

明 細 書

発明の名称：

石英ガラスルツボ及びこれを用いたシリコン単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チョクラスキー法（CZ法）によるシリコン単結晶の引き上げに用いられる石英ガラスルツボに関する。また、本発明はそのような石英ガラスルツボを用いたシリコン単結晶の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの基板材料となるシリコン単結晶の多くはCZ法により製造されている。CZ法は、石英ガラスルツボ内で多結晶シリコン原料を熔融してシリコン融液を生成し、シリコン融液に種結晶を浸漬し、石英ガラスルツボ及び種結晶を回転させながら種結晶を徐々に引き上げるることにより、種結晶の下端に大きな単結晶を成長させる。CZ法によれば大口径シリコン単結晶の歩留まりを高めることができる。

[0003] 石英ガラスルツボ（シリカガラスルツボ）はシリコン単結晶引き上げ工程中にシリコン融液を保持するシリカガラス製の容器である。石英ガラスルツボの内側部分（内層）はシリコン融液が接触するため実質的に気泡を含有しない透明ガラス層によって形成されており、外部からの輻射熱を分散させてルツボ内を均一に加熱するため、外側部分（外層）は多数の気泡を含む気泡含有層によって形成されている。

[0004] 石英ガラスを適度に結晶化させてルツボの変形およびクラックの発生を抑制し得る石英ガラスルツボに関し、例えば特許文献1には、Al濃度が55～100wtppmであり、Ca濃度が1.2～9.5wtppmであり、モル濃度比（Al／Ca）が15以上である低失透性の不透明石英ガラスルツボが記載されている。

[0005] また、特許文献2には、アルミニウム平均濃度が相対的に高い石英ガラスからなり、石英ガラスルツボの外面を構成するように設けられた高アルミニ

ウム含有層と、高アルミニウム含有層よりもアルミニウム平均濃度が低い石英ガラスからなり、高アルミニウム含有層の内側に設けられた低アルミニウム含有層とを備え、低アルミニウム含有層は、多数の微小な気泡を含む石英ガラスからなる不透明層を含み、高アルミニウム含有層は不透明層よりも気泡含有率が低減された透明又は半透明の石英ガラスからなり、高アルミニウム含有層中のアルミニウム平均濃度が20ppm以上である石英ガラスルツボが記載されている。この石英ガラスルツボは、高アルミニウム含有層が結晶化し、またルツボの内部に向かって結晶化が進行しても、気泡の凝集や膨張が発生せず、よってルツボの変形を防止することができる。

[0006] 特許文献3には、シリカガラスからなるルツボ基体と、ルツボ基体の外面に設けられた結晶化促進剤含有層とを備えた石英ガラスルツボが記載されている。結晶化促進剤含有層に含まれる結晶化促進剤の濃度は $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下である。ルツボの外面の結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な強度発現時間を有するため、長時間の単結晶引き上げ工程に耐えることができるだけでなく、カーボンサセプタとの間の隙間を極力無くしてシリコン単結晶の酸素濃度や結晶直径を安定的に制御する。1550℃以上1600℃以下の温度で25時間の加熱を行ったときに外面に形成される結晶層の厚みは200～500μmである。

[0007] 石英ガラスルツボの粘性は、アーク熔融の温度や冷却速度などの熱履歴に依存し、熱履歴が変わればガラスの仮想温度も変化する。仮想温度はガラス構造と相関がある。ガラス内の多員環の含有比率などのガラス構造は、ラマン分光分析法による推定が可能である。ラマン分光分析法では、ガラス内の多員環の含有比率を測定でき、その結果から仮想温度を特定することができる（非特許文献1参照）。FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 法によりガラスの仮想温度を推定する方法も知られている（非特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2020-105062号公報
特許文献2：再表2018/051714号公報
特許文献3：国際公開2021/140729号パンフレット

非特許文献

- [0009] 非特許文献1：A. E. Geissberger and F. L. Galeener, "Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature", Phys. Rev. B, Vol. 28, pp. 3266-3271 (1983).
非特許文献2：A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, "A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 185, pp. 191-198 (1995).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 上記のように、ルツボの外面に結晶化促進剤を塗布した場合、ルツボの外表面を結晶化させてルツボの強度を向上させることが可能である。特に、結晶化促進剤の塗布濃度を高くすることにより、結晶化を促進させてより厚い結晶層を形成することができる。
- [0011] しかし、結晶化促進剤の塗布濃度を高くするとルツボの外表面の結晶化速度も速くなり、結晶化速度が速すぎるとルツボの外表面結晶層の発泡剥離が生じ、ルツボの変形による強度の低下の問題がある。ルツボの外表面の結晶化速度が遅すぎる場合には、ルツボの外表面結晶層の厚さが薄くなり、所望の強度を確保できず、ルツボの座屈や内倒れといった問題が生じる。
- [0012] したがって、本発明の目的は、ルツボの外表面に厚い結晶層を適度な結晶化速度で形成して結晶引き上げ工程中の強度を高めることが可能な石英ガラスルツボ及びこれを用いたシリコン単結晶の製造方法を提供することにある。
- ### 課題を解決するための手段
- [0013] 上記課題を解決するため、本発明による石英ガラスルツボは、シリカガラ

スからなるルツボ基体と、前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、炉内温度1580℃、炉内圧20 Torr、Ar雰囲気下で行う熱処理の開始から10時間後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層の厚さが0.21～0.5 mmであり、結晶化速度が21～50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり、前記熱処理の開始から20時間以降における前記外面の結晶化速度が10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明によれば、シリコン単結晶の引き上げ工程中の高温下でルツボの外面に200 μm 以上の十分な厚さの外面結晶層を形成することができるだけでなく、外面の結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な速度で進行することから、外面結晶層の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

[0015] 本発明において、前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度は、当該外面から5 mm深い基体内部の仮想温度よりも50℃以上低いことが好ましい。ルツボ基体の外面の仮想温度が基体内部と同等か僅かに低い程度である場合、結晶化促進剤の拡散やSi-O結合の置換が生じにくくなり、加熱初期に所望のルツボ強度を発現できる程度に十分な厚さを有する結晶層が得られなくなる。しかし、ルツボ基体の外面の仮想温度が基体内部よりも50℃以上低い場合、ルツボの内部に比べて外面の方がSi-O結合が切れやすく、結晶化促進剤の拡散やSi-O結合の置換が生じやすく、結晶化の促進に有効である。

[0016] 本発明において、前記ルツボ基体の前記外面から10 mm以内の第1深さ領域におけるAl濃度は、当該第1深さ領域におけるFe濃度よりも高いことが好ましい。また、前記ルツボ基体の前記外面から10 mm以内の第1深さ領域におけるAl濃度は、当該第1深さ領域におけるCa濃度よりも高いことが好ましい。石英ガラスルツボの外面から10 mm以内のAlの濃度がCaやFeの濃度よりも高いことにより、ルツボの面内方向よりも厚さ方向の結晶化を相対的に促進させることができ、強度発現効果が得られる厚さまでルツボの外面を適度な結晶化速度で結晶化させることができる。

- [0017] 前記結晶化促進剤はB aであり、前記熱処理後に前記ルツボ基体の外面に形成される外面結晶層中のB a濃度が1 0 p p m未満であることが好ましい。外面結晶層中のB a濃度が1 0 p p m以上となる場合、ルツボ基体の外面にコートする結晶化促進剤の濃度が高く、シリコン単結晶引上げ中の結晶化が過剰になり、外面結晶層の発泡剥離が生じる可能性がある。しかし、外面結晶層中のB a濃度が1 0 p p m未満であれば、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。
- [0018] 前記結晶化促進剤含有塗布膜は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、前記結晶化促進剤含有塗布膜中のB a濃度が $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ であることが好ましい。B a濃度が低すぎると、結晶層の厚さや範囲にムラが生じ、十分な強度向上が見込める結晶層が形成されない。また、B a濃度が高すぎると、結晶化が過剰に進行することでシリコン単結晶引上げ中に結晶層が割れる危険性がある。しかし、B a濃度が $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ の範囲内であれば、そのような問題を回避することができ、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。
- [0019] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の2/3以内の第2深さ領域において、B濃度は0.02～0.05 p p m、M g濃度は0.02～0.4 p p m、C r濃度は0.02～0.08 p p mであることが好ましい。B、M g、C rがシリカガラス中に存在すると、その原子周辺のミクロな構造は規則正しく並ぶ結晶構造になる。ルツボ基体の外面からある程度の深さまで上記不純物が存在すると、外面から内面に向かう奥行方向の結晶化速度が速くなるので、外面結晶層をある程度厚くしてルツボの強度の向上を図ることができる。
- [0020] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の2/3以内の第2深さ領域におけるB、M g、C rの濃度は、前記ルツボ基体の内面から2 m m以内の第3深さ領域におけるB、M g、C rの濃度よりも高いことが好ましい。ルツボ基体の外面の結晶化速度を遅くすることにより、外面結晶層の

発泡剥離を防止することができるが、ルツボがカーボンサセプタに馴染み過ぎることにより、軟化したシリカガラスがカーボンサセプタを構成するパーツ間の隙間に食い込み、ルツボの外面に発生した皸の影響がルツボの内面側にも及び、ルツボの内面にも凹凸が発生する。しかし、ルツボ基体の内面側のB、Mg、Cr濃度を低くすることで、シリカガラスの粘度の低下を防止して、ルツボの内面側の変形を抑制することができる。

[0021] また、本発明によるシリコン単結晶の製造方法は、上記特徴を有する本発明による石英ガラスルツボを用いてシリコン単結晶をCZ法により引き上げることを特徴とする。本発明によれば、シリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0022] さらにまた、本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、シリカガラスからなるルツボ基体を製造する工程と、前記ルツボ基体の外面に結晶化促進剤含有塗布膜を形成する工程とを備え、前記ルツボ基体を製造する工程は、回転するモールドの内面に天然石英粉及び合成石英粉を順に投入して原料粉の堆積層を形成する工程と、前記モールドの内側から前記原料粉の堆積層をアーク溶融する工程と、前記アーク溶融を終了して溶融シリカガラスを冷却する工程とを備え、前記溶融シリカガラスを冷却する工程は、前記モールドを加熱して高温状態を保持することを特徴とする。これにより、ルツボ基体の外面と当該外面から5mm深い基体内部との仮想温度差を50℃以上にすることができる。したがって、外面結晶層の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、ルツボの外面に厚い結晶層を適度な結晶化速度で形成して結晶引き上げ中の強度を高めることが可能な石英ガラスルツボ及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明の実施の形態による石英ガラスルツボの構成を示す略斜視図である。

[図2]図2は、図1に示した石英ガラスルツボの略側面断面図である。

[図3]図3は、ルツボ基体の外面から深さ方向の不純物濃度分布を説明するための模式図である。

[図4]図4は、回転モールド法による石英ガラスルツボの製造方法を示す模式図である。

[図5]図5は、本実施形態による石英ガラスルツボを用いた単結晶引き上げ工程を説明するための図であって、単結晶引き上げ装置の構成を示す略断面図である。

[図6]図6は、加熱による石英ガラスルツボの結晶化状態を示す略側面断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、添付図面を参照しながら、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

[0026] 図1は、本発明の実施の形態による石英ガラスルツボの構成を示す略斜視図である。また図2は、図1に示した石英ガラスルツボの略側面断面図である。

[0027] 図1及び図2に示すように、石英ガラスルツボ1は、シリコン融液を保持するためのシリカガラス製の容器であって、円筒状の側壁部10aと、側壁部10aの下方に設けられた底部10bと、側壁部10aと底部10bとの間に設けられたコーナー部10cとを有している。底部10bは緩やかに湾曲したいわゆる丸底であることが好ましいが、いわゆる平底であってもよい。コーナー部10cは、底部10bよりも大きな曲率を有する部位である。側壁部10aとコーナー部10cとの境界位置並びに底部10bとコーナー部10cとの境界位置は、小さな曲率から大きな曲率に変化し始める位置である。

[0028] 石英ガラスルツボ1の口径（直径）はシリコン融液から引き上げられるシリコン単結晶インゴットの直径によっても異なるが、18インチ（約450mm）以上であり、22インチ（約560mm）以上が好ましく、32イン

チ（約800mm）以上が特に好ましい。このような大型ルツボは直径300mm以上の大型シリコン単結晶インゴットの引き上げに用いられ、長時間使用しても単結晶の品質に影響を与えないことが求められるからである。

[0029] ルツボの肉厚はその部位によって多少異なるが、6～20mmであることが好ましい。特に、18インチ以上のルツボの側壁部10aの肉厚は6mm以上、22インチ以上のルツボの側壁部10aの肉厚は7mm以上、32インチ以上のルツボの側壁部10aの肉厚は10mm以上であることが好ましい。これにより、多量のシリコン融液を高温下で安定的に保持することができる。ルツボの肉厚はコーナー部10cで最も厚く、側壁部10aや底部10bはコーナー部10cよりも薄いことが好ましい。

[0030] 図2に示すように、石英ガラスルツボ1は、シリカガラスからなるルツボ基体10と、ルツボ基体10の外面10oに形成された結晶化促進剤含有塗布膜13とを備えている。ルツボ基体10は主に二層構造であって、気泡を含まない透明層11（無気泡層）と、多数の微小な気泡を含む気泡層12（不透明層）とを有し、結晶化促進剤含有塗布膜13は気泡層12の外側に設けられている。

[0031] 透明層11は、シリコン融液と接触するルツボ基体10の内面10iを構成するガラス層であって、シリカガラス中の気泡が原因でシリコン単結晶の歩留まりが低下することを防止するために設けられている。ルツボ基体10の内面10iはシリコン融液と反応して溶損するため、内面近傍の気泡をシリカガラス中に閉じ込めておくことができず、熱膨張によって気泡が破裂してルツボ破片（シリカ破片）が剥離するおそれがある。シリコン融液中に放出されたルツボ破片が融液対流に乗ってシリコン単結晶の成長界面まで運ばれてシリコン単結晶中に取り込まれた場合には、シリコン単結晶の有転位化の原因となる。またシリコン融液中に放出された気泡が浮上して固液界面に到達し、単結晶中に取り込まれた場合には、シリコン単結晶中のピンホールが発生原因となる。

[0032] 透明層11が気泡を含まないとは、気泡が原因で単結晶化率が低下しない

程度の気泡含有率及び気泡サイズを有することを意味する。そのような気泡含有率は例えば0.1vol%以下であり、気泡の直径は例えば100 μ m以下である。

[0033] 透明層11の厚さは0.5～10mmであることが好ましく、結晶引き上げ工程中の溶損によって完全に消失して気泡層12が露出することがないように、ルツボの部位ごとに適切な厚さに設定される。透明層11はルツボの側壁部10aから底部10bまでのルツボ全体に設けられていることが好ましいが、シリコン融液と接触することがないルツボの上端部において透明層11を省略することも可能である。

[0034] 透明層11の気泡含有率及び気泡の直径は、光学的检测手段を用いて非破壊で測定することができる。光学的检测手段は、ルツボに照射した光の透過光又は反射光を受光する受光装置を備える。受光装置には光学レンズ及び撮像素子を含むデジタルカメラを用いることができる。照射光としては、可視光、紫外線及び赤外線のほか、X線もしくはレーザー光などを利用することができる。光学的检测手段による測定結果は画像処理装置に取り込まれ、気泡の直径及び単位体積当たりの気泡含有率が算出される。

[0035] 気泡層12は、透明層11よりも外側に位置するルツボ基体10の主要なガラス層であって、ルツボ内のシリコン融液の保温性を高めると共に、単結晶引き上げ装置のヒーターからの輻射熱を分散させてルツボ内のシリコン融液をできるだけ均一に加熱するために設けられている。そのため、気泡層12は側壁部10aから底部10bまでのルツボ全体に設けられている。気泡層12の厚さは、ルツボ基体10の厚さから透明層11の厚さを差し引いた値とほぼ等しく、ルツボの部位によって異なる。

[0036] 気泡層12の気泡含有率は、透明層11よりも高く、0.1vol%よりも大きく且つ5vol%以下であることが好ましい。気泡層12の気泡含有率が0.1vol%以下では気泡層12に求められる保温機能を発揮できないからである。また、気泡層12の気泡含有率が5vol%を超える場合には気泡の熱膨張によりルツボが変形して単結晶歩留まりが低下するおそれがある。

あり、さらに伝熱性が不十分となるからである。保温性と伝熱性のバランスの観点から、気泡層12の気泡含有率は1～4 vol %であることが特に好ましい。なお上述の気泡含有率は、未使用のルツボを室温環境下で測定した値である。気泡層12の気泡含有率は、例えばルツボから切り出した不透明シリカガラス片の比重測定（アルキメデス法）により求めることができる。

[0037] 図3は、ルツボ基体10の外周面10aから深さ方向の不純物濃度分布を説明するための模式図である。

[0038] 図3に示すように、ルツボ基体10の外周面10aから少なくとも10mm以内の第1深さ領域D1におけるAl濃度は、当該第1深さ領域D1におけるFeやCaの濃度よりも高いことが好ましい。ルツボ基体10の外周面10aから10mm以内の外側表層部のAl濃度がCa濃度やFe濃度よりも低い場合、ルツボ基体10の外周面10aに塗布した結晶化促進剤がAlにトラップされにくくなることで深さ方向の結晶化よりも面内方向の結晶化が促進される。ルツボの強度発現効果が得られる厚さまで深さ方向の結晶化を促進させるためには、結晶化の起点となる不純物として作用する程度まで肉中のAl濃度を高くすることが望ましい。

[0039] ルツボ基体10の外周面10aからルツボ基体10の肉厚の2/3以内の第2深さ領域D2におけるB濃度は0.02～0.05 ppm、Mg濃度は0.02～0.4 ppm、Cr濃度は0.02～0.08 ppmであることが好ましい。B、Mg、Crがシリカガラス中に存在すると、その原子周辺のミクロな構造は規則正しく並ぶ結晶構造になる。ルツボ基体10の外周面10aから十分な深さ領域まで上記不純物が存在すると、外周面10aから深さ方向の結晶化が速くなるため、ルツボ基体10の外周面10aにある程度厚い結晶層を形成することができ、ルツボの強度を向上させることができる。

[0040] ルツボ基体10の外周面10aからルツボ基体10の肉厚Wの2/3以内の第2深さ領域D2におけるB、Mg、Crの濃度は、ルツボ基体10の内面10iから2mm以内の第3深さ領域D3におけるB、Mg、Crの濃度よりも高いことが好ましい。ここでいうルツボ基体10の肉厚は、B、Mg、

C r の測定位置における肉厚を意味する。結晶引き上げ工程中に石英ガラス
ルツボを支持するカーボンサセプタは複数のパーツを組み合わせて構成され
たものであり、分割型カーボンサセプタの内面にはパーツ間のつなぎ目（溝
）が存在する。そのため、ルツボ基体 10 の外面 10 o が高温下で結晶化する
前に軟化して分割型カーボンサセプタのつなぎ目部分の隙間に食い込むこ
とがある。このような食い込みが生じた場合、つなぎ目に沿ってルツボ基体
10 の外面 10 o が変形し、それと同時にルツボ基体 10 の内面 10 i 側の
変形も誘発される。しかし、ルツボ基体 10 の内面 10 i 側の B、M g、C
r 濃度を低くすることで、シリカガラスの粘度の低下を防止して、ルツボの
内面側の変形を抑制することができる。

[0041] ルツボ基体 10 の外面 10 o の仮想温度 T_1 (°C) は、外面 10 o から 5 m
m 深い基体内部の仮想温度 T_2 (°C) よりも 50 °C 以上低い ($T_1 < T_2 - 50$
) ことが好ましい。ルツボ基体 10 の外面 10 o の仮想温度 T_1 が内部の仮想
温度 T_2 と同等か或いは僅かに低い程度である場合、結晶化促進剤の拡散や S
i - O 結合の置換が生じにくくなり、加熱初期に所望のルツボ強度を発現で
きる程度に十分な厚さを有する外面結晶層が得られない。しかし、ルツボ基
体 10 の外面 10 o の仮想温度 T_1 が内部の仮想温度 T_2 よりも 50 °C 以上低
い場合、ルツボ基体 10 の内部に比べて外面 10 o の方が S i - O 結合が切
れやすく、結晶化促進剤の拡散や S i - O 結合の置換が生じやすく、結晶化
の促進に有効である。

[0042] ルツボ基体 10 を構成するシリカガラスの仮想温度は、ラマン分光分析法
又は F T - I R 法によって測定することができる。ラマン分光分析法では、
測定対象のサンプル表面にレーザー光を照射した際のラマン（散乱）スペク
トルから、S i の環状構造である 3 員環由来のピークと 4 員環由来のピーク
の面積強度比を求める。得られた結果を仮想温度が既知のサンプル測定から
得られた検量線にプロットすることで、該当サンプルの仮想温度を算出する
ことができる。

[0043] F T - I R 法による仮想温度測定の場合、測定対象のガラスを薄く加工し

たサンプルにレーザー光を照射した際の透過スペクトルから、石英ガラス構造由来のピーク波長を検出する。得られた結果を仮想温度が既知のサンプル測定から得られた検量線にプロットすることで、該当サンプルの仮想温度を算出することができる。

[0044] ルツボ基体 10 の外面 10 o には結晶化促進剤含有塗布膜 13 が設けられている。結晶化促進剤含有塗布膜 13 に含まれる結晶化促進剤は、単結晶引き上げ工程中の高温下でルツボの外面の結晶化を促進させるので、ルツボの強度を向上させることができる。ここで、ルツボの外面側に結晶化促進剤含有塗布膜 13 を設ける理由は以下の通りである。まず、ルツボの内面側に結晶化促進剤含有塗布膜 13 を設けると、シリコン単結晶中にピンホールが発生するリスクやルツボの内層と外層が剥離するリスクが高くなるが、ルツボの外面側に設けた場合にはそのようなリスクを低減できる。またルツボの内面に結晶化促進剤含有塗布膜 13 を設けると、ルツボの内面の不純物汚染による単結晶の汚染のリスクがあるが、ルツボの外面の不純物汚染はある程度許容されるため、ルツボの外面に結晶化促進剤含有塗布膜 13 を設けることによる単結晶の汚染のリスクは低い。

[0045] 本実施形態において、結晶化促進剤含有塗布膜 13 は、側壁部 10 a から底部 10 b までのルツボ全体に設けられているが、少なくとも側壁部 10 a に設けられていればよい。側壁部 10 a はコーナー部 10 c や底部 10 b よりも変形しやすく、外面の結晶化によりルツボの変形を抑制する効果も大きいからである。結晶化促進剤含有塗布膜 13 は、側壁部 10 a のみならずコーナー部 10 c に設けられていることが好ましい。結晶化促進剤含有塗布膜 13 はルツボの底部 10 b に設けられていてもよく、あるいは設けられていなくてもよい。ルツボの底部 10 b は多量のシリコン融液の重みを受けているのでカーボンサセプタに馴染みやすく、カーボンサセプタとの間に隙間が生じにくいからである。

[0046] ルツボの側壁部 10 a の外面のうちリム上端から下方に 1 ～ 3 cm までのリム上端部は、結晶化促進剤含有塗布膜 13 の非形成領域としてもよい。こ

れにより、リム上端面の結晶化を抑えることができ、リム上端面から剥離した結晶片がシリコン融液中に混入することによるシリコン単結晶の有転位化を防止することができる。

- [0047] 結晶化促進剤含有塗布膜13に含まれる結晶化促進剤はBa（バリウム）又はSr（ストロンチウム）が好ましく、Baが特に好ましい。Baはシリコンよりも偏析係数が小さく、常温で安定していて取り扱いが容易だからである。また、Baは結晶化速度が結晶化と共に減衰せず、他の元素よりも配向成長を強く引き起こすなどの利点もある。
- [0048] 結晶化促進剤含有塗布膜13は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、結晶化促進剤含有塗布膜13に含まれるBaの濃度は $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{16} \sim 1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^2$ が特に好ましい。Baの濃度が $1.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ よりも低い場合、外面結晶層の厚さや結晶化の範囲にムラが生じ、強度の向上が見込める十分な厚さの外面結晶層が形成されないおそれがある。また、Baの濃度が $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^2$ よりも高い場合、外面の結晶化が過剰に進行することで外面結晶層にクラックが生じる確率が高くなる。しかし、Ba濃度が上記範囲内であれば、そのような問題を回避することができる、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。
- [0049] 結晶化促進剤含有塗布膜13の厚さは特に限定されないが、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。結晶化促進剤含有塗布膜13の厚さが薄すぎると結晶化促進剤含有塗布膜13の剥離強度が弱く、塗布膜の剥離により結晶化が不均一となるからである。塗布膜が厚すぎても剥離強度が低下し、結晶化が不均一となる。
- [0050] 本実施形態による石英ガラスルツボ1を 1580°C 、 20 Torr 、Ar雰囲気の中で熱処理する場合、熱処理の開始から10時間後までにルツボ基体10の外面100から深さ方向に進む結晶成長の長さ（結晶化の長さ）は $0.21 \sim 0.5 \text{ mm}$ である。つまり10時間後にルツボ基体10の外面

100に形成される外面結晶層の厚さは210～500 μm である。また熱処理の開始から10時間後の結晶化速度は21～50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であるが、熱処理の開始から20時間以降の結晶化速度は10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下である。結晶化初期において外面の結晶化速度が50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ よりも速いと外面結晶層の発泡剥離のリスクがある。また結晶化速度が21 $\mu\text{m}/\text{hr}$ よりも遅いと外面の結晶化が不十分となりルツボの所望の強度を発現させることができない。しかし、本発明によれば、外面結晶層の発泡剥離を生じさせることなく十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボの所望の強度を発現させることができる。

[0051] ここで、熱処理の開始から「10時間後」とは、ルツボ内の多結晶シリコン原料がすべて溶解し、ルツボ壁部にも応力がかかり始めるタイミングを意味する。外面結晶層が十分な厚みになるタイミングがこれよりも遅くなると、ルツボが変形する確率が高くなるからである。また熱処理の開始から10時間後の結晶化速度は、10時間後の外面結晶層の厚みを熱処理時間（10時間）で割った値であり、結晶化速度の10時間の平均値として求められる。さらに熱処理の開始から20時間以降の結晶化速度は、20時間後の外面結晶層の厚みと30時間後の外面結晶層の厚みとの差を熱処理時間（10時間）で割った値であり、結晶化速度の10時間の平均値として求められる。

[0052] さらに上記のように、結晶化速度は熱処理の開始から15時間後に低下し、熱処理の開始から20時間以降の結晶化速度は10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であることが好ましい。熱処理の開始から20時間以降の結晶化速度は10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ より大きくなると、外面結晶層の厚みが厚くなりすぎて、結晶引き上げ中に結晶層が割れる危険性がある。多結晶原料の融解後に結晶化速度が遅くなることによって、ルツボの強度を早期に発現させることができるだけでなく、強度を維持することが可能となる。

[0053] 上述の1580℃の熱処理を開始してから25時間後にルツボ基体10の外面100に形成される外面結晶層の厚みは210～600 μm 程度であることが好ましく、210～500 μm が特に好ましい。単結晶引き上げ工程

を開始してから25時間経過後の外表面結晶層の厚みが210 μm よりも薄い場合には、強度不足によりルツボが変形する確率が高くなる。また外表面結晶層の厚みが500 μm よりも厚い場合には、ルツボとカーボンサセプタとの密着性が悪くなり、結晶引き上げ工程中にカーボンサセプタと石英ガラスルツボとの間の熱伝導率変動してシリコン単結晶の酸素濃度や結晶直径の制御に悪影響を与える。また外表面結晶層が厚くなりすぎると、外表面結晶層が発泡剥離し、単結晶の引き上げに悪影響を与える。しかし、結晶層の厚みが上記範囲内であれば、ルツボがカーボンサセプタに馴染んだ後に強度を発現させることができ、シリコン単結晶の酸素濃度や結晶直径を安定的に制御することができる。

[0054] 外表面に結晶化促進剤が塗布された石英ガラスルツボにおいて、外表面結晶層の最終的な厚さを決めるのは、結晶化促進剤の濃度と考えられる。結晶化促進剤の濃度を高くすることで、厚い外表面結晶層を形成することができる。しかし結晶化促進剤の濃度を高くすると、外表面の結晶化が深さ方向のみならず平面方向にも促進されるため、外表面結晶層の発泡剥離やクラックが生じやすい。

[0055] ルツボの外表面の結晶化では、まず点状の結晶核（幼核）が発生する。結晶核は加熱時間の経過と共に成長し、その過程で付近の別の結晶核と合体し、面状の結晶層となる。面状の結晶層は、剥離せずに厚くなることが理想的である。しかし、結晶層が強度発現レベルに到達するまでの時間が早すぎると発泡剥離やクラックが生じやすく、逆に結晶化が遅すぎると強度が発現する前にルツボが変形してしまう。これまで、結晶化促進剤の濃度を高くするだけでは結晶化速度を最適化することができなかった。

[0056] これに対し、本実施形態による石英ガラスルツボは、結晶化促進剤の濃度以外の要素、つまり外表面から深さ方向の仮想温度勾配やCa、Fe等の金属不純物濃度を調整することにより外表面の深さ方向の結晶化を促進させて、結晶化速度の最適化を図っているので、発泡剥離やクラックの発生を防止しながら十分な厚さの外表面結晶層を形成してルツボの強度を高めることができる。

。

[0057] 次に、石英ガラスルツボ 1 の製造方法について説明する。本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、ルツボ基体 10 をいわゆる回転モールド法によって製造した後、ルツボ基体 10 の外面 10o に結晶化促進剤を塗布することにより製造することができる。

[0058] 図 4 は、回転モールド法による石英ガラスルツボの製造方法を示す模式図である。

[0059] 図 4 に示すように、回転モールド法では、ルツボの外形に合わせたキャビティを有するカーボンモールド 14 を用意し、回転するカーボンモールド 14 の内面 14i に沿って天然石英粉 16a 及び合成石英粉 16b を順に充填して原料石英粉の堆積層 16 を形成する。原料石英粉は遠心力によってカーボンモールド 14 の内面 14i に張り付いたまま一定の位置に留まり、ルツボ形状に維持される。

[0060] 次に、カーボンモールド 14 内にカーボン製のアーク電極 15 を設置し、カーボンモールド 14 の内側から原料石英粉の堆積層 16 をアーク熔融する。加熱時間、加熱温度等の具体的な条件は原料石英粉の特性やルツボのサイズなどを考慮して適宜定められる。

[0061] アーク熔融中はカーボンモールド 14 の内面 14i に設けられた多数の通気孔 14a から原料石英粉の堆積層 16 を真空引きすることにより熔融石英ガラス中の気泡量を制御する。具体的には、アーク熔融開始時に原料石英粉の堆積層 16 を真空引きして透明層 11 を形成し、透明層 11 の形成後に原料石英粉に対する真空引きを停止するか吸引力を弱めて気泡層 12 を形成する。

[0062] アーク熱は原料石英粉の堆積層 16 の内側から外側に向かって伝わり原料石英粉を熔融していくので、原料石英粉が熔融し始めるタイミングで減圧条件を変えることにより、透明層 11 と気泡層 12 とを作り分けることができる。すなわち、原料石英粉が熔融するタイミングで減圧を強める減圧熔融を行えば、雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められないので、熔融石英は気泡を

含まないシリカガラスになる。また原料石英粉が溶融するタイミングで減圧を弱める通常溶融（大気圧溶融）を行えば、雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められるので、溶融石英は多数の気泡を含むシリカガラスになる。

[0063] ルツボ基体 10 の外面 10 o から 10 mm 以内の第 1 深さ領域の A l 濃度を C a, F e 濃度よりも高くするため、内面の A l 不純物濃度が高いカーボンモールド 14 を使用し、ルツボ基体 10 の外面 10 o となる領域までアーク溶融中に A l を拡散させることが好ましい。或いは、カーボンモールド 14 内への石英原料粉の充填時に、アーク溶融後にルツボ基体 10 の外面 10 o となる領域よりも外側に当該 A l 不純物濃度の高い原料を充填し、ルツボ基体 10 の外面 10 o となる領域までアーク溶融中に A l を拡散させてもよい。またアーク溶融後に当該 A l 不純物濃度の高い原料を除去してもよい。どちらの方法でも、ルツボ基体 10 の外面 10 o 近傍において A l 濃度を高く、C a, F e 濃度を低くすることができ、これにより面内方向よりも厚さ方向の結晶化を促進させることができる。

[0064] 仮想温度はガラスの冷却温度によって変化する。溶融石英が急冷された場合は石英ガラスの仮想温度が高くなり、徐冷された場合には石英ガラスの仮想温度は低くなる。アーク溶融中の熱源となるアーク電極 15 はルツボ内面に位置するため、ルツボ内面の冷却はアーク終了後直ちに開始される。一方、ルツボ外面側にはカーボンモールド 14 が存在し、アーク終了後もカーボンモールドは高温状態を保つ。ここで、カーボンモールド 14 の空冷或いは水冷を一時的に止めることで、ルツボ基体 10 の外面 10 o 側の冷却速度は内面 10 i 側に比べてより遅くなる。すなわち、ルツボ基体 10 の外面 10 o 側の方が内面 10 i 側よりも徐冷されることとなるため、外面 10 o の仮想温度は内部に比べて低くなる。本実施形態においては、カーボンモールド 14 の加熱等により保温性をより高めてルツボ基体 10 の外面 10 o 側の冷却速度をより遅くすることにより、ルツボ基体 10 の外面 10 o と基体内部との仮想温度差を 50℃ 以上大きくしている。

[0065] その後、アーク溶融を終了し、ルツボを冷却する。以上により、ルツボ壁

の内側から外側に向かって透明層 1 1 及び気泡層 1 2 が順に設けられたルツボ基体 1 0 が完成する。このように、本実施形態によるルツボ基体 1 0 は、回転するカーボンモールド 1 4 内に外層原料としての天然石英粉 1 6 a を充填した後、内層原料としての合成石英粉 1 6 b を充填し、原料石英粉の堆積層 1 6 をアーク溶融することにより製造することができる。

[0066] 次に、リム部を切断するなどしてルツボ基体 1 0 の形状を整えた後、洗浄液で洗浄し、さらに純水によるリンスを行う。洗浄液は、半導体グレード以上のフッ化水素酸を $\text{TOC} \leq 2 \text{ ppb}$ の純水で希釈して 1 0 ~ 4 0 w % に調製したものが好ましい。

[0067] 次に、ルツボ基体 1 0 の外面 1 0 o に結晶化促進剤を塗布する。塗布液の塗布には刷毛を用いることが好ましい。結晶化促進剤を外面 1 0 o に均一に分散させるため、結晶化促進剤を純水 (1 5 ~ 2 5 °C、1 7 . 2 M Ω 以上、 $\text{TOC} \leq 2 \text{ ppb}$) に溶解させた塗布液を用いることが好ましい。結晶化促進剤の溶解度を高めるため、攪拌機を用いて塗布液を攪拌することが好ましい。

[0068] 結晶化促進剤が例えばバリウムである場合、炭酸バリウム等のバリウム化合物を含む溶液を用いることができる。バリウム化合物を含む塗布液としては、バリウム化合物と水からなる塗布液であってもよく、水を含まず無水エタノールとバリウム化合物とを含む塗布液であってもよい。バリウム化合物としては炭酸バリウムが好ましいが、塩化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、水酸化バリウム、シュウ酸バリウム、硫酸バリウム等の他のバリウム化合物を用いてもよい。なお、バリウム元素の表面濃度 ($\text{atoms} / \text{cm}^2$) が同じであれば、不溶か水溶かに関わらず結晶化促進効果は同じであるが、水に不溶なバリウムの方が人体に取り込まれ難いので、安全性が高く、取り扱いの面で有利である。

[0069] バリウム化合物を含む塗布液はカルボキシビニルポリマー等の粘性が高い水溶性高分子 (増粘剤) をさらに含むことが好ましい。増粘剤を含まない塗布液を用いる場合にはルツボ壁面へのバリウムの定着が不安定であるため、

バリウムを定着させるための熱処理が必要とされ、このような熱処理を施すとバリウムが石英ガラスの内部に拡散浸透し、結晶のランダム成長を促進させる要因となる。ここで、ランダム成長とは、結晶層において結晶成長方向に規則性がなく、結晶があらゆる方向に成長することを言う。ランダム成長では結晶化が加熱初期で止まるため、結晶層の厚みを十分に確保することができない。

[0070] しかし、バリウム化合物と共に増粘剤を含む塗布液を用いる場合には、塗布液の粘性が高くなるためルツボに塗布したときに重力等で流れて不均一になることを防止することができる。また、炭酸バリウム等のバリウム化合物の塗布液が水溶性高分子を含む場合には、バリウム化合物が塗布液中で凝集せず分散するので、バリウム化合物をルツボ表面に均一に塗布することが可能となる。したがってルツボ壁面に高濃度のバリウムを均一かつ高密度に定着させることができ、柱状配向又はドーム状配向の結晶粒の成長を促進させることができる。

[0071] 柱状配向結晶とは、柱状の結晶粒の集合からなる結晶層のことを言う。また、ドーム状配向結晶とは、ドーム状の結晶粒の集合からなる結晶層のことを言う。柱状配向又はドーム状配向は、結晶成長を持続させることができるため、十分な厚みを持つ結晶層を形成することができる。

[0072] 増粘剤としては、ポリビニルアルコール、セルロース系増粘剤、高純度グルコマンナン、アクリルポリマー、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の金属不純物が少ない水溶性高分子をあげることができる。また、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニルカルボン酸アミド、ビニルカルボン酸アミド等を増粘剤として用いてもよい。バリウムを含む塗布液の粘度は、 $100 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲であることが好ましく、溶剤の沸点は $50 \sim 100^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0073] 例えば、32インチルツボの外面塗布用の結晶化促進剤塗布液は、炭酸バリウム： 0.0012 g/mL 及びカルボキシビニルポリマー： 0.000

8 g/mLをそれぞれ含み、エタノールと純水との割合を調整し、それらを混合・攪拌することにより作製することができる。

[0074] 図5は、本実施形態による石英ガラスルツボ1を用いた単結晶引き上げ工程を説明するための図であって、単結晶引き上げ装置の構成を示す略断面図である。

[0075] 図5に示すように、CZ法によるシリコン単結晶の引き上げ工程には単結晶引き上げ装置20が使用される。単結晶引き上げ装置20は、水冷式のチャンバー21と、チャンバー21内においてシリコン融液を保持する石英ガラスルツボ1と、石英ガラスルツボ1を保持するカーボンサセプタ22と、カーボンサセプタ22を回転及び昇降可能に支持する回転シャフト23と、回転シャフト23を回転及び昇降駆動するシャフト駆動機構24と、カーボンサセプタ22の周囲に配置されたヒーター25と、石英ガラスルツボ1の上方であって回転シャフト23と同軸上に配置された単結晶引き上げ用ワイヤー28と、チャンバー21の上方に配置されたワイヤー巻き取り機構29とを備えている。

[0076] チャンバー21は、メインチャンバー21aと、メインチャンバー21aの上部開口に連結された細長い円筒状のプルチャンバー21bとで構成されており、石英ガラスルツボ1、カーボンサセプタ22及びヒーター25はメインチャンバー21a内に設けられている。プルチャンバー21bの上部にはメインチャンバー21a内にアルゴンガス等の不活性ガス（パージガス）やドーパントガスを導入するためのガス導入口21cが設けられており、メインチャンバー21aの下部にはメインチャンバー21a内の雰囲気ガスを排出するためのガス排出口21dが設けられている。

[0077] カーボンサセプタ22は、高温下で軟化した石英ガラスルツボ1の形状を維持するために用いられるものであり、石英ガラスルツボ1を包むように保持する。石英ガラスルツボ1及びカーボンサセプタ22はチャンバー21内においてシリコン融液を支持する二重構造のルツボを構成している。

[0078] カーボンサセプタ22は回転シャフト23の上端部に固定されており、回

転シャフト 23 の下端部はチャンバー 21 の底部を貫通してチャンバー 21 の外側に設けられたシャフト駆動機構 24 に接続されている。

[0079] ヒーター 25 は石英ガラスルツボ 1 内に充填された多結晶シリコン原料を融解してシリコン融液 3 を生成すると共に、シリコン融液 3 の熔融状態を維持するために用いられる。ヒーター 25 は抵抗加熱式のカーボンヒーターであり、カーボンサセプタ 22 内の石英ガラスルツボ 1 を取り囲むように設けられている。

[0080] ワイヤー巻き取り機構 29 はプルチャンバー 21 b の上方に配置されており、ワイヤー 28 はワイヤー巻き取り機構 29 からプルチャンバー 21 b 内を通して下方に伸びており、ワイヤー 28 の先端部はメインチャンバー 21 a の内部空間まで達している。この図には、育成途中のシリコン単結晶 2 がワイヤー 28 に吊設された状態が示されている。

[0081] シリコン単結晶 2 の引き上げ時には石英ガラスルツボ 1 とシリコン単結晶 2 とをそれぞれ回転させながらワイヤー 28 を徐々に引き上げてシリコン単結晶 2 を成長させる。シリコン単結晶 2 の成長と共に石英ガラスルツボ 1 内のシリコン融液の量は減少するが、融液面の高さが一定になるように石英ガラスルツボ 1 を上昇させる。これにより、結晶成長方向の結晶品質の安定化を図ることができる。

[0082] 図 6 は、加熱による石英ガラスルツボの結晶化状態を示す略側面断面図である。

[0083] 図 6 に示すように、結晶引き上げ工程中の石英ガラスルツボ 1 の外面 10 o には外面結晶層 31 が形成される。結晶引き上げ工程中の加熱又はこれと等価な熱処理によってルツボ基体 10 の外面 10 o に形成される外面結晶層 31 中の Ba 濃度は、10 ppm 未満であることが好ましい。外面結晶層 31 中の Ba 濃度が 10 ppm 以上となる場合、ルツボ基体 10 の外面 10 o に塗布される結晶化促進剤の濃度が高いことから、外面 10 o の結晶化が過剰に促進され、外面結晶層 31 の発泡剥離が生じやすい。しかし、外面結晶層 31 中の Ba 濃度が 10 ppm 未満であれば、外面結晶層 31 の発泡剥離

を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。

[0084] 以上説明したように、本実施形態による石英ガラスルツボ1は、シリカガラスからなるルツボ基体10と、ルツボ基体10の外面10oに形成された結晶化促進剤含有塗布膜13とを備え、炉内温度1580℃、炉内圧20 Torr、Ar雰囲気中の炉内で行う熱処理の開始から10時間後にルツボ基体10の外面10oから深さ方向に進む結晶成長の長さが0.21~0.5 mmであり、結晶化速度が21~50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり、熱処理の開始から20時間以降における外面10oの結晶化速度が10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であるため、シリコン単結晶の引き上げ工程中の高温下でルツボの外面に200 μm 以上の十分な厚さの外面結晶層31を形成することができるだけでなく、外面10oの結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な速度で進行させることができる。したがって、外面結晶層31の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層31を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

[0085] また、本実施形態による石英ガラスルツボ1は、ルツボ基体10の外面10oの仮想温度が、外面10oから5 mm深い内部の仮想温度よりも50℃低いので、ルツボの外面の結晶化を促進させることができるだけでなく、ルツボの外面の結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な強度発現時間を有する。そのため、長時間の単結晶引き上げ工程に耐えることができるだけでなく、カーボンサセプタとの間の隙間を極力無くしてシリコン単結晶の酸素濃度や結晶直径を安定的に制御することができる。

[0086] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更を加えることが可能であり、それらも本発明の範囲に包含されるものであることは言うまでもない。

実施例

[0087] 外面の金属不純物濃度が互いに異なる4つのルツボ基体を用意し、ルツボ基体の外面の一部に炭酸バリウム溶液を刷毛で塗布した後、ルツボを破碎して小片化した。同じルツボ基体から得られた複数のルツボ片のうち炭酸バリ

ウムが塗布されていないものを用いて、ルツボ基体の外面から深さ方向の金属不純物分析を行った。金属不純物分析では、ルツボの外面から一定深さのシリカガラスをウェットエッチングにより溶解した後、エッチング液を回収し、エッチング液中に溶け込んだ金属不純物の量を ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) により測定した。

[0088] 金属不純物のうち、Al、Ca、Fe の測定では、ルツボ基体の外面～5 mm の深さ領域を 1 回目の測定範囲、5～10 mm までの深さ領域を 2 回目の測定範囲、10～15 mm までの深さ領域を 3 回目の測定範囲とした。測定結果を表 1 及び表 2 に示す。

[0089] [表1]

	外面～5mm		5～10mm		10～15mm	
	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)
比較例1	1	0.5	1	0.5	1	0.5
比較例2	1	10	1	0.5	1	0.5
実施例1	1	10	1	10	1	0.5
実施例2	1	10	1	10	1	10

[0090] 表 1 に示すように、比較例 1 のルツボ基体の Fe 及び Al 濃度プロファイルは、外面～15 mm の深さ方向の全域で Fe 濃度のほうが高く、Fe 濃度 > Al 濃度の関係が成立した。また比較例 2 のルツボ基体の Fe 及び Al 濃度プロファイルは、外面～5 mm の深さ領域では Fe 濃度 < Al 濃度の関係が成立し、5～15 mm の深さ領域では Fe 濃度 > Al 濃度の関係が成立した。これに対し、実施例 1 のルツボ基体の Fe 及び Al 濃度プロファイルは、外面～10 mm の深さ領域では Fe 濃度 < Al 濃度の関係が成立し、10～15 mm の深さ領域では、Fe 濃度 > Al 濃度の関係が成立した。さらに実施例 2 のルツボ基体では、外面～15 mm の深さ方向の全域で Fe 濃度 < Al 濃度の関係が成立した。

[0091]

[表2]

	外面～5mm		5～10mm		10～15mm	
	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)
比較例1	1	0.5	1	0.5	1	0.5
比較例2	1	10	1	0.5	1	0.5
実施例1	1	10	1	10	1	0.5
実施例2	1	10	1	10	1	10

- [0092] 表2に示すように、Ca濃度プロファイルもFeと同様の傾向となった。すなわち、比較例1のルツボ基体のCa及びAl濃度プロファイルは、外面～15mmの深さ方向の全域でCa濃度のほうが高く、Ca濃度>Al濃度の関係が成立した。また比較例2のルツボ基体のCa及びAl濃度プロファイルは、外面～5mmの深さ領域ではCa濃度<Al濃度の関係が成立し、5～15mmの深さ領域ではCa濃度>Al濃度の関係が成立した。これに対し、実施例1のルツボ基体のCa及びAl濃度プロファイルは、外面～10mmの深さ領域ではCa濃度<Al濃度の関係が成立し、10～15mmの深さ領域では、Ca濃度>Al濃度の関係が成立した。さらに実施例2のルツボ基体では、外面～15mmの深さ方向の全域でCa濃度<Al濃度の関係が成立した。
- [0093] 以上のように、比較例1及び2のルツボサンプルでは、外面から10mmまでの深さ領域におけるFe濃度及びCa濃度がAl濃度よりも高くなったのに対し、実施例1及び2のルツボサンプルでは、外面から10mmまでの深さ領域におけるAl濃度のほうがFe濃度及びCa濃度よりも低くなった。
- [0094] 金属不純物のうち、B、Mg、Crの測定では、外面からルツボ肉厚の2／3までの深さ領域を測定範囲とし、シリカガラスをウェットエッチングにより溶解した後、エッチング液を回収し、エッチング液中に溶け込んだ金属不純物の量をICP-MSにより測定した。測定結果を表3に示す。
- [0095]

[表3]

	B 濃度(ppm)	Mg 濃度(ppm)	Cr 濃度(ppm)
比較例 1	0.1	0.5	0.1
比較例 2	0.01	0.01	0.01
実施例 1	0.02	0.02	0.02
実施例 2	0.05	0.4	0.08

[0096] 表3に示すように、比較例1のルツボ基体のB濃度は0.1ppmであった。比較例2のルツボ基体のB濃度は0.01ppmであった。一方、実施例1のルツボ基体のB濃度プロファイルは0.02ppm、実施例2のルツボ基体のB濃度は0.05ppmであった。

[0097] また表3に示すように、比較例1のルツボ基体のMg濃度は0.5ppmであった。比較例2のルツボ基体のMg濃度は0.01ppmであった。一方、実施例1のルツボ基体のMg濃度プロファイルは0.02ppm、実施例2のルツボ基体のMg濃度は0.4ppmであった。

[0098] また表3に示すように、比較例1のルツボ基体のCr濃度は0.1ppmであった。比較例2のルツボ基体のMg濃度は0.01ppmであった。一方、実施例1のルツボ基体のCr濃度は0.02ppm、実施例2のルツボ基体のCr濃度は0.08ppmであった。

[0099] 次に、ルツボ基体の外面の仮想温度及び外面よりも5mm深い基体内部の仮想温度をラマン分光分析法により測定した。外面の仮想温度の測定領域は、外面から深さ0mm～0.5mmの範囲とした。また基体内部の仮想温度の測定領域は、外面から深さ5.0mm～5.5mmの範囲とした。ルツボ基体の外面と内部との仮想温度差を表4に示す。

[0100]

[表4]

	外面と内部との 仮想温度差 (°C)	結晶化速度 ($\mu\text{m/hr}$)	強度発現効果	変形	剥離
比較例 1	+10°C	0.5	無	無	有
比較例 2	0	1	無	有	無
実施例 1	▲50°C	21	有	無	無
実施例 2	▲100°C	50	有	無	無

[0101] 次に、炭酸バリウムが塗布されたルツボ片を用いて加熱試験を行った。加熱試験には、一辺が10～20cm、面積が200cm²以上の縦横比ができるだけ1に近いルツボ片を用いた。加熱条件は、Ar雰囲気の内を室温から1580°Cまで2.5時間かけて昇温した後、1580°Cを10時間保持した。1580°Cに保持された炉内の圧力は20Torrとした。

[0102] その後、ルツボ片の外面の結晶化状態を評価した。詳細には、ルツボ片の外面結晶層の厚さを求め、1580°Cの高温保持時間(10hr)に対する外面結晶層の厚さの比を結晶化速度として求めた。また外面結晶層の厚さが200 μm 以上のものを強度発現効果有り、200 μm 未満のものを強度発現効果無しと判定した。

[0103] その結果、表4に示したように、比較例1及び2のルツボサンプルでは仮想温度差が10°C以下であり、結晶化速度が1 $\mu\text{m/hr}$ 以下となり、強度発現効果が得られなかった。これに対し、実施例1及び2のルツボサンプルでは仮想温度差が50°C以上であり、結晶化速度が21 $\mu\text{m/hr}$ 以上となり、強度発現効果が得られた。以上の結果から、仮想温度差が50°C以上のときにはルツボの外面に200 μm 以上の外面結晶層を形成することができ、強度発現効果が得られることが分かった。

[0104] 実施例1、2及び比較例1、2と同一条件で製造した別のルツボを用いて実際にシリコン単結晶の引き上げを行い、ルツボの変形及び剥離の状態を目視で確認した。表4は、ルツボの変形及び剥離の結果も示している。ここで、「変形」とは、使用前のルツボに対し、開口部の内倒れ、側壁部からコーナ一部の座屈、カーボンサセプタに馴染むことで発生する表面の凹凸などの

変形があるかどうか目視で観察して評価した結果である。また、「剥離」とは、ルツボの外面に形成された結晶層の一部が発泡、変形等によって剥がれ落ち、結晶化していないガラス面が露出しているかどうかを目視で観察して評価した結果である。

[0105] 表4に示すように、比較例1の石英ガラスルツボでは、結晶層の剥離が見られた。また比較例2の石英ガラスルツボでは、変形が見られた。しかし、実施例1及び2の石英ガラスルツボでは、変形も剥離も発生しなかった。

符号の説明

- [0106] 1 石英ガラスルツボ
2 シリコン単結晶
3 シリコン融液
10 ルツボ基体
10a 側壁部
10b 底部
10c コーナー部
10i 内面
10o 外面
11 透明層
12 気泡層
13 結晶化促進剤含有塗布膜
14 カーボンモールド
14a 通気孔
14i カーボンモールドの内面
15 アーク電極
16 原料石英粉の堆積層
16a 天然石英粉
16b 合成石英粉
20 単結晶引き上げ装置

- 2 1 チャンバー
- 2 1 a メインチャンバー
- 2 1 b プルチャンバー
- 2 1 c ガス導入口
- 2 1 d ガス排出口
- 2 2 カーボンサセプタ
- 2 3 回転シャフト
- 2 4 シャフト駆動機構
- 2 5 ヒーター
- 2 8 ワイヤー
- 2 9 ワイヤー巻き取り機構
- 3 1 外面結晶層
- D 1 第 1 深さ領域
- D 2 第 2 深さ領域
- D 3 第 3 深さ領域

請求の範囲

- [請求項1] シリカガラスからなるルツボ基体と、
前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、
炉内温度1580℃、炉内圧20 Torr、Ar雰囲気下で行う熱処理の開始から10時間後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層の厚さが0.21～0.5 mmであり、結晶化速度が21～50 $\mu\text{m}/\text{hr}$ であり、
前記熱処理の開始から20時間以降における前記外面の結晶化速度が10 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 以下であることを特徴とする石英ガラスルツボ。
- [請求項2] 前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度が、当該外面から5 mm深い基体内部の仮想温度よりも50℃以上低い、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項3] 前記ルツボ基体の前記外面から10 mm以内の第1深さ領域におけるAl濃度が、当該第1深さ領域におけるFe濃度よりも高い、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項4] 前記ルツボ基体の前記外面から10 mm以内の第1深さ領域におけるAl濃度が、当該第1深さ領域におけるCa濃度よりも高い、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項5] 前記結晶化促進剤はBaであり、前記熱処理後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層中のBa濃度が10 ppm未満である、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項6] 前記結晶化促進剤含有塗布膜は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、前記結晶化促進剤含有塗布膜中のBa濃度が $1.0 \times 10^{15} \sim 1.0 \times 10^{18} \text{ atoms}/\text{cm}^2$ である、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項7] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の2/3以内の第2深さ領域におけるB濃度が0.02～0.05 ppmである、

請求項 1 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項8] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の 2 / 3 以内の第 2 深さ領域における Mg 濃度が 0. 0 2 ~ 0. 4 p p m である、請求項 1 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項9] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の 2 / 3 以内の第 2 深さ領域における Cr 濃度が 0. 0 2 ~ 0. 0 8 p p m である、請求項 1 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項10] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の 2 / 3 以内の第 2 深さ領域における B 濃度が、前記ルツボ基体の内面から 2 m m 以内の第 3 深さ領域における B 濃度よりも高い、請求項 7 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項11] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の 2 / 3 以内の第 2 深さ領域における Mg 濃度が、前記ルツボ基体の内面から 2 m m 以内の第 3 深さ領域における Mg 濃度よりも高い、請求項 8 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項12] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の 2 / 3 以内の第 2 深さ領域における Cr 濃度が、前記ルツボ基体の内面から 2 m m 以内の第 3 深さ領域における Cr 濃度よりも高い、請求項 9 に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項13] シリカガラスからなるルツボ基体と、
前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、
前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度が、当該外面から 5 m m 深い基体内部の仮想温度よりも 5 0 °C 以上低いことを特徴とする石英ガラスルツボ。

[請求項14] 請求項 1 に記載の石英ガラスルツボを用いて CZ 法によりシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするシリコン単結晶の製造方法。