(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월31일
(11) 등록번호 10-2723301
(24) 등록일자 2024년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C30B 15/10 (2006.01) *C03B 20/00* (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C30B 15/10 (2013.01)
C03B 20/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7022558
(22) 출원일자(국제) 2020년10월30일
심사청구일자 2022년07월01일
(85) 번역문제출일자 2022년06월30일
(65) 공개번호 10-2022-0107274
(43) 공개일자 2022년08월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/040832
(87) 국제공개번호 WO 2021/131321
국제공개일자 2021년07월01일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-231815 2019년12월23일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11043392 A*
KR1020100048913 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 사무코
일본국 도쿄토 미나토쿠 시바우라 1초메 2반 1고
(72) 발명자
오하라 마사미
일본 0100065 아키타켄 아키타시 바라지마 5초메 14-3 가부시키가이샤 사무코 제이에스큐 디비젼 내
키시 히로시
일본 0100065 아키타켄 아키타시 바라지마 5초메 14-3 가부시키가이샤 사무코 제이에스큐 디비젼 내
키타하라 에리코
일본 0100065 아키타켄 아키타시 바라지마 5초메 14-3 가부시키가이샤 사무코 제이에스큐 디비젼 내
(74) 대리인
남승희

전체 청구항 수 : 총 6 항 심사관 : 김운천

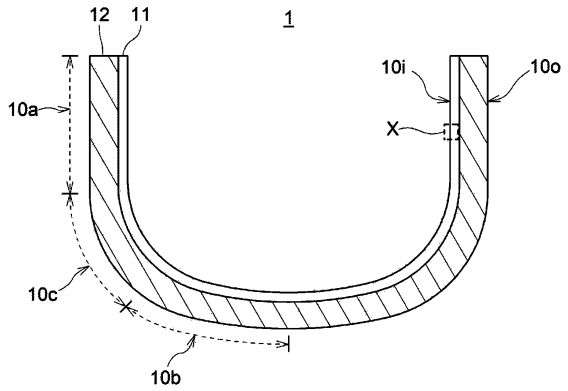
(54) 발명의 명칭 **석영 유리 도가니 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

[과제] 브라운 링의 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높이는 것이 가능한 석영 유리 도가니 및 그 제조 방법을 제공한다.

[해결 수단] 본 발명에 따른 석영 유리 도가니(1)는 Na, K, Ca의 합계 농도의 내표면(10i)으로부터의 깊이 방향의 분포의 피크가 내표면(10i)보다 깊은 위치에 존재한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C30B 29/06 (2013.01)
Y02P 40/57 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

Na, K, Ca의 합계 농도의 내표면으로부터의 깊이 방향의 분포의 피크가 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 존재하고,

상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Li, Al, Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값이, 3.6×10^{16} atoms/cc 이상 5.5×10^{17} atoms/cc 이하인 것을 특징으로 하는 석영 유리 도가니.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크값이, 상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 2배 이상 19배 이하인 석영 유리 도가니.

청구항 5

청구항 1 또는 4에 있어서,

상기 내표면으로부터 32 μm 이상 1000 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값이, 상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 0.6배 이상 1배 이하인 석영 유리 도가니.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 내표면으로부터 32 μm 이상 1000 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도가, 깊이 방향을 양방향으로 하여 음의 농도 기울기를 갖는 석영 유리 도가니.

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1 또는 4에 있어서,

기포를 포함하지 않는 실리카 유리로 이루어지고, 상기 내표면을 구성하는 투명층과, 다수의 기포를 포함하는 실리카 유리로 이루어지고, 상기 투명층의 외측에 마련된 기포층을 구비하며, 상기 투명층의 두께가 1 ㎜ 이상인 석영 유리 도가니.

청구항 9

회전하는 몰드의 내면에 퇴적시킨 원료 석영 가루를 아크 용융하여 석영 유리 도가니를 제조하는 공정과,

상기 석영 유리 도가니의 내표면을 순수로 세정하여 상기 내표면의 근방의 실리카 유리 중에 포함되는 Na, K,

Ca의 합계 농도를 세정 전보다 저감시키는 공정과,

불산을 포함하는 세정액을 사용하여 상기 내표면을 식각하는 공정과,

상기 석영 유리 도가니의 전체를 순수로 마무리 세정하는 공정을 구비하고,

상기 내표면을 순수로 세정하여 상기 내표면의 근방의 실리카 유리 중에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도를 저감시키는 공정에서 사용하는 상기 순수의 비저항이 17 MΩcm 이상, 사용 수량이 125 리터/개 이상, 수온이 45~99℃이며,

상기 내표면을 식각하는 공정에 있어서, 상기 내표면의 식각량은 5 μm 이상 10 μm 이하이며, 이에 따라 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크를 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 배치하는 것을 특징으로 하는 석영 유리 도가니의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 석영 유리 도가니 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 초크랄스키법(CZ법)에 의한 실리콘 단결정의 인상에 사용되는 석영 유리 도가니 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] CZ법에 의한 실리콘 단결정의 제조에서는 석영 유리 도가니가 사용되고 있다. CZ법에서는 실리콘 원료를 석영 유리 도가니 내에서 가열하여 융해(融解)하고, 이 실리콘 융액(融液)에 종결정(種結晶)을 침지하고, 도가니를 회전시키면서 종결정을 서서히 인상하여 단결정을 성장시킨다. 반도체 디바이스용의 고품질의 실리콘 단결정을 저비용으로 제조하기 위해서는 한 번의 인상 공정으로 단결정 수율을 높일 필요가 있으며, 그를 위해서는 장시간의 사용에 견디는 형상이 안정된 도가니가 필요해진다.

[0003] 최근 실리콘 단결정의 대구경화(大口徑化)에 따라, 단결정의 인상 작업 시간이 매우 길어지고 있다. 석영 유리 도가니의 내표면이 1400℃ 이상의 실리콘 융액에 장시간 접촉하면, 실리콘 융액과 반응하여 결정화되고, 브라운 링(brown ring)이라 불리는 갈색의 링 형상의 크리스토발라이트(cristobalite)가 나타난다. 브라운 링 안은 크리스토발라이트층이 없거나 또는 있어도 매우 얇은 층인데, 조업(操業) 시간의 경과와 함께 브라운 링은 그 면적을 확대하고, 서로 융합되면서 성장을 계속하고, 마침내는 그 중심부가 침식되고, 불규칙한 유리 용출면이 된다. 이 유리 용출면이 출현하면, 실리콘 단결정에 전위(轉位)가 일어나기 쉬워져 단결정 수율이 악화된다. 따라서, 브라운 링이 잘 발생하지 않고, 발생하여도 잘 성장하지 않는 석영 유리 도가니가 요망되고 있다.

[0004] 브라운 링의 발생 및 성장을 억제하는 방법에 관한 것으로, 예를 들면 특허문헌 1에는, 석영 도가니의 내층에 실리콘 융액과의 반응성이 높은 층을 형성하고, 결정 핵의 생성보다 용손(溶損) 속도를 빠르게 하여 브라운 링을 감소시키는 방법이 기재되어 있다. 또한 특허문헌 2에는, 탕면 진동 위치에 식각(etching) 또는 샌드 블래스트 처리를 수행함으로써 탕면 진동 위치에서 발생하는 브라운 링의 수를 늘리고, 탕면 진동 위치보다 하방에서 발생하는 브라운 링의 수를 감소시키는 방법이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 3에는, 도가니 내표면으로부터 100 μm 두께까지의 표면 유리층의 OH기 농도를 90 ppm 이하로 하고, 그 하측 부분으로서 도가니 내표면으로부터 1 mm 두께까지의 유리층의 OH기 농도를 90~200 ppm으로 한 석영 유리 도가니가 기재되어 있다. 즉, 도가니 내층의 얕은 표면층의 OH기 농도를 낮게 함으로써 석영 유리의 용해 속도를 느리게 하고, 브라운 링의 결정 핵이 잔존하기 쉬운 상태로 함과 아울러, 나아가 이 얕은 표면층보다 하측의 층의 OH기 농도를 높게 함으로써 결정 핵이 성장하기 쉬운 상태로 함으로써 브라운 링의 박리를 억제하는 것이 기재되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 4에는, 직동부(直胴部) 및 바닥부를 갖는 실리카 유리 도가니에 있어서, 두께 0.5~200 μm의

SiOx막(0<x<2)으로 이루어지는 최내층(最內層)과, OH기 농도가 30 ppm 미만, 두께 3~5 ㎜의 상기 최내층에 접하는 영역을 갖는 투명 실리카 유리로 이루어지는 내층과, 불투명 실리카 유리로 이루어지는 외층을 구비하며, 도가니의 내표면에 미리 희생층이 될 최내층을 코팅하는 것이 기재되어 있다. 폴리실리콘이 모두 융해되기 전에 최내층 표면에 크리스토발라이트의 결정 핵이 형성되었다고 해도, 그 근방에서 결정화가 진행되는 속도보다 빠르고, 최내층이 실리콘 융액에 용해되면 최내층의 용해 후에 노출되는 내층 표면에서의 크리스토발라이트의 결정 핵의 생성이 억제되어, 실리콘 단결정 인상의 수율 저하의 원인이 되는 브라운 링의 발생 및 성장을 억제하는 것이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허 공개 2005-306708호 공보

(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특허 공개 2005-320241호 공보

(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특허 공개 2009-161364호 공보

(특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특허 공개 2012-136400호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같이, 실리콘 단결정의 인상 공정 중에는 석영 유리 도가니의 내표면에 브라운 링이 발생한다. 도가니의 내표면으로부터 브라운 링이 박리되어 실리콘 융액 속에 혼입된 경우 실리콘 단결정의 수율이 저하할 우려가 있기 때문에, 브라운 링의 박리를 억제할 필요가 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 브라운 링의 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높이는 것이 가능한 석영 유리 도가니 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본원 발명자들은 브라운 링의 발생, 성장 및 박리의 메커니즘에 대하여 예의 연구를 거듭한 결과, 브라운 링의 박리를 억제하기 위해서는 브라운 링의 발생 개수를 가급적 적게 하고, 발생한 브라운 링에 대해서는 안정적으로 성장시키는 것이 중요하며, 도가니의 내표면 근방의 Na, K, Ca의 깊이 방향의 분포를 조정함으로써 브라운 링의 발생 개수의 저감과 안정적인 성장을 구현할 수 있음을 알아냈다.

[0011] 본 발명은 이러한 기술적 깨달음에 의거한 것으로서, 본 발명에 따른 실리콘 단결정 인상용 석영 유리 도가니는 Na, K, Ca의 합계 농도의 내표면으로부터의 깊이 방향의 분포의 피크가 상기 내표면보다 깊은 위치에 존재하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 도가니의 내표면에 발생하는 브라운 링의 핵의 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 브라운 링의 성장 및 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높일 수 있다.

[0012] 본 발명에 따른 석영 유리 도가니는, Na, K, Ca의 합계 농도의 피크가 상기 내표면으로부터 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 존재하는 것이 바람직하고, 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 존재하는 것이 더 바람직하다. 이에 따라, 도가니의 내표면의 용해 속도를 브라운 링의 핵의 성장 속도보다 빠르게 하여 브라운 링의 핵을 소멸시킬 수 있다. 따라서, 브라운 링의 성장 및 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높일 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크값은, 상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 2배 이상 19배 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 브라운 링의 핵의 발생 및 성장을 억제할 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 내표면으로부터 32 μm 이상 1000 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값은 상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 0.6배 이상 1배 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 내표면으로부터 32 μm 이상 1000 μm 이

하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도는 깊이 방향을 양방향(正方向)으로 하여 음의 농도 기울기를 갖는 것이 바람직하며, -8.2×10^{10} atoms/cc/μm 이하의 농도 기울기를 갖는 것이 더 바람직하다. 이에 따라, 도가니의 내표면의 용해를 억제할 수 있고, 브라운 링을 안정적으로 성장시켜 내표면으로부터의 박리를 억제할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따른 실리콘 단결정 인상용 석영 유리 도가니는, 내표면으로부터 0 μm 이상 16 μm 이하의 깊이 범위 내에 마련된 제1 표층부와, 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 마련된 제2 표층부와, 상기 내표면으로부터 32 μm 이상 1000 μm 이하의 깊이 범위 내에 마련된 제3 표층부를 가지며, 상기 제2 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값이 상기 제1 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값보다 높은 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명에 따르면, 도가니의 내표면에 발생하는 브라운 링의 핵의 발생을 억제할 수 있다. 또한 도가니의 내표면의 용해 속도를 브라운 링의 핵의 성장 속도보다 빠르게 하여 브라운 링의 핵을 소멸시킬 수 있다. 따라서, 브라운 링의 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높일 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 제2 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값은 상기 제1 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값의 2배 이상 19배 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 브라운 링의 핵의 발생 및 성장을 억제할 수 있다.

[0018] 상기 제3 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값은 상기 제1 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 최대값의 0.6배 이상 1배 이하인 것이 바람직하다. 이 경우에 있어서, 상기 제3 표층부에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도 기울기는 깊이 방향을 양(正)으로 하여 음(負)의 기울기인 것이 바람직하고, 나아가 -8.2×10^{10} atoms/cc/μm 이하의 기울기인 것이 보다 바람직하다. 이에 따라, 도가니의 내표면의 용해를 억제할 수 있고, 브라운 링을 안정적으로 성장시켜 내표면으로부터의 박리를 억제할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 상기 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Li, Al, Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값은 3.6×10^{16} atoms/cc 이상 5.5×10^{17} atoms/cc 이하인 것이 바람직하다. Li, Al, Na, K, Ca에는 브라운 링의 핵의 발생을 촉진하는 작용이 있기 때문에, 실리콘 융액과 맨 처음에 접촉하는 도가니의 내표면 근방에 Li, Al, Na, K, Ca가 많이 존재해 있는 경우, 도가니의 내표면에 브라운 링의 핵이 발생하기 쉬워 실리콘 단결정의 수율의 악화로 이어진다. 그러나, 도가니의 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Li, Al, Na, K, Ca의 합계 농도를 5.5×10^{17} atoms/cc 이하로 억제한 경우에는 브라운 링의 핵의 발생을 억제할 수 있고, 실리콘 단결정의 수율을 높일 수 있다.

[0020] 본 발명에 따른 석영 유리 도가니는, 기포를 포함하지 않는 실리카 유리로 이루어지고, 상기 내표면을 구성하는 투명층과, 다수의 기포를 포함하는 실리카 유리로 이루어지고, 상기 투명층의 외측에 마련된 기포층을 구비하며, 상기 투명층의 두께가 1 mm 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라, 실리콘 단결정 인상 공정 중의 고온하에서 실리카 유리 속의 기포가 팽창하여 파열되는 것에 따른 브라운 링의 박리를 방지할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 석영 유리 도가니의 제조 방법은, 회전하는 몰드의 내면에 퇴적시킨 원료 석영 가루를 아크 용융하여 석영 유리 도가니를 제조하는 공정과, 상기 석영 유리 도가니의 내표면을 순수로 세정하여 상기 내표면의 근방의 실리카 유리 속(中)에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도를 세정 전보다 저감시키는 공정과, 불산을 포함하는 세정액을 사용하여 상기 내표면을 식각하는 공정을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 따르면, 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크를 갖는 실리콘 단결정 인상용 석영 유리 도가니를 제조할 수 있다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 석영 유리 도가니의 상기 내표면을 순수로 세정하는 공정에서 사용하는 순수의 비저항(比抵抗)은 17 MΩcm 이상, 사용수량(使用水量)은 125 리터/개 이상, 수온은 45~99℃인 것이 바람직하다. 이에 따라, 내표면으로부터 0 μm 이상 8 μm 이하의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도를 낮게 할 수 있고, 특히 Li, Al, Na, K, Ca의 합계 농도가 3.6×10^{16} atoms/cc 이상 5.5×10^{17} atoms/cc 이하인 석영 유리 도가니를 제조할 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 내표면의 식각량은 5 μm 이상 10 μm 이하이며, 이에 따라 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크를 상기 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 배치하는 것이 바람직하다. Na, K, Ca의 합계 농도의 피크를 내표면으로부터 16 μm 이상 32 μm 이하의 깊이 범위 내에 마련함으로써, 원료 융해 공

정의 전반(前半)에는 도가니의 내표면에 발생하는 브라운 링의 핵의 발생을 억제할 수 있다. 또한 원료 융해 공정의 후반(後半)에는 도가니의 내표면의 용해 속도를 브라운 링의 핵의 성장 속도보다 빠르게 하여 브라운 링의 핵을 소멸시킬 수 있다.

[0025] 본 발명에 따른 석영 유리 도가니는, 단결정의 유전위화(宥轉位化)의 요인인, 도가니의 내표면에 생기는 브라운 링의 발생을 억제하는 효과를 갖는다. 브라운 링은 고온의 실리콘 융액에 도가니의 내표면이 장시간 접함으로써 생긴다. 그 때문에, 고온의 실리콘 융액에 접하는 석영 도가니의 내표면이 본 발명의 불순물 특성을 갖는 것이 바람직하고, 특히, 고온의 실리콘 융액과 보다 장시간에 걸쳐 접하는, 도가니의 바닥부 및/혹은 코너부가 본 발명의 불순물 특성을 갖는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 브라운 링의 박리를 억제하여 실리콘 단결정의 수율을 높이는 것이 가능한 석영 유리 도가니 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니의 구성을 나타내는 개략 측면 단면도이다.

도 2는 도 1의 석영 유리 도가니의 내표면 측의 표층부의 실리카 유리 속에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도의 깊이 방향의 변화를 나타내는 그래프로서, 가로축은 도가니의 내표면으로부터의 깊이 방향의 위치, 세로축은 Na, K, Ca의 합계 농도를 나타내고 있다.

도 3은 석영 유리 도가니의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

도 4는 회전 몰드법에 의한 석영 유리 도가니의 제조 방법을 설명하는 모식도이다.

도 5(a)~(c)는 석영 유리 도가니의 제조 방법을 설명하기 위한 도면으로서, 도가니 내표면으로부터의 깊이 방향의 불순물 농도 분포를 나타내는 그래프이다.

도 6은 석영 유리 도가니를 이용한 CZ법에 의한 실리콘 단결정의 인상 공정을 나타내는 흐름도이다.

도 7은 SAICAS법의 원리를 나타내는 모식도이다.

도 8(a) 및 (b)는 SAICAS법에 의해 채취한 실리카 유리 조각의 화상(畵像)으로서, 도 8(a)는 실리카 유리 조각을 절삭한 후의 도가니 내표면의 일부, 도 8(b)는 도가니 내표면으로부터 절삭된 실리카 유리 조각을 각각 나타내고 있다.

도 9는 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8의 평가 조건 및 결과를 정리한 표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

[0029] 도 1은 본 발명의 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니의 구성을 나타내는 개략 측면 단면도이다.

[0030] 도 1에 나타낸 바와 같이, 석영 유리 도가니(1)는, 실리콘 융액을 지지하기 위한 실리카 유리로 된 용기로서, 원통형의 측벽부(10a)와, 바닥부(10b)와, 측벽부(10a)와 바닥부(10b) 사이에 마련된 코너부(10c)를 가지고 있다. 바닥부(10b)는 완만하게 만곡된 소위 둥근 바닥인 것이 바람직하나, 소위 편평 바닥일 수도 있다. 코너부(10c)는 측벽부(10a)와 바닥부(10b) 사이에 위치하고, 바닥부(10b)보다 큰 곡률을 갖는 부위이다. 측벽부(10a)와 코너부(10c) 간의 경계 위치는 측벽부(10a)가 구부러지기 시작하는 위치이며, 또한 코너부(10c)와 바닥부(10b) 간의 경계 위치는 코너부(10c)의 큰 곡률이 바닥부(10b)의 작은 곡률로 변화하기 시작하는 위치이다.

[0031] 석영 유리 도가니(1)의 구경은 인상되는 실리콘 단결정 잉곳의 직경에 따라서도 다른데, 22인치(약 560 ㎜) 이상인 것이 바람직하고, 32인치(약 800 ㎜) 이상인 것이 특히 바람직하다. 이러한 대구경의 도가니는 직경 300 ㎜ 이상의 대형의 실리콘 단결정 잉곳의 인상에 바람직하게 사용되고, 장시간 사용하여도 단결정의 품질에 영향을 주지 않을 것이 요구되기 때문이다. 석영 유리 도가니(1)의 살두께(肉厚)는 그 부위에 따라 다소 다른데, 22인치 이상의 도가니의 측벽부(10a)의 살두께는 7 ㎜ 이상인 것이 바람직하고, 32인치 이상의 대형 도가니의 측벽부(10a)의 살두께는 10 ㎜ 이상인 것이 바람직하다. 이에 따라, 다량의 실리콘 융액을 고온 하에서 안정적으로 유지할 수 있다.

[0032] 석영 유리 도가니(1)는 이층 구조로서, 기포를 포함하지 않는 실리카 유리로 이루어지는 투명층(11)과, 다수의 미소한 기포를 포함하는 실리카 유리로 이루어지고, 투명층(11)의 외측에 형성된 기포층(12)(불투명층)을 구비하고 있다.

[0033] 투명층(11)은 실리콘 융액과 접촉하는 도가니의 내표면(10i)을 구성하는 층으로서, 실리카 유리 속의 기포가 원인으로 단결정 수율이 저하되지 않도록 마련되어 있다. 투명층(11)의 두께는 1~12 ㎜인 것이 바람직하고, 단결정의 인상 공정 중의 용손에 의해 투명층(11)이 완전히 소실되어 기포층(12)이 노출되는 일이 없도록 도가니의 부위별로 적절한 두께로 설정된다. 기포층(12)와 마찬가지로, 투명층(11)은 도가니의 측벽부(10a)부터 바닥부(10b)까지의 도가니 전체에 마련되어 있는 것이 바람직한데, 실리콘 융액과 접촉하지 않는 도가니의 상단부(테두리(rim)부)에 있어서 투명층(11)을 생략하는 것도 가능하다.

[0034] 투명층(11)은 기포 함유율이 0.1 vol% 이하인 도가니의 내측의 부위이다. 투명층(11)이 “기포를 포함하지 않는”이란, 기포가 원인으로 단결정 수율이 저하되지 않을 정도의 기포 함유율 및 기포 크기를 갖는 것을 의미한다. 도가니의 내표면 근방에 기포가 존재하는 경우, 도가니의 내표면의 용손에 의해 내표면 근방의 기포를 실리카 유리 속에 가두어 둘 수 없게 되어, 결정 인상 시에 실리카 유리 속의 기포가 열 팽창에 의해 파열되고, 도가니 파편(석영 조각)이 박리될 우려가 있기 때문이다. 실리콘 융액 속에 방출된 도가니 파편이 융액 대류(對流)를 타고 단결정의 성장 계면까지 옮겨져서 단결정 속에 들어간 경우에는, 단결정의 유전위화의 원인이 된다. 또한 도가니의 내표면의 용손에 의해 융액 속에 방출된 기포가 고액 계면(固液界面)까지 부상하여 단결정 속에 들어간 경우에는 핀홀(pin hole)의 원인이 된다. 투명층(11)의 기포의 평균 직경은 100 μm 이하인 것이 바람직하다.

[0035] 기포층(12)은 도가니의 외표면(10o)을 구성하는 층이며, 도가니 내의 실리콘 융액의 보온성을 높임과 아울러, 단결정 인상 장치 내에 있어서 도가니를 둘러싸도록 마련된 히터로부터의 복사열(輻射熱)을 분산시켜 도가니 내의 실리콘 융액을 가급적 균일하게 가열하기 위하여 마련되어 있다. 그 때문에, 기포층(12)은 도가니의 측벽부(10a)부터 바닥부(10b)까지의 도가니 전체에 마련되어 있다. 기포층(12)의 두께는 도가니의 살두께에서 투명층(11)의 두께를 뺀 값이며, 도가니의 부위에 따라 다르다.

[0036] 기포층(12)의 기포 함유율은 투명층(11)보다 높으며, 0.1 vol%보다 크고 또한 5 vol% 이하인 것이 바람직하고, 1 vol% 이상 또한 4 vol% 이하인 것이 더 바람직하다. 기포층(12)의 기포 함유율이 0.1 vol% 이하에서는 기포층(12)에 요구되는 보온 기능을 발휘할 수 없기 때문이다. 또한, 기포층(12)의 기포 함유율이 5 vol%를 초과하는 경우에는 기포의 팽창에 의해 도가니가 변형되어 단결정 수율이 저하될 우려가 있고, 나아가 열전달성(傳熱性)이 불충분해지기 때문이다. 특히, 기포층(12)의 기포 함유율이 1~4%이면, 보온성과 열전달성의 균형이 좋아 바람직하다. 기포층(12)의 기포 함유율은, 예를 들면 도가니로부터 잘라낸 불투명 실리카 유리 조각의 비중 측정에 의해 구할 수 있다.

[0037] 실리콘 융액의 오염을 방지하기 위하여, 투명층(11)을 구성하는 실리카 유리는 고순도인 것이 바람직하다. 그 때문에, 본 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니(1)는 합성 석영 가루로 형성되는 합성 석영 유리층과, 천연 석영 가루로 형성되는 천연 석영 유리층의 이층으로 이루어지는 것이 바람직하다. 합성 석영 가루는 사염화 규소($SiCl_4$)의 기상 산화(건조 합성법)나 실리콘 알콕사이드의 가수분해(졸겔법)에 의해 제조할 수 있다. 또한 천연 석영 가루는 α-석영을 주성분으로 하는 천연 광물을 분쇄하여 알갱이(粒狀) 형상으로 함으로써 제조되는 석영 가루이다.

[0038] 상세한 것은 후술할 것이나, 합성 석영 유리층과 천연 석영 유리층의 이층 구조는 도가니 제조용 몰드의 내표면을 따라 천연 석영 가루를 퇴적하고, 그 위에 합성 석영 가루를 퇴적하고, 아크 방전에 의한 줄열(Joule heat)에 의해 이들 석영 가루를 용융함으로써 제조할 수 있다. 아크 용융 공정의 초기에는 석영 가루의 퇴적층의 외측으로부터 세게 진공 배기함으로써 기포를 제거하여 투명층(11)을 형성한다. 그 후, 진공 배기를 정지하거나 약하게 함으로써 투명층(11)의 외측에 기포층(12)을 형성한다. 그 때문에, 합성 석영 유리층과 천연 석영 유리층 간의 경계면은 투명층(11)과 기포층(12) 간의 경계면과 반드시 일치하는 것은 아니지만, 합성 석영 유리층은, 투명층(11)과 마찬가지로, 결정 인상 공정 중의 도가니의 내표면의 용손에 의해 완전히 소실되지 않을 정도의 두께를 갖는 것이 바람직하다.

[0039] 도 2는 도 1의 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i) 측의 표층부(X)의 실리카 유리 속에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도의 깊이 방향의 변화를 나타내는 그래프로서, 가로축은 도가니의 내표면(10i)으로부터의 깊이 방향의 위치, 세로축은 Na, K, Ca의 합계 농도를 나타내고 있다.

[0040] 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니(1)의 특징은, 도가니의 내표면(10i)으로부터 깊이 0~16 μm까지의 제1 표층부(Z_1)의 불순물 농도가 상대적으로 낮고, 내표면(10i)으로부터 깊이 16~32 μm의 제2 표층부(Z_2)의 불순물 농도가 상대적으로 높고, 내표면(10i)으로부터 깊이 32~1000 μm의 제3 표층부(Z_3)의 불순물 농도가 상대적으로 낮은 점에 있다. 도가니를 구성하는 실리카 유리 속에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도의 깊이 방향의 분포는 도가니의 내표면(10i)의 위치에 농도의 피크를 갖지 않고, 내표면(10i)으로부터 32 μm 이하, 보다 바람직하게는 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 깊이 범위 내에 피크를 갖는다. 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크값은 내표면(10i)으로부터 0~8 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 2~19배이다.

[0041] 도가니의 내표면(10i)으로부터의 깊이가 0~16 μm인 제1 표층부(Z_1)는 실리콘 융액과 맨 처음에 접촉하는 층이며, 제1 표층부(Z_1)가 실리콘 융액과 접촉하는 원료 융해 공정의 전반(I)에서는, 도가니의 내표면(10i)에 크리스토발라이트의 핵이 많이 발생한다. 도가니의 내표면 근방에 존재하는 Li, Al, Na, K, Ca 등의 금속 불순물은 브라운 링의 핵의 발생에 기여하고, 보다 많은 브라운 링을 발생시키는 요인이 된다. 따라서, 도가니의 내표면(10i)으로부터 0~8 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Li, Al, Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값은 $3.6X10^{16}$ atoms/cc 이상 $5.5X10^{17}$ atoms/cc 이하인 것이 바람직하다. 이에 따라, 브라운 링의 핵의 발생 수를 감소시킬 수 있다.

[0042] Na 등의 불순물 농도를 저감시킨 내표면(10i)은 석영 유리 도가니(1)의 바닥부(10b)나 코너부(10c)에 특히 마련되어 있을 필요가 있다. 석영 유리 도가니(1)의 바닥부(10b)나 코너부(10c)는 측벽부(10a)보다 실리콘 융액과 접하는 시간이 길고, 브라운 링이 발생하기 쉬운 부위이기 때문이다. 측벽부(10a)에 있어서는, Na 등의 불순물 농도를 저감시킨 내표면(10i)이 마련되어 있을 수도 있고 마련되어 있지 않을 수도 있다.

[0043] 도가니의 내표면(10i)은 가급적 평활한 것이 바람직하며, 특히 도가니의 바닥부(10b)의 내표면(10i)의 산술 평균 거칠기(Ra)는 0.02~0.3 μm인 것이 바람직하다. 이에 따라, 원료 융해 공정의 전반(I)에 발생하는 브라운 링의 핵의 발생 수를 감소시킬 수 있다.

[0044] 브라운 링의 핵의 발생 수는 어느 시기에 피크를 억제한 후에 급격하게 감소하고, 그 후에는 브라운 링의 핵의 성장 단계로 시프트한다. 그 때문에, 그 이후에는 Na, K, Ca의 합계 농도가 다소 높아도 브라운 링의 핵의 발생 수가 대폭으로 증가하는 일은 없다. 원료 융해 공정의 후반(II)에는 핵이 조금씩 성장하여 브라운 링이 발생한다. 그러나, 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크값을 내표면(10i)으로부터의 깊이가 0~8 μm인 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값(기준 농도)의 2~19배로 한 경우에는 도가니의 내표면(10i)의 용해 속도를 브라운 링의 핵의 성장 속도보다 빠르게 하여 브라운 링의 핵을 소멸시킬 수 있다.

[0045] 실리카 유리 속의 Na, K, Ca에는 실리카 유리의 용해를 촉진하는 효과가 있는 것이 알려져 있다. 본 실시 형태에 있어서는, 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도를 상대적으로 높게 하고 있으므로, 브라운 링의 성장 속도보다 도가니의 내표면(10i)의 용해 속도를 빠르게 할 수 있고, 브라운 링의 핵이 크게 성장하기 전에 소멸시킬 수 있고, 브라운 링의 핵을 도태(淘汰)시킬 수 있다.

[0046] 상기와 같이, 제1 표층부(Z_1)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도를 상대적으로 낮게 하고, 또한 제2 표층부(Z_2)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도를 상대적으로 높게 함으로써 브라운 링의 수를 어느 정도 줄일 수는 있다. 그러나, 브라운 링을 완전히 소멸시키기는 어려우며, 도가니의 내표면(10i)에는 몇 개인가의 브라운 링이 발생한다. 실리콘 단결정의 인상 공정(III) 중 브라운 링은 크게 성장하고, 그 때문에 브라운 링의 박리의 리스크가 높아진다. 본 실시 형태에 있어서는, 내표면(10i)으로부터의 깊이가 32 μm를 초과하는 보다 깊은 범위 내(32~1000 μm의 범위 내)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값이 기준 농도의 0.6~1배이기 때문에, 단결정 인상 공정 중에 있어서의 도가니의 내표면(10i)의 용해를 억제할 수 있다. 또한, 도가니의 내표면(10i)으로부터 32~1000 μm의 깊이 범위 내에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도가 깊이 방향을 양방향으로 하여, $8.2X10^{10}$ atoms/cc/μm 이하의 음의 농도 기울기를 가지므로, Na, K, Ca의 합계 농도의 급격한 변화를 억제하여 브라운 링을 안정적으로 성장시킬 수 있고, 이에 따라 브라운 링의 박리를 억제할 수 있다.

[0047] 도 3은 석영 유리 도가니(1)의 제조 방법을 나타내는 흐름도이다. 도 4는 회전 몰드법에 의한 석영 유리 도가니(1)의 제조 방법을 설명하는 모식도이다. 또한 도 5(a)~(c)는 석영 유리 도가니(1)의 제조 방법을 설명하기 위

한 도면으로서, 도가니의 내표면(10i)으로부터의 깊이 방향의 불순물 농도 분포를 나타내는 그래프이다.

[0048] 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 석영 유리 도가니(1)의 제조에서는, 먼저 석영 유리 도가니(1)를 회전 몰드법에 의해 제조한다(단계 S11). 회전 몰드법에서는 도가니의 외형에 맞춘 캐비티를 갖는 몰드(14)를 준비하고, 회전하는 몰드(14)의 내면(14i)을 따라 천연 석영 가루(16B) 및 합성 석영 가루(16A)를 차례로 퇴적시켜 원료 석영 가루의 퇴적층(16)을 형성한다. 도가니의 원료로 천연 석영 가루(16B)만을 사용하는 것도 가능하다. 이들 원료 석영 가루는 원심력에 의해 몰드(14)의 내면(14i)에 들러붙은 채 일정한 위치에 머물고, 도가니의 형상으로 유지된다. 원료 석영 가루의 퇴적층(16)의 두께를 변화시킴으로써 도가니 살두께를 부위별로 조정할 수 있다.

[0049] 다음, 몰드(14) 내에 아크 전극(15)을 설치하고, 몰드(14)의 내면(14i) 측으로부터 원료 석영 가루의 퇴적층(16)을 아크 용융한다. 가열 시간, 가열 온도 등의 구체적 조건은 도가니의 원료나 크기 등의 조건을 고려하여 적당히 결정할 필요가 있다. 이 때, 몰드(14)의 내면(14i)에 마련된 다수의 통기홀(通氣孔)(14a)로부터 원료 석영 가루의 퇴적층(16)을 흡인함으로써 용융 유리 속의 기포량을 제어한다. 구체적으로는, 아크 용융의 시작 시에 몰드(14)의 내면(14i)에 마련된 다수의 통기홀(14a)로부터의 흡인력을 세게 하여 투명층(11)을 형성하고, 투명층(11)의 형성 후에 흡인력을 약하게 하여 기포층(12)을 형성한다.

[0050] 아크 열은 원료 석영 가루의 퇴적층(16)의 내측으로부터 외측을 향해 서서히 전달되며 원료 석영 가루를 융해해 가므로, 원료 석영 가루가 융해되기 시작하는 타이밍에서 감압 조건을 바꿈으로써, 투명층(11)과 기포층(12)을 구분해서 만들 수 있다. 석영 가루가 융해되는 타이밍에서 감압을 세게 하는 감압 용융을 수행하면, 아크 분위기 가스가 유리 속에 갇히지 않아 기포를 포함하지 않는 실리카 유리가 된다. 또한, 원료 석영 가루가 융해되는 타이밍에서 감압을 약하게 하는 통상 용융(대기압 용융)을 수행하면, 아크 분위기 가스가 유리 속에 갇혀 많은 기포를 포함하는 실리카 유리가 된다. 감압 용융 시나 통상 용융 시에, 예를 들면 아크 전극(15)의 배치나 전류를 변경하여 부분적으로 용융량을 변화시킴으로써 투명층(11)이나 기포층(12)의 두께를 부위별로 조정할 수 있다.

[0051] 그 후, 아크 가열을 종료하고, 도가니를 냉각한다. 이상에 의해, 도가니 벽의 내측으로부터 외측을 향해 투명층(11) 및 기포층(12)이 차례로 마련된 석영 유리 도가니(1)가 완성된다. 이렇게 하여 제조된 아크 용융 후(세정 전)의 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)으로부터의 깊이 방향의 불순물 농도 분포는 도 5(a)와 같이 되며, 불순물 원소는 도가니의 내표면(10i)에 농축된다. 이 때, Li는 다른 불순물 원소에 비해 원자 반경이 작고, 유리 속을 이동하기 쉽기 때문에, 아크 전극 측에 위치하는 도가니의 내표면(10i) 측에 영동(泳動)하고, 고농도로 또한 깊이 방향의 넓은 영역에 농축된다. 또한, Al의 산화물(Al_2O_3)은 다른 불순물 원소의 산화물에 비해 끓는점(沸點)이 높기 때문에, 석영의 승화(昇華) 후에도 도가니의 내표면(10i)에 남기 쉽고, Li와 동일하게 고농도로 또한 깊이 방향의 넓은 영역에 농축된다.

[0052] 다음, 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)을 순수로 세정한다(단계 S12). 이 때 사용하는 순수의 비저항은 17 MΩcm 이상, 유량은 50~60 리터/분, 석영 유리 도가니 1개 당 사용하는 수량은 125 리터 이상(125 리터/개), 수온은 45~99℃인 것이 바람직하다. 이에 따라, 순수에 녹아들기 쉬운 Li, Na, K, Ca를 도가니의 내표면(10i)의 근방으로부터 용출시켜 실리카 유리 속의 불순물 농도를 세정 전보다 저감시킨다. 그 결과, 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)으로부터의 깊이 방향의 불순물 농도 분포는 도 5(b)와 같이 되며, 도가니의 내표면(10i)의 표층부의 Na, K, Ca의 농도를 저하시킬 수 있다. Al의 농도에 큰 변화는 없으며, 깊이 방향으로 거의 일정한 농도가 유지된다. Li 등의 불순물 농도를 저감시키는 내표면(10i)의 근방의 범위는 내표면(10i)의 식각량과의 관계로 결정되는 것이며, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 그 가장 좁은 범위는 내표면(10i)으로부터 0~26 μm인 것이 바람직하고, 그 가장 넓은 범위는 내표면(10i)으로부터 0~37 μm인 것이 바람직하다.

[0053] 순수 세정에서 사용하는 순수의 수온은 45~99℃인 것이 바람직하고, 취급의 용이함이나 안전성을 고려하면 55~65℃인 것이 특히 바람직하다. 순수의 수온이 25~35℃ 정도인 경우, 도가니의 내표면(10i)에 있어서의 Li, Na, K, Ca의 합계 농도를 저감하는 효과를 얻을 수 없다. 그러나, 순수를 의도적으로 가열하여 45℃ 이상으로 함으로써, Li, Na, K, Ca를 도가니의 내표면(10i)으로부터 용출시켜 실리카 유리 속의 불순물 농도를 저감할 수 있다. 이와 같이 고온의 순수를 사용함으로써 도가니의 내표면의 불순물을 순수에 녹아들게 하여 씻어없앨 수 있고, 최표면보다 조금 깊은 영역에 불순물 농도의 피크를 형성할 수 있다.

[0054] 다음, 불산을 포함하는 세정액을 사용하여 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)을 식각(에칭)함으로써 도가니의 내표면(10i)의 표층부를 제거한다(단계 S13). 이 때의 내표면의 식각량은 5~10 μm인 것이 바람직하다. 이 식각에 의해 도가니의 내표면(10i)을 청정화시킬 수 있음과 아울러, 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)으로부터

의 깊이 방향의 불순물 농도 분포는 도 5(c)와 같이 되며, Na, K, Ca의 합계 농도의 피크의 위치를 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 범위 내로 조정할 수 있다. 불산 세정에서는 그 세정 시간을 짧게 하거나 길게 함으로써 도가니의 내표면(10i)의 식각량를 바꿀 수 있고, 식각량을 바꿈으로써 불순물 농도의 피크 위치나 피크 높이를 조정할 수 있다.

[0055] 마지막으로, 석영 유리 도가니(1) 전체를 순수로 마감 세정한다(단계 S14). 마감 세정에서는 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크의 위치가 크게 변화하지 않는 조건 하에서 순수 세정을 실시할 필요가 있다. 그를 위해서는, 세정 시간을 짧게 함과 아울러 수온을 낮게 하여 Na, K, Ca의 용출을 억제할 필요가 있다. 이상에 의해 본 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니(1)가 완성된다.

[0056] 통상, 아크 용융에 의해 제조되는 석영 유리 도가니(1)는, 표면 농축 효과에 의해 내표면(10i)의 불순물 농도가 가장 높아진다. 그 때문에, 불순물의 작용에 의해 도가니의 내표면에는 브라운 링의 핵이 발생하기 쉽고, 또한 발생한 브라운 링의 핵이 성장하기 쉬운 상황이 생기고 있다. 그러나, 본 실시 형태와 같이 브라운 링의 핵의 발생이나 도가니의 용해에 기여하는 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크 위치를 도가니의 내표면보다 안쪽 깊이 시프트시킴으로써, 브라운 링의 핵의 발생 수를 줄이고, 또한 발생한 브라운 링의 핵을 도태시킬 수 있다. 따라서, 실리콘 단결정의 인상 공정 중에 브라운 링이 박리될 확률을 저감할 수 있고, 단결정의 수율을 높일 수 있다.

[0057] 도 6은 석영 유리 도가니(1)를 이용한 CZ법에 의한 실리콘 단결정의 인상 공정을 나타내는 흐름도이다.

[0058] 도 6에 나타낸 바와 같이, 실리콘 단결정의 인상 공정은, 석영 유리 도가니(1) 내의 다결정 실리콘 원료를 융해하여 실리콘 융액을 생성하는 원료 융해 공정(S21)과, 실리콘 융액에 종결정을 착액(着液)시킨 후, 그 상태를 일정 시간 유지하여 종결정을 실리콘 융액에 융합(馴染, 일치되고 밀착됨)시키는 착액 공정(S22)과, 열 충격 등에 의해 종결정 속에 발생한 전위를 배제하기 위하여 결정 직경을 가늘게 압축하는 네킹 공정(S23)과, 미리 결정된 결정 직경(예를 들면 약 300 ㎜)의 단결정을 얻기 위하여 결정 직경을 서서히 넓히는 숄더부 육성 공정(S24)과, 미리 결정된 결정 직경을 유지하는 직동부 육성 공정(S25)과, 인상 종료를 위해 결정 직경을 가늘게 압축하고, 단결정을 융액면으로부터 떼어내는 테일부 육성 공정(S26)과, 실리콘 융액으로부터 떼어내어진 단결정을 냉각하는 냉각 공정(S27)을 가지고 있다.

[0059] 원료 융해 공정(S21)의 전반에서는 실리콘 융액과 접촉하는 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i)에 브라운 링의 핵이 발생한다. 그러나, 본 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니(1)는 도가니의 내표면(10i)으로부터 0~8 μm의 깊이 범위 내(제1 표층부(Z_1) 내)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도가 낮으므로, 원료 융해 공정(S21)의 전반에 발생하는 브라운 링의 핵의 수를 적게 할 수 있다.

[0060] 원료 융해 공정(S21)의 후반에서는 브라운 링의 핵이 크게 성장한다. 그러나, 본 실시 형태에 따른 석영 유리 도가니(1)는 도가니의 내표면(10i)으로부터 16~32 μm의 깊이 범위 내(제2 표층부(Z_2) 내)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도가 높고, 제2 표층부(Z_2)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 피크값은 제1 표층부(Z_1)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 2~19배이므로, 도가니의 내표면(10i)의 용해를 촉진시킬 수 있고, 도가니의 내표면(10i)의 용해 속도를 브라운 링의 성장 속도보다 빠르게 할 수 있다. 따라서, 원료 융해 공정의 전반에 발생한 브라운 링의 핵을 도태시켜 브라운 링의 발생 수를 감소시킬 수 있다.

[0061] 네킹 공정(S23)부터 테일부 육성 공정(S26)까지의 실리콘 단결정의 육성 공정 중에는 브라운 링이 성장할뿐만 아니라, 브라운 링의 일부가 박리될 우려가 있고, 내표면(10i)으로부터 박리된 브라운 링의 일부가 융액 대류를 타고 고액 계면(固液界面)에까지 옮겨진 경우에는 실리콘 단결정의 유전위화의 우려가 있다. 그러나, 도가니의 내표면(10i)으로부터 32~1000 μm의 깊이 범위 내(제3 표층부(Z_3) 내)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도가 낮고, 제3 표층부(Z_3)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값은 제1 표층부(Z_1)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값의 0.6배 이상 1배 이하이므로, 도가니의 내표면(10i)의 과도한 용해를 억제할 수 있다. 또한, 제3 표층부(Z_3)에 있어서의 Na, K, Ca의 합계 농도의 변화율이 작고, 특히 Na, K, Ca의 합계 농도 기울기가 -8.2×10^{10} atoms/cc/μm 이상 0 atoms/cc/μm 미만이기 때문에, 도가니의 내표면(10i)의 상태의 급격한 변화에 의해 생기는 브라운 링의 박리를 억제할 수 있다.

[0062] 이상, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시 형태에 한정되지 않으며, 본 발명의 주요한 요지를 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변경이 가능하며, 그들도 본 발명의 범위 내에 포함되는 것임은 말할 필요도 없다.

[0063] **실시 예**

[0064] 32인치 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8을 준비하였다. 석영 유리 도가니는 상기와 같이 회전 몰드법에 의해 제조한 후, 순수 세정, 불산 세정, 마감 세정을 차례로 수행하였다. 상기와 같이, 순수 세정에서는 사용하는 순수의 비저항을 17 MΩcm 이상, 유량을 50~60 리터/분, 석영 유리 도가니 1개 당 사용수량을 150 리터, 수온은 55~65℃로 하였다. 또한 불산 세정에서는 내표면의 식각량을 약 8 μm로 하였다. 도가니의 내표면 부근의 Na, K, Ca의 합계 농도의 깊이 방향의 분포(합계 농도의 피크 위치 및 농도비)는 불산 세정 시간(식각량)의 변경에 의해 조정하였다.

[0065] 다음, 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8의 내표면의 산술 평균 거칠기(Ra(μm))를 측정하였다. 또한, 석영 유리 도가니의 내표면의 극표층부의 불순물 농도를 평가하기 위하여, 극표층부의 실리카 유리 조각의 샘플을 SAICAS(Surface And Interfacial Cutting Analysis System)법에 의해 채취하였다.

[0066] 도 7은 SAICAS법의 원리를 나타내는 모식도이다.

[0067] 도 7에 나타낸 바와 같이, SAICAS법에서는 경사 절삭 장치(20)를 사용하여 절삭날(21)을 수평 방향(D_X) 및 수직 방향(D_Y)으로 옮겨 석영 유리 도가니(1)의 내표면(10i) 측의 극표층부를 비스듬히 얇게 잘라냄으로써 실리카 유리 조각을 채취하므로, 후술하는 D-SIMS에 의한 불순물 농도의 검출 면적을 늘려 검출 감도를 벌 수 있다. 따라서, 석영 유리 도가니(1)의 극표층부의 불순물 농도 분포를 고감도로 분석하는 것이 가능해진다.

[0068] 도 8(a) 및 (b)는 SAICAS법에 의해 채취한 실리카 유리 조각의 화상으로서, 도 8(a)는 실리카 유리 조각을 절삭한 후의 도가니의 내표면의 일부, 도 8(b)는 도가니의 내표면으로부터 절삭된 실리카 유리 조각을 각각 나타내고 있다. 실리카 유리 조각의 샘플의 폭은 약 50 μm, 길이는 약 500 μm, 절개선 깊이는 약 50 μm로 하였다. 이와 같이 샘플은 매우 가늘고 길고 얇은 실리카 유리 조각이다.

[0069] 다음, 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8의 실리카 유리 조각에 포함되는 Na, K, Ca의 합계 농도를 D-SIMS(Dynamic-Secondary Ion Mass Spectrometry: 다이나믹 이차 이온 질량 분석법)에 의해 측정하였다. 불순물 농도의 측정에는 도 8(b)에 나타낸 샘플을 사용하며, 도가니의 내표면으로부터의 깊이가 0~8 μm(제1 표층부(Z_1)의 범위의 일부), 16~32 μm(제2 표층부(Z_2)), 32~500 mm(제3 표층부(Z_3))인 위치에서 각각 수행하였다. 그 후, Na, K, Ca의 합계 농도비([II/I]), Na, K, Ca의 합계 농도비([III/I]), 제3 표층부(Z_3)의 Na, K, Ca의 합계 농도 기울기를 계산에 의해 구하였다. 아울러, Na, K, Ca의 합계 농도비([II/I])는 도가니의 내표면으로부터의 깊이가 0~8 μm인 범위 내의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값(I)에 대한, 제2 표층부(Z_2) 영역의 상기 합계 농도의 피크값(II)의 비율이다. 또한, Na, K, Ca의 합계 농도비([III/I])는 도가니의 내표면으로부터의 깊이가 0~8 μm인 범위 내의 Na, K, Ca의 합계 농도의 평균값(I)에 대한, 제3 표층부(Z_3) 영역의 상기 합계 농도의 평균값(III)의 비율이다.

[0070] 다음, 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8과 동일 조건으로 제조한 다른 석영 유리 도가니의 샘플을 준비하고, 실제로 실리콘 단결정의 인상을 수행하였다. 인상 공정 종료 후, 석영 유리 도가니의 내표면에 발생한 브라운 링의 수 밀도(개/cm^2)를 평가하였다. 또한 실리콘 단결정의 딜레이 시간(延引時間)(hr) 및 단결정 수율(%)을 평가하였다. 아울러, 딜레이 시간(hr)이란, 1개의 실리콘 단결정을 제조할 때 맨 처음의 네크 공정 시작부터 마지막 네크 공정 시작까지의 시간차를 말한다. 단결정 인상을 다시 하지 않고 정상적으로 단결정이 제조된 경우, 딜레이 시간은 0hr가 된다. 또한, 단결정 수율이란 (원통 연삭 후의 단결정 중량)÷(실리콘 원료 중량)X100%로 산출되는 값이다.

[0071] 도 9는 석영 유리 도가니의 샘플 A1~A8의 평가 조건 및 결과를 정리한 표이다.

[0072] 도 9에 나타낸 바와 같이, 실시 예 1~4(샘플 A1~A4)에 있어서, 제2 표층부(Z_2)의 농도비([II/I])는 2~19, 제3 표층부(Z_3)의 농도비([III/I])는 0.6~1.0,제3 표층부(Z_3)의 농도 기울기는 $-8.5X10^{10}$~$-8.6X10^{11}$ atoms/cc/μm였다. 또한 도가니의 바닥부의 내표면의 산술 평균 거칠기는 0.02~0.03 μm였다. 또한, 실리콘 단결정을 인상한 후의 사용 완료된 도가니의 내표면의 브라운 링 수 밀도는 2개/cm^2 이하, 박리 면적률은 8% 이하가 되어, 전체적으로 양호한 결과가 되었다. 나아가 실리콘 단결정의 인상 결과는 모두 딜레이가 없고, 단결정 수율이 80% 이상이 되었다.

[0073] 비교 예 1(샘플 A5)에 있어서, 제2 표층부(Z_2)의 농도비([II/I])는 1, 제3 표층부(Z_3)의 농도비([III/I])는 0.1, 제3 표층부(Z_3)의 농도 기울기는 -2.9×10^{10} atoms/cc/μm였다. 또한 최표면의 산술 평균 거칠기는 0.03 μm였다. 또한, 실리콘 단결정을 인상한 후의 사용 완료된 도가니의 내표면의 브라운 링 수 밀도는 5개/cm^2, 박리 면적률은 26%가 되었다. 나아가, 실리콘 단결정의 인상 결과에 대해서는 딜레이 시간이 15.3hr, 단결정 수율이 35.1%가 되었다. 샘플 A5에 있어서는, 제2 표층부(Z_2)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 상대적으로 낮고, 나아가 제3 표층부(Z_3)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 매우 낮기 때문에, 브라운 링의 발생 수 및 박리 면적률이 증가하여 단결정의 유전위화로 이어졌다고 생각된다.

[0074] 비교 예 2(샘플 A6)에 있어서, 제2 표층부(Z_2)의 농도비([II/I])는 1, 제3 표층부(Z_3)의 농도비([III/I])는 0.1, 제3 표층부(Z_3)의 농도 기울기는 -8.6×10^{11} atoms/cc/μm였다. 또한 최표면의 산술 평균 거칠기는 0.02 μm였다. 또한, 사용 완료된 도가니의 내표면의 브라운 링 수 밀도는 6개/cm^2, 박리 면적률은 31% 이하가 되었다. 나아가, 실리콘 단결정의 인상 결과에 대해서는, 딜레이 시간이 5.3hr, 단결정 수율이 51.5%가 되었다. 샘플 A6에 있어서도, 제2 표층부(Z_2)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 상대적으로 낮고, 나아가 제3 표층부(Z_3)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 매우 낮기 때문에, 브라운 링의 발생 수 및 박리 면적률이 증가하여 단결정의 유전위화로 이어졌다고 생각된다.

[0075] 비교 예 3(샘플 A7)에 있어서, 제2 표층부(Z_2)의 농도비([II/I])는 2, 제3 표층부(Z_3)의 농도비([III/I])는 0.1, 제3 표층부(Z_3)의 농도 기울기는 -5.9×10^{10} atoms/cc/μm였다. 또한 최표면의 산술 평균 거칠기는 0.04 μm였다. 또한, 사용 완료된 도가니의 내표면의 브라운 링 수 밀도는 2개/cm^2, 박리 면적률은 42%가 되었다. 나아가, 실리콘 단결정의 인상 결과에 대해서는, 딜레이는 없었으나, 단결정 수율이 60.5%가 되었다. 샘플 A7에 있어서는, 제3 표층부(Z_3)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 매우 낮기 때문에, 브라운 링의 박리 면적률이 증가하여 단결정의 유전위화로 이어졌다고 생각된다.

[0076] 비교 예 4(샘플 A8)에 있어서, 제2 표층부(Z_2)의 농도비([II/I])는 21, 제3 표층부(Z_3)의 농도비([III/I])는 0.8, 제3 표층부(Z_3)의 농도 기울기는 -4.3×10^{10} atoms/cc/μm였다. 또한 최표면의 산술 평균 거칠기는 0.05 μm였다. 또한, 사용 완료된 도가니의 내표면의 브라운 링 수 밀도는 1개/cm^2, 박리 면적률은 36%가 되었다. 나아가, 실리콘 단결정의 인상 결과에 대해서는, 딜레이 시간이 2.9hr, 단결정 수율이 45.9%가 되었다. 샘플 A8에 있어서는, 제2 표층부(Z_2)의 Na, K, Ca의 합계 농도가 상대적으로 과도하게 높은 것으로 인해, 브라운 링의 발생 수 및 박리 면적률이 증가하여 단결정의 유전위화로 이어졌다고 생각된다.

부호의 설명

[0077] 1… 석영 유리 도가니

10a…측벽부

10b…바닥부

10c…코너부

10i…내표면

10o…외표면

11…투명층

12…기포층

14…몰드

14i…몰드의 내면

14a…통기홀

15…아크 전극

16…퇴적층

16A…합성 석영 가루

16B…천연 석영 가루

20…경사 절삭 장치

21…절삭날

S11…도가니 제조 단계

S12…순수 세정 단계

S13…불산 세정(식각) 단계

S14…마감 세정 단계

S21…원료 융해 공정

S22…착액 공정

S23…네킹 공정

S24…숄더부 육성 공정

S25…직동부 육성 공정

S26…테일부 육성 공정

S27…냉각 공정

X…표층부

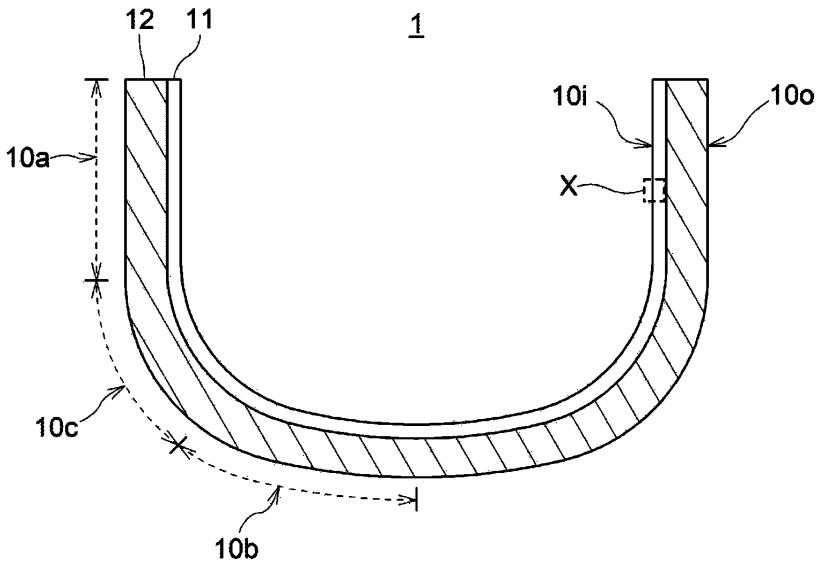
Z_1…제1 표층부

Z_2…제2 표층부

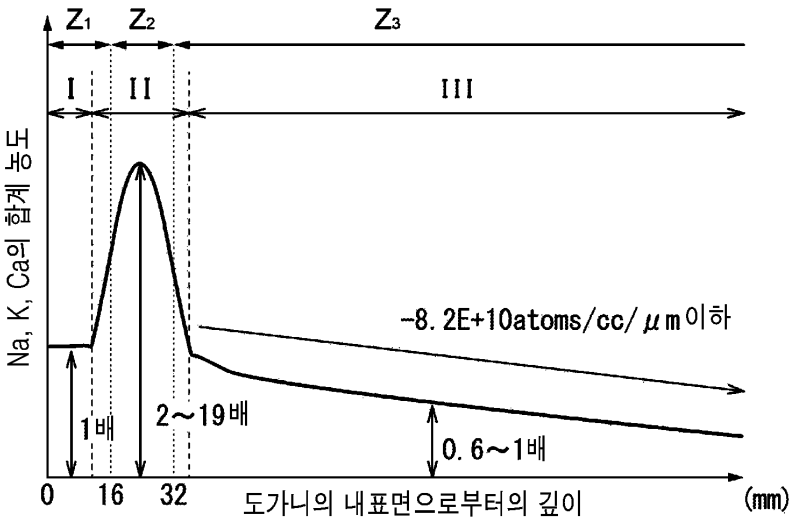
Z_3…제3 표층부

도면

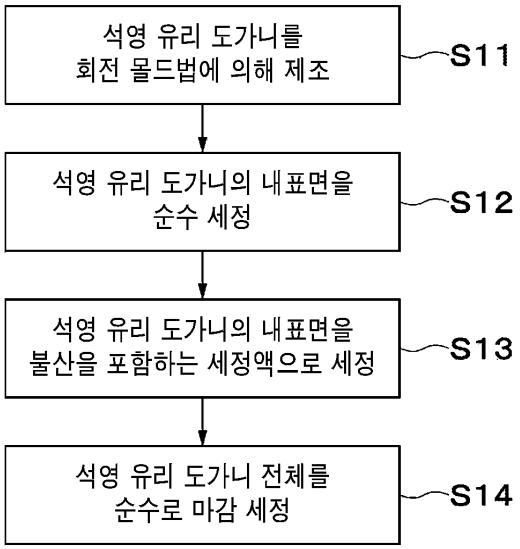
도면1


12
11
1
10i
10o
10a
X
10c
10b

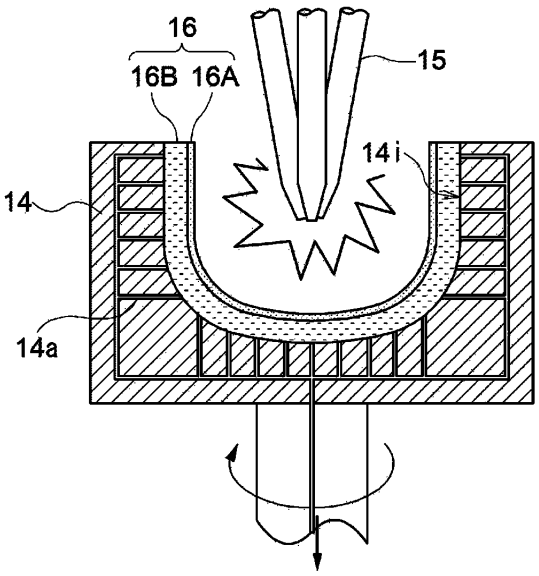
도면2


Z1
Z2
Z3
I
II
III
Na, K, Ca의 합계 농도
-8.2E+10atoms/cc/μm이하
1배
2~19배
0.6~1배
0
16
32
도가니의 내표면으로부터의 깊이
(mm)

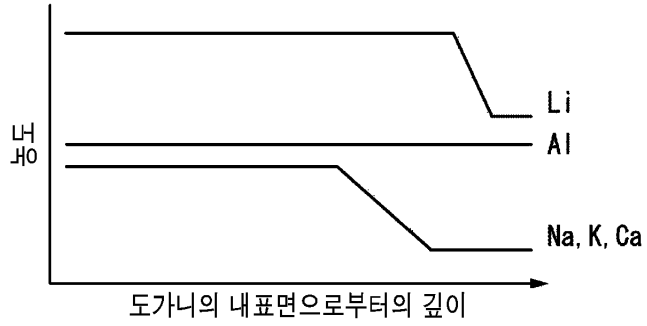
도면3


석영 유리 도가니를
회전 몰드법에 의해 제조
S11
석영 유리 도가니의 내표면을
순수 세정
S12
석영 유리 도가니의 내표면을
불산을 포함하는 세정액으로 세정
S13
석영 유리 도가니 전체를
순수로 마감 세정
S14

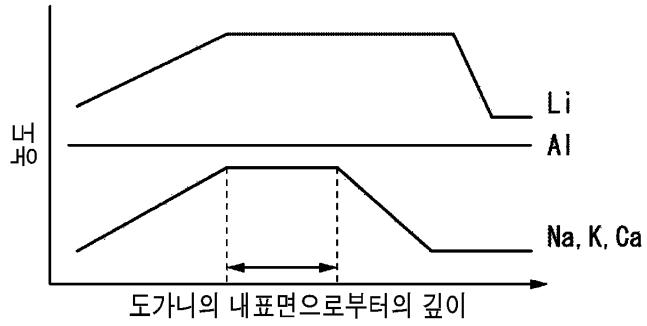
도면4


16
16B 16A
15
14i
14
14a

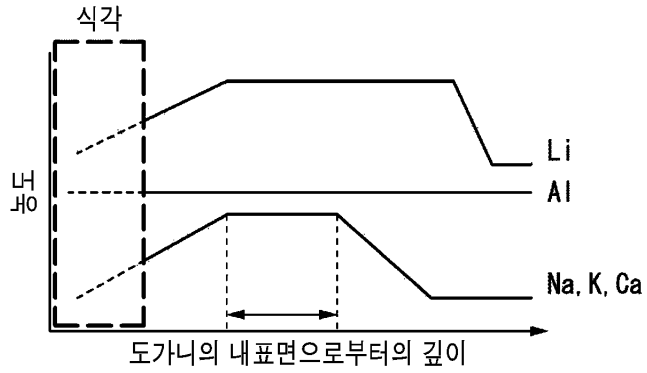
도면5


농도
Li
Al
Na, K, Ca
도가니의 내표면으로부터의 깊이

(a)

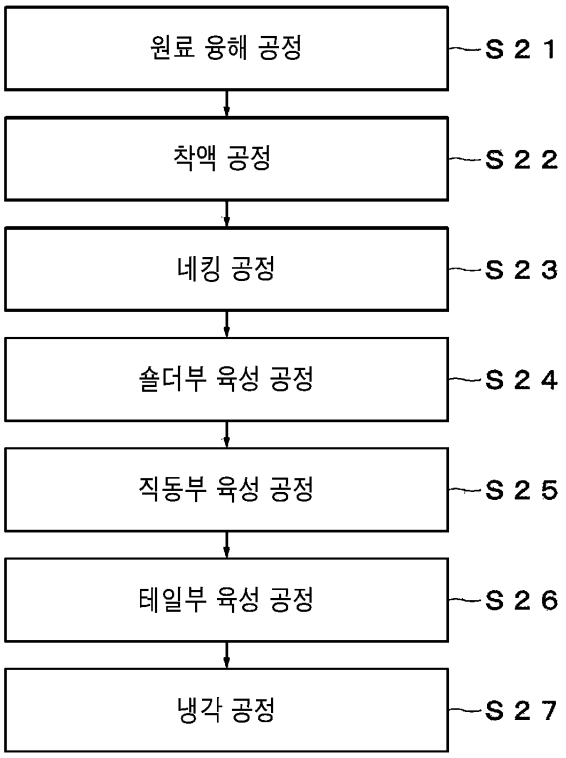

농도
Li
Al
Na, K, Ca
도가니의 내표면으로부터의 깊이

(b)

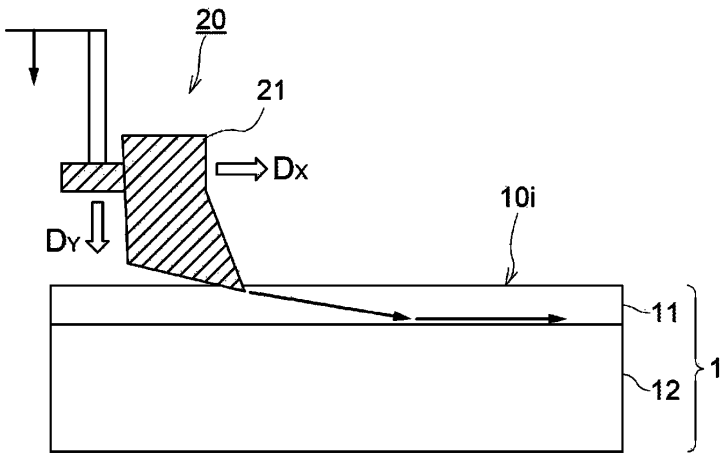

식각
농도
Li
Al
Na, K, Ca
도가니의 내표면으로부터의 깊이

(c)

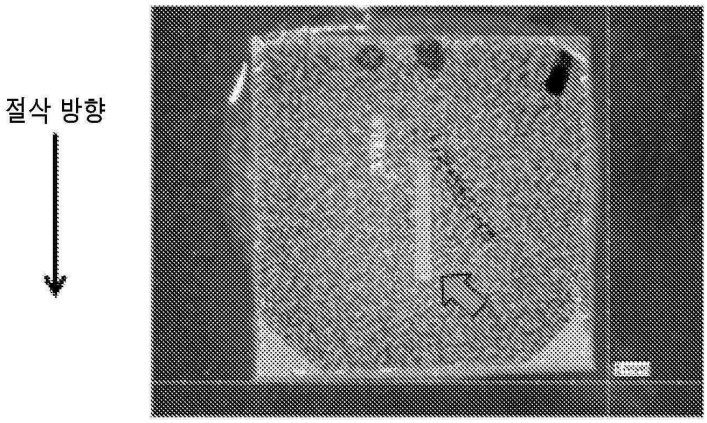
도면6


원료 융해 공정
S21
착액 공정
S22
네킹 공정
S23
숄더부 육성 공정
S24
직동부 육성 공정
S25
테일부 육성 공정
S26
냉각 공정
S27

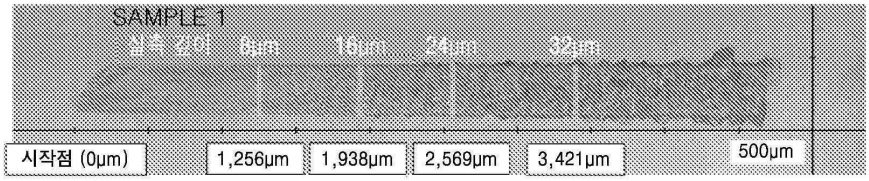
도면7


20
21
Dx
Dy
10i
11
12
1

도면8



(a)



(b)

도면9

도가니 샘플	석영 유리 도가니							실리콘 단결정의 인상 결과	
	Na, K, Ca 농도의 합계				최표면의 산술 평균 거칠기 Ra(μm)	사용 후의 외관		딜레이 시간 (hr)	단결정의 수율 (%)
	내표면으로부터 16~32 μm의 범위 내에 있어서의 농도 피크	농도비 [Ⅱ/Ⅰ]	농도비 [Ⅲ/Ⅰ]	농도 기울기[Ⅲ] (atoms/cc/μm)		브라운 링 수 밀도 (개/cm^2)	박리 면적률 (%)		
실시예 1(A1)	있음	6	1.0	−5.6E+11	0.02	1	0	딜레이 없음	82.2
실시예 2(A2)	있음	11	0.8	−2.6E+11	0.03	2	0	딜레이 없음	81.7
실시예 3(A3)	있음	19	0.6	−8.6E+11	0.02	1	0.8	딜레이 없음	87.0
실시예 4(A4)	있음	2	0.8	−8.5E+10	0.02	1	8	딜레이 없음	82.3
비교예 1(A5)	없음	1	0.1	−2.9E+10	0.03	5	26	15.3	35.1
비교예 2(A6)	없음	1	0.1	−8.6E+11	0.02	6	31	5.3	51.5
비교예 3(A7)	없음	2	0.1	−5.9E+10	0.04	2	42	딜레이 없음	60.5
비교예 4(A8)	없음	21	0.8	−4.3E+10	0.05	1	36	2.9	45.9