

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4803784号
(P4803784)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int. Cl. F 1
C 3 0 B 29/06 (2006.01) C 3 0 B 29/06 5 0 2 B
C 0 3 B 20/00 (2006.01) C 0 3 B 20/00 F
 C 0 3 B 20/00 H

請求項の数 1 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-192684 (P2004-192684) (22) 出願日 平成16年6月30日(2004.6.30) (65) 公開番号 特開2005-231986 (P2005-231986A) (43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2) 審査請求日 平成19年6月1日(2007.6.1)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000190138 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目2番2号 (74) 代理人 100101960 弁理士 服部 平八 (72) 発明者 大浜 康生 福井県武生市北府2丁目1番60号 信 越石英株式会社 武生工場内</p> <p>審査官 岡田 隆介</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコン単結晶引上げ用石英ガラススツボの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

天然シリカ粉を回転する型内に供給して形成した石英ガラススツボ基体の内部キャビティを高温雰囲気にし部分的に溶融して不透明な外層を形成した後もしくは形成中に、天然シリカ粉を導入し、溶融ガラス化し天然シリカ粉からなる透明層を形成し、更に1~20ppmの平均アルミニウム濃度を有する合成シリカ粉を前記高温雰囲気内に供給し溶融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明な内層を厚さ0.8mm~石英ガラススツボの肉厚の35%に形成するとともにその形成中の少なくとも一定の期間、水蒸気を導入することを特徴とする、内表面から0.8mmまでの深さにおいて1~20ppmの平均アルミニウム濃度と150~300ppmの平均OH基濃度を有し、かつ、単結晶引上げ後の透明内層の内表面に現われるブラウンリングの個数を0.1~0.8個/cm²とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラススツボの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン単結晶引上げに用いる石英ガラススツボの製造方法、さらに詳しくは、単結晶化の歩留まりが高くシリコン単結晶を引き上げることができるシリコン単結晶引上げ用石英ガラススツボの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、シリコン単結晶の製造には、いわゆるチョクラスキー法（CZ法）と呼ばれる方法が広く採用されている。このCZ法は、石英ガラスで製造したルツボ内でシリコン多結晶を溶融し、このシリコン融液にシリコン単結晶の種結晶を浸漬し、ルツボを回転させながら種結晶を徐々に引上げ、シリコン単結晶を種結晶を核として成長させる方法である。

【0003】

上記CZ法で使用する石英ガラスルツボはシリコンウェーハが大型化するにしたがって1400以上のシリコン融液に長時間接触するようになってきたが、その内表面がシリコン融液と反応し、内表面の浅い層に結晶化が起り、褐色のリング状のクリストパライト（以下ブラウンリングという）が現れることが起る。前記ブラウンリング内はクリストパライト層がないか又はあっても大変薄い層であるが、操業時間の経過とともにブラウンリングはその面積を拡大し、互いに融合しながら成長を続け、遂にはその中心部が浸食され、不規則なガラス溶出面となる。このガラス溶出面が出現すると、シリコン単結晶に転位が起り易くなり、単結晶引上げの歩留まりに支障をきたすことになる。特に、200mm以上の大口径のウェーハを製造するシリコン単結晶を成長させるにはCZ法の操業を100時間を超えて行う必要があり、前記ガラス溶出面の出現が顕著となる。

10

【0004】

上記ブラウンリングは、ガラス表面の微細な傷や原料粉の溶け残りである結晶質残留部分、ガラス構造の欠陥などを核として発生すると考えられており、その数を減らすには、ガラスの表面状態を良好に保ったり、結晶質残留成分をなくするために溶融時間を高温、長時間化したり、或いは特許文献1に示すように内表面を形成する原料粉として非晶質である合成粉を使用すればよい。しかしながら、ルツボが更に大型になりシリコン単結晶の引上げ時間が長くなることで更なる改善が求められている。また、その一方で上記方法でブラウンリングの発生数を減らすと、単結晶の引上げ時にシリコン融液の表面が振動し易くなり、作業性を悪化させる欠点があった。

20

【0005】

上記欠点を解消するため、本発明者は先に天然石英ガラスからなる不透明な外層、その内側に少なくとも石英ガラスからなる透明層を有する石英ガラスルツボにおいて、シリコン単結晶引上げの使用後に、シリコン融液の初期湯面位置から特定の範囲までと残湯位置上特定の範囲までに観測されるブラウンリングの個数の比が特定の割合になるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボを提案した（特許文献2）。前記シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、例えば天然シリカ粉を回転する型に導入し、ルツボ形状に成形したのち、アーク電極によりルツボ状成形体の内部キャビティを高温ガス雰囲気にして少なくとも部分的に溶融ガラス化して不透明なルツボ基体を形成し、次いで高純度の天然シリカ粉または天然合成混合シリカを供給し、溶融ガラス化して天然石英ガラスまたは天然合成混合石英ガラスからなる透明層を初期湯面位置から特定の範囲に、さらに合成石英ガラスからなる透明層を残湯位置上の特定の範囲に形成するなどその製造方法に少し煩雑なところがあり、より簡便な方法で優れた単結晶化率を達成できるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの出現が熱望されていた。

30

【特許文献1】特許第2811290号及び特許第2933404号

40

【特許文献2】特願2003-141702

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

こうした現状に鑑み、本発明者は鋭意研究を続けた結果、天然シリカ粉を溶融して形成した不透明な外層と、合成石英ガラスからなる透明な内層を有する石英ガラスルツボにおいて、前記合成石英ガラスからなる透明な内層が内表面から0.8mmまでの深さにおいて平均アルミニウム濃度が1~20ppm、平均OH基濃度が150~300ppmとなるように調整することで、ブラウンリングの発生が抑えられ、その結果、長時間操業してもガラス溶出面の出現が少なくシリコン単結晶の歩留りが良くなること、更に、ブラウン

50

リングが少なくてもシリコン融液表面の振動が抑えられることを見出して、本発明を完成したものである。すなわち、

【 0 0 0 8 】

本発明は、ブラウンリングの発生が少なく、しかもシリコン融液表面の振動がなく、シリコン単結晶を高歩留まりで引上げることができるシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成する本発明は、天然シリカ粉を回転する型内に供給して形成した石英ガラスルツボ基体の内部キャビティを高温雰囲気にし部分的に溶融して不透明な外層を形成した後もしくは形成中に、天然シリカ粉を導入し、溶融ガラス化し天然シリカ粉からなる透明層を形成し、更に1~20ppmの平均アルミニウム濃度を有する合成シリカ粉を前記高温雰囲気内に供給し溶融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明な内層を厚さ0.8mm~石英ガラスルツボの肉厚の35%に形成するとともにその形成中の少なくとも一定の期間、水蒸気を導入することを特徴とする、内表面から0.8mmまでの深さにおいて1~20ppmの平均アルミニウム濃度と150~300ppmの平均OH基濃度を有し、かつ、単結晶引上げ後の透明内層の内表面に現われるブラウンリングの個数を0.1~0.8個/cm²とするシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボの製造方法に係る。

10

【 0 0 1 0 】

本発明のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、上述のとおり合成石英ガラスからなる透明な内層を有し、その厚さは0.8mm以上で石英ガラスルツボの肉厚の35%以下が好ましい。そして、前記合成石英ガラスからなる透明な内層の内表面から0.8mmまでの深さにおいて平均アルミニウム濃度が1~20ppm、好ましくは3~8ppmで、かつ平均OH基濃度が150~300ppmに調整されているルツボである。前記合成石英ガラスからなる透明な内層の厚さが0.8mm未満では、シリコン単結晶引上げ中に石英ガラスがシリコン融液に溶け出し、不透明な石英ガラス層が現れ単結晶化率を著しく低下させてしまう。また、合成石英ガラスからなる透明な内層の厚さをルツボの肉厚の35%を超える厚さに形成することは、ルツボ製造の生産性・経済性の観点から好ましくない。合成石英ガラスからなる透明な内層が前記範囲の平均アルミニウム濃度及び平均OH基濃度を有することでルツボの使用後に発生するブラウンリングの個数が0.1~0.8個/cm²の範囲となり、シリコン単結晶の歩留りをよくする。その上、合成石英ガラスからなる透明な内層とシリコン融液の濡れ特性が増し、シリコン融液表面の振動が抑えられ、高歩留まりでシリコン単結晶を引上げることができる。ブラウンリングの個数を0.1個/cm²未満とすることは困難であり、またブラウンリングの個数が0.8個/cm²を超えるとシリコン単結晶に転位が多く起こり単結晶化率が低下する。

20

30

【 0 0 1 1 】

本発明で使用する合成シリカ粉としては、Na、K、Li、Ti、Fe、Cuなどの不純物濃度が0.1ppm以下であるのがよい。不純物濃度が前記範囲にあることでシリコン単結晶への不純物の悪影響はほとんどない。また、前記範囲の平均アルミニウム濃度を有する合成シリカ粉は、シリカ粉にアルミニウム粉を混合する方法、ケイ素化合物とアルミニウム化合物との均一溶液を加水分解、乾燥、焼成する方法又はシリカ粉をアルミニウム化合物の溶液に浸漬したのち、乾燥し、シリカ粉にアルミニウム化合物の被膜を形成する方法などで製造されるが、特にケイ素化合物とアルミニウム化合物との均一溶液を加水分解、乾燥、焼成する方法は、アルミニウムが均一に含有されて好ましい。

40

【 0 0 1 2 】

上記ブラウンリングの個数は、ルツボの使用後の内表面に現れる数をカウントするものであるが、ルツボのシリコン融液との接触時間が長く、ブラウンリングが成長し易い残湯付近においてはブラウンリングが融合する場合があるので、ルツボの同一高さの水平方向において観測される単独のブラウンリングの平均径から1個当たりの面積を計算し、融合

50

部分の面積を前記 1 個当たりの面積で割った値を求め、その値と前記単独のブラウンリングの個数の総数とをルツボの内表面積で割った値を単位面積 (cm^2) 当りの個数とする。

【 0 0 1 3 】

また、上記平均アルミニウム濃度は、石英ガラスルツボの透明な内層から試験片を切出し I C P 発光分光分析法で測定した値であり、また、平均 O H 基濃度は、ルツボの内表面の深さ方向 1 . 0 mm までを D . M . D O D D a n d D . B . F R A S E R , O p t i c a l d e t e r m i n a t i o n o f O H i n f u s e d s i l i c a , J o u r n a l o f A p p l i e d P h y s i c s , V o l . 3 7 (1 9 6 6) p . 3 9 1 1 に記載の測定法で測定した値である。

10

【 0 0 1 4 】

さらに、本発明の石英ガラスルツボは、アルミニウムを含有する合成石英ガラスからなる透明層と天然石英ガラスからなる不透明な外層との間に天然石英ガラスからなる透明層を設けることができる。この天然石英ガラスからなる透明層を設けることで内層と外層との剥離が少なくなる上に、ルツボの変形も少なくなる。前記天然石英ガラスからなる透明層の厚さは 0 . 4 ~ 5 . 0 mm、好ましくは 0 . 7 ~ 4 . 0 mm の範囲がよい。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 5 】

本発明のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、高温での長時間操業においてもルツボの内表面に発生するブラウンリングの個数が少なく、かつシリコン融液表面の振動もなくシリコン単結晶を高歩留まりで引き上げることができる。しかも、前記シリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、平均アルミニウム濃度が 1 ~ 2 0 p p m の合成シリカ粉を用いて形成した合成石英ガラスからなる透明な内層の形成中に水蒸気を導入し、合成石英ガラスからなる透明な内層が内表面から 0 . 8 mm までの深さにおいて平均アルミニウム濃度が 1 ~ 2 0 p p m、平均 O H 基濃度が 1 5 0 ~ 3 0 0 p p m となるように調整するという簡便な方法で製造できる。

20

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 6 】

次に、本発明の製造方法の実施の態様を図面に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【 0 0 1 7 】

図 1 に本発明の石英ガラスルツボの製造装置を示す。図 1 において、1 は回転する型、2 は不透明な外層、3 はシリカ粉供給手段、4 は水蒸気導入ノズル、5 は板状の蓋体、6 はアーク電極、7 は高温ガス雰囲気、8 はアルミニウムを含有する合成石英ガラスからなる透明な内層である。前記装置を用いて、まず天然シリカ粉を回転する型 1 に導入し、ルツボ形状に成形したのち、その中にアーク電極 6 を挿入し、ルツボ状形成体の開口部を板状の蓋体 5 で覆い、アーク電極 6 により該ルツボ状形成体の内部キャビティを高温ガス雰囲気 7 にし、少なくとも部分的に熔融ガラス化して不透明な外層 2 を形成し、次いで外層の形成後もしくは形成中にシリカ粉供給手段 3 から平均アルミニウム濃度が 1 ~ 2 0 p p m、好ましくは 3 ~ 8 p p m の合成シリカ粉を導入し、熔融ガラス化して合成石英ガラスからなる透明な内層 8 を厚さが 0 . 8 mm 以上で石英ガラスルツボの肉厚の 3 5 % 以下に形成する。前記透明な内層の形成の一定期間、水蒸気を水蒸気導入ノズル 4 から導入し透明な内層が内表面から 0 . 8 mm までの深さにおいて平均アルミニウム濃度が 1 ~ 2 0 p p m、平均 O H 基濃度が 1 5 0 ~ 3 0 0 p p m となるように調整する。水蒸気の導入期間は、内層形成工程の少なくとも 2 5 % 以上、好ましくは 4 0 % 以上の段階で行う。必要な水蒸気導入量は、ルツボの大きさにより異なるが、ルツボ外径が 4 0 ~ 6 3 . 4 c m の場合は、合成シリカ粉 1 0 0 重量部に対し 0 . 5 ~ 4 0 重量部、好ましくは 1 ~ 3 0 重量部、ルツボ外径が 6 3 . 5 ~ 7 3 . 9 c m の場合は、1 ~ 6 0 重量部、好ましくは 1 . 5 ~ 5 0 重量部、ルツボ外径が 7 4 ~ 1 2 5 c m の場合には、1 . 2 5 ~ 1 0 0 重量部、好

40

50

ましくは2～80重量部とするのがよい。

【0018】

上記製造方法において、合成石英ガラスからなる透明な内層と天然石英ガラスからなる不透明な外層との間に天然石英ガラスからなる透明層を設ける場合には、不透明な外層を形成したのち、天然シリカ粉をシリカ粉供給手段3から供給し熔融ガラス化し天然石英ガラスからなる透明層を形成し、ついでシリカ粉供給手段3から上記アルミニウムを含有する合成シリカ粉を導入して製造するのがよい。

【実施例1】

【0019】

図1に示す装置を用い、回転する型1内に純化处理した高純度の天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体に形成し、その内にアーク電極6を挿入し、開口部を板状の蓋体5で覆い、アーク電極6により内部キャビティー内を高温ガス雰囲気7とし、熔融ガラス化し、冷却して厚さ8～10mmの不透明な外層2を作成した。次いで型1を回転させながら平均アルミニウム濃度5ppm、平均OH基濃度が50ppmの合成シリカ粉をシリカ粉供給手段3から100g/minで供給し、熔融して厚さ1～3mm合成石英ガラスからなる透明な内層を形成し24インチの石英ガラスルツボを10個製造した。前記合成シリカ粉の供給開始とともに水蒸気を20ml/分で30分間、計600mlを導入した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は220ppm、平均アルミニウム濃度は5ppmであった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。引上げ後のルツボ内表面のブラウンリングの個数は0.3～0.5個/cm²にあった。また、シリコン融液表面の振動がなく、平均単結晶化率は98%と高かった。

(比較例1)

【0020】

実施例1において、平均アルミニウム濃度が0.1ppm以下、平均OH基濃度が50ppmの合成シリカ粉を用い、水蒸気導入を行うことなく、実施例1と同様にして24インチの石英ガラスルツボを10個製造した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は80ppm、平均アルミニウム濃度は0.1ppm以下であった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。ルツボ内表面のブラウンリングの個数は0.9～1.1個/cm²であり、平均単結晶化率は88%であった。シリコン単結晶の引上げの初期に若干シリコン融液表面の振動がみられた。

(比較例2)

【0021】

実施例1において、平均アルミニウム濃度が5ppm、平均OH基濃度が50ppmの合成シリカ粉を用い、かつ水蒸気の導入を行うことなく、実施例1と同様にして24インチの石英ガラスルツボを10個製造した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は80ppm、平均アルミニウム濃度が5ppmであった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。ルツボ内表面のブラウンリングの個数は1.0～1.2個/cm²であり、平均単結晶化率は89%であった。比較例1に比べれば少ないが、シリコン融液表面の振動が若干みられた。

(比較例3)

【0022】

実施例1において、平均アルミニウム濃度が0.1ppm以下、平均OH基濃度が50ppmの合成シリカ粉を用いた以外、実施例1と同様に水蒸気を導入して24インチの石英ガラスルツボを10個製造した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は220ppm、平均アルミニウム濃度は0.1ppm以下であった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。ルツボ内表面のブラウンリングの個数は0.9～1.1個/cm²であり、平均単結晶化率は90%であった。比較例1、比較例2に比べれば少ないがごくわずかにシリコン融液表面の振

10

20

30

40

50

動がみられた。

(比較例4)

【0023】

図1に示す装置を用い、回転する型1内に純化处理した天然シリカ粉を投入し、遠心力によりルツボ状成形体に形成し、その内にアーク電極6を挿入し、開口部を板状の蓋体5で覆い、アーク電極6により内部キャビティ内を高温ガス雰囲気7とし、熔融ガラス化し、冷却して厚さ8~10mmの不透明な外層2を作成した。次いで型1を回転させながら平均アルミニウム濃度が5ppmの天然シリカ粉をシリカ粉供給手段3から100g/minで供給し、熔融して厚さ1~3mm天然石英ガラス透明内層を形成して24インチの石英ガラスルツボを10個製造した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は50ppm、平均アルミニウム濃度は5ppmであった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。ルツボ内表面のブラウンリングの個数は2.8~4.7個/cm²であり、平均単結晶化率は68%であった。

10

(比較例5)

【0024】

比較例4において、天然石英ガラスからなる透明内層を形成中、天然シリカ粉の供給開始と同時に水蒸気を20ml/分で30分間、計600mlを導入した。得られた石英ガラスルツボの内表面深さ方向0.8mmまでの平均OH基濃度は200ppm、平均アルミニウム濃度は5ppmであった。前記石英ガラスルツボを用いてCZ法でシリコン単結晶の引上げを行った。ルツボ内表面のブラウンリングの個数は3.0~4.3/cm²であり、平均単結晶化率は74%であった。

20

【産業上の利用可能性】

【0025】

本発明のシリコン単結晶引上げ用石英ガラスルツボは、大型のシリコン単結晶を高歩留まりで引き上げることができ、シリコン単結晶の引上げの技術分野で有用である。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明の石英ガラスルツボを製造するための製造装置の概略図を示す。

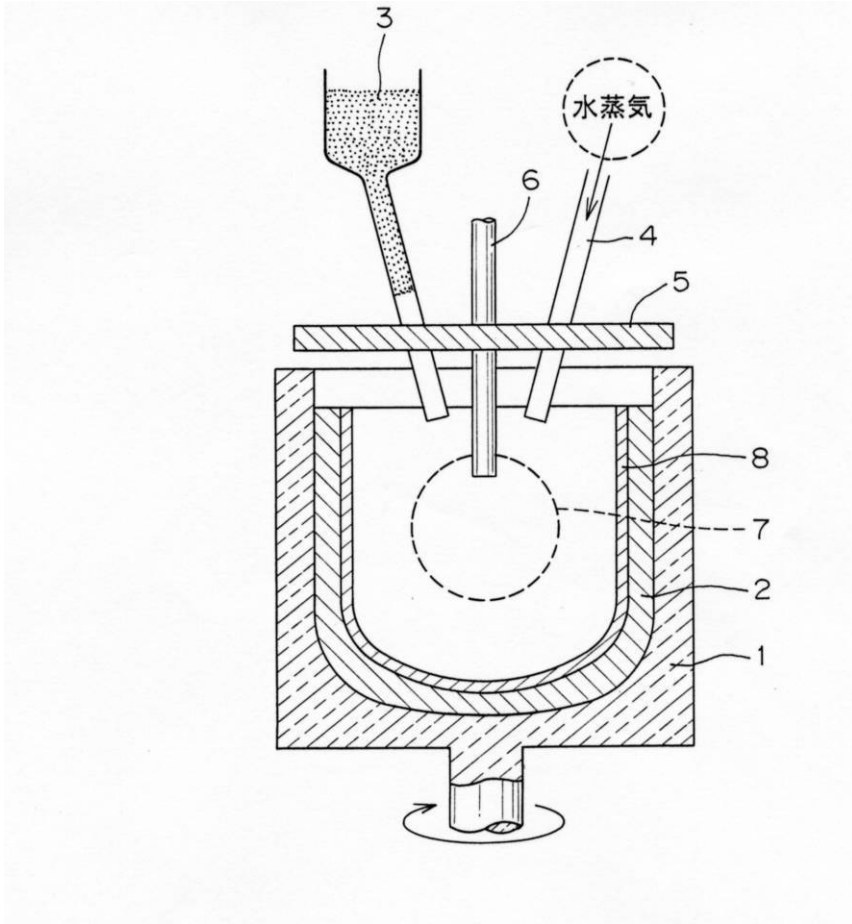
【符号の説明】

30

【0027】

- 1：回転する型
- 2：不透明な外層
- 3：シリカ粉供給手段
- 4：水蒸気導入ノズル
- 5：板状の蓋体
- 6：アーク電極
- 7：高温雰囲気
- 8：合成石英ガラスからなる透明な内層

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2001-348240(JP,A)
特開平07-330483(JP,A)
特開平04-092883(JP,A)
特開2000-247778(JP,A)
特開平07-196397(JP,A)
特開2001-348294(JP,A)
特開平09-255476(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C30B 1/00~35/00
C03B 20/00
WPI