

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年6月11日(11.06.2015)



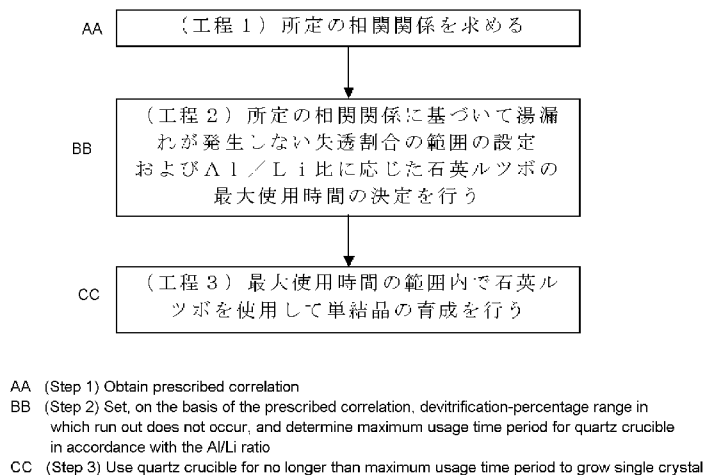
(10) 国際公開番号
WO 2015/083323 A1

- (51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) *C30B 15/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/005672
- (22) 国際出願日: 2014年11月12日(12.11.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-252747 2013年12月6日(06.12.2013) JP
- (71) 出願人: 信越半導体株式会社 (SHIN-ETSU HAN-
DOTAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田
区大手町二丁目6番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮原 祐一 (MIYAHARA, Yuuichi); 〒
9158525 福井県越前市北府2丁目13番50号
信越半導体株式会社 武生工場内 Fukui (JP). 高
島 祥 (TAKASHIMA, Shou); 〒9158525 福井県越
前市北府2丁目13番50号信越半導体株式会
社 武生工場内 Fukui (JP). 澤崎 康彦 (SAWAZA-
KI, Yasuhiko); 〒9158525 福井県越前市北府2丁目
13番50号信越半導体株式会社 武生工場内
Fukui (JP). 岩崎 淳 (IWASAKI, Atsushi); 〒9158525
- 福井県越前市北府2丁目13番50号信越半導
体株式会社 武生工場内 Fukui (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫 (YOSHIMIYA, Mikio); 〒
1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号第
一下谷ビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: SINGLE-CRYSTAL PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 単結晶製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a single-crystal production method which employs the Czochralski process, and in which: the correlation between the Al/Li ratio included in a quartz starting-material powder used to produce a quartz crucible, the usage time period of the quartz crucible, the devitrification percentage in the usage time period, and whether or not run out caused by devitrified sections has occurred, is obtained in advance; a devitrification-percentage range for the quartz crucible used when growing a signal crystal is set on the basis of the correlation, such that run out does not occur; a maximum usage time period for the quartz crucible is determined in accordance with the Al/Li ratio included in the quartz starting-material powder used to produce the quartz crucible, such that the devitrification percentage is kept within the set devitrification-percentage range; and the quartz crucible is used for no longer than the maximum usage time period to grow the single crystal. As a result, a production method is provided with which the occurrence of run out is inhibited, and with which the quartz crucible can be efficiently used to grow the single crystal.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/083323 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

本発明は、CZ法による単結晶製造方法であって、石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれるAl/Li比と、石英ルツボの使用時間と、該使用時間での失透割合と、失透部分起因の湯漏れの発生の有無との相関関係を予め求めておき、該相関関係に基づいて、湯漏れが発生しないように、単結晶の育成の際に使用する石英ルツボの失透割合の範囲を設定し、該設定した割合の範囲内に収まるように、石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれるAl/Li比に応じて石英ルツボの最大使用時間を決定し、該最大使用時間の範囲内で石英ルツボを使用して単結晶の育成を行う単結晶製造方法を提供する。これにより、湯漏れの発生を防止するとともに、効率良く石英ルツボを使用して単結晶の育成を行うことができる製造方法が提供される。

明 細 書

発明の名称：単結晶製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、チョクラルスキー法（CZ法）で用いる石英ルツボに収容された原料融液から単結晶を育成する単結晶製造方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体基板に用いられるシリコン等の単結晶を製造する方法には種々の方法があるが、その中でも回転引き上げ法として広く採用されているものにCZ法がある。さらに、シリコン単結晶の低酸素濃度化や大口径結晶を容易に製造することなどを目的に、磁場を印加しながらCZ法でシリコン単結晶を引き上げる磁場印加チョクラルスキー法（MCZ法）が広く知られている。

[0003] これらのCZ法によってシリコン等の単結晶を製造するための装置は、メインチャンバー（炉）とそれに連通するプルチャンバーを有しており、メインチャンバー内には外側を黒鉛ルツボで保持された石英ルツボが配設されている。これらのルツボの周囲にはヒーターが配設されており、該ヒーターによって石英ルツボ内の原料（多結晶シリコン）が熔融されている。

そして、この原料融液（シリコン融液）に対して上方からワイヤで吊した種結晶を着液させた後、種結晶を引上げることによって単結晶を育成することができる（例えば特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-058788号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、石英ルツボは、ヒーターからの熱が黒鉛ルツボを介して伝えられ、前述したシリコン単結晶の育成工程を通して高温に曝される。その為、石英ルツボは石英ガラス製であるが、高温な黒鉛ルツボと接する外表面側から

石英ガラスが結晶化し、そして高温に曝される時間の経過と共に石英ルツボの内表面側へと結晶化が進行する。

[0006] シリコン単結晶の育成後に石英ルツボを取り出して冷却すると、前記結晶化した部分は石英の熱収縮により微少なクラックが無数に入り、白く不透明な失透状態となる。その為、前記石英ガラスの結晶化を、以後「失透」と呼ぶ。

[0007] ガラス状態の石英に比べて失透状態の石英は弾性係数が小さい為、失透が石英ルツボの外表面側から内表面側へ進行すると石英ルツボの弾性が小さくなり、シリコン単結晶の育成工程中の衝撃または温度変化による熱膨張や熱収縮でクラックが入り易くなる。

[0008] そしてシリコン単結晶の育成中に石英ルツボにクラックが入ると、石英ルツボ内のシリコン融液が石英ルツボから漏れ出す湯漏れが発生し、シリコン単結晶の育成が継続できなくなる。また、石英ルツボから漏れ出したシリコン融液が黒鉛ルツボやその他の引き上げ装置内のホットゾーン部品に接触すると、それらの部品は損傷して継続して使用することが困難になり交換が必要になる。

その為、湯漏れが発生すると、シリコン単結晶の製造コストが著しく高くなるという問題がある。

[0009] この解決策として、シリコン単結晶の育成工程の時間（以下、単に「操業時間」という）を短くする方法が一般的であるが、石英ルツボの失透の進行速度にはばらつきがある為、湯漏れを防止するには実績に基づき最も失透の進行速度の速い石英ルツボに合わせて操業時間を規定する必要があった。

[0010] その結果、失透の進行速度の遅い石英ルツボでは、たとえ湯漏れが発生し易くなる厚さまで失透が進行していなくてもシリコン単結晶の育成を止めることになり、非効率的であった。

[0011] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、湯漏れの発生を防止するとともに、効率良く石英ルツボを使用して単結晶の育成を行うことができる製造方法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

[0012] 上記目的を達成するために、本発明は、チョクラルスキー法による単結晶製造装置の炉内に配置した石英ルツボに収容された原料融液から単結晶を育成する単結晶製造方法であって、前記石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれる Al と Li の濃度比と、前記石英ルツボの使用時間と、該使用時間での前記石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合と、前記失透部分起因の湯漏れの発生の有無との相関関係を予め求めておき、該相関関係に基づいて、前記失透部分起因の湯漏れが発生しないように、前記単結晶の育成の際に使用する石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合の範囲を設定し、該設定した割合の範囲内に収まるように、前記使用する石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれる Al と Li の濃度比に応じて石英ルツボの最大使用時間を決定し、該最大使用時間の範囲内で石英ルツボを使用して単結晶の育成を行うことを特徴とする単結晶製造方法を提供する。

[0013] 本発明者らが鋭意研究を行ったところ、上記の Al と Li の濃度比（以後、単に Al/Li 比という）によって石英ルツボの失透の進行速度が異なることを見出した。すなわち、 Al/Li 比によって、石英ルツボの失透した部分を起因とする湯漏れが発生するまでの使用時間が異なる。

そこで上記のような本発明の製造方法であれば、湯漏れの発生を防止できるし、さらには、石英ルツボの失透速度のばらつきに応じてその使用時間を決定することができる。従来では最短の使用時間に合わせ、まだ使用可能であるにも関わらず使用を止めてしまっていたような石英ルツボを、本発明においては使用し続けることができ、例えば過剰な失透を防止できる最大限の時間まで単結晶の育成が可能になる。このように石英ルツボを効率良く使用することができるため、単結晶育成のための作業時間も延ばすことができる。したがって石英ルツボ 1 個当たりの単結晶収量を増加させることができ、単結晶のコスト低減を図ることができる。

[0014] このとき、前記失透部分起因の湯漏れが発生しないように設定する前記石

英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合の範囲を、８０％以下とすることができる。

[0015] 設定する石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合（以後、単に失透割合という）を８０％以下にすれば、失透部分を起因として石英ルツボにクラックが生じて湯漏れが発生するのをより確実に防止することができる。

[0016] また、前記育成する単結晶をシリコン単結晶とすることができる。

[0017] シリコン単結晶を育成するにあたってはＣＺ法が広く採用されているため、上記のようにして石英ルツボを効率的に使用し、ＣＺシリコン単結晶のコストを低減するのは実に有効である。

発明の効果

[0018] 以上のように、本発明によれば湯漏れの危険性を低減することができるし、且つ石英ルツボの最大使用時間を延ばすなどして、より一層有効的に使用することができる。したがって単結晶育成工程の最大操業時間を長くすることができ、その結果、単結晶のコストを低減することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の単結晶製造方法の一例を示すフロー図である。

[図2] A/L 比、石英ルツボの使用時間、失透割合、湯漏れの発生の有無の相関関係の一例を示すグラフである。

[図3]本発明の単結晶製造方法で使用することができるＣＺ単結晶製造装置の断面構成例を示す模式図である。

[図4]実施例で求めた、 A/L 比、石英ルツボの使用時間、失透割合、湯漏れの発生の有無の相関関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について、実施態様の一例として、図を参照しながら詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

図３に、本発明の単結晶製造方法で使用することができるＣＺ単結晶製造装置の断面構成例を模式的に示す。

ＣＺ単結晶製造装置１は、中空円筒状のチャンバー２で外観を構成し、そ

のチャンバー 2 は下部円筒をなすメインチャンバー（炉） 2 a と、メインチャンバー 2 a に接続固定された上部円筒をなすプルチャンバー 2 b とから構成される。

[0021] メインチャンバー 2 a 内には、原料（ここではシリコン原料）を溶融しシリコン単結晶 3 を育成するホットゾーンを有しており、その中心部には、昇降および回転が可能な支持軸 4 の上に原料を充填する石英ルツボ 5 a と、その外側を保持する黒鉛ルツボ 5 b の二重構造からなるルツボ 5 が配設され、ルツボ 5 の外側には抵抗加熱式のヒーター 6 が同心円状に配設されている。そして、ヒーター 6 の外側には保温筒 7 が同心円状に配設され、またその下方で装置底部には保温板 8 が配設されている。

[0022] さらに、前記ホットゾーンの上部には、シリコン単結晶 3 を引き上げる為の種結晶 9 が保持された、昇降および回転可能な引上軸（ワイヤ） 10 が設置されており、その引上軸 10 には前記プルチャンバー 2 b と連通する回転可能な引上軸昇降装置 11 が配設されている。

[0023] また、円筒形状のパージチューブ 12 が引上げ中のシリコン単結晶 3 を囲繞するようにシリコン融液 13 の表面の上方に配設されている。またパージチューブ 12 は、メインチャンバー 2 a の天井部からシリコン融液面に向かって延伸するように設けられている。さらに、パージチューブ 12 のシリコン融液面側にはリング状のカラー 14 が設けられている。

[0024] なお、必要に応じてさらに磁場印加装置（電磁石等）を炉外に配設し、シリコン融液 13 に磁場を印加しつつシリコン単結晶 3 を育成する MCZ 法による装置とすることもできる。

[0025] 次に、図 3 の CZ 単結晶製造装置 1 を用いた本発明の単結晶製造方法の一例を図 1 に示す。

なお、ここではシリコン単結晶を育成する場合について説明する。CZ 法によるシリコン単結晶の製造は広く行われているため、本発明を有効活用することができる。なお本発明はこれに限定されず、化合物半導体結晶等を製造する場合にも対応可能である。CZ 法により石英ルツボを用いて育成可能

な単結晶であれば良い。

[0026] 図1に示すように、本発明の製造方法においては、大きく分けると、所定の相関関係を求める工程（工程1）、該所定の相関関係に基づいて湯漏れが発生しない失透割合の範囲の設定および Ai/Li 比に応じた石英ルツボの最大使用時間の決定を行う工程（工程2）、該最大使用時間の範囲内で石英ルツボを使用して単結晶の育成を行う工程（工程3）からなっている。

以下、各工程について詳述する。

[0027] （工程1：所定の相関関係を求める）

まず所定の相関関係を求める。この所定の相関関係とは、石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれる Ai と Li の濃度比（ Ai/Li 比）と、石英ルツボの使用時間と、該使用時間での石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合（失透割合）と、失透部分起因の湯漏れの発生の有無との相関関係のことである。

[0028] ここで、この相関関係を求める意義について説明する。

シリコン単結晶の育成工程中の石英ルツボは、充填したシリコン融液が再凝固しないように、ヒーターで黒鉛ルツボ側の外表面から 1420°C 以上の高温に曝され続ける。前述したように、石英ルツボは高温に曝され続けると外側から石英ガラスの失透が始まり、石英ルツボ内表面側へと進行する。

[0029] そしてこの失透部分はガラス状態の石英に比べて弾性係数が小さい為、失透割合が大きくなると石英ルツボの弾性が小さくなり、単結晶の育成をマルチプーリングによって行う場合におけるシリコン原料の再充填中のシリコン原料との接触による衝撃や、作業中の温度の昇温に伴う熱膨張または降温に伴う熱収縮に対する耐性が低下する。

その為、失透割合が大きくなると、作業中に石英ルツボにクラックが生じ易くなり、クラックが生じると石英ルツボ内のシリコン融液が漏れ出す可能性が高くなる。

[0030] このように失透割合が高くなり湯漏れが発生するタイミングは石英ルツボによって様々でありばらつきがあった。そこで従来では、前述したように、

安全を見込んで実績に基づき最も失透の進行速度の速い石英ルツボに合わせて作業時間を規定する必要があった。

[0031] しかしながら、本発明者らは、上記の $A \mid / L \mid$ 比が失透の進行速度に関連していることを見出した。その $A \mid / L \mid$ 比が小さいほど失透の進行速度は遅く、その $A \mid / L \mid$ 比が大きいほど失透の進行速度が速い。

上記相関関係を予め求めておけば、 $A \mid / L \mid$ 比に応じた（すなわち、石英ルツボに応じた）湯漏れ発生のタイミング、そのときの失透割合を把握することができる。逆に言えば、湯漏れが発生しないようにするための石英ルツボの使用時間の限界を求めることができる。したがって過剰な失透を防止できる最大限の時間まで石英ルツボを使用し、単結晶の育成を続けることが可能になる。すなわち、石英ルツボを効率良く使用することができ、石英ルツボ1個あたりの単結晶収量を増加させ、単結晶のコストを低減することができるとともに、湯漏れの発生も防止できる。

[0032] なお、石英ルツボは一般に石英原料粉を型枠内に配置し、これを放電熔融することでガラス化して製造されるが、 $A \mid$ や $L \mid$ に汚染される工程はないため、石英原料粉中の $A \mid$ や $L \mid$ の濃度をそのまま石英ルツボ中の $A \mid$ や $L \mid$ の濃度とみなすことができる。従って、予め測定される石英ルツボの製造に用いられる石英原料粉に含まれる $A \mid$ と $L \mid$ の濃度により、 $A \mid / L \mid$ 比を求めることができる。

[0033] このような意義のもと、上記相関関係を求めるが、その具体的な方法は特に限定されない。例えば、過去の単結晶育成の際に取得した実績データ等から求めることができる。

あるいは、予備試験として、 $A \mid / L \mid$ 比の異なる石英ルツボを複数用意し、各石英ルツボを用いて実際に単結晶の育成を行うとともに、石英ルツボの使用時間、その使用時間に対応する失透割合、そして失透部分を起因とする湯漏れの発生の有無を調査することによって、上記相関関係を求めることができる。

[0034] ここで、予め求めた上記相関関係の一例を図2に示す。

図2の縦軸は失透割合、横軸は石英ルツボの使用時間である。 $A \mid / L \mid i$ 比が異なる2つの石英ルツボを用いて上記のような予備試験を行った結果を示したものであり、ラインAは $A \mid / L \mid i$ 比が大きい方、ラインBは $A \mid / L \mid i$ 比が小さい方を示しており、図2中の○は湯漏れが発生していないことを示しており、×は湯漏れが発生したことを示している。

[0035] 図2から分かるようにラインAの石英ルツボでは2 a時間で湯漏れが発生してしまっている。一方ラインBの石英ルツボでは2 a～3 a時間ではまだ湯漏れは発生せず、4 a時間になって湯漏れが発生している。

また、どちらの石英ルツボも、ここでは失透割合がp %を超えた場合に湯漏れが生じていることが分かる。

[0036] (工程2：所定の相関関係に基づいて湯漏れが発生しない失透割合の範囲の設定および $A \mid / L \mid i$ 比に応じた石英ルツボの最大使用時間の決定を行う)

図2のような相関関係に基づき、湯漏れが発生しない失透割合の範囲の設定および $A \mid / L \mid i$ 比に応じた石英ルツボの最大使用時間の決定を行う。

まず、後の単結晶を育成する工程で実際に使用する石英ルツボにおいて、湯漏れが発生しないような失透割合の範囲を設定する。ここで、例えばラインBのものと同様の $A \mid / L \mid i$ 比を有する石英ルツボを使用する場合について説明すると、失透割合の範囲としてp' %以下とすることが考えられる。さらに好ましくは、より効率的に石英ルツボを使用するために、湯漏れが発生する直前の最大の失透割合以下、すなわちp %以下に設定することもできる。

[0037] そして例えばp %以下に設定した後、その範囲内に収まるように、その使用する石英ルツボの $A \mid / L \mid i$ 比に応じて（ここではラインBと同様）石英ルツボの最大使用時間を決定する。ここでは例えば2 a～3 a時間に決定することができる。先に設定した失透割合の範囲内で最大の時間に設定すればより一層効率が良くなる。

なお、従来法ではこのような $A \mid / L \mid i$ 比ごとに応じた決定をすることはなかった。単に2 a時間で失透が過剰に進んで湯漏れが発生する場合がある

ことから、たとえラインBと同様の $A \mid / L \mid$ 比を有する石英ルツボを使用するとしてもa時間を最大使用時間に決定していた。

しかしながら、本発明においては工程1で上記相関関係を求め、この工程2を経るために、ラインBと同様の $A \mid / L \mid$ 比を有する石英ルツボを使用する場合は従来よりも長時間使用することを決定することができる。すなわち、石英ルツボを効率的に用いることができ、この場合、単結晶育成に費やす時間を長くすることができるので、より多くの単結晶を引上げることが可能になる。

[0038] なお、前述したように湯漏れが発生しないような失透割合の範囲を設定する際、その範囲はその都度決めることができるが、例えば80%以下に設定することができる。従来の実績データも考慮すると、80%以下であれば、失透部分を起因として湯漏れの発生をより確実に防止することができる。しかも湯漏れを防ぐことができる範囲の中では、比較的十分な長さの時間を得ることができる。

[0039] (工程3：最大使用時間の範囲内で石英ルツボを使用して単結晶の育成を行う)

以上のようにして決定した石英ルツボの最大使用時間の範囲内において単結晶の育成を行う。単結晶収量の点では、当然、最大使用時間で育成を行うのが好ましい。ここでの単結晶を育成する手順自体は、例えば従来方法と同様のものとすることができる。

[0040] 図3の製造装置1を用いる場合について一例を示す。

まず、使用時間を決定した石英ルツボ5a内に投入したシリコン原料をルツボ5の周囲に配設したヒーター6によって溶融する。その後、形成されたシリコン融液13の表面に引上軸10の下端に保持された種結晶9を浸漬し、ルツボ5および引上軸10を回転させつつ、引上軸10を上方に引き上げて種結晶9の下端面にシリコン単結晶3を成長させる。

[0041] このシリコン単結晶3の成長においては、種結晶9に元から含まれる転位や、種結晶9がシリコン融液13に着液した時の熱ショックで導入される転

位を除去する為、種結晶 9 の下端面に成長する結晶を直径 3 ～ 8 mm 程度まで細く絞るネック工程を経て、所定の直径を有する直胴部（定径部）にする為のコーン部を形成した後、該所定の直径でシリコン単結晶 3 を成長させる。そして、シリコン単結晶 3 が目標長さに達すると終端部のテール絞りをを行い、シリコン単結晶 3 の育成を終了する。

なお、シリコン原料を追加投入して、さらにシリコン単結晶を育成するマルチプーリング等を必要に応じて行うことができる。このシリコン単結晶の育成の終了までの時間は、前記石英ルツボの最大使用時間以内とされる。

[0042] このようにして、本発明であれば、工程 2 で決定した最大使用時間の範囲内で、過剰な失透の進行もなく湯漏れも発生させずに単結晶の育成を行うことが可能である。しかも、 $A \mid / L \mid$ 比の違い、すなわち石英ルツボごとの失透の進行速度のばらつきを考慮して最大使用時間を決定しているため、極めて効率良く石英ルツボを使用することができる。このため、従来よりも石英ルツボの交換頻度が少なくなり、石英ルツボ 1 個あたりの単結晶収量を増加させることができ、単結晶のコストを低減させることができる。

実施例

[0043] 以下、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

（実施例）

図 3 に示す CZ 単結晶製造装置を用い、 $A \mid / L \mid$ 比がモル比で 5、6、7、8 と異なる石英粉を原料とした内径 800 mm の石英ルツボを用いてシリコン単結晶の育成を行った。この際、図 1 の本発明の工程 1 のように、まず所定の相関関係を求めた。

なお、後述する比較例での従来の使用時間を基準として（使用時間指数：1.0 倍）、種々の使用時間で（使用時間指数：0.9、1.1、1.2、1.3、1.4 倍）、各々の石英ルツボで直径 300 mm のシリコン単結晶を引き上げ、その操業後の石英ルツボについて、石英ルツボの厚さに対しての最も失透の厚さの割合が大きい部位の測定を行った。また、湯漏れの発生

の有無も調べた。

また、従来の使用時間指数 1.0 倍の場合においても同様の調査を行った。

それらの結果（相関関係）を表 1 および図 4 にまとめる（ケース 1～18）。なお、図 4 において、図中のポイントを○で囲ったものは湯漏れが発生した例である。

[0044] [表1]

	石英ルツボに使われた 原料の石英粉の A l / L i 比	使用時間指数	失透割合	湯漏れの発生
ケース 1	5	0.9	45%	なし
ケース 2	5	1.1	61%	なし
ケース 3	5	1.2	72%	なし
ケース 4	5	1.3	78%	なし
ケース 5	5	1.4	89%	あり
ケース 6	6	0.9	51%	なし
ケース 7	6	1.1	70%	なし
ケース 8	6	1.2	80%	なし
ケース 9	6	1.3	87%	あり
ケース 10	7	0.9	62%	なし
ケース 11	7	1.1	79%	なし
ケース 12	7	1.2	88%	なし
ケース 13	8	0.9	72%	なし
ケース 14	8	1.1	90%	あり
ケース 15	5	1.0	53%	なし
ケース 16	6	1.0	62%	なし
ケース 17	7	1.0	73%	なし
ケース 18	8	1.0	81%	あり

[0045] 使用時間指数が 0.9、1.1、1.2、1.3、1.4 倍のときについてまず説明する。

A l / L i 比ごとに説明すると、まず、A l / L i 比が 5 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 1～5）では、ケース 1 からケース 4 では失透割合が 80% 以下であり、湯漏れの発生もなかった。しかし、ケース 5 では失透割合が 89% となり、湯漏れが発生した。

[0046] また、A l / L i 比が 6 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 6～9）では、ケース 6 からケース 8 では失透割合が 80% 以下であり、湯漏

れの発生もなかった。しかし、ケース 9 では失透割合が 87% となり、湯漏れが発生した。

[0047] また、 $A \mid / L \mid i$ 比が 7 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 10～12）では、ケース 10 からケース 11 では失透割合が 80% 以下であり、湯漏れの発生もなかった。しかし、ケース 12 では失透割合が 88% となった。なお、このケース 12 では湯漏れの発生はなかった。

[0048] また、 $A \mid / L \mid i$ 比が 8 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 13～14）では、ケース 13 では失透の厚さの割合が 80% 以下であり、湯漏れの発生もなかった。しかし、ケース 14 では石英ルツボの厚さに対する失透の厚さの割合が 90% となり、湯漏れが発生した。

[0049] また、使用時間指数が 1.0 倍のときについて説明する。

$A \mid / L \mid i$ 比が 5、6、7 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 15～17）では失透割合が 80% 以下であり、湯漏れの発生もなかった。

[0050] しかし、 $A \mid / L \mid i$ 比が 8 の石英粉を原料に使用した石英ルツボ（ケース 18）では失透割合が 81% となり、湯漏れが発生した。

[0051] そして、図 1 の工程 2 のように、これらケース 1 からケース 18 の結果より、失透部分起因の湯漏れが発生しない失透割合の範囲を 80% 以下に設定した。

そして、この 80% 以下の範囲に失透割合が収まるように、後工程で使用する石英ルツボの $A \mid / L \mid i$ 比に応じて、その最大使用時間を決定した。すなわち、後工程で $A \mid / L \mid i$ 比が 5、6、7、8 の石英粉を原料に使用した石英ルツボを用いて単結晶を育成するが、それぞれの最大使用時間を、使用時間指数で 1.3、1.2、1.1、0.9 倍に決定した。

[0052] そして、図 1 の工程 3 のように、各々の石英ルツボを用い、上記決定した最大使用時間の範囲内で、シリコン単結晶の育成を行った。

[0053] その結果、 $A \mid / L \mid i$ 比が 5、6、7 の石英ルツボの場合、単結晶育成工程において湯漏れは発生しなかった。しかも、従来の比較例に比べて 1.3、1.2、1.1 倍に石英ルツボの使用時間を延ばすことができ、より多く

のシリコン単結晶を育成することができた。

[0054] また、 $A \mid / L \mid$ 比が8の石英ルツボにおいても湯漏れは発生しなかった。使用時間は0.9倍であるが、湯漏れを発生させない使用時間の範囲の中、最大限使用することができた。

なお、後述するように、比較例の $A \mid / L \mid$ 比が8の石英ルツボにおいては使用時間が1.0倍であるものの湯漏れが発生してしまっており、そのせいで他の部品に損傷が生じた。部品交換の必要性が生じてしまい、総合的に単結晶のコストが高い結果となった。このような比較例に比べ、湯漏れが発生する手前で使用を止めた実施例は効率的といえる。

[0055] (比較例)

本発明による実施例とは異なり表1、図4のような相関関係を求めることなく、単に、用意した石英ルツボ($A \mid / L \mid$ 比で5、6、7、8)のいずれにおいても、従来の実績データからそれらの使用時間を使用時間指数で1.0倍に設定してシリコン単結晶の育成を行った。

[0056] 表1、図4のケース15～18と同様の結果が得られた。

すなわち、 $A \mid / L \mid$ 比が5～7の石英ルツボの場合において湯漏れは発生しなかった。しかしながら、これらの石英ルツボは、湯漏れが発生するほどには失透が進行しておらず、使用後もまだ十分に使用できる状態であった。これは表1、図4の相関関係からも分かることである。したがって、石英ルツボの使用に関して非効率的であった。

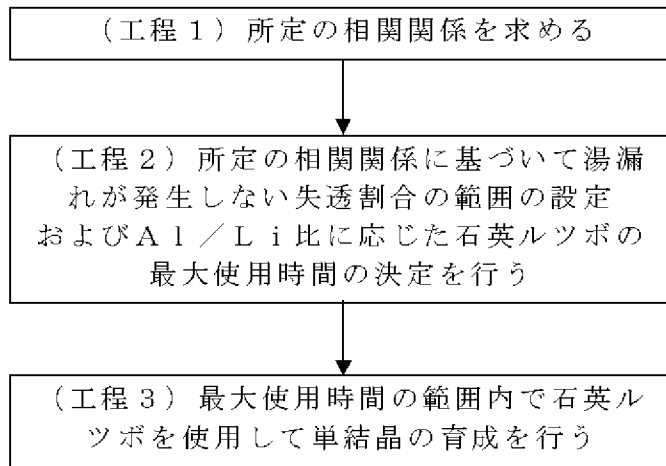
[0057] また、 $A \mid / L \mid$ 比が8の場合においては湯漏れが発生してしまった。実施例と比較して長時間使用したものの、湯漏れを発生させてしまい、総合的に単結晶のコストが高い結果となってしまった。

[0058] 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、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。

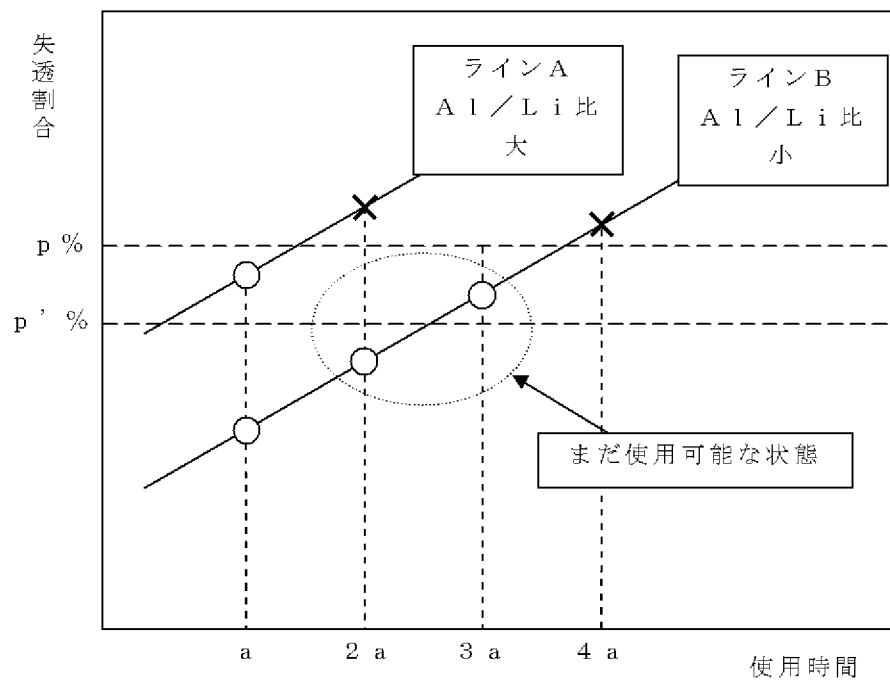
請求の範囲

- [請求項1] チョクラルスキー法による単結晶製造装置の炉内に配置した石英ルツボに収容された原料融液から単結晶を育成する単結晶製造方法であって、
- 前記石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれる A l と L i の濃度比と、前記石英ルツボの使用時間と、該使用時間での前記石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合と、前記失透部分起因の湯漏れの発生の有無との相関関係を予め求めておき、
- 該相関関係に基づいて、前記失透部分起因の湯漏れが発生しないように、前記単結晶の育成の際に使用する石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合の範囲を設定し、該設定した割合の範囲内に収まるように、前記使用する石英ルツボの製造に用いられた石英原料粉に含まれる A l と L i の濃度比に応じて石英ルツボの最大使用時間を決定し、
- 該最大使用時間の範囲内で石英ルツボを使用して単結晶の育成を行うことを特徴とする単結晶製造方法。
- [請求項2] 前記失透部分起因の湯漏れが発生しないように設定する前記石英ルツボの厚さに対する失透部分の厚さの割合の範囲を、80%以下とすることを特徴とする請求項1に記載の単結晶製造方法。
- [請求項3] 前記育成する単結晶をシリコン単結晶とすることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の単結晶製造方法。

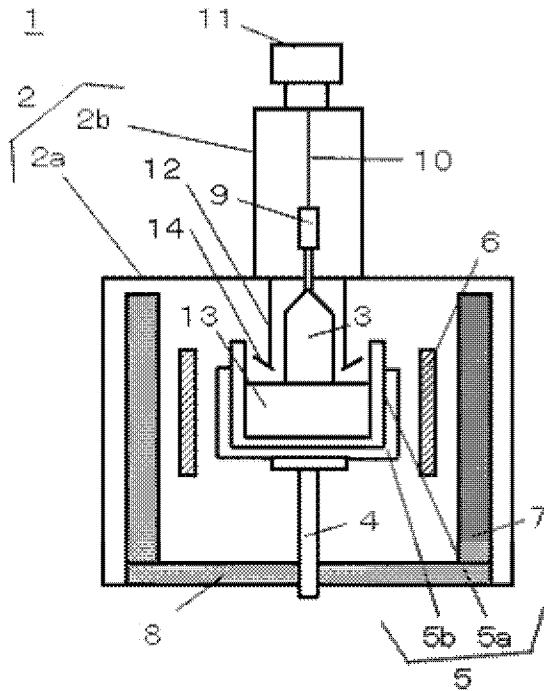
[図1]



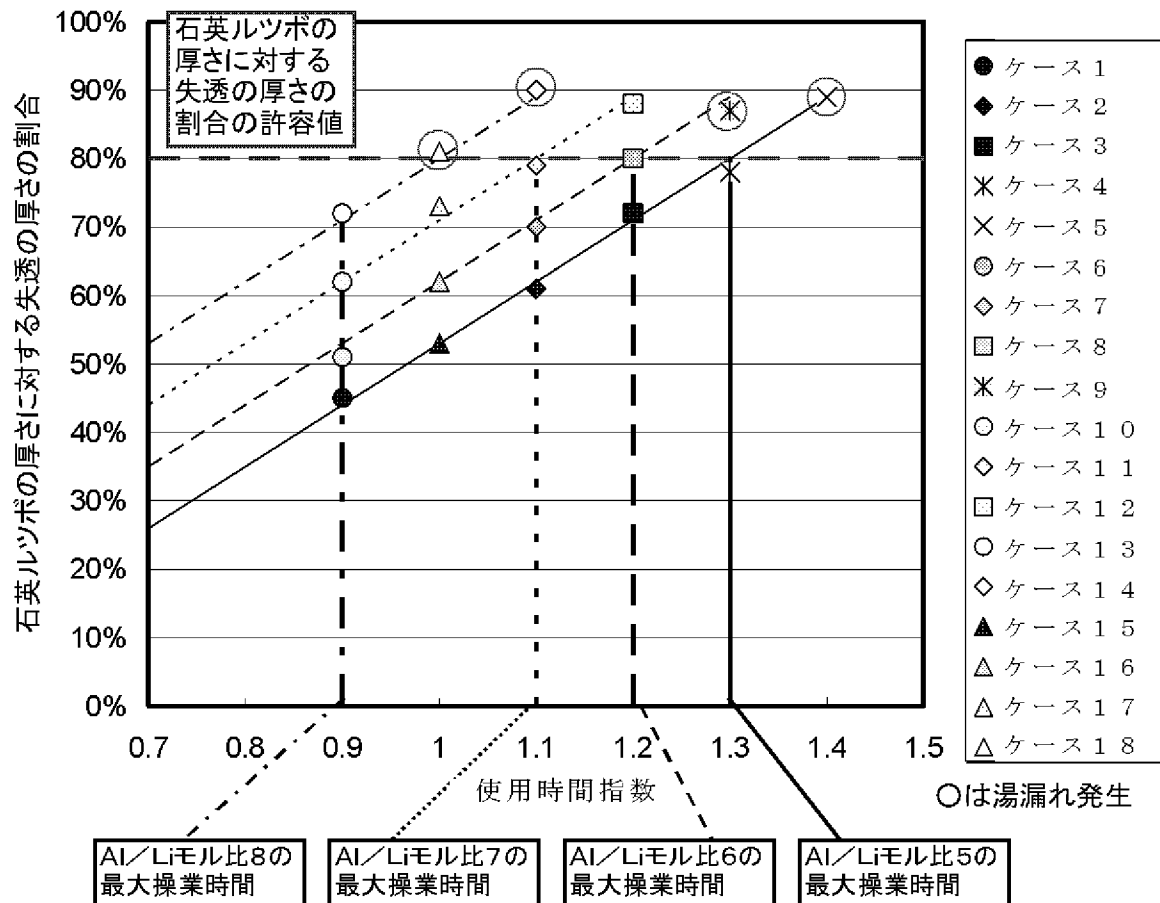
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005672

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B29/06(2006.01) i, C30B15/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/06, C30B15/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-016240 A (Japan Super Quartz Inc.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims 1 to 6; paragraphs [0019] to [0022] (Family: none)	1-3
A	JP 2010-155760 A (Japan Super Quartz Inc.), 15 July 2010 (15.07.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0011] to [0020] & US 2010/0162947 A1 & KR 10-2010-0080410 A	1-3
A	JP 07-330483 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), claims 1 to 2; paragraphs [0009] to [0011] (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 January 2015 (26.01.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/005672

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2014-005154 A (Covalent Materials Corp.), 16 January 2014 (16.01.2014), claim 1; paragraphs [0014] to [0020] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/06(2006.01)i, C30B15/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C30B29/06, C30B15/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-016240 A（ジャパンスーパークォーツ株式会社） 2006.01.19, 請求項 1-6, 段落 0019-0022（ファミリーなし）	1-3
A	JP 2010-155760 A（ジャパンスーパークォーツ株式会社） 2010.07.15, 請求項 1-7, 段落 0011-0020 & US 2010/0162947 A1 & KR 10-2010-0080410 A	1-3
A	JP 07-330483 A（信越石英株式会社）1995.12.19, 請求項 1-2, 段落 0009-0011（ファミリーなし）	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村岡 一磨

4 G

3 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2014-005154 A (コバレントマテリアル株式会社) 2014. 01. 16, 請求項 1, 段落 0014-0020 (ファミリーなし)	1-3