

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ C03B 20/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년06월16일 10-0495772 2005년06월08일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2002-0012925 2002년03월11일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2002-0073384 2002년09월26일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(30) 우선권주장 09/808,719 2001년03월15일 미국(US)

(73) 특허권자 해태우스 신에쓰, 아메리카
미합중국, 워싱턴주 98607, 카마스, 퍼시픽 브로마드, 4600 엔. 더블유.

(72) 발명자 폴스펜서
미합중국, 워싱턴주 98684, 스티븐슨, 비스타드라이브, 250엔이

카츠히코케모치
미합중국, 워싱턴주 98661, 밴쿠버, 콜럼비아리버드라이브 샵 332, 520에스
이

타카유키토가와
일본, 915-0803, 후쿠이-켄, 히라이드타케후-시, 2-20-73, 씨0201, 포로
수페로메슨

로버트모시어
미합중국, 워싱턴주 98684, 밴쿠버, 9번째서클, 15903엔이

(74) 대리인 특허법인 원전

심사관 : 고흥열

(54) 실리카 도가니와 이들의 제조방법

요약

실질적으로 순수하고, 실질적으로 기포가 없는 내부층을 포함하는 실리카 도가니들과 이러한 도가니들의 제조 방법. 내부층은 거칠어짐과 반점 실투현상에 대해 실질적으로 안정하다. 내부층은 웨브 구조를 만든 뒤 이를 연속적인 층으로 변환 시킴으로써 만들어지므로, 기포 형성이 최소화되거나 배제된다. 또한, 내부층은 내부층이 형성되는 동안 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들을 게터하는 게터제(gettering agent)를 사용하여 형성된다. 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들은, 내부층의 가장 안쪽 부분에서 게터되며, 상기 내부층의 가장 안쪽 부분은 나중에 제거되어 불순물이 거의 없는 내부층이 남게된다. CZ-결정 성장 공정에 사용될 때, 도가니의 내부 표면은 매끈하고, 실질적으로 내부층 내에는 기포가 성장하지 않는다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

본 발명의 한 가지 측면은 다음의 도 1~10으로 설명될 것이다:

도 1은 본 발명에 따르는 실리카 도가니 제조를 위한 장치 및 관련 제조방법의 도면이고;

- 도 2는 본 발명에 따르는 공정동안에 생성된 웨브 구조의 도면이고;
- 도 3은 본 발명에 따르는 실리카 도가니의 부분도이고;
- 도 4는 본 발명에 따르는 공정동안에 생성된 웨브구조의 사진이고;
- 도 5는 본 발명에 따르는 공정동안에 생성된 웨브구조를 갖는 도가니의 사진이고;
- 도 6은 본 발명에 따라서 제조되어 사용된 도가니의 내부 표면도이고;
- 도 7은 통상적인 방법에 따라서 제조되어 사용된 도가니의 내부 표면도이고;
- 도 8은 본 발명의 바람직한 실리카 도가니의 부분도이고;
- 도 9는 본 발명의 도가니 벽의 부분 상세도이고;
- 도 10은 본 발명의 도가니 벽의 부분에서 알루미늄과 칼슘 농도의 예를 보여주는 도면이다.

이 설명과 함께 제공된 도 1~10은 실리카 도가니와 이를 만들기 위한 장치(및 관련 방법)의 -완전한 부분이라기 보다는- 단지 특정 부분의 도면이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일반적으로 도가니 제조에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 반도체 용도를 위한 실리콘 단결정의 견인에 적합한 석영 유리 도가니들의 제조방법과 제조장치에 관한 것이다.

단결정 실리콘 물질을 제조하는 데에는 몇 가지 방법들이 있다. 이러한 한 가지 방법 -"Czochralski"(CZ) 법- 은 반도체 용도를 위한 단결정 실리콘 물질을 제조하는 데 광범위하게 채택되고 있다. 이 방법에서는 다결정성 실리콘을 용기 내에서 녹이고, 단결정 종자결정(seed crystal)을 끝지름 부분에서부터 용융된 실리콘 속에 담근다. 그러면, 종자결정이 회전하면서 단결정을 "견인(pulled)"하므로써, 용융물로부터 단결정이 동일한 결정 배향으로 종자결정 상에 성장한다.

도가니는 실리콘 단결정의 잉곳(ingot)의 제조를 위한 견인 작업에 통상적으로 사용되는 하나의 용기이다. 도가니들은 견인작업 동안에 용융된 실리콘을 포함하기 위해, 벽과 바닥이 있는 사발 모양으로 전형적으로 구성된다. 도가니들은 오염 없이 용융된 실리콘을 적절히 포함할 수 있고, 또한 용융된 실리콘 내에 필요량의 산소를 도입시킬 수 있는 어떤 재료로도 제조될 수 있다. 이러한 도가니들을 위하여 가장 널리 사용되는 재료들 중의 하나는 실리카 또는 석영 유리이다.

이 도가니의 벽들은 정상적으로는 내부층과 외부층의 이중층 구조를 갖는다. 정상적으로 도가니들의 외부층들은 -가열기 구성요소로부터의 복사의 산란을 증가시키기 위해- 반투명하므로 다수의 작은 기포를 포함한다. 그러나, 결정-견인작업(crystal-pulling operation) 동안에 기포가 개방시에는, 어떤 생성된 입자가 기포로부터 용융물-잉곳 계면으로 이동할 수 있고, 견인된 잉곳의 결정구조를 손상시킬 수 있기 때문에, 기포들은 실리콘 잉곳을 손상시킬 수 있다. 다른 이유들뿐 아니라, 외부층에서의 기포의 이같은 충격을 감소시키기 위해서, 종종 기포가 없는 내부층이 외부층과 용융물 사이에 형성된다.

도가니 벽의 내부층은 결정-견인작업 동안에 잉곳의 오염 가능성을 최소화하기 위해 가능한 한 순수해야만 한다. 결정-견인공정 동안에 내부층의 부분들은 실리콘 용융물 속에 용해될 수 있다. 내부층의 주성분인 실리콘과 산소는 실리콘 용융물에 해롭지 않다. 실제로 용존산소-잉곳으로부터 절단된 웨이퍼 내의 산소의 주원천- 는 웨이퍼 내에서 기계적 보강 요소와 게터제(gettering agent)로서 역할을 한다. 그러나, 불순물과 같은 다른 성분들 또한, 결정-견인 작업동안에 용융물로 이동한다.

실질적으로 기포가 없는 내부층을 지닌 도가니들을 제조하는 데 공지된 수많은 방법들 중의 하나는 미국특허 제 4,416,680호, 제4,956,208호 및 제4,935,046호에 개시되어 있다. 다른 방법들은 일본특허 JP1-197381호 및 JP1-197382호(미국특허 제4,416,680호에 개시된 방법의 변형임)에 개시된 것들을 포함하고, 이들은 참고문헌으로 본 명세서에 포함된다. 완성된 도가니를 전해시키는 것뿐 아니라, 도가니를 제조하는 데 사용되는 석영 입자(grain)를 정제하기 위한 공지된 수많은 방법들이 있으며, 이러한 방법들에 의해 "순수한" 내부층을 지닌 도가니 벽을 만들 수 있다. 예로서, 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 미국특허 제5,637,284호와 제4,874,417호를 각각 참고.

상기의 노력에도 불구하고, 현재에 사용되는 도가니들은 아직도 많은 문제점을 가지고 있다. 위에서 언급한 바와 같이 한 가지 중요한 문제는 순도이다. 다른 중요한 문제는 100시간 이상의 장기간 실험을 한 후에는 도가니의 내부표면이 거칠어 진다는 점이다. 결정 견인공정동안 내부 표면 상에 생성된 홍연석(cristobalite) 고리의 융합(merging) 또는 반점 실투현상(spot devitrification)을 통해 내부 표면이 거칠게 되는 것으로 생각된다. 내부 표면이 거칠게 될때, 잉곳의 결정구조는 손상될 수 있다.

반도체 산업은 더 큰 웨이퍼 크기를 요구하는 추세에 있다. 결론적으로, 웨이퍼가 절단되어지는 잉곳의 직경 또한 더 커야만 한다. 그러나, 상기에서 언급된 두가지 문제점들은 잉곳의 크기가 더 커짐에 따라 더 심각해진다. CZ법에 의해 더욱 더 큰 직경의 잉곳을 얻기 위해서는, CZ 공정은 장시간 진행되어야만 하므로 내부표면이 더 거칠게 되는 가능성이 증가되고, 도가니 벽의 내부층으로부터 더 많은 불순물들이 용융물 속으로 용해된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 실질적으로 순수하고, 실질적으로 기포가 없는 내부층을 포함하는 실리카 또는 석영 유리 도가니를 제공한다. CZ-결정 성장공정에 사용될 때, 이러한 도가니들의 내부층들은 거칠어지는 현상(roughening)과 반점 실투 현상(spot devitrification)에 대해 상당히 안정적이다. 본 발명은 또한 이러한 특성들을 지닌 도가니 제조방법을 제공한다.

본 발명에 따르면, 내부층은 석영 입자를 용융(fuse)시켜 실리카 유리 도가니를 만드는 초기단계에서 신속하고 높은 용융력을 사용하여 웹 구조를 성형하는 방법에 의해 형성된다. 그 후에 웹 구조는 연속층으로 전환되고, 이로써 기포생성, 기포성장, 표면 거칠음과 반점 실투현상이 최소화 또는 제거된다. 내부층은 또한 내부층이 형성되는 동안에 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들을 게터하는 게터제를 사용하여 제조된다. 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들은 내부층의 가장 안쪽 표면 상에서 게터되고, 상기 내부층의 가장 안쪽 표면은 나중에 제거되어 대체로 불순물이 거의 없는 내부층이 남게 된다.

발명의 구성 및 작용

다음의 설명은 본 발명의 철저한 이해를 제공하기 위하여 특별히 상세하게 제공된다. 그러나, 숙련된 기능인들은 본 발명이 이들 특별히 상세한 내용들을 적용하지 않고도 실시될 수 있음을 이해해야 할 것이다. 실제로, 본 발명은 예시된 도가니들과 그 제조방법을 변경시키므로써 실시될 수 있으며, 당산업 분야에서 통상적으로 사용되는 기술과 조합하여 사용될 수 있다.

본 발명의 도가니들은 당기술 분야에 공지된 어떤 적당한 장치를 사용하여 제조할 수 있다. 하나의 적당한 장치는 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 미국특허 제4,416,680호에 개시된 바와 같은 전기적 아크(arc)를 이용한다. 다른 적당한 장치는 도 1에 예시되어 있다. 도 1에서 기체 투과성 몰드(104)는 진공-밀폐 케이싱(105) 내에 장치된다. 몰드와 케이싱은 로터리 유니온을 통해 배설 시스템에 연결된 축(21) 주위에서 회전한다. 입자(grain)(110)는 어떤 적당한 장치를 이용해서 몰드(104)에 공급되고, 이는 전극들(107) 사이에서 생성된 전기 아크(106)에 의해 용합된다.

몰드(104)의 구조와 크기는 생산될 도가니(108)의 원하는 구조와 크기에 따라서 정해진다. 몰드(104)는 만족할 만한 내열성과 기계적 강도를 갖는 어떤 적당한 물질로 제조될 수 있고, 어떤 원하는 구조로 제조될 수 있다. 적당한 재료들의 예는 스테인레스 스틸 또는 흑연을 포함한다.

도가니(108)는 어떤 적당한 공정에 의하여 몰드(104)의 내부 표면상에서 형성된다. 하나의 적당한 공정은 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 미국 특허 제4,528,163호에 개시되어 있다. 이 공정에서, 몰드(104)는 회전축(21) 주위에서 회전한다. 그 후에, 고순도 실리카 입자(110)가 공급되어, 몰드(104)의 내부 표면으로 이송된다. 그 후에 입자를 가열하여 도가니(108)를 성형하고, 미용합된 입자(109)는 도가니와 몰드 사이에 남게된다. 입자를 가열하기 위하여 본 발명에 사용될 수 있는 당기술분야에 공지된 어떤 적당한 장치로는 상기한 전기 아크가 포함된다.

본 발명의 공정에서 공급된 실리카 입자(110)는 작동조건 하에서 용융되어 도가니를 성형할 수 있는 어떤 적절한 크기일 수 있다. 입자는 결정형, 무정형 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 도가니 내에서 불순물들이 최소화될 수 있는 고순도이어야 한다. 원한다면, 입자는 당기술분야에 공지된 어떤 적당한 방법에 의해 도가니 제조공정에 공급되기 전에 정제될 수 있다. 예를 들면, 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 미국특허 제5,637,284호를 참고.

본 발명의 하나의 관점에서, 공급된 입자(110)는 적어도 하나의 게터제를 포함한다. 아래에서 설명되는 바와 같은 게터제는 도가니 벽의 내부층을 제조하는 공정동안에 내부층 내에서 다른 불순물들과 결합한다. 결합된 게터제와 불순물들을 나중에 제거하면, 내부층의 순도가 증가된다. 이 기능을 이룰 수 있는 어떠한 적당한 게터제도 본 발명에 사용될 수 있다. 적당한 게터제의 예는 알루미늄 또는 산화알루미늄과 같은 알루미늄을 포함하는 물질을 포함한다.

공급된 입자(110)에서 게터제의 농도는 원하는 불순물들을 게터하기에 필요한 양에 의존한다. 본 발명의 하나의 관점에서, 알루미늄이 사용되는 경우 게터제의 농도는 약 10ppm보다 크며, 바람직하게는 약 10ppm~약 15ppm에 이르는 범위 내이다. 게터제는 실리카 입자 내에 자동적으로 포함될 수 있거나 또는 원하는 농도를 얻기 위하여 입자에 첨가될 수 있다.

전기 아크에 의한 실리카 입자의 정상적 용합 다음에, HF산으로 내부표면을 에칭시키므로써 도가니의 내부표면상에서 Al의 낮은 농도를 얻는 기술은 당분야에서는 공지된 기술이다. 예를 들면, 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 일본특허 JP63-166791호를 참고. 그러나, 이 방법으로 형성된 도가니들은 이들의 내부층 내에서 신속한 기포방출과 기포성장을 나타내기 때문에 결점이 있다.

이 결점을 극복하기 위하여, 본 발명은 기포성장을 거의 나타내지 않는 내부층을 만든다. 이 장점은 용합공정 동안에 짧은 시간동안 큰 전력을 이용하는 본 발명의 방법을 사용하므로써 이루어진다. 이 전기적 "폭발(burst)"에 의해 내부층의 가장 안쪽 부분 상에 고농도의 알루미늄이 존재하게 된다. 따라서, 알루미늄을 포함하는 실리카 입자, 바람직하게는 약 12ppm이상의 알루미늄 농도를 지닌 것을 사용하는 것이 중요하다.

입자가 회전몰드에 공급된 다음에, 입자로부터 석영 유리 또는 실리카 웨브(또는 유사한 구조)가 성형된다. 예시적 실리카 웨브(6)는 도 2에 예시되어 있으며, 웨브의 각각의 스트링(string) 또는 스트랜드(strand)는 다른 스트랜드와 연결된다.

실리카 웨브는 분말상의 석영 입자를 웨브, 레이스제공, 격자, 메시 등과 같은 어떤 부분적으로 연속성이 있는 층으로 전환시키는 어떤 공정에 의해 성형될 수 있다. 본 발명의 바람직한 관점에서, 실리카 웨브는 입자를 고전력에서 신속히 가열함으로써 성형된다.

신속 가열공정과 고전력에 의해 입자는 융합되어 저점도의 실리카 웨브가 형성된다. 융합된 실리카의 표면장력 때문에, 이 단계에서는 실질적으로 완전한 연속층이 성형되지 않는다. 오히려, 전력이 충분히 신속하고, 충분히 높다면 도 2에서 도시된 것과 유사한 웨브구조가 성형된다. 웨브구조는 벌크 비율(bulk ratio)과 저점도에 비하여 고표면을 가지므로, 이 단계 동안에 생성된 기포들은 웨브의 개별적 스트링 또는 스트랜드의 표면으로부터 배기될 수 있다.

이 전환 단계에서 가열의 속도와 온도 및 필요한 전력은 원하는 웨브구조를 만들기 위한 어떤 조합일 수 있다. 본 발명의 하나의 관점에서, 석영 입자는 저전력, 예컨대 약 150KVA의 전력으로 출발하는 전기 아크에 의해 가열된다. 그 후, 전력은 약 500KVA~약 900KVA에 이르는 범위의 고전력으로 상승한다. 상승하는 기간은 도가니 크기와 피크 전력값에 따라서 약 8초~30초에 이르는 범위 내일 수 있다.

도가니의 크기에 따라서는, 더 고전력(즉, 약 900KVA이상) 또는 더 낮은 상승기간(즉, 8초미만)이 허용될 수 있다. 예컨대 전력과 상승기간에 대한 상기 범위는 약 14인치~약 24인치에 이르는 직경을 갖는 도가니들에 대하여 사용된다. 만일 더 큰 도가니(즉, 40인치 도가니)를 제조할 시에는 더 높은(즉, 1500KVA) 전력이 필요할 것이며, 상승시간도 더 늦어질 것이다. 그러나, 30초이상과 같은 더 느린 상승시간은 필요한 실리카 웨브 구조를 얻지 못하게 할 수 있다.

몰드(104) 내에서 웨브구조로 성형되는 입자의 양은 중요하다. 너무 많은 입자(8)가 웨브구조(아래에 설명되는 바와 같이, 후에 내부층으로 전환되는)로 성형되면, 소결되어 도가니의 외부층을 만들기 위한 충분한 양의 입자가 남지 못하게 된다(하기에 설명하는 바와 같이). 따라서 입자의 선택된 내부 부분만이 웨브구조로 전환되고, 입자의 외부 부분은 미융합된 상태로 남게 된다. 본 발명의 한 가지 관점에서 웨브구조는 실질적으로 미융합 입자 베드(bed) 상에서 성형된다.

다음에, 도 3에서 도시된 바와 같이, 웨브 구조는 실리카 웨브의 크기에 따라서 실질적으로 기포가 없고, 실질적으로 연속적인 내부층(2)으로 전환된다. 내부층(2)의 두께는 당분야에 공지된 어떤 적당한 두께일 수 있으며, 바람직하게는 약 2mm이다.

실리카 웨브는 웨브 구조내의 스트랜드 사이에 존재하는 공극을 "채우는(fills in)" 어떠한 적당한 공정, 예컨대 실리카 웨브의 스트랜드 융합(merging)을 통해 실질적으로 연속적인 층으로 전환될 수 있다. 각각의 개별적 스트랜드는 기포가 없으며, 스트랜드 융합에 따라서 기포가 없이 연속적으로 남게 되므로, 결과적으로 얻은 내부층 또한 본질적으로 기포가 없게 된다. 본 발명의 하나의 관점에서, 이 전환을 위한 한가지 적절한 공정은 연속적인 실리카 웨브 가열을 포함한다. 연속적인 가열은 웨브 내에서 개별적인 스트랜드의 융합을 야기하므로써 실질적으로 연속적인 층을 만든다. 이 연속적인 가열은 통상적으로 약 2000°C~약 2600°C에 이르는 온도범위 내에서 약 10초~약 120초 동안 실시된다.

다음에, 실리카 웨브로(그런 다음에 내부층으로) 전환되지 못한 외부의 석영 입자는 도 3에 예시된 바와 같이 도가니의 외부 층(4)으로 성형하기 위해 실리카 유리로 융합(fuse)된다. 외부 석영 입자는 소결공정과 같은 어떤 적당한 공정을 통해 융합될 수 있으며, 별개의 입자들이 함께 융합하여 연속층을 형성한다. 이 공정은 기포를 포함하는 도가니를 만들기 위한 어떤 공지된 기술과 실질적으로 유사하다. 예를 들면, 참고문헌으로 본 명세서에 포함되는 미국특허 제4,528,163호를 참고.

임의로, 상기 공정은 도 8에 예시된 바와 같이, 3층 도가니를 얻기 위해 약간 변형될 수 있다. 이 공정에서 내부층(실리카 웨브로부터 전환된)은 공지된 이중층 도가니 상에 형성된다. 이중층 도가니는 JP1-197381호에 개시된 조절된 진공융합법에 의해 제조될 수 있다. 이 조절된 진공융합법은 미국특허 제4,416,680호에 개시된 투명 도가니 제조법의 변형이다. 도가니는 입자를 융합시켜 내부로부터 외부에 이르기까지 층별로 제조되므로, 투명-반투명의 이중층 도가니는 전체 융합 사이클의 진공중간체를 정지시키므로써 제조할 수 있다.

본 발명의 방법의 한 가지 관점에서는, 웨브 구조를 만드는 데 매우 높고 신속한 가열이 사용된다. 웨브 구조는 기체 흐름에 개방되어 있기 때문에, 융합된 실리카 유리에 진공은 적용되지 않는다. 웨브 구조로부터 기포 성장층이 없는 연속적 내부층(101)을 얻은 후에, 내부층(101) 아래에 투명층(102)을 만드는 데 진공이 적용된다. 진공 하에서 융합된 투명층(102)은 기포 성장을 나타낸다. 따라서 기포-성장 투명층(102)은 기포-성장이 없는 투명층(101)으로 덮힌다. 그 후에, 진공을 멈추고 가열을 계속하여 반투명 외부층(103)을 얻는다.

상술한 바와 같이 내부층(2 또는 101)을 성형하기 위해 사용되는 가열단계 동안에는 고온이 사용된다. 이 고온에서 실리카는 도가니의 내부층의 표면으로부터 승화한다. 그러나, 일정한 형태의 알루미늄 또는 산화 알루미늄(알루미나)은 이러한 고온에서도 매우 안정하고, 실리카와 같이 빠르게 승화하지 않으므로써 내부층 내에 남게 된다. 실리카는 벌크 표면 근처에서 승화하기 때문에, 표면 근처에서 실리카 농도는 감소하는 반면에 알루미늄의 농도는 증가한다.

이 승화는 내부층(2) 내에서 두 개의 층(또는 지역)을 생기게 한다: 도 9에 예시된 바와 같은 알루미늄-풍부한 가장 안쪽 층(innermost layer)(111)과 벌크 내부층(112). 본 발명의 하나의 관점에서, 가장 안쪽 층(111)이 두께가 약 100마이크로미터일 때, 알루미늄의 농도는 평균적으로 약 40ppm~약 200ppm에 이르는 범위이다. 물론 Al의 농도는 도가니 벽의 거리에 따라 다양하며, 내부층의 가장 안쪽 표면에 근접할수록 더 높다. 도가니 벽에서 Al 농도의 대표적인 프로파일은 도 10에 설명되어 있다.

당산업 분야에 공지된 바와 같이, 실리카 유리 내의 Al원자들은 알칼리성 원소들, 예컨대 Li, Na, K, Rb, Cs와 Fr과 같은 원자들을 끌어당긴다. 알칼리 금속 원소들의 원자들은 고온에서 대체적으로 이동성이 있는 반면에, Al 원자들은 실리카 내에서 대체적으로 이동성이 없다. 알칼리 금속원소들의 원자들은 Al 원자들에 의해 트랩(trapped)되어 착화물(complex)을 만든다. 이러한 방식으로, 알칼리 금속 원소들의 원자들은 Al원자들에 의해 게터(gettered)된다. Al원자들은 Ca와 Mg를 포함하는 알칼리-토금속 원소들의 원자들과 또한 결합하여 부가 착화물을 만드는 것으로 생각된다. 이들 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들은 도가니의 퇴화를 가속화시킬 수 있기 때문에 종종 유해하다.

알루미늄(게터제로서)은 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 원소들과 결합하므로써 내부층으로부터 이 불순물들을 게터한다. 따라서, 이 게터 공정은 내부층(2)의 불순물 농도를 변화시킨다. 상술한 바와 같이 알루미늄의 농도는 실리카 승화 때문에 가장 안쪽 층(111)에서 더 높다. 벌크 층(112) 내에서 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들 중의 몇몇은 가장 안쪽 층(111)으로 이동하여 AI과 결합하여 착화물을 만든다. 따라서, 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들은 벌크층(112)으로부터 부분적으로 제거되어 AI이 풍부한 가장 안쪽 층(111) 내에서 트랩된다. 결과적으로, 가장 안쪽 층(111) 내에서 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들의 상대적 농도는 더 높게 되고, 벌크층(112) 내에서는 상응하게 더 낮아진다. 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 그룹 불순물을 나타내는 칼슘 농도 프로파일은 도 10에 개략적으로 도시되어 있다.

다음에, 도가니를 당기술 분야에 공지된 어떤 적당한 방법에 의해 냉각시킨다. 그 후에, 도가니를 원하는 크기로 측정하고, 당분야에 공지된 어떤 적당한 방법에 의해 절단한다.

결과적으로 내부층의 AI-풍부하고, 불순물이 풍부한 가장 안쪽 층은 제거되고, 상대적으로 저농도의 불순물을 지닌 내부층이 남게 된다. 어떤 원하는 두께만큼의 가장 안쪽 층이 이 공정에 의해 제거될 수 있지만, AI과 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들을 더 고농도로 포함하는 내부층의 바로 그 부분으로 제한되어야만 한다. 본 발명의 한 관점에서는, 내부 표면의 약 60마이크로미터가 제거된다. 원한다면 더 큰 두께 및/또는 더 작은 두께가 제거될 수 있다.

이 내부표면은, 내부 층의 나머지 부분을 남기면서 AI이 풍부한 가장 안쪽 층을 제거하는 어떤 적당한 공정에 의해 제거될 수 있다. 적당한 공정은 모래-블래스팅과 같은 기계적 공정 또는 에칭 공정과 같은 화학 공정을 포함한다. 본 발명의 바람직한 관점에서 AI이 풍부한 가장 안쪽 층은 산을 이용한 화학적 에칭과 같은 에칭 공정에 의해 제거된다. 예를 들면, 약 60마이크로미터의 두께를 지닌 AI이 풍부한 가장 안쪽 층에 대해서는 에칭은 약 50% HF로 15분 이상 또는 약 25% HF로 300분 이상을 실시할 수 있다. 물론, 제거될 원하는 두께에 따라서 다른 농도와 지속 시간이 사용될 수 있다. 임의로, 다른 첨가제들 또는 약제들이 에칭 공정을 돕기 위해 에칭 공정에 사용될 수 있다. 예를 들면, 질산과 같은 무기산은 다른 금속 불순물들을 제거하기 위해 첨가될 수 있다.

제거공정 후에, 도가니를 세척, 건조하고, 당기술 분야에 공지된 어떤 적당한 공정에 따라 포장한다.

상술한 공정은 실질적으로 순수하고, 사용하는 동안 실질적으로 기포가 없는 실질적으로 무-기포 내부층을 갖는 실리카 도가니를 제공한다. 이 내부층은 큰 크기의 웨이퍼를 만들기 위해 필요한 증가된 시간과 같은 용융 실리콘과의 연장된 반응 시간 동안에 실질적으로 매끈한 표면을 유지한다. 게다가, 상술한 공정으로부터 결과적으로 얻은 내부층은 내부층이 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 원소들과 같은 실투현상제를 거의 포함하지 않기 때문에 실투현상 반점이 거의 없다.

다음의 제한되지 않은 실시예들은 본 발명을 예시한다.

실시예 1

천연 석영 입자(grain)를 구한 뒤, 회전로 내에서 1100°C의 염화수소 기체로 정제하였다. 처리된 입자의 순도는 표 1에 나타내었다. 입자를 도 1에 예시된 바와 같은 수직 회전 몰드 안으로 부었다. 출발전력은 150KVA에서 시작하고, 그 뒤 12초에 걸쳐 900KVA까지 상승시켰다.

그 후 350torr의 진공도 하에 750KVA에서, 실리카 웨브 구조가 도 8의 (101)에 나타낸 바와 같이 약 2 mm의 두께를 가지는 투명한 내부층으로 바뀔 때까지 계속 가열하였다. 그 뒤, 외부층의 내부 부분을 또 다른 기포-불포함 층(102)(도 8 참조)을 만들기 위해 진공 하에서 소결하였다. 가열이 450KVA에서 240초간 계속되는 동안에 진공을 중지하여 투명층의 외부에 기포-포함 외부층(103)(도 8 참조)을 만들었다. 융합 사이클이 완료되었을 때, 미융합된 석영 입자가 도가니와 몰드 사이에 잔류하는 3층상 도가니를 얻었다.

그 후, 도가니의 내부층의 내부 표면을 50% HF 용액으로 15분간 에칭하였다. 에칭 후, 에칭 용액 내의 금속성 불순물과 Si 농도를 분석하였다. Si 농도를 사용하여 표준화시키므로써, 에칭 제거층은 90ppm의 Al 농도와 표 1에 보고된 Li, Na, Ca 및 Mg 농도를 가졌던 것을 확인하였다.

얻어진 도가니를 120시간동안 CZ-견인 공정(CZ-pulling process)에 사용한 후, 실리콘 용융물과 접촉하고 있던 내부 표면을 관찰하였다. 존재하는 혼연석 고리(12)와 실투 반점(10)의 양이 도 6에 예시되어 있다.

실시예 2

천연 석영 입자를 구한 뒤, 회전로 내에서 1100°C의 염화수소 기체로 정제하였다. 처리된 입자의 순도는 표 1에 나타내었다. 진공 시스템에 연결된 것을 제외하고는 도 1에 예시된 바와 유사한 수직 회전 몰드 안으로 부었다. 출발전력은 150KVA에서 시작하고, 그 뒤 12초에 걸쳐 900KVA까지 상승시켰다.

그 후, 750KVA에서 실리카 웨브 구조가 약 2mm의 두께를 가지는 투명한 내부층으로 바뀔 때까지 계속 가열하였다. 기포-포함 외부층을 만들기 위해 가열을 450KVA에서 240초간 계속 가열하였다. 융합 사이클이 완료되었을 때, 미융합된 석영 입자가 도가니와 몰드 사이에 잔류하는 2층상 도가니를 얻었다.

그 후, 내부층 도가니의 내부 표면을 50% HF 용액으로 15분간 에칭하였다. 에칭 후, 에칭 용액 내의 금속성 불순물과 Si 농도를 분석하였다. Si 농도를 사용하여 표준화시키므로써, 에칭 제거층은 90ppm의 Al 농도와 표 1에 보고된 Li, Na, Ca 및 Mg 농도를 가졌던 것을 확인하였다.

얻어진 도가니를 120시간 동안 CZ-건인 공정에 사용한 후, 실리콘 용융물과 접촉하고 있던 내부 표면을 관찰하였다. 존재하는 홍연석 고리(12)와 불투명 반점(10)의 양이 도 6에 예시되어 있다.

실시예 3

천연 석영 입자를 구한 뒤, 회전로 내에서 1100℃의 염화수소 기체로 정제하였다. 처리된 입자의 순도는 표 1에 나타내었다. 입자를 도 1에 예시된 바와 같은 수직 회전 몰드 안으로 부었다.

출발전력을 100KVA에서 시작한 뒤, 450KVA까지 상승시키고 180초동안 유지하여 입자를 융합시켜 기포-포함층을 만들었다. 그 다음에, 입자 2kg을 분당 200g의 속도로 아크(arc) 내에 투입하여 입자가 쌓이게 하고, 기포-포함층 상에 1.3mm의 기포-불포함 내부층을 만들었다.

그 후, 내부층 도가니의 내부 표면을 10% HF 용액으로 15분간 에칭하였다. 에칭 후, 에칭 용액 내의 금속성 불순물과 Si 농도를 분석하였다. 그 Si 농도를 사용하여 표준화시키므로써, Li 농도의 작은 감소가 있었지만, 만약 그렇지 않다면 순도가 출발 물질 내의 농도로부터 실질적으로 변하지 않았다는 것을 확인하였다.

얻어진 도가니를 90시간동안 CZ-건인 공정에 사용한 후, 실리콘 용융물과 접촉하고 있던 내부 표면을 관찰하였다. 내부 표면은 도 7에 나타난 바와 같은 융합된 홍연석 고리(12)와 많은 불투명 반점(10)으로 거의 덮여 있었다. 또한 내부 표면은 작은 파상의 불규칙성을 가지고 있어 거칠었다.

표 1.

	Al (ppm)	Li (ppm)	Na (ppm)	Ca (ppm)	Mg (ppm)
석영 입자	10	1.0	<0.1	1.5	0.2
가장 안쪽 층	90	1.8	0.5	2.4	0.3
내부층: 실시예 1,2	10	0.2	<0.1	0.6	<0.2
내부층: 실시예 3	10	0.7	<0.1	1.5	0.2

이와 같이 본 발명의 바람직한 구체예들을 상세하게 기술하였고, 이들의 본질이나 범위를 벗어나지 않고도 이들의 많은 명백한 변형들이 가능하기 때문에, 첨부된 청구항에 의해 정의되는 본 발명이 위에서 앞서 기술된 특정 세부 사항들에 의해 한정되지는 않는다는 것을 인식해야 한다.

발명의 효과

본 발명에 의하면, 실질적으로 순수하고, 실질적으로 기포가 없으며, 거칠어짐 현상과 반점 실투현상에 대해서 상당히 안정한 내부층을 포함하는 실리카 또는 석영 유리 도가니가 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- 다음의 단계들을 포함하는 실리카 도가니의 제조방법:
- 게터제를 포함하는 실리카 웨브 구조를 제공하는 단계;
- 웨브 구조를 연속적인 내부층으로 전환시켜, 상기 내부층의 가장 안쪽 부분이 게터제의 일부를 포함하도록 하는 단계;
- 외부층을 제공하는 단계; 및
- 상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 게터제는 알루미늄을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 알루미늄의 농도는 10ppm보다 큰 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 게터제는 알칼리 금속 및 알칼리-토금속 불순물들을 게터하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 실리카 웨브 구조를 형성한 후, 상기 구조를 연속적인 층으로 전환시킴으로써 내부층을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 5항에 있어서, 게터제를 포함하는 석영 입자를 회전 몰드에 투입하고, 입자의 내부 부분을 고전력으로 신속하게 가열함으로써 실리카 웨브 구조를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 가열은 500KVA~900KVA 범위의 전력 하에서 8초~30초동안 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 5항에 있어서, 웨브 구조의 스트랜드들이 융합될 때까지 가열함으로써 웨브 구조를 전환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9.

제 6항에 있어서, 회전 몰드 내의 입자의 외부 부분을 소결함으로써 외부층을 제공하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 에칭 공정에 의해 내부층의 내부 부분을 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 에칭 공정은 HF산을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

다음의 단계들을 포함하는 실리카 도가니의 제조방법:

게터제를 포함하는 가장 안쪽 부분을 가지는 내부층을 제공하는 단계;

외부층을 제공하는 단계; 및

상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 13.

다음의 단계들을 포함하는 실리카 도가니의 제조방법:

10ppm보다 큰 농도의 알루미늄을 포함하는 게터제를 포함하는 가장 안쪽 부분을 가지는 내부층을 제공하는 단계;

외부층을 제공하는 단계; 및

상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 14.

다음의 단계들을 포함하는 방법에 의해 제조되는 실리카 도가니:

게터제를 포함하는 실리카 웨브 구조를 제공하는 단계;

웨브 구조를 연속적인 내부층으로 전환시켜, 상기 내부층의 가장 안쪽 부분이 게터제의 일부를 포함하도록 하는 단계;

외부층을 제공하는 단계; 및

상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 15.

다음의 단계들을 포함하는 방법에 의해 제조되는 실리카 도가니:

게터제를 포함하는 가장 안쪽 부분을 가지는 내부층을 제공하는 단계;

외부층을 제공하는 단계; 및

상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 16.

다음의 단계들을 포함하는 방법에 의해 제조되는 실리카 도가니:

10ppm보다 큰 농도의 알루미늄을 포함하는 게터제를 포함하는 가장 안쪽 부분을 가지는 내부층을 제공하는 단계;

외부층을 제공하는 단계; 및

상기 가장 안쪽 부분을 제거하는 단계.

청구항 17.

다음에 포함하는 실리카 도가니를 제조하기 위한 실리카 중간체:

60ppm보다 큰 농도의 알루미늄을 포함하는 게터제를 포함하는 가장 안쪽 부분을 가지는 내부층; 및

외부층.

청구항 18.

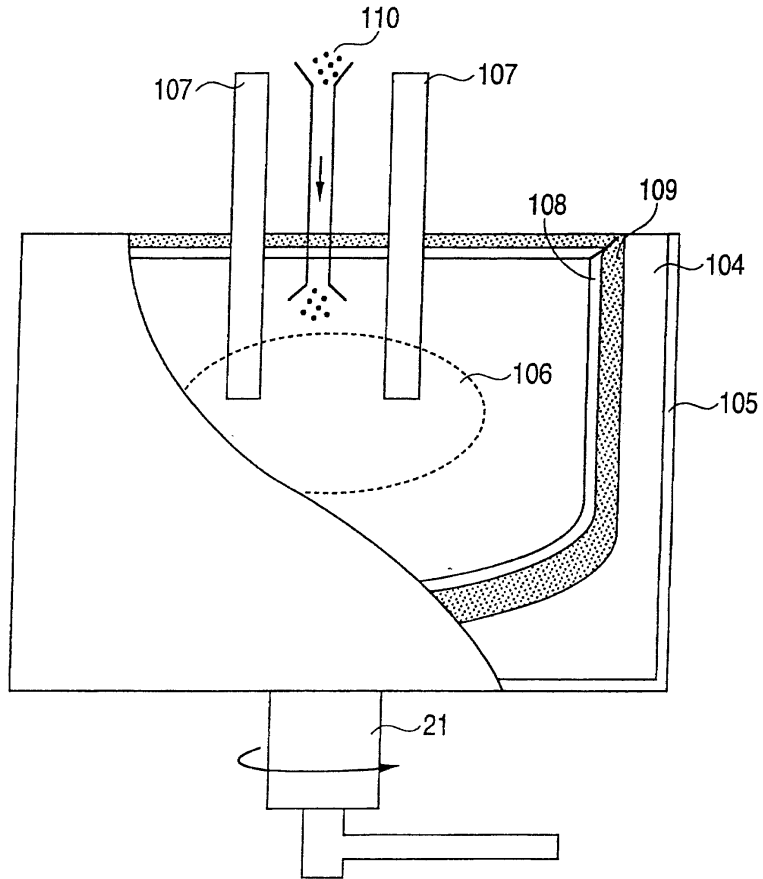
부분적으로 연속적인 층을 포함하는, 기포가 없는 내부층을 가지는 실리카 도가니를 제조하기 위해 사용되는 중간체 구조물.

청구항 19.

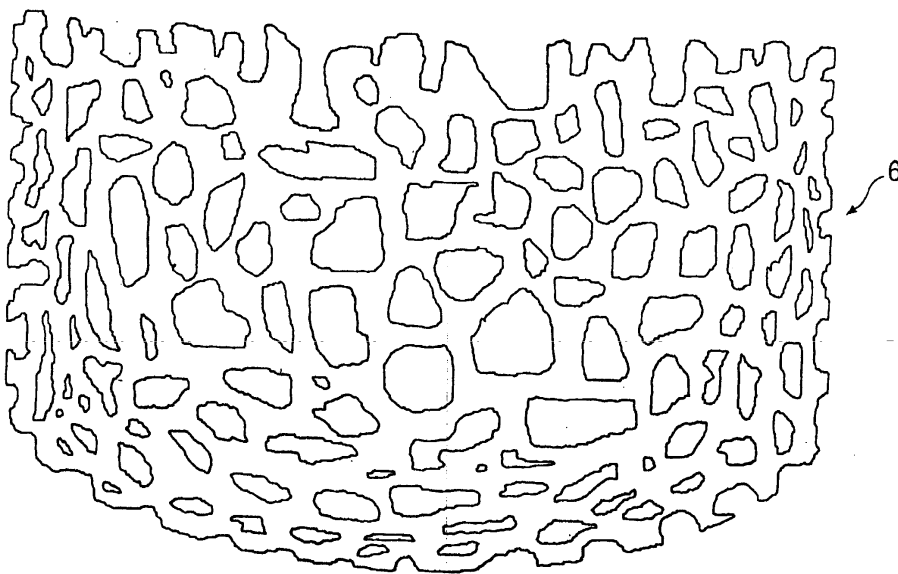
제 18항에 있어서, 부분적으로 연속적인 층은 웨브-유사 구조인 것을 특징으로 하는 구조물.

도면

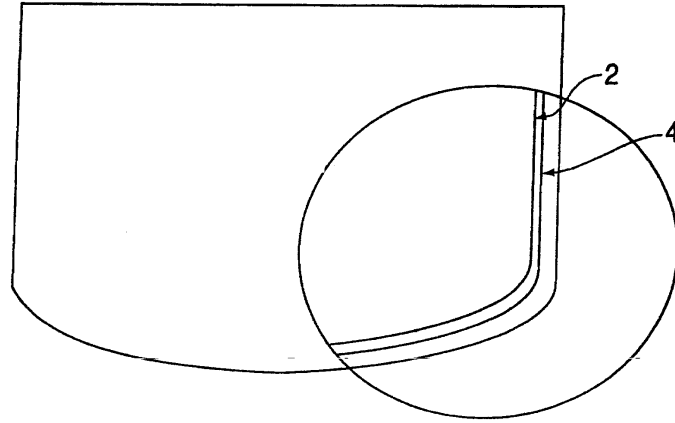
도면1



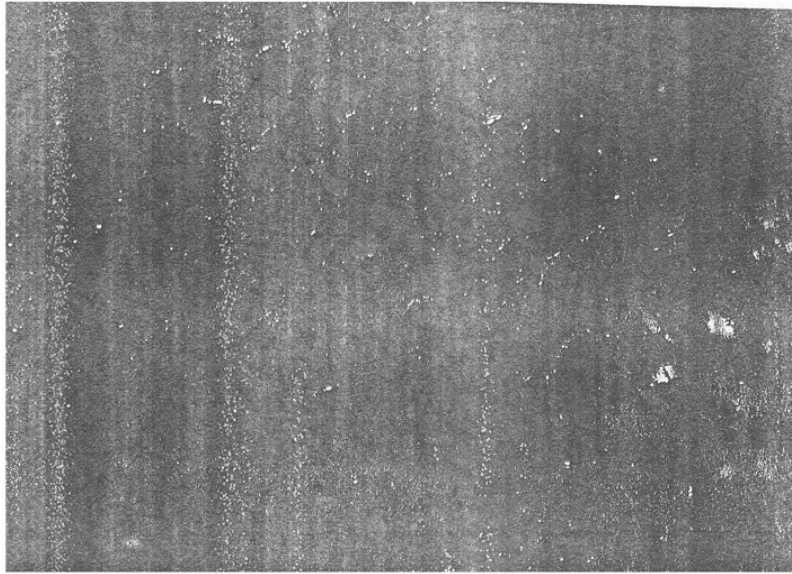
도면2



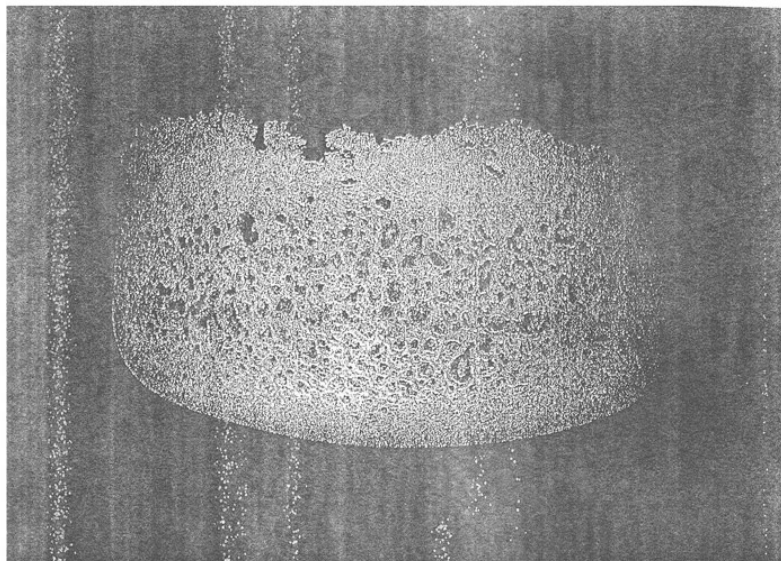
도면3



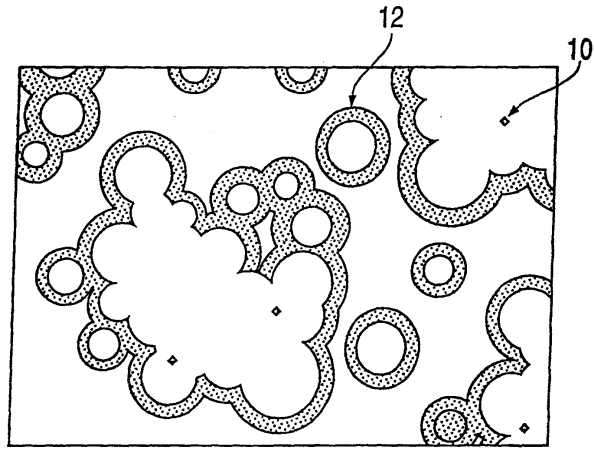
도면4



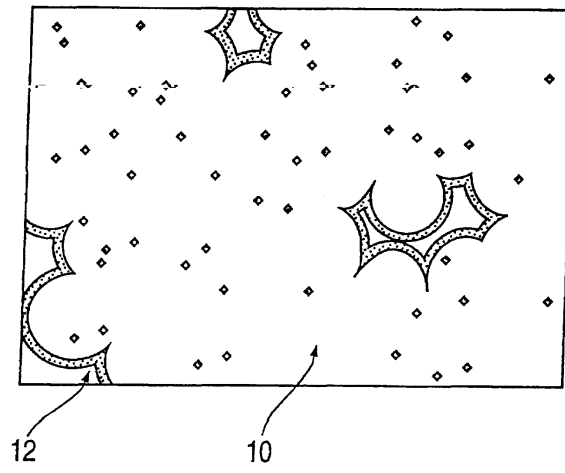
도면5



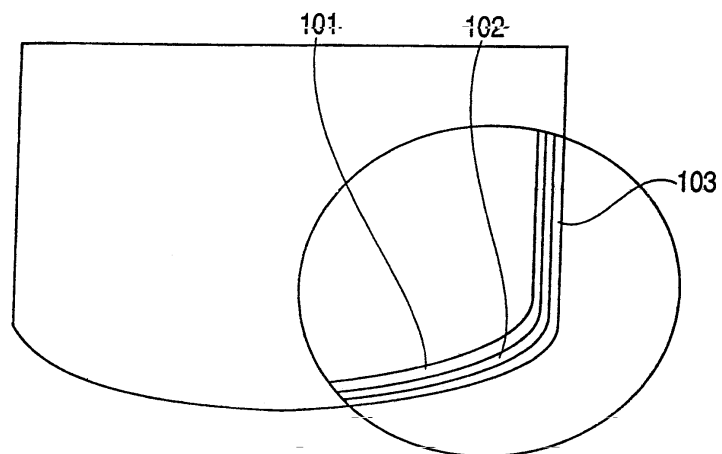
도면6



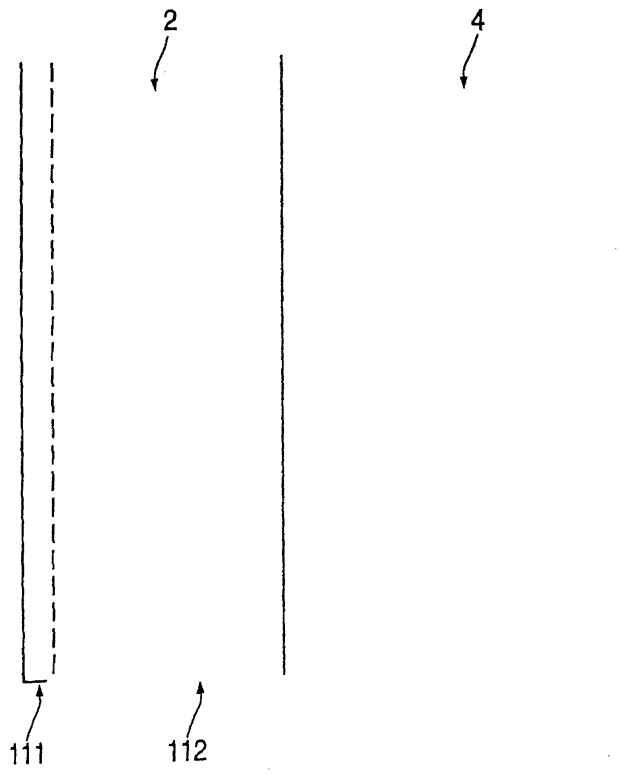
도면7



도면8



도면9



도면10

