

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7310471号
(P7310471)

(45)発行日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(24)登録日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(51)国際特許分類	F I
B 0 5 D 1/38 (2006.01)	B 0 5 D 1/38
B 0 5 D 7/00 (2006.01)	B 0 5 D 7/00 K
B 0 5 D 3/02 (2006.01)	B 0 5 D 3/02 Z
B 0 5 D 7/24 (2006.01)	B 0 5 D 7/24 3 0 3 A
B 0 5 D 3/10 (2006.01)	B 0 5 D 3/10 N
請求項の数 15 (全33頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2019-166674(P2019-166674)	(73)特許権者	000004178
(22)出願日	令和1年9月12日(2019.9.12)		J S R株式会社
(65)公開番号	特開2021-41364(P2021-41364A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43)公開日	令和3年3月18日(2021.3.18)	(74)代理人	100159499
審査請求日	令和3年12月14日(2021.12.14)		弁理士 池田 義典
		(74)代理人	100120329
			弁理士 天野 一規
		(74)代理人	100159581
			弁理士 藤本 勝誠
		(74)代理人	100106264
			弁理士 石田 耕治
		(74)代理人	100139354
			弁理士 松浦 昌子
		(72)発明者	小松 裕之
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 パターン形成方法及び組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属原子を含む第1領域及びケイ素原子を含む第2領域を表層に有する基板に第1組成物を塗工する工程と、

上記第1組成物の塗工工程により形成された第1塗膜を加熱する工程と、

上記加熱された第1塗膜のうち上記第1領域上又は上記第2領域上に形成された部分以外の部分を除去して第1積層部を形成する工程と、

上記第1積層部が形成された基板に第2組成物を塗工する工程と、

上記第2組成物の塗工工程により形成された第2塗膜を加熱又は露光する工程と、

上記加熱又は露光された第2塗膜のうち上記第1積層部上に形成された部分以外の部分を除去して第2積層部を形成する工程と

を備え、

上記第1組成物が、酸解離性基を含む第1構造単位、及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基を有する第1重合体と、溶媒とを含有し、

上記第2組成物が、酸解離性基を含む第1構造単位を有する第2重合体と、酸発生剤と、溶媒とを含有するパターン形成方法。

【請求項2】

上記第1重合体が上記官能基を主鎖の末端に有する請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項3】

上記第1重合体及び第2重合体が上記酸解離性基を側鎖の末端に有する請求項1又は請

求項 2 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

上記金属原子に選択的に結合する官能基がホスホン酸基、ホスホン酸エステル基、シアノ基、スルファニル基、ジヒドロキシボリル基、フェノール性水酸基、ピリジン環含有基、エチレン性炭素 - 炭素二重結合含有基又は炭素 - 炭素三重結合含有基である請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載のパターン形成方法。

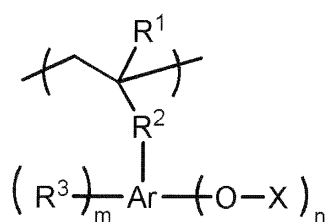
【請求項 5】

上記 Si - OH 結合に選択的に結合する官能基が、シラノール基又は 3 級アミノ基である請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載のパターン形成方法。

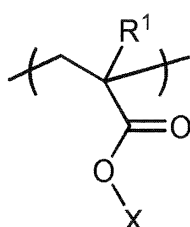
【請求項 6】

上記第 1 構造単位が下記式 (1 - 1) 又は式 (1 - 2) で表される請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【化 1】



(1-1)



(1-2)

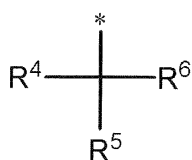
(式 (1 - 1) 及び式 (1 - 2) 中、 R^1 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。X は、上記酸解離性基である。

式 (1 - 1) 中、 R^2 は、単結合、 $-O-$ 、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。Ar は、環員数 6 ~ 20 のアレーンから芳香環上の $(m + n + 1)$ 個の水素原子を除いた基である。m は、0 ~ 10 の整数である。m が 1 の場合、 R^3 は、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基である。m が 2 以上の場合、複数の R^3 は、互いに同一又は異なり、ハロゲン原子若しくは炭素数 1 ~ 20 の 1 価の有機基であるか、又は複数の R^3 のうちの 2 つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数 4 ~ 20 の脂環構造の一部である。n は、1 ~ 11 の整数である。但し、 $m + n$ は 11 以下である。n が 2 以上の場合、複数の X は互いに同一又は異なる。)

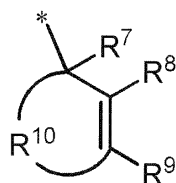
【請求項 7】

X が、下記式 (2 - 1)、式 (2 - 2)、式 (2 - 3) 又は式 (2 - 4) で表される請求項 6 に記載のパターン形成方法。

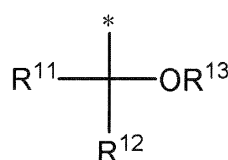
【化 2】



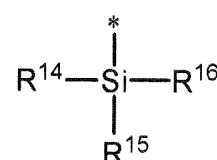
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(式 (2 - 1) ~ (2 - 4) 中、* は、上記式 (1 - 1) 又は式 (1 - 2) における酸素原子との結合部位を示す。

式 (2 - 1) 中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互い

10

20

30

40

50

に合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ~ 20 の脂環構造の一部である。

式 (2-2) 中、 R^7 は、水素原子である。 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。 R^{10} は、 R^7 、 R^8 及び R^9 がそれぞれ結合する炭素原子と共に環員数 4 ~ 20 の不飽和脂環構造を構成する炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基である。

式 (2-3) 中、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であり、 R^{13} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、 R^{11} 及び R^{12} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ~ 20 の脂環構造の一部であるか、又は R^{12} 及び R^{13} が互いに合わせられ R^{12} が結合する炭素原子及び R^{13} が結合する酸素原子と共に構成される環員数 5 ~ 20 の脂肪族複素環構造の一部である。

式 (2-4) 中、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。)

【請求項 8】

上記金属原子が、金属単体、合金、導電性窒化物又はケイ化物を構成している請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

上記ケイ素原子が、ケイ素原子単体、酸化物、窒化物、炭素添加酸化物、炭化物又はケイ酸エステルを構成している請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

酸解離性基を含む第 1 構造単位、及び金属原子又は $Si-OH$ 結合に選択的に結合する官能基を有する重合体と、

酸発生剤と、
溶媒と
を含有し、

上記重合体が上記官能基を主鎖の末端に有する組成物。

【請求項 11】

上記酸発生剤の含有量が上記重合体 100 質量部に対して 0.1 質量部以上 30 質量部以下である請求項 10 に記載の組成物。

【請求項 12】

上記溶媒がアルコール系溶媒を含む請求項 10 又は請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

上記重合体が上記官能基を主鎖の重合停止末端に有する請求項 10、請求項 11 又は請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

上記重合体が主鎖の末端に上記官能基を与える末端処理剤に由来する構造を有する請求項 10 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 15】

上記末端処理剤がクロロリン酸ジエチル、3-プロモプロピオニトリル、ヘキサメチルシクロトリシロキサン又はクロロ-N,N-ジエチルアミノプロパンである請求項 14 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、パターン形成方法及び組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体デバイスのさらなる微細化に伴い、30 nm 以下の微細パターンを形成する技術

10

20

30

40

50

が要求されている。しかし、従来のリソグラフィーによる方法では、光学的要因等により技術的に困難になってきている。

【0003】

そこで、いわゆるボトムアップ技術を用いて微細パターンを形成することが検討されている。このボトムアップ技術としては、例えば微細な領域を表層に有する基材を選択的に化学修飾し、ALD (Atomic Layer Deposition) 法、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等により基材の化学修飾されていない領域に金属オキไซด์を形成した後、上記化学修飾を除去することにより基板にパターンを形成する方法などが検討されている。このような方法では、基材に施す化学修飾について高い領域選択性が求められており、様々な材料が検討されている (国際公開第2018/043304号参照)。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】国際公開第2018/043304号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記のような方法によるパターンの形成では、基材に選択的にALD法やCVD法に対するブロッキング性能を有する化学修飾を施し、基材の化学修飾されていない領域にALD法やCVD法等により金属オキไซด์を形成した後、上記化学修飾を除去するため、工程が多工程化する傾向がある。さらに、金属オキไซด์の形成にはALD法やCVD法等の専用の設備・機器等を要し、工程が煩雑となる傾向がある。そのため、より簡便にパターンを形成できる技術が求められている。さらに、基板に形成されるパターンには、所定の高さを有することも求められている。

20

【0006】

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、簡便な方法により、基材の所定の領域に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができるパターン形成方法及びそれに用いる組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0007】

本発明者らは、以上のような事情に基づき鋭意検討を重ねる中で、上記のような方法において、従来の概念を覆し、基材に対して行う化学修飾をALD法やCVD法等によるブロッキング材料としてではなく、この化学修飾自体をパターン化するという着想を得た。本発明者らはこのような着想を元にさらなる研究を重ねることにより、本発明を完成するに至った。

【0008】

上記課題を解決するためになされた発明は、金属原子を含む第1領域及びケイ素原子を含む第2領域を表層に有する基板に第1組成物を塗工する工程と、上記第1組成物の塗工工程により形成された第1塗膜を加熱する工程と、上記加熱された第1塗膜のうち上記第1領域上又は上記第2領域上に形成された部分以外の部分を除去して第1積層部を形成する工程と、上記第1積層部が形成された基板に第2組成物を塗工する工程と、上記第2組成物の塗工工程により形成された第2塗膜を加熱又は露光する工程と、上記加熱又は露光された第2塗膜のうち上記第1積層部上に形成された部分以外の部分を除去して第2積層部を形成する工程とを備え、上記第1組成物が、酸解離性基を含む第1構造単位及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基を有する第1重合体と、溶媒とを含有し、上記第2組成物が、酸解離性基を含む第1構造単位を有する第2重合体と、酸発生剤と、溶媒とを含有するパターン形成方法である。

40

【0009】

上記課題を解決するためになされた別の発明は、酸解離性基を含む第1構造単位及び金

50

属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基を有する重合体と、酸発生剤と、溶媒とを含有する組成物である。

【発明の効果】

【0010】

本発明のパターン形成方法及び組成物によれば、簡便な方法により、基材の所定の領域に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、当該パターン形成方法における第1組成物塗工工程を示す模式図である。

【図2】図2は、当該パターン形成方法における第1塗膜加熱工程を示す模式図である。 10

【図3】図3は、当該パターン形成方法における第1積層部形成工程を示す模式図である。

【図4】図4は、当該パターン形成方法における第2組成物塗工工程を示す模式図である。

【図5】図5は、当該パターン形成方法における第2塗膜露光加熱工程を示す模式図である。

【図6】図6は、当該パターン形成方法における第2積層部形成工程を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明のパターン形成方法及び組成物について詳説する。

【0013】

<パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、金属原子を含む第1領域及びケイ素原子を含む第2領域を表面に有する基板に第1組成物を塗工する工程（以下、「第1組成物塗工工程」ともいう）と、上記第1組成物の塗工工程により形成された第1塗膜を加熱する工程（以下、「第1塗膜加熱工程」ともいう）と、上記加熱された第1塗膜のうち上記第1領域上又は上記第2領域上に形成された部分以外の部分を除去して第1積層部を形成する工程（以下、「第1積層部形成工程」ともいう）と、上記第1積層部が形成された基板に第2組成物を塗工する工程（以下、「第2組成物塗工工程」ともいう）と、上記第2組成物の塗工工程により形成された第2塗膜を加熱又は露光する工程（以下、「第2塗膜加熱露光工程」ともいう）と、上記加熱又は露光された第2塗膜のうち上記第1積層部上に形成された部分以外の部分を除去して第2積層部を形成する工程（以下、「第2積層部形成工程」ともいう）とを備える。 20

【0014】

本明細書において、第1組成物塗工工程から第1積層部形成工程までの工程を「第1工程」と総称し、第2組成物塗工工程から第2積層部形成工程までの工程を「第2工程」と総称する場合がある。

【0015】

第1組成物塗工工程では、酸解離性基（以下、「酸解離性基(X)」ともいう）を含む第1構造単位及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基（以下、「官能基(Y)」ともいう）を有する第1重合体（以下、「[A1]重合体」ともいう）と、溶媒（以下、「[C1]溶媒」ともいう）とを含有する第1組成物を用いる。 40

【0016】

第2組成物塗工工程においては、酸解離性基（酸解離性基(X)）を含む第1構造単位を有する第2重合体（以下、「[A2]重合体」ともいう）と、酸発生剤（以下、「[B2]酸発生剤」ともいう）と、溶媒（以下、「[C2]溶媒」ともいう）とを含有する第2組成物を用いる。

【0017】

当該パターン形成方法は、第2工程後、さらに第2工程と同様の工程を繰り返す工程（以下、「繰り返し工程」ともいう）を備えていてもよい。なお、「繰り返す」とは、第2工程後、同様の工程を1回又は複数回行うことを意味する。

【0018】

当該パターン形成方法において用いる第1組成物及び第2組成物は、当該パターン形成方法をより簡便に行う観点から、同一のものであることが好ましい。

【0019】

当該パターン形成方法は、第1工程及び第2工程を備えることにより、簡便な方法により、基材の所定の領域に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができる。当該パターン形成方法が上記構成を備えることにより上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察できる。

【0020】

簡便性に関しては、当該パターン形成方法における第1工程及び第2工程では、組成物を塗布し、加熱や露光を行うという操作を行い、ALD法やCVD法などの煩雑な操作を必要としない。

10

【0021】

高い領域選択性を発揮する理由としては、例えば以下のように推察できる。第1工程の第1組成物塗工工程において、後述する第1組成物を用いる。この第1組成物には後述する第1重合体が含有されており、この第1重合体は金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基を有する。この官能基がその種類に応じて基板表層の第1領域における金属原子又は第2領域におけるSi-OH結合に選択的に結合することにより、高い領域選択性を発揮すると考えられる。

【0022】

高さを有するパターンを形成できる理由としては、例えば以下のように推察できる。第2工程の第2組成物塗工工程において、後述する第2組成物を用いる。この第2組成物には後述する第2重合体及び酸発生剤が含有されており、この第2重合体及び上記第1重合体はそれぞれ酸解離性基を含む第1構造単位を有する。第2工程の第2塗膜加熱露光工程において、加熱又は露光により酸発生剤から発生する酸の作用により、第2重合体及び第1重合体がそれぞれ有する第1構造単位から酸解離性基が解離する。そして、これらの解離した部分がグラフト重合することにより、第1工程により形成された第1積層部上に第2積層部が積層されることにより、パターンの高さを高くすることができると考えられる。

20

【0023】

以下、当該パターン形成方法が備える各工程について、適宜図面を参照しつつ、第1工程及び第2工程及び繰り返し工程の順序で説明する。第1工程については、第1組成物塗工工程、第1塗膜加熱工程及び第1積層部形成工程の順序で説明する。第2工程については、第2組成物塗工工程、第2塗膜加熱露光工程及び第2積層部形成工程の順序で説明する。なお、図面を参照して行う当該パターン形成方法の説明では、基板の第1領域上にパターンを形成する場合を一例として説明するが、当該パターン形成方法はこの例に限定されるものではなく、基板の第2領域上にパターンを形成してもよい。

30

【0024】

[第1組成物塗工工程]

本工程について図1を参照しつつ説明する。本工程では、金属原子を含む第1領域1A及びケイ素原子を含む第2領域1Bを表層に有する基板1に第1組成物を塗工する。本工程では、領域選択性をより高める観点から、上記基板1に直接、第1組成物を塗工することが好ましい。本工程により、基板1上に第1塗膜2が形成される。

40

【0025】

第1組成物の塗工方法としては、特に限定されず、例えばスピンコート法等が挙げられる。

【0026】

(基板)

基板1は、金属原子を含む第1領域1A及びケイ素原子を含む第2領域1Bを表層に有する。基板における第1領域及び第2領域の存在形状としては、特に限定されず、例えば平面視で面状、点状、ストライプ状等が挙げられる。第1領域1A及び第2領域1Bの大きさは特に限定されず、適宜所望の大きさの領域とすることができる。

50

【 0 0 2 7 】

金属原子としては、金属元素の原子であれば特に限定されず、例えば銅、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、スズ、タングステン、ジルコニウム、チタン、タンタル、モリブデン、ルテニウム、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等が挙げられる。これらの中で、銅、コバルト又はタングステンが好ましい。なお、ケイ素原子は、非金属元素の原子であるため、金属原子に該当しない。

【 0 0 2 8 】

基板 1 表層の第 1 領域 1 A における金属原子の存在形態としては、例えば金属単体、合金、導電性窒化物、ケイ化物等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

金属単体としては、例えば銅、鉄、コバルト、タングステン、タンタル等の金属の単体等が挙げられる。

合金としては、例えばニッケル - 銅合金、コバルト - ニッケル合金、金 - 銀合金等が挙げられる。

導電性窒化物としては、例えば窒化タンタル、窒化チタン、窒化鉄、窒化アルミニウム等が挙げられる。

ケイ化物（以下、「シリサイド」ともいう）としては、例えば鉄シリサイド、モリブデンシリサイド等が挙げられる。

これらの中で、金属単体、合金、導電性窒化物又はケイ化物が好ましく、金属単体又は導電性窒化物がより好ましく、銅単体、コバルト単体、タングステン単体、タンタル単体、窒化チタン又は窒化タンタルがさらに好ましく、銅単体、コバルト単体又はタングステン単体が特に好ましい。

【 0 0 3 0 】

基板 1 表層の第 2 領域 1 B におけるケイ素原子の存在形態としては、例えばケイ素原子単体、酸化物、窒化物、炭素添加酸化物、炭化物、ケイ酸エステル等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

酸化物としては、例えば二酸化ケイ素等が挙げられる。

窒化物としては、例えば窒化ケイ素等が挙げられる。

炭素添加酸化物としては、例えば炭素添加シリコンオキサイド (S i O C) 等が挙げられる。

炭化物としては、例えば S i C 等が挙げられる。

ケイ酸エステルとしては、例えばオルトケイ酸テトラエチル (T E O S) 等が挙げられる。

これらの中で、ケイ素原子単体、酸化物又は炭素添加酸化物が好ましい。

【 0 0 3 2 】

第 1 組成物に含有される第 1 重合体が後述する S i - O H 結合に選択的に結合する官能基を有する場合、第 2 領域は前処理を施したものであることが好ましい。この前処理は、第 2 領域 1 B に S i - O H 結合を生成させるものである。前処理としては、第 2 領域 1 B に S i - O H を生成させることができる処理であれば特に限定されず、例えば w e t 処理、d r y 処理等が挙げられる。w e t 処理に用いる溶液としては、アルコール、酸水溶液、アンモニウム塩水溶液、塩基性溶液、水酸化アンモニウム - 過酸化水素水溶液 (S C - 1 洗浄液) 等が挙げられる。d r y 処理としては、例えばプラズマ処理、C V D 処理等が挙げられる。なお、前処理の要否は第 2 領域 1 B におけるケイ素原子の存在形態に応じて適宜決定することができる。

【 0 0 3 3 】

< 第 1 組成物 >

第 1 組成物は、酸解離性基 (酸解離性基 (X)) を含む第 1 構造単位及び金属原子又は S i - O H 結合に選択的に結合する官能基 (官能基 (Y)) を有する第 1 重合体 ([A 1] 重合体) と、溶媒 ([C 1]) とを含有する。

【 0 0 3 4 】

10

20

30

40

50

第1組成物は、酸発生剤（以下、「[B1]酸発生剤」ともいう）を含有していてもよい。また、第1組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。

【0035】

以下、第1組成物が含有する各成分について、[A1]重合体、[C1]溶媒、[B1]酸発生剤及び任意成分の順序で説明する。

【0036】

[[A1]重合体]

[A1]重合体は、酸解離性基（酸解離性基（X））を含む第1構造単位及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基（官能基（Y））を有する。「酸解離性基」とは、フェノール性水酸基又はカルボキシ基の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。「フェノール性水酸基」とは、ベンゼン環に直結するヒドロキシ基に限らず、芳香環に直結するヒドロキシ基全般を指す。[A1]重合体は、第1構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。

10

【0037】

[A1]重合体は、酸解離性基を（X）を側鎖の末端に有することが好ましい。本明細書において、「主鎖」とは重合体を構成する原子鎖のうち最も長い原子鎖をいい、「側鎖」とは重合体を構成するの原子鎖のうち主鎖以外の原子鎖をいう。

【0038】

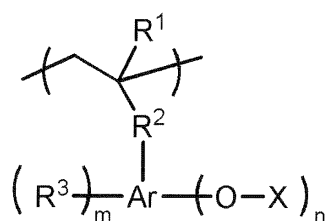
（第1構造単位）

第1構造単位としては、例えば下記式（1-1）で表される構造単位、下記式（1-2）で表される構造単位等が挙げられる。

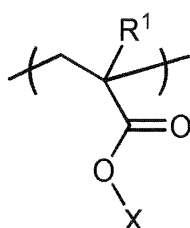
20

【0039】

【化1】



(1-1)



(1-2)

30

【0040】

上記式（1-1）及び上記式（1-2）中、R¹は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。Xは、上記酸解離性基である。

【0041】

上記式（1-1）中、R²は、単結合、-O-、-COO-又は-CONH-である。Arは、環員数6~20のアレーンから芳香環上の(m+n+1)個の水素原子を除いた基である。mは、0~10の整数である。mが1の場合、R³は、ハロゲン原子又は炭素数1~20の1価の有機基である。mが2以上の場合、複数のR³は、互いに同一又は異なり、ハロゲン原子若しくは炭素数1~20の1価の有機基であるか、又は複数のR³のうち2つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数4~20の脂環構造の一部である。nは、1~11の整数である。但し、m+nは11以下である。nが2以上の場合、複数のXは互いに同一又は異なる。

40

【0042】

「環員数」とは、脂環構造、芳香族炭素環構造、脂肪族複素環構造及び芳香族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

【0043】

50

「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。「炭素数」とは、基を構成する炭素原子数をいう。

【0044】

A_rを与える環員数6～20のアレーンとしては、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、テトラセン、ピレン等が挙げられる。これらの中でも、ベンゼン又はナフタレンが好ましく、ベンゼンがより好ましい。

【0045】

R³で表される炭素数1～20の1価の有機基としては、例えば炭素数1～20の1価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素-炭素間に2価のヘテロ原子含有基を含む基()、上記炭化水素基又は上記基()が有する水素原子の一部又は全部を1価のヘテロ原子含有基で置換した基()、上記炭化水素基、上記基()又は上記基()と2価のヘテロ原子含有基とを組み合わせた基()等が挙げられる。

10

【0046】

「炭化水素基」には、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。

20

【0047】

炭素数1～20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

【0048】

炭素数1～20の1価の鎖状炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等のアルキル基、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基、エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

30

【0049】

炭素数3～20の1価の脂環式炭化水素基としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の脂環式飽和炭化水素基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

【0050】

炭素数6～20の1価の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

40

【0051】

1価及び2価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子、ハロゲン原子等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0052】

2価のヘテロ原子含有基としては、例えば-O-、-CO-、-S-、-CS-、-NR'-、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。R'は、水素原子又は1価の炭化水素基である。

【0053】

複数のR³のうちの2つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成さ

50

れる環員数 4 ~ 20 の脂環構造としては、例えばシクロペンタン構造、シクロヘキサン構造、ノルボルナン構造、アダマンタン構造、トリシクロデカン構造等の飽和脂環構造、シクロペンテン構造、シクロヘキセン構造、ノルボルネン構造、ノルボルネニル基、トリシクロデセン構造等の不飽和脂環構造等が挙げられる。

【0054】

R¹としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

【0055】

R²としては、単結合又は -COO- が好ましく、単結合がより好ましい。

【0056】

R³としては、1価の炭化水素基が好ましく、1価の鎖状炭化水素基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

10

【0057】

mとしては、0 ~ 2 が好ましく、0 又は 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

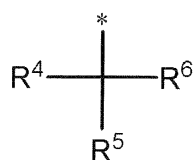
nとしては、1 ~ 3 が好ましく、1 又は 2 がより好ましく、1 がさらに好ましい。

【0058】

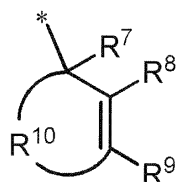
Xで表される酸解離性基としては、例えば下記式(2-1)で表される基、式(2-2)で表される基、式(2-3)で表される基、式(2-4)で表される基等が挙げられる。

【0059】

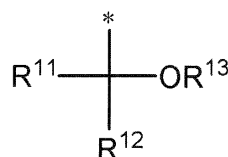
【化2】



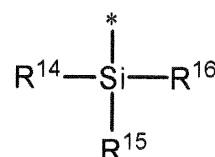
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

20

【0060】

上記式(2-1) ~ (2-4)中、*は、上記式(1-1)又は式(1-2)における酸素原子との結合部位を示す。

30

【0061】

上記式(2-1)中、R⁴は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ~ 20 の脂環構造の一部である。

【0062】

上記式(2-2)中、R⁷は、水素原子である。R⁸及びR⁹は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基である。R¹⁰は、R⁷、R⁸及びR⁹がそれぞれ結合する炭素原子と共に環員数 4 ~ 20 の不飽和脂環構造を構成する炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基である。

40

【0063】

上記式(2-3)中、R¹¹及びR¹²は、それぞれ独立して、水素原子若しくは炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であり、R¹³は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の炭化水素基であるか、R¹¹及びR¹²が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数 3 ~ 20 の脂環構造の一部であるか、又はR¹²及びR¹³が互いに合わせられR¹²が結合する炭素原子及びR¹³が結合する酸素原子と共に構成される環員数 5 ~ 20 の脂肪族複素環構造の一部である。

【0064】

上記式(2-4)中、R¹⁴、R¹⁵及びR¹⁶は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20

50

の1価の炭化水素基である。

【0065】

R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} で表される炭素数1~20の炭化水素基としては、例えば上記式(1-1)において R^3 として例示した炭化水素基と同様の基等が挙げられる。

【0066】

R^5 及び R^6 又は R^{11} 及び R^{12} が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の脂環構造としては、例えば上記式(1-1)において複数の R^3 のうち2つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数4~20の脂環構造として例示した脂環構造と同様の構造が挙げられる。

10

【0067】

R^{10} で表される炭素数1~20の2価の炭化水素基としては、例えば上記式(1-1)において R^3 として例示した1価の炭化水素基から1個の水素原子を除いた基等が挙げられる。

【0068】

R^{10} が R^7 、 R^8 及び R^9 がそれぞれ結合する炭素原子と共に構成する環員数4~20の不飽和脂環構造としては、例えば上記式(1-1)において複数の R^3 のうち2つ以上が互いに合わせられこれらが結合する炭素鎖と共に構成される環員数4~20の脂環構造のうち不飽和脂環構造として例示したものと同様の構造が挙げられる。

【0069】

R^{12} 及び R^{13} が互いに合わせられ R^{12} が結合する炭素原子及び R^{13} が結合する酸素原子と共に構成される環員数5~20の脂肪族複素環構造としては、例えばオキサシクロブタン構造、オキサシクロペンタン構造、オキサシクロヘキサン構造等の飽和酸素含有複素環構造、オキサシクロブテン構造、オキサシクロペンテン構造、オキサシクロヘキセン構造等の不飽和酸素含有複素環構造などが挙げられる。

20

【0070】

R^4 としては、鎖状炭化水素基又は芳香族炭化水素基が好ましく、アルキル基又はアリールがより好ましく、メチル基又はフェニル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0071】

R^5 及び R^6 としては、鎖状炭化水素基又は脂環式炭化水素基が好ましく、アルキル基又は脂環式飽和炭化水素基がより好ましく、メチル基又はアダマンチル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。また、 R^5 及び R^6 が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3~20の脂環構造としては、飽和脂環構造が好ましく、シクロペンタン構造又はシクロヘキサン構造が好ましい。

30

【0072】

R^8 及び R^9 としては、水素原子又は鎖状炭化水素基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

【0073】

R^{10} が R^7 、 R^8 及び R^9 がそれぞれ結合する炭素原子と共に構成する環員数4~20の不飽和脂環構造としては、シクロペンテン構造又はシクロヘキセン構造が好ましい。

40

【0074】

R^{11} としては、水素原子が好ましい。

【0075】

R^{12} としては、水素原子又は鎖状炭化水素基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましく、水素原子又はメチル基がさらに好ましい。

【0076】

R^{13} としては、鎖状炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基又はプロピル基がさらに好ましい。

【0077】

50

R¹²及びR¹³が互いに合わせられR¹²が結合する炭素原子及びR¹³が結合する酸素原子と共に構成される環員数5～20の脂肪族複素環構造としては、飽和酸素含有複素環構造が好ましく、オキサシクロヘキサン構造がより好ましい。

【0078】

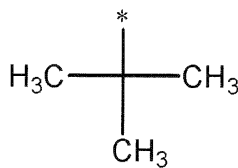
酸解離性基(X)としては、上記式(2-1)で表される基、上記式(2-3)で表される基又は上記式(2-4)で表される基が好ましく、上記式(2-1)で表される基又は上記式(2-2)で表される基がより好ましい。

【0079】

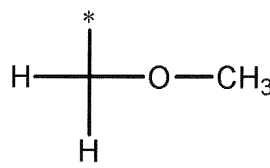
上記式(2-1)で表される基としては、例えば下記式(2-1-1)で表される基等が挙げられる。上記式(2-3)で表される基としては、例えば下記式(2-3-1)で表される基、下記式(2-3-2)で表される基、下記式(2-3-3)で表される基、下記式(2-3-4)で表される基等が挙げられる。上記(2-4)で表される基としては、例えば下記式(2-4-1)で表される基等が挙げられる。

【0080】

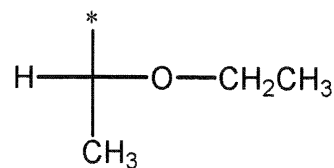
【化3】



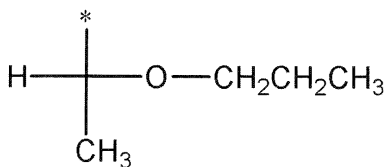
(2-1-1)



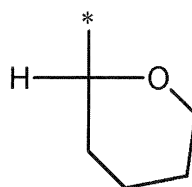
(2-3-1)



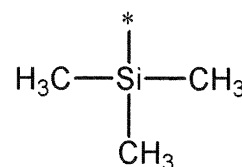
(2-3-2)



(2-3-3)



(2-3-4)



(2-4-1)

【0081】

上記式(2-1-1)、式(2-3-1)、式(2-3-2)、式(2-3-3)、式(2-3-4)及び式(2-4-1)中、*は、上記式(1-1)又は式(1-2)における酸素原子との結合部位を示す。

【0082】

第1構造単位の含有割合の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、0.1モル%が好ましく、1モル%がより好ましく、5モル%がさらに好ましく、10モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましく、30モル%が特に好ましい。

【0083】

(その他の構造単位)

その他の構造単位は、第1構造単位以外の構造単位である。その他の構造単位としては、例えば置換又は非置換のスチレンに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位等のうち、第1構造単位以外に該当するもの以外の構造単位が挙げられる。[A1]重合体は、その他の構造単位をそれぞれ1種又は2種以上有していてもよい。「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

置換又は非置換のスチレンに由来する構造単位を与える単量体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*o*-ビニルスチレン、*m*-ビニルスチレン、*p*-ビニルスチレン、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブromoスチレン、*p*-ヨードスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン等が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位を与える単量体としては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*t*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸2-(アダマンタン-1-イル)プロピル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸3-グリシジルプロピル、(メタ)アクリル酸3-トリメチルシリルプロピル等の(メタ)アクリル酸置換アルキルエステルなどが挙げられる。

【 0 0 8 6 】

[A 1] 重合体がその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の下限としては、[A 1] 重合体を構成する全構造単位に対して、20モル%が好ましく、50モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましく、70モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、99.9モル%が好ましく、99モル%がより好ましく、95モル%がさらに好ましく、90モル%が特に好ましい。

【 0 0 8 7 】

(官能基(Y))

官能基(Y)は、金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基である。官能基(Y)は、金属原子に選択的に結合する官能基(以下、「官能基(Y-1)」ともいう)及びSi-OHに選択的に結合する官能基(以下、「官能基(Y-2)」ともいう)に分類される。

【 0 0 8 8 】

[A 1] 重合体は、官能基(Y)を主鎖の末端に有することが好ましい。[A 1] 重合体が官能基(Y)を主鎖の末端に有することにより、基板の所定の領域に対する領域選択性をより高めることができる。

【 0 0 8 9 】

官能基(Y-1)と金属原子との結合は化学結合であり、例えば共有結合、イオン結合、配位結合等が挙げられる。これらの中で、官能基(Y-1)と金属原子との結合力がより大きい観点から、配位結合が好ましい。

【 0 0 9 0 】

官能基(Y-1)としては、例えばホスホン酸基(-P(=O)(OH)₂)、ホスホン酸エステル基、シアノ基、スルファニル基(-SH)、ジヒドロキシボリル基(-B(OH)₂)、フェノール性水酸基、ピリジン環含有基、エチレン性炭素-炭素二重結合含有基又は炭素-炭素三重結合含有基等が挙げられる。これらの中でも官能基(Y-1)と金属原子との結合力がより大きい観点から、ホスホン酸基、ホスホン酸エステル基又はシアノ基が好ましい。ホスホン酸エステル基としては、例えばホスホン酸アルキルエステル基等が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

10

20

30

40

50

官能基 (Y - 2) と S i - O H 結合との結合は化学結合であり、例えば共有結合、イオン結合、水素結合等が挙げられる。これらの中で、官能基 (Y - 2) と S i - O H 結合との結合力がより大きい観点から、共有結合が好ましい。

【 0 0 9 2 】

[A 1] 重合体が官能基 (Y) を主鎖の末端に有する場合、主鎖の末端の官能基 (Y) は、例えば第 1 構造単位等を与える単量体を常法により重合させた後、重合末端を官能基 (Y) を与える末端処理剤で処理することにより導入することができる。

【 0 0 9 3 】

[A 1] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (M w) の下限としては、 1 , 0 0 0 が好ましく、 2 , 0 0 0 がより好ましく、 4 , 0 0 0 がさらに好ましく、 4 , 5 0 0 が特に好ましい。上記 M n の上限としては、 5 0 , 0 0 0 が好ましく、 3 0 , 0 0 0 がより好ましく、 1 5 , 0 0 0 がさらに好ましく、 8 , 0 0 0 が特に好ましい。

10

【 0 0 9 4 】

本明細書における重合体の M w 及び M n は、東ソー (株) の G P C カラム (「 G 2 0 0 0 H X L 」 2 本、 「 G 3 0 0 0 H X L 」 1 本及び 「 G 4 0 0 0 H X L 」 1 本) を使用し、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した値である。

溶離液 : テトラヒドロフラン (富士フイルム和光純薬 (株))

流量 : 1 . 0 m L / 分

試料濃度 : 1 . 0 質量%

試料注入量 : 1 0 0 μ L

カラム温度 : 4 0

検出器 : 示差屈折計

標準物質 : 単分散ポリスチレン

20

【 0 0 9 5 】

[A 1] 重合体の含有割合の下限としては、第 1 組成物における [C 1] 溶媒以外の全成分に対して、 8 0 質量% が好ましく、 9 0 質量% がより好ましく、 9 5 質量% がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、例えば 1 0 0 質量% である。

【 0 0 9 6 】

[[C 1] 溶媒]

[C 1] 溶媒としては、少なくとも [A 1] 重合体及び他の成分を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されず、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。第 1 組成物は、 [C 1] 溶媒を 1 種又は 2 種以上含有していてもよい。

30

【 0 0 9 7 】

アルコール系溶媒としては、例えば

4 - メチル - 2 - ペンタノール、 n - ヘキサノール等の炭素数 1 ~ 1 8 の脂肪族モノアルコール系溶媒 ;

シクロヘキサノール等の炭素数 3 ~ 1 8 の脂環式モノアルコール系溶媒 ;

1 , 2 - プロピレングリコール等の炭素数 2 ~ 1 8 の多価アルコール系溶媒 ;

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等の炭素数 3 ~ 1 9 の多価アルコール部分エーテル系溶媒などが挙げられる。

40

【 0 0 9 8 】

エーテル系溶媒としては、例えば

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶媒 ;

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒 ;

ジフェニルエーテル、アニソール (メチルフェニルエーテル) 等の芳香環含有エーテル系溶媒などが挙げられる。

50

【 0 0 9 9 】

ケトン系溶媒としては、例えば

アセトン、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル - i s o - ブチルケトン (M I B K)、2 - ヘプタノン (メチル - n - ペンチルケトン)、エチル - n - ブチルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジ - i s o - ブチルケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒；

2, 4 - ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

【 0 1 0 0 】

アミド系溶媒としては、例えば

N, N' - ジメチルイミダゾリジノン、N - メチルピロリドン等の環状アミド系溶媒；

N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒などが挙げられる。

【 0 1 0 1 】

エステル系溶媒としては、例えば

酢酸 n - ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶媒；

プロピレングリコールアセテート等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒；

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多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒；

- ブチロラクトン、- バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶媒；

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒などが挙げられる。

【 0 1 0 2 】

炭化水素系溶媒としては、例えば

n - ペンタン、n - ヘキサン等の炭素数 5 ~ 1 2 の脂肪族炭化水素系溶媒；

トルエン、キシレン等の炭素数 6 ~ 1 6 の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

【 0 1 0 3 】

[C 1] 溶媒を 1 種用いる場合には、アルコール系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶媒がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はプロピレングリコールモノエチルエーテルがさらに好ましい。[C 1] 溶媒を 2 種以上組み合わせて用いる場合には、アルコール系溶媒と他の溶媒との組み合わせが好ましい。アルコール系溶媒と組み合わせる他の溶媒としては、エステル系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがさらに好ましい。このように [C 1] 溶媒として少なくともアルコール系溶媒を用いることにより、形成されるパターンの高さをより向上させることができる。

【 0 1 0 4 】

[[B 1] 酸発生剤]

[B 1] 酸発生剤は、加熱又は露光により酸を発生する化合物である。[B 1] 酸発生剤としては特に限定されず、例えばオニウム塩化合物、N - スルホニルオキシイミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾメタン化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、カルボン酸エステル化合物、リン酸エステル化合物、スルホンベンゾトリアゾール化合物等が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ピリジニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 1 0 6 】

スルホニウム塩としては、例えばトリフェニルスルホニウム塩、4 - シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム塩、4 - t - ブチルフェニルジフェニルスルホニウム塩、トリ(4 - t - ブチルフェニル)スルホニウム塩等が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

テトラチオフェニウム塩としては、例えば1 - (4 - n - ブトキシナフタレン - 1 - イル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1 - (3, 5 - ジメチル - 4 - ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1 - (4, 7 - ジブトキシ - 1 - ナフタレニル)テトラヒドロチオフェニウム塩等が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウム塩、ジ(t - ブチルフェニル)ヨードニウム塩等が挙げられる。

【 0 1 0 9 】

これらのオニウム塩化合物のカウンターアニオンとしては、例えばメタンスルホネート、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフッ素化アルキルスルホネート、カンファースルホネート、p - トルエンスルホン酸イオンなどのスルホネートイオン、ヘキサフルオロリン酸イオン等のリン酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン等のホウ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン等のアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン等のヒ酸イオンなどが挙げられる。

【 0 1 1 0 】

[B 1] 酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、ヨードニウム塩がより好ましく、ジ(t - ブチルフェニル)ヨードニウム塩がさらに好ましく、ジ(t - ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホン酸が特に好ましい。

【 0 1 1 1 】

第1組成物における[B 1] 酸発生剤の含有量の下限としては、[A 1] 重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましく、2質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、30質量部が好ましく、25質量部がより好ましく、20質量部がさらに好ましく、15質量部が特に好ましい。

【 0 1 1 2 】

[第1組成物の調製方法]

第1組成物は、例えば[A 1] 重合体、[C 1] 溶媒及び必要に応じて他の成分を所定の割合で混合し、好ましくは0.45 μm以下の細孔を有する高密度ポリエチレンフィルター等で濾過することにより調製することができる。第1組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.7質量%がさらに好ましい。上記固形分濃度の上限としては、30質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、3質量%がさらに好ましい。「固形分濃度」とは、第1組成物における[C 1] 溶媒以外の全成分の濃度(質量%)をいう。

【 0 1 1 3 】

[第1塗膜加熱工程]

本工程について図2を参照しつつ説明する。本工程では、第1組成物塗工工程により形成された第1塗膜2を加熱する。本工程により、第1塗膜のうち、第1組成物塗工工程において用いた第1組成物に含有される[A 1] 重合体が有する官能基(Y)の種類に応じて、基板1表層の第1領域1A又は第2領域1Bと、第1塗膜との結合形成が促進され、第1膜21が形成される。例えば、第1組成物塗工工程において、官能基(Y - 1)を有する第1重合体を含有する第1組成物を用いた場合には、第1膜21には、基板1表層の第1領域1Aとの密着性が高い領域(第1結合領域21a)と基板1表層の第2領域1Bとの密着性が低い領域(第1未結合領域21b)とが存在する。これは、第1領域1Aにおける金属原子と官能基(Y - 1)とが結合することにより、第1膜21のうち、基板1表層の第1領域1Aと第1結合領域21aとの密着性が高くなり、第2領域1B等の第1

10

20

30

40

50

領域 1 A 以外のその他の領域と第 1 未結合領域 2 1 b との密着性が低くなるものと考えられる。

【 0 1 1 4 】

加熱の温度の下限としては、80 が好ましく、100 がより好ましく、130 がさらに好ましい。加熱の温度の上限としては、300 が好ましく、250 がより好ましく、200 がさらに好ましい。加熱の時間の下限としては、10 秒が好ましく、1分がより好ましく、2分がさらに好ましい。加熱の時間の上限としては、120分が好ましく、10分がより好ましく、5分がさらに好ましい。加熱を行う手段としては特に限定的ではなく、例えばオープン、ホットプレート等の常用の加熱手段が用いられる。

【 0 1 1 5 】

本工程により形成される第 1 膜 2 1 の平均厚みは、第 1 組成物における [A 1] 重合体の種類及び濃度、並びに第 1 塗膜加熱工程における加熱温度、加熱時間等の条件を適宜選択することで、所望の値にすることができる。第 1 膜 2 1 の平均厚みの下限としては、0.1 nm が好ましく、1 nm がより好ましく、3 nm がさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、例えば 20 nm である。なお、第 1 膜 2 1 の平均厚みは、分光エリブソメータ (J . A . W O O L L A M 社の「 M 2 0 0 0 D 」) を用いて測定した値である。

【 0 1 1 6 】

[第 1 積層部形成工程]

本工程について図 3 を参照しつつ説明する。本工程では、上記加熱された第 1 塗膜 2 (第 1 膜 2 1) のうち上記第 1 領域 1 A 上又は上記第 2 領域 1 B 上に形成された部分以外の部分を除去して第 1 積層部 2 2 を形成する。第 1 塗膜加熱工程において形成された第 1 膜 2 1 には、上述の通り、基板 1 表層の第 1 領域 1 A との密着性が高い領域 (第 1 結合領域 2 1 a) と、基板 1 表層の第 2 領域 1 B との密着性が低い領域 (第 1 未結合領域 2 1 b) とが存在するため、本工程では第 1 膜 2 1 のうち第 1 未結合領域 2 1 b を除去する。これにより、基板 1 表層の第 1 領域 1 A 上の第 1 結合領域 2 1 a のみが残存することにより、基板 1 表層の第 1 領域 1 A 上に第 1 積層部 2 2 が形成される。

【 0 1 1 7 】

第 1 未結合領域 2 1 b の除去方法としては特に限定されないが、例えばリンス液を用いて洗浄を行う方法などが挙げられる。リンス液による洗浄は、操作の簡便性をより高めることができるため好ましい。

【 0 1 1 8 】

リンス液としては、通常、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば [C 1] 溶媒において例示したものと同様のもの等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

[第 2 組成物塗工工程]

本工程について図 4 を参照しつつ説明する。本工程では、第 1 工程において第 1 積層部 2 2 が形成された基板 1 に第 2 組成物を塗工する。本工程により、基板 1 上に第 2 塗膜 3 が形成される。より詳細には、本工程により、基板 1 上の第 1 積層部 2 2 が形成された領域及び形成されていない領域に関わらず、基板 1 上に第 2 塗膜 3 が形成される。

【 0 1 2 0 】

第 2 組成物の塗工方法としては、特に限定されず、例えば第 1 組成物塗工工程において例示したものと同様の方法等が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

< 第 2 組成物 >

第 2 組成物は、酸解離性基 (酸解離性基 (X)) を含む第 1 構造単位を有する第 2 重合体 ([A 2] 重合体) と、酸発生剤 ([B 2] 酸発生剤) と、溶媒 ([C 2] 溶媒) とを含有する。第 2 組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、任意成分を含有していてもよい。

【 0 1 2 2 】

以下、第 2 組成物が含有する各成分について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 3 】

[[A 2] 重合体]

[A 2] 重合体は、酸解離性基 (X) を含む第 1 構造単位を有する。[A 2] 重合体は [A 1] 重合体と異なり、官能基 (Y) を必須の構成とはしていないが、当該パターンニングされた基板の製造方法の操作及び準備等をより簡便に行う観点から、[A 2] 重合体は官能基 (Y) を有することが好ましい。また、[A 2] 重合体が官能基 (Y) を有する場合、より領域選択的にパターンを形成する観点から、[A 2] 重合体が有する官能基 (Y) は、[A 1] 重合体が有する官能基 (Y) と同じ分類に属するものであることが好ましい。例を挙げると、[A 1] 重合体が官能基 (Y - 1) を有する場合、[A 2] 重合体が有する官能基 (Y) としては官能基 (Y - 1) が好ましい。[A 2] 重合体は、第 1 構造

10

【 0 1 2 4 】

酸解離性基 (X)、第 1 構造単位、官能基 (Y) 及びその他の構造単位については、上記 [[A 1] 重合体] の項において説明している。

【 0 1 2 5 】

[[B 2] 酸発生剤]

[B 2] 酸発生剤については、上記 [[B 1] 酸発生剤] の項において説明している。

【 0 1 2 6 】

[[C 2] 溶媒]

[C 2] 溶媒については、上記 [[C 1] 溶媒] の項において説明している。

20

【 0 1 2 7 】

[第 2 組成物の調製方法]

第 2 組成物は、第 1 組成物と同様にして調製することができる。第 2 組成物の固形分濃度の下限としては、0 . 1 質量 % が好ましく、0 . 5 質量 % がより好ましく、0 . 7 質量 % がさらに好ましい。上記固形分濃度の上限としては、3 0 質量 % が好ましく、1 0 質量 % がより好ましく、3 質量 % がさらに好ましい。「固形分濃度」とは、第 2 組成物における [C 2] 溶媒以外の全成分の濃度 (質量 %) をいう。

【 0 1 2 8 】

[第 2 塗膜加熱露光工程]

本工程について図 5 を参照しつつ説明する。本工程では、第 2 組成物塗工工程により形成された第 2 塗膜 3 を加熱又は露光する。本工程により、第 2 塗膜 3 のうち第 1 工程において形成された第 1 積層部 2 2 上に形成された部分と、第 1 積層部 2 2 との結合が形成され、第 2 膜 3 1 が形成される。第 2 膜 3 1 には、第 1 積層部 2 2 との密着性が高い領域 (第 2 結合領域 3 1 a) と、基板 1 表層の第 2 領域 1 B との密着性が低い領域 (第 2 未結合領域 3 1 b) とが存在する。これは、加熱又は露光により [B 2] 酸発生剤から発生した酸の作用により、第 1 積層部 2 2 を構成する [A 1] 重合体及び第 2 結合領域 3 1 a を構成する [A 2] 重合体がそれぞれ有する第 1 構造単位から酸解離性基 (X) が解離し、これらの解離した部分がグラフト重合することにより、第 1 積層部 2 2 と第 2 結合領域 3 1 a との密着性が高くなるものと考えられる。

30

【 0 1 2 9 】

第 2 塗膜 3 の加熱又は露光については、用いる [B 2] 酸発生剤の種類等に応じて適宜決定することができる。例えば、[B 2] 酸発生剤として熱酸発生剤を用いる場合には加熱を行い、[B 2] 酸発生剤として光酸発生剤を用いる場合には露光を行うなどのように決定することができる。また、[B 2] 酸発生剤の種類によっては、熱酸発生剤及び光酸発生剤の両方に属するものも存在する。このような酸発生剤を用いる場合には、加熱のみを行ってもよいし、露光のみを行ってもよく、さらに加熱及び露光を組み合わせてもよい。第 2 塗膜加熱露光工程をより簡便に行う観点からは、加熱及び露光を組み合わせるよりも、いずれか一方を選択することが好ましい。

40

【 0 1 3 0 】

加熱の条件としては、[B 2] 酸発生剤から酸を発生させることができる条件であれば

50

特に限定されず、用いる [B 2] 酸発生剤の種類等に応じて適宜決定することができる。加熱の温度の下限としては、100 が好ましく、150 がより好ましく、180 がさらに好ましい。加熱の温度の上限としては、500 が好ましく、400 がより好ましく、300 がさらに好ましい。加熱の時間の下限としては、10秒が好ましく、1分がより好ましく、2分がさらに好ましい。加熱の時間の上限としては、120分が好ましく、10分がより好ましく、5分がさらに好ましい。加熱を行う手段としては特に限定されず、例えば第1塗膜加熱工程において例示したものと同様のものが挙げられる。

【 0 1 3 1 】

露光に用いる放射線としては、[B 2] 酸発生剤の種類に応じて適宜選択することができる。例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、線等の電磁波、電子線、分子線、イオンビーム等の粒子線などが挙げられる。これらの中で、遠紫外線が好ましく、KrFエキシマレーザー光(248nm)、ArFエキシマレーザー光(193nm)、F₂エキシマレーザー光(波長157nm)、Kr₂エキシマレーザー光(波長147nm)、ArKrエキシマレーザー光(波長134nm)又は極端紫外線(波長13.5nm、EUV)がより好ましい。露光の条件としては、[B 2] 酸発生剤から酸を発生させることができる条件であれば特に限定されず、用いる [B 2] 酸発生剤の種類等に応じて適宜決定することができる。

10

【 0 1 3 2 】

[第2積層部形成工程]

本工程について図6を参照しつつ説明する。本工程では、上記加熱又は露光された第2塗膜3(第2膜31)のうち上記第1積層部22上に形成された部分以外の部分を除去して第2積層部32を形成する。上述の通り、第2塗膜加熱露光工程により形成された第2膜31には、上述の通り、第1積層部22との密着性が高い領域(第2結合領域31a)と、基板1表層の第2領域1Bとの密着性が低い領域(第2未結合領域31b)とが存在するため、本工程では第2膜31のうち第2未結合領域31bを除去する。これにより、第2膜31のうち第1積層部22上の第2結合領域31aのみが残存することとなり、第1積層部22上に第2積層部32が形成される。その結果、基板1表層の第1領域1A上に第1積層部22及び第2積層部32がこの順で積層された凸部を有する積層パターン4を基板1上に形成することができる。

20

【 0 1 3 3 】

第2未結合領域31bの除去方法としては、第1積層部形成工程と同様に特に限定されず、例えばリンス液を用いて洗浄を行う方法などが挙げられる。リンス液による洗浄は、操作の簡便性をより高めることができるため好ましい。

30

【 0 1 3 4 】

リンス液としては、通常、有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば [C 1] 溶媒において例示したものと同様のもの等が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

[繰り返し工程]

本工程では、第2工程後、さらに第2工程と同様の工程を繰り返す。本工程により、第1工程及び第2工程により形成された積層パターン4の高さをさらに高くすることができる。より詳細には、第2積層部32上に、第3積層部及び第4積層部など繰り返しの回数に応じて積層されることにより、積層パターン4の高さを高くすることができる。繰り返しの回数については特に限定されず、1回であってもよいし、2回以上の複数回であってもよく、所望するパターンの高さに応じて決定することができる。

40

【 0 1 3 6 】

本工程は、第2工程と同様の工程、すなわち第2組成物塗工工程、第2塗膜加熱露光工程、及び第2積層部形成工程と同様の工程を備える。なお、以下では、本工程における第2工程と同様の工程に関し、繰り返し工程の回数に応じ、例えば第2工程の直後に行う工程を「第3工程」、「第3組成物」などのように工程の番号を繰り上げて記載する。

【 0 1 3 7 】

50

第3工程以降の諸条件及び用いる組成物は、第2工程と同様のものであってもよいし、異なってもよい。当該パターン形成方法をより簡便に行う観点からは、第2工程と同様であることが好ましい。

【0138】

<組成物>

当該組成物は、酸解離性基（酸解離性基（X））を含む第1構造単位及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基（官能基（Y））を有する重合体（以下、「[A]重合体」ともいう）と、酸発生剤（以下、「[B]酸発生剤」ともいう）と、溶媒（以下、「[C]溶媒」ともいう）とを含有する。当該組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において任意成分を含有していてもよい。

10

【0139】

当該組成物によれば、簡便な方法により、基板の所定の領域に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができる。したがって、当該組成物は、上述の当該パターン形成方法に用いる組成物として好適に用いることができる。換言すると、当該組成物は、金属原子を含む第1領域及びケイ素原子を含む第2領域を表層に有する基板に対して領域選択的にパターンを形成するための組成物として好適に用いることができる。

【0140】

当該組成物には、酸解離性基（X）を含む第1構造単位及び官能基（Y）を有する[A]重合体と[B]酸発生剤とが含有されることから、当該組成物は、上述の当該パターン形成方法における第1組成物塗工工程において用いる第1組成物としても、第2組成物塗工工程において用いる第2組成物としても用いることができる。このように、上述の当該パターン形成方法において当該組成物を用いる場合には、操作をより簡便に行うことができる。

20

【0141】

以下、当該組成物が含有する各成分について説明する。

【0142】

[A]重合体]

[A]重合体は、酸解離性基（X）を含む第1構造単位及び金属原子又はSi-OH結合に選択的に結合する官能基（Y）を有する。酸解離性基（X）、第1構造単位及び官能基（Y）は、それぞれ上述の当該パターン形成方法における[[A1]重合体]及び[[A2]重合体]の項において説明している。

30

【0143】

当該組成物における[A]重合体の含有量、Mw及びMw/Mnについては、上述の当該パターン形成方法における[A1]重合体及び[A2]重合体において説明したものと同様である。

【0144】

[B]酸発生剤]

[B]酸発生剤は、上述の当該パターン形成方法における[[B1]酸発生剤]及び[[B2]酸発生剤]の項において説明したものと同様である。

【0145】

40

[C]溶媒]

[C]溶媒は、上述の当該パターン形成方法における[[C1]溶媒]及び[[C2]溶媒]の項において説明したものと同様である。

【0146】

[任意成分]

任意成分は、上述の当該パターン形成方法における第1組成物及び第2組成物が含有する任意成分と同様である。

【0147】

[組成物の調製方法]

当該組成物は、上述の当該パターン形成方法における第1組成物及び第2組成物と同様

50

にして調製することができる。当該組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.7質量%がさらに好ましい。上記固形分濃度の上限としては、30質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、3質量%がさらに好ましい。「固形分濃度」とは、当該組成物における[C]溶媒以外の全成分の濃度(質量%)をいう。

【実施例】

【0148】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。各物性値の測定方法を以下に示す。

【0149】

[重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)及び分散度(Mw/Mn)]

重合体のMw及びMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により東ソー(株)のGPCカラム(「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本)を使用し、以下の条件により測定した。

溶離液 : テトラヒドロフラン(富士フィルム和光純薬(株))

流量 : 1.0 mL/分

試料濃度 : 1.0質量%

試料注入量 : 100 µL

カラム温度 : 40

検出器 : 示差屈折計

標準物質 : 単分散ポリスチレン

【0150】

< [A] 重合体の合成 >

[合成例1] 重合体(A-1) (PtBuOSt-r-PS-w-PO3Et2)の合成

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったテトラヒドロフラン(以下、「THF」ともいう)120 gを注入し、-78℃まで冷却した。その後、このTHFにsec-ブチルリチウム(以下、「sec-BuLi」ともいう)の1Nシクロヘキサン溶液を2.00 mL注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行った4-tert-ブトキシスチレン3.5 mL及びスチレン8.1 mLを、反応溶液の内温が-60℃以上にならないように注意しながら30分かけて滴下注入しその後、90分間攪拌した。この後、クロロリン酸ジエチルを0.28 mL注入し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してメチルイソブチルケトン(以下、「MIBK」ともいう)で置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液200 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を4回繰り返し、リチウム塩を除去した。その後、超純水200 gを注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール400 g中に滴下することで重合体を析出させ、プフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を60℃で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-1)で表される重合体(以下、「重合体(A-1)」又は「PtBuOSt-r-PS-w-PO3Et2」ともいう)10.2 gを得た。

この重合体(A-1)は、Mwが5,800、Mnが5,500、Mw/Mnが1.05であった。

【0151】

10

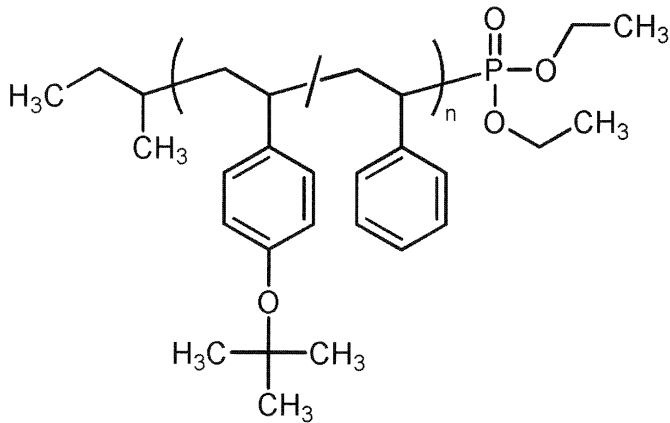
20

30

40

50

【化4】



10

【0152】

[合成例2] 重合体(A-2) (PtBuOSt-r-PS-w-PO₃H₂)の合成

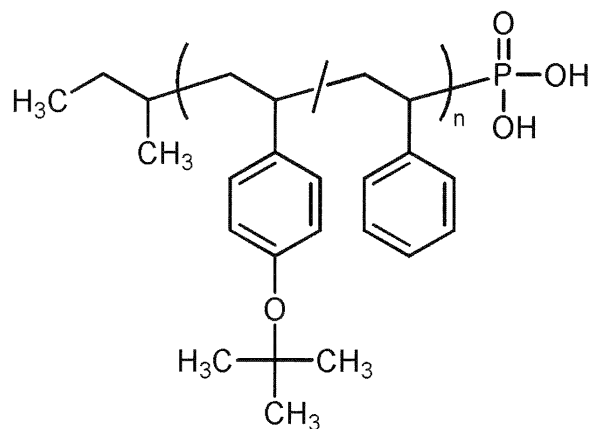
合成例1で得られた重合体(A-1) 10.0gにトリエチルアミン0.81g、プロピレングリコールモノメチルエーテル4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート40gを加えて、窒素雰囲気下、80℃、加熱攪拌した。この反応溶液を室温まで冷却し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液200gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返して、トリエチルアミンの塩を除去した。その後、超純水200gを注入攪拌し、下層の水層を取り除いた。この操作を4回繰り返して、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール400g中に滴下することで重合体を析出させ、プフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を60℃で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-2)で表される重合体(以下、「重合体(A-2)」又は「PtBuOSt-r-PS-w-PO₃H₂」ともいう) 8.7gを得た。

20

この重合体(A-2)は、M_wが5,700、M_nが5,400、M_w/M_nが1.05であった。

【0153】

【化5】



30

40

【0154】

[合成例3] 重合体(A-3) (PtBuOSt-r-PS-w-CN)の合成

500mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF120gを注入し、-78℃まで冷却した。その後、このTHFにsec-BuLiの1Nシクロヘキサン溶液を2.00mL注入し、さらに0.5N塩化リチウムテトラヒドロフラン溶液7.9mLを加えた。その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによ

50

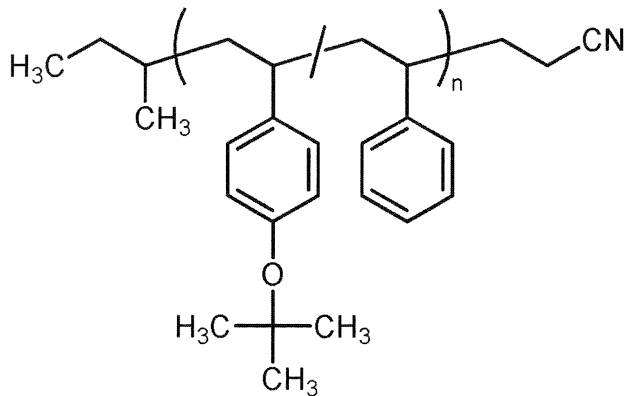
る吸着濾別と蒸留脱水処理とを行った4-tert-ブトキシスチレン3.5 mL (及びスチレン8.1 mLを、反応溶液の内温が-60以上にならないように注意しながら30分かけて滴下注入し、その後90分間攪拌した。この後、3-ブロモプロピオニトリルを0.16 mL注入し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液200 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、リチウム塩を除去した。その後、超純水200 gを注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を4回繰り返し、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール400 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を60で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-3)で表される重合体(以下、「重合体(A-3)」又は「PtBuOSt-r-PS-w-CN」ともいう)10.3 gを得た。

10

この重合体(A-3)は、Mwが6,000、Mnが5,600、Mw/Mnが1.07であった。

【0155】

【化6】



20

【0156】

[合成例4] 重合体(A-4) (PtBuOSt-r-PS-w-SiOH)の合成

30

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF120 gを注入し、-78まで冷却した。その後、このTHFにsec-BuLiの1 Nシクロヘキササン溶液を2.20 mL注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行った4-tert-ブトキシスチレン3.5 mL及びスチレン8.1 mLを、反応溶液の内温が-60以上にならないように注意しながら30分かけて滴下注入し、その後90分間攪拌した。次に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン1.0 gを固体のまま加えて常温に戻し、攪拌した。60分後、メタノール1 mLを注入し重合末端の停止反応を行った。得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、超純水200 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を6回繰り返し、リチウム塩を除去した。溶液を濃縮してメタノール400 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を60で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-4)で表される重合体(以下、「重合体(A-4)」又は「PtBuOSt-r-PS-w-SiOH」ともいう)11.3 gを得た。

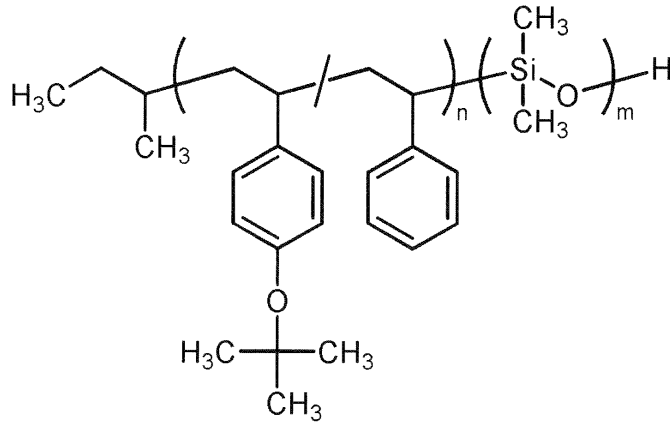
40

この重合体(A-4)は、Mwが5,400、Mnが5,100、Mw/Mnが1.06であった。

【0157】

50

【化7】



(A-4)

10

【0158】

[合成例5] 重合体(A-5) (PtBuOSt-r-PS-w-NEt₂)の合成

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF 120 gを注入し、-78℃まで冷却した。その後、このTHFにsec-BuLiの1 Nシクロヘキサン溶液を2.00 mL注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行った4-tert-ブトキシスチレン3.5 mL及びスチレン8.1 mLを、反応溶液の内温が-60℃以上にならないように注意しながら30分かけて滴下注入し、その後90分間攪拌した。この後、クロロ-N,N-ジエチルアミノプロパンを0.32 mL注入し、120分攪拌し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、超純水200 gを注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を6回繰り返し、リチウム塩を除去した後、溶液を濃縮してメタノール400 g中に滴下することで重合体を析出させ、プフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を60℃で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-5)で表される重合体(以下、「重合体(A-5)」又は「PtBuOSt-r-PS-w-NEt₂」ともいう)10.3 gを得た。

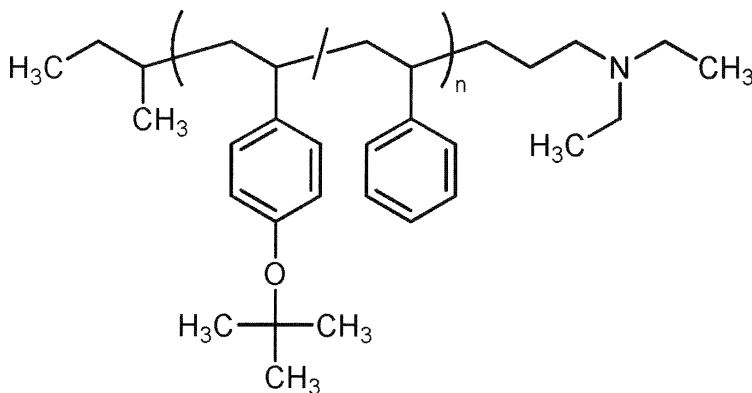
20

この重合体(A-5)は、M_wが6,000、M_nが5,600、M_w/M_nが1.07であった。

30

【0159】

【化8】



(A-5)

40

【0160】

[合成例6] 重合体(A-6) (PPOEMA-r-PGMA-r-PS-w-H)の合成

200 mL三口フラスコに、2-シアノ-2-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]プロパン0.70 g、アゾビスイソブチロニトリル(以下、「AIBN」ともいう)0.108 g、1-プロポキシエチルメタクリレート3.44 g、グリジシジルメタクリレート2.84 g、スチレン6.26 g及びプロピレングリコールモノメ

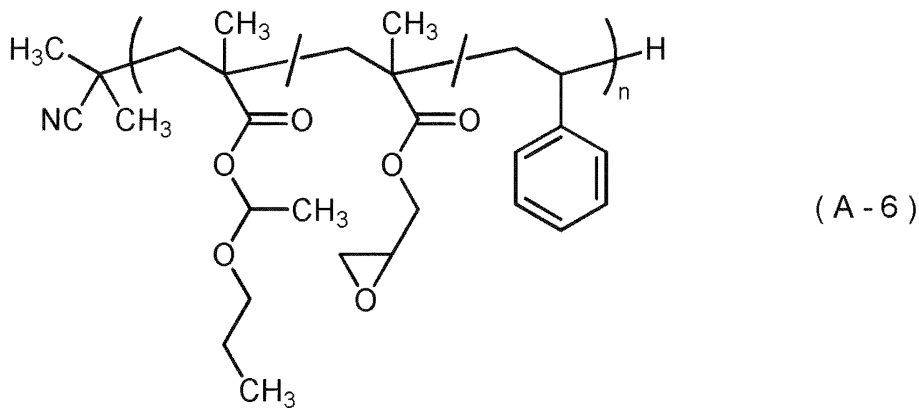
50

チルエーテルアセテート 20 g を加えて、窒素下、80 で 5 時間加熱攪拌した。次に、AIBN 0.108 g を加え、窒素下、80 で 3 時間加熱攪拌した。得られた重合反応液をメタノール 500 g へ投入して沈殿精製させた。得られた沈殿物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20 g へ溶解させ、AIBN 0.66 g、tert-ドデカンチオール 0.812 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 5 g を加えて、窒素下、83 で 6 時間加熱攪拌した。得られた重合液をメタノール 500 g へ投入して沈殿精製させた。得られた薄黄色固体を減圧乾燥させることにより下記式 (A-6) で表される重合体 (以下、「重合体 (A-6)」又は「PPOEMA-r-PGMA-r-PS-w-H」ともいう) 5.8 g を得た。

この重合体 (A-6) は、Mn が 4,200、Mw が 5,200、Mw/Mn が 1.23 であった。

【0161】

【化9】



【0162】

【合成例7】重合体 (a-1) (PS-w-PO3Et2) の合成

500 mL のフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行った THF 120 g を注入し、-78 まで冷却した。その後、この THF に sec-BuLi の 1 N シクロヘキサン溶液を 2.30 mL 注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン 13.3 mL を、反応溶液の内温が -60 以上にならないように注意しながら 30 分かけて滴下注入し、その後 30 分間攪拌した。この後、クロロリン酸ジエチルを 0.33 mL 注入し重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮して MIBK で置換した。その後、シュウ酸 2 質量% 水溶液 200 g を注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を 3 回繰り返す、リチウム塩を除去した。その後、超純水 200 g を注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を 4 回繰り返す、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール 400 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を 60 で減圧乾燥させることで白色の下記式 (a-1) で表される重合体 (以下、「重合体 (a-1)」又は「PS-w-PO3Et2」ともいう) 11.5 g を得た。

この重合体 (a-1) は、Mw が 5,100、Mn が 4,900、Mw/Mn が 1.04 であった。

【0163】

10

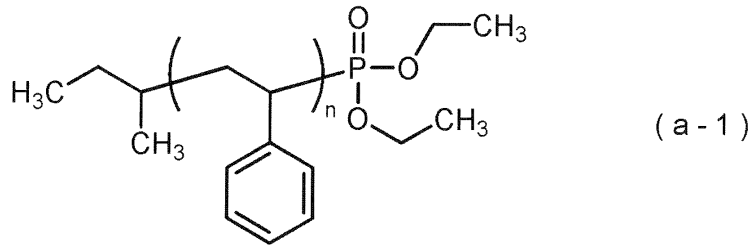
20

30

40

50

【化 1 0】



【0 1 6 4】

10

[合成例 8] 重合体 (a-2) (PS-w-PO₃H₂) の合成

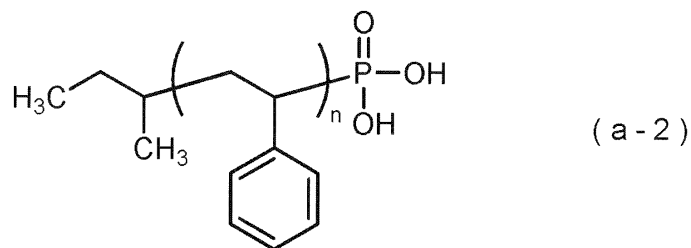
合成例 7 で得られた重合体 (a-1) 10.0 g にトリエチルアミン 0.81 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 40 g を加えて、窒素雰囲気下、80℃、加熱攪拌した。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮して MIBK で置換した。その後、超純水 200 g を注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を 3 回繰り返して、トリエチルアミンを除去した後、溶液を濃縮してメタノール 400 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を 60℃ で減圧乾燥させることで白色の下記式 (a-2) で表される重合体 (以下、「重合体 (a-2)」ともいう) 9.2 g を得た。

20

この重合体 (a-2) は、M_w が 5,100、M_n が 4,800、M_w/M_n が 1.06 であった。

【0 1 6 5】

【化 1 1】



30

【0 1 6 6】

[合成例 9] 重合体 (a-3) (PS-w-CN) の合成

500 mL のフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行った THF 120 g を注入し、-78℃ まで冷却した。その後、この THF に sec-BuLi の 1 N シクロヘキサン溶液を 2.30 mL 注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行った スチレン 13.3 mL を、反応溶液の内温が -60℃ 以上にならないように注意しながら 30 分かけて滴下注入し、その後 30 分間攪拌した。この後、3-プロモプロピオニトリルを 0.19 mL 注入し重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮して MIBK で置換した。その後、シュウ酸 2 質量% 水溶液 200 g を注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を 3 回繰り返して、リチウム塩を除去した。その後、超純水 200 g を注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を 3 回繰り返して、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール 400 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を 60℃ で減圧乾燥させることで白色の下記式 (a-3) で表される重合体 (以下、「重合体 (a-3)」又は「PS-w-CN」ともいう) 11.9 g を得た。

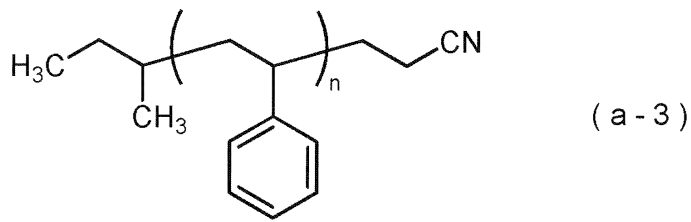
40

この重合体 (a-3) は、M_w が 6,000、M_n が 5,600、M_w/M_n が 1.07 であった。

50

【 0 1 6 7 】

【 化 1 2 】



10

【 0 1 6 8 】

[合成例 1 0] 重合体 (a - 4) (P S - w - S i O H) の合成

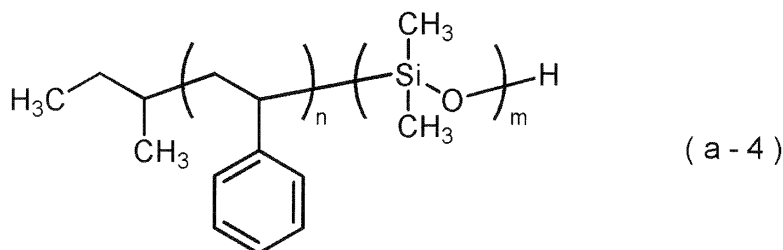
500 mL のフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行った THF 120 g を注入し、 -78°C まで冷却した。その後、この THF に sec - BuLi の 1 N シクロヘキサン溶液を 2.30 mL 注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン 13.3 mL を、反応溶液の内温が -60°C 以上にならないように注意しながら 30 分かけて滴下注入し、その後 30 分間攪拌した。次に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン 1.0 g を固体のまま加えて常温に戻し、攪拌した。60 分後、メタノール 1 mL を注入し重合末端の停止反応を行った。得られた反応溶液を濃縮して MIBK で置換した。その後、超純水 200 g を注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を 6 回繰り返し、リチウム塩を除去した。溶液を濃縮してメタノール 400 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を 60°C で減圧乾燥させることで白色の下記式 (a - 4) で表される重合体「以下、「重合体 (a - 4) 」又は「 P S - w - S i O H 」ともいう」11.3 g を得た。

20

この重合体 (a - 4) は、Mw が 5,300、Mn が 5,100、Mw / Mn が 1.04 であった。

【 0 1 6 9 】

【 化 1 3 】



30

【 0 1 7 0 】

[合成例 1 1] 重合体 (a - 5) (P S - w - N E t 2) の合成

500 mL のフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行った THF 120 g を注入し、 -78°C まで冷却した。その後、この THF に sec - BuLi の 1 N シクロヘキサン溶液を 2.30 mL 注入し、その後、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン 13.3 mL を、反応溶液の内温が -60°C 以上にならないように注意しながら 30 分かけて滴下注入し、その後 90 分間攪拌した。次に、クロロ - N, N - ジエチルアミノプロパンを 0.32 mL 注入し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮して MIBK で置換した。その後、超純水 200 g を注入し攪拌して、下層の水層を取り除いた。この操作を 6 回繰り返し、リチウム塩を除去した後、溶液を濃縮してメタノール 400 g 中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナー漏斗にて固体を回収した。この重合体を 60°C で減圧乾燥させることで白色の下記式 (a - 5) で表される重合体 (以下

40

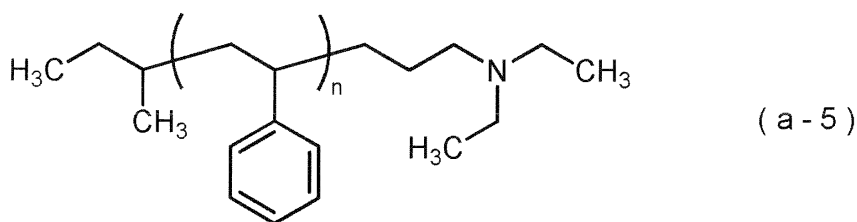
50

、「重合体 (a - 5) 」又は「 P S - w - N E t 2 」ともいう) 1 0 . 3 g を得た。

この重合体 (a - 5) は、M w が 6 , 0 0 0、M n が 5 , 6 0 0、M w / M n が 1 . 0 7 であった。

【 0 1 7 1 】

【 化 1 4 】



10

【 0 1 7 2 】

< 組成物の調製 >

組成物の調製に用いた [B] 酸発生剤及び [C] 溶媒を以下に示す。

【 0 1 7 3 】

[[B] 酸発生剤]

B - 1 : ビス (4 - t e r t - ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロブタンスルホン酸

【 0 1 7 4 】

[[C] 溶媒]

C - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A)

C - 2 : プロピレングリコールモノメチルエーテル

C - 3 : プロピレングリコールモノエチルエーテル

【 0 1 7 5 】

[実施例 1 - 1] 組成物 (S - 1) の調製

[A] 重合体としての (A - 1) 1 . 1 0 g に、 [B] 酸発生剤としての (B - 1) 0 . 1 0 g 並びに [C] 溶媒としての (C - 1) 7 9 . 0 4 g 及び (C - 2) 1 9 . 7 6 g を加え、攪拌した後、0 . 4 5 μ m の細孔を有する高密度ポリエチレンフィルターにて濾過することにより、組成物 (S - 1) を調製した。組成物 (S - 1) の固形分濃度は 1 . 2 0 % である。なお、「固形分濃度」とは、組成物における [C] 溶媒以外の全成分の濃度 (質量 %) を示す。

30

【 0 1 7 6 】

[実施例 1 - 2 ~ 1 - 1 0 及び比較例 1 - 1 ~ 1 - 5] 組成物 (S - 2) ~ (S - 1 0) 及び (C S - 1) ~ (C S - 5) の調製

下記表 1 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は上記実施例 1 - 1 と同様にして、組成物 (S - 2) ~ (S - 1 0) 及び (C S - 1) ~ (C S - 5) を調製した。組成物 (S - 2) ~ (S - 1 0) 及び (C S - 1) ~ (C S - 5) の固形分濃度を下記表 1 に合わせて示す。

【 0 1 7 7 】

40

50

【表 1】

	組成物	[A]重合体		[B]酸発生剤		[C]溶媒		固形分濃度 (質量%)
		種類	配合量(g)	種類	配合量(g)	種類	配合量(g)	
実施例1-1	S-1	A-1	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-2	S-2	A-2	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-3	S-3	A-3	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-4	S-4	A-4	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-5	S-5	A-5	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-6	S-6	A-6	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-7	S-7	A-2	0.98	B-1	0.22	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-8	S-8	A-4	0.98	B-1	0.22	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
実施例1-9	S-9	A-2	0.98	B-1	0.22	C-1/C-3	79.04/19.76	1.20
実施例1-10	S-10	A-4	0.98	B-1	0.22	C-1/C-3	79.04/19.76	1.20
比較例1-1	CS-1	a-1	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
比較例1-2	CS-2	a-2	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
比較例1-3	CS-3	a-3	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
比較例1-4	CS-4	a-4	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20
比較例1-5	CS-5	a-5	1.10	B-1	0.10	C-1/C-2	79.04/19.76	1.20

10

【0178】

<膜の形成>

20

本実施例では、膜の形成及び後述する各種評価を簡便に行う観点から、基板として、表面に異なる領域を有する基板ではなく、以下に示す基板を用いた。

【0179】

[基板]

W基板 : 8インチタンゲステン基板

SiO₂基板 : 8インチ二酸化ケイ素基板

Co基板 : 8インチコバルト基板

low-k基板 : 8インチ炭素添加酸化ケイ素基板

なお、Co基板及びlow-k基板については、プラズマ処理装置(アルバック(株)の「Luminous NA-1300」)を用い、N₂/(3%)H₂混合ガス(条件: 25、60sec、300mW、30Pa、300sccm)による表面処理(親水化処理)を行ったものを使用した。

30

【0180】

[実施例2-1]

下記表2に示す各種基板を3cm×3cmに裁断し、スピコーター(ミカサ(株)の「MS-B300」)を用いて、上記調製した組成物(S-1)を1,500rpm、20秒間の条件にてスピコートし、塗膜を形成した。次いで、この塗膜が形成された基板を150で180秒間焼成し、膜を形成した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて基板を洗浄した。この洗浄では、基板表面に膜が吸着していない場合には未吸着の膜が除去される。なお、以上の処理(以下、「第1処理」ともいう)は、当該パターン形成方法における第1工程に相当する。

40

第1処理を経た基板について、表面の接触角を接触角計(協和界面科学(株)の「Dropmaster DM-501」)を用いて測定したところ、W基板が89.8°、SiO₂基板が47.8°であった。第1処理前の各種基板の接触角の値は、W基板が62°、SiO₂基板が46.2°であったため、第1処理前の接触角に比べて大きく変化しているW基板上に選択的に膜が形成されていることがわかる。

【0181】

第1処理を経た各種基板について、上記スピコーターを用いて、組成物(S-1)を1,500rpm、20秒間にてスピコートし、塗膜を形成した。次いで、250で600秒間焼成し、膜を形成した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルア

50

セテートを用いて基板を洗浄した。この洗浄では、基板表面に膜が吸着していない場合には未吸着の膜が除去される。なお、以上の処理（以下、「第2処理」ともいう）は、当該パターン形成方法における第2工程に相当する。

【0182】

[実施例2-2～2-6及び比較例2-1～2-3]

下記表2に示す組成物を用いたこと以外は実施例2-1と同様にして第1処理及び第2処理を行った。

【0183】

[実施例3-1～3-4及び比較例3-1～3-2]

下記表3に示す組成物及び基板を用いたこと以外は実施例2-1と同様にして第1処理及び第2処理を行った。

10

実施例3-1において、第1処理を経た基板について、表面の接触角を接触角計（協和界面科学（株）の「Drop master DM-501」）を用いて測定したところ、Co基板表面が47.5°、low-k基板が91.7°であった。第1処理前の各種基板の接触角の値は、Co基板が20°未満、low-k基板が55°であったため、第1処理前の接触角に比べて大きく変化しているlow-k基板上に選択的に膜が形成されていることがわかる。

【0184】

<評価>

[第1処理後の膜の平均厚みの測定]

20

第1処理を経た基板上に形成された膜の平均厚みを分光エリプソメータ（J・A・WOOLLAM社の「M2000D」）を用いて測定した。膜の平均厚みが1nm以上である場合には基板上に膜が形成されていると評価できる。膜の平均厚みの測定値（単位：nm）を下記表2及び表3に合わせて示す。

【0185】

[第2処理後の膜の平均厚みの測定]

第2処理を経た基板上に形成された膜の平均厚みを上記分光エリプソメータを用いて測定した。膜の平均厚みの測定値（単位：nm）を下記表2及び表3に合わせて示す。第2処理後の膜の平均厚みが第1処理後の膜の平均厚みよりも増加している場合、膜が厚膜化されていると評価できる。

30

【0186】

【表2】

	組成物	W基板		SiO2基板	
		第1処理後平均厚み	第2処理後平均厚み	第1処理後平均厚み	第2処理後平均厚み
実施例2-1	S-1	4.8	20.1	0.3	0.6
実施例2-2	S-2	5	19.8	0.3	0.6
実施例2-3	S-3	4.2	19.5	0.3	0.7
実施例2-4	S-6	3.6	17.5	0.3	0.6
実施例2-5	S-7	5	16.2	0.3	0.7
実施例2-6	S-9	5	20.3	0.3	0.6
比較例2-1	CS-1	4.7	4.7	0.3	0.3
比較例2-2	CS-2	4.8	4.8	0.3	0.3
比較例2-3	CS-3	4.2	4.2	0.3	0.3

40

【0187】

50

【表 3】

	組成物	Co基板		low-k基板	
		第1処理後 平均厚み	第2処理後 平均厚み	第1処理後 平均厚み	第2処理後 平均厚み
実施例3-1	S-4	0.3	1.2	3.6	18.9
実施例3-2	S-5	0.3	1.2	3.8	19.2
実施例3-3	S-8	0.3	1.3	3.6	14.6
実施例3-4	S-10	0.3	1.2	3.6	19.3
比較例3-1	CS-4	0.3	0.3	3.6	3.6
比較例3-2	CS-5	0.3	0.4	3.8	3.6

10

【0188】

表2及び表3の結果から、実施例の組成物を用いた場合、W基板及びlow-k基板については膜の形成及び厚膜化が確認できたのに対し、SiO₂基板及びCo基板については膜の形成及び厚膜化が不十分であった。一方、比較例の組成物を用いた場合には、いずれの基板についても膜の形成及び厚膜化が不十分であった。

【0189】

これらのことから、実施例の組成物を用いることにより、金属原子を含む第1領域及びケイ素原子を含む第2領域を表層に有する基板に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができることが分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0190】

本発明のパターン形成方法及び組成物によれば、簡便な方法により、基材の所定の領域に対して領域選択的に高さを有するパターンを形成することができる。

【符号の説明】

【0191】

- 1 基板
- 1 A 第1領域
- 1 B 第2領域
- 2 第1塗膜
- 2 1 第1膜
- 2 1 a 第1結合領域
- 2 1 b 第1未結合領域
- 2 2 第1積層部
- 3 第2塗膜
- 3 1 第2膜
- 3 1 a 第2結合領域
- 3 1 b 第2未結合領域
- 3 2 第2積層部
- 4 積層パターン

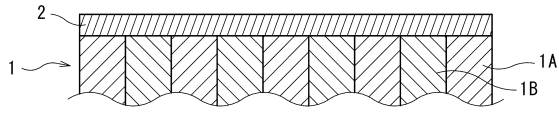
30

40

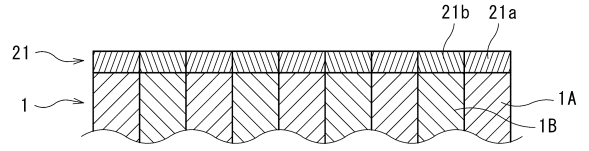
50

【図面】

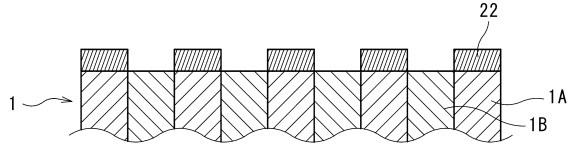
【図 1】



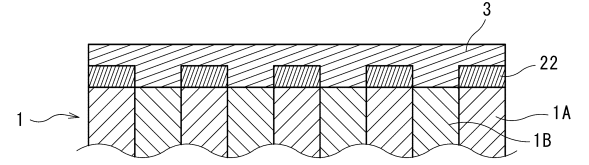
【図 2】



【図 3】

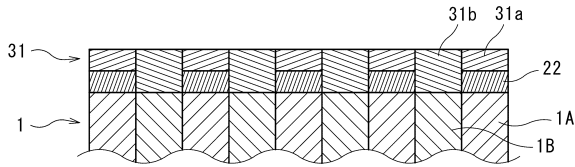


【図 4】

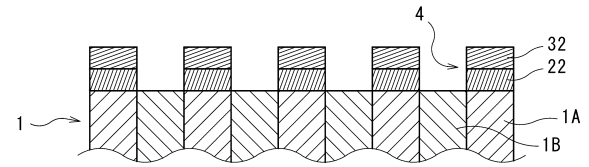


10

【図 5】



【図 6】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
<i>C 0 8 F</i>	<i>8/30 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	8/30
<i>C 0 8 F</i>	<i>8/40 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	8/40
<i>C 0 8 F</i>	<i>8/42 (2006.01)</i>	<i>C 0 8 F</i>	8/42

R株式会社内

(72)発明者 白谷 宗大
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 市村 脩平

(56)参考文献 特開2015-044186(JP, A)
国際公開第2018/235877(WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B 0 5 D 1 / 0 0 - 7 / 2 6
C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4
C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0
3 0 1 / 0 0