(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 8 月 25 日(25.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/133189 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 201/00 (2006.01) *C09D 133/26* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C09D 133/14 (2006.01) *G03F 7/09* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054799

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 19 日(19.02.2016)

(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 2015-032149 2015 年 2 月 20 日(20.02.2015) 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３丁目７番地１ Tokyo (JP). 富山県 (TOYAMA PREFECTURE) [JP/JP]; 〒 9308501 富山県富山市新総曲輪１番７号 Toyama (JP).

(72) 発明者: 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro); 〒 9392792 富山県富山市婦中町笹倉６３５ 日産化学工業株式会社材料科学研究所内 Toyama (JP). 横山 義之(YOKOYAMA, Yoshiyuki); 〒 9330866 富山県富山市高田３８３ 富山県工業技術センター 機械電子研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime); 〒 5410044 大阪府大阪市中央区伏見町四丁目１番１号 明治安田生命大阪御堂筋ビル Osaka (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), ユーラシア (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), 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)）

WO 2016/133189 A1

(54) **Title**: COMPOSITION FOR FORMING BIOCOMPATIBLE COATING FILM

(54) 発明の名称 : 生体適合性塗布膜形成用組成物

(57) **Abstract**: The present invention provides a composition for forming a biocompatible coating film on a substrate (e.g., resinous substrate). The present invention relates to a composition for forming biocompatible coating films which comprises (A) an organic polymer and (D) a C_{2-5} methoxy alcohol as a solvent. The organic polymer (A) preferably includes a structural unit having, in a side chain, at least one organic group selected from among a hydroxy group, a hydroxymethyl group, and C_{1-5} alkoxymethyl groups.

(57) 要約: 本発明は、基材（例えば、樹脂製基材）上に生体適合性塗布膜を形成するための、組成物を提供する。 本発明は、（Ａ）有機重合体と、溶剤として（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールとを含む、生体適合性塗布膜形成用組成物に関する。（Ａ）有機重合体が、好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基及び炭素原子数１～５のアルコキシメチル基から選ばれる少なくとも１種の有機基を側鎖に有する構造単位を含む。

明　細　書

発明の名称 ： 生体適合性塗布膜形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、生体適合性塗布膜形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、生体物質（細胞やたんぱく質）等に無害である生体適合性を有する塗布材料が注目されている。その用途としては、生体物質の付着抑制能を有する塗布膜を形成する塗布材料や、細胞培養効率を向上させる細胞培養基材に使用する塗布材料等が挙げられる。

[0003] 特許文献１には、アルコール系有機溶剤（Ｓ）を含む感光性樹脂組成物を使用することを含む、細胞培養用プレートの作製方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－２３５０８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本出願人によって、酸を触媒として架橋構造を形成し得る特定の高分子化合物を含む組成物を用いて、生体適合性を有する繊維等を製造し得ることが既に見出されている（国際特許出願ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７７７１６）。

[0006] 上記の組成物を塗布する材料（基材）としては、その用途、ハンドリングの観点から、合成樹脂（プラスチック）製のものが主流となっているが、合成樹脂を侵食せず、かつ上記特定の高分子化合物を溶解できる溶剤は限られている。

[0007] 本発明の目的は、基材を侵食することなく、生体適合性塗布膜を形成できる塗布膜形成用組成物等を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 即ち、本発明は以下の通りである。

[0009] ［１］（Ａ）有機重合体と、溶剤として（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールとを含む、生体適合性塗布膜形成用組成物。

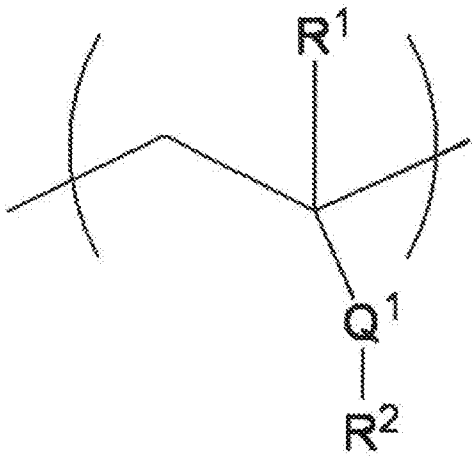
［２］上記（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールが、２－メトキシエタノールである、［１］記載の組成物。

［３］上記（Ａ）有機重合体が、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基及び炭素原子数１～５のアルコキシメチル基から選ばれる少なくとも１種の有機基を側鎖に有する構造単位を含む有機重合体を含む、［１］又は［２］記載の組成物。

［４］上記（Ａ）有機重合体が、

（Ａ１）一般式（１）：

[0010] [化1]



(1)

[0011] 〔式中、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Q^1は、エステル結合又はアミド結合を示し、

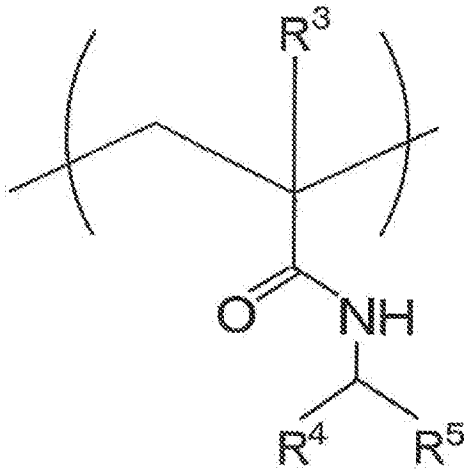
R^2は、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基で置換されている炭素原子数１～１０のアルキル基又は炭素原子数６～１０の芳香族炭化水素基を示す。〕

で表される構造単位を含む有機重合体を含む、［１］～［３］のいずれか１つに記載の組成物。

［５］上記（Ａ１）有機重合体が、

一般式（２）：

[0012] [化2]



(2)

[0013] 〔式中、

Ｒ^{3}は、水素原子又はメチル基を示し、

Ｒ^{4}およびＲ^{5}は、同一または異なっていてもよく、水素原子又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基を示す。〕

で表される構造単位をさらに含む、［４］記載の組成物。

［６］さらに（Ｂ）光酸発生剤を含む、［１］～［５］のいずれか１つに記載の組成物。

［７］［１］～［６］のいずれか１つに記載の組成物で形成された塗布膜を表面に有する基材。

［８］基材がポリスチレンを含む、［７］記載の基材。

［９］基材の表面に、［１］～［６］のいずれか１つに記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程を含む、表面に塗布膜を有する基材の製造方法。

［１０］基材がポリスチレンを含む、［９］記載の製造方法。

［１１］［６］記載の組成物を用いて形成されたパターンを表面に有する基材。

［１２］基材の表面に、［６］記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程

、該塗布膜に光を照射する工程、及び露光後の塗布膜を現像する工程を含む、パターン付き基材の製造方法。

［１３］基材の表面に、［６］記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程、該塗布膜に光を照射する工程、及び露光後の塗布膜を現像する工程を含む、パターン形成方法。

発明の効果

[0014] 本発明の生体適合性塗布膜形成用組成物（以下、単に「本発明の組成物」とも称する）を用いれば、基材（特に、樹脂製基材）を侵食することなく、生体適合性塗布膜が形成可能である。

また本発明の組成物は、光酸発生剤を含有する場合、感光性を有する塗布膜を形成し得る。この場合、フォトリソグラフィ法にて生体適合性塗布膜パターンの形成が可能である。また当該特定のパターン付き基材を製造できる。

また本発明の組成物は、例えば、下記一般式（２）で表される構造単位を含む、温度応答性の有機重合体を用いた場合、温度応答性を有する塗布膜を形成し得る。この場合、温度応答性を有する特定のパターン付き基材を製造し提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例１で得られた塗布膜形成用組成物の感度試験の結果を示すグラフである。縦軸は塗布膜の膜厚（ｎｍ）を示し、横軸は露光量（ｍＪ／ｃｍ^2）を示す。

[図2]実施例１で得られた塗布膜形成用組成物のパターンニング試験の結果を示すグラフである。縦軸はパターン（塗布膜）がある部分およびパターンが無い部分の厚さ（ｎｍ）を示し、横軸はパターン（塗布膜）がある部分およびパターンが無い部分の幅（μｍ）を示す。

発明を実施するための形態

[0016] ＜塗布膜形成用組成物＞

本発明の生体適合性塗布膜形成用組成物は、（Ａ）有機重合体と、溶剤と

して（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールとを含むことが主たる特徴である。

[0017]（成分Ａ）

（Ａ）有機重合体は、塗布膜形成用組成物に使用可能であれば、特に制限されないが、好ましくはヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基及び炭素原子数１～５のアルコキシメチル基から選ばれる少なくとも１種の有機基を側鎖に有する構造単位を含む有機重合体である。当該（Ａ）有機重合体としては、例えば、オレフィンが反応したビニル重合ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、（メタ）アクリレート化合物を重合させた（メタ）アクリルポリマー等が挙げられるが、これらに制限されない。これらの（Ａ）有機重合体は、ラジカル重合して得られたものが望ましいが、重縮合、重付加反応させたものも使用できる。これらの中でも特にオレフィンが反応したビニル重合ポリマー又は（メタ）アクリレート化合物を重合させた（メタ）アクリルポリマーが望ましい。

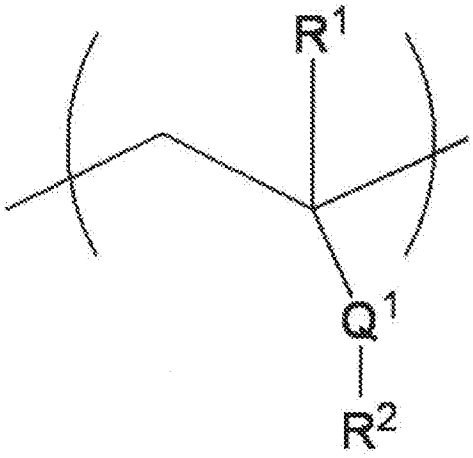
なお、本発明では（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば（メタ）アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0018] ここで、「炭素原子数１～５のアルコキシメチル基」は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、その具体例としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ｎ－プロポキシメチル基、イソプロポキシメチル基、ｎ－ブトキシメチル基、イソブトキシメチル基、ｓｅｃ－ブトキシメチル基、ｔｅｒｔ－ブトキシメチル基、ｎ－ペントキシメチル基、イソペントキシメチル基、ネオペントキシメチル基、ｔｅｒｔ－ペントキシメチル基、１－エチルプロポキシメチル基、２－メチルブトキシメチル基等が挙げられる。該アルコキシメチル基の炭素原子数は、好ましくは１～４であり、より好ましくは１～３である。

[0019]（成分Ａ１）

（Ａ）有機重合体は、好ましくは、一般式（１）：

[0020] [化3]



(1)

[0021] 〔式中、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Q^1は、エステル結合又はアミド結合を示し、

R^2は、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基で置換されている炭素原子数１～１０のアルキル基又は炭素原子数６～１０の芳香族炭化水素基を示す。〕

で表される構造単位を含む有機重合体（以下、単に「成分Ａ１」とも称する）を含む。より好ましくは、（Ａ）有機重合体は、成分Ａ１である。

[0022] 一般式（１）における各基の定義について、以下に詳述する。

[0023] R^1は、水素原子又はメチル基を示す。

[0024] Q^1は、エステル結合又はアミド結合を示す。

[0025] R^2は、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基で置換されている炭素原子数１～１０のアルキル基又は炭素原子数６～１０の芳香族炭化水素基を示す。

「炭素原子数１～５のアルコキシメチル基」は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、その具体例としては、上記と同様のものが挙げられ、好適な炭素原子数も上記と同様である。

「炭素原子数１～１０のアルキル基」は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、その具体例としては、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、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ｔｅｒｔ－ペンチル基、１－エチルプロピル基、ｎ－ヘキシル基、イソヘキシル基、１，１－ジメチルブチル基、２，２－ジメチルブチル基、３，３－ジメチルブチル基、２－エチルブチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられる。該アルキル基の炭素原子数は、好ましくは１～６であり、より好ましくは１～４である。

また、R^2における炭素原子数６～１０の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、１－ナフチル基、２－ナフチル基等が挙げられる。

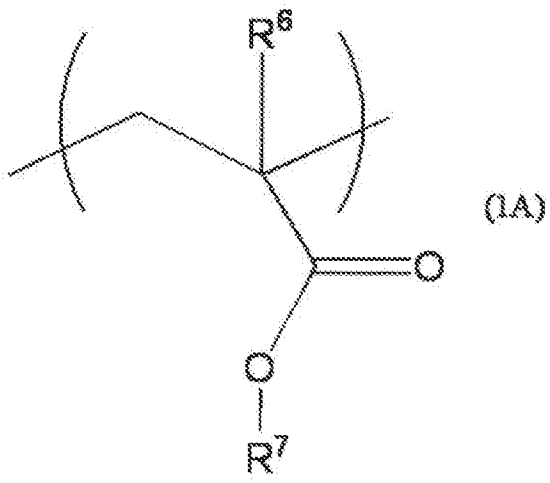
R^2は、本発明の組成物に後述の（Ｂ）光酸発生剤を含有させ、これを用いて形成された塗布膜に感光性を付与した場合に、本発明の組成物を用いて形成された塗布膜の露光後に、（Ｂ）光酸発生剤を触媒として反応性を有する架橋反応部位として作用させる観点から、好ましくは、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基（より好ましくはヒドロキシ基）で置換されている炭素原子数１～１０（より好ましくは１～６、特に好ましくは１～４）のアルキル基、又は少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基（より好ましくはヒドロキシ基）で置換されているフェニル基である。

[0026] 一般式（１）で表される構造単位は、R^1が、水素原子又はメチル基であり、Q^1が、エステル結合であり、R^2が、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基で置換されている炭素原子数１～１０（より好ましくは１～６、特に好ましくは１～４）のアルキル基であることが好ましい。

[0027] 一般式（１）で表される構造単位は、好ましくは、一般式（１Ａ）で表される構造単位である。

[0028]

[化4]



(1A)

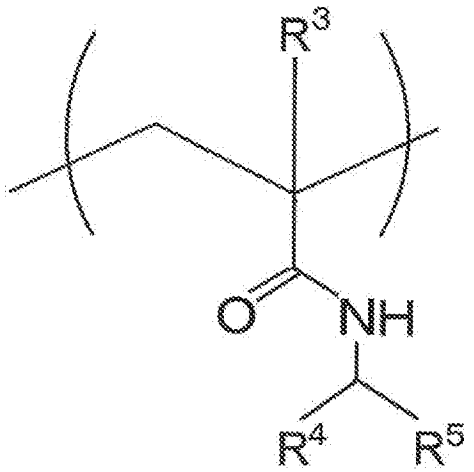
[0029] 〔式中、Ｒ[6]は上記Ｒ[1]と同義であり、Ｒ[7]は上記Ｒ[2]と同義である。〕

[0030] 成分Ａ１は、一般式（１）で表される構造単位を１種単独で含んでもよいし、２種以上含んでもよい。

[0031] 成分Ａ１は、本発明の目的を損なわない限り、一般式（１）で表される構造単位以外の構造単位を含んでもよく、成分Ａ１の全構造単位に対する、一般式（１）で表される構造単位の含有割合は、架橋反応を効率的に行わせる観点から、５モル％以上が好ましく、１５モル％以上がより好ましい。

[0032] 成分Ａ１は、さらに一般式（２）：

[0033] [化5]



(2)

[0034] 〔式中、

Ｒ[3]は、水素原子又はメチル基を示し、

R^4およびR^5は、同一または異なっていてもよく、水素原子又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基を示す。〕

で表される構造単位を含むことが望ましい。

[0035] 成分Ａ１は、一般式（２）で表される構造単位を１種単独で含んでもよいし、２種以上含んでもよい。

[0036] 一般式（２）のR^4およびR^5における「炭素原子数１～４のアルキル基」は、直鎖状又は分岐鎖状のいずれでもよく、その具体例としては、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、イソブチル基を挙げることができる。

本発明において「ヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されていてもよい」とは上記「炭素原子数１～４のアルキル基」に含まれる水素原子の一部又は全部がヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されていてもよいことを示す。

一般式（２）で表される構造単位は、R^3が、水素原子又はメチル基であり、R^4およびR^5がともにメチル基であるのがより好ましい。

[0037] 成分Ａ１の重量平均分子量は、適切な塗布膜厚形成の観点から、好ましくは１，０００～１，０００，０００の範囲であり、より好ましくは５，０００～５００，０００の範囲であり、特に好ましくは１０，０００～２００，０００の範囲である。本発明において「重量平均分子量」とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）にて測定される、ポリスチレン換算の分子量をいう。

[0038] 成分Ａ１は単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0039] 成分Ａ１は、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって製造することができる。例えば、各構造単位に対応する単量体（一般式（１）で表される構造単位に対応する単量体、一般式（１）で表される構造単位以外の構造単位（好ましくは一般式（２）で表される構造単位）に対応する単量体）を、適当な溶媒（例、プロピレングリコールモノエチルエーテル等）中で、適当

な重合開始剤（例、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル等）を使用して重合すること等により製造できるが、これに限定されない。また、市販品を使用してもよい。

[0040] 一般式（１）で表される構造単位に対応する単量体としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（例えば、ＣＡＳ番号：８６８－７７－９の化合物）、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート（例えば、ＣＡＳ番号：９２３－２６－２の化合物）、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート（例えば、ＣＡＳ番号：２４７８－１０－６の化合物）、Ｎ－ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド（例えば、ＣＡＳ番号：９２３－０２－４の化合物）、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド（例えば、ＣＡＳ番号：５２３８－５６－２の化合物）、Ｎ－（２－ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド（例えば、ＣＡＳ番号：２６０９９－０９－２の化合物）、ｐ－ヒドロキシ（メタ）アクリルアニリド（例えば、ＣＡＳ番号：１９２４３－９５－９の化合物）、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド又はＮ－ブトキシメチル（メタ）アクリルアミドが好ましく、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが最も好ましい。

[0041] 一般式（２）で表される構造単位に対応する単量体としては、例えば、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－メチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－エチルプロピル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－プロピルブチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（１－ブチルペンチル）（メタ）アクリルアミド、２－カルボキシイソプロピル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられ、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、２－カルボキシイソプロピル（メタ）アクリルアミド又は２－ヒドロキシイソプロピル（メタ）アクリルアミドが最も好ましい。

成分Ａ１が、一般式（２）で表される構造単位を有する場合、本発明の組成物を用いて形成された塗布膜は温度応答性を有する。この場合、成分Ａ１の全構造単位に対する、一般式（２）で表される構造単位の含有割合は、６０～９５モル％が好ましい。なお、本発明の組成物を用いて形成された塗布膜は、温度応答性を有することで、例えば、温度に応じて大きさが変化する塗布膜パターンを形成することができ、当該塗布膜及び塗布膜パターンは、例えば（ｉ）水や薬剤等を塗布膜内に留まらせたり、放出したりできるドラッグデリバリーシステム（ＤＤＳ）や薬剤シートへの応用、（ｉｉ）表面の疎水／親水を制御することで、物質の付着性を制御できるデバイス等への応用等が期待される点で有利である。

[0042] 成分Ａ１は、一般式（１）で表される構造単位及び一般式（２）で表される構造単位に加え、さらに任意の構造単位を含んでいてもよい。かかる任意の構造単位は、本発明の組成物を用いて形成された塗布膜の性能を損なわず、上記一般式（１）で表される構造単位に対応する単量体及び一般式（２）で表される構造単位に対応する単量体と重合することができる単量体由来の構造単位であれば特に制限は無い。このような単量体としては、例えば、アルキル基の炭素原子数が１～１０の(メタ)アクリル酸エステル類、ベンジル（メタ）アクリレート、アクリルアミド類（例、アクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、Ｎ－アリールアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリールアクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類（例、メタクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド、Ｎ－アリールメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリールメタクリルアミド、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルメタクリルアミド等）が挙げられる。これらはいずれか１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

例えば疎水性の側鎖を有する、アルキル基の炭素原子数が１～１０の(メタ

)アクリル酸エステル類やベンジル（メタ）アクリレート等を使用した場合、成分Ａ１の親疎水バランスを調整することができる。

[0043] 本発明の塗布膜形成用組成物における成分Ａの含有量は、適度な厚さの塗布膜形成や、本発明の塗布膜形成組成物の保存安定性の観点から、溶剤を除く塗布膜形成用組成物の固形分を基準に、好ましくは６０～９５重量％であり、より好ましくは７０～９０重量％である。

[0044]（成分Ｂ）

本発明の塗布膜形成組成物は、（Ｂ）光酸発生剤（以下、単に「成分Ｂ」とも称する）を含んでいてもよい。成分Ｂは、露光により直接若しくは間接的に酸を発生する化合物であれば特に制限はなく、例えば、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ニトロベンジル化合物、鉄アレーン錯体、ベンゾイントシラート化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、シアノ基含有オキシムスルホナート化合物及びナフタルイミド系化合物等が挙げられる。

[0045] ジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（ｐ－トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

[0046] オニウム塩化合物としては、例えば、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0047] スルホンイミド化合物としては、例えば、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ノルマルブタンスルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（カンファースルホニルオキシ）スクシンイミド、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ナフタルイミド等が挙げられる。

[0048] ニトロベンジル化合物としては、例えば、ｐ－トルエンスルホン酸２－ニトロベンジル、ｐ－トルエンスルホン酸２，６－ジニトロベンジル、ｐ－ト

ルエンスルホン酸２，４－ジニトロベンジル等が挙げられる。

[0049] 鉄アレーン錯体としては、例えば、ビスシクロペンタジエニル－（η６－イソプロピルベンゼン）－鉄（ＩＩ）ヘキサフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0050] ベンゾイントシラート化合物としては、例えば、ベンゾイントシラート、α－メチルベンゾイントシラート等が挙げられる。

[0051] ハロゲン含有トリアジン化合物としては、例えば、２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン、２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン、２－［２－（２－フリル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン、２－［２－（５－メチル－２－フリル）エテニル］－４，６－ビス（トリクロロメチル）－１，３，５－トリアジン等が挙げられる。

[0052] シアノ基含有オキシムスルホナート化合物としては、例えば、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシベンジルシアニド、α－（トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシベンジルシアニド、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシベンジルシアニド、α－（プロピルスルホニルオキシイミノ）－４－メチルベンジルシアニド等が挙げられる。

[0053] ナフタルイミド系化合物としては、例えば、６－（ｎ－ブチルチオ）－２－(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオン、６－（ｎ－ブチルチオ）－２－(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオンおよび６－（イソプロピルチオ）－２－(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオン等が挙げられる。

[0054] （Ｂ）光酸発生剤は、好ましくはナフタルイミド系化合物であり、より好ましくは６－（ｎ－ブチルチオ）－２－(パーフルオロブチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオン、６－（ｎ－ブチルチオ

）－２－(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオンおよび６－（イソプロピルチオ）－２－(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオンである。

[0055] 本発明の組成物が（Ｂ）光酸発生剤を含有する場合、（Ｂ）光酸発生剤の含有量は、本発明の塗布膜形成用組成物が露光による良好なパターニング性能を得るために、溶剤を除く塗布膜形成用組成物の固形分を基準に、好ましくは０．１～２０重量％、より好ましくは０．５～１５重量％、さらに好ましくは１～１３重量％である。

[0056] 本発明の塗布膜形成用組成物が（Ｂ）光酸発生剤を含有する場合、（Ｂ）光酸発生剤は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0057] （成分Ｃ）

本発明の塗布膜形成用組成物は、酸存在下で反応性基と反応する（Ｃ）架橋剤（以下、単に「成分Ｃ」とも称する）を含有することが好ましい。（Ｃ）架橋剤は１種のみを使用してもよく、２種以上を併用してもよい。なお、（Ａ）有機重合体中に互いに反応する２種以上の反応性基が存在する場合には、（Ａ）有機重合体は架橋剤無しで架橋することができる（自己架橋）。このような場合には、本発明の塗布膜形成用組成物は（Ｃ）架橋剤を含まなくてもよい。

[0058] 成分Ｃは、酸存在下で反応性基と反応するものである限り、特に制限は無く、感光性組成物の分野で通常使用されているものを、本発明でも使用することができる。

[0059] 成分Ｃとしては、例えば、グリコールウリル化合物、メラミン化合物等が挙げられる。

[0060] グリコールウリル化合物としては、例えば、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（エトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（プロポキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル

）グリコールウリル等が挙げられる。

[0061] メラミン化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等が挙げられる。

[0062] 成分Ｃは、好ましくは、グリコールウリル化合物であり、より好ましくは１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（エトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（プロポキシメチル）グリコールウリル、および１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリルからなる群から選ばれる少なくとも一つであり、さらに好ましくは１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリルである。

[0063] 成分Ｃを使用する場合、その含有量は、良好なパターニング特性および充分な温度応答性を得るために、溶剤を除く塗布膜形成用組成物の固形分を基準に、好ましくは０．１～４０重量％、より好ましくは０．５～３０重量％、さらに好ましくは１～２０重量％である。

[0064]（成分Ｄ）

本発明の塗布膜形成用組成物は、溶剤として、（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコール（以下、単に「成分Ｄ」とも称する）を含む。当該成分Ｄが溶剤として用いられることで、本発明の組成物は、特に樹脂製基材を侵食することなく、生体適合性塗布膜を形成できる。

[0065] 炭素原子数２～５のメトキシアルコールの具体例としては、メトキシメタノール（ＣＡＳ番号；４４６１－５２－３）、２－メトキシエタノール（ＣＡＳ番号；１０９－８６－４）、２－メトキシ－１－プロパノール（ＣＡＳ番号；１５８９－４７－５）、３－メトキシ－１－プロパノール（ＣＡＳ番号；１５８９－４９－７）、２－メトキシ－１－ブタノール（ＣＡＳ番号；１５４６７－２５－１）、３－メトキシ－１－ブタノール（ＣＡＳ番号；２５１７－４３－３）等が挙げられる。該メトキシアルコールの炭素原子数は、好ましくは２～４であり、より好ましくは３～４である。

[0066] 成分Ｄは、好ましくは２－メトキシエタノール（ＣＡＳ番号；１０９－８６－４、別名称としてエチレングリコールモノメチルエーテル、メチルセルソルブ、メチルグリコール）である。

[0067] 成分Ｄの含有量は、塗布膜の膜厚をコントロールするため、および本発明の塗布膜形成用組成物が感光性を有する場合、良好なパターニング特性を得るために、塗布膜形成用組成物を基準に、好ましくは５０～９９．５重量％、より好ましくは７０～９９．５重量％、さらに好ましくは８５～９９重量％である。

[0068] 本発明の塗布膜形成用組成物における成分Ａの含有割合（即ち、塗布膜形成用組成物を基準する成分Ａの含有量）は、適度な厚さの塗布膜製造や、本発明の塗布膜形成組成物の保存安定性の観点から、０．１～９０重量％が好ましく、０．５～７０重量％がより好ましい。

本発明の塗布膜形成用組成物が成分Ｂを含有する場合、当該塗布膜形成用組成物における成分Ｂの含有割合（即ち、塗布膜形成用組成物を基準する成分Ｂの含有量）は、温度応答性樹脂の特性を保つ観点から、０．０１～５０重量％が好ましく、０．０５～４０重量％がより好ましく、０．１～２０重量％が特に好ましい。

本発明の塗布膜形成用組成物が成分Ｂを含有する場合、本発明の塗布膜形成用組成物に含まれる成分Ａと成分Ｂの重量比（成分Ａの重量／成分Ｂの重量）は、成分Ａと成分Ｂとの反応効率の観点から、０．０１～５０が好ましく、０．１～４０がより好ましい。

本発明の塗布膜形成用組成物が成分Ｃを含有する場合、本発明の塗布膜形成用組成物における成分Ｃの含有割合（即ち、塗布膜形成用組成物を基準する成分Ｃの含有量）は、成分Ａとの反応効率の観点から、０．０１～１５重量％が好ましく、０．０３～１０重量％がより好ましく、０．０５～５重量％が特に好ましい。

[0069] 本発明の塗布膜形成組成物は、本発明の目的を著しく損なわない限り、成分Ａ～Ｄ以外に、添加剤を必要に応じて含んでもよい。当該添加剤としては

、例えば、界面活性剤、レオロジー調整剤、薬剤、微粒子等が挙げられる。

[0070] 本発明の塗布膜形成組成物は、成分Ａ及び成分Ｄを混合し、所望により成分Ｂ及び／又は成分Ｃを混合するか、或いは、これらに上記の添加剤をさらに混合して調製される。混合方法は特に制限されず、自体公知の方法又はそれに準ずる方法によって混合すればよい。

[0071] （塗布膜を有する基材、パターン付き基材、該基材の製造方法およびパターン形成方法）

本発明の塗布膜形成用組成物を用いて形成された塗布膜を表面の少なくとも一部に有する基材は、本発明の塗布膜形成用組成物を、例えばスピンコート、スリットコート等の方法で基材の表面の少なくとも一部に塗布した後、溶剤を除去することによって、塗布膜を基材の表面の少なくとも一部に形成することで製造できる。本発明は、このような塗布膜を有する基材も提供する。

[0072] 本発明のパターン付き基材は、基材の表面の少なくとも一部に、成分Ａ、成分Ｂ及び成分Ｄを少なくとも含有する本発明の塗布膜形成用組成物を用いて塗布膜を形成する工程、フォトリソグラフィ法によるパターニング工程（具体的には、塗布膜に光を照射する工程、及び露光後の塗布膜を現像する工程）を含む製造方法により製造することができる。本発明は、このようなパターン付き基材も提供する。本発明のパターン付き基材は、本発明の塗布膜形成用組成物を１種のみ用いて製造した１種のパターンを有する基材であってもよく、本発明の塗布膜形成用組成物を２種以上用いて製造した２種以上のパターンを有する基材であってもよい。

[0073] パターンの形状に特に制限は無く、基材の上側から観察した場合、例えば、四角状、丸状、線状、ラインアンドスペース等が挙げられる。２種以上の応答温度の異なるパターンが存在する場合、それらは隣接して形成されていてもよく、離して形成されていてもよい。上側から観察したパターンの大きさおよびパターン断面から観察した高さに特に制限は無い。パターンの大きさ（すなわち、四角の一辺の幅、丸の直径、線の幅、ラインアンドスペース

のライン幅とスペース幅等）は、例えば０．１～１０００μｍ、パターンの高さは、例えば５ｎｍ～１０００μｍである。これらパターンの形状は、露光工程時に、透過光の形状が異なる複数のマスクを用いることで制御可能である。

[0074] 本発明のパターン付き基材は、自体公知の方法、例えば以下に記載するような方法で製造できる。まず、成分Ａ、成分Ｂ及び成分Ｄを少なくとも含有する本発明の塗布膜形成用組成物をスピンコート、スリットコート等の方法で基材に塗布し、溶剤除去することによって、基材の表面の少なくとも一部に塗布膜を形成する。該塗布膜に例えば、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）、紫外線、深紫外線、電子線、各種レーザー（例、ＫｒＦエキシマレーザー（波長２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（波長１９３ｎｍ）、Ｆ２エキシマレーザー（波長１５７ｎｍ）等のエキシマレーザー等）、水銀ランプ光、ＬＥＤ光等の光を、所望のパターンを得るためにマスクを介して照射すると、露光部分のみで酸が発生し、それによる架橋（硬化）が生ずる。これらの中でも、本発明の塗布膜は、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）、紫外線、深紫外線、電子線が好ましく用いられる。この後、露光後ベーク（ＰＥＢ）を行なうことが望ましい。露光後の塗布膜を、現像液等で現像を行い、未露光部（塗膜の未硬化部分）を除去してパターン付き基材を製造することができる。

２種以上のパターンを有する基材は、組成が異なる塗布膜形成用組成物毎に上記操作を繰り返すことによって、製造することができる。

[0075] 塗布膜を有する基材及びパターン付き基材に用いられる基材の材料としては、例えば、金属、半金属、金属含有化合物、半金属含有化合物、樹脂等が挙げられる。本発明の組成物を用いれば、特に樹脂製基材を侵食することなく、生体適合性塗布膜を形成可能であるため、樹脂製基材を用いる場合に本発明は特に有用である。

[0076] 金属または半金属としては、例えば、アルミニウム、ニッケルチタン、ス

テンレス（ＳＵＳ３０４、ＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ等）、シリコン等が挙げられる。

[0077] 金属含有化合物または半金属含有化合物としては、例えば、セラミックス、金属酸化物または半金属酸化物（ガラス、酸化ケイ素、アルミナ等）、金属炭化物または半金属炭化物、金属窒化物または半金属窒化物（窒化ケイ素等）、金属ホウ化物または半金属ホウ化物等が挙げられる。

[0078] 樹脂は、天然樹脂、変性天然樹脂および合成樹脂のいずれでもよい。天然樹脂としては、例えば、セルロース等が挙げられる。変性天然樹脂として、例えば、三酢酸セルロース（ＣＴＡ）、デキストラン硫酸を固定化したセルロース等が挙げられる。合成樹脂としては、例えば、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリエステル系ポリマーアロイ（ＰＥＰＡ）、ポリスチレン（ＰＳ）、ポリスルホン（ＰＳＦ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリメチルメタクリレート（ＰＭＭＡ）、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリウレタン（ＰＵ）、エチレンビニルアルコール（ＥＶＡＬ）、ポリエチレン（ＰＥ）、ポリエステル（ＰＥ）、ポリプロピレン（ＰＰ）、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、ポリエーテルスルホン（ＰＥＳ）、ポリ－Ｎ－イソプロピルアクリルアミド等が挙げられるが、これらの中でも、例えば生体適合性が必要な細胞培養基材等として一般的に使用される、ポリスチレン（ＰＳ）が特に望ましい。

実施例

[0079] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

[0080] ［重量平均分子量の測定］

本実施例において、有機重合体１の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。測定に用いた装置、測定条件は次の通りである

装置：ＴＯＳＯＨ　ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ　ｓｙｓｔｅｍ

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＫＦ－８０３Ｌ、ＫＦ－８０２及びＫＦ－８０１

カラム温度：４０℃

溶離液：ＤＭＦ

流量：０．６ｍｌ／分

検出器：ＲＩ

標準試料：ポリスチレン

[0081] ＜製造例１：有機重合体１の合成＞

Ｎ－イソプロピルアクリルアミド２０．０ｇ（０．１７７ｍｏｌ）、２－ヒドロキシエチルアクリレート５．１３ｇ（０．０４４ｍｏｌ）及び２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業株式会社製）０．２５ｇをプロピレングリコールモノメチルエーテル２５．１ｇに溶解させ、窒素雰囲気下８０℃で２４時間反応させ、有機重合体１を含む溶液を得た。その後、ヘキサンで再沈殿させ、得られた沈殿を真空オーブン下４０℃で乾燥させた。仕込み通りに反応が進行しているとすると、有機重合体１の全構造単位に対する、Ｎ－イソプロピルアクリルアミドに由来する構造単位の含有割合は８０モル％であり、２－ヒドロキシエチルアクリレートに由来する構造単位の含有割合は２０モル％である。有機重合体１の重量平均分子量は、ポリスチレン換算で１９，０００であった。

[0082] （塗布膜形成用組成物の調製）

＜実施例１＞

有機重合体１：０．５ｇに、架橋剤（１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル）０．０３５ｇ、光酸発生剤（６－（ｎ－ブチルチオ）－２－(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)－２－アザ－２Ｈ－フェナレン－１，３－ジオン）０．０７５ｇ、および２－メトキシエタノール５０．２ｇを加え、塗布膜形成用組成物１を得た。

[0083] ＜比較例１～１７＞

実施例１の２－メトキシエタノールを表１記載の溶剤に変えた以外は、実施例１と同様にして塗布膜形成用組成物２～１８を得た。

[0084] ［プラシャーレの溶剤耐性］

ポリスチレン製アズノールシャーレ（φ（ファイ）４０×１５）（アズワン株式会社製）へ表１記載の溶剤を１ｍＬ入れ２４時間室温で放置した。その後プラシャーレ内の溶剤を回収した後、プラシャーレの性状を見ることで当該プラシャーレの溶剤耐性を確認した。プラシャーレへの溶剤試験後性状の評価は、変化のなかったもの（白濁、溶解及び割れが確認されなかったもの）を「〇」とし、白濁、溶解及び割れの少なくとも一つが確認されたものを「×」として行った。結果を表１に示す。

[0085] [塗布膜形成用組成物の各種溶剤に対する溶解性]

実施例１及び比較例１～１７の塗布膜形成用組成物中に含まれる固形分の溶解状態を目視観察した。各塗布膜形成用組成物の溶解性は、下記の基準に従って評価した。

〇；沈殿等が発生せず、透明液体状態。

×；組成物中の固形分が完全溶解せず、析出した状態。

結果を表１に示す。

[0086]

[表1]

	塗布膜形成用組成物	溶剤種	プラシャーレへの溶剤試験後性状	塗布膜形成用組成物の溶解性
実施例1	1	2－メトキシエタノール	○（変化なし）	○
比較例1	2	エタノール	○（変化なし）	×
比較例2	3	2－エトキシエタノール	×（白濁）	○
比較例3	4	2－ｎ－ブトキシエタノール	×（割れ）	○
比較例4	5	1－プロパノール	○（変化なし）	×
比較例5	6	2－プロパノール	○（変化なし）	×
比較例6	7	1，3－ブロパンジオール	○（変化なし）	×
比較例7	8	プロピレングリコールモノメチルエーテル	×（白濁）	○
比較例8	9	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	×（溶解）	○
比較例9	10	プロピレングリコールモノエチルエーテル	×（割れ）	○
比較例10	11	プロピレングリコールモノプロピルエーテル	×（割れ）	○
比較例11	12	プロピレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル	×（割れ）	○
比較例12	13	1－ブタノール	○（変化なし）	×
比較例13	14	2－メチル－1－ブタノール	○（変化なし）	×
比較例14	15	3－メチル－1－ブタノール	○（変化なし）	×
比較例15	16	4－メチル－2－ペンタノール	○（変化なし）	×
比較例16	17	アセトン	×（溶解）	○
比較例17	18	シクロヘキサノン	×（溶解）	○

[0087] ［感度試験］

塗布膜形成用組成物１を、シリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗

布し、ホットプレート上で８０℃で１分間プリベークしてシリコンウェハ上に塗布膜を形成した。次いで、ｉ線アライナーＰＬＡ－５０１（キヤノン（株）製）を用いて、露光量を変化させて塗布膜を露光した。次いで、オーブン中で８０℃で２０時間、露光後ベーク（ＰＥＢ）した。露光後ベークした塗布膜をイソプロピルアルコールで１分間曝露し、その後６０℃の水で３分間振とうしながらリンスを行った。その後、塗布膜を６０℃で１０分間乾燥させ、露光エリアの塗布膜の膜厚を測定した。結果を図１に示す。

なお、露光後ベーク（ＰＥＢ）の時間を２０時間から５時間に変えた以外は上記と同様に行った場合も、上記と同様の結果が得られた。

[0088] ［パターニング試験］

塗布膜形成用組成物１を、Ｎｕｎｃ　Ｔｈｅｒｍａｎｏｘカバースリップ（ポリエステル製）（Ｔｈｅｒｍｏ　Ｆｉｓｈｅｒ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ，　Ｉｎｃ．社製）上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において８０℃で１分間プリベークしてシリコンウェハ上に塗布膜を形成した。次いで、ｉ線アライナーＰＬＡ－５０１（キヤノン（株）製、露光量：２０００ｍＪ／ｃｍ^2）を用いて、間隔２０μｍのラインパターンのマスク（すなわち、開口部幅２０μｍ、マスク部幅２０μｍのマスク）を介して露光した。次いで、オーブン中で８０℃で２０時間露光後ベーク（ＰＥＢ）した。露光後ベークした塗布膜をイソプロピルアルコールで１分間曝露し、その後６０℃の水で３分間振とうしながらリンスを行った。その後、６０℃で１０分間乾燥させ、パターン付き基材を得た。パターン付き基材の表面を原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope、ＡＦＭ）（ブルカー・エイエックスエス（株）製「Ｄｉｍｅｎｓｉｏｎ　Ｉｃｏｎ」）を用いて観察し、パターン（塗布膜）がある部分およびパターンが無い部分の厚さ及び幅を測定した。結果を図２に示す。

[0089] 塗布膜形成用組成物１から、良好なパターン（ライン幅：２０μｍ、スペース幅：２０μｍのラインアンドスペースのパターン）を有する基材（パターン付き基材）が得られた。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の生体適合性塗布形成用組成物は、樹脂製基材上に生体適合性塗布膜を形成する際に特に有用である。

[0091] 本出願は、日本で出願された特願2015-32149（出願日：2015年2月20日）を基礎としており、その内容は本明細書に全て包含されるものである。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）有機重合体と、溶剤として（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールとを含む、生体適合性塗布膜形成用組成物。

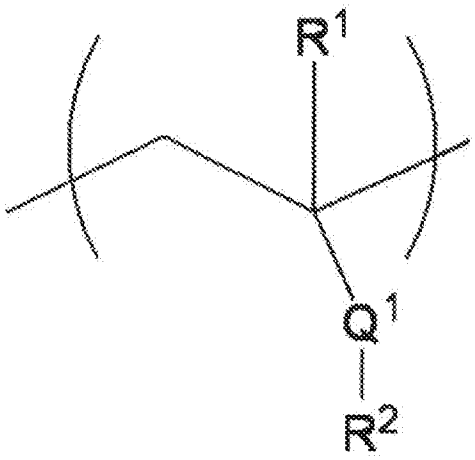
[請求項2] 上記（Ｄ）炭素原子数２～５のメトキシアルコールが、２－メトキシエタノールである、請求項１記載の組成物。

[請求項3] 上記（Ａ）有機重合体が、ヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基及び炭素原子数１～５のアルコキシメチル基から選ばれる少なくとも１種の有機基を側鎖に有する構造単位を含む有機重合体を含む、請求項１又は２記載の組成物。

[請求項4] 上記（Ａ）有機重合体が、

（Ａ１）一般式（１）：

[化1]



(1)

〔式中、

R^1は、水素原子又はメチル基を示し、

Q^1は、エステル結合又はアミド結合を示し、

R^2は、少なくとも１個の水素原子がヒドロキシ基、ヒドロキシメチル基又は炭素原子数１～５のアルコキシメチル基で置換されている炭素原子数１～１０のアルキル基又は炭素原子数６～１０の芳香族炭化水素基を示す。〕

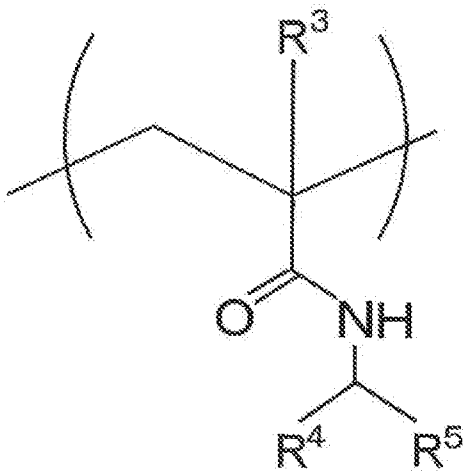
で表される構造単位を含む有機重合体を含む、請求項１～３のいずれ

か１項に記載の組成物。

[請求項5] 上記（Ａ１）有機重合体が、

一般式（２）：

[化2]



(2)

〔式中、

R^3は、水素原子又はメチル基を示し、

R^4およびR^5は、同一または異なっていてもよく、水素原子又はヒドロキシ基若しくはカルボキシ基で置換されていてもよい炭素原子数１～４のアルキル基を示す。〕

で表される構造単位をさらに含む、請求項４記載の組成物。

[請求項6] さらに（Ｂ）光酸発生剤を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載の組成物。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の組成物で形成された塗布膜を表面に有する基材。

[請求項8] 基材がポリスチレンを含む、請求項７記載の基材。

[請求項9] 基材の表面に、請求項１～６のいずれか１項に記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程を含む、表面に塗布膜を有する基材の製造方法。

[請求項10] 基材がポリスチレンを含む、請求項９記載の製造方法。

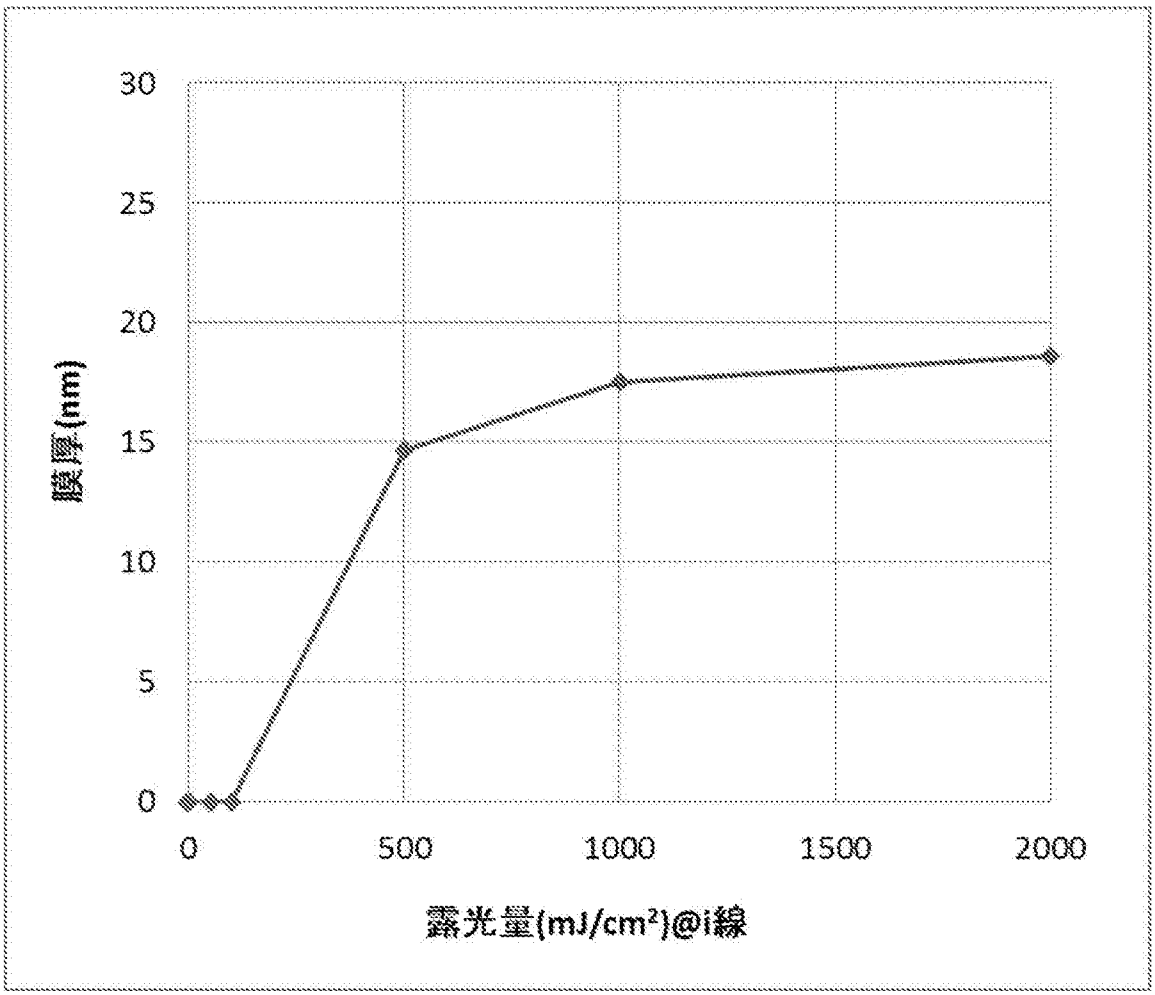
[請求項11] 請求項６記載の組成物を用いて形成されたパターンを表面に有する

基材。

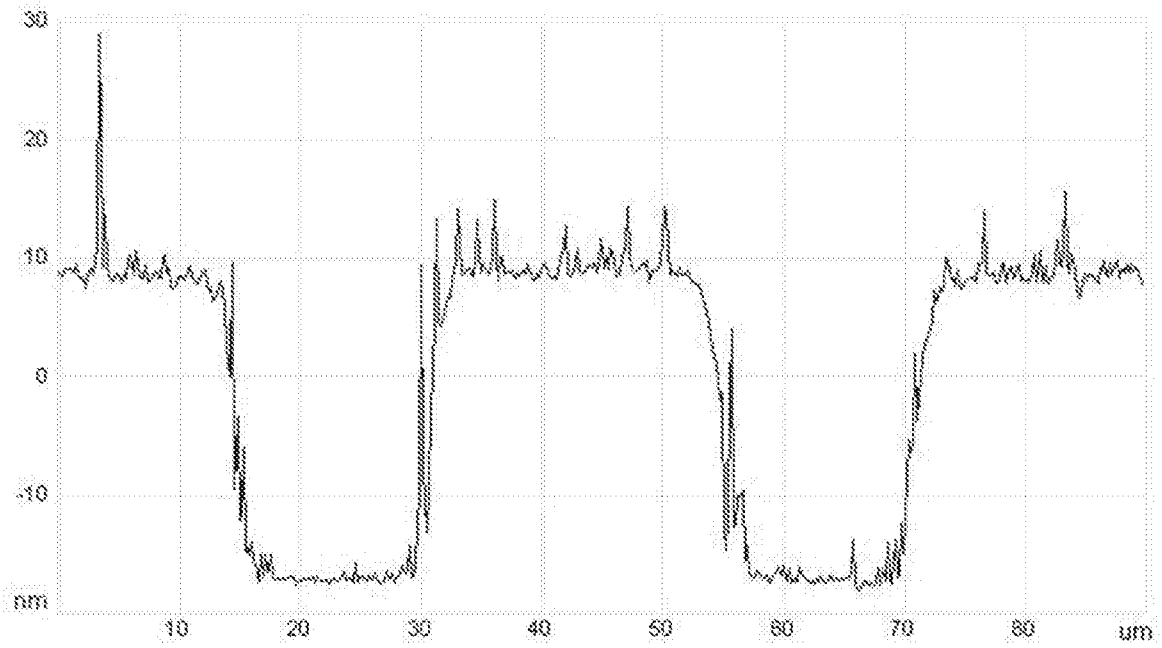
[請求項12] 基材の表面に、請求項６記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程、該塗布膜に光を照射する工程、及び露光後の塗布膜を現像する工程を含む、パターン付き基材の製造方法。

[請求項13] 基材の表面に、請求項６記載の組成物を用いて塗布膜を形成する工程、該塗布膜に光を照射する工程、及び露光後の塗布膜を現像する工程を含む、パターン形成方法。

[図1]


30
25
20
15
10
5
0
膜厚(nm)
0
500
1000
1500
2000
露光量(mJ/cm²)@i線

[図2]


30
20
10
0
-10
nm
10
20
30
40
50
60
70
80
um

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/054799

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09D201/00(2006.01)i, *C08J7/04*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D133/14*(2006.01)i, *C09D133/26*(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/038*(2006.01)i, *G03F7/09*(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)
C09D201/00, C08J7/04, C09D7/12, C09D133/14, C09D133/26, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/09, C12M3/00

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 2005/095510 A1 (Toyama-Ken), 13 October 2005 (13.10.2005), claims 1 to 3, 9, 10, 12, 21; paragraphs [0015], [0024], [0029], [0036] to [0039]; example 6 & JP 004140924 B	1-7,9,11-13 8,10
X Y	JP 2006-158961 A (JSR Corp.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims 1, 2; paragraphs [0007], [0018] to [0021], [0035], [0039]; examples & US 2006/0105099 A1 claims 1 to 2; paragraphs [0008], [0025] to [0030], [0044], [0048]; examples & US 2009/0221743 A1 & EP 001655354 A2	1-4,7-10 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	Date of mailing of the international search report
07 March 2016 (07.03.16)	22 March 2016 (22.03.16)
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/JP2016/054799

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-023508 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 06 February 2014 (06.02.2014), claims 1, 2; paragraphs [0026], [0030] to [0032], [0037], [0038], [0108] to [0114] (Family: none)	1-4,6-13
Y	JP 2013-057058 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 28 March 2013 (28.03.2013), claims 1, 6; paragraphs [0001] to [0011], [0055], [0057]; examples & US 2014/0235748 A1 claims 1, 6; paragraphs [0001] to [0030], [0092], [0094] to [0095]; examples & JP 2013-056146 A & WO 2013/024815 A2 & EP 002746308 A2 & CN 103781812 A	5,8,10
Y	JP 9-023876 A (Kao Corp.), 28 January 1997 (28.01.1997), claims 1, 3; paragraphs [0002] to [0005], [0015]; examples (Family: none)	8,10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５４７９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D201/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(2006.01)i, C09D133/26(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/09(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.　C09D201/00, C08J7/04, C09D7/12, C09D133/14, C09D133/26, G03F7/004, G03F7/038, G03F7/09, C12M3/00

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	WO 2005/095510 A1（富山県）2005.10.13, ［請求項１］～［請求項３］、［請求項９］、［請求項１０］、［請求項１２］、［請求項２１］、［００１５］、［００２４］、［００２９］、［００３６］～［００３９］、実施例６ & JP 004140924 B	1-7,9,11-13 8,10

☑　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	国際調査報告の発送日
０７．０３．２０１６	２２．０３．２０１６

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）　４Ｖ　６２８８
牟田　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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
X Y	JP 2006-158961 A（ＪＳＲ株式会社）2006.06.22, ［請求項１］、［請求項２］、［００００７］、［００１８］～［００２１］、［００３５］、［００３９］、実施例 & US 2006/0105099 A1, claims 1-2, [0008], [0025]-[0030], [0044], [0048], examples & US 2009/0221743 A1 & EP 001655354 A2	1-4,7-10 5
X	JP 2014-023508 A（東京応化工業株式会社）2014.02.06, ［請求項１］、［請求項２］、［００２６］、［００３０］～［００３２］、［００３７］、［００３８］、［０１０８］～［０１１４］ （ファミリーなし）	1-4,6-13
Y	JP 2013-057058 A（一般財団法人川村理化学研究所）2013.03.28, ［請求項１］、［請求項６］、［００００１］～［００１１］、［００５５］、［００５７］、実施例 & US 2014/0235748 A1, claims 1,6, [0001]-[0030], [0092], [0094]-[0095], examples & JP 2013-056146 A & WO 2013/024815 A2 & EP 002746308 A2 & CN 103781812 A	5,8,10
Y	JP 9-023876 A（花王株式会社）1997.01.28, ［請求項１］、［請求項３］、［０００２］～［０００５］、［００１５］、実施例 （ファミリーなし）	8,10