(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
2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/077370 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 21/304 (2006.01) *C11D 7/18* (2006.01)
C11D 3/18 (2006.01) *C11D 7/26* (2006.01)
C11D 3/20 (2006.01) *C11D 7/36* (2006.01)
C11D 7/06 (2006.01) *C11D 17/08* (2006.01)
C11D 7/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080939

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 15 日(15.11.2013)

(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 2012-251819 2012 年 11 月 16 日(16.11.2012) JP

(71) 出願人: ライオン株式会社(LION CORPORATION) [JP/JP]; 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 Tokyo (JP). 株式会社斉藤光学製作所(SAITO OPTICAL SCIENCE MANUFACTURING LTD.) [JP/JP]; 〒3560033 埼玉県ふじみ野市新田二丁目３番１１号 Saitama (JP).

(72) 発明者: 田村 圭(TAMURA Kei); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 荒井 正博(ARAI Masahiro); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 藤田 雄太(FUJITA Yuta); 〒1308644 東京都墨田区本所一丁目３番７号 ライオン株式会社内 Tokyo (JP). 土田 益広(TSUCHIDA Masuhiro); 〒3560033 埼玉県ふじみ野市新田二丁目３番１１号 株式会社斉藤光学製作所内 Saitama (JP). 齊藤 伸英(SAITO Nobuei); 〒3560033 埼玉県ふじみ野市新田二丁目３番１１号 株式会社斉藤光学製作所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 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 SEMICONDUCTOR SUBSTRATE AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : 半導体基板の洗浄方法、及び半導体基板の製造方法

(57) **Abstract**: This method for cleaning a semiconductor substrate comprises: a first cleaning operation wherein a polished semiconductor substrate is cleaned using the cleaning agent (A) described below or the cleaning agent (B) described below; and a second cleaning operation wherein the semiconductor substrate is cleaned using the cleaning agent (C) described below after the first cleaning operation. Cleaning agent (A): a liquid cleaning agent that contains a hydrocarbon compound, a glycol ether and a surfactant Cleaning agent (B): a liquid cleaning agent that contains a hydroxide of an alkali metal, one or more substances that are selected from among hydroxycarboxylic acids and salts thereof, and one or more substances that are selected from among 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and salts thereof Cleaning agent (C): a liquid cleaning agent that contains sulfuric acid and hydrogen peroxide and has a sulfuric acid concentration of 50% by mass or more

(57) 要約: 本発明の半導体基板の洗浄方法は、下記洗浄剤（Ａ）又は下記洗浄剤（Ｂ）を用いて、研磨処理が施された半導体基板を洗浄する第一の洗浄操作と、前記第一の洗浄操作の後、下記洗浄剤（Ｃ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第二の洗浄操作とを備える。洗浄剤（Ａ）：炭化水素化合物と、グリコールエーテルと、界面活性剤とを含有する液体洗浄剤。洗浄剤（Ｂ）：アルカリ金属の水酸化物と、ヒドロキシカルボン酸及びその塩から選択される１種以上と、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸及びその塩から選択される１種以上とを含有する液体洗浄剤。洗浄剤（Ｃ）：硫酸と過酸化水素とを含有し、硫酸濃度が５０質量％以上である液体洗浄剤。

WO 2014/077370 A1

明　細　書

発明の名称 ： 半導体基板の洗浄方法、及び半導体基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、半導体基板の洗浄方法、及び半導体基板の製造方法に関する。

本願は、２０１２年１１月１６日に、日本に出願された特願２０１２－２５１８１９号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 半導体基板の上には、薄膜が形成される。薄膜が形成された半導体基板は、半導体装置の製造に供される。半導体装置の機能の向上や歩留まりの向上を図るためには、薄膜を均一に形成する必要がある。このため、半導体基板には、表面が平坦でありかつ清浄であることが求められる。

[0003] 例えば、発光ダイオード（ＬＥＤ）用の半導体基板である単結晶サファイア基板（以下、単にサファイア基板ということがある）は、次のように製造される。

まず、インゴットと呼ばれるサファイア塊をスライスすることによってサファイア基板を得る。このサファイア基板に、コロイダルシリカ等の研磨材で研磨処理を施す（研磨工程）。研磨処理が施されたサファイア基板には、研磨材や研磨カス等の微粒子汚れが付着している。そのため、サファイア基板を洗浄して表面を清浄化する（洗浄工程）。

こうして得られたサファイア基板の表面には、ＧａＮ、ＧａＡｓ等の薄膜が形成される。薄膜が形成されたサファイア基板は、ＬＥＤ等に用いられる。

[0004] 上記研磨工程においては、サファイア基板を研磨治具に固定し、サファイア基板に研磨処理を施す。サファイア基板を研磨治具に固定する方法としては、ワックスを用いて、サファイア基板を研磨治具の台座に貼り付けて固定する方法（ワックス固定法）と、研磨治具に形成された窪みにサファイア基板を嵌め込んで固定する方法（嵌合固定法）とがある。

ワックス固定法で研磨処理が施されたサファイア基板には、ワックスが付着している。そのため、洗浄工程で微粒子汚れ及びワックスを除去する必要がある。

嵌合固定法で研磨処理が施されたサファイア基板の両面には、微粒子汚れが付着している。即ち、微粒子汚れの付着量が多い。そのため、洗浄工程で多量の微粒子汚れを除去する必要がある。

洗浄工程においては、研磨工程におけるサファイア基板の固定方法等に応じて、適切な洗浄方法が選択される。

[0005] 一般に、洗浄工程においては、例えば、アセトンやイソプロピルアルコール等の有機溶剤でサファイア基板を洗浄する（溶剤洗浄）。次いで、アンモニア、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸及び過酸化水素等を適宜組み合わせ、サファイア基板を多段階に洗浄する（ＲＣＡ洗浄）。

しかし、溶剤洗浄とＲＣＡ洗浄との組み合わせにおいては、洗浄中にサファイア基板から脱離した微粒子汚れが、再びサファイア基板に付着して、サファイア基板の清浄度を高めにくいという問題がある。

加えて、ＲＣＡ洗浄は、アンモニア、フッ酸、塩酸、硝酸、硫酸及び過酸化水素等の洗浄成分による洗浄処理を複雑に組み合わせるため、洗浄工程が煩雑である。

さらに、ＲＣＡ洗浄には、前記洗浄成分の取り扱いが煩雑であるという問題がある。

[0006] こうした問題に対し、例えば、炭化水素化合物、グリコールエーテル、アニオン界面活性剤及び水を含有する洗浄剤組成物により半導体基板を洗浄する第１の洗浄工程と；水により半導体基板を洗浄する第２の洗浄工程と；水酸化第４級アンモニウム、窒素とカルボキシル基とを含むキレート剤、及び水を含有する第３の洗浄工程とを含み、第１の洗浄工程、第２の洗浄工程、第３の洗浄工程の順に半導体基板を洗浄する、半導体基板の洗浄方法が提案されている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１２－１０４６７１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、半導体基板の洗浄方法には、より簡便に、半導体基板の清浄度をより高めることが求められている。

そこで、本発明は、より簡便に、半導体基板の清浄度をより高めることができる半導体基板の洗浄方法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

[0009] 本発明の半導体基板の洗浄方法は、下記洗浄剤（Ａ）又は下記洗浄剤（Ｂ）を用いて、研磨処理が施された半導体基板を洗浄する第一の洗浄操作と、

前記第一の洗浄操作の後、下記洗浄剤（Ｃ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第二の洗浄操作とを備える。

洗浄剤（Ａ）：炭化水素化合物と、グリコールエーテルと、界面活性剤とを含有する液体洗浄剤。

洗浄剤（Ｂ）：アルカリ金属の水酸化物と、ヒドロキシカルボン酸及びその塩から選択される１種以上と、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸及びその塩から選択される１種以上とを含有する液体洗浄剤。

洗浄剤（Ｃ）：硫酸と過酸化水素とを含有し、硫酸濃度が５０質量％以上である液体洗浄剤。

本発明の半導体基板の洗浄方法は、前記第二の洗浄操作の後、新たに前記洗浄剤（Ａ）又は前記洗浄剤（Ｂ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第三の洗浄操作と、前記第三の洗浄操作の後、新たに前記洗浄剤（Ｃ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第四の洗浄操作とをさらに備えることが好ましい。

本発明の半導体基板の洗浄方法においては、前記第一の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ａ）を用い、前記第三の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用い

ることがより好ましい。

また、本発明の半導体基板の洗浄方法においては、前記第一の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用い、前記第三の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用いることがより好ましい。

また、本発明の半導体基板の洗浄方法においては、前記半導体基板は、単結晶サファイア基板であってもよい。

[0010] 本発明の半導体基板の製造方法は、前記の本発明の半導体基板の洗浄方法で半導体基板を洗浄する洗浄工程を備える。

言い換えると、本発明の半導体基板の製造方法は、インゴットをスライスして基板を作成する基板製造工程と、

基板に研磨材を用いて研磨処理を施す研磨工程と、

研磨処理が施された半導体基板を本発明の半導体基板の洗浄方法を用いて洗浄する洗浄工程とを備える。

発明の効果

[0011] 本発明の半導体基板の洗浄方法によれば、清浄度がより高められた半導体基板をより簡便に製造できる。

発明を実施するための形態

[0012] （半導体基板の製造方法）

本発明の半導体基板の製造方法は、研磨処理が施された半導体基板を本発明の半導体基板の洗浄方法（以下、単に洗浄方法ということがある）で洗浄する洗浄工程を備える。

[0013] ＜洗浄工程＞

洗浄工程は、研磨処理が施された半導体基板を洗浄する工程であり、後述する第一の洗浄操作と後述する第二の洗浄操作とを備える。

[0014] ≪第一の洗浄操作≫

第一の洗浄操作においては、下記洗浄剤（Ａ）又は下記洗浄剤（Ｂ）を用いて、研磨処理が施された半導体基板を洗浄する。

洗浄剤（Ａ）：炭化水素化合物と、グリコールエーテルと、界面活性剤と

を含有する液体洗浄剤。

洗浄剤（Ｂ）：アルカリ金属の水酸化物と、ヒドロキシカルボン酸及びその塩から選択される１種以上（ヒドロキシカルボン酸（塩））と、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸及びその塩から選択される１種以上（１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩））とを含有する液体洗浄剤。

[0015] ［洗浄剤（Ａ）］

洗浄剤（Ａ）は、炭化水素化合物と、グリコールエーテルと、界面活性剤とを含有する液体洗浄剤である。洗浄剤（Ａ）は、微粒子汚れに対して高い洗浄力を有し、かつワックス等の油脂汚れに対して特に高い洗浄力を有する。

[0016] 洗浄剤（Ａ）は、炭化水素化合物を含有することで、半導体基板に付着したワックス等の汚れを良好に除去できる。

従って、ワックス固定法により研磨処理が施された半導体基板を洗浄する場合には、洗浄剤（Ａ）を用いることが好ましい。

[0017] 炭化水素化合物は、飽和炭化水素化合物でもよく、不飽和炭化水素化合物でもよい。例えば、パラフィン系炭化水素化合物、オレフィン系炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物、アルキルベンゼン系炭化水素化合物、アルキルナフタレン系炭化水素化合物等が挙げられる。これらの炭化水素は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0018] 炭化水素化合物としては、例えば、下記一般式（ａ１）で表される飽和炭化水素化合物、及び下記一般式（ａ２）で表される不飽和炭化水素化合物から選択される１種以上の化合物が好ましい。

[0019] C_mH_{2m+2} （ａ１）

[0020] 式（ａ１）中、ｍは８～２０が好ましく、１０～１８がより好ましく、１０～１４がさらに好ましい。ｍが上記下限値未満では、引火性が高くなる。ｍが上記上限値超では、洗浄剤（Ａ）の配合安定性が低下し、洗浄剤（Ａ）が白濁しやすい。

[0021] C_nH_{2n} （ａ２）

[0022] 式（ａ２）中、ｎは８～２０が好ましく、１０～１８がより好ましい。ｎが上記下限値未満では、引火性が高くなる。ｎが上記上限値超では、洗浄剤（Ａ）の配合安定性が低下し、洗浄剤（Ａ）が白濁しやすい。

[0023] 炭化水素化合物の市販品としては、例えば、カクタスノルマルパラフィンＮ１２Ｄ（商品名、（ａ１）式中のｍが１２であるドデカン、ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社製）、流動パラフィンＮｏ．３０（商品名、（ａ１）式中のｍが１２～１４の化合物、中央化成株式会社製）、リニアレン１４（商品名、（ａ２）式中のｎが１４の化合物、出光興産株式会社製）等が挙げられる。

[0024] 洗浄剤（Ａ）中の炭化水素化合物の含有量は、炭化水素化合物の種類等を勘案して決定され、例えば、１～２０質量％が好ましく、３～１０質量％がより好ましい。

[0025] 洗浄剤（Ａ）は、グリコールエーテルを含有することで、炭化水素化合物及び界面活性剤が分散媒に可溶化されて、液安定性が高められる。

グリコールエーテルとしては、例えば、下記一般式（ａ１０）で表される化合物が挙げられる。

[0026] $R^1-O-(R^3O)_p-R^2$ （ａ１０）

[0027] 式（ａ１０）中、R^1は、炭素数４～８の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、炭素数４～８の直鎖もしくは分岐鎖のアルケニル基、フェニル基又はベンジル基であり、中でも、直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基が好ましい。

R^3Oは、炭素数２～４のオキシアルキレン基であり、構造中に少なくとも１単位のオキシエチレン基を含む。

ｐはR^3Oの平均繰り返し数を示す１～４の数である。

R^2は水素基、炭素数１～４の直鎖もしく分岐鎖のアルキル基、又は炭素数１～４の直鎖もしく分岐鎖のアルケニル基である。

[0028] グリコールエーテルとしては、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル（$C_6H_{13}O(CH_2CH_2O)_2H$、例えば日本乳化剤株式会社製のヘキシ

ルジグリコール（商品名））、ジプロピレングリコールモノブトキシエチルエーテル（$C_4H_9OC_2H_4O(C_3H_6O)_2H$、例えばライオン株式会社製のレオソルブ７０３Ｂ（商品名））、ジエチレングリコールジブチルエーテル（$C_4H_9O(C_2H_4O)_2C_4H_9$、例えば日本乳化剤株式会社製のジブチルジグリコール（商品名））、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（$C_4H_9O(CH_2CH_2O)_3H$、例えばＫＨネオケム株式会社製のブチセノール３０（商品名））、エチレングリコールモノ（２－エチルヘキシル）エーテル（$C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_2H$、例えば日本乳化剤株式会社製の２エチルヘキシルジグリコール（商品名））、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル（$C_4H_9O(C_2H_4O)_2H$、例えば日本乳化剤株式会社製のブチルジグリコール（商品名））等が挙げられる。中でも、ブチルジグリコール、ジブチルジグリコール、及び２エチルヘキシルジグリコールが好ましい。これらのグリコールエーテルは、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0029] 洗浄剤（Ａ）中のグリコールエーテルの含有量は、グリコールエーテルの種類等を勘案して決定され、例えば、５～５０質量％が好ましく、１５～４０質量％がより好ましい。

[0030] 洗浄剤（Ａ）は界面活性剤を含有することで、洗浄対象である半導体基板に付着した微粒子汚れやワックス等をより良好に除去できる。

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤及びノニオン界面活性剤等が挙げられ、中でも、アニオン界面活性剤が好ましい。

[0031] アニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩が好ましい。ジアルキルスルホコハク酸塩におけるアルキル基の種類及び塩の種類は、特に限定されない。ジアルキルスルホコハク酸塩としては、例えば、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩及びジアルキルスルホコハク酸アンモニウム塩等が挙げられる。中でも、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム塩が好ましく、安価である点及び入手しやすい点から、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩がより好ましい。これらのアニオ

ン界面活性剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム塩の市販品としては、リパール８７０Ｐ（商品名、ライオン株式会社製）等が挙げられる。

[0032] ノニオン界面活性剤としては、下記一般式（ａ２０）で表される化合物が挙げられる。

[0033] $R^{11}-O-(R^{12}O)_r-H$ ・・・（ａ２０）

[0034] 式（ａ２０）中、R^{11}は炭素数８～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基、又は炭素数８～２０の直鎖もしくは分岐鎖のアルケニル基、フェニル基又はベンジル基である。

R^{11}は、アルキル基又はアルケニル基が好ましい。

R^{11}の炭素数は、８～１４が好ましく、８～１０がより好ましい。

$R^{12}O$は炭素数２～４のオキシアルキレン基であり、構造中に少なくとも１単位のオキシエチレン基を含む。$R^{12}O$は、炭素数２～３のオキシアルキレン基が好ましい。

ｒは$R^{12}O$の平均繰り返し数を示す８～２０の数であり、１２～２０が好ましく、１４～２０がより好ましい。

[0035] 式（ａ２０）で表される化合物としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテル等が挙げられる。

式（ａ２０）で表される化合物の市販品としては、ドバノックスシリーズ（商品名、ライオン株式会社製）、レオコールシリーズ（商品名、ライオン株式会社製）、レオックスシリーズ（商品名、ライオン株式会社製）、ニューコールシリーズ（商品名、日本乳化剤株式会社製）、ソフタノールシリーズ（商品名、株式会社日本触媒製）、ノイゲンシリーズ（商品名、第一工業製薬株式会社製）等が挙げられる。中でも、$C_{10}H_{21}O(CH_2CH_2O)_{14}H$で表される化合物（例えば、第一工業製薬株式会社製のノイゲンＸＬ－１４０（商品名））、及び$C_8H_{17}O(CH_2CH_2O)_{20}H$で表される化合物

（例えば日本乳化剤株式会社製のニューコール１０２０（商品名））が好ましい。これらのノニオン界面活性剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

[0036] 洗浄剤（Ａ）中、上述の界面活性剤は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

洗浄剤（Ａ）中の界面活性剤の含有量は、界面活性剤の種類等を勘案して決定され、例えば、１～２０質量％が好ましく、３～１５質量％がより好ましい。

[0037] 洗浄剤（Ａ）は、分散媒である水、キレート剤、酸化防止剤、防錆剤、消泡剤、ｐＨ調整剤等の任意成分を含有できる。

洗浄剤（Ａ）中の水の含有量は、例えば、３０～８０質量％が好ましい。

[0038] キレート剤としては、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、エチレンジアミンテトラ酢酸（ＥＤＴＡ）、トリエチレンテトラ酢酸（ＴＴＨＡ）、メチルグリシン二酢酸（ＭＧＤＡ）、１，３－プロパン－２－ジアミン四酢酸（ＰＤＴＡ）、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸（ＨＥＤＴＡ）、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸（ＨＩＤＡ）、ニトリロトリ酢酸（ＮＴＡ）、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（ＤＴＰＡ）、プロピレンジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、シクロヘキサン－１，２－ジアミンテトラ酢酸、イミノジコハク酸、アスパラギン酸ジ酢酸、β－アラニンジ酢酸、ヒドロキシイミノジコハク酸及びこれらの酸の塩が挙げられる。塩を形成する塩基としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム等が挙げられる。

[0039] 酸化防止剤としては、例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、２－ｔ－ブチル－４－メトキシフェノール、又は２，４－ジメチル－６－ｔ－ブチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤；モノオクチルジフェニルアミン又はモノノニルジフェニルアミン等のモノアルキルジフェニルアミン、４，４’－ジブチルジフェニルアミン又は４，４’－ジペンチルジフェニルアミン等のジアルキルジフェニルアミン、テトラブチルジフェニルアミン又は

テトラヘキシルジフェニルアミン等のポリアルキルジフェニルアミン、αーナフチルアミン又はフェニルーαーナフチルアミン等のナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤；フェノチアジン、ペンタエリスリトールーテトラキスー（３ーラウリルチオプロピオネート）、又はビス（３，５－ｔｅｒｔーブチルー４ーヒドロキシベンジル）スルフィド等の硫黄系化合物；及びビス（２，４ージーｔーブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスフィト、ジフェニルジイソオクチルホスファイト、又はトリフェニルホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。

[0040] 防錆剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、炭素数２～１０の炭化水素基を有するベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、炭素数２～２０の炭化水素基を有するイミダゾール、炭素数２～２０の炭化水素基を有するチアゾール、又は２ーメルカプトベンゾチアゾール等の含窒素有機防錆剤；ドデセニルコハク酸ハーフエステル、オクタデセニルコハク酸無水物、又はドデセニルコハク酸アミド等のアルキルコハク酸及びアルケニルコハク酸；並びにソルビタンモノオレエート、グリセリンモノオレエート、又はペンタエリスリトールモノオレエート等の多価アルコール部分エステル等が挙げられる。

[0041] 消泡剤としては、例えば、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン、又はポリエーテルシリコーン等を含むシリコーン消泡剤等が挙げられる。

[0042] 酸性のｐＨ調整剤としては、上記キレート剤で記載した以外のリン酸及びカルボン酸等が挙げられる。

カルボン酸としては、例えば、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、又はドデカン酸等の脂肪族カルボン酸類；及び安息香酸、パラターシャリーブチル安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、又はテレフタル酸等の芳香族カルボン酸類が好ましい。

アルカリ性のｐＨ調整剤としては、アルカノールアミン、第４級アンモニウム水酸化物、及び無機塩が挙げられる。

アルカノールアミンとしては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノ

ールアミン、及びトリエタノールアミンが挙げられる。

第４級アンモニウム水酸化物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド、メチルトリヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド、ジメチルジヒドロキシエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、及びトリメチルエチルアンモニウムハイドロオキサイド等が挙げられる。

無機塩としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等が挙げられる。

洗浄剤（Ａ）中のｐＨ調整剤の含有量は、ｐＨ調整剤の種類等に応じて決定される。

[0043] 洗浄剤（Ａ）のｐＨは、洗浄剤（Ａ）の組成や、半導体基板の材質等を勘案して、適宜決定される。

[0044] 洗浄剤（Ａ）は、従来公知の液体洗浄剤の調製方法に準じて調製される。

例えば、分散媒である水に炭化水素化合物、グリコールエーテル、界面活性剤及び必要に応じて任意成分を分散することで、洗浄剤（Ａ）を調製できる。

[0045] ［洗浄剤（Ｂ）］

洗浄剤（Ｂ）は、アルカリ金属の水酸化物と、ヒドロキシカルボン酸（塩）と、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）とを含有する液体洗浄剤である。洗浄剤（Ｂ）は、半導体基板から微粒子汚れを良好に剥離し、かつ微粒子汚れの再付着をより良好に防止できるため、微粒子汚れに対する洗浄力が特に高い。即ち、洗浄剤（Ｂ）は、微粒子汚れの付着量が多い半導体基板を洗浄するのに好適である。

従って、嵌合固定法により研磨処理が施された半導体基板を洗浄する場合には、洗浄剤（Ｂ）を用いることが好ましい。

[0046] アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが挙げられる。アルカリ金属の水酸化物は、後述するヒドロキシカ

ルボン酸（塩）又は１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）との相乗効果により、洗浄力を高められる。

洗浄剤（Ｂ）中におけるアルカリ金属の水酸化物の含有量は、０．１～１５質量％が好ましく、１～１０質量％がより好ましい。

[0047] ヒドロキシカルボン酸（塩）は、アルカリ金属の水酸化物、後述する１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）との相乗効果により、洗浄力を高められる。

ヒドロキシカルボン酸（塩）としては、クエン酸、サリチル酸、グルコン酸、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、リンゴ酸、酒石酸、没食子酸、ヒドロキシイミノジ酢酸（ＨＩＤＡ）、ヒドロキシイミノジコハク酸（ＨＩＤＳ）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（ＨＥＤＴＡ）、ジヒドロキシエチルグリシン（ＤＨＥＧ）、１，３－ジアミノ－２－ヒドロキシプロパン四酢酸（ＤＴＰＡ－ＯＨ）、ヘプトグルコン酸及びこれらの塩等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸塩を構成する塩としては、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。中でも、クエン酸又はその塩が好ましく、クエン酸ナトリウムがより好ましい。これらのヒドロキシカルボン酸（塩）は、１種単独で用いられてもよいし、２種以上が組み合わされて用いられてもよい。

洗浄剤（Ｂ）中のヒドロキシカルボン酸（塩）の含有量は、０．１～１５質量％が好ましく、１～１０質量％がより好ましい。

[0048] １－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）は、アルカリ金属の水酸化物又はヒドロキシカルボン酸（塩）との相乗効果により、洗浄力を高められる。

１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）としては、例えば、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸、及び１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、モノエタノールアミン塩、ジエタノールアミン塩又はトリエタノールアミン塩等が挙げられ、中でも、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸のナトリウム塩が好ましい。

洗浄剤（Ｂ）中の１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）の含有量は、０．１～２０質量％が好ましく、１～１５質量％がより好ましい。

[0049] 洗浄剤（Ｂ）は、洗浄剤（Ａ）と同様に、分散媒である水や、ｐＨ調整剤（但し、アルカリ金属の水酸化物を除く）、キレート剤（但し、ヒドロキシカルボン酸（塩）及び１－ヒドロキシ－１，１－ジホスホン酸（塩）を除く）、界面活性剤、酸化防止剤、防錆剤、又は消泡剤等の任意成分を含有できる。

洗浄剤（Ｂ）中の水の含有量は、例えば、３０～８０質量％が好ましい。

[0050] 洗浄剤（Ｂ）のｐＨは、洗浄剤（Ｂ）の組成や、半導体基板の材質等を勘案して、適宜決定される。

[0051] 洗浄剤（Ｂ）は、従来公知の液体洗浄剤の調製方法に準じて調製される。

例えば、分散媒である水にアルカリ金属の水酸化物、ヒドロキシカルボン酸（塩）、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）及び必要に応じて任意成分を分散することで、洗浄剤（Ｂ）を調製できる。

[0052] 第一の洗浄操作は、例えば、洗浄剤（Ａ）又は洗浄剤（Ｂ）を含有する洗浄液（第一の洗浄液）に、研磨処理が施された半導体基板（以下、研磨済基板ということがある）を浸漬する方法、第一の洗浄液に研磨済基板を浸漬しつつ、超音波を印加する方法（超音波印加法）、及び研磨済基板に第一の洗浄液を吹き付け、その後に拭き取る方法等が挙げられる。

中でも、第一の洗浄操作としては、第一の洗浄液に研磨済基板を浸漬しつつ、超音波を印加する方法が好ましい。

[0053] 研磨済基板としては、例えば、未研磨の半導体基板（以下、原板ということがある）に、コロイダルシリカ等の研磨材で研磨処理が施された（研磨工程）ものが挙げられる。研磨済基板としては、単結晶サファイア基板、シリコン基板、及びＳｉＣ基板等が挙げられ、中でも、単結晶サファイア基板が好ましい。

研磨工程における原板の研磨方法としては、ワックス固定法又は嵌合固定

法によって原板を固定し、研磨材を含むスラリーを原板に供給しつつ研磨機で原板を研磨する方法が挙げられる。

[0054] 第一の洗浄液中の洗浄剤の含有量は、洗浄剤の種類等を勘案して適宜決定される。洗浄剤（Ａ）を用いる場合、洗浄剤（Ａ）をそのまま第一の洗浄液として用いることが好ましい。洗浄剤（Ｂ）を用いる場合、洗浄剤（Ｂ）の含有量が１～２０質量％となるように水で希釈して、第一の洗浄液とすることが好ましい。

[0055] 超音波印加法に用いられる装置としては、特に限定されないが、例えば、ＵＯ３００ＦＢ－ＰＹ（株式会社日立国際電気製）等が挙げられる。

第一の洗浄操作における温度条件は、洗浄剤の種類等に応じて決定される。洗浄剤（Ａ）を用いる場合の温度条件としては、例えば、４０～６０℃が好ましい。洗浄剤（Ｂ）を用いる場合の温度条件としては、例えば、２５～６０℃が好ましい。

第一の洗浄操作における時間としては、洗浄方法等に応じて適宜決定され、超音波印加法においては、例えば、５～２０分間が好ましい。

[0056] 第一の洗浄操作は、研磨済基板を第一の洗浄液で洗浄した後、研磨済基板を水で濯ぐ第一の濯ぎ処理を備えてもよい。

[0057] ≪第二の洗浄操作≫

第二の洗浄操作においては、下記洗浄剤（Ｃ）を用いて、第一の洗浄操作で洗浄された半導体基板を洗浄する。

洗浄剤（Ｃ）：硫酸と過酸化水素とを含有し、硫酸濃度が５０質量％以上である液体洗浄剤。

第一の洗浄操作の後に第二の洗浄操作を設けることで、半導体基板に付着した微粒子汚れ等をより良好に除去できる。

[0058] ［洗浄剤（Ｃ）］

洗浄剤（Ｃ）は、硫酸と過酸化水素とを含有する。

洗浄剤（Ｃ）中の硫酸の含有量は、５０質量％以上であり、７５質量％以上が好ましく、８０質量％以上がさらに好ましい。上記下限値未満では、微

粒子汚れに対する洗浄力の向上が図れない。

[0059] 洗浄剤（Ｃ）中の過酸化水素の含有量は、１～３０質量％が好ましく、１～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％が特に好ましく、５～２０質量％がより好ましい。上記下限値未満では、過酸化水素が少なすぎて微粒子汚れに対する洗浄力が低下するおそれがある。上記上限値超では、硫酸と過酸化水素とが激しく反応するおそれがある。

[0060] 洗浄剤（Ｃ）は、任意成分として水を含んでもよい。

[0061] 第二の洗浄操作における洗浄方法としては、洗浄剤（Ｃ）を含有する第二の洗浄液に、第一の洗浄操作で洗浄された研磨済基板（一次洗浄済基板）を浸漬する方法が挙げられる。第二の洗浄液としては、洗浄剤（Ｃ）が希釈されずに用いられる。第二の洗浄操作は、例えば、硫酸と過酸化水素とを予め混合して第二の洗浄液とし、この第二の洗浄液に一次洗浄済基板を浸漬する方法、及び、容器に硫酸を入れ、この容器中の硫酸に一次洗浄済基板を浸漬し、次いで、硫酸に過酸化水素を加える方法等が挙げられる。硫酸に過酸化水素を加えると、カロ酸（ペロオキソ硫酸）が生成される。このカロ酸は酸化力が強いため、一次洗浄済基板に付着している有機物を容易に酸化分解して、CO_2として除去する。第二の洗浄操作において、カロ酸の生成が少なくなってきた際には、硫酸に過酸化水素を適宜加えることが好ましい。

なお、本工程において、一次洗浄基板を乾燥せずに、第二の洗浄操作に供することが好ましい。一次洗浄基板を乾燥すると、一次洗浄基板に残留した汚れが基板に固着して、固着した汚れを除去しにくくなるおそれがある。

[0062] 第二の洗浄操作における温度条件としては、９０～１３０℃が好ましく、１１０～１３０℃がより好ましい。上記下限値未満では、洗浄力が低下するおそれがあり、上記上限値超では、第二の洗浄操作に用いる容器が劣化しやすくなる。

第二の洗浄操作における洗浄時間としては、５～１０分間が好ましく、７～１０分間がより好ましい。上記下限値未満では、洗浄力が低下するおそれがあり、上記上限値超では、第二の洗浄操作に要する時間が長くなりすぎて

、半導体基板の生産性が低下するおそれがある。

[0063] 第二の洗浄操作は、一次洗浄済基板を第二の洗浄液で洗浄した後、一次洗浄基板を水で濯ぐ濯ぎ処理を備えてもよい。

[0064] 第一の洗浄操作と第二の洗浄操作とで洗浄された半導体基板は、乾燥され、半導体基板の表面にＧａＮ、ＧａＡｓ等で薄膜が形成される。薄膜が形成された半導体基板は、半導体装置の製造に供される。

[0065] 本実施形態の半導体基板の洗浄方法によれば、第一の洗浄操作の後、第二の洗浄操作を行うという簡便な方法で、半導体基板に付着した微粒子汚れ等を良好に除去して、半導体基板の清浄度をより高められる。

本実施形態の半導体基板の製造方法によれば、第一の洗浄操作の後、第二の洗浄操作を行うという簡便な方法で、半導体基板に付着した微粒子汚れ等を良好に除去して、清浄度がより高められた半導体基板を得られる。

なお、本発明で製造される半導体基板においては、残留パーティクル数が１０００個／枚以下であることが好ましく、５００個／枚以下であることがより好ましく、２００個／枚以下であることがさらに好ましく、１００個／枚以下であることが特に好ましい。

残留パーティクル数の下限値は０であることが理想的であるが、１０個程度以上となってもよい。

[0066] （その他の実施形態）

本発明は、上述の実施形態に限定されるものではない。

上述の実施形態では、第一の洗浄操作と第二の洗浄操作とで洗浄工程が構成されているが、本発明はこれに限定されず、洗浄剤（Ａ）又は洗浄剤（Ｂ）を用いて洗浄する操作と、洗浄剤（Ｃ）を用いて洗浄する操作とをこの順で備えていればよい。

例えば、第一の洗浄操作、第二の洗浄操作に続き、第一の洗浄操作と同様の第三の洗浄操作、及び第二の洗浄操作と同様の第四の洗浄操作を備えていてもよい。即ち、上述の実施形態における洗浄工程を繰り返して、半導体基板を洗浄してもよい。洗浄工程の繰り返し回数は、特に限定されない。

第三の洗浄操作は、第一の洗浄操作と同じ洗浄剤を用いてもよいし、異なる洗浄剤を用いてもよい。

例えば、ワックス固定法で研磨処理が施された半導体基板を洗浄する場合には、第一の洗浄操作に洗浄剤（Ａ）を用い、第三の洗浄操作に洗浄剤（Ｂ）を用いるのが好ましい。

かかる構成とすることで、第一の洗浄操作で半導体基板に付着したワックスを除去し、第三の洗浄操作で微粒子汚れを除去できる。

また、例えば、嵌合固定法で研磨処理が施された半導体基板を洗浄する場合には、第一の洗浄操作及び第三の洗浄操作に洗浄剤（Ｂ）を用いることが好ましい。かかる構成とすることで、半導体基板に付着した多量の微粒子汚れをより良好に除去できる。

あるいは、例えば、第一の洗浄操作の前に第一の洗浄操作と同様の洗浄操作を備えていてもよい。

実施例

[0067] 以下、実施例を示して本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によって限定されるものではない。

[0068] （使用原料）

＜洗浄剤（Ａ）＞

≪炭化水素化合物≫

・ドデカン（$C_{12}H_{26}$）：カクタスノルマルパラフィンＮ１２Ｄ（商品名）、ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社製。

≪グリコールエーテル≫

・ブチルジグリコール（$C_4H_9O(C_2H_4O)_2H$）：日本乳化剤株式会社製。

・ジブチルジグリコール（$C_4H_9O(C_2H_4O)_2C_4H_9$）：日本乳化剤株式会社製。

・２エチルヘキシルジグリコール（$C_8H_{17}(OCH_2CH_2)_2OH$）：日本乳化剤株式会社製。

≪界面活性剤≫

・ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム（$C_{20}H_{38}O_7SNa$）：リパール８７０Ｐ（商品名）、ライオン株式会社製。

[0069] ＜洗浄剤（Ｂ）＞

≪アルカリ金属の水酸化物≫

・水酸化ナトリウム：徳山曹達株式会社製。

≪ヒドロキシカルボン酸（塩）≫

・クエン酸（$C_6H_8O_7$）：小松屋化学株式会社製。

≪１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（塩）≫

・１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸（$C_2H_8O_7P_2$）（表中、ヒドロキシエタンジホスホン酸と記載）：フェリオックス１１５Ａ（商品名）、ライオン株式会社製。

[0070] ＜洗浄剤（Ｃ）＞

・濃硫酸：ＥＬグレード試薬（硫酸純分９６質量％）、関東化学株式会社製。

・過酸化水素水：ＥＬグレード試薬（過酸化水素純分３０質量％）、関東化学株式会社製。

・濃塩酸（硫酸の比較品）：ＥＬグレード試薬（塩酸純分３５質量％）、関東化学株式会社製。

[0071] （調製例１）洗浄剤Ａ－１（洗浄剤（Ａ）に相当）の調製

表１の組成に従い、各原料を水に分散して、洗浄剤Ａ－１を得た。表中の配合量は、特に指定がない限り、純分換算値（a pure content equivalent）である（以降において同じ）。

[0072] （調製例２）洗浄剤Ａ’－１（洗浄剤（Ａ）の比較品）の調製

表１の組成に従い、各原料を水に分散して、洗浄剤Ａ’－１を得た。

[0073] （調製例３）洗浄剤Ｂ－１（洗浄剤（Ｂ）に相当）の調製

表２の組成に従い、各原料を水に分散して、洗浄剤Ｂ－１を得た。

[0074] （調製例４）洗浄剤Ｂ’－１（洗浄剤（Ｂ）の比較品）の調製

表２の組成に従い、各原料を水に分散して、洗浄剤Ｂ’－１を得た。

[0075] （調製例５）洗浄剤Ｃ－１（洗浄剤（Ｃ）に相当）の調製

表３の組成（ただし、組成中の硫酸の純分は７７質量％であり、過酸化水素の純分は６質量％である。）に従い、各原料を混合して、洗浄剤Ｃ－１を得た。

[0076] （調製例６）洗浄剤Ｃ’－１（洗浄剤（Ｃ）の比較品）の調製

表３の組成（ただし、組成中の塩酸の純分は２８質量％であり、過酸化水素の純分は６質量％である。）に従い、各原料を混合して、洗浄剤Ｃ’－１を得た。

（調製例７）洗浄剤Ｃ－２（洗浄剤（Ｃ）に相当）の調製

表３の組成（ただし、組成中の硫酸の純分は８６質量％であり、過酸化水素の純分は３質量％である。）に従い、各原料を混合して、洗浄剤Ｃ－２を得た。

[0077] [表1]

			洗浄剤	
			A-1	A'-1
組成	炭化水素化合物[質量%]	ｶｸﾀｽﾉﾙﾏﾙﾊﾞﾗﾌｨﾝ N12D	10	—
	ｸﾞﾘｺｰﾙｴｰﾃﾙ[質量%]	2 ｴﾁﾙﾍｷｼﾙｼﾞｸﾞﾘｺｰﾙ	12	12
		ﾌﾞﾁﾙｼﾞｸﾞﾘｺｰﾙ	20	20
		ｼﾞﾌﾞﾁﾙｼﾞｸﾞﾘｺｰﾙ	5	5
	界面活性剤[質量%]	ｼﾞｵｸﾁﾙｽﾙﾎｺﾊｸ酸ﾅﾄﾘｳﾑ	8	8
	水[質量%]	精製水	残部	残部
	計[質量%]		100	100
	pH		8	8

[0078]

[表2]

			洗浄剤	
			B-1	B'-1
組成	ｱﾙｶﾘ金属の水酸化物[質量%]	水酸化ﾅﾄﾘｳﾑ	9	4.5
	キレート剤[質量%]	ｸｴﾝ酸	5	5
		ﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾀﾝｼﾞﾎｽﾎﾝ酸	10	—
	水[質量%]	精製水	残部	残部
	計[質量%]		100	100
	pH		13.2	13.2

[0079] [表3]

		洗浄剤		
		C－1	C'－1	C－2
組成	濃硫酸	８０	—	９０
	濃塩酸	—	８０	—
	過酸化水素水	２０	２０	１０
	計	１００	１００	１００

[0080] （清浄度の評価方法）

各例の洗浄方法で洗浄された半導体基板を、クラス１０００の環境下（基板表面の１立方フィート当たりに、０．５μｍ以上の大きさの粒子が１０００個以下になるように管理されたクリーンルーム内）で、回転数１０００ｒｐｍで回転させ、乾燥した（スピン乾燥）。ウェハ表面検査装置Ｃａｎｄｅｌａ　ＣＳ１０（ＫＬＡ　Ｔｅｎｃｏｒ社製）を用い、クラス１０００の環境下で、乾燥後の半導体基板の表面に残留している０．５μｍ以上のパーティクルの数（残留パーティクル数）を測定した。測定された残留パーティクル数を下記評価基準に分類して、清浄度を評価した。

[0081] ＜評価基準＞

１点：残留パーティクル数が１００００個／枚超。

２点：残留パーティクル数が１０００個／枚超、１００００個／枚以下。

３点：残留パーティクル数が５００個／枚超、１０００個／枚以下。

４点：残留パーティクル数が２００個／枚超、５００個／枚以下。

５点：残留パーティクル数が１００個／枚超、２００個／枚以下。

６点：残留パーティクル数が１００個／枚以下。

[0082]（半導体基板Ｉの作製）

サファイア塊をスライスして原板を得た。得られた原板をワックス（ホットメルト系接着剤）で研磨治具に固定し（ワックス固定法）、研磨材であるコロイダルシリカを用いて研磨処理を施して、直径４インチ（１０ｃｍ）の半導体基板Ｉを得た。研磨処理には、研磨機として片面ポリッシングマシンを用いた。

[0083]（半導体基板ＩＩの作製）

サファイア塊をスライスして原板を得た。得られた原板をセラミック製のテンプレートに嵌め込んで固定し（嵌合固定法）、研磨材であるコロイダルシリカを用いて研磨処理を施して、直径４インチ（１０ｃｍ）の半導体基板ＩＩを得た。研磨処理には、研磨機として片面ポリッシングマシンを用いた。

[0084]（実施例１、４、比較例１１～１２、１５～１６）

表４及び表５に示す種類の半導体基板を、表４及び表５中の「第一の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌに浸漬し、洗浄剤（５０℃）に超音波を１０分間印加（周波数３６ｋＨｚ）した（第一の洗浄操作）。

表４及び表５中の「第二の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌを１３０℃とし、これに第一の洗浄操作で洗浄された半導体基板を１０分間浸漬した（第二の洗浄操作）。

第二の洗浄操作で洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４及び表５に示す。

[0085]（実施例２～３、比較例１３～１４、１７～１８）

表４及び表５中の「第一の洗浄操作の洗浄剤」を純水で２０倍に希釈して

洗浄液とし、この洗浄液１０Ｌ（５０℃）を用いて第一の洗浄操作を行った以外は、実施例１と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４及び表５に示す。

[0086]（実施例５～６）

実施例１と同様にして、第一の洗浄操作と第二の洗浄操作とにより表４に示す種類の半導体基板を洗浄した。

第二の洗浄操作で洗浄された半導体基板を表４中の「第三の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌに浸漬し、洗浄液（５０℃）に超音波を１０分間印加（周波数３６ｋＨｚ）した（第三の洗浄操作）。

表４中の「第四の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌを１３０℃とし、これに第三の洗浄操作で洗浄された半導体基板を１０分間浸漬した（第四の洗浄操作）。

第四の洗浄操作で洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

[0087]（実施例７～８）

実施例２と同様にして、第一の洗浄操作と第二の洗浄操作とにより表４に示す種類の半導体基板を洗浄した。

表４中の「第三の洗浄操作の洗浄剤」を純水で２０倍に希釈して洗浄液とし、この洗浄液１０Ｌ（５０℃）に第二の洗浄操作で洗浄された半導体基板を浸漬し、洗浄液に超音波を１０分間印加（周波数３６ｋＨｚ）した（第三の洗浄操作）。

表４中の「第四の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌを１３０℃とし、これに第三の洗浄操作で洗浄された半導体基板を１０分間浸漬した（第四の洗浄操作）。

第四の洗浄操作で洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

[0088]（実施例９～１０）

表４中の「第三の洗浄操作の洗浄剤」を純水で２０倍に希釈して洗浄液と

し、この洗浄液１０Ｌ（５０℃）を用いて第三の洗浄操作を行った以外は、実施例５と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

[0089]（実施例１１～１２）

表４中の「第三の洗浄操作の洗浄剤」を希釈せずに洗浄液とし、この洗浄液１０Ｌ（５０℃）を用いて第三の洗浄操作を行った以外は、実施例７と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

（実施例１３～１４）

洗浄剤Ｃ－１を洗浄剤Ｃ－２に変更したこと以外は、実施例９～１０と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

（実施例１５）

洗浄剤Ｃ－１を洗浄剤Ｃ－２に変更したこと以外は、実施例７と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

[0090]（比較例１～２）

第二の洗浄操作を行わなかった以外は、実施例１と同様にして半導体基板を洗浄した。

洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表５に示す。

[0091]（比較例３～４）

第二の洗浄操作を行わなかった以外は、実施例２と同様にして半導体基板を洗浄した。

洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表５に示す。

[0092]（比較例５～６）

表５中の「第一の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌを１３０℃とし、これに表５

に示す種類の半導体基板を１０分間浸漬した。即ち、比較例５～６においては、実施例１における第一の洗浄操作が省略された。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表５に示す。

[0093]（比較例７～８）

表５中の「第一の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌを１３０℃とし、表５に示す種類の半導体基板を１０分間浸漬した（第一の洗浄操作）。

第一の洗浄操作で洗浄された半導体基板を表５中の「第二の洗浄操作の洗浄剤」１０Ｌに浸漬し、洗浄剤（５０℃）に超音波を１０分間印加（周波数３６ｋＨｚ）した（第二の洗浄操作）。

第二の洗浄操作で洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表４に示す。

[0094]（比較例９～１０）

表５中の「第二の洗浄操作の洗浄剤」を純水で２０倍に希釈して洗浄液とし、この洗浄液１０Ｌを用いて第二の洗浄操作を行った以外は、比較例７と同様にして半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板について、清浄度を評価し、その結果を表５に示す。

[0095]（比較例１９）

半導体基板Ｉを下記の方法により洗浄した。

まず、アセトン（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）１０Ｌに半導体基板を浸漬し、２５℃でアセトンに超音波を１０分間印加した（第一の溶剤洗浄）。

第一の溶剤洗浄で洗浄された半導体基板をイソプロピルアルコール（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）１０Ｌに浸漬し、２５℃でイソプロピルアルコールに超音波を５分間印加した（第二の溶剤洗浄）。

第二の溶剤洗浄で洗浄された半導体基板を濃硫酸（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：過酸化水素水（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）＝４：１の混合液１０Ｌ（１２０℃）に１０分間浸漬した（硫酸過酸化水素水（ＳＰＭ）洗浄）。

ＳＰＭ洗浄で洗浄された半導体基板をアンモニア水（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：過酸化水素水（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：水＝１：１：５の混合液１０Ｌ（８０℃）に５分間浸漬した（アンモニア過酸化水素水（ＡＰＭ）洗浄）。

ＡＰＭ洗浄で洗浄された半導体基板をフッ酸（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：水＝１：５の混合液１０Ｌ（２５℃）に５分間浸漬した（希フッ酸（ＤＨＦ）洗浄）。

ＤＨＦ洗浄で洗浄された半導体基板を濃塩酸（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：過酸化水素水（ＥＬグレード試薬、関東化学株式会社製）：水＝１：１：５の混合液１０Ｌ（２５℃）に５分間浸漬した（塩酸過酸化水素水（ＨＰＭ）洗浄）。

ＨＰＭ洗浄を終えた半導体基板の清浄度を評価したところ、評価は２点（残留パーティクル数が２０００個）であった。

[0096]（比較例２０）

半導体基板Ｉを半導体基板ＩＩに換えた以外は、比較例１９と同様にして、半導体基板を洗浄した。洗浄された半導体基板の清浄度を評価したところ、評価は２点（残留パーティクル数が３５００個）であった。

[0097]

[表4]

		半導体基板の種類	第一の洗浄操作の洗浄剤	第二の洗浄操作の洗浄剤	第三の洗浄操作の洗浄剤	第四の洗浄操作の洗浄剤	清浄度	
							評価	残留パーティクル数
実施例	1	I	A－1	C－1	—	—	4	210
	2	II	B－1	C－1	—	—	4	280
	3	I	B－1	C－1	—	—	3	970
	4	II	A－1	C－1	—	—	3	880
	5	I	A－1	C－1	A－1	C－1	5	180
	6	II	A－1	C－1	A－1	C－1	4	460
	7	II	B－1	C－1	B－1	C－1	5	120
	8	I	B－1	C－1	B－1	C－1	4	480
	9	I	A－1	C－1	B－1	C－1	6	80
	10	II	A－1	C－1	B－1	C－1	4	360
	11	I	B－1	C－1	A－1	C－1	4	420
	12	II	B－1	C－1	A－1	C－1	4	310
	13	I	A－1	C－2	B－1	C－2	6	80
	14	II	A－1	C－2	B－1	C－2	4	360
	15	II	B－1	C－2	B－1	C－2	5	120

[表5]

		半導体基板の種類	第一の洗浄操作の洗浄剤	第二の洗浄操作の洗浄剤	第三の洗浄操作の洗浄剤	第四の洗浄操作の洗浄剤	清浄度	
							評価	残留パーティクル数
比較例	1	I	A－1	—	—	—	1	20，900
	2	II	A－1	—	—	—	1	15，500
	3	I	B－1	—	—	—	1	28，400
	4	II	B－1	—	—	—	1	10，800
	5	I	C－1	—	—	—	1	48，600
	6	II	C－1	—	—	—	1	32，700
	7	I	C－1	A－1	—	—	1	26，900
	8	II	C－1	A－1	—	—	1	30，300
	9	I	C－1	B－1	—	—	1	38，500
	10	II	C－1	B－1	—	—	1	22，600
	11	I	A－1	C’－1	—	—	1	18，600
	12	II	A－1	C’－1	—	—	1	12，900
	13	I	B－1	C’－1	—	—	1	25，400
	14	II	B－1	C’－1	—	—	1	10，200
	15	I	A’－1	C－1	—	—	2	9，800
	16	II	A’－1	C－1	—	—	1	13，600
	17	I	B’－1	C－1	—	—	1	14，300
	18	II	B’－1	C－1	—	—	2	6，800

[0098] 表４に示すように、本発明を適用した実施例１～１２は、清浄度の評価が３点以上であった。中でも、第三～第四の洗浄操作を備える実施例５～１２は、第三～第四の洗浄操作を備えない実施例１～４に比べて、総じて清浄度を高められた。

第一の洗浄操作に洗浄剤Ａ－１を用い、第三の洗浄操作に洗浄剤Ｂ－１を用いた実施例９は、実施例１及び５よりも半導体基板Ｉの清浄度をより高め

られた。

第一の洗浄操作及び第三の洗浄操作に洗浄剤Ｂ－１を用いた実施例７は、実施例２及び１２よりも半導体基板ＩＩの清浄度をより高められた。

表５に示すように、洗浄剤Ａ－１、洗浄剤Ｂ－１又は洗浄剤Ｃ－１で洗浄する操作のみを備える比較例１～６は、清浄度の評価が１点であった。

第一の洗浄操作に洗浄剤Ｃ－１を用い、第二の洗浄操作に洗浄剤Ａ－１又は洗浄剤Ｂ－１を用いた比較例７～１０は、清浄度の評価が１点であった。

第二の洗浄操作に洗浄剤Ｃ’－１を用いた比較例１１～１４、第一の洗浄操作に洗浄剤Ａ’－１又は洗浄剤Ｂ’－１を用いた比較例１５～１８は、清浄度の評価が２点以下であった。

比較例１９～２０は、半導体基板に対する従来の洗浄方法であり、溶剤洗浄（第一及び第二の溶剤洗浄）とＲＣＡ洗浄（ＳＰＭ洗浄～ＨＰＭ洗浄）とを組み合わせたものである。この比較例１９～２０は、清浄度の評価が２点であった。

これらの結果から、本発明を適用することで、半導体基板の清浄度をより高められることが判った。

請求の範囲

[請求項1] 下記洗浄剤（Ａ）又は下記洗浄剤（Ｂ）を用いて、研磨処理が施された半導体基板を洗浄する第一の洗浄操作と、

前記第一の洗浄操作の後、下記洗浄剤（Ｃ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第二の洗浄操作とを備える半導体基板の洗浄方法。

洗浄剤（Ａ）：炭化水素化合物と、グリコールエーテルと、界面活性剤とを含有する液体洗浄剤。

洗浄剤（Ｂ）：アルカリ金属の水酸化物と、ヒドロキシカルボン酸及びその塩から選択される１種以上と、１－ヒドロキシエタン－１，１－ジホスホン酸及びその塩から選択される１種以上とを含有する液体洗浄剤。

洗浄剤（Ｃ）：硫酸と過酸化水素とを含有し、硫酸濃度が５０質量％以上である液体洗浄剤。

[請求項2] 前記第二の洗浄操作の後、新たに前記洗浄剤（Ａ）又は前記洗浄剤（Ｂ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第三の洗浄操作と、

前記第三の洗浄操作の後、新たに前記洗浄剤（Ｃ）を用いて、前記半導体基板を洗浄する第四の洗浄操作とをさらに備える請求項１に記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項3] 前記第一の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ａ）を用い、前記第三の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用いる請求項２に記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項4] 前記第一の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用い、前記第三の洗浄操作には、前記洗浄剤（Ｂ）を用いる請求項２に記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項5] 前記半導体基板は、単結晶サファイア基板である請求項１に記載の半導体基板の洗浄方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の半導体基板の洗浄方法で半導体基板を洗浄する洗浄工程を備える半導体基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L21/304(2006.01)i, *C11D3/18*(2006.01)i, *C11D3/20*(2006.01)i, *C11D7/06*(2006.01)i, *C11D7/08*(2006.01)i, *C11D7/18*(2006.01)i, *C11D7/26*(2006.01)i, *C11D7/36*(2006.01)i, *C11D17/08*(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, C11D3/18, C11D3/20, C11D7/06, C11D7/08, C11D7/18, C11D7/26, C11D7/36, C11D17/08

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.
Y A	JP 2012-104671 A (Lion Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0001], [0004], [0014] to [0042] (Family: none)	1,2,4-6 3
Y A	JP 2010-109329 A (Lion Corp.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0013] to [0027] & TW 201022432 A & MY 146268 A	1,2,4-6 3
Y A	JP 2008-159789 A (Renesas Technology Corp.), 10 July 2008 (10.07.2008), paragraphs [0022], [0023] (Family: none)	1,2,4-6 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 February, 2014 (03.02.14)	18 February, 2014 (18.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/102004 A1 (Lion Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), & US 2010/0319735 A1 & EP 2244283 A1 & CN 101946310 A & TW 200942607 A	1-6
A	JP 4887266 B2 (Ebara Corp.), 29 February 2012 (29.02.2012), & US 2009/0095712 A1	1-6
A	JP 2009-21471 A (Renesas Technology Corp.), 29 January 2009 (29.01.2009), (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８０９３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L21/304(2006.01)i, C11D3/18(2006.01)i, C11D3/20(2006.01)i, C11D7/06(2006.01)i, C11D7/08(2006.01)i, C11D7/18(2006.01)i, C11D7/26(2006.01)i, C11D7/36(2006.01)i, C11D17/08(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.　H01L21/304, C11D3/18, C11D3/20, C11D7/06, C11D7/08, C11D7/18, C11D7/26, C11D7/36, C11D17/08

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
Y A	JP 2012-104671 A（ライオン株式会社）2012.05.31,　【０００１】,【０００４】,【００１４】－【００４２】（ファミリーなし）	1,2,4-6 3
Y A	JP 2010-109329 A（ライオン株式会社）2010.05.13,　【００１３】－【００２７】　& TW 201022432 A & MY 146268 A	1,2,4-6 3
Y A	JP 2008-159789 A（株式会社ルネサステクノロジ）2008.07.10,　【００２２】,【００２３】（ファミリーなし）	1,2,4-6 3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０３．０２．２０１４	１８．０２．２０１４

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）　３Ｋ　９２５５
山内　康明
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３３２

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	WO 2009/102004 A1（ライオン株式会社）2009.08.20, & US 2010/0319735 A1 & EP 2244283 A1 & CN 101946310 A & TW 200942607 A	１－６
A	JP 4887266 B2（株式会社荏原製作所）2012.02.29, & US 2009/0095712 A1	１－６
A	JP 2009-21471 A（株式会社ルネサステクノロジ）2009.01.29,（ファミリーなし）	１－６