

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/123583 A1

(51) 国際特許分類⁷: C01B 33/02, H01L 31/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008864

(22) 国際出願日: 2005 年 5 月 16 日 (16.05.2005)

(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2004-184092 2004 年 6 月 22 日 (22.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 信越フィルム株式会社 (SHIN-ETSU FILM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9150802 福井県武生市北府二丁目 1 番 5 号 Fukui (JP). 株式会社サンリック (SUNRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1430003 東京都大田区京浜島二丁目 8 番 9 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本宮達彦 (HONGU, Tatsuhiko) [JP/JP]; 〒1010047 東京都千代田区内神田 1-5-13 信越フィルム株式会社内 Tokyo (JP). 加藤泰弘 (KATO, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒1430003 東京都大田区京浜島二丁目 8 番 9 号 株式会社サンリック内 Tokyo (JP). 萩元浩志 (HAGIMOTO,

Hiroshi) [JP/JP]; 〒1430003 東京都大田区京浜島二丁目 8 番 9 号 株式会社サンリック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 荒井鐘司, 外 (ARAI, Shoji et al.); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 1 1 号 永井ビル 荒井山本法律特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

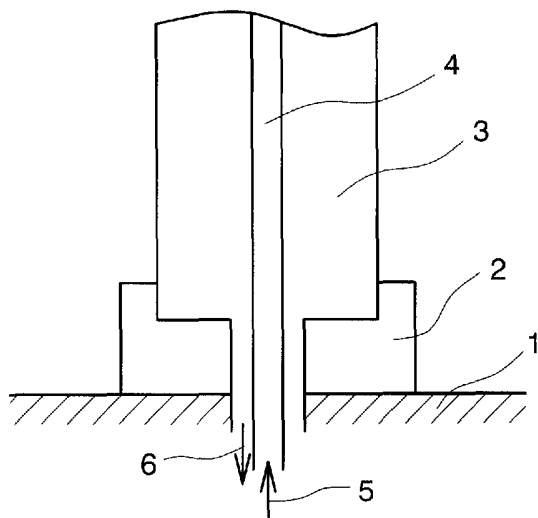
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYCRYSTALLINE SILICON AND POLYCRYSTALLINE SILICON FOR SOLAR CELL PRODUCED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 多結晶シリコンの製造方法およびその製造方法によって製造される太陽電池用多結晶シリコン



(57) Abstract: A method for producing a polycrystalline silicon wherein a silane gas as a raw material is supplied onto a red-hot seed rod in a sealed reaction furnace, to thereby subject the silane gas to pyrolysis or the reduction by hydrogen and precipitate a high purity polycrystalline silicon, characterized in that a member made of an alloy having a re-crystallization temperature of 1200°C or higher is used as the seed rod. Preferably, the member made of an alloy having a re-crystallization temperature of 1200°C or higher is made of Re-W, W-Ta, Zr-Nb or a titanium-zirconium-carbon added molybdenum (TZM) alloy and has a shape of a wire having a diameter of 0.5 mm or more, a sheet or a square bar having a thickness of 1 mm or more or a tube having a diameter of 1 mm or more, a thickness of 0.2 mm or more and an inner diameter of 5 mm or less. The above method needs no external heating means for heating a core material for the precipitation and adhesion of a polycrystalline silicon even in the period of an initial heating, and allows the enhanced speed of precipitation and adhesion from an initial stage of the reaction, and further allows the repeated use of the core material.

[続葉有]



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

高温下、密閉した反応炉中の灼熱した種棒上に原料シランガスを供給し、熱分解又は水素還元して、高純度多結晶シリコンを析出させる方法において、種棒が、再結晶化温度が1200℃以上の合金製部材を使用することを特徴とする。前記再結晶化温度が1200℃以上の合金製部材は、Re-W、W-Ta、Zr-Nb、チタン-ジルコニウム-カーボン添加モリブデン(TZM)合金であって、部材の形状は直径が0.5mm以上の線材、厚さが1mm以上の板又は角材、直径が1mm以上、肉厚が0.2mm以上で、内径が5mm以下の管材である。本発明の方法は、多結晶シリコンが析着する芯材の加熱に初期加熱から外部加熱手段を要せず、かつ、反応初期から析着速度が大きくすることができ、さらに、芯材の繰り返し使用が可能である。

明 細 書

多結晶シリコンの製造方法およびその製造方法によって製造される太陽電池用多結晶シリコン

技術分野

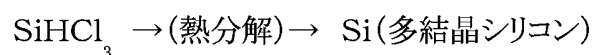
[0001] 本発明は、安価・多量に高純度多結晶シリコンを製造する方法に関し、特には太陽電池用シリコン素子を安定供給することを目的とする。

背景技術

[0002] 従来の高純度多結晶シリコンの製造方法は、シーメンス法およびモノシラン法が主流である。これらの方法は、密閉反応炉の底部に設けたノズルから原料シランガスを、高温の反応炉内に供給し、炉内に設けた固体のシリコンロッド表面(シリコン種棒または芯材)上において原料ガスを熱分解あるいは水素還元してシリコンを析着・成長させ、多結晶シリコンを製造する方法である。

使用する原料シランガスは高度に精製した式 $\text{Cl}_n\text{SiH}_{4-n}$ ($n=0$ から4の整数)で示されるクロロシラン類で、モノシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン単独あるいはこれらの混合物が使用されているが、シーメンス法ではトリクロロシラン($n=3$)が、モノシラン法ではモノシラン($n=0$)が主である。これら原料ガスを高温下で熱分解または水素還元して得られるシリコンは、炉内に前もってセットされているシリコン種棒(以下、Si種棒という)と同一組成のため、中心部から外周部まで均質・高純度である。このものは半導体工業に必須な純度を有しているため、半導体級多結晶シリコン(SEG・Si)と呼ばれている。

[0003] シーメンス法は戦前の発明にもかかわらず、均質・高純度の多結晶シリコンが安定的に得られるため、その基本条件は今日まで変わっていない。トリクロロシランの場合の反応式を以下に示す。



シーメンス法における初期の反応炉(ベルジャー)材質は石英ガラスが用いられていた。しかし、多結晶シリコン需要の増大に伴い、生産性をアップさせるため反応炉は大型化し、現在では炭素鋼や高ニッケル鋼のように耐食性金属で作られた金属製

ベルジャーが用いられるようになった。また、炉内の温度を均一かつ容易に管理し、放熱による熱エネルギーの損失を防止する手段として炉内面を鏡面化、或いは銀メッキを施す等の改良が行われてきている(特許文献1)。

- [0004] 他方、反応炉の大型化と呼応して、種棒の本数が増加し、棒長も長尺化したため、径が均一で良質な高純度製品の収得率が悪化した。また、ロッド形状の均一化や平滑性を向上させるための解決策として、原料ガス供給ノズル構造の改良、廃ガス排出口の位置および構造の改善案(特許文献2、特許文献3)等々、今日まで種々の提案がなされてきた。

モノシラン法は、モノシラン(SiH_4)が原料である。モノシランの熱分解反応はシリコン粉末の生成を伴う点において、シーメンス法の熱分解とは異なる(熱分解温度759～950℃)。芯材はシーメンス法同様Si棒である。得られる多結晶シリコンはモノシランを原料としているため塩素汚染がなく、シーメンス法より高純度で、主としてFZ(フローティングゾーンメルティング)法による単結晶の製造用原料として利用されている。

- [0005] 他方、太陽電池用多結晶シリコンの製造に関する方法については、金属珪素を精製する方法や流動床反応等種々の提案がされているが、後述の理由で実用化されたものはない。

シーメンス法は、精製したシランガスを汚染されにくい密閉容器内で熱分解あるいは水素還元して、SEG・Siとするため、容易に高純度の製品を得ることができるという特徴を有しているものの、熱分解後のシリコン多結晶を析着させるSi種棒径は5mm前後と極めて細いため、反応の初期では析着に利用できる表面積が小さく、析着速度が遅いという欠点があった。

- [0006] さらに、Si(Si種棒)の抵抗率は1キロオーム・cm以上と大きく、室温では電気を通し難いため、反応開始時は、予備加熱装置を使って通電加熱可能な温度まで外部から加熱することが必要であった。加熱には特別な高圧電源装置が必要であるばかりでなく、多くの電力を消費するため、結果としてコストアップ要因となっていた。

シーメンス法に使用されているSi種棒に代えて再結晶化温度の高いMo、W、Ta、Nb、等金属の細い芯棒を用いる方法も公知(特許文献4)であるが、例えばMoの単

体金属を使用した場合、通電加熱による熱膨張あるいは電気振動等により、また、反応温度がMoの再結晶化温度900℃を超えると、可撓性になり、次いで等軸の再結晶粒子となって、脆化し荷重負荷に対し容易に変形する結果、得られたシリコン製品が湾曲した形状となり、時として隣接する担体芯棒と接触し電気回路が短絡し、反応進行を中断する原因となった。

- [0007] Ta単体金属の場合、高温で水素と反応し脆化し、Nb及びW単体金属では、その再結晶化温度は1, 150℃以上あるものの衝撃強度が低下し、いずれの金属も強度的に問題があった。

更に、Mo、W、Ta、Nb等の金属の細い芯棒を使って得られたSEG・Siは、反応終了後何らかの方法で芯部を除去しなければならないため、芯棒への使用に当たっては、「細い」ものが推奨された。しかし、反応終了後の脆化した芯部材は脆く、崩れやすいため、SEG・Siから目視では完全に取り除くことが困難であった。さらに、これら金属は、析着・成長したシリコン中に拡散し、製品純度を劣化するという問題もあった。また、一度使用したものは再利用できず、これらの高価な担体を使用することは、コスト的にも満足いく方法ではなかったため、実用化にいたっていない。

- [0008] 他方、シーメンス法は、コストが高い点を除けば高純度多結晶シリコンの製造には欠かせない技術である。従って、前述のようにシーメンス法の反応初期状態の生産性を改良出来れば、低コストの高純度多結晶シリコンが容易に得られることが理解できる。

モノシラン法で得られる多結晶シリコンは、モノシランを原料としているため塩素汚染がなく、シーメンス法より高純度で、主としてFZ法による単結晶の製造用原料として利用されている。FZ法による製品は、直径が均一であり、単結晶シリコンにされる際の直径にできるだけ近い太径であること、更には、不溶性パウダー等の不純物を含まず、曲がりのない製品が要求され、そのために、種々の改良技術が提案されてきた。例えば、シリコンの析着を加速するために加熱フィラメントの周囲に滞留する境界膜を除去する目的で炉内ガス流速を規定する方法(特許文献5)、不溶性パウダーの付着混入を避けるために反応ガスを、連行されるシリコン粉末と共にパウダーキャッチャーの冷却壁上に通送する方法(特許文献6)、モノシランの分解を効果的な速度で行

うために分解器から出る反応混合物の大部分を分解器の供給流に再循環させる方法(特許文献7)、フィラメント芯線間接続用ブリッジを通電時に高温とならないように電気抵抗の低いタンタル、モリブデン、タングステンまたはジルコニウムで構成させる方法(特許文献8)等が提案されている。

[0009] しかし、特許文献8に挙げられた金属で部材を構成するときは、前記したように、1200℃以上では再結晶化し、脆くなり、再利用が出来ないという問題があった。

また、モノシランは発火性があり、その取り扱いに付随して多くの保安装置が要求されるばかりでなく、反応中に微粉が副生成するため収率が低く、製造コストは高いという欠点がある。

太陽電池用(高純度)多結晶シリコン原料を専用に製造する方法として、これまで種々提案され、試行されてきた。その最終目的は、低コストで高品質の製品を供給することである。特に、太陽電池用には価格の安い、しかも専用の高純度シリコン原料が望まれているにもかかわらず、残念ながら専用の原料ソースが見つかっていない。

[0010] 現在、太陽電池用に使用されている多結晶シリコン原料は、半導体用多結晶シリコンやIC用シリコンウェーハを製造する工程から副産品として得られる「低グレードのSEG・Si、塊状スクラップ(単結晶ロッドのトップ、テール部分や結晶側面削り残、ルツボ残、)あるいはSiウェーハスクラップに依存している。しかし、副生スクラップ量には限界があるばかりでなく、近年その量が減少傾向にあり、太陽電池の発展にとって多結晶シリコンの供給源の安定的確保が大きな問題となっている。

[0011] 低コストを達成するためには、出発原料が安いことが必要であり、これまで多くの試みがあった。その1は金属珪素(MG・Si)あるいは半導体産業から副生するシリコンを精製するものである。例えば、熔融シリコンの表面にプラズマジェットガスを噴射して精製する方法(特許文献9、特許文献10、特許文献11)、直流アーク炉を使用する方法(特許文献12)、電子ビームを利用する方法、が知られている。また、半導体産業から廃棄されるシリコン廃棄物を一方向凝固処理により精製する方法(特許文献13)、熔融シリコンに不活性ガスと活性ガスあるいはCaO等の粉末を添加し、精製する方法(特許文献14、特許文献15)、MG・Siを減圧下におき、沸点差を利用して精製する方法(特許文献16、特許文献17)等多くの手段が提案されている。しかし、その

方法で得られた原料を使用しで満足な結果の得られる精製法はまだ確立されていない。

- [0012] 熔融シリコンを精製することが困難な理由は、珪素原子は他元素と容易に安定な化合物を作ることにも一要因であるが、p型不純物のB(ホウ素)をシリコンから容易に除去し難いためである。BのSiに対する固液分配(偏析)係数は0.81と1に近い、一方向凝固等の固液分離方法では分離・純化できない。沸点差、ガス吹込み等を利用するにしても系全体を完全に処理することは困難である。

Bの唯一の純化方法は「金属珪素」に「塩酸」を化学反応させ、シランガスとした後、 $B + HCl$ の反応で得られた塩素化ホウ素を蒸留または吸着により分離・精製する方法である。不純物を含まない精製されたシランガスは次いで還元されて、高純度SEG・Siとなる。本発明方法はガス精製法と通称され、シーメンス法またはモノシラン法もその一種である。両方法とも、製造工程で多くのエネルギーを消費するため、高価すぎるという欠点があり、太陽電池の原料として利用するには問題がある。

- [0013] このようにBの除去はガス化し、蒸留でカットするのが最も確実な方法である。Bをガス化することによりSi中に固溶していたその他の不純物元素もガス化され、沸点差により除去できる。前述したシーメンス法やモノシラン法以外でガス化法として知られている方法に、流動床反応がある。外熱式の反応炉中で、反応炉下部から原料(トリクロロシラン+水素)を供給し、炉中のSi微粒子を流動させて、流動粒子上に製品を析着・成長させ、多結晶シリコンを得る。反応後ガスは炉上部から排出される(特許文献18、特許文献19)。純度はシックスナイン(99.9999%)以上で太陽電池用グレードは満足している。

この方法は、低コストで高純度品が得られるが、反応が外熱式反応炉を用いて行われるため、反応管内面にまでSiが析着・成長し、連続反応が継続できないこと、および反応管の大型化がネックとなって、残念ながら現在まで実用化されていない。

- [0014] 以上から、純度の高い多結晶シリコンを得ようとするならば、ガス化法が優れていることが理解できる。また、半導体用及び太陽電池用原料の違いは純度レベルであり、前者はイレブンナイン(11N)、後者はそれより5桁低いシックスナイン(99.9999%)以上あればよい、と言われている。従って、目標とする純度を満足させ、価格が前者

より数段安くなり、安定的に供給できる方法が開発できれば「太陽電池用の専用原料ソース」となり得る、ことが理解できる。

- [0015] 特許文献1:特公平6-41369号公報
特許文献2:特開平5-139891号公報
特許文献3:特開平6-172093号公報
特許文献4:特開昭47-22827号公報
特許文献5:特開昭63-123806号公報
特許文献6:特開平8-169797号公報
特許文献7:特開昭61-127617号公報
特許文献8:特開平3-150298号公報
特許文献9:特開昭63-218506号公報
特許文献10:特開平4-338108号公報
特許文献11:特開平5-139713号公報
特許文献12:特開平4-37602号公報
特許文献13:特開平5-270814号公報
特許文献14:特開平4-16504号公報
特許文献15:特開平5-330815号公報
特許文献16:特開昭64-56311号公報
特許文献17:特開平11-116229号公報
特許文献18:特開昭57-145020号公報
特許文献19:特開昭57-145021号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0016] 本発明は、上述のような事情に鑑み、シリコン多結晶が析着する芯材の加熱に初期加熱から外部加熱手段を要せず、かつ、反応初期から析着速度を大きくすることができ、さらに、芯材を繰り返し使用することができるので、高純度シリコン多結晶を低コストで安定して得ることを可能にする手段を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、生産性を大幅に増加させて多結晶シリコンを製造する方法を鋭意検討した結果発明されたもので、本発明の多結晶シリコンの製造方法は、高温下、密閉した反応炉中の灼熱した種棒上に原料シランガスを供給し、熱分解または水素還元して、高純度多結晶シリコンを析出させる方法において、種棒として、再結晶化温度が1200℃以上の合金製部材を使用することを特徴とする。前記再結晶化温度が1200℃以上の合金製部材が、レニウム－タングステン(Re－W)、タングステナータニタル(W－Ta)、ジルコニウム－ニオブ(Zr－Nb)、チタン－ジルコニウム－カーボン添加モリブデン(TZM)合金であって、その直径が0.5mm以上の線材または厚さが1mm以上の板または断面の一辺が1mm以上の角棒、あるいは外径が1mm以上、肉厚が0.2mm以上で、その内径が5mm以下である管材であること、特に、種棒の材質がランタン添加モリブデン合金であることが好ましい。

[0018] 板材、線材、角材あるいは管材にはテーパーがついていることが好ましく、管材は中空二重管であってテーパーがついていることが好ましい。また、前記合金製部材は再利用できるものである。

本発明によって得られる太陽電池用多結晶シリコンは、原料シランガスがトリクロロシランであり、上記した製造方法で製造されて得られる多結晶シリコンであって、その抵抗率がn型2～500Ω cm、ライフタイム10～500μ秒であることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明の方法の要旨は、上述の通りSi種棒に替えて、再結晶化温度が1200℃以上の、断面寸法の大きい、常温においても導電性を有する合金製部材を種棒として使用することにある。その他反応炉の材質・構造、シランガスと水素ガスとの混合比・流速、反応温度や時間等の諸条件は従来方法と同じで、変更を必要としない。また、反応初期の加熱が容易で、反応後の製品シリコンの取り出し時間は、合金製部材を急速に冷却することが可能なため、短縮され、低コスト化が達成できる。得られた製品純度は合金部材による汚染が極めて少なく、安価・多量に高品質の多結晶シリコンが製造できる。得られた製品の純度は使用した合金製部材による汚染も極めて少なく、安価・多量に半導体用および太陽電池用の多結晶シリコンが製造できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0020] Si種棒に替えて本発明で使用される合金製部材の断面寸法は、反応初期でのシリコン析着面積(析着速度)を増大させるためにも、強度的にいても、断面の大きいほうが好ましい。Si種棒の替わりに使用される合金製部材は、セラミック等とは異なり金属質であるため、強度が優れており、細く薄く加工できるので、反応初期でのシリコン析着速度を無視すれば、0.5mm径の線材も製造可能である。板材の厚さおよび幅も同様である。しかし、線径0.5mm以下あるいは厚さが1mm以下の板材では、通電加熱の際の熱膨張により担体(芯材)に生じる応力、電気振動等の物理的な力により、担体の湾曲、崩壊の恐れがあり、また、反応中これら表面が硅化(シリサイド)され強度は脆くなり再利用ができなくなる。ただし、芯材表面がシリサイド化されるのであって、シリコン中にMoは拡散しないため、製品の汚染は有ってもその度合いは極めて少ない。
- [0021] 他方、線材の最大径または板材の最大厚さは、これらの値が大きくなればなるほど、加熱に要する電力が大きくなり、より大きな電源装置を必要とする。従って、線材の最大径または板材の最大厚さは加熱装置の容量で限定されるものの、外部加熱装置を併用し、補助的に反応炉内の部材を加熱することもできるもので、容量が十分なら100mm以上の直径、厚さも可能である。なお、形状は棒、板等いずれの形状も使用可能で、均一な径であっても、テーパがついていてもよい。テーパをつける理由は、製品を芯材から引き抜くのに好都合なためである。
- [0022] 芯材は、生産性を向上させるため、反応後に析着・成長した多結晶シリコンを速やかに回収することができるように、反応管内部を急冷できるようにした中空管状体構造か二重管構造で、テーパがついている形状であってもよい。中空管肉厚は0.2mm以上、好ましくは0.5mm以上である。外径が5mm以上の、二重管の場合、内管の径は外管の中に納まるサイズとなる。中空管の肉厚が0.2mmより小さい場合、上記同様な理由により、好ましくない。他方、最大径および最大肉厚は、ともに加熱電力容量の大小で上限が選定される。多くの場合、最大径は15mm、最大肉厚は3mmが推奨される。なお、中空管の中にセットされる二重管の肉厚および材質は耐熱性のある本発明で使用される部材と同じものを使用するのが好ましいが、還元ガスの水素と直接接触しないため、通常の耐熱性材料を使用しても良い。

[0023] 中空二重管部材の軸断面概念図を図1に示す。

図1において、1は、反応炉のベース盤で、この上にベルジャー(図示せず)が設けられる。2はベルジャー内の部材支持台で、二重管の外管3を支持する。外管3の外表面に反応によって多結晶シリコン(図示せず)が析着する。

4は内管であって、内管4に冷却用媒体(ガス)が導入され(矢印5)、上部開口(図示せず)から外管3の内部に流入し、外管3を冷却してから下方に排出(矢印6)される。

[0024] 芯材(種棒部材)表面は、多結晶シリコン層の成長速度が均一になるよう、平滑面であることが好ましいが、必ずしも鏡面加工をする必要はない。なぜなら、得られた多結晶シリコンは、反応完了後に芯材から取り外さなければならず、塊状となり、従って、棒状原料を必要とするFZ法には使用できず、CZ(チョクラルスキー)法あるいはキャスト法原料となるからである。また、合金製部材は再使用を目的にしているため、再利用時に表面平滑性を過度に要求するとそのための費用が新たに発生し、本発明本来の低コスト化が阻害される。

再結晶化温度が900℃以上の合金材料として、Re-W(レニウム含有量10%以下。再結晶化温度[1500~1650℃])、W-Ta(タングステン含有量5%以下。再結晶化温度[1550~1650℃])、Zr-Nb(ジルコニウム含有量1.5%以下。再結晶化温度[1200~1350℃])、TZM合金(再結晶化温度[1250~1450℃])、TEM合金(最もポピュラーな中心組成はTi:Zr:C=0.5:0.07:0.005各質量%。一般に再結晶化温度[1250~1450℃])合金が挙げられるが、これら合金は、いずれも結晶化温度以上では等軸の再結晶化粒子となり、単体のTaやWと同様に脆化し高温強度を失うため、使用に当たっては雰囲気温度(反応温度)に最大の注意が必要となる。

[0025] 他方、再結晶化温度が900℃以上で再結晶はするものの脆化しない合金材料としてランタン添加モリブデン合金(再結晶化温度[1350℃])がある。ランタン添加モリブデン合金の製造には、当業界で既知の方法が適用できる。例えば、質量比で数パーセントのランタン(La)をドーパ剤として含むMo粉末を水素還元し、次いでプレス、焼結されたインゴットを熱間鍛造或は熱間圧延加工から選択された少なくとも一種類

の加工を施した後、再結晶化温度以上に加熱して粒の粗大化処理を行うことにより得られる(例えば、特公平2-38659号公報、特公平3-22460号公報参照)。この方法により得られるランタン添加モリブデン合金材はLaドープにより結晶の粒子径が粗大化し、次いで圧延加工により、細長い繊維状になるため、再結晶化温度以上に加熱されても等軸の微細結晶とならず、高温での変形が少なく、室温に戻しても塑性加工が可能で、耐衝撃性も失われないという特徴を有している。

- [0026] 本発明に使用する合金製部材を反応炉に配設する方法は、従来のシーメンズ法またはモノシラン法同様、ベース盤上の電極ホルダーに逆U字型(門型)にセットされる。反応炉に部材を斜めに配設(山型)することもでき、この方法の場合、横棒は不要となる。

本発明で使用する部材と電極ホルダーとの接続方法及び炉内配置方法、電源回路の接続方法、近接する部材との接触阻止方法等に関する諸条件については、当業界で公知の方法を採用することができ、特別な手段の追加は不要である。

- [0027] 反応方法・条件もSi種棒を使用する時とおおむね同じでよい。

トリクロロシランは、1000～1200℃の温度で熱分解される。シーメンズ法またはモノシラン法のSi種棒と本発明の合金製部材で唯一の相違は、合金製部材の場合、反応初期から通電加熱が可能で、短時間で反応温度に到達することが可能となり、生産性及び電力原単位とも低くなる(低コストとなる)ことである。このようにして得られた「多結晶シリコン」はナゲットと呼ばれる20～100mmの小塊状に粉碎されCZ(チョクラスキー)法による単結晶シリコン製造用の原料となる。他方、合金製部材の内、ランタン添加モリブデン合金材を使用した場合は、前述のとおり、反応後多結晶シリコンを切断除去した後でも、可撓性があり、反応前の強度を有しているため再利用できる。

- [0028] 合金製部材を使用するメリットは、

イ. 太い芯径を使用できるため反応初期の生産性が大きい、
ロ. 反応初期から通電加熱が可能のため電力原単位が低くなる、すなわち、通電加熱に要する電力原単位はSi種棒に比し極めて少ない、
ハ. 使用部材は再利用可能であるためコストは安くなる、

ことである。イ〜ハによって、安価な半導体用多結晶シリコン原料が得られる。

これらイ〜ハに加え、更に低価格化するためには、種棒を合金製部材とすることのほかに、

ニ、安い原料(純度の低いトリクロロシラン)を使用しても得られた多結晶品質が太陽電池用多結晶シリコン純度を満足するものが得られるなら、更にコストは低くなる。

即ち、安価で太陽電池用に専用される多結晶シリコン原料が得られる事が理解できる。

- [0029] トリクロロシラン原料価格は純度に比例する。純度はトリクロロシラン中に含まれるボロン濃度で決定され、その価格はボロン含有量に反比例する。半導体用グレード品のボロン含有量はppbレベル、ケミカルグレード品ではppmからパーセント(%)レベルである。すなわち、少なくとも3桁以上の差があり、後者の価格は格段に安い。

ボロン含量がppbレベルのトリクロロシランを使って得られるSEG・Siの純度はイレブンナインである。このレベルになると分析方法によって分析結果のも精度が左右されるが、一般的なFe、Cu、Ni、Cr、Zn、Naの6元素合計で5ppb(測定方法:ICP法)以下、Al(アルミニウム)とBからなるドナー量0.1ppb(測定方法:フォトルミネッセンス法)以下、抵抗率はn型で1000Ω cm(測定方法:4端子法)以上が標準的な品質である。

- [0030] 他方、シリコーン樹脂生産に使用されている金属珪素(MG・Si)の純度は98〜99%(1〜2ナインレベル)である。金属珪素の製造方法は珪石(SiO_2)を炭素(C)で還元して得られる。導電型および抵抗率はp型、0.05〜0.6Ω cmの範囲にあつて、ライフタイムは測定できる範囲内でない(0秒レベル)ため、太陽電池用原料には使用できない。

SEG・SiとMG・Siとの中間に位置するのが太陽電池用多結晶シリコン(SOG・Si)である。SOG・Si中に含まれる各種元素の不純物総量レベルについて、これまで明確に規定した基準はない。

- [0031] ただ、シリコン中に含まれる不純物が単一元素である場合についての報告がある。それによると、各元素の含量の上限はNi/5.0(ppm。以下同)、C/4.2、Al/0.57、Cu/0.31、B/0.3、Sb/0.06、Fe/0.023、P/0.015、Cr/0.009

2、Ti/0.0001以下である。しかし、この値はこれら金属元素が単独でシリコン中に不純物として含まれている場合の値であって、系全体にこれら元素の2種類以上が混在した場合について示唆するものではない。本発明者らの実験結果によると、個々の元素単独の含有量を規定して系全体を論じることには、無理があることが判明した。何故なら、出発原料であるMG・Si中の不純物含有量は、生産地(者)により異なるばかりか、その後の反応工程においても、反応機部材から各種元素による不純物汚染が引き起こされるためである。

- [0032] 大量に生産される多結晶シリコン原料品質を、使用する個々の原料毎に、どのような元素により汚染されているかを測定することは、多くの費用と時間を必要とし、経済的でない。鋭意検討した結果、SOG・Siの品質は導電型、抵抗率およびライフタイムで規定するのが良いことが判明した。それぞれの値は、導電型についてはn型、抵抗率は2～500 Ω cmおよびライフタイムは10～500 μ 秒である。

太陽電池用ウェーハを生産するためにはSOG・Siを原料にして、単結晶(CZ法)か多結晶(キャスト法)シリコンとした後、所望の厚さのウェーハに切り出される。現在の太陽電池用に使用されているシリコンウェーハは、n型またはp型導電体、単結晶、多結晶を問わず、その抵抗率は0.5～8 Ω cmである。従って、ウェーハに切り出される前の出発原料であるSOG・Si品質はそれ以上の品質が必要である。

- [0033] 今、SOG・Si品質がn型2 Ω cmのものを使用し、ドーパ剤を添加せずに、多結晶化すると、結晶化反応中に装置に使用されている周辺部材からp型不純物によってシリコンは汚染され、得られる結晶はp型になり、抵抗率も低下する。従って、太陽電池用のSOG・Siの品質は、導電型はn型、抵抗率は2 Ω cm以上が好ましい。上限は500 Ω cmであるが、これ以上のものはIC用であって、太陽電池用にはコストが高すぎる。なお、市販されているSEG・Siの品質は、一般的に、n型1000 Ω cm以上である。

- [0034] 太陽電池用シリコン原料は、前述した通り、半導体級レベルの純度ならびに形状は必要としない。本発明方法では前述したイ～ニの利点のため、コストの低い太陽電池用多結晶シリコン原料が製造できることが理解できる。品質の問題もない。

実施例

- [0035] [実施例1]

ランタン(La)をドーブした板厚0.1mmのランタン添加モリブデン合金材(商品名TEM材:アライドマテリアル(株)製)を丸め加工し、外径9mm、高さ300mmの中空管を製作した。これを石英ガラス製ベル型ジャー(内径120mm、高さ500mm)に門型にセットし、通電加熱した。門型にセットする方法は、縦管上端部をV字型に切り込みを設け、その上に横管を載せた。光高温計で芯表面の温度が1180℃に到達した後に、トリクロロシラン(温度25℃)溶液中に、バブリングさせる水素ガス量0.6ml/分、反応機中に直接導入する水素ガス量10.8ml/分、反応機下部から容器内面に向かって供給する反応機覗き窓用水素ガスを流量0.3ml/分、計11.7ml/分で供給し、8時間経過後反応を停止して、径を測定したところ16.2mmまで成長していた。使用したトリクロロシランはエレクトニクスグレードのもので、トリクロロシラン中のB(ボロン)濃度は化学分析法では検出限界以下、すなわち1ppb以下のものを使用した。なお、外部からの加熱は行わなかった。

- [0036] 得られたインゴットには、多結晶シリコン層とTEM管との間に僅かな空隙があり、ハンマーでたたくことにより容易に両者を分離できた。なお、砕く前のインゴットを厚さ2mmにスライスし、ランタン添加モリブデン合金芯をピンセットで抜き取った後、この試料の導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した。測定方法は、導電型:レーザー光PN判定機、抵抗率:4探針法、ライフタイム: μ 波減衰法(SEMILAB社製)である。結果は導電型:n型、低効率:5K Ω cm以上(測定限界以上)、ライフタイム:(平均値)470 μ 秒であり、半導体用レベルの品質であった。なお、ライフタイムは中心部が低く67 μ 秒、外周部は870 μ 秒でありその平均値が470 μ 秒である。

[0037] [実施例2]

実施例1と同じ寸法のTEM管を使用し実施例1と同様に反応を行った。TEM管は反応前に1800℃で10時間加熱し(水素雰囲気中)、脆化防止処理を行った。8時間経過後反応を停止して、径を測定したところ16.2mmまで成長していた。外部からの加熱は行わなかった。

得られたインゴットは実施例1と同様の処理を行った後、このものの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した。結果は表1に示した。

[0038] [実施例3]

実施例2で使用したTEM管を再使用した以外は実施例1と同様な反応を行った。8時間経過後反応を停止して、径を測定したところ16.1mmまで成長していた。外部からの加熱は行わなかった。

得られたインゴットは実施例1と同様の処理を行った後、このものの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した。結果は表1に示した。さらに、反応後のSiインゴット中のMoおよびLa量を測定した。いずれの含有量も1ppb以下であった。

[0039] [実施例4, 5, 6, 7]

実施例1と同様な方法で反応時間を4、8、14、20時間として反応を行った。この場合、実施例2と同寸法のTEM管に、同じ方法で熱処理をほどこしてから使用した。各反応時間経過後反応を停止して、製品径を測定したところ表1に示した析着量が得られた。なお、析着量は4時間後で85g、8時間後で180g、20時間後で507gであった。外部からの加熱は行わなかった。

得られたインゴットは実施例1と同様の処理を行った後、各試料の導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した。結果は表1に示した。

[0040] [実施例8]

板厚0.3mmのTEM板を丸め加工し、上径8mm、下径10mm、高さ300mmの中空テーパ管を製作した。これを石英ガラス製ベルジャー内に門型にセットし、通電加熱した。実施例1と同様の条件で、8時間反応を行った結果、上径16.0mm、下径は18.3mmまで多結晶シリコン層が成長していた。反応後、中空管は、テーパーがついているため引き抜くことができた。この多結晶シリコン試料の特性は表1に示した。

[0041] [実施例9]

板厚0.2mmのTEM板を丸め加工し高さ300mm、上径8mm、下径10mmのテーパ管内部に肉厚0.2mm、径2mmの内管を有する二重管を製作した。二重管は反応後、反応系を急速に冷却するためのもので、不揮発性ガスを導入する導入口となる。ガスの排出口は電極ホルダーと一体で下部に設けた。反応終了後、不揮発性ガスとして窒素ガスを使用し、二重管の内管に供給しシリコンロッドを急冷した。得られた多結晶シリコンは容易に担体から分離できた。反応条件は実施例1と同様で、8

時間反応を行った。多結晶シリコン層は上径16.1mm、下径は18.2mmまで成長していた。反応終了後、担体二重管はテーパーがついているため引き抜くことが出来た。TEM材も可撓性を保持していたので、再使用できた。単結晶シリコン純度も半導体グレードを満足した(表1参照)。

[0042] [実施例10]

脆化防止処理した板厚1mmのTEM板を丸め加工し、外径23mm、内径21mmの管を製作した。この管を使用し、実施例2と同様に反応を行った。反応炉の電気容量の不足を補うため外部加熱装置を使用して反応温度まで昇温した。8時間の反応後には多結晶シリコン層は径28.7mmまで成長していた。

得られたシリコンを担体管から分離し、多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した。結果は表1に示した。品質は、半導体グレードを満足した(n型5kΩcm以上)。

[0043] 実施例1～10から、Si種棒に代えて本発明による合金部材を使用し、エレクトロニクス純度のトリクロロシランを使用すると、容易に「シーメンス法またはモノシラン法」による製品と同品質の「安価な半導体用多結晶シリコン」が得られることが確認できた。得られた半導体用多結晶シリコンは製造コストが安いこと、IC用のみならず、「太陽電池用多結晶シリコン原料」として利用できるという本来のメリットもあることはもちろんである(実施例14～16参照)。

[0044] [実施例11]

実施例2と同寸法の脆化防止処理をほどこしたTEM管を使用して、実施例1と同じ方法で8時間反応を行った。使用したトリクロロシラン中のB濃度は198ppb(ケミカルグレード品)であった。Bの分析方法は化学分析法で、4回の分析値の平均値を採用した。8時間経過後、反応を停止して、多結晶シリコン層の径を測定したところ16.0mmまで成長していた。外部からの加熱は行わなかった。この多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した結果を表1に示した。

[0045] [実施例12]

実施例2と同寸法の脆化防止処理をほどこしたTEM管を使用して、実施例1と同じ方法で8時間反応を行った。使用したトリクロロシラン中のB濃度は48ppb(ケミカルグ

レード品)であった。Bの分析方法は実施例11と同じで4回の分析値の平均値を採用した。8時間経過後反応を停止して、多結晶シリコン層の径を測定したところ16.1mmまで成長していた。外部からの加熱は行わなかった。この多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した結果を表1に示した。

[0046] [実施例13]

外径9mmのTEM棒を使用し、実施例11と同様な方法で8時間反応を行った。TEM棒は反応開始前に実施例2と同様に脆化防止熱処理を施した。8時間経過後反応を停止して、多結晶シリコン層の径を測定したところ16.0mmまで成長していた。外部から加熱が必要であった。この多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定した結果を表1に示した。

[0047] [表1]

		析着担体	反応時間 (hrs.)	Si析着層径 (mm)	導電型	抵抗率 (ohm・cm)	ライフタイム (μ秒) **	備考
実施例	1	TEM管	8	16.2	n	*	470	
	2	TEM管	8	16.2	n	*	674	
	3	TEM管	8	16.1	n	*	600	再使用担体
	4	TEM管	4	12.0	n	*	129	
	5	TEM管	8	15.5	n	*	457	
	6	TEM管	14	19.2	n	*	650	
	7	TEM管	20	23.7	n	*	758	
	8	TEM管	8	16.0 18.3	n	*	450	テーパー付
	9	TEM二重管	8	16.1 18.2	n	*	467	テーパー付
	10	TEM管	8	28.7	n	*	371	
	11	TEM管	8	16.7	n	5	139	ソーラ用
	12	TEM管	8	16.1	n	50	201	ソーラ用
	13	TEM棒	8	16.0	n	5	50	ソーラ用

注: *:測定限界外 (5kohm・cm以上)

** : 平均値

[0048] [実施例14]

実施例2において反応時間を24時間に延長して得られた多結晶シリコン(n型、5kΩ cm以上)に抵抗率0.01Ω cmのp型マザー単結晶シリコンを加えて熔融し、キャスト法によりp型1.0Ω cmの太陽電池用多結晶シリコンを製造した。この多結晶シリコ

ンを300 μ mの厚さにスライスしてから切断して10mm角 $\times$ 300 μ m厚さのウェーハとし、エッチング後10mm角の太陽電池用素子を作成し、光電変換効率を測定したところ18.7%であった。

[0049] [実施例15]

実施例11において、反応時間を24時間に延長して得られた多結晶シリコン(n型、5 Ω cm)に抵抗率0.01 Ω cmのボロン含有p型マザー単結晶シリコンを加えて溶融し、キャスト法によりp型1.0 Ω cmの太陽電池用多結晶シリコンを製造した。前出実施例と同様にスライスおよび切断して得られたシリコン片を、エッチング処理して、10mm角の太陽電池用素子を作成し、光電変換効率を測定したところ17.9%であった。

[0050] [実施例16]

実施例12において、反応時間を24時間に延長して得られた多結晶シリコン(n型、50 Ω cm)に抵抗率0.01 Ω cmのボロン含有p型マザー単結晶シリコンを加えて溶融し、キャスト法によりp型1.0 Ω cmの太陽電池用多結晶シリコンを製造した。これから作製した太陽電池素子の光電変換効率は18.2%であった。

[0051] 実施例11～16から、Si種棒に代えて本発明による合金部材を使用し、ケミカルグレードの原料トリクロロシランを熱分解して得られた「導電型n型、抵抗率2～500 Ω cm、ライフタイム10～500 μ 秒の多結晶シリコン」は太陽電池用多結晶シリコンの専用原料として有用であることが確認できた。この多結晶シリコンは現用設備を改良せずとも容易に大量生産が可能である。

[0052] [比較例1]

実施例1で使用したTEM管に代えて、径9mmの純Mo棒を種棒に使用し、実施例1と同一条件で多結晶シリコンを製造した。得られたシリコンロッドを1mm厚さにスライスし、その表面の電子顕微鏡写真を撮影した。得られた写真を図2に示すが、Mo(芯)(図2中の“A”)表面とSi層(析着Si)(図2中の“D、E”)との境界(図2中の“B”)では、Moがシリサイド化され、芯材と析着したSi層間にはクラック層(図2中の“C”)が存在している。Siの外側に向かって白い線が放射線状に走り、Si粒の成長が読み取れる。さらに、芯Moは再結晶化(図2中の右下写真参照)の結果として、強度が充

分でなく、脆く、Moは棒の状態で回収出来なかった。外部からの加熱は行わなかった。

[0053] [比較例2]

実施例2においてTEM管の肉厚を0.05mmとした以外は、実施例2と同一、条件で反応を行った。通電加熱開始後、温度が600℃に上昇したところでTEM管は湾曲し、反応を実施することが出来なかった。

[0054] [比較例3]

B含量980ppmのトリクロロシランを使用した以外は、実施例1と同じ方法で24時間反応を行った。得られた多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定したところ、p型、 $1\ \Omega\text{cm}$ 、 $5\ \mu\text{秒}$ であった。この多結晶シリコンを使用しドーパ剤なしで、キャスト法により太陽電池用多結晶シリコンを製造した。得られたキャスト法多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムは、p型、 $0.4\ \Omega\text{cm}$ 、 $3\ \mu\text{秒}$ であった。これから作製した太陽電池素子の光電変換効率は9.8%と低く、太陽電池用多結晶ウェーハとしては使用するには不適當であった。

[0055] [参考例] (シーメンス法)

実施例1のTEM製部材(種棒)に代えて、8mm角棒の単結晶シリコン棒(FZ法で得られた高純度半導体用多結晶シリコンを9mm角棒に切り出したもの)を使用し、実施例1と同一条件で多結晶シリコンを製造した。シリコン棒は室温では絶縁体であって通電加熱が出来ないため、外部から加熱が必要であった。8時間経過後反応を停止して、多結晶シリコン層の径を測定したところ15.8mmまで成長していた。反応時間当たりの成長率は本発明方法による結果と変わらないが、反応開始までの昇温に2時間を要した。

得られた多結晶シリコンの導電型、抵抗率およびライフタイムを測定したところ、n型、 $5\text{k}\ \Omega\text{cm}$ 以上(測定限界以上)、 $1200\ \mu\text{秒}$ で、本発明の実施例2で得られた多結晶シリコンより、ライフタイムが優れていた。本発明同様に半導体用多結晶シリコン純度を満足していた。しかし、反応開始までに、外部加熱が必要で時間あたりの生産性は本発明方法より劣っていた。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、シリコンの析着反応開始時の合金製種棒部材の加熱が迅速、容易に行えるので、高純度シリコン多結晶体を低コストで生産することができ、IC用、太陽電池用のシリコン素材製造の分野に貢献するところ大である。

図面の簡単な説明

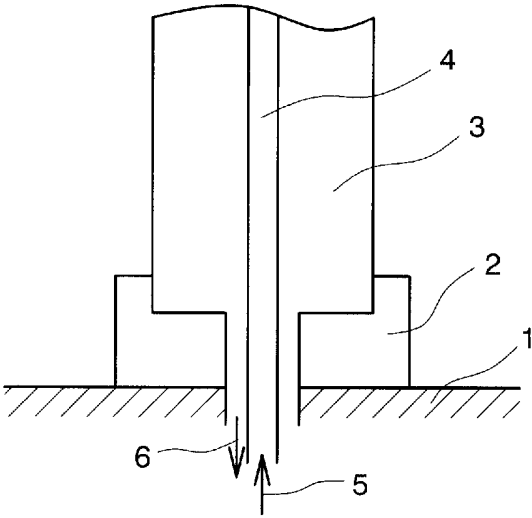
[0057] [図1]本発明で用いる二重管部材の概念構造を示す模式断面図である。

[図2]比較例1で得られたシリコンロッドの断面電子顕微鏡写真である。

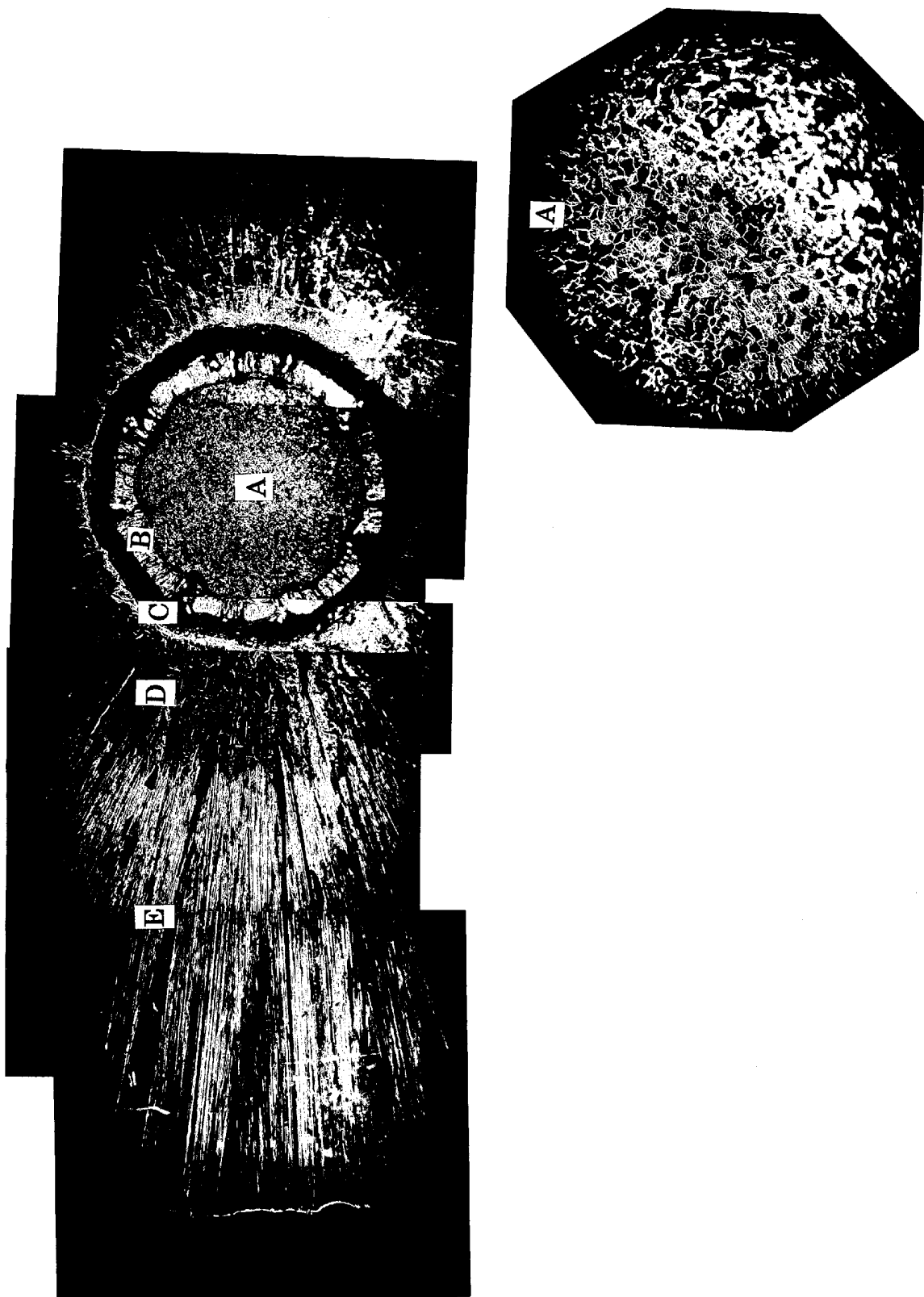
請求の範囲

- [1] 高温下、密閉した反応炉中の灼熱した種棒上に原料シランガスを供給し、熱分解または水素還元して、高純度多結晶シリコンを析出させる方法において、種棒が、再結晶化温度が1200℃以上の合金製の部材であることを特徴とする多結晶シリコンの製造方法。
- [2] 前記前記再結晶化温度が1200℃以上の合金が、レニウム－タングステン (Re－W)、タングステン－タンタル (W－Ta)、ジルコニウム－ニオブ (Zr－Nb)、チタン－ジルコニウム－カーボン添加モリブデン (TZM) 合金から選ばれ、部材の形状が直径が0.5mm以上の棒材、厚さが1mm以上の板状、1辺1mm以上の角断面を有する角柱状または外径が1mm以上、肉厚が0.2mm以上で、内径が5mm以下の管状である請求項1に記載の多結晶シリコンの製造方法。
- [3] 再結晶化温度が1200℃以上の合金が、ランタン添加モリブデン合金である請求項2に記載の多結晶シリコンの製造方法。
- [4] 板材、前記合金製部材の形状がテーパのついた棒状、角柱状または管状である請求項2または請求項3に記載の多結晶シリコンの製造方法。
- [5] 前記合金製部材の形状がテーパつきの中空二重管である請求項4に記載の多結晶シリコンの製造方法。
- [6] 前記合金製部材が先行工程で使用した部材の再利用品である請求項1～請求項5のいずれかに記載の多結晶シリコンの製造方法。
- [7] トリクロロシラン原料シランとして、請求項1に記載する製造方法で製造され、その導電型がn型、抵抗率が2～500 Ω cm、ライフタイムが10～500 μ 秒であることを特徴とする太陽電池用多結晶シリコン。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B33/02, H01L31/04

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)

Int.Cl.⁷ 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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
A	JP 47-22827 A (Chisso Corp.), 09 October, 1972 (09.10.72), Claims; page 2, lower right column, lines 12 to 17 (Family: none)	1-7
A	JP 60-36317 A (The United States of America), 25 February, 1985 (25.02.85), Claims; examples & US 4481232 A	1-7
A	JP 2002-83983 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 22 March, 2002 (22.03.02), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019]; examples (Family: none)	1-7

☒ 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
27 July, 2005 (27.07.05)Date of mailing of the international search report
16 August, 2005 (16.08.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008864

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 2002-329692 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 15 November, 2002 (15.11.02), Claims; Par. No. [0009]; examples; Fig. 2 (Family: none)	1 - 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B33/02, H01L31/04

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.⁷ 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
A	JP 47-22827 A (チッソ株式会社) 1972. 10. 09, 特許請求の範囲, 第2 頁右下欄第 12-17 行 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 60-36317 A (アメリカ合衆国) 1985. 02. 25, 特許請求の範囲, 実 施例 & US 4481232 A	1-7
A	JP 2002-83983 A (信越半導体株式会社) 2002. 03. 22, 特許請求の範 囲, 【0018】 - 【0019】, 実施例 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

27. 07. 2005

国際調査報告の発送日

16. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

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)

大工原 大二

4G

9343

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 請求の範囲の番号
A	JP 2002-329692 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2002. 11. 15, 特許請求の範囲, 【0009】, 実施例, 図 2 (ファミリーなし)	1-7