(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132686 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 77/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054587

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 24 日(24.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-069889 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目７番地１ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 境田 康志 (SAKAIDA, Yasushi) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP). 谷口 博昭 (YAGUCHI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

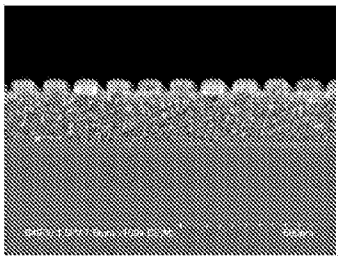
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

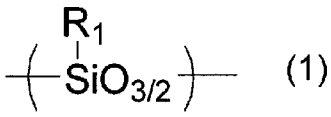
[続葉有]

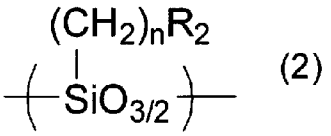
(54) **Title**: COMPOSITION FOR FORMING PATTERN REVERSAL FILM, AND METHOD FOR FORMING REVERSAL PATTERN

(54) 発明の名称 : パターン反転膜形成用組成物及び反転パターン形成方法

[図4]







(57) **Abstract**: [Problem] To provide a composition for forming a pattern reversal film, which contains silicon atoms and can be reworked by means of an organic solvent that is usually used for removal of resist patterns. [Solution] A composition for forming a pattern reversal film, which contains a polysiloxane, an additive and an organic solvent. The composition is characterized in that the polysiloxane has a structural unit represented by formula (1) and a structural unit represented by formula (2) and that the additive is an organic acid that contains at least two carboxyl groups and/or hydroxyl groups. A pattern reversal film using the composition, and a method for forming a reversal pattern. (In formula (1), R_1 represents an alkyl group having 1-8 carbon atoms.) (In formula (2), R_2 represents an acryloyloxy group or a methacryloyloxy group, and n represents an integer of 2-4.)

(57) 要約: 【課題】レジストパターンの剥離に通常使用される有機溶剤にてリワーク可能なシリコン原子を含有するパターン反転膜形成用組成物を提供すること。

[続葉有]

WO 2012/132686 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

【解決手段】ポリシロキサン、添加剤及び有機溶媒を含むパターン反転膜形成用組成物であって、前記ポリシロキサンは、下記式（１）で表される構造単位及び式（２）で表される構造単位を有し、（式（１）中、R_1は炭素原子数１乃至８のアルキル基を表す。）（式（２）中、R_2はアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、ｎは２乃至４の整数を表す。）並びに、前記添加剤がカルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸であることを特徴とする組成物、並びに該組成物を用いたパターン反転膜及び反転パターンの形成方法。

明　細　書

発明の名称 ：

パターン反転膜形成用組成物及び反転パターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、パターン反転膜形成用組成物並びに該組成物を用いた反転パターンの形成方法に関する。更に詳しくは、本発明は、有機溶剤で除去可能な反転パターンを形成可能なパターン反転膜形成用組成物を提供する。

背景技術

[0002] 半導体素子製造プロセスにおいて、フォトレジストパターンは、フォレジスト塗布、プリベーク、露光、ポストベーク、そしてレジスト現像工程を経て形成されている。

近年、半導体素子の高集積化に伴い、上述のフォトレジストパターンの微細化がますます求められており、高精度な寸法制御を図ったパターン形成方法として、反転マスクパターンの形成方法やその際に用いるパターン反転用の樹脂組成物が提案されている（特許文献１、特許文献２）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平５－２６７２５３号公報

特許文献2：特開２００２－１１０５１０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] フォトレジストパターンの形成にあたってはパターン不良の発生は多少なりとも避けられず、この場合、アッシング（酸素プラズマ）処理や薬液（レジスト剥離液）処理などによって、不良パターンが形成された基板を再生、再利用すること（以下「リワーク」と称する）がなされている。

上述の反転マスクパターンにおいてもリワーク性（リワーク可能又は容易な性質をいう）が求められているが、これまで提案されている反転パターン

材料にはシリコン原子が含まれているため、アッシング処理を行おうとしても酸化ケイ素に変質硬化するため除去が不可能となり、また、該パターンはベーク処理によって架橋反応が進行していることから、従来のレジスト剥離剤を用いた薬液処理による除去も困難となっていた。

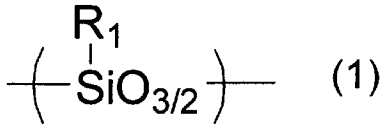
本発明は、レジストパターンの剥離に通常使用される有機溶剤にてリワーク可能なシリコン含有パターン反転膜形成用組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造単位を有するポリシロキサンと特定の添加剤とを含む組成物を構成することにより、特殊な薬剤を用いることなく、有機溶剤を用いた薬液処理によって反転パターンを除去できる、パターン反転膜形成用組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

[0006] すなわち、本発明は、第１観点として、ポリシロキサン、添加剤及び有機溶媒を含むパターン反転膜形成用組成物であって、前記ポリシロキサンは、下記式（１）で表される構造単位及び式（２）で表される構造単位を有し、

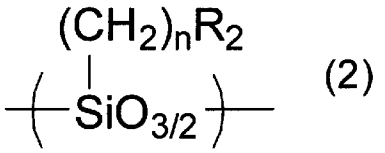
[化1]



(1)

（式中、R_1は炭素原子数１乃至８のアルキル基を表す。）

[化2]



(2)

（式中、R_2はアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、ｎは２乃至４の整数を表す。）並びに、

前記添加剤がカルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸であることを特徴とする組成物に関する。

[0007] 第２観点として、前記添加剤がマレイン酸、クエン酸、サリチル酸、３－ヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、ガリック酸、フタル酸、ピロメリット酸及びアスコルビン酸からなる群から選択される有機酸である、第１観点に記載のパターン反転膜形成用組成物に関する。

[0008] 第３観点として、前記有機溶媒が、炭素原子数２乃至１０のアルコール類から選択される、第１観点又は第２観点に記載のパターン反転膜形成用組成物に関する。

[0009] 第４観点として、前記ポリシロキサンが、前記式（１）で表される構造単位と前記式（２）で表される構造単位をモル比で５０：５０乃至９９：１で含むことを特徴とする、第１観点乃至第３観点のうちいずれかに記載のパターン反転膜形成用組成物に関する。

[0010] 第５観点として、被加工基板上にレジストパターンを形成する工程、前記レジストパターンのパターンを被覆するように、第１観点乃至第４観点のうちいずれかに記載のパターン反転膜形成用組成物を塗布し、８０℃ないし１８０℃の温度で加熱してパターン反転膜を形成する工程、前記パターン反転膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程、及び前記レジストパターンを除去し、反転パターンを形成する工程とを含む反転パターン形成方法に関する。

[0011] 第６観点として、第１観点乃至第４観点のうちいずれかに記載のパターン反転膜形成用組成物により、被加工基板上のレジストパターンを被覆し、加熱することで得られたパターン反転膜を、有機溶剤によって前記レジストパターンと共に剥離するパターン反転膜の除去方法に関する。

[0012] 第７観点として、前記有機溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル及びシクロヘキサノンからなる群から選択される１種又は２種以上からなる、第６観点に記載のパターン反転膜の除去方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明のパターン反転膜形成用組成物は、有機溶剤によって除去可能なパターン反転膜を形成できる。特に本発明のパターン反転膜形成用組成物は、プロピレングリコールモノメチルエーテルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートの混合溶剤といった汎用の有機溶剤を用いて除去可能なパターン反転膜を形成することができる。

このため、本発明のパターン反転膜形成用組成物より得られたパターン反転膜は、膜形成時の不良、及び該パターン反転膜から形成された反転パターンに不具合が生じた場合には基板から容易に除去可能であり、基板の再生・再利用が可能であり、半導体製造工程の低コスト化に寄与することが可能である。しかも勿論、本発明のパターン反転膜形成用組成物は、パターン反転膜としての要求性能を満たす膜を形成することができるものである。

[0014] したがって本発明のパターン反転膜形成用組成物は、今後更に微細化が進行するとみられるＬＳＩの製造において、極めて好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図１は、有機下層膜を形成したシリコン基板上のレジストパターンの断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図2]図２は、実施例１で得たパターン反転膜形成用組成物を用いて得られたパターン反転膜の断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図3]図３は、レジストパターン上部を露呈させた状態としたレジストパターン及びパターン反転膜の断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図4]図４は、実施例１のパターン反転膜形成用組成物を用いて得られた反転パターンの断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図5]図５は、得られた反転パターンをエッチングマスクとして、有機下層膜をパターニングした結果の断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図6]図６は、有機下層膜を形成したシリコン基板上のレジストパターンの断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図7]図７は、実施例１８で得たパターン反転膜形成用組成物を用いてパター

ン反転膜を形成した後、レジストパターン上部を露呈させた状態としたレジストパターン及びパターン反転膜の断面ＳＥＭ像を示す図である。

[図8]図８は、レジストパターンを除去して得られた反転パターンをエッチングマスクとして、有機下層膜をパターニングした結果の断面ＳＥＭ像を示す図である。

発明を実施するための形態

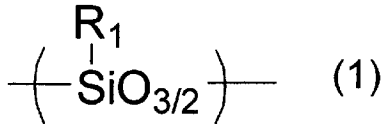
[0016] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[パターン反転膜形成用組成物]

＜ポリシロキサン＞

本発明のパターン反転膜形成用組成物に含まれるポリシロキサンは、下記式（１）で表される構造単位と、下記式（２）で表される構造単位を有するポリシロキサンである。

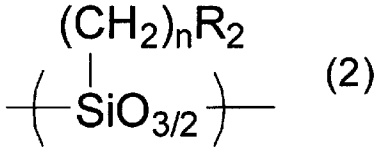
[化3]



(1)

（式中、R_1は炭素原子数１乃至８のアルキル基を表す。）

[化4]



(2)

（式中、R_2はアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、ｎは２乃至４の整数を表す。）

[0017] 上記式（１）中、R_1はメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、好ましくはメチル基又はエチル基である。

[0018] 前記ポリシロキサンにおいて、上記式（１）で表される構造単位と、上記式（２）で表される構造単位の割合は、モル比で５０：５０乃至９９：１で

あることが好ましく、特に７０：３０乃至９５：５であることが好ましい。

また上記式（１）で表される構造単位と、上記式（２）で表される構造単位は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体の何れの構造を形成してもよい。

[0019] 本発明のパターン反転膜形成用組成物に含まれるポリシロキサンは、例えば下記式（３）で表されるシラン化合物と、式（４）で表されるシラン化合物とを共加水分解縮合反応させることによって得られる。

$R_1Si(OR_3)_3$ ・・・（３）

（式中、R_1は式（１）における定義と同義であり、R_3はそれぞれ独立して炭素原子数１乃至４のアルキル基を表す。）

$R_2(CH_2)_nSi(OR_4)_3$ ・・・（４）

（式中、R_2及びｎは式（２）における定義と同義であり、R_4はそれぞれ独立して炭素原子数１乃至４のアルキル基を表す。）

[0020] 上記式（３）及び式（４）で表されるシラン化合物における炭素原子数１乃至４のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基又はエチル基である。

なお、式（３）又は式（４）中、各R_3又は各R_4は、全て同じであっても一部が異なっていても良い。

[0021] 上記式（３）で表されるシラン化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、メチルトリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシラン等のメチルトリアルコキシシラン；エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ－ｎ－プロポキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ－ｎ－ブトキシシラン、エチルトリイソブトキシシラン、エチルトリ－ｔｅｒｔ－ブトキシシラン等のエチルトリアルコキシシランが挙げられる。

これらの中でも、メチルトリメトキシシラン又はメチルトリエトキシシランが好ましい。

これら式（３）で表されるシラン化合物は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] また上記式（４）で表されるシラン化合物の具体例としては、３－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、２－アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、２－アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、２－メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、２－メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシランが挙げられる。

これらの中でも、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

これら式（４）で表される化合物は１種を単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0023] 上記式（３）で表されるシラン化合物と上記式（４）で表されるシラン化合物の共加水分解縮合反応は、典型的には有機塩基又は無機塩基等の塩基性触媒の存在下で実施される。好ましい触媒の例としては、例えば水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、及びホスファゼン塩基（例えばＰｈｏｓｐｈａｚｅｎｅ Ｂａｓｅ P_4－ｔ－Ｂｕ溶液）を挙げることができる。

使用する塩基性触媒の使用量は、通常、式（３）で表されるシラン化合物と式（４）で表されるシラン化合物の全量１００質量部に対して、０．００１質量部ないし１質量部である。

上記共加水分解縮合反応は、例えば、６０℃ないし８０℃の温度条件にて実施される。

[0024] 本発明のパターン反転膜形成用組成物におけるポリシロキサンの濃度は適

宜調整することができるが、例えば、１質量％ないし３０質量％、特に５質量％ないし２０質量％とすることができる。

[0025] ＜添加剤＞

本発明のパターン反転膜形成用組成物に含まれる添加剤は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸である。

上記添加剤として好ましくは、マレイン酸、クエン酸、サリチル酸、３－ヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、ガリック酸、フタル酸、ピロメリット酸及びアスコルビン酸からなる群から選択される有機酸である。

[0026] 本発明のパターン反転膜形成用組成物における上記添加剤の使用量は、前記ポリシロキサン（固形分）の質量に対して例えば０．０１質量％乃至１０質量％であり、好ましくは、０．１質量％乃至５質量％である。

[0027] ＜有機溶媒＞

本発明のパターン反転膜形成用組成物に含まれる前記有機溶媒は、上記添加剤である有機酸を溶解可能なものであり、好ましくは炭素原子数２ないし１０のアルコールから選択される。該有機酸を溶解しない有機溶媒が適用される場合、本発明の効果が十分に得られないことがある。前記有機溶媒には、レジストパターンとのインターミキシングが生じない範囲で、レジスト溶剤がさらに含まれていてもよい。

[0028] 上記炭素原子数２ないし１０のアルコールは直鎖状、分岐状あるいは環状のいずれであってもよく、例えばエタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－１－プロパノール、２－メチル－２－プロパノール、１，４－ブタンジオール、ペンタノール、１－メチル－１－ブタノール、２－メチル－１－ブタノール、３－メチル－１－ブタノール、シクロペンタノール、ヘキサノール、４－メチル－２－ペンタノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、シクロヘプタノール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ジエチレングリコール、ジ

プロピレングリコール、トリエチレングリコールトリプロピレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、４－メトキシ－１－ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテルが挙げられる。

[0029] ＜その他の添加剤＞

さらに本発明のパターン反転膜形成用組成物は、所望により、界面活性剤等の各種添加剤を含んでいてもよい。

[0030] 界面活性剤は上記パターン反転膜形成用組成物の塗布性を向上させるための添加物である。ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤のような公知の界面活性剤を用いることができ、本発明のパターン反転膜形成用組成物に対し例えば０．０１質量％以上０．５質量％以下で、例えば０．２質量％以下、好ましくは０．１質量％以下の割合で添加することができる。

[0031] 上記界面活性剤の具体例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップ〔登録商標〕ＥＦ３０１、同ＥＦ３

０３、同ＥＦ３５２（三菱マテリアル電子化成（株）（旧（株）ジェムコ）製）、メガファック〔登録商標〕Ｆ１７１、同Ｆ１７３、同Ｒ－３０（ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕ＡＧ７１０、サーフロン〔登録商標〕Ｓ－３８２、同ＳＣ１０１、同ＳＣ１０２、同ＳＣ１０３、同ＳＣ１０４、同ＳＣ１０５、同ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。

これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また２種以上の組合せで添加することもできる。

[0032] ［パターン反転膜の形成方法］

本発明の前記パターン反転膜形成組成物を用いたパターン反転膜の形成方法は、上述のパターン反転膜形成用組成物を基板に塗布し、８０℃ないし１８０℃の温度でベークして、膜形成する工程を含む方法である。

上記基板としては、例えばシリコン基板等の半導体基板が用いられ、さらにレジストパターンが表面に形成された段差基板が用いられる。

[0033] ［反転パターンの形成方法］

また本発明の反転パターン形成方法は、（ａ）被加工基板上にレジストパターンを形成する工程、（ｂ）前記レジストパターンを被覆するように前述のパターン反転膜形成用組成物を塗布し、８０℃ないし１８０℃の温度で加熱してパターン反転膜を形成する工程、（ｃ）前記パターン反転膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程、及び（ｄ）前記レジストパターンを除去し、反転パターンを形成する工程とを含む。

[0034] （ａ）被加工基板上にレジストパターンを形成する工程は、まず被加工基板上にレジスト材料をスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布し、通常８０℃ないし１８０℃程度の温度で乾燥させてレジスト膜を形成する。このときのレジストの膜厚は通常１０ｎｍないし１０００ｎｍである。

[0035] その後、所定パターンのマスクを介して、可視光線、紫外線、Ｘ線等の光

源を用いてレジスト膜を露光し、露光部分を現像液にて現像する。そして必要に応じて露光後加熱（ＰＥＢ：Ｐｏｓｔ　Ｅｘｐｏｓｕｒｅ　Ｂａｋｅ）を行い、所定のレジストパターンを形成する。

[0036] 上記被加工基板としては、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコン基板等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む）、ＩＴＯ膜が形成されたガラス基板）を用いることができる。

なお、所望により、被加工基板上に、有機又は無機系の反射防止能を有する下層膜を予め形成していても良い。

[0037] 上記レジスト材料としてはネガ型、ポジ型いずれも使用できる。ノボラック樹脂と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジストなどがあり、例えば、住友化学（株）製、商品名ＰＡＲ７１０、同ＰＡＲ８５５及びＪＳＲ（株）製、商品名ＡＲ２７７２ＪＮが挙げられる。

[0038] また、上記レジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の

第４級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩の水溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液である。

なお、アルカリ水溶液からなる現像液で現像した後は、一般に水で洗浄し、乾燥してからその後の工程に用いる。

[0039] 続いて実施される（ｂ）前記レジストパターンを被覆するように、前述のパターン反転膜形成用組成物を塗布し、パターン反転膜を形成する工程は、レジストパターンが表面に形成された基板（段差基板）上に、前述のパターン反転膜形成用組成物を、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布する。その後８０℃ないし１８０℃の温度でベークしてパターン反転膜を形成する。

好ましくは８０℃ないし１５０℃でベークすることにより、塗膜中の有機溶媒を迅速に揮発させることができる。このときのベーク時間は通常１０秒ないし３００秒間、好ましくは３０秒ないし１８０秒間である。

上記パターン反転膜の膜厚は特に限定されないが、通常１０ｎｍないし１０００ｎｍであり、好ましくは５０ｎｍないし５００ｎｍである。

[0040] その後、（ｃ）前記パターン反転膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程、及び、（ｄ）前記レジストパターンを除去し、反転パターンを形成する工程が実施される。詳細には、上述のようにして形成されたパターン反転膜に対して、レジストパターンの表面が露出するまでエッチバック処理を行い、その後、レジストパターンを例えばO_2エッチング（アッシング）により除去することにより、所望の反転パターンが形成される。

エッチバック処理としてはCF_4などのフッ素系ガスを用いるドライエッチングや有機酸若しくは有機塩基の水溶液又は有機溶剤を用いるウェットエッ

チング、或いはＣＭＰ法等が用いられ、処理条件は適宜調整可能である。

またレジストパターンの除去には公知のドライエッチング装置が使用でき、処理条件は適宜調整可能である。

[0041] ［パターン反転膜の除去方法］

本発明のパターン反転膜、すなわち、被加工基板上のレジストパターンを被覆し、加熱することで得られたパターン反転膜は、レジストパターンの剥離に通常使用される有機溶剤によって、被加工基板からレジストパターンと共に除去することができる。そして本発明は上記パターン反転膜の除去方法も対象とする。上記パターン反転膜から反転パターンを形成後、その反転パターンのみ除去することもできる。

ここで使用する剥離剤として使用する有機溶剤としては特に限定されず、使用するパターン反転膜形成用組成物、そしてレジスト材料によって適宜選択することができる。

[0042] 本発明において、パターン反転膜の除去に用いる剥離剤として使用する有機溶剤としては、例えば、ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（２－ヒドロキシエチレン）スルホン、テトラメチレンスルホン、スルホラン等のスルホン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミド等のアミド類；Ｎ－エチル－２－ピロリドン、Ｎ－プロピル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシメチル－２－ピロリドン、Ｎ－ヒドロキシエチル－２－ピロリドン等のラクタム類；β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、γ－バレロラクトン、δ－バレロラクトン、γ－カプロラクトン、ε－カプロラクトン等のラクトン類；１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジエチル－２－イミダゾリジノン、１，３－ジイソプロピル－２－イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチレング

リコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、１，２－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、２，３－ブチレングリコール等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステルエーテル類、乳酸エチル、シクロヘキサノンが挙げられる。

中でも、ジメチルスルホキシド、ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルアセトアミド、スルホラン、γ－ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、シクロヘキサノンが好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン又はこれらのうち２種以上を混合したものが最も好ましい。

実施例

[0043] 以下、本発明について実施例を挙げて詳述するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。また、この実施例の記載における「部」及び「％」の記載は、特記しない限り質量基準である。

[0044] なお、本明細書の下記合成例に示す重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、ＧＰＣと略称する）による測定結果である。使用する測定装置及び測定条件等は次のとおりである。

［ＧＰＣ条件］

ＧＰＣ装置：ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー（株）製）

ＧＰＣカラム：Ｓｈｏｄｅｘ〔登録商標〕ＫＦ８０３Ｌ，ＫＦ８０２，ＫＦ８０１（昭和電工（株）製）

カラム温度：４０℃

溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流量：１．０ｍＬ／分

標準試料：ポリスチレン（昭和電工（株）製）

[0045] ＜合成例１乃至３：パターン反転膜形成用組成物に用いる樹脂１～３の調製＞

［合成例１：ポリ（メチルーコー３ーメタクリロイルオキシプロピル）シルセスキオキサン：［（メチル）$SiO_{3/2}$］$_{0.80}$［（メタクリロイルオキシプロピル）$SiO_{3/2}$］$_{0.20}$の合成］

フラスコに、トルエン８０ｇ、３ーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン０．１０ｍｏｌ、メチルトリメトキシシラン０．４０ｍｏｌ、水２．４０ｍｏｌ、水酸化セシウム水溶液（５０質量％）１ｇ、メタノール２００ｇ及び２，６ージーｔｅｒｔーブチルー４ーメチルフェノール４０ｍｇを仕込み、透明溶液を調製した。前記溶液を撹拌しながら１時間に亘って還流し、溶媒（主にメタノール）を除去した。さらに還流を続け、一定の溶液濃度を維持するために、除去された溶媒と同量のトルエンを添加した。ほとんどのメタノールが除去された後、この溶液は混濁した。さらに還流を続け、溶媒を引き続き除去したところ、大部分の水が除去された時点で溶液は再度透明になった。

続いて温度を約１時間かけてゆっくりと約１０５℃に上昇させた。その後、得られた透明溶液を冷却し、約２３０ｇのトルエンを加えた。ここに３ｇの酢酸を加え、０．５時間に亘って撹拌した。得られた溶液を、１００ｍＬの脱塩水で３回洗浄した。その後、該溶液を孔径１μｍの濾紙で濾過した。得られたろ液を５０℃の回転式エバポレータに投入し、トルエンを除去した。得られた生成物（固体樹脂）を真空下、常温にて、２時間に亘って乾燥させ、樹脂１を得た。樹脂１の重量平均分子量（Ｍｗ）は２６，０００であった。

[0046] ［合成例２：ポリ（メチルーコー３ーメタクリロイルオキシプロピル）シルセスキオキサン：［（メチル）$SiO_{3/2}$］$_{0.80}$［（メタクリロイルオキシプロピル）$SiO_{3/2}$］$_{0.20}$の合成］

フラスコに、トルエン８０ｇ、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン０．１０ｍｏｌ、メチルトリメトキシシラン０．４０ｍｏｌ、水２．４０ｍｏｌ、水酸化セシウム水溶液（５０質量％）０．５ｇ、メタノール３００ｇ及び２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール５０ｍｇを仕込み、透明溶液を調製した。前記溶液を撹拌しながら１時間に亘って還流し、溶媒（主にメタノール）を除去した。さらに還流を続け、一定の溶液濃度を維持するために、除去された溶媒と同量のトルエンを添加した。ほとんどのメタノールが除去された後、この溶液は混濁した。さらに還流を続け、溶媒を引き続き除去したところ、大部分の水が除去された時点で溶液は再度透明になった。

続いて温度を約１時間かけてゆっくりと約１０５℃に上昇させた。その後、得られた透明溶液を冷却し、約３３０ｇのトルエンを加えた。ここに３ｇの酢酸を加え、０．５時間に亘って撹拌した。得られた溶液を、１００ｍＬの脱塩水で１回洗浄した。その後、該溶液を孔径１μｍの濾紙で濾過した。得られたろ液を５０℃の回転式エバポレータに投入し、トルエンを除去した。得られた生成物（固体樹脂）を真空下、常温にて、２時間に亘って乾燥させ、樹脂２を得た。樹脂２の重量平均分子量（Ｍｗ）は１３，０００であった。

[0047] ［合成例３：樹脂３の合成：ＴＥＯＳ／ＭＴＥＯＳ／ＰＴＭＯＳ（６５／３０／５）］

フラスコに、テトラエトキシシラン２７．０８ｇ（６５ｍｏｌ％）、メチルトリエトキシシラン１０．７０ｇ（３０ｍｏｌ％）、フェニルトリメトキシシラン１．９８ｇ（５ｍｏｌ％）及びアセトン５９．６５ｇを仕込んだ。このフラスコに冷却管を取り付け、調製しておいた塩酸水溶液（０．０１ｍｏｌ／Ｌ）１３．１５ｇを入れた滴下ロートをセットし、室温下で塩酸水溶液をゆっくり滴下し、数分間撹拌した。その後オイルバスにて８５℃で４時間反応させた。反応終了後、反応液の入ったフラスコを放冷してからエバポレータにセットし、反応中生成したエタノールを除去して反応生成物（ポリ

シロキサン）を得た。さらに、エバポレータを用いてアセトンを４－メチル－２－ペンタノールに置換し、樹脂３の溶液を得た、尚、得られた樹脂３の溶液の固形分濃度は、焼成法により測定した結果、２５質量％であった。また、得られた樹脂３（固形分）の重量平均分子量（Ｍｗ）は２，０００であった。なお、本合成例で得られた樹脂３は、前記式（１）で表される構造単位及び前記式（２）で表される構造単位を有するポリシロキサンに該当しない。

[0048] ＜実施例１乃至１８、比較例１乃至９：パターン反転膜形成用組成物の調製＞

［実施例１：樹脂１　／　アスコルビン酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にアスコルビン酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール１００ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0049] ［実施例２：樹脂１　／　マレイン酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にマレイン酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0050] ［実施例３：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：０．５質量％）］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0051] ［実施例４：樹脂１　／　３－ヒドロキシ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に３－ヒドロキシ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0052] ［実施例５：樹脂１　／　４－ヒドロキシ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に４－ヒドロキシ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0053] ［実施例６：樹脂１　／　２，６－ジヒドロキシ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に２，６－ジヒドロキシ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0054] ［実施例７：樹脂１　／　３，５－ジヒドロキシ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に３，５－ジヒドロキシ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0055] ［実施例８：樹脂１　／　３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に３，４，５－トリヒドロキシ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍの

フィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0056] [実施例９：樹脂１　／　フタル酸]

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量%の溶液を得た。その溶液にフタル酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量%）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0057] [実施例１０：樹脂１　／　１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸]

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量%の溶液を得た。その溶液に１，２，４，５－ベンゼンテトラカルボン酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量%）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0058] [実施例１１：樹脂１　／　クエン酸]

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量%の溶液を得た。その溶液クエン酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量%）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0059] [実施例１２：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：０．１質量%）]

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量%の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．００５ｇ（樹脂１の質量に対して０．１質量%）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0060] [実施例１３：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：０．２５質量%）]

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量%の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．０

１２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．２５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0061] ［実施例１４：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：０．７５質量％）］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．０３７５ｇ（樹脂１の質量に対して０．７５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0062] ［実施例１５：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：１質量％）］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．０５ｇ（樹脂１の質量に対して１質量％）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0063] ［実施例１６：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：３質量％）］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．１５ｇ（樹脂１の質量に対して３質量％）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0064] ［実施例１７：樹脂１　／　サリチル酸（添加量：５質量％）］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にサリチル酸０．２５ｇ（樹脂１の質量に対して５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール５０ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0065] ［実施例１８：樹脂２　／　アスコルビン酸］

合成例２で得られた樹脂２（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にアスコルビン酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール１００ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過しパターン反転膜形成用組成物を得た。

[0066] ［比較例１：樹脂１のみ］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）３．５ｇと４－メチル－２－ペンタノール９６．５ｇを用いて３．５質量％の溶液を得た。溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。

[0067] ［比較例２：樹脂３　／　サリチル酸］

合成例３で得られた樹脂３（ポリマー）溶液１０ｇに、サリチル酸０．０１２５ｇ（樹脂３（固形分）の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール６０ｇを夫々加えた。溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。

[0068] ［比較例３：樹脂３　／　３－ヒドロキシ安息香酸］

合成例３で得られた樹脂３（ポリマー）溶液１０ｇに、３－ヒドロキシ安息香酸０．０１２５ｇ（樹脂３（固形分）の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール６０ｇを夫々加えた。溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。

[0069] ［比較例４：樹脂１　／　安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いた安息香酸は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0070] ［比較例５：樹脂１　／　４－メチル安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に４－メチル安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いた４－メチル安息香酸は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0071] ［比較例６：樹脂１　／　４－ブロモ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に４－ブロモ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いた４－ブロモ安息香酸は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0072] ［比較例７：樹脂１　／　４－アミノ安息香酸］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液に４－アミノ安息香酸０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いた４－アミノ安息香酸は、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0073] ［比較例８：樹脂１　／　ＤＬ－α－トコフェロール］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にトコフェロール０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パ

ターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いたＤＬ－α－トコフェロールは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0074] ［比較例９：樹脂１　／　酢酸ＤＬ－α－トコフェロール］

合成例１で得られた樹脂１（ポリマー）５ｇと４－メチル－２－ペンタノール４５ｇを用いて１０質量％の溶液を得た。その溶液にトコフェロール酢酸エステル０．０２５ｇ（樹脂１の質量に対して０．５質量％）、４－メチル－２－ペンタノール７５ｇを夫々加え、溶液を孔径０．１μｍのフィルタでろ過し、パターン反転膜形成用組成物を得た。なお、本比較例で用いた酢酸ＤＬ－α－トコフェロールは、カルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸に該当しない。

[0075] ＜性能評価＞

実施例１乃至１８及び比較例１乃至９の各パターン反転膜形成用組成物について次の試験を行った。

シリコン基板上に、上記実施例又は比較例のパターン反転膜形成用組成物を塗布し、１１０℃／６０秒間加熱ベークすることによりパターン反転膜を得て、膜厚測定装置（東朋テクノロジー（株）製、ＮａｎｏＳｐｅｃ　６１００）を用いて膜厚を測定した（塗布後の膜厚）。

次に、有機溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）：プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）＝７：３（質量比））を用いて浸漬処理を行い、パターン反転膜の剥離試験を行った。その後、シリコン基板上の膜厚を上記と同様に測定した（リワーク処理後の膜厚）。

なお、上記膜厚測定装置の測定下限値は１０ｎｍ以下であることから、膜厚測定結果が１０ｎｍ以下となった場合には「検出下限以下」とした。

[0076] リワーク処理後の膜厚結果より、検出下限以下の場合を○、膜厚を測定できた（１０ｎｍを超える膜厚）場合を×として、リワーク可否の判断を行った。

以上、得られた結果を表１に示す。

[0077] [表1]

	塗布後の膜厚	リワーク処理後の膜厚	リワーク可否
実施例1	103.3nm	検出下限以下	○
実施例2	122.9nm	検出下限以下	○
実施例3	122.2nm	検出下限以下	○
実施例4	122.2nm	検出下限以下	○
実施例5	121.8nm	検出下限以下	○
実施例6	122.5nm	検出下限以下	○
実施例7	122.5nm	検出下限以下	○
実施例8	122.8nm	検出下限以下	○
実施例9	122.1nm	検出下限以下	○
実施例10	121.9nm	検出下限以下	○
実施例11	122.8nm	検出下限以下	○
実施例12	160.5nm	検出下限以下	○
実施例13	160.5nm	検出下限以下	○
実施例14	159.9nm	検出下限以下	○
実施例15	158.9nm	検出下限以下	○
実施例16	155.8nm	検出下限以下	○
実施例17	152.6nm	検出下限以下	○
実施例18	120.1nm	検出下限以下	○
比較例1	100.4nm	86.7nm	×
比較例2	81.6nm	22.7nm	×
比較例3	81.4nm	41.0nm	×
比較例4	121.3nm	104.7nm	×
比較例5	121.2nm	101.8nm	×
比較例6	118.9nm	65.7nm	×
比較例7	119.0nm	60.9nm	×
比較例8	114.1nm	106.0nm	×
比較例9	113.7nm	105.1nm	×

[0078] 表１に示すように、本発明のパターン反転膜形成用組成物は、有機溶剤によって除去可能であり、リワーク可能であることが確認された。

[0079] ＜本発明のパターン反転膜形成用組成物を用いたパターニング例１＞

膜厚２００ｎｍの有機下層膜を形成したシリコン基板上に、ＡｒＦ用レジスト溶液（製品名ＰＡＲ８５５、住友化学（株）製）を、スピナーを用いて塗布した。ホットプレート上で、１１０℃で６０秒間加熱することにより膜厚１００ｎｍのレジスト膜を形成した。ＡｒＦエキシマレーザー用露光装置（（株）ニコン製、Ｓ３０７Ｅ）を用い、所定の条件で露光した。目的の線幅を６５ｎｍラインアンドスペースとし、露光後、１０５℃で６０秒間加熱（ＰＥＢ）を行い、さらにアルカリ現像及びリンス処理を行い、レジストパターンを得た。得られたレジストパターンについて、断面の形状をＳＥＭにて撮影した。得られた断面ＳＥＭ像を図１に示す。

得られたレジストパターン上に、実施例１で得たパターン反転膜形成用組成物を塗布し、１，５００ｒｐｍで６０秒スピンして該組成物中の有機溶媒をスピンドライし、１１０℃で６０秒間ベーク処理を行い、パターン反転膜を形成した。得られたパターン反転膜について、断面の形状をＳＥＭにて撮影した。結果を図２に示す。

[0080] 次に、ドライエッチング装置としてサムコ（株）製ＲＩＥ－１０ＮＲを使用し、CF_4／Ａｒ＝５０／２００ｓｃｃｍ、１５Ｐａ、２００Ｗの条件にてドライエッチングを行い、前記レジストパターン上部を露呈させた。この状態の断面の形状を観察したＳＥＭ像を図３に示す。次に、O_2／N_2＝１０／２０ｓｃｃｍ、１Ｐａ、３００Ｗの条件にてドライエッチングを行い、前記レジストパターンを除去して反転パターンを得た。得られた反転パターンの断面形状の断面ＳＥＭ像を図４に示す。その後CF_4／Ａｒ＝５０／２００ｓｃｃｍ、１５Ｐａ、２００Ｗの条件にて、得られた反転パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングしたところ、前記有機下層膜にパターニング可能であった。パターニングした結果の断面形状の断面ＳＥＭ像を図５に示す。

[0081] ＜本発明のパターン反転膜形成用組成物を用いたパターニング例２＞

上記パターニング例１と同様の方法、装置及び条件で、図６に示す断面ＳＥＭ像を示すレジストパターンを形成した。続いて、レジストパターン上に、実施例１８で得たパターン反転膜形成用組成物を用いてパターン反転膜を形成した後、ドライエッチングを行い、図７に示す断面ＳＥＭ像に示すように前記レジストパターン上部を露呈させた。次に上記パターニング例１と同様の方法、装置及び条件で、ドライエッチングを行い、前記レジストパターンを除去して反転パターンを得、その後、該反転パターンをエッチングマスクとしてドライエッチングしたところ、前記有機下層膜にパターニング可能であった。パターニングした結果の断面形状の断面ＳＥＭ像を図８に示す。

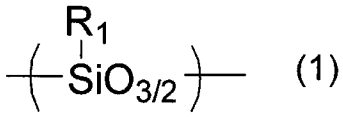
[0082] 上述の＜本発明のパターン反転膜形成用組成物を用いたパターニング例１＞及び＜本発明のパターン反転膜形成用組成物を用いたパターニング例２＞に示すように、本発明のパターン反転膜形成用組成物を用いて、目的とする反転パターンを形成できることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] ポリシロキサン、添加剤及び有機溶媒を含むパターン反転膜形成用組成物であって、

前記ポリシロキサンは、下記式（１）で表される構造単位及び式（２）で表される構造単位を有し、

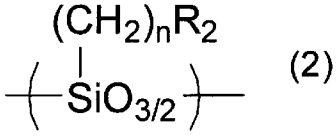
[化1]



(1)

（式中、R_1は炭素原子数１乃至８のアルキル基を表す。）

[化2]



(2)

（式中、R_2はアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を表し、ｎは２乃至４の整数を表す。）並びに、

前記添加剤がカルボキシル基及び／又はヒドロキシ基を少なくとも２つ有する有機酸であることを特徴とする組成物。

[請求項2] 前記添加剤が

マレイン酸、クエン酸、サリチル酸、３－ヒドロキシ安息香酸、４－ヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、ガリック酸、フタル酸、ピロメリット酸及びアスコルビン酸からなる群から選択される有機酸である、

請求項１に記載のパターン反転膜形成用組成物。

[請求項3] 前記有機溶媒が、炭素原子数２乃至１０のアルコール類から選択される、

請求項１又は請求項２に記載のパターン反転膜形成用組成物。

[請求項4] 前記ポリシロキサンが、

前記式（１）で表される構造単位と前記式（２）で表される構造単位

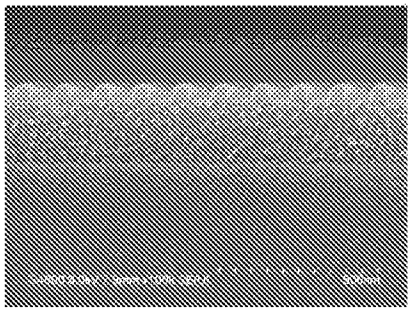
をモル比で５０：５０乃至９９：１で含むことを特徴とする、
請求項１乃至請求項３のうちいずれか一項に記載のパターン反転膜形成用組成物。

［請求項5］ 被加工基板上にレジストパターンを形成する工程、
前記レジストパターンのパターンを被覆するように、請求項１乃至請求項４のうちいずれか一項に記載のパターン反転膜形成用組成物を塗布し、８０℃ないし１８０℃の温度で加熱してパターン反転膜を形成する工程、
前記パターン反転膜をエッチバックして前記レジストパターンの表面を露出させる工程、及び
前記レジストパターンを除去し、反転パターンを形成する工程
とを含む反転パターン形成方法。

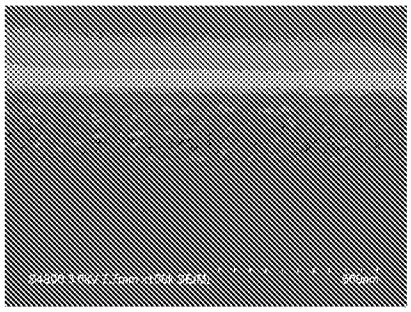
［請求項6］ 請求項１乃至請求項４のうちいずれか一項に記載のパターン反転膜形成用組成物により、被加工基板上のレジストパターンを被覆し、加熱することで得られたパターン反転膜を、有機溶剤によって前記レジストパターンと共に剥離するパターン反転膜の除去方法。

［請求項7］ 前記有機溶剤は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル及びシクロヘキサノンからなる群から選択される１種又は２種以上からなる、請求項６に記載のパターン反転膜の除去方法。

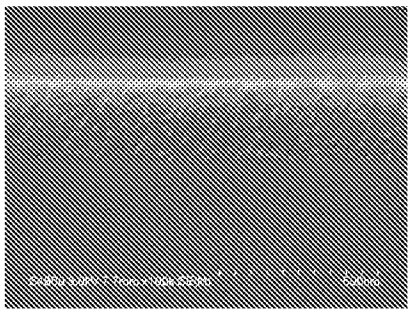
[図1]



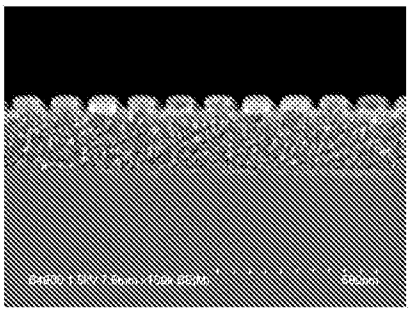
[図2]



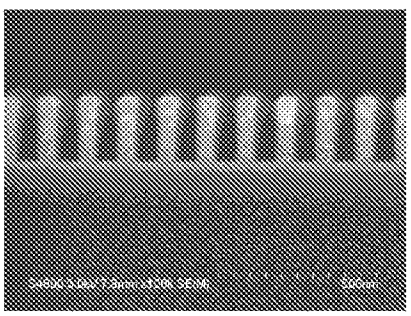
[図3]



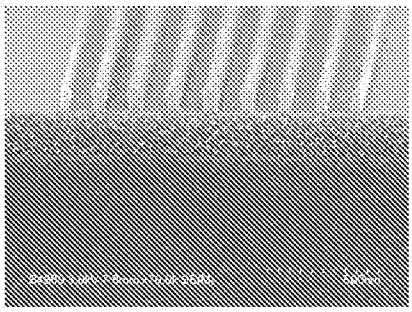
[図4]



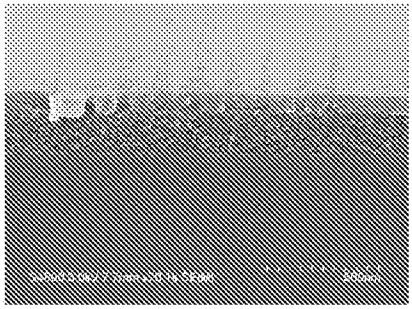
[図5]



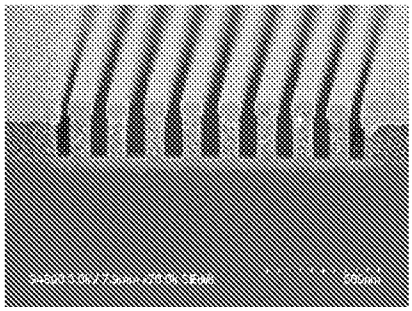
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/40(2006.01)i, *C08G77/20*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/40, C08G77/20, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-20109 A (JSR Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), claims; paragraphs [0063] to [0080] (Family: none)	1,3-5
A	JP 2010-151924 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 08 July 2010 (08.07.2010), entire text (Family: none)	1-7
A	WO 2010/123032 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 March, 2012 (29.03.12)	10 April, 2012 (10.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/054587

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/10928 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text & CN 102084301 A & KR 10-2011-0034024 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５４５８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/40(2006.01)i, C08G77/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/40, C08G77/20, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2010-20109 A（ＪＳＲ株式会社）2010.01.28, [特許請求の範囲], [0063]-[0080]（ファミリーなし）	1, 3-5
A	JP 2010-151924 A（東京応化工業株式会社）2010.07.08, 全文（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2010/123032 A1（日産化学工業株式会社）2010.10.28, 全文（ファミリーなし）	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２９．０３．２０１２	国際調査報告の発送日 １０．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　2H　３７０９ 中村　博之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2010/10928 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.01.28, 全文 & CN 102084301 A & KR 10-2011-0034024 A	1-7