

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7673217号
(P7673217)

(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 F I
 G 0 3 F 1/62 (2012.01) G 0 3 F 1/62
 G 0 3 F 7/20 (2006.01) G 0 3 F 7/20 5 0 3

請求項の数 10 (全27頁)

(21)出願番号	特願2023-547021(P2023-547021)	(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
(86)(22)出願日	令和4年9月12日(2022.9.12)	(74)代理人	110001519 弁理士法人太陽国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/034108	(72)発明者	畦崎 崇 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87)国際公開番号	WO2023/038139	(72)発明者	春田 佳一郎 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87)国際公開日	令和5年3月16日(2023.3.16)	(72)発明者	佐藤 靖 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	令和6年3月13日(2024.3.13)	(72)発明者	伊藤 健
(31)優先権主張番号	特願2021-148630(P2021-148630)		
(32)優先日	令和3年9月13日(2021.9.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ペリクル、露光原版、露光装置、及びペリクルの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペリクル枠と、
 前記ペリクル枠の一方の端面に支持されたペリクル膜と、
 前記ペリクル枠の他方の端面に設けられた粘着層と
 を備え、
 下記式(1)を満たし、
 前記粘着層のガラス転移温度 T_g が、 -25 超 10 未満であり、
 前記粘着層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、
 エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの
 共重合体を含む、ペリクル。

$$\text{式(1)}: [A_{60}] \quad 4.0 \text{ g f} / \text{mm}^2$$

(前記式(1)中、

[A₆₀]は、前記ペリクルを試験用積層体にしたときの第1剥離強度を示し、
 前記試験用積層体は、前記ペリクルを石英ガラス基板上に、前記粘着層が前記石英ガラ
 ス基板の表面に接触するように載置し、前記ペリクル上に荷重5kgfを30秒間保持し
 、前記荷重を取り除いた後、23 で24時間放置して得られ、
 前記第1剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が60 である条件下において、標準
 型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して0.1mm/秒の
 速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる

前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。)

【請求項 2】

下記式(2)を満たす、請求項 1 に記載のペリクル。

$$\text{式(2)}: ([A_{60}] / [A_{23}]) \leq 0.40$$

(前記式(2)中、

[A₂₃] は、前記ペリクルを前記試験用積層体にしたときの第 2 剥離強度を示し、

前記第 2 剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が 23 である条件下において、標準型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して 0.1 mm / 秒の速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。)

10

【請求項 3】

下記式(3)を満たす、請求項 1 又は請求項 2 に記載のペリクル。

$$\text{式(3)}: [A_{23}] \leq 30.0 \text{ gf/mm}^2$$

【請求項 4】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載のペリクル。

【請求項 5】

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量が、前記共重合体を構成するモノマーの合計量 100 質量部に対して、80 質量部 ~ 99.5 質量部である、請求項 4 に記載のペリクル。

20

【請求項 6】

前記官能基を有するモノマーの含有量が、前記共重合体を構成するモノマーの合計量 100 質量部に対して、0.5 質量部 ~ 20 質量部である、請求項 4 に記載のペリクル。

【請求項 7】

前記粘着層は、前記共重合体と架橋剤との反応生成物を含み、

前記架橋剤の含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量 100 質量部に対して、0.002 質量部 ~ 3.000 質量部である、請求項 4 に記載のペリクル。

【請求項 8】

パターンを有する原版と、前記原版におけるパターンを有する側の面に装着された請求項 1 又は請求項 2 に記載のペリクルと、を含む露光原版。

30

【請求項 9】

露光光を放出する光源と、

請求項 8 に記載の露光原版と、

前記光源から放出された露光光を前記露光原版に導く光学系と、

を有し、

前記露光原版は、前記光源から放出された露光光が前記ペリクル膜を透過して前記原版に照射されるように配置されている、露光装置。

【請求項 10】

請求項 1 又は請求項 2 に記載のペリクルを製造する方法であって、

ペリクル枠の一端面にペリクル膜を張り付ける工程と、

塗布組成物を前記ペリクル枠の他方の端面に塗工し、加熱して、前記粘着層を形成する工程と

を含み、

前記塗布組成物は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含む、ペリクルの製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本開示は、ペリクル、露光原版、露光装置、及びペリクルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電子部品、プリント基板、ディスプレイパネル等の物体の表面に感光性の物質を塗布し、パターン状に露光してパターンを形成する技術（すなわち、フォトリソグラフィ）が知られている。フォトリソグラフィでは、片面にパターンが形成された透明基板が使用されている。この透明基板は、フォトマスク（以下、「原版」ともいう。）と呼ばれる。フォトマスクには、フォトマスクの表面に塵埃等の異物が付着することを防止するために、ペリクルが貼着される。

10

【0003】

近年、露光パターンの高精細化が進むにつれて、露光の光源として、DUV（Deep Ultra Violet：遠紫外）光に代えて、より短波長のEUV（Extreme Ultra Violet：極端紫外）光の利用が拡大している。

【0004】

特許文献1は、表面改質剤等の化合物の添加等を行うことなく、ペリクル剥離後の残渣が少ないペリクルを開示している。特許文献1に開示のペリクルは、ペリクルフレームと、ペリクル膜と、ペリクル用粘着剤とを備える。ペリクル膜は、ペリクルフレームの上端面に張設されている。ペリクル用粘着剤は、ペリクルフレームの下端面に付着されている。ペリクル用粘着剤は、剥離強度と引張強度との比が所定範囲内である。

20

特許文献2は、ヘイズを防止するため、粘着層の重合開始剤を8ppm以下にすることが開示されており、マスクへの適度な接着力を発現するため、炭素数4～14のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましいことが記載されている。

【0005】

特許文献1：特開2018-21182号公報

特許文献2：特開2011-107469号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

露光中において、フォトマスクは高速で移動する。ペリクルはフォトマスクに異物が付着しないように張り付いた状態を維持する必要がある。そのため、ペリクルの粘着層には、露光中にフォトマスクからペリクルが剥離しない剥離強度が求められる。

30

EUV光は、フォトマスクに吸収されやすい。そのため、EUV光による露光では、フォトマスクは、高温になりやすい。フォトマスクの熱は、ペリクルに熱伝導する。ペリクルの粘着層は、EUV光の散乱光を吸収しやすい。更に、高出力の実用的なEUV光源が開発されている。その結果、EUV光による露光では、ペリクルが晒される温度は、高温になる。具体的に、ペリクルが晒される温度は、60℃になると予想される。

しかしながら、特許文献1に記載のペリクルの剥離強度は、高温環境に晒されると、低下するおそれがあった。その結果、特許文献1に記載のペリクルは、EUV露光中に、フォトマスクから剥離するおそれがあった。

40

更に、従来のペリクルは、フォトマスクにペリクルを張り付ける際にペリクルがフォトマスクに与える歪みを抑制するために、ペリクルの粘着層として柔らかい粘着層が用いられることが多かった。しかしながら、柔らかい粘着剤の剥離強度は、高温環境に晒されると低下するおそれがあった。

これらの事情から、EUV光による露光に用いられるペリクルには、高温環境下でもフォトマスクから剥離しないように剥離強度を維持できることが求められている。

ArF等のEUV光以外の光による露光で用いられるペリクルにも、可使用時間をより長くするため高い信頼性が求められてきている。

【0007】

本開示は、上記事情に鑑みたものである。

50

本開示の一実施形態が解決しようとする課題は、高温環境に晒されても、フォトマスクから剥離しにくいペリクル、露光原版、露光装置、及びペリクルの製造方法を提供することである。

「高温環境」とは、60 の温度を示す。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。

< 1 > ペリクル枠と、

前記ペリクル枠の一方の端面に支持されたペリクル膜と、

前記ペリクル枠の他方の端面に設けられた粘着層と

を備え、

下記式(1)を満たす、ペリクル。

$$\text{式(1)}: [A_{60}] \geq 4.0 \text{ g f / mm}^2$$

(前記式(1)中、

[A₆₀]は、前記ペリクルを試験用積層体にしたときの第1剥離強度を示し、

前記試験用積層体は、前記ペリクルを石英ガラス基板上に、前記粘着層が前記石英ガラス基板の表面に接触するように載置し、前記ペリクル上に荷重5kgfを30秒間保持し、前記荷重を取り除いた後、23 で24時間放置して得られ、

前記第1剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が60 である条件下において、標準型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して0.1mm/秒の速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。) 10

< 2 > 下記式(2)を満たす、前記< 1 >に記載のペリクル。

$$\text{式(2)}: ([A_{60}] / [A_{23}]) > 0.35$$

(前記式(2)中、

[A₂₃]は、前記ペリクルを前記試験用積層体にしたときの第2剥離強度を示し、

前記第2剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が23 である条件下において、標準型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して0.1mm/秒の速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。) 20

< 3 > 下記式(3)を満たす、前記< 1 >又は< 2 >に記載のペリクル。

$$\text{式(3)}: [A_{23}] \geq 30.0 \text{ g f / mm}^2$$

< 4 > 前記粘着層のガラス転移温度T_gが、-25 超10 未満である、前記< 1 > ~ < 3 >のいずれか1つに記載のペリクル。

< 5 > 前記粘着層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含む、前記< 1 > ~ < 4 >のいずれか1つに記載のペリクル。

< 6 > 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有する、前記< 5 >に記載のペリクル。 30

< 7 > 前記粘着層は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含み、

前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有する、前記< 4 >に記載のペリクル。

< 8 > 前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量が、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、80質量部~99.5質量部である、前記< 5 > ~ < 7 >のいずれか1つに記載のペリクル。

< 9 > 前記官能基を有するモノマーの含有量が、前記共重合体を構成するモノマーの合 40

10

20

30

40

50

計量 100 質量部に対して、0.5 質量部～20 質量部である、前記<5>～<8>のいずれか1つに記載のペリクル。

<10> 前記粘着層は、前記共重合体と架橋剤との反応生成物を含み、

前記架橋剤の含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量 100 質量部に対して、0.002 質量部～3.000 質量部である、前記<5>～<9>のいずれか1つに記載のペリクル。

<11> パターンを有する原版と、前記原版におけるパターンを有する側の面に装着された前記<1>～<10>のいずれか1つに記載のペリクルと、を含む露光原版。

<12> 露光光を放出する光源と、

前記<11>に記載の露光原版と、

前記光源から放出された露光光を前記露光原版に導く光学系と、を有し、

前記露光原版は、前記光源から放出された露光光が前記ペリクル膜を透過して前記原版に照射されるように配置されている、露光装置。

<13> 前記<1>～<10>のいずれか1つに記載のペリクルを製造する方法であって、

ペリクル枠の一端面にペリクル膜を張り付ける工程と、

塗布組成物を前記ペリクル枠の他方の端面に塗工し、加熱して、前記粘着層を形成する工程と

を含み、

前記塗布組成物は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含む、ペリクルの製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本開示によれば、高温環境に晒されても、原版から剥離しにくいペリクル、露光原版、露光装置、及びペリクルの製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、実施例に係るペリクルの断面を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本開示において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を意味する。

本開示に段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本開示に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

本開示において、各成分の量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、複数種の物質の合計量を意味する。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

本開示において、「(メタ)アクリル」という表現を用いる場合、「アクリル」及び「メタクリル」の一方又は両方を意味するものとする。

【0012】

(1) 実施形態

(1.1) ペリクル

本開示の実施形態に係るペリクルは、ペリクル枠と、ペリクル膜と、粘着層とを備える。前記ペリクル膜は、前記ペリクル枠の一方の端面に支持されている。前記粘着層は、前

10

20

30

40

50

記ペリクル枠の他方の端面に設けられている。実施形態に係るペリクルは、下記式(1)を満たす。

【0013】

式(1)： $[A_{60}] \geq 4.0 \text{ g f / mm}^2$

前記式(1)中、 $[A_{60}]$ は、前記ペリクルを試験用積層体にしたときの第1剥離強度を示す。

前記試験用積層体は、前記ペリクルを石英ガラス基板の上に、前記粘着層が前記石英ガラス基板の表面に接触するように載置し、前記ペリクル上に荷重5kgfを30秒間保持し、前記荷重を取り除いた後、23℃で24時間放置して得られる。

前記第1剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が60℃である条件下において、標準型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して0.1mm/秒の速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。

第1剥離強度の測定方法の詳細は、実施例で後述する。

【0014】

本開示において、第1剥離強度を測定する際の石英ガラス基板の温度を60℃としたのは、EUV光による露光において、ペリクルが晒される温度が60℃になることが予想されるためである。

【0015】

実施形態に係るペリクルは、上記の構成を有するので、高温環境(例えば、60℃)に晒されても、原版から剥離しにくい。原版については、後述する。

DUV光は、原版等に吸収されにくい。そのため、DUV光による露光では、ペリクルが晒される温度は室温(23℃)程度になると予測される。しかしながら、実施形態に係るペリクルがDUVの露光に使用される場合であっても、高温環境下における第1剥離強度を高めたいというニーズがある。実施形態に係るペリクルは、このようなニーズに応えることができる。換言すると、実施形態に係るペリクルは、信頼性に優れる。

【0016】

(1.1.1)第1剥離強度

実施形態に係るペリクルは、式(1)を満たす。

$[A_{60}]$ の下限は、 4.0 g f / mm^2 以上であり、好ましくは 5.0 g f / mm^2 以上、より好ましくは 8.0 g f / mm^2 以上、さらに好ましくは 10.0 g f / mm^2 以上である。

$[A_{60}]$ の下限が 5.0 g f / mm^2 以上であれば、高温環境に晒されても原版からペリクルをより剥離しにくくでき、より高い信頼性が期待できる。

$[A_{60}]$ の上限は、制限されないが、例えば、 30.0 g f / mm^2 以下にすることができ、 25.0 g f / mm^2 以下にすることができ、 20.0 g f / mm^2 以下にすることができ、

これらの観点から、 $[A_{60}]$ は、好ましくは $4.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 30.0 \text{ g f / mm}^2$ 、より好ましくは $5.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 30.0 \text{ g f / mm}^2$ 、さらに好ましくは $8.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 30.0 \text{ g f / mm}^2$ 、特に好ましくは $10.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 30.0 \text{ g f / mm}^2$ である。 $[A_{60}]$ は、好ましくは $8.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 25.0 \text{ g f / mm}^2$ 、より好ましくは $8.0 \text{ g f / mm}^2 \sim 20.0 \text{ g f / mm}^2$ である。

【0017】

$[A_{60}]$ は、露光履歴のない状態が一番低く、露光回数が増えるに従い高くなる傾向にある。

$[A_{60}]$ は、露光履歴のない状態で評価することが好ましいが、露光後に評価してもよい。

【0018】

(1.1.2)剥離強度比

実施形態に係るペリクルは、下記式(2)を満たすことが好ましい。

【0019】

式(2)： $([A_{60}] / [A_{23}]) > 0.35$

前記式(2)中、 $[A_{23}]$ は、前記ペリクルを前記試験用積層体にしたときの第2剥離強度を示す。

前記第2剥離強度は、前記石英ガラス基板の温度が23である条件下において、標準型万能試験機を用いて、前記ペリクル枠を前記石英ガラス基板に対して0.1mm/秒の速度で前記ペリクル枠の高さ方向に沿って引っ張った際に、前記試験用積層体に含まれる前記ペリクルを前記石英ガラス基板から剥離するのに要する単位接着面積当たりの荷重を示す。

10

第2剥離強度の測定方法の詳細は、実施例で後述する。

【0020】

本開示において、第2剥離強度を測定する際の石英ガラス基板の温度を23としたのは、原版に貼着されたペリクルを交換するために、ペリクルを原版から剥離する際の温度が23であるためである。

【0021】

実施形態に係るペリクルが式(2)を満たすことで、糊残りの発生を抑制することができる。特に、式(1)も同時に満たすことで、高温環境(例えば、60)に晒されても、ペリクルが原版から剥離しにくいことと、糊残りの発生が抑制されることを両立できる。

20

「糊残り」とは、ペリクルを原版から剥離した後に、粘着層の少なくとも一部が原版に残存することを示す。

単に第1剥離強度を向上させるには、粘着剤のガラス転移温度を上げるという方法が考えられる。しかしながら、ガラス転移温度を高くするだけでは、原版からペリクルを剥離する時に大きな第2剥離強度が必要となり、糊残りが生じやすくなる。ペリクルが式(2)を満たすことで、ペリクルは高温環境に晒されても原版から剥離しにくく、かつ糊残りの発生は抑制され得る。

【0022】

$([A_{60}] / [A_{23}])$ の下限は、好ましくは0.40以上、より好ましくは0.45以上、さらに好ましくは0.48以上、特に好ましくは0.50以上である。

30

$([A_{60}] / [A_{23}])$ の下限が0.35以上であれば、高温環境(例えば60)において原版からペリクルを剥離しにくくしつつ、常温での糊残りの量を低減することができる。

$([A_{60}] / [A_{23}])$ の上限は、制限されないが、例えば、2.00以下にでき、好ましくは1.00以下、より好ましくは0.80以下、さらに好ましくは0.70以下である。

これらの観点から、 $([A_{60}] / [A_{23}])$ は、好ましくは0.40~2.00、より好ましくは0.45~2.00、さらに好ましくは0.48~2.00、特に好ましくは0.50~2.00である。 $([A_{60}] / [A_{23}])$ は、好ましくは0.45~1.00、より好ましくは0.45~0.80、さらに好ましくは0.45~0.70である。

40

【0023】

$[A_{23}]$ は、露光履歴のない状態が一番低く、露光回数が増えるに従い高くなる傾向にある。

$[A_{23}]$ は、露光履歴のない状態で評価することが好ましいが、露光後に評価してもよい。

【0024】

式(2)を満たすようにする方法としては、例えば、後述する架橋剤の含有量を調整する方法が挙げられる。具体的には、架橋剤の含有量を、後述する共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、0.002質量部以上3.000質量部以下にする

50

方法が挙げられる。

【0025】

(1.1.3) 第2剥離強度

[A₂₃] の下限は、制限されないが、原版からのペリクルの剥がれの発生を防止するため、好ましくは4.0 gf/mm²以上、より好ましくは6.0 gf/mm²以上、さらに好ましくは10.0 gf/mm²以上、特に好ましくは15.0 gf/mm²以上である。

[A₂₃] の上限は、制限されないが、原版からペリクルを剥離する際に原版の破損の発生及び糊残りの発生を抑制するため、好ましくは40.0 gf/mm²以下、より好ましくは30.0 gf/mm²以下、さらに好ましくは26.0 gf/mm²以下、特に好ましくは20.0 gf/mm²以下である。

10

これらの観点から、[A₂₃] は、好ましくは4.0 gf/mm² ~ 40.0 gf/mm²、より好ましくは4.0 gf/mm² ~ 30.0 gf/mm²、さらに好ましくは4.0 gf/mm² ~ 26.0 gf/mm²、特に好ましくは4.0 gf/mm² ~ 20.0 gf/mm²である。[A₂₃] は、好ましくは6.0 gf/mm² ~ 26.0 gf/mm²、より好ましくは10.0 gf/mm² ~ 26.0 gf/mm²、さらに好ましくは15.0 gf/mm² ~ 26.0 gf/mm²である。

【0026】

(1.1.4) 粘着層

実施形態に係るペリクルは、粘着層を備える。

20

粘着層は、実施形態に係るペリクルを原版に接着可能にする。

【0027】

粘着層は、ゲル状の粘弾性体である。粘着層は、粘性、及び凝集力を有する。「粘性」とは、被着体である原版に接触し、濡れていく液体の様な性質を示す。「凝集力」とは、原版からの剥離に抵抗する固体の様な性質を示す。

【0028】

粘着層は、後述するように、塗布組成物を塗布、加熱、乾燥、及び硬化等の加工することにより形成される。

【0029】

(1.1.4.1) ガラス転移温度

30

粘着層のガラス転移温度T_gは、-25 超10 未満であることが好ましい。これにより、粘着層は、ペリクルの使用温度領域(例えば、20 以上)において、粘着力を有し、高温環境に晒されても、ペリクルは原版からより剥離しにくい。

高温環境に晒されても、原版からペリクルをより剥離しにくくする観点から、粘着層のガラス転移温度T_gの下限は、好ましくは-25 超、より好ましくは-22 以上、さらに好ましくは-20 以上、最も好ましくは-18 以上である。

常温で粘着性を付与させる観点から、粘着層のガラス転移温度T_gの上限は、好ましくは10 未満、より好ましくは5 以下、さらに好ましくは0 以下である。

ペリクル枠の歪みによる原版のひずみを抑制しやすくさせる観点から、粘着層のガラス転移温度T_gの上限は、好ましくは-5 以下、より好ましくは-10 以下である。

40

これらの観点から、ガラス転移温度T_gは、好ましくは-25 超5 以下、より好ましくは-25 超0 以下、より好ましくは-25 超-5 以下、より好ましくは-25 超-10 以下、さらに好ましくは-22 ~ -10、特に好ましくは-20 ~ -10、一層好ましくは-18 ~ -10 である。

粘着層のガラス転移温度T_gの測定は、実施例に記載の方法と同様である。

【0030】

(1.1.4.2) 塗布組成物

塗布組成物は、形成する粘着層に応じて、様々な重合体、溶剤、架橋剤、触媒、開始剤等から選ばれる化合物を含む。塗布組成物は、粘着性組成物の前駆体である。つまり、塗布組成物が硬化すると、粘着性組成物となる。

50

【 0 0 3 1 】

(1 . 1 . 4 . 3) 粘着性組成物

粘着性組成物は、特に限定されず、アクリル系、シリコン系、スチレンブタジエン系、ウレタン系、オレフィン系粘着剤等が挙げられる。なかでも、ペリクルから発生するアウトガス発生量を低減する等の観点から、粘着性組成物は、アクリル系粘着剤であることが好ましい。

【 0 0 3 2 】

以下、アクリル系粘着剤について、説明する。

【 0 0 3 3 】

(1 . 1 . 4 . 4) アクリル系粘着剤

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を含有することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

(1 . 1 . 4 . 4 . 1) (メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基、及び酸無水物の少なくとも一つとの反応性を有する官能基を有するモノマー(以下「官能基含有モノマー」ともいう。)との共重合体を含むことが好ましい。

【 0 0 3 5 】

以下、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと官能基含有モノマーとの共重合体を、「前記共重合体」ともいう。

【 0 0 3 6 】

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を含有するので、ペリクルは、十分な第1剥離強度を有し、かつ糊残りの発生を抑制することができる。

【 0 0 3 7 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは3万~250万、より好ましくは5万~150万、さらに好ましくは7万~120万である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)の上限が250万以下であれば、塗布組成物の固形分濃度を高くしても、溶液粘度を加工容易な範囲に制御できる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)の上限は、好ましくは250万以下であり、より好ましくは150万以下であり、さらに好ましくは120万以下である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)の下限が3万以上であれば、ペリクルは、適度な第1剥離強度を有し、糊残りの発生は抑制され得る。(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)の下限は、好ましくは3万以上であり、より好ましくは5万以上であり、さらに好ましくは7万以上である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(Mw)の測定方法は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)であり、測定方法の詳細は、実施例で後述する。

例えば、一般に重合反応時のモノマー濃度が高いほど重量平均分子量(Mw)は大きくなる傾向にあり、重合開始剤の量が少ないほど、又、重合温度が低いほど重量平均分子量(Mw)は大きくなる傾向にある。重量平均分子量は、モノマー濃度、重合開始剤の量及び重合温度を調整することにより制御され得る。

【 0 0 3 8 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)は、好ましくは0.5万~50万、より好ましくは0.8万~30万、さらに好ましくは1万~20万であり、最も好ましくは2万~20万である。

10

20

30

40

50

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)の上限が50万以下であれば、塗布組成物の固形分濃度を高くしても、溶液粘度を加工容易な範囲に制御できる。(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)の上限は、好ましくは50万以下であり、より好ましくは30万以下であり、さらに好ましくは20万以下である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)の下限が0.5万以上であれば、適度な第1剥離強度を有し、糊残りの発生は抑制され得る。(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)の下限は、好ましくは0.5万以上であり、より好ましくは0.8万以上であり、さらに好ましくは1万以上であり、最も好ましくは2万以上である。

10

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の数平均分子量(Mn)の測定方法は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)であり、測定方法の詳細は、実施例で後述する。

【0039】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の「重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)」(以下、「Mw/Mn」ともいう)は、好ましくは1.0~10.0、より好ましくは2.0~9.0、さらに好ましくは2.5~8.0であり、最も好ましくは3.0~7.0である。

Mw/Mnが上記範囲内であれば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の生産が容易であり、かつ糊残りを軽減できる。

20

Mw/Mnの上限が10.0以下であれば、糊残りの発生は抑制され得る。Mw/Mnの上限は、好ましくは10.0以下であり、より好ましくは9.0以下であり、さらに好ましくは8.0以下であり、最も好ましくは7.0以下である。

Mw/Mnの下限が1.0以上であれば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を容易に生産でき得る。Mw/Mnの下限は、好ましくは1.0以上であり、より好ましくは2.0以上であり、さらに好ましくは2.5以上であり、最も好ましくは3.0以上である。

【0040】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数1~14のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを含むことが好ましい。炭素数1~14のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーとしては、例えば、直鎖脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマー、分岐鎖脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマー、環状脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマー等が挙げられる。

30

直鎖脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等が挙げられる。

分岐鎖脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(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。これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

環状脂肪族アルコールの(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等が挙げられる。

【0041】

これらの中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数が1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有することが好ましい。

以下、炭素数が1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有する

50

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーを、「高Tgモノマー」ともいう。「Tg」は、ガラス転移温度のことである。

アウトガスの発生量をより少なくするため、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数が1~3のアルキル基、又は脂環式アルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーであることがより好ましく、炭素数が1~3のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーであることがさらに好ましい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーが脂環式アルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルモノマーである場合、入手しやすさの観点から、脂環式アルキル基の炭素数は、5~10であることが好ましい。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーが高Tgモノマーを含有することで、高温雰囲気下でも高い第1剥離強度は維持され得る。

10

具体的に、高Tgモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ジシクロペンタニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられる。

これらの中でも、高温雰囲気下でも高い第1剥離強度をより維持しやすくするため、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数が1~2のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有することが好ましく、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数が1~2のアルキル基を有することがより好ましい。

20

【0042】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含み、

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有することが好ましい。

これにより、ペリクルは、十分な第1剥離強度を有し、かつ糊残りの発生を抑制することができるとともに、アウトガスの発生量はより抑制される。

【0043】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、好ましくは80質量部~99.5質量部、より好ましくは85質量部~99.5質量部、さらに好ましくは87質量部~99.5質量部である。

30

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量が80質量部~99.5質量部の範囲内であれば、適当な接着力を実現できる。

適当な接着力を実現でき、高温雰囲気下でも高い第1剥離強度をより維持しやすくする観点から、炭素数が1~3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方である、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量は、80質量部~99.5質量部の範囲内であることが好ましい。同様の観点から、炭素数が1~2のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方である、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量は、80質量部~99.5質量部の範囲内であることがより好ましい。同様の観点から、炭素数が1~2のアルキル基である(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量が80質量部~99.5質量部の範囲内であることがより好ましい。

40

【0044】

官能基含有モノマーは、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと共重合可能なモノマーである。官能基含有モノマーは、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つとの反応性を有する官能基を有する。

官能基含有モノマーとしては、例えば、カルボキシ基含有モノマー、ヒドロキシ基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

カルボキシ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、(メタ)アク

50

リル酸イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等が挙げられる。

ヒドロキシ基含有モノマーとしては、(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-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

エポキシ基含有モノマーとしては、(メタ)アクリル酸グリシジル等が挙げられる。

これらは1種のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

特に、共重合性、汎用性等の点から、官能基含有モノマーは、炭素数2~4のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸、又はエポキシ基含有モノマーである(メタ)アクリル酸グリシジルを含むことが好ましい。炭素数2~4のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル等が挙げられる。

10

【0045】

官能基含有モノマーの含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、例えば、0.5質量部~20質量部であることが好ましい。

粘着層の接着力を向上させる観点から、官能基含有モノマーの含有量の下限は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましく、3質量部以上であることが特に好ましい。

粘着層の接着力を適度な接着力にする観点から、官能基含有モノマーの含有量の上限は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましい。

20

【0046】

(1.1.4.4.2) 重合方法

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重合方法は、特に限定されず、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、各種ラジカル重合等が挙げられる。

これらの重合方法によって得られる(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、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のいずれでもよい。

【0047】

(1.1.4.4.3) 重合溶媒

反応溶液は、重合溶媒を含む。

溶液重合においては、重合溶媒として、例えば、酢酸プロピル、酢酸エチル、トルエン等が使用できる。これにより、共重合体溶液の粘度は、調整され得る。その結果、重合させる際に、塗布組成物の厚み及び幅は制御されやすい。

希釈溶媒としては、例えば、酢酸プロピル、アセトン、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

共重合体溶液の粘度は、好ましくは1000Pa・s以下、より好ましくは500Pa・s以下、さらに好ましくは200Pa・s以下である。

塗布組成物の粘度は、塗布組成物の温度が25℃であるときの粘度であり、E型粘度計によって測定することができる。

40

【0048】

(1.1.4.4.4) 溶液重合

溶液重合の一例としては、窒素等の不活性ガス気流下でモノマーの混合溶液に重合開始剤を添加し、50~100℃で、4時間~30時間重合反応を行う方法が挙げられる。

【0049】

重合開始剤としては、例えば、アゾ系重合開始剤、過氧化物系重合開始剤が挙げられる。アゾ系重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、2,2'-アゾビス-2-メチルプロピロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸)ジメチル、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリアン酸等が挙げられる。過氧化物系

50

重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

重合開始剤の含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を構成する全モノマーの合計量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部～2.0質量部である。

溶液重合では、重合開始剤に加えて、連鎖移動剤、乳化剤等をモノマーの混合溶液に添加してもよい。連鎖移動剤、乳化剤等としては、公知のものを宜選択して使用することができる。

【0050】

粘着層に残存する重合開始剤の量は、少ないことが好ましい。これにより、露光中に発生するアウトガス量を低減することができる。

粘着層に残存する重合開始剤の量を低減する方法としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を重合する際の重合開始剤の添加量を必要最小限にする方法、熱分解しやすい重合開始剤を使用する方法、粘着剤の塗布及び乾燥工程にて、粘着剤を長時間高温に加熱して、乾燥工程で重合開始剤を分解させる方法等が挙げられる。

【0051】

10時間半減期温度は、重合開始剤の熱分解速度を表す指標として用いられる。「半減期」とは、重合開始剤の半分が分解するまでの時間を示す。「10時間半減期温度」は、半減期が10時間になる温度を示す。

重合開始剤として、10時間半減期温度が低い重合開始剤を用いることが好ましい。10時間半減期温度が低いほど、重合開始剤は熱分解しやすい。その結果、粘着層に残存しにくい。

重合開始剤の10時間半減期温度は、好ましくは80以下、より好ましくは75以下である。

【0052】

10時間半減期温度が低いアゾ系重合開始剤としては、例えば、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(10時間半減期温度:30)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(10時間半減期温度:65)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(10時間半減期温度:51)、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(10時間半減期温度:66)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(10時間半減期温度:67)等が挙げられる。

10時間半減期温度が低い過氧化物系重合開始剤としては、例えば、ジベンゾイルパーオキサイド(10時間半減期温度:74)、ジラウロイルパーオキサイド(10時間半減期温度:62)等が挙げられる。

【0053】

(1.1.4.4.5)架橋剤

架橋剤は、その化合物が有する官能基が前記共重合体と反応することで3次元網状構造の形成に寄与する化合物である。アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体と、架橋剤との反応生成物を含むことが好ましい。これにより、得られる粘着層の凝集力を向上させ、糊残りを抑制でき、高温での粘着力を向上させることができる。

架橋剤は、イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物、及びラジカル発生基の少なくとも一つを有する。

【0054】

架橋剤としては、例えば、単官能性エポキシ化合物、多官能性エポキシ化合物、酸無水物系化合物、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、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、アゾ系ラジカル発生剤や有機過氧化物等が挙げられる。

中でも、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体が有する官能基成分との反応性に優れる点において、架橋剤は、単官能エポキシ化合物、多官能性エポキシ化合物、イソシアネート系化合物及び酸無水物系化合物の少なくとも一つであることがより好ましく、酸無水物系化合物であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 5 】

単官能エポキシ化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、酢酸グリシジル、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等が挙げられる。

多官能性エポキシ化合物としては、例えば、ネオペンチル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、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル、トリグリシジルのイソシアヌレート、ジグリセロールトリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、N、N、N'、N'-テトラグリシジルm-キシレンジアミン、1,3-ビス(N,N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。

10

酸無水物系化合物としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸無水物、芳香族多価カルボン酸無水物等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ-4-メチル無水フタル酸、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2,3-ジカルボン酸無水物、無水テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

芳香族多価カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

イソシアネート系化合物としては、例えば、キシ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、重合物等が挙げられる。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。

20

【 0 0 5 6 】

架橋剤は、製品であってもよい。架橋剤の製品としては、新日本理化株式会社製の「リカシッドMH-700G」等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

前記粘着層は、前記共重合体と架橋剤との反応生成物を含み、架橋剤の含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、0.002質量部~3.000質量部であることが好ましい。

架橋剤の含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、好ましくは0.002質量部~3.000質量部、糊残りが発生しにくく、原版の平坦性に及ぼす応力が緩和される粘着層を得る等の観点から、より好ましくは0.002質量部~2.000質量部、さらに好ましくは、0.005質量部~2.000質量部、さらに好ましくは0.01質量部~1.000質量部であり、特に好ましくは0.1質量部~0.500質量部である。

30

架橋剤の含有量の上限が3.000質量部以下であれば、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の架橋密度が大きくなりすぎない。そのため、原版に掛かる応力を粘着剤が吸収し、粘着層が原版の平坦性に及ぼす影響が緩和されると考えられる。架橋剤の含有量の上限は、好ましくは2.000質量部以下、より好ましくは1.000質量部以下である。

40

一方で、架橋剤の含有量の下限が0.002質量部以上であれば、架橋密度が小さくなり過ぎないため、製造工程中でのハンドリング性が維持され、原版からペリクルを剥離するときに糊残りが発生しにくいと考えられる。

架橋剤の含有量が0.002質量部~3.000質量部の範囲内であれば、式(2)を満たすペリクルが得られる。

【 0 0 5 8 】

(1 . 1 . 4 . 4 . 6) 触媒

塗布組成物は、触媒をさらに含有してもよい。これにより、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の硬化をより促進させることができる。

触媒としては、例えば、アミン系触媒が挙げられる。アミン系触媒としては、(1,8-

50

ジアザピシクロ - (5 . 4 . 0) ウンデセン - 7) のオクチル酸塩、トリエチレンジアミン等が挙げられる。アミン系触媒は、「DBU」、「DBN」、「U-CAT」、「U-CAT SA1」、「U-CAT SA102」等のサンアプロ(株)の製品であってもよい。

触媒の含有量は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体100質量部に対して、好ましくは0.002質量部~3.000質量部、より好ましくは0.10質量部~1.00質量部である。

【0059】

(1.1.4.4.7) 表面改質剤

塗布組成物は、表面改質剤を含有しないことが好ましい。これにより、アウトガスの発生量を抑制することができる。

10

【0060】

(1.1.4.4.8) 添加剤

塗布組成物は、必要に応じて、充填剤、顔料、希釈剤、老化防止剤、粘着付与剤等の添加剤を含んでいてもよい。これらの添加剤は、1種類のみを単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】

(1.1.4.4.9) 希釈溶媒

塗布組成物は、希釈溶媒を含有してもよい。これにより、塗布組成物の粘度は、調整され得る。その結果、塗布組成物をペリクル枠の他方の端面に塗布する際に、塗布組成物の厚み及び幅は制御されやすい。

20

希釈溶媒としては、例えば、酢酸プロピル、アセトン、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

塗布組成物の粘度は、好ましくは50 Pa・s以下、より好ましくは10 Pa・s~40 Pa・s、さらに好ましくは20 Pa・s~30 Pa・sである。

塗布組成物の粘度は、塗布組成物の温度が25 であるときの粘度であり、E型粘度計によって測定することができる。

【0062】

(1.1.4.5) 粘着層の性質等

粘着層の劣化を抑制すること、アウトガス量を抑制すること等の観点から、粘着層は非水溶性であることが好ましい。粘着層の劣化は、雰囲気中の水分等に曝されることによる接着力の劣化やマスク歪の劣化等を含む。大気雰囲気中の水分が粘着層に吸着すると、EUV露光等の真空環境下において、粘着層に吸着した水分に起因するアウトガスが発生しやすくなる。粘着層が非水溶性であることは、大気雰囲気中の水分が粘着層に吸着しにくいことを示す。そのため、非水溶性の粘着層は、アウトガス量を抑制することができる。同様の観点から、粘着層の原料は、前記共重合体を含み、かつ前記共重合体が非水溶性であることが好ましい。

30

【0063】

粘着層が非水溶性であるか否かは、第1ゲル分率を用いて評価してもよい。第1ゲル分率は、第1処理を施す前の粘着層の質量に対する、第1処理を施した後の粘着層の質量の割合(質量%)を示す。第1処理は、粘着層を水に浸漬し、60 度で3時間加熱攪拌して、水に溶解しない粘着層の残渣を得、得られる残渣を100 度で3時間乾燥する処理を示す。第1処理において、水の使用量は、粘着層1質量部に対して100質量部である。第1処理を施した後の粘着層の質量は、粘着層の残渣の乾燥後の質量を示す。評価に用いる粘着層は、粘着層から採取した試験片であってもよい。

40

第1ゲル分率が70質量%以下であれば、粘着層が水溶性であると判断してもよい。第1ゲル分率が80質量%以下であれば、粘着層が水溶性であると判断してよい。第1ゲル分率が90質量%以下であれば、粘着層が水溶性であると判断してもよい。

【0064】

前記共重合体が非水溶性であるか否かは、第2ゲル分率を用いて評価してもよい。第2

50

ゲル分率は、第2処理を施す前の前記共重合体の質量に対する、第2処理を施した後の前記共重合体の質量の割合（質量％）を示す。第2処理は、前記共重合体を水に浸漬し、60で3時間加熱攪拌して、水に溶解しない前記共重合体の残渣を得、得られる残渣を100で3時間乾燥する処理を示す。第2処理において、水の使用量は、前記共重合体1質量部に対して100質量部である。第2処理を施した後の前記共重合体の質量は、前記共重合体の残渣の乾燥後の質量を示す。評価に用いる前記共重合体は、前記共重合体から採取した試験片であってもよい。

第2ゲル分率が70質量％以下であれば、共重合体が水溶性であると判断してもよい。第2ゲル分率が80質量％以下であれば、共重合体が水溶性であると判断してよい。第2ゲル分率が90質量％以下であれば、共重合体が水溶性であると判断してもよい。

10

【0065】

粘着層は、粘着層の劣化を抑制すること、アウトガスを抑制すること等の観点から、金属イオン及びアンモニウムイオンを含有してもよい。金属イオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン等が挙げられる。

金属イオン及びアンモニウムイオンの合計量の含有割合は、前記粘着層の総量に対して、好ましくは4質量％以下、より好ましくは3質量％以下、さらに好ましくは2質量％以下、特に好ましくは1質量％以下、一層好ましくは0.5質量％以下である。

金属イオン及びアンモニウムイオンの合計量の含有割合は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量に対して、好ましくは4質量％以下、より好ましくは3質量％以下、さらに好ましくは2質量％以下、特に好ましくは1質量％以下、一層好ましくは0.5質量％以下である。

20

さらに、金属イオン等のイオンに由来する成分による装置の汚染を抑制するため、金属イオン及びアンモニウムイオンの合計量の含有割合は、前記粘着層の質量に対して、好ましくは4質量％以下、より好ましくは3質量％以下、さらに好ましくは2質量％以下、特に好ましくは1質量％以下、一層好ましくは0.5質量％以下である。

金属イオン等のイオンに由来する成分による装置の汚染を抑制するため、金属イオン及びアンモニウムイオンの合計量の含有割合は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量に対して、好ましくは4質量％以下、より好ましくは3質量％以下、さらに好ましくは2質量％以下、特に好ましくは1質量％以下、一層好ましくは0.5質量％以下である。

【0066】

30

(1.1.4.6) 厚み

粘着層の厚みは、特に限定されず、好ましくは0.01mm～1mm、より好ましくは0.1mm～0.8mmである。粘着層の厚みが上記範囲内であれば、原版への接着性を担保しながら、貼付け後の原版の歪を小さくすることができ露光時のエラーをなくすることができる。

【0067】

(1.1.5) ペリクル枠

実施形態に係るペリクルは、ペリクル枠を備える。

ペリクル枠は、ペリクル膜を支持する。

【0068】

40

ペリクル枠は、筒状物である。ペリクル枠は、貫通孔を有する。貫通孔は、ペリクル膜を透過した露光が原版に到達するために通過する空間を示す。

ペリクル枠は、通気孔を有してもよい。通気孔は、ペリクル枠が原版に貼着された際、ペリクルの内部空間と、ペリクルの外部空間とを連通する。「ペリクルの内部空間」とは、ペリクル及び原版に囲まれた空間を示す。「ペリクルの外部空間」とは、ペリクル及び原版に囲まれていない空間を示す。

【0069】

矩形のペリクル枠は、厚み方向から見みると、4辺で構成される。

1辺の長手方向の長さは、200mm以下であることが好ましい。ペリクル枠のサイズ等は、露光装置の種類によって規格化されている。ペリクル枠の1辺の長手方向の長さが

50

200 mm以下であることは、EUV光を用いた露光に対して規格化されたサイズを満たす。

1辺の短手方向の長さは、例えば、5 mm～180 mmにすることができ、好ましくは80 mm～170 mm、より好ましくは100 mm～160 mmである。

ペリクル枠の高さ(すなわち、厚み方向におけるペリクル枠の長さ)は、特に限定されず、好ましくは3.0 mm以下、より好ましくは2.4 mm以下、さらに好ましくは2.375 mm以下である。これにより、ペリクル枠は、EUV露光に対して規格化されたサイズを満たす。EUV露光に対して規格化されたペリクル枠の高さは、例えば、2.375 mmである。

ペリクル枠の質量は、特に限定されず、好ましくは20 g以下、より好ましくは15 g以下である。これにより、ペリクル枠は、EUV露光の用途に適する。

10

【0070】

ペリクル枠の材質として、アルミニウム、チタン、ステンレス、セラミック系材料(例えばシリコン、ガラス等)、ポリエチレンなどの樹脂等が挙げられる。

ペリクル枠の形状は、原版の形状に対応する。ペリクル枠の形状としては、例えば、長方形枠状、正方形枠状等が挙げられる。

【0071】

(1.1.6) ペリクル膜

実施形態に係るペリクルは、ペリクル膜を備える。

ペリクル膜は、原版の表面に異物が付着することを防止するとともに、露光の際、露光光を透過させる。異物は、塵埃を含む。露光光としては、遠紫外(DUV: Deep Ultra Violet)光、EUV等が挙げられる。EUVは、波長5 nm～30 nmの光を示す。

20

【0072】

ペリクル膜は、ペリクル枠の貫通孔の一方の端面側の開口の全体を覆っている。ペリクル膜は、ペリクル枠の一方の端面に、直接的に支持されていてもよいし、接着剤層(以下、「膜接着剤層」ともいう。)を介して支持されていてもよい。膜接着剤層は、公知の接着剤の硬化物であってもよい。

【0073】

ペリクル膜の膜厚は、好ましくは1 nm～200 nmである。

ペリクル膜の材質としては、特に限定されず、炭素系材料、SiN、ポリシリコン等が挙げられる。炭素系材料は、カーボンナノチューブ(以下、「CNT」ともいう。)を含む。なかでも、ペリクル膜12の材質は、CNTを含むことが好ましい。CNTは、シングルウォールCNTであってもよいし、マルチウォールCNTであってもよいし、シングルウォールCNTとマルチウォールCNTが含まれていてもよい。

30

ペリクル膜は、不織布構造であってもよい。不織布構造は、例えば、繊維形状のCNTによって形成される。

【0074】

(1.1.7) 保護フィルム

実施形態に係るペリクルは、必要に応じて、保護フィルム(ライナー)を備えていてもよい。

40

保護フィルムは、粘着層の少なくとも原版に接触する面を保護する。保護フィルムは、粘着層に対して剥離可能である。

保護フィルムの厚さは、好ましくは5 μm～500 μm、より好ましくは30 μm～200 μmである。保護フィルムの材質として、ポリエステル等が挙げられる。

保護フィルムの粘着層に接触する側の面には、離型剤が塗装されていてもよい。離型剤としては、シリコン系離型剤、フッ素系離型剤等が挙げられる。

【0075】

(1.1.8) 露光原版

実施形態に係る露光原版は、原版と、実施形態に係るペリクルと、を備える。原版は、パターンを有する。実施形態に係るペリクルは、原版におけるパターンを有する側の面に

50

貼着されている。

実施形態に係る露光原版は、実施形態に係るペリクルを備えるので、高温環境（例えば、60℃）に晒されても、原版からペリクルが剥離しにくい。

【0076】

原版は、例えば、支持基板、反射層、及び吸収体層がこの順に積層されてなってもよい。吸収体層が光（例えば、EUV）を一部吸収することで、感応基板（例えば、フォトレジスト膜付き半導体基板）上に、所望の像が形成される。反射層としては、モリブデン（Mo）とシリコン（Si）との多層膜等が挙げられる。吸収体層の材料は、EUV等の吸収性の高い材料であってもよい。EUV等の吸収性の高い材料としては、クロム（Cr）、窒化タンタル等が挙げられる。

10

【0077】

（1.1.9）露光装置

実施形態に係る露光装置は、光源と、実施形態に係る露光原版と、光学系とを備える。光源は、露光光を放出する。光学系は、光源から放出された露光光を露光原版に導く。露光原版は、光源から放出された露光光がペリクル膜を透過して原版に照射されるように配置されている。

露光装置は、EUV等によって微細化されたパターン（例えば線幅32nm以下）を形成できることに加え、異物による解像不良が問題となり易いEUVを用いた場合であっても、異物による解像不良が低減されたパターン露光を行うことができる。

露光光は、EUVであることが好ましい。EUVは、波長が短いため、酸素又は窒素のような気体に吸収されやすい。そのため、EUV光による露光は、真空環境下で行われる。

20

【0078】

（1.2）ペリクルの製造方法

本開示の実施形態に係るペリクルの製造方法は、実施形態に係るペリクルを製造する方法であって、後述するペリクル膜張付工程と、後述する粘着層形成工程とを含む。これにより、式（1）を満たすペリクルが得られる。

ペリクル膜張付工程、及び粘着層形成工程の実行順は、特に限定されない。

【0079】

（1.2.1）ペリクル膜張付工程

ペリクル膜張付工程では、ペリクル枠の一端面にペリクル膜を張り付ける。

ペリクル枠の一端面にペリクル膜を張り付ける方法は、特に限定されず、例えば、ペリクル枠の一端面に公知の接着剤を塗工して膜接着剤層を形成し、膜接着剤層上にペリクル膜を配置する方法等が挙げられる。

30

【0080】

（1.2.2）粘着層形成工程

粘着層形成工程では、上述した塗布組成物をペリクル枠の他方の端面に塗工し、加熱して、粘着層を形成する。これにより、塗布組成物が乾燥、硬化して粘着性組成物（粘着層）が得られる。

【0081】

（1.2.2.1）塗布方法

塗布組成物をペリクル枠の他方の端面に塗布する方法は、特に限定されず、ディスペンサーを用いる方法等が挙げられる。

塗布組成物の厚みは、好ましくは0.1mm～4.5mm、より好ましくは0.1mm～3.5mm、さらに好ましくは0.2mm～2mmである。

40

【0082】

（1.2.2.2）加熱乾燥

塗布組成物を加熱する方法は、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。

塗布組成物を加熱する温度は、溶媒及び残存モノマーの沸点、（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体の分解温度等に応じて適宜選択され、好ましくは50℃～200℃、より好ましくは60℃～190℃である。

50

【 0 0 8 3 】

塗布組成物を加熱することにより、溶媒及び残存モノマー等の揮発性化合物を粘着層から除去する。

塗布組成物が架橋剤を含有する場合、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体が有する官能基と、架橋剤とは、加熱により反応して、粘着層中で架橋構造が形成され、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体と架橋剤との反応生成物となる。この加熱乾燥により、粘着層がペリクル枠表面に密着し、ペリクル枠と粘着層とは一体化する。

【 0 0 8 4 】

(2) 変形例

(2 . 1) ペリクル

本開示の変形例に係るペリクルは、ペリクル枠と、前記ペリクル枠の一方の端面に支持されたペリクル膜と、前記ペリクル枠の他方の端面に設けられた粘着層とを備え、前記粘着層のガラス転移温度 T_g が、 -25 超 10 未満であってもよい。

粘着層のガラス転移温度 T_g の測定は、実施例に記載の方法と同様である。

【 0 0 8 5 】

変形例では、ペリクルは、上記の構成を有するので、高温環境(例えば、 60)に晒されても、原版から剥離しにくい。

【 0 0 8 6 】

変形例に係るペリクルは、前記粘着層のガラス転移温度 T_g が -25 超 10 未満であることを具備すること、上記式(1)を満たすことを具備しなくてもよいことその他は、実施形態に係るペリクルと同様である。本開示の変形例の記載は、本開示の実施形態の記載を援用できる。

【 0 0 8 7 】

粘着層のガラス転移温度 T_g の好ましい範囲等は、実施形態と同様である。

【 0 0 8 8 】

(2 . 1 . 1) 第 1 剥離強度

変形例では、ペリクルは、上記式(1)を満たすことが好ましい。これにより、上述したように、変形例に係るペリクルは、高温環境(例えば、 60)に晒されても、原版から剥離しにくい。

第 1 剥離強度の好ましい範囲等は、実施形態と同様である。

【 0 0 8 9 】

(2 . 1 . 2) 剥離強度比

変形例に係るペリクルは、上記式(2)を満たすことが好ましい。これにより、上述したように、糊残りの発生を抑制することができる。

剥離強度比 ($[A_{60}] / [A_{23}]$) の好ましい範囲、及び式(2)を満たすようにする方法等は、実施形態と同様である。

【 0 0 9 0 】

(2 . 1 . 3) 第 2 剥離強度

第 2 剥離強度の好ましい範囲は、実施形態と同様である。

【 0 0 9 1 】

(2 . 1 . 4) 粘着層

変形例に係るペリクルは、粘着層を備える。

粘着層は、変形例に係るペリクルを原版に接着可能にする。

粘着層は、実施形態と同様に、ゲル状の粘弾性体である。粘着層は、後述するように、塗布組成物を塗布、加熱、乾燥、及び硬化等の加工することにより形成される。

【 0 0 9 2 】

(2 . 1 . 4 . 1) 塗布組成物

塗布組成物は、形成する粘着層に応じて、様々な重合体、溶剤、架橋剤、触媒、開始剤等から選ばれる化合物を含む組成物を含む、粘着性組成物の前駆体である。つまり、塗布組成物が硬化すると、粘着性組成物となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

(2 . 1 . 4 . 2) 粘着性組成物

粘着性組成物は、特に限定されず、アクリル系、シリコン系、スチレンブタジエン系、ウレタン系、オレフィン系粘着剤等が挙げられる。なかでも、ペリクルから発生するアウトガス発生量を低減する等の観点から、粘着性組成物は、アクリル系粘着剤であることが好ましい。

【 0 0 9 4 】

以下、アクリル系粘着剤について、説明する。変形例に係るアクリル系粘着剤等は、実施形態と同様である。

【 0 0 9 5 】

(2 . 1 . 4 . 3) アクリル系粘着剤

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を含有することが好ましい。

【 0 0 9 6 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、
(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、
イソシアネート基、エポキシ基、及び酸無水物の少なくとも一つとの反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含むことが好ましい。

アクリル系粘着剤は、(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体を含有するので、ペリクルは、十分な第1剥離強度を有し、かつ糊残りの発生を抑制することができる。

【 0 0 9 7 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数が1～3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有することが好ましい。

これにより、十分な第1剥離強度を有しやすくなる。

【 0 0 9 8 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーと、イソシアネート基、エポキシ基及び酸無水物の少なくとも一つと反応性を有する官能基を有するモノマーとの共重合体を含み、

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーは、炭素数1～3のアルキル基と、脂環式アルキル基との少なくとも一方を有することが好ましい。

これにより、ペリクルは、十分な第1剥離強度を有し、かつ糊残りの発生を抑制することができるとともに、アウトガスの発生量はより抑制される。

【 0 0 9 9 】

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、好ましくは80質量部～99.5質量部である。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルモノマーの含有量が80質量部～99.5質量部の範囲内であれば、適当な接着力を実現できる。

【 0 1 0 0 】

官能基含有モノマーの含有量は、前記共重合体を構成するモノマーの合計量100質量部に対して、例えば、0.5質量部～20質量部であることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

(2 . 1 . 5) ペリクル枠及びペリクル膜

変形例において、ペリクル枠及びペリクル膜等は、実施形態と同様である。

【 0 1 0 2 】

(2 . 1 . 6) 保護フィルム

変形例に係るペリクルは、必要に応じて、保護フィルム(ライナー)を備えていてもよい。保護フィルム等は、実施形態と同様である。

【 0 1 0 3 】

(2 . 1 . 7) 露光原版

変形例に係る露光原版は、原版と、変形例に係るペリクルと、を備える。原版は、パタ

10

20

30

40

50

ーンを有する。変形例に係るペリクルは、原版におけるパターンを有する側の面に貼着されている。

変形例に係る露光原版は、変形例に係るペリクルを備えるので、高温環境（例えば、60）に晒されても、原版からペリクルが剥離しにくい。

原版等は、実施形態と同様である。

【0104】

（2.1.8）露光装置

変形例に係る露光装置は、光源と、変形例に係る露光原版と、光学系とを備える。光源は、露光光を放出する。光学系は、光源から放出された露光光を露光原版に導く。露光原版は、光源から放出された露光光がペリクル膜を透過して原版に照射されるように配置されている。

露光装置の機能及び露光光等は、実施形態と同様である。

【0105】

（2.2）ペリクルの製造方法

本開示の変形例に係るペリクルの製造方法は、変形例に係るペリクルを製造する方法であって、ペリクル膜張付工程と、粘着層形成工程とを含む。これにより、粘着層のガラス転移温度 T_g が -25 超 10 未満の範囲内であるペリクルが得られる。

ペリクル膜張付工程、及び粘着層形成工程の実行順は、特に限定されない。

ペリクル膜張付工程及び粘着層形成工程等は、実施形態と同様である。

【実施例】

【0106】

以下、実施例により本開示をさらに詳細に説明するが、本開示の発明がこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0107】

実施例及び比較例で使用した各成分は以下のとおりである。

<（メタ）アクリル酸アルキルエステルモノマー>

・EA：アクリル酸エチル（ T_g ：-24）

・MMA：メタクリル酸メチル

・BA：アクリル酸ブチル

<官能基含有モノマー>

・4-HBA：アクリル酸4-ヒドロキシブチル

・HEMA：メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

・GMA：メタクリル酸グリシジル

<架橋剤>

・新日本理化株式会社製の「リカシッド MH-700G」

・AIBN：2、2'-アゾビスイソブチロニトリル（10時間半減期温度：65）

・過氧化物系ラジカル発生剤：化薬アクゾ株式会社製の「パーカドックス 12-XL25」（有効成分濃度：25%）

・光ラジカル発生剤：IGM Resins B.V.製の「Ominirad 1173」

<重合溶媒>

・酢酸プロピル

<触媒>

・アミン系触媒：サンアプロ株式会社製の「U-CAT SA-102」（化学式：（1,8-ジアザビシクロ-（5.4.0）ウンデセン-7）のオクチル酸塩）

【0108】

（実施例1）

（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体は、周知の方法により調製した。

具体的には、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を準備した。反応容器に重合溶媒（180質量部）を入れ、EA/4-HBA/HEMA/GMA/AIBN（架橋剤）の混合物（423.4質量部）を378/12.6/2

10

20

30

40

50

1 / 8 . 4 / 3 . 4 の質量比で仕込んだ。窒素雰囲気下中、この反応溶液を 85 で 6 時間、更に 95 で 2 時間反応させ、不揮発分（共重合体）濃度 70 質量% のアクリル共重合体溶液を得た（重量平均分子量：11.9 万）。

【0109】

得られたアクリル共重合体溶液（143 質量部）に、架橋剤（「MH-700G」）（0.28 質量部）、触媒（「U-CATSA-102」）（0.93 質量部）を添加し、攪拌混合して、塗布組成物を得た。

【0110】

図 1 に示すように、ペリクル枠 14 として、陽極酸化処理したアルミニウム製のペリクルフレーム（外寸：149 mm × 115 mm、枠高さ H：4.5 mm、枠幅 W：2 mm）を準備した。ペリクル枠 14 の一端面に調合した塗布組成物をディスペンサーで塗布した。これを 100、120 分乾燥し、乾燥した塗布組成物に保護フィルムを配置した後に 120、20 時間乾燥して、粘着性組成物からなる粘着層 15（厚み：0.2 mm）を形成した。ペリクル枠 14 の他方の端面（粘着層 15 が形成されていない側の端面）上に、膜接着剤層 13 を介してペリクル膜 12 を貼付した。これにより、ペリクル 10 を得た。

得られたペリクル 10 について、以下の方法で評価を実施した。

【0111】

[第 1 剥離強度測定]

(1) 清浄にした石英ガラス基板（型式「#6025 基板」、HOYA 株式会社製、サイズ：152 mm × 152 mm × 6.35 mm）を準備した。

(2) 保護フィルムを粘着層 15 から取り除き、ペリクル 10 を石英ガラス基板上に、松下精機株式会社製のペリクルマウンターを用いて、粘着層 15 が石英ガラス基板の表面に接触するように、荷重 5 kgf、30 秒で貼り付けて積層体を得た。

(3) 得られた積層体を 23 で 24 時間保管（放置）して密着力を安定化させた。これにより、試験用積層体を得た。

試験用積層体は、石英ガラス基板、及びペリクル 10 からなる。ペリクル 10 は、粘着層 15 によって、石英ガラス基板に接着されている。

試験用積層体を、万能材料試験機（株式会社エー・アンド・デイ製の「RTG-1310」）と治具を用いてペリクル枠 14 の 2 長辺を保持し、標準型万能試験機の荷重計測用ロードセルを 0.1 mm / 秒の速度に設定し、石英ガラス基板の温度が 60 である条件下で、ペリクル 10 を垂直上方に（ペリクル枠 14 の高さ方向に沿って）持ち上げた際に粘着層 15 が石英ガラス基板から剥離するまでの最大荷重から「第 1 剥離強度（gf / mm²）」を算出した。

許容できる第 1 剥離強度は、4.0 gf / mm² 以上である。測定結果を、表 1 に示す。

【0112】

[第 2 剥離強度測定]

23 の大気雰囲気下で、石英ガラス基板の温度が 23 である条件で行った以外は、第 1 剥離強度測定と同様にして、粘着層 15 が石英ガラス基板から剥離するまでの最大荷重を測定した。測定した荷重から「第 2 剥離強度（gf / mm²）」を算出した。

許容できる第 2 剥離強度は、4.0 gf / mm² 以上である。測定結果を、表 1 に示す。

【0113】

[糊残り評価試験]

第 1 剥離強度の測定後の石英ガラス基板、及び第 2 剥離強度の測定後の石英ガラス基板の各々の糊残りを下記の基準により評価した。

許容できる評価は、「A」又は「B」である。測定結果を表 1 に示す。

なお、下記の基準において、「糊残りの面積」とは、ペリクル 10 を剥離した石英ガラス基板に残存した粘着層 15 の面積を示す。「接着面積」とは、石英ガラス基板の表面のうち、粘着層 15 と接触した部位の面積を示す。

【0114】

A：接着面積に対する糊残りの面積の割合が 0 面積% 以上 10 面積% 未満である。

10

20

30

40

50

B：接着面積に対する糊残りの面積の割合が10面積%以上30面積%未満である。

C：接着面積に対する糊残りの面積の割合が30面積%以上である。

【0115】

測定結果を表1に示す。

【0116】

[ガラス転移温度(T_g)]

ペリクル10を石英ガラス基板上に張り付ける前の粘着性組成物(粘着層)のガラス転移温度(T_g)を、JIS K 7112に準拠して測定した。詳しくは、示差走査熱量計(DSC: Differential scanning calorimetry)を用いて、昇温速度20 /分、窒素下の条件で、ペリクル10を石英ガラス基板上に張り付ける前の粘着性組成物のガラス転移温度(T_g)を測定した。

10

測定結果を表1に示す。

【0117】

[粘度]

共重合体溶液の粘度を、上述した方法により測定した。

測定結果を表1に示す。

【0118】

[(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)の測定]

(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)を測定するために用いたGPCの各条件は、以下の通りである。

20

<GPCの条件>

ポンプ : 株式会社島津製作所製の「LC-10AD」

オープン : 株式会社島津製作所製の「CT020A」

検出器 : 昭和電気株式会社製の「RI-101」

データ処理ソフト: Waters社製の「Empower3」

GPCカラム : アジレント・テクノロジー株式会社製の「PLgel MIXED-B」(7.5 × 300 mm) × 2本

カラム温度 : 40

溶出溶媒 : テトラヒドロフラン

流量 : 1.0 mL / 分

試料濃度 : 0.1% (w/v)

試料注入量 : 100 μL

標準物質 : 単分散ポリスチレン

30

【0119】

(実施例2)

EA、4-HBA、及びGMAを表1に示す質量比で仕込んだ以外は実施例1と同様の条件で反応させ、不揮発分濃度70質量%のアクリル共重合体溶液を得た(重量平均分子量: 13.8万)。得られた溶液を実施例1と同様の方法で塗布、加工を行い、得られたペリクル10の各種評価を実施した。

40

【0120】

(実施例3)

EA、MMA、4-HBA、HEMA、及びGMAを表1に示す質量比で仕込んだ以外は実施例1と同様の条件で反応させ、不揮発分濃度70質量%のアクリル共重合体溶液を得た(重量平均分子量: 10.5万)。得られた溶液を実施例1と同様の方法で塗布、加工を行い、得られたペリクル10の各種評価を実施した。

なお、実施例3では、第2剥離強度の測定中に石英ガラス基板が破損し、第2剥離強度が26.0 g f / mm²より高い値となった。

【0121】

(実施例4)

50

EA、BA、4-HBA、及びGMAを表1に示す質量比で仕込んだ以外は実施例1と同様の条件で反応させ、不揮発分濃度70質量%のアクリル共重合体溶液を得た(重量平均分子量:13.6万)。得られた溶液を実施例1と同様の方法で塗布、加工を行い、得られたペリクル10の各種評価を実施した。

【0122】

(実施例5)

架橋剤(「リカシッドMH-700G」)の配合量を表1に示す配合量に変更したこと以外は実施例1と同様の条件で反応させ、不揮発分濃度70質量%のアクリル共重合体溶液を得た(重量平均分子量:13.4万)。得られた溶液を実施例1と同様の方法で塗布、加工を行い、得られたペリクル10の各種評価を実施した。

10

【0123】

(比較例1)

根上工業株式会社製の反応性アクリルポリマー「アートキュアRA-341」(固形分濃度:100%)100質量部に、過酸化系ラジカル発生剤(「パーカドックス12-XL25」)を4質量部と、光ラジカル発生剤(「omnirad1173」)を0.01質量部とを添加して、樹脂組成物を得た。

得られた樹脂組成物をペリクル枠14の一端面にディスペンサーで塗布し、塗布物を得た。得られた塗布物を60で30分間乾燥し、塗布物に410mJ/cm²の紫外線(UV)を照射して光硬化させた。塗布物上に保護フィルムを配置した後に120、20時間乾燥して、粘着性組成物からなる粘着層15(厚み:0.2mm)を形成した。粘着層15(厚み:0.2mm)を形成したペリクル枠14の他方の端面(粘着層15が形成されていない側の端面)上に、膜接着剤層13を介してペリクル膜12を貼付した。これにより、ペリクル10を得た。

20

得られたペリクル10の各種評価を実施例1~3と同様に実施した。

【0124】

(比較例2)

BA、HEMA、及びGMAを表1に示す質量比で仕込んだ以外は実施例1と同様の条件で反応させ、不揮発分濃度70質量%のアクリル共重合体溶液を得た(重量平均分子量:18.6万)。得られた溶液を実施例1と同様の方法で塗布、加工を行い、得られたペリクル10の各種評価を実施した。

30

【0125】

【表1】

	塗布組成物													
	共重合体									共重合体 溶液	添加剤			
	(メタ)アクリル酸 アルキルエステル モノマー			官能基含有モノマー			GPC測定結果				架橋剤			触媒
	EA 部	MMA 部	BA 部	4-HBA 部	HEMA 部	GMA 部	Mw	Mn	Mw/Mn	粘度 Pa·s	12XL25 部	1173 部	MH700G 部	SA102 部
比較例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0.01	0	0
実施例1	90	0	0	3	5	2	119000	30600	3.9	57	0	0	0.28	0.93
実施例2	90	0	0	8	0	2	138000	29900	4.6	91	0	0	0.28	0.93
実施例3	77	13	0	3	5	2	105000	31100	3.4	158	0	0	0.28	0.93
比較例2	0	0	90	0	8	2	186000	36000	5.2	30	0	0	0.28	0.93
実施例4	77	0	13	8	0	2	136000	26100	5.2	50	0	0	0.28	0.93
実施例5	90	0	0	3	5	2	134000	41400	3.2	57	0	0	0.001	0.93

40

【0126】

50

【表 2】

	粘着性組成物					
	T _g	評価				
		基板温度:60℃		基板温度:23℃		[A _{60℃}]/[A _{23℃}]
		第1剥離強度	糊残り	第2剥離強度	糊残り	
		[A _{60℃}]		[A _{23℃}]		
℃	(gf/mm ²)	(gf/mm ²)				
比較例 1	-44.3	2.3	A	6.3	A	0.37
実施例 1	-15.8	13.5	A	25.7	A	0.53
実施例 2	-19.6	5.2	A	11.5	A	0.45
実施例 3	-7.2	14.6	A	>26	A	—
比較例 2	-43.6	3.25	A	8.62	A	0.38
実施例 4	-24.2	12.90	A	26.20	A	0.48
実施例 5	-17.6	17.70	A	45.10	B	0.39

10

20

【0127】

表 2 中、「基板温度」とは、石英ガラス基板の温度を示す。表 1 中、「共重合体溶液」とは、アクリル共重合体溶液を示す。表 1 中、「共重合体」の各モノマーの「部」は、共重合体を構成するモノマーの合計量 100 質量部に対する各のモノマーの質量比を示す。表 1 中、「添加剤配合量」の各成分の「部」は、共重合体溶液の固形分の質量（すなわち、共重合体を構成するモノマーの合計の質量）を 100 部としたときの各成分の質量比を示す。表 1 中、「12XL25」とは「パーカドックス 12 - XL25」を示し、「1173」とは「omnirad 1173」を示し、「SA102」とは「U-CATSA-102」を示し、「MH700G」とは「リカシッド MH-700G」を示す。

【0128】

比較例 1 のペリクルは、ペリクル枠と、ペリクル膜と、粘着層とを備える。比較例 1 のペリクルでは、[A₆₀]が 2.3 gf/mm²であり、4.0 gf/mm²以上ではなかった。そのため、比較例 1 のペリクルは、高温環境（例えば、60℃）に晒されると、フォトマスクから剥離しやすいことがわかった。

【0129】

比較例 2 のペリクルでは、[A₆₀]が 3.25 gf/mm²であり、4.0 gf/mm²以上ではなかった。そのため、比較例 2 のペリクルは、高温環境（例えば、60℃）に晒されると、フォトマスクから剥離しやすいことがわかった。

【0130】

実施例 1 ~ 実施例 5 のペリクルでは、[A₆₀]が 4.0 gf/mm²以上であった。そのため、実施例 1 ~ 実施例 5 のペリクルは、高温環境（例えば、60℃）に晒されても、フォトマスクから剥離しにくいことがわかった。

【0131】

また、実施例 1 ~ 実施例 4 と実施例 5 を比較すると、実施例 5 では、[A₆₀]/[A₂₃]が 0.39 であり、23℃ の糊残りの評価が「B」であった。実施例 1 ~ 実施例 4 では、[A₆₀]/[A₂₃]が 0.40 以上であり、23℃ の糊残りの評価が「A」と優位であった。この原因は、実施例 1 ~ 実施例 4 の粘着性組成物は、実施例 5 の粘着性組成物と異なり、架橋剤（MH700G）を適量含むため、架橋密度が小さくなり過ぎず、原版からペリクルを剥離するときに糊残りが発生しにくいと考えられる。

【0132】

30

40

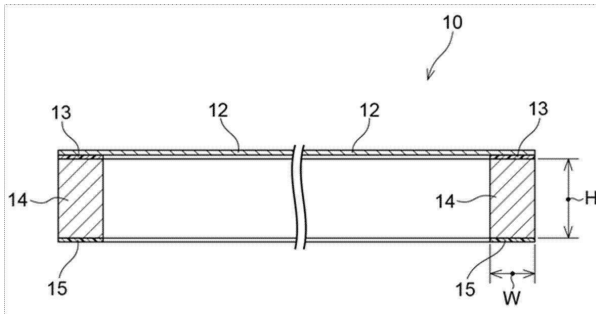
50

2021年9月13日に出願された日本国特許出願2021-148630の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井化学株式会社内
- (72)発明者 小野 陽介
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 藤村 真史
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 石川 比佐子
千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
- 審査官 坂上 大貴
- (56)参考文献 特開 2 0 1 8 - 0 2 1 1 8 2 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 1 4 5 0 2 (J P , A)
韓国公開特許第 1 0 - 2 0 2 0 - 0 0 1 4 0 6 6 (K R , A)
特開 2 0 1 6 - 1 5 6 8 8 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 3 F 1 / 6 2
G 0 3 F 7 / 2 0