

明 細 書

発明の名称：銅露出基板の洗浄方法および洗浄システム

技術分野

[0001] 本発明は、銅露出基板の処理方法に関する。特に、銅または銅化合物が露出した基板の洗浄処理に用いられる方法および洗浄システムに関する。処理対象となる基板には、たとえば、半導体集積回路が形成された半導体ウエハ、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、フォトリソマスク用基板、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薬液、微粒子、有機物、金属などの除去を目的とした洗浄を行い、高度な清浄度を達成、維持することが製品の品質保持や歩留まり向上にとって重要である。例えば、硫酸・過酸化水素水混合溶液やフッ化水素酸溶液等の薬液による処理が行われた後、超純水を用いた洗浄が行われる。近年は、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。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] 洗浄に用いられる超純水の製造には一般に、図1に示すような、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2に示すように、紫外線酸化装置（UV）、非再生型イオン交換装置（例えばカートリッジポリリッシャー（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。サブシステムから供給された超純水はバッチ式基板洗浄装置、枚葉式基板洗浄装置などの基板洗浄装置や、CMP装置などの基板処理装置へ供給され、未使用の超純水はサブシステム入口または一次純水システムへ返送し、再利用される。

[0005] このようにして得られた超純水を半導体基板の洗浄水として使用する場合、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やすい。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に洗浄される基板の表面にはタングステン、銅等の配線金属が露出する。この配線金属は洗浄水中に溶存する酸素により腐食を受けやすい金属であるため、基板洗浄中に配線が酸化腐食を受け、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。

[0006] その対策として、サブシステムには超純水中に溶解しているガス成分、特に酸素を除去する目的で、膜脱気装置（MD）を設置することもある。一般

に膜脱気装置は紫外線酸化装置と非再生型イオン交換装置の間（図3）、または非再生型イオン交換装置と膜分離装置の間（図4）に設置することが多い。前者の場合、膜脱気装置から溶出する不純物（イオン）を非再生型イオン交換装置で除去できる利点がある。後者の場合、非再生型イオン交換装置で生成する極微量のガス成分を膜脱気装置で除去できる利点がある。

[0007] さらに対策として、特許文献1に記載されるように、脱ガスした超純水に不活性ガスを添加して水中の溶存酸素を低減する方法が提案されている。また、特許文献1では洗浄される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。また特許文献2には、超純水に水素ガスを溶解せしめ基板の酸化を抑制する方法が記されている。

[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。

[0009] 水中の過酸化水素を取り除く方法としては、特許文献2に記載されるようにパラジウム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。特に、特許文献3では、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、過酸化水素を含む原水とを接触させることで、原水から過酸化水素を高速かつ高効率で分解除去する方法が提示されている。パラジウム等の白金族系金属触媒を用い過酸化水素を除去する方法では、特許文献2に記されている通り、白金族系金属触媒に通水する前に予め水素を溶解せしめておくことにより、過酸化水素と溶存酸素を同時に除去可能であることが知られている。

[0010] ところで、前述したサブシステムで得られる超純水は不純物が極限まで除去されているため、その比抵抗は $18\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上に達しており、高い絶縁性を持つ。このような高比抵抗の超純水を用い半導体ウエハ等の基板を洗浄すると、摩擦によって基板が帯電し、静電気作用による微粒子の付着や、放電による素子の静電破壊が発生する。この対策として、特許文献4に記載

されるように、超純水に高純度の二酸化炭素を添加することで水の比抵抗を下げ、この二酸化炭素添加水（つまり炭酸水）を洗浄液として使用する方法が採られている。

[0011] 炭酸水は前述の通り、比抵抗が低く、炭酸濃度が高いためpHが弱酸性を示す点で、超純水とは異なる性質を有する。そのため、例えば炭酸水を洗浄水として用いたとき、基板表面に露出した銅が溶解するという問題が発生することが知られている。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、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将来的に懸念される。

[0012] そこで本明細書の実施例の欄に示すように、本発明者らは炭酸水による銅露出基板の洗浄試験を解析した結果、炭酸水中に含まれる過酸化水素が銅の腐食進行に寄与していることを発見した。前述した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。

[0013] つまり、本発明者らは、紫外線照射が行われた超純水を基に調製した炭酸水で基板を洗浄する場合、基板表面に露出する銅および銅化合物の腐食をより一層抑制するためには、炭酸水中の過酸化水素の除去が有効になることを見出した。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2010-56218号方法

特許文献2：特開2003-136077号公報

特許文献3：特開2010-240641号公報

特許文献4：特開平4-206724号公報

発明の概要

[0015] 本発明は、上記解析結果に基づくものであって、その目的の一つは、基板の帯電を防止でき、なおかつ、基板表面に露出した銅の腐食や溶解を、より一層抑制できる、銅露出基板の洗浄方法および洗浄システムを提供すること

にある。

[0016] 本発明の一態様は、銅露出基板の洗浄方法に係る。この方法は、溶存する過酸化水素濃度を $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制し、かつ二酸化炭素を添加して比抵抗が $0.03 \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に調整された炭酸水を作り、該炭酸水を用いて、少なくとも銅または銅化合物が表面に露出した基板を洗浄することを含む。

[0017] さらに他の態様は、銅露出基板の洗浄システムに係る。このシステムは、水に紫外線を照射する紫外線酸化装置を含む超純水製造装置と、少なくとも銅または銅化合物が表面に露出した基板が配置され、該基板を洗浄処理する基板処理液が供給される処理室と、を備える。さらに該システムは、超純水製造装置の紫外線酸化装置から処理室の処理液吐出部までの流路において、水中に溶存する過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制され、かつ二酸化炭素を添加して比抵抗が $0.03 \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に調整された炭酸水を基板処理液として作る手段を備える。

[0018] このような方法又はシステムの態様では、上記のような過酸化水素濃度および比抵抗に調整された炭酸水によって銅露出基板を洗浄するので、基板の帯電を抑制でき、なおかつ、基板表面に露出した銅の腐食や溶解を従来技術に比べて一層抑制することができる。

[0019] 本発明によれば、基板の帯電を抑制でき、なおかつ、基板表面に露出した銅および銅化合物が炭酸水で腐食や溶解することを従来技術よりも一層抑制することが出来る。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

[0020] [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]サブシステムの一般的な態様を示す模式図である。

[図3]サブシステムの一般的な態様を示す模式図である。

[図4]サブシステムの一般的な態様を示す模式図である。

[図5]本発明の第一実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である。

[図6]本発明の第一実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である。

[図7]本発明の第一実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である。

[図8]本発明の第二実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である。

[図9]水素溶解装置の態様を示す模式図である。

[図10]水素溶解装置の態様を示す模式図である。

[図11]水素溶解装置の態様を示す模式図である。

[図12]本発明の第二実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図13]本発明の第三実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図14]過酸化水素除去装置の態様を示す模式図である。

[図15]本発明の第四実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図16]本発明の第四実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図17]本発明の第四実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図18]本発明の第五実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図19]本発明の第五実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図20]本発明の第五実施形態に係る基板処理方法の態様を示す模式図である

。

[図21]実施例1の試験ラインの態様を示す模式図である。

[図22-1a]実施例1（過酸化水素濃度 $2 \mu\text{g/L}$ 未満）において16時間の洗浄を行ったサンプルのSEM画像である。

[図22-1b]実施例1（過酸化水素濃度 $2 \mu\text{g/L}$ 未満）において16時間の洗浄を行ったサンプルのSPM画像である。

[図22-2a]比較例1（過酸化水素濃度 $15 \mu\text{g/L}$ ）において16時間の洗浄を行ったサンプルのSEM画像である。

[図22-2b]比較例1（過酸化水素濃度 $15 \mu\text{g/L}$ ）において16時間の洗浄を行ったサンプルのSPM画像である。

[図23]実施例2の試験ラインの態様を示す模式図である。

[図24]実施例5の試験ラインの態様を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0021] 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。

[0022] 以下に示す各種実施形態は、紫外線酸化装置を含むサブシステムにて製造された超純水に二酸化炭素を添加して得た炭酸水を用い、基板処理装置の処理室内に設置された基板の洗浄を行うことに関する。洗浄される基板とは、少なくとも銅もしくは銅化合物が露出した半導体ウエハ等の基板が挙げられる。

[0023] [第一実施形態]

図5は、本発明の第一実施形態に係る基板洗浄方法の態様を示す模式図である。サブシステムの水出口と各基板処理装置の水入口とは、半導体製造ラインに主に使われるPVCやPFA等からなる主配管を介して接続されている。基板処理装置1の中には処理室が設置されており（不図示）、洗浄水が供給されている。基板処理装置1は1つ以上あってもよく、各基板処理装置1の処理室についても1つ以上備えられていても良い。処理室には基板を保持する機構が設置されており、その機構は一枚の基板に炭酸水を吹きつけて処理する枚葉式、あるいは、炭酸水を貯留した槽内に複数の基板を浸漬して処理するバッチ式のいずれであってもよい。

[0024] 図5に示される態様では、図2に示したサブシステムの紫外線酸化装置と非再生型イオン交換装置の間に過酸化水素除去装置2が設置されている。さらに、サブシステムの水出口から分岐して、基板処理装置1へ至る配管3の途中に二酸化炭素供給装置4が設置されている。

[0025] 過酸化水素除去装置2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。

[0026] 紫外線酸化装置を経た水を過酸化水素除去装置 2 の白金族系金属触媒を通水することにより、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下の水を得ることが好ましい。

[0027] 二酸化炭素供給装置 4 は、二酸化炭素添加後の水（炭酸水）の比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素を添加するものである。添加する手段としては膜溶解方式が好適に用いられる。

[0028] このような態様により得られる水は、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下になるように過酸化水素が低減され、かつ比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素が添加された炭酸水となる。これを洗浄水として基板処理装置 1 に供給して基板の洗浄に使用した場合は、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていない炭酸水と比べて、基板表面に露出した銅の溶解をより一層抑制することができる。このことは、後述する実施例中に示した評価結果に基づく。

[0029] 過酸化水素除去装置 2 を紫外線酸化装置の後段に設置することにより、紫外線酸化装置にて生成した過酸化水素を除去することが可能となる。また過酸化水素除去装置 2 を非再生型イオン交換装置の前段に設置することにより、過酸化水素除去装置 2 から溶出する極微量の不純物（イオン）を除去することが可能となる。

[0030] 本実施形態の別の態様を図 6 に示す。図 6 に示される様態では、図 3 に示したサブシステムの紫外線酸化装置と膜脱気装置の間に過酸化水素除去装置 2 が設置されている。これにより、過酸化水素除去装置 2 にて生成するガス成分を除去することが可能となる。

[0031] さらに本実施形態の別の様態を図 7 に示す。図 7 に示される様態では、図 4 に示したサブシステムの紫外線酸化装置と非再生型イオン交換装置の間に過酸化水素除去装置 2 が設置されている。その非再生型イオン交換装置の後

段に膜脱気装置が設置されていることにより、過酸化水素除去装置 2 および非再生型イオン交換装置にて生成するガス成分を除去することが可能となる。

[0032] 本実施形態では、過酸化水素除去装置 2 をサブシステムの内部に設置することから、基板処理装置 1 毎に過酸化水素除去装置 2 を設置する必要がなくなり、設置に関わる費用が削減できるという利点がある。

[0033] 基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内に不活性ガスを充填し、処理室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。不活性ガスとしては経済性の観点から窒素ガスを好適に用いることが出来る。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0034] また、基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内を遮光することが好ましい。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0035] [第二実施形態]

前述の通り、予め水素を添加した水を白金族系金属触媒に通水すると、過酸化水素だけでなく溶存酸素も除去せしめることが可能となる。実施例にて詳述する通り、炭酸水を用いた基板の洗浄においても、炭酸水中の溶存酸素を除去すると銅の溶出が抑制されることが判明している。本実施形態はこのような知見に基づくものである。

[0036] 図 8 は、本発明の第二実施形態に係る基板洗浄方法の態様を示す模式図である。サブシステムの水出口と各基板処理装置の水入口とは、半導体製造ラインに主に使われる P V C や P F A 等からなる主配管を介して接続されている。基板処理装置 1 の中には処理室が設置されており（不図示）、洗浄水が供給されている。基板処理装置 1 は 1 つ以上あってもよく、各基板処理装置 1 の処理室についても 1 つ以上備えられていても良い。処理室には基板を保持する機構が設置されており、その機構は一枚の基板に炭酸水を吹きつけて処理する枚葉式、あるいは、炭酸水を貯留した槽内に複数の基板を浸漬して処理するバッチ式のいずれであってもよい。

[0037] 図 8 に示される様態では、図 2 に示したサブシステムの紫外線酸化装置と

非再生型イオン交換装置の間に水素供給装置 5 と過酸化水素除去装置 2 がこの順で給水方向に設置されている。さらに、サブシステムの水出口から分岐して、基板処理装置 1 へ至る配管 3 の途中に二酸化炭素供給装置 4 が設置されている。水素供給装置 5 により水素を添加し、かつ、過酸化水素除去装置 2 を通水した場合、過酸化水素除去装置 2 において水素が水中の溶存酸素と反応して水を生成するため、超純水中の溶存酸素濃度を一層低減することができる。すなわち過酸化水素除去装置 2 において、過酸化水素と酸素を同時に除去することが可能となる。

[0038] 過酸化水素除去装置 2 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。

[0039] 水素供給装置 5 は、水に水素を添加する方法であれば特にその手段は限定されないが、例えば図 9 に示すような主配管に水素溶解膜を設置し水素ガスを添加する方法を用いることができる。その他、図 10 に示すように超純水に水素溶解膜を用いて水素ガスを添加して製造した水素水を、主配管に供給する方法を用いることもできる。図 11 に示すように超純水を電解セルを用いて電気分解することで得られる、水素を含有する陰極水を取り出して、主配管に供給する方法を用いることもできる。添加する水素に関しては、溶存酸素濃度 8 に対し水素濃度が 1 以上となるように水素を添加することが、溶存酸素の除去にとって望ましい。

[0040] 紫外線酸化装置を経た水を過酸化水素除去装置 2 の白金族系金属触媒を通水することにより、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下の水を得ることが好ましい。

[0041] 二酸化炭素供給装置 4 は、二酸化炭素添加後の水（炭酸水）の比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素を添加するものである。添加する手段としては膜溶解方式が好適に用いられる。

[0042] このような態様により得られる水は、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下、

溶存酸素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下になるように低減され、かつ比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素が添加された炭酸水となる。これを洗浄水として基板処理装置 1 に供給して基板の洗浄に使用した場合は、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていない炭酸水と比べて、基板表面に露出した銅の溶解をより一層抑制することが出来る。このことは、後述する実施例中に示した評価結果に基づく。

[0043] 本様態では溶存酸素が過酸化水素除去装置 2 にて除去できるため、膜脱気装置を必要としないという利点もある。

[0044] 本実施形態の別の態様を図 12 に示す。図 12 に示される様態では、図 8 に示した態様と比較して、未使用の超純水をサブシステム入口または一次純水システムへ返送する途中に膜脱気装置 6 を設置している。この膜脱気装置 6 は、添加した水素が超純水の循環に伴い蓄積されるのを防止するために設置される。

[0045] 本実施形態では、水素供給装置 5 および過酸化水素除去装置 2 をサブシステムの内部に設置することから、各基板処理装置 1 毎に水素供給装置 5 および過酸化水素除去装置 2 を設置する必要がなくなり、設置に関わる費用が削減できるという利点がある。

[0046] 基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内に不活性ガスを充填し、処理室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。不活性ガスとしては経済性の観点から窒素ガスを好適に用いることが出来る。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0047] また、基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内を遮光することが好ましい。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0048] [第三実施形態]

図 13 は、本発明の第三実施形態に係る基板洗浄方法の態様を示す模式図である。図 13 に示すサブシステム 10 は図 2 から図 4 に示したものの何れかと同一であり、構成要素である紫外線酸化装置、非再生型イオン交換装置、膜分離装置および膜脱気装置は図から省略してある。サブシステムの水出

口と各基板処理装置の水入口とは、半導体製造ラインに主に使われるPVCやPFA等からなる主配管を介して接続されている。基板処理装置1の中には処理室が設置されており（不図示）、洗浄水が供給されている。基板処理装置1は1つ以上あってもよく、各基板処理装置1の処理室についても1つ以上備えられていても良い。処理室には基板を保持する機構が設置されており、その機構は一枚の基板に炭酸水を吹きつけて処理する枚葉式、あるいは、炭酸水を貯留した槽内に複数の基板を浸漬して処理するバッチ式のいずれであってもよい。

[0049] 図13に示される態様では、サブシステムの水出口10aから基板処理装置の水入口1aの間に、過酸化水素除去装置2と二酸化炭素供給装置4が給水方向にこの順に設置されている。これにより、過酸化水素除去装置2および二酸化炭素供給装置4は、過酸化水素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置1にのみ設置することができるという利点がある。また、サブシステム10は従来と同様の構成であるため、既存設備の変更が不要という利点もある。

[0050] 第一実施形態と同様に、過酸化水素除去装置2には、白金族系金属触媒が使用され、例えば、パラジウム触媒を充填した触媒カラムや、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カラムが挙げられる。特に、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カラムは、パラジウム触媒を粒状イオン交換体に担持した触媒カラムに比べて非常に小型であるため、本例のような、過酸化水素除去装置2を基板処理装置1に付属させる態様に好適である。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。

[0051] 本様態では、図14に示す通り、白金族系金属触媒からの微粒子流出を防止する目的で、白金族系金属触媒を充填した触媒カラムの後段に、フィルターを配置した構成を用いることが好ましい。フィルターとしては精密濾過膜を用いることが特に好ましい。さらには、微粒子に加えてイオン成分の流出を防止する目的で、フィルターとしてイオン吸着膜あるいは、イオン吸着膜

と精密濾過膜の組合せを触媒カラムの後段に配置することも好ましい。モノリスカチオン交換体および／またはモノリスアニオン交換体と精密濾過膜の組合せを触媒カラムの後段に配置することも好ましい。

[0052] この第三実施形態は第一実施形態と同様の効果を奏する。つまり、基板処理装置 1 には、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下になるように過酸化水素が低減され、かつ比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素が添加された炭酸水が供給される。この炭酸水を基板の洗浄に用いれば、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていない従来の炭酸水と比べて、基板表面に露出した銅の溶解をより一層抑制することが出来る。このことは、後述する実施例中に示した評価結果に基づく。

[0053] 基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内に不活性ガスを充填し、処理室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。不活性ガスとしては経済性の観点から窒素ガスを好適に用いることが出来る。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0054] また、基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内を遮光することが好ましい。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0055] [第四実施形態]

図 15 は、本発明の第三実施形態に係る基板洗浄方法の態様を示す模式図である。図 15 に示すサブシステムは図 2 から図 4 に示したものの何れかと同一であり、構成要素である紫外線酸化装置、非再生型イオン交換装置、膜分離装置および膜脱気装置は図から省略してある。サブシステムの水出口と各基板処理装置の水入口とは、半導体製造ラインに主に使われる PVC や PFA 等からなる主配管を介して接続されている。基板処理装置 1 の中には処理室が設置されており（不図示）、洗浄水が供給されている。基板処理装置 1 は 1 つ以上あってもよく、各基板処理装置 1 の処理室についても 1 つ以上備えられていても良い。処理室には基板を保持する機構が設置されており、その機構は一枚の基板に炭酸水を吹きつけて処理する枚葉式、あるいは、炭酸水を貯留した槽内に複数の基板を浸漬して処理するバッチ式のいずれであ

ってもよい。

[0056] 図15に示される態様では、サブシステムの水出口10aから基板処理装置の水入口1aの間に、水素供給装置5、過酸化水素除去装置2および二酸化炭素供給装置4が給水方向にこの順に設置されている。これにより、水素供給装置5、過酸化水素除去装置2および二酸化炭素供給装置4は、過酸化水素濃度および溶存酸素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置1にのみ設置することができるという利点がある。また、サブシステム10は従来と同様の構成であるため、既存設備の変更が不要という利点もある。

[0057] 第二実施形態と同様に、過酸化水素除去装置2には、白金族系金属触媒が使用され、例えば、パラジウム触媒を充填した触媒カラムや、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カラムが挙げられる。特に、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カラムは、パラジウム触媒を粒状イオン交換体に担持した触媒カラムに比べて非常に小型であるため、本例のような、過酸化水素除去装置2を基板処理装置1に付属させる態様に好適である。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。

[0058] 本様態では、図14に示す通り、白金族系金属触媒からの微粒子流出を防止する目的で、白金族系金属触媒を充填した触媒カラムの後段に、フィルターを配置した構成を用いることが好ましい。フィルターとしては精密濾過膜を用いることが特に好ましい。さらには、微粒子に加えてイオン成分の流出を防止する目的で、フィルターとしてイオン吸着膜あるいは、イオン吸着膜と精密濾過膜の組合せを触媒カラムの後段に配置することも好ましい。モノリスカチオン交換体および／またはモノリスアニオン交換体と精密濾過膜の組合せを触媒カラムの後段に配置することも好ましい。

[0059] この第四実施形態は、基板処理装置1には、過酸化水素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下になるように過酸化水素が低減され、かつ比抵抗が $0.03\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ～ $5.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ になるように二酸化炭素が添加された炭酸水が供給され

る。この炭酸水を基板の洗浄に用いれば、過酸化水素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていない従来の炭酸水と比べて、基板表面に露出した銅の溶解をより一層抑制することが出来る。

[0060] さらに、この第四実施形態は、前述した第二実施形態と同じく溶存酸素を除去することが可能であるが、第二実施形態に比べて、過酸化水素除去装置2が基板処理装置1の近くに設置されている。このため第二実施形態に比べ、サブシステムから基板処理装置1へ至る配管、継手部分等から配管内へ酸素が溶解し、溶存酸素濃度が上昇しても、基板処理装置1の直前で溶存酸素を除去することが可能であるため、より溶存酸素を減じた炭酸水を得ることが可能である。

[0061] さらに本実施形態の別の態様を図16に示す。前述の通り、配管、継手部分等からは配管内へ酸素が溶解する可能性があるため、溶存酸素を除去する装置となる過酸化水素除去装置2は基板処理装置1の内部に設置することが好ましい。この場合、水素供給装置5も基板処理装置1の内部に設置してもよい。

[0062] このように基板処理装置1の内部に過酸化水素除去装置2を設置する場合、設置スペースが問題となるため、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カラムの使用が特に好ましい。

[0063] さらに本実施形態の別の態様を図17に示す。図17に示される態様では、サブシステム10の後段に水素水を供給する水素水供給システム11が接続されており、水素水供給システムの水出口11aから基板処理装置の水入口1aの間に、過酸化水素除去装置2および二酸化炭素供給装置4が給水方向にこの順で設置されている。水素水供給システム11は、水素供給装置、送水ポンプ、水素水タンクから構成されており（不図示）、基板処理装置1で使用されなかった水素水は返送される構成となっている。本様態では、過酸化水素除去装置2および二酸化炭素供給装置4は、過酸化水素濃度および溶存酸素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置1にのみ設置することができるという利点がある。

[0064] 基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内に不活性ガスを充填し、処理室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。不活性ガスとしては経済性の観点から窒素ガスを好適に用いることが出来る。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0065] また、基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内を遮光することが好ましい。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0066] [第五実施形態]

図 18 は、本発明の第五実施形態に係る基板洗浄方法の態様を示す模式図である。図 18 に示すサブシステムは図 2 から図 4 に示したものの何れかと同一であり、構成要素である紫外線酸化装置、非再生型イオン交換装置、膜分離装置および膜脱気装置は図から省略してある。サブシステムの水出口と各基板処理装置の水入口とは、半導体製造ラインに主に使われる P V C や P F A 等からなる主配管を介して接続されている。基板処理装置 1 の中には処理室が設置されており、洗浄水が供給されている。基板処理装置 1 は 1 つ以上あってもよく、各基板処理装置 1 の処理室についても 1 つ以上備えられていても良い。処理室には基板を保持する機構が設置されており、その機構は一枚の基板に炭酸水を吹きつけて処理する枚葉式、あるいは、炭酸水を貯留した槽内に複数の基板を浸漬して処理するバッチ式のいずれであってもよい。

[0067] 図 18 に示される態様では、サブシステムの水出口 10 a から処理室の水入口の間に、水素供給装置 5、二酸化炭素供給装置 4 および過酸化水素除去装置 2 が給水方向にこの順に設置されている。あるいは、二酸化炭素供給装置 4、水素供給装置 5 および過酸化水素除去装置 2 の順でもよい。さらには、水素と二酸化炭素は別々の供給装置で供給するのではなく、水素と二酸化炭素を配管内で合流させてから原水に供給してもよい。これにより、水素供給装置 5、二酸化炭素供給装置 4 および過酸化水素除去装置 2 は、過酸化水素濃度および溶存酸素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置 1 にのみ設置することができ、設置コストおよび処理コストを低減できると

いう利点がある。また第四実施形態に比べ過酸化水素除去装置 2 がより後段に設置されるため、過酸化水素除去装置 2 から処理室までの距離が短くなり、配管・継手等からの酸素の溶解が抑えられるという利点がある。

[0068] 第四実施形態と同様に、過酸化水素除去装置 2 には、白金族系金属触媒が使用され、例えば、パラジウム触媒を充填した触媒カラムや、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カラムが挙げられる。特に、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カラムは、パラジウム触媒を粒状イオン交換体に担持した触媒カラムに比べて非常に小型であるため、本例のような、過酸化水素除去装置を基板処理装置に付属させる態様に好適である。また本様態ではパラジウム触媒に担持させるモノリス状有機多孔質アニオン交換体は炭酸型を使用するのが好ましい。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。

[0069] 本様態では、図 14 に示したように、白金族系金属触媒からの微粒子流出を防止する目的で、白金族系金属触媒を充填した触媒カラムの後段に、フィルターを配置した構成を用いることが特に好ましい。フィルターとしては精密濾過膜を用いることが特に好ましい。

[0070] 本様態では、図 18 に示す通り過酸化水素除去装置 2 を基板処理装置 1 の内部に設置することが特に好ましい。また、二酸化炭素供給装置 4 もしくは水素供給装置 5 を、あるいは二酸化炭素供給装置 4 と水素供給装置 5 を基板処理装置 1 の内部に設置してもよい。

[0071] この第五実施形態は、基板処理装置 1 には、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下になるように過酸化水素が低減され、かつ比抵抗が $0.03 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ ~ $5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ になるように二酸化炭素が添加された炭酸水が供給される。この炭酸水を基板の洗浄に用いれば、過酸化水素濃度が $2 \mu\text{g/L}$ 以下に抑制されていない従来の炭酸水と比べて、基板表面に露出した銅の溶解をより一層抑制することが出来る。

[0072] さらに、この第五実施形態は、前述した第二実施形態および第四実施形態

と同じく溶存酸素を除去することが可能であるが、第二実施形態および第四実施形態に比べて、過酸化水素除去装置 2 が基板処理装置の処理室の近くに設置されている。このため第二実施形態および第四実施形態に比べ、サブシステムから基板処理装置 1 の処理室へ至る配管、継手部分等から配管内へ酸素が溶解し、溶存酸素濃度が上昇しても、基板処理装置 1 の処理室の直前で溶存酸素を除去することが可能であるため、より溶存酸素を減じた炭酸水を得ることが可能である。

[0073] さらに本実施形態の別の態様を図 19 に示す。図 19 に示される態様では、サブシステム 10 の後段に炭酸水を供給する炭酸水供給システム 12 が接続されており、炭酸水供給システムの水出口 12 a から処理室の水入口の間に、水素供給装置 5 および過酸化水素除去装置 2 が給水方向にこの順で設置されている。炭酸水供給システム 12 は、二酸化炭素供給装置、送水ポンプ、炭酸水タンクから構成されており（不図示）、基板処理装置 1 で使用されなかった炭酸水は返送される構成となっている。本様態では、水素供給装置 5 および過酸化水素除去装置 2 は、過酸化水素濃度および溶存酸素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置 1 にのみ設置することができるという利点がある。

[0074] さらに本実施形態の別の態様を図 20 に示す。図 20 で示される態様では、サブシステムに水素水を供給する水素水供給システム 11 が接続されており、水素水供給システムの水出口 11 a から処理室の水入口の間に、二酸化炭素供給装置 4 および過酸化水素除去装置 2 が給水方向にこの順で設置されている。水素水供給システム 11 は、水素供給装置、送水ポンプ、水素水タンクから構成されており（不図示）、基板処理装置 1 で使用されなかった水素水は返送される構成となっている。本様態では、過酸化水素除去装置 2 および二酸化炭素供給装置 2 は、過酸化水素濃度および溶存酸素濃度を低減せしめた炭酸水を必要とする基板処理装置にのみ設置することができるという利点がある。

[0075] 基板洗浄工程中は基板処理装置 1 の処理室内に不活性ガスを充填し、処理

室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。不活性ガスとしては経済性の観点から窒素ガスを好適に用いることが出来る。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0076] また、基板洗浄工程中は基板処理装置1の処理室内を遮光することが好ましい。このことは実施例にて述べる試験結果に基づく。

[0077] [白金族系金属触媒]

上述した過酸化水素除去装置2に使用される、過酸化水素除去および酸素除去が可能な触媒の具体例について詳述する。

[0078] <過酸化水素除去および酸素除去が可能な触媒>

当該触媒としては、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また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。

[0079] <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1～1000nm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1～100μm、連続空孔の平均直径は1～1000μm、全細孔容積は0.5～50mL/gであり、白金族金属の担持量が、乾燥状態で0.004～20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。

[0080] 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1～1000nm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1～100μm、連続空孔の平均直径は1～1000μm、全細孔容積は0.5～50mL/gであり、乾燥状態での重量当りのイオン交換容量は1～6mg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0.004～20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。

[0081] なお、非粒状有機多孔質体また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また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また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。

[0082] 上記の白金族金属担持非粒状有機多孔質体また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または非粒状有機多孔質イオン交換体に、平均粒子径1～1000nm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、200～20000h⁻¹好ましくは2000～20000h⁻¹の空間速度（SV）で原水を通水させることができる。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] このようなモノリスまた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。

[0086] 本発明の白金族金属担持触媒に係るモノリスまたはモノリスイオン交換体の乾燥状態での連続骨格の厚みは $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。モノリスイオン交換体の連続骨格の厚みが、 $1 \mu\text{m}$ 未満であると、体積当りのイオン交換容量が低下するといった欠点のほか、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、反応液とモノリスイオン交換体との接触効率が低下し、触媒活性が低下するため好ましくない。一方、モノリスイオン交換体の連続骨格の厚みが、 $100 \mu\text{m}$ 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。

[0087] 本発明の白金族金属担持触媒に係るモノリスまたはモノリスイオン交換体の乾燥状態での連続空孔の平均直径は、 $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ である。モノリスイオン交換体の連続空孔の平均直径が、 $1 \mu\text{m}$ 未満であると通液時の圧力損失が大きくなってしまうため好ましくない。一方、モノリスイオン交換体の連続空孔の平均直径が、 $1000 \mu\text{m}$ を超えると、反応液とモノリスイオン交換体との接触が不十分となり、触媒活性が低下するため好ましくない。

[0088] 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。

[0089] 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 1～60 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 10～200 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 0.5～10 mL/g である有機多孔質体である、モノリスである。

[0090] 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 1～60 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 10～200 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 0.5～10 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。

[0091] モノリス（１）またはモノリスイオン交換体（１）は、平均太さが乾燥状態で 1～60 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 10～200 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。

[0092] 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）また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）また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）また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。

[0093] また、モノリス（１）また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、 $0.5 \sim 10 \text{ mL/g}$ 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 10 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また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）また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。

[0094] モノリス（１）また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、 $0.1 \sim 5 \text{ mol\%}$ 、好ましくは $0.5 \sim 3.0 \text{ mol\%}$ 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 $0.1 \text{ mol\%}$ 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、 $5 \text{ mol\%}$ 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、酸また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ロライドージビニルベンゼン共重合体が好ましい。

[0095] 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、EPMA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。

[0096] 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、カチオン交換基また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。

[0097] 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、１～６ｍｇ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。

[0098] 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、および

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。

[0099] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体また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。

- [0100] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体また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い。一方、平均粒子径が200nm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。
- [0101] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体また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。
- [0102] 白金族金属担持非粒状有機多孔質体また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、モノリスまた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また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である。あるいは、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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] <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 $40\text{ }\mu\text{m}$ 、全細孔容積は 18.2 mL/g であった。

[0107] （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（I I 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°C 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（I I I 処理）。

[0108] 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 $20\text{ }\mu\text{m}$ 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3次的に連続した空孔の平均直径は $70\text{ }\mu\text{m}$ 、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。

[0109] （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°C 、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THF 1

600 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] (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、2.1 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 160 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、減圧乾燥させた。得られた乾燥状態のパラジウム微粒子担持触媒は内径 57 mm のカラムに層高が 40 mm となるように充填し、水酸化ナトリウム水溶液を通液して担体であるモノリスアニオン交換体を OH 形とした。また、イオン形を炭酸形と

するときは炭酸水素アンモニウム水溶液を通液した。

- [0113] 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

- [0114] 以下では、本発明の方法によって作られた炭酸水で基板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。

[0115] [試験方法]

洗浄処理される基板 (サンプル) として、シリコンウエハに下地 (支持層) 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、銅を 200 nm の厚みとなるようにスパッタリングで成膜した銅薄膜ウエハを、24 mm 角に切断したものを使用した。

- [0116] 基板処理装置としては、全協化成工業社製枚葉式洗浄装置を用いた。

- [0117] この装置の基板保持台の中心に上記の 24 mm 角サンプルをセットし、500 rpm で回転させながら、当該サンプルに炭酸水を所定時間かけて洗浄を行う。評価する炭酸水は下記の超純水を原水として、下記の各種試験例に示す水質に調整したものを用意した。過酸化水素除去には、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カラムを用いた。該触媒の合成方法は前述のとおりである。

- [0118] シート抵抗測定はエヌピイエス社製 $\Sigma - 5 +$ 型四深針法測定器を用いて行った。処理によるシート抵抗の増加は、銅薄膜の厚み減少、または銅薄膜上での不導体形成を意味しており、いずれの場合も銅の腐食に起因する。

- [0119] 溶存酸素濃度計にはハック・ウルトラ社製 510 型測定器、溶存水素濃度

計に東亜ディー・ケー・ケー社製DHD1-I型測定器、比抵抗測定にはオルガノ社製MH-7型測定器を用いた。過酸化水素濃度の測定はフェノールフタリン法を用い行った。

[0120] [原水（超純水）]

使用した超純水は、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。

[0121] [表1]

測定項目	測定値
比抵抗	18.2 M Ω ・cm
全有機炭素濃度	1 μ g/L以下
微粒子数	1個/mL以下 (粒径0.05 μ m以上)
生菌数	0.1個/L以下
シリカ	0.1 μ g SiO ₂ /L以下
ナトリウム	5 ng/L以下
鉄	5 ng/L以下
銅	5 ng/L以下
塩化物イオン	5 ng/L以下
酸化還元電位	+300 mV (vs. NHE)
溶存酸素濃度	2 μ g/L以下
過酸化水素濃度	15 μ g/L
水温	23℃

[0122] [実施例1]

この試験は図21に示す試験ラインを用いて行った。超純水製造装置の二次純水（超純水）を触媒カラムを通して過酸化水素を除去せしめ、フィルター（精密濾過膜）を通した後、二酸化炭素溶解膜を用いて二酸化炭素を溶解して比抵抗を0.1 M Ω ・cmとした。このようにして作られた炭酸水を枚葉式洗浄装置内の処理室へ導入し、上記サンプルを2時間洗浄した。洗浄前のシート抵抗測定値に対する洗浄後のシート抵抗測定値の増分を、1時間当

たりに換算した値を表 2 に示す。この時の処理水に含まれる過酸化水素濃度は $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下であった。また、枚葉式洗浄装置内の処理室直前にて処理水の一部を抜き出し、溶存酸素濃度を測定したところ $30 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。表 1 に示す通り超純水製造装置の出口での溶存酸素濃度は $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下であるが、PFA 配管、継手部などでの空気の溶け込みにより、処理室直前では溶存酸素濃度が $30 \mu\text{g}/\text{L}$ まで上昇したものと推察される。

[0123] [比較例 1]

この試験は、図 2 1 に示す試験ラインのうち触媒カラムとフィルターをバイパスする形で行った。超純水製造装置の二次純水（超純水）に二酸化炭素溶解膜を用いて二酸化炭素を溶解して比抵抗を $0.1 \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ とした。このようにして作られた炭酸水を枚葉式洗浄装置内の処理室へ導入し、上記サンプルを 2 時間洗浄した。洗浄前のシート抵抗測定値に対する洗浄後のシート抵抗測定値の増分を、1 時間あたりに換算した値を表 2 に示す。この時の処理水に含まれる過酸化水素濃度は $15 \mu\text{g}/\text{L}$ 、処理室直前での溶存酸素濃度は $30 \mu\text{g}/\text{L}$ であった。

[0124] [表 2]

	過酸化水素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例 1	< 2	0.8
比較例 1	15	2.6

[0125] 表 2 より、溶存酸素が $30 \mu\text{g}/\text{L}$ 存在する状況においても、過酸化水素濃度を $2 \mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水による洗浄では、過酸化水素を除去しない場合に比べ、シート抵抗増分が減少すること、すなわち銅の腐食が抑制されることは明らかである。

[0126] なお、実施例 1 と同じ条件で 16 時間の洗浄を行ったサンプル、および比較例 1 と同じ条件で 16 時間の洗浄を行ったサンプルそれぞれについて、SEM（走査型電子顕微鏡）観察を行った画像を図 2 2 - 1 a および図 2 2 -

2aに、SPM（走査型プローブ顕微鏡）観察を行った画像を図22-1bおよび図22-2bに示す。両図を比較すると、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水で洗浄した場合（実施例1）、孔食（図中に沢山ある白い波状線で囲まれている所）のサイズが小さく、かつ浅いこと、すなわち孔食の進行が抑制されていることが分かる。

[0127] [実施例2]

この試験は図23に示す試験ラインをを用いて行った。超純水製造装置の二次純水（超純水）に酸素溶解膜を用いて所定の濃度の酸素ガスを溶解させた後、この酸素が溶解した水を触媒カラムを通して過酸化水素を除去せしめ、フイルター（精密濾過膜）を通し、二酸化炭素溶解膜を用いて二酸化炭素を溶解して比抵抗を $0.1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ とした。このようにして作られた炭酸水を枚葉式洗浄装置内の処理室へ導入し、上記サニズルを2時間洗浄した。洗浄前のシート抵抗測定値に対する洗浄後のシート抵抗測定値の増分を、1時間当たりに換算した値を表3に示す。この時の処理水に含まれる過酸化水素濃度は $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下であった。溶存酸素濃度については枚葉式洗浄装置内の処理室直前で処理水の一部を抜き出して測定を行った。

[0128] 前述の通り、超純水製造装置の二次純水から基板処理装置（本試験では枚葉式洗浄装置）までの配管、継手から空気が溶解するため、実際の洗浄位置では相当量の酸素が溶解していることが見込まれる。本試験は上記事情を鑑み、溶存酸素濃度を変えて試験を行ったものである。

[0129] [比較例2]

この試験は、図23に示す試験ラインのうち触媒カラムとフイルターをバイパスする形で行った。超純水製造装置の二次純水（超純水）に二酸化炭素溶解膜を用いて二酸化炭素を溶解して比抵抗を $0.1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ とした。このようにして作られた炭酸水を枚葉式洗浄装置内の処理室へ導入し、上記サニズルを2時間洗浄した。洗浄前のシート抵抗測定値に対する洗浄後のシート抵抗測定値の増分を、1時間当たりに換算した値を表3に示す。この時の処理水に含まれる過酸化水素濃度は $15\mu\text{g}/\text{L}$ であった。溶存酸素濃度に

については処理室直前で処理水の一部を抜き出して測定を行った。

[0130] [表3]

	溶存酸素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	過酸化水素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例 2-1	130	< 2	0.9
比較例 2-1	130	15	3.4
実施例 2-2	800	< 2	13.2
比較例 2-2	800	15	20.5

[0131] 表 3 から分かるように、溶存酸素濃度が増加したことによりシート抵抗増分は実施例 1 および比較例 1 に比べ増加している。炭酸水中の溶存酸素濃度が高いほど銅が溶解しやすいと考えられていたが、このことは試験結果からも明らかである。ただ、実施例 2-1 と比較例 2-1、実施例 2-2 と比較例 2-2 をそれぞれ比較した場合、このような溶存酸素が一定程度存在する ($130\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $800\mu\text{g}/\text{L}$) 状況においても、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水による洗浄では、過酸化水素を除去しない場合に比べ、シート抵抗増分が減少すること、すなわち銅の腐食が抑制されることは明らかである。

[0132] またさらには、表 2 および表 3 の結果より、枚葉式洗浄装置内の処理室直前での溶存酸素濃度が $130\mu\text{g}/\text{L}$ 以下であり、かつ過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水であれば、シート抵抗増分が減少すること、すなわち銅の腐食が抑制されていることは明らかである。

[0133] [実施例 3]

実施例 1 の試験において、処理室に遮光を施して試験を行った。結果を表 4 に示す。

[0134]

[表4]

	過酸化水素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	遮光	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例 1	< 2	なし	0. 8
実施例 3	< 2	あり	0. 6

[0135] 表 4 から明らかなとおり、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水を用い、処理室を遮光した条件下にて基板を洗浄することにより、腐食が抑制できることは明らかである。

[0136] [実施例 4]

実施例 1 の試験において、処理室に窒素ガスを導入し、酸素ガス濃度を 2 %以下とした条件で洗浄試験を行った。結果を表 5 に示す。

[0137] [表5]

	過酸化水素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	処理室のガス環境	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例 1	< 2	大気雰囲気	0. 8
実施例 4	< 2	窒素雰囲気 (酸素ガス 1. 5 %)	0. 5

[0138] 表 5 から明らかなとおり、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめた炭酸水を用い、処理室内の酸素ガス濃度を 2 %以下とした条件下にて基板を洗浄することにより、腐食が抑制できることは明らかである。

[0139] [実施例 5]

この試験は、図 2 4 に示す試験ラインを用いて行った。超純水製造装置の二次純水（超純水）に水素溶解膜を用いて水素ガスを溶解させ、さらに二酸化炭素溶解膜を用いて二酸化炭素を溶解して比抵抗を $0. 1\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ とした。このようにして作られた炭酸水を枚葉式洗浄装置へ導入した。枚葉式洗浄装置の内部では、処理水を触媒カラムを通して過酸化水素を除去せしめ、

精密濾過膜を通した後、処理室へ導入し、上記サンプルを2時間洗浄した。洗浄前のシート抵抗測定値に対する洗浄後のシート抵抗測定値の増分を、1時間当たりに換算した値を表6に示す。この時の処理水に含まれる過酸化水素濃度は $2\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下、処理室直前にて処理水の一部を抜き出して溶存酸素濃度を測定した結果は $6\text{ }\mu\text{g/L}$ 、溶存水素濃度は $50\text{ }\mu\text{g/L}$ であった。

[0140] 溶存酸素濃度を減じることができたのは、溶存水素と触媒の作用により溶存酸素が除去されたためであり、また洗浄装置内部にて該処理を行うことにより配管、継手からの空気の溶解が抑えられているためと考えられる。

[0141] [表6]

	過酸化水素濃度 $\mu\text{g/L}$	溶存酸素濃度 $\mu\text{g/L}$	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例1	< 2	30	0.8
実施例5	< 2	6	0.7

[0142] 表6から明らかとなおり、水素を添加した後に過酸化水素除去触媒を通水させることにより、過酸化水素濃度を $2\text{ }\mu\text{g/L}$ 以下に低減せしめ、かつ溶存酸素濃度を減じた炭酸水により基板の洗浄を行うことにより、銅の腐食が抑制できることは明らかである。過酸化水素除去触媒を設置する場所は基板処理装置の直近、好ましくは基板処理装置内部、より好ましくは処理室直前であることは明らかである。

[0143] [実施例6]

実施例5の試験において処理室に窒素ガスを導入し、酸素ガス濃度を2%以下とした条件で洗浄試験を行った。結果を表7に示す。

[0144]

[表7]

	過酸化水素濃度 $\mu\text{g}/\text{L}$	処理室のガス環境	シート抵抗増分 $\text{m}\Omega/\text{sq.}/\text{h}$
実施例 5	< 2	大気雰囲気	0.7
実施例 6	< 2	窒素雰囲気 (酸素ガス 1.5%)	0.4

[0145] 表 7 から明らかなとおり、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下に低減せしめ、かつ溶存酸素濃度を減じた炭酸水により基板の洗浄を行う際、処理室内の酸素ガス濃度を 2% 以下とした条件下にて基板を洗浄することにより、腐食が抑制できることは明らかである。

[0146] [実施例 7]

実施例 1 の試験ラインを用い、二酸化炭素の添加量を制御することで比抵抗 $0.03 \sim 10.0\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、過酸化水素濃度 $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下の炭酸水を得た。洗浄するサンプルを熱酸化膜 200nm が成膜されたシリコンウエハに代え、それぞれ 2 時間洗浄した後、表面電位を測定した。表面電位測定にはモンローエレクトロニクス社製モデル 244 の表面電位計を用いた。結果を表 8 に示す。

[0147] [表8]

測定 No.	比抵抗 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$	表面電位 V
1	0.03	< 1
2	1.0	< 1
3	2.0	< 1
4	5.0	< 1
5	10.0	8

[0148] 表 8 から明らかなとおり、過酸化水素濃度を $2\mu\text{g}/\text{L}$ 以下とした炭酸入り超純水を使用した場合、比抵抗 $0.03 \sim 5.0\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であれ

ば基板は帯電しないことが分かる。

[0149] 以上、実施例を用いて、この発明の実施の形態を説明したが、この発明は、これらの実施例に限られるものではなく、この発明の要旨を逸脱しない範囲の設計変更があっても本発明に含まれる。すなわち、当業者であれば、当然なしえるであろう各種変形、修正もまた本発明に含まれる。

符号の説明

- [0150] 1 基板処理装置
- 1 a 基板処理装置の水入口
- 2 過酸化水素除去装置
- 3 主配管
- 4 二酸化炭素供給装置
- 5 水素供給装置
- 6 膜脱気装置
- 1 0 サブシステム（二次純水システム）
- 1 0 a サブシステムの水出口
- 1 1 水素水供給システム
- 1 1 a 水素水供給システムの水出口
- 1 2 炭酸水供給システム
- 1 2 a 炭酸水供給システムの水出口

請求の範囲

- [請求項1] 水中に溶存する過酸化水素濃度が $2\mu\text{g/L}$ 以下に抑制され、かつ二酸化炭素を添加して比抵抗が $0.03\sim 5.0\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ の範囲に調整された炭酸水を用い、少なくとも銅または銅化合物が表面に露出した基板を洗浄することを含む、銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項2] 前記炭酸水が、白金族系金属触媒に通水して前記過酸化水素濃度に抑制された炭酸水である、請求項1に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項3] 前記白金族系金属触媒に通水する前に水素を添加することをさらに含む、請求項2に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項4] 前記炭酸水の溶存酸素濃度を $130\mu\text{g/L}$ 以下に抑制することをさらに含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項5] 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から請求項4のいずれか1項に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項6] 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5に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項7] 前記炭酸水を用いて前記基板を洗浄する工程を酸素ガス濃度2%以下の雰囲気下で行う、請求項1から6のいずれか1項に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項8] 前記炭酸水を用いて前記基板を洗浄する工程を遮光された環境下で行う、請求項1から7のいずれか1項に記載の銅露出基板の洗浄方法。
- [請求項9] 水に紫外線を照射する紫外線酸化装置を含む超純水製造装置と、
少なくとも銅または銅化合物が表面に露出した基板が配置され、該基板を洗浄処理する基板処理液が供給される処理室と、
前記超純水製造装置の前記紫外線酸化装置から前記処理室の処理液吐出部までの流路において、水中に溶存する過酸化水素濃度が $2\mu\text{g}$

／L以下に抑制され、かつ二酸化炭素を添加して比抵抗が $0.03 \sim 5.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ の範囲に調整された炭酸水を前記基板処理液として作る手段と、

を備えた銅露出基板の洗浄システム。

[請求項10] 前記手段は、水中から過酸化水素を除去する過酸化水素除去装置と、水中に二酸化炭素を供給する二酸化炭素供給装置とを含む、請求項9に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項11] 前記過酸化水素除去装置は前記超純水製造装置内の前記紫外線酸化装置の下流に配置されており、前記二酸化炭素供給装置は前記超純水製造装置の水出口から前記処理室までの流路に配置されている、請求項10に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項12] 前記紫外線酸化装置と前記過酸化水素除去装置の間の流路に水中に水素を添加する水素供給装置が配置されている、請求項11に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項13] 前記過酸化水素除去装置と前記二酸化炭素供給装置が前記超純水製造装置の水出口から前記処理室までの流路に配置されている、請求項10に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項14] 前記超純水製造装置の水出口から前記処理室までの流路において、前記過酸化水素除去装置の前段に水中に水素を添加する水素供給装置が配置されている、請求項13に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項15] 前記過酸化水素除去装置は白金族系金属触媒が充填された触媒ユニットを有する、請求項9から14のいずれか1項に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項16] 前記白金族系金属触媒がパラジウム触媒である、請求項15に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項17] 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15に記載の銅露出基板の洗浄システム。

[請求項18] 前記処理室に供給する前記炭酸水は溶存酸素濃度が $130\mu\text{g/L}$ 以下に抑制されている、請求項15に記載の銅露出基板の洗浄システム。