



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I870772 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：112103786

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : **G03F1/62 (2012.01)** **G03F1/64 (2012.01)**
 G03F1/84 (2012.01) **G03F7/20 (2006.01)**
 C09J133/08 (2006.01) **C09J11/06 (2006.01)**

(30)優先權：2022/02/04 日本 2022-016697

(71)申請人：日商三井化學股份有限公司(日本)MITSUI CHEMICALS, INC. (JP)

日本

(72)發明人：吉村裕 YOSHIMURA, YUTAKA (JP)；柿原惠一 KAKIHARA, KEIICHI (JP)；田
 中亮 TANAKA, RYO (JP)；丸山裕司 MARUYAMA, YUJI (JP)；東昌嗣 HIGASHI,
 MASATSUGU (JP)；山内理計 YAMAUCHI, MASAKAZU (JP)；田中友和
 TANAKA, TOMOKAZU (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201033730A

TW 202122914A

CN 101887846A

JP 2020-160466A

審查人員：吳彥華

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：3 共 38 頁

(54)名稱

護膜、曝光原版、曝光裝置、及護膜之製作方法

(57)摘要

本發明之護膜 5 係具有供配置護膜薄膜 11 之框體 12、及配置於框體 12 之遮罩用黏著劑層 13 者，且當向黏著劑層 13 與石英製遮罩 4 之貼附部分 S1，自該遮罩 4 之背面持續 2 分鐘照射氙(Xe)準分子燈，其後使護膜 5 剝離時，黏著劑層 13 之殘存率(石英製遮罩 4 上之黏著劑層 13 之殘存面積/黏著劑層 13 之貼附部分 S1 之面積)為 0.001~5.0%。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:曝光裝置

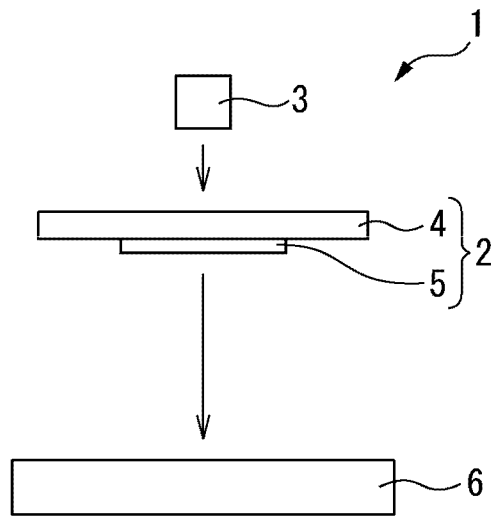
2:曝光原版

3:光源

4:光罩(石英製遮罩)

5:護膜

6:平台



【圖1】

公告本

I870772

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

護膜、曝光原版、曝光裝置、及護膜之製作方法

【中文】

本發明之護膜5係具有供配置護膜薄膜11之框體12、及配置於框體12之遮罩用黏著劑層13者，且

當向黏著劑層13與石英製遮罩4之貼附部分S1，自該遮罩4之背面持續2分鐘照射氙(Xe)準分子燈，其後使護膜5剝離時，黏著劑層13之殘存率(石英製遮罩4上之黏著劑層13之殘存面積/黏著劑層13之貼附部分S1之面積)為0.001~5.0%。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:曝光裝置
- 2:曝光原版
- 3:光源
- 4:光罩(石英製遮罩)
- 5:護膜
- 6:平台

【發明說明書】

【中文發明名稱】

護膜、曝光原版、曝光裝置、及護膜之製作方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種護膜、曝光原版、及曝光裝置、以及護膜之製作方法、及遮罩用黏著劑層之試驗方法。

【先前技術】

【0002】

在用於製造電子零件之微影術步驟中，為了光罩之防塵，有時使用護膜。護膜具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於框體之遮罩用黏著劑層，且經由遮罩用黏著劑層貼附於光罩。

【0003】

另一方面，遮罩用黏著劑層若接收到曝光時之雜散光，則容易與光罩之表面發生反應，其結果，遮罩用黏著劑層與光罩之密接性容易變高。於該情形時，可能會出現所謂「糊劑殘留」之現象，即，儘管使護膜自光罩剝離，但遮罩用黏著劑層之黏著劑仍殘存於光罩上。近年來，隨著曝光用光之短波長化，光罩之更換頻度亦變高，於此類情況下，期待容易減少糊劑殘留之護膜。

【0004】

對此，提出了一種以減少糊劑殘留為目的之一的護膜(參照專利文獻1)。專利文獻1中，提出了將遮罩用黏著劑層中之含羧酸之單體單元之含

量控制為相對於(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物100質量%為0.9質量%以下之方案。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開2017-90719號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】

然而，存在如下背景：與專利文獻1中所記載之技術所達成之糊劑殘留之減少相比，要求糊劑殘留之進一步減少。藉由實現糊劑殘留之進一步之減少，從而期待光罩之更換作業之進一步之效率化。

又，由於在加熱與光照射下，護膜之劣化行為有所不同，因此存在如下背景：期待對專利文獻1中所記載之糊劑殘留之評價進行研究。

【0007】

又，由微影術步驟所形成之圖案愈發要求高精細化，在此情況下，光罩之變形、即「遮罩變形」開始被視作問題。基於上述防止糊劑殘留之觀點而言，降低遮罩用黏著劑層之柔軟性多較為有用，但認為柔軟性較低之遮罩用黏著劑層容易引起遮罩變形。貼附於光罩之遮罩用黏著劑層被認為是引起遮罩變形之原因之一，若減少因遮罩用黏著劑層所引起之遮罩變形，則亦可期待遮罩之更換作業之進一步之效率化。

【0008】

本發明係鑒於此種情況而成者。本發明之目的在於提供一種可實現

光罩之更換作業之進一步之效率化的護膜。

又，本發明之目的在於提供使用上述護膜之曝光原版、及曝光裝置、以及護膜之製作方法、及遮罩用黏著劑層之試驗方法。

[解決問題之技術手段]

【0009】

本發明之實施方式之例如下所述。

[1]

一種護膜，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層者，且

當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為0.001~5.0%。

[2]

如項目1所記載之護膜，其中當向上述貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述殘存率為5.0%以下。

[3]

如項目1或2所記載之護膜，其中上述殘存率為2.0%以下。

[4]

如項目1至3中任一項所記載之護膜，其中使上述黏著劑層在長邊方向上以20%之伸長率進行拉伸後，解除該拉伸，經過3分鐘後之每單位截面面積之殘留應力值超過0且為10 mN/mm²以下。

[5]

如項目1至4中任一項所記載之護膜，其中上述黏著劑層包含：

(甲基)丙烯酸系共聚物、與

具有交聯密度確保單元及柔軟性賦予單元之硬化劑之反應產物。

[6]

如項目5所記載之護膜，其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有含羥基之單體，

上述含羥基之單體相對於上述(甲基)丙烯酸系共聚物之總量之比率為4.0質量%以下。

[7]

如項目5所記載之護膜，其包含脂肪族異氰酸酯化合物，該脂肪族異氰酸酯化合物中，上述交聯密度確保單元含有3個以上之異氰酸基，

上述柔軟性賦予單元含有配置於碳數4以上之烷基鏈末端之異氰酸基。

[8]

如項目5或6所記載之護膜，其中上述硬化劑之95質量%以上為脂肪族異氰酸酯化合物。

[9]

如項目5至8中任一項所記載之護膜，其中上述硬化劑之未達5質量%為芳香族異氰酸酯化合物。

[10]

如項目5至9中任一項所記載之護膜，其中上述硬化劑相對於上述(甲基)丙烯酸系共聚物之總量之比率為0.20~3.00質量%。

[11]

一種曝光原版，其具備石英製遮罩、及安裝於上述遮罩之如項目1至10中任一項所記載之護膜。

[12]

一種曝光裝置，其具備：

放射氙(Xe)準分子燈光之光源；及

被上述氙(Xe)準分子燈光照射之如項目11所記載之曝光原版。

[13]

一種護膜之製造方法，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層之護膜之製造方法，且

當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為0.001~5.0%。

[14]

一種遮罩用黏著劑層之試驗方法，其係使用具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層之護膜，

將基於上述黏著劑層之殘存率(石英製遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層與上述遮罩之貼附部分之面積)之值與規定之閾值進行比較。

[15]

一種護膜，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層者，且

當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面以累計放射量 6.0 J/cm^2 之條件照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為 $0.001 \sim 5.0\%$ 。

[發明之效果]

【0010】

根據本發明，可提供一種藉由實現同時減少糊劑殘留、與減少因遮罩用黏著劑層所引起之遮罩變形，從而可實現光罩之更換作業之進一步之效率化的護膜。又，根據本發明，可提供一種使用上述護膜之曝光原版、及曝光裝置、以及護膜之製作方法、及遮罩用黏著劑層之試驗方法。

【圖式簡單說明】

【0011】

圖1係表示本實施方式之曝光裝置及曝光原版之構成例之圖。

圖2(a)、(b)係表示本實施方式之護膜之構成例之圖。

圖3(a)、(b)係實施例及比較例中之用於說明糊劑殘留之顯微鏡照片。

【實施方式】

【0012】

以下，對本發明之實施方式(以下，稱為「本實施方式」)進行說明。本實施方式中，使用「 \sim 」所記載之數值範圍內涵蓋「 \sim 」前後所記載之數值。本實施方式中，分段性地記載之數值範圍內，某數值範圍內所記載之上限值或下限值可替換為另一分段性記載之數值範圍之上限值或下限值。本實施方式中，某數值範圍內所記載之上限值或下限值亦可替換為實

施例中所記載之值。本實施方式中，「步驟」之用語不僅涵蓋獨立之步驟，當該步驟無法與其他步驟明確區分時，只要達成步驟之功能，則該步驟亦涵蓋於本用語中。為了進一步實現明確性，有時誇張表示圖式之各部之比例尺、形狀及長度。

【0013】

[曝光裝置及曝光原版]

圖1係表示本實施方式之曝光裝置1及曝光原版2之構成例之模式圖。如圖所示，曝光裝置1具備放射光之光源3、及被該光照射之曝光原版2，其中，曝光原版2具備光罩4、及安裝於光罩4之護膜5。

【0014】

自光源3放射之光為Xe準分子燈光，光罩4為石英製。以下，有時將包含石英並由其所構成之光罩稱作石英製遮罩。

【0015】

護膜5以覆蓋形成於光罩4之電路圖案(未圖示)之方式貼附於光罩4。護膜5係作為光罩4之防塵罩發揮功能。曝光裝置1中，自光源3放射之光(圖1中之箭頭)通過光罩4之電路圖案，進而透過護膜5之護膜薄膜後，導向平台6上之光阻(未圖示)。

【0016】

曝光裝置1及曝光原版2中，由於具備本實施方式之護膜5，因此可實現同時減少糊劑殘留、與減少因遮罩用黏著劑層所引起之遮罩變形，進而可實現光罩4之更換作業之進一步之效率化。

【0017】

[護膜]

[概略構成]

圖2(a)、(b)係表示本實施方式之護膜5之構成例之圖。如圖所示，護膜5具有供配置護膜薄膜11之框體12、及配置於框體12之遮罩用黏著劑層(以下，有時簡稱為「黏著劑層」)13。護膜5中，當向黏著劑層13與光罩4之貼附部分S1，自該光罩4之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使護膜5剝離時，黏著劑層13之殘存率為0.001~5.0%。

【0018】

根據上述之構成，可實現同時減少糊劑殘留、與減少因黏著劑層13所引起之遮罩變形，進而可實現光罩4之更換作業之進一步之效率化。

【0019】

[框體]

框體12係用於支持護膜薄膜11之構件。框體12具備一對邊12A、及一對邊12B。邊12A可為長邊，邊12B可為短邊。由該等長邊12A及短邊12B形成長方形形狀之外形，且於該外形之內側形成有長方形形狀之開口Op。

【0020】

長邊12A與短邊12B均為大致長方體形狀。長邊12A與短邊12B分別具有4個面(一個面12a、與一個面12a相反一側之另一個面12b、內周面12c、及與內周面12c相反一側之外周面12d)。一個面12a具有用於供貼附護膜薄膜11之區域，另一個面12b具有用於供形成黏著劑層13之區域。

【0021】

長邊12A之長度例如為50 mm以上、80 mm以上、或100 mm以上，又，為200 mm以下、180 mm以下、或160 mm以下。短邊12B之長度為30

mm以上、50 mm以上、或80 mm以上，又，為180 mm以下、160 mm以下、或140 mm以下。根據上述之長邊12A及/或短邊12B之長度，容易防止護膜薄膜11之撓曲，又，容易圍住形成於光罩4之電路圖案。

【0022】

但，框體12之構成(長度、寬度、厚度、及形狀等)能夠根據護膜薄膜11之構成、形成於光罩4之電路圖案之尺寸等而任意地變更。框體12可構成為一體，亦可構成為可分割。

【0023】

框體12可由已知之材料所形成，如：

鋁；

鋁合金(例如，5000系列、6000系列、7000系列等)；

鐵鋼；

不鏽鋼；

鎂合金；

碳化矽(SiC)、氮化鋁(AlN)、氧化鋁(Al_2O_3)等陶瓷；

陶瓷與金屬之複合材料(例如，Al-SiC、Al-AlN、Al- Al_2O_3 等)；

利用聚乙烯(PE)、聚醯胺(PA)、聚碳酸酯(PC)、聚醚醚酮(PEEK)等之工程塑膠；

玻璃纖維強化塑膠(GFRP)、碳纖維強化塑膠(CFRP)等纖維複合材料；或

其等之組合等。

【0024】

框體12之內周面12c可視需要具有用於捕捉異物之黏著成分。此處，

作為黏著成分，可例舉：

丙烯酸系、乙酸乙烯酯系、矽酮系、橡膠系之黏著劑；

矽酮系、氟系之潤滑油等。

【0025】

[護膜薄膜]

護膜薄膜11係具有透明性之薄膜。護膜薄膜11覆蓋開口Op。護膜薄膜11係以被施加一定程度之張力而不會因膜本身之重量而過度撓曲之狀態，經由護膜薄膜用黏著劑(未圖示)，貼附於框體12之一個面12a。

【0026】

護膜薄膜11可由硝化纖維素、纖維素衍生物、氟聚合物等所形成。作為護膜薄膜11之厚度，基於自光源放射之光之透光性、對該光之耐光性、護膜薄膜11本身之自支撐性等觀點而言，例如為10 μm 以下。較佳為5 μm 以下，進而較佳為1 μm 以下。

【0027】

[保護膜]

護膜5可具備積層於黏著劑層13之保護膜14(襯墊)。保護膜14係在護膜5之保管時或運輸時，保護黏著劑層13，並且，在將護膜5安裝於光罩4時，自黏著劑層13剝離。

【0028】

保護膜14可由聚酯等樹脂所形成，其厚度例如為30~200 μm 。作為保護膜14，為了提高剝離性，可於與黏著劑層13相接之側之面具有矽酮層或氟層。

【0029】

[遮罩用黏著劑層]

<概略構成>

黏著劑層13係用於將框體12貼附於光罩4之構件。黏著劑層13可配置於框體12之另一個面12b。

【0030】

護膜5中，當向黏著劑層13與光罩4之貼附部分S1，自該光罩4之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使護膜5剝離時，黏著劑層13之殘存率為0.001~5.0%。殘存率係由下述式所求出：

殘存率=(光罩4上之黏著劑層13之殘存面積)/(黏著劑層13之貼附部分S1之面積)。

例如，當黏著劑層13以相對於黏著劑層13之貼附部分S1之面積為大約10%之面積殘存時，預計殘存率為大約10%，至少為5.0%。

【0031】

若黏著劑層13之殘存率為5.0%以下，則可使殘存於光罩4上之黏著劑層13之去除作業實現短時間化及/或簡易化，由此可減少該去除作業所花費之工夫。於殘存率足夠小之情形時，可直接省去該去除作業。由上可知，期待光罩4之更換作業之進一步之效率化。基於相同之觀點而言，上述殘存率較佳為2.0%以下、1.5%以下、或1.0%以下。

【0032】

另一方面，於黏著劑層13之殘存率未達0.001%之情形時，多數情況下該遮罩用黏著劑層之柔軟性極其低，即，遮罩用黏著劑層較硬，於該情形時，容易引起遮罩變形。因此，若黏著劑層13之殘存率為0.001%以上，則可減少因黏著劑層13所引起之遮罩變形，由此容易較好地再利用光

罩4，因此期待光罩4之更換作業之進一步之效率化。

【0033】

「遮罩用黏著劑層之貼附部分之面積」相當於圖2中之部分S1之面積，該部分S1係將黏著劑層13貼附於光罩4時，黏著劑層13貼附於光罩4之部分。並且，該部分S1之面積可相當於光罩4、與黏著劑層13之接觸部分之面積。於黏著劑層13配置於框體12之另一個面12b之整個面之情形時，上述部分S1之面積亦可相當於另一個面12b之整個面之面積。

【0034】

「光罩之背面」相當於圖2中之光罩4與貼附有黏著劑層13之面相反一側之面。使用如圖1般之曝光裝置1，根據以實際之微影術步驟為依據之常見環境及常見操作，持續2分鐘照射Xe準分子燈光。然後，根據以實際之微影術步驟為依據之常見環境及常見操作，使護膜5自光罩4剝離。如上所述，實現「當自光罩之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使護膜剝離時」。再者，可如下述般進行剝離，即，使用已知之拉伸試驗機，以垂直於光罩4且為1~10 mm/分鐘之速度拉拽護膜5。

【0035】

「光罩上之遮罩用黏著劑層之殘存面積」相當於在進行了上述剝離後殘存於光罩4上之黏著劑層13之面積。上述殘存面積亦可理解為所謂「糊劑殘留面積」。該殘存面積例如可藉由目視大致算出，還可藉由光罩4之圖像解析，詳細地算出。

【0036】

Xe準分子燈光之照射時間為2分鐘。Xe準分子燈光之照射時間越長，則黏著劑層13越容易硬化，因此，容易減少糊劑殘留。本實施方式之

護膜5中，即便黏著劑層13之Xe準分子燈光之照射時間選擇較短之2分鐘，亦可實現同時減少糊劑殘留、與減少因黏著劑層13所引起之遮罩變形。

【0037】

黏著劑層13中，使該黏著劑層13在長邊方向上以20%之伸長率進行拉伸後，解除該拉伸，經過3分鐘後之每單位截面面積之殘留應力值較佳為超過0且為10.0 mN/mm²以下。殘留應力值超過0、更佳為超過1.0 mN/mm²之黏著劑層13不易凝聚破壞，因此更加容易減少糊劑殘留。殘留應力值為10.0 mN/mm²以下之黏著劑層13中，其與光罩4之接著力不易變強，因此更加容易減少糊劑殘留。又，殘留應力值為10.0 mN/mm²以下之黏著劑層13容易較好地減少因該黏著劑層13所引起之遮罩變形。只要殘留應力值較佳為8.0 mN/mm²以下，更佳為6.0 mN/mm²以下，進而較佳為5.0 mN/mm²以下，則更加容易較好地減少遮罩變形。再者，此處之「20%之伸長率」係由下述式所明確：

20%之伸長率 = $\{(\text{拉伸後之遮罩用黏著劑層之長度} - \text{拉伸前之遮罩用黏著劑層之長度}) / \text{拉伸前之遮罩用黏著劑層之長度}\} \times 100$ 。

【0038】

黏著劑層13之厚度例如可為0.15~3.0 mm，可根據經過微影術步驟所實現之最終製品之領域及/或用途等，適當地進行選擇。於進行用於獲得半導體裝置之微影術之情形時，對用於該微影術之光罩而言較合適之黏著劑層13之厚度例如為0.15 mm以上、0.20 mm以上、或0.25 mm以上，且為1.0 mm以下、0.8 mm以下、或0.7 mm以下。於進行用於獲得液晶裝置之微影術之情形時，對用於該微影術之光罩而言較合適之黏著劑層13之

厚度例如為0.80 mm以上、1.0 mm以上、或1.2 mm以上，且為3.0 mm以下、2.5 mm以下、或2.0 mm以下。

【0039】

黏著劑層13之剖面方向之平坦度可為1 μm 以上、或2 μm 以上，又，可為20 μm 以下、15 μm 以下，或13 μm 以下。若黏著劑層13之剖面方向之平坦度為1 μm 以上，則當將護膜5貼附於光罩4時，即便夾帶氣泡，亦容易較好地確保該氣泡之消除路徑。又，若黏著劑層13之剖面方向之平坦度為20 μm 以下，則將護膜5貼附於光罩4時之負載容易均勻地施加於黏著劑層13、以及光罩4。因此，若黏著劑層13之剖面方向之平坦度為上述範圍，則容易減少遮罩變形。

【0040】

「遮罩用黏著劑層之剖面方向」相當於框體12之厚度方向。黏著劑層13之剖面方向之平坦度可藉由以下方法導出。對配置於框體12之黏著劑層13之任意複數個點(例如，10個點、12個點、15個點、或20個點)，確認各點處之剖面。各剖面中，求出最大厚度及最小厚度之差(高低差)。然後，求出與上述複數個點之數量對應之高低差之平均值。該平均值即相當於上述平坦度。

【0041】

黏著劑層13之厚度、以及平坦度可使用雷射移位計進行測定。對於附有保護膜14之護膜5而言，可在使保護膜14剝離後測定平坦度，只要平坦度不會受到保護膜14之影響，則亦可在附有保護膜14之狀態下測定平坦度。

【0042】

黏著劑層13例如可包含分別來自如下成分之結構：

(A)成分：具有特定官能基之主劑；

(B)成分：與特定官能基具有反應性之硬化劑。

換言之，黏著劑層13可包含上述(A)成分、與上述(B)成分之反應產物並由其所構成。根據上述(A)成分、與上述(B)成分之各自之種類、及/或比率等，可控制黏著劑層13之各種物性，進而可控制上述殘存率。

【0043】

黏著劑層13例如包含丙烯酸系共聚物。丙烯酸系共聚物使得各種物性之控制變得容易，又，其原料之準備亦容易。

【0044】

(A)成分相對於黏著劑層13之總量之比率較佳為98.0質量%以上、或99.0質量%以上，又，較佳為99.9質量%以下、或99.8質量%以下。若(A)成分之比率為上述範圍，則容易表現出黏著劑層13與光罩4之良好之接著性、及黏著劑層13與光罩4之適度之剝離性等特性。

【0045】

<(A)成分：主劑)>

(A)成分例如包含(甲基)丙烯酸系共聚物、即(甲基)丙烯酸酯共聚物。於一態樣中，(甲基)丙烯酸酯共聚物係(甲基)丙烯酸酯、與具有特定官能基之單體之共聚物。其中，基於表現出與光罩4之適度之接著力之觀點而言，較佳為使用(甲基)丙烯酸酯為80~99質量%、且具有特定官能基之單體為1~20質量%之混合物所獲得之共聚物。

【0046】

(A)成分之重量平均分子量例如為70萬~250萬，於該情形時，容易

將黏著劑層13之凝聚力、及/或黏著劑層13與光罩4之接著力控制為適度之大小，進而容易減少糊劑殘留。基於與上述相同之觀點而言，(A)成分之重量平均分子量為90萬以上、或105萬以上，又，為200萬以下、或150萬以下。

【0047】

關於(A)成分之重量平均分子量，例如於其單體原料進行聚合反應時之單體濃度較高之情形、聚合起始劑之量較少之情形、且聚合溫度較低之情形時，存在變大之傾向。一般而言，重量平均分子量越大，則凝聚力存在變大之傾向，凝聚力越大，則殘留應力值存在變大之傾向。

【0048】

(A)成分可利用已知之聚合法進行製造。作為該聚合法，例如可例舉：自由基聚合、離子聚合、活性聚合、活性自由基聚合等。聚合過程中，可適當地選擇聚合起始劑、鏈轉移劑、乳化劑等來使用。

【0049】

((甲基)丙烯酸酯)

(甲基)丙烯酸酯中，例如其烷基之碳數為1~14，且該烷基可為直鏈狀或支鏈狀。但，基於減少糊劑殘留之觀點、及與光罩4之良好之接著性之觀點等而言，烷基之碳數較佳為4~8，且較佳為直鏈狀。(甲基)丙烯酸酯可單獨使用1種，又，亦可併用2種以上。(甲基)丙烯酸酯係指不具有後述之特定官能基者。

【0050】

作為烷基為直鏈狀之(甲基)丙烯酸酯，可例舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸

己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯等。

【0051】

作為烷基為支鏈狀之(甲基)丙烯酸酯，可例舉：(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸異壬酯等。

【0052】

(具有特定官能基之單體)

具有特定官能基之單體可與(甲基)丙烯酸酯共聚。此處，「特定官能基」係指與(B)成分具有反應性之官能基，例如為羧基(-COOH)、及/或羥基(-OH)。具有特定官能基之單體可單獨使用1種，又，亦可併用2種以上。

【0053】

作為具有特定官能基之單體，

可例舉：(甲基)丙烯酸、伊康酸、順丁烯二酸、丁烯酸等含羧基之單體；

(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯等含羥基之單體等。

【0054】

石英製之光罩4中，於其表面存在羥基。當光罩4中之羥基、與黏著劑層13中之上述含羧基之單體所含之羧基之間發生反應時，光罩4與黏著劑層13之結合容易變得牢固，於該情形時，容易產生糊劑殘留。因此，上

述含羧基之單體相對於(A)成分之總量之比率較佳為0.9質量%以下、0.5質量%以下、或0.3質量%以下。

【0055】

若黏著劑層13之單元聚合物長度中之因含羥基之單體所含之羥基與(B)成分之反應所導致之交聯數變高，則聚合物之柔軟性受損，因此殘存應力容易上升。

又，若(A)成分中之含羥基之單體所含之羥基數變高，則(A)成分與(B)成分反應後殘存之羥基數變高，殘存之羥基容易自然氧化或於曝光環境下氧化，因此容易生成羧基。於該情形時，如上所述，容易產生糊劑殘留。

【0056】

因此，上述含羥基之單體相對於(A)成分之總量之比率雖根據與(B)成分之相容性而有所不同，但例如基於殘留應力之觀點而言，較佳為10質量%以下，更佳為4.0質量%以下，進而較佳為2.0質量%以下。上述含羥基之單體之比率之下限值並無特別限定，基於相同之觀點而言，較佳為超過0質量%，更佳為0.5質量%以上，進而較佳為1.0質量%以上。

【0057】

光罩4可使用於其表面形成有鉻蒸鍍膜者。於該情形時，自光源放射之光被鉻蒸鍍膜遮擋。因此，防止因該光引起光罩4與黏著劑層13之間之反應。另一方面，若如上所述地控制上述含羧基之單體相對於(A)成分之總量之比率，則對於省去了鉻蒸鍍膜之光罩4而言，亦容易有效地減少糊劑殘留。

【0058】

<(B)成分：硬化劑)>

(B)成分與上述(A)成分中之特定官能基具有反應性。作為(B)成分，較佳為異氰酸酯化合物、及/或環氧化合物，其中，更佳為異氰酸酯化合物。

【0059】

(B)成分相對於(A)成分之總量之比率較佳為0.20~3.00質量%。由此，容易進一步實現糊劑殘留之減少、與因黏著劑層13所引起之遮罩變形之減少。基於相同之觀點而言，更佳為0.25質量%以上、0.30質量%以上、或0.40質量%(例如，0.400質量%)以上，又，更佳為2.00質量%以下、1.20質量%以下、或1.00質量%以下。

【0060】

黏著劑層13具有各種特性，於一態樣中，可著眼於其交聯密度、及其柔軟性。較佳為著眼於交聯密度、及柔軟性，使黏著劑層13中實現有利於各特性之構成。例如，(B)成分較佳為具有交聯密度確保單元、及柔軟性賦予單元。由此，黏著劑層13容易實現同時減少糊劑殘留、與減少因黏著劑層13所引起之遮罩變形。

【0061】

(B)成分中之「交聯密度確保單元」係用於確保黏著劑層13中之交聯密度之結構單元。若(B)成分具有交聯密度確保單元，則向黏著劑層13導入來自該單元之結構，其結果，以依照本發明之效果而言較合適之程度確保黏著劑層13中之交聯密度。

【0062】

作為交聯密度確保單元，較佳為複數個異氰酸基、及/或複數個環氧

基，其中，較佳為複數個異氰酸基。一分子中具有複數個異氰酸基之化合物例如被稱作多官能異氰酸酯化合物。作為多官能異氰酸酯化合物，例如可例舉：一分子中具有3個以上(例如，3個、4個、5個、6個、7個、或8個)異氰酸基之化合物。

【0063】

(B)成分中之「柔軟性賦予單元」係用於向黏著劑層13賦予柔軟性之結構單元。若(B)成分具有柔軟性賦予單元，則向黏著劑層13導入來自該單元之結構，其結果，以依照本發明之效果而言較合適之程度向黏著劑層13賦予柔軟性。

【0064】

作為柔軟性賦予單元，較佳為配置於碳數4以上之烷基鏈末端之異氰酸基，其中，較佳為配置於碳數5~7(碳數5、6、或7)之烷基鏈末端之異氰酸基。此處，烷基鏈可為直鏈狀、支鏈狀、環狀之任一種。

【0065】

若以依照本發明之效果而言較合適之程度確保黏著劑層13中之交聯密度，及/或向黏著劑層13賦予柔軟性，則當使護膜5自光罩4剝離時，可較好地防止黏著劑層13之斷裂，又，黏著劑層13不會變得過於不硬以致引起遮罩變形。由此，容易實現同時減少糊劑殘留、與減少因黏著劑層13所引起之遮罩變形，進而容易實現光罩4之更換作業之進一步之效率化。

【0066】

於一態樣中，(B)成分較佳為包含脂肪族異氰酸酯化合物。由此，更加容易實現糊劑殘留之減少。基於相同之觀點而言，較佳為(B)成分之95質量%以上為脂肪族異氰酸酯化合物，換言之，較佳為(B)成分之未達5質

量%為芳香族異氰酸酯化合物。(B)成分中，脂肪族異氰酸酯化合物可為97質量%以上(芳香族異氰酸酯化合物未達3質量%)，脂肪族異氰酸酯化合物可為99質量%以上(芳香族異氰酸酯化合物未達1質量%)，脂肪族異氰酸酯化合物亦可為100質量%。再者，「脂肪族異氰酸酯化合物」係指其分子中不具有芳香環之異氰酸酯化合物，或其分子中具有芳香環，且異氰酸基與芳香環至少隔開2個原子之異氰酸酯化合物，「芳香族異氰酸酯化合物」係指異氰酸基直接鍵結於芳香環之異氰酸酯化合物，或異氰酸基經由1個碳鍵結於芳香環之異氰酸酯化合物。

【0067】

關於(B)成分，較佳為

具有異氰尿酸酯骨架；

具有二異氰酸酯與二醇、三醇等多元醇之反應物；等；

特佳為

具有異氰酸基經由烷基鏈而賦予至異氰尿酸酯骨架中之氮(N)原子的異氰酸酯骨架；

具有異氰酸基經由烷基鏈而賦予至包含來自二醇、三醇等多元醇之氧(O)原子之胺基甲酸酯鍵的異氰酸酯骨架；等。由此，可將上述交聯密度確保單元及上述柔軟性賦予單元相對容易地導入至黏著劑層13。

【0068】

綜上所述，

若(B)成分含有3個以上之異氰酸基，則可向黏著劑層13賦予充分之交聯密度，使凝聚力提高，因此容易實現糊劑殘留之減少。

又，若(B)成分含有配置於碳數4以上之烷基鏈末端之異氰酸基，則

可向黏著劑層13賦予柔軟性，且當凝聚力因硬化劑之效果而提高時，可保持殘留應力較低。由此，容易實現同時減少糊劑殘留、與減少遮罩變形，進而容易實現光罩4之更換作業之進一步之效率化。

若(B)成分不含芳香族異氰酸酯，則當黏著劑層13之凝聚力因硬化劑之效果而提高時，可防止殘留應力值過度上升。由此，容易實現同時同時減少糊劑殘留、與減少遮罩變形，進而容易實現光罩4之更換作業之進一步之效率化。

【0069】

作為(B)成分，可例舉：芳香族異氰酸酯化合物、脂環族異氰酸酯化合物、脂肪族異氰酸酯化合物等。

【0070】

作為芳香族異氰酸酯化合物，可例示：二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、上述二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之反應物、以上述二異氰酸酯作為原料而成之異氰尿酸酯體等。作為芳香族異氰酸酯化合物之製品，可例示：Coronate L(TOSO股份有限公司製造)、DesmodurL75(科思創公司製造)等。

【0071】

作為脂環族異氰酸酯化合物，可例示：異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)、1,4-雙(異氰酸基甲基)環己烷(以下，有時簡稱為「氫化XDI」)、上述二異氰酸酯與三羥甲基丙烷之反應物、以上述二異氰酸酯作為原料而成之異氰尿酸酯體等。作為脂環族異氰酸酯化合物之製品，可例示：DesmodurZ4470(科思創公司製造)、VESTANAT T1890E(贏創公司製造)等。

【0072】

作為脂肪族異氰酸酯化合物，可例舉：1,4-二異氰酸基丁烷、1,5-二異氰酸基戊烷、1,6-二異氰酸基己烷(以下，有時簡稱為「HDI」)、1,9-二異氰酸基壬烷、1,12-二異氰酸基十二烷等。其中，作為脂肪族二異氰酸酯，就容易工業性獲取，且耐候性與塗膜之柔軟性非常優異而言，特佳為HDI。

【0073】

作為具有3個以上之異氰酸基之化合物，可例示：上述二異氰酸酯與二醇、三醇等多元醇之反應物、以上述二異氰酸酯作為原料而成之異氰尿酸酯體、縮二脲體等。

【0074】

上述之中，較佳為脂肪族異氰酸酯化合物，其中，為了確保交聯密度，較佳為含有3個以上之異氰酸基之脂肪族異氰酸酯化合物，其中，為了保持殘留應力較低，更佳為包含

異氰尿酸酯體；

二異氰酸酯與二醇、三醇等多元醇之反應物等。

作為脂肪族異氰酸酯化合物之製品，可例示：DesmodurN3300、N3600(科思創公司製造)；Coronate HX(TOSO股份有限公司製造)；Duramate TPA-100、TKA-100、MFA-75B、MHG-80B、E402-80B(旭化成股份有限公司製造)。以上所說明之(B)成分可單獨使用1種，又，亦可併用2種以上。

【0075】

<其他成分>

黏著劑層13可視需要包含已知之添加劑，如：填充劑、顏料、稀釋劑、抗老化劑、紫外線穩定劑等。添加劑可單獨使用1種，又，亦可併用2種以上。

【0076】

[護膜之製造方法]

本實施方式之製造方法係護膜5之製造方法，該護膜5中，

當向黏著劑層13與光罩4之貼附部分S1，自該光罩4之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使護膜5剝離時，黏著劑層13之殘存率為0.001~5.0%。

【0077】

該製造方法例如可具有以下步驟。

第一步驟：獲得黏著劑層13用之前驅物組合物之步驟。

第二步驟：將所獲得之前驅物組合物塗佈於框體12之步驟。

第三步驟：使塗佈之前驅物組合物乾燥而獲得黏著劑層13之步驟。

【0078】

第一步驟中，使(A)成分與(B)成分混合，獲得黏著劑層13用之前驅物組合物。(A)成分、及/或(B)成分可直接混合，亦可使其稀釋於規定之溶劑後再混合。基於控制對框體12之塗佈性之觀點、及/或控制所獲得之黏著劑層13之厚度之觀點等而言，前驅物組合物可進而包含溶劑。作為該等溶劑，可例舉：丙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯等，但並不限制於該等。

【0079】

如上所述，根據(A)成分、與(B)成分之各自之種類、及/或比率等，

可控制黏著劑層13之各種物性，進而可控制上述殘存率。

【0080】

第二步驟中，將所獲得之前驅物組合物塗佈於框體12。於一態樣中，第二步驟中，將上述前驅物組合物塗佈於框體12之另一個面12b。作為塗佈方法，較佳為使用分注器之方法。此時，上述前驅物組合物之黏度可為1 P·s以上、或2 P·s以上，又，可為5 P·s以下、4 P·s以下、或3 P·s以下。此處之黏度例如係於25°C下，藉由B型黏度計獲得。

【0081】

第三步驟中，使塗佈之上述前驅物組合物乾燥而獲得黏著劑層13。該第三步驟可進一步具有以下步驟。

第三(1)步驟：乾燥步驟。

第三(2)步驟：成形步驟。

【0082】

第三(1)步驟中，使塗佈之上述前驅物組合物乾燥，使前驅物組合物中之溶劑減少。第三(1)步驟中，可將乾燥後之上述前驅物組合物加熱至能夠成形之程度。加熱時間例如可為50~10,000秒鐘，加熱溫度例如可為50~200°C。加熱、乾燥可於不同加熱時間內、或不同溫度下進行複數次。

【0083】

第三(2)步驟中，使上述前驅物組合物成形為規定之厚度、及/或規定之寬度。第三(2)步驟中，為了進一步進行(A)成分與(B)成分之硬化反應，可對成形之上述前驅物組合物進一步進行加熱。

【0084】

本實施方式之製造方法可進一步具有以下步驟。

第四步驟：使保護膜14積層於黏著劑層13上之步驟。

【0085】

第四步驟中，使保護膜14積層於黏著劑層13上。第四步驟中，在使保護膜14積層後，可於室溫(20±3℃)下持續數天保持該狀態。因此，存在黏著力穩定化之情形。

【0086】

再者，本實施方式之製造方法中，護膜薄膜11與框體12之貼附可在如下之任一階段進行：第一步驟之前、第一步驟與第二步驟之間、第二步驟與第三步驟之間、第三步驟與第四步驟之間、第四步驟以後。

【0087】

[遮罩用黏著劑層之試驗方法]

本實施方式之試驗方法係如下之遮罩用黏著劑層之試驗方法：

將基於遮罩用黏著劑層之殘存率(石英製遮罩上之該黏著劑層之殘存面積/該黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分之面積)之值與規定之閾值進行比較。根據該方法，可對石英製遮罩之更換作業之效率性進行評價。

【0088】

上述試驗方法中，可將所獲得之殘存率本身之值與閾值進行比較，亦可將與殘存率有關之值與閾值進行比較。閾值可適當地進行規定，於將殘存率本身之值與閾值進行比較之情形時，該閾值例如為0.001%、及/或5.0%。若殘存率為0.001~5.0%，則期待遮罩之更換作業之進一步之效率化。

【0089】

上述試驗方法中，可向遮罩用黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，

自該遮罩之背面照射Xe準分子燈光，亦可不照射。於照射Xe準分子燈光之情形時，照射時間例如為30秒鐘～5分鐘、或30秒鐘～2分鐘，於一態樣中為2分鐘。若假定以實際之微影術步驟為依據之常見環境及常見操作來進行上述試驗，則容易對該實際之微影術步驟中之遮罩之更換作業之效率性進行評價。

【0090】

以上，對本實施方式進行了說明。本實施方式並不受上述態樣所限定，於其主旨之範圍內可進行各種變形來實施。

[實施例]

【0091】

其次，舉出實施例及比較例，對本實施方式更加具體地進行說明。

【0092】

[實施例1]

<黏著劑組合物之製作>

首先，於具備攪拌機、溫度計、回流冷凝器、滴加裝置、及氮氣導入管之反應容器中，加入乙酸乙酯(30質量份)、及表中所記載之原料((A)成分用之原料)，在氮氣氛圍中，於回流溫度下使其反應8小時。反應結束後，添加乙酸丁酯(33質量份)，獲得非揮發成分濃度為37質量%之(甲基)丙烯酸酯共聚物((A)成分)之溶液。於所獲得之溶液100質量份中，添加表中所記載之原料((B)成分)，並加以攪拌及混合，從而獲得黏著劑組合物。

【0093】

<護膜之製作>

使用分注器，將如上所述地製得之黏著劑組合物塗佈於其一個面接著有護膜薄膜之鋁合金製框體(外徑115 mm×149 mm、內徑111 mm×145 mm、高度3.0 mm)之另一個面。對塗佈之黏著劑組合物，分兩階段進行加熱(第一階段：115°C、11分鐘；第二階段：150°C、5分鐘)，獲得遮罩用黏著劑層(厚度0.30 mm)。

其後，使形成有矽酮層之厚度100 μm之聚酯製保護膜積層於遮罩用黏著劑層，並於100°C下持續12小時進行固化。

由上製得實施例1之護膜。

【0094】

[其他實施例]及[比較例]

如表中所記載般變更(A)成分用之原料、與(B)成分用之原料，與實施例1之方法同樣地進行操作，製得護膜。由於比較例2之黏著劑組合物之塗佈性較差，無法製作護膜，因此未對光罩之更換作業之效率性進行評價。

【0095】

[糊劑殘留之顯微鏡照片]

圖3(a)及(b)係有關糊劑殘留之顯微鏡照片。圖3(a)相當於實施例中之結果，圖3(b)相當於比較例中之結果。

【0096】

<殘留應力>

切下附有保護膜之護膜之一邊，將保護膜以遮罩用黏著劑層不會發生變形之方式剝離後，自框體慢慢地剝離遮罩用黏著劑層。當難以剝離時，使和光堂爽身粉(SICCAROL)附著於遮罩用黏著劑層後慢慢地剝離。

遮罩用黏著劑層之沿著護膜之長度方向之方向相當於遮罩用黏著劑層之長邊方向，遮罩用黏著劑層之沿著護膜之寬度方向之方向相當於遮罩用黏著劑層之短邊方向。使該黏著劑層在長邊方向上進行拉伸，直至剝離之遮罩用黏著劑層之伸長率變為20%。拉伸後，解除該拉伸，求出經過3分鐘後之每單位截面面積之殘留應力值。再者，上述拉伸、及殘留應力值之導出係根據下述裝置及條件進行。

裝置名：自動立體測圖儀(SHIMAZU EZ-S、島津製作所製造)

荷重元：1 N(夾頭式夾具)

夾具間距離：10 mm

十字頭速度：5 mm/分鐘

【0097】

根據以下之基準，對實施例及比較例之護膜進行評價。

A：殘留應力值超過0且為5.0 mN/mm²以下

B：殘留應力值超過5.0 mN/mm²且為10.0 mN/mm²以下

C：殘留應力值超過10.0 mN/mm²

【0098】

<糊劑殘留>

使用簡易式貼片機，施加負荷(5 Kgf、60秒鐘)將實施例及比較例之護膜(於附有保護膜之護膜之情形時係使保護膜剝離後之護膜)貼附於光罩(6025尺寸、石英製)。由此，獲得具有光罩、及安裝於光罩之護膜之曝光原版。

【0099】

向遮罩用黏著劑層與光罩之貼附部分，自光罩之背面持續2分鐘照射

Xe準分子燈光，其後使護膜自光罩剝離。剝離係如下述般進行，即，使用已知之拉伸試驗機，以垂直於光罩且為5 mm/分鐘之速度拉拽護膜。藉由目視及使用顯微鏡，對光罩上進行觀察，算出光罩上之遮罩用黏著劑層之殘存面積、以及遮罩用黏著劑層之殘存率。並且，根據以下之基準，對實施例及比較例之護膜進行評價。

A：殘存率為0.001～2.0%

B：殘存率超過2.0且為5.0%以下

C：殘存率超過5.0%

再者，Xe準分子燈光之照射條件如下所述。

光源：Xe

照度：50 mW/cm²

累計放射量：6.0 J/cm²

【0100】

<光罩之更換作業之效率性>

如上所述，藉由減少糊劑殘留，可使殘存於光罩上之遮罩用黏著劑層之去除作業實現短時間化及/或簡易化。又，如上所述，藉由使殘留應為基準值內，容易減少因遮罩用黏著劑層所引起之遮罩變形，因此，容易較好地再利用光罩。因此，根據以下之基準，對實施例及比較例之護膜進行評價。

A：「糊劑殘留」評價為A，且「殘留應力」評價為A

B：「糊劑殘留」評價為A或B，且「殘留應力」評價為B或C

C：「糊劑殘留」評價為C

【0101】

[表1]

[表1]

	(A)成分		(B)成分		糊劑殘留(照射時間2分鐘)	殘留應力值(mN/mm ²)	光罩之更換作業之效率性
	聚合物	比率	硬化劑	含量(質量%)			
實施例1	BuA/HEA	99/1	TPA-100	0.80	A	A	A
實施例2	BuA/HEA	99/1	TPA-100	0.40	A	A	A
實施例3	BuA/HEA	99/1	E402-80B	0.60	A	A	A
實施例4	BuA/HEA	99/1	MHG-80B	1.00	A	B	B
實施例5	BuA/HEA	97/3	Coronate L	0.38	A	C	B
比較例1	BuA/HEA	99/1	Coronate L	0.38	C	A	C
比較例2	BuA/HEA	99/5	Coronate L	0.38	-	-	-

BuA：丙烯酸丁酯

HEA：丙烯酸羥基乙酯

Duranate TPA-100(旭化成股份有限公司製造)

Duranate E402-80B(旭化成股份有限公司製造)

Duranate MHG-80B(旭化成股份有限公司製造)

Coronate L(TOSO股份有限公司製造)

【0102】

由表可確認，實施例之護膜之「糊劑殘留」及「殘留應力」之評價均為合格。因此，藉由使用實施例之護膜，可期待光罩之更換作業之進一步之效率化。

[產業上之可利用性]

【0103】

本發明可較好地應用在用於獲得積體電路(IC，Integrated Circuit)、大規模積體電路(LSI，Large Scale Integration)、液晶顯示器(LCD，Liquid Crystal Display)等電子零件之微影術步驟中。本發明可較好地應用於護膜、曝光原版、及曝光裝置、以及護膜之製作方法、及遮罩用黏著

劑層之試驗方法之領域。

【符號說明】

【0104】

1:曝光裝置

2:曝光原版

3:光源

4:光罩(石英製遮罩)

5:護膜

6:平台

11:護膜薄膜

12:框體

12A:邊(長邊)

12B:邊(短邊)

12a:一個面

12b:另一個面

12c:內周面

12d:外周面

13:黏著劑層(遮罩用黏著劑層)

14:保護膜

Op:開口

S1:貼附部分

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種護膜，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層者，且

當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為0.001~5.0%。

【請求項2】

如請求項1之護膜，其中當向上述貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射Xe準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述殘存率為5.0%以下。

【請求項3】

如請求項1或2之護膜，其中上述殘存率為2.0%以下。

【請求項4】

如請求項1或2之護膜，其中使上述黏著劑層在長邊方向上以20%之伸長率進行拉伸後，解除該拉伸，經過3分鐘後之每單位截面面積之殘留應力值超過0且為10 mN/mm²以下。

【請求項5】

如請求項1或2之護膜，其中上述黏著劑層包含：

(甲基)丙烯酸系共聚物、與

具有交聯密度確保單元及柔軟性賦予單元之硬化劑之反應產物。

【請求項6】

如請求項5之護膜，其中上述(甲基)丙烯酸系共聚物含有含羥基之單體，

上述含羥基之單體相對於上述(甲基)丙烯酸系共聚物之總量之比率為4.0質量%以下。

【請求項7】

如請求項5之護膜，其包含脂肪族異氰酸酯化合物，該脂肪族異氰酸酯化合物中，上述交聯密度確保單元含有3個以上之異氰酸基，

上述柔軟性賦予單元含有配置於碳數4以上之烷基鏈末端之異氰酸基。

【請求項8】

如請求項5或6之護膜，其中上述硬化劑之95質量%以上為脂肪族異氰酸酯化合物。

【請求項9】

如請求項5或6之護膜，其中上述硬化劑之未達5質量%為芳香族異氰酸酯化合物。

【請求項10】

如請求項5或6之護膜，其中上述硬化劑相對於上述(甲基)丙烯酸系共聚物之總量之比率為0.20~3.00質量%。

【請求項11】

一種曝光原版，其具備石英製遮罩、及安裝於上述遮罩之如請求項1或2之護膜。

【請求項12】

一種曝光裝置，其具備：

放射氙(Xe)準分子燈光之光源；及

被上述氙(Xe)準分子燈光照射之如請求項11所記載之曝光原版。

【請求項13】

一種護膜之製造方法，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層之護膜之製造方法，且

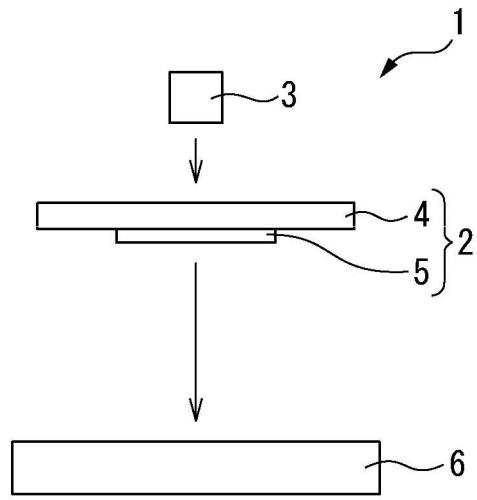
當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面持續2分鐘照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為0.001~5.0%。

【請求項14】

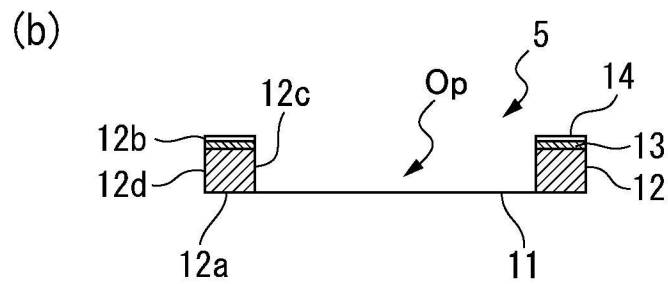
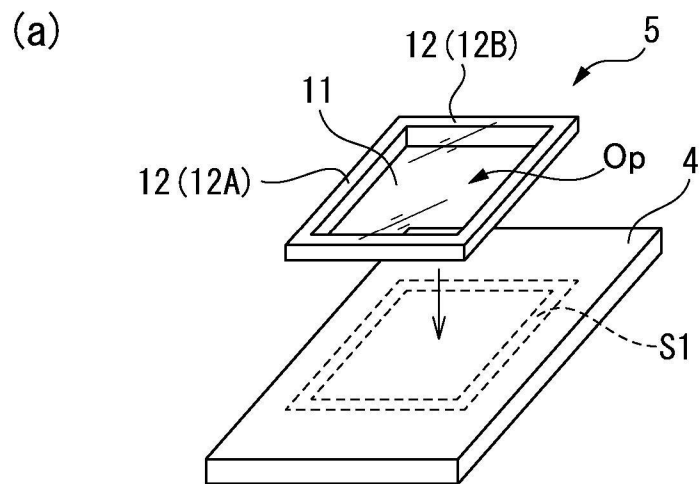
一種護膜，其係具有供配置護膜薄膜之框體、及配置於上述框體之遮罩用黏著劑層者，且

當向上述黏著劑層與石英製遮罩之貼附部分，自上述遮罩之背面以累計放射量 6.0 J/cm^2 之條件照射氙(Xe)準分子燈光，其後使上述護膜剝離時，上述黏著劑層之殘存率(上述遮罩上之上述黏著劑層之殘存面積/上述黏著劑層之貼附部分之面積)為0.001~5.0%。

【發明圖式】

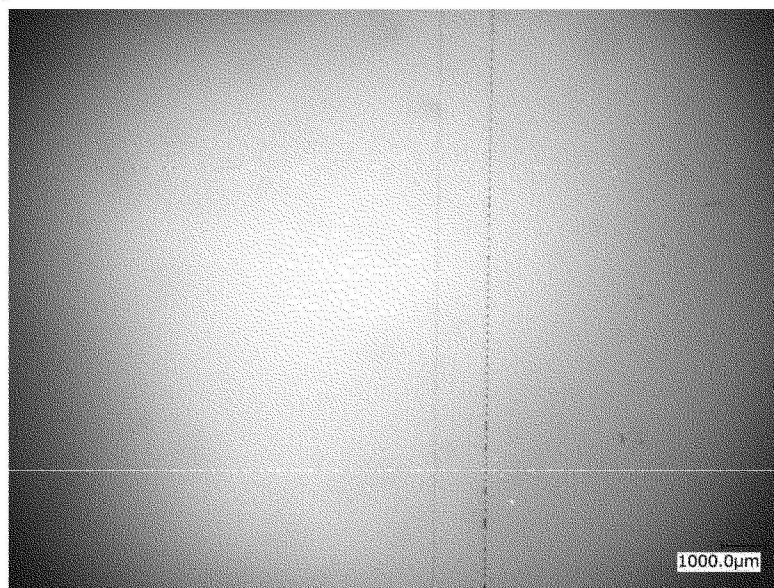


【圖1】

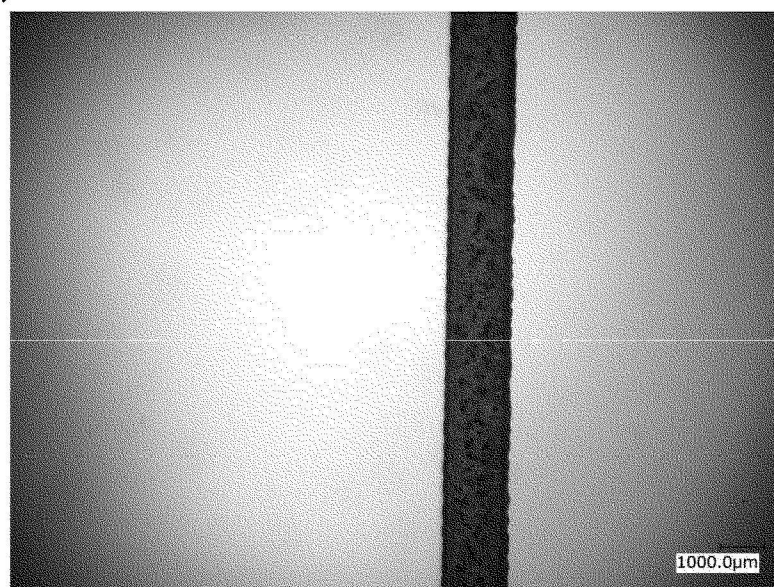


【圖2】

(a)



(b)



【圖3】