



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월21일  
(11) 등록번호 10-2243264  
(24) 등록일자 2021년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C03B 5/08 (2006.01) C30B 15/10 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C03B 5/08 (2013.01)  
C30B 15/10 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0165430  
(22) 출원일자 2019년12월12일  
심사청구일자 2019년12월12일  
(65) 공개번호 10-2020-0073152  
(43) 공개일자 2020년06월23일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2018-233607 2018년12월13일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2002179495 A\*  
JP2009084085 A\*  
JP2010275151 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
쿠어스텍 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 시나가와구 오사키 2초메 11-1  
(72) 발명자  
사이토 료헤이  
일본국 야마가타켄 니시오키타마군 오구니마치 오  
아자 오구니마치 378 쿠어스텍 가부시키키가이샤 오  
구니 지무쇼 나이  
구도 미쿠  
일본국 야마가타켄 니시오키타마군 오구니마치 오  
아자 오구니마치 378 쿠어스텍 가부시키키가이샤 오  
구니 지무쇼 나이  
(74) 대리인  
이철

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 양정화

(54) 발명의 명칭 실리카 유리 도가니 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 초크랄스키법(CZ법)에 의해 실리콘 단결정을 인상하기 위한, 또는 광학 유리 용융용의 실리카 유리 도가니 및, 실리카 유리 도가니의 제조 방법에 관한 것이다.

(30) 우선권주장

JP-P-2018-244033 2018년12월27일 일본(JP)

JP-P-2019-181105 2019년10월01일 일본(JP)

JP-P-2019-181106 2019년10월01일 일본(JP)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

저부와, 상기 저부의 주위에 형성된 저부 코너와, 상기 저부 코너로부터 상방으로 연장되는 측부를 가지며, Al 및 Ca를 포함하는 실리카 유리 도가니에 있어서,

상기 실리카 유리 도가니는 도가니 상단 영역을 갖고,

상기 도가니 상단 영역이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께(肉厚)에 10mm 가산한 길이 이하의 영역이며, 또한 상기 도가니 상단의 두께가 10mm 이상 18mm 이하이며,

상기 도가니 상단 영역이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층으로 형성된 2층 구조로 이루어지고,

상기 도가니 상단 영역의 하단으로부터 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층과, 상기 도가니 상단 영역의 불투명 외층으로부터 연속하여 형성된 불투명 중간층과, 상기 투명 내층으로 형성된, 적어도 3층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 실리카 유리 도가니.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리가 Al 및 Ca를 포함하고, 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 중의 Al 농도가 9wtppm 이상 20wtppm 이하이고, Ca 농도가 0.1wtppm 이상 0.6wtppm 이하이고, Al 및 Ca의 몰 농도비 (Al/Ca)가  $15 \leq Al/Ca \leq 200$ 인 것을 특징으로 하는, 실리카 유리 도가니.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층의 외측에, 추가로 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층이 적층되어, 4층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 실리카 유리 도가니.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 도가니 상단 영역이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층과, 결정화 촉진제가 첨가되어 있지 않은 실리카 유리로 이루어지는 제1 외층으로 형성된 3층 구조로 이루어지며,

상기 도가니 상단 영역의 하단으로부터 상기 3층 구조에 더하여, 상기 제1 외층의 외측에 적층된 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 제2 외층으로 형성된 4층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는, 실리카 유리 도가니.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 초크랄스키법(이하, 「CZ법」이라고 함)에 의해 실리콘 단결정을 인상하기 위한, 또는 광학 유리 용융용의 실리카 유리 도가니 및, 실리카 유리 도가니의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 실리콘 주조나 광학 유리 제조를 위한 용융 용기에는, 석영 유리나 카본제의 도가니가 이용된다. 예를 들면, 태양 전지에 이용되는 다결정 실리콘은, 도가니 내에 넣은 실리콘 용액을 도가니 저면으로부터 일 방향으로 응고시켜 주상정(柱狀晶)을 형성시키는 방법으로 제작한다. 한편, 단결정 실리콘의 제조에는, 일반적으로, 초크랄스키(CZ)법이 이용되고, 실리콘 용액 표면과 종결정의 사이를 용액의 표면 장력을 이용하여 연결하여, 실리콘 용액 내의 강제 대류를 이용하여 종결정을 성장시키고, 실리콘 용액상에서 종결정을 반대 방향으로 회전시키면서 인상함으로써, 종결정의 하단에 잉곳 단결정을 성장시킨다. 또한, 광학 유리는, 예를 들면, 노즐의 선단으로부터 용융 유리를 적하하여 액적 형상 유리를 제작하여, 프리폼(preform) 유리를 얻거나, 또는, 용융 유리를 급냉 주조하여, 일단 유리 블록을 제작하고, 연삭, 연마, 세정하여 프리폼 유리를 얻음으로써 제조한다.

[0003] 예를 들면, 광학 유리 용융용의 실리카 유리 도가니에는, 천연 실리카 원료가 이용된다. 한편, 실리콘 단결정 인상용의 실리카 유리 도가니에서는, 내층을 고순도의 합성 석영 유리의 투명층으로 하고, 외층을 내층보다도 순도가 낮고, 염가인 천연 석영 유리의 불투명층으로 하기도 한다.

[0004] 그런데, 실리카 유리 도가니는 해마다 대형화하고 있는데, 실리카 유리 도가니의 대형화는 대구경 실리콘 단결정을 인상하기 위함이다. 이와 같이, 실리카 유리 도가니를 대형화함으로써, 실리카 유리 도가니 내에 수용하여 가열에 의해 실리콘 용융액으로 하는 다결정 실리콘의 장전량을 증대시킬 수 있어, 인상할 수 있는 실리콘 단결정이 장척화함으로써 스루풋이 향상된다는 메리트가 있다.

[0005] 그러나, 그 반면, 다결정 실리콘을 실리콘 용융액으로 하는 용융의 장시간화, 가열용 카본 히터의 대출력화에 의해 실리카 유리 도가니가 종래보다도 고온에 노출된다는 혹독한 환경하에서 사용하지 않으면 안되어, 실리카 유리 도가니로의 악영향도 크다.

[0006] 구체적으로는, 최근, 실리콘 단결정의 대구경화에 수반하여, 1400℃ 이상으로 가열한 원료 실리콘 용액을 장시간 도가니에 수용하게 되고, 그의 내표면이 실리콘 용액과 반응하여, 내표면의 얇은 층에서 결정화가 일어나거나, 도가니를 구성하는 석영 유리의 점도가 저하하여, 도가니에 실투(失透)나 변형이 발생하기 쉬워지고 있다. 또한, 실리콘 단결정이 대구경화함으로써, 원료 실리콘 용액도 증량하고, 도가니에 대한 증량 부하가 커져, 크랙의 발생이나 탕(湯) 누출과 같은 도가니의 취화가 우려되고 있다. 또한, 원료 실리콘 용액의 증량에 수반하여, 도가니 자체도 대형화하면, 원료 실리콘 용액의 탕면 진동도 커진다.

[0007] 예를 들면, 종래의 실리카 유리 도가니는, 고온역에서의 점성값이 낮아, 1400℃ 이상의 열 환경하에서는 장시간 그의 형상을 유지하기 어려웠다. 그 때문에, 실리카 유리 도가니의 변형에 의한 용융 실리콘의 용액면의 변동 및, 단결정화율(인상한 실리콘 단결정 증량과 다결정 실리콘 충전 증량의 비)의 저하 등, 실리콘 단결정 인상 공정에서 문제가 발생하고 있었다.

[0008] 따라서, 실리카 유리 도가니, 특히 대형의 실리카 유리 도가니에 있어서는, 고온하에 있어도 변형하지 않고,

또한, 수용되는 원료 실리콘 용액의 탕면 진동을 억제할 수 있는 강도가 요구되고 있다.

- [0009] 지금까지, 고온하에서의 도가니의 변형을 억제하는데에, 석영 원료분(粉)에 알루미늄(Al)을 첨가하여, 석영 유리의 점도를 높여, 결정화를 촉진하는 방법이 이용되고 있다. 한편, 석영 유리 중의 Al 농도가 지나치게 높아지면, 도가니의 결정화가 급속히 진행되고, 두꺼운 결정층이 형성되어, 냉각시에 도가니에 크랙이 발생하여, 탕 누출을 초래할 우려가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 예를 들면, 특허문헌 1에서는, Al 농도 8.8~15wtppm, 나트륨(Na) 농도 0.1wtppm 미만, 칼륨(K) 농도 0.2wtppm 미만 및, 리튬(Li) 농도 0.3~0.8wtppm이고, Al의 Li에 대한 몰 농도비(Al/Li)가 7.5 이하인 석영 유리 원료로 이루어지는 외층을 구비한 석영 유리 도가니가 개시되어 있다. Li는, 결정화 억제 작용을 갖기 때문에, Al에 의한 결정화 촉진 작용을 적절히 억제하는 역할을 수행한다. 특허문헌 1에서는, Al 및 Li를 소정량으로 포함하는 석영 유리 원료로 외층을 형성함으로써, 도가니에 우수한 강도 특성을 부여하고 있다.
- [0010] 특허문헌 2에서는, 천연 실리카분을 용융하여 형성한 불투명한 외층과, 합성 석영 유리로 이루어지는 투명한 내층을 갖는 석영 유리 도가니에 있어서, 내표면에서 0.8mm까지의 깊이의 내층에 있어서의 평균 Al 농도를 1~20ppm, 평균 OH기 농도를 150~300ppm으로 조정함으로써, 적절히 크리스토팔라이트가 발생하고, 그 결과, 장시간 조업해도 유리 용출면의 출현이 적고, 인상하는 실리콘 단결정의 수율이 좋아지는 것, 나아가서는, 실리콘 용액 표면의 진동이 억제되는 것이 개시되어 있다.
- [0011] 석영 유리 원료 중의 금속 불순물(Al, Fe, Na 및 K 등)의 함유율을 100에서 뺀 화학 순도는, 통상, 원료 납입시의 수입 검사로 수치적으로 확인할 수 있지만, 석영 유리의 실투성에 대해서는, 실제로 도가니를 제조 후, 파괴 검사에 의해 비로소 확인된다. 즉, 이들 금속 불순물의 함유량의 측정 결과만으로 실투성을 추측하는 것은 곤란하고, 도가니를 파괴하지 않으면, 사용 전에 실투성을 판단할 수 없었다.
- [0012] 또한, 상기의 도가니의 변형이나 파손의 문제를 해결하기 위해, 특허문헌 3에서는, 외층이 Al 첨가 석영층, 중간층이 천연 석영층, 내층이 고순도 합성 석영층으로 이루어지는 3층 구조의 석영 유리 도가니가 제안되어 있다. 이 도가니는, 실리콘 단결정 인상 공정의 가열 승온 과정에 있어서, 외층이 1200℃ 이상에서 일정 가열되면, 크리스토팔라이트로 결정화한다. 그리고, 크리스토팔라이트의 성장 과정에 있어서, 점성이 향상하고, 추가로 결정화함으로써 높은 내구성을 얻을 수 있어, 상기와 같이 도가니의 변형이나 파손과 같은 과제를 해결할 수 있다.
- [0013] 또한, 결정화 촉진제가 첨가된 외층 입자가 도가니 내면에 혼입되면, 도가니의 내구성, 단결정화율에 영향을 주기 때문에, 사용 전의 도가니 개구부의 포장을 떼어낼 때나, 흡착 패드로 도가니 개구부를 흡착, 탈착을 행할 때에, 결정화 촉진제가 첨가된 외층 입자가 도가니 내면에 혼입을 억제하는 제안이, 본 출원인에 의해, 특허문헌 4에 있어서 이루어져 있다.
- [0014] 구체적으로는, 특허문헌 4에서는, 결정화 촉진제가 첨가된 외층 입자의 도가니 내면으로의 혼입을 억제하기 위해, 도가니의 상단으로부터 30~50mm의 영역에, 결정화 촉진제를 첨가한 외층을 형성하지 않는 도가니가 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0015] (특허문헌 0001) 일본공개특허공보 2014-5154호
- (특허문헌 0002) 일본공개특허공보 2005-231986호
- (특허문헌 0003) 일본공개특허공보 2000-247778호
- (특허문헌 0004) 일본공개특허공보 2010-275151호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0016] 본 발명은, 실리카 유리 도가니의 원료로서, 소정량의 Al 성분 및 Ca 성분을 함유하는 천연 실리카분을 사용한 실리카 유리 도가니의 제조 방법으로서, 석영 유리를 적절히 결정화하여, 도가니의 변형 및 크랙의 발생을 억제

할 수 있는, 저(低)실투성의 불투명 실리카 유리 도가니의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한 본 발명은, 소정량의 Al 성분 및 Ca 성분을 함유하는 실리카 유리 도가니를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0017] 그런데, 특허문헌 4에 기재된 도가니에는, 도가니의 상단으로부터 30~50mm의 영역에, 결정화 촉진제를 첨가한 외층이 형성되어 있지 않기 때문에, 결정화 촉진제가 첨가된 외층 입자가 도가니 내면에 혼입되는 것이 억제되어, 내구성, 단결정화율의 향상이 도모되기는 하지만, 도가니의 상단 영역이 안쪽(內方)으로 변형(쓰러짐) 현상이 보여졌다.

[0018] 실리콘 단결정을 인상 공정 중에, 도가니의 상단 영역이 안쪽으로 변형하면(쓰러지면), 인상 장치 내의 가스의 흐름이 저해되어, 인상한 실리콘 단결정에 있어서, 필요한 결정 특성이 얻어지지 않을 우려가 있고, 또한 도가니의 상단 영역이 극단적으로 변형한 경우는, 도가니의 상단 영역이 잉곳(실리콘 단결정)에 접촉하여, 도가니의 상단 영역의 인상을 계속할 수 없을 우려가 있었다.

[0019] 또한, 특허문헌 3에 기재된 도가니에 있어서는, 도가니 개구부 상단(입구 근처 상단)까지 결정화 촉진제를 첨가한 층이 형성되어 있기 때문에, 결정화했을 때에, 도가니 개구부 상단부의 외주측으로부터 크랙이 발생하여, 크랙의 도가니 저부측으로의 신전(伸展)에 의해 탕 누출이 발생할 우려가 있었다.

[0020] 본 발명자들은, 이들 문제를 해결하기 위해, 결정화 촉진제를 첨가하지 않는 외층을 형성하지 않는 영역을 특정함으로써, 도가니 개구부(도가니의 상단)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단 영역의 안쪽에서의 변형(쓰러짐)을 억제하는 것을 예의 연구하여, 본 발명에 도달하기에 이르렀다.

[0021] 본 발명은, 상기한 바와 같은 사정하에 이루어진 것으로, 결정화 촉진제를 첨가한 외층을 갖는 도가니에 있어서, 도가니 개구부(도가니의 상단)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단 영역의 안쪽에서의 변형(쓰러짐)을 억제한 실리카 유리 도가니를 제공하는 것을 더 한층의 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0022] 즉, 본 발명은 이하의 (1)~(11)에 관한 것이다.

[0023] (1) Al 및 Ca를 포함하는, 실리카 유리 도가니.

[0024] (2) 화학 순도 분석으로 구한, 알루미늄 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, 칼슘 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하이고,

[0025] 알루미늄 농도 및 칼슘 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인, (1)에 기재된 실리카 유리 도가니.

[0026] (3) 회전하는 성형형(成型型)에, 화학 순도 분석으로 구한 알루미늄 농도 및 칼슘 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인 원료 실리카분을 장전하여, 성형하는 공정 1과,

[0027] 상기 성형형 중에 아크 전극을 삽입하고, 당해 성형형 내표면에 퇴적한 원료 실리카분층을 아크 용융하여 유리화하는 공정 2를 갖는, (2)에 기재된 실리카 유리 도가니의 제조 방법.

[0028] (4) 상기 공정 1에 있어서, 원료 실리카분의 알루미늄 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, 칼슘 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하인 것을 특징으로 하는, (3)에 기재된 실리카 유리 도가니의 제조 방법.

[0029] (5) 저부와, 상기 저부의 주위에 형성된 저부 코너와, 상기 저부 코너로부터 상방으로 연장되는 측부를 갖는 실리카 유리 도가니에 있어서,

[0030] 상기 실리카 유리 도가니는 도가니 상단 영역을 갖고,

[0031] 상기 도가니 상단 영역이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께(肉厚)에 10mm 가산한 길이 이하의 영역으로서,

[0032] 상기 도가니 상단 영역이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층으로 형성된 2층 구조로 이루어지고,

[0033] 상기 도가니 상단 영역의 하단으로부터 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층과, 상기 도가니 상단 영역의 불투명 외층으로부터 연속하여 형성된 불투명 중간층과, 상기 투명 내층으로 형성된, 적어도 3층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 실리카 유리 도가니.

[0034] (6) 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리가 Al 및 Ca를 포함하고, 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 중의

Al 농도가 9wtppm 이상 20wtppm 이하이고, Ca 농도가 0.1wtppm 이상 0.6wtppm 이하이고, Al 및 Ca의 몰 농도비 (Al/Ca)가  $15 \leq Al/Ca \leq 200$ 인 것을 특징으로 하는, (5)에 기재된 실리카 유리 도가니.

- [0035] (7) 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층의 외측에, 추가로 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층이 적층되어, 4층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는, (5) 또는 (6)에 기재된 실리카 유리 도가니.
- [0036] (8) 상기 상단의 두께가, 10mm 이상 18mm 이하인 것을 특징으로 하는, (5)~(7) 중 어느 한 항에 기재된 실리카 유리 도가니.
- [0037] (9) 저부와, 상기 저부의 주위에 형성된 저부 코너와, 상기 저부 코너로부터 상방으로 연장되는 측부를 갖는 실리카 유리 도가니에 있어서,
- [0038] 상기 실리카 유리 도가니는 도가니 상단 영역을 갖고,
- [0039] 상기 도가니 상단 영역이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 영역으로서,
- [0040] 상기 도가니 상단 영역이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층으로 형성된 2층 구조로 이루어지고,
- [0041] 상기 도가니 상단 영역의 하단으로부터 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층과, 상기 도가니 상단 영역의 불투명 외층으로부터 연속하여 형성된 불투명 중간층과, 상기 투명 내층으로 형성된, 적어도 3층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는 실리카 유리 도가니.
- [0042] (10) 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층의 외측에, 추가로 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층이 적층되어, 4층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하는, (9)에 기재된 실리카 유리 도가니.
- [0043] (11) 상기 상단의 두께가, 10mm 이상 18mm 이하인 것을 특징으로 하는, (9) 또는 (10)에 기재된 실리카 유리 도가니.
- [0044] 본 발명의 실리카 유리 도가니의 제조 방법은, 회전하는 성형형에, 화학 순도 분석으로 구한 알루미늄 농도 및 칼슘 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인 원료 실리카분을 장전하여, 성형하는 공정 1과, 상기 성형형 중에 아크 전극을 삽입하고, 당해 성형형 내표면에 퇴적한 원료 실리카분층을 아크 용융하여 유리화하는 공정 2를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0045] 상기 공정 1에 있어서, 원료 실리카분의 알루미늄 농도는 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, 상기 칼슘 농도는 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0046] 이러한 조성을 갖는 원료 실리카분은, 점성의 편차가 작고, 당해 원료 실리카분으로 실리카 유리 도가니를 형성함으로써, 장시간, 1400℃ 이상의 고온하에 있어서도 변형하지 않고, 또한 냉각시에 있어서의 체적 변화에 의한 크랙의 발생이나 탕 누출을 일으키지 않는 우수한 강도를 갖는 실리카 유리 도가니가 얻어진다.
- [0047] 본 발명의 실리카 유리 도가니는, 화학 순도 분석으로 구한, 알루미늄 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, 칼슘 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하이고, 알루미늄 농도 및 칼슘 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상이다.
- [0048] 상기한 과제를 해결하기 위해, 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니는, 저부와, 상기 저부의 주위에 형성된 저부 코너와, 상기 저부 코너로부터 상방으로 연장되는 측부를 갖는 실리카 유리 도가니에 있어서, 상기 실리카 유리 도가니는 도가니 상단 영역을 갖고, 도가니 상단 영역이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단부의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 영역으로서, 도가니 상단 영역이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층으로 형성된 2층 구조로 이루어지고, 상기 도가니 상단 영역의 하단으로부터 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층과, 상기 도가니 상단 영역의 불투명 외층으로부터 연속하여 형성된 불투명 중간층과, 상기 투명 내층으로 형성된, 적어도 3층 구조로 이루어지는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0049] 이와 같이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 도가니 상단 영역에는, 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층이 형성되어 있지 않다.

- [0050] 그 때문에, 도가니 개구부(도가니의 상단부)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단부 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제할 수 있다. 그리고, 도가니의 내구성의 향상, 단결정화율의 향상, 나아가서는, 도가니의 상단 영역이 안쪽으로 변형(쓰러짐)에 의해서 생기는, 실리콘 단결정의 결정 품질 이상을 해결할 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 도가니 상단 영역이 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 미만인 경우에는, 도가니 상단 부근의 외주 측으로부터 크랙이 발생하기 때문에, 바람직하지 않다. 또한 도가니 상단 영역이 도가니 상단의 두께에 10mm 가산한 길이를 초과하는 경우에는, 도가니의 상단 영역이 도가니 안쪽으로 변형하기(쓰러지기) 때문에, 바람직하지 않다.
- [0052] 상기 외층에 첨가하는 결정화 촉진제는, 구체적으로는 Al 및 Ca인 것이 바람직하다. 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 중의 Al 농도는 9wtppm 이상 20wtppm 이하, Ca 농도는 0.1wtppm 이상 0.6wtppm 이하가 바람직하고, Al 및 Ca의 몰 농도비(Al/Ca)는  $15 \leq Al/Ca \leq 200$ 의 범위인 것이 바람직하다.
- [0053] 여기에서, 상기 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층의 외층에, 추가로 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층이 적층되어, 4층 구조로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 상기 상단의 두께가 10mm 이상 18mm 이하인 것이 바람직하다. 도가니 상단의 두께가 10mm 미만인 경우에는, 도가니가 파손될 우려가 있고, 또한 내구성이 뒤떨어지기 때문에, 바람직하지 않다. 또한, 상단의 두께가 18mm를 초과하는 경우에는, 필요 이상으로 도가니의 중량이 증대하여, 바람직하지 않다. 상기 상단의 두께가 10mm 이상 18mm 이하인 경우, 상기 도가니 상단 영역은, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단으로부터 20mm~28mm 이하가 된다.
- [0055] 이 경우, 특허문헌 4에 기재된 도가니의 상단으로부터 30~50mm의 영역 내에, 결정화 촉진제를 첨가한 외층이 형성되기 때문에, 사용 전의 도가니 개구부의 포장을 떼어낼 때나, 흡착 패드로 도가니 개구부를 흡착, 탈착을 행할 때에, 결정화 촉진제가 첨가된 외층 입자가 도가니 내면에 혼입하지 않도록 하면 좋다.

**발명의 효과**

- [0056] 본 발명에 의하면, 실리카 유리 도가니의 원료로서, Al 농도 및 Ca 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인 실리카분을 사용함으로써, 원료의 점성의 편차가 작아지고, 석영 유리가 적절히 결정화되어, 저실투이고 또한 강도가 유지된 실리카 유리 도가니를 제조할 수 있다. 이러한 실리카 유리 도가니는, 가열 시간의 장시간화에 의한 도가니의 변형이나 크랙의 발생을 억제하고, 또한, 도가니가 대형화해도, 원료 실리콘 용액의 탕면 진동을 억제할 수 있다. 구체적으로는, 원료인 천연 실리카분의 화학 순도 분석에 있어서의 Al/Ca 몰비가 15 이상이고, 또한, 바람직하게는 Al 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, Ca 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하일 때, 이상(異常) 실투가 억제된 실리카 유리 도가니가 제조 가능하다. 즉, 실리카 유리 도가니를 파괴하여 실투 평가를 하지 않아도, 원료 단계에서 석영 유리의 실투성을 판정할 수 있다고 할 수 있다. 본 발명에 의하면, 원료의 사용 가부를 판단함으로써, 파손으로 이어지는 바와 같은 이상 실투의 발생을 저감한 실리카 유리 도가니를 제조 가능하다.
- [0057] 또한, 본 발명에 의하면, 결정화 촉진제를 첨가한 외층을 갖는 실리카 유리 도가니에 있어서, 도가니 개구부(도가니의 상단)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제한 실리카 유리 도가니를 얻을 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0058] 도 1a~도 1d는, 예 B의 원료 실리카분(그래프 중, 실투 이상(불만족)으로 표시), 예 A의 원료 실리카분(그래프 중, 실투 이상 없음으로 표시) 및, 예 C의 원료 실리카분(그래프 중, 실투 이상 있음으로 표시) 중의 Al 농도(wtppm) 분포(도 1a), Ca 농도(wtppm) 분포(도 1b), Na 농도(wtppm) 분포(도 1c) 및, K 농도(wtppm) 분포(도 1d)를 나타내는 그래프이다.
- 도 2a~도 2c는, 도 1a~도 1d의 결과에 기초하는, Al/Na 몰 농도비 분포(도 2a), Al/K 몰 농도비 분포(도 2b) 및 Al/Ca 몰 농도비 분포(도 2c)를 나타내는 그래프이다.
- 도 3a~도 3c는, 도 1a 및 도 2c에 기초하는, Al 농도(wtppm)와 Al/Ca 몰 농도비의 상관관계를 나타내는 그래프(도 3a), 그리고, 도 1b 및 도 2c에 기초하는, Ca 농도(wtppm)와 Al/Ca 몰 농도비의 상관관계를 나타내는 그래프(도 3b) 및 그의 확대 그래프(도 3c)를 나타내는 그래프이다.

도 4는, 예 B의 실리카 유리 도가니를 1500℃에서 100시간 열처리 한 후, 파괴하여 제작한 시험편(Al/Ca 몰 농도비 : 7.43)의 실투 상태를 나타내는 사진이다.

도 5는, 예 C의 실리카 유리 도가니를 1500℃에서 100시간 열처리 한 후, 파괴하여 제작한 시험편(Al/Ca 몰 농도비 : 2.44)의 실투 상태를 나타내는 사진이다.

도 6은, 예 A의 실리카 유리 도가니를 1500℃에서 100시간 열처리 한 후, 파괴하여 제작한 시험편(Al/Ca 몰 농도비 : 42.34)의 실투 상태를 나타내는 사진이다.

도 7은, 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니의 단면도이다.

도 8은, 도 7의 실리카 유리 도가니의 일부 확대 단면도이다.

도 9는, 도 7의 실리카 유리 도가니의 각 층의 두께 치수를 설명하기 위한 일부 확대 단면도이다.

도 10은, 도 7의 실리카 유리 도가니를 제조하기 위한 실리카 유리 도가니 제조 장치의 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] (발명을 실시하기 위한 형태)
- [0060] 이하, 본 발명의 실시 형태의 일 예에 대해서 설명한다. 본 발명의 실리카 유리 도가니의 제조 방법은, 회전하는 성형형에, 화학 순도 분석으로 구한 알루미늄(Al) 농도(wtppm) 및 칼슘(Ca) 농도(wtppm)로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인 원료 실리카분을 장전하여, 성형하는 공정 1과, 상기 성형형 중에 아크 전극을 삽입하고, 당해 성형형 내표면에 퇴적한 원료 실리카분층을 아크 용융하여 유리화하는 공정 2를 갖는다. 즉, 본 발명은, 실리카 유리 도가니를 형성하는 원료인, 천연 실리카분 중의 Al 농도 및 Ca 농도를 소정량으로 조정하는 것을 특징으로 한다. 실리카 유리 도가니가, 외층을 구성하는 천연 실리카분과, 내층을 구성하는 합성 실리카분으로 형성되는 경우는, 외층을 구성하는 천연 실리카분의 Al 농도 및 Ca 농도를 소정량으로 조정한다.
- [0061] 공정 1에서는, 화학 순도 분석으로 구한 Al 농도 및 Ca 농도로부터 산출한 몰 농도비(Al/Ca)가 15 이상인 원료 실리카분을 선택한다. 원료 실리카분은, Al/Ca가 15 이상인 것에 더하여, Al 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, Ca 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하인 것이 바람직하다. 화학 순도 분석이란, 구체적으로는 ICP 발광 분광 분석이다.
- [0062] Al은, 석영 유리의 결정화를 촉진하는 작용이 있고, 석영 유리 중에 상기 범위 내의 농도로 포함되어 있음으로써, Ca와 적절한 균형으로 상호 작용함으로써, 석영 유리를 과도하게 결정화하는 일 없이, 적절한 결정화의 진행을 유지함으로써, 도가니의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0063] Ca는, 결정화를 억제하는 작용이 있고, 석영 유리 중에서, Al에 의한 결정화 촉진 작용을 적절히 억제하는 역할을 수행한다.
- [0064] 원료 실리카분에는, Al 및 Ca 이외에, 불가피 성분으로서, 나트륨(Na), 칼륨(K) 및 리튬(Li) 등이 포함되어 있다. 이들 불가피 성분은, 원료 실리카분의 제조 공정 중, 알칼리성 촉매 및 분산제를 포함하는 수용액 중에서, 금속 규소(Si)와 물을 반응시켜 콜로이드 실리카를 얻는 공정에서 혼입한다. 원료 실리카 중의 Al 및 Ca의 몰 농도비(Al/Ca)를 15 이상으로 함으로써, 콜로이드 실리카의 점성의 편차를 억제할 수 있다. 알칼리성 촉매는, Na, K 또는 Li를 포함하는 금속 1가 수산화물 등이고, 분산제는, 무기산, 유기산 또는 그들의 염(Na염, K염, Li염 및 암모늄염 등)이다. 실리콘 단결정 인상용 실리카 유리 도가니에 이용하는 원료 실리카분 중의 Na 농도는 0.1wtppm 미만이고, K 농도는 0.2wtppm 미만이고, Li 농도는 0.1wtppm 미만인 것이 바람직하다. 광학 유리 용융용 실리카 유리 도가니에 이용하는 원료 실리카분 중의 Na 농도는 15wtppm 미만이고, K 농도는 15wtppm 미만이고, Li 농도는 10wtppm 미만인 것이 바람직하다.
- [0065] 또한, Na, K 및 Li도, 석영 유리의 결정화 촉진 작용을 갖고 있지만, 어느 것이나 1가의 양이온이 되는 알칼리 금속이고, 3가의 양이온이 되는 Al에 비하여 Si와의 친화성이 높고, 결정화 촉진 작용이 현저하기 때문에, 이들 농도 조정에 의해 결정화의 정도를 제어하는 것은 어렵다.
- [0066] 또한, 알칼리 금속은, 인상하는 실리콘 단결정의 중대한 오염원이 된다. 이 때문에, 도가니의 구성 재료 중에 알칼리 금속은 포함되어 있지 않은 쪽이 바람직하고, 순화 처리 등의 방법에 의해 알칼리 금속을 정제 제거해도 좋다.
- [0067] Al은 결정 구조에 있어서, Si의 위치에 동형(同形) 치환했을 때, 정전하가 부족한 상태가 된다. 이 부분에 Ca

가 투입되면, Al의 전하가 구속된다. 이 전하 구속된 원자 페어는 결정화의 기점이 되지 않는다.

- [0068] Al/Ca 몰 농도비가 과대인 경우, 구체적으로는, 70을 초과하는 경우, 상대적으로 Ca 농도가 작고, Si<sup>4+</sup>와 동형 치환한 Al<sup>3+</sup>가 전하 구속되는 비율이 저하하여, 그 부분이 결정화의 기점이 되기 쉽다. 그리고, Al/Ca 몰 농도 비가 커짐에 따라서, 결정화의 기점이 실투핵이 되어 그의 개수가 증가하여, 결정화가 촉진된다. 특히, Al/Ca 몰 농도비가 100을 초과하면, 도가니의 특히 저부의 만곡부에 있어서, 냉각시의 체적 변화에 의해 도가니에 크랙이 발생하거나, 추가로 탕 투출이 일어나는 경우가 있다. 따라서, Al/Ca 몰 농도비를 바람직하게는 70 이하로 함으로써, 전하 구속되지 않고 존재하는 Al량을 미소한 양으로 억제하고, 실투핵의 발생이 억제되어, 적절한 결정화의 진행을 유지할 수 있다.
- [0069] 이러한 Al 농도는, 원료 실리카분 중에 포함되는 Ca 농도에 대하여 소정량이 되도록, 예를 들면, 질산 알루미늄·9수화물(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)의 수용액 등을 원료 실리카분 중에 첨가하여 조절해도 좋다.
- [0070] 공정 1에서는, 회전하는 성형형에, 천연 실리카분을 장전하고, 회전 몰드법에 의해 성형한다. 실리카 유리 도가니가 외층 및 내층으로 이루어지는 경우는, 외층 형성용의 천연 실리카분을 소정의 층 두께로 장전하고, 이어서, 그의 내층에 내층 형성용의 합성 실리카분을 소정 두께로 장전하여 성형한다. 외층 형성 후, 화염 용융법에 의해 내층을 직접 퇴적시켜 형성해도 좋다.
- [0071] 이어서, 공정 2에서, 회전하는 성형형 중에 아크 전극을 삽입하고, 아크 용융하여 유리화한다. 아크 용융은, 감압하, 구체적으로는 진공하에 행하는 것이 바람직하고, 약 2000℃ 및 1시간 미만의 조건으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 공정 1 및 2에 의해, 예를 들면, 두께 10~30mm, 외경 22~36인치, 높이 400~900mm의 실리카 유리 도가니가 얻어진다.
- [0073] 얻어진 실리카 유리 도가니는, 화학 순도 분석으로 구한, Al 농도가 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, Ca 농도가 1.2wtppm 이상 9.5wtppm 이하이고, Al/Ca 몰 농도비가 15 이상이다.
- [0074] 또한, 실리카 유리 도가니 중의 Al 농도, Ca 농도, Na 농도 및, K 농도, 그리고 Al/Na 몰 농도비, Al/K 몰 농도비 및, Al/Ca 몰 농도비는, 원료 실리카분 중의 이들 수치와 동일하게 된다.
- [0075] 본 발명의 실리카 유리 도가니의 제조 방법은, 원료로서 소정량의 Al 및 Ca를 포함하는 천연 실리카분을 사용하는 것 이외는, 제한되는 것은 아니고, 일반적으로는, 회전 몰드법 및 아크 용융법에 의해 제조되지만, 그 외의 공지의 방법에 의해 제조해도 좋다.
- [0076] 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니는, 상기한 원료 실리카분을 이용하기 위해, 저실투이고 또한, 적절히 결정화되어, 강도가 유지되고 있다. 이러한 실리카 유리 도가니는, 실리콘 단결정 인상용이나 광학 유리 용융용에 이용되고, 장시간 고온 조건하에 사용해도 변형이 억제되는 점에서, 특히, 대구경의 실리콘 단결정 인상용에 적합하게 이용된다.
- [0077] 이하, 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니의 다른 실시 형태의 일 예에 대해서 도면에 기초하여 설명한다. 도 7은 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니(1)의 단면도이다. 도 8은, 도 7의 실리카 유리 도가니의 일부 확대 단면도이다.
- [0078] 이 실리카 유리 도가니(1)는, 예를 들면 단결정 인상 장치(도시하지 않음)에 있어서 이용되고, 장치 내에서 카본 서셉터(도시하지 않음)에 의해 포지(抱持)된 상태로 사용된다.
- [0079] 즉, 단결정 인상 장치에서는, 실리카 유리 도가니(1) 내에 수용된 다결정 실리콘이 용융되어, 실리콘 용융액으로부터 실리콘 단결정이 인상된다.
- [0080] 실리카 유리 도가니(1)는, 예를 들면 직경 810mm(32인치)로 형성되고, 도 7에 나타내는 바와 같이, 도가니 상단(6)으로부터 하방으로 소정 거리까지의 부분(이하, 도가니 상단 영역(10)이라고 부름)이 2층 구조로 이루어져 있다.
- [0081] 즉, 상기 도가니 상단 영역(10)은, 천연 원료 실리카 유리층으로 이루어지는 불투명 외층(5a)과, 이 불투명 외층(5a)의 내층에 인접하고, 실리콘 단결정 인상시에 용융 실리콘과 접하는 합성 원료 실리카 유리(또는 천연 원료 실리카 유리)로 이루어지는 투명 내층(4)으로 형성되어 있다.

- [0082] 또한, 여기에서 불투명이란, 실리카 유리 중에 다수의 기포가 내재하고, 외관상, 백탁한 상태를 의미한다. 또한, 천연 원료 실리카 유리란, 수정 등의 천연질 원료를 용융하여 제조되는 실리카 유리를 의미하고, 합성 원료 실리카 유리란, 예를 들면 실리콘 알콕사이드의 가수 분해에 의해 합성된 합성 원료를 용융하여 제조되는 실리카 유리를 의미한다.
- [0083] 또한, 도가니 상단 영역(10)보다도 하방에 있어서는, 측부(7) 및, 저부(9)와 저부 코너(8)의 사이의 곡률 변화 점을 기준으로 하는 소정 범위까지, 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층(2)이 형성되어 있다.
- [0084] 이 외층(2)이 형성되는 부분에 있어서는, 상기 불투명 외층(5a)으로부터 연속하여 형성된 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 중간층(3)과, 상기 투명 내층(4)으로 형성된 3층 구조로 이루어져 있다.
- [0085] 추가로 도가니 저부(9)는, 상기 불투명 중간층(3)으로부터 연속하여 형성된 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층(5b)과, 이에 인접하는 합성 원료 실리카 유리(또는 천연 원료 실리카 유리)로 이루어지는 투명 내층(4)으로 형성된 2층 구조로 이루어져 있다.
- [0086] 보다 상세하게 설명하면, 도 8의 단면도에 나타내는 바와 같이, 도가니 상단(6)으로부터 하방으로 거리(h)까지의 영역이, 2층 구조의 도가니 상단 영역(10)으로서 형성되지만, 상기 거리(h)는 5mm 이상, 또한 상단의 두께(T)에 10mm 가산한 길이 이하로 되어 있다.
- [0087] 여기에서, 상기 상단의 두께(T)는, 일반적으로는 10mm 이상 18mm 이하인 것으로 하고, 상기 도가니 상단 영역(h)은, 일반적으로는 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단으로부터 20mm 이상 28mm 이하로 된다.
- [0088] 이는, 크리스토팔라이트의 열 팽창이 석영 유리의 열 팽창보다도 훨씬 크기 때문에, 인장 응력이 외주면에 작용하여, 상기 2층 구조의 도가니 상단 영역(10)이, 도가니 상단(6)으로부터 하방으로 5mm 미만인 경우, 도가니 상단 부근의 외주측으로부터 크랙이 발생하기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0089] 또한, 도가니 상단 영역이 도가니 상단의 두께에 10mm 가산한 길이를 초과하는 경우에는, 도가니의 상단 영역이 도가니 안쪽으로 변형하기(쓰러지기) 때문에, 바람직하지 않다.
- [0090] 이 도가니의 상단 영역의 도가니 안쪽에서의 변형은, 투명 내층(4)의 점성이 낮기 때문에, 도가니 상단의 입구 근처를 내측으로 인장하는 힘이 작용하고, 또한 불투명 외층(5a)에는 기포가 포함되기 때문에, 투명 내층(4)보다 불투명 외층(5a)의 팽창이 커, 도가니의 상단을 도가니 안쪽으로 변형시키는 힘이 작용한다(내측으로 쓰러지는 힘이 작용함).
- [0091] 또한, 도 8에 나타내는 바와 같이, 도가니 내에 있어서 저부(9)는 반경(R)의 곡률(제1 곡률)을 갖고 있고, 저부 코너(8)에서는 반경(r)의 곡률(제2 곡률)을 갖고 있다. 또한, 도가니 측부(7)는 연직 방향으로 직선 형상으로 형성되어 있다.
- [0092] 여기에서, 외층(2)은 도가니 상단 영역(10)의 하단으로부터 하방을 향하여 형성됨과 함께, 외층(2)의 하단은, 저부(9)(곡률 반경(R))와 저부 코너(8)(곡률 반경(r))의 사이의 곡률 변화점(P)을 기준으로 하는 소정 범위 내까지 형성되어 있다. 보다 구체적으로는, 외층(2)의 하단은, 반경(R)의 곡률 중심(C)과, 곡률 변화점(P)을 연결하는 직선(L) 상을 0°로 하여, 이 직선(L)을, 곡률 중심(C) 주위에 ±5° 회전시킨 범위 내까지 형성되어 있다.
- [0093] 이는, 하방향(저부 방향)을 정방향으로 한 경우, +5°보다 큰 범위까지 외층(2)의 하단을 형성하면, 결정화(크리스토팔라이트화)가 급속히 진행하여 소망의 도가니와 카본 서셉터의 밀착성이 얻어지기 어렵고, 카본 서셉터에 의한 도가니의 지지가 불안정하게 되어, 실리콘 단결정화율이 저하하는 경향이 있기 때문이다.
- [0094] 한편, -5°보다 작은 범위로 외층(2)의 하단을 형성하면, 도가니 전체에서 외층(2)이 차지하는 비율이 작아, 내열 변형성이 낮아지는 경향이 있기 때문이다.
- [0095] 또한, 도 9에 나타내는 바와 같이, 외층(2)은, 도가니 측부(7)에 있어서의 두께 치수(et1)와 도가니 저부 코너(8)에 있어서의 두께 치수(et2)가 모두 0.5~5mm(바람직하게는 1~3mm)로 형성된다.
- [0096] 이것은, 두께가 5mm보다 크면, 도가니 벽부층 간의 열 팽창의 차이에 기인하는 큰 스트레스의 발생에 의해, 크랙 발생의 우려가 있기 때문이고, 두께가 0.5mm보다 작으면, 내열 변형성이 낮아지는 경향이 있기 때문이다.
- [0097] 또한, 외층(2)의 결정화 촉진제 농도는, 예를 들면, 35~100ppm(바람직하게는 50~80ppm)으로 된다. 이는, 결정화 촉진제 농도가 100ppm보다 높으면 결정화가 급속히 진행하기 쉬워, 도가니와 카본 서셉터의 밀착이 안정되

기 전에 결정화가 완료할 우려가 있기 때문이다.

- [0098] 한편, 결정화 촉진제 농도가 35ppm보다 낮으면 결정화 속도가 느리게 되어, 소망의 내열 변형성이 얻어지기 어렵기 때문이다.
- [0099] 또한, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 중간층(3)은, 예를 들면, 도가니 측부(7)에 있어서의 두께 치수(mt1)가 3mm 이상으로 이루어지고, 도가니 저부 코너(8)에 있어서의 두께 치수(mt2)는 6mm 이상으로 형성된다.
- [0100] 또한, 도가니 상단 영역(10)의 불투명 외층(5a)에 있어서의 두께 치수(mt4)는, 예를 들면, 10mm 이상 18mm 이하로 형성되고, 도가니 저부(9)의 불투명 외층(5b)에 있어서의 두께 치수(mt3)는, 예를 들면, 6mm 이상으로 형성된다.
- [0101] 이것은, 3층 부분에서의 불투명 중간층(3)의 두께가 3mm보다 작으면, 실리카 유리분 용융 중의 아크염의 불규칙한 흐름에 의한 불투명 중간층(3)의 결정화 촉진제 화합물의 비산 방지 효과가 감쇄되기 쉬워, 외층(2)의 결정화 촉진제 화합물이 불투명 중간층(3)을 통과하여 투명 내층(4)에 혼입하여, 투명 내층(4)의 결정화 촉진제 농도가 커질 우려가 있기 때문이다.
- [0102] 또한, 도가니 상단 영역(10)에 있어서의 불투명 외층(5a)의 두께 치수(mt4)가 10mm 이상 18mm 이하인 것은 도가니 상단으로부터의 방열을 억제하기 위함이다.
- [0103] 또한, 도가니 저부 코너(8)에 있어서의 불투명 중간층(3)의 두께 치수(mt2) 및 도가니 저부(9)에 있어서의 불투명 외층(5b)의 두께 치수(mt3)가 6mm보다 작으면, 충분한 내열 변형성이 얻어지기 어렵기 때문에, 바람직하지 않다.
- [0104] 또한, 투명 내층(4)은, Na, K, Al의 금속 불순물 함유량이 각각 1ppm 이하의 합성 원료 실리카 유리(또는 천연 원료 실리카 유리)를 용융하여 형성된 실질적으로 기포가 존재하지 않는 투명층이다.
- [0105] 투명 내층(4)에 있어서, 도가니 상단 영역(10) 및 도가니 측부(7)에 있어서의 두께 치수(it1)와, 도가니 저부 코너(8)에 있어서의 두께 치수(it2)와, 도가니 저부(9)에 있어서의 두께 치수(it3)는 모두, 3mm 이상의 두께로 형성되어 있다.
- [0106] 이는, 투명 내층(4)의 두께가 3mm보다 작으면 실리콘 용융과 접하는 투명 내층(4)의 내표면의 결정화 촉진제 농도를 충분히 낮게, 예를 들면 1ppm 이하로 하기 어렵기 때문이다.
- [0107] 또한, 상기 실시 형태에서는, 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층(2), 불투명 중간층(3), 투명 내층(4)의 3층 구조의 도가니를 예로 들어 설명했다.
- [0108] 그러나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 도가니의 내측으로부터, 투명 내층(4), 불투명 중간층(3), 결정화 촉진제가 첨가되어 있지 않은 실리카 유리로 이루어지는 제1 외층, 그리고, 실리카 유리로 이루어지는 제1 외층의 외측에, 결정화 촉진제가 첨가된 실리카 유리로 이루어지는 제2 외층을 적층한, 4층 구조의 도가니라도 좋다.
- [0109] 이 때, 제1 외층은 도가니 상단(6)까지 형성되고, 제2 외층은 도가니 상단(6)으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 영역까지 형성된다.
- [0110] 다음으로, 상기 구조를 갖는 실리카 유리 도가니(1)의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0111] 도 10에 나타내는 바와 같은 실리카 유리 도가니 제조 장치(30)를 이용하여 실리카 유리 도가니(1)를 제조한다. 실리카 유리 도가니 제조 장치(30)의 도가니 성형용 형(11)은, 예를 들면 복수의 관통공이 천설(穿設)된 금형, 혹은 고순화 처리한 다공질 카본형 등의 가스 투과성 부재로 구성된 내측 부재(12)와, 그의 외주에 통기부(13)를 형성하고, 상기 내측 부재(12)를 보유 지지하는 보유 지지체(14)로 구성되어 있다.
- [0112] 또한, 보유 지지체(14)의 하부에는, 도시하지 않는 회전 수단과 연결되어 있는 회전축(15)이 고착되어 있어, 도가니 성형용 형(11)을 회전 가능하게 지지하고 있다. 통기부(13)는, 보유 지지체(14)의 하부에 형성된 개구부(16)를 통하여, 회전축(15)의 중앙에 형성된 배기로(17)와 연결되어 있고, 이 배기로(17)는, 감압 기구(18)와 연결되어 있다.
- [0113] 내측 부재(12)에 대항하는 상부에는 아크 방전용의 아크 전극(19)과, 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 공급 노즐(20)과, 천연 원료 실리카 유리 공급 노즐(21)과, 합성 원료 실리카 유리 공급 노즐(22)이 형성되어 있다.

- [0114] 외층(2)에 이용되는 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리분은, 다음과 같이 하여 얻어진다. 예를 들면 결정화 촉진제가 Al인 경우, Al 질산염( $Al(NO_3)_3$ )을 실리카 유리분의 Al 농도가 35~100ppm이 되는 바와 같은 양만큼 물에 녹여 만들어진  $Al(NO_3)_3$  수용액을, 천연 원료 실리카 유리분에 첨가, 교반한다.  $Al(NO_3)_3$  수용액에 침지된 실리카 유리분은, 탈수, 산분(酸分) 제거를 목적으로 하여 800~1100℃로 가열 처리된다.
- [0115] Mg, Ca 등을 결정화 촉진제로 하는 경우도, 마찬가지로 질산염을 녹인 수용액을, 천연 원료 실리카 유리분에 첨가, 교반, 가열 처리함으로써 얻어진다.
- [0116] 결정화 촉진제로서 Al 및 Ca를 첨가하는 경우, 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 중의 Al 농도는 9wtppm 이상 20wtppm 이하, Ca 농도는 0.1wtppm 이상 0.6wtppm 이하, Al 및 Ca의 몰 농도비(Al/Ca)는  $15 \leq Al/Ca \leq 200$ 으로 하는 것이 바람직하다.
- [0117] 상기한 결정화 촉진제를 첨가함으로써, 실리카 유리분의 점성의 편차가 작아 지고, 얻어지는 실리콘 도가니에 있어서, 도가니의 상단으로부터 발생하는 크랙의 억제나, 상단 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)의 억제로 이어진다.
- [0118] 이와 같이 하여 얻어진 Al 첨가 실리카 유리분을 전술한 실리카 유리 도가니 제조 장치(30)를 이용하여 실리카 유리 도가니(1)의 제조를 행하는 경우, 도시하지 않는 회전 구동원을 가동시켜 회전축(15)을 화살표의 방향으로 회전시키고, 이에 따라 도가니 성형용 형(11)을 고속으로 회전시킨다.
- [0119] 이어서, 도가니 성형용 형(11) 내에 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리 공급 노즐(20)로부터 전술과 같이 하여 얻어진 Al 첨가 실리카 유리분을 공급한다. 공급된 Al 첨가 실리카 유리분은, 원심력에 의해 내측 부재(12)의 내면측에 압압되어 외층(2)으로서 형성된다.
- [0120] 여기에서, 외층(2)은, 도 8을 이용하여 설명한 바와 같이 상단 및 하단의 위치가 결정되고, 여분의 상부 및 저부가 제거된다.
- [0121] 이어서, Al 첨가 실리카 유리층으로 이루어지는 외층(2)의 내면측에 있어서의 두께가 3mm 이상, 도가니 상단 영역에 있어서의 두께가 3mm 이상, 저부 코너 및 저부에 있어서의 두께가 6mm 이상인 불투명 중간층(3) 및 불투명 외층(5a, 5b)이 형성되도록, 천연 원료 실리카 유리분을 천연 원료 실리카 유리 공급 노즐(21)로부터 공급한다.
- [0122] 공급된 천연 원료 실리카 유리분은, 원심력에 의해 외층(2)의 내면측 및 내측 부재(12)에 압압되어, 불투명 중간층(3) 및 불투명 외층(5a, 5b)의 성형체로서 성형된다.
- [0123] 다음으로, 불투명 중간층(3) 및 불투명 외층(5a, 5b)의 내면측에 3mm 이상의 두께를 갖는 투명층이 형성되도록, Na, K, Al의 금속 불순물 함유량이 각각 1ppm 이하인 합성 원료 실리카 유리분(또는 천연 원료 실리카 유리분)을 합성 원료 실리카 유리 공급 노즐(22)로부터 공급한다.
- [0124] 공급된 합성 원료 실리카 유리분은, 원심력에 의해 불투명 중간층(3) 및 불투명 외층(5a, 5b)의 내면측에 압압되어, 투명 내층(4)의 성형체로서 성형된다.
- [0125] 이와 같이 하여 단계적으로 Al 농도의 감소 구배가 있는 외층(2), 불투명 중간층(3), 불투명 외층(5a, 5b) 및 투명 내층(4)의 도가니 성형체가 얻어진다.
- [0126] 추가로, 감압 기구(18)의 작동에 의해 내측 부재(12) 내를 감압하고, 아크 전극(19)에 통전하여 도가니 성형체의 내측으로부터 가열하고, 도가니 성형체의 투명 내층(4), 불투명 중간층(3), 불투명 외층(5a, 5b) 및 외층(2)을 용융하여, 실리카 유리 도가니(1)를 제조한다.
- [0127] 이상과 같이 본 실시 형태에 의하면, 실리카 유리 도가니(1)의 도가니 상단 영역(10)이, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 영역으로서, 도가니 상단 영역(10)이, 천연 원료 실리카 유리로 이루어지는 불투명 외층(5a)과, 천연 원료 실리카 유리 또는 합성 원료 실리카 유리로 이루어지는 투명 내층(4)으로 형성된 2층 구조로 형성된다.
- [0128] 이 때문에, 도가니 개구부(도가니의 상단부)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단부 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제할 수 있다. 그리고, 도가니의 내구성의 향상, 단결정화율의 향상, 나아가서는, 도가니의 상단 영역이 안쪽으로 변형(쓰러짐)에 의해 발생하는, 실리콘 단결정의 결정 품질 이상을 해결할 수 있다.
- [0129] 또한, 이 실리카 유리 도가니(1)에 의하면, 실리콘 단결정 인상의 개시 초기 단계에 있어서, 결정화 촉진제 첨

가 실리카 유리로 이루어지는 외층(2)이 존재하지 않는 소정 범위의 저부(9)(불투명 외층(5b))가 연화하여, 실리카 유리 도가니(1)를 지지하는 카본 서셉터와 밀착한다. 그 후, 인상의 개시에서 완료까지의 사이에 걸쳐, 고온 가열에 의해 소정 범위의 저부 코너(8) 및 측부(7) 등의 외층(2)의 결정화(크리스토타라이트화)가 진행되고, 실리카 유리 도가니(1) 전체와, 이를 지지하는 카본 서셉터의 밀착 안정성이 향상한다. 또한, 결정화에 의해 내열 변형성이 향상한다.

[0130] 따라서, 실리카 유리 도가니(1)의 내열 변형성을 확보하면서, 카본 서셉터에 의한 지지의 밀착 안정성이 얻어져, 실리콘 단결정의 단결정화율을 향상시킬 수 있다.

[0131] (실시예)

[0132] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0133] [예 A]

[0134] ICP 분석법에 의한 무기 성분의 함유량이, Al 농도 55~100wtppm, Ca 농도 1.2~9.5wtppm, Na 농도 6.9~18wtppm, K 농도 2.1~13wtppm인 원료 실리카분 78배치(N=78)를 사용했다(도 1a~도 1d). 도 2a~도 2c에, 도 1a~도 1d의 결과에 기초하는, Al/Na 몰 농도비 분포(도 2a), Al/K 몰 농도비 분포(도 2b) 및 Al/Ca 몰 농도비 분포(도 2c)를 나타낸다. 도 3a~도 3c는, 도 2c의 결과에 기초하는, Al 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3a), 그리고 Ca 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3b) 및 그의 확대 그래프(도 3c)이다. 예 A의 시료는 도 1a~도 1d, 도 2a~도 2c, 도 3a~도 3c의 그래프 중, 「실투 이상 없음」에 상당한다.

[0135] 도 3a에 나타내는 바와 같이, Al 농도 55wtppm 이상 100wtppm 이하이고, Al/Ca 몰 농도비가 15 이상의 범위 내에 플롯이 집중하고 있었다. 이 결과로부터, Al 농도 및 Al/Ca 몰 농도비가 상기 범위 내인 원료 실리카분을 선택하면, 저실투의 실리카 유리 도가니를 제조할 수 있는 것이 시사되었다.

[0136] 이어서, 상기 원료 실리카분 중, Al/Ca 몰 농도비가 42.34인 원료 실리카분을 선택하고, 회전하는 도가니 성형용 형 내에, 당해 원료 실리카분(Al/Ca 몰 농도비=42.34)을 소정의 두께로 장전하여, 회전 몰드법에 의해 성형했다. 이어서, 도가니 성형용 형 내에 아크 전극을 삽입하고, 감압 아크 용융으로 약 2000℃ 및 1시간 미만의 조건으로 유리화함으로써, 두께 30mm, 외경 28인치, 높이 665mm의 실리카 유리 도가니를 제작했다.

[0137] 실리카 유리 도가니로부터, 45mm×30mm×20mm 두께의 시험편을 잘라내고, 대기 중, 1500℃에서 100시간 열처리하고, 발생한 점 실투를 육안에 의해 관찰하여, 결정화를 평가했다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 몇개의 점 실투가 확인되었지만, 전체적으로 저실투인 것을 알 수 있었다.

[0138] 또한, 실리카 유리 도가니 중의 무기 성분의 함유량은, Al 농도 55~100wtppm, Ca 농도 1.2~9.5wtppm, Na 농도 6.9~18wtppm, K 농도 2.1~13wtppm이고, 원료 실리카분 중의 무기 성분의 함유량과 같다.

[0139] [예 B]

[0140] ICP 분석법에 의한 무기 성분의 함유량이, Al 농도 23~58wtppm, Ca 농도 3.9~38wtppm, Na 농도 7.5~39wtppm, K 농도 5.2~22wtppm인 원료 실리카분 30배치(N=30)를 사용했다(도 1a~도 1d). 즉, 예 B에서는, Al/Ca 몰 농도비가 15 미만의 원료 실리카분을 사용했다.

[0141] 도 2a~도 2c에, 도 1a~도 1d의 결과에 기초하는, Al/Na 몰 농도비 분포(도 2a), Al/K 몰 농도비(도 2b) 및 Al/Ca 몰 농도비(도 2c)를 나타낸다. 도 3a~도 3c는, 도 2c의 결과에 기초하는, Al 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3a), 그리고 Ca 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3b) 및 그의 확대 그래프(도 3c)를 나타낸다. 예 B의 시료는 도 1a~도 1d, 도 2a~도 2c, 도 3a~도 3c의 그래프 중, 「실투 이상(불만족)」에 해당한다.

[0142] 상기 원료 실리카분 중, Al/Ca 몰 농도비가 7.43인 원료 실리카분을 선택하고, 예 A와 마찬가지로 하여, 실리카 유리 도가니를 제작했다.

[0143] 얻어진 실리카 유리 도가니에는, 크랙 등에 의한 이상 실투가 발생하고 있었다. 이어서, 상기 실리카 유리 도가니로부터, 45mm×30mm×20mm 두께의 시험편을 잘라내고, 대기 중, 1500℃에서 100시간 열처리하고, 발생한 점 실투를 육안에 의해 관찰하여, 결정화를 평가했다. 도 4에 나타내는 바와 같이, 전체적으로 백탁하여, 이상 실투를 일으키고 있는 것을 알 수 있었다.

[0144] [예 C]

- [0145] ICP 분석법에 의한 무기 성분의 함유량이, Al 농도 110~130wtppm, Ca 농도 18~240wtppm, Na 농도 11~19wtppm, K 농도 10~31wtppm인 원료 실리카분 26배치(N=26)를 사용했다(도 1a~도 1d). 즉, 예 C에서는, Al 농도에 비하여 Ca 농도가 이상으로 높은 원료 실리카분을 이용했다.
- [0146] 도 2a~도 2c에, 도 1a~도 1d의 결과에 기초하는, Al/Na 몰 농도비 분포(도 2a), Al/K 몰 농도비(도 2b) 및 Al/Ca 몰 농도비(도 2c)를 나타낸다. 도 3a~도 3c는, 도 2c의 결과에 기초하는, Al 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3a), 그리고 Ca 농도 및 Al/Ca의 몰 농도비 상관(도 3b) 및 그의 확대 그래프(도 3c)를 나타낸다. 예 C의 시료는 도 1a~도 1d, 도 2a~도 2c, 도 3a~도 3c의 그래프 중, 「실투 이상 있음」에 해당한다.
- [0147] 상기 원료 실리카분 중, Al/Ca 몰 농도비가 2.44인 원료 실리카분을 선택하고, 예 A와 마찬가지로 하여, 실리카 유리 도가니를 제작했다.
- [0148] 얻어진 실리카 유리 도가니에는, 크랙 등에 의한 이상 실투가 발생하고 있었다.
- [0149] 상기 실리카 유리 도가니로부터, 45mm×30mm×20mm 두께의 시험편을 잘라내고, 대기 중, 1500℃에서 100시간 열처리하고, 발생한 점 실투를 육안에 의해 관찰하여, 결정화를 평가했다. 도 5에 나타내는 바와 같이, 전체적으로 백탁하여, 이상 실투를 일으키고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0150] 도 4 및 도 5와 같이, 이상 실투가 발생한 실리카 유리 도가니에 사용한 원료 중의 Al 농도, Ca 농도 또는 그 외의 무기 성분의 화학 분석값에 공통의 경향은 확인할 수 없었지만, Al과 알칼리 원소(K, Na, Ca)의 몰 농도비(도 2a~도 2c)에서는, 도 2c에 나타내는 바와 같이 이상 실투한 원료의 Al/Ca 몰 농도비는 어느 쪽이나 15 미만이라는 경향이 확인되었다. 그 때문에, Al/Ca 몰 농도비는 15 이상의 원료 실리카분을 선택하면, 실리카 유리 도가니의 이상 실투를 억제할 수 있다고 생각한다. 추가로, Al 농도 또는 Ca 농도와, Al/Ca 몰 농도비의 상관을 확인한 결과, 도 3a~도 3c에 나타내는 바와 같이, Al 농도가 55~100wtppm(도 3a), Ca 농도가 1.2~9.5wtppm(도 3b)의 원료 실리카분을 사용하면 좋은 것을 알 수 있었다.
- [0151] 이어서, 본 발명에 따른 실리카 유리 도가니에 대해서, 상기와는 별개의 실시예에 기초하여 추가로 설명한다. 본 실시예에서는, 상기 실시 형태에 나타난 구성을 포함하는 실리카 유리 도가니를 이용하여 실리콘 단결정의 인상을 행하고, 얻어진 실리콘 단결정의 결정화율(수율)과, 사용한 실리카 유리 도가니의 개구부 상단의 변형량에 대해서 검증했다.
- [0152] (실험 1)
- [0153] 실험 1에서는, 상기 실시 형태에 있어서의 도가니 상단 영역(10)의 형성 영역을 조건으로 하여, 32인치 도가니를 이용하여, 실리카 유리 도가니를 제조하고, 제조한 각 실리카 유리 도가니에 대해서 단결정 인상을 행했다.
- [0154] 구체적인 조건으로서, 2층 구조가 되는 상기 도가니 상단 영역을 도가니 상단으로부터 하방으로, 50mm까지의 영역(예 1-1), 45mm까지의 영역(예 1-2), 40mm까지의 영역(예 1-3), 35mm까지의 영역(예 1-4), 30mm까지의 영역(예 1-5), 25mm까지의 영역(예 1-6), 20mm까지의 영역(예 1-7), 15mm까지의 영역(예 1-8), 10mm까지의 영역(예 1-9), 5mm까지의 영역(예 1-10), 0mm까지의 영역(예 1-11)을 설정했다.
- [0155] 이 때 이용한 실리카 유리 도가니의 각 층의 두께 치수는, 하기와 같았다.
- [0156] 도 9를 참고로 하여 나타내면, 투명 내층(4)의 두께 치수(it1)는 3mm로, 두께 치수(it2)는 7mm, 두께 치수(it3)는 3mm였다.
- [0157] 또한, 불투명 외층(5a)의 두께 치수(mt4)가 12mm, 두께 치수(mt2)가 17mm, 두께 치수(mt3)가 12mm였다. 또한, 외층(2)의 두께 치수(et1)와 두께 치수(et2)는, 1mm였다. 또한 도가니 개구부 상단의 두께 치수(it1과 mt4)의 합(T)은 15mm였다.
- [0158] 또한, 도 8을 참고로 하여 나타내면, 저부(9)의 곡률 반경(R)(제1 곡률)은, 813mm로 하고, 저부 코너(8)의 곡률 반경(r)(제2 곡률)은, 160mm로 했다. 또한, 외층(2)의 하단은, 반경(R)의 곡률 중심(C)과, 곡률 변화점(P)을 연결하는 직선(L)상을 0°로 하고, 이 직선(L)을, 곡률 중심(C) 주위에 ±5° 회전시킨 범위 내에 형성했다.
- [0159] 추가로, 외층(2)의 결정화 촉진제 농도는, 50ppm으로 설정했다.
- [0160] 실리콘 단결정의 인상 조건은, 하기와 같았다.
- [0161] 실리콘 단결정의 인상은, 실리카 유리 도가니에 원료의 다결정 실리콘피를 넣어, 불활성 가스 분위기, 10torr~200torr의 아르곤 가스 분위기로 보존 유지하고, 실온에서 인상 온도의 1400℃~1550℃까지, 5시간~25시간에서

승온하고, 이 온도로 10시간 보존 유지하여 다결정 실리콘피를 용융하여, 실리콘 용액을 형성했다. 이 실리콘 용액에 중 결정(실리콘 단결정)을 침지하여(네킹 공정), 도가니를 회전하면서 중 결정을 서서히 인상하고, 중 결정을 핵으로 하여 실리콘 단결정을 성장시켰다.

[0162] 실험 1에 대해서, 예 1-1~1-11마다의 조건 및 실험 결과를 표 1에 나타낸다.

[0163] 또한, 표 1에 있어서, 변형량은 도가니 상단의 안쪽으로의 쓰러짐량을 나타낸다. 또한, 수율은, 단결정화율을 나타낸다. 그리고, 비고에 있어서, 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 없는 것을 「불가」, 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 있는 것을 「허용」, 크랙이 생겨 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 없는 것을 「크랙」으로 표시했다.

표 1

최외층 상단 위치 (mm)	변형량 (mm)	비고	수율 (%)
50	34	불가	0
45	25	불가	30
40	19	불가	57
35	15	불가	73
30	8	불가	82
25	4	허용	100
20	2	허용	100
15	0	허용	100
10	0	허용	100
5	0	허용	100
0	0	크랙	0

[0164]

[0165] 상기 표 1의 결과로부터 최외층의 상단 위치는 5mm 내지 25mm의 범위, 즉, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단부의 두께 15mm에 10mm 가산한 길이(25mm) 이하의 영역이, 도가니 개구부(도가니의 상단부)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단부 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0166] 그리고, 도가니의 내구성의 향상, 단결정화율의 향상, 나아가서는, 도가니의 상단 영역이 안쪽으로 변형(쓰러짐)에 의해 발생하는, 실리콘 단결정의 결정 품질 이상을 해결할 수 있다.

[0167] (실험 2)

[0168] 실험 1과 마찬가지로, 22인치 도가니를 이용하여, 실리카 유리 도가니를 제조하고, 제조한 각 실리카 유리 도가니에 대해서 단결정 인상을 행했다.

[0169] 구체적인 조건으로서, 2층 구조가 되는 상기 도가니 상단 영역이 도가니 상단으로부터 하방으로, 50mm까지의 영역(예 2-1), 45mm까지의 영역(예 2-2), 40mm까지의 영역(예 2-3), 35mm까지의 영역(예 2-4), 30mm까지의 영역(예 2-5), 25mm까지의 영역(예 2-6), 20mm까지의 영역(예 2-7), 15mm까지의 영역(예 2-8), 10mm까지의 영역(예 2-9), 5mm까지의 영역(예 2-10), 0mm까지의 영역(예 2-11)을 설정했다.

[0170] 이 때 이용한 실리카 유리 도가니의 각 층의 두께 치수는, 하기와 같다.

[0171] 도 9를 참고로 하여 나타내면, 투명 내층(4)의 두께 치수(it1)는 3mm로, 두께 치수(it2)는 7mm, 두께 치수(it3)는 3mm였다.

- [0172] 또한, 불투명 외층(5a)의 두께 치수(mt4)가 10mm, 두께 치수(mt2)가 16mm, 두께 치수(mt3)가 9mm였다. 또한, 외층(2)의 두께 치수(et1)와 두께 치수(et2)는, 1mm였다. 또한 도가니 개구부 상단의 두께 치수(it1과 mt4)의 합(T)은 13mm였다.
- [0173] 또한, 도 8을 참고로 하여 나타내면, 저부(9)의 곡률 반경(R)(제1 곡률)은, 813mm로 하고, 저부 코너(8)의 곡률 반경(r)(제2 곡률)은, 160mm로 했다. 또한, 외층(2)의 하단은, 반경(R)의 곡률 중심(C)과, 곡률 변화점(P)을 연결하는 직선(L)상을 0° 로 하고, 이 직선(L)을, 곡률 중심(C) 주위에 ±5° 회전시킨 범위 내에 형성했다.
- [0174] 추가로, 외층(2)의 결정화 촉진제 농도는, 50ppm으로 설정했다.
- [0175] 또한, 실리콘 단결정의 인상 조건은, 실험 1과 동일 조건으로 했다.
- [0176] 실험 2에 대해서, 예 2-1~2-11마다의 조건 및 실험 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0177] 또한, 표 2에 있어서, 변형량은 도가니 상단의 안쪽으로의 쓰러짐량을 나타낸다. 또한, 수율은, 단결정화율을 나타낸다. 그리고, 비고에 있어서, 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 없는 것을 「불가」, 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 있는 것을 「허용」, 크랙이 생겨 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 없는 것을 「크랙」으로 표시했다.

표 2

최외층 상단 위치 (mm)	변형량 (mm)	비고	수율 (%)
50	23	불가	0
45	18	불가	28
40	15	불가	49
35	12	불가	68
30	9	불가	79
25	7	불가	86
20	4	허용	100
15	2	허용	100
10	0	허용	100
5	0	허용	100
0	0	크랙	0

- [0178]
- [0179] 상기 표 2의 결과로부터 최외층의 상단 위치는 5mm 내지 20mm의 범위, 즉, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단부의 두께 13mm에 10mm 가산한 길이(23mm) 이하의 영역이, 도가니 개구부(도가니의 상단부)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단부 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0180] 그리고, 도가니의 내구성의 향상, 단결정화율의 향상, 나아가서는, 도가니의 상단 영역이 안쪽으로 변형(쓰러짐)에 의해 발생하는, 결정 품질 이상을 해결할 수 있다.
- [0181] 이상의 실시예의 실험 결과로부터, 도가니 상단으로부터 하방으로 5mm 이상, 또한 상단부의 두께에 10mm 가산한 길이 이하의 영역이, 도가니 개구부(도가니의 상단부)로부터 발생하는 크랙을 억제함과 함께, 도가니의 상단부 영역의 안쪽으로의 변형(쓰러짐)을 억제할 수 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0182] (실험 3)
- [0183] 2층 구조가 되는 도가니 상단 영역을 도가니 상단으로부터 하방으로, 10mm까지의 영역을 설정한 예 1-9에 있어

서, 외층(2)의 결정화 촉진제 농도 및 농도비를 표 3에 나타내는 수치로 설정했다.

[0184] 실험 3의 결과를 표 3에 나타낸다.

[0185] 또한, 표 3에 있어서, 변형량은 도가니 상단의 안쪽으로의 쓰러짐량을 나타내고, 수율은 단결정화율을 나타낸다. 그리고, 비고에 있어서, 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 있는 것을 「허용」, 크랙이 생겨 실리콘 단결정의 인상을 계속할 수 없는 것을 「불가」로 표시했다.

표 3

A I 농도 (w t p p m)	C a 농도 (w t p p m)	A I / C a 농도비	최외층 상단 위치 (mm)	변형량 (mm)	비고	수율 (%)
20	0.1	200	10	0	허용	100
9	0.1	90	10	1	허용	100
20	0.5	40	10	2	허용	100
15	0.6	25	10	2	허용	100
9	0.6	15	10	2	허용	100
40	0.1	400	10	0	불가 <sup>1)</sup>	30
20	2	10	10	3	불가 <sup>2)</sup>	50

<sup>1)</sup> 불가인 이유는 과잉 실투에 의한 크랙이다.

<sup>2)</sup> 불가인 이유는 결정 불충분에 의한 변형이다.

[0186]

[0187] 본 발명을 상세하게 또한 특정의 실시 태양을 참조하여 설명하였지만, 본 발명의 정신과 범위를 이탈하지 않고

다양한 변경이나 수정을 가하는 것은, 당업자에게 있어 명백하다. 본 출원은, 2018년 12월 13일 출원의 일본국 특허출원 2018-233607호, 2018년 12월 27일 출원의 일본국 특허출원 2018-244033호, 2019년 10월 1일 출원의 일본국 특허출원 2019-181105호, 및 2019년 10월 1일 출원의 일본국 특허출원 2019-181106호에 기초한 것이며, 그의 내용은 여기에 참조로서 포함된다.

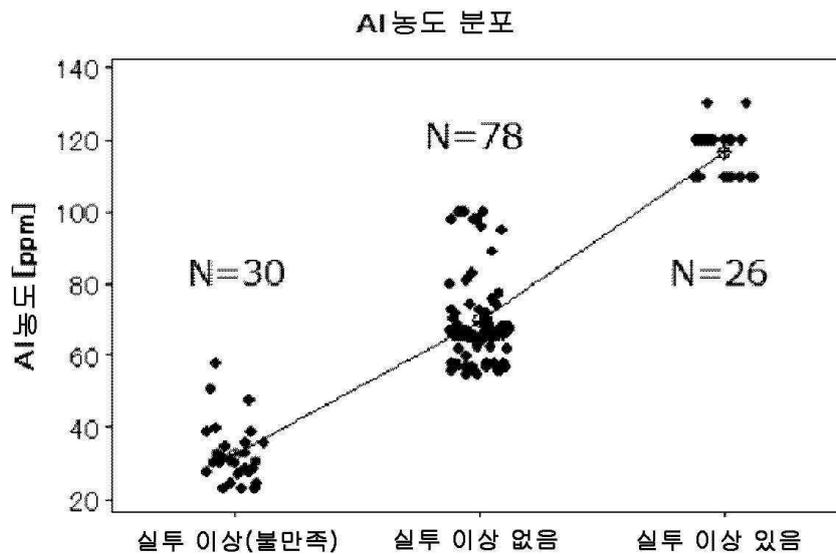
**부호의 설명**

[0188]

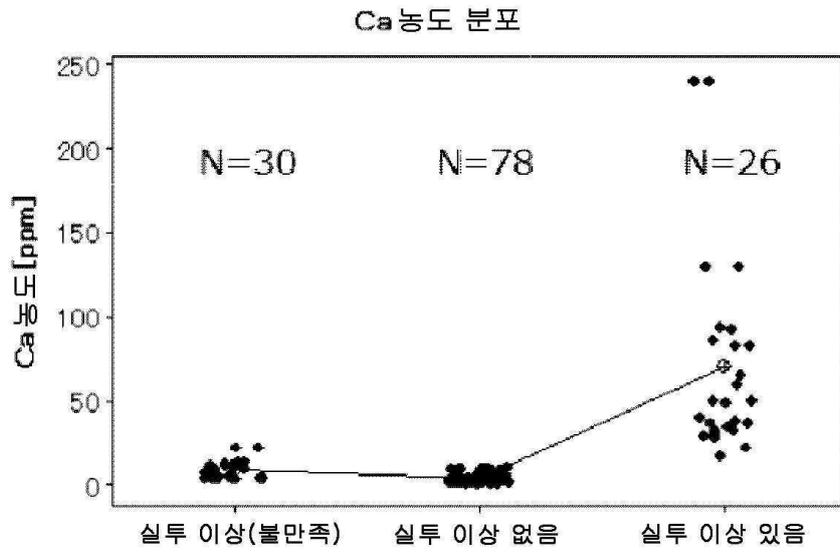
- 1 : 실리카 유리 도가니
- 2 : 결정화 촉진제 첨가 실리카 유리로 이루어지는 외층
- 3 : 불투명 중간층
- 4 : 투명 내층
- 5a : 불투명 외층
- 5b : 불투명 외층
- 6 : 도가니 상단
- 7 : 측부
- 8 : 저부 코너
- 9 : 저부
- 10 : 도가니 상단 영역
- 30 : 실리카 유리 도가니 제조 장치
- T : 도가니 상단의 두께
- h : 도가니 상단으로부터의 길이 치수

**도면**

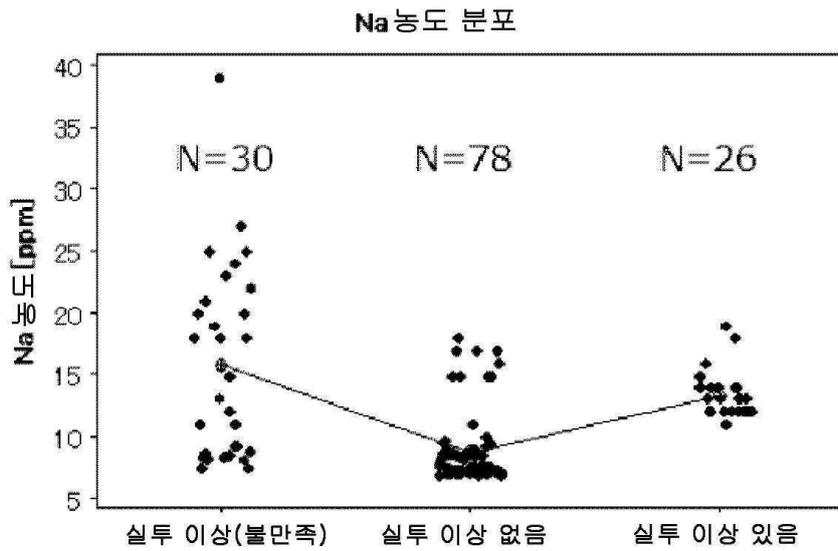
**도면1a**



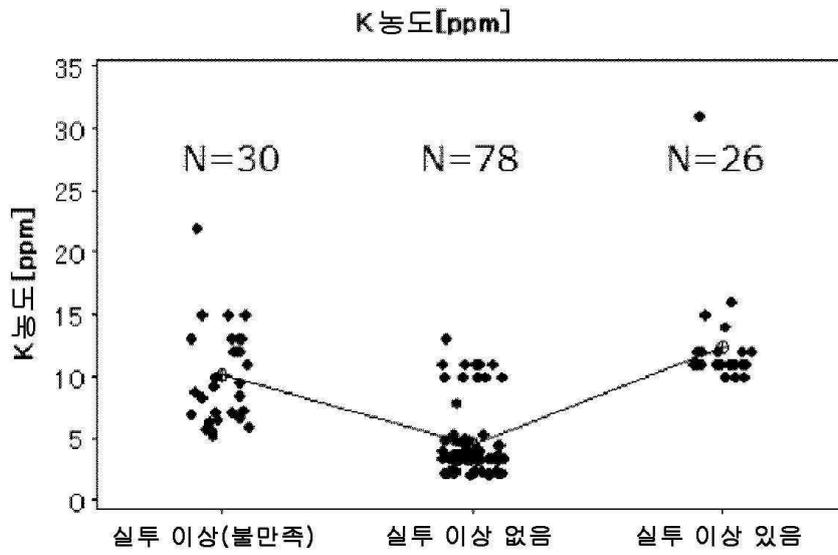
도면1b



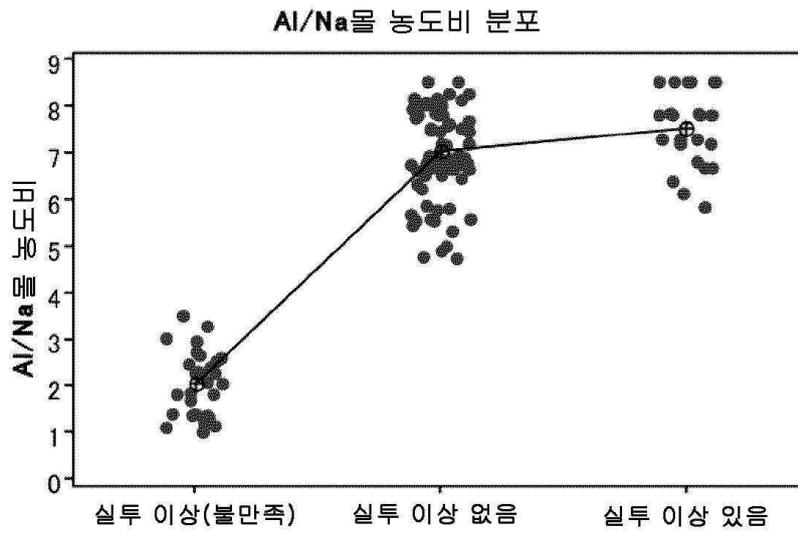
도면1c



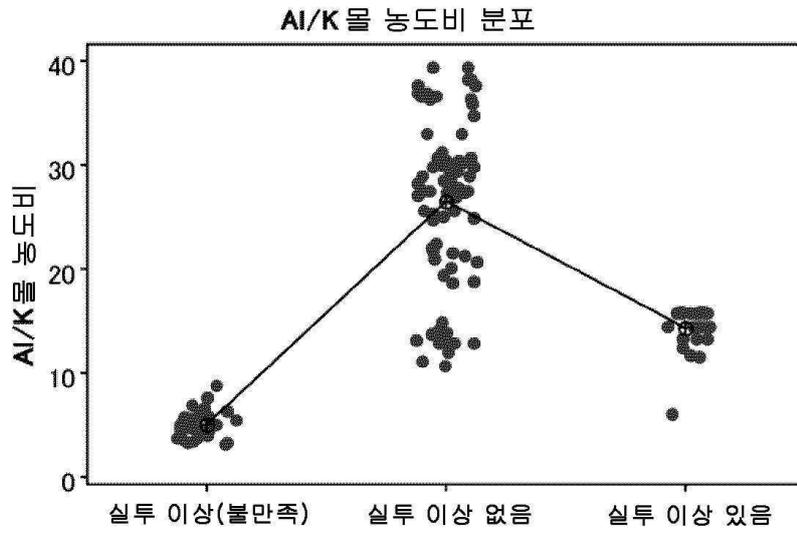
도면1d



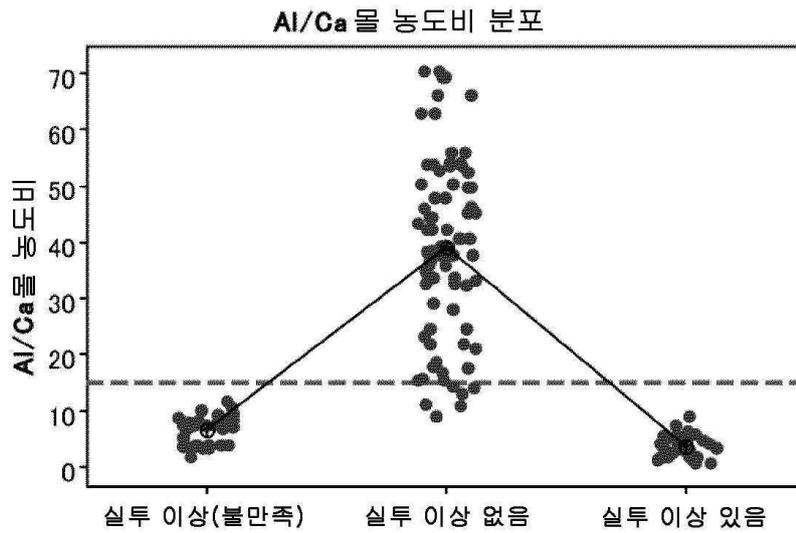
도면2a



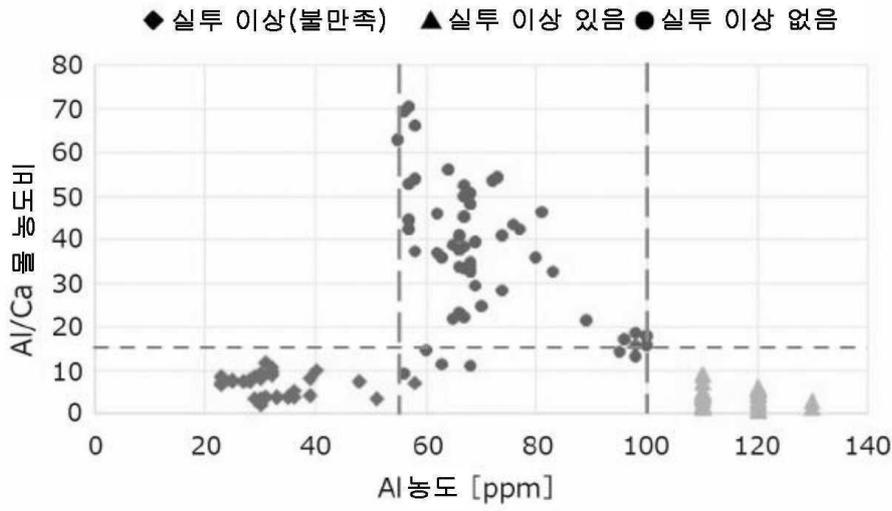
도면2b



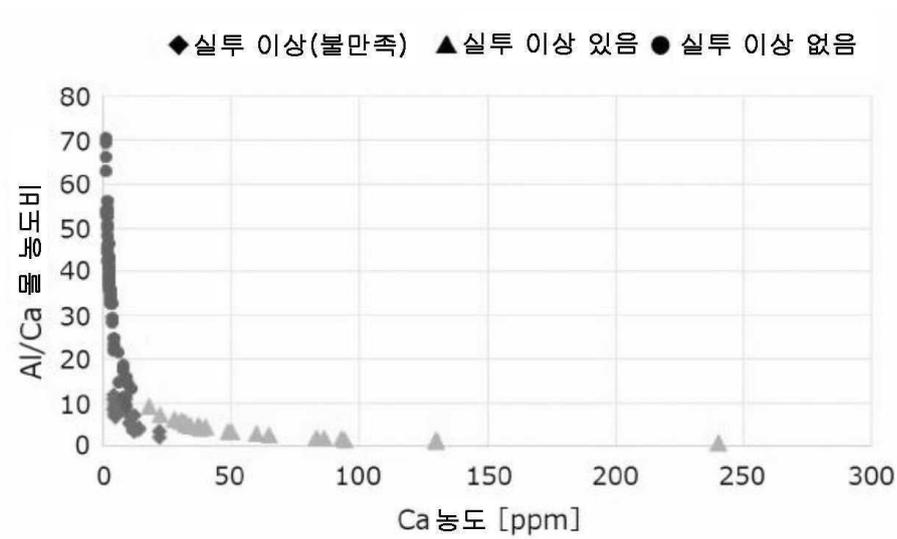
도면2c



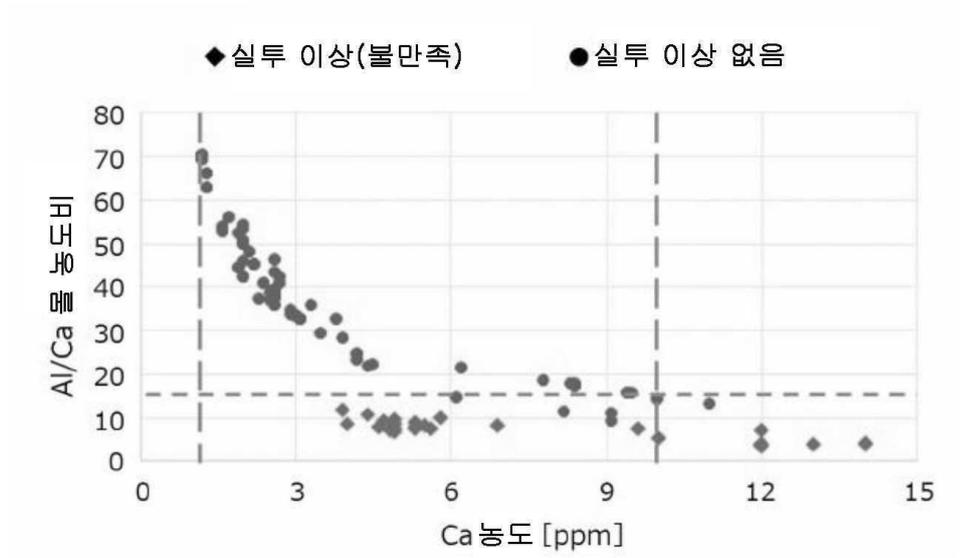
도면3a



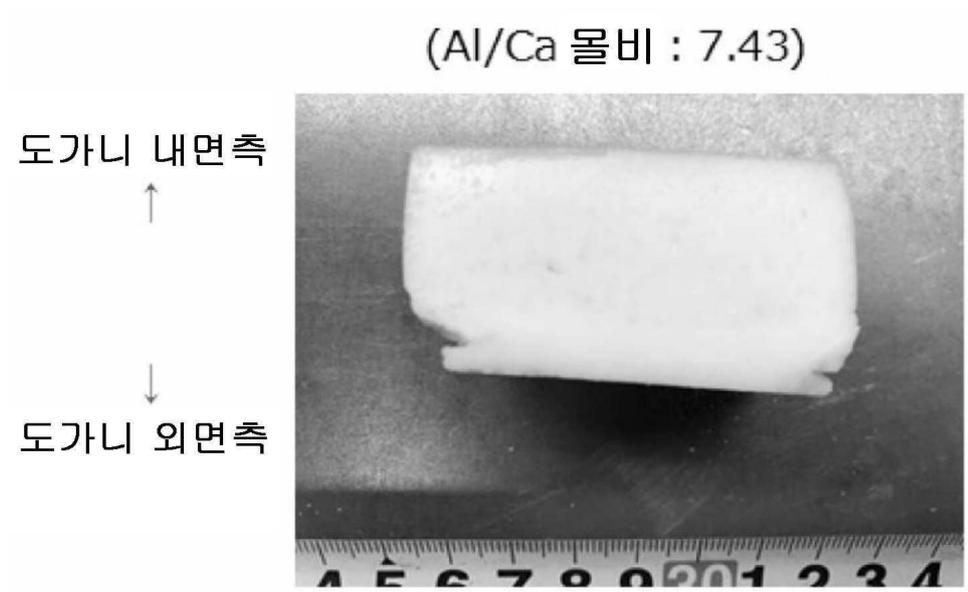
도면3b



도면3c



도면4



도면5

(Al/Ca, 몰 : 2.44)

도가니 내면측



도가니 외면측



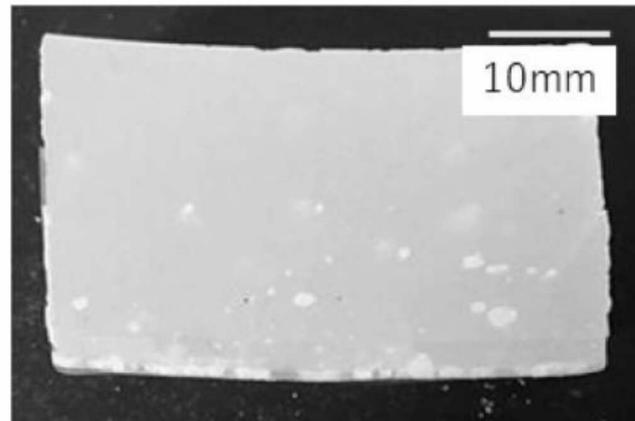
도면6

(Al/Ca 몰비 : 42.34)

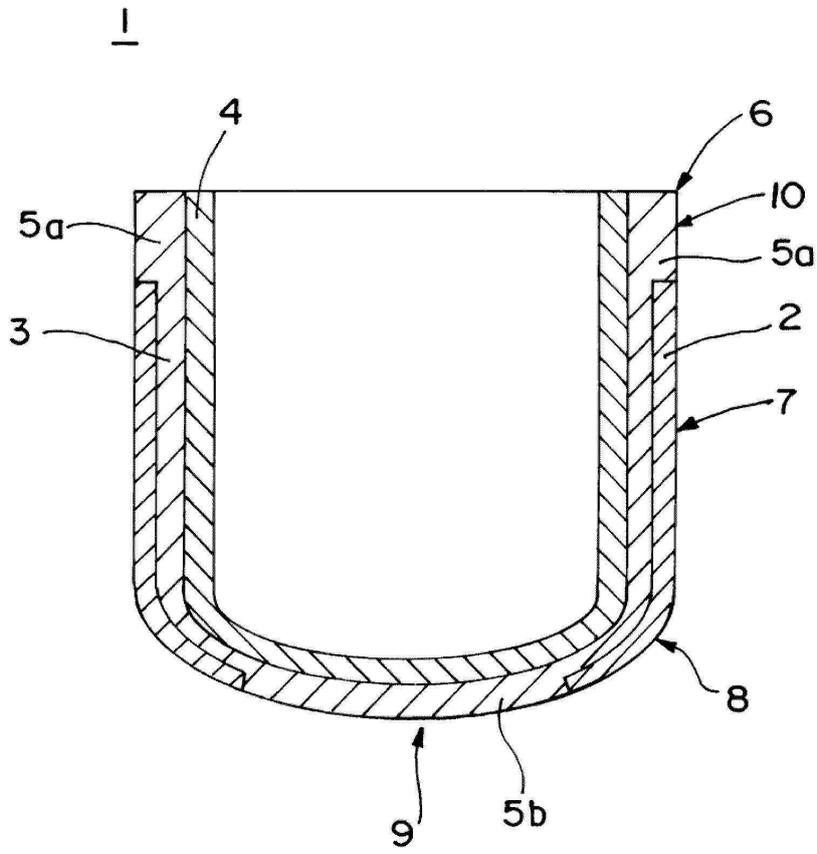
도가니 내면측



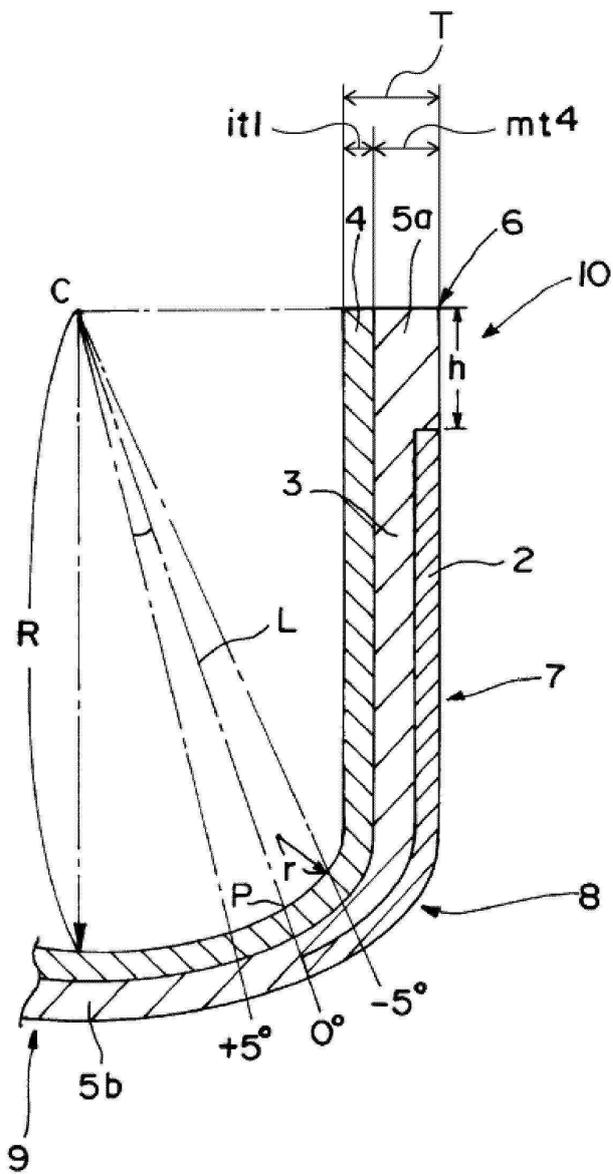
도가니 외면측



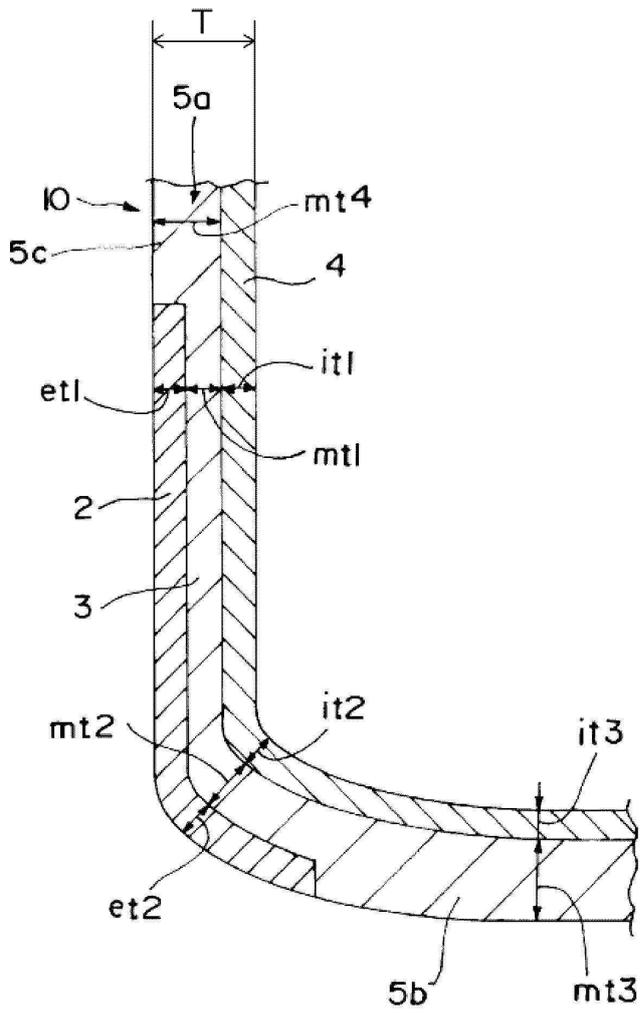
도면7



도면8



도면9



도면10

