

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月22日(22.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/213662 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/62 (2012.01) H01L 21/683 (2006.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016628
- (22) 国際出願日: 2020年4月15日(15.04.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-077837 2019年4月16日(16.04.2019) JP
特願 2019-082301 2019年4月23日(23.04.2019) JP
特願 2019-082302 2019年4月23日(23.04.2019) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 濱田 裕一 (HAMADA Yuichi); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社内 Gunma (JP). 西村 晃範 (NISHIMURA Akinori); 〒3790127 群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 嶋崎 英一郎 (SHIMAZAKI Eiichiro); 〒1010054 東京都千代田区神田錦町3-6 山城 第3ビル7階 栄星国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE FOR PELLICLE, PELLICLE, EXPOSURE ORIGINAL PLATE WITH PELLICLE, SEMICONDUCTOR DEVICE MANUFACTURING METHOD, LIQUID CRYSTAL DISPLAY PANEL MANUFACTURING METHOD, EXPOSURE ORIGINAL PLATE REGENERATION METHOD AND PEELING RESIDUE REDUCING METHOD

(54) 発明の名称: ペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、半導体装置の製造方法、液晶表示板の製造方法、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法

(57) Abstract: [Problem] To provide an adhesive for a pellicle that can reduce the amount of residue on an exposure original plate when the pellicle is peeled off from the exposure original plate after using lithography, in particular ArF lithography, and also to provide a pellicle, an exposure original plate with the pellicle, an exposure original plate regeneration method, and a peeling residue reducing method. [Solution] An adhesive for a pellicle for attaching the pellicle to an exposure original plate, the adhesive containing a polyvinyl ether compound.

(57) 要約: 【課題】リソグラフィ使用后、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際に、該露光原版上にこびりつく残渣を少なくすることができるペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供する。【解決手段】露光原版にペリクルを貼り付けるためのペリクル用粘着剤であって、ポリビニルエーテル化合物を含有してなるペリクル用粘着剤。



WO 2020/213662 A1

明 細 書

発明の名称：

ペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、半導体装置の製造方法、液晶表示板の製造方法、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法

技術分野

[0001] 本発明は、ペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、半導体装置の製造方法、液晶表示板の製造方法、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法に関する。

背景技術

[0002] L S I、超L S Iなどの半導体装置又は液晶表示板などの製造においては、半導体ウエハ又は液晶用原版に光を照射してパターンを作製するが、この場合に用いる露光原版にゴミが付着していると、このゴミが光を吸収したり、光を曲げてしまうために、転写したパターンが変形したり、エッジががさついたりしたものとなるほか、下地が黒く汚れたりして、寸法、品質、外観などが損なわれるという問題があった。なお、本発明において、「露光原版」とは、リソグラフィ用マスク及びレチクルの総称である。

[0003] これらの作業は通常クリーンルームで行われているが、このクリーンルーム内でも露光原版を常に清浄に保つことが難しいので、露光原版の表面にゴミ除けのために、露光用の光をよく通過させるペリクルを貼着する方法が取られている。

この場合、ゴミは露光原版の表面上には直接付着せず、ペリクル膜上に付着するため、リソグラフィ時に焦点を露光原版のパターン上に合わせておけば、ペリクル膜上のゴミは転写に無関係となる。

[0004] ペリクルの基本的な構成は、ペリクルフレーム及びこれに張設したペリクル膜からなる。ペリクル膜は、露光に用いる光（g線、i線、248nm、193nm、157nm等）をよく透過させるニトロセルロース、酢酸セルロース、フッ素系ポリマーなどからなる。ペリクルフレームは、黒色アルマ

イト処理等を施したA7075、A6061、A5052などのアルミニウム合金、ステンレス、ポリエチレンなどからなる。ペリクルフレームの上部にペリクル膜の良溶媒を塗布し、ペリクル膜を風乾して接着するか、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の接着剤で接着する。さらに、ペリクルフレームの下部には露光原版が装着されるために、ポリブテン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等から得られる粘着剤層、及び粘着剤層の保護を目的とした保護用ライナーを設ける。

[0005] ペリクルは、露光原版の表面に形成されたパターン領域を囲むように設置される。ペリクルは、露光原版上にゴミが付着することを防止するために設けられるものであるから、このパターン領域とペリクル外部とはペリクル外部の塵埃がパターン面に付着しないように隔離されている。

[0006] 近年、LSIのデザインルールはサブクォーターミクロンへと微細化が進んでおり、それに伴い、露光光源の短波長化が進んでいる、即ち、これまで主流であった、水銀ランプによるg線(436nm)、i線(365nm)から、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂レーザー(157nm)などに移行しつつある。微細化が進んだ結果、ペリクルを貼り付けたマスク基板パターン面に発生する可能性がある異物やヘイズ(Haze)の許容される大きさがどんどん厳しくなっている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5638693号公報

特許文献2：特開2016-18008号公報

特許文献3：特開2006-146085号公報

特許文献4：特開2008-21182号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年使用されているマスク基板の膜は、デザインルールの微細化に対応するため位相シフト膜が一般的に採用されるようになってきている。しかし、位相シフト膜は非常にデリケートで、過度な条件でのマスク洗浄で位相シフト膜に腐食や削れなどのダメージを受けてしまう可能性があり、そのため近年マスク洗浄に使用する薬液を再検討したり、洗浄条件を弱くしたりする傾向がある。

[0009] さらに、先端品のマスクではこれまで主流だったポジティブ (positive type) のマスクパターンからネガティブ (negative type) のマスクパターンに推移してきており、これに伴いペリクルを貼り付けた部分に遮光層が無い状況が多々ある。遮光層が無いとペリクル粘着剤に露光光線がマスク基板越しに照射されてしまう可能性がある。そうすると、ペリクルを剥離した際にマスク基板上に粘着剤層の残渣がより多く残る恐れがある。

[0010] ペリクルはマスクに貼り付けて使用される際、異物やヘイズが発生したり、ペリクル膜にダメージを受けたりした場合、該ペリクルを剥離してマスクを再生洗浄し、新しいペリクルに貼り換える必要がある（これを以後、「リペリクル」と呼ぶ）。リペリクルで最も重要になるのが、マスクを清浄度の高い状態になるように再生洗浄することであるが、近年の弱い洗浄条件でマスクの再生洗浄を実施するためには、ペリクルを剥離した際にマスク基板上に残る残渣をいかに少なくするかが重要である。

この再生洗浄は一般的に硫酸過水、アンモニア過水等の薬剤による洗浄や、ブラシ、スポンジ等の物理的な洗浄が使用されている。しかしながら、フォトマスクへのダメージや硫酸イオンのフォトマスクへの残存を抑制するために、機能水による再生洗浄が検討されている。

[0011] 機能水とは、一般的に、人為的な処理によって再現性のある有用な機能を付与された水溶液の中で、処理と機能に関して科学的根拠が明らかにされたもの、及び明らかにされようとしているもの、と定義されている。具体的には、オゾン水、水素水、マイクロバブル水、ナノバブル水等のファインバブル水、電解水、超臨界水、亜臨界水などが挙げられ、フォトマスクを洗浄す

るためにはオゾン水及び水素水が多く使用されている。また、少量のアンモニアを添加することにより洗浄力を向上させることができる。

[0012] しかしながら、機能水は硫酸過水等の薬剤と比較して洗浄力が弱いため、ペリクル剥離後のフォトマスクの再生洗浄では、ペリクルとフォトマスクを固定していた粘着剤層の残渣が機能水洗浄だけでは除去しにくいという知見を本発明者らは得た。特に位相シフトフォトマスクでは位相シフト膜へのダメージが透過率や位相差の変化に繋がるため、機能水洗浄に加えて物理的な洗浄を追加することも困難である。

[0013] また、ペリクルフレームの上端面にペリクル膜貼り付け用接着剤層を介してペリクル膜を張設し、他端面にマスク貼着用粘着剤層を設けたリソグラフィ用ペリクルで、ArFエキシマレーザー（193nm）などの露光光線を用いてリソグラフィを行うと、ペリクルフレームの下端面に形成した粘着剤層が露光光線によって変質し、露光原版から剥離する際に、露光原版上に粘着剤層の変質した部分が剥離残渣となって多く残ることも問題である。

[0014] これまでに残渣を低減する技術として、粘着剤中に表面改質剤等を添加するといった試み（前記特許文献1、前記特許文献2）がなされている。また、残渣を低減する技術として、凝集破断強度が 20 g/mm^2 以上である粘着剤層を有する大型ペリクル（前記特許文献3）、剥離強度と引張強度の比が、0.10以上で0.33以下であるペリクル用粘着剤を備えるペリクルが開示されている（前記特許文献4）。

[0015] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、リソグラフィ使用后、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際に、該露光原版上にこびりつく残渣を少なくすることができるペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供することを目的とする。これにより、生産効率を向上させることができる半導体装置及び液晶表示板の製造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

[0016] 本発明の上記課題は、以下の手段によって解決された。

[1] 露光原版にペリクルを貼り付けるためのペリクル用粘着剤であって、ポリビニルエーテル化合物を含有してなるペリクル用粘着剤。

[2] ポリビニルエーテル化合物が、ビニルエーテル類を単量体成分とする重合体、又は、ビニルエーテル類及びビニルエーテル類と共重合可能な単量体を重合成分とする重合体である前記 [1] 記載のペリクル用粘着剤。

[3] ビニルエーテル類が、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル及び（2-メトキシエチル）ビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種である前記 [2] 記載のペリクル用粘着剤。

[4] さらに、アクリル系重合体、シリコーン樹脂及び熱可塑性エラストマーからなる群より選択される少なくとも一種を含有してなる前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のペリクル用粘着剤。

[5] さらに、アクリル系重合体を含有してなり、アクリル系重合体の固形分100質量部に対してポリビニルエーテル化合物の含有量が0.5~10質量部である前記 [1] ~ [3] のいずれかに記載のペリクル用粘着剤。

[6] アクリル系重合体が、エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分とする前記 [4] 又は [5] 記載のペリクル用粘着剤。

[7] エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルが、アルキレンオキサイド基を有する（メタ）アクリル酸エステルである前記 [6] 記載のペリクル用粘着剤。

[8] アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である前記 [7] 記載のペリクル用粘着剤。

[9] アクリル系重合体が、エーテル結合を含む側鎖を有する前記 [4] 又は [5] 記載のペリクル用粘着剤。

[10] エーテル結合を含む側鎖が、アルキレンオキサイド基を有する前記 [9] 記載のペリクル用粘着剤。

[11] アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である前記 [1

0] 記載のペリクル用粘着剤。

[12] ペリクルフレームと、該ペリクルフレームの一方の端面に設けられた前記[1]～[11]のいずれかに記載のペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有する粘着剤層付ペリクルフレーム。

[13] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記[1]～[11]のいずれかに記載のペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクル。

[14] 粘着剤層が露光光線に照射される前記[13]記載のペリクル。

[15] 位相シフトフォトマスクに貼り付けられる前記[13]記載のペリクル。

[16] ネガタイプの露光原版に貼り付けられる前記[13]記載のペリクル。

[17] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版に貼り付けられる前記[13]記載のペリクル。

[18] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版に貼り付けられる前記[13]記載のペリクル。

[19] 酸化ケイ素を主成分とする面に貼り付けられる前記[13]記載のペリクル。

[20] 酸化ケイ素を主成分とする面が石英面である前記[19]記載のペリクル。

[21] 機能水による再生洗浄に対応した前記[13]記載のペリクル。

[22] 露光原版に前記[13]又は[14]記載のペリクルが装着されているペリクル付露光原版。

[23] 露光原版が位相シフトフォトマスクである前記[22]記載のペリクル付露光原版。

[24] 露光原版がネガタイプである前記[22]記載のペリクル付露光原

版。

[25] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する前記[22]記載のペリクル付露光原版。

[26] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が透明領域を有する前記[22]記載のペリクル付露光原版。

[27] 露光原版が酸化ケイ素を主成分とする前記[22]記載のペリクル付露光原版。

[28] 露光原版が石英基板である前記[22]記載のペリクル付露光原版。

[29] 前記[22]～[28]のいずれかに記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える半導体装置の製造方法。

[30] 前記[22]～[28]のいずれかに記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える液晶表示板の製造方法。

[31] 前記[22]～[28]のいずれかに記載のペリクル付露光原版からペリクルを剥離し、機能水により露光原版に残った粘着剤の残渣を洗浄することにより露光原版を再生する露光原版の再生方法。

[32] ペリクルを貼り付けた露光原版からペリクルを剥離した際の、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣低減方法であって、前記ペリクルとして前記[13]～[21]のいずれかに記載のペリクルを用いる、剥離残渣低減方法。

[33] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、粘着剤層が露光光線に照射されるペリクルの応用。

[34] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、位相シフトフォトマスクに貼り付けられるペリクルの応用。

[35] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、ネガタイプの露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[36] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[37] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[38] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、酸化ケイ素を主成分とする面（特に石英面）に貼り付けられるペリクルの応用。

[39] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた前記ペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクルの応用であって、機能水による再生洗浄に対応したペリクルの応用。

[40] ペリクル膜と、該ペリクル膜がその一方の端面に貼り付けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられたペリクルを露光原版に貼り付けるための粘着剤層とを含んで構成される剥離残渣低減ペリクルであって、前記粘着剤層が、アクリル樹脂とポリビニルエーテル化合物とを含有する組成物より形成されることを特徴とする剥離残渣低減ペリクル。

[41] 前記[40]記載の組成物は、アクリル樹脂の固形分100質量部に対して、ポリビニルエーテル化合物0.5～10質量部含む、前記[40]記載の剥離残渣低減ペリクル。

[42] 前記剥離残渣低減ペリクルが、ArFリソグラフィ用の剥離残渣低減ペリクルである、前記[40]又は[41]記載の剥離残渣低減ペリクル。

[43] ペリクルを露光原版に貼り付けるための粘着剤を、アクリル樹脂とポリビニルエーテル化合物とを含有する組成物より形成し、ペリクルフレームの一方の端面に当該粘着剤を塗布して粘着剤層を作り、これに保護部材を剥離可能に貼着し、ペリクルフレームの他方の端面に接着剤を塗布し、これにペリクル膜を貼り付ける、剥離残渣低減ペリクルの製造方法。

[44] 前記組成物は、アクリル樹脂の固形分100質量部に対して、ポリビニルエーテル化合物0.5～10質量部含む、前記[43]記載の剥離残渣低減ペリクル製造方法。

[45] ペリクルを貼り付けた露光原版からペリクルを剥離した際に、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を低減する方法であって、前記ペリクルとして、前記[40]～[42]のいずれかに記載のペリクルを用いることを特徴とする方法。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、リソグラフィ使用后、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際、該露光原版上に残る該ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を少なくすることができるペリクル用粘着剤、ペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供することができる。本発明のペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法は、露光光線が露光原版越しに照射されても、該ペリクルを露光原版から剥離する際に粘着剤の剥離残渣がきわめて少ない状態で剥離することができる。その結果、ペリクルを剥離した露光原版の再生洗浄を良好に進行させることができ、さらには洗浄条件を緩和することが可能に

なるため、洗浄時の露光原版表面へのダメージ低減の点においても優位性がある。また、半導体装置及び液晶表示板の製造において生産効率を向上することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明のペリクルの基本的構成を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明のペリクルの基本的構成を、まず図1を参照しながら説明する。

[0020] 図1に示したように、本発明のペリクル10は、ペリクルフレーム11の上端面にペリクル膜貼り付け用接着剤層13を介してペリクル膜12を張設したもので、この場合、ペリクル10を露光原版（マスク基板又はレチクル）1に粘着させるための粘着剤層14が通常ペリクルフレーム11の下端面に形成され、該粘着剤層14の下端面にライナー（不図示）を剥離可能に貼着してなるものである。また、ペリクルフレーム11に気圧調整用穴（通気口）15が設置されていてもよく、さらにパーティクル除去の目的で除塵用フィルター16が設けられていてもよい。

[0021] この場合、これらペリクル構成部材の大きさは、通常のペリクル、例えば半導体リソグラフィ用ペリクル、大型液晶表示板製造リソグラフィ工程用ペリクル等と同様であり、また、その材質も上述したような公知の材質とすることができる。

[0022] ペリクル膜12の種類については特に制限はなく、例えば、従来エキシマレーザー用に使用されている、非晶質フッ素ポリマー等が用いられる。非晶質フッ素ポリマーの例としては、サイトップ（旭硝子社製商品名）、テフロン（登録商標）AF（デュポン社製商品名）等が挙げられる。これらのポリマーは、そのペリクル膜作製時に必要に応じて溶媒に溶解して使用してもよく、例えば、フッ素系溶媒などで適宜溶解することができる。

[0023] ペリクルフレーム11の母材に関しては、例えば、従来使用されているアルミニウム合金材、好ましくは、JIS A7075、JIS A6061、JIS A5052材等が用いられるが、アルミニウム合金材を使用する

場合は、ペリクルフレームとしての強度が確保される限り特に制限はない。ペリクルフレーム表面は、サンドブラストや化学研磨によって粗化することが好ましく、粗化後にポリマー被膜を設けてもよい。本発明において、このフレーム表面の粗化の方法は、従来公知の方法を採用できる。アルミニウム合金材に対して、ステンレス、カーボランダム、ガラスビーズ等によって表面をブラスト処理し、さらにNaOH等によって化学研磨を行って表面を粗化する方法が好ましい。

[0024] ところで、本発明者らは、本発明の前記課題を解決するために多くの考察と実験とを重ね、特に粘着剤層を形成する粘着剤の特徴に着目し、実験結果を比較分析したところ、以下の手段が有効であることを知見した。

[0025] すなわち、露光原版にペリクルを貼り付けるための粘着剤にポリビニルエーテル化合物を含有させることで、露光原版からペリクルを剥離した際、該露光原版上に残る粘着剤層の剥離残渣を少なくすることができる。また、ペリクルの使用時に粘着剤層が露光光線（例えば、193nmの紫外線）の照射を受けても、剥離残渣を抑制しやすい。その結果、ペリクルを剥離したマスク基板の再生洗浄が良好に進行するだけでなく、洗浄条件を緩和することが可能になり、洗浄時のマスク表面へのダメージ低減にも優位性が生じる。剥離残渣を低減できる作用は明らかではないものの、ポリビニルエーテル化合物を粘着剤に含有させることにより、粘着剤としての親水性の制御を容易にするとともに、粘着剤としての凝集力を向上させることができると推察される。

[0026] ポリビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、（2-メトキシエチル）ビニルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体、2種以上のビニルエーテル類の共重合体、これらのビニルエーテル類と他の単量体との共重合体などが挙げられる。これらの中でも、メチルビニルエーテルを原料単量体として含むポリビニルエーテル化合物が剥離残渣の制御の観点から好ましい。

- [0027] ペリクル用粘着剤には、ポリビニルエーテル化合物以外に他の高分子量成分を含んでもよい。これらの高分子量成分としては、例えば、アクリル系重合体（アクリル樹脂ともいう）、シリコン樹脂、熱可塑性エラストマー等が挙げられる。アクリル系重合体は、様々な単量体成分を選択可能なことから、求められる粘着剤特性にあわせた設計が容易である。シリコン樹脂は耐光性、粘着特性、剥離特性等のバランスが優れる。熱可塑性エラストマーはコスト競争力が高い。
- [0028] これらの高分子量成分はポリビニルエーテル化合物との相溶性を有することが好ましい。相溶性を高めることによって、粘着剤層中にビニルエーテル基を均一分散させることができ、剥離特性の向上につながると考えられる。この相溶性が低い場合には、ペリクル用粘着剤の使用条件下で使用期間内において実質的な均一分散が維持できているようなポリマーブレンド状態であることが好ましい。ここでポリマーブレンド状態とは、ポリビニルエーテル化合物と高分子量成分との混合物で薄膜（例えば、20 μm の薄膜）が形成可能である状態や、混合物が透明性を維持している状態のことを意味する。これらの状態を維持するために相溶化剤や、ポリビニルエーテル化合物と高分子量成分の双方を溶解させる溶媒を使用して混合してもよい。
- [0029] 上記アクリル系重合体は、例えば、（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分とする重合体であり、必要に応じて（メタ）アクリル酸エステルと共重合可能な単量体成分を共重合することができる。（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する不飽和モノマー等が挙げられる。エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分として含むことでアクリル系重合体の側鎖にエーテル結合を導入することができる。
- [0030] エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステル（（A）成分）としては、例えば、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、ブチレンオキシド基等のアルキレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸エステ

ルなどが挙げられる。これらの中でもエチレンオキサイド基を有する（メタ）アクリル酸エステル（エチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレートともいう）が好ましく、例えば、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等のメトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等のエトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ブトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等のブトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等のフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] （メタ）アクリル酸アルキルエステル（（B）成分）としては、例えば、アルキル基の炭素数が1～14である（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でもアルキル基の炭素数が4又は8である（メタ）アクリル酸アルキルエステルが粘着剤特性と剥離特性の両立の観点から好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する不飽和モノマー（（C）成分）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の α , β -不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチル（

メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート等のヒドロキシル基含有メタアクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] アクリル系重合体において、(A)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、35~98質量%であることが特に好ましく、40~95質量%であることが極めて好ましい。(A)成分の割合を前記範囲にすることにより剥離残渣及び耐光性の制御が容易となる。

[0034] アクリル系重合体において、(B)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、0~70質量%であることが好ましく、3~55質量%であることがより好ましい。(B)成分の割合を前記範囲にすることにより粘着性の制御が容易となる。

[0035] アクリル系重合体において、(C)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、0~10質量%であることが好ましく、2~8質量%であることがより好ましい。(C)成分の割合を前記範囲にすることにより剥離残渣及び硬化剤との反応による架橋度の制御が容易となる。

[0036] アクリル系重合体は、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、ラジカル重合等の公知の製造方法を適宜選択して製造することができる。また、得られるアクリル系重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等いずれでもよい。

[0037] アクリル系重合体の分子量は、重量平均分子量として70万~250万の範囲内にあると、粘着剤層の凝集力、接着力が適度な大きさになり、糊残りしにくく、且つ、十分な接着力、耐荷重性を持つ粘着剤となり、好ましい。

上記の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)分析によって測定される値であって、標準ポリスチレン換算値のことを意味する。GPC分析は、テトラヒドロフラン(THF)を溶解液として用いて行うことができる。

- [0038] なお、本実施形態において、粘着剤層の粘着剤としては、アクリル系重合体と硬化剤との反応生成物を含むことが好ましいが、柔らかさを考慮して、硬化剤と反応させないアクリル系重合体を含んでもよい。
- [0039] 硬化剤としては、通常の粘着剤として使用される硬化材であれば特に制限されないが、例えば、金属塩、金属アルコキシド、アルデヒド系化合物、非アミノ樹脂系アミノ化合物、尿素系化合物、イソシアネート系化合物、多官能性エポキシ化合物、金属キレート系化合物、メラミン系化合物、アジリジン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基又はヒドロキシル基との反応性の観点から、イソシアネート系化合物及びエポキシ化合物が好ましい。
- [0040] イソシアネート系化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、これらの多量体、誘導体、重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0041] エポキシ化合物としては、例えば、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N, N, N', N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1, 3-ビス(N, N'-ジアミングリシジルアミノメチル)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0042] 前記シリコーン樹脂としては、例えば、粘着剤として知られているシリコーン樹脂が好適に使用できる。具体的には、分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンに、分子中に $R_3SiO_{0.5}$ （ここでRは置換又は非置換の1価の炭化水素基を示す）で示されるトリオルガノシロキサン単位と SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサンを、部分脱水縮合して得

られるもの等が挙げられる。これらはシリコン系粘着剤 KR-101-10、KR-120、KR-130、X-40-3068（いずれも信越化学工業株式会社製商品名）として入手可能である。

[0043] 前記熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー、（メタ）アクリル酸エステル系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。より具体的には日本特許第5513616号明細書に記載される熱可塑性エラストマーを使用することができる。

これらの高分子量成分のかでもアクリル系重合体がポリビニルエーテル化合物との混合性を制御しやすいため好ましい。これらの高分子量成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0044] 本発明において、ポリビニルエーテル化合物の含有量は、高分子量成分の固形分100質量部に対して0.5質量部以上とすることが好ましく、0.5～10質量部であることがより好ましく、3～7質量部であることが特に好ましい。ポリビニルエーテル化合物の含有量を0.5質量部以上とすることで、紫外線照射による剥離残渣増加の抑制が容易となる。また、10質量部以下にすると、安定したペリクル貼り付け性能を得やすくなる。

[0045] また、前記ペリクルの粘着剤層を形成する粘着剤（前記組成物）には、目的に応じて本発明の特徴を妨げない範囲で、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、安定剤、粘度調節剤、帯電防止剤、滑剤、導電性付与剤、難燃性付与剤、熱伝導性向上剤、耐熱性向上剤、耐候性向上剤、チキソ性付与剤、酸化防止剤、抗菌剤、防カビ剤、着色剤などの他の成分を配合してもよい。

[0046] 粘着剤層14の形状は、貼り付けるマスク基板に歪み等の影響を軽減させるために、ペリクル貼り付けによる残留応力を抑制するため、ペリクル貼り付け時に変形の少ない、平坦加工されたものが好ましい。

[0047] 粘着剤層14の形成手段としては、ペリクルフレーム11の下端面に未硬化状態の液状又はペースト状の粘着剤を塗布した後、硬化処理を行い、粘着剤層とする。粘着剤の塗布は1回でもよいし、所定の粘着剤層の厚さを得る

ために、数回重ねて塗布してもよい。この場合、塗布後の粘着剤の形状が安定するまで、それぞれの回の間には適宜静置することが好ましい。また、粘着剤の粘度が高くて塗布が困難な場合には、必要に応じて適宜、有機溶剤、アルコール、水等によって希釈し、粘着剤の粘度を下げて塗布してもよい。なお、粘着剤の塗布は、例えば、ディップ、スプレー、刷毛塗り、ディスペンサー等による塗布装置などにて行うことができるが、ディスペンサーによる塗布装置を使用した塗布が、安定性、作業性、歩留り等の点から好ましい。

[0048] ペリクル10の製作は、通常は、粘着剤層14の塗布・形成を先に行い、次に、ペリクル膜12の張設を行うが、順序を逆にしてもよい。ペリクル膜12の張設は、例えば、ペリクルフレーム11の上端面に接着剤を塗布し、その後ペリクルフレーム11の加熱を行い、接着剤を硬化させ、最後にペリクルフレーム11よりも大きなアルミニウム枠にとったペリクル膜にペリクルフレーム11のペリクル膜貼り付け用接着剤層13が形成された上端面を貼り付け、ペリクル膜のペリクルフレーム11よりも外側にはみ出した余分を除去してペリクルを完成させる。

[0049] 以上説明した構成の本発明のペリクルを用いることで、リソグラフィ使用後に露光原版からペリクルを剥離した際の粘着剤残渣量を低減することができる。また、本発明によれば、本発明のペリクルを用いることによる、ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を低減する方法が提供される。したがって、本発明のペリクルは、前述したデリケートな位相シフト膜を有する位相シフトフォトマスクや、石英等の酸化ケイ素を主成分とする面に貼り付けられるペリクルとして有用である。

[0050] また、ネガタイプの露光原版、粘着剤の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版、粘着剤の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版等の露光時に露光光線が粘着剤層に照射されるような露光原版に適用されるペリクルとしても有用である。このような露光原版に用いられるペリクルの粘着剤層は、露光原版のペリクルが設けられた面とは反対側の面から、露光原版を通して露光光線に晒される。

[0051] 本発明のペリクルは、露光装置内で、露光原版に異物が付着することを抑制するための保護部材としてだけでなく、露光原版の保管時や、露光原版の運搬時に露光原版を保護するための保護部材としてもよい。上記のペリクルをフォトマスク等の露光原版に装着することでペリクル付露光原版を製造することができる。

[0052] 本実施形態に係る半導体装置又は液晶表示板の製造方法は、上記のペリクル付露光原版によって基板（半導体ウエハ又は液晶用原版）を露光する工程を備える。例えば、半導体装置又は液晶表示板の製造工程の一つであるリソグラフィ工程において、集積回路等に対応したフォトレジストパターンを基板上に形成するために、ステッパーに上記のペリクル付露光原版を設置して露光する。これにより、仮にリソグラフィ工程において異物がペリクル上に付着したとしても、フォトレジストが塗布されたウエハ上にこれらの異物は結像しないため、異物の像による集積回路等の短絡や断線等を防ぐことができる。よって、ペリクル付露光原版の使用により、リソグラフィ工程における歩留まりを向上させることができる。

[0053] 一般的に所望の回数のリソグラフィ工程を経た時、異物やヘイズが発生した時、ペリクル膜がダメージを受けた時に露光原版からペリクルを剥離して露光原版の再生洗浄を行う場合がある。本発明のペリクルを用いることにより、粘着剤層の剥離残渣が生じやすい酸化ケイ素を主成分とする面を有する露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射されるネガタイプの露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射される粘着剤の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射される粘着剤の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版等の露光時に露光光線が粘着剤層に照射されるような露光原版であってもリペリクル時の剥離残渣を低減することができる。

また、本発明のペリクルを用いることにより、粘着剤層の剥離残渣が低減されることから機能水による洗浄が適用容易となり、位相シフトフォトマスクなどのデリケートな露光原版に対する洗浄性を向上することができる。ま

た、機能水洗浄による環境負荷の低減に貢献できる。

実施例

[0054] 以下に実施例により具体的に本発明を例示して説明する。なお、実施例及び比較例における「マスク」は「露光原版」の例として記載したものであり、レチクルに対しても同様に適用できることはいうまでもない。

[0055] (実施例1)

アルミニウム合金製のペリクルフレーム（外形サイズ149mm×115mm×3mm、肉厚2mm、マスク貼り付け用粘着剤塗布端面側の平坦度：15μm）を精密洗浄後、平坦度が15μm側の端面に綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイン SN-70A、単量体成分の95質量%がエチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレートであるアクリル系重合体を母材として30質量%（固形分）含み、ポリビニルエーテル化合物を2質量%（固形分）含む溶液）を塗布し、60分室温で静置した。その後、平坦度が5μmのアルミ板上にセパレータを置き、粘着剤を塗布したペリクルフレームを粘着剤が下向きになるように置いた。これにより粘着剤は平坦なセパレータに接触して平坦加工された。

次に、アルミ板上のペリクルを60℃のオーブンに60分入れて粘着剤を硬化させた。

そして、ペリクルをアルミ板ごと取り出した後、セパレータを剥離した。

[0056] その後、粘着剤塗布の反対側の端面に旭硝子社製の接着剤（商品名：サイトップCTX-A）を塗布した。その後、130℃でペリクルフレームの加熱を行い、接着剤を硬化させた。

最後に、上記ペリクルフレームよりも大きなアルミニウム枠にとったペリクル膜に上記ペリクルフレームの接着剤塗布端面側を貼り付け、ペリクルフレームよりも外側の部分を除去し、ペリクルを完成させた。

[0057] 次に、6025マスク基板と先ほど準備したペリクルを貼付装置にセットし、貼り付け荷重50N、荷重時間30秒で加圧してペリクルをマスク基板に貼り付けた。

[0058] ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より、ペリクル粘着剤に光線が当たるように193nmの紫外線ランプを用いて紫外線を10mJ/cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1mm/秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

[0059] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られる程度で、ほとんど剥離残渣が確認できない清浄なマスク基板であった。この残渣は機能水（超純水に水素+アンモニアが添加されたもの）に超音波を併用した洗浄槽（機能水はオーバーフロー）に漬けて5分で除去できた。

[0060]（実施例2）

粘着剤として、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイソン SK-1495S、エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分として含まないアクリル系重合体を母材として含む、固形分30質量%の溶液）100質量部に対してポリビニルエーテル化合物5質量部を含ませた粘着剤を使用した以外は実施例1と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例1と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け、かつ剥離した。

[0061] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られる程度で、ほとんど剥離残渣が確認できない清浄なマスク基板であった。この残渣は実施例1と同様に機能水（超純水に水素+アンモニアが添加されたもの）に超音波を併用した洗浄槽（機能水はオーバーフロー）に漬けて5分で除去できた。

[0062]（実施例3）

粘着剤として、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイソン SN-70A）100質量部に対してポリビニルエーテル化合物2質量部を含ませた粘着剤を使用した以外は実施例1と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例1と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け

、かつ剥離した。

[0063] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られる程度で、ほとんど剥離残渣が確認できない清浄なマスク基板であった。この残渣は実施例1,2と同様に機能水（超純水に水素+アンモニアが添加されたもの）に超音波を併用した洗浄槽（機能水はオーバーフロー）に漬けて3分で除去できた。

[0064] （実施例4）

粘着剤として、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイソン SK-1495S）100質量部に対してポリビニルエーテル化合物11質量部を含ませた粘着剤を使用した以外は実施例1と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例1と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け、かつ剥離した。

[0065] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られる程度で、ほとんど剥離残渣が確認できない清浄なマスク基板であった。この残渣は実施例1-3と同様に機能水（超純水に水素+アンモニアが添加されたもの）に超音波を併用した洗浄槽（機能水はオーバーフロー）に漬けて3分で除去できた。

[0066] （実施例5）

粘着剤として、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイソン SK-1425S、エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分として含まないアクリル系重合体を母材として含む、固形分30質量%の溶液）100質量部に対してポリビニルエーテル化合物3質量部を含ませた粘着剤を使用した以外は実施例1と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例1と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け、かつ剥離した。

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた部分に薄い粘着剤の溶質残渣が見られた。こちらでも剥離残渣の除去は機能水による超音波洗浄を5分×5回実施することで漸く除去することが出来た。

[0067] (比較例 1)

粘着剤として、ポリビニルエーテル化合物を用いず、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイナ SK-1495S）のみを使用した以外は実施例 1 と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例 1 と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け、かつ剥離した。

[0068] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた部分に薄い粘着剤残渣が見られた。剥離残渣の除去は実施例 1 と同様の設備を使って5分×2回洗浄を行ったが完全に除去することが出来なかったため、前記洗浄前にポリビニルアルコールの発泡体で軽く擦る必要があった。

[0069] (比較例 2)

粘着剤として、ポリビニルエーテル化合物を用いず、綜研化学社製のアクリル粘着剤の溶液（製品名：SKダイナ SK-1425S）のみを使用した以外は実施例 1 と同じ方法と材料でペリクルを完成した。さらに実施例 1 と同様の条件でペリクルをマスク基板に貼り付け、かつ剥離した。

[0070] 剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた部分に薄い粘着剤残渣が見られた。剥離残渣の除去は実施例 1 と同様の設備を使って5分×2回洗浄を行ったが完全に除去することが出来なかったため、前記洗浄前にポリビニルアルコールの発泡体で軽く擦る必要があった。

実施例の結果より、粘着剤としてポリビニルエーテルを含有するアクリル系重合体を使用することで、露光基板に貼り付けた後に193nmの紫外線の照射を受けても、露光基板上に剥離残渣をほとんど残すことなく良好に剥離することができることが確認できた。

符号の説明

- [0071] 1 露光原版
10 ペリクル
11 ペリクルフレーム
12 ペリクル膜
13 ペリクル膜貼り付け用接着剤層

- 1 4 粘着剤層
- 1 5 気圧調整用穴（通気口）
- 1 6 除塵用フィルター

請求の範囲

- [請求項1] 露光原版にペリクルを貼り付けるためのペリクル用粘着剤であって、ポリビニルエーテル化合物を含有してなるペリクル用粘着剤。
- [請求項2] ポリビニルエーテル化合物が、ビニルエーテル類を単量体成分とする重合体、又は、ビニルエーテル類及びビニルエーテル類と共重合可能な単量体を重合成分とする重合体である請求項1記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項3] ビニルエーテル類が、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル及び（2-メトキシエチル）ビニルエーテルからなる群より選択される少なくとも一種である請求項2記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項4] さらに、アクリル系重合体、シリコーン樹脂及び熱可塑性エラストマーからなる群より選択される少なくとも一種を含有してなる請求項1～3いずれか一項記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項5] さらに、アクリル系重合体を含有してなり、アクリル系重合体の固形分100質量部に対してポリビニルエーテル化合物の含有量が0.5～10質量部である請求項1～3いずれか一項記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項6] アクリル系重合体が、エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルを単量体成分とする請求項4又は5記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項7] エーテル結合を有する（メタ）アクリル酸エステルが、アルキレンオキシド基を有する（メタ）アクリル酸エステルである請求項6記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項8] アルキレンオキシド基が、エチレンオキシド基である請求項7記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項9] アクリル系重合体が、エーテル結合を含む側鎖を有する請求項4又は5記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項10] エーテル結合を含む側鎖が、アルキレンオキシド基を有する請求

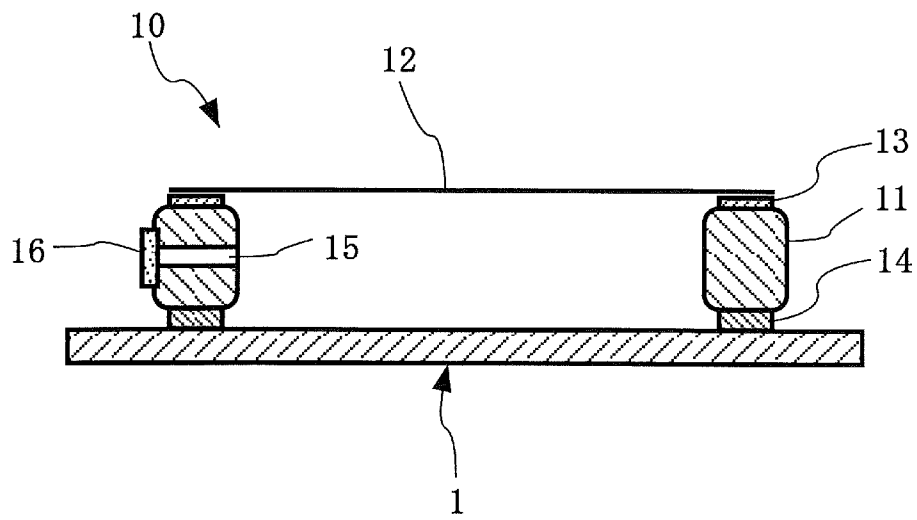
項9記載のペリクル用粘着剤。

- [請求項11] アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である請求項10記載のペリクル用粘着剤。
- [請求項12] ペリクルフレームと、該ペリクルフレームの一方の端面に設けられた請求項1～11いずれか一項記載のペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有する粘着剤層付ペリクルフレーム。
- [請求項13] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた請求項1～11いずれか一項記載のペリクル用粘着剤から得られる粘着剤層と、を有するペリクル。
- [請求項14] 粘着剤層が露光光線に照射される請求項13記載のペリクル。
- [請求項15] 位相シフトフォトマスクに貼り付けられる請求項13記載のペリクル。
- [請求項16] ネガタイプの露光原版に貼り付けられる請求項13記載のペリクル。
- [請求項17] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版に貼り付けられる請求項13記載のペリクル。
- [請求項18] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版に貼り付けられる請求項13記載のペリクル。
- [請求項19] 酸化ケイ素を主成分とする面に貼り付けられる請求項13記載のペリクル。
- [請求項20] 酸化ケイ素を主成分とする面が石英面である請求項19記載のペリクル。
- [請求項21] 機能水による再生洗浄に対応した請求項13記載のペリクル。
- [請求項22] 露光原版に請求項13又は14記載のペリクルが装着されているペリクル付露光原版。
- [請求項23] 露光原版が位相シフトフォトマスクである請求項22記載のペリク

ル付露光原版。

- [請求項24] 露光原版がネガタイプである請求項22記載のペリクル付露光原版。
。
- [請求項25] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する請求項22記載のペリクル付露光原版。
- [請求項26] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が透明領域を有する請求項22記載のペリクル付露光原版。
- [請求項27] 露光原版が酸化ケイ素を主成分とする請求項22記載のペリクル付露光原版。
- [請求項28] 露光原版が石英基板である請求項22記載のペリクル付露光原版。
- [請求項29] 請求項22～28いずれか一項記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える半導体装置の製造方法。
- [請求項30] 請求項22～28いずれか一項記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える液晶表示板の製造方法。
- [請求項31] 請求項22～28いずれか一項記載のペリクル付露光原版からペリクルを剥離し、機能水により露光原版に残った粘着剤の残渣を洗浄することにより露光原版を再生する露光原版の再生方法。
- [請求項32] ペリクルを貼り付けた露光原版からペリクルを剥離した際の、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣低減方法であって、前記ペリクルとして請求項13～21いずれか一項記載のペリクルを用いる、剥離残渣低減方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 1/62 (2012.01) i; G03F 7/20 (2006.01) i; H01L 21/683 (2006.01) i
 FI: G03F1/62; G03F7/20 521; G03F7/20 501; H01L21/68 N
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F1/20-1/86; G03F7/20-7/24; G03F9/00-9/02; H01L21/027; H01L21/30;
 C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2018/0290182 A1 (EO TECHNICS CO., LTD.) 11.10.2018 (2018-10-11) paragraph [0042]	1-2, 12-32 3-11
A	JP 2007-156397 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21.06.2007 (2007-06-21) entire text, all drawings	1-32
A	JP 2016-18008 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 01.02.2016 (2016-02-01) entire text, all drawings	1-32
A	JP 2018-13583 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 25.01.2018 (2018-01-25) entire text, all drawings	1-32
A	JP 2007-41545 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 15.02.2007 (2007-02-15) entire text, all drawings	1-32
A	JP 2003-96215 A (TEIJIN DUPONT FILM JAPAN LTD.) 03.04.2003 (2003-04-03) entire text, all drawings	1-32
A	JP 2003-82302 A (TOMOEGAWA CO., LTD.) 19.03.2003 (2003-03-19) entire text, all drawings	1-32



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 July 2020 (03.07.2020)

Date of mailing of the international search report
14 July 2020 (14.07.2020)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/016628

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2018/0290182 A1	11 Oct. 2018	WO 2017/039184 A1 KR 10-2017-0028834 A TW 201714018 A CN 108139664 A	
JP 2007-156397 A	21 Jun. 2007	US 2006/0257754 A1 entire text, all drawings DE 102006021505 A1 KR 10-2006-0116152 A CN 1862378 A TW 200639580 A	
JP 2016-18008 A	01 Feb. 2016	(Family: none)	
JP 2018-13583 A	25 Jan 2018	KR 10-2018-0010146 A CN 107643558 A TW 201808614 A	
JP 2007-41545 A	15 Feb. 2007	US 2007/0070477 A1 entire text, all drawings	
JP 2003-96215 A	03 Apr. 2003	US 2003/0186040 A1 entire text, all drawings WO 2003/000779 A1 EP 1452556 A1 TW 591061 B	
JP 2003-82302 A	19 Mar. 2003	KR 10-2003-0022890 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 1/62(2012.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; H01L 21/683(2006.01)i FI: G03F1/62; G03F7/20 521; G03F7/20 501; H01L21/68 N		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F1/20-1/86; G03F7/20-7/24; G03F9/00-9/02; H01L21/027; H01L21/30; C09J1/00-5/10; C09J9/00-201/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	US 2018/0290182 A1 (EO TECHNICS CO.,LTD.) 11.10.2018 (2018-10-11)	1-2,12-32
A	[0042]段落	3-11
A	JP 2007-156397 A (三井化学株式会社) 21.06.2007 (2007-06-21)	1-32
A	JP 2016-18008 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 01.02.2016 (2016-02-01)	1-32
A	JP 2018-13583 A (住友化学株式会社) 25.01.2018 (2018-01-25)	1-32
A	JP 2007-41545 A (大日本印刷株式会社) 15.02.2007 (2007-02-15)	1-32
A	JP 2003-96215 A (帝人デュボンフィルム株式会社) 03.04.2003 (2003-04-03)	1-32
A	JP 2003-82302 A (株式会社巴川製紙所) 19.03.2003 (2003-03-19)	1-32
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 03.07.2020	国際調査報告の発送日 14.07.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 今井 彰 2G 5703 電話番号 03-3581-1101 内線 3225	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/016628

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
US 2018/0290182 A1	11.10.2018	WO 2017/039184 A1 KR 10-2017-0028834 A TW 201714018 A CN 108139664 A	
JP 2007-156397 A	21.06.2007	US 2006/0257754 A1 全文、全図 DE 102006021505 A1 KR 10-2006-0116152 A CN 1862378 A TW 200639580 A	
JP 2016-18008 A	01.02.2016	(ファミリーなし)	
JP 2018-13583 A	25.01.2018	KR 10-2018-0010146 A CN 107643558 A TW 201808614 A	
JP 2007-41545 A	15.02.2007	US 2007/0070477 A1 全文、全図	
JP 2003-96215 A	03.04.2003	US 2003/0186040 A1 全文、全図 WO 2003/000779 A1 EP 1452556 A1 TW 591061 B KR 10-2003-0022890 A	
JP 2003-82302 A	19.03.2003	(ファミリーなし)	