

明 細 書

発明の名称：

単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ

技術分野

[0001] 本発明は、単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼに関する。

背景技術

[0002] 単結晶シリコン（単結晶シリコンインゴット）の製造においては、いわゆるチョクラルスキー法（CZ法）が広く用いられている。このCZ法は、石英ガラスるつぼ内にシリコン融液を収容し、該シリコン融液の表面に種結晶を接触させ、石英ガラスるつぼを回転させるとともに、種結晶を反対方向に回転させながら上方へ引上げることにより、種結晶の下端に単結晶シリコンを育成していくものである。

[0003] 石英ガラスるつぼを使用して製造された単結晶シリコンインゴットには、ピンホールと呼ばれる数 μm ～数 mm 大の泡が混入することがある。この泡を含むシリコンウェーハは、目視検査や赤外線検査を用いることで検知可能だが、一つでもピンホールがあると歩留まりを低下させる要因となっている。

[0004] 引き上げる単結晶シリコンインゴットのピンホールの基となる泡の発生源は、引上げ装置内のガスであったり、石英ガラスるつぼの内表面に内包されている泡であったり、シリコン融液と石英ガラスるつぼの反応により生じたガスが挙げられ、これらの泡に対する対策がこれまで講じられてきている（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2013/140706号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記のように、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールの基となる泡に対する対策がこれまで講じられてきている。しかしながら、これらだけでは説明がつかないピンホールが生じることがあり、引き上げる単結晶シリコンインゴットのピンホールが少ない石英ガラスるつぼが求められていた。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、直胴部、R部、及び底部からなるるつぼ形状を有し、気泡を含有する不透明石英ガラスからなる外層と、透明石英ガラスからなり、肉厚が1.5 mm以上である内層とを有する単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼであって、前記内層の、前記石英ガラスるつぼ内表面から1 mmの位置におけるNa、K、及び、Liの濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満であり、前記外層の、前記R部及び前記底部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて180質量ppb未満であることを特徴とする単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼを提供する。

[0009] このような石英ガラスるつぼであれば、単結晶シリコンインゴットの引き上げ中に石英ガラスるつぼの内表面に生じるブラウンリングにおいて、深さ方向の結晶化を促進することができる。それにより、ブラウンリング内部に生じる泡の開放を抑制でき、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0010] この場合、前記内層の、前記石英ガラスるつぼ内表面から1 mmの位置におけるNa、K、及び、Liの濃度が、Naについて5質量ppb未満、K

について5質量ppb未満、及び、Liについて50質量ppb未満であり、前記外層の、前記R部及び前記底部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満であるものとするのが好ましい。

[0011] 石英ガラスるつぼの内層及び外層において、このような不純物元素（なお、以下の説明において、Na、K、及び、Liを総称して不純物元素と称することがある。）の濃度を満たすことにより、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0012] また、前記外層の、前記直胴部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb以上、Kについて50質量ppb以上、及び、Liについて180質量ppb以上の少なくともいずれか1つを満たすものとするのが好ましい。

[0013] このような外層の直胴部における不純物濃度を満たすことにより、るつぼ全体を高純度とすることよりも、高温加熱時の石英ガラスるつぼの倒れ込みや沈み込みを抑制することができる。

[0014] また、前記石英ガラスるつぼの外径が、直径800mm以上のものとすることができる。

[0015] このように、直径800mm以上という大直径の石英ガラスるつぼにおいても、本発明を好適に適用することができる。

[0016] また、前記石英ガラスるつぼは、その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、前記石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングが形成されるものであり、該ブラウンリングの内側領域内の前記内層における、直径3.0 μ m以上の気泡の密度が、4.0個/m²以上となるものであることが好ましい。

[0017] 単結晶シリコンインゴットを引き上げた後の石英ガラスるつぼの内表面にこのようなブラウンリングが形成されるものは、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0018] また、前記石英ガラスるつぼは、その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、前記石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングとして、該ブラウンリングの前記石英ガラスるつぼのるつぼ円周方向に渡る二分線を、該ブラウンリングの外径基準線と定義したときに、前記外径基準線の長さが10 mm以上13 mm以下の範囲のブラウンリングが形成されるものであり、前記ブラウンリングの外径基準線の長さを x [mm]とし、前記ブラウンリングの外径基準線の端部における最上部を基準高さ0 [μ m]として、前記ブラウンリングの内側領域の前記外径基準線上における最上部の高さである凸部高さを y [μ m]としたときに、前記外径基準線の長さが10 mm以上13 mm以下の範囲のブラウンリングにおいて、下記式(1)を満たすものであることが好ましい。

$$y \geq 10x - 70 \quad \dots (1)$$

[0019] このようなブラウンリングが形成されるものも、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

発明の効果

[0020] 本発明の石英ガラスるつぼは、単結晶シリコンインゴットの引き上げ中にブラウンリングの深さ方向の結晶化を促進することができる。それにより、ブラウンリング内部に生じる泡の開放を抑制でき、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]一般的な石英ガラスるつぼの部位を示す概略断面図である。

[図2]石英ガラスるつぼ内表面に生じるブラウンリングの写真である。

[図3]ブラウンリング内部の泡の直径を示すグラフである。

[図4]石英ガラスるつぼの内層におけるLi濃度とブラウンリング内部の泡密度の関係を示すグラフである。

[図5]石英ガラスるつぼの外層におけるNa濃度と内層におけるNa濃度の相関関係を示すグラフである。

[図6]石英ガラスるつぼの外層におけるK濃度と内層におけるK濃度の相関関係

係を示すグラフである。

[図7]石英ガラスるつぼの外層におけるLi濃度と内層におけるLi濃度の相関関係を示すグラフである。

[図8]実験例1～4におけるブラウンリングの凹凸形状を示すグラフである。

[図9]ブラウンリングを説明する概略図である。

発明を実施するための形態

[0022] 前述のように、ピンホールの基となる泡に対する対策がこれまで講じられてきている。しかしながら、これらだけでは説明がつかないピンホールが生じることもあり、本発明者は、その解明を試みてきた。

[0023] その結果、単結晶シリコンインゴットを引き上げた後の石英ガラスるつぼ内面にはブラウンリングと呼ばれる茶褐色のリングが生じるが、そのブラウンリングを詳細に調査した結果、ブラウンリングの内部に数 μm から数十 μm の直径の泡が存在していることが判明し、この泡がシリコン融液中に露出することでピンホールになっていると予想された。

[0024] また、上記のようにブラウンリングの内部には数 μm ～数十 μm 大の泡として存在するが、本発明者の調査によれば、石英ガラスるつぼの内層のNa、K、Li濃度を低減することでブラウンリング内部の泡径を小さくすることができ、また、ブラウンリング内部の深さ方向の結晶化が促進され、シリコン融液への溶損を少なくすることができることがわかった。つまり、ブラウンリング内部の泡のシリコン融液への開放を抑制することができ、単結晶シリコンインゴットに取り込まれる泡を減らし、シリコンウェーハのピンホール不良を減らすことが可能となる。

[0025] 以下、本発明をより具体的に説明する。本発明は、直胴部、R部、及び底部からなるるつぼ形状を有し、気泡を含有する不透明石英ガラスからなる外層と、透明石英ガラスからなり、肉厚が1.5mm以上である内層とを有する単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼであって、前記内層の、前記石英ガラスるつぼ内表面から1mmの位置におけるNa、K、及びLiの濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量pp

b未満、及び、Liについて100質量ppb未満であり、前記外層の、前記R部及び前記底部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて180質量ppb未満であることを特徴とする単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼである。これらの規定は単結晶シリコンインゴット引き上げの前に満たしている必要がある。

[0026] まず、図1を参照して、本発明の石英ガラスるつぼの部位を説明する。図1の石英ガラスるつぼ10は、気泡を含有する不透明石英ガラスからなる外層21と、透明石英ガラスからなる内層22とを有する。また、図1に示したように、石英ガラスるつぼ10のるつぼ形状は、典型的には、底部12、R部13、直胴部14からなる。底部12の中心には底中心11があり、底部12は大R部、R部13は小R部とも呼ばれることがある。

[0027] 本発明の石英ガラスるつぼ10は、上記のように、肉厚が1.5mm以上である内層22において、石英ガラスるつぼ内表面から1mmの位置におけるNa、K、及び、Liの濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満である。このような、石英ガラスるつぼ10の内層22におけるNa、K、及び、Liの濃度の規定を有する高純度なものとするにより、単結晶シリコンインゴットの引き上げ中にブラウンリングの深さ方向の結晶化を促進することができる。それにより、ブラウンリング内部に生じる泡の開放を抑制できる。また、本発明の石英ガラスるつぼ10は、外層21において、R部13及び底部12における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて180質量ppb未満である。このような外層21のR部13及び底部12における元素濃度を満たすことにより、上記不純物元素のるつぼ内表面への拡散を抑制することができ、るつぼ内層22を高純度に保持することができる。

[0028] 上記不純物濃度は、さらに、以下のようにより高純度とすることが好まし

い。すなわち、内層２２においては、石英ガラスるつぼ内表面から１ｍｍの位置におけるＮａ、Ｋ、及び、Ｌｉの濃度が、Ｎａについて５質量ｐｐｂ未満、Ｋについて５質量ｐｐｂ未満、及び、Ｌｉについて５０質量ｐｐｂ未満であることが好ましい。また、外層２１においては、Ｒ部１３及び底部１２における肉厚方向のＮａ、Ｋ、及び、Ｌｉの平均濃度が、Ｎａについて５質量ｐｐｂ未満、Ｋについて５０質量ｐｐｂ未満、及び、Ｌｉについて１００質量ｐｐｂ未満であることが好ましい。このような不純物元素の濃度を満たすことにより、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0029] 本発明の石英ガラスるつぼの各層の不純物元素濃度は、石英ガラスるつぼ１０からサンプルを作製し、ＩＣＰ－ＭＳ（誘導結合プラズマ質量分析法）等によって測定することができる。また、測定点は、内層２２、外層２１ともに、直胴部１４、Ｒ部１３、底部１２で１点ずつ以上とする。測定点は各部位毎に２点以上とって平均値をとってもよい。

[0030] 外層２１と内層２２の間の各不純物元素の拡散について、図５～図７を参照して説明する。図５～図７には、それぞれ、Ｎａ、Ｋ、及び、Ｌｉの石英ガラスるつぼの外層２１における濃度（るつぼ肉厚方向平均濃度）と、内層２２における濃度（石英ガラスるつぼ１０の内表面から１ｍｍの位置における濃度）の相関関係を示した。これらの図に示された相関関係は、外径が３２インチ（８００ｍｍ）の石英ガラスるつぼ１０を作製し、該石英ガラスるつぼからサンプルを作製して測定したものである。これらの図からわかるように、Ｎａについては外層２１において１０質量ｐｐｂ未満である場合、内層２２において５質量ｐｐｂ未満とすることができ、Ｋについては外層２１において５０質量ｐｐｂ未満である場合、内層２２において５質量ｐｐｂ未満とすることができ、Ｌｉについては外層２１において１８０質量ｐｐｂ未満である場合、内層２２において１００質量ｐｐｂ未満とすることができる。

[0031] その一方で、本発明の石英ガラスるつぼ１０では、外層２１の直胴部１４

における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度は、Naについて10質量ppb以上、Kについて50質量ppb以上、及び、Liについて180質量ppb以上の少なくともいずれか1つを満たすものであることが好ましい。直胴部14においては、高温加熱時の石英ガラスるつぼ10の内側への倒れ込みや沈み込みを抑制するため、不純物元素の濃度の下限を上記のようにすることが好ましい。ただし、石英ガラスるつぼ10の内層22においては、上記高純度の規定を満たす必要があるため、拡散により汚染されないように必要以上に外層21の直胴部14においても不純物元素の濃度を高くしすぎない方がよい。

[0032] このように、外層21において底部12～R部13と直胴部14の規定をわける理由は、特に石英ガラスるつぼの底部12～R部13はシリコン融液との接触時間が長いため、直胴部14に比べて、ブラウンリングの径拡大が進みやすいためである。そのため、特に底部12～R部13の内表面のNa、K、Li濃度を低減してブラウンリングの深さ方向の結晶化を促進することで、ブラウンリング内部に生じる泡の開放を抑制できる。また、底部12～R部13のみの外層21のNa、K、Li濃度を低減することで、石英ガラスるつぼ10の使用時の直胴部14の変形を抑制しつつ、ピンホール不良の抑制が可能である。

[0033] また、本発明は、石英ガラスるつぼ10の外径が、直径800mm以上のものに好適に適用することができる。このような石英ガラスるつぼ10は、より大直径の単結晶シリコンインゴットを引き上げることができ、そのような大直径の単結晶シリコンインゴットにおいてもピンホールの発生が抑制されたものを引き上げることができる。直径12インチ（300mm）以上の単結晶シリコンウェーハのピンホールの規格は厳しく、それに使用される外径800mm以上の石英ガラスるつぼへの品質要求も高い。このような場合、単結晶シリコンウェーハも石英ガラスるつぼも大型であり、引き上げる単結晶シリコンインゴット下面に泡が捉えられる確率が高いため、本技術の適用が必要である。

- [0034] 以下、石英ガラスるつぼの内層の表面のブラウンリングの状態と、石英ガラスるつぼ内層の不純物元素の濃度との関係について説明する。
- [0035] 上記のように、石英ガラスるつぼ内表面にはシリコン融液との接触により「ブラウンリング」と呼ばれる茶色いリングが生じるが、その内部には数 μm ～数十 μm 大の泡が確認されることが判明した。この泡は、石英ガラスるつぼ内層におけるNa、K濃度がそれぞれ5質量ppb未満の場合と50質量ppb以上の場合で比較したとき、5質量ppb未満である場合の方が、泡径が小さいことがわかった。
- [0036] 図2には、石英ガラスるつぼ内表面に生じるブラウンリングの写真を示した。図2(a)に石英ガラスるつぼ内表面の様子を示している。図2(a)中で円形に見えるものがブラウンリングである。ブラウンリングは孤立している場合もあるが、図2(a)中にあるように複数個が融合している場合もある。図2(b)は図2(a)中の一部を拡大したものである。図2(b)に示されるように、ブラウンリングの内部には数 μm ～数十 μm 大の泡が確認される。
- [0037] 図3には、図2(b)で示したブラウンリング内部の泡の直径の調査結果を示している。図3では、石英ガラスるつぼ内層における不純物元素の濃度が、Na、Kのいずれも5質量ppb未満であり、Li濃度が50質量ppb未満のものと、Na、Kのいずれも50質量ppbを超え、Li濃度が50質量ppb未満のものとを比較している。この図からわかるように、Li濃度が50質量ppb未満で共通とした場合、Na濃度、K濃度のいずれもが5質量ppb未満であると、泡径が小さくなることがわかる。
- [0038] また、図4に示すように、この泡は石英ガラスるつぼ内層のLi濃度が180質量ppb以上と100質量ppb未満の場合で比較すると、100質量ppb未満の方がブラウンリング中央部付近の泡個数密度が高いことがわかった。ここで、泡個数密度が高いということは、気泡が開放されずに残っているということを意味し、その場合、気泡が深い位置に存在しており、シリコン融液に取り込まれていないことを意味する。

[0039] この知見に加えて、石英ガラスるつぼの内層のNa、K濃度がそれぞれ5質量ppb未満、かつ、Li濃度が100質量ppb未満では、単結晶シリコンインゴットを引き上げたときに、数 μm ～数十 μm のサイズのピンホールが少ないことが分かった。

[0040] これらのことから、石英ガラスるつぼの内層のNa、Kの濃度を下げることと泡径を小さくし、Li濃度を下げることとシリコン融液への泡の開放を抑制し、引き上げる単結晶シリコンインゴット中のピンホールの発生を改善できると推測される。本発明の不純物元素の規定の効果をもとめると、Na、Kを低濃度にする利点は、Na、Kの濃度を低くすることでブラウンリング内の気泡を小さく抑えることである。また、Liを低濃度にする利点は、ブラウンリングの深さ方向への結晶化が速いこと、並びに、それにより、結晶化に追いやられて発生する気泡は比較的深い位置に存在させることができること、及び、結晶化が溶損スピードを遅くし、気泡がシリコン融液に開放しないこと、である。

[0041] 以上のように、ブラウンリングは石英ガラスるつぼの内表面の結晶化によって生じたものであることから、その結晶化具合は石英ガラスるつぼ内表面のNa、K、Li濃度によりに差が生じ、Na、K、Li濃度が低いほど、ブラウンリング内部の結晶化、つまりは石英ガラスるつぼ内表面から深さ方向の結晶化が進み、シリコン融液への溶損が低減されると推測した。そのため、以下の実験例に示すように、内表面のNa、K、Li濃度が異なる石英ガラスるつぼに生じた径12mmのブラウンリングの凹凸形状を表面粗さ測定機で測定した。

[0042] [実験例1～4]

石英ガラスるつぼの内層のNa、K、Li濃度が異なる4種の石英ガラスるつぼを準備した。それぞれの石英ガラスるつぼにおける内表面から深さ1mmの位置における不純物元素の濃度は以下の通りである。

実験例1・・・Na：3質量ppb、K：1質量ppb、Li：200質量ppb

実験例 2 . . . Na : 2 質量 p p b、K : 3 質量 p p b、Li : 2 0 0 質量 p p b

実験例 3 . . . Na : 3 質量 p p b、K : 2 質量 p p b、Li : 7 0 質量 p p b

実験例 4 . . . Na : 4 質量 p p b、K : 1 質量 p p b、Li : 7 0 質量 p p b

[0043] これら内層の Na、K、Li 濃度が異なる石英ガラスるつぼに生じた径 1 2 m m のブラウンリングの凹凸形状を表面粗さ測定機で測定した。その結果、図 8 に示した通りとなった。

[0044] 図 8 からわかるように、石英ガラスるつぼ内層の、Na 濃度、K 濃度のそれぞれが 5 質量 p p b 未満、かつ Li 濃度が 1 0 0 質量 p p b 未満の場合（実験例 3、4）は、Na 濃度、K 濃度のそれぞれが 5 質量 p p b 未満、かつ Li 濃度が 1 0 0 質量 p p b 以上の場合（実験例 1、2）の場合よりも 1 0 ~ 2 0 μ m 程度凸が高くなっている。つまりは、Na 濃度、K 濃度のそれぞれが 5 質量 p p b 未満、かつ Li 濃度が 1 0 0 質量 p p b 未満の場合はブラウンリング内部の結晶化が促進され、シリコン融液への溶損が抑制されていると言える。この 1 0 ~ 2 0 μ m の溶損差が数 μ m ~ 数十 μ m 大の泡の開放に影響していると考えられる。

[0045] また、一般的にはアルカリ金属が多いと石英ガラスの結晶化は促進されるが、低金属濃度の石英ガラスとシリコン融液との反応により生じるブラウンリングの内部では逆の現象が起きていると言える。このことから、石英ガラスるつぼの内層における不純物元素の濃度を、Na について 5 質量 p p b 未満、K について 5 質量 p p b 未満、及び、Li について 1 0 0 質量 p p b 未満にすることで、ブラウンリングの内部の結晶化が促され、ブラウンリング内部の泡の露出を抑制できるものと推測される。

[0046] 以上のように、本発明の不純物元素の濃度の規定を満たす石英ガラスるつぼは、単結晶シリコンインゴットの引き上げ中にブラウンリングの深さ方向の結晶化を促進することができる。その結果、本発明の石英ガラスるつぼは

、単結晶シリコンインゴットの引き上げを行った後のブラウンリングに基づいて以下のように規定することができる。すなわち、本発明の石英ガラスるつぼは、その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングが形成されるものであり、該ブラウンリングの内側領域内の内層における、直径 $3.0\mu\text{m}$ 以上の気泡の密度が、 $4.0\text{個}/\text{mm}^2$ 以上となるものであることが好ましい。単結晶シリコンインゴットを引き上げた後の石英ガラスるつぼの内表面にこのようなブラウンリングが形成されるものは、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0047] なお、単結晶シリコンインゴットは一つの石英ガラスるつぼから複数本引き上げるマルチ引き上げ法を行うことが多くなっているが、本発明の石英ガラスるつぼにおける引き上げ後のブラウンリングの泡に基づいた規定は、最初の一本の単結晶シリコンインゴットの引き上げ後におけるものとする。このとき、石英ガラスるつぼの使用時間は、数十時間～100時間程度である。複数本の引き上げの場合、使用時間が長時間化して、一度生じたブラウンリングが消失する場合があるからである。

[0048] また、本発明の石英ガラスるつぼは、その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングを有するが、その際、ブラウンリングの凸部高さが以下の規定を満たすことが好ましい。すなわち、ブラウンリングの石英ガラスるつぼのるつぼ円周方向に渡る二分線を、該ブラウンリングの外径基準線と定義したときに、外径基準線の長さが 10mm 以上 13mm 以下の範囲のブラウンリングが形成されるものであることが好ましい。また、ブラウンリングの外径基準線の長さを $x[\text{mm}]$ とし、ブラウンリングの外径基準線の端部における最上部を基準高さ $0[\mu\text{m}]$ として、ブラウンリングの内側領域の外径基準線上における最上部の高さである凸部高さを $y[\mu\text{m}]$ としたときに、外径基準線の長さが 10mm 以上 13mm 以下の範囲

のブラウンリングにおいて、下記式（１）を満たすものとするのが好ましい。

$$y \geq 10x - 70 \quad \cdots (1)$$

[0049] このようなブラウンリングが形成されるものも、より効果的に、引き上げた単結晶シリコンインゴットのピンホールを抑制することができる。

[0050] より詳細に説明すると以下の通りである。図９には、ブラウンリングの概略図を示した。本発明におけるブラウンリングの内側における気泡の密度、外径や基準高さは、図９に示したような単独のブラウンリングを対象とする。複数のブラウンリングが合体したものはこれらの値の算出に用いない。

[0051] 図９中には、石英ガラスるつぼの底部側からルツボの端面側（直胴部の上端側）の方向、すなわち鉛直方向を図示した。るつぼ円周方向に渡る二分線とは、石英ガラスるつぼの鉛直方向に直交する平面でブラウンリングを二分割する線である。外径基準線とは上記二分線がブラウンリングの外周と交わる２点間の線分を意味する。本発明では、最初の一本の単結晶シリコンインゴットを引き上げた後の、外径基準線の長さが１０ｍｍ以上１３ｍｍ以下の範囲のブラウンリングが形成されるものであることが好ましい。外径基準線の長さは、ブラウンリングの外径とも言えるが、ブラウンリングは完全な円形をしているとは限らないため、このように定義する。

[0052] また、ブラウンリングの外径基準線の端部における最上部とは、上記２点のいずれか高い方である。このことを、図８を参照して説明する。図８には、図９のブラウンリングの高さを、石英ガラスるつぼの内表面に対して表面粗さ測定機で測定した結果を示している。図８の右側において示されている外径基準線の端部における最上部を基準高さ０〔μｍ〕とする。ブラウンリングの内側領域の外径基準線上における最上部の高さである凸部高さを y 〔μｍ〕とする。図８の実験例４では外径基準線の長さが約１２．２ｍｍとなっている。また基準高さ０〔μｍ〕の位置では図中横軸の約１５．５ｍｍの位置にある。この位置を基準高さ０〔μｍ〕とするため、図中横軸の約１０ｍｍの位置にある外径基準線上における最上部の高さは約５４μｍである。

すなわち、 $y = 54$ 、 $x = 12.2$ であり、式(1)を満たしている。

[0053] なお、このブラウンリングの凸形状が生じる理由としては、シリコン融液への溶損が生じると同時に結晶化が進み、結晶化部の溶損が免れた結果、凸形状になったものと推測される。言い換えると、図8における各実験例の曲線の極大値から左側に相当する部分は、シリコン融液の流れにより溶損したと推測され、それにより茶色部（結晶化部）の大部分が消失した、と推測される。

[0054] [石英ガラスるつぼの製造方法]

本発明の石英ガラスるつぼは、内層、外層の不純物元素の濃度を制御することの他は、公知の方法によって製造することができる。例えば、アーク回転溶融法と呼ばれる方法で製造することができる。この場合、まず、回転するモールド内に原料粉として二酸化珪素粉（シリカ粉、石英粉）を供給して、遠心力によりるつぼ形状の成型体に成型する。その後、アーク火炎により該成型体を内側から加熱溶融して半透明石英ガラス製のるつぼ基体（外層）を形成する（基体形成工程）。さらに、該るつぼ基体の形成中又は形成後に、該るつぼ基体内の加熱雰囲気内に新たに二酸化珪素粉を供給し、るつぼ基体内面側に透明石英ガラス製内層を形成する（内層形成工程）。透明石英ガラスからなる内層を石英粉を散布しながら加熱することにより形成する方法は散布法とも呼ばれる。また、内層、外層の不純物元素の濃度の調整は、例えば、各層の原料粉における不純物元素の濃度を調整することによって行うことができる。

実施例

[0055] 以下に、本発明の実施例をあげてさらに具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0056] [実施例1～3、比較例1～4]

アーク回転溶融法により、外径が直径800mmの石英ガラスるつぼを製造した。このとき、製造した石英ガラスるつぼの内層の不純物濃度、外層（R部及び底部）における不純物濃度及び外層（直胴部）における不純物濃度

が表 1 のようになるように調整した。すなわち、表 1 に示した各不純物濃度は、単結晶シリコンインゴットの引き上げ前の石英ガラスるつぼの各部位の濃度（単位：質量 p p b）である。なお、内層の不純物濃度は、上記のように、石英ガラスるつぼ内表面から 1 m m の位置における濃度であり、外層の各部位の不純物濃度は、肉厚方向の平均濃度である。

[0057] 次に、製造した石英ガラスるつぼを用いて単結晶シリコンインゴットの引き上げを行った。最初的一本目の単結晶シリコンインゴットを引き上げた後の石英ガラスるつぼ内表面に生じたブラウンリングを観察した。観察するブラウンリングとして、上記の外径基準線の長さが 1 0 m m 以上 1 3 m m 以下の範囲のブラウンリングを選定した。ブラウンリングの内側領域内の内層における泡の状態として、含まれる泡のうち最大のものの気泡径と、ブラウンリング内の直径 3 . 0 μ m 以上の気泡の密度を表 2 に示した。また、ブラウンリングを観察して得られた、上記式（1）における外径基準線の長さ x と、外径基準線上における最上部の高さである凸部高さ y も表 2 に示した。また、最初的一本目の単結晶シリコンインゴットの引き上げ後に生じたピンホールの状態を「ピンホール成績」として表 2 中に示した。ピンホール成績の評価では、「特に良好」、「良好」、「不可」の 3 段階にわけ、ここでは、便宜上以下の通りとした。単結晶シリコンインゴットから単結晶シリコンウェーハを作製した際に検出されるピンホール数で、比較例 1 を基準としてこれ以上を「不可」、「不可」の半分以上を「良好」、「良」の半分以上を「特に良好」とした。

[0058]

[表1]

	内層(内表面から1 mm 深さ)[質量 ppb]			外層(R 部・底部)の 平均濃度 [質量 ppb]			外層(直胴部)の 平均濃度 [質量 ppb]		
	Na	K	Li	Na	K	Li	Na	K	Li
実施例 1	4	<1	7	1	14	12	5	62	710
実施例 2	<1	1	43	1	36	95	1	36	270
実施例 3	1	2	91	2	46	150	2	53	220
比較例 1	1	5	120	2	41	200	5	75	680
比較例 2	98	93	17	520	180	33	88	86	180
比較例 3	13	1	78	71	77	150	4	91	470
比較例 4	1	7	240	2	55	570	14	82	740

[0059] [表2]

	ブラウンリングの 泡の状態		ブラウンリングの 比高：式(1)		ピンホール成績
	最大気泡径 [μm]	気泡密度 [$\text{個}/\text{mm}^2$]	外径基準線 の長さ[mm]	最上部高さ [μm]	
実施例 1	13	5.5	10	34	特に良好
実施例 2	11	4.2	11	45	特に良好
実施例 3	11	4.8	12	52	良好
比較例 1	23	1.4	12	42	不可
比較例 2	25	1.6	10	25	不可
比較例 3	20	1.5	10	20	不可
比較例 4	25	1.3	11	32	不可

[0060] 表1、2からわかるように、内層のNa、K、及び、Liの各不純物濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満であり、外層のR部及び底部におけるNa、K、及び、Li濃度が、Naについて10質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて180質量ppb未満である場合に、ピンホール成績が良好であることがわかった。また、そのような不純物濃度の規定を満たす場合、ブラウンリング内の直径3.0 μm 以上の気泡の密度を4.0 $\text{個}/\text{mm}^2$ 以上とすることができた。このように、個数密度が高いということは、気泡が開放されずに残っているということを意味しており、その場合、気泡がブラウンリング内の深い位置に存在しており、シリコン

融液に取り込まれていないことを意味する。また、表 2 からわかるように、実施例 1－3 では、外径基準線の長さが 1 0 m m 以上 1 3 m m 以下の範囲のブラウンリングにおいて、上記式（1）を満たしており、この場合にピンホール成績が「特に良好」又は「良好」であったことがわかる。一方、比較例 1－4 では、上記式（1）を満たしていなかった。

[0061] また、製造した石英ガラスるつぼの外層のうち、直胴部における不純物元素は、いずれの実施例、比較例においても、濃度が高い元素があった（N a について 1 0 質量 p p b 以上、K について 5 0 質量 p p b 以上、及び、L i について 1 8 0 質量 p p b 以上の少なくともいずれか 1 つを満たしていた）ため、倒れ込みや沈み込みが抑制されていた。

[0062] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は単なる例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

- [請求項1] 直胴部、R部、及び底部からなるるつぼ形状を有し、
気泡を含有する不透明石英ガラスからなる外層と、
透明石英ガラスからなり、肉厚が1.5mm以上である内層と
を有する単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼであって、
前記内層の、前記石英ガラスるつぼ内表面から1mmの位置におけるNa、K、及び、Liの濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満であり、
前記外層の、前記R部及び前記底部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて180質量ppb未満であることを特徴とする単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。
- [請求項2] 前記内層の、前記石英ガラスるつぼ内表面から1mmの位置におけるNa、K、及び、Liの濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて5質量ppb未満、及び、Liについて50質量ppb未満であり、
前記外層の、前記R部及び前記底部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて5質量ppb未満、Kについて50質量ppb未満、及び、Liについて100質量ppb未満であることを特徴とする請求項1に記載の単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。
- [請求項3] 前記外層の、前記直胴部における肉厚方向のNa、K、及び、Liの平均濃度が、Naについて10質量ppb以上、Kについて50質量ppb以上、及び、Liについて180質量ppb以上の少なくともいずれか1つを満たすものであることを特徴とする請求項1又は請

求項2に記載の単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。

[請求項4] 前記石英ガラスるつぼの外径が、直径800mm以上のものであることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。

[請求項5] 前記石英ガラスるつぼは、
その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、前記石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングが形成されるものであり、
該ブラウンリングの内側領域内の前記内層における、直径3.0 μ m以上の気泡の密度が、4.0個/mm²以上となるものであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の単結晶シリコンインゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。

[請求項6] 前記石英ガラスるつぼは、
その内部にシリコン融液を保持し、該シリコン融液から単結晶シリコンインゴットを引き上げた後に、前記石英ガラスるつぼの内表面に、ブラウンリングとして、該ブラウンリングの前記石英ガラスるつぼのるつぼ円周方向に渡る二分線を、該ブラウンリングの外径基準線と定義したときに、前記外径基準線の長さが10mm以上13mm以下の範囲のブラウンリングが形成されるものであり、
前記ブラウンリングの外径基準線の長さをx [mm] とし、
前記ブラウンリングの外径基準線の端部における最上部を基準高さ0 [μ m] として、
前記ブラウンリングの内側領域の前記外径基準線上における最上部の高さである凸部高さをy [μ m] としたときに、
前記外径基準線の長さが10mm以上13mm以下の範囲のブラウンリングにおいて、下記式(1)を満たすものであることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の単結晶シリコンイン

ゴット引き上げ用石英ガラスるつぼ。

$$y \geq 10x - 70 \quad \cdots (1)$$