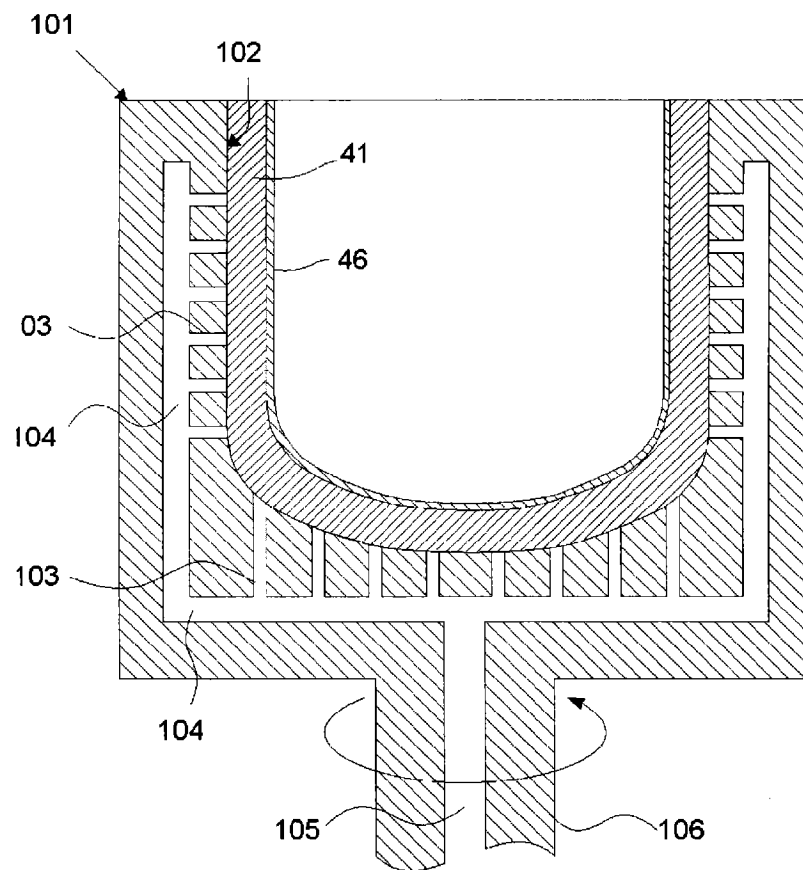


图 11

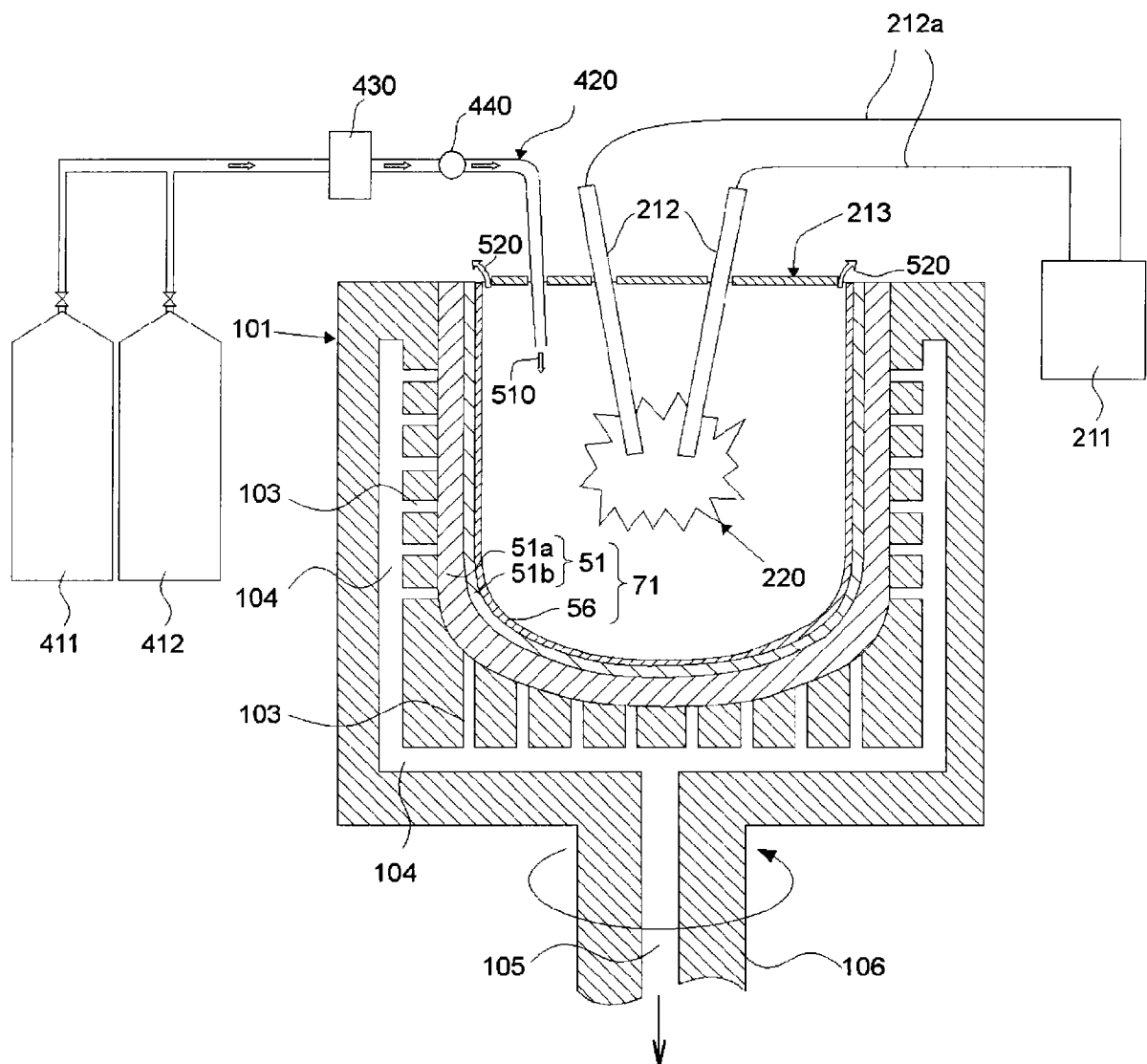


图 12