

明 細 書

発明の名称：基板処理方法および基板処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、基板を処理する基板処理方法および基板処理装置に関する。特に、回路基板の洗浄処理、化学処理又は浸漬処理に用いられる基板処理方法および基板処理装置に関する。処理対象となる基板には、例えば、半導体ウエハ、液晶表示装置用基板、プラズマディスプレイ用基板、電界放出ディスプレイ用基板、光ディスク用基板、磁気ディスク用基板、光磁気ディスク用基板、フォトマスク用基板、セラミック基板などが含まれる。

背景技術

[0002] 半導体集積回路素子の高集積化および高速度化は、市場の要求である。この要求に応えるために、従来から用いられてきたアルミニウム配線に代えて、より低抵抗の銅配線が用いられるようになってきた。銅配線を、低誘電率絶縁膜（いわゆるLow-k膜。比誘電率が酸化シリコンよりも小さな材料からなる絶縁膜をいう。）と組み合わせて多層配線を形成すれば、極めて高速で動作する集積回路素子を実現できる。

[0003] このような集積回路素子の製造工程では、ウエハや基板等の被処理体の表面に付着している微粒子、有機物、金属、自然酸化膜等の除去を目的とした洗浄を行い、高度な清浄度を達成、維持することは製品の品質保持や歩留まり向上にとって重要である。この洗浄は、例えば、硫酸・過酸化水素水混合溶液、フッ化水素酸溶液等の薬液を用いて行われ、該洗浄後に超純水を用いたすすぎが行われる。また、近年では、半導体デバイスの微細化、材料の多様化、プロセスの複雑化により、洗浄回数が多くなっている。例えば、上記多層配線の形成では、基板上に第1の配線層となる金属配線を形成し該金属配線を絶縁材で埋め、該金属配線を覆った絶縁材料の表面をCMP研磨して平坦にし、次いで、該表面上に第2の配線層となる金属配線を形成し該金属配線を絶縁材で埋め、該絶縁材料の表面をCMP研磨して平坦にする、とい

った手順が繰り返される。こうしたプロセスにおいては研磨工程終了の度に基板の洗浄が行われる。

[0004] 超純水の製造には一般に、前処理システム、一次純水システム、および二次純水システム（以下、サブシステムと呼ぶ。）で構成される超純水製造装置が用いられている。超純水製造装置における各システムの役割は次の通りである。前処理システムは、例えば凝集沈殿や砂ろ過により、原水中に含まれる懸濁物質やコロイド物質の除去を行う工程である。一次純水システムは、例えばイオン交換樹脂や逆浸透（RO）膜等を使用して、前記前処理システムで懸濁物質等が除去された原水のイオン成分や有機成分の除去を行い、一次純水を得る工程である。サブシステムは、図1に示すように、紫外線酸化装置（UV）、膜式脱気装置（MD）、非再生型イオン交換装置（例えばカートリッジポリッシャー（CP））、膜分離装置（例えば限外ろ過装置（UF））などを連続させた通水ラインを使用して、一次純水システムで得られた一次純水の純度をさらに高めて、超純水を製造する工程である。

[0005] このようにして得られた超純水を半導体基板に使用する場合は、次のような種々の問題があり、それぞれの問題に対して対策方法が提案されている。

[0006] 洗浄水中に含まれる溶存酸素濃度が高いと、該洗浄水によってウエハ表面に自然酸化膜が形成され、これによってゲート酸化膜の膜厚および膜質の精密制御が妨げられたり、コンタクトホール、ビア、プラグ等のコンタクト抵抗が増加したりするおそれがある。また、多層配線の形成プロセスで研磨工程後の基板の表面には配線金属が露出する。タングステン（W）、銅（Cu）等の配線金属は水中に溶存する酸素により腐食を受けやすい金属のため、上記超純水での基板洗浄中に配線の膜厚が減少するおそれがある。その他には、研磨によって生じる基板表面のレジスト残渣をポリマー除去液により除去する際に、ポリマー除去液が処理室内の空気に触れ、このポリマー除去液中に酸素が溶け込み、酸素濃度の高いポリマー除去液が基板に供給されるという問題がある。この場合においても、ポリマー除去液中の溶存酸素により基板上の金属膜（銅膜、タングステン膜など）が酸化され、この基板から作成

される集積回路素子の性能を劣化させるおそれがある。

[0007] これらの対策として、前述したサブシステムでは膜式脱気装置を用いて脱ガス処理を行い、水中に溶存するガス量を減少させているが、それだけでなく、特許文献1や特許文献2に記載されるように、脱ガスした超純水に不活性ガスや水素ガスを溶解して水中の溶存酸素を低減する方法も採られている。特許文献1では処理すべき基板の表面付近の雰囲気を不活性ガスで置換する方法も採られている。

[0008] また、前述したサブシステムでは紫外線酸化装置により水に紫外線を照射して水中の有機物を分解・除去しているため、この紫外線照射で水分子も酸化され、酸化性物質である過酸化水素が生成される。即ち、超純水は過酸化水素を含有することになる。過酸化水素を含む洗浄液を用いて、タングステン等の高融点金属を含むゲート電極を有する半導体デバイスを洗浄すると、タングステン等と過酸化水素との間で化学反応が触媒的に進むため、タングステン等が溶解してしまうおそれがある。

[0009] 水中の過酸化水素を取り除く方法としては、特許文献3のように、パラジウム（Pd）等の白金族系金属触媒を用いて水中の過酸化水素を除去する方法が知られている。さらに、特許文献4に記載されるように、モノリス状有機多孔質アニオン交換体に白金族系金属が担持されてなる触媒と、過酸化水素を含む被処理水とを接触させることで、被処理水から過酸化水素を高効率で分解除去する方法もある。また特許文献5には、酸素溶存水に水素を溶解した後、その水素溶解水を、モノリス状有機多孔質アニオン交換体に白金族系金属が担持されてなる触媒と接触させる方法が開示されており、特許文献5記載の方法では、溶存過酸化水素と酸素とが高効率に除去された処理水を製造することができる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2010-56218号公報

特許文献2：特開2003-136077号公報

特許文献3：特開2010-17633号公報

特許文献4：特開2010-240641号公報

特許文献5：特許2010-240642号公報

[0011] ところで、集積回路素子のパターン寸法の更なる微細化により配線の厚みも益々薄化しており、したがってわずかな配線の腐食が集積回路素子の性能を低下させることが懸念される。

[0012] 半導体製造ラインのレイアウトに起因して、基板処理装置とサブシステムとを隣接する位置に置ける場合は少ないため、サブシステムから基板処理装置の処理室へ超純水を供給するための配管が長い距離で延びている。半導体製造ラインでは一般に、その配管には、薬剤に耐性を有するポリ塩化ビニル（PVC）やPFA、PTFEなどのフッ素樹脂を用いたものが使用される。

[0013] しかし、配管の継ぎ手部分やフランジから空気（酸素）が配管内に浸入することがある。またPFA、PTFEなどのフッ素樹脂製配管は高い酸素透過性を有する。このため、上述したように超純水を製造する際にサブシステムにおいて水中の溶存酸素を所定の量より減少させても、基板処理室への給水過程において配管の外から配管内へ酸素が侵入するおそれがある。酸素が配管内へ侵入すると、基板に付与する水の溶存酸素が所定量以上になって、基板表面に露出するCu等の金属配線が腐食する問題が再発する（課題1）。つまり、サブシステムにおいて超純水から酸素を除去する提案のみでは、被処理物の表面に露出するCu等の金属配線の腐食を完全には抑制できないことがある。

[0014] また、集積回路素子のパターン寸法の微細化に伴い、熱工程でかかる力による断線や電流増加による断線が問題視されている。このため、各素子間を配線するにはアルミニウムや銅などが使用され、MOS型素子のゲート電極用の高融点金属としてはモリブデン、タングステン等が基板上に使われている。

[0015] 銅、モリブデン、タングステン等は溶存酸素により腐食を受けやすい金属

であるため、洗浄やエッチングの目的で基板に付与する処理液中の溶存酸素は、前述したような特許文献 1 ～ 5 等の技術を用いることで、可能な限り低減されると考えられる。

[0016] しかし、溶存酸素を除去した水素溶解水を使い、銅、モリブデン、タンゲステン等が表面に露出した基板を処理したとき、モリブデンの腐食が抑制されていないことに発明者らは気付いた。

[0017] そこで、本明細書の実施例の欄に示すように発明者らが解析した結果、モリブデンは処理液中の酸素だけでなく、過酸化水素（ $10 \sim 50 \mu\text{g/L}$ レベル）でも腐食を受け、溶出することを見出した。前述した図 1 の超純水製造装置（サブシステム）では紫外線酸化装置により水中に過酸化水素が生成されており、これが腐食の原因となっていることを初めて突き止めた。さらに、処理液中に酸素が含まれていると、その酸素とモリブデンが接触すると、腐食の原因物質である過酸化水素が生成されることも本発明者らは見出した。

[0018] つまり、紫外線照射が行われた超純水で基板を処理する場合に水中の溶存酸素を除去するだけでは、被処理物の表面に露出するモリブデンおよびモリブデン化合物の腐食を完全には抑制できないことがある（課題 2）。

[0019] また、半導体装置を製造するための様々な加工プロセスのなかで半導体シリコン基板の洗浄の重要性が非常に高くなっている。このため、酸化膜除去だけでなく、微粒子付着の抑制、ウエハ表面の平坦性などといった様々な清浄性や機能性を発揮する薬液として、フッ化水素酸がよく用いられている。また、極めて高いクリーン度が要求される装置部材の洗浄にフッ化水素酸が用いられることもある。フッ化水素酸（HF）は、シリコンやシリコンゲルマニウムなどの基板から表面酸化物を除去し、表面を疎水性状態にする特質を持つからである。

[0020] 一般にフッ化水素酸は原液のまま使用されず、半導体基板の洗浄薬液としては、フッ化水素酸を超純水で希釈した希フッ酸（DHF）が用いられている。当該超純水は上述した超純水製造装置で製造され、超純水中の酸素また

は過酸化水素は上記特許文献 1, 2, 4, 5 等に記載の技術で除去もしくは低減し得る。

[0021] しかしながら、薬液タンク内のフッ化水素酸を被処理体へ供給する過程では、現在のところ、当該フッ化水素酸中の酸素濃度や過酸化水素濃度は管理されていない。したがって、半導体デバイスの高度化、微細化、高密度化が進むにつれて、フッ化水素酸中の溶存酸素や溶存過酸化水素が、希フッ酸を用いた基板処理時に予期せぬ酸化や腐食（例えば基板表面に露出した Cu、タングステン、モリブデン等の溶出）を起こし、歩留りを低下させるおそれがある。したがって、フッ化水素酸中の溶存酸素濃度や過酸化水素濃度をできるだけ低減したい要求が生じている（課題 3）。

発明の概要

[0022] 本発明は、上記の課題 1 ～ 3 に鑑み、基板表面に露出した金属配線の腐食を、より一層抑制できる、基板処理方法及び基板処理装置を提供する。

[0023] 本発明の一態様は、基板処理装置の処理室内に基板を配置し、該基板を処理する基板処理方法に係る。この方法では、処理室の近傍または該処理室内に白金族系金属触媒を設置し、基板が配置された処理室の中に不活性ガスを充填し、被処理液に水素を添加してなる水素溶解液を白金族系金属触媒に通液して得た水素溶解処理液を、該不活性ガスが充填された処理室内に供給し、水素溶解処理液によって基板を処理する。

[0024] また本発明の他の態様は、基板が配置され、該基板を処理する基板処理液が供給される処理室を有する基板処理装置に係る。この装置は、基板が配置された処理室の中に不活性ガスを充填する不活性ガス充填機構と、処理室の近傍または該処理室内に設置され、被処理液に水素を添加してなる水素溶解液を通液する白金族系金属触媒が充填された触媒ユニットとを備え、該水素溶解液を白金族系金属触媒に通液して得た水素溶解処理液を基板処理液として処理室内に供給することを特徴とする。

[0025] 上記の方法および装置の態様では、処理室内における酸素ガス濃度を 2 % 以下にするように処理室内に不活性ガスが充填され、水素溶解液における溶

存水素濃度を $8 \mu\text{g/L}$ 以上にするように被処理液に水素が添加されており、水素溶解液を白金族系金属触媒に通液することにより、水素溶解処理液における溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、水素溶解処理液における過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下にされていることが望ましい。

[0026] この発明によれば、処理室の近傍または該処理室内に配置された白金族系金属触媒に水素溶解液（溶存水素濃度を $8 \mu\text{g/L}$ 以上）を通液して得た水素溶解処理液を処理室内に供給するとともに、処理室内に不活性ガスを充填する方法が採られている。この事により、被処理基板の表面における酸素ガス濃度が所定値（2%）以下に低減した処理室内において、酸素および過酸化水素が所定値以下（溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下）に低減された水素溶解処理液を用いて被処理基板を処理することができる。このため、被処理基板の表面に露出した配線の腐食（金属の酸化や溶出）を従来の基板処理装置に比べて一層抑制することができる。

[0027] その他の態様によれば、水素溶解処理液と薬液を配管内または希釈用タンク内で混合することにより希釈薬液を調製してもよい。配管内または希釈用タンクにおいて調製された希釈薬液は、空気に触れて酸素濃度が上昇することが抑制または防止される。

[0028] 被処理基板の表面における酸素ガス濃度が所定値（2%）以下に低減した処理室内において、水素溶解処理液または希釈薬液を基板に付与できるため、その水素溶解処理液または希釈薬液が、処理室内の空気に触れて、当該薬液中の酸素濃度が上昇することを抑制または防止することができる。つまり、酸素濃度が低減された状態を維持しつつ、水素溶解処理液または希釈薬液を基板に付与することができる。

[0029] さらに、他の態様によれば、基板に対向する面を有する遮断部材を備えることにより、基板表面の雰囲気とその周囲の雰囲気から遮断することができる。これにより、基板表面の雰囲気の酸素濃度の上昇を一層確実に抑制または防止することができる。この場合、不活性ガスの使用量も抑制することが可能となる。

- [0030] 薬液の例としては、フッ化水素酸（ HF ）、塩酸（ HCl ）、IPA（イソプロピルアルコール）、フッ化水素酸とIPA（イソプロピルアルコール）の混合液、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、アンモニア（ NH_3 ）を例示できる。フッ化水素酸を用いる場合には、フッ化水素酸原液と触媒処理水とを所定の割合で混合（調合）することによって、希フッ酸（ DHF ）が生成される。
- [0031] 前記基板は、表面に金属パターンが露出したものであって、金属パターンは金属配線であってもよい。金属パターンは、銅やタングステンその他の金属の単膜であってもよいし、複数の金属膜を積層した多層膜であってもよい。多層膜の一例としては、銅膜の表面に拡散防止のためのバリアメタル膜を形成した積層膜を挙げることができる。
- [0032] 前記不活性ガスの典型例は、窒素ガスであるが、その他にも、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスを用いることもできる。
- [0033] また、他の態様として、薬液を貯留するタンクや上記の希釈用タンクに不活性ガスを供給することにより、タンク内の液中の酸素濃度が上昇することを抑制または防止することができる。したがって、酸素濃度が上昇した希釈薬液が処理室内へ供給されることを抑制または防止することができる。
- [0034] さらに、処理室へ繋がる配管を、液が流通する内側配管と該内側配管を取り囲む外側配管とを含む構造にし、内側配管と外側配管との間に不活性ガスを供給することにより、内側配管を不活性ガスによって包囲することができる。したがって、内側配管が例えばフッ素樹脂などの酸素透過性の材料で形成されている場合であっても、内側配管を介して内側配管の内部に進入する酸素の量を低減することができる。これにより、内側配管内を流通する液中に酸素が溶け込んで、当該液中の酸素濃度が上昇することを抑制または防止することができる。外側配管は、例えば、PVC製やフッ素樹脂製の管を用いることができる。
- [0035] 以上説明したように、本発明の各態様によれば、基板表面に露出した配線が基板処理液で腐食することを従来技術よりも一層抑制することができる。

したがって、製造した集積回路素子の性能を低下させにくい基板の処理を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0036] [図1]超純水の製造装置の一般的な態様を示す模式図である。
- [図2]第一実施形態に係る基板処理装置の模式的な構成を示した図である。
- [図3]図1に示したサブシステムから本発明の基板処理装置へ処理液を供給する配管ラインを示す図。
- [図4]第一実施形態に係る基板処理装置の変形態様1を示す図。
- [図5]第一実施形態に係る基板処理装置の変形態様2を示す図。
- [図6]第一実施形態に係る基板処理装置の変形態様3を示す図。
- [図7]第一実施形態に係る基板処理装置の変形態様4を示す図。
- [図8]第一実施形態に係る基板処理装置の変形態様5を示す図。
- [図9]本発明に係る基板処理装置に用いられる配管の好ましい態様を示す図。
- [図10]第二実施形態に係る基板処理装置の模式的な構成図である。
- [図11]第三実施形態に係る基板処理装置の概略構成を示す模式図である。
- [図12]第四実施形態に係る基板処理装置の概略構成を示す模式図である。
- [図13]図5の態様に基づいた実施例3の基板処理装置を示す図である。

[0037] [符号の説明]

W . . . 基板 1 . . . 基板処理装置

1 a . . . 基板処理装置1の処理液入口 2 . . . 処理室

3 . . . スピンチャック 4、4 a . . . 処理液ノズル

5 . . . 制御ユニット 6 . . . 挟持部材

7 . . . チャック回転駆動機構 8 . . . スピンベース

9 . . . 超純水製造装置のサブシステム

9 a . . . サブシステム9の超純水（被処理液）循環配管

9 b . . . サブシステム9の超純水（被処理液）循環配管からの出口

10 . . . メイン配管 10 a . . . 分岐点

11 . . . 遮断板 18 . . . ガスバルブ

19・・・ノズルアーム	20・・・支持軸
21・・・触媒ユニット	22・・・膜分離ユニット
23・・・排水管	24・・・排水バルブ
27・・・処理液供給管	28・・・処理液バルブ
31・・・支軸	32・・・周壁部
33・・・平板部	34・・・基板対向面
39・・・ガス供給管	41・・・ガス流量調整バルブ
51・・・薬液調製ユニット	52・・・混合部
53・・・第一の薬液供給管	54・・・薬液バルブ
55・・・薬液流量調整バルブ	56・・・薬液タンク
57・・・ポンプ	75・・・第二の薬液供給管
76・・・薬液バルブ	77・・・不活性ガス供給管
78・・・不活性ガスバルブ	79・・・薬液流量調整バルブ
81・・・薬液調製ユニット	82・・・薬液希釈タンク
83・・・希釈薬液供給管	84・・・希釈薬液バルブ
85・・・第二の処理液供給管	86・・・処理液バルブ
87・・・処理液流量調整バルブ	90・・・処理液供給管
91・・・処理液バルブ	100・・・配管
101・・・内側配管	102・・・外側配管
103・・・不活性ガスバルブ	104・・・不活性ガス供給管
105・・・排気バルブ	106・・・不活性ガス排気管
201・・・処理槽	202・・・オーバフロー部
203・・・処理液ノズル	204・・・排出口
205・・・比抵抗計	206、207・・・排水管
208・・・排水バルブ	209・・・蓋部材
210・・・レベルセンサ	211・・・排ガスバルブ
212・・・排ガス管	213・・・処理液バルブ
214・・・流量計	215、216、217・・・測定用配管

218・・・pH計 219・・・導電率計
220・・・溶存酸素濃度計 221・・・不活性ガスシール室
222・・・不活性ガス導入口 223・・・不活性ガス排出口
224・・・透明なタンク 300・・・混合水貯留槽
301・・・HF供給ライン 302・・・超純水供給ライン
303・・・処理液供給ライン 304・・・HF精製ユニット
305・・・水素添加装置 306・・・酸化剤除去装置
307・・・不活性ガス供給ライン

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。

[0039] [第一実施形態]

図2は第一実施形態に係る基板処理装置の模式的な構成を示している。第一の実施形態の基板処理装置1は、基板Wを1枚ずつ処理する枚葉式の装置である。基板Wは、第一の実施形態では、半導体ウエハのような円形基板である。

[0040] 図2を参照すると、基板処理装置1は、隔壁で区画された1つ又は複数の処理室2を有する。各処理室2内には、1枚の基板Wを水平に保持して回転させるスピチャック3（基板保持機構、基板保持回転機構）と、スピチャック3に保持された基板Wの上面に処理液を供給するための処理液ノズル4と、を備えている。

[0041] スピチャック3は、鉛直な方向に延びる回転軸の上端に水平に取り付けられた円盤状のスピベース8（保持ベース）と、このスピベース8上に配置された複数個の挟持部材6と、前記回転軸に結合されたチャック回転駆動機構7とを備えている。スピベース8は、例えば、基板Wよりも直径が大きな円盤状の部材である。スピベース8の上面（保持ベースの表面）は、基板Wよりも直径が大きな円形の平面にされている。

[0042] 複数個の挟持部材6は、スピベース8の上面において互いに協働して1枚の基板Wを水平な姿勢で挟持（保持）することができる。チャック回転駆

動機構 7 の駆動力により、挟持部材 6 で保持された基板 W がその中心を通る鉛直な回転軸線まわりに回転される。

[0043] 処理液ノズル 4 は、洗浄処理あるいはエッチング等の目的の処理液をスピンチャック 3 に保持された基板 W の上面に吐出することができる。処理液ノズル 4 は、水平に延びるノズルアーム 19 の先端部に取り付けられている。処理液ノズル 4 は、その吐出口が下方に向けられた状態で、スピンチャック 3 よりも上側に配置されている。

[0044] ノズルアーム 19 には、鉛直方向に沿って延びる支持軸 20 が結合されている。支持軸 20 は、その中心軸線まわりに揺動可能とされている。支持軸 20 には、例えばモータ等で構成されたノズル揺動駆動機構が結合されている。ノズル揺動駆動機構の駆動力により、処理液ノズル 4 およびノズルアーム 19 が、支持軸 20 の中心軸線まわりに一体的に水平移動させられる。これにより、スピンチャック 3 に保持された基板 W の上方に処理液ノズル 4 を配置したり、スピンチャック 3 の上方から処理液ノズル 4 を退避させたりすることができる。また、スピンチャック 3 によって基板 W を回転させた状態で、処理液ノズル 4 からの処理液の液滴を基板 W の上面に供給しつつ、当該処理液ノズル 4 を所定の角度範囲で揺動させることにより、基板 W の上面における処理液の供給位置を移動させることができる。

[0045] 処理液ノズル 4 には、中空構造のノズルアーム 19 および支持軸 20 の中を通して処理液供給管 27 が接続されている。

[0046] 処理液供給管 27 には、処理液ノズル 4 への処理液の供給および供給停止を切り換えるための処理液バルブ 28 が介装されている。

[0047] さらに、ガス供給管 39 が処理室 2 内に挿通されている。不活性ガスの一例である窒素ガスがガス供給管 39 から処理室 2 内に供給される。これにより、基板 W の上の空間に存在する空気を不活性ガスで置換することができる。このため、該不活性ガスは、スピンチャック 3 に保持された基板 W の周囲、特に、処理液ノズル 4 とスピンチャック 3 の間の空間に供給されることが好ましい。

- [0048] ガス供給管 39 には、当該隙間への不活性ガスの供給および供給停止を切り換えるためのガスバルブ 18 と、当該隙間への不活性ガスの供給流量を調整するガス流量調整バルブ 41 とが介装されている。
- [0049] 前述した処理液バルブ 28 とガスバルブ 18 とガス流量調整バルブ 41 の各々の開閉動作は制御ユニット 5 によって制御されるようになっている。なお、ガスバルブ 18 とガス流量調整バルブ 41 に替えて、開閉と流量調整を同時に行えるバルブを使用してもよい。
- [0050] さらに本願発明では、図 3 に示すように、超純水製造装置のサブシステム 9（詳しくは図 1 参照）からの超純水（被処理液）が、基板処理装置 1 の各処理室 2（洗浄機構）に供給される。サブシステム 9 の超純水（被処理液）循環配管 9a からの出口 9b と各基板処理装置 1 の超純水（被処理液）入口 1a とは、半導体製造ラインに主に使われる PVC や PFA、PTFE などのフッ素樹脂からなるメイン配管 10 を介して接続されている。各メイン配管 10 は、各基板処理装置 1 内を延び、かつ分岐されて、当該基板処理装置 1 内の各処理室 2 の処理液ノズル 4 に連通する処理液供給管 27 と接続されている。処理液供給管 27 もまた、PVC や PFA、PTFE などのフッ素樹脂からなる。
- [0051] メイン配管 10 における基板処理装置 1 の超純水入口 1a 付近には、触媒ユニット 21（図 2 参照）が設置され、さらに、メイン配管 10 における触媒ユニット 21 の後段に膜分離ユニット 22（図 2 参照）が設置されている。
- [0052] メイン配管 10 から触媒ユニット 21 へ供給する超純水（被処理液）は、溶存水素濃度が $8\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上（好ましくは $15\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上、より好ましくは $66\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上）有る水素溶解処理液に調整されている。サブシステム 9 からメイン配管 10 へ出水される超純水（被処理液）は、サブシステム 9 が有する水素溶解処理装置（図 1 参照）によって処理された、所定の溶存水素濃度を有する水素溶解水である。しかし、図 2 の触媒ユニット 21 の直前の位置で、当該水素溶解水の溶存水素濃度が $8\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上（好ましくは $15\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上、より好ましくは $66\text{ }\mu\text{g/L}$ 以上）に満たない場合は、

当該水素溶解水に水素を添加して当該水素溶解水の溶存水素濃度が $8\mu\text{g}/\text{L}$ 以上（好ましくは $15\mu\text{g}/\text{L}$ 以上、より好ましくは $66\mu\text{g}/\text{L}$ 以上）に調整されている。この場合、触媒ユニット21の直前の配管部分に水素ガス導入装置（不図示）が設けられる。

[0053] 触媒ユニット21は、水素溶解水を触媒ユニット21に通液して得た水素溶解処理液における溶存酸素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に減じる白金族系金属触媒を充填した態様を有する。例えば、パラジウム触媒を充填した触媒ユニットや、パラジウム触媒をモノリス状有機多孔質アニオン交換体に担持した触媒ユニットが挙げられるが、当該白金族系金属触媒のより詳細な具体例については後で記載することにする（第三実施形態を参照）。

[0054] 本実施形態では、触媒ユニット21はメイン配管10における基板処理装置1の超純水入口1a（図3）付近に位置するが、この位置に限られず、触媒ユニット21は処理室2の近傍または処理室2の内部に配置されていればよい。

[0055] なお、「処理室の近傍」とは、具体的には、次のような幾つかの位置（第一から第五の例）を含むものとする。第一の例として、図3に示したサブシステム9の超純水循環配管9aからの出口（分岐口）9bから任意の処理室2の入口までの間の超純水（被処理液）供給路に触媒ユニット21が設置されている。第二の例としては、サブシステム9の超純水循環配管9aからの出口9bから基板処理装置1の超純水入口1aまでの間の超純水供給路に触媒ユニット21が設置されている。第三の例として、基板処理装置1の超純水入口1aから上流側の10m以内（より好ましくは5m以内）の超純水供給路に触媒ユニット21が設置されている。第四の例として、基板処理装置1の超純水入口1aから各処理室2へ向かうメイン配管10の最初の分岐点10aまでの間の超純水供給路に触媒ユニット21が設置されている。第五の例として、処理室2毎に接続された処理液供給管27に触媒ユニット21が設置されている。

- [0056] さらに、触媒ユニット 21 は処理室 2 の近傍だけでなく処理室 2 の内部にあってもよく、「処理室の内部」とは、具体的には、次のような幾つかの位置を含むものとする。すなわち、触媒ユニット 21 は、図 2 に示す処理室 2 内の超純水供給路である、中空構造の支持軸 20 やノズルアーム 19、または処理液ノズル 4 のいずれかに配置されていてもよい。
- [0057] また本実施形態では、膜分離ユニット 22 は、図 2 に示すように触媒ユニット 21 から最初の分岐点 10a までの配管部分に配置されているが、触媒ユニット 21 の後段であればどの場所でもよい。この膜分離ユニット 22 としては、精密濾過膜（MF）、限外濾過膜（UF）、またはナノフィルター（NF）を使用することができる。
- [0058] 本発明の態様によれば、次のような課題を解決できる。
- [0059] サブシステム 9 によって溶存酸素が減少した超純水が製造されても、その超純水がサブシステム 9 から長い配管を介して基板処理装置 1 へ送液される過程で空気が配管の継ぎ手部分やフランジから配管内に浸入、または配管を透過して、該配管内の超純水における溶存酸素量が増えてしまう。この超純水を基板処理液として使用すると、被処理基板の表面に露出した配線が腐食（すなわち金属の溶出や酸化）するという問題が生じる。近年のパターン寸法の微細化により、銅、タングステン、モリブデン等からなる配線の膜厚も薄膜化しているため、わずかな腐食でも半導体回路素子の性能に多大な影響を及ぼすことが想定される。
- [0060] こうした問題に鑑み、本発明の態様では、前述したような処理室 2 の近傍または処理室 2 内に触媒ユニット 21 を設け、かつ処理室 2 内に不活性ガスを充填する機構（ガス供給管 39、ガスバルブ 18 等）を設けることにより、被処理基板の表面における酸素ガス濃度が所定値以下に低減した処理室 2 内において、酸素および過酸化水素が所定値以下に低減された水素溶解処理液を用いて被処理基板を処理することができる。このため、被処理基板の表面に露出した配線の腐食を従来の基板処理装置に比べて一層抑制することができる。

[0061] 超純水から酸素を除去する方法としては真空脱気（膜脱気を含む）を用いる方法があるが、真空脱気は酸素を含む全てのガス成分（窒素など）が超純水から除去されるため、ガス分圧が低くなり、超純水中に外気を引き込みやすくなるという問題がある。触媒還元による脱酸素では溶存酸素のみが除去されるため、超純水中に含まれるガス分圧の変動が抑制され、水質を維持しやすい、という効果がある。

[0062] なお、処理室2の近傍または処理室2内に触媒ユニット21を設置しており、「処理室の近傍」または「処理室の内部」は、物理的には前述したような場所を含むことを説明した。この場所を機能的な表現で説明すると、「処理室の近傍」または「処理室の内部」とは、処理室2の処理液吐出部において溶存酸素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下で、過酸化水素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下になる位置である。

[0063] また、本発明では「膜分離ユニット（22）」が設置されていなくても、上記のような課題を解決することができるが、触媒ユニット21の後段に膜分離ユニット22を設置すれば、処理室内に供給する基板処理液から微粒子を取り除くことができるので好ましい。したがって、本明細書においては、触媒ユニット21の後段に膜分離ユニット22を設置した態様で例示している。

[0064] <変形態様1>

上述した、図2の態様は、触媒ユニット21と膜分離ユニット22とを含む手段を用いて水素溶解水から溶存酸素と過酸化水素を除去した後、それらが除去された水素溶解処理液を各々の処理室2へ送るようになっている。しかし本発明では図4の態様を採ることもできる。図4の態様では、触媒ユニット21と膜分離ユニット22とを含む手段が、各処理室2に配設される処理液供給管27ごとに設置されている。この態様によると、触媒ユニット21と膜分離ユニット22とを含む手段を、図2の態様に比べて処理室2の近くに配置できる。このため、当該手段の膜分離ユニット22から処理室2の処理液ノズル4までの配管も短くなり、したがって、処理室2内の基板に吐

出させる処理液に酸素が含まれてしまう確率をより下げることができる。

[0065] さらに、図４の態様では、膜分離ユニット２２から処理液バルブ２８までの配管部分に排水管２３が接続されている。排水管２３には、排水および排水停止を切り換えるための排水バルブ２４が介装されている。排水バルブ２４の開閉動作もまた、制御ユニット５により制御されるようになっている。図４の態様のように処理室２の処理液ノズル４から触媒ユニット２１までの距離が短くなると、処理室２での基板処理を停止している間触媒ユニット２１に水素溶解処理液が停滞することがあり、その場合不純物が処理液供給管２７に溶出するおそれがある。このため、処理室２での基板処理が一定時間停止した場合は、処理液供給管２７内の水素溶解処理液を排水管２３より排水（ブロー）してから基板Ｗへ新しい水素溶解処理液を供給するようにされている。

[0066] 処理液供給管２７に溶出した不純物を排出する他の方法としては、処理液ノズル４の位置を基板Ｗの上部から外した状態で処理液バルブ２８を開き、処理液供給管２７内に滞留した水素溶解処理液を排出する方法を用いることもできる。この場合、排水管２３および排水バルブ２４は不要である。

[0067] <変形態様２>

上述した、図２の態様では、触媒ユニット２１と膜分離ユニット２２とを含む手段を用いて水素溶解水から溶存酸素と過酸化水素を除去した後、それらが除去された水素溶解処理液を各々の処理室２へ送っている。しかし本発明では図５の態様を採ることもできる。すなわち、溶存酸素と過酸化水素が除去された水素溶解処理液に薬液を混合して希釈薬液を調製し、処理液ノズル４に供給する態様である。これは触媒ユニット２１に通せない薬液を用いる場合に有効である。

[0068] 図５を参照すると、薬液調製ユニット５１が、図２に示した態様における処理液供給配管２７に追加されている。

[0069] 薬液調製ユニット５１は、触媒ユニット２１と膜分離ユニット２２とを含む手段を用いて溶存酸素と過酸化水素が除去された水素溶解処理液と、薬液

と、をその内部で混合することができる配管としての混合部 5 2（マニホールド）を具備する。

[0070] 混合部 5 2 には、薬液を供給する第一の薬液供給管 5 3 が接続されている。第一の薬液供給管 5 3 には、薬液バルブ 5 4 と薬液流量調整バルブ 5 5 が介装されている。

[0071] “薬液”とは、不活性ガス溶存水との混合前の薬液を意味する。薬液の例としては、フッ化水素酸（ HF ）、塩酸（ HCl ）、IPA（イソプロピルアルコール）、フッ化水素酸と IPA（イソプロピルアルコール）の混合液、フッ化アンモニウム（ NH_4F ）、アンモニア（ NH_3 ）を例示できる。エッチング目的の薬液としてフッ化水素酸を用いた場合には、混合部 5 2 において、フッ化水素酸と水素溶解処理液とが所定の割合で混合（調合）され、希フッ酸（ DHF ）が生成される。

[0072] 薬液バルブ 5 4 を開くことにより、薬液流量調整バルブ 5 5 で調整された所定流量の薬液を混合部 5 2 に供給することができる。処理液バルブ 2 8 を開いた状態で、薬液バルブ 5 4 を開くことにより、混合部 5 2 内を流通している水素溶解処理液に薬液を注入（インジェクション）して、薬液と水素溶解処理液とを混合させることができる。したがって、混合部 5 2 に対する薬液の供給量と水素溶解処理液の供給量とを調整することにより、所定の割合に希釈された薬液を調製することができる。

[0073] また、薬液バルブ 5 4 を開かずに、処理液バルブ 2 8 のみを開くことにより、混合部 5 2 に対して水素溶解処理液のみを供給することができる。これにより、水素溶解処理液に薬液を混合させることなく、当該水素溶解処理液をリンス液としてそのまま処理液ノズル 4 に供給することができる。

[0074] 第一の薬液供給管 5 3 の端部は、薬液を貯留する薬液タンク 5 6 の内部に挿入されている。薬液タンク 5 6 は密閉容器からなるものであり、薬液タンク 5 6 の内部空間は、その外部空間から遮断されている。第一の薬液供給管 5 3 には、薬液バルブ 5 4 と薬液タンク 5 6 の間にポンプ 5 7 が介装されている。さらに第一の薬液供給管 5 3 にはポンプ 5 7 の下流側に、図示しない

フィルタと脱気ユニットが介装されていることが好ましい。なお、第一の薬液供給管 5 3 はポンプ 5 7 の下流で、薬液バルブ 5 4 や混合部 5 2 へ向かう経路と他の処理室へ向かう経路とに 2 分岐している。

[0075] また、薬液タンク 5 6 には、第二の薬液供給管 7 5 が接続されている。薬液タンク 5 6 には、薬液供給管 7 5 を介して、図示しない薬液供給源からの薬液が供給される。第二の薬液供給管 7 5 には、薬液タンク 5 6 への薬液の供給および供給停止を切り換えるための薬液バルブ 7 6 が介装されている。薬液タンク 5 6 には、例えば、薬液タンク 5 6 内の液量が所定量以下になった場合に未使用の薬液が供給されるようになっている。これにより、薬液タンク 5 6 に未使用の薬液を補充することができる。

[0076] さらに、薬液タンク 5 6 には、不活性ガス供給管 7 7 が接続されている。薬液タンク 5 6 には、不活性ガス供給管 7 7 を介して、図示しない不活性ガス供給源からの不活性ガスが供給される。不活性ガス供給管 7 7 には、薬液タンク 5 6 への不活性ガスの供給および供給停止を切り換えるための不活性ガスバルブ 7 8 が介装されている。薬液タンク 5 6 には、例えば常時、不活性ガスが供給されるようになっている。この変形態様では、不活性ガス供給管 7 7 および不活性ガスバルブ 7 8 により不活性ガス供給手段が構成されている。

[0077] 薬液タンク 5 6 に不活性ガスを供給することにより、薬液タンク 5 6 内から空気を追い出すことができる。したがって、薬液タンク 5 6 内の空気に含まれる酸素が、薬液タンク 5 6 内に貯留された薬液に溶け込んで、当該薬液中の溶存酸素量が増加することを抑制または防止することができる。また、不活性ガスによって薬液タンク 5 6 内を加圧することにより、薬液タンク 5 6 内に貯留された薬液を第一の薬液供給管 5 3 に圧送することも可能である。

[0078] 薬液タンク 5 6 内の薬液は、不活性ガスによる圧力や、ポンプ 5 7 による吸引力により、薬液タンク 5 6 から汲み出されて、第一の薬液供給管 5 3 に送られる。このとき、ポンプ 5 7 のすぐ下流にフィルタと脱気ユニットが設

けられていると、ポンプ５７で汲み出された薬液はフィルタを通過して液中の異物が除去される。さらに、該フィルタを通過した薬液は、脱気ユニットによって脱気され、溶存酸素量が低減される。この結果、混合部５２に、溶存酸素量が低減された薬液を供給することができ、本発明の効果をより高められる。フィルタと脱気ユニットの設置に関して、ポンプ５７の下流に脱気ユニットとフィルタという順番で設置しても構わない。この場合でも、同様の効果が得られる。

[0079] なお、この変形態様２を、図４に示した変形態様１に適用してもよい。この場合は、当該変形態様１における触媒ユニット２１と膜分離ユニット２２の間の配管部分に、薬液調製ユニット５１が構成されることが好ましい。

[0080] <変形態様３>

前述した図５の態様では、処理液供給管２７の一部である混合部５２内を流通している水素溶解処理液に薬液を注入して、薬液と水素溶解処理液とを混合させているが、本発明は図６の態様を採ることもできる。すなわち、処理液供給管２７を流通させる水素溶解処理液と、薬液とをタンク内に導入して、その薬液を水素溶解処理液で希釈し、処理液ノズル４に供給する態様である。これは、触媒ユニット２１に通せない薬液を用いる場合であって、かつ、図５の態様（配管内の混合部５２）では目標の希釈倍率を実現しにくい場合に有効である。

[0081] 図６を参照すると、薬液調製ユニット８１が、図２に示した態様における処理液供給配管２７に追加されている。

[0082] 薬液調製ユニット８１は、触媒ユニット２１と膜分離ユニット２２とを含む手段を用いて溶存酸素と過酸化水素が除去された水素溶解処理液と、薬液と、を受容して希釈薬液を調製する薬液希釈タンク８２を具備する。薬液希釈タンク８２は密閉容器からなるものであり、薬液希釈タンク８２の内部空間は、その外部空間から遮断されている。

[0083] 薬液希釈タンク８２内には希釈薬液を供給する希釈薬液供給管８３の一端が挿入されている。希釈薬液供給管８３の他端は、処理液バルブ２８より下

流側にある処理液供給管 27 の部分に接続されている。希釈薬液供給管 83 には、処理液供給管 27 への希釈薬液の供給および供給停止を切り換えるための希釈薬液バルブ 84 が介装されている。

[0084] さらに希釈薬液供給管 83 には、希釈薬液バルブ 84 と薬液希釈タンク 82 の間にポンプ 57 が介装されている。ポンプ 57 の下流側にある希釈薬液供給管 83 の部分には、図示しないフィルタと脱気ユニットが介装されていることが好ましい。なお、希釈薬液供給管 83 はポンプ 57 の下流で、希釈薬液バルブ 84 へ向かう経路と他の処理室へ向かう経路とに 2 分岐している。

[0085] また、薬液希釈タンク 82 内には、水素溶解処理液を供給する第二の処理液供給管 85 の一端が挿入されている。第二の処理液供給管 85 の他端は、処理液バルブ 28 より上流側にある処理液供給管 27 の部分に接続されている。第二の処理液供給管 85 には、薬液希釈タンク 82 への水素溶解処理液の供給および供給停止を切り換えるための処理液バルブ 86 と、薬液希釈タンク 82 へ供給される水素溶解処理液を所定の流量に調整する処理液流量調整バルブ 87 と、が介装されている。

[0086] 薬液希釈タンク 82 には薬液供給管 75 が接続されている。薬液希釈タンク 82 内に、薬液供給管 75 を介して、図示しない薬液供給源からの薬液が供給される。薬液供給管 75 には、薬液希釈タンク 82 への薬液の供給および供給停止を切り換えるための薬液バルブ 76 と、薬液希釈タンク 82 へ供給される薬液を所定の流量に調整する薬液流量調整バルブ 79 と、が介装されている。

[0087] さらに、薬液希釈タンク 82 には、不活性ガス供給管 77 が接続されている。薬液希釈タンク 82 には、不活性ガス供給管 77 を介して、図示しない不活性ガス供給源からの不活性ガスが供給される。不活性ガス供給管 77 には、薬液希釈タンク 82 への不活性ガスの供給および供給停止を切り換えるための不活性ガスバルブ 78 が介装されている。薬液希釈タンク 82 には、例えば常時、不活性ガスが供給されるようになっている。不活性ガス供給管

７ ７ および不活性ガスバルブ ７ ８ により不活性ガス供給手段が構成されている。

[0088] この態様では、処理液バルブ ２ ８ を開かずに、別の処理液バルブ ８ ６ を開くことにより、処理液流量調整バルブ ８ ７ で調整された所定流量の水素溶解処理液を薬液希釈タンク ８ ２ に供給することができる。また、処理液バルブ ２ ８ を開かずに、薬液バルブ ７ ６ を開くことにより、薬液流量調整バルブ ７ ９ で調整された所定流量の薬液を薬液希釈タンク ８ ２ に供給することができる。これらの操作により、薬液希釈タンク ８ ２ 内において薬液と水素溶解処理液とを混合させることができる。したがって、処理液流量調整バルブ ８ ７ と薬液流量調整バルブ ７ ９ とを用いて薬液の供給量と水素溶解処理液の供給量とを調整することにより、所定の割合に希釈された薬液を薬液希釈タンク ８ ２ 内で調製することができる。そして、処理液バルブ ２ ８ を開かずに、希釈薬液バルブ ８ ４ のみを開くことにより、処理液ノズル ４ に希釈薬液を供給することができる。

[0089] 他方、希釈薬液バルブ ８ ４ を開かずに、処理液バルブ ２ ８ のみを開くことにより、処理室 ２ に対して水素溶解処理液のみを供給することができる。これにより、水素溶解処理液に薬液を混合させることなく、当該水素溶解処理液をリンス液としてそのまま処理液ノズル ４ に供給することができる。

[0090] また、不活性ガス供給管 ７ ７ を用いて薬液希釈タンク ８ ２ に不活性ガスを供給することにより、薬液希釈タンク ８ ２ 内から空気を追い出すことができる。したがって、薬液希釈タンク ８ ２ 内の空気に含まれる酸素が、薬液希釈タンク ８ ２ 内に貯留された希釈薬液に溶け込んで、当該希釈薬液中の溶存酸素量が増加することを抑制または防止することができる。また、不活性ガスによって薬液希釈タンク ８ ２ 内を加圧することにより、薬液希釈タンク ８ ２ 内の希釈薬液を希釈薬液供給管 ８ ３ に圧送することも可能である。

[0091] 薬液希釈タンク ８ ２ 内の希釈薬液は、不活性ガスによる圧力や、ポンプ ５ ７ による吸引力により、薬液希釈タンク ８ ２ から汲み出されて、希釈薬液供給管 ８ ３ に送られる。このとき、ポンプ ５ ７ のすぐ下流にフィルタと脱気ユ

ニットが設けられていると、ポンプ５７で汲み出された希釈薬液はフィルタを通過して液中の異物が除去される。さらに、該フィルタを通過した希釈薬液は、脱気ユニットによって脱気され、溶存酸素量が低減される。この結果、処理液供給管２７に、溶存酸素量が低減された希釈薬液を供給することができ、本発明の効果をより高められる。フィルタと脱気ユニットの設置に関して、ポンプ５７の下流に脱気ユニットとフィルタという順番で設置しても構わない。この場合でも、同様の効果が得られる。

[0092] なお、この変形態様３を、図４に示した変形態様１に適用してもよい。この場合は、当該変形態様１における触媒ユニット２１と膜分離ユニット２２の間の配管部分に、薬液調製ユニット８１を配置することが好ましい。

[0093] さらに、この変形態様３では、水素溶解処理液の他の処理液（例えばオゾン水などの、水素添加を必要としない処理水）を処理液ノズル４に供給する他の処理液供給管９０が、処理液バルブ２８より下流側にある処理液供給管２７の部分に接続されていてもよい。処理液供給管９０には、処理液ノズル４への他の処理液の供給および供給停止を切り換えるための処理液バルブ９１が介装されている。制御ユニット５によって、処理液バルブ２８、処理液バルブ９１、および希釈薬液バルブ８４の各々の開閉動作を切り替えることにより、処理液を選択することができる。

[0094] <変形態様４>

上述した各種態様の処理液ノズル４はノズルアーム１９および支持軸２０に保持されているが、図７に示す態様であってもよい。ノズルアーム１９および支持軸２０に保持された処理液ノズル４に替わって、図７の態様は遮断板１１を備えている。

[0095] 図７を参照すると、遮断板１１は、厚みがほぼ一定の円板状の部材である。遮断板１１の直径は、基板Ｗより大きくされている。遮断板１１は、遮断板１１は、その中心軸線がスピンチャック３の回転軸線と共通の軸線上に位置するように、スピンチャック３の上方で水平に配置されている。

[0096] 遮断板１１は、円盤形をなす平板部３３を有する。平板部３３の下面は、

平面に形成されており、スピンチャック 3 に保持された基板 W の上面に平行となっている。この平板部 33 の下面が、スピンチャック 3 に保持された基板 W に対向する基板対向面 34 となっている。基板対向面 34 は、スピンチャック 3 に保持された基板 W に対向するとともに、スピンベース 8 の上面に対向している。なお、好ましくは、図 7 に示すように遮断板 11 の外周部が全周にわたって下方に折り曲げられて、筒状の周壁部 32 が形成されていると良い。つまり、基板対向面 34 の周囲からスピンチャック 3 に向かって突出している周壁部 32 が形成されていても良い。

[0097] 遮断板 11 の中央部は、その遮断板 11 を支持する中空構造の支軸 31 を有し、支軸 31 内に処理液供給管 27 が挿通されている。遮断板 11 には 1 つ又は複数の吐出口（不図示）が形成されて、支軸 31 の内部空間に連通している。支軸 31 の内部空間に処理液供給管 27 を介して処理液が供給される。これにより、遮断板 11 に形成された吐出口から、スピンチャック 3 に保持された基板 W の上面部に向けて処理液を吐出させることができる。

[0098] さらに、ガス供給管 39 が支軸 31 内に挿通されている。不活性ガスの一例である窒素ガスがガス供給管 39 から支軸 31 の内部空間に供給される。支軸 31 の内部空間に供給された不活性ガスは、遮断板 11 に形成された吐出口（不図示）から下方に向けて吐出される。このため、遮断板 11 と、スピンチャック 3 に保持された基板 W との間の空間（隙間）に、不活性ガスを供給することができる。

[0099] ガス供給管 39 には、当該隙間への不活性ガスの供給および供給停止を切り換えるためのガスバルブ 18 と、当該隙間への不活性ガスの供給流量を調整するガス流量調整バルブ 41 とが介装されている。

[0100] また、支軸 31 には、遮断板昇降駆動機構（遮断部材移動機構）および遮断板回転駆動機構が結合されている。その遮断板昇降駆動機構の駆動力により、支軸 31 および遮断板 11 を、基板対向面 34 がスピンベース 8 の上面に接近した位置である処理位置と、スピンベース 8 の上面から大きく離反した位置である退避位置との間で一体的に昇降させることができる。さらに、

その遮断板回転駆動機構の駆動力により、支軸 3 1 および遮断板 1 1 を、基板 W と共通の軸線まわりに一体的に回転させることができる。これにより、例えば、スピンチャック 3 による基板 W の回転にほぼ同期させて（あるいは若干回転速度を異ならせて）支軸 3 1 および遮断板 1 1 を回転させることができる。

[0101] 図 7 の態様では、スピンチャック 3 に基板 W が保持された状態で遮断板 1 1 を処理位置に位置させる。さらに、基板対向面 3 4 に位置する吐出口から不活性ガスを吐出させると、当該不活性ガスは、スピンチャック 3 に保持された基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の空間を外方に向かって広がっていく。したがって、基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の空間に存在する空気は、不活性ガスによって外方に押し出され、周壁部 3 2 の先端縁とスピンベース 8 の上面との間に形成された隙間から排出される。これにより、基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の雰囲気の不活性ガスで置換することができる。

[0102] さらに、スピンチャック 3 に基板 W が保持された状態で遮断板 1 1 を処理位置に位置させると、基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の空間を周壁部 3 2 によって取り囲むことができるので、当該空間の外周部にその周囲の空気が進入することを抑制または防止することができる。これにより、基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の雰囲気が不活性ガス雰囲気に置換された後に、基板 W の上面と基板対向面 3 4 との間の空間に空気が進入して、当該空間の酸素濃度が上昇することを抑制または防止することができる。

[0103] <変形態様 5>

これまで説明してきた各種態様は、基板 W を保持したスピンチェック 3 の上方に処理液ノズル 4 が配置される態様（ノズル態様）か、あるいは、処理液の吐出口が形成された遮断板 1 1 がスピンチェック 3 の上方に配置される態様（遮断板態様）のいずれかであった。しかし本発明は、図 8 に示す態様のようにノズル態様と遮断板態様の両方を備えていてもよい。

[0104] また、処理液ノズルは 1 つだけでなく、洗浄やエッチング等の処理の目的

ごと、または処理液の種類ごとに設けられていてもよい。例えば図8に示すように、基板Wの周端部を洗浄するための処理液ノズル4 aが処理室2内に設置されてもよい。遮断板11、特に基板対向面34を洗浄するための処理液ノズル（不図示）が設けられていてもよい。あるいは、基板保持機構であるスピンチャック3の内部に処理液供給管27を通して、基板Wの下面に処理液を供給するといった態様も採ることができる。

[0105] また、処理液ノズルは、例えば、ノズル内に供給された処理液と不活性ガスを混合させて処理液の液滴を生成する二流体ノズルであってもよい。

[0106] <変形態様6>

図9は、本発明に係る基板処理装置1に用いられる配管の好ましい態様を示す図である。

[0107] 上述した、触媒ユニット21から処理液ノズル4または遮断板11に形成された吐出口へ至る配管、触媒ユニット21から薬液希釈タンク82へ至る配管、薬液希釈タンク82から処理液ノズル4または遮断板11に形成された吐出口へ至る配管のいずれか、またはすべてが、図9に示す態様にされていることが好ましい。ここでの説明では、全ての配管を総称して「配管100」とする。

[0108] 図9を参照すると、配管100は、2重構造にされており、処理液が流通する内側配管101と、この内側配管101を取り囲む外側配管102とを有している。内側配管101は、外側配管102の内部において、内側配管101と外側配管102との間に介在する支持部材（図示せず）によって支持されている。内側配管101は、外側配管102に対して非接触状態で支持されている。内側配管101と外側配管102との間には空間が筒状に形成されている。内側配管101は、例えば耐薬液性および耐熱性に優れたPFA、PTFEなどのフッ素樹脂製である。フッ素樹脂は、酸素を透過させることができる。外側配管は、例えば、PVC製やフッ素樹脂製の管を用いることができる。

[0109] また、外側配管102には、不活性ガスバルブ103が介装された不活性

ガス供給管１０４と、排気バルブ１０５が介装された排気配管１０６とが接続されている。不活性ガスバルブ１０３を開くことにより、不活性ガス供給管１０４を介して、図示しない不活性ガス供給源（例えば、窒素ガス）からの不活性ガスを外側配管１０２の内部に供給することができる。これにより、内側配管１０１と外側配管１０２との間に不活性ガスを充填することができる。不活性ガスバルブ１０３と不活性ガス供給管１０４により不活性ガス充填手段が構成されている。また、排気バルブ１０５を開くことにより、内側配管１０１と外側配管１０２との間から気体を排気させることができる。

[0110] 排気バルブ１０５を開いた状態で、不活性ガスバルブ１０３を開くことにより、内側配管１０１と外側配管１０２との間から空気を追い出して、この間の雰囲気気を不活性ガス雰囲気気に置換することができる。これにより、内側配管１０１を不活性ガスにより包囲することができる。そして、内側配管１０１と外側配管１０２との間の雰囲気気が不活性ガス雰囲気気に置換された後、不活性ガスバルブ１０３と排気バルブ１０５を閉じることにより、内側配管１０１が不活性ガスによって包囲された状態を維持することができる。

[0111] 内側配管１０１を不活性ガスにより包囲することにより、内側配管１０１の管壁を介して内側配管１０１の内部に進入する酸素の量を低減することができる。これにより、内側配管１０１内を流通する処理液に酸素が溶け込んで、当該処理液中の酸素濃度が上昇することを抑制または防止することができる。

[0112] [第二実施形態]

上述した第一実施形態の処理室２は枚葉式の洗浄機構を備えるものであったが、本発明に含まれる処理室はこれに限らず、バッチ式の洗浄機構を備えた処理室であってもよい。

[0113] 図１０に、図５の態様（変形態様２）の処理室を、バッチ式の洗浄機構を備えた処理室に替えた例を示す。しかし、この図は一例であり、当該バッチ式の洗浄機構を備えた処理室２には、上述した変形態様２だけでなく、上述した他の変形態様１～６の各々又はすべてを適用することができる。なお、

第一実施形態と同じ構成要素には同一符号を付して、その構成要素の説明は第一実施形態と同じなので割愛する。

[0114] 図10を参照すると、第二実施形態の基板処理装置1の処理室2は、処理液を貯留していて当該処理液で基板Wを洗浄処理するための処理槽201を有する。処理槽201の外周には、処理槽201から溢れた処理液を受容するオーバフロー部202が設けられている。

[0115] 処理室2内には、基板Wを処理槽201内に搬送するための基板搬送機構（不図示）も備えられている。基板搬送機構としてはリフトとチャックが用いられる。チャックは、複数枚の基板Wを一括して保持した状態で、処理室2の外から処理槽201の上方まで搬送するものである。リフトは、処理槽201の上方において該チャックから複数枚の基板Wを受け取り、これらの複数枚の基板Wを一括して支持した状態で下降し、処理槽201に貯留された処理液中に浸漬するものである。

[0116] 処理槽201の底部には、処理槽201内に処理液を供給する処理液ノズル203が配設されている。各々の処理液ノズル203には、処理液供給管27から分岐した配管が接続されている。各処理液ノズル203には、処理液を基板Wに向けて噴出する多数の噴出口が形成されている。

[0117] 処理液は、第一実施形態で説明したように、触媒ユニット21と膜分離ユニット22とを含む手段を用いて溶存酸素と過酸化水素とが除去された水素溶解処理液である。

[0118] 噴出した処理液が処理槽201内に貯留されていき、処理槽201の上端部よりオーバフローする。基板Wは、このときの処理液の上昇流によって均一に洗浄される。

[0119] 基板Wの洗浄処理に供され、処理槽201の上端部からオーバフローした処理液は、処理槽201の外周に形成されたオーバフロー部202に一時的に貯留される。オーバフロー部202の底部には、比抵抗計205を有する排水管206が接続されている。このため、オーバフロー部202に一時的に貯留された純水は、比抵抗計205を通過した後、基板処理装置1の外へ

排出される。

[0120] この比抵抗計 205 は、基板 W の洗浄に供された処理液の比抵抗値を測定することにより、処理液の清浄度を測定し、この測定値に基づいて基板 W の洗浄度を判断する目的で使用される。

[0121] また、処理槽 201 内に貯留された処理液を急速に排出するために、処理槽 201 の底部には比較的大径の排出口 204 が形成されている。排出口 204 には、処理液を基板処理装置 1 の外へ排出する排水管 207 が接続されている。排水管 207 には、制御ユニット 5 によって開閉動作される排水バルブ 208 が介装されている。

[0122] 処理槽 201 の上方に、処理槽 201 の開口を開閉可能に作動する一対の蓋部材 209 が配設されている。各蓋部材 209 には吐出口が開口しており、該吐出口に、ガス供給管 39 から分岐した配管が接続されている。これにより、蓋部材 209 で蓋をされた処理槽 201 内に不活性ガスを供給して、処理槽 201 内における処理液の上方の空間を不活性ガスでパージすることができる。

[0123] このように、処理槽 201 内に不活性ガスを供給するノズルを設けることなく、蓋部材 209 に不活性ガスの吐出口を形成することにより、処理槽 201 と蓋部材 209 からなる上下方向のスペースを小さくすることができ、基板処理装置 1 全体が大型化することを防止することが可能となる。また、処理槽 201 に貯留される処理液の液面と蓋部材 209 の下面との距離を小さくすることが可能となるので、処理槽 201 内に供給する不活性ガスの量をより少なくすることが可能となる。

[0124] [第三実施形態]

図 11 は、本発明の第三実施形態に係る基板処理装置の概略構成を示す模式図である。

[0125] 本実施形態では、半導体ウエハの洗浄やエッチング等の目的で、フッ化水素酸 (HF) と超純水とを混合して希フッ酸を調製し、基板処理装置 1 の処理室 2 に供給する。本明細書では「フッ化水素酸」を「フッ酸」と略称する

ことがある。また本発明では、処理液原液のフッ化水素酸（HF）に替えて、主に絶縁膜の洗浄やエッチングに用いられるバッファードフッ酸（BHF）を使用してもよい。バッファードフッ酸は、フッ化水素酸（HF）とフッ化アンモニウム溶液の混合溶液である。

[0126] 本実施形態の基板処理装置1は、槽内でHFと超純水とを混合して希フッ酸（DHF）を調製し貯留する混合水貯留槽300と、薬液タンク（不図示）内のHFを混合水貯留槽300に供給するHF供給ライン301（フッ化水素酸供給手段）と、混合水貯留槽300に超純水を供給する超純水供給ライン302（超純水供給手段）と、DHFを基板処理液として処理室2に送る処理液供給ライン303と、を有している。

[0127] HF供給ライン301上には、本発明によるフッ化水素酸溶液の精製方法を実施するHF精製ユニット304が設置されている。HF精製ユニット304は、HFに水素を添加する水素添加装置305と、当該水素が添加されたHF中の溶存酸素および過酸化水素を除去するための酸化剤除去装置306とを備えている。

[0128] 水素添加装置305により水素を添加したHFの原液を酸化剤除去装置306に通液させることによって、該HF中の溶存酸素濃度および過酸化水素濃度を低減することができる。添加する水素の濃度は $8\mu\text{g/L}$ 以上（好ましくは $15\mu\text{g/L}$ 以上、より好ましくは $66\mu\text{g/L}$ 以上）であることが望ましい。

[0129] 酸化剤除去装置306は白金族系金属触媒を充填した態様を有する。例えば、パラジウム触媒を充填した触媒ユニットや、パラジウム触媒をモノリスに担持した触媒ユニットが挙げられるが、当該白金族系金属触媒のより詳細な具体例については後で記載することにする（第五実施形態を参照）。

[0130] なお、HFの原液が水素添加装置305および酸化剤除去装置306を順次通水することにより、当該HFは溶存酸素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下の液体に精製される。この事は、後述する実施例中に示した評価結果に基づく。

- [0131] 混合水貯留槽 300 は酸化剤除去装置 306 及び超純水供給ライン 302 の後段に位置しており、HF 精製ユニット 304 で精製された HF と超純水供給ライン 302 から供給された超純水とを槽内で混合して DHF を調製し貯留する。混合水貯留槽 300 に対する精製 HF の供給量と超純水の供給量とを調整することにより、所定の濃度に希釈された DHF を作ることができる。
- [0132] 超純水供給ライン 302 は、例えば、背景技術の欄で述べたような超純水製造装置のサブシステム（図 1 参照）からの超純水を混合水貯留槽 300 へ供給する配管である。超純水供給ライン 302 から供給される超純水はあらかじめ、溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に低減された超純水を用いる必要がある。
- [0133] 混合水貯留槽 300 は、密閉容器からなるものであり、混合水貯留槽 300 内に窒素ガス等の不活性ガスを供給する不活性ガス供給ライン 307 を備えている。混合水貯留槽 300 に不活性ガスを供給することにより、混合水貯留槽 300 内から空気を追い出すことができる。したがって、混合水貯留槽 300 内の空気に含まれる酸素が、混合水貯留槽 300 に貯留された DHF に溶解込んで、当該 DHF 中の溶存酸素量が増加することを抑制または防止することができる。また、不活性ガスによって混合水貯留槽 300 内を加圧することにより、混合水貯留槽 300 内に貯留された DHF を処理液供給ライン 303 に圧送することができる。
- [0134] なお、HF 精製ユニット 304 で精製された HF 原液を、混合水貯留槽 300 を経由させないで処理室 2 へ直接供給するラインを設けてもよい。
- [0135] また、処理室 2 は、被処理基板を保持して該被処理基板にノズルより DHF を吐出する枚葉式の処理機構、あるいは、被処理基板を処理槽内に収容し、該処理槽内に DHF を供給して被処理基板を浸漬させるバッチ式の処理機構のいずれかを備えることができる。さらに、被処理体表面の金属の腐食抑制および酸化抑制の観点で、基板処理の工程中は処理室 2 内に不活性ガスを充填して、処理室 2 内における酸素ガス濃度を 2% 以下にしておくことが望

ましい。

[0136] [第四実施形態]

図 1 2 は、本発明の第四実施形態に係る基板処理装置の概略構成を示す模式図である。この図では上述した第三実施形態の構成要素と同じものには同一符号を付してあり、その説明は割愛する。

[0137] 本実施形態の基板処理装置 1 では、前述した H F 精製ユニット 3 0 4 が処理液供給ライン 3 0 3 上に設置されている。つまり、第三実施形態では、H F の原液から溶存酸素および溶存過酸化水素を除去する態様を示したが、第四実施形態では、H F の原液を超純水で希釈してなる D H F（希フッ酸）から酸素および溶存過酸化水素を除去する態様を示す。

[0138] 図 1 2 を参照すると、混合水貯留槽 3 0 0 には、H F の原液を供給する H F 供給ライン 3 0 1 と、混合水貯留槽 3 0 0 に超純水を供給する超純水供給ライン 3 0 2 とがそれぞれ直接、接続されている。混合水貯留槽 3 0 0 に対する H F 原液の供給量と超純水の供給量とを調整することにより、所定の濃度に希釈された D H F を作ることができる。

[0139] 酸化剤除去装置 3 0 6 は、混合水貯留槽 3 0 0 内で調製された D H F を処理室 2 へ供給する処理液供給ライン 3 0 3 上に設置されている。さらに、水素添加装置 3 0 5 は、混合水貯留槽 3 0 0 から酸化剤除去装置 3 0 6 の間の処理液供給ラインに接続されている。

[0140] 水素添加装置 3 0 5 により、D H F に水素を添加することによって、水素が該 D H F 中の溶存酸素と反応して水を生成するため、該 D H F 中の溶存酸素濃度を低減することができる。添加する水素の濃度は $10 \mu\text{g/L}$ 以上であることが、溶存酸素の除去にとって望ましい。

[0141] さらに、溶存酸素が低減された D H F が酸化剤除去装置 3 0 6 を順次通水することにより、当該 D H F は溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下の液体に精製される。この事は、後述する実施例 5 中に示した評価結果に基づく。

[0142] この形態では、超純水供給ライン 3 0 2 から供給される超純水は、溶存酸

素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に低減されていない超純水を用いてもよい。

[0143] 第三実施形態と同様、酸化剤除去装置 306 には、パラジウム触媒を充填した触媒ユニットや、パラジウム触媒をモノリスに担持した触媒ユニットが挙げられる。

[0144] この第四実施形態は第三実施形態と同様の効果を奏する。その上、第四実施形態では、前述した第三実施形態と比べて HF 精製ユニット 304 が処理室 2 の近くに配置されるため、処理室 2 内により清浄な DHF を供給できる。

[0145] [第五実施形態]

上述した触媒ユニット 21 または酸化剤除去装置 306 に使用される、溶存酸素除去と過酸化水素除去のための触媒の具体例について詳述する。

[0146] <溶存酸素除去と過酸化水素除去のための触媒>

当該白金族系金属触媒としては、白金族金属が担持された粒状のイオン交換樹脂、金属イオン型の粒状の陽イオン交換樹脂、白金族金属が担持された非粒状の有機多孔質体又は白金族金属が担持された非粒状の有機多孔質イオン交換体が挙げられる。

[0147] <白金族金属担持非粒状有機多孔質体、白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体>

白金族金属担持非粒状有機多孔質体としては、非粒状有機多孔質体に、平均粒子径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の白金族金属の微粒子が担持されており、非粒状有機多孔質体が、連続骨格相と連続空孔相からなり、連続骨格の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、連続空孔の平均直径は $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、全細孔容積は $0.5 \sim 50 \text{ ml/g}$ であり、白金族金属の担持量が、乾燥状態で $0.004 \sim 20$ 重量%である白金族金属担持非粒状有機多孔質体が挙げられる。

[0148] また、白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体としては、非粒状有機多孔質イオン交換体に、平均粒子径 $1 \sim 1000 \text{ nm}$ の白金族金属の微粒子が担持されており、非粒状有機多孔質イオン交換体は、連続骨格相と連続

空孔相からなり、連続骨格の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、連続空孔の平均直径は $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、全細孔容積は $0.5 \sim 50 \text{ml/g}$ であり、乾燥状態での重量当りのイオン交換容量は $1 \sim 6 \text{mg 当量/g}$ であり、イオン交換基が有機多孔質イオン交換体中に均一に分布しており、白金族金属の担持量が、乾燥状態で $0.004 \sim 20$ 重量%である白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体が挙げられる。

[0149] なお、非粒状有機多孔質体又は非粒状有機多孔質イオン交換体の開口の平均直径は、水銀圧入法により測定され、水銀圧入法により得られた細孔分布曲線の極大値を指す。また、非粒状有機多孔質体又は非粒状有機多孔質イオン交換体の構造、及び連続骨格の厚みは、SEM観察により求められる。非粒状有機多孔質体又は非粒状有機多孔質イオン交換体に担持されている白金族金属のナノ粒子の粒子径は、TEM観察により求められる。

[0150] 上記の白金族金属担持非粒状有機多孔質体又は白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体は、非粒状有機多孔質体又は非粒状有機多孔質イオン交換体に、平均粒子径 $1 \sim 100 \text{nm}$ の白金族金属が担持されているので、高い過酸化水素分解触媒活性を示し、且つ、 $200 \sim 20000 \text{h}^{-1}$ 好ましくは $2000 \sim 20000 \text{h}^{-1}$ の空間速度(SV)で被処理水を通水させることができる。

[0151] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体において、白金族金属が担持されている担体は、非粒状有機多孔質体であるが、この非粒状有機多孔質交換体とは、モノリス状有機多孔質交換体である。また、白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体において、白金族金属が担持されている担体は、非粒状有機多孔質イオン交換体であるが、この非粒状有機多孔質イオン交換体とは、モノリス状有機多孔質イオン交換体であり、モノリス状有機多孔質体にイオン交換基が導入されたものである。

[0152] モノリス状有機多孔質体は、骨格が有機ポリマーにより形成されており、骨格間に反応液の流路となる連通孔を多数有する多孔質体である。そして、モノリス状有機多孔質イオン交換体は、このモノリス状有機多孔質体の骨格

中にイオン交換基が均一に分布するように導入されている多孔質体である。
なお、本明細書中、「モノリス状有機多孔質体」を単に「モノリス」と、「モノリス状有機多孔質イオン交換体」を単に「モノリスイオン交換体」とも言い、また、モノリスの製造における中間体（前駆体）である「モノリス状有機多孔質中間体」を単に「モノリス中間体」とも言う。

[0153] このようなモノリス又はモノリスイオン交換体の構造例としては、特開 2002-306976 号公報や特開 2009-62512 号公報に開示されている連続気泡構造や、特開 2009-67982 号公報に開示されている共連続構造や、特開 2009-7550 号公報に開示されている粒子凝集型構造や、特開 2009-108294 号公報に開示されている粒子複合型構造等が挙げられる。

[0154] 上記モノリス、すなわち、白金族金属粒子の担体となるモノリスの形態例（以下、モノリス（１）とも記載する。）及び上記モノリスイオン交換体、すなわち、白金族金属粒子の担体となるモノリスイオン交換体の形態例（以下、モノリスイオン交換体（１）とも記載する。）としては、特開 2009-67982 号公報に開示されている共連続構造を有するモノリス及びモノリスイオン交換体が挙げられる。

[0155] つまり、モノリス（１）は、イオン交換基が導入される前のモノリスであり、全構成単位中、架橋構造単位を 0.1～5.0 モル％含有する芳香族ビニルポリマーからなる平均太さが乾燥状態で 1～100 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が乾燥状態で 1～1000 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、乾燥状態での全細孔容積が 0.5～50 ml/g である有機多孔質体であるモノリスである。

[0156] また、モノリスイオン交換体（１）は、全構成単位中、架橋構造単位を 0.1～5.0 モル％含有する芳香族ビニルポリマーからなる平均太さが乾燥状態で 1～100 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が乾燥状態で 1～1000 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体であって、乾燥状態での全細孔容積が 0.5～50 ml/g であり、

イオン交換基を有しており、乾燥状態での重量当りのイオン交換容量が1～6 mg 当量/g であり、イオン交換基が有機多孔質イオン交換体中に均一に分布しているモノリスイオン交換体であるモノリスイオン交換体である。

[0157] モノリス(1)又はモノリスイオン交換体(1)は、平均太さが乾燥状態で1～100 μm 、好ましくは3～58 μm の三次元的に連続した骨格と、その骨格間に平均直径が乾燥状態で1～1000 μm 、好ましくは15～180 μm 、特に好ましくは20～150 μm の三次元的に連続した空孔とからなる共連続構造体である。共連続構造とは、連続する骨格相と連続する空孔相とが絡み合っただけでそれぞれが共に3次元的に連続する構造である。この連続した空孔は、従来の連続気泡型モノリスや粒子凝集型モノリスに比べて空孔の連続性が高く、その大きさに偏りがない。また、骨格が太いため機械的強度が高い。

[0158] 三次元的に連続した空孔の平均直径が乾燥状態で1 μm 未満であると、通液時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、1000 μm を超えると、反応液とモノリス又はモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、その結果、触媒活性が不十分となるため好ましくない。また、骨格の平均太さが乾燥状態で1 μm 未満であると、高流速で通液した際にモノリス又はモノリスイオン交換体が大きく変形してしまうため好ましくない。更に、反応液とモノリス又はモノリスイオン交換体との接触効率が低下し、触媒効果が低下するため好ましくない。一方、骨格の太さが100 μm を越えると、骨格が太くなり過ぎ、通液時の圧力損失が増大するため好ましくない。

[0159] 乾燥状態のモノリス(1)の開口の平均直径、モノリスイオン交換体(1)の開口の平均直径及び以下に述べるモノリスの製造の1処理で得られる、乾燥状態のモノリス中間体(1)の開口の平均直径は、水銀圧入法により測定され、水銀圧入法により得られた細孔分布曲線の極大値を指す。また、モノリス(1)又はモノリスイオン交換体(1)の骨格の乾燥状態での平均太さは、乾燥状態のモノリス(1)又はモノリスイオン交換体(1)のSEM観察により求められる。具体的には、乾燥状態のモノリス(1)又はモノリ

スイオン交換体（１）のSEM観察を少なくとも３回行い、得られた画像中の骨格の太さを測定し、それらの平均値を平均太さとする。なお、骨格は棒状であり円形断面形状であるが、楕円断面形状等異径断面のものが含まれていてもよい。この場合の太さは短径と長径の平均である。

[0160] また、モノリス（１）又はモノリスイオン交換体（１）の乾燥状態での重量当りの全細孔容積は、 $0.5 \sim 50 \text{ ml/g}$ である。全細孔容積が 0.5 ml/g 未満であると、通液時の圧力損失が大きくなってしまいうため好ましくなく、更に、単位断面積当りの透過量が小さくなり、処理量が低下してしまうため好ましくない。一方、全細孔容積が 50 ml/g を超えると、機械的強度が低下して、特に高流速で通液した際にモノリス又はモノリスイオン交換体が大きく変形してしまうため好ましくない。更に、反応液とモノリス（１）又はモノリスイオン交換体（１）との接触効率が低下するため、触媒効率も低下してしまうため好ましくない。三次元的に連続した空孔の大きさ及び全細孔容積が上記範囲にあれば、反応液との接触が極めて均一で接触面積も大きく、かつ低圧力損失下での通液が可能となる。

[0161] モノリス（１）又はモノリスイオン交換体（１）において、骨格を構成する材料は、全構成単位中、 $0.1 \sim 5$ モル％、好ましくは $0.5 \sim 3.0$ モル％の架橋構造単位を含んでいる芳香族ビニルポリマーであり疎水性である。架橋構造単位が 0.1 モル％未満であると、機械的強度が不足するため好ましくなく、一方、 5 モル％を越えると、多孔質体の構造が共連続構造から逸脱しやすくなる。芳香族ビニルポリマーの種類に特に制限はなく、例えば、ポリスチレン、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリビニルトルエン、ポリビニルベンジルクロライド、ポリビニルビフェニル、ポリビニルナフタレン等が挙げられる。上記ポリマーは、単独のビニルモノマーと架橋剤を共重合させて得られるポリマーでも、複数のビニルモノマーと架橋剤を重合させて得られるポリマーであってもよく、また、二種類以上のポリマーがブレンドされたものであってもよい。これら有機ポリマー材料の中で、共連続構造形成の容易さ、イオン交換基導入の容易性と機械的強度の高さ、および、酸又は

アルカリに対する安定性の高さから、スチレンージビニルベンゼン共重合体やビニルベンジルククロライドージビニルベンゼン共重合体が好ましい。

[0162] モノリスイオン交換体（１）において、導入されているイオン交換基は、モノリスの表面のみならず、モノリスの骨格内部にまで均一に分布している。ここで言う「イオン交換基が均一に分布している」とは、イオン交換基の分布が少なくとも μm オーダーで表面および骨格内部に均一に分布していることを指す。イオン交換基の分布状況は、E P M Aを用いることで簡単に確認される。また、イオン交換基が、モノリスの表面のみならず、モノリスの骨格内部にまで均一に分布していると、表面と内部の物理的性質及び化学的性質を均一にできるため、膨潤及び収縮に対する耐久性が向上する。

[0163] モノリスイオン交換体（１）に導入されているイオン交換基は、カチオン交換基又はアニオン交換基である。カチオン交換基としては、カルボン酸基、イミノニ酢酸基、スルホン酸基、リン酸基、リン酸エステル基等が挙げられる。アニオン交換基としては、トリメチルアンモニウム基、トリエチルアンモニウム基、トリブチルアンモニウム基、ジメチルヒドロキシエチルアンモニウム基、ジメチルヒドロキシプロピルアンモニウム基、メチルジヒドロキシエチルアンモニウム基等の四級アンモニウム基や、第三スルホニウム基、ホスホニウム基等が挙げられる。

[0164] モノリスイオン交換体（１）は、乾燥状態での重量当りのイオン交換容量が $1 \sim 6 \text{ mg 当量/g}$ のイオン交換容量を有する。モノリスイオン交換体（１）は、三次元的に連続した空孔の連続性や均一性が高いため、全細孔容積を低下させても圧力損失はさほど増加しない。そのため、圧力損失を低く抑さえたままで体積当りのイオン交換容量を飛躍的に大きくすることができる。重量当りのイオン交換容量が上記範囲にあることにより、触媒内部のpHなど触媒活性点の周りの環境を変えることができ、これにより触媒活性が高くなる。モノリスイオン交換体（１）がモノリスアニオン交換体の場合は、モノリスアニオン交換体（１）には、アニオン交換基が導入されており、乾燥状態での重量当りのアニオン交換容量は、 $1 \sim 6 \text{ mg 当量/g}$ である。ま

た、モノリスイオン交換体（１）がモノリスカチオン交換体の場合は、モノリスカチオン交換体（１）には、カチオン交換基が導入されており、乾燥状態での重量当りのカチオン交換容量は、１～６ｍｇ当量／ｇである。

[0165] モノリス（１）は、特開２００９－６７９８２号公報に開示されているモノリス状有機多孔質体の製造方法を行うことにより得られる。つまり、当該製法は、イオン交換基を含まない油溶性モノマー、界面活性剤及び水の混合物を攪拌することにより油中水滴型エマルジョンを調製し、次いで油中水滴型エマルジョンを重合させて全細孔容積が１６ｍｌ／ｇを超え、３０ｍｌ／ｇ以下の連続マクロポア構造のモノリス状の有機多孔質中間体（以下、モノリス中間体（１）とも記載する。）を得るⅠ処理、芳香族ビニルモノマー、一分子中に少なくとも２個以上のビニル基を有する全油溶性モノマー中、０．３～５モル％の架橋剤、芳香族ビニルモノマーや架橋剤は溶解するが芳香族ビニルモノマーが重合して生成するポリマーは溶解しない有機溶媒及び重合開始剤からなる混合物を調製するⅡ処理、Ⅱ処理で得られた混合物を静置下、且つⅠ処理で得られたモノリス中間体（１）の存在下に重合を行い、共連続構造体である有機多孔質体であるモノリス（１）を得るⅢ処理、を含む。

[0166] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体又は白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体には、白金族金属が担持されている。白金族金属とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金である。これらの白金族金属は、一種類を単独で用いても、二種類以上の金属を組み合わせ用いても良く、更に、二種類以上の金属を合金として用いても良い。これらの中で、白金、パラジウム、白金／パラジウム合金は触媒活性が高く、好適に用いられる。

[0167] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体又は白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体に担持されている白金族金属粒子の平均粒子径は、１～１０００ｎｍであり、好ましくは１～２００ｎｍ、更に好ましくは１～２０ｎｍである。平均粒子径が１ｎｍ未満であると、白金族金属粒子が担体から脱離す

る可能性が高くなるため好ましくなく、一方、平均粒子径が1000nmを超えると、金属の単位質量当たりの表面積が少なくなり触媒効果が効率的に得られなくなるため好ましくない。なお、白金族金属粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）分析により得られるTEM画像を、画像解析することにより求められる。

[0168] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体又は白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体中の白金族金属粒子の担持量（（白金族金属粒子／乾燥状態の白金族金属担持触媒）×100）は、0.004～20重量%、好ましくは0.005～15重量%である。白金族金属粒子の担持量が0.004重量%未満であると、触媒活性が不十分になるため好ましくない。一方、白金族金属粒子の担持量が20重量%を超えると、水中への金属溶出が認められるようになるため好ましくない。

[0169] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体又は白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体の製造方法には特に制約はない。公知の方法により、モノリス又はモノリスイオン交換体に、白金族金属の微粒子を担持させることにより、白金族金属担持触媒が得られる。非粒状有機多孔質体又は非粒状有機多孔質イオン交換体に白金族金属を担持する方法としては、例えば、特開2010-240641号公報に開示されている方法が挙げられる。例えば、乾燥状態のモノリスイオン交換体を酢酸パラジウム等の白金族金属化合物のメタノール溶液に浸漬し、パラジウムイオンをイオン交換によりモノリスイオン交換体に吸着させ、次いで、還元剤と接触させてパラジウム金属微粒子をモノリスイオン交換体に担持する方法や、モノリスイオン交換体をテトラアンミンパラジウム錯体等の白金族金属化合物の水溶液に浸漬し、パラジウムイオンをイオン交換によりモノリスイオン交換体に吸着させ、次いで、還元剤と接触させてパラジウム金属微粒子をモノリスイオン交換体に担持する方法である。

[0170] 白金族金属が担持された粒状のイオン交換樹脂は、粒状のイオン交換樹脂に、白金族金属が担持されたものである。白金族金属の担体となる粒状のイ

オン交換樹脂としては、特に制限されず、例えば、強塩基性アニオン交換樹脂等が挙げられる。そして、粒状のイオン交換樹脂に、公知の方法により白金族金属が担持されて、白金族金属が担持された粒状のイオン交換樹脂が得られる。

[0171] 金属が担持された金属イオン型の粒状の陽イオン交換樹脂は、粒状の陽イオン交換樹脂に、鉄イオン、銅イオン、ニッケルイオン、クロムイオン、コバルトイオンなどの金属が担持されたものである。担体となる粒状の陽イオン交換樹脂としては、特に制限されず、例えば、強酸性陽イオン交換樹脂等が挙げられる。そして、粒状の陽イオン交換樹脂に、公知の方法により鉄イオン、銅イオン、ニッケルイオン、クロムイオン、コバルトイオンなどの金属が担持されて、金属イオン型の粒状の陽イオン交換樹脂が得られる。

[0172] 以下に、本発明に使用される触媒ユニット21の触媒を、より具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

[0173] <白金族金属担持非粒状有機多孔質イオン交換体の製造>

(モノリス中間体の製造(1処理))

スチレン9.28g、ジビニルベンゼン0.19g、ソルビタンモノオレエート(以下SMOと略す)0.50gおよび2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)0.25gを混合し、均一に溶解させた。次に、当該スチレン/ジビニルベンゼン/SMO/2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)混合物を180gの純水に添加し、遊星式攪拌装置である真空攪拌脱泡ミキサー(イーエムイー社製)を用いて減圧下攪拌して、油中水滴型エマルションを得た。このエマルションを速やかに反応容器に移し、密封後静置下で60℃、24時間重合させた。重合終了後、内容物を取り出し、メタノールで抽出した後、減圧乾燥して、連続マクロポア構造を有するモノリス中間体を製造した。このようにして得られたモノリス中間体(乾燥体)の内部構造をSEMにより観察した。SEM画像から、隣接する2つのマクロポアを区画する壁部は極めて細く棒状であるものの、連続気泡構造を有しており、水銀圧入法により測定したマクロポアとマクロポアが重なる部分の開口(メソポア)の

平均直径は40 μm 、全細孔容積は18.2 ml/g であった。

[0174] (モノリスの製造)

次いで、スチレン216.6 g、ジビニルベンゼン4.4 g、1-デカノール220 g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.8 gを混合し、均一に溶解させた(II処理)。次に上記モノリス中間体を反応容器に入れ、当該スチレン/ジビニルベンゼン/1-デカノール/2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)混合物に浸漬させ、減圧チャンバー中で脱泡した後、反応容器を密封し、静置下50℃で24時間重合させた。重合終了後内容物を取り出し、アセトンでソックスレー抽出した後、減圧乾燥した(III処理)。

[0175] このようにして得られたスチレン/ジビニルベンゼン共重合体よりなる架橋成分を1.2モル%含有したモノリス(乾燥体)の内部構造を、SEMにより観察した。SEM観察から、当該モノリスは骨格及び空孔はそれぞれ3次的に連続し、両相が絡み合った共連続構造であった。また、SEM画像から測定した骨格の平均太さは20 μm であった。また、水銀圧入法により測定した、当該モノリスの三次元的に連続した空孔の平均直径は70 μm 、全細孔容積は4.4 ml/g であった。なお、空孔の平均直径は、水銀圧入法により得られた細孔分布曲線の極大値から求めた。

[0176] (モノリスアニオン交換体の製造)

上記の方法で製造したモノリスをカラム状反応器に入れ、クロロスルホン酸1600 gと四塩化スズ400 g、ジメトキシメタン2500 ml からなる溶液を循環・通液して、30℃、5時間反応させ、クロロメチル基を導入した。反応終了後、クロロメチル化モノリスをTHF/水=2/1の混合溶媒で洗浄し、更にTHFで洗浄した。このクロロメチル化モノリスにTHF1600 ml とトリメチルアミン30%水溶液1400 ml を加え、60℃、6時間反応させた。反応終了後、生成物をメタノールで洗浄し、次いで純水で洗浄してモノリスアニオン交換体を得た。

[0177] 得られたモノリスアニオン交換体のアニオン交換容量は、乾燥状態で4.

2 mg 当量/g であり、四級アンモニウム基が定量的に導入されていることを確認した。また、SEM画像から測定した乾燥状態での骨格の太さは20 μ m であり、水銀圧入法による測定から求めた、当該モノリスアニオン交換体の三次元的に連続した空孔の乾燥状態での平均直径は70 μ m、乾燥状態での全細孔容積は4.4 ml/g であった。

[0178] 次に、モノリスアニオン交換体中の四級アンモニウム基の分布状態を確認するため、モノリスアニオン交換体を塩酸水溶液で処理して塩化物型とした後、EPMAにより塩化物イオンの分布状態を観察した。その結果、塩化物イオンはモノリスアニオン交換体の骨格表面のみならず、骨格内部にも均一に分布しており、四級アンモニウム基がモノリスアニオン交換体中に均一に導入されていることが確認できた。

[0179] (白金族金属の担持)

上記モノリスアニオン交換体をC形にイオン交換した後、乾燥状態で円柱状に切り出し、減圧乾燥した。乾燥後のモノリスアニオン交換体の重量は、1.2 g であった。この乾燥状態のモノリスアニオン交換体を、塩化パラジウム100 mg を溶解した希塩酸に24時間浸漬し、塩化パラジウム酸形にイオン交換した。浸漬終了後、モノリスアニオン交換体を純水で数回洗浄し、ヒドラジン水溶液中に24時間浸漬して還元処理を行った。塩化パラジウム酸形モノリスアニオン交換体が茶色であったのに対し、還元処理終了後のモノリスアニオン交換体は黒色に着色しており、パラジウム微粒子の生成が示唆された。還元後の試料は、数回純水で洗浄した後、減圧乾燥により乾燥させた。

[0180] パラジウムの担持量をICP発光分光分析法で求めたところ、パラジウム担持量は3.9重量%であった。モノリスアニオン交換体に担持されたパラジウムの分布状態を確認するため、EPMAによりパラジウムの分布状態を観察した。パラジウムはモノリスアニオン交換体の骨格表面のみならず、骨格内部にも分布しており、内部の方が濃度が若干高いものの、比較的均一に分布していることが確認できた。また、担持されたパラジウム粒子の平均粒

子径を測定するため、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を行った。パラジウム微粒子の平均粒子径は、8 nmであった。

実施例

[0181] 以下では、基板処理装置1により基板Wを処理することにより得られた測定結果について説明する。

[0182] [処理される基板（サンプル）]

4インチのシリコンウエハに銅、モリブデン、タングステンをそれぞれ200 nmの厚みとなるようにスパッタリングで成膜した試験ウエハを使用した。なお、銅およびタングステンについては、下地としてチタンを予め50 nmスパッタリングで成膜した上に成膜している。近年、MOS型素子の配線材料には、タングステンや銅の他にモリブデンも使用されており、これも評価した。

[0183] [評価方法]

4探針シート抵抗測定器（Σ-5+、エヌピイエス社製）を用いて洗浄処理前後のシート抵抗を測定し、その差を記録した。金属が溶出し膜厚が減少するとシート抵抗は増加する。

[0184] [基板処理装置（洗浄装置）]

基板処理装置（洗浄装置）としては、図2に示される枚葉式の基板処理装置1を使用した。不活性ガスとしては99.999%の窒素ガスを用い、ウエハの回転数は500 rpmで一定とし、処理液ノズルから処理水を60分間供給し試験ウエハを洗浄処理した。

[0185] [原水（超純水）]

超純水については、オルガノ株式会社開発センター内に設置されている超純水製造装置の二次純水を使用した。超純水製造装置の出口での水質は次の表1のとおりである。なお、超純水製造装置の出口は例えば図3に示したサブシステム9の超純水循環配管9aからの出口9bに相当し、この出口9bから基板処理装置1の超純水入口1aまでの間は約50mの配管（PFAで作られた配管および継手）で接続されており、超純水入口1aでの溶存酸素

濃度は $8 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。

[0186] [表1]

【表 1】

比抵抗	$18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$
全有機炭素濃度	$1 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下
微粒子数	$1 \text{ 個}/\text{mL}$ 以下 (粒径 $0.05 \mu\text{m}$ 以上)
生菌数	$0.1 \text{ 個}/\text{L}$ 以下
シリカ	$0.1 \mu\text{g SiO}_2/\text{L}$ 以下
ナトリウム	$5 \text{ ng}/\text{L}$ 以下
鉄	$5 \text{ ng}/\text{L}$ 以下
銅	$5 \text{ ng}/\text{L}$ 以下
塩化物イオン	$5 \text{ ng}/\text{L}$ 以下
酸化還元電位	$+300 \text{ mV}$ (vs. NHE)
溶存酸素濃度	$2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下
過酸化水素濃度	$16 \sim 17 \mu\text{g}/\text{L}$
水温	23°C

[0187] [評価する処理水]

過酸化水素除去水については、上記の超純水をパラジウム担持モノリスに通水して得た。このとき、過酸化水素濃度は $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下であった。

[0188] 水素溶解水については、上記の超純水中に中空糸膜を介して水素を添加して得た。溶存水素濃度について、溶存水素計（DHD1-1、東亜ディーケーケー社製）で測定した。水素濃度は中空糸膜へ供給する水素ガス量をマスフローコントローラーで制御した。

[0189] 酸素および過酸化水素が除去された水については、上記の水素溶解水をパラジウム担持モノリスに通水して得た。このとき、該パラジウム担持モノリスを、図3に示したサブシステム9の超純水循環配管9aからの出口9bから基板処理装置1の超純水入口1aまでの間であって、基板処理装置1の超

純水（被処理液）入口 1 から上流側の 5 m 以内の超純水供給路に配置した。
溶存酸素濃度については、オービスフェア製 model 410 型を用いて測定した。

[0190] [実施例 1]

上記枚葉式洗浄装置の処理室内の酸素ガス濃度を 2 % 以下とした状態にて、処理水の種類を変えて上記の各試験ウエハを処理した。この結果（シート抵抗増分）を次の表 2 に示す。

[0191] [表 2]

【表 2】

処理水	濃度 ($\mu\text{g/L}$)			シート抵抗増分 ($\text{m}\Omega$)	
	酸素	過酸化水素	水素	銅	モリブデン
超純水	8	1.7	0	5.0	2.2
過酸化水素除去水	2.5	< 2	0	4.5	8
水素溶解水	9	1.6	9.5	2.8	7
酸素および過酸化水素が除去された水 (水素添加)	< 2	< 2	8	1.5	2
	< 2	< 2	1.5	< 1	2
	< 2	< 2	6.6	< 1	< 1
	< 2	< 2	12.0	< 1	< 1

[0192] 上記の超純水や過酸化水素除去水では銅の腐食が起きている。上記の水素溶解水では、銅の腐食は完全には抑制されていない。超純水から溶存酸素と過酸化水素を除去しただけでも腐食の抑制は未だ完全でない。

[0193] しかし、上記の超純水から溶存酸素および過酸化水素を除去し、水素を所定濃度以上添加することにより得た水を、低酸素雰囲気では基板の洗浄に使用すると、完全に銅の腐食を抑制できた。この事は、タングステンが表面に成膜された試験ウエハについても同じであった（表 2 には示していない。）。

[0194] このような表 2 の評価結果から、次の事が分かる。銅が表面に露出したウエハを超純水で洗浄すると、当該超純水中に含まれる酸素および過酸化水素で銅が腐食および溶出する。

[0195] そこで当該超純水から酸素および過酸化水素を除去すると、銅の溶出（膜厚の減少）が抑制され、さらに、酸素と過酸化水素とが除去された超純水に水素を添加すると、銅の溶出はさらに抑制されることが分かった。

[0196] なお、銅の処理水として、溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下で、かつ溶存水素濃度が $8 \mu\text{g/L}$ 以上、好ましくは $15 \mu\text{g/L}$ 以上、より好ましくは $66 \mu\text{g/L}$ 以上、に調整されていると最も効果があることが表2から分かる。

[0197] また、モリブデンが表面に成膜された試験ウエハを処理する場合には、上記の超純水から過酸化水素を除去することでモリブデンの腐食を大幅に抑制できることも表2から分かる。このときのシート抵抗増分は上記の水素溶解水の場合とほぼ同じである。さらに、過酸化水素除去水に水素を所定濃度以上添加することにより得た水を、低酸素雰囲気でもリブデン露出基板の処理に使用すると、シート抵抗を検出限界以下とすることができた。

[0198] 表2の評価結果から、モリブデンの処理水は、少なくとも過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下であることが好ましく、さらに、溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下で、かつ溶存水素濃度が $8 \mu\text{g/L}$ 以上、好ましくは $15 \mu\text{g/L}$ 以上、より好ましくは $66 \mu\text{g/L}$ 以上、に調整されていると最も効果があることが表2から分かる。

[0199] [参考例1]

上記モリブデンを成膜した試験ウエハを上記の超純水に24時間浸漬させた後、当該超純水中の過酸化水素濃度を測定した。この結果を示したのが次の表3である。モリブデンは酸素と接触すると過酸化水素を生成することを見出した。したがって、上記の超純水から過酸化水素を除去した液をモリブデンの処理液とすることの意義は大きい。

[0200]

[表3]

【表 3】

浸漬条件	過酸化水素濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	
	浸漬前	浸漬後
窒素 80% + 酸素 20% 雰囲気	17	230
窒素 雰囲気	17	17

[0201] [実施例 2]

上記枚葉式洗浄装置の処理室内の酸素ガス濃度を調整し、酸素および過酸化水素が除去された水を用い、その調整した酸素ガス濃度の下で、試験ウエハを処理した結果を、次の表 4 に示す。

[0202] [表4]

【表 4】

酸素ガス濃度	濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)			シート抵抗増分 ($\text{m}\Omega$)	
	酸素	過酸化水素	水素	銅	モリブデン
10%	< 2	< 2	66	12	38
5%	< 2	< 2	66	3.2	3
2%	< 2	< 2	66	< 1	< 1
0.5%	< 2	< 2	66	< 1	< 1

[0203] 上記実施例 2 の処理を行う処理室内の酸素ガス濃度を 2% 以下とすれば、完全に銅の腐食を抑制できた。この事は、表面にモリブデンが成膜された試験ウエハについても同じであった。

[0204] この評価結果から、次の事が分かる。上記の超純水から酸素および過酸化水素を除去し、酸素と過酸化水素とが除去された超純水に水素を添加して得た処理水を用い、その処理水で基板処理を行う処理室内の酸素ガス濃度は 2% 以下にすると、基板表面に露出した銅やモリブデンの溶出を完全に抑制で

きる。

[0205] したがって、上述した各種の態様の基板処理装置 1 のように触媒ユニット 21 および分離膜ユニット 22 を備えることは、銅やモリブデンの溶出を完全に抑制する効果があると言える。

[0206] [実施例 3]

試験ウエハとして、前述したモリブデン露出基板を用意し、上記枚葉式洗浄装置の洗浄室内のガス成分を調整し、過酸化水素が除去された水を用い、その成分調整されたガス雰囲気下で、試験ウエハを処理した後、基板表面の接触角を測定した結果を、次の表 5 に示す。

[0207] [表 5]

【表 5】

洗浄室内ガス	濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)			接触角
	酸素	過酸化水素	水素	
空気	8	20	0	16°
空気	8	< 2	0	26°
窒素 (99.99%)	8	20	0	19°
窒素 (99.99%)	8	< 2	0	37°

[0208] この評価結果から、次の事が分かる。過酸化水素を除去した超純水で処理した基板は、過酸化水素を含む超純水で処理した基板に比べ、接触角が大きくなる。すなわち、より疎水性の表面となる。これは、過酸化水素による基板表面の酸化が抑制された効果であると考えられる。また、窒素雰囲気下で処理した基板は、空気雰囲気下で処理した基板に比べ、接触角が大きくなる。すなわち、より疎水性の表面となる。これは、空気中に含まれる酸素による基板表面の酸化が抑制された効果であると考えられる。

[0209] 超純水からの過酸化水素の除去および／または酸素濃度を減じた雰囲気下での処理は、モリブデン露出基板の予期せぬ酸化反応を抑止する効果がある

といえる。

[0210] [参考例 2]

試験ウエハとして n 型シリコンウエハを用意し、上記の実施例 3 とは処理水の条件を変えて、接触角を測定した。すなわち、上記枚葉式洗浄装置の洗浄室内のガス成分を調整し、その成分調整されたガス雰囲気下で、過酸化水素が除去された水、および過酸化水素を $50 \mu\text{g/L}$ 添加した水のそれぞれで試験ウエハを処理した後、基板表面の接触角を測定した結果を、次の表 6 に示す。

[0211] [表 6]

【表 6】

洗浄室内ガス	濃度 ($\mu\text{g/L}$)			接触角
	酸素	過酸化水素	水素	
空気	8	50	0	84°
空気	8	< 2	0	86°
窒素 (99.99%)	8	50	0	87°
窒素 (99.99%)	8	< 2	0	89°

[0212] この評価結果から、次の事が分かる。過酸化水素を除去した超純水で処理した基板は、過酸化水素を含む超純水で処理した基板に比べ、接触角が大きくなる。すなわち、より疎水性の表面となる。これは、過酸化水素による基板表面の酸化が抑制された効果であると考えられる。また、窒素雰囲気下で処理した基板は、空気雰囲気下で処理した基板に比べ、接触角が大きくなる。すなわち、より疎水性の表面となる。これは、空気中に含まれる酸素による基板表面の酸化が抑制された効果であると考えられる。

[0213] 超純水からの過酸化水素の除去および／または酸素濃度を減じた雰囲気下での処理は、シリコン基板の濡れ性、すなわち酸化状態に影響があることが分かる。

[0214] [実施例 4]

次に、希釈薬液で基板を処理する場合の評価結果を示す。本実施例では、図 13 に示される態様を有する基板処理装置 1 を使用した。この装置は図 5 に示した態様の基板処理装置と殆ど同じであり、図 5 中の構成要素と同じものには同じ符号を付してある。

[0215] 図 5 に示した態様に対し変更または追加した構成については次のとおりである。薬液タンク 56 の上部に、排ガスバルブ 211 を持つ排ガス管 212 が接続されている。薬液タンク 56 の側壁には液位の上限と下限を監視する 2 つのレベルセンサ 210 が配設されている。膜分離ユニット 22 と混合部 52 の間を延びる処理液供給管 27 には、処理液バルブ 213 および流量計 214 が介装されている。さらに、処理液バルブ 28 から処理室 2 の支持軸 20 内部へと延びる処理液供給管 27 には、3 本の測定用配管 215, 216, 217 が接続されている。測定用配管 215 には pH 計 218 が介装され、測定用配管 216 には導電率計 219 が介装され、測定用配管 217 には溶存酸素濃度計 220 が介装されている。処理液バルブ 28、薬液バルブ 54、ポンプ 57、処理液バルブ 213 および流量計 214 は制御部 5 によって制御される。

[0216] さらに、処理室 2 および薬液タンク 56 に直接または間接的に繋がる配管（処理液供給管 27、一部のメイン配管 10、薬液供給管 53, 75、排ガス管 212、測定用配管 215, 216, 217、など）は、図 13 に示すように不活性ガスシール室 221 内において配設されている。不活性ガスシール室 221 の周囲壁に不活性ガス導入口 222 と不活性ガス排出口 223 が設けられており、これらの出入口を除いて不活性ガスシール室 221 は気密封止されている。不活性ガス導入口 222 には不活性ガス供給管 77 の分岐配管が接続されている。なお、不活性ガスを不活性ガス排出口 223 から排気口へ排出する途中で透明なタンク 224 内の液体に通して泡にすることで、不活性ガスシール室 221 に不活性ガスを導入していることが分かるようになっている。

- [0217] 上述した実施態様の基板処理装置 1 を用意し、容積 1 L の P P 製の薬液タンク 5 6 に薬液としてのアンモニア水（25% NH_3 ）を充填し、不活性ガス供給管 7 7 により薬液タンク 5 6 内の気相部に不活性ガスとして窒素ガス（純度 99.999%）を供給した。薬液タンク 5 6 へのアンモニア水充填に先立ち、薬液タンク 5 6 内に存在する大気等の影響を排除するため、当該窒素ガスを用いて、あらかじめ、空の薬液タンク 5 6 内の空気を窒素に置換した。
- [0218] 薬液タンク 5 6 の上部に接続された排ガス管 2 1 2 の排ガスバルブ 2 1 1 を開け、5 L / 分の流量で 4 分間窒素ガスの供給を継続した。4 分を経過した後、排ガス管 2 1 2 の排気口からの排ガスを、あらかじめ酸素モニターセンサーを挿入しておいたビニール袋に採取して、酸素濃度を測定したところ 0.02%~0.03%であった。この酸素モニタとしては低濃度酸素モニタ J K O - 0 2 L J D 3（ジコー社製）を使用した。
- [0219] 薬液タンク 5 6 内へアンモニア水充填後に窒素ガスを供給する際、ガス供給圧力で制御を行い、その圧力を 5 k P a に調整した。この圧力は、ポンプ 5 3 で薬液タンク 5 6 から薬液を引き上げる操作を妨げない程度であればよい。
- [0220] 触媒ユニット 2 1 と混合部 5 2 と薬液タンク 5 6 とこれらを接続する配管および配管部品類は不活性ガスシール室 2 2 1 に収納され、不活性ガスシール室 2 2 1 と処理室 2 の間の配管については、処理液が流通する内側配管と、この内側配管を取り囲む外側配管とを有する二重構造とした。
- [0221] 内側配管と外側配管の間の空間、および不活性ガスシール室 2 2 1 の内部に、不活性ガス供給管 7 7 の分岐配管から窒素ガスを 5 k P a で供給した。また、不活性ガスシール室 2 2 1 への窒素ガス供給には、薬液タンク 5 6 に繋がる不活性ガス供給管 7 7 を使用したが、別の不活性ガス供給管を用意してもよく、不活性ガスシール室 2 2 1 と薬液タンク 5 6 とで窒素ガスの供給圧力を異なる値にしてもよい。不活性ガスシール室 2 2 1 や薬液タンク 5 6 等に窒素ガスを供給する目的は酸素などが処理液へ拡散することを防ぐこと

であるので、ガス供給圧力ではなくガス供給流量で管理してもよい。

[0222] 混合部52にて前記アンモニア水と混合する液体（希釈用水）としては、上記[原水]の項目に記載されている超純水と、上記「評価する処理水」の項目に記載されている過酸化水素除去水、水素溶解水、酸素および過酸化水素が除去された水、を用いた。

[0223] 混合後のアンモニア水の濃度が $0.19 \text{ mg NH}_3/\text{L}$ となるように混合して得た希釈アンモニア水（25% NH_3 をおよそ1366倍希釈）は導電率が $2.0 \mu\text{S}/\text{cm}$ 、pHが8.9であり、この水質であれば、希釈用水に炭酸を添加することなく帯電防止効果をも得ることができるので好ましい。

[0224] 混合部52を経た希釈アンモニア水の流量は $2.1 \text{ L}/\text{分}$ に制御されており、そのうち溶存酸素濃度計220、導電率計219、pH計218にそれぞれ $200 \text{ mL}/\text{分}$ の希釈アンモニア水を連続して供給し、処理室2へは $1.5 \text{ L}/\text{分}$ の希釈アンモニア水を供給した。

[0225] この結果（シート抵抗の増分）を次の表7に示す。

[0226] 表7から次の事が分かる。希釈用水が水素溶解水の場合、銅やモリブデンの腐食は完全には抑制できない。超純水から溶存酸素を除去しただけでは腐食は抑制されない。

[0227] しかし、上記の超純水から溶存酸素および過酸化水素を除去し、水素を所定濃度以上添加することにより得た水で希釈したアンモニア水を、低酸素雰囲気で基板の処理に使用すると、銅およびモリブデンの腐食を完全に抑制できた。

[0228]

[表7]

【表 7】

処理水	濃度 ($\mu\text{g/L}$)					シート抵抗増分 ($\text{m}\Omega$)	
	酸素	過酸化水素	水素	導電率 ($\mu\text{S/cm}$)	pH	銅	モリブデン
超純水で希釈したアンモニア水	1.4	1.7	0	2.0	8.9	7.4	2.4
過酸化水素除去水で希釈したアンモニア水	3.1	< 2	0	2.0	8.9	7.4	8
水素溶解水で希釈したアンモニア水	1.5	1.7	9.5	2.0	8.9	5.0	1.0
酸素および過酸化水素が除去された水で希釈したアンモニア水	< 2	< 2	8	2.0	8.9	3.5	6
	< 2	< 2	1.5	2.0	8.9	3.2	4
	< 2	< 2	6.6	2.0	8.9	3.2	3
	< 2	< 2	12.0	2.0	8.9	3.0	3

[0229] [実施例 5]

以下では、第四実施形態の基板処理装置（図 12）により得られた測定結果について説明する。

[0230] 99.999%の窒素ガスを不活性ガスとして充填した混合水貯留槽300に50%フッ化水素酸溶液と超純水を容積比で1:100となるように投入し、希フッ酸溶液を調製した。この希フッ酸溶液に中空糸膜を介して水素ガスを添加した後、酸化剤除去装置306として準備したパラジウム担持モノリスに通液して酸素および過酸化水素を除去した後、酸素ガス濃度を2%以下に保った基板処理装置の処理室2に導入し、試験ウエハの洗浄を行った。

[0231] 基板処理装置の処理室2としては、枚葉式洗浄装置（全協化成工業製）を用いた。試験ウエハとして、4インチのシリコンウエハに銅を200nmの

厚みに成膜したものを使用した。

[0232] また、水素を添加しない場合、およびパラジウム担持モノリスに通液しない場合についても試験を行った。洗浄前後で試験ウエハのシート抵抗を測定し、その増分を算出した。なお、溶存酸素濃度、溶存水素濃度は処理室直前にて測定を行っている。結果を表 8 に示す。各測定の測定器は、実施例の欄の冒頭で説明したとおりである。

[0233] [表 8]

【表 8】

処理水	濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)			シート抵抗
	酸素	過酸化水素	水素	増分 ($\text{m}\Omega$)
水素添加のみ (酸化剤除去装置は通液せず)	2.4	1.5	1.5	3.7
酸化剤除去装置通液のみ (水素添加せず)	2.2	< 2	< 2	3.2
水素添加および 酸化剤除去装置通液	< 2	< 2	8	1.2
水素添加および 酸化剤除去装置通液	< 2	< 2	1.5	< 1

[0234] 水素を添加したのみ、あるいは水素を添加せず酸化剤除去装置を通液したのみでは銅の腐食が起きている。しかし、上記希フッ酸に水素を $8\mu\text{g}/\text{L}$ 以上添加し、溶存酸素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下、かつ過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下とした希フッ酸で処理すると、銅の腐食はほぼ抑制されることは明らかである。また、さらに溶存水素濃度を $5\mu\text{g}/\text{L}$ とすると、銅の腐食は完全に抑制された。

[0235] [実施例 6]

上記枚葉式洗浄装置の処理室 2 内の酸素ガス濃度を調整し、実施例 5 と同じ試験を行った。結果を表 9 に示す。

[0236]

[表9]

【表 9】

処理室内酸素ガス濃度	濃度 ($\mu\text{g/L}$)			シート抵抗
	酸素	過酸化水素	水素	増分 (m Ω)
10%	< 2	< 2	15	3.5
5%	< 2	< 2	15	2.2
2%	< 2	< 2	15	< 1
0.5%	< 2	< 2	15	< 1

[0237] 処理室2内の酸素ガス濃度を2%以下とすれば、完全に銅の腐食を抑制できた。この評価結果から、次の事が分かる。上記の希フッ酸に水素を添加し、酸化剤除去装置を通液して酸素および過酸化水素を除去した処理液を用い基板処理を行う際、処理室内の酸素ガス濃度は2%以下にすると、基板表面に露出した銅の溶出を完全に抑制できることが分かった。

[0238] 以上のように、本発明について幾つかの実施例を示して説明したが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではなく、その技術思想を逸脱しない範囲で種々変更して実施することが可能であることは言うまでもない。

[0239] この出願は、2013年9月25日に出願された日本出願特願2013-198535、2013年9月25日に出願された日本出願特願2013-198549、2013年10月1日に出願された日本出願特願2013-206447、2014年5月9日に出願された日本出願特願2014-097459を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] 基板処理装置の処理室内に基板を配置し、該基板を処理する基板処理方法であって、
- 前記処理室の近傍または前記処理室の内部に白金族系金属触媒を設置し、
- 前記基板が配置された前記処理室の中に不活性ガスを充填し、
- 被処理液に水素を添加してなる水素溶解液を前記白金族系金属触媒に通液して得た水素溶解処理液を、前記不活性ガスが充填された前記処理室内に供給し、該水素溶解処理液によって前記基板を処理することを特徴とする基板処理方法。
- [請求項2] 前記処理室内における酸素ガス濃度を2%以下にするように前記処理室内に前記不活性ガスを充填し、
- 前記水素溶解液における溶存水素濃度を $8\mu\text{g/L}$ 以上にするように前記被処理液に前記水素を添加し、
- 前記水素溶解液を前記白金族系金属触媒に通液して、前記水素溶解処理液における溶存酸素濃度を $2\mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g/L}$ 以下にする、請求項1に記載の基板処理方法。
- [請求項3] 前記水素溶解処理液を前記処理室内に供給し、前記処理室内に配置された前記基板に向けて吐出する、請求項1または請求項2に記載の基板処理方法。
- [請求項4] 前記処理室内に前記基板に対向する基板対向面を有する遮断部材を設け、前記基板が配置された前記処理室の中に不活性ガスを充填するとき、前記処理室内において前記基板の表面に前記遮断部材の基板対向面を対向させ、前記遮断部材と前記基板との間の空間に該不活性ガスを供給する、請求項3に記載の基板処理方法。
- [請求項5] 前記処理室内に処理槽を設置し、該処理槽内に前記水素溶解処理液を供給し、該処理槽内に前記基板を配置することにより、前記基板を処理する、請求項1または請求項2に記載の基板処理方法。

- [請求項6] 前記水素溶解処理液を前記処理室内へ供給する配管の外側を不活性ガスで包囲する、請求項1から5のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項7] 前記水素溶解処理液を薬液と混合して希釈薬液を調製し、該希釈薬液を、前記不活性ガスが充填された前記処理室内に供給し、該希釈薬液によって前記基板を処理することを含む、請求項1から6のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項8] 前記水素溶解処理液と前記薬液との混合を、前記水素溶解処理液を前記処理室内へ供給する配管内で行う、請求項7に記載の基板処理方法。
- [請求項9] 前記薬液をタンクに供給し、該タンク内に不活性ガスを供給し、該タンクから前記薬液を汲み出して前記配管内の前記水素溶解処理液に注入して、前記水素溶解処理液と前記薬液との混合を行う、請求項8に記載の基板処理方法。
- [請求項10] 薬液および前記水素溶解処理液をタンクに供給して混合し、前記水素溶解処理液を当該薬液で希釈してなる希釈薬液を該タンクから汲み出して前記処理室内に供給する、請求項1から6のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項11] 前記タンク内に不活性ガスを供給することを含む、請求項10に記載の基板処理方法。
- [請求項12] 前記希釈薬液を前記処理室内へ供給する配管の外側を不活性ガスで包囲する、請求項8から11のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項13] 前記白金族系金属触媒がパラジウム触媒である、請求項1から12のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項14] 前記白金族系金属触媒が、パラジウム触媒をモノリス状有機多孔質アニオン交換体に担持したものである、請求項1から12のいずれか1項に記載の基板処理方法。
- [請求項15] 前記水素溶解処理液によって処理される前記基板が、少なくとも銅

、モリブデン、タングステンのいずれかの元素の単体または化合物が表面に露出した基板である、請求項 1 から 14 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

[請求項16] 前記被処理液が超純水である、請求項 1 から 15 のいずれか 1 項に記載の基板処理方法。

[請求項17] 基板が配置され、該基板を処理する基板処理液が供給される処理室と、

前記基板が配置された前記処理室の中に不活性ガスを充填する不活性ガス充填機構と、

前記処理室の近傍または前記処理室の内部に設置され、被処理液に水素を添加してなる水素溶解液を通液する白金族系金属触媒が充填された触媒ユニットと、を備え、

前記水素溶解液を前記白金族系金属触媒に通液して得た水素溶解処理液を前記基板処理液として前記処理室内に供給することを特徴とする基板処理装置。

[請求項18] 前記水素溶解液の溶存水素濃度は $8 \mu\text{g/L}$ 以上であり、
前記不活性ガス充填機構は、前記処理室内における酸素ガス濃度を 2 % 以下にするように前記処理室の中に前記不活性ガスを充填し、
前記触媒ユニットは、前記水素溶解処理液における溶存酸素濃度を $2 \mu\text{g/L}$ 以下、過酸化水素濃度を $2 \mu\text{g/L}$ 以下にする、請求項 17 に記載の基板処理装置。

[請求項19] 前記処理室には、少なくとも前記基板を保持する基板保持機構と、該基板保持機構に保持された前記基板に前記基板処理液を供給する処理液ノズルとが設置されている、請求項 17 または請求項 18 に記載の基板処理装置。

[請求項20] 前記基板保持機構に保持された前記基板に対向する基板対向面を有する遮断部材を備え、

前記処理液ノズルおよび前記不活性ガス充填機構が前記遮断部材に

設けられて、前記基板処理液および前記不活性ガスを前記基板保持機構に保持された前記基板と前記遮断部材の前記基板対向面との間に供給可能にされている、請求項 19 に記載の基板処理装置。

[請求項21] 前記処理室には、少なくとも前記基板が配置される処理槽と、該処理槽内に前記基板処理液を供給する処理液ノズルとが設置されている、請求項 17 または請求項 18 に記載の基板処理装置。

[請求項22] 前記基板処理液を前記処理室内へ供給する配管が、前記基板処理液が流通する内側配管と、該内側配管を取り囲む外側配管とを含み、
前記内側配管と前記外側配管との間に不活性ガスを供給する手段をさらに備えた、請求項 17 から 21 のいずれか 1 項に記載の基板処理装置。

[請求項23] 前記基板処理液を前記処理室内へ供給する配管に薬液を注入して、該配管内で該薬液と前記基板処理液とを混合して希釈薬液を調製する薬液調製ユニットをさらに備えた、請求項 17 から 22 のいずれか 1 項に記載の基板処理装置。

[請求項24] 前記薬液を貯留する薬液タンクを有し、該薬液タンク内に不活性ガスを供給する手段をさらに備えた、請求項 23 に記載の基板処理装置。

[請求項25] 薬液と前記基板処理液とが供給されることで前記基板処理液を当該薬液で希釈するための薬液希釈タンクを有し、前記基板処理液を当該薬液で希釈してなる希釈薬液を前記処理室内へ供給する、請求項 17 から 22 のいずれか 1 項に記載の基板処理装置。

[請求項26] 前記薬液希釈タンク内に不活性ガスを供給する手段をさらに備えた、請求項 25 に記載の基板処理装置。

[請求項27] 前記希釈薬液を前記処理室内へ供給する配管が、前記希釈薬液が流通する内側配管と、該内側配管を取り囲む外側配管とを含み、
前記内側配管と前記外側配管との間に不活性ガスを供給する手段をさらに備えた、請求項 25 または請求項 26 に記載の基板処理装置。

- [請求項28] 前記白金族系金属触媒がパラジウム触媒である、請求項17から27のいずれか1項に記載の基板処理装置。
- [請求項29] 前記白金族系金属触媒が、パラジウム触媒をモノリス状有機多孔質アニオン交換体に担持したものである、請求項17から27のいずれか1項に記載の基板処理装置。
- [請求項30] 前記基板処理液で処理される前記基板が、少なくとも銅、モリブデン、タングステンのいずれかの元素の単体または化合物が表面に露出した基板である、請求項17から29のいずれか1項に記載の基板処理装置。
- [請求項31] 前記被処理液が超純水である、請求項17から30のいずれか1項に記載の基板処理装置。
- [請求項32] 請求項17から31のいずれか1項に記載の基板処理装置の処理室の近傍または該処理室の内部に設置され、白金族系金属触媒が充填された触媒ユニットであって、水素溶解液を前記白金族系金属触媒に通液して得た水素溶解処理液を基板処理液として前記処理室内に供給する、触媒ユニット。