(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
2022年12月1日(01.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/249571 A1

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

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/005166

(22) 国際出願日：　2022年2月9日(09.02.2022)

(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 2021-087314　2021年5月25日(25.05.2021)　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).

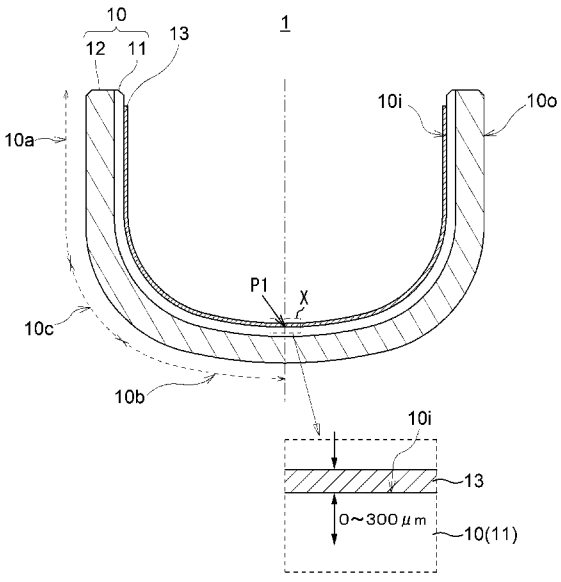
(72) 発明者: 大原 真美(**OHARA Masami**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 岸 弘史(**KISHI Hiroshi**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 北原 江梨子(**KITAHARA Eriko**); 〒0100065 秋田県秋田市茨島五丁目１４番３号 株式会社ＳＵＭＣＯ ＪＳＱ事業部内 Akita (JP). 藤原 秀樹(**FUJIWARA Hideki**); 〒1058634 東京都港区芝浦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

(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５番１号第三太陽ビル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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** QUARTZ GLASS CRUCIBLE, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILICON SINGLE CRYSTAL

(54) 発明の名称： 石英ガラスルツボ及びその製造方法並びにシリコン単結晶の製造方法



(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a quartz glass crucible in which peeling is prevented by a crystallization promoting agent coating film and the in-plane distribution of the crystallization promoting agent concentration can be maintained so as to be substantially uniform; a method for manufacturing the quartz glass crucible; and a method for manufacturing a silicon single crystal. [Solution] A quartz glass crucible 1 according to the present invention comprises: a crucible base 10 composed of a silica glass; and a coating film 13 formed on an inner surface 10i of the crucible base 10, the coating film containing a crystallization promoting agent. The peel strength of the coating film13 is 0.3 kN/m or more.

(57) 要約：【課題】結晶化促進剤の塗布膜が剥離を防ぎ、結晶化促進剤の濃度の面内分布をできるだけ均一に維持することが可能な石英ガラスルツボ及びその製造方法並びにシリコン単結晶の製造方法を提供する。【解決手段】本発明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の内表面１０ｉに形成された結晶化促進剤を含有した塗布膜１３とを備えている。塗布膜１３の剥離強度は０．３ｋＮ／ｍ以上である。

WO 2022/249571 A1

［続葉有］

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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

石英ガラスルツボ及びその製造方法並びにシリコン単結晶の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、石英ガラスルツボ及びその製造方法に関し、特に、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ものである。

背景技術

[0002] 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融解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可能である。

[0003] 石英ガラスルツボはシリコン単結晶の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。そのため、石英ガラスルツボにはシリコンの融点以上の高温下で変形せず、長時間の使用に耐えられる高い耐久性が求められる。またシリコン単結晶の不純物汚染を防止するため高純度であることが求められる。

[0004] シリコン単結晶の引き上げ時にシリコン融液と接する石英ガラスルツボの内表面にはブラウンリングと呼ばれる褐色のリング状のクリストバライトの結晶が成長することが知られている。ブラウンリングがルツボの表面から剥離してシリコン融液中に混入すると、融液対流に乗って固液界面まで運ばれて単結晶中に取り込まれるおそれがあり、クリストバライトの剥離はシリコン単結晶の有転位化の原因となる。そのため、結晶化促進剤によりルツボの内表面を積極的に結晶化させて結晶片の剥離を防止することが行われている

。

[0005] ルツボの内表面を結晶化により強化する方法に関し、例えば特許文献１には、従来よりも効率が改善されたルツボのための失透剤が記載されている。この失透剤は、バリウム、及びタンタル、タングステン、ゲルマニウム、スズ、又はそれらの２つ以上の組み合わせを含むもので、構築中にルツボに溶け込ませ、最終的なルツボの表面に適用され、及び／又は結晶引上げに使用されるシリコン融液に添加される。

[0006] 特許文献２には、向上した無転位性能を有する表面処理ルツボが記載されている。このルツボは、ガラス質シリカの本体の側壁形成物の内表面及び外表面にそれぞれ分布された第一及び第二失透促進剤を含む。第一失透促進剤は、結晶成長の間に半導体材料がルツボ中で溶融するときに、溶融半導体材料と接触するルツボの内表面に、実質的に失透したシリカの第一層が形成されるように分布される。また第二失透促進剤は、結晶成長の間に半導体材料がルツボ中で溶融するときに、ルツボの外表面に、実質的に失透したシリカの第二層が形成されるように分布される。

[0007] 特許文献３には、マルチ引き上げなどの非常に長時間の単結晶引き上げ工程に耐えることができ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、石英ガラスからなるルツボ本体と、ルツボ本体の内面及び外面にそれぞれ形成された第１及び第２の結晶化促進剤含有塗布膜とを備える。第１及び第２の結晶化促進剤含有塗布膜は高分子を含み、結晶化促進剤は水に不溶なバリウム化合物である。結晶化促進剤の作用により、ルツボ本体の内面及び外面の表層部にはドーム状又は柱状の結晶粒の集合からなる結晶層が形成される。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表２０１９－５０９９６９号公報

特許文献2：特開平９－１１０５９０号公報

特許文献3：特開２０２０－０２００２３６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、結晶化促進剤を塗布する方法はルツボの内表面を均一に結晶化させる上で有効である。しかし、ルツボ内には多量の多結晶シリコン塊が充填され、ルツボの底面には相当大きな荷重がかかるだけでなく、個々のシリコン塊はその製造過程で細かく破砕されて鋭利な角部を有するため、結晶化促進剤の塗布膜の損傷が問題となる。ルツボ内に多結晶シリコン原料を充填してからその融解が完了するまでの間に、結晶化促進剤の塗布膜の一部が剥離した場合、ルツボの内表面を均一に結晶化させることが難しくなるため、剥離しにくい塗布膜の形成が強く求められている。

[0010] したがって、本発明の目的は、結晶化促進剤の塗布膜の剥離を防ぎ、結晶化促進剤の濃度の面内分布をできるだけ均一に維持す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にある。また本発明の目的は、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を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 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、前記ルツボ基体の内表面に形成された結晶化促進剤を含有した塗布膜とを備え、前記塗布膜の剥離強度が０．３ｋＮ／ｍ以上であることを特徴とする。

[0012] 本発明によれば、結晶化促進剤の塗布膜の剥離を防止することができる。したがって、単結晶引き上げ工程中にルツボ基体の内表面を均一に結晶化させることができ、シリコン単結晶の有転位化やピンホールの発生を防止して歩留まりを高めることができる。

[0013] 本発明において、前記結晶化促進剤の濃度は２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下であり、前記塗布膜の剥離強度は０．６ｋＮ／ｍ以上であることが好ましい。塗布膜の剥離強度が０．６ｋＮ／ｍ以上であれば、前記結晶化促進剤の濃度が２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下であっても、ルツボ基体

の内表面を均一に結晶化させることができる。

[0014] 本発明において、前記結晶化促進剤の濃度は２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}より高いことが好ましい。結晶化促進剤の濃度が２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}よりも高い場合には、塗布膜の剥離強度が低いことで仮に一部が剥離した場合でも、その強力な結晶化促進剤の作用により、結晶化が横方向にも進行して剥離部分の結晶化が可能である。したがって、ルツボ基体の内表面を均一に結晶化させることができる。

[0015] 本発明において、前記ルツボ基体の底部における前記塗布膜の範囲はルツボ外径の０．２５倍以上１倍以下の範囲であることが好ましい。このように、ルツボ外径の少なくとも０．２５倍の範囲内において塗布膜の剥離強度を０．３ｋＮ／ｍ以上とすることにより、クリストバライトの剥離によるシリコン単結晶の有転位化及びシリコン単結晶のピンホール発生率を低減することができる。

[0016] 本発明において、前記底部の中心から前記ルツボ基体の外径の０．５倍以下の範囲内に形成された前記塗布膜の剥離強度は０．９ｋＮ／ｍ以上であることが好ましい。これにより、シリコン単結晶の有転位化及びピンホールの発生確率を低減することができる。

[0017] 本発明において、前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない２ａ族元素（Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）の水溶性の化合物であることが好ましい。これにより、塗布膜中の炭素濃度を低減することができ、シリコン単結晶の炭素汚染を低減することができる。また、水への溶解度が高く、水溶液の取り扱いも容易であるため、ルツボ表面への結晶化促進剤の均一な塗布を容易に実現することができる。

[0018] 前記塗布膜の厚さは０．１μｍ以上５０μｍ以下であることが好ましい。これにより、ルツボ基体の内表面に均一な塗布膜を形成することができる。

[0019] 前記塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）は０．１μｍ以上０．２５μｍ以下であることが好ましい。これにより、塗布膜の剥離を防止してルツボ基体の内表面を均一に結晶化させることができる。

[0020] 前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ０μｍ以上３００μｍ以下の範囲内の平均炭素濃度は１．０×10^{12}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以上３．０×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。本発明による石英ガラスルツボは、ルツボ基体の内表面近傍のみならず結晶化促進剤を含有した塗布膜中の炭素濃度が低減されているので、シリコン単結晶に取り込まれる炭素を低減することができる。

[0021] 前記塗布膜中の平均炭素濃度は３．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。これにより、シリコン単結晶に取り込まれる炭素をさらに低減することができる。なお塗布膜中の平均炭素濃度はＳＩＭＳ（Secondary Ion Mass Spectrometry）により測定することができる。

[0022] また、本発明による石英ガラスルツボの製造方法は、シリカガラスからなるルツボ基体を作製する工程と、結晶化促進剤を含有した塗布液を吹き付けることで前記ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜を形成する工程とを備え、前記塗布液を吹き付ける工程は、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いて平均液滴径を５μｍ以上１０００μｍ以下として吹き付けることを特徴とする。

[0023] 本発明によれば、ルツボ表面での塗布液の液だれを防止して結晶化促進剤を均一に塗布することができる。したがって、ルツボ基体の内表面に均一な塗布膜を形成することができ、塗布膜の剥離強度を高めることができる。

[0024] 本発明において、前記塗布膜を形成する工程は、一回の塗布で形成する前記塗布膜の最大厚さを０．５μｍ以下とし、前記塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返すことにより前記塗布膜を多層化することが好ましい。これにより、緻密で均一な塗布膜を形成することができ、塗布膜の剥離強度を高めることができる。

[0025] 本発明において、前記塗布液の噴霧量は３００ｍＬ／ｍｉｎ以下であることが好ましい。このように、塗布液の噴霧量を３００ｍＬ／ｍｉｎ以下に抑えることにより、緻密な塗布膜を均一に形成することができる。

[0026] 前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない２ａ族元素（Ｍｇ，Ｃａ

，Ｓｒ，Ｂａ）の水溶性の化合物であることが好ましい。これにより、塗布膜中の炭素濃度を低減することができ、シリコン単結晶の炭素汚染を低減することができる。また、水への溶解度が高く、水溶液の取り扱いも容易であるため、ルツボ表面への結晶化促進剤の均一な塗布を容易に実現することができる。

[0027] 前記塗布膜を形成する工程は、前記ルツボ基体を６０℃以上５００℃以下の温度で加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行うことが好ましく、１００℃以上１８０℃以下の温度で加熱することが特に好ましい。この場合、前記塗布液中の溶媒の沸点と前記ルツボ基体との温度差が－４０．０℃以上１００℃以下になるように前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行うことが好ましく、前記ルツボ基体の加熱温度を溶媒の沸点以上８０℃以下とすることがさらに好ましい。これにより、炭酸塩の発生を抑制して塗布膜中の炭素濃度を低減することができる。

[0028] 前記塗布液を吹き付ける工程は、1×10^{2}Ｐａ以上1×10^{5}Ｐａ以下の低真空下で行うことが好ましい。このように、加熱されたルツボ基体に対して低真空下で塗布液の吹き付けを行うことにより、溶媒を瞬時に蒸発させて結晶化促進剤を均一に定着させることができ、ルツボ表面での塗布液の液だれ等による塗布膜のばらつきを防止することができる。また、短時間で溶媒を蒸発させることで加熱時間も短くて済むため、炭酸塩の発生を抑制することが可能である。

[0029] さらにまた、本発明によるシリコン単結晶の製造方法は、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、シリコン単結晶の有転位化による歩留まりの低下を防止することができる。

発明の効果

[0030] 本発明によれば、結晶化促進剤の塗布膜が剥離しにくい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。また、本発明によれば、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を提供することが

できる。

図面の簡単な説明

[0031] [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及び一部拡大図である。

[図3]図３は、塗布膜の剥離強度の測定方法を示す模式図である。

[図4]図４は、ルツボ底部の炭素濃度の測定位置を示す略平面図である。

[図5]図５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6]図６は、ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤を塗布する方法を示す模式図である。

[図7]図７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。

発明を実施するための形態

[0032] 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。

[0033] 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及び一部拡大図である。

[0034] 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。

[0035] 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）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。

[0036] ルツボの肉厚はその部位によって多少異なるが、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。

[0037] 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の内表面１０ｉに形成された結晶化促進剤の塗布膜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、塗布膜１３は透明層１１の内側に設けられている。

[0038] 透明層１１は、シリコン融液と接触するルツボ基体１０の内表面１０ｉを構成する層であって、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。ルツボの内表面１０ｉはシリコン融液と反応して溶損するため、ルツボの内表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、シリコン単結晶中に取り込まれた場合には、単結晶の有転位化の原因となる。また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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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、使用前のルツボを室温環境下で測定した値である。

[0043] シリコン融液の汚染を防止するため、透明層１１を構成するシリカガラスは高純度であることが望ましい。そのため、ルツボ基体１０は、合成石英粉から形成される合成シリカガラス層（合成層）と、天然石英粉から形成される天然シリカガラス層（天然層）の二層構造を有することが好ましい。合成石英粉は、四塩化珪素（$SiCl_4$）の気相酸化（乾燥合成法）やシリコンアルコキシドの加水分解（ゾル・ゲル法）によって製造することができる。ま

た天然石英粉は、α－石英を主成分とする天然鉱物を粉砕して粒状にすることによって製造される。

[0044] 合成シリカガラス層と天然シリカガラス層の二層構造は、ルツボ製造用モールドの内表面に沿って天然石英粉を堆積し、その上に合成石英粉を堆積し、アーク放電によるジュール熱によりこれらの原料石英粉を溶融することにより製造することができる。アーク溶融工程は原料石英粉の堆積層の外側から強く真空引きすることによって気泡を除去して透明層１１を形成し、真空引きを停止又は弱めることによって気泡層１２を形成する。そのため、合成シリカガラス層と天然シリカガラス層との境界面は、透明層１１と気泡層１２との境界面と必ずしも一致するものではないが、合成シリカガラス層は、透明層１１と同様に、単結晶引き上げ工程中のルツボ内表面の溶損によって完全に消失しない程度の厚さを有することが好ましい。

[0045] 本実施形態による石英ガラスルツボ１は、ルツボ基体１０の内表面１０ｉが結晶化促進剤の塗布膜１３に覆われた構成を有している。結晶化促進剤は、２ａ族元素（Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ）の化合物であり、単結晶引き上げ工程中にルツボ基体１０の内表面１０ｉの結晶化を促進する役割を果たす。本実施形態において、結晶化促進剤は、分子内に炭素原子をもたない水酸化物又は酸化物が好ましく、水に対する溶解度が高く取り扱いが容易な水酸化物が特に好ましい。結晶化促進剤としての２ａ族元素は、バリウム（Ｂａ）が特に好ましい。バリウム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、バリウム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。

[0046] 結晶化促進剤の塗布膜１３はルツボ外径の０．２５倍以上１倍以下の範囲に形成される。本実施形態において、結晶化促進剤の塗布膜１３は、リム上端付近を除いたルツボ基体１０の内表面１０ｉの全体に形成されることが好ましい。リム上端付近を除く理由は、リム上端付近はシリコン融液と接触せず、必ずしも結晶化させる必要がないこと、またリム上端付近は結晶化した

ときに剥離しやすく、シリコン融液中に混入した結晶片がシリコン単結晶の有転位化の原因となるからである。

[0047] 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。塗布膜１３の厚さが薄すぎると塗布膜の剥離強度が弱く、塗布膜１３の剥離により結晶化が不均一となるからである。塗布膜１３が厚すぎても剥離強度が低下し、結晶化が不均一となる。

[0048] 塗布膜１３は剥離しないことが望ましく、そのためには０．３ｋＮ／ｍ以上の剥離強度が必要である。塗布膜１３は、ルツボ基体１０の少なくとも底部中央領域においてそのような剥離強度を満たす必要があり、塗布膜１３の形成領域の全域でそのような剥離強度を満たすことが好ましい。ここで、ルツボ基体１０の底部中央領域とは、ルツボ基体１０の底部の中心から０．５ｒ（ｒはルツボの外径（半径））の範囲内の領域ことを言う。

[0049] 図３は、塗布膜１３の剥離強度の測定方法を示す模式図である。

[0050] 図３に示すように、塗布膜１３の剥離強度は、ＳＡＩＣＡＳ（Surface And Interfacial Cutting Analysis System：表面界面切削解析装置）３０を用いて測定することができる。ＳＡＩＣＡＳ３０は、ダイヤモンド刃３１が被膜を斜め切削しているときの垂直荷重F_Z（垂直力）と水平荷重F_Y（水平力）からみなしせん断強度を求めることができ、ダイヤモンド刃３１が被膜と基体との界面を平行切削しているときの水平荷重F_Y（水平力）から剥離強度を求めることができる。塗布膜１３の剥離強度は、塗布膜１３が形成されたルツボ片のサンプル１ｓをステージ上に設置し、ダイヤモンド刃３１で塗布膜１３とルツボ基体１０との界面（ルツボ基体１０の内表面１０ｉ）を切削したときの水平荷重F_Yから求めることができる。

[0051] 塗布膜１３に含まれる結晶化促進剤の濃度は２．５×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以上であることが好ましい。このように、結晶化促進剤の濃度が比較的高い場合には、仮に結晶化促進剤の一部が剥離した場合でも結晶化を表面方向に促進させてルツボ基体１０の内表面１０ｉの均一な結晶化を図ることが

できる。

[0052] 一方、ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が高い場合には、ルツボ表面の結晶化速度が速く、結晶化は横方向（表面方向）にも進むため、剥離強度の要求は低濃度の場合よりも緩和される。したがって、ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}よりも高い場合には、結晶化促進剤の剥離強度は０．３ｋＮ／ｍ以上であればよい。

[0053] 結晶化促進剤の濃度は２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下であってもよく、その場合の塗布膜１３の剥離強度は０．６ｋＮ／ｍ以上であることが好ましい。塗布膜の剥離強度が高い場合には、高濃度の結晶化促進剤を使用しなくてもルツボ基体１０の内表面１０ｉを確実に結晶化させることができる。

[0054] ルツボ表面の結晶化促進剤の濃度が２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下と低濃度の場合、結晶化促進剤が剥離するとブラウンリングの結晶核を均一に形成することができないことから、結晶化促進剤の剥離強度は０．６ｋＮ／ｍ以上であることが求められる。

[0055] ルツボ基体１０の底部中央領域において、塗布膜１３の剥離強度は０．９ｋＮ／ｍ以上であることが特に好ましい。上記のように、石英ガラスルツボ１内には多量の多結晶シリコン原料が充填され、ルツボの底部には非常に大きな荷重がかかるため、塗布膜１３が剥離しやすい。しかし、ルツボ基体１０の底部の塗布膜１３の剥離強度が０．９ｋＮ／ｍ以上であれば、そのような大きな荷重がかかった場合でも剥離を防止することができる。

[0056] 塗布膜１３の表面粗さ（Ｒａ）は０．１μｍ以上０．２５μｍ以下であることが好ましい。塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）が０．２５μｍよりも大きい場合には塗布膜が剥離しやすく、塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）を０．１μｍよりも小さくすることは製造上困難だからである。

[0057] ＣＺ法により育成されるシリコン単結晶中の炭素濃度はできるだけ低いことが望ましく、そのためには石英ガラスルツボ１からの炭素供給量をできるだけ少なくする必要があり、特にルツボ基体１０のみならず塗布膜１３中の

炭素濃度にも注意する必要がある。そのため、本実施形態による石英ガラスルツボ１は、塗布膜１３及びルツボ基体１０の内表面１０ｉから深さ０μｍ～３００μｍの範囲内（すなわち、ルツボ基体１０の表層部）の平均炭素濃度が１．０×10^{12}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以上３．０×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下である。これにより、石英ガラスルツボ１からシリコン融液に溶け込む炭素の量を低減することができ、炭素濃度が低いシリコン単結晶の製造が可能となる。

[0058] 塗布膜１３中の平均炭素濃度は、３．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。塗布膜中の平均酸素濃度が３．０×10^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であれば、塗布膜からシリコン融液中に供給される炭素の量を低減することができる。

[0059] 塗布膜１３中の平均炭素濃度及びルツボ基体１０の内表面から深さ０μｍ～３００μｍの範囲内の平均炭素濃度はともに１．３×10^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。さらに、ルツボ基体１０の内表面から深さ３００μｍ以上２０００μｍ以下の範囲内の平均炭素濃度は１．１×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。これにより、炭素濃度が十分に低いシリコン単結晶の製造が可能となる。

[0060] ルツボ基体１０の内表面から深さ３００μｍ～２０００μｍの範囲内の平均炭素密度は、０μｍ～３００μｍの範囲内である表層部の平均炭素密度より高くてもよいが、１．１×10^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下であることが好ましい。

[0061] ルツボ内表面における炭素濃度の面内分布のばらつきはルツボ内表面に形成されるクリストバライト層の厚さの面内ばらつきをもたらし、これがクリストバライト結晶の剥離を生じさせる原因となる。特に、ルツボの底部において結晶層が不均一であると、シリコン単結晶中のピンホール発生の原因となる。そのため、ルツボの底部では炭素濃度の面内分布のばらつきが小さいことが望ましい。

[0062] 具体的には、ルツボの底部の５点Ｐ１～Ｐ５の炭素濃度を測定したときの

変動係数が１．１以下であることが好ましい。ここで、図４に示すように、ルツボの底部の５点とは、底部の中心Ｐ１と、当該中心Ｐ１から四方向に同じ距離だけ離れた４点Ｐ２～Ｐ５である。底部の中心Ｐ１以外の他の４点Ｐ２～Ｐ５は、ルツボ基体１０の底部の中心Ｐ１（第１の測定点）から半径方向に０．０８ｒ～０．７ｒ離れた位置（ｒはルツボ基体１０の外径の半径）に設定されることが好ましい。第３～第５の測定点Ｐ３～Ｐ５は、第２～第４の測定点Ｐ２～Ｐ４を円周方向時計回りにそれぞれ９０°回転させた位置である。

[0063] 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の内表面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。

[0064] 図５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。

[0065] 図５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モールド１４を用意し、回転するモールド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。

[0066] 石英ガラスルツボ１の製造では、炭素含有量が６ｐｐｍ未満の結晶質又は非晶質のシリカ粉を用意し、このシリカ粉を内表面近傍の原料として用いて石英ガラスルツボ１を製造する。石英ガラスルツボの内表面近傍の原料に炭素含有量が非常に低いシリカ粉を使用することにより、ルツボの内表面近傍の炭素濃度を低減することができる。

[0067] 次に、モールド１４内にアーク電極１５を設置し、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。

[0068] ルツボ基体１０の内表面１０ｉの炭素濃度を低減するため、アーク電極１

５としてはかさ比重１．５０ｇ／ｃｃ～１．７５ｇ／ｃｃ、比抵抗３３０μΩｃｍ～６００μΩｃｍのカーボン電極を使用することが好ましい。アーク溶融時にはカーボン電極が表面から酸化消耗することによりＣＯ$_2$ガスが発生する。ここで、電極の比重や比抵抗が上記範囲を下回る場合には、電極の消耗が激しくなることでＣＯ$_2$ガスが多量に発生するだけでなく、ルツボの形状にも悪影響を与える。一方、カーボン電極の比重や比抵抗が上記範囲を上回る場合には、カーボンの粒が電極表面から飛散し、アーク熱で燃え尽きる前にルツボ内に取り込まれるおそれがある。しかし、本実施形態では比重及び比抵抗が上記範囲内にあるカーボン電極を使用するので、ＣＯ$_2$ガスの増加やカーボンの粒の飛散を抑制することができる。したがって、ルツボ基体１０の内表面近傍の炭素濃度を低減することができる。

[0069] アーク溶融中はモールド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シリカ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して気泡層１２を形成する。

[0070] 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徐々に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、アーク雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められないので、溶融シリカ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、アーク雰囲気ガスがガラス中に閉じ込められるので、溶融シリカは多数の気泡を含むシリカガラスになる。

[0071] 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。

[0072] 次に、リム部を切断するなどしてルツボ基体１０を所定の形状に整えた後、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。

[0073] 次に、ルツボ基体１０の内表面１０ｉに結晶化促進剤を塗布する。結晶化促進剤を内表面１０ｉ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）又は高純度の有機溶媒に溶解させた塗布液を調製する。その際、結晶化促進剤の粒子の溶解性を上げて溶液の濃度を均一にするため攪拌機による攪拌を行う。

[0074] 次に、ルツボ基体１０をクリーンルーム内に設置したハロゲンヒーター又はクリーンオーブンで６０℃～５００℃の温度で加熱した後、スプレーノズルによる塗布液の吹き付けを行う。塗布液は高温のルツボに接することで瞬時に溶媒が蒸発し、結晶化促進剤の成分がルツボに定着する。上記のように、結晶化促進剤は２ａ族元素（Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）の化合物であり、特に親水性の高い水酸化物はルツボへの定着性を高めるのに最適である。

[0075] ２ａ族元素の水酸化物は大気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩となる（例えば水酸化バリウムの場合、２．５％が炭酸バリウムとなる）。石英ガラスルツボの内表面の炭素はポリシリコンの融解時に直接シリコン融液に取り込まれる。さらにシリコン単結晶に取り込まれた炭素元素は酸素析出を促進させ、電流リークなどのデバイス性能に影響を与えることから、炭酸塩の生成を低減するため、ルツボの表面温度を５００℃以下、好ましくは２００℃以下にすることが重要である。さらに、溶媒の蒸発を加速させるため、溶媒の沸点とルツボの温度差が－４０．０℃～１００℃になるようにルツボ基体１０を加熱することが好ましい。

[0076] 溶媒を短時間で蒸発させて炭酸塩の生成を低減するためには、ルツボ基体１０の加熱温度を溶媒の沸点以上８０℃以下とすることがさらに好ましい。ルツボ基体１０の温度が溶媒の沸点よりも低いと溶媒の蒸発時間が長くなり、塗布膜の厚さや結晶化促進剤の濃度分布が不均一になり、これにより塗布

膜の剥離強度が低下するからである。また、溶媒の蒸発時間が長くなると、ルツボの表面で塗布液の凝縮が起こる可能性があり、これにより炭素濃度が高く且つ不均一になるおそれがある。ルツボ基体１０の温度が８０℃以下であれば、炭酸塩の発生を十分に抑制して塗布膜中の炭素濃度を低減することができる。

[0077] 塗布液の吹き付けでは、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いることが好ましく、平均液滴径を５μｍ～１０００μｍに調整することが好ましい。液滴径が大きすぎると塗布液の定着が不均一となり、塗布膜の均一性が低下して剥離強度が低下するからであり、また液滴径が小さすぎると塗布液の吹き付けが困難だからである。平均液滴径は２００μｍ以下であることが特に好ましい。

[0078] 塗布液の噴霧量は３００ｍＬ／ｍｉｎ以下が好ましい。塗布液の噴霧量が３００ｍＬ／ｍｉｎよりも大きくなると塗布面に液だれが発生しやすく、結晶化促進剤の均一な定着が困難となるからである。

[0079] 塗布液の吹き付けは、１×１０^{2}Ｐａ～１×１０^{5}Ｐａの低真空下で行うことが好ましい。低圧（真空）下ほうが溶媒の蒸発が加速されて結晶化促進剤を均一に定着させることができ、剥離強度の高い塗布膜を形成することができる。また、短時間で溶媒を蒸発させることで加熱時間も短くて済むため、炭酸塩の発生を抑制可能である。

[0080] 塗布膜の形成では、一回の塗布で形成する結晶化促進剤の厚さを最大０．５μｍ程度とし、目的の濃度になるまで複数回に分けて塗布することが好ましい。これにより、塗布膜の強度をより強固にすることができる。

[0081] 塗布液を吹き付ける際にルツボを単純に加熱するだけでは、塗布膜が斑状になやすく、緻密で均一な塗布膜を形成することは難しい。しかし、塗布条件を上記のように制御することにより、緻密で均一な塗布膜を形成することができ、塗布膜の剥離強度を向上させることができる。

[0082] 図６は、ルツボ基体１０の内表面１０ｉに結晶化促進剤を塗布する方法を示す模式図である。

[0083] 図６に示すように、結晶化促進剤の塗布では、ルツボ基体１０の開口が上向きの状態で回転支持体１７Ａ上に設置し、ルツボ基体１０の内側に設置したロボットアーム１８の先端部に取り付けたスプレーノズル１９から塗布液６を噴霧する。このとき、塗布液６の液だれを防止するため、ルツボ基体１０の外側にヒーター１７Ｂを設置し、ルツボ基体１０を６０℃～５００℃に加熱しながら塗布することが好ましく、１００℃～１８０℃が特に好ましい。ルツボ基体１０の表面温度が６０℃以上であれば、ルツボ基体１０の表面で溶媒が瞬時に蒸発するのでルツボ基体１０の内表面１０ｉに結晶化促進剤を均一に定着させることができる。

[0084] 結晶化促進剤が金属の水酸化物である場合、大気中の炭酸ガスと反応して炭酸塩となる。例えば、大気・常圧雰囲気において、水酸化バリウムはその２．５％が炭酸バリウムとなる。塗布膜１３中の炭酸塩は、シリコン単結晶の炭素濃度を増加させる原因となる。このような炭酸塩の生成を抑制するためには、結晶化促進剤を塗布する際のルツボの表面温度を５００℃以下にすることが好ましく、溶媒の沸点以上８０℃以下にすることが特に好ましい。これにより、塗布膜の総重量に占める炭酸塩の重量比率を２０．０ｗ％以下に抑えることができる。

[0085] 図７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。

[0086] 図７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、ヒーター２５の石英ガラスルツボ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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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２１

ａ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。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。

[0093] 単結晶引き上げ工程中、ルツボの内表面は結晶化するが、結晶化促進剤の作用によりルツボの内表面の結晶化が均一に進むので、ブラウンリングの剥離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。また、石英ガラスルツボ１は軟化するが、ルツボの内表面の結晶化が均一に進むので、ルツボの強度を確保して変形を抑制することができる。したがって、ルツボが変形して炉内部材と接触したり、ルツボ内の容積が変化してシリコン融液３の液面位置が変動したりすることを防止することができる。

[0094] 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の内表面１０ｉに形成された結晶化促進剤の塗布膜１３とを備え、塗布膜１３の剥離強度が０．３ｋＮ／ｍ以上であるので、塗布膜１３の剥離によるルツボ内表面の肌荒れ、ピンホールの発生、及び単結晶の有転位化を低減することができる。

[0095] また本実施形態による石英ガラスルツボの製造方法は、ルツボ基体１０の内表面１０ｉに結晶化促進剤の塗布液を吹き付ける際に、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを使用し、塗布液の平均液滴径を５μｍ以上１０００μｍ以下として吹き付けるので、液滴径を小さくして緻密な塗布膜を形成することができ、これにより塗布膜の剥離強度を高めることができる。

[0096] さらに、本実施形態による石英ガラスルツボの製造方法は、結晶化促進剤を含有した塗布液をルツボ基体１０の内表面に吹き付けて結晶化促進剤の塗布膜を形成する際に、一回の塗布で形成する塗布膜の最大厚さを０．５μｍ以下とし、目的の炭素濃度となるまで塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返して塗布膜１３を多層化するので、剥離強度が高い塗布膜を形成することができる。

[0097] 以上、本発明の好ましい実施形態について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されることなく、本発明の主旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

[0098] 例えば、上記実施形態においては、ルツボ基体１０の内表面１０ｉが結晶化促進剤の塗布膜１３に覆われ、外表面１０ｏは塗布膜に覆われていないが、内表面１０ｉと外表面１０ｏの両方が結晶化促進剤の塗布膜に覆われていてもよい。すなわち、結晶化促進剤の塗布膜は、ルツボ基体１０の少なくとも内表面１０ｉを覆っていればよい。さらに、塗布膜１３は必ずしもルツボ基体のリム上端近傍を除いた内表面の全体に形成されている必要はなく、側壁部１０ａの内表面の塗布膜を省略してもよい。すなわち、塗布膜１３は、少なくともルツボ基体１０の底部中央領域（底部中心から０．５ｒ範囲内）の内表面に設けられていればよい。

[0099] また、上記実施形態においては、ルツボ基体１０の内表面に塗布液を吹き付ける際にルツボ基体１０を上向きの状態としたが、例えばルツボ基体１０を上下反転させた下向きの状態で塗布液を塗布することも可能である。さらに、ルツボ基体１０の加熱は結晶化促進剤を塗布しながら行ってもよく、ルツボ基体１０を予め加熱した後に塗布を行ってもよく、さらにはルツボ基体１０を予め加熱した後に結晶化促進剤を塗布する際に、塗布工程中のルツボ基体１０の温度の急激な低下を防止するため、予備加熱のときとは別の加熱手段を用いてルツボの加熱を継続しながら結晶化促進剤の塗布を実施することも可能である。

実施例

[0100] ＜結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度の評価（１）＞

３２インチ石英ガラスルツボを構成するルツボ基体を回転モールド法により作製した。実施例１～４並びに比較例１～４によるルツボ基体は、同種の多結晶シリコン原料を用いて同一条件下で作製した。

[0101] 石英粉のアーク溶融時には、かさ比重１．５０ｇ／ｃｃ～１．７５ｇ／ｃ

ｃ、比抵抗３３０μΩｃｍ～６００μΩｃｍのカーボン電極を使用した。ルツボ基体は、内表面側の溶融時に原料粉を支持する回転モールドの外側から原料粉を真空引きして透明層を形成し、その後、真空引きを停止又は吸引力を弱めて気泡層を形成した。

[0102] 次に、ルツボ基体のリム部を切断し、洗浄液で洗浄し、純水でリンスした後、ルツボの内表面に結晶化促進剤を塗布した。洗浄液には半導体グレードのフッ化水素酸をＴＯＣ≦２ｐｐｂの純水（１７．２ＭΩ以上、１５～２５℃）で希釈して１０～４０ｗ％に調製したものを用いた。結晶化促進剤には水酸化バリウム水溶液を用い、スプレー法により均一に塗布した。結晶化促進剤の塗布時にはルツボ基体をハロゲンヒーターで加熱し、ルツボの表面温度を測定しながら塗布を行った。

[0103] 結晶化促進剤の吹き付けには二流体ノズルを用い、平均液滴径が２００μｍ程度となるように噴霧条件を調整した。液滴径の確認には、レーザ回折式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル株式会社製AEROTRACII）を用いた。一回の塗布で形成する結晶化促進剤の塗布膜の厚さを０．５μｍ程度とし、目的の濃度となるまで複数回に分けて繰り返し塗布した。こうして、表１に示すように、ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜が形成された石英ガラスルツボを完成させた。

[0104] 結晶化促進剤の塗布膜の形成では、ルツボの底部（ルツボの底部の中心からルツボ外径の０．５倍以内の範囲）における結晶化促進剤の濃度が２．６×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下となるように塗布条件を調整した。また、底部と底部以外とで結晶化促進剤の濃度が異なるように塗布条件を調整した。こうして比較例１～４並びに実施例１～４による石英ガラスルツボを完成させた。

[0105] 次に、各石英ガラスルツボにおいて結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度をＳＡＩＣＡＳにより測定した。剥離強度は、ルツボの底部と底部以外の剥離強度をそれぞれ測定した。ルツボの底部の剥離強度の測定位置は、ルツボの底部の中心の一点とした。またルツボの底部以外の剥離強度の測定位置は、底

部の中心からルツボ外径の０．５５～０．６倍の範囲内の任意の一点とした。

[0106] 次に、比較例Ａ１～Ａ４並びに実施例Ａ１～Ａ４による石英ガラスルツボと同一条件で製造された同一特性の別のルツボサンプルを使用してシリコン単結晶の引き上げを行い、使用後のルツボの内表面の剥離及び肌荒れの程度を評価した。またシリコン単結晶の歩留まり（無転位化率）を評価した。なお、単結晶の歩留まりは、多結晶原料に対する単結晶の重量比である。その結果を表１に示す。表１において、剥離の程度が「少」とは塗布面積に対して剥離部分の面積が０．１％未満のことを言い、「中」とは０．１％以上０．５％未満、「多」とは０．５％以上のことを言う。内面荒れの評価は、ブラウンリングが剥がれてシリカガラスがむき出しになって凸凹になった部分の面積占有率を評価したものであり、「多」は５０％以上、「中」は２０％以上５０％未満、「少」は２０％未満を示している。

[0107] [表1]

	結晶化促進剤				石英ルツボ			単結晶歩留まり(%)
	濃度 (atoms/cm^2)		剥離強度 (kN/m)		剥離の程度		内面荒れ	
	底部	底部以外	底部	底部以外	底部	底部以外		
比較例A1	2.6E+14	3.1E+14	0.2	0.3	多	中	多	61.5
比較例A2	2.4E+14	2.1E+15	0.2	0.5	多	中	多	62.2
比較例A3	2.6E+15	2.5E+15	0.5	0.6	中	少	中	69.1
比較例A4	2.3E+15	2.8E+14	0.4	0.2	中	多	中	65.2
実施例A1	2.5E+14	2.4E+14	0.6	0.6	少	少	少	81.2
実施例A2	2.6E+14	2.4E+15	0.7	1.2	少	少	少	83.6
実施例A3	2.0E+15	2.6E+15	1.0	1.1	少	少	少	85.3
実施例A4	2.6E+15	2.2E+14	0.9	0.7	少	少	少	83.1

[0108] 表１に示すように、比較例Ａ１による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．６×１０^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2、底部以外において３．１×１０^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．２ｋＮ／ｍ、底部以外において０．３ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の

程度はルツボの底部と底部以外の両方で多かった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも多かった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは６１．５％となり、８０％を下回る結果となった。

[0109] 比較例Ａ２による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．４×１０^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．１×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．２ｋＮ／ｍ、底部以外において０．５ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部で多かったが、底部以外では中程度であった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは６２．２％となり、８０％を下回る結果となった。

[0110] 比較例Ａ３による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．５ｋＮ／ｍ、底部以外において０．６ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部で中程度であったが、底部以外では少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは６９．１％となり、８０％を下回る結果となった。

[0111] 比較例Ａ４による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．３×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．８×１

0^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．４ｋＮ／ｍ、底部以外において０．２ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部で中程度であったが、底部以外では多かった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは６５．２％となり、８０％を下回る結果となった。

[0112] 実施例Ａ１による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．

5×10^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2、底部以外において２．４×10^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．６ｋＮ／ｍ、底部以外においても０．６ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の両方で少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８１．２％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0113] 実施例Ａ２による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．

6×10^{14}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2、底部以外において２．４×10^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．７ｋＮ／ｍ、底部以外においても１．２ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の

両方で少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８３．６％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0114] 実施例Ａ３による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．０×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において１．０ｋＮ／ｍ、底部以外においても１．１ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の両方で少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８５．３％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0115] 実施例Ａ４による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．０×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において１．０ｋＮ／ｍ、底部以外においても１．１ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の両方で少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８５．３％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0116] ＜結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度の評価（２）＞

ルツボの底部における結晶化促進剤の濃度が２．６×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}よりも高くなるように塗布条件を調整した点以外は「剥離強度の評価（

１）」と同様にして比較例１～３並びに実施例１～３による石英ガラスルツボを完成させた。その後、「剥離強度の評価（１）」と同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

[0117] [表2]

	結晶化促進剤				石英ルツボ			単結晶歩留まり(%)
	濃度 (atoms/cm^2)		剥離強度 (kN/m)		剥離の程度		内面荒れ	
	底部	底部以外	底部	底部以外	底部	底部以外		
比較例B1	5.2E+15	5.2E+15	0.2	0.2	多	多	多	70.2
比較例B2	5.2E+15	2.8E+16	0.1	0.4	多	中	中	72.3
比較例B3	4.9E+17	2.4E+15	0.2	0.3	多	中	中	71.5
実施例B1	5.2E+15	5.2E+15	0.3	0.4	中	中	少	80.2
実施例B2	2.8E+16	5.2E+15	1.0	0.3	少	中	少	87.6
実施例B3	2.6E+16	4.9E+17	1.3	1.1	少	少	少	87.8

[0118] 表２に示すように、比較例Ｂ１による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部及び底部以外の両方において５．２×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部及び底部以外の両方において０．２ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の両方で多かった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも多かった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは７０．２％となり、８０％を下回る結果となった。

[0119] 比較例Ｂ２による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において５．２×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^2、底部以外において２．８×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．１ｋＮ／ｍ、底部以外において０．４ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部で多かったが、底部以外では中程度であった。また使用済みルツボの内表面

の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは７２．３％となり、８０％を下回る結果となった。

[0120] 比較例Ｂ３による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において４．９×１０^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において２．４×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．２ｋＮ／ｍ、底部以外において０．３ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部で多かったが、底部以外では中程度であった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れは中程度であった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは７１．５％となり、８０％を下回る結果となった。

[0121] 実施例Ｂ１による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部及び底部以外の両方において５．２×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において０．３ｋＮ／ｍ、底部以外において０．４ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部及び底部以外の両方で中程度であった。使用済みルツボの内表面の肌荒れは少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８０．２％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0122] 実施例Ｂ２による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．

８×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において５．２×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において１．０

ｋＮ／ｍ、底部以外において０．３ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部では少なく、底部以外では中程度であった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８７．６％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0123] 実施例Ｂ３による石英ガラスルツボの内表面の結晶化促進剤の濃度は、底部において２．６×１０^{16}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}、底部以外において４．９×１０^{17}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}であった。結晶化促進剤の塗布膜の剥離強度は、底部において１．３ｋＮ／ｍ、底部以外においても１．１ｋＮ／ｍであった。このルツボサンプルと同一条件で製造した同一特性の別のルツボサンプルを用いてシリコン単結晶の引き上げを行ったところ、使用済みルツボの内表面に形成されたクリストバライト（ブラウンリング）の剥離の程度はルツボの底部と底部以外の両方で少なかった。また使用済みルツボの内表面の肌荒れも少なかった。当該石英ガラスルツボを用いて引き上げられたシリコン単結晶の歩留まりは８７．８％となり、８０％を超える良好な結果となった。

[0124] ＜結晶化促進剤の塗布膜の厚さの評価＞

石英ガラスルツボの内表面に形成された結晶化促進剤の塗布膜の厚さとシリコン単結晶の歩留まりとの相関を評価した。その結果を表３に示す。

[0125] [表3]

	結晶化促進剤の塗布膜の厚さ（μｍ）	単結晶歩留まり（%）
比較例C1	54.3	71.3
比較例C2	55.5	65.5
比較例C3	65.0	66.8
比較例C4	72.5	64.3
実施例C1	0.2	80.4
実施例C2	1.2	84.2
実施例C3	7.0	87.8
実施例C4	50.0	84.6

[0126] 表３の比較例Ｃ１～Ｃ４に示すように、結晶化促進剤の塗布膜の厚さが７２．５μｍ以上の場合には、シリコン単結晶の歩留まりを８０％以上にすることができなかった。これに対し、実施例Ｃ１～Ｃ４に示すように、結晶化促進剤の塗布膜の厚さが５０μｍ以下の場合には、シリコン単結晶の歩留まりを８０％以上にすることができた。

[0127] ＜結晶化促進剤の塗布膜の表面粗さの評価＞

石英ガラスルツボの内表面に形成された結晶化促進剤の塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）とシリコン単結晶の歩留まりとの相関を評価した。その結果を表４に示す。

[0128] [表4]

	結晶化促進剤の塗布膜の表面粗さ（μm）	単結晶歩留まり（%）
比較例D1	0.27	71.5
比較例D2	0.28	60.3
比較例D3	0.29	67.5
比較例D4	0.32	68.3
実施例D1	0.10	81.5
実施例D2	0.20	84.5
実施例D3	0.22	87.3
実施例D4	0.25	85.6

[0129] 表４の比較例Ｄ１～Ｄ４に示すように、結晶化促進剤の塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）が０．２７μｍ以上の場合には、シリコン単結晶の歩留まりを８０％以上にすることができなかった。これに対し、実施例Ｄ１～Ｄ４に示すように、結晶化促進剤の塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）が０．２５μｍ以下の場合には、シリコン単結晶の歩留まりを８０％以上にすることができた。

符号の説明

[0130] １ 石英ガラスルツボ

１ｓ ルツボサンプル

２ シリコン単結晶

３ シリコン融液

６　塗布液

１０　ルツボ基体

１０ａ　側壁部

１０ｂ　底部

１０ｃ　コーナー部

１０ｉ　ルツボ基体の内表面

１０ｏ　ルツボ基体の外表面

１１　透明層

１２　気泡層

１３　結晶化促進剤の塗布膜

１４　モールド

１４ａ　通気孔

１４ｉ　モールドの内面

１５　アーク電極

１６　石英粉の堆積層

１６ａ　天然石英粉

１６ｂ　合成石英粉

１７Ａ　回転支持体

１７Ｂ　ヒーター

１８　ロボットアーム

１９　スプレーノズル

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　単結晶引き上げ用ワイヤー

２９　ワイヤー巻き取り機構

３０　ＳＡＩＣＡＳ

３１　ダイヤモンド刃

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、

前記ルツボ基体の内表面に形成された結晶化促進剤を含有した塗布膜とを備え、

前記塗布膜の剥離強度が０．３ｋＮ／ｍ以上であることを特徴とする石英ガラスルツボ。

[請求項2] 前記結晶化促進剤の濃度が２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}以下であり、

前記塗布膜の剥離強度が０．６ｋＮ／ｍ以上である、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項3] 前記結晶化促進剤の濃度が２．５×１０^{15}ａｔｏｍｓ／ｃｍ^{2}より高い、請求項１に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項4] 前記ルツボ基体の底部における前記塗布膜の範囲がルツボ外径の０．２５倍以上１倍以下の範囲である、請求項１乃至３のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項5] 前記底部の中心から前記ルツボ基体の外径の０．５倍以下の範囲内に形成された前記塗布膜の剥離強度が０．９ｋＮ／ｍ以上である、請求項４に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項6] 前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない２ａ族元素（Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）の水溶性の化合物である、請求項１乃至５のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項7] 前記塗布膜の厚さが０．１μｍ以上５０μｍ以下である、請求項１乃至６のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項8] 前記塗布膜の表面粗さ（Ｒａ）が０．１μｍ以上０．２５μｍ以下である、請求項１乃至７のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項9] 前記塗布膜及び前記ルツボ基体の内表面から深さ０μｍ以上３００μｍ以下の範囲内の平均炭素濃度が１．０×１０^{12}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以上３．０×１０^{19}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下である、請求項１乃至

８のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項10] 前記塗布膜中の平均炭素濃度が３．０×１０^{18}ａｔｏｍｓ／ｃｃ以下である、請求項１乃至９のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボ。

[請求項11] シリカガラスからなるルツボ基体を作製する工程と、

結晶化促進剤を含有した塗布液を吹き付けることで前記ルツボ基体の内表面に結晶化促進剤の塗布膜を形成する工程とを備え、

前記塗布液を吹き付ける工程は、気体と液体をスプレー先で混合して噴霧する二流体ノズルを用いて平均液滴径を５μｍ以上１０００μｍ以下として吹き付けることを特徴とする石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項12] 一回の塗布で形成する前記塗布膜の最大厚さを０．５μｍ以下とし、前記塗布膜の乾燥と再塗布とを交互に繰り返すことにより前記塗布膜を多層化する、請求項１１に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項13] 前記塗布液の噴霧量が３００ｍＬ／ｍｉｎ以下である、請求項１１又は１２に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項14] 前記結晶化促進剤は分子内に炭素原子をもたない２ａ族元素（Ｍｇ，Ｃａ，Ｓｒ，Ｂａ）の水溶性の化合物である、請求項１１乃至１３のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項15] 前記ルツボ基体を６０℃以上５００℃以下の温度で加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行う、請求項１１乃至１４のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項16] 前記塗布液中の溶媒の沸点と前記ルツボ基体との温度差が－４０．０℃以上１００℃以下になるように前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行う、請求項１１乃至１５のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

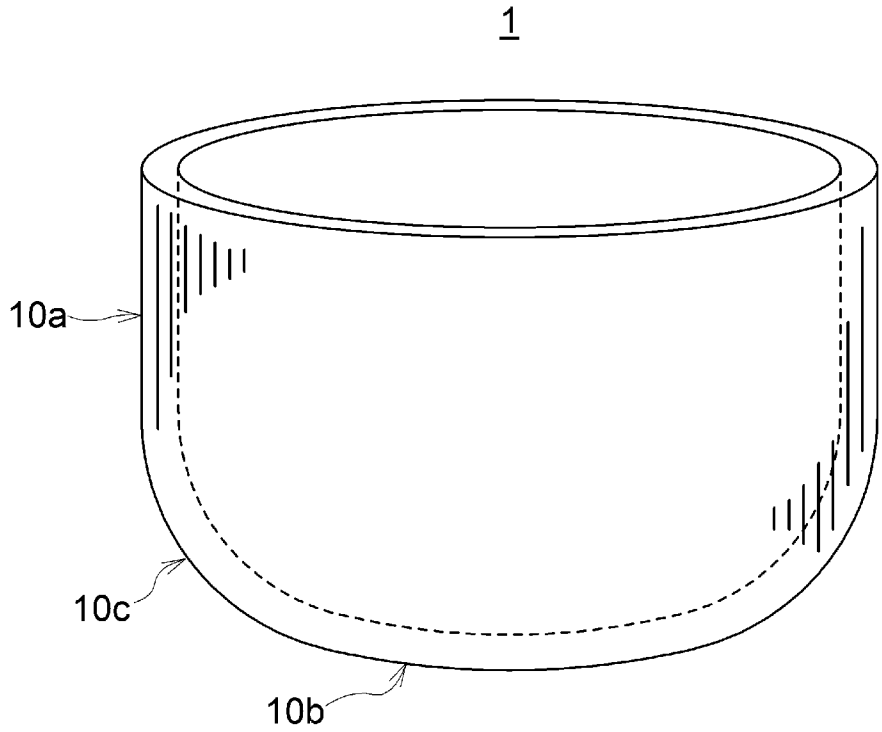
[請求項17] 前記ルツボ基体を１００℃以上１８０℃以下の温度で加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行う、請求項１１乃至１６のいずれか一項に

記載の石英ガラスルツボの製造方法。

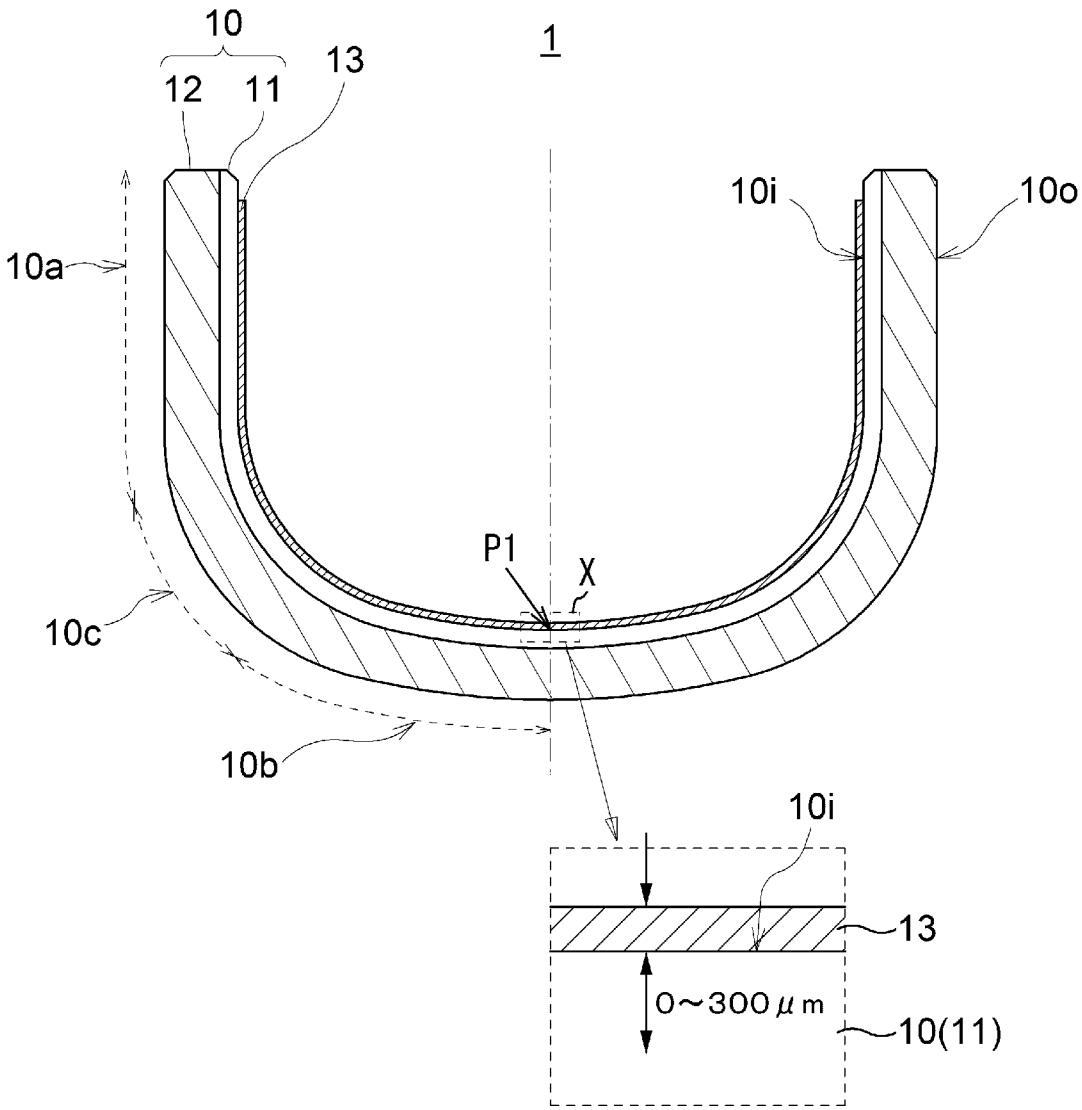
[請求項18] １×１０^{2}Ｐａ以上１×１０^{5}Ｐａ以下の低真空下で前記ルツボ基体を加熱しながら前記塗布液の吹き付けを行う、請求項１１乃至１７のいずれか一項に記載の石英ガラスルツボの製造方法。

[請求項19] 請求項１乃至１０のいずれか一項に記載の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シリコン単結晶の製造方法。

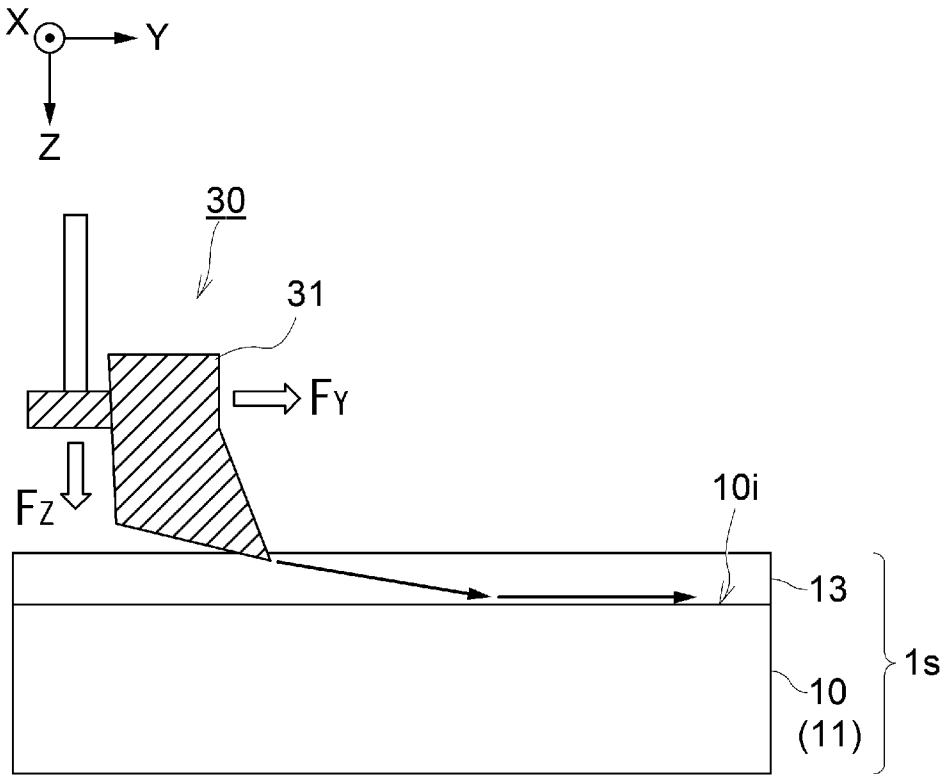
[図1]



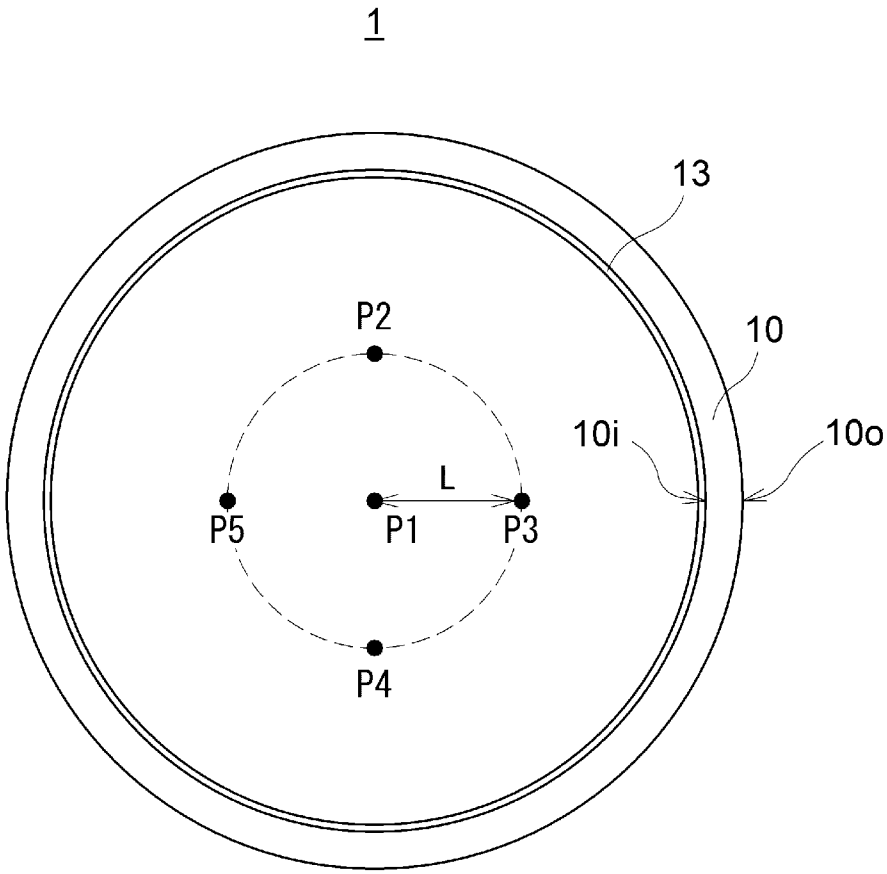
[図2]



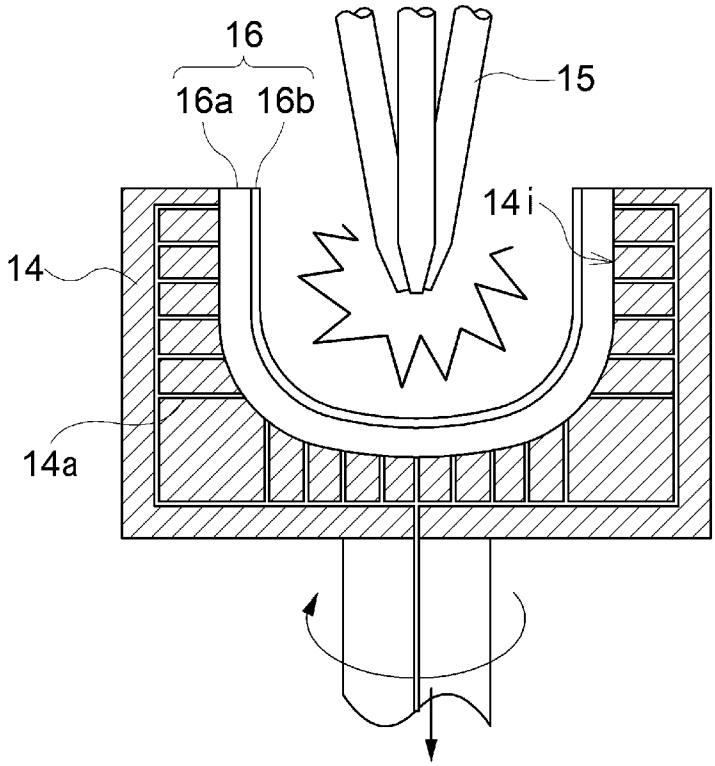
[図3]



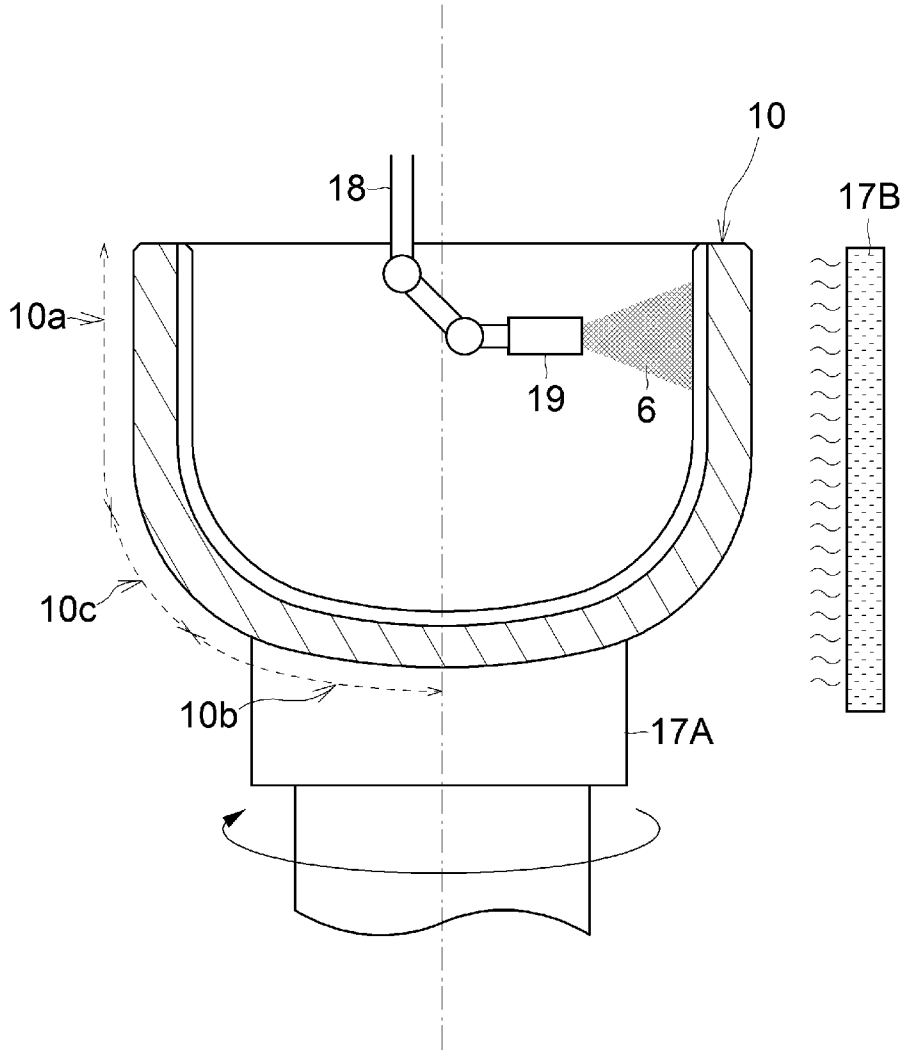
[図4]



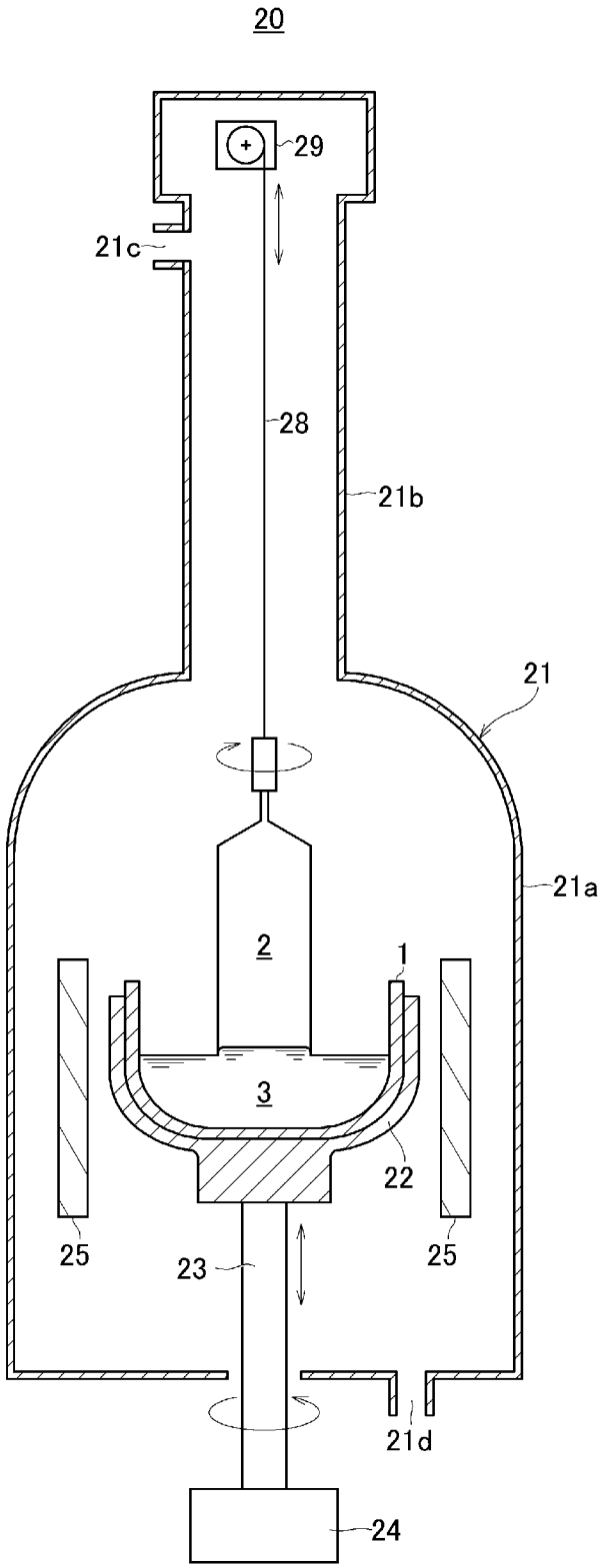
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/005166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 15/10(2006.01)i; ***C30B 29/06***(2006.01)i
FI: C30B15/10; C30B29/06 502B

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; C30B29/06; C03B20/00

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
X	JP 2003-192391 A (JAPAN SUPER QUARTS CORP) 09 July 2003 (2003-07-09) paragraphs [0002]-[0004], [0012], [0024]-[0039], tables 3, 5	1-5, 7, 19
Y		1, 3-10, 19
A		11-18
Y	JP 2018-138508 A (AIST) 06 September 2018 (2018-09-06) paragraph [0031]	6, 9-10
A		1-5, 7-8, 11-19
Y	JP 2021-050139 A (SUMCO CORPORATION) 01 April 2021 (2021-04-01) paragraph [0086]	6, 9-10
A		1-5, 7-8, 11-19
Y	JP 2007-001793 A (SUMCO CORPORATION) 11 January 2007 (2007-01-11) paragraphs [0038], [0043]-[0061], fig. 1	1, 3-10, 19
A		2, 11-18

☑ 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
23 March 2022	**05 April 2022**
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-002083 A (JAPAN SUPER QUARTS CORP) 08 January 2004 (2004-01-08) paragraphs [0011]-[0028]	1, 3-10, 19
A		2, 11-18
Y	JP 2017-061413 A (SUMCO CORPORATION) 30 March 2017 (2017-03-30) paragraph [0035]	8
A		1-7, 9-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/005166

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-192391 A	09 July 2003	US 2003/0094131 A1 paragraphs [0036]-[0058], tables 3, 5 US 2004/0103841 A1 EP 1304399 A1 TW 262968 B KR 10-2003-0031846 A CN 1417387 A KR 10-2009-0028743 A TW 200634183 A	
JP 2018-138508 A	06 September 2018	(Family: none)	
JP 2021-050139 A	01 April 2021	US 2020/0115820 A1 paragraph [0113] WO 2018/203454 A1 TW 201843114 A KR 10-2019-0117743 A SG 11201910063V A CN 110709539 A	
JP 2007-001793 A	11 January 2007	(Family: none)	
JP 2004-002083 A	08 January 2004	US 2003/0183161 A1 paragraphs [0027]-[0047] US 2007/0111151 A1 US 2010/0154702 A1 EP 1348782 A2 CN 1448685 A TW 200304394 A KR 10-2009-0009181 A KR 10-0893136 B1 CN 101967676 A	
JP 2017-061413 A	30 March 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/005166

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C30B 15/10(2006.01)i; C30B 29/06(2006.01)i
FI: C30B15/10; C30B29/06 502B

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））

C30B15/10; C30B29/06; 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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
X	JP 2003-192391 A (ジャパンスーパークォーツ株式会社) 09.07.2003 (2003-07-09) 段落0002-0004,0012,0024-0039,表3,5	1-5,7,19
Y		1,3-10,19
A		11-18
Y	JP 2018-138508 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 06.09.2018 (2018-09-06) 段落0031	6,9-10
A		1-5,7-8,11-19
Y	JP 2021-050139 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 01.04.2021 (2021-04-01) 段落0086	6,9-10
A		1-5,7-8,11-19
Y	JP 2007-001793 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 11.01.2007 (2007-01-11) 段落0038,0043-0061,図1	1,3-10,19
A		2,11-18

☑ 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
23.03.2022	05.04.2022

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）
山本　一郎 4G 4797
電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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
Y	JP 2004-002083 A (ジャパンスーパークォーツ株式会社) 08.01.2004 (2004-01-08) 段落0011-0028	1,3-10,19
A		2,11-18
Y	JP 2017-061413 A (株式会社ＳＵＭＣＯ) 30.03.2017 (2017-03-30) 段落0035	8
A		1-7,9-19

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/JP2022/005166

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-192391 A	09.07.2003	US 2003/0094131 A1 [0036]-[0058],Table3,5	
		US 2004/0103841 A1	
		EP 1304399 A1	
		TW 262968 B	
		KR 10-2003-0031846 A	
		CN 1417387 A	
		KR 10-2009-0028743 A	
		TW 200634183 A	
JP 2018-138508 A	06.09.2018	（ファミリーなし）	
JP 2021-050139 A	01.04.2021	US 2020/0115820 A1 [0113]	
		WO 2018/203454 A1	
		TW 201843114 A	
		KR 10-2019-0117743 A	
		SG 11201910063V A	
		CN 110709539 A	
JP 2007-001793 A	11.01.2007	（ファミリーなし）	
JP 2004-002083 A	08.01.2004	US 2003/0183161 A1 [0027]-[0047]	
		US 2007/0111151 A1	
		US 2010/0154702 A1	
		EP 1348782 A2	
		CN 1448685 A	
		TW 200304394 A	
		KR 10-2009-0009181 A	
		KR 10-0893136 B1	
		CN 101967676 A	
JP 2017-061413 A	30.03.2017	（ファミリーなし）	