

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-150102

(P2007-150102A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 1 5 G	5 F 0 4 6
G O 3 F 7/20 (2006.01)	G O 3 F 7/20 5 2 1	
H O 1 L 21/304 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 1 5 D	
	H O 1 L 21/304 6 4 7 B	
	H O 1 L 21/304 6 5 1 K	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 20 頁)		

(21) 出願番号 特願2005-344433 (P2005-344433)

(22) 出願日 平成17年11月29日 (2005.11.29)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. FRAM

2. テフロン

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(74) 代理人 100107515

弁理士 廣田 浩一

(72) 発明者 小澤 美和

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 佐々木 真

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 5F046 BA03 CB24 CC01 CC08 DA27

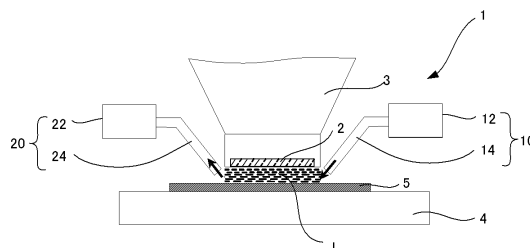
(54) 【発明の名称】 露光装置及び光学素子の洗浄方法

(57) 【要約】

【課題】投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、光学素子にダメージを与えず、しかもレジストの機能を損なわずに、前記光学素子に付着した汚染物質を除去することができる露光装置等の提供。

【解決手段】本発明の露光装置1は、光学素子2から露光光を出射し、被露光面（被露光対象5の表面）に対して像様に露光する露光手段3と、露光装置1内にて前記光学素子2に接触させるように洗浄液Lを供給し、該洗浄液Lにより前記光学素子2を洗浄する洗浄手段10とを少なくとも有してなり、前記洗浄液Lが、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも1種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する露光手段と、露光装置内にて前記光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄手段とを少なくとも有してなり、

前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする露光装置。

【請求項 2】

露光が、液浸露光により行われる請求項 1 に記載の露光装置。

10

【請求項 3】

洗浄後の洗浄液を吸引する吸引手段を有する請求項 1 から 2 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 4】

洗浄液が、オゾンを超純水に溶解させて得られる機能水である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の露光装置。

【請求項 5】

被露光面に対して像様に露光する露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄工程を少なくとも含み、

20

前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする光学素子の洗浄方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、前記光学素子に付着した汚染物質を簡単に除去することができ、微細かつ高精細なレジストパターンを高効率で形成可能な露光装置及び露光方法、並びに、前記露光装置内にて前記光学素子を *in situ* で洗浄可能な光学素子の洗浄装置及び光学素子の洗浄方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

半導体素子や液晶表示素子等の微細な回路パターンを形成する際には、感光性のフォトリジスト膜を形成した基板に、短波長の光や電子線等を選択的に照射する露光装置が用いられている。現在、半導体集積回路の高集積化に伴って最小パターンのサイズは 100 nm 以下の領域にまで及んでおり、このような超微細な回路パターンの形成には、ArF（フッ化アルゴン）エキシマレーザー光（波長 193 nm）を用いた投影露光装置が使用されている。

【0003】

40

近年、更なるパターンの微細化に向け、最新の露光技術として、液浸露光法が注目されている。該液浸露光法は、顕微鏡の分野では既知である液浸技術を応用した露光技術であり、具体的には、露光装置の投影光学系と、回路パターンを形成する基板との間を、屈折率が 1（空気の屈折率）よりも大きい液体、例えば水（露光光の波長が 193 nm のときの屈折率は 1.44）で満たすことにより、解像度の向上を実現する技術である。前記液浸露光法によれば、同一の露光光源を用いた場合、通常の投影露光に比して、より微細なパターンを形成することができる。このため、現在の露光光源である ArF エキシマレーザー光を引き続き使用することができ、露光波長の短波長化が不要となる点で、低コスト化を図ることができる。

【0004】

50

しかし、以前より投影光学系への汚染物質の付着が問題となっており、特に前記液浸露光法では、該問題が顕在化している。即ち、A r Fエキシマレーザー光等の短波長光は、極めて高いエネルギーを有しているため、該短波長光の照射により、レジストに含まれる有機物が化学的に分解され、ガス化したものが投影光学系における光学素子に付着する。また、液浸露光法では、レジストに含まれる酸やその他の物質が、投影光学系と回路パターンを形成する基板との間に充填された溶液中に直接溶け出し、この溶出したものが液体を介して光学素子に付着する。このため、前記短波長光の照射により生じる汚染物質に加えて、液浸露光による新たな汚染物質が付着し、光学素子に付着する汚染物質の多様化及び付着頻度の増加を招く。したがって、従来の空気を媒体とした露光法に比して、液浸露光では照射効率の低下による露光不良、光学素子の寿命の低下等の問題がより生じ易く、重要視すべき問題となっている。 10

【0005】

光学素子に汚染物質が付着した場合には、該光学素子を洗浄することにより、露光不良等の問題を改善することができ、従来より、投影露光装置における投影光学系の洗浄方法として、例えば、光学素子を露光装置から分解して洗浄する方法が知られている。しかし、この場合、光学素子を分解する手間が大きく、また、光学素子を洗浄した後、再度露光装置に組み込む際、光学素子の精度にズレを生じることなく再現することが極めて困難である。

そこで、光学素子を露光装置から分解することなく、装着したままの状態 で洗浄する方法が種々提案されている。例えば、光学素子を不織布で直接拭き取る方法が知られている (特許文献1参照)。しかし、この場合、光学素子に直に不織布が触れることとなるため、傷や位置ズレが生じ易く、しかも露光装置停止によるスループットの低下が生じる。 20

また、光学素子に、プラズマや紫外線を照射して汚染物質を除去する方法が提案されている (特許文献2参照)。しかし、この場合にも、光学素子へのダメージが生じたり、装置構造が複雑化するという問題がある。特に、液浸露光では、従来の投影露光に比して、光学素子への汚染物質の付着が多いため、光学素子の洗浄頻度が高くなることが予想され、光学素子へのダメージが過大なものとなるおそれがある。

【0006】

したがって、より簡便に、かつデバイス製造のスループットを低下させることなく、しかも光学素子にダメージを与えることなく光学素子を洗浄する方法、及びこれを用いた関連技術は開発されていないのが現状であり、かかる技術の開発が望まれている。 30

【0007】

【特許文献1】特開2002-336804号公報

【特許文献2】特開2000-91207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、従来における前記問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、

本発明は、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、光学素子にダメージを与えず、しかもレジストの機能を損なわずに、前記光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができ、露光不良を抑制して微細かつ高精細なレジストパターンを高効率で形成可能な露光装置及び露光方法を提供することを目的とする。 40

また、本発明は、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、前記光学素子にダメージを与えることなく、該光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができる光学素子の洗浄装置及び光学素子の洗浄方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記課題を解決するための手段としては、後述の付記に記載の通りである。即ち、

本発明の露光装置は、光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する露光手段と、露光装置内にて前記光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄手段とを少なくとも有してなり、前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする。

該露光装置においては、前記露光手段が、前記光学素子から前記露光光を出射し、前記被露光面に対して像様に露光する。前記洗浄手段が、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等が用いられる。その結果、レジストの溶解による機能の損失を発生することなく、また、前記露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、該光学素子に付着した汚染物質が簡便に除去される。このため、前記光学素子の汚れによる露光不良が抑制され、微細かつ高精細なレジストパターンを高効率で形成することができる。

10

【 0 0 1 0 】

本発明の光学素子の洗浄方法は、被露光面に対して像様に露光する露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄工程を少なくとも含み、前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする。

20

該光学素子の洗浄方法では、前記洗浄工程において、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液が供給され、該洗浄液により前記光学素子が洗浄される。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等が用いられる。その結果、レジストの溶解による機能の損失を発生することなく、また、前記露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、該光学素子に付着した汚染物質が簡便に除去される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 1 】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、前記目的を達成することができる。

30

また、本発明によると、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、光学素子にダメージを与えず、しかもレジストの機能を損なわずに、前記光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができ、露光不良を抑制して微細かつ高精細なレジストパターンを高効率で形成可能な露光装置及び露光方法を提供することができる。

また、本発明によると、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、前記光学素子にダメージを与えることなく、該光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができる光学素子の洗浄装置及び光学素子の洗浄方法を提供することができる。

40

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 2 】

(光学素子の洗浄方法及び光学素子の洗浄装置)

本発明の光学素子の洗浄方法は、洗浄工程を少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む。

本発明の光学素子の洗浄装置は、洗浄手段を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、その他の部材を有してなる。

本発明の前記光学素子の洗浄方法は、本発明の前記光学素子の洗浄装置を使用して好適に実施することができ、本発明の前記光学素子の洗浄装置を用いて前記光学素子の洗浄を行うと、本発明の前記光学素子の洗浄方法を実施したこととなる。

50

【 0 0 1 3 】

< 洗浄工程及び洗浄手段 >

前記洗浄工程は、露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する工程である。

前記洗浄手段は、露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する機能を有する。

前記洗浄工程は、前記洗浄手段により好適に実施することができる。

前記洗浄手段及び前記洗浄工程においては、「*in situ*」、即ち、前記光学素子を前記露光装置から取り外す等の特段の作業を要することなく、前記露光装置内部にて、前記光学素子をそのままの状態で行うことができる。

【 0 0 1 4 】

前記露光手段は、被露光面に対して像様に露光する機能を有する。

前記露光手段は、露光光出射面である前記光学素子を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、その他の部材を有してなる。

前記光学素子は、前記露光手段における露光光出射面に相当し、該光学素子としては、例えば、光学レンズが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

前記被露光面としては、前記露光光が照射される対象（被露光対象）において露光される面である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、シリコンウェハ等の基板、各種酸化膜などの半導体基材表面に形成されたレジスト膜が好適に挙げられる。

前記露光手段により、像様に露光する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、一般には、所望の回路パターン等が描かれたレチクル（マスク）を通して、前記被露光面に前記露光光を照射することによりパターン像を形成する方法が挙げられる。なお、前記被露光面の全面に、例えばベタの像を形成する場合には、前記レチクル（マスク）を通さず、前記被露光面に直接前記露光光を照射することによりベタの像を形成することができる。

【 0 0 1 6 】

前記露光の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の投影露光法により行うことができるが、より微細なパターンを形成可能な点で、また本発明の前記光学素子の洗浄効果がより顕著に現れる点で、液浸露光法による露光が好ましい。

前記液浸露光法においては、前記光学素子と前記被露光面との間に屈折率 n が 1（空気の屈折率）よりも大きい媒質（液体）で満たすことにより、解像度の向上を実現することができる。通常、前記露光手段の解像度は、 $\text{解像度} = k(\text{係数}) \times \lambda(\text{光源波長}) / NA(\text{開口数})$ 、により表され、光源波長 λ が短く、前記光学素子の開口数 NA が大きいほど、高い解像度が得られる。ここで、 NA は、 $NA = n \times \sin \alpha$ 、で表され、 n は露光光が通過する媒質の屈折率であり、 α は露光光が形成する角度である。従来のパターン形成方法における露光は大気中で行われるため、屈折率 n は 1 であるが、前記液浸露光法では、前記光学素子と前記被露光面との間に屈折率 n が 1 より大きい液体を使用する。したがって、前記開口数 NA の式において、 n を拡大することとなり、同一の露光光の入射角 α では、最小解像寸法を $1/n$ に縮小させることができる。また、同一の開口数 NA では、 α を小さくさせることができ、焦点深度を n 倍に拡大させることができるという利点がある。

【 0 0 1 7 】

前記光学素子と前記被露光面との間に満たされる液体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、高解像度が得られる点で、空気の屈折率（屈折率 = 1）よりも大きい屈折率を有する液体であるのが好ましい。

前記液体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記屈折率が大きいほど好ましく、例えば、純水、オイル、グリセリン、アルコールなどが好適に挙げられる。これらの中でも、純水（屈折率 = 1.44）が好ましい。

【0018】

前記液浸露光法では、前記光学素子と前記被露光面との間に前記液体を満たすため、該液体にレジスト膜（前記被露光面）が曝されると、露光の際に該レジスト膜中に発生する酸成分が液中に染み出したり、前記レジスト膜中に液が浸透した状態にて、前記露光光を照射した場合、何らかの化学反応が起こり、前記レジスト膜からの脱ガスにより前記光学素子が汚染され易く、露光不良が生じ易いという問題がある。しかし、本発明によれば、前記露光装置内にて、前記光学素子が *in situ* で洗浄されるので、前記光学素子の汚染が抑制され、その洗浄効果が通常の露光法に比して顕著である。

【0019】

前記露光光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、短波長の光であるのが好ましく、例えば、KrFエキシマレーザー光（248nm）、ArFエキシマレーザー光（193nm）、F₂エキシマレーザー光（157nm）、EUV（波長5～15nmの軟X線領域）などが好適に挙げられる。これらの中でも、高精細なレジストパターンが得られる点で、ArFエキシマレーザー光が好ましい。

【0020】

- 洗浄液 -

前記洗浄液としては、界面活性剤を含む超純水、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも1種を超純水に溶解させて得られる機能水などを用いることが必要である。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、前記光学素子に付着した、レジスト由来の有機系汚染物質の特性に応じて適宜選択することができる。

【0021】

前記界面活性剤を含む超純水としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、安定性の点で、非イオン性界面活性剤が好ましい。

前記非イオン性界面活性剤としては、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤などが挙げられ、これらの具定例としては、例えば、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第1級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系、などが挙げられる。

前記カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド又はエステル型4級カチオン系界面活性剤などが挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、例えば、アミノオキサイド系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤などが挙げられる。

【0022】

前記洗浄液の中でも、不純物の発生を防止し、前記光学素子及び露光装置の耐久性を向上させる点で、機能水が好ましく、レジスト膜から発生する有機系の汚染物質に対する洗浄効果が高い点で、オゾンを超純水に溶解させて得られる機能水が特に好ましい。

また、前記水素、前記オゾン及び前記二酸化炭素から2種以上を選択し併用して使用する場合、前記水素は、前記光学素子表面に付着した汚染物質の小片の除去に効果を発揮し、前記二酸化炭素は、前記光学素子表面に帯電防止効果を付与するため、前記水素及び前

10

20

30

40

50

記二酸化炭素を前記オゾンと併用して使用するのが特に好ましい。

【0023】

前記超純水に対する前記水素、前記オゾン、又は前記二酸化炭素の溶解量（超純水におけるガスの溶存濃度）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上限値としては、400ppmが好ましい。該溶存濃度が、400ppmを超えると、前記光学素子にダメージを与えることがある。また、下限値としては、低濃度による弊害は少ないことから、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、洗浄処理時間の短縮化が可能な点で、1ppmが好ましい。

【0024】

前記洗浄手段は、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液を供給することが必要である。この場合、前記光学素子を前記露光装置から取り外すことなく、前記露光装置内にて、*in situ*で前記光学素子を簡便に洗浄することができる。

前記洗浄液を供給する位置としては、前記光学素子に接触させることができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記被露光面上であってもよいし、前記被露光面以外の部位であってもよい。なお、前記被露光面以外の部位としては、例えば、露光装置内の前記シリコンウェハ等の基板を載置するステージの一部に設けた洗浄処理領域上や、洗浄処理用に別途用意した基材（ダミーウェハ）上などが挙げられる。

【0025】

前記洗浄液の供給方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記洗浄手段により好適に行うことができる。

前記洗浄手段としては、前記洗浄液を前記光学素子に接触させるように噴出可能な噴出ノズルなどが好適に挙げられる。なお、該噴出ノズルは、前記液浸露光用液体を供給するためのノズルと併用してもよい。

前記洗浄手段は、前記洗浄液を貯留する容器を更に有してなるのが好ましく、該容器に前記洗浄液を貯留しておくのが好ましい。

【0026】

前記洗浄液の供給回数としては、特に制限はなく、前記光学素子の汚染の程度により適宜選択することができるが、1回であってもよいし、複数回であってもよい。

また、前記洗浄液の供給量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0027】

前記光学素子の洗浄方法としては、前記光学素子に前記洗浄液を接触させる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、（１）前記露光光を１ショット照射する毎に洗浄する方法、（２）前記露光光を１ロット照射する毎に洗浄する方法、（３）前記露光光の照射時間や照射量に応じて洗浄する方法、（４）前記光学素子の光透過率に応じて洗浄する方法、などが好適に挙げられる。

具体的には、前記（１）に記載の洗浄方法では、前記被露光面上の一定の領域（面積）を１単位として前記露光光を１ショット照射する毎に前記洗浄液により前記光学素子を洗浄し、前記（２）に記載の洗浄方法は、例えば、前記シリコンウェハ等の基板数枚～数十枚を１単位とした１ロットに対して前記露光光を照射する毎に前記洗浄液により前記光学素子を洗浄し、前記（３）に記載の洗浄方法は、前記露光光の一定の照射時間あるいは一定の照射量を１単位として、該単位について前記露光光を照射する毎に前記光学素子を洗浄し、前記（４）に記載の洗浄方法は、前記光学素子の汚染の程度を、例えば透過率検出器を用いて光透過率を計測することにより検出し、該透過率が特定値を超えた時点で、自動的に前記光学素子を洗浄する。

【0028】

前記洗浄液の供給及び前記光学素子の洗浄を行う場所としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記被露光面上で行ってもよいし、前記被露光面以外の場所で行ってもよい。通常、前記（１）から（４）に記載の洗浄方法では、前記被露光

面上で洗浄を行うが、前記被露光面以外の場所で行う場合、例えば、露光装置内の前記基板を載置するステージの一部に洗浄処理用領域を設け、該洗浄処理用領域上で洗浄を行ってもよいし、洗浄処理用に別途基材（ダミーウェハ）を用意し、該ダミーウェハ上で洗浄を行ってもよい。なお、前記洗浄処理用領域にて洗浄を行う場合、前記光学素子を、該洗浄処理用領域まで移動させてから洗浄を行う。

【0029】

以上の工程により、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液が供給され、該洗浄液により前記光学素子が洗浄される。

【0030】

本発明の前記光学素子の洗浄方法においては、吸引工程を含んでいてもよく、本発明の前記光学素子の洗浄装置においては、吸引手段を有していてもよい。 10

前記吸引工程は、洗浄後の前記洗浄液を吸引する工程である。

前記吸引手段は、洗浄後の前記洗浄液を吸引する機能を有する。

前記吸引工程は、前記吸引手段により好適に実施することができる。

【0031】

前記洗浄液の吸引方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記吸引手段により好適に行うことができる。

前記吸引手段としては、洗浄後の前記洗浄液を吸引可能な吸引ノズルなどが好適に挙げられる。なお、該吸引ノズルは、前記液浸露光用液体を吸引するノズルと併用してもよい。 20

以上の工程により、洗浄後の前記洗浄液が吸引される。

前記吸引工程により吸引された前記洗浄液は、例えば回収容器に回収されるのが好ましい。

【0032】

本発明の前記光学素子の洗浄方法においては、前記洗浄工程において、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触されるように前記洗浄液が供給され、該洗浄液により前記光学素子が洗浄される。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等が用いられる。その結果、前記露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、前記光学素子にダメージを与えず、しかもレジストの機能を損なわずに、前記光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができる。 30

【0033】

本発明の前記光学素子の洗浄装置においては、前記洗浄手段が、前記露光装置内にて、前記該光学素子に接触させるように前記洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等を用いる。その結果、前記露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、該光学素子に付着した汚染物質が簡便に除去され、しかも、レジストの溶解による機能の損失が発生しない。

したがって、本発明の前記光学素子の洗浄装置は、一括露光型のステッパ、走査露光型のスキャンングステッパ、液浸露光装置、その他の型式の露光装置など、あらゆる態様の露光装置に好適に使用することができ、液浸露光装置に特に好適に使用することができる。 40

【0034】

（露光方法及び露光装置）

本発明の露光方法は、露光工程と、洗浄工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択した、その他の工程を含む。

本発明の露光装置は、露光手段と、洗浄手段とを少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、その他の部材を有してなる。

本発明の露光方法は、本発明の前記露光装置を使用して好適に実施することができ、本発明の前記露光装置を実施すると、本発明の前記露光方法を実施したこととなる。

前記露光装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、一括 50

露光型のステッパ、走査露光型のスキャンニングステッパ、液浸露光装置、その他の型式の露光装置など、あらゆる態様の露光装置が挙げられる。

【0035】

< 露光工程及び露光手段 >

前記露光工程は、露光手段の露光光出射面である光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する工程である。

前記露光手段は、光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する機能を有する。

前記露光工程は、前記露光手段により好適に実施することができる。

【0036】

前記露光手段は、光学素子を少なくとも有してなり、更に必要に応じて適宜選択した、その他の部材を有してなる。

前記光学素子は、前記露光手段における露光光出射面に相当し、該光学素子としては、例えば、光学レンズが挙げられる。

なお、前記被露光面、前記像様に露光する方法、前記露光光などの詳細については、本発明の前記光学素子の洗浄方法及び前記光学素子の洗浄装置の説明において上述した通りである。

【0037】

前記露光の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の投影露光法により行うことができるが、より微細なパターンを形成可能な点で、また前記光学素子の洗浄効果がより顕著に現れる点で、液浸露光法による露光が好ましい。

なお、前記液浸露光法の詳細については、本発明の前記光学素子の洗浄装置及び本発明の前記光学素子の洗浄方法及び前記光学素子の洗浄装置の説明において上述した通りである。

【0038】

< 洗浄工程及び洗浄手段 >

前記洗浄工程は、露光装置内にて、露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する工程である。

前記洗浄手段は、露光装置内にて、露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する機能を有する。

前記洗浄工程は、前記洗浄手段により好適に実施することができる。

【0039】

- 洗浄液 -

前記洗浄液としては、界面活性剤を含む超純水、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水などを用いることが必要である。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよく、前記光学素子に付着した、レジスト由来の有機系汚染物質の特性に応じて適宜選択することができる。

【0040】

前記界面活性剤を含む超純水としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられる。これらは１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、安定性の点で、非イオン性界面活性剤が好ましい。

前記非イオン性界面活性剤としては、アルコキシレート系界面活性剤、脂肪酸エステル系界面活性剤、アミド系界面活性剤、アルコール系界面活性剤、及びエチレンジアミン系界面活性剤などが挙げられ、これらの具定例としては、例えば、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物系、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系、ポリオキシエチレン誘導体、ソルビタン脂肪酸エステル系、グリセリン脂肪酸エステル系、第１級アルコールエトキシレート系、フェノールエトキシレート系、ノニルフェノールエトキシレート系、オクチルフェノールエトキシレート系、

10

20

30

40

50

ラウリルアルコールエトキシレート系、オレイルアルコールエトキシレート系、脂肪酸エステル系、アミド系、天然アルコール系、エチレンジアミン系、第2級アルコールエトキシレート系、などが挙げられる。

前記カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルカチオン系界面活性剤、アミド又はエステル型4級カチオン系界面活性剤などが挙げられる。

前記両性界面活性剤としては、例えば、アミノオキサイド系界面活性剤、ベタイン系界面活性剤などが挙げられる。

【0041】

前記洗浄液の中でも、不純物の発生を防止し、前記光学素子及び露光装置の耐久性を向上させる点で、機能水が好ましく、レジスト膜から発生する有機系の汚染物質に対する洗浄効果が高い点で、オゾンを超純水に溶解させて得られる機能水が特に好ましい。

10

また、前記水素、前記オゾン及び前記二酸化炭素から2種以上を選択し併用して使用する場合、前記水素は、前記光学素子表面に付着した汚染物質の小片の除去に効果を発揮し、前記二酸化炭素は、前記光学素子表面に帯電防止効果を付与するため、前記水素及び前記二酸化炭素を前記オゾンと併用して使用するのが特に好ましい。

【0042】

前記超純水に対する前記水素、前記オゾン、又は前記二酸化炭素の溶解量（超純水におけるガスの溶存濃度）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、上限値としては、400ppmが好ましい。該溶存濃度が、400ppmを超えると、前記光学素子にダメージを与えることがある。また、下限値としては、低濃度による弊害は少ないことから、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、洗浄処理時間の短縮化が可能な点で、1ppmが好ましい。

20

【0043】

前記洗浄手段は、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液を供給することが必要である。この場合、前記光学素子を前記露光装置から取り外すことなく、前記露光装置内にて、*in situ*で前記光学素子を簡便に洗浄することができる。

前記洗浄液を供給する位置としては、前記光学素子に接触させることができる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記被露光面上であってもよいし、前記被露光面以外の部位であってもよい。なお、前記被露光面以外の部位としては、例えば、露光装置内の前記シリコンウェハ等の基板を載置するステージの一部に設けた洗浄処理領域上や、洗浄処理用に別途用意した基材（ダミーウェハ）上などが挙げられる。

30

【0044】

前記洗浄液の供給方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、洗浄手段により好適に行うことができる。

前記洗浄手段としては、前記洗浄液を前記光学素子に接触させるように噴出可能な噴出ノズルなどが好適に挙げられる。なお、該噴出ノズルは、前記液浸露光用液体を供給するためのノズルと併用してもよい。

前記洗浄手段は、前記洗浄液を貯留する容器を更に有してなるのが好ましく、該容器に前記洗浄液を貯留しておくのが好ましい。

40

【0045】

前記洗浄液の供給回数としては、特に制限はなく、前記光学素子の汚染の程度により適宜選択することができるが、1回であってもよいし、複数回であってもよい。

また、前記洗浄液の供給量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0046】

前記光学素子の洗浄方法としては、前記光学素子に前記洗浄液を接触させる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、（1）前記露光光を1ショット照射する毎に洗浄する方法、（2）前記露光光を1ロット照射する毎に洗浄する方法、（3）前記露光光の照射時間や照射量に応じて洗浄する方法、（4）前記光学素子の

50

光透過率に応じて洗浄する方法、などが好適に挙げられる。

具体的には、前記(1)に記載の洗浄方法では、前記被露光面上の一定の領域(面積)を1単位として前記露光光を1ショット照射する毎に前記洗浄液により前記光学素子を洗浄し、前記(2)に記載の洗浄方法は、例えば、前記シリコンウェハ等の基板数枚~数十枚を1単位とした1ロットに対して前記露光光を照射する毎に前記洗浄液により前記光学素子を洗浄し、前記(3)に記載の洗浄方法は、前記露光光の一定の照射時間あるいは一定の照射量を1単位として、該単位について前記露光光を照射する毎に前記光学素子を洗浄し、前記(4)に記載の洗浄方法は、前記光学素子の汚染の程度を、例えば透過率検出器を用いて光透過率を計測することにより検出し、該透過率が特定値を超えた時点で、自動的に前記光学素子を洗浄する。

10

【0047】

前記洗浄液の供給及び前記光学素子の洗浄を行う場所としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記被露光面上で行ってもよいし、前記被露光面以外の場所で行ってもよい。通常、前記(1)から(4)に記載の洗浄方法では、前記被露光面上で洗浄を行うが、前記被露光面以外の場所で行う場合、例えば、露光装置内の前記基板を載置するステージの一部に洗浄処理用領域を設け、該洗浄処理用領域上で洗浄を行ってもよいし、洗浄処理用に別途基材(ダミーウェハ)を用意し、該ダミーウェハ上で洗浄を行ってもよい。なお、前記洗浄処理用領域にて洗浄を行う場合、前記光学素子を、該洗浄処理用領域まで移動させてから洗浄を行う。

【0048】

20

以上の工程により、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液が供給され、該洗浄液により前記光学素子が洗浄される。

【0049】

本発明の前記露光方法においては、吸引工程を含んでいてもよく、本発明の前記露光装置においては、吸引手段を有していてもよい。

前記吸引工程は、洗浄後の前記洗浄液を吸引する工程である。

前記吸引手段は、洗浄後の前記洗浄液を吸引する機能を有する。

前記吸引工程は、前記吸引手段により好適に実施することができる。

【0050】

前記洗浄液の吸引方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記吸引手段により好適に行うことができる。

30

前記吸引手段としては、洗浄後の前記洗浄液を吸引可能な吸引ノズルなどが好適に挙げられる。なお、該吸引ノズルは、前記液浸露光用液体を吸引するノズルと併用してもよい。

【0051】

以上の工程により、洗浄後の前記洗浄液が吸引される。

前記吸引工程により吸引された前記洗浄液は、例えば回収容器に回収されるのが好ましい。

【0052】

ここで、本発明の露光装置及び露光方法の一例を、以下に図面を参照しながら説明する。

40

図1は、本発明の露光装置(液浸露光方式)の一例を示す概略説明図である。該露光装置1は、前記光学素子(露光光出射面)としての投影レンズ2を有する露光手段3と、ウェハステージ4とを備えている。ウェハステージ4は、被露光対象(シリコンウェハ等の基板)5が搭載可能に設けられており、また、投影レンズ2とウェハステージ4上の被露光対象5との間には、媒質(液体)8が満たされるようになっており、露光前に、不図示の液体供給装置により、液浸露光用の液体8を投影レンズ2と被露光面との間に供給し、露光後に、不図示の液体回収装置により、前記液体8を回収するようになっており、そして、照明光学系6から露光光をレチクル7に照射すると、該レチクル7により形成されたパターン像が、露光手段3における投影レンズ2を通じて被露光対象5に投影され、該被

50

露光面（被露光対象５）上に、例えば回路パターンが形成されるようになっている。

【００５３】

また、露光装置１は、前記光学素子の洗浄装置を有してなる。即ち、図２に示すように、前記洗浄手段としての洗浄液噴出装置１０と、前記吸引手段としての洗浄液吸引装置２０とを備えている。なお、洗浄液噴出装置１０及び洗浄液吸引装置２０が、本発明の前記光学素子の洗浄装置に相当する。

洗浄液噴出装置１０は、洗浄液Ｌを貯留する洗浄液収容器１２と、洗浄液を噴出する噴出ノズル１４とからなり、洗浄液吸引装置２０は、洗浄液Ｌを吸引する吸引ノズル２４と、吸引した洗浄液Ｌを回収する洗浄液回収器２２とからなる。

【００５４】

まず、シリコンウェハ等の基板上にレジスト膜を形成して被露光対象５を作製する。なお、前記被露光面は、被露光対象５におけるレジスト膜表面に相当する。

次いで、図１に示すように、露光装置１のウエハステージ４上に、被露光対象５を載せ、照明光学系６から露光光（例えば、ＡｒＦエキシマレーザー光）をレチクル７に照射する。すると、レチクル７によりパターン像が形成され、該パターン像が露光手段３における投影レンズ２を通過し、更に屈折率が１より大きい液体８を通過することにより縮小されて被露光対象５に投影される。その結果、被露光面（被露光対象５）上に、例えば回路パターンが形成される。なお、露光前に、不図示の液体供給装置により、液浸露光用の液体８を投影レンズ２と被露光面との間に供給し、露光後に、不図示の液体回収装置により、前記液体８を回収する。以上が、前記露光工程である。

液浸露光用の液体８を回収した後、図２に示すように、洗浄液噴出装置１０における、洗浄液収容器１２に貯留された洗浄液Ｌを、噴出ノズル１４から被露光面上に噴出し、投影レンズ２と被露光面との間に洗浄液Ｌを介在させて、該洗浄液Ｌを投影レンズ２に接触させる。すると、洗浄液Ｌにより投影レンズ２に付着した汚染物質が除去される。以上が、前記洗浄工程である。

その後、洗浄後の洗浄液Ｌを、洗浄液吸引装置２０における、吸引ノズル２４を用いて吸引し、吸引した洗浄液Ｌを洗浄液回収器２２に回収する。以上が、前記吸引工程である。

そして、必要に応じて、液体８の供給、露光、液体８の回収、洗浄液Ｌの洗浄、及び洗浄液Ｌの回収を、この順に繰り返し行い、最後に、アルカリ現像処理を行うと、レジスト膜の内、ＡｒＦエキシマレーザー光が照射されなかった領域が溶解除去され、被露光面（被露光対象５）上にレジストパターンが形成（現像）される。

【００５５】

図３は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図である。

図３に示す露光装置３０は、図１及び図２に示す露光装置１において、ウエハステージ４上の被露光面（被露光対象５）以外の部位の少なくとも一部に、投影レンズ２の洗浄処理用領域Ｓを設け、該洗浄処理用領域Ｓの位置まで投影レンズ２を移動させる。そして、ウエハステージ４上の洗浄処理用領域Ｓに、洗浄液収容器１２に貯留された洗浄液Ｌを噴出ノズル１４から噴出し、投影レンズ２に接触させて洗浄した後、吸引ノズル２４から吸引して洗浄液回収器２２内に回収する。

【００５６】

図４は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図である。

図４に示す露光装置４０は、液体収容器４２に貯留された液体と、洗浄液収容器４３に貯留された洗浄液Ｌとを、それぞれ同一の前記洗浄手段としての噴出ノズル４４から噴出し、露光後の液体と、洗浄後の洗浄液Ｌとを同一の前記吸引手段としての吸引ノズル４７により吸引し、それぞれ液体回収器４５及び洗浄液回収器４６に回収する。

【００５７】

本発明の前記露光方法においては、前記洗浄工程において、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触されるように前記洗浄液が供給され、該洗浄液により前記光学素子が洗浄される。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等が用いられる。その結果、前記

10

20

30

40

50

露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、前記光学素子にダメージを与えず、しかもレジストの機能を損なわずに、前記光学素子に付着した汚染物質を簡便に除去することができる。

【0058】

本発明の露光装置においては、前記洗浄手段が、前記露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように前記洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する。このとき、前記洗浄液として、超純水、機能水等を用いる。その結果、前記露光装置から前記光学素子を取り外されることなく *in situ* で洗浄され、該光学素子に付着した汚染物質が簡便に除去され、しかも、レジストの溶解による機能の損失が発生しない。

したがって、露光不良を抑制して微細かつ高精細なレジストパターンを簡便かつ効率的に形成することができ、該レジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弾性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置などの電子デバイスの製造に好適に適用することができる。

10

【0059】

以下に、本発明の前記露光装置を用いて行う電子デバイスの製造方法の一例について説明する。

前記電子デバイスの製造方法は、レジストパターン形成工程と、パターニング工程とを少なくとも含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の工程を含む。

20

【0060】

<レジストパターン形成工程>

前記レジストパターン形成工程は、被加工面上にレジスト膜を形成した後、本発明の前記露光装置を用いて前記レジスト膜を露光し、現像することによりレジストパターンを形成する工程である。該レジストパターン形成工程により、前記被加工面上にレジストパターンが形成される。

【0061】

前記レジスト膜は、前記被加工面上に形成されてなる。

前記レジスト膜の材料としては、特に制限はなく、公知のレジスト材料の中から目的に応じて適宜選択することができ、ネガ型、ポジ型のいずれであってもよく、例えば、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザーなどでパターニング可能なKrFレジスト、ArFレジスト、F₂レジストなどが好適に挙げられる。これらは、化学増幅型であってもよいし、非化学増幅型であってもよい。これらの中でも、KrFレジスト、ArFレジスト、アクリル系樹脂を含んでなるレジスト、などが好ましく、より微細なパターニング、スループットの向上等の観点からは、解像限界の延伸が急務とされているArFレジスト、及びアクリル系樹脂を含んでなるレジストの少なくともいずれかがより好ましい。

30

前記レジスト膜形成材料の具体例としては、ノボラック系レジスト、PHS系レジスト、アクリル系レジスト、シクロオレフィン-マレイン酸無水物系（COMA系）レジスト、シクロオレフィン系レジスト、ハイブリッド系（脂環族アクリル系-COMA系共重合体）レジストなどが挙げられる。これらは、フッ素修飾等されていてもよい。

40

前記レジスト膜の形成方法、大きさ、厚みなどについては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、公知の方法、例えば塗布等により形成することができる。前記厚みについては、加工対象である被加工面、エッチング条件等により適宜決定することができるが、一般に50～400nm程度である。

【0062】

前記被加工面（基材）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記レジスト膜が半導体装置等の電子デバイスに形成される場合には、該被加工面（基材）としては、半導体基材表面が挙げられ、具体的には、シリコンウェハ等の基板、各種酸化膜などが好適に挙げられる。

50

【 0 0 6 3 】

- 露 光 -

前記露光は、本発明の前記露光装置を用いて行う。該露光により、前記露光光が前記レジスト膜の一部の領域に対して照射されると、該一部の領域が硬化され、後述の現像において、該硬化させた一部の領域以外の未硬化領域が除去されてレジストパターンが形成される。

前記露光の方法としては、本発明の前記露光装置を用いる限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、液浸露光法により行うのが好ましい。

なお、前記露光装置、前記液浸露光法の詳細については、本発明の前記露光装置及び露光方法の説明において上述した通りである。

10

【 0 0 6 4 】

- 現 像 -

前記現像は、本発明の前記露光装置を用いて前記レジスト膜を露光し、該レジスト膜の露光した領域を硬化させた後、未硬化領域を除去することにより行う。該現像により、レジストパターンが形成される。

前記未硬化領域の除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、現像液を用いて除去する方法などが挙げられる。

前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アルカリ現像液であるのが好ましい。該アルカリ現像液による現像を行うことにより、前記レジスト膜の前記露光光が照射されていない部分が溶解除去され、レジストパターンが形成（現像）される。

20

【 0 0 6 5 】

< パターニング工程 >

前記パターニング工程は、前記レジストパターンをマスクとして用いて（マスクパターンなどとして用いて）、エッチングにより前記被加工基板をパターニングする工程である。

前記エッチングの方法としては、特に制限はなく、公知の方法の中から目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ドライエッチングが好適に挙げられる。該エッチングの条件としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 6 6 】

前記電子デバイスの製造方法によると、本発明の前記露光装置を用いるので、前記光学素子の汚れによる露光不良が抑制され、微細かつ高精細なレジストパターンを簡便かつ効率的に形成可能であり、該レジストパターンを用いて形成した微細な配線パターンを有する高性能な電子デバイス、例えば、フラッシュメモリ、D R A M、F R A M、薄膜磁気ヘッド等を初めとする各種半導体装置などの電子デバイスを効率的に量産することができる。

30

【 実施例 】

【 0 0 6 7 】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではない。

40

【 0 0 6 8 】

（ 実施例 1 ）

まず、S i 基板上に、脂環族ポリマーを含むA r Fエキシマレーザー光用試作レジスト材料を、スピンコート法により3, 5 0 0 r p m、4 5 sの条件で回転塗布し、1 1 0のホットプレートで6 0秒間ベークして、厚み3 0 0 n mのレジスト膜を形成し、該レジスト膜を前記被露光面とする前記被露光対象を作製した。

次いで、A r Fエキシマレーザー試作液浸露光装置のウエハステージ上に、得られた被露光対象（表面にレジスト膜が形成されたS i基板）を載せた。液体収容器に収容された屈折率が1より大きい媒体としての水を、投影レンズとレジスト膜との間に供給し、この状態で、前記露光光としてのA r Fエキシマレーザー光を、投影レンズから出射させて、

50

前記被露光面としてのレジスト膜に合計で 500 J/cm^2 照射した。以上が、本発明の前記露光方法における前記露光工程である。照射後、照度計（「IL1400」；International Light社製）を用いて照射効率を測定したところ、照射前に対する照度は 75.0% であった。

【0069】

次いで、超純水に、溶存濃度が 15 ppm となるようにオゾンを溶解させた機能水を、前記洗浄液として調製した。得られた機能水（洗浄液）をテフロン製の容器に入れ、この液表面を投影レンズに接触させるように設置して投影レンズを洗浄した。以上が、本発明の前記光学素子の洗浄方法及び本発明の前記露光方法における前記洗浄工程である。このときの照度を前記照度計を用いて測定し、洗浄時間と照度との関係より、投影レンズの洗浄性を評価した。結果を表1に示す。 10

【0070】

【表1】

洗浄時間(s)	レンズ照度(%)
0	75.0
1	89.5
3	98.3
5	99.4
10	99.6
30	100.0

表1より、洗浄液を投影レンズに3秒間接触させて洗浄すると、照度が 98% 以上に回復することが判った。

また、実施例1では、ArFエキシマレーザー光を合計 500 J/cm^2 照射することにより、 75% に照度が低下した汚染に対して、3秒間で十分な効果が得られていることが明確であり、これに対して、例えば、洗浄方法として前述した1ショット照射する毎に洗浄を行う方法を採用する場合には、実施例1に比較して投影レンズに付着する汚れも軽微であると考えられるため、1～3秒間程度洗浄を行うと、投影レンズの汚れを十分に除去することができるといえる。また、露光光を1ロット照射する毎に洗浄する場合や、露光光を一定時間照射する毎に洗浄する場合でも、30秒間程度洗浄を行えば、汚れを十分に除去することができると認められた。 30

【0071】

（実施例2）

- 機能水の特性評価 -

前記洗浄液としての機能水によるレジスト膜の溶解性を、下記方法により測定した。

まず、Si基板上に、脂環族ポリマーを含むArFエキシマレーザー光用試作レジスト材料を、スピンコート法により $3,500 \text{ rpm}$ 、 45 s の条件で回転塗布し、 110 のホットプレートで 60 秒間バークしてレジスト膜を形成した。 40

また、超純水に、溶存濃度が 15 ppm となるようにオゾンを溶解させて、前記洗浄液としての機能水を調製した。

得られたレジスト膜の表面に、機能水 2 mL を滴下し、滴下部分にて、機能水がレジスト膜の表面に接触した時間（洗浄時間）とレジスト膜の膜厚変化との関係を測定した。なお、レジスト膜の厚みは、接触式膜厚計（「αステップ3000」；テンコール社製）を用いて測定した。結果を表2に示す。

【0072】

【表 2】

洗浄時間(s)	膜厚(nm)
0	300.2
1	300.1
5	300.2
10	299.6
60	300.4
120	299.3
300	290.8

10

【0073】

表 2 より、初期膜厚 300.2 nm に対し、接触時間が 120 秒間までは、膜厚変化がないことが判った。前記表 1 より、光学素子の洗浄時間（レジスト膜と洗浄液との接触時間）は、数秒間で十分な洗浄効果が得られており、最長でも 30 秒間程度の洗浄時間で十分に洗浄することができるため、該洗浄時間（接触時間）内では、機能水によりレジスト膜へダメージを与えることなく、光学素子の洗浄が可能であることが判った。

【0074】

20

（実施例 3）

次に、機能水の特性のオゾン濃度依存性を評価した。

超純水に、溶存濃度が 80 ppm となるようにオゾンを溶解させて、前記洗浄液としての機能水を調製した。得られた機能水を用い、実施例 1 のオゾン濃度 15 ppm の場合と同様にして、投影レンズを浸漬して洗浄し、このときの照度を測定し、機能水が投影レンズに接触した時間（洗浄時間）と照度との関係性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0075】

【表 3】

洗浄時間(s)	レンズ照度(%)	
	15ppm	80ppm
0	75.0	75.0
1	89.5	98.4
5	99.4	100.0
10	99.6	100.0
60	100.0	100.0

30

【0076】

また、実施例 2 と同様にして機能水がレジスト膜の表面に接触した時間（洗浄時間）とレジスト膜の膜厚変化との関係性を測定した。結果を表 4 に示す。

40

【0077】

【表 4】

洗浄時間(s)	レジスト膜厚(nm)	
	15ppm	80ppm
0	300.2	300.2
1	300.1	299.7
5	300.2	298.8
10	299.6	298.3
60	300.4	281.3

10

【0078】

表3より、オゾン濃度が80ppmでは、洗浄効果が向上し、短時間で投影レンズ（光学素子）の照度が回復することが判った。一方、表4より、長時間処理すると、レジスト膜厚が若干減少するため、このような場合には、例えば、図3に示す露光装置のように、被露光面以外の部位に洗浄処理用領域Sを設け、該洗浄処理用領域Sにて投影レンズの洗浄を行うのが好ましい。

【0079】

（実施例4）

実施例1と同様に、まず、Si基板上に、脂環族ポリマーを含むArFエキシマレーザー光用試作レジスト材料を用いて、厚み300nmのレジスト膜を形成し、該レジスト膜を前記被露光面とする前記被露光対象を作製した。

20

次いで、ArFエキシマレーザー試作液浸露光装置のウエハステージ上に、得られた被露光対象（表面にレジスト膜が形成されたSi基板）を載せた。液体収容器に収容された屈折率が1より大きい媒体としての水を、投影レンズとレジスト膜との間に供給し、この状態で、前記露光光としてのArFエキシマレーザー光を、投影レンズから出射させて、前記被露光面としてのレジスト膜に合計で5,000mJ/cm²照射した。

次いで、超純水に、溶存濃度が15ppmとなるようにオゾンを溶解させた機能水を前記洗浄液として調製し、これを投影レンズに接触させるように1mL/sの流速で供給すると同時に、同流速で接触後の水を吸引する洗浄方法を2秒間行い、投影レンズを洗浄した。以上が、本発明の前記光学素子の洗浄方法及び本発明の前記露光方法における前記洗浄工程である。ArFエキシマレーザー光の照射（5,000mJ/cm²）と、前記機能水による光学素子の洗浄操作とを100回繰り返した後、照度を前記照度計を用いて測定したところ、照度は本実験前と変化がなかった。

30

【0080】

（実施例5）

実施例4と同様に、Si基板上に、脂環族ポリマーを含むArFエキシマレーザー光用試作レジスト材料を用いて、厚み300nmのレジスト膜を形成し、該レジスト膜を前記被露光面とする前記被露光対象を作製した。

次いで、ArFエキシマレーザー試作液浸露光装置のウエハステージ上に、得られた被露光対象（表面にレジスト膜が形成されたSi基板）を載せた。液体収容器に収容された屈折率が1より大きい媒体としての水を、投影レンズとレジスト膜との間に供給し、この状態で、前記露光光としてのArFエキシマレーザー光を、レチクルを通して投影レンズから出射させ、レジスト膜に100mJ/cm²照射を1ショットとして、合計50ショット露光した。その際、1ショット毎に液浸露光媒体としての水を交換すると共に、該媒体としての水を交換する間に、オゾンを15ppmの濃度で溶解した機能水を1mL/sの流速で1秒間、投影レンズに接触させるように供給し、更にこれと同時に、同流速で接触後の水を吸引する洗浄方法で、投影レンズを洗浄した。ArFエキシマレーザー光の照射（100mJ/cm²×50ショット＝5,000mJ/cm²）後、レジスト膜を115/90秒間ホットプレートでバークした後、2.38質量%TMAH水溶液でアル

40

50

カリ現像を行い、レジスト膜の未露光部分を溶解除去した結果、レチクルパターンと同様のレジストパターンが得られた。

【 0 0 8 1 】

本発明の好ましい態様を付記すると、以下の通りである。

(付 記 1) 光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する露光手段と、露光装置内にて前記光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄手段とを少なくとも有してなり、

前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする露光装置。

10

(付 記 2) 露光が、液浸露光により行われる付記 1 に記載の露光装置。

(付 記 3) 洗浄後の洗浄液を吸引する吸引手段を有する付記 1 から 2 のいずれかに記載の露光装置。

(付 記 4) 洗浄液が、オゾンを超純水に溶解させて得られる機能水である付記 1 から 3 のいずれかに記載の露光装置。

(付 記 5) 光学素子の洗浄が、露光光が 1 ショット照射される毎に行われる付記 1 から 4 のいずれかに記載の露光装置。

(付 記 6) 光学素子の洗浄が、露光光が 1 ロット照射される毎に行われる付記 1 から 4 のいずれかに記載の露光装置。

(付 記 7) 露光光が、193 nm の波長を有する ArF エキシマレーザー光、157 nm の波長を有する F₂ エキシマレーザー光、及び 5 ~ 15 nm の波長を有する EUV の少なくともいずれかである付記 1 から 6 のいずれかに記載の露光装置。

20

(付 記 8) 露光手段の露光光出射面である光学素子から露光光を出射し、被露光面に対して像様に露光する露光工程と、露光装置内にて、前記光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄工程とを少なくとも含むことを特徴とする露光方法。

(付 記 9) 被露光面に対して像様に露光する露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄工程を少なくとも含み、

前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする光学素子の洗浄方法。

30

(付 記 1 0) 露光が、液浸露光により行われる付記 9 に記載の光学素子の洗浄方法。

(付 記 1 1) 洗浄後の洗浄液を吸引する吸引工程を含む付記 9 から 1 0 のいずれかに記載の光学素子の洗浄方法。

(付 記 1 2) 洗浄液が、オゾンを超純水に溶解させて得られる機能水である付記 9 から 1 1 のいずれかに記載の光学素子の洗浄方法。

(付 記 1 3) 光学素子の洗浄が、露光光を 1 ショット照射する毎に行われる付記 9 から 1 2 のいずれかに記載の光学素子の洗浄方法。

(付 記 1 4) 光学素子の洗浄が、露光光を 1 ロット照射する毎に行われる付記 9 から 1 2 のいずれかに記載の光学素子の洗浄方法。

40

(付 記 1 5) 露光光が、193 nm の波長を有する ArF エキシマレーザー光、157 nm の波長を有する F₂ エキシマレーザー光、及び 5 ~ 15 nm の波長を有する EUV の少なくともいずれかである付記 9 から 1 4 のいずれかに記載の光学素子の洗浄方法。

(付 記 1 6) 被露光面に対して像様に露光する露光手段を有する露光装置内にて、前記露光手段の露光光出射面である光学素子に接触させるように洗浄液を供給し、該洗浄液により前記光学素子を洗浄する洗浄手段を少なくとも有してなり、

前記洗浄液が、界面活性剤を含む超純水、並びに、水素、オゾン及び二酸化炭素から選択される少なくとも１種を超純水に溶解させて得られる機能水の少なくともいずれかであることを特徴とする光学素子の洗浄装置。

50

【産業上の利用可能性】

【0082】

本発明の露光装置は、微細かつ高精細なレジストパターンの形成に好適に使用可能であり、該レジストパターンは、例えば、マスクパターン、レチクルパターン、磁気ヘッド、LCD（液晶ディスプレイ）、PDP（プラズマディスプレイパネル）、SAWフィルタ（弾性表面波フィルタ）等の機能部品、光配線の接続に利用される光部品、マイクロアクチュエータ等の微細部品、半導体装置などの電子デバイスの製造に好適に適用することができ、該電子デバイスは、フラッシュメモリ、DRAM、FRAM、薄膜磁気ヘッド等を初めとする各種半導体装置などの分野で好適に使用可能である。

本発明の光学素子の洗浄方法は、投影露光、特に液浸露光法を用いた露光装置において、露光装置内の光学素子を取り外すことなく *in situ* で洗浄し、前記光学素子に付着した汚染物質を除去するのに好適に使用可能である。 10

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】図1は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図である。

【図2】図2は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図であり、洗浄手段及び吸引手段の態様を示す。

【図3】図3は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図であり、洗浄処理用領域を設けて、該洗浄処理用領域にて洗浄を行う態様を示す。

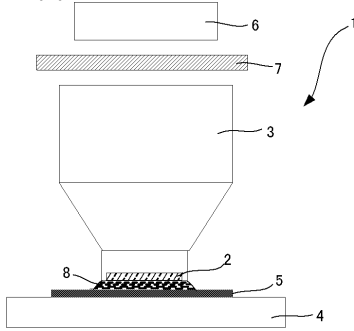
【図4】図4は、本発明の露光装置の一例を示す概略説明図である。 20

【符号の説明】

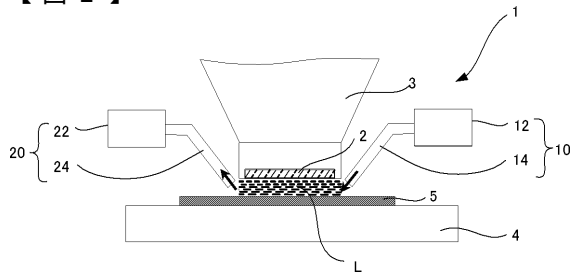
【0084】

- 1 露光装置
- 2 投影レンズ（光学素子）
- 3 露光手段
- 4 ウエハステージ
- 5 被露光対象（基板）
- 6 照明光学系
- 7 レチクル
- 8 媒質（液体） 30
- 10 洗浄液噴出装置（洗浄手段）
- 12 洗浄液収容器
- 14 噴出ノズル
- 20 洗浄液吸引装置（吸引手段）
- 22 洗浄液回収器
- 24 吸引ノズル
- 30 露光装置
- 40 露光装置
- 42 液体収容器
- 43 洗浄液収容器 40
- 44 噴出ノズル（洗浄手段）
- 45 液体回収器
- 46 洗浄液回収器
- 47 吸引ノズル（吸引手段）
- L 洗浄液
- S 洗浄処理用領域

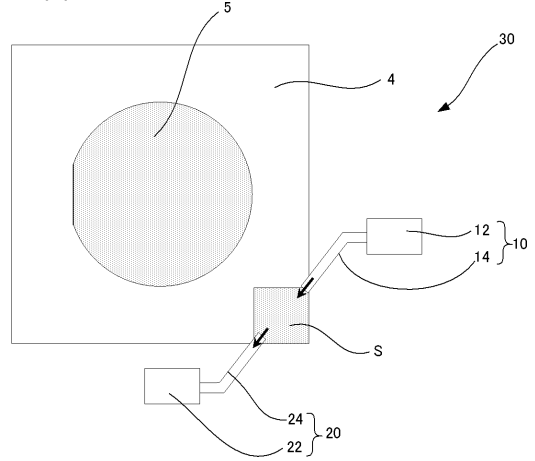
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】

