



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0047425
(43) 공개일자 2024년04월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 1/62 (2012.01) C09J 133/04 (2006.01)
C09J 7/38 (2018.01)
- (52) CPC특허분류
G03F 1/62 (2013.01)
C09J 133/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7008335
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월12일
심사청구일자 2024년03월12일
- (85) 번역문제출일자 2024년03월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/034109
- (87) 국제공개번호 WO 2023/038140
국제공개일자 2023년03월16일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-148632 2021년09월13일 일본(JP)

- (71) 출원인
미쯔이가가꾸가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 2방 1코
- (72) 발명자
이토 켄
일본 7400061 야마구치켄 구가군 와키쵸 와키 6-
초메 1-2 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
사토 야스시
일본 2990265 지바켄 소데가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
한상욱, 최희준, 박보현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 펠리클

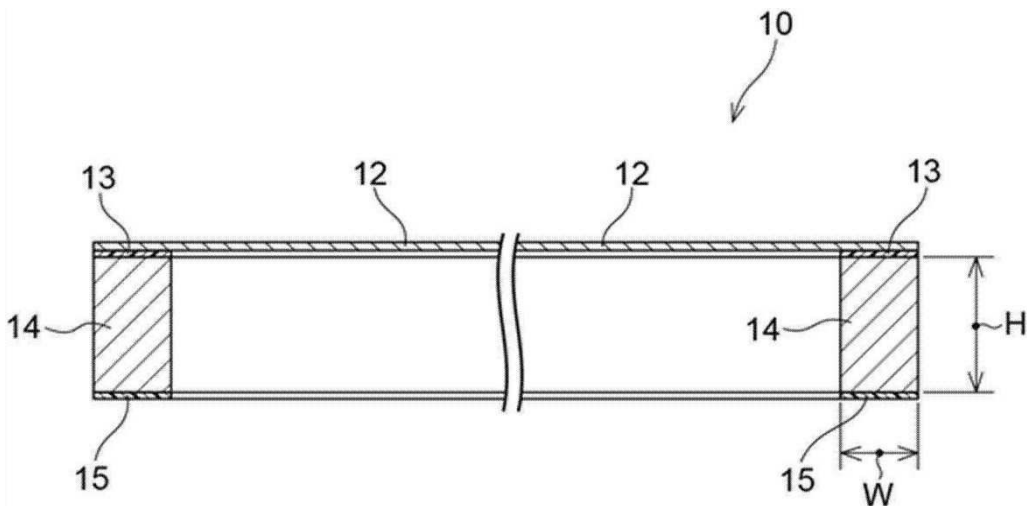
(57) 요약

아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클을 제공하는 것을, 목적으로 한다. 본 개시의 펠리클(10)은, 펠리클 프레임(14)과, 상기 펠리클 프레임(14)의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막(12)과, 상기 펠리클 프레임(14)의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층(15)을 구비한다. 상기 점착층(15)의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도가 200% 이하이다.

식 (A): $[(\text{상기 점착층으로부터 채취된 } 10\text{mg의 시험편의 침지 후 질량})/10\text{mg}] \times 100$

상기 식 (A) 중, 상기 침지 후 질량은, 모세관 칼럼 GC 농도 99.0% 이상의 데칸 용액 10ml에 상기 시험편을 6시간 침지시킨 후의 상기 시험편의 질량을 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 7/385 (2018.01)

(72) 발명자

우네자키 다카시

일본 2990265 지바켄 소테가우라시 나가우라
580-32 미쯔이가가꾸가부시끼가이샤 내

오노 요스케

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,

상기 점착층의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도가 200% 이하인, 펠리클.

식 (A): $[(\text{상기 점착층으로부터 채취된 } 10\text{mg의 시험편의 침지 후 질량})/10\text{mg}] \times 100$

(상기 식 (A) 중, 상기 침지 후 질량은, 모세관 칼럼 GC 농도 99.0% 이상의 데칸 용액 10ml에 상기 시험편을 6 시간 침지시킨 후의 상기 시험편의 질량을 나타냄)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 점착층의 유리 전이 온도 Tg가, -25°C 내지 10°C 인, 펠리클.

청구항 3

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

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 펠리클.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 80질량부 내지 99.5질량부인, 펠리클.

청구항 6

제3항에 있어서, 상기 관능기를 갖는 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.5질량부 내지 20질량부인, 펠리클.

청구항 7

제3항에 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 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기의 (a) 내지 (d)를 이 순으로 실행했을 때의 가스량을 n-데칸 환산하여 얻어진 아웃 가스 발생량이 $1.5\mu\text{g}$ 이하인, 펠리클.

(a) 120°C 및 20시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하는 것

(b) 상기 펠리클을 수지제 주머니 내에 밀폐하여 25°C 의 대기 분위기 하에서 2주일 보관하는 것

(c) 50°C 및 4시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하여 방출된 가스를 흡착제에 흡수시키는 것

(d) 상기 흡착제를 10분 가열하여 상기 가스량을 측정하는 것

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 펠리클에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체의 노광 프로세스의 고성능화에 수반하여, 반도체 집적 회로의 패턴 폭의 미세화가 진전되고 있다. 노광 프로세스에서는, 포토마스크에 진애 등의 이물이 부착되면, 노광 불량이 발생하고, 반도체 집적 회로의 수율 하락이 발생할 우려가 있다. 포토마스크에는, 포토마스크의 표면에 진애 등의 이물이 부착되는 것을 방지하기 위해서, 포토마스크 커버인 펠리클이 설치된다.

[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] 이러한 노광 광의 단파장화에 수반하여, 노광에 수반하는 펠리클 막 또는 포토마스크의 오염(이하, 「헤이즈」라고 함)이 발생하는 빈도는 높아지고 있다. 이러한 헤이즈의 발생 원인은, 노광 중에 점착제 등으로부터 발생하는 유기 가스 성분(이하, 「아웃 가스」라고 함)이 생각되고 있다.

[0005] 특허문헌 1에는, 포토마스크 상의 헤이즈의 발생을 효과적으로 방지하는 펠리클이 개시되어 있다. 특허문헌 1에 개시의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 프레임의 일단부면에 형성된 펠리클 막과, 펠리클 프레임의 타단부면에 형성된 점착제를 갖는다. 점착제는, 소정의 점착제 조성물로 이루어진다. 점착제 중의 중합 개시제의 전체 질량은, 점착제 전체 중량에 대하여 8ppm 이하이다.

[0006] 특허문헌 2에는, 펠리클에 사용하는 점착제 자체에 유기 가스의 흡착 성능을 갖게 함으로써, 헤이즈의 원인이 되는 포토마스크에 대한 유기 가스의 흡착을 방지하는 펠리클이 개시되어 있다. 특허문헌 2에 개시의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 프레임의 일단부면에 형성된 펠리클 막을 갖고, 펠리클 프레임의 타단부면에 형성된 점착제를 갖는다. 점착제의 톨루엔에 의한 중량 팽윤도가 5배 이상이다. 「중량 팽윤도」란, 탄성 겔(점착제)이 액체(용제)를 흡수하여 중량이 증가했을 때의, 그 증가 비율을 나타낸다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-107469호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2011-128605호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 펠리클의 요구 특성으로서, 이물이 포토마스크에 부착되는 것을 방지하는 것 및 노광 광을 펠리클 막에 대하여 효율적으로 투과시키는 것이 요구된다. 특히, 근년의 미세화의 진전에 수반하여, 노광에 수반하는 아웃 가스의 발생량을 보다 적게 하는 요구가 있다. 게다가, 펠리클을 보다 장기간 사용해도, 펠리클 막 및 노광 장치 내에 아웃 가스에 기인하는 탄소막의 부착 등(이하, 「콘타미네이션」이라고 함)의 발생을 억제하는 요구가 있다.

[0009] 즉, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클이 요구되고 있다.

[0010] 본 개시는, 상기 사정을 감안한 것이다.

[0011] 본 개시의 일 실시 형태가 해결하고자 하는 과제는, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제에 해결 수단에는, 이하의 실시 양태가 포함된다.
- [0013] <1> 펠리클 프레임과,
- [0014] 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과,
- [0015] 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층
- [0016] 을 구비하고,
- [0017] 상기 점착층의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도가 200% 이하인, 펠리클.
- [0018] 식 (A): $[(\text{상기 점착층으로부터 채취된 } 10\text{mg의 시험편의 침지 후 질량})/10\text{mg}] \times 100$
- [0019] (상기 식 (A) 중, 상기 침지 후 질량은, 모세관 칼럼 GC 농도 99.0질량% 이상의 데칸 용액 10ml에 상기 시험편을 6시간 침지시킨 후의 상기 시험편의 질량을 나타냄)
- [0020] <2> 상기 점착층의 유리 전이 온도 T_g가, -25℃ 내지 10℃인, 상기 <1>에 기재된 펠리클.
- [0021] <3> 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머의 공중합체를 포함하는, 상기 <1> 또는 <2>에 기재된 펠리클.
- [0022] <4> 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는, 상기 <3>에 기재된 펠리클.
- [0023] <5> 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 80질량부 내지 99.5질량부인, 상기 <3> 또는 <4>에 기재된 펠리클.
- [0024] <6> 상기 관능기를 갖는 모노머의 함유량이, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.5질량부 내지 20질량부인, 상기 <3> 내지 <5>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0025] <7> 상기 점착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고, 상기 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인, 상기 <3> 내지 <6>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0026] <8> 하기의 (a) 내지 (d)를 이 순으로 실행했을 때의 가스량을 n-데칸 환산하여 얻어진 아웃 가스 발생량이 1.5 μg 이하인, <1> 내지 <7>의 어느 하나에 기재된 펠리클.
- [0027] (a) 120℃ 및 20시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하는 것
- [0028] (b) 상기 펠리클을 수지제 주머니 내에 밀폐하여 25℃의 대기 분위기 하에서 2주일 보관하는 것
- [0029] (c) 50℃ 및 4시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하여 방출된 가스를 흡착제에 흡수시키는 것
- [0030] (d) 상기 흡착제를 10분 가열하여 상기 가스량을 측정하는 것

발명의 효과

- [0031] 본 개시에 의하면, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클이 제공된다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은, 실시예에 관한 펠리클의 단면을 도시하는 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 본 개시에 있어서 「내지」를 사용하여 나타낸 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로 하여 포함하는 범위를 의미한다.
- [0034] 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.
- [0035] 본 개시에 있어서, 2 이상의 바람직한 양태의 조합은, 보다 바람직한 양태이다.

- [0036] 본 개시에 있어서, 각 성분의 양은, 각 성분해당하는 물질이 복수종 존재하는 경우에는, 특별히 언급하지 않는 한, 복수종의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0037] 본 개시에 있어서, 「공정」이라는 용어는, 독립된 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우에도, 그 공정의 소기 목적이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0038] 본 개시에 있어서, 「(메트)아크릴」이라고 하는 표현을 사용하는 경우, 「아크릴」 및 「메타크릴」의 한쪽 또는 양쪽을 의미하는 것으로 한다.
- [0039] (1) 실시 형태
- [0040] 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 펠리클에서는, 상기 점착층의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도(이하, 단 순히 「팽윤도」라고 함)가 200% 이하이다.
- [0041] 식 (A): $[(\text{상기 점착층으로부터 채취된 } 10\text{mg의 시험편의 침지 후 질량})/10\text{mg}] \times 100$
- [0042] 상기 식 (A) 중, 상기 침지 후 질량은, 모세관 칼럼 GC(가스 크로마토그래프) 농도 99.0질량% 이상의 데칸 용액 10ml에 상기 시험편을 6시간 침지시킨 후의 상기 시험편의 질량을 나타낸다.
- [0043] 본 개시에 있어서, 「팽윤도」란, 모세관 칼럼 GC 농도 99.0% 이상의 데칸 용액 10ml에 시험편을 6시간 침지시켰을 때의 시험편 질량 변화율(%)을 나타낸다.
- [0044] 본 개시에 있어서, 「모세관 칼럼 GC 농도 99.0% 이상의 데칸 용액」이란, 모세관 칼럼 GC에서 측정된 데칸의 순도가 99.0% 이상인 데칸 용액을 나타낸다. 「데칸의 순도」란, 모세관 칼럼 GC에서 데칸 용액을 측정하여 얻어진 가스 크로마토그램의 총 피크 면적에 대한, 데칸의 피크 면적의 비율을 나타낸다.
- [0045] 실시 형태에 관한 펠리클은, 상기의 구성을 가지므로, 아웃 가스가 보다 발생하기 어렵다. 이것은, 주로, 이하의 이유에 의한다고 추측된다.
- [0046] 펠리클은, 통상, 펠리클에 진애 등의 이물이 부착되지 않도록, 히트 시일 등에 의해 수지제 주머니 내에 밀폐된 상태(이하, 「곤포 상태」라고 함)에서 출하된다. 수지제 주머니의 재질은, 통상 나프타로부터 분해하여 제조된다. 이에 의해, 수지제 주머니는, 수지제 주머니의 재질에서 유래되는 탄화수소계의 가스(이하, 「탄화수소계 가스」라고 함)를 방출한다. 그 때문에, 종래의 펠리클 점착층은, 곤포 상태에 있어서, 탄화수소계 가스를 흡착하기 쉬운 우려가 있다.
- [0047] 단파장의 EUV 광은, 모든 물질에 흡수되기 쉽다. 그 때문에, EUV 광을 사용한 노광은, 진공 분위기 중에서 행해진다. 또한, EUV 광을 사용한 노광에서는, 펠리클의 점착층은, 고온(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되는 것이 예상된다.
- [0048] 이에 의해, 종래의 점착층에 흡착된 탄화수소계는, 특히 EUV 광을 사용한 노광 중에 점착층으로부터 방출되기 쉽고, 아웃 가스의 일부를 구성할 우려가 있다.
- [0049] 한편으로, 실시 형태에 있어서, 「점착층의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도가 200% 이하인」 것은, 점착층이 종래의 점착제보다도 탄화수소계 가스를 흡수하기 어려운 것을 나타낸다. 환언하면, 실시 형태에서는, 곤포 상태에 있어서, 점착층은, 수지제 주머니의 재질에서 유래되는 탄화수소계 가스를 흡수하기 어렵다. 그 때문에, 실시 형태에서는, EUV 광을 사용한 노광 중에 있어서, 점착층에 흡착된 탄화수소계 가스에서 유래되는 아웃 가스의 발생량은 종래의 펠리클보다도 적다. 그 결과, 실시 형태에 관한 펠리클은, 종래의 펠리클보다 탄화수소계 가스가 발생하기 어렵다고 추측된다.
- [0050] 게다가, 실시 형태에 관한 펠리클은, 곤포 상태에서 장기간 보관되어도, 종래의 펠리클보다도 탄화수소계 가스를 흡수하기 어렵다. 그 결과, 실시 형태에 관한 펠리클은, 곤포 상태에서 장기간 보관되어도, 종래의 펠리클보다도 아웃 가스를 발생하기 어렵게 할 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 실시 형태에서는, 점착층은, 펠리클이 제조된 후이며 곤포 상태로 되기 전에 있어서, 펠리클이 노출되는 분위기(예를 들어, 공장의 공기) 중의 가스를 종래의 점착층보다도 흡착하기 어렵다. 또한, 실시 형태에서는, 점착층은, 펠리클이 진공 챔버 내의 포토마스크에 설치된 후에 있어서도, 진공 챔버 내의 가스를 종래의 점착층보다도 흡착하기 어렵다.

- [0052] 그 때문에, 실시 형태에서는, EUV 광을 사용한 노광 중에 있어서, 종래의 펠리클보다도 점착층에 흡착된 가스에서 유래되는 아웃 가스의 발생량은 종래의 펠리클보다도 적다. 그 결과, 실시 형태에 관한 펠리클은, 종래의 펠리클보다 아웃 가스를 발생하기 어렵게 할 수 있다.
- [0053] 실시 형태에서는, EUV 광 또는 ArF 광의 노광에 의한 가스의 여기에 기인하는 펠리클 막에 대한 헤이즈를 발생하기 어렵게 할 수 있다.
- [0054] (1.1) 팽윤도
- [0055] 실시 형태에서는, 펠리클은, 팽윤도가 200% 이하이다.
- [0056] 팽윤도의 상한은, 200% 이하이고, 점착층이 흡착된 데칸 가스에서 유래되는 아웃 가스의 발생량을 보다 억제하는 등의 관점에서, 바람직하게는 180% 이하, 보다 바람직하게는 150% 이하, 더욱 바람직하게는 135% 이하이다.
- [0057] 팽윤도의 하한은, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 110% 이상이다.
- [0058] 이들의 관점에서, 팽윤도는, 바람직하게는 10% 내지 200%, 보다 바람직하게는 10% 내지 180%, 더욱 바람직하게는 10% 내지 150%, 특히 바람직하게는 10% 내지 135%, 한층 바람직하게는 50% 내지 135%, 보다 한층 바람직하게는 110% 내지 135%이다.
- [0059] 팽윤도의 측정 방법은, 하기의 공정 (A1) 내지 (A7)을 갖고, 이 순으로 실행된다.
- [0060] (A1) 120℃, 20시간의 조건에서, 펠리클 전체를 가열한다.
- [0061] (A2) 펠리클을 가열 장치의 고내로부터 취출하여, 25℃의 대기 분위기 하에 방치하여 실온까지 냉각한다.
- [0062] (A3) 펠리클에 포함되는 점착층의 일부를 절단하여, 10mg의 시험편을 얻는다.
- [0063] (A4) 모세관 칼럼 GC 농도가 99% 이상인 데칸 용액을 준비한다.
- [0064] (A5) 시험편을 데칸 용액 10ml 중에 상온에서 6시간 침지시킨다.
- [0065] (A6) 데칸 용액 중으로부터 시험편을 취출하여, 살레에 적재하고, 3분간 건조시킨다.
- [0066] (A7) 시험편의 질량을 측정하고, 시험편의 측정값을 식 (A)에 대입하고, 팽윤도를 산출한다.
- [0067] 팽윤도의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0068] 팽윤도를 200% 이하로 조정하는 방법으로서, 예를 들어 점착층의 유리 전이 온도 Tg를 -25℃ 이상으로 조정하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0069] 점착층의 유리 전이 온도 Tg에 대해서는, 후술한다.
- [0070] (1.2) 아웃 가스량
- [0071] 실시 형태에서는, 펠리클은, 하기의 (a) 내지 (d)를 이 순으로 실행했을 때의 가스량을 n-데칸 환산하여 얻어진 아웃 가스 발생량이 1.5 μg 이하인 것이 바람직하다.
- [0072] (a) 120℃ 및 20시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하는 것
- [0073] (b) 상기 펠리클을 수지제 주머니 내에 밀폐하여 25℃의 대기 분위기 하에서 2주일 보관하는 것
- [0074] (c) 50℃ 및 4시간의 조건에서 상기 펠리클을 가열하여 방출된 가스를 흡착제에 흡수시키는 것
- [0075] (d) 상기 흡착제를 10분 가열하여 상기 가스량을 측정하는 것
- [0076] 아웃 가스 발생량의 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0077] 아웃 가스 발생량이 1.50 μg 이하인 것은, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 것을 나타낸다. 펠리클의 아웃 가스 발생량이 상기 범위 내이면, 펠리클은, 노광 시에 헤이즈의 발생을 보다 억제할 수 있다.
- [0078] 아웃 가스 발생량의 상한은, 보다 바람직하게는 1.10 μg 이하, 더욱 바람직하게는 0.50 μg 이하, 더욱 바람직하게는 0.30g 이하, 더욱 바람직하게는 0.20 μg 이하, 더욱 바람직하게는 0.10 μg 이하이다. 아웃 가스

발생량은, 0 μg에 가까울수록 바람직하다.

- [0079] (1.3) 점착층
- [0080] 실시 형태에서는, 펠리클은, 점착층을 구비한다.
- [0081] 점착층은, 실시 형태에 관한 펠리클을 포토마스크에 접착 가능하게 한다.
- [0082] 점착층은, 겔상의 점탄성체이다. 점착층은, 점성 및 응집력을 갖는다. 「점성」이란, 피착체인 포토마스크에 접촉하여, 젖어 가는 액체와 같은 성질을 나타낸다. 「응집력」이란, 포토마스크로부터의 박리에 저항하는 고체와 같은 성질을 나타낸다.
- [0083] 점착층은, 후술하는 바와 같이, 도포 조성물을 도포, 가열, 건조 및 경화 등의 가공함으로써 형성된다.
- [0084] (1.3.1) 유리 전이 온도
- [0085] 점착층의 유리 전이 온도 Tg는, -25℃ 내지 10℃인 것이 바람직하다. 이에 의해, 실시 형태에 관한 펠리클은, 점착층에 흡착된 데칸 가스에서 유래되는 아웃 가스를 보다 발생하기 어렵게 할 수 있다. 또한, 점착층은, 펠리클의 사용 온도 영역(예를 들어, 20℃ 이상)에 있어서, 점착력을 갖고, 고온 환경에 노출되어도, 펠리클은 포토마스크로부터 보다 박리하기 어렵다.
- [0086] 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 하한은, 바람직하게는 -25℃ 이상, 아웃 가스를 보다 발생하기 어렵게 할 수 있는 관점에서, 보다 바람직하게는 -20℃ 이상, 더욱 바람직하게는 -15℃ 이상, 가장 바람직하게는 -10℃ 이상이다.
- [0087] 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 상한은, 상온에서 적당한 점착성을 부여시키는 관점에서, 바람직하게는 10℃ 이하, 보다 바람직하게는 5℃ 이하, 더욱 바람직하게는 0℃ 이하이다.
- [0088] 펠리클 프레임의 변형에 의한 원판의 변형을 억제하기 쉽게 하는 관점에서, 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 상한은, 바람직하게는 -5℃ 이하, 보다 바람직하게는 -10℃ 이하이다.
- [0089] 이들의 관점에서, 유리 전이 온도 Tg는, 바람직하게는 -25℃ 내지 5℃, 보다 바람직하게는 -25℃ 내지 0℃, 보다 바람직하게는 -25℃ 내지 -5℃, 보다 바람직하게는, -25℃ 내지 -10℃, 더욱 바람직하게는 -22℃ 내지 -10℃, 특히 바람직하게는 -20℃ 내지 -10℃, 한층 바람직하게는 -18℃ 내지 -10℃이다.
- [0090] 점착층의 유리 전이 온도 Tg의 측정은, 실시예에 기재된 방법과 동일하다.
- [0091] (1.3.2) 도포 조성물
- [0092] 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.
- [0093] (1.3.3) 점착성 조성물
- [0094] 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 점착제를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0095] 이하, 아크릴계 점착제에 대해서, 설명한다.
- [0096] (1.3.4) 아크릴계 점착제
- [0097] 아크릴계 점착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0098] (1.3.4.1) (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체
- [0099] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는,
- [0100] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와,
- [0101] 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머(이하 「관능기 함유 모노머」라고도 함)의 공중합체를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0102] 이하, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와 관능기 함유 모노머의 공중합체를, 「상기 공중합체」라고도 한다.
- [0103] 아크릴계 접착제는, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 함유하므로, 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되어도, 포토마스크로부터 박리하기 어렵고, 또한 접착제 잔여물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0104] 「접착제 잔여물」이란, 펠리클을 포토마스크로부터 박리한 후에, 접착층의 적어도 일부가 포토마스크에 잔존하는 것을 나타낸다.
- [0105] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 3만 내지 250만, 보다 바람직하게는 5만 내지 150만, 더욱 바람직하게는 7만 내지 120만이다.
- [0106] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)이 상기 범위 내이면, 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되어도 포토마스크로부터 보다 박리하기 어렵고, 접착제 잔여물의 발생은 보다 억제될 수 있다.
- [0107] (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 이하, 한층 바람직하게는 13.5만 이하, 보다 한층 바람직하게는 12.6만 이하, 더욱 한층 바람직하게는 11.2만 이하이다.
- [0108] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 하한이 3만 이상이면, 펠리클은, 고온 환경(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되어도 포토마스크로부터 보다 박리하기 어렵고, 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.
- [0109] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)의 측정 방법은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)이고, 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0110] 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.
- [0111] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)은, 바람직하게는 0.5만 내지 50만, 보다 바람직하게는 0.8만 내지 30만, 더욱 바람직하게는 1만 내지 20만, 특히 바람직하게는 2만 내지 20만, 한층 바람직하게는 3.08만 내지 3.60만이다.
- [0112] (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.
- [0113] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 하한이 0.5만 이상이면, 고온 환경(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되어도 포토마스크로부터 보다 박리하기 어렵고, 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.
- [0114] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 수 평균 분자량(Mn)의 측정 방법은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)이고, 측정 방법의 상세는, 실시예에서 후술한다.
- [0115] (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 8.0, 특히 바람직하게는 3.0 내지 7.0, 한층 바람직하게는 3.3 내지 3.7이다.
- [0116] 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.
- [0117] 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.

- [0118] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 14의 알킬기를 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머를 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.
- [0119] 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.
- [0120] 분지쇄 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산이소아밀, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산이소노닐 등을 들 수 있다.
- [0121] 환상 지방족 알코올의 (메트)아크릴산에스테르 모노머로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산디시클로펜테인옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0122] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0123] 이들 중에서도, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기 및 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것이 바람직하다.
- [0124] 이하, 탄소수가 1 내지 3의 알킬기와, 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머를, 「고Tg 모노머」라고 한다. 「Tg」는, 유리 전이 온도이다.
- [0125] 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.
- [0126] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머가 고Tg 모노머를 함유함으로써, 펠리클은, 고온 분위기 하에 노출되어도, 포토마스크로부터 박리하기 어렵다.
- [0127] 구체적으로, 고Tg 모노머로서는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산시클로헥실, 아크릴산디시클로펜타닐, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산시클로헥실, 메타크릴산디시클로펜타닐 등을 들 수 있다.
- [0128] 이들 중에서도, 아웃 가스의 발생량을 보다 적게 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.
- [0129] (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.
- [0130] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량이 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내이면, 적당한 접착력을 실현할 수 있다.
- [0131] 아웃 가스의 발생량을 보다 적게 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)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 80질량부 내지 99.5질량부의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.
- [0132] 관능기 함유 모노머는, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와 공중합 가능한 모노머이다. 관능기 함유 모노머는, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는다.

- [0133] 관능기 함유 모노머로서는, 예를 들어 카르복시기 함유 모노머, 히드록시기 함유 모노머, 에폭시기 함유 모노머 등을 들 수 있다.
- [0134] 카르복시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산, 이타콘산, (메트)아크릴산이타콘산, 말레산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0135] 히드록시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산2-히드록시에틸, (메트)아크릴산3-히드록시프로필, (메트)아크릴산2-히드록시프로필, (메트)아크릴산4-히드록시부틸 등을 들 수 있다.
- [0136] 에폭시기 함유 모노머로서는, (메트)아크릴산 글리시딜 등을 들 수 있다.
- [0137] 이들은 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0138] 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.
- [0139] 관능기 함유 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 예를 들어 0.5질량부 내지 20질량부인 것이 바람직하다.
- [0140] 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.
- [0141] 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.
- [0142] (1.3.4.2) 중합 방법
- [0143] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 용액 중합, 피상 중합, 유화 중합, 각종 라디칼 중합 등을 들 수 있다.
- [0144] 이들의 중합 방법에 의해 얻어지는 (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 그 래프트 공중합체 등의 어느 것이어도 된다.
- [0145] (1.3.4.3) 중합 용매
- [0146] 반응 용액은, 중합 용매를 포함한다.
- [0147] 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.
- [0148] 희석 용매로서는, 예를 들어 아세트산프로필, 아세톤, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0149] 공중합체 용액의 점도는, 바람직하게는 1000Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 500Pa·s 이하, 더욱 바람직하게는 200Pa·s 이하이다.
- [0150] 도포 조성물의 점도는, 도포 조성물의 온도가 25℃일 때의 점도이고, B형 점도계에 의해 측정할 수 있다.
- [0151] (1.3.4.4) 용액 중합
- [0152] 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.
- [0153] 중합 개시제로서는, 예를 들어 아조계 중합 개시제, 과산화물계 중합 개시제를 들 수 있다. 아조계 중합 개시제로서는, 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.

- [0154] 중합 개시제의 함유량은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체를 구성하는 전체 모노머의 함계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 내지 2.0질량부이다.
- [0155] 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.
- [0156] 점착층에 잔존하는 중합 개시제의 양은, 적은 것이 바람직하다. 이에 의해, 노광 중에 발생하는 아웃 가스량을 저감할 수 있다.
- [0157] 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.
- [0158] 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.
- [0159] 중합 개시제로서, 10시간 반감기 온도가 낮은 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 10시간 반감기 온도가 낮을수록, 중합 개시제는 열분해되기 쉽다. 그 결과, 점착층에 잔존하기 어렵다.
- [0160] 중합 개시제의 10시간 반감기 온도는, 바람직하게는 80℃ 이하, 보다 바람직하게는 75℃ 이하이다.
- [0161] 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.
- [0162] 10시간 반감기 온도가 낮은 과산화물계 중합 개시제로서는, 예를 들어 디벤조일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 74℃), 디라우로일퍼옥사이드(10시간 반감기 온도: 62℃) 등을 들 수 있다.
- [0163] (1.3.4.5) 가교제
- [0164] 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.
- [0165] 가교제는, 이소시아네이트기, 에폭시기, 산 무수물 및 라디칼 발생기의 적어도 하나를 갖는다.
- [0166] 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 개시제나 유기 과산화물 등을 들 수 있다.
- [0167] 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.
- [0168] 단관능 에폭시 화합물로서는, 예를 들어 (메트)아크릴산글리시딜, 아세트산글리시딜, 부틸글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0169] 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)시클로hex산, N,N,N',N'-테트라글리시딜디아미노디페닐메탄 등을 들 수 있다.
- [0170] 산 무수물계 화합물로서는, 예를 들어 지방족 디카르복실산 무수물, 방향족 다가 카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.

- [0171] 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.
- [0172] 방향족 다가 카르복실산 무수물로서는, 무수 프탈산, 무수 트리멜리트산 등을 들 수 있다.
- [0173] 이소시아네이트계 화합물로서는, 예를 들어 크실릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 톨릴렌다이소시아네이트, 이들의 다량체, 유도체, 중합물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0174] 가교제는, 제품이어도 된다. 가교제의 제품으로서는, 신니혼 리카 가부시킴이가이샤제의 「리카시드 MH-700G」 등을 들 수 있다.
- [0175] 상기 접착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고, 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인 것이 바람직하다.
- [0176] 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.002질량부 내지 3.000질량부, 접착제 잔여물이 발생하기 어렵고, 원판의 평탄성에 미치는 응력이 완화되는 접착제를 얻는 등의 관점에서, 보다 바람직하게는 0.002질량부 내지 2.00질량부, 더욱 바람직하게는 0.005질량부 내지 2.000질량부, 더욱 바람직하게는 0.010질량부 내지 1.000질량부이고, 특히 바람직하게는 0.100질량부 내지 0.500질량부이다.
- [0177] 가교제의 함유량의 상한이 3.000질량부 이하이면, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 가교 밀도가 너무 커지지 않는다. 그 때문에, 포토마스크에 걸리는 응력을 접착제가 흡수하고, 접착층이 포토마스크의 평탄성에 미치는 영향이 완화된다고 생각된다. 가교제의 함유량의 상한은, 바람직하게는 2.000질량부 이하, 보다 바람직하게는 1.000질량부 이하이다.
- [0178] 한편으로, 가교제의 함유량의 하한이 0.002질량부 이상이면, 가교 밀도가 너무 작아지지 않기 때문에, 제조 공정 중에서의 헐링성이 유지되어, 포토마스크로부터 펠리클을 박리할 때에 접착제 잔여물이 발생하기 어렵다고 생각된다.
- [0179] 가교제의 함유량이 0.002질량부 내지 3.000질량부의 범위 내이면, 접착제 잔여물의 발생이 억제된 펠리클이 얻어진다.
- [0180] (1.3.4.6) 촉매
- [0181] 도포 조성물은, 촉매를 더 함유해도 된다. 이에 의해, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 경화를 보다 촉진시킬 수 있다.
- [0182] 촉매로서는, 예를 들어 아민계 촉매 등을 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.
- [0183] 촉매의 함유량은, (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 내지 3.00질량부, 보다 바람직하게는 0.10질량부 내지 1.00질량부이다.
- [0184] (1.3.4.7) 표면 개질제
- [0185] 도포 조성물은, 표면 개질제를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이에 의해, 아웃 가스의 발생량을 억제할 수 있다.
- [0186] (1.3.4.8) 첨가제
- [0187] 도포 조성물은, 필요에 따라, 충전제, 안료, 희석제, 노화 방지제, 접착 부여제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 이들의 첨가제는, 1종만을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0188] (1.3.4.9) 희석 용매
- [0189] 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.

- [0190] 희석 용매로서는, 예를 들어 아세트산프로필, 아세톤, 아세트산에틸, 톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0191] 도포 조성물의 점도는, 바람직하게는 50Pa·s 이하, 보다 바람직하게는 10Pa·s 내지 40Pa·s, 더욱 바람직하게는 20Pa·s 내지 30Pa·s이다.
- [0192] 도포 조성물의 점도는, 도포 조성물의 온도가 25℃일 때의 점도이고, E형 점도계에 의해 측정할 수 있다.
- [0193] (1.3.5) 점착층의 성질 등
- [0194] 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 등의 점착층의 열화를 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.
- [0195] 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.
- [0196] 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.
- [0197] 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.
- [0198] 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.
- [0199] 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.
- [0200] 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 1% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0201] 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.
- [0202] 금속 이온 등의 이온에서 유래되는 성분에 의한 장치의 오염을 억제하기 위해서, 금속 이온 및 암모늄 이온의 합계량의 함유 비율이 상기 점착층의 총량에 대하여, 바람직하게는 4질량% 이하, 보다 바람직하게는 3질량% 이하, 더욱 바람직하게는 2질량% 이하, 특히 바람직하게는 1질량% 이하, 한층 바람직하게는 0.5질량% 이하이다.
- [0203] 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.

- [0204] (1.3.6) 두께
- [0205] 점착층의 두께는, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 0.01mm 내지 1mm, 보다 바람직하게는 0.1mm 내지 0.8mm 이다. 점착층의 두께가 상기 범위 내이면, 포토마스크에 대한 점착성을 담보하면서, 첩부 후의 포토마스크의 변형을 작게 할 수 있어 노광 시의 에러를 없앨 수 있다.
- [0206] (1.4) 펠리클 프레임
- [0207] 실시 형태에서는, 펠리클은, 펠리클 프레임을 구비한다.
- [0208] 펠리클 프레임은, 펠리클 막을 지지한다.
- [0209] 펠리클 프레임은, 통 형상물이다. 펠리클 프레임은, 관통 구멍을 갖는다. 관통 구멍은, 펠리클 막을 투과한 노광이 포토마스크에 도달하기 위하여 통과하는 공간을 나타낸다.
- [0210] 펠리클 프레임은, 통기 구멍을 가져도 된다. 통기 구멍은, 펠리클 프레임이 포토마스크에 접촉되었을 때, 펠리클의 내부 공간과, 펠리클의 외부 공간을 연통한다. 「펠리클의 내부 공간」이란, 펠리클 및 포토마스크에 둘러싸인 공간을 나타낸다. 「펠리클의 외부 공간」이란, 펠리클 및 포토마스크에 둘러싸여 있지 않은 공간을 나타낸다.
- [0211] 직사각 형상의 펠리클 프레임은, 두께 방향으로부터 보면, 4변으로 구성된다.
- [0212] 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.
- [0213] 1변의 짧은 변 방향의 길이는, 예를 들어 5mm 내지 180mm로 할 수 있고, 바람직하게는 80mm 내지 170mm, 보다 바람직하게는 100mm 내지 160mm이다.
- [0214] 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.
- [0215] 펠리클 프레임의 질량은, 특별히 한정되지 않고, 바람직하게는 20g 이하, 보다 바람직하게는 15g 이하이다. 이에 의해, 펠리클 프레임은, EUV 노광의 용도에 적합하다.
- [0216] 펠리클 프레임의 재질로서, 알루미늄, 티타늄, 스테인리스, 세라믹계 재료(예를 들어 실리콘, 유리 등), 폴리메틸렌 등의 수지 등을 들 수 있다.
- [0217] 펠리클 프레임의 형상은, 포토마스크의 형상에 대응한다. 펠리클 프레임의 형상으로서, 예를 들어 직사각형 프레임 형상, 정사각형 프레임 형상 등을 들 수 있다.
- [0218] (1.5) 펠리클 막
- [0219] 실시 형태에서는, 펠리클은, 펠리클 막을 구비한다.
- [0220] 펠리클 막은, 포토마스크의 표면에 이물이 부착되는 것을 방지함과 함께, 노광 시, 노광 광을 투과시킨다. 이 물은, 진애를 포함한다. 노광 광으로서, 원자외(DUV: Deep Ultra Violet) 광, EUV 등을 들 수 있다. EUV는, 파장 5nm 내지 30nm의 광을 나타낸다.
- [0221] 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.
- [0222] 펠리클 막의 막 두께는, 바람직하게는 1nm 내지 200nm이다.
- [0223] 펠리클 막의 재질로서는, 특별히 한정되지 않고, 탄소계 재료, SiN, 폴리실리콘 등을 들 수 있다. 탄소계 재료는, 카본 나노튜브(이하, 「CNT」라고 함)를 포함한다. 그 중에서도, 펠리클 막(12)의 재질은, CNT를 포함하는

것이 바람직하다. CNT는, 싱글월 CNT여도 되고, 멀티월 CNT여도 된다.

- [0224] 펠리클 막은, 부직포 구조여도 된다. 부직포 구조는, 예를 들어 섬유 형상의 CNT에 의해 형성된다.
- [0225] (1.6) 보호 필름
- [0226] 실시 형태에서는, 펠리클은, 필요에 따라, 보호 필름(라이너)을 구비하고 있어도 된다.
- [0227] 보호 필름은, 점착층의 적어도 포토마스크에 접촉하는 면을 보호한다. 보호 필름은, 점착층에 대하여 박리 가능하다.
- [0228] 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.
- [0229] 보호 필름의 점착층에 접촉하는 측의 면에는, 이형제가 도장되어 있어도 된다. 이형제로서는, 실리콘계 이형제, 불소계 이형제 등을 들 수 있다.
- [0230] (1.7) 노광 원판
- [0231] 실시 형태에 관한 펠리클은, 노광 원판에 구비되어 있어도 된다.
- [0232] 노광 원판은, 포토마스크와, 실시 형태에 관한 펠리클을 구비한다. 포토마스크는, 패턴을 갖는다. 실시 형태에 관한 펠리클은, 포토마스크에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 접촉되어 있다.
- [0233] 노광 원판은, 실시 형태에 관한 펠리클을 구비하므로, 고온 환경(예를 들어, 50 $^{\circ}$ C 내지 60 $^{\circ}$ C)에 노출되어도, 포토마스크로부터 펠리클이 박리되기 어렵다.
- [0234] 포토마스크는, 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.
- [0235] (1.8) 노광 장치
- [0236] 실시 형태에 관한 펠리클은, 노광 장치에 구비되어 있어도 된다.
- [0237] 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 포토마스크에 조사되도록 배치되어 있다.
- [0238] 실시 형태에 관한 노광 장치는, EUV 등에 의해 미세화된 패턴(예를 들어 선 폭 32nm 이하)을 형성할 수 있는 것에 더하여, 이물을 의한 해상 불량이 문제가 되기 쉬운 EUV를 사용한 경우에도, 이물에 의한 해상 불량이 저감된 패턴 노광을 행할 수 있다.
- [0239] 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.
- [0240] (1.9) 펠리클의 제조 방법
- [0241] 실시 형태에 관한 펠리클의 제조 방법은, 실시 형태에 관한 펠리클을 제조하는 방법이며, 후술하는 펠리클 막 접부 공정과, 후술하는 점착층 형성 공정을 포함한다. 이에 의해, 점착층의 팽윤도가 200% 이하인 펠리클이 얻어진다.
- [0242] 펠리클 막 접부 공정 및 점착층 형성 공정의 실행 순서는, 특별히 한정되지 않는다.
- [0243] (1.9.1) 펠리클 막 접부 공정
- [0244] 펠리클 막 접부 공정에서는, 펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 접부한다.
- [0245] 펠리클 프레임의 일단부면에 펠리클 막을 접부하는 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.

- [0246] (1.9.2) 점착층 형성 공정
- [0247] 점착층 형성 공정에서는, 상술한 도포 조성물을 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도포하고, 가열하여, 점착층을 형성한다. 이에 의해, 도포 조성물이 건조, 경화하여 점착성 조성물(점착층)이 얻어진다.
- [0248] (1.9.2.1) 도포 방법
- [0249] 도포 조성물을 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 도포하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 디스펜서를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0250] 도포 조성물의 두께는, 바람직하게는 0.1mm 내지 4.5mm, 보다 바람직하게는 0.1mm 내지 3.5mm, 더욱 바람직하게는 0.2mm 내지 2mm이다.
- [0251] (1.9.2.2) 가열 건조
- [0252] 도포 조성물을 가열하는 방법은, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 들 수 있다.
- [0253] 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.
- [0254] 도포 조성물을 가열함으로써, 용매 및 잔존 모노머 등의 휘발성 화합물을 점착층으로부터 제거한다.
- [0255] 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.
- [0256] (2) 변형예
- [0257] 본 개시의 변형예에 관한 펠리클은, 펠리클 프레임과, 상기 펠리클 프레임의 한쪽의 단부면에 지지된 펠리클 막과, 상기 펠리클 프레임의 다른 쪽의 단부면에 마련된 점착층을 구비한다.
- [0258] 상기 점착층은, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머와, 이소시아네이트기, 에폭시기 및 산 무수물의 적어도 하나와 반응성을 갖는 관능기를 갖는 모노머(관능기 함유 모노머)의 공중합체를 포함하고,
- [0259] 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 가져도 된다.
- [0260] 변형예에서는, 펠리클은, 상기의 구성을 가지므로, 아웃 가스가 보다 발생하기 어렵다.
- [0261] 변형예에 관한 펠리클은, 상기 점착층이 상기 공중합체를 포함하고, 또한 상기 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머는, 탄소수 1 내지 3의 알킬기 및 지환식 알킬기의 적어도 한쪽을 갖는 것을 구비하는 것, 상기 점착층의 하기 식 (A)로 표시되는 팽윤도가 200% 이하인 것을 구비하지 않아도 되는 것 외에는, 실시 형태에 관한 펠리클과 동일하다. 본 개시의 변형예의 기재는, 본 개시의 실시 형태의 기재를 원용할 수 있다.
- [0262] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량, 관능기 함유 모노머 및 관능기 함유 모노머의 함유량은, 실시 형태에 있어서의 (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량, 관능기 함유 모노머 및 관능기 함유 모노머의 함유량과 동일하다.
- [0263] 변형예에서는, 팽윤도가 200% 이하인 것이 바람직하다. 팽윤도는, 실시 형태에 있어서의 팽윤도와 동일하다.
- [0264] 변형예에서는, 펠리클은, 상기의 (a) 내지 (d)를 이 순으로 실행했을 때의 가스량을 n-데칸 환산하여 얻어진 아웃 가스 발생량이 0.2 μ g 이하인 것이 바람직하다. 아웃 가스 발생량은, 실시 형태에 있어서의 아웃 가스 발생량과 동일하다.
- [0265] 변형예에서는, 펠리클은, 점착층을 구비한다. 점착층은, 실시 형태에 있어서의 점착층과 동일하다.
- [0266] 점착층의 유리 전이 온도 Tg는, -25℃ 내지 10℃인 것이 바람직하다. 점착층의 유리 전이 온도 Tg는, 실시 형태에 있어서의 점착층의 유리 전이 온도 Tg와 동일하다.
- [0267] 도포 조성물은, 실시 형태에 있어서의 도포 조성물과 동일하다.
- [0268] 변형예에서는, 점착성 조성물은, 아크릴계 점착제를 포함한다. 아크릴계 점착제는, 실시 형태에 있어서의 아크

릴계 점착제와 동일하다.

- [0269] (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 80질량부 내지 99.5질량부인 것이 바람직하다.
- [0270] 관능기 함유 모노머의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 예를 들어 1질량부 내지 20질량부인 것이 바람직하다.
- [0271] 상기 점착층은, 상기 공중합체와 가교제의 반응 생성물을 포함하고, 가교제의 함유량은, 상기 공중합체를 구성하는 모노머의 합계량 100질량부에 대하여, 0.002질량부 내지 3.000질량부인 것이 바람직하다.
- [0272] 점착층의 두께는, 실시 형태에 있어서의 점착층의 두께와 동일하다.
- [0273] 변형예에서는, 펠리클은, 펠리클 프레임에 구비한다. 펠리클 프레임은, 실시 형태에 있어서의 펠리클 프레임과 동일하다.
- [0274] 변형예에서는, 펠리클은 필요에 따라, 보호 필름(라이너)을 구비하고 있어도 된다. 보호 필름은, 실시 형태에 있어서의 보호 필름과 동일하다.
- [0275] 변형예에서는, 펠리클은, 노광 원판에 구비되어 있어도 된다.
- [0276] 노광 원판은, 포토마스크와, 변형예에 관한 펠리클을 구비한다. 포토마스크는, 패턴을 갖는다. 변형예에 관한 펠리클은, 포토마스크에 있어서의 패턴을 갖는 측의 면에 접촉되어 있다.
- [0277] 노광 원판은, 변형예에 관한 펠리클을 구비하므로, 고온 환경(예를 들어, 50℃ 내지 60℃)에 노출되어도, 포토마스크로부터 펠리클이 박리되기 어렵다.
- [0278] 포토마스크는, 실시 형태에 있어서의 포토마스크와 동일하다.
- [0279] 변형예에서는, 펠리클은, 노광 장치에 구비되어 있어도 된다.
- [0280] 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 투과하여 포토마스크에 조사되도록 배치되어 있다.
- [0281] 변형예에 관한 노광 장치는, EUV 등에 의해 미세화된 패턴(예를 들어 선 폭 32nm 이하)을 형성할 수 있는 것에 더하여, 이물을 의한 해상 불량에 문제가 되기 쉬운 EUV를 사용한 경우에도, 이물에 의한 해상 불량이 저감된 패턴 노광을 행할 수 있다.
- [0282] 변형예에서는, 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.
- [0283] 변형예에 관한 펠리클의 제조 방법은, 실시 형태에 있어서의 펠리클의 제조 방법과 동일하다.
- [0284] **실시예**
- [0285] 이하, 실시예에 의해 본 개시를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시의 발명이 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다.
- [0286] 실시예 및 비교예에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.
- [0287] <(메트)아크릴산알킬에스테르 모노머>
- [0288] · EA: 아크릴산에틸(알킬기의 탄소수: 2)
- [0289] · MMA: 메타크릴산메틸(알킬기의 탄소수: 1)
- [0290] · BA: 아크릴산부틸(알킬기의 탄소수: 4)
- [0291] · CHA: 아크릴산시클로헥실(지환식 알킬기)
- [0292] <관능기 함유 모노머>
- [0293] · 4-HBA: 아크릴산4-히드록시부틸
- [0294] · HEMA: 메타크릴산2-히드록시에틸

- [0295] · GMA: 메타크릴산글리시딜
- [0296] · IEMA형 변성 HEMA: 메타크릴산2-이소시아네이트에틸형 변성 메타크릴산2-히드록시에틸
- [0297] <가교제>
- [0298] · 신니혼 리카 가부시키가이샤제의 「리카시드 MH-700G」(지환식 산 무수물)
- [0299] · AIBN: 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(10시간 반감기 온도: 65℃)
- [0300] <중합 용매>
- [0301] · 아세트산프로필
- [0302] <촉매>
- [0303] · 아민계 촉매: 산 아프로 가부시키가이샤제의 「U-CAT SA-102」(화학식: (1,8-디아자비시클로-(5.4.0)운데센-7)의 옥틸산염)
- [0304] (실시예 1)
- [0305] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체는, 주지의 방법에 의해 조제하였다.
- [0306] 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/가교제의 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).
- [0307] 얻어진 아크릴 공중합체 용액(143질량부)에, 가교제(0.28질량부), 촉매(0.93질량부)를 첨가하고, 교반 혼합하여, 도포 조성물을 얻었다.
- [0308] 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, 건조 후의 도포물에 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.
- [0309] 얻어진 펠리클(10)에 대해서, 이하의 방법으로 평가를 실시하였다.
- [0310] [팽윤도의 측정]
- [0311] 가열 장치로서, 오븐(야마토 가가쿠 가부시키가이샤제의 「DES830」)을 준비하였다. 펠리클(10)을 가열 장치의 고내에 배치하였다. 120℃, 20시간의 조건에서, 펠리클(10) 전체를 가열하였다. 이에 의해, 주로, 점착층의 원료의 미반응물에 기인하는 가스를 펠리클로부터 방출시켰다. 이어서, 펠리클(10)을 가열 장치의 고내로부터 취출하고, 25℃의 대기 분위기 하에 방치하여 실온까지 냉각하였다. 이어서, 점착층(15)의 일부를 절단하여, 10mg의 시험편을 얻었다.
- [0312] 데칸 용액(후지 필름 와코 준야쿠 가부시키가이샤제, 「와코 특급」, 규격 함량: 모세관 칼럼 GC 농도 99% 이상)을 준비하였다. 시험편을 데칸 용액 10ml 중에 상온에서 6시간 침지시켰다. 이어서, 데칸 용액 중으로부터 시험편을 핀셋으로 취출하여, 샬레에 적재하고, 3분간 건조시켰다. 이어서, 「BM-252」(AND 가부시키가이샤제)를 사용하여 시험편의 질량을 측정하였다. 시험편의 측정값을 식 (A)에 대입하고, 팽윤도를 산출하였다.
- [0313] 산출 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0314] [아웃 가스의 발생량의 측정]
- [0315] 팽윤도의 측정에 사용한 펠리클(10)과는 별도로, 가공 등이 실시되어 있지 않은 신품의 펠리클(10)을 준비하였다.
- [0316] 가열 장치로서, 오븐(야마토 가가쿠 가부시키가이샤제의 「DES830」)을 준비하였다. 펠리클(10)을 가열 장치의 고내에 배치하였다. 120℃, 20시간의 조건에서, 펠리클(10) 전체를 가열하였다. 이에 의해, 주로, 점착층의

원료의 미반응물에 기인하는 가스를 펠리클로부터 방출시켰다.

- [0317] 3층 구조의 수지체 주머니를 준비하였다. 수지체 주머니는, 주머니의 외측의 기재층(재질: 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 두께: 12 μ m)과, 주머니의 중간의 접착층(재질: 우레탄계 수지, 두께: 3 μ m)과, 주머니의 내측의 실란트층(재질: 폴리에틸렌, 두께: 40 μ m)이 이 순으로 적층되어 이루어진다.
- [0318] 이어서, 펠리클(10)을 가열 장치의 고내로부터 취출하여, 펠리클(10)을 수지체 주머니 내에 밀폐하여 25℃의 대기 분위기 하에서 2주일 보관하였다.
- [0319] 보관 후, 펠리클(10)을 주머니로부터 취출하여, 펠리클(10)과, 흡착재(품명 「TENAX TA」, 지엘 사이언스 가부시키가이샤제, 메쉬: 80/60, 형태: 분말)를 가열 장치의 고내에 배치하였다. 50도, 4시간의 조건에서, 펠리클(10) 전체를 가열하였다. 이에 의해, 펠리클(10)로부터 발생한 아웃 가스를 흡착재에 흡착시켰다.
- [0320] 이어서, 흡착재를 가열 장치의 고내로부터 취출하여, 25℃의 대기 분위기 하에 방치하여 실온까지 냉각하였다. 이어서, 흡착재가 흡착한 아웃 가스의 흡착량을, 가스 크로마토그래피 분석법(GC/MS)에 의해, 하기의 분석 기기 및 분석 조건에서 10분 가열 추출하여, 측정하였다. 아웃 가스의 흡착량의 측정값을 n-데칸 환산하여, 얻어진 환산값을 펠리클(10)의 아웃 가스 발생량으로 하였다. 이 n-데칸 환산량은, GC Mass에 의해 얻어지는 발생 가스의 검출 강도를 n-데칸의 검출 강도로 간주하여, 미리 제작한 n-데칸의 검량선을 적용함으로써 구하였다.
- [0321] 얻어진 펠리클(10)의 아웃 가스의 발생량을 표 1에 나타낸다. 아웃 가스의 발생량의 허용 범위는, 1.2 μ g 이하이다.
- [0322] <분석 기기>
- [0323] 가스 크로마토그래피: 「QP2010plus」(가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼사제)
- [0324] <분석 조건>
- [0325] 칼럼: 「DB-1」(내경: 0.32mm, 길이: 60.0m, 두께: 1.00 μ m)
- [0326] 스캔 범위: 35m/z 내지 450m/z
- [0327] 이온화: 0.78kV
- [0328] 캐리어 가스: He
- [0329] [유리 전이 온도(Tg)의 측정]
- [0330] 펠리클(10)을 석영 유리 기관 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 기관 상에 첩부하기 전의 점착성 조성물의 유리 전이 온도(Tg)를 측정하였다.
- [0331] 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0332] [(메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)의 측정]
- [0333] (메트)아크릴산알킬에스테르 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw) 및 수 평균 분자량(Mn)을 측정하기 위하여 사용한 GPC의 각 조건은, 이하와 같다.
- [0334] <GPC의 조건>
- [0335] 펌프: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 「LC-10AD」
- [0336] 오븐: 가부시키가이샤 시마즈 세이사쿠쇼제의 「CT020A」
- [0337] 검출기: 쇼와 덴코 가부시키가이샤제의 「RI-101」
- [0338] 데이터 처리 소프트웨어: Waters사제의 「Empower3」
- [0339] GPC 칼럼: 애질런트·테크놀로지 가부시키가이샤제의 「PLgel MIXED-B」(7.5 \times 300mm) \times 2개
- [0340] 칼럼 온도: 40℃
- [0341] 용출 용매: 테트라히드로푸란

- [0342] 유량: 1.0mL/분
- [0343] 시료 농도: 0.1%(w/v)
- [0344] 시료 주입량: 100 μL
- [0345] 표준 물질: 단분산 폴리스티렌
- [0346] (실시에 2)
- [0347] 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.
- [0348] (실시에 3)
- [0349] 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.
- [0350] (실시에 4)
- [0351] BA, CHA, 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: 13.4만). 얻어진 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.
- [0352] (실시에 5)
- [0353] EA, BA, 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: 13.4만). 얻어진 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.
- [0354] (비교예 1)
- [0355] BA 및 HEMA를 BA/HEMA를 90/8.9의 질량비로 반응시켜, HEMA/메타크릴산2-이소시아나토에틸을 8.9/1.1의 질량비가 되도록 BA 및 HEMA의 반응물에 메타크릴산2-이소시아나토에틸을 반응시켜서, BA, HEMA 및 IEMA형 변성 HEMA를 표 1에 나타내는 질량비인 불휘발분 농도 70질량%의 아크릴 공중합체 용액을 준비하였다. 준비한 용액을 실시예 1과 동일한 방법으로 도포, 가공을 행하여, 얻어진 펠리클(10)의 각종 평가를 실시하였다.

표 1

	점착층	공중합체											점착성 조성물	평가				
		팽윤도		원료 모노머				반응기 함유 모노머				분자량			T _g	아웃 가스의 발생량		
				EA	MMA	BA	CHA	4-HBA	HEMA	GMA	IEMA형 변성 HEMA	M _w					M _n	M _w /M _n
	(%)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)	(질량부)				(°C)	(μg)				
비교예 1	227	0	0	90	0	0	8	0	2	-	-	-	-48	2.50				
실시에 1	146	90	0	0	0	3	5	2	0	119000	30600	3.9	-16	0.18				
실시에 2	132	90	0	0	0	8	0	2	0	138000	29900	4.6	-20	0.12				
실시에 3	124	77	13	0	0	3	5	2	0	105000	31100	3.4	-7	0.06				
실시에 4	120	0	0	47	43	3	5	2	0	134000	41400	3.2	-17.1	0.30				
실시에 5	173	77	0	13	0	8	0	2	0	136000	26100	5.2	-24.2	0.60				

- [0356]
- [0357] 표 1 중, 「원료 모노머」란, (메트)아크릴산알킬에스테르 모노머를 나타낸다. 표 1 중, 「공중합체 용액」이란, 아크릴 공중합체 용액을 나타낸다.
- [0358] 비교예 1의 펠리클은, 펠리클 프레임과, 펠리클 막과, 점착층을 구비한다. 비교예 1의 펠리클에서는, 점착층의 팽윤도는 227%이고, 200% 이하는 아니었다. 그 때문에, 아웃 가스의 발생량은, 2.50 μg이고, 1.2 μg 이하는 아니었다. 그 결과, 비교예 1의 펠리클은, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클이 아닌 것을 알 수 있었

다.

[0359] 실시예 1 내지 실시예 4의 펠리클은, 펠리클 프레임(14)과, 펠리클 막(12)과, 점착층(15)을 구비한다. 실시예 1 내지 실시예 4의 펠리클에서는, 점착층의 팽윤도는 120 내지 148%이고, 200% 이하였다. 그 때문에, 아웃 가스의 발생량은, 가장 아웃 가스가 많았던 실시예 4라도 비교예 1의 15% 이하인 0.30 μg이었다. 그 결과, 실시예 1 내지 실시예 4의 펠리클은, 아웃 가스가 보다 발생하기 어려운 펠리클인 것을 알 수 있었다.

[0360] 2021년 9월 13일에 출원된 일본 특허 출원 2021-148632의 개시는, 그 전체가 참조에 의해 본 명세서에 도입된다.

[0361] 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

