



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I421222 B

(45) 公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21) 申請案號：099118423

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 07 日

(51) Int. Cl. : C03B20/00 (2006.01)

(30) 優先權：2009/07/15 日本

2009-166799

(71) 申請人：信越石英股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD. (JP)  
日本

(72) 發明人：山形茂 YAMAGATA, SHIGERU (JP)；笛吹友美 USUI, TOMOMI (JP)

(74) 代理人：蔡坤財；李世章

(56) 參考文獻：

JP 11-199369A

US 5145510

US 7118789B2

審查人員：鐘文宏

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：9 共 0 頁

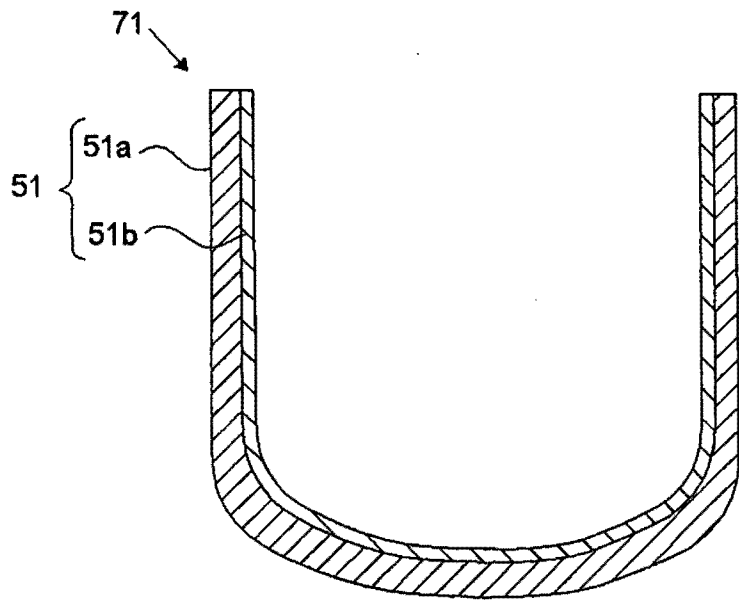
(54) 名稱

二氧化矽容器及其製造方法

(57) 摘要

本發明是一種二氧化矽容器的製造方法，是用以製造具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該二氧化矽基體具有旋轉對稱性，其中該二氧化矽容器的製造方法包含：一邊使具有減壓用孔之碳製的外模框旋轉，一邊導入基體用原料粉(二氧化矽粒子)至外模框的內壁，並暫時成形為規定形狀之步驟；及一邊從二氧化矽基體的暫時成形體的內周側供給以大於 10vol.% 的比率含有 H<sub>2</sub> 氣體之還原性氣體，一邊從二氧化矽基體的暫時成形體從外周側來進行減壓而脫氣，並藉由使用碳電極之放電加熱熔融法，從二氧化矽基體的暫時成形體的內側進行加熱來將二氧化矽基體的暫時成形體的外周部分作成燒結體，並將內側部分作成熔融玻璃體，來形成二氧化矽基體之步驟。藉此，能提供一種二氧化矽容器的製造方法，將以二氧化矽作為主成分的粉體設作主原料，而能以低成本製造出具有高尺寸精確度、高耐熱變形性的二氧化矽容器，及提供此種二氧化矽容器。

第1圖



- 51 . . . 二氧化矽基體
- 51a . . . 白色不透明層部
- 51b . . . 無色透明層部
- 71 . . . 二氧化矽容器

公告本
-----

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：99118423

C2B  $\frac{2\%}{100}$  (2006.01)

※ 申請日期：2010年6月7日

※ I P C 分類：

## 一、發明名稱：

二氧化矽容器及其製造方法

## 二、中文發明摘要：

本發明是一種二氧化矽容器的製造方法，是用以製造具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該二氧化矽基體具有旋轉對稱性，其中該二氧化矽容器的製造方法包含：一邊使具有減壓用孔之碳製的外模框旋轉，一邊導入基體用原料粉(二氧化矽粒子)至外模框的內壁，並暫時成形為規定形狀之步驟；及一邊從二氧化矽基體的暫時成形體的內周側供給以大於 10vol.% 的比率含有 H<sub>2</sub> 氣體之還原性氣體，一邊從二氧化矽基體的暫時成形體從外周側來進行減壓而脫氣，並藉由使用碳電極之放電加熱熔融法，從二氧化矽基體的暫時成形體的內側進行加熱來將二氧化矽基體的暫時成形體的外周部分作成燒結體，並將內側部分作成熔融玻璃體，來形成二氧化矽基體之步驟。藉此，能提供一種二氧化矽容器的製造方法，將以二氧化矽作為主成分的粉體設作主原料，而能以低成本製造出具有高尺寸精確度、高耐熱變形性的二氧化矽容器，及提供此種二氧化矽容器。

## 三、英文發明摘要：

## 四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

51	二氧化矽基體	51a	白色不透明層部
51b	無色透明層部	71	二氧化矽容器

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種將二氧化矽作為主要構成成分之二氧化矽容器及其製造方法，特別是有關於一種低成本、高尺寸精確度、高耐熱變形性之二氧化矽容器及其製造方法。

### 【先前技術】

二氧化矽玻璃，是被使用作為大規模積體電路(LSI)製造用投影曝光裝置(微影裝置)的透鏡、稜鏡、光罩或顯示器用 TFT 基板、紫外線或紅外線燈用管、窗材、反射板、半導體工業用洗淨容器、二氧化矽半導體熔融容器等。然而，作為這些二氧化矽成形體的二氧化矽玻璃之原料，必須採用昂貴的四氯化矽等化合物，又，因為二氧化矽玻璃的熔融溫度或加工溫度非常高，大約為 2000℃，所以能源消耗量大而造成二氧化碳的大量排出，該二氧化碳被認為是地球暖化氣體之一。因此，先前以來，思考一種採用較低廉的原料且以比較低的溫度來製造二氧化矽玻璃的方法。

例如在專利文獻 1 中，揭示一種方法，是將矽烷氧化物(silicon alkoxide)加水分解而成為二氧化矽溶膠，繼而使其凝膠化而成為濕式凝膠，並藉由乾燥而成為乾式凝膠，最後藉由高溫焙燒來得到透明二氧化矽玻璃體的方法

(溶膠凝膠法)。又，在專利文獻 2 中，揭示一種方法，是從由含有四甲氧基矽烷或四乙氧基矽烷與二氧化矽微粒子之二氧化矽溶膠溶液所構成的二氧化矽溶膠混合溶液，藉由溶膠凝膠法來得到透明二氧化矽玻璃的方法。又，在專利文獻 3 中，揭示一種在將矽烷氧化物及二氧化矽玻璃微粒子作為主原料，來製造透明二氧化矽玻璃的製造方法中，於  $200^{\circ}\text{C}$  ~ 小於  $1300^{\circ}\text{C}$  的範圍內所實行的加熱處理，是在含氧氣氛中進行，進而在含氫氣氛中進行升溫至  $1700^{\circ}\text{C}$  以上的加熱處理，而且在前述 2 種加熱處理之間，進行減壓氣氛加熱處理。但是，這些先前的溶膠凝膠法，其所製造的二氧化矽玻璃，不僅是在初期的尺寸精確度、或是在之後的高溫下使用時的耐熱性方面有問題，而且在成本方面也不便宜。

又，在專利文獻 4，揭示一種將至少 2 種不同的二氧化矽玻璃粒子，例如將二氧化矽玻璃微粉末與二氧化矽玻璃粒混合而作成含水的懸浮液，隨後加壓成形並在高溫下燒結而得到含二氧化矽複合體的方法(注漿成形法；slip casting method)。又，在專利文獻 5 中，揭示一種方法，先製造出含有  $100\ \mu\text{m}$  以下的尺寸的二氧化矽玻璃粒子與  $100\ \mu\text{m}$  以上的尺寸的二氧化矽玻璃顆粒之混合液(注漿)，並藉由注入成形模框，隨後乾燥、燒結，來製造不透明二氧化矽玻璃複合材。但是，這些先前的注漿成形法，在乾燥步驟或燒結步驟，成形體的收縮大，無法製造出高尺寸精確度的厚度大的二氧化矽玻璃成形體。

如此，從粉體原料來製造二氧化矽玻璃成形體的方法，有上述的問題。因此，目前作為 LSI 用單晶矽製造用二氧化矽坩堝的製造方法，是採用如專利文獻 6 及專利文獻 7 所記載的製造方法。這些方法，是在進行旋轉的模框中，投入經超高純度化處理過的天然石英粉或合成方英石 (cristobalite) 粉並成形後，藉由從上部壓入碳電極且對碳電極通電而產生電弧放電，來使氣氛溫度上升至石英粉的熔融溫度區域(推定為 1800~2100°C 左右)並且使石英原料粉熔融、燒結的方法。

但是，這些製造方法時，因為使用超高純度的石英原料粉，所以會有高成本的問題。又，因為在所製造的二氧化矽坩堝中，溶解有各種不純物氣體，所以在作為單晶矽成長用二氧化矽坩堝來使用時，會產生氣體而放出，這些氣體會以氣泡的方式而混入單晶矽中，而造成製造成本方面及結晶矽品質方面的問題。又，在單晶矽提拉時，也會發生坩堝的側壁軟化變形這樣的二氧化矽坩堝的耐熱變形性的問題。

又，在專利文獻 8 中，揭示一種藉由二氧化矽粉體原料的電弧放電熔融法(熔融時的氣氛推定為大氣)，而構成的三層構造的二氧化矽坩堝，該三層構造是由天然石英玻璃所構成之外層、由高鋁濃度的合成石英玻璃所構成的中間層及由高純度合成石英玻璃所構成的內層。而且，顯示出由中間層所產生的不純物移動防止效果。但是，以此種構造而形成的三層構造，不僅是高成本，而且無法解決耐

熱變形性的問題。

又，在專利文獻 9 中，揭示一種技術，在二氧化矽原料成形體的電弧放電熔融，藉由從成形模框的外周進行減壓吸引(抽真空)，來減少被熔融的石英坩堝壁中的氣泡。

但是，僅減壓吸引存在於二氧化矽粉體中的空氣，並無法完全除去被熔融的石英坩堝壁中的溶解氣體。特別是只能得到殘留有許多 H<sub>2</sub>O 氣體的坩堝。

而且，在專利文獻 10 中，揭示一種三層構造的二氧化矽坩堝，其藉由同樣的電弧放電熔融法來形成，並含有結晶化促進劑。

但是，使用此種三層構造坩堝來提拉單晶矽的情況，會有坩堝不一定均勻地結晶化這樣的問題，或是由於從該坩堝放出許多氣體，致使在單晶矽成長中產生空洞或針孔這樣的缺陷，而且會有在使用坩堝時引起熱變形這樣的問題。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

專利文獻 1：日本特開平 7-206451 號公報

專利文獻 2：日本特開平 7-277743 號公報

專利文獻 3：日本特開平 7-277744 號公報

專利文獻 4：日本特開 2002-362932 號公報

專利文獻 5：日本特開 2004-131380 號公報

專利文獻 6：日本特公平 4-22861 號公報

專利文獻 7：日本特公平 7-29871 號公報



專利文獻 8：日本特開平 9-255476 號公報

專利文獻 9：日本特開平 10-25184 號公報

專利文獻 10：日本特開平 11-171684 號公報

## 【發明內容】

### [發明所欲解決之問題]

本發明是鑒於前述的問題而進行，以提供一種二氧化矽容器的製造方法及此種二氧化矽容器作為目的，該製造方法是將以二氧化矽作為主成分的粉體設作為主原料而能低成本地製造具有高尺寸精確度、高耐熱變形性之將二氧化矽設作主要構成成分之二氧化矽容器。

### [解決問題之手段]

本發明是為了解決上述課題而開發出來，提供一種二氧化矽容器的製造方法，其特徵在於：

用以製造至少具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該二氧化矽基體是以二氧化矽作為主要構成成分，且具有旋轉對稱性，其中該二氧化矽容器的製造方法包含：

準備用於形成前述二氧化矽基體的二氧化矽粒子也就是基體用原料粉之步驟；

一邊使具有旋轉對稱性且在內壁分配有減壓用孔而形成之碳製的外模框旋轉，一邊導入前述基體用原料粉至前述外模框的內壁，將該基體用原料粉按照前述外模框的內壁，暫時成形為規定形狀而作成二氧化矽基體的暫時成形體之步驟；及

一邊從前述二氧化矽基體的暫時成形體的內周側供給以大於 10vol.% 的比率含有  $H_2$  氣體之還原性氣體，一邊藉由從在前述外模框所形成的減壓用孔來進行減壓，而從外周側將前述二氧化矽基體的暫時成形體減壓而脫氣，並藉由使用碳電極之放電加熱熔融法，從前述二氧化矽基體的暫時成形體的內側進行加熱，來將前述二氧化矽基體的暫時成形體的外周部分作成燒結體，並將前述二氧化矽基體的暫時成形體的內側部分作成熔融玻璃體，來形成前述二氧化矽基體之步驟。

若是包含此種步驟之二氧化矽容器的製造方法，藉由在強還原性氣氛下加熱，能使二氧化矽基體中含有缺氧型缺陷。因為該缺氧型缺陷的存在，能賦予二氧化矽基體高耐熱變形性。而且，因為相對於先前方法，本發明不必附加特別的裝置或步驟便能實施，且能以高精確度、高生產性且低成本的方式，製造出具有高耐熱變形性之容器。

又，藉由在  $H_2$  氣體的存在下進行加熱，能抑制在所製造的二氧化矽容器所溶解的  $H_2O$  分子之溶解量。因此，在使用二氧化矽容器時，因為能抑制從二氧化矽容器所放出的  $H_2O$  分子，能降低  $H_2O$  分子對在二氧化矽容器所收容的收容物之不良影響。

此時，能使前述基體用原料粉以 10~1000wt. ppm 的濃度含有 Al。

如此，使基體用原料粉以 10~1000wt. ppm 的濃度含有 Al 時，能抑制在二氧化矽基體中之金屬不純物的擴

102年9月17日修正替換頁

散，能減少對所收容的收容物之不純物污染。

又，本發明的二氧化矽容器的製造方法，在藉由前述放電加熱熔融法來形成二氧化矽基體之步驟後，能更含有：一邊從前述二氧化矽基體的內側，噴撒由結晶質二氧化矽所構成且其二氧化矽純度比前述基體用原料粉高的內層用原料粉，一邊藉由放電加熱熔融法從內側加熱，藉此而在前述二氧化矽基體的內側表面形成由透明二氧化矽玻璃所構成的內層之步驟。

如此，上述任一種二氧化矽容器的製造方法中，更含有在所得到的二氧化矽基體的內側表面上形成由透明二氧化矽玻璃所構成的內層之步驟時，能更有效地降低對在所製造的二氧化矽容器所收容的收容物之不純物污染。

此時，較佳是：將前述內層用原料粉的 Li、Na、K 的各濃度設為 60wt. ppb 以下，且將 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各濃度設為 30wt. ppb 以下。

在內層用原料粉所含有的金屬濃度若為此種濃度時，能更有效地降低對在所製造的二氧化矽容器所收容的收容物之不純物污染。

又，本發明之二氧化矽容器的製造方法，能在含 O<sub>2</sub> 氣體的氧化性氣體氣氛下，進行前述藉由放電加熱熔融法形成二氧化矽基體的步驟或形成內層的步驟之放電加熱後的冷卻。

此時，較佳是將前述氧化性氣體的 O<sub>2</sub> 氣體含有比率設為 1~30vol.%。

如此，上述的任一種二氧化矽容器的製造方法中，在含  $O_2$  氣體的氧化性氣體氣氛下，進行述藉由放電加熱熔融法形成二氧化矽基體的步驟或形成內層的步驟之放電加熱後的冷卻時，能將從碳電極飛散的碳粒子氧化處理而氣化，來得到碳微粒子的黏附少之二氧化矽容器。又，藉由將氧化性氣體的  $O_2$  氣體含有比率設為  $1\sim 30\text{vol.}\%$ ，能更有效地除去黏附的碳微粒子。

又，本發明提供一種二氧化矽容器，其特徵在於：

是至少具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該二氧化矽基體是以二氧化矽作為主要構成成分，且具有旋轉對稱性，其中，前述二氧化矽基體是含有缺氧型缺陷的二氧化矽基體，其外周部分具有含有氣泡之白色不透明層部，且在內周部分具有由實質上不含有氣泡的二氧化矽玻璃所構成之無色透明層部。

若是此種二氧化矽容器，因為含有缺氧型缺陷，能作為具有高耐熱變形性的二氧化矽容器。

此時，在前述二氧化矽基體所含有的缺氧型缺陷之密度，較佳是：於前述無色透明層部，顯示每  $10\text{mm}$  光程長的在波長  $240\text{nm}$  的光透射率為  $80\%$  以下。

如此，在二氧化矽基體所含有的缺氧型缺陷的密度是在無色透明層部，顯示每  $10\text{mm}$  光程長的在波長  $240\text{nm}$  的光透射率為  $80\%$  以下者時，因為二氧化矽基體是充分地含有高密度的缺氧型缺陷，能作成具有更高信賴性的耐熱變形性之二氧化矽容器。

又，較佳是：將前述二氧化矽基體的無色透明層部在真空下加熱至  $1000^{\circ}\text{C}$  時所放出的  $\text{H}_2\text{O}$  分子為  $1 \times 10^{17}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下。

如此，將二氧化矽基體的無色透明層部在真空下加熱至  $1000^{\circ}\text{C}$  時所放出的  $\text{H}_2\text{O}$  分子為  $1 \times 10^{17}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下時，能抑制  $\text{H}_2\text{O}$  分子對在二氧化矽容器所收容的收容物之不良影響。

而且，較佳是：在前述二氧化矽基體的無色透明層部中的  $\text{H}_2$  分子濃度為  $5 \times 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下。

如此，二氧化矽基體的無色透明層部中的  $\text{H}_2$  分子濃度為  $5 \times 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下時，能抑制  $\text{H}_2$  分子對在二氧化矽容器所收容的收容物之不良影響。

又，較佳是：前述二氧化矽基體的無色透明層部之在  $1400^{\circ}\text{C}$  中的黏度以  $10^{10.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$  以上。

如此，二氧化矽基體的無色透明層部之在  $1400^{\circ}\text{C}$  中的黏度為  $10^{10.5} \text{Pa} \cdot \text{s}$  以上時，能作成具有更高信賴性的耐熱變形性之二氧化矽容器。

而且，較佳是：前述二氧化矽基體的  $\text{OH}$  基濃度為 60wt. ppm 以下。

又，較佳是：前述二氧化矽基體是以  $10 \sim 1000 \text{wt. ppm}$  的濃度含有 Al。

如此，二氧化矽基體是以上述濃度含有  $\text{OH}$  基或 Al 時，能抑制二氧化矽基體中的金屬不純物之擴散，並能降低對所收容的收容物之不純物污染。

而且，本發明的二氧化矽容器，能在前述二氧化矽基體的內側表面上，具備由二氧化矽純度比該二氧化矽基體高的透明二氧化矽玻璃所構成之內層。

如此，若使上述任一種二氧化矽基體，在二氧化矽基體的內側表面上，具備由二氧化矽純度比該二氧化矽基體高的透明二氧化矽玻璃所構成之內層時，能更有效地降低對所收容的收容物之不純物污染。

此時，較佳是：前述內層的 OH 基濃度為 30wt. ppm 以下，Li、Na、K 的各濃度為 60wt. ppb 以下，且 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各濃度為 30wt. ppb 以下。

若在內層所含有的 OH 基濃度、各金屬的濃度是如此的濃度時，能更有效地降低對在所製造的二氧化矽容器所收容的收容物之不純物污染。

#### [功效]

如以上所述，若是依照本發明之二氧化矽的製造方法，能使二氧化矽基體中含有缺氧型缺陷。因為該缺氧型缺陷的存在，能賦予二氧化矽基體高耐熱變形性。因此，能以高尺寸精確度、高生產性且低成本的方式來製造出具有此種高耐熱變形性之二氧化矽容器。

又，能製造出一種二氧化矽容器，其溶解的  $H_2O$  分子會被抑制。因此，因為在使用二氧化矽容器時，能抑制從二氧化矽容器所放出的  $H_2O$  分子，而能降低  $H_2O$  分子對在二氧化矽容器所收容的收容物之不良影響。

又，若是依照本發明之二氧化矽容器，因為含有缺氧型缺陷，能作成具有高耐熱變形性的二氧化矽容器。

### 【實施方式】

如前述，先前的製造二氧化矽容器時，在耐熱性、尺寸精確度、成本方面會有問題。特別是因為容器整體使用超高純度的石英原料粉，也有成本非常高這樣的問題。

又，除此以外，氣泡會混入單晶矽成長用二氧化矽坩堝中的單晶矽中，於是，藉由先前的二氧化矽容器的製造方法所製造的二氧化矽容器，會有氣體對收容物造成影響的問題。又，二氧化矽容器在高溫(例如 1000°C 以上)使用時，耐熱變形性會特別有問題。

鑒於如此的課題，本發明人進行研討時，發現以下的課題。

首先，金屬矽熔融和結晶矽製造用的坩堝或晶舟等的二氧化矽容器時，需要在加熱高溫氣氛之容器內部的均熱性被認為是必要的。因此，第 1 課題在於至少將二氧化矽容器設為多重構造，且容器外側為多孔質的白色不透明二氧化矽玻璃，容器內側為實質上無氣泡的無色透明二氧化矽玻璃。

又，特別是此種結晶矽製造用坩堝或晶舟等的二氧化矽容器，隨著結晶矽的大口徑化，大型二氧化矽容器逐漸被認為是必要的，於是第 2 課題在於防止在金屬矽熔融時的高溫下(例如 1400~1600°C 左右)，二氧化矽容器本身軟

化、變形，亦即使耐熱變形性提升。

又，第3課題，在於減少二氧化矽容器中的 $O_2$ (氧分子)氣體、 $H_2$ (氫分子)氣體、 $H_2O$ (水分子)氣體、 $CO$ (一氧化碳分子)氣體、 $CO_2$ (二氧化碳分子)氣體等的溶解氣體，而作成低放出氣體性的二氧化矽容器。

這是因為一旦 $O_2$ 氣體、 $H_2$ 氣體、 $H_2O$ 氣體、 $CO$ 氣體、 $CO_2$ 氣體等的氣體分子混入二氧化矽容器收容中，則在用於提拉單晶矽的二氧化矽容器的情況，在製造結晶矽時，此種氣體分子會被放出至矽熔液中，並成為氣泡而被混入(被引入)培育中的單晶矽內。此種被混入的氣體，在將單晶矽製成晶圓的情況，會形成空洞或針孔，並使產率顯著降低。因此，上述第3課題在於降低來自二氧化矽容器的氣體分子的放出量。

如上述，本發明必須以較先前的製造方法所得到的高純度單晶矽提拉用坩堝等的二氧化矽容器更低成本的方式，同時解決上述3個技術課題。因此，將低成本的製造方法設為第4課題，其使用不必高純度化處理而低成本的二氧化矽原料。

以下，一邊參照圖式一邊詳細地說明本發明，但是本發明未限定於這些說明。特別是以下主要是舉出適合應用於本發明的一個例子，來進行說明二氧化矽容器(太陽能等級坩堝)及其製造方法，該二氧化矽容器能作為太陽能電池(太陽光發電、太陽能發電)的材料即金屬矽的熔融用容器，但是本發明未限定於此應用，而能全面廣泛地應用



於以二氧化矽作為主要構成成分的具有旋轉對稱性的二氧化矽容器。

第 1 圖是顯示本發明之二氧化矽容器的一個例子之概略剖面圖。

本發明之二氧化矽容器 71，具有旋轉對稱性，其基本構造是由二氧化矽基體 51 所構成。該二氧化矽基體 51 包含缺氧型缺陷。

又，二氧化矽基體 51，在外周部分具有含有氣泡的白色不透明層部 51a，且在內周部分具有由實質上不含有氣泡的二氧化矽玻璃所構成的無色透明層部 51b。

而且，本發明之二氧化矽容器，只要是至少具有二氧化矽基體 51，也可更含有其以外的層。

第 2 圖是作為本發明之二氧化矽容器的另外一個例子，顯示在二氧化矽基體 51 的內側表面上，具備由透明二氧化矽玻璃所構成的內層 56 之二氧化矽容器 71'。內層 56 的二氧化矽純度，較佳是比二氧化矽基體 51 高。

以下，具體地說明構成本發明的二氧化矽容器之二氧化矽基體 51。

首先，二氧化矽基體 51，如上所述，包含缺氧型缺陷。

藉由使二氧化矽基體 51 含有缺氧型缺陷，能提升在高溫度下的二氧化矽玻璃的黏度，其結果，能提升二氧化矽容器的耐熱變形性。

有報告提到二氧化矽玻璃中的缺氧型缺陷，是在光波

長為約 240nm~約 250nm 中，顯示吸收帶。例如，被稱為  $B_2\alpha$  帶的吸收帶，被推定是基於氧(O)的肖特基(Schottky)型缺陷而產生的吸收，且在 5.06eV(246nm) 顯示最大吸收。又，被稱為  $B_2\beta$  帶的吸收帶，被推定是基於矽(Si)的孤立電子對(silicon lone pair)而產生的吸收，且在 5.14eV(242nm) 顯示最大吸收。又，被稱為 5eV 帶的吸收帶，被推定是基於二氧化矽玻璃中的矽叢聚(silicon cluster)而產生的吸收，且在 5eV(250nm)附近顯示非常廣闊的吸收。

本發明的二氧化矽基體 51，特別是在無色透明層部 51b 中的吸收帶，於約 5.17eV(波長 240nm)附近顯示最大吸收，此情況與前述的缺氧型缺陷是何種類關聯並不清楚。又，該缺氧型缺陷提升二氧化矽玻璃的高溫下的黏度性的機構並不清楚。

但是，若使二氧化矽容器 51 含有缺氧型缺陷時，能提升二氧化矽基體 51 的耐熱變形性。

特別是含在二氧化矽基體 51 中的缺氧型缺陷，其密度(濃度)，在前述無色透明層部 51b，較佳是顯示出每 10mm 光程長的在波長 240nm 的光透射率(此處，是指不考慮在二氧化矽玻璃表面或背面的反射或在二氧化矽玻璃的內部的光散射的情況下的透射率，亦即被稱為直線透射率)為 80%以下，更佳是顯示在 1~60%的範圍內。

若是在此範圍內，能確實地提升二氧化矽基體 51 的耐熱變形性。

另一方面，未含有缺氧型缺陷且無氣泡的透明二氧化矽玻璃，其每 10mm 光程長的在波長 240nm 的光透射率，顯示為約 90%。

二氧化矽玻璃中的缺氧型缺陷的濃度越高，則在波長 240nm 中的光透射率越低。因此，在波長 240nm 中的光透射率，以較低的光透射率為佳，但是從工業水準的實用製造條件而言，1%左右是下限值。

又，二氧化矽基體 51，如上所述，在外周部分具有含有氣泡的白色不透明層部 51a，且在內周部分具有由實質上不含有氣泡的二氧化矽玻璃所構成的之無色透明層部 51b。二氧化矽基體 51，藉由具有此種白色不透明層部 51a 與無色透明層部 51b，能提升在加熱下的二氧化矽容器內部的均熱性。

白色不透明層部 51a 的體積密度(bulk density)，例如可設為  $1.90 \sim 2.20(\text{g}/\text{cm}^3)$ ，典型地，無色透明層部 51b 的體積密度可設為  $2.20(\text{g}/\text{cm}^3)$  左右，但是本發明未特別地限定於這些密度。

又，二氧化矽容器 71、71'，常被使用在高溫減壓的情況中，此時有必要減少來自二氧化矽容器 71、71' 的氣體放出量。因此，將無色透明層部 51b 在真空下加熱至  $1000^\circ\text{C}$  時所放出的  $\text{H}_2\text{O}$  分子，較佳是  $1 \times 10^{17}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下，更佳是  $5 \times 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下。

又，在無色透明層部 51b 中的  $\text{H}_2$  分子濃度，較佳是  $5 \times 10^{16}$  分子/ $\text{cm}^3$  以下。

而且，關於  $H_2$  氣體，作為測定用試料的二氧化矽玻璃的厚度較薄時(例如 1mm 以下等)，在  $1000^\circ C$  真空下的每單位體積的  $H_2$  氣體放出量，與在室溫下依照拉曼散射測定法而得到的每單位體積的溶解  $H_2$  分子濃度值相當。

如此，若抑制溶解於二氧化矽基體 51 中的各氣體分子，則能降低各氣體分子對被收容在二氧化矽容器中的收容物所造成的不良影響。例如，將本發明的二氧化矽容器 71 使用於提拉單晶矽時，一旦上述的氣體放出的情況產生時，氣體便會混入矽結晶中，而在結晶中產生被稱為空洞或針孔的氣泡等的構造缺陷，但是若依照本發明時，則能降低該不良影響。

又，藉由使在二氧化矽基體 51 中的 Al 濃度，較佳是含有 10~1000wt. ppm，更佳是含有 50~500wt. ppm，可進行不純物金屬元素的吸附、固定。

又，而且藉由使在二氧化矽基體 51 中的 OH 基，較佳是含有 60wt. ppm 以下，更佳是含有 10~30wt. ppm，能進一步大幅度地提升不純物金屬元素的吸附、固定。

這些 Al、OH 基，其防止不純物金屬元素在二氧化矽玻璃中的移動、擴散的詳細機構並不清楚，但是從藉由 Al 取代 Si 而使不純物金屬元素的陽離子(cation)與二氧化矽玻璃網狀組織保持電荷平衡而言，推定可防止吸附、擴散。又，推定 OH 基是藉由氫離子取代金屬離子，能產生防止這些不純物金屬元素吸附或擴散之效果。

作為使二氧化矽基體 51 含有 Al 而達成的效果，除此

以外，因為能提升二氧化矽玻璃在高溫下的黏度而提升在高溫下的二氧化矽基體 51 的耐熱變形性，所以能提升二氧化矽容器 71、71' 的耐熱變形性。

另一方面，若將 OH 基濃度設為 60wt. ppm 以下，較佳是 30wt. ppm 以下，則能抑制由於 OH 基的效果所造成的在高溫下使二氧化矽玻璃的黏度降低的情況，來得到上述不純物金屬元素的吸附、固定作用。

本發明，藉由上述的缺氧型缺陷的存在和 Al 的添加等，能提升二氧化矽基體 51 的黏度，並能使二氧化矽容器 71、71' 的耐熱變形性提升。具體來說，二氧化矽基體 51 的無色透明層部 51b 在 1400°C 時的黏度，能作成  $10^{10.5}$  Pa·s 以上。

繼而，說明如第 2 圖所示的二氧化矽容器 71' 的內層 56。

內層 56 是形成於二氧化矽基體 51 的內壁面，且由二氧化矽純度比二氧化矽基體高的透明二氧化矽玻璃所構成。

若形成此種內層 56，例如能將二氧化矽基體 51 的二氧化矽純度設為較低純度的 99.9~99.99wt.%。若是具備內層 56 之二氧化矽容器 71'，能將二氧化矽基體 51 設為此種低二氧化矽純度且低成本的二氧化矽容器，同時也能充分地防止對所收容的收容物造成不純物污染。

又，內層 56 所含有的 OH 基濃度，較佳是設為 30wt. ppm 以下，更佳是設為 10wt. ppm 以下。藉由使內層 56

含有 OH 基，具有使不純物金屬的擴散速度降低的效果，但是因為也有使耐浸蝕性降低的相反效果，所以限定在適當濃度範圍內。

又，內層 56，其 Li、Na、K 的各元素濃度，較佳是設為 60wt. ppb 以下，其 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各元素濃度，較佳是設為 30wt. ppb 以下。更佳是將 Li、Na、K 各自的濃度設為 20wt. ppb 以下，而將 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 各自的濃度設為 10wt. ppb 以下。藉此，能降低這些不純物元素對被處理物所造成的不良影響。特別是在被處理物是太陽能用矽結晶的情況，能防止引起光電轉換效率的低落，而能提高其品質。

以下，具體地說明上述的二氧化矽容器 71、71' 的製造方法。特別是說明低成本的二氧化矽容器(太陽能等級的坩堝)的製造方法的一個例子，該二氧化矽容器能作為一種一般認為是太陽光發電元件的材料等的金屬矽(Si)熔融和單晶提拉用容器來使用。

本發明的二氧化矽容器 71 的製造方法的概略，是如第 3 圖所示。

首先，如第 3 圖的(1)所示，準備二氧化矽粒子也就是基體用原料粉 11(步驟 1)。

基體用原料粉 11，在本發明的二氧化矽容器 71、71' (參照第 1 圖及 2 圖)中，是成為二氧化矽基體 51 的主要

構成材料。

此基體用原料粉，例如能以下述方式來將二氧化矽塊粉碎、製粒而製作出來，但是未限定於此種方法。

首先，將直徑 5~50mm 左右的天然二氧化矽塊(天然出產的水晶、石英、矽石、矽質岩石、蛋白石等)，在大氣氣氛下，於 600~1000°C 的溫度區域，加熱 1~10 小時。繼而，將該天然二氧化矽塊投入水中，急冷卻後取出並使其乾燥。藉由該處理，能容易地進行隨後的藉由粉碎機等而實行的粉碎、製粒處理，但是也可不進行此加熱急冷處理而直接進行粉碎處理。

繼而，藉由粉碎機等將該天然二氧化矽塊粉碎、製粒，且較佳是將粒徑調整為 100~1000 $\mu\text{m}$ ，更佳是調整為 50~500 $\mu\text{m}$ ，而得到天然二氧化矽粉。

繼而，將該天然二氧化矽粉投入具有傾斜角度之由二氧化矽玻璃製管所構成的旋轉窯爐中，並使旋轉窯爐成為含有氯化氫(HCl)或氯(Cl<sub>2</sub>)氣體的氣氛，且藉由以 700~1100°C 加熱 1~100 小時左右來進行高純度化處理。但是，在不需要高純度的製品用途時，也可不進行該高純度化處理而進行下一個處理。

在以上的步驟後所得到的基體用原料粉 11，是結晶質的二氧化矽，按照二氧化矽容器的使用目的，也可使用非晶質的二氧化矽玻璃碎片來作為基體用原料粉 11。

基體用原料粉 11 的粒徑，較佳是如上述般地設為 10~1000 $\mu\text{m}$ ，更佳是設為 50~500 $\mu\text{m}$ 。

基體用原料粉 11 的二氧化矽純度，較佳是設為 99.99wt.% 以上，更佳是設為 99.999wt.% 以上。又，若是本發明的二氧化矽容器的製造方法，即便將基體用原料粉 11 的二氧化矽純度設為較低純度的 99.999wt.% 以下，所製造的二氧化矽容器也能充分地防止對所收容的收容物造成不純物污染。因此，相較於先前，能以更低成本來製造二氧化矽容器。

又，在製造具備如後述的第 2 圖所示的內層 56 之二氧化矽容器 71' 的情況，特別是能將基體用原料粉 11 的二氧化矽純度設為較低，例如也能設為 99.9wt.% 以上。

又，基體用原料粉 11 所含有的 OH 基濃度，較佳是設為 10~1000wt. ppm 左右。

基體用原料粉 11 所含有的 OH 基，能將當初在天然矽石中所含有的 OH 基或是在中間步驟中所混入的水分，藉由隨後的乾燥步驟中的氣體氣氛、處理溫度、時間來實行調整。又，利用火焰加水分解法合成、或是利用伐諾伊焰熔法 (Verneuil's method) 所製造的二氧化矽玻璃，含有 200~2000wt. ppm 的 OH 基，藉由混合這些含有 OH 基的非晶質二氧化矽粉，也能調整 OH 基濃度。

而且，在基體用原料粉 11 中，也可以進而含有鋁 (Al)，較佳的含量是在 10~1000wt. ppm 的範圍內。

Al 的添加，例如是藉由將 Al 的硝酸鹽、乙酸鹽、碳酸鹽、氯化物等製作成水或醇溶液，然後在這些溶液中投入二氧化矽粉而其浸漬，隨後乾燥來得到。



繼而，如第 3 圖的(2)所示，將基體用原料粉 11 導入用以成形的具有旋轉對稱性的外模框(步驟 2)。

第 5 圖是顯示表示將基體用原料粉 11 暫時成形的模框的概略之剖面圖。本發明中所使用的碳製外模框 101 是由石墨等的碳製構件所構成且具有旋轉對稱性。又，在碳製外模框 101 的內壁 102，是分配有減壓用孔 103 而形成。減壓用孔 103 連接減壓用通路 104。又，在用以使碳製外模框 101 旋轉之旋轉軸 106，也有減壓用通路 105 通過，能從此處進行抽真空。

將基體用原料粉 11 導入該外模框 101 的內壁 102，並使基體用原料粉 11 依照外模框 101 的內壁 102 而暫時成形為規定形狀，作成暫時成形體 41(參照第 6 圖)。

具體上，是一邊旋轉外模框 101，一邊從原料粉料斗(未圖示)慢慢地將基體用原料粉 11 投入碳製外模框 101 的內壁 102，並利用離心力而形成容器形狀。又，也可藉由從內側使板狀的內模框(未圖示)接觸進行旋轉中的粉體，來將二氧化矽基體的暫時成形體 41 的厚度調整為規定量。

又，將該基體用原料粉 11 供給至外模框 101 的供給方法，沒有特別限定，例如能使用具備攪拌用螺桿和計量供料器之料斗。此時，將被填充至料斗後的基體用原料粉 11，利用攪拌用螺桿攪拌並利用計量供料器，一邊調節供給量一邊供給。

繼而，如第 3 圖(3)所示，藉由減壓-放電加熱法來形

成二氧化矽基體 51(步驟 3)。具體上是如第 7、8 圖所示，藉由在外模框 101 所形成的減壓用孔 103 來減壓，將二氧化矽基體的暫時成形體 41 從二氧化矽基體的暫時成形體 41 的外周側減壓而脫氣，同時藉由利用放電加熱熔融法從二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內側進行加熱。藉此，將二氧化矽基體的暫時成形體 41 的外周部分作成燒結體，同時將二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內側部分作成熔融二氧化矽體而形成二氧化矽基體 51。

用以形成二氧化矽基體 51 之裝置，是由：上述具有旋轉對稱性的可旋轉的外模框 101、旋轉馬達(未圖示)、熔融氣氛氣體調整器(未圖示)、及成為放電熔融(也稱為電弧熔融、電弧放電熔融)的熱源之碳電極 212、電線 212a、高壓電源單元 211、蓋子 213 所構成。

另外，此裝置，在如後述般地在二氧化矽基體 51 的內表面上形成內層 56 的情況，能繼續使用。

作為二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融、燒結程序，首先一邊使放置有二氧化矽基體的暫時成形體 41 之碳製外模框 101，以一定速度旋轉，一邊起動脫氣用真空泵(未圖示)，從暫時成形體 41 的外側，通過減壓用孔 103、減壓用通路 104、105 來進行減壓，並開始通電至碳電極 212。

在碳電極 212 間開始電弧放電(以符號 220 圖示)時，二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內表面部，成為二氧化矽粉的熔融溫度區域(推定為 1800~2000°C 左右)，從最表

層部開始熔融。一旦最表層部熔融，則藉由脫氣真空泵所產生的抽真空的減壓度增加(壓力急速降低)，於是將基體用原料粉 11 所含有的溶解氣體進行脫氣，同時熔融二氧化矽玻璃層的變化是從內側往外側進行。

然後，繼續藉由通電的加熱與藉由真空泵的減壓，直至二氧化矽基體的總厚度的內側一半左右熔融並成為由透明或半透明的層所構成的部分(透明層部)51b，且剩餘外側一半左右成為燒結後的白色不透明二氧化矽(不透明層部)51a。減壓度以  $10^3$  Pa 以下為佳。

二氧化矽基體 51 內側的放電加熱熔融時的氣氛氣體，混合有超過 10vol.% 的氫氣( $H_2$ )。又，氫氣以外的成分，為了減少碳電極 212 的消耗之目的，是將氮( $N_2$ )、氬(Ar)、氦(He)等的惰性氣體設為主成分。藉此，能在熔融後的二氧化矽基體 51 中生成缺氧型缺陷構造，同時也能減少熔融後的二氧化矽基體 51 中的溶解氣體。能使二氧化矽基體 51 中的溶解氣體減少的理由，被認為不容易脫氣的氧氣( $O_2$ )與氫反應而生成水( $H_2O$ )，且由於相較於氧分子，水分子的擴散係數大而容易放出至二氧化矽基體外部。又，因為氫氣( $H_2$ )的分子半徑小且擴散係數大，即便被含在氣氛氣體中也可容易地放出至基體外部。在二氧化矽玻璃的熔融時，若設為存在碳、石墨且在氫氣氛下，則會產生強烈的還原作用，能在二氧化矽玻璃中形成缺氧型缺陷構造。

到此為止的步驟所形成的二氧化矽基體 51，是能作

為本發明之二氧化矽容器 71，亦可按照必要，如第 2 圖所示，在二氧化矽基體 51 的內表面上形成內層 56，來作為具備二氧化矽基體 51 與內層 56 而構成之二氧化矽容器 71'。

參照第 4 圖來說明製造具備如第 2 圖所示的內層 56 之二氧化矽容器 71' 之方法。

首先，與上述第 3 圖(1)~(3)所示的步驟 1~3 同樣地進行至形成二氧化矽基體 51 之步驟(參照第 4 圖(1)~(3))。

繼而，如第 4 圖的(4)所示，一邊從二氧化矽基體 51 的內側噴撒由結晶質二氧化矽所構成且其二氧化矽純度比前述基體用原料粉 11 高的內層用原料粉 12，一邊藉由放電加熱熔融法從內側加熱，而在二氧化矽基體 51 的內表面形成內層 56(步驟 4)。

另外，也可藉由重複該步驟 4，來使內層 56 成為由不同純度或添加物之數個透明二氧化矽玻璃層所構成。

該內層 56 的基本形成方法，例如依照專利文獻 6 及專利文獻 7 所示的內容。

首先，準備內層用原料粉 12。

作為內層用原料粉 12 的材質，可舉出經高純度處理後的天然石英粉、天然水晶粉或合成方英石粉、合成二氧化矽玻璃粉。為了減少內層 56 的氣泡量之目的時，以結晶質二氧化矽粉為佳，或是作成高純度的透明層之目的時，以合成粉為佳。粒徑為  $10\sim 1000\mu\text{m}$ ，較佳是  $100\sim$

500 $\mu\text{m}$ 。純度是二氧化矽成分( $\text{SiO}_2$ )為 99.9999wt.% 以上且鹼金屬元素 Li、Na、K 各自為 60wt. ppb 以下，較佳是各自為 20 wt. ppb 以下，Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 各自為 30wt. ppb 以下，較佳是各自為 10 wt. ppb 以下。

參照第 9 圖來說明形成內層 56 的方法。

在二氧化矽基體 51 的內表面上形成內層 56 之裝置，是與前步驟同樣，是由：設置具有旋轉對稱性的二氧化矽基體 51 且能旋轉的碳製外模框 101、旋轉馬達(未圖示)、熔融氣氛氣體調整器(未圖示)及填裝有用以形成內層 56 的內層用原料粉 12 之原料粉料斗 303、攪拌用螺桿 304、計量供料器 305 及成為放電熔融的熱源之碳電極 212、電線 212a、高壓電源單元 211 及蓋子 213 所構成。

作為內層 56 的形成方法，首先將碳製外模框 101 設定為規定的旋轉速度，並從高壓電源單元 211 慢慢地負載高電壓，同時從原料料斗 303 慢慢地將內層 56 形成用的內層用原料粉(高純度二氧化矽粉)12，從二氧化矽基體 51 的上部噴撒。此時，在碳電極 212 間開始放電，二氧化矽基體 51 的內部是位於二氧化矽粉的熔融溫度區域(推定為 1800~2000 $^{\circ}\text{C}$  左右)，因此所噴撒的內層用原料粉 12 會成為二氧化矽的熔融粒子而逐漸地黏附在二氧化矽基體 51 的內表面。在二氧化矽基體 51 的上部開口部所設置的碳電極 212、原料粉投入口、蓋子 213，相對於二氧化矽基體 51，成為某種程度能變化位置之機構，藉由使這

些構件的位置變化，能在二氧化矽基體 51 的整個內表面，以均勻厚度形成內層 56。

為了減少碳電極的消耗，在用以形成內層 56 之放電加熱熔融中的二氧化矽基體 51 內部的氣氛氣體，是將  $N_2$  氣體、Ar 氣體、He 氣體等惰性氣體設為主成分。此時，藉由設為含有 1~30vol.% 的  $H_2$  氣體之混合氣體氣氛，能得到氣泡更少的內層 56。若該混合氣體氣氛的  $H_2$  氣體的含量為 1vol.% 以上，則能更增加在內層 56(透明二氧化矽玻璃)所含有的氣泡之減少效果，若  $H_2$  氣體含量為 30vol.% 以下，則能充分地得到在內層 56(透明二氧化矽玻璃)所含有的氣泡之減少效果，同時因為也能抑制混合氣體的成本，在工業上是較佳的。此時，藉由設為不含水蒸氣的乾燥氣體氣氛，能有效地減少溶解的  $H_2O$  分子。

又，藉由設為含有 10vol.% 的氧氣( $O_2$ )之混合氣體氣氛，將電弧放電熔融所產生的碳(C)微粒子氧化而成為  $CO$ 、 $CO_2$ ，能得到碳(C)微粒子少之內層 56。若該混合氣體之  $O_2$  的含量為 1 vol.% 以上，則能使在內層 56(透明二氧化矽玻璃)所含有的 C 微粒子之減少效果進一步增大，若  $O_2$  的含量為 30 vol.% 以下，則因為能充分地得到內層 56 之 C 微粒子減少效果，同時也能抑制碳電極的消耗，在工業上是較佳的。又，此時，以上述方式產生的  $CO$ 、 $CO_2$ ，因為減壓而能除去。

在放電加熱熔融時所產生的碳微粒子及碳與氧之化合物亦即一氧化碳( $CO$ )、二氧化碳( $CO_2$ )，若殘留在內層

56 中時，在單晶矽提拉時會作為不純物而再產生，成為使該矽的品質降低的原因之一。為了將其進一步抑制，較佳是一邊以一定流量供給氣氛氣體，一邊使其以一定流量排出，而將熔融中的二氧化矽容器內部適當地換氣。

而且，按照必要，本發明能將在藉由放電加熱熔融法來形成二氧化矽基體 51 的步驟(如第 3 圖、4 圖所示的步驟 3)或形成內層 56 的步驟(第 4 圖所示的步驟 4)中的放電加熱後的冷卻，在含  $O_2$  氣體的氧化性氣體氣氛下進行。此時，進行放電加熱後的氣氛氣體，是上述含有  $H_2$  氣體之  $N_2$  氣體等的情況，有必要取代成為含有  $O_2$  氣體之氧化性氣體。

如此，在冷卻過程中，設為是在含有  $O_2$  氣體之氧化性氣體氣氛下進行，藉此，能將從碳電極所產生而黏附在二氧化矽基體 51 或內層 56 上或是殘留在周邊氣氛中的碳粒子，藉由氧化處理而氣化，能得到碳粒子黏附少之二氧化矽容器。而且，在該冷卻過程中的氧化性氣體的  $O_2$  氣體含有比率，較佳是 1~30vol.%。

另外，在含有  $O_2$  氣體之氧化性氣體氣氛下，將該二氧化矽基體 51 冷卻至室溫為止之過程，在如第 2、4 圖所示的製造一種形成內層 56 之二氧化矽容器 71' 的情況，在形成二氧化矽基體 51 後進行暫時冷卻的情況，可以在此時進行；而且形成二氧化矽基體 51 後，於高溫保持狀態形成內層 56，繼而進行冷卻的情況，亦可以在此時進行。當然，亦可以在雙方進行。

如此進行，能得到本發明之二氧化矽容器 70、71'，且按照必要可如以下進行洗淨二氧化矽容器。

(二氧化矽容器的洗淨、乾燥)

例如，在氫氟酸水溶液(HF)1~10%左右，進行表面浸蝕 5~30 分鐘，繼而以純水洗淨並在潔淨空氣中使其乾燥，來得到二氧化矽容器。

經過以上的步驟，如上述，能製造第 1、2 圖所示之本發明的二氧化矽容器 71、71'。

[實施例]

以下，表示本發明的實施例及比較例而更具體地說明本發明，但是本發明未限定於這些例子。

(實施例 1)

依照如第 3 圖所示之本發明的二氧化矽容器的製造方法，並以下述方式來製造二氧化矽容器。

首先，如第 3 圖(1)所示，如以下準備基體用原料粉 11(步驟 1)

準備 100kg 天然矽石，並在大氣氣氛下以 1000°C、10 小時的條件進行加熱後，投入裝有純水的水槽來急速冷卻。將其乾燥後，利用粉碎機粉碎，而成為粒徑為 50~500 $\mu\text{m}$ 、二氧化矽( $\text{SiO}_2$ )純度為 99.999wt.%、總重量為 90kg 的二氧化矽粉(天然矽石粉)。

繼而，如第 3 圖(2)、第 6 圖所示，將基體用原料粉 11 往旋轉中的圓筒型碳製(石墨製)外模框 101 的內壁 102



投入，並配合外模框 101 的形狀且以成為均勻厚度的方式來調整基體用原料粉 11 的形狀，而製成二氧化矽基體的暫時成形體 41(步驟 2)。該外模框 101 的內壁 102 形成有減壓用孔 103。

繼而，如第 3 圖(3)、第 7、8 圖所示，一邊減壓一邊藉由放電加熱熔融法來形成二氧化矽基體 51(步驟 3)。

具體上，是從二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內周側，一邊供給乾燥後的  $N_2$ (氮)80vol.%與  $H_2$ (氫)20vol.%的混合氣體，一邊藉由在碳製外模框 101 所形成的減壓用孔 103 進行減壓，來將二氧化矽基體的暫時成形體 41，從二氧化矽基體 41 的外周側減壓而脫氣，同時藉由使用碳電極 212 所產生的放電加熱熔融法，從二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內側進行高溫加熱，將二氧化矽基體的暫時成形體 41 的外周部分作成燒結體，並將二氧化矽基體的暫時成形體 41 的內側部分作成熔融玻璃體，來形成二氧化矽基體 51，並將其作為二氧化矽容器 71。

繼而，在  $N_2$ (氮)80vol.%與  $O_2$ (氧)20vol.%的混合氣體氣氛中，將二氧化矽基體 51(二氧化矽容器 71)冷卻至室溫。

將如此進行所製造之二氧化矽容器 71，在 3wt.%氫氟酸(HF)水溶液洗淨 3 分鐘後，加以純水洗淨且使其乾燥。  
(實施例 2)

基本上與實施例 1 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的

$N_2$ (氮)60vol.%與  $H_2$ (氫)40vol.%的混合氣體，來進行製造二氧化矽容器 71。

(實施例 3)

依照第 4 圖所示之本發明的二氧化矽容器的製造方法，如以下製造二氧化矽容器 71'。

針對第 4 圖(1)所示之步驟 1，除了在基體用原料粉 11 中，以 Al 含有 20wt. ppm 的方式添加 Al 以外，與實施例 1 同樣地進行。

繼而，第 4 圖(2)、(3)的步驟(步驟 2~3)是與實施例 1 同樣地進行，但是未將二氧化矽基體 51 暫時冷卻而是移送至下一步驟(步驟 4)。

繼而，如第 4 圖(4)、第 9 圖所示，準備高純度的合成方英石(cristobalite)粉(粒徑為 100~300 $\mu$ m、二氧化矽純度為 99.99999wt.%以上)，作為內層用原料粉 12。繼而，藉由在  $N_2$ (氮)95vol.%與  $H_2$ (氫)5vol.%的混合氣體中，從二氧化矽基體 51 的內側，一邊噴撒內層用原料粉 12，一邊藉由放電加熱熔融法從內側加熱，而在二氧化矽基體 51 的內側表面上，進行形成由透明二氧化矽玻璃所構成之內層 56，而作成二氧化矽容器 71'。繼而，在  $N_2$ (氮)80vol.%及  $O_2$ (氧)20vol.%的混合氣體氣氛中，將二氧化矽容器 71' 冷卻至室溫(步驟 4)。

將如此進行所製造之二氧化矽容器 71'，與實施例 1 時同樣地在 3wt.%氫氟酸(HF)水溶液洗淨 3 分鐘後，加以純水洗淨且使其乾燥。

## (實施例 4)

基本上與實施例 3 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)60vol.%與  $H_2$ (氫)40vol.%的混合氣體，來進行製造二氧化矽容器 71'。

## (實施例 5)

基本上與實施例 3 同樣地進行來製造二氧化矽容器 71'，但是變更以下各點。

首先，針對步驟 1，在基體用原料粉 11 中，以 Al 含有 30wt. ppm 的方式添加 Al。

又，將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)40vol.%與  $H_2$ (氫)60vol.%的混合氣體。

又，將步驟 4 之用以形成內層 56 之放電加熱，在  $N_2$ (氮)90vol.% 及  $H_2$ (氫)10vol.%的混合氣體氣氛中進行。

## (實施例 6)

基本上與實施例 5 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)20vol.%與  $H_2$ (氫)80vol.%的混合氣體。

## (實施例 7)

基本上與實施例 1 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時的氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)85vol.%與  $H_2$ (氫)15vol.%的混合氣體，來製造由二氧化矽基體 51 所構成之二氧化矽容器 71。

## (實施例 8)

基本上與實施例 3 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體，設為乾燥後的  $N_2$ (氮)85vol.%與  $H_2$ (氫)15vol.%的混合氣體，來製造由二氧化矽基體 51 及內層 56 所構成之二氧化矽容器 71'。

## (比較例 1)

大致依照先前方法來製造二氧化矽容器(二氧化矽坩堝)。亦即，相當於本發明的二氧化矽容器的二氧化矽基體部分，亦使用高純度的原料粉並使用放電加熱熔融法來形成。

首先，準備矽純度為 99.9999wt.%以上的高純度之天然石英粉(粒徑為 100~300 $\mu$ m)，作為相當於基體用原料粉之原料粉。

使用該原料粉，並在未特別進行濕度調整之空氣氣氛下，對碳製(石墨製)的旋轉框，直接投入高純度天然石英粉且利用離心力在旋轉框內形成石英粉層，並使用碳電極對其進行放電加熱熔融而形成二氧化矽基體(對應在第 2 圖所圖示之本發明的二氧化矽基體 51)。該期間為 60 分鐘，推定二氧化矽基體的溫度為 2000 $^{\circ}$ C 左右。

繼而，準備與實施例 3~8 同樣的合成方英石粉，作為相當於內層用原料粉之原料粉，並從料斗對二氧化矽基體的內表面噴撒該高純度合成方英石粉，且並在未特別進行濕度調整之空氣氣氛下，藉由放電加熱熔融來形成內層

部(對應在第 2 圖所示之本發明的二氧化矽容器 71' 中的內層 56)

(比較例 2)

基本上與比較例 1 同樣地，但是二氧化矽基體(對應在第 2 圖所示之本發明的二氧化矽基體 51)的熔融，是在鋁製的模框內，且在未特別進行濕度調整之減壓空氣氣氛下藉由放電加熱熔融法來進行。

(比較例 3)

基本上與實施例 1 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)90vol.% 與  $H_2$ (氫)10vol.% 的混合氣體，來製造由二氧化矽基體 51 所構成之二氧化矽容器 71。

(比較例 4)

基本上與實施例 3 同樣地，但是將步驟 3 之二氧化矽基體的暫時成形體 41 的熔融時氣氛氣體設為乾燥後的  $N_2$ (氮)90vol.% 與  $H_2$ (氫)10vol.% 的混合氣體，來製造由二氧化矽基體 51 與內層 56 所構成之二氧化矽容器 71'。

[在實施例及比較例中的評價方法]

在各實施例及比較例中所製造的二氧化矽容器的物性、特性評價，是如以下進行。

不純物金屬元素濃度分析：

不純物金屬元素濃度為較低(玻璃為高純度)時，是利用電漿發光分析法(ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)，感應耦合電漿-原子放射

光譜法)或電漿質量分析法(ICP-MS(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy), 感應耦合電漿-質譜法)來進行, 不純物金屬元素濃度為較高(玻璃為低純度)時, 是使用原子吸收光度法(AAS(Atomic Absorption Spectroscopy), 原子吸收光譜)來進行。

各原料粉的粒徑測定方法：

使用光學顯微鏡或電子顯微鏡來進行各原料分的二維形狀觀察及面積測定。繼而, 假設粒子的形狀為正圓, 根據該面積計算直徑而求得。統計性地重複進行該手法, 來設定粒徑的範圍的值(在該範圍中, 包含 99wt.%以上的原料粉)。

透射率測定：

從各實施例及比較例的各自二氧化矽容器的二氧化矽基體的內側部分的無氣泡部位(無色透明層部), 製作尺寸為 6×6×厚度為 10mm 之兩端平行的光學研磨精加工試樣, 並藉由紫外域分光光度計來進行測定在波長 240nm 中的直線光透射率。因而, 光透射率的值是不考慮在試樣的入射光之表面反射損失及出射光之背面反射損失, 且以下式表示。

$$\text{光透射率(\%)} = 100 \times (\text{出射光強度}) / (\text{入射光強度})$$

另外, 關於比較例 1, 因為氣泡少的區域(透射率測定能充分地測定的程度的區域), 並未存在能採取上述尺寸的試樣之大小, 所以無法測定透射率。

層厚度測定：

藉由使用比例尺測定在二氧化矽容器的側壁的總高度的一半部分之容器剖面，來決定二氧化矽基體及內層的厚度。

OH 基濃度測定：

是藉由紅外線吸收分光光度法來進行。換算成 OH 基濃度是依照以下文獻。

Dodd, D. M. and Fraser, D. B. (1996 年) Optical determination of OH in fused silica. *Journal of Applied Physics*, vol. 37, P. 3911(光判定熔融二氧化矽內的 OH，應用物理期刊，第 37 卷，第 3911 頁)。

從二氧化矽基體、內層的各自的氣體放出量的測定方法：

從實施例、比較例的各自二氧化矽容器的二氧化矽基體的內側部分的無氣泡部位(無氣泡的透明層部分，對比較例 1 而言是儘可能靠內側的氣泡較少的部分)及內層，製造各自為 10×50×厚度 1mm 尺寸的兩面鏡面研磨精加工的測定用試樣，並將其設置在真空處理室內，且關於氣體種類與氣體放出量，藉由質量分析裝置來測定在 1000℃ 真空下的氣體放出。

H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O 氣體是設為總量放出，並以每單位體積的放出分子數(分子/cm<sup>3</sup>)的方式表現。測定方法的詳細是依照以下的文獻。

Nasu, S. et al. (1990 年) “Gas release of various kinds of vitreous silica; 不同種類的玻璃二氧化矽之氣體放出”，*Journal of Illuminating Engineering Institute*

of Japan, vol. 74, No. 9, pp. 595-600(日本照明工程學會期刊，第 74 卷，第 9 號，第 595-600 頁)。

又，關於  $H_2$  氣體，是設為二氧化矽玻璃中的溶解濃度，確定使用下述文獻之測定方法亦能得到同樣的值。

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 ; 使用拉曼散射及質譜方法來判定溶解在石英玻璃的氫含量”，*Journal of Applied Spectroscopy*, vol. 46, No.6, pp. 632-635(應用光譜期刊，第 46 卷，第 6 號，第 632-635 頁)。

黏度：

首先，從各二氧化矽容器切取約  $10 \times 10 \text{cm}$  左右的材料，洗淨後，設置在電爐內，並在大氣氣氛中，於  $1150^\circ\text{C}$  保持 3 小時。繼而，以  $10^\circ\text{C}/\text{小時}$  的降溫速度降溫至  $900^\circ\text{C}$ ，隨後切斷電源並在電爐內自然冷卻至室溫。藉由該熱處理，使從各二氧化矽容器切取的材料之熱經歷都一致。隨後，從該材料之相當於二氧化矽基體的內側部分的無氣泡部分(無色透明層部，關於比較例 1，是儘可能靠內側之氣泡比較少的部分)之部分，製造各自為  $3 \times 10 \times$  長度  $100\text{mm}$  的全面鏡面精加工之試樣。繼而，依照彎梁法(*beam bending method*)進行測定在  $1400^\circ\text{C}$  中的黏度  $\eta$ 。詳細是依照下述的文獻。

菊池義一等人、(1997 年)、二氧化矽玻璃黏度之 OH



基含量依存性、Journal of the Ceramic Society of Japan(日本陶瓷學會期刊), Vol. 105, No. 8, 第 645-649 頁。

矽單晶連續提拉(多次提拉)評價：

在所製造的二氧化矽容器中投入純度為 99.99999wt.% 的金屬多晶矽，並進行升溫而作成矽熔液，繼而，重複進行 3 次單晶矽的提拉(多次提拉)，並評價單晶培育的成功率。提拉條件是將 CZ 裝置內設為  $10^3$  Pa 壓力的 100% 氬(Ar)氣體氣氛，提拉速度設為 1mm/分鐘、旋轉速度設為 10rpm，且將單矽晶尺寸設為直徑 150mm、長度 150mm。又，1 批的操作時間為約 20 小時。重複培育單晶 3 次的成功率的评价分類，是如以下所述。

3 次：○(良好)

2 次：△(稍差)

1 次：×(差)

二氧化矽容器的耐熱變形性評價：

針對前述的單晶矽連續提拉，評價第三次結束後的二氧化矽容器的側壁上端部往內側的傾斜量(倒斜量)。

往內側的傾斜量為小於 1cm ○(良好)

往內側的傾斜量為 1cm 以上、小於 2cm △(稍差)

往內側的傾斜量為 2cm 以上 ×(差)

空洞與針孔的評價：

針對前述的單晶矽連續提拉，從各單晶矽多次提拉後的第 1 根單晶矽的任意部位，製造直徑為 150mm、厚度

為  $200\mu\text{m}$  的兩面研磨精加工之矽晶圓各 10 片。繼而，測定在各自矽晶圓的兩面所存在的空洞與針孔的個數，並統計性地進行數值處理，來求取每單位面積 ( $\text{m}^2$ ) 的平均空洞與針孔數。

平均空洞及針孔數為小於  $1$  個 /  $\text{m}^2$       ○ (良好)

平均空洞及針孔數為小於  $1 \sim 2$  個 /  $\text{m}^2$       △ (稍差)

平均空洞及針孔數為  $3$  個 /  $\text{m}^2$  以上      × (差)

整理在實施例 1~8、比較例 1~4 所製造的各自的二氧化矽容器之製造條件、測定物性值及評價結果，並顯示在下述的表 1~6 及表 7 中。表 7 是表示內層的不純物分析值。

[表 1]

實施號碼	實施例 1	實施例 2	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	
內層用原料粉	無	無	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	石墨模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	減壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、H <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 60vol.%、H <sub>2</sub> 40vol.%	
內層的熔融氣氛氣體	-	-	
冷卻時的氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	
二氧化矽基體的特性	色調	白色不透明~無色透明	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的光透射率(%、厚度 10mm)	58	40
	OH 基濃度(wt. ppm)	10	2
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	2x10 <sup>16</sup>	4x10 <sup>16</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	7x10 <sup>16</sup>	<5x10 <sup>16</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	2	2
	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ /Pa·s) ( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.5	10.6
內層物的特性	色調	-	-
	厚度(毫米)	-	-
	OH 基濃度(wt. ppm)	-	-
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	-	-
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	-	-
評價	單晶矽多次提拉	△	△
	耐熱變形性	△	△
	單晶矽的空洞及針孔	△	○

[表 2]

實施號碼	實施例 3	實施例 4	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	
內層用原料粉	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu$ m	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu$ m	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	石墨模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	減壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、H <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 60vol.%、H <sub>2</sub> 40vol.%	
內層的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 95vol.%、H <sub>2</sub> 5vol.%	N <sub>2</sub> 95vol.%、H <sub>2</sub> 5vol.%	
冷卻時的氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	
二氧化矽基體的特性	色調	白色不透明~無色透明	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的光透射率(%、厚度 10mm)	64	43
	OH 基濃度(wt. ppm)	12	2
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	1x10 <sup>16</sup>	2x10 <sup>16</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	6x10 <sup>16</sup>	<5x10 <sup>16</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	20	20
內層的特性	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ / Pa·s) ( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.6	10.7
	色調	無色透明	無色透明
	厚度(毫米)	3	3
	OH 基濃度(wt. ppm)	15	20
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>15</sup>	<5x10 <sup>15</sup>
評價	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>16</sup>	<5x10 <sup>16</sup>
	單晶矽多次提拉	△	○
	耐熱變形性	△	○
	單晶矽的空洞及針孔	○	○

[表 3]

實施號碼	實施例 5	實施例 6	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu\text{m}$	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu\text{m}$	
內層用原料粉	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	石墨模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	減壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 40vol.%、H <sub>2</sub> 60vol.%	N <sub>2</sub> 20vol.%、H <sub>2</sub> 80vol.%	
內層的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 90vol.%、H <sub>2</sub> 10vol.%	N <sub>2</sub> 90vol.%、H <sub>2</sub> 10vol.%	
冷卻時的氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	
二氧化矽基體的特性	色調	白色不透明~無色透明	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的光透射率(%、厚度 10mm)	25	10
	OH 基濃度(wt. ppm)	1	<1
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	3x10 <sup>16</sup>	4x10 <sup>16</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>16</sup>	<5x10 <sup>16</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	30	30
內層的特性	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ / Pa·s) ( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.8	10.9
	色調	無色透明	無色透明
	厚度(毫米)	3	3
	OH 基濃度(wt. ppm)	15	10
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>15</sup>	<5x10 <sup>15</sup>
評價	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>16</sup>	<5x10 <sup>16</sup>
	單晶矽多次提拉	○	○
	耐熱變形性	○	○
	單晶矽的空洞及針孔	○	○

[表 4]

實施號碼	實施例 7	實施例 8	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu$ m	
內層用原料粉	無	合成方石英粉 粒徑 100~300 $\mu$ m	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	石墨模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	減壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 85vol.%、H <sub>2</sub> 15vol.%	N <sub>2</sub> 85vol.%、H <sub>2</sub> 15vol.%	
內層的熔融氣氛氣體	-	N <sub>2</sub> 95vol.%、H <sub>2</sub> 5vol.%	
冷卻時的氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	
二氧化矽基體的特性	色調	白色不透明~無色透明	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的光透射率(%、厚度 10mm)	72	70
	OH 基濃度(wt. ppm)	8	7
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	1 $\times$ 10 <sup>16</sup>	1 $\times$ 10 <sup>16</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	1 $\times$ 10 <sup>17</sup>	1 $\times$ 10 <sup>17</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	2	20
內層的特性	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ / Pa·s) ( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.5	10.5
	色調	-	無色透明
	厚度(毫米)	-	3
	OH 基濃度(wt. ppm)	-	20
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	-	<5 $\times$ 10 <sup>15</sup>
H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	-	<5 $\times$ 10 <sup>16</sup>	
評價	單晶矽多次提拉	△	△
	耐熱變形性	△	△
	單晶矽的空洞及針孔	△	△

[表 5]

實施號碼	比較例 1	比較例 2	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	天然石英粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	
內層用原料粉	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	鋁模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	常壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	空氣	空氣	
內層的熔融氣氛氣體	空氣	空氣	
冷卻時的氣氛氣體	空氣	空氣	
二 氧 化 矽 基 體 的 特 性	色調	白色不透明(氣泡多)	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的 光透射率(%、厚度 10mm)	無法測定	91
	OH 基濃度(wt. ppm)	130	100
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>15</sup>	<5x10 <sup>15</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	3x10 <sup>17</sup>	2x10 <sup>17</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	2	2
內 層 的 物 性	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ / Pa·s) ( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.2	10.3
	色調	無色透明	無色透明
	厚度(毫米)	3	3
	OH 基濃度(wt. ppm)	150	130
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	<5x10 <sup>15</sup>	<5x10 <sup>15</sup>
H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	2x10 <sup>17</sup>	2x10 <sup>17</sup>	
評 價	單晶矽多次提拉	△	△
	耐熱變形性	x	x
	單晶矽的空洞及針孔	x	x

[表 6]

實施號碼	比較例 3	比較例 4	
基體用原料粉	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu\text{m}$	天然石英粉 粒徑 50~500 $\mu\text{m}$	
內層用原料粉	無	合成方英石粉 粒徑 100~300 $\mu\text{m}$	
二氧化矽基體的暫時成形方法	石墨模框內旋轉成形法	石墨模框內旋轉成形法	
二氧化矽基體的熔融方法	減壓電弧放電熔融法	減壓電弧放電熔融法	
二氧化矽基體的熔融氣氛氣體	N <sub>2</sub> 90vol.%、H <sub>2</sub> 10vol.%	N <sub>2</sub> 90vol.%、H <sub>2</sub> 10vol.%	
內層的熔融氣氛氣體	-	N <sub>2</sub> 95vol.%、H <sub>2</sub> 5vol.%	
冷卻時的氣氛氣體	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	N <sub>2</sub> 80vol.%、O <sub>2</sub> 20vol.%	
二 氧 化 矽 基 體 的 特 性	色調	白色不透明~無色透明	白色不透明~無色透明
	外徑、高度、厚度(mm)	外徑 300x高度 300x厚度 12	外徑 300x高度 300x厚度 12
	無色透明層部中的波長 240nm 的 光透射率(%、厚度 10mm)	82	83
	OH 基濃度(wt. ppm)	20	25
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	5x10 <sup>15</sup>	5x10 <sup>15</sup>
	H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	8x10 <sup>16</sup>	8x10 <sup>16</sup>
	Al 濃度(wt. ppm)	2	20
內 層 的 物 性	無色透明層部中的在 1400°C 的 log( $\eta$ / Pa·s)( $\eta$ : 黏度(Pa·s))	10.4	10.4
	色調	-	無色透明
	厚度(毫米)	-	3
	OH 基濃度(wt. ppm)	-	20
	H <sub>2</sub> 濃度(分子/cm <sup>3</sup> )	-	<5x10 <sup>15</sup>
H <sub>2</sub> O 放出量(分子/cm <sup>3</sup> )	-	<5x10 <sup>16</sup>	
評 價	單晶矽多次提拉	△	△
	耐熱變形性	x	x
	單晶矽的空洞及針孔	x	△



[表 7]

(單位：wt. ppb)

元素	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 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

從表 1~7，得知依照本發明之二氧化矽容器的製造方法的實施例 1~8，儘管相較於比較例 1，是以低廉且高生產性的方式而製造出來的二氧化矽容器，但是在單晶提拉時，也能製造出一種二氧化矽容器，其可展現出不遜於比較例 1 的先前二氧化矽容器的結果。又，相較於先前的比較例 1 之二氧化矽容器，能使耐熱變形性大幅度地提升。

特別是形成有內層 56 之實施例 3~6、8 的情況，從表 7 得知，相較於比較例 1，在內層中的不純物金屬元素是同等程度，而能提拉充分高純度的單晶。

又，相較於比較例 1、2，實施例 1~8 中的 H<sub>2</sub>O 分子的溶解量，大幅度地減少，因此，在使用這些二氧化矽容器所製造的單晶矽中，不容易產生空洞或針孔等的缺陷。

又，在實施例 2，因為在從二氧化矽基體的暫時成形

體 41 來形成二氧化矽基體 51 之步驟(步驟 3)中，使  $H_2$  氣體的比率比實施例 1 高，所以能使基體中產生比實施例 1 更多的缺氧型缺陷，又，能使  $H_2O$  氣體放出量減少，因此，能更降低空洞及針孔的產生。

又，在實施例 3、4，藉由提高二氧化矽基體 51 中的 Al 濃度，相較於實施例 1、2，能提高二氧化矽基體 51 的黏度。又，雖然在表中未顯示，在實施例 3、4，藉由二氧化矽基體 51 中的 Al 濃度提高且形成有內層 56，能比實施例 1、2 更提高不純物擴散防止效果。

又，在實施例 5，因為相較於實施例 3，提高了從二氧化矽基體的暫時成形體 41 來形成二氧化矽基體 51 之步驟(步驟 3)中的  $H_2$  氣體的比率，能更提高二氧化矽基體中的缺氧型缺陷量，並能提高在高溫的黏度，能作為耐熱變形性高的二氧化矽容器。又，在實施例 6，該傾向更為顯著。

又，從實施例 7、8 及比較例 3、4 的結果，得知為了得到充分的耐熱變形性，步驟 3 的二氧化矽基體的暫時成形體之熔融時的氣氛氣體，以大於 10vol.% 的比率含有  $H_2$  氣體是必要的。

而且，本發明未限定於上述實施形態。上述實施形態是例示性，凡是具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術思想實質上相同構成，且達成相同作用效果者，無論何者都包含在本發明的技術範圍內。

## 【圖式簡單說明】

第 1 圖是顯示本發明之二氧化矽容器的一個例子之概略剖面圖。

第 2 圖是顯示本發明之二氧化矽容器的另外一個例子之概略剖面圖。

第 3 圖是顯示本發明之二氧化矽容器的製造方法的一個例子的概略之流程圖。

第 4 圖是顯示本發明之二氧化矽容器的製造方法的另外一個例子的概略之流程圖。

第 5 圖是顯示在本發明之二氧化矽容器的製造方法中能使用的外模框的一個例子之概略剖面圖。

第 6 圖是模式性顯示在本發明之二氧化矽容器的製造方法中，形成二氧化矽基體的暫時成形體的步驟的一個例子之概略剖面圖。

第 7 圖是模式性顯示在本發明之二氧化矽容器的製造方法中，形成二氧化矽基體的步驟的一個例子的一部分之概略剖面圖(放電加熱熔融前)。

第 8 圖是模式性顯示在本發明之二氧化矽容器的製造方法中，形成二氧化矽基體的步驟的一個例子的一部分之概略剖面圖(放電加熱熔融中)。

第 9 圖是模式性顯示在本發明之二氧化矽容器的製造方法中，形成內層的步驟的一個例子之概略剖面圖。

【主要元件符號說明】

102年9月12日修正替換頁

11	基體用原料粉	12	內層用原料粉
41	暫時成形體	51	二氧化矽基體
51a	白色不透明層部	51b	無色透明層部
56	透明二氧化矽玻璃層(內層)	71、71'	二氧化矽容器
101	外模框	102	內壁
103	減壓用孔	104、105	減壓用通路
106	旋轉軸	211	高壓電源單元
212	碳電極	212a	電線
213	蓋子	220	電弧放電
303	原料粉料斗	304	攪拌用螺桿
305	計量供料器		

102年9月12日修正本

P51-54

## 七、申請專利範圍：

1. 一種二氧化矽容器的製造方法，其特徵在於：

用以製造至少具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該二氧化矽基體是以二氧化矽作為主要構成成分，且具有旋轉對稱性，其中該二氧化矽容器的製造方法包含：

準備用於形成前述二氧化矽基體的二氧化矽粒子也就是基體用原料粉之步驟；

一邊使具有旋轉對稱性且在內壁分配有減壓用孔而形成之碳製的外模框旋轉，一邊導入前述基體用原料粉至前述外模框的內壁，將該基體用原料粉按照前述外模框的內壁，暫時成形為規定形狀而作成二氧化矽基體的暫時成形體之步驟；

一邊從前述二氧化矽基體的暫時成形體的內周側供給以大於 10vol.% 的比率含有  $H_2$  氣體之還原性氣體，一邊藉由從在前述外模框所形成的減壓用孔來進行減壓，而從外周側將前述二氧化矽基體的暫時成形體減壓而脫氣，並藉由使用碳電極之放電加熱熔融法，從前述二氧化矽基體的暫時成形體的內側進行加熱，來將前述二氧化矽基體的暫時成形體的外周部分作成燒結體，並將前述二氧化矽基體的暫時成形體的內側部分作成熔融玻璃體，來形成前述二氧化矽基體之步驟；及

在藉由前述放電加熱熔融法來形成二氧化矽基體之步驟後，一邊從前述二氧化矽基體的內側，噴撒由結晶質

二氧化矽所構成且其二氧化矽純度比前述基體用原料粉高的內層用原料粉，一邊藉由放電加熱熔融法從內側進行加熱，藉此而在前述二氧化矽基體的內側表面上形成由透明二氧化矽玻璃所構成的內層之步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的二氧化矽容器的製造方法，其中使前述基體用原料粉以 10~1000wt. ppm 的濃度含有 Al。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的二氧化矽容器的製造方法，其中將前述內層用原料粉的 Li、Na、K 的各濃度設為 60wt. ppb 以下，且將 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各濃度設為 30wt. ppb 以下。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述的二氧化矽容器的製造方法，其中將前述內層用原料粉的 Li、Na、K 的各濃度設為 60wt. ppb 以下，且將 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各濃度設為 30wt. ppb 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述的二氧化矽容器的製造方法，其中在含 O<sub>2</sub> 氣體的氧化性氣體氣氛下，進行前述藉由放電加熱熔融法來形成二氧化矽基體的步驟或形成內層的步驟之放電加熱後的冷卻。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述的二氧化矽容器的製造方法，其中將前述氧化性氣體的 O<sub>2</sub> 氣體含有比率設為 1~30vol.%。

7. 一種二氧化矽容器，其特徵在於：

是至少具備二氧化矽基體而構成的二氧化矽容器，該

二氧化矽容基體是以二氧化矽作為主要構成成分，且具有旋轉對稱性，其中，

前述二氧化矽基體是含有缺氧型缺陷的二氧化矽基體，其外周部分具有含有氣泡之白色不透明層部，且在內周部分具有由實質上不含有氣泡的二氧化矽玻璃所構成之無色透明層部，

在前述二氧化矽基體的內側表面上，具備由二氧化矽純度比該二氧化矽基體高的透明二氧化矽玻璃所構成之內層。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述的二氧化矽容器，其中在前述二氧化矽基體所含有的缺氧型缺陷的密度，於前述無色透明層部，顯示每 10mm 光程長的在波長 240nm 的光透射率為 80% 以下。

9. 如申請專利範圍第 7 項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的無色透明層部在真空下加熱至 1000°C 時所放出的 H<sub>2</sub>O 分子為  $1 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的無色透明層部在真空下加熱至 1000°C 時所放出的 H<sub>2</sub>O 分子為  $1 \times 10^{17}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下。

11. 如申請專利範圍第 7 項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的無色透明層部中的 H<sub>2</sub> 分子濃度為  $5 \times 10^{16}$  分子/cm<sup>3</sup> 以下。

12. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的無色透明層部之在

1400°C 中的黏度為  $10^{10.5}$  Pa·s 以上。

13. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的 OH 基濃度為 60wt. ppm 以下。

14. 如申請專利範圍第 12 項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體的 OH 基濃度為 60wt. ppm 以下。

15. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體是以 10~1000wt. ppm 的濃度含有 Al。

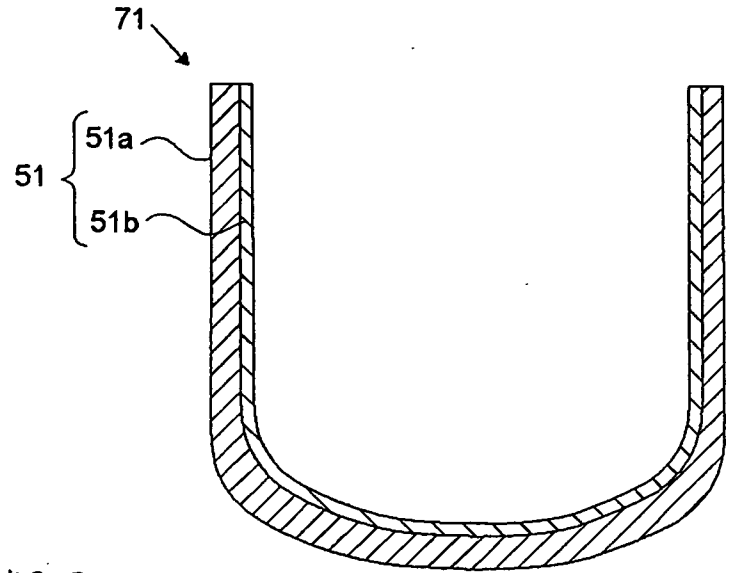
16. 如申請專利範圍第 12 項所述的二氧化矽容器，其中前述二氧化矽基體是以 10~1000wt. ppm 的濃度含有 Al。

17. 如申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項所述的二氧化矽容器，其中前述內層的 OH 基濃度為 30wt. ppm 以下，Li、Na、K 的各濃度為 60wt. ppb 以下，且 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mo、W 的各濃度為 30wt. ppb 以下。

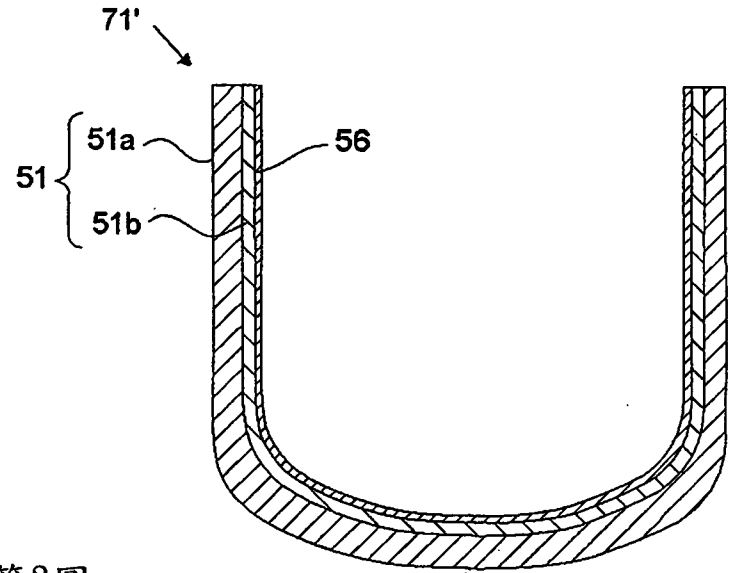


八、圖式：

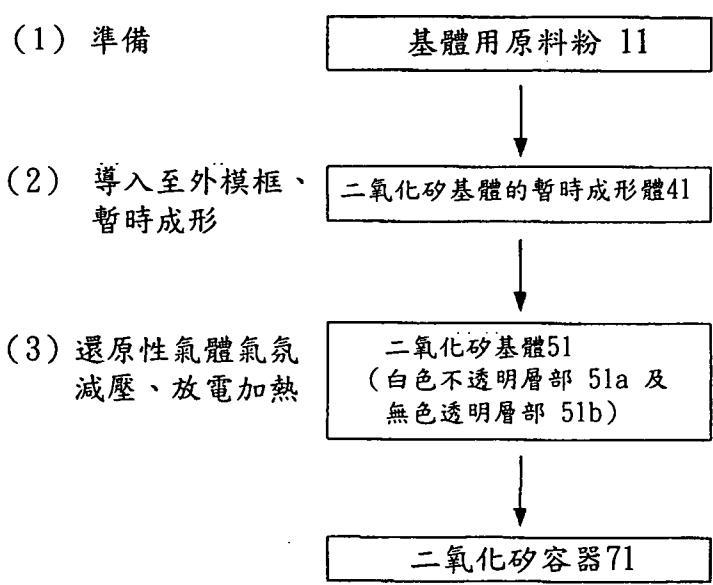
第1圖



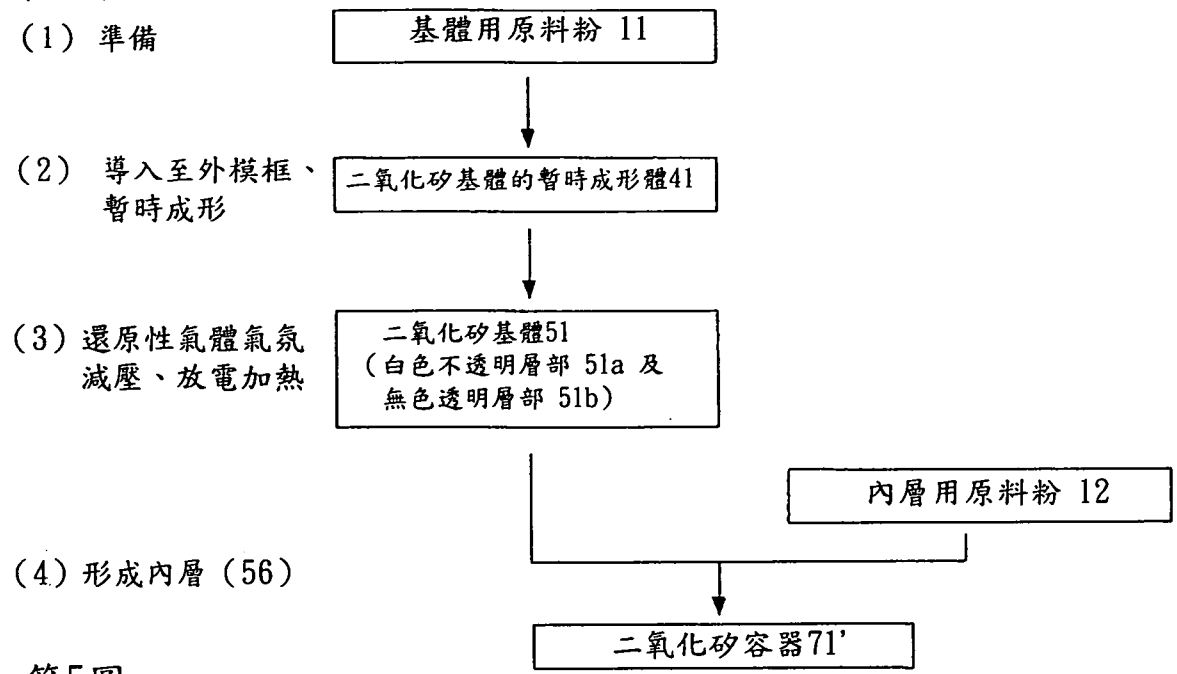
第2圖



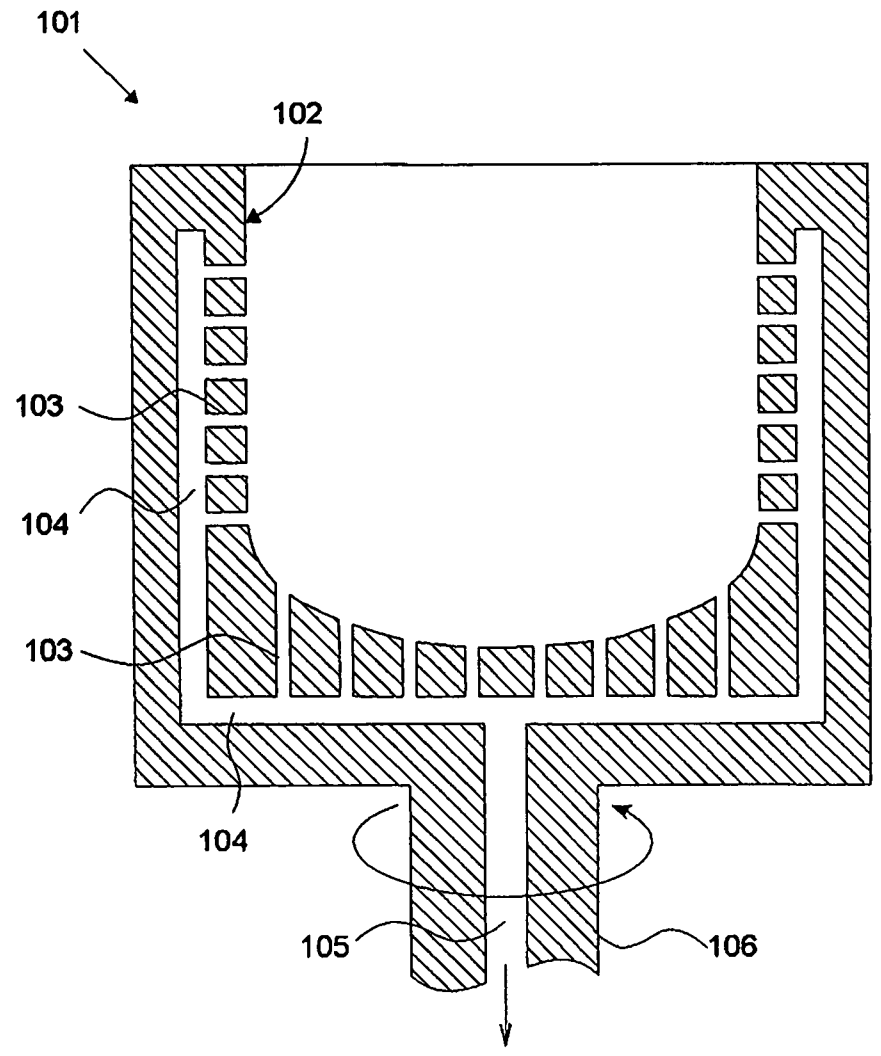
第3圖



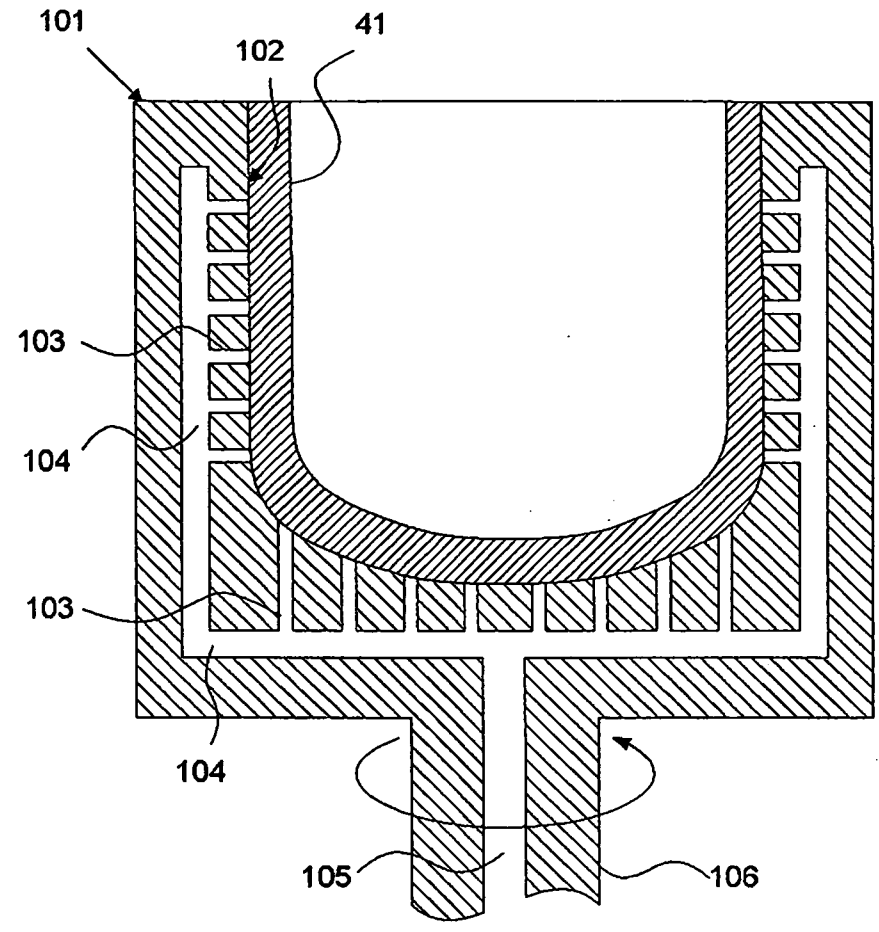
第4圖



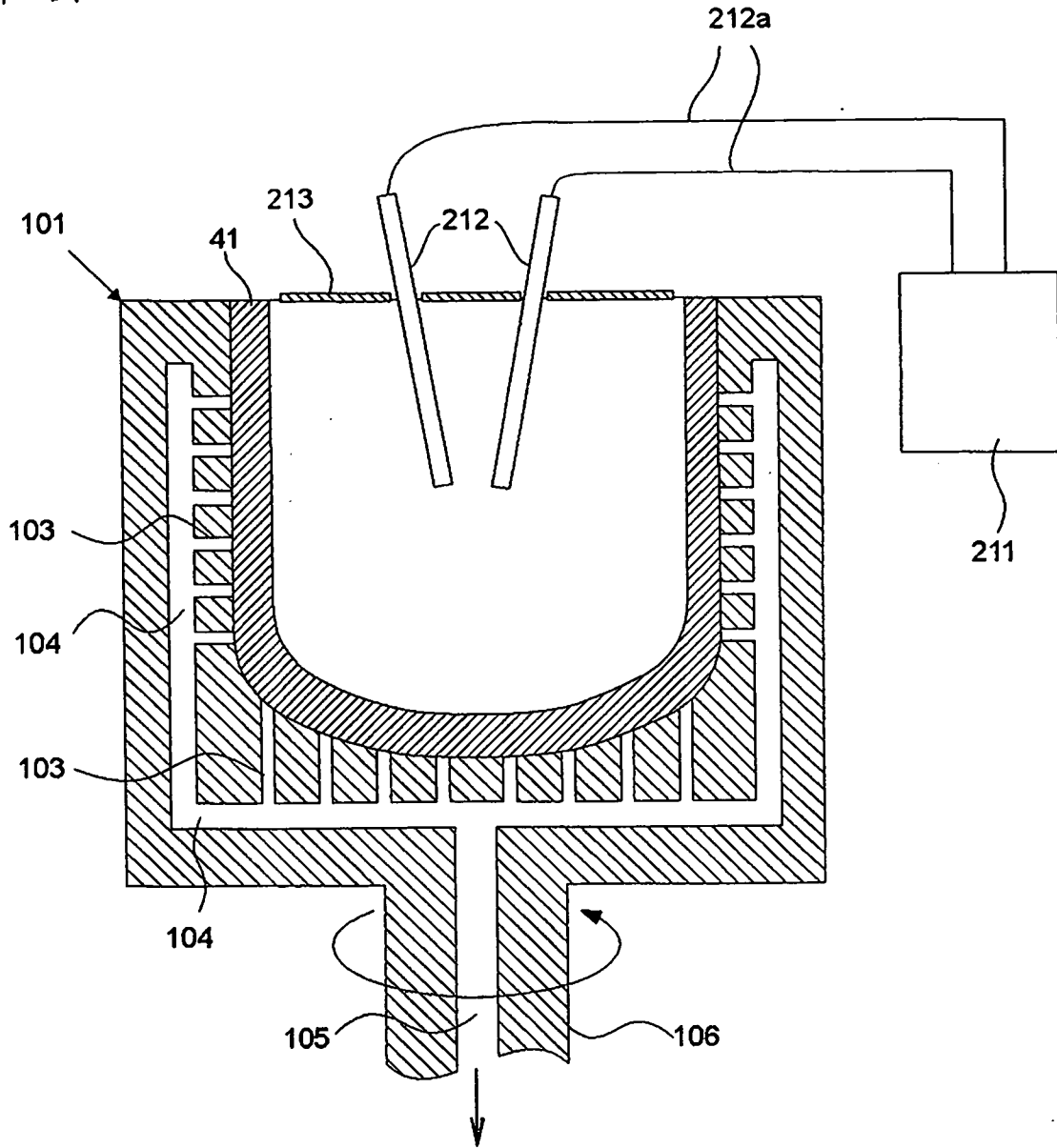
第5圖



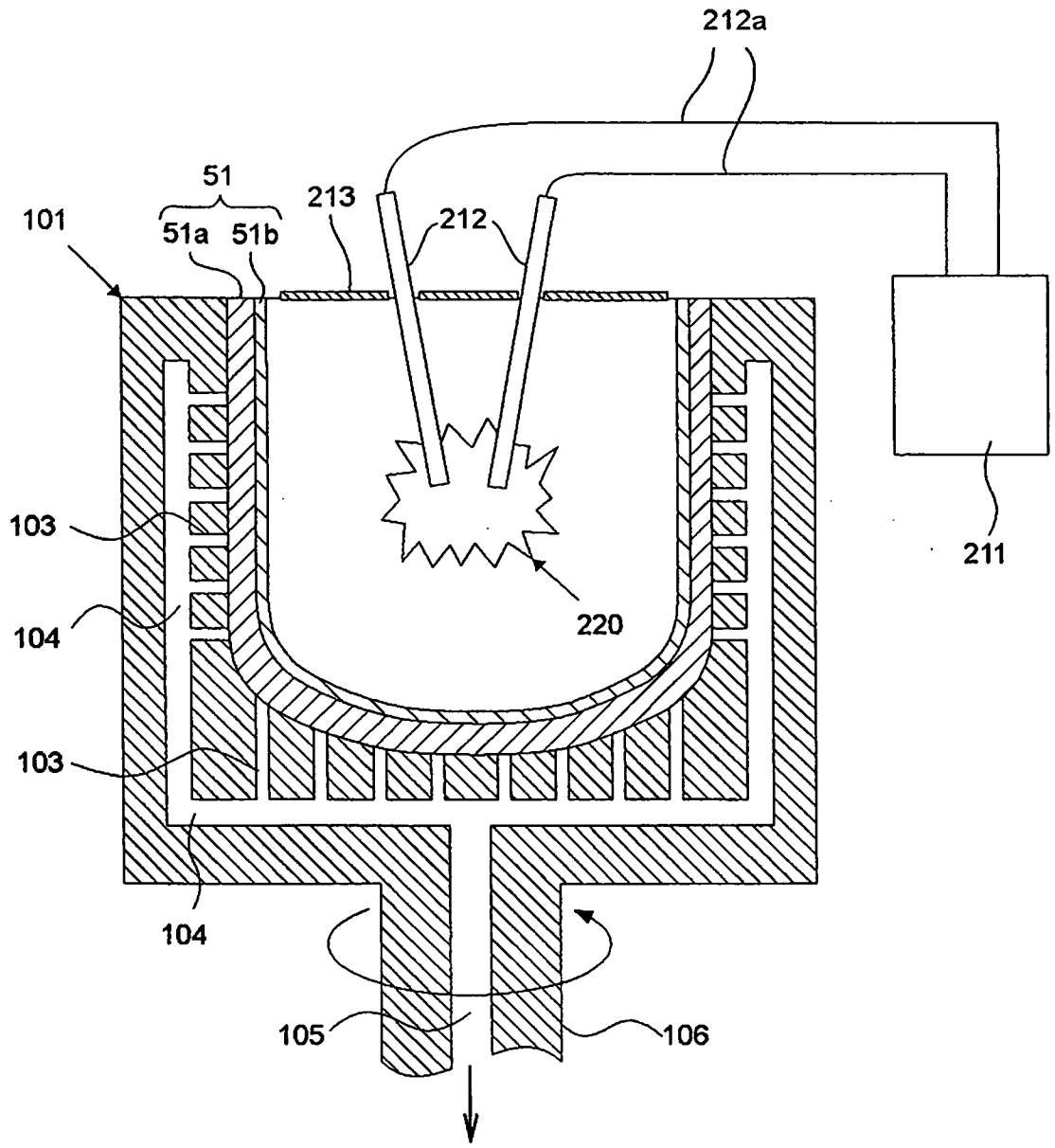
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖

