

(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
2011 年 4 月 14 日(14.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/043071 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/14 (2006.01) C08L 25/04 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/005996
- (22) 国際出願日: 2010 年 10 月 6 日(06.10.2010)
- (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 2009-233576 2009 年 10 月 7 日(07.10.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社(Mitsui Chemicals, Inc.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋 1 丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村上修一 (MURAKAMI, Shuichi). 河関孝志 (KOZEKI, Takashi). 森峰寛(MORI, Minehiro).
- (74) 代理人: 鷺田 公一 (WASHIDA, Kimihito); 〒2060034 東京都多摩市鶴牧 1 丁目 2 4 - 1 新都市センタービル 5 階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

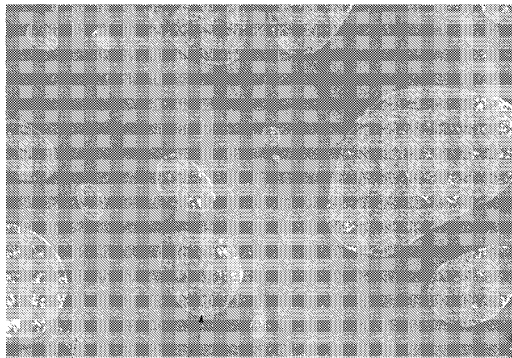
添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PELLICLE AND MASK ADHESIVE THEREFOR

(54) 発明の名称: ペリクルおよびそのマスク接着剤

[図1]



AA スチレン系樹脂 (A) BB 硬度調整剤 (B) CC 白: ポリプロピレン (b1) DD 黒: プロピレン系エラストマー (b2) EE 2ミクロン

AA STYRENE RESIN (A)
BB HARDNESS ADJUSTING AGENT (B)
CC WHITE: POLYPROPYLENE (b1)
DD BLACK: PROPYLENE ELASTOMER (b2)
EE 2 MICRONS

(57) Abstract: Disclosed is a pellicle which has a mask adhesive layer that has adequate softness and good handling properties, said mask adhesive layer leaving only few adhesive residue when separated from a mask. Particularly disclosed is a pellicle which is capable of suppressing displacement of a pattern during double patterning. The pellicle comprises a pellicle frame, a pellicle film that is arranged on one end face of the pellicle frame, and a mask adhesive layer that is arranged on the other end face of the pellicle frame. The mask adhesive layer contains 35-170 parts by mass (inclusive) of a hardness adjusting agent (B), which contains a polypropylene (b1) and a propylene elastomer (b2), per 100 parts by mass of a styrene resin (A). A phase separation structure composed of a continuous phase of the styrene resin (A) and dispersed phases of the hardness adjusting agent (B) is observed in an electron microscopic image of the mask adhesive layer.

(57) 要約: 本発明の目的は、適度な柔らかさを有しつつ、マスクから剥がした後の糊残りの少ない、ハンドリング性の良好なマスク接着剤層を有するペリクル; 特にダブルパターニングにおけるパターンの位置ずれを抑制しうるペリクルを提供することである。本発明のペリクルは、ペリクルフレームと、前記ペリクルフレームの一端面に配置されるペリク

ル膜と、前記ペリクルフレームの他端面に配置されるマスク接着剤層と、を有するペリクルであって、前記マスク接着剤層は、100質量部のスチレン系樹脂 (A) に対して、ポリプロピレン (b1) およびプロピレン系エラストマー (b2) を含む、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤 (B) を含み、前記マスク接着剤層の電子顕微鏡写真において、スチレン系樹脂 (A) の連続相と、硬度調整剤 (B) の分散相との相分離構造が観察される。

WO 2011/043071 A1

明 細 書

発明の名称：ペリクルおよびそのマスク接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＳＩおよび超ＬＳＩなどの半導体デバイスあるいは液晶表示板などの製造工程において、露光時にリソグラフィ・マスクに装着されるペリクルおよびそのマスク接着剤に関し、特にダブルパターニング（double patterning）により半導体素子の微細パターンを形成するのに適したペリクルおよびそのマスク接着剤に関する。

背景技術

[0002] ＬＳＩ、超ＬＳＩなどの半導体デバイスあるいは液晶表示板などの製造工程では、マスク（露光原板またはレチクルともいう）を介して光を照射することによって、パターニングを形成する。このとき、マスクに異物が付着していると、光が異物によって吸収されたり屈曲されたりする。このため、パターニングが変形したり、エッジががさついたりし、パターニングの寸法、品質および外観が損なわれる。このため、マスク表面に光をよく透過するペリクルを装着して、マスク表面への異物の付着を抑制する方法が採られている。

[0003] ペリクルは、通常、金属製のペリクルフレームと、その一端面に張貼されたペリクル膜とを有している。ペリクルフレームの他の端面には、ペリクルをマスクに固定するためのマスク接着剤層が形成され、該マスク接着剤層は、離形性を有するシート状材料（セパレータ）などで保護されている。

[0004] そして、ペリクルをマスクに装着するときは、離形性を有するシート状材料を剥離した後、露出したマスク接着剤層をマスクの所定の位置に圧着して、ペリクルをマスクに固定する。このように、ペリクルをマスクに装着することで、露光の光を異物等による影響なく、透過させることができる。

[0005] マスク接着剤として、アクリル系エマルジョン接着剤を用いたペリクルが提案されている（例えば、特許文献１を参照）。また粘着剤層として、ポリ

プロピレン系エラストマーおよび（または）スチレン系エラストマーを含む、光学用途等の表面保護フィルムが提案されている（例えば、特許文献2を参照）。基材層として、スチレンーブタジエン共重合体の水素添加物（SEBS）、ポリプロピレン系樹脂（PP）およびオレフィン系熱可塑性エラストマー（TPO）を含む、ダイシング基材フィルムが提案されている（例えば、特許文献3）。相分離構造を有する樹脂組成物として、変性ポリフェニレンスルフィド（PPS）樹脂の連続相と、ポリエステルの分散相とを有し；ポリエステルの分散相が、さらにエポキシ基含有ポリオレフィンの連続相と、それ以外のポリオレフィンの分散相とを有するサミ型分散構造を有する樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献4）。

[0006] ところで、半導体素子を高集積化するためには、パターンの微細化が必要となる。つまり、狭い面積に多くの半導体素子を集積させるため、半導体素子の大きさをできる限り小さくする必要がある。このため、パターンの幅と、隣り合うパターン同士の間隔であるピッチ（pitch）とを小さくする必要がある。しかしながら、解像限界があるため、パターンの微細化には限界があった。

[0007] このような、フォトリソグラフィ工程での解像限界を克服する方法として、ダブルパターンニング（double patterning）がある。ダブルパターンニングとは、1つの回路パターンを、2つの密集度の低いパターンに分割して露光し、この2つのパターンを組み合わせ、最終的に密集度の高い微細なパターンを得る技術である（例えば、特許文献5および6を参照）。ダブルパターンニングは、22nm世代（ハーフ・ピッチ32nm）以降の次世代の半導体の製造に好ましく適用される。

[0008] ダブルパターンニングでは、2枚のマスクを用いて2回露光する。このため、2つのパターンの相対的位置の精度が重要となる。つまり、1回目の露光により得られるパターンと2回目の露光により得られるパターンとの相対的な位置精度が高くないと、所望のパターンが得られない。このため、2つのパターンの相対的位置のnmレベルのずれ（パターンの位置ずれ）を小さく

くすることが望まれている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開2007-156397号公報
特許文献2：特開2008-115212号公報
特許文献3：特開2008-159701号公報
特許文献4：特開2004-352755号公報
特許文献5：特開2008-103718号公報
特許文献6：特開2008-103719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明者らは、ダブルパターニングにおけるパターンの位置ずれを生じる要因の一つが、マスクの歪みであり；マスクの歪みは、ペリクルをマスクに圧着するときに、ペリクルフレームの歪みがマスク接着剤層を通して伝わることによって生じると考えた。
- [0011] ペリクルフレームの歪みをマスクに伝わらないようにするために、マスク接着剤層を柔らかくして変形させることで、ペリクルフレームの歪みエネルギーを緩和することも有効である。しかしながら、柔らかすぎるマスク接着剤層は、ペリクルの製造時やマスクへの装着時に作業員や機械に触れたり；ペリクルの収納および運搬時に収納ケースの端面に触れたりすると、容易に変形したり歪んだりする。その結果、マスク接着剤の歪みがマスクに伝わるおそれがあった。
- [0012] また、マスク接着剤が柔らかすぎると、露光工程終了後にペリクルをマスクから剥がす際に、マスク表面上に糊残りが生じ易い。さらに、マスク接着剤層が柔らかすぎると、瞬間接着性が高いため、手が触れたときにべたつき易く、ハンドリングも低い。
- [0013] パターニングの精度を高める；特にダブルパターニングにおけるパターン

の位置ずれを抑制するためには、マスク接着剤が、ペリクルフレームの歪みをマスクに伝えないように適度な柔らかさを有し、さらにマスクから剥がした後の糊残りが少なく、ハンドリング性が良好であることが望まれている。本発明は、適度な柔らかさを有しつつも、マスクから剥がした後の糊残りの少ない、ハンドリング性の良好なマスク接着剤層を有するペリクル；特にダブルパターンニングにおけるパターンの位置ずれを抑制しうるペリクル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

[0014] 本発明は、以下のペリクルおよびそれに用いられるマスク接着剤に関する。

[1] ペリクルフレームと、前記ペリクルフレームの一端面に配置されるペリクル膜と、前記ペリクルフレームの他端面に配置されるマスク接着剤層と、を有するペリクルであって、前記マスク接着剤層は、100質量部のスチレン系樹脂(A)に対して、ポリプロピレン(b1)およびプロピレン系エラストマー(b2)を含む、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤(B)を含み、前記マスク接着剤層の電子顕微鏡写真において、スチレン系樹脂(A)の連続相と、硬度調整剤(B)の分散相との相分離構造が観察される、ペリクル。

[2] 前記硬度調整剤(B)の分散相は、前記ポリプロピレン(b1)の連続相と、前記プロピレン系エラストマー(b2)の分散相とを有する、

[1] 記載のペリクル。

[3] 前記マスク接着剤層の、動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値が1.5以上5以下であり、かつ25℃における貯蔵弾性率が $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、[1]または[2]に記載のペリクル。

[4] 前記ポリプロピレン(b1)と前記プロピレン系エラストマー(b2)の質量比は、10:90~30:70である、[1]~[3]のいずれかに記載のペリクル。

[5] 前記マスク接着剤層が、赤外吸収スペクトルにおいて、 761 cm^{-1} 以上 767 cm^{-1} 以下の領域に吸収ピークを有する、[1]～[4]のいずれかに記載のペリクル。

[6] 前記スチレン系樹脂(A)が、スチレンエチレンブチレンスチレン共重合体であり、前記ポリプロピレン(b1)が、ホモポリプロピレンまたは5モル%以下のモノマー成分を含むランダムポリプロピレンであり、かつ前記プロピレン系エラストマー(b2)が、プロピレンブテンエチレン共重合体である、[1]～[5]のいずれかに記載のペリクル。

[0015] [7] ペリクルをマスクに固定するためのマスク接着剤であって、100質量部のスチレン系樹脂(A)に対して、ポリプロピレン(b1)およびプロピレン系エラストマー(b2)を含む、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤(B)を含み、電子顕微鏡写真において、スチレン系樹脂(A)の連続相と、硬度調整剤(B)の分散相との相分離構造が観察される、マスク接着剤。

[8] 前記硬度調整剤(B)の分散相は、前記ポリプロピレン(b1)の連続相と、前記プロピレン系エラストマー(b2)の分散相とを有する、[7]に記載のマスク接着剤。

[9] 動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値が1.5以上5以下であり、かつ25℃における貯蔵弾性率が $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、[7]または[8]に記載のマスク接着剤。

[10] 前記ポリプロピレン(b1)と前記プロピレン系エラストマー(b2)の質量比は、10:90～30:70である、[7]～[9]のいずれかに記載のマスク接着剤。

[11] 赤外吸収スペクトルにおいて、 761 cm^{-1} 以上 767 cm^{-1} 以下の領域に吸収ピークを有する、[7]～[10]のいずれかに記載のマスク接着剤。

[12] 前記スチレン系樹脂(A)が、スチレンエチレンブチレンスチレン共重合体であり、前記ポリプロピレン(b1)が、ホモポリプロピレン

または5モル%以下のコモノマー成分を含むランダムポリプロピレンであり、かつ前記プロピレン系エラストマー（b 2）が、プロピレンブテンエチレン共重合体である、[7]～[11]のいずれかに記載のマスク接着剤。

発明の効果

- [0016] 本発明のペリクルは、変形や歪みを生じない程度の柔らかさを有しつつ、マスクから剥がした後の糊残りが少なく、ハンドリング性が良好なマスク接着剤層を有する。これにより、ダブルパターンニングにおけるパターンの位置ずれを抑制できる。

図面の簡単な説明

- [0017] [図1]本発明のマスク接着剤層の一例の透過型顕微鏡観察写真である。
[図2]本発明のペリクルの構成の一例を示す模式図である。
[図3]実施例のマスク接着剤層の粘弾性測定結果を示すグラフである。
[図4]実施例／比較例の結果を示す表である。

発明を実施するための形態

- [0018] 1. マスク接着剤

本発明のマスク接着剤は、スチレン系樹脂（A）と、ポリプロピレン（b 1）およびプロピレン系エラストマー（b 2）を含む硬度調整剤（B）と、必要に応じて柔軟剤（C）と、粘着付与剤（D）とを含む。

- [0019] スチレン系樹脂（A）とは、スチレンに由来する構成単位を含む重合体であり；好ましくはスチレンと、スチレン以外のオレフィンとの共重合体である。スチレン系樹脂（A）は、好ましくはスチレンと、1種類のオレフィンとの2元共重合体；またはスチレンと、2種類のオレフィンとの3元共重合体である。オレフィンの例には、エチレン、プロピレン、ブテン、オクテン、ヘキセン等が含まれる。

- [0020] スチレン系樹脂（A）の例には、スチレンエチレンブチレンスチレン共重合体（「SEBS」ともいう）、スチレンイソプレンスチレン共重合体などが含まれ、好ましくはスチレンエチレンブチレンスチレン共重合体である。スチレン系樹脂（A）は、主にマスク接着剤の弾性を高めうる。

- [0021] スチレン系樹脂（A）の、動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値は大きいことが好ましい。 $\tan \delta$ は、損失弾性率／貯蔵弾性率で表される。 $\tan \delta$ の最大値が大きいと、塑性変形し易いことを意味する。 $\tan \delta$ の最大値が大きいスチレン系樹脂（A）は、それを含むマスク接着剤の塑性変形をし易くし、歪みも少なくできる。スチレン系樹脂（A）の $\tan \delta$ の最大値は、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1.4以上4以下である。
- [0022] 動的粘弾性における $\tan \delta$ および貯蔵弾性率は、TA インストルメント社製 動的粘弾性測定装置RSA-IIにより測定されうる。具体的には、スチレン系樹脂（A）の試料片（幅5mm×厚さ1mm）の貯蔵弾性率、損失弾性率および $\tan \delta$ を、窒素雰囲気下、引張モード、1Hz、測定温度 $-80 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、昇温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 、および初期Gap 20mmの条件で測定する。
- [0023] スチレン系樹脂（A）における、スチレンに由来する構成単位の含有量は、35質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。スチレンに由来する構成単位の含有量が多すぎると、スチレン系樹脂（A）の $\tan \delta$ が小さくなりすぎるからである。
- [0024] スチレン系樹脂（A）の溶解度パラメーター（SP値）は、 $15.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 17.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であることが好ましく、 $16 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 17 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ であることがより好ましい。後述する硬化調整剤（B）との相溶性を高めるためである。スチレン系樹脂（A）の溶解度パラメーター（SP値）は、組成により制御することができる。具体的には、スチレンに由来する構成単位の含有量により制御することができ、その含有量は35質量%以下であることが好ましい。スチレンに由来する構成単位の含有量が多すぎると、溶解度パラメーターが大きくなりすぎるからである。
- [0025] 溶解度パラメーター（SP値）は、ヒルデブランドによって、正則溶液論に基づき定義された値である。混合する2つの成分のSP値の差が小さいほ

ど、相溶性が高いことを意味する。S P 値は、公知の方法 (R. F. F e d o r s, p o l y m. E n g. S c i., 14 (2), 147~154頁 (1974年) に記載) により求められる。

- [0026] 硬度調整剤 (B) は、ポリプロピレン (b 1) と、プロピレン系エラストマー (b 2) とを含む。
- [0027] ポリプロピレン (b 1) は、ホモポリプロピレンまたはコモノマーを少量含むランダムポリプロピレンである。
- [0028] ランダムポリプロピレンにおけるコモノマーは、プロピレン以外のオレフィンであることが好ましい。プロピレン以外のオレフィンの例には、エチレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、オクテンおよびデセンなどが含まれる。これらは、単独であってもよいし、複数を組み合わせてもよい。
- [0029] ランダムポリプロピレンにおけるコモノマーの含有量は、好ましくは10モル%以下であり、より好ましくは5モル%以下である。ランダムポリプロピレンが複数種のコモノマーを含む場合、コモノマーの総和が10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。
- [0030] ポリプロピレン (b 1) の好ましい例には、プロピレンに由来する構成単位の含有量が90モル%以上100モル%以下であり、エチレンに由来する構成単位の含有量が0モル%以上5モル%以下であり；ブテンに由来する構成単位の含有量が0モル%以上5モル%以下であるポリプロピレンまたはランダムポリプロピレンが含まれる。
- [0031] ポリプロピレン (b 1) は、スチレン系樹脂 (A) とプロピレン系エラストマー (b 2) のいずれに対しても相溶性がよいため、スチレン系樹脂 (A) とプロピレン系エラストマー (b 2) の相溶性を高めるとともに、海島構造を形成しうる。すなわち、ポリプロピレン (b 1) は、弾性率の高い樹脂であるため、スチレン系樹脂 (A) の海相に対して島相を形成し、海島構造に相分離する。この場合、ポリプロピレン (b 1) が存在することで、ポリプロピレン (b 1) 由来の高弾性が、スチレン系樹脂 (A) と混ぜた後でも維持される。そのため、ポリプロピレン (b 1) は、マスク接着剤の弾性を

高めて、糊残りをなくすとともに、ハンドリングを向上しうる。

- [0032] ポリプロピレン（b1）の25℃における貯蔵弾性率は、好ましくは $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^{10} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、より好ましくは $5 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。ポリプロピレン（b1）の貯蔵弾性率が高すぎると、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値が小さくなることがある。貯蔵弾性率は、前述と同様の方法で測定できる。
- [0033] ポリプロピレン（b1）の引張弾性率は、好ましくは1500MPa以上1800MPa以下であり、より好ましくは1600MPa以上1800MPa以下である。引張弾性率は、JIS K7161に従って測定されうる。
- [0034] ポリプロピレン（b1）の曲げ弾性率は、好ましくは1100MPa以上2000MPa以下、より好ましくは1200MPa以上2000MPa以下である。曲げ弾性率は、JIS K7171に従って測定されうる。
- [0035] ポリプロピレン（b1）の密度は、好ましくは 900 kg/m^3 以上 930 kg/m^3 以下、より好ましくは 903 kg/m^3 以上 930 kg/m^3 以下である。密度は、JIS K0061に従って、測定されうる。
- [0036] ポリプロピレン（b1）の溶解度パラメーター（SP値）は、好ましくは $14 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $18.4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ であり、より好ましくは $15 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $17 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ であり、さらに好ましくは $15.5 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $16.8 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ であり、特に好ましくは $16 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $16.4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ である。スチレン系樹脂（A）および後述するプロピレン系エラストマー（b2）との相溶性を高めるためである。溶解度パラメーター（SP値）は、前述と同様に測定されうる。ポリプロピレン（b1）がランダムポリプロピレンである場合、ランダムポリプロピレンの溶解度パラメーター（SP値）は、モノマーの種類や含有量により制御することができる。
- [0037] ポリプロピレン（b1）は、製造して得られるものであっても、市販品で

あってもよい。

- [0038] プロピレン系エラストマー（b 2）は、プロピレンに由来する構成単位を含むエラストマーであり、好ましくはプロピレンに由来する構成単位と、エンに由来する構成単位を含む共重合体である。エンの好ましい例は、1-ブテンである。エンの中でも、1-ブテンは、 $\tan \delta$ の最大値を大きくする効果を有するからである。プロピレンに由来する構成単位と、1-ブテンに由来する構成単位とを含むプロピレン系エラストマー（b 2）の好ましい例は、プロピレンブテンエチレン共重合体（PBER）である。
- [0039] プロピレンブテンエチレン共重合体における、エチレンに由来する構成単位の含有量は5モル%以上20モル%以下であり、1-ブテンに由来する構成単位の含有量は5モル%以上30モル%以下であることが好ましい。1-ブテンに由来する構成単位を多く含むプロピレンブテンエチレン共重合体は、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値を大きくしうる。このように、プロピレン系エラストマー（b 2）は、ポリプロピレン（b 1）との相溶性が高く、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値を大きくしうる。
- [0040] プロピレン系エラストマー（b 2）は、赤外吸収スペクトルにおいて 761 cm^{-1} 以上 767 cm^{-1} 以下の領域に吸収ピークを有する。この 761 cm^{-1} 以上 767 cm^{-1} 以下の吸収ピークは、ノルマルの1-ブテンに由来する構成単位の吸収ピーク（1-ブテン由来の CH_2 横揺れ変角振動の吸収）である。この領域に吸収ピークを有するプロピレン系エラストマー（b 2）は、ポリプロピレン（b 1）と相溶し、硬度調整剤（B）の $\tan \delta$ の最大値を大きくしうる。この吸収ピークは、1-ブテンに由来する構成単位を含む共重合体はもちろん、該共重合体を含むマスク接着剤の赤外吸収スペクトルにおいても確認される。
- [0041] プロピレン系エラストマー（b 2）の $\tan \delta$ の最大値は、0.6以上4以下であることが好ましく、0.8以上4以下であることがより好ましく、1以上4以下であることがさらに好ましい。
- [0042] プロピレン系エラストマー（b 2）の 25°C における貯蔵弾性率は、 $1 \times$

$10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、好ましくは $1 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。貯蔵弾性率が高すぎるプロピレン系エラストマー (b2) を含むマスク接着剤は、マスクと密着しにくいだけでなく、 $\tan \delta$ の最大値が小さくなりすぎるため、好ましくない。

[0043] プロピレン系エラストマー (b2) の密度は、好ましくは 800 kg/m^3 以上 900 kg/m^3 以下であり、より好ましくは 805 kg/m^3 以上 900 kg/m^3 以下である。

[0044] プロピレン系エラストマー (b2) の溶解度パラメーター (SP 値) は、好ましくは $14 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $18.4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以下であり、より好ましくは $15 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $17 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ であり、さらに好ましくは $15.5 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $16.8 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ であり、特に好ましくは $16 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 以上 $16.4 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ である。スチレン系樹脂 (A) およびポリプロピレン (b1) との相溶性を高めるためである。溶解度パラメーター (SP 値) は、前述と同様に測定されうる。プロピレン系エラストマー (b2) の溶解度パラメーター (SP 値) は、モノマーの種類や含有量により制御することができる。例えば、モノマー中のエチレンおよびブチレン等の含有量を増やすと溶解度パラメーターは低くなり、逆にエチレンおよびブチレン等の含有量を減らすと溶解度パラメーターは高くなる。

[0045] ポリプロピレン (b1) とプロピレン系エラストマー (b2) は、それぞれ製造したものであっても、市販品であってもよい。

[0046] これらの硬度調整剤 (B) の代わりに、高弾性であるポリエチレン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレン、ポリプロピレンワックス等を含むマスク接着剤は、高弾性であるが、添加量に応じて $\tan \delta$ の最大値が低下する。このため、高い弾性率と高い $\tan \delta$ の最大値とを両立するマスク接着剤が得られない。一方、低弾性であるエラストマー (例えばエチレン・ブテンからなる共重合体) を含むマスク接着剤は、低弾性化するため、糊残り等を生じやすい。

- [0047] 硬度調整剤（Ｂ）における、ポリプロピレン（ｂ１）とプロピレン系エラストマー（ｂ２）との含有比（質量比）は、５：９５～３０：７０であることが好ましく、１０：９０～３０：７０であることがより好ましい。ポリプロピレン（ｂ１）とプロピレン系エラストマー（ｂ２）との含有比（質量比）が上記範囲であると、後述するポリプロピレン（ｂ１）の海相に、プロピレン系エラストマー（ｂ２）の島相が分散した海島構造が得られやすい。
- [0048] 硬度調整剤（Ｂ）の動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値は、好ましくは 0.5 以上 2 以下であり、より好ましくは 0.7 以上 2 以下である。 $\tan \delta$ の最大値が上記範囲にある硬度調整剤（Ｂ）は、それを含むマスク接着剤を適度に塑性変形させ、かつ歪みにくくすることができる。
- [0049] 硬度調整剤（Ｂ）の 25℃における貯蔵弾性率が、 $0.9 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。貯蔵弾性率が上記範囲にある硬度調整剤（Ｂ）は、それを含むマスク接着剤の糊残りやハンドリングの低下を抑制しうる。
- [0050] マスク接着剤には、柔軟剤（Ｃ）が含まれてもよい。柔軟剤（Ｃ）は、スチレン系樹脂（Ａ）に柔軟性を付与しうる材料であれば、特に限定されない。柔軟剤（Ｃ）の好ましい例には、ポリブテン、水添ポリブテン、不飽和ポリブテンなどが含まれる。
- [0051] マスク接着剤には、粘着付与剤（Ｄ）が含まれてもよい。粘着付与剤（Ｄ）は、一般的に用いられるものであれば、特に限定されない。粘着付与剤（Ｄ）の例には、荒川化学工業株式会社製アルコン、東邦化学工業株式会社製トーホー ハイレジン、トーホー コーポレックス、三井化学株式会社製ハイレッツ(R)、日本ゼオン株式会社製クイントン、トーネックス株式会社製エスコレッツ(R)などが含まれる。中でも、ペンテンに由来する留分（Ｃ５留分）やノネンに由来する留分（Ｃ９留分）などの石油樹脂が好ましい。特にノネンに由来する留分（Ｃ９留分、例えばアルコンなど）が、SEBSなどのスチレン系樹脂（Ａ）と相溶性がよいため好ましい。
- [0052] マスク接着剤は、１００質量部のスチレン系樹脂（Ａ）に対して、３５質

量部以上 170 質量部以下の硬度調整剤 (B) ; 好ましくは 65 質量部以上 76 質量部以下の硬度調整剤 (B) を含む。

[0053] 硬度調整剤 (B) の含有量が多すぎると、剛性が高くなりすぎて、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値が小さくなる。このため、パターンの位置ずれを少なくする効果が得られにくい。硬度調整剤 (B) の含有量が少なすぎると、マスク接着剤が柔らかくなりすぎて、糊残りが生じやすく、ハンドリングが低下する。

[0054] 本発明のマスク接着剤は、上記各成分を、 $80^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ で混合または混練して得られる。混合・混練装置は、一般的な装置であってもよく、例えば二軸押出機、ラボプラストミルおよび混合機などが用いられる。

[0055] このようにして得られるマスク接着剤の、動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値は、適度に高いことが好ましく、1.5 以上 5 以下であることがより好ましく、1.7 以上 4 以下であることがさらに好ましい。 $\tan \delta$ の最大値が高いマスク接着剤は、塑性変形しやすく（柔らかく）、ペリクルフレームの歪みエネルギーを解消してマスクに伝え難くしうる。ただし、 $\tan \delta$ の最大値が高すぎるマスク接着剤は、低弾性化しすぎるため、樹脂自体の強度が低下し、糊残りしやすい。 $\tan \delta$ の最大値が上記範囲にある硬度調整剤 (B) は、それを含むマスク接着剤を適度に塑性変形させるので、マスクを歪みにくくするとともに（例えば、ダブルパターンニングにおけるパターンの位置ずれ量を 3 nm 以下にできる）、糊残りしにくい。

[0056] $\tan \delta$ が最大値となるときの温度（ $\tan \delta$ ピーク温度）は、 $-80^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ペリクルのマスクへの装着等の作業を常温で行うため、常温以下での塑性変形が重要となるためである。なお、測定周波数は 1 ヘルツである。

[0057] マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値を大きくするには、プロピレン系エラストマー (b2) の含有比（質量比）を高めればよく、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値を小さくするには、プロピレン系エラストマー (b2) の含有比（質量比）を下げればよい。ただし、プロピレン系エラストマー (b2) の

含有比（質量比）を高めすぎると、マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値が下がることがあるため、適切な含有比とすべきである。

[0058] マスク接着剤の 25°C における貯蔵弾性率は、 $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $4.2 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。貯蔵弾性率が高いマスク接着剤は凝集力が高いため、糊残りしにくく、ハンドリング性も良好である。一方、貯蔵弾性率が低いマスク接着剤は、糊残りしやすく、ハンドリング性も劣る。

[0059] マスク接着剤の貯蔵弾性率を高くするには、ポリプロピレン（b1）の含有比（質量比）を高めればよく、マスク接着剤の貯蔵弾性率を低くするには、ポリプロピレン（b1）の含有比（質量比）を下げればよい。

[0060] マスク接着剤の $\tan \delta$ および貯蔵弾性率は、前述と同様にして測定できる。

[0061] 本発明のマスク接着剤は、スチレン系樹脂（A）の海相（連続相）に、硬度調整剤（B）の島相（分散相）が分散した海島構造（相分離構造）を有する。硬度調整剤（B）の島相は、さらにポリプロピレン（b1）の海相（連続相）に、プロピレン系エラストマー（b2）の島相（分散相）が分散した海島構造（相分離構造）を有する。これらの相分離構造は、透過型電子顕微鏡により観察される。

[0062] 図1は、マスク接着剤の透過型電子顕微鏡写真の一例である。図1に示されるように、スチレン系樹脂（A）の海相の中に、硬化調整剤（B）の島相が分散し；硬化調整剤（B）の島相が、さらにポリプロピレン（b1）の海相（白い部分）と、プロピレン系エラストマー（b2）の島相（黒い部分）とを有する、3相構造となっている。

[0063] スチレン系樹脂（A）と硬化調整剤（B）の海島構造は、スチレン系樹脂（A）と硬度調整剤（B）との相溶性が高く、適切な組成比であるときに得られる。同様に、硬度調整剤（B）の島相内の、ポリプロピレン（b1）およびプロピレン系エラストマー（b2）の海島構造は、ポリプロピレン（b

1) とプロピレン系エラストマー (b 2) の相溶性が高く、適切な組成比であるときに得られる。

[0064] つまり、図 1 に示されるような 3 相の海島構造は、スチレン系樹脂 (A)、ポリプロピレン (b 1) およびプロピレン系エラストマー (b 2) の各成分の相溶性が高く、適切な組成比であるときに得られる。ポリプロピレン (b 1) とプロピレン系エラストマー (b 2) との相溶性が低いと、互いに混ざり難い。このため、スチレン系樹脂 (A) の海相に、ポリプロピレン (b 1) の島相とプロピレン系エラストマー (b 2) 島相とがそれぞれ独立に分散し、前述のような 3 相構造は形成されない。

[0065] 海島構造 (相分離構造) は、一般的に、相溶性のよい 2 成分以上を混合することによって得られ; 2 成分の相溶性が特に高いと、島相の径が小さくなる (島相が微分散する)。一方、相溶性が低い 2 成分以上を混合しても相分離するだけで、海島構造が形成されない。同一物質同士を混合しても完全に相容して 1 相となり、海島構造が形成されない。

[0066] スチレン系樹脂 (A)、ポリプロピレン (b 1) およびプロピレン系エラストマー (b 2) の各成分の相溶性を高めるには、各成分の溶解度パラメータ (S P 値) が互いに近いものを選択することが好ましい。

[0067] 海島構造は、透過型顕微鏡写真によって観察されうる。透過型顕微鏡で観察する際に、マスク接着剤を四酸化ルテニウム染色することが好ましい。結晶質のポリプロピレン (b 1) は染色されず、非晶質のプロピレン系エラストマー (b 2) のみがルテニウム染色されるため、3 相構造が観察しやすくなるからである。

[0068] 透過型顕微鏡で、観察面積 $1350\mu\text{m}^2$ 、倍率 5000 倍の条件で観察されるマスク接着剤全面積に対する、硬度調整剤 (B) の島相が占める面積の比 (面積比) は、10%以上 40%未満であることが好ましく、15%以上 35%未満であることがより好ましい。このような面積比を有するマスク接着剤は、適切な $\tan\delta$ の最大値と貯蔵弾性率とを有する。

[0069] 硬度調整剤 (B) の島相の面積比は、スチレン系樹脂 (A) と硬度調整剤

(B) との含有比によって調整されうる。硬度調整剤 (B) の含有量が多いと、マスク接着剤全体に対して硬度調整剤 (B) の島が占める面積が大きくなり；硬度調整剤 (B) の含有量が少ないと、硬度調整剤 (B) の占める面積が小さくなる。つまり、上記面積比は、100質量部のスチレン系樹脂 (A) に対して、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤 (B) を含むことで得られる。

[0070] 硬度調整剤 (B) の島相が占める面積比は、透過型顕微鏡などで撮影される海島構造の写真から算出される。

[0071] 島相の径は、例えば1～14 μm 程度である。島相の径が小さいほど、島相が微分散しているため、好ましい。

[0072] 本発明のマスク接着剤は、適度に高い $\tan \delta$ の最大値と高い貯蔵弾性率とを有するため、適度な柔らかさを有する。このため、ペリクルのマスク接着剤層として適用されると、マスク接着剤層は、ペリクルの歪みを吸収（緩和）して、マスクにペリクルやマスク接着剤層の歪みが伝わらないようにすることができる。さらに、本発明のマスク接着剤は、伸びにくく糊残りしにくい。このため、マスク接着剤が作業者の手などに触れても、手から離れやすく、ハンドリング性にも優れる。

[0073] 2. ペリクル

本発明のペリクルは、ペリクル膜と、前記ペリクル膜の外周を支持するペリクルフレームと、前記ペリクルフレームと前記ペリクル膜とを接着させる膜接着剤と、前記ペリクルフレームと前記マスクとを接着するためのマスク接着剤とを有する。図2には、本発明のペリクルの一例が示される。ペリクル10は、ペリクル膜12と、ペリクル膜12の外周を支持するペリクルフレーム14とを有する。ペリクル膜12は、ペリクルフレーム14の一方の端面にある膜接着剤層13を介して張設されている。一方、ペリクルフレーム14をマスク（不図示）に接着させるために、ペリクルフレーム14のもう一方の端面には、マスク接着剤層15が設けられている。マスク接着剤層15は、前述のマスク接着剤から得られる。

- [0074] ペリクル膜 12 は、ペリクルフレーム 14 によって保持されており、マスク（不図示）の露光エリアを覆う。したがって、ペリクル膜 12 は露光によるエネルギーを遮断しないような透光性を有する。ペリクル膜 12 の材質の例には、石英ガラスや、フッ素系樹脂や酢酸セルロースなどの透明性の材質が含まれる。
- [0075] ペリクルフレーム 14 は、アルマイト処理されたアルミニウムフレームなどでありうる。ペリクルフレーム 14 は、黒色であることが望ましい。露光の反射を防ぎ、かつ付着した異物などの有無を検査しやすくするためである。
- [0076] 膜接着剤層 13 は、ペリクルフレーム 14 とペリクル膜 12 を接着する。膜接着剤層 13 の例には、アクリル樹脂接着剤、エポキシ樹脂接着剤、シリコン樹脂接着剤、含フッ素シリコン接着剤等のフッ素ポリマー等が含まれる。
- [0077] マスク接着剤層 15 は、ペリクルフレーム 14 をマスク（不図示）に接着させる。マスク接着剤層 15 は、前述のマスク接着剤を塗布および乾燥して得られる。マスク接着剤の塗布方法は、公知の方法であってよく、例えばへら状の塗布ノズルをペリクルフレームの端面に押し当てて、塗布ノズルからマスク接着剤を吐出させる方法などでありうる。マスク接着剤層 15 の厚みは、0.3～1.0 mm 程度である。
- [0078] マスク接着剤層 15 の表面には、マスク接着剤層 15 を保護するための離型シート（セパレータ）が配置されてもよい。離型シートの例には、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが含まれる。離型シートは、ペリクルをマスクに装着するときに剥離される。
- [0079] ペリクル 10 は、離型シートが剥離された後、マスク接着剤層 15 を介してマスク（不図示）上に装着される。マスクに付着した異物は、それに露光の焦点が合うと、ウエハへの解像不良を引き起こす。このため、ペリクル 10 はマスク（不図示）の露光エリアを覆うように装着される。これにより、マスク（不図示）に異物が付着することを防止する。

- [0080] ペリクル10の装着には、ペリクルマウンター（松下精機株式会社製）が用いられる。ペリクルマウンターにペリクルとマスクを常温下で設置し、ペリクルをマスクに圧着させる。圧着条件は、マスクの種類などにもよるが、例えば室温で、 20 kgf/cm^2 程度の圧力で、3分間程度圧着すればよい。
- [0081] マスク（不図示）とは、パターン化された遮光膜が配置された合成石英、石英ガラスなどのガラス基板などである。遮光膜とは、CrやMoSiなどの金属の、単層または複数層構造の膜である。マスクの厚みは、例えば0.6 cm程度である。
- [0082] 半導体素子に描画される回路パターンの形成工程等のリソグラフィに用いられる露光光は、水銀ランプのi線（波長365 nm）、KrFエキシマレーザ（波長248 nm）、ArFエキシマレーザ（波長193 nm）等の短波長の露光光が用いられる。
- [0083] 前述の通り、本発明のペリクルは、適度に柔らかく、かつ糊残りしないマスク接着剤層を有する。このため、ペリクルをマスクに装着しても、マスク接着剤層がペリクルの歪みエネルギーを吸収および緩和してマスクに伝わらないようにし、マスクの歪みを抑制できる。このため、マスクの歪みに起因するパターニング精度の低下を抑制できる。また、ペリクルをマスクから剥離する際に、マスク接着剤層が糊残りせず、ハンドリング性にも優れる。
- [0084] さらにダブルパターニングでは、2つのマスクを用いて、一つのウエハに2回の露光を行う。そして、2つの回路パターンを互い違いに重ねあわせることで、1つのマスクで得られる回路パターンのピッチの1/2のピッチを有する回路パターンを得る。ダブルパターニングで得られる回路パターンのピッチは、1～5 nm程度である。
- [0085] ダブルパターニングの手法を用いることにより、1枚のマスクで露光することが困難な32 nmノード以下の最先端世代で要求される微細な回路パターンを露光することが可能となる。この技術においては、1回目と2回目の露光により形成されるそれぞれの回路パターンを、いかに設計した回路図ど

おりに正確に重ね合わせられるかが重要となる。このように、ダブルパターンニングでは、2つのパターンの相対的位置のずれ量（パターンの位置ずれ量）をできるだけ小さくすることが求められる。32 nmノード以下の世代で要求されるパターンの位置ずれ量は0～5 nm程度であり、好ましくは0～3 nm程度である。

[0086] 2つのパターンの位置ずれ量とは、1回目の露光・現像により形成されるパターンと、2回目の露光・現像により形成されるパターンとの実測距離と、回路設計から要求される距離との差である。2つのパターンの位置ずれ量は、以下の方法で測定されうる。まず、マスクを介して1回目の露光を行う。次いで、1回目の露光を行った位置から、マスクを所定量ずらして2回目の露光を行う。このとき、1回目の露光・現像で形成されたパターンと、2回目の露光・現像で形成されたパターンとの距離をSEM観察により求め、この距離の、回路設計から要求される距離との差を、パターンの位置ずれ量とする。

[0087] このように、ダブルパターンニングでは、2つのパターンの相対的位置のずれをnmレベルでできるだけ小さくする必要があり、高いパターンニング精度が求められる。本発明のペリクルは、ペリクルの歪みをマスクに伝わらないようにするので、特にダブルパターンニングに好適である。

実施例

[0088] 以下、実施例および比較例を参照してさらに本発明を説明する。本発明の技術的範囲は、これらによって限定されるものではない。実施例または比較例で用いた成分を示す。

[0089] （実施例1）

スチレン系樹脂（A）として以下に示すSEBS、硬度調整剤（B）として以下に示すランダムポリプロピレン（b1）とプロピレンブテンエチレン共重合体（b2）との混合物、柔軟剤（C）としてポリブテン（日油株式会社製ニッサンポリブテン30N）、および粘着付与剤（D）として荒川化学工業株式会社製アルコンP100を、表1（図4）に示される配合比（質量

比)で秤量し、全体で48gになるように混合した。

[0090] (A) スチレン系樹脂

SEBS (旭化成ケミカルズ株式会社製タフテック(R) H1221)

スチレンに由来する構成単位の含有量 12 質量%

$\tan \delta$ の最大値 (-30°C) : 2.0

溶解度パラメーター (SP 値) : 16.7 (J/cm^3)^{1/2}

[0091] (B) 硬度調整剤

ランダムポリプロピレン (b1) とプロピレンブテンエチレン共重合体 (b2) とを 15/85 の質量比で混合した混合物

$\tan \delta$ の最大値 (-20°C) : 1.0

25 $^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率 : $1.1 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

(b1) ランダムポリプロピレン (C2/C3 モル% = 1/99)

25 $^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率 : $3 \times 10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

引張弾性率 : 1600 MPa

密度 : 910 Kg/m^3

溶解度パラメーター (SP 値) : 16.2 (J/cm^3)^{1/2}

(b2) プロピレンブテンエチレン共重合体 (C2/C3/C4 モル% = 13/68/19)

25 $^{\circ}\text{C}$ での貯蔵弾性率 : $8 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

溶解度パラメーター (SP 値) : 16.2 (J/cm^3)^{1/2}

[0092] 60ml のラボプラストミル (株式会社東洋精機製作所製) に上記 (A) ~ (D) の混合物を投入した後、密閉した。そして、200 $^{\circ}\text{C}$ 、150 rpm で 20 分間混練し、塊状のマスク接着剤を得た。得られた塊状のマスク接着剤を 10g 程度切り出して加熱タンク (タンク内温度 : 210 $^{\circ}\text{C}$) に投入し、マスク接着剤を溶融させた。

[0093] 一方、ペリクルフレームとして、外寸 149mm × 122mm × 5.8mm、フレーム厚さ 2mm である、陽極酸化処理したアルミニウム製フレームを用意した。

[0094] そして、前述の熔融状態のマスク接着剤を、加熱タンクに連通する針先から押し出すことにより、マスク接着剤をペリクルフレームの端面に塗布した。得られたマスク接着剤層の厚さは0.6 mmであった。さらに、マスク接着剤層の表面にセパレータを設けた。

[0095] ペリクルフレームの、マスク接着剤層が配置されていない側の端面に、別途膜接着剤を介してペリクル膜を張りつけて、ペリクルを得た。

[0096] (実施例 2 ~ 4)

表 1 に示される配合比とした以外は、実施例 1 と同様にしてマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例 1 と同様にペリクルを作製した。

[0097] (実施例 5)

柔軟剤 (C) として、日本曹達株式会社製ポリブテン (NISSO-PB 水素添加型 PB 樹脂 GI 2000) を用い、かつ表 1 に示される配合比とした以外は、実施例 1 と同様にしてマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例 1 と同様にペリクルを作製した。

[0098] (実施例 6)

表 1 に示される配合比とした以外は、実施例 1 と同様にしてマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例 1 と同様にペリクルを作製した。

[0099] (比較例 1)

スチレン系樹脂 (A) として以下に示す SEBS を、硬度調整剤 (B) としてポリエチレン (三井化学株式会社製ハイワックス NL 100) を用いて、表 1 に示される配合比とした以外は、実施例 1 と同様にマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例 1 と同様にペリクルを作製した。

スチレン系樹脂 (A)

SEBS (旭化成ケミカルズ株式会社製タフテック (R) H1062)

スチレンに由来する構成単位の含有量 18 質量%

$\tan \delta$ の最大値 (-48°C) : 1.3

溶解度パラメーター（SP値）：16.8（J/cm³）^{1/2}

[0100] （比較例2～3）

スチレン系樹脂（A）としてSEBS（旭化成ケミカルズ株式会社製タフテック(R)H1062）を、硬度調整剤（B）としてポリプロピレン（三井化学株式会社製ハイワックスNP055）を用いて、表1に示される配合比とした以外は、実施例1と同様にマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例1と同様にペリクルを作製した。

[0101] （比較例4）

スチレン系樹脂（A）としてSEBS（旭化成ケミカルズ株式会社製タフテック(R)H1062）を用い、硬度調整剤（B）を用いなかった以外は実施例1と同様にマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例1と同様にペリクルを作製した。

[0102] （比較例5）

硬度調整剤（B）として、エチレン・ブテン共重合体（C2/C3モル％＝89/11）を用いて、表1に示される配合比とした以外は、実施例1と同様にマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例1と同様にペリクルを作製した。

[0103] （比較例6）

硬度調整剤（B）の合計含有量を35.1質量部とした以外は、実施例1と同様に、マスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例1と同様にペリクルを作製した。

[0104] （比較例7）

スチレン系樹脂（A）としてSEBS（旭化成ケミカルズ株式会社製タフテック(R)H1062）を用い、かつ硬度調整剤（B）の合計含有量を3.1質量部とした以外は、実施例1と同様にマスク接着剤を得た。このマスク接着剤を用いて、実施例1と同様にペリクルを作製した。

[0105] 実施例1～6および比較例1～7で得られたマスク接着剤の評価（1. 透過型電子顕微鏡観察、2. 動的粘弾性、および3. 赤外線吸収スペクトル）

を以下のようにして行った。また、マスク接着剤を有するペリクルでの評価（4. マスクの歪み量、5. パターン位置ずれ量、6. 糊残りおよびハンドリング性）を以下のようにして行った。その結果を表 1 に示す。

[0106] 1. 透過型電子顕微鏡観察

凍結させたマスク接着剤をミクロトームで切り出した薄片（厚さ 0.1 μm ）を、四酸化ルテニウム染色した。この薄片を日立製作所製透過型電子顕微鏡 H-7650 により観察した。TEM 観察面積は 1350 μm^2 とし、倍率は 5000 倍とした。

表 1 において、スチレン系樹脂（A）の海相の中に、硬化調整剤（B）の島相が分散し；硬化調整剤（B）の島相が、さらにポリプロピレン（b1）の海相（白い部分）と、プロピレン系エラストマー（b2）の島相（黒い部分）とを有する、3 相構造が確認されたものを○、確認されなかったものを×とした。また、3 相構造が確認された場合において、ポリプロピレン（b1）とプロピレン系エラストマー（b2）とからなる島相の面積比（%）が 10～40% の範囲内にあるものを○、そうでないものを×とした。

[0107] 2. 動的粘弾性測定

マスク接着剤のフィルム状試料片（幅 5 mm × 厚さ 1 mm）を用意した。そして、マスク接着剤の試料片の $\tan \delta$ の最大値および 25℃ での貯蔵弾性率を、TA インスツルメンツ社製 動的粘弾性測定装置 RSA-II を用いて測定した。測定条件は、引張モード、1 Hz、測定温度 -80℃～120℃、昇温速度 3℃/分、初期 Gap 20 mm、窒素雰囲気下とした。

表 1 において、 $\tan \delta$ の最大値について、1.5 以上 5 以下であるものを○、そうでないものを×とした。また、25℃ での貯蔵弾性率について、 $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1.0 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であるものを○、そうでないものを×とした。

[0108] 3. 赤外吸収スペクトル

マスク接着剤を東レ製テフロン（登録商標）シートに挟んで、200℃ のプレス機で熱プレスすることで、薄いフィルム状のマスク接着剤を得た。マ

スク接着剤のフィルムを東レ製テフロン（登録商標）シートから剥がして、Varian社製FT-IR FTS-3100で 400 cm^{-1} ～ 4000 cm^{-1} の範囲の赤外線吸収スペクトルを測定した。

表1において、1-ブテンに由来する 761 cm^{-1} ～ 767 cm^{-1} の領域の吸収ピークが確認されたものを○、確認されなかったものを×とした。

[0109] 4. マスクの歪み量

常温下において、ペリクルマウンター（松下精機株式会社製）にペリクルとマスクを設置して、ペリクルをマスクに圧着させた。圧着条件は、常温にて、圧力を 20 kgf/cm^2 とし、圧着時間を3分間とした。このときの、ペリクルが装着されたマスクの歪み量を、平面度測定解析装置UltraFlat200Mask（Corning Tropel社製）により測定した。測定面積は 146 mm^2 とした。マスクは、材質が石英ガラスで、厚みが 6.35 mm であるものを用いた。

[0110] ペリクルが装着されたマスクは、通常、ペリクルのアルミ枠の歪みに応じて弓なりに歪む。平面度測定解析装置UltraFlat200Mask（Corning Tropel社製によりマスク全体を測定すると、等高線の図としてマスクの歪み状態が示され、歪み量の最大値と最小値の差がマスクの歪値として表示される。この方法で得られる、ペリクル装着前のマスク全体の歪値（1）と、ペリクル装着後のマスク全体の歪値（2）との差を、ペリクルにより誘起されたマスクの歪み量とした。

マスクの歪み量は、小さいほど好ましく、0（歪みがない）が最も好ましい。

[0111] 5. パターンの位置ずれ量

半導体露光装置 ArF液浸スキャナー NSR-S610C（株式会社ニコン製）を用いて、ペリクルが装着されたマスクを介してウエハを2回露光して、ウエハにパターンを焼き付けた。ウエハは、厚さ 6.35 mm 、長さ 151.95 mm の6025基板を用いた。具体的には、1回目の露光を行った位置から、マスクをずらして2回目の露光を行った。このときの、2

回目の露光により形成されるパターンが、マスクをずらした位置に対応した位置に形成されたかどうかを、SEMにより観察した。1回目の露光で形成されたパターンと、2回目の露光で形成されたパターンとの距離をSEM観察により求めて、その距離と、設計値に基づいてマスクをずらした量との差をパターンの位置ずれ量とした。

パターンの位置ずれ量は、小さいほど好ましい。

[0112] 6. 糊残りハンドリング性

ペリクルを剥がした後の、マスク上にマスク接着剤が残るか否かを、セナーアンドバーンズ（株）製照明装置（照度 30万ルクス）を用いて照明をマスクに当て、マスク表面を反射させることにより目視観察した。また、ハンドリング性は、手に触れたときに、手から離れやすいか否かを目視観察した。

[0113] 実施例1～6のマスク接着剤では、表1に示されるように、スチレン系樹脂（A）／ポリプロピレン（b1）／プロピレン系エラストマー（b2）の3相の海島構造が観察された。また実施例1～6のマスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値は1.7～2.0であり、貯蔵弾性率は $4.4 \times 10^5 \sim 28 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、いずれも高いことがわかった。

[0114] このうち、実施例1のマスク接着剤の透過型電子顕微鏡写真は、前述の図1で示される。図1で示されるように、スチレン系樹脂（A）の海相と硬度調整剤（B）の島相とが観察され；さらに硬度調整剤（B）の島相は、染色部と非染色部の2色からなり、3相構造を有することが確認された。実施例1のマスク接着剤の動的粘弾性の測定結果を図3に示す。実施例1のマスク接着剤の $\tan \delta$ が最大であるときの温度は約 -16°C であった。

[0115] 実施例1～6のマスク接着剤を用いたペリクルでは、マスクの歪み量は105nm以下であった。またパターン位置ずれ量は2.0nm以下であり、ダブルパターンニングを行うのに十分であった。マスクからペリクルを剥がした後も、マスク上にはマスク接着剤が残らず、糊残りしなかった。また、マスク接着剤が手についても伸びずに直ぐに剥がれ、ハンドリングも良好で

あった。

[0116] これに対して、比較例 1～7 のマスク接着剤は、いずれも海島構造が観察されなかった。また比較例 1～7 のマスク接着剤は、いずれも高い $\tan \delta$ の最大値と、高い貯蔵弾性率とを両立するものではなかった。

[0117] 比較例 1～3 および 5 のマスク接着剤では、いずれも海島構造は観察されず、 $\tan \delta$ の最大値が低いことから、パターンの位置ずれ量が 7～10 nm 程度と大きいことがわかった。一方、比較例 1～3 の貯蔵弾性率は適度に高いことから、糊残りは少なくハンドリング性は良好であった。

[0118] 比較例 4 のマスク接着剤では、硬度調整剤 (B) を含まないことから、海島構造は観察されなかった。マスク接着剤の $\tan \delta$ の最大値は 2 と比較的高いことから、適度に柔らかく、マスクの歪み量やパターンの位置ずれを少なくすることができた。しかし、貯蔵弾性率が低いため、糊残りが生じ、ハンドリング性は悪かった。

[0119] 硬度調整剤 (B) の含有量が多い比較例 6 のマスク接着剤は連続相であり、硬度調整剤 (B) の含有量が少ない比較例 7 のマスク接着剤はほぼ 1 相であることから、いずれも海島構造は観察されなかった。比較例 6 のマスク接着剤は、貯蔵弾性率が比較的高いため糊残り等は生じなかったが、 $\tan \delta$ の最大値が低いためパターンの位置ずれ量が 6 nm と大きかった。一方、比較例 7 のマスク接着剤は、 $\tan \delta$ の最大値が高いためパターンの位置ずれ量は少ないが、貯蔵弾性率が比較的高いため糊残りが生じることがわかった。

[0120] 本出願は、2009 年 10 月 7 日出願の特願 2009-233576 に基づく優先権を主張する。当該出願明細書に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明のペリクルは、適度な柔らかさを有しつつ、マスクから剥がした後の糊残りが少なく、ハンドリング性が良好なマスク接着剤層を有する。このため、本発明のペリクルは、ダブルパターンニングなどのように高いパターニ

ング精度が要求されるパターンニングに好適である。

符号の説明

- [0122] 1 0 ペリクル
 1 2 ペリクル膜
 1 3 膜接着剤層
 1 4 ペリクルフレーム
 1 5 マスク接着剤層

請求の範囲

- [請求項1] ペリクルフレームと、
 前記ペリクルフレームの一端面に配置されるペリクル膜と、
 前記ペリクルフレームの他端面に配置されるマスク接着剤層と、を
 有するペリクルであって、
 前記マスク接着剤層は、100質量部のスチレン系樹脂（A）に対
 して、ポリプロピレン（b1）およびプロピレン系エラストマー（b
 2）を含む、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤（B）を
 含み、
 前記マスク接着剤層の電子顕微鏡写真において、スチレン系樹脂（
 A）の連続相と、硬度調整剤（B）の分散相との相分離構造が観察さ
 れる、ペリクル。
- [請求項2] 前記硬度調整剤（B）の分散相は、
 前記ポリプロピレン（b1）の連続相と、前記プロピレン系エラス
 トマー（b2）の分散相とを有する、請求項1に記載のペリクル。
- [請求項3] 前記マスク接着剤層の、動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値が1
 .5以上5以下であり、かつ25℃における貯蔵弾性率が $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項1に記載の
 ペリクル。
- [請求項4] 前記ポリプロピレン（b1）と前記プロピレン系エラストマー（b
 2）の質量比は、10：90～30：70である、請求項1に記載の
 ペリクル。
- [請求項5] 前記マスク接着剤層が、赤外吸収スペクトルにおいて、 761 cm^{-1}
 以上 767 cm^{-1} 以下の領域に吸収ピークを有する、請求項1に
 記載のペリクル。
- [請求項6] 前記スチレン系樹脂（A）が、スチレンエチレンブチレンスチレン
 共重合体であり、
 前記ポリプロピレン（b1）が、ホモポリプロピレンまたは5モル

%以下のモノマー成分を含むランダムポリプロピレンであり、かつ前記ポリプロピレン系エラストマー（b 2）が、ポリプロピレンエチレン共重合体である、請求項 1 に記載のペリクル。

[請求項7] ペリクルをマスクに固定するためのマスク接着剤であって、
100質量部のスチレン系樹脂（A）に対して、ポリプロピレン（b 1）およびポリプロピレン系エラストマー（b 2）を含む、35質量部以上170質量部以下の硬度調整剤（B）を含み、
電子顕微鏡写真において、スチレン系樹脂（A）の連続相と、硬度調整剤（B）の分散相との相分離構造が観察される、マスク接着剤。

[請求項8] 前記硬度調整剤（B）の分散相は、
前記ポリプロピレン（b 1）の連続相と、前記ポリプロピレン系エラストマー（b 2）の分散相とを有する、請求項 7 に記載のマスク接着剤。

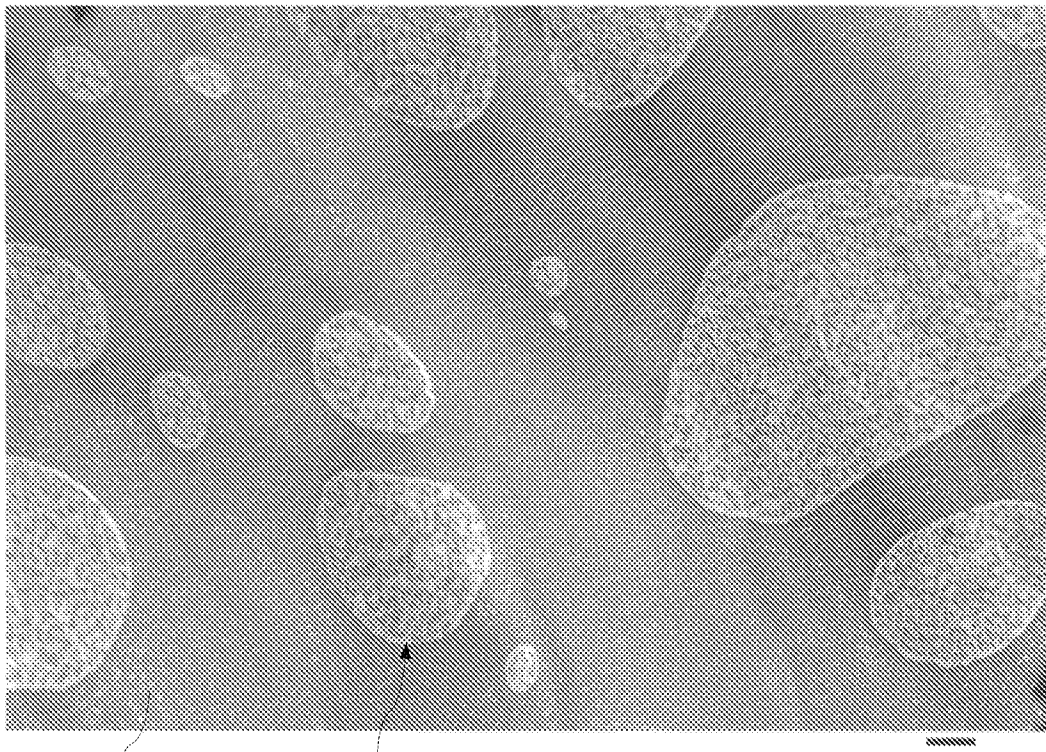
[請求項9] 動的粘弾性における $\tan \delta$ の最大値が1.5以上5以下であり、かつ25℃における貯蔵弾性率が $4.1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \times 10^9 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である、請求項 7 に記載のマスク接着剤。

[請求項10] 前記ポリプロピレン（b 1）と前記ポリプロピレン系エラストマー（b 2）の質量比は、10：90～30：70である、請求項 7 に記載のマスク接着剤。

[請求項11] 赤外吸収スペクトルにおいて、 761 cm^{-1} 以上 767 cm^{-1} 以下の領域に吸収ピークを有する、請求項 7 に記載のマスク接着剤。

[請求項12] 前記スチレン系樹脂（A）が、スチレンエチレンブチレンスチレン共重合体であり、
前記ポリプロピレン（b 1）が、ホモポリプロピレンまたは5モル%以下のモノマー成分を含むランダムポリプロピレンであり、かつ前記ポリプロピレン系エラストマー（b 2）が、ポリプロピレンエチレン共重合体である、請求項 7 に記載のマスク接着剤。

[図1]



スチレン系樹脂(A)

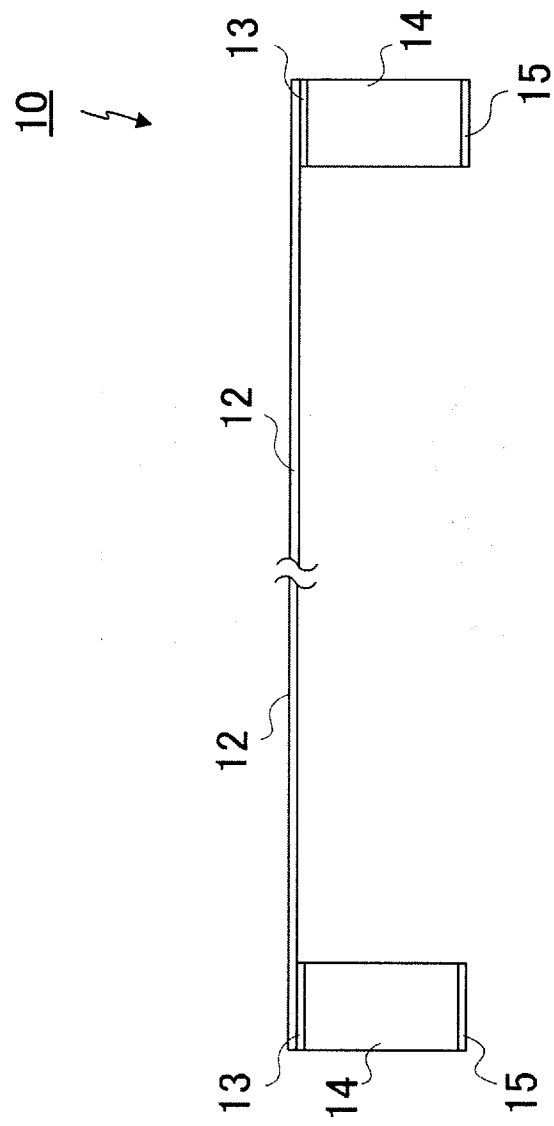
硬度調整剤(B)

2ミクロン

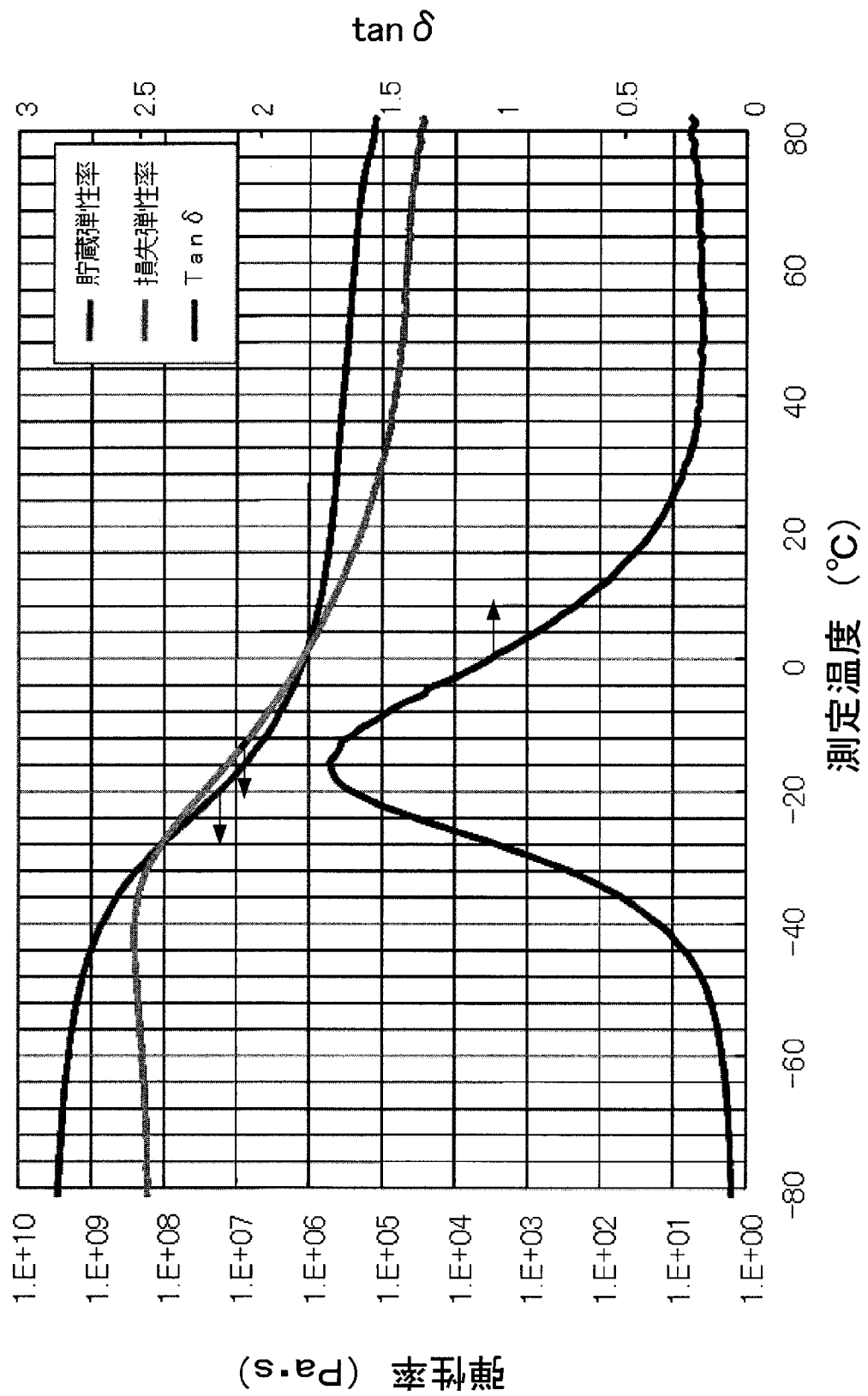
白:ポリプロピレン(b1)

黒:プロピレン系エラストマー(b2)

[図2]



[図3]



[図4]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
スチレン系樹脂(A)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
SEBS(HI221) (質量部)													
SEBS(HI062) (質量部)													
ランダムポリプロピレン(b1) (質量部)	2.1	2.1	2.3	2.0	2.1	4.2	20	20	20	20		5.3	20
プロピレン系エラストマー(b2) (質量部)	11.9	11.9	12.8	11.1	11.9	9.8						29.8	2.6
ポリプロピレン(NP055) (質量部)							7	7	7				
ポリエチレン(NL100) (質量部)													
エチレンブテン共重合体 (質量部)										10			
ポリブテン(30N) (質量部)	40	20	40	20		42	30	30	40	40	40	40	40
ポリブテン(GI2000) (質量部)					40								
アルコン(P100) (質量部)	20	30	20	50	50	23	20	30	20	20	20	20	20
合計 (質量部)	94	84	95.1	103.1	124	99	77	87	87	80	90	115.1	83.1
硬度調整剤(B)/スチレン系樹脂(A) (%)	70.0	70.0	75.5	65.5	70.0	70.0	35.0	35.0	35.0	0.0	50.0	175.5	15.5
(b1)/[(b1)+(b2)]	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	-	-	-	-	-	0.15	0.15
透過型電子顕微鏡観察	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
3相構造の有無													
3相構造における島相の面積比(%)	36	29	37	22	11	35	0	0	0	0	0	0	0
3相構造における島相の面積比が10%以上40%未満か	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×
動的粘弾性													
Tan δピーク温度(°C)	-15	7	-6	27	17	-13	-15	-14	-19	-13	-15	-16	-14
Tan δの最大値	1.7	1.7	1.7	2	1.8	1.7	1	1	1.2	2	1.1	1.4	1.7
Tan δの最大値が1.5以上5以下か	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	×	○
25°C貯蔵弾性率(×10 ⁵ Pa・s)	4.4	7.2	4.7	28	6.2	4.3	15	4.2	8.4	3.1	2.0	9.7	3.2
25°C貯蔵弾性率が4.1×10 ⁵ Pa・s以上1×10 ⁹ Pa・s以下か	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
赤外線吸収スペクトル	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	○	○
761cm ⁻¹ -767cm ⁻¹ でのブレンピークの有無													
パターン位置ずれ量 (nm)	2	2	2	2	2	2	10	9	7	2	8	6	2
マスクの歪み量 (nm)	102	104	105	98	100	103	300	280	230	102	250	200	100
糊残り	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	多い	多い	なし	多い
ハンドリング	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	悪い	悪い	良好	悪い

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005996

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F1/14(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i

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)

G03F1/14, C08K3/00-101/14, C08L23/12, C08L25/04

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
A	JP 4-237056 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 25 August 1992 (25.08.1992), paragraphs [0006] to [0017], [0024] (Family: none)	1-12
A	JP 2005-308901 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), paragraph [0004] & KR 10-2006-0047206 A & TW 271598 B	1-12
A	JP 2000-267261 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 29 September 2000 (29.09.2000), paragraphs [0002] to [0034] (Family: none)	1-12

☒ 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
13 December, 2010 (13.12.10)Date of mailing of the international search report
21 December, 2010 (21.12.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/005996

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/149997 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.), 11 December 2008 (11.12.2008), paragraphs [0061] to [0086], [0126]; claims; fig. 1 to 5 & JP 2009-12464 A	1-12
A	JP 2006-142735 A (NOF Corp.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraphs [0012] to [0032], [0045], [0056] (Family: none)	1-12
A	JP 9-045106 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 February 1997 (14.02.1997), paragraphs [0008] to [0018], [0045] to [0050] (Family: none)	1-12
A	JP 1-026688 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 27 January 1989 (27.01.1989), entire text; fig. 2 to 5 & US 5026752 A & EP 285430 A2 & DE 3880725 A & MX 172100 B & AU 1417988 A & CA 1334875 A & HK 43194 A & SG 47394 A & BR 8801527 A	1-12
A	JP 2008-308516 A (Sumitomo Rubber Industries, Ltd.), 25 December 2008 (25.12.2008), paragraphs [0012] to [0013], [0034] to [0037], [0086]; fig. 1 & US 2008/0315159 A1 & CN 101323671 A	1-12
E,A	WO 2010/116848 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraphs [0002] to [0003], [0011] to [0024], [0059] to [0062], [0111]; table 2 (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F1/14(2006.01)i, C08L23/12(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. G03F1/14, C08K3/00-101/14, C08L23/12, C08L25/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 4-237056 A (ダイセル化学工業株式会社) 1992. 08. 25, 段落[0006]-[0017], [0024] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2005-308901 A (信越化学工業株式会社) 2005. 11. 04, 段落[0004] & KR 10-2006-0047206 A & TW 271598 B	1-12
A	JP 2000-267261 A (旭化成工業株式会社) 2000. 09. 29, 段落[0002]-[0034] (ファミリーなし)	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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矛盾するものではなく、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

1 3 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 2 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡戸 正義

2 M

9 0 2 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 4

C (続き) . 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
A	WO 2008/149997 A1 (三菱樹脂株式会社) 2008. 12. 11, 段落[0061]-[0086], [0126], 請求の範囲, 図 1-5 & JP 2009-12464 A	1-12
A	JP 2006-142735 A (日本油脂株式会社) 2006. 06. 08, 段落[0012]-[0032], [0045], [0056] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 9-045106 A (横浜ゴム株式会社) 1997. 02. 14, 段落[0008]-[0018], [0045]-[0050] (ファミリーなし)	1-12
A	JP 1-026688 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュ アリング カンパニー) 1989. 01. 27, 全文, 図 2-5 & US 5026752 A & EP 285430 A2 & DE 3880725 A & MX 172100 B & AU 1417988 A & CA 1334875 A & HK 43194 A & SG 47394 A & BR 8801527 A	1-12
A	JP 2008-308516 A (住友ゴム工業株式会社) 2008. 12. 25, 段落[0012]-[0013], [0034]-[0037], [0086], 図 1 & US 2008/0315159 A1 & CN 101323671 A	1-12
E, A	WO 2010/116848 A1 (三井化学株式会社) 2010. 10. 14, 段落[0002]-[0003], [0011]-[0024], [0059]-[0062], [0111], 表 2 (ファミリーなし)	1-12