

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13339

(P2010-13339A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C30B 29/06 (2006.01)	C30B 29/06 502B	4G014
C03B 20/00 (2006.01)	C03B 20/00 H	4G077
C30B 15/10 (2006.01)	C30B 15/10	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-121550 (P2009-121550)
 (22) 出願日 平成21年5月20日(2009.5.20)
 (31) 優先権主張番号 10 2008 030 310.0
 (32) 優先日 平成20年6月30日(2008.6.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 000190138
 信越石英株式会社
 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号
 (71) 出願人 599089712
 ヘレウス・クアルツガラス・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コママンディット・ゲゼルシャフト
 Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG
 ドイツ連邦共和国、D-63450ハナウ、クアルツシュトラッセ 8
 (74) 代理人 100080230
 弁理士 石原 詔二

最終頁に続く

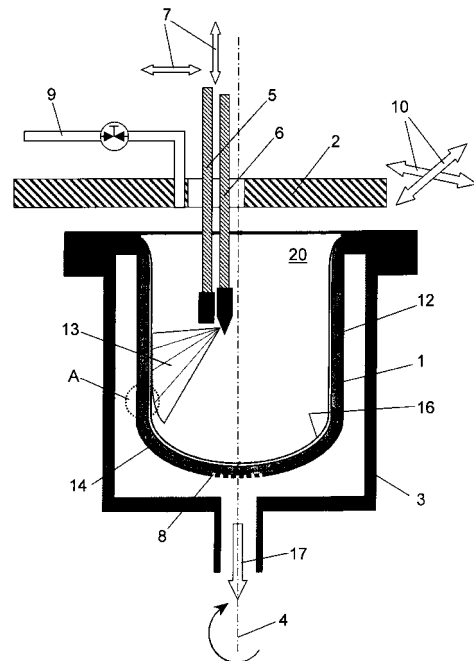
(54) 【発明の名称】 石英ガラスるつぼの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】無転移シリコン単結晶の引上げの際に、るつぼ内壁からの不純物の放出を最小限にして、高歩留りで無転移シリコン単結晶の引上げを可能とする石英ガラスるつぼの製造方法を提供する。

【解決手段】壁体と、壁体の内側と外側を連通するように壁体に設けられた開口通路8とを有する熔融型1を提供する工程と、第1の粗大なSiO₂微粒子から構成される外側層微粒子体を提供し、外側層微粒子体からなる外側微粒子層12を熔融型1の壁体の内面に形成する工程と、第2の微細なSiO₂微粒子から構成されるバリア層微粒子体を提供し、バリア層微粒子体からなるバリア微粒子層16を外側微粒子層12の内面に形成する工程と、熔融型1の壁体の外側に負圧を適用する工程と、透明な内側層を有する石英ガラスるつぼを形成するためバリア微粒子層16及び外側微粒子層12を加熱する工程と、を含む。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 壁体と、該壁体の内側と外側を連通するように該壁体に設けられた開口通路とを有する熔融型(1)を提供する工程と、

(b) 第1の粗大なSiO₂微粒子から構成される外側層微粒子体を提供し、前記外側層微粒子体からなる外側微粒子層(12; 14)を熔融型壁体の内面に形成する工程と、

(c) 第2の微細なSiO₂微粒子から構成されるバリア層微粒子体を提供し、前記バリア層微粒子体からなるバリア微粒子層(16)を前記外側微粒子層面に形成する工程と、

(d) 前記熔融型壁体の外側に負圧(17)を適用する工程と、

(e) 透明な内側層(22)を有する石英ガラスのつぼを形成するため前記バリア微粒子層(16)及び前記外側微粒子層(12; 14)を加熱する工程と、

を含む単結晶引き上げ用石英ガラスのつぼの製造方法であって、

前記バリア層微粒子体のSiO₂粒子は、50μm未満の平均粒径(D₅₀値)を有し、前記バリア微粒子層(16)の形成する工程が、前記バリア層微粒子体を前記外側微粒子層(12; 14)に固着させる処理を含むことを特徴とする単結晶引き上げ用石英ガラスのつぼの製造方法。

10

【請求項 2】

前記バリア層微粒子体のSiO₂微粒子が、30μm未満の平均粒径(D₅₀値)、好ましくは20μm未満の平均粒径(D₅₀値)を有することを特徴とする請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記外側層微粒子体のSiO₂微粒子が、100μmを超える平均粒径(D₅₀値)、好ましくは120μmを超える平均粒径(D₅₀値)を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

前記バリア層微粒子体のSiO₂粒子が、0.03μm~2μmの範囲の第1最大粒径分布と、3μm~50μmの範囲の第2最大粒径分布を伴う多様な粒径分布を有することを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

石英ガラスの粘度を軽減するドーパントが、前記バリア層微粒子体に添加されることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項 6】

前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、前記バリア微粒子層(16)の形成前又は形成中に前記外側微粒子層(12; 14)を加湿することを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、前記バリア微粒子層を加湿することを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

加湿用に水蒸気が用いられることを特徴とする請求項7に記載の方法。

40

【請求項 9】

加湿用に水分を含まない液体が用いられることを特徴とする請求項7に記載の方法。

【請求項 10】

前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、バリア層微粒子体を可撓性のある平坦な補助体に塗布し、そして該バリア層微粒子体を該補助体面に固着することを含み、該補助体は、続いて、固着されたバリア層微粒子体とともに前記外側微粒子層上に配置されることを特徴とする請求項1~9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

前記加熱工程(e)が、第1加熱ステージと第2加熱ステージからなる2段階加熱プロ

50

セスを含み、第1加熱ステージにおいて前記バリア微粒子層(16)が低温でガラス化され、第2加熱ステージにおいて前記外側微粒子層(12;14)が高温で加熱され、少なくとも一部が焼結されるようにしたことを特徴とする請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

前記第1加熱ステージから第2加熱ステージへの移行が、前記バリア微粒子層(16)の完全なガラス化の後に行われることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記バリア微粒子層(16)が、0.3mm~5mmの層厚さ、好ましくは3mm未満の層厚さで形成されることを特徴とする請求項1~12のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項14】

前記透明な内側層(22)の表面に存在する気泡含有SiO₂密封層(21;25)が、プラズマを用いたパーニングオフにより除去されることを特徴とする請求項1~13のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単結晶引き上げ用石英ガラスるつぼの製造方法に関し、

(a) 壁体と、該壁体の内側と外側を連通するように該壁体に設けられた開口通路とを有する溶融型を提供する工程と、

20

(b) 第1の粗大なSiO₂微粒子から構成される外側層微粒子体を提供し、前記外側層微粒子体からなる外側微粒子層を溶融型壁体の内面に形成する工程と、

(c) 第2の微細なSiO₂微粒子から構成されるバリア層微粒子体を提供し、前記バリア層微粒子体からなるバリア微粒子層を前記外側微粒子層面に形成する工程と、

(d) 前記溶融型壁体の外側に負圧を適用する工程と、

(e) 透明な内側層を有する石英ガラスるつぼを形成するため前記バリア微粒子層及び前記外側微粒子層を加熱する工程と、を含む。

【背景技術】

【0002】

石英ガラスるつぼは、いわゆるチョコラルスキー法による単結晶の引き上げ中、金属溶融物を受けるために使用される。それらは通常SiO₂微粒子層を金属型の内壁に形成し、該工程中で前記SiO₂微粒子層を電気アーク(プラズマ)により石英ガラスるつぼが得られるように加熱焼結することにより製造される。このように製造される石英ガラスるつぼの壁体は、通常透明な内側層及び不透明な外側層から構成される。

30

【0003】

前記透明な内側層は、引き上げ工程においてシリコン溶融物と接触し、高い機械負荷、化学負荷及び温度負荷にさらされる。該内側層の小さな残留気泡は温度及び圧力の影響下で成長し、最終的には破裂する場合がある。この破裂により破片及び不純物がシリコン溶融物中に転移し、無転移シリコン単結晶の歩留りが低下してしまう。

40

【0004】

シリコン溶融物に対する腐食攻撃を軽減するために、またこれに加えてるつぼ壁体からの不純物の放出を最小限にするために、内側層は均一であり且つ気泡を最小限にしなければならない。これらの特性を改良するために、るつぼの製造方法としては、内側層に対して真空状態で形成する方法が知られている。ここでは、多孔質の壁体を有し、多数の連続する孔部を備える真空溶融型が用いられ、溶融型の外部に負圧を加えることにより、気体をSiO₂微粒子層から外部に放出することができる。

【0005】

前記真空タイプの製造方法及び上記したタイプの方法は特許文献1から知られている。この方法において、粒径が100µm~300µmの範囲である粗大な石英ガラス微粒子

50

からなる層は、最初に真空タイプの溶融型に入れられ、内壁面の外側微粒子層に成型される。該外側微粒子層の内面には、微細な石英ガラス微粒子から構成される内側微粒子層が配置されている。該微細な微粒子の粒径は $44\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ の範囲であり、すなわち、該微粒子の平均粒径は約 $80\ \mu\text{m}$ である。

【0006】

前記微細な石英ガラス微粒子の比較的高い充填密度のために、溶融型の外部から真空を加えた時に該微細な石英ガラス微粒子はわずかな空気しか通すことができない。したがって、代わりに、含まれる気体を該微粒子層からより十分に除去するためのより強力な真空を生じさせることになるバリア層として作用する。このことは内部空間から該微粒子層を焼結する際に、プラズマ源が溶融型の内部に入り込むために、微細な石英ガラス微粒子が最初に溶解されることにより、緻密なガラス層が形成されるという効果がある。該ガラス層が形成されるとすぐに、負圧をさらに増大することができる。この増大された真空の作用下では極めて気泡の少ない内側層のみが溶融され得る。

10

【0007】

上記したように製造されたガラス層は緻密であるが、十分な高真空ではないために、多量の気泡を含んでいた。緻密ではあるが気泡を含有するこの層は、本明細書では「密封層」と称される。該気泡含有密封層は、石英ガラスのつぼの意図される用途の前に取り除かなければならない。このための労力を最小にするために、できるだけ薄い密封層が望ましい。さらに、該密封層は局所的に異なる厚さで形成されることが分かった。したがって、その内面にある無気泡層を損なうことなく除去することが困難になる。たとえば、該密封層の厚い部分を完全にエッチングするためには、密封層のより薄い部分だけでなくその内面にある無気泡内側層の部分もまた局所的に取り除かれてしまう。さらに、該密封層形成における局所的な差異のために、密封層形成の間、特につぼの底部と側壁との間の移行領域において不均一になりやすく、そのことは次の無気泡の内側層の形成中に視認される。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】US 4,632,686A 公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

したがって、本発明の目的は、できるだけ薄く且つ均一な密封層を形成することができ、それとともに、均一な内側層を再製造可能に形成することができるように上述の方法を改良することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上述のタイプの方法を出発点として、上記した目的は、バリア層微粒子体の SiO_2 粒子が $50\ \mu\text{m}$ 未満の平均粒径 (D_{50} 値) を有し、且つバリア微粒子層の形成にバリア層微粒子体の外側微粒子層への固着処理を含む本発明により得られる。

40

【0011】

すなわち、本発明の請求項1に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、

(a) 壁体と、該壁体の内側と外側を連通するように該壁体に設けられた開口通路とを有する溶融型(1)を提供する工程と、

(b) 第1の粗大な SiO_2 微粒子から構成される外側層微粒子体を提供し、前記外側層微粒子体からなる外側微粒子層(12; 14)を溶融型壁体の内面に形成する工程と、

(c) 第2の微細な SiO_2 微粒子から構成されるバリア層微粒子体を提供し、前記バリア層微粒子体からなるバリア微粒子層(16)を前記外側微粒子層面に形成する工程と、

(d) 前記溶融型壁体の外側に負圧(17)を適用する工程と、

50

(e) 透明な内側層(22)を有する石英ガラスのつぼを形成するため前記バリア微粒子層(16)及び前記外側微粒子層(12;14)を加熱する工程と、を含む単結晶引き上げ用石英ガラスのつぼの製造方法であって、

前記バリア層微粒子体のSiO₂粒子は、50μm未満の平均粒径(D₅₀値)を有し、前記バリア微粒子層(16)の形成する工程が、前記バリア層微粒子体を前記外側微粒子層(12;14)に固着させる処理を含むことを特徴とする。

【0012】

本発明の請求項2に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記バリア層微粒子体のSiO₂微粒子が、30μm未満の平均粒径(D₅₀値)、好ましくは20μm未満の平均粒径(D₅₀値)を有することを特徴とする。

10

【0013】

本発明の請求項3に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記外側層微粒子体のSiO₂微粒子が、100μmを超える平均粒径(D₅₀値)、好ましくは120μmを超える平均粒径(D₅₀値)を有することを特徴とする。

【0014】

本発明の請求項4に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記バリア層微粒子体のSiO₂粒子が、0.03μm~2μmの範囲の第1最大粒径分布と、3μm~50μmの範囲の第2最大粒径分布を伴う多様な粒径分布を有することを特徴とする。

【0015】

本発明の請求項5に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、石英ガラスの粘度を軽減するドーパントが、前記バリア層微粒子体に添加されることを特徴とする。

20

【0016】

本発明の請求項6に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、前記バリア微粒子層(16)の形成前又は形成中に前記外側微粒子層(12;14)を加湿することを含むことを特徴とする。

【0017】

本発明の請求項7に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、前記バリア微粒子層を加湿することを含むことを特徴とする。

【0018】

本発明の請求項8に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、加湿用に水蒸気が用いられることを特徴とする。

30

【0019】

本発明の請求項9に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、加湿用に水分を含まない液体が用いられることを特徴とする。

【0020】

本発明の請求項10に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記バリア層微粒子体を固着させる処理が、バリア層微粒子体を可撓性のある平坦な補助体に塗布し、そして該バリア層微粒子体を該補助体面に固着することを含み、該補助体は、続いて、固着されたバリア層微粒子体とともに前記外側微粒子層上に配置されることを特徴とする。

【0021】

本発明の請求項11に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記加熱工程(e)が、第1加熱ステージと第2加熱ステージからなる2段階加熱プロセスを含み、第1加熱ステージにおいて前記バリア微粒子層(16)が低温でガラス化され、第2加熱ステージにおいて前記外側微粒子層(12;14)が高温で加熱され、少なくとも一部が焼結されるようにしたことを特徴とする。

40

【0022】

本発明の請求項12に係る石英ガラスのつぼの製造方法は、前記第1加熱ステージから第2加熱ステージへの移行が、前記バリア微粒子層(16)の完全なガラス化の後に行われることを特徴とする。

【0023】

50

本発明の請求項 1 3 に係る石英ガラスつぼの製造方法は、前記バリア微粒子層 (1 6) が、0 . 3 m m ~ 5 m m の層厚さ、好ましくは 3 m m 未満の層厚さで形成されることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

本発明の請求項 1 4 に係る石英ガラスつぼの製造方法は、前記透明な内側層 (2 2) の表面に存在する気泡含有 S i O ₂ 密封層 (2 1 ; 2 5) が、プラズマを用いたバーニングオフにより除去されることを特徴とする。

【 0 0 2 5 】

比較的粗大な外側層微粒子体から構成される外側微粒子層が熔融型壁体に製造される。この 5 0 μ m を超える平均粒径を有する S i O ₂ 微粒子は、以下において「粗大な微粒子」とも称される。1 層以上の S i O ₂ 微粒子層が外側微粒子層と熔融型壁体との間に設けられる。

10

【 0 0 2 6 】

微細な S i O ₂ 微粒子を含有するバリア層微粒子体からなるバリア微粒子層は、外側微粒子層面に近接して配置される。この 5 0 μ m 未満の平均粒径を有する S i O ₂ 微粒子は下記において「微細な微粒子」とも称される。バリア微粒子層は最も内側の微粒子層を形成する。

【 0 0 2 7 】

該バリア微粒子層の配置時又は配置後、負圧が熔融型壁体の外部に加えられ、微粒子層の多孔性のために該負圧が熔融型の内部空間に通じ、したがって、中に含まれる気体は該微粒子層を介して吸引される。

20

【 0 0 2 8 】

続いて、前記微粒子層が加熱される。通常、該微粒子層は先行技術から知られているように電気アークの作用下で加熱される。加熱工程において、前記 S i O ₂ 微粒子層は不透明な外側層を有し、透明な内側層を有する石英ガラスつぼを得るために焼結される。ここでは、該透明な内側層はガラス化された微細な微粒子から、及び / 又は他の S i O ₂ 微粒子から形成される。

【 0 0 2 9 】

本発明による方法においては、5 0 μ m 未満の小さい平均粒径によって区別されるバリア層微粒子体が用いられる。この微細な微粒子は、真空が熔融型の外壁体に加えられ時に熔融つぼの内部から雰囲気吸引を妨げる機構的なバリア層として作用するだけでなく、高い焼結活性によっても特に区別される。

30

【 0 0 3 0 】

この高い焼結活性は、比較的低温で且つ短い加熱時間内で、バリア層微粒子体が特に均一に、すなわち、局所的に不均一にならない緻密なガラス密封層に焼結される効果を有する。したがって、この密封層がらつぼ内壁体の一面にわたって均一に形成されることにより、さらなる焼結工程中、より強力な真空を迅速に加えることが可能になり、より内側に位置する層の気泡密度を低減する。

【 0 0 3 1 】

前記密封層の最小薄さは、所定量の電気アークにおいてバリア微粒子層を完全に密封するのに必要な加熱期間から得られる。前記バリア層微粒子体の高い焼結活性のために、該表面は高速で均一に且つ完全に密封されるので、より高い真空が比較的早期に加えられ、低真空時に形成された気泡含有密封層の厚さを比較的薄く保つことができる。

40

【 0 0 3 2 】

該微細な微粒子の高い焼結活性はその微細さ、及び高い B E T 比表面積から得られる。しかしながら、該特性は、一方で、るつぼ製造の標準的工程の状況下において、取扱いを困難にしたり、又は全く不可能にしたりする。具体的には、微細な微粒子がアーク圧の作用下並びに気流及び熱対流によって吹き飛ばすことが起こり易いので、均一な厚さのバリア微粒子層の製造を困難にする。

【 0 0 3 3 】

50

したがって、本発明の方法における別の課題は、微細なバリア層微粒子体を外側微粒子層へ固着することにより、所望の厚さを有する均一な層としての該微粒子体を実質的に固着させることである。均一な厚さのバリア微粒子層を形成することを可能にするのは、唯一該微粒子を実質的に固定することから得られる。固着は、好ましくはバリア層微粒子体と外側微粒子層との間の粒子の密着力を強化することによって得られ、下記にてさらに詳述する。

【0034】

均一な薄さの所望の密封層を形成することを可能にするのは、唯一、均一且つ好ましくは薄いバリア微粒子層と、結晶化するSiO₂微粒子の高い焼結活性との相互作用から得られる。バリア微粒子層に直に近接する前記外側微粒子層は、粗大なSiO₂微粒子から構成されているので、焼結前線が内側から外側へ進む間、焼結活性の著しい低下がみられる。したがって、前記密封層の厚さは、バリア微粒子層の厚さに基づき予め厳密に決定することが可能である。

10

【0035】

前記バリア層微粒子体の特に高い焼結活性は、バリア層微粒子体のSiO₂粒子が30μm未満の平均粒径(D₅₀値)、好ましくは20μm未満の平均粒径(D₅₀値)を有する場合、達成される。

【0036】

しかしながら、1μm未満の平均粒径は好ましくない。なぜならそのような微粒子は吹き飛ばされ易いことにより生ずる上述の課題に加え、凝集を形成しやすく、均一なバリア微粒子層に加工することが困難になる。前記粒径分布のD₅₀値の決定はDIN(ドイツ工業規格)725-5(2007-04)に準拠する。

20

【0037】

外側層微粒子体のSiO₂粒子は、100μmを超える平均粒径(D₅₀値)を有することが好ましく、120μmを超える平均粒径(D₅₀値)を有することが特に好ましい。

【0038】

上記のことにより第1にるつぼ製造方法における微粒子の取り扱いが容易になる。さらに、上記のことによりバリア微粒子層と該バリア微粒子層に隣接する外側微粒子層とのSiO₂微粒子の焼結活性に著しい違いを生み出す。

30

【0039】

さらに、バリア層微粒子体のSiO₂粒子が、0.03μm~2μmの範囲の第1最大粒径分布、3μm~50μmの第2最大粒径分布を伴う多様な粒径分布を有する場合、有益であることが判明した。

【0040】

バリア層微粒子体のSiO₂粒子は、ここでは2つ以上の最大粒径分布で存在する。少なくとも一方の最大粒径分布、すなわち第2最大粒径分布は、2μm未満の粒径を有する微粒子の範囲であり、さらなる最大粒径分布、すなわち主要な最大粒径分布は、3μm以上の粒径を有する粗大な粒子の範囲で存在する。平均粒径が互いにはっきりと異なる少なくとも二つの微粒子分布を有する前記多様な粒径分布は、高い充填密度(高いバルク密度又はタップ密度)の微粒子層を設定するために寄与し、特に微細な粒子によって促進され、所望の高い焼結活性に著しく寄与する。

40

【0041】

その理由は、(前記μm範囲の)SiO₂微粒子が、1~20m²/gのBET値を有する比較的高い比表面積の外表面を有するためである。このことはバリア微粒子層の焼結活性を改良するので、比較的低い熱負荷(低焼結温度及び/又は短い焼結時間)の下で焼結することにより、すでに閉孔面が形成されている。また、このことは、特に粒径がナノメートル範囲(40m²/gを超えるBET表面積で、<100nm)のSiO₂粒子、たとえば、珪素含有原料物質の酸化又は火炎加水分解による合成石英ガラスの製品中の高温スート等、にも当てはまる。

50

【0042】

しかしながら、前記のような小粒径で且つ多量の粒子は、微粒子層の焼結中に比較的強力な収縮を必然的に伴い、亀裂の形成を引き起こすおそれがある。したがって、 SiO_2 微粒子層におけるそれらの重量比は、最大で20%までに制限される。

【0043】

さらに、石英ガラスの粘度を軽減するドーパントがバリア層微粒子体へ添加される場合、有益であることが判明した。

【0044】

SiO_2 微粒子の軟化温度は、1種以上のドーパントの添加によって下げられ、加熱中の微粒子層の特に急速な緻密化をもたらす。ドーブされた微粒子は密封層を形成するためだけに用いられ、且つ前記層が石英ガラスのつぼの意図する用途前に取り除かれる場合には、得られる無気泡の内側層はドーパントを含まない。

10

【0045】

前記バリア層微粒子体を固着させるための好ましい処理は、バリア微粒子層の形成前に又はその最中に外側微粒子層を加湿することを含む。

【0046】

外側微粒子層を加湿することは、そこへ固着されるバリア層微粒子体への接着力を増加する効果があり、バリア微粒子層の形で外側微粒子層に固着することに寄与する。該外側微粒子層は、水やアルコール等をスプレーして液体を吹き付けることによって加湿した外側層微粒子体から形成され、あるいは、たとえば、バリア層微粒子体の固着前に加湿すること、のいずれかにより形成される。しかしながら、バリア層微粒子体の固着中に加湿することもできる。

20

【0047】

別の処理として、又はさらに、バリア層微粒子体を固着させる処理が、バリア微粒子層を加湿することを含む場合、有用であることが判明した。

【0048】

前記バリア層微粒子体は通常わずかに加湿されるだけであり、その水分含有量は4%未満である。別の処理として、前記バリア層微粒子体は、たとえば、懸濁液に浸漬したり、又はシリカゲルを外側微粒子層に分散形状で塗布してもよい。該バリア層微粒子体は、バリア微粒子層の生成前、生成中、又は生成後に加湿することができる。外側微粒子層を加湿することと比較して、この処理は水分が表面近傍にのみ取り入れられ、したがって、つぼ製造工程の間に再び容易に取り除くことができるという利点がある。

30

【0049】

最も簡易な例として、加湿用に水蒸気が用いられる。水は微粒子間の接着力を著しく強化する。さらに、バリア層微粒子体を加湿するために水を使用する場合、粘度を軽減し、緻密な密封層の生成を容易にするという利点をもたらす。一方で、石英ガラスのつぼの近表面層、具体的には無気泡の内側層、の水酸基含有量が高くなりすぎないように注意を払わなければならない。なぜなら、高すぎると石英ガラスのつぼの熱安定性が損なわれるからである。

【0050】

この点に関して、加湿用に水を含まない液体を用いる処理が有用であることが判明した。

40

【0051】

上記のことにより、水酸基の入り込み、ひいては熱安定性の大幅な減少のおそれを軽減する。水を含まない液体又は水酸基を含まない液体としては、たとえば有機液体が好適である。

【0052】

さらに、バリア層微粒子体を固着させる処理が、バリア層微粒子体を可撓性のある平坦な補助体に塗布し、そして該バリア層微粒子体を該補助体に固着することを含み、該補助体は、続いて、固着されたバリア層微粒子体とともに前記外側微粒子層上に配置されるこ

50

とが有用であると判明した。

【0053】

前記バリア層微粒子体はここでは、たとえば懸濁液状又はペースト状の集塊体で提供され、所定の層厚さを有する可撓性のある表面構造体に塗布される。該平坦な構造体は、たとえば集塊状、網目状、繊維、紐又は糸格子状の配置にすることができる。該平坦な構造体が塗布された後、あるいは塗布した集塊体の乾燥後、外側微粒子層に配置される。該平坦な構造体は、たとえば石英ガラスから構成されることもできるが、しかしながら、セルローズからなるのが好ましく、さらなるるつぼ製造工程において焼却される。

【0054】

加熱工程(e)が、第1加熱ステージと第2加熱ステージからなる2段階加熱プロセスを含み、第1加熱ステージにおいて前記バリア微粒子層が低温でガラス化され、第2加熱ステージにおいて前記外側微粒子層がより高温で加熱され、少なくとも一部が焼結される手順が好ましい。

10

【0055】

高い焼結活性のために、前記バリア層微粒子体は、近接する粗大な微粒子体が依然として多孔質であり、ひいては気体透過性があるほどの低温においてすでにガラス化されている。このことにより、規定される薄壁厚さの密封層が、依然として多孔質のままの基体上に製造される。焼結活性のバリア層微粒子体が焼結されるだけであるので、該密封層は完全に焼結されたバリア層微粒子体から、すなわち、バリア微粒子層によって予め決められた層厚さで構成される。緻密な密封層の形成後、真空強度が増大されることにより、依然として全面的に多孔質の外側微粒子層から気体が除去される。第2の加熱ステージにおいて、前記外側微粒子層が昇温で焼結される。

20

【0056】

前記第1加熱ステージから前記第2加熱ステージへの移行が前記バリア微粒子層の完全なガラス化の後に行われる場合、有益であることが判明した。

【0057】

上記のことにより前記密封層の規定厚さが得られる。

【0058】

気密である一方で、他方では可能な限り薄い密封層に関して、バリア微粒子層が0.3mm~5mmの範囲の層厚さ、好ましくは3mm未満の層厚さで形成される処理が好ましい。

30

【0059】

バリア微粒子層の(石英ガラスの密度に基づく)相対密度が80%である時、バリア微粒子層の焼結後、約0.2mm~4mm、好ましくは2.4mm未満の範囲の密封層の層厚さが得られる。

【0060】

石英ガラスるつぼの内壁体に存在する気泡含有SiO₂密封層は、プラズマ手段によりバーニングオフすることにより除去するのが好ましい。

【0061】

るつぼの製造工程においてプラズマ手段により密封層をバーニングオフすることで、密封層を除去する間のサンドブラストや化学エッチング等による追加的な作業工程が回避される。

40

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】石英ガラスるつぼの壁体がガラス化される方法ステップで本発明による方法を実施するための溶融デバイスを示す概略図である。

【図2】図1の石英ガラスるつぼ壁体の「A」部の拡大部分を示す。

【図3】本発明の方法で用いる原料成分のSiO₂粒径分布を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0063】

50

ここで、実施形態及び図面を参照して本発明をより詳細に説明する。

【0064】

図1による溶融デバイスは金属製の溶融型1を有し、該溶融型1は内径が75cmで、外側フランジを伴ってキャリア3に配置される。該キャリア3は中央軸4の周りに回転可能である。グラファイト製の陰極5及び陽極6(電極5及び電極6)は、方向矢印7によって図示されるように溶融型1の内部の全ての空間方向に移動することができ、前記溶融型1の内部空間20に突出している。

【0065】

10mmの厚さを有する水冷金属板の形の熱シールド2が溶融型1の開口上部を越えて突出し、該熱シールド2は溶融型1に突出する前記電極5及び6を通す中央貫通孔を有する。該熱シールド2は水蒸気用にガス入口9に接続される。幅50mmの通気間隙が前記溶融型1と前記熱シールド2との間に設けられている(図1では、この幅及びデバイスの他のすべての幅を概略的に示しているだけで、正確な縮尺ではない)。前記熱シールド2は、方向矢印10によって図示されるように溶融型1の上を平面で水平方向に(x方向及びy方向に)移動することができる。

10

【0066】

キャリア3と溶融型1との間の空間は真空デバイスにより真空にすることができ、方向矢印17によって示される。

【0067】

前記溶融型1は、溶融型1の外部3に加えられる真空17が内部空間へ作用する複数の開口通路8を有する(図1においては模式的にのみ低部領域に図示される)。

20

【0068】

ここで、好ましい実施形態を参照して本発明による28"石英ガラスつぼの製造をより詳細に説明する。

【0069】

第1の方法ステップにおいて、粒径が90 μm ~315 μm の範囲であり、高温塩素処理によって洗浄された天然石英砂の結晶微粒子が溶融型の長手方向軸の周りに回転している溶融型1に充填される。機械的に固められた石英砂からなる回転対称つぼ形状の微粒子層12が、遠心力の作用下で成形テンプレートによって溶融型1の内壁面に形成される。該微粒子層12の平均層厚さは約12mmである。

30

【0070】

第2の方法ステップにおいて、合成石英ガラス粉からなる内側微粒子層14が、溶融型1の連続回転下、同様に成形テンプレートを用いて前記石英砂層12の内壁面に形成される。

【0071】

前記合成石英粉は50 μm ~120 μm の範囲の粒径を有し、その平均粒径は約85 μm である。該内側微粒子層14の平均層厚さも約12mmである。

【0072】

前記外側微粒子層12と前記内側微粒子層14はともに、本発明の意味するところにおいて「外側微粒子層」を形成する。第3の方法ステップにおいて、約3mmの平均厚さを有するさらなるSiO₂微粒子層16が、溶融型1の連続回転下、「バリア層微粒子体」から同様に成形テンプレートを用いて外側微粒子層12及び14面に形成される。

40

【0073】

図3は用いられるバリア層微粒子体の典型的な粒径分布を示している。該微粒子体の体積率V(%)はグラフのy軸上に表され、粒径D(μm)はx軸上に表される。該バリア層微粒子体は、球形の合成SiO₂粒子から構成され、約15 μm (D₅₀値)において比較的狭い最大粒径分布を伴う多様な粒径分布によって区別される。第2最大粒径分布は約2 μm の範囲である。最初に、前記バリア層微粒子体は高温塩素処理法で洗浄される。洗浄されたバリア層微粒子体の不純物含有量は低く、全体の1重量ppm未満である。

【0074】

50

前記バリア層微粒子体の小さい粒径と、それに伴う高い流動性のために、該バリア微粒子層 16 を固着させる処理が必要となる。一方、該バリア微粒子層 16 の形成前に、前記内側微粒子層 14 は水スプレーによって加湿される。その後、前記熱シールド 2 は熔融型 1 の開口部の上に配置され、プラズマ 13 の点火前に前記バリア微粒子層 16 を加湿するための水蒸気が、ガス入口 9 を介してるつぼの内部空間に取り入れられることにより、該バリア微粒子層 16 は追加的にその形状に固着される。

【0075】

さらなる方法ステップにおいて、前記微粒子層 12、14 及び 16 はガラス化される。電極 5 及び 6 は熱シールド 2 の中央開口部を介して内部空間 20 へ導入され、電気アークが電極 5 及び 6 間に点火される。アークは灰色で強調される領域のプラズマ領域 13 によって図 1 に示される。同時に、前記熔融型 1 の外側に真空が加えられる。しかしながら、真空は多孔性の SiO₂ 微粒子層 12、14 及び 16 のために熔融型 1 の内部空間 20 にも影響を及ぼす。そのために、この工程段階では十分に高い真空は得られない。

10

【0076】

前記微粒子層 12、14 及び 16 をガラス化するために 3 段階のガラス化工程が用いられる。第 1 のガラス化ステージにおいて、電極 5 及び 6 を内部空間 20 の中央位置に移動し、約 270 kW (200 V、1350 A) で電力を供給する。該内部空間 20 で発生した熱は前記バリア微粒子層 16 の特に焼結が活性な粒子を焼結するために十分であり、間隙のない緻密な密封層 21 が急速に且つ均一にるつぼの全内壁にわたって形成される (図 2 を参照)。前記密封層 21 は気泡を含有するが、るつぼ壁体の融解されていない部分を熔融型の内部空間 20 の内の雰囲気から分離する。該密封層の厚さは、プラズマ 13 の所定電力で完全に密封するために必要な加熱時間から得られる。本発明の方法における加熱時間は先行技術による方法の加熱時間の約半分の時間であるので、密封層 21 も約半分の厚さだけで形成される。

20

【0077】

前記バリア微粒子層 16 が完全に融解され、密閉された密封層 21 が形成されるとすぐに、第 2 のガラス化ステージが開始される。真空デバイス 17 を介したポンプの吸引作業は継続しているので、約 200 mbar (絶対圧力) の負圧が未だガラス化されていない外側微粒子層 12 及び 14 に生ずる。ここで、電極 5 及び 6 に 600 kW (300 V、2000 A) の電力が供給され、側壁領域の微粒子層 12 及び 14 をガラス化するために熱シールド 2 とともに図 1 に示す横の位置に移動される。

30

【0078】

上記のガラス化ステージは、るつぼ壁体の「A」部を拡大して示す図 2 を参照してより詳細に説明される。均一な厚みで、気泡を含有するが緻密な密封層 21 の完成後、微粒子層 12 及び 14 の領域の負圧は約 200 mbar (絶対圧力) であり、電極 5 及び 6 に 600 kW の電力が供給される。プラズマ領域 13 は方向矢印 23 によって図示されるように徐々に下方へ移動し、内側層微粒子 14 はこの工程において継続的且つ部分的に無気泡の内側層 22 へと融解される。また、すでに製造された均一且つ厚さの薄い密封層 21 により、実質的に一定の厚さの内側層 22 が導かれる。ガラス化の間、気泡含有密封層 21 はプラズマ 13 の作用下で部分的にバーニングオフされ、1 mm 未満の厚さを有する薄膜 25 のみが残る。

40

【0079】

底部領域の微粒子層 12 及び 14 をガラス化するために、熱シールド 2、電極 5 及び 6 が中央位置に移動され、電極 5 及び 6 は下方へ下げられる。

【0080】

密封層 21 の形成後の高い真空のために、密封層 21 の内面にある微粒子層 12 及び 14 をガラス化する間、緻密で気泡の少ない、ひいては透明な内側層 22 が内側微粒子層 14 から形成される。

【0081】

前記透明内側層 22 が約 2.5 mm の厚さに至るとすぐに、第 3 のガラス化ステージに

50

において、真空デバイス 17 の吸引力は絞り弁（図 1 では示さず）を介して軽減されるので、前記微粒子層 12 及び 14 の依然としてガラス化されていない部分の圧力は 900 mbar（絶対圧力）まで上がる。このために必要とされた気体は、特に溶融型 1 の内部空間 20 から放出され、微粒子層 12 及び 14 の溶融されていない部分を通して溶融型壁体の開口部 8 を介して排出される。

【0082】

該溶融方法は、溶融前部が溶融型 1 の内壁体に届く前に終了する。

【0083】

透明内側層を被覆する薄い不透明密封層は、少なくとも第 2 及び第 3 のガラス化ステージの間にプラズマ 13 の作用によりパーニングオフされる。残留物は製造工程の最後において、化学エッチングによりできる限り完全に除去される。したがって、このようにして製造された石英ガラスるつぼの内表面は、平坦で気泡が少なく且つ均一な厚さの合成 SiO₂ からなる内側層 22 によって形成され、該内側層は不透明石英ガラスからなる外側層と強固に接続される。また、このようにして製造された前記内側層 22 は、るつぼの意図される用途におけるわずかな気泡成長によっても区別される。

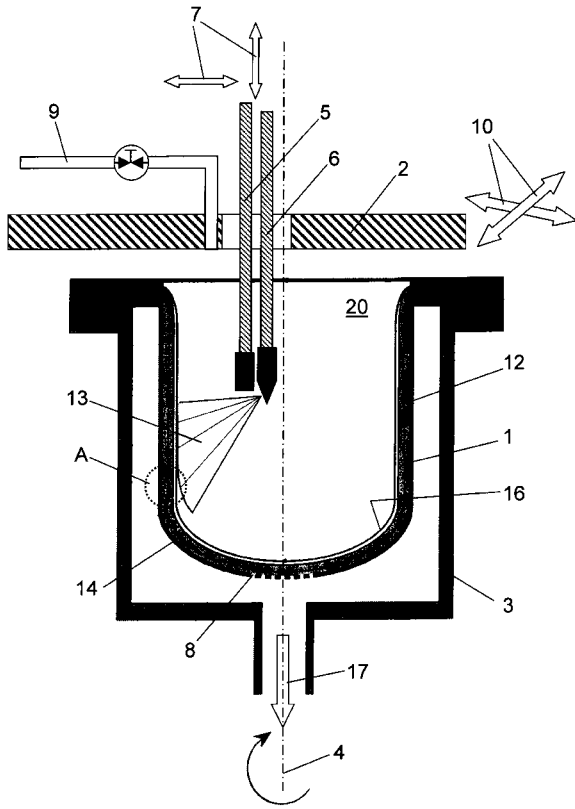
10

【符号の説明】

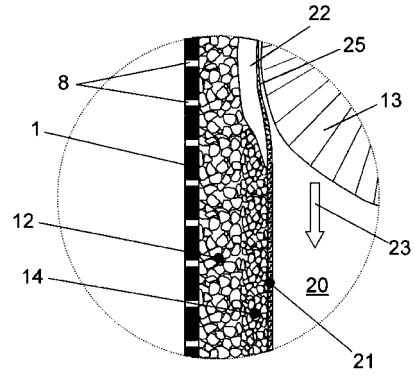
【0084】

- | | | |
|----|--------------|----|
| 1 | 溶融型 | |
| 2 | 熱シールド | |
| 3 | キャリア | 20 |
| 4 | 中央軸 | |
| 5 | 陰極（電極） | |
| 6 | 陽極（電極） | |
| 7 | 方向矢印 | |
| 8 | 開口通路（開口部） | |
| 9 | ガス入口 | |
| 10 | 方向矢印 | |
| 12 | 石英砂層（外側微粒子層） | |
| 13 | プラズマ領域 | |
| 14 | 内側微粒子層 | 30 |
| 16 | バリア微粒子層 | |
| 17 | 方向矢印（真空） | |
| 20 | 内部空間 | |
| 21 | 密封層 | |
| 22 | 透明な内側層 | |
| 23 | 方向矢印 | |
| 25 | 薄膜 | |

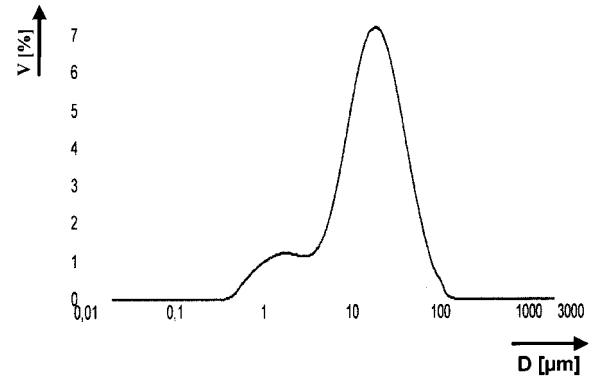
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(74)代理人 100147935

弁理士 石原 進介

(72)発明者 ウォルター レーマン

ドイツ連邦共和国、D - 0 4 1 5 5 ライプチヒ、ポエリッツストラッセ 2 2

(72)発明者 アキム ホフマン

ドイツ連邦共和国、D - 6 0 5 9 9 フランクフルト、スタインハウセンストラッセ 1 7

(72)発明者 トーマス カイセル

ドイツ連邦共和国、D - 0 4 1 0 5 ライプチヒ、ヒンリッヒセンストラッセ 2 1

Fターム(参考) 4G014 AH00

4G077 AA02 BA04 CF10 EG02 HA12 PD01 PD05