

明 細 書

発明の名称：石英ガラスルツボ及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、石英ガラスルツボ及びその製造方法に関し、特に、チョクラルスキー法（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及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] CZ法によるシリコン単結晶の製造では石英ガラスルツボが用いられている。CZ法では、シリコン原料を石英ガラスルツボ内で加熱して融解し、このシリコン融液に種結晶を浸漬し、ルツボを回転させながら種結晶を徐々に引き上げて単結晶を成長させる。半導体デバイス用の高品質なシリコン単結晶を低コストで製造するためには、一回の引き上げ工程で単結晶歩留まりを高める必要があり、そのためには長時間の使用に耐える形状が安定したルツボが必要となる。

[0003] 近年、シリコン単結晶の大口径化に伴い、単結晶の引き上げ作業時間が非常に長くなっている。石英ガラスルツボの内表面が1400℃以上のシリコン融液に長時間接触すると、シリコン融液と反応して結晶化し、ブラウンリングと呼ばれる褐色のリング状のクリストバライトが現れる。ブラウンリング内はクリストバライト層がないか又はあっても大変薄い層であるが、作業時間の経過とともにブラウンリングはその面積を拡大し、互いに融合しながら成長を続け、遂にはその中心部が浸食され、不規則なガラス溶出面となる。このガラス溶出面が出現すると、シリコン単結晶に転位が起こり易くなり、単結晶歩留まりが悪化する。したがって、ブラウンリングが発生しにくく、発生しても成長しにくい石英ガラスルツボが望まれている。

[0004] ブラウンリングの発生及び成長を抑制する方法に関し、例えば特許文献1には、石英ルツボの内層にシリコン融液との反応性が高い層を形成し、結晶核の生成より溶損速度を速くしてブラウンリングを減少させる方法が記載さ

れている。また特許文献2には、湯面振動位置にエッチング又はサンドブラスト処理を行うことにより、湯面振動位置で発生するブラウンリングの数を増やし、湯面振動位置よりも下方で発生するブラウンリングの数を減少させる方法が記載されている。

[0005] また、特許文献3には、ルツボ内表面から100 μ m厚までの表面ガラス層のOH基濃度を90ppm以下とし、その下側部分であってルツボ内表面から1mm厚までのガラス層のOH基濃度を90～200ppmとした石英ガラスルツボが記載されている。すなわち、ルツボ内層の浅い表面層のOH基濃度を低くすることによって石英ガラスの溶解速度を遅くし、ブラウンリングの結晶核が残存しやすい状態にすると共に、さらにこの浅い表面層よりも下側の層のOH基濃度を高くすることによって、結晶核が成長しやすい状態にすることで、ブラウンリングの剥離を抑制することが記載されている。

[0006] また、特許文献4には、直胴部及び底部を有するシリカガラスルツボにおいて、厚さ0.5～200 μ mのSiO_x膜（0<x<2）からなる最内層と、OH基濃度が30ppm未満、厚さ3～5mmの前記最内層に接する領域を有する透明シリカガラスからなる内層と、不透明シリカガラスからなる外層とを備え、ルツボの内表面に予め、犠牲層となる最内層をコーティングすることが記載されている。ポリシリコンがすべて融解する前に最内層表面にクリストバライトの結晶核が形成されたとしても、その近傍で結晶化が進行する速度よりも速く、最内層がシリコン融液に溶解すれば、最内層の溶解後に露出する内層表面でのクリストバライトの結晶核の生成が抑制され、シリコン単結晶引上げの歩留低下の原因となるブラウンリングの発生及び成長を抑制することが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005－306708号公報

特許文献2：特開2005－320241号公報

特許文献3：特開2009－161364号公報

特許文献4：特開2012-136400号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 上記のように、シリコン単結晶の引き上げ工程中には石英ガラスルツボの内表面にブラウンリングが発生する。ルツボの内表面からブラウンリングが剥離してシリコン融液中に混入した場合、シリコン単結晶の歩留まりが低下するおそれがあるため、ブラウンリングの剥離を抑制する必要がある。
- [0009] したがって、本発明の目的は、ブラウンリングの剥離を抑制してシリコン単結晶の歩留まり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にある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本願発明者らは、ブラウンリングの発生、成長及び剥離のメカニズムについて鋭意研究を重ねた結果、ブラウンリングの剥離を抑制するためには、ブラウンリングの発生個数をできるだけ少なくし、発生したブラウンリングについては安定的に成長させることが重要であり、ルツボの内表面近傍のNa, K, Caの深さ方向の分布を調整することでブラウンリングの発生個数の低減と安定的な成長を実現できることを見出した。
- [0011] 本発明はこのような技術的知見に基づくものであり、本発明によるシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボは、Na, K, Caの合計濃度の内表面からの深さ方向の分布のピークが前記内表面よりも深い位置に存在することを特徴とする。本発明によれば、ルツボの内表面に発生するブラウンリングの核の発生を抑制することができる。したがって、ブラウンリングの成長及び剥離を抑制してシリコン単結晶の歩留まりを高めることができる。
- [0012] 本発明による石英ガラスルツボは、Na, K, Caの合計濃度のピークが前記内表面から32 μm 以下の深さ範囲内に存在することが好ましく、前記内表面から16 μm 以上32 μm 以下の深さ範囲内に存在することがさらに好ましい。これにより、ルツボの内表面の溶解速度をブラウンリングの核の成長速度よりも速くしてブラウンリングの核を消滅させることができる。し

たがって、ブラウンリングの成長及び剥離を抑制してシリコン単結晶の歩留まりを高めることができる。

[0013] 本発明において、前記内表面から $16\mu\text{m}$ 以上 $32\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度のピーク値は、前記内表面から $0\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値の2倍以上19倍以下であることが好ましい。これにより、ブラウンリングの核の発生及び成長を抑制することができる。

[0014] 本発明において、前記内表面から $32\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値は前記内表面から $0\mu\text{m}$ 以上 $8\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値の0.6倍以上1倍以下であることが好ましい。また、前記内表面から $32\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度は深さ方向を正方向として負の濃度勾配を有することが好ましく、 $-8.2 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ 以下の濃度勾配を有することがさらに好ましい。これにより、ルツボの内表面の溶解を抑えることができ、ブラウンリングを安定的に成長させて内表面からの剥離を抑制することができる。

[0015] また、本発明の他の側面によるシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボは、内表面から $0\mu\text{m}$ 以上 $16\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内に設けられた第1表層部と、前記内表面から $16\mu\text{m}$ 以上 $32\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内に設けられた第2表層部と、前記内表面から $32\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内に設けられた第3表層部とを有し、前記第2表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値が、前記第1表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値よりも高い特徴とする。

[0016] 本発明によれば、ルツボの内表面に発生するブラウンリングの核の発生を抑制することができる。またルツボの内表面の溶解速度をブラウンリングの核の成長速度よりも速くしてブラウンリングの核を消滅させることができる。したがって、ブラウンリングの剥離を抑制してシリコン単結晶の歩留まりを高めることができる。

- [0017] 本発明において、前記第2表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値は、前記第1表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値の2倍以上19倍以下であることが好ましい。これにより、ブラウンリングの核の発生及び成長を抑制することができる。
- [0018] 前記第3表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値は、前記第1表層部におけるNa, K, Caの合計濃度の最大値の0.6倍以上1倍以下であることが好ましい。この場合において、前記第3表層部におけるNa, K, Caの合計濃度勾配は、深さ方向を正として負の勾配であることが好ましく、さらに $-8.2 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ 以下の勾配であることがより好ましい。これにより、ルツボの内表面の溶解を抑えることができ、ブラウンリングを安定的に成長させて内表面からの剥離を抑制することができる。
- [0019] 本発明において、前記内表面から $0 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるLi, Al, Na, K, Caの合計濃度の平均値は、 $3.6 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 以上 $5.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。Li, Al, Na, K, Caにはブラウンリングの核の発生を促進する作用があるため、シリコン融液と最初に接触するルツボの内表面近傍にLi, Al, Na, K, Caが多く存在している場合、ルツボの内表面にブラウンリングの核が発生しやすく、シリコン単結晶の歩留まりの悪化につながる。しかし、ルツボの内表面から $0 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下の深さ範囲内におけるLi, Al, Na, K, Caの合計濃度を $5.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ 以下に抑えた場合には、ブラウンリングの核の発生を抑制することができ、シリコン単結晶の歩留まりを高めることができる。
- [0020] 本発明による石英ガラスルツボは、気泡を含まないシリカガラスからなり、前記内表面を構成する透明層と、多数の気泡を含むシリカガラスからなり、前記透明層の外側に設けられた気泡層とを備え、前記透明層の厚さが 1 mm 以上であることが好ましい。これにより、シリコン単結晶引き上げ工程中の高温下でシリカガラス中の気泡が膨張して破裂することによるブラウンリ

ングの剥離を防止することができる。

[0021] また、本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、回転するモールドの内面に堆積させた原料石英粉をアーク熔融して石英ガラスルツボを製造する工程と、前記石英ガラスルツボの内表面を純水で洗浄して前記内表面の近傍のシリカガラス中に含まれるNa, K, Caの合計濃度を洗浄前よりも低減させる工程と、フッ酸を含む洗浄液を用いて前記内表面をエッチングする工程とを備えることを特徴とする。

[0022] 本発明によれば、内表面から16 μm 以上32 μm 以下の深さ範囲内にNa, K, Caの合計濃度のピークを持つシリコン単結晶引き上げ用石英ガラスルツボを製造することができる。

[0023] 本発明において、前記石英ガラスルツボの前記内表面を純水で洗浄する工程で使用する純水の比抵抗は17 M Ωcm 以上、使用水量は125リットル／個以上、水温は45～99℃であることが好ましい。これにより、内表面から0 μm 以上8 μm 以下の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度を低くすることができ、特にLi, Al, Na, K, Caの合計濃度が $3.6 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 以上 $5.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ 以下である石英ガラスルツボを製造することができる。

[0024] 本発明において、前記内表面のエッチング量は5 μm 以上10 μm 以下であり、これによりNa, K, Caの合計濃度のピークを前記内表面から16 μm 以上32 μm 以下の深さ範囲内に配置することが好ましい。Na, K, Caの合計濃度のピークを内表面から16 μm 以上32 μm 以下の深さ範囲内に設けることにより、原料融解工程の前半にはルツボの内表面に発生するブラウンリングの核の発生を抑制することができる。また原料融解工程の後半にはルツボの内表面の溶解速度をブラウンリングの核の成長速度よりも速くしてブラウンリングの核を消滅させることができる。

[0025] 本発明による石英ガラスルツボは、単結晶の有転位化の要因である、ルツボの内表面に生じるブラウンリングの発生を抑制する効果を持つ。ブラウンリングは、高温のシリコン融液にルツボの内表面が長時間接することによ

て生じる。そのため、高温のシリコン融液に接する石英ルツボの内表面が本発明の不純物特性を持つことが好ましく、特に、高温のシリコン融液とより長時間にわたって接する、ルツボの底部及び／或いはコーナー部が本発明の不純物特性を持つことが好ましい。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、ブラウンリングの剥離を抑制してシリコン単結晶の歩留まり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

[0027] [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側面断面図である。

[図2]図2は、図1の石英ガラスルツボの内表面側の表層部のシリカガラス中に含まれるNa、K、Caの合計濃度の深さ方向の変化を示すグラフであって、横軸はルツボの内表面からの深さ方向の位置、縦軸はNa、K、Caの合計濃度を示している。

[図3]図3は、石英ガラスルツボの製造方法を示すフローチャートである。

[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説明する模式図である。

[図5]図5(a)～(c)は、石英ガラスルツボの製造方法を説明するための図であって、ルツボ内表面からの深さ方向の不純物濃度分布を示すグラフである。

[図6]図6は、石英ガラスルツボを用いたCZ法によるシリコン単結晶の引き上げ工程を示すフローチャートである。

[図7]図7は、SICAS法の原理を示す模式図である。

[図8]図8(a)及び(b)は、SICAS法により採取したシリカガラス片の画像であって、図8(a)は、シリカガラス片を切削した後のルツボ内表面の一部、図8(b)は、ルツボ内表面から切削されたシリカガラス片をそれぞれ示している。

[図9]図9は、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8の評価条件及び結果をまとめた表である。

発明を実施するための形態

[0028] 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。

[0029] 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側面断面図である。

[0030] 図1に示すように、石英ガラスルツボ1は、シリコン融液を支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、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は側壁部10aと底部10bとの間に位置し、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との境界位置は側壁部10aが曲がり始める位置であり、またコーナー部10cと底部10bとの境界位置はコーナー部10cの大きな曲率が底部10bの小さな曲率に変化し始める位置である。

[0031] 石英ガラスルツボ1の口径は、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、22インチ（約560mm）以上であることが好ましく、32インチ（約800mm）以上であることが特に好ましい。このような大口径のルツボは直径300mm以上の大型のシリコン単結晶インゴットの引き上げに好ましく用いられ、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。石英ガラスルツボ1の肉厚はその部位によって多少異なるが、22インチ以上のルツボの側壁部10aの肉厚は7mm以上であることが好ましく、32インチ以上の大型ルツボの側壁部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。

[0032] 石英ガラスルツボ1は二層構造であって、気泡を含まないシリカガラスが

らなる透明層 11 と、多数の微小な気泡を含むシリカガラスからなり、透明層 11 の外側に形成された気泡層 12（不透明層）とを備えている。

[0033] 透明層 11 は、シリコン融液と接触するルツボの内表面 10i を構成する層であって、シリカガラス中の気泡が原因で単結晶歩留まりが低下しないように設けられている。透明層 11 の厚さは 1 ～ 12 mm であることが好ましく、単結晶の引き上げ工程中の溶損によって透明層 11 が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。気泡層 12 と同様、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しないルツボの上端部（リム部）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 は、気泡含有率が 0.1 vol % 以下のルツボの内側の部位である。透明層 11 が「気泡を含まない」とは、気泡が原因で単結晶歩留まり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。ルツボの内表面近傍に気泡が存在する場合、ルツボの内表面の溶損によって内表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なくなり、結晶引き上げの際にシリカガラス中の気泡が熱膨張によって破裂し、ルツボ破片（石英片）が剥離するおそれがあるからである。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単結晶の成長界面まで運ばれて単結晶中に取り込まれた場合には、単結晶の有転位化の原因となる。またルツボの内表面の溶損によって融液中に放出された気泡が固液界面まで浮上して単結晶中に取り込まれた場合にはピンホールの原因となる。透明層 11 の気泡の平均直径は 100 μ m 以下であることが好ましい。

[0035] 気泡層 12 は、ルツボの外表面 10o を構成する層であり、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内においてルツボを取り囲むように設けられた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。気泡層 12 の厚さは、ルツボの肉厚から透明層 11 の厚さを差し引いた値であり、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、0.1 vol % よりも大きく且つ 5 vol % 以下であることが好ましく、1 vol % 以上且つ 4 vol % 以下であることがさらに好ましい。気泡層 12 の気泡含有率が 0.1 vol % 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 5 vol % を超える場合には気泡の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り、さらに伝熱性が不十分となるからである。特に、気泡層 12 の気泡含有率が 1 ~ 4 % であれば、保温性と伝熱性のバランスが良く好ましい。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により求めることができる。
- [0037] シリコン融液の汚染を防止するため、透明層 11 を構成するシリカガラスは高純度であることが望ましい。そのため、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、合成石英粉から形成される合成石英ガラス層と、天然石英粉から形成される天然石英ガラス層の二層からなることが好ましい。合成石英粉は、四塩化珪素 (SiCl_4) の気相酸化（乾燥合成法）やシリコンアルコキシドの加水分解（ゾル・ゲル法）によって製造することができる。また天然石英粉は、 α -石英を主成分とする天然鉱物を粉砕して粒状にすることによって製造される石英粉である。
- [0038] 詳細は後述するが、合成石英ガラス層と天然石英ガラス層の二層構造は、ルツボ製造用モールドの内表面に沿って天然石英粉を堆積し、その上に合成石英粉を堆積し、アーク放電によるジュール熱によりこれらの石英粉を溶融することにより製造することができる。アーク溶融工程の初期には石英粉の堆積層の外側から強く真空引きすることによって気泡を除去して透明層 11 を形成する。その後、真空引きを停止するか弱めることによって透明層 11 の外側に気泡層 12 を形成する。そのため、合成石英ガラス層と天然石英ガラス層との境界面は、透明層 11 と気泡層 12 との境界面と必ずしも一致

するものではないが、合成石英ガラス層は、透明層 11 と同様に、結晶引き上げ工程中のルツボの内表面の溶損によって完全に消失しない程度の厚さを有することが好ましい。

[0039] 図 2 は、図 1 の石英ガラスルツボ 1 の内表面 10 i 側の表層部 X のシリカガラス中に含まれる Na、K、Ca の合計濃度の深さ方向の変化を示すグラフであって、横軸はルツボの内表面 10 i からの深さ方向の位置、縦軸は Na、K、Ca の合計濃度を示している。

[0040] 図 2 に示すように、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 の特徴は、ルツボの内表面 10 i から深さ 0 ~ 16 μm までの第 1 表層部 Z_1 の不純物濃度が相対的に低く、内表面 10 i から深さ 16 ~ 32 μm の第 2 表層部 Z_2 の不純物濃度が相対的に高く、内表面 10 i から深さ 32 ~ 1000 μm の第 3 表層部 Z_3 の不純物濃度が相対的に低い点にある。ルツボを構成するシリカガラス中に含まれる Na、K、Ca の合計濃度の深さ方向の分布は、ルツボの内表面 10 i の位置に濃度のピークを持たず、内表面 10 i から 32 μm 以下、より好ましくは内表面 10 i から 16 ~ 32 μm の深さ範囲内にピークを持つ。内表面 10 i から 16 ~ 32 μm の深さ範囲内における Na、K、Ca の合計濃度のピーク値は、内表面 10 i から 0 ~ 8 μm の深さ範囲内における Na、K、Ca の合計濃度の平均値の 2 ~ 19 倍である。

[0041] ルツボの内表面 10 i からの深さが 0 ~ 16 μm の第 1 表層部 Z_1 は、シリコン融液と最初に接触する層であり、第 1 表層部 Z_1 がシリコン融液と接触する原料融解工程の前半 (I) では、ルツボの内表面 10 i にクリストバライトの核が多発する。ルツボの内表面近傍に存在する Li、Al、Na、K、Ca 等の金属不純物はブラウンリングの核の発生に寄与し、より多くのブラウンリングを発生させる要因となる。したがって、ルツボの内表面 10 i から 0 ~ 8 μm の深さ範囲内における Li、Al、Na、K、Ca の合計濃度の平均値は、 $3.6 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 以上 $5.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。これにより、ブラウンリングの核の発生数を減少させることができる。

- [0042] Na等の不純物濃度を低減させた内表面10iは、石英ガラスルツボ1の底部10bやコーナ一部10cに特に設けられている必要がある。石英ガラスルツボ1の底部10bやコーナ一部10cは、側壁部10aよりもシリコン融液と接する時間が長く、ブラウンリングが発生しやすい部位だからである。側壁部10aにおいては、Na等の不純物濃度を低減させた内表面10iが設けられていてもよく、設けられていなくてもよい。
- [0043] ルツボの内表面10iはできるだけ平滑であることが望ましく、特にルツボの底部10bの内表面10iの算術平均粗さRaは0.02~0.3 μ mであることが好ましい。これにより、原料融解工程の前半(I)に発生するブラウンリングの核の発生数を減少させることができる。
- [0044] ブラウンリングの核の発生数は、ある時期にピークを迎えた後に急激に減少し、その後はブラウンリングの核の成長段階にシフトする。そのため、それ以降はNa, K, Caの合計濃度が多少高くてもブラウンリングの核の発生数が大幅に増加することはない。原料融解工程の後半(II)には、核が少しずつ成長してブラウンリングが発生する。しかし、内表面10iから16~32 μ mの深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度のピーク値を、内表面10iからの深さが0~8 μ mの範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値(基準濃度)の2~19倍とした場合には、ルツボの内表面10iの溶解速度をブラウンリングの核の成長速度よりも速くしてブラウンリングの核を消滅させることができる。
- [0045] シリカガラス中のNa, K, Caにはシリカガラスの溶解を促進する効果があることが知られている。本実施形態においては、内表面10iから16~32 μ mの深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度を相対的に高くしているので、ブラウンリングの成長速度よりもルツボの内表面10iの溶解速度を速くすることができ、ブラウンリングの核が大きく成長する前に消滅させることができ、ブラウンリングの核を淘汰させることができる。
- [0046] 上記のように、第1表層部Z₁におけるNa, K, Caの合計濃度を相対的に低くし、且つ、第2表層部Z₂におけるNa, K, Caの合計濃度を相対的

に高くすることにより、ブラウンリングの数をある程度減らすことはできる。しかし、ブラウンリングを完全に消滅させることは難しく、ルツボの内表面10 iにはいくつかのブラウンリングが発生する。シリコン単結晶の引き上げ工程(III)中、ブラウンリングは大きく成長し、そのためブラウンリングの剥離のリスクが高くなる。本実施形態においては、内表面10 iからの深さが $32\text{ }\mu\text{m}$ を超えるより深い範囲内($32\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内)におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値が、基準濃度の0.6~1倍であるため、単結晶引き上げ工程中におけるルツボの内表面10 iの溶解を抑制することができる。また、ルツボの内表面10 iから $32\sim1000\text{ }\mu\text{m}$ の深さ範囲内におけるNa, K, Caの合計濃度が、深さ方向を正方向として、 $8.2\times10^{10}\text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ 以下の負の濃度勾配を有するので、Na, K, Caの合計濃度の急激な変化を抑えてブラウンリングを安定的に成長させることができ、これによりブラウンリングの剥離を抑制することができる。

[0047] 図3は、石英ガラスルツボ1の製造方法を示すフローチャートである。図4は、回転モールド法による石英ガラスルツボ1の製造方法を説明する模式図である。また図5(a)~(c)は、石英ガラスルツボ1の製造方法を説明するための図であって、ルツボの内表面10 iからの深さ方向の不純物濃度分布を示すグラフである。

[0048] 図3及び図4に示すように、石英ガラスルツボ1の製造では、まず石英ガラスルツボ1を回転モールド法により製造する(ステップS11)。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モールド14を用意し、回転するモールド14の内面14 iに沿って、天然石英粉16 B及び合成石英粉16 Aを順に堆積させて原料石英粉の堆積層16を形成する。ルツボの原料として天然石英粉16 Bのみを用いることも可能である。これらの原料石英粉は遠心力によってモールド14の内面14 iに張り付いたまま一定の位置に留まり、ルツボの形状に維持される。原料石英粉の堆積層16の厚さを変化させることで、ルツボ肉厚を部位毎に調整することができる。

。

[0049] 次に、モールド14内にアーク電極15を設置し、モールド14の内面14i側から原料石英粉の堆積層16をアーク溶融する。加熱時間、加熱温度等の具体的条件はルツボの原料やサイズなどの条件を考慮して適宜決定する必要がある。このとき、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を吸引することにより、溶融ガラス中の気泡量を制御する。具体的には、アーク溶融の開始時にモールド14の内面14iに設けられた多数の通気孔14aからの吸引力を強めて透明層11を形成し、透明層11の形成後に吸引力を弱めて気泡層12を形成する。

[0050] 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徐々に伝わり原料石英粉を融解していくので、原料石英粉が融解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。石英粉が融解するタイミングで減圧を強める減圧溶融を行えば、アーク雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められず、気泡を含まないシリカガラスになる。また、原料石英粉が融解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、アーク雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められ、多くの気泡を含むシリカガラスになる。減圧溶融時や通常溶融時に、例えばアーク電極15の配置や電流を変更して部分的に溶融量を変化させることで、透明層11や気泡層12の厚みを部位毎に調整することができる。

[0051] その後、アーク加熱を終了し、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11及び気泡層12が順に設けられた石英ガラスルツボ1が完成する。こうして製造されたアーク溶融後（洗浄前）の石英ガラスルツボ1の内表面10iからの深さ方向の不純物濃度分布は、図5(a)のようになり、不純物元素はルツボの内表面10iに濃縮する。このとき、Liは他の不純物元素に比べて原子半径が小さく、ガラス中を移動しやすいため、アーク電極側に位置するルツボの内表面10i側に泳動し、高濃度かつ深さ方向の広い領域に濃縮する。また、Alの酸化物(Al_2O_3)は、他の不純物元素の酸化物に比べて沸点が高いため、石英の昇華後もル

ツボの内表面 10 i に残りやすく、Li と同様に高濃度かつ深さ方向の広い領域に濃縮する。

[0052] 次に、石英ガラスルツボ 1 の内表面 10 i を純水で洗浄する（ステップ S 12）。このとき使用する純水の比抵抗は $17\text{ M}\Omega\text{ cm}$ 以上、流量は $50\sim60$ リットル／分、石英ガラスルツボ 1 個につき使用する水量は 125 リットル以上（ 125 リットル／個）、水温は $45\sim99^\circ\text{C}$ であることが好ましい。これにより、純水に溶解しやすい Li, Na, K, Ca をルツボの内表面 10 i の近傍から溶出させてシリカガラス中の不純物濃度を洗浄前よりも低減させる。その結果、石英ガラスルツボ 1 の内表面 10 i からの深さ方向の不純物濃度分布は、図 5（b）のようになり、ルツボの内表面 10 i の表層部の Na, K, Ca の濃度を低下させることができる。Al の濃度に大きな変化はなく、深さ方向にほぼ一定の濃度が維持される。Li 等の不純物濃度を低減させる内表面 10 i の近傍の範囲は、内表面 10 i のエッチング量との関係から決まるものであり、特に限定されるものではないが、その最も狭い範囲は内表面 10 i から $0\sim26\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、その最も広い範囲は内表面 10 i から $0\sim37\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0053] 純水洗浄で使用する純水の水温は $45\sim99^\circ\text{C}$ であることが好ましく、取り扱いの容易さや安全性を考慮すると $55\sim65^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。純水の水温が $25\sim35^\circ\text{C}$ 程度である場合、ルツボの内表面 10 i における Li, Na, K, Ca の合計濃度を低減する効果が得られない。しかし、純水を意図的に加熱して 45°C 以上とすることにより、Li, Na, K, Ca をルツボの内表面 10 i から溶出させてシリカガラス中の不純物濃度を低減することができる。このように、高温の純水を用いることで、ルツボの内表面の不純物を純水に溶解させて洗い流すことができ、最表面よりも少し深い領域に不純物濃度のピークを形成することができる。

[0054] 次に、フッ酸を含む洗浄液を用いて石英ガラスルツボ 1 の内表面 10 i をエッチングすることにより、ルツボの内表面 10 i の表層部を除去する（ステップ S 13）。このときの内表面のエッチング量は $5\sim10\text{ }\mu\text{m}$ であるこ

とが好ましい。このエッチングにより、ルツボの内表面10iを清浄化できると共に、石英ガラスルツボ1の内表面10iからの深さ方向の不純物濃度分布は、図5(c)のようになり、Na, K, Caの合計濃度のピーク的位置を内表面10iから16~32 μ mの範囲内に調整することができる。フッ酸洗浄ではその洗浄時間を短くしたり長くしたりすることにより、ルツボの内表面10iのエッチング量を変えることができ、エッチング量を変えることで不純物濃度のピーク位置やピーク高さを調整することができる。

[0055] 最後に、石英ガラスルツボ1の全体を純水で仕上げ洗浄する（ステップS14）。仕上げ洗浄ではNa, K, Caの合計濃度のピーク的位置が大きく変化しない条件下で純水洗浄を実施する必要がある。そのためには、洗浄時間を短くすると共に水温を低くして、Na, K, Caの溶出を抑える必要がある。以上により、本実施形態による石英ガラスルツボ1が完成する。

[0056] 通常、アーク溶融により製造される石英ガラスルツボ1は、表面濃縮効果によって内表面10iの不純物濃度が最も高くなる。そのため、不純物の作用により、ルツボの内表面にはブラウンリングの核が発生しやすく、また発生したブラウンリングの核が成長しやすい状況が生まれている。しかし、本実施形態のようにブラウンリングの核の発生やルツボの溶解に寄与するNa, K, Caの合計濃度のピーク位置をルツボの内表面よりも奥深くにシフトさせることにより、ブラウンリングの核の発生数を減らし、また発生したブラウンリングの核を淘汰させることができる。したがって、シリコン単結晶の引き上げ工程中にブラウンリングが剥離する確率を低減することができ、単結晶の歩留まりを高めることができる。

[0057] 図6は、石英ガラスルツボ1を用いたCZ法によるシリコン単結晶の引き上げ工程を示すフローチャートである。

[0058] 図6に示すように、シリコン単結晶の引き上げ工程は、石英ガラスルツボ1内の多結晶シリコン原料を融解してシリコン融液を生成する原料融解工程S21と、シリコン融液に種結晶を着液させた後、その状態を一定時間維持して種結晶をシリコン融液に馴染ませる着液工程S22と、熱衝撃等によ

て種結晶中に発生した転位を排除するため結晶直径を細く絞るネッキング工程 S 2 3 と、既定の結晶直径（例えば約 3 0 0 μm）の単結晶を得るために結晶直径を徐々に広げるショルダー部育成工程 S 2 4 と、既定の結晶直径を維持する直胴部育成工程 S 2 5 と、引き上げ終了のために結晶直径を細く絞り、単結晶を融液面から切り離すテイル部育成工程 S 2 6 と、シリコン融液から切り離された単結晶を冷却する冷却工程 S 2 7 とを有している。

[0059] 原料融解工程 S 2 1 の前半では、シリコン融液と接触する石英ガラスルツボ 1 の内表面 1 0 i にブラウンリングの核が発生する。しかし、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、ルツボの内表面 1 0 i から 0 ~ 8 μm の深さ範囲内（第 1 表層部 Z₁ 内）における Na, K, Ca の合計濃度が低いので、原料溶解工程 S 2 1 の前半に発生するブラウンリングの核の数を少なくすることができる。

[0060] 原料融解工程 S 2 1 の後半では、ブラウンリングの核が大きく成長する。しかし、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、ルツボの内表面 1 0 i から 1 6 ~ 3 2 μm の深さ範囲内（第 2 表層部 Z₂ 内）における Na, K, Ca の合計濃度が高く、第 2 表層部 Z₂ における Na, K, Ca の合計濃度のピーク値は第 1 表層部 Z₁ における Na, K, Ca の合計濃度の平均値の 2 ~ 1 9 倍であるので、ルツボの内表面 1 0 i の溶解を促進させることができ、ルツボの内表面 1 0 i の溶解速度をブラウンリングの成長速度よりも速くすることができる。したがって、原料融解工程の前半に発生したブラウンリングの核を淘汰させてブラウンリングの発生数を減少させることができる。

[0061] ネッキング工程 S 2 3 からテイル部育成工程 S 2 6 までのシリコン単結晶の育成工程中はブラウンリングが成長するだけでなく、ブラウンリングの一部が剥離するおそれがあり、内表面 1 0 i から剥離したブラウンリングの一部が融液対流に乗って固液界面にまで運ばれた場合には、シリコン単結晶の有転位化のおそれがある。しかし、ルツボの内表面 1 0 i から 3 2 ~ 1 0 0 0 μm の深さ範囲内（第 3 表層部 Z₃ 内）における Na, K, Ca の合計濃度が低く、第 3 表層部 Z₃ における Na, K, Ca の合計濃度の平均値は第 1 表

層部 Z_1 におけるNa, K, Caの合計濃度の平均値の0.6倍以上1倍以下であるので、ルツボの内表面10iの過度な溶解を抑えることができる。また、第3表層部 Z_3 におけるNa, K, Caの合計濃度の変化率が小さく、特にNa, K, Caの合計濃度勾配が $-8.2 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ 以上 $0 \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ 未満であるため、ルツボの内表面10iの状態の急激な変化によって生じるブラウンリングの剥離を抑制することができる。

[0062] 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、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

実施例

[0063] 32インチ石英ガラスルツボのサンプルA1～A8を用意した。石英ガラスルツボは上記のように回転モールド法により製造した後、純水洗浄、フッ酸洗浄、仕上げ洗浄を順に行った。上記のように、純水洗浄では、使用する純水の比抵抗を $17 \text{ M}\Omega\text{cm}$ 以上、流量を50～60リットル/分、石英ガラスルツボ1個につき使用水量を150リットル、水温は55～65℃とした。またフッ酸洗浄では内表面のエッチング量を約8 μm とした。ルツボの内表面付近のNa, K, Caの合計濃度の深さ方向の分布（合計濃度のピーク位置及び濃度比）はフッ酸洗浄時間（エッチング量）の変更によって調整した。

[0064] 次に、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8の内表面の算術平均粗さRa (μm)を測定した。また、石英ガラスルツボの内表面の極表層部の不純物濃度を評価するため、極表層部のシリカガラス片のサンプルをSAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System) 法により採取した。

[0065] 図7は、SAICAS法の原理を示す模式図である。

[0066] 図7に示すように、SAICAS法では斜め切削装置20を用い、切削刃

21を水平方向 D_x 及び垂直方向 D_y に動かして石英ガラスルツボ1の内表面10i側の極表層部を斜めに薄く削り取ることによりシリカガラス片を採取するので、後述するD-SIMSによる不純物濃度の検出面積を増やして検出感度を稼ぐことができる。したがって、石英ガラスルツボ1の極表層部の不純物濃度分布を高感度で分析することが可能となる。

[0067] 図8(a)及び(b)は、SAICAS法により採取したシリカガラス片の画像であって、図8(a)は、シリカガラス片を切削した後のルツボの内表面の一部、図8(b)は、ルツボの内表面から切削されたシリカガラス片をそれぞれ示している。シリカガラス片のサンプルの幅は約 $50\mu\text{m}$ 、長さは約 $500\mu\text{m}$ 、切込み深さは約 $50\mu\text{m}$ とした。このように、サンプルは非常に細長く薄いシリカガラス片である。

[0068] 次に、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8のシリカガラス片に含まれるNa, K, Caの合計濃度をD-SIMS (Dynamic-Secondary Ion Mass Spectrometry: ダイナミック二次イオン質量分析法)により測定した。不純物濃度の測定には図8(b)に示したサンプルを用い、ルツボの内表面からの深さが $0\sim 8\mu\text{m}$ (第1表層部 Z_1 の範囲の一部)、 $16\sim 32\mu\text{m}$ (第2表層部 Z_2)、 $32\sim 500\text{nm}$ (第3表層部 Z_3)の位置でそれぞれ行った。その後、Na, K, Caの合計濃度比 ($[II/I]$)、Na, K, Caの合計濃度比 ($[III/I]$)、第3表層部 Z_3 のNa, K, Caの合計濃度勾配を計算により求めた。なお、Na, K, Caの合計濃度比 ($[II/I]$)は、ルツボの内表面からの深さが $0\sim 8\mu\text{m}$ の範囲内のNa, K, Caの合計濃度の平均値(I)に対する、第2表層部 Z_2 領域の前記合計濃度のピーク値(II)の比率である。また、Na, K, Caの合計濃度比 ($[III/I]$)は、ルツボの内表面からの深さが $0\sim 8\mu\text{m}$ の範囲内のNa, K, Caの合計濃度の平均値(I)に対する、第3表層部 Z_3 領域の前記合計濃度の平均値(III)の比率である。

[0069] 次に、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8と同一条件で製造した別の石英ガラスルツボのサンプルを用意し、実際にシリコン単結晶の引き上げを

行った。引き上げ工程終了後、石英ガラスルツボの内表面に発生したブラウニングの数密度（個／ cm^2 ）を評価した。またシリコン単結晶の延引時間（h r）及び単結晶歩留まり（％）を評価した。なお、延引時間（h r）とは、1本のシリコン単結晶を製造する際に最初のネック工程開始から最終のネック工程開始までの時間差をいう。単結晶引き上げのやり直しをすることなく正常に単結晶が製造された場合、延引時間は0 h rとなる。また、単結晶歩留まりとは、（円筒研削後の単結晶重量）÷（シリコン原料重量）×100％で算出される値である。

[0070] 図9は、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8の評価条件及び結果をまとめた表である。

[0071] 図9に示すように、実施例1～4（サンプルA1～A4）において、第2表層部 Z_2 の濃度比（ $[\text{II}/\text{I}]$ ）は2～19、第3表層部 Z_3 の濃度比（ $[\text{III}/\text{I}]$ ）は0.6～1.0、第3表層部 Z_3 の濃度勾配は $-8.5 \times 10^{10} \sim -8.6 \times 10^{11} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ であった。またルツボの底部の内表面の算術平均粗さは0.02～0.03 μm であった。また、シリコン単結晶を引き上げた後の使用済みルツボの内表面のブラウニング数密度は2個／ cm^2 以下、剥離面積率は8％以下となり、全体的に良好な結果となった。さらにシリコン単結晶の引き上げ結果はいずれも延引がなく、単結晶歩留まりが80％以上となった。

[0072] 比較例1（サンプルA5）において、第2表層部 Z_2 の濃度比（ $[\text{II}/\text{I}]$ ）は1、第3表層部 Z_3 の濃度比（ $[\text{III}/\text{I}]$ ）は0.1、第3表層部 Z_3 の濃度勾配は $-2.9 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ であった。また最表面の算術平均粗さは0.03 μm であった。また、シリコン単結晶を引き上げた後の使用済みルツボの内表面のブラウニング数密度は5個／ cm^2 、剥離面積率は26％となった。さらに、シリコン単結晶の引き上げ結果については、延引時間が15.3 h r、単結晶歩留まりが35.1％となった。サンプルA5においては、第2表層部 Z_2 のNa, K, Caの合計濃度が相対的に低く、さらに第2表層部 Z_2 のNa, K, Caの合計濃度が非常に低いことから、

ブラウンリングの発生数及び剥離面積率が増加して単結晶の有転位化につながったと考えられる。

[0073] 比較例2（サンプルA6）において、第2表層部 Z_2 の濃度比（ $[II/I]$ ）は1、第3表層部 Z_3 の濃度比（ $[III/I]$ ）は0.1、第3表層部 Z_3 の濃度勾配は $-8.6 \times 10^{11} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ であった。また最表面の算術平均粗さは $0.02 \mu\text{m}$ であった。また、使用済みルツボの内表面のブラウンリング数密度は $6 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 、剥離面積率は31%以下となった。さらに、シリコン単結晶の引き上げ結果については、延引時間が5.3hr、単結晶歩留まりが51.5%となった。サンプルA6においても、第2表層部 Z_2 のNa, K, Caの合計濃度が相対的に低く、さらに第2表層部 Z_2 のNa, K, Caの合計濃度が非常に低いことから、ブラウンリングの発生数及び剥離面積率が増加して単結晶の有転位化につながったと考えられる。

[0074] 比較例3（サンプルA7）において、第2表層部 Z_2 の濃度比（ $[II/I]$ ）は2、第3表層部 Z_3 の濃度比（ $[III/I]$ ）は0.1、第3表層部 Z_3 の濃度勾配は $-5.9 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ であった。また最表面の算術平均粗さは $0.04 \mu\text{m}$ であった。また、使用済みルツボの内表面のブラウンリング数密度は $2 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 、剥離面積率は42%となった。さらに、シリコン単結晶の引き上げ結果については、延引はなかったが、単結晶歩留まりが60.5%となった。サンプルA7においては、第2表層部 Z_2 のNa, K, Caの合計濃度が非常に低いことから、ブラウンリングの剥離面積率が増加して単結晶の有転位化につながったと考えられる。

[0075] 比較例4（サンプルA8）において、第2表層部 Z_2 の濃度比（ $[II/I]$ ）は21、第3表層部 Z_3 の濃度比（ $[III/I]$ ）は0.8、第3表層部 Z_3 の濃度勾配は $-4.3 \times 10^{10} \text{ atoms/cc}/\mu\text{m}$ であった。また最表面の算術平均粗さは $0.05 \mu\text{m}$ であった。また、使用済みルツボの内表面のブラウンリング数密度は $1 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 、剥離面積率は36%となった。さらに、シリコン単結晶の引き上げ結果については、延引はなかったが、単結晶歩留まりが45.9%となった。サンプルA8においては、第2表層部 Z_2 のNa

， K， C a の合計濃度が相対的に高すぎるにより、ブラウンリングの発生数及び剥離面積率が増加して単結晶の有転位化につながったと考えられる。

符号の説明

- [0076] 1 石英ガラスルツボ
- 1 0 a 側壁部
- 1 0 b 底部
- 1 0 c コーナー部
- 1 0 i 内表面
- 1 0 o 外表面
- 1 1 透明層
- 1 2 気泡層
- 1 4 モールド
- 1 4 i モールドの内面
- 1 4 a 通気孔
- 1 5 アーク電極
- 1 6 堆積層
- 1 6 A 合成石英粉
- 1 6 B 天然石英粉
- 2 0 斜め切削装置
- 2 1 切削刃
- S 1 1 ルツボ製造ステップ
- S 1 2 純水洗浄ステップ
- S 1 3 フッ酸洗浄（エッチング）ステップ
- S 1 4 仕上げ洗浄ステップ S 2 1 原料融解工程
- S 2 2 着液工程
- S 2 3 ネッキング工程
- S 2 4 ショルダー部育成工程

- S 2 5 直胴部育成工程
- S 2 6 テイル部育成工程
- S 2 7 冷却工程
- X 表層部
- Z₁ 第1表層部
- Z₂ 第2表層部
- Z₃ 第3表層部