(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118891583 A
(43)申请公布日 2024.11.01

(21)申请号 202380027893.6
(22)申请日 2023.03.16
(30)优先权数据
2022-047178 2022.03.23 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/010465 2023.03.16
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/182186 JA 2023.09.28
(71)申请人 三井化学株式会社
地址 日本
(72)发明人 藤村真史 伊藤健 小野阳介 畦崎崇
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 钟海胜 郭玫
(51)Int.Cl.
G03F 1/64(2006.01)
C09J 7/38(2006.01)
C09J 201/00(2006.01)

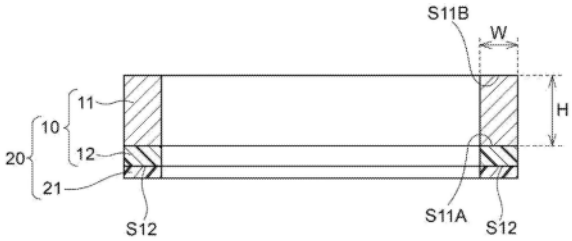
权利要求书1页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

带粘着层的防护膜组件框的制造方法、带保护膜的防护膜组件框、带粘着层的防护膜组件框、防护膜组件和带防护膜组件的光掩模

(57)摘要

本发明提供一种能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量的带粘着层的防护膜组件框的制造方法。本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法具备如下工序:准备框前体的工序,上述框前体具备防护膜组件框(11)和形成于上述防护膜组件框(12)的作为粘着层(12)的前体的前体层;在上述前体层的表面配置玻璃化转变温度高于下述工程的加热温度的保护膜(21),以形成带保护膜的框前体;以及,对上述带保护膜的框前体进行加热,由上述前体层形成表面得到平坦化的上述粘着层(12)。



CN 118891583 A

1.一种带粘着层的防护膜组件框的制造方法,所述带粘着层的防护膜组件框具备防护膜组件框、和形成于所述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层,

所述制造方法具有:

工序A,准备框前体,所述框前体具备所述防护膜组件框、和形成于所述防护膜组件框的作为所述粘着层的前体的前体层;

工序B,在所述前体层的表面配置保护膜,以形成带保护膜的框前体;以及

工序C,对所述带保护膜的框前体实施加热处理,由所述前体层形成表面得到平坦化的所述粘着层,

所述保护膜的玻璃化转变温度高于所述工序C的加热温度。

2.根据权利要求1所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,所述保护膜的玻璃化转变温度大于120℃。

3.根据权利要求1或2所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,所述工序C中,所述加热处理的条件为80℃以上且2小时以上。

4.根据权利要求1或2所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,所述粘着层包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着剂组成的组中的至少一种。

5.一种带保护膜的防护膜组件框,其具备:

防护膜组件框、

形成于所述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层、和

贴附于所述粘着层的表面的保护膜,

所述保护膜的玻璃化转变温度大于120℃。

6.一种带粘着层的防护膜组件框,其具备:

防护膜组件框、和

形成于所述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层,

所述粘着层的表面上的3μm以上的局部高低差的数量为1个以下。

7.根据权利要求6所述的带粘着层的防护膜组件框,所述粘着层包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着剂组成的组中的至少一种。

8.一种防护膜组件,其具有:

被防护膜组件框支撑的防护膜、和

权利要求6或7所述的带粘着层的防护膜组件框,

所述防护膜包含选自由碳纳米管、金属硅化物和多晶硅组成的组中的至少一种。

9.一种带防护膜组件的光掩模,其具备:

光掩模、和

贴附于所述光掩模的权利要求8所述的防护膜组件,

在所述粘着层的与所述光掩模接触的面,所述粘着层与所述光掩模之间的间隙的面积相对于粘着层的与所述光掩模接触的面积为0.25%以下。

带粘着层的防护膜组件框的制造方法、带保护膜的防护膜组件框、带粘着层的防护膜组件框、防护膜组件和带防护膜组件的光掩模

技术领域

[0001] 本公开涉及带粘着层的防护膜组件框的制造方法、带保护膜的防护膜组件框、带粘着层的防护膜组件框、防护膜组件和带防护膜组件的光掩模的制造方法。

背景技术

[0002] 半导体集成电路的微细化因光刻法而得到推动。光刻法中,使用在单面形成有图案的光掩模。对于光掩模,使用防护膜组件以防止在光掩模的表面上附着尘埃等异物。在许多情况下,防护膜组件具有粘着层,并被贴附于光掩模。以下,也将贴附有防护膜组件的光掩模称为“带防护膜组件的光掩模”。

[0003] 一般而言,防护膜组件的粘着层的表面的平坦性比光掩模差。因此,为了防止气路产生,在将防护膜组件贴附于光掩模时,通过对防护膜组件施加载荷来使粘着层无间隙地与光掩模粘接。此时,粘着剂越是柔软,越能够以小的力量来使光掩模的表面与粘着层的表面密合。

[0004] 专利文献1公开了一种使用了柔软的粘着剂的防护膜组件。专利文献1中公开的防护膜组件具有以包含自重的0.008kgf～5kgf的贴附载荷贴附于光掩模的粘着层。粘着层的杨氏模量为0.01MPa～0.10MPa。粘着层的拉伸粘接强度为0.02N/mm^2～0.10N/mm^2。粘着层的表面的平坦度为0μm～15μm。

[0005] 专利文献1中公开的防护膜组件的粘着层是通过使用分配器将粘着剂涂布于防护膜组件框架的端面并加热,使粘着剂固化而形成的。所得的防护膜组件是使粘着层与光掩模接触,并通过上述贴附载荷将防护膜组件贴附于光掩模。

[0006] 专利文献1:日本特开2012-230227号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 专利文献1中,在将防护膜组件的粘着层贴附于光掩模之前,不实施将粘着层的表面平坦化的处理。因此,如果将防护膜组件贴附于光掩模,则有可能会在光掩模的表面与防护膜组件的粘着层的表面之间形成大量滞留气泡。

[0009] 在将防护膜组件贴附于光掩模时,如果光掩模与防护膜组件的粘着层之间滞留气泡数量多,则在将防护膜组件用于极紫外(Extreme Ultra Violet:EUV)曝光或远紫外(Deep UltraViolet:DUV)曝光的情况下,可能会形成气路。气路是连通防护膜组件的外部与防护膜组件的内部的局部间隙。滞留气泡是不连通防护膜组件的外部与防护膜组件的内部的局部间隙,成为曝光时等膨胀而产生气路的一个因素。如果产生气路,则防护膜组件的外部的异物有可能会侵入至防护膜组件的内部。

[0010] 尤其在EUV曝光中,使用EUV作为曝光光。EUV的波长短,因此容易被氧气或氮气之

类的气体吸收。因此,EUV曝光在真空气氛下进行。如果为了进行EUV曝光而将放置带防护膜组件的光掩模的环境从大气气氛切换成真空气氛,则滞留气泡容易膨胀。因此,如果在大气气氛下将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量多,则在EUV曝光时有可能容易形成气路。

[0011] 本公开是鉴于上述情况而完成的。

[0012] 本公开的一个实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量的带粘着层的防护膜组件框的制造方法、带保护膜的防护膜组件框、防护膜组件和带粘着层的防护膜组件框。

[0013] 本公开的另一个实施方式所要解决的课题在于,提供能够抑制气路产生的带防护膜组件的光掩模。

[0014] 用于解决课题的方案

[0015] 用于解决上述课题的方案包括以下实施方式。

[0016] <1>一种带粘着层的防护膜组件框的制造方法,所述带粘着层的防护膜组件框具备防护膜组件框、和形成于上述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层,

[0017] 上述制造方法具有:

[0018] 工序A,准备框前体,上述框前体具备上述防护膜组件框、和形成于上述防护膜组件框的作为上述粘着层的前体的前体层;

[0019] 工序B,在上述前体层的表面配置保护膜,以形成带保护膜的框前体;以及

[0020] 工序C,对上述带保护膜的框前体实施加热处理,由上述前体层形成表面得到平坦化的上述粘着层,

[0021] 上述保护膜的玻璃化转变温度高于上述工序C的加热温度。

[0022] <2>如上述<1>所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,上述保护膜的玻璃化转变温度大于120℃。

[0023] <3>如上述<1>或<2>所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,上述工序C中,上述加热处理的条件为80℃以上且2小时以上。

[0024] <4>如上述<1>~<3>中任一项所述的带粘着层的防护膜组件框的制造方法,上述粘着层包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着剂组成的组中的至少一种。

[0025] <5>一种带保护膜的防护膜组件框,其具备:

[0026] 防护膜组件框、

[0027] 形成于上述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层、和

[0028] 贴附于上述粘着层的表面的保护膜,

[0029] 上述保护膜的玻璃化转变温度大于120℃。

[0030] <6>一种带粘着层的防护膜组件框,其具备:

[0031] 防护膜组件框、和

[0032] 形成于上述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层,

[0033] 上述粘着层的表面上的3μm以上的局部高低差的数量为1个以下。

[0034] <7>如上述<6>所述的带粘着层的防护膜组件框,上述粘着层包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着

剂组成的组中的至少一种。

[0035] ＜8＞一种防护膜组件,其具有:

[0036] 被上述防护膜组件框支撑的防护膜、和

[0037] 上述＜6＞或＜7＞所述的带粘着层的防护膜组件框,

[0038] 上述防护膜包含选自由碳纳米管、金属硅化物和多晶硅组成的组中的至少一种。

[0039] ＜9＞一种带防护膜组件的光掩模,其具备:

[0040] 光掩模、和

[0041] 贴附于上述光掩模的上述＜8＞所述的防护膜组件,

[0042] 在上述粘着层的与上述光掩模接触的面中,上述粘着层与上述光掩模之间的间隙的面积相对于粘着层的与上述光掩模接触的面积为0.25%以下。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本公开,提供能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量的带粘着层的防护膜组件框的制造方法、带保护膜的防护膜组件框、带粘着层的防护膜组件框。

[0045] 根据本公开,提供能够抑制气路产生的带防护膜组件的光掩模。

附图说明

[0046] 图1是示出实施例1的带保护膜的防护膜组件框的截面的概略截面图。

具体实施方式

[0047] 本公开中,使用“~”来表示的数值范围的意思是包含“~”前后所记载的数值分别作为最小值和最大值的范围。

[0048] 本公开中阶段性记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值可以置换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。本公开中记载的数值范围中,一个数值范围中记载的上限值或下限值可以置换为实施例中示出的值。

[0049] 本公开中,两个以上的优选方式的组合为更优选的方式。

[0050] 本公开中,在存在多种相当于各成分的物质的情况下,除非另行说明,否则各成分的量的含义是多种物质的合计量。

[0051] 本公开中,“工序”这一词语不仅包含独立的工序,即使在不能与其他工序明确区分的情况下,只要能够实现该工序的预期目的,则也包含在本词语中。

[0052] 本公开中,“(甲基)丙烯酸酯”的含义是丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0053] (1)带粘着层的防护膜组件框的制造方法

[0054] 本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法是制造具备防护膜组件框和形成于上述防护膜组件框且用于贴附于光掩模的粘着层的、带粘着层的防护膜组件框的方法。该制造方法具有工序A、工序B以及工序C。工序A中,准备框前体。上述框前体具备上述防护膜组件框、和形成于上述防护膜组件框的作为上述粘着层的前体的前体层。工序B中,在上述前体层的表面配置保护膜,以形成带保护膜的框前体。工序C中,对上述带保护膜的框前体实施加热处理,由上述前体层形成表面得到平坦化的上述粘着层。上述保护膜的玻璃化转变温度高于上述工序C的加热温度。

[0055] 本公开中,“粘着层的前体”如果实施了工序C的加热处理则成为粘着层。本公开

中,所谓“保护膜的玻璃化转变温度”,在保护膜为包含基材层和与基材层不同的层(例如,脱模层、使从粘着层的剥离变得容易的层、抗静电层等)的多层结构的情况下,表示基材层的玻璃化转变温度。所谓“工序C的加热温度”,在使用加热装置(例如,烘箱、加热板等)来实施加热处理的情况下,表示加热装置的设定温度。详细地,在使用烘箱作为加热装置时的“工序C的加热温度”为烘箱内的设定温度,在使用加热板作为加热装置时的“工序C的加热温度”为加热板的设定温度。

[0056] 以下,也将本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法简称为“本公开的制造方法”。以下,也将工序A称为“准备工序”。以下,也将工序B称为“配置工序”。以下,也将工序C称为“平坦化工序”。以下,也将玻璃化转变温度称为“Tg”。

[0057] 本公开的制造方法由于具有上述构成,因此能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0058] 推测该效果基于以下原因,但不限定于此。

[0059] 本公开的制造方法中,保护膜的玻璃化转变温度高于工序C的加热温度。即,由工序C的加热引起的保护膜的应变的发生会得到抑制。因此,工序C中,保护膜的应变不易转印至本公开中的粘着层的表面。由此,与使用Tg为工序C的加热温度以下的保护膜的情况相比,本公开中的粘着层的表面更容易变得平坦。换言之,本公开中的粘着层的表面的局部高低差的数量比在大气气氛下使用Tg为工序C的加热温度以下的保护膜的情况少。推测其结果是,本公开的制造方法能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。因此,如果使用在本公开的制造方法中获得的带粘着层的防护膜组件框作为防护膜组件的部件,则曝光时等不易产生气路。另外,由于滞留气泡少,因此与光掩模的粘接面会变得均匀。因此,能够抑制光掩模的应变。进一步,由于滞留气泡少,因此能够确保宽广的粘接面积。因此,在曝光时的光掩模移动时能够抑制防护膜组件的剥离。

[0060] 粘着层的表面的局部高低差的数量的测定方法与实施例中记载的方法相同。

[0061] 本公开的制造方法中,按照准备工序、配置工序以及平坦化工序的顺序来执行。

[0062] (1.1)带粘着层的防护膜组件框

[0063] 本公开的制造方法是制造带粘着层的防护膜组件框的方法。

[0064] 带粘着层的防护膜组件框为防护膜组件的部件,具备防护膜组件框和用于贴附于光掩模的粘着层。粘着层形成于防护膜组件框。

[0065] 关于防护膜组件将在后文中描述。

[0066] (1.1.1)防护膜组件框

[0067] 防护膜组件框为矩形状的框体。详细地,防护膜组件框为矩形筒状物。防护膜组件框具有贯通孔。贯通孔表示透过防护膜的光为了到达光掩模而通过的空间。关于防护膜将在后文中描述。

[0068] 防护膜组件框具有设置粘着层的一个端面和支撑防护膜的另一个端面。

[0069] 防护膜组件框可以具有具备过滤器的通气孔。通气孔在防护膜组件框被贴附于光掩模时将防护膜组件的内部空间与防护膜组件的外部空间连通。所谓“防护膜组件的内部空间”是表示被防护膜组件和光掩模包围的空间。所谓“防护膜组件的外部空间”是表示未被防护膜组件和光掩模包围的空间。过滤器以防止异物通过的方式配置在防护膜组件的内部空间与防护膜组件的外部空间之间。

[0070] 矩形状可以为正方形,也可以为长方形。所谓“矩形”是表示直角四边形。所谓“正方形”是表示构成矩形的4个边的长度都相等的形状。“长方形”表示矩形中除去正方形以外的形状。

[0071] 以下,将防护膜组件框的设置粘着层的一个端面也称为“曝光基板用端面”,将防护膜组件框的支撑防护膜的另一个端面也称为“防护膜用端面”。

[0072] 防护膜组件框的材质没有特别限定,可以举出金属、树脂、陶瓷系材料等。作为金属,可以为纯金属,也可以为合金。纯金属由单质金属元素构成。作为纯金属,例如,可以举出铝、钛等。合金由多种金属元素构成、或由金属元素与非金属元素构成。作为合金,可以举出不锈钢、镁合金、钢、碳钢、因瓦合金等。作为树脂,可以举出聚乙烯等。作为陶瓷系材料,可以举出氮化硅(SiN)、碳化硅(SiC)、氧化铝(Al_2O_3)等。

[0073] 防护膜组件框可以为单一件,也可以组装件。单一件是通过对一个原料板进行切削而得的。所谓“组装件”是将多个构件一体化而成的。将多个构件一体化的方法可以举出使用公知的粘接剂的方法、使用紧固用部件的方法等。紧固用部件包括螺栓、螺母、螺钉、铆钉或销。

[0074] 在防护膜组件框为组装件的情况下,多个构件的材质可以不同。在防护膜组件框为组装件的情况下,优选构成光掩模用端面的构件的杨氏模量为60GPa以下,且构成防护膜用端面的构件(以下,称为“膜支撑框构件”。)的杨氏模量为90GPa以上。由此,防护膜组件框的组装件能够抑制由防护膜的张力引起的膜支撑框构件的应变所导致的防护膜组件框的变形。

[0075] 作为杨氏模量为60GPa以下的材质,可以举出镁、镁合金、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、树脂等。作为杨氏模量为90GPa以上的材质的一例,可以举出钛、钛合金、硅等。

[0076] 关于杨氏模量的测定方法,是利用拉伸试验(JIS G0567J)测定的值。但是,在防护膜组件框的材料为树脂的情况下,是利用3点弯曲试验(JIS K7171)测定的值。对于防护膜组件框的材质是否为树脂,是通过在550℃是否发生热分解来进行判断。

[0077] (1.1.2)粘着层

[0078] 粘着层形成于防护膜组件框。详细地,粘着层形成于防护膜组件框的曝光基板用端面。

[0079] 粘着层为凝胶状的粘弹性体。粘着层优选具有粘性和凝聚力。所谓“粘性”是表示与作为被粘物的光掩模接触并润湿的像液体那样的性质。所谓“凝聚力”是表示抵抗从光掩模剥离的像固体那样的性质。

[0080] 粘着层的Tg优选大于-25℃且小于10℃。由此,粘着层在防护膜组件的使用温度区域(例如,20℃以上)具有粘着力,即使暴露于高温环境,也更不易从光掩模剥离。

[0081] 从即使暴露于高温环境也更不易从光掩模剥离的观点出发,粘着层的Tg的下限优选大于-25℃,更优选为-22℃以上,进一步优选为-20℃以上,最优选为-18℃以上。

[0082] 从在常温下赋予粘着性的观点出发,粘着层的Tg的上限优选小于10℃,更优选为5℃以下,进一步优选为0℃以下。

[0083] 粘着层的Tg的测定方法依据JIS K7112。详细地,使用差示扫描量热计(DSC:Differential scanning calorimetry),在升温速度20℃/分钟、氮气下的条件下,对粘着层的Tg进行测定。

[0084] 粘着层由粘着组合物形成。作为构成粘着层的粘着组合物,没有特别限定,可以举出丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂、烯烃系粘着剂等。其中,从降低由防护膜组件产生的释气产生量等观点出发,粘着层优选包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着剂组成的组中的至少一种,更优选包含丙烯酸系粘着剂,进一步优选为丙烯酸系粘着剂。关于丙烯酸系粘着剂的详细情况将在后文中描述。

[0085] 粘着层的厚度没有特别限定,优选为10μm～500μm,更优选为100μm～400μm,进一步优选为200μm～300μm。如果粘着层的厚度为上述范围内,则来自粘着层的释气量不易造成影响。

[0086] 粘着层的厚度的测定方法与实施例相同。

[0087] (1.2)准备工序

[0088] 本公开的制造方法具有准备工序。

[0089] 准备工序中,准备框前体。框前体具备防护膜组件框和作为粘着层的前体的前体层。前体层形成于防护膜组件框。详细地,前体层形成于防护膜组件框的曝光基板用端面。

[0090] 准备框前体的方法没有特别限定,可以举出将涂布组合物涂布于防护膜组件框而在防护膜组件框的光掩模用端面上形成前体层的方法等。

[0091] (1.2.1)涂布组合物

[0092] 涂布组合物包括根据粘着层的种类而含有选自各种聚合物、溶剂、交联剂、催化剂、引发剂等中的化合物的组合物。涂布组合物为粘着性组合物的前体。即,如果涂布组合物固化,则成为上述粘着性组合物。

[0093] (1.2.2)涂布

[0094] 将涂布组合物涂布于防护膜组件框的光掩模用端面的方法没有特别限定,例如,可以举出使用分配器的方法等。

[0095] 将涂布组合物涂布的区域优选仅为光掩模用端面的四个角间的各边的中央部,而非光掩模用端面的整面。换言之,将涂布组合物涂布的区域优选不包括四个角间的各边的防护膜组件框的贯通孔侧的边缘部和与防护膜组件框的贯通孔侧相反一侧的边缘部。由此,在将防护膜组件贴附于光掩模时,与将涂布组合物涂布于光掩模用端面的整面的情况相比,粘着层不易溢出至防护膜组件框的内周壁侧和外周壁侧。因此,粘着层更不易露出。其结果是,释气产生量可更加降低。

[0096] 关于前体层的厚度,只要粘着层的厚度成为上述范围内的厚度即可。

[0097] (1.3)干燥工序

[0098] 本公开的制造方法可以具有干燥工序。在本公开的制造方法具有干燥工序的情况下,准备工序、干燥工序、配置工序以及平坦化工序按照该顺序执行。

[0099] 干燥工序中,对框前体实施干燥处理。为了使涂布组合物容易涂布于防护膜组件框的光掩模用端面,涂布组合物可以含有溶剂。通过执行干燥工序,从而框前体的前体层中所含的溶剂的大部分会在执行平坦化工序之前挥发。其结果是,容易获得表面得到平坦化的粘着层。

[0100] 干燥处理的加热温度优选低于平坦化工序的加热温度,可根据涂布组合物的种类等而适当选择,优选为40℃～120℃,更优选为50℃～110℃,进一步优选为60℃～100℃。

[0101] 干燥处理的加热时间可根据干燥处理的加热温度和涂布组合物的种类等而适当选择,优选为10分钟～5小时,更优选为20分钟～4小时,进一步优选为30分钟～3小时。

[0102] 对前体层进行干燥的方法没有特别限定,例如,可以举出使用烘箱的方法等。使用烘箱的方法中,将前体框配置在烘箱的箱内,将上述前体框本身干燥,由此对前体层进行干燥。

[0103] 在使用烘箱对前体层进行加热的情况下,烘箱内的设定温度与上述作为干燥处理的加热温度而例示的温度范围相同。烘箱内的设定温度表示烘箱的箱内温度。使用烘箱对前体层进行加热的时间与上述作为干燥处理的加热时间而例示的时间范围相同。

[0104] (1.4)配置工序

[0105] 本公开的制造方法具有配置工序。

[0106] 配置工序中,在框前体的前体层的表面配置保护膜,以形成带保护膜的框前体。

[0107] (1.4.1)保护膜

[0108] 平坦化工序中,可以通过使平坦化用物品的平坦面经由保护膜与带保护膜的框前体的前体层的表面接触,将平坦化用物品的平坦面转印至前体层的表面。此时,保护膜容易使带保护膜的框前体从平坦化物品分离。保护膜保护前体层或粘着层的至少与光掩模接触的面。保护膜相对于粘着层能够剥离。

[0109] 保护膜的形状没有特别限定,只要是沿着防护膜组件框的形状的形状即可。保护膜与防护膜组件框同样可以具有开口。

[0110] 保护膜的厚度没有特别限定,优选为5μm～500μm,更优选为30μm～200μm。

[0111] 保护膜优选具备基材层和脱模层,视需要可以具备与基材层和脱模层不同的其他层(例如,抗静电层等)。保护膜的层构成没有特别限定,可以为2层以上。

[0112] 基材层包含玻璃化转变温度高于平坦化工序的加热温度的树脂。作为构成基材层的树脂,可根据平坦化工序的加热温度而适当选择,例如,可以举出聚酯系树脂(例如,聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等)、烯烃系树脂、聚氯乙烯、乙酸乙烯酯系树脂、聚碳酸酯、聚苯硫醚、酰胺系树脂(例如,聚酰胺(尼龙)、全芳香族聚酰胺(芳纶)等)、聚酰亚胺系树脂、聚醚醚酮(PEEK)、氟系树脂等。作为烯烃系树脂,可以举出以α-烯烃(例如,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚甲基戊烯(PMP)、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)等)为单体成分的树脂。

[0113] 脱模层由脱模剂形成。作为脱模剂,例如,可以举出有机硅系脱模剂、氟系脱模剂等。

[0114] 保护膜的Tg(即,基材层的Tg)优选大于120℃。需说明的是,一般使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制保护膜的Tg小于100℃。PET制保护膜一般包含由PET形成的基材层和形成于基材层的一个面的脱模层。

[0115] 作为保护膜的Tg大于120℃的保护膜,可以举出PEN制保护膜、聚酰胺(芳纶)、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚醚酮树脂(PEEK)、聚苯硫醚、聚醚砜、聚碳酸酯、聚芳酯、聚砜、聚四氟乙烯等。PEN制保护膜具有由PEN形成的基材层。

[0116] 从兼顾前体层的残留物在短时间内挥发和减少滞留气泡的个数的观点出发,保护膜的Tg的下限更优选为130℃以上,进一步优选为140℃以上,特别优选为150℃以上。保护膜的Tg的上限没有特别限制,优选为200℃以下,更优选为180℃以下。从这些观点出发,保

护膜的Tg优选为130℃以上200℃以下,更优选为140℃以上200℃以下,进一步优选为150℃以上180℃以下。

[0117] 作为Tg为120℃～200℃的保护膜的基材层的材质,可以举出PEN、聚酰胺(芳纶)、PEEK、聚苯硫醚、聚碳酸酯、聚芳酯、聚砜、聚四氟乙烯等。

[0118] 作为Tg为140℃～200℃的保护膜的基材层的材质,可以举出PEN、PEEK、聚碳酸酯、聚芳酯、聚砜等。

[0119] 保护膜的Tg的测定方法与实施例中记载的方法相同。

[0120] 保护膜的Tg与平坦化工序的加热温度的温度差大于0℃,优选为5℃以上,更优选为10℃以上,进一步优选为20℃以上。如果温度差为5℃以上,则能够更加可靠地抑制由平坦化工序的加热引起的保护膜的应变的发生。

[0121] “保护膜的Tg与平坦化工序的加热温度的温度差”是指从保护膜的Tg(℃)减去平坦化工序的加热温度(℃)而得的值。

[0122] (1.4.2)配置

[0123] 将保护膜配置于框前体的前体层的表面的方法没有特别限定,例如,可以举出在保护膜上静置前体框的方法、在前体框上静置保护膜的方法等。也可以在将保护膜配置于框前体的前体层的表面后,使压力(载荷)均匀地作用于整个前体层。

[0124] (1.5)平坦化工序

[0125] 本公开的制造方法具有平坦化工序。

[0126] 平坦化工序中,对带保护膜的框前体实施加热处理,由前体框的前体层形成表面得到平坦化的粘着层。即,获得带保护膜的防护膜组件框。

[0127] 关于平坦化工序的加热处理的条件,只要加热温度小于保护膜的Tg,则可根据涂布组合物的种类等而适当选择,优选为80℃以上、2小时以上。

[0128] 从使前体层的残留物挥发的观点出发,加热处理的加热温度更优选为80℃～200℃,进一步优选为90℃～190℃,特别优选为100℃～180℃。

[0129] 加热处理的加热时间可根据加热处理的加热温度和涂布组合物的种类等而适当选择,优选为2小时～48小时,更优选为3小时～36小时,进一步优选为4小时～24小时,进一步优选为10小时以上24小时。

[0130] 涂布组合物刚涂布后的前体层的厚度通常根据前体层的部位不同而存在偏差。平坦化工序中,优选在使前体层经由保护膜与平坦化用物品的平坦面接触的状态下实施加热处理。由此,粘着层的表面能够更加平坦化。

[0131] 以下,将使平坦化用物品与带保护膜的前体框接触后的物品称为“第一接触物品”。

[0132] 使带保护膜的前体框的前体层经由保护膜与平坦化用物品的平坦面接触的方法没有特别限定,例如,可以举出倒置法、载置法等。载置法中,在平坦化用物品的平坦面上载置带保护膜的框前体。倒置法中,在带保护膜的框前体上载置平坦化用物品。无论是载置法还是倒置法,均可以使平坦化用物品进一步与带保护膜的前体框的防护膜组件框的防护膜用端面接触。其中,从在利用加热板进行加热时容易对前体层进行加热的观点出发,优选为载置法。

[0133] 在经由保护膜使平坦面与前体层接触时,可以使压力(载荷)均匀地作用于整个前

体层。均匀地作用于整个前体层的压力(载荷)没有特别限定,从减少防护膜组件框的应变等观点出发,优选为10g/cm^2～1000g/cm^2,更优选为100g/cm^2～800g/cm^2,进一步优选为300g/cm^2～600g/cm^2。

[0134] 平坦化用物品的平坦面的TIR值小于10μm。由此,能够使粘着层的TIR值小于10μm。即,可减少粘着层的表面的局部高低差的数量。从形成TIR值更低的粘着层的观点出发,平坦化用物品的平坦面的TIR值优选为5μm以下,更优选为3μm以下,越接近于0μm越好。作为平坦化用物品,例如,可以举出玻璃基板等。平坦化工序中,优选在使玻璃基板的平坦面经由保护膜与前体层的表面接触的状态下实施加热处理。

[0135] 在使前体层经由保护膜与平坦面接触的状态下对带保护膜的前体框实施加热处理的方法没有特别限定,例如,可以举出使用烘箱的方法、使用加热板的方法、使加热后的平坦化用物品接触的方法等。使用烘箱的方法中,将第一接触物品配置在烘箱的箱内,将第一接触物品本身加热,由此对带保护膜的前体框实施加热处理。使用加热板的方法中,例如,以经由保护膜与第一接触物品的前体层接触的平坦化用物品和加热板的板接触的方式,将第一接触物品置于加热板上,并通过平坦化用物品对前体层进行加热,由此对带保护膜的前体框实施加热处理。使加热后的平坦面接触的方法中,例如,准备加热后的平坦化用物品,将第一接触物品置于平坦化物品上来对前体层进行加热,由此对带保护膜的前体框实施加热处理。

[0136] 在使用烘箱的情况下,烘箱内的设定温度与上述作为加热处理的加热温度而例示的温度范围相同。烘箱内的设定温度表示烘箱的箱内温度。使用烘箱对前体层进行加热的时间与上述作为加热处理的加热时间而例示的时间范围相同。

[0137] 在使用加热板的情况下,加热板的设定温度与上述作为加热处理的加热温度而例示的温度范围相同。加热板的设定温度表示加热板的表面温度。使用加热板对前体层进行加热的时间与上述作为加热处理的加热时间而例示的时间范围相同。

[0138] 平坦化工序中,为了进一步促进平坦化,可以在对前述带保护膜的框前体实施加热处理之前,使带保护膜的前体框的前体层经由保护膜与加热后的平坦面接触。使带保护膜的前体框的前体层经由保护膜与加热后的平坦面接触的方法没有特别限定,可以举出热压等。出于容易平坦化的观点,加热后的平坦面的加热温度与上述作为加热处理的加热温度而例示的温度范围相同,加热时间可以设为10秒以上。

[0139] (1.6)剥离工序

[0140] 本公开的制造方法一般具有剥离工序。剥离工序在执行平坦化工序之后执行。

[0141] 剥离工序中,将保护膜从带保护膜的防护膜组件框剥离。由此,能够获得带粘着层的防护膜组件框。

[0142] 作为将保护膜从带保护膜的防护膜组件框剥离的方法,例如,可以举出在从防护膜组件框剥离的方向上施加机械力而进行剥离的方法等。

[0143] (1.7)丙烯酸系粘着剂

[0144] 以下,对作为粘着组合物的一例的丙烯酸系粘着剂进行说明。

[0145] 丙烯酸系粘着剂含有共聚物(以下,称为“(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物”。)。

[0146] (1.7.1)(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物

[0147] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物优选包含

[0148] (甲基)丙烯酸烷基酯单体、与

[0149] 具有与异氰酸酯基、环氧基和酸酐中的至少一种具有反应性的官能团的单体(以下,称为“含官能团单体”。)的共聚物。

[0150] 丙烯酸系粘着剂含有(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物,从而防护膜组件即使暴露于高温环境(例如,60℃或高于60℃的温度环境)也不易从光掩模剥离,并且能够抑制残胶的产生。

[0151] 所谓“残胶”是表示在将防护膜组件从光掩模剥离后,粘着层的至少一部分残存于光掩模的情况。

[0152] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)优选为3万～250万,更优选为5万～150万,进一步优选为7万～120万。

[0153] 如果(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的上限为250万以下,则即使提高涂布组合物的固体成分浓度,也能够将溶液粘度控制至容易加工的范围。(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的上限优选为250万以下,更优选为150万以下,进一步优选为120万以下。

[0154] 如果(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的下限为3万以上,则防护膜组件即使暴露于高温环境(例如,60℃)也更不易从光掩模剥离,能够抑制残胶的产生。(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的下限优选为3万以上,更优选为5万以上,进一步优选为7万以上。

[0155] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的测定方法为GPC(凝胶渗透色谱法)。

[0156] 例如,一般而言,有聚合反应时的单体浓度越高,则重均分子量(Mw)越大的倾向,有聚合引发剂的量越少或聚合温度越低,则重均分子量(Mw)越大的倾向。重均分子量(Mw)可通过调整单体浓度、聚合引发剂的量以及聚合温度来控制。

[0157] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)优选为0.5万～50万,更优选为0.8万～30万,进一步优选为1万～20万,最优选为2万～20万。

[0158] 如果(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)的上限为50万以下,则即使提高涂布组合物的固体成分浓度,也能够将溶液粘度控制至容易加工的范围。(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)的上限优选为50万以下,更优选为30万以下,进一步优选为20万以下。如果(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)的下限为0.5万以上,则防护膜组件即使暴露于高温环境(例如,60℃)也更不易从光掩模剥离,能够抑制残胶的产生。(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)的下限优选为0.5万以上,更优选为0.8万以上,进一步优选为1万以上,最优选为2万以上。

[0159] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的数均分子量(Mn)的测定方法与上述(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的重均分子量(Mw)的测定方法相同。

[0160] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的“重均分子量(Mw)/数均分子量(Mn)”(以下,称为“Mw/Mn”)优选为1.0～10.0,更优选为2.5～9.0,进一步优选为2.5～8.0,最优选为3.0～7.0。

[0161] 如果Mw/Mn为上述范围内,则容易生产共聚物,并且能够抑制残胶的产生。

[0162] 如果Mw/Mn的上限为10.0以下,则能够抑制残胶的产生。Mw/Mn的上限优选为10.0

以下,更优选为9.0以下,进一步优选为8.0以下,最优选为7.0以下。

[0163] 如果Mw/Mn的下限为1.0以上,则能够容易地生产共聚物。Mw/Mn的下限优选为1.0以上,更优选为2.0以上,进一步优选为2.5以上,最优选为3.0以上。

[0164] (甲基)丙烯酸烷基酯单体优选包含具有碳原子数1～14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体。作为具有碳原子数1～14的烷基的(甲基)丙烯酸烷基酯单体,例如,可以举出直链脂肪族醇的(甲基)丙烯酸酯单体、支链脂肪族醇的(甲基)丙烯酸酯单体等。

[0165] 作为直链脂肪族醇的(甲基)丙烯酸酯单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯等。

[0166] 作为支链脂肪族醇的(甲基)丙烯酸酯单体,例如,可以举出(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸异壬酯等。它们可以仅单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0167] 它们中,作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体,优选具有碳原子数为1以上3以下的烷基和脂环式烷基中的至少一种。

[0168] 以下,将具有碳原子数为1以上3以下的烷基和脂环式烷基中的至少一种的(甲基)丙烯酸烷基酯单体称为“高Tg单体”。“Tg”是玻璃化转变温度。

[0169] 为了进一步减少释气的产生量,(甲基)丙烯酸烷基酯单体更优选为具有碳原子数为1以上3以下的烷基或脂环式烷基的丙烯酸烷基酯单体,进一步优选为具有碳原子数为1以上3以下的烷基的丙烯酸烷基酯单体。在为具有脂环式烷基的丙烯酸烷基酯单体的情况下,从获取容易性的观点出发,脂环式烷基的碳原子数优选为5以上10以下。

[0170] 通过(甲基)丙烯酸烷基酯单体含有高Tg单体,从而防护膜组件即使暴露于高温气氛下也更不易从光掩模剥离。

[0171] 具体地,作为高Tg单体,可以举出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸二环戊酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸二环戊酯等。

[0172] 相对于构成上述共聚物的单体的合计量100质量份,(甲基)丙烯酸烷基酯单体的含量优选为80质量份～99.5质量份,更优选为85质量份～99.5质量份,进一步优选为87质量份～99.5质量份。

[0173] 如果(甲基)丙烯酸烷基酯单体的含量为80质量份～99.5质量份的范围内,则能够实现适当的粘接力。

[0174] 含官能团单体是能够与(甲基)丙烯酸烷基酯单体共聚的单体。含官能团单体具有与异氰酸酯基、环氧基和酸酐中的至少一种具有反应性的官能团。

[0175] 作为含官能团单体,例如,可以举出含羧基单体、含羟基单体、含环氧基单体等。

[0176] 作为含羧基单体,可以举出(甲基)丙烯酸、衣康酸、(甲基)丙烯酸衣康酸、马来酸、巴豆酸等。

[0177] 作为含羟基单体,可以举出(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等。

[0178] 作为含环氧基单体,可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0179] 它们可以仅单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0180] 特别是,从共聚性、通用性等方面考虑,含官能团单体优选包含(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯等具有碳原子数2～4的羟基烷基的含羟基(甲基)丙烯酸或作为含环氧基单体的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0181] 相对于构成上述共聚物的单体的合计量100质量份,含官能团单体的含量例如优选为0.5质量份～20质量份。

[0182] 从提高粘着层的粘接力的观点出发,相对于构成(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的单体的合计量100质量份,含官能团单体的含量的下限更优选为1质量份以上,进一步优选为2质量份以上,特别优选为3质量份以上。

[0183] 从使粘着层的粘接力成为适度的粘接力的观点出发,相对于构成(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的单体的合计量100质量份,含官能团单体的含量的上限更优选为15质量份以下,进一步优选为10质量份以下。

[0184] (1.7.2)聚合方法

[0185] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的聚合方法没有特别限定,例如,可以举出溶液聚合、本体聚合、乳液聚合、各种自由基聚合等。

[0186] 通过这些聚合方法获得的(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物可以为无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等中的任一种。

[0187] (1.7.3)聚合溶剂

[0188] 反应溶液包含聚合溶剂。

[0189] 溶液聚合中,作为聚合溶剂,例如,可以使用乙酸丙酯、乙酸乙酯、甲苯等。由此,能够调整共聚物溶液的粘度。其结果是,在进行聚合时,涂布组合物的厚度和宽度容易得到控制。

[0190] 作为稀释溶剂,例如,可以举出乙酸丙酯、丙酮、乙酸乙酯、甲苯等。

[0191] 共聚物溶液的粘度优选为1000Pa·s以下,更优选为500Pa·s以下,进一步优选为200Pa·s以下。

[0192] 共聚物溶液的粘度是共聚物溶液的温度为25℃时的粘度,可以利用E型粘度计来测定。

[0193] (1.7.4)溶液聚合

[0194] 作为溶液聚合的一例,可以举出以下方法:在氮气等非活性气体气流下在单体的混合溶液中添加聚合引发剂,并在50℃～100℃进行4小时～30小时聚合反应。

[0195] 作为聚合引发剂,例如,可以举出偶氮系聚合引发剂、过氧化物系聚合引发剂。作为偶氮系聚合引发剂,可以举出2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)等。作为过氧化物系聚合引发剂,可以举出过氧化苯甲酰等。

[0196] 相对于构成(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的全部单体的合计量100质量份,聚合引发剂的含量优选为0.01质量份～2.0质量份。

[0197] 溶液聚合中,除了聚合引发剂以外,还可以在单体的混合溶液中添加链转移剂、乳化剂等。作为链转移剂、乳化剂等,可以适当选择公知的物质来使用。

[0198] 粘着层中残存的聚合引发剂的量优选少。由此,能够降低曝光中产生的释气量。

[0199] 作为降低粘着层中残存的聚合引发剂的量的方法,可以举出:使聚合(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物时的聚合引发剂的添加量成为必要最低限度的方法;使用容易热分解的聚合引发剂的方法;在粘着剂的涂布和干燥工序中,将粘着剂长时间高温加热,在干燥工序中使聚合引发剂分解的方法等。

[0200] 10小时半衰期温度被用作表示聚合引发剂的热分解速度的指标。所谓"半衰期"是表示聚合引发剂分解一半为止的时间。10小时半衰期温度表示半衰期为10小时的温度。

[0201] 作为聚合引发剂,优选使用10小时半衰期温度低的聚合引发剂。10小时半衰期温度越低,则聚合引发剂越容易热分解。其结果是,不易在粘着层中残存。

[0202] 聚合引发剂的10小时半衰期温度优选为80℃以下,更优选为75℃以下。

[0203] 作为10小时半衰期温度低的偶氮系聚合引发剂,例如,可以举出2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)(10小时半衰期温度:30℃)、2,2'-偶氮二异丁腈(10小时半衰期温度:65℃)、2,2-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(10小时半衰期温度:51℃)、二甲基2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(10小时半衰期温度:66℃)、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)(10小时半衰期温度:67℃)等。

[0204] 作为10小时半衰期温度低的过氧化物系聚合引发剂,例如,可以举出过氧化二苯甲酰(10小时半衰期温度:74℃)、过氧化二月桂酰(10小时半衰期温度:62℃)等。

[0205] (1.7.5)交联剂

[0206] 丙烯酸系粘着剂优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物与交联剂的反应生成物。由此,能够提高所获得的粘着层的凝聚力,抑制从光掩模剥离防护膜组件时的残胶,能够提高在高温(例如,60℃或高于60℃的温度环境)下的粘着力。

[0207] 交联剂具有异氰酸酯基、环氧基和酸酐中的至少一种。

[0208] 作为交联剂,例如,可以举出单官能性环氧化合物、多官能性环氧化合物、酸酐系化合物、金属盐、金属醇盐、醛系化合物、非氨基树脂系氨基化合物、脲系化合物、异氰酸酯系化合物、金属螯合物系化合物、三聚氰胺系化合物、氮丙啶系化合物等。

[0209] 其中,从与(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物所具有的官能团成分的反应性优异的方面考虑,交联剂更优选为单官能环氧化合物、多官能性环氧化合物、异氰酸酯系化合物和酸酐系化合物中的至少一种,更优选为酸酐系化合物。

[0210] 作为单官能环氧化合物,例如,可以举出(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、乙酸缩水甘油酯、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚等。

[0211] 作为多官能性环氧化合物,例如,可以举出新戊二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二缩水甘油醚、双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚、邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸二缩水甘油酯、异氰脲酸三缩水甘油酯、二甘油三缩水甘油醚、山梨糖醇四缩水甘油醚、N,N,N',N'-四缩水甘油基间二甲苯二胺、1,3-双(N,N-二缩水甘油基氨基甲基)环己烷、N,N,N',N'-四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷等。

[0212] 作为酸酐系化合物,例如,可以举出脂肪族二羧酸酐、芳香族多元羧酸酐等。

[0213] 作为脂肪族二羧酸酐,可以举出马来酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、六氢-4-甲基邻苯二甲酸酐、双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸酐、2-甲基双环[2.2.1]庚烷-2,3-二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐等。

[0214] 作为芳香族多元羧酸酐,可以举出邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐等。

[0215] 作为异氰酸酯系化合物,例如,可以举出亚二甲苯基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、它们的多聚体、衍生物、聚合物等。它们可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0216] 交联剂可以为产品。作为交联剂的产品,可以举出新日本理化株式会社制造的“RIKACID MH-700G”等。

[0217] 粘着层包含上述共聚物与交联剂的反应生成物,相对于构成上述共聚物的单体的合计量100质量份,交联剂的含量优选为0.01质量份～3.00质量份。

[0218] 相对于构成上述共聚物的单体的合计量100质量份,交联剂的含量优选为0.01质量份～3.00质量份,从获得不易产生残胶的粘着剂等观点出发,更优选为0.10质量份～3.00质量份,进一步优选为0.1质量份～2.00质量份。

[0219] 如果交联剂的含量的上限为3.00质量份以下,则(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的交联密度不会变得过大。因此,认为粘着剂吸收施加于光掩模的应力,粘着层对光掩模的平坦性造成的影响得到缓和。交联剂的含量的上限优选为2.00质量份以下,更优选为1.00质量份以下。

[0220] 另一方面,如果交联剂的含量的下限为0.01质量份以上,则交联密度不会变得过小,因此,认为维持制造工序中的操作性,从光掩模剥离防护膜组件时不易产生残胶。

[0221] 如果交联剂的含量为0.01质量份～3.00质量份的范围内,则能够获得残胶的产生进一步得到抑制的防护膜组件。

[0222] (1.7.6)催化剂

[0223] 涂布组合物可以进一步含有催化剂。由此,能够进一步促进(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物的固化。

[0224] 作为催化剂,例如,可以举出胺系催化剂。作为胺系催化剂,可以举出(1,8-二氮杂双环-(5.4.0)十一烯-7)的辛酸盐、三亚乙基二胺等。胺系催化剂可以为“DBU”、“DBN”、“U-CAT”、“U-CAT SA1”、“U-CAT SA102”等San-Apro(株)的产品。

[0225] 相对于(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物100质量份,催化剂的含量优选为0.01质量份～3.00质量份,更优选为0.10质量份～1.00质量份。

[0226] (1.7.7)表面改性剂

[0227] 涂布组合物优选不含表面改性剂。由此,能够抑制释气的产生量。

[0228] (1.7.8)添加剂

[0229] 涂布组合物视需要可以包含填充剂、颜料、稀释剂、防老化剂、赋粘剂等添加剂。这些添加剂可以仅单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0230] (1.7.9)稀释溶剂

[0231] 涂布组合物可以含有稀释溶剂。由此,涂布组合物的粘度能够得到调整。其结果是,在将涂布组合物涂布于防护膜组件框的光掩模用端面时,容易控制涂布组合物的厚度和宽度。

[0232] 作为稀释溶剂,例如,可以举出乙酸丙酯、丙酮、乙酸乙酯、甲苯等。

[0233] 涂布组合物的粘度优选为50Pa·s以下,更优选为10Pa·s～40Pa·s,进一步优选为20Pa·s～30Pa·s。

[0234] 涂布组合物的粘度是涂布组合物的温度为25℃时的粘度,可以利用E型粘度计来

测定。

[0235] (2)带保护膜的防护膜组件框

[0236] 本公开的带保护膜的防护膜组件框具备防护膜组件框、用于贴附于光掩模的粘着层和保护膜。粘着层形成于防护膜组件框。保护膜贴附于粘着层的表面。保护膜的玻璃化转变温度大于120℃。

[0237] 本公开的带保护膜的防护膜组件框具有上述构成,因此能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0238] 推测该效果基于以下原因,但不限定于此。

[0239] 本公开的带保护膜的防护膜组件框可通过本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法来合适地制造。本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法的平坦化工序的加热温度通常为120℃以下。因此,如果保护膜的玻璃化转变温度大于120℃,则在制造工序中,不易发生保护膜的应变。其结果是,从带保护膜的防护膜组件框剥离保护膜时,粘着层的表面容易变得平坦。详细地,粘着层的表面的局部高低差的数量容易成为1个以下。因此,推测能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0240] 关于带保护膜的防护膜组件框的防护膜组件框、粘着层和保护膜,分别可以举出作为带粘着层的防护膜组件框的制造方法的防护膜组件框、粘着层和保护膜而分别例示的物质同样的物质。

[0241] (3)带粘着层的防护膜组件框

[0242] 本公开的带粘着层的防护膜组件框具备防护膜组件框、用于贴附于光掩模的粘着层。粘着层形成于防护膜组件框。粘着层的表面中3μm以上的局部高低差的数量为1个以下。

[0243] “3μm以上的局部高低差的数量”的测定方法与实施例中记载的方法相同。

[0244] 本公开的带粘着层的防护膜组件框具有上述构成,因此能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0245] 推测该效果基于以下原因,但不限定于此。

[0246] 粘着层的表面中3μm以上的局部高低差的数量为1个以下表示粘着层的表面是平坦的。因此,推测与粘着层的表面中3μm以上的局部高低差的数量为2个以上的情况相比,能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0247] 粘着层的表面中3μm以上的局部高低差的数量为1个以下,从进一步减少将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量的观点出发,优选为0个。

[0248] 作为使粘着层的表面中3μm以上的局部高低差的数量处于上述范围内的方法,例如,可以举出通过本公开的带粘着层的防护膜组件框的制造方法来制造带粘着层的防护膜组件框的方法等。

[0249] 关于带粘着层的防护膜组件框的防护膜组件框和粘着层,分别可以举出作为带粘着层的防护膜组件框的制造方法的防护膜组件框和粘着层而分别例示的物质同样的物质。

[0250] 其中,从降低由防护膜组件产生的释气产生量等观点出发,粘着层优选包含选自由丙烯酸系粘着剂、有机硅系粘着剂、苯乙烯丁二烯系粘着剂、氨基甲酸酯系粘着剂和烯烃系粘着剂组成的组中的至少一种,更优选包含丙烯酸系粘着剂,进一步优选为丙烯酸系粘着剂。

[0251] (4)防护膜组件

[0252] 本公开的防护膜组件具有被上述防护膜组件框支撑的防护膜和本公开的带粘着层的防护膜组件框。防护膜被防护膜组件框支撑。详细地,防护膜被防护膜组件框的防护膜用端面支撑。

[0253] 防护膜防止异物附着于光掩模的表面,并且在曝光时使曝光光透过。异物包含尘埃。作为曝光光,可以举出远紫外(DUV:Deep UltraViolet)光、EUV等。EUV表示波长2nm以上30nm以下的光。

[0254] 防护膜覆盖防护膜组件框的贯通孔的一个端面(防护膜用端面)侧的整个开口。防护膜可以被防护膜组件框的一个端面直接支撑,也可以经由膜粘接剂层来支撑。膜粘接剂层可以为公知的粘接剂的固化物。

[0255] 防护膜的膜厚优选为1nm以上400nm以下,为了容易提高EUV曝光下的透过率更优选为1nm以上70nm以下。

[0256] 防护膜的材质没有特别限定,可以举出碳系材料、SiN、多晶硅、氟树脂等。碳系材料包含碳纳米管(以下,称为“CNT”。)。其中,为了容易提高EUV曝光下的透过率,防护膜的材质优选包含选自由CNT、金属硅化物和多晶硅组成的组中的至少一种,更优选包含CNT。CNT可以为单壁CNT,也可以为多壁CNT。上述金属硅化物优选为氮化钼硅化物(MoSiN)和硅化钼(MoSi)中的任一种。

[0257] 防护膜可以为无纺布结构。无纺布结构例如由纤维形状的CNT形成。

[0258] 防护膜可以经由防护膜用粘接剂层而被防护膜组件框间接支撑,也可以被防护膜组件框直接支撑。

[0259] 作为构成防护膜用粘接剂层的粘接剂,例如,可以举出丙烯酸树脂粘接剂、环氧树脂粘接剂、聚酰亚胺树脂粘接剂、有机硅树脂粘接剂、无机系粘接剂、双面粘着带、聚烯烃系粘接剂、氢化苯乙烯系粘接剂等。

[0260] 其中,从涂布加工的容易性、固化加工处理的容易度的观点出发,防护膜用粘接剂优选为选自由有机硅树脂粘接剂、丙烯酸树脂粘接剂、氢化苯乙烯系粘接剂和环氧树脂粘接剂组成的组中的至少一种。

[0261] 本公开中,防护膜用粘接剂是不仅包括粘接剂,而且还包括粘着剂的概念。

[0262] 防护膜用粘接剂层的厚度没有特别限定。防护膜用粘接剂层的厚度例如为10μm以上1mm以下。

[0263] (5)带防护膜组件的光掩模

[0264] 本公开的带防护膜组件的光掩模具备光掩模和本公开的防护膜组件。防护膜组件贴附于光掩模。粘着层的与光掩模接触的面中,粘着层与光掩模之间的间隙的面积相对于粘着层的与光掩模接触的面积为0.25%以下。

[0265] 粘着层与光掩模之间的间隙的面积的测定方法与实施例中记载的方法相同。

[0266] “粘着层的与光掩模接触的面中,粘着层与光掩模之间的间隙的面积相对于粘着层的与光掩模接触的面积为0.25%以下”表示滞留气泡非常少。本公开的带防护膜组件的光掩模具有上述构成,因此能够抑制气路产生。另外,由于滞留气泡少,朝向光掩模的粘接面变得均匀,因而能够抑制光掩模的应变,能够确保宽广的粘接面积,因此能够抑制曝光时的光掩模移动时防护膜组件的剥离。

[0267] 粘着层的与光掩模接触的面中,粘着层与光掩模之间的间隙的面积相对于粘着层

的与光掩模接触的面积为0.25％以下,优选为0％～0.10％,更优选为0％～0.05％,越低越好。

[0268] 光掩模为电路图案的原版。光掩模具有图案。防护膜组件粘贴于光掩模的具有图案一侧的面。

[0269] 光掩模例如也可以没有按照支撑基板、反射层和吸收体层的顺序层叠。通过吸收体层吸收一部分光(例如,EUV),从而在感应基板(例如,带光致抗蚀剂膜的半导体基板)上形成期望的图像。作为反射层,可以举出钼(Mo)和硅(Si)的多层膜等。吸收体层的材料可以为EUV等的吸收性高的材料。作为EUV等的吸收性高的材料,可以举出铬(Cr)、氮化钽等。

[0270] 本公开的带防护膜组件的光掩模用于曝光装置。

[0271] 曝光装置具备光源、本公开的带防护膜组件的光掩模和光学系统。光源发出曝光光。光学系统将由光源发出的曝光光引导至光掩模。带防护膜组件的光掩模以由光源发出的曝光光透过防护膜而照射至光掩模的方式配置。

[0272] 曝光装置可以利用EUV等而形成微细化的图案(例如线宽32nm以下),除此以外,即使在使用由异物所导致的析像不良容易成为问题的EUV的情况下,也能够进行由异物所导致的析像不良减少了的图案曝光。

[0273] 曝光光优选为DUV或EUV。EUV的波长短,因此容易被氧气或氮气之类的气体吸收。因此,利用EUV光进行的曝光在真空环境下进行。

[0274] 实施例

[0275] 以下,利用实施例来进一步详细说明本公开,但本公开的发明不仅限定于这些实施例。

[0276] [1]准备

[0277] 实施例和比较例中使用的材料如下。

[0278] ＜(甲基)丙烯酸烷基酯单体＞

[0279] •EA:丙烯酸乙酯(Tg:-24℃)

[0280] ＜含官能团单体＞

[0281] •4-HBA:丙烯酸4-羟基丁酯

[0282] •HEMA:甲基丙烯酸2-羟基乙酯

[0283] •GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0284] ＜交联剂＞

[0285] •新日本理化株式会社制造的“RIKACID MH-700G”

[0286] ＜聚合溶剂＞

[0287] •乙酸丙酯

[0288] ＜聚合引发剂＞

[0289] •AIBN:2,2’-偶氮二异丁腈(10小时半衰期温度:65℃)

[0290] ＜催化剂＞

[0291] •胺系催化剂:San-Apro株式会社制造的“U-CAT SA-102”(化学式:(1,8-二氮杂双环-(5.4.0)十一烯-7)的辛酸盐)

[0292] [2]实施例1

[0293] [2.1]准备工序

[0294] (甲基)丙烯酸烷基酯共聚物是通过众所周知的方法来制备。

[0295] 具体地,准备具备搅拌机、温度计、回流冷凝器、滴加装置和氮气导入管的反应容器。在反应容器中加入聚合溶剂(180质量份),以378/12.6/21/8.4/3.4的质量比装入EA/4-HBA/HEMA/GMA/聚合引发剂的混合物(423.4质量份)。在氮气气氛下,使该反应溶液在85℃反应6小时,进一步在95℃反应2小时,获得非挥发成分(共聚物)浓度70质量%的丙烯酸共聚物溶液(重均分子量:11.9万)。

[0296] 在所获得的丙烯酸共聚物溶液(143质量份)中添加交联剂(0.28质量份)、催化剂(0.93质量份)并搅拌混合,由此获得涂布组合物(丙烯酸系粘着剂)。

[0297] 如图1所示,作为防护膜组件框11,准备阳极氧化处理的铝制防护膜组件框架(外部尺寸:149mm×115mm,框高度H:4.5mm,框宽度W:2mm)。利用点胶机(dispenser)在防护膜组件框11的光掩模用端面S11A涂布所调制的涂布组合物,以形成由涂布组合物形成的前体层。由此,获得框前体。

[0298] [2.2]干燥工序

[0299] 将框前体在100℃、2小时的干燥条件下干燥。

[0300] [2.3]配置工序

[0301] 作为保护膜21,准备PEN制保护膜。PEN制保护膜为基材层(材质:聚萘二甲酸乙二醇酯)和脱模层(材质:有机硅系)的2层结构。基材层的厚度为75μm。

[0302] 作为平坦板,准备玻璃基板。平坦板的平坦面的TIR值为5μm。

[0303] 在干燥后的框前体的前体层的表面上配置保护膜21,获得带保护膜的框前体。

[0304] [2.4]平坦化工序

[0305] 接着,实施载置法。详细地,使带保护膜的框前体的前体层面向下方向(重力方向),在平坦板上载置带前体层的防护膜组件框。带保护膜的框前体的前体层与平坦板的平坦面经由保护膜21接触。此时,以1.6g/cm^{2}的压力(载荷)均匀地作用于带前体层的防护膜组件框的整个前体层的方式施加压力(载荷)。由此,获得第一接触物品。

[0306] 作为加热装置,准备烘箱(ADVANTEC公司制造的“DRC623FB19A”)。将第一接触物品配置于烘箱的箱内。在120℃、16小时的加热条件下,利用烘箱对第一接触物品整体进行加热。由此,将平坦板的平坦面转印于前体层的表面,同时使前体层固化。即,由前体层形成表面得到平坦化的粘着层12。

[0307] 接着,将第一接触物品从加热装置取出,并从第一接触物品取下平坦板。由此,获得带保护膜的防护膜组件框20。

[0308] 接着,从带保护膜的防护膜组件框20取下保护膜21,获得带粘着层的防护膜组件框10。由粘着性组合物构成的粘着层12的厚度为0.2mm。

[0309] [3]实施例2和实施例3

[0310] 将平坦化工序的加热条件的温度和时间变更为表1的条件,除此以外,与实施例1同样地操作,获得带粘着层的防护膜组件框10。

[0311] [4]比较例1

[0312] 作为保护膜21,将PEN制保护膜变更为PET制保护膜,除此以外,与实施例1同样地操作,获得带粘着层的防护膜组件框10。

[0313] PET制保护膜为基材层(材质:聚对苯二甲酸乙二醇酯)和脱模层(材质:有机硅系)

的2层结构。基材层的厚度为75μm。

[0314] [5]测定方法

[0315] 粘着层12的表面S12的局部高低差的数量、粘着层12的厚度以及保护膜21的Tg通过下述方法来测定。粘着层12的表面S12的局部高低差的数量的测定结果如表1所示。

[0316] [5.1]局部高低差的数量的测定

[0317] 粘着层12的表面S12的局部高低差的数量是对粘着层12的表面S12的各测定点的高低差进行测定,并使用所测定的高低差来算出。

[0318] 如下测定粘着层12的表面S12的各测定点的高低差。

[0319] 以带粘着层的防护膜组件框10的防护膜用端面S11B与平台对置的方式,将带粘着层的防护膜组件框10载置在平台上。利用3D位移计(株式会社基恩士制造,“WI5000”,传感头“WI-004”),测定粘着层12的表面S12上的合计204个点的测定点各自距离平台的高度。204个点的测定点包括作为光掩模用端面S11A的四个角的4个点以及四个角间的4个边上的200个点。200个点原则上表示在四个角间的各边上,从四个角中的1个点朝向四个角中的另1个点以2.5mm间隔设定的点的合计。但是,在200个点中,四个角中的1个点(以下,称为“角点”)和与角点相邻的点的间隔(以下,称为“角间隔”。)未达2.5mm的情况下,与角点相邻的点表示以角间隔小于2.5mm的方式设定的点。在由于防护膜组件框11的尺寸不同而使用了上述2.5mm间隔和角间隔的情况下测定点并非204个点时,使用2.5mm间隔和前述的角间隔的考量方式来决定测定点。

[0320] 导出使用204个点的高度的测定值算出的最小二乘平面。求出各测定点与最小二乘平面的高低差。将相对于最小二乘平面位于与平台侧相反一侧的多个测定点的各个高低差的正负符号设为“正(+)”。将相对于最小二乘平面位于平台侧的多个测定点的各个高低差的正负符号设为“负(-)”。将如此求出的附有正负的高低差作为粘着层12的表面S12的各测定点的高低差。

[0321] 接着,基于各测定点的高低差,算出204个点的相邻测定点彼此的Δ高低差。Δ高低差表示从204个点中的任意1个点的高低差减去位于与任意1个点顺时针相邻的1个点的高低差而得的值。

[0322] 局部高低差的数量原则上表示204个Δ高低差中,Δ高低差的绝对值为3μm以上的Δ高低差(称为“Δ高低差(大)”。)的数量。但是,在将204个Δ高低差根据204个点的测定点的排列而依次排列成一列时,Δ高低差(大)连续持续2个以上的情况下,将连续的多个Δ高低差(大)的数量作为1个局部高低差来计数。例如,基于上述方法依次排列成一列的Δ高低差为2μm、-4μm、1μm、3μm、1μm时的局部高低差的数量为2个。依次排列成一列的Δ高低差为2μm、-4μm、5μm、3μm、1μm时的局部高低差的数量为1个。

[0323] [5.2]粘着层的厚度的测定方法

[0324] 粘着层的厚度如下求出。

[0325] 以带粘着层的防护膜组件框的防护膜用端面与平台对置的方式,将防护膜组件框载置在平台上。利用3D位移计(株式会社基恩士制造,“WI5000”,传感头“WI-004”),测定光掩模用端面的四个角间的任意1个边上的6个点的测定点距离平台的高度。在防护膜组件框的宽度方向(防护膜组件框的1个边的短边方向)上,6个点的测定点中的4个点为涂布有粘着层的点,6个点的测定点中的2个点为未涂布粘着层的点。

[0326] 本实施例中,粘着层仅形成于光掩模用端面的四个角间的各边的中央部,而不形成于四个角间的各边的防护膜组件框的贯通孔侧的边缘部和与防护膜组件框的贯通孔侧相反一侧的边缘部。因此,本实施例中,6个点的测定点中位于防护膜组件的宽度方向的中央部的4个点设为在光掩模用端面上形成有粘着层的位置。6个点的测定点中位于防护膜组件的宽度方向的两边缘部的剩余2个点设为在光掩模用端面上未形成有粘着层的位置。

[0327] 使用6个点的高度的测定值,算出涂布有粘着层的4个点中的最高点(粘着层最厚的点)与未涂布有粘着层的2个点的高度中最低点的高低差。对于该算出方法,使用与上述粘着层12的表面S12的各测定点同样的考量方式(每隔2.5mm间隔和角间隔),对防护膜组件的长度方向(防护膜组件框的1个边的长边方向)进行测定。对于光掩模用端面的四个角间的剩余3个边,也同样地算出各个高低差。将如此算出的4个边的全部高低差的平均值设为粘着层的厚度。

[0328] [5.3]平坦板的平坦面的TIR值的测定方法

[0329] 以与平坦板的平坦面相反一侧的面和平台对置的方式将平坦板载置在平台上。利用3D位移计(株式会社基恩士制造,“WI5000”,传感头“WI-004”),测定平坦板的平坦面上的合计204个点的测定点各自距离平台的高度。204个点的测定点使用与前述的对粘着层12的表面S12的高度进行测定的各测定点同样的测定点的考量方式。

[0330] 导出使用204个点的高度的测定值算出的最小二乘平面。求出各测定点与最小二乘平面的高低差。将相对于最小二乘平面位于与平台侧相反一侧的多个测定点的各个高低差的正负符号设为“正(+)”。将相对于最小二乘平面位于平台侧的多个测定点的各个高低差的正负符号设为“负(-)”。将如此求出的附有正负的高低差作为粘着层12的表面S12的各测定点的高低差。将各测定点中最大高低差与最小高低差之差作为TIR值。

[0331] [6]评价方法

[0332] 通过下述方法来测定气路的数量、滞留气泡数量、滞留气泡比例以及滞留气泡面积。气路数量、滞留气泡数量、滞留气泡比例以及滞留气泡面积的测定结果如表1所示。

[0333] [6.1]气路数量和滞留气泡数量

[0334] 准备透明石英基板。透明石英基板具有第一主面和与第一主面相反一侧的第二主面。

[0335] 在透明石英基板的第一主面上静置带粘着层的防护膜组件框10。使带粘着层的防护膜组件框10的粘着层12与透明石英基板的第一主面接触。由此,获得第二接触物品。

[0336] 在防护膜组件框11的防护膜用端面S11B上载置玻璃基板(型号:“HOYA制6025石英基板”,质量:320g),在玻璃基板上载置重物(质量:2kg)。在玻璃基板上载置重物时起经过20秒后,从防护膜组件框11的防护膜用端面S11B上取下玻璃基板和重物。

[0337] 以第二接触物品的透明石英基板的第二主面成为上侧(重力方向的相反侧)的方式,在光学显微镜(株式会社基恩士制造的“VHX-6000”)的载物台上载置第二接触物品。

[0338] 使用光学显微镜,隔着透明石英基板观察带粘着层的防护膜组件框10的粘着层12与石英基板的第一主面的接触面的整面。光学显微镜的观察倍率为20倍。

[0339] 对粘着层12与透明石英基板的第一主面的接触面内的气路数量和滞留气泡数量计数。

[0340] 气路数量的允许范围为0个。滞留气泡数量的允许范围为10个以下。

[0341] [6.2]滞留气泡面积

[0342] 使用光学显微镜附带的软件“VHX”,测定粘着层12与石英基板的第一主面的接触面内存在的多个滞留气泡的总面积、以及粘着层12与石英基板的第一主面的接触面的总面积。

[0343] 将粘着层12与石英基板的第一主面的接触面内存在的多个滞留气泡的总面积设为“滞留气泡面积”。

[0344] 将滞留气泡面积相对于粘着层12与石英基板的第一主面的接触面的总面积的比例设为“滞留气泡比例”。

[0345] 滞留气泡比例的允许范围为0.25%以下。

[0346] [表1]

[0347]

	带粘着层的防护膜组件框的制造方法						带粘着层的防护膜组件框	带防护膜组件框的石英基板			
	准备工序	干燥工序		配置工序	平坦化工序		局部高低差的数量	气路数量	滞留气泡数量	滞留气泡面积	滞留气泡比例
	粘着剂	干燥条件		保护膜	加热条件						
	种类	温度 (℃)	时间 (小时)	Tg (℃)	温度 (℃)	时间 (小时)	(个)	(个)	(个)	(mm^2)	(%)
实施例1	丙烯酸系	100	2	155	120	16	0	0	3	0.19	0.028
比较例1	丙烯酸系	100	2	70	120	16	2	0	13	1.87	0.28
实施例2	丙烯酸系	100	2	155	90	16	0	0	1	0.6	0.089
实施例3	丙烯酸系	100	2	155	120	3	0	0	2	1.53	0.23

[0348] 表1中,所谓“丙烯酸系”表示丙烯酸系粘着剂。所谓“Tg”表示玻璃化转变温度。所谓“保护膜的Tg”表示保护膜所含的基材层的玻璃化转变温度。

[0349] 实施例1～实施例3的带粘着层的防护膜组件框的制造方法具有工序A(即,准备工序)、工序B(即,配置工序)以及工序C(即,平坦化工序),保护膜21的玻璃化转变温度(Tg)高于平坦化工序的加热温度。

[0350] 因此,实施例1～实施例3的滞留气泡个数为3个以下。根据该结果可知,实施例1～实施例3的带粘着层的防护膜组件框的制造方法能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0351] 比较例1的带保护膜的防护膜组件框20具备防护膜组件框11、粘着层12和保护膜21。但是,比较例1的保护膜21的玻璃化转变温度没有超过120℃。因此,比较例1的滞留气泡个数为13个。

[0352] 实施例1～实施例3的带保护膜的防护膜组件框20具备防护膜组件框11、粘着层12和保护膜21。实施例1～实施例3的保护膜21的玻璃化转变温度大于120℃。因此,实施例1～实施例3的滞留气泡个数为3个以下。根据该结果可知,实施例1～实施例3的带保护膜的防护膜组件框20能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0353] 比较例1的带粘着层的防护膜组件框10具备防护膜组件框11和粘着层12。但是,比较例1的粘着层12的表面S12中3μm以上的局部高低差的数量并非1个以下。因此,比较例1的滞留气泡个数为13个。

[0354] 实施例1～实施例3的带粘着层的防护膜组件框10具备防护膜组件框11和粘着层12。实施例1～实施例3的粘着层12的表面S12中3μm以上的局部高低差的数量为0个。粘着层

12的表面S12中3μm以上的局部高低差的数量为1个以下时,表示粘着层12的表面S12是平坦的。根据该结果可知,实施例1～实施例3的带粘着层的防护膜组件框10能够抑制将防护膜组件贴附于光掩模时的滞留气泡数量。

[0355] 在2022年3月23日提出的日本专利申请2022-047178的公开内容全部通过参照而引入至本说明书中。

[0356] 本说明书中记载的所有文献、专利申请以及技术标准,与具体且分别记载了各个文献、专利申请以及技术标准通过参照而引入的情况同程度地,通过参照而引入至本说明书中。

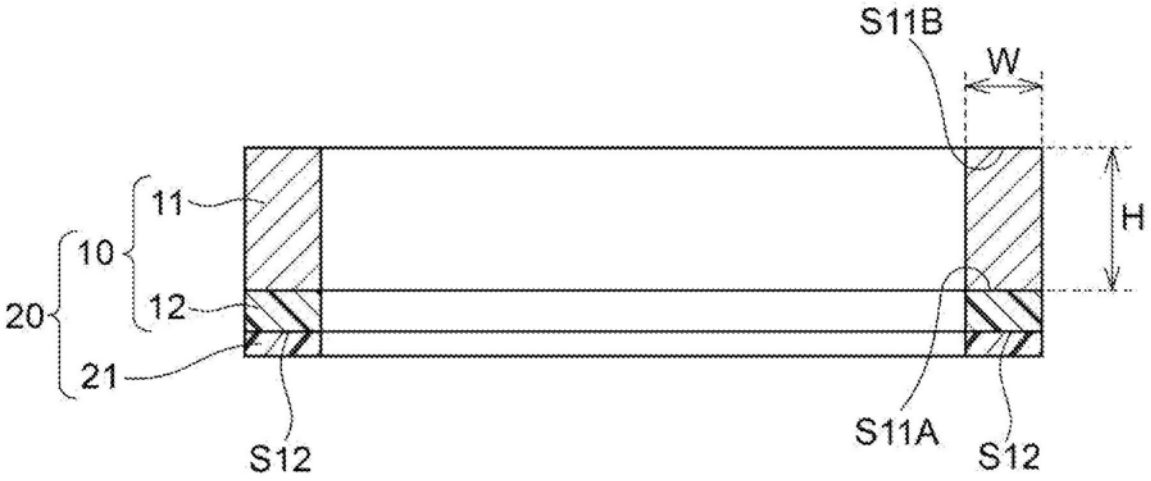


图1