

(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  
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



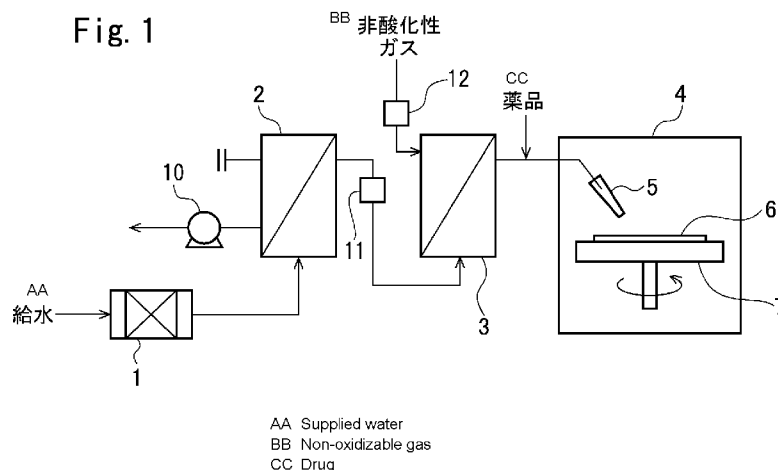
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/189933 A1**

- (51) 国際特許分類:  
**H01L 21/304** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065460
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 11 日(11.06.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 床嶋 裕人(TOKOSHIMA, Hiroto); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 正岡 融(MASAOKA, Toru); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 1 〇 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 重野 剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目 5 番 1 〇 号日伸ビル 9 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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 CLEANING Ge SUBSTRATE FOR DEVICE, CLEANING-WATER-SUPPLYING DEVICE, AND CLEANING DEVICE

(54) 発明の名称: デバイス用 Ge 基板の洗浄方法、洗浄水供給装置及び洗浄装置

Fig. 1



AA Supplied water  
BB Non-oxidizable gas  
CC Drug

(57) Abstract: Provided are a method and a device for carrying out effective cleaning or rinsing while minimizing surface roughness due to Ge oxidation and dissolution in a Ge-substrate-cleaning step and/or rinsing step. In the present invention, water from which DO and hydrogen peroxide are removed is used to clean a Ge substrate, thereby suppressing Ge oxidation and dissolution when cleaning. The cleaning water may be gas-dissolved water in which a non-oxidizing gas such as hydrogen gas and nitrogen gas has been dissolved. A drug may also be added. The cleaning may assume the format of ultrasonic cleaning, high pressure jet cleaning, or two-fluid cleaning.

(57) 要約: Ge 基板の洗浄工程やリンス工程において、Ge の酸化、溶解及び溶解に起因する表面あれを抑制しながら、効果的な洗浄またはリンス洗浄を行う方法及び装置が提供される。DO 及び過酸化水素を除去した水を用いて Ge 基板を洗浄することにより、洗浄時の Ge の酸化、溶解を抑制する。洗浄水は水素ガス、窒素ガス等の非酸化性ガスを溶解させたガス溶解水であってもよく、薬品が添加されていてもよい。洗浄は、超音波洗浄、高圧ジェット洗浄又は二流体洗浄により行ってもよい。

WO 2015/189933 A1

## 明 細 書

発明の名称：

デバイス用Ge基板の洗浄方法、洗浄水供給装置及び洗浄装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子デバイス用のゲルマニウム（Ge）基板をGeの溶解及び溶解に起因する表面あれを抑制しながら、高度な清浄度に洗浄する技術に関する。

### 背景技術

[0002] 電子部品となるSi基板の洗浄には、RCA洗浄などのように、高濃度の薬液や洗剤が用いられてきた。高濃度の薬液や洗剤に代る洗浄方法として、超純水に水素、酸素、オゾン等のガスを溶解させたガス溶解水を用いる方法も提案されている（特許文献1）。

[0003] 近年、デバイスの微細化が進み、ゲートやチャネル材料にSiベースのものが採用されている。CMOS（Complementary Metal Oxide Semiconductor）における高移動度実現のため、チャネルとしてSi基板に代わってGe基板が採用されている。

[0004] Geの酸化物は、溶解し易い。液中の酸化性物質（溶存酸素、過酸化水素など）によってGeの酸化が進行し、容易に溶解するようになることで、基板表面ラフネスの増大や膜ロスなど（以下これらを「表面あれ」と称す。）が生じるおそれがある。

[0005] Ge基板の洗浄に当っては、洗浄工程や薬品を濯ぐリンス工程で、可能な限り基板表面を酸化、溶解させずに目的を満たす洗浄方法が望まれている。しかしながら、Ge基板の表面の酸化、溶解を防止しつつ十分な洗浄効果を得る洗浄方法は確立されていない。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-186348号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記従来の実状に鑑みてなされたものであって、Ge基板の洗浄工程やリンス工程において、Geの酸化、溶解及び溶解に起因する表面あれを抑制しながら、効果的に洗浄またはリンス洗浄を行うことができる洗浄方法、洗浄水供給装置及び洗浄装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、Geは水中の溶存酸素や過酸化水素で酸化されて溶解が進行するため、それらを除去した水で洗浄またはリンスすることでGeの溶解を抑制することができることを見出した。本発明者は、水素ガスを溶解させた還元性の水素ガス溶解水を用いたり、窒素ガスを溶解させて水中への酸素の溶解を抑制した水を用いることで、さらにGeの酸化、溶解を抑制することが可能であることを見出した。本発明者は、これらの溶存酸素、過酸化水素の除去と、水素ガス、窒素ガス添加を組み合わせたり、超音波などの物理的洗浄や、微量な薬品を添加した化学的洗浄を併用することで、微粒子などの不純物除去効果を発現させることができることを見出した。

[0009] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。

[0010] [1] デバイス用Ge基板を洗浄する方法において、溶存酸素を除去した水を用いて洗浄することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0011] [2] [1]において、溶存酸素と過酸化水素を除去した水を前記洗浄に用いることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0012] [3] [1]又は[2]において、前記洗浄に用いる水の溶存酸素濃度が $50\mu\text{g/L}$ 以下、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度が $50\mu\text{g/L}$ 以下であることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0013] [4] [1]ないし[3]のいずれかにおいて、前記洗浄に用いる水が非酸化性ガスを溶解させたガス溶解水であることを特徴とするデバイス用Ge

基板の洗浄方法。

[0014] [5] [4]において、前記非酸化性ガスが水素ガス及び／又は窒素ガスであることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0015] [6] [1]ないし[5]のいずれかにおいて、前記洗浄に用いる水が、酸、アルカリ、キレート剤及び界面活性剤よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の薬品を含むことを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0016] [7] [1]ないし[6]のいずれかにおいて、超音波洗浄、高圧ジェット洗浄又は二流体洗浄を行うことを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。

[0017] [8] デバイス用Ge基板の洗浄に用いる洗浄水をGe基板の洗浄機に供給する装置において、水中の溶存酸素を除去する脱気手段と、該脱気手段で溶存酸素を除去した水を洗浄機に供給する手段とを有することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置。

[0018] [9] [8]において、更に水中の過酸化水素を除去する過酸化水素除去手段を有し、該過酸化水素除去手段と前記脱気手段で処理した水が前記洗浄機に供給されることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置。

[0019] [10] [8]又は[9]において、前記脱気手段で溶存酸素を除去した水に非酸化性ガスを溶解させるガス溶解手段を有し、該ガス溶解手段で処理された水が前記洗浄機に供給されることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置。

[0020] [11] [8]ないし[10]のいずれかにおいて、前記脱気手段で溶存酸素を除去した水に、酸、アルカリ、キレート剤及び界面活性剤よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の薬品を添加する薬品添加手段を有することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置。

[0021] [12] デバイス用Ge基板を洗浄する装置において、[8]ないし[11]のいずれかに記載のデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置と、該デバイス用Ge基板の洗浄水供給装置からの洗浄水が供給される洗浄機とを有することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄装置。

[0022] [13] [12]において、前記洗浄機が超音波洗浄機、高圧ジェット洗浄機、又は二流体洗浄機であることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄装置。

### 発明の効果

[0023] 本発明によれば、Ge基板の洗浄工程やリンス工程において、Geの酸化、溶解及び溶解に起因する表面あれを抑制しながら、効果的に洗浄またはリンス洗浄を行うことができる。水素ガス等のガスや薬品を添加したり、超音波などの物理的洗浄を併用することで、微粒子などの不純物除去効果も得ることができ、高い洗浄効果を得ることができる。

### 図面の簡単な説明

[0024] [図1]図1は、本発明のデバイス用Ge基板の洗浄装置の実施の形態を示す系統図である。

### 発明を実施するための形態

[0025] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0026] 本発明においては、デバイス用Ge基板の洗浄に当たり、水中の溶存酸素(DO)、更には過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を除去した水を用いて洗浄を行うことにより、洗浄時のGeの酸化、溶解及び溶解に起因する表面あれを防止する。

[0027] 本発明において、洗浄とは、微粒子等の汚染除去のための洗浄と、薬品等を用いた洗浄後の仕上げ洗浄であるリンス洗浄の両方を含むものとする。

[0028] 本発明において、Ge基板の洗浄に用いる水は、水素ガスや窒素ガス等の非酸化性ガスが溶解したガス溶解水であってもよく、酸、アルカリ、キレート剤、界面活性剤といった薬品を含むものであってもよい。このような水を用いることにより、Geの酸化、溶解、表面あれを抑制した上で、微粒子等の汚染除去効果を十分なものとすることができる。

[0029] Ge基板の洗浄には超音波洗浄、高圧ジェット洗浄、二流体洗浄といった物理的洗浄作用を付与することにより、より一層高い洗浄効果を得ることができる。

## [0030] &lt;DO除去&gt;

給水のDO除去装置としては、水質を悪化させるものでなければ特に制限はなく、真空脱気塔、膜脱気装置などが用いられ、コンパクトで管理も容易な膜脱気装置が好適である。その排気機構も水質を悪化させるものでなければ制限はない。オイルを用いる真空ポンプはオイルの逆拡散により、水質の悪化が懸念されるので、オイルフリースクロール真空ポンプや、水封式真空ポンプなどが用いられる。

[0031] Ge基板の洗浄に用いる水は、DO除去により、DO濃度を $50\mu\text{g/L}$ 以下、例えば $1\sim 10\mu\text{g/L}$ 程度に低減したものであることが好ましい。DO濃度が上記上限より高いと、Geの酸化、溶解を抑制することができないおそれがある。過度にDO濃度を低減しても、それに見合う効果は得られず、徒に脱気に要するコストがかさみ、経済的に不利である。

[0032] <H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去>

給水がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含まなければ、給水からのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の除去は不要である。給水がH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含む場合は、給水からH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の除去を行う。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の除去方法としては、好ましくは、PtやPbなどの触媒や、亜硫酸型樹脂などを用いてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を還元除去する方法が用いられる。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去機構が、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を分解して酸素と水とする反応機構の場合は、DOの除去に先立ちH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解を行うことが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の分解で発生した酸素を残留させない点で好ましい。Ptなどの触媒を用いてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を水素で還元して水とする反応機構の場合は、DO除去の前段で行っても後段で行ってもよい。

[0033] Ge基板の洗浄に用いる水のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度は、 $1\mu\text{g/L}$ 以下、特に比色法による検出限界値以下であることが好ましい。

## [0034] &lt;ガス溶解&gt;

上記のようにDO除去及び必要に応じてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去を行った水に、非酸化性ガスを溶解させて洗浄に用いてもよい。ガス溶解水を用いることにより、微粒子等の汚染除去効果を高めることができる。

[0035] 非酸化性ガスとしては、Geを酸化させないものであればよく、例えば、

水素ガス、窒素ガス、アルゴンガス等の希ガスの１種又は２種以上を用いることができる。特に水素ガス、窒素ガスが好ましい。

[0036] これらの非酸化性ガスの溶解にはコンパクトで管理も容易なガス溶解膜を用いることが好ましい。ガス溶解膜によるガス溶解量は、通常、流量計で検知した水量に応じて、マスフローコントローラ等のガス流量調節機構により調節される。

[0037] Ge 基板の洗浄に用いるガス溶解水のガス濃度としては特に制限はなく、洗浄水の水温における飽和溶解度未満であっても、飽和溶解度以上であってもよい。溶解ガス濃度が高い程洗浄効果が上がる傾向にあることから、ガス溶解に要するコストとの兼ね合いで、溶解ガス濃度は高くすることが好ましい。例えば水素ガスであれば  $1.2 \sim 1.6 \text{ mg/L}$ 、窒素ガスであれば  $14 \sim 18 \text{ mg/L}$  程度とすることが好ましい。

[0038] <添加される薬品>

洗浄水には、塩酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸などの酸や、アンモニア、TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）、コリンなどのアルカリや、キレート剤、界面活性剤などの薬品の１種又は２種以上を添加してもよい。このような薬品を添加することにより、微粒子等の汚染除去効果を高めることができる。アンモニア等のアルカリを添加して、洗浄水の pH を 7 以上、好ましくは 9～14 のアルカリ性に調整することにより、微粒子等の除去効果を高めることができる。この pH 調整にはアルカリ性薬品を用いる他、アルカリ性ガスを用いても良いが、取扱いが簡便で濃度管理を容易に行えるアンモニアを用いることが好ましい。アンモニアを  $1 \text{ mg/L}$  以上、例えば  $1 \sim 200 \text{ mg/L}$  程度添加して、pH 7～11 に調整した洗浄水を用いることにより、良好な洗浄効果を得ることができる。この洗浄水の pH が過度に高かったりアンモニアの添加量が過度に多いと、被洗浄物に対するダメージが出るおそれがある。

[0039] 薬品の添加は、前述のガスの溶解後であっても溶解前であってもよい。

[0040] <給水配管>

給水及び給水に上述の処理を施した洗浄水を洗浄機に供給するための配管は、水質を悪化させるものでなければその材質には特に制限はないが、ガス透過性が低いCVP（塩化ビニル）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）などの材質よりなるものが好ましい。

[0041] ＜水温＞

給水及び洗浄水の温度は、給水配管や給水機構の各部の耐熱性にもよるが、通常20～80℃の範囲であり、例えば20～30℃又は60～80℃の温度とすることが好ましい。

[0042] ＜洗浄方法＞

本発明における洗浄方法としては特に制限はなく、被洗浄物に洗浄水を噴き付けて洗浄する方法や、洗浄水中に被洗浄物を浸漬して洗浄する方法など、従来公知のいずれの方法も採用することができる。洗浄水に超音波を付加しながら行う超音波洗浄、或いは、吐出ノズルから、洗浄水又は洗浄水と気体との混合流体を被洗浄物に向けて吐出させて洗浄する高圧ジェット洗浄又は二流体洗浄が好ましい。

[0043] 超音波洗浄を行う場合、洗浄水中に被洗浄物を浸漬し、被洗浄物が浸漬された洗浄水に超音波を付与してもよく、被洗浄物に超音波を印加した洗浄水を吹き付けて洗浄する枚葉式洗浄を行ってもよい。

[0044] 超音波洗浄において用いる超音波に制限はないが、一般的に使用される10kHz～3MHzの超音波が好適に用いられる。

[0045] 高圧ジェット洗浄を行う場合、洗浄流体吐出ノズルから吐出させる洗浄水の吐出条件としては、例えば次のような条件を採用することができる。

洗浄水供給量：0.5～30L/min

ノズル液圧：5～20MPa

[0046] 二流体洗浄を行う場合、気体（キャリアガス）としては、窒素ガス、水素ガス、アルゴンガス等の非酸化性ガスの1種又は2種以上を用いることができる。洗浄流体吐出ノズルから吐出させる洗浄水及びキャリアガスの吐出条件としては、例えば、次のような条件を採用することができる。

洗浄水供給量：0.05～0.5 L/min

ノズル液圧：0.05～0.5 MPa

キャリアガス圧：0.1～0.6 MPa

[0047] 洗浄時間は、用いる洗浄水の水質や、ガス溶解、薬品添加の有無、その他の洗浄条件によっても異なるが、枚葉洗浄の場合、通常30～180秒程度である。

[0048] <洗浄装置>

以下に、図1を参照して、本発明の洗浄装置を具体的に説明する。

図1において、1はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置、2は脱気膜モジュール、3はガス溶解膜モジュール、4は洗浄機、5は超音波ノズル、6は被洗浄物であるGe基板、7は回転台を示す。10は脱気膜モジュール2の気室側を真空引きするための排気ポンプ、11は水流量計、12はガス流量調節機構である。

[0049] 純水等の給水は、まず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置1でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が除去された後、脱気膜モジュール2で脱気処理され、水中のDOが除去される。脱気膜モジュール2でDOが除去された水は、次いでガス溶解膜モジュール3で水素ガス等の非酸化性ガスが溶解される。このガス溶解膜モジュール3へのガス流量は、水流量計11の計測値に基いてガス流量調節機構12で制御され、所定の溶解ガス濃度のガス溶解水が調製される。

[0050] ガス溶解膜モジュール3からのガス溶解水には、必要に応じて薬品が添加された後、洗浄機4の超音波ノズル5で超音波が印加されてGe基板6に吹き付けられる。Ge基板6は回転台7上に載置されており、Ge基板6を回転させながら吹き付け洗浄が行われる。

## 実施例

[0051] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0052] [実施例1]

図1に示す洗浄装置により、Si粒子で汚染させたGe基板（φ3インチ，洗浄前の微粒子数：約2000個/基板）を被洗浄物として洗浄実験を行

った。

[0053] 洗浄前後のGe基板表面の微粒子数は、Ge基板表面をレーザー顕微鏡で観察して $0.5\mu\text{m}$ 以上の微粒子の個数を計測して求めた。除去率は洗浄前後の微粒子の個数から算出した。

[0054] 各部の仕様ないし条件は以下の通りである。

脱気膜：ポリポア社製「リキセルG248」

ガス溶解膜：ポリポア社製「リキセルG248」

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置：栗田工業（株）製「ナノセイバー（登録商標）」

供給ガス：水素ガス

給水：純水

水温：25℃

水量5L/min

水素ガス流量：78mL/min

[0055] 純水を給水とした。純水を、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置（ナノセイバー）1でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を分解除去してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を $<1\mu\text{g/L}$ とし、脱気膜モジュール2で脱気を行いDO濃度 $10\mu\text{g/L}$ 程度とし、ガス溶解膜モジュール3へ5L/minで供給した。水素ガスは、溶存水素ガス濃度が $1.4\text{mg/L}$ となるように、供給水素ガス量78L/minとして、全量を溶解させた。ガス溶解膜モジュール3の後段でアンモニアを $1\text{mg/L}$ 添加し、pH9.5程度となるように調整して超音波ノズル式枚葉洗浄機4に供給した。超音波はメガソニック（MS）周波数1MHzとし、洗浄時間は120秒とした。

[0056] 洗浄後のGe基板の微粒子数を調べ、微粒子除去率を求めた。Ge基板の表面あれの状態をICP-MSによる水中のGe分析（Geの酸化、溶解による水中のGe溶出濃度）とAFM（原子間力顕微鏡）によるGe基板の表面粗さRmaxの測定により評価した。結果を表1に示す。

[0057] [実施例2]

実施例1において、純水のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去、水素ガス溶解、アンモニア添加を行わなかった。純水を脱気によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> $1\mu\text{g/L}$ 、DO $10\mu\text{g/L}$ 程度

とした後、超音波ノズル式枚葉洗浄機4に供給した。それ以外は実施例1と同様にしてGe基板を超音波洗浄した。洗浄後のGe基板について、微粒子除去率及びGe基板の表面あれの状態を調べ、結果を表1に示した。

[0058] [実施例3]

実施例1において、給水の水素ガス溶解、アンモニア添加を行わなかった。純水をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置1で処理してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を分解除去し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><1 μg/L、DO 10 μg/L程度とした後、超音波ノズル式枚葉洗浄機4に供給した。それ以外は実施例1と同様にしてGe基板を超音波洗浄した。洗浄後のGe基板について、微粒子除去率及びGe基板の表面あれの状態を調べ、結果を表1に示した。

[0059] [実施例4]

実施例1において、給水のアンモニア添加を行わなかった。純水をH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去装置1で処理してH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を分解除去し、脱気膜モジュール2で脱気を行い、ガス溶解モジュール3で水素を溶解させ、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><1 μg/L、DO 10 μg/L程度、溶存水素ガス濃度1.4 mg/Lとした後、超音波ノズル式枚葉洗浄機4に供給した。それ以外は実施例1と同様にしてGe基板を超音波洗浄した。洗浄後のGe基板について、微粒子除去率及びGe基板の表面あれの状態を調べ、結果を表1に示した。

[0060] [実施例5]

実施例1において、洗浄機4で超音波を付与せずに洗浄したこと以外は同様にしてGe基板を洗浄した。洗浄後のGe基板について、微粒子除去率及びGe基板の表面あれの状態を調べ、結果を表1に示した。

[0061] [比較例1]

実施例1において、給水のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>除去、脱気、水素ガス溶解、アンモニア添加を行わず、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度10 μg/L、DO濃度数百 μg/Lの純水をそのまま超音波ノズル式枚葉洗浄機4に供給した。それ以外は実施例1と同様にしてGe基板を超音波洗浄した。洗浄後のGe基板について、微粒子除去率及びGe基板の表面あれの状態を調べ、結果を表1に示した。

[0062] [参考例 1]

Ge 基板の代りに、実施例 1 における汚染 Ge 基板と同程度に汚染させた汚染 Si 基板を被洗浄物として、比較例 1 と同様にして洗浄した。洗浄後の Si 基板について、微粒子除去率及び Si 基板の表面あれの状態 (Rmax) を調べ、結果を表 1 に示した。

[0063]

[表1]

|      | 洗浄基板 | 洗浄水                                     |           |                            |                           | 超音波<br>付与<br>の有無 | 基板の表面あれ                      |                     | 微粒子<br>除去率<br>(%) |
|------|------|-----------------------------------------|-----------|----------------------------|---------------------------|------------------|------------------------------|---------------------|-------------------|
|      |      | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 除去<br>の有無 | 脱気<br>の有無 | H <sub>2</sub> ガス溶解<br>の有無 | NH <sub>3</sub> 添加<br>の有無 |                  | ICP-MS<br>水中溶出Ge濃度<br>(ng/L) | AFM<br>Rmax<br>(nm) |                   |
| 実施例1 | Ge基板 | 有                                       | 有         | 有                          | 有                         | 有                | <1                           | <2                  | 95                |
| 実施例2 | Ge基板 | 無                                       | 有         | 無                          | 無                         | 有                | 1                            | 3                   | 20                |
| 実施例3 | Ge基板 | 有                                       | 有         | 無                          | 無                         | 有                | <1                           | <2                  | 20                |
| 実施例4 | Ge基板 | 有                                       | 有         | 有                          | 無                         | 有                | <1                           | <2                  | 90                |
| 実施例5 | Ge基板 | 有                                       | 有         | 有                          | 有                         | 無                | <1                           | <2                  | 30                |
| 比較例1 | Ge基板 | 無                                       | 無         | 無                          | 無                         | 有                | 10                           | 3<                  | 40                |
| 参考例1 | Si基板 | 有                                       | 有         | 有                          | 有                         | 有                | —                            | <2                  | 40                |

[0064] 表 1 より次のことが分かる。

純水に何ら処理を行うことなく超音波洗浄を行った比較例 1 では、微粒子除去率も高くはないが、特に G e 基板の表面あれの問題がある。この結果は、洗浄水として純水を用いても G e 基板の表面あれを防止し得ないことを示している。

[0065] これに対して、洗浄水として、 $H_2O_2$  除去、脱気による DO 除去、水素ガス溶解及びアンモニア添加を行ったものを用いて超音波洗浄を行った実施例 1 は、最も良好な結果が得られ、G e 基板の表面あれを抑制した上で、高い微粒子除去率を得ることができる。

[0066] この実施例 1 に対して、アンモニア添加のみを行わなかった実施例 4 は、実施例 1 と同様に G e 基板の表面あれを抑制することができ、また、実施例 1 に次いで高い洗浄効果を得ることができている。この結果から、薬品添加の有無は、洗浄コストと洗浄効果との兼ね合いから、経済性と洗浄結果の要求レベルに応じて適宜選択されることが分かる。

[0067] 実施例 1 に対して超音波を付与しなかったこと以外は同様に行った実施例 5 や、実施例 1 に対して  $H_2$  ガス溶解及びアンモニア添加を行わなかったこと以外は同様に行った実施例 3 では、微粒子除去率は劣るが、G e 基板の表面あれは十分に抑制されている。

[0068] 脱気による DO 除去のみを行って超音波洗浄を行った実施例 2 は、微粒子除去率は比較例 1 よりも劣るが、G e 基板の表面あれの抑制の目的は達成されている。

[0069] 実施例 2, 3, 5 の洗浄方法は、微粒子除去を必要としない薬液洗浄後の仕上げ洗浄においては、G e 基板の表面あれを抑制した上で高いリンス効果を得ることができる。

[0070] S i 基板の洗浄を行った参考例 1 では、基板の表面あれの問題はなく、表面あれは G e 基板に特有の問題であることが分かる。

[0071] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、２０１３年５月１６日付で出願された日本特許出願２０１３－１０４２５０に基づいており、その全体が引用により援用される。

### 請求の範囲

- [請求項1] 溶存酸素を除去した水でデバイス用Ge基板を洗浄する工程を有するデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項2] 請求項1において、溶存酸素と過酸化水素を除去した水でデバイス用Ge基板を洗浄することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項3] 請求項1において、前記洗浄に用いる水の溶存酸素濃度が $50\mu\text{g}/\text{L}$ 以下、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度が $50\mu\text{g}/\text{L}$ 以下であることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項4] 請求項1において、前記洗浄に用いる水が非酸化性ガスを溶解させたガス溶解水であることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項5] 請求項4において、前記非酸化性ガスが水素ガス及び窒素ガスの少なくとも1つであることを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、前記洗浄に用いる水が、酸、アルカリ、キレート剤及び界面活性剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種の薬品を含むことを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項7] 請求項1において、超音波洗浄、高圧ジェット洗浄又は二流体洗浄を行うことを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄方法。
- [請求項8] デバイス用Ge基板の洗浄に用いる洗浄水をGe基板の洗浄機に供給する装置において、  
洗浄水中の溶存酸素を除去する脱気手段と、  
該脱気手段で溶存酸素を除去した水を洗浄機に供給する手段と  
を有することを特徴とするデバイス用Ge基板の洗浄水供給装置。
- [請求項9] 請求項8において、更に洗浄水中の過酸化水素を除去する過酸化水素除去手段を有し、該過酸化水素除去手段と前記脱気手段で処理した

水が前記洗浄機に供給されることを特徴とするデバイス用G e 基板の洗浄水供給装置。

[請求項10]       請求項8において、前記脱気手段で溶存酸素を除去した水に非酸化性ガスを溶解させるガス溶解手段を有し、該ガス溶解手段でガスが溶解した水が前記洗浄機に供給されることを特徴とするデバイス用G e 基板の洗浄水供給装置。

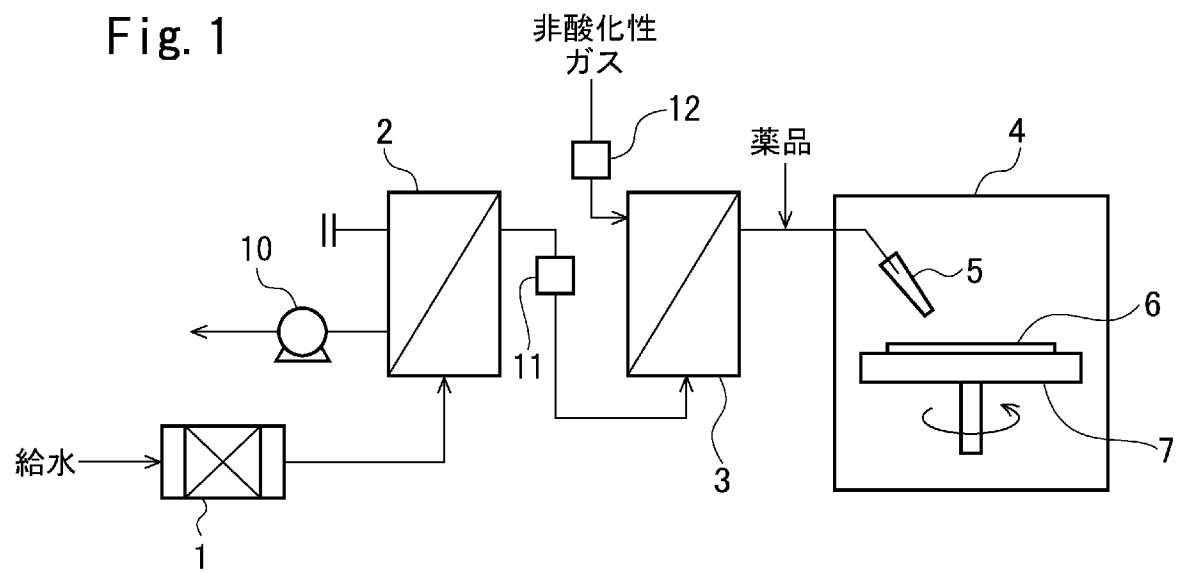
[請求項11]       請求項8において、前記脱気手段で溶存酸素を除去した水に、酸、アルカリ、キレート剤及び界面活性剤よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の薬品を添加する薬品添加手段を有することを特徴とするデバイス用G e 基板の洗浄水供給装置。

[請求項12]       請求項8ないし11のいずれか1項に記載のデバイス用G e 基板の洗浄水供給装置と、該デバイス用G e 基板の洗浄水供給装置からの洗浄水が供給される洗浄機とを有するデバイス用G e 基板の洗浄装置。

[請求項13]       請求項12において、前記洗浄機が超音波洗浄機、高圧ジェット洗浄機、又は二流体洗浄機であることを特徴とするデバイス用G e 基板の洗浄装置。

[図1]

Fig. 1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065460

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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         | WO 2007/088848 A1 (Tohoku University, Foundation for Advancement of International Science),                                                                                                | 1, 4-6, 8, 10-12      |
| Y         | 09 August 2007 (09.08.2007), paragraphs [0021], [0032] to [0034]<br>& JP 5072025 B & US 2009/0023231 A1<br>& US 2012/0329284 A1 & EP 1988567 A1<br>& CN 101379597 A & KR 10-2008-0090503 A | 2-3, 7, 9, 13         |
| Y         | JP 4109455 B2 (Organo Corp.), 11 April 2008 (11.04.2008), paragraphs [0028], [0034]; fig. 1<br>& JP 2003-205299 A & US 2003/0132104 A1<br>& CN 1432531 A & KR 10-0926743 B1                | 2-3, 9                |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
25 August, 2014 (25.08.14)

Date of mailing of the international search report  
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/065460

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2005-45206 A (Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd.),<br>17 February 2005 (17.02.2005),<br>paragraphs [0006] to [0009], [0047] to [0049];<br>fig. 6<br>& US 2005/0006348 A1 | 7, 13                 |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 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（I P C））

Int.Cl. 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| X               | WO 2007/088848 A1（国立大学法人東北大学，財団法人国際科学振興財団）2007.08.09，段落 [0 0 2 1]、[0 0 3 2] ～ [0 0 3 4] &                                            | 1, 4-6, 8,<br>10-12 |
| Y               | JP 5072025 B & US 2009/0023231 A1 & US 2012/0329284 A1 & EP 1988567 A1 & CN 101379597 A & KR 10-2008-0090503 A                       | 2-3, 7, 9, 13       |
| Y               | JP 4109455 B2（オルガノ株式会社）2008.04.11，段落【0 0 2 8】、【0 0 3 4】、図1 & JP 2003-205299 A & US 2003/0132104 A1 & CN 1432531 A & KR 10-0926743 B1 | 2-3, 9              |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

堀江 義隆

5 0

9 1 7 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                    |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2005-45206 A (大日本スクリーン製造株式会社) 2005.02.17, 段落【0006】～【0009】、【0047】～【0049】、図6 & US 2005/0006348 A1 | 7, 13          |