

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並びに石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、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及びこれを用いたシリコン単結晶の製造方法に関する。また本発明は、そのような石英ガラスルツボの赤外線透過率評価方法及びこれを用いた石英ガラスルツボ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熔融し、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化率を高める必要があり、そのためにはシリコン融液を安定的に保持することができ、長時間の使用に耐えることができる形状が安定したルツボが必要となる。

[0003] 石英ガラスルツボに関し、特許文献1には、単結晶化率が高く、酸素溶け込み量が多いシリコン単結晶を引き上げるため、ルツボの側壁部、湾曲部及び底部を含む任意の部位の赤外線透過率が30～80%であり、湾曲部の平均赤外線透過率が側壁部及び底部の平均赤外線透過率よりも大きい石英ガラスルツボが記載されている。また特許文献1には、ルツボの赤外線透過率は表面粗さによっても異なり、この表面粗さは原料の石英粉粒度により調整でき、粒度が粗い場合には透過率が低下し、粒度が細かい場合には透過率が上昇することが記載されている。

[0004] また特許文献2には、シリコン融液の湯面振動を抑えるため、赤外線透過率が3～30%、熱伝導度が $3.0 \times 10^{-3} \sim 12.0 \times 10^{-3} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$

m・s・℃、外表面の面粗さR_aが2～20 μm、気泡層の気泡面積が0.5～5%である石英ガラスルツボが記載されている。特に、ルツボ壁の外表面の形成状態が滑らかであれば熱線の散乱が抑制され、赤外線透過が容易になることが記載されている。

[0005] 特許文献3には、単結晶化率を向上させるため、少なくともルツボの底部が不透明であり、ルツボの外表面全体の中心線平均粗さR_aを0.1 μm～50 μmとした石英ガラスルツボが記載されている。また特許文献4には、DF率（単結晶引き上げ歩留まり）の向上のため、外周壁面の平均粗さR_aを6～14 μmとし、最大高さR_yを40～70 μmとした石英ガラスルツボが記載されている。さらにまた、特許文献5には、気泡を含有する外面層の表面に半熔融石英層が形成された石英ガラスルツボにおいて、半熔融石英層の表面粗さR_aを50～200 μmとし、半熔融層の層厚を0.5～2.0 mmとすることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平9-157082号公報
特許文献2：特開2000-219593号公報
特許文献3：特開平7-53295号公報
特許文献4：特開2004-107163号公報
特許文献5：特開2009-84114号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] シリコン単結晶の引き上げ工程中、石英ガラスルツボの内面はシリコン融液と接触して徐々に溶損するため、CZ法により製造されるシリコン単結晶にはルツボから供給される酸素が含まれている。シリコン単結晶中の酸素は汚染金属のゲッタリングサイトとなるだけでなく、転位を不動化して機械的強度を増加させる役割を果たすが、酸素濃度が高すぎるとデバイス特性に悪

影響を与えるだけでなく、機械的強度を逆に低下させる原因にもなる。近年は製造技術の向上により、ゲッターリング効果の確保よりもデバイス特性の向上が重視されており、そのため格子間酸素濃度が例えば $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下 (Old ASTM_F121 (1979)) である低酸素濃度のシリコン単結晶が求められている。

[0008] 低酸素濃度のシリコン単結晶を製造するためにはルツボの加熱温度を抑える必要があり、そのためにはルツボの赤外線透過率を調整する必要があるが、加熱温度が低すぎるとシリコン融液の温度が低くなることにより結晶引き上げ制御が難しくなり、単結晶化率が悪化するという問題がある。

[0009] ところで、シリカ粉を原料にして製造される石英ガラスルツボの外面には半溶融層が形成される場合がある。半溶融層は、原料シリカ粉の一部が不完全に溶解した状態で冷却されることによって形成された層であり、表面粗さが大きく不透明な層であることから、表面の凹凸によって生じる乱反射によって赤外線透過率が低下し、半溶融層の形成状態のばらつきによって赤外線透過率のばらつきも大きくなる。一方、結晶引き上げ工程中のルツボは 1500°C 以上の高温になっており、ルツボの外面が平滑化されて乱反射がなくなると考えられる。実際、引き上げ後に取り出したルツボの外面はカーボンサセプタの内面に馴染んだ状態で冷えて固まり、表面粗さは一様になる。そのため、半溶融層が形成された使用前の状態そのままの石英ガラスルツボの赤外線透過率を評価した場合には、その評価結果に基づいて、シリコン単結晶中の酸素濃度を精密に制御することが難しい。

[0010] 特許文献 1～5 は、ルツボの表面粗さ等を制御して赤外線透過率を調整することを開示している。しかしながら、特許文献 1～5 はいずれも半溶融層の影響を考慮したものではなく、引き上げ時の実際の伝熱・散乱に着目して赤外線透過率を調整しておらず、酸素濃度が低いシリコン単結晶を製造するために必要なルツボ特性の精密な制御が困難である。

[0011] したがって、本発明の目的は、酸素濃度が低いシリコン単結晶の製造歩留まり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。本発明の他の目的は、目的の酸素濃度を有するシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることが可能な石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法及び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

[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、円筒状の側壁部と、底部と、前記側壁部と前記底部とをつなぐコーナー部とを有する石英ガラスルツボであって、気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層とを備え、前記半熔融層を除いた状態での前記コーナー部の赤外線透過率は25～51％であり、前記半熔融層を除いた状態での前記コーナー部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率よりも低く、前記半熔融層を除いた状態での前記コーナー部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率よりも低いことを特徴とする。

[0013] 本発明によれば、ルツボのコーナー部からの過度な入熱を抑えてルツボの溶損を抑えることができ、ルツボからシリコン融液への酸素供給を抑えて低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる。また本発明では結晶引き上げ工程中の実際の使用状態に近い状態でルツボの赤外線透過率を評価することができ、ルツボの赤外線透過率をより精密に制御することができる。したがって、低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0014] 本発明において、前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率よりも高いことが好ましい。この場合において、前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率は46～84％であり、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率は36～70％であることが好ましい。これによれば、低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。また

、引き上げ工程の初期にヒーターパワーを低く抑えながらシリコン融液を加熱することができる。

[0015] 本発明において、前記半溶融層を除いた状態での前記コーナ部の熱伝導率は $1.5 \times 10^{-3} \sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、前記半溶融層を除いた状態での前記コーナ部の熱伝導率は、前記半溶融層を除いた状態での前記側壁部の熱伝導率よりも低く、前記半溶融層を除いた状態での前記コーナ部の熱伝導率は、前記半溶融層を除いた状態での前記底部の熱伝導率よりも低いことが好ましい。この場合において、前記半溶融層を除いた状態での前記側壁部の熱伝導率は $3.5 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、前記半溶融層を除いた状態での前記底部の熱伝導率は $2.7 \times 10^{-3} \sim 13.2 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

[0016] CZ法によるシリコン単結晶の引上げにおいて、石英ガラスルツボの熱伝導率が低いと、シリコン原料を溶融させるためにより多くの加熱量が必要となり、シリコン原料の溶融工程の時間が長くなる。また、シリコン原料を溶融させるためにより強く加熱をしなければならないために、高温による石英ルツボの変形が生じることがある。石英ルツボの変形が単結晶の引上げに支障を及ぼすことがある。また、シリコン融液の加熱量が不十分だと、融液の一部が固化してしまうという悪い影響を与えることもある。逆に、石英ルツボの熱伝導率が高いと、引上げ中のシリコン単結晶の直径制御が困難になる場合がある。しかし、ルツボの各部位の熱伝導率が少なくとも上記範囲内にある場合は、問題なく単結晶を引き上げることができる。

[0017] 本発明において、前記コーナ部の前記気泡層の厚さは $10 \sim 35 \text{ mm}$ であり、前記側壁部の前記気泡層の厚さは $1 \sim 21 \text{ mm}$ であり、前記底部の前記気泡層の厚さは $4 \sim 21 \text{ mm}$ であることが好ましい。この構成によれば、半溶融層を除いた状態において、ルツボの各部位の赤外線透過率が上記条件を満たす石英ガラスルツボを容易に実現することができる。

[0018] また、本発明によるシリコン単結晶の製造方法は、チョクラルスキー法に

よるシリコン単結晶の製造方法であって、上述した本発明による石英ガラスルツボを用いて $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の酸素濃度を有するシリコン単結晶を引き上げることを特徴とする。本発明によれば、低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0019] また、本発明による石英ガラスルツボは、円筒状の側壁部と、底部と、前記側壁部と前記底部とをつなぐコーナ一部とを有する石英ガラスルツボであって、気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層と、前記半熔融層の一部が除去された領域からなる少なくとも一つの半熔融層除去部とを備えることを特徴とする。

[0020] 本発明によれば、結晶引き上げ工程中の実際の使用状態に近い状態でルツボの赤外線透過率を評価することができ、さらに評価後のルツボを実際の結晶引き上げ工程に使用することができる。

[0021] 本発明において、前記半熔融層除去部は、前記側壁部に設けられた第1の半熔融層除去部と、前記コーナ一部に設けられた第2の半熔融層除去部と、前記底部に設けられた第3の半熔融層除去部とを含むことが好ましい。これにより、ルツボの各部位の赤外線透過率を結晶引き上げ工程中の実際の使用状態に近い状態で評価することができ、さらに評価後のルツボを実際の結晶引き上げ工程に使用することができる。

[0022] また、本発明による石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法は、気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層とを備えた石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法であって、前記半熔融層によって形成される前記石英ガラスルツボの外面の表面粗さが小さくなるように前記外面を加工する工程と、前記外面の加工後に、前記外面を通過する赤外線に基づいて前記石英ガラスルツボの赤外線透過率を測定する工程とを備えることを特徴とする。

- [0023] 本発明によれば、使用前の状態において半溶融層を除去し、半溶融層のルツボ個体差をキャンセルした状態で赤外線透過率を評価するので、結晶引き上げ工程中の実際の使用状態に近い状態でルツボの赤外線透過率を評価することができ、ルツボの赤外線透過率をより精密に制御することができる。したがって、低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。
- [0024] 本発明による赤外線透過率測定方法は、前記外面を加工する工程において、前記外面の算術平均粗さ R_a が $15\ \mu\text{m}$ 以下となるように前記外面を加工することが好ましく、前記半溶融層が除去されるまで前記外面を加工することが特に好ましい。これによれば、半溶融層の影響を受けない状態でルツボの赤外線透過率を評価することができる。
- [0025] 本発明による赤外線透過率測定方法は、前記石英ガラスルツボから切り出したルツボ片を用いて赤外線透過率を測定することが好ましい。これによれば、石英ガラスルツボの外面の加工及び赤外線透過率の測定を容易に行うことができる。
- [0026] 本発明において、前記外面を加工する工程は、研磨処理又はブラスト処理であることが好ましい。この方法によれば、石英ガラスルツボの外面を容易に加工することができる。
- [0027] また、本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半溶融状態で固化した半溶融層とを備えた石英ガラスルツボの製造方法であって、第1の製造条件に基づいて第1の石英ガラスルツボを製造する工程と、前記半溶融層によって形成される前記第1の石英ガラスルツボの外面の表面粗さが小さくなるように前記外面を加工する工程と、前記外面の加工後に、前記外面を通過する赤外線に基づいて前記第1の石英ガラスルツボの赤外線透過率を測定する工程と、前記赤外線透過率の測定値が目標値となるように、前記第1の石英ガラスルツボの赤外線透過率の測定結果を元に修正さ

れた第2の製造条件に基づいて第2の石英ガラスルツボを製造する工程とを備えることを特徴とする。

- [0028] 本発明によれば、使用前の石英ガラスルツボの赤外線透過率を実際の使用状態に近い状態で評価することができる。したがって、結晶引き上げ工程中のルツボの赤外線透過率をより精密に制御することができ、これにより、例えば、低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

発明の効果

- [0029] 本発明によれば、酸素濃度が低いシリコン単結晶の製造歩留まり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ができる。また本発明によれば、実際の使用状態に近い状態で、石英ガラスルツボの赤外線透過率を測定することができ、さらに、酸素濃度が低いシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることが可能な石英ガラスルツボの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0030] [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造を示す略側面断面図である。
- [図2]図2は、図1のX部における石英ガラスルツボの部分拡大図である。
- [図3]図3(a)及び(b)は、ルツボ使用前後における半溶融層の状態変化を説明するための図であって、図3(a)は使用前の状態、図3(b)は使用中の状態をそれぞれ示している。
- [図4]図4は、石英ガラスルツボの赤外線透過率の測定方法を示すフローチャートである。
- [図5]図5は、石英ガラスルツボの赤外線透過率の測定方法を示す模式図である。
- [図6]図6は、上述した赤外線透過率の評価方法を含む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7]図7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ための模式図である。

[図8]図 8 は、本発明の他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9]図 9 は、図 8 の石英ガラスルツボの略側面断面図である。

[図10]図 10 は、石英ガラスルツボのサンプル # 1 ～ # 12 の各部位の半熔融層を除去して測定された赤外線透過率とそれらのルツボサンプルを用いて引き上げられたシリコン単結晶の酸素濃度の測定結果を示す表である。

[図11]図 11 は、従来及び本発明の評価方法によるルツボのコーナー部の赤外線透過率の測定結果並びに当該ルツボを用いて製造されたシリコン単結晶の酸素濃度を示す表である。

[図12]図 12 (a) 及び (b) は、石英ルツボの赤外線透過率の測定結果と結晶酸素濃度の関係性を示す散布図及び回帰直線であり、横軸は赤外線透過率の測定値、縦軸は結晶酸素濃度をそれぞれ示している。

発明を実施するための形態

[0031] 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。

[0032] 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造を示す略側面断面図である。また、図 2 は、図 1 の X 部における石英ガラスルツボの部分拡大図である。

[0033] 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 とをつなぐコーナー部 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。

[0034] 石英ガラスルツボ 1 の口径は 22 インチ（約 560 mm）以上であることが好ましく、32 インチ（約 800 mm）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 300 mm 以上の大型の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。近年、シリコン単結晶の大型化によるルツボの大型化及び引き上げ工程の長時間化に伴い、結晶品質の安定化が問題となっており、大型ルツボでは結晶品質の安定化が極めて重要な課題である。ルツボ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、24インチ（約600mm）以上のルツボの側壁部10aの肉厚は8mm以上であることが好ましい。また、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く、40インチ（約1000mm）以上の大型ルツボの側壁部10aの肉厚は13mm以上であることが好ましい。

[0035] 図2に示すように、石英ガラスルツボ1は、気泡を含まない石英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石英ガラスからなり、透明層11よりもルツボの外側に形成された気泡層12（不透明層）と、気泡層12の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層13とを備えている。

[0036] 透明層11は、シリコン融液と接触するルツボの内面10iを構成する層であって、石英ガラス中の気泡が原因で単結晶化率が低下することを防止するために設けられている。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。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の形成を省略することも可能である。

[0037] 透明層11は、気泡含有率が0.1vol%以下の石英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。ルツボの内面近傍に気泡が存在すると、ルツボの内面の溶損によってルツボ内面近傍の気泡を石英ガラス中に閉じ込めておくことができなくなり、結晶引

き上げの際に石英ガラス中の気泡が熱膨張によって破裂することによってルツボ破片（石英片）が剥離するおそれがあるからである。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。またルツボ内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 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0038] 透明層 11 の気泡含有率及び気泡の直径は、特開 2012-116713 号公報に開示された方法により、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。照射光の発光手段は受光装置に内蔵されたものでもよく、外部の発光手段を利用してもよい。また光学的検出手段はルツボの内面に沿って回動操作できるものが好ましく用いられる。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。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。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。

[0039] ルツボ表面から一定深さに存在する気泡を検出するには、光学レンズの焦点を表面から深さ方向に走査すればよい。詳細には、デジタルカメラを用いてルツボ内表面の画像を撮影し、ルツボ内表面を一定面積ごとに区分して基準面積 S_1 とし、この基準面積 S_1 ごとに気泡の占有面積 S_2 を求め、面積気泡含有率 $P_s = (S_2 / S_1) \times 100 (\%)$ が算出される。

[0040] 体積比による気泡含有率の算出では、画像を撮影した深さと基準面積 S_1 から基準体積 V_1 を求める。さらに気泡を球状とみなして、気泡の直径から気泡の体積 V_2 を算出する。そして V_1 、 V_2 から、体積気泡含有率 $P_v = (V_2 / V_1) \times 100 (\%)$ を算出する。本発明においては、この体積気泡含有率 P_v を「気泡含有率」として定義する。また、気泡を球状とみなして算出した気泡の直径から求めた相加平均値を「気泡の平均直径」として定

義する。

[0041] なお、基準体積は5 mm×5 mm×奥行（深さ）0.45 mmであり、測定する最小の気泡の直径は5 μ m（直径が5 μ m未満のものは無視する）、直径5 μ mの気泡を測定できる分解能があればよい。また、光学レンズの焦点距離を基準体積V1の深さ方向にずらして、基準体積の内部に含まれる気泡を捉えて、気泡の直径を測定する。

[0042] 気泡層12は、ルツボの外面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、ルツボ壁の厚さから透明層11及び半溶融層13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。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石英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。

[0043] 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の機能を発揮できず、保温性が不十分となるからである。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大きく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。

[0044] 半溶融層13は、石英ガラスルツボの外面においてルツボの原料であるシリカ粉の一部が不完全に溶融した状態（半溶融状態）で冷却されることによって形成された層である。半溶融層13は起伏に富んだ表面を有し、ルツボ

の外面側から入射した光の散乱や反射が大きいため、ルツボの赤外線透過率に影響を与える。半溶融層 13 はルツボの製造過程で形成される層であり、単結晶の引き上げに必ずしも必要な層ではないが、半溶融層 13 を除去する積極的な理由もないことから、ルツボ製品は半溶融層 13 が存在する状態で提供されている。石英ガラスルツボの外面に形成される半溶融層 13 の一般的な厚さは 0.05 ~ 2.0 mm である。半溶融層 13 の厚さは、ルツボ製造時にルツボ外面近傍の温度勾配が急なほど薄くなり、緩やかなほど厚くなる。半溶融層 13 が厚ければ厚いほど表面粗さは大きくなり、石英粉が離脱しやすい状態となっている。また温度勾配はルツボの部位ごとに異なるため、半溶融層 13 の厚さはルツボの部位によっても異なる。

[0045] ルツボの外面に半溶融層 13 が形成されているか否かは、ルツボの外面を X 線回折法で測定したとき、アモルファス特有の回折像がぼやけたハローパターンと結晶性を示すピークが混在しているか否かによって判断することができる。例えば、測定対象が結晶層の場合、結晶性を示すピークが検出されるが、回折像がぼやけたハローパターンは検出されない。逆に測定対象が非結晶層（アモルファス層）の場合、回折像がぼやけたハローパターンが検出され、結晶性を示すピークは検出されない。ルツボの外面に形成されている半溶融層 13 を除去すると、ガラスの表面がむき出しになるため、X 線回折法でピークは検出されなくなる。このように、半溶融層は、X 線回折法で測定したとき回折像がぼやけたハローパターンと結晶性を示すピークが混在する層であるということができる。また、結晶層は、X 線回折法でピークが検出される層であり、非結晶層は、回折像がぼやけたハローパターンが検出される層であるということができる。

[0046] シリコン融液の汚染を防止するため、透明層 11 を構成する石英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内面層（以下「合成層」という）と、天然シリカ粉から形成される外面層（以下、「天然層」という）の二層からなることが好ましい。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。

[0047] 詳細は後述するが、合成層と天然層の二層構造は、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、合成層と天然層との境界面は、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、合成層は、透明層11と同様に、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。

[0048] 次に本実施形態による石英ガラスルツボの特徴について説明する。

[0049] 石英ガラスルツボを側壁部10a、コーナー部10c、底部10bの3つの領域に分けた場合に、コーナー部10cの赤外線透過率は、他の領域の赤外線透過率よりもシリコン単結晶の酸素濃度に大きな影響を与える。この理由としては、コーナー部10cの赤外線透過率は、コーナー部10cからの入熱に影響し、ルツボ内面の温度に影響する結果、シリコン融液中への酸素の供給量に影響を与えるからである。

[0050] 本実施形態において、石英ガラスルツボ1のコーナー部10cの赤外線透過率は、側壁部10aの赤外線透過率よりも低く、かつ、底部10bの赤外線透過率よりも低い。石英ガラスルツボを側壁部10a、コーナー部10c、底部10bの3つの領域に分けた場合に、コーナー部10cの赤外線透過率を最も低くすることにより、コーナー部10cからの入熱を抑えてルツボ内面の温度上昇を抑えることができる。したがって、シリコン融液中への酸素の供給量を抑えることができ、これにより低酸素濃度のシリコン単結晶を育成することができる。

- [0051] 上記のように、石英ガラスルツボ1の外面には半熔融層13が形成されているが、以下に示すルツボの各部位の赤外線透過率の好ましい範囲は、半熔融層13を除いた状態での測定値である。このように測定する理由は以下の通りである。
- [0052] 図3(a)及び(b)は、石英ガラスルツボ1の使用前後における半熔融層13の状態変化を説明するための図であって、図3(a)は使用前の状態、図3(b)は使用中の状態をそれぞれ示している。
- [0053] 図3(a)に示すように、使用前の製品状態の石英ガラスルツボ1には半熔融層13が形成されている。上記のように、半熔融層13は原料シリカ粉の一部が不完全に熔融した状態で固化した層であり、その表面状態は原料シリカ粉の粒度分布や熔融条件に違いによってルツボ製品ごとに多少のばらつきがあり、赤外線透過率にも個体差が生じている。またルツボの表面状態の差は、側壁部10a、コーナー部10c、底部10bといったルツボの部位ごとにも生じている。このようなルツボがカーボンサセプタ内に設置されて高温下で実際に使用されると半熔融層13の状態が変化する。
- [0054] すなわち、図3(b)に示すように、単結晶引き上げ工程中は1500℃以上の高温によって石英ガラスルツボ1が軟化すると共に、ルツボ内にシリコン融液5が貯留されていることによってルツボ壁を外側へ押し出す液圧が発生している。一方、石英ガラスルツボ1の外側にはカーボンサセプタ20があり、ルツボの外面は径方向に拘束されているため、半熔融層13の凹凸は押し潰されて平滑化される。したがって、単結晶引き上げ工程中の石英ガラスルツボの赤外線透過率は、未使用の製品状態のときと異なる。
- [0055] 通常、石英ガラスルツボの品質の評価には未使用状態のルツボの測定データが使用される。しかしながら、上述したようにルツボの外面の凹凸は使用中にキャンセルされるため、外面の凹凸にルツボ個体差や部位ごとの差がある状態で測定された赤外線透過率に基づいてルツボを評価することは望ましくない。例えば、半熔融層13が存在するときにはルツボの赤外線透過率が非常に低かったとしても、実際の引き上げ工程において半熔融層が消滅した

ときの赤外線透過率が高い場合には、ルツボの外側からの入熱を抑えることができず、単結晶中の酸素濃度を低くすることができない。

- [0056] 以上の理由から、本発明では、外面の半熔融層 13 を意図的に除去し、外面の凹凸が赤外線透過率に与える影響を減じた上でルツボの各部位の赤外線透過率を測定・評価する。すなわち、本発明は、使用前の石英ガラスルツボに対して使用中の状態、特にルツボ使用中における半熔融層 13 の状態を擬似的に作り出し、そのような状態で測定された赤外線透過率及び熱伝導率の分布が以下の特徴を有するものである。なお結晶引き上げ工程中の石英ガラスルツボの赤外線透過率は、高温下で熱膨張した気泡の影響を受けているが、熱膨張前の気泡であっても赤外線透過率の評価指標として有効である。
- [0057] まず半熔融層 13 を除いた状態において、コーナー部 10c の赤外線透過率は 25～51% であることが好ましく、コーナー部 10c の熱伝導率は $1.5 \times 10^{-3} \sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。コーナー部 10c の赤外線透過率が 25% よりも低い場合にはルツボ内のシリコン融液の加熱量が不足して結晶引き上げ制御が難しくなり、単結晶が有転位化しやすくなるからであり、赤外線透過率が 51% よりも高い場合には、酸素濃度が $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の低酸素濃度のシリコン単結晶をその全長に亘って安定的に引き上げることができないからである。
- [0058] また半熔融層 13 を除いた状態において、側壁部 10a の赤外線透過率は 46～84% であることが好ましく、側壁部 10a の熱伝導率は $3.5 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。ルツボの側壁部 10a の赤外線透過率を相対的に高くすることで、引き上げ初期のヒーターパワーを低く抑えることができ、これによりルツボのコーナー部 10c の内面の温度上昇を抑えてシリコン融液中への酸素の溶け込みを抑えることができる。したがって、低酸素濃度のシリコン単結晶を引き上げることが可能になる。
- [0059] また半熔融層 13 を除いた状態において、底部 10b の赤外線透過率は 36～70% であり、底部 10b の熱伝導率は $2.7 \times 10^{-3} \sim 13.2 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。

$0^{-3} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であることが好ましい。底部10bの赤外線透過率を側壁部10aの赤外線透過率以下とすることで、引き上げ後半におけるシリコン融液の温度の安定化を図ることができ、これによりシリコン単結晶中の酸素濃度の安定化を図ることができる。

[0060] 熱伝導率の測定にはレーザーフラッシュ法を用いることができる。レーザーフラッシュ法は、光加熱・光観測による非接触測定法であり、測定時間も短い。また、絶縁体や半導体、金属などの材料の種類を問わず測定ができ、適用範囲の広さと簡便さから、広く普及している方法である。レーザーフラッシュ法では、断熱真空下に設置した平板状固体試料の表面を均一にパルスレーザーで加熱し、その後の厚み方向への熱の拡散を試料裏面温度の時間変化として観測することで、平板状試料の厚さ方向の熱拡散率を求めることができる。レーザーフラッシュ法によって計測された熱拡散率に対して、他の装置で測定した試料の比熱と密度を掛けることにより、熱伝導率を算出することが出来る。

[0061] 以上の赤外線透過率及び熱伝導率は常温で測定した値であり、ルツボの厚み方向の値である。なお、常温での石英ガラスルツボの赤外線透過率及び熱伝導率は、結晶引き上げ時の高温環境下（1800℃程度）での値とは異なるが、上記の常温での赤外線透過率及び熱伝導率の範囲内であれば、酸素濃度が低いシリコン単結晶を高い製造歩留まりで得ることができる。

[0062] 側壁部10aの肉厚はその上端から下端まで概ね一定であるが、上端部の肉厚は平均肉厚よりも少し薄くなり、下端部の肉厚は平均肉厚よりも少し厚くなる傾向があるため、側壁部の位置によって赤外線透過率も変化する。したがって、側壁部10aにおける肉厚及び赤外線透過率の測定位置Paは、側壁部10aの平均肉厚及び平均赤外線透過率が得られる位置で測定することが好ましく、ルツボの側壁部10aの高さ h_a の半分の位置 $h_a/2$ からルツボ全体の高さ h_o の半分の位置 $h_o/2$ までの範囲内であることが好ましい。またコーナー部10cにおける肉厚及び赤外線透過率の測定位置Pcは、コーナー部10cの肉厚最大位置であることが好ましく、底部10bにおけ

る肉厚及び赤外線透過率の測定位置P bは、底部10 bの中心であることが好ましい。

[0063] ルツボの各部位の赤外線透過率は、気泡層12の厚さを変えることにより調整することができる。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、透明層11の厚さが一定であればルツボの肉厚を厚くした分だけ気泡層12の厚さも厚くなる。したがって、例えばコーナ一部10 cの肉厚を増加させて気泡層12の厚さを厚くすることにより、コーナ一部10 cの赤外線透過率を下げるることができる。

[0064] ルツボの肉厚を部分的に増加させる方法としては、後述する回転モールド法において、例えば、原料シリカ粉の堆積層の厚みを部分的に大きくし、その部分のアーク溶融の時間や熱量を増やすことで、溶融ガラスの厚みを増やす方法を挙げることができる。また、ルツボの肉厚を増加させることなく透明層と気泡層12の厚みの比率を変化させることで気泡層12を厚くすることもできる。この場合、シリカ粉の堆積層の外側から強く空気を吸引する時間を短くすることで、透明層11に対する気泡層12の厚みを相対的に厚くすることができる。特に、吸引力を部分的に変化させることで透明層と気泡層12との厚みの比率を部分的に変えることができる。

[0065] ルツボの各部位の赤外線透過率は、気泡層12の気泡含有率を変えることにより調整してもよい。例えば、気泡層12の厚さが一定のままコーナ一部10 cの気泡層12の気泡含有率をより一層高くすることにより、コーナ一部10 cの赤外線透過率を下げるることができる。気泡層12の気泡含有率は、石英ガラスルツボ1をいわゆる回転モールド法により製造する際に、原料シリカ粉の粒度やアーク加熱時の温度を調整することで制御することができる。

[0066] 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、コーナ一部10 cの赤外線透過率が従来よりも低く抑えられており、コーナ一部10 cの赤外線透過率は側壁部10 a及び底部10 bよりも低いので、シリコン融液への酸素供給量を低く抑えることができ、シリコン単結晶の低酸素化を

図ることが可能となる。

[0067] 図4は、ルツボ片を用いた石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法を示すフローチャートである。また、図5は、石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法を示す模式図である。

[0068] 図4及び図5に示すように、石英ガラスルツボの赤外線透過率の測定では、まず石英ガラスルツボから切り出したルツボ片のサンプルを用意する（ステップS11）。上記のように、測定対象の石英ガラスルツボ1は、透明層11と、透明層11の外側に形成された気泡層12と、気泡層12の外側に形成された半溶融層13とを有するものである。

[0069] 次に、ルツボ片から半溶融層13を除去する（ステップS12）。半溶融層13を除去する方法としては、研磨処理やブラスト処理を挙げることができ、他の方法でもよい。半溶融層13は完全に除去されることが好ましいが、完全に除去しなくてもよく、半溶融層13が形成されたルツボの外面の表面粗さがある程度小さくなるようにルツボ片を加工すれば足りる。この場合、ルツボの外面の算術平均粗さRaは15 μ m以下となることが好ましく、10 μ m以下が特に好ましい。このように、ルツボ片の外面の表面粗さが小さくなるようにルツボ片を加工することにより、赤外線透過率の適切な評価が可能である。

[0070] 次に、ルツボ片の赤外線透過率を測定する（ステップS13）。図5に示すように、ルツボ片1sの赤外線透過率の測定では、赤外線ランプ21の下方にレーザーパワーメーター22（受光装置）を配置し、ルツボ片1sをレーザーパワーメーター22の受光部に配置する。赤外線ランプ21からの赤外光は、ルツボ片1sを透過してレーザーパワーメーター22で受光される。ルツボ片1sの赤外線透過率は、ルツボ壁の一方の面から赤外光を入射したときに反対側の面から出射した光を受光する場合における入射光量に対する出射光量の比として求められる。

[0071] 図6は、上述した赤外線透過率の評価方法を含む石英ガラスルツボ1の製造方法を示すフローチャートである。

[0072] 本実施形態による石英ガラスルツボ 1 の製造方法は、既定のルツボ製造条件（第 1 の製造条件）に基づいて石英ガラスルツボ（第 1 の石英ガラスルツボ）を製造する工程（ステップ S 2 1）と、この石英ガラスルツボの半溶融層 1 3 を除去する工程（ステップ S 2 2）と、石英ガラスルツボの半溶融層を除去した部分の赤外線透過率を測定する工程（ステップ S 2 3）と、赤外線透過率の測定値が目標値となるように既定のルツボ製造条件を修正する工程（ステップ S 2 4）と、新たなルツボ製造条件（第 2 の製造条件）に基づいて後続の石英ガラスルツボ（第 2 の石英ガラスルツボ）を製造する工程（ステップ S 2 5）とを有している。なお半溶融層 1 3 を除去する工程では半溶融層 1 3 を完全に除去しなくてもよく、外面の表面粗さが小さくなるように加工すれば足りる。このように、ルツボの赤外線透過率の評価結果をルツボ製造条件にフィードバックすることにより、部位ごとに所望の赤外線透過率を有する石英ガラスルツボを効率よく製造することができる。

[0073] 次に石英ガラスルツボ 1 の製造方法について説明する。

[0074] 図 7 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ための模式図である。

[0075] 図 7 に示すように、本実施形態による石英ガラスルツボ 1 は、いわゆる回転モールド法により製造することができる。回転モールド法では、回転するモールド 3 0 の内面 3 0 i に、天然シリカ粉 1 6 B 及び合成シリカ粉 1 6 A を順に堆積させて原料シリカ粉の堆積層 1 6 を形成する。ルツボの原料として天然シリカ粉のみを用いることも可能である。これらの原料シリカ粉は遠心力によってモールド 3 0 の内面 3 0 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。

[0076] 次に、モールド 3 0 内にアーク電極 3 1 を設置し、モールド 3 0 の内面 3 0 i 側から原料シリカ粉の堆積層 1 6 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 3 0 の内面 3 0 i に設けられた多数の通気孔 3 2 から原料シリカ粉の堆積層 1 6 を吸引することにより、溶融石英ガ

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30の内面30iに設けられた多数の通気孔32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。

[0077] 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融解していくので、原料シリカ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。シリカ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、気泡を含まない石英ガラスになる。また、シリカ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、多くの気泡を含む石英ガラスになる。減圧溶融時や通常溶融時に、例えばアーク電極31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。

[0078] 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、さらに気泡層12の表面（ルツボの外面）に半溶融層13が形成された石英ガラスルツボ1が完成する（図1参照）。このように、最終製品の石英ガラスルツボ1の外面には半溶融層13が形成されているため、赤外線透過率が大きく低下し、そのルツボ個体差や部位ごとの差も大きくなる。しかし、半溶融層13を除去した状態でルツボの赤外線透過率を測定することにより、実使用状態に合わせたルツボの評価が可能となる。したがって、結晶引き上げ工程中のルツボの赤外線透過率をより精密に制御することができ、これにより目的の酸素濃度を有するシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0079] 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、半溶融層を除いた状態でのコーナー部の赤外線透過率が25～51%であり、かつ、半溶融層を除いた状態での側壁部並びに底部の赤外線透過率よりも低いので

、ルツボのコーナー部からの過度な入熱を抑えてルツボの溶損を抑えることができ、ルツボからシリコン融液への酸素供給を抑えて低酸素濃度のシリコン単結晶を製造することができる。また実際の使用状態に近い状態でルツボの赤外線透過率を評価することで結晶引き上げ工程中のルツボの赤外線透過率をより精密に制御することができ、これにより低酸素濃度のシリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0080] 図8は、本発明の他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9は、図8の石英ガラスルツボの略側面断面図である。

[0081] 図8及び図9に示すように、この石英ガラスルツボ1の特徴は、シリコン単結晶の引き上げ工程に使用可能な状態を維持しつつ、半熔融層13の一部が除去された半熔融層除去部13Xを備えている点にある。半熔融層除去部13Xは、半熔融層13の一部が除去された領域であるが、上記のように完全に除去しなくてもよく、半熔融層13が形成されたルツボの外面の表面粗さがある程度小さくなるようにルツボ片を加工すれば足りる。半熔融層除去部13Xは半熔融層を部分的に除去した領域であるため、半熔融層除去部13Xの周囲は半熔融層13に取り囲まれている。

[0082] 本実施形態による石英ガラスルツボ1は、側壁部10a、底部10b、コーナー部10cを有すると共に、側壁部10aに設けられた第1の半熔融層除去部13X₁と、コーナー部に設けられた第2の半熔融層除去部13X₂と、底部に設けられた第3の半熔融層除去部13X₃とを有している。ルツボの各部位において半熔融層除去部13Xは1つだけ設けられていてもよく、複数設けられていてもよい。例えば、側壁部10aの上側と下側に半熔融層除去部13Xを1つずつ設けてもよく、3つ以上の半熔融層除去部13Xを一定間隔で設けることも可能である。この場合、ルツボの各部位に設けられた複数の半熔融層除去部13Xは、図示のようにルツボの底部中心とリム上端の任意の一点とを結ぶ走査ライン上に設けられることが好ましい。

[0083] 半熔融層除去部13Xの大きさは、赤外線透過率を測定できる限りにおい

て特に限定されないが、石英ガラスルツボの特性に悪影響を与えることがないようにできるだけ小さくすることが好ましい。このように、石英ガラスルツボ1の外面100に複数の半溶融層除去部13Xを設けることにより、半溶融層の影響を受けていない石英ガラスルツボの赤外線透過率を実質的に非破壊で検査することができ、検査後の石英ガラスルツボ1を用いてシリコン単結晶を引き上げることができる。

[0084] 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。

[0085] 例えば、上記実施形態では、石英ガラスルツボから切り出したルツボ片を用いて赤外線透過率を測定する破壊検査としたが、石英ガラスルツボを破壊せずに非破壊で、ルツボ外面の一部の半溶融層を除去して、その除去した部分に赤外光を照射して赤外線透過率を測定することも可能である。この非破壊で検査した場合には、チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造に、赤外線透過率測定後の石英ガラスルツボを供することができる。

実施例 1

[0086] <半溶融層の表面粗さと赤外線透過率との関係についての考察>

半溶融層がルツボの赤外線透過率に与える影響について考察した。この考察では、まず口径800mm(32インチ)の石英ガラスルツボを用意し、その側壁部から約30mm角のルツボ片を切り出し、このルツボ片サンプルの外面の半溶融層を何ら研磨することなく外面の表面粗さをJIS B0601-2001の規格に従って測定したところ、算術平均粗さRaは30μmであった。

[0087] 次に、ルツボ片サンプルの赤外線透過率を測定した。赤外線透過率の測定では、波長0.5~3.5μm、ピーク波長1.0μmの赤外線ランプより43mmの位置に、受光部径22mmのレーザーパワーメーター(受光装置)を設置し、約30mm角のルツボ片サンプルを受光部に置いてその透過光を測定したときの値をW1とし、サンプルを受光部に置かないブランク状態

での値を $W0$ とすると、 $W1/W0 \times 100$ [%] を赤外線透過率とした。
その結果、ルツボ片サンプルの赤外線透過率は36%であった。

[0088] 次にこのルツボ片サンプルの外面を少し研磨した後、外面の外面粗さを測定したところ、算術平均粗さ Ra は $20\mu m$ となった。このルツボ片サンプルの赤外線透過率を測定したところ、赤外線透過率は38%となった。

[0089] 次にこのルツボ片サンプルの外面をさらに少し研磨した後、外面の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ Ra は $15\mu m$ となった。このルツボ片サンプルの赤外線透過率を測定したところ、赤外線透過率は49%となった。

[0090] 次にこのルツボ片サンプルの外面をさらに少し研磨した後、外面の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ Ra は $5\mu m$ となった。このルツボ片サンプルの赤外線透過率を測定したところ、赤外線透過率は前回と変わらず49%となった。

[0091] 以上の結果から、石英ガラスルツボの外面の算術平均粗さ Ra が $15\mu m$ となるまで外面を研磨して平滑化すれば、半熔融層の影響が実質的にない状態でルツボの赤外線透過率を評価できることが分かった。

[0092] <半熔融層を除去して測定したルツボの各部位の赤外線透過率についての考察>

口径 800 mm (32インチ)の石英ガラスルツボのサンプル#1～#12を用意し、半熔融層を除去した後、ルツボの外面の算術表面粗さ Ra を測定したところ、 $Ra = 1 \sim 2\mu m$ 程度であった。続いて、ルツボの各部位の赤外線透過率を測定した。ルツボの側壁部の測定位置は、ルツボの側壁部の高さ方向の中央の位置とし、コーナー部の測定位置は、コーナー部の肉厚最大位置とし、底部の測定位置は、ルツボの底部中心位置とした。赤外線透過率の測定方法は上述の通りである。その後、赤外線透過率の測定に使用したルツボと同条件で製造したルツボ#1～#12を用いて同じ引き上げ条件下でシリコン単結晶をCZ法により育成した。

[0093] 次に、シリコン単結晶からウェーハサンプルを採取して酸素濃度を測定し

た。具体的には、サンプルの採取位置は凝固率が30～60%の範囲内とし、この範囲内の同じ位置から5枚のウェーハサンプルを取得し、各ウェーハの酸素濃度 (Old ASTM_F121 (1979)) を測定し、酸素濃度の平均値を求めた。ルツボサンプル#1～#12から引き上げられた単結晶の酸素濃度の測定結果を図10に示す。

- [0094] 実施例1による石英ガラスルツボのサンプル#1の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ55%、46%、52%であった。このルツボサンプル#1を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となり、単結晶は有転位化しなかった。
- [0095] 実施例2による石英ガラスルツボのサンプル#2の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ70%、25%、50%であった。このルツボサンプル#2を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となり、単結晶は有転位化しなかった。
- [0096] 実施例3による石英ガラスルツボのサンプル#3の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ56%、33%、36%であった。このルツボサンプル#3を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となり、単結晶は有転位化しなかった。
- [0097] 実施例4による石英ガラスルツボのサンプル#4の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ84%、46%、57%であった。このルツボサンプル#4を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となり、単結晶は有転位化しなかった。
- [0098] 実施例5による石英ガラスルツボのサンプル#5の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ52%、51%、70%であった。このルツボサンプル#5を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となり、単結晶は有転位化しなかった。

$0.17 \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の値となり、単結晶は有転位化しなかった。

[0099] 実施例6による石英ガラスルツボのサンプル#6の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ46%、39%、51%であった。このルツボサンプル#6を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の値となり、単結晶は有転位化しなかった。

[0100] 比較例1による石英ガラスルツボのサンプル#7の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ86%、65%、59%であり、コーナー部の赤外線透過率が高かった。このルツボサンプル#7を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ よりも大きくなり、低酸素化の目標値に達しなかったが、単結晶は有転位化しなかった。

[0101] 比較例2による石英ガラスルツボのサンプル#8の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ52%、58%、72%であり、コーナー部の赤外線透過率が高かった。このルツボサンプル#8を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ よりも大きくなり、低酸素化の目標値に達しなかったが、単結晶は有転位化しなかった。

[0102] 比較例3による石英ガラスルツボのサンプル#9の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ56%、20%、33%であり、コーナー部及び底部の赤外線透過率が低かった。このルツボサンプル#9を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内の特に低い値となったが、単結晶中に転位が発生した。

[0103] 比較例4による石英ガラスルツボのサンプル#10の側壁部、コーナー部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ39%、24%、46%であり、側壁部及びコーナー部の赤外線透過率が低かった。このルツボサンプル#10を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内となったが、単結晶中に転位が発生した。

[0104] 比較例5による石英ガラスルツボのサンプル#11の側壁部、コーナー部

及び底部の赤外線透過率はそれぞれ50%、20%、40%であり、コーナ一部の赤外線透過率が低かった。このルツボサンプル#11を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $9 \times 10^{17} \sim 12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内となったが、単結晶中に転位が発生した。

[0105] 比較例6による石英ガラスルツボのサンプル#12の側壁部、コーナ一部及び底部の赤外線透過率はそれぞれ50%、55%、40%であり、コーナ一部の赤外線透過率が高かった。このルツボサンプル#12を用いて引き上げたシリコン単結晶中の酸素濃度は $12 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ よりも大きくなり、低酸素化の目標値に達しなかったが、単結晶は有転位化しなかった。

[0106] <赤外線透過率の評価方法とシリコン単結晶中の酸素濃度との関係性の考察>

32インチ石英ガラスルツボの6つのサンプルA1～F1を用意し、これらのサンプルの赤外線透過率を従来及び本発明の評価方法を用いて評価した。詳細には、まず石英ガラスルツボの最終製品の外面を削らずにそのままの状態赤外線透過率を測定した。その後、外面を削って半熔融層を除去した状態で赤外線透過率を測定した。このときの赤外線透過率の測定位置は、結晶酸素濃度との相関性の高いルツボのコーナ一部の肉厚最大位置とした。また赤外線透過率の測定箇所はルツボの周方向の4箇所(90度ピッチ)とし、4箇所の赤外線透過率の平均値を最終的な測定値とした。ルツボの赤外線透過率の測定は破壊検査であり、ルツボのコーナ一部から一部を切り出して、その外面の半熔融層を除去する前後の赤外線透過率を測定した。従来及び本発明の評価方法によるコーナ一部の赤外線透過率の測定結果を図11に示す。

[0107] 次に、赤外線透過率評価用サンプルA1～F1の各々と同一条件でそれぞれ製造された6つの石英ルツボの結晶引き上げ用サンプルA2～F2を用いて、チョクラルスキー法による同一条件下でシリコン単結晶を育成した。上記のように、ルツボの赤外線透過率の測定は破壊検査であり、完全に同じル

ツボを使用することはできないので、サンプル A 1 ～ F 1 と同一条件でそれぞれ製造したルツボサンプル A 2 ～ F 2 を実質同一のルツボとみなしてシリコン単結晶の引き上げを行った。

[0108] 次に、各ルツボサンプル A 2 ～ F 2 を用いて引き上げられたシリコン単結晶からウェーハサンプルを採取して各ウェーハの酸素濃度を測定した。シリコン単結晶の凝固率が 30 ～ 60 % の範囲内の同じ部位から切り出した 5 枚のウェーハサンプルを取得し、各ウェーハの酸素濃度 (Old ASTM_F121 (1979)) を測定し、これら酸素濃度の測定値の平均値を求めた。その結果を赤外線透過率と共に図 1 1 に示す。

[0109] 図 1 2 (a) 及び (b) は、図 1 1 に示した石英ガラスルツボの赤外線透過率と結晶酸素濃度の関係性を示す散布図及び回帰直線であり、特に図 1 2 (a) は従来の評価方法、図 1 2 (b) は本発明の評価方法をそれぞれ示している。図 1 2 (a) 及び (b) の横軸は赤外線透過率の測定値 (%) であり、縦軸は結晶酸素濃度 ($\times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$) である。

[0110] 図 1 2 (a) に示すように、従来の評価方法で測定したルツボの赤外線透過率に対する結晶酸素濃度の回帰直線の決定係数 R^2 は 0.623 となった。一方、図 1 2 (b) に示すように、本発明の評価方法で測定した赤外線透過率に対する結晶酸素濃度の回帰直線の決定係数 $R^2 = 0.9196$ となり、従来の評価方法よりも結晶酸素濃度に対する相関性が高かった。以上の結果から、半熔融層を除去して赤外線透過率を測定する本発明の評価方法は、石英ガラスルツボの赤外線透過率の好適な評価方法であることが確認された。

符号の説明

- [0111] 1 石英ガラスルツボ
1 s ルツボ片
5 シリコン融液
10 a 側壁部
10 b 底部
10 c コーナー部

- 1 0 i ルツボの内面
- 1 0 o ルツボの外表面
- 1 1 透明層
- 1 2 気泡層
- 1 3 半溶融層
- 1 6 原料シリカ粉の堆積層
- 1 6 A 合成シリカ粉
- 1 6 B 天然シリカ粉
- 2 0 カーボンサセプタ
- 2 1 赤外線ランプ
- 2 2 レーザーパワーメーター
- 3 0 モールド
- 3 0 i モールドの内面
- 3 1 アーク電極
- 3 2 通気孔

請求の範囲

- [請求項1] 円筒状の側壁部と、底部と、前記側壁部と前記底部とをつなぐコーナ一部とを有する石英ガラススツボであって、
気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、
前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、
前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層とを備え、
前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の赤外線透過率は25～51%であり、
前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率よりも低く、
前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率よりも低いことを特徴とする石英ガラススツボ。
- [請求項2] 前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率は、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率よりも高い、請求項1に記載の石英ガラススツボ。
- [請求項3] 前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の赤外線透過率は46～84%であり、前記半熔融層を除いた状態での前記底部の赤外線透過率は36～70%である、請求項1又は2に記載の石英ガラススツボ。
- [請求項4] 前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の熱伝導率は $1.5 \times 10^{-3} \sim 5.8 \times 10^{-3} \text{ cal/cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、
前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の熱伝導率は、前記半熔融層を除いた状態での前記側壁部の熱伝導率よりも低く、
前記半熔融層を除いた状態での前記コーナ一部の熱伝導率は、前記

半溶融層を除いた状態での前記底部の熱伝導率よりも低い、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の石英ガラススツボ。

[請求項5] 前記半溶融層を除いた状態での前記側壁部の熱伝導率は $3.5 \times 10^{-3} \sim 15.0 \times 10^{-3} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ であり、

前記半溶融層を除いた状態での前記底部の熱伝導率は $2.7 \times 10^{-3} \sim 13.2 \times 10^{-3} \text{ cal} / \text{cm} \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$ である、請求項4に記載の石英ガラススツボ。

[請求項6] 前記コーナ一部の前記気泡層の厚さは $10 \sim 35 \text{ mm}$ であり、
前記側壁部の前記気泡層の厚さは $1 \sim 21 \text{ mm}$ であり、
前記底部の前記気泡層の厚さは $4 \sim 21 \text{ mm}$ である、請求項1乃至5のいずれか一項に記載の石英ガラススツボ。

[請求項7] チョクラルスキー法によるシリコン単結晶の製造方法であって、請求項1乃至6のいずれか一項に記載の石英ガラススツボを用いて $12 \times 10^{17} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ 以下の酸素濃度を有する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。

[請求項8] 円筒状の側壁部と、底部と、前記側壁部と前記底部とをつなぐコーナ一部とを有する石英ガラススツボであって、

気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、

前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、

前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半溶融状態で固化した半溶融層と、

前記半溶融層の一部が除去された領域からなる少なくとも一つの半溶融層除去部とを備えることを特徴とする石英ガラススツボ。

[請求項9] 前記半溶融層除去部は、前記側壁部に設けられた第1の半溶融層除去部と、前記コーナ一部に設けられた第2の半溶融層除去部と、前記底部に設けられた第3の半溶融層除去部とを含む、請求項8に記載の石英ガラススツボ。

- [請求項10] 気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層とを備えた石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法であって、
前記半熔融層によって形成される前記石英ガラスルツボの外面の表面粗さが小さくなるように前記外面を加工する工程と、
前記外面の加工後に、前記外面を通過する赤外線に基づいて前記石英ガラスルツボの赤外線透過率を測定する工程とを備えることを特徴とする石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法。
- [請求項11] 前記外面を加工する工程において、前記外面の算術平均粗さ R_a が $15\ \mu\text{m}$ 以下となるように前記外面を加工する、請求項10に記載の石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法。
- [請求項12] 前記半熔融層が除去されるまで前記外面を加工する、請求項10又は11に記載の石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法。
- [請求項13] 前記石英ガラスルツボから切り出したルツボ片を用いて赤外線透過率を測定する、請求項10乃至12のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法。
- [請求項14] 前記外面を加工する工程は、研磨処理又はブラスト処理である、請求項10乃至13のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの赤外線透過率測定方法。
- [請求項15] 気泡を含まない石英ガラスからなる透明層と、前記透明層の外側に形成され、多数の気泡を含む石英ガラスからなる気泡層と、前記気泡層の外側に形成され、原料シリカ粉が半熔融状態で固化した半熔融層とを備えた石英ガラスルツボの製造方法であって、
第1の製造条件に基づいて第1の石英ガラスルツボを製造する工程と、
前記半熔融層によって形成される前記第1の石英ガラスルツボの外面の表面粗さが小さくなるように前記外面を加工する工程と、

前記外面の加工後に、前記外面を通過する赤外線に基づいて前記第 1 の石英ガラスツボの赤外線透過率を測定する工程と、

前記赤外線透過率の測定値が目標値となるように、前記第 1 の石英ガラスツボの赤外線透過率の測定結果を元に修正された第 2 の製造条件に基づいて第 2 の石英ガラスツボを製造する工程とを備えることを特徴とする石英ガラスツボの製造方法。