

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



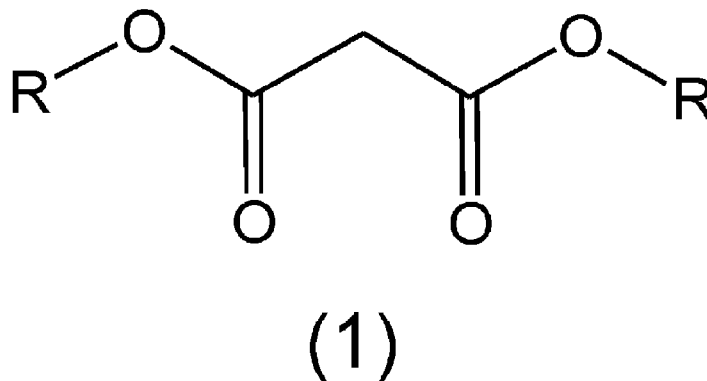
(10) 国際公開番号
WO 2016/143436 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/11 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053534
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 5 日(05.02.2016)
- (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 2015-048760 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) JP
- (71) 出願人: 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: 柄澤 涼(KARASAWA, Ryo); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 新城 徹也(SHINJO, Tetsuya); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 橋本 圭祐(HASHIMOTO, Keisuke); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒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 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING RESIST UNDERLAYER FILM

(54) 発明の名称: レジスト下層膜の形成方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for forming a resist underlayer film that has high dry etching resistance to a gas containing a fluorocarbon. [Solution] A method for forming a resist underlayer film, wherein: a resist underlayer film-forming composition, which contains a fullerene derivative that is obtained by adding 1-6 malonic acid diester molecules represented by formula (1) to one fullerene molecule, a compound having at least two epoxy groups and a solvent, is applied onto a substrate; and the substrate to which the resist underlayer film-forming composition has been applied, is baked at least once in an atmosphere of nitrogen, argon or a mixture of nitrogen and argon at a temperature of 240°C or more. (In the formula, each of two R moieties independently represents an alkyl group having 1-10 carbon atoms.)

(57) 要約: 【課題】フルオロカーボンを含むガスに対し高いドライエッチング耐性を有するレジスト下層膜の形成方法を提供する。【解決手段】フラーレン 1 分子に対して下記式 (1) : (式中、2 つの R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基を表す。) で表されるマロン酸ジエステルが 1 乃至 6 分子付加したフラーレン誘導体、エポキシ基を少なくとも 2 つ有する化合物及び溶剤を含むレジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、前記レジスト下層膜形成組成物が塗布された基板を、窒素、アルゴン又はそれらの混合物の雰囲気下で 240°C 以上の温度で少なくとも 1 回バークする、レジスト下層膜の形成方法。



WO 2016/143436 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：レジスト下層膜の形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、リソグラフィプロセスにおいて使用されるレジスト下層膜であって、固形分としてフラーレン誘導体を含む組成物から得られる膜を形成する方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体装置を製造する際のリソグラフィプロセスにおいて、フォトリソト膜を形成するのに先立ち、レジスト下層膜を設けることによって、所望の形状のレジストパターンを形成する技術が知られている。下記特許文献1及び特許文献2には、フラーレン誘導体を用いて調製した、レジスト下層膜形成組成物が記載されている。特許文献2に記載の発明で用いられるフラーレン誘導体は、加熱により付加物（修飾基）が分解し、カルボキシル基が生成することが知られている。すなわち、前記付加物（修飾基）を有するフラーレン誘導体を含む溶液を塗布し、前記付加物（修飾基）が分解する温度でベークすることによって、形成される膜の炭素含有率を分解前よりも高めることができる。

[0003] 従来、フラーレン誘導体を含むレジスト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する場合、当該レジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、ホットプレート上で180℃乃至400℃の温度で所定の時間ベークして当該レジスト下層膜を形成していた。そして、前記ベークは、空気中で行われていた。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2008／126804号

特許文献2：国際公開第2011／108365号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] フラーレン誘導体を含むレジスト下層膜形成組成物からレジスト下層膜を形成する際、フルオロカーボンを含むガスに対するドライエッチング耐性のさらなる向上が望まれていた。前記レジスト下層膜を形成する際のベーク時に、フルラーレン誘導体の付加物（修飾基）のみならず、フルラーレン骨格も分解することが、得られるレジスト下層膜のドライエッチング耐性の向上を困難にしていると考えられる。

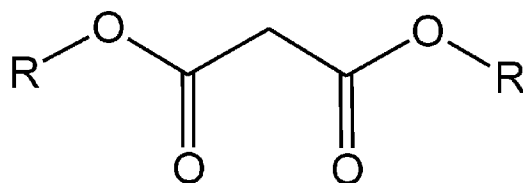
[0006] 本発明は、フルラーレン誘導体を含むレジスト下層膜形成組成物を用いて、フルオロカーボンを含むガスに対し高いドライエッチング耐性を有する、すなわちドライエッチング速度が小さいレジスト下層膜を形成する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは上記課題について検討した結果、ベーク時の空気中に約20体積%含まれる酸素が、形成されるレジスト下層膜のドライエッチング耐性に影響を与えることを見出した。そこで、窒素、アルゴン又はそれらの混合物の雰囲気下でベークすることにより、上記課題を解決することができた。

[0008] すなわち本発明の第一態様は、
フルラーレン1分子に対して下記式（1）：

[化1]



(1)

（式中、2つのRはそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。）

で表されるマロン酸ジエステルが1乃至6分子付加したフルラーレン誘導体、

エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物及び溶剤を含むレジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、前記レジスト下層膜形成組成物が塗布された基板を、窒素、アルゴン又はそれらの混合物の雰囲気下で240℃以上の温度で少なくとも1回ベークする、レジスト下層膜の形成方法である。

[0009] 前記雰囲気下でのベーク温度は、例えば750℃以下である。

[0010] 前記雰囲気の酸素濃度は、形成されるレジスト下層膜の酸化を抑制する観点から、0.01ppm乃至100ppmであることが好ましい。酸素濃度は市販の酸素濃度計を用いて測定することができる。

[0011] また、本発明の第二態様は、

前記レジスト下層膜上に中間層形成組成物を塗布し、ベークすることにより珪素含有中間層を形成する工程と、

前記珪素含有中間層上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対し少なくとも露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、

前記レジストパターンをマスクとして、フルオロカーボンを含むガスを用いて前記珪素含有中間層をドライエッチングする工程を有する、パターン形成方法である。

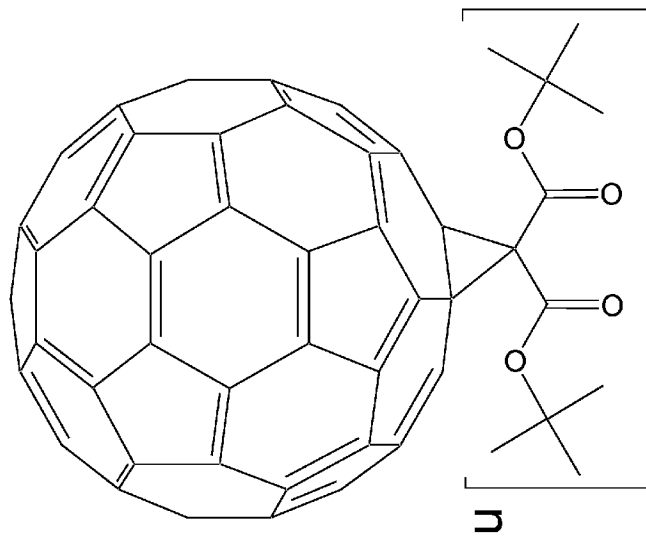
発明の効果

[0012] 本発明により形成されるレジスト下層膜は、空气中でベークして形成されるレジスト下層膜と比較して、当該膜の酸化が抑制されると共に、フルオロカーボンを含むガスに対するドライエッチング耐性を向上させることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物に含まれるフラーレン誘導体は、例えば前記式(1)の2つのRがいずれもtert-ブチル基を表す、下記式(2)：

[化2]



(2)

(式中、 n は1乃至6の整数を表す。)

で表される化合物である。しかし、前記フラーレン誘導体は、この式(2)で表されるフラーレン誘導体に特定されるわけではない。

[0014] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物に含まれるフラーレン誘導体は、フラーレン1分子に対して前記式(1)で表されるマロン酸ジエステルが4分子付加した、4付加体を主成分として含むことができる。

[0015] 前記マロン酸ジエステルが付加するフラーレンとして、 C_{60} に限らず、 C_{70} 、又は C_{60} と C_{70} の混合物を使用することができ、 C_{60} 及び C_{70} に加えて高次フラーレンを含む混合物も使用することもできる。高次フラーレンとは、炭素原子数が70を越えるフラーレン(例えば、 C_{76} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 及び C_{96})の総称である、と本明細書では定義する。前記混合物を使用することによって、 C_{60} 又は C_{70} を使用する場合と比較してコストを下げるができる。

[0016] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物に含まれるエポキシ化合物として、エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物が好ましい。このようなエポキシ化合物として、例えば、YH434L(新日化エポキシ製造株式会社

製)、GT401(株式会社ダイセル製)、TETRAD-C(三菱ガス化学株式会社製)及びHP-4700(DIC株式会社製)が挙げられる。当該エポキシ化合物は、フラーレン誘導体に対し、例えば、0.1質量%乃至500質量%、好ましくは1質量%乃至100質量%の範囲で含まれる。

[0017] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物は、界面活性剤をさらに含むことができる。界面活性剤として、例えば、エフトップ〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352(三菱マテリアル電子化成株式会社製)、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R-30、同R-40、同R-40LM(DIC株式会社製)、フロラードFC430、同FC431(住友スリーエム株式会社製)、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(旭硝子株式会社製)等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業株式会社製)が挙げられる。これらの界面活性剤から選択される1種を添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。当該界面活性剤は、フラーレン誘導体に対し、例えば、0.01質量%乃至10質量%、好ましくは0.1質量%乃至5質量%の範囲で含まれる。

[0018] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物は、酸触媒又は塩基触媒をさらに含むことができる。酸触媒として、例えば、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体及びN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体が挙げられる。塩基触媒として、例えば、イミダゾール化合物、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミン化合物、アルミニウムキレート化合物、有機ホスフィン化合物等を挙げるることができる。具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリス

ジメチルアミノメチルフェノール等のアミン化合物及びその塩、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミドなどの4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-*n*-ブチルホスホニウム-*o*,
o-ジエチルホスホロジチオエートなどの有機ホスフィン化合物等が挙げられる。これらの酸触媒又は塩基触媒から選択される1種を添加してもよいし、2種以上組合せて添加することもできる。当該酸触媒又は塩基触媒は、フラーレン誘導体に対し、例えば0.1質量%乃至50質量%、好ましくは0.5質量%乃至40質量%の範囲で含まれ、フラーレン誘導体の付加物（修飾基）の分解反応及び架橋反応を促進するものである。

[0019] 本発明に用いられるレジスト下層膜形成組成物は、上記の各成分が溶剤に溶解した、均一な溶液状態で用いられる。そのような溶剤として、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、乳酸エチル、*o*-キシレン、トルエン、*o*-ジクロロベンゼン、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プロピルエーテル、1-メチル-2-ピロリドン及び γ -ブチロラクトンが挙げられる。これらの溶剤から選択される1種を使用してもよいし、2種以上組合せて使用することもできる。

[0020] 調製されたレジスト下層膜形成組成物は、例えば0.1 μm 又は0.1 μm より小さい孔径のフィルタを用いてろ過した後、使用することが好ましい。ろ過後のレジスト下層膜形成組成物は、室温で長期間の貯蔵安定性に優れる。

[0021] 以下、本発明のレジスト下層膜の形成方法及びパターン形成方法についてさらに具体的に説明する。基板〔例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜が形成されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス及び結晶化ガラスを含む。）、ITO膜が形成されたガラス基板〕の上に、スピナー、コーター等の

適当な塗布方法により、レジスト下層膜形成組成物を塗布する。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いて、上記レジスト下層膜形成組成物が塗布された基板を、窒素、アルゴン又はそれらの混合物の雰囲気下でバークすることによりレジスト下層膜が形成される。バーク条件は、温度：240℃以上、時間：0.3分乃至10分の範囲から最適値が選択される。本発明において、バーク温度は、フラーレン骨格が熱分解しない温度が好ましい。本発明の場合、空気中でバークする場合よりもバーク温度の上限値を高く設定することができ、500℃以上の温度、例えば750℃を上限値とすることができる。また、フラーレン骨格が熱分解しない温度範囲で、バーク温度が高いほど形成される膜の密度を高くすることができるため、例えば350℃を下限値とすることができる。また、バーク条件を変更し、2回以上に分けてバークしてレジスト下層膜を形成してもよい。2回に分けてバークしレジスト下層膜を形成する場合、2回目のバーク温度を1回目のバーク温度より高い温度に設定するのが、緻密な膜を形成する観点から好ましい。1回目のバーク温度として例えば240℃乃至600℃の範囲から適当な温度に設定し、2回目のバーク温度として例えば500℃乃至750℃の範囲から1回目のバーク温度よりも高温に設定することができる。

[0022] 形成されるレジスト下層膜の膜厚は、0.01 μm 乃至3.0 μm 、例えば0.05 μm 乃至1.0 μm である。

[0023] 前記レジスト下層膜上に、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により中間層形成組成物を塗布する。前記中間層形成組成物として、例えば、1種又は2種以上のアルコキシシランの加水分解物及び／又は加水分解縮合物と必要な添加剤を含む溶液、又は市販のポリシラン及び必要な添加剤を含む溶液が挙げられる。その後、ホットプレート等の加熱手段を用いてバークすることにより珪素含有中間層が形成される。バーク条件は、温度：180℃乃至300℃、時間：0.3分乃至10分の範囲から最適値が選択される。

[0024] 次いで珪素含有中間層上に、レジスト膜が形成される。レジスト膜の形成は一般的な方法、すなわち、レジスト溶液の中間層上への塗布及びバークによ

って行なうことができる。使用するレジスト溶液としては、特に制限はなく、例えば、ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ社製、商品名：A P E X - E、住友化学株式会社製、商品名：P A R 7 1 0、及び信越化学工業株式会社製、商品名：S E P R 4 3 0が挙げられる。

[0025] さらに、レジスト膜からレジストパターンを形成するために、フォトマスク（レチクル）を通して露光が行なわれる。露光には、例えば、K r Fエキシマレーザー、A r Fエキシマレーザー及びE U V（極端紫外線）のうちいずれかを使用することができる。露光後、必要に応じてP E B（P o s t E x p o s u r e B a k e）を行った後、現像を行う。

[0026] ポジ型のレジスト溶液を用いた場合、現像にはアルカリ性現像液が用いられる。アルカリ性現像液として、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリン等の水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミン等のアミン水溶液が挙げられる。さらに、これらの現像液に界面活性剤を加えることもできる。

[0027] 現像の条件としては、現像温度5℃乃至50℃、現像時間10秒乃至300秒から適宜選択される。本発明の場合、フォトレジストの現像に汎用されている2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液を用いて、室温で容易に現像を行なうことができる。

[0028] 形成されたレジストパターンをマスクとして、フルオロカーボンを含むガスを用いて前記珪素含有中間層をドライエッチングする。ここで用いられるフルオロカーボンとして、例えばC F₄、C H F₃、C H₂ F₂及びC₄ F₈が挙げられる。また、フルオロカーボンを含むガスとして、フルオロカーボンと、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガスを用いることもできる。

[0029] 以下、本発明の具体例を下記合成例及び下記実施例にて説明するが、これによって本発明が限定されるものではない。

実施例

[0030] (合成例1)

反応容器に窒素気流下マロン酸-ジ-tert-ブチル (Aldrich社製) 9.80 gを入れ、さらに1, 2, 4-トリメチルベンゼン150 cm³とジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene、東京化成工業株式会社製) 6.50 gを加えて攪拌しながら、温度を4℃に調整した。

[0031] 得られた温度調整後の反応液に、ヨウ素(和光純薬工業株式会社製) 10.9 gを130 cm³の1, 2, 4-トリメチルベンゼンに溶解させた黒紫色の溶液をゆっくり滴下した。滴下中は氷浴を用いてフラスコ内温を11℃になるよう制御した。滴下終了後、反応液の温度を室温まで戻した。フラスコ内の反応液は茶色の懸濁液の状態であった。

[0032] その後、上記反応容器内の反応液に、フラーレン混合物(C₆₀、C₇₀及びその他高次フラーレン類を含む、フロンティアカーボン株式会社製) 5.00 gを1, 2, 4-トリメチルベンゼン350 cm³に溶解させた溶液を攪拌しながら加えた。ここで、高次フラーレンとは、炭素原子数が70を超えるフラーレンの総称と本明細書では定義する。その後、フラスコ内の反応液に、ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(1, 8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene、東京化成工業株式会社製) 6.90 gを5 cm³の1, 2, 4-トリメチルベンゼンで希釈した溶液を攪拌しながらゆっくり滴下した。室温で6.5時間攪拌して反応させた。

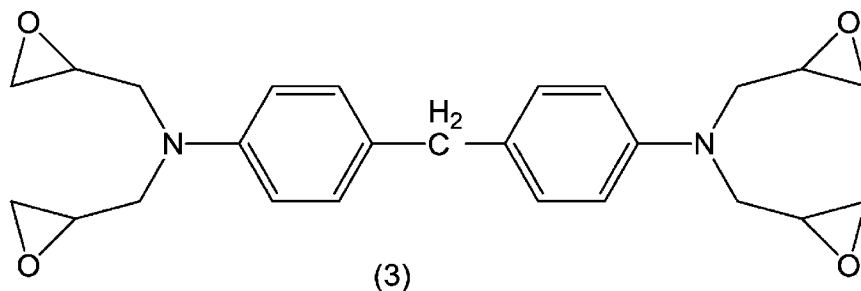
[0033] 得られた反応液について、反応層(有機相)を飽和亜硫酸ナトリウム水溶液で4回洗浄した。得られた有機相を、1 N硫酸水溶液100 cm³を用いて2回洗浄した後、純水200 cm³を用いて3回洗浄した。溶剤(1, 2, 4-トリメチルベンゼン)を減圧下留去し、赤茶色の固体9.50 gを得た。

[0034] 得られた固体をn-ヘキサンと酢酸エチルの混合溶媒を用いたシリカゲルクロマトグラフで分別して、フラーレン誘導体(マロン酸-ジ-tert-ブチルエステル付加体)を得た。

[0035] (調製例1)

合成例 1 で得たフラーレン誘導体 1. 0 g に、下記式 (3) で表されるエポキシ化合物（新日化エポキシ製造株式会社製、商品名：YH434L）0. 15 g、界面活性剤としてメガファック〔登録商標〕R-40（DIC 株式会社）0. 001 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7. 0 g に溶解させ溶液とした。その後、孔径 0. 10 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過し、更に、孔径 0. 05 μm のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、レジスト下層膜形成組成物（溶液）を調製した。

[化3]



[0036]（比較調製例 1）

クレゾールノボラック樹脂（市販品、重量平均分子量は 4, 000）1 g に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 10. 34 g 及びシクロヘキサノン 2. 59 g を加えて溶解させ、多層膜によるリソグラフィープロセスに用いるレジスト下層膜形成組成物（溶液）を調製した。

[0037] 調製例 1 で得たレジスト下層膜形成組成物を、東京エレクトロン株式会社製の「CLEAN TRACK ACT-8」内で、シリコンウェハー上に塗布した。その後、10 時間以上窒素ガスを導入した状態のホットプレート上で窒素雰囲気下、240℃、300℃、350℃又は 400℃の温度で 2 分間バークし、レジスト下層膜（膜厚：0. 05 μm ）を形成した。

[0038]〔光学パラメーターの測定〕

形成されたレジスト下層膜を、それぞれ分光エリプソメーター（J. A. Woollam 社製、VUV-VASE VU-302）を用いて波長 633 nm での屈折率（ n 値）を測定した。その結果を下記表 1 に示す。バーク温度

が高くなるほど、 n 値も高くなり、膜密度が向上することを示唆している。

[0039] [表1]

[表 1]

ベーク温度	屈折率 (n 値)
240℃	1.82
300℃	1.86
350℃	1.93
400℃	1.97

[0040] 調製例 1 で得たレジスト下層膜形成組成物を、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した後、10 時間以上窒素ガスを導入した状態のホットプレート上で窒素雰囲気下、又はホットプレート上で空气中、240℃又は350℃の温度で1 分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚0.20 μm ）を形成した。窒素雰囲気下240℃でベークして形成されたレジスト下層膜を実施例 1、窒素雰囲気下350℃でベークして形成されたレジスト下層膜を実施例 2、空气中240℃でベークして形成されたレジスト下層膜を比較例 1、空气中350℃でベークして形成されたレジスト下層膜を比較例 2 とした。さらに比較調製例 1 で得たレジスト下層膜形成組成物を、スピンコーターを用いてシリコンウェハー上に塗布した後、ホットプレート上で空气中、205℃で1 分間ベークし、レジスト下層膜（膜厚0.20 μm ）を形成した。

[0041] [ドライエッチング速度の測定]

ドライエッチング速度の測定には、下記のエッチング装置及びエッチングガスを用いた。

エッチング装置：RIE-10NR（サムコ株式会社製）

エッチングガス： CF_4

実施例 1、実施例 2、比較例 1 及び比較例 2 のレジスト下層膜のドライエッチング速度を測定した。さらに、比較調製例 1 で得たレジスト下層膜形成組成物から形成されたレジスト下層膜のドライエッチング速度を測定し、後者のドライエッチング速度を 1 としたときの前者のドライエッチング速度を算

出し、これをドライエッチング速度比と表した。その結果を下記表 2 に示す。

[0042] [表2]

[表 2]

レジスト下層膜	ベーク環境	ベーク温度	ドライエッチング速度比
比較例 1	空気	240℃	1.01
実施例 1	窒素	240℃	0.94
比較例 2	空気	350℃	0.93
実施例 2	窒素	350℃	0.75

[0043] 窒素雰囲気下でベークして形成されたレジスト下層膜は、空气中でベークして形成されたレジスト下層膜と比較して、ドライエッチング速度比が小さい結果となった。すなわち、窒素雰囲気下でベークすることにより、得られたレジスト下層膜は CF_4 に対するドライエッチング耐性が向上したことを示している。

[0044] [元素分析]

比較例 1 及び実施例 2 のレジスト下層膜について、元素分析を行った。元素分析結果は下記表 3 に示すとおりである。元素分析は、下記のラザフォード後方散乱分光 (RBS) 装置を用いて行った。

分析装置：高分解能 RBS 装置 HRBS500 (株式会社神戸製鋼所製)

[表3]

[表 3]

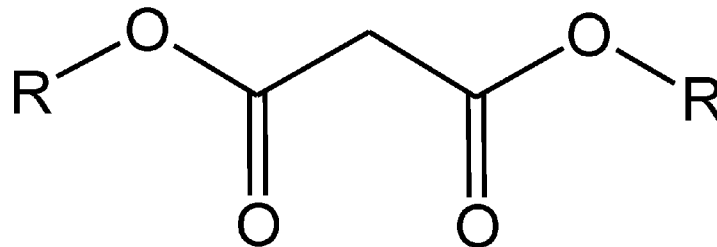
	質量%		
	C	H	O
比較例 1	72.0	22.1	5.9
実施例 2	75.5	20.8	3.7

[0045] 表 3 の結果より、窒素雰囲気下 350℃ でベークして形成されたレジスト下層膜は、空气中 240℃ でベークして形成されたレジスト下層膜と比較して炭素濃度が上昇し、水素濃度及び酸素濃度が減少していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] フラーレン 1 分子に対して下記式 (1) :

[化1]



(1)

(式中、2つのRはそれぞれ独立に炭素原子数1乃至10のアルキル基を表す。)

で表されるマロン酸ジエステルが1乃至6分子付加したフラーレン誘導体、エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物及び溶剤を含むレジスト下層膜形成組成物を基板上に塗布し、前記レジスト下層膜形成組成物が塗布された基板を、窒素、アルゴン又はそれらの混合物の雰囲気下で240℃以上の温度で少なくとも1回バークする、レジスト下層膜の形成方法。

[請求項2] 前記雰囲気下でのバーク温度は750℃以下である請求項1に記載のレジスト下層膜の形成方法。

[請求項3] 前記雰囲気の酸素濃度は0.01ppm乃至100ppmである請求項1又は請求項2に記載のレジスト下層膜の形成方法。

[請求項4] 前記レジスト下層膜形成組成物はさらに界面活性剤を含む請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載のレジスト下層膜の形成方法。

[請求項5] 請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の方法により形成されたレジスト下層膜上に中間層形成組成物を塗布し、バークすることにより珪素含有中間層を形成する工程と、
前記珪素含有中間層上にレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に対し少なくとも露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターンをマスクとして、フルオロカーボンを含むガスを用いて前記珪素含有中間層をドライエッチングする工程を有する、
パターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053534

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(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)

G03F7/09, G03F7/11

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	WO 2011/108365 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 09 September 2011 (09.09.2011), claims; paragraphs [0048], [0052] & JP 5757286 B & TW 201142516 A	1-2, 4-5 1-5
Y	JP 2008-164806 A (JSR Corp.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0076], [0096]; paragraph [0119], table 2; paragraph [0128], table 3, examples 11 to 17 (Family: none)	1-5

☒ 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
28 March 2016 (28.03.16)

Date of mailing of the international search report
05 April 2016 (05.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053534

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/062888 A1 (JSR Corp.), 29 May 2008 (29.05.2008), claims; paragraph [0097]; paragraph [0141], table 2; paragraph [0151], table 3, examples 11 to 17 & JP 5035252 B & US 2010/0081082 A1 claims; paragraph [0083]; examples 11 to 17 & EP 2087404 A & KR 10-2009-0082266 A & CN 101563652 A & TW 200837501 A	1-5
A	JP 2012-042895 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims & US 2012/0045900 A1 claims & KR 10-2012-0018727 A & TW 201222155 A	1-5
A	JP 2011-164201 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims & US 2011/0195362 A1 claims & KR 10-2011-0091479 A & TW 201202853 A	1-5
A	JP 2011-150023 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), claims & US 2011/0177459 A1 claims & KR 10-2011-0085910 A & TW 201144375 A	1-5
A	WO 2013/117908 A1 (THE UNIVERSITY OF BIRMINGHAM), 15 August 2013 (15.08.2013), claims & JP 2015-513786 A & US 2015/0010703 A1 claims & EP 2812391 A & CN 104159956 A & KR 10-2015-0028221 A	1-5
A	JP 2009-120538 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 June 2009 (04.06.2009), claims; paragraph [0203] (Family: none)	1-5
A	JP 2000-194128 A (Toshiba Corp.), 14 July 2000 (14.07.2000), claim 3; paragraph [0044] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/11(2006.01)i, G03F7/26(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. G03F7/09, G03F7/11

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	W0 2011/108365 A1（日産化学工業株式会社）2011.09.09, 請求の範囲, [0048] [0052] & JP 5757286 B & TW 201142516 A	1-2, 4-5 1-5
Y	JP 2008-164806 A（JSR株式会社）2008.07.17, [特許請求の範囲], [0076], [0096], [0119] [表2] , [0128] [表3] 実施例11-17 (ファミリーなし)	1-5

☑ 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

28.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

倉持 俊輔

2H

3209

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
Y	WO 2008/062888 A1 (J S R株式会社) 2008.05.29, [特許請求の範囲], [0097], [0141] [表2], [0151] [表3] 実施例11-17 & JP 5035252 B & US 2010/0081082 A1, Claims, [0083], Examples11-17 & EP 2087404 A & KR 10-2009-0082266 A & CN 101563652 A & TW 200837501 A	1-5
A	JP 2012-042895 A (信越化学工業株式会社) 2012.03.01, [特許請求の範囲] & US 2012/0045900 A1, Claims & KR 10-2012-0018727 A & TW 201222155 A	1-5
A	JP 2011-164201 A (信越化学工業株式会社) 2011.08.25, [特許請求の範囲] & US 2011/0195362 A1, Claims & KR 10-2011-0091479 A & TW 201202853 A	1-5
A	JP 2011-150023 A (信越化学工業株式会社) 2011.08.04, [特許請求の範囲] & US 2011/0177459 A1, Claims & KR 10-2011-0085910 A & TW 201144375 A	1-5
A	WO 2013/117908 A1 (THE UNIVERSITY OF BIRMINGHAM) 2013.08.15, クレーム & JP 2015-513786 A & US 2015/0010703 A1, Claims & EP 2812391 A & CN 104159956 A & KR 10-2015-0028221 A	1-5
A	JP 2009-120538 A (三菱化学株式会社) 2009.06.04, [特許請求の範囲], [0203] (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-194128 A (株式会社東芝) 2000.07.14, [請求項3], [0044] (ファミリーなし)	1-5