

明 細 書

発明の名称：

石英ガラスルツボ及びその製造方法並びにシリコン単結晶の製造方法

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ものである。

背景技術

[0002] 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融解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可能である。

[0003] 石英ガラスルツボはシリコン単結晶の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。そのため、石英ガラスルツボにはシリコンの融点以上の高温下で変形せず、長時間の使用に耐えられる高い耐久性が求められる。またシリコン単結晶の不純物汚染を防止するため高純度であることが求められる。

[0004] シリコン単結晶の引き上げ時にシリコン融液と接する石英ガラスルツボの内表面には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の結晶が成長することが知られている。ブラウンリングがルツボの表面から剥離してシリコン融液中に混入すると、融液対流に乗って固液界面まで運ばれて単結晶中に取り込まれるおそれがあり、クリストバライトの剥離はシリコン単結晶の有転位化の原因となる。そのため、結晶化促進剤によりルツボの内表面を積極的に結晶化させて結晶片の剥離を防止することが行われている

。

- [0005] シリコン単結晶中の不純物である炭素は酸素析出を促進させ、電流リークなどのデバイス特性に悪影響を与えることが知られている。そのため、シリコン単結晶の炭素濃度はできるだけ低いことが望ましい。石英ガラスルツボの内表面近傍に存在する炭素元素は、多結晶シリコン原料の融解時に直接シリコン融液中に取り込まれるため、ルツボの内表面近傍の炭素濃度を低減することが重要となる。
- [0006] 石英ガラスルツボの炭素濃度に関し、例えば特許文献1には、内表面層の窒素含有量が100～4000ppmであり、炭素含有量が30～1000ppm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、ルツボ側からシリコン融液に窒素や炭素を積極的に供給することを目的としており、そのためルツボには窒素や炭素が高濃度に含まれている。
- [0007] 特許文献2には、減圧用の孔を有する外型枠を回転させながら、外型枠の内壁に基体用原料粉（シリカ粒子）を導入し、所定形状に仮成形する工程と、除湿により所定の露点温度以下とした、 O_2 ガスと不活性ガスとを含む混合ガスを、仮成形体の内側から供給し、外型枠内のガスを換気して、外型枠内における湿度を調整しつつ、仮成形体を外周側から減圧しながら、炭素電極による放電加熱溶融法により仮成形体の内側から加熱することによって、仮成形体の外周部分を焼結体とするとともに、内側部分を溶融ガラス体とし、シリカ基体を形成する工程とを含むシリカ容器の製造方法が記載されている。この製造方法であれば、炭素電極から飛散した炭素粒子を酸化処理してガス化し、製造するシリカ基体に含有される炭素（C）の量を極めて少なくすることができる。
- [0008] 特許文献3には、残留炭素量の少ない非晶質合成石英粉及びこれを用いた合成石英ルツボを製造するため、湿式法で製造したシリカゲル粉末を、好ましくは大気下で脱水酸基温度以上粉末焼結温度未満の温度で焼成して合成石英粉とした後に、この合成石英粉を、真空度100Pa以下、好ましくは50Pa以下の真空下で、脱炭温度以上および粉末焼結温度未満の温度で焼成

することが記載されている。こうして得られた残留炭素量が少ない合成石英粉を用いて石英ルツボを製造するので、石英ルツボ中の炭素濃度を低減することができる。

[0009] 特許文献4には、少なくとも炭素の不純物濃度が低く、比較的長いライフタイムが期待できる高品質結晶を得られ、クラックが生じ難いクリストバライト層形成シリカガラスルツボ及びその製造方法が記載されている。このシリカガラスルツボは、その内側表面に所定厚さの無気泡シリカガラス層を予め形成したものである。このようなルツボの製造では、無気泡シリカガラス層の表面をバリウム（Ba）等から選択されるアルカリ土類金属元素の水酸化物で被覆し、シリカガラスルツボの外側表面を内側と同じ物質で被覆する。その後、不活性ガス雰囲気中等で熱処理を実施して水酸化物で被覆した表面にクリストバライト層を形成する。 R_i （Å）をアルカリ土類金属のイオン半径とすると、熱処理後のクリストバライト層の如何なる部分においてもアルカリ土類金属の濃度 C_i （ppm）は、 $C_i \geq 5.4 \times 10^4 / (1 - (R_i / 0.42)^3)$ の関係式を満たす。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開平4-349191号公報

特許文献2：特開2011-032147号公報

特許文献3：特開2002-080230号公報

特許文献4：特開2018-138508号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、炭素濃度が低減された従来の石英ガラスルツボを使用してシリコン単結晶の引き上げを行った場合でも、シリコン単結晶の炭素濃度が高くなる場合があり、改善が求められている。多結晶シリコン原料を追加チャージすることで同じルツボから複数本のシリコン単結晶を引き上げる、いわゆる

マルチ引き上げにおいては、引上げ本数が増えるほど偏析の影響により炭素濃度が上昇しやすいことから、シリコン単結晶中の炭素濃度の問題が顕著である。

- [0012] したがって、本発明の目的は、シリコン単結晶の炭素汚染及びピンホール発生率を低減す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。また本発明の目的は、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を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 本願発明者らは、CZ法により育成されるシリコン単結晶中の炭素濃度を低減するため鋭意研究を重ねた結果、石英ガラスルツボの内表面に結晶化促進剤を塗布する場合には、シリカガラスからなるルツボ基体中の炭素濃度を低減するだけでは足りず、結晶化促進剤を含んだ塗布膜中の炭素濃度を低減する必要がある、これによりシリコン単結晶中の炭素濃度を低減できることを見出した。

- [0014] 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、前記ルツボ基体の内表面に形成された結晶化促進剤を含有した塗布膜とを備え、前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内の平均炭素濃度が $1.0 \times 10^{12}\ \text{atoms/cc}$ 以上 $3.0 \times 10^{19}\ \text{atoms/cc}$ 以下であることを特徴とする。

- [0015] 本発明による石英ガラスルツボは、ルツボ基体の内表面近傍のみならず結晶化促進剤を含有した塗布膜中の炭素濃度が低減されているので、CZ法により育成されるシリコン単結晶中の炭素濃度を低減することができる。

- [0016] 本発明において、前記塗布膜に占める炭酸塩の重量比率は $20.0\ \text{wt}\%$ 以下であることが好ましい。塗布膜中の炭酸塩の重量比率が $20.0\ \text{wt}\%$ 以下であれば、塗布膜中の平均炭素濃度を $3.0 \times 10^{19}\ \text{atoms/cc}$ 以下にすることができる。なお炭酸塩の重量比率は、XPS法又はラマン測定法により測定することができる。

- [0017] 本発明において、前記塗布膜中の平均炭素濃度は $3.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましく、前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の範囲内の平均炭素濃度は $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 以下であることがさらに好ましい。さらに、前記ルツボ基体の内表面から深さ $300 \mu\text{m}$ 以上 $2000 \mu\text{m}$ 以下の範囲内の平均炭素濃度は $1.1 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。これにより、シリコン単結晶中の炭素濃度をさらに低減することができる。
- [0018] 本発明において、前記ルツボ基体の底部の5点における前記塗布膜中の炭素濃度の変動係数 ($\sigma/\text{AVERAGE}$) は1.1以下であることが好ましい。ここで、前記5点は、前記底部の中心である第1の測定点と、前記第1の測定点から前記ルツボ基体の半径方向に当該半径の0.08倍～0.7倍移動した位置である第2の測定点と、前記第2の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第3の測定点と、前記第3の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第4の測定点と、前記第4の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第5の測定点であることが好ましい。ルツボ内表面の炭素濃度の偏りはシリコン単結晶中にピンホールを発生させる原因となる。しかし、ルツボの底部中央領域に形成された塗布膜中の炭素濃度の面内ばらつきを小さくすることにより、ピンホールの発生を防止することができる。
- [0019] 前記塗布膜の剥離強度は 0.3 kN/m 以上であることが好ましい。塗布膜の剥離強度が 0.3 kN/m 以上であれば、ルツボの内表面の肌荒れ及びブラウンリングの剥離を抑制することができ、シリコン単結晶の有転位化を防止することができる。
- [0020] 前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0 \mu\text{m}$ 以上 $300 \mu\text{m}$ 以下の範囲内の窒素濃度は $4.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。ルツボ基体の内表面近傍及び塗布膜中の窒素濃度を低減することで、シリコン単結晶に取り込まれる窒素を低減することができる。したがって、シリコン単結晶中に意図しない酸素析出誘起欠陥の発生を防止すること

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、シリカガラスからなるルツボ基体を作製する工程と、結晶化促進剤を含有した塗布液を塗布して前記ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜を形成する工程とを備え、前記ルツボ基体を作製する工程は、前記ルツボ基体の内表面の原料に炭素含有量 6 ppm 未満のシリカ粉を使用するとともに、かさ比重 1.50 g/cc 以上 1.75 g/cc 以下、比抵抗 $330 \mu\Omega\text{cm}$ 以上 $600 \mu\Omega\text{cm}$ 以下のカーボン電極を使用して前記シリカ粉のアーク溶融を行い、前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない 2 a 族元素 (Mg, Ca, Sr, Ba) の化合物であることを特徴とする。
- [0022] アーク溶融時にカーボン電極が表面から酸化消耗することにより CO_2 ガスが発生する。電極の比重や比抵抗が大きいと、カーボンの粒が表面から飛散し、アーク熱で燃え尽きる前にルツボ内に取り込まれるおそれがある。しかし、本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、比重や比抵抗が比較的小さいカーボン電極を使用するので、そのような問題を解決することができ、ルツボ基体の内表面近傍の炭素濃度を低減することができる。
- [0023] 本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、前記結晶化促進剤の塗布膜を形成する前に、前記ルツボ基体を半導体グレード以上のフッ化水素酸及び純水で洗浄することが好ましい。これにより、ルツボ基体の表面に付着した炭素を含む不純物を効率よく除去することができる。
- [0024] 前記結晶化促進剤は水溶性の化合物であることが好ましい。これにより、水への溶解度が高く、水溶液の取り扱いも容易であるため、ルツボ表面への結晶化促進剤の均一な塗布を容易に実現することができる。
- [0025] 前記塗布膜を形成する工程は、前記ルツボ基体を 60°C 以上 500°C 以下の温度で加熱しながら前記塗布液の塗布を行うことが好ましく、 100°C 以上 180°C 以下の温度で加熱することが特に好ましい。この場合、前記塗布液中の溶媒の沸点と前記ルツボ基体の温度差が -40.0°C 以上 100°C 以下になるように前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の塗布を行うこと

が好ましく、前記ルツボ基体の加熱温度を溶媒の沸点以上80℃以下とすることがさらに好ましい。これにより、炭酸塩の発生を抑制して塗布膜中の炭素濃度を低減することができる。

- [0026] 塗布液を塗布する工程は、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いて前記塗布液を吹き付けることが好ましく、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の低真空下で前記塗布液の吹き付けを行うことが好ましい。このように、加熱されたルツボ基体に対して低真空下で塗布液の塗布を行うことにより、溶媒を瞬時に蒸発させて結晶化促進剤を均一に定着させることができ、ルツボ表面での塗布液の液だれ等による塗布膜のばらつきを防止することができる。また、短時間で溶媒を蒸発させることで加熱時間も短くて済むため、炭酸塩の発生を抑制することが可能である。
- [0027] 前記塗布膜を形成する工程は、一回の塗布で形成する前記塗布膜の最大厚さを $0.5 \mu\text{m}$ 以下とし、前記塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返すことにより前記塗布膜を多層化することが好ましい。これにより、緻密で均一な塗布膜を形成することができ、塗布膜の剥離強度を高めることができる。
- [0028] 前記塗布液の噴霧量は 300 mL/min 以下であることが好ましい。このように、塗布液の噴霧量を 300 mL/min 以下に抑えることにより、緻密な塗布膜を均一に形成することができる。
- [0029] さらにまた、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引き上げることの特徴とする。本発明によれば、炭素汚染及びピンホール発生率が低減されたシリコン結晶を製造することができる。

発明の効果

- [0030] 本発明によれば、シリコン単結晶の炭素汚染及びピンホール発生率を低減す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。また、本発明によれば、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を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0031] [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及び一部拡大図である。

[図3]図3は、塗布膜の剥離強度の測定方法を示す模式図である。

[図4]図4は、ルツボ底部の炭素濃度の測定位置を示す略平面図である。

[図5]図5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6]図6は、ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤を塗布する方法を示す模式図である。

[図7]図7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。

発明を実施するための形態

[0032] 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。

[0033] 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及び一部拡大図である。

[0034] 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。

[0035] 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）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。

[0036] ルツボの肉厚はその部位によって多少異なるが、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。

[0037] 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の内表面10iに形成された結晶化促進剤の塗布膜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、塗布膜13は透明層11の内側に設けられている。

[0038] 透明層11は、シリコン融液と接触するルツボ基体10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。ルツボの内表面10iはシリコン融液と反応して溶損するため、ルツボの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、シリコン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の発生原因となる。

[0039] 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100μm以下である。

[0040] 透明層 11 の厚さは 0.5 ~ 10 mm 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。

[0041] 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。

[0042] 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、使用前のルツボを室温環境下で測定した値である。

[0043] 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、ルツボ基体 10 は、合成石英粉から形成される合成シリカガラス層（合成層）と、天然石英粉から形成される天然シリカガラス層（天然層）の二層構造を有することが好ましい。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。

[0044] 合成シリカガラス層と天然シリカ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原料石英粉を熔融することにより製造することができる。アーク熔融工程は原料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 を形成し、真空引きを停止又は弱めることによって気泡層 12 を形成する。そのため、合成シリカガラス層と天然シリカ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、合成シリカガラス層は、透明層 11 と同様に、単結晶引き上げ工程中のルツボ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。

[0045] 本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、ルツボ基体 10 の内表面 10 i が結晶化促進剤の塗布膜 13 に覆われた構成を有している。結晶化促進剤は、2a 族元素 (Mg、Ca、Sr、Ba) の化合物であり、単結晶引き上げ工程中にルツボ基体 10 の内表面 10 i の結晶化を促進する役割を果たす。本実施形態において、結晶化促進剤は、分子内に炭素原子をもたない水酸化物又は酸化物が好ましく、水に対する溶解度が高く取り扱いが容易な水酸化物が特に好ましい。結晶化促進剤としての 2a 族元素は、バリウム (Ba) が特に好ましい。バリウム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、バリウム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。

[0046] 結晶化促進剤の塗布膜 13 はルツボ外径の 0.25 倍以上 1 倍以下の範囲に形成される。本実施形態において、結晶化促進剤の塗布膜 13 は、リム上端付近を除いたルツボ基体 10 の内表面 10 i の全体に形成されることが好ましい。リム上端付近を除く理由は、リム上端付近はシリコン融液と接触せず、必ずしも結晶化させる必要がないこと、またリム上端付近は結晶化したときに剥離しやすく、シリコン融液中に混入した結晶片がシリコン単結晶の有転位化の原因となるからである。

- [0047] 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。塗布膜 13 の厚さが薄すぎると塗布膜の剥離強度が弱く、塗布膜 13 の剥離により結晶化が不均一となるからである。塗布膜 13 が厚すぎても剥離強度が低下し、結晶化が不均一となる。
- [0048] 塗布膜 13 は剥離しないことが望ましく、そのためには 0.3 kN/m 以上の剥離強度が必要である。塗布膜 13 は、ルツボ基体 10 の少なくとも底部中央領域においてそのような剥離強度を満たす必要があり、塗布膜 13 の形成領域の全域でそのような剥離強度を満たすことが好ましい。ここで、ルツボ基体 10 の底部中央領域とは、ルツボ基体 10 の底部の中心から $0.5r$ (r はルツボの外径(半径))の範囲内の領域ことを言う。
- [0049] 図 3 は、塗布膜 13 の剥離強度の測定方法を示す模式図である。
- [0050] 図 3 に示すように、塗布膜 13 の剥離強度は、SAICAS (Surface And Interfacial Cutting Analysis System: 表面界面切削解析装置) 30 を用いて測定することができる。SAICAS 30 は、ダイヤモンド刃 31 が被膜を斜め切削しているときの垂直荷重 F_z (垂直力) と水平荷重 F_y (水平力) からみなしせん断強度を求めることができ、ダイヤモンド刃 31 が被膜と基体との界面を平行切削しているときの水平荷重 F_y (水平力) から剥離強度を求めることができる。塗布膜 13 の剥離強度は、塗布膜 13 が形成されたルツボ片のサンプル 1s をステージ上に設置し、ダイヤモンド刃 31 で塗布膜 13 とルツボ基体 10 との界面(ルツボ基体 10 の内表面 10i)を切削したときの水平荷重 F_y から求めることができる。
- [0051] 塗布膜 13 に含まれる結晶化促進剤の濃度は $2.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上であることが好ましい。このように、結晶化促進剤の濃度が比較的高い場合には、仮に結晶化促進剤の一部が剥離した場合でも結晶化を表面方向に促進させてルツボ基体 10 の内表面 10i の均一な結晶化を図ることができる。
- [0052] 一方、ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が高い場合には、ルツボ表面の結

晶化速度が速く、結晶化は横方向（表面方向）にも進むため、剥離強度の要求は低濃度の場合よりも緩和される。したがって、ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ よりも高い場合には、結晶化促進剤の剥離強度は 0.3 kN/m 以上であればよい。

[0053] 結晶化促進剤の濃度は $2.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であってもよく、その場合の塗布膜 13 の剥離強度は 0.6 kN/m 以上であることが好ましい。塗布膜の剥離強度が高い場合には、高濃度の結晶化促進剤を使用しなくてもルツボ基体 10 の内表面 10 i を確実に結晶化させることができる。

[0054] ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が $2.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下と低濃度の場合、結晶化促進剤が剥離するとブラウンリングの結晶核を均一に形成することができないことから、結晶化促進剤の剥離強度は 0.6 kN/m 以上であることが求められる。

[0055] ルツボ基体 10 の底部中央領域において、塗布膜 13 の剥離強度は 0.9 kN/m 以上であることが特に好ましい。上記のように、石英ガラスルツボ 1 内には多量の多結晶シリコン原料が充填され、ルツボの底部には非常に大きな荷重がかかるため、塗布膜 13 が剥離しやすい。しかし、ルツボ基体 10 の底部の塗布膜 13 の剥離強度が 0.9 kN/m 以上であれば、そのような大きな荷重がかかった場合でも剥離を防止することができる。

[0056] 塗布膜 13 の表面粗さ (R_a) は $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.25 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。塗布膜の表面粗さ (R_a) が $0.25 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には塗布膜が剥離しやすく、塗布膜の表面粗さ (R_a) を $0.1 \mu\text{m}$ よりも小さくすることは製造上困難だからである。

[0057] CZ 法により育成されるシリコン単結晶中の炭素濃度はできるだけ低いことが望ましく、そのためには石英ガラスルツボ 1 からの炭素供給量をできるだけ少なくする必要がある、特にルツボ基体 10 のみならず塗布膜 13 中の炭素濃度にも注意する必要がある。そのため、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、塗布膜 13 及びルツボ基体 10 の内表面 10 i から深さ $0 \mu\text{m}$

～300 μmの範囲内（すなわち、ルツボ基体10の表層部）の平均炭素濃度が $1.0 \times 10^{12} \text{ atoms/cc}$ 以上 $3.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下である。これにより、石英ガラスルツボ1からシリコン融液に溶け込む炭素の量を低減することができ、炭素濃度が低いシリコン単結晶の製造が可能となる。

[0058] 塗布膜13中の平均炭素濃度は、 $3.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。塗布膜中の平均酸素濃度が $3.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cc}$ 以下であれば、塗布膜からシリコン融液中に供給される炭素の量を低減することができる。

[0059] 塗布膜13中の平均炭素濃度及びルツボ基体10の内表面から深さ0 μm～300 μmの範囲内の平均炭素濃度はともに $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。さらに、ルツボ基体10の内表面から深さ300 μm以上2000 μm以下の範囲内の平均炭素濃度は $1.1 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。これにより、炭素濃度が十分に低いシリコン単結晶の製造が可能となる。

[0060] ルツボ基体10の内表面から深さ300 μm～2000 μmの範囲内の平均炭素密度は、0 μm～300 μmの範囲内である表層部の平均炭素密度より高くてもよいが、 $1.1 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下であることが好ましい。

[0061] ルツボ内表面における炭素濃度の面内分布のばらつきはルツボ内表面に形成されるクリストバライト層の厚さの面内ばらつきをもたらし、これがクリストバライト結晶の剥離を生じさせる原因となる。特に、ルツボの底部において結晶層が不均一であると、シリコン単結晶中のピンホール発生の原因となる。そのため、ルツボの底部では炭素濃度の面内分布のばらつきが小さいことが望ましい。

[0062] 具体的には、ルツボの底部の5点P1～P5の炭素濃度を測定したときの変動係数が1.1以下であることが好ましい。ここで、図4に示すように、ルツボの底部の5点とは、底部の中心P1と、当該中心P1から四方向に同

じ距離だけ離れた4点P2～P5である。底部の中心P1以外の他の4点P2～P5は、ルツボ基体10の底部の中心P1（第1の測定点）から半径方向に $0.08r \sim 0.7r$ 離れた位置（ r はルツボ基体10の外径の半径）に設定されることが好ましい。第3～第5の測定点P3～P5は、第2～第4の測定点P2～P4を円周方向時計回りにそれぞれ 90° 回転させた位置である。

[0063] 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の内表面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。

[0064] 図5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。

[0065] 図5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モールド14を用意し、回転するモールド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。

[0066] 石英ガラスルツボ1の製造では、炭素含有量が6ppm未満の結晶質又は非晶質のシリカ粉を用意し、このシリカ粉を内表面近傍の原料として用いて石英ガラスルツボ1を製造する。石英ガラスルツボの内表面近傍の原料に炭素含有量が非常に低いシリカ粉を使用することにより、ルツボの内表面近傍の炭素濃度を低減することができる。

[0067] 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。

[0068] ルツボ基体10の内表面10iの炭素濃度を低減するため、アーク電極15としてはかさ比重 $1.50\text{ g/cc} \sim 1.75\text{ g/cc}$ 、比抵抗 $330\text{ }\mu\Omega\text{ cm} \sim 600\text{ }\mu\Omega\text{ cm}$ のカーボン電極を使用することが好ましい。アーク

溶融時にはカーボン電極が表面から酸化消耗することにより CO_2 ガスが発生する。ここで、電極の比重や比抵抗が上記範囲を下回る場合には、電極の消耗が激しくなることで CO_2 ガスが多量に発生するだけでなく、ルツボの形状にも悪影響を与える。一方、カーボン電極の比重や比抵抗が上記範囲を上回る場合には、カーボンの粒が電極表面から飛散し、アーク熱で燃え尽きる前にルツボ内に取り込まれるおそれがある。しかし、本実施形態では比重及び比抵抗が上記範囲内にあるカーボン電極を使用するので、 CO_2 ガスの増加やカーボンの粒の飛散を抑制することができる。したがって、ルツボ基体10の内表面近傍の炭素濃度を低減することができる。

[0069] アーク溶融中はモールド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溶融シリカガラス中の気泡量を制御する。具体的には、アーク溶融開始時に原料石英粉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して気泡層12を形成する。

[0070] 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溶融していくので、原料石英粉が溶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、原料石英粉が溶融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ないので、溶融シリカ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、アーク雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められるので、溶融シリカは多数の気泡を含むシリカガラスになる。

[0071] 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11及び気泡層12が順に設けられたルツボ基体10が完成する。

[0072] 次に、リム部を切断するなどしてルツボ基体10を所定の形状に整えた後、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 $10 \sim 40 \text{ w}$ %に調製したものが好ましい。

[0073] 次に、ルツボ基体10の内表面10iに結晶化促進剤を塗布する。結晶化促進剤を内表面10iに均一に分散させるため、結晶化促進剤を純水（ $15^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$ 、 $17.2 \text{ M}\Omega$ 以上、 $\text{TOC} \leq 2 \text{ ppb}$ ）に溶解させた塗布液を調製する。その際、結晶化促進剤の粒子の溶解性を上げて溶液の濃度を均一にするため攪拌機による攪拌を行う。

[0074] 次に、ルツボ基体10をクリーンルーム内に設置したハロゲンヒーター又はクリーンオーブンで $60^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の温度で加熱した後、スプレーノズルによる塗布液の吹き付けを行う。塗布液は高温のルツボに接することで瞬時に溶媒が蒸発し、結晶化促進剤の成分がルツボに定着する。上記のように、結晶化促進剤は2a族元素（Mg, Ca, Sr, Ba）の化合物であり、特に親水性の高い水酸化物はルツボへの定着性を高めるのに最適である。

[0075] 2a族元素の水酸化物は大気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩となる（例えば水酸化バリウムの場合、2.5%が炭酸バリウムとなる）。石英ガラスルツボの内表面の炭素はポリシリコンの融解時に直接シリコン融液に取り込まれる。さらにシリコン単結晶に取り込まれた炭素元素は酸素析出を促進させ、電流リークなどのデバイス性能に影響を与えることから、炭酸塩の生成を低減するため、ルツボの表面温度を 500°C 以下、好ましくは 200°C 以下にすることが重要である。さらに、溶媒の蒸発を加速させるため、溶媒の沸点とルツボの温度差が $-40.0^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ になるようにルツボ基体10を加熱することが好ましい。

[0076] 溶媒を短時間で蒸発させて炭酸塩の生成を低減するためには、ルツボ基体10の加熱温度を溶媒の沸点以上 80°C 以下とすることがさらに好ましい。ルツボ基体10の温度が溶媒の沸点よりも低いと溶媒の蒸発時間が長くなり、塗布膜の厚さや結晶化促進剤の濃度分布が不均一になり、これにより塗布膜の剥離強度が低下するからである。また、溶媒の蒸発時間が長くなると、ルツボの表面で塗布液の凝縮が起こる可能性があり、これにより炭素濃度が

高く且つ不均一になるおそれがある。ルツボ基体 10 の温度が 80℃以下であれば、炭酸塩の発生を十分に抑制して塗布膜中の炭素濃度を低減することができる。

[0077] 塗布液の吹き付けでは、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いることが好ましく、平均液滴径を 5 μm ~ 1000 μm に調整することが好ましい。液滴径が大きすぎると塗布液の定着が不均一となり、塗布膜の均一性が低下して剥離強度が低下するからであり、また液滴径が小さすぎると塗布液の吹き付けが困難だからである。平均液滴径は 200 μm 以下であることが特に好ましい。

[0078] 塗布液の噴霧量は 300 mL/min 以下が好ましい。塗布液の噴霧量が 300 mL/min よりも大きくなると塗布面に液だれが発生しやすく、結晶化促進剤の均一な定着が困難となるからである。

[0079] 塗布液の吹き付けは、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ ~ $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ の低真空下で行うことが好ましい。低圧（真空）下ほうが溶媒の蒸発が加速されて結晶化促進剤を均一に定着させることができ、剥離強度の高い塗布膜を形成することができる。また、短時間で溶媒を蒸発させることで加熱時間も短くて済むため、炭酸塩の発生を抑制可能である。

[0080] 塗布膜の形成では、一回の塗布で形成する結晶化促進剤の厚さを最大 0.5 μm 程度とし、目的の濃度になるまで複数回に分けて塗布することが好ましい。これにより、塗布膜の強度をより強固にすることができる。

[0081] 塗布液を吹き付ける際にルツボを単純に加熱するだけでは、塗布膜が斑状になやすく、緻密で均一な塗布膜を形成することは難しい。しかし、塗布条件を上記のように制御することにより、緻密で均一な塗布膜を形成することができ、塗布膜の剥離強度を向上させることができる。

[0082] 図 6 は、ルツボ基体 10 の内表面 10 i に結晶化促進剤を塗布する方法を示す模式図である。

[0083] 図 6 に示すように、結晶化促進剤の塗布では、ルツボ基体 10 の開口が上向きの状態で回転支持体 17 A 上に設置し、ルツボ基体 10 の内側に設置し

たロボットアーム 18 の先端部に取り付けたスプレーノズル 19 から塗布液 6 を噴霧する。このとき、塗布液 6 の液だれを防止するため、ルツボ基体 10 の外側にヒーター 17B を設置し、ルツボ基体 10 を 60℃～500℃に加熱しながら塗布することが好ましく、100℃～180℃が特に好ましい。ルツボ基体 10 の表面温度が 60℃以上であれば、ルツボ基体 10 の表面で溶媒が瞬時に蒸発するのでルツボ基体 10 の内表面 10i に結晶化促進剤を均一に定着させることができる。

[0084] 結晶化促進剤が金属の水酸化物である場合、大気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩となる。例えば、大気・常圧雰囲気において、水酸化バリウムはその 2.5% が炭酸バリウムとなる。塗布膜 13 中の炭酸塩は、シリコン単結晶の炭素濃度を増加させる原因となる。このような炭酸塩の生成を抑制するためには、結晶化促進剤を塗布する際のルツボの表面温度を 500℃以下にすることが好ましく、溶媒の沸点以上 80℃以下にすることが特に好ましい。これにより、塗布膜の総重量に占める炭酸塩の重量比率を 20.0w% 以下に抑えることができる。

[0085] 図 7 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。

[0086] 図 7 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、ヒーター 25 の石英ガラスルツボ 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。

- [0087] チャンバー 2 1 は、メインチャンバー 2 1 a と、メインチャンバー 2 1 a 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 2 1 b 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 2 2 及びヒーター 2 5 はメインチャンバー 2 1 a 内に設けられている。プルチャンバー 2 1 b の上部にはメインチャンバー 2 1 a 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 2 1 c が設けられており、メインチャンバー 2 1 a の下部にはメインチャンバー 2 1 a 内の雰囲気ガスを排出するためのガス排出口 2 1 d が設けられている。
- [0088] カーボンサセプタ 2 2 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 2 2 はチャンバー 2 1 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。
- [0089] カーボンサセプタ 2 2 は回転シャフト 2 3 の上端部に固定されており、回転シャフト 2 3 の下端部はチャンバー 2 1 の底部を貫通してチャンバー 2 1 の外側に設けられたシャフト駆動機構 2 4 に接続されている。
- [0090] ヒーター 2 5 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 2 5 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 2 2 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。
- [0091] 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。
- [0092] ワイヤー巻き取り機構 2 9 はプルチャンバー 2 1 b の上方に配置されており、ワイヤー 2 8 はワイヤー巻き取り機構 2 9 からプルチャンバー 2 1 b 内を通して下方に伸びており、ワイヤー 2 8 の先端部はメインチャンバー 2 1 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 2 8 に吊設された状態が示されている。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。

[0093] 単結晶引き上げ工程中、ルツボの内表面は結晶化するが、結晶化促進剤の作用によりルツボの内表面の結晶化が均一に進むので、ブラウンリングの剥離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。また、石英ガラスルツボ1は軟化するが、ルツボの内表面の結晶化が均一に進むので、ルツボの強度を確保して変形を抑制することができる。したがって、ルツボが変形して炉内部材と接触したり、ルツボ内の容積が変化してシリコン融液3の液面位置が変動したりすることを防止することができる。

[0094] 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の内表面10iに形成された結晶化促進剤の塗布膜13とを備え、塗布膜13中の平均炭素濃度及びルツボ基体10の内表面から深さ0 μ m $\sim$ 300 μ mの範囲内の平均炭素濃度がともに $1.0 \times 10^{12} \text{ atoms/cc}$ 以上 $3.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下であるので、石英ガラスルツボに起因するシリコン単結晶の炭素汚染を防止して高品質なシリコン単結晶を製造することができる。

[0095] また本実施形態による石英ガラスルツボの製造方法は、ルツボ基体10の内表面近傍の原料に炭素含有量が6ppm未満のシリカ粉を用意し、このシリカ粉をアーク熔融して石英ガラスルツボを製造する際に、かさ比重1.50g/cc $\sim$ 1.75g/cc、比抵抗330 $\mu\Omega\text{cm}$ $\sim$ 600 $\mu\Omega\text{cm}$ のカーボン電極を使用するので、ルツボ基体10の内表面から深さ0 μ m $\sim$ 300 μ mの範囲内の平均炭素濃度を $3.0 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 以下に抑えることができる。したがって、石英ガラスルツボに由来するシリコン単結晶の炭素汚染を防止することができる。

[0096] さらに、本実施形態による石英ガラスルツボの製造方法は、結晶化促進剤を含有した塗布液をルツボ基体10の内表面に吹き付ける際に、二流体ノズルを用いて平均液滴径が5 μ m以上1000 μ m以下となるように塗布液を噴霧し、さらに一回の塗布で形成する塗布膜の最大厚さを0.5 μ m以下と

し、目的の炭素濃度となるまで塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返して塗布膜 13 を多層化するので、炭素濃度が低い塗布膜を形成することができる。

[0097] 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。

[0098] 例えば、上記実施形態においては、ルツボ基体 10 の内表面 10 i が結晶化促進剤の塗布膜 13 に覆われ、外表面 10 o は塗布膜に覆われていないが、内表面 10 i と外表面 10 o の両方が結晶化促進剤の塗布膜に覆われていてもよい。すなわち、結晶化促進剤の塗布膜は、ルツボ基体 10 の少なくとも内表面 10 i を覆っていればよい。さらに、塗布膜 13 は必ずしもルツボ基体のリム上端近傍を除いた内表面の全体に形成されている必要はなく、側壁部 10 a の内表面の塗布膜を省略してもよい。すなわち、塗布膜 13 は、少なくともルツボ基体 10 の底部中央領域（底部中心から 0.5 r 範囲内）の内表面に設けられていればよい。

[0099] また、上記実施形態においては、ルツボ基体 10 の内表面に塗布液を吹き付ける際にルツボ基体 10 を上向きの状態としたが、例えばルツボ基体 10 を上下反転させた下向きの状態で塗布液を塗布することも可能である。さらに、ルツボ基体 10 の加熱は結晶化促進剤を塗布しながら行ってもよく、ルツボ基体 10 を予め加熱した後に塗布を行ってもよく、さらにはルツボ基体 10 を予め加熱した後に結晶化促進剤を塗布する際に、塗布工程中のルツボ基体 10 の温度の急激な低下を防止するため、予備加熱のときとは別の加熱手段を用いてルツボの加熱を継続しながら結晶化促進剤の塗布を実施することも可能である。

実施例

[0100] <ルツボの内表面近傍の炭素濃度の評価>

3.2 インチ石英ガラスルツボを構成するルツボ基体を回転モールド法によ

り作製した。実施例 1～5 による石英ガラスルツボの作製では、ルツボの内表面の原料に炭素含有量 6 p p m 未満の石英粉を使用した。一方、比較例 1～4 による石英ガラスルツボの作製では、ルツボの内表面の原料に炭素含有量 6 p p m 以上の石英粉を使用した。石英粉の炭素含有量は「高周波燃焼・赤外吸光法」によって測定した。

[0101] 石英粉のアーク溶融時には、かさ比重 $1.50 \text{ g/cc} \sim 1.75 \text{ g/cc}$ 、比抵抗 $330 \mu\Omega\text{cm} \sim 600 \mu\Omega\text{cm}$ のカーボン電極を使用した。ルツボ基体は、内表面側の溶融時に原料粉を支持する回転モールドの外側から原料粉を真空引きして透明層を形成し、その後、真空引きを停止又は吸引力を弱めて気泡層を形成した。

[0102] 次に、ルツボ基体のリム部を切断し、洗浄液で洗浄し、純水でリンスした後、ルツボの内表面に結晶化促進剤を塗布した。洗浄液には半導体グレードのフッ化水素酸を $\text{TOC} \leq 2 \text{ ppb}$ の純水 ($17.2 \text{ M}\Omega$ 以上、 $15 \sim 25^\circ\text{C}$) で希釈して $10 \sim 40 \text{ w}\%$ に調製したものを用いた。結晶化促進剤には水酸化バリウム水溶液を用い、スプレー法により均一に塗布した。結晶化促進剤の塗布時にはルツボ基体をハロゲンヒーターで加熱し、ルツボの表面温度を測定しながら塗布を行った。

[0103] 結晶化促進剤の吹き付けには二流体ノズルを用い、一回の塗布で形成する結晶化促進剤の塗布膜の厚さを $0.5 \mu\text{m}$ 程度とし、目的の濃度 ($10 \mu\text{m}$ 程度の膜厚) となるまで繰り返し塗布した。こうして、表 1 に示すように、ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜が形成された石英ガラスルツボを完成させた。

[0104] 次に、比較例 1～4 並びに実施例 1～5 による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度及び平均窒素濃度を測定し、さらに炭素濃度の変動係数 ($\sigma/\text{AVERAGE}$) を求めた。炭素濃度及び窒素濃度は D-SIMS (Dynamic-Secondary Ion Mass Spectrometry) により測定した。D-SIMS の測定には、石英ガラスルツボの内表面から切り出した $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ サイズのルツボサンプルを使用した。炭素濃度の変動係数は、ルツボの底部中心

の1点と当該中心から4方向(X Y方向)に $0.2r$ (r はルツボ外径の半径)離れた4点からなる5点の炭素濃度から求めた。

[0105] その後、比較例1～4並びに実施例1～5による石英ガラスルツボと同一条件で製造された同一特性の別のルツボサンプルを用いてC Z法によるシリコン単結晶のマルチ引き上げを行った。マルチ引き上げ本数は3本とし、同一の結晶引き上げ条件とした。こうして引き上げられた3本目のシリコン単結晶の炭素濃度(相対値)、シリコン単結晶中のピンホールの発生数、シリコン単結晶の歩留まり(無転位化率)をそれぞれ求めた。なお、単結晶の歩留まりは、多結晶原料に対する単結晶の重量比である。その結果を表1に示す。

[0106] シリコン単結晶の炭素濃度の評価は、偏析による炭素濃度の増加が顕著であるマルチ引き上げの3本目のシリコン単結晶に対して行った。ピンホール及びシリコン単結晶の歩留まりの評価では、3本のシリコン単結晶すべてを対象とした。内面荒れの評価は、ブラウンリングが剥がれてシリカガラスがむき出しになって凸凹になった部分の面積占有率を評価したものであり、「多」は50%以上、「中」は20%以上50%未満、「少」は20%未満を示している。ピンホールの評価では、マルチ引き上げによって得られた3本のシリコン単結晶を加工して得られたウェーハの全枚数を母数とし、その中でピンホールが発見されたウェーハ枚数の割合をピンホール発生率として求め、ピンホール発生率が0.1%未満を「少」、0.1%以上を「多」とした。

[0107] [表1]

	マルチ引き 本数	石英ガラスルツボ						シリコン単結晶		
		結晶化 促進剤 の塗布	表面の平均 炭素濃度 (atoms/cc)	炭素濃度の 変動係数 (σ /average)	表面の平均 窒素濃度 (atoms/cc)	塗布時の ルツボ 表面温度 (°C)	内面荒れ	炭素濃度 (相対値)	ピンホール の発生	単結晶 歩留まり (%)
比較例1	3本	有	1.2E+20	9.9	4.7E+16	50	中	100	多	72.1
比較例2	3本	有	5.8E+19	3.7	7.1E+16	22	多	94	多	60.2
比較例3	3本	有	5.3E+20	0.1	4.1E+17	265	中	98	多	75.0
比較例4	3本	有	5.7E+20	1.5	3.5E+17	300	多	96	多	70.6
実施例1	3本	無	<1.0E+12		4.7E+16		少	82	少	85.0
実施例2	3本	有	1.3E+16	0.2	3.1E+17	250	少	82	少	81.2
実施例3	3本	有	3.0E+19	0.6	4.7E+17	250	少	86	少	83.5
実施例4	3本	有	5.2E+14	0.4	1.7E+17	242	少	80	少	87.0
実施例5	3本	有	1.4E+12	1.1	6.6E+16	170	少	79	少	88.5

- [0108] 表1に示すように、比較例1による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $1.2 \times 10^{20} \text{ atoms/cc}$ 、炭素濃度の変動係数は2.2、平均窒素濃度は $4.7 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 50°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度を求め、以降のシリコン単結晶の炭素濃度の基準値とした。このシリコン単結晶には多くのピンホールが観察された。シリコン単結晶の歩留まりは72.1%となり、80%を下回る結果となった。
- [0109] 比較例2による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $5.8 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 、炭素濃度の変動係数は1.8、平均窒素濃度は $7.1 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 22°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは多かった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は94であった。このシリコン単結晶には多くのピンホールが観察された。シリコン単結晶の歩留まりは60.2%となり、80%を下回る結果となった。
- [0110] 比較例3による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $5.3 \times 10^{19} \text{ atoms/cc}$ 、炭素濃度の変動係数は1.2、平均窒素濃度は $4.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 265°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は98であった。このシリコン単結晶には多くのピンホールが観察された。シリコン単結晶の歩留まりは75.0%となり、80%を下回る結果となった。

- [0111] 比較例 4 による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $5.7 \times 10^{20} \text{ atoms/cc}$ 、炭素濃度の変動係数は 1.5、平均窒素濃度は $3.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 300°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは多かった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は 96 であった。このシリコン単結晶には多くのピンホールが観察された。シリコン単結晶の歩留まりは 70.6% となり、80% を下回る結果となった。
- [0112] 実施例 1 による石英ガラスルツボはその内表面に結晶化促進剤を塗布していないものである。この石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $1.0 \times 10^{12} \text{ atoms/cc}$ 未満、平均窒素濃度は $4.7 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は 82 であった。またシリコン単結晶中のピンホール数は少なかった。シリコン単結晶の歩留まりは 85% となり、80% を超える良好な結果となった。
- [0113] 実施例 2 による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $1.3 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ 未満、炭素濃度の変動係数は 0.2、平均窒素濃度は $3.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 250°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は 82 であった。またシリコン単結晶中のピンホール数は少なかった。シリコン単結晶の歩留まりは 81.2% となり、80% を超える良好な結果となった。
- [0114] 実施例 3 による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は 3.0×10^{16}

9 atoms/cc 未満、炭素濃度の変動係数は0.6、平均窒素濃度は $4.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 250°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は86であった。またシリコン単結晶中のピンホール数は少なかった。シリコン単結晶の歩留まりは83.5%となり、80%を超える良好な結果となった。

[0115] 実施例4による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $5.2 \times 10^{14} \text{ atoms/cc}$ 未満、炭素濃度の変動係数は0.4、平均窒素濃度は $1.7 \times 10^{17} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 242°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は80であった。またシリコン単結晶中のピンホール数は少なかった。シリコン単結晶の歩留まりは87.0%となり、80%を超える良好な結果となった。

[0116] 実施例5による石英ガラスルツボの内表面の平均炭素濃度は $1.4 \times 10^{12} \text{ atoms/cc}$ 未満、炭素濃度の変動係数は1.1、平均窒素濃度は $6.6 \times 10^{16} \text{ atoms/cc}$ であった。結晶化促進剤塗布時のルツボの表面温度は 170°C であった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の炭素濃度（相対値）は79であった。またシリコン単結晶中のピンホール数は少なかった。シリコン単結晶の歩留まりは88.5%となり、80%を超える良好な結果となった。

[0117] <ルツボの加熱温度の評価>

ルツボ基体を予めハロゲンヒーターで加熱した後、ルツボ基体の内表面に

結晶化促進剤の塗布を行った。結晶化促進剤を塗布する際、塗布位置におけるルツボの内表面温度を放射温度計により非接触で測定した。こうして得られた石英ガラスルツボの結晶化促進剤の塗布膜に含まれる炭酸塩の重量比率をXPS法及びラマン測定法により測定した。その結果を表2に示す。

[0118] [表2]

加熱塗布の際のルツボの表面温度 (°C)	炭酸塩の重量比率 (w%)
20	0.0
180	1.2
250	2.5
500	20.0

[0119] 表2に示すように、ルツボの表面温度が20°Cのときには、塗布面に塗布液の液だれが発生した。これに対し、ルツボの表面温度が60°C以上のときには、液だれは発生せず、溶媒を瞬時に蒸発させることができた。

[0120] また表2から分かるように、ルツボの表面温度が250°C以下のときには炭酸塩の重量比率が2.5w%以下であるのに対し、ルツボの表面温度が500°Cのときには炭酸塩の重量比率が20%となり、炭酸塩の重量比率が大幅に高くなった。塗布膜中の炭素濃度を低減するためには、結晶化促進剤を塗布する際にルツボ基体の内表面温度を500°C以下にすべきことが分かった。

符号の説明

- [0121] 1 石英ガラスルツボ
 1 s ルツボサンプル
 2 シリコン単結晶
 3 シリコン融液
 6 塗布液
 10 ルツボ基体
 10 a 側壁部
 10 b 底部
 10 c コーナー部
 10 i ルツボ基体の内表面

- 10 o ルツボ基体の外表面
- 11 透明層
- 12 気泡層
- 13 結晶化促進剤の塗布膜
- 14 モールド
- 14 a 通気孔
- 14 i モールドの内面
- 15 アーク電極
- 16 石英粉の堆積層
- 16 a 天然石英粉
- 16 b 合成石英粉
- 17 A 回転支持体
- 17 B ヒーター
- 18 ロボットアーム
- 19 スプレーノズル
- 20 単結晶引き上げ装置
- 21 チャンバー
- 21 a メインチャンバー
- 21 b プルチャンバー
- 21 c ガス導入口
- 21 d ガス排出口
- 22 カーボンサセプタ
- 23 回転シャフト
- 24 シャフト駆動機構
- 25 ヒーター
- 28 単結晶引き上げ用ワイヤー
- 29 ワイヤー巻き取り機構
- 30 S A I C A S

3 1 ダイヤモンド刃

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、
前記ルツボ基体の内表面に形成された結晶化促進剤を含有した塗布膜とを備え、
前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内の平均炭素濃度が $1.0 \times 10^{12}\ \text{atoms/cc}$ 以上 $3.0 \times 10^{19}\ \text{atoms/cc}$ 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] 前記塗布膜に占める炭酸塩の重量比率が $20.0\ \text{wt}\%$ 以下である、請求項1に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項3] 前記塗布膜中の平均炭素濃度が $3.0 \times 10^{18}\ \text{atoms/cc}$ 以下である、請求項1又は2に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項4] 前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内の平均炭素濃度がともに $1.3 \times 10^{16}\ \text{atoms/cc}$ 以下である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項5] 前記ルツボ基体の底部の5点における前記塗布膜中の炭素濃度の変動係数 ($\sigma/\text{AVERAGE}$) が 1.1 以下である、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項6] 前記5点は、前記底部の中心である第1の測定点と、前記第1の測定点から前記ルツボ基体の半径方向に当該半径の 0.08 倍～ 0.7 倍移動した位置である第2の測定点と、前記第2の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第3の測定点と、前記第3の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第4の測定点と、前記第4の測定点から円周方向の時計回りに 90° 回転した位置である第5の測定点である、請求項5に記載の石英ガラスルツボ。
- [請求項7] 前記塗布膜の剥離強度が $0.3\ \text{kN/m}$ 以上である、請求項1乃至

6のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項8] 前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ $0\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内の窒素濃度が $4.7 \times 10^{17}\ \text{atoms/cc}$ 以下である、請求項1乃至7のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項9] シリカガラスからなるルツボ基体を作製する工程と、
結晶化促進剤を含有した塗布液を塗布して前記ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜を形成する工程とを備え、
前記ルツボ基体を作製する工程は、前記ルツボ基体の内表面の原料に炭素含有量 $6\ \text{ppm}$ 未満のシリカ粉を使用するとともに、かさ比重 $1.50\ \text{g/cc}$ 以上 $1.75\ \text{g/cc}$ 以下、比抵抗 $330\ \mu\Omega\text{cm}$ 以上 $600\ \mu\Omega\text{cm}$ 以下のカーボン電極を使用して前記シリカ粉のアーーク熔融を行い、
前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない2a族元素(Mg, Ca, Sr, Ba)の化合物であることを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項10] 前記結晶化促進剤の塗布膜を形成する前に、前記ルツボ基体を半導体グレード以上のフッ化水素酸及び純水で洗浄する、請求項9に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項11] 前記結晶化促進剤が水溶性の化合物である、請求項9又は10に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項12] 前記ルツボ基体を 60°C 以上 500°C 以下の温度で加熱しながら前記塗布液の塗布を行う、請求項9乃至11のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項13] 前記塗布液中の溶媒の沸点と前記ルツボ基体の温度差が -40.0°C 以上 100°C 以下になるように前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の塗布を行う、請求項9乃至12のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

- [請求項14] 前記ルツボ基体を 100°C 以上 180°C 以下の温度で加熱しながら前記塗布液の塗布を行う、請求項9乃至13のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。
- [請求項15] 前記塗布液を塗布する工程は、 $1 \times 10^2 \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の低真空下で前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行う、請求項9乃至14のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。
- [請求項16] 前記塗布液を塗布する工程は、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いて前記塗布液を吹き付ける、請求項9乃至15のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。
- [請求項17] 前記塗布液を塗布する工程は、一回の塗布で形成する前記塗布膜の最大厚さを $0.5 \mu\text{m}$ 以下とし、前記塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返すことにより前記塗布膜を多層化する、請求項16に記載の石英ガラスルツボの製造方法。
- [請求項18] 前記塗布液の噴霧量が 300 mL/min 以下である、請求項16又は17に記載の石英ガラスルツボの製造方法。
- [請求項19] 請求項1乃至8のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボを用いて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。