(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
2024年7月18日(18.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/150500 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 29/06 (2006.01) *C30B 15/10* (2006.01)
C03B 20/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/038281

(22) 国際出願日： 2023年10月24日(24.10.2023)

(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 2023-003944 2023年1月13日(13.01.2023) JP

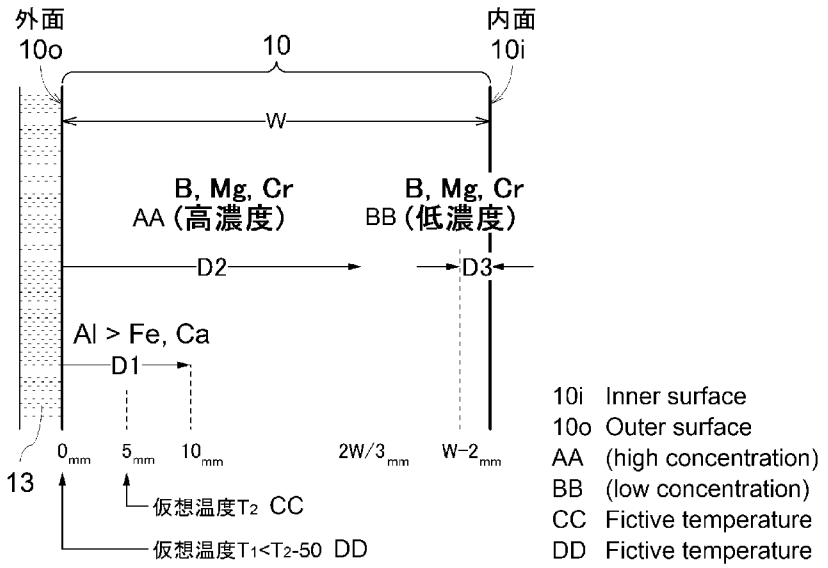
(71) 出願人: 株式会社ＳＵＭＣＯ (**SUMCO CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 北原 賢 (**KITAHARA Ken**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 岸弘史 (**KISHI Hiroshi**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 北原 江梨子 (**KITAHARA Eriko**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 長谷部 幸太 (**HASEBE Kouta**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 藤原 秀樹 (**FUJIWARA Hideki**); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目２番１号 株式会社ＳＵＭＣＯ内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** QUARTZ GLASS CRUCIBLE AND METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL USING SAME

(54) 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

［図3］



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a quartz glass crucible that makes it possible to form a thick crystal layer on the outer surface of the crucible at a moderate crystallization rate to increase the strength during crystal pulling. [Solution] The quartz glass crucible 1 comprises: a crucible base 10 comprising a silica glass; and a coating film 13 formed on the outer surface 10o of the crucible base 10, the coating film containing a crystallization-promoting agent. The thickness of the outer surface crystal layer formed on the outer surface 10o of the crucible base 10 ten hours after the start of heat

WO 2024/150500 A1

［続葉有］

(74) 代理人：鷲頭 光宏，外(WASHIZU Mitsuhiro et al.)；〒1040061 東京都中央区銀座一丁目８番１号銀座池田園ビル７Ｆ 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

treatment in an Ar atmosphere at a furnace temperature of 1580°C and a furnace pressure of 20 Torr is 0.21 to 0.5 mm, and the crystallization rate is 21 to 50 μm/hr. The crystallization rate of the outer surface 10o 20 hours and more after the start of the heat treatment is 10 μm/hr or less.

(57) 要約：【課題】ルツボの外面に厚い結晶層を適度な結晶化速度で形成して結晶引き上げ中の強度を高めることが可能な石英ガラスルツボを提供する。【解決手段】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の外面１００ｏに形成された結晶化促進剤含有塗布膜１３とを備えている。炉内温度１５８０℃、炉内圧２０Ｔｏｒｒ、Ａｒ雰囲気下で行う熱処理の開始から１０時間後にルツボ基体１０の外面１００ｏに形成される外面結晶層の厚さは０．２１～０．５ｍｍであり、結晶化速度は２１～５０μｍ／ｈｒである。前記熱処理の開始から２０時間以降における前記外面１００ｏの結晶化速度は１０μｍ／ｈｒ以下である。

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

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。

背景技術

[0002] 半導体デバイスの基板材料となる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溶融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ことにより、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できる。

[0003] 石英ガラスルツボ（シリカガラスルツボ）はシリコン単結晶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。石英ガラスルツボの内側部分（内層）はシリコン融液が接触するため実質的に気泡を含有しない透明ガラス層によって形成されており、外部からの輻射熱を分散させてルツボ内を均一に加熱するため、外側部分（外層）は多数の気泡を含む気泡含有層によって形成されている。

[0004] 石英ガラスを適度に結晶化させてルツボの変形およびクラックの発生を抑制し得る石英ガラスルツボに関し、例えば特許文献１には、Ａｌ濃度が５５～１００ｗｔｐｐｍであり、Ｃａ濃度が１．２～９．５ｗｔｐｐｍであり、モル濃度比（Ａｌ／Ｃａ）が１５以上である低失透性の不透明石英ガラスルツボが記載されている。

[0005] また、特許文献２には、アルミニウム平均濃度が相対的に高い石英ガラスからなり、石英ガラスルツボの外面を構成するように設けられた高アルミニ

ウム含有層と、高アルミニウム含有層よりもアルミニウム平均濃度が低い石英ガラスからなり、高アルミニウム含有層の内側に設けられた低アルミニウム含有層とを備え、低アルミニウム含有層は、多数の微小な気泡を含む石英ガラスからなる不透明層を含み、高アルミニウム含有層は不透明層よりも気泡含有率が低減された透明又は半透明の石英ガラスからなり、高アルミニウム含有層中のアルミニウム平均濃度が２０ｐｐｍ以上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、高アルミニウム含有層が結晶化し、またルツボの内部に向かって結晶化が進行しても、気泡の凝集や膨張が発生せず、よってルツボの変形を防止することができる。

[0006] 特許文献３には、シリカガラスからなるルツボ基体と、ルツボ基体の外面に設けられた結晶化促進剤含有層とを備えた石英ガラスルツボが記載されている。結晶化促進剤含有層に含まれる結晶化促進剤の濃度は１．０×10^{13}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以上４．８×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下である。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。１５５０℃以上１６００℃以下の温度で２５時間の加熱を行ったときに外面に形成される結晶層の厚みは２００～５００μｍである。

[0007] 石英ガラスルツボの粘性は、アーク溶融の温度や冷却速度などの熱履歴に依存し、熱履歴が変われればガラスの仮想温度も変化する。仮想温度はガラス構造と相関がある。ガラス内の多員環の含有比率などのガラス構造は、ラマン分光分析法による推定が可能である。ラマン分光分析法では、ガラス内の多員環の含有比率を測定でき、その結果から仮想温度を特定することができる（非特許文献１参照）。ＦＴ－ＩＲ（Fourier Transform Infrared Spectroscopy）法によりガラスの仮想温度を推定する方法も知られている（非特許文献２参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２０２０－１０５０６２号公報

特許文献2：再表２０１８／０５１７１４号公報

特許文献3：国際公開２０２１／１４０７２９号パンフレット

非特許文献

[0009] 非特許文献1：A. E. Geissberger and F. L. Galeener, "Raman studies of vitreous SiO2 versus fictive temperature", Phys. Rev. B, Vol. 28, pp. 3266-3271 (1983).

非特許文献2：A. Agarwal, K. M. Davis, and M. Tomozawa, "A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 185, pp. 191-198 (1995).

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記のように、ルツボの外面に結晶化促進剤を塗布した場合、ルツボの外面を結晶化させてルツボの強度を向上させることが可能である。特に、結晶化促進剤の塗布濃度を高くすることにより、結晶化を促進させてより厚い結晶層を形成することができる。

[0011] しかし、結晶化促進剤の塗布濃度を高くするとルツボの外面の結晶化速度も速くなり、結晶化速度が速すぎるとルツボの外面結晶層の発泡剥離が生じ、ルツボの変形による強度の低下の問題がある。ルツボの外面の結晶化速度が遅すぎる場合には、ルツボの外面結晶層の厚さが薄くなり、所望の強度を確保できず、ルツボの座屈や内倒れといった問題が生じる。

[0012] したがって、本発明の目的は、ルツボの外面に厚い結晶層を適度な結晶化速度で形成して結晶引き上げ工程中の強度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。

課題を解決するための手段

[0013] 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

スからなるルツボ基体と、前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、炉内温度１５８０℃、炉内圧２０Ｔｏｒｒ、Ａｒ雰囲気下で行う熱処理の開始から１０時間後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層の厚さが０．２１～０．５ｍｍであり、結晶化速度が２１～５０μｍ／ｈｒであり、前記熱処理の開始から２０時間以降における前記外面の結晶化速度が１０μｍ／ｈｒ以下であることを特徴とする。

[0014] 本発明によれば、シリコン単結晶の引き上げ工程中の高温下でルツボの外面に２００μｍ以上の十分な厚さの外面結晶層を形成することができるだけでなく、外面の結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な速度で進行することから、外面結晶層の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

[0015] 本発明において、前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度は、当該外面から５ｍｍ深い基体内部の仮想温度よりも５０℃以上低いことが好ましい。ルツボ基体の外面の仮想温度が基体内部と同等か僅かに低い程度である場合、結晶化促進剤の拡散やＳｉ－Ｏ結合の置換が生じにくくなり、加熱初期に所望のルツボ強度を発現できる程度に十分な厚さを有する結晶層が得られなくなる。しかし、ルツボ基体の外面の仮想温度が基体内部よりも５０℃以上低い場合、ルツボの内部に比べて外面の方がＳｉ－Ｏ結合が切れやすく、結晶化促進剤の拡散やＳｉ－Ｏ結合の置換が生じやすく、結晶化の促進に有効である。

[0016] 本発明において、前記ルツボ基体の前記外面から１０ｍｍ以内の第１深さ領域におけるＡｌ濃度は、当該第１深さ領域におけるＦｅ濃度よりも高いことが好ましい。また、前記ルツボ基体の前記外面から１０ｍｍ以内の第１深さ領域におけるＡｌ濃度は、当該第１深さ領域におけるＣａ濃度よりも高いことが好ましい。石英ガラスルツボの外面から１０ｍｍ以内のＡｌの濃度がＣａやＦｅの濃度よりも高いことにより、ルツボの面内方向よりも厚さ方向の結晶化を相対的に促進させることができ、強度発現効果が得られる厚さまでルツボの外面を適度な結晶化速度で結晶化させることができる。

[0017] 前記結晶化促進剤はＢａであり、前記熱処理後に前記ルツボ基体の外面に形成される外面結晶層中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ未満であることが好ましい。外面結晶層中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ以上となる場合、ルツボ基体の外面にコートする結晶化促進剤の濃度が高く、シリコン単結晶引上げ中の結晶化が過剰になり、外面結晶層の発泡剥離が生じる可能性がある。しかし、外面結晶層中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ未満であれば、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。

[0018] 前記結晶化促進剤含有塗布膜は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、前記結晶化促進剤含有塗布膜中のＢａ濃度が１．０×10^{15}～１．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。Ｂａ濃度が低すぎると、結晶層の厚さや範囲にムラが生じ、十分な強度向上が見込める結晶層が形成されない。また、Ｂａ濃度が高すぎると、結晶化が過剰に進行することでシリコン単結晶引き上げ中に結晶層が割れる危険性がある。しかし、Ｂａ濃度が１．０×10^{15}～１．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}の範囲内であれば、そのような問題を回避することができ、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。

[0019] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域において、Ｂ濃度は０．０２～０．０５ｐｐｍ、Ｍｇ濃度は０．０２～０．４ｐｐｍ、Ｃｒ濃度は０．０２～０．０８ｐｐｍであることが好ましい。Ｂ、Ｍｇ、Ｃｒがシリカガラス中に存在すると、その原子周辺のミクロな構造は規則正しく並ぶ結晶構造になる。ルツボ基体の外面からある程度の深さまで上記不純物が存在すると、外面から内面に向かう奥行方向の結晶化速度が速くなるので、外面結晶層をある程度厚くしてルツボの強度の向上を図ることができる。

[0020] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＢ、Ｍｇ、Ｃｒの濃度は、前記ルツボ基体の内面から２ｍｍ以内の第３深さ領域におけるＢ、Ｍｇ、Ｃｒの濃度よりも高いことが好ましい。ルツボ基体の外面の結晶化速度を遅くすることにより、外面結晶層の

発泡剥離を防止することができるが、ルツボがカーボンサセプタに馴染み過ぎることにより、軟化したシリカガラスがカーボンサセプタを構成するパーツ間の隙間に食い込み、ルツボの外面に発生した皺の影響がルツボの内面側にも及び、ルツボの内面にも凹凸が発生する。しかし、ルツボ基体の内面側のＢ、Ｍｇ、Ｃｒ濃度を低くすることで、シリカガラスの粘度の低下を防止して、ルツボの内面側の変形を抑制することができる。

[0021] 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ＣＺ法により引き上げることを特徴とする。本発明によれば、シリコン単結晶の製造歩留まりを高めることができる。

[0022] さらにまた、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製造する工程と、前記ルツボ基体の外面に結晶化促進剤含有塗布膜を形成する工程とを備え、前記ルツボ基体を製造する工程は、回転するモールドの内面に天然石英粉及び合成石英粉を順に投入して原料粉の堆積層を形成する工程と、前記モールドの内側から前記原料粉の堆積層をアーク溶融する工程と、前記アーク溶融を終了して溶融シリカガラスを冷却する工程とを備え、前記溶融シリカガラスを冷却する工程は、前記モールドを加熱して高温状態を保持することを特徴とする。これにより、ルツボ基体の外面と当該外面から５ｍｍ深い基体内部との仮想温度差を５０℃以上にすることができる。したがって、外面結晶層の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、ルツボの外面に厚い結晶層を適度な結晶化速度で形成して結晶引き上げ中の強度を高め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。

図面の簡単な説明

[0024] [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である。

[図3]図３は、ルツボ基体の外面から深さ方向の不純物濃度分布を説明するための模式図である。

[図4]図４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5]図５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6]図６は、加熱による石英ガラスルツボの結晶化状態を示す略側面断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 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。

[0026] 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である。

[0027] 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。側壁部１０ａとコーナー部１０ｃとの境界位置並びに底部１０ｂとコーナー部１０ｃとの境界位置は、小さな曲率から大きな曲率に変化し始める位置である。

[0028] 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）以上が好ましく、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。

[0029] ルツボの肉厚はその部位によって多少異なるが、６～２０ｍｍであることが好ましい。特に、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。ルツボの肉厚はコーナー部１０ｃで最も厚く、側壁部１０ａや底部１０ｂはコーナー部１０ｃよりも薄いことが好ましい。

[0030] 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の外面１０ｏに形成された結晶化促進剤含有塗布膜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、結晶化促進剤含有塗布膜１３は気泡層１２の外側に設けられている。

[0031] 透明層１１は、シリコン融液と接触するルツボ基体１０の内面１０ｉを構成するガラス層であって、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。ルツボ基体１０の内面１０ｉはシリコン融液と反応して溶損するため、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てシリコン単結晶中に取り込まれた場合には、シリコン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。

[0032] 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。

[0033] 透明層１１の厚さは０．５～１０ｍｍ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。

[0034] 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。受光装置に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線もしくはレーザー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。

[0035] 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の主要なガラス層であって、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。気泡層１２の厚さは、ルツボ基体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。

[0036] 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。なお上述の気泡含有率は、未使用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。

[0037] 図３は、ルツボ基体１０の外面１００ｏから深さ方向の不純物濃度分布を説明するための模式図である。

[0038] 図３に示すように、ルツボ基体１０の外面１００ｏから少なくとも１０ｍｍ以内の第１深さ領域Ｄ１におけるＡｌ濃度は、当該第１深さ領域Ｄ１におけるＦｅやＣａの濃度よりも高いことが好ましい。ルツボ基体１０の外面１００ｏから１０ｍｍ以内の外側表層部のＡｌ濃度がＣａ濃度やＦｅ濃度よりも低い場合、ルツボ基体１０の外面１００ｏに塗布した結晶化促進剤がＡｌにトラップされにくくなることで深さ方向の結晶化よりも面内方向の結晶化が促進される。ルツボの強度発現効果が得られる厚さまで深さ方向の結晶化を促進させるためには、結晶化の起点となる不純物として作用する程度まで肉中のＡｌ濃度を高くすることが望ましい。

[0039] ルツボ基体１０の外面１００ｏからルツボ基体１０の肉厚の２／３以内の第２深さ領域Ｄ２におけるＢ濃度は０．０２～０．０５ｐｐｍ、Ｍｇ濃度は０．０２～０．４ｐｐｍ、Ｃｒ濃度は０．０２～０．０８ｐｐｍであることが好ましい。Ｂ、Ｍｇ、Ｃｒがシリカガラス中に存在すると、その原子周辺のミクロな構造は規則正しく並ぶ結晶構造になる。ルツボ基体１０の外面１００ｏから十分な深さ領域まで上記不純物が存在すると、外面１００ｏから深さ方向の結晶化が速くなるため、ルツボ基体１０の外面１００ｏにある程度厚い結晶層を形成することができ、ルツボの強度を向上させることができる。

[0040] ルツボ基体１０の外面１００ｏからルツボ基体１０の肉厚Ｗの２／３以内の第２深さ領域Ｄ２におけるＢ、Ｍｇ、Ｃｒの濃度は、ルツボ基体１０の内面１０ｉから２ｍｍ以内の第３深さ領域Ｄ３におけるＢ、Ｍｇ、Ｃｒの濃度よりも高いことが好ましい。ここでいうルツボ基体１０の肉厚は、Ｂ、Ｍｇ、

Ｃｒの測定位置における肉厚を意味する。結晶引き上げ工程中に石英ガラスルツボを支持するカーボンサセプタは複数のパーツを組み合わせて構成されたものであり、分割型カーボンサセプタの内面にはパーツ間のつなぎ目（溝）が存在する。そのため、ルツボ基体１０の外面１００ｏが高温下で結晶化する前に軟化して分割型カーボンサセプタのつなぎ目部分の隙間に食い込むことがある。このような食い込みが生じた場合、つなぎ目に沿ってルツボ基体１０の外面１００ｏが変形し、それと同時にルツボ基体１０の内面１０ｉ側の変形も誘発される。しかし、ルツボ基体１０の内面１０ｉ側のＢ、Ｍｇ、Ｃｒ濃度を低くすることで、シリカガラスの粘度の低下を防止して、ルツボの内面側の変形を抑制することができる。

[0041] ルツボ基体１０の外面１００ｏの仮想温度T_1（℃）は、外面１００ｏから５ｍｍ深い基体内部の仮想温度T_2（℃）よりも５０℃以上低い（$T_1 < T_2 - 50$）ことが好ましい。ルツボ基体１０の外面１００ｏの仮想温度T_1が内部の仮想温度T_2と同等か或いは僅かに低い程度である場合、結晶化促進剤の拡散やＳｉ－Ｏ結合の置換が生じにくくなり、加熱初期に所望のルツボ強度を発現できる程度に十分な厚さを有する外面結晶層が得られない。しかし、ルツボ基体１０の外面１００ｏの仮想温度T_1が内部の仮想温度T_2よりも５０℃以上低い場合、ルツボ基体１０の内部に比べて外面１００ｏの方がＳｉ－Ｏ結合が切れやすく、結晶化促進剤の拡散やＳｉ－Ｏ結合の置換が生じやすく、結晶化の促進に有効である。

[0042] ルツボ基体１０を構成するシリカガラスの仮想温度は、ラマン分光分析法又はＦＴ－ＩＲ法によって測定することができる。ラマン分光分析法では、測定対象のサンプル表面にレーザー光を照射した際のラマン（散乱）スペクトルから、Ｓｉの環状構造である３員環由来のピークと４員環由来のピークの面積強度比を求める。得られた結果を仮想温度が既知のサンプル測定から得られた検量線にプロットすることで、該当サンプルの仮想温度を算出することができる。

[0043] ＦＴ－ＩＲ法による仮想温度測定の場合、測定対象のガラスを薄く加工し

たサンプルにレーザー光を照射した際の透過スペクトルから、石英ガラス構造由来のピーク波長を検出する。得られた結果を仮想温度が既知のサンプル測定から得られた検量線にプロットすることで、該当サンプルの仮想温度を算出することができる。

[0044] ルツボ基体１０の外面１００ｏには結晶化促進剤含有塗布膜１３が設けられている。結晶化促進剤含有塗布膜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、ルツボの外面側に結晶化促進剤含有塗布膜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塗布膜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塗布膜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塗布膜１３を設けることによる単結晶の汚染のリスクは低い。

[0045] 本実施形態において、結晶化促進剤含有塗布膜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はコーナー部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。結晶化促進剤含有塗布膜１３は、側壁部１０ａのみならずコーナー部１０ｃに設けられていることが好ましい。結晶化促進剤含有塗布膜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。

[0046] ルツボの側壁部１０ａの外面のうちリム上端から下方に１～３ｃｍまでのリム上端部は、結晶化促進剤含有塗布膜１３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シリコン融液中に混入すること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。

[0047] 結晶化促進剤含有塗布膜１３に含まれる結晶化促進剤はＢａ（バリウム）又はＳｒ（ストロンチウム）が好ましく、Ｂａが特に好ましい。Ｂａ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、Ｂａ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。

[0048] 結晶化促進剤含有塗布膜１３は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、結晶化促進剤含有塗布膜１３に含まれるＢａの濃度は１．０×10^{15}～１．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であることが好ましく、１．０×10^{16}～１．０×10^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。Ｂａの濃度が１．０×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}よりも低い場合、外面結晶層の厚さや結晶化の範囲にムラが生じ、強度の向上が見込める十分な厚さの外面結晶層が形成されないおそれがある。また、Ｂａの濃度が１．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}よりも高い場合、外面の結晶化が過剰に進行することで外面結晶層にクラックが生じる確率が高くなる。しかし、Ｂａ濃度が上記範囲内であれば、そのような問題を回避することができ、外面結晶層の発泡剥離を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。

[0049] 結晶化促進剤含有塗布膜１３の厚さは特に限定されないが、０．１～５０μｍであることが好ましく、１～２０μｍであることが特に好ましい。結晶化促進剤含有塗布膜１３の厚さが薄すぎると結晶化促進剤含有塗布膜１３の剥離強度が弱く、塗布膜の剥離により結晶化が不均一となるからである。塗布膜が厚すぎても剥離強度が低下し、結晶化が不均一となる。

[0050] 本実施形態による石英ガラスルツボ１を１５８０℃、２０Ｔｏｒｒ、Ａｒ雰囲気の炉内で熱処理する場合、熱処理の開始から１０時間後までにルツボ基体１０の外面１０ｏから深さ方向に進む結晶成長の長さ（結晶化の長さ）は０．２１～０．５ｍｍである。つまり１０時間後にルツボ基体１０の外面

１００ｏに形成される外面結晶層の厚さは２１０～５００μｍである。また熱処理の開始から１０時間後の結晶化速度は２１～５０μｍ／ｈｒであるが、熱処理の開始から２０時間以降の結晶化速度は１０μｍ／ｈｒ以下である。結晶化初期において外面の結晶化速度が５０μｍ／ｈｒよりも速いと外面結晶層の発泡剥離のリスクがある。また結晶化速度が２１μｍ／ｈｒよりも遅いと外面の結晶化が不十分となりルツボの所望の強度を発現させることができない。しかし、本発明によれば、外面結晶層の発泡剥離を生じさせることなく十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボの所望の強度を発現させることができる。

[0051] ここで、熱処理の開始から「１０時間後」とは、ルツボ内の多結晶シリコン原料がすべて溶解し、ルツボ壁部にも応力がかかり始めるタイミングを意味する。外面結晶層が十分な厚みになるタイミングがこれよりも遅くなると、ルツボが変形する確率が高くなるからである。また熱処理の開始から１０時間後の結晶化速度は、１０時間後の外面結晶層の厚みを熱処理時間（１０時間）で割った値であり、結晶化速度の１０時間の平均値として求められる。さらに熱処理の開始から２０時間以降の結晶化速度は、２０時間後の外面結晶層の厚みと３０時間後の外面結晶層の厚みとの差を熱処理時間（１０時間）で割った値であり、結晶化速度の１０時間の平均値として求められる。

[0052] さらに上記のように、結晶化速度は熱処理の開始から１５時間後に低下し、熱処理の開始から２０時間以降の結晶化速度は１０μｍ／ｈｒ以下であることが好ましい。熱処理の開始から２０時間以降の結晶化速度は１０μｍ／ｈｒより大きくなると、外面結晶層の厚みが厚くなりすぎて、結晶引き上げ中に結晶層が割れる危険性がある。多結晶原料の融解後に結晶化速度が遅くなることによって、ルツボの強度を早期に発現させることができるだけでなく、強度を維持することが可能となる。

[0053] 上述の１５８０℃の熱処理を開始してから２５時間後にルツボ基体１０の外面１００ｏに形成される外面結晶層の厚みは２１０～６００μｍ程度であることが好ましく、２１０～５００μｍが特に好ましい。単結晶引き上げ工程

を開始してから２５時間経過後の外面結晶層の厚みが２１０μｍ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。また外面結晶層の厚みが５００μｍ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、結晶引き上げ工程中にカーボンサセプタと石英ガラスルツボとの間の熱伝導率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。また外面結晶層が厚くなりすぎると、外面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。

[0054] 外面に結晶化促進剤が塗布された石英ガラスルツボにおいて、外面結晶層の最終的な厚さを決めるのは、結晶化促進剤の濃度と考えられる。結晶化促進剤の濃度を高くすることで、厚い外面結晶層を形成することができる。しかし結晶化促進剤の濃度を高くすると、外面の結晶化が深さ方向のみならず平面方向にも促進されるため、外面結晶層の発泡剥離やクラックが生じやすい。

[0055] ルツボの外面の結晶化では、まず点状の結晶核（幼核）が発生する。結晶核は加熱時間の経過と共に成長し、その過程で付近の別の結晶核と合体し、面状の結晶層となる。面状の結晶層は、剥離せずに厚くなることが理想的である。しかし、結晶層が強度発現レベルに到達するまでの時間が早すぎると発泡剥離やクラックが生じやすく、逆に結晶化が遅すぎると強度が発現する前にルツボが変形してしまう。これまで、結晶化促進剤の濃度を高くするだけでは結晶化速度を最適化することができなかった。

[0056] これに対し、本実施形態による石英ガラスルツボは、結晶化促進剤の濃度以外の要素、つまり外面から深さ方向の仮想温度勾配やＣａ、Ｆｅ等の金属不純物濃度を調整することにより外面の深さ方向の結晶化を促進させて、結晶化速度の最適化を図っているので、発泡剥離やクラックの発生を防止しながら十分な厚さの外面結晶層を形成してルツボの強度を高めることができる

。

[0057] 次に、石英ガラスルツボ１の製造方法について説明する。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の外面１０ｏ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。

[0058] 図４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。

[0059] 図４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カーボンモールド１４を用意し、回転するカーボンモールド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カーボンモールド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。

[0060] 次に、カーボンモールド１４内にカーボン製のアーク電極１５を設置し、カーボンモールド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な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。

[0061] アーク溶融中はカーボンモールド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、アーク溶融開始時に原料石英粉の堆積層１６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するか吸引力を弱めて気泡層１２を形成する。

[0062] 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、雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められないので、溶融石英は気泡を

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、雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められるので、溶融石英は多数の気泡を含むシリカガラスになる。

[0063] ルツボ基体１０の外面１００ｏから１０ｍｍ以内の第１深さ領域のＡｌ濃度をＣａ，Ｆｅ濃度よりも高くするため、内面のＡｌ不純物濃度が高いカーボンモールド１４を使用し、ルツボ基体１０の外面１００ｏとなる領域までアーク溶融中にＡｌを拡散させることが好ましい。或いは、カーボンモールド１４内への石英原料粉の充填時に、アーク溶融後にルツボ基体１０の外面１００ｏとなる領域よりも外側に当該Ａｌ不純物濃度の高い原料を充填し、ルツボ基体１０の外面１００ｏとなる領域までアーク溶融中にＡｌを拡散させてもよい。またアーク溶融後に当該Ａｌ不純物濃度の高い原料を除去してもよい。どちらの方法でも、ルツボ基体１０の外面１００ｏ近傍においてＡｌ濃度を高く、Ｃａ，Ｆｅ濃度を低くすることができ、これにより面内方向よりも厚さ方向の結晶化を促進させることができる。

[0064] 仮想温度はガラスの冷却温度によって変化する。溶融石英が急冷された場合は石英ガラスの仮想温度が高くなり、徐冷された場合には石英ガラスの仮想温度は低くなる。アーク溶融中の熱源となるアーク電極１５はルツボ内面側に位置するため、ルツボ内面の冷却はアーク終了後直ちに開始される。一方、ルツボ外面側にはカーボンモールド１４が存在し、アーク終了後もカーボンモールドは高温状態を保つ。ここで、カーボンモールド１４の空冷或いは水冷を一時的に止めることで、ルツボ基体１０の外面１００ｏ側の冷却速度は内面１０ｉ側に比べてより遅くなる。すなわち、ルツボ基体１０の外面１００ｏ側の方が内面１０ｉ側よりも徐冷されることとなるため、外面１００ｏの仮想温度は内部に比べて低くなる。本実施形態においては、カーボンモールド１４の加熱等により保温性をより高めてルツボ基体１０の外面１００ｏ側の冷却速度をより遅くすることにより、ルツボ基体１０の外面１００ｏと基体内部との仮想温度差を５０℃以上大きくしている。

[0065] 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。このように、本実施形態によるルツボ基体１０は、回転するカーボンモールド１４内に外層原料としての天然石英粉１６ａを充填した後、内層原料としての合成石英粉１６ｂを充填し、原料石英粉の堆積層１６をアーク溶融することにより製造することができる。

[0066] 次に、リム部を切断するなどしてルツボ基体１０の形状を整えた後、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ＴＯＣ≦２ｐｐｂの純水で希釈して１０～４０ｗ％に調製したものが好ましい。

[0067] 次に、ルツボ基体１０の外面１０ｏに結晶化促進剤を塗布する。塗布液の塗布には刷毛を用いることが好ましい。結晶化促進剤を外面１０ｏに均一に分散させるため、結晶化促進剤を純水（１５～２５℃、１７．２ＭΩ以上、ＴＯＣ≦２ｐｐｂ）に溶解させた塗布液を用いることが好ましい。結晶化促進剤の溶解度を高めるため、撹拌機を用いて塗布液を撹拌することが好ましい。

[0068] 結晶化促進剤が例えばバリウムである場合、炭酸バリウム等のバリウム化合物を含む溶液を用いることができる。バリウム化合物を含む塗布液としては、バリウム化合物と水からなる塗布液であってもよく、水を含まず無水エタノールとバリウム化合物とを含む塗布液であってもよい。バリウム化合物としては炭酸バリウムが好ましいが、塩化バリウム、酢酸バリウム、硝酸バリウム、水酸化バリウム、シュウ酸バリウム、硫酸バリウム等の他のバリウム化合物を用いてもよい。なお、バリウム元素の表面濃度（ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2）が同じであれば、不溶か水溶かに関わらず結晶化促進効果は同じであるが、水に不溶なバリウムの方が人体に取り込まれ難いので、安全性が高く、取り扱いの面で有利である。

[0069] バリウム化合物を含む塗布液はカルボキシビニルポリマー等の粘性が高い水溶性高分子（増粘剤）をさらに含むことが好ましい。増粘剤を含まない塗布液を用いる場合にはルツボ壁面へのバリウムの定着が不安定であるため、

バリウムを定着させるための熱処理が必要とされ、このような熱処理を施すとバリウムが石英ガラスの内部に拡散浸透し、結晶のランダム成長を促進させる要因となる。ここで、ランダム成長とは、結晶層において結晶成長方向に規則性がなく、結晶があらゆる方向に成長することを言う。ランダム成長では結晶化が加熱初期で止まるため、結晶層の厚みを十分に確保することができない。

[0070] しかし、バリウム化合物と共に増粘剤を含む塗布液を用いる場合には、塗布液の粘性が高くなるためルツボに塗布したときに重力等で流れて不均一になることを防止することができる。また、炭酸バリウム等のバリウム化合物の塗布液が水溶性高分子を含む場合には、バリウム化合物が塗布液中で凝集せず分散するので、バリウム化合物をルツボ表面に均一に塗布することが可能となる。したがってルツボ壁面に高濃度のバリウムを均一かつ高密度に定着させることができ、柱状配向又はドーム状配向の結晶粒の成長を促進させることができる。

[0071] 柱状配向結晶とは、柱状の結晶粒の集合からなる結晶層のことを言う。また、ドーム状配向結晶とは、ドーム状の結晶粒の集合からなる結晶層のことを言う。柱状配向又はドーム状配向は、結晶成長を持続させることができるため、十分な厚みを持つ結晶層を形成することができる。

[0072] 増粘剤としては、ポリビニルアルコール、セルロース系増粘剤、高純度グルコマンナン、アクリルポリマー、カルボキシビニルポリマー、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の金属不純物が少ない水溶性高分子をあげることができる。また、アクリル酸・メタクリル酸アルキル共重合体、ポリアクリル酸塩、ポリビニルカルボン酸アミド、ビニルカルボン酸アミド等を増粘剤として用いてもよい。バリウムを含む塗布液の粘度は、１００～１００００ｍＰａ・ｓの範囲であることが好ましく、溶剤の沸点は５０～１００℃であることが好ましい。

[0073] 例えば、３２インチルツボの外面塗布用の結晶化促進剤塗布液は、炭酸バリウム：０．００１２ｇ／ｍＬ及びカルボキシビニルポリマー：０．０００

８ｇ／ｍＬをそれぞれ含み、エタノールと純水との割合を調整し、それらを混合・攪拌することにより作製することができる。

[0074] 図５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。

[0075] 図５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、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。

[0076] チャンバー２１は、メインチャンバー２１ａと、メインチャンバー２１ａ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２１ｂ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２２及びヒーター２５はメインチャンバー２１ａ内に設けられている。プルチャンバー２１ｂの上部にはメインチャンバー２１ａ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２１ｃが設けられており、メインチャンバー２１ａの下部にはメインチャンバー２１ａ内の雰囲気ガスを排出するためのガス排出口２１ｄが設けられている。

[0077] カーボンサセプタ２２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２２はチャンバー２１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。

[0078] カーボンサセプタ２２は回転シャフト２３の上端部に固定されており、回

転シャフト２３の下端部はチャンバー２１の底部を貫通してチャンバー２１の外側に設けられたシャフト駆動機構２４に接続されている。

[0079] ヒーター２５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の溶融状態を維持するために用いられる。ヒーター２５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２２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。

[0080] ワイヤー巻き取り機構２９はプルチャンバー２１ｂの上方に配置されており、ワイヤー２８はワイヤー巻き取り機構２９からプルチャンバー２１ｂ内を通っ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２１ａ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２８に吊設された状態が示されている。

[0081] 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。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。これにより、結晶成長方向の結晶品質の安定化を図ることができる。

[0082] 図６は、加熱による石英ガラスルツボの結晶化状態を示す略側面断面図である。

[0083] 図６に示すように、結晶引き上げ工程中の石英ガラスルツボ１の外面１００には外面結晶層３１が形成される。結晶引き上げ工程中の加熱又はこれと等価な熱処理によってルツボ基体１０の外面１００に形成される外面結晶層３１中のＢａ濃度は、１０ｐｐｍ未満であることが好ましい。外面結晶層３１中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ以上となる場合、ルツボ基体１０の外面１００に塗布される結晶化促進剤の濃度が高いことから、外面１００の結晶化が過剰に促進され、外面結晶層３１の発泡剥離が生じやすい。しかし、外面結晶層３１中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ未満であれば、外面結晶層３１の発泡剥離

を抑制しながら外面の結晶化を促進させることができる。

[0084] 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の外面１００ｏに形成された結晶化促進剤含有塗布膜１３とを備え、炉内温度１５８０℃、炉内圧２０Ｔｏｒｒ、Ａｒ雰囲気中の炉内で行う熱処理の開始から１０時間後にルツボ基体１０の外面１００ｏから深さ方向に進む結晶成長の長さが０．２１～０．５ｍｍであり、結晶化速度が２１～５０μｍ／ｈｒであり、熱処理の開始から２０時間以降における外面１００ｏの結晶化速度が１０μｍ／ｈｒ以下であるため、シリコン単結晶の引き上げ工程中の高温下でルツボの外面に２００μｍ以上の十分な厚さの外面結晶層３１を形成することができるだけでなく、外面１００ｏの結晶化が速すぎず、遅すぎず、適度な速度で進行させることができる。したがって、外面結晶層３１の発泡剥離を防止しながら十分な厚さの外面結晶層３１を形成してルツボに所望の強度を与えることができる。

[0085] また、本実施形態による石英ガラスルツボ１は、ルツボ基体１０の外面１００ｏの仮想温度が、外面１００ｏから５ｍｍ深い内部の仮想温度よりも５０℃低いので、ルツボの外面の結晶化を促進させることができるだけでなく、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。そのため、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。

[0086] 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、上記実施形態に限定されることなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の変更を加えることが可能であり、それらも本発明の範囲に包含されるものであることは言うまでもない。

実施例

[0087] 外面の金属不純物濃度が互いに異なる４つのルツボ基体を用意し、ルツボ基体の外面の一部に炭酸バリウム溶液を刷毛で塗布した後、ルツボを破砕して小片化した。同じルツボ基体から得られた複数のルツボ片のうち炭酸バリ

ウムが塗布されていないものを用いて、ルツボ基体の外面から深さ方向の金属不純物分析を行った。金属不純物分析では、ルツボの外面から一定深さのシリカガラスをウェットエッチングにより溶解した後、エッチング液を回収し、エッチング液中に溶け込んだ金属不純物の量をＩＣＰ－ＭＳ（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry）により測定した。

[0088] 金属不純物のうち、ＡＩ、Ｃａ、Ｆｅの測定では、ルツボ基体の外面～５ｍｍの深さ領域を１回目の測定範囲、５～１０ｍｍまでの深さ領域を２回目の測定範囲、１０～１５ｍｍまでの深さ領域を３回目の測定範囲とした。測定結果を表１及び表２に示す。

[0089] [表1]

	外面～5mm		5～10mm		10～15mm	
	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Fe濃度(ppm)	Al濃度(ppm)
比較例1	1	0.5	1	0.5	1	0.5
比較例2	1	10	1	0.5	1	0.5
実施例1	1	10	1	10	1	0.5
実施例2	1	10	1	10	1	10

[0090] 表１に示すように、比較例１のルツボ基体のＦｅ及びＡＩ濃度プロファイルは、外面～１５ｍｍの深さ方向の全域でＦｅ濃度のほうが高く、Ｆｅ濃度＞ＡＩ濃度の関係が成立した。また比較例２のルツボ基体のＦｅ及びＡＩ濃度プロファイルは、外面～５ｍｍの深さ領域ではＦｅ濃度＜ＡＩ濃度の関係が成立し、５～１５ｍｍの深さ領域ではＦｅ濃度＞ＡＩ濃度の関係が成立した。これに対し、実施例１のルツボ基体のＦｅ及びＡＩ濃度プロファイルは、外面～１０ｍｍの深さ領域ではＦｅ濃度＜ＡＩ濃度の関係が成立し、１０～１５ｍｍの深さ領域では、Ｆｅ濃度＞ＡＩ濃度の関係が成立した。さらに実施例２のルツボ基体では、外面～１５ｍｍの深さ方向の全域でＦｅ濃度＜ＡＩ濃度の関係が成立した。

[0091]

[表2]

	外面～5mm		5～10mm		10～15mm	
	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)	Ca濃度(ppm)	Al濃度(ppm)
比較例1	1	0.5	1	0.5	1	0.5
比較例2	1	10	1	0.5	1	0.5
実施例1	1	10	1	10	1	0.5
実施例2	1	10	1	10	1	10

[0092] 表２に示すように、Ｃａ濃度プロファイルもＦｅと同様の傾向となった。すなわち、比較例１のルツボ基体のＣａ及びＡｌ濃度プロファイルは、外面～１５ｍｍの深さ方向の全域でＣａ濃度のほうが高く、Ｃａ濃度＞Ａｌ濃度の関係が成立した。また比較例２のルツボ基体のＣａ及びＡｌ濃度プロファイルは、外面～５ｍｍの深さ領域ではＣａ濃度＜Ａｌ濃度の関係が成立し、５～１５ｍｍの深さ領域ではＣａ濃度＞Ａｌ濃度の関係が成立した。これに対し、実施例１のルツボ基体のＣａ及びＡｌ濃度プロファイルは、外面～１０ｍｍの深さ領域ではＣａ濃度＜Ａｌ濃度の関係が成立し、１０～１５ｍｍの深さ領域では、Ｃａ濃度＞Ａｌ濃度の関係が成立した。さらに実施例２のルツボ基体では、外面～１５ｍｍの深さ方向の全域でＣａ濃度＜Ａｌ濃度の関係が成立した。

[0093] 以上のように、比較例１及び２のルツボサンプルでは、外面から１０ｍｍまでの深さ領域におけるＦｅ濃度及びＣａ濃度がＡｌ濃度よりも高くなったのに対し、実施例１及び２のルツボサンプルでは、外面から１０ｍｍまでの深さ領域におけるＡｌ濃度のほうがＦｅ濃度及びＣａ濃度よりも低くなった。

[0094] 金属不純物のうち、Ｂ、Ｍｇ、Ｃｒの測定では、外面からルツボ肉厚の２／３までの深さ領域を測定範囲とし、シリカガラスをウェットエッチングにより溶解した後、エッチング液を回収し、エッチング液中に溶け込んだ金属不純物の量をＩＣＰ－ＭＳにより測定した。測定結果を表３に示す。

[0095]

[表3]

	B 濃度(ppm)	Mg 濃度(ppm)	Cr 濃度(ppm)
比較例 1	0.1	0.5	0.1
比較例 2	0.01	0.01	0.01
実施例 1	0.02	0.02	0.02
実施例 2	0.05	0.4	0.08

[0096] 表３に示すように、比較例１のルツボ基体のＢ濃度は０．１ｐｐｍであった。比較例２のルツボ基体のＢ濃度は０．０１ｐｐｍであった。一方、実施例１のルツボ基体のＢ濃度プロファイルは０．０２ｐｐｍ、実施例２のルツボ基体のＢ濃度は０．０５ｐｐｍであった。

[0097] また表３に示すように、比較例１のルツボ基体のＭｇ濃度は０．５ｐｐｍであった。比較例２のルツボ基体のＭｇ濃度は０．０１ｐｐｍであった。一方、実施例１のルツボ基体のＭｇ濃度プロファイルは０．０２ｐｐｍ、実施例２のルツボ基体のＭｇ濃度は０．４ｐｐｍであった。

[0098] また表３に示すように、比較例１のルツボ基体のＣｒ濃度は０．１ｐｐｍであった。比較例２のルツボ基体のＭｇ濃度は０．０１ｐｐｍであった。一方、実施例１のルツボ基体のＣｒ濃度は０．０２ｐｐｍ、実施例２のルツボ基体のＣｒ濃度は０．０８ｐｐｍであった。

[0099] 次に、ルツボ基体の外面の仮想温度及び外面よりも５ｍｍ深い基体内部の仮想温度をラマン分光分析法により測定した。外面の仮想温度の測定領域は、外面から深さ０ｍｍ～０．５ｍｍの範囲とした。また基体内部の仮想温度の測定領域は、外面から深さ５．０ｍｍ～５．５ｍｍの範囲とした。ルツボ基体の外面と内部との仮想温度差を表４に示す。

[0100]

[表4]

	外面と内部との仮想温度差（℃）	結晶化速度（μm/hr）	強度発現効果	変形	剥離
比較例１	＋10℃	0.5	無	無	有
比較例２	0	1	無	有	無
実施例１	▲50℃	21	有	無	無
実施例２	▲100℃	50	有	無	無

[0101] 次に、炭酸バリウムが塗布されたルツボ片を用いて加熱試験を行った。加熱試験には、一辺が１０～２０ｃｍ、面積が２００ｃｍ^{2}以上の縦横比ができるだけ１に近いルツボ片を用いた。加熱条件は、Ａｒ雰囲気の炉内を室温から１５８０℃まで２．５時間かけて昇温した後、１５８０℃を１０時間保持した。１５８０℃に保持された炉内の圧力は２０Ｔｏｒｒとした。

[0102] その後、ルツボ片の外面の結晶化状態を評価した。詳細には、ルツボ片の外面結晶層の厚さを求め、１５８０℃の高温保持時間（１０ｈｒ）に対する外面結晶層の厚さの比を結晶化速度として求めた。また外面結晶層の厚さが２００μｍ以上のものを強度発現効果有り、２００μｍ未満のものを強度発現効果無しと判定した。

[0103] その結果、表４に示したように、比較例１及び２のルツボサンプルでは仮想温度差が１０℃以下であり、結晶化速度が１μｍ／ｈｒ以下となり、強度発現効果が得られなかった。これに対し、実施例１及び２のルツボサンプルでは仮想温度差が５０℃以上であり、結晶化速度が２１μｍ／ｈｒ以上となり、強度発現効果が得られた。以上の結果から、仮想温度差が５０℃以上のときにはルツボの外面に２００μｍ以上の外面結晶層を形成することができ、強度発現効果が得られることが分かった。

[0104] 実施例１、２及び比較例１、２と同一条件で製造した別のルツボを用いて実際にシリコン単結晶の引き上げを行い、ルツボの変形及び剥離の状態を目視で確認した。表４は、ルツボの変形及び剥離の結果も示している。ここで、「変形」とは、使用前のルツボに対し、開口部の内倒れ、側壁部からコーナー部の座屈、カーボンサセプタに馴染むことで発生する表面の凹凸などの

変形があるかどうか目視で観察して評価した結果である。また、「剥離」とは、ルツボの外面に形成された結晶層の一部が発泡、変形等によって剥がれ落ち、結晶化していないガラス面が露出しているかどうかを目視で観察して評価した結果である。

[0105] 表４に示すように、比較例１の石英ガラスルツボでは、結晶層の剥離が見られた。また比較例２の石英ガラスルツボでは、変形が見られた。しかし、実施例１及び２の石英ガラスルツボでは、変形も剥離も発生しなかった。

符号の説明

[0106] １　石英ガラスルツボ
２　シリコン単結晶
３　シリコン融液
１０　ルツボ基体
１０ａ　側壁部
１０ｂ　底部
１０ｃ　コーナー部
１０ｉ　内面
１０ｏ　外面
１１　透明層
１２　気泡層
１３　結晶化促進剤含有塗布膜
１４　カーボンモールド
１４ａ　通気孔
１４ｉ　カーボンモールドの内面
１５　アーク電極
１６　原料石英粉の堆積層
１６ａ　天然石英粉
１６ｂ　合成石英粉
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

２１ｂ　プルチャンバー

２１ｃ　ガス導入口

２１ｄ　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　ワイヤー

２９　ワイヤー巻き取り機構

３１　外面結晶層

Ｄ１　第１深さ領域

Ｄ２　第２深さ領域

Ｄ３　第３深さ領域

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、

前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、

炉内温度１５８０℃、炉内圧２０Ｔｏｒｒ、Ａｒ雰囲気下で行う熱処理の開始から１０時間後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層の厚さが０．２１～０．５ｍｍであり、結晶化速度が２１～５０μｍ／ｈｒであり、

前記熱処理の開始から２０時間以降における前記外面の結晶化速度が１０μｍ／ｈｒ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] 前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度が、当該外面から５ｍｍ深い基体内部の仮想温度よりも５０℃以上低い、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項3] 前記ルツボ基体の前記外面から１０ｍｍ以内の第１深さ領域におけるＡｌ濃度が、当該第１深さ領域におけるＦｅ濃度よりも高い、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項4] 前記ルツボ基体の前記外面から１０ｍｍ以内の第１深さ領域におけるＡｌ濃度が、当該第１深さ領域におけるＣａ濃度よりも高い、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項5] 前記結晶化促進剤はＢａであり、前記熱処理後に前記ルツボ基体の前記外面に形成される外面結晶層中のＢａ濃度が１０ｐｐｍ未満である、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項6] 前記結晶化促進剤含有塗布膜は炭酸バリウム及び増粘剤を含み、前記結晶化促進剤含有塗布膜中のＢａ濃度が１．０×10^{15}～１．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}である、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項7] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＢ濃度が０．０２～０．０５ｐｐｍである、

請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項8] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＭｇ濃度が０．０２～０．４ｐｐｍである、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項9] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＣｒ濃度が０．０２～０．０８ｐｐｍである、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項10] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＢ濃度が、前記ルツボ基体の内面から２ｍｍ以内の第３深さ領域におけるＢ濃度よりも高い、請求項７に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項11] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＭｇ濃度が、前記ルツボ基体の内面から２ｍｍ以内の第３深さ領域におけるＭｇ濃度よりも高い、請求項８に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項12] 前記ルツボ基体の前記外面から当該ルツボ基体の肉厚の２／３以内の第２深さ領域におけるＣｒ濃度が、前記ルツボ基体の内面から２ｍｍ以内の第３深さ領域におけるＣｒ濃度よりも高い、請求項９に記載の石英ガラスルツボ。

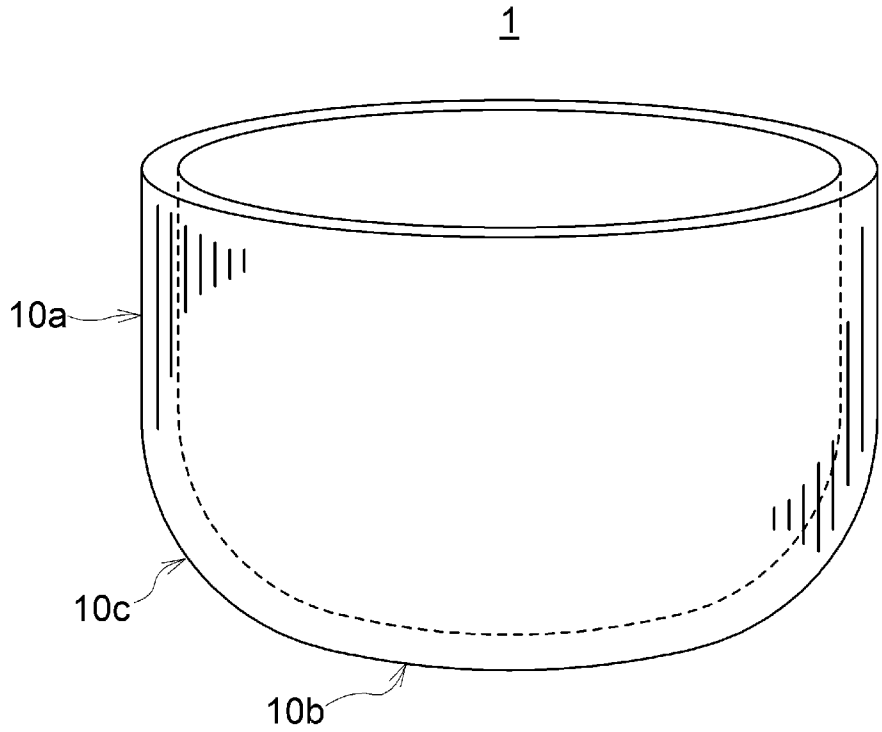
[請求項13] シリカガラスからなるルツボ基体と、

前記ルツボ基体の外面に形成された結晶化促進剤含有塗布膜とを備え、

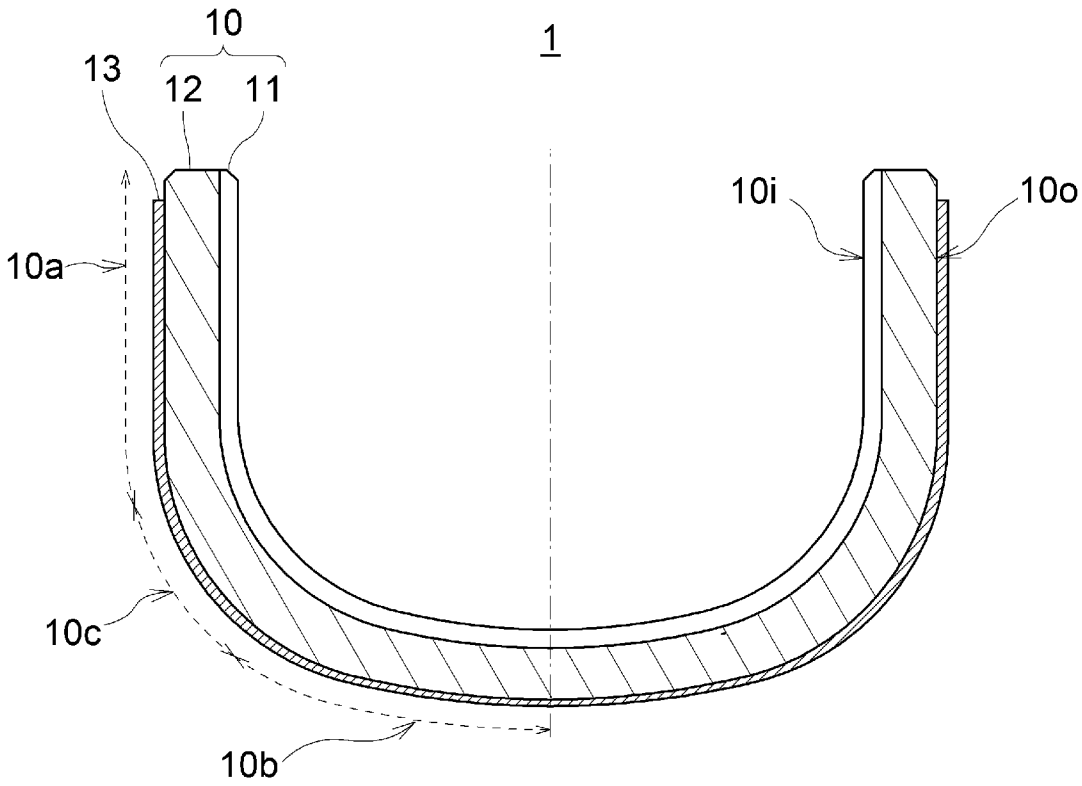
前記ルツボ基体の前記外面の仮想温度が、当該外面から５ｍｍ深い基体内部の仮想温度よりも５０℃以上低いことを特徴とする石英ガラスルツボ。

[請求項14] 請求項１に記載の石英ガラスルツボを用いてＣＺ法により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。

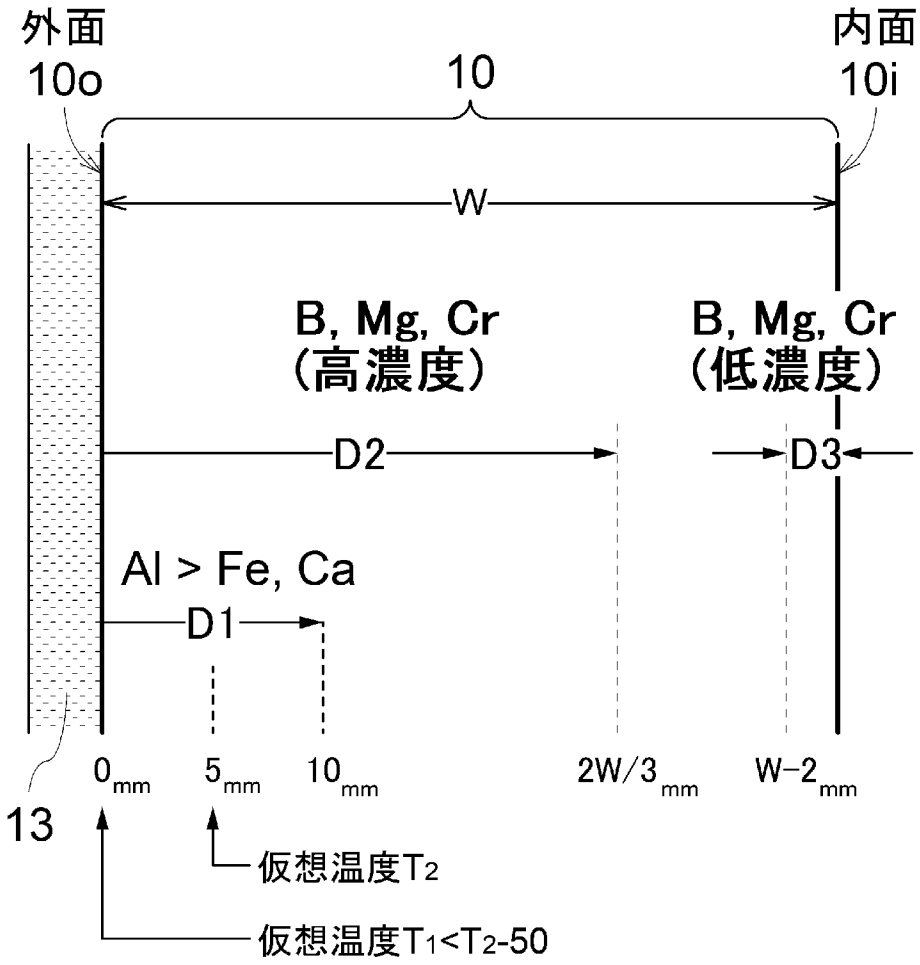
[図1]



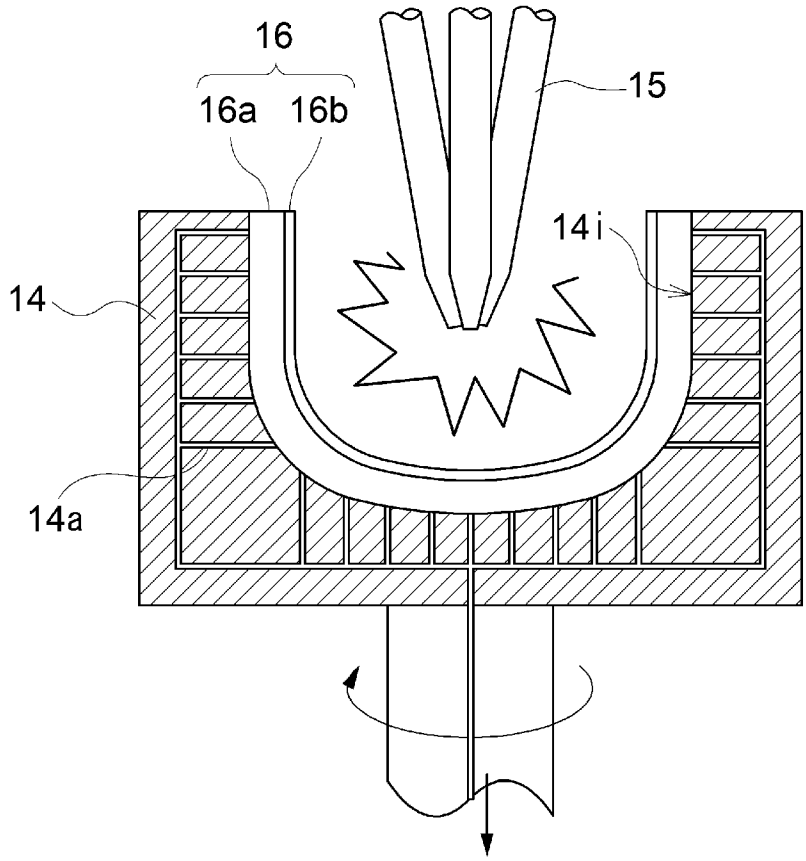
[図2]



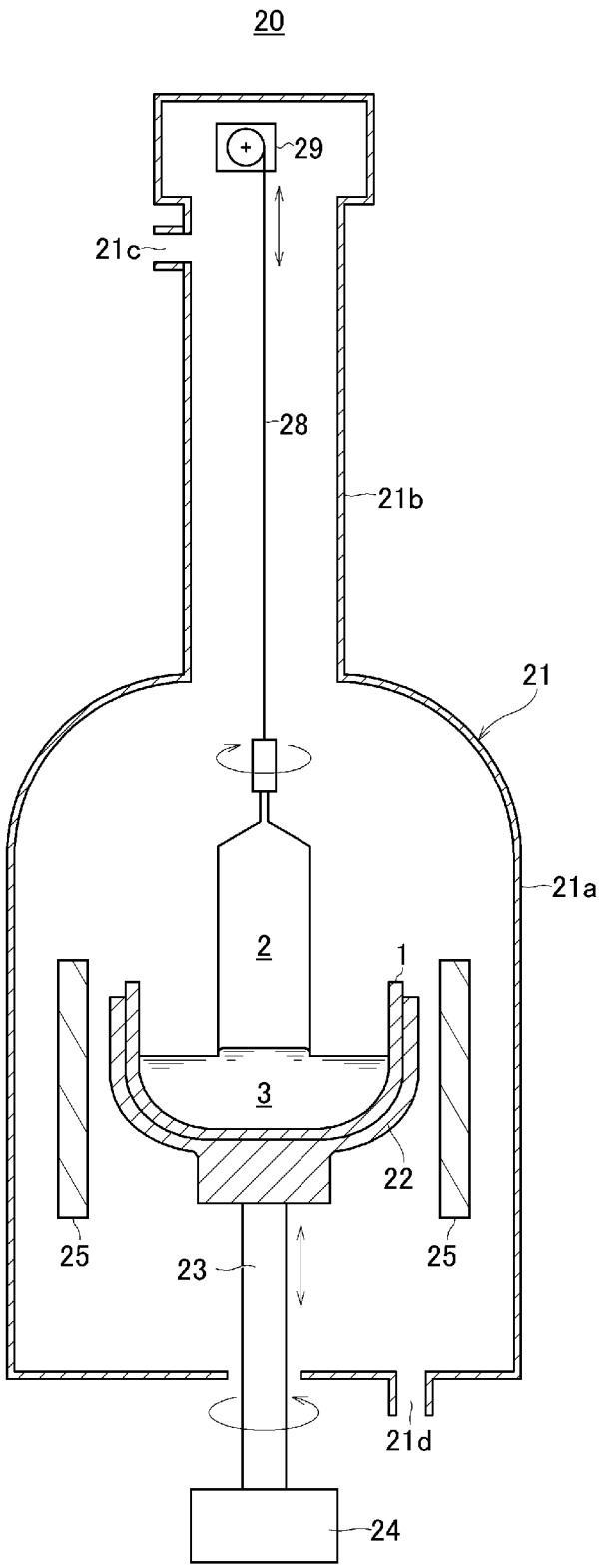
[図3]


外面
10o
10
内面
10i
W
B, Mg, Cr
(高濃度)
B, Mg, Cr
(低濃度)
D2
D3
Al > Fe, Ca
D1
0mm
5mm
10mm
2W/3mm
W−2mm
13
仮想温度T2
仮想温度T1<T2-50

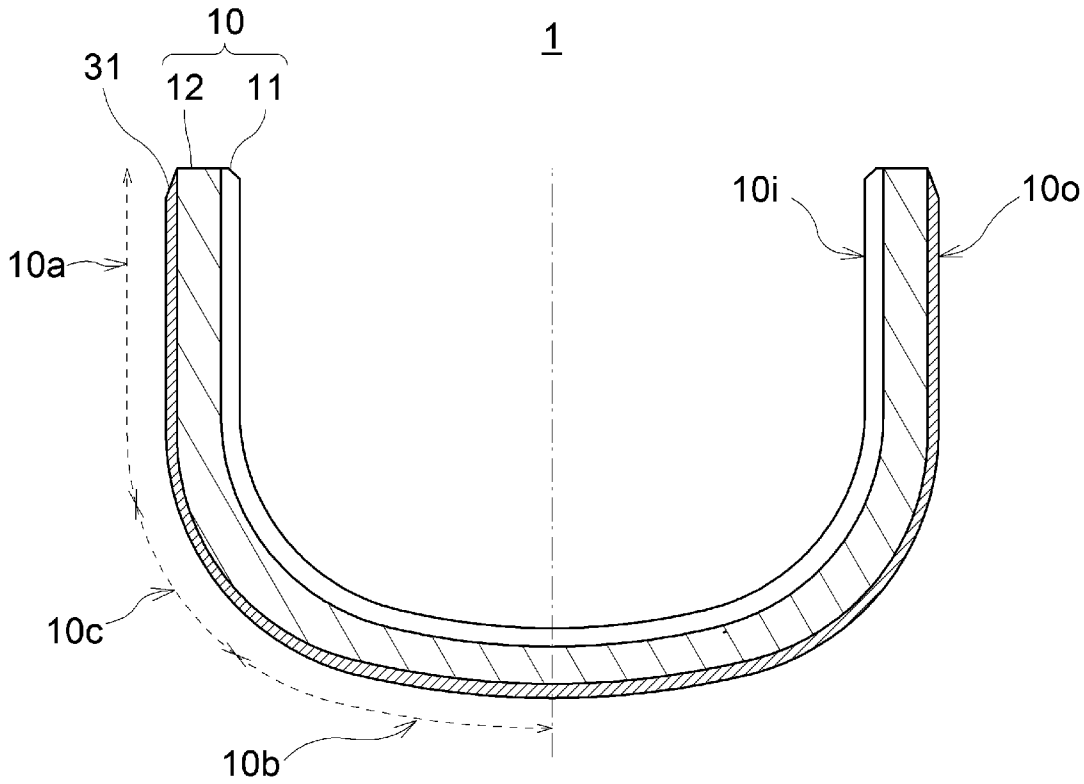
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/038281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/06(2006.01)i; ***C03B 20/00***(2006.01)i; ***C30B 15/10***(2006.01)i
FI: C30B29/06 502B; C30B15/10; C03B20/00 H

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; C03B20/00; C30B15/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-59652 A (COORSTEK KK) 18 April 2019 (2019-04-18) entire text, all drawings	1-14
A	JP 2021-50139 A (SUMCO CORP.) 01 April 2021 (2021-04-01) entire text, all drawings	1-14
A	WO 2008/149781 A1 (SHIN-ETSU QUARTZ PRODUCTS CO., LTD.) 11 December 2008 (2008-12-11) entire text, all drawings	1-13

☐ 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	Date of mailing of the international search report
27 December 2023	**16 January 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/038281

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-59652 A	18 April 2019	(Family: none)	
JP 2021-50139 A	01 April 2021	US 2020/0115820 A1 entire text, all drawings WO 2018/203454 A1 DE 112018002317 T TW 201843114 A KR 10-2019-0117743 A SG 11201910063V A CN 110709539 A	
WO 2008/149781 A1	11 December 2008	US 2010/0132609 A1 entire text, all drawings EP 2149627 A1 KR 10-2010-0016435 A TW 200912052 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/038281

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C30B 29/06(2006.01)i; C03B 20/00(2006.01)i; C30B 15/10(2006.01)i
FI: C30B29/06 502B; C30B15/10; C03B20/00 H

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（ＩＰＣ））

C30B29/06; C03B20/00; 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

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 2019-59652 A (クアーズテック株式会社) 18.04.2019 (2019-04-18) 全文,全図	1-14
A	JP 2021-50139 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 01.04.2021 (2021-04-01) 全文,全図	1-14
A	WO 2008/149781 A1 (信越石英株式会社) 11.12.2008 (2008-12-11) 全文,全図	1-13

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
27.12.2023	16.01.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
宮崎　園子 4G 9277

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/038281

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-59652 A	18.04.2019	（ファミリーなし）	
JP 2021-50139 A	01.04.2021	US 2020/0115820 A1 全文,全図 WO 2018/203454 A1 DE 112018002317 T TW 201843114 A KR 10-2019-0117743 A SG 11201910063V A CN 110709539 A	
WO 2008/149781 A1	11.12.2008	US 2010/0132609 A1 全文,全図 EP 2149627 A1 KR 10-2010-0016435 A TW 200912052 A	