

明 細 書

発明の名称： 石英ガラスルツボ

技術分野

[0001] 本発明は、石英ガラスルツボに関し、特に、チョクラルスキー法（CZ法）によるシリコン単結晶の製造に用いられる石英ガラスルツボに関する。

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ことができるだけでなく、品種によっては一つのルツボから複数本のシリコン単結晶インゴットを引き上げるいわゆるマルチ引き上げを実施できる必要がある、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] 従来の石英ガラスルツボはシリコン単結晶引き上げ時の1400℃以上の高温下で粘性が低くなり、その形状を維持できず、沈み込みや内倒れなどのルツボの変形が生じ、これによりシリコン融液の液面レベルの変動やルツボの破損、炉内部品との接触などが問題になる。

[0004] このような問題を解決するため、ルツボの壁面を積極的に結晶化させてルツボの強度を高める方法が提案されている。例えば、特許文献1には、内側に単結晶原料の融液が貯留され、外側が黒鉛ルツボで覆われた単結晶引き上げ用石英ルツボにおいて、黒鉛ルツボの上端よりも上方に突出する石英ルツボの突出部の外側表面にクリストバライト化促進化合物を含有する塗布膜を形成することにより、石英ルツボの突出部の熱変形を少なくすることが記載されている。

[0005] また特許文献2には、ルツボの外面に結晶化促進剤含有塗布膜が形成され

た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、石英ガラスからなる有底円筒状のルツボ本体と、引き上げ工程中の加熱によってルツボ本体の外面の表層部にドーム状又は柱状の結晶粒の集合からなる外側結晶層が形成されるようにルツボ本体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜を備え、結晶化促進剤含有塗布膜に含まれる結晶化促進剤がバリウムであり、ルツボ本体の外面上におけるバリウムの濃度が $4.9 \times 10^{15} \sim 3.9 \times 10^{16}$ (atoms/cm²) 未満である。

[0006] 特許文献3には、ムライト質なルツボ本体と、ルツボ本体の外表面側に結晶化促進剤を塗布又は散布することにより形成された結晶化促進剤コーティングとを有する複合ルツボが記載されている。

[0007] また特許文献4には、ルツボの内表面に失透促進剤付着層又は失透促進剤含有層を有する単結晶成長用石英ルツボにおいて、ルツボの底部の内表面の失透促進剤の濃度を側壁部及びコーナー部よりも高くし、ルツボの部位ごとに結晶化速度を調整することにより、ルツボの内表面からのクリストバライトの剥離による単結晶中の転位の発生を防止することが記載されている。

[0008] 特許文献5には、ルツボの内表面から深さ1mm以内に結晶化促進剤の塗布膜又は固溶層が存在し、結晶化促進剤の濃度が $7.8 \times 10^{14} \sim 3.9 \times 10^{16}$ (atoms/cm²) である石英ルツボが記載されている。この石英ルツボを用いてシリコン単結晶の引き上げを行う場合、ルツボ内表面に結晶層が形成され、耐熱性が向上し、例えば減圧下でシリコン単結晶の引き上げを行っても内表面が荒れず平滑さが維持されるので、長時間の結晶引き上げが可能である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2005-255488号公報

特許文献2：国際公開第2018/055974号パンフレット

特許文献3：特開2011-88776号公報

特許文献4：特開2003-160393号公報

特許文献5：特開平8－2932号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 石英ガラスルツボの外面に塗布された結晶化促進剤は、ルツボの外面を積極的に結晶化させてルツボの変形を抑制する効果がある。しかしながら、カーボンサセプタに馴染む前に外面が結晶化してルツボの強度が発現した場合、ルツボとカーボンサセプタとの間に大きな隙間が生じる。この場合、シリコン融液を保持する石英ルツボの内径が大きく変動し、CZ法により育成されるシリコン単結晶の酸素濃度や結晶直径のばらつきに大きな影響を与える。

[0011] したがって、本発明の目的は、マルチ引き上げなどの非常に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可能な石英ガラスルツボを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 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本体と、前記ルツボ本体の外面に設けられた結晶化促進剤含有層とを備え、前記結晶化促進剤含有層に含まれる結晶化促進剤の濃度が $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

[0013] 本発明によれば、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ルツボ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。

[0014] 本発明において、 1550°C 以上 1600°C 以下の温度で25時間の加熱を行ったときに前記外面に形成される結晶層の厚みは $200 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。これによれば、単結晶引き上げ工程中の高温で軟化してカーボンサセプタに馴染んだ後にルツボを結晶化させること

ができ、カーボンサセプタとルツボ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。

[0015] 本発明において、前記ルツボ本体は、円筒状の側壁部と、底部と、前記側壁部と前記底部との間に設けられたコーナー部とを有し、前記結晶化促進剤含有層は、少なくとも前記側壁部に設けられていることが好ましい。この場合において、前記結晶化促進剤含有層は、前記側壁部と前記コーナー部に設けられていることがさらに好ましい。このように、ルツボの少なくとも側壁部に結晶化促進剤含有層を設けることにより、CZ引き上げ工程中の高温下でのルツボの変形を抑制することができる。

[0016] 本発明において、前記側壁部における前記結晶化促進剤の濃度は、前記側壁部の下端から上方に向かって低くなることが好ましい。カーボンサセプタとルツボの側壁部との間の隙間は、側壁部の上端ほど大きくなる傾向がある。しかし、結晶化促進剤の濃度を側壁部の下端から上端に向かって低くすることで、側壁部の上端部の強度発現時間を遅らせることができ、カーボンサセプタとの密着性を高めることができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、マルチ引き上げなどの非常に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可能な石英ガラスルツボを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [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図であって、(a)は略斜視図、(b)は略側面断面図である。

[図2]図2は、石英ガラスルツボの製造方法を説明するための模式図であって、回転モールド法によるルツボ本体の製造方法を示す図である。

[図3]図3は、石英ガラスルツボの製造方法を説明するための模式図であって、結晶化促進剤含有層の形成方法の一例を示す図である。

[図4]図4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5]図5は、カーボンサセプタと石英ガラスルツボとの関係を模式的に示す略側面断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] 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図であって、(a)は略斜視図、(b)は略側面断面図である。

[0021] 図1(a)及び(b)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る。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。

[0022] 石英ガラスルツボ1の口径(直径)はそれを用いて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。

[0023] 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。

[0024] 図1(b)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本体10と、ルツボ本体10の外面に形成された結晶化促進剤含有層13をと備えている。ルツボ本体10は、気泡を含まないシリカガラスからなる透明層11（無気泡層）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の外側に設けられた気泡層12（不透明層）とを含み、結晶化促進剤含有層13は気泡層12の外側に設けられている。

[0025] 透明層11は、シリコン融液と接触するルツボ本体10の内面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することを防止するために設けられている。ルツボの内面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たときにルツボ破片（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。

[0026] 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、気泡の平均直径は例えば100 μ m以下である。

[0027] 透明層11の厚さは0.5～10mm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。

[0028] 透明層11の気泡含有率及び気泡の直径は、光学的検出手段を用いて非破壊で測定することができる。光学的検出手段は、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線もしくはレーザ光などを利用することができる。光学的検出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。

[0029] 気泡層12は、ルツボ本体10の外面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、ルツボ本体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。

[0030] 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1～4vol%であることが特に好ましい。気泡層12に含まれる多数の気泡は目視で認識することができる。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。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。

[0031] 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、合成シリカ粉から形成される合成シリカガラス層（合成層）と、天然シリカ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。合成シリカ粉は、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。また天然シリカ粉は、 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シリカ粉である。

[0032] 詳細は後述するが、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面に沿って天然シリカ粉を堆積し、その上に合成シリカ粉を堆積し、アーク放電によるジュール熱によりこれらのシリカ粉を熔融することにより製造することができる。アーク熔融工程の初期にはシリカ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。

[0033] 本発明による石英ガラスルツボは、上記の合成シリカガラス層と天然シリカガラス層の二層構造の他、天然シリカガラス層、あるいは合成シリカガラス層の一層構造であってもよい。このような一層構造の石英ガラスルツボの製造方法は、供給されるシリカ粉の種類が違っただけで基本的な製造方法は二層構造の石英ガラスルツボの製造方法と同じである。

[0034] ルツボ本体10の外面には結晶化促進剤含有層13が設けられている。結晶化促進剤含有層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、石英ガラスルツボ1の内面側ではなく、外面側に結晶化促進剤含有層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層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層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層 13 を設けることによる単結晶の汚染のリスクは低い。

[0035] 本実施形態において、結晶化促進剤含有層 13 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が、少なくとも側壁部 10a に設けられていればよい。側壁部 10a はコーナ一部 10c や底部 10b 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。結晶化促進剤含有層 13 は、側壁部 10a のみならずコーナ一部 10c に設けられていることが好ましい。結晶化促進剤含有層 13 はルツボの底部 10b 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 10b 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。

[0036] ルツボの側壁部 10a 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、結晶化促進剤含有層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融液中に混入することによる単結晶の有転位化を防止することができる。

[0037] 結晶化促進剤含有層 13 に含まれる結晶化促進剤は 2 族の元素であり、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、ラジウム (Ra) などを挙げることができる。中でも、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なバリウムが特に好ましい。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。結晶化促進剤は 2 族の元素に限定されず、リチウム (Li)、亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb)、アルミニウム (Al) などであってもよい。

[0038] 結晶化促進剤含有層 13 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 $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であり、より好ましくは $0.6 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $2.0 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$

／ cm^2 以下である。従来のように結晶化促進剤の濃度を例えば $1 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ 以上の非常に高い濃度とする場合には、結晶化促進剤の作用が強すぎるため、加熱後短時間で強度が発現するため、ルツボをカーボンサセプタに馴染ませることができず、ルツボとカーボンサセプタの間に隙間が生じやすい。また結晶化促進剤の濃度が $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ よりも低い場合には結晶化促進剤の作用が弱すぎるため、結晶化によるルツボの強度が得られず、ルツボが変形する。しかし、本発明のように結晶化促進剤の濃度を $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms} / \text{cm}^2$ 以下とする場合には、加熱後一定期間を経過した適切な時期に強度を発現させることができ、ルツボをカーボンサセプタに馴染ませることができる。

[0039] 結晶化促進剤含有層 13 に含まれる結晶化促進剤の濃度は、ルツボの上方に向かって徐々に（又は段階的に）低くなることが好ましい。これにより、ルツボの上端に近づくほど強度発現時間を長くすることができる。カーボンサセプタは繰り返し使用することで上端部が徐々に消耗して外開き形状になり、ルツボの上端部ほどカーボンサセプタとの間の隙間が生じやすい。ルツボの下端から上端までほぼ同時に結晶化するのではなく、ルツボの上端ほど結晶化を遅らせることにより、ルツボの上端部をカーボンサセプタに馴染ませる時間を長くすることができる。

[0040] 本実施形態による石英ガラスルツボ 1 を 1550°C 以上 1600°C 以下の温度で 25 時間の加熱を行ったときにルツボの外面に形成される結晶層の厚みは $200 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。単結晶引き上げ工程を開始してから 25 時間経過後の結晶層の厚みが $200 \mu\text{m}$ 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。また結晶層の厚みが $500 \mu\text{m}$ 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、引き上げ工程中にカーボンサセプタ～石英ガラスルツボ間の熱伝導が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。また結晶層が厚くなりすぎると、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。

[0041] 石英ガラスルツボ1の結晶化速度は炉内の雰囲気や圧力によって変化する。通常、結晶引き上げ条件のうち、炉内雰囲気はアルゴン等の不活性ガス雰囲気であり、炉内圧力は10～100 Torrである。しかし、1550℃以上1600℃以下の温度で25時間の加熱を行ったときにルツボの外面に形成される結晶層の厚みが200 μm以上500 μm以下であれば、結晶引き上げ条件が上記範囲から外れていても同じ効果が得られる。

[0042] 本実施形態による石英ガラスルツボ1は、側壁部10aの上端が外側に開いた、いわゆる外開きルツボであってもよい。外開きルツボは、側壁部10aの上端部の内径が下端部の内径よりも大きい形状、あるいは、外開きルツボの側壁部10aの上端部の外径が下端部の外径よりも大きい形状を有している。上記のように、カーボンサセプタは繰り返し使用することで徐々に消耗し、これによりカーボンサセプタの内面形状は外開き形状になりやすく、通常のルツボ形状ではその上端部ほどカーボンサセプタとの間の隙間が生じやすい。しかし、石英ガラスルツボ1が外開き形状を有する場合には、ルツボの上端部であってもカーボンサセプタとの間の隙間を予め小さくすることができる。加えて、側壁部10aの結晶化を遅らせることにより、ルツボの上端部とカーボンサセプタとの密着性を高めることができ、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。

[0043] 図2及び図3は、石英ガラスルツボ1の製造方法を説明するための模式図である。

[0044] 図2に示すように、石英ガラスルツボ1のルツボ本体10はいわゆる回転モールド法により製造される。回転モールド法では、ルツボの外径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に沿って天然シリカ粉13a及び合成シリカ粉13bを順に充填して原料シリカ粉の堆積層16を形成する。原料シリカ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、ルツボ形状に維持される。

[0045] 次に、モールド内にアーク電極 15 を設置し、モールド 14 の内側から原料シリカ粉の堆積層 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シリカ粉の特性やルツボのサイズなどの条件を考慮して適宜定められる。

[0046] アーク溶融中はモールド 14 の内面 14 i に設けられた多数の通気孔 14 a から原料シリカ粉の堆積層 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シリカ粉に対する減圧を強めて透明層 11 を形成し、透明層 11 の形成後に原料シリカ粉に対する減圧を弱めて気泡層 12 を形成する。透明層 11 を形成する際の減圧力は $-70 \sim -95 \text{ kPa}$ であることが好ましく、気泡層 12 を形成する際の減圧力は大気圧 $\sim -35 \text{ kPa}$ であることが好ましい。

[0047] アーク熱は原料シリカ粉の堆積層 16 の内側から外側に向かって徐々に伝わり原料シリカ粉を溶融していくので、原料シリカ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、シリカ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、シリカ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。

[0048] 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 が順に設けられたシリカガラスからなるルツボ本体 10 が完成する。

[0049] 次に図 3 に示すように、ルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有層 13 を形成する。結晶化促進剤含有層 13 は、例えばルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有塗布液 19 をスプレー法により塗布（散布）することにより

形成することができる。あるいは、刷毛を用いてルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有塗布液を塗布してもよい。結晶化促進剤が例えばバリウムである場合、水酸化バリウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム等を含む溶液を用いることができる。また、結晶化促進剤がアルミニウムである場合、結晶化促進剤が添加された原料石英粉を用いてルツボを形成することも可能である。

[0050] ルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有層 13 を形成する場合、ルツボ本体 10 の開口部を下向きにした状態で回転ステージ 17 上に載置する。次に、ルツボ本体 10 を回転させながらスプレー装置 18 を用いてルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有塗布液 19 を塗布する。結晶化促進剤含有層 13 に含まれる結晶化促進剤の濃度を変更するには、結晶化促進剤含有塗布液中の結晶化促進剤の濃度を調整する。

[0051] 結晶化促進剤含有層 13 に濃度勾配を持たせる場合には、結晶化促進剤含有塗布液 19 の塗布時間（結晶化促進剤の重ね塗布回数）を変えればよい。例えば、側壁部 10 a の上部の回転回数を 1 周分、側壁部 10 a の中間部の回転回数を 2 周分、側壁部 10 a の下部を 3 周分、コーナー部 10 c 及び底部 10 b を 4 周分の塗布とすることにより、結晶化促進剤含有層 13 中の結晶化促進剤の濃度をルツボの上端側ほど低くすることができる。

[0052] 図 4 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。

[0053] 図 4 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 2 3 と同軸上に配置された単結晶引き上げ用ワイヤー 2 8 と、チャンバー 2 1 の上方に配置されたワイヤー巻き取り機構 2 9 とを備えている。

[0054] 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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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 4 を生成すると共に、シリコン融液 4 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。

[0058] シリコン単結晶 3 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。

[0059] 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

を通過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 3 がワイヤー 28 に吊設された状態が示されている。シリコン単結晶 3 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 3 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 3 を成長させる。

[0060] 単結晶引き上げ工程中、石英ガラスルツボ 1 は軟化するが、ルツボの外面に塗布した結晶化促進剤の作用により外面の結晶化が進むので、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 4 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。さらに、本実施形態においては、ルツボの外面の結晶化が比較的緩やかに進むように結晶化促進剤の濃度を調整しているので、ルツボが軟化してカーボンサセプタ 22 に馴染んだ後にルツボの外面を結晶化させることができ、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間を極力なくしてルツボを安定的に支持することができる。

[0061] 図 5 は、カーボンサセプタ 22 と石英ガラスルツボ 1 との関係を模式的に示す略側面断面図である。

[0062] 図 5 に示すように、カーボンサセプタ 22 は C Z 引き上げ工程に繰り返し使用されて徐々に消耗するため、カーボンサセプタ 22 の内面 22 i は外開き形状になりやすく、そのため石英ガラスルツボ 1 の外面とカーボンサセプタ 22 の内面 22 i との間に隙間 22 G が生じやすい。このような隙間 22 G がある状態のままルツボの外面が結晶化して強度が発現すると、引き上げ工程中に、あるいは引き上げ毎に、カーボンサセプタ 22 と石英ガラスルツボ 1 との間の熱伝導が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。特に、ルツボの外面公差が -10 mm を超える場合には (-10 mm 未満) ルツボとカーボンサセプタとの密着性が悪化し、赤外線変化率の変化に伴うシリコン単結晶の酸素濃度等の品質への影響が大きい。

[0063] しかし、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場合には、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、ルツボをカーボンサセプタに馴染ませることができ、カーボンサセプタ 22 と石英ガラスルツボ 1 との間の隙間 22 G を極力無くすることができる。さらに、石英ガラスルツボ 1 に上述した外開き形状を採用してルツボの外面交差が $-2\text{ mm} \sim -10\text{ mm}$ の範囲の場合には、カーボンサセプタ 22 との密着性をさらに高めることができ、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。

[0064] 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本体 10 と、ルツボ本体 10 の外面に設けられた結晶化促進剤含有層とを備え、前記結晶化促進剤含有層に含まれる結晶化促進剤の濃度が $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^2$ 以上 $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であるので、結晶化促進剤の作用によりルツボの外面が結晶化する時期が早すぎず遅すぎず、単結晶引き上げ工程を開始してから一定期間経過後の適切な時期に結晶化させることができる。したがって、カーボンサセプタとの間の隙間を極力無くしてマルチ引き上げなどの非常に長時間の単結晶引き上げ工程に耐えることができる強度を確保することができ、これにより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。

[0065] 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。

[0066] 例えば、上記実施形態において、結晶化促進剤含有層 13 はルツボ本体 10 の外面に結晶化促進剤含有塗布膜を形成したものであるが、例えばシリカガラスマトリックス中に結晶化促進剤の固溶層が形成されたものであってもよく、結晶化促進剤含有層の形態は特に限定されない。

実施例

[0067] 同じ型式である未使用の石英ガラスルツボのルツボ本体のサンプル A1 ～ A8（比較例 A1，A2，A8、実施例 A3 ～ A6）を用意し、各ルツボ本体の外面にバリウム化合物を含む塗布液を塗布して結晶化促進剤含有層を形

成した。その後、各ルツボの外面の結晶化促進剤含有層の一部を取り出して Ba 濃度を ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry) により測定した。その結果を表 1 に示す。

[0068] また各ルツボサンプルを 1580℃、20 Torr のアルゴンガス雰囲気中で 25 時間加熱した後、ルツボの外面に形成された結晶層の厚みを測定した。なお加熱時の昇温速度は 300℃/h とした。また結晶層の厚みの計測にはマイクロスコープを用いた。その結果、表 1 に示すように、比較例 A1 の Ba 濃度は 1.3×10^{17} (atoms/cm²)、比較例 A2 の Ba 濃度は 5.0×10^{15} (atoms/cm²)、実施例 A3 の Ba 濃度は 4.8×10^{15} (atoms/cm²)、実施例 A4 の Ba 濃度は 2.0×10^{15} (atoms/cm²)、実施例 A5 の Ba 濃度は 1.3×10^{15} (atoms/cm²)、実施例 A6 の Ba 濃度は 0.6×10^{15} (atoms/cm²)、実施例 A7 の Ba 濃度は 1.0×10^{13} (atoms/cm²)、比較例 A8 の Ba 濃度は 9.0×10^{12} (atoms/cm²) であつた。

[0069] また、比較例 A1 の結晶層の厚みは 800 μm、比較例 A2 の結晶層の厚みは 550 μm、実施例 A3 の結晶層の厚みは 500 μm、実施例 A4 の結晶層の厚みは 350 μm、実施例 A5 の結晶層の厚みは 300 μm、実施例 A6 の結晶層の厚みは 300 μm、実施例 A7 の結晶層の厚みは 200 μm、比較例 A8 の結晶層の厚みは 180 μm であつた。

[0070] [表1]

ルツボサンプル	Ba 濃度 (atoms/cm ²)	25h 時点での結晶層厚み (μm)
A1 (比較例)	1.3×10^{17}	800
A2 (比較例)	5.0×10^{15}	550
A3 (実施例)	4.8×10^{15}	500
A4 (実施例)	2.0×10^{15}	350
A5 (実施例)	1.3×10^{15}	300
A6 (実施例)	0.6×10^{15}	300
A7 (実施例)	1.0×10^{13}	200
A8 (比較例)	9.0×10^{12}	180

[0071] このように、石英ガラスルツボの外面の結晶化速度は、Ba 濃度が高いほ

ど速くなり、Ba濃度が $4.8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ 以下であれば、加熱開始から25時間経過後の結晶層の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下（結晶化速度 $20 \mu\text{m/h}$ ）となることが分かった。

[0072] 次に、石英ガラスルツボのサンプルA1～A8と同じBa濃度を有する結晶化促進剤含有層が形成された、サンプルA1～A8と同じ型式の未使用のルツボサンプルB1～B8（比較例B1、B2、B8、実施例B3～B7）を用いてCZ法によるシリコン単結晶の引き上げを行った。単結晶引き上げ工程完了後、石英ガラスルツボの変形を目視で確認すると共に、石英ガラスルツボとカーボンサセプタとの間の隙間の最大値を測定した。また、シリコン単結晶インゴットの酸素濃度及び結晶直径を評価した。その結果を表2に示す。

[0073] [表2]

ルツボ サンプル	Ba 濃度 (atoms/cm ²)	ルツボー カーボン サセプタ隙間 (mm)	引き上げ結果 (確認結晶位置 Middle 部)		
			狙い酸素濃度 からの外れ量	狙い直径 からの外れ量	ルツボ変形
B1 (比較例)	1.3×10^{17}	6	大	大	無
B2 (比較例)	5.0×10^{15}	6	大	大	無
B3 (実施例)	4.8×10^{15}	4	中	中	無
B4 (実施例)	2.0×10^{15}	0	小	小	無
B5 (実施例)	1.3×10^{15}	0	小	小	無
B6 (実施例)	0.6×10^{15}	0	小	小	無
B7 (実施例)	1.0×10^{13}	0	中	中	変形小
B8 (比較例)	9.0×10^{12}	0	引き上げ不可	引き上げ不可	変形大 (引き上げ不可)

[0074] 比較例B1及びB2は、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間が6mmと大きく、酸素濃度及び結晶直径の狙い値に対するばらつきが大きかったが、ルツボの変形は見られなかった。

[0075] 実施例B3は、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間が4mmと少し大きく、酸素濃度及び結晶直径のばらつきも少し大きかったが、ルツボの変形は見られず良好な結果であった。実施例B4、B5、B6は、ルツボとカー

ボンサセプタとの間の隙間がなく、酸素濃度及び結晶直径のばらつきも小さく、ルツボの変形も見られず良好な結果であった。

[0076] 実施例 B 5 は、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間がなかったが、酸素濃度及び結晶直径のばらつきが少し大きく、ルツボの小さな変形も見られたが、良好な結果であった。一方、比較例 B 8 は、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間がなかったが、ルツボの変形が大きく、これにより結晶引き上げ制御が困難となり、単結晶引き上げ工程が中断となった。

[0077] 次に、Ba 濃度を高さ方向に変化させた結晶化促進剤含有層を有する石英ガラスルツボのサンプル B 9（実施例 B 9）を用意し、Ba 濃度を測定した。このルツボサンプル B 9 の側壁部の下端の Ba 濃度は、 4.0×10^{15} (atoms/cm²)、側壁部のリム上端から下方に 1 cm の位置（側壁部の上端近傍位置）の Ba 濃度は 2.0×10^{13} (atoms/cm²) であった。側壁部のリム上端から下方に 1 cm までの領域は、結晶化促進剤含有層の非形成領域とした。なお、サンプル B 9 は、サンプル B 1 ～ B 8 と Ba 濃度が異なるだけで同じ型式の石英ガラスルツボである。

[0078] その後、ルツボサンプル B 9 を用いて CZ 法によるシリコン単結晶の引き上げを行った。単結晶引き上げ工程完了後、ルツボサンプル B 9 の変形を目視で確認すると共に、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間の最大値を測定した。また、シリコン単結晶インゴットの酸素濃度及び結晶直径を評価した。ルツボサンプル B 9 の評価結果を表 3 に示す。

[0079] [表3]

ルツボ サンプル	Ba 濃度 (atoms/cm ²)	狙い酸素濃度 からの外れ量	狙い直径 からの外れ量	カーボンサセプタ とルツボの密着性
B4 (実施例)	1.30×10^{15} 均一	小	小	高い
B9 (実施例)	側壁部の下端： 4.0×10^{15} 側壁部の上端近傍： 2.0×10^{13}	極小	極小	非常に高い

[0080] サンプル B 9 は、良好な結果であったルツボサンプル B 5 よりも酸素濃度及び結晶直径のばらつきが小さかった。またルツボの内倒れ等の変形も見ら

れず、ルツボとカーボンサセプタとの間の隙間もなく、カーボンサセプタとの密着性は非常に高かった。

符号の説明

- [0081] 1 石英ガラスルツボ
3 シリコン単結晶
4 シリコン融液
10 ルツボ本体
10a 側壁部
10b 底部
10c コーナー部
10i ルツボ本体の内面
10o ルツボ本体の外表面
11 透明層
12 気泡層
13 結晶化促進剤含有層
13a 天然シリカ粉
13b 合成シリカ粉
14 モールド
14a モールドの通気孔
14i モールドの内面
15 アーク電極
16 原料シリカ粉の堆積層
17 回転ステージ
18 スプレー装置
19 結晶化促進剤含有塗布液
20 単結晶引き上げ装置
21 チャンバー
21a 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 単結晶引き上げ用ワイヤー
- 2 9 ワイヤー巻き取り機構