(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673258号
(P7673258)

(45)発行日　令和7年5月8日(2025.5.8)

(24)登録日　令和7年4月25日(2025.4.25)

(51)国際特許分類
Ｇ０３Ｆ　1/62　(2012.01)

ＦＩ
Ｇ０３Ｆ　1/62

請求項の数　12　（全20頁）

(21)出願番号　特願2023-578524(P2023-578524)
(86)(22)出願日　令和5年1月26日(2023.1.26)
(86)国際出願番号　PCT/JP2023/002458
(87)国際公開番号　WO2023/149343
(87)国際公開日　令和5年8月10日(2023.8.10)
審査請求日　令和6年4月2日(2024.4.2)
(31)優先権主張番号　特願2022-16697(P2022-16697)
(32)優先日　令和4年2月4日(2022.2.4)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　000005887
三井化学株式会社
東京都中央区八重洲二丁目２番１号
(74)代理人　100099759
弁理士　青木 篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋 真二
(74)代理人　100108903
弁理士　中村 和広
(74)代理人　100142387
弁理士　齋藤 都子
(74)代理人　100135895
弁理士　三間 俊介
(74)代理人　100190137
弁理士　大谷 仁郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％であり、
前記粘着剤層は、
（メタ）アクリル共重合体と、
架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、
の反応生成物を含み、
前記架橋密度確保単位は、３つ以上のイソシアネート基を含み、
前記柔軟性付与単位は、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、ペリクル。
【請求項２】
前記貼り付け部分に、前記マスクの裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したとき、前記残存率が５．０％以下である、請求項１に記載のペリクル。
【請求項３】

前記残存率が２．０％以下である、請求項１又は２に記載のペリクル。
【請求項４】
前記粘着剤層を伸度２０％で長手方向に引張した後にその引張を解除し、３分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、０超え１０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である請求項１又は２に記載のペリクル。
【請求項５】
前記（メタ）アクリル共重合体は、水酸基含有モノマーを含有し、
前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する上記水酸基含有モノマーの割合は、４．０質量％以下である、請求項１に記載のペリクル。
【請求項６】
前記硬化剤の９５質量％以上が、脂肪族イソシアネート化合物である、請求項１に記載のペリクル。
【請求項７】
前記硬化剤の５質量％未満が、芳香族イソシアネート化合物である、請求項１に記載のペリクル。
【請求項８】
前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する前記硬化剤の割合が、０．２０～３．００質量％である、請求項１に記載のペリクル。
【請求項９】
石英製マスクと、前記マスクに装着される請求項１又は２に記載のペリクルと、を備える、露光原版。
【請求項１０】
キセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を放射する光源と、
前記キセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光が照射される、請求項９に記載の露光原版と、
を備える、露光装置。
【請求項１１】
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルの製造方法であって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％であり、
前記粘着剤層は、
（メタ）アクリル共重合体と、
架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、
の反応生成物を含み、
前記架橋密度確保単位は、３つ以上のイソシアネート基を含み、
前記柔軟性付与単位は、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、ペリクルの製造方法。
【請求項１２】
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を積算放射量６．０Ｊ／ｃｍ^{2}の条件で照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％であり、
前記粘着剤層は、
（メタ）アクリル共重合体と、
架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、
の反応生成物を含み、

前記架橋密度確保単位は、３つ以上のイソシアネート基を含み、
前記柔軟性付与単位は、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、ペリクル。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
電子部品を製造するためのリソグラフィ工程では、フォトマスクの防塵のため、ペリクルが用いられる場合がある。ペリクルは、ペリクル膜が配されるフレームと、フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有し、マスク用粘着剤層を介してフォトマスクに貼り付けられる。
【０００３】
他方、マスク用粘着剤層は、露光時の迷光を受けると、フォトマスクの表面と反応し易くなり、その結果、フォトマスクとの密着性が高まり易い。この場合、ペリクルをフォトマスクから剥離しても、マスク用粘着剤層がフォトマスク上に粘着剤が残存するという、いわゆる「糊残り」が生じる可能性がある。近年、露光光の短波長化に伴い、フォトマスクの取替え頻度も高くなってきており、このような状況の下、糊残りを低減し易いペリクルが望まれている。
【０００４】
ここで、糊残りを低減させることを目的の一つとしたペリクルが提案されている（特許文献１参照）。特許文献１では、マスク用粘着剤層におけるカルボン酸含有モノマーユニットの含有量を、（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体１００質量％に対して０．９質量％以下に制御することが提案されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】特開２０１７－９０７１９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
しかしながら、特許文献１に記載の技術によって成される、糊残りの低減よりも、糊残りの更なる低減が求められている背景があった。糊残りの更なる低減を図ることで、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。
また、加熱と光照射ではペリクルの劣化挙動が異なるため、特許文献１に記載のような糊残り評価について、検討が期待されている背景があった。
【０００７】
また、リソグラフィ工程によって形成されるパターンの、ますますの高精細化が求められる状況の下、フォトマスクの歪み、すなわち「マスク歪み」が問題視されるようになってきた。上記の糊残りの防止の観点からは、マスク用粘着剤層の柔軟性を低下させることが有利な場合が多いが、柔軟性の低下したマスク用粘着剤層は、マスク歪みを引き起こし易くなると考えられる。フォトマスクに貼り付けるマスク用粘着剤層は、マスク歪みを引き起こす原因の一つと言われており、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みを低減することによっても、マスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。
【０００８】
本発明は、このような状況に鑑みて成されたものである。本発明の目的は、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化を図ることができるペリクルを提供することにある。
また、本発明の目的は、上記ペリクルを用いた、露光原版、及び露光装置、並びにペリ

クルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明に係る実施形態の例は、以下のとおりである。
［１］
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％である、ペリクル。
［２］
前記貼り付け部分に、前記マスクの裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したとき、前記残存率が５．０％以下である、項目１に記載のペリクル。
［３］
前記残存率が２．０％以下である、項目１又は２に記載のペリクル。
［４］
前記粘着剤層を伸度２０％で長手方向に引張した後にその引張を解除し、３分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、０超え１０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である項目１～３のいずれか１項に記載のペリクル。
［５］
前記粘着剤層は、
（メタ）アクリル共重合体と、
架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、
の反応生成物を含む、項目１～４のいずれか１項に記載のペリクル。
［６］
前記（メタ）アクリル共重合体は、水酸基含有モノマーを含有し、
前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する上記水酸基含有モノマーの割合は、４．０質量％以下である、項目５に記載のペリクル。
［７］
前記架橋密度確保単位は、３つ以上のイソシアネート基を含み、
前記柔軟性付与単位は、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、項目５に記載のペリクル。
［８］
前記硬化剤の９５質量％以上が、脂肪族イソシアネート化合物である、項目５又は６に記載のペリクル。
［９］
前記硬化剤の５質量％未満が、芳香族イソシアネート化合物である、項目５～８のいずれか１項に記載のペリクル。
［１０］
前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する前記硬化剤の割合が、０．２０～３．００質量％である、項目５～９のいずれか１項に記載のペリクル。
［１１］
石英製マスクと、前記マスクに装着される項目１～１０のいずれか１項に記載のペリクルと、を備える、露光原版。
［１２］
キセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を放射する光源と、
前記キセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光が照射される、項目１１に記載の露光原版と、
を備える、露光装置。

［１３］
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルの製造方法であって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％である、ペリクルの製造方法。
［１４］
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルを用い、
前記粘着剤層の残存率（石英製マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）に基づく値を、所定の閾値と比較する、マスク用粘着剤層の試験方法。
［１５］
ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Ｘｅ）エキシマランプ光を積算放射量６．０Ｊ／ｃｍ^{2}の条件で照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が０．００１～５．０％である、ペリクル。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、糊残り低減と、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることで、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化を図ることができるペリクルを提供することができる。また、本発明によれば、上記ペリクルを用いた、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】本実施形態に係る、露光装置及び露光原版の構成例を示す図。
【図２】本実施形態に係るペリクルの構成例を示す図。
【図３】実施例及び比較例での、糊残りを説明するための顕微鏡写真。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明に係る実施形態（以下、「本実施形態」という。）について説明する。本実施形態において、「～」を用いて記載した数値範囲は、「～」の前後に記載された数値をその範囲内に含む。本実施形態において、段階的な記載の数値範囲における、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載における数値範囲の上限値又は下限値に置き換えることができる。本実施形態において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に記載の値に置き換えることもできる。本実施形態において、「工程」の語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、工程の機能が達成されれば、本用語に含まれる。図面の各部における、縮尺、形状及び長さは、明確性を更に図るため誇張して示されている場合がある。
【００１３】
［露光装置及び露光原版］
図１は、本実施形態に係る、露光装置１及び露光原版２の構成例を示す模式図である。図示するように、露光装置１は、光を放射する光源３と、その光が照射される露光原版２と、を備えており、このうち、露光原版２は、フォトマスク４と、フォトマスク４に装着されるペリクル５と、を備えている。
【００１４】

光源３から放射される光は、ＸｅエキシマランプＵ光であり、フォトマスク４は、石英製である。以下、石英を含んで構成されるフォトマスクを、石英製マスクと称する場合がある。

【００１５】

ペリクル５は、フォトマスク４に形成される回路パターン（図示せず）を覆うように、フォトマスク４に貼り付けられる。ペリクル５は、フォトマスク４の、防塵カバーとしての機能を発揮する。露光装置１では、光源３から放射された光（図１中、矢印）が、フォトマスク４の回路パターンを通過し、更に、ペリクル５のペリクル膜を透過して、ステージ６上のフォトレジスト（図示せず）に導かれる。

【００１６】

露光装置１及び露光原版２では、本実施形態に係るペリクル５を備えるため、糊残り低減と、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができ、ひいては、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化を図ることができる。

【００１７】

［ペリクル］

〔概略構成〕

図２（ａ）及び（ｂ）は、本実施形態に係るペリクル５の構成例を示す図である。図示するように、ペリクル５は、ペリクル膜１１が配されるフレーム１２と、フレーム１２に配されるマスク用粘着剤層（以下、単に「粘着剤層」と称する場合がある。）１３と、を有する。ペリクル５では、フォトマスク４への粘着剤層１３の貼り付け部分Ｓ１に、そのフォトマスク４の裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後にペリクル５を剥離したときの、粘着剤層１３の残存率が０．００１～５．０％である。

【００１８】

上記の構成によれば、糊残り低減と、粘着剤層１３に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができ、ひいては、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化を図ることができる。

【００１９】

〔フレーム〕

フレーム１２は、ペリクル膜１１を支持するための部材である。フレーム１２は、一対の辺１２Ａと、一対の辺１２Ｂと、を備えている。辺１２Ａは、長辺であってよく、辺１２Ｂは、短辺であってよい。これらの長辺１２Ａ及び短辺１２Ｂにより、長方形形状の外形が形成され、かつ、その外形の内側に長方形形状の開口Ｏｐが形成される。

【００２０】

長辺１２Ａと短辺１２Ｂは、いずれも略直方体形状である。長辺１２Ａと短辺１２Ｂは、それぞれ、４つの面（一面１２ａ、一面１２ａとは反対側の他面１２ｂ、内周面１２ｃ、及び内周面１２ｃとは反対側の外周面１２ｄ）を有する。一面１２ａは、ペリクル膜１１が貼り付けられるための領域を有し、他面１２ｂは、粘着剤層１３が形成されるための領域を有する。

【００２１】

長辺１２Ａの長さは、例えば、５０ｍｍ以上、８０ｍｍ以上、又は１００ｍｍ以上であり、また、２００ｍｍ以下、１８０ｍｍ以下、又は１６０ｍｍ以下である。短辺１２Ｂの長さは、３０ｍｍ以上、５０ｍｍ以上、又は８０ｍｍ以上であり、また、１８０ｍｍ以下、１６０ｍｍ以下、又は１４０ｍｍ以下である。上記の長辺１２Ａ及び／又は短辺１２Ｂの長さによれば、ペリクル膜１１の撓みを防止し易く、また、フォトマスク４に形成される回路パターンを囲み易い。

【００２２】

ただし、フレーム１２の構成（長さ、幅、厚さ、及び形状等）は、ペリクル膜１１の構成、フォトマスク４に形成される回路パターンのサイズ等によって、任意に変更可能である。フレーム１２は、一体的に構成されてよく、分割可能に構成されてもよい。

【００２３】

フレーム１２は、
アルミニウム；
アルミニウム合金（例えば５０００系、６０００系、７０００系等）；
鉄鋼；
ステンレス鋼；
マグネシウム合金；
炭化ケイ素（ＳｉＣ）、窒化アルミニウム（ＡｌＮ）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）等のセラミックス；
セラミックスと金属との複合材料（例えば、Ａｌ－ＳｉＣ、Ａｌ－ＡｌＮ、Ａｌ－Al_2O_3等）；
ポリエチレン（ＰＥ）、ポリアミド（ＰＡ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）等を利用した、エンジニアリングプラスチック；
ガラス繊維強化プラスチック（ＧＦＲＰ）、炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ）等の、繊維複合材料；又は
これらの組み合わせ；
等の、既知の材料で形成されることができる。

【００２４】

フレーム１２の内周面１２ｃは、必要に応じて、異物を捕捉するための粘着成分を有してよい。ここでの粘着成分としては、
アクリル系、酢酸ビニル系、シリコーン系、ゴム系の粘着剤；
シリコーン系、フッ素系のグリース；
等が挙げられる。

【００２５】

〔ペリクル膜〕

ペリクル膜１１は、透明性を有する薄膜である。ペリクル膜１１は、開口Ｏｐを覆っている。ペリクル膜１１は、膜それ自体の重さによって過度に撓まないよう、ある程度の張力が掛けられた状態で、ペリクル膜用粘着剤（図示せず）を介して、フレーム１２の一面１２ａに貼り付けられる。

【００２６】

ペリクル膜１１は、ニトロセルロース、セルロース誘導体、フッ素ポリマー等によって形成されることができる。ペリクル膜１１の厚みは、光源から放射される光の透過性、かかる光に対する耐光性、ペリクル膜１１自体の自立性、等の観点から、例えば、１０μｍ以下である。好ましくは、５μｍ以下、更に好ましくは、１μｍ以下である。

【００２７】

〔保護フィルム〕

ペリクル５は、粘着剤層１３に積層される保護フィルム１４（ライナー）を備えてよい。保護フィルム１４は、ペリクル５の保管時又は輸送時に粘着剤層１３を保護し、そして、ペリクル５のフォトマスク４への装着時に、粘着剤層１３から剥離される。

【００２８】

保護フィルム１４は、ポリエステル等の樹脂によって形成されることができ、その厚みは、例えば、３０～２００μｍである。保護フィルム１４は、剥離性の向上のため、粘着剤層１３に接する側の面に、シリコーン層又はフッ素層を有してよい。

【００２９】

〔マスク用粘着剤層〕

＜概略構成＞

粘着剤層１３は、フレーム１２をフォトマスク４に貼り付けるための部材である。粘着剤層１３は、フレーム１２の他面１２ｂに配されることができる。

【００３０】

ペリクル５では、フォトマスク４への粘着剤層１３の貼り付け部分Ｓ１に、そのフォトマスク４の裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後にペリクル５を

剥離したときの、粘着剤層１３の残存率が０．００１～５．０％である。残存率は、下記式：

残存率＝（フォトマスク４上の粘着剤層１３の残存面積）／（粘着剤層１３の貼り付け部分Ｓ１の面積）

により求められる。

例えば、粘着剤層１３の貼り付け部分Ｓ１の面積に対して、おおよそ１割の面積に粘着剤層１３が残存した場合、残存率は、おおよそ１０％、少なくとも５．０％になると予想される。

【００３１】

粘着剤層１３の残存率が５．０％以下であることで、フォトマスク４上に残存する粘着剤層１３の除去作業を、短時間化及び／又は簡易化でき、これにより、該除去作業に掛かる手間を少なくできる。残存率が十分小さい場合、該除去作業それ自体を省略し得る。以上より、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化が期待される。同様の観点から、上記残存率は、好ましくは、２．０％以下、１．５％以下、又は１．０％以下である。

【００３２】

他方、粘着剤層１３の残存率が０．００１％未満である場合、そのマスク用粘着剤層の柔軟性が極めて低い、すなわち、マスク用粘着剤層が硬い場合が多く、この場合、マスク歪みを引き起こし易い。従って、粘着剤層１３の残存率が０．００１％以上であることで、粘着剤層１３に起因するマスク歪みを低減することができ、これにより、フォトマスク４を好適に再利用し易くなり、よって、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化が期待される。

【００３３】

「マスク用粘着剤層の貼り付け部分の面積」は、図２中、フォトマスク４に粘着剤層１３を貼り付けたときの、粘着剤層１３がフォトマスク４に貼り付けられている部分Ｓ１の面積、に相当する。そして、かかる部分Ｓ１の面積は、フォトマスク４と、粘着剤層１３と、の接触部分の面積に相当し得る。フレーム１２の他面１２ｂの全面に粘着剤層１３が配される場合、上記部分Ｓ１の面積は、他面１２ｂの全面の面積にも相当し得る。

【００３４】

「フォトマスクの裏面」は、図２中、フォトマスク４における、粘着剤層１３が貼り付けた面とは反対側の面に相当する。図１のような露光装置１を用い、実際のリソグラフィ工程に準拠した通常環境及び通常操作のもと、Ｘｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射する。そして、実際のリソグラフィ工程に準拠した通常環境及び通常操作のもと、フォトマスク４からペリクル５を剥離する。上記により、「フォトマスクの裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後にペリクルを剥離したとき」が実現される。なお、剥離は、既知の引張試験機を用い、フォトマスク４に対して垂直に１～１０ｍｍ／分の速度でペリクル５を引き上げることにより、行うことができる。

【００３５】

「フォトマスク上のマスク用粘着剤層の残存面積」は、上記剥離を行った後、フォトマスク４上に残存する、粘着剤層１３の面積に相当する。上記残存面積は、いわゆる「糊残り面積」とも把握される。この残存面積は、例えば、目視によっておおよそ算出することができ、また、フォトマスク４の画像解析により詳細により詳細に算出することができる。

【００３６】

Ｘｅエキシマランプ光の照射時間は、２分間である。Ｘｅエキシマランプ光の照射時間が長くなるほど、粘着剤層１３を硬化させ易くなり、従って、糊残りを低減し易い。本実施形態に係るペリクル５において、粘着剤層１３は、Ｘｅエキシマランプ光の照射時間が、２分という短時間が選択されるとしても、糊残り低減と、粘着剤層１３に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができる。

【００３７】

粘着剤層１３は、その粘着剤層１３を伸度２０％で長手方向に引張した後にその引張を解除し、３分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、０超え１０．０ｍＮ／ｍｍ^2

以下であることが好ましい。残留応力値が０超え、より好ましくは１．０ｍＮ／ｍｍ^{2}超えである粘着剤層１３は、凝集破壊し難く、よって、糊残りをより低減し易い。残留応力値が１０．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である粘着剤層１３は、フォトマスク４との接着力が強くなり難く、よって、糊残りをより低減し易い。また、残留応力値が１０．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下である粘着剤層１３は、その粘着剤層１３に起因するマスク歪みを好適に低減し易い。好ましくは８．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下、より好ましくは６．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下、更に好ましくは５．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下であれば、よりマスク歪を好適に低減し易い。なお、ここでの「伸度２０％」は、下記式：

伸度２０％＝｛（引張後のマスク用粘着剤層の長さ－引張前のマスク用粘着剤層の長さ）／引張前のマスク用粘着剤層の長さ｝×１００

により明らかにされる。

【００３８】

粘着剤層１３の厚みは、例えば、０．１５～３．０mmでよく、リソグラフィ工程を経て実現される最終製品の分野及び／又は用途等によって適宜選択できる。半導体装置を得るためのリソグラフィを行う場合、そのリソグラフィに用いられるフォトマスクに対して好適な、粘着剤層１３の厚みは、例えば、０．１５mm以上、０．２０mm以上、又は０．２５mm以上であり、１．０mm以下、０．８mm以下、又は０．７mm以下である。液晶装置を得るためのリソグラフィを行う場合、そのリソグラフィに用いられるフォトマスクに対して好適な、粘着剤層１３の厚みは、例えば、０．８０mm以上、１．０mm以上、又は１．２mm以上であり、３．０mm以下、２．５mm以下、又は２．０mm以下である。

【００３９】

粘着剤層１３の断面方向の平坦度は、１μｍ以上、又は２μｍ以上でよく、また、２０μｍ以下、１５μｍ以下、又は１３μｍ以下でよい。粘着剤層１３の断面方向の平坦度が１μｍ以上であれば、ペリクル５をフォトマスク４に貼り付けるときに気泡を巻き込むとしても、その気泡の抜け道を好適に確保し易くなる。また、粘着剤層１３の断面方向の平坦度が２０μｍ以下であれば、ペリクル５をフォトマスク４に貼り付けるときの荷重が、粘着剤層１３、ひいてはフォトマスク４に均一に掛かり易くなる。よって、粘着剤層１３の断面方向の平坦度が上記範囲であることで、マスク歪みを低減し易い。

【００４０】

「マスク用粘着剤層の断面方向」は、フレーム１２の厚み方向に相当する。粘着剤層１３の断面方向の平坦度は、以下の手法により導出できる。任意の複数点（例えば、１０点、１２点、１５点、又は２０点）について、フレーム１２に配される粘着剤層１３の、それぞれの断面を確認する。各断面において、最大厚み及び最小厚みの差（高低差）を求める。そして、上記複数点の数だけ得られる高低差の、平均値を求める。かかる平均値が、上記平坦度に相当する。

【００４１】

粘着剤層１３の厚み、ひいては平坦度は、レーザー変位計を用いて測定することができる。保護フィルム１４付きのペリクル５に対しては、保護フィルム１４を剥離してから平坦度を測定してもよく、平坦度が保護フィルム１４の影響を受けないのであれば、保護フィルム１４を付した状態で平坦度を測定してもよい。

【００４２】

粘着剤層１３は、例えば、

（Ａ）成分：特定官能基を有する主剤と、

（Ｂ）成分：特定官能基との反応性を有する硬化剤と、

のそれぞれに由来する構造を含むことができる。

言い換えれば、粘着剤層１３は、上記（Ａ）成分と、上記（Ｂ）成分と、の反応生成物を含んで構成されることができる。上記（Ａ）成分と、上記（Ｂ）成分と、のそれぞれの種類、及び／又は割合等により、粘着剤層１３の各種物性を制御でき、ひいては、上記残存率を制御できる。

【００４３】
粘着剤層１３は、例えば、アクリル共重合体を含む。アクリル共重合体は、各種物性の制御が容易であり、また、その原料の調達も容易である。
【００４４】
粘着剤層１３の総量に対する（Ａ）成分の割合は、９８．０質量％以上、又は９９．０質量％以上が好ましく、また、９９．９質量％以下、又は９９．８質量％以下が好ましい。（Ａ）成分の割合が上記範囲であることで、フォトマスク４に対する粘着剤層１３の良好な接着性と、フォトマスク４に対する粘着剤層１３の適度な剥離性と、等を発現し易い。
【００４５】
＜（Ａ）成分：主剤）＞
（Ａ）成分は、例えば、（メタ）アクリル共重合体、すなわち、（メタ）アクリル酸エステル共重合体を含む。一態様において、（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、（メタ）アクリル酸エステルと、特定官能基を有するモノマーと、の共重合体である。なかでも、（メタ）アクリル酸エステルが８０～９９質量％、かつ、特定官能基を有するモノマーが１～２０質量％である混合物を用いて得られる共重合体が、フォトマスク４への適度な接着力を発現する観点から好ましい。
【００４６】
（Ａ）成分の重量平均分子量は、例えば、７０万～２５０万であり、この場合、粘着剤層１３の凝集力、及び／又は、粘着剤層１３のフォトマスク４への接着力を、適度な大きさに制御し易く、ひいては、糊残りを低減し易い。上記と同様の観点から、（Ａ）成分の重量平均分子量は、９０万以上、又は１０５万以上であり、また、２００万以下、又は１５０万以下である。
【００４７】
（Ａ）成分の重量平均分子量は、例えば、そのモノマー原料を重合反応させるときの、モノマー濃度が高い場合、重合開始剤の量が少ない場合、また、重合温度が低い場合、大きくなる傾向にある。一般的に、重量平均分子量が大きいほど凝集力が大きくなる傾向があり、凝集力が大きいほど、残留応力値が大きくなる傾向がある。
【００４８】
（Ａ）成分は、既知の重合法を利用して製造することができる。かかる重合法としては、例えば、ラジカル重合、イオン重合、リビング重合、リビングラジカル重合等が挙げられる。重合において、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等を、適宜選択して用いてよい。
【００４９】
（（メタ）アクリル酸エステル）
（メタ）アクリル酸エステルは、例えば、そのアルキル基の炭素数が１～１４であり、かかるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。ただし、糊残りを低減する観点、及びフォトマスク４に対する良好な接着性の観点等から、アルキル基は、炭素数が４～８であり、また、直鎖状であることが好ましい。（メタ）アクリル酸エステルは、１種を単独で使用でき、また、２種以上を併用してもよい。（メタ）アクリル酸エステルは、後述する特定官能基を有さないものを意味する。
【００５０】
アルキル基が直鎖状の（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、等が挙げられる。
【００５１】
アルキル基が分岐状の（メタ）アクリル酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸イソペンチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル、等が挙げられる。
【００５２】

（特定官能基を有するモノマー）
特定官能基を有するモノマーは、（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能である。ここで、「特定官能基」は、（Ｂ）成分と反応性を有する官能基を言い、例えば、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）、及び／又は水酸基（－ＯＨ）である。特定官能基を有するモノマーは、１種を単独で使用でき、また、２種以上を併用してもよい。
【００５３】
特定官能基を有するモノマーとしては、
（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー；
（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸６－ヒドロキシヘキシル等のヒドロキシル基含有モノマー；
等が挙げられる。
【００５４】
石英製のフォトマスク４は、その表面に水酸基が存在する。フォトマスク４における水酸基と、粘着剤層１３における、上記カルボキシル基含有モノマーに含まれるカルボキシ基と、の間で反応が引き起こされる場合、フォトマスク４と、粘着剤層１３と、の結合が強固になり易く、この場合、糊残りが生じ易くなる。従って、（Ａ）成分の総量に対する、上記カルボキシル基含有モノマーの割合は、０．９質量％以下、０．５質量％以下、又は０．３質量％以下が好ましい。
【００５５】
粘着剤層１３の単位ポリマー長における、水酸基含有モノマーに含まれる水酸基と（Ｂ）成分との反応による架橋数が高まると、ポリマーの柔軟性が損なわれるため、残存応力が上昇し易くなる。
また、（Ａ）成分における、水酸基含有モノマーに含まれる水酸基数が高まると、（Ｂ）成分との反応後に残存する水酸基数が高まり、残存した水酸基が自然酸化又は露光環境での酸化し易く、これにより、カルボキシル基が生じ易くなる。この場合、上記のとおり、糊残りが生じ易くなる。
【００５６】
従って、（Ａ）成分の総量に対する、上記水酸基含有モノマーの割合は、（Ｂ）成分との相性にもよるが、例えば、残留応力の観点から、１０質量％以下が好ましく、４．０質量％以下がより好ましく、２．０質量％以下が更に好ましい。上記水酸基含有モノマーの割合の下限値は特に限定されないが、同様の観点から、０質量％超えが好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上が更に好ましい。
【００５７】
フォトマスク４として、その表面に、クロム蒸着膜が形成されているものが用いられてよい。この場合、光源から放射される光が、クロム蒸着膜によって遮光される。このため、フォトマスク４と、粘着剤層１３と、の間の反応が、かかる光によって引き起こされることが防止される。他方、（Ａ）成分の総量に対する、上記カルボキシル基含有モノマーの割合を、上記のとおり制御することで、クロム蒸着膜が省略されるフォトマスク４に対しても、糊残りを効果的に低減し易い。
【００５８】
＜（Ｂ）成分：硬化剤）＞
（Ｂ）成分は、上記（Ａ）成分における特定官能基との反応性を有する。（Ｂ）成分としては、イソシアネート化合物、及び／又はエポキシ化合物が好ましく、このうち、イソシアネート化合物がより好ましい。
【００５９】
（Ａ）成分の総量に対する（Ｂ）成分の割合は、０．２０～３．００質量％であることが好ましい。これによれば、糊残り低減と、粘着剤層１３に起因するマスク歪みの低減と、の両立を更に図り易い。同様の観点から、０．２５質量％以上、０．３０質量％以上、

又は０．４０質量％（例えば０．４００質量％）以上がより好ましく、また、２．００質量％以下、１．２０質量％以下、又は１．００質量％以下がより好ましい。

【００６０】

粘着剤層１３は各種特性を有するが、一態様において、その架橋密度と、その柔軟性と、に着目することができる。架橋密度と、柔軟性と、に着目し、それぞれの特性に有利な構成を、粘着剤層１３において実現することが好ましい。例えば、（Ｂ）成分は、架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有することが好ましい。これによれば、粘着剤層１３において、糊残り低減と、粘着剤層１３に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図り易い。

【００６１】

（Ｂ）成分における「架橋密度確保単位」は、粘着剤層１３中の架橋密度を確保するための構造単位である。（Ｂ）成分が、架橋密度確保単位を有することで、かかる単位に由来する構造が粘着剤層１３に導入され、その結果、本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層１３中の架橋密度が確保される。

【００６２】

架橋密度確保単位としては、複数のイソシアネート基、及び／又は複数のエポキシ基が好ましく、このうち、複数のイソシアネート基が好ましい。一分子中に複数のイソシアネート基を有する化合物は、例えば、多官能イソシアネート化合物と称される。多官能イソシアネート化合物としては、例えば、一分子中に３以上（例えば、３つ、４つ、５つ、６つ、７つ、又は８つ）のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

【００６３】

（Ｂ）成分における「柔軟性付与単位」は、粘着剤層１３に柔軟性を付与するための構造単位である。（Ｂ）成分が、柔軟性付与単位を有することで、かかる単位に由来する構造が粘着剤層１３に導入され、その結果、本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層１３の柔軟性が付与される。

【００６４】

柔軟性付与単位としては、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基が好ましく、このうち、炭素数５～７（炭素数５、６、又は７）のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基が好ましい。ここでのアルキル鎖は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

【００６５】

本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層１３中の架橋密度が確保され、及び／又は、粘着剤層１３に柔軟性が付与されることで、フォトマスク４からペリクル５を剥離するときの粘着剤層１３のちぎれを好適に防止でき、また、マスク歪みを引き起こすほどに粘着剤層１３が硬くなくなり過ぎない。これにより、糊残り低減と、粘着剤層１３に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図り易く、ひいては、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化を図り易い。

【００６６】

一態様において、（Ｂ）成分は、脂肪族イソシアネート化合物を含むことが好ましい。これによれば、糊残り低減をより図り易くなる。同様の観点から、（Ｂ）成分の９５質量％以上が、脂肪族イソシアネート化合物であることが好ましく、言い換えれば、（Ｂ）成分の５質量％未満が、芳香族イソシアネート化合物であることが好ましい。（Ｂ）成分中、９７質量％以上が脂肪族イソシアネート化合物（３質量％未満が芳香族イソシアネート化合物）であってよく、９９質量％以上が脂肪族イソシアネート化合物（１質量％未満が芳香族イソシアネート化合物）であってよく、１００質量％が脂肪族イソシアネート化合物であってよい。なお、「脂肪族イソシアネート化合物」は、その分子中に芳香環を有しない、又は、その分子中に芳香環を有し、かつ、イソシアネート基と芳香環とが少なくとも２原子離れているイソシアネート化合物を言い、「芳香族イソシアネート化合物」は、イソシアネート基が直接芳香環と結合している、又は、イソシアネート基が一炭素を介して芳香環と結合しているイソシアネート化合物を言う。

【００６７】
（Ｂ）成分は、
イソシアヌレート骨格を有すること；
ジイソシアネートと、ジオール、トリオール等のポリオールと、の反応物を有すること；
等が好ましく、特に、
イソシアヌレート骨格における窒素（Ｎ）原子にアルキル鎖を介してイソシアネート基が付与されたイソシアネート骨格を有すること；
ジオール、トリオール等のポリオール由来の酸素（Ｏ）原子を含むウレタン結合にアルキル鎖を介してイソシアネート基が付与されたイソシアネート骨格を有すること；
等が好ましい。これによれば、上記架橋密度確保単位及び上記柔軟性付与単位を、比較的容易に、粘着剤層１３に導入することができる。
【００６８】
以上をまとめると、（Ｂ）成分は、
３つ以上のイソシアネート基を含むことで、粘着剤層１３に十分な架橋密度を付与することができ、凝集力が向上するため、糊残り低減を図り易くなる。
また、炭素数４以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含むことで、粘着剤層１３に柔軟性を付与することができ、硬化剤の効果によって凝集力が向上した際に残留応力を低く保つことができる。これにより、糊残り低減とマスク歪み低減との両立を図り易く、ひいては、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化を図り易い。
芳香族イソシアネートを含まないことで、硬化剤の効果によって粘着剤層１３の凝集力が向上した際に、残留応力値が過度に上昇することを防ぐことができる。これにより、糊残り低減とマスク歪み低減の両立を図り易く、ひいては、フォトマスク４の取替え作業の更なる効率化を図り易い。
【００６９】
（Ｂ）成分としては、芳香族イソシアネート化合物、脂環族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物等が挙げられる。
【００７０】
芳香族イソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、上記ジイソシアネートとトリメチルールプロパンとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体等が例示される。芳香族イソシアネート化合物の製品としては、コロネートＬ（トーソー株式会社製）、ＤｅｓｍｏｄｕｒＬ７５（Ｃｏｖｅｓｔｒｏ社製）等が例示される。
【００７１】
脂環族イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（以下、「水添ＸＤＩ」と略記する場合がある。）、上記ジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体等が例示される。脂環族イソシアネート化合物の製品としては、ＤｅｓｍｏｄｕｒＺ４４７０（Ｃｏｖｅｓｔｒｏ社製）、ＶＥＳＴＡＮＡＴ　Ｔ１８９０Ｅ（Ｅｖｏｎｉｋ社製）等が例示される。
【００７２】
脂肪族イソシアネート化合物としては、１，４－ジイソシアナトブタン、１，５－ジイソシアナトペンタン、１，６－ジイソシアナトヘキサン（以下、「ＨＤＩ」と略記する場合がある。）、１，９－ジイソシアナトノナン、１，１２－ジイソシアナトドデカン等が挙げられる。なかでも、脂肪族ジイソシアネートとしては、工業的に入手し易く、耐候性と塗膜の柔軟性が非常に優れることから、ＨＤＩが特に好ましい。
【００７３】
３つ以上のイソシアネート基を有する化合物としては、上記ジイソシアネートとジオール、トリオール等のポリオールとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体、ビュレット体等が例示される。
【００７４】

上記のなかでも、脂肪族イソシアネート化合物が好ましく、そのなかでも、架橋密度確保のため、３つ以上のイソシアネート基を含むものが好ましく、３つ以上のイソシアネート基を含むもののなかでも、残留応力を低く保つため、
イソシアヌレート体；
ジイソシアネートと、ジオール、トリオール等のポリオールと、の反応物；
等を含むことがより好ましい。脂肪族イソシアネート化合物の製品としては、Ｄｅｓｍｏｄｕｒ Ｎ３３００、Ｎ３６００（Ｃｏｖｅｓｔｒｏ社製）、コロネートＨＸ（トーソー株式会社製）、デュラネートＴＰＡ－１００、ＴＫＡ－１００、ＭＦＡ－７５Ｂ、ＭＨＧ－８０Ｂ、Ｅ４０２－８０Ｂ（旭化成株式会社製）が例示される。以上説明した（Ｂ）成分は、１種を単独で使用でき、また、２種以上を併用してもよい。

【００７５】
＜他の成分＞
粘着剤層１３は、必要に応じて、充填剤、顔料、希釈剤、老化防止剤、紫外線安定剤等の、既知の添加剤を含んでよい。添加剤は、１種を単独で使用でき、また、２種以上を併用してもよい。

【００７６】
［ペリクルの製造方法］
本実施形態に係る製造方法は、
フォトマスク４への粘着剤層１３の貼り付け部分Ｓ１に、そのフォトマスク４の裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射しその後にペリクル５を剥離したときの、粘着剤層１３の残存率が０．００１～５．０％である、ペリクル５の製造方法である。

【００７７】
かかる製造方法は、例えば、以下の工程を有することができる。
第一工程：粘着剤層１３用の前駆体組成物を得る工程。
第二工程：得られた前駆体組成物をフレーム１２に塗布する工程。
第三工程：塗布した前駆体組成物を乾燥させ、粘着剤層１３を得る工程。

【００７８】
第一工程では、（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを混合し、粘着剤層１３用の前駆体組成物を得る。（Ａ）成分、及び／又は（Ｂ）成分は、そのまま混合してもよく、所定の溶媒に希釈したうえで混合してもよい。前駆体組成物は、フレーム１２への塗布性を制御する観点、及び／又は、得られる粘着剤層１３の厚みを制御する観点等から、更に溶媒を含んでよい。これらの溶媒としては、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン等が挙られるが、これらに制限されない。

【００７９】
上記のとおり、（Ａ）成分と、（Ｂ）成分と、のそれぞれの種類、及び／又は割合等により、粘着剤層１３の各種物性を制御でき、ひいては、上記残存率を制御できる。

【００８０】
第二工程では、得られた前駆体組成物をフレーム１２に塗布する。一態様において、第二工程では、上記前駆体組成物を、フレーム１２の他面１２ｂに塗布する。塗布方法としては、ディスペンサーを用いた方法が好ましい。このとき、上記前駆体組成物の粘度は、１Ｐ・ｓ以上、又は２Ｐ・ｓ以上でよく、また、５Ｐ・ｓ以下、４Ｐ・ｓ以下、又は３Ｐ・ｓ以下でよい。ここでの粘度は、例えば、２５℃において、Ｂ型粘度計により取得される。

【００８１】
第三工程では、塗布した上記前駆体組成物を乾燥させ、粘着剤層１３を得る。この第三工程は、更に以下の工程を有することができる。
第三（１）工程：乾燥工程。
第三（２）工程：成形工程。

【００８２】
第三（１）工程では、塗布した上記前駆体組成物を乾燥させ、前駆体組成物中の溶媒を

低減させる。第三（１）工程では、乾燥させた上記前駆体組成物を、成形可能な程度に加熱してよい。加熱時間は、例えば、５０～１０，０００秒でよく、加熱温度は、例えば、５０～２００℃でよい。加熱乾燥は、異なる加熱時間、又は異なる温度にて、複数回行ってよい。

【００８３】

第三（２）工程では、上記前駆体組成物を、所定の厚み、及び／又は所定の幅に成型する。第三（２）工程では、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との硬化反応が更に進行するよう、成形した上記前駆体組成物を更に加熱してよい。

【００８４】

本実施形態に係る製造方法は、更に、以下の工程を有してよい。

第四工程：粘着剤層１３上に保護フィルム１４を積層する工程。

【００８５】

第四工程では、粘着剤層１３上に保護フィルム１４を積層する。第四工程では、保護フィルム１４を積層した後、室温（２０±３℃）で数日間に亘ってその状態を保持させてよい。これにより、粘着力が安定化する場合がある。

【００８６】

なお、本実施形態に係る製造方法において、ペリクル膜１１のフレーム１２への貼り付けは、第一工程の前、第一工程と第二工程の間、第二工程と第三工程の間、第三工程と第四工程の間、第四工程以降、のいずれでもよい。

【００８７】

［マスク用粘着剤層の試験方法］

本実施形態に係る試験方法は、

マスク用粘着剤層の残存率（石英製マスク上の該粘着剤層の残存面積／石英製マスクへの該粘着剤層の貼り付け部分の面積）に基づく値を、所定の閾値と比較する、マスク用粘着剤層の試験方法である。かかる方法によれば、石英製マスクの取替え作業の効率性を評価することができる。

【００８８】

上記試験方法において、得られる残存率そのものの値を閾値と比較してもよく、残存率に相関する値を閾値と比較してもよい。閾値は、適宜定めることができ、残存率そのものの値を閾値と比較する場合、その閾値は、例えば、０．００１％、及び／又は５．０％である。残存率が、が０．００１～５．０％であることで、マスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

【００８９】

上記試験方法において、石英製マスクへのマスク用粘着剤層の貼り付け部分に、そのマスクの裏面からＸｅエキシマランプ光を照射してもよく、照射しなくてもよい。Ｘｅエキシマランプ光を照射する場合、照射時間は、例えば、３０秒間～５分間、又は３０秒間～２分間であり、一態様において、２分間である。実際のリソグラフィ工程に準拠した通常環境及び通常操作を想定し、上記試験を行うことで、その実際のリソグラフィ工程における、マスクの取替え作業の効率性を評価し易い。

【００９０】

以上、本実施形態について説明した。本実施形態は、上記の態様に限定されず、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【実施例】

【００９１】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態をより具体的に説明する。

【００９２】

〔実施例１〕

＜粘着剤組成物の作製＞

まず、攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、及び窒素導入管を備えた反応容器に、酢酸エチル（３０質量部）と、表に記載の原料（（Ａ）成分用の原料）と、を仕込み、窒

素雰囲気下中、還流温度で８時間反応させた。反応終了後、酢酸ブチル（３３質量部）を添加して、不揮発分濃度が３７質量％の（メタ）アクリル酸エステル共重合体（（Ａ）成分）の溶液を得た。得られた溶液１００質量部に、表に記載の原料（（Ｂ）成分）を添加し、攪拌及び混合して、粘着剤組成物を得た。

【００９３】

＜ペリクルの作製＞

一面にペリクル膜を接着したアルミニウム合金製のフレーム（外径１１５ｍｍ×１４９ｍｍ、内径１１１ｍｍ×１４５ｍｍ、高さ３．０ｍｍ）の他面に、上記のとおり作製した粘着剤組成物を、ディスペンサーを用いて塗布した。塗布した粘着剤組成物を、２段階で加熱（１段階：１１５℃、１１分；２段階：１５０℃、５分）して、マスク用粘着剤層（厚み０．３０ｍｍ）を得た。

その後、マスク用粘着剤層に、シリコーン層を形成した厚み１００μｍのポリエステル製の保護フィルムを積層し、１００℃にて１２時間に亘って養生した。

以上より、実施例１のペリクルを作製した。

【００９４】

〔他の実施例〕及び〔比較例〕

（Ａ）成分用の原料と、（Ｂ）成分用の原料と、を表に記載のとおり変更し、実施例１の手法と同様にして、ペリクルを作製した。比較例２の粘着剤組成物は塗布性が悪く、ペリクルを作製することが出来なかったため、フォトマスクの取替え作業の効率性の評価を行わなかった。

【００９５】

〔糊残りの顕微鏡写真〕

図３（ａ）及び（ｂ）は、糊残りに関する顕微鏡写真である。図３（ａ）は、実施例での結果に相当し、図３（ｂ）は、比較例での結果に相当する。

【００９６】

＜残留応力＞

保護フィルム付きのペリクルの１辺を切断し、マスク用粘着剤層が変形しないように保護フィルムを剥がした後、フレームからマスク用粘着剤層を徐々に剥離した。剥離し難いときは、シッカロールをマスク用粘着剤層に付着し、徐々に剥離した。ペリクルの長さ方向に沿うマスク用粘着剤層の方向が、マスク用粘着剤層の長手方向に相当し、ペリクルの幅方向に沿うマスク用粘着剤層の方向が、マスク用粘着剤層の短手方向に相当する。剥離したマスク用粘着剤層の伸度が２０％になるまで、該粘着剤層を長手方向に引張した。引張の後、その引張を解除し、３分経過させた後の、単位断面積当たりの残留応力値を求めた。なお、上記引張、及び残留応力値の導出は、下記装置及び条件に従って行った。

装置名：オートグラフ（ＳＨＩＭＡＺＵ　ＥＺ－Ｓ　島津製作所製）
ロードセル：　１Ｎ　（クリップ式チャック）
チャック間：　１０ｍｍ
クロスヘッドのスピード：　５ｍｍ／分

【００９７】

以下の基準により、実施例及び比較例のペリクルを評価した。

Ａ：残留応力値が０超え５．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下
Ｂ：残留応力値が５．０ｍＮ／ｍｍ^{2}超え１０．０ｍＮ／ｍｍ^{2}以下
Ｃ：残留応力値が１０．０ｍＮ／ｍｍ^{2}超え

【００９８】

＜糊残り＞

実施例及び比較例のペリクル（保護フィルム付きのペリクルについては保護フィルムを剥がした後のペリクル）を、フォトマスク（６０２５サイズ，石英製）に対して、簡易型マウンターを用いて加重（５Ｋｇｆ、６０秒）をかけて貼り付けた。これにより、フォトマスクと、フォトマスクに装着されるペリクルと、を有する、露光原版を得た。

【００９９】

フォトマスクへのマスク用粘着剤層の貼り付け部分に、フォトマスクの裏面からＸｅエキシマランプ光を２分間に亘って照射し、その後にペリクルをフォトマスクから剥離した。剥離は、既知の引張試験機を用い、フォトマスクに対して垂直に５ｍｍ／分の速度で引き上げることにより行った。フォトマスク上を目視及び顕微鏡を用いて観察し、フォトマスク上のマスク用粘着剤層の残存面積、ひいては、マスク用粘着剤層の残存率を算出した。そして、以下の基準により、実施例及び比較例のペリクルを評価した。

Ａ：残存率が０．００１～２．０％

Ｂ：残存率が２．０超え５．０％以下

Ｃ：残存率が５．０％超え

なお、Ｘｅエキシマランプ光の照射条件は以下のとおりである。

光源：Ｘｅ

照度：５０ｍＷ／ｃｍ^2

積算放射量：６．０Ｊ／ｃｍ^2

【０１００】

＜フォトマスクの取替え作業の効率性＞

上記のとおり、糊残りを低減することで、フォトマスク上に残存するマスク用粘着剤層の除去作業を、短時間化及び／又は簡易化できる。また、上記のとおり、残留応力を基準値内とすることで、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みを低減し易く、これにより、フォトマスクを好適に再利用し易くなる。従って、以下の基準により、実施例及び比較例のペリクルを評価した。

Ａ：「糊残り」がＡ評価であり、かつ、「残留応力」がＡ評価

Ｂ：「糊残り」がＡ評価又はＢ評価であり、かつ、「残留応力」がＢ評価又はＣ評価

Ｃ：「糊残り」がＣ評価

【０１０１】

【表１】

【表１】

	（A）成分		（B）成分		糊残り（照射時間2分）	残留応力値（mN／mm^2）	フォトマスクの取替え作業の効率性
	ポリマー	比率	硬化剤	含有量(質量%)			
実施例1	BuA/HEA	99/1	TPA-100	0.80	A	A	A
実施例2	BuA/HEA	99/1	TPA-100	0.40	A	A	A
実施例3	BuA/HEA	99/1	E402-80B	0.60	A	A	A
実施例4	BuA/HEA	99/1	MHG-80B	1.00	A	B	B
実施例5	BuA/HEA	97/3	コロネートL	0.38	A	C	B
比較例1	BuA/HEA	99/1	コロネートL	0.38	C	A	C
比較例2	BuA/HEA	99/5	コロネートL	0.38	-	-	-

ＢｕＡ：ブチルアクリレート

ＨＥＡ：ヒドロキシエチルアクリレート

デュラネートＴＰＡ－１００（旭化成株式会社製）

デュラネートＥ４０２－８０Ｂ（旭化成株式会社製）

デュラネートＭＨＧ－８０Ｂ（旭化成株式会社製）

コロネートＬ（トーソー株式会社製）

【０１０２】

表から確認されるように、実施例のペリクルは、「糊残り」及び「残留応力」ともに合格評価である。よって、実施例のペリクルを用いることにより、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

【産業上の利用可能性】

【０１０３】

本発明は、集積回路（ＩＣ：ｉｎｔｅｇｒａｔｅｄ　ｃｉｒｃｕｉｔ）、大規模集積回路（ＬＳＩ：Ｌａｒｇｅ　Ｓｃａｌｅ　Ｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ）、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ：Ｌｉｑｕｉｄ　Ｃｒｙｓｔａｌ　Ｄｉｓｐｌａｙ）等の電子部品を得るための、リソ

グラフィ工程に関して、好適に適用することができる。本発明は、ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法の分野に関して、好適に適用することができる。

【符号の説明】

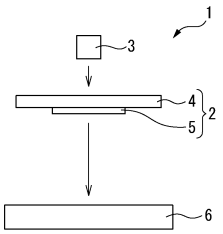
【０１０４】

１　：露光装置
２　：露光原版
３　：光源
４　：フォトマスク（石英製マスク）
５　：ペリクル
６　：ステージ
１１　：ペリクル膜
１２　：フレーム
１２Ａ：辺（長辺）
１２Ｂ：辺（短辺）
１２ａ：一面
１２ｂ：他面
１２ｃ：内周面
１２ｄ：外周面
１３　：粘着剤層（マスク用粘着剤層）
１４　：保護フィルム
Ｏｐ　：開口

【図面】

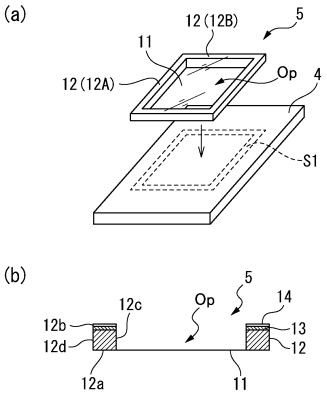
【図１】

図1



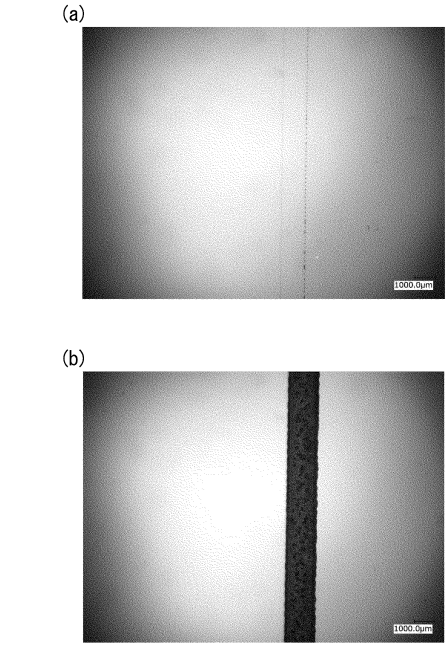
【図２】

図2



【図３】

図3



フロントページの続き

(72)発明者　吉村 裕
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　柿原 恵一
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　田中 亮
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　丸山 裕司
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　東 昌嗣
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　山内 理計
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
(72)発明者　田中 友和
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内
審査官　植木 隆和
(56)参考文献　特開２００７－１５６３９７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１６７０７０（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－１６０４６６（ＪＰ，Ａ）
特開２０２０－１９４１８２（ＪＰ，Ａ）
(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ ２１／０２７
Ｇ０３Ｆ　１／６２
Ｇ０３Ｆ　１／６４