

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4951057号
(P4951057)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月16日(2012.3.16)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 3 O B 29/06 (2006.01)	C 3 O B	29/06 5 O 2 B
C O 3 B 20/00 (2006.01)	C O 3 B	20/00 H
C 3 O B 15/10 (2006.01)	C O 3 B	20/00 F
	C 3 O B	15/10

請求項の数 9 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2009-280417 (P2009-280417)	(73) 特許権者	000190138
(22) 出願日	平成21年12月10日(2009.12.10)		信越石英株式会社
(65) 公開番号	特開2011-121811 (P2011-121811A)		東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
(43) 公開日	平成23年6月23日(2011.6.23)	(74) 代理人	100102532
審査請求日	平成22年11月5日(2010.11.5)		弁理士 好宮 幹夫
早期審査対象出願		(72) 発明者	山形 茂
			東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信越石英株式会社内
		(72) 発明者	笛吹 友美
			東京都新宿区西新宿1丁目22番2号 信越石英株式会社内
		審査官	櫻木 伸一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ容器及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、

前記基体を形成するための原料粉として、粒径が10～1000μmであり、含有するLi、Na、Kの合計濃度が50wt.ppm以下であるシリカ粉を作製する工程と、

前記内層を形成するための原料粉として、粒径が10～1000μmであり、Ca、Sr、Baの少なくとも1種を合計で50～2000wt.ppm含有するシリカ粉を作製する工程と、

前記基体形成用原料粉を型枠内に投入して、該型枠を回転させつつ所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、

前記基体の仮成形体の内表面上に、前記内層形成用原料粉を導入し、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、

水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを10vol.%を超える比率で含有するガス雰囲気にて、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周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 2】

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、

前記基体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、含有するLi、Na、Kの合計濃度が 50 wt. ppm 以下であるシリカ粉を作製する工程と、

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の少なくとも1種を合計で $50 \sim 2000 \text{ wt. ppm}$ 含有するシリカ粉を作製する工程と、

前記基体形成用原料粉を型枠内に投入して、該型枠を回転させつつ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周部分を溶融ガラス体とし、前記基体を形成する工程と、

前記形成した基体の内側から前記内層形成用原料粉を散布しつつ、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを 10 vol. \% を超える比率で含有するガス雰囲気にて、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 3】

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、前記型枠を通じて前記基体又は前記基体の仮成形体の外側から減圧しながら行うことを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のシリカ容器の製造方法。

【請求項 4】

前記内層形成用原料粉を、Baを $100 \sim 1000 \text{ wt. ppm}$ の濃度で含有し、Alを $10 \sim 100 \text{ wt. ppm}$ の濃度で含有するものとすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか一項に記載のシリカ容器の製造方法。

【請求項 5】

前記水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを含有するガス雰囲気を、露点温度 $15 \sim -15$ に設定し、該設定した露点温度の ± 2 の範囲に制御することを特徴とする請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか一項に記載のシリカ容器の製造方法。

【請求項 6】

前記水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを含有するガス雰囲気を、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスの含有比率が 100 vol. \% のものとすることを特徴とする請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか一項に記載のシリカ容器の製造方法。

【請求項 7】

回転対称性を有し、シリカを主成分とし、外周部分に気泡を含有し、内周部分に透明シリカガラスを含む基体と、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、

前記基体は、Li、Na、Kの合計濃度が 50 wt. ppm 以下であり、前記内周部分から切り出した厚さ 10 mm の両面平行光学研磨試料の光波長 600 nm における直線透過率が $91.8 \sim 93.2 \%$ であり、

前記内層は、Li、Na、Kの合計濃度が 100 wt. ppb 以下であり、Ca、Sr、Baの少なくとも1種を合計濃度 $50 \sim 2000 \text{ wt. ppm}$ で含有するものであり、該内層から切り出した厚さ 10 mm の両面平行光学研磨試料の光波長 600 nm における直線透過率が $91.8 \sim 93.2 \%$ であり、該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分子の放出量が 2×10^{17} 分子/g未満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、Baを $100 \sim 1000 \text{ wt. ppm}$ の濃度で含有し、Alを $10 \sim 10$

10

20

30

40

50

0 w t . p p m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、OH基を1～50 w t . p p m含有し、Li、Na、Kの各濃度が20 w t . p p b以下であり、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Wの各濃度が10 w t . p p b以下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。

【発明の詳細な説明】

【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に関し、特に、低コスト、高寸法精度、高耐熱性のシリカ容器及びその製造方法に関する。

【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、シリコン半導体熔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ない、またシリカガラス熔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、比較的安価な粉体原料を用いたシリカガラスの製造方法が考えられていた。

【0003】

例えば、特許文献1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2では、100µm以下のサイズのシリカガラス粒子と100µm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。

【0004】

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3及び特許文献4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、回転する型枠の中に超高純度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(1800～2100程度と推定)まで上昇させて、石英原料粉を熔融、焼結させる方法である。

【0005】

しかしながら、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に際して、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。

【0006】

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5に示されている。特許文献5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

10

20

30

40

50

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 5 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、各種ドーブ元素の不均一な溶け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ポ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。また、シリコン単結晶引上げ中にルツボ内部に存在する微細気泡が大きく膨張して、ルツボ内表面を変形させる問題が生じていた。

【0007】

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方法としては、特許文献 6 に示されている。特許文献 6 では、シリカルツボの原料粉に水素分子濃度が $5 \times 10^{17} \sim 3 \times 10^{19}$ (分子/cm³) を含有させておくことにより、気泡含有の少ないシリカルツボ内表面が作成できると示されている。しかしこの方法ではシリカルツボ内表面の気泡含有を少なくすることはできても、シリカルツボ内表面をクリストバライトに結晶化させることにより耐シリコン融液エッチング性を向上することはできなかった。また、原料粉にドーブした水素分子が原料粉の保存中に徐々に外部へガス放出してしまい、水素を含有する原料粉を長期保存できないという問題があった。

10

【0008】

また、シリコン引上げ用シリカルツボの使用時における気泡成長を低減させる方法としては、特許文献 7 に示されている。この中ではルツボ製造におけるカーボン電極によるアーク放電溶融時に、容器成形体の内側を水素又はヘリウムガス雰囲気としつつ、外側から減圧脱ガスさせる方法が示されている。しかしこの方法では、シリカガラス内表層の気泡含有量を少なくすることはできても、シリカルツボに含まれる OH 基濃度を低減させて一定値に制御したり、シリカルツボ使用時において内表面をクリストバライトに微細結晶化させて、ルツボの耐久性、耐熱性を向上させることはできなかった。

20

【0009】

また、特許文献 8 には、シリコン単結晶引上げ用シリカルツボの気泡含有量を低減させる方法が示されている。この中ではルツボ製造の加熱時に、容器の粉体成形体に水素又はヘリウムガスを供給することが示されている。

【0010】

また、特許文献 9 には、ルツボ製造の加熱時に、容器の粉体成形体にヘリウムガスまたはアルゴンガスを供給した後に、アーク溶融を開始・継続しつつ、アーク溶融停止前にヘリウムガスまたはアルゴンガスの供給を停止もしくは供給量を低減し、かつ水素ガスの供給を開始することが示されている。

30

【0011】

しかし、これらの方法においても、シリカルツボ内部の気泡を少なくすることは可能でも、前記同様にシリカルツボ使用時において内表面をクリストバライトに微細結晶化させて保護することによりルツボの耐久性や耐熱性までは向上させることはできなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0012】

【特許文献 1】特開 2002 - 362932 号公報

【特許文献 2】特開 2004 - 131380 号公報

【特許文献 3】特公平 4 - 22861 号公報

【特許文献 4】特公平 7 - 29871 号公報

【特許文献 5】特開平 8 - 2932 号公報

【特許文献 6】特開 2007 - 326780 号公報

【特許文献 7】特開平 8 - 268727 号公報

【特許文献 8】特開平 9 - 20586 号公報

【特許文献 9】特開 2000 - 344536 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は前述のような問題に鑑みてなされたもので、高寸法精度、高耐熱性を有する、シリカを主な構成成分とするシリカ容器を低コストで製造できるシリカ容器の製造方法、及び、このようなシリカ容器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】

【0014】

本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、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、前記基体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、含有するLi、Na、Kの合計濃度が 50 wt. ppm 以下であるシリカ粉を作製する工程と、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の少なくとも1種を合計で $50 \sim 2000 \text{ wt. ppm}$ 含有するシリカ粉を作製する工程と、前記基体形成用原料粉を型枠内に投入して、該型枠を回転させつつ所定形状に仮成形して基体の仮成形体とする工程と、前記基体の仮成形体の内表面上に、前記内層形成用原料粉を導入し、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、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを 10 vol. \% を超える比率で含有するガス雰囲気にて、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周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を提供する。

10

20

【0015】

このような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。

【0016】

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、前記基体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、含有するLi、Na、Kの合計濃度が 50 wt. ppm 以下であるシリカ粉を作製する工程と、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の少なくとも1種を合計で $50 \sim 2000 \text{ wt. ppm}$ 含有するシリカ粉を作製する工程と、前記基体形成用原料粉を型枠内に投入して、該型枠を回転させつつ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周部分を溶融ガラス体とし、前記基体を形成する工程と、前記形成した基体の内側から前記内層形成用原料粉を散布しつつ、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを 10 vol. \% を超える比率で含有するガス雰囲気にて、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を提供する。

30

40

【0017】

このようなシリカ容器の製造方法であっても、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。

【0018】

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

50

くとも一つを、前記型枠を通じて前記基体又は前記基体の仮成形体の外側から減圧しながら行うことができる。

このように、本発明のシリカ容器の製造方法では、放電加熱溶融法による工程のうち少なくとも一つを、型枠を通じて基体又は基体の仮成形体の外側から減圧しながら行うことができ、その場合、製造されるシリカ容器中の溶存ガスをより効果的に低減することができる。

【0019】

また、前記内層形成用原料粉を、Baを100～1000wt.ppmの濃度で含有し、Alを10～100wt.ppmの濃度で含有するものとするのが好ましい。

このように、内層形成用原料粉を、Baを100～1000wt.ppmの濃度で含有し、Alを10～100wt.ppmの濃度で含有するものとするれば、内層を、より光透過率が高く、気泡が極めて少ないシリカガラス層とすることができる。

【0020】

また、前記水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを含有するガス雰囲気、露点温度15～-15に設定し、該設定した露点温度の±2の範囲に制御するのが好ましい。

このように上記ガス雰囲気の露点温度を設定、制御すれば、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)含有量を所定の値に低減することができる。

【0021】

また、前記水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを含有するガス雰囲気を、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスの含有比率が100vol.%のものとするのが好ましい。

このように上記ガス雰囲気における水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスの含有比率を100vol.%とすれば、より効果的にシリカ容器の内壁部での気泡の発生を抑制することができる。

【0022】

また、本発明は、回転対称性を有し、シリカを主成分とし、外周部分に気泡を含有し、内周部分に透明シリカガラスを含む基体と、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、前記基体は、Li、Na、Kの合計濃度が50wt.ppm以下であり、前記内周部分から切り出した厚さ10mmの両面平行光学研磨試料の光波長600nmにおける直線透過率が91.8～93.2%であり、前記内層は、Li、Na、Kの合計濃度が100wt.ppb以下であり、Ca、Sr、Baの少なくとも1種を合計濃度50～2000wt.ppmで含有するものであり、該内層から切り出した厚さ10mmの両面平行光学研磨試料の光波長600nmにおける直線透過率が91.8～93.2%であり、該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分子の放出量が 2×10^{17} 分子/g未満であることを特徴とするシリカ容器を提供する。

【0023】

このような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、容器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、容器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。なお、光透過率の値は、ガラス中の気泡量とドーブ元素の均一な溶解性を反映したものである。

【0024】

この場合、前記内層が、Baを100～1000wt.ppmの濃度で含有し、Alを10～100wt.ppmの濃度で含有するものであるのが好ましい。

このように、内層が、Baを100～1000wt.ppmの濃度で含有し、Alを10～100wt.ppmの濃度で含有するものであれば、内層を、より光透過率が高く、

10

20

30

40

50

気泡が極めて少ないシリカガラス層とすることができる。

【0025】

また、前記内層は、OH基を1~50wt.ppm含有し、Li、Na、Kの各濃度が20wt.ppb以下であり、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Wの各濃度が10wt.ppb以下であることが好ましい。

内層に含まれるOH基濃度、各金属の濃度がこのような濃度であれば、製造したシリカ容器に収容する収容物への不純物汚染をより効果的に低減することができる。

【発明の効果】

【0026】

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。

10

また、本発明に従う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、容器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、容器内壁における気泡の発生が効果的に抑制されたものとしてすることができる。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。

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】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。

20

【図2】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3】本発明における内層形成用原料粉の作製工程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一例を示す概略断面図である。

【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。

30

【図8】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9】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。

【図10】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11】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12】本発明に係るシリカ容器の製造方法における、基体の内表面上に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。

40

【発明を実施するための形態】

【0028】

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。

【0029】

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。

50

まず、金属シリコン溶融及びシリコン単結晶又は多結晶製造用のルツボやポ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2重構造とし、容器外側は多孔質の白色不透明シリカとし、容器内側は実質的に気泡を含ま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。

【0030】

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こしてしまう。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。

【0031】

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（SiO₂）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こしてしまう。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きめの細かなクリストバライト等により微細結晶化させたものとする。

【0032】

さらに、シリカ容器の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のうち、少なくとも1種が不均質にドーブされており、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ポ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シリカ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。

【0033】

以上の通り、本発明では上記4つの技術的課題を、従来の高コストな高純度シリカ原料粉を使った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り、これを第5の課題とした。

【0034】

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し、高温で使用されるシリカ容器全般に広く適用することができる。

【0035】

図4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、基体の外周部分51aに、気泡を含有する。すなわち、基体の外周部分が多孔質で白色不透明

10

20

30

40

50

層部を有する。また、基体の内周部分 5 1 b に透明シリカガラスを含む。

また、内層 5 6 は、基体 5 1 の内表面上に形成され、透明シリカガラスからなる。

【 0 0 3 6 】

本発明では、上記に加え、基体 5 1 の Li、Na、K の合計濃度が 5 0 w t . p p m 以下である。

また、内層 5 6 が、Ca、Sr、Ba の少なくとも 1 種を合計濃度 5 0 ~ 2 0 0 0 w t . p p m で含有するものであり、かつ、厚さ 1 0 m m の両面平行光学研磨試料の光波長 6 0 0 n m における直線透過率が 9 1 . 8 ~ 9 3 . 2 % であり、より好ましくは 9 2 . 4 ~ 9 3 . 2 % である。さらに、内層 5 6 から切り出した試料を真空下にて 1 0 0 0 に加熱したときの水分子の放出量が 2×10^{17} 分子 / g 未満であり、好ましくは 1×10^{17} 分子 / g 未満である。

10

さらに、本発明に係るシリカ容器では、基体 5 1 においても内周部分 5 1 b から切り出した厚さ 1 0 m m の両面平行光学研磨試料の光波長 6 0 0 n m における直線透過率が 9 1 . 8 ~ 9 3 . 2 % である。

【 0 0 3 7 】

なお、本発明のシリカ容器は、少なくとも基体 5 1 及び内層 5 6 を有していれば、それ以外の層をさらに含んでもよい。

【 0 0 3 8 】

このように構成されたシリカ容器 7 1 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 5 1 a を多孔質の不透明シリカ体とし、少なくとも内層 5 6 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 7 1 を高温下で使用する場合、シリカ容器 7 1 の内部の温度の均一性を高めることができる。

20

【 0 0 3 9 】

また、上記のように内層 5 6 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 7 1 を 1 4 0 0 ~ 1 6 0 0 の高温下で使用する場合、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 7 1 の基体 5 1 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 7 1 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。また、Ba は、作製したシリコン単結晶中に取り込まれにくいという点からも好ましいものである。

30

【 0 0 4 0 】

さらに、本発明によれば、内層 5 6 及び基体の内周部分 5 1 b における気泡の発生が効果的に抑制されたものとしてすることができる。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。

【 0 0 4 1 】

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 から切り出した厚さ 1 0 m m の両面平行光学研磨試料の光波長 6 0 0 n m の光透過率が 9 1 . 8 ~ 9 3 . 2 % となる。さらに気泡が少なく、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。また、本発明においては、基体 5 1 においても内周部分 5 1 b から切り出した厚さ 1 0 m m の両面平行光学研磨試料の光波長 6 0 0 n m における直線透過率が 9 1 . 8 ~ 9 3 . 2 % であるようなシリカ容器 7 1 を提供することができる。

40

【 0 0 4 2 】

なお、上記各層から切り出して作製する厚さ 1 0 m m の両面平行光学研磨試料とは、直線透過率が測定することができれば、1 0 m m となる一辺以外の長さは特に限定されない。例えば、2 m m x 2 m m x 1 0 m m の試料を作製して直線透過率を測定することができる。

50

【0043】

内層56にAlを10~100wt. ppm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。

【0044】

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。

10

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等の元素をより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。

【0045】

内層56に微細な気泡を含ませないことは、後に詳述するように、内層56を形成するための原料粉（シリカ粉）に、予めCa、Sr、Ba等の結晶化を促進させる元素を含有させておいて、該原料粉を熔融処理する直前に雰囲気ガスを、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを10vol. %を超える比率で含有するもの（以下、この雰囲気を単に「水素/ヘリウム含有雰囲気」と略記することがある）とすることにより、達成することができる。

20

【0046】

予め上記結晶化促進剤を含有しておいたシリカ原料粉を、水素/ヘリウム含有雰囲気加熱溶解することにより、該結晶化促進剤が均一濃度で溶解した実質的に無気泡のシリカガラス層を作成することが可能となる。結晶化促進剤が均一濃度で溶解（ドープ）されており実質的に無気泡とは、目視により気泡が認められず無色透明に見えることであるが、具体的には、上記したように、厚さ10mmの両面平行光学研磨仕上げ試料での光波長600nmにおける直線透過率が91.8~93.2%の範囲、好ましくは92.4~93.2%の範囲をいう。

30

【0047】

すなわち、Ca、Sr、Baの少なくとも1種の合計値が50~2000wt. ppmのシリカ粉を水素/ヘリウム含有雰囲気加熱溶解して透明シリカガラス層を形成すること、好ましくはBaが100~1000wt. ppmかつAlが10~100wt. ppmのシリカ粉を水素/ヘリウム含有雰囲気加熱溶解して透明シリカガラス層を形成することは、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。

【0048】

この時、アルカリ土類元素Ca、Sr、Baの合計値50wt. ppm未満では無気泡の内層が得られるものの、シリカ容器の高温下使用時における内表面の再結晶化が起こりにくく、また2000wt. ppmを超える値では濃度が高すぎて内層にこれらアルカリ土類元素を無気泡でかつ均一に溶解させることが困難となる。また、アルカリ土類元素がBaのみの場合、Ba濃度が100~1000wt. ppmの範囲であれば、シリカ容器の内層に無気泡でかつ均一にBaを溶解させることが可能であり、しかも該シリカ容器を高温下使用時において、内表面が均一にクリストバライトの再結晶化が起こりやすくなるので好ましい。特にBaが100~1000wt. ppmでかつAlが10~100wt. ppmとすると上記効果が向上する。このようなBaとAlと共に含有するシリカ原料粉を水素/ヘリウム含有雰囲気内で加熱溶解させると、極めて光透過率の高い無気泡なシリカガラス層を得ることが可能となる。

40

【0049】

なお、水素/ヘリウム含有雰囲気における水素又はヘリウムの混合比率は上記のように10vol. %を超えるものとする。他のガスを含有させる場合には、窒素又は希ガス等

50

の不活性ガスとすることが好ましいが、水素とヘリウムの合計値を100vol.%とするのがさらに好ましい。

【0050】

本発明のシリカ容器の製造方法では、Ba等の結晶化促進剤を溶融後のシリカガラス中に濃度を均一にかつ気泡を含有させることなく溶解させ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(H₂)は分子半径の大きい酸素分子(O₂)と反応し、比較的分子半径の小さい水(H₂O)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。水分子含有量としては、1000真空下の水蒸気放出量として 2×10^{-7} (分子/g)未満としなければならない。

10

【0051】

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、シリカガラス中に残留していても、気泡生成の原因とならない。

【0052】

ヘリウムによるシリカガラス中の気泡減少効果も、詳細メカニズムは不明であるが、ヘリウム分子(すなわち、ヘリウム原子)は、水素分子よりもさらに分子半径が小さく、シリカガラスに含まれるガス分子を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。

ヘリウム分子は、水素分子よりもさらに分子半径が小さく、シリカガラス中の拡散速度も速いので、シリカガラス中に残留していても、気泡生成の原因とならない。

20

【0053】

また、Ba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重要である。特に、水素を10vol.%を超えて含有する雰囲気中で加熱溶融処理されたシリカガラスでは、詳細メカニズムは不明であるが、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、Ba等を含有するシリカ粉を、水素を10vol.%を超えて含有する雰囲気中で加熱溶融処理することによりシリカ容器を作成すると、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、水素を10vol.%を超えて含有する雰囲気中で加熱処理されたシリカガラスに何らかの酸素欠損型関連欠陥が含まれ、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作るためには、シリカ原料粉に、Ba等の結晶化促進剤を含ませておき、この原料粉を、水素を10vol.%を超えて含有する雰囲気中で溶融ガラス化することが好ましい。

30

【0054】

また、本発明では、上記したように、基体51においても内周部分51bから切り出した厚さ10mmの両面平行光学研磨試料の光波長600nmにおける直線透過率が91.8~93.2%であるようなシリカ容器71を提供することができる。このように、基体51の内周部分51bにも、実質的に気泡を含まない無色透明シリカガラス層を有することができるため、例えば、シリコン単結晶連続引上げ(マルチ引上げ)のように、長時間

40

操作により、容器内壁のエッチング量が増大し、内層56のエッチング量も増大するような条件下であっても、長時間の使用に耐えることができる。

【0055】

ただし、容器内部の均熱性の確保のため、基体の外周部分51aに気泡を含有する層を残す必要があるため、実質的に気泡を含まない無色透明シリカガラス層は、基体51の厚さの半分程度(基体51の厚さが10mmである場合には、5mm程度)までとすることが好ましい。

【0056】

なお、シリカ容器71の内層56は、OH基を1~50wt.ppm含有し、Li、Na、Kの各濃度が20wt.ppb以下であり、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、

50

Zn、Zr、Mo、Wの各濃度が10wt.ppb以下であることが好ましい。内層56に含まれるOH基濃度、各金属の濃度がこのような濃度であれば、シリカ容器71に収容する収容物への不純物汚染をより効果的に低減することができるからである。しかし、OH基が50wt.ppmを超えるとシリカ容器の耐熱性を低下させるので好ましくない。

【0057】

以下では、上記のようなシリカ容器71を製造することができる、本発明のシリカ容器の製造する方法を、さらに具体的に説明する。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。

10

【0058】

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1に示す。

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

【0059】

このうち、基体形成用原料粉11は、本発明に係るシリカ容器71(図4参照)のうち、基体51の主な構成材料となるものである。

この基体形成用原料粉11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。

20

【0060】

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。

【0061】

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10~1000μm、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。

30

【0062】

以上のような工程後に得られる基体形成用原料粉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、基体形成用原料粉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。

基体形成用原料粉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。

40

基体形成用原料粉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.ppb以下とする。また、本発明のシリカ容器の製造方法であれば、基体形成用原料粉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。

【0063】

なお、基体形成用原料粉11には、さらに、Alを好ましくは10~500wt.ppmの範囲で含むものとしてもよい。

50

A 1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含有させることができる。

【0064】

一方、内層形成用原料粉12は、本発明に係るシリカ容器71(図4参照)のうち、内層56の主な構成材料となるものである。この内層形成用原料粉12として、粒径が10~1000 μm であり、Ca、Sr、Baの少なくとも1種を合計で50~2000wt.ppm含有するシリカ粉を作製する。

このような内層形成用原料粉12の製造方法の一例の概略を、図3に示す。

【0065】

まず、図3の(1)に示したように、原料母材として、粒径が10~1000 μm 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100~500 μm である。純度はシリカ成分(SiO_2)99.9999wt.%以上、かつアルカリ金属元素Li、Na、Kの合計濃度が100wt.ppb以下であり、各々を20wt.ppb以下とすることが好ましく、各々を10wt.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10wt.ppb以下とすることが好ましく、各々を5wt.ppb以下とすることがさらに好ましい。

【0066】

次に、図3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をシリカ粉末に含有させる。含有のさせ方としては、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。

【0067】

このようにして、図3の(3)に示したように、内層形成用原料粉12を製造することができる。

【0068】

基体形成用原料粉11を準備した後、次に、図1の(2)に示したように、基体形成用原料粉11を成形するための回転対称性を有する型枠に導入する。

図5に、基体形成用原料粉11を仮成形する型枠の一例として、減圧可能な型枠の概略を表す断面図を示した。減圧可能な型枠101は、例えば、グラフィット等の部材から成り、回転対称性を有している。また、減圧可能な型枠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。なお、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。

【0069】

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に示した減圧可能型枠101の代わりに、図6に示したような、型枠101'を用いても良い。この型枠101'は、例えば、グラフィット等の部材から成り、回転対称性を有している。型枠101'を回転させるための回転軸106'を有しており、内壁102'には特に孔等はない。

【0070】

この減圧可能型枠101の内壁102に、基体形成用原料粉11を導入し、基体形成用原料粉11を減圧可能型枠101の内壁102の形状に応じた所定形状に仮成形して基体

10

20

30

40

50

の仮成形体 4 1 とする（図 7 参照）。

具体的には、減圧可能型枠 1 0 1 を回転させつつ、原料粉ホッパー（図示せず）から徐々に基体形成用原料粉 1 1 を減圧可能型枠 1 0 1 の内壁 1 0 2 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 4 1 の肉厚を所定量に調整してもよい。

また、この基体形成用原料粉 1 1 の減圧可能型枠 1 0 1 への供給方法は特に限定されないが、例えば、攪拌用スクリュウと計量フィーダを備えるホッパー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形成用原料粉 1 1 を、攪拌用スクリュウで攪拌し、計量フィーダで供給量を調節しながら供給する。

【 0 0 7 1 】

次に、図 1 の（ 3 ）に示したように、減圧可能型枠 1 0 1 を回転させながら、基体の仮成形体 4 1 の内表面上に、内層形成用原料粉 1 2 を導入し、基体の仮成形体 4 1 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 4 6 とする。

基本的には上記の基体形成用原料粉 1 1 の導入の場合と同様の手法である。すなわち、減圧可能型枠 1 0 1 を回転させつつ、原料粉ホッパーから徐々に内層形成用原料粉 1 2 を基体の仮成形体 4 1 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 8 参照）。

【 0 0 7 2 】

次に、図 1 の（ 4 ）に示したように、放電加熱溶融法により基体 5 1 及び内層 5 6 を形成する。

減圧しながら加熱溶融を行う場合には、具体的には、図 9 に示すように、減圧可能型枠 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 及び内層の仮成形体 4 6 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 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 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 の内側部分及び内層の仮成形体 4 6 を溶融ガラス体とし、基体 5 1 と内層 5 6 を形成する。

【 0 0 7 3 】

一方、図 6 に示したような、減圧は特にしない場合の型枠 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 及び内層の仮成形体 4 6 の内側から高温加熱して基体 5 1 及び内層 5 6 を形成する。

以下では、減圧可能型枠 1 0 1 を用いて減圧しながら基体 5 1 及び内層 5 6 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 5 1 及び内層 5 6 を形成することができる。

【 0 0 7 4 】

基体 5 1 及び内層 5 6 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型枠 1 0 1 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） 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。さらに、内層の仮成形体 4 6 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、ガス供給用ポンペ 4 1 1、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 等を具備することができる。ガス供給用ポンペ 4 1 1、4 1 2 からは、例えば、水素、ヘリウム、窒素等を供給する。

【 0 0 7 5 】

また、例えば、水素 1 0 0 % のガスを雰囲気ガスとして用いる場合などは、ガス供給用ポンペは 1 つでよい。その他、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを 1 0 v o l . % を超える比率で含有するガス（水素 / ヘリウム含有雰囲気ガス）を予め混合して準備しておき、このガスを単一のガスポンペから供給するようにしてもよい。

【 0 0 7 6 】

また、放電加熱溶融法による基体 5 1 と内層 5 6 の形成工程では、露点温度 1 5 ~ -

10

20

30

40

50

15 に設定され、かつ該設定温度の ± 2 の範囲に制御された雰囲気下にて行うことが好ましい。このようにすることで、内層56に含まれる水分量、及び、内層56に含まれるシリカガラスネットワークと結合したOH基濃度を一定値に制御することが可能となる。また、露点温度を低下させるほど、OH基を低減することができ、OH基の濃度は、上記のように、1~50wt.ppmとするようにすることが好ましい。ただし、好ましい露点温度はシリカ容器の用途によって定めることができる。

【0077】

例えば、基体の仮成形体41及び内層の仮成形体46の熔融、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、水素若しくはヘリウム又はそれらの混合ガスを10vol.%を超える比率で含有する雰囲気ガス(水素/ヘリウム含有雰囲気ガス)を、基体の仮成形体41及び内層の仮成形体46の内側から供給し始める。具体的には、図9に示したように、例えば、ガス供給用ポンプ411から水素ガスを、ガス供給用ポンプ412から水素以外の不活性ガス(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及び内層の仮成形体46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。

10

【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等により所定の値の範囲にできればよい。

20

【0079】

また、このとき同時に、上記の通り減圧可能型枠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。

【0080】

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及び内層の仮成形体46が入っている減圧可能型枠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。

30

【0081】

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及び内層の仮成形体46の内表面部はシリカ粉の熔融温度域(1800~2000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)、基体形成用原料粉11及び内層形成用原料粉12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、容器内側の内表面部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うと、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、内表面部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。

40

【0082】

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56が透明シリカガラスとなり、基体の内周側51bは透明ないし半透明の層からなる部分となり、基体51の外周部分(残り外側半分程度)51a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4に示した本発明のシリカ容器71とすることができる。

50

【0083】

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56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。

【0084】

本発明に係るシリカ容器71の製造方法の別の一例(第2の実施態様)の概略を図2に示す。

【0085】

まず、図2の(1)に示したように、シリカ粒子である基体形成用原料粉11及び内層形成用原料粉12を準備する。

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。

【0086】

次に、図2の(2)に示したように、基体形成用原料粉11を成形するための回転対称性を有する型枠に導入する。

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。また、第1の実施態様の場合と同様に、図5、図7に示した減圧可能型枠101の他、減圧下にて放電加熱をする必要がない場合などには、図6に示した型枠101'を用いても良い。

【0087】

次に、図2の(3)に示したように、放電加熱溶融法により基体51を形成する。

【0088】

具体的には、図10、図11に示すように減圧可能型枠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の内側部分を溶融ガラス体とし、基体51を形成する。

【0089】

一方、図6に示したような、減圧は特にしない場合の型枠101'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41の内側から高温加熱して基体51を形成する。

以下では、減圧可能な型枠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。

【0090】

基体51を形成する装置は、図10、図11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な型枠101(または型枠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、ガス供給用ポンプ411、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。

【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、水素/ヘリウム含有雰囲気、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10に示したように、例えば、ガス供給用ポンプ411から水素ガスを、不活性ガス供給用ポンプ412から水素以外の不活性ガス(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

10

20

30

40

50

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10、図11には除湿装置430、露点温度計440を混合ガス供給管420に組み込んだ状態を示しているが、これに限定されず、混合ガスの露点温度を除湿等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熔融温度域（1800～2000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）、基体形成用原料粉11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、容器内側の内表面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うと、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、基体の全厚さの内側半分程度が熔融し、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51の外周部分（残り外側半分程度）51a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2の（4）に示したように、基体51の内側から、内層を形成するため原料粉であるシリカ粉（内層形成用原料粉12）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、基体51の内表面上に内層56を形成する。

なお、この工程を繰り返すことにより、内層56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56を形成する方法を、図12を参照して説明する。

基体51の内表面上への内層56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51が設置されている回転可能な減圧可能型枠101、回転モーター（図示せず）、及び内層56形成のための内層形成用原料粉12が入った原料粉ホッパー303、攪拌用スクリー304、計量フィーダ305、及び放電加熱熔融の熱源となる炭素電極212、電線212a、高圧電源ユニット211、蓋213等から成る。また、雰囲気ガスを調整する場合には、前工程と同様に、さらに、ガス供給用ポンプ411、412、混合ガス供給管420、除湿装置430、露点温度計440等を具備していてもよい。

【0098】

内層56の形成方法としては、まず、減圧可能型枠101を所定の回転速度に設定し、高圧電源ユニット211から徐々に高電圧を負荷すると同時に原料ホッパー303から徐々に内層56形成用の内層形成用原料粉（高純度シリカ粉）12を基体51の上部から散布する。この時炭素電極212間に放電は開始されており、基体51内部はシリカ粉の熔融温度域（1800～2000程度と推定）にあるため、散布された内層形成用原料

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 9 9 】

この放電加熱溶融法による内層 5 6 の形成工程は、露点温度 1 5 ~ - 1 5 に設定され、かつ該設定温度の ± 2 の範囲に制御された雰囲気下にて行うことが好ましい。このようにすることで、内層 5 6 に含まれる水分量、及び、内層 5 6 に含まれるシリカガラスネットワークと結合した OH 基濃度を一定値に制御することが可能となる。また、露点温度を低下させるほど、OH 基を低減することができ、OH 基の濃度は、上記のように、1 ~ 5 0 w t . p p m とするようになることが好ましい。ただし、好ましい露点温度はシリカ容器の用途によって定めることができる。

10

【 0 1 0 0 】

具体的には、図 1 2 に示したように、ガス供給用ポンベ 4 1 1 から水素ガスを、ガス供給用ポンベ 4 1 2 から水素以外の不活性ガス（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型枠 1 0 1 内の雰囲気ガスを外部に逃がすことにより行うことができる。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。

20

【 0 1 0 1 】

以上のような工程を経て、上記したような、図 4 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 】

【 0 1 0 2 】

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 1 に示した本発明のシリカ容器の製造方法（第 1 の実施態様）に従い、以下のように、シリカ容器を製造した。

30

【 0 1 0 3 】

まず、基体形成用原料粉 1 1 として、純度 9 9 . 9 9 9 w t . %、粒径 5 0 ~ 5 0 0 μ m の天然石英粉を準備した。

また、内層形成用原料粉 1 2 を図 3 に示したような手順に従って準備した。具体的には、まず、純度 9 9 . 9 9 9 w t . %、粒径 5 0 ~ 5 0 0 μ m の天然石英粉を準備した（図 3（1））。次に、この天然石英粉を、所定濃度の硝酸バリウムのエチルアルコール水溶液に浸漬させ、その後クリーンオープンの中で 2 0 0 、 5 0 時間の加熱乾燥処理を行った（図 3（2））。このようにして、内層形成用原料粉 1 2 を得た（図 3（3））。

【 0 1 0 4 】

40

次に、基体形成用原料粉 1 1 と内層形成用原料粉 1 2 を図 5 に示したような型枠 1 0 1 内で以下のように一体仮成形した。まず、減圧用の孔 1 0 3 が内壁 1 0 2 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型枠 1 0 1 を回転させつつ、この型枠の内壁 1 0 2 に基体形成用原料粉 1 1 を投入し所定厚さに調整し（図 7 参照）、次いで内層形成用原料粉 1 2 を投入し、基体の仮成形体 4 1 の内表面層上に内層の仮成形体 4 6 を形成した（図 8 参照）。

次に、基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 の内側の雰囲気を、 H_2 3 0 v o l . %、 He 7 0 v o l . % の混合ガス雰囲気へ置換した。型枠 1 0 1 の外側から真空ポンプにて基体の仮成形体 4 1 及び内層の仮成形体 4 6 を徐々に減圧、脱ガスさせつつ、露点 1 0 ± 2 、すなわち、8 から 1 2 の範囲に制御して、カーボン電極放電加熱溶融

50

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（図9参照）。

【0105】

（実施例2）

実施例1と同様に、ただし、内層形成用原料粉12へのBaドープ量を約2倍の濃度として、シリカ容器71を製造した。

【0106】

（実施例3）

実施例1と同様に、ただし、内層形成用原料粉12へのBaドープ量を約4倍の濃度として、またA1も同時にドープして、シリカ容器71を製造した。

【0107】

（実施例4）

実施例1と同様に、ただし、内層形成用原料粉12へのBaドープ量を約8倍の濃度として、またA1も同時にドープして、シリカ容器71を製造した。

【0108】

（実施例5）

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を H_2 100 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0109】

（実施例6）

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を H_2 50 vol. %、 N_2 50 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0110】

（実施例7）

図2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。

まず、基体形成用原料粉11として、純度99.999 wt. %、粒径50~500 μ mの天然石英粉を準備した。

また、内層形成用原料粉12を図3に示したような手順に従って準備した。具体的には、まず、純度99.999 wt. %、粒径50~500 μ mの天然石英粉を準備した（図3（1））。次に、この天然石英粉を、所定濃度の硝酸バリウムのエチルアルコール水溶液に浸漬させ、その後クリーンオープンの中で200、50時間の加熱乾燥処理を行った（図3（2））。このようにして、内層形成用原料粉12を得た（図3（3））。

【0111】

次に、基体形成用原料粉11を図5に示したような型枠101内で以下のように仮成形した。すなわち、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型枠101を回転させつつ、この型枠の内壁102に基体形成用原料粉11を投入し所定厚さに調整した（図7参照）。

【0112】

次に、基体の仮成形体41の内側の雰囲気を、 H_2 30 vol. %、 He 70 vol. %の混合ガス雰囲気に置換し、露点温度を 10 ± 2 に制御した。この状態で、基体の仮成形体41の焼結、溶融による基体51の形成を、減圧下、アーク放電加熱により行った。

【0113】

その後、 H_2 50 vol. %、 He 50 vol. %の混合ガス雰囲気、露点 10 ± 2 に制御し、内層56の形成を、型枠101上部から内層形成用原料粉12を散布しつつ常圧でアーク放電加熱により行った。

このようにして、シリカ容器71を製造した。

【0114】

（実施例8）

実施例7と同様に、ただし、基体形成時の雰囲気を H_2 30 vol. %、 N_2 70 vol. %

10

20

30

40

50

1. %として、シリカ容器71の製造を行った。

【0115】

(実施例9)

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を H_2 15 vol. %、 N_2 85 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0116】

(実施例10)

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を He 15 vol. %、 N_2 85 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0117】

(比較例1)

基体形成用原料粉、内層形成用原料粉として、それぞれ、粒径50~500 μm 、純度99.999wt.%の高純度石英粉、粒径50~300 μm 、純度99.9999wt.%のクリストパライト粉を準備した。基体及び内層の仮成型体を特には湿度調整を行っていない空気中にて形成、減圧アーク放電加熱して熔融し形成した。

【0118】

(比較例2)

以下のように、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。

基体形成用原料粉、内層形成用原料粉として、それぞれ、粒径50~500 μm 、純度99.9999wt.%の高純度石英粉、粒径50~300 μm 、純度99.9999wt.%のクリストパライト粉を準備した。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。

【0119】

(比較例3)

比較例1と同様に、ただし、内層形成用原料粉に Ba を3000wt.ppmと高濃度ドープを行って、シリカ容器の製造を行った。

【0120】

(比較例4)

比較例2と同様に、ただし、基体形成用原料粉を純度99.99wt.%の低純度品とし、内層形成用原料粉を高純度合成クリストパライト粉に Ba 100wt.ppmドープしたものをを用いてシリカ容器の製造を行った。

【0121】

(比較例5)

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を H_2 5 vol. %、 N_2 95 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0122】

(比較例6)

実施例2と同様に、ただし、両仮成型体の減圧アーク放電加熱時の雰囲気を He 5 vol. %、 N_2 95 vol. %として、シリカ容器71を製造した。

【0123】

[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雰囲気ガス、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。

【0124】

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99wt.%以上の原料粉が含まれる)。

10

20

30

40

50

【0125】

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。

【0126】

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。

10

【0127】

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。

【0128】

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.

20

【0129】

水蒸気ガス放出量測定：

粒径100 μ m～1mmに調整した粒状シリカガラスサンプルからの、真空下1000における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。水分子H₂Oは全量放出したものと、単位重量当りの放出分子数（水分子/ガラスg）として表現した。

30

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.

【0130】

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並行光学研磨仕上げ（面精度1/20、波長633nm）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。理論透過率は最大93.2%である。

40

入射光は、ガラスサンプル中の微細気泡や微粒子、クラスター等により散乱されるため、光透過率の値は、シリカガラス中に各種の溶存元素が無気泡でかつ均一に溶解されていることの判定に有効である。

【0131】

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

50

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バッチの操業時間は約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)

【0132】

10

ポ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 μ 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ポ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)当りの平均ポイド及びピンホール数を求めた。

- 平均ポイド及びピンホール数が1個/ m^2 未満 (良好)
- 平均ポイド及びピンホール数が1~2個/ m^2 (やや不良)
- 平均ポイド及びピンホール数が3個/ m^2 以上 × (不良)

【0133】

20

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、当初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)

【0134】

容器側壁の透明シリカガラス層内の気泡の膨張性評価：

30

シリコン単結晶3回マルチ引上げ後のシリカ容器の、当初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、内層内の気泡を、実体顕微鏡で観察することにより、気泡の膨張性の相対的評価を行った。従来レベルは比較例2を基準とした。

- 気泡の膨張がほとんど認められない (良好)
- 気泡の膨張が少し認められる (やや不良)
- 気泡の膨張が従来レベルで認められる × (不良)

【0135】

シリカ容器の製造コスト(相対的)評価：

40

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2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)

【0136】

実施例1~10、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1~8に示す。

【0137】

【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 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 ドーピング濃度 (wt. ppm)	Ba 110	Ba 200
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50 時間	空气中、200°C、50 時間
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		H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	30	30
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	91.9	91.9
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)	20	20
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 100	Ba 180
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 1, Na 3, K 1	Li 1, Na 4, K 1
	水分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
波長 600nm の光透過率 (%)	92.9	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	△	○
	容器の気泡膨張性	○	○
	容器の製造コスト	△	△

10

20

30

【 0 1 3 8 】

【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 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 ドーパ濃度 (wt. ppm)	Ba 400	Ba 800
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50 時間	空气中、200°C、50 時間
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		H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, He 70vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	20	35
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 5、K 1	Li 1、Na 5、K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	91.9	91.8
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	25
	Al 濃度 (wt. ppm)	30	80
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 370	Ba 740
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 1、Na 2、K 1	Li 1、Na 3、K 2
	水分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
波長 600nm の光透過率 (%)	92.5	91.8	
評価	単結晶マルチ引上げ	○	○
	単結晶のポットとピンホール	○	△
	容器の耐エッチング性	○	○
	容器の気泡膨張性	○	○
	容器の製造コスト	△	△

10

20

30

【 0 1 3 9 】

【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 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 ドーパ濃度 (wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50 時間	空气中、200°C、50 時間
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		H ₂ 100vol. %	H ₂ 50vol. %、N ₂ 50vol. %
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		H ₂ 100vol. %	H ₂ 50vol. %、N ₂ 50vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	10	15
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 5、K 1	Li 1、Na 5、K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	92.0	91.8
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)	5	10
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 1、Na 2、K 1	Li 1、Na 4、K 2
	水分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
波長 600nm の光透過率 (%)	93.1	92.0	
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	○	○
	容器の気泡膨張性	○	△
	容器の製造コスト	△	△

10

20

30

【 0 1 4 0 】

【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 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 ドーピング濃度 (wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50時間	空气中、200°C、50時間
各層の仮成形・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		なし	なし
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		H ₂ 30vol.%, He 70vol. %	H ₂ 30vol.%, N ₂ 70vol. %
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		H ₂ 50vol.%, He 50vol. %	H ₂ 50vol.%, He 50vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	13	15
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 3、K 2	Li 1、Na 4、K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	92.0	92.0
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)	10	10
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li <1、Na <1、K <1	Li <1、Na <1、K <1
	水分子放出量 (分子/g)	<1×10 ¹⁷	<1×10 ¹⁷
波長 600nm の光透過率 (%)	92.8	91.9	
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	○	○
	容器の気泡膨張性	○	△
	容器の製造コスト	△	△

10

20

30

【0141】

【表 5】

実施番号		実施例 9	実施例 10
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 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 ドーピング濃度 (wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50 時間	空气中、200°C、50 時間
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		H ₂ 15vol. %、N ₂ 85vol. %	He 15vol. %、N ₂ 85vol. %
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		H ₂ 15vol. %、N ₂ 85vol. %	He 15vol. %、N ₂ 85vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	20	30
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 5、K 1	Li 1、Na 5、K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	91.9	91.9
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)	5	10
	Al 濃度 (wt. ppm)	10	10
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 1、Na 2、K 1	Li 1、Na 4、K 2
	水分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
波長 600nm の光透過率 (%)	92.0	91.8	
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	○	○
	容器の気泡膨張性	△	△
	容器の製造コスト	△	△

10

20

30

【 0 1 4 2 】

【表 6】

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 99.999wt. %	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	合成クストバライト粉 粒径 50~300 μm 純度 99.9999wt. %	合成クストバライト粉 粒径 50~300 μm 純度 99.9999wt. %
	アルカリ土類金属元素 ドーパ濃度 (wt. ppm)	なし	なし
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	なし	なし
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		型枠内回転成形	なし
基体の溶融焼結方法		減圧アーク放電加熱	常圧アーク放電加熱
基体の溶融焼結雰囲気		空気	空気
内層の溶融方法		減圧アーク放電加熱	原料粉散布常圧アーク放電加熱
内層の溶融雰囲気		空気	空気
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、内側透明	外側白色不透明、 内側白色不透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	80	130
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 3、K 1	Li <0.1、Na <0.1、K <0.1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	91.5	75.2
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)	120	180
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba <1	Ba <1
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li <1、Na <1、K <1	Li <1、Na <1、K <1
	水分子放出量 (分子/g)	1×10^{17}	3×10^{17}
波長 600nm の光透過率 (%)	92.5	91.6	
評価	単結晶マルチ引上げ	△	△
	単結晶のポイドとピンホール	△	△
	容器の耐エッチング性	×	×
	容器の気泡膨張性	△	×
	容器の製造コスト	△	×

10

20

30

【 0 1 4 3 】

【表 7】

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 99.999wt. %	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	合成クストバライト粉 粒径 50~300 μm 純度 99.9999wt. %	合成クストバライト粉 粒径 50~300 μm 純度 99.9999wt. %
	アルカリ土類金属元素 ドーピング濃度 (wt. ppm)	Ba 3000	Ba 100
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、100 時間	空气中、200°C、50 時間
各層の仮成形・加熱の順番		基体及び内層を仮成形後、 同時に加熱	基体の仮成形及び熔融焼結の後、 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		型枠内回転成形	なし
基体の熔融焼結方法		減圧アーク放電加熱	常圧アーク放電加熱
基体の熔融焼結雰囲気		空気	空気
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	原料粉散布常圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		空気	空気
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、内側透明	外側白色不透明、 内側白色不透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	90	70
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1、Na 2、K 1	Li 8、Na 56、K 10
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	90.1	73.7
内層の物性	厚さ (mm)	5	5
	色調	白色半透明	白色半透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	130	120
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 2500	Ba 80
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li <1、Na <1、K <1	Li <1、Na <1、K <1
	水分子放出量 (分子/g)	1×10^{17}	3×10^{17}
波長 600nm の光透過率 (%)	87.4	89.8	
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	○	○
	容器の気泡膨張性	△	△
	容器の製造コスト	△	○

10

20

30

【 0 1 4 4 】

【表 8】

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 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 ドーパ濃度 (wt. ppm)	Ba 200	Ba 200
	加熱乾燥処理 雰囲気、温度、時間	空气中、200°C、50 時間	空气中、200°C、50 時間
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		H ₂ 5vol. %, N ₂ 95vol. %	He 5vol. %, N ₂ 95vol. %
内層の熔融方法		減圧アーク放電加熱	減圧アーク放電加熱
内層の熔融雰囲気		H ₂ 5vol. %, N ₂ 95vol. %	He 5vol. %, N ₂ 95vol. %
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、内側透明	外側白色不透明、内側透明
	OH 基濃度 (wt. ppm)	50	60
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppm)	Li 1, Na 5, K 1	Li 1, Na 5, K 1
	内周部分における 波長 600nm の光透過率 (%)	91.6	91.6
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	40
	Al 濃度 (wt. ppm)	3	3
	アルカリ土類金属元素濃度 (wt. ppm)	Ba 180	Ba 180
	アルカリ金属元素濃度 (wt. ppb)	Li 1, Na 2, K 1	Li 1, Na 4, K 2
	水分子放出量 (分子/g)	$<1 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{17}$
波長 600nm の光透過率 (%)	91.6	91.5	
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	△	△
	容器の気泡膨張性	×	△
	容器の製造コスト	△	△

【0145】

表 1 ~ 8 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 ~ 10 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関わらず、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。また、従来の比較例 2 のシリカ容器と比べて耐シリコン融液エッチング性を大幅に向上させることができた。

【0146】

また、実施例 1 ~ 10 では、比較例 1 ~ 6 に比較して、シリカ容器を用いて製造されるシリコン単結晶中にボイドやピンホール等の欠陥が発生しづらいものとなった。

【0147】

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。

10

20

30

40

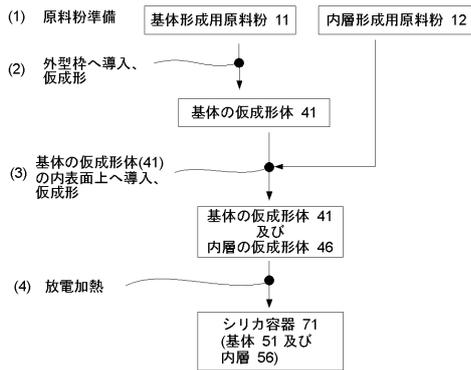
50

【符号の説明】

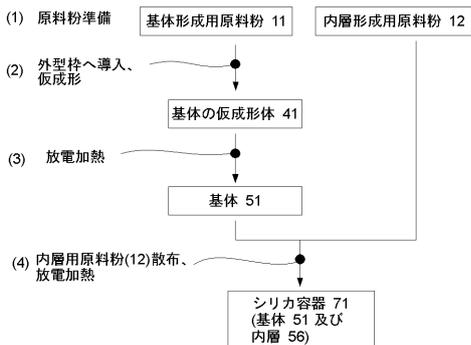
【0148】

- 1 1 ... 基体形成用原料粉、 1 2 ... 内層形成用原料粉、
- 4 1 ... 基体の仮成形体、 4 6 ... 内層の仮成形体、
- 5 1 ... 基体、 5 1 a ... 基体の外周部分、 5 1 b ... 基体の内周部分、
- 5 6 ... 内層、 7 1 ... シリカ容器、
- 1 0 1 ... 減圧可能な型枠、 1 0 1 ' ... 型枠、
- 1 0 2、 1 0 2 ' ... 型枠の内壁、 1 0 3 ... 減圧用の孔、
- 1 0 4、 1 0 5 ... 減圧用の通路、 1 0 6、 1 0 6 ' ... 回転軸、
- 2 1 1 ... 高電圧電源ユニット、 2 1 2 ... 炭素電極、 2 1 2 a ... 電線、
- 2 1 3 ... 蓋、 2 2 0 ... アーク放電、
- 3 0 3 ... ホッパー、 3 0 4 ... 攪拌用スクリュー、 3 0 5 ... 計量フィーダ、
- 4 1 1、 4 1 2 ... ガス供給用ポンプ、
- 4 2 0 ... 混合ガス供給管、 4 3 0 ... 除湿装置、 4 4 0 ... 露点温度計、
- 5 1 0 ... 混合ガスの流れ、 5 2 0 ... 雰囲気ガスの流れ。

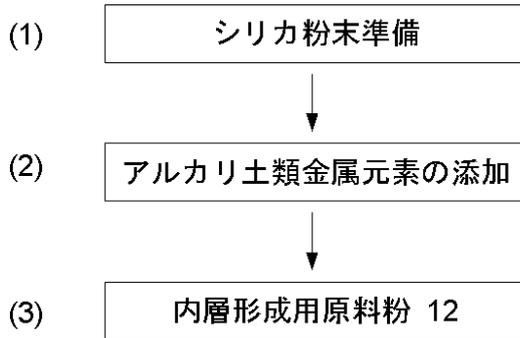
【図1】



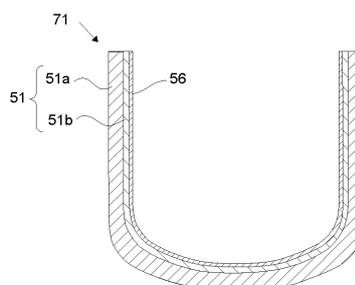
【図2】



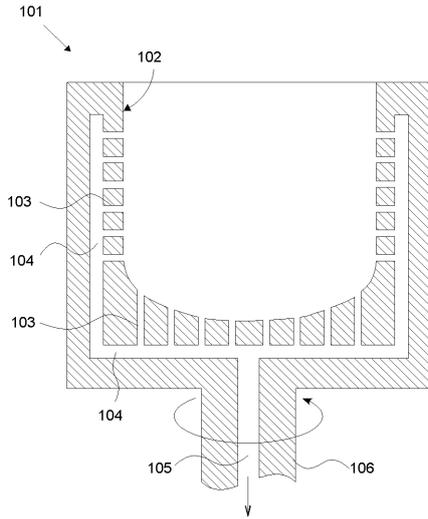
【図3】



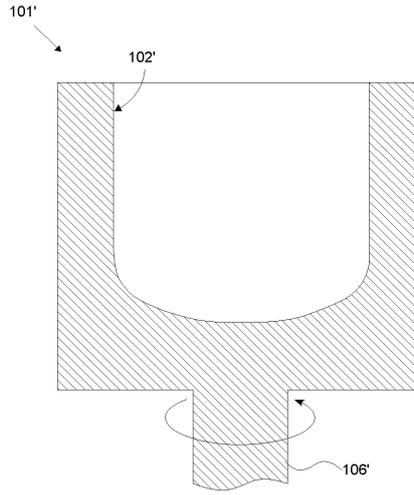
【図4】



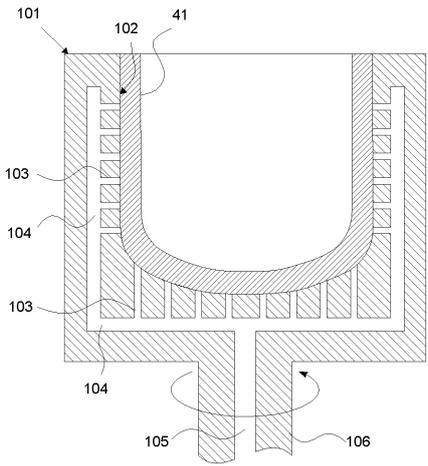
【図 5】



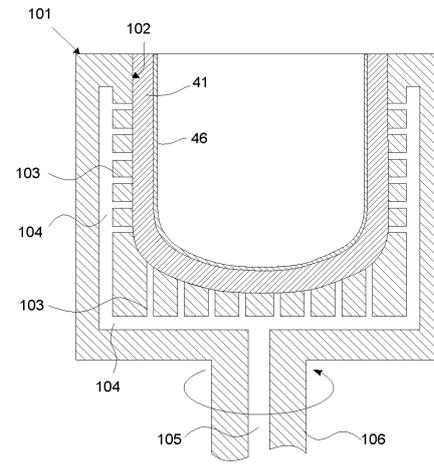
【図 6】



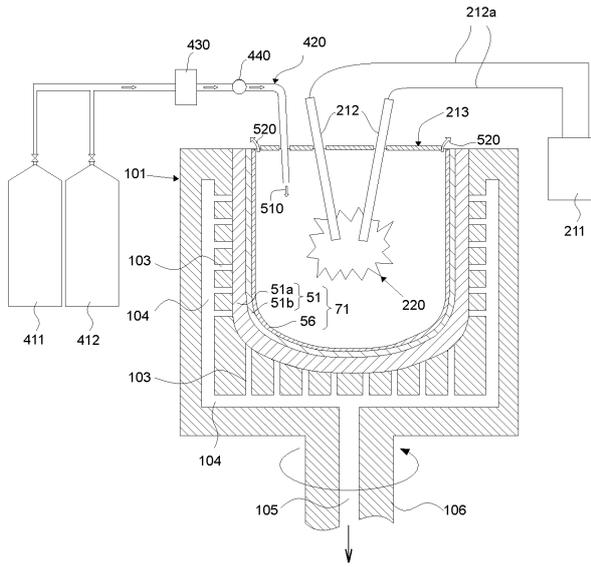
【図 7】



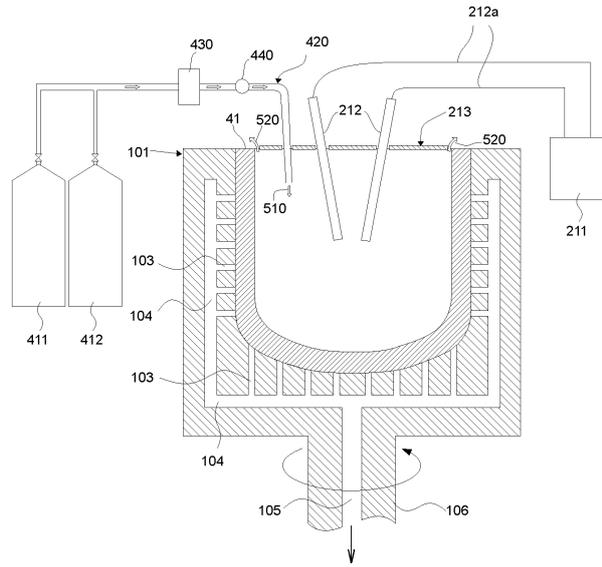
【図 8】



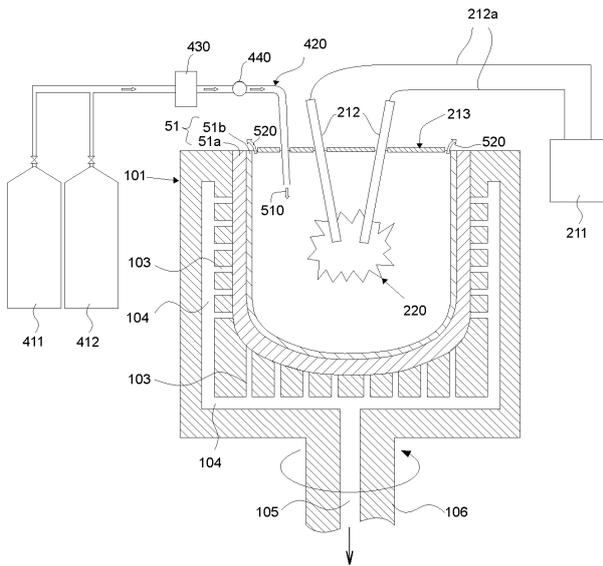
【図9】



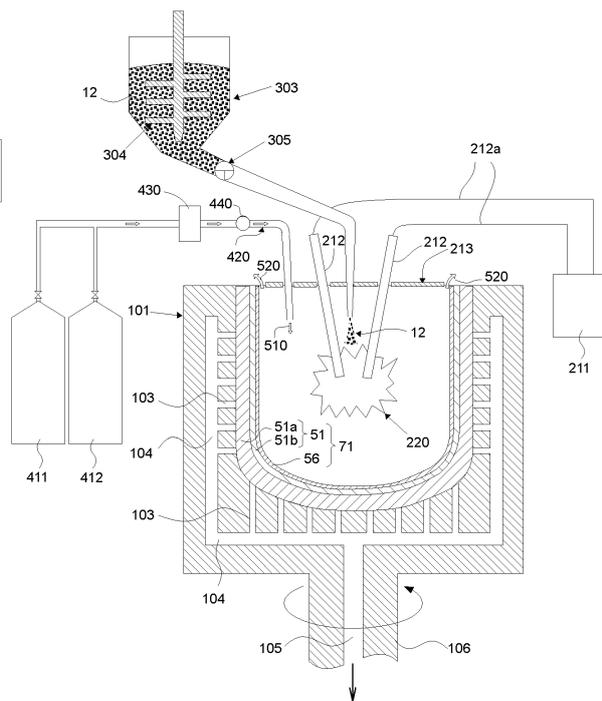
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-145731(JP,A)
特開2004-002082(JP,A)
特開2000-159593(JP,A)
特開2007-091532(JP,A)
特開2008-081398(JP,A)
国際公開第2010/125739(WO,A1)
国際公開第2010/137221(WO,A1)
国際公開第2011/016177(WO,A1)
特開2011-084428(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 29/06
C03B 20/00
C30B 15/10