

(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
2019年9月26日(26.09.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/181044 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 21/205 (2006.01) *A62D 101/49* (2007.01)
A62D 3/36 (2007.01) *C23C 16/44* (2006.01)

法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/
JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平
二丁目1番1号 Miyagi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/039731

(22) 国際出願日: 2018年10月25日(25.10.2018)

(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:

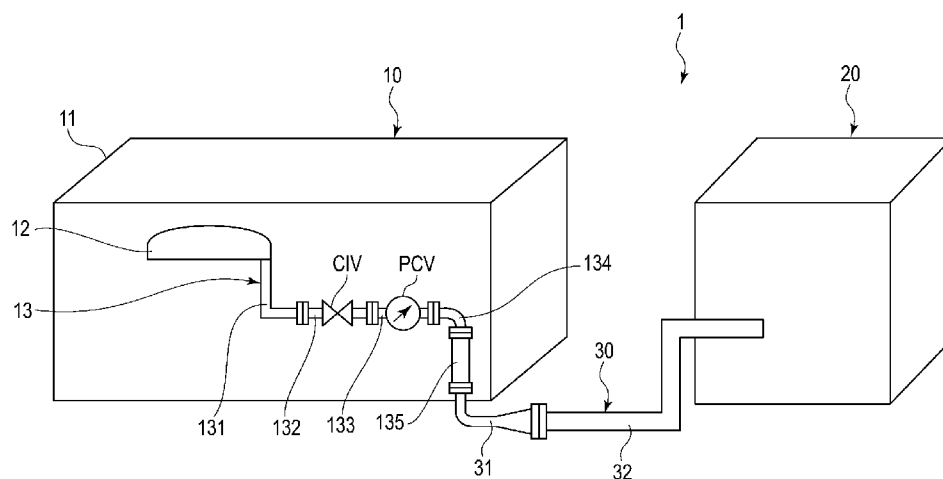
特願 2018-055615 2018年3月23日(23.03.2018) JP
特願 2018-055698 2018年3月23日(23.03.2018) JP
特願 2018-144515 2018年7月31日(31.07.2018) JP
特願 2018-144521 2018年7月31日(31.07.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA
TOSHIBA) [JP/JP]; 〒1050023 東京都港区芝
浦一丁目1番1号 Tokyo (JP). 国立大学

(72) 発明者: 内田 健哉 (UCHIDA, Kenya); 〒1050023
東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東
芝内 Tokyo (JP). 福井 博之 (FUKUI, Hiroyuki);
〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式
会社東芝内 Tokyo (JP). 植松 育生 (UEMATSU,
Ikuo); 〒1050023 東京都港区芝浦一丁目1番
1号 株式会社東芝内 Tokyo (JP). 岩本 武明
(IWAMOTO, Takeaki); 〒9808577 宮城県仙台
市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北
大学内 Miyagi (JP). 權 垠相 (KWON, Eunsang);
〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番
1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(54) Title: TREATMENT SOLUTION AND TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 処理液及び処理方法



(57) Abstract: A treatment solution is provided. The treatment solution is for treating halosilanes having a ring structure. The treatment solution contains inorganic bases and/or organic bases, and is basic.

(57) 要約: 一実施形態によると、処理液が提供される。処理液は、環状構造を有するハロシラン類を処理するための処理液である。処理液は、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である。

[続葉有]

(74) 代理人: 蔵田 昌俊, 外 (KURATA, Masatoshi et al.); 〒1050014 東京都港区芝三丁目 2 3 番 1 号 セレスティン芝三井ビルディング 1 1 階 鈴榮特許総合事務所内 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, JO, JP, 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))

明 細 書

発明の名称： 処理液及び処理方法

技術分野

[0001] 本発明の実施形態は、処理液及び処理方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体シリコン基板は、種々の電子回路を形成するための材料として広く用いられている。この半導体シリコン基板には、電子回路を作成し易くするために、ケイ素含有物を含む膜を形成することがある。このような膜を形成するための装置として、エピタキシャル成長装置が用いられている。

[0003] エピタキシャル成長装置は、反応室と、反応室に接続され原料ガスが供給される供給管と、反応室に接続され排気ガスが排出される排出管とを備えている。エピタキシャル成長装置は、不活性雰囲気下で減圧された反応室内に基板を設置し、反応室内に導入された原料ガスと加熱された基板とを反応させることにより、基板上にケイ素含有物を含む膜を形成する。原料ガスとしては、例えば、ケイ素及び塩素を含む化合物を含有する水素ガスを用いる。反応室内に導入された原料ガスは、排気ガスとして、排出管を介して装置の外部へと排出される。排気ガスは、ケイ素及び塩素を含む化合物を含み得る。

[0004] ここで、反応室内の温度は、排出管と比較して非常に高温である。したがって、排出管内に排出された排気ガスに含まれるケイ素及び塩素を含む化合物は、排出管内で冷却され、副生成物として析出することがある。副生成物は、オイリーシランとも呼ばれ、粘性の高い液状物質であり得る。このような副生成物を、安全性が高い方法で無害化することが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-49342号公報

特許文献2：特開2017-54862号公報

特許文献3：特開2013-197474号公報

非特許文献

- [0006] 非特許文献1：Frank Meyer-Wegner, Andor Nadj, Michael Bolte, Norbert Auner, Matthias Wagner, Max C. Holthausen, and Hans-Wolfram W. Lerner, 「The Perchlorinated Silanes Si_2Cl_6 and Si_3Cl_8 as Sources of SiCl_2 」 Chemistry A European Journal, April 18, 2011, Volume 17, Issue 17, p. 4715-4719.

非特許文献2：K.V.C.Vollhardt、N.E.Schore著、古賀憲司・野依良治・村橋俊一ら監訳、大嶋幸一郎・小田嶋和徳・小松満男・戸部義人ら訳、「ボルハルト・ショアー現代有機化学 第三版」、1996年4月1日、p. 223-296

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 実施形態の目的は、ケイ素及びハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物を安全性の高い方法で処理できる処理液及び処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 第1実施形態によると、環状構造を有するハロシラン類を処理するための処理液が提供される。処理液は、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含む。処理液は、塩基性である。
- [0009] 第2実施形態によると、環状構造を有するハロシラン類を処理する方法が提供される。処理方法は、環状構造を有するハロシラン類と、第1実施形態に係る処理液とを接触させることを含む。
- [0010] 第3実施形態によると、ケイ素及びハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物を処理する方法が提供される。処理方法は、不活性雰囲気下で塩基性の処理液と副生成物とを接触させることを含む。
- [0011] 第4実施形態によると、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一

方を有する化合物を含む物質を処理するための処理液が提供される。処理液は、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]エピタキシャル成長装置の一例を概略的に示す斜視図。

[図2]副生成物に係る ^{29}Si NMRスペクトルの一例を示すグラフ。

[図3]副生成物に係る質量スペクトルの一例を示すグラフ。

[図4]副生成物に係る赤外分光スペクトルの一例を示すグラフ。

[図5]副生成物の加水分解生成物に係る ^{29}Si NMRスペクトルの一例を示すグラフ。

実施形態

[0013] 従来、特許文献1に記載されているように、上述した副生成物の主成分は、塩化シランポリマー、すなわち、クロロシランポリマーであると推定されていた。しかしながら、副生成物は、水や酸素に対して高い反応性を有するため、副生成物自体を直接的に分析する手法は確立されていなかった。本発明者らは鋭意研究した結果、副生成物自体を直接分析する手法を確立し、その結果、副生成物の主成分は環状構造を有するクロロシラン類であることを見出した。本発明は、この知見に基づくものである。

[0014] 実施形態に係る処理液は、環状構造を有するクロロシラン類を処理するためのものである。この処理液は、無機塩基又は有機塩基の少なくとも一方を含んでいる。実施形態に係る処理液は、塩基性である。

[0015] 環状構造を有するクロロシラン類は、熱力学的に安定な構造を有している。したがって、環状構造を有するクロロシラン類は、不活性ガス雰囲気下では変質しない。しかしながら、環状構造を有するクロロシラン類は、水や酸素と速やかに反応して、より爆発性の高い物質に変質し得る。本発明者らは、不活性雰囲気下で採取した環状構造を有するクロロシラン類を塩基性の処理液で処理すると、非常に安全に無害化可能なことを見出した。

[0016] すなわち、実施形態に係る処理液は、ケイ素及び塩素を元素として含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物

を処理するための処理液と言い換えることもできる。

[0017] 実施形態に係る処理液を用いると、安全性が高い方法で副生成物を無害化することができる。

[0018] 以下、この処理液及び処理方法について、詳細を説明する。ここでは、副生成物を生成する装置として、エピタキシャル成長装置を例に挙げて説明する。

[0019] 図 1 は、エピタキシャル成長装置の一例を概略的に示す斜視図である。図 1 に示すエピタキシャル成長装置 1 は、装置本体 10 と、除害装置 20 と、接続部 30 とを備えている。

[0020] 装置本体 10 は、筐体 11 と、反応室 12 と、排出管 13 と、供給管（図示せず）とを備えている。反応室 12 と、排出管 13 と、供給管とは、筐体 11 内に收容されている。供給管の一端は、反応室 12 に接続されている。供給管の他端は、原料ガスの供給装置（図示せず）に接続されている。

[0021] 排出管 13 の一端は、反応室 12 に接続されている。排出管 13 の他端は、接続部 30 に接続されている。排出管 13 は、配管 131 乃至 135 を含んでいる。配管 131 の一端は、反応室 12 に接続されている。配管 131 の他端は、配管 132 の一端に接続されている。配管 132 は、反応室独立バルブ（Chamber Isolation Valve : C I V）を含んでいる。配管 132 の他端は、配管 133 の一端に接続されている。配管 133 は、圧力調整バルブ（Pressure Control Valve : P C V）を含んでいる。配管 133 の他端は、配管 134 の一端に接続されている。配管 134 の他端は、配管 135 の一端に接続されている。配管 135 の他端は、接続部 30 の一端に接続されている。

[0022] 接続部 30 は、配管 31 と配管 32 とを含んでいる。配管 31 の一端は、配管 135 の他端に接続されている。配管 31 の他端は、配管 32 の一端に接続されている。配管 32 の他端は、除害装置 20 に接続されている。

[0023] エピタキシャル成長装置 1 において、原料ガスは、原料ガスの供給装置から排出され、供給管を介して、反応室 12 に導入される。原料ガスは、ケイ

素及び塩素を含むガスである。ケイ素及び塩素を含むガスは、例えば、水素ガスと、ケイ素及び塩素を含む化合物との混合ガスである。この混合ガスにおける水素の濃度は、例えば、95体積%以上である。ケイ素及び塩素を含む化合物は、例えば、ジクロロシラン (SiH_2Cl_2)、トリクロロシラン (SiHCl_3)、テトラクロロシラン (SiCl_4) 又はこれらの混合物である。なお、この混合ガスは、モノシラン (SiH_4)、及び塩化水素 (HCl) の少なくとも一方を含んでいてもよい。

[0024] 反応室12には、減圧下、基板が設置され、基板は、原料ガスとの反応温度以上に加熱される。反応温度は、一例によると、600℃以上であり、他の例によると、1000℃以上である。基板と原料ガスとが反応すると、基板上に、熱化学反応により単結晶又は多結晶のケイ素含有膜が形成される。基板は、例えば、単結晶シリコン基板である。

[0025] 反応室12から排出された排出ガスは、排出管13及び接続部30からなる排出経路を経て、除害装置20に導入される。排出ガスには、原料ガスに含まれるケイ素及び塩素を含む化合物のうち、基板上に堆積しなかったものや、モノシラン、塩化水素等が含まれ得る。排出ガスは、除害装置20において燃焼されて無害化される。

[0026] 副生成物は、排出管13及び接続部30の一部で析出し得る。副生成物は、上述した排出ガスに含まれる成分が重合して固形物あるいは液状になったものであると考えられる。副生成物は、排出管13のうち、配管134付近で析出し易い。反応室12の近くに位置する配管131乃至133では、排出ガスの温度が十分に高いため、重合物が析出しにくいと考えられる。また、反応室12から遠くに位置する接続部では、排出ガス中における副生成物の原料となる成分の量が少ないため、副生成物が生成しにくいと考えられる。

[0027] 副生成物は、環状のクロロシラン類を含んでいると考えられる。副生成物が環状のクロロシラン類を含んでいることは、以下の方法により推定することができる。

[0028] 先ず、エピタキシャル成長装置1の排出管13を解体して、副生成物が付着した配管を取り出す。例えば、図1に示す配管134のように、排出ガスの流れ方向に沿って圧力調整バルブPCVの下流に位置し、湾曲している配管を取り出す。次いで、取り出した配管の両端を閉栓する。なお、この作業は、窒素（N₂）ガスなどの不活性雰囲気下で行う。

[0029] 次いで、取り出した配管を、窒素ガスなどの不活性ガスでパージされたグローブボックス内に移動させる。次いで、配管から副生成物を採取し、核磁気共鳴（NMR）分光分析、及び質量（MS）分析に用いるための分析試料を、それぞれ準備する。グローブボックス内の雰囲気としては、アルゴン雰囲気下、水分濃度を1 ppm以下とし、酸素濃度を10 ppm以下とすることが好ましい。グローブボックスとしては、例えば、VAC社製VAC101965OMNI-LABSTCH-Aを用いる。各分析試料を、それぞれの分析装置へと運ぶ際には、樹脂製容器などに入れた後、この樹脂製容器を密閉容器に入れた状態で、グローブボックス内から、各分析装置へと移動させる。以下、各分析試料の準備に際しては、分析試料と酸素及び水とが接触しないように注意する。分析装置に分析試料を設置する際など、やむを得ず各分析試料を空气中に曝すときには、手早く行うようにする。

[0030] 次に、副生成物について、核磁気共鳴（NMR）法による分析を行う。分析試料としては、例えば、0.2 gの副生成物と、2 mLの脱水重トルエン（関東化学製：製品番号21744-1A）とを混合し、この混合物を4時間にわたって静置したものを用いる。次いで、この混合物を株式会社ハルナ製J. YOUNGバルブ付き試料管（S-5-600-JY-8）に分取する。次いでこのNMR試料管をNMR分光分析装置内にセットし、²⁹Si NMRスペクトルを測定する。NMR分光分析装置としては、例えば、日本電子株式会社製JNM-ECA800を用いることができる。²⁹Si NMRスペクトルの測定に際しては、例えば、積算回数を3500回とし、測定範囲を-500 ppm以上500 ppm以下とする。

[0031] 次に、副生成物について、質量（MS）分析による分析を行い、質量スペ

クトルを得る。分析試料としては、例えば、副生成物を、脱気及び脱水処理を施したトルエンに溶解させたものを用いる。この溶解液における副生成物の濃度は、5質量%とし、水分は0.6 ppm以下とする。トルエンの脱気及び脱水処理に際しては、例えば、VAC社製の精製装置VAC SOLVENT PURIFIER 103991を用いる。質量分析装置としては、例えば、ブルカー・ダルトニクス社製 solarix 9.4Tを用いる。イオン化法としては、APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization)法を用いる。質量スペクトルの測定に際しては、例えば、積算回数を300回とし、測定範囲を100 m/z以上2000 m/z以下とする。

[0032] これらの分析結果から、以下の要件(1)及び(2)が同時に達成される
とき、副生成物は、環状構造を有するクロロシラン類を含んでいると推定
することができる。

[0033] 要件(1)： ^{29}Si NMRスペクトルにおいて、相対強度が最も大きい
シグナルが、 -0.4 ppmの位置に現れる。

[0034] 要件(1)を満たす ^{29}Si NMRスペクトルについて、図2を参照しなが
ら説明する。図2は、副生成物に係る ^{29}Si NMRスペクトルの一例を示す
グラフである。図2において、横軸は化学シフト(ppm)を示し、縦軸は
相対強度を示す。図2に示す ^{29}Si NMRスペクトルには、 -0.4 ppm
の位置に、相対強度が最も大きいシグナルが検出されている。また、 -80
ppm以上 -40 ppm以下の範囲内に、シグナルが検出されていない。非
特許文献1に記載のデータから、 -0.4 ppmの位置に現れるシグナルは
、 SiCl_3 ユニット若しくは SiCl_2 ユニットに帰属すると推定される。

[0035] 要件(2)：質量スペクトルにおいて、 $(\text{SiCl}_2)_n$ に帰属するシグナ
ルが、質量電荷比が0 m/zから1500 m/z程度の範囲まで検出される
。

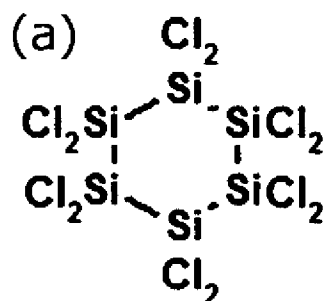
[0036] 要件(2)を満たす質量スペクトルについて、図3を参照しながら説明す
る。図3は、副生成物に係る質量スペクトルの一例を示すグラフである。図
3において、横軸は質量電荷比(m/z)を示し、縦軸は相対強度(%)を

示す。図3において、右上に示す部分は、質量スペクトルの高質量電荷比の部分、縦軸方向に拡大して示す拡大図である。図3に示す質量スペクトルにおいて、 $(\text{SiCl}_2)_n$ に帰属するシグナルが、 391 m/z 以上 1545 m/z 以下の範囲内に検出されている。

[0037] すなわち、(1)の要件から、副生成物は、分子骨格が SiCl_2 ユニット及び SiCl_3 ユニットにより構成された物質を主成分として含んでいると考えられる。また、(2)の要件から、副生成物は、ケイ素と塩素との質量比が、1:2の物質を含むことが考えられる。このような物質の組成式は、 $(\text{SiCl}_2)_n$ と考えられ、 n は3以上15以下であると考えられる。 $(\text{SiCl}_2)_n$ は、例えば、 $\text{Si}_6\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Si}_{14}\text{Cl}_{28}$ 、及び $\text{Si}_{15}\text{Cl}_{30}$ で表される。このような質量比を有する化合物としては、 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合を有するものと、環状構造を有するものとが考えられる。しかしながら、 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合は、非常に不安定な結合であり、室温で直ちに分解することから、この質量比を有する物質は、 $\text{Si}=\text{Si}$ 結合を有するものではないと考えられる。したがって、この質量比を有する物質は、環状構造を有すると考えられる。

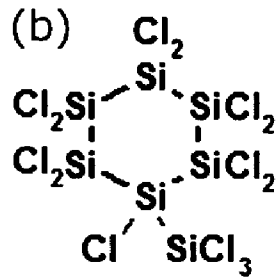
[0038] 環状構造のクロロシラン類は、以下に示す構造式(a)乃至(d)の何れかで表されることが考えられる。

[0039] [化1]

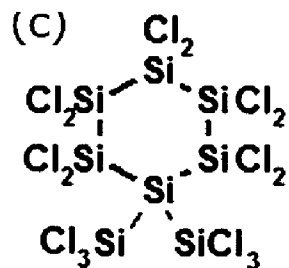


[0040]

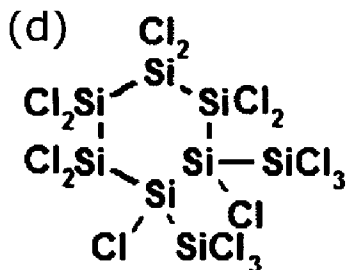
[化2]



[0041] [化3]



[0042] [化4]



[0043] 副生成物は、上記構造式 (a) 乃至 (d) で表される環状構造を有するクロロシラン類の混合物であると考えられる。上記構造式に示す環状構造のクロロシラン類は、熱力学的に安定である。しかしながら、上記環状構造を有するクロロシラン類は、Si-Si 結合及び Si-Cl 結合を有している。これらの結合は、水及び酸素に対して高い反応性を示す。したがって、環状構造を有するクロロシラン類は、大気雰囲気下においては、速やかに、水や酸素と反応すると考えられる。このようなクロロシラン類は、水及び酸素と更に反応して、爆発性を有する物質を生じると考えられる。

[0044] 環状構造を有さないクロロシラン類は、例えば、鎖状のクロロシラン類であると考えられる。

[0045] 爆発性を有する物質は、例えば、シリルエーテル類、シロキサン類、シラ

ノール類又はこれらの混合物であると考えられる。

[0046] 副生成物は、環状構造を有するクロロシラン類の他に、シロキサン類、鎖状のクロロシラン類及びシリカなどを含み得る。シロキサン類は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合又は $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を含む。

[0047] 副生成物がシロキサン類を含むことは、フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分光分析により確認することができる。すなわち、副生成物の赤外分光スペクトルにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に帰属するピークが検出された場合、副生成物はシロキサン類を含んでいると推定することができる。赤外分光スペクトルにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ に帰属するピークは、例えば、 900 cm^{-1} 以上 1700 cm^{-1} 以下の範囲内に検出され、他の例によると、 900 cm^{-1} 以上 1300 cm^{-1} 以下の範囲内に検出される。

[0048] 具体的には、先ず、上述したと同様の方法で、副生成物を採取する。次いで、この副生成物について、1回反射型ATR (Attenuated Total Reflection) 法により赤外分光スペクトルを得る。赤外分光分析に際しては、窒素置換されたグローブボックス内に赤外分光分析装置を設置して行う。赤外分光分析装置としては、例えば、Bruker Optics社製のALPHAを用いる。ATR結晶としては、ゲルマニウム (Ge) を用いる。分析条件としては、例えば、入射角は 45° とし、積算回数は512回とし、測定範囲は 500 cm^{-1} 以上 4000 cm^{-1} 以下とし、分解能は 4 cm^{-1} とする。

[0049] 図4は、副生成物に係る赤外分光スペクトルの一例を示すグラフである。図4において、横軸は波数 (cm^{-1}) を示し、縦軸は吸光度を示す。図4に示す赤外分光スペクトルにおいて、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 伸縮に帰属するピークが、 900 cm^{-1} 以上 1700 cm^{-1} 以下の範囲内に検出されている。

[0050] 環状構造を有するクロロシラン類と、塩基性の処理液とを接触させると、爆発性を有する物質を生じることなく、環状構造を有するクロロシラン類を分解することができる。これは、環状構造を有するクロロシラン類と塩基性の処理液とを反応させることにより、環状構造を有するクロロシラン類における $\text{Si}-\text{Si}$ 結合及び $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合が切断されるためである。したがっ

て、この反応後の処理液には、爆発性や燃焼性を有する物質がほぼ含まれない。また、この反応処理の際には、塩化水素（ HCl ）が生じ得る。そのため、この反応処理の際には、処理液の pH が低くなり易い。塩基性の処理液を用いることにより、この塩化水素を中和することができるため、処理液の pH が低下するのを抑制することができる。それゆえ、塩基性の処理液を用いると、反応後の処理液を、安全に処分することができる。

[0051] これに対して、環状構造を有するクロロシラン類を含む副生成物と、中性の水溶液とを反応させた場合、爆発性又は燃焼性を有する物質が生じ得る。これは、副生成物と中性の水溶液とを反応させた場合、副生成物の表面のみが加水分解され、その内部に存在するクロロシラン類が分解されないためと考えられる。あるいは、副生成物と水とを反応させると、加水分解により、副生成物中の $\text{Si}-\text{Cl}$ 結合は切断され得るが、 $\text{Si}-\text{Si}$ 結合、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合、及び $\text{Si}-\text{OH}$ 結合の少なくとも一つを有する生成物が生成されるためと考えられる。また、中性又は酸性の水溶液を用いた場合、塩化水素を中和できないため、反応処理後の処理液の pH が非常に低くなり、腐食性を有し得る。以上のことから、中性又は酸性の水溶液を用いると、塩基性の水溶液を用いる方法と比較して、副生成物の無害化を安全性が高い状態で行うことができにくい。

[0052] なお、この処理方法は、2段階に分けて行ってもよい。すなわち、まず、環状構造を有するクロロシラン類を含む副生成物と水とを反応させる前処理を行い、混合液を得る。次いで、この混合液に、無機塩基又は有機塩基の少なくとも一方を混合する。この方法によっても、副生成物を無害化することができる。

[0053] 環状構造を有するクロロシラン類を含んだ副生成物と処理液とを反応させるためには、副生成物を不活性雰囲気下で採取することが好ましく、また、副生成物を反応直前まで不活性雰囲気下に維持するために、不活性雰囲気下で副生成物と処理液とを反応させることが好ましい。副生成物を不活性雰囲気下で管理することにより、副生成物の塊の内部だけではなく、表面におい

て水や酸素と反応することを防ぐことが可能である。不活性ガスは、例えば、窒素ガス、アルゴンガス又はこれらの混合ガスである。不活性雰囲気下において、露点 -50°C 以下であり、酸素の濃度は 10 ppm 以下であることが好ましい。

[0054] なお、副生成物と処理液とを反応させると、水素 (H_2) ガスが発生し得る。したがって、この処理は、ガス排気装置を備えた設備内で行うことが好ましい。また、副生成物と処理液との混合物を、超音波洗浄機を用いた超音波処理に供することが好ましい。すなわち、副生成物及び処理液を超音波により振動させることにより、攪拌棒等を用いずに、処理液中への副生成物の分散性を高めることができる。超音波の周波は、 20 kHz 以上とすることが好ましい。

[0055] ここで、副生成物は、配管上に高粘度の液状物質として堆積し得る。したがって、副生成物の堆積物においては、その表面に存在する環状構造を有するクロロシラン類から、水や酸素と反応して、環状構造を有さないものへと分解していると考えられる。その一方で、副生成物の堆積物の内部に存在する環状構造を有するクロロシラン類は、水や酸素に接触しにくいため、大気雰囲気下においても、その環状構造を維持していると考えられる。したがって、塩基性の処理液を用いた副生成物の処理は、大気雰囲気下においても有効である。

[0056] 次に、この処理方法に利用可能な処理液について説明する。

[0057] 処理液は、無機塩基又は有機塩基の少なくとも一方を含む塩基性の水溶液である。処理液において、無機塩基及び有機塩基の濃度は、例えば、 0.01 質量%以上 30 質量%以下とし、好ましくは、 0.1 質量%以上 10 質量%以下とする。

[0058] 無機塩基としては、例えば、金属水酸化物、アルカリ金属、炭酸塩、炭酸水素塩、及び金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種類を用いる。

[0059] 金属水酸化物は、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化銅、水酸化鉄、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウム又はこれらの混合物である。

[0060] アルカリ金属は、例えば、カリウムの単体金属、リチウムの単体金属、ナトリウムの単体金属、又はこれらの混合物である。

[0061] 炭酸塩は、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム又はこれらの混合物である。

[0062] 炭酸水素塩は、例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム又はこれらの混合物である。

[0063] 金属酸化物は、例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム又はこれらの混合物である。

[0064] 無機塩基は、例えば、アルカリ金属元素の水酸化物、アルカリ金属元素の炭酸塩、アルカリ金属元素の炭酸水素塩、アルカリ土類金属元素の水酸化物、アルカリ土類金属元素の炭酸塩、及び水酸化アンモニウム (NH_4OH) からなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む。

[0065] また、無機塩基は、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2)、水酸化リチウム (LiOH)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3)、及び水酸化アンモニウム (NH_4OH) からなる群より選ばれる少なくとも1種類であることが好ましい。このような無機塩基は、毒性が低いため、このような無機塩基を用いると、より安全に副生成物を処理することができる。

[0066] また、無機塩基は、水酸化カリウム (KOH)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)、水酸化リチウム (LiOH)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO_3)、及び水酸化アンモニウム (NH_4OH) からなる群より選ばれる少なくとも1種類であることがより好ましい。このような無機塩基を用いると、反応が穏やかに進行するため、より安全に処理することが可能である。

[0067] 有機塩基としては、例えば、水酸化アルキルアンモニウム類、有機金属化

合物、金属アルコキシド、アミン、及び複素環式アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種類を用いる。

[0068] 水酸化アルキルアンモニウム類は、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化コリン、又はこれらの混合物である。

[0069] 有機金属化合物は、例えば、有機リチウム、有機マグネシウム、又はこれらの混合物である。有機リチウムは、例えば、ブチルリチウム、メチルリチウム、又はこれらの混合物である。有機マグネシウムは、例えば、ブチルマグネシウム、メチルマグネシウム、又はこれらの混合物である。

[0070] 金属アルコキシドは、例えば、ナトリウムエトキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムエトキシド、カリウムブトキシド、ナトリウムフェノキシド、リチウムフェノキシド、ナトリウムエトキシド、又はこれらの混合物である。

[0071] アミンは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、エチレンジアミン、ジエチルアミン、アニリン又はこれらの混合物である。

[0072] 複素環式アミンは、ピリジン、ピロリジン、イミダゾール、ピペリジン又はこれらの混合物である。

[0073] 有機塩基は、好ましくは、ナトリウムフェノキシド (C_6H_5ONa)、2-ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド (水酸化コリン)、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) からなる群より選ばれる少なくとも1種類である。

[0074] 処理液の溶媒としては、水を用いる。水は、純水、イオン交換水、精製水、若しくは水道水を用いてもよく、又はこれらの混合物を用いてもよい。

[0075] 処理液のpHは、処理前後において8以上14以下であることが好ましい。また、処理前の処理液のpHは、9以上14以下であることが好ましく、10以上14以下であることがより好ましい。

[0076] 処理液は、無機塩基及び有機塩基の他に、界面活性剤やpH緩衝剤などの

任意成分を含んでもよい。

- [0077] 界面活性剤は、処理液中での副生成物の分散性を高め、処理速度を向上させる。処理液における界面活性剤の濃度は、例えば、0.01質量%以上10質量%以下とし、好ましくは、0.1質量%以上1質量%以下とする。
- [0078] 界面活性剤は、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及び非イオン性界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む。
- [0079] アニオン性界面活性剤は、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、1-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、ラウリルリン酸又はこれらの混合物である。
- [0080] カチオン性界面活性剤は、例えば、塩化テトラメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウム、塩化オクチルトリメチルアンモニウム、モノメチルアミン塩酸塩、塩化ブチルピリジニウム又はこれらの混合物である。
- [0081] 両性界面活性剤は、例えば、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、コカミドプロミルベタイン、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウリルジメチルアミンN-オキシド又はこれらの混合物である。
- [0082] 非イオン性界面活性剤は、例えば、ラウリン酸グリセリン、ペンタエチレングリコールオノドデシルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ラウリン酸ジエタノールアミド、オクチルグルコシド、セタノール又はこれらの混合物である。
- [0083] 界面活性剤は、塩化ベンザルコニウム及びラウリン酸ナトリウムの少なくとも一方を含むことが好ましく、塩化ベンザルコニウムを用いることがより好ましい。
- [0084] pH緩衝剤は、副生成物の処理中に、処理液のpHを一定に保つ役割を果たす。pH緩衝剤を用いることにより、副生成物分解処理後の溶液のpHが、過剰に高くなること若しくは過剰に低くなることを抑制することができる。したがって、pH緩衝剤を用いると、より安全に副生成物を無害化することができる。

- [0085] 処理液におけるpH緩衝剤の濃度は、例えば、0.01質量%以上30質量%以下とし、好ましくは、0.1質量%以上10質量%以下とする。
- [0086] pH緩衝剤としては、弱酸とその共役塩基との混合物や、弱塩基とその共役酸との混合物を用いることができる。pH緩衝剤としては、例えば、酢酸(CH_3COOH)と酢酸ナトリウム(CH_3COONa)との混合物、クエン酸とクエン酸ナトリウムとの混合物、又はトリスヒドロキシメチルアミノメタン(THAM)とエチレンジアミン四酢酸(EDTA)との混合物を含む。
- [0087] 以上説明した実施形態に係る処理液は、塩基性である。したがって、実施形態に係る処理液を用いると、環状構造を有するクロロシラン類を含む副生成物を、安全に無害化することができる。
- [0088] ここでは、エピタキシャル成長法を例に挙げて説明したが、上述した処理方法及び処理液は、エピタキシャル成長法以外の化学気相蒸着(Chemical Vapor Deposition: CVD)法で生じた副生成物にも適用することができる。また、この処理方法及び処理液は、CVD法以外のケイ素及び塩素を含むガスを用いて、ケイ素含有物を合成する方法により生じた副生成物にも適用することができる。このような方法としては、例えば、トリクロロシランを含む水素ガスによる還元を用いた多結晶シリコンの製造が挙げられる。
- [0089] また、ここでは、環状構造を有するクロロシラン類を含む副生成物を例に挙げて説明したが、副生成物は、塩素以外のハロゲン元素を含む環状構造を有するハロシラン類を含み得る。
- [0090] すなわち、フッ素(F)、臭素(Br)、及びヨウ素(I)は、塩素(Cl)と同様に、17族に属するハロゲン元素である。同族の元素は、類似した性質を有することが、一般的に知られている。したがって、塩素以外のハロゲン元素も、塩素と同様に、ケイ素と反応して環状構造を有するハロシラン類を生成し得る。環状構造を有するハロシラン類は、Si-Cl結合、Si-Br結合、Si-F結合及びSi-I結合からなる群より選ばれる少なくとも1つの結合と、Si-Si結合とを含み得る。また、副生成物に含ま

れ得る環状構造を有するハロシラン類は、 SiX_y 基及び X_y 基の少なくとも一方を含み得る。ここで、 y は1以上3以下であり、 X は Cl 、 F 、 Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

[0091] 環状構造を有するハロシラン類は、例えば、ケイ素及びハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物に含まれ得る。環状構造を有するハロシラン類を含む副生成物の生成法について、以下に、図1を参照しながら説明したエピタキシャル成長法を例に挙げて説明する。

[0092] 図1に示すエピタキシャル成長装置1において、反応室12に導入される原料ガスには、塩素以外のハロゲン元素も含まれ得る。すなわち、原料ガスは、水素ガスと、ケイ素及び塩素以外のハロゲン元素を含む化合物との混合ガスであり得る。ケイ素及び塩素以外のハロゲン元素を含む化合物は、例えば、ケイ素及び臭素を含む化合物である。ケイ素及び臭素を含む化合物は、例えば、ジブロモシラン(SiH_2Br_2)、トリブロモシラン(SiHBr_3)、テトラブロモシラン(SiBr_4)又はこれらの混合物である。なお、この混合ガスは、モノシラン(SiH_4)、及び臭化水素(HBr)の少なくとも一方を含んでいてもよい。

[0093] このようにケイ素及び塩素以外のハロゲン元素を含む化合物を含む原料ガスを用いた場合、ケイ素及び塩素を含む化合物を含む原料ガスを用いた場合と同様に、基板上にケイ素含有膜を形成することができる。また、エピタキシャル成長装置1の排出管13及び接続部30で析出し得る副生成物には、環状構造を有し、塩素以外のハロゲンを含むハロシラン類、例えば、環状構造を有するブロモシラン類が含まれ得る。

[0094] また、上記混合ガスは、塩素以外のハロゲン元素を含む化合物及び塩素以外のハロゲンガスの少なくとも一方と、ケイ素及び塩素を含む化合物と、水素ガスとの混合ガスであってもよい。塩素以外のハロゲン元素を含む化合物は、ケイ素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。また、上記混合ガスは、塩素を含む化合物及び塩素ガスの少なくとも一方と、ケイ素及び塩素

以外のハロゲン元素を含む化合物と、水素ガスとの混合ガスであってもよい。塩素を含む化合物は、ケイ素を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。

[0095] このように塩素元素と、塩素以外のハロゲン元素とを含む原料ガスを用いた場合、析出し得る副生成物には、環状構造を有するクロロシラン類、環状構造を有し、塩素以外のハロゲンを含むハロシラン類、及び、環状構造を有し塩素及び塩素以外のハロゲン元素を含むハロシラン類からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物が含まれ得る。

[0096] なお、反応室１２内には、塩素以外のハロゲン元素が不可避免的に導入され得る。すなわち、反応室１２に設置される基板は、シリコン基板の表面上に、塩素以外のハロゲン元素を含む膜が形成されたものであり得る。このような基板を用いた場合、シリコン基板の表面上に形成された膜に含まれるハロゲン元素と、原料ガスに含まれるケイ素とが反応して、ハロシラン類が生成し得る。このハロシラン類は、反応室１２内でガス化して、排出ガスとともに排出管１３へと排出される。そして、排出管１３や接続部３０において、ハロシラン類同士が重合、あるいは、ハロシラン類と排出ガスに含まれる他の成分とが重合することにより、副生成物が生成され得る。この副生成物は、環状構造を有するクロロシラン類、環状構造を有し、塩素以外のハロゲンを含むハロシラン類、及び、環状構造を有し塩素及び塩素以外のハロゲン元素を含むハロシラン類からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含み得る。

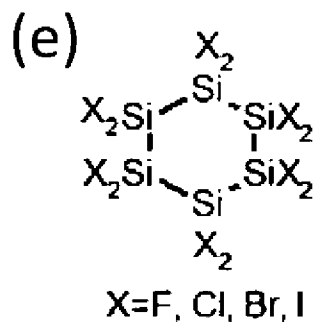
[0097] あるいは、反応室１２内に設置される基板の表面には、塩素以外のハロゲン元素が残留していることがある。例えば、シリコン基板などの基板の洗浄に、フッ化水素酸（HF）が用いられることがある。また、基板は、ハロゲン元素を含むガスにより、エッチングなどの表面処理が施されることがある。このような場合、基板の表面に、フッ化水素酸などの塩素以外のハロゲン元素を含む化合物が残留し得る。このようにして反応室１２内に不可避免的に導入されたハロゲン元素と、ケイ素とが反応することにより、上述したハロ

シラン類が生成され、その結果、環状構造を有するハロシラン類を含む副生成物が生成され得る。

[0098] このようにして生成され得る塩素以外のハロゲンを含むハロシラン類、及び、環状構造を有し塩素及び塩素以外のハロゲン元素を含むハロシラン類は、上述した環状構造を有するクロロシラン類と同様の性質を有すると類推される。したがって、環状構造を有するハロシラン類は、上述した環状構造を有するクロロシラン類と同様な無害化処理が施されることが好ましい。実施形態に係る処理液と、これらの環状構造を有するハロシラン類とを接触させることにより、これらの環状構造を有するハロシラン類を安全に無害化することができると考えられる。

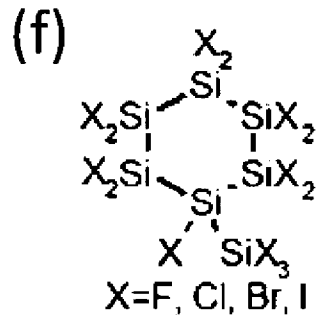
[0099] 環状構造を有するハロシラン類は、以下に示す構造式 (e) 乃至 (h) の何れかで表されると考えられる。構造式 (e) 乃至 (h) において、X は、F、Cl、Br 及び I からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。以下に示す環状構造を有するハロシラン類の構造は、上述した核磁気共鳴 (MNR) 分光分析、及び質量 (MS) 分析などを用いて副生成物を分析することにより推定できる。

[0100] [化5]

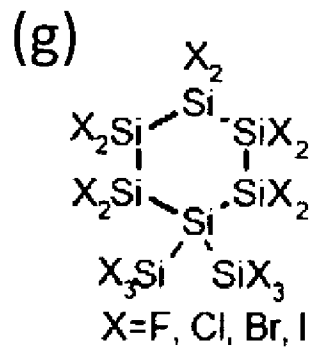


[0101]

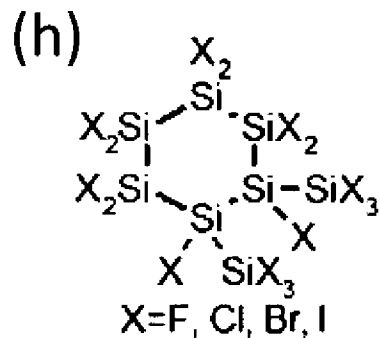
[化6]



[0102] [化7]



[0103] [化8]

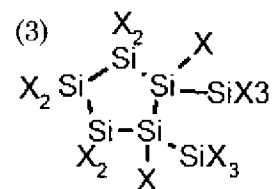
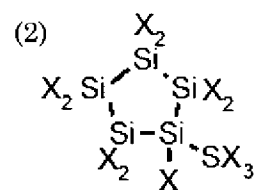
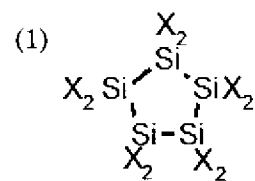
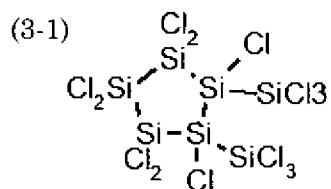
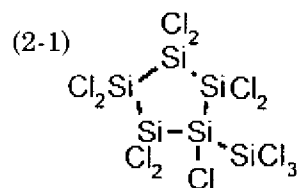
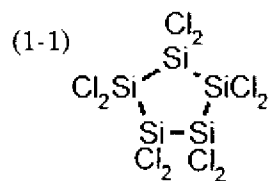


[0104] なお、副生成物は、環状構造を有するハロシラン類の他に、シロキサン類、鎖状のハロシラン類及びシリカなどを含み得る。

[0105] ここで、環状構造を有するハロシラン類は、下記構造式（１）乃至（２１）で示すように、４員環構造、５員環構造、構造式（e）乃至（h）以外の６員環構造、７員環構造、８員環構造、多員環構造などを有し得る。下記構造式（１）乃至（２１）において、Xは、F、Cl、Br及びIからなる群

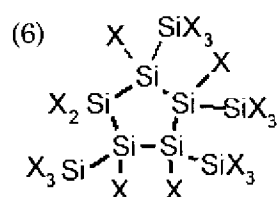
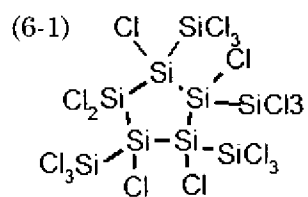
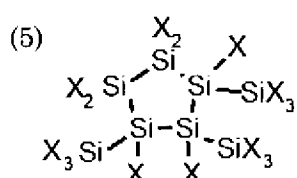
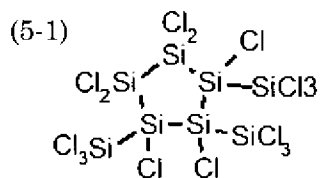
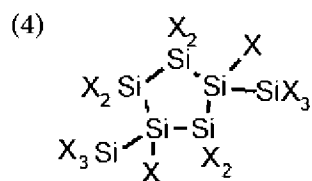
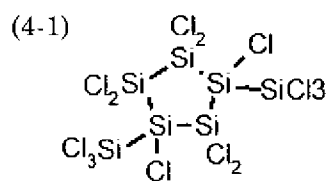
より選ばれる少なくとも１種の元素である。なお、下記構造式（１－１）乃至（２１－１）は、それぞれ、構造式（１）乃至（２１）における元素Ｘが塩素であるクロロシラン類を示す。

[0106] [化9]



[0107]

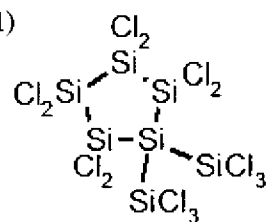
[化10]



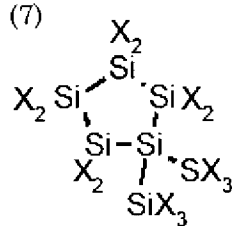
[0108]

[化11]

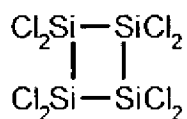
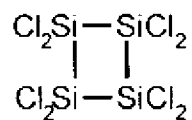
(7-1)



(7)

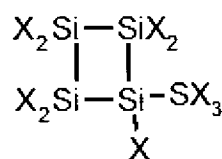
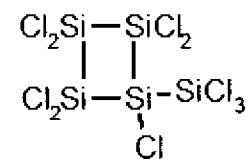


(8-1)



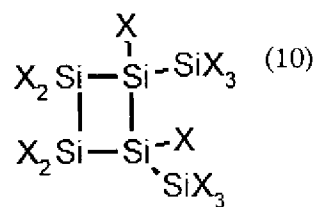
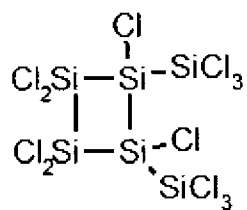
(8)

(9-1)



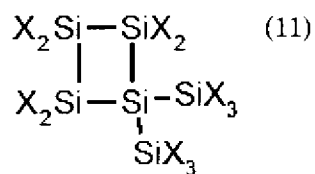
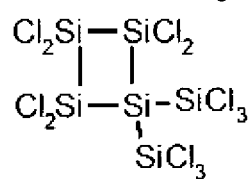
(9)

(10-1)



(10)

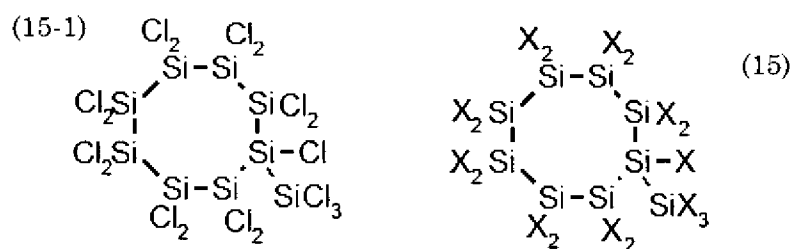
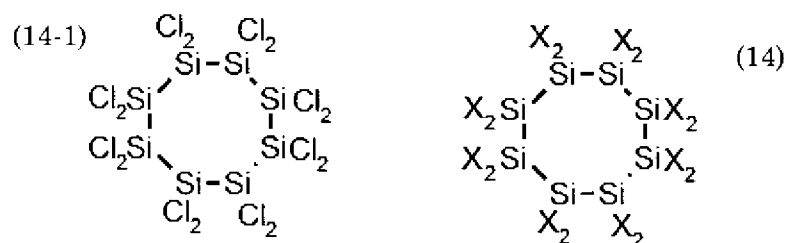
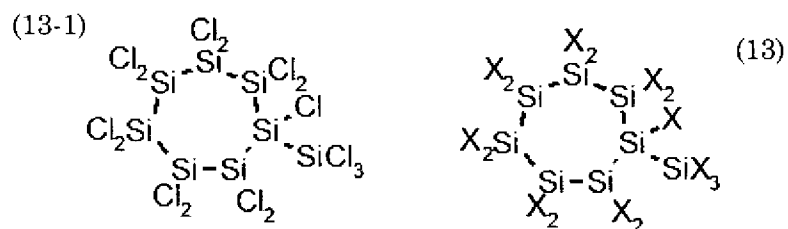
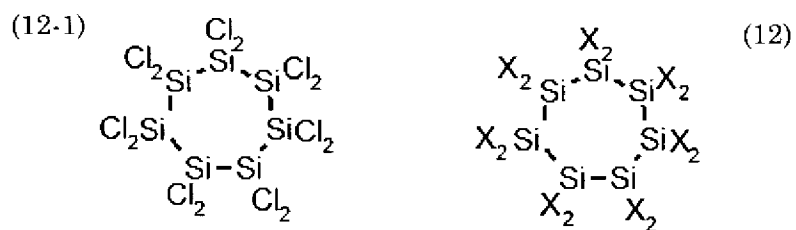
(11-1)



(11)

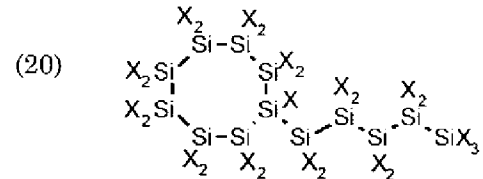
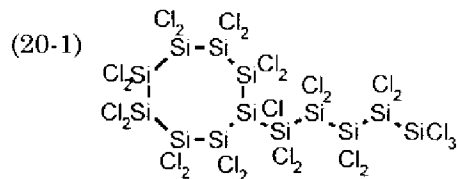
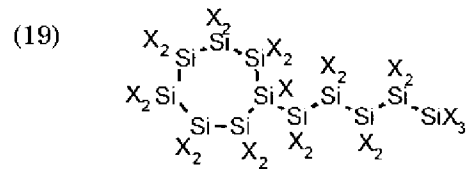
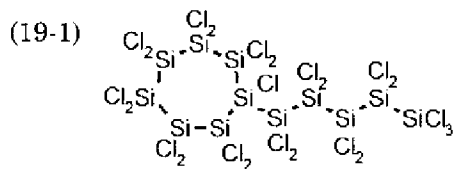
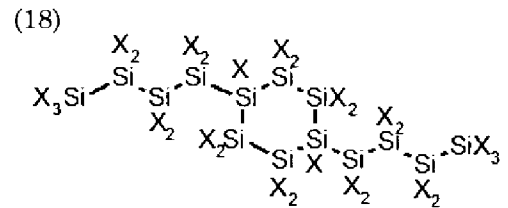
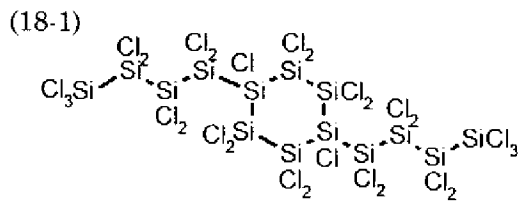
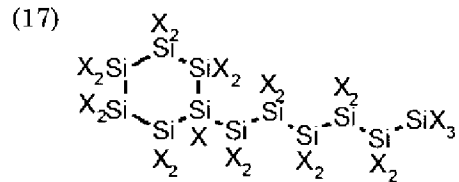
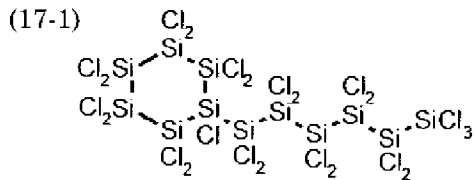
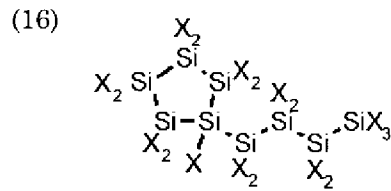
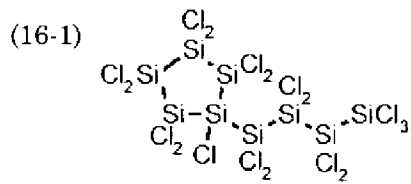
[0109]

[化12]

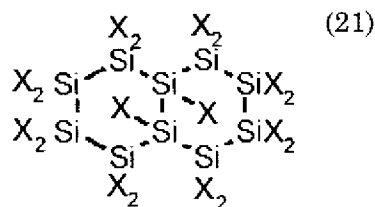
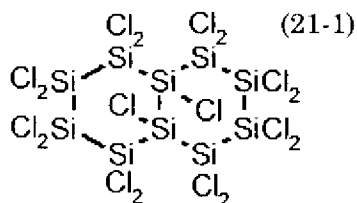


[0110]

[化13]



[0111] [化14]

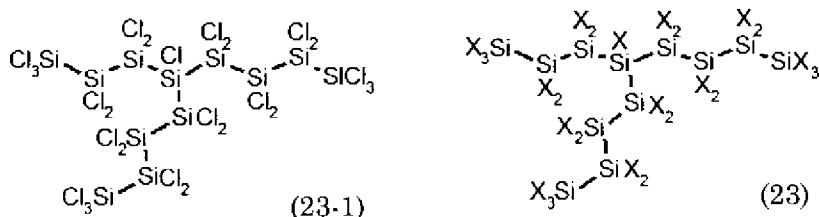
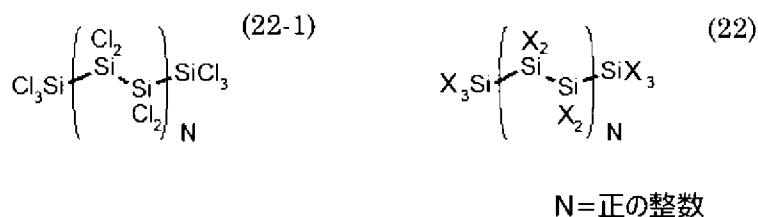


[0112] 副生成物に含まれる環状構造を有するハロシラン類は、上記構造式(1)乃至(21)に示すように、ケイ素のみからなるケイ素環を有する単素環式化合物であり得る。また、上記構造式(1)乃至(21)に示すように、炭素を含まない無機環式化合物であり得る。副生成物は、ケイ素及び酸素から

なる複素環式化合物を含んでいてもよい。

[0113] また、副生成物に含まれ得る鎖状構造を有するハロシラン類は、例えば、下記構造式(22)及び(23)で表される。下記構造式(22)において、Nは、例えば、0以上15以下の正の整数である。下記構造式(22)及び(23)において、Xは、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。なお、下記構造式(22-1)及び(23-1)は、それぞれ、構造式(22)及び(23)における元素Xが塩素であるクロロシラン類を示す。

[0114] [化15]



[0115] 鎖状構造を有するハロシラン類は、上記構造式(22)に示すように、分枝がない直鎖化合物であり得る。また、鎖状構造を有するハロシラン類は、構造式(23)に示すように、分枝を有する鎖式化合物であり得る。副生成物が鎖状構造を有するハロシラン類を含んでいることは、質量分析により推定することができる。

[0116] 実施形態に係る処理液は、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有する化合物を含む物質を処理するための処理液として用いることができる。シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有する化合物を含む物質としては、環状構造を有するハロシラン類の加水分解生成物を挙

げることができる。すなわち、実施形態に係る処理液は、ケイ素及びハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物の加水分解生成物の処理液としても用いることができる。

[0117] 加水分解生成物は、環状構造を有するハロシラン類を含む副生成物に、水を接触させることにより得られる。加水分解生成物は、固体状であり得る。加水分解生成物は、塊状であってもよく、微粒子上であってもよい。

[0118] 加水分解生成物は、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$) 及びシラノール基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) の少なくとも一方を有する化合物を含み得る。また、加水分解生成物は、ヒドラシラノール基 ($-\text{Si}(\text{H})\text{OH}$) を含み得る。加水分解生成物が、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有することは、以下に説明する核磁気共鳴分光分析により推定することができる。

[0119] 先ず、上述したのと同様の方法で、副生成物を採取する。大気雰囲気下のドラフトチャンバ内で、副生成物を含むシャーレ内に純水を添加して、副生成物と純水との混合物を得る。純水の量は、例えば、50 mg の副生成物に対して 1 mL とする。なお、純水とは、比抵抗が $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の水である。混合物をフッ素樹脂製のスパチュラなどで攪拌した後、シャーレにふたをして、混合物を 1 時間以上静置する。その後、シャーレのふたを外し、常温下、24 時間以上にわたって混合物を静置して、混合物から水を揮発させる。このようにして得られた固形物を、フッ素樹脂製のスパチュラなどを用いて粉碎して粉末を得る。この粉末を、真空ポンプで 5 Pa 以下の減圧下で 2 時間以上にわたって乾燥させて、測定試料を得る。

[0120] 次に、この測定試料を日本電子株式会社製 3.2 mm ジルコニア試料管 (708239971) に分取する。この NMR 試料管を NMR 分光分析装置内にセットし、 ^{29}Si NMR スペクトルを測定する。NMR 分光分析装置としては、例えば、日本電子株式会社製 JNM-ECA800 を用いることができる。 ^{29}Si NMR スペクトルの測定に際しては、例えば、積算回数を 4096 回とし、測定範囲を -250 ppm 以上 250 ppm 以下とする。

[0121] このようにして得られた加水分解生成物に係る ^{29}Si NMRスペクトルにおいて、 -120 ppm 以上 10 ppm 以下の範囲内に現れるピークは、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方に由来すると考えられる。したがって、この範囲内にピークを有する場合、加水分解生成物は、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有すると推定することができる。

[0122] 図5は、副生成物の加水分解生成物に係る ^{29}Si NMRスペクトルの一例を示すグラフである。図5において、横軸は化学シフト (ppm) を示し、縦軸は相対強度を示す。図5に示す ^{29}Si NMRスペクトルには、 -70 ppm の位置に、相対強度が最も大きいピークが検出されている。

[0123] 更に、このようにして得られた核磁気共鳴分光分析の分析結果と、元素分析の結果とを組み合わせることにより、加水分解生成物の構造式を推定することができる。

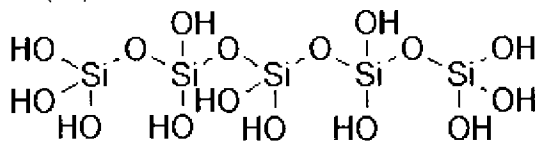
[0124] 元素分析に際しては、副生成物に含まれる炭素 (C)、水素 (H)、窒素 (N)、ハロゲン元素、及び硫黄 (S) の定量分析を行う。ハロゲン元素は、フッ素 (F)、塩素 (Cl)、及び臭素 (Br) である。炭素、水素、及び窒素の分析に際しては、例えば、ジェイ・サイエンス・ラボ社製のJM-11を用いる。ハロゲン及び硫黄の分析に際しては、例えば、ヤナコ社製のYHS-11を用いる。

[0125] 加水分解生成物について得られた元素分析結果において、水素の存在比が1質量%以上10質量%以下であり、ハロゲン元素の存在比が20質量%以下である場合、加水分解により、副生成物中のハロゲン量が減少し、水素量が増加したと言える。水素の存在比は1質量%以上4質量%以下であってもよく、ハロゲン元素の存在比は1.5質量%以下であってもよい。また、上述した ^{29}Si NMRスペクトルの結果から、増加した水素は、 $\text{Si}-\text{OH}$ 結合に由来すると考えられる。したがって、副生成物の加水分解により、副生成物中のハロゲンが、ヒドロキシル基に置換され则认为られる。更に、水素の存在比が上記の範囲内であることから、ケイ素、酸素、及び水素のみか

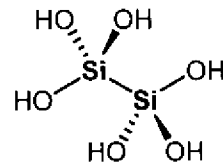
らなる加水分解生成物の構造式は、下記（２４）乃至（２９）であると推定される。

[0126] [化16]

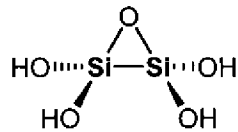
(24)



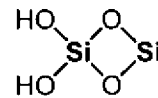
(25)



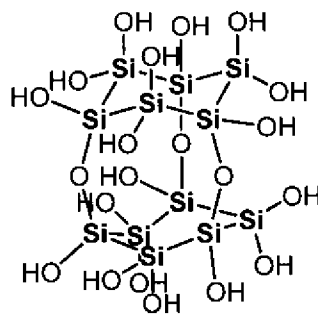
(26)



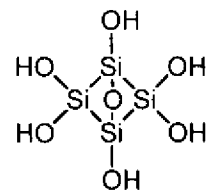
(27)



(28)



(29)



[0127] 上記構造式（２４）乃至（２９）で表される化合物は、シロキサン結合及びシラノール基の双方を有している。また、上記構造式（２４）乃至（２９）で表される化合物は、シラノール基を２つ以上有しているポリシラノールである。

[0128] 構造式（２４）の化合物において、水素の存在比は２．９６１質量％である。構造式（２５）の化合物において、水素の存在比は３．８２質量％であり、酸素の存在比は６０．６７質量％であり、ケイ素の存在比は３５．５０質量％である。構造式（２６）の化合物において、水素の存在比は２．８８質量％であり、酸素の存在比は５７．０６質量％であり、ケイ素の存在比は

40.07質量%である。構造式(27)の化合物において、水素の存在比は1.65質量%であり、酸素の存在比は52.38質量%であり、ケイ素の存在比は45.97質量%である。構造式(28)の化合物において、水素の存在比は2.63質量%であり、酸素の存在比は48.61質量%であり、ケイ素の存在比は48.76質量%である。構造式(29)において、水素の存在比は2.63質量%であり、酸素の存在比は48.61質量%であり、ケイ素の存在比は48.76質量%である。

[0129] 副生成物の加水分解生成物に含まれるシロキサン結合やSi-Si結合は、爆発性又は燃焼性の原因となり得る。特に、上記構造式(26)乃至(29)に含まれる環状のシロキサン結合や、構造式(28)及び(29)に含まれる環状のケイ素環は、結合が切断される際に、大きなエネルギーを放出し得る。そのため、これらの環を含む化合物は、燃焼性を示すと考えられる。

[0130] このような副生成物の加水分解生成物と、実施形態に係る塩基性の処理液とを接触させると、シロキサン結合及びSi-Si結合を切断することができるため、副生成物の加水分解生成物を安全に無害化することができる。

[0131] 以上説明した実施形態に係る処理液は、塩基性である。したがって、実施形態に係る処理液を用いると、環状構造を有するハロシラン類を含む副生成物を、安全に無害化することができる。

実施例

[0132] 以下、実施例について説明する。

[0133] <実施例1>

先ず、原料ガスをエピタキシャル成長装置に導入して、800℃の温度でシリコン基板と反応させて、シリコン基板上に単結晶シリコン膜を形成した。原料ガスとしては、水素ガスに、ジクロロシランと塩化水素とを混合した混合ガスを用いた。混合ガスにおける水素の濃度は、95体積%以上であった。

[0134] 次に、窒素雰囲気下でエピタキシャル成長装置の配管を分解して、副生成

物を採取した。副生成物は、白色のクリーム状液体であった。次いで、採取した副生成物を、上述した方法で分析したところ、上記構造式（a）乃至（d）、（1-1）、（2-1）、（12-1）、及び（14-1）の何れかに該当すると思われる環状構造を有するクロロシラン類を含んでいることが確認された。

[0135] 次に、アルゴン置換されたグローブボックス内で、50mgの副生成物をシャーレに量り取った。次いで、このシャーレを気密容器に入れ、大気雰囲気下のドラフトチャンバーへと移動させた。ドラフトチャンバーの温度は26.4℃であり、湿度は55%であった。

[0136] 次に、処理液を調製した。処理液としては、水に、炭酸水素ナトリウム（ NaHCO_3 ）を溶解させたものを用いた。処理液において、炭酸水素ナトリウムの濃度は、10質量%であった。以下、この処理液を処理液TS1という。

[0137] 次に、気密容器からシャーレを取り出し、このシャーレ内に1.0mLの処理液TS1を添加して、副生成物と処理液TS1とを反応させた。その結果、副生成物からの細かい発泡が確認された。この処理は、温度計を用いて、処理液中の温度を測定しながら行った。

[0138] <実施例2>

処理液TS1の代わりに、処理液TS2を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液TS2としては、炭酸水素ナトリウムとpH緩衝剤とを混合した水溶液を用いた。pH緩衝剤としては、酢酸ナトリウム（ CH_3COONa ）と酢酸（ CH_3COOH ）との混合物を用いた。処理液TS2において、炭酸水素ナトリウムの濃度は、10質量%であり、酢酸ナトリウムの濃度は、1質量%であり、酢酸の濃度は、1質量%であった。

[0139] <実施例3>

処理液TS1の代わりに、処理液TS3を用いたこと以外は、実施例1に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。その結果、副生成物からの

激しい発泡が確認された。処理液 T S 3 としては、水に、水酸化ナトリウム (NaOH) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 3 において、水酸化ナトリウムの濃度は、10質量%であった。

[0140] <実施例 4>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 4 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 4 としては、水に、ナトリウムフェノキシド (Sodium Phenoxide : $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 4 において、ナトリウムフェノキシドの濃度は、10質量%であった。

[0141] <実施例 5>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 5 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 5 としては、水に、水酸化カルシウム (Ca(OH)_2) を分散させたものを用いた。処理液 T S 5 において、水酸化カルシウムの濃度は、10質量%であった。

[0142] <実施例 6>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 6 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。その結果、副生成物は処理液中に分散した。処理液 T S 6 としては、水酸化ナトリウムと界面活性剤とを混合した水溶液を用いた。界面活性剤としては、塩化ベンザルコニウムを用いた。処理液 T S 6 において、水酸化ナトリウムの濃度は、10質量%であり、塩化ベンザルコニウムの濃度は、1質量%であった。

[0143] <実施例 7>

副生成物を酸素及び水と接触させないように、不活性ガス雰囲気下で取り扱ったこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。

[0144] <実施例 8>

副生成物を酸素及び水と接触させないように、不活性ガス雰囲気下で取り扱ったこと以外は、実施例 6 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理し

た。

[0145] <実施例 9>

副生成物を酸素及び水と接触させないように、不活性ガス雰囲気下で取り扱ったこと以外は、実施例 2 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。

[0146] <比較例 1>

処理液 T S 1 の代わりに、水を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。

[0147] <比較例 2>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 7 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 7 としては、水に、過酸化水素 (H_2O_2) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 7 において、過酸化水素の濃度は、10 質量%であった。

[0148] <比較例 3>

シャーレ内に水を添加した後、シャーレの底面をヒータで 50°C となるように加熱したこと以外は、比較例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。

[0149] <比較例 4>

シャーレ内に水を添加した後、超音波洗浄機を用いて超音波処理を行ったこと以外は、比較例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。超音波処理は、28 kHz の周波数で行った。

[0150] <比較例 5>

シャーレ内に水を添加した後、シャーレ上の副生成物の塊をスパチュラで粉砕したこと以外は、比較例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。

[0151] <比較例 6>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 8 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 8 としては、水

に、塩化ベンザルコニウムを溶解させたものを用いた。その結果、副生成物は処理液中に分散した。

[0152] <実施例 10>

シャーレ内に処理液 T S 1 を添加した後、超音波洗浄機を用いて超音波処理を行ったこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。超音波処理は、28 kHz の周波数で行った。

[0153] <実施例 11>

シャーレ内に処理液 T S 5 を添加した後、超音波洗浄機を用いて超音波処理を行ったこと以外は、実施例 5 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。超音波処理は、28 kHz の周波数で行った。

[0154] <実施例 12>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 9 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 9 としては、水に、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 9 において、TMAH の濃度は、25 質量%であった。

[0155] <実施例 13>

まず、実施例 1 に記載したのと同様の方法で、50 mg の副生成物をシャーレ内に量り取った。次いで、このシャーレ内に 1.0 mL の水を滴下して、1 時間静置した。次いで、このシャーレ内に 1.0 mL の処理液 T S 9 を滴下した。このようにして、副生成物を処理した。副生成物の元素分析と、水処理後、かつ、処理液 T S 9 による処理前の副生成物、すなわち、加水分解生成物の元素分析とを後述する方法で行った。

[0156] <実施例 14>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 10 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 10 としては、水に、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 10 において、TMAH の濃度は、5 質量%であった。

[0157] <実施例 15>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 1 1 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 1 1 としては、水に、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) を溶解させたものを用いた。処理液 T S 1 1 において、TMAH の濃度は、0.26 質量%であった。この結果、副生成物を処理中の処理液の温度は、上昇しなかった。

[0158] <実施例 1 6>

処理液 T S 1 の代わりに、処理液 T S 1 2 を用いたこと以外は、実施例 1 に記載したのと同様の方法で副生成物を処理した。処理液 T S 1 2 としては、水に、水酸化コリンを溶解させたものを用いた。処理液 T S 1 2 において、水酸化コリンの濃度は、4 質量%であった。

[0159] (pH 測定)

副生成物の処理前及び処理後の処理液の pH を、pH 試験紙を用いて測定した。この結果を、表 1 に示す。

[0160] (摩擦感度試験及び火炎感度試験)

以下の方法により、副生成物を処理後の処理液に、可燃性固体が含まれているか否かを確認した。

[0161] 先ず、各試験後の処理液を、排気ブース内で十分に乾燥させた。次いで、シャーレ上に残留した固形物を、SUS 製の容器に少量分取した。次いで、固形物に SUS 製のスパチュラを押し当てた状態で、シャーレ上で動かした。この際、固形物が発火するか否かを目視で確認した。

[0162] また、SUS 製の容器に分取した固形物に、ポータブル点火装置を用いて火炎を接触させ、発火するか否かを目視で確認した。なお、ポータブル点火装置のガスはブタンガスを用いた。また、火炎の温度はおよそ 500℃であった。

[0163] 試験結果を、以下の表 1 にまとめる。

[0164]

[表1]

	処理液						処理中 最高温度 (°C)	処理後 pH	処理方法	評価	
	塩／酸	濃度 (mass%)	界面活性剤	pH緩衝剤	pH					摩擦感度 試験	火炎感度 試験
実施例1	NaHCO ₃	10	なし	なし	9		33.3	8	-	なし	なし
実施例2	NaHCO ₃	10	なし	CH ₃ COONa / CH ₃ COOH	9		35.5	8	-	なし	なし
実施例3	NaOH	10	なし	なし	14		53.0	14	-	なし	なし
実施例4	C ₆ H ₅ ONa	10	なし	なし	14		33.3	9.5	-	なし	なし
実施例5	Ca(OH) ₂	10	なし	なし	14		43.3	14	-	なし	なし
実施例6	NaOH	10	塩化ベンザルコニウム	なし	14		40.2	14	-	なし	なし
実施例7	NaHCO ₃	10	なし	なし	9		33.3	8	不活性雰囲気	なし	なし
実施例8	NaOH	10	塩化ベンザルコニウム	なし	14		40.2	14	不活性雰囲気	なし	なし
実施例9	NaHCO ₃	10	なし	CH ₃ COONa / CH ₃ COOH	9		35.5	8	不活性雰囲気	なし	なし
比較例1	なし	0	なし	なし	7		32.4	1	-	なし	あり
比較例2	H ₂ O ₂	10	なし	なし	5		43.2	1	-	なし	なし
比較例3	なし	0	なし	なし	7		50.0	1	加熱	なし	あり
比較例4	なし	0	なし	なし	7		32.4	1	超音波	なし	あり
比較例5	なし	0	なし	なし	7		32.4	1	粉碎	なし	あり
比較例6	なし	0	塩化ベンザルコニウム	なし	7		30.3	1	-	なし	あり
実施例10	NaHCO ₃	10	なし	なし	9		33.3	8	超音波	なし	なし
実施例11	Ca(OH) ₂	10	なし	なし	14		43.3	14	超音波	なし	なし
実施例12	TMAH	25	なし	なし	14		33	14	-	なし	なし
実施例13	TMAH	25	なし	なし	14		27.5	14	2段階処理	なし	なし
実施例14	TMAH	5	なし	なし	14		25.8	14	-	なし	なし
実施例15	TMAH	0.26	なし	なし	12		17.8	12	-	なし	なし
実施例16	水酸化コリン	4	なし	なし	14		22.3	14	-	なし	なし

[0165] 上記表1において、「処理液」という見出しの下方の列であって、「塩／酸」と表記した列には、処理液に含まれる塩又は酸の種類を記載している。また、「濃度（mass%）」と表記した列には、処理液に含まれる塩又は

酸の濃度を記載している。また、「界面活性剤」と表記した列には、処理液に含まれる界面活性剤の種類を記載している。また、「pH緩衝剤」と表記した列には、処理液に含まれるpH緩衝剤の種類を記載している。また、「pH」と表記した列には、副生成物を処理前の処理液のpHを記載している。

[0166] また、上記表1において、「処理中」という見出しの下方の列であって、「最高温度(℃)」と表記した列には、副生成物を処理中の処理液が到達した最も高い温度を記載している。また、「処理後」という見出しの下方の列であって、「pH」と表記した列には、副生成物を処理後の処理液のpHを記載している。また、「処理方法」という見出しの下方の列には、処理方法の特徴を記載している。

[0167] また、上記表1において、「評価」という見出しの下方の列であって、「摩擦感度試験」と表記した列には、固形物に摩擦を加えた際に、固形物が発火したか否かを記載している。また、「火炎感度試験」と表記した列には、固形物に火炎を近づけた際に、固形物が発火したか否かを記載している。

[0168] 上記表1に示すように、実施例1乃至16の方法によると、処理後の処理液のpHは7以上であり、処理後の処理液を乾燥させて得られる固形物に、燃焼性及び爆発性は見られなかった。これに対して、比較例1乃至6に係る処理方法によると、処理後の処理液のpHは1以下であった。また、比較例1及び3乃至6に係る処理方法によると、処理後の処理液を乾燥させて得られる固形物には、燃焼性が見られた。

[0169] また、表1に示すように、NaOHを含む処理液TS3及びCa(OH)₂を含む処理液TS5を用いるよりも、NaHCO₃を含む処理液TS1又はC₆H₅ONaを含む処理液TS4を用いるほうが、処理中の最高温度も低く、処理後のpHも中性に近いことから、より安全性が高いといえる。

[0170] (元素分析)

実施例で得られた副生成物、及び、実施例13で得られた副生成物の加水分解生成物について、上述した方法で元素分析を行った。その結果を表2に

示す。

[0171] [表2]

	表2 存在比(質量%)	
	副生成物	加水分解生成物
炭素	0	0
水素	0.131	2.616
窒素	0	0
フッ素	0	0.07
塩素	69.49	1.03
臭素	0	0
硫黄	0	0

[0172] 上記表2から、副生成物と水とを接触させて加水分解することにより、副生成物中の塩素が減り、水素が増加することが分かる。なお、表2に示すように、加水分解生成物からは微量のフッ素及び塩素が検出された。このフッ素は、不可避免的に導入された不純物由来のものであると考えられる。また、塩素は、加水分解生成物の表面に付着した塩化水素由来のものであると考えられる。

[0173] <実施例17>

先ず、反応温度を800℃から1000℃に変更したこと以外は、実施例1に記載したのと同じ条件で単結晶シリコン膜を形成した。次に、窒素雰囲気下でエピタキシャル成長装置の配管を分解して、副生成物を採取した。副生成物は、薄黄色の油状体であった。採取した副生成物を、上述した方法で分析したところ、上記構造式(a)乃至(d)、(1-1)、(2-1)、(12-1)、及び(14-1)の何れかに該当すると思われる環状構造を有するクロロシラン類と、上記構造式(22-1)及び(23-1)の何れかに該当すると思われる鎖状構造を有するクロロシラン類とを含んでいると推定された。

[0174] 次に、アルゴン置換されたグローブボックス内で、50mgの副生成物を

シャーレに量り取った。このシャーレを気密容器に入れ、大気雰囲気下のドラフトチャンバーへと移動させた。ドラフトチャンバーの温度は25.3℃であり、湿度は50%であった。

[0175] 次に、気密容器からシャーレを取り出し、このシャーレ内に1.0mLの処理液TS1を添加して、副生成物と処理液TS1とを反応させた。その結果、副生成物からの細かい発泡が確認された。この処理は、温度計を用いて、処理液中の温度を測定しながら行った。

[0176] また、副生成物の処理前及び処理後の処理液のpHを、pH試験紙を用いて測定した。また、処理後の固形物について、上述したのと同様の方法で摩擦感度試験及び火炎感度試験を行った。この結果を、表3に示す。

[0177]

[表3]

	処理液					処理中	処理後	処理方法	評価	
	塩／酸	濃度 (mass%)	界面活性剤	pH緩衝剤	pH	最高温度 (°C)	pH		摩擦感度 試験	火炎感度 試験
実施例17	NaHCO3	10	なし	なし	9	32.5	8	-	なし	なし

[0178] 上記表3から明らかなように、鎖状構造を有すると考えられるクロロシラン類についても、環状構造を有すると考えられるクロロシラン類と同様に、

実施形態に係る処理液を用いて無害化することができた。

[0179] 以上説明した少なくとも一つの実施形態によれば、環状構造を有するクロロシラン類などの環状構造を有するハロシラン類を処理するための処理液が提供される。この処理液は、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である。したがって、この処理液を用いると、ケイ素及び塩素などのハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物に含まれる環状構造を有するクロロシラン類などの環状構造を有するハロシラン類を安全性の高い方法で処理できる。

[0180] 本発明のいくつかの実施形態を説明したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。

[0181] 以下に、先の出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1]

環状構造を有するクロロシラン類を処理するための処理液であって、無機塩及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である処理液。

[2]

前記無機塩を含み、前記無機塩は、金属水酸化物、アルカリ金属、炭酸塩、炭酸水素塩、及び金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む[1]に記載の処理液。

[3]

前記有機塩基を含み、前記有機塩基は、水酸化アルキルアンモニウム類、有機金属化合物、金属アルコキシド、アミン、及び複素環式アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む[1]に記載の処理液。

[4]

pH値が8以上14以下である[1]乃至[3]の何れか1に記載の処理

液。

[5]

界面活性剤を更に含む [1] 乃至 [4] の何れか 1 に記載の処理液。

[6]

pH 緩衝剤を更に含む [1] 乃至 [5] の何れか 1 に記載の処理液。

[7]

環状構造を有するクロロシラン類を処理する方法であって、前記環状構造を有するクロロシラン類と、[1] 乃至 [6] の何れか 1 に記載の処理液とを接触させることを含む処理方法。

[8]

前記環状構造を有するクロロシラン類と、前記処理液とを接触させた後、得られた混合物について超音波処理を行うことを含む [7] に記載の処理方法。

[9]

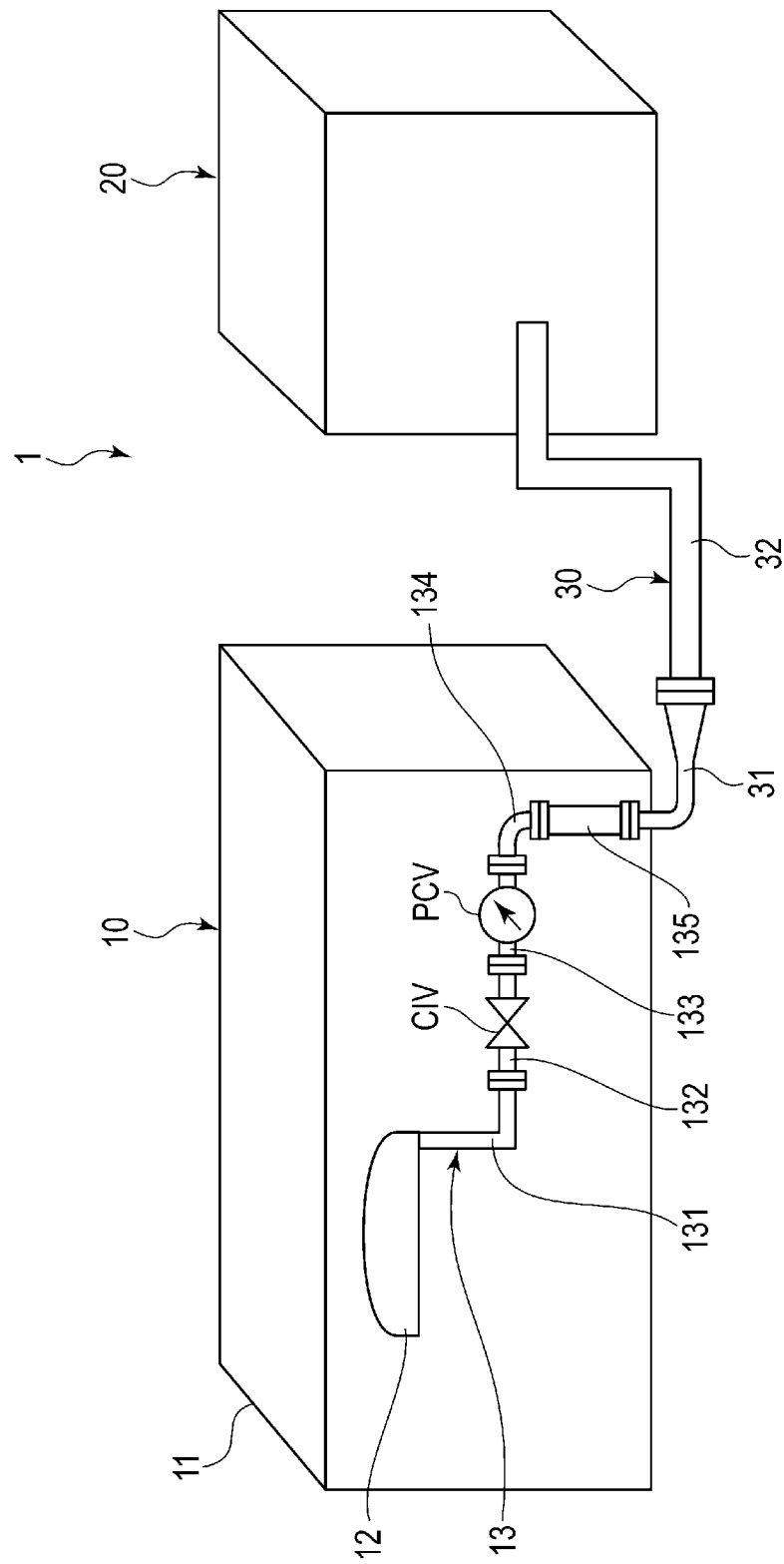
ケイ素及び塩素を含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物を処理する方法であって、前記副生成物を、不活性雰囲気下で塩基性の処理液と接触させることを含む処理方法。なお、基材は、基板を含み得る。

請求の範囲

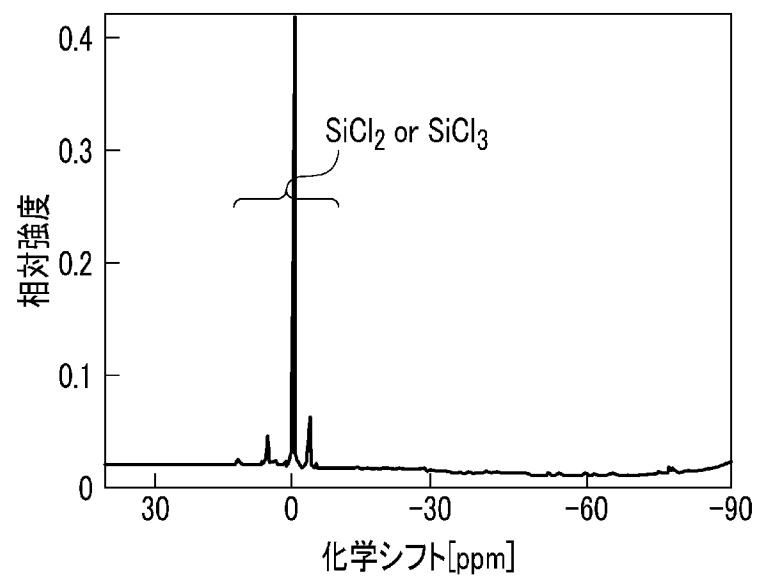
- [請求項1] 環状構造を有するハロシラン類を処理するための処理液であって、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である処理液。
- [請求項2] 前記無機塩基を含み、前記無機塩基は、金属水酸化物、アルカリ金属、炭酸塩、炭酸水素塩、及び金属酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む請求項1に記載の処理液。
- [請求項3] 前記有機塩基を含み、前記有機塩基は、水酸化アルキルアンモニウム類、有機金属化合物、金属アルコキシド、アミン、及び複素環式アミンからなる群より選ばれる少なくとも1種類を含む請求項1に記載の処理液。
- [請求項4] p H値が8以上14以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載の処理液。
- [請求項5] 界面活性剤を更に含む請求項1乃至4の何れか1項に記載の処理液。
- [請求項6] p H緩衝剤を更に含む請求項1乃至5の何れか1項に記載の処理液。
- [請求項7] 前記環状構造を有するハロシラン類は、環状構造を有するクロロシラン類を含む請求項1乃至6の何れか1項に記載の処理液。
- [請求項8] 請求項1乃至7の何れか1項に記載の処理液は、前記環状構造を有するハロシラン類及び鎖状構造を有するハロシラン類の双方を処理する処理液。
- [請求項9] 環状構造を有するハロシラン類を処理する方法であって、前記環状構造を有するハロシラン類と、請求項1乃至8の何れか1項に記載の処理液とを接触させることを含む処理方法。
- [請求項10] 前記環状構造を有するハロシラン類と、前記処理液とを接触させた後、得られた混合物について超音波処理を行うことを含む請求項9に記載の処理方法。

- [請求項11] 環状構造を有するハロシラン類を処理する方法であって、
前記環状構造を有するハロシラン類と水とを接触させて混合物を得ることと、
前記混合物と請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の処理液とを接触させることと
を含む処理方法。
- [請求項12] 前記環状構造を有するハロシラン類は、環状構造を有するクロロシラン類を含む請求項 9 乃至 11 の何れか 1 項に記載の処理方法。
- [請求項13] ケイ素及びハロゲンを含むガスを用いて、基材上にケイ素含有物を堆積させる方法により生じる副生成物を処理する方法であって、前記副生成物を、不活性雰囲気下で塩基性の処理液と接触させることを含む処理方法。
- [請求項14] 前記ガスの前記ハロゲンは、塩素を含む請求項 13 に記載の処理方法。
- [請求項15] 前記混合物は、シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有する化合物を含む請求項 11 に記載の処理方法。
- [請求項16] シロキサン結合及びシラノール基の少なくとも一方を有する化合物を含む物質を処理するための処理液であって、無機塩基及び有機塩基の少なくとも一方を含み、塩基性である処理液。

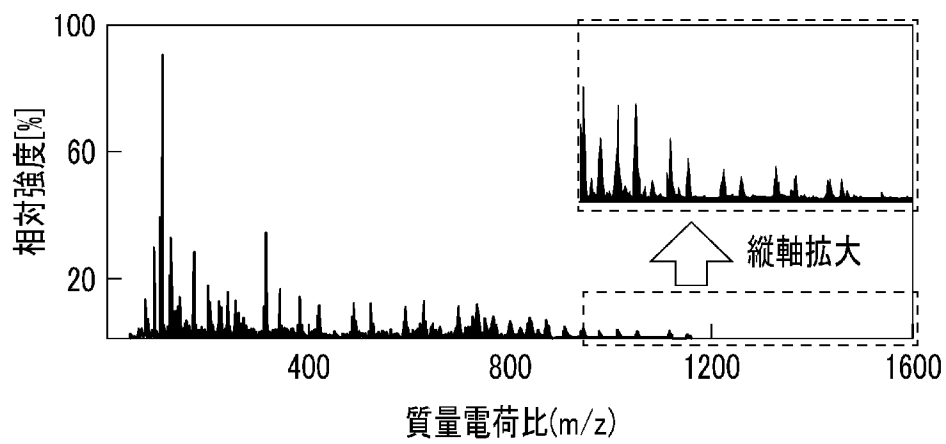
[図1]



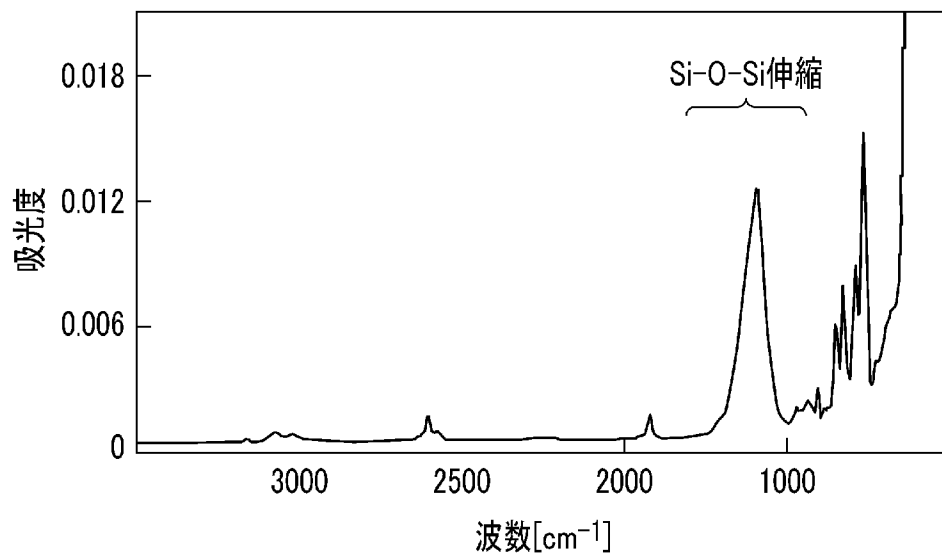
[図2]



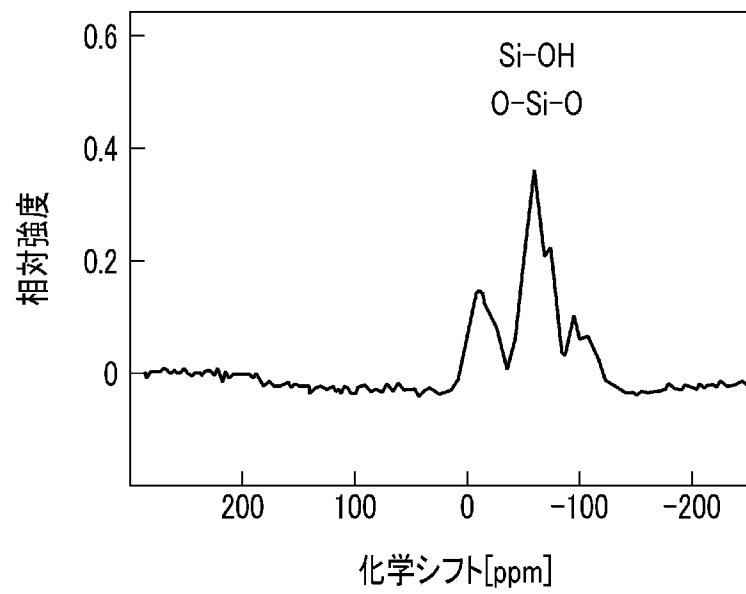
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/039731

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01L21/205 (2006.01) i, A62D3/36 (2007.01) i, A62D101/49 (2007.01) n, C23C16/44 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01L21/205, A62D3/36, A62D101/49, C23C16/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 1-257119 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 13 October 1989, page 1, lower left column, lines 13-16,	1, 2, 7-9, 12-14
Y	lower right column, lines 4-10, page 2, upper	3, 5
A	right column, line 7 to lower left column, line 19, page 2, lower right column, line 4 to page 3, upper left column, line 10 (Family: none)	4, 6, 10, 11, 15, 16
X	JP 2016-13965 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 28 January 2016, paragraphs [0001], [0002],	1, 2, 4, 6-8, 11, 12, 15, 16
Y	[0007], [0010], [0014]-[0019]	3, 10
A	(Family: none)	5, 9, 13, 14



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

28.11.2018

Date of mailing of the international search report

18.12.2018

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/JP2018/039731

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故調査委員会, 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書, [online], 12 June 2014, [retrieved on 22 November 2018], Internet: <URL:http://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2014/pdf/14-0612a.pdf>, p. 24, non-official translation (Mitsubishi Materials Corporation Yokkaichi Plant Explosion & Fire Accident Investigation Committee, Investigative Report for the High-Purity Polycrystalline Silicon Manufacturing Facility Explosion & Fire Accident Occurred at Yokkaichi Plant of Mitsubishi Materials Corporation)	1-16
Y A	JP 2009-279567 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 03 December 2009, paragraphs [0001], [0002], [0019] (Family: none)	3 1, 2, 4-16
Y A	JP 2017-172004 A (ADEKA CORPORATION) 28 September 2017, paragraphs [0043]-[0052] (Family: none)	5 1-4, 6-16
Y A	JP 2007-214290 A (FUJIFILM CORPORATION) 23 August 2007, paragraph [0006] (Family: none)	5 1-4, 6-16
Y A	JP 9-506742 A (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 30 June 1997, page 23, lines 4-11 & US 2010/0075463 A1, paragraph [0095] & EP 1372194 A1 & DE 69433361 T2 & CN 1137329 A	10 1-9, 11-16
Y A	JP 9-45658 A (LG SEMICON CO., LTD.) 14 February 1997, paragraph [0007] (Family: none)	10 1-9, 11-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/205(2006.01)i, A62D3/36(2007.01)i, A62D101/49(2007.01)n, C23C16/44(2006.01)n

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. H01L21/205, A62D3/36, A62D101/49, C23C16/44

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y A	JP 1-257119 A（電気化学工業株式会社）1989.10.13, 第1頁左下欄第13～16行、右下欄第4～10行、第2頁右上欄第7行～左下欄第19行、第2頁右下欄第4行～第3頁左上欄第10行（ファミリーなし）	1, 2, 7-9, 12-14 3, 5 4, 6, 10, 11, 15, 16
X Y	JP 2016-13965 A（三菱マテリアル株式会社）2016.01.28, 段落[0001]、[0002]、[0007]、[0010]、[0014]～[0019]（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6-8, 11, 12, 15, 16 3, 10

☒ 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

28.11.2018

国際調査報告の発送日

18.12.2018

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）

山本 一郎

50

8395

電話番号 03-3581-1101 内線 3559

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		5, 9, 13, 14
A	三菱マテリアル株式会社四日市工場爆発火災事故調査委員会, 三菱マテリアル株式会社四日市工場高純度多結晶シリコン製造施設爆発火災事故調査報告書, [オンライン], 2014. 06. 12, [検索日 2018. 11. 22], インターネット: <URL: http://www.mmc.co.jp/corporate/ja/news/press/2014/pdf/14-0612a.pdf >, 第 2 4 頁	1-16
Y A	JP 2009-279567 A (東亜合成株式会社) 2009. 12. 03, 段落 [0001], [0002], [0019] (ファミリーなし)	3 1, 2, 4-16
Y A	JP 2017-172004 A (株式会社ADEKA) 2017. 09. 28, 段落 [0043] ~ [0052] (ファミリーなし)	5 1-4, 6-16
Y A	JP 2007-214290 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 23, 段落 [0006] (ファミリーなし)	5 1-4, 6-16
Y A	JP 9-506742 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ カリフォルニア) 1997. 06. 30, 第 2 3 頁第 4 行~第 1 1 行 & US 2010/0075463 A1, [0095] & EP 1372194 A1 & DE 69433361 T2 & CN 1137329 A	10 1-9, 11-16
Y A	JP 9-45658 A (エルジイ・セミコン・カンパニー・リミテッド) 1997. 02. 14, 段落 [0007] (ファミリーなし)	10 1-9, 11-16