

(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
2017年3月9日(09.03.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/038347 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 33/035 (2006.01) C30B 29/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072592
- (22) 国際出願日: 2016年8月2日(02.08.2016)
- (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 2015-174740 2015年9月4日(04.09.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮尾 秀一 (MIYAO, Shuichi); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP). 岡田 哲郎 (OKADA, Tetsuro); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP). 柁津 茂義 (NETSU, Shigeyoshi); 〒9428601 新潟県上越市頸城区西福島28-1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 大野 聖二, 外 (OHNO, Seiji et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目6番5号

丸の内北口ビル21階 大野総合法律事務所 Tokyo (JP).

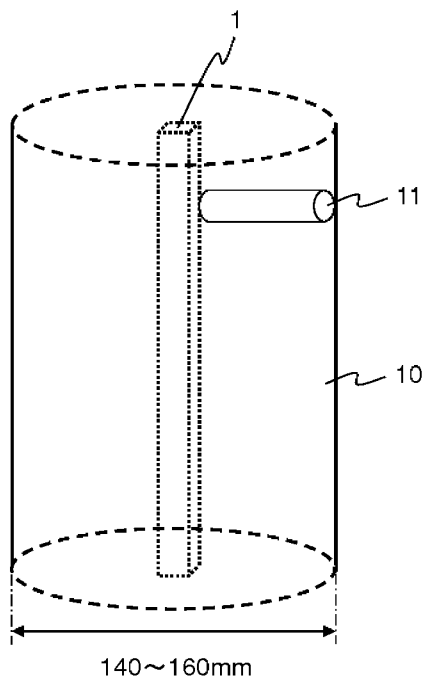
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCRYSTALLINE SILICON ROD, AND METHOD FOR PRODUCING FZ SINGLE-CRYSTAL SILICON

(54) 発明の名称: 多結晶シリコン棒の製造方法およびFZ単結晶シリコンの製造方法



(57) Abstract: During the synthesis of a polycrystalline silicon rod, when the polycrystalline silicon deposition temperatures in a region in the vicinity of a silicon core wire, an R/2 region, and an outermost surface region are respectively represented by T1, T2, and T3, said deposition temperatures are set such that $T1 > T2 > T3$, and the polycrystalline silicon is deposited. Alternatively, when the polycrystalline silicon deposition temperatures in the region in the vicinity of the silicon core wire, the R/2 region, and the outermost surface region are respectively represented by T1, T2, and T3, and ΔT represents the temperature difference between T3 and the temperature T1' of the region in the vicinity of the silicon core wire when the polycrystalline silicon is being deposited in the outermost surface region, and $T1 > T2$ and $T2 < T3$, said temperature difference is set such that $T1 > T3 + \Delta T$, and the polycrystalline silicon is deposited.

(57) 要約: 多結晶シリコン棒を合成する際に、シリコン芯線の近傍領域、R/2領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれT1、T2、T3としたときに、 $T1 > T2 > T3$ に設定して多結晶シリコンを析出させる。または、シリコン芯線の近傍領域、R/2領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれT1、T2、T3としたときに、 $T1 > T2$ かつ $T2 < T3$ とし、さらに、最表面領域における多結晶シリコンの析出時におけるシリコン芯線の近傍領域の温度T1'とT3との温度差を ΔT としたときに、 $T1 > T3 + \Delta T$ となるように設定して多結晶シリコンを析出させる。

明 細 書

発明の名称：

多結晶シリコン棒の製造方法およびF Z単結晶シリコンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多結晶シリコン棒の製造技術に関し、より具体的には、シーメンス法により合成される多結晶シリコン棒に残留する応力を制御し、F Z単結晶シリコンの製造用として好適な多結晶シリコン棒を製造する技術に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイス等の製造に不可欠な単結晶シリコン基板は、C Z法やF Z法により育成されたインゴットから切り出されるが、これらのインゴットの製造原料として、多結晶シリコン棒や多結晶シリコン塊が用いられる。

[0003] これらの多結晶シリコン原料は、一般に、シーメンス法により製造される。シーメンス法とは、トリクロロシランやモノシラン等のシラン原料ガスを加熱されたシリコン芯線に接触させることにより、該シリコン芯線の表面に多結晶シリコンをC V D (Chemical Vapor Deposition) 法により気相成長（析出）させる方法である。

[0004] シリコン芯線の加熱は電流を流すことによる抵抗加熱によるが、多結晶シリコンの析出に伴い多結晶シリコン棒の径が太くなるにつれて、徐々に、シリコン棒の外表面には電流が流れ難くなる。その結果、外表面は中心領域の温度よりも相対的に低くなり、これが熱膨張率の差を引き起こし残留応力が発生する。このような残留応力の発生は、大口径の多結晶シリコン棒ほど顕著である。

[0005] ところで、残留応力には引張応力と圧縮応力があるが、前者は多結晶シリコンに割れを発生させるため強度低下を招く傾向があり、後者は、多結晶シリコンの強度を向上させる傾向がある。

[0006] 従って、多結晶シリコン棒中の残留応力を制御することは極めて重要であ

り、例えば、引張応力が高い多結晶シリコン棒を原料としてF Z単結晶シリコンを製造する際に自重により割れてしまうといった事故が生じ得る。

[0007] この様な事情を背景に、特許文献1（特開平7-277874号公報）には、原料となる棒状の多結晶シリコンが破断すること無く融解して原料融液を供給し、安定した単結晶育成が可能なシリコン単結晶の引上げ方法を提供することを目的とした、棒状の多結晶シリコンの最大残留応力を、標準状態で3.5 kgf/mm²未満とする発明が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平7-277874号公報

特許文献2：特開2001-146499号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：S. Timoshenko and J.N. Goodier, “Theory of Elasticity”, McGraw-Hill, New York (1970)

非特許文献2：Journal of the Ceramic Society of Japan 101[8]932-935 (1993)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、特許文献1には、最大残留応力が3.5 kgf/mm²未満（標準状態下での測定値）であれば、最適な棒状多結晶シリコンの融解条件を確保しつつ、破断が防止可能となるとの知見の開示があるものの、これを実現するための手法として開示があるのは、焼鈍など応力除去の熱処理を施すことに止まり、多結晶シリコン棒の合成プロセスにおける残留応力制御の可能性についての検討はなされていない。

[0011] 本発明は、斯かる現状に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、多結晶シリコン棒の合成プロセス後ではなく、多結晶シリコン棒の合成プロセス中に残留応力制御を行い、合成後の多結晶シリコン棒の熱処理等を行

要とする技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0012] 上記課題を解決するために、本発明に係る第1の態様の多結晶シリコン棒の製造方法は、シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて得られる半径Rの多結晶シリコン棒の製造方法であって、前記シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 としたときに、 $T_1 > T_2 > T_3$ に設定することを特徴とする。
- [0013] また、本発明に係る第2の態様の多結晶シリコン棒の製造方法は、シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて得られる半径Rの多結晶シリコン棒の製造方法であって、前記シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 としたときに、 $T_1 > T_2$ かつ $T_2 < T_3$ とし、さらに、前記最表面領域における多結晶シリコンの析出時における前記シリコン芯線の近傍領域の温度 T_1' と前記 T_3 との温度差を ΔT としたときに、 $T_1 > T_3 + \Delta T$ となるように設定することを特徴とする。
- [0014] さらに、本発明に係るFZ単結晶シリコンの製造方法は、上述の方法により得られた多結晶シリコン棒を、該多結晶シリコン棒の析出工程後の熱処理を行うことなく誘導加熱して単結晶化することを特徴とする。

発明の効果

- [0015] 本発明は、シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて半径Rの多結晶シリコン棒を得るプロセスにおいて、当該プロセス中の温度を適切に制御することにより残留応力を制御し、FZ単結晶シリコンの製造用として好適な多結晶シリコン棒を提供する。
- [0016] 本発明の方法によれば、従来は、多結晶シリコン棒育成後に行っていた熱処理等を行う必要がない。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1A]多結晶シリコン棒からのX線回折測定法による残留応力測定用の板状

試料の第 1 の採取例について説明するための図である。

[図1B]多結晶シリコン棒からの X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料の第 1 の採取例について説明するための図である。

[図2A]多結晶シリコン棒からの X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料の第 2 の採取例について説明するための図である。

[図2B]多結晶シリコン棒からの X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料の第 2 の採取例について説明するための図である。

[図3A]多結晶シリコン棒からの X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料の第 3 の採取例について説明するための図である。

[図3B]多結晶シリコン棒からの X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料の第 3 の採取例について説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下に、図面を参照して、本発明に係る多結晶シリコン棒の製造方法について説明する。

[0019] 従来より、場所による温度差が熱膨張 $\alpha \cdot T$ (温度) の差となり熱応力を発生させると言う考え方があり (例えば、非特許文献 1 : S. Timoshenko and J.N. Goodier, "Theory of Elasticity ", McGraw-Hill, New York (1970))、この考えに立った熱応力計算の方法も提案されている (非特許文献 2 : 「円筒及び円板の熱応力計算法」, Journal of the Ceramic Society of Japan 101[8]932-935 (1993))。この計算方法は、一定太さの円筒の内部の温度分布を元に計算する手法であるが、シーメンス法による多結晶シリコン棒の析出のように徐々に径が太くなる場合には、応力計算することができない。加えて、この方法では、多結晶特有の構造に起因して発生する応力も考慮されていない。

[0020] そこで、本発明者らは、X 線回折測定法 (以下、XRD 法) により結晶の面間隔値 d 値を精密測定することで、残留応力値を求める手法を検討した。この検討の結果、引張応力と圧縮応力はそれぞれが独立して結晶中に内在しており、単純な円筒内部の温度分布のみでは定まらないものであることが分

かってきた。

[0021] 本発明者らが、多結晶シリコン析出時のCVD温度と結晶中の残留応力の関係につき詳細に解析を重ねたところ、下記の規則性があることが判明した。

[0022] シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて得られる多結晶シリコン棒の最終的な半径をRとし、シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 とし、さらに、最表面領域における多結晶シリコンの析出時におけるシリコン芯線の近傍領域の温度 T_1' と T_3 との温度差を ΔT とすると、表1に纏めた関係が認められる。

[0023] [表1]

ケース	T_1 、 T_2 、 T_3 関係	T_1 、 T_3 、 ΔT 関係	残留応力
1	$T_1 = T_2 = T_3$	—	引張優位
2	$T_1 = T_2 > T_3$	—	引張優位
3	$T_1 < T_2 < T_3$	—	引張優位
4-1	$T_1 > T_2 > T_3$	$T_1 > T_3 + \Delta T$	圧縮優位
4-2		$T_1 < T_3 + \Delta T$	圧縮優位
5	$T_1 < T_2$ 、 $T_2 > T_3$	—	引張優位
6-1	$T_1 > T_2$ 、 $T_2 < T_3$	$T_1 < T_3 + \Delta T$	引張優位
6-2		$T_1 > T_3 + \Delta T$	圧縮優位

[0024] ここで言う残留応力とは、多結晶シリコン棒の中心軸方向（鉛直方向： z 方向）の残留応力成分を意味している。残留応力の他の方向、すなわち、径方向（成長方向： r 方向）および当該 r 方向と中心軸に垂直な平面内で 90° の角度を成す θ 方向があるが、これらの残留応力成分は、多結晶シリコン棒を原料としてFZ単結晶シリコンを製造する際の破断には関与しない。

[0025] 結晶内に応力が生じていると、その大きさに比例して結晶格子の面間隔 d は変化する。具体的には、引張応力が生じていると格子面間隔は広がり、圧

縮応力が生じていると格子面間隔は縮まることになる。

[0026] ブラッグ回折を起こす結晶面に注目すると、その回折角 θ はブラッグ条件 ($n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$) を満足する。従って、X線の波長 λ が一定であれば、格子面間隔 d の変化に伴って回折角 2θ も変化する。

[0027] 結晶中の残留応力 σ は、X線回折で得られた $2\theta - \sin^2 \Psi$ 線図にプロットした点の最小2乗近似直線の傾き ($\Delta(2\theta) / \Delta(\sin^2 \Psi)$) から、下記の式 (1) で与えられる。

$$[0028] \quad \sigma \text{ (MPa)} = K \cdot [\Delta(2\theta) / \Delta(\sin^2 \Psi)] \quad \dots \quad (1)$$

[0029] ここで、 Ψ は試料面法線と格子面法線とのなす角度 (deg.) である。また、 K は応力定数 (MPa/deg.) であり、下記の式 (2) で与えられる。

$$[0030] \quad K = - (E / 2 (1 + \nu)) \cdot \cot \theta_0 \cdot \pi / 180 \quad \dots \quad (2)$$

[0031] なお、式 (2) 中の E はヤング率 (MPa)、 ν はポアソン比、そして、 θ_0 は歪が無い状態でのブラッグ角 (deg.) である。

[0032] つまり、X線回折法を用いれば、格子面法線を変化させながら特定の回折ピークの挙動を観測することで、格子面間隔の伸縮量から内部応力を求めることができる。

[0033] 具体的には、内部応力がない場合には当然、回折ピークのシフトは生じないが、圧縮応力があると回折ピークは高角側へシフトし、引張応力があると回折ピークは低角側へシフトする。

[0034] 本発明では、この原理に基づき、種々のCVD条件で合成した多結晶シリコンの残留応力を評価している。

[0035] [評価試料の採取]

図1Aおよび図1Bは、シーメンス法などの化学気相法で析出させて育成された多結晶シリコン棒10からの、X線回折測定法による残留応力測定用の板状試料20の採取例 (第1) について説明するための図で、 r 方向と θ 方向の残留応力成分を測定するための試料採取例である。

[0036] また、図2Aおよび図2Bは、X線回折測定法による残留応力測定用の板

状試料 20 の採取例（第 2）について説明するための図で、これもまた、 r 方向と θ 方向の残留応力成分を測定するための試料採取例である。
ある。

[0037] さらに、図 3 A および図 3 B は、X 線回折測定法による残留応力測定用の板状試料 20 の採取例（第 3）について説明するための図で、 z 方向の残留応力成分を測定するための試料採取例である。

[0038] 図中、符号 1 で示したものは、表面に多結晶シリコンを析出させてシリコン棒とするためのシリコン芯線である。これらの図に例示した多結晶シリコン棒 10 の直径は概ね 140～160 mm であり、残留応力測定用の板状試料 20 を採取する。なお、板状試料 20 の採取部位は、これらに限定されるものではない。

[0039] 図 1 A に示した第 1 例では、長軸方向に垂直な平面内で見たときに、シリコン芯線 1 に近い部位（ 11_{CTR} ）、多結晶シリコン棒 10 の側面に近い部位（ 11_{EDG} ）、CTR と EGD の中間の部位（ $11_{R/2}$ ）の 3 部位から、直径が概ね 20 mm のロッド 11 をくり抜く。そして、図 1 B に示したように、このロッド 11 から、厚みが概ね 2 mm の円板状試料 20 を採取する。ロッド 11_{CTR} から採取された円板状試料 20 を 20_{CTR} 、ロッド $11_{R/2}$ から採取された円板状試料 20 を $20_{R/2}$ 、ロッド 11_{EDG} から採取された円板状試料 20 を 20_{EDG} と表記する。

[0040] これにより、多結晶シリコン棒 10 の長軸方向に垂直な断面から採取した円板状試料が得られる。この円板状試料の主面上での X 線照射領域をスリットで適切に選択することで、成長方向（ r ）と、この方向に対して 90 度方向（ θ ）の、残留応力を測定することができる。

[0041] 図 2 A に示した第 2 例では、先ず、長軸方向に垂直にスライスして、シリコン芯線 1 を中心とする円板 12 を採取する。そして、図 2 B に示すように、この円板 12 の、シリコン芯線 1 に近い部位、多結晶シリコン棒 10 の側面に近い部位、CTR と EGD の中間の部位の 3 部位から、直径が概ね 20 mm の円板状試料（ 20_{CTR} 、 $20_{R/2}$ 、 20_{EDG} ）をくり抜く。

[0042] これによっても、多結晶シリコン棒10の長軸方向に垂直な断面から採取した円板状試料が得られる。この円板状試料の主面上でのX線照射領域をスリットで適切に選択することで、成長方向($r\ r$)と、この方向に対して90度方向($\theta\ \theta$)の、残留応力を測定することができる。

[0043] 図3Aに示した第3例では、まず、長軸方向に垂直に、直径が概ね20mmのロッド11をくり抜く。そして、図3Bに示したように、このロッド11から、シリコン芯線1に近い部位、多結晶シリコン棒10の側面に近い部位、CTRとEGDの中間の部位の3部位から、直径が概ね20mmの円板状試料(20_{CTR} 、 $20_{R/2}$ 、 20_{EDG})を採取する。

[0044] これにより、多結晶シリコン棒10の長軸方向に平行な断面から採取した円板状試料が得られる。この円板状試料の主面上でのX線照射領域をスリットで適切に選択することで、長軸方向($z\ z$)の残留応力を測定することができる。

[0045] なお、ロッド11を採取する部位、長さ、および本数は、シリコン棒10の直径やくり抜くロッド11の直径に応じて適宜定めればよい。円板状試料20も、くり抜いたロッド11のどの部位から採取してもよいが、シリコン棒10全体の性状を合理的に推定可能な位置であることが好ましい。

[0046] また、円板状試料20の直径を概ね20mmとしたのも例示に過ぎず、直径は残留応力測定に支障がない範囲で適当に定めればよい。

[0047] [X線回折法による応力測定]

上述の $r\ r$ 方向、 $\theta\ \theta$ 方向、および $z\ z$ 方向の3方向での残留応力を測定すべく、直径19mmで厚さ2mmの円板状試料を採取する。採取した円板状試料を、ミラー指数面 $\langle 3\ 3\ 1 \rangle$ からのブラッグ反射が検出される位置に配置し、X線照射領域が上述の3方向となるようにスリットを設定して、残留応力を測定する。なお、 $r\ r$ 方向と $\theta\ \theta$ 方向の2方向については、走査軸を平行にした並傾法と走査軸を直交する側傾法にて測定を行う。

[0048] 上述のとおり、残留応力(σ)は、X線回折で得られた $2\theta - \sin^2\Psi$ 線図にプロットした点の最小2乗近似直線の傾き($\Delta(2\theta)/\Delta(\sin^2\Psi$

)) で評価できる。

[0049] 本来、ヤング率 E については、実測定試料である多結晶シリコンのヤング率の値を採用すべきである。しかし、全結晶方位についての存在割合を考慮した上でのヤング率を算出することができないこと等の理由により、単結晶シリコンの $\langle 111 \rangle$ 方位のヤング率の文献値である 171.8 GPa を採用した。

[0050] [残留応力のCVD条件依存性]

シーメンス法にて各種条件にて合成した、(a) 炉内にて既に割れてしまったロッド、(b) ハンマーによる破砕テストにおいて割れ易かったロッド、および(c) ハンマーによる破砕テストにおいて割れ難かったロッドの三者について、XRD法による残留応力測定の結果を検討したところ、残留応力の zz 方向成分に違いが認められた。

[0051] (a) 炉内にて既に割れてしまったロッド、および(b) ハンマーによる破砕テストにおいて割れ易かったロッドのものにおいては、引張応力と圧縮応力の双方において高い値が認められたのに対し、(c) ハンマーによる破砕テストにおいて割れ難かったロッドのものにおいては、引張応力の値が低い一方で圧縮応力の値が高く、圧縮応力が優勢であることが判明した。

[0052] 残留応力発生の原因が温度差であることはこれまでの定説であるが、結晶成長の観点から考えると以下の成長経緯による発生理由が有力である。

[0053] CVD反応の初期においてはシリコン芯線近傍において結晶析出が始まるが、この段階では結晶方位毎にランダムに結晶成長が進行し、やがて多結晶体を形成し始める。この時、この集合体としての全体の応力は結晶方位毎の各分力の合成、即ち、ベクトルの合成により定まる方向性を持った応力値が形成される。

[0054] さらに反応が進行すると、徐々に中心近傍領域と外側領域で温度差が発生する。この時の中心近傍領域温度($T1'$)が、当該領域における結晶析出時の温度($T1$)よりも低ければ($T1' < T1$)当該領域の結晶中の応力は変わらないが、高い場合($T1' > T1$)は結晶の再配列若しくは配向が

起こり応力は変化する。

[0055] z z 方向の残留応力に着目し、シリコン芯線の近傍領域、R/2 領域、最表面領域（R 領域）における残留応力を平均化した場合に、この平均値が（+）値の場合は引張応力を意味し、（-）値の場合は圧縮応力を意味する。

[0056] その結果、表 1 に示したとおりの分類が可能であることが判明した。

実施例

[0057] 表 2 に纏めて示した各種 C V D 条件で多結晶シリコン棒を育成して、残留応力を調べた。

[0058] なお、温度測定は、C V D 反応炉に覗き穴を取り付け、そこに放射温度計を設置し使用した。放射温度計は、株式会社チノー製の放射温度計、型番 I R - C A Q を使用した。測定波長は $0.9 \mu\text{m}$ 、検出素子素材はシリコンである。測定位置は、多結晶シリコン棒の高さの中心位置であり、成長するに連れて焦点位置が徐々に変化するため測定の都度、焦点の微調整を行ってから測定値を得た。なお、 ΔT の算出は、特許文献 2（特開 2001-146499 号公報）に記載の方法に従い、ロッドの平均温度を算出後、上記の表面温度から中心温度を算出した。

[0059] [表2]

例	CVD 温度(°C)			T1' (°C) 芯近傍	ΔT (°C) T1' - T3	関係式		残留応力			
	T1	T2	T3			T1,T2,T3	T1,T3, ΔT	z z 方向			
	芯近傍	R/2	R					芯近傍	R/2	R	平均
比較例 1	1110	1110	1110	1210	100	$T1=T2=T3$	$T1<T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
比較例 2	1110	1110	900	1000	100	$T1=T2>T3$	$T1>T3+\Delta T$	圧縮	引張	引張	引張
比較例 3	1110	1110	1100	1210	100		$T1<T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
比較例 4	1010	1050	1110	1210	100	$T1<T2<T3$	$T1<T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
実施例 1	1150	1100	1050	1140	90	$T1>T2>T3$	$T1>T3+\Delta T$	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮
実施例 2	1130	1090	1050	1140	90		$T1<T3+\Delta T$	引張	圧縮	圧縮	圧縮
比較例 5	1010	1050	1010	1110	100	$T1<T2,T2>T3$	$T1<T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
比較例 6	1010	1050	900	1000	100		$T1>T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
比較例 7	1150	1100	1150	1250	100	$T1>T2,T2<T3$	$T1<T3+\Delta T$	引張	引張	引張	引張
実施例 3	1150	1050	1050	1140	80		$T1>T3+\Delta T$	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮

[0060] 実施例 1 および実施例 2 のものは、シリコン芯線の近傍領域、R/2 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T 1、T 2、T 3 としたときに、 $T 1 > T 2 > T 3$ に設定されて得られた多結晶シリコン棒である。

[0061] また、実施例3のものは、シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 としたときに、 $T_1 > T_2$ かつ $T_2 < T_3$ とし、さらに、最表面領域における多結晶シリコンの析出時におけるシリコン芯線の近傍領域の温度 T_1' と T_3 との温度差を ΔT としたときに、 $T_1 > T_3 + \Delta T$ となるように設定されて得られた多結晶シリコン棒である。

[0062] 実施例1～3で得られた多結晶シリコン棒を、析出工程後の熱処理を行うことなくFZ単結晶シリコン育成用の原料として用いたところ、FZ行程（誘導加熱）中での落下等のトラブルは皆無であり、結晶線の消失や乱れの発生もなく、良質なFZ単結晶シリコンのインゴットが得られた。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて半径 R の多結晶シリコン棒を得るプロセスにおいて、当該プロセス中の温度を適切に制御することにより残留応力を制御し、FZ単結晶シリコンの製造用として好適な多結晶シリコン棒を提供する。本発明の方法によれば、従来は、多結晶シリコン棒育成後に行っていた熱処理等を行う必要がない。

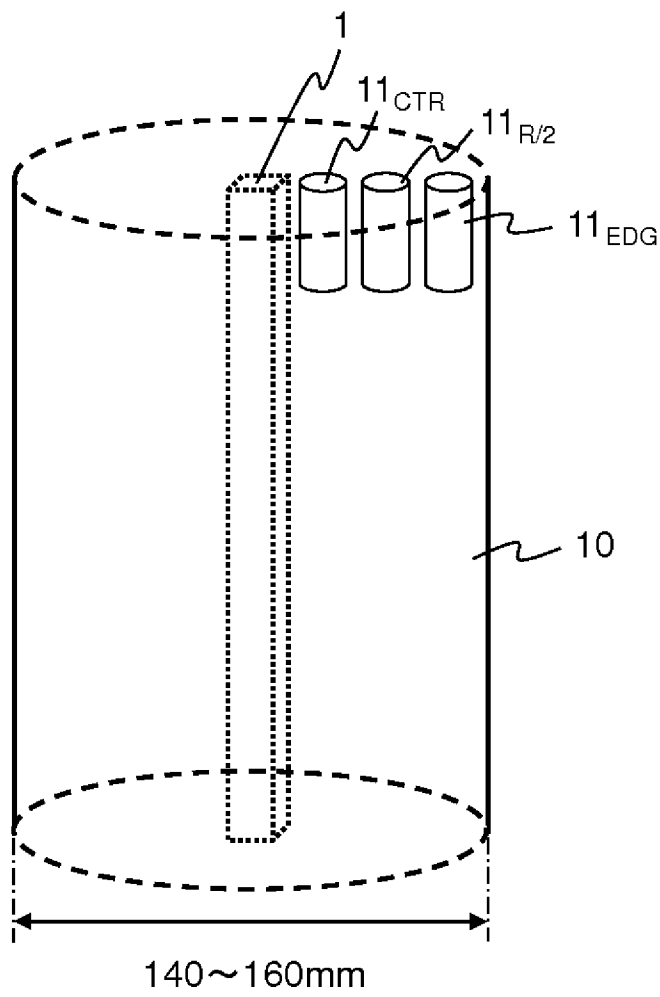
符号の説明

- [0064]
- 1 シリコン芯線
 - 10 多結晶シリコン棒
 - 11 ロッド
 - 12 円板
 - 20 円板状試料

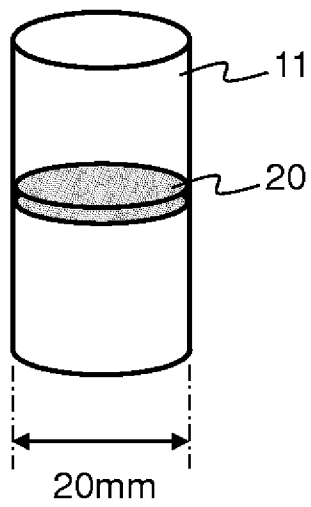
請求の範囲

- [請求項1] シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて得られる半径 R の多結晶シリコン棒の製造方法であって、
前記シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 としたときに、 $T_1 > T_2 > T_3$ に設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。
- [請求項2] シーメンス法によりシリコン芯線上に多結晶シリコンを析出させて得られる半径 R の多結晶シリコン棒の製造方法であって、
前記シリコン芯線の近傍領域、 $R/2$ 領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれ T_1 、 T_2 、 T_3 としたときに、 $T_1 > T_2$ かつ $T_2 < T_3$ とし、さらに、
前記最表面領域における多結晶シリコンの析出時における前記シリコン芯線の近傍領域の温度 T_1' と前記 T_3 との温度差を ΔT としたときに、 $T_1 > T_3 + \Delta T$ となるように設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の方法により得られた多結晶シリコン棒を、該多結晶シリコン棒の析出工程後の熱処理を行うことなく誘導加熱して単結晶化する、FZ 単結晶シリコンの製造方法。

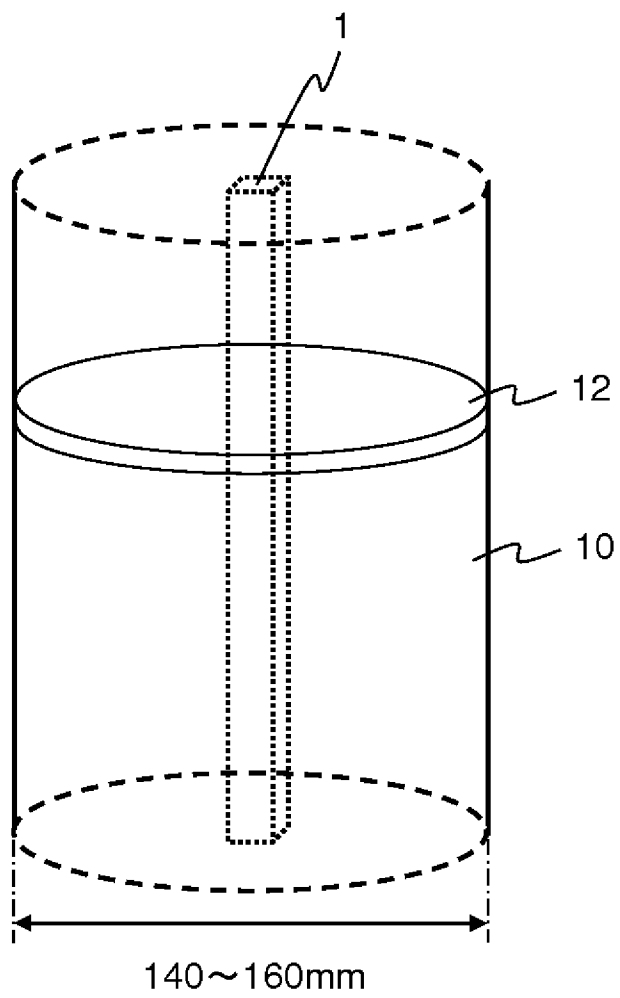
[図1A]



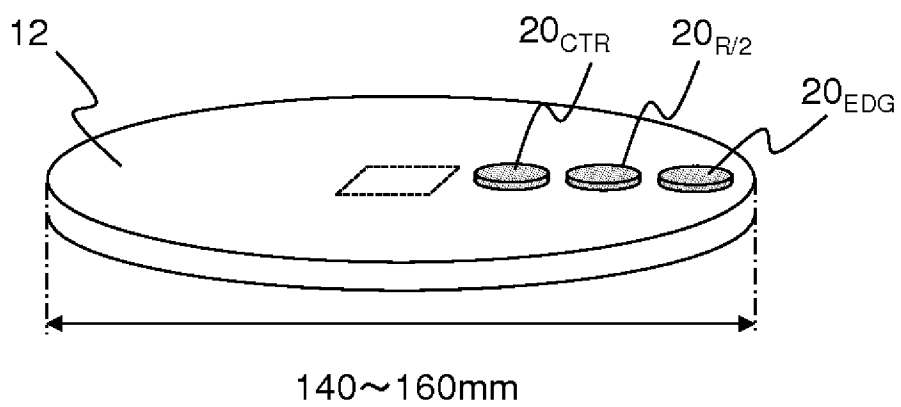
[図1B]



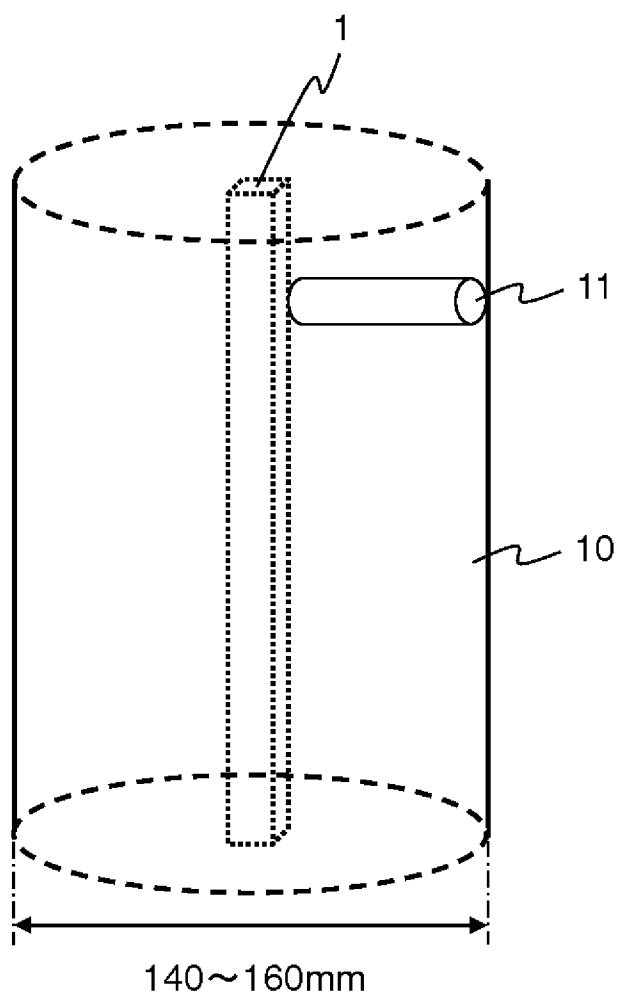
[図2A]



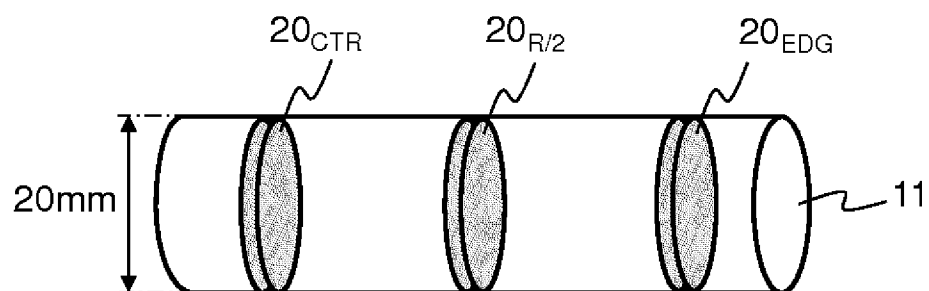
[図2B]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B33/035(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)

C01B33/035, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 A	JP 2008-285403 A (Wacker Chemie AG.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; paragraphs [0041] to [0044] & US 2008/0286550 A1 claims; paragraphs [0057] to [0060] & EP 1992593 A2 & CN 101311351 A	1, 3 2
X A	WO 2013/080556 A1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), claims; paragraphs [0002] to [0009], [0075] to [0110] & US 2014/0302239 A1 claims; paragraphs [0002] to [0009], [0082] to [0116] & EP 2786963 A1 & CN 103958406 A & KR 10-2014-0103127 A	1 2-3

☒ 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
04 October 2016 (04.10.16)

Date of mailing of the international search report
18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072592

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-511154 A (Korea Research Institute of Chemical Technology), 29 August 2000 (29.08.2000), claims; page 16, line 21 to page 21, line 2; table 1 & US 6395248 B1 claims; column 10, line 57 to column 14, line 7; table 1 & WO 1998/040543 A1 & EP 972096 A & KR 10-0210261 B1	1 2-3
A	JP 2015-105917 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims; paragraphs [0080] to [0095] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B33/035(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. C01B33/035, 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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 A	JP 2008-285403 A（ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャフト） 2008.11.27, 特許請求の範囲, [0041]-[0044] & US 2008/0286550 A1, 請求の範囲, [0057]-[0060] & EP 1992593 A2 & CN 101311351 A	1, 3 2
X A	WO 2013/080556 A1（信越化学工業株式会社）2013.06.06, 請求の範囲, [0002]-[0009], [0075]-[0110] & US 2014/0302239 A1, 請求の範囲, [0002]-[0009], [0082]-[0116] & EP 2786963 A1 & CN 103958406 A & KR 10-2014-0103127 A	1 2-3

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

04.10.2016

国際調査報告の発送日

18.10.2016

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）

伊藤 真明

4G

3640

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
X A	JP 2000-511154 A (コリア リサーチ インスティテュート オブ ケミカル テクノロジー) 2000.08.29, 特許請求の範囲, 第16頁第 21行-第21頁第2行, 表1 & US 6395248 B1, 請求の範囲, 第10欄第57行-第14欄第7行, 表 1 & WO 1998/040543 A1 & EP 972096 A & KR 10-0210261 B1	1 2-3
A	JP 2015-105917 A (信越化学工業株式会社) 2015.06.08, 特許請求 の範囲, [0080]-[0095] (ファミリーなし)	1-3