

(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
2012年8月9日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105488 A1

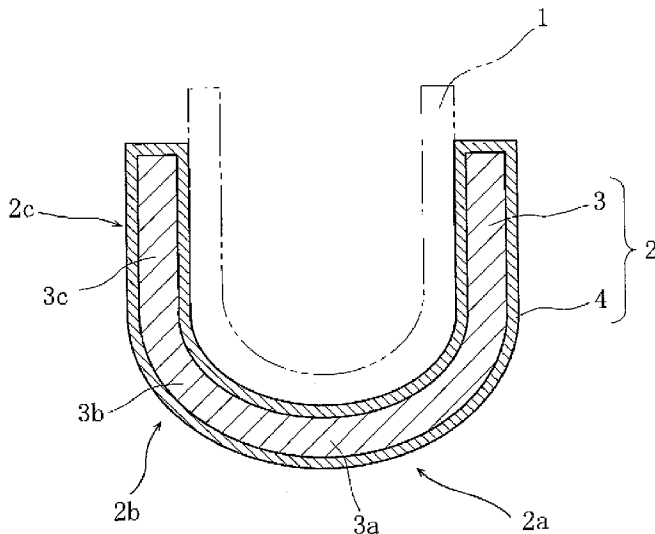
- (51) 国際特許分類:
C30B 15/10 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)
C04B 41/87 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051975
- (22) 国際出願日: 2012年1月30日(30.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-020813 2011年2月2日(02.02.2011) JP
特願 2011-020814 2011年2月2日(02.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社(TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 岡田 修(OKADA, Osamu) [JP/JP]; 〒7691102 香川県三豊市詫間町松崎2791 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 廣瀬 芳明(HIROSE, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒7691102 香川県三豊市詫間町松崎2791 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 横井 智光(YOKOI, Tomomitsu) [JP/JP]; 〒7691102 香川県三豊市詫間町松崎2791 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP). 荻田 泰久(OGITA, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒7691614 香川県観音寺市大野原町萩原850 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 来代 哲男, 外(KITADAI, Tetsuo et al.); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目12番5-605 Osaka (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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),

[続葉有]

(54) Title: GRAPHITE CRUCIBLE FOR SINGLE CRYSTAL PULLING APPARATUS, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE GRAPHITE CRUCIBLE

(54) 発明の名称: 単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are a graphite crucible for a single crystal pulling apparatus, which has a longer service life time, and a method for manufacturing the graphite crucible. A graphite crucible (2) that holds a quartz crucible (1) is configured as a graphite crucible base material (3) as a graphite crucible forming body, and a film (4), which is formed on the entire surface of the graphite crucible base material (3), and which is composed of a carbide of a phenol resin. The phenol resin is applied further to the inside of open pores (5) in the surface of the graphite crucible base material (3). The area where the film (4) is formed is not limited to the entire surface of the graphite crucible, but may be merely an area where conversion into SiC easily advances. For instance, the film may be precipitated merely on the entire inner surface of the crucible or merely on a bent portion (small chamfered portion) of the inner surface or merely on the bent portion and a straight body portion.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/105488 A1



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 (条約第 21 条(3))

長寿命化を可能とした単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ及びその製造方法を提供する。石英ルツボ 1 を保持する黒鉛ルツボ 2 は、黒鉛ルツボ成形体としての黒鉛ルツボ基材 3 と、黒鉛ルツボ基材 3 の表面全体に形成されたフェノール樹脂の炭素化物からなる被膜 4 とから構成されている。フェノール樹脂は黒鉛ルツボ基材 3 表面に存在する開気孔 5 の内部まで含浸されている。被膜 4 の形成は、黒鉛ルツボの表面の全体に限らず、SiC 化が進みやすい部分のみであってもよい。例えば、ルツボの内面だけ全体的に析出させるとか、内面のうち湾曲部 (小 R 部) のみに、又は湾曲部と直胴部のみに析出させることも可能である。

明 細 書

発明の名称：単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、チョクラルスキー法（以下、「CZ法」という。）によるシリコンなどの単結晶引上げ装置に使用される石英ルツボを支持するために用いられる黒鉛ルツボ及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ICやLSIなどの製造に用いられるシリコンなどの単結晶は、通常CZ法により製造されている。CZ法は、高純度の石英ルツボの中にシリコン多結晶を入れ、石英ルツボを所定速度で回転させながらヒーターによりシリコン多結晶を加熱溶融し、シリコン多結晶の溶融液の表面に種結晶（シリコン単結晶）を接触させて、所定速度で回転させながらゆっくりと引上げることによりシリコン多結晶を溶融液凝固させて、シリコン単結晶に成長させるものである。

[0003] しかしながら、石英ルツボは高温においては軟化し、強度も充分でないので、通常、石英ルツボは黒鉛ルツボ内に嵌合され、黒鉛ルツボで石英ルツボを支持することにより補強して用いられている。

[0004] 上記の石英ルツボと黒鉛ルツボとを有するルツボ装置では、高温加熱時には石英ルツボ（ SiO_2 ）と黒鉛ルツボ（C）とは接触する嵌合面において反応して SiO ガスを発生し、発生した SiO ガスは黒鉛ルツボと反応し、特に黒鉛ルツボ表層部の開気孔内を浸透しながら黒鉛ルツボ（C）と反応して黒鉛ルツボの開気孔内を次第に SiC 化していく。従って、このような加熱処理が繰り返し行われると、黒鉛ルツボが徐々に SiC へと転化して黒鉛ルツボの寸法が変化してしまったり、材質的に脆弱化してマイクロクラックが発生し遂には黒鉛ルツボの割損を招くこととなる。

[0005] そこで、かかる問題点を解決するため、従来から石英ルツボと黒鉛ルツボとの間に膨張黒鉛材料からなる保護シートを介在させ、黒鉛ルツボの内面を

覆うことにより黒鉛ルツボのS i C) 化を抑制して寿命を長く保たせることが提案されている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第2 5 2 8 2 8 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記従来例のように保護シートを介在させても、現実には黒鉛ルツボのS i C化を十分に抑制することはできなかった。

そこで、従来から長寿命化を可能とした単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボが所望されていた。

[0008] 本発明は、上記の実情を鑑みて考え出されたものである。その目的は、長寿命化を可能とした単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するため本発明は、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボであつて、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する開気孔に含浸されたフェノール樹脂が炭素化されていることを要旨とする。

[0010] 上記構成によれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで含浸されたフェノール樹脂の炭素化物により、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとS i Oガスとの反応が有効に抑制され、S i C化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

なお、フェノール樹脂の炭素化物による被膜形成は、黒鉛ルツボの表面の全体に限らず、S i C化が進みやすい部分のみであってもよい。例えば、ルツボの内面だけ全体的に形成させるとか、内面のうち湾曲部（小R部）のみに、又は湾曲部と直胴部のみに形成させることも可能である。

- [0011] 本発明において、前記被膜の厚みの平均は $10\ \mu\text{m}$ 以下であるのが好ましい。被膜厚みが $10\ \mu\text{m}$ を超えると被膜が剥れ易くなる恐れがある。
- [0012] また本発明は、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法であって、黒鉛ルツボ基材をフェノール樹脂液に常温・常圧下で浸漬させる浸漬工程と、浸漬された黒鉛ルツボ基材を取り出し、熱処理してフェノール樹脂を硬化させる硬化工程と、硬化されたフェノール樹脂にさらなる熱処理を施してフェノール樹脂を炭素化させる工程を含むことを要旨とする。
- [0013] 上記構成であれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまでフェノール樹脂が含浸された黒鉛ルツボを製造することができ、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。
- [0014] 本発明において、前記硬化工程に先立って、黒鉛ルツボ基材の表面の余分なフェノール樹脂をふき取る工程を含むのが好ましい。
- 上記構成であれば、黒鉛ルツボ基材の表層を必要量のフェノール樹脂が被覆するので、SiC化の抑制に効果が高い上、熱処理後も寸法の変化が少ない黒鉛ルツボが得られる。
- [0015] 本発明において、前記フェノール樹脂液の粘度が $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (18°C)以上、 $400\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (18°C)以下であるのが好ましい。
- 上記構成であれば、黒鉛ルツボ基材の開気孔に十分にフェノール樹脂を含浸できるとともに、黒鉛ルツボ基材の表面の余分なフェノール樹脂をふき取る際に、適切な量の樹脂を被覆し易く、また、熱処理後の樹脂分の噴出しがない。
- [0016] 本発明において、前記硬化工程後に使用温度以上の温度で熱処理する工程を含むのが好ましい。
- 上記構成であれば、使用温度以上で熱処理することで被膜の基材との接合が安定し、膜の剥がれが少ない。
- [0017] 本発明において、前記硬化工程後にフェノール樹脂の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材をハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化する工程を含むのが好ましい。

上記構成であれば、黒鉛ルツボから生じる不純物を少なくでき、高品質の金属単結晶が得られることになる。

[0018] また、上記目的を達成するため本発明は、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボであって、黒鉛ルツボ基材の表面の全体又は一部に熱分解炭素の被膜が形成され、該被膜は前記表面に存在する開気孔の内面まで生成されていることを要旨とする。

[0019] ここで熱分解炭素（PyC）とは、炭化水素類、例えば炭素数1～8特に炭素数3の炭化水素ガスもしくは炭化水素化合物を熱分解させて基材の深層部まで浸透析出せしめる高純度で高結晶化度の黒鉛化物である。

上記構成によれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで熱分解炭素が析出、充填されることにより、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとSiOガスとの反応が有効に抑制され、SiC化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

なお、熱分解炭素の被膜形成は、黒鉛ルツボの表面の全体に限らず、SiC化が進みやすい部分のみであってもよい。例えば、ルツボの内面だけ全体的に析出させるとか、内面のうち湾曲部（小R部）のみに、又は湾曲部と直胴部のみに析出させることも可能である。

[0020] 本発明において、前記熱分解炭素被膜の厚みの平均は100 μ m以下であるのが好ましい。100 μ mを超えると、コスト高となり、100 μ m以上の熱分解炭素被膜を形成するには極めて長時間の処理が必要となり生産効率が低下する。

[0021] 本発明において、前記被膜はCVI法によって形成されたものであるのが好ましい。

[0022] ここで、CVI法（Chemical Vapor Infiltration：化学的気相浸透法）とは前述した熱分解炭素（PyC）を浸透析出させる方法であって、炭化水素類あるいは炭化水素化合物に対して濃度調整用として通常窒素ガスまたは水素ガスを用い、炭化水素濃度3～30%好ましくは5～15%とし、全圧

を100 Torr好ましくは50 Torr以下にして反応操作をすればよい。このような操作を行った場合、炭化水素が基材表面付近で脱水素、熱分解、重合などによって巨大炭素化合物を形成し、これが黒鉛ルツボ基材上に沈積、析出し、更に脱水素反応が進み、最終的に緻密なPyC膜が黒鉛ルツボ基材の表面から内部にかけて形成される。

[0023] 析出の温度範囲は一般に800~2500℃までの広い範囲であるが、黒鉛ルツボ基材の深部まで析出させるためには1300℃以下の比較的低温領域でPyCを析出させることが望ましい。また析出時間は50時間好ましくは100時間以上の長時間にすることが、100μm以下のように薄いPyCを形成させるのに適している。また熱分解炭素の析出効率を高めるために、いわゆる等温法、温度勾配法、圧力勾配法、パルス法等を適宜使用することも可能である。なお、参考までに述べると、CVD法（化学気相蒸着法）は分解生成する炭素を組織中に直接沈着させるものであって、CVI法のように基材の内部までが含浸成膜させることはできず、短時間に厚い熱分解炭素を沈着させるにとどまる。

[0024] また、本発明は、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法であって、黒鉛ルツボ基材の表面の全体又は一部に熱分解炭素の被膜が形成され、且つ該被膜が黒鉛ルツボ基材の表面に存在した開気孔の内部表面にまで生成されるように、CVI法によって熱分解炭素の被膜を形成する工程を含むことを要旨とする。

[0025] 上記構成であれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで熱分解炭素が析出、充填された黒鉛ルツボを製造することができ、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

[0026] 本発明において、前記熱分解炭素の被膜形成工程により熱分解炭素の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材をハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化する工程を含むのが好ましい。黒鉛ルツボから生じる不純物を少なくでき、高品質の金属単結晶が得られることになる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで含浸されたフェノール樹脂の炭素化物により、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとSiOガスとの反応が有効に抑制され、SiC化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

また、本発明によれば、黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで熱分解炭素が析出、充填されることにより、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとSiOガスとの反応が有効に抑制され、SiC化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]実施の形態1に係る単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの縦断面図。
[図2]実施の形態1に係る黒鉛ルツボ基材の表面の一部拡大断面図。
[図3]合成石英製造用に用いられる黒鉛製の型の概略断面図。
[図4]実施の形態2に係る単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの縦断面図。
[図5]実施の形態2に係る黒鉛ルツボ基材の表面の一部拡大断面図。
[図6]実施の形態1に対応する実施例における試験用サンプルCの採取位置を示す図。
[図7]実施の形態1に対応する実施例におけるSiC化反応試験前後の細孔（開気孔）の分布状態を示すグラフ。
[図8]実施の形態1に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルA（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真。
[図9]実施の形態1に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルB（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真。
[図10]実施の形態1に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルA（未処理品）の灰化後の状態を示す写真。
[図11]実施の形態1に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルB（未処理品）の灰化後の状態を示す写真。

[図12]実施の形態1に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルA（本発明処理品）のSEM写真。

[図13]実施の形態1に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルB（本発明処理品）のSEM写真。

[図14]実施の形態1に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルC（本発明処理品）のSEM写真。

[図15]実施の形態1に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルA（未処理品）のSEM写真。

[図16]実施の形態1に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルC（未処理品）のSEM写真。

[図17]実施の形態2に対応する実施例における試験用サンプルC1の採取位置を示す図。

[図18]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験前後の細孔（開気孔）の分布状態を示すグラフ。

[図19]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルA1（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真。

[図20]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルB1（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真。

[図21]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルA1（未処理品）の灰化後の状態を示す写真。

[図22]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルB1（未処理品）の灰化後の状態を示す写真。

[図23]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルA1（本発明処理品）のSEM写真。

[図24]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルB1（本発明処理品）のSEM写真。

[図25]実施の形態2に対応する実施例におけるS i C化反応試験後の試験用サンプルC1（本発明処理品）のSEM写真。

[図26]実施の形態2に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルA1（未処理品）のSEM写真。

[図27]実施の形態2に対応する実施例におけるSiC化反応試験後の試験用サンプルC1（未処理品）のSEM写真。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明を実施の形態に基づいて詳述する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

[0030] （実施の形態1）

図1は実施の形態1に係る単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの一例についての縦断面図である。石英ルツボ1を保持する黒鉛ルツボ2は、黒鉛ルツボ成形体としての黒鉛ルツボ基材3と、黒鉛ルツボ基材3の表面全体に形成されたフェノール樹脂の炭素化物からなる被膜（以下、フェノール樹脂被膜と略称する場合もある。）4とから構成されている。黒鉛ルツボ基材3は、ルツボに必要な機械的強度を確保すると共にフェノール樹脂含浸のし易さを考慮して、その特性として、嵩密度が 1.70 Mg/m^3 以上、曲げ強さが 30 MPa 以上、ショア硬さ40以上の値を有するものを使用する。なお、被膜4を構成する炭素化物は、一部又は全部が黒鉛化処理を行った黒鉛化物であってもよい。

[0031] ここで、黒鉛ルツボ2の形状は、一般的にはカップ状であり、底部2aと、底部2aに連続して湾曲しながら上方へ立ち上がる湾曲部（小R部）2bと、湾曲部2bに連続して真っ直ぐ上方に伸び上がる直胴部2cとによって構成されている。黒鉛ルツボ基材3の形状も黒鉛ルツボ2の形状に対応しており、底部3aと、湾曲部（小R部）3bと、直胴部3cとによって構成されている。このような構成の黒鉛ルツボ基材3において、フェノール樹脂被膜の形成は、図1に示すように、黒鉛ルツボ基材3の表面の全体に形成してもよいし、SiC化が進みやすい部分のみであってもよい。例えば、ルツボの内面だけ全体的に成膜させるとか、内面のうち湾曲部（小R部）3bのみに、又は湾曲部3bと直胴部3cのみに成膜させるようにしてもよい。

[0032] 次いで、黒鉛ルツボ基材3の表面をフェノール樹脂被膜4により被覆したものの状態を、図2を用いて説明する。図2は実施の形態1に係る黒鉛ルツボ基材3の表面の一部拡大断面図であり、同図(a)は黒鉛ルツボ基材3の表面全体にフェノール樹脂被膜4が良好に形成されている状況を模式的に示しており、同図(b)はその形成が良好でない状況を模式的に示している。黒鉛ルツボ基材3には表面に微小な孔が存在し、これは同図に示すように、開気孔5とよばれるが、開気孔5は表面において窪みを形成する。そのため、黒鉛ルツボ基材3の表面積は見かけ以上に大きく、図示のような入口が狭く内部が広い窪みについて図2(a)に示すように窪みの内側までフェノール樹脂を含浸させて被覆する必要がある。

[0033] 例えば、フェノール樹脂含浸が図2(b)に示すように開気孔5の開口部を覆うにとどまり、その内部にまで十分に充填することができない場合には、強度的に不安定な上記の開口部に亀裂を生じ、フェノール樹脂で被覆されない内側部分をSiOガス存在下の外部に晒す恐れがある。そこで、本発明においては、フェノール樹脂含浸に際して、以下のフェノール樹脂液の粘度、浸漬条件、硬化条件の下で行った。

[0034] 上記構成の黒鉛ルツボは以下のようにして製造した。

黒鉛ルツボ基材を、粘度が $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (18°C) 以上、 $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (18°C) 以下であるフェノール樹脂液に常温・常圧下で12時間以上浸漬させ、浸漬された黒鉛ルツボ基材を取り出し、熱処理してフェノール樹脂を硬化させ、硬化されたフェノール樹脂にさらなる熱処理を施してフェノール樹脂を炭素化させた。

なお、硬化工程に先立って、黒鉛ルツボ基材の表面の余分なフェノール樹脂をふき取るのが好ましい。フェノール樹脂をふき取ることにより、黒鉛ルツボ基材の表層を必要量のフェノール樹脂が被覆するので、SiC化の抑制に効果が高い上、熱処理後も寸法の変化が少ない黒鉛ルツボが得られるからである。

[0035] また、硬化工程後に、フェノール樹脂の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材

を使用温度以上の温度で熱処理するのが好ましい。使用温度以上で熱処理することで被膜の基材との接合が安定し、膜の剥がれが少ないからである。

[0036] さらに、硬化工程後に、フェノール樹脂の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材をハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化するのが好ましい。単結晶引上げ作業の際に、黒鉛ルツボから生じる不純物を少なくでき、高品質の金属単結晶が得られることになるからである。

[0037] 本実施の形態においては、上記フェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理により、基材の内部まで十分に含浸されたフェノール樹脂の炭素化物からなる被膜で被覆された黒鉛ルツボを得ることができた。

このように黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで含浸されたフェノール樹脂の炭素化物により、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとSiOガスとの反応が有効に抑制され、SiC化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

[0038] なお、フェノール樹脂で被覆された黒鉛ルツボを、ハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化するのが好ましい。黒鉛ルツボから生じる不純物を少なくでき、高品質の金属単結晶が得られるからである。

[0039] (その他の事項)

上記実施の形態1では、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボを表面処理の対象としたが、合成石英製造用に用いられる黒鉛部材、例えば、図3に示すように、合成石英製造用に用いられる黒鉛製の型10や蓋11等について、実施の形態1と同様にフェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理によって表面にフェノール樹脂の炭素化物からなる被膜を形成するようにしてもよい。合成石英製造用に用いられる黒鉛部材型や蓋は、合成石英と接触した際、発生するSiO₂ガスによりSiC化が進行し、寸法が変化してしまったり、材質的に脆弱化してマイクロクラックが発生し遂には割れを招くことが従来問題となっていたが、フェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理によって表面にフェノール樹脂の炭素化物からなる被膜を形成することにより、SiC化を抑制で

き、長寿命化を図ることができる。なお、図3中において、12は棒状体、13はヒーター、14は不活性ガス導入口、15は排気口である。

[0040] (実施の形態2)

図4は実施の形態2に係る単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの一例についての縦断面図である。石英ルツボ1を保持する黒鉛ルツボ2は、黒鉛ルツボ成形体としての黒鉛ルツボ基材3と、黒鉛ルツボ基材3の表面全体に形成された熱分解炭素被膜4Aとから構成されている。黒鉛ルツボ基材3は、ルツボに必要な機械的強度を確保すると共に熱分解炭素の析出のし易さを考慮して、その特性として、嵩密度が 1.65 Mg/m^3 以上、曲げ強さが 30 MPa 以上、ショア硬さ40以上の値を有するものを使用する。

[0041] ここで、黒鉛ルツボ2の形状は、一般的にはカップ状であり、底部2aと、底部2aに連続して湾曲しながら上方へ立ち上がる湾曲部(小R部)2bと、湾曲部2bに連続して真っ直ぐ上方に伸び上がる直胴部2cとによって構成されている。黒鉛ルツボ基材3の形状も黒鉛ルツボ2の形状に対応しており、底部3aと、湾曲部(小R部)3bと、直胴部3cとによって構成されている。このような構成の黒鉛ルツボ基材3において、熱分解炭素被膜の形成は、図1に示すように、黒鉛ルツボ基材3の表面の全体に形成してもよいし、SiC化が進みやすい部分のみであってもよい。例えば、ルツボの内面だけ全体的に析出させるとか、内面のうち湾曲部(小R部)3bのみに、又は湾曲部3bと直胴部3cのみに析出させるようにしてもよい。

[0042] 次に、黒鉛ルツボ基材3の表面を熱分解炭素被膜4Aにより被覆したものの状態を、図5を用いて説明する。図5は実施の形態2に係る黒鉛ルツボ基材3の表面の一部拡大断面図であり、同図(a)は黒鉛ルツボ基材3の表面全体に熱分解炭素の被膜4Aが良好に形成されている状況を模式的に示しており、同図(b)、(c)はその形成が良好でない状況を模式的に示している。黒鉛ルツボ基材3には表面に微小な孔が存在し、これは同図に示すように、開気孔5とよばれるが、開気孔5は表面において窪みを形成する。そのため、黒鉛ルツボ基材3の表面積は見かけ以上に大きく、図示のような入

口が狭く内部が広い窪みについて図5（a）に示すように窪みの内側まで熱分解炭素膜で十分に被覆する必要がある。

[0043] CVD法のような短時間に被膜を形成した場合には、図5（b）に示すように開気孔の開口部を覆うにとどまり、その内部にまで十分に被覆することができない。この場合には強度的に不安定な上記の開口部に亀裂を生じ、熱分解炭素膜で被覆されない内側部分をSiOガス存在下の外部に晒す恐れがある。あるいは開気孔5の開口部を塞ぐことがないとしても、図5（c）に示すように開気孔5の内部にまで十分に被覆することができなくなり、上記の場合と同様に熱分解炭素膜で被覆されない部分をSiOガス存在下の外部に晒すことになる。従って、その表面に多くの開気孔が存在する黒鉛ルツボ基材3を十分に被覆するためには、熱分解炭素膜の析出速度を十分に遅くし、開気孔の内部まで成膜させる必要がある。このような観点からすると、熱分解炭素膜の析出速度は $0.2\ \mu\text{m}/\text{h}$ 以下とするのが望ましい。このような析出速度が遅く薄い熱分解炭素膜を得るためには、前記CVI法が適している。

[0044] 本実施の形態においては、上記CVI法を用いることにより基材の内部まで十分に含浸された熱分解炭素被膜で被覆された黒鉛ルツボを得ることができた。

このように黒鉛ルツボ基材の表面に存在する多数の開気孔の内面にまで熱分解炭素が析出、充填されることにより、黒鉛ルツボ基材の表面全体にわたってCとSiOガスとの反応が有効に抑制され、SiC化の進行を抑制することができる。この結果、黒鉛ルツボの使用寿命の長期化を図ることができる。

[0045] なお、熱分解炭素被膜で被覆された黒鉛ルツボを、ハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化するのが好ましい。黒鉛ルツボから生じる不純物を少なくでき、高品質の金属単結晶が得られるからである。

[0046] （その他の事項）

上記実施の形態2では、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボを表面処理の対象

としたが、合成石英製造用に用いられる黒鉛部材、例えば、図3に示すように、合成石英製造用に用いられる黒鉛製の型10や蓋11等について、実施の形態2と同様にCVI法によって表面に熱分解炭素被膜を形成するようにしてもよい。合成石英製造用に用いられる黒鉛部材型や蓋は、合成石英と接触した際、発生するSiO₂ガスによりSiC化が進行し、寸法が変化してしまったり、材質的に脆弱化してマイクロクラックが発生し遂には割れを招くことが従来問題となっていたが、CVI法によって表面に熱分解炭素被膜を形成することにより、SiC化を抑制でき、長寿命化を図ることができる。

実施例

[0047] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0048] [実施の形態1に対応する実施例]

[試験例1]

以下の試験用サンプルについて、寸法の変化を調べた。

(試験用サンプル)

黒鉛材を上記実施の形態1と同様のフェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理で表面処理し、この表面処理された黒鉛材と、表面処理されていない未処理の黒鉛材の2種類について、試験用として以下の形状のサンプルを作製した。

3分割黒鉛ルツボの分割片 : 各1片

以下、表面処理された黒鉛材を用いた分割片を本発明処理品と称し、未処理の黒鉛材を用いた分割片を未処理品と称する。

[0049] (フェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理)

フェノール樹脂含浸・硬化処理としては、以下の要領で行った。

使用するフェノール樹脂液の粘度 : 195 mPa·s (18℃)

浸漬条件 : 常温、常圧で、上記フェノール樹脂液に試験用サンプルを24時間浸漬した。

硬化条件 : 発泡しないように徐々に昇温し、200℃まで昇温した

後、200℃で保持して硬化させた。

なお、硬化後の試験用サンプルは、ハロゲンガス雰囲気下2000℃で加熱し高純度化処理（フェノール樹脂の炭素化処理に相当）を行った。

[0050] (試験結果)

本発明処理品と未処理品とについて、高さ、ルツボ上端から50mm及び150mmのそれぞれの内径、及び小R部の半径の各寸法の変化を調べたので、その結果を表1に示す。

[0051] [表1]

	未処理品	本発明処理品		
	寸法	寸法	変化量	変化率
	mm	mm	mm	%
高さ	330.01	330.18	0.17	0.05
内径 (ルツボ上端から50mm)	459.08	459.32	0.24	0.05
内径 (ルツボ上端から150mm)	459.12	459.28	0.16	0.04
側面小R部(半径)	120.00	120.00	0	0

[0052] (試験結果の評価)

表1より明らかのように、本発明処理品の寸法変化は極めて小さく、実用上何ら問題がないことが確認された。

[0053] [試験例2]

以下の試験用サンプルについて、SiC化反応試験を行い、SiC反応前後の物理的特性（嵩密度、硬さ、電気抵抗率、曲げ強さ、細孔（開気孔）分布）の変化を調べた。

[0054] (試験用サンプル)

形状が異なる以外は、試験例1と同様の本発明処理品と、未処理品の2種類を、試験用サンプルとして作製した。

試験用サンプルとしては、以下の形状のものを用いた。

10×10×60 (mm) の棒状サンプル：以下、この棒状サンプルを試験用サンプルAと称する。

100×200×20 (mm) の板状サンプル：以下、この板状サンプルを試験用サンプルBと称する。

試験用サンプルBから100×20×厚み20 (mm) の試験片を切り出した切断片：(図6に示すように6面中4面が被覆された面で、残り2面が被覆されていない面である。)以下、この切断片を試験用サンプルCと称する。

但し、試験用サンプルA、Bは本試験例2の他に、後述する試験例3、4のそれぞれのサンプルとして使用され、試験用サンプルCは後述する試験例4の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察の場合にのみサンプルとして使用される。

なお、試験用サンプルA～Cのうち、フェノール樹脂含浸・硬化・炭素化処理で表面処理されたものを本発明処理品と称し、表面処理されていない未処理のものを未処理品と称する。

[0055] (SiC化反応試験)

試験用サンプルA～Cを合成石英(高純度SiO₂)と高温熱処理し、SiC化の反応性を比較した。この場合の具体的条件は、以下の通りである。

処理炉 : 真空炉

処理温度 : 1600℃

炉内圧力 : 10 Torr

処理ガス : Ar 1ml/min

処理時間 : 8時間保持

処理方法 : 試験用サンプルを合成石英粉末に埋め込み、熱処理する。

[0056] (試験結果)

表面処理前後の物理的特性(嵩密度、硬さ、電気抵抗率、曲げ強さ)を調べたので、試験用サンプルAの測定結果を表2に、試験用サンプルBの測定

結果を表3に示す。また、細孔（開気孔）分布の測定結果を図5に示す。

[0057] [表2]

	本発明処理品	未処理品
嵩密度 (Mg/m ³)	1.79	1.74
硬さ(HSD)	62	55
電気抵抗率($\mu\Omega\text{m}$)	12.5	14.0
曲げ強さ(MPa)	52	40

[0058] [表3]

	本発明処理品	未処理品
嵩密度 (Mg/m ³)	1.76	1.75

[0059] (試験結果の評価)

表2、表3から明らかなように、未処理品に比べて本発明処理品は、嵩密度、硬さ、曲げ強さがいずれも向上しており、高密度化及び高強度化されたことが認められる。なお、表2と表3とでは、サンプルサイズが異なるため、嵩密度の値に差が確認された。

[0060] また、表面処理前後の物理的特性として、細孔（開気孔）分布について調べたので、その測定結果を図7に示す。なお、測定方法としては、本発明処理品の表層から約2.4mm厚さで測定用試験片を採取し、この測定用試験片について測定した。

図7において、L1は本発明処理品の分布を示し、L2は未処理品の分布を示す。図7から明らかなように、本発明処理品は細孔の容積が小さくなっていた。

[0061] [試験例3]

上記試験例2のSiC化反応試験を行った試験用サンプルA、Bについて、SiC反応前後の質量変化及び体積変化を調べた。

(試験結果)

SiC反応試験前後の質量変化及び体積変化の測定結果を表4に示す。

[0062] [表4]

	本発明処理品		未処理品	
	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)
質量変化率 (%)	-4.9	-1.0	-4.4	-0.9
体積変化率 (%)	-4.3	-0.9	-5.0	-1.8

[0063] (試験結果の評価)

表4から明らかのように、質量変化率について、サンプルサイズによらず、本発明処理品に比べて未処理品が質量減少が少ないことが認められる。また、体積変化率については、本発明処理品が未処理品に比べ値が低くなった。試験前後では、反応による減肉とSiC化による質量の増加が起こるため、一概に質量変化率と体積変化率で反応性を評価できないが、結果からフェノール樹脂含浸・硬化処理によるSiC化抑制効果があると考えられる。特に、処理時間が8時間という短い時間であったので、顕著な差はでなかったが、処理時間を100時間程度とすれば、顕著な差がでて明確な評価ができたものと考えられる。

[0064] [試験例4]

上記試験例4と同様のSiC反応試験を行った試験用サンプルA～Cについて、反応試験後のSiC層の厚さを以下、(1)灰化後の観察、(2)走査型電子顕微鏡による観察、の2種類の方法で観察した。

[0065] (1) 灰化後の観察の場合

SiC反応試験後の試験用サンプルA、Bを、800℃の大気雰囲気下で黒鉛材の残存部を加熱灰化させ残ったSiC層の厚さについて調べたので、その結果を表5に示す。また、試験用サンプルA、Bについての灰化後の状態を図8～図11に示す。なお、図8は試験用サンプルA(本発明処理品)

の灰化後の状態を示す写真、図9は試験用サンプルB（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真、図10は試験用サンプルA（未処理品）の灰化後の状態を示す写真、図11は試験用サンプルB（未処理品）の灰化後の状態を示す写真である。

[0066] [表5]

	本発明処理品		未処理品	
	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)
最大 SiC 層厚さ (mm)	0.3	0.8	0.6	1.7
平均 SiC 層厚さ (mm)	0.3	0.6	0.6	1.0

[0067] (試験結果の評価)

図8～図11及び表5から明らかなように、未処理品と比較して、本発明処理品の方がSiC化抑制効果が認められる。サンプルサイズでSiC層の値に差があるものの、未処理品に比べて本発明処理品ではSiC層は約50%薄くなった。

[0068] (2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察の場合

SiC反応試験後の試験用サンプルA～Cの表面状態についてのSEM写真を、図12～図16に示す。なお、図12は試験用サンプルA（本発明処理品）のSEM写真、図13は試験用サンプルB（本発明処理品）のSEM写真、図14は試験用サンプルC（本発明処理品）のSEM写真、図15は試験用サンプルA（未処理品）のSEM写真、図16は試験用サンプルC（未処理品）のSEM写真である。図12～図16において、「}」はSiC層を示している。

[0069] (試験結果の評価)

SEM写真から、SiC層の厚さは灰化の結果と同じ傾向となった。未処

理品に比べて本発明処理品によるSiC化反応の抑制効果が確認できた。

[0070] [実施の形態2に対応する実施例]

[試験例1]

以下の試験用サンプルについて、寸法の変化を調べた。

(試験用サンプル)

黒鉛材を上記実施の形態2と同様のCVI法で表面処理し、この表面処理された黒鉛材と、表面処理されていない未処理の黒鉛材の2種類について、試験用として以下の形状のサンプルを作製した。

3分割黒鉛ルツボの分割片 : 各1片

以下、表面処理された黒鉛材を用いた分割片を本発明処理品と称し、未処理の黒鉛材を用いた分割片を未処理品と称する。

[0071] (CVI処理)

CVI処理としては、以下の要領で行った。即ち、黒鉛材を真空炉内に配置し、1100℃まで昇温した後、CH₄ガスを10(l/min)の流速で流しながら、圧力を10Torrにコントロールしつつ100時間保持した。

[0072] (試験結果)

本発明処理品と未処理品とについて、高さ、ルツボ上端から50mm及び150mmのそれぞれの内径、及び小R部の半径の各寸法の変化を調べたので、その結果を表6に示す。

[0073]

[表6]

	未処理品	本発明処理品		
	寸法	寸法	変化量	変化率
	mm	mm	mm	%
高さ	330.01	330.04	0.03	0.01
内径 (ルツボ上端から 50mm)	459.08	459.13	0.05	0.01
内径 (ルツボ上端から 150mm)	459.12	459.17	0.05	0.01
側面小 R 部 (半径)	120.00	120.03	0.03	0.03

[0074] (試験結果の評価)

表6より明らかのように、本発明処理品の寸法変化は極めて小さく、実用上何ら問題がないことが確認された。

[0075] [試験例2]

以下の試験用サンプルについて、SiC化反応試験を行い、SiC反応前後の物理的特性（嵩密度、硬さ、電気抵抗率、曲げ強さ、細孔（開気孔）分布）の変化を調べた。

[0076] (試験用サンプル)

形状が異なる以外は、試験例1と同様の本発明処理品と、未処理品の2種類を、試験用サンプルとして作製した。

試験用サンプルとしては、以下の形状のものを用いた。

10×10×60 (mm) の棒状サンプル：以下、この棒状サンプルを試験用サンプルA1と称する。

100×200×20 (mm) の板状サンプル：以下、この板状サンプルを試験用サンプルB1と称する。

試験用サンプルB1から100×20×厚み20 (mm) の試験片を切り出した切断片：（図17に示すように6面中4面が被覆された面で、残り2面が被覆されていない面である。）以下、この切断片を試験用サンプルC1

と称する。

但し、試験用サンプルA1、B1は本試験例2の他に、後述する試験例3、4のそれぞれのサンプルとして使用され、試験用サンプルC1は後述する試験例4の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察の場合にのみサンプルとして使用される。

なお、試験用サンプルA1～C1のうち、CVI法で表面処理されたものを本発明処理品と称し、表面処理されていない未処理のものを未処理品と称する。

[0077] (SiC化反応試験)

試験用サンプルA～Cを合成石英（高純度SiO₂）と高温熱処理し、SiC化の反応性を比較した。この場合の具体的な条件は、以下の通りである。

処理炉 : 真空炉

処理温度 : 1600℃

炉内圧力 : 10 Torr

処理ガス : Ar 1ml/min

処理時間 : 8時間保持

処理方法 : 試験用サンプルを合成石英粉末に埋め込み、熱処理する。

[0078] (試験結果)

上記試験用サンプルA1、B1について、表面処理前後の物理的特性（嵩密度、硬さ、電気抵抗率、曲げ強さ）を調べたので、その測定結果を表7、表8に示す。また、細孔（開気孔）分布の測定結果を図18に示す。

[0079] [表7]

	本発明処理品	未処理品
嵩密度 (Mg/m ³)	1.77	1.74
硬さ(HSD)	65	55
電気抵抗率(μΩm)	13.3	14.0
曲げ強さ(MPa)	45	40

[0080] [表8]

	本発明処理品	未処理品
嵩密度 (Mg/m ³)	1. 7 6	1. 7 5

[0081] (試験結果の評価)

表7、表8から明らかなように、未処理品に比べて本発明処理品は、嵩密度、硬さ、曲げ強さがいずれも向上しており、高密度化及び高強度化されたことが認められる。なお、表2と表3とでは、サンプルサイズが異なるため、嵩密度の値に差が確認された。

[0082] また、表面処理前後の物理的特性として、細孔（開気孔）分布について調べたので、その測定結果を図18に示す。なお、測定方法としては、本発明処理品の表層から約2.4mm厚さで測定用試験片を採取し、この測定用試験片について測定した。

図18において、L3は本発明処理品の分布を示し、L4は未処理品の分布を示す。図18から明らかなように、本発明処理品は大きい細孔の容積が小さくなった。CV1は細孔の大きさを小さくしていた。

[0083] [試験例3]

上記試験例2のSiC化反応試験を行った試験用サンプルA1、B1について、SiC反応前後の質量変化及び体積変化を調べた。

(試験結果)

SiC反応試験前後の質量変化及び体積変化の測定結果を表9に示す。

[0084]

[表9]

	本発明処理品		未処理品	
	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)
質量変化率 (%)	-5.0	-1.3	-4.4	-0.9
体積変化率 (%)	-5.0	-1.0	-5.0	-1.8

[0085] (試験結果の評価)

表9から明らかなように、質量変化率について、サンプルサイズによらず、本発明処理品に比べて未処理品が質量減少が少ないことが認められる。また、体積変化率については、本発明処理品が未処理品に比べ値が低くなった。試験前後では、反応による減肉とS i C化による質量の増加が起るため、一概に質量変化率と体積変化率で反応性を評価できないが、結果からC V I処理によるS i C化抑制効果があると考えられる。特に、処理時間が8時間という短い時間であったので、顕著な差はでなかったが、処理時間を100時間程度とすれば、顕著な差がでて明確な評価ができたものと考えられる。

[0086] [試験例4]

上記試験例4と同様のS i C反応試験を行った試験用サンプルA1～C1について、反応試験後のS i C層の厚さを以下、(1)灰化後の観察、(2)走査型電子顕微鏡による観察、の2種類の方法で観察した。

[0087] (1)灰化後の観察の場合

S i C反応試験後の試験用サンプルA1、B1で残存した黒鉛材部位を、800℃の大気雰囲気下で加熱灰化させ残ったS i C層の厚さについて調べたので、その結果を表10に示す。また、試験用サンプルA1、B1についての灰化後の状態を図19～図22に示す。なお、図19は試験用サンプルA

1（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真、図20は試験用サンプルB1（本発明処理品）の灰化後の状態を示す写真、図21は試験用サンプルA1（未処理品）の灰化後の状態を示す写真、図22は試験用サンプルB1（未処理品）の灰化後の状態を示す写真である。

[0088] [表10]

	本発明処理品		未処理品	
	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)	10×10×60 (mm)	100×200×20 (mm)
最大 SiC 層厚さ (mm)	0.4	1.1	0.6	1.7
平均 SiC 層厚さ (mm)	0.4	0.5	0.6	1.0

[0089] (試験結果の評価)

図19～図22及び表10から明らかなように、未処理品と比較して、本発明処理品の方がSiC化抑制効果が認められる。サンプルサイズでSiC層の値に差があるものの、未処理品に比べて本発明処理品ではSiC層は約50%薄くなった。

[0090] (2) 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察の場合

SiC反応試験後の試験用サンプルA1～C1の表面状態についてのSEM写真を、図23～図27に示す。なお、図23は試験用サンプルA1（本発明処理品）のSEM写真、図24は試験用サンプルB1（本発明処理品）のSEM写真、図25は試験用サンプルC1（本発明処理品）のSEM写真、図26は試験用サンプルA1（未処理品）のSEM写真、図27は試験用サンプルC1（未処理品）のSEM写真である。図23～図27において、「f」はSiC層を示している。

(試験結果の評価)

SEM写真から、SiC層の厚さは灰化の結果と同じ傾向となった。未処

理品に比べて本発明処理品による効果が確認できた。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明は、単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ及びその製造方法に適用される。
。

符号の説明

- [0092]
- 1 : 石英ルツボ
 - 2 : 黒鉛ルツボ
 - 3 : 黒鉛ルツボ基材
 - 4 : フェノール樹脂被膜
 - 4 A : 熱分解炭素被膜
 - 5 : 開気孔

請求の範囲

- [請求項1] 単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボであって、
黒鉛ルツボ基材の表面に存在する開気孔に含浸されたフェノール樹脂が炭素化されていることを特徴とする単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ。
- [請求項2] 前記被膜の厚みの平均は $10\ \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ。
- [請求項3] 単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法であって、
黒鉛ルツボ基材をフェノール樹脂液に常温・常圧下で浸漬させる浸漬工程と、
浸漬された黒鉛ルツボ基材を取り出し、熱処理してフェノール樹脂を硬化させる硬化工程と、
硬化されたフェノール樹脂にさらなる熱処理を施してフェノール樹脂を炭素化させる工程と、
を含むことを特徴とする単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。
- [請求項4] 前記硬化工程に先立って、黒鉛ルツボ基材の表面の余分なフェノール樹脂をふき取る工程を含む請求項3記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。
- [請求項5] 前記フェノール樹脂液の粘度が $100\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (18°C) 以上、
 $400\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ (18°C) 以下である請求項4記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。
- [請求項6] 前記硬化工程後に使用温度以上の温度で熱処理する工程を含む請求項3記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。
- [請求項7] 前記硬化工程後にフェノール樹脂の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材をハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化する工程を含む請求項3記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。
- [請求項8] 単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボであって、

黒鉛ルツボ基材の表面の全体又は一部に熱分解炭素の被膜が形成され、該被膜は前記表面に存在する開気孔の内面まで生成されていることを特徴とする単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ。

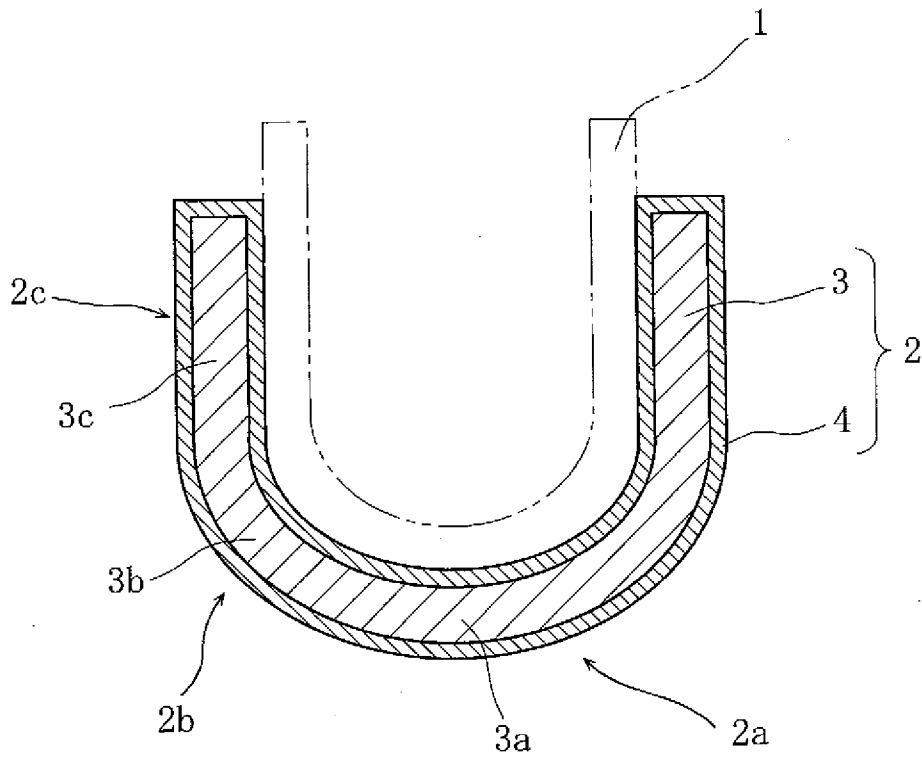
[請求項9] 前記被膜の厚みの平均は100 μ m以下である請求項8記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ。

[請求項10] 前記被膜はC V I法によって形成されたものである請求項8又は9記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボ。

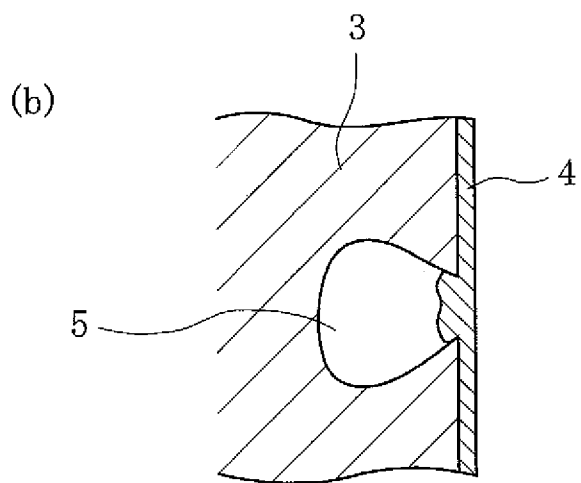
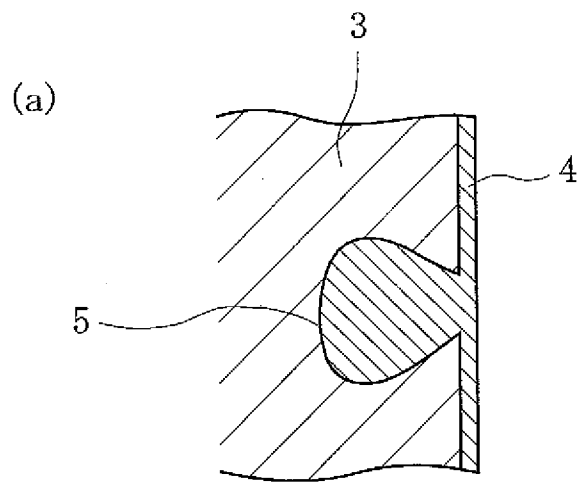
[請求項11] 単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法であって、
黒鉛ルツボ基材の表面の全体又は一部に熱分解炭素の被膜が形成され、且つ該被膜が黒鉛ルツボ基材の表面に存在した開気孔の内部表面にまで生成されるように、C V I法によって熱分解炭素の被膜を形成する工程を含むことを特徴とする単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。

[請求項12] 前記熱分解炭素の被膜形成工程により熱分解炭素の被膜が形成された黒鉛ルツボ基材をハロゲンガス雰囲気下で熱処理して高純度化する工程を含む請求項11記載の単結晶引上げ装置用黒鉛ルツボの製造方法。

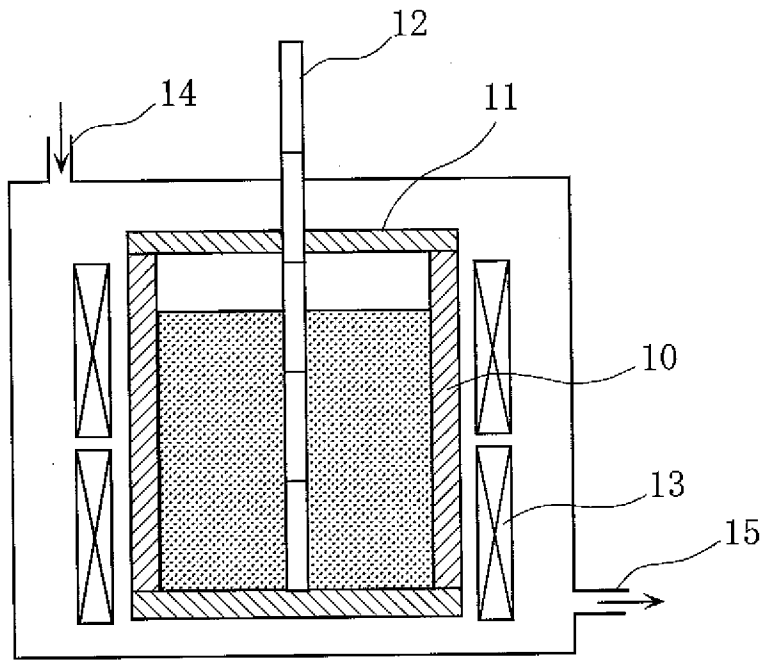
[図1]



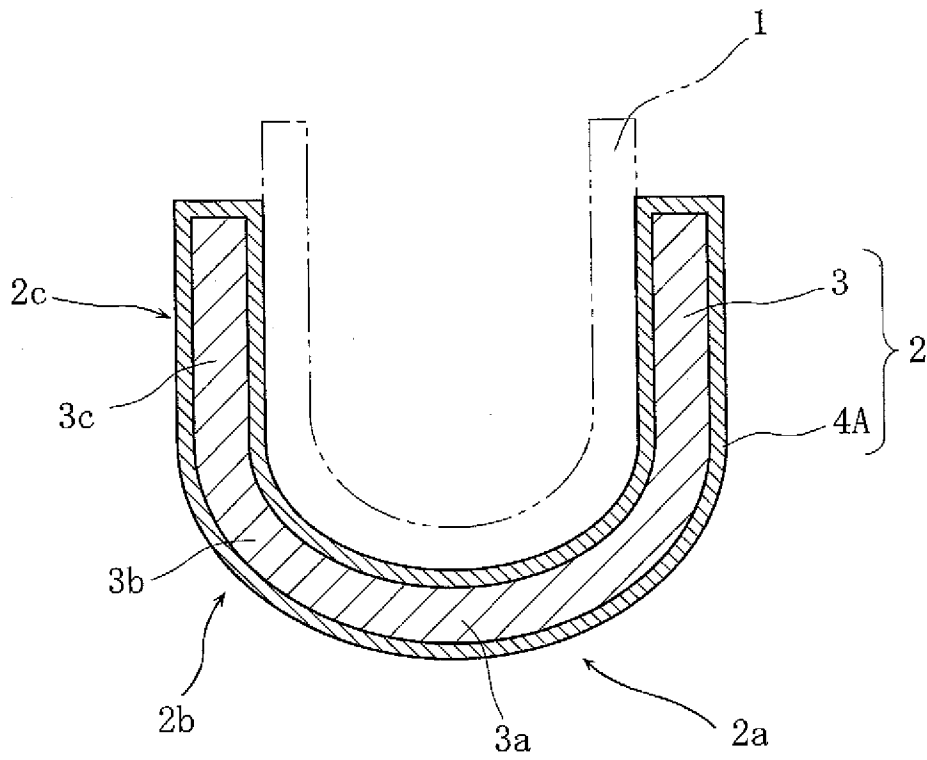
[図2]



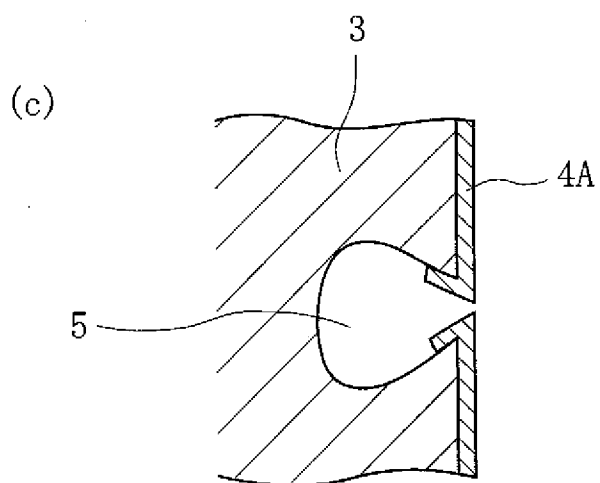
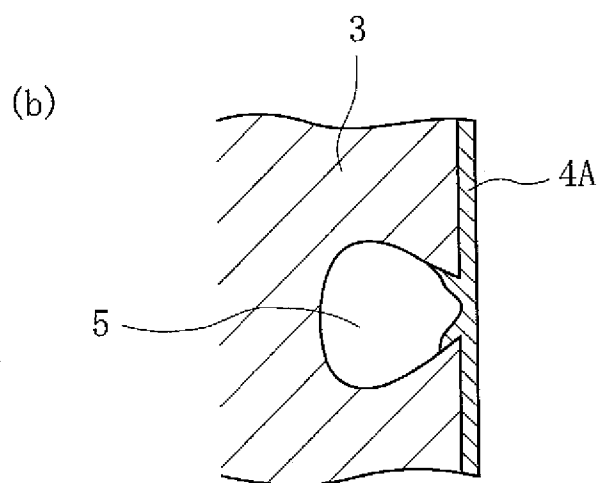
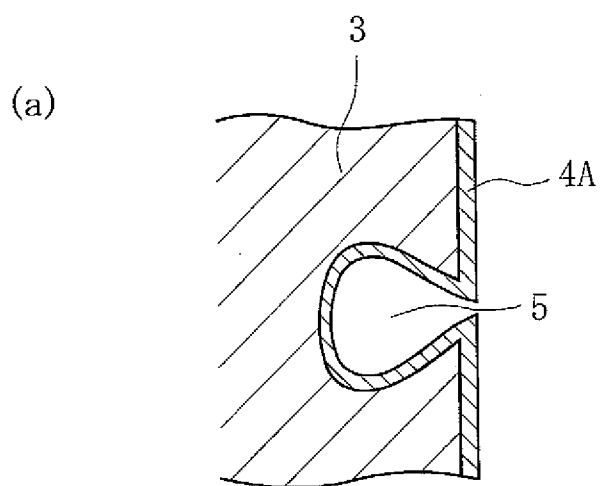
[図3]



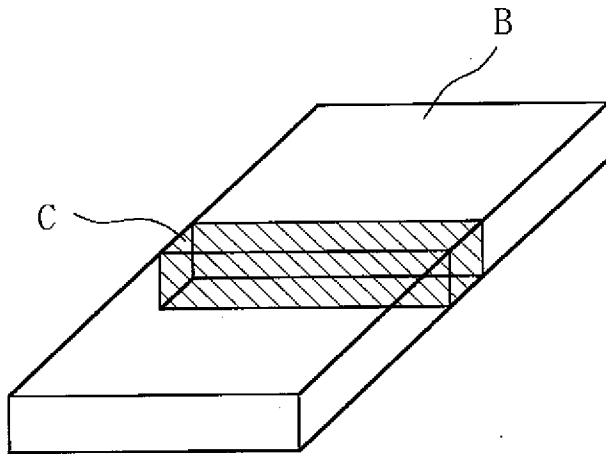
[図4]



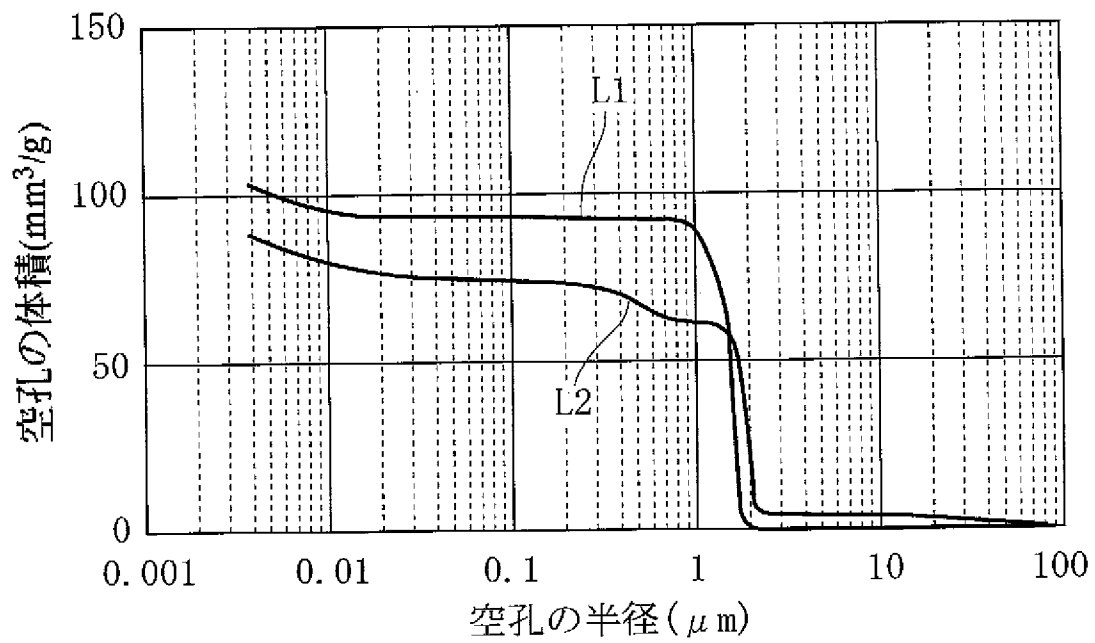
[図5]



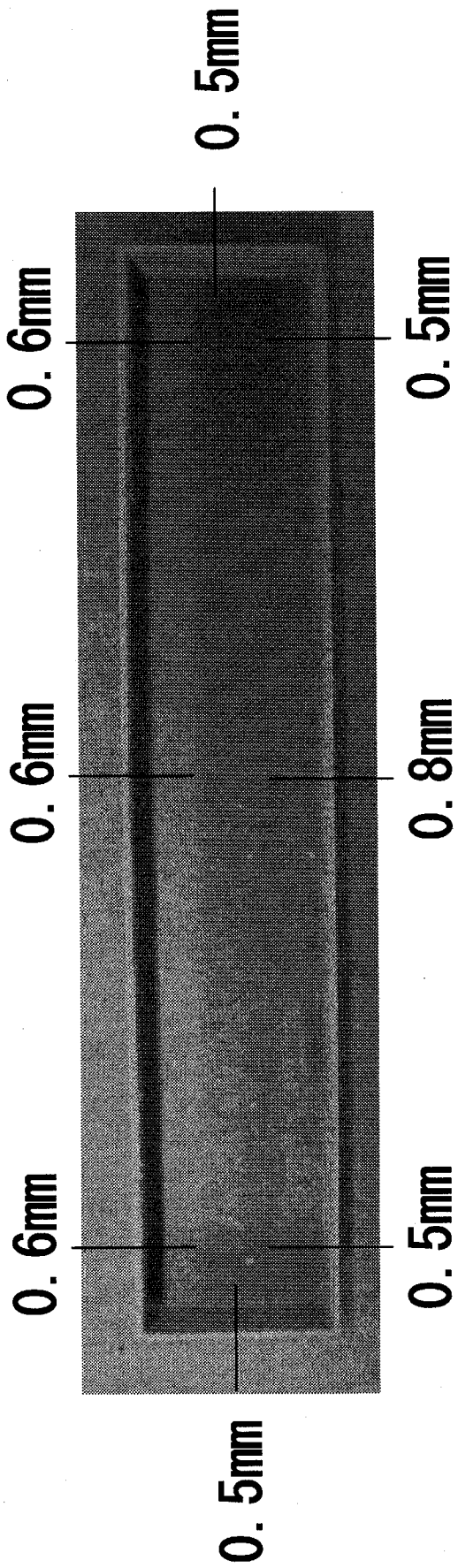
[図6]



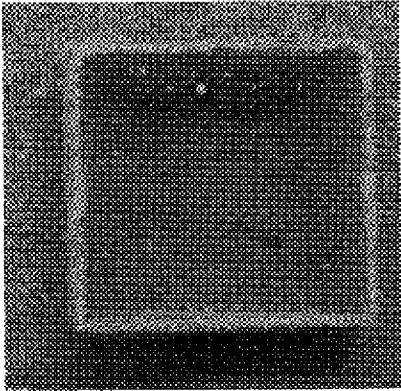
[図7]



[図8]

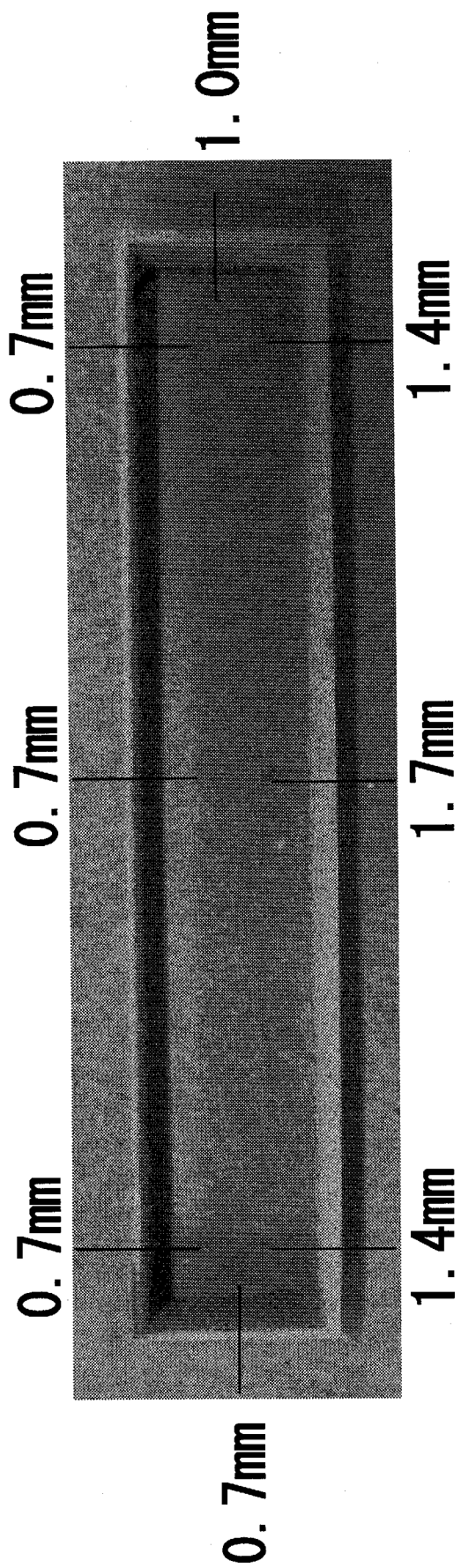


[図9]

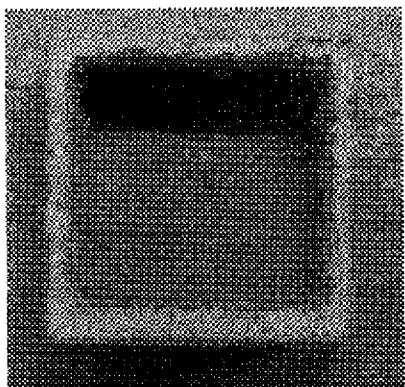


4辺とも0.3mm

[図10]

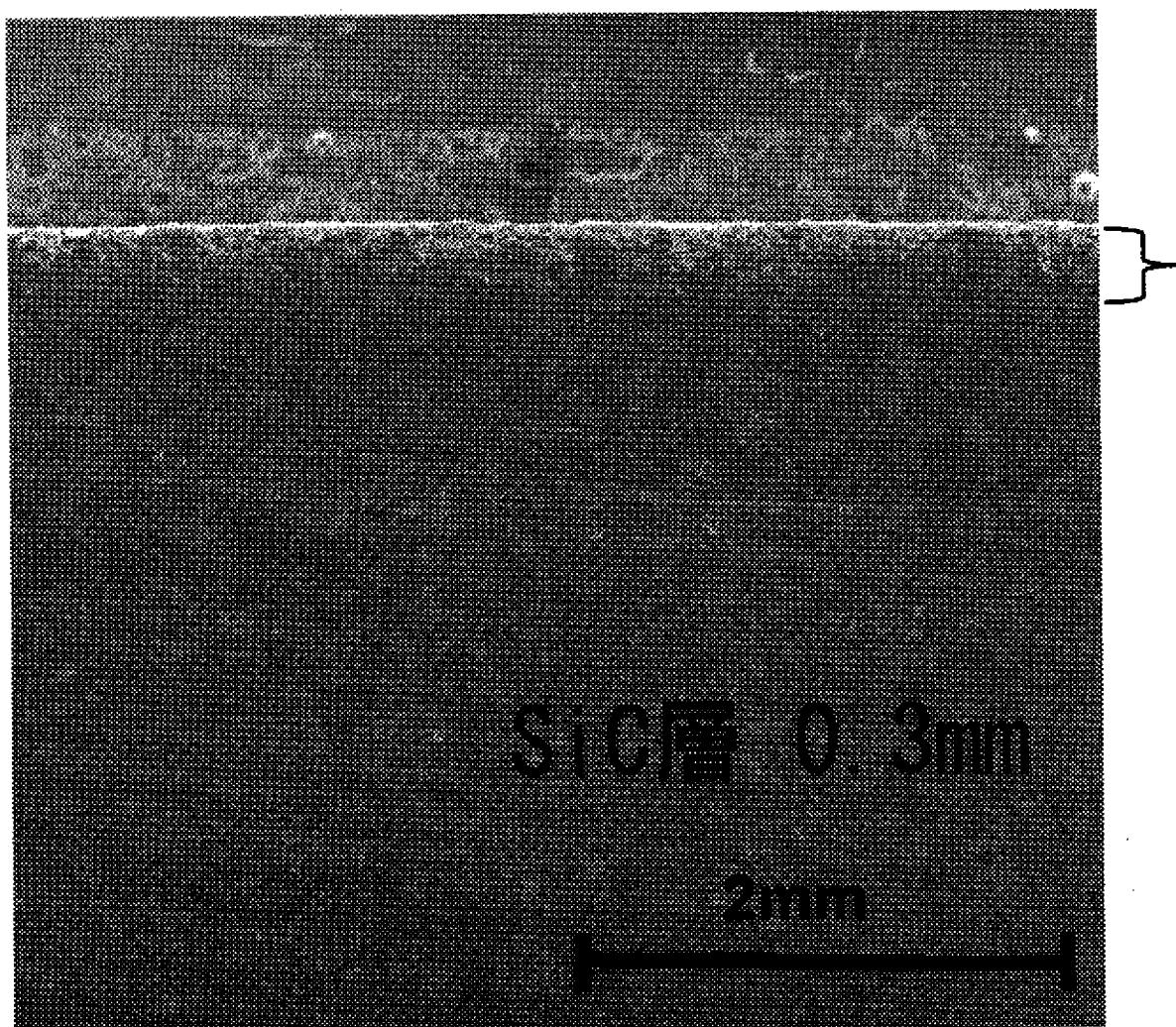


[図11]

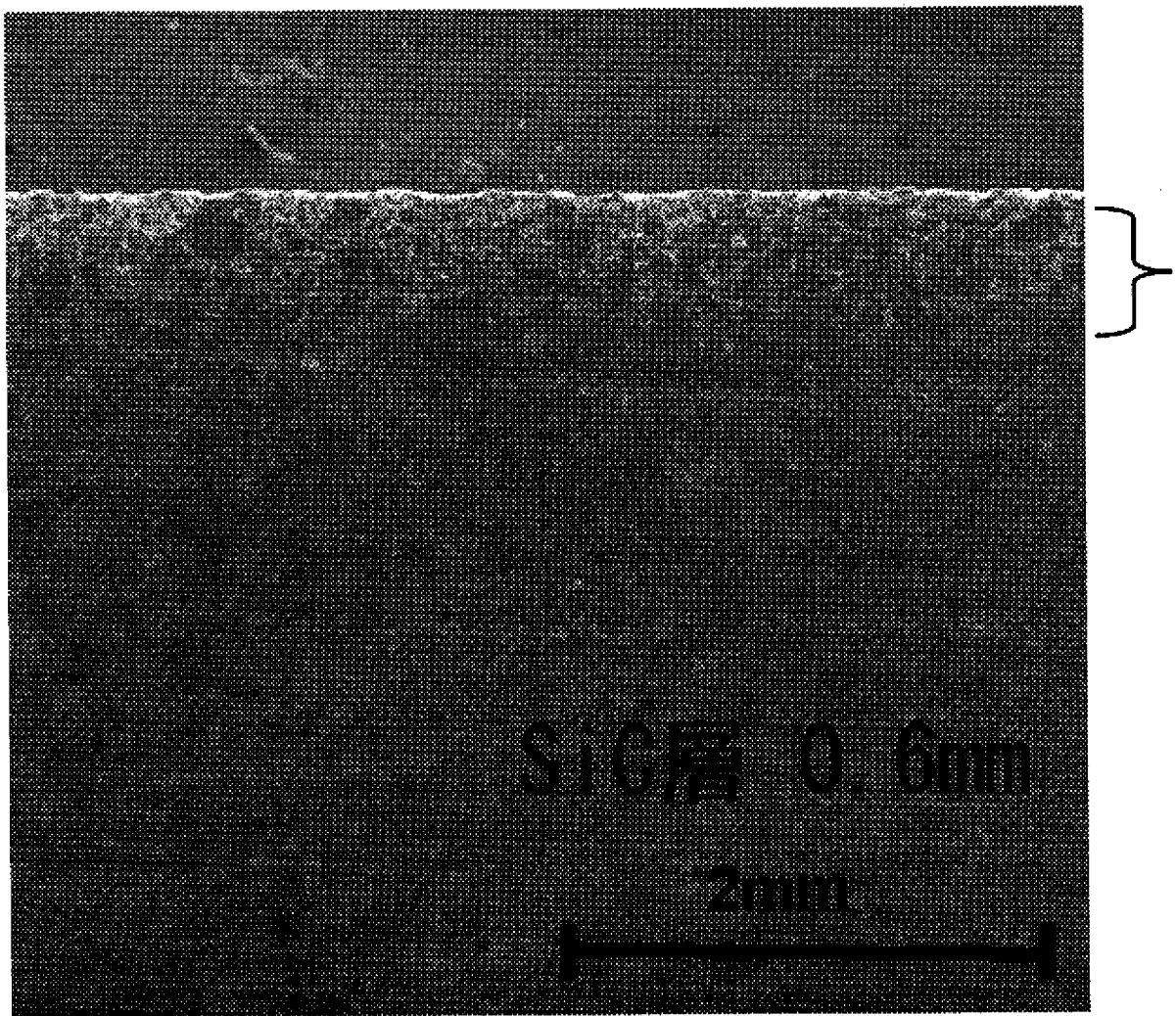


4辺とも0.6mm

[図12]



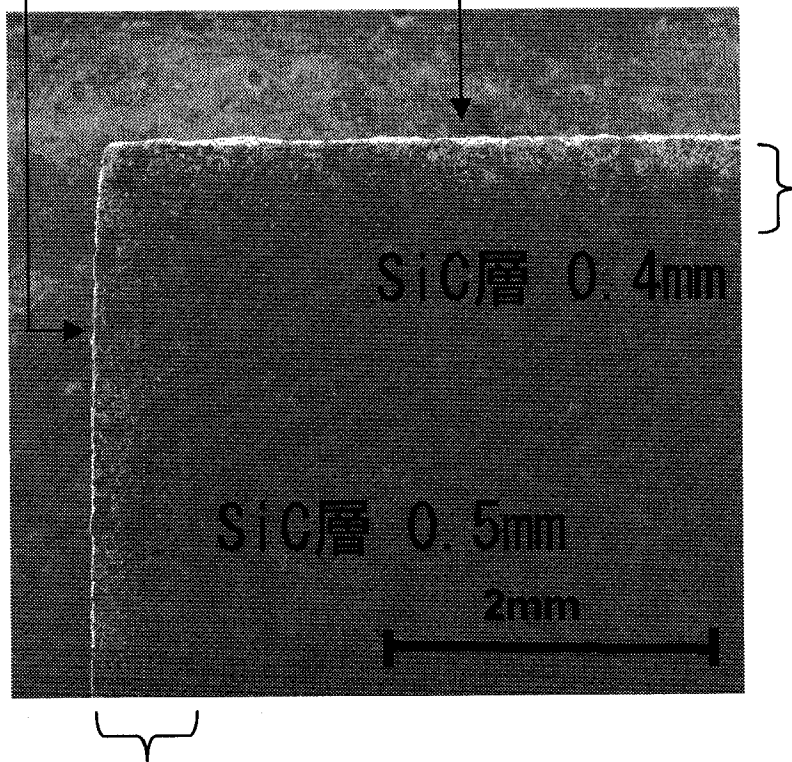
[図13]



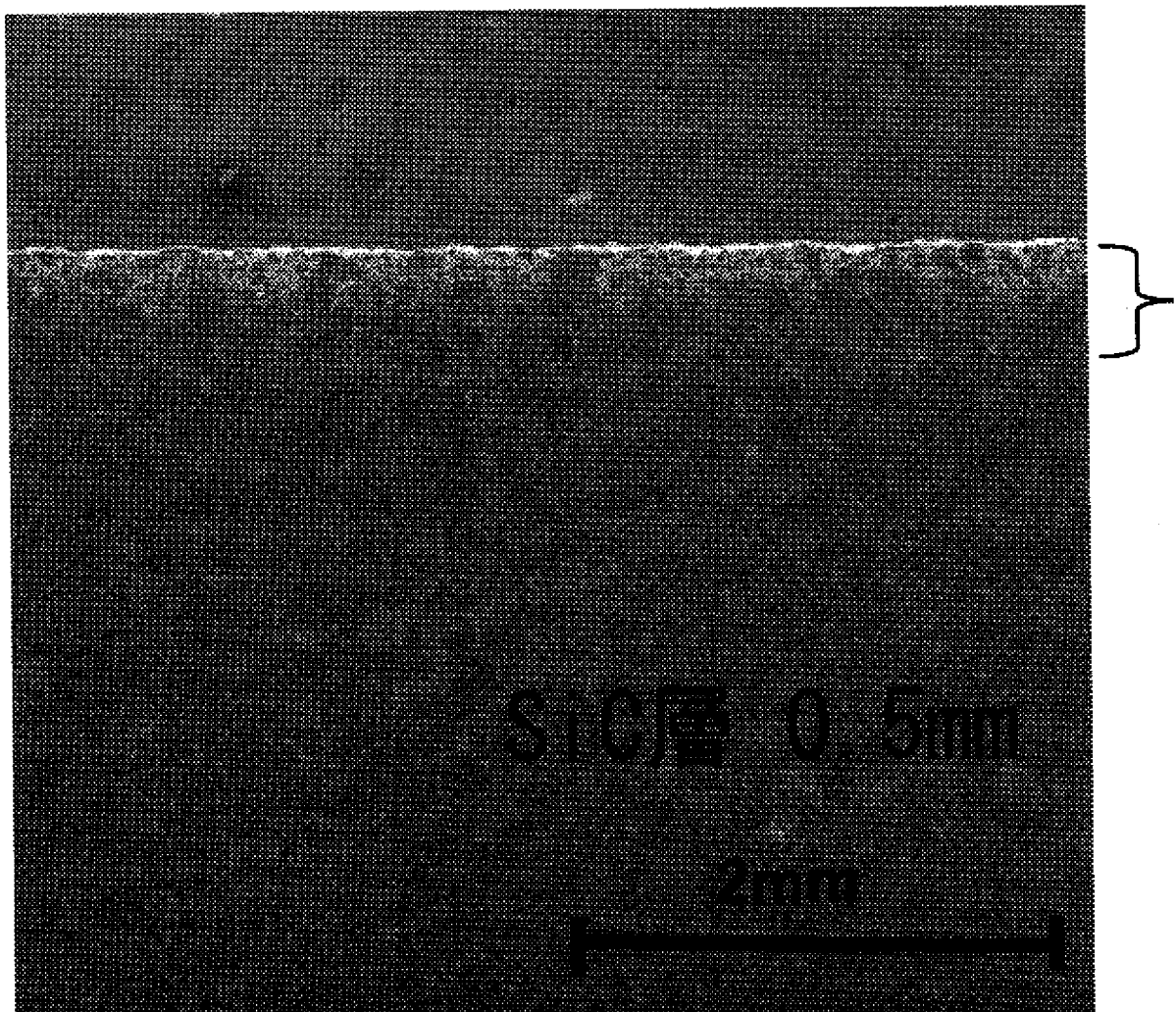
[図14]

黒鉛(鋸カット)面

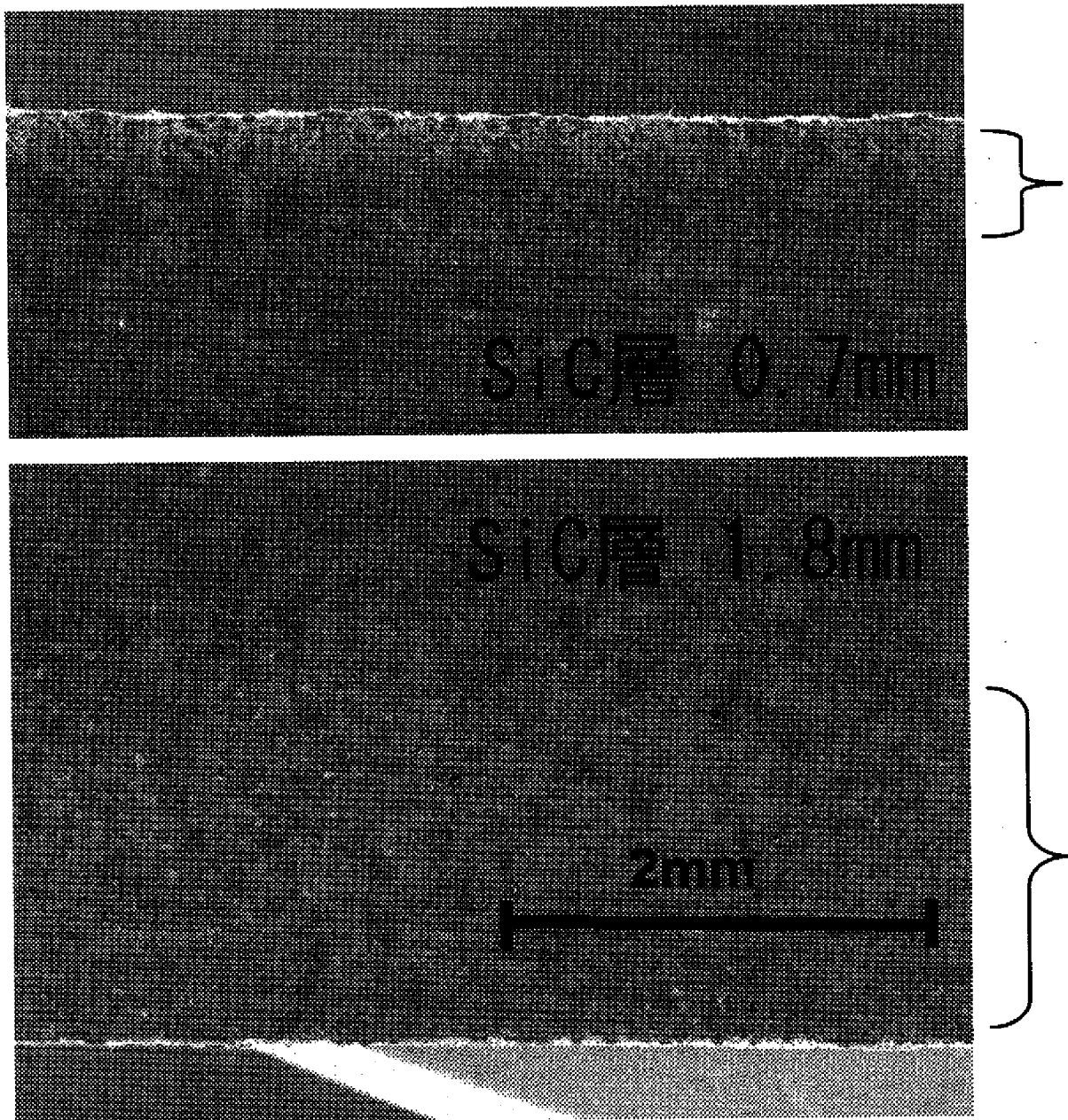
樹脂含浸面



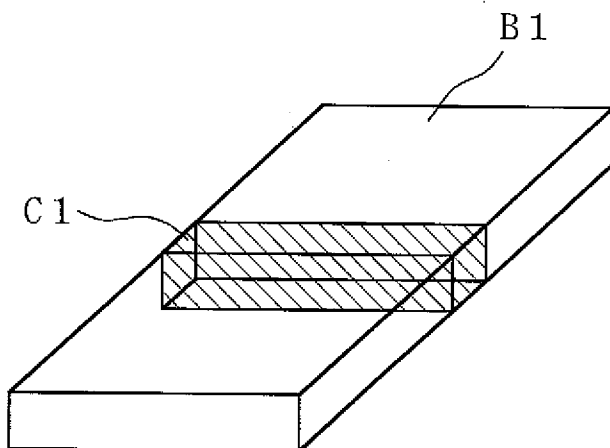
[図15]



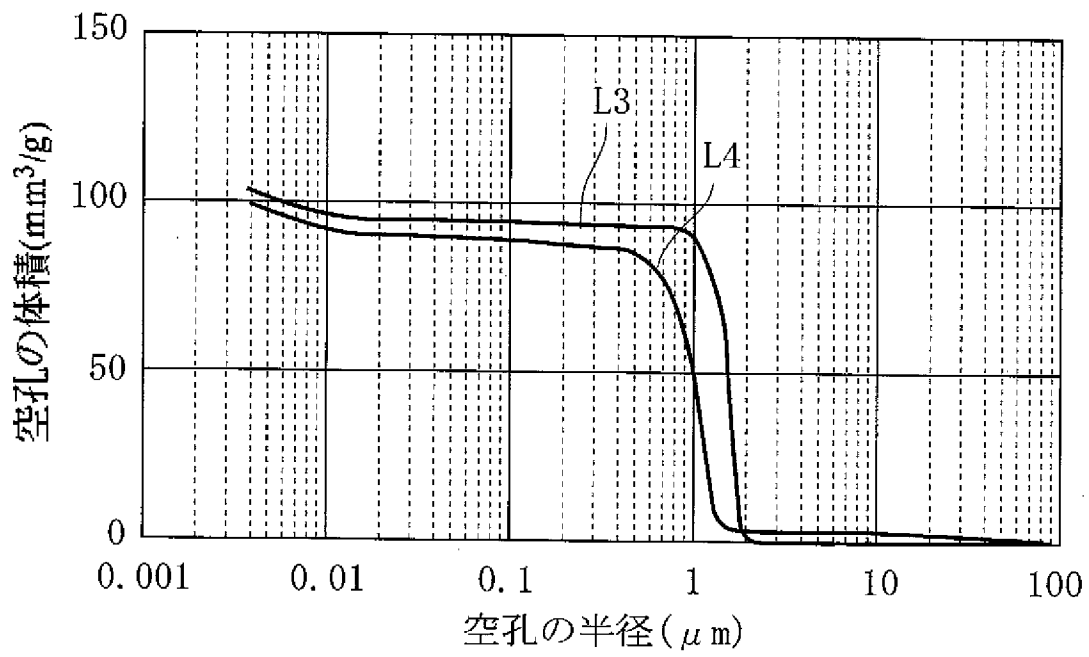
[図16]



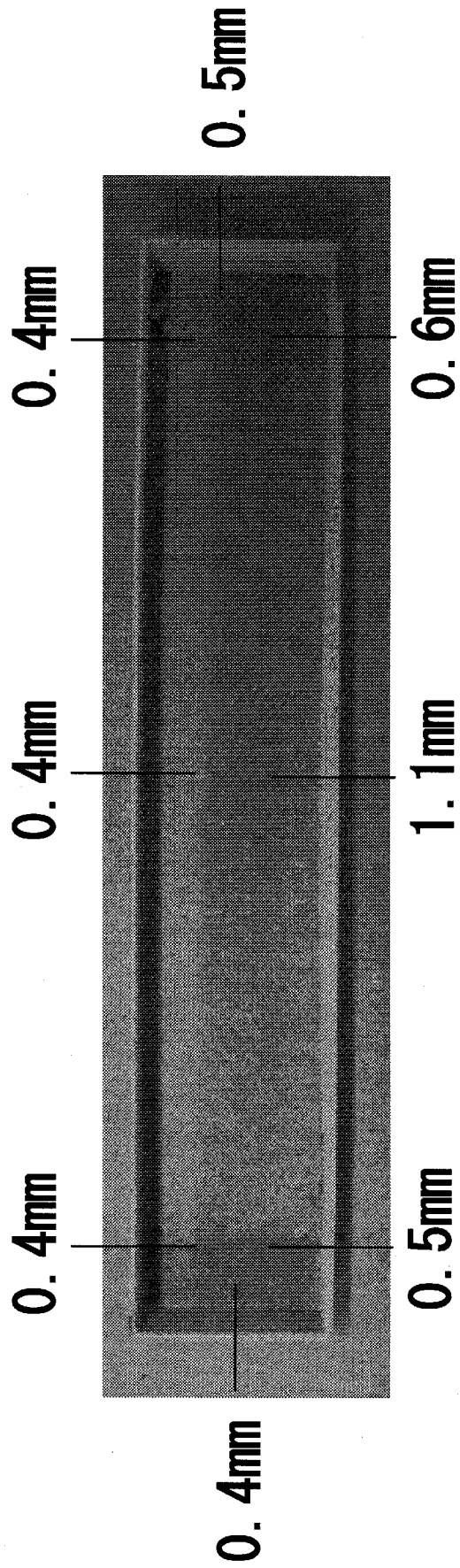
[図17]



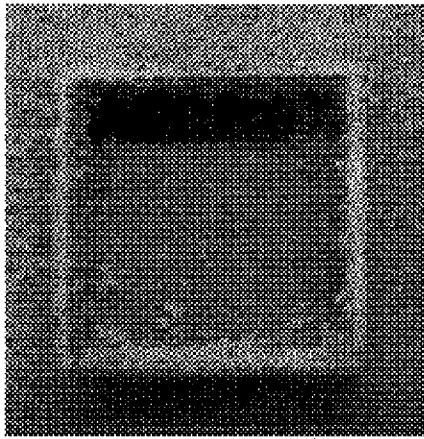
[図18]



[図19]

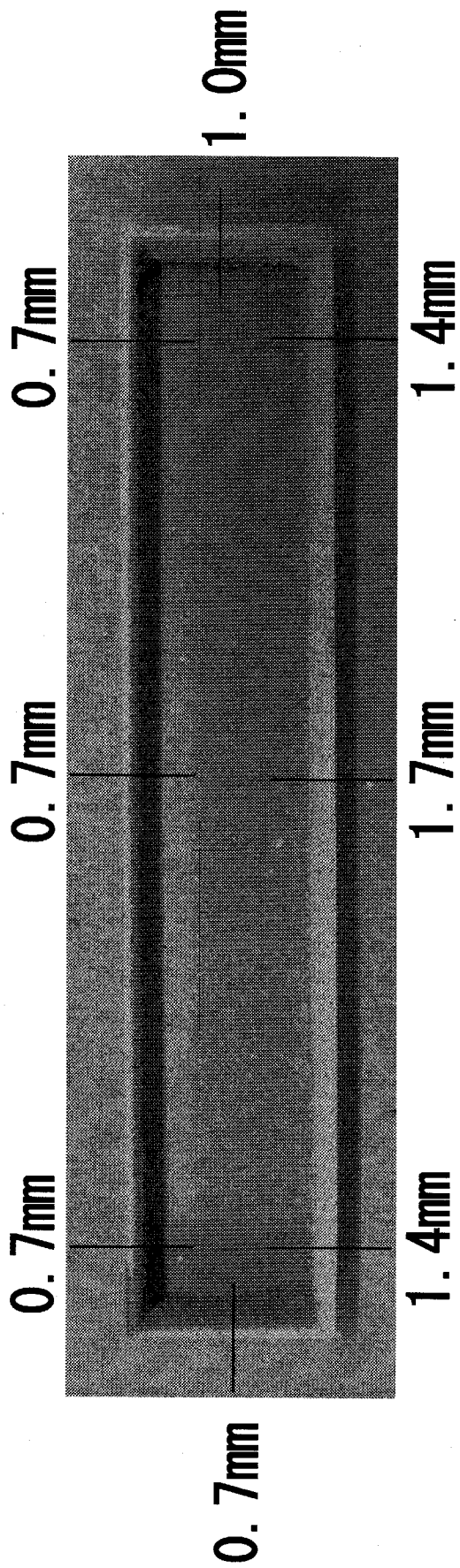


[図20]

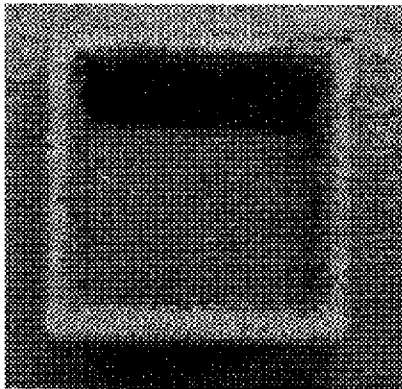


4辺とも0.4mm

[図21]

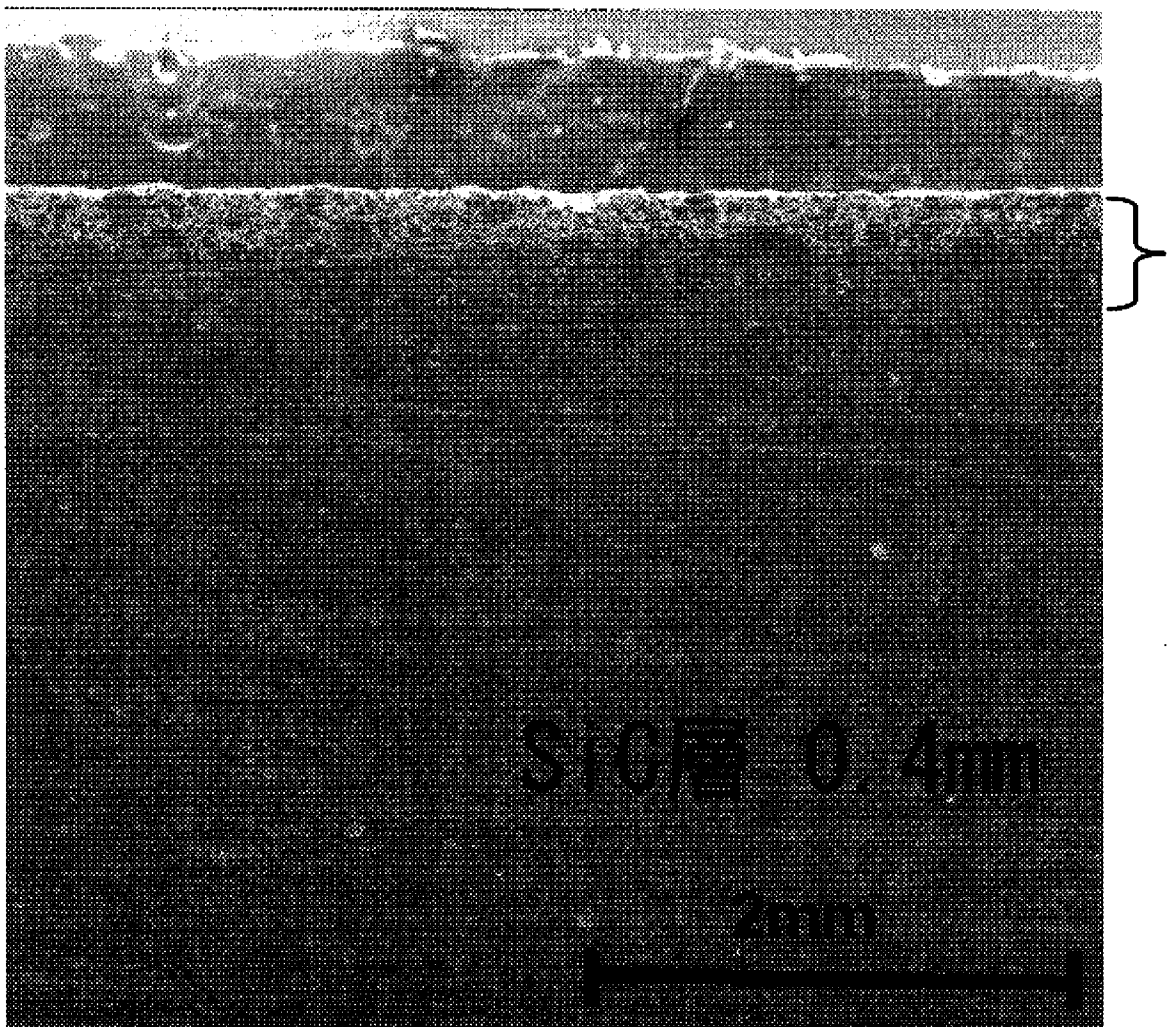


[図22]

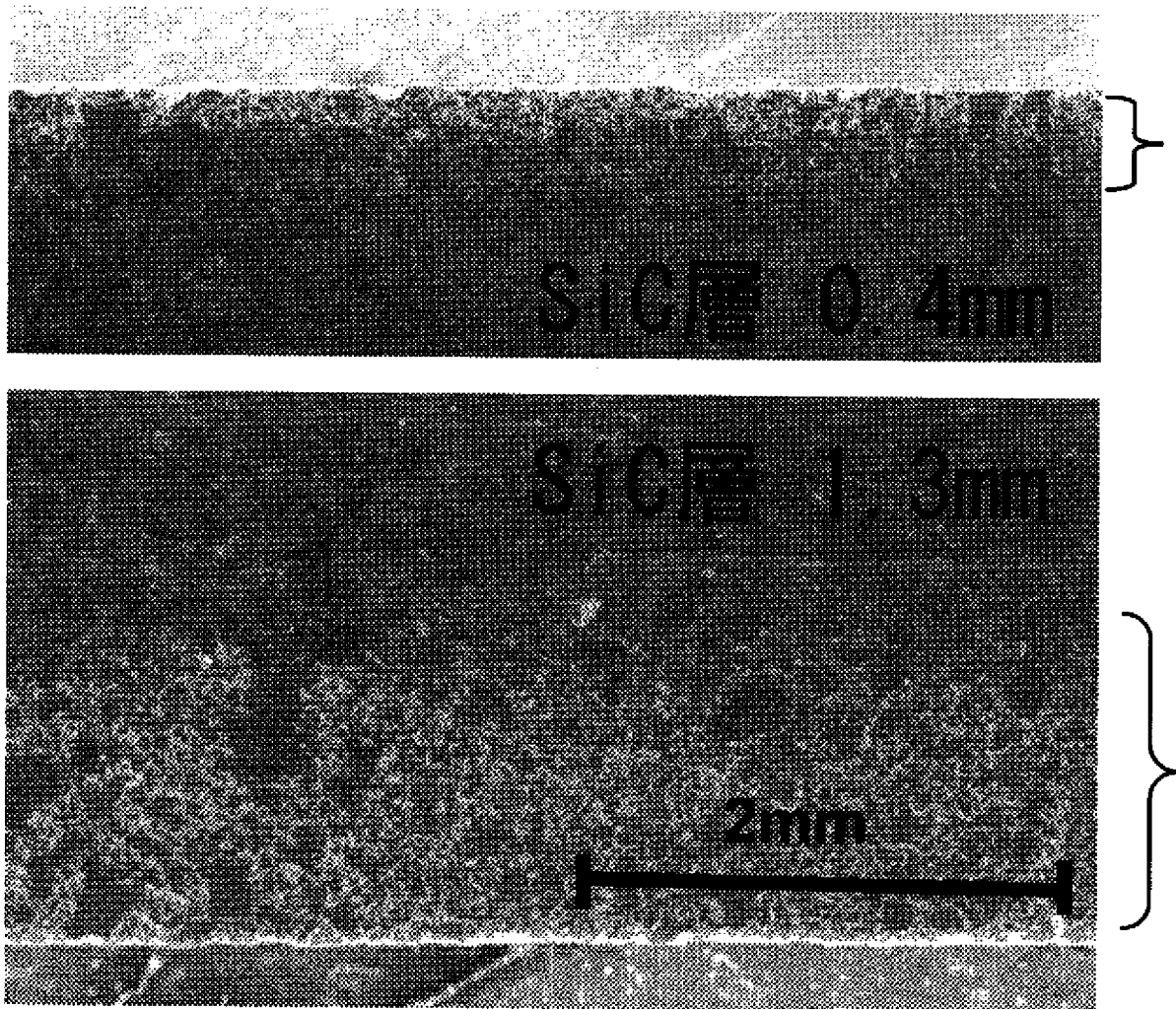


4辺とも0.6mm

[図23]

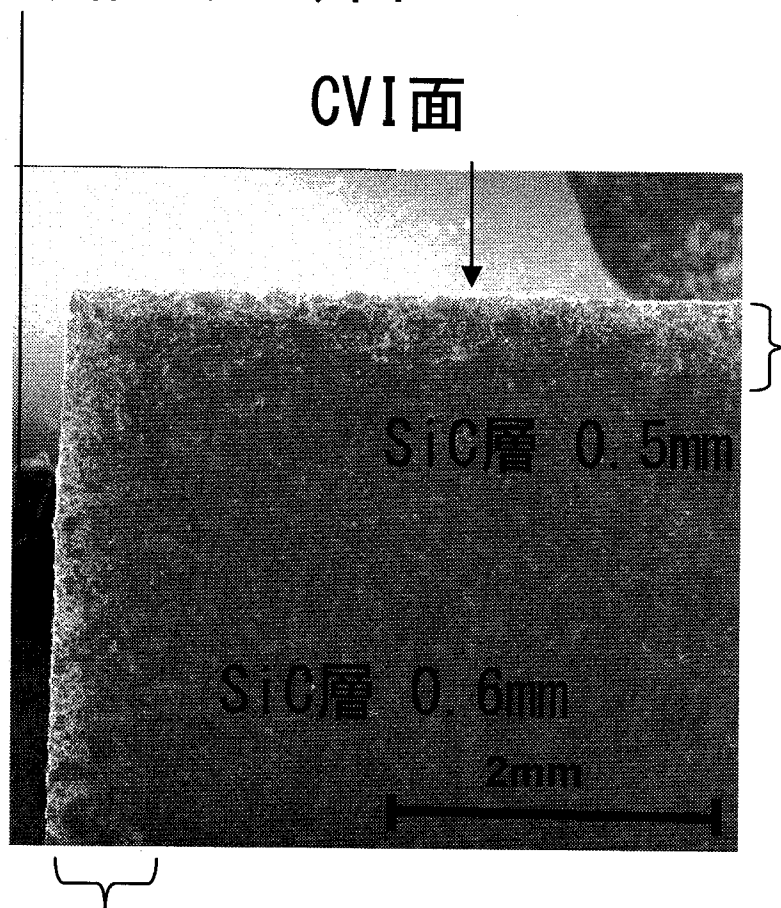


[図24]

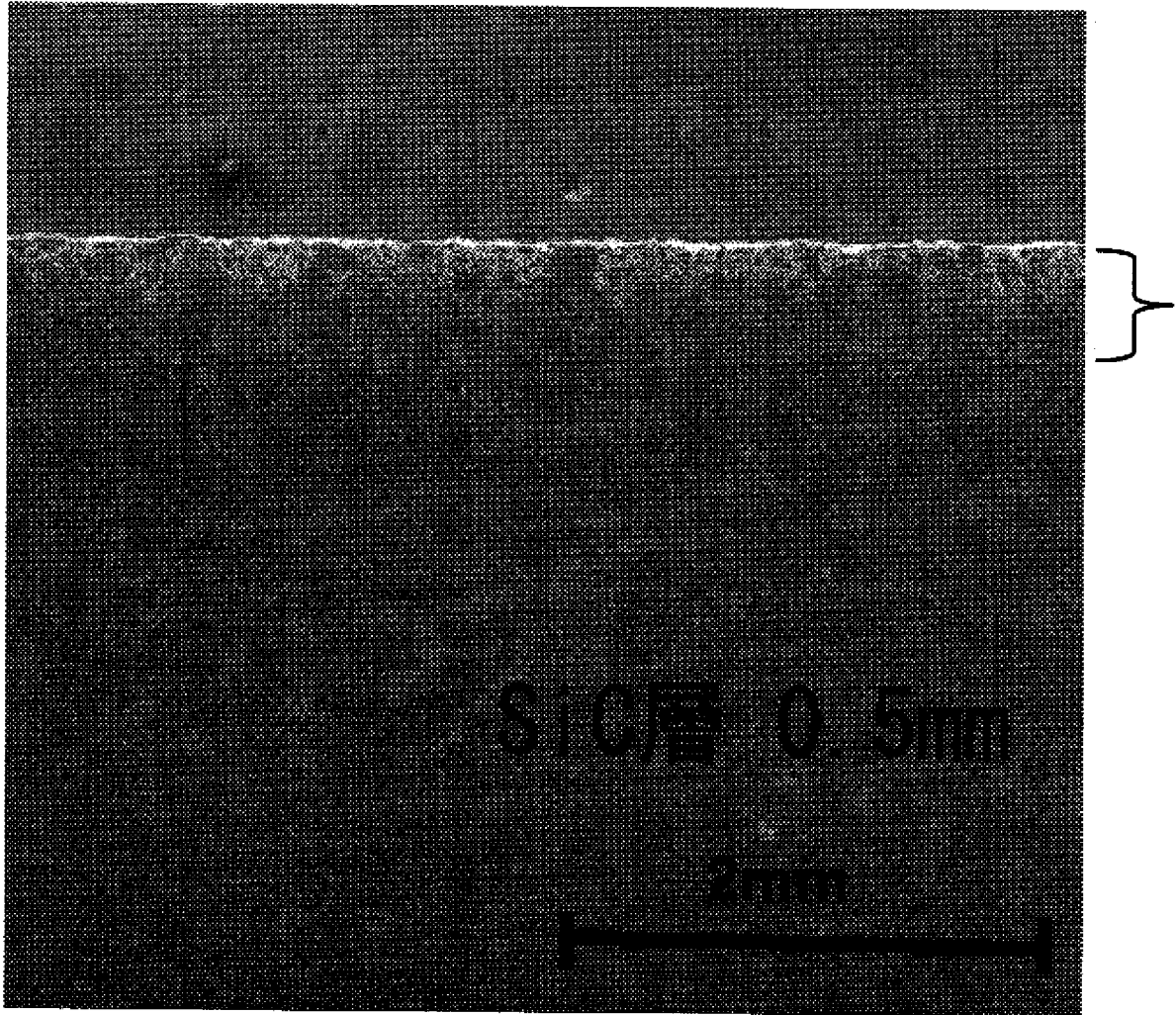


[図25]

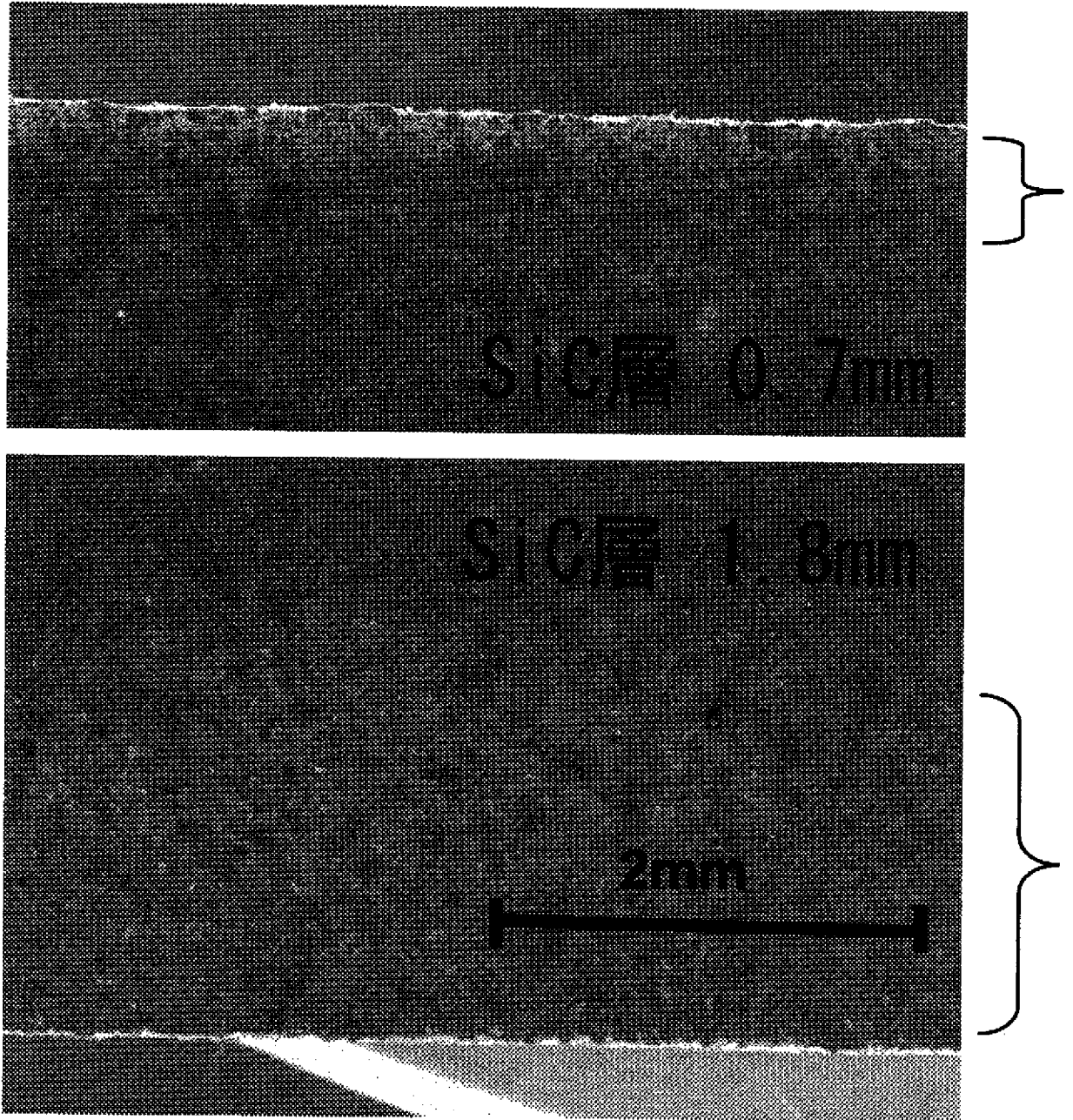
黒鉛(鋸カット)面



[図26]



[図27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B15/10(2006.01)i, C04B41/87(2006.01)i, C30B29/06(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, C04B41/87, C30B29/06

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 02-172887 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 04 July 1990 (04.07.1990), page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, line 2; page 3, upper left column, line 14 to upper right column, line 9 (Family: none)	1-7
X	JP 2002-145693 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 22 May 2002 (22.05.2002), paragraphs [0005], [0007], [0009], [0020], [0025] (Family: none)	8-12
A	JP 2004-059332 A (Toyo Tanso Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraph [0015] & KR 10-2004-0010001 A	1-12

 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
29 February, 2012 (29.02.12)Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051975

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention set forth in claim 1 of this application is not considered to be novel in the light of the invention disclosed in the document 1 (JP 02-172887 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 4 July 1990 (04.07.1990), page 2, lower right column, line 18-page 3, upper left column, line 2, page 3, upper left column, line 14-upper right column, line 9), and does not have a special technical feature. Consequently, any same or corresponding special technical feature cannot be found between the invention set forth in claim 1 and the inventions set forth in claims 2-12.

Meanwhile, the inventions set forth in claims 1 and 2 are relevant to a main invention group.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

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, C04B41/87(2006.01)i, C30B29/06(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, C04B41/87, C30B29/06

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)
 WPI

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 02-172887 A (東芝セラミックス株式会社) 1990.07.04, 第2頁右下欄第18行~第3頁左上欄第2行、第3頁左上欄第14行~右上欄第9行 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2002-145693 A (東海カーボン株式会社) 2002.05.22, 段落【0005】、【0007】、【0009】、【0020】、【0025】 (ファミリーなし)	8-12

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。

<p>* 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</p>	<p>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</p>
---	---

国際調査を完了した日 29.02.2012	国際調査報告の発送日 19.03.2012
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) 廣野 知子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-059332 A (東洋炭素株式会社) 2004.02.26, 段落【0015】 & KR 10-2004-0010001 A	1-12

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

この出願の請求項1に記載された発明は、文献1(JP 02-172887 A (東芝セラミックス株式会社) 1990.07.04, 第2頁右下欄第18行～第3頁左上欄第2行、第3頁左上欄第14行～右上欄第9行)に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求項1に記載された発明と請求項2-12に記載された発明との間で、同一の又は対応する特別な技術的特徴を見出すことができない。

なお、主発明は請求項1,2に記載された発明である。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。