

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/033146 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 15/08 (2006.01) *C09D 133/04* (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01) *C09D 201/02* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C09K 3/18* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
C08F 292/00 (2006.01)

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033133

(22) 国際出願日: 2022年9月2日(02.09.2022)

(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 2021-144123 2021年9月3日(03.09.2021) JP
特願 2021-144124 2021年9月3日(03.09.2021) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(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))

(72) 発明者: 張 替 尊 子 (**HARIGAE, Takako**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 水島 千帆(**MIZUSHIMA, Chiho**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 篠倉 智則(**SHINOKURA, Tomonori**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 **W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM)**; 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) **Title:** SUBSTRATE WITH FILM FORMED THEREON

(54) 発明の名称: 成膜基板

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a novel substrate with a film formed thereon, in which a high-density film is formed on at least a part of a metal surface present on a substrate. Provided is a substrate with a film formed thereon, wherein a film which contains a compound having a structural unit derived from a monomer and an adsorption group is formed on at least a part of a metal surface present on a substrate, and the specific gravity of the metal is not more than 19.30 g/cm³.

(57) 要約: 少なくとも基板に存在する金属表面の一部に高密度の膜が形成された新規成膜基板を提供することを目的とする。基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および単量体由来する構造単位を有する化合物を含む膜が形成されており、該金属の比重が、19.30 g/cm³以下である、成膜基板。



WO 2023/033146 A1

明 細 書

発明の名称：成膜基板

技術分野

[0001] 本発明は、成膜基板に関する。

背景技術

[0002] 従来、成膜された基板は、開始剤をあらかじめ基板に塗布し、モノマーを供給することで重合させ、基板にポリマーとして吸着させて得ることが知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公報第2019／131872号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来より、基板を成膜し、表面を改質する方法は知られていたが、基板の金属部分を選択的に成膜して改質する技術が要望されていた。

[0005] よって本発明は、少なくとも基板に存在する金属表面の一部に高密度膜を形成した新規成膜基板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

[0006] 本発明者は、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。

[0007] 本開示は、以下のとおりである。

[1] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を含む膜が形成されており、該金属の比重が、 19.30 g/cm^3 以下である、成膜基板。

[0008] [2] 上記吸着基が、SH基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、イソシアネート基、不飽和炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、およびアミノ基からなる群より選択される基の1種以上である、[1]に記載の成膜基板

。

[0009] [3] 上記単量体に由来する構造単位が、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位、及び芳香族基含有単量体に由来する構造単位から選択される1種以上の構造単位を含む、[1]または[2]に記載の成膜基板。

[0010] [4] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を含む膜が形成されており、E S C Aで検出された、該膜の炭素元素の割合と該基板の炭素元素の割合との差が、5%以上である区画部分を有する、[1]～[3]の何れかに記載の成膜基板。

[0011] [5] 前記化合物の重量平均分子量が1000～40万である、[1]～[4]の何れかに記載の成膜基板。

[0012] [6] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程を含む、成膜基板の製造方法。

[0013] [7] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を含む重合開始剤を供給する工程(I)と、重合開始剤を供給した金属表面に単量体を供給する工程(II)と、該単量体を重合する工程(III)と、を含む成膜基板の製造方法。

発明の効果

[0014] 本開示の成膜基板は、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に高密度膜を形成させたものであり、このような高密度膜の形成により表面の物性を特異的に改質することが可能である。よって、本開示の成膜基板の建築分野、自動車分野、電気・電子分野、医療分野などの各種分野への応用が可能となる。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

[0016] [本開示の成膜基板]

<基板>

本開示の基板は金属を含有してもよい（以下、金属を含有する基板という場合もある）。ここで金属を含有する基板には、基板が金属のみによって形成されているものと、金属と金属以外の材料とで形成されているものが含まれる。金属以外の材料は特に制限されないが、樹脂等が挙げられる。

基板が金属を含有する場合、基板の表面の少なくとも一部に金属を有することが好ましい。

[0017] 本開示における基板とは、特に限定されないが、金属片、金属化フィルム、半導体ウエハ、プリント基板、金属蒸着フィルムなどが含まれる。

このように本開示における基板の形状や厚みは特に制限されないが、基板の厚みは、プリント基板等の板状の場合、0.5～5 mmであることが好ましく、1～2 mmであることがより好ましい。また、基板がフィルム状の場合、厚みは、10～250 μm であることが好ましく、20～200 μm であることがより好ましい。

[0018] 本開示の基板に含有する金属種は特に限定されない。好ましくは、第6族～第12族の金属元素であり、より好ましくは、第6族、第8族～第11族の金属元素であり、さらに好ましくは、第6族、第8族、第9族、第11族の金属元素であり、特に好ましくはモリブデン、ルテニウム、タングステン、コバルト、銀、銅であり、最も好ましくは、銅、コバルトである。金属種は1種含まれていればよいが、2種以上含まれていてもよい。

[0019] 本開示の基板の密度は特に限定されないが、好ましくは、1 g/cm³～30 g/cm³であり、より好ましくは、3 g/cm³～20 g/cm³であり、さらに好ましくは10 g/cm³～19.3 g/cm³である。

[0020] 本開示の金属を含有する基板に含まれる金属の含有量は、金属を含有する基板100質量部に対し、0.000001～100質量部であることが好ましく、より好ましくは0.00001～99質量部であり、さらに好ましくは、0.0001～95質量部である。

[0021] 本開示の金属を含有する基板の比熱は特に限定されないが、好ましくは、2

5℃において、 $0.1 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 1.2 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、より好ましくは、 $0.12 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 0.8 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、さらに好ましくは、 $0.13 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 0.5 \text{ KJ} \cdot \text{Kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

基板の比熱は、レーザーフラッシュ法、断熱法、DSC法などにより測定することができる。

[0022] 本開示の金属を含有する基板の熱伝導率は特に限定されないが、好ましくは、 $10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、より好ましくは、 $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 450 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、さらに好ましくは、 $50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \sim 400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。

基板の熱伝導率は、温度傾斜法（JIS H7903）、円板熱流計法（ASTM E1530）などにより測定することができる。

[0023] <膜>

本開示の膜は、吸着基と単量体に由来する構造単位を有する化合物（以下、化合物Aとも記載する）を含む。

[0024] 上記吸着基は、チオール基（SH基）、ホスホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、イソシアネート基、不飽和炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、およびアミノ基から選択される基の1種以上であることが好ましい。

[0025] 上記単量体に由来する構造単位とは、単量体が重合して形成される構造と同じ構造を有する構造単位を言い、通常は、単量体に含まれる炭素炭素不飽和二重結合の少なくとも1つが、炭素炭素単結合に置き換わった構造である。なお、単量体に由来する構造単位は、実際に単量体が重合することにより形成された構造単位である必要は無く、単量体が重合して形成される構造と同じ構造であれば、単量体が重合する以外の方法で形成された構造単位であっても、単量体に由来する構造単位に含まれる。例えば、アクリル酸メチル（ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{COOCH}_3)$ ）、であれば、アクリル酸メチルに由来する構造単位は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ 、で表すことができる。

[0026] 本開示の膜に含まれる化合物Aは、吸着基を含む化合物に由来する構造単

位を有する。吸着基を含む化合物に由来する構造単位とは、吸着基を含む化合物が吸着基を含む単量体である場合には、該吸着基を含む単量体に含まれる炭素炭素不飽和二重結合の少なくとも1つが、炭素炭素単結合に置き換わった構造を意味する。

吸着基を含む化合物が単量体ではなく、化合物A製造の過程で吸着基を含む化合物が単量体と反応して吸着基を含む単量体となる場合には、該吸着基を含む単量体の構造中の吸着基を含む化合物に由来する構造部分を意味する。

[0027] 上記吸着基を含む化合物は、吸着基をそのまま有する化合物であってもよく、吸着基が他の官能基と反応してできる、吸着基を含む構造単位を有する化合物であってもよい。例えば、エタンチオール ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}-\text{H}$) であれば、チオール基 ($-\text{S}-\text{H}$) が他の官能基と反応し、 $-\text{S}-\text{R}$ 基 (R は他の官能基由来の構造単位を表す) で表される構造となった場合、吸着基を含む構造単位は、 $-\text{S}-$ 、で表すことができる。吸着基を含む化合物は、 $-\text{S}-\text{H}$ 、の構造を有していてもよい (吸着基をそのまま有する場合)。

[0028] 本開示の膜は、吸着基と金属を含有する基板とを結合することができる。

[0029] 本開示の膜と金属を含有する基板との結合は、膜に含まれる化合物Aが有する吸着基と金属を含有する基板との結合であることが好ましいが、化合物Aが有する単量体に由来する構造単位と金属を含有する基板が結合してもよい。これらの結合は物理結合であっても化学結合であってもよい。

[0030] 膜に含まれる化合物Aが有する吸着基は1つ以上であればよく、2つ以上であってもよい。化合物Aが2つ以上の官能基を有する場合、有する吸着基は同じ種類の官能基であってもよく、異なる官能基であってもよい。

また、膜には化合物Aに該当する化合物が1種類のみ含まれていてもよく、2種類以上含まれていてもよい。

[0031] 吸着基は、チオール基、ホスホン酸基、リン酸基、アミノ基であることが好ましく、より好ましくはチオール基、ホスホン酸基であり、最も好ましくはチオール基である。

上記吸着基を含有することで、本開示の膜と金属を含有する基板との結合力

が強くなる傾向にある。

[0032] 本開示の膜は、吸着基と単量体に由来する構造部位を有する化合物Aを含む。化合物Aは、吸着基を有する単量体を原料として得られるものであってもよく、吸着基を有する化合物と単量体との反応を含んで得られるものであってもよい。

[0033] 単量体としては特に限定されないが、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)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸オレイル、(メタ)アクリル酸パルミチル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ベンジル等の(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸4-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルメチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等のシクロアルキル基を有する重合性不飽和単量体類；(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-メチルグリシジル、アリルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有する重合性不飽和単量体類；(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸2-アジリジニルエチル等のアジリジニル基を有する重合性不飽和単量体類；2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-2-オキサゾリン等のオキサゾリン基を有する重合性不飽和単量体類；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等の不飽和アミド；(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ビニルピペリジン、ビニルイミダゾール、ビニルピロリドン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン等の塩基性重合性不飽和単量体類；スチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の不飽和芳香族単量体類；(メタ)アクリロニトリル等のシアノ基を有する不飽和ニトリル類；(メタ)アクリル酸とエチレングリコール、1,3-ブチレングリ

コール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとのエステル等の分子内に重合性不飽和基を2個以上有する多官能（メタ）アクリル酸エステル類；ジビニルベンゼン等の多官能ビニル化合物等が挙げられる。より好ましくは、（メタ）アクリル酸エステル類及び芳香族基含有単量体であり、さらに好ましくは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、スチレンスルホン酸、ビニルトルエン、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジンである。

[0034] 化合物Aが、吸着基を有する化合物と単量体との反応を含んで得られるものである場合、吸着基を有する化合物としては、例えば、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸11-メルカプトウンデシル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸6-メルカプトウンデシル、ビス[2-(2'-ブロモイソブチリルオキシ)エチル]ジスルフィド、11-(2-ブロモイソブチル酸)-ウンデシル-1-ホスホン酸等が挙げられる。これらの中でも、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸11-メルカプトウンデシル、11-(2-ブロモイソブチル酸)-ウンデシル-1-ホスホン酸が好ましい。より好ましくは、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸11-メルカプトウンデシルである。

[0035] 吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物Aの分子量は、重量平均分子量が300～100万であることが好ましく、より好ましくは、500～100万であり、さらに好ましくは、1000～100万であり、よりさらに好ましくは1000～70万であり、特に好ましくは1000～50万、中でも特に好ましくは、1000～40万であり、最も好ましくは1000～20万である。

化合物Aの分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0036] 本開示の膜は、単層膜であっても、多層膜であってもよい。

- [0037] 本開示の膜は、他の成分を含んでいても良い。そのような成分としては、アニオン重合禁止剤、ラジカル重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、重合開始剤、触媒、助触媒、還元剤、帯電防止剤、フィラー、導電剤などが挙げられる。
- [0038] 本開示の膜に含まれる溶剤としては、特に制限されないが、例えば、アセトン、2-ブタノン等のケトン類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,2-ジメチルエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ヘキサノール等のアルコール類等が挙げられる。
- [0039] 本開示の膜に含まれる溶剤としては、本開示の膜の総量に対し、0～10000質量ppmであることが好ましく、より好ましくは0～5000質量ppmであり、さらに好ましくは、0～3000質量ppmである。
- [0040] 本開示の膜としては、膜表面を均一にする観点から、自己組織化膜であることが好ましい。自己組織化膜とは、分子間の相互作用によって、分子配向性が高い膜であり、分子間の相互作用によって、分子配列において高い規則性を有する膜である。
- [0041] 自己組織化膜の配向性は公知の方法により、確認することができる。例えば、電子顕微鏡などで分析することができる。
- [0042] 自己組織化膜は、分子が配向されていればよく、単分子であっても、2分子以上の分子であってもよいが、膜厚を薄くできる観点から、単分子であることが好ましい。
- [0043] 本開示の成膜基板は、単分子で形成された自己組織化膜（以下、自己組織化単分子膜という場合がある）を有することがより好ましい。
- [0044] <成膜基板>
- 本開示の成膜基板は、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および重合性単量体に由来する構造単位を有する化合物Aを含む膜を有

する。

[0045] 本開示の成膜基板のように基板上に吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物Aを含む膜を形成することで、成膜部の表面物性を特異的に改質することが可能である。本開示の技術は基板に、例えば防汚性や摩擦低減、撥水性や親水性付与などといった物性を付与することを可能とする技術である。本開示の成膜基板は、基板の表面が改質された機能を有する。

[0046] 本開示の成膜基板は、膜の膜厚が1 nm～1 μmであることが好ましく、より好ましくは、1 nm～500 nmであり、さらに好ましくは1 nm～300 nmである。

上記の範囲内であると、金属表面の物性をより十分に改質することが可能である。

成膜基板が有する膜の膜厚は、断面SEM（FIB-SEMやイオンミリングで断面作成後、膜観察）や段差計等により測定することができる。

[0047] 本開示の成膜基板は、金属を含有する基板に対し、膜が30%以上被覆していることが好ましく、より好ましくは、50%以上である。さらに好ましくは、60%以上であり、最も好ましくは70%以上である。

[0048] 本開示の成膜基板において、金属を含有する基板に膜が成膜している程度は、公知の方法により算出することができる。例えば、X線光電子分光分析法（ESCAという場合もある）での元素分析法が挙げられる。

ESCAでの元素分析法では、例えば、成膜前後の基板に対して測定した元素量の差異から算出することができる。

例えば、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を有することから、成膜後の基板上にて検出された炭素（C）量と、成膜前の基板上にて検出された炭素（C）量との差から、算出することができる。

また例えば、成膜前の基板における金属表面にて検出された金属量と、成膜後の基板における金属表面にて検出された金属量との差から、算出してもよい。

[0049] 本開示の成膜基板は、成膜後の基板にて検出された炭素量と、成膜前の基

板上にて検出された炭素（C）量との差が、５％以上となる区画部分を有する膜を有することが好ましい。より好ましくは７％以上であり、更に好ましくは１０％以上であり、特に好ましくは１２％以上であり、最も好ましくは１５％以上である。本開示の成膜基板がこのような割合を満たすものであると、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物が高密度となった膜が形成されているといえる。

本開示の成膜基板においては、基板上に形成された膜の少なくとも一部の区画部分において、成膜後の基板にて検出された炭素量と、成膜前の基板上にて検出された炭素（C）量との差が、５％以上となっていればよいが、基板上に形成された膜の７０％以上の範囲において、炭素（C）量の差が５％以上となっていることが好ましい。より好ましくは、基板上に形成された膜の全体において、炭素（C）量の差が５％以上となっていることである。

成膜後の基板にて検出された炭素量と、成膜前の基板上にて検出された炭素（C）量との差は、E S C A測定により、実施例に記載の条件で測定することができる。

[0050] 本開示の成膜基板は、成膜前の基板における金属表面にて検出された金属元素比率（％）を１００としたときに、該金属元素の比率が９５％以下となる膜を有することが好ましい。より好ましくは、６０％以下であり、さらに好ましくは５０％以下である。

成膜基板表面の金属元素の比率は、E S C A測定により、実施例に記載の条件で測定することができる。

[0051] [本開示の成膜基板の製造方法]

本開示の成膜基板の製造方法は特に限定されず、金属を含有する基板に、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を含む膜を設けることができる。本開示の成膜基板の製造方法としては、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程を含む方法（以下、製造方法１とも記載する）や、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を含む重合開始剤を供給する工程

(1) と、重合開始剤を供給した金属表面に単量体を供給する工程 (11) と、該単量体を重合する工程 (111) と、を含む方法 (以下、製造方法 2 とも記載する) が挙げられる。

以下に、製造方法 1、2 について順に説明する。

[0052] 製造方法 1

<工程 (1)>

製造方法 1 は、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程を含むが、この工程において使用する重合体を製造する工程を含んでいてもよい。

以下においては、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程を工程 (11)、工程 (111) において使用する重合体を製造する工程を工程 (1) として、まず工程 (1) について説明し、その後に工程 (11) について説明する。

[0053] (吸着基を有する重合体の製造工程 (1))

本開示の吸着基を有する重合体は、単量体を重合させることで形成される。

[0054] 吸着基としては特に限定されないが、SH 基、リン酸基、カルボン酸基、イソシアネート基、不飽和炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、ホスホン酸、およびアミノ基から選択される基の 1 種以上であることが好ましい。

[0055] 単量体を重合させる方法は特に限定されないが、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の連鎖重合や逐次重合、リビング重合等が挙げられる。基板を選択的に保護する観点、および重合操作の容易性からラジカル重合、特にリビングラジカル重合であることが好ましい。

[0056] リビングラジカル重合としては、原子移動ラジカル重合 (ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT)、ニトロキシド媒介ラジカル重合 (NMP) などが挙げられる。モノマーの選択性が広いという観点から、好ましくは、ATRP 重合、RAFT 重合であって、さらに好ましくは ATRP 重合である。

[0057] 単量体を重合させる重合反応の開始剤としては特に限定されないが、吸着基を含む化合物であることが好ましい。開始剤として吸着基を含む化合物を用いて単量体の重合反応を行うことで、吸着基と単量体由来の構造単位とを有する重合体を得られる。

[0058] ATRP重合を行う場合は、開始剤としては、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホン化合物を用いることが好ましい。

[0059] 上記開始剤に吸着基を含む場合、開始剤としては、以下に限定されないが、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸 11-メルカプトウンデシル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸 6-メルカプトウンデシル、ビス[2-(2'-ブロモイソブチリルオキシ)エチル]ジスルフィド、11-(2-ブロモイソブチル酸)-ウンデシル-1-ホスホン酸等が挙げられる。

[0060] 上記吸着基を有する重合体の製造工程(1)においては、触媒を用いてもよい。

本開示の触媒としては特に限定されないが、例えば、重合方法が ATRP 重合の場合は、好ましいものとして、塩化銅(I)、塩化銅(II)、臭化銅(I)、臭化銅(II)等のハロゲン化銅触媒；塩化チタン(II)、塩化チタン(III)、塩化チタン(IV)、臭化チタン(IV)等のハロゲン化チタン触媒等が挙げられる。

[0061] 本開示のハロゲン化触媒には、助触媒として、配位子を共存させてもよい。例えば、2,2'-ビピリジン、4,4'-ジ(5-ノニル)-2,2'-ビピリジン、メチル2-ブロモプロピオネート、エチル2-ブロモイソブチレート等が挙げられ、汎用性という観点から、2,2'-ビピリジンが好ましい。

[0062] 本開示のハロゲン化触媒には、還元剤を共存させてもよい。助触媒としての機能を発現する場合もある。還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、スズ(II) 2-エチルヘキサノエート、シクロデキストリン、フェニルヒドラジン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール

ール、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0063] R A F T 重合は、R A F T 剤存在下で重合させる方法である。R A F T 重合で合成する場合には、開始剤としては、ラジカル重合で汎用的に使用されるものが用いられる。例えば、過酸化水素、イソブチルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-シクロプロピルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）などのアゾ化合物；過酸化水素-アスコルビン酸、過酸化水素-塩化第一鉄、過硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウムなどのレドックス開始剤；などが挙げられる。

なかでも、操作が円滑に進行することから、AIBNが好ましい。R A F T 重合でもちられるR A F T 剤としては、分子内にチオカルボニルチオ基（-C S-S-）を有する化合物が挙げられる。例えば、その化学構造の特徴で分類すると、ジチオエステル化合物、トリチオカルボネート化合物、ジチオカルバメート化合物、キサンテート化合物等が挙げられる。

[0064] 本発明の開始剤は、一般に 10^{-4} モル/L $\sim$ 3モル/L、有利には 10^{-3} モル/L $\sim$ 1モル/L、特に有利には 5×10^{-2} モル/L $\sim$ 5×10^{-1} モル/Lの範囲の濃度で使用できるが、それによって限定をすべきではない。

[0065] 工程（1）において触媒を用いる場合、本開示の触媒と開始剤のモル比は、0.0001：1 $\sim$ 10：1であることが好ましく、より好ましくは0.01：1 $\sim$ 5：1であり、さらに好ましくは0.01：1 $\sim$ 3：1である。

[0066] 工程（1）において助触媒を用いる場合、本開示の助触媒と開始剤のモル比は0.0001：1 $\sim$ 10：1であることが好ましく、より好ましくは0.01：1 $\sim$ 5：1であり、さらに好ましくは0.01：1 $\sim$ 3：1である。

[0067] 本開示の開始剤は、その他成分として、アニオン重合禁止剤、ラジカル重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、その他の重合開始剤、助触媒、帯電防止剤、フィラー、導電剤などを含んでいてもよい。

[0068] 例えば、溶剤としては、アセトン、2-ブタノン等のケトン類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸誘導体；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1,2-ジメチルエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソピルアルコール、ヘキサノール等のアルコール類等が挙げられる。

これらの溶剤は単独で使用してもよく、2種以上を適宜混合して使用することもできる。本開示の膜は、単量体に由来する構造部位を含む重合体を有する。

[0069] 上記重合体の重量平均分子量 (M_w) は、300～100万であることが好ましく、500～100万であることがより好ましい。さらに好ましくは500～70万であり、よりさらに好ましくは500～50万であって、特に好ましくは1000～40万であり、最も好ましくは、1000～20万である。

重合体の重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0070] 上記重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は1.01～3.0であることが好ましく、より好ましくは1.01～2であり、さらに好ましくは1.01～1.7であり、最も好ましくは1.01～1.5であり、さらに最も好ましくは1.01～1.3である。

[0071] 単量体としては、上述した、化合物Aの原料として説明した単量体と同様のものを用いることができ、好ましいものも同様である。

[0072] 本開示の単量体には、その他成分として、アニオン重合禁止剤、ラジカル

重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、重合開始剤、触媒、助触媒、帯電防止剤、フィラー、導電剤などを含んでいてもよい。

[0073] 例えば、溶剤としては、上述した開始剤が含まれていてもよい溶媒と同様の溶媒の他、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等のアミド系溶剤等や、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

これらの溶剤は単独で使用してもよく、2種以上を適宜混合して使用することもできる。

[0074] 上記工程（1）は、－50～250℃でおこなうことが好ましく、より好ましくは0～200℃であり、さらに好ましくは10～150℃である。

[0075] 上記工程（1）は、1～2000分でおこなうことが好ましく、より好ましくは1～1000分あり、さらに好ましくは1～800分であり、最も好ましくは1～500分である。

[0076] 上記工程（1）では、得られる重合体が吸着基を有するものになる限り、吸着基の由来は特に制限されず、吸着基は、重合体の原料となる単量体に含まれていてもよく、開始剤に含まれていてもよい。また単量体や開始剤以外のその他成分として、含まれていてもよく、RAFT剤などポリマー構造に含まれる構造を分解することで生成するものであってもよい。

[0077] 工程（1）で得られた重合体の吸着基が基板と結合することで膜を形成することができる。

[0078] <工程（11）>

（吸着基を有する重合体を含む組成物を塗布する工程（11））

製造方法1の工程（11）は、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程である。

本開示の成膜基板は、金属を含有する基板に重合体を含む組成物の膜を形成することによって得られる。金属を含有する基板に重合体を含む組成物の膜を形成する方法は特に制限されず、基板に重合体を含む組成物を塗布する

方法を用いることができる。また、金属を含有する基板を、重合体を含む組成物に浸漬させてもよい。

[0079] 製造方法1の工程(11)は、10～300℃でおこなうことが好ましく、より好ましくは10～250℃であり、さらに好ましくは15～100℃である。

[0080] 製造方法1の工程(11)は、0.1～2000分でおこなうことが好ましく、より好ましくは0.3～1800分あり、さらに好ましくは1～1500分である。

[0081] 製造方法1の工程(11)で使用する組成物としては、吸着基を有する重合体を含めばよいが、好ましくは、工程(1)で取得した組成物である。

[0082] 製造方法1の工程(11)で使用する組成物は、吸着基を有する重合体と溶媒とを含むものであることが好ましい。吸着基を有する重合体を含む組成物における吸着基を有する重合体の割合は、組成物100質量%に対して、0.0001～10質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.0001～5質量%であり、更に好ましくは、0.0001～3質量%である。

[0083] 重合体に含まれる吸着基が基板と吸着することで成膜を形成することができる。

[0084] 本開示の吸着基を有する重合体の膜を形成する際には、その他成分を用いてもよい。製造方法1の工程(11)で使用する組成物は、その他成分として、酸化防止剤、分散剤、バインダー、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、帯電防止剤、導電剤などを含んでもよい。

[0085] <その他の工程>

本開示の製造方法1は、上述した工程(1)、工程(11)以外に金属を含有する基板を洗浄し、乾燥する工程を有していてもよい(洗浄・乾燥工程-1)。

また本開示の製造方法1は、成膜基板を洗浄し、乾燥する工程を有していてもよい(洗浄・乾燥工程-2)。

[0086] 本開示の製造方法 1 の洗浄・乾燥工程－1、洗浄・乾燥工程－2において、洗浄に使用する溶媒としては、特に制限されないが、例えば、アセトン、2－ブタノン等のケトン類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、1，2－ジメチルエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、イソピルアルコール、ヘキサノール等のアルコール類等が挙げられる。

[0087] 洗浄・乾燥工程－1、洗浄・乾燥工程－2において、乾燥する時間としては、好ましくは、0.05～24時間であることが好ましく、より好ましくは0.05～12時間であり、さらに好ましくは、0.05～5時間である。

乾燥する温度としては、好ましくは、5～300℃であることが好ましく、より好ましくは10～250℃であり、さらに好ましくは、20～150℃である。

[0088] 製造方法 2

<工程（1）>

本開示の製造方法 2 の工程（1）は、吸着基を含む開始剤を、金属を含有する基板に供給する工程である。

[0089] （開始剤）

吸着基を含む開始剤としては特に限定されないが、吸着基として、チオール基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、イソシアネート基、ハロゲン化アルキルおよびホスホン酸基が挙げられる。

[0090] 開始剤としては、より好ましくは、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物である。具体的には、2－ブロモ－2－メチルプロピオン酸 11－メルカプトウンデシル、2－ブロモ－2－メチルプロピオン酸 6－メルカプトウンデシル、ビス〔2－（2’－ブロモイソブチリルオキシ）エチル〕ジスルフィド、11－（2－ブロモイソブチル酸）－ウンデシル－1－

ホスホン酸が挙げられる。

[0091] (その他成分)

本開示の製造方法2において使用する開始剤には、その他成分として、アニオン重合禁止剤、ラジカル重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、重合開始剤、触媒、助触媒、帯電防止剤、フィラー、導電剤などを含んでもよい。

[0092] 本開示の製造方法2において使用する開始剤に含まれる、例えば、その他成分としては、溶剤が挙げられる。溶剤としては、特に制限されないが、上述した製造方法1の工程(1)において、開始剤が含んでもよい溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

これらの溶剤は単独で使用してもよく、2種以上を適宜混合して使用することもできる。

[0093] 本開示の製造方法2の工程(1)は、吸着基を含む開始剤を、金属を含有する基板に供給する工程であるが、開始剤を金属を含有する基板に供給する方法は特に制限されず、金属を含有する基板に開始剤を塗布してもよく、金属を含有する基板を開始剤溶液に浸漬してもよい。

[0094] 本開示の製造方法2の工程(1)は、1回であってもよく、2回以上おこなってもよい。

[0095] 本開示の製造方法2の工程(1)は、10～300℃でおこなうことが好ましく、より好ましくは10～250℃であり、さらに好ましくは15～100℃である。

[0096] 本開示の製造方法2の工程(1)は、0.1～2000分でおこなうことが好ましく、より好ましくは0.3～1800分あり、さらに好ましくは1～1500分である。

[0097] <工程(11)>

本開示の製造方法2の工程(11)は、重合開始剤を付着させた金属表面に単量体を供給する工程である。

(単量体)

本開示の製造方法2で使用する単量体としては特に限定されないが、上述した、化合物Aの原料として説明した単量体と同様のものを用いることができ、好ましいものも同様である。

[0098] (その他成分)

本開示の製造方法2で使用する単量体には、その他成分として、アニオン重合禁止剤、ラジカル重合禁止剤、酸化防止剤、分散剤、溶剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、赤外線吸収剤、重合開始剤、触媒、助触媒、帯電防止剤、フィラー、導電剤などを含んでいてもよい。

[0099] 本開示の製造方法2で使用する単量体にその他成分として含まれる溶剤としては、特に制限されないが、例えば、上述した製造方法1の工程(1)において、開始剤が含んでいてもよい溶媒と同様の溶媒が挙げられる。これらの溶剤は単独で使用してもよく、2種以上を適宜混合して使用することもできる。

[0100] 本開示の製造方法2の工程(11)では、重合開始剤を供給した基板の金属表面に単量体が供給されることになる限り、その方法は限定されず、基板の金属表面に単量体溶液を塗布してもよく、金属を含有する基板を単量体溶液に浸漬してもよい。

[0101] 本開示の製造方法2の工程(11)は、1回であってもよく、2回以上おこなってもよい。

[0102] 本開示の製造方法2の工程(11)は、0～300℃でおこなうことが好ましく、より好ましくは10～250℃であり、さらに好ましくは20～150℃である。

[0103] 本開示の製造方法2の工程(11)は、0～300分でおこなうことが好ましく、より好ましくは0～250分あり、さらに好ましくは0～200分である。

[0104] 本開示の製造方法2の工程(11)と工程(111)の開始は同時であってもよい。

[0105] <工程(111)>

本開示の製造方法2の工程(111)は、重合開始剤を供給した基板の金属表面に供給された単量体を重合する工程である。

本開示の製造方法2の工程(111)で単量体を重合させる方法は特に限定されないが、ラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合等の連鎖重合や逐次重合等が挙げられる。基板を選択的に保護する観点、および重合操作の容易性からラジカル重合、特にリビングラジカル重合であることが好ましい。

リビングラジカル重合としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加開裂連鎖移動重合(RAFT)、NMP重合などが挙げられる。より好ましくは、ATRP重合である。

[0106] 本開示の製造方法2の工程(111)は、特に限定はされないが $-50\sim 250^{\circ}\text{C}$ でおこなうことが好ましく、より好ましくは $0\sim 200^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $10\sim 150^{\circ}\text{C}$ である。

[0107] 本開示の製造方法2の工程(111)は、 $1\sim 4000$ 分でおこなうことが好ましく、より好ましくは $1\sim 2000$ 分あり、さらに好ましくは $1\sim 1000$ 分であり、最も好ましくは $1\sim 500$ 分である。

[0108] 本開示の製造方法2の工程(11)と工程(111)の開始は同時であってもよい。

[0109] (触媒追加工程)

本開示の製造方法2の工程(111)は、重合開始剤や重合方法によって適宜触媒等を用いてもよい。例えば、重合の開始や重合速度を早くするために、触媒や助触媒を追加する工程(触媒追加工程)を有していてもよい。

[0110] 本開示の製造方法2で使用する触媒としては特に限定されないが、例えば、重合方法がATRP重合の場合は、ハロゲン化触媒が好ましい。ハロゲン化触媒としては、例えば、塩化銅(Ⅰ)、塩化銅(Ⅱ)、臭化銅(Ⅰ)、臭化銅(Ⅱ)等のハロゲン化銅触媒；塩化チタン(Ⅱ)、塩化チタン(Ⅲ)、塩化チタン(Ⅳ)、臭化チタン(Ⅳ)等のハロゲン化チタン触媒等が挙げられる。

[0111] 本開示の製造方法2で使用するハロゲン化触媒には、助触媒として、配位

子を共存させてもよい。例えば、ビピリジン、4, 4'-ジ(5-ノニル)-2, 2'-ビピリジン、メチル2-ブロモプロピオネート、エチル2-ブロモイソブチレート等が挙げられる。

[0112] 本開示の製造方法2で使用するハロゲン化触媒には、還元剤を共存させてもよい。助触媒としての機能を発現する場合もある。還元剤としては、例えば、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、スズ(II)2-エチルヘキサノエート、シクロデキストリン、フェニルヒドラジン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、クエン酸ナトリウム、メチルアミノエタノール、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン等が挙げられる。

[0113] 本開示の製造方法2で使用する触媒は、モノマーの総量に対し、0.0001~10モル%であることが好ましく、より好ましくは0.001~5モル%であり、さらに好ましくは、0.005~4モル%である。

[0114] 本開示の製造方法2で配位子を使用する場合、配位子の使用量は、モノマーの総量に対し、0.0001~10モル%であることが好ましく、より好ましくは0.0001~8モル%であり、さらに好ましくは、0.0001~5モル%である。

[0115] 本開示の製造方法2において触媒追加工程を行う場合、触媒追加工程は、工程(1)の前に行っても後に行ってもよく、工程(11)の前に行っても後に行ってもよく、工程(111)の前に行っても後に行ってもよい。また工程(1)(11)(111)の実施中に行ってもよい。

[0116] 本開示の製造方法2の触媒追加工程においては、その他成分が含まれていてもよい。例えば、溶剤が挙げられる。

溶剤としては、特に制限されないが、例えば、上述した製造方法1の工程(1)において、開始剤が含んでいてもよい溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

[0117] (洗浄・乾燥工程)

本開示の製造方法2は、上述した工程以外に金属を含有する基板を洗浄し、乾燥する工程を有していてもよい(洗浄・乾燥工程-1)。

また本開示の製造方法2は、成膜基板を洗浄し、乾燥する工程を有してい

てもよい（洗浄・乾燥工程－２）。

[0118] 本開示の製造方法２の洗浄・乾燥工程－１、洗浄・乾燥工程－２において、洗浄に使用する溶媒としては、特に制限されないが、本開示の製造方法１の洗浄・乾燥工程－１、洗浄・乾燥工程－２において、洗浄に使用する溶媒と同様の溶媒が挙げられる。

[0119] 本開示の製造方法２の洗浄・乾燥工程－１、洗浄・乾燥工程－２において、乾燥する時間、乾燥する温度は、本開示の製造方法１の洗浄・乾燥工程－１、洗浄・乾燥工程－２における乾燥する時間、乾燥する温度と同様である。

[0120] （混合工程）

本開示の製造方法２では、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を含む重合開始剤を供給する工程（Ⅰ）と、重合開始剤を供給した金属表面に単量体を供給する工程（ⅠⅠ）の代わりに、本開示の製造方法２で使用する開始剤と、単量体を混合する工程（混合工程）と、混合工程で得た組成物を、基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に供給する工程（混合物供給工程）とを行ってもよい。

このような、本開示の製造方法２の工程（Ⅰ）、工程（ⅠⅠ）の代わりに上記混合工程と混合物供給工程とを行う製造方法は、本開示の製造方法３ともいうことができる。

[0121] 本開示の製造方法３の混合工程に用いる開始剤、単量体は、それぞれ上述した、製造方法２に用いる開始剤や単量体が含んでいてもよいその他の成分を含んでいてもよい。

また上記混合物供給工程においては、混合工程で得た組成物が金属を含有する基板に供給されることになる限りその方法は特に制限されず、混合工程で得た組成物を金属を含有する基板に塗布してもよく、混合工程で得た組成物に、基板を浸漬してもよい。また混合工程において単量体が重合してもよい。

[0122] [本開示の成膜基板の用途]

本開示の成膜基板は、建築分野、自動車分野、電気・電子分野、医療分野などの各種分野への応用が可能となる。例えば、電気・電子分野では、ノート型パーソナルコンピュータ、タブレット端末、携帯電話、スマートフォン、デジタルビデオカメラ、デジタルカメラ、デジタル時計スーパーコンピュータ等への搭載が挙げられる。

実施例

[0123] [分子量]

合成したポリマーの分子量は、THFで溶解・希釈し、フィルターでろ過したものを下記装置で測定した。

装置：東ソー社製：HLC-8420GPC

標準物質：標準ポリスチレン

溶離液：THF

分離カラム：TSKgel SupermultiporeHZ-M×2
本（東ソー（株）製）

[0124] [膜評価]

<IR測定>

装置：NEXUS670（Thermo Nicolet社製）、Ge-ATR法

分析方法：成膜基板について、ポリマー由来のピークを上記IR測定をすることで確認した。以下のピークの有無で成膜状態を判断した。

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）： 1730 cm^{-1}

ポリスチレン（PSt）： 1450 およびもしくは 1490 cm^{-1}

判定基準：

○：上記ピークあり（成膜している）

×：上記ピークなし（成膜していない）

<ESCA測定>

成膜した基板の表面分析をX線光電分光機で以下の条件にて測定した。

装置：SHIMADZU社製AXIS-NOVA

測定条件／励起源：Al K α 10mA 10kV、Pass Energy：40eV

測定は1基板あたり、測定点数を2点とし、その平均の表面元素比率を値として採用した。

<接触角>

装置：協和界面科学株式会社製 品番：DM-501Hi

測定方法：成膜した基板の撥水性を評価するため、水を基板に着液し、0.5秒後の接触角を測定した。

判定基準：

◎：成膜基板の接触角－未成膜基板の接触角が20°以上

○：成膜基板の接触角－未成膜基準基板接触角が4°以上20°未満

×：成膜基板の接触角－未成膜基準基板接触角が4°未満

Cuに成膜した場合はCuを基準に、SiO₂の場合はSiO₂基板を基準に算出。

[0125] [開始剤の合成1]

<合成例1>

2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸11-メルカプトウンデシル(MUB)の合成

乾燥させた1Lの3口フラスコに、温度計、冷却管、滴下ロート、磁気攪拌子を備え、N₂置換した。冷却管上部にN₂を流通させ、排気側をアルカリトラップ(10%KOH aq. : 500g)に接続し、3口フラスコに、塩化メチレン300mlを入れた。これに、9gの11-メルカプトウンデカノール(11-MU)(44mmol)と、3.2gのピリジン(40mmol)、0.1gのN,N-ジメチルアミノピリジン(DMAP)(1.0mmol)を加えた。続いて、塩化メチレン60mlと9.2gの2-ブロモイソブチリルブロミド(BiBB)(40mmol)を滴下ロートに入れた。フラスコを氷浴につけ、滴下溶液を30分かけて滴下し、滴下終了後、氷浴下で1時間攪拌した。氷浴を外して室温まで昇温し、室温下16hr攪

拌を行った。

220 ml のイオン交換水を加え反応を停止させ、分液後、水層を塩化メチレン（150 ml × 2 回）で抽出し、有機層を濃縮した。濃縮物を 100 ml のジエチルエーテルで溶解させ、飽和 NH₄Cl 水溶液（100 ml × 3 回）で洗浄し、有機層に硫酸マグネシウムを加え乾燥させた。ろ過を行い、ろ液を濃縮し、油状の Crude 16.9 g を得た。Crude を中性シリカゲルカラム（展開溶媒 ヘキサン：酢酸エチル／6：1）で精製し、目的物（油状液体）11.1 g を得た。

[0126] [重合体の合成 1]

<合成例 2>

カラムにアルミナを充填し、メタクリル酸メチルを通して、禁止剤を除去した。

2 口フラスコ（a）にカラム処理後の MMA 10 g、メタノール 8 g、イオン交換水 2 g を秤量し、3 方コックで密閉した。減圧と N₂ 脱気を 3 回繰り返した後、30 min N₂ バブリングした。

別の 2 口フラスコ（b）に臭化銅（I）を 0.002 g、2, 2'-ビピリジン 0.006 g、アスコルビン酸 0.315 g を秤量し、3 方コックで密閉した。減圧と N₂ 脱気を 3 回繰り返して N₂ で置換した。フラスコ（a）の内容物を（b）に添加し、合成例 1 で合成した開始剤を 0.106 g 添加して室温下で反応を開始した。反応溶液は、重合中スターラーで攪拌した。3 h 後、重合を終了した。生成したゲルをトルエンに溶解し、ヘキサンに再沈した。沈殿物をろ過して得られた固体を真空乾燥機で乾燥し、乾燥固体を得た。得られた吸着基を有するポリマーの Mn は 9200、分子量分布は 1.44 であった。

[0127] [成膜基板の製造 1]

<実施例 1>

（基板の前処理）

フィルテック社から提供される Cu 付きウエハー（厚み 725 μm）を準備

した。

トルエンに10分基板を浸漬させた後、10mLイソプロピルアルコール（IPA）に1min浸漬させた。その後、基板を1%クエン酸水溶液に浸漬させた後、超純水に浸漬、かけ洗いし、N₂ガスをフローして基板を乾燥させた。

（重合体を含む組成物の塗布）

合成例2で得られたポリマー固体0.056gをN,N-ジメチルホルムアミド（富士フイルム和光純薬株式会社製、以下DMF）12.24gに溶解し、洗浄した基板をポリマー溶液に19h浸漬した。19h後、基板を取り出し、トルエンで浸漬洗浄およびかけ洗いしたのち、IPAで洗浄した。その後、基板を超純水でかけ洗いし、N₂で基板を乾燥させた後、真空乾燥器で1h乾燥させ、基板の表面全体に成膜された基板を得た。得られた成膜基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表1に示す。

[0128] <実施例2>

ポリマーをAdrichより購入したPolystyrene thiol terminated（平均Mn11000、Mw/Mn<1.1）0.056gに変えたこと以外は実施例1と同様にして成膜した基板を得た。得られた成膜基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表1に示す。

[0129] <比較例1>

基板をフィルテック社のSiO₂基板に変更したこと以外は実施例1と同様にして基板を得た。得られた基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表1に示す。

[0130] <比較例2>

基板をフィルテック社のSiO₂基板に変更したこと以外は実施例2と同様にして基板を得た。得られた基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表1に示す。

[0131]

[表1]

	成膜条件				成膜基板		
	基板	ポリマー			IR	ESCA	接触角
		種類	Mn	Mw/Mn			
実施例1	Cu	合成例2	9200	1.44	○	◎	○
実施例2	Cu	PSt-SH	11000	1.1	○	◎	◎
比較例1	SiO ₂	合成例2	9200	1.44	×	×	×
比較例2	SiO ₂	PSt-SH	11000	1.1	×	×	×

[0132] 表1の結果から、本開示の製造方法1で製造した成膜基材は撥水性を有することから、金属表面が改質された高密度膜を有する新規成膜基板であることが明らかとなった。

[0133] [重合体の合成2]

<合成例3>

カラムにアルミナを充填し、スチレンを通して、禁止剤を除去した。

攪拌子の入ったガラス製試験管容器に上記スチレン8.5g、アニソール8.5g、AIBN 0.034g、2-Cyanoprop-2-yl Dithiobenzoate 0.205gを仕込み、ケミステーション（東京理化器械株式会社製）にセットした。脱気とN₂置換を5回繰り返し、攪拌しながら反応器の内温が60℃になるように加熱した。30h加熱したのち、冷却して反応を終了させた。メタノール中に再沈して、減圧濾過および乾燥を行った。結果、2.1gのポリマー粉体1を得た。

攪拌子の入ったガラス製試験管容器に1.6gのポリマー粉体1と、21.5gのTHFを仕込んだ。N₂置換後、ブチルアミンをシリンジで滴下し、室温で終夜攪拌した。

MeOHに再沈し、減圧濾過、乾燥後、ポリマー粉体2を得た。

攪拌子の入ったガラス製試験管容器に1.3gのポリマー粉体2と、ジチオトレイオールと、DMFを投入した。N₂脱気後、60℃で20時間加熱し、反応を終了させた。反応液をMeOHに再沈し、減圧濾過、真空乾燥後、末端にSHを有するポリマー粉体を得た。得られたポリマーの数平均分子量Mnは2400であり、分子量分布1.1であった。

[0134] [成膜基板の製造2]

<実施例3>

基板をGBN社から提供されるパターン基板に、成膜するポリマーを合成例3で得られたポリマーに変更したこと以外は、実施例2と同様にして成膜基板を得た。

[0135] <実施例4>

ポリマーをPst-SH (Mn11000)に変更したこと以外は実施例3と同様にして成膜基板を得た。

[0136] <実施例5>

GBN社から供給されるパターン基板をトルエンに10分浸漬させた後、10mLイソプロピルアルコール(IPA)に1min浸漬させた。その後、基板を1%クエン酸水溶液に浸漬させた後、超純水に浸漬、かけ洗いし、N₂ガスをフローして基板を乾燥させた。

合成例3で得られたポリマーを0.1%の固形分になるようにDMFに溶解し、MIKASA社製スピンコーターMS-A100を用いて3200rpmで15s回転させ、上記ポリマー溶液を0.1g塗布してスピンコート成膜を実施した。

[0137] <実施例6>

ポリマーをAldrich社から得られたPSt-SH (Mn11000)に変えたこと以外は実施例5と同様にして成膜を実施した。

[0138] 実施例5、6の成膜基板について、ESCA測定により成膜性を評価した。結果を表2に示す。

<ESCA測定>

測定条件/励起源: Al K α 15mA 15kV

Pass Energy: 160eV

測定はパターン基板（一つの基板に金属および非金属部分を有する）上のうち、Cu/SiO₂=100/100 (μ m/ μ m) 部分のCuおよびSiO₂部分それぞれにおいて測定を行った。

分析の結果、ポリマーを成膜する前の基板に比べ、成膜後の基板表面に存在するC元素の差（％）で成膜性を判断した。

成膜性判断基準：

成膜後基板のC比率－成膜前基板のC比率（％）が15％以上：◎

成膜後基板のC比率－成膜前基板のC比率（％）が10％以上～15％未満：
○

成膜後基板のC比率－成膜前基板のC比率（％）が5％以上～10％未満：
△

成膜後基板のC比率－成膜前基板のC比率（％）が5％未満：×

[0139] [表2]

	成膜方法	成膜条件			ESCA	
		基板	ポリマー			
			種類	Mn	Cu部分	SiO ₂ 部分
実施例5	スピコート	パターン	合成例3	2400	○	×
実施例6	スピコート	基板	PSt-SH	11000	◎	×

[0140] 表2の結果（実施例5および6）から、パターン基板のうち、金属部分にのみポリマーが選択的に成膜された基板であることが確認された。

[0141] [成膜基板の製造3]

<実施例7>

（基板の洗浄処理）

フィルテック社から提供されるCu付きウエハーを準備した。

トルエンに10分基板を浸漬させた後、10mLイソプロピルアルコール（IPA）に1min浸漬させた。その後、基板を1％クエン酸水溶液に浸漬させた後、超純水で浸漬したのち、かけ洗いし、N₂をフローして基板を乾燥させた。

[0142] （工程（I））

合成例1で合成した開始剤0.056gをイソプロピルアルコール（以下IPA）12.24gに溶解し、上記ウエハーを開始剤溶液に19h浸漬した。19h後、ウエハーを取り出し、IPA、超純水でそれぞれ1分間浸漬洗

浄し、超純水でかけ洗いしたのち、 N_2 フローで乾燥させ、30min真空乾燥で基板を乾燥させた。

[0143] (工程 (11))

カラムにアルミナを充填し、メタクリル酸メチルを通して、禁止剤を除去した。

ガラス容器に臭化銅 (11) 0.002 g、2, 2'-ビピリジン 0.006 g、アスコルビン酸 0.315 g を秤量し、30分 N_2 置換した。

2口フラスコにカラム処理後のMMA 10 g、メタノール 8 g、イオン交換水 2 g を秤量し、脱気したのち、30min N_2 バブリングした。

N_2 が充填された、酸素濃度 0.1%以下のグローブボックス (GB) 内に開始剤で被覆された基板、触媒の入ったガラス容器および2口フラスコを入れた。モノマー溶液を触媒の入ったガラス容器に入れて蓋をしてよく攪拌したのち、基板を入れ3h重合させた。

3h後、基板を取り出し、空気下でトルエンで浸漬洗浄し、数回基板をトルエンでかけ洗いしたのち、IPAに浸漬洗浄した。その後、基板を超純水でかけ洗いし、 N_2 フローで基板を乾燥させ、真空乾燥器で1h乾燥させ、成膜された基板を得た。得られた成膜基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表3に示す。

[0144] <実施例 8>

実施例 7 の工程 (11) において、モノマーをMMA 10 g からスチレン 10 g に、重合溶剤として、メタノール 8 g を 10 g、イオン交換水 2 g を 0 g にし、基板を入れてからの重合時間を 3hr から 24hr に変更したこと以外は実施例 3 と同様の操作を行い、成膜した基板を得た。得られた成膜基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表3に示す。

[0145] <比較例 3>

基板をフィルテック社製 SiO_2 基板に変えたこと以外は実施例 7 と同様にし、基板を得た。得られた基板のIR測定、ECSA測定、接触角測定の結果を表3に示す。

[0146] <比較例 4>

基板をフィルテック社製 SiO_2 基板に変えたこと以外は実施例 8 と同様にして基板を得た。得られた基板の IR 測定、ESCA 測定、接触角測定の結果を表 3 に示す。

[0147] [表3]

	成膜条件			成膜基板		
	基板	開始剤	モノマー	IR	ESCA	接触角
実施例7	Cu	MUB	MMA	○	○	○
実施例8	Cu	MUB	St	○	◎	◎
比較例3	SiO_2	MUB	MMA	×	×	×
比較例4	SiO_2	MUB	St	×	×	×

[0148] 表 3 の結果から、本開示の製造方法 2 で製造した成膜基材は撥水性を有することから、金属表面が改質された高密度膜を有する新規成膜基板であることが明らかとなった。

[0149] <実施例 9>

基板をグローバルネット社から供給されるパターン基板に変更したこと以外は実施例 8 と同様の操作を実施し、成膜した基板を得た。得られた成膜基板の $\text{Cu}/\text{SiO}_2 = 100/100$ (μm) 部分について、Cu および SiO_2 部分の ESCA 測定を実施し、成膜性を判断した。結果を表 4 に示す。

[0150] [表4]

	成膜条件			ESCA	
	基板	開始剤	モノマー	Cu	
実施例9	パターン 基板	MUB	St	◎	
				SiO_2	×

[0151] 表 4 の結果から、パターン基板の金属表面上にポリマーが成膜された成膜基板であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を含む膜が形成されており、該金属の比重が、 19.30 g/cm^3 以下である、成膜基板。
- [請求項2] 上記吸着基が、SH基、リン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基、イソシアネート基、不飽和炭化水素基、ハロゲン化アルキル基、およびアミノ基からなる群より選択される基の1種以上である、請求項1に記載の成膜基板。
- [請求項3] 上記単量体に由来する構造単位が、(メタ)アクリル酸エステルに由来する構造単位、及び芳香族基含有単量体に由来する構造単位から選択される1種以上の構造単位を含む、請求項1または2に記載の成膜基板。
- [請求項4] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基および単量体に由来する構造単位を有する化合物を含む膜が形成されており、E S C Aで検出された、該膜の炭素元素の割合と該基板の炭素元素の割合との差が、5%以上である区画部分を有する、請求項1～3の何れかに記載の成膜基板。
- [請求項5] 前記化合物の重量平均分子量が1000～40万である、請求項1～4の何れかに記載の成膜基板。
- [請求項6] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を有する重合体を含む組成物の膜を形成する工程を含む、成膜基板の製造方法。
- [請求項7] 基板上に存在する金属表面の少なくとも一部に、吸着基を含む重合開始剤を供給する工程(I)と、重合開始剤を供給した金属表面に単量体を供給する工程(II)と、該単量体を重合する工程(III)と、を含む成膜基板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B 15/08</i> (2006.01)i; <i>C08F 2/00</i> (2006.01)i; <i>C08F 20/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 292/00</i> (2006.01)i; <i>C09D 133/04</i> (2006.01)i; <i>C09D 201/02</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/18</i> (2006.01)i; <i>H01L 21/312</i> (2006.01)i FI: B32B15/08 A; C09K3/18 101; C08F2/00 C; H01L21/312 A; C08F20/10; C08F220/10; C09D201/02; C09D133/04; C08F292/00 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) C08C19/00-19/44, C08F6/00-283/00, C08F283/02-289/00, C08F291/00-297/08, B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C23C24/00-30/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	池田卓也ほか, 有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響, 高分子論文集, March 2016, vol. 73, no. 2, pp. 198-206, DOI:https://doi.org/10.1295/koron.2015-0071 in particular, pp. 198, 199, (IKEDA, Takuya et al. Enhancement of Oxidation Resistance of Copper by an Organic Thin Layer and its Influence on Electrical Conductivity. KOBUNSHI RONBUNSHU.)	1-6
A		7
X	高木珠吏ほか, 末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関するボルタンメトリー法による検討, 高分子論文集, May 2016, vol. 73, no. 3, pp. 294-301, DOI:https://doi.org/10.1295/koron.2015-0081 in particular, pp. 294-296. (TAKAGI, Juri et al. Study on Oxidation Resistance of Copper Plate with Organic Thin Layer by Cyclic Voltammetry. KOBUNSHI RONBUNSHU.)	1-6
A		7
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033133

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/235877 A1 (JSR CORPORATION) 27 December 2018 (2018-12-27) claims, paragraphs [0014], [0050]-[0052], [0067]-[0069], examples	1-6
A		7
X	CHEN et al. Grafting Acrylic Polymers from Flat Nickel and Copper Surfaces by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization. Langmuir. 29 May 2008, 24, pp. 6889-6896, DOI:https://doi.org/10.1021/la800171h introduction, results and discussion, scheme 1, fig. 1.	1, 3-5, 7
A		2, 6
X	WO 2015/056611 A1 (SUMITOMO RUBBER IND) 23 April 2015 (2015-04-23) claims, paragraphs [0040], [0041], [0064], examples	1, 3-5, 7
A		2, 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/033133

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018/235877	A1	27 December 2018	US	2020/0148845	A1	
				claims, paragraphs [0016], [0076], [0077], [0099]-[0102], examples			
WO	2015/056611	A1	23 April 2015	US	2016/0008520	A1	
				claims, paragraphs [0044], [0045], [0062], examples			
				EP	2949782	A1	
				CN	105102677	A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B32B 15/08(2006.01)i; C08F 2/00(2006.01)i; C08F 20/10(2006.01)i; C08F 220/10(2006.01)i; C08F 292/00(2006.01)i; C09D 133/04(2006.01)i; C09D 201/02(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i FI: B32B15/08 A; C09K3/18 101; C08F2/00 C; H01L21/312 A; C08F20/10; C08F220/10; C09D201/02; C09D133/04; C08F292/00</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08C19/00-19/44, C08F6/00-283/00, C08F283/02-289/00, C08F291/00-297/08, B32B1/00-43/00, C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, C23C24/00-30/00</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>池田卓也ほか、有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響、高分子論文集、2016.03, Vol.73, No.2, pp.198-206, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0071 特に198、199頁</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>高木珠吏ほか、末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関するボルタンメトリー法による検討、高分子論文集、2016.05, Vol.73, No.3, pp.294-301, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0081 特に294-296頁</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>W0 2018/235877 A1 (JSR株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 請求の範囲、0014、0050-0052、0067-0069、実施例</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>7</td> </tr> </tbody> </table>			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	池田卓也ほか、有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響、高分子論文集、2016.03, Vol.73, No.2, pp.198-206, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0071 特に198、199頁	1-6	A		7	X	高木珠吏ほか、末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関するボルタンメトリー法による検討、高分子論文集、2016.05, Vol.73, No.3, pp.294-301, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0081 特に294-296頁	1-6	A		7	X	W0 2018/235877 A1 (JSR株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 請求の範囲、0014、0050-0052、0067-0069、実施例	1-6	A		7
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	池田卓也ほか、有機薄膜による銅への酸化耐性の付与と電気伝導性への影響、高分子論文集、2016.03, Vol.73, No.2, pp.198-206, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0071 特に198、199頁	1-6																					
A		7																					
X	高木珠吏ほか、末端チオールポリスチレン薄膜被覆による銅への酸化耐性の付与に関するボルタンメトリー法による検討、高分子論文集、2016.05, Vol.73, No.3, pp.294-301, DOI: https://doi.org/10.1295/koron.2015-0081 特に294-296頁	1-6																					
A		7																					
X	W0 2018/235877 A1 (JSR株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 請求の範囲、0014、0050-0052、0067-0069、実施例	1-6																					
A		7																					
<p>☒ 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。</p>																							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>25.10.2022</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.11.2022</p>																					
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>久保田 葵 4J 5283</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																					

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	CHEN et al., Grafting Acrylic Polymers from Flat Nickel and Copper Surfaces by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, Langmuir, 2008.05.29, 24, pp.6889-6896, DOI:https://doi.org/10.1021/la800171h Introduction, Results and Discussion, Scheme 1, Figure 1	1,3-5,7
A		2,6
X	WO 2015/056611 A1 (住友ゴム工業株式会社) 23.04.2015 (2015 - 04 - 23) 請求の範囲、0040、0041、0064、実施例	1,3-5,7
A		2,6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/033133

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/235877	A1	27.12.2018	US 2020/0148845 A1 請求の範 囲、0016、0076、0077、0099-0102、 実施例	
WO	2015/056611	A1	23.04.2015	US 2016/0008520 A1 請求の範 囲、0044、0045、0062、実 施例 EP 2949782 A1 CN 105102677 A	