(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/038348 A1

(51) 国際特許分類:
C01B 33/035 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072593

(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 2015-174741 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). 祢津　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).

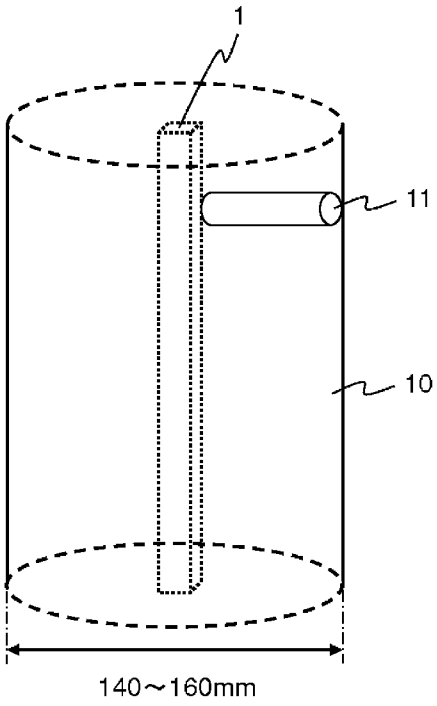
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, 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).

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING POLYCRYSTALLINE SILICON ROD, AND METHOD FOR PRODUCING CZ 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ＣＺ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 T2 = T1 and T3 = T2, or T2 = T1 and T3 < T2, or T2 > T1 and T3 > T2, or T2 > T1 and T3 < T2, and the polycrystalline silicon is deposited. When 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 may be set such that T1 < T3+ΔT.

(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、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＝Ｔ２、または、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２、または、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２、若しくは、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２となるように設定して多結晶シリコンを析出させる。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＋ΔＴとなるように設定してもよい。

WO 2017/038348 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

多結晶シリコン棒の製造方法およびＣＺ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、ＣＺ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、ＣＺ法やＦＺ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ＣＶＤ（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、これを破砕して多結晶シリコン塊とする際、引張応力の高いものは破砕が容易である一方、圧縮応力が高いものは破砕し難いこととなる。

[0007] 多結晶シリコン棒中の圧縮応力が高く破砕し難い場合、破砕後のシリコン塊の粒径は揃い難く、目的とする範囲のサイズのものの収率が低くなってしまうなどの問題がある。

[0008] この様な事情を背景に、特許文献１（特許第３３５７６７５号明細書）には、デバイス等の製造に用いられるシリコン単結晶をリチャージ等により製造する際に、直接溶融炉に供給しても割れによるトラブルを防止し得る程度にまで残留歪みが低減され、しかも、安定した溶融特性を有する高純度の多結晶シリコンロッドおよびその製造方法に関する発明が開示されている。

[0009] また、特許文献２（特開２０１１－０６８５５８号公報）には、改善された破砕挙動を有する高純度シリコンからなる大きな直径（＞１００ｍｍ）を有する多結晶シリコンロッドを提供し、破砕に関連するシリコン破砕破片の汚染を大きく減らし、そして不所望な寸法を有するシリコン破砕破片の割合を減らすことを目的としたロッド状の多結晶シリコンに関する発明が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第３３５７６７５号明細書

特許文献2：特開２０１１－０６８５５８号公報

特許文献3：特開２００１－１４６４９９号公報

非特許文献

[0011] 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

[0012] ＣＺ法で単結晶シリコンの育成をする際の原料は、シーメンス法で育成された多結晶シリコン棒を破砕して得られる多結晶シリコン塊である。上述のとおり、引張応力の高いものは破砕が容易である一方、圧縮応力が高いものは破砕し難いこととなるから、ＣＺ単結晶シリコン育成用の原料に供される多結晶シリコン棒は、引張応力の高いものであることが好ましい。このような内部応力制御は、従来、育成後の多結晶シリコン棒を熱処理するなどの手法で対応してきた。しかし、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。

[0013] 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不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

[0014] 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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＝Ｔ２に設定することを特徴とする。

[0015] 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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２に設定することを特徴とする。

[0016] また、本発明に係る第３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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２に設定することを特徴とする。

[0017] また、本発明に係る第４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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２に設定することを特徴とする。

[0018] さらに、本発明に係る第５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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＜Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２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＋ΔＴとなるように設定することを特徴とする。

発明の効果

[0019] 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、ＣＺ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。

[0020] 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

[0021] [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

[0022] 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。

[0023] 従来より、場所による温度差が熱膨張α・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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 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Ｔ１、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とすると、表１に纏めた関係が認められる。

[0027] [表1]

ケース	Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３関係	Ｔ１、Ｔ３、ΔＴ関係	残留応力
１	Ｔ１＝Ｔ２＝Ｔ３	－	引張優位
２	Ｔ１＝Ｔ２＞Ｔ３	－	引張優位
３	Ｔ１＜Ｔ２＜Ｔ３	－	引張優位
４－１	Ｔ１＞Ｔ２＞Ｔ３	Ｔ１＞Ｔ３＋ΔＴ	圧縮優位
４－２		Ｔ１＜Ｔ３＋ΔＴ	圧縮優位
５	Ｔ１＜Ｔ２、Ｔ２＞Ｔ３	－	引張優位
６－１	Ｔ１＞Ｔ２、Ｔ２＜Ｔ３	Ｔ１＜Ｔ３＋ΔＴ	引張優位
６－２		Ｔ１＞Ｔ３＋ΔＴ	圧縮優位

[0028] 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：ｚｚ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：ｒｒ方向）および当該ｒｒ方向と中心軸に垂直な平面内で９０°の角度を成すθθ方向があるが、これらの残留応力成分は、本発明者らの検討によれば、結晶全体としての応力特性を代表するものではない。

[0029] 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。

[0030] 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（ｎλ＝２ｄ・ｓｉｎθ）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。

[0031] 結晶中の残留応力σは、Ｘ線回折で得られた２θ－ｓｉｎ^{2}Ψ線図にプロットした点の最小２乗近似直線の傾き（Δ（２θ）/Δ（ｓｉｎ^{2}Ψ））から、下記の式（１）で与えられる。

[0032] σ（ＭＰａ）＝Ｋ・［Δ（２θ）/Δ（ｓｉｎ^{2}Ψ）］ ・・・ （１）

[0033] 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。

[0034] Ｋ＝－（Ｅ／２（１＋ν））・ｃｏｔθ$_0$・π/１８０ ・・・ （２）

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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。

[0039] ［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、ｒｒ方向とθθ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。

[0040] 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

ｒ方向とθθ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。

[0041] さらに、図３Ａおよび図３Ｂ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、ｚｚ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。

[0042] 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１４０～１６０ｍｍ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。

[0043] 図１Ａに示した第１例では、長軸方向に垂直な平面内でみたときに、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２０ｍｍのロッド１１をくり抜く。そして、図１Ｂに示したように、このロッド１１から、厚みが概ね２ｍｍ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。

[0044] 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（ｒｒ）と、この方向に対して９０度方向（θθ）の、残留応力を測定することができる。

[0045] 図２Ａ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２Ｂ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２０ｍｍの円板状試料（20_{CTR}、$20_{R/2}$、20_{EDG}）をくり抜く。

[0046] 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（ｒｒ）と、この方向に対して９０度方向（θθ）の、残留応力を測定することができる。

[0047] 図３Ａに示した第３例では、先ず、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。

[0048] 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（ｚｚ）の残留応力を測定することができる。

[0049] 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。

[0050] 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。

[0051] ［Ｘ線回折法による応力測定］

上述のｒｒ方向、θθ方向、およびｚｚ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＜３３１＞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、ｒｒ方向とθθ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。

[0052] 上述のとおり、残留応力（σ）は、Ｘ線回折で得られた２θ－$sin^2\Psi$線図にプロットした点の最小２乗近似直線の傾き（Δ（２θ）/Δ（$sin^2\Psi$））で評価できる。

[0053] 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＜１１１＞方位のヤング率の文献値である１７１．８ＧＰａを採用した。

[0054] ［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。

[0055] （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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] 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。

[0059] ｚｚ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。

[0060] 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

[0061] 表２に纏めて示した各種ＣＶＤ条件で多結晶シリコン棒を育成して、残留応力を調べた。

[0062] なお、温度測定は、ＣＶＤ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ＩＲ－ＣＡＱを使用した。測定波長は０．９μｍ、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３（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。

[0063] [表2]

例	CVD温度(℃)			T1' (℃)	ΔT (℃)	関係式		残留応力			
	T1	T2	T3			T1,T2,T3	T1,T3,ΔT	ｚｚ方向			
	芯近傍	R/2	R	芯近傍	T1'-T3			芯近傍	R/2	R	平均
実施例1	1110	1110	1110	1210	100	T1=T2=T3	T1<T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
実施例2	1110	1110	900	1000	100	T1=T2>T3	T1>T3+ΔT	圧縮	引張	引張	引張
実施例3	1110	1110	1100	1210	100		T1<T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
実施例4	1010	1050	1110	1210	100	T1<T2<T3	T1<T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
比較例1	1150	1100	1050	1140	90	T1>T2>T3	T1>T3+ΔT	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮
比較例2	1130	1090	1050	1140	90		T1<T3+ΔT	引張	圧縮	圧縮	圧縮
実施例5	1010	1050	1010	1110	100	T1<T2,T2>T3	T1<T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
実施例6	1010	1050	900	1000	100		T1>T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
実施例7	1150	1100	1150	1250	100	T1>T2,T2<T3	T1<T3+ΔT	引張	引張	引張	引張
比較例3	1150	1050	1060	1140	80		T1>T3+ΔT	圧縮	圧縮	圧縮	圧縮

[0064] 比較例１および比較例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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ１＞Ｔ２＞Ｔ３に設定されて得られた多結晶シリコン棒であり、圧縮応力が優勢であって、破砕し難い多結晶シリコン棒であった。

[0065] また、比較例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＋ΔＴ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り、これもまた圧縮応力が優勢であって、破砕し難い多結晶シリコン棒であった。

[0066] これに対し、実施例１～６のものは、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＝Ｔ２、または、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２、または、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２、若しくは、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２に設定されて得られた多結晶シリコン棒であり、引張応力が優勢であって、破砕し易い多結晶シリコン棒であった。

[0067] また、実施例７のものは、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＋ΔＴ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り、これもまた引張応力が優勢であって、破砕し易い多結晶シリコン棒であった。

[0068] 実施例１～７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破砕して多結晶シリコン塊とし、これをＣＺ単結晶シリコン育成用の原料として用いたところ、結晶線の消失や乱れの発生もなく、良質なＣＺ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

[0069] 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、ＣＺ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

[0070] 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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＝Ｔ２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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＝Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２に設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。

[請求項3] 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Ｔ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２に設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。

[請求項4] 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、

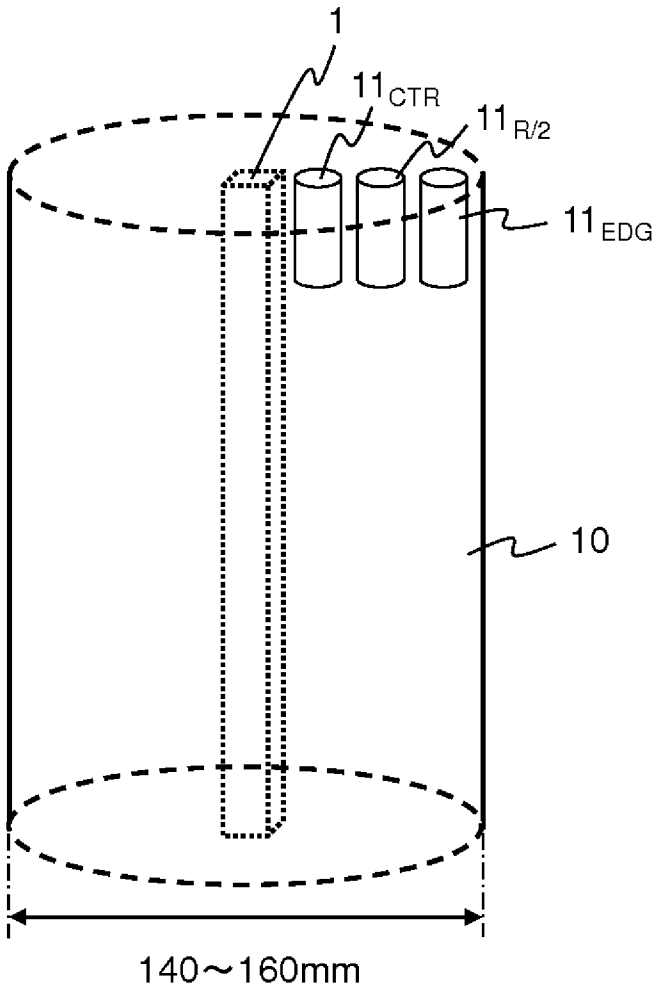
前記シリコン芯線の近傍領域、Ｒ／２領域、最表面領域における多結晶シリコンの析出温度をそれぞれＴ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＞Ｔ１かつＴ３＜Ｔ２に設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。

[請求項5] 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、

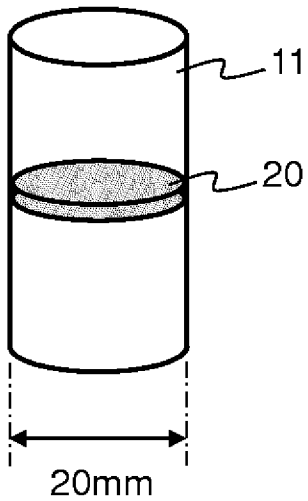
前記シリコン芯線の近傍領域、Ｒ／２領域、最表面領域における多

結晶シリコンの析出温度をそれぞれＴ１、Ｔ２、Ｔ３としたときに、Ｔ２＜Ｔ１かつＴ３＞Ｔ２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＋ΔＴとなるように設定する、多結晶シリコン棒の製造方法。

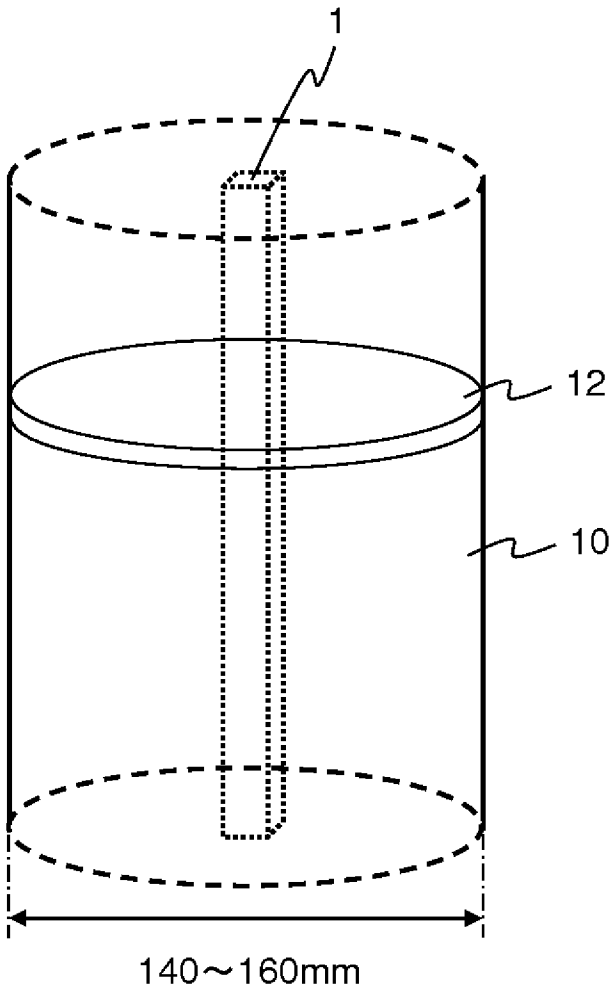
[図1A]



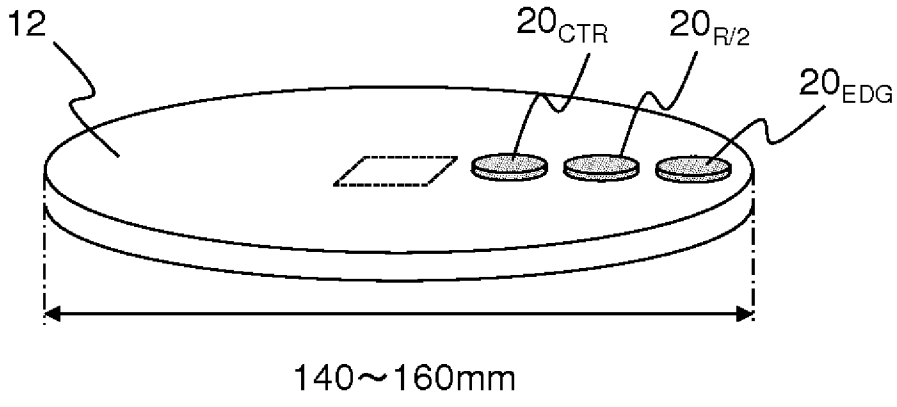
[図1B]



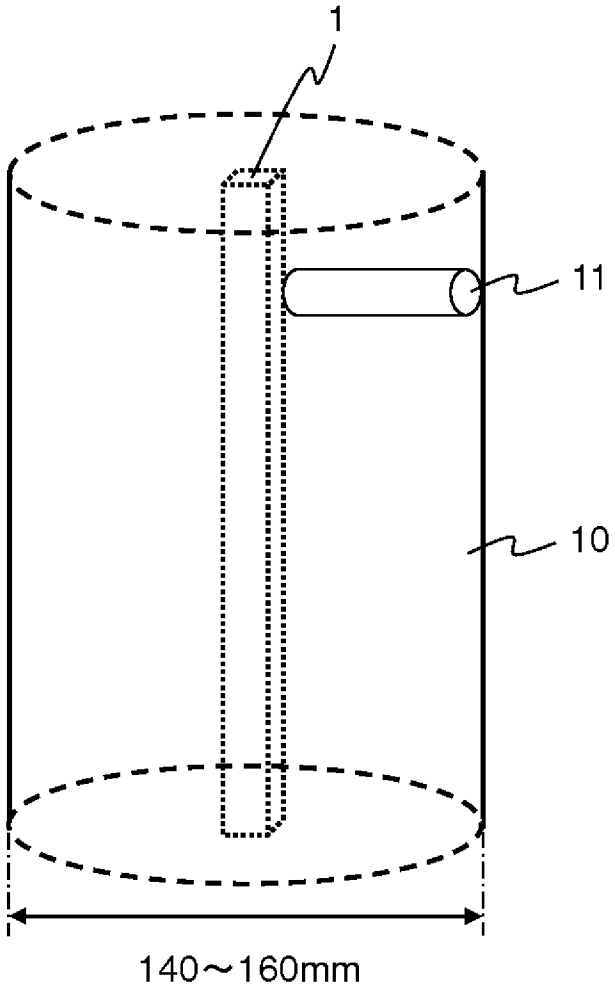
[図2A]



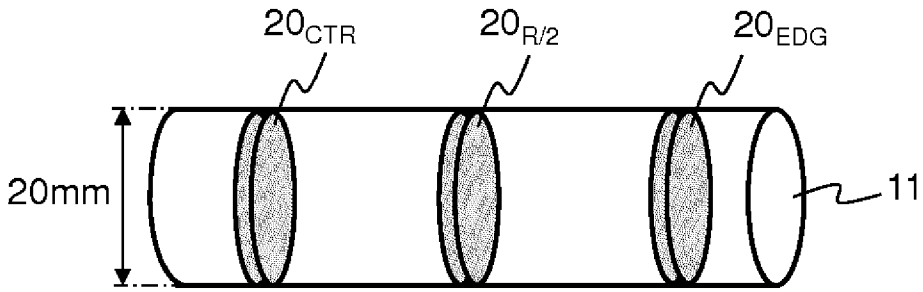
[図2B]



[図3A]



[図3B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01B33/035(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

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 2015-105917 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims; paragraphs [0080] to [0095] (Family: none)	1,3 2,4-5
X A	JP 2011-37699 A (Mitsubishi Materials Corp.), 24 February 2011 (24.02.2011), claims; paragraphs [0035] to [0057]; fig. 9 to 15 & US 2011/0014468 A1 claims; paragraphs [0103] to [0132]; fig. 9 to 15 & US 2013/0295401 A1 & EP 2275387 A2 & CN 101956232 A & KR 10-2011-0007043 A	1-2 3-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
04 October 2016 (04.10.16)	18 October 2016 (18.10.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/072593

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	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	1-2,4 3,5
X A	JP 63-74909 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 05 April 1988 (05.04.1988), claims; page 1, lower right column, line 17 to page 2, lower right column, line 9 (Family: none)	1 2-5
X A	JP 11-43317 A (Tokuyama Corp.), 16 February 1999 (16.02.1999), claims; paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	1 2-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７２５９３

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

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

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 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 2, 4-5
X A	JP 2011-37699 A (三菱マテリアル株式会社) 2011.02.24, 特許請求の範囲, [0035]-[0057], [図 9]-[図 15] & US 2011/0014468 A1, 請求の範囲, [0103]-[0132] , 図 9-15 & US 2013/0295401 A1 & EP 2275387 A2 & CN 101956232 A & KR 10-2011-0007043 A	1-2 3-5

☑　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	国際調査報告の発送日
０４．１０．２０１６	１８．１０．２０１６

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）　４Ｇ　３６４０
伊藤　真明
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	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	1-2，4 3，5
X A	JP 63-74909 A（信越半導体株式会社）1988.04.05，特許請求の範囲，第１頁右下欄第17行-第２頁右下欄第９行（ファミリーなし）	1 2-5
X A	JP 11-43317 A（株式会社トクヤマ）1999.02.16，特許請求の範囲，[0021]-[0024]（ファミリーなし）	1 2-5