

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年4月21日(21.04.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/045888 A1

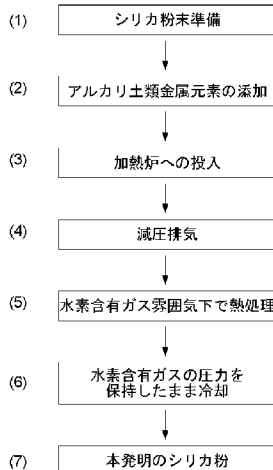
- (51) 国際特許分類:
C03B 20/00 (2006.01) C30B 15/10 (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005375
- (22) 国際出願日: 2010年9月1日(01.09.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-237686 2009年10月14日(14.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越石英株式会社 (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 山形 茂 (YAMAGATA, Shigeru) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号信越石英株式会社内 Tokyo (JP). 笛吹 友美 (USUI, Tomomi) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号信越石英株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第一下谷ビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: SILICA POWDER, SILICA CONTAINER, AND METHOD FOR PRODUCING THE SILICA POWDER AND CONTAINER

(54) 発明の名称: シリカ粉及びシリカ容器並びにそれらの製造方法

[図1]



- (1) Prepare silica powder
(2) Add an alkali earth metal element
(3) Put into a heating furnace
(4) Reduce the pressure and discharge the air
(5) Perform heat treatment in a hydrogen-containing gas atmosphere
(6) Cool while maintaining the pressure of the hydrogen-containing gas
(7) The silica powder of the present invention

(57) Abstract: Provided is a method for producing a silica container equipped with a body which has rotational symmetry, uses silica as the main component, and contains bubbles at least in the outer circumference portion, and an inner layer which is formed on the inner surface of the body, and comprises transparent silica glass. A silica powder having a particle diameter of 10 to 1000µm, containing Ca, Sr, and Ba at a total concentration of 50 to 5000 wt.ppm, and the hydrogen molecule discharge amount of which is 3×10^{16} to 3×10^{19} molecule/g when heated at 1000°C in a vacuum is prepared as the raw material power for forming the inner layer, and said inner layer is formed from the silica powder which is the raw material powder for forming the inner layer. As a consequence, a silica container which has a high dimensional accuracy and a high durability even at high temperatures, and the inner wall of which is a transparent silica glass layer having a thickness in which essentially no air bubbles are contained is provided. Also provided are a low cost method for producing said silica container, a silica powder for producing such silica containers, and a method for producing said silica powder.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、回転対称性を有し、シリカを主成分とし、少なくとも外周部分に気泡を含有する基体と、該基体の内表面上に形成された、透明シリカガラスからなる内層とを具備するシリカ容器の製造方法であって、少なくとも、前記内層を形成するための原料粉として、粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、Ca、Sr、Baを $50 \sim 5000 \text{ wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{-16} \sim 3 \times 10^{-19}$ 分子/gであるシリカ粉を準備し、該内層形成用原料粉であるシリカ粉から、前記内層を形成するシリカ容器の製造方法である。これにより、高寸法精度であり、内壁が実質的に気泡を含まない肉厚の透明シリカガラス層であるとともに、高温でも高い耐久性を有するシリカ容器を低コストで製造できるシリカ容器及びその製造方法、並びにそのようなシリカ容器を製造するためのシリカ粉及びその製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称： シリカ粉及びシリカ容器並びにそれらの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、シリカを主な構成成分とするシリカ容器及びその製造方法、並びにそのようなシリカ容器を製造するためのシリカ粉及びその製造方法を提供する。

背景技術

[0002] シリカガラスは、大規模集積回路（LSI）製造用投影露光装置（リソグラフィ装置）のレンズ、プリズム、フォトマスクやディスプレイ用TFT基板、ランプ用チューブ、窓材、反射板、半導体工業用洗浄容器、シリコン半導体溶融容器等として用いられている。しかしながらこれらシリカガラスの原料としては高価な四塩化ケイ素等の化合物を用いなければならず、またシリカガラス溶融温度や加工温度は約2000℃と著しく高温であるため、エネルギー消費量が多くコストの高いものであった。そのため、従来より、様々なシリカガラスの製造方法が提案されている。

[0003] 例えば特許文献1では、シリコンアルコキシドを加水分解してシリカゾルとし、次いでゲル化させてウェットゲルとし、乾燥によりドライゲルとし、最後に高温焼成により透明ガラス体を得る方法（ゾルゲル法）が示されている。また特許文献2では、テトラメトキシシランもしくは、テトラエトキシシランと、シリカ微粒子を含むシリカゾル溶液とから構成されるシリカゾル混合溶液から、ゾルゲル法によって透明シリカガラスを得る方法が示されている。また、特許文献3では、シリコンアルコキシド及びシリカガラス微粒子を主原料として、透明シリカガラスを製造する方法において、200℃～1300℃未満の加熱処理は酸素ガス含有雰囲気で行い、さらに1700℃以上に昇温させる加熱処理を水素ガス含有雰囲気で行い、かつ前記2つの加熱処理の間に減圧雰囲気加熱処理を行うことが示されている。しかし、これ

ら従来のゾルゲル法では、作製されたシリカガラスの初期の寸法精度やその後の高温下での使用時の耐熱性に問題があるばかりではなく、コスト面でもそれほど安価ではなかった。

[0004] また、特許文献4では、少なくとも2つの異なるシリカガラス粒子、例えばシリカガラス微粉末とシリカガラス粒を混合して水含有懸濁液とし、次いで加圧成形し、高温下で焼結してシリカ含有複合体を得る方法（スリップキャスト法）が示されている。また、特許文献5では、 $100\mu\text{m}$ 以下のサイズのシリカガラス粒子と $100\mu\text{m}$ 以上のサイズのシリカガラス顆粒を含有する混合液（スラリー）の作製、成形型枠への注入、次いで乾燥、焼結により不透明シリカガラス複合材を作製する方法が示されている。しかし、これら従来のスリップキャスト法では、乾燥工程や焼結工程での成形体の収縮が大きく、寸法精度の高い肉厚のシリカガラス成形体を作ることはできなかった。

[0005] このように、上記のようなシリカガラス成形体の製造方法では、それぞれ問題がある。そのため、現在でも、LSI用（デバイス用）単結晶シリコン製造用シリカルツボの製造方法としては、特許文献6及び特許文献7に記載されているような製造方法が用いられている。これらの方法は、回転するカーボン製型枠の中に超高純度化処理された石英粉又は合成クリストバライト粉を投入、成形した後、上部からカーボン電極を押し込み、カーボン電極に加電することによりアーク放電を起こし、雰囲気温度を石英粉の熔融温度域（ $1800\sim 2100^{\circ}\text{C}$ 程度と推定）まで上昇させて、石英粉を熔融、焼結させる方法である。

[0006] しかし、このような製造方法では、超高純度の石英原料粉を使用するため高コストであるという問題があった。また、製造されたシリカルツボに各種の不純物ガスが溶存されるため、シリコン単結晶成長用シリカルツボとして使用する際にガス放出が生じ、それがシリコン単結晶に気泡として取り込まれ、ボイドやピンホールと呼ばれる欠陥をもたらす等の、製造コスト上及びシリコン結晶の品質上の問題が出ていた。また単結晶シリコン引上げ時の耐

シリコン融液エッチング性が低く、シリカルツボの耐久性に大きな問題が生じていた。

[0007] 単結晶引上げ用シリカルツボの耐シリコン融液エッチング性を向上させる方法としては、特許文献8に示されている。特許文献8には、シリカガラスルツボの内表面に結晶化促進剤を塗布する効果が示されている。結晶化促進剤としては、2a族元素であるアルカリ土類金属元素Mg、Sr、Ca、Baや、3b族元素のAlが示されている。しかしながら、特許文献8に示されているようなシリカガラスルツボは、ルツボ内表面部分が完全な無気泡の透明シリカガラス層ではなく、各種ドーパ元素の不均一な溶解残り粒子や微小な気泡を含有するものであった。このため、引上げられたシリコン単結晶には、しばしば異物としてのシリカ微粒子やボイドやピンホール等の欠陥が含まれてしまうという問題があった。

[0008] 特許文献9には、単結晶引上げ用シリカルツボの内表面部分のシリカガラス中の気泡を低減させ、使用中のシリカルツボの泡膨張を抑制する技術が示されている。特許文献9には、シリカルツボの原料粉に水素分子を $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/cm³の濃度で含有させておくことにより、高温、減圧下での単結晶引上げ時に発生するルツボ内表面の泡膨張が抑えられると示されている。しかしながら、この方法では、依然として単結晶シリコン引上げ時の耐シリコン融液エッチング性が低く、シリカルツボの耐久性に問題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平7-206451号公報
特許文献2：特開平7-277743号公報
特許文献3：特開平7-277744号公報
特許文献4：特開2002-362932号公報
特許文献5：特開2004-131380号公報

特許文献6：特公平4－22861号公報

特許文献7：特公平7－29871号公報

特許文献8：特開平8－2932号公報

特許文献9：特開2007－326780号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、シリカを主な構成成分とするシリカ容器であって、内壁が実質的に気泡を含まない肉厚の透明シリカガラス層であるとともに、高温でも高い耐久性を有するシリカ容器を、シリカを主成分とする粉体を主原料として、高寸法精度、低コストで製造できるシリカ容器の製造方法、及び、そのようなシリカ容器、並びにそのようなシリカ容器を製造するためのシリカ粉及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、シリカ容器製造用のシリカ粉であって、粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、Ca、Sr、Baを $50 \sim 5000 \text{ wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/gであることを特徴とするシリカ粉を提供する。
- [0012] このような、粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、アルカリ土類金属元素Ca、Sr、Baを $50 \sim 5000 \text{ wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、水素分子濃度としては真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/gであるシリカ粉であれば、シリカ容器製造用の原料に用いることにより、シリカ容器の高温下での使用に際して高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られるとともに、このようなシリカ粉を用いた部分における気泡の発生を効果的に抑制することができる。
- [0013] この場合、前記シリカ粉は、Alを $10 \sim 100 \text{ wt. ppm}$ の濃度で含有することが好ましい。

このように、シリカ粉にA lを10～100wt. ppmの濃度で含有することにより、製造したシリカ容器において、B a等のアルカリ土類金属元素をより均一に溶解させることができる。

[0014] また、前記含有するB aの濃度が100～1000wt. ppmであり、前記真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 5×10^{16} ～ 5×10^{18} 分子/gであり、前記シリカ粉が含有するL i、N a、Kの各濃度が60wt. ppb以下であることが好ましい。

このようなB a濃度及び水素分子の放出量であり、L i、N a、Kの濃度であるシリカ粉であれば、製造したシリカ容器において、より確実に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られ、気泡の発生を効果的に抑制することができ、また、シリカ容器の内壁を十分に高純度とすることができる。

[0015] また、本発明は、シリカ容器製造用のシリカ粉の製造方法であって、粒径が10～1000 μ mであり、C a、S r、B aの少なくとも1種を含有するシリカからなる粉末を作製する工程と、前記粉末を、気密性を有する加熱炉内に投入する工程と、前記加熱炉内を 10^3 Pa以下に減圧排気する工程と、前記加熱炉内に水素ガスを10～100vol. %含有するガスを導入し、該水素を含有するガス雰囲気圧力を1～100kgf/cm²とし、温度を200～800℃として熱処理する工程と、前記加熱炉内の水素含有ガス雰囲気圧力を1kgf/cm²以上に保持したまま、前記粉末を50℃以下にまで冷却する工程とを含むことを特徴とするシリカ粉の製造方法を提供する。

[0016] このようなシリカ粉の製造方法であれば、シリカ容器製造用の原料に用いることにより、シリカ容器の高温下での使用に際して高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られるとともに、このようなシリカ粉を用いた部分における気泡の発生を効果的に抑制することができるシリカ粉を製造することができる。

[0017] この場合、前記粉末に、C a、S r、B aを合計濃度が50～5000wt. ppmとなるように含有させることが好ましい。

粉末に含有させるCa、Sr、Baをこのような濃度とすれば、製造したシリカ容器において、より確実に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得ることができ、また、気泡の発生も十分に抑制することができる。

[0018] また、前記粉末に、Baを濃度が100～1000wt. ppm、Alを濃度が10～100wt. ppmとなるようにそれぞれ含有させることが好ましい。

このような濃度で、Ba、Alを粉末にそれぞれ含有させることにより、製造したシリカ容器において、より確実に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得ることができる。また、Alを含有させることにより、Ba等のアルカリ土類金属元素をより均一に溶解させることができるので、シリカ容器内壁における気泡の発生をより効果的に抑制することができる。

[0019] また、本発明は、回転対称性を有し、シリカを主成分とし、少なくとも外周部分に気泡を含有する基体と、該基体の内表面上に形成された、透明シリカガラスからなる内層とを具備するシリカ容器であって、前記基体のLi、Na、Kの合計濃度が50wt. ppm以下であり、前記内層が、Ca、Sr、Baを合計濃度50～5000wt. ppmで含有するものであり、かつ、厚さ10mmの試料を切り出したときの光波長600nmの光透過率が91.8～93.2%であることを特徴とするシリカ容器を提供する。

[0020] このように構成されたシリカ容器であれば、低コストで、十分な温度均一性を有するシリカ容器でありながらも、高温下での使用に際して、内壁に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を持たせることができるとともに、内壁における気泡の発生が効果的に抑制されたものとすることができる。その結果、シリカ容器内壁に発生した気泡の、収容物への悪影響を抑制することができる。尚、光透過率の値は、ガラス中の気泡量とドーパ元素の均一な溶解性を反映したものである。

[0021] この場合、前記内層が、Alを10～100wt. ppmの濃度で含有するものであることが好ましい。

このように、内層がAlを10～100wt. ppmの濃度で含有するも

のとすれば、Ba等のアルカリ土類金属元素をより均一に溶解させることができるので、シリカ容器内壁における気泡の発生をより効果的に抑制することができる。

[0022] また、前記内層は、Li、Na、Kの各濃度が60wt. ppb以下であり、Baの濃度が100～1000wt. ppmであり、前記内層から切り出した試料を真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 1×10^{16} 分子/g未満であることが好ましい。

このように、内層において、アルカリ金属元素Li、Na、Kの各濃度が60wt. ppb以下であり、Baの濃度が100～1000wt. ppmであり、内層から切り出した試料を真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 1×10^{16} 分子/g未満であれば、より確実に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られ、気泡の発生を効果的に抑制することができ、また、シリカ容器の内壁を十分に高純度とすることができる。

[0023] また、本発明は、回転対称性を有し、シリカを主成分とし、少なくとも外周部分に気泡を含有する基体と、該基体の内表面上に形成された、透明シリカガラスからなる内層とを具備するシリカ容器の製造方法であって、少なくとも、前記内層を形成するための原料粉として、粒径が10～1000 μ mであり、Ca、Sr、Baを50～5000wt. ppmの合計濃度で含有し、真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 3×10^{16} ～ 3×10^{19} 分子/gであるシリカ粉を準備し、該内層形成用原料粉であるシリカ粉を用いて、前記基体の内表面上に前記内層を形成することを特徴とするシリカ容器の製造方法を提供する。

[0024] このように、少なくとも内層を、粒径が10～1000 μ mであり、Ca、Sr、Baを50～5000wt. ppmの合計濃度で含有し、水素分子濃度としては真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 3×10^{16} ～ 3×10^{19} 分子/gであるシリカ粉を用いて内層を形成するシリカ容器の製造方法であれば、製造したシリカ容器の高温下での使用に際して高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られるとともに、シリカ容器の

内壁部での気泡の発生を効果的に抑制することができる。

[0025] また、本発明のシリカ容器の製造方法では、

前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が50 wt. ppm以下であり、粒径10～1000 μmの粉末を作製する工程と、

回転対称性を有しており、減圧用の孔が内壁に分配されて形成されている減圧可能外型枠を回転させながら、該減圧可能外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該減圧可能外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠を回転させながら、前記基体の仮成形体の内表面上に、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を導入し、前記基体の仮成形体の内表面に応じた所定形状に仮成形して内層の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧することにより、前記基体と内層の仮成形体を前記基体の仮成形体の外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱溶融法により前記基体と内層の仮成形体の内側から加熱することによって、前記基体の仮成形体の外周部分を焼結体とするとともに、前記基体の仮成形体の内側部分及び前記内層の仮成形体を溶融ガラス体とし、前記基体と前記内層とを形成する工程と

を含むことができる。

[0026] また、本発明のシリカ容器の製造方法では、

前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が50 wt. ppm以下であり、粒径10～1000 μmの粉末を作製する工程と、

回転対称性を有しており、減圧用の孔が内壁に分配されて形成されている減圧可能外型枠を回転させながら、該減圧可能外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該減圧可能外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧することにより、前記基体の仮成形体を外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱溶融法により前記基体の仮成形体の内側から高温加熱することによって、前記基体の仮成形体の外周部分を焼結体とするとともに内側部分を溶融ガラス体とした基体を形成する工程と、

前記基体の内側から、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を散布しつつ、放電加熱溶融法により内側から高温加熱することによって、前記基体の内表面上に前記内層を形成する工程と

を含むことができる。

[0027] この場合、前記内層を形成する工程を、前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧して脱ガスしながら行うこともできる。

[0028] また、本発明のシリカ容器の製造方法では、

前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が50 wt. ppm以下であり、粒径10～1000 μm の粉末を作製する工程と、

回転対称性を有している外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

放電加熱溶融法により前記基体の仮成形体の内側から高温加熱して基体を形成する工程と、

前記基体の内側から、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を散布しつつ、放電加熱溶融法により内側から高温加熱することによって、前記基体の内表面上に前記内層を形成する工程と

を含むことができる。

[0029] このように、本発明のシリカ容器の製造方法では、基体及び内層を仮成形後、積層された両仮成形体を同時に加熱することができるし、また、基体の仮成形及び溶融焼結を行って基体を形成した後、内層用原料粉（シリカ粉）を散布し加熱することもできる。また、いずれの放電加熱工程も常圧下で行

うこともできるし、減圧下で行うこともできる。

- [0030] また、本発明のシリカ容器の製造方法では、前記放電加熱溶融法による工程のうち少なくとも一つを、酸素ガスを1～30vol.%含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行うことができる。

このように、放電加熱溶融法による工程のうち少なくとも一つを、酸素ガスを1～30vol.%含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行えば、カーボン電極からの炭素粒子を酸化処理してCOやCO₂へガス化することができる、炭素(C)微粒子の少ないシリカ容器を得ることができる。

- [0031] また、本発明のシリカ容器の製造方法では、前記放電加熱溶融法による工程のうち少なくとも一つを、露点温度10℃～-10℃に設定され、かつ該設定温度の±1℃の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行うことができる。

このように、放電加熱溶融法による工程のうち少なくとも一つを、露点温度10℃～-10℃に設定され、かつ該設定温度の±1℃の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行えば、低コストでありながらも、シリカ容器中のOH基含有量、水分(H₂O)含有量を低減することができる。

発明の効果

- [0032] 以上のように、本発明に従うシリカ粉であれば、シリカ容器の内層の製造用の原料に用いることにより、シリカ容器の高温下での使用に際して高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られるとともに、このようなシリカ粉を用いた部分における気泡の発生を効果的に抑制することができる。また、本発明に従うシリカ粉の製造方法であれば、そのような効果を有するシリカ粉を製造することができる。

- [0033] また、本発明に従うシリカ容器であれば、低コストであり、十分な温度均一性を有するシリカ容器でありながらも、高温下での使用に際して、内壁に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を持たせることができるとともに、内壁における気泡の発生が効果的に抑制されたものとすることができる。その結果、シリカ容器内壁に発生した気泡の、収容物への悪影響を抑制するこ

とができる。

- [0034] また、本発明に従うシリカ容器の製造方法であれば、製造したシリカ容器の高温下での使用に際して高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得られるとともに、シリカ容器の内壁部での気泡の発生を効果的に抑制することができる。

図面の簡単な説明

- [0035] [図1]本発明のシリカ粉の製造方法の概略を示すフローチャートである。
- [図2]本発明に係るシリカ容器の一例を示す概略断面図である。
- [図3]本発明に係るシリカ容器の製造方法の一例の概略を示すフローチャートである。
- [図4]本発明に係るシリカ容器の製造方法の別の一例の概略を示すフローチャートである。
- [図5]本発明に係るシリカ容器の製造方法において用いることができる外型枠の一例を示す概略断面図である。
- [図6]本発明に係るシリカ容器の製造方法において用いることができる外型枠の別の一例を示す概略断面図である。
- [図7]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体の仮成形体を形成する工程の一例を模式的に示す概略断面図である。
- [図8]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体を形成する工程の一例の一部（放電加熱溶融前）を模式的に示す概略断面図である。
- [図9]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体を形成する工程の一例の一部（放電加熱溶融中）を模式的に示す概略断面図である。
- [図10]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、内層を形成する工程の一例を模式的に示す概略断面図である。
- [図11]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体の仮成形体の内表面上に内層の仮成形体を形成する工程の一例を模式的に示す概略断面図である。

[図12]本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体の仮成形体及び内層の仮成形体に対して放電加熱を同時に行う工程の一例を模式的に示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0036] 前述のように、従来のシリカ容器の製造では、寸法精度、コストの面で問題があった。

また、これに加えて、例えばシリコン単結晶成長用シリカルツボにおけるシリコン単結晶への気泡の取り込みのように、従来のシリカ容器の製造方法により製造されたシリカ容器では、収容物への気泡の放出による悪影響等の問題があった。

[0037] 本発明者らは、このような問題に鑑み、検討したところ、以下のような課題を見出した。

まず、金属シリコン溶融及びシリコン結晶製造用のルツボやボート等のシリカ容器では、加熱高温雰囲気での容器内部の均熱性が必要とされる。そのためには少なくともシリカ容器を多重構造とし、容器外側は多孔質の白色不透明シリカガラスとし、容器内側は実質的に気泡の少ない肉厚の無色透明シリカガラスとすることが第1の課題である。

[0038] また、不純物の拡散を防止する作用（不純物シールド作用）を持たせることが第2の課題である。これは、シリカ容器に含有された不純物による、シリカ容器に収容された収容物への汚染の悪影響を抑制するためである。

例えば、シリコン単結晶の製造時にシリカ容器に含まれている不純物金属元素、例えばアルカリ金属元素Li、Na、Kのみならず、特にTi、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、W等がシリコン結晶に取り込まれた場合、特にソーラー用シリコンデバイスにおいて光電変換効率の低下を引き起してしまう。従って、シリカ容器に含まれる不純物がシリコン融液に拡散してこないようにシリカ容器の内表面を微細結晶化（ガラスセラミック化）させて、不純物の拡散を防止する作用を持たせる。また、このシリカ容器の内表面の微細結晶化部分の品質としても、各々の結晶寸法が微細、

緻密であるため、きめの細かいクリストバライト等の結晶化層とするものである。

[0039] また、シリカ容器の内表面をきめの細かいクリストバライト等により微細結晶化させて耐エッチング性も付与することが第3の課題である。

例えば、シリコン単結晶の製造時に、シリカ容器の成分 (SiO_2) そのものがシリコン融液に溶解し、そのため酸素元素がシリコン結晶に取り込まれると例えばソーラー用シリコンデバイスにおいて光電変換効率の低下を引き起してしまう。従って、シリカ容器の内表面がシリコン融液に対して溶解しにくい（耐シリコン融液エッチング性のある）特性を有するもの、すなわち同様に容器の内表面を微細結晶化させたものとする。

[0040] さらに、シリカ容器内表面層に結晶化促進剤としてのアルカリ土類金属元素 Ca 、 Sr 、 Ba が不均質にドーピングされており、該内表面層に微細な気泡を含有する場合、シリコン結晶製造時に該気泡から含有ガスが放出されて、これらの放出ガスがシリコン融液に溶出し、そのためガス気泡がシリコン結晶に取り込まれピンホールやボイドと呼ばれる構造欠陥を生じてしまう。従ってシリカ容器内表面層部分に気泡を含有せず、該アルカリ土類金属元素が均一に溶解しておりガラスとして完全に無色透明であり、光透過率の高い肉厚シリカガラス層とすることが第4の課題である。

[0041] 以上の通り、本発明では上記4つの技術的課題を、従来の製造方法による高純度単結晶シリコン引上げ用ルツボのようなシリカ容器よりも低コストで同時に解決する必要がある、これを第5の課題とした。

[0042] 以下、本発明について図面を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。特に、以下では主に本発明を好適に適用できる一例として、太陽電池（太陽光発電、ソーラー発電）の材料とされる金属シリコン溶融用容器として使用することができるシリカ容器（ソーラーグレードルツボ）とその製造方法の説明を行うが、本発明はこれに限定されることなく、シリカを主な構成成分とする回転対称性を有するシリカ容器全般に広く適用することができる。

[0043] 図2に本発明に係るシリカ容器の一例の概略断面図を示す。

本発明に係るシリカ容器71は回転対称性を有し、その基本構造は、基体51と、内層56とから成る。

この基体51は、回転対称性を有し、シリカを主成分とする。また、基体51は、基体の外周側51aに気泡を含有する、すなわち多孔質の白色不透明層部を有し、基体の内周側51bには典型的には半透明～透明である。

また、内層56は、基体51の内表面上に形成され、透明シリカガラスからなる。

[0044] さらに、基体51のLi、Na、Kの合計濃度が50wt. ppm以下である。

また、内層56が、Ca、Sr、Baを合計濃度50～5000wt. ppmで含有するものであり、かつ、厚さ10mmの試料を切り出したときの光波長600nmの光透過率が91.8～93.2%であり、より好ましくは92.4～93.2%である。

[0045] なお、本発明のシリカ容器は、少なくとも基体51及び内層56を有していれば、それ以外の層をさらに含んでもよい。

[0046] このように構成されたシリカ容器71であれば、低コストで、十分な温度均一性を有する。すなわち、シリカ容器のうち、少なくとも基体の外周側51aを多孔質の不透明シリカ体とし、少なくとも内層56を実質的に気泡を含まない肉厚の透明シリカガラス体とすることにより、シリカ容器71を高温度下で使用する場合、シリカ容器71の内部の温度の均一性を高めることができる。

[0047] また、上記のように内層56にCa、Sr、Baの少なくとも1種、特にBaを含有させておくことにより、シリカ容器71を1400～1600℃の高温度下で使用する場合、シリカガラスの表面部分をクリストバライト等で再結晶化させることができ、その結果、シリカ容器71の基体51に含まれているNa、K、Li等のアルカリ金属元素の拡散溶出を防止したり、またシリカ容器71内で処理される金属シリコン融液等の収容物によるシリカ

容器 7 1 の内表面のエッチングを低減させたりすることが可能となる。

[0048] さらに、本発明によれば、内層 5 6 における気泡の発生が効果的に抑制されたものとすることができる。その結果、シリカ容器 7 1 の内壁に気泡が発生することによる収容物への悪影響を抑制することができる。

なお、内層 5 6 において気泡が十分に抑制されており、かつ Ba 等のアルカリ土類金属元素が均一に溶解している場合には、上記のように内層 5 6 から厚さ 1 0 mm の試料を切り出したときの光波長 6 0 0 nm の光透過率が 9 1 . 8 ~ 9 3 . 2 % となる。更に気泡が無く、かつアルカリ土類金属元素が均一に溶解したときの光透過率は 9 2 . 4 ~ 9 3 . 2 % となる。このうち上限値の 9 3 . 2 % はシリカガラスにおける理論的な最大値である。

[0049] 内層 5 6 に Al を 1 0 ~ 1 0 0 w t . p p m の濃度で含有することにより、不純物拡散防止効果をさらに付加すると共に、Ba 等のアルカリ土類金属元素をより均一に溶解させることができる。従って、シリカ容器内壁における気泡の発生をより効果的に抑制することができる。

[0050] Al が不純物金属元素のシリカガラス中の移動、拡散を防止するメカニズムの詳細は不明であるが、Al 原子は Si 原子と置換することにより、その配位数の違いから、Li⁺、Na⁺、K⁺等のアルカリ不純物金属元素の陽イオン（カチオン）をシリカガラスネットワークの電荷バランスを保つという点から吸着、拡散防止するものと推定される。

このような Al 原子の Si 原子との置換は、電荷バランスを取るために Ba²⁺等のアルカリ土類金属元素の陽イオンも固定する作用があると考えられ、Ba 等の元素を均一に溶解させることができ、この点からもシリカガラス中の気泡を抑制することができる。

[0051] また、内層 5 6 の Li、Na、K の各濃度を 6 0 w t . p p b 以下として、シリカ容器 7 1 の、その収容物に接する部位を十分に高純度とすることが好ましい。また、内層 5 6 の Ba の濃度を 1 0 0 ~ 1 0 0 0 w t . p p m とすることにより、より確実に高い不純物拡散防止効果及び耐久性等を得ることができる。

[0052] また、内層56から切り出した試料を真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 1×10^{16} 分子/g未満として、より、気泡の発生を効果的に抑制することが好ましい。

[0053] 上記のように、シリカ容器71の内表層部分（すなわち、内層56）は微細な気泡をできる限り含ませないことが必要である。この理由は、例えば、シリカ容器71の中で金属シリコンを溶融するときに、ある程度シリカ容器の内表層部分がエッチング溶解することになるが、内表層部分に微細な気泡が含有されていると、この気泡中のガスが溶融シリコン中に放出されることになり、その結果、例えば、ソーラー用にシリコンウエーハを加工する場合、ウエーハ中にボイドやピンホールと呼ばれる空隙、欠陥が生成することになるからである。

[0054] 微細な気泡をシリカガラス中に含ませないためには、アルカリ土類金属元素Ca、Sr、Ba等の結晶化を促進させる元素を含有させ（ドーピングさせる）時に同時に、水素ガス（H₂）を含有させたシリカ原料粉を製造する必要がある。具体的には、粒径が10～1000μmであり、Ca、Sr、Baを50～5000wt. ppmの合計濃度で含有し、真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/gであるシリカ粉とする。好ましくはBaを100～1000wt. ppmと水素分子を $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子/g含有させる。

またこれらにAlを10～100wt. ppm含有させておくと、Ba等のアルカリ土類金属元素をさらに均一に溶解させることが可能となる。

[0055] すなわち、シリカ粉の添加物として、アルカリ土類金属元素Ca、Sr、Ba50～5000wt. ppm（好ましくはBa100～1000wt. ppm）と水素分子 $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/g（好ましくは $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子/g）の組合せ、又はそれらに加えてさらにAl10～100wt. ppmの組合せが、結晶化促進剤をシリカガラス中に微細気泡を含有させることなく均一に溶解させる手法として極めて重要である。これらの知見は従来文献では示されておらず、本発明者らが初めて考え、実証した

ことである。

[0056] B a 等の結晶化促進剤を溶融後のシリカガラス中に気泡を含有させることなく均一にドーピングすることが重要である。詳細メカニズムは不明であるが、水素分子 (H_2) は分子半径の大きい酸素分子 (O_2) と反応し、分子半径の小さい水 (H_2O) を生成させることにより、シリカガラスの外に拡散、放出されやすくし、気泡発生を防止するものと推定される。また水素分子自体は分子半径が小さく、シリカガラス中の拡散速度も速いので、得られるシリカガラス中にほとんど残らないし、また多少残留していても、気泡生成の原因とならない。また、B a 等の結晶化促進剤をシリカガラス中に均一に溶解させることは、シリカ容器を高温度下で使用する時に、シリカガラス表面部分にシリカ微細結晶を大量にかつ均一に生成させるためには不可欠である。詳細なメカニズムは不明であるが、水素ガス含有雰囲気で加熱処理されたシリカ原料粉から作製されたシリカガラスでは、クリストバライト等の結晶の成長速度が遅くなる傾向がある。従って、B a 等を含有するシリカ粉を水素ガス含有雰囲気で加熱処理することにより原料粉調整を行い、この原料粉からシリカ容器を作製すると、シリカ容器の使用時に、微細で緻密な再結晶層を形成することが可能となる。この理由は、水素ガス含有雰囲気で加熱処理されたシリカ原料粉には酸素欠陥や水素分子が含まれており、この粉から作製されたシリカガラスにも何らかの構造欠陥が残り、この構造欠陥がクリストバライト等の結晶成長速度を適度に低減させるものと推定される。従って、シリカ容器内表面にきめの細かい再結晶層を形成するためには、シリカ原料粉にB a 等の結晶化促進剤とともに高濃度の水素分子を含ませしておく必要がある。

[0057] このような、内層56の形成用原料粉として使用するための、シリカ粉の製造方法について、具体的に説明する。

図1に、本発明に係るシリカ粉を製造する方法の概略を示す。

[0058] まず、図1の(1)に示したように、原料母材として、粒径が $10 \sim 100 \mu m$ であり、シリカからなる粉末を作製する。

シリカ容器の内層形成用原料粉の材質としては、高純度化処理された天然石英粉、天然水晶粉、又は合成クリストバライト粉、合成シリカガラス粉が挙げられる。透明層の気泡量を少なくする目的であれば結晶質シリカ粉が好ましく、あるいは高純度な透明層とする目的であれば、合成粉が好ましい。粒径は好ましくは $100 \sim 500 \mu\text{m}$ である。純度はシリカ成分 (SiO_2) $99.9999 \text{ wt. \%}$ 以上、かつアルカリ金属元素 Li 、 Na 、 K の各々が 60 wt. ppb 以下とすることが好ましく、各 20 wt. ppb 以下とすることがより好ましい。また、 Ti 、 V 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Mo 、 W の各々が 30 wt. ppb 以下とすることが好ましく、各 10 wt. ppb 以下とすることがさらに好ましい。

[0059] 次に、図1の(2)に示したように、上記原料母材としてのシリカ粉末にアルカリ土類金属元素を添加する。

具体的には、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) の少なくとも1種以上、好ましくは Ba をシリカ粉に含有させる。含有のさせ方としては、原料粉の水素分子ドーピングの前に、水又はアルコールに溶解するアルカリ土類金属元素の塩化物、酢酸塩、硝酸塩又は炭酸塩等を選び、この化合物の水溶液またはアルコール溶液を作成しこの中にシリカ原料粉を浸漬させ、その後乾燥させることにより特定元素が添加された粉末が得られる。

[0060] 次に、図1の(3)～(6)に示した工程に従って、シリカ粉末に水素ガスを添加する。

具体的には、まず、図1の(3)に示したように、シリカ粉末を、気密性を有する加熱炉（例えば、ステンレススチールジャケットの気密性を有する電気炉）内に投入する。次に、図1の(4)に示すように、加熱炉内を減圧排気する。その後、図1の(5)に示すように、雰囲気ガスを水素ガス $10 \sim 100 \text{ vol. \%}$ 、 $1 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力（約 $1 \sim 100$ 気圧、約 $9.8 \times 10^4 \sim 9.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ ）で、 $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ にて、例えば $1 \sim 10$ 時間程度加熱処理を行う。その後、図

1の(6)に示すように、水素ガス含有雰囲気圧力を 1 kg f/cm^2 以上に保持しつつ、少なくとも 50°C 以下となるまで降温させる。尚、水素ガス含有雰囲気における水素と混合するガスは、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)やヘリウム(He)等の不活性ガスとする。

[0061] このようにして、図1の(7)に示したように、本発明に係るシリカ粉を製造することができる。

[0062] なお、内層用原料粉の粒径が上記した $10\sim 1000\mu\text{m}$ の範囲程度であれば、 1000°C 真空下において H_2 はほぼ全量放出されるため、 1000°C 真空下における H_2 放出量は、内層用原料粉に含有される H_2 分子の溶存量とほぼ同じ量である。

[0063] このようなシリカ粉を原料粉として用いて、本発明に係るシリカ容器71の内層56を形成する。すなわち、本発明では、少なくとも、内層56を形成するための原料粉として、粒径が $10\sim 1000\mu\text{m}$ であり、Ca、Sr、Baを $50\sim 5000\text{ wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3\times 10^{16}\sim 3\times 10^{19}$ 分子/gであるシリカ粉を用いて、内層56を形成する。

[0064] 以下では、上記のようなシリカ容器71を製造する方法を具体的に説明する。特に、太陽光発電デバイスの材料等とされる金属シリコン(Si)溶融及び単結晶引上げ用容器として使用することができる、低コストで製造可能なシリカ容器(ソーラーグレードルツボ)の作製方法を例として説明する。

[0065] 本発明に係るシリカ容器71の製造方法の一例(第1の実施態様)の概略を図3に示す。

まず、図3の(1)に示したように、シリカ粒子である基体用原料粉11及び内層用原料粉12を準備する(工程1)。

この内層用原料粉12として、上記した本発明に係るシリカ粉を用いる。その製造方法は上記の通り(例えば、図1に示した方法)である。

[0066] 一方、基体用原料粉11は、本発明に係るシリカ容器71(図2参照)のうち、基体51の主な構成材料となるものである。

この基体用原料粉は例えば以下のようにしてシリカ塊を粉砕、整粒することにより作製することができるが、これに限定されない。

[0067] まず、直径5～50mm程度の天然シリカ塊（天然に産出する水晶、石英、珪石、珪質岩石、オパール石等）を大気雰囲気下、600～1000℃の温度域にて1～10時間程度加熱する。次いで該天然シリカ塊を水中に投入し、急冷却後取出し、乾燥させる。この処理により、次のクラッシャー等による粉砕、整粒の処理を行いやすくてできるが、この加熱急冷処理は行わずに粉砕処理へ進んでもよい。

[0068] 次いで、該天然シリカ塊をクラッシャー等により粉砕、整粒し、粒径を好ましくは10～1000μm、より好ましくは50～500μmに調整して天然シリカ粉を得る。

次いで、この天然シリカ粉を、傾斜角度を有するシリカガラス製チューブから成るロータリーキルンの中に投入し、キルン内部を塩化水素（HCl）又は、塩素（Cl₂）ガス含有雰囲気とし、700～1100℃にて1～100時間程度加熱することにより高純度化処理を行う。ただし高純度を必要としない製品用途では、この高純度化処理を行わずに次処理へ進んでもよい。

[0069] 以上のような工程後に得られる基体用原料粉11は結晶質のシリカであるが、シリカ容器の使用目的によっては、基体用原料粉11として非晶質のシリカガラススクラップを使用することもできる。

基体用原料粉11の粒径は、上記のように、10～1000μmとすることが好ましく、50～500μmとすることがより好ましい。

基体用原料粉11のシリカ純度は、99.99wt.%以上とすることが好ましく、99.999wt.%以上とすることがさらに好ましい。特に、Li、Na、Kの合計値は、50wt.ppm以下とすることが好ましい。また、本発明のシリカ容器の製造方法であれば、基体用原料粉11のシリカ純度を99.999wt.%以下と比較的低純度のものとしても、製造されるシリカ容器は、収容する収容物への不純物汚染を十分に防止することができる。そのため、従来よりも低コストでシリカ容器を製造することができる。

ことになる。

[0070] なお、基体用原料粉 11 には、さらに、A1 を好ましくは 10～500 wt. ppm の範囲で含むものとしてもよい。

A1 は、例えば硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物等を水又はアルコール溶液として、これら溶液の中にシリカ粉を投入、浸漬させ、次いで乾燥することにより得ることができる。

[0071] 以上のように基体用原料粉 11 を準備した後、次に、図 3 の（2）に示したように、基体用原料粉 11 を成形するための回転対称性を有する外型枠に導入する（工程 2）。

図 5 に、基体用原料粉 11 を仮成形する外型枠の一例として、減圧可能な外型枠の概略を表す断面図を示した。減圧可能外型枠 101 は、例えば、グラファイト等の部材から成り、回転対称性を有している。また、減圧可能外型枠 101 の内壁 102 には、減圧用の孔 103 が分配されて形成されている。減圧用の孔 103 は、減圧用の通路 104 に連なっている。また、減圧可能外型枠 101 を回転させるための回転軸 106 にも減圧用の通路 105 が通っており、ここから真空引きを行うことができるようになっている。尚、孔 103 には多孔質のフィルター（図示せず）を取り付けることが好ましい。

[0072] この減圧可能外型枠 101 の内壁 102 に、基体用原料粉 11 を導入し、基体用原料粉 11 を減圧可能外型枠 101 の内壁 102 の形状に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体 41 とする（図 7 参照）。

具体的には、減圧可能外型枠 101 を回転させつつ、原料粉ホッパー（図示せず）から徐々に基体用原料粉 11 を減圧可能外型枠 101 の内壁 102 に投入し、遠心力を利用して容器形状に成形する。また内側から板状の内型枠（図示せず）を、回転する粉体に接触させることにより、基体の仮成形体 41 の肉厚を所定量に調整してもよい。

また、この基体用原料粉 11 の減圧可能外型枠 101 への供給方法は特に限定されないが、例えば、攪拌用スクリーンと計量フィーダを備えるホッパ

一を用いることができる。この場合、ホッパーに充填された基体用原料粉 11 を、攪拌用スクリーンで攪拌し、計量フィーダで供給量を調節しながら供給する。

[0073] 次に、図 3 の (3) に示したように、減圧可能外型枠 101 を回転させながら、基体の仮成形体 41 の内表面上に、内層用原料粉 12 を導入し、基体の仮成形体 41 の内表面に応じた所定形状に仮成形して内層の仮成形体 46 とする (工程 3)。

基本的には上記の基体用原料粉 11 の導入の場合と同様の手法である。すなわち、減圧可能外型枠 101 を回転させつつ、原料粉ホッパーから徐々に内層用原料粉 12 を基体の仮成形体 41 の内表面に投入し、遠心力を利用して容器形状に成形する (図 11 参照)。

[0074] 次に、図 3 の (4) に示したように、減圧・放電加熱溶融法により基体 51 及び内層 56 を形成する (工程 4)。

具体的には、図 12 に示すように、減圧可能外型枠 101 に形成されている減圧用の孔 103 によって減圧することにより、基体の仮成形体 41 及び内層の仮成形体 46 を、基体の仮成形体 41 の外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱溶融法により、基体の仮成形体 41 及び内層の仮成形体 46 の内側から加熱する。これによって、基体の仮成形体 41 の外周部分を焼結体とするとともに、基体の仮成形体 41 の内側部分及び内層の仮成形体 46 を溶融ガラス体とし、基体 51 と内層 56 を形成する。

[0075] 基体 51 及び内層 56 を形成する装置は、上記の回転軸対称性を有する回転可能な減圧可能外型枠 101 の他、回転モーター (図示せず)、及び放電加熱溶融 (アーク溶融、アーク放電溶融とも呼ばれる) の熱源となる炭素電極 (カーボン電極) 212、電線 212a、高圧電源ユニット 211、蓋 213 等から成る。さらに、内層の仮成形体 46 の内側から供給する雰囲気ガスを調整するための構成要素、例えば、 O_2 ガス供給用ポンプ 411、不活性ガス供給用ポンプ 412、混合ガス供給管 420、除湿装置 430、露点温度計 440 等を具備することができる。

[0076] 放電加熱溶融法による基体 5 1 と内層 5 6 の形成工程は、酸素ガスを 1 ～ 30 vol. % 含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行うことができる。この場合には、カーボン電極からの炭素粒子を酸化処理して CO や CO₂ へガス化することができ、炭素 (C) 微粒子の少ないシリカ容器を得ることができる。

また、露点温度 10℃ ～ -10℃ に設定され、かつ該設定温度の ±1℃ の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行うこともできる。この場合には、低コストでありながらも、シリカ容器中の OH 基含有量、水分 (H₂O) 含有量を低減することができる。

[0077] 例えば、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 の溶融、焼結手順としては、炭素電極 2 1 2 間に加電を開始する前に、まず、除湿により所定の露点温度以下とした、O₂ ガスと不活性ガスとを含む混合ガスを、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 の内側から供給し始める。具体的には、図 1 2 に示したように、O₂ ガス供給用ポンプ 4 1 1 から O₂ ガスを、不活性ガス供給用ポンプ 4 1 2 から不活性ガス (例えば、窒素 (N₂)、アルゴン (Ar) やヘリウム (He)) を供給して混合し、混合ガス供給管 4 2 0 を通じて、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 の内側から供給する。なお、符号 5 1 0 で示した白抜き矢印は混合ガスの流れを示す。

[0078] また、露点温度の設定は、適切な除湿装置等により行うことができ、露点温度を測定するためには適切な露点温度計等を用いることができる。図 1 2 には除湿装置 4 3 0、露点温度計 4 4 0 を混合ガス供給管 4 2 0 に組み込んだ態様を示しているが、これに限定されず、混合ガスの露点温度を除湿により所定の値の範囲にできればよい。

[0079] また、このとき同時に、上記の通り減圧可能外型枠 1 0 1 内のガスを換気することが好ましい。この換気は、例えば、蓋 2 1 3 の隙間から減圧可能外型枠 1 0 1 内の雰囲気ガスを外部に逃がすことによって行うことができる。なお、符号 5 2 0 で示した白抜き矢印は換気に伴う雰囲気ガスの流れを示す。

[0080] 次に、上記のように雰囲気調整した状態で、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 が入っている減圧可能外型枠 1 0 1 を一定速度で回転させつつ、脱ガス用真空ポンプ（図示せず）を起動させ、減圧用の孔 1 0 3、減圧用の通路 1 0 4、1 0 5 を通じて仮成形体 4 1 の外側から減圧するとともに炭素電極 2 1 2 間に加電を開始する。

[0081] 炭素電極 2 1 2 間にアーク放電（符号 2 2 0 で図示）が開始されると、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 の内表面部はシリカ粉の熔融温度域（1 8 0 0 ~ 2 0 0 0 °C 程度と推定）となり、最表層部から熔融が始まる。最表層部が熔融すると脱ガス真空ポンプによる真空引きの減圧度が増加し（急に圧力が低下し）、基体用原料粉 1 1 及び内層用原料粉 1 2 に含まれている溶存ガスを脱ガスしつつ熔融シリカガラス層への変化が内側から外側へ進行することになる。また、真空引きのタイミングが重要であり、容器内側の内表層がガラス化される前は、強い真空引きを行ってはいけない。この理由は、もし強い真空引きを初めから行くと、仮成形体の内側表面部分に、フィルター効果により雰囲気ガスに含まれる不純物微粒子が付着、濃集してしまうからである。従って、当初の減圧度はあまり高くせず、内表面が熔融ガラス化されるに従って、徐々に真空引きを強くしていくことが好ましい。

そして、内層及び基体の全厚さの内側半分程度が熔融し、内層 5 6 が透明シリカガラスとなり、基体の内周側 5 1 b は透明ないし半透明の層からなる部分となり、基体 5 1 の外周部分（残り外側半分程度）5 1 a が焼結した白色不透明シリカ（不透明層）となるまで加電による加熱と真空ポンプによる減圧を継続する。減圧度は 10^{-4} Pa 以下とすることが好ましく、 10^{-3} Pa 以下とすることがさらに好ましい。

このようにして、図 2 に示した本発明のシリカ容器 7 1 とすることができる。

[0082] なお、後述するような、第 2 の実施態様における内層形成工程をさらに 1 回または複数回行い、内層 5 6 を純度や添加物が異なる複数の透明シリカガラス層からなるようにしてもよい。

[0083] 本発明に係るシリカ容器 7 1 の製造方法の別の一例（第 2 の実施態様）の概略を図 4 に示す。

この実施態様によるシリカ容器 7 1 の製造方法は、基本的には特許文献 6、7 に示される内容に従う。ただし、内層 5 6 を形成するための原料粉（内層用原料粉 1 2）として、上記のようにして製造した本発明のシリカ粉を用いる。

[0084] まず、図 4 の（1）に示したように、シリカ粒子である基体用原料粉 1 1 及び内層用原料粉 1 2 を準備する（工程 1）。

この工程は上述した第 1 の実施態様の場合と同様に行うことができる。

[0085] 次に、図 4 の（2）に示したように、基体用原料粉 1 1 を成形するための回転対称性を有する外型枠に導入する（図 7 参照）（工程 2）。

この工程についても上述した第 1 の実施態様の場合と同様に行うことができる。ただし、減圧下にて放電加熱をする必要がない場合などには、図 5 に示した減圧可能外型枠 1 0 1 の代わりに、図 6 に示したような、外型枠 1 0 1' を用いても良い。この外型枠 1 0 1' は、例えば、グラファイト等の部材から成り、回転対称性を有している。外型枠 1 0 1' を回転させるための回転軸 1 0 6' を有しており、内壁 1 0 2' には特に孔等はない。

[0086] 次に、図 4 の（3）に示したように、減圧・放電加熱溶融法により基体 5 1 を形成する（工程 3）。

[0087] 具体的には、図 8、図 9 に示すように減圧可能外型枠 1 0 1 に形成されている減圧用の孔 1 0 3 によって減圧することにより、基体の仮成形体 4 1 を、基体の仮成形体 4 1 の外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱溶融法により、基体の仮成形体の内側から加熱する。これによって、基体の仮成形体 4 1 の外周部分を焼結体とするとともに、基体の仮成形体 4 1 の内側部分を溶融ガラス体とし、基体 5 1 を形成する。

[0088] 一方、図 6 に示したような、減圧は特にしない場合の外型枠 1 0 1' を使用する場合には、特に減圧は行わずに、放電加熱溶融法により基体の仮成形体 4 1 の内側から高温加熱して基体 5 1 を形成する。

以下では、減圧可能外型枠 101 を用いて減圧しながら基体 51 の形成を行う態様を主に説明するが、減圧を行わず、常圧で行う場合も、減圧を行うこと以外は同様の工程によって基体 51 を形成することができる。

[0089] 基体 51 を形成する装置は、図 8、9 に示したように、上記の回転軸対称性を有する回転可能な減圧可能外型枠 101（または外型枠 101' であってもよい）の他、回転モーター（図示せず）、及び放電加熱溶融（アーク溶融、アーク放電溶融とも呼ばれる）の熱源となる炭素電極（カーボン電極）212、電線 212a、高圧電源ユニット 211、蓋 213 等から成る。さらに、基体の仮成形体の内側から供給する雰囲気ガスを調整するための構成要素、例えば、 O_2 ガス供給用ポンプ 411、不活性ガス供給用ポンプ 412、混合ガス供給管 420、除湿装置 430、露点温度計 440 等を具備することができる。

[0090] この放電加熱溶融法による基体 51 の形成工程は、酸素ガスを 1～30 vol. % 含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行うことができる。この場合には、カーボン電極からの炭素粒子を酸化処理して CO や CO_2 へガス化することができる、炭素（C）微粒子の少ないシリカ容器を得ることができる。

また、露点温度 $10^{\circ}C \sim -10^{\circ}C$ に設定され、かつ該設定温度の $\pm 1^{\circ}C$ の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行うこともできる。この場合には、低コストでありながらも、シリカ容器中の OH 基含有量、水分（ H_2O ）含有量を低減することができる。

[0091] 例えば、基体の仮成形体 41 の溶融、焼結手順としては、炭素電極 212 間に加電を開始する前に、まず、除湿により所定の露点温度以下とした、 O_2 ガスと不活性ガスとを含む混合ガスを、基体の仮成形体 41 の内側から供給し始める。具体的には、図 8 に示したように、 O_2 ガス供給用ポンプ 411 から O_2 ガスを、不活性ガス供給用ポンプ 412 から不活性ガス（例えば、窒素（ N_2 ）、アルゴン（Ar）やヘリウム（He））を供給して混合し、混合ガス供給管 420 を通じて、基体の仮成形体 41 の内側から供給する。なお、符号 510 で示した白抜き矢印は混合ガスの流れを示す。

- [0092] また、露点温度の設定は、適切な除湿装置等により行うことができ、露点温度を測定するためには適切な露点温度計等を用いることができる。図 8、9 には除湿装置 430、露点温度計 440 を混合ガス供給管 420 に組み込んだ態様を示しているが、これに限定されず、混合ガスの露点温度を除湿により所定の値の範囲にできればよい。
- [0093] また、このとき同時に、上記の通り減圧可能外型枠 101 内のガスを換気することが好ましい。この換気は、例えば、蓋 213 の隙間から減圧可能外型枠 101 内の雰囲気ガスを外部に逃がすことによって行うことができる。なお、符号 520 で示した白抜き矢印は換気に伴う雰囲気ガスの流れを示す。
- [0094] 次に、上記のように雰囲気を調整した状態で、基体の仮成形体 41 が入っている減圧可能外型枠 101 を一定速度で回転させつつ、脱ガス用真空ポンプ（図示せず）を起動させ、減圧用の孔 103、減圧用の通路 104、105 を通じて仮成形体 41 の外側から減圧するとともに炭素電極 212 間に加電を開始する。
- [0095] 炭素電極 212 間にアーク放電（符号 220 で図示）が開始されると、基体の仮成形体 41 の内表面部はシリカ粉の溶融温度域（1800～2000℃程度と推定）となり、最表層部から溶融が始まる。最表層部が溶融すると脱ガス真空ポンプによる真空引きの減圧度が増加し（急に圧力が低下し）、基体用原料粉 11 に含まれている溶存ガスを脱ガスしつつ溶融シリカガラス層への変化が内側から外側へ進行することになる。また、真空引きのタイミングが重要であり、容器内側の内表層がガラス化される前は、強い真空引きを行ってはいけない。この理由は、もし強い真空引きを初めから行くと、仮成形体の内側表面部分に、フィルター効果により雰囲気ガスに含まれる不純物微粒子が付着、濃集してしまうからである。従って、当初の減圧度はあまり高くせず、内表面が溶融ガラス化されるに従って、徐々に真空引きを強くしていくことが好ましい。

そして、基体の全厚さの内側半分程度が溶融し、基体の内周側 51b が透

明ないし半透明の層からなる部分となり、基体 5 1 の外周部分（残り外側半分程度）5 1 a が焼結した白色不透明シリカ（不透明層）となるまで加電による加熱と真空ポンプによる減圧を継続する。減圧度は 10^4 Pa 以下とすることが好ましく、 10^3 Pa 以下とすることがさらに好ましい。

[0096] 次に、図 4 の（４）に示したように、基体 5 1 の内側から、内層を形成するため原料粉であるシリカ粉（内層用原料粉 1 2）を散布しつつ、放電加熱溶融法により内側から高温加熱することによって、基体 5 1 の内表面上に内層 5 6 を形成する（工程 4）。

なお、この工程 4 を繰り返すことにより、内層 5 6 を純度や添加物が異なる複数の透明シリカガラス層からなるようにしてもよい。

[0097] 内層 5 6 を形成する方法を、図 10 を参照して説明する。

基体 5 1 の内表面上への内層 5 6 を形成する装置は前工程と同様、回転軸対称性を有する基体 5 1 が設置されている回転可能な減圧可能外型枠 1 0 1、回転モーター（図示せず）、及び内層 5 6 形成のための内層用原料粉 1 2 が入った原料粉ホッパー 3 0 3、攪拌用スクリー 3 0 4、計量フィーダ 3 0 5、及び放電加熱溶融の熱源となる炭素電極 2 1 2、電線 2 1 2 a、高圧電源ユニット 2 1 1、蓋 2 1 3 等から成る。また、雰囲気ガスを調整する場合には、工程 3 と同様に、さらに、 O_2 ガス供給用ポンベ 4 1 1、不活性ガス供給用ポンベ 4 1 2、混合ガス供給管 4 2 0、除湿装置 4 3 0、露点温度計 4 4 0 等を具備していてもよい。

[0098] 内層 5 6 の形成方法としては、まず、減圧可能外型枠 1 0 1 を所定の回転速度に設定し、高圧電源ユニット 2 1 1 から徐々に高電圧を負荷すると同時に原料ホッパー 3 0 3 から徐々に内層 5 6 形成用の内層用原料粉（高純度シリカ粉）1 2 を基体 5 1 の上部から散布する。この時炭素電極 2 1 2 間に放電は開始されており、基体 5 1 内部はシリカ粉の溶融温度域（ $1800 \sim 2000^\circ\text{C}$ 程度と推定）にあるため、散布された内層用原料粉 1 2 はシリカの溶融粒子となって基体 5 1 の内表面に付着していく。基体 5 1 の上部開口部に設置されている炭素電極 2 1 2、原料粉投入口、蓋 2 1 3 は基体 5 1 に

対してある程度位置が変化させられる機構となっており、これらの位置を変化させることにより、基体 5 1 の全内表面に均一厚さで内層 5 6 を形成することができる。

[0099] この放電加熱溶融法による内層 5 6 の形成工程も、酸素ガスを 1 ～ 3 0 v o l . % 含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行うことができ、また、露点温度 1 0 °C ～ - 1 0 °C に設定され、かつ該設定温度の ± 1 °C の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行うこともできる。

[0100] 具体的には、図 1 0 に示したように、O₂ ガス供給用ポンベ 4 1 1 から O₂ ガスを、不活性ガス供給用ポンベ 4 1 2 から不活性ガス（例えば、窒素やアルゴン、ヘリウム）を供給して混合し、混合ガス供給管 4 2 0 を通じて、基体 5 1 の内側から供給することができる。なお、符号 5 1 0 で示した白抜き矢印は混合ガスの流れを示す。このとき同時に、上記の通り減圧可能外型枠 1 0 1 内のガスを換気することができる。この換気は、例えば、蓋 2 1 3 の隙間から減圧可能外型枠 1 0 1 内の雰囲気ガスを外部に逃がすことによて行うことができる。なお、符号 5 2 0 で示した白抜き矢印は換気に伴う雰囲気ガスの流れを示す。

[0101] このようにして、本発明のシリカ容器 7 1 を得ることができるが、必要に応じて以下のようにシリカ容器の洗浄を行う。

[0102] （シリカ容器の洗浄、乾燥）

例えば、フッ化水素酸水溶液（HF） 1 ～ 1 0 % 程度にて、5 ～ 3 0 分間の表面エッチングを行い、次いで純水で洗浄し、クリーンエア中で乾燥させてシリカ容器を得る。

[0103] 以上のような工程を経て、上記したような、図 2 に示した本発明に係るシリカ容器 7 1 を製造することができる。

実施例

[0104] 以下、本発明の実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例 1)

図 3 に示した本発明のシリカ粉の製造方法及びシリカ容器の製造方法に従い、以下のように、シリカ粉を製造し、シリカ容器を製造した。

[0105] まず、基体用原料粉 11 として、純度 99.999 wt. %、粒径 50 ~ 500 μm の天然石英粉を準備し、内層用原料粉 12 として、粒径 50 ~ 500 μm 、Ba 200 wt. ppm ドープかつ H_2 2×10^{17} 分子 / g の天然石英粉を準備した。

ここでは、図 1 に示したような工程を経て、シリカ容器の内層を構成するための原料粉として、内層用原料粉 12 を製造した。具体的には、まず、純度 99.9999 wt. % の高純度天然石英粉を作製した。次いで、この高純度天然石英粉を硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を含む 25 wt. % エチルアルコール水溶液に浸漬させ、乾燥させた。次に、この石英粉を、ステンレススチールジャケットの真空炉内に投入し、内部雰囲気水を水素ガス 100 vol. % に置換し、圧力を 1 kgf / cm^2 (大気圧とほぼ同じ) に保持しつつ 400 °C にて 3 時間加熱後、そのままの水素ガス雰囲気を保持しつつ、室温 25 °C まで冷却して、内層用原料粉 12 を製造した。

[0106] 次に、基体用原料粉と内層用原料粉を外型枠内で以下のように一体仮成形した。まず、減圧用の孔 103 が内壁 102 に形成された、回転する円筒型のグラファイト製減圧可能外型枠 101 を回転させつつ、この外型枠の内壁 102 に基体用原料粉 11 を投入し所定厚さに調整し、次いで内層用原料粉 12 を投入し、基体仮成形体 41 の内表面層上に内層仮成形体 46 を形成した。

次に、外型枠の外側から真空ポンプにて基体の仮成形体 41 及び内層の仮成形体 46 を減圧、脱ガスさせつつ露点 7 °C $\pm$ 1 °C、すなわち、6 °C から 8 °C の範囲に制御した空気中にてカーボン電極放電加熱溶融法 (アーク放電加熱) により両仮成形体の焼結、溶融を行った。

このようにして製造したシリカ容器 71 を 3 wt. % フッ酸水溶液 (HF) にて 25 °C 下、3 分間洗浄後、純水洗浄し、乾燥させた。

[0107] (実施例 2)

実施例 1 と同様に、ただし、内層用原料粉 12 への Ba ドープ量を 500 wt. ppm、水素ガス 100 vol. %、圧力 9.9 kgf/cm² (約 9.9 気圧)、400℃、3 時間加熱処理により H₂ ドープ量を 2×10^{18} 分子/g として、シリカ容器 71 を製造した。

[0108] (実施例 3)

図 4 に示したシリカ容器の製造方法 (第 2 の実施態様) に従ってシリカ容器 71 の製造を行った。

なお、基体用原料粉 11 と内層用原料粉 12 の作製を、実施例 1 と同様に行った。

また、基体 51 の焼結、溶融は常圧の露点 7℃±1℃の空気中のアーク放電加熱により行い、その後、内層 56 の形成を、外型枠 101 上部から内層用原料粉 12 を散布しつつ露点 7℃±1℃の常圧空気中のアーク放電加熱により行った。

[0109] (実施例 4)

図 4 に示したシリカ容器の製造方法に従ってシリカ容器 71 の製造を行った。

ただし、基体用原料粉 11 と内層用原料粉 12 の作製は、実施例 2 の場合と同様に行った。

[0110] (実施例 5)

実施例 3 とほぼ同様にシリカ容器の製造を行った。ただし、基体用原料粉 11 に Al を 50 wt. ppm ドープし、また内層用原料粉 12 には Ba と H₂ に加え、Al をドープした。また、基体 51、内層 56 の形成時の加熱雰囲気は露点温度 3℃±1℃とした。

[0111] (実施例 6)

実施例 5 と同様に、ただし、基体 5 1 及び内層 5 6 の形成をそれぞれ外側から外型枠内の仮成形体を減圧、排気しつつ、シリカ容器 7 1 の製造を行った。

[0112] (実施例 7)

実施例 5 と同様に、ただし、内層用原料粉 1 2 の Ba ドープ量を少なくして 1 2 0 w t . p p m とした。また H_2 は 4×10^{17} 分子 / g ドープとして、シリカ容器 7 1 の製造を行った。

[0113] (実施例 8)

実施例 5 と同様に、ただし、内層用原料粉 1 2 の Ba ドープ量 1 0 0 w t . p p m、Sr ドープ量 2 0 w t . p p m、 H_2 のドープを 4×10^{17} 分子 / g として、シリカ容器 7 1 の製造を行った。

[0114] (比較例 1)

概ね従来法に従ってシリカ容器（シリカルツボ）を作製した。すなわち、基体用原料粉、内層用原料粉として、ともに、粒径 $50 \sim 500 \mu m$ 、純度 99. 9999 w t . % の高純度石英粉とした。基体は特には湿度調整を行っていない空気中にて常圧アーク放電加熱して形成し、内層は同様の空気中にて原料粉を外型枠上部から散布しつつ常圧アーク放電加熱して熔融し形成した。

[0115] (比較例 2)

比較例 1 と同様に、ただし、内層用原料粉に Ba を 5 0 0 w t . p p m ドープとしてシリカ容器の製造を行った。

[0116] (比較例 3)

比較例 1 と同様に、ただし、内層用原料粉に Ba を 30 wt. ppm ドープし、水素ガス 10 vol. % 窒素ガス 90 vol. % 混合ガス、1 kg f / cm² (約 1 気圧) にて 400°C、3 時間処理により H₂ を 2 × 10¹⁶ 分子 / g ドープして、シリカ容器の製造を行った。

[0117] (比較例 4)

比較例 1 と同様に、ただし、基体用原料粉を純度 99.99 wt. % の低純度品としてシリカ容器の製造を行った。

[0118] (比較例 5)

実施例 1 と同様に、ただし、内層用原料粉への水素分子の添加を行わずに、シリカ容器の製造を行った。

[0119] (比較例 6)

実施例 1 と同様に、ただし、内層用原料粉への Ba の添加を行わずに、シリカ容器の製造を行った。

[0120] [実施例及び比較例における評価方法]

各実施例及び比較例において用いた原料粉及びガス、並びに製造したシリカ容器の物性、特性評価を以下のようにして行った。

[0121] 各原料粉の粒径測定方法：

光学顕微鏡又は電子顕微鏡で各原料粉の二次元的形状観察及び面積測定を行った。次いで、粒子の形状を真円と仮定し、その面積値から直径を計算して求めた。この手法を統計的に繰り返し行い、粒径の範囲の値とした（この範囲の中に 99 wt. % 以上の原料粉が含まれる）。

[0122] 露点温度測定：

露点温度計によって測定した。

なお、各実施例については、上記のように、混合ガス供給管 420 に設置した露点温度計 440 により測定を行った。

[0123] 不純物金属元素濃度分析：

不純物金属元素濃度が比較的低い（ガラスが高純度である）場合は、プラズマ発光分析法（ICP-AES、Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy）又はプラズマ質量分析法（ICP-MS、Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy）で行い、不純物金属元素濃度が比較的高い（ガラスが低純度である）場合は、原子吸光光度法（AAS、Atomic Absorption Spectroscopy）で行った。

[0124] 層厚測定：

シリカ容器の側壁の全高さの半分部分（高さ 200mm の部分）における容器断面をスケールで測定することにより、基体及び内側層の厚さを決めた。

[0125] OH 基濃度測定：

基体及び内層の透明部分からサンプルを切断、研磨し、それぞれについて赤外線吸収分光光度法で行った。OH 基濃度への換算は、以下文献に従う。

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

[0126] 水素ガス放出量測定：

内層用原料粉（原料となるシリカ粉）についてはそのままの粉体にて、シリカ容器の内層の水素ガス放出量については、粒径 100 μm ~ 1mm に調整した粒状シリカガラスサンプルの状態として、それぞれ測定を行った。

真空下 1000℃ における、内層用原料粉またはサンプルからのガス放出量を、質量分析装置により測定した。詳細は下記文献に従う。水素分子 H_2 は

全量放出したものとして、単位重量当りの放出分子数（水素分子／ガラス g）として表現した。

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

[0127] また、シリカガラス中の水素ガスの溶存濃度として、5mm立方体形状の研磨サンプルを用いて、下記文献の測定方法によっても、上記の水素ガス放出測定と同様の値が得られることを確認した。

V. S. Khotimchenko, et al. (1987) "Determining the content of hydrogen dissolved in quartz glass using the methods of Raman scattering and mass spectrometry", Journal of Applied Spectroscopy, vol. 46, No. 6, pp. 632-635.

[0128] 光透過率測定：

内層から、寸法5mm×5mm×厚さ11mm程度のガラスサンプルを切り出し、両端面を厚さ10mm平行光学研磨仕上げした。その後、水銀ランプを光源とする可視光透過率計により、該ガラスサンプルの600nmでの直線透過率（入射光を100%として、サンプルの表面の反射とサンプル内部の裏面反射及びサンプル自体の吸収を差し引いた値であり、Optical transmission と呼ばれる）を測定した。この値は、サンプル中の気泡量とドーパ元素の均一な溶解性を反映している。

[0129] シリコン単結晶連続引上げ（マルチ引上げ）評価：

製造したシリカ容器の中に純度99.999999wt.%の金属ポリシリコンを投入し、昇温を行いシリコン融液とし、次いでシリコン単結晶の引

上げを3回繰り返して行い（マルチ引上げ）、単結晶育成の成功率として評価した。引上げ条件は、CZ装置内を 10^3 Paの圧力のアルゴン（Ar）ガス100%雰囲気、引上げ速度1 mm/分、回転数10 rpm、シリコン単結晶寸法を直径150 mm、長さ150 mmとした。また、1バッチの作業時間は約12時間とした。単結晶育成3回繰り返しの成功率の評価分類は以下の通りとした。

3回成功 ○（良好）

2回成功 △（やや不良）

1回以下 ×（不良）

[0130] ボイドとピンホールの評価：

前記のシリコン単結晶マルチ引上げにおいて、各シリコン単結晶マルチ引上げ後の2本目のシリコン単結晶の任意の部位から、直径150 mm、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の両面研磨仕上げのシリコンウエーハ各10枚を作製した。次いで各々のシリコンウエーハの両面に存在するボイドとピンホールの個数を測定し、統計的に数値処理を行い単位面積（ m^2 ）当りの平均ボイド及びピンホール数を求めた。

平均ボイド及びピンホール数が1個/ m^2 未満 ○（良好）

平均ボイド及びピンホール数が1～2個/ m^2 △（やや不良）

平均ボイド及びピンホール数が3個/ m^2 以上 ×（不良）

[0131] シリカ容器の耐エッチング性の評価：

シリコン単結晶3回マルチ引上げ後のシリカ容器の、シリコン溶融面より下位部分からシリカ容器側壁を、内壁面の寸法が100 mm×100 mmとなるように、厚さ方向の全ての厚みを有したままサンプルを切り出した。次いで、内層の内壁部のエッチング量を、サンプル断面をスケールで測定することにより求めた。

内層のエッチングされた厚さが3 mm未満 ○（良好）

内層のエッチングされた厚さが3 mm～5 mm未満 △（やや不良）

内層のエッチングされた厚さが5 mm以上 ×（不良）

[0132] シリカ容器の内表面への不純物拡散防止効果：

シリコン単結晶 3 回マルチ引上げ後のシリカ容器のシリコン融液面上の部分から、シリカ容器側壁のサンプルを寸法 100 mm × 100 mm × 厚さ 15 mm（全厚さ）で切り出した。次いで、内表面部分から 100 μm 層をフッ化水素酸（HF）水溶液により洗浄除去した。次いで、洗浄後の内表面部分に対し厚さ 100 μm をフッ化水素酸（HF）50%水溶液にて溶解エッチング処理を行い、このエッチング溶液のアルカリ金属元素濃度値を分析することにより、シリカ純度の低い基体から高純度の内層への不純物金属元素の拡散が多かったか少なかったかを評価した。

内表面から厚さ 100 μm 部分における Li、Na、K の合計濃度値による分類は以下の通りとした。

0.1 wt. ppm 未満	○（良好）
0.1 ~ 1 wt. ppm 未満	△（やや不良）
1 wt. ppm 以上	×（不良）

[0133] シリカ容器の製造コスト（相対的）評価：

シリカ容器の製造コストを評価した。特に、シリカ原料費、溶融エネルギー費等の合計値を相対的に評価した。従来製法コストは比較例 1 を基準とした。

コストが低い	○（従来製法コストの 50% 未満）
コストが中程度	△（従来製法コストの 50 ~ 100% 未満）
コストが大きい	×（従来製法コストを 100% とする）

[0134] 実施例 1 ~ 8、比較例 1 ~ 6 で製造したそれぞれのシリカ容器の製造条件と、測定した物性値、評価結果をまとめ、下記の表 1 ~ 7 に示す。

[表1]

実施番号		実施例 1	実施例 2
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 200wt. ppm	Ba 500wt. ppm
	水素分子ドーパ	H ₂ :100vol. %, 1 気圧、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ	H ₂ :100vol. %, 9.9 気圧、400℃ 2×10 ¹⁸ 分子/g ドーパ
各層の仮形成・加熱の順番		基体及び内層を仮形成後、 同時に加熱	基体及び内層を仮形成後、 同時に加熱
基体の仮形成		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮形成		型枠内回転成形	型枠内回転成形
基体の熔融焼結方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
基体の熔融焼結雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
内層の熔融方法		減圧アーク放電熔融	減圧アーク放電熔融
内層の熔融雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 10	外径 450×高さ 400×厚さ 10
	色調	外側白色不透明～内側無色透明	外側白色不透明～内側無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	10	10
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	30	25
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 470
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 10、Na 60、K 20	Li 10、Na 60、K 20
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁸	<1×10 ¹⁸
評価	600nm 光透過率 (%)	92.6	92.4
	単結晶マルチ引上げ	○	○
	単結晶のボイドとピンホール	△	○
	容器の耐エッチング性	△	○
	容器からの不純物拡散量	△	○
評価	容器の製造コスト	△	△

[0135]

[表2]

実施番号		実施例 3	実施例 4
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 200wt. ppm	Ba 500wt. ppm
	水素分子ドーパ	H ₂ :100vol. %, 1 気圧、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ	H ₂ :100vol. %, 9.9 気圧、400℃ 2×10 ¹⁸ 分子/g ドーパ
各層の仮形成・加熱の順番		基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱	基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		-	-
基体の溶融焼結方法		常圧アーク放電加熱	常圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
内層の溶融方法		原料粉散布常圧アーク放電加熱	原料粉散布常圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 10	外径 450×高さ 400×厚さ 10
	色調	外側白色不透明～内側白色半透明	外側白色不透明～内側白色半透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	30	25
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	50	60
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 190	Ba 450
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 10、Na 60、K 10	Li 5、Na 50、K 10
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
	600nm 光透過率 (%)	92.8	92.6
評価	単結晶マルチ引上げ	○	○
	単結晶のボイドとピンホール	△	△
	容器の耐エッチング性	△	○
	容器からの不純物拡散量	△	○
	容器の製造コスト	○	○

[0136]

[表3]

実施番号		実施例 5	実施例 6
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 200wt. ppm	Ba 200wt. ppm
	水素分子ドーパ	H ₂ :100vol. %, 1 気圧、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ	H ₂ :100vol. %, 1 気圧、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ
各層の仮形成・加熱の順番		基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱	基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		-	-
基体の溶融焼結方法		常圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気、露点 3℃	空気、露点 3℃
内層の溶融方法		原料粉散布常圧アーク放電加熱	原料粉散布減圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気、露点 3℃	空気、露点 3℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 10	外径 450×高さ 400×厚さ 10
	色調	外側白色不透明～内側白色半透明	外側白色不透明～内側無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	20	8
	Al 濃度 (wt. ppm)	50	50
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	15	12
	Al 濃度 (wt. ppm)	30	30
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 170
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 10、Na 60、K 15	Li 5、Na 50、K 10
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
	600nm 光透過率 (%)	93.0	93.1
評価	単結晶マルチ引上げ	○	○
	単結晶のボイドとピンホール	△	○
	容器の耐エッチング性	△	○
	容器からの不純物拡散量	○	○
	容器の製造コスト	○	△

[0137]

[表4]

実施番号		実施例 7	実施例 8
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 120wt. ppm	Ba 100wt. ppm、Sr 20wt. ppm
	水素分子ドーパ	H ₂ :100vol. %, 2 気圧、400℃ 4×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ	H ₂ :100vol. %, 2 気圧、400℃ 4×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ
各層の仮形成・加熱の順番		基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱	基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		-	-
基体の溶融焼結方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
内層の溶融方法		原料粉散布減圧アーク放電加熱	原料粉散布減圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 3℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 10	外径 450×高さ 400×厚さ 10
	色調	外側白色不透明～内側無色透明	外側白色不透明～内側無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	9	8
	Al 濃度 (wt. ppm)	15	15
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	12	13
	Al 濃度 (wt. ppm)	10	10
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 100	Ba 90、Sr 18
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 2、Na 10、K 15	Li 2、Na 10、K 15
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
	600nm 光透過率 (%)	92.7	92.8
評価	単結晶マルチ引上げ	○	○
	単結晶のボイドとピンホール	○	○
	容器の耐エッチング性	△	△
	容器からの不純物拡散量	○	○
	容器の製造コスト	△	△

[0138]

[表5]

実施番号		比較例 1	比較例 2
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	なし	Ba 500wt. ppm
	水素分子ドーパ	なし	なし
各層の仮形成・加熱の順番		基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱	基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		-	-
基体の溶融焼結方法		常圧アーク放電加熱	常圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気、露点 15℃	空気、露点 15℃
内層の溶融方法		原料粉散布常圧アーク放電加熱	原料粉散布常圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気、露点 15℃	空気、露点 15℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 12	外径 450×高さ 400×厚さ 12
	色調	外側白色不透明～内側白色半透明	外側白色不透明～内側白色半透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	110	100
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
内層の物性	厚さ (mm)	3	3
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	160	120
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	<1	Ba 450
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 10、Na 50、K 10	Li 10、Na 50、K 20
	水素分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{16}$	$<1 \times 10^{16}$
	600nm 光透過率 (%)	92.5	91.3
評価	単結晶マルチ引上げ	△	○
	単結晶のボイドとピンホール	△	×
	容器の耐エッチング性	×	○
	容器からの不純物拡散量	○	○
	容器の製造コスト	×	×

[0139]

[表6]

実施番号		比較例 3	比較例 4
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.99wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.9999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 30wt. ppm	なし
	水素分子ドーパ	H ₂ :10vol. % N ₂ :90vol. %, 1 気圧、400°C 2×10 ¹⁸ 分子/g ドーパ	なし
各層の仮形成・加熱の順番		基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱	基体の仮成形及び溶融焼結の後、 内層用原料粉を散布し加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		-	-
基体の溶融焼結方法		常圧アーク放電加熱	常圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気、露点 18°C	空気、露点 18°C
内層の溶融方法		原料粉散布常圧アーク放電加熱	原料粉散布常圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気、露点 18°C	空気、露点 18°C
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 12	外径 450×高さ 400×厚さ 12
	色調	外側白色不透明～内側白色半透明	外側白色不透明～内側白色半透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	120	130
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
内層の物性	厚さ (mm)	3	3
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	180	180
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 27	<1
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 8、Na 40、K 10	Li 10、Na 90、K 20
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁸	<1×10 ¹⁸
評価	600nm 光透過率 (%)	93.0	92.6
	単結晶マルチ引上げ	△	△
	単結晶のボイドとピンホール	×	×
	容器の耐エッチング性	△	×
	容器からの不純物拡散量	○	×
評価	容器の製造コスト	×	○

[0140]

[表7]

実施番号		比較例 5	比較例 6
基体用原料粉		天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
内層用原料粉	原料母材粉	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %	天然石英粉 粒径 50~500 μm 純度 99.999wt. %
	アルカリ土類金属元素ドーパ	Ba 200wt. ppm	なし
	水素分子ドーパ	なし	H ₂ :100vol. %, 1 気圧、400℃ 2×10 ¹⁷ 分子/g ドーパ
各層の仮形成・加熱の順番		基体及び内層を仮成形後、同時に加熱	基体及び内層を仮成形後、同時に加熱
基体の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
内層の仮成形		型枠内回転成形	型枠内回転成形
基体の熔融焼結方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
基体の熔融焼結雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
内層の熔融方法		減圧アーク放電熔融	減圧アーク放電熔融
内層の熔融雰囲気		空気、露点 7℃	空気、露点 7℃
基体の物性	外径、高さ、厚さ (mm)	外径 450×高さ 400×厚さ 10	外径 450×高さ 400×厚さ 10
	色調	外側白色不透明～内側無色透明	外側白色不透明～内側無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	10	10
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	無色透明	無色透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	30	25
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	<1
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 10、Na 60、K 20	Li 10、Na 50、K 15
	水素分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁶	<1×10 ¹⁶
	600nm 光透過率 (%)	91.7	93.2
評価	単結晶マルチ引上げ	○	△
	単結晶のボイドとピンホール	×	△
	容器の耐エッチング性	△	×
	容器からの不純物拡散量	△	×
	容器の製造コスト	△	△

[0141] 表 1～7 からわかるように、本発明に係るシリカ容器の製造方法に従った実施例 1～8 では、低コスト、高生産性で製造したシリカ容器であるにも拘わらず、単結晶引上げにおいて比較例 1、2 の従来のシリカ容器と遜色ない結果を出せるシリカ容器を製造することができた。

[0142] そのため、実施例 1～8 では、シリコン単結晶のマルチ引上げを成功率高

く行うことができ、ボイドやピンホールの発生も比較例 1、2 の場合と同等以下とすることができ、さらに実施例 1～8 では耐エッチング性も同時に持たせることができた。

[0143] また、比較例 3 では、内層用原料粉のアルカリ土類金属元素、水素分子濃度が少なく、耐エッチング性が不十分であった。

また、比較例 4 では、低コストでシリカ容器を製造することができたが、ボイドやピンホールが発生が多く、耐エッチング性が低く、不純物拡散が大きいなど問題が多かった。

[0144] また、比較例 5 では、内層用原料粉への B a の添加量は多かったが水素分子添加がなかったため、ボイドやピンホールが発生が多かったものと考えられる。

また、比較例 6 では、それとは逆に内層用原料粉への水素分子添加量が多かったが B a の添加を行わなかったため、シリカ容器の耐エッチング性が低く、不純物拡散の抑制が不十分なものとなったと考えられる。

[0145] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] シリカ容器製造用のシリカ粉であって、
粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、
 Ca 、 Sr 、 Ba を $50 \sim 5000 \text{wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、
真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/ g である
ことを特徴とするシリカ粉。
- [請求項2] 前記シリカ粉は、 Al を $10 \sim 100 \text{wt. ppm}$ の濃度で含有することを特徴とする請求項1に記載のシリカ粉。
- [請求項3] 前記含有する Ba の濃度が $100 \sim 1000 \text{wt. ppm}$ であり、
前記真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{18}$ 分子/ g であり、
前記シリカ粉が含有する Li 、 Na 、 K の各濃度が 60wt. ppb 以下である
ことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のシリカ粉。
- [請求項4] シリカ容器製造用のシリカ粉の製造方法であって、
粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、 Ca 、 Sr 、 Ba の少なくとも1種を含有するシリカからなる粉末を作製する工程と、
前記粉末を、気密性を有する加熱炉内に投入する工程と、
前記加熱炉内を 10^3Pa 以下に減圧排気する工程と、
前記加熱炉内に水素ガスを $10 \sim 100 \text{vol. \%}$ 含有するガスを導入し、該水素を含有するガス雰囲気中の圧力を $1 \sim 100 \text{kgf/cm}^2$ とし、温度を $200 \sim 800^\circ\text{C}$ として熱処理する工程と、
前記加熱炉内の水素含有ガス雰囲気中の圧力を 1kgf/cm^2 以上

に保持したまま、前記粉末を50℃以下にまで冷却する工程とを含むことを特徴とするシリカ粉の製造方法。

[請求項5] 前記粉末に、Ca、Sr、Baを合計濃度が50～5000wt. ppmとなるように含有させることを特徴とする請求項4に記載のシリカ粉の製造方法。

[請求項6] 前記粉末に、Baを濃度が100～1000wt. ppm、Alを濃度が10～100wt. ppmとなるようにそれぞれ含有させることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載のシリカ粉の製造方法。

[請求項7] 回転対称性を有し、シリカを主成分とし、少なくとも外周部分に気泡を含有する基体と、該基体の内表面上に形成された、透明シリカガラスからなる内層とを具備するシリカ容器であって、
前記基体のLi、Na、Kの合計濃度が50wt. ppm以下であり、
前記内層が、Ca、Sr、Baを合計濃度50～5000wt. ppmで含有するものであり、かつ、厚さ10mmの試料を切り出したときの光波長600nmの光透過率が91.8～93.2%であることを特徴とするシリカ容器。

[請求項8] 前記内層が、Alを10～100wt. ppmの濃度で含有するものであることを特徴とする請求項7に記載のシリカ容器。

[請求項9] 前記内層は、Li、Na、Kの各濃度が60wt. ppb以下であり、Baの濃度が100～1000wt. ppmであり、前記内層から切り出した試料を真空下にて1000℃に加熱したときの水素分子の放出量が 1×10^{16} 分子/g未満であることを特徴とする請求項

7又は請求項8に記載のシリカ容器。

[請求項10] 回転対称性を有し、シリカを主成分とし、少なくとも外周部分に気泡を含有する基体と、該基体の内表面上に形成された、透明シリカガラスからなる内層とを具備するシリカ容器の製造方法であって、少なくとも、

前記内層を形成するための原料粉として、粒径が $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、Ca、Sr、Baを $50 \sim 5000 \text{ wt. ppm}$ の合計濃度で含有し、真空下にて 1000°C に加熱したときの水素分子の放出量が $3 \times 10^{16} \sim 3 \times 10^{19}$ 分子/gであるシリカ粉を準備し、該内層形成用原料粉であるシリカ粉を用いて、前記基体の内表面上に前記内層を形成することを特徴とするシリカ容器の製造方法。

[請求項11] 請求項10に記載のシリカ容器の製造方法において、

前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が 50 wt. ppm 以下であり、粒径 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉末を作製する工程と、

回転対称性を有しており、減圧用の孔が内壁に分配されて形成されている減圧可能外型枠を回転させながら、該減圧可能外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該減圧可能外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠を回転させながら、前記基体の仮成形体の内表面上に、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を導入し、前記基体の仮成形体の内表面に応じた所定形状に仮成形して内層の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧することにより、前記基体と内層の仮成形体を前記基体の仮成形体の外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱熔融法により前記基体

と内層の仮成形体の内側から加熱することによって、前記基体の仮成形体の外周部分を焼結体とするとともに、前記基体の仮成形体の内側部分及び前記内層の仮成形体を溶融ガラス体とし、前記基体と前記内層とを形成する工程と

を含むことを特徴とするシリカ容器の製造方法。

[請求項12]

請求項10に記載のシリカ容器の製造方法において、

前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が50wt. ppm以下であり、粒径10～1000 μ mの粉末を作製する工程と、

回転対称性を有しており、減圧用の孔が内壁に分配されて形成されている減圧可能外型枠を回転させながら、該減圧可能外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該減圧可能外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧することにより、前記基体の仮成形体を外周側から減圧して脱ガスするとともに、放電加熱溶融法により前記基体の仮成形体の内側から高温加熱することによって、前記基体の仮成形体の外周部分を焼結体とするとともに内側部分を溶融ガラス体とした基体を形成する工程と、

前記基体の内側から、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を散布しつつ、放電加熱溶融法により内側から高温加熱することによって、前記基体の内表面上に前記内層を形成する工程と

を含むことを特徴とするシリカ容器の製造方法。

[請求項13]

前記内層を形成する工程を、前記減圧可能外型枠に形成されている減圧用の孔によって減圧して脱ガスしながら行うことを特徴とする請求項12に記載のシリカ容器の製造方法。

[請求項14] 請求項10に記載のシリカ容器の製造方法において、

 前記基体を形成するための原料粉として、Li、Na、Kの合計濃度が50wt. ppm以下であり、粒径10～1000 μ mの粉末を作製する工程と、

 回転対称性を有している外型枠の内壁に前記基体形成用原料粉を導入し、該外型枠の内壁に応じた所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

 放電加熱熔融法により前記基体の仮成形体の内側から高温加熱して基体を形成する工程と、

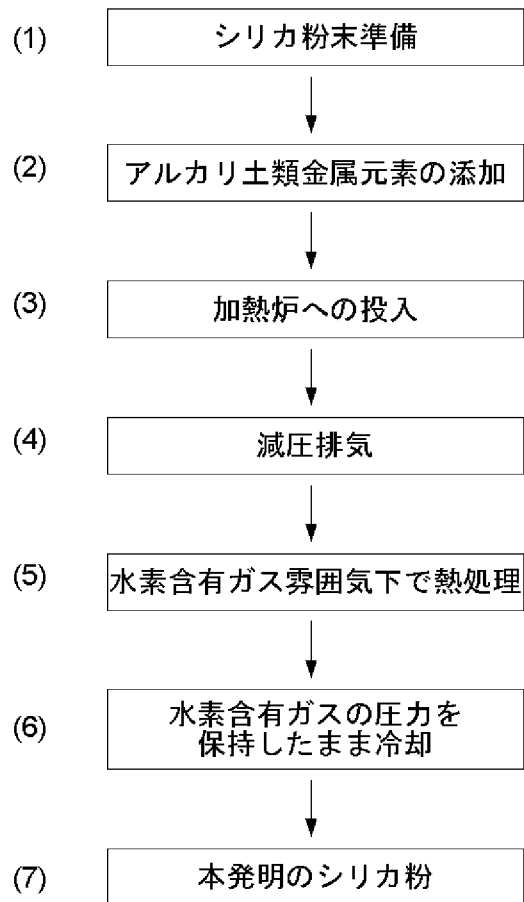
 前記基体の内側から、前記準備した内層形成用の原料粉であるシリカ粉を散布しつつ、放電加熱熔融法により内側から高温加熱することによって、前記基体の内表面上に前記内層を形成する工程と

 を含むことを特徴とするシリカ容器の製造方法。

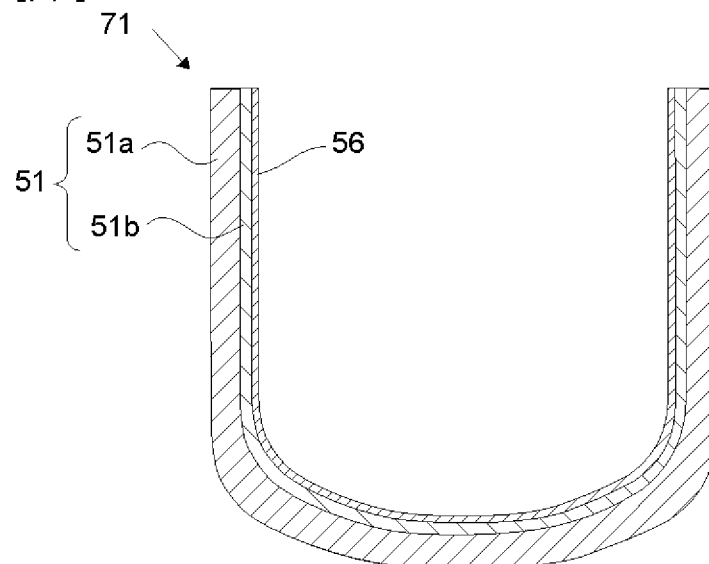
[請求項15] 前記放電加熱熔融法による工程のうち少なくとも一つを、酸素ガスを1～30vol. %含む、不活性ガスとの混合雰囲気下にて行うことを特徴とする請求項11ないし請求項14のいずれか一項に記載のシリカ容器の製造方法。

[請求項16] 前記放電加熱熔融法による工程のうち少なくとも一つを、露点温度10℃～－10℃に設定され、かつ該設定温度の±1℃の範囲に制御されている空気である雰囲気下にて行うことを特徴とする請求項11ないし請求項14のいずれか一項に記載のシリカ容器の製造方法。

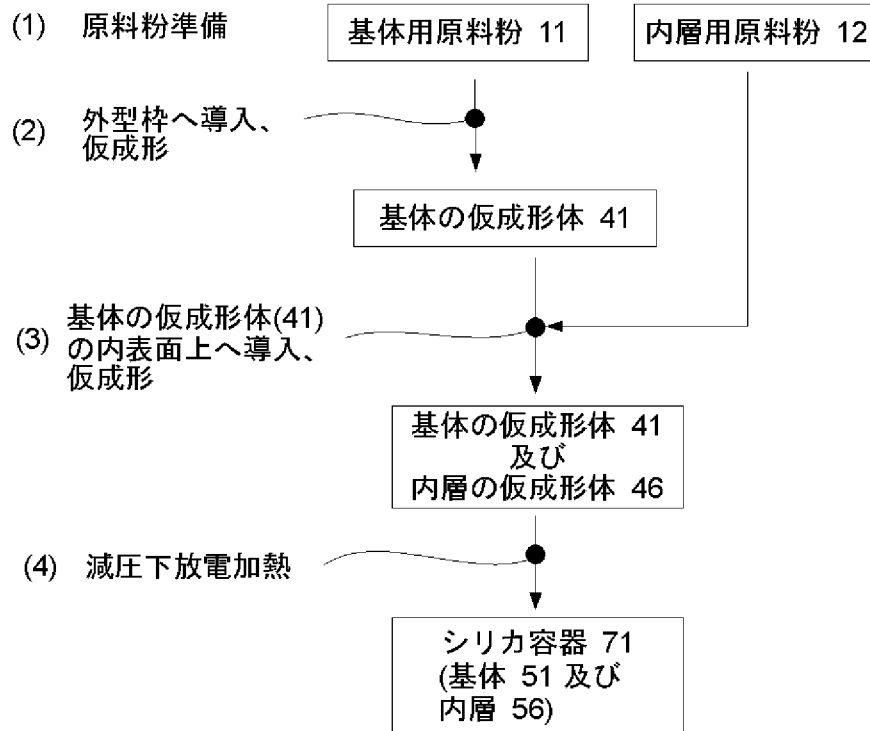
[図1]



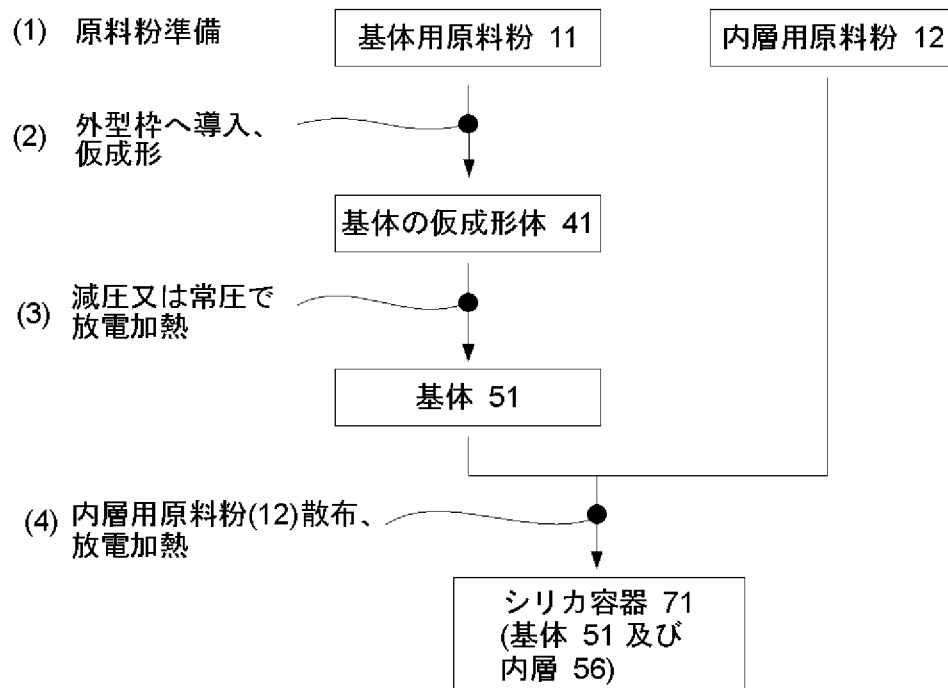
[図2]



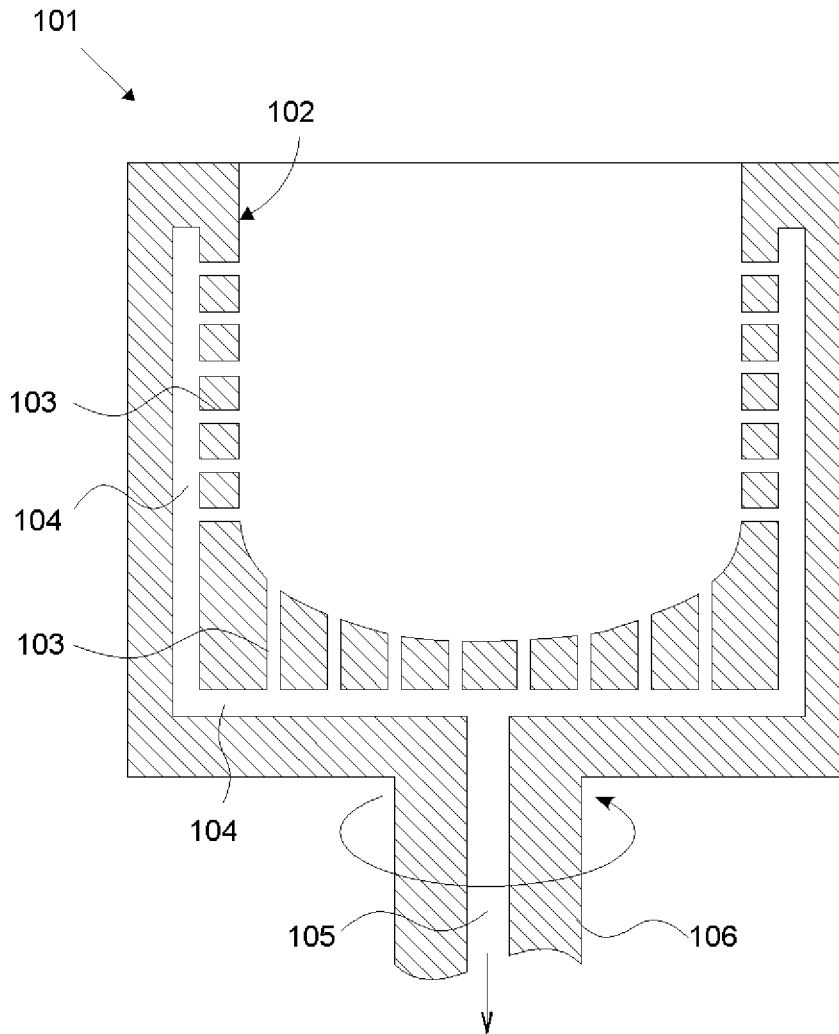
[図3]



[図4]

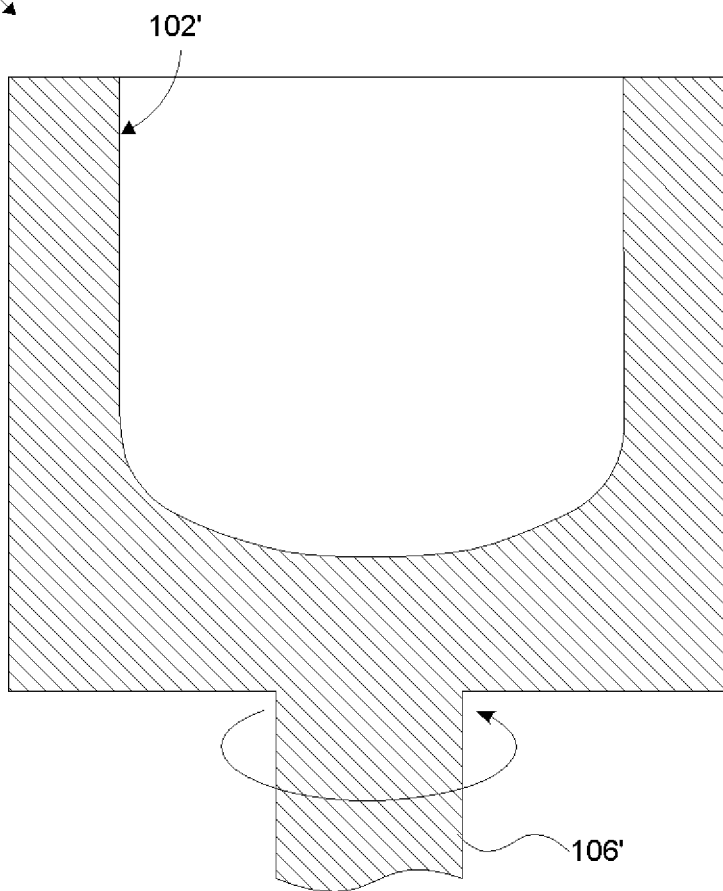


[図5]



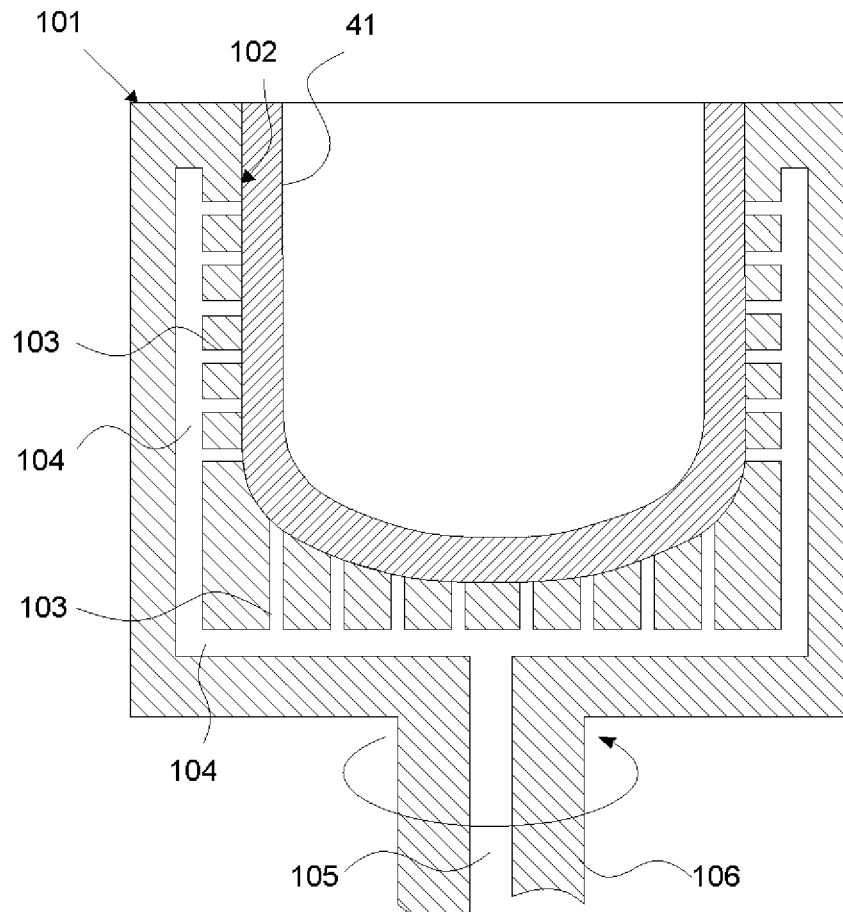
[図6]

101'

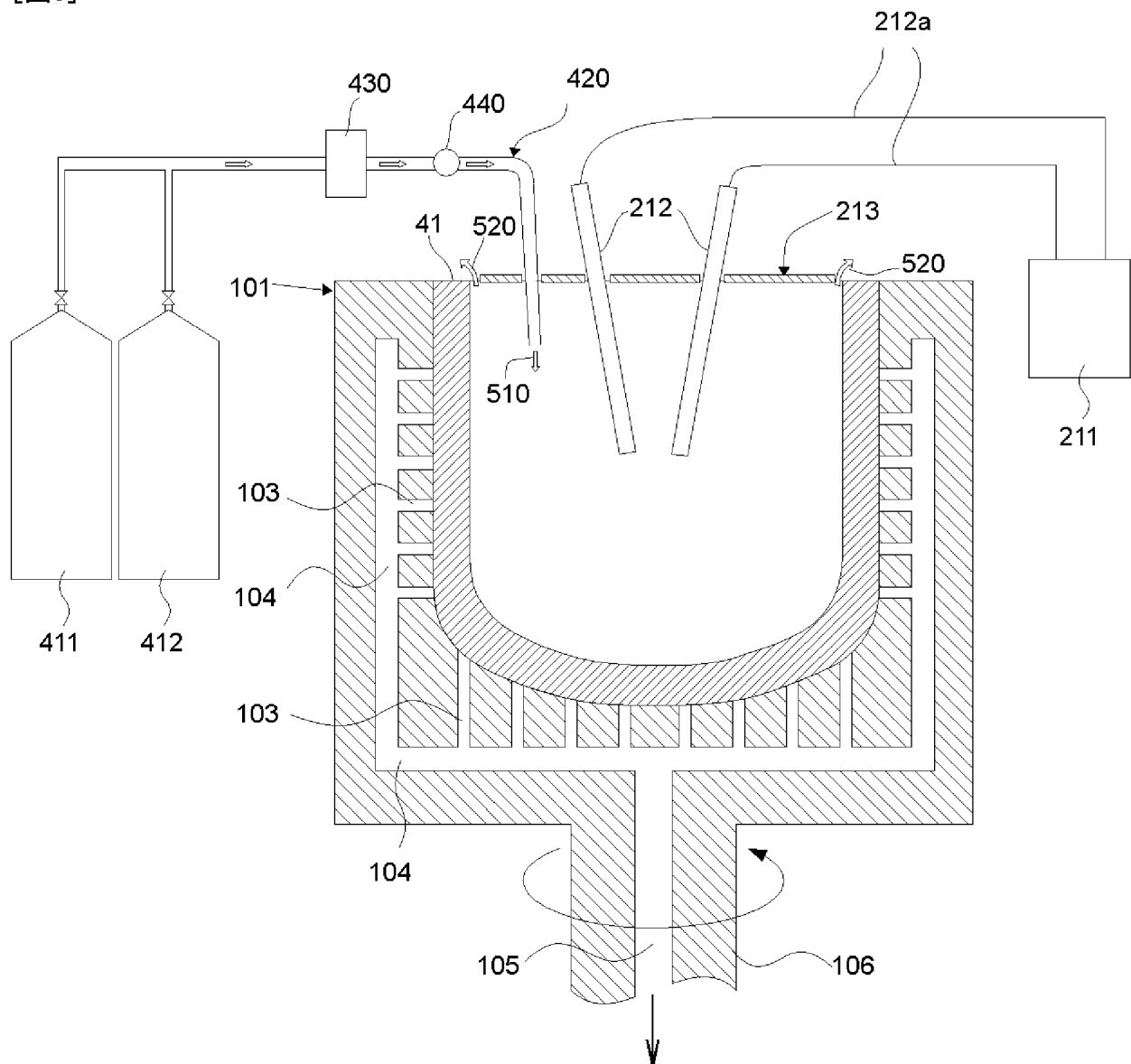


[図7]

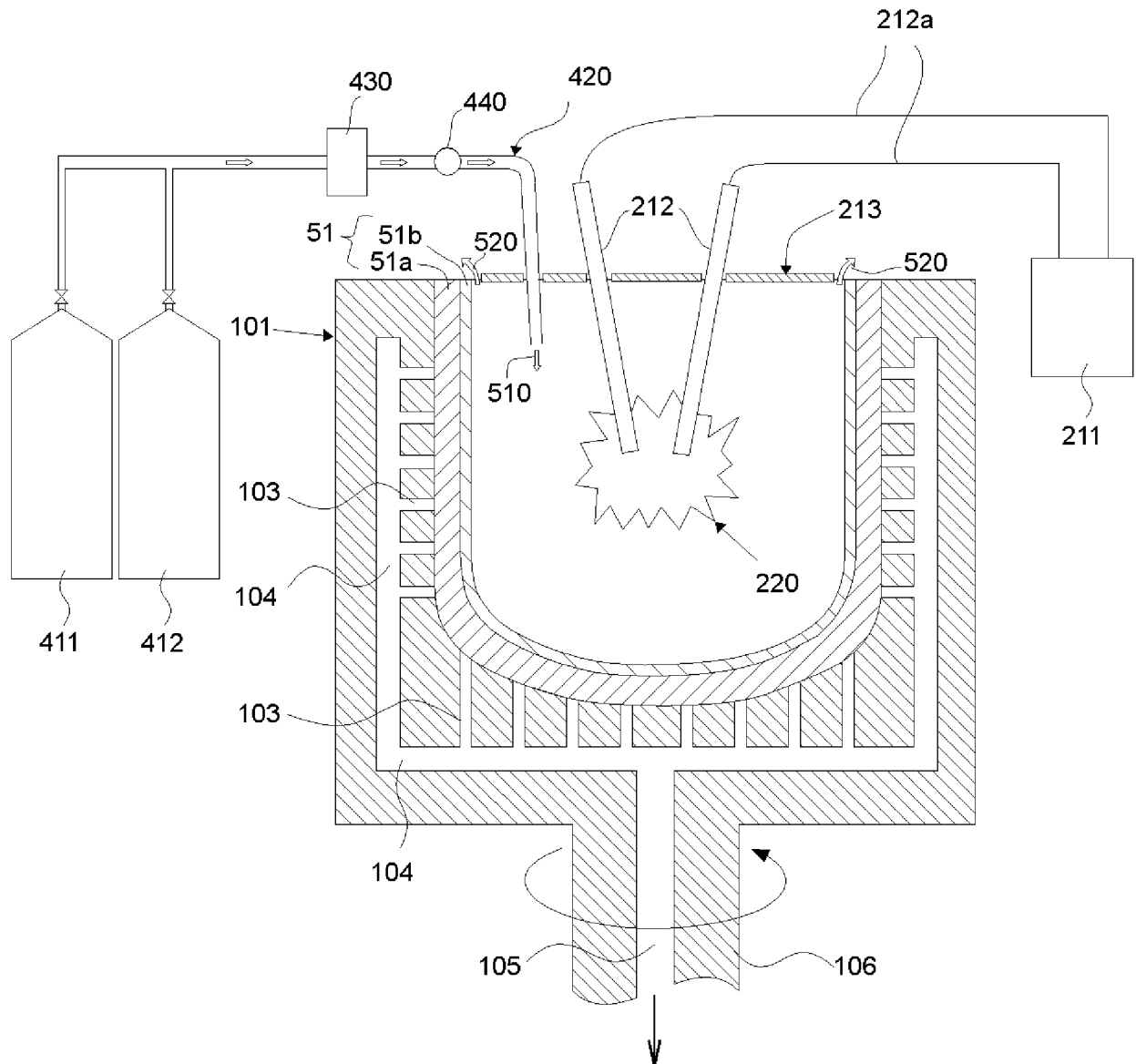
101

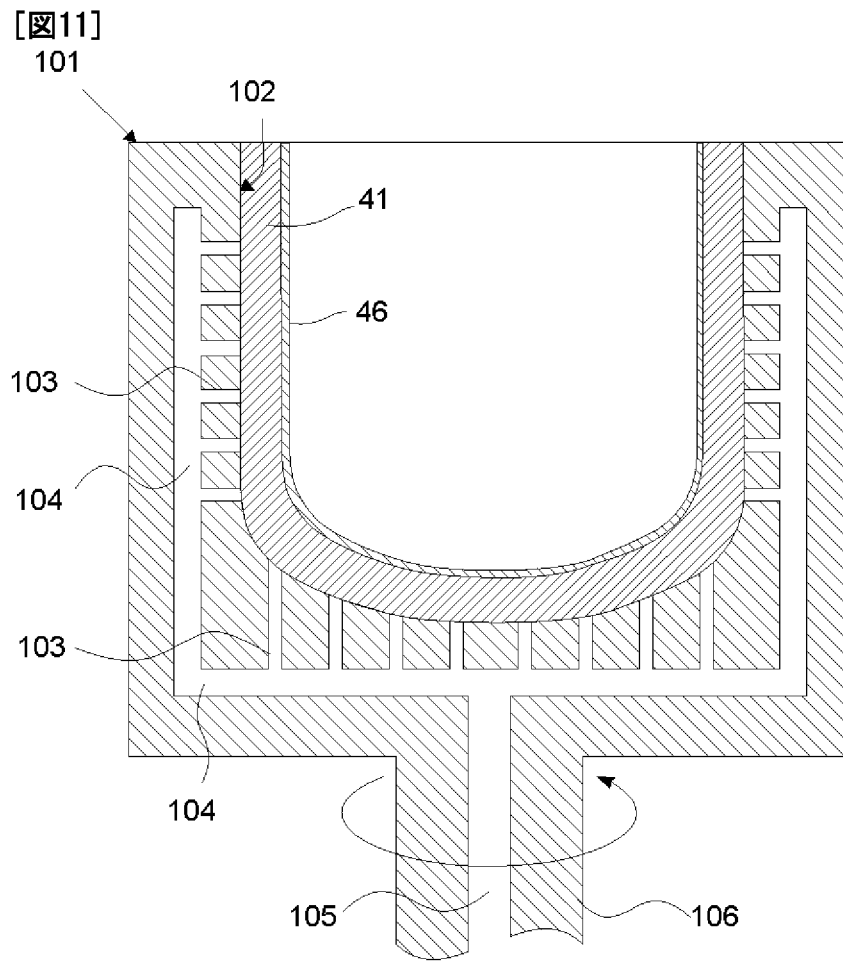


[図8]

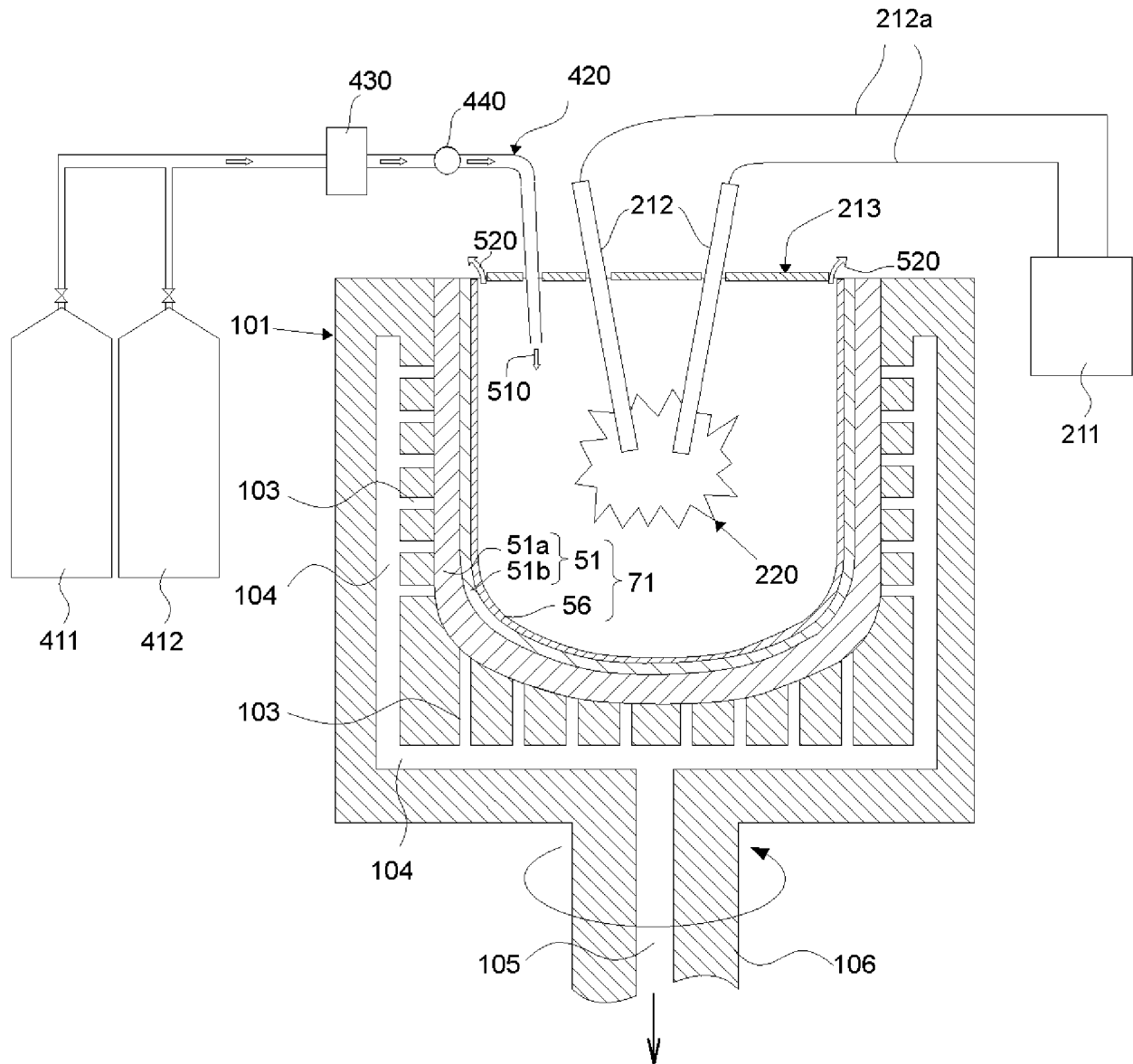


[図9]





[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03B20/00(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C30B15/10(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03B20/00, C01B33/18, C30B15/10, C30B29/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2008-81398 A (Heraeus Shin-Etsu America, Inc.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims; drawings & US 2007/0051297 A1 claims; drawings & KR 10-2008-29863 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
Y A	JP 2003-335513 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 25 November 2003 (25.11.2003), claims; paragraph [0004]; fig. 1 & EP 1364912 A2 claims; paragraph [0004]; fig. 1 & US 2004/0025783 A1 & JP 2007-326780 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2010 (29.11.10)Date of mailing of the international search report
07 December, 2010 (07.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005375

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2001-261353 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 26 September 2001 (26.09.2001), claims; paragraphs [0009], [0016] (Family: none)	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
Y A	JP 2003-95678 A (Heraeus Shin-Etsu America, Inc.), 03 April 2003 (03.04.2003), claims; paragraphs [0015] to [0020]; fig. 5, 6 & EP 1375702 A2 claims; paragraphs [0031] to [0043]; fig. 5, 6 & US 2003/0012899 A1 & KR 10-2003-7210 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
A	JP 2005-145731 A (Kuramoto Co., Ltd.), 09 June 2005 (09.06.2005), claims; example 1 (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B20/00(2006.01)i, C01B33/18(2006.01)i, C30B15/10(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03B20/00, C01B33/18, C30B15/10, C30B29/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2008-81398 A (ヘリーアス シンエツ アメリカ インク) 2008.04.10, 特許請求の範囲, 図面 & US 2007/0051297 A1, 特許請求の範囲, 図面 & KR 10-2008-29863 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
Y A	JP 2003-335513 A (信越石英株式会社) 2003.11.25, 特許請求の範囲, [0004], 図 1 & EP 1364912 A2, 特許請求の範囲, [0004], 図 1 & US 2004/0025783 A1 & JP 2007-326780 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

永田 史泰

4 T

3 0 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2001-261353 A (東芝セラミックス株式会社) 2001. 09. 26, 特許請求の範囲, [0009], [0016] (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
Y A	JP 2003-95678 A (ヘリーアス シンエツ アメリカ) 2003. 04. 03, 特許請求の範囲, [0015]-[0020], 図 5, 6 & EP 1375702 A2, 特許請求の範囲, [0031]-[0043], 図 5, 6 & US 2003/0012899 A1 & KR 10-2003-7210 A	1, 3-5, 7, 9, 10, 12-15 2, 6, 8, 11, 16
A	JP 2005-145731 A (株式会社倉元製作所) 2005. 06. 09, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-16