



(21)申請案號：107137782

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl.: C23C16/44 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/23	日本	2018-055615
2018/03/23	日本	2018-055698
2018/07/31	日本	2018-144515
2018/07/31	日本	2018-144521

(71)申請人：日商東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)

日本

國立大學法人東北大學 (日本) TOHOKU UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：內田健哉 UCHIDA, KENYA (JP)；福井博之 FUKUI, HIROYUKI (JP)；植松育生 UEMATSU, IKUO (JP)；岩本武明 IWAMOTO, TAKEAKI (JP)；權垠相 KWON, EUNSANG (KR)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：5 共 51 頁

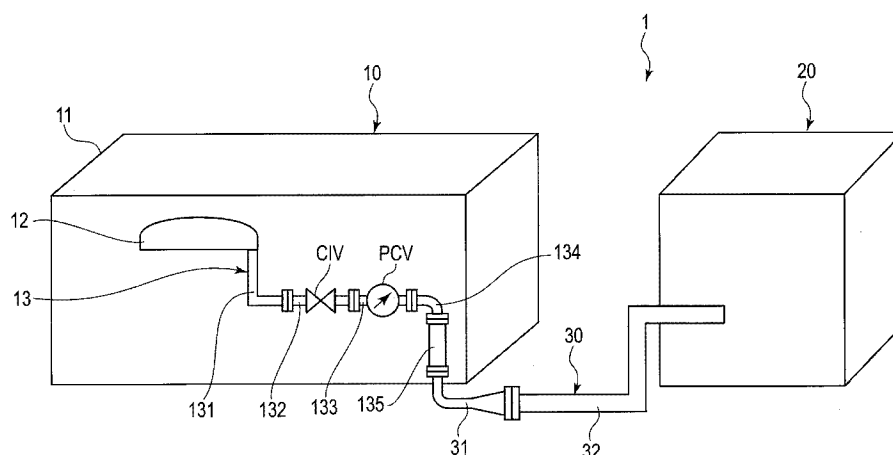
(54)名稱

處理液及處理方法

(57)摘要

本發明根據一實施形態，提供一種處理液。本發明之處理液係用以處理具有環狀結構之鹵矽烷類者。本發明之處理液包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1 . . . 磊晶生長裝置
 10 . . . 裝置本體
 11 . . . 殼體
 12 . . . 反應室
 13 . . . 排出管
 20 . . . 除害裝置
 30 . . . 連接部
 31 . . . 配管
 32 . . . 配管
 131 . . . 配管
 132 . . . 配管
 133 . . . 配管
 134 . . . 配管

【發明說明書】

【中文發明名稱】

處理液及處理方法

【技術領域】

【0001】 本發明之實施形態係關於一種處理液及處理方法。

【先前技術】

【0002】 半導體矽基板廣泛用作用以形成各種電子電路之材料。為了容易製作電子電路，存在於該半導體矽基板上形成包含含矽物之膜之情況。作為用以形成此種膜之裝置，使用磊晶生長裝置。

【0003】 磊晶生長裝置具備反應室、與反應室連接且供給原料氣體之供給管、及與反應室連接且排出排氣氣體之排出管。磊晶生長裝置係藉由於惰性氛圍下經減壓之反應室內設置基板，使導入至反應室內之原料氣體與經加熱之基板反應，而於基板上形成包含含矽物之膜。作為原料氣體，例如使用含有包含矽及氯之化合物之氫氣。導入至反應室內之原料氣體作為排氣氣體經由排出管向裝置之外部排出。排氣氣體可能含有包含矽及氯之化合物。

【0004】 此處，反應室內之溫度相較於排出管，溫度非常高。因此，存在排出至排出管內之排氣氣體所含有之包含矽及氯之化合物於排出管內冷卻，作為副產物析出之情況。副產物可能係亦稱為油性矽烷之黏性較高之液狀物質。要求以安全性較高之方法將此種副產物無害化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2012-49342號公報

[專利文獻2]日本專利特開2017-54862號公報

[專利文獻3]日本專利特開2013-197474號公報

[非專利文獻]

【0006】

[非專利文獻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.

[非專利文獻2]K.V.C. Vollhardt、N.E. Schore著，古賀憲司、野依良治、村橋俊一等監譯，大寫幸一郎、小田嶋和德、小松滿男、戶部義人等譯，「Vollhardt Schore現代有機化學第三版」，1996年4月1日，p. 223-296

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 實施形態之目的在於提供一種處理液及處理方法，能夠以安全性較高之方法處理由使用包含矽及鹵素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物。

[解決問題之技術手段]

【0008】 根據第1實施形態，提供一種處理液，其用以處理具有環狀結構之鹵矽烷類。處理液包含無機鹼及有機鹼之至少一者。處理液為鹼性。

【0009】 根據第2實施形態，提供一種處理具有環狀結構之鹵矽烷

類之方法。處理方法包括使具有環狀結構之鹵矽烷類與第1實施形態之處理液接觸。

【0010】 根據第3實施形態，提供一種處理由使用包含矽及鹵素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物的方法。處理方法包括於惰性氛圍下使鹼性之處理液與副產物接觸。

【0011】 根據第4實施形態，提供一種處理液，其用以處理包含具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者之化合物之物質。處理液包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖1係概略性地表示磊晶生長裝置之一例之立體圖。

圖2係表示副產物之 ^{29}Si NMR光譜之一例之光譜圖。

圖3係表示副產物之質譜之一例之光譜圖。

圖4係表示副產物之紅外分光光譜之一例之光譜圖。

圖5係表示副產物之水解產物之 ^{29}Si NMR光譜之一例之光譜圖。

【實施方式】

【0013】 先前，如專利文獻1所記載，上述副產物之主成分推定為氯化矽烷聚合物，即氯矽烷聚合物。然而，由於副產物對水或氧具有較高之反應性，故而並未確立直接分析副產物本身之方法。本發明者等人進行了銳意研究，結果確立了直接分析副產物本身之方法，其結果，發現副產物之主成分為具有環狀結構之氯矽烷類。本發明係基於該見解者。

【0014】 實施形態之處理液係用以處理具有環狀結構之氯矽烷類者。該處理液包含無機鹼或有機鹼之至少一者。實施形態之處理液為鹼

性。

【0015】 具有環狀結構之氯矽烷類具有熱力學上穩定之結構。因此，具有環狀結構之氯矽烷類於惰性氣體氛圍下不會變質。然而，具有環狀結構之氯矽烷類可與水或氧迅速地反應而變質成爆炸性更高之物質。本發明者等人發現：若利用鹼性之處理液對在惰性氛圍下採集之具有環狀結構之氯矽烷類進行處理，則能夠非常安全地進行無害化。

【0016】 即，實施形態之處理液亦可稱為用以處理由使用包含矽及氯作為元素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法所產生之副產物的處理液。

【0017】 若使用實施形態之處理液，則能夠以安全性較高之方法將副產物無害化。

【0018】 以下，針對該處理液及處理方法說明詳情。此處，作為生成副產物之裝置，列舉磊晶生長裝置為例進行說明。

【0019】 圖1係概略性地表示磊晶生長裝置之一例之立體圖。圖1所示之磊晶生長裝置1具備裝置本體10、除害裝置20、及連接部30。

【0020】 裝置本體10具備殼體11、反應室12、排出管13、及供給管(未作圖示)。反應室12、排出管13、及供給管收容於殼體11內。供給管之一端與反應室12連接。供給管之另一端與原料氣體之供給裝置(未作圖示)連接。

【0021】 排出管13之一端與反應室12連接。排出管13之另一端與連接部30連接。排出管13包含配管131至135。配管131之一端與反應室12連接。配管131之另一端與配管132之一端連接。配管132包含反應室獨立閥(Chamber Isolation Valve：CIV)。配管132之另一端與配管133之一端連

接。配管133包含壓力調整閥(Pressure Control Valve：PCV)。配管133之另一端與配管134之一端連接。配管134之另一端與配管135之一端連接。配管135之另一端與連接部30之一端連接。

【0022】 連接部30包含配管31及配管32。配管31之一端與配管135之另一端連接。配管31之另一端與配管32之一端連接。配管32之另一端與除害裝置20連接。

【0023】 於磊晶生長裝置1中，原料氣體自原料氣體之供給裝置排出，經由供給管導入至反應室12。原料氣體為包含矽及氯之氣體。包含矽及氯之氣體例如為氫氣與包含矽及氯之化合物之混合氣體。該混合氣體中之氫之濃度例如為95體積%以上。包含矽及氯之化合物例如為二氯矽烷(SiH_2Cl_2)、三氯矽烷(SiHCl_3)、四氯矽烷(SiCl_4)或該等之混合物。再者，該混合氣體亦可包含甲矽烷(SiH_4)、及氯化氫(HCl)之至少一者。

【0024】 於反應室12中，於減壓下設置基板，且將基板加熱至與原料氣體之反應溫度以上。關於反應溫度，根據一例，為600℃以上，根據另一例，為1000℃以上。若基板與原料氣體反應，則藉由熱化學反應於基板上形成含單晶或多晶矽之膜。基板例如為單晶矽基板。

【0025】 自反應室12所排出之排出氣體經過包含排出管13及連接部30之排出路徑被導入至除害裝置20。於排出氣體中可能包含原料氣體所含有之包含矽及氯之化合物之中未沈積於基板上者、或甲矽烷、氯化氫等。排出氣體係於除害裝置20中進行燃燒而無害化。

【0026】 副產物可能於排出管13及連接部30之一部分析出。認為副產物係上述排出氣體中所包含之成分聚合成為固形物或液狀者。副產物容易於排出管13中之配管134附近析出。於位於反應室12之附近之配管131

至133，由於排出氣體之溫度充分地高，故而認為不易析出聚合物。又，於位於距反應室12較遠之位置之連接部，由於排出氣體中之成為副產物之原料之成分之量較少，故而認為不易生成副產物。

【0027】認為副產物包含環狀之氯矽烷類。可藉由以下方法推定副產物包含環狀之氯矽烷類。

【0028】首先，拆解磊晶生長裝置1之排出管13，取出附著有副產物之配管。例如，取出如圖1所示之配管134般沿著排出氣體之行進方向位於壓力調整閥PCV之下游並且彎曲之配管。繼而，將取出之配管之兩端封閉。再者，該作業係於氮(N₂)氣等惰性氛圍下進行。

【0029】繼而，使取出之配管轉移至經氮氣等惰性氣體吹拂之手套箱內。繼而，自配管採集副產物，分別準備用於核磁共振(NMR)分光分析、及質量(MS)分析之分析試樣。作為手套箱內之氛圍，較佳為於氬氣氛圍下，將水分濃度設為1 ppm以下，將氧濃度設為10 ppm以下。作為手套箱，例如使用VAC公司製造之VAC101965OMNI-LAB STCH-A。於將各分析試樣運送至各分析裝置時，放入至樹脂製容器等之後，於將該樹脂製容器放入至密閉容器之狀態下自手套箱內向各分析裝置移動。以下，於各分析試樣之準備時，注意不要使分析試樣與氧及水接觸。於將分析試樣設置於分析裝置時等不得不使各分析試樣暴露於空氣中時，應迅速地進行。

【0030】繼而，針對副產物，進行藉由核磁共振(NMR)法之分析。作為分析試樣，例如使用將0.2 g之副產物與2 mL之脫水重甲苯(關東化學製造：製品編號21744-1A)混合並將該混合物靜置持續4小時而得者。繼而，將該混合物分取至HARUNA股份有限公司製造之附J. YOUNG閥之試

管(S-5-600-JY-8)中。繼而，將該NMR試管設置於NMR分光分析裝置內，測定 ^{29}Si NMR光譜。作為NMR分光分析裝置，例如可使用日本電子股份有限公司製造之JNM-ECA800。於 ^{29}Si NMR光譜之測定時，例如將累計次數設為3500次，將測定範圍設為-500 ppm以上且500 ppm以下。

【0031】 繼而，針對副產物，進行藉由質量(MS)分析之分析，獲得質譜。作為分析試樣，例如使用使副產物溶解於實施過脫氣及脫水處理之甲苯而得者。該溶解液中之副產物之濃度係設為5質量%，水分係設為0.6 ppm以下。於甲苯之脫氣及脫水處理時，例如使用VAC公司製造之精製裝置VAC SOLVENT PURIFIER 103991。作為質量分析裝置，例如使用Bruker Daltonics公司製造之solariX 9.4T。作為離子化法，使用APCI(Atmospheric Pressure Chemical Ionization，大氣壓力化學游離)法。於質譜之測定時，例如將累計次數設為300次，將測定範圍設為100 m/z以上且2000 m/z以下。

【0032】 根據該等之分析結果，可推定：於同時達成以下必要條件(1)及(2)時，副產物包含具有環狀結構之氯矽烷類。

【0033】 必要條件(1)：於 ^{29}Si NMR光譜中，相對強度最大之訊號於-0.4 ppm之位置出現。

【0034】 針對滿足必要條件(1)之 ^{29}Si NMR光譜，一面參照圖2一面進行說明。圖2係表示副產物之 ^{29}Si NMR光譜之一例之光譜圖。於圖2中，橫軸表示化學位移(ppm)，縱軸表示相對強度。於圖2所示之 ^{29}Si NMR光譜中，於-0.4 ppm之位置檢測出相對強度最大之訊號。又，於-80 ppm以上且-40 ppm以下之範圍內未檢測出訊號。根據非專利文獻1中記載之資料，推定：於-0.4 ppm之位置出現之訊號歸屬於 SiCl_3 單元或者 SiCl_2

單元。

【0035】 必要條件(2)：於質譜中，於質荷比為0 m/z 至1500 m/z 左右之範圍內檢測出歸屬於 $(SiCl_2)_n$ 之訊號。

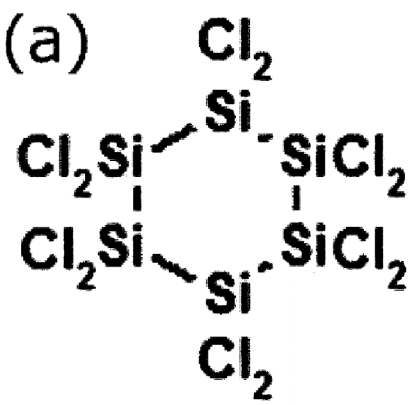
【0036】 針對滿足必要條件(2)之質譜，一面參照圖3一面進行說明。圖3係表示副產物之質譜之一例之光譜圖。於圖3中，橫軸表示質荷比(m/z)，縱軸表示相對強度(%)。於圖3中，右上所示之部分係將質譜之高質荷比之部分向縱軸方向放大地表示之放大圖。於圖3所示之質譜中，於391 m/z 以上且1545 m/z 以下之範圍內檢測出歸屬於 $(SiCl_2)_n$ 之訊號。

【0037】 即，根據(1)之必要條件，認為副產物包含分子骨架由 $SiCl_2$ 單元及 $SiCl_3$ 單元所構成之物質作為主成分。又，根據(2)之必要條件，認為副產物包含矽與氯之質量比為1：2之物質。認為此種物質之組成式為 $(SiCl_2)_n$ ，且認為 n 為3以上且15以下。 $(SiCl_2)_n$ 例如以 Si_6Cl_{12} 、 $Si_{14}Cl_{28}$ 、及 $Si_{15}Cl_{30}$ 表示。作為具有此種質量比之化合物，可想到具有 $Si=Si$ 鍵者、及具有環狀結構者。然而，由於 $Si=Si$ 鍵係非常不穩定之鍵，於室溫下會立刻分解，故而認為具有該質量比之物質不具有 $Si=Si$ 鍵。因此，認為具有該質量比之物質具有環狀結構。

【0038】 認為環狀結構之氯矽烷類可由以下所示之結構式(a)至(d)之任一者表示。

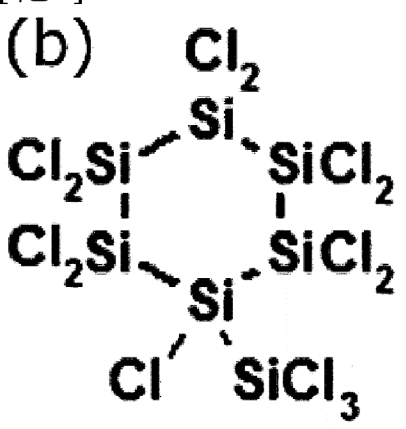
【0039】

[化1]



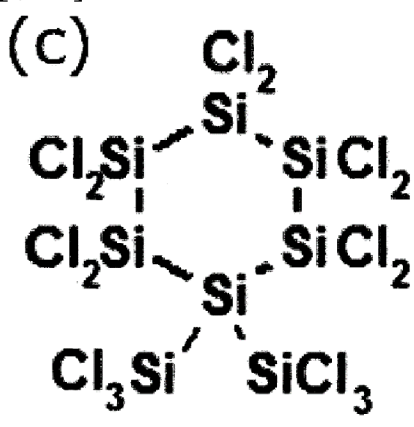
【0040】

[化2]



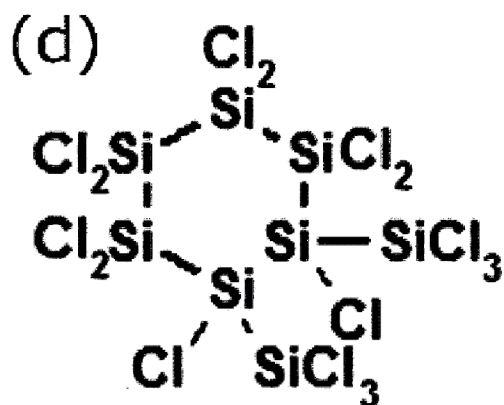
【0041】

[化3]



【0042】

[化4]



【0043】認為副產物為上述結構式(a)至(d)所表示之具有環狀結構之氯矽烷類之混合物。上述結構式所示之環狀結構之氯矽烷類於熱力學上穩定。然而，上述具有環狀結構之氯矽烷類具有Si-Si鍵及Si-Cl鍵。該等鍵對水及氧表現出較高之反應性。因此，認為具有環狀結構之氯矽烷類於大氣氛圍下會迅速地與水或氧反應。認為此種氯矽烷類會與水及氧進一步反應而產生具有爆炸性之物質。

【0044】認為不具有環狀結構之氯矽烷類例如為鏈狀之氯矽烷類。

【0045】認為具有爆炸性之物質例如為矽烷基醚類、矽氧烷類、矽烷醇類或該等之混合物。

【0046】副產物除具有環狀結構之氯矽烷類以外，還可能包含矽氧烷類、鏈狀之氯矽烷類及二氧化矽等。矽氧烷類包含Si-O鍵或Si-O-Si鍵。

【0047】副產物包含矽氧烷類可藉由傅立葉轉換紅外(FT-IR)分光分析進行確認。即，於副產物之紅外分光光譜中檢測出歸屬於Si-O-Si之波峰之情形時，可推定副產物包含矽氧烷類。於紅外分光光譜中，例如於 900 cm^{-1} 以上且 1700 cm^{-1} 以下之範圍內檢測出歸屬於Si-O-Si之波峰，根據另一例，於 900 cm^{-1} 以上且 1300 cm^{-1} 以下之範圍內檢測出歸屬於Si-O-Si之波峰。

【0048】 具體而言，首先，利用與上述相同之方法採集副產物。繼而，針對該副產物，藉由1次反射型ATR(Attenuated Total Reflection，減弱全反射)法獲得紅外分光光譜。於紅外分光分析時，係於經氮氣置換之手套箱內設置紅外分光分析裝置而進行。作為紅外分光分析裝置，例如使用Bruker Optics公司製造之ALPHA。作為ATR結晶，使用鍺(Ge)。作為分析條件，例如入射角設為 45° ，累計次數設為512次，測定範圍設為 500 cm^{-1} 以上且 4000 cm^{-1} 以下，解析力設為 4 cm^{-1} 。

【0049】 圖4係表示副產物之紅外分光光譜之一例之光譜圖。於圖4中，橫軸表示波數(cm^{-1})，縱軸表示吸光度。於圖4所示之紅外分光光譜中，於 900 cm^{-1} 以上且 1700 cm^{-1} 以下之範圍內檢測出歸屬於Si-O-Si伸縮之波峰。

【0050】 若使具有環狀結構之氯矽烷類與鹼性之處理液接觸，則能夠不產生具有爆炸性之物質而將具有環狀結構之氯矽烷類分解。其原因在於：藉由使具有環狀結構之氯矽烷類與鹼性之處理液反應，具有環狀結構之氯矽烷類中之Si-Si鍵及Si-Cl鍵被切斷。因此，於該反應後之處理液中幾乎不含具有爆炸性或燃燒性之物質。又，於該反應處理時，有可能產生氯化氫(HCl)。因此，於該反應處理時，處理液之pH值容易變低。藉由使用鹼性之處理液，能夠對該氯化氫進行中和，因此能夠抑制處理液之pH值降低。因此，若使用鹼性之處理液，則能夠安全地處置反應後之處理液。

【0051】 與此相對，於使包含具有環狀結構之氯矽烷類之副產物與中性之水溶液反應之情形時，有可能產生具有爆炸性或燃燒性之物質。認為其原因在於：於使副產物與中性之水溶液反應之情形時，僅副產物之表

面被水解，而存在於其內部之氯矽烷類未被分解。或認為其原因在於：若使副產物與水反應，則由於水解，副產物中之Si-Cl鍵有可能被切斷，但會生成具有Si-Si鍵、Si-O-Si鍵、及Si-OH鍵之至少一者之產物。又，於使用中性或酸性之水溶液之情形時，由於無法對氯化氫進行中和，故而反應處理後之處理液之pH值有可能變得非常低而具有腐蝕性。根據以上情況，若使用中性或酸性之水溶液，則相較於使用鹼性之水溶液之方法，難以以安全性較高之狀態進行副產物之無害化。

【0052】再者，該處理方法可分為兩個階段。即，首先，進行使包含具有環狀結構之氯矽烷類之副產物與水進行反應之預處理，獲得混合液。繼而，於該混合液中混合無機鹼或有機鹼之至少一者。藉由該方法，亦能夠將副產物無害化。

【0053】為了使包含具有環狀結構之氯矽烷類之副產物與處理液進行反應，較佳為於惰性氛圍下採集副產物，又，為了使副產物維持於惰性氛圍下直至即將反應之前，較佳為於惰性氛圍下使副產物與處理液進行反應。藉由於惰性氛圍下管理副產物，不僅能夠防止於副產物之塊之內部與水或氧反應，而且能夠防止於表面與水或氧反應。惰性氣體例如為氮氣、氬氣或該等之混合氣體。於惰性氛圍下，較佳為露點為-50℃以下，氧之濃度為10 ppm以下。

【0054】再者，若使副產物與處理液進行反應，則有可能產生氫(H₂)氣。因此，該處理較佳為於具備氣體排氣裝置之設備內進行。又，較佳為將副產物與處理液之混合物供於使用超音波洗淨機之超音波處理。即，藉由利用超音波使副產物及處理液振動，能夠不使用攪拌棒等而提高副產物於處理液中之分散性。超音波之頻率較佳為設為20 kHz以上。

【0055】 此處，副產物可能作為高黏度之液狀物質沈積於配管上。因此，認為：於副產物之沈積物中，自存在於其表面之具有環狀結構之氯矽烷類與水或氧反應而分解成不具有環狀結構者。另一方面，認為：存在於副產物之沈積物之內部的具有環狀結構之氯矽烷類由於不易與水或氧接觸，故而即便於大氣氛圍下亦維持其環狀結構。因此，使用鹼性之處理液之副產物之處理於大氣氛圍下亦有效。

【0056】 繼而，針對能夠用於該處理方法之處理液進行說明。

【0057】 處理液係包含無機鹼或有機鹼之至少一者之鹼性之水溶液。於處理液中，無機鹼及有機鹼之濃度例如設為0.01質量%以上且30質量%以下，較佳為設為0.1質量%以上且10質量%以下。

【0058】 作為無機鹼，例如使用選自由金屬氫氧化物、鹼金屬、碳酸鹽、碳酸氫鹽、及金屬氧化物所組成之群中之至少1種。

【0059】 金屬氫氧化物例如為氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銣、氫氧化銻、氫氧化鈣、氫氧化鎂、氫氧化銅、氫氧化鐵、氫氧化鋅、氫氧化鋁或該等之混合物。

【0060】 鹼金屬例如為鉀之單質金屬、鋰之單質金屬、鈉之單質金屬、或該等之混合物。

【0061】 碳酸鹽例如為碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銨、碳酸鉀、碳酸鋰、碳酸鋇、碳酸鎂或該等之混合物。

【0062】 碳酸氫鹽例如為碳酸氫鈉、碳酸氫銨、碳酸氫鉀、碳酸氫鈣或該等之混合物。

【0063】 金屬氧化物例如為氧化鈣、氧化鎂、氧化鈉或該等之混合物。

【0064】 無機鹼例如包含選自由鹼金屬元素之氫氧化物、鹼金屬元素之碳酸鹽、鹼金屬元素之碳酸氫鹽、鹼土金屬元素之氫氧化物、鹼土金屬元素之碳酸鹽、及氫氧化銨(NH_4OH)所組成之群中之至少1種。

【0065】 又，無機鹼較佳為選自由氫氧化鈉(NaOH)、氫氧化鉀(KOH)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)、氫氧化鋰(LiOH)、碳酸氫鈉(NaHCO_3)、及氫氧化銨(NH_4OH)所組成之群中之至少1種。由於此種無機鹼之毒性較低，故而若使用此種無機鹼，則能夠更安全地對副產物進行處理。

【0066】 又，無機鹼更佳為選自由氫氧化鉀(KOH)、碳酸鈉(Na_2CO_3)、氫氧化鋰(LiOH)、碳酸氫鈉(NaHCO_3)、及氫氧化銨(NH_4OH)所組成之群中之至少1種。若使用此種無機鹼，則反應溫和地進行，因此能夠更安全地處理。

【0067】 作為有機鹼，例如使用選自由氫氧化烷基銨類、有機金屬化合物、金屬醇鹽、胺、及雜環式胺所組成之群中之至少1種。

【0068】 氫氧化烷基銨類例如為氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化膽鹼、或該等之混合物。

【0069】 有機金屬化合物例如為有機鋰、有機鎂、或該等之混合物。有機鋰例如為丁基鋰、甲基鋰、或該等之混合物。有機鎂例如為丁基鎂、甲基鎂、或該等之混合物。

【0070】 金屬醇鹽例如為乙醇鈉、丁醇鈉、乙醇鉀、丁醇鉀、苯酚鈉、苯酚鋰、乙醇鈉、或該等之混合物。

【0071】 胺為甲胺、二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙二胺、二乙胺、苯胺或該等之混合物。

【0072】 雜環式胺為吡啶、吡咯啶、咪唑、哌啶或該等之混合物。

【0073】 有機鹼較佳為選自由苯酚鈉(C_6H_5ONa)、氫氧化2-羥基乙基三甲基銨(氫氧化膽鹼)、及氫氧化四甲基銨(TMAH)所組成之群中之至少1種。

【0074】 作為處理液之溶劑，使用水。水可使用純水、離子交換水、純化水、或者自來水，或亦可使用該等之混合物。

【0075】 處理液之pH值較佳為於處理前後為8以上且14以下。又，處理前之處理液之pH值較佳為9以上且14以下，更佳為10以上且14以下。

【0076】 處理液亦可除無機鹼及有機鹼以外還包含界面活性劑或pH緩衝劑等任意成分。

【0077】 界面活性劑會提高副產物於處理液中之分散性，提昇處理速度。處理液中之界面活性劑之濃度例如設為0.01質量%以上且10質量%以下，較佳為設為0.1質量%以上且1質量%以下。

【0078】 界面活性劑例如包含選自由陰離子性界面活性劑、陽離子性界面活性劑、兩性界面活性劑、及非離子性界面活性劑所組成之群中之至少1種。

【0079】 陰離子性界面活性劑例如為月桂酸鈉、硬脂酸鈉、月桂基硫酸鈉、1-己烷磺酸鈉、月桂基磷酸或該等之混合物。

【0080】 陽離子性界面活性劑例如為氯化四甲基銨、氯化苄烷銨、氯化辛基三甲基銨、單甲胺鹽酸鹽、氯化丁基吡啶鎘或該等之混合物。

【0081】 兩性界面活性劑例如為月桂基二甲胺基乙酸甜菜鹼、椰子醯胺基丙基甜菜鹼、月桂醯基麩胺酸鈉、月桂基二甲基胺N-氧化物或該等之混合物。

【0082】 非離子性界面活性劑例如為月桂酸甘油酯、五乙二醇單十二烷基醚、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、月桂酸二乙醇醯胺、辛基葡萄糖苷、鯨蠟醇或該等之混合物。

【0083】 界面活性劑較佳為包含氯化苄烷銨及月桂酸鈉之至少一者，更佳為使用氯化苄烷銨。

【0084】 pH緩衝劑於副產物之處理中發揮使處理液之pH值保持一定之作用。藉由使用pH緩衝劑，能夠抑制副產物分解處理後之溶液之pH值過度地變高或者過度地變低。因此，若使用pH緩衝劑，則能夠更安全地將副產物無害化。

【0085】 處理液中之pH緩衝劑之濃度例如設為0.01質量%以上且30質量%以下，較佳為設為0.1質量%以上且10質量%以下。

【0086】 作為pH緩衝劑，可使用弱酸與其共軛鹼之混合物、或弱鹼與其共軛酸之混合物。作為pH緩衝劑，例如包括乙酸(CH_3COOH)與乙酸钠(CH_3COONa)之混合物、檸檬酸與檸檬酸钠之混合物、或三羥甲基胺基甲烷(THAM)與乙二胺四乙酸(EDTA)之混合物。

【0087】 以上所說明之實施形態之處理液為鹼性。因此，若使用實施形態之處理液，則能夠將包含具有環狀結構之氯矽烷類之副產物安全地無害化。

【0088】 此處，舉出磊晶生長法為例進行說明，但上述處理方法及處理液亦可應用於利用除磊晶生長法以外之化學氣相蒸鍍(Cheical Vapor Deposition：CVD)法所產生之副產物。又，該處理方法及處理液亦可應用於由CVD法以外之使用包含矽及氯之氣體合成含矽物之方法所產生之副產物。作為此種方法，例如可列舉利用藉由包含三氯矽烷之氫氣

進行之還原的多晶矽之製造。

【0089】 又，此處，舉出包含具有環狀結構之氯矽烷類之副產物為例進行說明，但副產物可包含含有除氯以外之鹵素元素之具有環狀結構之鹵矽烷類。

【0090】 即，氟(F)、溴(Br)、及碘(I)與氯(Cl)同樣地為屬於17族之鹵素元素。眾所周知，同族之元素具有類似之性質。因此，除氯以外之鹵素元素亦與氯同樣地可與矽反應而生成具有環狀結構之鹵矽烷類。具有環狀結構之鹵矽烷類可能包含選自由Si-Cl鍵、Si-Br鍵、Si-F鍵及Si-I鍵所組成之群中之至少1種鍵、及Si-Si鍵。又，副產物中可能包含之具有環狀結構之鹵矽烷類可能包含SiX_y基及X_y基之至少一者。此處，y為1以上且3以下，X為選自由Cl、F、Br及I所組成之群中之至少1種。

【0091】 具有環狀結構之鹵矽烷類例如可能包含於由使用包含矽及鹵素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物中。針對包含具有環狀結構之鹵矽烷類之副產物之生成法，以下列舉一面參照圖1一面進行了說明之磊晶生長法為例進行說明。

【0092】 於圖1所示之磊晶生長裝置1中，於導入至反應室12之原料氣體中亦可包含除氯以外之鹵素元素。即，原料氣體可為氫氣與包含矽及除氯以外之鹵素元素之化合物之混合氣體。包含矽及除氯以外之鹵素元素之化合物例如為包含矽及溴之化合物。包含矽及溴之化合物例如為二溴矽烷(SiH₂Br₂)、三溴矽烷(SiHBr₃)、四溴矽烷(SiBr₄)或該等之混合物。再者，該混合氣體亦可包含甲矽烷(SiH₄)及溴化氫(HBr)之至少一者。

【0093】 於使用如上所述含有包含矽及除氯以外之鹵素元素之化合物的原料氣體之情形時，與使用含有包含矽及氯之化合物之原料氣體之情

形同樣地能夠於基板上形成含矽膜。又，於可能在磊晶生長裝置1之排出管13及連接部30析出之副產物中可能包含具有環狀結構且包含除氯以外之鹵素之鹵矽烷類，例如具有環狀結構之溴矽烷類。

【0094】 又，上述混合氣體亦可為包含除氯以外之鹵素元素之化合物及除氯以外之鹵氣之至少一者與包含矽及氯之化合物、以及氫氣的混合氣體。包含除氯以外之鹵素元素之化合物可包含矽，亦可不包含矽。又，上述混合氣體亦可為包含氯之化合物及氯氣之至少一者與包含矽及除氯以外之鹵素元素之化合物、以及氫氣的混合氣體。包含氯之化合物可包含矽，亦可不包含矽。

【0095】 於使用如上所述包含氯元素及除氯以外之鹵素元素之原料氣體之情形時，於可能析出之副產物中可能包含選自由具有環狀結構之氯矽烷類、具有環狀結構且包含除氯以外之鹵素之鹵矽烷類、及具有環狀結構且包含氯及除氯以外之鹵素元素之鹵矽烷類所組成之群中的至少1種化合物。

【0096】 再者，於反應室12內可能不可避免地導入除氯以外之鹵素元素。即，設置於反應室12之基板可能於矽基板之表面上形成有包含除氯以外之鹵素元素之膜。於使用此種基板之情形時，形成於矽基板之表面上之膜所包含之鹵素元素與原料氣體所包含之矽可能反應而生成鹵矽烷類。該鹵矽烷類於反應室12內氣化，與排出氣體一起向排出管13排出。並且，於排出管13或連接部30中，可能因鹵矽烷類彼此聚合、或鹵矽烷類與排出氣體所包含之其他成分聚合而生成副產物。該副產物可能包含選自由具有環狀結構之氯矽烷類、具有環狀結構且包含除氯以外之鹵素之鹵矽烷類、及具有環狀結構且包含氯及除氯以外之鹵素元素之鹵矽烷類所組成

之群中的至少1種化合物。

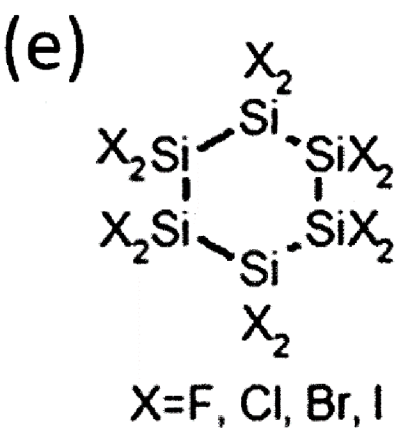
【0097】 或有於設置於反應室12內之基板之表面殘留除氯以外之鹵素元素之情況。例如有矽基板等基板之洗淨使用氫氟酸(HF)之情況。又，基板有藉由包含鹵素元素之氣體而實施蝕刻等表面處理之情況。於此種情形時，於基板之表面可能殘留氫氟酸等包含除氯以外之鹵素元素之化合物。如此不可避免地導入至反應室12內之鹵素元素可能因與矽反應而生成上述鹵矽烷類，其結果，生成包含具有環狀結構之鹵矽烷類之副產物。

【0098】 可類推：可以此方式生成之包含除氯以外之鹵素之鹵矽烷類、及具有環狀結構且包含氯及除氯以外之鹵素元素之鹵矽烷類具有與上述具有環狀結構之氯矽烷類相同之性質。因此，具有環狀結構之鹵矽烷類較佳為實施與上述具有環狀結構之氯矽烷類相同之無害化處理。認為藉由使實施形態之處理液與該等具有環狀結構之鹵矽烷類接觸，能夠將該等具有環狀結構之鹵矽烷類安全地無害化。

【0099】 認為具有環狀結構之鹵矽烷類係由以下所示之結構式(e)至(h)之任一者表示。於結構式(e)至(h)中，X為選自由F、Cl、Br及I所組成之群中之至少1種元素。以下所示之具有環狀結構之鹵矽烷類之結構可藉由使用上述核磁共振(MNR)分光分析、及質量(MS)分析等對副產物進行分析而推定。

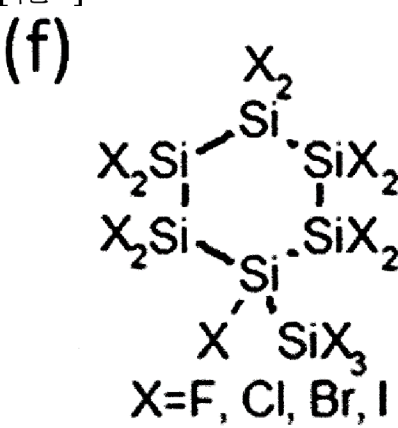
【0100】

[化5]



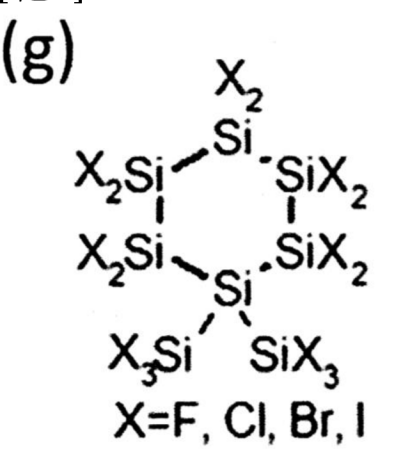
【0101】

[化6]



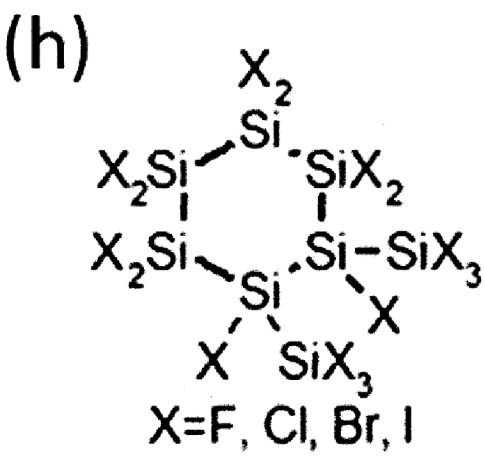
【0102】

[化7]



【0103】

[化8]

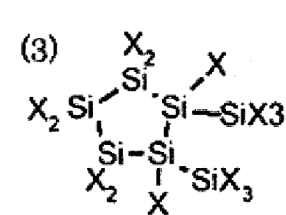
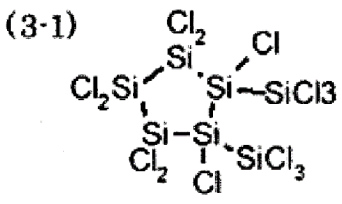
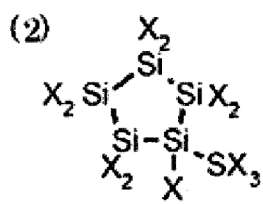
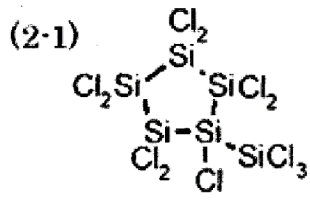
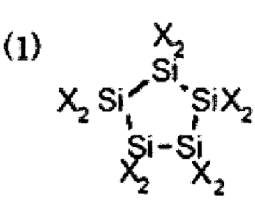
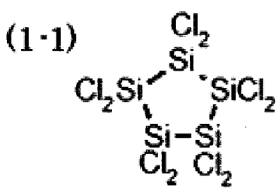


【0104】 再者，副產物除具有環狀結構之鹵矽烷類以外還可能包含矽氧烷類、鏈狀之鹵矽烷類及二氧化矽等。

【0105】 此處，具有環狀結構之鹵矽烷類如下述結構式(1)至(21)所示，可具有四員環結構、五員環結構、除結構式(e)至(h)以外之六員環結構、七員環結構、八員環結構、多員環結構等。於下述結構式(1)至(21)中，X為選自由F、Cl、Br及I所組成之群中之至少1種元素。再者，下述結構式(1-1)至(21-1)分別表示結構式(1)至(21)中之元素X為氯之氯矽烷類。

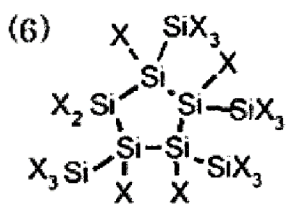
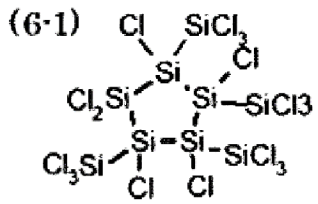
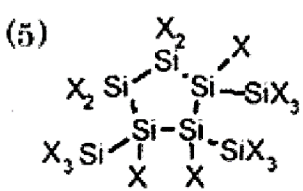
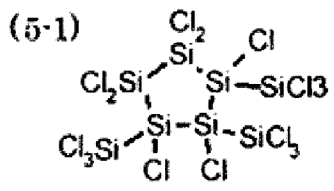
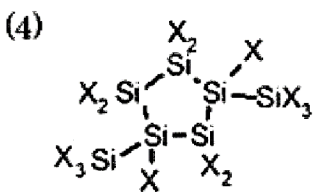
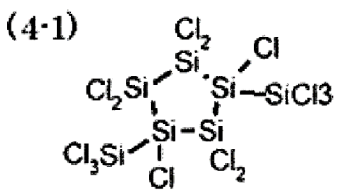
【0106】

[化9]



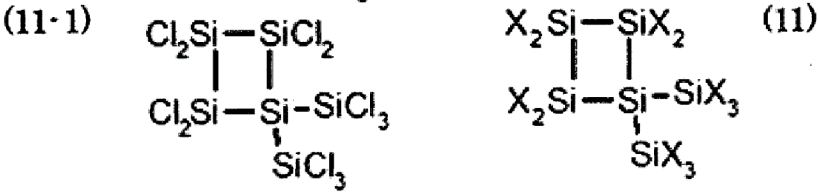
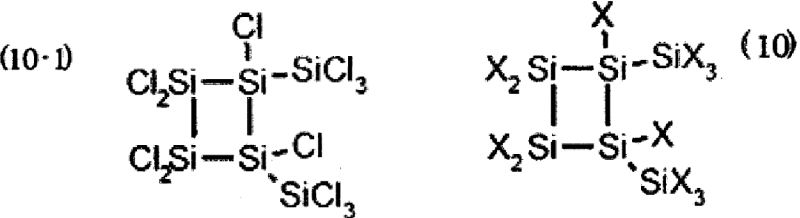
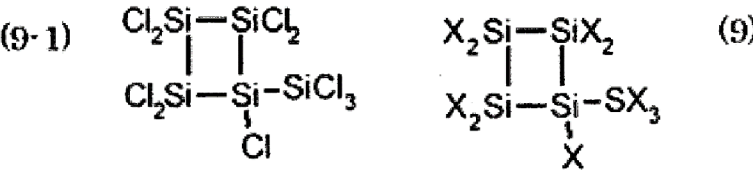
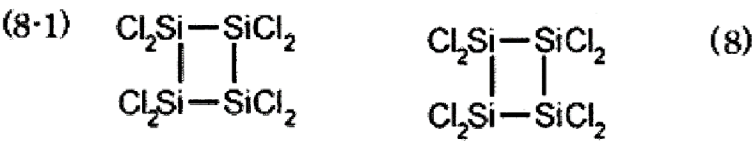
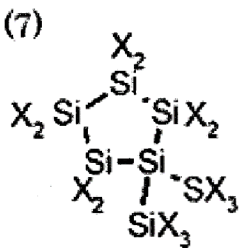
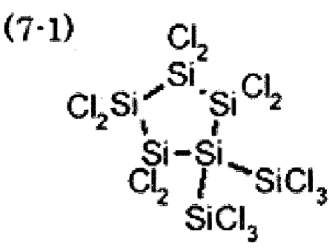
【0107】

[化10]



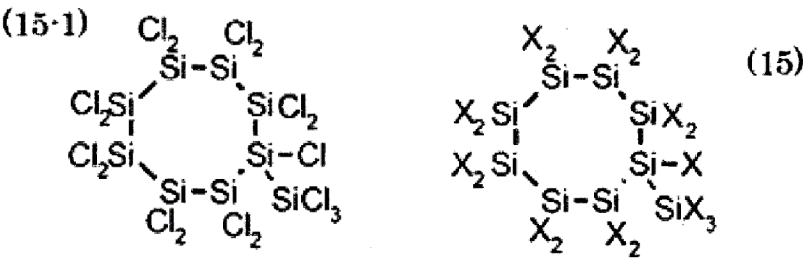
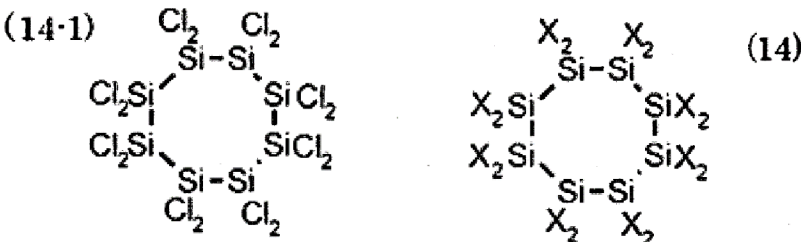
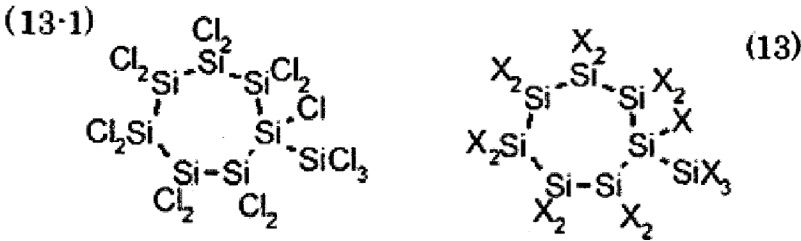
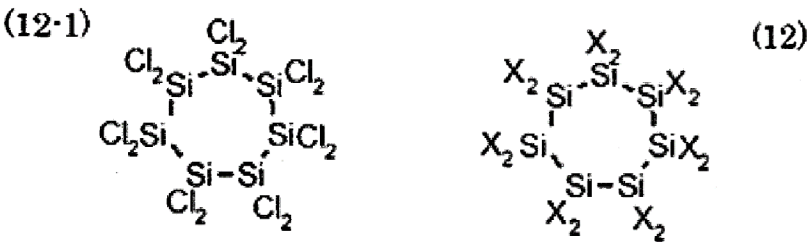
【0108】

[化11]



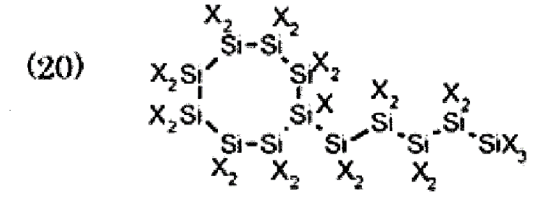
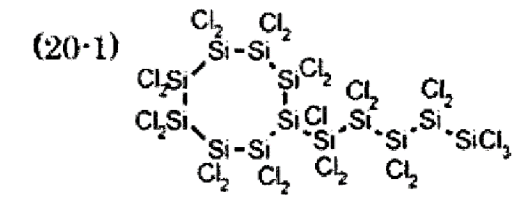
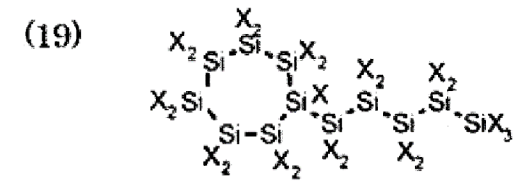
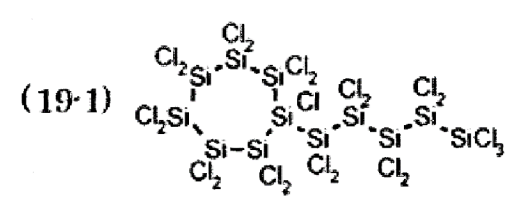
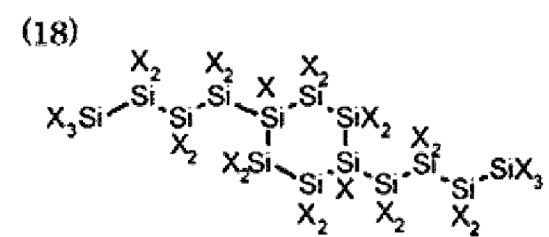
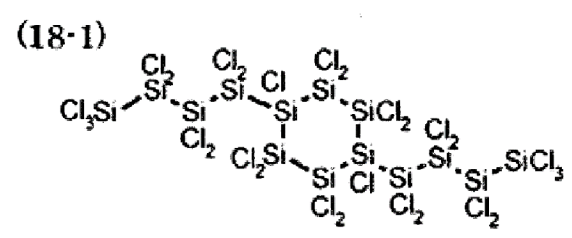
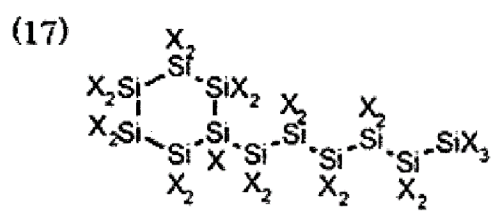
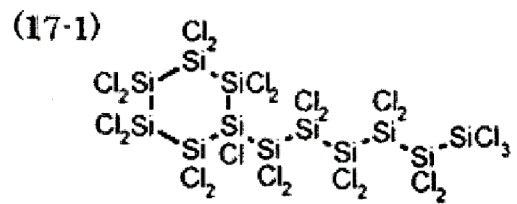
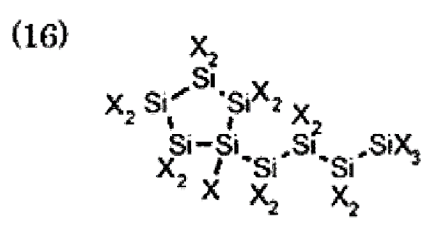
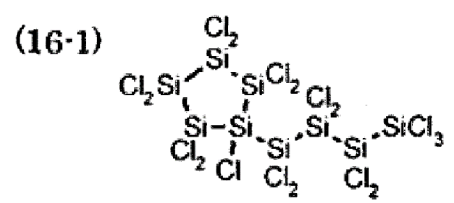
【0109】

[化12]



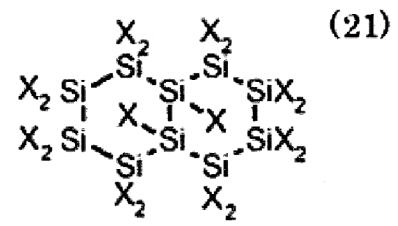
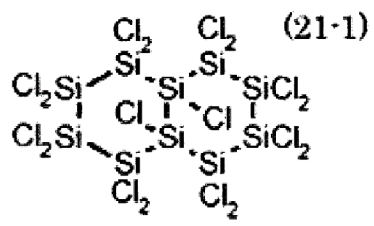
【0110】

[化13]



【0111】

[化14]

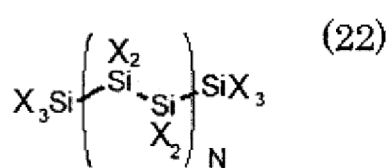
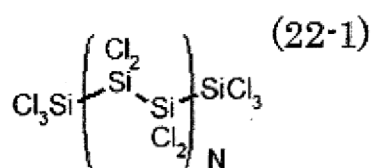


【0112】 副產物所包含之具有環狀結構之鹵矽烷類可如上述結構式(1)至(21)所示為具有僅包含矽之矽環之單環式化合物。又，可如上述結構式(1)至(21)所示般為不包含碳之無機環式化合物。副產物亦可含有包含矽及氧之雜環式化合物。

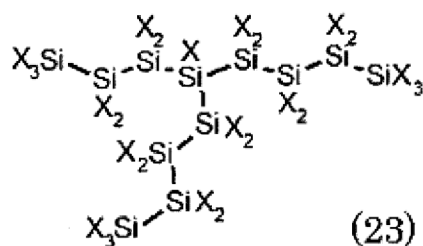
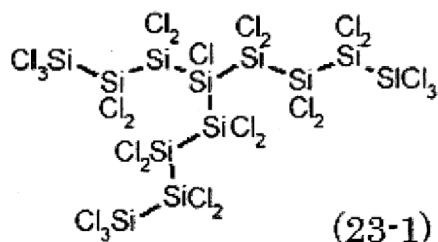
【0113】 又，副產物中可能包含之具有鏈狀結構之鹵矽烷類例如以下述結構式(22)及(23)表示。於下述結構式(22)中，N例如為0以上且15以下之正整數。於下述結構式(22)及(23)中，X為選自由F、Cl、Br及I所組成之群中之至少1種元素。再者，下述結構式(22-1)及(23-1)分別表示結構式(22)及(23)中之元素X為氯之氯矽烷類。

【0114】

[化15]



N = 正整數



【0115】 具有鏈狀結構之鹵矽烷類可如上述結構式(22)所示般為無支鏈之直鏈化合物。又，具有鏈狀結構之鹵矽烷類可如結構式(23)所示般為具有支鏈之鏈式化合物。可藉由質量分析推定副產物包含具有鏈狀結構之鹵矽烷類。

【0116】 實施形態之處理液能夠用作用以處理包含具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者之化合物之物質的處理液。作為包含具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者之化合物之物質，可列舉具有環狀結構之鹵矽烷類之水解產物。即，實施形態之處理液亦可用作由使用包含矽及鹵素之氣體使

含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物之水解產物的處理液。

【0117】 水解產物係藉由使水與包含具有環狀結構之鹵矽烷類之副產物接觸而獲得。水解產物可為固體狀。水解產物可為塊狀，亦可為微粒子上。

【0118】 水解產物可能包含具有矽氧烷鍵(Si-O-Si、O-Si-O)及矽烷醇基(-Si-OH)之至少一者之化合物。又，水解產物可能包含氫矽烷醇基(-Si(H)OH)。可藉由以下所說明之核磁共振分光分析推定水解產物具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者。

【0119】 首先，利用與上述相同之方法採集副產物。於大氣氛圍下之通風室內，於包含副產物之淺皿內添加純水，獲得副產物與純水之混合物。純水之量例如相對於50 mg之副產物設為1 mL。再者，所謂純水，係比電阻為18.2 MΩ·cm以上之水。利用氟樹脂製刮勺等對混合物進行攪拌，其後，將淺皿蓋上，並將混合物靜置1小時以上。其後，取下淺皿之蓋，於常溫下將混合物持續靜置24小時以上，使水自混合物揮發。將以此方式所獲得之固形物使用氟樹脂製刮勺等進行粉碎，獲得粉末。利用真空泵於5 Pa以下之減壓下使該粉末持續乾燥2小時以上，獲得測定試樣。

【0120】 繼而，將該測定試樣分取至日本電子股份有限公司製造之3.2 mm氧化鋯試管(708239971)。將該NMR試管設置於NMR分光分析裝置內，測定 ^{29}Si NMR光譜。作為NMR分光分析裝置，例如可使用日本電子股份有限公司製造之JNM-ECA800。於 ^{29}Si NMR光譜之測定時，例如將累計次數設為4096次，並將測定範圍設為-250 ppm以上且250 ppm以下。

【0121】 認為：於以此方式所獲得之水解產物之 ^{29}Si NMR光譜中，

於-120 ppm以上且10 ppm以下之範圍內出現之波峰源自矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者。因此，可推定：於在該範圍內具有波峰之情形時，水解產物具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者。

【0122】 圖5係表示副產物之水解產物之 ^{29}Si NMR光譜之一例之光譜圖。於圖5中，橫軸表示化學位移(ppm)，縱軸表示相對強度。於圖5所示之 ^{29}Si NMR光譜中，於-70 ppm之位置檢測出相對強度最大之波峰。

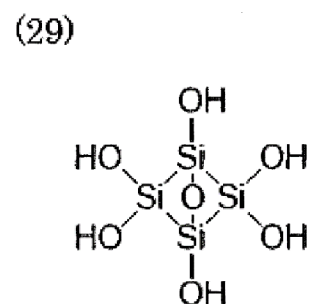
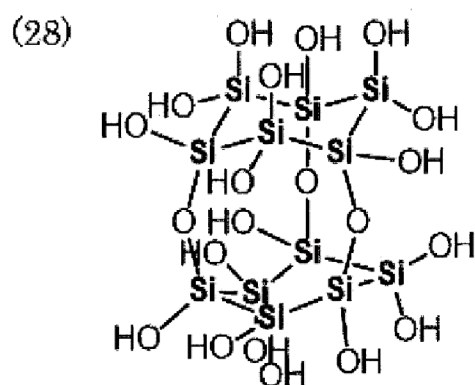
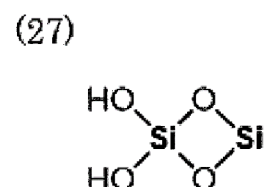
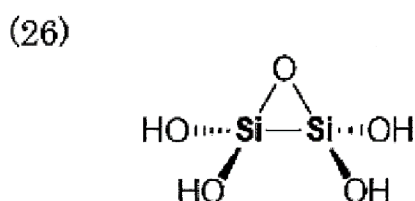
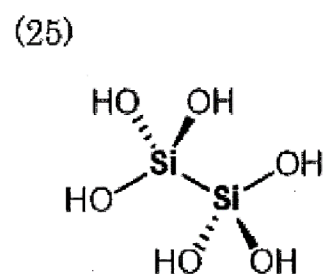
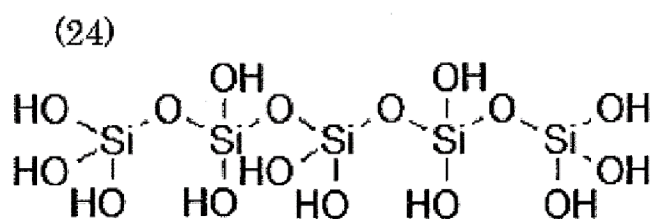
【0123】 進而，可藉由將以此方式所獲得之核磁共振分光分析之分析結果與元素分析之結果組合而推定水解產物之結構式。

【0124】 於元素分析時，進行副產物中所包含之碳(C)、氫(H)、氮(N)、鹵素元素、及硫(S)之定量分析。鹵素元素為氟(F)、氯(Cl)、及溴(Br)。於碳、氫、及氮之分析時，例如使用J-SCIENCE LAB公司製造之JM-11。於鹵素及硫之分析時，例如使用Yanaco公司製造之YHS-11。

【0125】 於針對水解產物所獲得之元素分析結果中，氫之存在比為1質量%以上且10質量%以下且鹵素元素之存在比為20質量%以下之情形時，可言由於水解，副產物中之鹵素量減少、氫量增加。氫之存在比亦可為1質量%以上且4質量%以下，鹵素元素之存在比亦可為1.5質量%以下。又，根據上述 ^{29}Si NMR光譜之結果，認為增加之氫源自Si-OH鍵。因此，認為：由於副產物之水解，副產物中之鹵素被取代為羥基。進而，由於氫之存在比為上述範圍內，故而推定僅包含矽、氧、及氫之水解產物之結構式為下述(24)至(29)。

【0126】

[化16]



【0127】 上述結構式(24)至(29)所表示之化合物具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之兩者。又，上述結構式(24)至(29)所表示之化合物為具有2個以上矽烷醇基之多矽烷醇。

【0128】 於結構式(24)之化合物中，氫之存在比為2.961質量%。於結構式(25)之化合物中，氫之存在比為3.82質量%，氧之存在比為60.67質量%，矽之存在比為35.50質量%。於結構式(26)之化合物中，氫之存在比為2.88質量%，氧之存在比為57.06質量%，矽之存在比為40.07質量%。於結構式(27)之化合物中，氫之存在比為1.65質量%，氧之存在比為52.38質量%，矽之存在比為45.97質量%。於結構式(28)之化合物中，氫之存在

比為2.63質量%，氧之存在比為48.61質量%，矽之存在比為48.76質量%。於結構式(29)中，氫之存在比為2.63質量%，氧之存在比為48.61質量%，矽之存在比為48.76質量%。

【0129】 副產物之水解產物所包含之矽氧烷鍵或Si-Si鍵可能成為爆炸性或燃燒性之原因。尤其是上述結構式(26)至(29)所包含之環狀之矽氧烷鍵、或結構式(28)及(29)所包含之環狀之矽環於鍵被切斷時可釋出大量能量。因此，認為該等包含環之化合物會表現出燃燒性。

【0130】 由於若使此種副產物之水解產物與實施形態之鹼性之處理液接觸，則能夠切斷矽氧烷鍵及Si-Si鍵，故而能夠將副產物之水解產物安全地無害化。

【0131】 以上所說明之實施形態之處理液為鹼性。因此，若使用實施形態之處理液，則能夠將包含具有環狀結構之鹵矽烷類之副產物安全地無害化。

[實施例]

【0132】 以下，針對實施例進行說明。

【0133】

< 實施例1 >

首先，將原料氣體導入至磊晶生長裝置，使之於800℃之溫度下與矽基板反應，於矽基板上形成單晶矽膜。作為原料氣體，使用於氫氣中混合二氯矽烷及氯化氫而成之混合氣體。混合氣體中之氫之濃度為95體積%以上。

【0134】 繼而，於氮氣氛圍下拆解磊晶生長裝置之配管，採集副產物。副產物為白色之乳霜狀液體。繼而，對採集之副產物利用上述方法進

行分析，結果確認包含認為屬於上述結構式(a)至(d)、(1-1)、(2-1)、(12-1)、及(14-1)之任一者之具有環狀結構之氯矽烷類。

【0135】 繼而，於經氬氣置換之手套箱內量取50 mg之副產物至淺皿中。繼而，將該淺皿放入至氣密容器，轉移至大氣氛圍下之通風室。通風室之溫度為26.4℃，濕度為55%。

【0136】 繼而，製備處理液。作為處理液，使用將碳酸氫鈉(NaHCO_3)溶解於水者。於處理液中，碳酸氫鈉之濃度為10質量%。以下，將該處理液稱為處理液TS1。

【0137】 繼而，自氣密容器取出淺皿，於該淺皿內添加1.0 mL之處理液TS1，使副產物與處理液TS1反應。其結果，確認來自副產物之細微之發泡。該處理係一面使用溫度計測定處理液中之溫度一面進行。

【0138】

<實施例2>

使用處理液TS2代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS2，使用將碳酸氫鈉與pH緩衝劑混合而成之水溶液。作為pH緩衝劑，使用乙酸鈉(CH_3COONa)與乙酸(CH_3COOH)之混合物。於處理液TS2中，碳酸氫鈉之濃度為10質量%，乙酸鈉之濃度為1質量%，乙酸之濃度為1質量%。

【0139】

<實施例3>

使用處理液TS3代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。其結果，確認到來自副產物之猛烈之發泡。作為處理液TS3，使用使氫氧化鈉(NaOH)溶解於水而成者。於處理液TS3

中，氫氧化鈉之濃度為10質量%。

【0140】

<實施例4>

使用處理液TS4代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS4，使用使苯酚鈉(Sodium Phenoxide： $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$)溶解於水而成者。於處理液TS4中，苯酚鈉之濃度為10質量%。

【0141】

<實施例5>

使用處理液TS5代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS5，使用使氫氧化鈣($\text{Ca}(\text{OH})_2$)分散於水中而得者。於處理液TS5中，氫氧化鈣之濃度為10質量%。

【0142】

<實施例6>

使用處理液TS6代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。其結果，副產物分散於處理液中。作為處理液TS6，使用混合有氫氧化鈉及界面活性劑之水溶液。作為界面活性劑，使用氯化苳烷銨。於處理液TS6中，氫氧化鈉之濃度為10質量%，氯化苳烷銨之濃度為1質量%。

【0143】

<實施例7>

於惰性氣體氛圍下進行操作以使副產物不與氧及水接觸，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。

【0144】

< 實施例8 >

於惰性氣體氛圍下進行操作以使副產物不與氧及水接觸，除此以外，利用與實施例6所記載者相同之方法處理副產物。

【0145】

< 實施例9 >

於惰性氣體氛圍下進行操作以使副產物不與氧及水接觸，除此以外，利用與實施例2所記載者相同之方法處理副產物。

【0146】

< 比較例1 >

使用水代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。

【0147】

< 比較例2 >

使用處理液TS7代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS7，使用使過氧化氫(H_2O_2)溶解於水中而成者。於處理液TS7中，過氧化氫之濃度為10質量%。

【0148】

< 比較例3 >

於淺皿內添加水，其後，對淺皿之底面利用加熱器以成為 50°C 之方式進行加熱，除此以外，利用與比較例1所記載者相同之方法處理副產物。

【0149】

<比較例4>

於淺皿內添加水，其後，使用超音波洗淨機進行超音波處理，除此以外，利用與比較例1所記載者相同之方法處理副產物。超音波處理係於28 kHz之頻率下進行。

【0150】

<比較例5>

於淺皿內添加水，其後，利用刮勺將淺皿上之副產物之塊粉碎，除此以外，利用與比較例1所記載者相同之方法處理副產物。

【0151】

<比較例6>

使用處理液TS8代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS8，使用使氯化苄烷銨溶解於水而成者。其結果，副產物分散於處理液中。

【0152】

<實施例10>

於淺皿內添加處理液TS1，其後，使用超音波洗淨機進行超音波處理，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。超音波處理係於28 kHz之頻率下進行。

【0153】

<實施例11>

於淺皿內添加處理液TS5，其後，使用超音波洗淨機進行超音波處理，除此以外，利用與實施例5所記載者相同之方法處理副產物。超音波處理係於28 kHz之頻率下進行。

【0154】**< 實施例12 >**

使用處理液TS9代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS9，使用使氫氧化四甲基銨(TMAH)溶解於水而成者。於處理液TS9中，TMAH之濃度為25質量%。

【0155】**< 實施例13 >**

首先，利用與實施例1所記載者相同之方法量取50 mg之副產物至淺皿內。繼而，向該淺皿內滴加1.0 mL之水，並靜置1小時。繼而，向該淺皿內滴加1.0 mL之處理液TS9。以此方式對副產物進行處理。利用下文所述之方法進行副產物之元素分析、及水處理後且藉由處理液TS9之處理前之副產物即水解產物之元素分析。

【0156】**< 實施例14 >**

使用處理液TS10代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS10，使用使氫氧化四甲基銨(TMAH)溶解於水而成者。於處理液TS10中，TMAH之濃度為5質量%。

【0157】**< 實施例15 >**

使用處理液TS11代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS11，使用使氫氧化四甲基銨(TMAH)溶解於水而成者。於處理液TS11中，TMAH之濃度為0.26質量%。其結果，對副產物進行處理之過程中之處理液之溫度未上升。

【0158】**< 實施例16 >**

使用處理液TS12代替處理液TS1，除此以外，利用與實施例1所記載者相同之方法處理副產物。作為處理液TS12，使用使氫氧化膽鹼溶解於水而成者。於處理液TS12中，氫氧化膽鹼之濃度為4質量%。

【0159】**(pH值測定)**

使用pH值試紙對副產物之處理前及處理後之處理液之pH值進行測定。將其結果示於表1。

【0160】**(摩擦感度試驗及火焰感度試驗)**

藉由以下方法確認於處理副產物之後之處理液中是否包含可燃性固體。

【0161】 首先，使各試驗後之處理液於排氣室內充分地乾燥。繼而，將殘留於淺皿上之固形物少量分取至SUS製容器中。繼而，於將SUS製刮勺壓抵於固形物之狀態下於淺皿上移動。此時，以目視確認固形物是否著火。

【0162】 又，使用可攜式點火裝置使火焰與分取至SUS製容器中之固形物接觸，以目視確認是否著火。再者，可攜式點火裝置之氣體使用丁烷氣體。又，火焰之溫度為大約500℃。

【0163】 將試驗結果彙總於以下表1。

【0164】

[表1]

表1

	處理液					處理中	處理後	處理方法	評價	
	鹽/酸	濃度 (mass%)	界面活性劑	pH緩衝劑	pH值	最高溫度 (°C)	pH值		摩擦 感度 試驗	火焰 感度 試驗
實施例1	NaHCO ₃	10	無	無	9	33.3	8	-	無	無
實施例2	NaHCO ₃	10	無	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH	9	35.5	8	-	無	無
實施例3	NaOH	10	無	無	14	53.0	14	-	無	無
實施例4	C ₆ H ₅ ONa	10	無	無	14	33.3	9.5	-	無	無
實施例5	Ca(OH) ₂	10	無	無	14	43.3	14	-	無	無
實施例6	NaOH	10	氯化苳烷鉍	無	14	40.2	14	-	無	無
實施例7	NaHCO ₃	10	無	無	9	33.3	8	惰性氛圍	無	無
實施例8	NaOH	10	氯化苳烷鉍	無	14	40.2	14	惰性氛圍	無	無
實施例9	NaHCO ₃	10	無	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH	9	35.5	8	惰性氛圍	無	無
比較例1	無	0	無	無	7	32.4	1	-	無	有
比較例2	H ₂ O ₂	10	無	無	5	43.2	1	-	無	無
比較例3	無	0	無	無	7	50.0	1	加熱	無	有
比較例4	無	0	無	無	7	32.4	1	超音波	無	有
比較例5	無	0	無	無	7	32.4	1	粉碎	無	有
比較例6	無	0	氯化苳烷鉍	無	7	30.3	1	-	無	有
實施例10	NaHCO ₃	10	無	無	9	33.3	8	超音波	無	無
實施例11	Ca(OH) ₂	10	無	無	14	43.3	14	超音波	無	無
實施例12	TMAH	25	無	無	14	33	14	-	無	無
實施例13	TMAH	25	無	無	14	27.5	14	兩階段處理	無	無
實施例14	TMAH	5	無	無	14	25.8	14	-	無	無
實施例15	TMAH	0.26	無	無	12	17.8	12	-	無	無
實施例16	氫氧化膽鹼	4	無	無	14	22.3	14	-	無	無

【0165】 於上述表1中，於為「處理液」之標題之下方之行且表述為「鹽/酸」之行中記載有處理液中所包含之鹽或酸之種類。又，於表述為「濃度(mass%)」之行中記載有處理液所包含之鹽或酸之濃度。又，於表述為「界面活性劑」之行中記載有處理液所包含之界面活性劑之種類。又，於表述為「pH緩衝劑」之行中記載有處理液所包含之pH緩衝劑之種類。又，於表述為「pH值」之行中記載有對副產物進行處理前之處理液之pH值。

【0166】 又，於上述表1中，於為「處理中」之標題之下方之行且表述為「最高溫度(°C)」之行中，記載有對副產物進行處理之過程中之處

理液所達到之最高之溫度。又，於為「處理後」之標題之下方之行且表述為「pH值」之行中記載有對副產物進行處理後之處理液之pH值。又，於「處理方法」之標題之下方之行中記載有處理方法之特徵。

【0167】 又，於上述表1中，於為「評價」之標題之下方之行且表述為「摩擦感度試驗」之行中，記載有於對固形物施加摩擦時，固形物是否著火。又，於表述為「火焰感度試驗」之行中記載有於使火焰與固形物接近時，固形物是否著火。

【0168】 如上述表1所示，根據實施例1至16之方法，處理後之處理液之pH值為7以上，使處理後之處理液乾燥而獲得之固形物未見燃燒性及爆炸性。與此相對，根據比較例1至6之處理方法，處理後之處理液之pH值為1以下。又，根據比較例1及3至6之處理方法，使處理後之處理液乾燥而獲得之固形物可見燃燒性。

【0169】 又，如表1所示，相較於使用包含NaOH之處理液TS3及包含Ca(OH)₂之處理液TS5，使用包含NaHCO₃之處理液TS1或包含C₆H₅ONa之處理液TS4由於處理中之最高溫度亦較低，處理後之pH值亦近於中性，因此可言安全性更高。

【0170】

(元素分析)

針對實施例所獲得之副產物、及實施例13所獲得之副產物之水解產物，利用上述方法進行元素分析。將其結果示於表2。

【0171】

[表2]

表2

	存在比(質量%)	
	副產物	水解產物
碳	0	0
氫	0.131	2.616
氮	0	0
氟	0	0.07
氯	69.49	1.03
溴	0	0
硫	0	0

【0172】 根據上述表2，可知：藉由使副產物與水接觸進行水解，副產物中之氯減少，氫增加。再者，如表2所示，自水解產物檢測出微量之氟及氯。認為該氟源自不可避免地導入之雜質。又，認為氯源自附著於水解產物之表面之氯化氫。

【0173】

< 實施例17 >

首先，將反應溫度自800℃變更為1000℃，除此以外，於與實施例1所記載者相同之條件下形成單晶矽膜。繼而，於氮氣氛圍下拆解磊晶生長裝置之配管，採集副產物。副產物為淡黃色之油狀體。對採集之副產物利用上述方法進行分析，結果推定：包含認為屬於上述結構式(a)至(d)、(1-1)、(2-1)、(12-1)、及(14-1)之任一者之具有環狀結構之氯矽烷類、及認為屬於上述結構式(22-1)及(23-1)之任一者之具有鏈狀結構之氯矽烷類。

【0174】

繼而，於經氬氣置換之手套箱內，量取50 mg之副產物至淺皿中。將該淺皿放入至氣密容器中，轉移至大氣氛圍下之通風室。通風室之溫度為25.3℃，濕度為50%。

【0175】

繼而，自氣密容器取出淺皿，於該淺皿內添加1.0 mL之處理液TS1，使副產物與處理液TS1反應。其結果，確認到來自副產物之細

微之發泡。該處理係一面使用溫度計測定處理液中之溫度一面進行。

【0176】 又，使用pH值試紙測定副產物之處理前及處理後之處理液之pH值。又，針對處理後之固形物，利用與上述相同之方法進行摩擦感度試驗及火焰感度試驗。將其結果示於表3。

【0177】

[表3]



表3

	處理液					處理中	處理後	處理方法	評價	
	鹽/酸	濃度 (mass%)	界面活性劑	pH緩衝劑	pH值	最高溫度 (℃)	pH值		摩擦感 度試驗	火焰感 度試驗
實施例17	NaHCO ₃	10	無	無	9	32.5	8	-	無	無

【0178】 根據上述表3所明確，關於認為具有鏈狀結構之氯矽烷類，亦與認為具有環狀結構之氯矽烷類同樣地可使用實施形態之處理液進行無害化。

【0179】 根據以上所說明之至少一實施形態，可提供一種處理液，其用以處理具有環狀結構之氯矽烷類等具有環狀結構之鹵矽烷類。該處理液包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。因此，若使用該處理液，則能夠以安全性較高之方法處理由使用包含矽及氯等鹵素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法所產生之副產物所包含的具有環狀結構之氯矽烷類等具有環狀結構之鹵矽烷類。

【0180】 對本發明之幾個實施形態進行了說明，但該等實施形態係作為例子提示者，並不意在對發明之範圍進行限定。該等新穎之實施形態能夠以其他各種形態實施，可於不脫離發明之主旨之範圍內進行各種省略、替換、及變更。該等實施形態或其變化包含於發明之範圍或主旨中，並且包含於申請專利範圍所記載之發明及其均等之範圍中。

【0181】 以下，附上先前之申請之當初之申請專利範圍所記載之發明。

【0182】

[1]

一種處理液，其係用以處理具有環狀結構之氯矽烷類者，包含無機鹽及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

【0183】

[2]

如[1]所記載之處理液，其包含上述無機鹽，且上述無機鹽包含選自由金屬氫氧化物、鹼金屬、碳酸鹽、碳酸氫鹽、及金屬氧化物所組成之群中之至少1種。

【0184】

[3]

如[1]所記載之處理液，其包含上述有機鹼，且上述有機鹼包含選自由氫氧化烷基銨類、有機金屬化合物、金屬醇鹽、胺、及雜環式胺所組成之群中之至少1種。

【0185】

[4]

如[1]至[3]中任一項所記載之處理液，其pH值為8以上且14以下。

【0186】

[5]

如[1]至[4]中任一項所記載之處理液，其進而包含界面活性劑。

【0187】

[6]

如[1]至[5]中任一項所記載之處理液，其進而包含pH緩衝劑。

【0188】

[7]

一種處理方法，其係處理具有環狀結構之氯矽烷類之方法，且包括使上述具有環狀結構之氯矽烷類與如[1]至[6]中任一項所記載之處理液接觸。

【0189】

[8]

如[7]所記載之處理方法，其包括使上述具有環狀結構之氯矽烷類與上述處理液接觸後對所獲得之混合物進行超音波處理。

【0190】

[9]

一種處理方法，其係處理由使用包含矽及氯之氣體使含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物者，且包括使上述副產物於惰性氛圍下與鹼性之處理液接觸。再者，基材可包含基板。

【符號說明】

【0191】

- | | |
|----|--------|
| 1 | 磊晶生長裝置 |
| 10 | 裝置本體 |
| 11 | 殼體 |
| 12 | 反應室 |
| 13 | 排出管 |

20	除害裝置
30	連接部
31	配管
32	配管
131	配管
132	配管
133	配管
134	配管
135	配管

201940732

【發明摘要】

【中文發明名稱】

處理液及處理方法

【中文】

本發明根據一實施形態，提供一種處理液。本發明之處理液係用以處理具有環狀結構之鹵矽烷類者。本發明之處理液包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- | | |
|-----|--------|
| 1 | 磊晶生長裝置 |
| 10 | 裝置本體 |
| 11 | 殼體 |
| 12 | 反應室 |
| 13 | 排出管 |
| 20 | 除害裝置 |
| 30 | 連接部 |
| 31 | 配管 |
| 32 | 配管 |
| 131 | 配管 |
| 132 | 配管 |
| 133 | 配管 |
| 134 | 配管 |
| 135 | 配管 |

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種處理液，其係用以處理具有環狀結構之鹵矽烷類者，包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

【第2項】

如請求項1之處理液，其包含上述無機鹼，且上述無機鹼包含選自由金屬氫氧化物、鹼金屬、碳酸鹽、碳酸氫鹽、及金屬氧化物所組成之群中之至少1種。

【第3項】

如請求項1之處理液，其包含上述有機鹼，且上述有機鹼包含選自由氫氧化烷基銨類、有機金屬化合物、金屬醇鹽、胺、及雜環式胺所組成之群中之至少1種。

【第4項】

如請求項1至3中任一項之處理液，其pH值為8以上且14以下。

【第5項】

如請求項1至4中任一項之處理液，其進而包含界面活性劑。

【第6項】

如請求項1至5中任一項之處理液，其進而包含pH緩衝劑。

【第7項】

如請求項1至6中任一項之處理液，其中上述具有環狀結構之鹵矽烷類包含具有環狀結構之氯矽烷類。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之處理液，其處理上述具有環狀結構之鹵矽

烷類及具有鏈狀結構之鹵矽烷類之兩者。

【第9項】

一種處理方法，其係處理具有環狀結構之鹵矽烷類之方法，且包括使上述具有環狀結構之鹵矽烷類與如請求項1至8中任一項之處理液接觸。

【第10項】

如請求項9之處理方法，其包括使上述具有環狀結構之鹵矽烷類與上述處理液接觸後對所獲得之混合物進行超音波處理。

【第11項】

一種處理方法，其係處理具有環狀結構之鹵矽烷類之方法，且包括：

使上述具有環狀結構之鹵矽烷類與水接觸而獲得混合物，及

使上述混合物與如請求項1至8中任一項之處理液接觸。

【第12項】

如請求項9至11中任一項之處理方法，其中上述具有環狀結構之鹵矽烷類包含具有環狀結構之氯矽烷類。

【第13項】

一種處理方法，其係處理由使用包含矽及鹵素之氣體使含矽物沈積於基材上之方法而產生之副產物的方法，且包括使上述副產物於惰性氛圍下與鹼性之處理液接觸。

【第14項】

如請求項13之處理方法，其中上述氣體之上述鹵素包含氯。

【第15項】

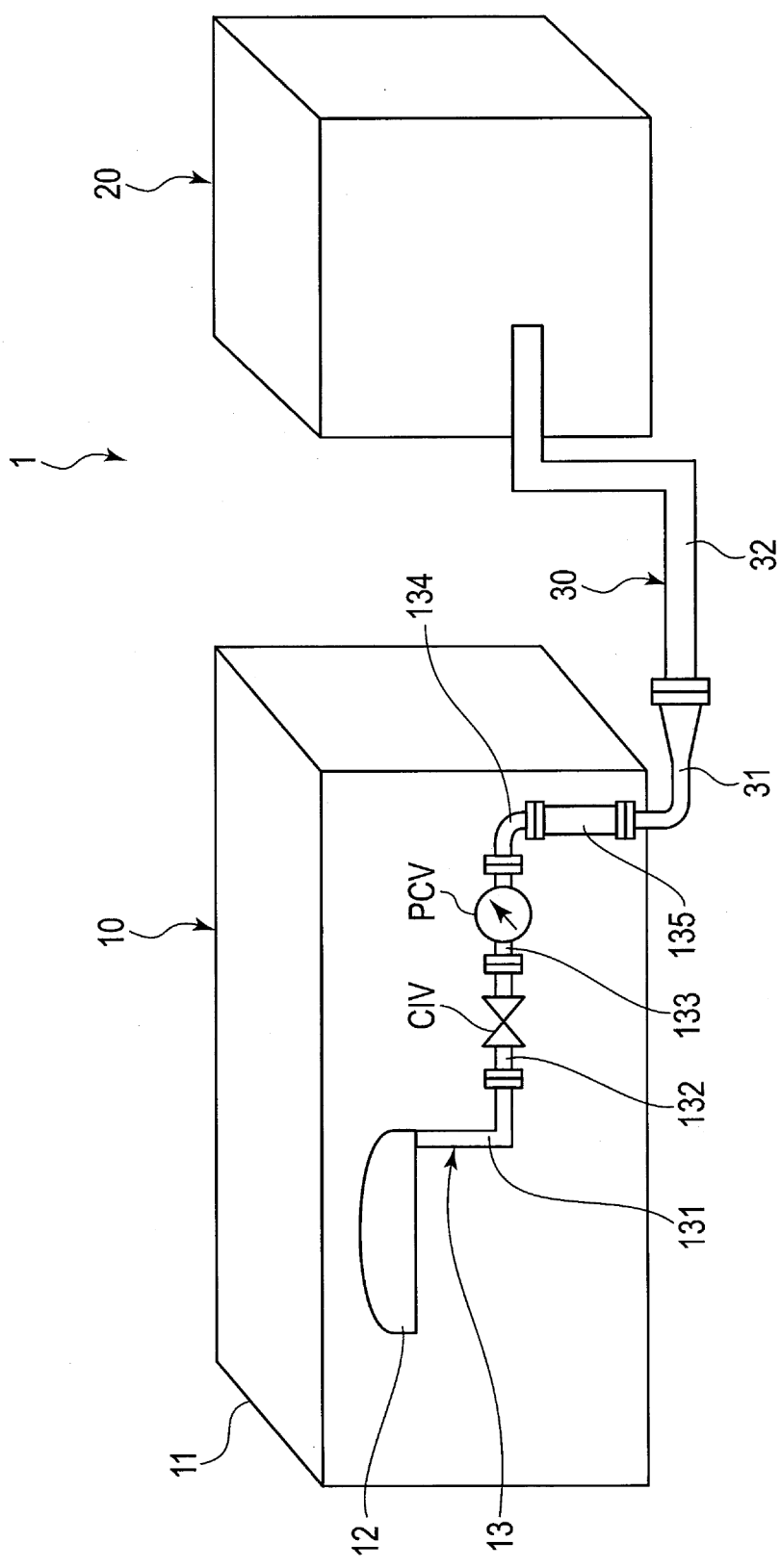
如請求項11之處理方法，其中上述混合物包含具有矽氧烷鍵及矽烷

醇基之至少一者之化合物。

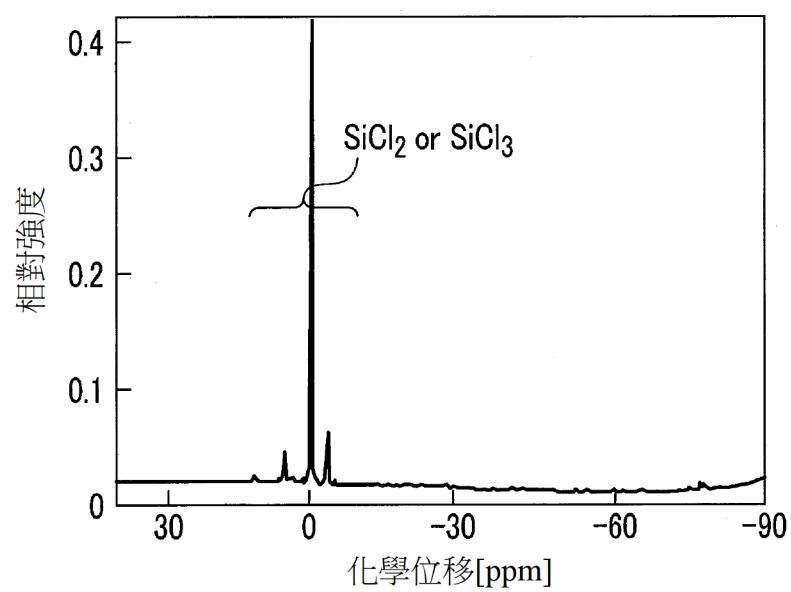
【第16項】

一種處理液，其係用以處理包含具有矽氧烷鍵及矽烷醇基之至少一者之化合物之物質者，包含無機鹼及有機鹼之至少一者，且為鹼性。

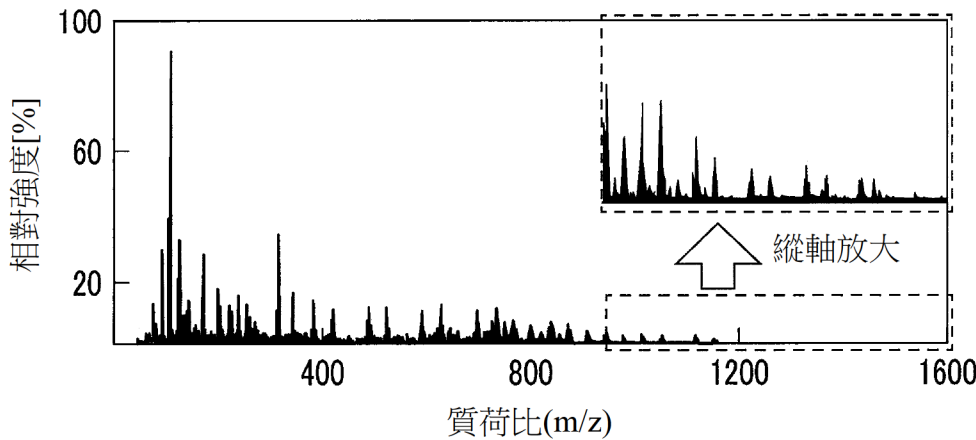
【發明圖式】



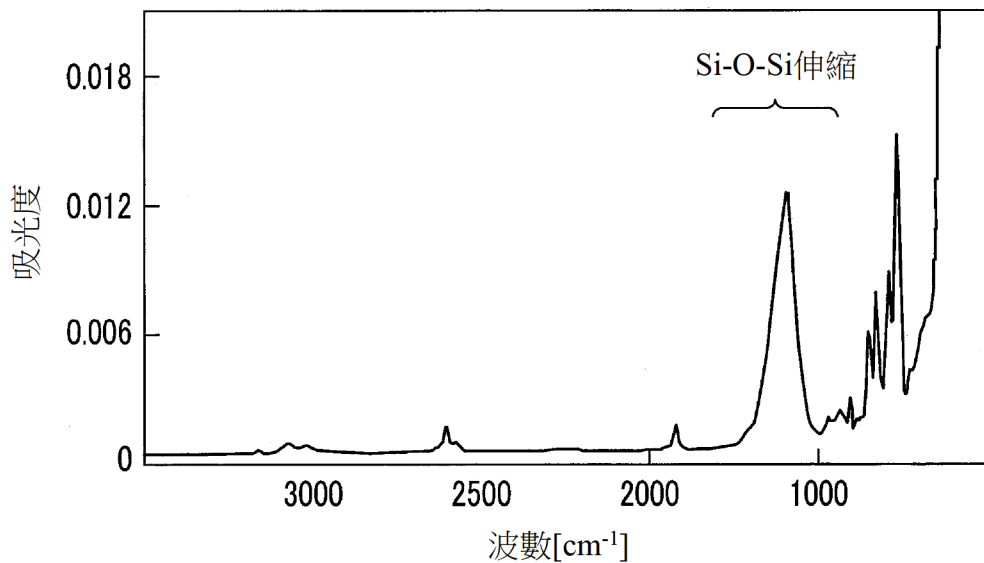
【圖1】



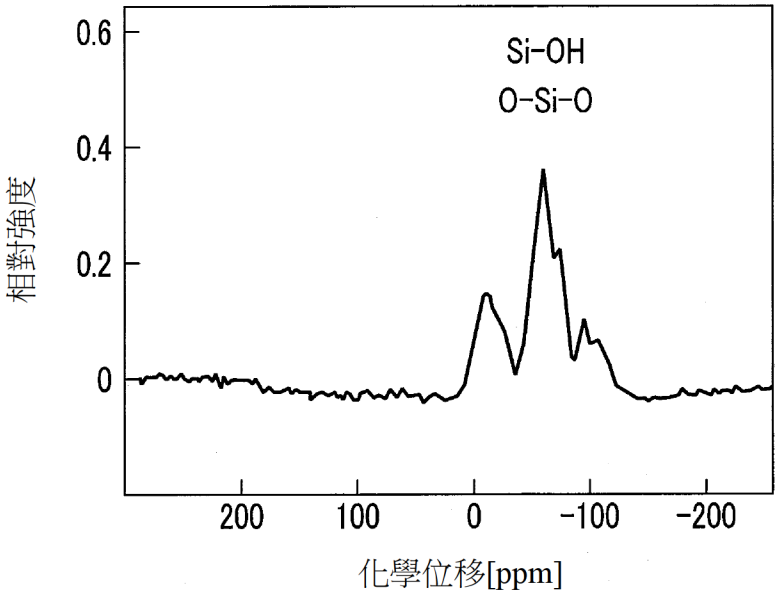
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】