

(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 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/169458 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 27/62 (2006.01) H01L 21/304 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/007749
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 28 日(28.02.2017)
- (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 2016-064071 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016) 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: 村松 崇志 (MURAMATSU Takashi); 〒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). 加藤 宏和 (KATO Hirokazu); 〒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: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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 EVALUATING CLEANLINESS, METHOD FOR DETERMINING CLEANING CONDITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING SILICON WAFER

(54) 発明の名称: 清浄度評価方法、洗浄条件決定方法、およびシリコンウェーハの製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for evaluating cleanliness of a member having a silicon carbide surface, wherein the method for evaluating cleanliness includes bringing the silicon carbide surface into contact with an acid mixture of hydrofluoric acid, hydrochloric acid, and nitric acid, concentrating the acid mixture in contact with the silicon carbide surface by heating, subjecting a sample solution obtained by diluting the concentrate obtained by the concentration to quantitative analysis of a metal component by induction coupled plasma mass spectrometry, and evaluating the cleanliness of the member having the silicon carbide surface on the basis of the result of quantifying the metal component by the quantitative analysis.

(57) 要約: 炭化珪素表面を有する部材の清浄度評価方法であって、前記炭化珪素表面を、フッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸と接触させること、前記炭化珪素表面と接触させた混酸を加熱により濃縮すること、前記濃縮により得られた濃縮液を希釈して得られた試料溶液を、誘導結合プラズマ質量分析計による金属成分の定量分析に付すこと、および、前記定量分析により得られた金属成分定量結果に基づき、前記炭化珪素表面を有する部材の清浄度を評価すること、を含む、前記清浄度評価方法が提供される。



WO 2017/169458 A1

明 細 書

発明の名称：

清浄度評価方法、洗浄条件決定方法、およびシリコンウェーハの製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年3月28日出願の日本特願2016-064071号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、清浄度評価方法、洗浄条件決定方法、およびシリコンウェーハの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、炭化珪素表面を有する部材の清浄度評価方法、炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件決定方法、およびシリコンウェーハの製造方法に関する。

背景技術

[0003] 炭化珪素（SiC）は、一般に、耐熱性、化学的耐久性等に優れる材料とされている。そのため炭化珪素は、各種技術分野において、様々な部材を構成する材料として広く用いられている。一例として、シリコンウェーハ（以下、「ウェーハ」ともいう。）の製造分野においては、スライスされてシリコンウェーハとなる単結晶シリコンインゴットの製造に用いられる引き上げ機の内部部材（熱遮蔽部材等）や熱処理時にシリコンウェーハを載置する部材（サセプタ、ウェーハポート等）の表面を炭化珪素により被覆したり、部材全体を炭化珪素から構成すること等が行われている。以下において、表面の少なくとも一部が炭化珪素である部材、即ち炭化珪素表面（SiC表面）を有する部材を、「炭化珪素系部材」と記載する。

[0004] 炭化珪素系部材に関して、炭化珪素系部材からの金属汚染低減のために、炭化珪素系部材を洗浄することが行われている（例えば特開2010-4073号公報および特開2000-169233号公報（それらの全記載は、ここに特に開示として援用される）参照）。

発明の概要

[0005] 例えばシリコンウェーハについては、シリコンウェーハの金属汚染は、このウェーハを用いて作製されるデバイス特性に影響を及ぼすため、低減することが求められる。シリコンウェーハの金属汚染の一因としては、単結晶シリコンインゴットやシリコンウェーハの製造工程中にウェーハと接触する部材が金属汚染されている結果、この部材から金属元素が雰囲気中に拡散して単結晶シリコンインゴットまたはシリコンウェーハ中に取り込まれたり、この部材と接触することでシリコンウェーハが金属汚染されたりすることが挙げられる。そこで炭化珪素系部材を用いる工程を含むシリコンウェーハ製造工程では、炭化珪素系部材を洗浄して炭化珪素系部材の金属汚染を低減することが望ましい。更には、炭化珪素系部材が洗浄により金属汚染が十分に低減された清浄な状態にあるか否か清浄度を評価し、仮に清浄度が十分でないならば洗浄条件を変更すること等を検討することが、より望ましい。そのための炭化珪素系部材の清浄度評価方法には、炭化珪素系部材の金属汚染を高精度に評価できることが求められる。

[0006] 本発明の一態様は、炭化珪素系部材の金属汚染を高精度に評価するための手段を提供する。

[0007] 本発明の一態様は、
炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）の清浄度評価方法であって、
、
上記炭化珪素表面を、フッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸と接触させること、
上記炭化珪素表面と接触させた混酸を加熱により濃縮すること、
上記濃縮により得られた濃縮液を希釈して得られた試料溶液を、誘導結合プラズマ質量分析計（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry ; ICP-MS）による金属成分の定量分析に付すこと、および、
上記定量分析により得られた金属成分定量結果に基づき、上記炭化珪素表面を有する部材の清浄度を評価すること、
を含む清浄度評価方法、

に関する。

[0008] 一態様では、上記混酸において、フッ化水素酸の濃度は5～15質量%の範囲であり、塩酸の濃度は5～15質量%の範囲であり、かつ硝酸の濃度は5～15質量%の範囲である。

[0009] 一態様では、上記試料溶液は、上記濃縮により得られた濃縮液をフッ化水素酸および過酸化水素を添加して希釈することにより調製される。

[0010] 一態様では、上記炭化珪素表面を有する部材は、シリコンウェーハ製造用部材である。

[0011] 一態様では、上記シリコンウェーハ製造用部材は、サセプタである。

[0012] 本発明の更なる態様は、
炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件決定方法であって、
炭化珪素表面を有する部材の上記炭化珪素表面を、候補洗浄条件下で洗浄すること、
上記洗浄後の炭化珪素表面を有する部材の清浄度を、上記の清浄度評価方法により評価すること、および、
評価の結果、清浄度が許容レベル以内と判定された候補洗浄条件を、シリコンウェーハの実製造工程における炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件として決定すること、
を含む洗浄条件決定方法、
に関する。

[0013] 本発明の更なる態様は、
シリコンウェーハの製造方法であって、
上記の洗浄条件決定方法により洗浄条件を決定すること、
決定された洗浄条件下で炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材を洗浄すること、および、
洗浄後のシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、
を含むシリコンウェーハの製造方法、

に関する。

[0014] 本発明の更なる態様は、

シリコンウェーハの製造方法であって、

炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材の清浄度を、上記の清浄度評価方法により評価すること、

評価の結果、清浄度が許容レベル以内であると判定されたシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、

を含むシリコンウェーハの製造方法、

に関する。

[0015] 本発明の一態様によれば、炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）の金属汚染を高精度に評価することが可能になる。

発明を実施するための形態

[0016] [清浄度評価方法]

本発明の一態様は、炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）の清浄度評価方法であって、上記炭化珪素表面を、フッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸と接触させること、上記炭化珪素表面と接触させた混酸を加熱により濃縮すること、上記濃縮により得られた濃縮液を希釈して得られた試料溶液を、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）による金属成分の定量分析に付すこと、および、上記定量分析により得られた金属成分定量結果に基づき、上記炭化珪素表面を有する部材の清浄度を評価すること、を含む清浄度評価方法（以下、単に「清浄度評価方法」ともいう。）に関する。

[0017] 本発明および本明細書において、「清浄度」とは、金属汚染の程度を意味するものとする。本発明の一態様にかかる上記清浄度評価方法によれば、炭化珪素系部材の清浄度を高精度に評価することができる。高精度評価が可能になる理由について、本発明者らは、上記混酸が炭化珪素表面から金属成分を高回収率で回収できること、炭化珪素系表面から金属成分を高回収率で回収した混酸を加熱濃縮すること、および定量分析を高感度な分析装置である

ＩＣＰ－ＭＳにより行うことが寄与していると推察している。ただし推察であって、本発明を何ら限定するものではない。

以下、上記清浄度評価方法について、更に詳細に説明する。

[0018] <評価対象部材>

上記清浄度評価方法の評価対象は、炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）である。炭化珪素表面とは、炭化珪素製の表面である。炭化珪素表面を有する部材は、部材表面の全部または一部が炭化珪素表面である。炭化珪素表面を有する部材は、一態様では、表面の少なくとも一部、即ち一部または全部、が炭化珪素により被覆されている部材であり、他の一態様では部材全体が炭化珪素製の部材であり、更に他の一態様では部材の一部が炭化珪素製であって炭化珪素製の部分が部材の表面の一部に露出している部材である。なお部材の少なくとも一部を被覆する被覆層として炭化珪素を有する炭化珪素系部材において、被覆層の厚みは特に限定されるものではない。また、評価対象の炭化珪素系部材のサイズや形状も、特に限定されるものではない。

[0019] 例えばシリコンウェーハの製造工程を例にとると、炭化珪素系部材は、シリコンウェーハ製造用部材として広く用いられている。炭化珪素系のシリコンウェーハ製造用部材としては、例えば、単結晶シリコンインゴットの製造に用いられる引き上げ機の内部部材（熱遮蔽部材等）、サセプタ（ウェーハ載置部材）、サセプタのリフトピン、熱処理炉やＣＶＤ（chemical vapor deposit）炉のボート等を挙げることができ、これら各種部材の清浄度評価を、本発明の一態様にかかる清浄度評価方法により行うことができる。ただし本発明の一態様にかかる清浄度評価方法における評価対象部材は、シリコンウェーハ製造用部材に限定されるものではない。炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）であれば、シリコンウェーハ製造分野に限らず様々な分野で用いられる炭化珪素系部材を、評価対象とすることができる。

[0020] なお本発明者らの検討によれば、炭化珪素表面からの金属成分の回収は、シリコンウェーハ表面からの金属成分の回収と比べて困難である。この理由

に関し、以下は本発明者らによる推察に過ぎないが、炭化珪素表面がシリコンウェーハ表面より粗いことが一因として挙げられるのではないかと本発明者らは推察している。例えば、炭化珪素表面は、 SR_c （粗さ曲面の平均山高さ）が $1.00\mu m$ 以上（例えば $1.00\sim 10.00\mu m$ 程度）であることができ、 SP_c （断面曲面の平均山高さ）が $1.00\mu m$ 以上（例えば $1.00\sim 10.00\mu m$ 程度）であることができる。ここで SR_c は、JIS B 0601-2001に規定されている方法により測定される値であり、 SP_c は、ISO 25178に規定されている方法により測定される値である。

[0021] <混酸>

上記清浄度評価方法では、評価対象の炭化珪素系部材の炭化珪素表面を、フッ化水素酸（HF）、塩酸（HCl）および硝酸（HNO₃）の混酸と接触させる。以下において、上記混酸を、「回収液」とも記載する。上記3種の酸を含む回収液は、炭化珪素表面に付着した金属成分を高回収率で回収、即ち回収液中に取り込むことができる。この点は、本発明者らによる鋭意検討の結果、新たに見出された。

[0022] 上記混酸に含まれる3種の酸の濃度については、フッ化水素酸の濃度は、好ましくは5～15質量%、より好ましくは5～10質量%の範囲であり、塩酸の濃度は好ましくは5～15質量%、より好ましくは10～15質量%の範囲であり、硝酸の濃度は好ましくは5～15質量%、より好ましくは10～15質量%の範囲である。なお混酸は、好ましくは上記3種の酸の水溶液であることができる。

[0023] 上記混酸と炭化珪素表面との接触は、炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）を上記混酸中に浸漬する方法、上記混酸を炭化珪素表面上に走査させる方法、等の公知の接触方法により行うことができる。ここで使用される混酸量は特に限定されるものではなく、接触方法に適した量の混酸を用いればよい。また、混酸と炭化珪素表面との接触は、例えば、大気圧下室温（例えば15～25℃程度）にて行うことができ、混酸は温度制御（加熱また

は冷却) なしで用いることができる。

[0024] <試料溶液の調製>

上記のように炭化珪素表面と上記混酸とを接触させることにより、上記混酸中に、炭化珪素表面に付着していた金属成分を回収することができる。ただし金属成分を回収した混酸をそのまま ICP-MS に導入すると、評価対象金属の質量数に干渉し定量精度を低下させること、減感、装置劣化、等を引き起こすことが考えられる。そこで上記清浄度評価方法では、以下のように調製した試料溶液を、ICP-MS による金属成分の定量分析に付す。この点も高精度な評価を可能にすることに寄与すると本発明者らは考えている。

[0025] (加熱濃縮)

試料溶液の調製のために、まず炭化珪素表面と接触させた上記混酸を、加熱することにより濃縮する。加熱は、例えば炭化珪素表面と接触させた上記混酸を入れた容器(ビーカー等)をホットプレート上で加熱する方法等の、一般に溶液を加熱濃縮するために公知の方法により行うことができる。加熱による濃縮は、完全乾固せずに液が残留するように行うことが好ましい。残留させる液量は、例えば 10~50 μL 程度とすることができる。金属成分の中には完全乾固により揮発する金属成分もあるため、完全乾固させずに液を残留させることは、そのような金属成分の定量も可能とするために好ましい。なお濃縮前の混酸の液量(混酸量)は、例えば 5000~1000 μL 程度であるが、上記の通り、炭化珪素表面と接触させる混酸量は特に限定されるものではないため、この範囲より多くても少なくてもよい。

[0026] (希釈)

その後、上記濃縮により得られた濃縮液を希釈することにより、ICP-MS に導入する試料溶液が調製される。希釈のためには、ICP-MS に導入可能な希酸として知られている各種の希酸を用いることができる。ここで「希酸」とは、含まれる酸の濃度(複数の酸を含む場合にはそれらの各酸のそれぞれの濃度)が 3 質量%未満の酸溶液(例えば水溶液)をいうものとする。

る。好ましい希酸としては、塩酸と過酸化水素の混酸（ $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ ）、希硝酸（希 HNO_3 ）等を挙げることができる。ここで各酸の濃度は、例えば1～3質量％程度であることができる。希釈率は、希釈前の濃縮液の液量によって適宜決定すればよい。一例として、体積基準で、希釈前の濃縮液の液量に対して、20～100倍程度の希釈率とすることができる。ここでの希釈率とは、体積基準で、例えば希釈前の濃縮液の液量に対して希釈により得られた液量が20倍になっていれば希釈率20倍というものとする。

[0027] <定量分析>

上記のように得られた試料溶液は、ICP-MSによる金属成分の定量分析に付される。ICP-MSは、金属成分を高感度に定量分析することができる分析方法である。上記試料溶液をICP-MSによる定量分析に付すことにより、高精度な清浄度評価が可能になる。通常、ICP-MSでは、試料溶液をネブライザによってガス化またはエアロゾル化し、これを誘導結合コイルで印加した高周波電力によるアルゴンプラズマ中へ導入する。試料は、大気圧プラズマ中で6000～7000K程度に加熱され、各元素は原子化、更には通常90％以上の効率でイオン化される。イオンは、スキマー（インターフェイス）を通過した後、イオンレンズ部によりエネルギー収束され、次いで例えば $<10^{-6}\text{Pa}$ の高真空状態に維持された質量分析計へ導かれ、質量分析される。これにより、試料溶液中の金属成分を定量することができる。ICP-MSによる金属成分の定量分析は、市販のICP-MSや公知の構成のICP-MSを用いて行うことができる。ICP-MSによれば様々な金属成分を定量分析することができる。定量分析対象の金属成分（金属元素）の具体例としては、例えば、Na、Al、Cr、Fe、Ni、Cu、Mo、W、Ti、Nb、Ta、K、Ca、Zn、Co、Mg、Mn、Li、Sr、Ag、Pb、V、Ba等を挙げることができる。

[0028] 上記試料溶液に含まれていた金属成分の量が多いほど、金属成分によって評価対象の炭化珪素表面が汚染されていたこと、即ち清浄度が低かったことを意味する。したがって、ICP-MSによる定量結果に基づき、評価対象

の炭化珪素表面の清浄度を評価することができる。清浄度の評価は、ある特定の金属成分による汚染の程度として評価してもよく、2種以上の金属成分の汚染量の合計に基づき評価してもよい。

[0029] [洗浄条件決定方法]

以上説明した清浄度評価方法は、一態様では、炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件を決定するために用いることができる。

即ち、本発明の一態様は、

炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件決定方法であって、

炭化珪素表面を有する部材の上記炭化珪素表面を、候補洗浄条件下で洗浄すること、

上記洗浄後の炭化珪素表面を有する部材の清浄度を、上記の清浄度評価方法により評価すること、および、

評価の結果、清浄度が許容レベル以内と判定された候補洗浄条件を、シリコンウェーハの実製造工程における炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件として決定すること、

を含む洗浄条件決定方法、

に関する。上記の清浄度評価方法によれば、炭化珪素表面を有する部材（炭化珪素系部材）の清浄度を高精度に評価することができる。上記の洗浄条件決定方法は、この評価結果に基づき、候補洗浄条件が実製造工程における洗浄条件として適切な条件であるかを判定することで、実製造工程において洗浄により高い清浄度とされた炭化珪素系部材を用いることが可能となる。そしてこれにより、実製造工程において、炭化珪素系部材によりシリコンウェーハが金属汚染されることを抑制することができる。

[0030] 炭化珪素系部材の洗浄条件としては、例えば、洗浄液の組成、洗浄時間、洗浄回数等を挙げることができる。ある候補洗浄条件下で洗浄された炭化珪素系部材を上記の清浄度評価方法により評価して得られた評価結果（清浄度）が許容レベル以内であれば、当該候補洗浄条件を、シリコンウェーハの実製造工程における炭化珪素系部材の洗浄条件として決定することができる。

ここでの許容レベルは、特に限定されるものではなく、シリコンウェーハの用途等に応じてシリコンウェーハに求められる清浄度に基づき定めることができる。他方、ある候補洗浄条件下で洗浄された炭化珪素系部材を上記の清浄度評価方法により評価して得られた評価結果（清浄度）が許容レベルを超えてしまったならば、当該洗浄条件は実製造工程での洗浄条件としては適用不可と判定することができる。この場合には、洗浄条件に変更を加えて新たな候補洗浄条件を決定し、この候補洗浄条件について評価を行うこともできる。また、このような新たな候補洗浄条件の決定と評価を繰り返すことにより、シリコンウェーハの実製造工程における炭化珪素系の洗浄条件を決定することもできる。

[0031] 洗浄対象の炭化珪素系部材としては、シリコンウェーハ製造用部材として上記で例示した各種部材を挙げることができる。また、実製造工程において製造されるシリコンウェーハは、いわゆるベアウェーハ（bare wafer）に加えて、シリコン基板上にエピタキシャル層を有するシリコンエピタキシャルウェーハや、最表層に熱酸化膜が形成されたシリコンウェーハ等の各種シリコンウェーハを挙げることができる。これらシリコンウェーハの製造工程は、公知である。

[0032] [シリコンウェーハの製造方法]

本発明の更なる態様は、
シリコンウェーハの製造方法であって、
上記の洗浄条件決定方法により洗浄条件を決定すること、
決定された洗浄条件下で炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材を洗浄すること、および、
洗浄後のシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、
を含むシリコンウェーハの製造方法（以下、「製造方法1」という。）、
に関する。

[0033] 本発明の更なる態様は、

シリコンウェーハの製造方法であって、

炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材の清浄度を、上記の清浄度評価方法により評価すること、

評価の結果、清浄度が許容レベル以内であると判定されたシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、

を含むシリコンウェーハの製造方法（以下、「製造方法 2」という。）、に関する。

[0034] 製造方法 1 によれば、上記の洗浄条件決定方法によって決定された洗浄条件下で洗浄された炭化珪素系部材（シリコンウェーハ製造用部材）を用いてシリコンウェーハを製造することができる。上記の洗浄条件決定方法によって決定された洗浄条件は、洗浄により清浄度が高い炭化珪素系部材を提供できることが確認された洗浄条件である。かかる洗浄条件下で洗浄された炭化珪素系部材を用いることにより、金属汚染が低減されたシリコンウェーハを製造することが可能になる。

[0035] 製造方法 2 によれば、上記の清浄度評価方法により清浄度が高いことが確認された炭化珪素系部材（シリコンウェーハ製造用部材）を用いてシリコンウェーハを製造することができる。これにより、金属汚染が低減されたシリコンウェーハを製造することが可能になる。製造方法 2 における許容レベルも、特に限定されるものではなく、シリコンウェーハの用途等に応じてシリコンウェーハに求められる清浄度に基づき定めることができる。

[0036] 製造方法 1 および製造方法 2 におけるシリコンウェーハ製造用部材としては、シリコンウェーハ製造用部材として上記で例示した各種部材を挙げることができる。かかる部材を用いる工程としては、例えば、エピタキシャル層形成のための熱処理（気相成長）等の各種熱処理を例示できる。かかる熱処理では、例えば、シリコンウェーハ製造用部材（例えばサセプタや先に記載した各種ボート）上にシリコンウェーハが載置され、この際にシリコンウェーハとシリコンウェーハ製造用部材とが接触する。また、サセプタのリフト

ピンは、サセプタ上に載置されたシリコンウェーハを持ち上げる際にシリコンウェーハ表面と接触する。ここでシリコンウェーハ製造用部材が金属汚染されていると、金属成分がシリコンウェーハに付着することによりシリコンウェーハが金属汚染される。また、付着した金属成分が熱処理によりシリコンウェーハ内部に拡散することにより、シリコンウェーハが金属汚染されることもある。製造方法1および製造方法2では、例えばこうして発生するシリコンウェーハの金属汚染を低減することができる。なお先に記載した通り、シリコンウェーハの製造工程は、公知である。製造方法1および製造方法2では、公知の製造工程によりシリコンウェーハを製造することができる。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例により更に説明する。ただし、本発明は実施例に示す態様に限定されるものではない。以下に記載の「%」は、質量%である。以下の工程および評価は、特記しない限り、大気圧下室温（15～25℃程度）にて行い、混酸は温度制御（加熱または冷却）なしで用いた。

[0038] 1. 炭化珪素系部材の既知濃度金属汚染

市販の気相成長装置のサセプタに既知濃度の金属汚染処理を施した。上記サセプタは、カーボン基材の全面が炭化珪素で被覆されたサセプタである。金属汚染処理は、サセプタ表面に既知濃度の金属成分を含む液を滴下した後、この液を乾燥させることにより行った。

下記評価のために、同様に既知濃度の金属汚染処理を施したサセプタを複数準備した。

[0039] 2. 炭化珪素表面と混酸との接触による金属成分の回収

上記の既知濃度の金属汚染処理を施したサセプタのシリコンウェーハ載置面（炭化珪素表面）上で各種混酸約5000～10000μLを走査（接触）させることにより、上記載置面に付着している金属成分を混酸に回収した。使用した混酸（回収液）は、

・フッ化水素酸および硝酸の混酸（HF（2%）／HNO₃（2%））[比較例]、

・フッ化水素酸および過酸化水素の混酸（ HF （４％）／ HCl （３％）／ H_2O_2 （３％））〔比較例〕、
・フッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸（ HF （８％）／ HCl （１２％）／ HNO_3 （１４％））〔実施例〕、
である。各混酸は、酸成分が上記の酸からなり、各酸を上記濃度で含む水溶液である。

[0040] ３．回収液の加熱濃縮および希釈

上記２．でサセプタのシリコンウェーハ載置面（炭化珪素表面）と接触させた混酸（回収液）をビーカーに入れ、ホットプレート（設定温度：３００℃）上で加熱することにより、液量約３０μＬに濃縮した。この濃縮により得られた濃縮液を含むビーカーにフッ化水素酸と過酸化水素の混酸（フッ化水素酸濃度２％、過酸化水素濃度２％の水溶液）を添加し液量１０００μＬに希釈した。

[0041] ４．ＩＣＰ－ＭＳによる金属成分の定量分析（１）

上記３．での希釈により得られた試料溶液を、誘導結合プラズマ質量分析計（ＩＣＰ－ＭＳ）に導入し金属成分の定量分析を行った。

上記１．の既知濃度の汚染量を１００％として、既知濃度の汚染量に対するＩＣＰ－ＭＳにより定量された各金属成分量を回収率として算出した。

[0042] 各金属成分について、上記１．で既知濃度の金属汚染処理を施したサセプタを上記２．～４．の工程に付すことを２回行って得られた定量分析結果（回収率、回収率の平均、およびばらつき）を、下記表１に示す。ばらつきは、 $\text{ばらつき} = \{ (\text{最大値} - \text{最小値}) / \text{平均値} \} \times 100 / 2$ として求めた。下記表２および表３に示すばらつきも、同様に算出した値である。

[0043]

[表1]

	混酸	定量対象金属													
比較例	HF/HNO ₃	Na	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	W	Ti	Nb	Ta			
		回収率(1)/%	72	78	71	74	73	70	56	42	73	63	57		
		回収率(2)/%	91	93	86	87	87	86	65	50	99	80	78		
		回収率平均/%	82	86	79	81	80	78	61	46	86	72	68		
比較例	HF/HCl/H ₂ O ₂	ばらつき	11.656442	8.771930	9.554140	8.074534	8.750000	10.256410	7.438017	8.695652	15.116279	11.888112	15.555556		
		回収率(1)/%	100	96	96	99	92	94	83	71	93	89	82		
		回収率(2)/%	90	85	80	82	84	83	81	70	91	92	85		
		回収率平均/%	95	91	88	91	88	89	82	71	92	91	84		
実施例	HF/HCl/HNO ₃	ばらつき	5.263158	6.077348	9.090909	9.392265	4.545455	6.214689	1.219512	0.709220	1.086357	1.657459	2.380952		
		回収率(1)/%	97	95	91	98	97	98	93	80	96	96	90		
		回収率(2)/%	95	93	93	95	96	96	100	96	91	93	99		
		回収率平均/%	96	94	92	97	97	97	97	81	96	95	95		
		ばらつき	1.041667	1.063830	1.086957	1.554404	0.518135	1.030928	3.626943	0.521118	0.000000	1.587302	4.761905		

[0044] 5. ICP-MSによる金属成分の定量分析（2）

下記表2、3に示す各種混酸を用いて、下記表2、3に示す各種金属成分について、上記1.と同様の方法で既知濃度の金属汚染処理を施したサセプタを上記2.～4.の工程に付すことを下記表2、3に示す回数行って得られた定量分析結果（回収率、回収率の平均およびばらつき）を、表2、3に示す。下記表2、3に示す混酸は、酸成分が表中に示す酸からなり、それぞれの酸を表中に示す濃度で含む水溶液である。

[0045]

[表2]

回収液	N数	回収率										
		Na	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	W	Ti	Nb	Ta
HF:H ₂ O ₂ =2%:2% (比較例)	1	91%	87%	88%	87%	91%	95%	69%	52%	93%	74%	95%
	2	96%	98%	88%	94%	99%	91%	76%	48%	98%	74%	98%
	3	96%	92%	89%	85%	89%	92%	60%	40%	92%	72%	83%
	4	98%	97%	99%	96%	99%	92%	69%	37%	97%	67%	86%
	5	90%	85%	86%	81%	85%	86%	59%	39%	94%	71%	87%
	6	90%	92%	80%	87%	87%	72%	64%	34%	98%	80%	71%
	7	92%	89%	87%	89%	92%	93%	53%	35%	90%	63%	86%
	8	78%	87%	75%	86%	78%	83%	71%	42%	89%	69%	91%
	9	100%	96%	98%	97%	96%	98%	61%	41%	96%	75%	93%
	10	96%	94%	85%	88%	94%	91%	65%	47%	98%	61%	83%
平均	93%	92%	88%	89%	91%	89%	65%	42%	94%	71%	87%	
(ばらつき)	11.81025	7.523192	13.43561	9.212123	11.79414	14.65606	17.92588	21.62347	4.503831	13.48665	15.4867	
HF:H ₂ O ₂ =18%:18% (比較例)	1	91%	95%	93%	95%	87%	97%	94%	76%	99%	95%	93%
	2	99%	95%	90%	91%	92%	92%	85%	61%	95%	87%	95%
	3	94%	100%	91%	85%	87%	86%	77%	67%	99%	80%	92%
	4	93%	99%	91%	87%	92%	84%	84%	69%	96%	91%	96%
	平均	94%	97%	91%	89%	89%	90%	85%	69%	97%	88%	94%
	(ばらつき)	4.230685	2.386234	1.817159	5.558101	2.974665	7.018923	10.42471	11.02422	2.185086	8.171128	1.62415
	1	73%	68%	63%	64%	70%	64%	52%	25%	83%	64%	44%
	2	90%	89%	83%	76%	84%	86%	50%	25%	85%	62%	43%
	平均	81%	79%	73%	70%	77%	75%	51%	25%	84%	63%	43%
	(ばらつき)	10.70643	13.37999	13.53577	9.206073	9.408594	14.8169	1.804632	0.19425	1.331291	2.139104	1.322807
HF:HNO ₃ =2%:2% (比較例)	1	72%	78%	71%	74%	73%	70%	56%	42%	73%	63%	57%
	2	91%	93%	86%	87%	86%	86%	65%	50%	99%	80%	78%
	平均	82%	86%	79%	80%	80%	78%	61%	46%	86%	72%	67%
	(ばらつき)	11.85557	8.317268	9.536486	8.099624	8.590793	10.31672	7.393014	8.732303	15.37552	11.40898	15.42041
	1	97%	97%	93%	94%	89%	87%	76%	57%	93%	83%	90%
	2	95%	73%	91%	92%	83%	64%	87%	65%	94%	93%	90%
	3	72%	72%	69%	76%	68%	58%	72%	57%	80%	75%	89%
	4	89%	77%	91%	90%	83%	57%	81%	61%	98%	93%	93%
	平均	86%	80%	86%	86%	81%	66%	79%	60%	91%	86%	91%
	(ばらつき)	14.43056	15.86977	13.96839	9.845738	13.03433	22.52942	8.913299	6.491822	9.760876	10.52831	2.478012
HCl:HNO ₃ =15%:17% (比較例)	1	88%	96%	89%	92%	90%	74%	70%	49%	29%	29%	42%
	2	83%	100%	86%	87%	92%	87%	55%	43%	20%	20%	46%
	平均	86%	98%	87%	90%	91%	81%	62%	46%	24%	24%	44%
	(ばらつき)	2.783534	2.162472	1.668322	2.50828	1.231021	8.365455	11.84759	6.957114	19.04637	19.02423	3.910303
	1	67%	75%	70%	68%	44%	74%	61%	38%	29%	28%	27%
	2	86%	95%	85%	81%	57%	93%	72%	52%	23%	25%	32%
	平均	76%	85%	77%	75%	51%	83%	67%	45%	26%	27%	30%
	(ばらつき)	12.87928	11.91481	8.61576	8.57539	11.91922	11.63275	8.664072	15.01884	11.82173	6.452176	7.511449
	1	99%	83%	94%	99%	99%	98%	84%	70%	93%	89%	93%
	2	99%	88%	96%	99%	92%	94%	73%	76%	93%	74%	82%
HF:HCl:H ₂ O ₂ =4%:3%:3% (比較例)	3	98%	85%	81%	92%	96%	94%	88%	69%	94%	92%	83%
	4	90%	85%	80%	82%	84%	83%	61%	60%	81%	72%	86%
	平均	97%	85%	88%	93%	93%	92%	77%	69%	90%	81%	86%
	(ばらつき)	4.843423	2.607979	9.477608	9.237332	8.028521	8.296885	17.31926	11.6246	7.422523	12.15215	6.368361

[0046]

[表3]

回収液	N数	回収率										
		Na	Al	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	W	Ti	Nb	Ta
HF:HCl:HNO ₃ =8%/12%/14% (実施例)	1	95%	91%	99%	93%	99%	97%	95%	84%	93%	94%	100%
	2	98%	94%	99%	99%	99%	92%	89%	80%	91%	83%	92%
	3	95%	100%	95%	96%	96%	91%	83%	73%	95%	87%	91%
	4	99%	93%	98%	98%	93%	91%	87%	78%	94%	90%	97%
	5	97%	90%	91%	98%	90%	91%	93%	80%	90%	86%	90%
	6	92%	91%	96%	99%	97%	95%	94%	84%	91%	99%	96%
	7	93%	94%	99%	94%	98%	92%	83%	75%	99%	84%	98%
	8	99%	99%	98%	93%	91%	96%	85%	77%	97%	97%	92%
	9	95%	93%	93%	95%	92%	91%	89%	78%	98%	93%	99%
	10	99%	100%	95%	96%	91%	92%	93%	76%	96%	94%	96%
	平均	96%	94%	96%	96%	95%	93%	89%	78%	94%	91%	95%
	ばらつき	3.738757	4.984849	4.094723	3.11877	4.647783	3.209129	6.955777	7.181595	5.022953	8.640351	4.794561

回収液	N数	回収率											
		Li	Mg	K	Ca	V	Mn	Co	Zn	Sr	Ag	Ba	Pb
HF:HCl:HNO ₃ =8%/12%/14% (実施例)	1	92%	96%	94%	95%	109%	96%	95%	92%	94%	98%	98%	83%
	2	89%	94%	88%	100%	99%	93%	93%	91%	94%	96%	98%	86%
	3	88%	93%	89%	95%	99%	94%	95%	93%	95%	93%	100%	89%
	4	87%	91%	87%	97%	93%	92%	93%	93%	93%	95%	98%	89%
	5	97%	98%	95%	99%	97%	98%	97%	80%	92%	94%	94%	96%
	6	95%	98%	97%	93%	92%	100%	99%	78%	90%	91%	90%	99%
	7	94%	100%	93%	85%	98%	99%	94%	90%	91%	98%	94%	92%
	8	97%	96%	97%	86%	99%	100%	94%	91%	91%	96%	92%	98%
	9	99%	91%	94%	93%	100%	95%	100%	95%	95%	95%	97%	92%
	10	99%	95%	96%	94%	99%	95%	97%	91%	94%	100%	96%	94%
	平均	94%	95%	93%	93%	99%	96%	96%	89%	93%	96%	96%	92%
	ばらつき	6.682799	4.522123	5.368057	7.763752	8.806553	3.823727	3.6461	9.552607	2.703794	4.56831	4.956766	8.699784

[0047] 表1～表3に示す実施例と比較例との対比から、実施例では、回収液としてフッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸を用いることにより、比較例と比べて、各種金属を高回収率で回収することができ（各種金属を75%を超える平均回収率で回収可能）、かつ測定結果のばらつきが少ない（各種金属について、10%を下回るばらつき）ことが確認できる。

また、実施例で定量分析に用いたICP-MSは、高感度な定量分析が可能な装置である。ICP-MSによれば、わずかな金属汚染であっても検出し定量することができる。

以上の結果から、実施例において、炭化珪素系部材の清浄度を高精度に分析可能であったことが確認できる。

[0048] 以上の評価を行ったサセプタのシリコンウェーハ載置面のSRc（粗さ曲面の平均山高さ）およびSPc（断面曲面の平均山高さ）を面内4箇所で測定した。測定結果を、下記表4に示す。

[0049] [表4]

	SRc (μ m)	SPc (μ m)
測定箇所 1	1.73	1.73
測定箇所 2	6.71	6.71
測定箇所 3	1.85	1.85
測定箇所 4	2.74	2.74

[0050] 本発明の一態様は、シリコンウェーハの製造分野において有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化珪素表面を有する部材の清浄度評価方法であって、
前記炭化珪素表面を、フッ化水素酸、塩酸および硝酸の混酸と接触させること、
前記炭化珪素表面と接触させた混酸を加熱により濃縮すること、
前記濃縮により得られた濃縮液を希釈して得られた試料溶液を、誘導結合プラズマ質量分析計による金属成分の定量分析に付すこと、および、
前記定量分析により得られた金属成分定量結果に基づき、前記炭化珪素表面を有する部材の清浄度を評価すること、
を含む、前記清浄度評価方法。
- [請求項2] 前記混酸において、フッ化水素酸の濃度は5～15質量%の範囲であり、塩酸の濃度は5～15質量%の範囲であり、かつ硝酸の濃度は5～15質量%の範囲である、請求項1に記載の清浄度評価方法。
- [請求項3] 前記試料溶液を、前記濃縮により得られた濃縮液をフッ化水素酸および過酸化水素を添加して希釈することにより調製する、請求項1または2に記載の清浄度評価方法。
- [請求項4] 前記炭化珪素表面を有する部材は、シリコンウェーハ製造用部材である請求項1～3のいずれか1項に記載の清浄度評価方法。
- [請求項5] 前記シリコンウェーハ製造用部材は、サセプタである請求項4に記載の清浄度評価方法。
- [請求項6] 炭化珪素表面を有する部材の洗浄条件決定方法であって、
炭化珪素表面を有する部材の前記炭化珪素表面を、候補洗浄条件下で洗浄すること、
前記洗浄後の炭化珪素表面を有する部材の清浄度を、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法により評価すること、および、
前記評価の結果、清浄度が許容レベル以内と判定された候補洗浄条件を、シリコンウェーハの実製造工程における炭化珪素表面を有する部

材の洗浄条件として決定すること、
を含む、前記洗浄条件決定方法。

[請求項7]

シリコンウェーハの製造方法であって、
請求項6に記載の方法により洗浄条件を決定すること、
決定された洗浄条件下で炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材を洗浄すること、および、
前記洗浄後のシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、
を含む、前記シリコンウェーハの製造方法。

[請求項8]

シリコンウェーハの製造方法であって、
炭化珪素表面を有するシリコンウェーハ製造用部材の清浄度を、請求項1～5のいずれか1項に記載の方法により評価すること、
前記評価の結果、清浄度が許容レベル以内であると判定されたシリコンウェーハ製造用部材を用いる工程を含む製造工程を経て、シリコンウェーハを製造すること、
を含む、前記シリコンウェーハの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/007749

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N27/62(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i, H01L21/304(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)

G01N27/62, C30B29/06, H01L21/304

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-132779 A (SUMCO Corp.), 12 July 2012 (12.07.2012), claims 1 to 4; paragraphs [0014] to [0027], [0032] (Family: none)	1-4, 8 5 6, 7
Y	JP 2000-335992 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 05 December 2000 (05.12.2000), paragraph [0008]; fig. 1 (Family: none)	5
Y	JP 10-74481 A (Tokyo Electron Ltd.), 17 March 1998 (17.03.1998), paragraph [0002] (Family: none)	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
15 May 2017 (15.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

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/JP2017/007749

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 2002-40009 A (Mitsubishi Materials Silicon Corp.), 06 February 2002 (06.02.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N27/62(2006.01)i, C30B29/06(2006.01)i, H01L21/304(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. G01N27/62, C30B29/06, H01L21/304

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 Y A	JP 2012-132779 A (株式会社SUMCO) 2012.07.12, [請求項1] - [請求項4]、[0014] - [0027] [0032] (ファミリーなし)	1-4, 8 5 6, 7
Y	JP 2000-335992 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2000.12.05, [0008]、図1 (ファミリーなし)	5
Y	JP 10-74481 A (東京エレクトロン株式会社) 1998.03.17, [0002] (ファミリーなし)	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

15.05.2017

国際調査報告の発送日

30.05.2017

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)

立澤 正樹

2W

9809

電話番号 03-3581-1101 内線 3258

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 2002-40009 A (三菱マテリアルシリコン株式会社) 2002. 02. 06, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-8