

(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
2023年8月10日(10.08.2023)



(10) 国際公開番号

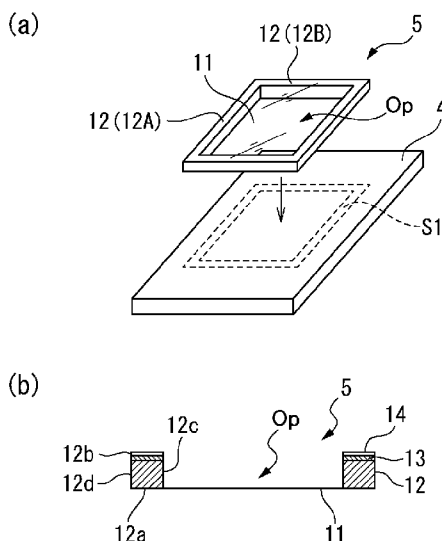
WO 2023/149343 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 1/62 (2012.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002458
- (22) 国際出願日: 2023年1月26日(26.01.2023)
- (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 2022-016697 2022年2月4日(04.02.2022) JP
- (71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 裕 (YOSHIMURA, Yutaka); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 柿原 恵一 (KAKIHARA, Keiichi); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 田中 亮 (TANAKA, Ryo); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 丸山 裕司 (MARUYAMA, Yuji); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 東昌嗣 (HIGASHI, Masatsugu); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 山内 理計 (YAMAUCHI, Masakazu); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内

(54) Title: PELLICLE, EXPOSURE ORIGINAL PLATE, EXPOSURE DEVICE, METHOD FOR MANUFACTURING PELLICLE, AND METHOD FOR TESTING PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAYER FOR MASK

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

[図2]



(57) Abstract: A pellicle 5 comprising a frame 12 in which a pellicle film 11 is disposed and a pressure-sensitive adhesive layer 13 for a mask disposed on the frame 12, wherein, when the pellicle 5 is peeled off after an attachment section S1 that is on a mask 4 made from quartz and to which the pressure-sensitive adhesive layer 13 is attached is irradiated from



WO 2023/149343 A1

Tokyo (JP). 田中 友和(TANAKA, Tomokazu);
〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番
2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.);
〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3
番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特
許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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))

the back side of the mask 4 with a xenon (Xe) excimer lamp for two minutes, the remaining rate of the pressure-sensitive adhesive layer 13 ((the remaining area of the pressure-sensitive adhesive layer 13 on the mask 4 made from quartz)/(the area of the attachment section S1 for the pressure-sensitive adhesive layer 13)) is 0.001-5.0%.

(57) 要約: ペリクル膜11が配されるフレーム12と、フレーム12に配されるマスク用粘着剤層13と、を有するペリクル5であって、石英製マスク4への粘着剤層13の貼り付け部分S1に、そのマスク4の裏面からキセノン(Xe)エキシマランプを2分間に亘って照射しその後ペリクル5を剥離したときの、粘着剤層13の残存率(石英製マスク4上の粘着剤層13の残存面積/粘着剤層13の貼り付け部分S1の面積)が0.001~5.0%である。

明 細 書

発明の名称：

ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法

技術分野

[0001] 本発明は、ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法に関する。

背景技術

[0002] 電子部品を製造するためのリソグラフィ工程では、フォトマスクの防塵のため、ペリクルが用いられる場合がある。ペリクルは、ペリクル膜が配されるフレームと、フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有し、マスク用粘着剤層を介してフォトマスクに貼り付けられる。

[0003] 他方、マスク用粘着剤層は、露光時の迷光を受けると、フォトマスクの表面と反応し易くなり、その結果、フォトマスクとの密着性が高まり易い。この場合、ペリクルをフォトマスクから剥離しても、マスク用粘着剤層がフォトマスク上に粘着剤が残存するという、いわゆる「糊残り」が生じる可能性がある。近年、露光光の短波長化に伴い、フォトマスクの取替え頻度も高くなってきており、このような状況の下、糊残りを低減し易いペリクルが望まれている。

[0004] ここで、糊残りを低減させることを目的の一つとしたペリクルが提案されている（特許文献1参照）。特許文献1では、マスク用粘着剤層におけるカルボン酸含有モノマーユニットの含有量を、（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体100質量%に対して0.9質量%以下に制御することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2017-90719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載の技術によって成される、糊残りの低減よりも、糊残りの更なる低減が求められている背景があった。糊残りの更なる低減を図ることで、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

また、加熱と光照射ではペリクルの劣化挙動が異なるため、特許文献1に記載のような糊残り評価について、検討が期待されている背景があった。

[0007] また、リソグラフィ工程によって形成されるパターンの、ますますの高精細化が求められる状況の下、フォトマスクの歪み、すなわち「マスク歪み」が問題視されるようになってきた。上記の糊残りの防止の観点からは、マスク用粘着剤層の柔軟性を低下させることが有利な場合が多いが、柔軟性の低下したマスク用粘着剤層は、マスク歪みを引き起こし易くなると考えられる。フォトマスクに貼り付けるマスク用粘着剤層は、マスク歪みを引き起こす原因の一つと言われており、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みを低減することによっても、マスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

[0008] 本発明は、このような状況に鑑みて成されたものである。本発明の目的は、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化を図ることができるペリクルを提供することにある。

また、本発明の目的は、上記ペリクルを用いた、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る実施形態の例は、以下のとおりである。

[1]

ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、

石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面から

キセノン (Xe) エキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が0.001～5.0%である、ペリクル。

[2]

前記貼り付け部分に、前記マスクの裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後に前記ペリクルを剥離したとき、前記残存率が5.0%以下である、項目1に記載のペリクル。

[3]

前記残存率が2.0%以下である、項目1又は2に記載のペリクル。

[4]

前記粘着剤層を伸度20%で長手方向に引張した後にその引張を解除し、3分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、0を超え10mN/mm²以下である項目1～3のいずれか1項に記載のペリクル。

[5]

前記粘着剤層は、

(メタ)アクリル共重合体と、

架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、

の反応生成物を含む、項目1～4のいずれか1項に記載のペリクル。

[6]

前記(メタ)アクリル共重合体は、水酸基含有モノマーを含有し、

前記(メタ)アクリル共重合体の総量に対する上記水酸基含有モノマーの割合は、4.0質量%以下である、項目5に記載のペリクル。

[7]

前記架橋密度確保単位は、3つ以上のイソシアネート基を含み、

前記柔軟性付与単位は、炭素数4以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、項目5に記載のペリクル。

[8]

前記硬化剤の 95 質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物である、項目 5 又は 6 に記載のペリクル。

[9]

前記硬化剤の 5 質量%未満が、芳香族イソシアネート化合物である、項目 5 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のペリクル。

[1 0]

前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する前記硬化剤の割合が、0.20～3.00 質量%である、項目 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のペリクル。

[1 1]

石英製マスクと、前記マスクに装着される項目 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のペリクルと、を備える、露光原版。

[1 2]

キセノン（Xe）エキシマランプ光を放射する光源と、
前記キセノン（Xe）エキシマランプ光が照射される、項目 11 に記載の露光原版と、
を備える、露光装置。

[1 3]

ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルの製造方法であって、

石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Xe）エキシマランプ光を 2 分間に亘って照射しその後前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が 0.001～5.0%である、ペリクルの製造方法。

[1 4]

ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着

剤層と、を有するペリクルを用い、

前記粘着剤層の残存率（石英製マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）に基づく値を、所定の閾値と比較する、マスク用粘着剤層の試験方法。

[15]

ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、

石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Xe）エキシマランプ光を積算放射量 6.0 J/cm^2 の条件で照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が $0.001\sim 5.0\%$ である、ペリクル。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、糊残り低減と、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることで、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化を図ることができるペリクルを提供することができる。また、本発明によれば、上記ペリクルを用いた、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態に係る、露光装置及び露光原版の構成例を示す図。

[図2]本実施形態に係るペリクルの構成例を示す図。

[図3]実施例及び比較例での、糊残りを説明するための顕微鏡写真。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明に係る実施形態（以下、「本実施形態」という。）について説明する。本実施形態において、「～」を用いて記載した数値範囲は、「～」の前後に記載された数値をその範囲内に含む。本実施形態において、段階的な記載の数値範囲における、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載における数値範囲の上限値又は下限値に置き換えるこ

とができる。本実施形態において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、実施例に記載の値に置き換えることもできる。本実施形態において、「工程」の語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、工程の機能が達成されれば、本用語に含まれる。図面の各部における、縮尺、形状及び長さは、明確性を更に図るため誇張して示されている場合がある。

[0013] [露光装置及び露光原版]

図1は、本実施形態に係る、露光装置1及び露光原版2の構成例を示す模式図である。図示するように、露光装置1は、光を放射する光源3と、その光が照射される露光原版2と、を備えており、このうち、露光原版2は、フォトマスク4と、フォトマスク4に装着されるペリクル5と、を備えている。

[0014] 光源3から放射される光は、Xeエキシマランプ光であり、フォトマスク4は、石英製である。以下、石英を含んで構成されるフォトマスクを、石英製マスクと称する場合がある。

[0015] ペリクル5は、フォトマスク4に形成される回路パターン（図示せず）を覆うように、フォトマスク4に貼り付けられる。ペリクル5は、フォトマスク4の、防塵カバーとしての機能を発揮する。露光装置1では、光源3から放射された光（図1中、矢印）が、フォトマスク4の回路パターンを通過し、更に、ペリクル5のペリクル膜を透過して、ステージ6上のフォトレジスト（図示せず）に導かれる。

[0016] 露光装置1及び露光原版2では、本実施形態に係るペリクル5を備えるため、糊残り低減と、マスク用粘着剤層に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができ、ひいては、フォトマスク4の取替え作業の更なる効率化を図ることができる。

[0017] [ペリクル]

[概略構成]

図2(a)及び(b)は、本実施形態に係るペリクル5の構成例を示す図

である。図示するように、ペリクル5は、ペリクル膜11が配されるフレーム12と、フレーム12に配されるマスク用粘着剤層（以下、単に「粘着剤層」と称する場合がある。）13と、を有する。ペリクル5では、フォトマスク4への粘着剤層13の貼り付け部分S1に、そのフォトマスク4の裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後ペリクル5を剥離したときの、粘着剤層13の残存率が0.001～5.0%である。

[0018] 上記の構成によれば、糊残り低減と、粘着剤層13に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができ、ひいては、フォトマスク4の取替え作業の更なる効率化を図ることができる。

[0019] [フレーム]

フレーム12は、ペリクル膜11を支持するための部材である。フレーム12は、一对の辺12Aと、一对の辺12Bと、を備えている。辺12Aは、長辺であってよく、辺12Bは、短辺であってよい。これらの長辺12A及び短辺12Bにより、長方形形状の外形が形成され、かつ、その外形の内側に長方形形状の開口Opが形成される。

[0020] 長辺12Aと短辺12Bは、いずれも略直方体形状である。長辺12Aと短辺12Bは、それぞれ、4つの面（一面12a、一面12aとは反対側の他面12b、内周面12c、及び内周面12cとは反対側の外周面12d）を有する。一面12aは、ペリクル膜11が貼り付けられるための領域を有し、他面12bは、粘着剤層13が形成されるための領域を有する。

[0021] 長辺12Aの長さは、例えば、50mm以上、80mm以上、又は100mm以上であり、また、200mm以下、180mm以下、又は160mm以下である。短辺12Bの長さは、30mm以上、50mm以上、又は80mm以上であり、また、180mm以下、160mm以下、又は140mm以下である。上記の長辺12A及び／又は短辺12Bの長さによれば、ペリクル膜11の撓みを防止し易く、また、フォトマスク4に形成される回路パターンを囲み易い。

[0022] ただし、フレーム12の構成（長さ、幅、厚さ、及び形状等）は、ペリク

ル膜 1 1 の構成、フォトマスク 4 に形成される回路パターンのサイズ等によって、任意に変更可能である。フレーム 1 2 は、一体的に構成されてよく、分割可能に構成されてもよい。

- [0023] フレーム 1 2 は、
- アルミニウム；
 - アルミニウム合金（例えば 5 0 0 0 系、6 0 0 0 系、7 0 0 0 系等）；
 - 鉄鋼；
 - ステンレス鋼；
 - マグネシウム合金；
 - 炭化ケイ素（S i C）、窒化アルミニウム（A l N）、酸化アルミニウム（A l ₂ O₃）等のセラミックス；
 - セラミックスと金属との複合材料（例えば、A l - S i C、A l - A l N、A l - A l ₂ O₃等）；
 - ポリエチレン（P E）、ポリアミド（P A）、ポリカーボネート（P C）、ポリエーテルエーテルケトン（P E E K）等を利用した、エンジニアリングプラスチック；
 - ガラス繊維強化プラスチック（G F R P）、炭素繊維強化プラスチック（C F R P）等の、繊維複合材料；又は
 - これらの組み合わせ；
 - 等の、既知の材料で形成されることができる。

- [0024] フレーム 1 2 の内周面 1 2 c は、必要に応じて、異物を捕捉するための粘着成分を有してよい。ここでの粘着成分としては、
- アクリル系、酢酸ビニル系、シリコーン系、ゴム系の粘着剤；
 - シリコーン系、フッ素系のグリース；
 - 等が挙げられる。

- [0025] [ペリクル膜]

ペリクル膜 1 1 は、透明性を有する薄膜である。ペリクル膜 1 1 は、開口 O p を覆っている。ペリクル膜 1 1 は、膜それ自体の重さによって過度に撓

まないよう、ある程度の張力が掛けられた状態で、ペリクル膜用粘着剤（図示せず）を介して、フレーム12の一面12aに貼り付けられる。

[0026] ペリクル膜11は、ニトロセルロース、セルロース誘導体、フッ素ポリマー等によって形成されることができる。ペリクル膜11の厚みは、光源から放射される光の透過性、かかる光に対する耐光性、ペリクル膜11自体の自立性、等の観点から、例えば、10 μ m以下である。好ましくは、5 μ m以下、更に好ましくは、1 μ m以下である。

[0027] [保護フィルム]

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

[0028] 保護フィルム14は、ポリエステル等の樹脂によって形成されることができ、その厚みは、例えば、30~200 μ mである。保護フィルム14は、剥離性の向上のため、粘着剤層13に接する側の面に、シリコーン層又はフッ素層を有してよい。

[0029] [マスク用粘着剤層]

<概略構成>

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

[0030] ペリクル5では、フォトマスク4への粘着剤層13の貼り付け部分S1に、そのフォトマスク4の裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後にペリクル5を剥離したときの、粘着剤層13の残存率が0.001~5.0%である。残存率は、下記式：

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

により求められる。

例えば、粘着剤層 13 の貼り付け部分 S1 の面積に対して、おおよそ 1 割の面積に粘着剤層 13 が残存した場合、残存率は、おおよそ 10%、少なくとも 5.0% になると予想される。

[0031] 粘着剤層 13 の残存率が 5.0% 以下であることで、フォトマスク 4 上に残存する粘着剤層 13 の除去作業を、短時間化及び／又は簡易化でき、これにより、該除去作業に掛かる手間を少なくできる。残存率が十分小さい場合、該除去作業それ自体を省略し得る。以上より、フォトマスク 4 の取替え作業の更なる効率化が期待される。同様の観点から、上記残存率は、好ましくは、2.0% 以下、1.5% 以下、又は 1.0% 以下である。

[0032] 他方、粘着剤層 13 の残存率が 0.001% 未満である場合、そのマスク用粘着剤層の柔軟性が極めて低い、すなわち、マスク用粘着剤層が硬い場合が多く、この場合、マスク歪みを引き起こし易い。従って、粘着剤層 13 の残存率が 0.001% 以上であることで、粘着剤層 13 に起因するマスク歪みを低減することができ、これにより、フォトマスク 4 を好適に再利用し易くなり、よって、フォトマスク 4 の取替え作業の更なる効率化が期待される。

[0033] 「マスク用粘着剤層の貼り付け部分の面積」は、図 2 中、フォトマスク 4 に粘着剤層 13 を貼り付けたときの、粘着剤層 13 がフォトマスク 4 に貼り付けられている部分 S1 の面積、に相当する。そして、かかる部分 S1 の面積は、フォトマスク 4 と、粘着剤層 13 と、の接触部分の面積に相当し得る。フレーム 12 の他面 12b の全面に粘着剤層 13 が配される場合、上記部分 S1 の面積は、他面 12b の全面の面積にも相当し得る。

[0034] 「フォトマスクの裏面」は、図 2 中、フォトマスク 4 における、粘着剤層 13 が貼り付けた面とは反対側の面に相当する。図 1 のような露光装置 1 を用い、実際のリソグラフィ工程に準拠した通常環境及び通常操作のもと、Xe エキシマランプ光を 2 分間に亘って照射する。そして、実際のリソグラフィ工程に準拠した通常環境及び通常操作のもと、フォトマスク 4 からペリクル 5 を剥離する。上記により、「フォトマスクの裏面から Xe エキシマラン

プ光を2分間に亘って照射しその後ペリクルを剥離したとき」が実現される。なお、剥離は、既知の引張試験機を用い、フォトマスク4に対して垂直に1~10mm/分の速度でペリクル5を引き上げることにより、行うことができる。

[0035] 「フォトマスク上のマスク用粘着剤層の残存面積」は、上記剥離を行った後、フォトマスク4上に残存する、粘着剤層13の面積に相当する。上記残存面積は、いわゆる「糊残り面積」とも把握される。この残存面積は、例えば、目視によっておおよそ算出することができ、また、フォトマスク4の画像解析により詳細により詳細に算出することができる。

[0036] Xeエキシマランプ光の照射時間は、2分間である。Xeエキシマランプ光の照射時間が長くなるほど、粘着剤層13を硬化させ易くなり、従って、糊残りを低減し易い。本実施形態に係るペリクル5において、粘着剤層13は、Xeエキシマランプ光の照射時間が、2分という短時間が選択されるとしても、糊残り低減と、粘着剤層13に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図ることができる。

[0037] 粘着剤層13は、その粘着剤層13を伸度20%で長手方向に引張した後、その引張を解除し、3分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、0を超え10.0mN/mm²以下であることが好ましい。残留応力値が0を超え、より好ましくは1.0mN/mm²を超えである粘着剤層13は、凝集破壊し難く、よって、糊残りをより低減し易い。残留応力値が10.0mN/mm²以下である粘着剤層13は、フォトマスク4との接着力が強くなり難く、よって、糊残りをより低減し易い。また、残留応力値が10.0mN/mm²以下である粘着剤層13は、その粘着剤層13に起因するマスク歪みを好適に低減し易い。好ましくは8.0mN/mm²以下、より好ましくは6.0mN/mm²以下、更に好ましくは5.0mN/mm²以下であれば、よりマスク歪みを好適に低減し易い。なお、ここでの「伸度20%」は、下記式：

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

により明らかにされる。

- [0038] 粘着剤層13の厚みは、例えば、0.15~3.0mmでよく、リソグラフィ工程を経て実現される最終製品の分野及び/又は用途等によって適宜選択できる。半導体装置を得るためのリソグラフィを行う場合、そのリソグラフィに用いられるフォトマスクに対して好適な、粘着剤層13の厚みは、例えば、0.15mm以上、0.20mm以上、又は0.25mm以上であり、1.0mm以下、0.8mm以下、又は0.7mm以下である。液晶装置を得るためのリソグラフィを行う場合、そのリソグラフィに用いられるフォトマスクに対して好適な、粘着剤層13の厚みは、例えば、0.80mm以上、1.0mm以上、又は1.2mm以上であり、3.0mm以下、2.5mm以下、又は2.0mm以下である。
- [0039] 粘着剤層13の断面方向の平坦度は、1 μ m以上、又は2 μ m以上でよく、また、20 μ m以下、15 μ m以下、又は13 μ m以下でよい。粘着剤層13の断面方向の平坦度が1 μ m以上であれば、ペリクル5をフォトマスク4に貼り付けるときに気泡を巻き込むとしても、その気泡の抜け道を好適に確保し易くなる。また、粘着剤層13の断面方向の平坦度が20 μ m以下であれば、ペリクル5をフォトマスク4に貼り付けるときの荷重が、粘着剤層13、ひいてはフォトマスク4に均一に掛かり易くなる。よって、粘着剤層13の断面方向の平坦度が上記範囲であることで、マスク歪みを低減し易い。
- [0040] 「マスク用粘着剤層の断面方向」は、フレーム12の厚み方向に相当する。粘着剤層13の断面方向の平坦度は、以下の手法により導出できる。任意の複数点（例えば、10点、12点、15点、又は20点）について、フレーム12に配される粘着剤層13の、それぞれの断面を確認する。各断面において、最大厚み及び最小厚みの差（高低差）を求める。そして、上記複数点の数だけ得られる高低差の、平均値を求める。かかる平均値が、上記平坦度に相当する。
- [0041] 粘着剤層13の厚み、ひいては平坦度は、レーザー変位計を用いて測定す

ることができる。保護フィルム14付きのペリクル5に対しては、保護フィルム14を剥離してから平坦度を測定してもよく、平坦度が保護フィルム14の影響を受けないのであれば、保護フィルム14を付した状態で平坦度を測定してもよい。

[0042] 粘着剤層13は、例えば、

(A) 成分：特定官能基を有する主剤と、

(B) 成分：特定官能基との反応性を有する硬化剤と、

のそれぞれに由来する構造を含むことができる。

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

[0043] 粘着剤層13は、例えば、アクリル共重合体を含む。アクリル共重合体は、各種物性の制御が容易であり、また、その原料の調達も容易である。

[0044] 粘着剤層13の総量に対する(A)成分の割合は、98.0質量%以上、又は99.0質量%以上が好ましく、また、99.9質量%以下、又は99.8質量%以下が好ましい。(A)成分の割合が上記範囲であることで、フォトマスク4に対する粘着剤層13の良好な接着性と、フォトマスク4に対する粘着剤層13の適度な剥離性と、等を発現し易い。

[0045] <(A)成分：主剤>

(A)成分は、例えば、(メタ)アクリル共重合体、すなわち、(メタ)アクリル酸エステル共重合体を含む。一態様において、(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、(メタ)アクリル酸エステルと、特定官能基を有するモノマーと、の共重合体である。なかでも、(メタ)アクリル酸エステルが80~99質量%、かつ、特定官能基を有するモノマーが1~20質量%である混合物を用いて得られる共重合体が、フォトマスク4への適度な接着力を発現する観点から好ましい。

[0046] (A)成分の重量平均分子量は、例えば、70万~250万であり、この

場合、粘着剤層13の凝集力、及び／又は、粘着剤層13のフォトマスク4への接着力を、適度な大きさに制御し易く、ひいては、糊残りを低減し易い。上記と同様の観点から、(A)成分の重量平均分子量は、90万以上、又は105万以上であり、また、200万以下、又は150万以下である。

[0047] (A)成分の重量平均分子量は、例えば、そのモノマー原料を重合反応させるときの、モノマー濃度が高い場合、重合開始剤の量が少ない場合、また、重合温度が低い場合、大きくなる傾向にある。一般的に、重量平均分子量が大きいほど凝集力が大きくなる傾向があり、凝集力が大きいほど、残留応力値が大きくなる傾向がある。

[0048] (A)成分は、既知の重合法を利用して製造することができる。かかる重合法としては、例えば、ラジカル重合、イオン重合、リビング重合、リビングラジカル重合等が挙げられる。重合において、重合開始剤、連鎖移動剤、乳化剤等を、適宜選択して用いてよい。

[0049] ((メタ)アクリル酸エステル)

(メタ)アクリル酸エステルは、例えば、そのアルキル基の炭素数が1~14であり、かかるアルキル基は、直鎖状でも分岐状でもよい。ただし、糊残りを低減する観点、及びフォトマスク4に対する良好な接着性の観点等から、アルキル基は、炭素数が4~8であり、また、直鎖状であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルは、1種を単独で使用でき、また、2種以上を併用してもよい。(メタ)アクリル酸エステルは、後述する特定官能基を有さないものを意味する。

[0050] アルキル基が直鎖状の(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、等が挙げられる。

[0051] アルキル基が分岐状の(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル

酸イソペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニル、等が挙げられる。

[0052] (特定官能基を有するモノマー)

特定官能基を有するモノマーは、(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能である。ここで、「特定官能基」は、(B)成分と反応性を有する官能基を言い、例えば、カルボキシル基(-COOH)、及び/又は水酸基(-OH)である。特定官能基を有するモノマーは、1種を単独で使用でき、また、2種以上を併用してもよい。

[0053] 特定官能基を有するモノマーとしては、

(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有モノマー；

(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシヘキシル等のヒドロキシル基含有モノマー；

等が挙げられる。

[0054] 石英製のフォトマスク4は、その表面に水酸基が存在する。フォトマスク4における水酸基と、粘着剤層13における、上記カルボキシル基含有モノマーに含まれるカルボキシ基と、の間で反応が引き起こされる場合、フォトマスク4と、粘着剤層13と、の結合が強固になり易く、この場合、糊残りが生じ易くなる。従って、(A)成分の総量に対する、上記カルボキシル基含有モノマーの割合は、0.9質量%以下、0.5質量%以下、又は0.3質量%以下が好ましい。

[0055] 粘着剤層13の単位ポリマー長における、水酸基含有モノマーに含まれる水酸基と(B)成分との反応による架橋数が高まると、ポリマーの柔軟性が損なわれるため、残存応力が上昇し易くなる。

また、(A)成分における、水酸基含有モノマーに含まれる水酸基数が高まると、(B)成分との反応後に残存する水酸基数が高まり、残存した水酸

基が自然酸化又は露光環境での酸化し易く、これにより、カルボキシル基が生じ易くなる。この場合、上記のとおり、糊残りが生じ易くなる。

[0056] 従って、(A)成分の総量に対する、上記水酸基含有モノマーの割合は、(B)成分との相性にもよるが、例えば、残留応力の観点から、10質量%以下が好ましく、4.0質量%以下がより好ましく、2.0質量%以下が更に好ましい。上記水酸基含有モノマーの割合の下限值は特に限定されないが、同様の観点から、0質量%超えが好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1.0質量%以上が更に好ましい。

[0057] フォトマスク4として、その表面に、クロム蒸着膜が形成されているものが用いられてよい。この場合、光源から放射される光が、クロム蒸着膜によって遮光される。このため、フォトマスク4と、粘着剤層13と、の間の反応が、かかる光によって引き起こされることが防止される。他方、(A)成分の総量に対する、上記カルボキシル基含有モノマーの割合を、上記のとおり制御することで、クロム蒸着膜が省略されるフォトマスク4に対しても、糊残りを効果的に低減し易い。

[0058] <(B)成分：硬化剤>

(B)成分は、上記(A)成分における特定官能基との反応性を有する。

(B)成分としては、イソシアネート化合物、及び／又はエポキシ化合物が好ましく、このうち、イソシアネート化合物がより好ましい。

[0059] (A)成分の総量に対する(B)成分の割合は、0.20～3.00質量%であることが好ましい。これによれば、糊残り低減と、粘着剤層13に起因するマスク歪みの低減と、の両立を更に図り易い。同様の観点から、0.25質量%以上、0.30質量%以上、又は0.40質量%(例えば0.400質量%)以上がより好ましく、また、2.00質量%以下、1.20質量%以下、又は1.00質量%以下がより好ましい。

[0060] 粘着剤層13は各種特性を有するが、一態様において、その架橋密度と、その柔軟性と、に着目することができる。架橋密度と、柔軟性と、に着目し、それぞれの特性に有利な構成を、粘着剤層13において実現することが好

ましい。例えば、(B)成分は、架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有することが好ましい。これによれば、粘着剤層13において、糊残り低減と、粘着剤層13に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図り易い。

[0061] (B)成分における「架橋密度確保単位」は、粘着剤層13中の架橋密度を確保するための構造単位である。(B)成分が、架橋密度確保単位を有することで、かかる単位に由来する構造が粘着剤層13に導入され、その結果、本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層13中の架橋密度が確保される。

[0062] 架橋密度確保単位としては、複数のイソシアネート基、及び／又は複数のエポキシ基が好ましく、このうち、複数のイソシアネート基が好ましい。一分子中に複数のイソシアネート基を有する化合物は、例えば、多官能イソシアネート化合物と称される。多官能イソシアネート化合物としては、例えば、一分子中に3以上（例えば、3つ、4つ、5つ、6つ、7つ、又は8つ）のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

[0063] (B)成分における「柔軟性付与単位」は、粘着剤層13に柔軟性を付与するための構造単位である。(B)成分が、柔軟性付与単位を有することで、かかる単位に由来する構造が粘着剤層13に導入され、その結果、本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層13の柔軟性が付与される。

[0064] 柔軟性付与単位としては、炭素数4以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基が好ましく、このうち、炭素数5～7（炭素数5、6、又は7）のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基が好ましい。ここでのアルキル鎖は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0065] 本発明の効果に照らして好適な程度に、粘着剤層13中の架橋密度が確保され、及び／又は、粘着剤層13に柔軟性が付与されることで、フォトマスク4からペリクル5を剥離するときの粘着剤層13のちぎれを好適に防止でき、また、マスク歪みを引き起こすほどに粘着剤層13が硬くなくなり過ぎない。これにより、糊残り低減と、粘着剤層13に起因するマスク歪みの低減と、の両立を図り易く、ひいては、フォトマスク4の取替え作業の更なる

効率化を図り易い。

[0066] 一態様において、(B)成分は、脂肪族イソシアネート化合物を含むことが好ましい。これによれば、糊残り低減をより図り易くなる。同様の観点から、(B)成分の95質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物であることが好ましく、言い換えれば、(B)成分の5質量%未満が、芳香族イソシアネート化合物であることが好ましい。(B)成分中、97質量%以上が脂肪族イソシアネート化合物(3質量%未満が芳香族イソシアネート化合物)であってよく、99質量%以上が脂肪族イソシアネート化合物(1質量%未満が芳香族イソシアネート化合物)であってよく、100質量%が脂肪族イソシアネート化合物であってよい。なお、「脂肪族イソシアネート化合物」は、その分子中に芳香環を有しない、又は、その分子中に芳香環を有し、かつ、イソシアネート基と芳香環とが少なくとも2原子離れているイソシアネート化合物を言い、「芳香族イソシアネート化合物」は、イソシアネート基が直接芳香環と結合している、又は、イソシアネート基が一炭素を介して芳香環と結合しているイソシアネート化合物を言う。

[0067] (B)成分は、
イソシアヌレート骨格を有すること；
ジイソシアネートと、ジオール、トリオール等のポリオールと、の反応物を有すること；
等が好ましく、特に、
イソシアヌレート骨格における窒素(N)原子にアルキル鎖を介してイソシアネート基が付与されたイソシアネート骨格を有すること；
ジオール、トリオール等のポリオール由来の酸素(O)原子を含むウレタン結合にアルキル鎖を介してイソシアネート基が付与されたイソシアネート骨格を有すること；
等が好ましい。これによれば、上記架橋密度確保単位及び上記柔軟性付与単位を、比較的容易に、粘着剤層13に導入することができる。

[0068] 以上をまとめると、(B)成分は、

3つ以上のイソシアネート基を含むことで、粘着剤層13に十分な架橋密度を付与することができ、凝集力が向上するため、糊残り低減を図り易くなる。

また、炭素数4以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含むことで、粘着剤層13に柔軟性を付与することができ、硬化剤の効果によって凝集力が向上した際に残留応力を低く保つことができる。これにより、糊残り低減とマスク歪み低減との両立を図り易く、ひいては、フォトマスク4の取替え作業の更なる効率化を図り易い。

芳香族イソシアネートを含まないことで、硬化剤の効果によって粘着剤層13の凝集力が向上した際に、残留応力値が過度に上昇することを防ぐことができる。これにより、糊残り低減とマスク歪み低減の両立を図り易く、ひいては、フォトマスク4の取替え作業の更なる効率化を図り易い。

[0069] (B)成分としては、芳香族イソシアネート化合物、脂環族イソシアネート化合物、脂肪族イソシアネート化合物等が挙げられる。

[0070] 芳香族イソシアネート化合物としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、上記ジイソシアネートとトリメチルプロパンとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体等が例示される。芳香族イソシアネート化合物の製品としては、コロネートL(トソー株式会社製)、Desmodur L75(Covestro社製)等が例示される。

[0071] 脂環族イソシアネート化合物としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(以下、「水添MDI」と略記する場合がある。)、上記ジイソシアネートとトリメチルプロパンとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体等が例示される。脂環族イソシアネート化合物の製品としては、Desmodur Z4470(Covestro社製)、VESTANAT T1890E(Evonik社製)等が例示される。

[0072] 脂肪族イソシアネート化合物としては、1,4-ジイソシアナトブタン、

1, 5-ジイソシアナトペンタン、1, 6-ジイソシアナトヘキサン（以下、「HDI」と略記する場合がある。）、1, 9-ジイソシアナトノナン、1, 12-ジイソシアナトドデカン等が挙げられる。なかでも、脂肪族ジイソシアネートとしては、工業的に入手し易く、耐候性と塗膜の柔軟性が非常に優れることから、HDIが特に好ましい。

[0073] 3つ以上のイソシアネート基を有する化合物としては、上記ジイソシアネートとジオール、トリオール等のポリオールとの反応物、上記ジイソシアネートを原料としたイソシアヌレート体、ビュレット体等が例示される。

[0074] 上記のなかでも、脂肪族イソシアネート化合物が好ましく、そのなかでも、架橋密度確保のため、3つ以上のイソシアネート基を含むものが好ましく、3つ以上のイソシアネート基を含むもののなかでも、残留応力を低く保つため、

イソシアヌレート体；

ジイソシアネートと、ジオール、トリオール等のポリオールと、の反応物；

等を含むことがより好ましい。脂肪族イソシアネート化合物の製品としては、Desmodur N3300、N3600（Covestro社製）、コロネートHX（トーソー株式会社製）、デュラネートTPA-100、TKA-100、MFA-75B、MHG-80B、E402-80B（旭化成株式会社製）が例示される。以上説明した（B）成分は、1種を単独で使用でき、また、2種以上を併用してもよい。

[0075] <他の成分>

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

[0076] [ペリクルの製造方法]

本実施形態に係る製造方法は、

フォトマスク4への粘着剤層13の貼り付け部分S1に、そのフォトマス

ク4の裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後ペリクル5を剥離したときの、粘着剤層13の残存率が0.001~5.0%である、ペリクル5の製造方法である。

[0077] かかる製造方法は、例えば、以下の工程を有することができる。

第一工程：粘着剤層13用の前駆体組成物を得る工程。

第二工程：得られた前駆体組成物をフレーム12に塗布する工程。

第三工程：塗布した前駆体組成物を乾燥させ、粘着剤層13を得る工程。

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

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

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

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

第三(1)工程：乾燥工程。

第三(2)工程：成形工程。

[0082] 第三(1)工程では、塗布した上記前駆体組成物を乾燥させ、前駆体組成

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

[0083] 第三（２）工程では、上記前駆体組成物を、所定の厚み、及び／又は所定の幅に成型する。第三（２）工程では、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との硬化反応が更に進行するよう、成形した上記前駆体組成物を更に加熱してよい。

[0084] 本実施形態に係る製造方法は、更に、以下の工程を有してよい。

第四工程：粘着剤層１３上に保護フィルム１４を積層する工程。

[0085] 第四工程では、粘着剤層１３上に保護フィルム１４を積層する。第四工程では、保護フィルム１４を積層した後、室温（２０±３℃）で数日間に亘ってその状態を保持させてよい。これにより、粘着力が安定化する場合がある。

[0086] なお、本実施形態に係る製造方法において、ペリクル膜１１のフレーム１２への貼り付けは、第一工程の前、第一工程と第二工程の間、第二工程と第三工程の間、第三工程と第四工程の間、第四工程以降、のいずれでもよい。

[0087] [マスク用粘着剤層の試験方法]

本実施形態に係る試験方法は、

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

[0088] 上記試験方法において、得られる残存率そのものの値を閾値と比較してもよく、残存率に相関する値を閾値と比較してもよい。閾値は、適宜定めることができ、残存率そのものの値を閾値と比較する場合、その閾値は、例えば、０．００１％、及び／又は５．０％である。残存率が、が０．００１～５．０％であることで、マスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

[0089] 上記試験方法において、石英製マスクへのマスク用粘着剤層の貼り付け部

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

[0090] 以上、本実施形態について説明した。本実施形態は、上記の態様に限定されず、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

実施例

[0091] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本実施形態をより具体的に説明する。

[0092] [実施例1]

<粘着剤組成物の作製>

まず、攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、及び窒素導入管を備えた反応容器に、酢酸エチル（30質量部）と、表に記載の原料（（A）成分用の原料）と、を仕込み、窒素雰囲気下中、還流温度で8時間反応させた。反応終了後、酢酸ブチル（33質量部）を添加して、不揮発分濃度が37質量%の（メタ）アクリル酸エステル共重合体（（A）成分）の溶液を得た。得られた溶液100質量部に、表に記載の原料（（B）成分）を添加し、攪拌及び混合して、粘着剤組成物を得た。

[0093] <ペリクルの作製>

一面にペリクル膜を接着したアルミニウム合金製のフレーム（外径115mm×149mm、内径111mm×145mm、高さ3.0mm）の他面に、上記のとおり作製した粘着剤組成物を、ディスペンサーを用いて塗布した。塗布した粘着剤組成物を、2段階で加熱（1段階：115℃、11分；2段階：150℃、5分）して、マスク用粘着剤層（厚み0.30mm）を得た。

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

生した。

以上より、実施例1のペリクルを作製した。

[0094] 〔他の実施例〕及び〔比較例〕

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

[0095] 〔糊残りの顕微鏡写真〕

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

[0096] <残留応力>

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

装置名：オートグラフ (SHIMAZU EZ-S 島津製作所製)

ロードセル： 1N (クリップ式チャック)

チャック間： 10mm

クロスヘッドのスピード： 5mm/分

[0097] 以下の基準により、実施例及び比較例のペリクルを評価した。

A：残留応力値が0を超え5.0mN/mm²以下

B：残留応力値が5.0mN/mm²を超え10.0mN/mm²以下

C : 残留応力値が 10.0 mN/mm^2 超え

[0098] <糊残り>

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

[0099] フォトマスクへのマスク用粘着剤層の貼り付け部分に、フォトマスクの裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射し、その後にペリクルをフォトマスクから剥離した。剥離は、既知の引張試験機を用い、フォトマスクに対して垂直に5mm/分の速度で引き上げるにより行った。フォトマスク上を目視及び顕微鏡を用いて観察し、フォトマスク上のマスク用粘着剤層の残存面積、ひいては、マスク用粘着剤層の残存率を算出した。そして、以下の基準により、実施例及び比較例のペリクルを評価した。

A : 残存率が0.001～2.0%

B : 残存率が2.0超え5.0%以下

C : 残存率が5.0%超え

なお、Xeエキシマランプ光の照射条件は以下のとおりである。

光源 : Xe

照度 : 50 mW/cm^2

積算放射量 : 6.0 J/cm^2

[0100] <フォトマスクの取替え作業の効率性>

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

A : 「糊残り」がA評価であり、かつ、「残留応力」がA評価

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

C : 「糊残り」がC評価

[0101] [表1]

【表1】

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

B u A : ブチルアクリレート

H E A : ヒドロキシエチルアクリレート

デュラネート T P A - 1 0 0 (旭化成株式会社製)

デュラネート E 4 0 2 - 8 0 B (旭化成株式会社製)

デュラネート M H G - 8 0 B (旭化成株式会社製)

コロネート L (トーソー株式会社製)

[0102] 表から確認されるように、実施例のペリクルは、「糊残り」及び「残留応力」ともに合格評価である。よって、実施例のペリクルを用いることにより、フォトマスクの取替え作業の更なる効率化が期待される。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明は、集積回路 (I C : i n t e g r a t e d c i r c u i t) 、大規模集積回路 (L S I : L a r g e S c a l e I n t e g r a t i o n) 、液晶ディスプレイ (L C D : L i q u i d C r y s t a l D i s p l a y) 等の電子部品を得るための、リソグラフィ工程に関して、好適に適用することができる。本発明は、ペリクル、露光原版、及び露光装置、並びにペリクルの作製方法、及びマスク用粘着剤層の試験方法の分野に関して、好適に適用することができる。

符号の説明

- [0104] 1 : 露光装置
2 : 露光原版
3 : 光源
4 : フォトマスク (石英製マスク)
5 : ペリクル
6 : ステージ
1 1 : ペリクル膜
1 2 : フレーム
1 2 A : 辺 (長辺)
1 2 B : 辺 (短辺)
1 2 a : 一面
1 2 b : 他面
1 2 c : 内周面
1 2 d : 外周面
1 3 : 粘着剤層 (マスク用粘着剤層)
1 4 : 保護フィルム
Op : 開口

請求の範囲

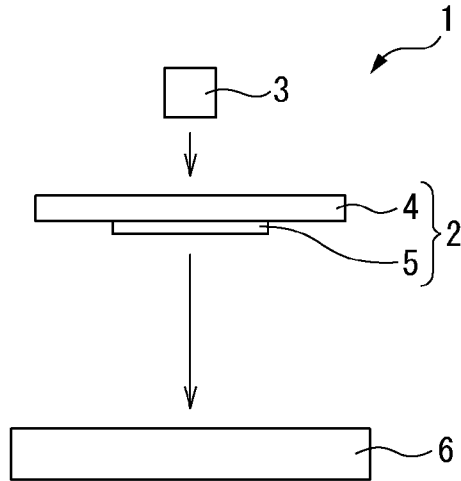
- [請求項1] ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン（Xe）エキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率（前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積／前記粘着剤層の貼り付け部分の面積）が0.001～5.0％である、ペリクル。
- [請求項2] 前記貼り付け部分に、前記マスクの裏面からXeエキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後前記ペリクルを剥離したとき、前記残存率が5.0％以下である、請求項1に記載のペリクル。
- [請求項3] 前記残存率が2.0％以下である、請求項1又は2に記載のペリクル。
- [請求項4] 前記粘着剤層を伸度20％で長手方向に引張した後にその引張を解除し、3分経過後の、単位断面積当たりの残留応力値が、0を超え10mN/mm²以下である請求項1又は2に記載のペリクル。
- [請求項5] 前記粘着剤層は、
（メタ）アクリル共重合体と、
架橋密度確保単位、及び柔軟性付与単位を有する硬化剤と、
の反応生成物を含む、請求項1又は2に記載のペリクル。
- [請求項6] 前記（メタ）アクリル共重合体は、水酸基含有モノマーを含有し、
前記（メタ）アクリル共重合体の総量に対する上記水酸基含有モノマーの割合は、4.0質量％以下である、請求項5に記載のペリクル。
- [請求項7] 前記架橋密度確保単位は、3つ以上のイソシアネート基を含み、
前記柔軟性付与単位は、炭素数4以上のアルキル鎖末端に配されるイソシアネート基を含む脂肪族イソシアネート化合物を含む、請求項5に記載のペリクル。

- [請求項8] 前記硬化剤の95質量%以上が、脂肪族イソシアネート化合物である、請求項5又は6に記載のペリクル。
- [請求項9] 前記硬化剤の5質量%未満が、芳香族イソシアネート化合物である、請求項5又は6に記載のペリクル。
- [請求項10] 前記(メタ)アクリル共重合体の総量に対する前記硬化剤の割合が、0.20~3.00質量%である、請求項5又は6に記載のペリクル。
- [請求項11] 石英製マスクと、前記マスクに装着される請求項1又は2に記載のペリクルと、を備える、露光原版。
- [請求項12] キセノン(Xe)エキシマランプ光を放射する光源と、
前記キセノン(Xe)エキシマランプ光が照射される、請求項11に記載の露光原版と、
を備える、露光装置。
- [請求項13] ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルの製造方法であって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏面からキセノン(Xe)エキシマランプ光を2分間に亘って照射しその後前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率(前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積/前記粘着剤層の貼り付け部分の面積)が0.001~5.0%である、ペリクルの製造方法。
- [請求項14] ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルを用い、
前記粘着剤層の残存率(石英製マスク上の前記粘着剤層の残存面積/前記マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分の面積)に基づく値を、所定の閾値と比較する、マスク用粘着剤層の試験方法。
- [請求項15] ペリクル膜が配されるフレームと、前記フレームに配されるマスク用粘着剤層と、を有するペリクルであって、
石英製マスクへの前記粘着剤層の貼り付け部分に、前記マスクの裏

面からキセノン (Xe) エキシマランプ光を積算放射量 6.0 J/cm^2 の条件で照射しその後に前記ペリクルを剥離したときの、前記粘着剤層の残存率 (前記マスク上の前記粘着剤層の残存面積 / 前記粘着剤層の貼り付け部分の面積) が $0.001 \sim 5.0\%$ である、ペリクル。

[図1]

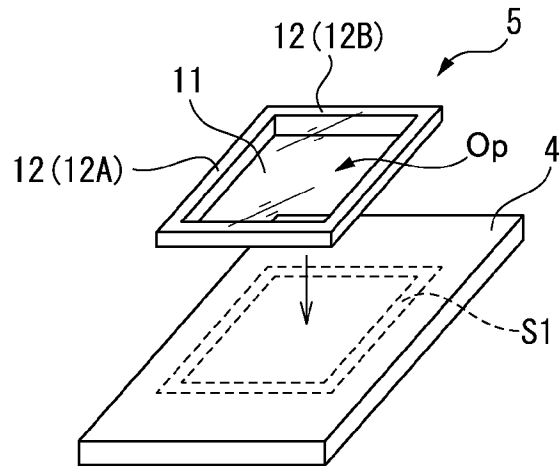
図1



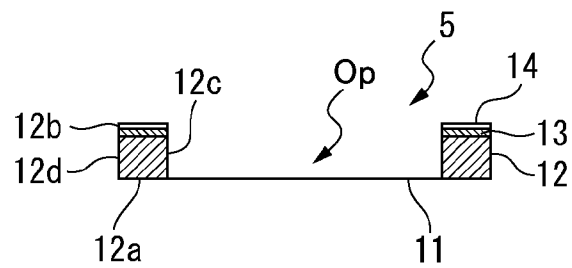
[図2]

図2

(a)



(b)



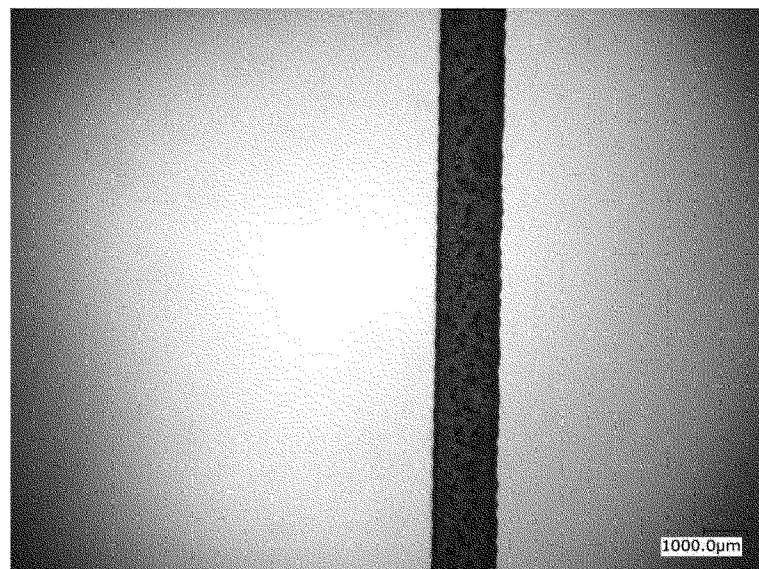
[図3]

図3

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G03F 1/62(2012.01)i FI: G03F1/62		
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) G03F1/62		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 2020-160466 A (ASAHI KASEI CORP.) 01 October 2020 (2020-10-01) claim 1, paragraphs [0090], [0096], table 1, fig. 1, 2	14
A	JP 2020-194182 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) claim 1, paragraphs [0070]-[0080], fig. 1	1-15
A	JP 2016-167070 A (ASAHI KASEI CORP.) 15 September 2016 (2016-09-15) claim 1, paragraph [0051]	1-15
A	JP 2007-156397 A (MITSUI CHEMICALS, INC.) 21 June 2007 (2007-06-21) claim 1, paragraphs [0033]-[0049], fig. 1-3	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 29 March 2023		Date of mailing of the international search report 18 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2023/002458

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-160466	A	01 October 2020	(Family: none)	
JP	2020-194182	A	03 December 2020	US 2022/0214611 A1 claim 1, paragraphs [0123]- [0139], fig. 1	
				WO 2020/213659 A1	
				KR 10-2021-0153109 A	
				TW 202100702 A	
				CN 113924526 A	
JP	2016-167070	A	15 September 2016	CN 102073213 A	
				KR 10-2011-0055430 A	
				TW 201130937 A	
JP	2007-156397	A	21 June 2007	US 2006/0257754 A1 claim 1, paragraphs [0032]- [0051], fig. 1-3	
				DE 102006021505 A1	
				KR 10-2006-0116152 A	
				CN 1862378 A	
				TW 200639580 A	

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 FI: G03F1/62		
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）） G03F1/62		
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 - 2023年	
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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	JP 2020-160466 A (旭化成株式会社) 01.10.2020 (2020 - 10 - 01) [請求項1], 段落[0090], [0096], 表1, 図1-2	14
A	JP 2020-194182 A (信越化学工業株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) [請求項1], 段落[0070]-[0080], 図1	1-15
A	JP 2016-167070 A (旭化成株式会社) 15.09.2016 (2016 - 09 - 15) [請求項1], 段落[0051]	1-15
A	JP 2007-156397 A (三井化学株式会社) 21.06.2007 (2007 - 06 - 21) [請求項1], 段落[0033]-[0049], 図1-3	1-15
<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、一般的な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	29. 03. 2023	国際調査報告の発送日 18. 04. 2023
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） 植木 隆和 2G 3706 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	

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/JP2023/002458

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-160466 A	01.10.2020	(ファミリーなし)	
JP 2020-194182 A	03.12.2020	US 2022/0214611 A1 [請求項1], 段落[0123]-[0139], 図1 WO 2020/213659 A1 KR 10-2021-0153109 A TW 202100702 A CN 113924526 A	
JP 2016-167070 A	15.09.2016	CN 102073213 A KR 10-2011-0055430 A TW 201130937 A	
JP 2007-156397 A	21.06.2007	US 2006/0257754 A1 [請求項1], 段落[0032]-[0051], 図1-3 DE 102006021505 A1 KR 10-2006-0116152 A CN 1862378 A TW 200639580 A	