



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102197002 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201080003082. 5

(22) 申请日 2010. 06. 01

(30) 优先权数据

2009-166799 2009. 07. 15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 04. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2010/003651 2010. 06. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/007491 JA 2011. 01. 20

(73) 专利权人 信越石英株式会社

地址 日本东京都

(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

代理人 崔香丹 张永康

(51) Int. Cl.

C03B 20/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开平 11-199369 A, 1999. 07. 27, 说明书 0026-0043 段.

JP 特开平 11-199369 A, 1999. 07. 27, 说明书 0026-0043 段.

JP 特开 2008-308383 A, 2008. 12. 25, 说明书 0023 段.

CN 15400041 A, 2004. 10. 27, 全文.

审查员 刘鹏

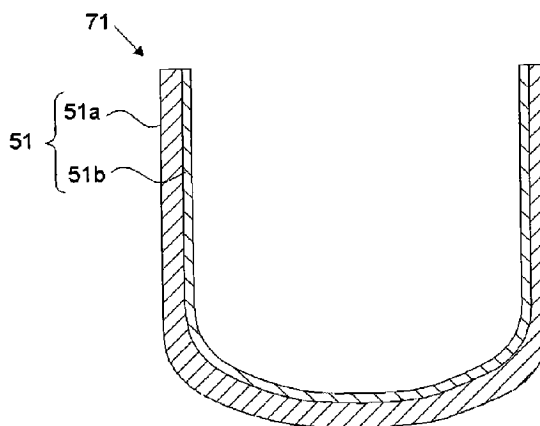
权利要求书2页 说明书24页 附图7页

(54) 发明名称

二氧化硅容器及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种二氧化硅容器的制造方法, 用以制造具备二氧化硅基体而构成的二氧化硅容器, 该二氧化硅基体具有旋转对称性。该制造方法包含: 暂时成形的工序, 其一边使具有减压用孔的碳制外模框旋转, 一边导入基体用原料粉至外模框的内壁, 将该基体用原料粉暂时成形为规定形状; 及形成二氧化硅基体的工序, 其一边从二氧化硅基体的暂时成形体的内周侧供给还原性气体, 该还原性气体含有超过 10 体积% 比率的 H_2 气体, 一边从二氧化硅基体的暂时成形体的外周侧来进行减压而脱气, 并通过使用碳电极而实行的放电加热熔融法, 从二氧化硅基体的暂时成形体的内侧进行加热来将二氧化硅基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体, 并将内侧部分作成熔融玻璃体。



1. 一种二氧化硅容器的制造方法,其特征在于,用于制造至少具备二氧化硅基体而构成的二氧化硅容器,该二氧化硅基体是以二氧化硅作为主要构成成分,且具有旋转对称性,其中,该二氧化硅容器的制造方法,包含:

准备基体用原料粉的工序,该基体用原料粉是用于形成前述二氧化硅基体的二氧化硅粒子;

作成二氧化硅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有减压用孔而形成的碳制外模框旋转,一边导入前述基体用原料粉至前述外模框的内壁,将该基体用原料粉按照前述外模框的内壁,暂时成形为规定形状;

形成前述二氧化硅基体的工序,其一边从前述二氧化硅基体的暂时成形体的内周侧供给还原性气体,该还原性气体含有超过 10 体积 % 比率的 H_2 气体,一边通过从在所述外模框所形成的减压用孔来进行减压,由此,从外周侧将前述二氧化硅基体的暂时成形体减压而脱气,并通过使用碳电极而实行的放电加热熔融法,从前述二氧化硅基体的暂时成形体的内侧进行加热,来将前述二氧化硅基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并将前述二氧化硅基体的暂时成形体的内侧部分作成熔融玻璃体;及

在通过前述放电加热熔融法来形成二氧化硅基体的工序后,形成内层的工序,其一边从前述二氧化硅基体的内侧,喷撒由结晶质二氧化硅所构成且其二氧化硅纯度比前述基体用原料粉高的内层用原料粉,一边通过放电加热熔融法从内侧进行加热,由此,在所述二氧化硅基体的内侧表面形成由透明二氧化硅玻璃所构成的内层。

2. 如权利要求 1 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,

使前述基体用原料粉以 10 ~ 1000 重量 ppm 的浓度含有 Al。

3. 如权利要求 1 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,

将前述内层用原料粉的 Li、Na、K 的各浓度设为 60 重量 ppb 以下,且将 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各浓度设为 30 重量 ppb 以下。

4. 如权利要求 2 所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,

将前述内层用原料粉的 Li、Na、K 的各浓度设为 60 重量 ppb 以下,且将 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各浓度设为 30 重量 ppb 以下。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的二氧化硅容器的制造方法,其中,

在含 O_2 气体的氧化性气体环境下,进行前述通过放电加热熔融法来形成二氧化硅基体的工序或形成内层的工序的放电加热后的冷却,且将前述氧化性气体的 O_2 气体含有比率设为 1 ~ 30 体积 %。

6. 一种二氧化硅容器,其特征在于,是至少具备二氧化硅基体而构成的二氧化硅容器,该二氧化硅容基体是以二氧化硅作为主要构成成分,且具有旋转对称性,其中,

前述二氧化硅基体是含有缺氧型缺陷的二氧化硅基体,其外周部分具有含有气泡的白色不透明层部,且在内周部分具有由实质上不含有气泡的二氧化硅玻璃所构成的无色透明层部,

在所述二氧化硅基体的内侧表面上,具备由二氧化硅纯度比该二氧化硅基体高的透明二氧化硅玻璃所构成的内层。

7. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器,其中,

在所述二氧化硅基体所含有的缺氧型缺陷的密度,是在所述无色透明层部中,显示每

10mm 光程长的波长 240nm 的光透射率为 80% 以下。

8. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器, 其中,

前述二氧化硅基体的无色透明层部在真空下加热至 1000℃ 时所放出的 H₂O 分子为 1×10^{17} 分子 /cm³ 以下。

9. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器, 其中,

前述二氧化硅基体的无色透明层部中的 H₂ 分子浓度为 5×10^{16} 分子 /cm³ 以下。

10. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器, 其中,

前述二氧化硅基体的无色透明层部, 在 1400℃ 中的黏度为 $10^{10.5}$ Pa · s 以上。

11. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器, 其中,

前述二氧化硅基体的 OH 基浓度为 60 重量 ppm 以下。

12. 如权利要求 6 所述的二氧化硅容器, 其中,

前述二氧化硅基体是以 10 ~ 1000 重量 ppm 的浓度含有 Al。

13. 如权利要求 6 至 12 中任一项所述的二氧化硅容器, 其中,

前述内层的 OH 基浓度为 30 重量 ppm 以下, Li、Na、K 的各浓度为 60 重量 ppb 以下, 且 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各浓度为 30 重量 ppb 以下。

二氧化硅容器及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化硅容器及其制造方法,该二氧化硅容器是以二氧化硅作为主要构成成分;特别是涉及一种低成本、高尺寸精确度、高耐热变形性的二氧化硅容器及其制造方法。

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(微影装置)的透镜、棱镜、光罩或显示器用 TFT 基板、紫外线或红外线灯用管、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℃,所以能源消耗量大而造成二氧化碳的大量排出,该二氧化碳被认为是地球暖化气体之一。因此,先前以来,思考一种采用较低廉的原料且以比较低的温度来制造二氧化硅玻璃的方法。

[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,继而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,是从二氧化硅溶胶混合溶液(由四甲氧基硅烷或四乙氧基硅烷与含有二氧化硅微粒子的二氧化硅溶胶溶液所构成),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及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、或是在之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,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末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,先制造出一种混合液(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,从粉体原料来制造二氧化硅玻璃成形体的方法,有上述的问题。因此,目前作为 LSI 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 及专利文献 7 所记载的制造方法。这些方法,是在进行旋转的模框中,投入经超高纯度化处理过的天然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)

并且使石英原料粉熔融、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,因为在所制造的二氧化硅坩埚中,溶解有各种杂质气体,所以在作为单晶硅成长用二氧化硅坩埚来使用时,会产生气体而放出,这些气体会以气泡的方式而混入单晶硅中,而造成制造成本方面及结晶硅质量方面的问题。又,在单晶硅提拉时,也会发生坩埚的侧壁软化变形这样的二氧化硅坩埚的耐热变形性的问题。

[0007] 又,在专利文献8中,公开了一种通过二氧化硅粉体原料的电弧放电熔融法(熔融时的环境推定为大气),而构成三层结构的二氧化硅坩埚,该三层结构是由天然石英玻璃所构成的外层、由高铝浓度的合成石英玻璃所构成的中间层及由高纯度合成石英玻璃所构成的内层。而且,显示出由中间层所产生的杂质移动防止效果。但是,以此种结构而形成的三层结构,不仅成本高,而且无法解决耐热变形性的问题。

[0008] 又,在专利文献9中,公开了一种技术,在二氧化硅原料成形体的电弧放电熔融时,通过从成形模框的外周进行减压吸引(抽真空),来减少被熔融的石英坩埚壁中的气泡。

[0009] 但是,仅减压吸引存在于二氧化硅粉体中的空气,并无法完全除去被熔融的石英坩埚壁中的溶解气体。特别是只能得到残留有许多 H_2O 气体的坩埚。

[0010] 而且,在专利文献10中,公开了一种三层结构的二氧化硅坩埚,其通过同样的电弧放电熔融法来形成,并含有结晶化促进剂。

[0011] 但是,使用此种三层结构坩埚来提拉单晶硅的情况,会有坩埚不一定均匀地结晶化这样的问题,或是由于从该坩埚放出许多气体,致使在单晶硅成长中产生空洞或针孔这样的缺陷,而且会有在使用坩埚时引起热变形这样的问题。

[0012] (专利文献)

[0013] 专利文献1:日本特开平7-206451号公报

[0014] 专利文献2:日本特开平7-277743号公报

[0015] 专利文献3:日本特开平7-277744号公报

[0016] 专利文献4:日本特开2002-362932号公报

[0017] 专利文献5:日本特开2004-131380号公报

[0018] 专利文献6:日本特公平4-22861号公报

[0019] 专利文献7:日本特公平7-29871号公报

[0020] 专利文献8:日本特开平9-255476号公报

[0021] 专利文献9:日本特开平10-25184号公报

[0022] 专利文献10:日本特开平11-171684号公报

发明内容

[0023] 发明要解决的问题

[0024] 本发明是鉴于前述的问题而进行,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,该制造方法是将以二氧化硅作为主成分的粉体作为主原料而能低成本地制造出具有高尺寸精确度、高耐热变形性的二氧化硅容器,该二氧化硅容器是以二氧化硅作为主要构成成分。

[0025] 解决问题的手段

[0026] 本发明是为了解决上述课题而开发出来,提供一种二氧化硅容器的制造方法,其特征在于:

[0027] 用以制造至少具备二氧化硅基体而构成的二氧化硅容器,该二氧化硅基体是以二氧化硅作为主要构成成分,且具有旋转对称性,其中该二氧化硅容器的制造方法包含:

[0028] 准备基体用原料粉的工序,该基体用原料粉是用于形成前述二氧化硅基体的二氧化硅粒子;

[0029] 作成二氧化硅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有减压用孔而形成的碳制外模框旋转,一边导入前述基体用原料粉至前述外模框的内壁,将该基体用原料粉按照前述外模框的内壁,暂时成形为规定形状;及

[0030] 形成前述二氧化硅基体的工序,其一边从前述二氧化硅基体的暂时成形体的内周侧供给还原性气体,该还原性气体含有超过 10 体积%比率的 H_2 气体,一边通过从在所述外模框所形成的减压用孔来进行减压,由此而从外周侧将前述二氧化硅基体的暂时成形体减压而脱气,并通过使用碳电极而实行的放电加热熔融法,从前述二氧化硅基体的暂时成形体的内侧进行加热,来将前述二氧化硅基体的暂时成形体的外周部分作成烧结体,并将前述二氧化硅基体的暂时成形体的内侧部分作成熔融玻璃体。

[0031] 若是包含此种工序的二氧化硅容器的制造方法,通过在强还原性环境下加热,能使二氧化硅基体中含有缺氧型缺陷。因为该缺氧型缺陷的存在,能赋予二氧化硅基体高耐热变形性。而且,因为相对于先前方法,本发明不必附加特别的装置或工序便能实施,且能以高精度度、高生产性且低成本的方式,制造出具有高耐热变形性的容器。

[0032] 又,通过在 H_2 气体的存在下进行加热,能抑制在所制造的二氧化硅容器中所溶解的 H_2O 分子的溶解量。因此,在使用二氧化硅容器时,因为能抑制从二氧化硅容器所放出的 H_2O 分子,能降低 H_2O 分子对在二氧化硅容器中所收容的收容物造成的不良影响。

[0033] 此时,能使前述基体用原料粉以 10 ~ 1000 重量 ppm 的浓度含有 Al。

[0034] 如此,使基体用原料粉以 10 ~ 1000 重量 ppm 的浓度含有 Al 时,能抑制在二氧化硅基体中的金属杂质的扩散,能减少对所收容的收容物的杂质污染。

[0035] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法,在通过前述放电加热熔融法来形成二氧化硅基体的工序后,能更含有形成内层的工序,其一边从前述二氧化硅基体的内侧,喷撒由结晶质二氧化硅所构成且其二氧化硅纯度比前述基体用原料粉高的内层用原料粉,一边通过放电加热熔融法从内侧加热,由此而在前述二氧化硅基体的内侧表面形成由透明二氧化硅玻璃所构成的内层。

[0036] 如此,上述任一种二氧化硅容器的制造方法中,更含有形成内层的工序,该工序在所得到的二氧化硅基体的内侧表面上形成由透明二氧化硅玻璃所构成的内层,则能更有效地降低对在所制造的二氧化硅容器中所收容的收容物造成的杂质污染。

[0037] 此时,优选是:将前述内层用原料粉的 Li、Na、K 的各浓度设为 60 重量 ppb 以下,且将 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各浓度设为 30 重量 ppb 以下。

[0038] 在内层用原料粉中所含有的金属浓度,若为此种浓度时,能更有效地降低对在所制造的二氧化硅容器中所收容的收容物造成的杂质污染。

[0039] 又,本发明的二氧化硅容器的制造方法,能在含 O_2 气体的氧化性气体环境下,进行

前述通过放电加热熔融法来形成二氧化硅基体的工序或形成内层的工序的放电加热后的冷却。

[0040] 此时,优选是将前述氧化性气体的 O_2 气体含有比率设为 1 ~ 30 体积%。

[0041] 如此,上述的任一种二氧化硅容器的制造方法中,在含 O_2 气体的氧化性气体环境下,进行前述通过放电加热熔融法来形成二氧化硅基体的工序或形成内层的工序的放电加热后的冷却时,能将从碳电极飞散的碳粒子氧化处理而气化,来得到碳微粒子的黏附少的二氧化硅容器。又,通过将氧化性气体的 O_2 气体含有比率设为 1 ~ 30 体积%,能更有效地除去黏附的碳微粒。

[0042] 又,本发明提供一种二氧化硅容器,其特征在于:

[0043] 是至少具备二氧化硅基体而构成的二氧化硅容器,该二氧化硅基体是以二氧化硅作为主要构成成分,且具有旋转对称性,其中,前述二氧化硅基体是含有缺氧型缺陷的二氧化硅基体,其外周部分具有含有气泡的白色不透明层部,且在内周部分具有由实质上不含气泡的二氧化硅玻璃所构成的无色透明层部。

[0044] 若是此种二氧化硅容器,因为含有缺氧型缺陷,能作为具有高耐热变形性的二氧化硅容器。

[0045] 此时,在前述二氧化硅基体所含有的缺氧型缺陷的密度,优选是:于前述无色透明层部,显示每 10mm 光程长的在波长 240nm 的光透射率为 80% 以下。

[0046] 如此,在二氧化硅基体所含有的缺氧型缺陷的密度是在无色透明层部,显示每 10mm 光程长的在波长 240nm 的光透射率为 80% 以下者时,因为二氧化硅基体是充分地含有高密度的缺氧型缺陷,能作成具有更高信赖性的耐热变形性的二氧化硅容器。

[0047] 又,优选是:将前述二氧化硅基体的无色透明层部在真空下加热至 1000℃ 时所放出的 H_2O 分子为 1×10^{17} 分子/cm³ 以下。

[0048] 如此,将二氧化硅基体的无色透明层部在真空下加热至 1000℃ 时所放出的 H_2O 分子为 1×10^{17} 分子/cm³ 以下时,能抑制 H_2O 气体分子对在二氧化硅容器中所收容的收容物造成的不良影响。

[0049] 而且,优选是:在前述二氧化硅基体的无色透明层部中的 H_2 分子浓度为 5×10^{16} 分子/cm³ 以下。

[0050] 如此,二氧化硅基体的无色透明层部中的 H_2 分子浓度为 5×10^{16} 分子/cm³ 以下时,能抑制 H_2 分子对在二氧化硅容器中所收容的收容物造成的不良影响。

[0051] 又,优选是:前述二氧化硅基体的无色透明层部,在 1400℃ 中的黏度为 $10^{10.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上。

[0052] 如此,二氧化硅基体的无色透明层部,在 1400℃ 中的黏度为 $10^{10.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上时,能作成具有更高信赖性的耐热变形性的二氧化硅容器。

[0053] 而且,优选是:前述二氧化硅基体的 OH 基浓度为 60 重量 ppm 以下。

[0054] 又,优选是:前述二氧化硅基体是以 10 ~ 1000 重量 ppm 的浓度含有 Al。

[0055] 如此,二氧化硅基体是以上述浓度含有 OH 基或 Al 时,能抑制二氧化硅基体中的金属杂质的扩散,并能降低对所收容的收容物的杂质污染。

[0056] 而且,本发明的二氧化硅容器,能在前述二氧化硅基体的内侧表面上,具备由二氧化硅纯度比该二氧化硅基体高的透明二氧化硅玻璃所构成的内层。

[0057] 如此,若使上述任一种二氧化硅基体,在二氧化硅基体的内侧表面上,具备由二氧化硅纯度比该二氧化硅基体高的透明二氧化硅玻璃所构成的内层时,能更有效地降低对所收容的收容物的杂质污染。

[0058] 此时,优选是:前述内层的 OH 基浓度为 30 重量 ppm 以下, Li、Na、K 的各浓度为 60 重量 ppb 以下,且 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各浓度为 30 重量 ppb 以下。

[0059] 若在内层所含有的 OH 基浓度、各金属的浓度是如此的浓度时,能更有效地降低对在所制造的二氧化硅容器中所收容的收容物造成的杂质污染。

[0060] 发明的效果

[0061] 如以上所述,若是依照本发明的二氧化硅的制造方法,能使二氧化硅基体中含有缺氧型缺陷。因为该缺氧型缺陷的存在,能赋予二氧化硅基体高耐热变形性。因此,能以高尺寸精确度、高生产性且低成本的方式来制造出具有此种高耐热变形性的二氧化硅容器。

[0062] 又,能制造出一种二氧化硅容器,其溶解的 H_2O 分子会被抑制。因此,因为在使用二氧化硅容器时,能抑制从二氧化硅容器所放出的 H_2O 分子,而能降低 H_2O 分子对在二氧化硅容器中所收容的收容物造成的不良影响。

[0063] 又,若是依照本发明的二氧化硅容器,因为含有缺氧型缺陷,能作成具有高耐热变形性的二氧化硅容器。

附图说明

[0064] 图 1 是显示本发明的二氧化硅容器的一个例子的概略剖面图。

[0065] 图 2 是显示本发明的二氧化硅容器的另一个例子的概略剖面图。

[0066] 图 3 是显示本发明的二氧化硅容器的制造方法的一个例子的概略的流程图。

[0067] 图 4 是显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的流程图。

[0068] 图 5 是显示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中能使用的外模框的一个例子的概略剖面图。

[0069] 图 6 是示意性显示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成二氧化硅基体的暂时成形体的工序的一个例子的概略剖面图。

[0070] 图 7 是示意性显示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成二氧化硅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)。

[0071] 图 8 是示意性显示在本发明的二氧化硅容器的制造方法中,形成二氧化硅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)。

[0072] 图 9 是示意性显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。

具体实施方式

[0073] 如前述,先前的制造二氧化硅容器时,在耐热性、尺寸精确度、成本方面会有问题。特别是因为容器整体使用超高纯度的石英原料粉,也有成本非常高这样的问题。

[0074] 又,除此以外,气泡会混入单晶硅成长用二氧化硅坩埚中的单晶硅中,于是,通过先前的二氧化硅容器的制造方法所制造的二氧化硅容器,会有气体对收容物造成影响的问题。又,二氧化硅容器在高温(例如 1000°C 以上)使用时,耐热变形性会特别有问题。

[0075] 鉴于如此的课题,本发明人进行研讨时,发现以下的课题。

[0076] 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,在加热高温环境下的容器内部的均热性,被认为是必要的。因此,第1课题在于至少将二氧化硅容器设为多重结构,且容器外侧为多孔质的白色不透明二氧化硅玻璃,容器内侧为实质上无气泡的无色透明二氧化硅玻璃。

[0077] 又,特别是此种结晶硅制造用坩埚或晶舟等的二氧化硅容器,随着结晶硅的大口径化,大型二氧化硅容器逐渐被认为是必要的,于是第2课题在于防止在金属硅熔融时的高温下(例如1400~1600℃左右),二氧化硅容器本身软化、变形,也即使耐热变形性提升。

[0078] 又,第3课题,在于减少二氧化硅容器中的 O_2 (氧分子)气体、 H_2 (氢分子)气体、 H_2O (水分子)气体、 CO (一氧化碳分子)气体、 CO_2 (二氧化碳分子)气体等的溶解气体,而作成低放出气体性的二氧化硅容器。

[0079] 这是因为一旦 O_2 气体、 H_2 气体、 H_2O 气体、 CO 气体、 CO_2 气体等的气体分子混入二氧化硅容器收容中,则在用于提拉单晶硅的二氧化硅容器的情况,在制造结晶硅时,此种气体分子会被放出至硅熔液中,并成为气泡而被混入(被引入)培育中的单晶硅内。此种被混入的气体,在将单晶硅制成芯片的情况,会形成空洞或针孔,并使产率显著降低。因此,上述第3课题在于降低来自二氧化硅容器的气体分子的放出量。

[0080] 如上述,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3个技术课题。因此,将低成本的制造方法设为第4课题,其使用不必高纯度化处理而低成本的二氧化硅原料。

[0081] 以下,一边参照附图一边详细地说明本发明,但是本发明未限定于这些说明。特别是以下主要是举出适合应用于本发明的一个例子,来进行说明二氧化硅容器(太阳能等级坩埚)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,但是本发明未限定于此应用,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。

[0082] 图1是显示本发明的二氧化硅容器的一个例子的概略剖面图。

[0083] 本发明的二氧化硅容器71,具有旋转对称性,其基本结构是由二氧化硅基体51所构成。该二氧化硅基体51包含缺氧型缺陷。

[0084] 又,二氧化硅基体51,在外周部分具有含有气泡的白色不透明层部51a,且在内周部分具有由实质上不含有气泡的二氧化硅玻璃所构成的无色透明层部51b。

[0085] 而且,本发明的二氧化硅容器,只要是至少具有二氧化硅基体51,也可更含有其以外的层。

[0086] 图2是作为本发明的二氧化硅容器的另一个例子,显示一种二氧化硅容器71',其在二氧化硅基体51的内侧表面上,具备由透明二氧化硅玻璃所构成的内层56。内层56的二氧化硅纯度,优选是比二氧化硅基体51高。

[0087] 以下,具体地说明构成本发明的二氧化硅容器的二氧化硅基体51。

[0088] 首先,二氧化硅基体51,如上所述,包含缺氧型缺陷。

[0089] 通过使二氧化硅基体51含有缺氧型缺陷,能提升在高温度下的二氧化硅玻璃的黏度,其结果,能提升二氧化硅容器的耐热变形性。

[0090] 有报告提到二氧化硅玻璃中的缺氧型缺陷,是在光波长为约 240nm~约 250nm 中,显示吸收带。例如,被称为 B2 α 带的吸收带,被推定是基于氧 (O) 的肖特基 (Schottky) 型缺陷而产生的吸收,且在 5.06eV (246nm) 显示最大吸收。又,被称为 B2 β 带的吸收带,被推定是基于硅 (Si) 的孤立电子对 (silicon lone pair) 而产生的吸收,且在 5.14eV (242nm) 显示最大吸收。又,被称为 5eV 带的吸收带,被推定是基于二氧化硅玻璃中的硅丛聚 (silicon cluster) 而产生的吸收,且在 5eV (250nm) 附近显示非常广阔的吸收。

[0091] 本发明的二氧化硅基体 51,特别是在无色透明层部 51b 中的吸收带,于约 5.17eV (波长 240nm) 附近显示最大吸收,此情况与前述的缺氧型缺陷是何种类关联并不清楚。又,该缺氧型缺陷提升二氧化硅玻璃的高温下的黏度性的机制并不清楚。

[0092] 但是,若使二氧化硅容器 51 含有缺氧型缺陷时,能提升二氧化硅基体 51 的耐热变形性。

[0093] 特别是含在二氧化硅基体 51 中的缺氧型缺陷,其密度(浓度),在前述无色透明层部 51b,优选是显示出每 10mm 光程长的在波长 240nm 的光透射率(此处,是指不考虑在二氧化硅玻璃表面或背面的反射或在二氧化硅玻璃的内部的光散射的情况下的透射率,也即被称为直线透射率)为 80% 以下,更优选是显示在 1~60% 的范围内。

[0094] 若是在此范围内,能确实地提升二氧化硅基体 51 的耐热变形性。

[0095] 另一方面,未含有缺氧型缺陷且无气泡的透明二氧化硅玻璃,其每 10mm 光程长的在波长 240nm 的光透射率,显示为约 90%。

[0096] 二氧化硅玻璃中的缺氧型缺陷的浓度越高,则在波长 240nm 中的光透射率越低。因此,在波长 240nm 中的光透射率,以较低的光透射率为优选,但是从工业水平的实用制造条件而言,1% 左右是下限值。

[0097] 又,二氧化硅基体 51,如上所述,在外周部分具有含有气泡的白色不透明层部 51a,且在内周部分具有由实质上不含气泡的二氧化硅玻璃所构成的无色透明层部 51b。二氧化硅基体 51,利用具有此种白色不透明层部 51a 与无色透明层部 51b,能提升在加热下的二氧化硅容器内部的均热性。

[0098] 白色不透明层部 51a 的体积密度 (bulk density),例如可设为 1.90~2.20(g/cm³),典型地,无色透明层部 51b 的体积密度可设为 2.20(g/cm³) 左右,但是本发明未特别地限定于这些密度。

[0099] 又,二氧化硅容器 71、71',常被使用在高温减压的情况中,此时有必要减少来自二氧化硅容器 71、71' 的气体放出量。因此,将无色透明层部 51b 在真空下加热至 1000℃ 时所放出的 H₂O 分子,优选是 1×10^{17} 分子/cm³ 以下,更优选是 5×10^{16} 分子/cm³ 以下。

[0100] 又,在无色透明层部 51b 中的 H₂ 分子浓度,优选是 5×10^{16} 分子/cm³ 以下。

[0101] 而且,关于 H₂ 气体,作为测定用试料的二氧化硅玻璃的厚度较薄时(例如 1mm 以下等),在 1000℃ 真空下的每单位体积的 H₂ 气体放出量,与在室温下依照拉曼散射测定法而得到的每单位体积的溶解 H₂ 分子浓度值相当。

[0102] 如此,若抑制溶解于二氧化硅基体 51 中的各气体分子,则能降低各气体分子对被收容在二氧化硅容器中的收容物所造成的不良影响。例如,将本发明的二氧化硅容器 71 使用于提拉单晶硅时,一旦上述的气体放出的情况产生时,气体便会混入硅结晶中,而在结晶中产生被称为空洞或针孔的气泡等的结构缺陷,但是若依照本发明时,则能降低该不良影

响。

[0103] 又,通过使在二氧化硅基体 51 中的 Al 浓度,优选是含有 10 ~ 1000 重量 ppm,更优选是含有 50 ~ 500 重量 ppm,可进行杂质金属元素的吸附、固定。

[0104] 又,而且,通过使在二氧化硅基体 51 中的 OH 基,优选是含有 60 重量 ppm 以下,更优选是含有 10 ~ 30 重量 ppm,能进一步大幅度地提升杂质金属元素的吸附、固定。

[0105] 这些 Al、OH 基,其防止杂质金属元素在二氧化硅玻璃中的移动、扩散的详细机制并不清楚,但是从利用 Al 取代 Si 而使杂质金属元素的阳离子(cation)与二氧化硅玻璃网状组织保持电荷平衡而言,推定可防止吸附、扩散。又,推定 OH 基是利用氢离子来取代金属离子,能产生防止这些杂质金属元素吸附或扩散的效果。

[0106] 作为使二氧化硅基体 51 含有 Al 而达成的效果,除此以外,因为能提升二氧化硅玻璃在高温下的黏度而提升在高温下的二氧化硅基体 51 的耐热变形性,所以能提升二氧化硅容器 71、71' 的耐热变形性。

[0107] 另一方面,若将 OH 基浓度设为 60 重量 ppm 以下,优选是 30 重量 ppm 以下,则能抑制由于 OH 基的效果所造成的在高温下使二氧化硅玻璃的黏度降低的情况,来得到上述杂质金属元素的吸附、固定作用。

[0108] 本发明,通过上述的缺氧型缺陷的存在和 Al 的添加等,能提升二氧化硅基体 51 的黏度,并能使二氧化硅容器 71、71' 的耐热变形性提升。具体来说,二氧化硅基体 51 的无色透明层部 51b 在 1400℃时的黏度,能作成 $10^{10.5}$ Pa · s 以上。

[0109] 继而,说明如图 2 所示的二氧化硅容器 71' 的内层 56。

[0110] 内层 56 是形成于二氧化硅基体 51 的内壁面,且由二氧化硅纯度比二氧化硅基体高的透明二氧化硅玻璃所构成。

[0111] 若形成此种内层 56,例如能将二氧化硅基体 51 的二氧化硅纯度设为较低纯度的 99.9 ~ 99.99 重量%。若是具备内层 56 的二氧化硅容器 71',能将二氧化硅基体 51 设为此种低二氧化硅纯度且低成本的二氧化硅容器,同时也能充分地防止对所收容的收容物造成杂质污染。

[0112] 又,内层 56 所含有的 OH 基浓度,优选是设为 30 重量 ppm 以下,更优选是设为 10 重量 ppm 以下。通过使内层 56 含有 OH 基,具有使杂质金属的扩散速度降低的效果,但是因为也有使耐浸蚀性降低的相反效果,所以限定在适当浓度范围内。

[0113] 又,内层 56,其 Li、Na、K 的各元素浓度,优选是设为 60 重量 ppb 以下,其 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各元素浓度,优选是设为 30 重量 ppb 以下。更优选是将 Li、Na、K 各自的浓度设为 20 重量 ppb 以下,而将 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 各自的浓度设为 10 重量 ppb 以下。由此,能降低这些杂质元素对被处理物所造成的不良影响。特别是在被处理物是太阳能用硅结晶的情况,能防止引起光电转换效率的低落,而能提高其质量。

[0114] 以下,具体地说明上述的二氧化硅容器 71、71' 的制造方法。特别是说明低成本的二氧化硅容器(太阳能等级的坩埚)的制造方法的一个例子,该二氧化硅容器能作为一种一般认为是太阳光发电组件的材料等的金属硅(Si)熔融和单晶提拉用容器来使用。

[0115] 本发明的二氧化硅容器 71 的制造方法的概略,是如图 3 所示。

[0116] 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(工序 1)。

[0117] 基体用原料粉 11,在本发明的二氧化硅容器 71、71'(参照图 1 及图 2)中,是成为

二氧化硅基体 51 的主要构成材料。

[0118] 此基体用原料粉,例如能以下述方式来将二氧化硅块粉碎、制粒而制作出来,但是未限定于此种方法。

[0119] 首先,将直径 5 ~ 50mm 左右的天然二氧化硅块(天然出产的水晶、石英、硅石、硅质岩石、蛋白石等),在大气环境下,于 600 ~ 1000℃ 的温度区域,加热 1 ~ 10 小时。继而,将该天然二氧化硅块投入水中,急冷却后取出并使其干燥。通过该处理,能容易地进行随后的利用粉碎机等而实行的粉碎、制粒处理,但是也可不进行此加热急冷处理而直接进行粉碎处理。

[0120] 继而,利用粉碎机等将该天然二氧化硅块粉碎、制粒,且优选是将粒径调整为 100 ~ 1000 μm ,更优选是调整为 50 ~ 500 μm ,而得到天然二氧化硅粉。

[0121] 继而,将该天然二氧化硅粉投入具有倾斜角度的旋转窑炉中(该旋转窑炉是由二氧化硅玻璃制管所构成),并使旋转窑炉成为含有氯化氢(HCl)或氯(Cl_2)气体的环境,且通过以 700 ~ 1100℃ 加热 1 ~ 100 小时左右来进行高纯度化处理。但是,在不需要高纯度的制品用途时,也可不进行该高纯度化处理而进行下一个处理。

[0122] 在以上的工序后所得到的基体用原料粉 11,是结晶质的二氧化硅,按照二氧化硅容器的使用目的,也可使用非晶质的二氧化硅玻璃碎片来作为基体用原料粉 11。

[0123] 基体用原料粉 11 的粒径,优选是如上述般地设为 10 ~ 1000 μm ,更优选是设为 50 ~ 500 μm 。

[0124] 基体用原料粉 11 的二氧化硅纯度,优选是设为 99.99 重量%以上,更优选是设为 99.999 重量%以上。又,若是本发明的二氧化硅容器的制造方法,即便将基体用原料粉 11 的二氧化硅纯度设为较低纯度的 99.999 重量%以下,所制造的二氧化硅容器也能充分地防止对所收容的收容物造成杂质污染。因此,相较于先前,能以更低成本来制造二氧化硅容器。

[0125] 又,在制造具备如后述的图 2 所示的内层 56 而成的二氧化硅容器 71' 的情况,特别是能将基体用原料粉 11 的二氧化硅纯度设为较低,例如也能设为 99.9 重量%以上。

[0126] 又,基体用原料粉 11 所含有的 OH 基浓度,优选是设为 10 ~ 1000 重量 ppm 左右。

[0127] 基体用原料粉 11 所含有的 OH 基,能将当初在天然硅石中所含有的 OH 基或是在中间工序中所混入的水分,通过随后的干燥工序中的气体环境、处理温度、时间来实行调整。又,利用火焰加水分解法合成、或是利用伐诺伊焰熔法(Verneuil's method)所制造的二氧化硅玻璃,含有 200 ~ 2000 重量 ppm 的 OH 基,通过混合这些含有 OH 基的非晶质二氧化硅粉,也能调整 OH 基浓度。

[0128] 而且,在基体用原料粉 11 中,也可以进而含有铝(Al),优选的含量是在 10 ~ 1000 重量 ppm 的范围内。

[0129] Al 的添加,例如,是通过将 Al 的硝酸盐、乙酸盐、碳酸盐、氯化物等制作成水或醇溶液,然后在这些溶液中投入二氧化硅粉而其浸渍,随后干燥来得到。

[0130] 继而,如图 3 的(2)所示,将基体用原料粉 11 导入用以成形的具有旋转对称性的外模框(工序 2)。

[0131] 图 5 是显示表示将基体用原料粉 11 暂时成形的模框的概略的剖面图。本发明中所使用的碳制外模框 101 是由石墨等的碳制构件所构成且具有旋转对称性。又,在碳制外

模框 101 的内壁 102, 是分配有减压用孔 103 而形成。减压用孔 103 连接减压用通路 104。又, 在用以使碳制外模框 101 旋转的旋转轴 106, 也有减压用通路 105 通过, 能从此处进行抽真空。

[0132] 将基体用原料粉 11 导入该外模框 101 的内壁 102, 并使基体用原料粉 11 依照外模框 101 的内壁 102 而暂时成形为规定形状, 作成暂时成形体 41 (参照图 6)。

[0133] 具体上, 是一边旋转外模框 101, 一边从原料粉料斗 (未图示) 慢慢地将基体用原料粉 11 投入碳制外模框 101 的内壁 102, 并利用离心力而形成容器形状。又, 也可通过从内侧使板状的内模框 (未图示) 接触进行旋转中的粉体, 来将二氧化硅基体的暂时成形体 41 的厚度调整为规定量。

[0134] 又, 将该基体用原料粉 11 供给至外模框 101 的供给方法, 没有特别限定, 例如能使用具备搅拌用螺杆和计量供料器而构成的料斗。此时, 将被填充至料斗后的基体用原料粉 11, 利用搅拌用螺杆搅拌并利用计量供料器, 一边调节供给量一边供给。

[0135] 继而, 如图 3 的 (3) 所示, 通过减压 - 放电加热法来形成二氧化硅基体 51 (工序 3)。具体上是如第 7、8 图所示, 通过在外模框 101 所形成的减压用孔 103 来减压, 将二氧化硅基体的暂时成形体 41 从二氧化硅基体的暂时成形体 41 的外周侧减压而脱气, 同时通过利用放电加热熔融法从二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内侧进行加热。由此, 将二氧化硅基体的暂时成形体 41 的外周部分作成烧结体, 同时将二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内侧部分作成熔融二氧化硅体而形成二氧化硅基体 51。

[0136] 用以形成二氧化硅基体 51 的装置, 是由: 上述具有旋转对称性的可旋转的外模框 101、旋转马达 (未图示)、熔融环境气体调整器 (未图示)、及成为放电熔融 (也称为电弧熔融、电弧放电熔融) 的热源的碳电极 212、电线 212a、高压电源单元 211、盖子 213 所构成。

[0137] 另外, 此装置, 在如后述般地在二氧化硅基体 51 的内表面上形成内层 56 的情况, 能继续使用。

[0138] 作为二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融、烧结程序, 首先一边使碳制外模框 101 以一定速度旋转, 该碳制外模框 101 放置有二氧化硅基体的暂时成形体 41, 一边起动脱气用真空泵 (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。

[0139] 在碳电极 212 间开始电弧放电 (以符号 220 图标) 时, 二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内表面部, 成为二氧化硅粉的熔融温度区域 (推定为 $1800 \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 左右), 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), 于是将基体用原料粉 11 所含有的溶解气体进行脱气, 同时熔融二氧化硅玻璃层的变化是从内侧往外侧进行。

[0140] 然后, 继续利用通电的加热与利用真空泵的减压, 直至二氧化硅基体的总厚度的内侧一半左右熔融并成为由透明或半透明的层所构成的部分 (透明层部) 51b, 且剩余外侧一半左右成为烧结后的白色不透明二氧化硅 (不透明层部) 51a。减压度以 103Pa 以下为佳。

[0141] 二氧化硅基体 51 内侧的放电加热熔融时的环境气体, 混合有超过 10 体积% 的氢气 (H_2)。又, 氢气以外的成分, 为了减少消耗碳电极 212 的目的, 是将氮 (N_2)、氩 (Ar)、氦 (He) 等的惰性气体设为主成分。由此, 能在熔融后的二氧化硅基体 51 中生成缺氧型缺陷结

构,同时也能减少熔融后的二氧化硅基体 51 中的溶解气体。能使二氧化硅基体 51 中的溶解气体减少的理由,被认为不容易脱气的氧气 (O_2) 与氢反应而生成水 (H_2O),且由于相较于氧分子,水分子的扩散系数大而容易放出至二氧化硅基体外部。又,因为氢气 (H_2) 的分子半径小且扩散系数大,即便被含在环境气体中也可容易地放出至基体外部。在二氧化硅玻璃的熔融时,若设为存在碳、石墨且在氢气环境下,则会产生强烈的还原作用,能在二氧化硅玻璃中形成缺氧型缺陷结构。

[0142] 到此为止的工序所形成的二氧化硅基体 51,是能作为本发明的二氧化硅容器 71,也可按照必要,如图 2 所示,在二氧化硅基体 51 的内表面上形成内层 56,来作为具备二氧化硅基体 51 与内层 56 而构成的二氧化硅容器 71'。

[0143] 参照图 4 来说明制造具备如图 2 所示的内层 56 而成的二氧化硅容器 71' 的方法。

[0144] 首先,与上述图 3 的 (1) ~ (3) 所示的工序 1 ~ 3 同样地进行至形成二氧化硅基体 51 的工序(参照图 4 的 (1) ~ (3))。

[0145] 继而,如图 4 的 (4) 所示,一边从二氧化硅基体 51 的内侧喷撒由结晶质二氧化硅所构成且其二氧化硅纯度比前述基体用原料粉 11 高的内层用原料粉 12,一边通过放电加热熔融法从内侧加热,而在二氧化硅基体 51 的内表面形成内层 56(工序 4)。

[0146] 另外,也可通过重复该工序 4,来使内层 56 成为由不同纯度或添加物而构成的数个透明二氧化硅玻璃层所组成。

[0147] 该内层 56 的基本形成方法,例如依照专利文献 6 及专利文献 7 所示的内容。

[0148] 首先,准备内层用原料粉 12。

[0149] 作为内层用原料粉 12 的材质,可举出经高纯度处理后的天然石英粉、天然水晶粉或合成方英石粉、合成二氧化硅玻璃粉。为了减少内层 56 的气泡量时,以结晶质二氧化硅粉为优选,或是以作成高纯度的透明层为目的时,以合成粉为优选。粒径为 $10 \sim 1000 \mu m$,优选是 $100 \sim 500 \mu m$ 。纯度是二氧化硅成分 (SiO_2) 为 99.9999 重量%以上且碱金属元素 Li、Na、K 各自为 60 重量 ppb 以下,优选是各自为 20 重量 ppb 以下, Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 各自为 30 重量 ppb 以下,优选是各自为 10 重量 ppb 以下。

[0150] 参照图 9 来说明形成内层 56 的方法。

[0151] 一种装置,其用来在二氧化硅基体 51 的内表面上形成内层 56,与前工序同样,是由:设置具有旋转对称性的二氧化硅基体 51 且能旋转的碳制外模框 101、旋转马达(未图示)、熔融环境气体调整器(未图示)及原料粉料斗 303(填装有用以形成内层 56 的内层用原料粉 12)、搅拌用螺杆 304、计量供料器 305 及碳电极 212(成为放电熔融的热源)、电线 212a、高压电源单元 211 及盖子 213 所构成。

[0152] 作为内层 56 的形成方法,首先将碳制外模框 101 设定为规定的旋转速度,并从高压电源单元 211 慢慢地负载高电压,同时从原料料斗 303 慢慢地将内层 56 形成用的内层用原料粉(高纯度二氧化硅粉)12,从二氧化硅基体 51 的上部喷撒。此时,在碳电极 212 间开始放电,二氧化硅基体 51 的内部是位于二氧化硅粉的熔融温度区域(推定为 $1800 \sim 2000^\circ C$ 左右),因此所喷撒的内层用原料粉 12 会成为二氧化硅的熔融粒子而逐渐地黏附在二氧化硅基体 51 的内表面。在二氧化硅基体 51 的上部开口部所设置的碳电极 212、原料粉投入口、盖子 213,相对于二氧化硅基体 51,成为某种程度能变化位置的机构,通过使这些构件的位置变化,能在二氧化硅基体 51 的整个内表面,以均匀厚度形成内层 56。

[0153] 为了减少碳电极的消耗,在用以形成内层 56 的放电加热熔融中的二氧化硅基体 51 内部的环境气体,是将 N_2 气体、Ar 气体、He 气体等惰性气体设为主成分。此时,通过设为含有 1 ~ 30 体积%的 H_2 气体而成的混合气体环境,能得到气泡更少的内层 56。若该混合气体环境的 H_2 气体的含量为 1 体积%以上,则能更增加在内层 56(透明二氧化硅玻璃)所含有的气泡减少的效果,若 H_2 气体含量为 30 体积%以下,则能充分地得到在内层 56(透明二氧化硅玻璃)所含有的气泡减少的效果,同时因为也能抑制混合气体的成本,在工业上是优选的。此时,通过设为不含水蒸气的干燥气体环境,能有效地减少溶解的 H_2O 分子。

[0154] 又,通过设为含有 10 体积%的氧气 (O_2) 而成的混合气体环境,将电弧放电熔融所产生的碳 (C) 微粒子氧化而成为 CO 、 CO_2 ,能得到碳 (C) 微粒子少的内层 56。若该混合气体中的 O_2 的含量为 1 体积%以上,则能使在内层 56(透明二氧化硅玻璃)所含有的 C 微粒子减少的效果进一步增大,若 O_2 的含量为 30 体积%以下,则因为能充分地得到内层 56 的 C 微粒子减少的效果,同时也能抑制碳电极的消耗,在工业上是优选的。又,此时,以上述方式产生的 CO 、 CO_2 ,因为减压而能除去。

[0155] 在放电加热熔融时所产生的碳微粒子及碳与氧的化合物也即一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO_2),若残留在内层 56 中时,在单晶硅提拉时会作为杂质而再产生,成为使该硅的质量降低的原因之一。为了将其进一步抑制,优选是一边以一定流量供给环境气体,一边使其以一定流量排出,而将熔融中的二氧化硅容器内部适当地换气。

[0156] 而且,按照必要,本发明能将在通过放电加热熔融法来形成二氧化硅基体 51 的工序(如图 3、图 4 所示的工序 3)或形成内层 56 的工序(图 4 所示的工序 4)中的放电加热后的冷却,在含 O_2 气体的氧化性气体环境下进行。此时,进行放电加热后的环境气体,是上述含有 H_2 气体的 N_2 气体等的情况,有必要取代成为含有 O_2 气体的氧化性气体。

[0157] 如此,在冷却过程中,设为是在含有 O_2 气体的氧化性气体环境下进行,由此,能将从碳电极所产生而黏附在二氧化硅基体 51 或内层 56 上或是残留在周边环境中的碳粒子,通过氧化处理而气化,能得到碳粒子黏附少的二氧化硅容器。而且,在该冷却过程中的氧化性气体的 O_2 气体含有比率,优选是 1 ~ 30 体积%。

[0158] 另外,在含有 O_2 气体的氧化性气体环境下,将该二氧化硅基体 51 冷却至室温为止的过程,于如图 2、图 4 所示的制造一种形成有内层 56 而成的二氧化硅容器 71' 的情况,也可以在形成二氧化硅基体 51 后进行暂时冷却的情况中加以进行;而且,在形成二氧化硅基体 51 后,于高温保持状态形成内层 56,继而进行冷却的情况,也可以在此时进行。当然,也可以在双方进行。

[0159] 如此进行,能得到本发明的二氧化硅容器 70、71',且按照必要可如以下进行洗净二氧化硅容器。

[0160] (二氧化硅容器的洗净、干燥)

[0161] 例如,在氢氟酸水溶液 (HF) 1 ~ 10% 左右,进行表面浸蚀 5 ~ 30 分钟,继而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。

[0162] 经过以上的工序,如上述,能制造第 1、2 图所示的本发明的二氧化硅容器 71、71'。

[0163] [实施例]

[0164] 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。

[0165] (实施例 1)

[0166] 依照如图 3 所示的本发明的二氧化硅容器的制造方法,并以下述方式来制造二氧化硅容器。

[0167] 首先,如图 3 的 (1) 所示,如以下准备基体用原料粉 11 (工序 1)

[0168] 准备 100kg 天然硅石,并在大气环境下以 1000℃、10 小时的条件进行加热后,投入装有纯水的水槽来急速冷却。将其干燥后,利用粉碎机粉碎,而成为粒径为 50 ~ 500 μm 、二氧化硅 (SiO_2) 纯度为 99.999 重量%、总重量为 90kg 的二氧化硅粉 (天然硅石粉)。

[0169] 继而,如图 3 的 (2)、图 6 所示,将基体用原料粉 11 往旋转中的圆筒型碳制 (石墨制) 外模框 101 的内壁 102 投入,并配合外模框 101 的形状且以成为均匀厚度的方式来调整基体用原料粉 11 的形状,而制成二氧化硅基体的暂时成形体 41 (工序 2)。该外模框 101 的内壁 102 形成有减压用孔 103。

[0170] 继而,如图 3 的 (3)、图 7、图 8 所示,一边减压一边通过放电加热熔融法来形成二氧化硅基体 51 (工序 3)。

[0171] 具体上,是从二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内周侧,一边供给干燥后的 N_2 (氮) 80 体积%与 H_2 (氢) 20 体积%的混合气体,一边通过在碳制外模框 101 所形成的减压用孔 103 进行减压,来将二氧化硅基体的暂时成形体 41,从二氧化硅基体 41 的外周侧减压而脱气,同时通过使用碳电极 212 所产生的放电加热熔融法,从二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内侧进行高温加热,将二氧化硅基体的暂时成形体 41 的外周部分作成烧结体,并将二氧化硅基体的暂时成形体 41 的内侧部分作成熔融玻璃体,来形成二氧化硅基体 51,并将其作为二氧化硅容器 71。

[0172] 继而,在 N_2 (氮) 80 体积%与 O_2 (氧) 20 体积%的混合气体环境中,将二氧化硅基体 51 (二氧化硅容器 71) 冷却至室温。

[0173] 将如此进行所制造出来的二氧化硅容器 71,在 3 重量%氢氟酸 (HF) 水溶液洗净 3 分钟后,加以纯水洗净且使其干燥。

[0174] (实施例 2)

[0175] 基本上与实施例 1 同样地,但是将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时环境气体设为干燥后的 N_2 (氮) 60 体积%与 H_2 (氢) 40 体积%的混合气体,来进行制造二氧化硅容器 71。

[0176] (实施例 3)

[0177] 依照图 4 所示的本发明的二氧化硅容器的制造方法,如以下制造二氧化硅容器 71'。

[0178] 针对图 4(1) 所示的工序 1,除了在基体用原料粉 11 中,以 A1 含有 20 重量 ppm 的方式添加 A1 以外,与实施例 1 同样地进行。

[0179] 继而,图 4(2)、(3) 的工序 (工序 2 ~ 3) 是与实施例 1 同样地进行,但是未将二氧化硅基体 51 暂时冷却而是移送至下一工序 (工序 4)。

[0180] 继而,如图 4(4)、图 9 所示,准备高纯度的合成方英石 (cristobalite) 粉 (粒径为 100 ~ 300 μm 、二氧化硅纯度为 99.99999 重量%以上),作为内层用原料粉 12。继而,利用在 N_2 (氮) 95 体积%与 H_2 (氢) 5 体积%的混合气体中,从二氧化硅基体 51 的内侧,一边喷撒内层用原料粉 12,一边通过放电加热熔融法从内侧加热,而在二氧化硅基体 51 的内侧表

面上,进行形成由透明二氧化硅玻璃所构成的内层 56,而作成二氧化硅容器 71'。继而,在 N_2 (氮)80 体积%及 O_2 (氧)20 体积%的混合气体环境中,将二氧化硅容器 71' 冷却至室温(工序 4)。

[0181] 将如此进行所制造出来的二氧化硅容器 71',与实施例 1 时同样地在 3 重量%氢氟酸(HF)水溶液洗净 3 分钟后,加以纯水洗净且使其干燥。

[0182] (实施例 4)

[0183] 基本上与实施例 3 同样地,但是将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时环境气体设为干燥后的 N_2 (氮)60 体积%与 H_2 (氢)40 体积%的混合气体,来进行制造二氧化硅容器 71'。

[0184] (实施例 5)

[0185] 基本上与实施例 3 同样地进行来制造二氧化硅容器 71',但是变更以下各点。

[0186] 首先,针对工序 1,在基体用原料粉 11 中,以 Al 含有 30 重量 ppm 的方式添加 Al。

[0187] 又,将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时环境气体设为干燥后的 N_2 (氮)40 体积%与 H_2 (氢)60 体积%的混合气体。

[0188] 又,将工序 4 的用以形成内层 56 的放电加热,在 N_2 (氮)90 体积%及 H_2 (氢)10 体积%的混合气体环境中进行。

[0189] (实施例 6)

[0190] 基本上与实施例 5 同样地,但是将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时环境气体设为干燥后的 N_2 (氮)20 体积%与 H_2 (氢)80 体积%的混合气体。

[0191] (实施例 7)

[0192] 基本上与实施例 1 同样地,但是将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时的环境气体设为干燥后的 N_2 (氮)85 体积%与 H_2 (氢)15 体积%的混合气体,来制造由二氧化硅基体 51 所构成的二氧化硅容器 71。

[0193] (实施例 8)

[0194] 基本上与实施例 3 同样地,但是将工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体 41 的熔融时环境气体,设为干燥后的 N_2 (氮)85 体积%与 H_2 (氢)15 体积%的混合气体,来制造由二氧化硅基体 51 及内层 56 所构成的二氧化硅容器 71'。

[0195] (比较例 1)

[0196] 大致依照先前方法来制造二氧化硅容器(二氧化硅坩埚)。也即,相当于本发明的二氧化硅容器的二氧化硅基体部分,亦使用高纯度的原料粉并使用放电加热熔融法来形成。

[0197] 首先,准备硅纯度为 99.9999 重量%以上的高纯度的天然石英粉(粒径为 100 ~ 300 μm),作为相当于基体用原料粉的原料粉。

[0198] 使用该原料粉,并在未特别进行湿度调整的空气环境下,对碳制(石墨制)的旋转框,直接投入高纯度天然石英粉且利用离心力在旋转框内形成石英粉层,并使用碳电极对其进行放电加热熔融而形成二氧化硅基体(对应在图 2 所图示的本发明的二氧化硅基体 51)。该期间为 60 分钟,推定二氧化硅基体的温度为 2000℃左右。

[0199] 继而,准备与实施例 3 ~ 8 同样的合成方英石粉,作为相当于内层用原料粉的原料粉,并从料斗对二氧化硅基体的内表面喷撒该高纯度合成方英石粉,且并在未特别进行湿

度调整的空气环境下,通过放电加热熔融来形成内层部(对应在图2所示的本发明的二氧化硅容器71'中的内层56)

[0200] (比较例2)

[0201] 基本上与比较例1同样地,但是二氧化硅基体(对应在图2所示的本发明的二氧化硅基体51)的熔融,是在铝制的模框内,且在未特别进行湿度调整的减压空气环境下通过放电加热熔融法来进行。

[0202] (比较例3)

[0203] 基本上与实施例1同样地,但是将工序3的二氧化硅基体的暂时成形体41的熔融时环境气体设为干燥后的N₂(氮)90体积%与H₂(氢)10体积%的混合气体,来制造由二氧化硅基体51所构成的二氧化硅容器71。

[0204] (比较例4)

[0205] 基本上与实施例3同样地,但是将工序3的二氧化硅基体的暂时成形体41的熔融时环境气体设为干燥后的N₂(氮)90体积%与H₂(氢)10体积%的混合气体,来制造由二氧化硅基体51与内层56所构成的二氧化硅容器71'。

[0206] [在实施例及比较例中的评价方法]

[0207] 在各实施例及比较例中所制造的二氧化硅容器的物性、特性评价,是如以下进行。

[0208] 杂质金属元素浓度分析:

[0209] 杂质金属元素浓度为较低(玻璃为高纯度)时,是利用等离子发光分析法(ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy),感应耦合等离子-原子放射光谱法)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,杂质金属元素浓度为较高(玻璃为低纯度)时,是使用原子吸收光度法(AAS(Atomic Absorption Spectroscopy),原子吸收光谱)来进行。

[0210] 各原料粉的粒径测定方法:

[0211] 使用光学显微镜或电子显微镜来进行各原料粉的二维形状观察及面积测定。继而,假设粒子的形状为正圆,根据该面积计算直径而求得。统计性地重复进行该手法,来设定粒径的范围的值(在该范围中,包含99重量%以上的原料粉)。

[0212] 透射率测定:

[0213] 从各实施例及比较例的各自二氧化硅容器的二氧化硅基体的内侧部分的无气泡部位(无色透明层部),制作尺寸为6×6×厚度为10mm的两端平行的光学研磨精加工试样,并利用紫外域分光光度计来进行测定在波长240nm中的直线光透射率。因而,光透射率的值是不考虑在试样的入射光的表面反射损失及出射光的背面反射损失,且以下式表示。

[0214] $\text{光透射率}(\%) = 100 \times (\text{出射光强度}) / (\text{入射光强度})$

[0215] 另外,关于比较例1,因为气泡少的区域(透射率测定能充分地测定的程度的区域),并未存在能采取上述尺寸的试样的大小,所以无法测定透射率。

[0216] 层厚度测定:

[0217] 利用使用比例尺测定在二氧化硅容器的侧壁的总高度的一半部分的容器剖面,来决定二氧化硅基体及内层的厚度。

[0218] OH基浓度测定:

[0219] 是利用红外线吸收分光光度法来进行。换算成 OH 基浓度是依照以下文献进行。

[0220] 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)。

[0221] 从二氧化硅基体、内层的各自的气体放出量的测定方法：

[0222] 从实施例、比较例的各自二氧化硅容器的二氧化硅基体的内侧部分的无气泡部位（无气泡的透明层部分，对比较例 1 而言是尽可能靠内侧的气泡较少的部分）及内层，制造各自为 $10 \times 50 \times$ 厚度 1mm 尺寸的两面镜面研磨精加工的测定用试样，并将其设置在真空处理室内，且关于气体种类与气体放出量，利用质量分析装置来测定在 1000°C 真空下的气体放出。

[0223] H_2 、 H_2O 气体是设为总量放出，并以每单位体积的放出分子数（分子/ cm^3 ）的方式表现。测定方法，具体是依照以下的文献进行。

[0224] 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)。

[0225] 又, 关于 H_2 气体, 是设为二氧化硅玻璃中的溶解浓度, 确定使用下述文献的测定方法也能得到同样的值。

[0226] 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)。

[0227] 黏度：

[0228] 首先, 从各二氧化硅容器切取约 $10 \times 10\text{cm}$ 左右的材料, 洗净后, 设置在电炉内, 并在大气环境中, 于 1150°C 保持 3 小时。继而, 以 10°C / 小时的降温速度降温至 900°C , 随后切断电源并在电炉内自然冷却至室温。通过该热处理, 使从各二氧化硅容器切取的材料的热履历都一致。随后, 从该材料的相当于二氧化硅基体的内侧部分的无气泡部分（无色透明层部, 关于比较例 1, 是尽可能靠内侧的气泡比较少的部分）的部分, 制造各自为 $3 \times 10 \times$ 长度 100mm 的全面镜面精加工的试样。继而, 依照弯梁法 (beam bending method) 进行测定在 1400°C 中的黏度 η 。具体是依照下述的文献进行。

[0229] 菊池义一等人、(1997 年)、二氧化硅玻璃黏度的 OH 基含量依存性、Journal of the Ceramic Society of Japan (日本陶瓷学会期刊), Vol 105, No. 8, 第 645-649 页。

[0230] 硅单晶连续提拉（多次提拉）评价：

[0231] 在所制造的二氧化硅容器中投入纯度为 99.99999 重量%的金属多晶硅, 并进行升温而作成硅熔液, 继而, 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 103Pa 压力的 100% 氩 (Ar) 气体环境, 提拉速度设为 1mm/分钟、旋转速度设为 10rpm, 且将单硅晶尺寸设为直径 150mm、长度 150mm。又, 1 批的操作时间为约 20 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。

[0232] 3 次 :○ (良好)

[0233] 2 次 :△ (稍差)

[0234] 1 次 :× (差)

[0235] 二氧化硅容器的耐热变形性评价 :

[0236] 针对前述的单晶硅连续提拉,评价第三次结束后的二氧化硅容器的侧壁上端部往内侧的倾斜量 (倒斜量)。

[0237] 往内侧的倾斜量为小于 1cm ○ (良好)

[0238] 往内侧的倾斜量为 1cm 以上、小于 2cm △ (稍差)

[0239] 往内侧的倾斜量为 2cm 以上 × (差)

[0240] 空洞与针孔的评价 :

[0241] 针对前述的单晶硅连续提拉,从各单晶硅多次提拉后的第 1 根单晶硅的任意部位,制造直径为 150mm、厚度为 200 μm 的两面研磨精加工的硅芯片各 10 片。继而,测定在各自硅芯片的两面所存在的空洞与针孔的个数,并统计性地进行数值处理,来求取每单位面积 (m^2) 的平均空洞与针孔数。

[0242] 平均空洞及针孔数为小于 1 个 / m^2 ○ (良好)

[0243] 平均空洞及针孔数为小于 1 ~ 2 个 / m^2 △ (稍差)

[0244] 平均空洞及针孔数为 3 个 / m^2 以上 × (差)

[0245] 整理在实施例 1 ~ 8、比较例 1 ~ 4 所制造的各自的二氧化硅容器的制造条件、测定物性值及评价结果,并显示在下述的表 1 ~ 6 及表 7 中。表 7 是表示内层的杂质分析值。

[0246] 表 1

[0247]

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	天然石英粉 粒径 50~500 μm
内层用原料粉		无	无
二氧化硅基体的暂时成形方法		石墨模框内旋转成形法	石墨模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法		减压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体		N ₂ 80 体积%、 H ₂ 20 体积%	N ₂ 60 体积%、 H ₂ 40 体积%
内层的熔融环境气体		-	-
冷却时的环境气体		N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明~无色透明	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度 (mm)	外径 300×高度 300× 厚度 12	外径 300×高度 300×厚 度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率 (%、厚度 10mm)	58	40
	OH 基浓度 (重量 ppm)	10	2
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	2×10^{16}	4×10^{16}
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	7×10^{16}	$<5 \times 10^{16}$
	Al 浓度 (重量 ppm)	2	2
	无色透明层部中的在 1400℃ 的 $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ (η : 黏度 (Pa·s))	10.5	10.6
内层的物性	色调	-	-
	厚度 (毫米)	-	-
	OH 基浓度 (重量 ppm)	-	-
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	-	-
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	-	-
评价	单晶硅多次提拉	△	△
	耐热变形性	△	△
	单晶硅的空洞及针孔	△	○

[0248] 表 2

[0249]

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	天然石英粉 粒径 50~500 μm
内层用原料粉		合成方英石粉 粒径 100~300 μm	合成方英石粉 粒径 100~300 μm
二氧化硅基体的暂时成形方法		石墨模框内旋转成形法	石墨模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法		减压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体		N ₂ 80 体积%、 H ₂ 20 体积%	N ₂ 60 体积%、 H ₂ 40 体积%
内层的熔融环境气体		N ₂ 95 体积%、 H ₂ 5 体积%	N ₂ 95 体积%、 H ₂ 5 体积%
冷却时的环境气体		N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明~无色透明	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度 (mm)	外径 300×高度 300×厚度 12	外径 300×高度 300×厚度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率 (%、厚度 10mm)	64	43
	OH 基浓度 (重量 ppm)	12	2
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	1×10^{16}	2×10^{16}
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	6×10^{16}	$<5 \times 10^{16}$
	Al 浓度 (重量 ppm)	20	20
	无色透明层部中的在 1400℃ 的 $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ (η : 黏度 (Pa·s))	10.6	10.7
内层的物性	色调	无色透明	无色透明
	厚度 (毫米)	3	3
	OH 基浓度 (重量 ppm)	15	20
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{15}$	$<5 \times 10^{15}$
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{16}$
评价	单晶硅多次提拉	△	○
	耐热变形性	△	○
	单晶硅的空洞及针孔	○	○

[0250] 表 3

[0251]

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	天然石英粉 粒径 50~500 μm
内层用原料粉		合成方英石粉 粒径 100~300 μm	合成方英石粉 粒径 100~300 μm
二氧化硅基体的暂时成形方法		石墨模框内旋转成形法	石墨模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法		减压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体		N ₂ 40 体积%、 H ₂ 60 体积%	N ₂ 20 体积%、 H ₂ 80 体积%
内层的熔融环境气体		N ₂ 90 体积%、 H ₂ 10 体积%	N ₂ 90 体积%、 H ₂ 10 体积%
冷却时的环境气体		N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明~无色透明	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度 (mm)	外径 300×高度 300×厚度 12	外径 300×高度 300×厚度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率 (%、厚度 10mm)	25	10
	OH 基浓度 (重量 ppm)	1	<1
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	3×10^{16}	4×10^{16}
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{16}$
	Al 浓度 (重量 ppm)	30	30
	无色透明层部中的在 1400℃ 的 $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ (η : 黏度 (Pa·s))	10.8	10.9
内层的物性	色调	无色透明	无色透明
	厚度 (毫米)	3	3
	OH 基浓度 (重量 ppm)	15	10
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{15}$	$<5 \times 10^{15}$
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{16}$	$<5 \times 10^{16}$
评价	单晶硅多次提拉	○	○
	耐热变形性	○	○
	单晶硅的空洞及针孔	○	○

[0252] 表 4

[0253]

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	天然石英粉 粒径 50~500 μm
内层用原料粉		无	合成方英石粉 粒径 100~300 μm
二氧化硅基体的暂时成形方法		石墨模框内旋转成形法	石墨模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法		减压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体		N ₂ 85 体积%、 H ₂ 15 体积%	N ₂ 85 体积%、 H ₂ 15 体积%
内层的熔融环境气体		-	N ₂ 95 体积%、 H ₂ 5 体积%
冷却时的环境气体		N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明~无色透明	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度(mm)	外径 300×高度 300×厚度 12	外径 300×高度 300×厚度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率(%, 厚度 10mm)	72	70
	OH 基浓度(重量 ppm)	8	7
	H ₂ 浓度(分子/cm ³)	1×10^{16}	1×10^{16}
	H ₂ O 放出量(分子/cm ³)	1×10^{17}	1×10^{17}
	Al 浓度(重量 ppm)	2	20
	无色透明层部中的在 1400 °C 的 log (η /Pa·s) (η : 黏度 (Pa·s))	10.5	10.5
内层的物性	色调	-	无色透明
	厚度(毫米)	-	3
	OH 基浓度(重量 ppm)	-	20
	H ₂ 浓度(分子/cm ³)	-	$<5 \times 10^{15}$
	H ₂ O 放出量(分子/cm ³)	-	$<5 \times 10^{16}$
评价	单晶硅多次提拉	△	△
	耐热变形性	△	△
	单晶硅的空洞及针孔	△	△

[0254] 表 5

[0255]

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 100~300 μm	天然石英粉 粒径 100~300 μm
内层用原料粉		合成方英石粉 粒径 100~300 μm	合成方英石粉 粒径 100~300 μm
二氧化硅基体的暂时成形方法		石墨模框内旋转成形法	铝模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法		常压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体		空气	空气
内层的熔融环境气体		空气	空气
冷却时的环境气体		空气	空气
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明（气泡多）	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度（mm）	外径 300×高度 300×厚度 12	外径 300×高度 300×厚度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率（%、厚度 10mm）	无法测定	91
	OH 基浓度（重量 ppm）	130	100
	H ₂ 浓度（分子/cm ³ ）	$<5 \times 10^{15}$	$<5 \times 10^{15}$
	H ₂ O 放出量（分子/cm ³ ）	3×10^{17}	2×10^{17}
	Al 浓度（重量 ppm）	2	2
	无色透明层部中的在 1400℃ 的 $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ （ η : 黏度（Pa·s））	10.2	10.3
内层的物性	色调	无色透明	无色透明
	厚度（毫米）	3	3
	OH 基浓度（重量 ppm）	150	130
	H ₂ 浓度（分子/cm ³ ）	$<5 \times 10^{15}$	$<5 \times 10^{15}$
	H ₂ O 放出量（分子/cm ³ ）	2×10^{17}	2×10^{17}
评价	单晶硅多次提拉	△	△
	耐热变形性	×	×
	单晶硅的空洞及针孔	×	×

[0256] 表 6

[0257]

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	天然石英粉 粒径 50~500 μm
内层用原料粉	无	合成方英石粉 粒径 100~300 μm
二氧化硅基体的暂时成形方法	石墨模框内旋转成形法	石墨模框内旋转成形法
二氧化硅基体的熔融方法	减压电弧放电熔融法	减压电弧放电熔融法
二氧化硅基体的熔融环境气体	N ₂ 90 体积%、 H ₂ 10 体积%	N ₂ 90 体积%、 H ₂ 10 体积%
内层的熔融环境气体	-	N ₂ 95 体积%、 H ₂ 5 体积%
冷却时的环境气体	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%	N ₂ 80 体积%、 O ₂ 20 体积%
二氧化硅基体的特性	色调	白色不透明~无色透明
	外径、高度、厚度 (mm)	外径 300×高度 300×厚度 12
	无色透明层部中的波长 240nm 的光透射率 (%、厚度 10mm)	82
	OH 基浓度 (重量 ppm)	20
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	5×10^{15}
	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	8×10^{16}
	Al 浓度 (重量 ppm)	2
内层的物性	无色透明层部中的在 1400℃ 的 $\log(\eta/\text{Pa}\cdot\text{s})$ (η : 黏度 (Pa·s))	10.4
	色调	-
	厚度 (毫米)	3
	OH 基浓度 (重量 ppm)	20
	H ₂ 浓度 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{15}$
评价	H ₂ O 放出量 (分子/cm ³)	$<5 \times 10^{16}$
	单晶硅多次提拉	△
	耐热变形性	×
	单晶硅的空洞及针孔	×

[0258] 表 7 (单位:重量 ppb)

[0259]

元素	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 8	比较例 1	比较例 2	比较例 4
Li	10	10	10	10	10	10	15	15
Na	50	50	50	50	50	50	60	60
K	30	25	20	20	20	25	25	25
Ti	5	6	5	5	5	5	5	5
V	2	3	2	2	3	2	3	3
Cr	10	10	10	10	10	10	10	10
Fe	25	20	20	20	25	25	25	25
Co	5	7	5	5	7	5	5	5
Ni	10	5	5	5	10	10	10	10
Cu	10	10	8	10	7	7	10	7
Zn	3	2	2	2	3	2	3	3
Mo	2	2	2	2	2	2	2	2
W	1	3	1	1	2	2	2	2

[0260] 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, 是以低廉且高生产性的方式而制造出来的二氧化硅容器, 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 的先前二氧化硅容器的结果。又, 相较于先前的比较例 1 的二氧化硅容器, 能使耐热变形性大幅度地提升。

[0261] 特别是形成有内层 56 的实施例 3 ~ 6、8 的情况, 从表 7 得知, 相较于比较例 1, 在内层中的杂质金属元素是同等程度, 而能提拉充分高纯度的单晶。

[0262] 又, 相较于比较例 1、2, 实施例 1 ~ 8 中的 H_2O 分子的溶解量, 大幅度地减少, 因此, 在使用这些二氧化硅容器所制造的单晶硅中, 不容易产生空洞或针孔等的缺陷。

[0263] 又, 在实施例 2, 因为在从二氧化硅基体的暂时成形体 41 来形成二氧化硅基体 51 的工序 (工序 3) 中, 使 H_2 气体的比率比实施例 1 高, 所以能使基体中产生比实施例 1 更多的缺氧型缺陷, 又, 能使 H_2O 气体放出量减少, 因此, 能更降低空洞及针孔的产生。

[0264] 又, 在实施例 3、4, 通过提高二氧化硅基体 51 中的 Al 浓度, 相较于实施例 1、2, 能提高二氧化硅基体 51 的黏度。又, 虽然在表中未显示, 在实施例 3、4, 通过二氧化硅基体 51 中的 Al 浓度提高且形成有内层 56, 能比实施例 1、2 更提高杂质扩散防止效果。

[0265] 又, 在实施例 5, 因为相较于实施例 3, 提高了从二氧化硅基体的暂时成形体 41 来形成二氧化硅基体 51 的工序 (工序 3) 中的 H_2 气体的比率, 能更提高二氧化硅基体中的缺氧型缺陷量, 并能提高在高温的黏度, 能作为耐热变形性高的二氧化硅容器。又, 在实施例 6, 该倾向更为显著。

[0266] 又, 从实施例 7、8 及比较例 3、4 的结果, 得知为了得到充分的耐热变形性, 工序 3 的二氧化硅基体的暂时成形体的熔融时的环境气体, 含有超过 10 体积% 比率的 H_2 气体是必要的。

[0267] 而且, 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者, 无论何者都包含在本发明的技术范围内。

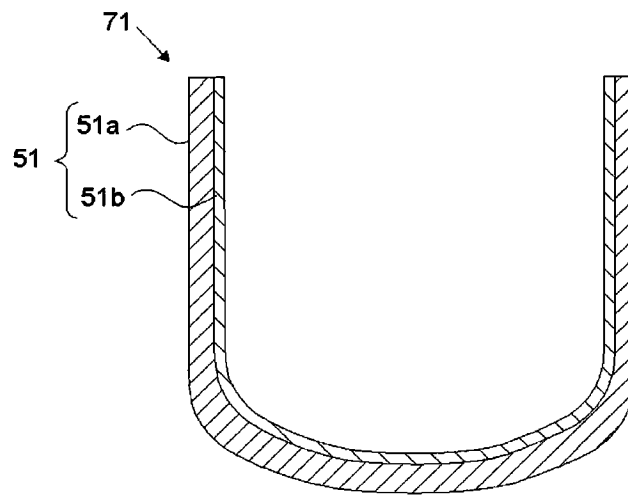


图 1

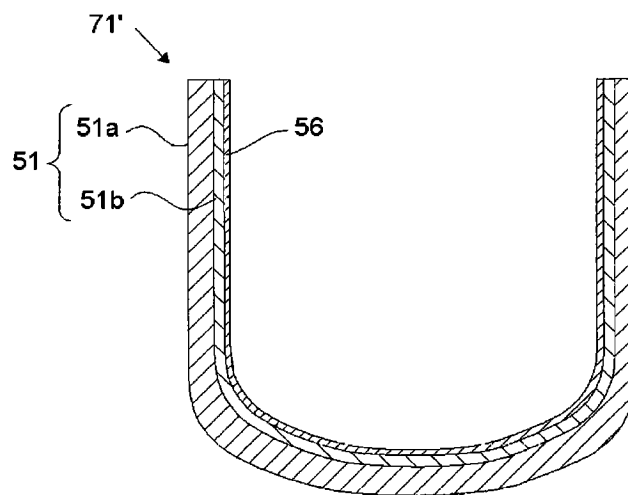


图 2

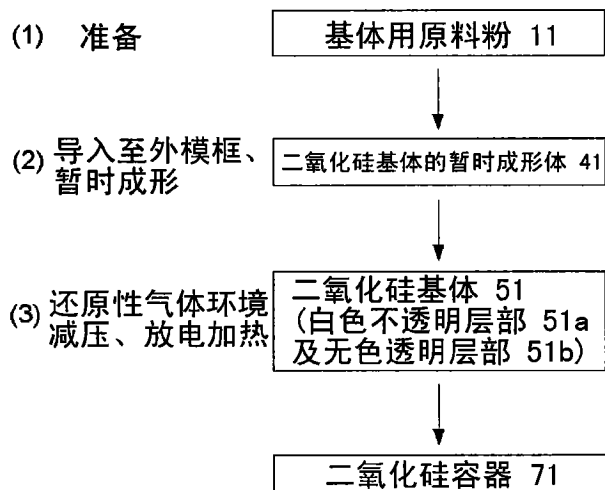


图 3

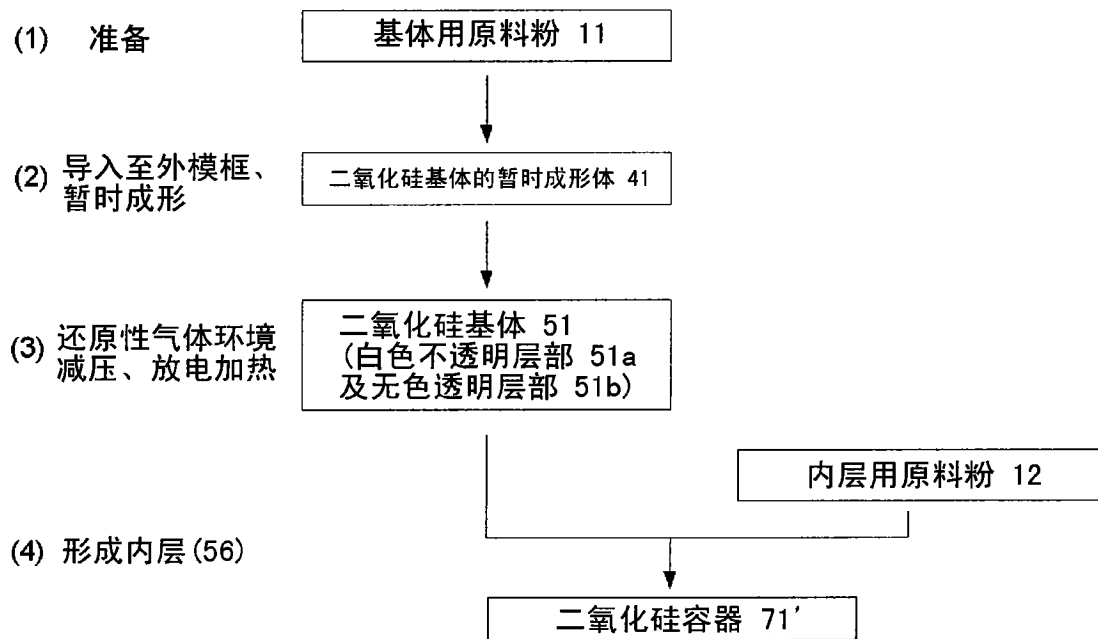


图 4

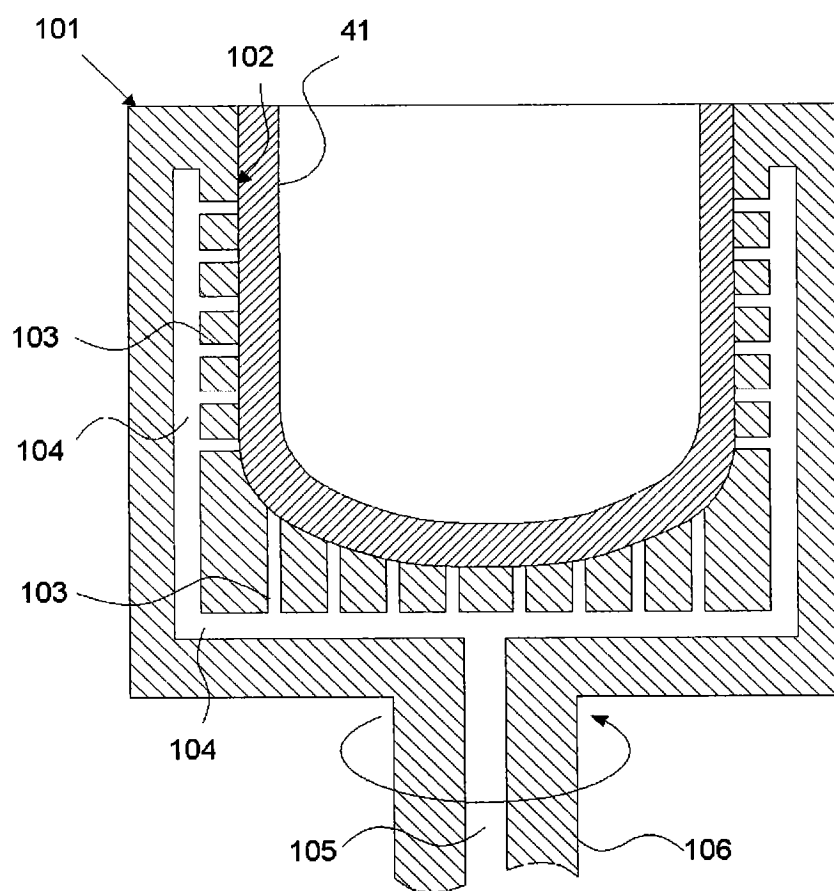


图 6

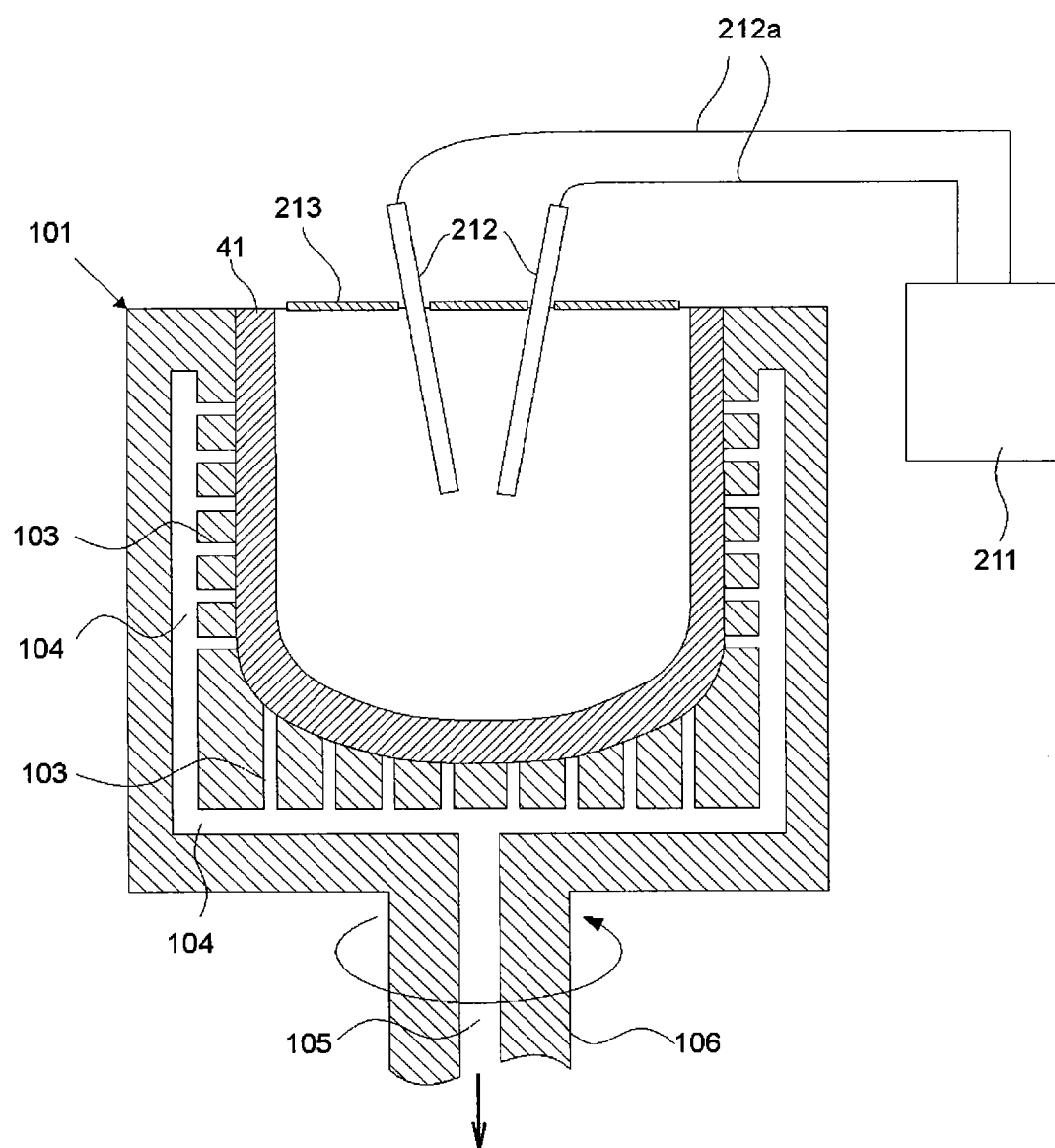


图 7

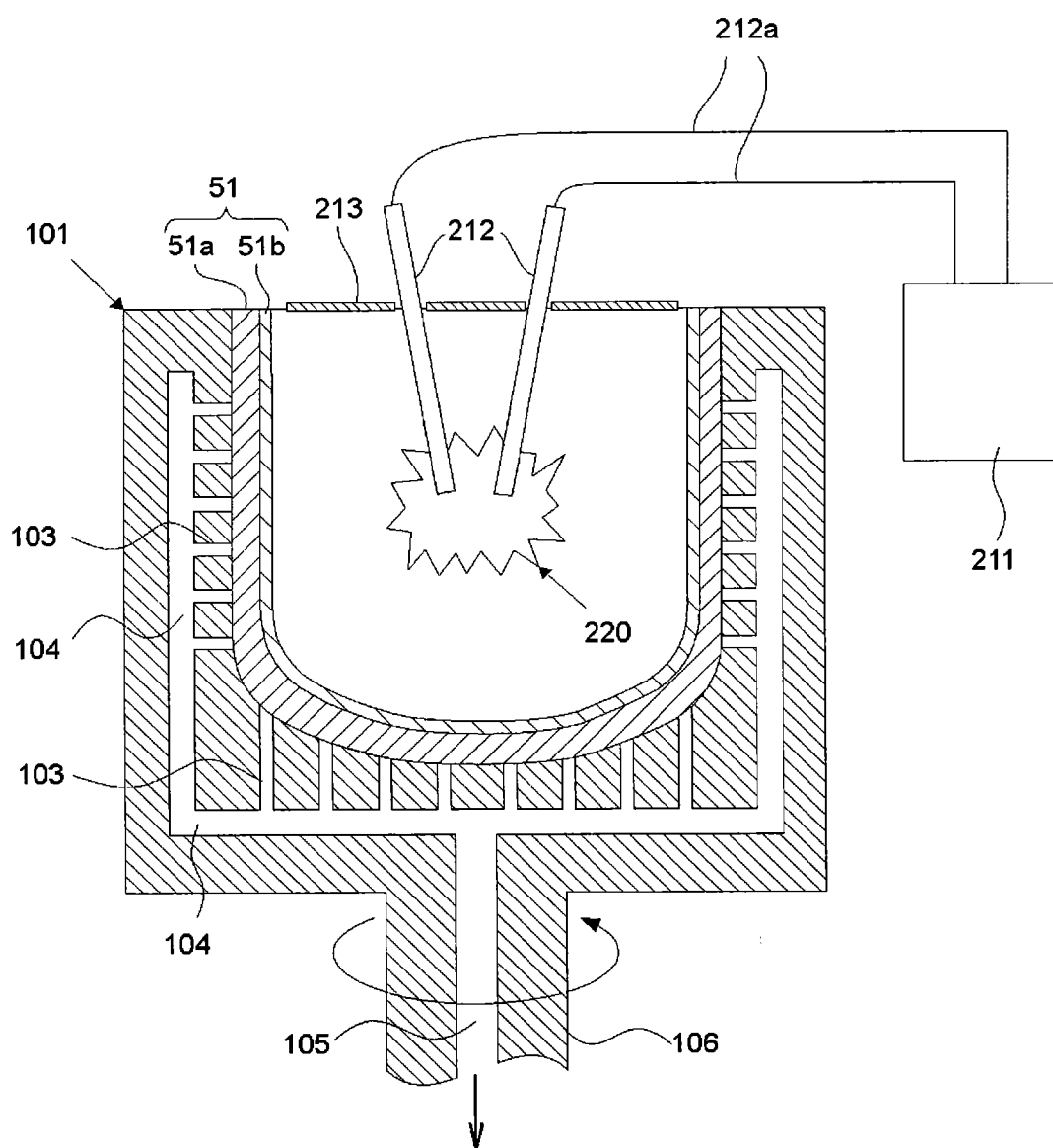


图 8

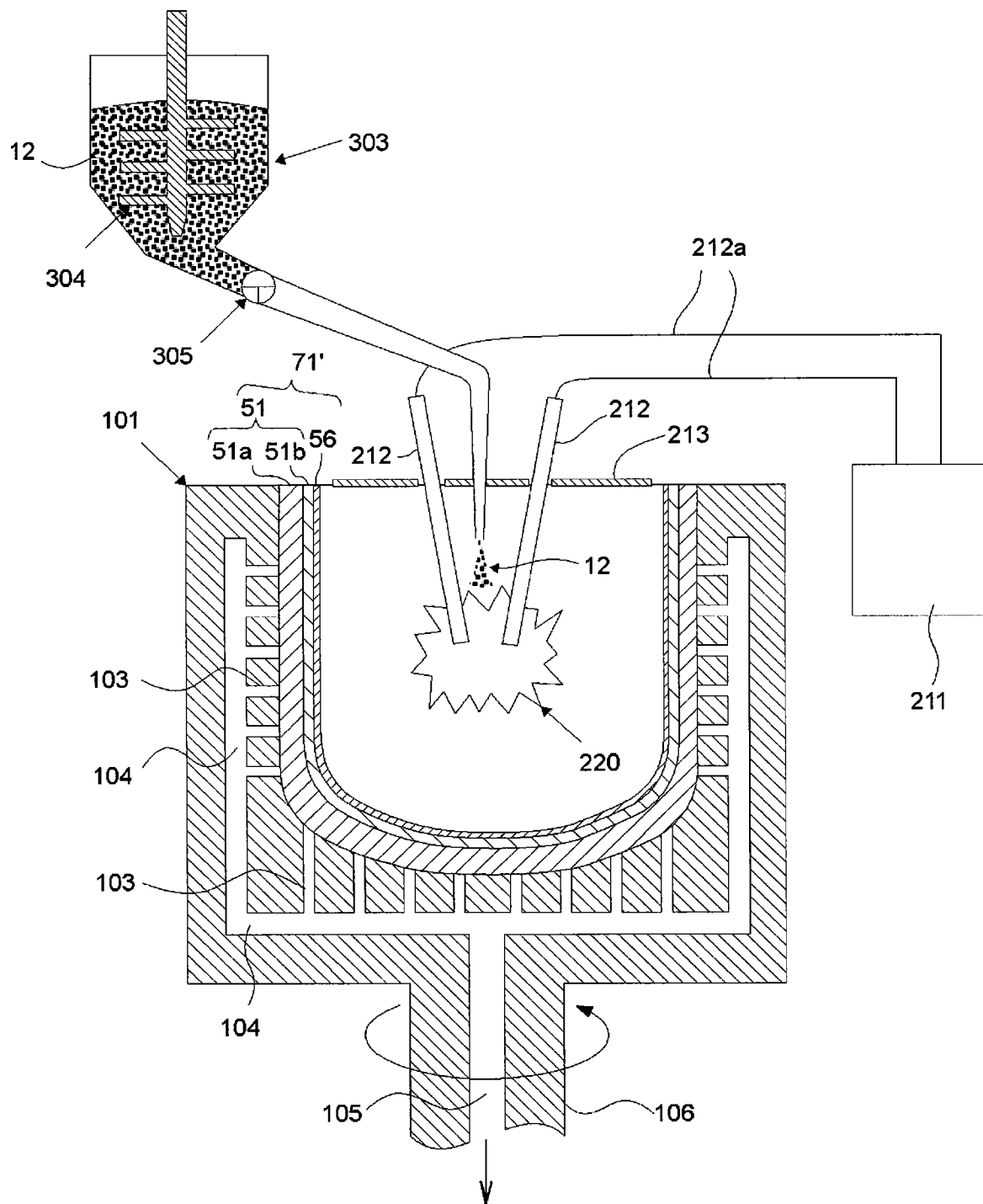


图 9