



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047426
(43) 공개일자 2024년04월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/62 (2012.01) C09J 11/06 (2006.01)
C09J 133/04 (2006.01) C09J 7/38 (2018.01)
G03F 7/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/62 (2013.01)
C09J 11/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7008338
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월12일
심사청구일자 2024년03월12일
- (85) 번역문제출일자 2024년03월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034108
- (87) 국제공개번호 WO 2023/038139
국제공개일자 2023년03월16일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-148630 2021년09월13일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 2방 1코
- (72) 발명자
우네자키 다카시
일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
하루타 가이치로
일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한상욱, 최희준, 박보현

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 펠리클, 노광 원판, 노광 장치 및 펠리클의 제조 방법

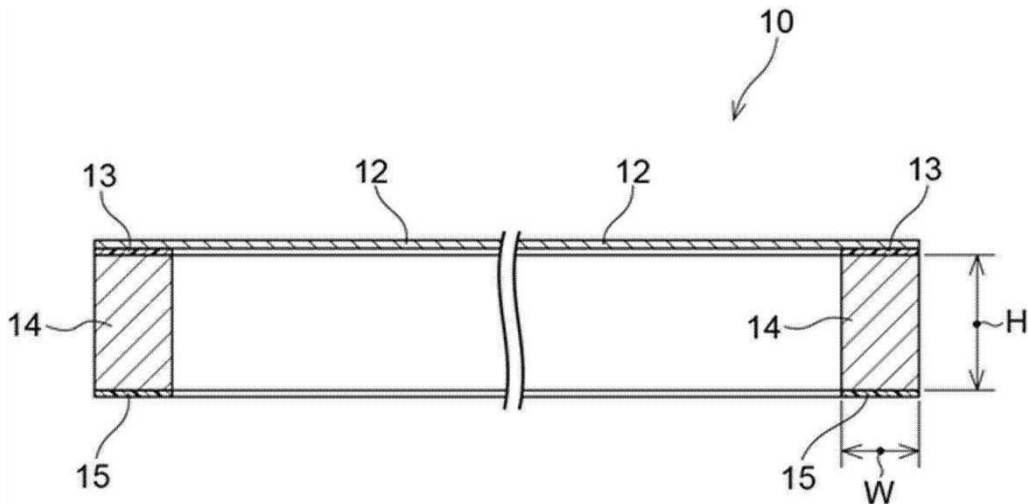
(57) 요약

본 개시의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과, 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층을 구비하고, 하기 식 (1)을 만족시킨다.

식 (1): $[A_{60℃}] \geq 4.0 \text{gf/mm}^2$

식 (1) 중, $[A_{60℃}]$ 는, 펠리클을 시험용 적층체로 했을 때의 제1 박리 강도를 나타낸다. 시험용 적층체는, 펠리클을 석영 유리 기판 상에, 점착층이 석영 유리 기판의 표면에 접촉하도록 적재하고, 소정의 조건 하에서, 펠리클 상에 하중을 유지하여 얻어진다. 제1 박리 강도는, 소정의 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 시험용 적층체에 포함되는 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 점착 면적당의 하중을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 133/04 (2013.01)

C09J 7/385 (2018.01)

G03F 7/70983 (2013.01)

(72) 발명자

사토 야스시

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

이토 켄

일본 7400061 야마구치켄 구가군 와키쵸 와키 6-쵸
메 1-2 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

오노 요스케

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

후지무라 마사시

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

이시카와 히사코

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

펠리클 프레임과,
 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과,
 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층
 을 구비하고,
 하기 식 (1)을 만족시키는, 펠리클.

$$\text{식 (1): } [A_{60^\circ\text{C}}] \geq 4.0\text{gf/mm}^2$$

(상기 식 (1) 중,

$[A_{60^\circ\text{C}}]$ 는, 상기 펠리클을 시험용 적층체로 했을 때의 제1 박리 강도를 나타내고,

상기 시험용 적층체는, 상기 펠리클을 석영 유리 기판 상에, 상기 점착층이 상기 석영 유리 기판의 표면에 접촉하도록 적재하고, 상기 펠리클 상에 하중 5kgf를 30초간 유지하고, 상기 하중을 제거한 후, 23℃에서 24시간 방치하여 얻어지고,

상기 제1 박리 강도는, 상기 석영 유리 기판의 온도가 60℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기판에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 접착 면적당의 하중을 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 하기 식 (2)를 만족시키는, 펠리클.

$$\text{식 (2): } ([A_{60^\circ\text{C}}]/[A_{23^\circ\text{C}}]) \geq 0.40$$

(상기 식 (2) 중,

$[A_{23^\circ\text{C}}]$ 는, 상기 펠리클을 상기 시험용 적층체로 했을 때의 제2 박리 강도를 나타내고,

상기 제2 박리 강도는, 상기 석영 유리 기판의 온도가 23℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기판에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 접착 면적당의 하중을 나타냄)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 식 (3)을 만족시키는, 펠리클.

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

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 점착층의 유리 전이 온도 Tg가, -25℃ 초과 10℃ 미만인, 펠리클.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는, 펠리클.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 펠리클.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하고,

상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 펠리클.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 80질량부 내지 99.5질량부인, 펠리클.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 관능기를 갖는 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.5질량부 내지 20질량부인, 펠리클.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 점착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고,

상기 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인, 펠리클.

청구항 11

패턴을 갖는 원판과, 상기 원판에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 장착된 제1항 또는 제2항에 기재된 펠리클을 포함하는 노광 원판.

청구항 12

노광 광을 방출하는 광원과,

제11항에 기재된 노광 원판과,

상기 광원으로부터 방출된 노광 광을 상기 노광 원판에 유도하는 광학계를 갖고,

상기 노광 원판은, 상기 광원으로부터 방출된 노광 광이 상기 펠리클 막을 투과하여 상기 원판에 조사되도록 배치되어 있는, 노광 장치.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 기재된 펠리클을 제조하는 방법이며,

펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 첩부하는 공정과,

도포 조성물을 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도공하고, 가열하여, 상기 점착층을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 도포 조성물은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는, 펠리클의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시는 펠리클, 노광 원판, 노광 장치 및 펠리클의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자 부품, 프린트 기판, 디스플레이 패널 등의 물체의 표면에 감광성의 물질을 도포하고, 패턴상으로 노광하여 패턴을 형성하는 기술(즉, 포토리소그래피)이 알려져 있다. 포토리소그래피에서는, 편면에 패턴이 형성된 투명 기판이 사용되고 있다. 이 투명 기판은, 포토마스크(이하, 「원판」이라고도 함)라고 불린다. 포토마스크에는, 포토마스크의 표면에 진애 등의 이물이 부착되는 것을 방지하기 위해서, 펠리클이 접촉된다.

[0003] 근년, 노광 패턴의 고정밀화가 진행됨에 따라서, 노광의 광원으로서, DUV(Deep Ultra Violet: 원자외) 광 대신에, 보다 단파장의 EUV(Extreme Ultra Violet: 극단자외) 광의 이용이 확대되고 있다.

[0004] 특허문헌 1은, 표면 개질제 등의 화합물의 첨가 등을 하지 않고, 펠리클 박리 후의 잔사가 적은 펠리클을 개시하고 있다. 특허문헌 1에 개시의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 막과, 펠리클용 점착제를 구비한다. 펠리클 막은, 펠리클 프레임의 상단부면에 장설되어 있다. 펠리클용 점착제는, 펠리클 프레임의 하단부면에 부착되어 있다. 펠리클용 점착제는, 박리 강도와 인장 강도의 비가 소정 범위 내이다.

[0005] 특허문헌 2는, 헤이즈를 방지하기 위해서, 점착층의 중합 개시제를 8ppm 이하로 하는 것이 개시되어 있고, 마스크에 대한 적당한 점착력을 발현하기 위해서, 탄소수 4 내지 14의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르가 바람직한 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2018-21182호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-107469호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 노광 중에 있어서, 포토마스크는 고속으로 이동한다. 펠리클은 포토마스크에 이물이 부착되지 않도록 첩부 상태를 유지할 필요가 있다. 그 때문에, 펠리클의 점착층에는, 노광 중에 포토마스크로부터 펠리클이 박리되지 않는 박리 강도가 요구된다.

[0008] EUV 광은, 포토마스크에 흡수되기 쉽다. 그 때문에, EUV 광에 의한 노광에서는, 포토마스크는, 고온이 되기 쉽다. 포토마스크의 열은, 펠리클에 열전도한다. 펠리클의 점착층은, EUV 광의 산란광을 흡수하기 쉽다. 또한, 고출력의 실용적인 EUV 광원이 개발되고 있다. 그 결과, EUV 광에 의한 노광에서는, 펠리클이 노출되는 온도는, 고온이 된다. 구체적으로, 펠리클이 노출되는 온도는, 60℃가 될 것으로 예상된다.

[0009] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 펠리클의 박리 강도는, 고온 환경에 노출되면, 저하될 우려가 있었다. 그 결과, 특허문헌 1에 기재된 펠리클은, EUV 노광 중에, 포토마스크로부터 박리될 우려가 있었다.

[0010] 또한, 종래의 펠리클은, 포토마스크에 펠리클을 첩부할 때에 펠리클이 포토마스크에 부여하는 변형을 억제하기 위해서, 펠리클의 점착층으로서 유연한 점착층이 사용되는 경우가 많았다. 그러나, 유연한 점착제의 박리 강도는, 고온 환경에 노출되면 저하될 우려가 있었다.

[0011] 이들의 사정으로부터, EUV 광에 의한 노광에 사용되는 펠리클에는, 고온 환경 하에서도 포토마스크로부터 박리되지 않도록 박리 강도를 유지할 수 있는 것이 요구되고 있다.

[0012] ArF 등의 EUV 광 이외의 광에 의한 노광에서 사용되는 펠리클에도, 가사 시간을 보다 길게 하기 위하여 높은 신뢰성이 요구되고 있다.

[0013] 본 개시는, 상기 사정을 감안한 것이다.

[0014] 본 개시의 일 실시 형태가 해결하고자 하는 과제는, 고온 환경에 노출되어도, 포토마스크로부터 박리되기 어려운 펠리클, 노광 원판, 노광 장치 및 펠리클의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 「고온 환경」이란, 60℃의 온도를 나타낸다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 과제의 해결 수단에는, 이하의 실시 양태가 포함된다.

[0017] <1> 펠리클 프레임과,

[0018] 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과,

[0019] 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층

[0020] 을 구비하고,

[0021] 하기 식 (1)을 만족시키는, 펠리클.

[0022] 식 (1): $[A_{60℃}] \geq 4.0 \text{gf/mm}^2$

[0023] (상기 식 (1) 중,

[0024] $[A_{60℃}]$ 는, 상기 펠리클을 시험용 적층체로 했을 때의 제1 박리 강도를 나타내고,

[0025] 상기 시험용 적층체는, 상기 펠리클을 석영 유리 기판 상에, 상기 점착층이 상기 석영 유리 기판의 표면에 접촉하도록 적재하고, 상기 펠리클 상에 하중 5kgf를 30초간 유지하고, 상기 하중을 제거한 후, 23℃에서 24시간 방치하여 얻어지고,

[0026] 상기 제1 박리 강도는, 상기 석영 유리 기판의 온도가 60℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기판에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 접착 면적당의 하중을 나타냄)

[0027] <2> 하기 식 (2)를 만족시키는, 상기 <1>에 기재된 펠리클.

[0028] 식 (2): $([A_{60℃}]/[A_{23℃}]) > 0.35$

[0029] (상기 식 (2) 중,

[0030] $[A_{23℃}]$ 는, 상기 펠리클을 상기 시험용 적층체로 했을 때의 제2 박리 강도를 나타내고,

[0031] 상기 제2 박리 강도는, 상기 석영 유리 기판의 온도가 23℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기판에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 접착 면적당의 하중을 나타냄)

[0032] <3> 하기 식 (3)을 만족시키는, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 펠리클.

[0033] 식 (3): $[A_{23℃}] \leq 30.0 \text{gf/mm}^2$

[0034] <4> 상기 점착층의 유리 전이 온도 Tg가, -25℃ 초과 10℃ 미만인, 상기 <1> 내지 <3>의 어느 하나에 기재된 펠리클.

[0035] <5> 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는, 상기 <1> 내지 <4>의 어느 하나에 기재된 펠리클.

[0036] <6> 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 상기 <5>에 기재된 펠리클.

[0037] <7> 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하고,

- [0038] 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 상기 <4>에 기재된 펠리클.
- [0039] <8> 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 80질량부 내지 99.5질량부인, 상기 <5> 내지 <7>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0040] <9> 상기 관능기를 갖는 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.5질량부 내지 20질량부인, 상기 <5> 내지 <8>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0041] <10> 상기 점착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고,
- [0042] 상기 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인, 상기 <5> 내지 <9>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0043] <11> 패턴을 갖는 원판과, 상기 원판에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 장착된 상기 <1> 내지 <10>의 어느 하나에 기재된 펠리클을 포함하는 노광 원판.
- [0044] <12> 노광 광을 방출하는 광원과,
- [0045] 상기 <11>에 기재된 노광 원판과,
- [0046] 상기 광원으로부터 방출된 노광 광을 상기 노광 원판에 유도하는 광학계
- [0047] 를 갖고,
- [0048] 상기 노광 원판은, 상기 광원으로부터 방출된 노광 광이 상기 펠리클 막을 투과하여 상기 원판에 조사되도록 배치되어 있는, 노광 장치.
- [0049] <13> 상기 <1> 내지 <10>의 어느 하나에 기재된 펠리클을 제조하는 방법이며,
- [0050] 펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 첨부하는 공정과,
- [0051] 도포 조성물을 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도공하고, 가열하여, 상기 점착층을 형성하는 공정을 포함하고,
- [0052] 을 포함하고,
- [0053] 상기 도포 조성물은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는, 펠리클의 제조 방법.

발명의 효과

- [0054] 본 개시에 의하면, 고온 환경에 노출되어도, 원판으로부터 박리되기 어려운 펠리클, 노광 원판, 노광 장치 및 펠리클의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은, 실시예에 관한 펠리클의 단면을 도시하는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 본 개시에 있어서 「내지」를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로 하여 포함하는 범위를 의미한다.
- [0057] 본 개시에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 본 개시에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어떤 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0058] 본 개시에 있어서, 2 이상의 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.
- [0059] 본 개시에 있어서, 각 성분의 양은, 각 성분에 해당하는 물질이 복수종 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 복수종의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0060] 본 개시에 있어서, 「공정」이라는 용어는, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도, 그 공정의 소기 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.

- [0061] 본 개시에 있어서, 「(메트)아크릴」이라고 하는 표현을 사용하는 경우, 「아크릴」 및 「메타크릴」의 한쪽 또는 양쪽을 의미하는 것으로 한다.
- [0062] (1) 실시 형태
- [0063] (1.1) 펠리클
- [0064] 본 개시의 실시 형태에 관한 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 막과, 점착층을 구비한다. 상기 펠리클 막은, 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지되어 있다. 상기 점착층은, 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련되어 있다. 실시 형태에 관한 펠리클은, 하기 식 (1)을 만족시킨다.
- [0065] 식 (1): $[A_{60^{\circ}\text{C}}] \geq 4.0\text{gf}/\text{mm}^2$
- [0066] 상기 식 (1) 중, $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 는, 상기 펠리클을 시험용 적층체로 했을 때의 제1 박리 강도를 나타낸다.
- [0067] 상기 시험용 적층체는, 상기 펠리클을 석영 유리 기판 상에, 상기 점착층이 상기 석영 유리 기판의 표면에 접촉하도록 적재하고, 상기 펠리클 상에 하중 5kgf를 30초간 유지하고, 상기 하중을 제거한 후, 23℃에서 24시간 방치하여 얻어진다.
- [0068] 상기 제1 박리 강도는, 상기 석영 유리 기판의 온도가 60℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기판에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기판으로부터 박리하는데 요하는 단위 접착 면적당의 하중을 나타낸다.
- [0069] 제1 박리 강도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0070] 본 개시에 있어서, 제1 박리 강도를 측정할 때의 석영 유리 기판의 온도를 60℃로 한 것은, EUV 광에 의한 노광에 있어서, 펠리클이 노출되는 온도가 60℃가 되는 것이 예상되기 때문이다.
- [0071] 실시 형태에 관한 펠리클은, 상기의 구성을 가지므로, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 원판으로부터 박리되기 어렵다. 원판에 대해서는, 후술한다.
- [0072] DUV 광은, 원판 등에 흡수되기 어렵다. 그 때문에, DUV 광에 의한 노광에서는, 펠리클이 노출되는 온도는 실온(23℃) 정도가 된다고 예측된다. 그러나, 실시 형태에 관한 펠리클이 DUV의 노광에 사용되는 경우에도, 고온 환경 하에 있어서의 제1 박리 강도를 높이고 싶다고 하는 요구가 있다. 실시 형태에 관한 펠리클은, 이러한 요구에 따를 수 있다. 환언하면, 실시 형태에 관한 펠리클은, 신뢰성이 우수하다.
- [0073] (1.1.1) 제1 박리 강도
- [0074] 실시 형태에 관한 펠리클은, 식 (1)을 만족시킨다.
- [0075] $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 의 하한은, 4.0gf/mm² 이상이고, 바람직하게는 5.0gf/mm² 이상, 보다 바람직하게는 8.0gf/mm² 이상, 더욱 바람직하게는 10.0gf/mm² 이상이다.
- [0076] $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 의 하한이 5.0gf/mm² 이상이면, 고온 환경에 노출되어도 원판으로부터 펠리클을 보다 박리하기 어렵게 할 수 있고, 더 높은 신뢰성을 기대할 수 있다.
- [0077] $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 의 상한은 제한되지 않지만, 예를 들어 30.0gf/mm² 이하로 할 수 있고, 25.0gf/mm²로 할 수 있고, 20.0gf/mm² 이하로 할 수 있다.
- [0078] 이들의 관점에서, $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 는, 바람직하게는 4.0gf/mm² 내지 30.0gf/mm², 보다 바람직하게는 5.0gf/mm² 내지 30.0gf/mm², 더욱 바람직하게는 8.0gf/mm² 내지 30.0gf/mm², 특히 바람직하게는 10.0gf/mm² 내지 30.0gf/mm²이다. $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 는, 바람직하게는 8.0gf/mm² 내지 25.0gf/mm², 보다 바람직하게는 8.0gf/mm² 내지 20.0gf/mm²이다.
- [0079] $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 는, 노광 이력이 없는 상태가 가장 낮고, 노광 횟수가 증가함에 따라서 높아지는 경향이 있다.
- [0080] $[A_{60^{\circ}\text{C}}]$ 는, 노광 이력이 없는 상태에서 평가하는 것이 바람직하지만, 노광 후에 평가해도 된다.
- [0081] (1.1.2) 박리 강도비

- [0082] 실시 형태에 관한 펠리클은, 하기 식 (2)를 만족시키는 것이 바람직하다.
- [0083] 식 (2): $([A_{60℃}]/[A_{23℃}]) > 0.35$
- [0084] 상기 식 (2) 중, $[A_{23℃}]$ 는, 상기 펠리클을 상기 시험용 적층체로 했을 때의 제2 박리 강도를 나타낸다.
- [0085] 상기 제2 박리 강도는, 상기 석영 유리 기관의 온도가 23℃인 조건 하에서, 표준형 만능 시험기를 사용하여, 상기 펠리클 프레임을 상기 석영 유리 기관에 대하여 0.1mm/초의 속도로 상기 펠리클 프레임의 높이 방향을 따라서 인장했을 때에, 상기 시험용 적층체에 포함되는 상기 펠리클을 상기 석영 유리 기관으로부터 박리하는데 요하는 단위 접촉 면적당의 하중을 나타낸다.
- [0086] 제2 박리 강도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0087] 본 개시에 있어서, 제2 박리 강도를 측정할 때의 석영 유리 기관의 온도를 23℃로 한 것은, 원판에 접촉된 펠리클을 교환하기 위해서, 펠리클을 원판으로부터 박리할 때의 온도가 23℃이기 때문이다.
- [0088] 실시 형태에 관한 펠리클이 식 (2)를 만족시킴으로써, 접착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있다. 특히, 식 (1)도 동시에 충족함으로써, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 펠리클이 원판으로부터 박리되기 어려운 것과, 접착제 잔여물의 발생이 억제되는 것을 양립할 수 있다.
- [0089] 「접착제 잔여물」이란, 펠리클을 원판으로부터 박리한 후에, 점착층의 적어도 일부가 원판에 잔존하는 것을 나타낸다.
- [0090] 단순히 제1 박리 강도를 향상시키기 위해서는, 점착제의 유리 전이 온도를 높인다는 방법이 생각된다. 그러나, 유리 전이 온도를 높게 하는 것만으로는, 원판으로부터 펠리클을 박리할 때에 큰 제2 박리 강도가 필요해지고, 접착제 잔여물이 발생하기 쉬워진다. 펠리클이 식 (2)를 만족시킴으로써, 펠리클은 고온 환경에 노출되어도 원판으로부터 박리되기 어렵고, 또한 접착제 잔여물의 발생은 억제될 수 있다.
- [0091] $([A_{60℃}]/[A_{23℃}])$ 의 하한은, 바람직하게는 0.40 이상, 보다 바람직하게는 0.45 이상, 더욱 바람직하게는 0.48 이상, 특히 바람직하게는 0.50 이상이다.
- [0092] $([A_{60℃}]/[A_{23℃}])$ 의 하한이 0.35 이상이면, 고온 환경(예를 들어 60℃)에 있어서 원판으로부터 펠리클을 박리하기 어렵게 하면서, 상온에서의 접착제 잔여물의 양을 저감할 수 있다.
- [0093] $([A_{60℃}]/[A_{23℃}])$ 의 상한은, 제한되지 않지만, 예를 들어 2.00 이하로 할 수 있고, 바람직하게는 1.00 이하, 보다 바람직하게는 0.80 이하, 더욱 바람직하게는 0.70 이하이다.
- [0094] 이들의 관점에서, $([A_{60℃}]/[A_{23℃}])$ 는, 바람직하게는 0.40 내지 2.00, 보다 바람직하게는 0.45 내지 2.00, 더욱 바람직하게는 0.48 내지 2.00, 특히 바람직하게는 0.50 내지 2.00이다. $([A_{60℃}]/[A_{23℃}])$ 는, 바람직하게는 0.45 내지 1.00, 보다 바람직하게는 0.45 내지 0.80, 더욱 바람직하게는 0.45 내지 0.70이다.
- [0095] $[A_{23℃}]$ 는, 노광 이력이 없는 상태가 가장 낮고, 노광 횟수가 증가함에 따라서 높아지는 경향이 있다.
- [0096] $[A_{23℃}]$ 는, 노광 이력이 없는 상태에서 평가하는 것이 바람직하지만, 노광 후에 평가해도 된다.
- [0097] 식 (2)를 만족시키도록 하는 방법으로서, 예를 들어 후술하는 가교제의 함유량을 조정하는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 가교제의 함유량을, 후술하는 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 이상 3.000질량부 이하로 하는 방법을 들 수 있다.
- [0098] (1.1.3) 제2 박리 강도
- [0099] $[A_{23℃}]$ 의 하한은, 제한되지 않지만, 원판으로부터의 펠리클의 박리 발생을 방지하기 위해서, 바람직하게는 4.0gf/mm² 이상, 보다 바람직하게는 6.0gf/mm² 이상, 더욱 바람직하게는 10.0gf/mm² 이상, 특히 바람직하게는 15.0gf/mm² 이상이다.
- [0100] $[A_{23℃}]$ 의 상한은, 제한되지 않지만, 원판으로부터 펠리클을 박리할 때에 원판의 파손 발생 및 접착제 잔여물의 발생을 억제하기 위해서, 바람직하게는 40.0gf/mm² 이하, 보다 바람직하게는 30.0gf/mm² 이하, 더욱 바람직하게는 26.0gf/mm² 이하, 특히 바람직하게는 20.0gf/mm² 이하이다.

- [0101] 이들의 관점에서, $[A_{23C}]$ 는, 바람직하게는 4.0gf/mm² 내지 40.0gf/mm², 보다 바람직하게는 4.0gf/mm² 내지 30.0gf/mm², 더욱 바람직하게는 4.0gf/mm² 내지 26.0gf/mm², 특히 바람직하게는 4.0gf/mm² 내지 20.0gf/mm²이다. $[A_{23C}]$ 는, 바람직하게는 6.0gf/mm² 내지 26.0gf/mm², 보다 바람직하게는 10.0gf/mm² 내지 26.0gf/mm², 더욱 바람직하게는 15.0gf/mm² 내지 26.0gf/mm²이다.
- [0102] (1.1.4) 점착층
- [0103] 실시 형태에 관한 펠리클은, 점착층을 구비한다.
- [0104] 점착층은, 실시 형태에 관한 펠리클을 원판에 접착 가능하게 한다.
- [0105] 점착층은, 젤상의 점탄성체이다. 점착층은, 점성 및 응집력을 갖는다. 「점성」이란, 피착체인 원판에 접촉하여, 젖어 가는 액체와 같은 성질을 나타낸다. 「응집력」이란, 원판으로부터의 박리에 저항하는 고체와 같은 성질을 나타낸다.
- [0106] 점착층은, 후술하는 바와 같이, 도포 조성물을 도포, 가열, 건조 및 경화 등의 가공함으로써 형성된다.
- [0107] (1.1.4.1) 유리 전이 온도
- [0108] 점착층의 유리 전이 온도 T_g 는, -25°C 초과 10°C 미만인 것이 바람직하다. 이에 의해, 점착층은, 펠리클의 사용 온도 영역(예를 들어, 20°C 이상)에 있어서, 점착력을 갖고, 고온 환경에 노출되어도, 펠리클은 원판으로부터 보다 박리되기 어렵다.
- [0109] 고온 환경에 노출되어도, 원판으로부터 펠리클을 보다 박리하기 어렵게 하는 관점에서, 점착층의 유리 전이 온도 T_g 의 하한은, 바람직하게는 -25°C 초과, 보다 바람직하게는 -22°C 이상, 더욱 바람직하게는 -20°C 이상, 가장 바람직하게는 -18°C 이상이다.
- [0110] 상온에서 점착성을 부여시키는 관점에서, 점착층의 유리 전이 온도 T_g 의 상한은, 바람직하게는 10°C 미만, 보다 바람직하게는 5°C 이하, 더욱 바람직하게는 0°C 이하이다.
- [0111] 펠리클 프레임의 변형에 의한 원판의 변형을 억제하기 쉽게 하는 관점에서, 점착층의 유리 전이 온도 T_g 의 상한은, 바람직하게는 -5°C 이하, 보다 바람직하게는 -10°C 이하이다.
- [0112] 이들의 관점에서, 유리 전이 온도 T_g 는, 바람직하게는 -25°C 초과 5°C 이하, 보다 바람직하게는 -25°C 초과 0°C 이하, 보다 바람직하게는 -25°C 초과 -5°C 이하, 보다 바람직하게는 -25°C 초과 -10°C 이하, 더욱 바람직하게는 -22°C 내지 -10°C , 특히 바람직하게는 -20°C 내지 -10°C , 한층 바람직하게는 -18°C 내지 -10°C 이다.
- [0113] 점착층의 유리 전이 온도 T_g 의 측정은, 실시예에 기재된 방법과 동일하다.
- [0114] (1.1.4.2) 도포 조성물
- [0115] 도포 조성물은, 형성하는 점착층에 따라, 다양한 중합체, 용제, 가교제, 촉매, 개시제 등으로부터 선택되는 화합물을 포함한다. 도포 조성물은, 점착성 조성물의 전구체이다. 즉, 도포 조성물이 경화하면, 점착성 조성물이 된다.
- [0116] (1.1.4.3) 점착성 조성물
- [0117] 점착성 조성물은, 특별히 한정되지 않고, 아크릴계, 실리콘계, 스티렌부타디엔계, 우레탄계, 올레핀계 점착제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 펠리클로부터 발생하는 아웃 가스 발생량을 저감하는 등의 관점에서, 점착성 조성물은, 아크릴계 점착제인 것이 바람직하다.
- [0118] 이하, 아크릴계 점착제에 대해서, 설명한다.
- [0119] (1.1.4.4) 아크릴계 점착제
- [0120] 아크릴계 점착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0121] (1.1.4.4.1) (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체
- [0122] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는,
- [0123] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와,

- [0124] 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머(이하 「관능기 함유 모노머」라고도 함)의 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0125] 이하, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와 관능기 함유 모노머의 공중합체를, 「상기 공중합체」라고도 한다.
- [0126] 아크릴계 접착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하므로, 펠리클은, 충분한 제1 박리 강도를 갖고, 또한 접착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0127] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 3만 내지 250만, 보다 바람직하게는 5만 내지 150만, 더욱 바람직하게는 7만 내지 120만이다.
- [0128] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 상한이 250만 이하이면, 도포 조성물의 고형분 농도를 높게 해도, 용액 점도를 가공 용이한 범위로 제어할 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 상한은, 바람직하게는 250만 이하이고, 보다 바람직하게는 150만 이하이고, 더욱 바람직하게는 120만 이하이다.
- [0129] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 하한이 3만 이상이면, 펠리클은, 적당한 제1 박리 강도를 갖고, 접착제 잔여물의 발생은 억제될 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 하한은, 바람직하게는 3만 이상이고, 보다 바람직하게는 5만 이상이고, 더욱 바람직하게는 7만 이상이다.
- [0130] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)이고, 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0131] 예를 들어, 일반적으로 중합 반응 시의 모노머 농도가 높을수록 중량 평균 분자량(Mw)은 커지는 경향이 있고, 중합 개시제의 양이 적을수록, 또한, 중합 온도가 낮을수록 중량 평균 분자량(Mw)은 커지는 경향이 있다. 중량 평균 분자량은, 모노머 농도, 중합 개시제의 양 및 중합 온도를 조정함으로써 제어될 수 있다.
- [0132] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 0.5만 내지 50만, 보다 바람직하게는 0.8만 내지 30만, 더욱 바람직하게는 1만 내지 20만이고, 가장 바람직하게는 2만 내지 20만이다.
- [0133] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 상한이 50만 이하이면, 도포 조성물의 고형분 농도를 높게 해도, 용액 점도를 가공 용이한 범위로 제어할 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 상한은, 바람직하게는 50만 이하이고, 보다 바람직하게는 30만 이하이고, 더욱 바람직하게는 20만 이하이다.
- [0134] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 하한이 0.5만 이상이면, 적당한 제1 박리 강도를 갖고, 접착제 잔여물의 발생은 억제될 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 하한은, 바람직하게는 0.5만 이상이고, 보다 바람직하게는 0.8만 이상이고, 더욱 바람직하게는 1만 이상이고, 가장 바람직하게는 2만 이상이다.
- [0135] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 측정 방법은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)이고, 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0136] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 「중량 평균 분자량(Mw)/수 평균 분자량(Mn)」(이하, 「Mw/Mn」이라고도 함)은, 바람직하게는 1.0 내지 10.0, 보다 바람직하게는 2.0 내지 9.0, 더욱 바람직하게는 2.5 내지 8.0이고, 가장 바람직하게는 3.0 내지 7.0이다.
- [0137] Mw/Mn이 상기 범위 내이면, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 생산이 용이하고, 또한 접착제 잔여물을 경감할 수 있다.
- [0138] Mw/Mn의 상한이 10.0 이하이면, 접착제 잔여물의 발생은 억제될 수 있다. Mw/Mn의 상한은, 바람직하게는 10.0 이하이고, 보다 바람직하게는 9.0 이하이고, 더욱 바람직하게는 8.0 이하이고, 가장 바람직하게는 7.0 이하이다.
- [0139] Mw/Mn의 하한이 1.0 이상이면, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 용이하게 생산할 수 있을 수 있다. Mw/Mn의 하한은, 바람직하게는 1.0 이상이고, 보다 바람직하게는 2.0 이상이고, 더욱 바람직하게는 2.5 이상이고, 가장 바람직하게는 3.0 이상이다.
- [0140] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머

를 포함하는 것이 바람직하다. 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머로서는, 예를 들어 직쇄 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머, 분지쇄 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머, 환상 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머 등을 들 수 있다.

- [0141] 직쇄 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산옥틸, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산도데실, (메트)아크릴산라우릴 등을 들 수 있다.
- [0142] 분지쇄 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산이소아밀, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산이소노닐 등을 들 수 있다. 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0143] 환상 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산디시클로펜테인옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0144] 이들 중에서도, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기와 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하다.
- [0145] 이하, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머를, 「고Tg 모노머」라고도 한다. 「Tg」는, 유리 전이 온도이다.
- [0146] 아웃 가스의 발생량을 보다 적게 하기 위해서, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기, 또는 지환식 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 모노머인 것이 보다 바람직하고, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 모노머인 것이 더욱 바람직하다. (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머가 지환식 알킬기를 갖는 아크릴산알킬에스테르 모노머인 경우, 입수 용이성의 관점에서, 지환식 알킬기의 탄소수는, 5 내지 10인 것이 바람직하다.
- [0147] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머가 고Tg 모노머를 함유함으로써, 고온 분위기 하에서도 높은 제1 박리 강도는 유지될 수 있다.
- [0148] 구체적으로, 고Tg 모노머로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산디시클로펜타닐, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산디시클로펜타닐 등을 들 수 있다.
- [0149] 이들 중에서도, 고온 분위기 하에서도 높은 제1 박리 강도를 보다 유지하기 쉽게 하기 위해서, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 2의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 2의 알킬기를 갖는 것이 보다 바람직하다.
- [0150] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하고,
- [0151] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하다.
- [0152] 이에 의해, 펠리클은, 충분한 제1 박리 강도를 갖고, 또한 접착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있음과 함께, 아웃 가스의 발생량은 보다 억제된다.
- [0153] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 80질량부 내지 99.5질량부, 보다 바람직하게는 85질량부 내지 99.5질량부, 더욱 바람직하게는 87질량부 내지 99.5질량부이다.
- [0154] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내이면, 적당한 접착력을 실현할 수 있다.
- [0155] 적당한 접착력을 실현할 수 있고, 고온 분위기 하에서도 높은 제1 박리 강도를 보다 유지하기 쉽게 하는 관점에서, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽인, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내인 것이 바람직하다. 동일한 관점에서, 탄소수가 1 내지 2의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽인, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 동일한 관점에서, 탄소수가 1 내지 2의 알킬기인 (메트)아크릴산알킬

에스테르 모노머의 함유량이 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

- [0156] 관능기 함유 모노머는, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와 공중합 가능한 모노머이다. 관능기 함유 모노머는, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는다.
- [0157] 관능기 함유 모노머로서는, 예를 들어 카르복시기 함유 모노머, 히드록시기 함유 모노머, 에폭시기 함유 모노머 등을 들 수 있다.
- [0158] 카르복시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산, 이타콘산, (메트)아크릴산이타콘산, 말레산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0159] 히드록시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산3-히드록시프로필, (메트)아크릴산2-히드록시프로필, (메트)아크릴산4-히드록시부틸 등을 들 수 있다.
- [0160] 에폭시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산글리시딜 등을 들 수 있다.
- [0161] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0162] 특히, 공중합성, 범용성 등의 점에서, 관능기 함유 모노머는, 탄소수 2 내지 4의 히드록시알킬기를 갖는 히드록시기 함유 (메트)아크릴산, 또는 에폭시기 함유 모노머인 (메트)아크릴산글리시딜을 포함하는 것이 바람직하다. 탄소수 2 내지 4의 히드록시알킬기를 갖는 히드록시기 함유 (메트)아크릴산으로서, (메트)아크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산2-히드록시프로필, (메트)아크릴산2-히드록시부틸, (메트)아크릴산4-히드록시부틸 등을 들 수 있다.
- [0163] 관능기 함유 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 예를 들어 0.5질량부 내지 20질량부인 것이 바람직하다.
- [0164] 점착층의 점착력을 향상시키는 관점에서, 관능기 함유 모노머의 함유량의 하한은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 1질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 2질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3질량부 이상인 것이 특히 바람직하다.
- [0165] 점착층의 점착력을 적당한 점착력으로 하는 관점에서, 관능기 함유 모노머의 함유량의 상한은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 15질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 10질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0166] (1.1.4.4.2) 중합 방법
- [0167] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 용액 중합, 괴상 중합, 유화 중합, 각종 라디칼 중합 등을 들 수 있다.
- [0168] 이들의 중합 방법에 의해 얻어지는 (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그 래프트 공중합체 등의 어느 것이어도 된다.
- [0169] (1.1.4.4.3) 중합 용매
- [0170] 반응 용액은, 중합 용매를 포함한다.
- [0171] 용액 중합에 있어서는, 중합 용매로서, 예를 들어 아세트산프로필, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 사용할 수 있다. 이에 의해, 공중합체 용액의 점도는, 조정될 수 있다. 그 결과, 중합시킬 때, 도포 조성물의 두께 및 폭은 제어되기 쉽다.
- [0172] 희석 용매로서는, 예를 들어 아세트산프로필, 아세톤, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0173] 공중합체 용액의 점도는, 바람직하게는 1000Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 500Pa·s 이하, 더욱 바람직하게는 200Pa·s 이하이다.
- [0174] 도포 조성물의 점도는, 도포 조성물의 온도가 25℃일 때의 점도이고, E형 점도계에 의해 측정할 수 있다.
- [0175] (1.1.4.4.4) 용액 중합
- [0176] 용액 중합의 일례로서는, 질소 등의 불활성 가스 기류 하에서 모노머의 혼합 용액에 중합 개시제를 첨가하고, 50℃ 내지 100℃에서, 4시간 내지 30시간 중합 반응을 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0177] 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조계 중합 개시제, 과산화물계 중합 개시제를 들 수 있다. 아조계 중합 개시

제로서는, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온산)디메틸, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산 등을 들 수 있다. 과산화물계 중합 개시제로서는, 벤조일퍼옥사이드 등을 들 수 있다.

- [0178] 중합 개시제의 함유량은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 구성하는 전체 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 내지 2.0질량부이다.
- [0179] 용액 중합에서는, 중합 개시제에 더하여, 연쇄 이동제, 유화제 등을 모노머의 혼합 용액에 첨가해도 된다. 연쇄 이동제, 유화제 등으로서는, 공지된 것을 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0180] 점착층에 잔존하는 중합 개시제의 양은, 적은 것이 바람직하다. 이에 의해, 노광 중에 발생하는 아웃 가스량을 저감할 수 있다.
- [0181] 점착층에 잔존하는 중합 개시제의 양을 저감하는 방법으로서, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 중합할 때의 중합 개시제 첨가량을 필요 최소한으로 하는 방법, 열분해하기 쉬운 중합 개시제를 사용하는 방법, 점착제의 도포 및 건조 공정에서, 점착제를 장시간 고온으로 가열하여, 건조 공정에서 중합 개시제를 분해시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0182] 10시간 반감기 온도는, 중합 개시제의 열분해 속도를 나타내는 지표로서 사용된다. 「반감기」란, 중합 개시제의 절반이 분해될 때까지의 시간을 나타낸다. 「10시간 반감기 온도」는, 반감기가 10시간이 되는 온도를 나타낸다.
- [0183] 중합 개시제로서, 10시간 반감기 온도가 낮은 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 10시간 반감기 온도가 낮을수록, 중합 개시제는 열분해되기 쉽다. 그 결과, 점착층에 잔존하기 어렵다.
- [0184] 중합 개시제의 10시간 반감기 온도는, 바람직하게는 80℃ 이하, 보다 바람직하게는 75℃ 이하이다.
- [0185] 10시간 반감기 온도가 낮은 아조계 중합 개시제로서는, 예를 들어 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴)(10시간 반감기 온도: 30℃), 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(10시간 반감기 온도: 65℃), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)(10시간 반감기 온도: 51℃), 디메틸2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트)(10시간 반감기 온도: 66℃), 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴)(10시간 반감기 온도: 67℃) 등을 들 수 있다.
- [0186] 10시간 반감기 온도가 낮은 과산화물계 중합 개시제로서는, 예를 들어 디벤조일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 74℃), 디라우로일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 62℃) 등을 들 수 있다.
- [0187] (1.1.4.4.5) 가교제
- [0188] 가교제는, 그 화합물이 갖는 관능기가 상기 공중합체와 반응함으로써 3차원 망상 구조의 형성에 기여하는 화합물이다. 아크릴계 점착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체와, 가교제의 반응 생성물을 포함하는 것이 바람직하다. 이에 의해, 얻어지는 점착층의 응집력을 향상시켜, 점착제 잔여물을 억제할 수 있고, 고온에서의 점착력을 향상시킬 수 있다.
- [0189] 가교제는, 이소시아네이트기, 에폭시기, 산 무수물 및 라디칼 발생기의 적어도 하나를 갖는다.
- [0190] 가교제로서는, 예를 들어 단관능성 에폭시 화합물, 다관능성 에폭시 화합물, 산 무수물계 화합물, 금속염, 금속 알콕시드, 알데히드계 화합물, 비아미노 수지계 아미노 화합물, 요소계 화합물, 이소시아네이트계 화합물, 금속 킬레이트계 화합물, 멜라민계 화합물, 아지리딘계 화합물, 아조계 라디칼 발생제나 유기 과산화물 등을 들 수 있다.
- [0191] 그 중에서도, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체가 갖는 관능기 성분과의 반응성이 우수한 점에 있어서, 가교제는 단관능 에폭시 화합물, 다관능성 에폭시 화합물, 이소시아네이트계 화합물 및 산 무수물계 화합물의 적어도 하나인 것이 보다 바람직하고, 산 무수물계 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0192] 단관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산글리시딜, 아세트산글리시딜, 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0193] 다관능성 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 네오펜틸글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 비스페놀 A 디글리시딜에테르, 비스페놀 F 디글리시딜에테르, 프탈산디글리시딜에스테르, 다이머산디글리시딜에스테르, 트리글리시딜이소시아누레이트, 디글리세롤트리글리시딜에테르, 소르비톨테트라글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜m-크실렌디아민, 1,3-비스(N,N-디글리시딜아미노메틸)시

클로헥산, N,N,N',N'-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.

- [0194] 산 무수물계 화합물로서는, 예를 들어 지방족 디카르복실산 무수물, 방향족 다가 카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.
- [0195] 지방족 디카르복실산 무수물로서는, 무수 말레산, 헥사히드로 무수 프탈산, 헥사히드로-4-메틸 무수 프탈산, 비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물, 2-메틸비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실산 무수물, 무수 테트라히드로프탈산 등을 들 수 있다.
- [0196] 방향족 다가 카르복실산 무수물로서는, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0197] 이소시아네이트계 화합물로서는, 예를 들어 크실릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 이들의 다량체, 유도체, 중합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0198] 가교제는, 제품이어도 된다. 가교제의 제품으로서는, 신니혼 리카 가부시키가이샤제의 「리카시드 MH-700G」 등을 들 수 있다.
- [0199] 상기 점착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고, 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인 것이 바람직하다.
- [0200] 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.002질량부 내지 3.000질량부, 점착제 잔여물이 발생하기 어렵고, 원판의 평탄성에 미치는 응력이 완화되는 점착층을 얻는 등의 관점에서, 보다 바람직하게는 0.002질량부 내지 2.000질량부, 더욱 바람직하게는 0.005질량부 내지 2.000질량부, 더욱 바람직하게는 0.01질량부 내지 1.000질량부이고, 특히 바람직하게는 0.1질량부 내지 0.500질량부이다.
- [0201] 가교제의 함유량의 상한이 3.000질량부 이하이면, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 가교 밀도가 너무 커지지 않는다. 그 때문에, 원판에 걸리는 응력을 점착제가 흡수하고, 점착층이 원판의 평탄성에 미치는 영향이 완화된다고 생각된다. 가교제의 함유량의 상한은, 바람직하게는 2.000질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.000질량부 이하이다.
- [0202] 한편으로, 가교제의 함유량의 하한이 0.002질량부 이상이면, 가교 밀도가 너무 작아지지 않기 때문에, 제조 공정 중에서의 핸들링성이 유지되어, 원판으로부터 펠리클을 박리할 때에 점착제 잔여물이 발생하기 어렵다고 생각된다.
- [0203] 가교제의 함유량이 0.002질량부 내지 3.000질량부의 범위 내이면, 식 (2)를 만족시키는 펠리클이 얻어진다.
- [0204] (1.1.4.4.6) 촉매
- [0205] 도포 조성물은, 촉매를 더 함유해도 된다. 이에 의해, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 경화를 보다 촉진시킬 수 있다.
- [0206] 촉매로서는, 예를 들어 아민계 촉매를 들 수 있다. 아민계 촉매로서는, (1,8-디아자비시클로-(5.4.0)운데센-7)의 옥틸산염, 트리에틸렌디아민 등을 들 수 있다. 아민계 촉매는, 「DBU」, 「DBN」, 「U-CAT」, 「U-CAT SA1」, 「U-CAT SA102」 등의 산 아프로(주)의 제품이어도 된다.
- [0207] 촉매의 함유량은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.002질량부 내지 3.000질량부, 보다 바람직하게는 0.10질량부 내지 1.00질량부이다.
- [0208] (1.1.4.4.7) 표면 개질제
- [0209] 도포 조성물은, 표면 개질제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이에 의해, 아웃 가스의 발생량을 억제할 수 있다.
- [0210] (1.1.4.4.8) 첨가제
- [0211] 도포 조성물은, 필요에 따라, 충전제, 안료, 희석제, 노화 방지제, 점착 부여제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 이들의 첨가제는, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0212] (1.1.4.4.9) 희석 용매

- [0213] 도포 조성물은, 희석 용매를 함유해도 된다. 이에 의해, 도포 조성물의 점도는, 조정될 수 있다. 그 결과, 도포 조성물을 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도포할 때에, 도포 조성물의 두께 및 폭은 제어되기 쉽다.
- [0214] 희석 용매로서는, 예를 들어 아세트산프로필, 아세톤, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0215] 도포 조성물의 점도는, 바람직하게는 50Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 10Pa·s 내지 40Pa·s, 더욱 바람직하게는 20Pa·s 내지 30Pa·s이다.
- [0216] 도포 조성물의 점도는, 도포 조성물의 온도가 25℃일 때의 점도이고, E형 점도계에 의해 측정할 수 있다.
- [0217] (1.1.4.5) 점착층의 성질 등
- [0218] 점착층의 열화를 억제하는 것, 아웃 가스량을 억제하는 것 등의 관점에서, 점착층은 비수용성인 것이 바람직하다. 점착층의 열화는, 분위기 중의 수분 등에 노출되는 것에 의한 점착력의 열화나 마스크 변형의 열화 등을 포함한다. 대기 분위기 중의 수분이 점착층에 흡착하면, EUV 노광 등의 진공 환경 하에서, 점착층에 흡착한 수분에 기인하는 아웃 가스가 발생하기 쉬워진다. 점착층이 비수용성인 것은, 대기 분위기 중의 수분이 점착층에 흡착하기 어려운 것을 나타낸다. 그 때문에, 비수용성의 점착층은, 아웃 가스량을 억제할 수 있다. 동일한 관점에서, 점착층의 원료는, 상기 공중합체를 포함하고, 또한 상기 공중합체가 비수용성인 것이 바람직하다.
- [0219] 점착층이 비수용성인지의 여부는, 제1 겔 분율을 사용하여 평가해도 된다. 제1 겔 분율은, 제1 처리를 실시하기 전의 점착층의 질량에 대한, 제1 처리를 실시한 후의 점착층의 질량의 비율(질량%)을 나타낸다. 제1 처리는, 점착층을 물에 침지하고, 60℃에서 3시간 가열 교반하여, 물에 용해하지 않는 점착층의 잔사를 얻고, 얻어지는 잔사를 100℃에서 3시간 건조시키는 처리를 나타낸다. 제1 처리에 있어서, 물의 사용량은, 점착층 1질량부에 대하여 100질량부이다. 제1 처리를 실시한 후의 점착층의 질량은, 점착층의 잔사의 건조 후의 질량을 나타낸다. 평가에 사용하는 점착층은, 점착층으로부터 채취한 시험편이어도 된다.
- [0220] 제1 겔 분율이 70질량% 이하이면, 점착층이 수용성이라고 판단해도 된다. 제1 겔 분율이 80질량% 이하이면, 점착층이 수용성이라고 판단해도 된다. 제1 겔 분율이 90질량% 이하이면, 점착층이 수용성이라고 판단해도 된다.
- [0221] 상기 공중합체가 비수용성인지의 여부는, 제2 겔 분율을 사용하여 평가해도 된다. 제2 겔 분율은, 제2 처리를 실시하기 전의 상기 공중합체의 질량에 대한, 제2 처리를 실시한 후의 상기 공중합체의 질량 비율(질량%)을 나타낸다. 제2 처리는, 상기 공중합체를 물에 침지하고, 60℃에서 3시간 가열 교반하여, 물에 용해하지 않는 상기 공중합체의 잔사를 얻고, 얻어지는 잔사를 100℃에서 3시간 건조시키는 처리를 나타낸다. 제2 처리에 있어서, 물의 사용량은, 상기 공중합체 1질량부에 대하여 100질량부이다. 제2 처리를 실시한 후의 상기 공중합체의 질량은, 상기 공중합체의 잔사의 건조 후의 질량을 나타낸다. 평가에 사용하는 상기 공중합체는, 상기 공중합체로부터 채취한 시험편이어도 된다.
- [0222] 제2 겔 분율이 70질량% 이하이면, 공중합체가 수용성이라고 판단해도 된다. 제2 겔 분율이 80질량% 이하이면, 공중합체가 수용성이라고 판단해도 된다. 제2 겔 분율이 90질량% 이하이면, 공중합체가 수용성이라고 판단해도 된다.
- [0223] 점착층은, 점착층의 열화를 억제하는 것, 아웃 가스량을 억제하는 것 등의 관점에서, 금속 이온 및 암모늄 이온을 함유해도 된다. 금속 이온으로서, 나트륨 이온, 칼륨 이온, 칼슘 이온 등을 들 수 있다.
- [0224] 금속 이온 및 암모늄 이온의 합계량의 함유 비율은, 상기 점착층의 총량에 대하여, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0225] 금속 이온 및 암모늄 이온의 합계량의 함유 비율은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량에 대하여, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0226] 또한, 금속 이온 등의 이온에서 유래되는 성분에 의한 장치의 오염을 억제하기 위해서, 금속 이온 및 암모늄 이온의 합계량의 함유 비율은, 상기 점착층의 질량에 대하여, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0227] 금속 이온 등의 이온에서 유래되는 성분에 의한 장치의 오염을 억제하기 위해서, 금속 이온 및 암모늄 이온의

합계량의 함유 비율은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량에 대하여, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.

- [0228] (1.1.4.6) 두께
- [0229] 점착층의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 0.01mm 내지 1mm, 보다 바람직하게는 0.1mm 내지 0.8mm 이다. 점착층의 두께가 상기 범위 내이면, 원판에 대한 점착성을 담보하면서, 첩부 후의 원판의 변형을 작게 할 수 있어 노광 시의 에러를 없앨 수 있다.
- [0230] (1.1.5) 펠리클 프레임
- [0231] 실시 형태에 관한 펠리클은, 펠리클 프레임을 구비한다.
- [0232] 펠리클 프레임은, 펠리클 막을 지지한다.
- [0233] 펠리클 프레임은, 통 형상물이다. 펠리클 프레임은, 관통 구멍을 갖는다. 관통 구멍은, 펠리클 막을 투과한 노광이 원판에 도달하기 위하여 통과하는 공간을 나타낸다.
- [0234] 펠리클 프레임은, 통기 구멍을 가져도 된다. 통기 구멍은, 펠리클 프레임이 원판에 접촉되었을 때, 펠리클의 내부 공간과, 펠리클의 외부 공간을 연통한다. 「펠리클의 내부 공간」이란, 펠리클 및 원판에 둘러싸인 공간을 나타낸다. 「펠리클의 외부 공간」이란, 펠리클 및 원판에 둘러싸여 있지 않은 공간을 나타낸다.
- [0235] 직사각 형상의 펠리클 프레임은, 두께 방향으로부터 보면, 4변으로 구성된다.
- [0236] 1변의 긴 변 방향의 길이는, 200mm 이하인 것이 바람직하다. 펠리클 프레임의 사이즈 등은, 노광 장치의 종류에 의해 규격화되어 있다. 펠리클 프레임의 1변의 긴 변 방향의 길이가 200mm 이하인 것은, EUV 광을 사용한 노광에 대하여 규격화된 사이즈를 만족시킨다.
- [0237] 1변의 짧은 변 방향의 길이는, 예를 들어 5mm 내지 180mm로 할 수 있고, 바람직하게는 80mm 내지 170mm, 보다 바람직하게는 100mm 내지 160mm이다.
- [0238] 펠리클 프레임의 높이(즉, 두께 방향에 있어서의 펠리클 프레임의 길이)는 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 3.0mm 이하, 보다 바람직하게는 2.4mm 이하, 더욱 바람직하게는 2.375mm 이하이다. 이에 의해, 펠리클 프레임은, EUV 노광에 대하여 규격화된 사이즈를 만족시킨다. EUV 노광에 대하여 규격화된 펠리클 프레임의 높이는, 예를 들어 2.375mm이다.
- [0239] 펠리클 프레임의 질량은, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 20g 이하, 보다 바람직하게는 15g 이하이다. 이에 의해, 펠리클 프레임은, EUV 노광의 용도에 적합하다.
- [0240] 펠리클 프레임의 재질로서, 알루미늄, 티타늄, 스테인리스, 세라믹계 재료(예를 들어 실리콘, 유리 등), 폴리메틸렌 등의 수지 등을 들 수 있다.
- [0241] 펠리클 프레임의 형상은, 원판의 형상에 대응한다. 펠리클 프레임의 형상으로서, 예를 들어 직사각형 프레임 형상, 정사각형 프레임 형상 등을 들 수 있다.
- [0242] (1.1.6) 펠리클 막
- [0243] 실시 형태에 관한 펠리클은, 펠리클 막을 구비한다.
- [0244] 펠리클 막은, 원판의 표면에 이물이 부착되는 것을 방지함과 함께, 노광 시, 노광 광을 투과시킨다. 이물은, 진애를 포함한다. 노광 광으로서, 원자외(DUV: Deep UltraViolet) 광, EUV 등을 들 수 있다. EUV는, 파장 5nm 내지 30nm의 광을 나타낸다.
- [0245] 펠리클 막은, 펠리클 프레임의 관통 구멍 한쪽의 단부면측의 개구의 전체를 덮고 있다. 펠리클 막은, 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에, 직접적으로 지지되어 있어도 되고, 점착제층(이하, 「막 점착제층」이라고도 함)을 개재하여 지지되어 있어도 된다. 막 점착제층은, 공지된 점착제의 경화물이어도 된다.
- [0246] 펠리클 막의 막 두께는, 바람직하게는 1nm 내지 200nm이다.
- [0247] 펠리클 막의 재질로서, 특별히 한정되지 않고, 탄소계 재료, SiN, 폴리실리콘 등을 들 수 있다. 탄소계 재료는, 카본 나노튜브(이하, 「CNT」라고도 함)를 포함한다. 그 중에서도, 펠리클 막(12)의 재질은, CNT를 포함하

는 것이 바람직하다. CNT는, 싱글월 CNT여도 되고, 멀티월 CNT여도 되고, 싱글월 CNT와 멀티월 CNT가 포함되어 있어도 된다.

- [0248] 펠리클 막은, 부직포 구조여도 된다. 부직포 구조는, 예를 들어 섬유 형상의 CNT에 의해 형성된다.
- [0249] (1.1.7) 보호 필름
- [0250] 실시 형태에 관한 펠리클은, 필요에 따라, 보호 필름(라이너)을 구비하고 있어도 된다.
- [0251] 보호 필름은, 점착층의 적어도 원판에 접촉하는 면을 보호한다. 보호 필름은, 점착층에 대하여 박리 가능하다.
- [0252] 보호 필름의 두께는, 바람직하게는 5 μ m 내지 500 μ m, 보다 바람직하게는 30 μ m 내지 200 μ m이다. 보호 필름의 재질로서, 폴리에스테르 등을 들 수 있다.
- [0253] 보호 필름의 점착층에 접촉하는 측의 면에는, 이형제가 도장되어 있어도 된다. 이형제로서는, 실리콘계 이형제, 불소계 이형제 등을 들 수 있다.
- [0254] (1.1.8) 노광 원판
- [0255] 실시 형태에 관한 노광 원판은, 원판과, 실시 형태에 관한 펠리클을 구비한다. 원판은, 패턴을 갖는다. 실시 형태에 관한 펠리클은, 원판에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 접촉되어 있다.
- [0256] 실시 형태에 관한 노광 원판은, 실시 형태에 관한 펠리클을 구비하므로, 고온 환경(예를 들어, 60 $^{\circ}$ C)에 노출되어도, 원판으로부터 펠리클이 박리되기 어렵다.
- [0257] 원판은, 예를 들어 지지 기판, 반사층 및 흡수체층이 이 순으로 적층되어 이루어져도 된다. 흡수체층이 광(예를 들어, EUV)을 일부 흡수함으로써, 감응 기판(예를 들어, 포토레지스트막이 구비된 반도체 기판) 상에 원하는 상이 형성된다. 반사층으로서는, 몰리브덴(Mo)과 실리콘(Si)의 다층막 등을 들 수 있다. 흡수체층의 재료는, EUV 등의 흡수성이 높은 재료여도 된다. EUV 등의 흡수성이 높은 재료로서는, 크롬(Cr), 질화탄탈 등을 들 수 있다.
- [0258] (1.1.9) 노광 장치
- [0259] 실시 형태에 관한 노광 장치는, 광원과, 실시 형태에 관한 노광 원판과, 광학계를 구비한다. 광원은, 노광 광을 방출한다. 광학계는, 광원으로부터 방출된 노광 광을 노광 원판에 유도한다. 노광 원판은, 광원으로부터 방출된 노광 광이 펠리클 막을 투과하여 원판에 조사되도록 배치되어 있다.
- [0260] 노광 장치는, EUV 등에 의해 미세화된 패턴(예를 들어 선 폭 32nm 이하)을 형성할 수 있는 것에 더하여, 이물에 의한 해상 불량 문제가 되기 쉬운 EUV를 사용한 경우에도, 이물에 의한 해상 불량이 저감된 패턴 노광을 행할 수 있다.
- [0261] 노광 광은, EUV인 것이 바람직하다. EUV는, 파장이 짧기 때문에, 산소 또는 질소와 같은 기체에 흡수되기 쉽다. 그 때문에, EUV 광에 의한 노광은, 진공 환경 하에서 행해진다.
- [0262] (1.2) 펠리클의 제조 방법
- [0263] 본 개시의 실시 형태에 관한 펠리클의 제조 방법은, 실시 형태에 관한 펠리클을 제조하는 방법이며, 후술하는 펠리클 막 첩부 공정과, 후술하는 점착층 형성 공정을 포함한다. 이에 의해, 식 (1)을 만족시키는 펠리클이 얻어진다.
- [0264] 펠리클 막 첩부 공정 및 점착층 형성 공정의 실행 순서는, 특별히 한정되지 않는다.
- [0265] (1.2.1) 펠리클 막 첩부 공정
- [0266] 펠리클 막 첩부 공정에서는, 펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 첩부한다.
- [0267] 펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 첩부하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 펠리클 프레임의 일단부면에 공지된 접착제를 도공하여 막 접착제층을 형성하고, 막 접착제층 상에 펠리클 막을 배치하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0268] (1.2.2) 점착층 형성 공정
- [0269] 점착층 형성 공정에서는, 상술한 도포 조성물을 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도공하고, 가열하여, 점착

층을 형성한다. 이에 의해, 도포 조성물이 건조, 경화하여 점착성 조성물(점착층)이 얻어진다.

[0270] (1.2.2.1) 도포 방법

[0271] 도포 조성물을 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 디스펜서를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

[0272] 도포 조성물의 두께는, 바람직하게는 0.1mm 내지 4.5mm, 보다 바람직하게는 0.1mm 내지 3.5mm, 더욱 바람직하게는 0.2mm 내지 2mm이다.

[0273] (1.2.2.2) 가열 건조

[0274] 도포 조성물을 가열하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 들 수 있다.

[0275] 도포 조성물을 가열하는 온도는, 용매 및 잔존 모노머의 비점, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 분해 온도 등에 따라서 적절히 선택되고, 바람직하게는 50℃ 내지 200℃, 보다 바람직하게는 60℃ 내지 190℃이다.

[0276] 도포 조성물을 가열함으로써, 용매 및 잔존 모노머 등의 휘발성 화합물을 점착층으로부터 제거한다.

[0277] 도포 조성물이 가교제를 함유하는 경우, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체가 갖는 관능기와, 가교제는, 가열에 의해 반응하여, 점착층 중에서 가교 구조가 형성되고, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체와 가교제의 반응 생성물이 된다. 이 가열 건조에 의해, 점착층이 펠리클 프레임 표면에 밀착하고, 펠리클 프레임과 점착층은 일체화한다.

[0278] (2) 변형예

[0279] (2.1) 펠리클

[0280] 본 개시의 변형예에 관한 펠리클은, 펠리클 프레임과, 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과, 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층을 구비하고, 상기 점착층의 유리 전이 온도 Tg가, -25℃ 초과 10℃ 미만이어도 된다.

[0281] 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 측정은, 실시예에 기재된 방법과 동일하다.

[0282] 변형예에서는, 펠리클은, 상기의 구성을 가지므로, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 원판으로부터 박리되기 어렵다.

[0283] 변형예에 관한 펠리클은, 상기 점착층의 유리 전이 온도 Tg가 -25℃ 초과 10℃ 미만인 것을 구비하는 것, 상기 식 (1)을 만족시키는 것을 구비하지 않아도 되는 것 외에는, 실시 형태에 관한 펠리클과 동일하다. 본 개시의 변형예의 기재는, 본 개시의 실시 형태의 기재를 원용할 수 있다.

[0284] 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 바람직한 범위 등은, 실시 형태와 동일하다.

[0285] (2.1.1) 제1 박리 강도

[0286] 변형예에서는, 펠리클은, 상기 식 (1)을 만족시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 상술한 바와 같이, 변형예에 관한 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 원판으로부터 박리하기 어렵다.

[0287] 제1 박리 강도가 바람직한 범위 등은, 실시 형태와 동일하다.

[0288] (2.1.2) 박리 강도비

[0289] 변형예에 관한 펠리클은, 상기 식 (2)를 만족시키는 것이 바람직하다. 이에 의해, 상술한 바와 같이, 점착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있다.

[0290] 박리 강도비($[A_{60℃}]/[A_{23℃}]$)의 바람직한 범위 및 식 (2)를 만족시키도록 하는 방법 등은, 실시 형태와 동일하다.

[0291] (2.1.3) 제2 박리 강도

[0292] 제2 박리 강도의 바람직한 범위는, 실시 형태와 동일하다.

[0293] (2.1.4) 점착층

[0294] 변형예에 관한 펠리클은, 점착층을 구비한다.

- [0295] 점착층은, 변형예에 관한 펠리클을 원판에 접착 가능하게 한다.
- [0296] 점착층은, 실시 형태와 동일하게, 겔상의 점탄성체이다. 점착층은, 후술하는 바와 같이, 도포 조성물을 도포, 가열, 건조 및 경화 등의 가공함으로써 형성된다.
- [0297] (2.1.4.1) 도포 조성물
- [0298] 도포 조성물은, 형성하는 점착층에 따라, 다양한 중합체, 용제, 가교제, 촉매, 개시제 등으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 조성물을 포함하는, 점착성 조성물의 전구체이다. 즉, 도포 조성물이 경화하면, 점착성 조성물이 된다.
- [0299] (2.1.4.2) 점착성 조성물
- [0300] 점착성 조성물은, 특별히 한정되지 않고, 아크릴계, 실리콘계, 스티렌부타디엔계, 우레탄계, 올레핀계 점착제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 펠리클로부터 발생하는 아웃 가스 발생량을 저감하는 등의 관점에서, 점착성 조성물은, 아크릴계 점착제인 것이 바람직하다.
- [0301] 이하, 아크릴계 점착제에 대해서, 설명한다. 변형예에 관한 아크릴계 점착제 등은, 실시 형태와 동일하다.
- [0302] (2.1.4.3) 아크릴계 점착제
- [0303] 아크릴계 점착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0304] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는,
- [0305] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와,
- [0306] 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0307] 아크릴계 점착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하므로, 펠리클은, 충분한 제1 박리 강도를 갖고, 또한 점착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0308] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하다.
- [0309] 이에 의해, 충분한 제1 박리 강도를 갖기 쉬워진다.
- [0310] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하고,
- [0311] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하다.
- [0312] 이에 의해, 펠리클은, 충분한 제1 박리 강도를 갖고, 또한 점착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있음과 함께, 아웃 가스의 발생량은 보다 억제된다.
- [0313] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 80질량부 내지 99.5질량부이다.
- [0314] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내이면, 적당한 점착력을 실현할 수 있다.
- [0315] 관능기 함유 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 예를 들어 0.5질량부 내지 20질량부인 것이 바람직하다.
- [0316] (2.1.5) 펠리클 프레임 및 펠리클 막
- [0317] 변형예에 있어서, 펠리클 프레임 및 펠리클 막 등은, 실시 형태와 동일하다.
- [0318] (2.1.6) 보호 필름
- [0319] 변형예에 관한 펠리클은, 필요에 따라, 보호 필름(라이너)을 구비하고 있어도 된다. 보호 필름 등은, 실시 형태와 동일하다.

- [0320] (2.1.7) 노광 원판
- [0321] 변형예에 관한 노광 원판은, 원판과, 변형예에 관한 펠리클을 구비한다. 원판은, 패턴을 갖는다. 변형예에 관한 펠리클은, 원판에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 접촉되어 있다.
- [0322] 변형예에 관한 노광 원판은, 변형예에 관한 펠리클을 구비하므로, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 원판으로부터 펠리클이 박리되기 어렵다.
- [0323] 원판 등은, 실시 형태와 동일하다.
- [0324] (2.1.8) 노광 장치
- [0325] 변형예에 관한 노광 장치는, 광원과, 변형예에 관한 노광 원판과, 광학계를 구비한다. 광원은, 노광 광을 방출한다. 광학계는, 광원으로부터 방출된 노광 광을 노광 원판에 유도한다. 노광 원판은, 광원으로부터 방출된 노광 광이 펠리클 막을 통과하여 원판에 조사되도록 배치되어 있다.
- [0326] 노광 장치의 기능 및 노광 광 등은, 실시 형태와 동일하다.
- [0327] (2.2) 펠리클의 제조 방법
- [0328] 본 개시의 변형예에 관한 펠리클의 제조 방법은, 변형예에 관한 펠리클을 제조하는 방법이며, 펠리클 막 첩부 공정과, 점착층 형성 공정을 포함한다. 이에 의해, 점착층의 유리 전이 온도 Tg가 -25℃ 초과 10℃ 미만의 범위 내인 펠리클이 얻어진다.
- [0329] 펠리클 막 첩부 공정 및 점착층 형성 공정의 실행 순은, 특별히 한정되지 않는다.
- [0330] 펠리클 막 첩부 공정 및 점착층 형성 공정 등은, 실시 형태와 동일하다.
- [0331] **실시예**
- [0332] 이하, 실시예에 의해 본 개시를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시의 발명이 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0333] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.
- [0334] <(메트)아크릴산알킬에스테르 모노머>
- [0335] · EA: 아크릴산에틸(Tg: -24℃)
- [0336] · MMA: 메타크릴산메틸
- [0337] · BA: 아크릴산부틸
- [0338] <관능기 함유 모노머>
- [0339] · 4-HBA: 아크릴산4-히드록시부틸
- [0340] · HEMA: 메타크릴산2-히드록시에틸
- [0341] · GMA: 메타크릴산글리시딜
- [0342] <가교제>
- [0343] · 신니혼 리카 가부시키가이샤제의 「리카시드 MH-700G」
- [0344] · AIBN: 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(10시간 반감기 온도: 65℃)
- [0345] · 과산화물계 라디칼 발생제: 가야쿠아쿠조 가부시키가이샤제의 「퍼카독스 12-XL25」(유효 성분 농도: 25%)
- [0346] · 광 라디칼 발생제: IGM Resins B.V.제의 「Ominirad 1173」
- [0347] <중합 용매>
- [0348] · 아세트산프로필
- [0349] <촉매>
- [0350] · 아민계 촉매: 산 아프로 가부시키가이샤제의 「U-CAT SA-102」(화학식: (1,8-디아자비시클로-(5.4.0)운데센-

7)의 옥틸산염)

- [0351] (실시에 1)
- [0352] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, 주지의 방법에 의해 조제하였다.
- [0353] 구체적으로는, 교반기, 온도계, 환류 냉각기, 적하 장치 및 질소 도입관을 구비한 반응 용기를 준비하였다. 반응 용기에 중합 용매(180질량부)를 넣고, EA/4-HBA/HEMA/GMA/AIBN(가교제)의 혼합물(423.4질량부)을 378/12.6/21/8.4/3.4의 질량비로 투입하였다. 질소 분위기 하 중, 이 반응 용액을 85℃에서 6시간, 또한 95℃에서 2시간 반응시켜, 불휘발분(공중합체) 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 11.9만).
- [0354] 얻어진 아크릴 공중합체 용액(143질량부)에, 가교제(「MH-700G」)(0.28질량부), 촉매(「U-CAT SA-102」)(0.93질량부)를 첨가하고, 교반 혼합하여, 도포 조성물을 얻었다.
- [0355] 도 1에 도시하는 바와 같이, 펠리클 프레임(14)으로서, 양극 산화 처리한 알루미늄제의 펠리클 프레임(외형 치수: 149mm×115mm, 프레임 높이 H: 4.5mm, 프레임 폭 W: 2mm)을 준비하였다. 펠리클 프레임(14)의 일단부면에 조합한 도포 조성물을 디스펜서로 도포하였다. 이것을 100℃, 120분 건조하고, 건조한 도포 조성물에 보호 필름을 배치한 후에 120℃, 20시간 건조하여, 점착성 조성물로 이루어지는 점착층(15)(두께: 0.2mm)을 형성하였다. 펠리클 프레임(14)의 다른 쪽의 단부면(점착층(15)이 형성되어 있지 않은 측의 단부면) 상에 막 접착제층(13)을 개재하여 펠리클 막(12)을 첩부하였다. 이에 의해, 펠리클(10)을 얻었다.
- [0356] 얻어진 펠리클(10)에 대해서, 이하의 방법으로 평가를 실시하였다.
- [0357] [제1 박리 강도 측정]
- [0358] (1) 청정으로 한 석영 유리 기판(형식 「#6025 기판」, HOYA 가부시카가이샤제, 사이즈: 152mm×152mm×6.35mm)을 준비하였다.
- [0359] (2) 보호 필름을 점착층(15)으로부터 제거하고, 펠리클(10)을 석영 유리 기판 상에, 마츠시타 세이끼 기카이 가부시카가이샤제의 펠리클 마운터를 사용하여, 점착층(15)이 석영 유리 기판의 표면에 접촉하도록, 하중 5kgf, 30초로 첩부하여 적층체를 얻었다.
- [0360] (3) 얻어진 적층체를 23℃에서 24시간 보관(방치)하여 밀착력을 안정화시켰다. 이에 의해, 시험용 적층체를 얻었다.
- [0361] 시험용 적층체는, 석영 유리 기판 및 펠리클(10)로 이루어진다. 펠리클(10)은, 점착층(15)에 의해, 석영 유리 기판에 접촉되어 있다.
- [0362] 시험용 적층체를, 만능 재료 시험기(가부시카가이샤 에이·앤·디제의 「RTG-1310」)와 지그를 사용하여 펠리클 프레임(14)의 2 긴 변을 보유 지지하고, 표준형 만능 시험기의 하중 계측용 로드 셀을 0.1mm/초의 속도로 설정하고, 석영 유리 기판의 온도가 60℃인 조건 하에서, 펠리클(10)을 수직 상방으로(펠리클 프레임(14)의 높이 방향을 따라) 들어 올렸을 때에 점착층(15)이 석영 유리 기판으로부터 박리될 때까지의 최대 하중으로부터 「제1 박리 강도(gf/mm²)」를 산출하였다.
- [0363] 허용할 수 있는 제1 박리 강도는, 4.0gf/mm² 이상이다. 측정 결과를, 표 1에 나타낸다.
- [0364] [제2 박리 강도 측정]
- [0365] 23℃의 대기 분위기 하에서, 석영 유리 기판의 온도가 23℃인 조건에서 행한 것 이외에는, 제1 박리 강도 측정과 마찬가지로 하여, 점착층(15)이 석영 유리 기판으로부터 박리될 때까지의 최대 하중을 측정하였다. 측정된 하중으로부터 「제2 박리 강도(gf/mm²)」를 산출하였다.
- [0366] 허용할 수 있는 제2 박리 강도는, 4.0gf/mm² 이상이다. 측정 결과를, 표 1에 나타낸다.
- [0367] [접착제 잔여물 평가 시험]
- [0368] 제1 박리 강도의 측정 후의 석영 유리 기판 및 제2 박리 강도의 측정 후의 석영 유리 기판의 각각의 접착제 잔여물을 하기의 기준에 의해 평가하였다.
- [0369] 허용할 수 있는 평가는, 「A」 또는 「B」이다. 측정 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0370] 또한, 하기의 기준에 있어서, 「접착제 잔여물의 면적」이란, 펠리클(10)을 박리한 석영 유리 기판에 잔존한 점착층(15)의 면적을 나타낸다. 「접착 면적」이란, 석영 유리 기판의 표면 중, 점착층(15)과 접촉한 부위의 면적을 나타낸다.
- [0371] A: 점착 면적에 대한 점착제 잔여물의 면적의 비율이 0면적% 이상 10면적% 미만이다.
- [0372] B: 점착 면적에 대한 점착제 잔여물의 면적 비율이 10면적% 이상 30면적% 미만이다.
- [0373] C: 점착 면적에 대한 점착제 잔여물의 면적 비율이 30면적% 이상이다.
- [0374] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0375] [유리 전이 온도(Tg)]
- [0376] 펠리클(10)을 석영 유리 기판 상에 첩부하기 전의 점착성 조성물(점착층)의 유리 전이 온도(Tg)를, JIS K7112에 준거하여 측정하였다. 상세하게는, 시차 주사 열량계(DSC: Differential scanning calorimetry)를 사용하여, 승온 속도 20℃/분, 질소 하의 조건에서, 펠리클(10)을 석영 유리 기판 상에 첩부하기 전의 점착성 조성물의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다.
- [0377] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0378] [점도]
- [0379] 공중합체 용액의 점도를, 상술한 방법에 의해 측정하였다.
- [0380] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0381] [(메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)의 측정]
- [0382] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 측정하기 위하여 사용한 GPC의 각 조건은, 이하와 같다.
- [0383] <GPC의 조건>
- [0384] 펌프: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 「LC-10AD」
- [0385] 오븐: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 「CT020A」
- [0386] 검출기: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제의 「RI-101」
- [0387] 데이터 처리 소프트웨어: Waters사제의 「Empower3」
- [0388] GPC 칼럼: 애질런트·테크놀로지 가부시키가이샤제의 「PLgel MIXED-B」(7.5×300mm)×2개
- [0389] 칼럼 온도: 40℃
- [0390] 용출 용매: 테트라히드로푸란
- [0391] 유량: 1.0mL/분
- [0392] 시료 농도: 0.1%(w/v)
- [0393] 시료 주입량: 100 μL
- [0394] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0395] (실시예 2)
- [0396] EA, 4-HBA 및 GMA를 표 1에 나타내는 질량비로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서 반응시켜, 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 13.8만). 얻어진 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.
- [0397] (실시예 3)
- [0398] EA, MMA, 4-HBA, HEMA 및 GMA를 표 1에 나타내는 질량비로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 조건에서 반응시켜, 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 10.5만). 얻어진 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.

- [0399] 또한, 실시예 3에서는, 제2 박리 강도의 측정 중에 석영 유리 기판이 파손되고, 제2 박리 강도가 26.0gf/mm²보다 높은 값이 되었다.
- [0400] (실시예 4)
- [0401] EA, BA, 4-HBA 및 GMA를 표 1에 나타내는 질량비로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 반응시켜, 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 13.6만). 얻어진 용액을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.
- [0402] (실시예 5)
- [0403] 가교제(「리카시드 MH-700G」)의 배합량을 표 1에 나타내는 배합량으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 반응시켜, 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 13.4만). 얻어진 용액을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.
- [0404] (비교예 1)
- [0405] 네가미 고교 가부시키가이샤제의 반응성 아크릴 폴리머 「아트큐어 RA-341」(고형분 농도: 100%) 100질량부에, 과산화물계 라디칼 발생제(「퍼카독스 12-XL25」)를 4질량부와, 광 라디칼 발생제(「omnirad 1173」)를 0.01질량부를 첨가하여, 수지 조성물을 얻었다.
- [0406] 얻어진 수지 조성물을 펠리클 프레임(14)의 일단부면에 디스펜서로 도포하고, 도포물을 얻었다. 얻어진 도포물을 60℃에서 30분간 건조하고, 도포물에 410mJ/cm²의 자외선(UV)을 조사하여 광경화시켰다. 도포물 상에 보호 필름을 배치한 후에 120℃, 20시간 건조하여, 점착성 조성물로 이루어지는 점착층(15)(두께: 0.2mm)을 형성하였다. 점착층(15)(두께: 0.2mm)을 형성한 펠리클 프레임(14)의 다른 쪽의 단부면(점착층(15)이 형성되어 있지 않은 측의 단부면) 상에, 막 접착제층(13)을 통해 펠리클 막(12)을 접부하였다. 이에 의해, 펠리클(10)을 얻었다.
- [0407] 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시예 1 내지 3과 마찬가지로 실시하였다.
- [0408] (비교예 2)
- [0409] BA, HEMA 및 GMA를 표 1에 나타내는 질량비로 투입한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 조건에서 반응시켜, 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 얻었다(중량 평균 분자량: 18.6만). 얻어진 용액을 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.

표 1

	도포 조성물													
	공중합체									공중합체 용액	첨가제			
	(메트)아크릴산 알킬에스테르 모노머			관능기 함유 모노머			GPC 측정 결과				가교제			
	EA	MMA	BA	4-HBA	HEMA	GMA	Mw	Mn	Mw/Mn	점도 Pa·s	12XL25	1173	MH700G	SA102
부	부	부	부	부	부					부	부	부	부	
비교예 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0.01	0	0
실시예 1	90	0	0	3	5	2	119000	30600	3.9	57	0	0	0.28	0.93
실시예 2	90	0	0	8	0	2	138000	29900	4.6	91	0	0	0.28	0.93
실시예 3	77	13	0	3	5	2	105000	31100	3.4	158	0	0	0.28	0.93
비교예 2	0	0	90	0	8	2	186000	36000	5.2	30	0	0	0.28	0.93
실시예 4	77	0	13	8	0	2	136000	26100	5.2	50	0	0	0.28	0.93
실시예 5	90	0	0	3	5	2	134000	41400	3.2	57	0	0	0.001	0.93

[0410]

표 2

	점착성 조성물						
	Tg	평가					
		기판 온도: 60℃			기판 온도: 23℃		[A _{60℃}]/[A _{23℃}]
		제1 박리 강도	접착제 잔여물	제2 박리 강도	접착제 잔여물		
		[A _{60℃}]		[A _{23℃}]			
℃	(gf/mm ²)		(gf/mm ²)				
비교예 1	-44.3	2.3	A	6.3	A	0.37	
실시예 1	-15.8	13.5	A	25.7	A	0.53	
실시예 2	-19.6	5.2	A	11.5	A	0.45	
실시예 3	-7.2	14.6	A	>26	A	-	
비교예 2	-43.6	3.25	A	8.62	A	0.38	
실시예 4	-24.2	12.90	A	26.20	A	0.48	
실시예 5	-17.6	17.70	A	45.10	B	0.39	

[0411]

[0412]

표 1 중, 「기판 온도」란, 석영 유리 기판의 온도를 나타낸다. 표 1 중, 「공중합체 용액」이란, 아크릴 공중합체 용액을 나타낸다. 표 1 중, 「공중합체」의 각 모노머의 「부」는, 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대한 각 모노머의 질량비를 나타낸다. 표 1 중, 「첨가제 배합량」의 각 성분의 「부」는, 공중합체 용액의 고형분 질량(즉, 공중합체를 구성하는 모노머의 합계 질량)을 100부로 했을 때의 각 성분의 질량비를 나타낸다. 표 1 중, 「12XL25」란 「퍼카독스 12-XL25」를 나타내고, 「1173」이란 「omirad1173」을 나타내고, 「SA102」란 「U-CAT SA-102」를 나타내고, 「MH700G」란 「리카시드 MH-700G」를 나타낸다.

[0413]

비교예 1의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 막과, 점착층을 구비한다. 비교예 1의 펠리클에서는, [A_{60℃}]가 2.3gf/mm²이고, 4.0gf/mm² 이상은 아니었다. 그 때문에, 비교예 1의 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되면, 포토마스크로부터 박리되기 쉬운 것을 알 수 있었다.

[0414]

비교예 2의 펠리클에서는, [A_{60℃}]가 3.25gf/mm²이고, 4.0gf/mm² 이상은 아니었다. 그 때문에, 비교예 2의 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되면, 포토마스크로부터 박리되기 쉬운 것을 알 수 있었다.

[0415]

실시예 1 내지 실시예 5의 펠리클에서는, [A_{60℃}]가 4.0gf/mm² 이상이였다. 그 때문에, 실시예 1 내지 실시예 5의 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 60℃)에 노출되어도, 포토마스크로부터 박리되기 어려운 것을 알 수 있었다.

[0416]

또한, 실시예 1 내지 실시예 4와 실시예 5를 비교하면, 실시예 5에서는, [A_{60℃}]/[A_{23℃}]가 0.39이고, 23℃의 점착제 잔여물의 평가가 「B」였다. 실시예 1 내지 실시예 4에서는, [A_{60℃}]/[A_{23℃}]가 0.40 이상이고, 23℃의 점착제 잔여물의 평가가 「A」로 우위에 있었다. 이 원인은, 실시예 1의 점착성 조성물은, 실시예 5의 점착성 조성물과 다르고, 가교제(MH700G)를 적량 포함하기 때문에, 가교 밀도가 너무 작아지지 않고, 원판으로부터 펠리클을 박리할 때에 점착제 잔여물이 발생하기 어렵다고 생각된다.

[0417]

2021년 9월 13일에 출원된 일본 특허 출원2021-148630의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0418]

본 명세서에 기재된 모든 문헌, 특허 출원 및 기술 규격은, 개개의 문헌, 특허 출원 및 기술 규격이 참조에 의해 도입되는 것이 구체적이고 또한 개개에 기재된 경우와 동일 정도로, 본 명세서 중에 참조에 의해 도입된다.

도면

도면1

