

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6793894号
(P6793894)

(45) 発行日 令和2年12月2日(2020.12.2)

(24) 登録日 令和2年11月12日(2020.11.12)

(51) Int. Cl. F I
G03F 1/62 (2012.01) G O 3 F 1/62
G03F 7/20 (2006.01) G O 3 F 7/20 5 O 1
 G O 3 F 7/20 5 2 1

請求項の数 11 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2020-542454 (P2020-542454)	(73) 特許権者	000002060
(86) (22) 出願日	令和2年4月15日(2020.4.15)		信越化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2020/016624		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
審査請求日	令和2年8月5日(2020.8.5)	(74) 代理人	100108143
(31) 優先権主張番号	特願2019-77837 (P2019-77837)		弁理士 嶋崎 英一郎
(32) 優先日	平成31年4月16日(2019.4.16)	(72) 発明者	濱田 裕一
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2019-82301 (P2019-82301)	(72) 発明者	西村 晃範
(32) 優先日	平成31年4月23日(2019.4.23)		群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	審査官	今井 彰
(31) 優先権主張番号	特願2019-82302 (P2019-82302)		
(32) 優先日	平成31年4月23日(2019.4.23)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペリクル、ペリクル付露光原版、半導体装置の製造方法、液晶表示板の製造方法、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有するペリクルであって、

石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付けた後、前記基板の裏面より前記ペリクルの粘着剤層の貼り付け部分に193nmの紫外線を10J/cm²照射し、その照射後に前記ペリクルを剥離した際、前記基板に残る前記粘着剤層の剥離残渣量が0.5mg以下であるペリクル。

【請求項2】

前記粘着剤層を形成する粘着剤は、アクリル系重合体を母材とする請求項1記載のペリクル。

【請求項3】

前記アクリル系重合体が、エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステルを単量体成分とする請求項2記載のペリクル。

【請求項4】

前記エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステルが、アルキレンオキサイド基を有する(メタ)アクリル酸エステルである請求項3記載のペリクル。

【請求項5】

前記アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である請求項4記載のペリクル。

【請求項 6】

前記粘着剤層を形成する粘着剤は、ポリビニルエーテル化合物を含有してなる請求項 1 ~ 5 いずれか一項記載のペリクル。

【請求項 7】

露光原版に請求項 1 ~ 6 いずれか一項記載のペリクルが装着されているペリクル付露光原版。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える半導体装置の製造方法。

【請求項 9】

請求項 7 記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える液晶表示板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 7 記載のペリクル付露光原版からペリクルを剥離し、機能水により露光原版に残った粘着剤の残渣を洗浄することにより露光原版を再生する、露光原版の再生方法。

【請求項 11】

ペリクルを貼り付けた露光原版からペリクルを剥離した際の、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣低減方法であって、前記ペリクルとして請求項 1 ~ 6 いずれか一項記載のペリクルを用いる、剥離残渣低減方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペリクル、ペリクル付露光原版、半導体装置の製造方法、液晶表示板の製造方法、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LSI、超LSIなどの半導体装置又は液晶表示板などの製造においては、半導体ウエハ又は液晶用原版に光を照射してパターンを作製するが、この場合に用いる露光原版にゴミが付着していると、このゴミが光を吸収したり、光を曲げてしまうために、転写したパターンが変形したり、エッジががさついたものとなるほか、下地が黒く汚れたりして、寸法、品質、外観などが損なわれるという問題があった。なお、本発明において、「露光原版」とは、リソグラフィ用マスク及びレチクルの総称である。

【0003】

これらの作業は通常クリーンルームで行われているが、このクリーンルーム内でも露光原版を常に清浄に保つことが難しいので、露光原版の表面にゴミ除けのために、露光用の光をよく通過させるペリクルを貼着する方法が取られている。

この場合、ゴミは露光原版の表面上には直接付着せず、ペリクル膜上に付着するため、リソグラフィ時に焦点を露光原版のパターン上に合わせておけば、ペリクル膜上のゴミは転写に無関係となる。

【0004】

ペリクルの基本的な構成は、ペリクルフレーム及びこれに張設したペリクル膜からなる。ペリクル膜は、露光に用いる光（g線、i線、248nm、193nm、157nm等）をよく透過させるニトロセルロース、酢酸セルロース、フッ素系ポリマーなどからなる。ペリクルフレームは、黒色アルマイト処理等を施したA7075、A6061、A5052などのアルミニウム合金、ステンレス、ポリエチレンなどからなる。ペリクルフレームの上部にペリクル膜の良溶媒を塗布し、ペリクル膜を風乾して接着するか、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の接着剤で接着する。さらに、ペリクルフレームの下部には露光原版が装着されるために、ポリブテン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂等から得られる粘着剤層、及び粘着剤層の保護を目的とした保護用ライ

10

20

30

40

50

ナーを設ける。

【0005】

ペリクルは、露光原版の表面に形成されたパターン領域を囲むように設置される。ペリクルは、露光原版上にゴミが付着することを防止するために設けられるものであるから、このパターン領域とペリクル外部とはペリクル外部の塵埃がパターン面に付着しないように隔離されている。

【0006】

近年、LSIのデザインルールはサブクォーターミクロンへと微細化が進んでおり、それに伴い、露光光源の短波長化が進んでいる、即ち、これまで主流であった、水銀ランプによるg線(436nm)、i線(365nm)から、KrFエキシマレーザー(248nm)、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂レーザー(157nm)などに移行しつつある。微細化が進んだ結果、ペリクルを貼り付けたマスク基板パターン面に発生する可能性がある異物やヘイズ(Haze)の許容される大きさがどんどん厳しくなっている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第5638693号公報

【特許文献2】特開2016-18008号公報

【特許文献3】特開2006-146085号公報

20

【特許文献4】特開2008-21182号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

近年使用されているマスク基板の膜は、デザインルールの微細化に対応するため位相シフト膜が一般的に採用されるようになってきている。しかし、位相シフト膜は非常にデリケートで、過度な条件でのマスク洗浄で位相シフト膜に腐食や削れなどのダメージを受けてしまう可能性があり、そのため近年マスク洗浄に使用する薬液を再検討したり、洗浄条件を弱くしたりする傾向がある。

【0009】

30

さらに、先端品のマスクではこれまで主流だったポジタイプ(positive type)のマスクパターンからネガタイプ(negative type)のマスクパターンに推移してきており、これに伴いペリクルを貼り付けた部分に遮光層が無い状況が多々ある。遮光層が無いとペリクル粘着剤に露光光線がマスク基板越しに照射されてしまう可能性がある。そうすると、ペリクルを剥離した際にマスク基板上に粘着剤層の残渣がより多く残る恐れがある。

【0010】

ペリクルはマスクに貼り付けて使用される際、異物やヘイズが発生したり、ペリクル膜にダメージを受けたりした場合、該ペリクルを剥離してマスクを再生洗浄し、新しいペリクルに貼り換える必要がある(これを以後、「リペリクル」と呼ぶ)。リペリクルで最も重要になるのが、マスクを清浄度の高い状態になるように再生洗浄することであるが、近年の弱い洗浄条件でマスクの再生洗浄を実施するためには、ペリクルを剥離した際にマスク基板上に残る残渣をいかに少なくするかが重要である。

40

この再生洗浄は一般的に硫酸過水、アンモニア過水等の薬剤による洗浄や、ブラシ、スポンジ等の物理的な洗浄が使用されている。しかしながら、フォトマスクへのダメージや硫酸イオンのフォトマスクへの残存を抑制するために、機能水による再生洗浄が検討されている。

【0011】

機能水とは、一般的に、人為的な処理によって再現性のある有用な機能を付与された水溶液の中で、処理と機能に関して科学的根拠が明らかにされたもの、及び明らかにされようとしているもの、と定義されている。具体的には、オゾン水、水素水、マイクロバブル

50

水、ナノバブル水等のファインバブル水、電解水、超臨界水、亜臨界水などが挙げられ、フォトマスクを洗浄するためにはオゾン水及び水素水が多く使用されている。また、少量のアンモニアを添加することにより洗浄力を向上させることができる。

【0012】

しかしながら、機能水は硫酸過水等の薬剤と比較して洗浄力が弱いため、ペリクル剥離後のフォトマスクの再生洗浄では、ペリクルとフォトマスクを固定していた粘着剤層の残渣が機能水洗浄だけでは除去しにくいという知見を本発明者らは得た。特に位相シフトフォトマスクでは位相シフト膜へのダメージが透過率や位相差の変化に繋がるため、機能水洗浄に加えて物理的な洗浄を追加することも困難である。

【0013】

また、ペリクルフレームの上端面にペリクル膜貼り付け用接着剤層を介してペリクル膜を張設し、他端面にマスク貼着用粘着剤層を設けたリソグラフィ用ペリクルで、ArFエキシマレーザー(193nm)などの露光光線を用いてリソグラフィを行うと、ペリクルフレームの下端面に形成した粘着剤層が露光光線によって変質し、露光原版から剥離する際に、露光原版上に粘着剤層の変質した部分が剥離残渣となって多く残ることも問題である。

【0014】

これまでに残渣を低減する技術として、粘着剤中に表面改質剤等を添加するといった試み(前記特許文献1、前記特許文献2)がなされている。また、残渣を低減する技術として、凝集破断強度が 20 g/mm^2 以上である粘着剤層を有する大型ペリクル(前記特許文献3)、剥離強度と引張強度の比が、0.10以上で0.33以下であるペリクル用粘着剤を備えるペリクルが開示されている(前記特許文献4)。

【0015】

本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、リソグラフィ使用後、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際に、該露光原版上にこびりつく残渣を少なくすることができるペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供することを目的とする。これにより、生産効率を向上させることができる半導体装置及び液晶表示板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の上記課題は、以下の手段によって解決された。

[1] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有するペリクルであって、石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付けた後、前記基板の裏面より前記ペリクルの粘着剤層の貼り付け部分に193nmの紫外線を 10 J/cm^2 照射し、その照射後に前記ペリクルを剥離した際、前記基板に残る前記粘着剤層の剥離残渣量が 0.5 mg 以下であるペリクル。

[2] 粘着剤層を形成する粘着剤は、アクリル系重合体を母材とする前記[1]記載のペリクル。

[3] アクリル系重合体が、エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステルを単量体成分とする前記[2]記載のペリクル。

[4] エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステルが、アルキレンオキサイド基を有する(メタ)アクリル酸エステルである前記[3]記載のペリクル。

[5] アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である前記[4]記載のペリクル。

[6] アクリル系重合体が、エーテル結合を含む側鎖を有する前記[2]記載のペリクル。

[7] エーテル結合を含む側鎖が、アルキレンオキサイド基を有する前記[6]記載のペリクル。

[8] アルキレンオキサイド基が、エチレンオキサイド基である前記[7]記載のペリク

10

20

30

40

50

ル。

[9] 粘着剤層を形成する粘着剤は、ポリビニルエーテル化合物を含有してなる前記 [1] ~ [8] のいずれかに記載のペリクル。

[10] 粘着剤層が露光光線に照射される前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[11] 位相シフトフォトマスクに貼り付けられる前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[12] ネガタイプの露光原版に貼り付けられる前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[13] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版に貼り付けられる前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。 10

[14] 露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版に貼り付けられる前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[15] 酸化ケイ素を主成分とする面に貼り付けられる前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[16] 酸化ケイ素を主成分とする面が石英面である前記 [15] 記載のペリクル。

[17] 機能水による再生洗浄に対応した前記 [1] ~ [9] のいずれかに記載のペリクル。

[18] 露光原版に前記 [1] ~ [10] のいずれかに記載のペリクルが装着されているペリクル付露光原版。 20

[19] 露光原版が位相シフトフォトマスクである前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。

[20] 露光原版がネガタイプである前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。

[21] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。

[22] 露光原版の粘着剤層の貼り付け部分が透明領域を有する前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。

[23] 露光原版が酸化ケイ素を主成分とする前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。

[24] 露光原版が石英基板である前記 [18] 記載のペリクル付露光原版。 30

[25] 前記 [18] ~ [24] のいずれかに記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える半導体装置の製造方法。

[26] 前記 [18] ~ [24] のいずれかに記載のペリクル付露光原版によって露光する工程を備える液晶表示板の製造方法。

[27] 前記 [18] ~ [24] のいずれかに記載のペリクル付露光原版からペリクルを剥離し、機能水により露光原版に残った粘着剤の残渣を洗浄することにより露光原版を再生する、露光原版の再生方法。

[28] ペリクルを貼り付けた露光原版からペリクルを剥離した際の、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣低減方法であって、前記ペリクルとして前記 [1] ~ [17] のいずれかに記載のペリクルを用いる、剥離残渣低減方法。 40

[29] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、粘着剤層が露光光線に照射されるペリクルの応用。

[30] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、位相シフトフォトマスクに貼り付けられるペリクルの応用。

[31] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、ネガタイプの露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[32] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該 50

ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[3 3] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、露光原版における粘着剤層の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版に貼り付けられるペリクルの応用。

[3 4] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、酸化ケイ素を主成分とする面（特に石英面）に貼り付けられるペリクルの応用。

[3 5] ペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に設けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面に設けられた粘着剤層と、を有する前記ペリクルの応用であって、機能水による再生洗浄に対応したペリクルの応用。

[3 6] 少なくともペリクル膜と、該ペリクル膜が一方の端面に貼り付けられたペリクルフレームと、該ペリクルフレームの他方の端面にペリクルを露光原版に貼り付けるための粘着剤層とを有する剥離残渣低減ペリクルであって、

石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付けた後、前記基板の裏面より前記ペリクルの粘着剤層の貼り付け部分に 193 nm の紫外線を 10 J/cm^2 照射し、その照射後に前記ペリクルを剥離した際、前記基板に残る前記粘着剤層の剥離残渣量が 0.5 mg 以下であることを特徴とする剥離残渣低減ペリクル。

[3 7] 前記粘着剤層がアクリル系重合体を含む粘着剤からなる、前記 [3 6] に記載の剥離残渣低減ペリクル。

[3 8] 前記アクリル系重合体を構成する全単量体成分の $51\text{ 質量}\%$ 以上がエチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレート単量体である、前記 [3 7] に記載の剥離残渣低減ペリクル。

[3 9] 前記粘着剤が、さらにポリビニルエーテル化合物を含む、前記 [3 7] 又は [3 8] に記載の剥離残渣低減ペリクル。

[4 0] 前記剥離残渣低減ペリクルが、ArFリソグラフィ用の剥離残渣低減ペリクルである前記 [3 6] ~ [3 9] のいずれかに記載の剥離残渣低減ペリクル。

[4 1] ペリクルを貼り付けた露光原版から該ペリクルを剥離した際に、露光原版上に残る前記ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を低減する方法であって、前記ペリクルとして、前記 [3 6] ~ [4 0] のいずれかに記載のペリクルを用いることを特徴とする方法。

[4 2] 剥離残渣低減ペリクルの選定方法であって、選定候補であるペリクルの粘着剤層を石英製フォトマスク基板に貼り付ける工程と、前記基板の裏面より前記ペリクルの粘着剤層の貼り付け部分に 193 nm の紫外線を 10 J/cm^2 照射する工程と、その照射後に該ペリクルを剥離した際、前記基板に残る前記粘着剤層の剥離残渣量が 0.5 mg 以下であるペリクルを、剥離残渣低減ペリクルとして選定する工程とを含むことを特徴とする、方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、リソグラフィ使用后、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際、該露光原版上に残る該ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を少なくすることができるペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供することができる。本発明のペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法は、露光光線が露光原版越しに照射されても、該ペリクルを露光原版から剥離する際に粘着剤の剥離残渣がきわめて少ない状態で剥離することができる。その結果、ペリクルを剥離した露光原版の再生洗浄を良好に進行させることができ、さらには洗浄条件を緩和することが可能になるため、洗浄時の露光原版表面へのダメージ低減の点においても優位性がある。また、半導体装置及び液晶表示板の製造において生産効率を向上することができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】**【0018】****【図1】**本発明のペリクルの基本的構成を示す概念図である。**【発明を実施するための形態】****【0019】**

本発明のペリクルの基本的構成を、まず図1を参照しながら説明する。

図1に示したように、本発明のペリクル10は、ペリクルフレーム11の上端面にペリクル膜貼り付け用接着剤層13を介してペリクル膜12を張設したもので、この場合、ペリクル10を露光原版（マスク基板又はレチクル）1に粘着させるための粘着剤層14が通常ペリクルフレーム11の下端面に形成され、該粘着剤層14の下端面にライナー（不図示）を剥離可能に貼着してなるものである。また、ペリクルフレーム11に気圧調整用穴（通気口）15が設置されていてもよく、さらにパーティクル除去の目的で除塵用フィルター16が設けられていてもよい。

10

【0020】

この場合、これらペリクル構成部材の大きさは、通常のペリクル、例えば半導体リソグラフィ用ペリクル、大型液晶表示板製造リソグラフィ工程用ペリクル等と同様であり、また、その材質も上述したような公知の材質とすることができる。

【0021】

ペリクル膜12の種類については特に制限はなく、例えば、従来エキシマレーザー用に使用されている、非晶質フッ素ポリマー等が用いられる。非晶質フッ素ポリマーの例としては、サイトップ（旭硝子社製商品名）、テフロン（登録商標）AF（デュポン社製商品名）等が挙げられる。これらのポリマーは、そのペリクル膜作製時に必要に応じて溶媒に溶解して使用してもよく、例えば、フッ素系溶媒などで適宜溶解することができる。

20

【0022】

ペリクルフレーム11の母材に関しては、例えば、従来使用されているアルミニウム合金材、好ましくは、JIS A7075、JIS A6061、JIS A5052材等が用いられるが、アルミニウム合金材を使用する場合は、ペリクルフレームとしての強度が確保される限り特に制限はない。ペリクルフレーム表面は、サンドブラストや化学研磨によって粗化することが好ましく、粗化後にポリマー被膜を設けてもよい。本発明において、このフレーム表面の粗化の方法は、従来公知の方法を採用できる。アルミニウム合金材に対して、ステンレス、カーボランダム、ガラスビーズ等によって表面をブラスト処理し、さらにNaOH等によって化学研磨を行って表面を粗化する方法が好ましい。

30

【0023】

粘着剤層14を形成するために使用する粘着剤は、後述する各種の粘着剤を適宜選択することができるが、アクリル系粘着剤が好ましい。またそれら粘着剤の形状は、貼り付けるマスク基板に歪み等の影響を軽減させるために、ペリクル貼り付けによる残留応力を抑制するため、ペリクル貼り付け時に変形の少ない、平坦加工されたものが好ましい。

【0024】

本発明のペリクルにおいて、粘着剤層14の厚さは、通常、150～500 μm であることが好ましく、180～350 μm がより好ましく、200～300 μm であることが特に好ましい。また、粘着剤層14の幅は、ペリクルフレーム11の幅に応じて適宜決定すればよい。通常は、ペリクルフレーム11の下端面の周方向全周にわたり、ペリクルフレームの幅と同じ幅程度で粘着剤層を設ける。

40

【0025】

本発明のペリクルは、石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付けた後、前記基板の裏面より前記ペリクルの粘着剤層の貼り付け部分に193nmの紫外線を10J/cm²照射し、その照射後に前記ペリクルを剥離した際、前記基板に残る前記粘着剤層の剥離残渣量が0.5mg以下であることを特徴とする剥離残渣低減ペリクルである。ここで、剥離残渣低減ペリクルとは、リソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際に露光原版の表面上に残る粘着剤層の剥離残渣を低減することができるリソグラフィ

50

用ペリクル、すなわち剥離残渣を発生しにくいリソグラフィ用ペリクルをいう。

【0026】

石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付ける場合、該石英製マスク基板としては、石英製マスク6025サイズ(152mm×152mm、t=6.35mm)の基板を例示することができる。したがって、本発明のペリクルは、石英製マスク6025サイズに貼り付けることができるサイズのものを基本とし、具体的には、通常、外形150~145mm×124~100mmの範囲にある。また、本発明のペリクルを構成するペリクルフレームの幅は、通常1.7~2.1mm、好ましくは1.8~2.0mmの範囲であり、ペリクルフレームの厚さは、通常2.0~6.2mm、好ましくは2.5~6.0mmの範囲である。

10

【0027】

石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付ける際は、貼り付け荷重を10~250N、好ましくは40~100Nで、荷重時間を15~120秒、好ましくは20~60秒で行う。そして、石英製マスク基板に前記ペリクルの粘着剤層を貼り付けた後は、室温(20±3)で12~24時間放置した後、前記マスク基板の裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に紫外線が当たるようにして、前記波長の紫外線を10J/cm²照射する。

【0028】

本発明において、照射量を10J/cm²とする理由は、マスク上の照射量1000J(ウェハ上の換算で約10000J)の1%が迷光としてマスク粘着剤に照射されることを想定したからである。

20

【0029】

前記照射後に前記ペリクルを剥離する際は、前記マスク基板から前記ペリクルを、室温にて剥離装置等により該ペリクルの辺を把持して、0.1mm/秒のスピードでマスク面に対し上方(90°方向)に引き上げて完全に剥離する。剥離した後、剥離前後での前記マスク基板の質量差を測定し、この質量差(剥離残渣量)が0.5mg以下、好ましくは0.2mg以下であるペリクルが本発明のペリクルである。剥離残渣量が少ないため露光原版の再洗浄が極めて容易になる。

【0030】

なお、ペリクルフレームの長辺の外側面には孔の中心の間隔が104mmの2個の孔が設けられることが好ましい。ペリクルフレームには二つの長辺があり、それぞれの長辺につき、孔が2個ずつ設けられることが好ましい。この2個の孔は、長辺の一方の端から一方の孔までの距離と、長辺の他方の端から他方の孔までの距離が同じになるように設けられることが好ましい。孔の直径は装置の観点から直径1.6mm程度、深さ1.0mm以上1.8mm未満であることが好ましい。これら4個の孔に、剥離装置の4本のピンを挿入して引き上げると容易に剥離可能である。この引き上げスピードは剥離強度に応じて0.1mm/秒以下の範囲で変更可能である。また、引き上げる際に二つの長辺を同時に引き上げるのではなく、片方の長辺から引き上げると左右にかかる剥離力を小さくすることができる。

30

【0031】

前述したように本発明における粘着剤層は、基板に残る剥離残渣量が一定以下である。このことは、例えば、以下の(1)~(5)に挙げる設計指針による得ることができる。

- (1) 粘着剤の親水性を高くする。
- (2) 粘着剤に含有される母材がアクリル系共重合体の場合に、その側鎖にエーテル結合を導入する。
- (3) 粘着剤に含有される母材が鎖状の重合体である場合に、その側鎖の露光光線の照射による分解性を主鎖の分解性よりも高くする。
- (4) 粘着剤に含有される母材が鎖状の重合体である場合に、露光光線の照射によりその側鎖が選択的に劣化するようにする。
- (5) 粘着剤全体の凝集力を高める。

40

50

【 0 0 3 2 】

前記(1)において、親水性はSP値(溶解度パラメーター)を用いて制御可能である。例えば粘着剤の母材としてアクリル系重合体を使用する場合には、SP値が10.0以上12.0以下程度に制御することが好ましい。このSP値は、Fedorsの算出法[「Polymer Engineering and Science」、第14巻、第2号(1974)、148~154ページ]を参照し、下記数式1により算出することで求めることができる。

【 0 0 3 3 】

【数1】

$$\delta = \left(\frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right)^{\frac{1}{2}}$$

10

【 0 0 3 4 】

上記式1中、 δ は溶解度パラメーター(SP値)； e_i はモル蒸発エネルギー； v_i はモル体積である。また、溶解度パラメーターの単位は $(\text{cal/mol})^{1/2}$ である。上記式1に対して主な原子又は原子団に与えられた e_i 及び v_i の固有値を表1に示す。

【 0 0 3 5 】

【表1】

20

原子または原子団	Δe_i (cal/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
C	350	-19.2
-CH ₂ -	1180	16.1
-CH ₃	1125	33.5
CH ₂ =	1030	28.5
-CH=	1030	13.5
-phenyl	7630	71.4
-O-	800	3.8
-CO-	4150	10.8
-COO-	4300	18.0
-OH	7120	10.0
-CONH ₂	10000	17.5
-CONH-	8000	9.5
-NH ₂	3000	19.2
-NH-	2000	4.5
-CN	6100	24.0
-COOH	6600	28.5
Si	810	0.0
F	1000	18.0
Cl	2760	24.0

30

40

50

【0036】

アクリル系重合体のSP値（溶解度パラメーター）は10.0～12.0であることが好ましく、10.0～11.0であることがより好ましい。

アクリル系重合体のSP値は、例えば、アクリル系重合体中の極性基濃度を变化させることによって制御することができる。例えば、エーテル結合のような比較的極性の高い結合を側鎖に導入するとSP値は高くなる方向に進む。一方、長鎖のアルキレン結合のような比較的極性の低い結合を側鎖に導入するとSP値は低くなる方向に進む。

【0037】

前記(2)において、側鎖に導入されるエーテル結合はアルキレンオキサイド基であることが好ましく、特にエチレンオキサイド基であることが好ましい。側鎖にエーテル結合を導入することにより、そのエーテル結合が主鎖の光劣化を抑制させていると推察される。

10

【0038】

前記(3)において、分解性の違いは、例えば、粘着剤の露光光線の照射前後について、IR、NMR等にて主鎖の分解生成物と側鎖の分解生成物を比較することにより判断可能である。より具体的には、露光光線照射前の粘着剤のIRチャートと露光光線照射後の粘着剤のIRチャートとを比較し、スペクトル強度の変化を観察することで確認できる。確認する波数としては、例えば、 1125 cm^{-1} のC-O-C（メトキシ基）、 1160 cm^{-1} のC-O-C（エーテル基）、 1727 cm^{-1} のC=O（エステル基）等が挙げられる。

20

【0039】

前記(4)において、劣化の有無は、例えば、粘着剤の露光光線の照射前後について、IR、NMR等にて主鎖の分解生成物と側鎖の分解生成物を比較することにより判断可能である。より具体的には、露光光線照射前の粘着剤のIRチャートと露光光線照射後の粘着剤のIRチャートとを比較し、スペクトル強度の変化を観察することで確認できる。確認する波数としては、例えば、 1125 cm^{-1} のC-O-C（メトキシ基）、 1160 cm^{-1} のC-O-C（エーテル基）、 1727 cm^{-1} のC=O（エステル基）等が挙げられる。

【0040】

前記(5)において、粘着剤の凝集力は、例えば、母材に使用される重合体や樹脂などの架橋密度を調整したり、粘着剤の母材に加えてポリビニルエーテル化合物等の異なる物性を有する化合物を含有させたりすることにより制御可能である。

30

【0041】

粘着剤層14を形成するために使用する粘着剤は、例えば、アクリル系重合体、シリコン樹脂、熱可塑性エラストマー等を含有する粘着剤が挙げられる。アクリル系重合体は、様々な単量体成分を選択可能なことから、求められる粘着剤特性にあわせた設計が容易である。シリコン樹脂は耐光性、粘着特性、剥離特性等のバランスが優れる。熱可塑性エラストマーはコスト競争力が高い。アクリル系粘着剤が好ましい。

【0042】

上記アクリル系重合体は、例えば、(メタ)アクリル酸エステルを単量体成分とする重合体であり、必要に応じて(メタ)アクリル酸エステルと共重合可能な単量体成分を共重合することができる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する不飽和モノマー等が挙げられる。エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステルを単量体成分として含むことでアクリル系重合体の側鎖にエーテル結合を導入することができる。

40

【0043】

エーテル結合を有する(メタ)アクリル酸エステル((A)成分)としては、例えば、エチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、ブチレンオキサイド基等のアルキレンオキサイド基を有する(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられる。これらの中でもエ

50

チレンオキサイド基を有する(メタ)アクリル酸エステル(エチレンオキサイド基含有(メタ)アクリレートともいう)が好ましく、例えば、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等のメトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等のエトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等のブトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート等のフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

【0044】

(メタ)アクリル酸アルキルエステル((B)成分)としては、例えば、アルキル基の炭素数が1~14である(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でもアルキル基の炭素数が4又は8である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが粘着剤特性と剥離特性の両立の観点から好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

20

【0045】

カルボキシル基又はヒドロキシル基を有する不飽和モノマー((C)成分)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基含有メタアクリレートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0046】

アクリル系重合体において、(A)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、35~98質量%であることが特に好ましく、40~95質量%であることが極めて好ましい。(A)成分の割合を前記範囲にすることにより剥離残渣及び耐光性の制御が容易となる。

30

【0047】

アクリル系重合体において、(B)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、0~70質量%であることが好ましく、3~55質量%であることがより好ましい。(B)成分の割合を前記範囲にすることにより粘着性の制御が容易となる。

【0048】

アクリル系重合体において、(C)成分が用いられる割合は、全単量体成分中、0~10質量%であることが好ましく、2~8質量%であることがより好ましい。(C)成分の割合を前記範囲にすることにより剥離残渣及び硬化剤との反応による架橋度の制御が容易となる。

40

【0049】

アクリル系重合体は、例えば、溶液重合、塊状重合、乳化重合、ラジカル重合等の公知の製造方法を適宜選択して製造することができる。また、得られるアクリル系重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等いずれでもよい。

【0050】

アクリル系重合体の分子量は、重量平均分子量として70万~250万の範囲内にあると、粘着剤層の凝集力、接着力が適度な大きさになり、糊残りしにくく、且つ、十分な接着力、耐荷重性を持つ粘着剤となり、好ましい。

50

【 0 0 5 1 】

上記の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析によって測定される値であって、標準ポリスチレン換算値のことを意味する。GPC分析は、テトラヒドロフラン（THF）を溶解液として用いて行うことができる。

【 0 0 5 2 】

なお、本実施形態において、粘着剤層の粘着剤としては、アクリル系重合体と硬化剤との反応生成物を含むことが好ましいが、柔らかさを考慮して、硬化剤と反応させないアクリル系重合体を含んでもよい。

【 0 0 5 3 】

硬化剤としては、通常の粘着剤として使用される硬化材であれば特に制限されないが、例えば、金属塩、金属アルコキシド、アルデヒド系化合物、非アミノ樹脂系アミノ化合物、尿素系化合物、イソシアネート系化合物、多官能性エポキシ化合物、金属キレート系化合物、メラミン系化合物、アジリジン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、カルボキシル基又はヒドロキシル基との反応性の観点から、イソシアネート系化合物及びエポキシ化合物が好ましい。

【 0 0 5 4 】

イソシアネート系化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、これらの多量体、誘導体、重合体等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 5 5 】

エポキシ化合物としては、例えば、分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ジアミングリシジルアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン、1,3-ビス(N,N'-ジアミングリシジルアミノメチル)等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 5 6 】

前記シリコーン樹脂としては、例えば、粘着剤として知られているシリコーン樹脂が好適に使用できる。具体的には、分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンに、分子中に $R_3SiO_{0.5}$ （ここでRは置換又は非置換の1価の炭化水素基を示す）で示されるトリオルガノシロキサン単位と SiO_2 単位を有するオルガノポリシロキサンを、部分脱水縮合して得られるもの等が挙げられる。これらはシリコーン系粘着剤KR-101-10、KR-120、KR-130、X-40-3068（いずれも信越化学工業株式会社製商品名）として入手可能である。

【 0 0 5 7 】

前記熱可塑性エラストマーとしては、例えば、スチレン系熱可塑性エラストマー、（メタ）アクリル酸エステル系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。より具体的には日本特許第5513616号明細書に記載される熱可塑性エラストマーを使用することができる。

これらの高分子量成分の中でもアクリル系重合体がポリビニルエーテル化合物との混合性を制御しやすいため好ましい。これらの高分子量成分は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

なお、本発明において、「アクリル系重合体を母材とする粘着剤」とは、アクリル系重合体それ自体を含む粘着剤、又はアクリル系重合体と硬化剤等との反応生成物を含む粘着剤を意味する。

【 0 0 5 8 】

前記粘着剤層14を形成する粘着剤の全体質量中における、アクリル系重合体の含有率は、剥離残渣低減の観点から、通常90～99質量%、好ましくは92～98質量%、特

10

20

30

40

50

に好ましくは94～96質量%である。

【0059】

前記粘着剤層14を形成する粘着剤は、前記アクリル系重合体等の母材に加えて、さらにポリビニルエーテル化合物を含むものであることが好ましい。粘着剤として使用するポリビニルエーテル化合物を併用すると、剥離残渣量を低減させるうえでさらに有効である。ポリビニルエーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、(2-メトキシエチル)ビニルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体、2種以上のビニルエーテル類の共重合体、これらのビニルエーテル類と他の単量体との共重合体などが挙げられる。これらの中でも、メチルビニルエーテルを原料単量体として含むポリビニルエーテル化合物が剥離残渣の制御の観点から好ましい。

10

【0060】

前記粘着剤層14を形成する粘着剤において、前記アクリル系重合体等の母材とポリビニルエーテル化合物の配合比率は、剥離残渣低減の観点から、質量基準で90：10～99：1、好ましくは92：8～98：2、特に好ましくは94：6～96：4である。

【0061】

また、前記ペリクルの粘着剤層を形成する前記粘着剤には、目的に応じて本発明の特徴を妨げない範囲で、架橋剤、粘着付与剤、可塑剤、安定剤、粘度調節剤、帯電防止剤、滑剤、導電性付与剤、難燃性付与剤、熱伝導性向上剤、耐熱性向上剤、耐候性向上剤、チキソ性付与剤、酸化防止剤、抗菌剤、防カビ剤、着色剤などの他の成分を配合してもよい。

20

【0062】

粘着剤層14の形成手段としては、ペリクルフレーム11の下端面に未硬化状態の液状又はペースト状の粘着剤を塗布した後、硬化処理を行い、粘着剤層とする。粘着剤の塗布は1回でもよいし、所定の粘着剤層の厚さを得るために、数回重ねて塗布してもよい。この場合、塗布後の粘着剤の形状が安定するまで、それぞれの回間に適宜静置することが好ましい。また、粘着剤の粘度が高くて塗布が困難な場合には、必要に応じて適宜、有機溶剤、アルコール、水等によって希釈し、粘着剤の粘度を下げた塗布してもよい。なお、粘着剤の塗布は、例えば、ディップ、スプレー、刷毛塗り、ディスペンサー等による塗布装置などに行うことができるが、ディスペンサーによる塗布装置を使用した塗布が、安定性、作業性、歩留り等の点から好ましい。

30

【0063】

ペリクル10の製作は、通常は、粘着剤層14の塗布・形成を先に行い、次に、ペリクル膜12の張設を行うが、順序を逆にしてもよい。ペリクル膜12の張設は、例えば、ペリクルフレーム11の上端面に接着剤を塗布し、その後ペリクルフレーム11の加熱を行い、接着剤を硬化させ、最後にペリクルフレーム11よりも大きなアルミニウム枠にとったペリクル膜にペリクルフレーム11のペリクル膜貼り付け用接着剤層13が形成された上端面を貼り付け、ペリクル膜のペリクルフレーム11よりも外側にはみ出した余分を除去してペリクルを完成させる。

【0064】

以上説明した構成の本発明のペリクルを用いることで、リソグラフィ使用後に露光原版からペリクルを剥離した際の粘着剤残渣量を低減することができる。また、本発明によれば、本発明のペリクルを用いることによる、ペリクルの粘着剤層の剥離残渣を低減する方法が提供される。

40

したがって、本発明のペリクルは、前述したデリケートな位相シフト膜を有する位相シフトフォトマスクや、石英等の酸化ケイ素を主成分とする面に貼り付けられるペリクルとして有用である。

【0065】

また、ネガタイプの露光原版、粘着剤の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版、粘着剤の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版等の露光時に露光光線が粘着剤層に照射されるような露光原版に適用されるペリクルとしても有

50

用である。このような露光原版に用いられるペリクルの粘着剤層は、露光原版のペリクルが設けられた面とは反対側の面から、露光原版を通して露光光線に晒される。

【0066】

本発明のペリクルは、露光装置内で、露光原版に異物が付着することを抑制するための保護部材としてだけでなく、露光原版の保管時や、露光原版の運搬時に露光原版を保護するための保護部材としてもよい。上記のペリクルをフォトマスク等の露光原版に装着することでペリクル付露光原版を製造することができる。

【0067】

本実施形態に係る半導体装置又は液晶表示板の製造方法は、上記のペリクル付露光原版によって基板（半導体ウエハ又は液晶用原版）を露光する工程を備える。例えば、半導体装置又は液晶表示板の製造工程の一つであるリソグラフィ工程において、集積回路等に対応したフォトレジストパターンを基板上に形成するために、ステッパーに上記のペリクル付露光原版を設置して露光する。これにより、仮にリソグラフィ工程において異物がペリクル上に付着したとしても、フォトレジストが塗布されたウエハ上にこれらの異物は結像しないため、異物の像による集積回路等の短絡や断線等を防ぐことができる。よって、ペリクル付露光原版の使用により、リソグラフィ工程における歩留まりを向上させることができる。

【0068】

一般的に所望の回数のリソグラフィ工程を経た時、異物やヘイズが発生した時、ペリクル膜がダメージを受けた時に露光原版からペリクルを剥離して露光原版の再生洗浄を行う場合がある。本発明のペリクルを用いることにより、粘着剤層の剥離残渣が生じやすい酸化ケイ素を主成分とする面を有する露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射されるネガタイプの露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射される粘着剤の貼り付け部分に遮光されていない領域又は半透明遮光領域を有する露光原版や、従来よりも露光光線が粘着剤層に照射される粘着剤の貼り付け部分に透明領域を有する露光原版等の露光時に露光光線が粘着剤層に照射されるような露光原版であってペリクル時の剥離残渣を低減することができる。

また、本発明のペリクルを用いることにより、粘着剤層の剥離残渣が低減されることから機能水による洗浄が適用容易となり、位相シフトフォトマスクなどのデリケートな露光原版に対する洗浄性を向上することができる。また、機能水洗浄による環境負荷の低減に貢献できる。

【実施例】

【0069】

以下に実施例により具体的に本発明を例示して説明する。なお、実施例及び比較例における「マスク」は「露光原版」の例として記載したものであり、レチクルに対しても同様に適用できることはいうまでもない。

【0070】

(実施例1)

アルミニウム合金製のペリクルフレーム（外形サイズ：149mm×115mm×3mm、肉厚2mm、マスク貼り付け用粘着剤塗布端面側の平坦度：15μm）を精密洗浄後、15μm側の端面に綜研化学株式会社製のアクリル系粘着剤（製品名：SKダイナSN-70A、単量体成分の95質量%がエチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレートであるアクリル系重合体を母材として含み、アクリル系重合体30質量%（固形分）に対してポリビニルエーテル化合物を2質量%（固形分）含む）を前記端面の周方向全周にわたり、ペリクルフレームの幅と同じ幅で塗布し、60分室温で静置した。その後、平坦度が5μmのアルミ板上にセパレータを置き、前記粘着剤を塗布したペリクルフレームを該粘着剤が下向きになるように置いた。これにより前記粘着剤は平坦なセパレータに接触して平坦加工された。

次に、アルミ板上のペリクルを60のオープンに60分入れて粘着剤を硬化させ、厚さ240μmの粘着剤層を形成した。

10

20

30

40

50

そして、ペリクルをアルミ板ごと取り出した後、セパレータを剥離した。

【0071】

その後、粘着剤塗布の反対側の端面に旭硝子株式会社製の接着剤（製品名：サイトップ C T X - A）を塗布した。その後、130 でペリクルフレームの加熱を行い、前記接着剤を硬化させた。

最後に、上記ペリクルフレームよりも大きなアルミニウム枠にとったペリクル膜に上記ペリクルフレームの接着剤塗布端面側を貼り付け、ペリクルフレームよりも外側の部分を除去し、ペリクルを完成させた。

【0072】

次に、6025 マスク基板の質量を測定し記録した。質量を測定したマスク基板と先ほど準備したペリクルを貼付装置にセットし、貼り付け荷重50 N、荷重時間30秒で加圧してペリクルをマスク基板に貼り付けた。

【0073】

ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に光線が当たるように193 nmの紫外線ランプを用いて紫外線を10 mJ / cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1 mm / 秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

【0074】

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られた。剥離後の基板の質量を測定し、貼り付け前の測定値と比較したところ、質量の差は+0.08 mgであった。

【0075】

（実施例2）

マスク用貼り付け粘着剤に綜研化学社製のアクリル系粘着剤（製品名：SN-25B、単量体成分の40質量%がエチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレートであるアクリル系重合体を母材として含む）を使用した以外は実施例1と同じ手順で完成させたペリクルを実施例1と同様の6025 マスク基板に貼り付けた。

【0076】

実施例1と同様に、ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に光線が当たるように193 nmのArFレーザーを用いて紫外線を10 J / cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1 mm / 秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅かに薄い筋が見られた。剥離後の基板の質量を測定し、貼り付け前の測定値と比較したところ、質量の差は+0.09 mgであった。

【0077】

（実施例3）

マスク用貼り付け粘着剤に綜研化学社製のアクリル系粘着剤（製品名：SN-24C、単量体成分の90質量%がエチレンオキサイド基含有（メタ）アクリレートであるアクリル系重合体を母材として含む）を使用した以外は実施例1と同じ手順で完成させたペリクルを実施例1と同様の6025 マスク基板に貼り付けた。

【0078】

実施例1と同様に、ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に光線が当たるように193 nmのArFレーザーを用いて紫外線を10 J / cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1 mm / 秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた輪郭部分に僅

10

20

30

40

50

かに薄い筋が見られた。剥離後の基板の質量を測定し、貼り付け前の測定値と比較したところ、質量の差は+0.08mgであった。

【0079】

(比較例1)

マスク用貼り付け粘着剤に綜研化学社製のアクリル系粘着剤(製品名:SKダイナSK-1425S、エチレンオキサイド基含有(メタ)アクリレート単量体0質量%、その他(メタ)アクリレート単量体100質量%)を使用した以外は実施例1と同じ手順で完成させたペリクルを実施例1と同様の6025マスク基板に貼り付けた。

【0080】

実施例1と同様に、ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に光線が当たるように193nmのArFレーザーを用いて紫外線を10J/cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1mm/秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた部分に薄い粘着剤残渣が見られた。剥離後の基板の質量を測定し、貼り付け前の測定値と比較したところ、質量の差は+0.58mgであった。

【0081】

(比較例2)

マスク用貼り付け粘着剤に信越化学社製のシリコン粘着剤(製品名:X40-3122)を使用した以外は実施例1と同じ手順で完成させたペリクルを実施例1と同様の6025マスク基板に貼り付けた。

【0082】

実施例1と同様に、ペリクルを貼り付けたマスク基板を24時間室温に放置した後、マスク裏面より前記粘着剤層の貼り付け部分に光線が当たるように193nmのArFレーザーを用いて紫外線を10J/cm²照射した。

紫外線照射後1時間室温で放置した後、ペリクルをマスク基板から0.1mm/秒のスピードで上方にゆっくり剥離した。

剥離後のマスク基板を目視で観察したところ、ペリクルが貼り付いていた部分全体に粘着剤残渣が見られた。剥離後の基板の質量を測定し、貼り付け前の測定値と比較したところ、質量の差は+3.50mgであった。

【符号の説明】

【0083】

1 露光原版

10 ペリクル

11 ペリクルフレーム

12 ペリクル膜

13 ペリクル膜貼り付け用接着剤層

14 粘着剤層

15 気圧調整用穴(通気口)

16 除塵用フィルター

【要約】

【課題】リソグラフィ使用後、特にArFリソグラフィ使用後の露光原版からペリクルを剥離した際に、該露光原版上にこびりつく残渣を少なくすることができるペリクル、ペリクル付露光原版、露光原版の再生方法及び剥離残渣低減方法を提供する。【解決手段】ペリクル膜(12)と、該ペリクル膜(12)が一方の端面に設けられたペリクルフレーム(11)と、該ペリクルフレーム(11)の他方の端面に設けられた粘着剤層(14)と、を有するペリクル(10)であって、石英製マスク基板(1)に前記ペリクル(10)の粘着剤層(14)を貼り付けた後、前記基板(1)の裏面より前記ペリクル(10)の

10

20

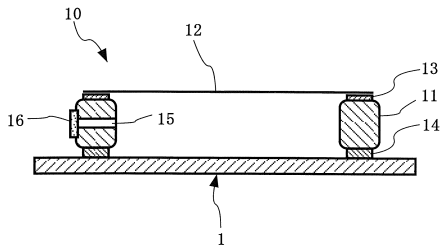
30

40

50

粘着剤層（14）の貼り付け部分に193nmの紫外線を10J/cm²照射し、その照射後に前記ペリクル（10）を剥離した際、前記基板（1）に残る前記粘着剤層（14）の剥離残渣量が0.5mg以下であるペリクル（10）。

【図1】



フロントページの続き

早期審査対象出願

(56)参考文献 特開2007-156397(JP,A)
特開2013-134481(JP,A)
特開2015-198160(JP,A)
特開2018-021182(JP,A)
特開2016-018008(JP,A)
特開2010-002895(JP,A)
国際公開第2015/053223(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/027、21/30

G03F 1/00-1/86、7/20-7/24、9/00-9/02

C09J 1/00-5/10、9/00-201/10