



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월04일
(11) 등록번호 10-1268483
(24) 등록일자 2013년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03B 20/00 (2006.01) C30B 15/10 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7012685
(22) 출원일자(국제) 2010년06월01일
심사청구일자 2011년06월02일
(85) 번역문제출일자 2011년06월02일
(65) 공개번호 10-2011-0092292
(43) 공개일자 2011년08월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/003651
(87) 국제공개번호 WO 2011/007491
국제공개일자 2011년01월20일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-166799 2009년07월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP평성07206451 A
전체 청구항 수 : 총 16 항

(73) 특허권자
신에쓰 세끼에이 가부시킴가이샤
일본 160-0023 도쿄 신주꾸-구 니시신주꾸 1쵸메 22-2
(72) 발명자
야마가타, 시게루
일본, 도쿄 160-0023, 신주꾸-구, 니시-신주꾸 1-쵸메, 22-2, 신에쓰 세끼에이 가부시킴가이샤내
우스이, 토모미
일본, 도쿄 160-0023, 신주꾸-구, 니시-신주꾸 1-쵸메, 22-2, 신에쓰 세끼에이 가부시킴가이샤내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

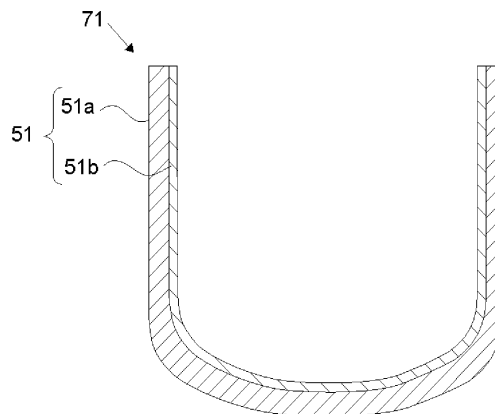
심사관 : 박남현

(54) 발명의 명칭 실리카 용기 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 회전 대칭성을 갖는 실리카 기체를 갖춰 이루어진 실리카 용기를 제조하는 방법으로서, 감압용 홀을 갖는 탄소제 외측 몰드를 회전시키면서, 외측 몰드의 내벽에 기체용 원료분(실리카 입자)을 도입하고, 소정의 형상으로 가성형하는 공정, 실리카 기체의 가성형체의 내주측에서 H₂가스를 10vol.%를 넘는 비율로 함유하는 환원성 가스를 공급하면서, 실리카 기체의 가성형체를 외주측부터 감압하여 탈가스함과 동시에, 탄소 전극에 의한 방전 가열 용융법으로 실리카 기체의 가성형체의 내측부터 가열함으로써, 실리카 기체의 가성형체의 외주 부분을 소결체로 함과 동시에, 내측 부분을 용융 유리체로 하고, 실리카 기체를 형성하는 공정을 포함하는 실리카 용기의 제조방법이다. 이에 의해, 고치수 정밀도, 고내열 변형성을 갖는 실리카 용기를, 실리카를 주성분으로 하는 분체를 주원료로, 저비용으로 제조할 수 있는 실리카 용기의 제조방법, 및, 이 같은 실리카 용기가 제공된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

적어도, 실리카를 주된 구성 성분으로 하고, 회전 대칭성을 갖는 실리카 기체(基體)를 갖춰 이루어진 실리카 용기를 제조하는 방법으로서,

상기 실리카 기체를 형성하기 위한 실리카 입자인 기체용 원료분을 준비하는 공정;

회전 대칭성을 갖고 있고, 감압용 홀이 내벽에 분배되어 형성된, 탄소제 외측 몰드를 회전시키면서, 상기 외측 몰드의 내벽에 상기 기체용 원료분을 도입하고, 상기 기체용 원료분을 상기 외측 몰드의 내벽에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 실리카 기체의 가성형체로 하는 공정; 및

상기 실리카 기체의 가성형체의 내주측에서 H_2 가스를 10vol.%를 넘는 비율로 함유하는 환원성 가스를 공급하면서, 상기 외측 몰드에 형성되어 있는 감압용 홀에 의해 감압함으로써, 상기 실리카 기체의 가성형체를 외주측부터 감압하여 탈가스함과 동시에, 탄소 전극에 의한 방전 가열 용융법으로 상기 실리카 기체의 가성형체의 내측부터 가열함으로써, 상기 실리카 기체의 가성형체의 외주 부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 실리카 기체의 가성형체의 내측 부분을 용융 유리체로 하고, 상기 실리카 기체를 형성하는 공정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기체용 원료분에 Al을 10~1000wt.ppm의 농도로 함유시키는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 3

제1항의 실리카 용기의 제조방법에 있어서, 상기 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정보다 후에, 상기 실리카 기체의 내측에서, 결정질 실리카로 이루어지고, 상기 기체용 원료분보다 실리카 순도가 높은 내층용 원료분을 살포하면서, 방전 가열 용융법으로 내측부터 가열함으로써, 상기 실리카 기체의 내측 표면 상에 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 형성하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 4

제2항의 실리카 용기의 제조방법에 있어서, 상기 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정보다 후에, 상기 실리카 기체의 내측에서, 결정질 실리카로 이루어지고, 상기 기체용 원료분보다 실리카 순도가 높은 내층용 원료분을 살포하면서, 방전 가열 용융법으로 내측부터 가열함으로써, 상기 실리카 기체의 내측 표면 상에 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 형성하는 공정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 내층용 원료분의 Li, Na, K의 각 농도를 60wt.ppb 이하로 하고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 농도를 30wt.ppb 이하로 하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 내층용 원료분의 Li, Na, K의 각 농도를 60wt.ppb 이하로 하고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 농도를 30wt.ppb 이하로 하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 실리카 용기의 제조방법에 있어서, 상기 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정 또는 내층을 형성하는 공정의 방전 가열 후의 냉각을, O_2 가스를 함유하는 산화성 가스 분위기 하에서 행하고, 상기 산화성 가스의 O_2 가스 함유 비율을 1~30vol.%로 하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법.

청구항 8

적어도, 실리카를 주된 구성 성분으로 하고, 회전 대칭성을 갖는 실리카 기체를 갖춰 이루어진 실리카 용기로서,

상기 실리카 기체는, 산소 결손형 결함을 포함하는 것이고, 외주 부분에 기포를 함유하는 백색 불투명층부를 갖고, 내주 부분에 실리카 유리로 이루어진 무색 투명층부를 갖는 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체에 포함되는 산소 결손형 결함의 밀도가, 상기 무색 투명층부에 있어서, 광로 길이 10mm당, 파장 240nm에서의 광투과율이 80% 이하를 나타내는 것인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부를 진공하에서 1000℃로 가열했을 때 방출하는 H₂O 분자가 1 × 10¹⁷ 분자/cm³ 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부에서의 H₂분자 농도가 5 × 10¹⁶ 분자/cm³ 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 12

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부의 1400℃에서의 점도가 10^{10.5} Pa · s 이상인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체의 OH기 농도가 60wt.ppm 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 14

제8항에 있어서, 상기 실리카 기체가 Al을 10~1000wt.ppm의 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 15

제8항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 실리카 기체의 내측 표면 상에, 상기 실리카 기체보다 실리카 순도가 높은 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 갖추는 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 내층은, OH기 농도가 30wt.ppm 이하이고, Li, Na, K의 각 농도가 60wt.ppb 이하이고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 농도가 30wt.ppb 이하인 것을 특징으로 하는 실리카 용기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 실리카를 주된 구성 성분으로 하는 실리카 용기 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히, 저비용, 고(高)치수 정밀도, 고(高)내열 변형성인 실리카 용기 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 실리카 유리는, 대규모 집적회로(LSI) 제조용 투명 노광장치(리소그래피장치)의 렌즈, 프리즘, 포토마스크나 디스플레이용 TFT 기관, 자외선 또는 적외선 램프용 튜브, 창재(窓材), 반사판, 반도체 공업용 세정 용기, 실리콘 반도체 용융 용기 등으로 사용되고 있다. 그러나, 이들 실리카 유리의 원료로는 고가의 4염화 규소 등의 화합물을 사용해야 하며, 또한, 실리카 유리의 용융 온도나 가공 온도는 약 2000℃로 상당히 고온이기 때문에, 에너지

소비량이 많고 지구온난화 가스의 하나로 여겨지는 이산화탄소의 대량 배출을 일으켜 버린다. 따라서, 종래부터, 비교적 저가의 분체 원료 등을 사용한 실리카 유리의 제조방법이 고려되었다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 실리콘 알콧시드를 가수분해하여 실리카졸로 하고, 이어서 겔화시켜 웨트 겔로 하고, 건조에 의해 드라이 겔로 하고, 마지막으로 고온 소성에 의해 투명 실리카 유리체를 얻는 방법(졸겔법)이 나타나 있다. 또한 특허문헌 2에서는, 테트라메톡시실란 또는, 테트라에톡시실란과, 실리카 미립자를 포함하는 실리카졸 용액으로 구성되는 실리카졸 혼합 용액으로부터, 졸겔법으로 투명 실리카 유리를 얻는 방법이 나타나 있다. 또한, 특허문헌 3에서는, 실리콘 알콧시드 및 실리카 유리 미립자를 주원료로, 투명 실리카 유리를 제조하는 방법에 있어서, 200℃~1300℃ 미만의 가열 처리는 산소가스 함유 분위기에서 행하고, 1700℃ 이상으로 승온시키는 가열 처리를 수소가스 함유 분위기에서 더 행함과 동시에, 상기 두가지 가열 처리 사이에 감압 분위기 가열 처리를 행하는 것이 나타나 있다. 그러나, 이들 종래의 졸겔법은, 제작된 실리카 유리의 초기의 치수 정밀도나 그 후 고온도하에서 사용시의 내열성에 문제가 있을 뿐만 아니라, 비용면에서도 그다지 싸지는 않았다.

[0004] 또한, 특허문헌 4에서는, 적어도 2개의 다른 실리카 유리 입자, 예를 들어, 실리카 유리 미분말과 실리카 유리 입자를 혼합하여 물 함유 현탁액으로 하고, 이어서 가압 성형하고, 고온하에서 소결하여 실리카 함유 복합체를 얻는 방법(슬립 캐스트법)이 나타나 있다. 또한, 특허문헌 5에서는, 100 μ m 이하 사이즈의 실리카 유리 입자와 100 μ m 이상 사이즈의 실리카 유리 과립을 함유하는 혼합액(슬러리)의 제작, 성형 몰드로의 주입, 이어서 건조, 소결에 의해 불투명 실리카 유리 복합체를 제작하는 방법이 나타나 있다. 그러나, 이들 종래의 슬립 캐스트법은, 건조 공정이나 소결 공정에서 성형체의 수축이 커, 치수 정밀도가 높은 두꺼운 실리카 유리 성형체를 만들 수는 없었다.

[0005]

[0006] 이처럼, 분체 원료로 실리카 유리 성형체를 제조하는 방법은, 상기와 같은 문제가 있다. 이 때문에, 현재도, LSI용 단결정 실리콘 제조용 실리카 도가니의 제조방법으로는, 특허문헌 6 및 특허문헌 7에 기재되어 있는 제조방법이 사용되고 있다. 이들 방법은, 회전하는 몰드 내에 초고순도화 처리된 천연 석영분 또는 합성 크리스토팔라이트분(粉)(cristobalite)을 투입, 성형한 후, 상부에서 카본 전극을 밀어넣고, 카본 전극에 전압을 가함으로써 아크방전을 일으키고, 분위기 온도를 석영분의 용융 온도역(1800~2100℃ 정도로 추정)까지 상승시켜, 석영 원료분을 용융, 소결시키는 방법이다.

[0007] 그러나, 이들 제조방법은, 초고순도의 석영 원료분을 사용하기 때문에 고비용이라는 문제가 있었다. 또한, 제조된 실리카 도가니에 각종 불순물 가스가 용존되기 때문에, 실리콘 단결정 성장용 실리카 도가니로 사용시 가스 방출이 일어나, 이것이 실리콘 단결정에 기포로서 수용되는 등, 제조 비용상 및 실리콘 결정의 품질상 문제가 나왔었다. 또한, 단결정 실리콘을 끌어올릴 때 도가니의 측벽이 연화(軟化) 변형한다는, 실리카 도가니의 내열 변형성의 문제도 생겼었다.

[0008] 또한, 특허문헌 8에는, 실리카 분체 원료의 아크방전 용융법(용융시의 분위기는 대기로 추정됨)에 의해, 천연 석영 유리로 이루어진 외층과, 알루미늄 농도가 높은 합성 석영 유리로 이루어진 중간층과, 고순도 합성 석영 유리로 이루어진 내층으로 구성된 3층 구조의 실리카 도가니가 나타나 있다. 그리고, 중간층에 의한 불순물 이동 방지 효과가 나타나 있다. 그러나, 이 같은 구조에 따른 3층 구조는 고비용일 뿐 아니라, 내열 변형성의 문제는 해결되지 못했었다.

[0009] 또한, 특허문헌 9에는, 실리카 분체 원료 성형체의 아크방전 용융시에, 성형 몰드의 외주(外周)부터 감압 흡인함으로써, 용융된 석영 도가니벽 중의 기포를 줄이는 기술이 나타나 있다.

[0010] 그러나, 실리카 분체에 존재하는 공기를 감압 흡인하는 것만으로는, 용융된 석영 도가니벽 중의 용존가스를 완전히 제거할 수는 없었다. 특히, H₂O의 잔류가스가 많은 도가니밖에 얻을 수 없었다.

[0011] 또한, 특허문헌 10에는, 동일한 아크방전 용융법에 의한, 결정화 촉진제를 포함시킨 3층 구조의 실리카 도가니가 나타나 있다.

[0012] 그러나, 이 3층 구조 도가니를 사용해 단결정 실리콘을 끌어올린 경우, 반드시 도가니가 균일하게 결정화되지 않는다는 문제나, 상기 도가니에서 가스가 많이 방출되기 때문에 성장 단결정 실리콘 중에 보이드(void)나 핀홀과 같은 결함이 생성되고 도가니 사용시에 열변형을 일으킨다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 일본 특허출원공개 평7-206451호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허출원공개 평7-277743호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허출원공개 평7-277744호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허출원공개 2002-362932호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허출원공개 2004-131380호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허등록공고 평4-22861호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허등록공고 평7-29871호 공보
- (특허문헌 0008) 일본 특허출원공개 평9-255476호 공보
- (특허문헌 0009) 일본 특허출원공개 평10-25184호 공보
- (특허문헌 0010) 일본 특허출원공개 평11-171684호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제에 비추어 만들어진 것으로, 고치수 정밀도, 고내열 변형성을 갖는, 실리카를 주된 구성 성분으로 하는 실리카 용기를, 실리카를 주성분으로 하는 분체를 주원료로, 저비용으로 제조할 수 있는 실리카 용기의 제조방법, 및, 이 같은 실리카 용기를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은, 상기 과제를 해결하기 위해 만들어진 것으로, 적어도, 실리카를 주된 구성 성분으로 하고, 회전 대칭성을 갖는 실리카 기체(基體)를 갖춰 이루어진 실리카 용기를 제조하는 방법으로서, 상기 실리카 기체를 형성하기 위한 실리카 입자인 기체용 원료분을 준비하는 공정과, 회전 대칭성을 갖고 있고, 감압용 홀(hole)이 내벽에 분배되어 형성된, 탄소제 외측 몰드를 회전시키면서, 상기 외측 몰드의 내벽에 상기 기체용 원료분을 도입하고, 상기 기체용 원료분을 상기 외측 몰드의 내벽에 따른 소정의 형상으로 가(假)성형하여 실리카 기체의 가성형체로 하는 공정과, 상기 실리카 기체의 가성형체의 내주(內周)측에서 H₂가스를 10vol.%를 넘는 비율로 함유하는 환원성 가스를 공급하면서, 상기 외측 몰드에 형성되어 있는 감압용 홀에 의해 감압함으로써, 상기 실리카 기체의 가성형체를 외주측부터 감압하여 탈가스함과 동시에, 탄소 전극에 의한 방전 가열 용융법으로 상기 실리카 기체의 가성형체의 내측부터 가열함으로써, 상기 실리카 기체의 가성형체의 외주 부분을 소결체로 함과 동시에, 상기 실리카 기체의 가성형체의 내측 부분을 용융 유리체로 하고, 상기 실리카 기체를 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리카 용기의 제조방법을 제공한다.

[0016] 이 같은 공정을 포함하는 실리카 용기의 제조방법이면, 강한 환원성 분위기하에서 가열함으로써, 실리카 기체 중에 산소 결손형 결함을 포함시킬 수 있다. 이 산소 결손형 결함의 존재 때문에, 실리카 기체에 높은 내열 변

형성을 부여할 수 있다. 그리고, 본 발명은, 종래법에 대해 특별한 장치나 공정을 부가하지 않고 실시할 수 있으므로, 고내열 변형성을 갖는 실리카 용기를, 고치수 정밀도로, 고생산성, 저비용으로 제조할 수 있다.

[0017] 또한, H₂가스의 존재하에서 가열함으로써, 제조된 실리카 용기에 용존하는 H₂O 분자의 용존량을 억제할 수 있다. 이 때문에, 실리카 용기를 사용할 때, 실리카 용기에서 방출되는 H₂O 분자를 억제할 수 있으므로, 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 H₂O 분자에 의한 악영향을 저감할 수 있다.

[0018] 이 경우, 상기 기체용 원료분에 Al을 10~1000wt.ppm의 농도로 함유시킬 수 있다.

[0019] 이처럼, 기체용 원료분에 Al을 10~1000wt.ppm의 농도로 함유시키면, 실리카 기체 중의 금속 불순물의 확산을 억제할 수 있고, 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 저감할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 실리카 용기의 제조방법에서는, 상기 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정보다 후에, 상기 실리카 기체의 내측에서, 결정질 실리카로 이루어지고, 상기 기체용 원료분보다 실리카 순도가 높은 내층용 원료분을 살포하면서, 방전 가열 용융법으로 내측부터 가열함으로써, 상기 실리카 기체의 내측 표면에 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 형성하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[0021] 이처럼, 상기 중 어느 하나의 실리카 용기의 제조방법에 있어서, 얻어진 실리카 기체의 내측 표면 상에 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 형성하는 공정을 더 포함하는 것으로 하면, 제조한 실리카 용기에 수용하는 수용물에 대한 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감할 수 있다.

[0022] 이 경우, 상기 내층용 원료분의 Li, Na, K의 각 농도를 60wt.ppb 이하로 하고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 농도를 30wt.ppb 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0023] 내층용 원료분에 포함되는 금속의 농도가, 이 같은 농도이면, 제조한 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 실리카 용기의 제조방법에서는, 상기 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정 또는 내층을 형성하는 공정의 방전 가열 후의 냉각을, O₂가스를 함유하는 산화성 가스 분위기하에서 행할 수 있다.

[0025] 이 경우, 상기 산화성 가스의 O₂가스 함유 비율을 1~30vol.%로 하는 것이 바람직하다.

[0026] 이처럼, 상기 중 어느 하나의 실리카 용기의 제조방법에 있어서, 방전 가열 용융법으로 실리카 기체를 형성하는 공정 또는 내층을 형성하는 공정의 방전 가열 후의 냉각을, O₂가스를 함유하는 산화성 가스 분위기하에서 행하는 것으로 하면, 탄소 전극에서 비산한 탄소 입자를 산화 처리하여 가스화하고, 탄소 미립자의 부착이 적은 실리카 용기를 얻을 수 있다. 또한, 산화성 가스의 O₂가스 함유 비율을 1~30vol.%로 함으로써, 부착된 탄소 미립자를 보다 효과적으로 제거할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은, 적어도, 실리카를 주된 구성 성분으로 하고, 회전 내침성을 갖는 실리카 기체를 갖춰 이루어진 실리카 용기로서, 상기 실리카 기체는, 산소 결손형 결함을 포함하는 것이고, 외주 부분에 기포를 함유하는 백색 불투명층부를 갖고, 내주 부분에 실질적으로 기포를 함유하지 않는 실리카 유리로 이루어진 무색 투명층부를 갖는 것을 특징으로 하는 실리카 용기를 제공한다.

[0028] 이 같은 실리카 용기이면, 산소 결손형 결함을 포함하기 때문에, 높은 내열 변형성을 갖는 것으로 할 수 있다.

[0029] 이 경우, 상기 실리카 기체에 포함되는 산소 결손형 결함의 밀도가, 상기 무색 투명층부에 있어서, 광로 길이 10mm당, 파장 240nm에서의 광투과율이 80% 이하를 나타내는 것인 것이 바람직하다.

[0030] 이처럼, 실리카 기체에 포함되는 산소 결손형 결함의 밀도가, 무색 투명층부에 있어서, 광로 길이 10mm당, 파장 240nm에서의 광투과율이 80% 이하를 나타내는 것이면, 실리카 기체가 충분히 고밀도의 산소 결손형 결함을 포함하므로, 보다 신뢰성 높은 내열 변형성을 갖는 실리카 용기로 할 수 있다.

[0031] 또한, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부를 진공하에서 1000℃로 가열했을 때 방출하는 H₂O 분자가 1×10¹⁷분자/cm³ 이하인 것이 바람직하다.

[0032] 이처럼, 실리카 기체의 무색 투명층부를 진공하에서 1000℃로 가열했을 때 방출하는 H₂O 분자가 1×10¹⁷분자/cm³

이하이면, 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 H₂O가스분자에 의한 악영향을 억제할 수 있다.

- [0033] 또한, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부에서의 H₂분자 농도가 5×10^{16} 분자/cm³ 이하인 것이 바람직하다.
- [0034] 이처럼, 실리카 기체의 무색 투명층부에서의 H₂분자 농도가 5×10^{16} 분자/cm³ 이하이면, 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 H₂가스분자에 의한 악영향을 억제할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 실리카 기체의 무색 투명층부의 1400℃에서의 점도가 $10^{10.5}$ Pa·s 이상인 것이 바람직하다.
- [0036] 이처럼, 실리카 기체의 무색 투명층부의 1400℃에서의 점도가 $10^{10.5}$ Pa·s 이상이면, 보다 신뢰성 높은 내열 변형성을 갖는 실리카 용기로 할 수 있다.
- [0037] 또한, 상기 실리카 기체의 OH기 농도가 60wt.ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한, 상기 실리카 기체가 Al을 10~1000wt.ppm의 농도로 함유하는 것이 바람직하다.
- [0039] 이처럼, 실리카 기체가 OH기나 Al을 상기 농도로 함유하는 것이면, 실리카 기체 중의 금속 불순물의 확산을 억제할 수 있고, 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 저감할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 실리카 용기에서는, 상기 실리카 기체의 내측 표면 상에, 상기 실리카 기체보다 실리카 순도가 높은 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 갖출 수 있다.
- [0041] 이처럼, 상기 중 어느 하나의 실리카 용기를, 실리카 기체의 내측 표면 상에, 상기 실리카 기체보다 실리카 순도가 높은 투명 실리카 유리로 이루어진 내층을 갖추는 것으로 하면, 실리카 용기에 수용하는 수용물에 대한 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0042] 이 경우, 상기 내층은, OH기 농도가 30wt.ppm 이하이고, Li, Na, K의 각 농도가 60wt.ppb 이하이고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 농도가 30wt.ppb 이하인 것이 바람직하다.
- [0043] 내층에 포함되는 OH기 농도, 각 금속의 농도가 이 같은 농도이면, 제조한 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 보다 효과적으로 저감할 수 있다.

발명의 효과

- [0044] 위와 같이, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법이면, 실리카 기체 중에 산소 결손형 결함을 포함시킬 수 있다. 이 산소 결손형 결함의 존재 때문에, 실리카 기체에 높은 내열 변형성을 부여할 수 있다. 그리고, 이 같은 고내열 변형성을 갖는 실리카 용기를, 고치수 정밀도로, 고생산성·저비용으로 제조할 수 있다.
- [0045] 또한, 용존하는 H₂O 분자가 억제된 실리카 용기를 제조할 수 있다. 이 때문에, 실리카 용기를 사용할 때, 실리카 용기에서 방출되는 H₂O 분자를 억제할 수 있으므로, 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 H₂O 분자에 의한 악영향을 저감할 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명에 따른 실리카 용기이면, 산소 결손형 결함을 포함하기 때문에, 높은 내열 변형성을 갖는 것으로 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은, 본 발명에 따른 실리카 용기의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 2는, 본 발명에 따른 실리카 용기의 다른 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 3은, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법의 일례의 개략을 나타내는 플로차트이다.
- 도 4는, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법의 다른 일례의 개략을 나타내는 플로차트이다.
- 도 5는, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에서 사용할 수 있는 외측 몰드의 일례를 나타내는 개략 단면도이다.
- 도 6은, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에서의, 실리카 기체의 가성형체를 형성하는 공정의 일례를 모

식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

도 7은, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에서의, 실리카 기체를 형성하는 공정의 일례의 일부(방전 가열 용융 전)를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

도 8은, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에서의, 실리카 기체를 형성하는 공정의 일례의 일부(방전 가열 용융 중)를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

도 9는, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에서의, 내층을 형성하는 공정의 일례를 모식적으로 나타내는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0048] 상술한 바와 같이, 종래의 실리카 용기의 제조에서는, 내열성, 치수 정밀도, 비용의 면에서 문제가 있었다. 특히, 용기 전체에서 초고순도의 석영 원료분을 사용하기 때문에 비용이 매우 높다는 문제도 있었다.

[0049] 또한, 이에 더해, 실리콘 단결정 성장용 실리카 도가니의 실리콘 단결정에 기포가 수용되는 것처럼, 종래의 실리카 용기의 제조방법으로 제조된 실리카 용기에서는, 수용물에 대한 가스 영향의 문제가 있었다. 또한, 실리카 용기를 고온(예를 들어, 1000℃ 이상)에서 사용시 내열 변형성에는, 특히 문제가 있었다.

[0050] 본 발명자들은, 이 같은 문제에 비추어, 검토한 바, 이하와 같은 과제를 발견하였다.

[0051] 우선, 금속 실리콘 용융 및 실리콘 결정 제조용 도가니나 보트 등의 실리카 용기에서는, 가열 고온 분위기에서의 용기 내부의 균열성(均熱性)이 필요해진다. 이를 위해서는 적어도 실리카 용기를 다중 구조로 하고, 용기 외측은 다공질의 백색 불투명 실리카 유리로 하고, 용기 내측은 실질적으로 기포가 적은 무색 투명 실리카 유리로 하는 것이 제1 과제이다.

[0052] 또한, 특히 이 같은 실리콘 결정 제조용 도가니나 보트 등의 실리카 용기는, 실리콘 결정의 대구경화(大口經化)에 따라 대형 실리카 용기가 필요해져 왔고, 금속 실리콘 용융시 고온하(예를 들어, 1400~1600℃ 정도)에서의 실리카 용기 자체의 연화, 변형을 방지하는 것, 즉, 내열 변형성을 향상시키는 것이 제2 과제이다.

[0053] 또한, 실리카 용기 중의 O₂(산소분자)가스, H₂(수소분자)가스, H₂O(수분자)가스, CO(일산화탄소분자)가스, CO₂(이산화탄소분자)가스 등의 용존가스가 적은 것(저방출 가스성인 것)으로 하는 것을 제3 과제로 하였다.

[0054] 이는, 실리카 용기에 O₂가스, H₂가스, H₂O가스, CO가스, CO₂가스 등의 기체분자가 들어가 있으면, 실리콘 단결정을 끌어올리는데 사용하는 실리카 용기의 경우, 실리콘 결정 제작시, 이 같은 기체분자가 실리콘 용액 중에 방출되고, 기포가 되어 육성 실리콘 단결정 내에 들어가 버린다. 이처럼 수용된 기체는, 실리콘 단결정을 웨이퍼로 한 경우, 보이드나 핀홀을 형성하고, 수율을 매우 저하시켜 버린다. 따라서, 실리카 용기로부터의 가스분자의 방출량을 저하시키는 것을 상기 제3 과제로 하였다.

[0055] 위와 같이, 본 발명에서는 상기 세가지 기술적 과제를, 종래의 제조방법에 따른 고순도 단결정 실리콘 인상용 도가니와 같은 실리카 용기보다 저비용으로 동시에 해결할 필요가 있었다. 따라서, 고순도화 처리가 없는 저비용의 실리카 원료를 사용하여 저비용의 제조방법으로 하는 것을 제4 과제로 하였다.

[0056] 이하, 본 발명에 관해 도면을 참조하면서 상세히 설명하겠으나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다. 특히, 이하에서는 주로 본 발명을 알맞게 적용할 수 있는 일례로서, 태양전지(태양광 발전, 솔라 발전)의 재료가 되는 금속 실리콘 용융용 용기로서 사용할 수 있는 실리카 용기(솔라 그레이드 도가니)와 그 제조방법을 설명하겠으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고, 실리카를 주된 구성 성분으로 하는 회전 대칭성을 갖는 실리카 용기 전반에 널리 적용할 수 있다.

[0057] 도 1에 본 발명에 따른 실리카 용기의 일례의 개략 단면도를 나타낸다.

[0058] 본 발명에 따른 실리카 용기(71)는 회전 대칭성을 갖고, 그 기본 구조는, 실리카 기체(51)로 이루어진다. 이 실리카 기체(51)는, 산소 결손형 결합을 포함한다.

[0059] 또한, 실리카 기체(51)는, 외주 부분에 기포를 함유하는 백색 불투명층부(51a)를 갖고, 내주 부분에 실질적으로 기포를 함유하지 않는 실리카 유리로 이루어진 무색 투명층부(51b)를 갖는 것이다.

[0060] 한편, 본 발명의 실리카 용기는, 적어도 실리카 기체(51)를 갖고 있으면, 그 이외의 층을 더 포함해도 된다.

- [0061] 도 2에는, 본 발명에 따른 실리카 용기의 다른 일례로서, 실리카 기체(51)의 내측 표면 상에, 투명 실리카 유리로 이루어진 내층(56)을 갖춘 실리카 용기(71')를 나타냈다. 내층(56)의 실리카 순도는 실리카 기체(51)보다 높은 것이 바람직하다.
- [0062] 이하, 본 발명에 따른 실리카 용기를 구성하는 실리카 기체(51)에 관해 구체적으로 설명한다.
- [0063] 우선, 실리카 기체(51)는, 상기처럼, 산소 결손형 결함을 포함한다.
- [0064] 실리카 기체(51)에 산소 결손형 결함을 포함시킴으로써, 고온도하에서의 실리카 유리의 점성도를 높일 수 있고, 그 결과, 실리카 용기의 내열 변형성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 실리카 유리 중의 산소 결손형 결함은, 광파장 약 240nm~약 250nm에서 흡수대를 나타낸다고 보고되고 있다. 예를 들어, B₂α 대라 불리는 것은 산소(O)의 쇼트키형 결함에 의한 흡수로 추정되고 있고 5.06eV(246nm)에 최대 흡수를 나타낸다. 또한, B₂β 대라 불리는 것은 실리콘(Si)의 고립 전자쌍 (silicon lone pair)에 의한 흡수로 추정되고 있고 5.14eV(242nm)에 최대 흡수를 나타낸다. 또한, 5eV대라 불리는 것은 실리카 유리 중의 실리콘 클러스터에 의한 흡수로 추정되고 있고, 5eV(250nm) 부근에 매우 넓은 흡수를 나타낸다.
- [0066] 본 발명의 실리카 기체(51), 특히 무색 투명층부(51b)에서의 흡수대는 약 5.17eV(파장 240nm) 부근에 최대 흡수를 나타내는 것이고, 상술한 산소 결손형 결함의 어느 종류에 관련되는지는 불명확하다. 또한, 상기 산소 결손형 결함이 실리카 유리의 고온도하에서의 점성도를 향상시키는 메커니즘은 불명확하다.
- [0067] 그러나, 실리카 기체(51)에 산소 결손형 결함을 포함하게 하면, 실리카 기체(51)의 내열 변형성을 향상시킬 수 있다.
- [0068] 특히, 실리카 기체(51)에 포함되는 산소 결손형 결함은, 그 밀도(농도)가, 무색 투명층부(51b)에서, 광로 길이 10mm당, 파장 240nm에서의 빛의 투과율(여기서는, 실리카 유리 표면이나 뒷면에서의 반사나 실리카 유리의 내부에서의 광산란을 고려하지 않은 투과율인 경우를 가리키고, 이른바 직선 투과율이라 불리는 것임)이 80% 이하를 나타내는 것인 것이 바람직하고, 1~60%의 범위를 나타내는 것으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0069] 이 같은 범위이면, 실리카 기체(51)의 내열 변형성을 확실히 향상시킬 수 있다.
- [0070] 한편, 산소 결손형 결함을 포함하지 않는, 기포가 없는 투명한 실리카 유리에서는, 광로 길이 10mm당 파장 240nm의 광투과율은 약 90%를 나타낸다.
- [0071] 실리카 유리 중의 산소 결손형 결함의 농도가 높아지면 높아질수록, 파장 240nm에서의 광투과율은 저하된다. 이 때문에, 파장 240nm에서의 광투과율은 낮은 쪽이 바람직하지만, 공업 레벨에서의 실용적 제조 조건에서 1% 정도가 하한치가 된다.
- [0072] 또한, 실리카 기체(51)는, 상기처럼, 외주 부분에 기포를 함유하는 백색 불투명층부(51a)를 갖고, 내주 부분에 실질적으로 기포를 함유하지 않는 실리카 유리로 이루어진 무색 투명층부(51b)를 갖는다. 실리카 기체(51)가, 이 같은 백색 불투명층부(51a)와 무색 투명층부(51b)를 가짐으로써, 가열하에서 실리카 용기 내부의 균열성을 향상시키는 것이 가능해진다.
- [0073] 백색 불투명층부(51a)의 부피 밀도는 예를 들어, 1.90~2.20(g/cm³)로 할 수 있고, 무색 투명층부(51b)의 부피 밀도는 전형적으로는 2.20(g/cm³) 정도로 할 수 있지만, 본 발명은 특별히 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 또한, 실리카 용기(71, 71')는 고온의 감압하에서 사용되는 경우가 많고, 이때, 실리카 용기(71, 71')로부터의 방출 가스량을 줄일 필요가 있다. 따라서, 무색 투명층부(51b)를 진공하에서 1000℃로 가열했을 때 방출하는 H₂O 분자가 1×10¹⁷분자/cm³ 이하인 것이 바람직하고, 5×10¹⁶분자/cm³ 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 또한, 무색 투명층부(51b)에서의 H₂분자 농도가 5×10¹⁶분자/cm³ 이하인 것이 바람직하다.
- [0075] 한편, H₂가스에 관해서는, 측정용 시료로서의 실리카 유리의 두께가 얇은 경우(예를 들어, 1mm 이하 등), 1000℃ 진공하에서의 단위부피당 H₂가스 방출량과, 실온하에서의 라만 산란 측정법에 의한 단위부피당 용존 H₂분자 농도치는 등가이다.
- [0076] 이처럼 실리카 기체(51)에 용존해 있는 각 가스분자를 억제하면, 실리카 용기에 수용되는 수용물에 대한 각 가

스분자에 의한 악영향을 저감할 수 있다. 예를 들어, 실리콘 단결정 인상에 본 발명의 실리카 용기(71)를 사용한 경우, 상기 가스 방출이 발생하면, 실리콘 결정 내에 들어가, 결정 내에 보이드나 핀홀이라 불리는 기포 등의 구조 결함을 생성하게 되는데, 본 발명에 따르면, 이 악영향을 저감할 수 있다.

[0077] 또한, 실리카 기체(51)에 Al의 농도를 바람직하게는 10~1000wt.ppm, 보다 바람직하게는 50~500wt.ppm 함유시킴으로써, 불순물 금속원소의 흡착, 고정을 하는 것이 가능해진다.

[0078] 또한, 실리카 기체에 OH기를 바람직하게는 60wt.ppm 이하, 보다 바람직하게는 10~30wt.ppm 더 함유시킴으로써, 불순물 금속원소의 흡착, 고정 작용을 대폭 더 향상시킬 수 있다.

[0079] 이들 Al, OH기가 불순물 금속원소의 실리카 유리 내의 이동, 확산을 방지하는 메커니즘의 상세는 불명확하지만, Al은 Si로 치환됨으로써 불순물 금속원소의 양이온(카티온)을 실리카 유리 네트워크의 전하 밸런스를 유지한다는 점에서 흡착, 확산 방지하는 것으로 추정된다. 또한, OH기는 수소 이온과 금속 이온이 치환함으로써, 이들 불순물 금속원소를 흡착 내지 확산 방지하는 효과가 생기는 것으로 추정된다.

[0080] 실리카 기체(51)에 Al을 함유시키는 효과로는, 그 밖에, 실리카 유리의 고온하에서의 점성도를 높여 고온하에서의 실리카 기체(51)의 내열 변형성을 향상시킬 수 있으므로, 실리카 용기(71, 71')의 내열 변형성을 향상시킬 수 있다.

[0081] 한편, OH기 농도를, 60wt.ppm 이하, 바람직하게는 30wt.ppm 이하로 해두면, OH기의 효과에 의한, 고온하에서의 실리카 유리의 점성도를 저하시키는 것을 억제하여, 상기의 불순물 금속원소의 흡착, 고정 작용을 얻을 수 있다.

[0082] 본 발명에서는, 상기의 산소 결손형 결함의 존재나, Al의 첨가 등에 의해, 실리카 기체(51)의 점도를 향상시킬 수 있고, 실리카 용기(71, 71')의 내열 변형성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로는, 실리카 기체(51)의 무색 투명층부(51b)의 1400℃에서의 점도로는, $10^{10.5}$ Pa·s 이상이도록 할 수 있다.

[0083] 다음으로, 도 2에 나타낸 실리카 용기(71')의 내층(56)에 관해 설명한다.

[0084] 내층(56)은, 실리카 기체(51)의 내벽면 상에 형성되고, 실리카 기체보다 실리카 순도가 높은 투명 실리카 유리로 이루어진다.

[0085] 이 같은 내층(56)을 형성하면, 예를 들어, 실리카 기체(51)의 실리카 순도를 99.9~99.999wt.%로 비교적 저순도로 할 수 있다. 내층(56)을 갖춘 실리카 용기(71')이면, 실리카 기체(51)를 이 같은 실리카 순도로 저비용의 실리카 용기로 하면서도, 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 충분히 방지할 수 있다.

[0086] 또한, 내층(56)은, 함유되는 OH기 농도를 30wt.ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 10wt.ppm 이하로 하는 것이 더 바람직하다. 내층(56)에 OH기를 함유시킴으로써 불순물 금속원소의 확산 속도를 저하시키는 효과가 있지만, 내(耐)에칭성을 저하시키는 역효과도 있기 때문에 적량 농도 범위가 한정된다.

[0087] 또한, 내층(56)은, Li, Na, K의 각 원소 농도가 60wt.ppb 이하로 하고, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W의 각 원소 농도가 30wt.ppb 이하로 하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, Li, Na, K 각각이 20wt.ppb 이하, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W 각각이 10wt.ppb 이하로 한다. 이에 의해, 피처리물에 대한 이들 불순물 원소에 의한 악영향을 저감할 수 있다. 특히, 피처리물이 솔라용 실리콘 결정일 경우, 광전변환 효율의 저하를 일으키는 것을 방지할 수 있고, 그 품질을 높일 수 있다.

[0088] 이하에서는, 상기와 같은 실리카 용기(71, 71')의 제조방법을 구체적으로 설명한다. 특히, 태양광 발전 디바이스의 재료 등이 되는 금속 실리콘(Si) 용융 및 단결정 인상용 용기로서 사용할 수 있는, 저비용인 실리카 용기(솔라 그레이드 도가니)의 제작방법의 일례를 설명한다.

[0089] 본 발명에 따른 실리카 용기(71)의 제조방법의 개략을 도 3에 나타낸다.

[0090] 우선, 도 3의 (1)에 나타내는 바와 같이, 실리카 입자인 기체용 원료분(11)을 준비한다(공정 1).

[0091] 기체용 원료분(11)은, 본 발명에 따른 실리카 용기(71, 71')(도 1 및 도 2 참조) 중, 실리카 기체(51)의 주된 구성 재료가 되는 것이다.

[0092] 상기 기체용 원료분은, 예를 들어, 이하처럼 하여 실리카 덩어리를 분쇄, 정립(整粒)함으로써 제작할 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

- [0093] 우선, 직경 5~50mm 정도의 천연 실리카 덩어리(천연으로 산출하는 수정, 석영, 규석, 규질 암석, 오팔석 등)를 대기 분위기하, 600~1000℃의 온도역에서 1~10시간 정도 가열한다. 이어서, 상기 천연 실리카 덩어리를 물 속에 투입하고, 급냉각 후 꺼내, 건조시킨다. 이 처리에 의해, 후속하는 크러셔(crusher) 등에 의한 분쇄 처리 및 정립 처리를 하기 쉽게 할 수 있지만, 이 가열 급냉 처리는 하지 않고 분쇄 처리로 진행해도 된다.
- [0094] 이어서, 상기 천연 실리카 덩어리를 크러셔 등에 의해 분쇄, 정립하고, 입경을 바람직하게는 10~1000 μ m, 보다 바람직하게는 50~500 μ m로 조정하여 천연 실리카분을 얻는다.
- [0095] 이어서, 상기 천연 실리카분을, 경사 각도를 갖는 실리카 유리제 튜브로 이루어진 로터리 킬른 내에 투입하고, 킬른 내부를 염화 수소(HCl) 또는, 염소(Cl₂)가스 함유 분위기로 하고, 700~1100℃에서 1~100시간 정도 가열함으로써 고순도화 처리를 한다. 단, 고순도를 필요로 하지 않는 제품 용도에서는, 이 고순도화 처리를 하지 않고 후속 처리로 진행해도 된다.
- [0096] 이상과 같은 공정 후에 얻어지는 기체용 원료분(11)은 결정질의 실리카이지만, 실리카 용기의 사용 목적에 따라서는, 기체용 원료분(11)으로서 비정질의 실리카 유리 스크랩을 사용할 수도 있다.
- [0097] 기체용 원료분(11)의 입경은, 상기처럼, 10~1000 μ m로 하는 것이 바람직하고, 50~500 μ m로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0098] 기체용 원료분(11)의 실리카 순도는, 99.99wt.% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 99.999wt.% 이상으로 하는 것이 더 바람직하다. 또한, 본 발명의 실리카 용기의 제조방법이면, 기체용 원료분(11)의 실리카 순도를 99.999wt.% 이하로 비교적 저순도인 것으로 해도, 제조되는 실리카 용기는, 수용되는 수용물에 대한 불순물 오염을 충분히 방지할 수 있다. 이 때문에, 종래보다 저비용으로 실리카 용기를 제조할 수 있게 된다.
- [0099] 또한, 후술하는, 도 2에 나타내는 바와 같은 내층(56)을 갖춘 실리카 용기(71')를 제조할 경우에는, 특히 기체용 원료분(11)의 실리카 순도를 낮출 수도 있고, 예를 들어, 99.9wt.% 이상으로 할 수도 있다.
- [0100] 또한, 기체용 원료분(11)에 함유되는 OH기의 농도는, 10~1000wt.ppm 정도로 하는 것이 바람직하다.
- [0101] 기체용 원료분(11)에 함유되는 OH기는, 천연 석영에 당초부터 포함하고 있는 것, 또는 중간 공정에서 혼입하는 수분을 그 후의 건조 공정에서의 가스 분위기, 처리 온도, 시간에 따라 조정할 수 있다. 또한, 화염 가수분해법으로 합성되거나, 화염 베르누이법으로 제작된 실리카 유리에는 200~2000wt.ppm의 OH기가 함유되어 있고, 이들 OH기 함유 비정질 실리카분을 적량 혼합하는 것에 의해서도 OH기 농도를 조정하는 것이 가능하다.
- [0102] 한편, 기체용 원료분(11)에는, Al을 바람직하게는 10~1000wt.ppm의 범위로 더 포함하는 것으로 해도 된다.
- [0103] Al은, 예를 들어, 질산염, 초산염, 탄산염, 염화물 등을 물 또는 알코올 용액으로서, 이들 용액 내에 실리카분을 투입, 침지시키고, 이어서 건조함으로써 얻어진다.
- [0104] 다음으로, 도 3의 (2)에 나타내는 바와 같이, 기체용 원료분(11)을 성형하기 위한 회전 대칭성을 갖는 외측 몰드에 도입한다(공정 2).
- [0105] 도 5에, 기체용 원료분(11)을 가성형하는 외측 몰드의 개략을 나타내는 단면도를 나타냈다. 본 발명에서 사용하는 탄소제 외측 몰드(101)는, 그라파이트 등의 탄소제 부재로 이루어지고, 회전 대칭성을 갖고 있다. 또한, 탄소제 외측 몰드(101)의 내벽(102)에는, 감압용 홀(103)이 분배되어 형성되어 있다. 감압용 홀(103)은, 감압용 통로(104)에 이어져 있다. 또한, 탄소제 외측 몰드(101)를 회전시키기 위한 회전축(106)에도 감압용 통로(105)가 뚫려 있고, 여기에서 진공 상태로 만들 수 있게 되어 있다.
- [0106] 상기 탄소제 외측 몰드(101)의 내벽(102)에, 기체용 원료분(11)을 도입하고, 기체용 원료분(11)을 탄소제 외측 몰드(101)의 내벽(102)의 형상에 따른 소정의 형상으로 가성형하여 실리카 기체의 가성형체(41)로 한다(도 6 참조).
- [0107] 구체적으로는, 탄소제 외측 몰드(101)를 회전시키면서, 원료분 호퍼(미도시)로부터 서서히 기체용 원료분(11)을 탄소제 외측 몰드(101)의 내벽(102)에 투입하고, 원심력을 이용하여 용기 형상으로 성형한다. 또한, 내측으로부터 관상의 내측 몰드(미도시)를, 회전하는 분체에 접촉시킴으로써, 실리카 기체의 가성형체(41)의 두께를 소정의 양으로 조정해도 된다.
- [0108] 또한, 상기 기체용 원료분(11)의 탄소제 외측 몰드(101)로의 공급방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 교반용 스크류와 계량 피더를 갖춘 호퍼를 사용할 수 있다. 이 경우, 호퍼에 충전된 기체용 원료분(11)을, 교반

용 스크류로 교반하고, 계량 피더로 공급량을 조절하면서 공급한다.

- [0109] 다음으로, 도 3의 (3)에 나타내는 바와 같이, 감압·방전 가열 용융법으로 실리카 기체(51)를 형성한다(공정 3).
- [0110] 구체적으로는, 도 7, 도 8에 나타내는 바와 같이, 탄소제 외측 몰드(101)에 형성되어 있는 감압용 홀(103)에 의해 감압함으로써, 실리카 기체의 가성형체(41)를, 실리카 기체의 가성형체(41)의 외주측부터 감압하여 탈가스함과 동시에, 방전 가열 용융법으로, 실리카 기체의 가성형체의 내측부터 가열한다. 이에 의해, 실리카 기체의 가성형체(41)의 외주 부분을 소결체로 함과 동시에, 실리카 기체의 가성형체(41)의 내측 부분을 용융 유리체로 하고, 실리카 기체(51)를 형성한다.
- [0111] 실리카 기체(51)를 형성하는 장치는, 상기 회전축 대칭성을 갖는 회전 가능한 탄소제 외측 몰드(101) 외에, 회전 모터(미도시), 용융 분위기가스 조절기(미도시), 및 방전 가열 용융(아크 용융, 아크방전 용융이라고도 함)의 열원이 되는 탄소 전극(212), 전선(212a), 고압 전원 유닛(211), 덮개(213)로 이루어진다.
- [0112] 한편, 상기 장치는, 후술하는 바와 같이, 실리카 기체(51)의 내표면 상에 내층(56)을 형성할 경우에는, 계속해서 사용할 수 있다.
- [0113] 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융, 소결 순서로는, 우선, 실리카 기체의 가성형체(41)가 들어있는 탄소제 외측 몰드(101)를 일정 속도로 회전시키면서, 탈가스용 진공 펌프(미도시)를 기동시키고, 감압용 홀(103), 감압용 통로(104, 105)를 통해 성형체(41)의 외측부터 감압함과 동시에 탄소 전극(212)에 전압 인가를 개시한다.
- [0114] 탄소 전극(212) 간에 아크방전(부호 220으로 도시)이 개시되면, 실리카 기체의 가성형체(41)의 내표면부는 실리카 카본의 용융 온도역(1800~2000℃ 정도로 추정)이 되고, 최표층부부터 용융이 시작된다. 최표층부가 용융하면 탈가스 진공 펌프에 의해 진공 상태로 만들 때 감압도가 증가하고(갑자기 압력이 저하되고), 기체용 원료분(11)에 포함되어 있는 용존가스를 탈가스하면서 용융 실리카 유리층으로의 변화가 내측에서 외측으로 진행하게 된다.
- [0115] 그리고, 실리카 기체의 전체 두께의 내측 절반 정도가 용융하고, 투명 내지 반투명한 층으로 이루어진 부분(투명층부)(51b)이 되고, 나머지 외측 절반 정도가 소결한 백색 불투명 실리카(불투명층부)(51a)가 될 때까지 전압 인가에 의한 가열과 진공 펌프에 의한 감압을 계속한다. 감압도는 10^3 Pa 이하가 바람직하다.
- [0116] 실리카 기체(51) 내측의 방전 가열 용융시의 분위기가스는, 수소가스(H_2)를 10vol.%를 넘도록 혼합한다. 한편, 수소가스 이외의 성분은, 탄소 전극(212)의 소모를 줄이는 목적에서, 질소(N_2), 아르곤(Ar), 헬륨(He) 등의 불활성 가스를 주성분으로 한다. 이에 의해, 용융 후의 실리카 기체(51) 중에 산소 결손형 결합 구조를 생성할 수 있음과 동시에, 또한 용융 후의 실리카 기체(51)의 용존가스를 줄일 수 있다. 실리카 기체(51) 중의 용존가스를 줄일 수 있는 이유는, 실리카 유리로부터 탈가스되기 어려운 산소가스(O_2)가 수소와 반응하여 물(H_2O)을 생성하고, 수분자는 산소분자에 비해 확산 계수가 크기 때문에, 기체의 외부로 방출되기 쉬워질 것으로 여겨진다. 또한, 수소가스(H_2)는 분자 반경이 작고 확산 계수가 크기 때문에, 분위기가스에 포함되어 있어도 기체 외부로 방출되기 쉽다. 실리카 유리의 용융시에 탄소, 그래파이트의 존재 및 수소가스 분위기하로 하면, 강한 환원 작용이 발생하고, 실리카 유리 중에 산소 결손형 구조를 형성할 수 있다.
- [0117] 여기까지의 공정으로 형성된 실리카 기체(51)만으로 본 발명의 실리카 용기(71)로 할 수 있지만, 필요에 따라, 도 2에 나타낸 바와 같이, 내층(56)을 실리카 기체(51)의 내표면 상에 형성하고, 실리카 기체(51)와 내층(56)을 갖춰 이루어진 실리카 용기(71')로 할 수도 있다.
- [0118] 도 2에 나타낸 바와 같은 내층(56)을 갖춘 실리카 용기(71')를 제조하는 방법을 도 4를 참조하여 설명한다.
- [0119] 우선, 상기 도 3의 (1)~(3)에 나타낸 공정 1~3과 마찬가지로, 실리카 기체(51)를 형성하는 공정까지 행한다(도 4(1)~(3) 참조).
- [0120] 다음으로, 도 4의 (4)에 나타내는 바와 같이, 실리카 기체(51)의 내측에서, 결정질 실리카로 이루어지고, 기체용 원료분(11)보다 실리카 순도가 높은 내층용 원료분(12)을 살포하면서, 방전 가열 용융법으로 내측부터 가열함으로써, 실리카 기체(51)의 내표면에 내층(56)을 형성한다(공정 4).
- [0121] 한편, 상기 공정 4를 반복함으로써, 내층(56)을 순도나 첨가물이 다른 복수의 투명 실리카 유리층으로 이루어지도록 해도 된다.

- [0122] 상기 내층(56)의 기본적인 형성방법은, 예를 들어, 특허문헌 6 및 특허문헌 7에 나타나는 내용에 따른다.
- [0123] 우선, 내층용 원료분(12)을 준비한다.
- [0124] 내층용 원료분(12)의 재질로는, 고순도화 처리된 천연 석영분, 천연 수정분, 또는 합성 크리스토팔라이트분, 합성 실리카 유리분을 들 수 있다. 내층(56)의 기포량을 줄일 목적이면 결정질 실리카분이 바람직하고, 또는 고순도인 투명층으로 할 목적이면, 합성분이 바람직하다. 입경은 10~1000 μ m, 바람직하게는 100~500 μ m이다. 순도는 실리카 성분(SiO₂) 99.999wt.% 이상임과 동시에, 알칼리 금속원소 Li, Na, K 각각이 60wt.ppb 이하, 바람직하게는 각 20wt.ppb 이하, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, W 각각이 30wt.ppb 이하, 바람직하게는 각 10wt.ppb 이하이다.
- [0125] 내층(56)의 형성방법을, 도 9를 참조하여 설명한다.
- [0126] 실리카 기체(51)의 내표면 상에 내층(56)을 형성하는 장치는 이전 공정과 마찬가지로, 회전축 대칭성을 갖는 실리카 기체(51)가 설치되어 있는 회전 가능한 탄소제 외측 몰드(101), 회전 모터(미도시), 용융 분위기가스 조정기(미도시), 및 내층(56) 형성을 위한 내층용 원료분(12)이 들어간 원료분 호퍼(303), 교반용 스크류(304), 계량 피더(305), 및 방전 가열 용융의 열원이 되는 탄소 전극(212), 전선(212a), 고압 전원 유닛(211), 덮개(213)로 이루어진다.
- [0127] 내층(56)의 형성방법으로는, 우선, 탄소제 외측 몰드(101)를 소정의 회전 속도로 설정하고, 고압 전원 유닛(211)에서 서서히 고전압을 부하함과 동시에 원료 호퍼(303)로부터 서서히 내층(56) 형성용 내층용 원료분(고순도 실리카분)(12)을 실리카 기체(51)의 상부에서 살포한다. 이때, 탄소 전극(212) 간에 방전은 개시되어 있고, 실리카 기체(51) 내부는 실리카분의 용융 온도역(1800~2000 $^{\circ}$ C 정도로 추정)에 있기 때문에, 살포된 내층용 원료분(12)은 실리카의 용융 입자가 되어 실리카 기체(51)의 내표면에 부착되어 간다. 실리카 기체(51)의 상부 개구부에 설치되어 있는 탄소 전극(212), 원료분 투입구, 덮개(213)는 실리카 기체(51)에 대해 어느 정도 위치를 변화시킬 수 있는 기구로 되어 있고, 이들의 위치를 변화시킴으로써, 실리카 기체(51)의 모든 내표면에 균일한 두께로 내층(56)을 형성할 수 있다.
- [0128] 내층(56)의 형성을 위한 방전 가열 용융 중인 실리카 기체(51) 내부의 분위기가스는 탄소 전극의 소모를 줄이기 위해, N₂가스, Ar가스, He가스 등의 불활성 가스를 주성분으로 하지만, H₂가스를 1~30vol.% 함유하는 혼합가스 분위기로 함으로써, 보다 기포가 적은 내층(56)을 얻을 수 있다. 이 혼합가스 분위기의 H₂가스의 함유량이 1vol.% 이상이면, 내층(56)(투명 실리카 유리)에 포함되는 기포의 저감 효과를 보다 크게 할 수 있고, H₂가스의 함유량이 30vol.% 이하이면, 충분히 내층(56)의 기포 저감 효과를 얻을 수 있음과 동시에, 혼합가스의 비용도 억제할 수 있으므로, 공업상으로도 바람직하다. 이때, 수증기를 포함하지 않는 건조가스 분위기로 함으로써, 용존 H₂O 분자를 효과적으로 저감할 수 있다.
- [0129] 또한, 산소가스(O₂) 1~30vol.%의 혼합가스 분위기로 함으로써, 방전 가열 용융시에 발생하는 탄소(C, 카본) 미립자를 산화하고, CO, CO₂로 함으로써, 탄소(C) 미립자가 적은 내층(56)을 얻을 수 있다. 이 혼합가스 분위기의 O₂가스의 함유량이 1vol.% 이상이면, 내층(56)(투명 실리카 유리)에 포함되는 탄소 미립자의 저감 효과를 보다 크게 할 수 있고, O₂가스의 함유량이 30vol.% 이하이면, 충분히 내층(56)의 탄소 미립자의 저감 효과를 얻을 수 있음과 동시에, 카본 전극의 소모도 억제할 수 있으므로, 공업상으로 바람직하다. 또한, 이때, 상기처럼 CO, CO₂가 발생하지만, 감압하이기 때문에 제거할 수 있다.
- [0130] 방전 가열 용융시에 발생하는 탄소 미립자, 및 탄소와 산소의 화합물인 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂)는 내층(56) 중에 잔류한 경우, 단결정 실리콘을 끌어올릴 때 불순물로서 다시 발생하고, 상기 실리콘의 품질을 저하시키는 원인의 하나가 된다. 이를 더 억제하기 위해서는, 분위기가스를 일정 유량으로 공급하면서, 일정 유량으로 배출시켜 용융 중인 실리카 용기 내부를 적절히 환기하는 것이 바람직하다.
- [0131] 또한, 필요에 따라, 본 발명에서는, 방전 가열 용융법으로 실리카 기체(51)를 형성하는 공정(도 3, 도 4에 나타낸 공정 3) 또는 내층(56)을 형성하는 공정(도 4에 나타낸 공정 4)에서의, 방전 가열 후의 냉각을, O₂가스를 함유하는 산화성 가스 분위기하에서 행할 수 있다. 이때, 방전 가열을 했던 분위기의 가스가, 상술한 H₂가스를 포함하는 N₂가스 등일 경우에는, O₂가스를 함유하는 산화성 가스로 치환할 필요가 있다.

- [0132] 이처럼, 냉각 과정에서 O₂가스를 함유하는 산화성 가스 분위기하로 함으로써, 탄소 전극에서 발생하여 실리카 기체(51)나 내층(56)에 부착되거나, 주변 분위기에 잔류해 있는 탄소 입자를 산화 처리에 의해 가스화할 수 있고, 탄소 미립자의 부착이 적은 실리카 용기를 얻을 수 있다. 한편, 이 냉각 과정에서의 산화성 가스의 O₂가스 함유 비율은, 1~30vol.%로 하는 것이 바람직하다.
- [0133] 한편, 상기 실리카 기체(51)를 O₂가스를 함유하는 산화성 가스 분위기하에서 실온까지 냉각하는 과정은, 도 2, 4에 나타낸 바와 같은, 내층(56)을 형성하는 실리카 용기(71')를 제조할 경우에는, 실리카 기체(51)를 형성한 후에 일단 냉각할 경우에는 그때 해도 되고, 실리카 기체(51)를 형성한 후, 고온으로 유지한 채로 내층(56)을 형성하고, 그 후 냉각을 할 경우에는 그때 해도 된다. 물론, 양쪽 모두 해도 된다.
- [0134] 이처럼 하여, 본 발명의 실리카 용기(70, 71')를 얻을 수 있지만, 필요에 따라 이하처럼 실리카 용기를 세정한다.
- [0135] (실리카 용기의 세정, 건조)
- [0136] 예를 들어, 플루오르화 수소산 수용액(HF) 1~10% 정도로, 5~30분간 표면 에칭을 하고, 이어서 순수(純水)로 세정하고, 클린 에어 중에서 건조시켜 실리카 용기를 얻는다.
- [0137] 위와 같은 공정을 거쳐, 상기한 바와 같은, 도 1, 2에 나타내는 본 발명에 따른 실리카 용기(71, 71')를 제조할 수 있다.
- [0138] [실시예]
- [0139] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하겠으나, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0140] (실시예 1)
- [0141] 도 3에 나타낸 본 발명의 실리카 용기의 제조방법에 따라, 실리카 용기를 이하처럼 제조하였다.
- [0142] 우선, 도 3(1)에 나타낸 바와 같이, 기체용 원료분(11)을 이하처럼 준비하였다(공정 1).
- [0143] 천연 규석을 100kg 준비하고, 대기 분위기하에서, 1000℃, 10시간의 조건으로 가열 후, 순수가 들어간 수조로 투입하고, 급냉하였다. 이를 건조 후, 크러셔를 사용해 분쇄하고, 입경 50~500 μ m, 실리카(SiO₂) 순도 99.999wt.% 이상, 총 중량 약 90kg의 실리카분(천연 석영분)으로 하였다.
- [0144] 다음으로, 도 3(2), 도 6에 나타낸 바와 같이, 감압용 홀(103)이 내벽(102)에 형성된, 회전하는 원통형의 탄소제(그라파이트제) 외측 몰드(101)의 내벽(102)으로 기체용 원료분(11)을 투입하고, 탄소제 외측 몰드(101)의 형상에 맞춰 균일한 두께가 되도록 기체용 원료분(11)의 형상을 조정하고, 실리카 기체의 가성형체(41)로 하였다(공정 2).
- [0145] 다음으로, 도 3(3), 도 7, 8에 나타낸 바와 같이, 감압하면서 방전 가열 용융법으로 실리카 기체(51)를 형성하였다(공정 3).
- [0146] 구체적으로는, 실리카 기체의 가성형체(41)의 내주측에서, 건조시킨 N₂(질소) 80vol.%와 H₂(수소) 20vol.%의 혼합가스를 공급하면서, 탄소제 외측 몰드(101)에 형성되어 있는 감압용 홀(103)에 의해 감압함으로써, 실리카 기체의 가성형체(41)를, 실리카 기체의 가성형체(41)의 외주측부터 감압하여 탈가스함과 동시에, 탄소 전극(212)에 의한 방전 가열 용융법으로 실리카 기체의 가성형체(41)의 내측부터 고온 가열함으로써, 실리카 기체의 가성형체(41)의 외주 부분을 소결체로 합과 동시에, 실리카 기체의 가성형체(41)의 내측 부분을 용융 유리체로 하고, 실리카 기체(51)를 형성하고, 이를 실리카 용기(71)로 하였다.
- [0147] 그 후, N₂(질소) 80vol.%와 O₂(산소) 20vol.%의 혼합가스 분위기 중에서, 실리카 기체(51)(실리카 용기(71))를 실온까지 냉각하였다.
- [0148] 이처럼 하여 제조한 실리카 용기(71)를 3wt.% 불산 수용액(HF)으로 3분간 세정 후, 순수 세정하고, 건조시켰다.
- [0149] (실시예 2)
- [0150] 실시예 1과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시 분위기가스를 건조시킨

N₂(질소) 60vol.%와 H₂(수소) 40vol.%의 혼합가스로서, 실리카 용기(71)를 제조하였다.

[0151] (실시예 3)

[0152] 도 4에 나타난 본 발명의 실리카 용기의 제조방법에 따라, 실리카 용기(71')를 이하처럼 제조하였다.

[0153] 도 4(1)에 나타난, 공정 1에 관해서는, 기체용 원료분(11)에 Al이 20wt.ppm 함유되도록 Al을 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0154] 다음으로, 도 4(2), (3)의 공정(공정 2~3)은, 실시예 1과 동일하게 하여 실시했지만, 실리카 기체(51)를 일단 냉각하지 않고, 다음 공정(공정 4)으로 이행하였다.

[0155] 다음으로, 도 4(4), 도 9에 나타난 바와 같이, 내층용 원료분(12)으로서, 고순도의 합성 크리스토팔라이트분(입경 100~300 μ m, 실리카 순도 99.9999wt.% 이상)을 준비하였다. 다음으로, N₂(질소) 95vol.%와 H₂(수소) 5vol.%의 혼합가스 분위기 중에서, 실리카 기체(51)의 내측에서, 내층용 원료분(12)을 살포하면서, 방전 가열 용융법으로 내측부터 가열함으로써, 실리카 기체(51)의 내측 표면 상에 투명 실리카 유리로 이루어진 내층(56)을 형성하고, 실리카 용기(71')로 하였다. 그 후, N₂(질소) 80vol.%와 O₂(산소) 20vol.%의 혼합가스 분위기 중에서, 실리카 용기(71')를 실온까지 냉각하였다(공정 4).

[0156] 이처럼 하여 제조한 실리카 용기(71')를, 실시예 1인 경우와 마찬가지로, 3wt.% 불산 수용액(HF)으로 3분간 세정 후, 순수 세정하고, 건조시켰다.

[0157] (실시예 4)

[0158] 실시예 3과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 60vol.%와 H₂(수소) 40vol.%의 혼합가스로서, 실리카 용기(71')를 제조하였다.

[0159] (실시예 5)

[0160] 실시예 3과 기본적으로는 동일하게 하여 실리카 용기(71')를 제조하였지만, 이하의 점을 변경하였다.

[0161] 우선, 공정 1에 관해서는, 기체용 원료분(11)에 Al이 30wt.ppm 함유되도록 Al을 첨가하였다.

[0162] 또한, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 40vol.%와 H₂(수소) 60vol.%의 혼합가스로 하였다.

[0163] 또한, 공정 4의 내층(56) 형성을 위한 방전 가열을, N₂(질소) 90vol.%와 H₂(수소) 10vol.%의 혼합가스 분위기 중에서 행하였다.

[0164] (실시예 6)

[0165] 실시예 5와 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 20vol.%와 H₂(수소) 80vol.%의 혼합가스로 하였다.

[0166] (실시예 7)

[0167] 실시예 1과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 85vol.%와 H₂(수소) 15vol.%의 혼합가스로 하고, 실리카 기체(51)로 이루어진 실리카 용기(71)를 제조하였다.

[0168] (실시예 8)

[0169] 실시예 3과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 85vol.%와 H₂(수소) 15vol.%의 혼합가스로 하고, 실리카 기체(51) 및 내층(56)으로 이루어진 실리카 용기(71')를 제조하였다.

[0170] (비교예 1)

[0171] 대체로 종래법에 따라 실리카 용기(실리카 도가니)를 제작하였다. 즉, 본 발명의 실리카 용기의 실리카 기체에 상당하는 부분도 고순도의 원료분을 사용해 방전 가열 용융법으로 형성하였다.

- [0172] 우선, 기체용 원료분에 상당하는 원료분으로서 실리카 순도 99.9999wt.% 이상의 고순도인 천연 석영분(입경 100~300 μ m)을 준비하였다.
- [0173] 상기 원료분을 사용해, 특별히 습도 조절은 하지 않는 공기 분위기하에서, 탄소제(그라파이트제) 회전 프레임에 대해 직접 고순도 천연 석영분을 투입하여 회전 프레임 내에 원심력을 이용해 석영분층을 형성하고, 이를 탄소 전극으로 방전 가열 용융하여 실리카 기체(도 2에 나타난 본 발명의 실리카 기체(51)에 대응)를 형성하였다. 60 분간이고, 실리카 기체의 온도는 2000 $^{\circ}$ C 정도로 추정된다.
- [0174] 다음으로, 내층용 원료분에 상당하는 원료분으로서, 실시예 3~8과 동일한 합성 크리스토팔라이트분을 준비하고, 실리카 기체의 내표면에 상기 고순도 합성 크리스토팔라이트분을 호퍼에서 살포, 특별히 습도 조절은 하지 않는 공기 분위기하의 탄소 전극에 의한 방전 가열 용융에 의해 내층부(도 2에 나타난 본 발명의 실리카 용기(71'))의 내층(56)에 대응)를 형성하였다.
- [0175] (비교예 2)
- [0176] 비교예 1과 기본적으로는 동일하게, 단, 실리카 기체(도 2에 나타난 본 발명의 실리카 기체(51)에 대응)의 용융은 알루미늄재 몰드 내에서, 특별히 습도 조절은 하지 않는 감압 공기 분위기하에서 방전 가열 용융법으로 행하였다.
- [0177] (비교예 3)
- [0178] 실시예 1과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 90vol.%와 H₂(수소) 10vol.%의 혼합가스로 하고, 실리카 기체(51)로 이루어진 실리카 용기(71)를 제조하였다.
- [0179] (비교예 4)
- [0180] 실시예 3과 기본적으로는 동일하게, 단, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체(41)의 용융시의 분위기가스를 건조시킨 N₂(질소) 90vol.%와 H₂(수소) 10vol.%의 혼합가스로 하고, 실리카 기체(51) 및 내층(56)으로 이루어진 실리카 용기(71')를 제조하였다.
- [0181] [실시예 및 비교예의 평가방법]
- [0182] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 실리카 용기의 물성, 특성 평가를 이하처럼 하여 실시하였다.
- [0183] 불순물 금속원소 농도 분석:
- [0184] 불순물 금속원소 농도가 비교적 낮은(유리가 고순도인) 경우는, 플라즈마 발광 분석법(ICP-AES, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 또는 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS, Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy)으로 행하고, 불순물 금속원소 농도가 비교적 높은(유리가 저순도인) 경우는, 원자흡광광도법(AAS, Atomic Absorption Spectroscopy)으로 행하였다.
- [0185] 각 원료분의 입경 측정방법:
- [0186] 광학현미경 또는 전자현미경으로 각 원료분의 2차원적 형상 관찰 및 면적 측정을 행하였다. 이어서, 입자의 형상을 완전 원형이라 가정하고, 그 면적값에서 직경을 계산해 구하였다. 이 수법을 통계적으로 반복해 행하고, 입경의 범위의 값으로 하였다(이 범위 중에 99wt.% 이상의 원료분이 포함됨).
- [0187] 투과율 측정:
- [0188] 각 실시예 및 각 비교예의, 각각의 실리카 용기의 실리카 기체의 내측 부분의 기포가 없는 부위(무색 투명층부)로, 치수 6 \times 6 \times 두께 10mm의, 양끝이 평행한 광학 연마 마감의 샘플을 제작하고, 자외역 분광 광도계로 파장 240nm에서의 직선광투과율을 측정하였다. 따라서, 광투과율 값은 샘플에 대한 입사광의 표면 반사 로스와 출사광의 뒷면 반사 로스는 고려되지 않았고, 다음 식으로 나타난다.
- [0189] $\text{광투과율}(\%) = 100 \times (\text{출사광 강도}) / (\text{입사광 강도})$
- [0190] 한편, 비교예 1에 관해서는, 투과율 측정을 충분히 측정할 수 있는 정도로 기포가 적은 영역이, 상기 치수의 샘플을 채취할 수 있는 크기로 존재하지 않았기 때문에, 투과율의 측정을 할 수 없었다.
- [0191] 층두께 측정:

- [0192] 실리카 용기의 측벽의 전체 높이의 절반 부분에서의 용기 단면을 스케일로 측정함으로써, 실리카 기체 및 내층의 두께를 정하였다.
- [0193] OH기 농도 측정:
- [0194] 적외선 흡수 분광 광도법으로 행하였다. OH기 농도에 대한 환산은, 이하 문헌에 따른다.
- [0195] Dodd,D.M. and Fraser,D.B.(1966) Optical determination of OH in fused silica. Journal of Applied Physics, vol.37, P.3911.
- [0196] 실리카 기체, 내층 각각으로부터의 가스분자 방출량의 측정방법:
- [0197] 실시예, 비교예 각각의 실리카 용기의 실리카 기체의 내측 부분의 기포가 없는 부위(무색 투명층부, 비교예 1에 관해서는 될 수 있는 한 내측의 기포가 비교적 적은 부분) 및 내층으로, 각각 10×50×두께 1mm 치수의 양면 경면 연마 마감의 측정용 샘플을 제작하고, 이를 진공 챔버 내에 설치하고, 1000℃ 진공하에서의 가스 방출을, 가스의 종류와 가스 방출량에 관해 질량 분석장치로 측정하였다.
- [0198] H₂, H₂O가스는 전량 방출한 것으로서, 단위부피당 방출분자수(분자/cm³)로서 표현하였다. 측정방법의 상세는 이하의 문헌에 따른다.
- [0199] 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.
- [0200] 또한, H₂가스에 관해서는, 실리카 유리 중의 용존 농도로서, 하기 문헌의 측정방법으로도 동일한 값을 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [0201] Khotimchenko, V. S. 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.
- [0202] 점성도:
- [0203] 우선, 각 실리카 용기에서 약 10×10cm 정도의 재료를 꺼내고, 세정 후, 전기로 내에 설치하고, 대기 분위기 중 에서, 1150℃에서 3시간 유지하였다. 그 후, 10℃/시의 온도 하강 속도로 900℃까지를 하강시키고, 그 후 전원을 끄고, 전기로 내에서 실온까지 자연 냉각하였다. 이 열처리에 의해 각 실리카 용기에서 꺼낸 재료의 열이력을 일치시켰다. 이어서, 이 재료의, 실리카 기체의 내측 부분의 기포가 없는 부분(무색 투명층부, 비교예 1에 관해서는 될 수 있는 한 내측의 기포가 비교적 적은 부분)에 상당하는 부분으로, 각각 3×10×길이 100mm의 전면(全面) 경면 마감의 샘플을 제작하였다. 이어서, Beam-Bending법으로 1400℃에서의 점도 η 를 측정하였다. 상세는 하기의 문헌에 따른다.
- [0204] 키쿠치 요시카즈, 외, (1997), 실리카 유리 점도의 OH기 함유량 의존성, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol.105, No.8, pp.645-649
- [0205] 실리콘 단결정 연속 인상(멀티 인상) 평가:
- [0206] 제조한 실리카 용기 중에 순도 99.99999wt.%의 금속 폴리실리콘을 투입하고, 승온시켜 실리콘 용액으로 하고, 이어서 실리콘 단결정의 인상을 3회 반복해 행하여(멀티 인상), 단결정 육성의 성공률로서 평가하였다. 인상 조건은, CZ장치 내를10³Pa 압력의 아르곤(Ar)가스 100% 분위기에서, 인상 속도 1mm/분, 회전수 10rpm, 실리콘 단결정 치수를 직경 150mm, 길이 150mm로 하였다. 또한, 1 batch의 조업(操業) 시간은 약 12시간으로 하였다. 단결정 육성 3회 반복의 성공률의 평가 분류는 이하와 같이 하였다.
- [0207] 3회 ○(양호)
- [0208] 2회 △(약간 불량)
- [0209] 1회 ×(불량)
- [0210] 실리카 용기의 내열 변형성 평가:
- [0211] 상기 실리콘 단결정 연속 인상에 있어서, 3회째 종료 후의 실리카 용기의 측벽 상단(上端)부의 내측으로의 붕괴

량(the amount of collapse)을 평가하였다.

- [0212] 내측으로의 붕괴량이 1cm 미만 ○(양호)
- [0213] 내측으로의 붕괴량이 1cm 이상 2cm 미만 △(약간 불량)
- [0214] 내측으로의 붕괴량이 2cm 이상 ×(불량)
- [0215] 보이드와 핀홀의 평가:
- [0216] 상기의 실리콘 단결정 연속 인상에 있어서, 각 실리콘 단결정 멀티 인상 후의 첫번째 실리콘 단결정의 임의의 부위로, 직경 150mm, 두께 200 μ m의 양면 연마 마감의 실리콘 웨이퍼 각 10매를 제작하였다. 이어서, 각각의 실리콘 웨이퍼의 양면에 존재하는 보이드와 핀홀의 개수를 측정하고, 통계적으로 수치 처리를 하고 단위 면적(m²)당 평균 보이드 및 핀홀수를 구하였다.
- [0217] 평균 보이드 및 핀홀수가 1개/m² 미만 ○(양호)
- [0218] 평균 보이드 및 핀홀수가 1~2개/m² △(약간 불량)
- [0219] 평균 보이드 및 핀홀수가 3개/m² 이상 ×(불량)
- [0220] 실시예 1~8, 비교예 1~4에서 제조한 각각의 실리카 용기의 제조 조건과, 측정한 물성값, 평가 결과를 모아, 하기의 표 1~6, 및 표7에 나타낸다. 표7에는 내층의 불순물 분석값을 나타낸다.

표 1

실시번호	실시예 1	실시예 2	
기체(基體)용 원료분	천연 석영분 입경 50~500 μ m	천연 석영분 입경 50~500 μ m	
내층용 원료분	없음	없음	
실리카 기체의 가성형방법	그라파이트 몰드 내 회전 성형 법	그라파이트 몰드 내 회전 성형 법	
실리카 기체의 용융방법	감압 아크방전 용융법	감압 아크방전 용융법	
실리카 기체의 용융 분위기 가스	N ₂ 80vol.%, H ₂ 20vol.%	N ₂ 60vol.%, H ₂ 40vol.%	
내층의 용융 분위기 가스	-	-	
냉각시의 분위기 가스	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	
실리카 기체의 물성	색조	백색 불투명~무색 투명	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투과율(% , 두께 10mm)	58	40
	OH기 농도(wt. ppm)	10	2
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	2×10 ¹⁶	4×10 ¹⁶
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	7×10 ¹⁶	<5×10 ¹⁶
	Al 농도(wt. ppm)	2	2
내층의 물성	무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log(η /Pa·s)(η :점도(Pa·s))	10.5	10.6
	색조	-	-
	두께(mm)	-	-
	OH기 농도(wt. ppm)	-	-
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	-	-
H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	-	-	
평가	실리콘 단결정 멀티 인상	△	△
	내열 변형성	△	△
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	△	○

표 2

[0222]

실시번호		실시예 3	실시예 4
기체(基體)용 원료분		천연 석영분 입경 50~500 μ m	천연 석영분 입경 50~500 μ m
내층용 원료분		합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m	합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m
실리카 기체의 가성형방법		그라파이트 볼드 내 회전 성형 법	그라파이트 볼드 내 회전 성형 법
실리카 기체의 용융방법		감압 아크방전 용융법	감압 아크방전 용융법
실리카 기체의 용융 분위기 가스		N ₂ 80vol.%, H ₂ 20vol.%	N ₂ 60vol.%, H ₂ 40vol.%
내층의 용융 분위기 가스		N ₂ 95vol.%, H ₂ 5vol.%	N ₂ 95vol.%, H ₂ 5vol.%
냉각시의 분위기 가스		N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%
실리카 기체 의 물성	색조	백색 불투명~무색 투명	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투과율(%), 두께 10mm)	64	43
	OH기 농도(wt.ppm)	12	2
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	6×10 ¹⁶	<5×10 ¹⁶
	Al 농도(wt.ppm)	20	20
	무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log($n_s/Pa \cdot s$) (n_s :점도(Pa·s))	10.6	10.7
내층의 물성	색조	무색 투명	무색 투명
	두께(mm)	3	3
	OH기 농도(wt.ppm)	15	20
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁵	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁶	<5×10 ¹⁶
평가	실리콘 단결정 멀티 인상	△	○
	내열 변형성	△	○
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	○	○

표 3

[0223]

실시번호		실시예 5	실시예 6
기체(基體)용 원료분		천연 석영분 입경 50~500 μ m	천연 석영분 입경 50~500 μ m
내층용 원료분		합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m	합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m
실리카 기체의 가성형방법		그라파이트 볼드 내 회전 성형 법	그라파이트 볼드 내 회전 성형 법
실리카 기체의 용융방법		감압 아크방전 용융법	감압 아크방전 용융법
실리카 기체의 용융 분위기 가스		N ₂ 40vol.%, H ₂ 60vol.%	N ₂ 20vol.%, H ₂ 80vol.%
내층의 용융 분위기 가스		N ₂ 90vol.%, H ₂ 10vol.%	N ₂ 90vol.%, H ₂ 10vol.%
냉각시의 분위기 가스		N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%

실리카 기체의 물성	색조	백색 불투명~무색 투명	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투과율(% , 두께 10mm)	25	10
	OH기 농도(wt.ppm)	1	<1
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	3×10 ¹⁶	4×10 ¹⁶
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁶	<5×10 ¹⁶
	Al 농도(wt.ppm)	30	30
	무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log(η /Pa·s) (η :점도(Pa·s))	10.8	10.9
내층의 물성	색조	무색 투명	무색 투명
	두께(mm)	3	3
	OH기 농도(wt.ppm)	15	10
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁵	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁶	<5×10 ¹⁶
평가	실리콘 단결정 멀티 인상	○	○
	내열 변형성	○	○
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	○	○

표 4

[0224]

실시번호		실시에 7	실시에 8
기체(基體)용 원료분		천연 석영분 입경 50~500 μ m	천연 석영분 입경 50~500 μ m
내층용 원료분		없음	합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m
실리카 기체의 가성형방법		그라파이트 몰드 내 회전 성형 법	그라파이트 몰드 내 회전 성형 법
실리카 기체의 용융방법		감압 아크방전 용융법	감압 아크방전 용융법
실리카 기체의 용융 분위기 가스		N ₂ 85vol.%, H ₂ 15vol.%	N ₂ 85vol.%, H ₂ 15vol.%
내층의 용융 분위기 가스		-	N ₂ 95vol.%, H ₂ 5vol.%
냉각시의 분위기 가스		N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%
실리카 기체의 물성	색조	백색 불투명~무색 투명	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투과율(% , 두께 10mm)	72	70
	OH기 농도(wt.ppm)	8	7
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	1×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	1×10 ¹⁷	1×10 ¹⁷
	Al 농도(wt.ppm)	2	20
내층의 물성	무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log(η /Pa·s) (η :점도(Pa·s))	10.5	10.5
	색조	-	무색 투명
	두께(mm)	-	3
	OH기 농도(wt.ppm)	-	20
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	-	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	-	<5×10 ¹⁶
평가	실리콘 단결정 멀티 인상	△	△
	내열 변형성	△	△
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	△	△

표 5

[0225]

실시번호		비교예 1	비교예 2
기체(基體)용 원료분		천연 석영분 입경 100~300 μ m	천연 석영분 입경 100~300 μ m
내층용 원료분		합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m	합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m
실리카 기체의 가성형방법		그라파이트 몰드 내 회전 성형 법	그라파이트 몰드 내 회전 성형 법
실리카 기체의 용융방법		상압(常壓)아크방전용융법	감압 아크방전 용융법
실리카 기체의 용융 분위기 가스		공기	공기
내층의 용융 분위기 가스		공기	공기
냉각시의 분위기 가스		공기	공기
실리카 기체 의 물성	색조	백색 불투명(기포 많음)	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투 과율(% , 두께 10mm)	측정불가	91
	OH기 농도(wt.ppm)	130	100
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁵	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	3×10 ¹⁷	2×10 ¹⁷
	Al 농도(wt.ppm)	2	2
무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log($n_p/Pa \cdot s$) (n_p :점도(Pa·s))	10.2	10.3	
내 층 의 물성	색조	무색 투명	무색 투명
	두께(mm)	3	3
	OH기 농도(wt.ppm)	150	130
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	<5×10 ¹⁵	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	2×10 ¹⁷	2×10 ¹⁷
평 가	실리콘 단결정 멀티 인상	△	△
	내열 변형성	×	×
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	×	×

표 6

[0226]

실시번호		비교예 3	비교예 4
기체(基體)용 원료분		천연 석영분 입경 50~500 μ m	천연 석영분 입경 50~500 μ m
내층용 원료분		없음	합성 크리스토팔라이트분 입경 100~300 μ m
실리카 기체의 가성형방법		그라파이트 몰드 내 회전 성형 법	그라파이트 몰드 내 회전 성형 법
실리카 기체의 용융방법		감압 아크방전 용융법	감압 아크방전 용융법
실리카 기체의 용융 분위기 가스		N ₂ 90vol.%, H ₂ 10vol.%	N ₂ 90vol.%, H ₂ 10vol.%
내층의 용융 분위기 가스		-	N ₂ 95vol.%, H ₂ 5vol.%
냉각시의 분위기 가스		N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%	N ₂ 80vol.%, O ₂ 20vol.%

실리카 기체의 물성	색조	백색 불투명~무색 투명	백색 불투명~무색 투명
	외경, 높이, 두께(mm)	외경300×높이300×두께12	외경300×높이300×두께12
	무색 투명층부에서의 파장 240nm의 광투과율(% , 두께 10mm)	82	83
	OH기 농도(wt.ppm)	20	25
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	5×10 ¹⁵	5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	8×10 ¹⁷	8×10 ¹⁷
	Al 농도(wt.ppm)	2	20
	무색 투명층부에서의 1400℃에서의 log(η /Pa·s) (η :점도(Pa·s))	10.4	10.4
내층의 물성	색조	-	무색 투명
	두께(mm)	-	3
	OH기 농도(wt.ppm)	-	20
	H ₂ 농도(분자/cm ³)	-	<5×10 ¹⁵
	H ₂ O 방출량(분자/cm ³)	-	<5×10 ¹⁶
평가	실리콘 단결정 멀티 인상	△	△
	내열 변형성	×	×
	실리콘 단결정의 보이드와 핀홀	×	△

표 7

[0227]

단위	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 8	비교예 1	비교예 2	비교예 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

[0228]

표 1~7에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 실리카 용기의 제조방법에 따른 실시예 1~8에서는, 저비용, 고생산성으로 제조한 실리카 용기임에도 불구하고, 단결정 인상에 있어 비교예 1의 종래의 실리카 용기로 손색없는 결과를 낼 수 있는 실리카 용기를 제조할 수 있었다. 또한, 종래의 비교예 1의 실리카 용기에 비해 내열 변형성을 대폭 향상시킬 수 있었다.

[0229]

특히, 내층(56)을 형성한 실시예 3~6, 8의 경우는, 표7에서 알 수 있듯이, 내층에서의 불순물 금속원소가 비교예 1과 비교해도 동등한 정도이고, 충분히 고순도인 단결정을 인상할 수 있음을 알 수 있다.

[0230]

또한, 실시예 1~8에서는, 비교예 1, 2에 비해, 대폭 H₂O 분자의 용존량이 적은, 따라서, 이들 실리카 용기를 사용해 제조되는 실리콘 단결정 중에 보이드나 핀홀 등의 결함이 발생하기 어려운 것이 되었다.

[0231]

또한, 실시예 2에서는, 실리카 기체의 가성형체(41)로 실리카 기체(51)를 형성하는 공정(공정 3)에 있어서, 실시예 1보다 H₂가스의 비율을 높였기 때문에, 실시예 1보다 기체(基體) 중의 산소 결손형 결함을 많이 생성시키고, 또한, H₂O가스 방출량을 줄일 수 있었다. 이 때문에, 보이드 및 핀홀의 발생을 보다 저감할 수도 있었다.

[0232]

또한, 실시예 3, 4에서는, 실리카 기체(51) 중의 Al의 농도를 높임으로써, 실시예 1, 2보다도, 실리카 기체(51)의 점도를 높일 수 있었다. 또한, 표 중에는 나타내지 못했지만, 실시예 3, 4에서는, 실리카 기체(51) 중의

Al의 농도가 높고, 내층(56)을 형성한 것에 의해, 실시예 1, 2보다 불순물 확산 방지 효과를 높일 수 있었다.

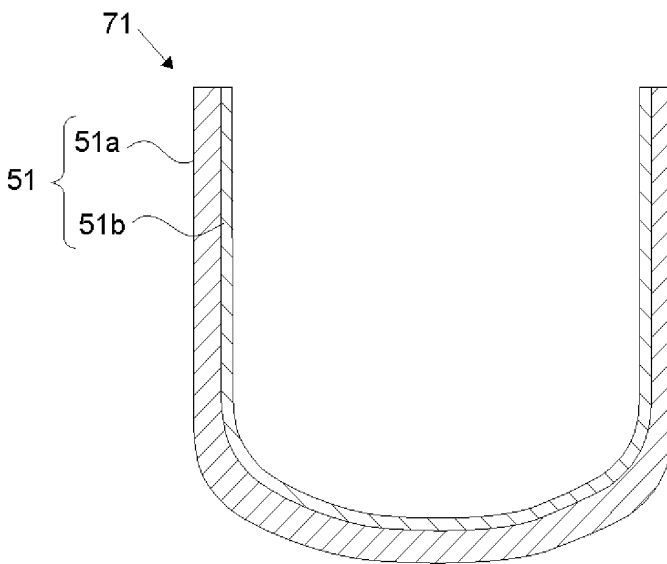
[0233] 또한, 실시예 5에서는, 실리카 기체의 가성형체(41)로 실리카 기체(51)를 형성하는 공정(공정 3)에서의 H₂가스의 비율을, 실시예 3보다 높였기 때문에, 실리카 기체 중의 산소 결손형 결함량을 더 높일 수 있고, 고온에서의 점성도를 높일 수 있고, 내열 변형성 높은 실리카 용기로 할 수 있었다. 또한, 실시예 6에서는 그 경향이 보다 현저해졌다.

[0234] 또한, 실시예 7, 8과 비교예 3, 4의 결과로부터, 충분한 내열 변형성을 얻기 위해서는, 공정 3의 실리카 기체의 가성형체의 용융시의 분위기가스는, H₂가스를 10vol.%를 넘는 비율로 함유하는 것이 필요함을 알 수 있었다.

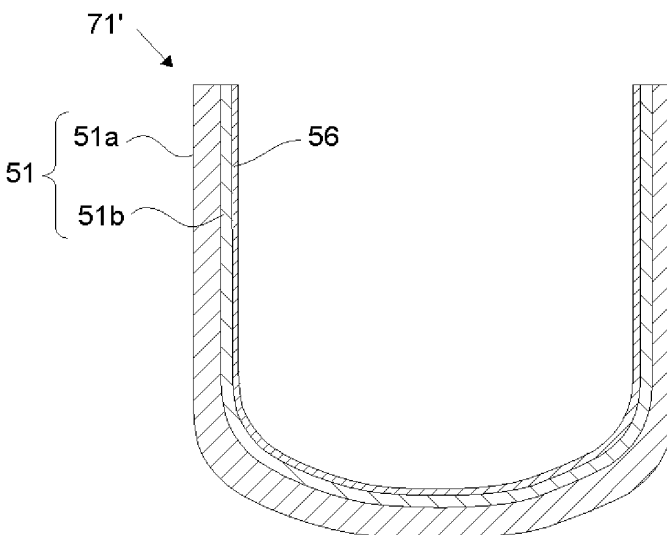
[0235] 한편, 본 발명은, 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 단순한 예시이고, 본 발명의 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 가져오는 것은, 어떠한 것이나 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

도면

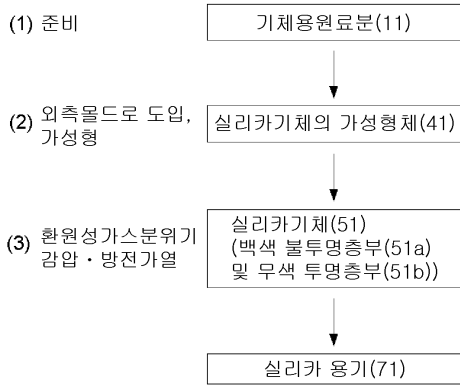
도면1



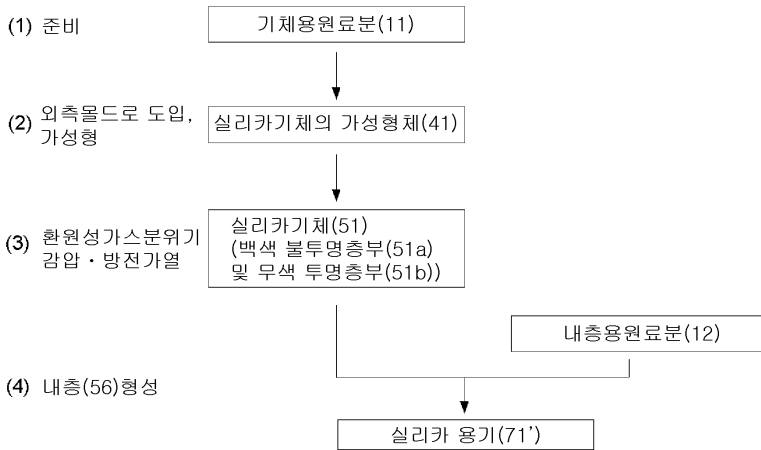
도면2



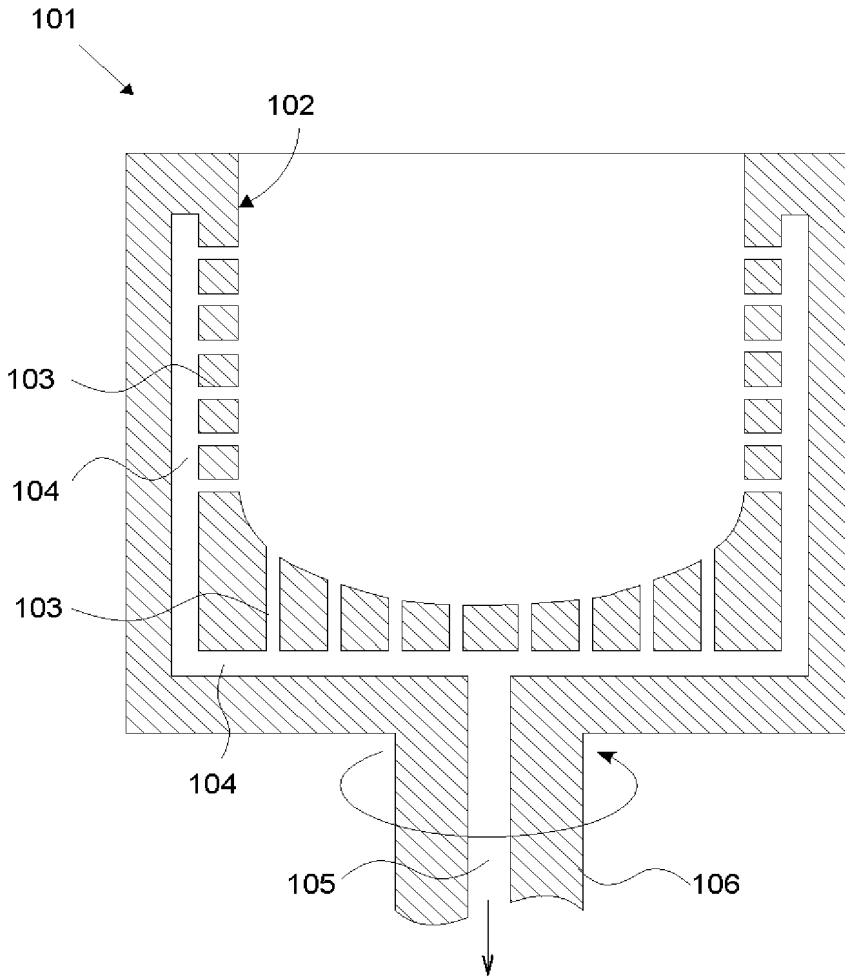
도면3



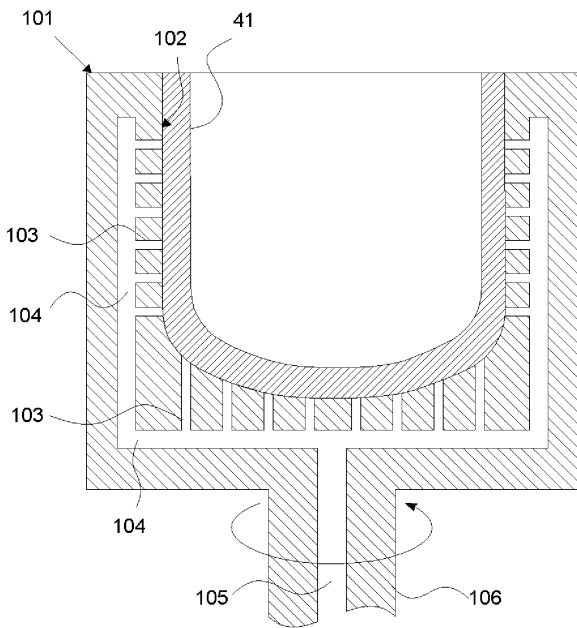
도면4



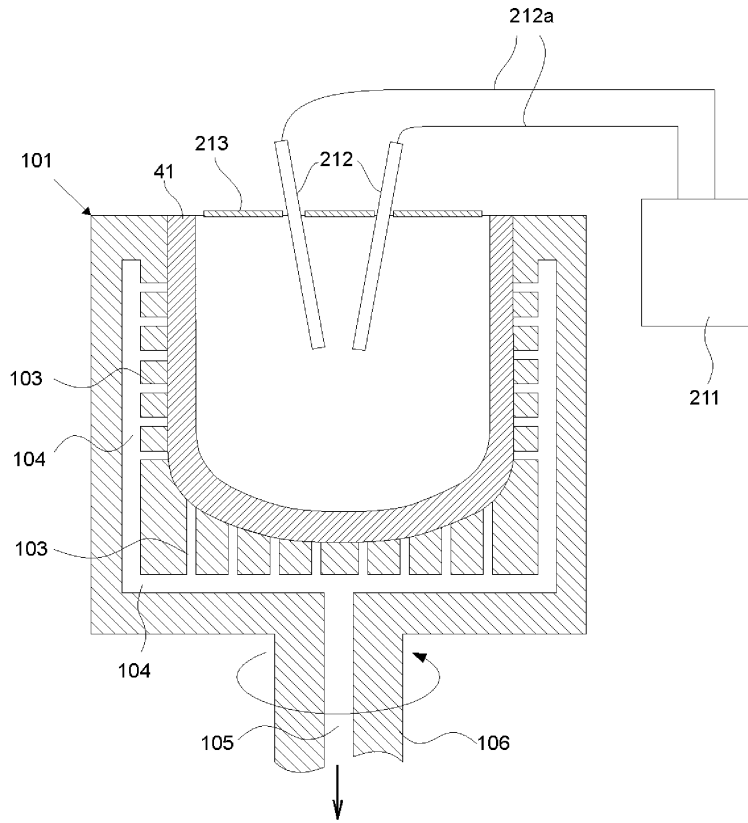
도면5



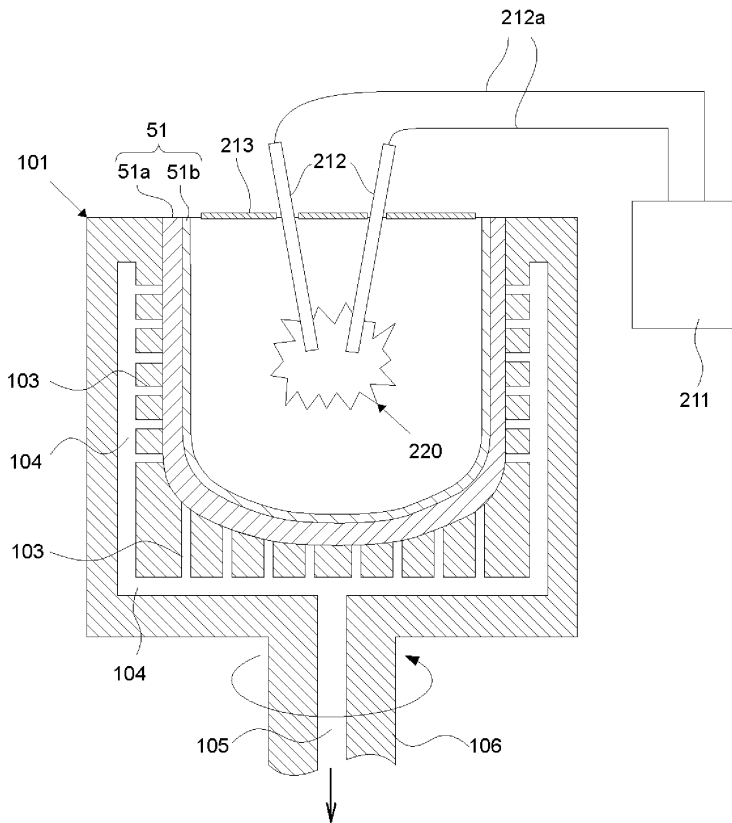
도면6



도면7



도면8



도면9

