

(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
2013 年 10 月 3 日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/145558 A1

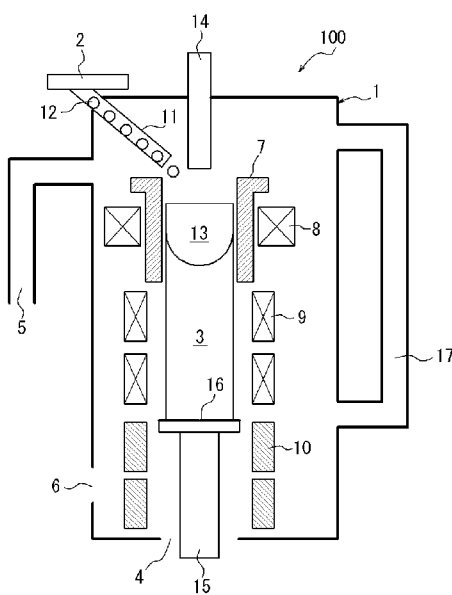
- (51) 国際特許分類:
C01B 33/02 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/001261
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 1 日(01.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-069469 2012 年 3 月 26 日(26.03.2012) JP
- (71) 出願人: 株式会社 S U M C O (SUMCO CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八木 大地(YAGI, Daichi); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP). 安部 貴裕(ABE, Takahiro); 〒1058634 東京都港区芝浦一丁目 2 番 1 号 株式会社 S U M C O 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司(SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 1 号 霞が関コモンゲート西館 3 6 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, 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, PA, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

[続葉有]

(54) Title: POLYCRYSTALLINE SILICON AND METHOD FOR CASTING SAME

(54) 発明の名称: 多結晶シリコンおよびその鋳造方法

FIG. 1



(57) Abstract: Provided are a polycrystalline silicon suitable for a solar cell with high conversion efficiency and a method for casting the same. This method for casting a polycrystalline silicon comprises: disposing a bottomless cooling crucible, which is divided in the circumferential direction into multiple members in at least a part of the axiswise section and in which the inside surface is coated with a nitrogen-containing mold-releasing agent, in the inside of an induction coil in a chamber; melting a raw material for a polycrystalline silicon in the bottomless cooling crucible by electromagnetic induction heating using the induction coil; and cooling and solidifying the obtained molten silicon while pulling the resulting silicon down. In the method, the pulling of the solidified silicon is conducted while controlling the carbon concentration of the molten silicon, the oxygen concentration thereof, and the nitrogen concentration thereof to 4.0×10^{17} to 6.0×10^{17} atoms/cm³, 0.3×10^{17} to 5.0×10^{17} atoms/cm³, and 8.0×10^{13} to 1.0×10^{18} atoms/cm³, respectively.

(57) 要約: 高い変換効率を有する太陽電池に好適な多結晶シリコンおよびその鋳造方法を提供する。本発明の多結晶シリコンの鋳造方法は、チャンバの誘導コイル内に、軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割され、内表面に窒素を含む離型材が塗布された無底の無底冷却ルツボを配置し、前記誘導コイルによる電磁誘導加熱により、前記無底冷却ルツボ内に多結晶シリコンの原料を溶融し、得られた溶融シリコンを冷却して凝固させつつ下方へ引き抜く、多結晶シリコンの鋳造方法であって、前記凝固された溶融シリコンの引き抜きは、該溶融シリコンにおける炭素濃度を 4.0×10^{17} atoms/cm³ 以上 6.0×10^{17} atoms/cm³ 以下かつ酸素濃度を 0.3×10^{17} atoms/cm³ 以上 5.0×10^{17} atoms/cm³ 以下かつ窒素濃度を 8.0×10^{13}

atoms/cm³ 以上 1.0×10^{18} atoms/cm³ 以下の調整の下に行う。



— 補正された請求の範囲（条約第 19 条(1)）

明 細 書

発明の名称：多結晶シリコンおよびその鑄造方法

技術分野

[0001] 本発明は多結晶シリコンおよびその鑄造方法に関し、特に、太陽電池の変換効率を高めるのに好適な、多結晶シリコンおよびその鑄造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 現在、太陽電池用の基板としては、主にシリコン結晶が用いられている。このシリコン結晶には単結晶と多結晶のものが存在し、単結晶シリコンを基板として用いた太陽電池は、多結晶シリコンを基板としたものと比べて、入射した光エネルギーを電気エネルギーに変換する変換効率が高い。

[0003] しかし、単結晶シリコンは、例えばチョクラスキー法によって、無転位の高品質な結晶として製造されるが、このチョクラスキー法による単結晶シリコンの製造は、生産コストが高く、太陽電池用の基板として用いるには実用的ではない。そこで、安価な材料から鑄造できる多結晶シリコンを用いて太陽電池を製造するのが一般的である。

[0004] こうした多結晶シリコンを鑄造する方法の1つに電磁鑄造法がある（例えば、特許文献1参照）。電磁鑄造法とは、ルツボ内のシリコン原料を高周波誘導により加熱溶融するとともに、強い電磁力の作用で溶融シリコンを浮遊させ、インゴットを連続的に成長させる方法である。その際、溶融シリコンをルツボに接触させずに済むため、高品質のインゴットを鑄造することができる。こうして鑄造された多結晶シリコンインゴットから得られた多結晶シリコンウェーハは、鑄造方向に対して品質の均一性が高く、また、変換効率のばらつきが小さく、安定した特性を有する太陽電池を製造することができるという特徴を有している。

[0005] さて、太陽電池の変換効率を高めるためには、多結晶シリコンウェーハに含まれる酸素、炭素、窒素等の不純物を適切に制御することが肝要である。

中でも、炭素は、酸素の析出を促進させ、析出した酸素が転位増殖源として働く。形成された転位はキャリアの再結合中心として働き、太陽電池の変換効率を低下させることから、ウェーハ中の炭素は低ければ低いほど良いと考えられてきた。例えば、特許文献2には、炭素濃度を $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下（格子間酸素濃度は $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上）に制御することにより、太陽電池の高い変換効率を実現する技術について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-051026号公報

特許文献2：国際公開2006/104107号パンフレット

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、特許文献2において規定された炭素濃度の要件を満足する、炭素濃度が極めて低い多結晶シリコンを実際に鑄造して太陽電池を作製したところ、その変換効率はむしろ低下してしまうことが判明した。

そこで、本発明の目的は、太陽電池の変換効率を高めるのに好適な、多結晶シリコンおよびその鑄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

[0008] 発明者らは、上記課題を解決する方途について鋭意検討した。発明者らは、上述のように、炭素濃度が極めて低い多結晶シリコンを実際に鑄造して太陽電池を作製して変換効率を測定したところ、変換効率はむしろ低下したことを受けて、様々な炭素濃度を有する多結晶シリコンを鑄造して太陽電池の変換効率を調べた。その結果、炭素濃度を過度に低減するよりも、多結晶シリコン中の酸素および窒素の濃度を適切な範囲に制御した下で、炭素を適量添加して所定の濃度範囲に調整することにより変換効率が向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明の要旨構成は以下の通りである。

(1) 炭素濃度が $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ酸素濃度が $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ窒素濃度が $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である多結晶シリコンウェーハ。

[0010] (2) 不活性ガスが導入されたチャンバの誘導コイル内に、軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割され、内表面に窒素を含む離型材が塗布された無底冷却ルツボを配置し、前記誘導コイルによる電磁誘導加熱により、前記無底冷却ルツボ内に装入した多結晶シリコンの原料を溶融し、溶融シリコンを順次冷却して凝固させつつ下方へ引き抜く、多結晶シリコンの鑄造方法であって、前記溶融シリコンにおける、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下および窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に調整することを特徴とする多結晶シリコンの鑄造方法。

[0011] (3) 前記炭素濃度の調整は、一酸化炭素ガスを、該一酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、前記(2)に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0012] (4) 前記炭素濃度の調整は、前記多結晶シリコンの原料に炭素粉を添加することにより行う、前記(2)に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0013] (5) 前記酸素濃度の調整は、酸素ガスを、該酸素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、前記(2)～(4)のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0014] (6) 前記炭素濃度および酸素濃度の調整は、二酸化炭素ガスを、該二酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、前記(2)に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0015] (7) 前記窒素濃度の調整は、前記窒素を含む離型材における窒化珪素の前

記支持台の上面への塗布面積を調整することにより行う、前記（２）～（６）のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0016] （８）前記窒素濃度の調整は、窒素ガスを、該窒素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、前記（２）～（６）のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

[0017] （９）前記窒素を含む離型材は窒化珪素、珪酸エチル、純水および塩酸からなる、前記（２）～（８）のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、炭素、酸素および窒素濃度を所定の濃度範囲に調整することにより、結晶性を向上させることができ、太陽電池の変換効率を高めるのに好適な、多結晶シリコンを鑄造することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の多結晶シリコンの鑄造方法に用いる電磁鑄造装置の一例の模式図である。

[図2]炭素濃度および酸素濃度と太陽電池の変換効率との関係を示す図である。

[図3]炭素濃度および窒素濃度と太陽電池の変換効率との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態について説明する。

本発明の多結晶シリコンは、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に調整することが肝要である。

[0021] 上述のように、従来、炭素濃度が低ければ低いほど、転位の増殖源として働く酸素析出物の析出が抑制され、太陽電池の変換効率が向上すると考えら

れてきた。しかしながら、発明者が特許文献2において規定された炭素濃度の範囲内にある、極めて低い炭素濃度に調整された多結晶シリコンを実際に鋳造して太陽電池を製造したところ、その変換効率はむしろ低下することが判明したのである。そこで、発明者らは、従来の考え方を捨てて、様々な炭素濃度を有する多結晶シリコンを鋳造して多結晶シリコンウェーハを製造し、該ウェーハを用いて太陽電池を作製してその変換効率を測定した。その結果、多結晶シリコン中の炭素濃度を過度に低減するよりも、炭素を適量添加して所定の濃度範囲に調整することにより、変換効率が向上することが明らかとなったのである。

[0022] この理由は必ずしも明らかではないが、以下の通りと推測される。すなわち、上述のように、炭素は酸素の析出を促進させ、形成された酸素析出物は転位の増殖源となる。形成された転位は再結合中心となり、太陽電池の変換効率を低下させる。一方で、K.Suminoによる“*Impurity Reaction with Dislocations in Semiconductors*”, Phys. Stat. Sol. (a)171, 111(1999)に記載されているように、シリコン中の酸素の析出物は、転位の伝播を抑制する働きがある。これにより、多結晶シリコンの結晶性が向上し、変換効率は上昇する。つまり、炭素および窒素の適量添加により酸素の析出が促進され、転位の形成自体は増加するものの、形成された転位の伝播は酸素析出物により抑制され、結果として、多結晶シリコンウェーハに含まれる炭素および窒素濃度を過度に低減して酸素析出物の形成を抑制するよりも結晶性が向上し、ひいては変換効率が向上したものと考えられる。以下、本発明の多結晶シリコンにおいて満たすべき炭素、酸素および窒素濃度の要件について説明する。

[0023] まず、多結晶シリコンの炭素濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする。ここで、 $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とする理由は、 $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満では、炭素濃度が低すぎて、転位の伝播を抑制できず、結晶性が向上しないためである。また、 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする理由は、6

、 $0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ を超える炭素の添加により、SiCからなる異物が多結晶シリコンインゴット中に析出して結晶欠陥が増加し、変換効率が低下するためである。

[0024] また、酸素濃度は、 $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする。ここで、 $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とする理由は、 $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満の濃度では、酸素析出が起こらないためである。また、 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする理由は、 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ を超える場合には、酸素とボロンの複合体が形成されて変換効率が低下するためである。

[0025] また、多結晶シリコンの窒素濃度は、 $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする。ここで、 $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上とする理由は、 $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 未満では、窒素濃度が低すぎるため、転位の伝播を抑制できず、結晶性が向上しないためである。また、 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下とする理由は、 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ を超えると、窒化珪素 (Si_3N_4) の異物が析出し変換効率が低下するためである。

[0026] このように、炭素、酸素および窒素が適量添加されて所定の濃度範囲に調整されているため、結晶性が向上し、16%以上の高い変換効率を有する太陽電池に好適な多結晶シリコンとなる。

[0027] 次に、本発明の多結晶シリコンの鑄造方法について説明する。図1は、本発明の多結晶シリコンの鑄造方法に用いる連続鑄造装置の一例の模式図である。この連続鑄造装置100は、チャンバ1を備え、このチャンバ1は、内部を外気から隔離し、鑄造に適した不活性ガス雰囲気維持する二重構造の水冷容器である。

[0028] チャンバ1内の中央には、無底冷却ルツボ7、誘導コイル8、アフターヒータ9および均熱筒10が配置されている。

[0029] 無底冷却ルツボ7は、装入されたシリコン原料12を溶融するための溶融容器としてのみならず、鑄型としても機能し、熱伝導性および電気伝導性に

優れた、銅などの金属材料からなる角筒体で、チャンバ 1 内に吊り下げられている。この無底冷却ルツボ 7 は、上部を残して周方向で複数の短冊状の素片に分割され、内部を流通する冷却水によって強制冷却されるように構成されている。

[0030] 誘導コイル 8 は、無底冷却ルツボ 7 を囲むように無底冷却ルツボ 7 と同心で周設され、電源装置（図示せず）に接続されている。

アフターヒータ 9 は、無底冷却ルツボ 7 の下方にルツボ 7 と同心に複数設置されており、ヒータ（図示せず）や保温材（図示せず）から構成されている。このアフターヒータ 9 は、無底冷却ルツボ 7 から引き下げられるインゴット 3 を加熱して、インゴット 3 の引き下げ軸方向に所定の温度勾配を与え、インゴット 3 に結晶欠陥が形成されるのを防止する。

均熱筒 10 は、冷却により残留応力が生じインゴット 3 にクラックが発生するのを防止するために、インゴット 3 を所定の温度で所定時間保持して均熱する。

[0031] このチャンバ 1 内の上壁には、原料導入管 11 が取り付けられており、シャッタ 2 を介して原料供給装置（図示せず）から粒状や塊状のシリコン原料 12 が原料導入管 11 を通して無底冷却ルツボ 7 内に装入される。

[0032] また、無底冷却ルツボ 7 の上方には、シリコン原料 12 を溶融するためのプラズマトーチ 14 が昇降可能に設けられている。このプラズマトーチ 14 には、プラズマ電源装置（図示せず）の一方の極が接続されており、他方の極はインゴット 3 側に接続されている。プラズマトーチ 14 は、下降させて無底冷却ルツボ 7 内に挿入される。

[0033] また、チャンバ 1 の側壁には、チャンバ 1 内に不活性ガスや、インゴット 3 における酸素や炭素濃度を調整するための一酸化炭素ガス、酸素ガスや二酸化炭素ガスを導入するガス導入口 5 が設けられており、チャンバ 1 内に導入されたガスは、還流配管 17 を通過して炉内を循環する。チャンバ 1 内に導入されたガスは、チャンバ 1 の側壁下方に設けられた排気口 6 から排出される。

[0034] さらに、チャンバ１の底壁には、引き出し口４が設けられており、均熱筒１０による均熱工程を経た、支持台１６に載置されたインゴット３が引き出し口４から引き出されるように構成されている。

[0035] ここで、支持台１６の上面（すなわち、インゴット３と接触する表面）には、インゴット３の支持台１６への融着を防止する目的で、離型材が塗布されている。この離型材としては、窒化珪素、炭化珪素、酸化珪素等の離型材用粉末を、バインダーと溶媒からなる溶液中に混合してスラリー状としたものが用いられる。この離型材を刷毛やスプレーにより支持台１６の上面に塗布したあと、溶媒やバインダーを除去するための脱バインダー処理を施すことにより、支持台１６の上面に離型材層が形成される。この脱バインダー処理は、具体的には、支持台１６を大気中で、例えば１２０℃の温度で１時間熱処理することにより、離型材中のバインダーや溶媒を除去する処理である。

[0036] 本発明においては、離型材を、上記のようなインゴット３と支持シャフト１５に載置された支持台１６との融着の防止だけではなく、インゴット３における窒素濃度の制御に用いる。そのために、離型材としては窒素を含むものを用いる。この離型材から得られた離型材層は、鑄造初期に溶融シリコン１３と接触するため、離型剤層に窒素が含まれている場合には、窒素が溶融シリコン１３中に溶け出し、インゴット３（すなわち多結晶シリコン）に添加することができる。

[0037] ここで、窒素を含む離型材用粉末としては、窒化珪素を用いることができる。また、バインダーとしては、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）や珪酸エチル等を用いることができ、溶媒としては、純水やアルコールを用いることができる。さらに、バインダーとして珪酸エチルを用いる場合は、加水分解を促進するため塩酸を添加剤として用いることができる。これらを混合してスラリー状にし、支持台１６の上面に塗布して上記脱バインダー処理を施すことにより、支持台１６の上面に離型材層を形成することができる。

[0038] インゴット３における窒素濃度の制御は、上記離型材の塗布面積を調整す

ることにより行うことができる。例えば、窒化珪素の粉末100gとバインダーとしての珪酸エチルを100mlと溶媒としての純水を400mlと添加剤としての塩酸を0.5mlとを混合してスラリー状にし、得られた離型材の支持台16上面への塗布面積を200cm²だけ変えると、インゴット3における窒素濃度を $1.6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ だけ変化させることができる。離型材を塗布しない場合の、インゴット3における窒素濃度は、シリコン原料12の純度等によりインゴット3ごとに異なるが、離型材を塗布しない場合の窒素濃度に応じて、離型材の塗布面積を調整することにより、窒素濃度を上で規定した範囲に制御する。例えば、離型材を塗布しない場合のインゴット3における窒素濃度が $7.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 、離型材における窒素濃度が17質量%の場合、塗布面積を1cm²以上1300cm²以下とすることにより、窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御することができる。

[0039] なお、発明者らのこれまでの様々な検討から、離型材における窒素濃度が変化しても、インゴット3中に溶出する窒素の量は変化せず、離型材の塗布面積に依存して窒素濃度が変化することが確認されている。

[0040] また、上記インゴット3における窒素濃度は、例えば、二次イオン質量分析法 (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS) により測定することができる。

[0041] 次いで、シャッタ2を開き、原料供給装置 (図示せず) から原料導入管11を通して多結晶シリコン等のシリコン原料12を、ルツボ7に装入する。

[0042] 続いて、誘導コイル8に交流電流を印加するとともに、下降させたプラズマトーチ14に通電を行う。このとき、無底冷却ルツボ7を構成する短冊状の各素片が互いに電氣的に分割されていることから、誘導コイル8による電磁誘導に伴って各素片内で渦電流が発生し、無底冷却ルツボ7の内壁側の渦電流がルツボ内に磁界を発生させる。これにより、無底冷却ルツボ7内のシリコン原料12は電磁誘導加熱されて溶融され、溶融シリコン13が溶製される。

- [0043] ここで、プラズマトーチ 14 を用いることにより、プラズマトーチ 14 と、シリコン原料 12 および溶融シリコン 13 との間にプラズマアークが発生し、そのジュール熱によってもシリコン原料 12 が加熱されて溶融されるため、電磁誘導加熱の負担を軽減して効率よく溶融シリコン 13 を溶製することができる。
- [0044] ここで、無底冷却ルツボ 7 内の溶融シリコン 13 には、ルツボ 7 の内壁の渦電流に伴って生じる磁界と、溶融シリコン 13 の表面に発生する電流との相互作用により、無底冷却ルツボ 7 から溶融シリコンの方向に力(ピンチ力)が作用し、無底冷却ルツボ 7 とは非接触の状態で保持される。これにより、無底冷却ルツボ 7 から溶融シリコン 13 への不純物の混入を抑制して汚染を防止することができ、また支持シャフト 15 に載置されたインゴット 3 を下降させることが容易となる。
- [0045] 通常、上記シリコン原料 12 を溶融させる際に、ガス導入口 5 からアルゴン等の不活性ガスをチャンバ 1 内に導入するが、本発明においては、インゴット 3 における酸素および炭素濃度を調整するために、不活性ガスとともに一酸化炭素ガスおよび酸素ガスを導入する。上述のように、高い変換効率を有する太陽電池に好適な単結晶シリコンを得るためには、上記した離型材による窒素濃度の制御の他に、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御するとともに、炭素を適量添加して炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御する必要がある。
- [0046] 発明者らは、インゴット 3 における酸素および炭素濃度について鋭意検討した結果、不活性ガスに対する酸素ガスおよび一酸化炭素ガスの分圧が、インゴット 3 における酸素濃度および炭素濃度にそれぞれ影響を与えることが判明した。また、インゴット 3 における炭素濃度を $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 上昇させるためには、例えば不活性ガスとしてアルゴンガスを用い、アルゴン流量 200 l/min 、炉内圧 0.03 kg/cm^2 の場合には、アルゴンガスに対する分圧が 1.2×10^{-4} 倍の一酸化炭素ガスを供給すればよ

いことが明らかとなった。酸素濃度の制御の場合も同様に、酸素濃度を $1.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 上昇させるためには、アルゴンガスに対する分圧が 4.6×10^{-5} 倍の酸素ガスを供給すればよいことが明らかとなった。

[0047] なお、窒素濃度の場合と同様に、不活性ガスに一酸化炭素ガスおよび酸素ガスを導入しない場合の、インゴット3における炭素濃度および酸素濃度は、インゴット3ごとに異なる。よって、不活性ガスに一酸化炭素ガスおよび酸素ガスを導入しない場合のインゴット3における炭素濃度および酸素濃度に応じて、不活性ガスに対する一酸化炭素ガスおよび酸素ガスの分圧を調整することにより、上で規定した炭素濃度および酸素濃度の範囲に調整することができる。

[0048] 例えば、不活性ガスに一酸化炭素ガスおよび酸素ガスを導入しない場合のインゴット3における炭素濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、酸素濃度が $0.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ だった場合、不活性ガスに対する一酸化炭素ガスの分圧を 2.5×10^{-4} 倍以上 5.0×10^{-4} 倍以下、酸素ガスの分圧を 1.2×10^{-5} 倍以上 1.9×10^{-4} 倍以下にそれぞれ制御することにより、インゴット3における酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下にそれぞれ調整することができる。

[0049] なお、インゴット3における炭素濃度および酸素濃度は、例えば、フーリエ変換赤外分光法 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR) により測定することができ、酸素濃度は、ASTM F121-1979に基づいて規定される濃度であり、炭素濃度は、ASTM F123-1981に基づいて規定される濃度である (ASTM (American Society for Testing and Materials))。

[0050] また、炭素濃度の調整は、上述した一酸化炭素ガスの導入により行う代わりに、シリコン原料12に炭素粉を添加して行うこともできる。例えば、イ

ンゴット3に炭素粉を添加しない場合の、インゴット3における炭素濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の場合、炭素粉を含めない原料の総重量に対して、 1.7×10^{-3} 倍以上 3.4×10^{-3} 倍以下の炭素粉を添加することにより、上記炭素濃度に関する要件を満足させることができる。ここで、炭素粉としては、熔融シリコン中に溶けやすいことから、グラファイト粉末を用いることが好ましい。

[0051] さらに、上述した酸素ガスおよび一酸化炭素ガスの導入により、炭素および酸素濃度を制御する代わりに、二酸化炭素ガスを導入して酸素および炭素濃度を同時に制御することができる。この場合にも、不活性ガスに対する二酸化炭素ガスの分圧が、インゴット3における酸素濃度および炭素濃度にそれぞれ影響を与える。例えば、不活性ガスに二酸化炭素ガスを導入しない場合の、インゴット3中の炭素濃度が $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、酸素濃度が $0.1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ だった場合、不活性ガスに対する二酸化炭素の分圧を 2.5×10^{-4} 倍以上 5.0×10^{-4} 倍以下に制御することにより、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御することができる。

[0052] 上述のように炭素、酸素および窒素濃度が調整された熔融シリコン13は、該熔融シリコン13を支える支持シャフト15を除々に下降させることにより、熔融シリコン13を凝固させる。すなわち、ルツボ7内の熔融シリコン13は、支持シャフト15の下降により誘導コイル8の下端から離間し、誘導磁界が小さくなり、また発熱量およびピンチ力が減少し、無底冷却ルツボ7により冷却されて、熔融シリコン13が外周側から凝固する。

[0053] こうして、上記支持シャフト15の下降とともに、原料導入管11を通してシリコン原料12を無底冷却ルツボ7に連続的に追加装入し、シリコン原料12の溶解および凝固を継続して行うことにより、多結晶シリコンの連続鑄造が可能となる。

[0054] 熔融シリコン13が凝固して得られたインゴット3は、アフターヒータ9

および均熱筒 10 を用いて長時間かけて室温まで冷却される。アフターヒータ 9 によりインゴット 3 を加熱し、引き下げ軸方向に適切な温度勾配を与えることにより、冷却の際にインゴット 3 に結晶欠陥が発生するのを防止する。

[0055] また、冷却により残留応力が生じインゴット 3 にクラックが発生するのを防止するために、均熱筒 10 のヒータ（図示せず）により、インゴット 3 に対して所定温度で所定時間保持して均熱処理を施す。その均熱処理の際のインゴット 3 の保持温度は、 1200°C を超える温度では結晶中の転位欠陥が増殖する速度が大きく結晶欠陥が発生しやすいことから、通常は 1100°C 程度で行うことが好ましい。

[0056] 均熱処理の後、均熱筒 10 のヒータ（図示せず）の出力を低下させ、インゴット 3 を室温まで冷却する。こうして、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の調整の下に多結晶シリコンインゴット 3 を鑄造することができる。

[0057] なお、上記方法において、インゴット 3 における窒素濃度の調整は、窒素を含む離型材の支持台 16 の上面への塗布面積を調整することにより行っているが、その代わりに、炭素濃度および酸素濃度の調整の場合と同様に、不活性ガスに窒素ガスを導入することにより行うこともできる。この場合にも、不活性ガスに対する窒素ガスの分圧が、インゴット 3 における窒素濃度に影響を与える。例えば、不活性ガスに窒素ガスを導入しない場合の、インゴット 3 における窒素濃度が $1.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ だった場合、不活性ガスに対する窒素ガスの分圧を 7.2×10^{-7} 倍以上 1.0×10^{-2} 倍以下に制御することにより窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に制御することができる。

ここで、窒素濃度の調整を窒素ガスの導入により行う場合には、離型材と

しては、窒素を含まないものを用いる。

[0058] また、多結晶シリコンの導電性は、ドーパントを添加したシリコン原料 12 を装入することによって、制御することができる。すなわち、p 型多結晶シリコンを鑄造する際には、ドーパントとしてボロン、ガリウム、アルミニウムなどを用いればよい。一方、n 型多結晶シリコンを鑄造する際には、ドーパントとしてリン、砒素、アンチモンなどを用いればよい。

[0059] このように、酸素および窒素濃度を適正範囲に調整した下で、結晶中に適量の炭素を含有させて炭素濃度を適正範囲に調整することにより、結晶性が向上するため、高い変換効率を有する太陽電池に好適な多結晶シリコンを鑄造することができる。

[0060] 以上の本発明の多結晶シリコンの鑄造方法により得られた多結晶シリコンインゴットを切断して多結晶ブロックに分割し、該多結晶ブロックをさらにスライスすることにより、高い変換効率を有する太陽電池に好適な多結晶シリコンウェーハを製造することができる。

実施例

[0061] (発明例)

以下、本発明の実施例について説明する。

本発明の方法により、多結晶シリコンインゴットを鑄造した。すなわち、まず、離型材用粉末としての窒化珪素を 100 g、バインダーとしての珪酸エチルを 100 ml、溶媒としての純水を 400 ml、添加剤としての塩酸を 0.5 ml を混合させてなる離型材を用意し、支持台 16 の上面に塗布した。インゴット 3 における窒素濃度の調整は、支持台 16 の上面に塗布された離型材の面積で調整し、窒素濃度が、 $8 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、支持台 16 の上面に塗布する離型材の面積を調整し、それぞれ 1 cm^2 、 50 cm^2 、 1300 cm^2 とした。その後、脱バインダー処理として、支持台 16 を加熱処理し、 120°C で 1 時間保持し、その後室温まで冷却して支持台 16 上面に離型材層を形成した。

次いで、図1に示すように、シャッタ2を開いて原料導入管11から、シリコン原料12として多結晶シリコンを20kg無底冷却ルツボ7内に装入した。

続いて、誘導コイル8およびプラズマトーチ14により、ルツボ7内のシリコン原料12を1420度まで加熱して溶融させ、溶融シリコン13を得た。さらにシリコン原料12を追加して該シリコン原料12を溶融させつつ、支持台16を引き下げることにより、全長7000mmの多結晶シリコンインゴット3を鑄造した。

その際、ガス導入口5から、チャンバ1内には、アルゴンガスとともに、酸素ガスと一酸化炭素ガスを供給し、インゴット3における炭素濃度は、 $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、 2.5×10^{-4} 倍、 3.7×10^{-4} 倍、 5.0×10^{-4} 倍とした。ただし、一酸化炭素ガスをドーピングしていないと仮定した場合の多結晶中の炭素濃度は、 $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ である。また、酸素濃度は、 $3.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、アルゴンガスに対する酸素ガスの分圧をそれぞれ 1.2×10^{-5} 倍、 6.2×10^{-5} 倍、 1.9×10^{-4} 倍とした。ただし、酸素ガスをドーピングしていないと仮定した場合の多結晶中の酸素濃度は、 $1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ である。

こうして得られた345mm×510mmサイズのインゴットを6分割し、インゴット長手方向の中心(インゴット終端から2000mm)位置から一辺の長さ：156mmの正方形形状、厚み：180 μ mのウェーハを、発明例1～4の多結晶シリコンインゴットの各々から1000枚ずつ切り出した。そのうちの10枚に対して、模擬の酸テクスチャー処理(HF:HNO₃:H₂=1:4:5、室温、5分)を施したあと、気相成長法(CVD法)によりウェーハ上に窒化膜を形成させた。

[0062] (比較例)

発明例と同様に、多結晶シリコンを鑄造した。ただし、インゴット3における炭素濃度が $3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $7 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、アルゴンガスに対する一酸化炭素の分圧をそれぞれ 1.9×10^{-4} 倍、 8.7×10^{-4} 倍とした。ただし、一酸化炭素ガスをドーピングしていないと仮定した場合の多結晶中の炭素濃度は $2.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ である。また、酸素濃度が $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、アルゴンガスに対する酸素の分圧を 2.5×10^{-4} 倍とした。ただし、酸素ガスドーピングしていないと仮定した場合の多結晶中の酸素濃度は $1.0 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ である。さらに窒素濃度が $7.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 、 $2.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ となるように、支持台16の上面に塗布する離型材の面積を 0 cm^2 、 1700 cm^2 とした。その他の条件は、発明例1と全て同じである。

[0063] <変換効率>

作製した1000枚のウェーハのうちのウェーハ10枚を用いて評価用の太陽電池セルを作製し、変換効率を測定した。インゴット3における炭素濃度と変換効率との関係を図2および3に示す。ここで、図2は、窒素濃度を $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ に固定し、酸素濃度および炭素濃度を変化させた場合、図3は、酸素濃度が $2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ に固定し、炭素濃度および窒素濃度を変化させた場合についての結果である。また、縦軸の変換効率は、10枚の平均値である。また、変換効率は、太陽電池セルの単位面積あたりに照射した光エネルギーE1に対する、セルの単位面積当たりから取り出される変換後の電気エネルギーE2の値 $(E2/E1) \times 100$ (%)として与えられる。図2および3から明らかなように、炭素濃度が $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、酸素濃度が $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ窒素濃度が $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に調整されている場合には、16%を超える高い変換効率を得られていることも分かる。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明によれば、酸素および窒素濃度を適正範囲に調整した下で、結晶中に適量の炭素を含有させて炭素濃度を適正範囲に調整することにより、結晶性が向上するため、高い変換効率を有する太陽電池に好適な多結晶シリコンとして有用である。

符号の説明

- [0065] 1 チャンバ
2 シャッタ
3 インゴット
4 引き出し口
5 ガス導入口
6 排気口
7 無底冷却ルツボ
8 誘導コイル
9 アフターヒータ
10 均熱筒
11 原料導入管
12 シリコン原料
13 溶融シリコン
14 プラズマトーチ
15 支持シャフト
16 支持台
17 還流配管

請求の範囲

- [請求項1] 炭素濃度が $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ酸素濃度が $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下かつ窒素濃度が $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である多結晶シリコンウェーハ。
- [請求項2] 不活性ガスが導入されたチャンバの誘導コイル内に、軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割され、内表面に窒素を含む離型材が塗布された無底冷却ルツボを配置し、前記誘導コイルによる電磁誘導加熱により、前記無底冷却ルツボ内に装入した多結晶シリコンの原料を溶融し、溶融シリコンを順次冷却して凝固させつつ下方へ引き抜く、多結晶シリコンの鑄造方法であって、前記溶融シリコンにおける、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下および窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に調整することを特徴とする多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項3] 前記炭素濃度の調整は、一酸化炭素ガスを、該一酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項2に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項4] 前記炭素濃度の調整は、前記多結晶シリコンの原料に炭素粉を添加することにより行う、請求項2に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項5] 前記酸素濃度の調整は、酸素ガスを、該酸素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項2～4のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項6] 前記炭素濃度および酸素濃度の調整は、二酸化炭素ガスを、該二酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項2に記載の多結晶シリコンの鑄造

方法。

- [請求項7] 前記窒素濃度の調整は、前記窒素を含む離型材における窒化珪素の前記支持台の上面への塗布面積を調整することにより行う、請求項2～6のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項8] 前記窒素濃度の調整は、窒素ガスを、該窒素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項2～6のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。
- [請求項9] 前記窒素を含む離型材は窒化珪素、珪酸エチル、純水および塩酸からなる、請求項2～8のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

補正された請求の範囲
[2013年7月12日(12.07.2013)国際事務局受理]

【請求項 1】 (削除)

【請求項 2】 不活性ガスが導入されたチャンバの誘導コイル内に、軸方向の少なくとも一部が周方向で複数に分割され、内表面に窒素を含む離型材が塗布された無底冷却ルツボを配置し、前記誘導コイルによる電磁誘導加熱により、前記無底冷却ルツボ内に装入した多結晶シリコンの原料を熔融し、熔融シリコンを順次冷却して凝固させつつ下方へ引き抜く、多結晶シリコンの鑄造方法であって、前記熔融シリコンにおける、炭素濃度を $4.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下、酸素濃度を $0.3 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5.0 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下および窒素濃度を $8.0 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1.0 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下に調整することを特徴とする多結晶シリコンの鑄造方法。

【請求項 3】 前記炭素濃度の調整は、一酸化炭素ガスを、該一酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項 2 に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

【請求項 4】 前記炭素濃度の調整は、前記多結晶シリコンの原料に炭素粉を添加することにより行う、請求項 2 に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

【請求項 5】 前記酸素濃度の調整は、酸素ガスを、該酸素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、請求項 2 ～ 4 のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

【請求項 6】 前記炭素濃度および酸素濃度の調整は、二酸化炭素ガスを、該二酸化炭素ガスの前記不活性ガスに対する分圧を調整して前記チャンバ

内に供給することにより行う、請求項 2 に記載の多結晶シリコンの
鑄造方法。

【請求項 7】 前記窒素濃度の調整は、前記窒素を含む離型材における窒化珪素の
前記支持台の上面への塗布面積を調整することにより行う、請求項
2 ～ 6 のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

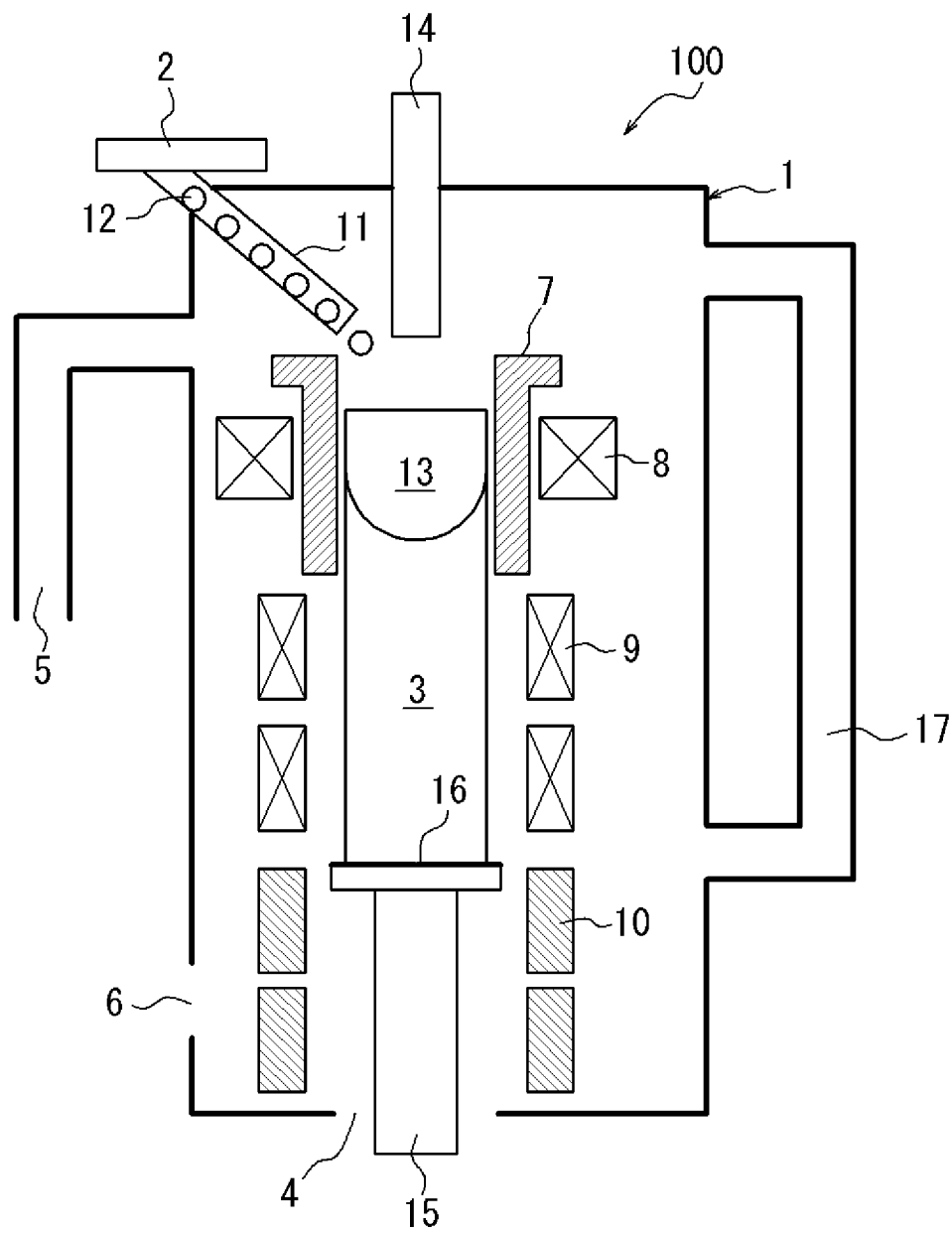
【請求項 8】 前記窒素濃度の調整は、窒素ガスを、該窒素ガスの前記不活性ガス
に対する分圧を調整して前記チャンバ内に供給することにより行う、
請求項 2 ～ 6 のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄造方法。

【請求項 9】 前記窒素を含む離型材は窒化珪素、珪酸エチル、純水および塩酸か
らなる、請求項 2 ～ 8 のいずれか一項に記載の多結晶シリコンの鑄
造方法。

[図1]

1/3

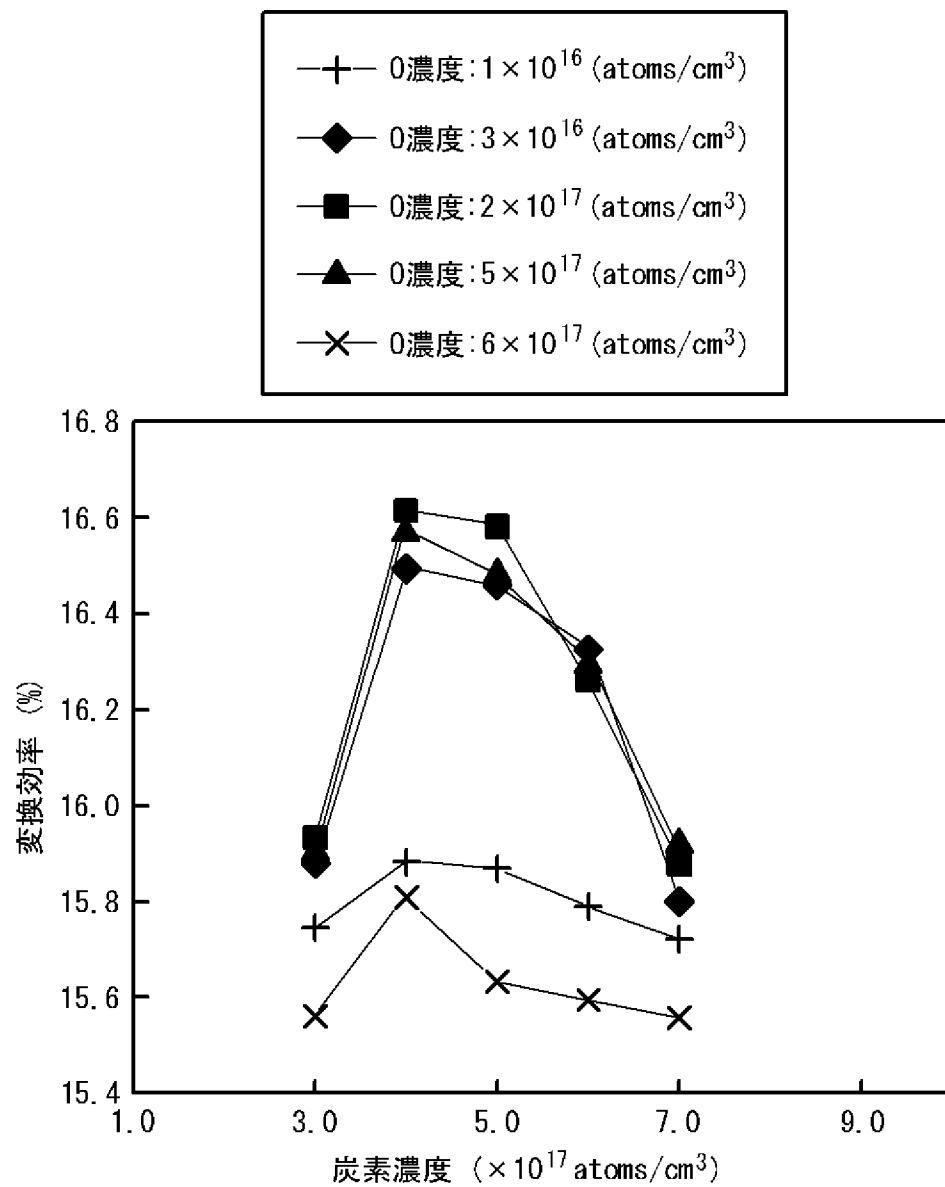
FIG. 1



[図2]

2/3

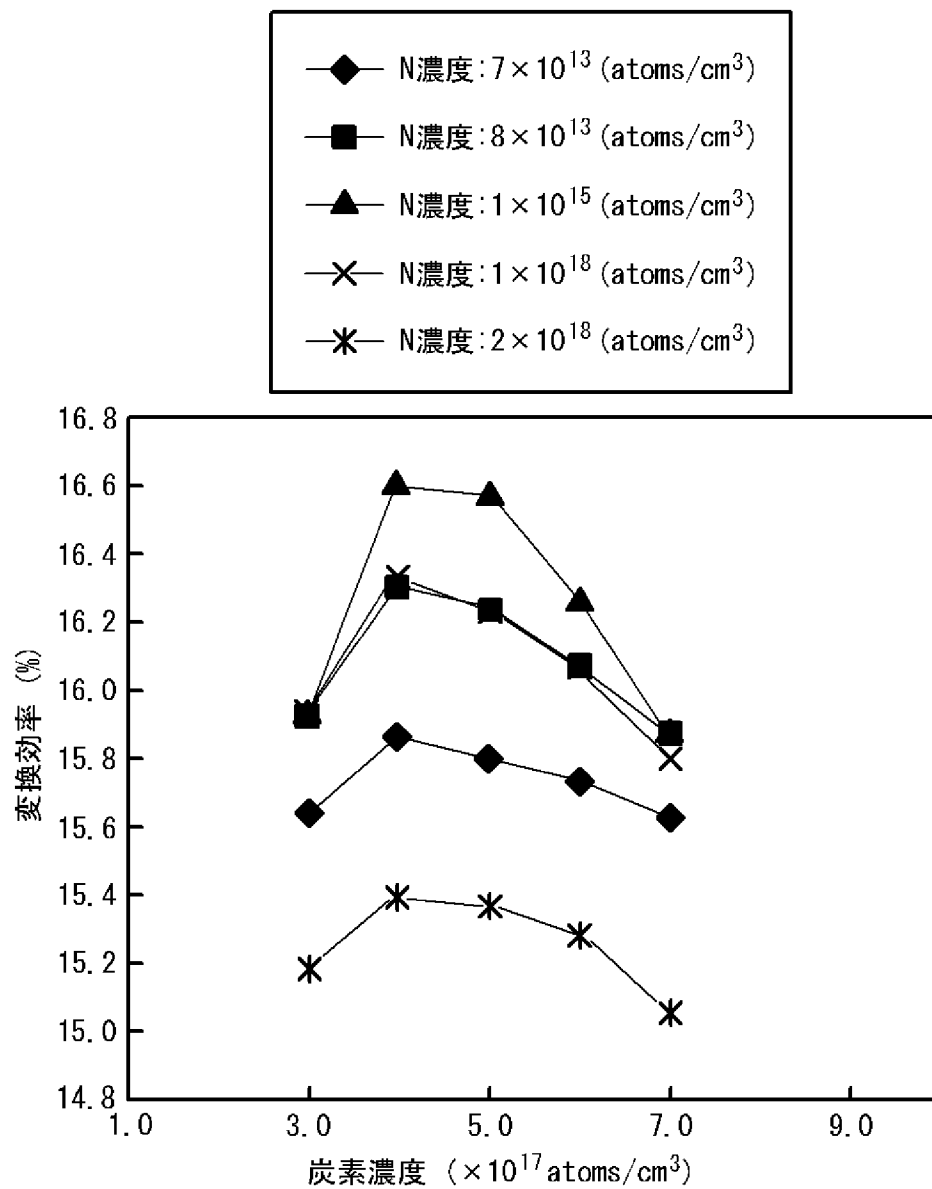
FIG. 2



[図3]

3/3

FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001261

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/02 (2006.01) i, H01L31/04 (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)

C01B33/02, H01L31/04

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 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

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

Science Direct, JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-523694 A (BP Corporation North America Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraphs [0052], [0058], [0090] & US 2007/0169684 A1 & EP 1974076 A2 & WO 2007/084936 A2 & KR 10-2008-0086544 A & CA 2636031 A & KR 10-2008-0089654 A & CN 101370969 A & RU 2008134068 A & AU 2007205947 A & BRA PI0706547 & KR 10-2012-0076378 A & TW 201229330 A & AU 2012201561 A	1 2-9
A	JP 02-051493 A (Osaka Titanium Co., Ltd.), 21 February 1990 (21.02.1990), page 6, upper left column, line 5 to upper right column, line 7; table 1 (Family: none)	1-9

☒ 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
21 March, 2013 (21.03.13)Date of mailing of the international search report
02 April, 2013 (02.04.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001261

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-087327 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0027], [0039], [0040]; table 1 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/001261

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 of claim 1 does not have a special technical feature, since the invention is disclosed in JP 2009-523694 A (BP Corporation North America Inc.) (see paragraphs [0052], [0058] and [0090]).

Therefore, any same or corresponding special technical feature cannot be found between the invention of claim 1 and the inventions of claims 2-9.

Meanwhile, the invention of claim 1 is relevant to a main invention.

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（I P C））
Int.Cl. C01B33/02 (2006.01)i, H01L31/04 (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（I P C））

Int.Cl. C01B33/02, H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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）

Science Direct, JSTPlus(JDreamII)

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 A	JP 2009-523694 A（ビーピー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド） 2009.06.25, 段落【0052】，【0058】，【0090】 & US 2007/0169684 A1 & EP 1974076 A2 & WO 2007/084936 A2 & KR 10-2008-0086544 A & CA 2636031 A & KR 10-2008-0089654 A & CN 101370969 A & RU 2008134068 A & AU 2007205947 A & BRA PI0706547 & KR 10-2012-0076378 A & TW 201229330 A & AU 2012201561 A	1 2-9

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

西山 義之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

4 8 6 1

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 02-051493 A (大阪チタニウム製造株式会社) 1990.02.21, 第6頁左上欄第5行-右上欄第7行, 第1表 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-087327 A (信越半導体株式会社) 2010.04.15, 段落【0027】, 【0039】, 【0040】, 【表1】 (ファミリーなし)	1-9

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（P C T 17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P C T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。

請求項1に係る発明は、JP 2009-523694 A（ビーピー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド）に記載されている（段落【0052】，【0058】，【0090】参照）から、特別な技術的特徴を有しない。よって、請求項1に係る発明と請求項2-9に係る発明との間で、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に係る発明である。

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。