

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年4月2日 (02.04.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/041684 A1

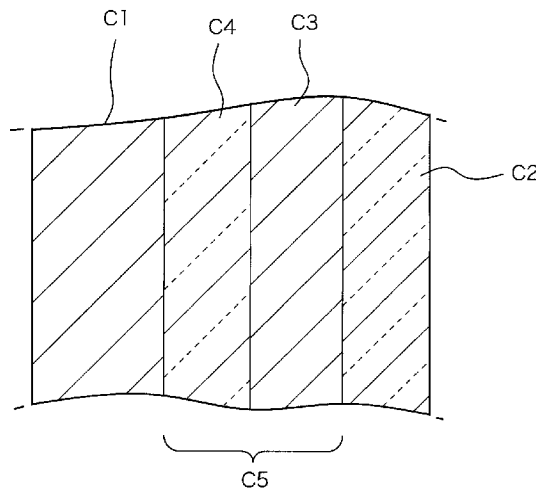
- (51) 国際特許分類: C30B 15/10 (2006.01) C03B 20/00 (2006.01) 14番3号 ジャパンスーパークォーツ株式会社内 Akita (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/067651 (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2008年9月29日 (29.09.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, LS, MW, MZ, NA, SD,
- (30) 優先権データ: 特願2007-256155 2007年9月28日 (28.09.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジャパンスーパークォーツ株式会社 (JAPAN SUPER QUARTZ CORPORATION) [JP/JP]; 〒0100065 秋田県秋田市茨島5丁目14番3号 Akita (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神田 稔 (KANDA, Minoru) [JP/JP]; 〒0100065 秋田県秋田市茨島5丁目

[続葉有]

(54) Title: SILICA GLASS CRUCIBLE, PROCESS FOR PRODUCTION OF THE SAME, AND PULLING METHOD

(54) 発明の名称: シリカガラスルツボとその製造方法および引き上げ方法

[図2]



(57) Abstract: A silica glass crucible which can satisfactorily disperse external radiation heat and inhibit nonuniformity of silicon melt temperature and exhibits excellent thermal conductivity and which enables the formation of silicon melt in a short heating time and the formation of a uniformly heated state over a wide area in the whole crucible, namely, a silica glass crucible which comprises an outer face layer made of bubble-containing silica glass and an inner face layer made of silica glass free from bubbles detectable with the naked eye, wherein an interlayer made of a laminate composed of a bubble-containing silica glass layer (bubble-containing layer) which contains bubbles of 100 μm or below in diameter with the bubble content by volume of 0.1% or above and a silica glass layer (transparent glass layer) which has a bubble content by volume of 0.05% or below is present between the outer face layer and the inner face layer.

(57) 要約: 外部輻射の熱を十分に分散でき、シリコン融液の温度ムラを防止すると共に、良好な熱伝導性を有し、シリコン融液を形成するための昇温時間が長くかからず、ルツボ全体の広い範囲で均熱状態を形成するために、外面層が気泡含有シリカガラス層によって形成されており、内面層が肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層によ

[続葉有]



WO 2009/041684 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

って形成されているシリカガラススツボにおいて、外面層と内面層の間に、直径 $100\mu\text{m}$ 以下の気泡を体積気泡含有率で0.1%以上含む気泡含有シリカガラス層（気泡含有層）と、体積気泡含有率0.05%以下のシリカガラス層（透明ガラス層）が積層した中間層が介在されている。

明 細 書

シリカガラスルツボとその製造方法および引き上げ方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱伝導効果および熱伝導の均一性に優れたシリカガラスルツボとその製造方法、および用途に関する。

本願は、2007年9月28日に、日本に出願された特願2007-256155号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シリコン単結晶の引き上げにおいて、シリコン融液を入れるシリカガラスルツボが用いられる。このシリカガラスルツボの内面部分は、シリコン融液が接触するので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、外面部分は外部加熱をモールド内側に均一に伝達するため、多数の気泡を含む気泡含有層によって形成されている。

[0003] 上記シリカガラスルツボの製造方法として、従来、回転モールド法が知られている。この方法は回転モールドの内表面に堆積した石英粉をモールド空間側から加熱してガラス化することによってルツボを製造する方法であり、該加熱溶融の際にモールド側から石英粉堆積層内の空気を吸引して減圧し、ガラス層内の気泡を除去する真空引きを行うことによって、ルツボ内表面部分に実質的に気泡を含有しない透明ガラス層を形成している(特許文献1, 2)。また、シリカガラスルツボの製造方法として、溶射法が知られている。この方法はモールド内表面に熔融石英を吹き付けてシリカガラスルツボを製造する方法である(特許文献3, 4)。

[0004] シリコン単結晶の引き上げに使用されている現在のシリカガラスルツボは、回転モールド法および溶射法の何れの製造方法でも、内面が透明ガラス層、外面が気泡含有層の二層構造のルツボである。この構造のルツボは、シリコン単結晶引き上げの際に、外面の気泡含有層によって外部加熱の熱が分散されるので、シリコン融液の局部加熱を避けることができ、シリコン融液に温度ムラが生じ難い。また、内面の透明ガラス層が実質的に無気泡であるため、気泡の剥離を生じることがなく、シリコン単結晶

引き上げ時の有転位化率を低減することができる利点を有している。

特許文献1:特開平02-055285号公報

特許文献2:特開平10-017391号公報

特許文献3:特開平01-148718号公報

特許文献4:特開平01-148782号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、外面の気泡含有層が1層しかかない構造の場合、シリコン融液の温度ムラはできないが、気泡含有層によって熱伝達が妨げられるので、ルツボにチャージしたシリコン材料を加熱して融液にするための昇温時間が長くなる。また、熱伝達が低い場合、ルツボ全体での各領域、例えばルツボ上部と底部との間で温度差が生じやすく、シリコン融液とルツボ界面全体での温度ムラ(差)が大きくなる傾向がある。

[0006] この温度ムラ(差)によって、例えば、シリカガラス界面の一部に高温部ができると、その部分でSiO₂ガスが発生し易くなり、そのSiO₂ガスの上昇および気液界面での破裂によって、引き上げ時のシリコン融液の湯面振動が発生するとともにこの湯面振動が大きくなり、引き上げ単結晶に有転位化を発生させる要因となる。

[0007] 本発明は、このような従来のシリカガラスルツボの問題を解決したものであり、外部輻射の熱を十分に分散でき、シリコン融液の温度ムラを防止すると共に、良好な熱伝導性を有し、シリコン融液を形成するための昇温時間が長くかからず、ルツボ全体の広い範囲で均熱状態を形成することができるシリカガラスルツボとその製造方法を提供すること。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の[1]～[3]に示す構成を有することによって、上記課題を解決したシリカガラスルツボに関する。

[1]外面層が気泡含有シリカガラス層によって形成されており、内面層が肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層によって形成されているシリカガラスルツボにおいて、外面層と内面層の間に、直径100 μ m以下の気泡を体積気泡含有率で0, 1%以上含む気泡含有シリカガラス層(気泡含有層)と、体積気泡含有率0, 05%以下のシリ

カガラス層(透明ガラス層)が積層した中間層が介在されていることを特徴とするシリカガラスルツボ。

[2]中間層を形成する気泡含有層の層厚が0.5mm以上であり、透明ガラス層の層厚が0.5mm以上である上記[1]に記載するシリカガラスルツボ。

[3]外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が交互に複数積層した中間層が介在されている、上記[1]～上記[2]の何れかに記載するシリカガラスルツボ。

[0009] また、本発明は、以下の[4]～[7]に示す構成を有することによって、上記課題を解決したシリカガラスルツボの製造方法、引き上げ方法に関する。

[4]回転モールド内表面に堆積した石英粉をモールド空間側から加熱溶融し、該加熱溶融の際にモールド側から石英粉堆積層内の空気を吸引して気泡を除去する真空引きを行うシリカガラスルツボの製造方法において、真空引きとリークを断続的に行うことによって、外面層と内面層の間に気泡含有層と透明ガラス層を積層して形成することを特徴とするシリカガラスルツボの製造方法。

[5]真空引きとリークを断続的に複数回行うことによって、外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が交互に複数積層した中間層を形成する上記[4]に記載する製造方法。

[6]真空引きとリークを断続的に行う際に、リークガスとしてヘリウムガス50%以上含む混合ガスを導入する上記[4]～上記[5]の何れかに記載する製造方法。

[7]上記[1]～上記[6]の何れかに記載するシリカガラスルツボを用いたシリコン単結晶の引き上げ方法。

発明の効果

[0010] 本発明のシリカガラスルツボは、外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が積層した中間層が介在されているので、気泡含有層によって外部輻射の熱が分散され、広範囲に熱伝達される。従って、シリコン融液と接触しているルツボのシリカガラス界面の温度分布が広い範囲で均一となり、シリコン融液が均一に加熱されるので、シリコン融液に温度ムラを生じない。また、気泡含有層と共に透明ガラス層が形成されているので、気泡含有層によって分散された熱が透明ガラス層を通じて効率よく伝達され、高温輻射による熱伝達性を大幅に向上することができる。

- [0011] また、本発明のシリカガラススツボは、外部輻射による部分的な高温域が無く、しかもシリカガラス界面の温度が従来の二層構造のシリカガラススツボよりも低温均一であり、従って、シリコン単結晶引き上げ時にSiO₂ガス発生に由来する湯面振動を生じない。
- [0012] 本発明のシリカガラススツボは、回転モールド法によるシリカガラススツボの製造方法において、真空引きとリークを断続的に行うことによって製造することができる。また、真空引きとリークを断続的に行うことによって複数の気泡含有層と透明ガラス層が積層した中間層を形成することができる。
- [0013] なお、本発明の気泡含有層と透明ガラス層の積層構造は、石英粉が溶融している状態で溶融部分の石英粉末の周囲を真空に保持する操作とリーク操作を交互に行うことによって形成されるため、真空引きやリークを行わない従来の溶射法では製造できない。
- [0014] また、本発明の製造方法において、断続的に真空引きとリークを繰り返す際に、リークガスとして熱伝導率の大きいヘリウムガスを使用することによって外部加熱による昇温効果が大幅に向上し、シリカガラス界面の均熱化が促進される。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明に係るシリカガラススツボの断面図である。
- [図2]本発明に係るシリカガラススツボ(中間層一段構成)の側壁部分の概略断面図である。
- [図3]本発明に係るシリカガラススツボ(中間層二段構成)の側壁部分の概略断面図である。
- [図4]本発明に係るシリカガラススツボの製造装置の模式図である。
- [図5]本発明に係るシリカガラススツボの製造方法(中間層一段構成)を示すタイムチャートである。
- [図6]本発明に係るシリカガラススツボの製造方法(中間層二段構成)を示すタイムチャートである。
- [図7]本発明に係るシリカガラススツボによるシリコン単結晶引き上げを示す模式断面図である。

符号の説明

- [0016] C1 外面層(外側気泡含有層)
C2 内面層(無気泡透明ガラス層)
C3 気泡含有層、
C4 透明ガラス層
C5 中間層

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。

[0018] 本発明のシリカガラススルツボCは、図1～図3に示すように、外面層C1が気泡含有シリカガラス層によって形成されており、内面層C2が肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層によって形成されているシリカガラススルツボCにおいて、外面層C1と内面層C2の間に、直径100 μ 醜以下の気泡を体積気泡含有率で0, 1%以上含む気泡含有シリカガラス層(気泡含有層)C3と、体積気泡含有率0, 05%以下のシリカガラス層(透明ガラス層)C4が積層した中間層C5が介在されていることを特徴とするシリカガラススルツボである。

[0019] 本発明のシリカガラススルツボCにおける一例としての構造について、側壁部の概略断面図を図2に示す。図示するように、本発明のシリカガラススルツボCは、気泡含有シリカガラス層によって形成された外面層(外側気泡含有層)C1、肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層によって形成された内面層(無気泡透明ガラス層)C2を有し、この外面層C1と内面層C2の間に、中間層C5が介在されている。中間層C5は気泡含有層C3および透明ガラス層C4によって形成されている。

[0020] 上記外面層C1の気泡含有シリカガラス層の気泡量および層厚は従来のシリカガラススルツボの外面層と同様でよく、特に制限されない。また、内面層C2は肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層(透明無気泡ガラス層)によって形成されており、その層厚はシリコン融液によって溶損される厚さ以上の層厚を有する。

[0021] 本発明のシリカガラススルツボCにおいて、中間層C5を形成する気泡含有層C3は直径100 μ m以下の気泡を体積気泡含有率で0, 1%以上含み、好ましくは層厚0, 5 mm以上、さらに好ましくは層厚0, 5mm～4mmのシリカガラス層である。

[0022] 上記気泡含有層C3の気泡含有量が0.1%より少ないと、外部からの熱輻射を十分に分散できないので好ましくない。また、気泡含有層中の気泡の直径が $100\mu\text{m}$ より大きいと、引き上げにおいて、高温下での使用中に気泡が膨張して気泡径が著しく大きくなり、均一な熱分散効果が低下し、ルツボの内面温度分布にムラができるので好ましくない。

[0023] 気泡含有層C3の層厚が0.5mmより薄いと、外部からの熱輻射を十分に分散できないので好ましくない。一方、この気泡含有層C3の層厚が厚過ぎると、熱伝導効果が低下し、シリコン融液を形成するときの昇温時間が長くなり、また熱伝達が低いので溶融後の温度ムラを生じやすくなるので、気泡含有層C3の層厚は0.5mm~4mmが好ましい。

[0024] 本発明のシリカガラスルツボCにおいて、中間層C5を形成する透明ガラス層C4は体積気泡含有率0.05%以下であって、好ましくは層厚0.5mm~4mmのシリカガラス層である。

該透明ガラス層C4の気泡含有量が0.05%よりも多いと透明性が低下し、外部輻射の熱伝達効果が低下するので好ましくない。また、透明ガラス層C4の層厚が0.5mmより薄いと透明ガラス層によって熱伝達を高める効果が不十分である。一方、この層厚が4mmよりも厚いと、透明ガラス層を通してルツボリム上端部Cからの熱の逃げが著しく多くなり、熱効率が悪化するので好ましくない。

[0025] 図3に示すように、外面層C1と内面層C2の間に介在される中間層C5は、気泡含有層3と透明ガラス層C4が交互に複数積層して形成してもよい。図C2に示す例は、気泡含有層C3と透明ガラス層C4を交互に積層し、気泡含有層C3と透明ガラス層C4の組み合わせを二段に形成しているが、気泡含有層C3と透明ガラス層C4の組み合わせた積層数は制限されない。また、図示する例は、内面層側に気泡含有層C3を形成し、外面側に透明ガラス層C4を形成した例を示しているが、中間層C5はこの積層順序に限らない。

[0026] 本発明のシリカガラスルツボCは、図4に示すシリカガラスルツボの製造装置を用いて製造することができる。

シリカガラスルツボの製造装置1は、図4に示すように、内部に石英粉を溶融して石

石英ガラススツボを形成するための熔融空間を有するモールド10と、モールド10をその軸線回りに回転させる駆動機構11と、モールド10の内側を加熱するためのアーク放電手段となる複数の炭素電極13とから概略構成されている。

[0027] モールド10は、図4に示すように、例えばカーボンから形成され、その内部にはモールド10内表面に開口する多数の減圧通路12が形成されている。減圧通路12には減圧機構51が接続され、モールド10は回転されると同時にその内面から減圧通路12を通じて吸気することができるようになっている。

減圧機構51およびアーク放電手段とは制御手段50に接続されており、この制御手段50によって制御される。また、減圧手段51は、真空引き(減圧)状態とリーク(リークガスのモールド側への導入)状態とを切り替え可能とされている。

[0028] シリカガラススツボ製造装置1のモールド10上側にはアーク放電手段として複数の電極13が設けられている。図示する例では、電極13は3極組合せて形成されている。該電極13は炉内上部の支持台22に装着され、該支持台22には電極21を上下動する手段(図示省略)が設けられている。

[0029] また支持台22には、炭素電極13を、その電極間距離を設定可能として支持する支持部21と、この支持部21を水平方向に移動可能とする水平移動手段と、複数の支持部21およびその水平移動手段を一体として上下方向に移動可能とする上下移動手段とを有するものとされ、支持部21においては、炭素電極13が角度設定軸22周りに回動可能に支持され、角度設定軸22の回転角度を制御する回転手段を有している。炭素電極13の電極間距離Dを調節するには、回転手段により炭素電極13の角度を制御するとともに、水平移動手段により支持部21の水平位置を制御し、上下移動手段によって支持部21の高さ位置を制御する。

なお、図には左端の炭素電極13のみに支持部21等を示しているが、他の電極も同様の構成によって支持されており、個々の炭素電極13の高さも個別に制御可能とすることができる。

[0030] 本発明のシリカガラススツボの製造方法は、石英ガラススツボ製造装置1を用いた回転モールド法による製造とされ、石英粉充填工程、アーク熔融工程、冷却工程、取り出し工程、ホーニング処理工程、リムカット工程、洗浄工程とにより製造される。

石英粉充填工程において、モールド10の内表面に石英原料粉末を堆積することにより石英粉層11を形成する。この石英粉層11は、モールド10の回転による遠心力により内壁面に保持される。

アーク溶融工程においては、電極13の位置設定をおこなって、保持された石英粉層11をアーク放電手段で加熱しつつ、減圧通路12を通じて減圧およびリークガス導入をおこなうことにより、石英粉層11が溶けて石英ガラス層が形成される。

[0031] 本発明のシリカガラススルツボの製造方法は、回転モールド内表面に堆積した石英粉をモールド空間側から加熱溶融し、該加熱溶融の際にモールド側から石英粉堆積層内の空気を吸引して気泡を除去する真空引きを行う際に、図5および図6に示すように、真空引きとリークを断続的に行うことによって製造することができる。

[0032] 具体的には、制御手段50の制御により、図5にAで示すアーク溶融を時刻 t_0 で開始する際に、同時に、時刻 t_0 から図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を開始する。これらは図中でONと表される。これにより、石英粉積層体11がモールド10空間側(電極13側)表面から溶融し始める。この石英粉積層体11の溶融は、内面層(無気泡透明ガラス層)C2外側表面に対応する位置から開始され内側に向けて進行していくことになる。また、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入はおこなわれていない。これを図中OFFで示す。

[0033] 次いで、図5に示す時刻 t_1 において、石英粉積層体11の溶融状態が内面層(無気泡透明ガラス層)C2外側面に対応する位置、つまり、気泡含有層3の内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を停止するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を開始する。リークガスとしては、大気とすることや後述するようにヘリウム等のガスを選択することもできる。

[0034] 次いで、図5に示す時刻 t_2 において、石英粉積層体11の溶融状態が気泡含有層3外側面に対応する位置、つまり、透明ガラス層4の内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を開始するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を停止する。

[0035] 次いで、図5に示す時刻 t_3 において、石英粉積層体11の溶融状態が透明ガラス層

4外側面に対応する位置、つまり、外面層1内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を停止するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を開始する。

[0036] 次いで、図5に示す時刻t4において、石英粉積層体11の熔融状態が外面層1外側面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Aで示すアーク熔融を終了し、冷却工程を開始する。

[0037] アーク熔融工程においては、時刻t0から時刻t1までは、シリカガラスルツボの該当箇所(内面層C2)において気泡を排除することになり、時刻t1から時刻t2までは、シリカガラスルツボの該当箇所(気泡含有層3)において気泡を導入することになり、時刻t2から時刻t3までは、シリカガラスルツボの該当箇所(透明ガラス層4)において気泡を排除することになり、時刻t3から時刻t4までは、シリカガラスルツボの該当箇所(外面層1)において気泡を導入することになる。これにより、図2に示すような中間層5を有するシリカガラスルツボCを製造することが可能となる。

[0038] また、真空引きとリークを断続的に複数回行うことによって、外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が交互に複数積層した中間層を形成することができる。

[0039] 具体的には、制御手段50の制御により、図6にAで示すアーク熔融を時刻t0で開始する際に、同時に、時刻t0から図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を開始する。これらは図中でONと表される。これにより、石英粉積層体11がモールド10空間側(電極13側)表面から熔融し始める。この石英粉積層体11の熔融は、内面層(無気泡透明ガラス層)C2外側表面に対応する位置から開始され内側に向けて進行していくことになる。また、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入はおこなわれていない。これを図中OFFで示す。

[0040] 次いで、図6に示す時刻t01において、石英粉積層体11の熔融状態が内面層(無気泡透明ガラス層)C2外側面に対応する位置、つまり、気泡含有層3の内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を停止するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を開始する。

[0041] 次いで、図5に示す時刻t02において、石英粉積層体11の熔融状態が気泡含有

層3外側面に対応する位置、つまり、透明ガラス層4の内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を開始するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を停止する。

[0042] 次いで、図5に示す時刻t03において、石英粉積層体11の熔融状態が透明ガラス層4外側面に対応する位置、つまり、外面層1内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を停止するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を開始する。

[0043] 次いで、図5に示す時刻t04において、石英粉積層体11の熔融状態が気泡含有層3外側面に対応する位置、つまり、透明ガラス層4の内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を開始するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を停止する。

[0044] 次いで、図5に示す時刻t05において、石英粉積層体11の熔融状態が透明ガラス層4外側面に対応する位置、つまり、外面層1内側表面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Vで示す減圧手段51による吸引状態を停止するとともに、図中Gで示す減圧手段51によるリークガス導入を開始する。

[0045] 次いで、図5に示す時刻t06において、石英粉積層体11の熔融状態が外面層1外側面に対応する厚さ位置に達したら、制御手段50の制御により、図中Aで示すアーク熔融を終了し、冷却工程を開始する。

[0046] アーク熔融工程においては、時刻t0から時刻t01までは、シリカガラススルツボの該当箇所(内面層C2)において気泡を排除することになり、時刻t01から時刻t02までは、シリカガラススルツボの該当箇所(気泡含有層3)において気泡を導入することになり、時刻t02から時刻t03までは、シリカガラススルツボの該当箇所(透明ガラス層4)において気泡を排除することになり、時刻t03から時刻t04までは、シリカガラススルツボの該当箇所(気泡含有層3)において気泡を導入することになり、時刻t04から時刻t05までは、シリカガラススルツボの該当箇所(透明ガラス層4)において気泡を排除することになり、時刻t05から時刻t06までは、シリカガラススルツボの該当箇所(外面層1)において気泡を導入することになる。これにより、図3に示す中間層5を有するシリカガラススルツボCを製造することが可能となる。

[0047] 真空引きとリークを断続的に行う際に、真空を解除してリークガスを導入する際に、リークガスとしてヘリウムガス50%以上含む混合ガスを導入すると良い。気泡含有層の気泡中ガスにガス成分としてヘリウムガスを含むと、熱伝達効果をさらに向上させることができる。導入する混合ガス中のヘリウムガス濃度は50%以上が好ましい。ヘリウムガス濃度が50%より少ないとヘリウムガスを導入する効果が少ない。

[0048] 本発明は、シリコン多結晶をルツボ内で溶融する工程と、溶融したシリコン融液にシリコン単結晶のシードを浸漬して単結晶シリコンインゴットを引き上げる工程とを具備するシリコン単結晶の製造方法を含む。

図7はシリカガラスルツボC内のシリコン融液Yからシリコン単結晶インゴットIを引き上げている状態を示す縦断面図である。本発明のシリカガラスルツボCを用いてルツボCで加熱手段Hによって溶融したシリコン融液Yから、CZ(チョクラスキー)法によってシリコン単結晶を引き上げる際には、シリカガラスルツボCにおいて外部輻射による部分的な高温域が無く、しかもシリカガラス界面の温度が従来の二層構造のシリカガラスルツボよりも低温均一であり、従って、シリコン単結晶引き上げ時にSiOガス発生に由来する湯面振動を生じない。

実施例

[0049] 以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。

[0050] [実施例1]

内径φ630mmの回転モールドの内面にシリカ粉末を厚さ30mmに堆積し、モールド内部空間の中央軸上に設けた炭素電極を用い、堆積した石英粉をモールド空間側から2200°Cに加熱してアーク溶融を行った。このアーク溶融の際に、回転モールド側から真空引きを行って内面透明層を形成した。引き続き、真空引きを解除して大気リークを60秒実施し、さらにその後再びモールド側から真空引きを60秒行い、このように60秒間隔でリークと真空引きを3回繰り返して中間層を形成した。その後は大気リークの状態であってアーク溶融を所定時間継続して外面層を形成した。アーク終了後、冷却してシリカガラスルツボを得た。このルツボを切断し、ルツボ断面を観察したところ、内面層3mmの下側に層厚約1mmの気泡含有層と、層厚約1mmの透明ガラス層が交互に三層積層した中間層が存在し、最外面層が層厚約2mm気泡含有

層であった。

[0051] このルツボを、シリコン単結晶引き上げ容器として使用したところ、容器内に入れた多結晶シリコンを溶融してシリコン溶融にするまでの時間が、従来の二層シリカガラスルツボ(中間層を有しないシリカガラスルツボ)を使用した場合に比較して約20%短縮され、ルツボ自体の温度が4°C低下した。また、引き上げ中の湯面振動は観察されなかった。引き上げ後、ルツボ断面を観察したところ、気泡の膨張が観察されたが、中間層の透明ガラス層と気泡含有層が各々三層に形成された状態が維持されていることが観察された。

[0052] [実施例2]

実施例1と同様の方法で、回転モールド内面にシリカ粉末を堆積してシリカガラスルツボを製造する際、内面透明層を形成後、120秒間大気をリークした後、60秒間真空引きをするパターンを2回繰り返す、その後大気リーク状態で所定時間までアークを継続して外面層を形成した。このシリカガラスルツボの断面を観察したところ、内面層の下側に厚さ約2mmの気泡含有層と、層厚約1mmの透明ガラス層が交互に二層積層した中間層が存在し、最外面層が層厚約2mmの気泡含有層であった。このルツボを、実施例1と同様にシリコン単結晶の引き上げに使用したところ、従来の二層シリカガラスルツボを使用したときに比較して、シリコン融液を形成する際の昇温時間が約12%短縮され、ルツボ温度が3°C低下した。また、引き上げ中の湯面振動は観察されなかった。

[0053] [実施例3]

実施例1と同様の方法で、回転モールド内面にシリカ粉末を堆積してシリカガラスルツボを製造する際内面透明層を形成後、真空引きとリークを60秒間3回繰り返してシリカガラスルツボを製造した。また、リーク時に導入するガスにヘリウムガスを用いた。このルツボを、シリコン単結晶引き上げ容器として使用したところ、従来の二層シリカガラスルツボを使用したときに比較して、シリコン融液を形成する際の昇温時間が約25%短縮され、ルツボ温度が6°C低下した。また、引き上げ中の湯面振動は観察されなかった。引き上げ後、ルツボ断面を観察したところ、気泡の膨張が観察されたが、中間層の透明ガラス層と気泡含有層が各々三層に形成された状態が維持され

ていることが観察された。

[0054] [比較例1]

実施例1と同様の方法で、回転モールド内面にシリカ粉末を堆積してシリカガラスルツボを製造する際、内面透明層を形成後、真空引きとリークを交互に行うことをせず、大気リークをしたまま所定時間、アーク熔融を継続し、シリカガラスルツボを製造した。このシリカガラスルツボの断面を観察したところ、約3mmの内面層(無気泡透明ガラス層)の外側に約7mmの外面層(外側気泡含有層)が形成された二層構造(中間層を有しない)のシリカガラスルツボであった。このルツボを、シリコン単結晶引き上げ容器として使用したところ、引き上げ中に激しい湯面振動が観察された。

産業上の利用可能性

[0055] 外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が積層した中間層が介在されているので、気泡含有層によって外部輻射の熱が分散され、広範囲に熱伝達されるため、シリコン融液と接触しているルツボのシリカガラス界面の温度分布が広い範囲で均一となり、シリコン融液が均一に加熱されるので、シリコン融液に温度ムラを生じないとともに、また、気泡含有層と共に透明ガラス層が形成されているので、気泡含有層によって分散された熱が透明ガラス層を通じて効率よく伝達され、高温輻射による熱伝達性を大幅に向上することができる。

[0056] また、外部輻射による部分的な高温域が無く、しかもシリカガラス界面の温度が従来の二層構造のシリカガラスルツボよりも低温均一であり、従って、シリコン単結晶引き上げ時にSiO₂ガス発生に由来する湯面振動を生じない。

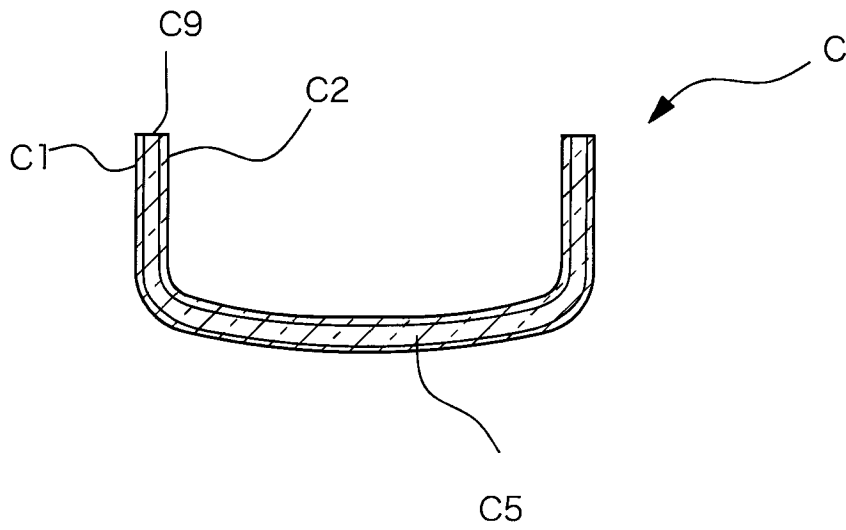
[0057] 回転モールド法によるシリカガラスルツボの製造方法において、真空引きとリークを断続的に行うことによって製造することができ、また、真空引きとリークを断続的に行うことによって複数の気泡含有層と透明ガラス層が積層した中間層を形成することができる。

[0058] また、断続的に真空引きとリークを繰り返す際に、リークガスとして熱伝導率の大きいヘリウムガスを使用することによって外部加熱による昇温効果が大幅に向上し、シリカガラス界面の均熱化が促進される。

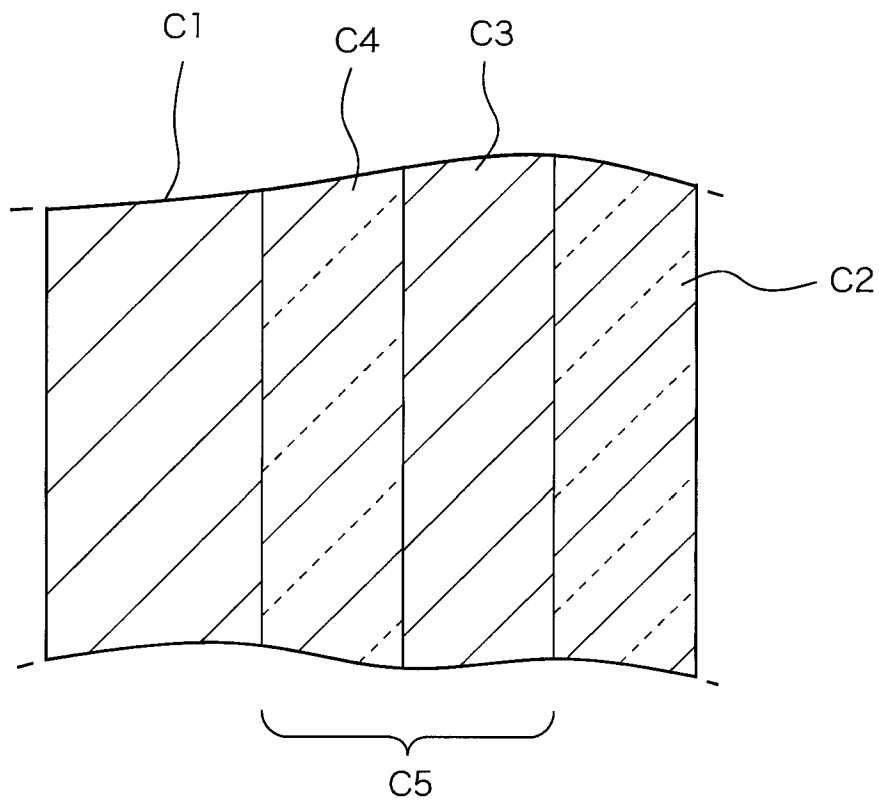
請求の範囲

- [1] 外面層が気泡含有シリカガラス層によって形成されており、内面層が肉眼で気泡が観察されないシリカガラス層によって形成されているシリカガラススツボにおいて、外面層と内面層の間に、直径100 μ m以下の気泡を体積気泡含有率で0.1%以上含む気泡含有シリカガラス層(気泡含有層)と、体積気泡含有率0.05%以下のシリカガラス層(透明ガラス層)が積層した中間層が介在されていることを特徴とするシリカガラススツボ。
- [2] 中間層を形成する気泡含有層の層厚が0.5mm以上であり、透明ガラス層の層厚が0.5mm以上である請求項1に記載するシリカガラススツボ。
- [3] 外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が交互に複数積層した中間層が介在されている請求項1～2の何れかに記載するシリカガラススツボ。
- [4] 回転モールド内表面に堆積した石英粉をモールド空間側から加熱溶融し、該加熱溶融の際にモールド側から石英粉堆積層内の空気を吸引して気泡を除去する真空引きを行うシリカガラススツボの製造方法において、真空引きとリークを断続的に行うことによって、外面層と内面層の間に気泡含有層と透明ガラス層を積層して形成することを特徴とするシリカガラススツボの製造方法。
- [5] 真空引きとリークを断続的に複数同行うことによって、外面層と内面層の間に、気泡含有層と透明ガラス層が交互に複数積層した中間層を形成する請求項4に記載する製造方法。
- [6] 真空引きとリークを断続的に行う際に、リークガスとしてヘリウムガス50%以上含む混合ガスを導入する請求項4～5の何れかに記載する製造方法。
- [7] 請求項1～6の何れかに記載するシリカガラススツボを用いたシリコン単結晶の引き上げ方法。

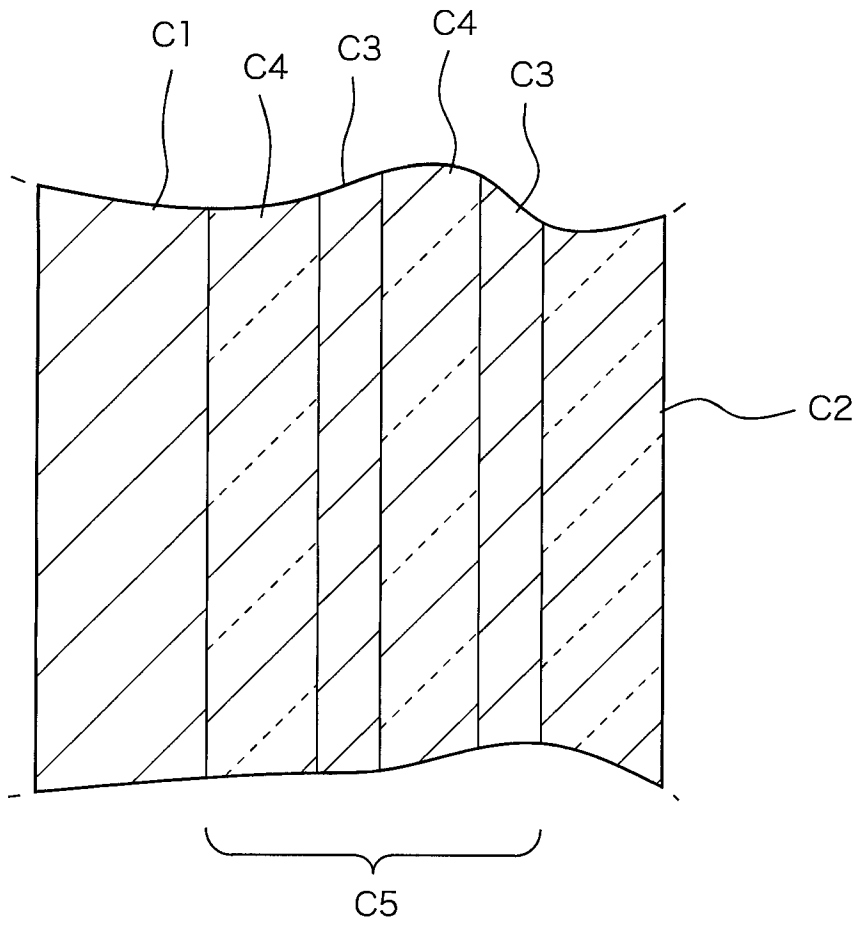
[図1]



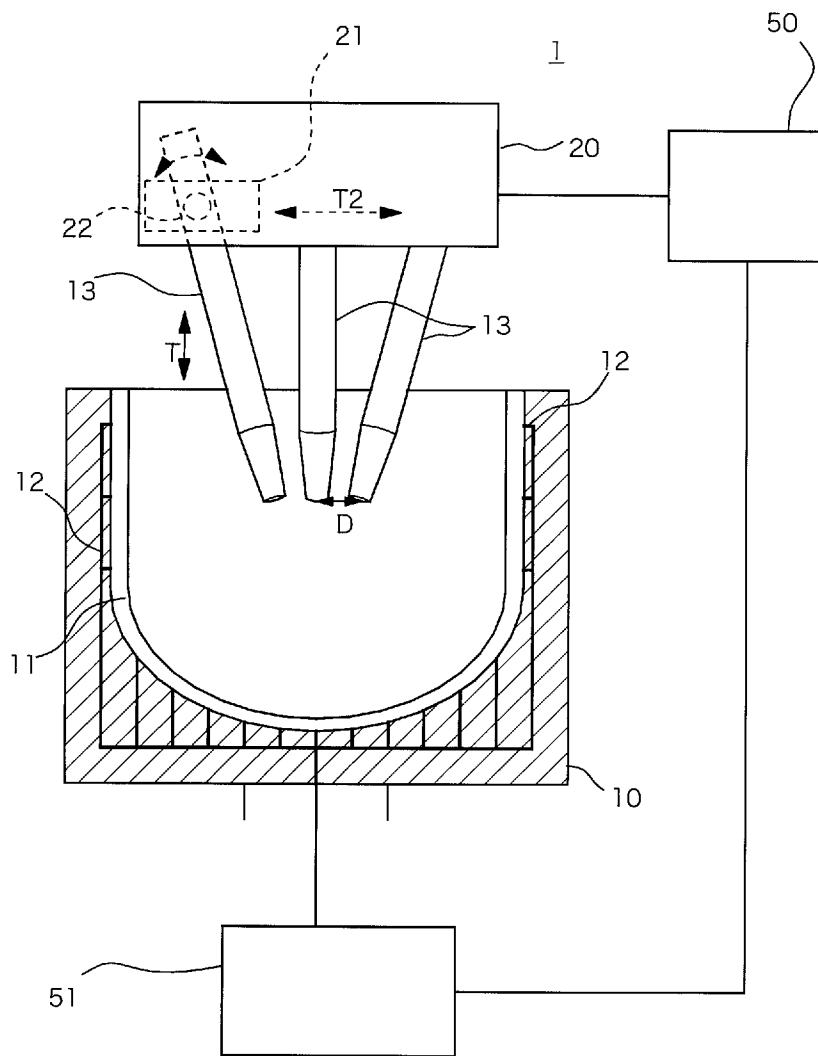
[図2]



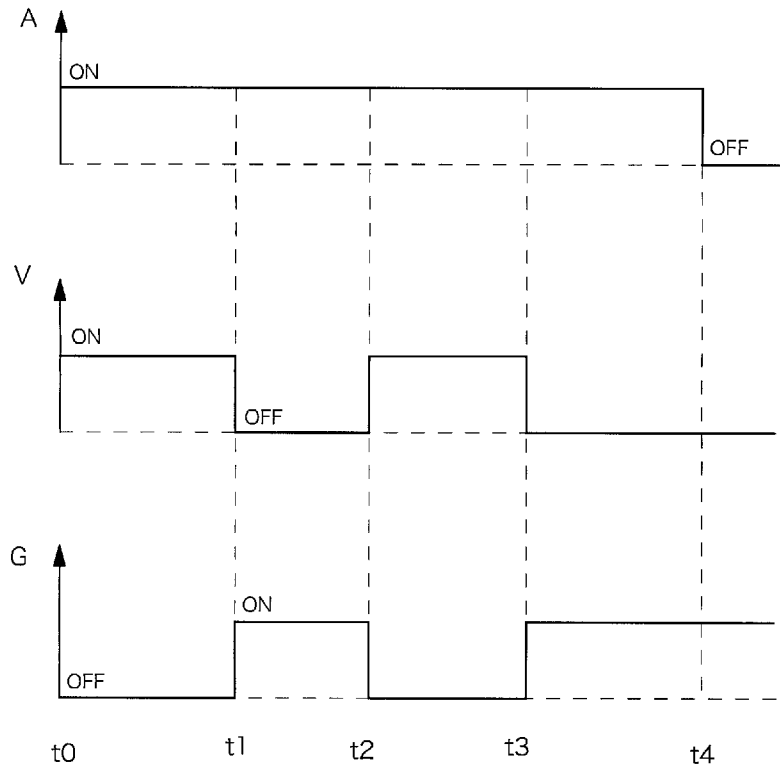
[図3]



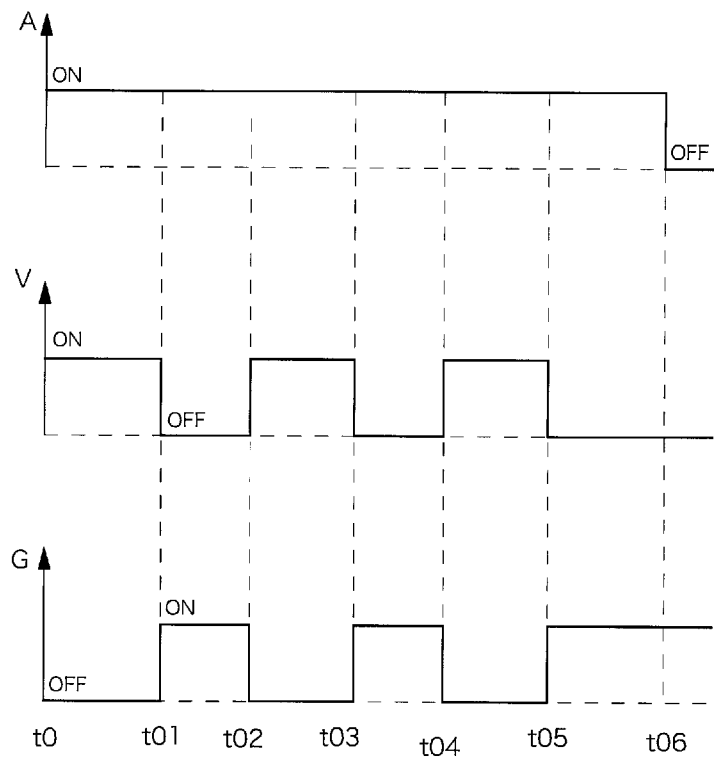
[図4]



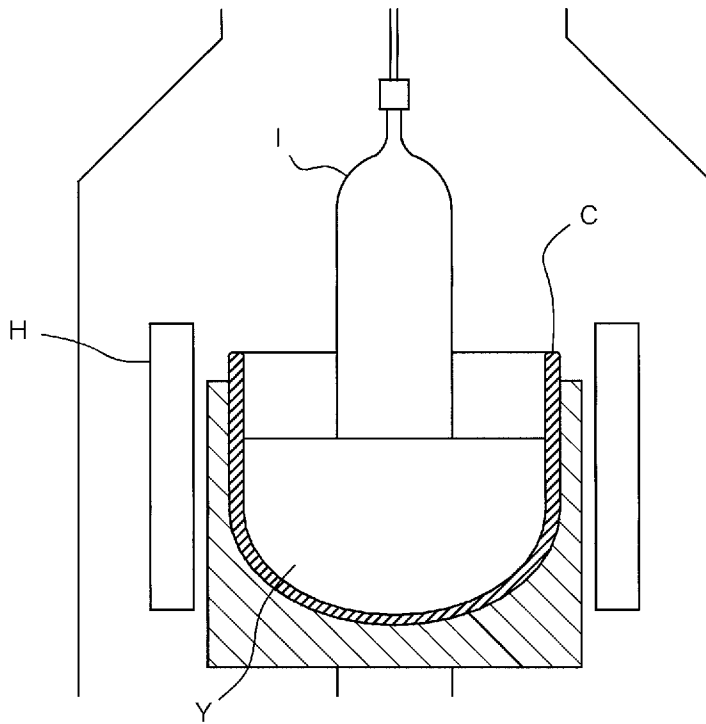
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B15/10(2006.01) i, C03B20/00(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)

C30B15/10, C03B20/00

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
E, X E, A	JP 2008-201660 A (Covalent Materials Corp.), 04 September, 2008 (04.09.08), Par. Nos. [0017], [0022] to [0026]; Figs. 1, 2 (Family: none)	1, 7 2-6
A	JP 2004-352580 A (Japan Super Quartz Inc.), 16 December, 2004 (16.12.04), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2005-206446 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), Full text (Family: none)	1-7

 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
10 December, 2008 (10.12.08)Date of mailing of the international search report
22 December, 2008 (22.12.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/067651

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-343707 A (Japan Super Quartz Inc.), 15 December, 2005 (15.12.05), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-034593 A (Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd.), 07 February, 2003 (07.02.03), Full text & US 2003/0029195 A1 & EP 1279644 A2	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C30B15/10(2006.01)i, C03B20/00(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 (IPC))

Int.Cl. C30B15/10, C03B20/00

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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
E、X E、A	JP 2008-201660 A (コバレントマテリアル株式会社) 2008.09.04, 【0017】 , 【0022】 - 【0026】 , 図 1,2 (ファミリーなし)	1,7 2-6
A	JP 2004-352580 A (ジャパンスーパークォーツ株式会社) 2004.12.16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-206446 A (信越石英株式会社) 2005.08.04, 全文 (ファミリーなし)	1-7

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

10.12.2008

国際調査報告の発送日

22.12.2008

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

鮎沢 輝万

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

4141

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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-343707 A (ジャパンスーパークォーツ株式会社) 2005. 12. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-034593 A (信越石英株式会社) 2003. 02. 07, 全文 & US 2003/0029195 A1 & EP 1279644 A2	1-7