

(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
2014年10月2日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/156616 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/312 (2006.01) C08L 79/02 (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01) H01L 21/768 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056340
 - (22) 国際出願日: 2014年3月11日(11.03.2014)
 - (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 2013-067452 2013年3月27日(27.03.2013) JP
特願 2013-179751 2013年8月30日(30.08.2013) JP
 - (71) 出願人: 三井化学株式会社(MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 茅場 靖剛(KAYABA, Yasuhisa); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 小野 昇子(ONO, Shoko); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 田中 博文(TANAKA, Hirofumi); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 鈴木 常司(SUZUKI, Tsuneji); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 三尾 茂(MIO, Shigeru); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高村 一夫(KOHMURA, Kazuo); 〒7400061 山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井化学株式会社内 Yamaguchi (JP).
 - (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPLEX, AND COMPOSITION

(54) 発明の名称: 複合体の製造方法及び組成物

(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a complex, the method having: a composition preparation process for preparing a composition containing a polymer having a cationic functional group and a weight-average molecular weight of 2000-1000000, the pH of the composition being 2.0-11.0; a composite component preparation process for preparing a composite component provided with a component A and a component B, an isoelectric point on a surface of the component B being lower by at least 2.0 than an isoelectric point on a surface of the component A, and the isoelectric point on the surface of is the component B being 1.0-7.5, the composite component satisfying the relationship: isoelectric point on surface of component B < pH of composite component < isoelectric point on surface of component A; and an imparting process for imparting the composition to the surface of the component A and the surface of the component B of the composite component.

(57) 要約: 本発明では、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であるポリマーを含有するpHが2.0~11.0の組成物を準備する組成物準備工程と、部材Aと、表面の等電点が前記部材Aの表面の等電点よりも2.0以上低く、かつ表面の等電点が1.0~7.5である部材Bと、を備え、前記部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH<前記部材Aの表面の等電点の関係を満たす複合部材を準備する複合部材準備工程と、前記複合部材の前記部材Aの前記表面及び前記部材Bの前記表面に、前記組成物を付与する付与工程と、を有する、複合体の製造方法が提供される。



WO 2014/156616 A1

明 細 書

発明の名称：複合体の製造方法及び組成物

技術分野

[0001] 本発明は、複合体の製造方法及び組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、電子デバイス分野等の各種の技術分野において、ポリマーを含有する組成物を部材に付与することが行われている。

例えば、半導体装置の層間絶縁層に、2以上のカチオン性官能基を有する重量平均分子量が2000～100000のポリマーを含有する半導体用組成物を付与する技術が知られている（例えば、国際公開第2010/137711号パンフレット参照）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] ところで、2種以上の部材を備える複合部材の各部材に、ポリマーを付与する場合、特定の部材上に優先的に（好ましくは選択的に）ポリマーを残すことが求められることがある。このような複合部材の一例として、部材としての絶縁層と、別の部材としての導電部（例えば、配線、電極等）と、を備える複合部材が挙げられる。この一例に係る複合部材にポリマーを付与する場合には、絶縁層には極力ポリマーを残存させて絶縁層を保護するとともに、導電部には極力ポリマーが残存しないようにして導電部表面における電気的な接続性を維持することが求められる。そのために、複合部材にポリマーを付与する際に、絶縁層へのポリマーの残存し易さと、導電部へのポリマーの残存し難さと、を両立させることが求められる。

[0004] 本発明は上記に鑑みてなされたものである。

即ち、本発明の課題は、2種以上の部材を備えた複合部材の表面にポリマーを付与して複合部材及びポリマーを備えた複合体を製造する際、特定の部材へのポリマーの残存し易さと、別の部材へのポリマーの残存し難さと、を

両立できる複合体の製造方法を提供することである。

また、本発明の課題は、ポリマーを含有する組成物であって、2種以上の複合部材に付与されたときに、特定の部材へのポリマーの残存し易さと、別の部材へのポリマーの残存し難さと、を両立できる組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するための具体的手段は以下のとおりである。

<1> カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であるポリマーを含有するpHが2.0~11.0の組成物を準備する組成物準備工程と、部材Aと、表面の等電点が前記部材Aの表面の等電点よりも2.0以上低く、かつ表面の等電点が1.0~7.5である部材Bと、を備えるとともに、前記部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH<前記部材Aの表面の等電点の関係を満たす複合部材を準備する複合部材準備工程と、前記複合部材の前記部材Aの前記表面及び前記部材Bの前記表面に、前記組成物を付与する付与工程と、を有する、複合体の製造方法。

<2> 前記部材Aが、Cu、Al、Ti、Ni、Fe、Sn、Cr、Mn、Ni、Pt、Zn、及びMgからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含有し、前記部材Bがシリカを含有する、<1>に記載の複合体の製造方法。

<3> 前記部材Aが、Cu元素を含有し、前記部材Bがシリカを含有する、<1>又は<2>に記載の複合体の製造方法。

<4> 前記組成物は、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である、<1>~<3>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<5> 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度70℃~125℃の条件で加熱する加熱工程を有する、<1>~<4>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<6> 前記部材Bが、多孔質材料を含む、<1>~<5>のいずれか1項

に記載の複合体の製造方法。

<7> 前記ポリマーは、カチオン性官能基当量が27~430である、<1>~<6>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<8> 前記ポリマーが、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミン誘導体である、<1>~<7>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<9> 前記ポリマーの分岐度が48%以上である、<1>~<8>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<10> 前記組成物が、更に、モノカルボン酸化合物を含む、<1>~<9>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<11> 前記モノカルボン酸化合物は、水酸基及びアミノ基を有さず、かつ、ファンデルワールス体積が $40\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上である、<10>に記載の複合体の製造方法。

<12> 前記複合部材が、前記部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH< { (前記部材Aの表面の等電点) - 1.0 } の関係を満たす、<1>~<11>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<13> 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度15℃~100℃のリンス液で洗浄する洗浄工程を有する、<1>~<12>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<14> 前記リンス液が、1分子内に、活性種を遮蔽する部位、及び、前記ポリマーとの間で加熱により結合を形成する官能基の少なくとも一方を有する酸を含む、<13>に記載の複合体の製造方法。

<15> 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度200℃~425℃の条件で加熱する高温加熱工程を有する、<1>~<14>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

<16> 前記複合部材が、基板と、該基板上に設けられた、前記部材Aとしての導電部及び前記部材Bとしての絶縁層と、を備える、<1>~<15>のいずれか1項に記載の複合体の製造方法。

[0006] <17> カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~10000

00であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下であり、pHが2.0~11.0である、組成物。

<18> 更に、モノカルボン酸化合物を含む、<17>に記載の組成物。

<19> 半導体用シール組成物である、<17>又は<18>に記載の組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、2種以上の部材を備えた複合部材の表面にポリマーを付与して複合部材及びポリマーを備えた複合体を製造する際に、特定の部材へのポリマーの残存し易さと、別の部材へのポリマーの残存し難さと、を両立できる複合体の製造方法を提供することができる。

また、本発明によれば、ポリマーを含有する組成物であって、2種以上の複合部材に付与されたときに、特定の部材へのポリマーの残存し易さと、別の部材へのポリマーの残存し難さと、を両立できる組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の製造方法の一例における、複合部材の断面を模式的に示す概略断面図である。

[図2]本発明の製造方法の別の一例における、複合部材の断面を模式的に示す概略断面図である。

[図3]実施例における、ソフトベーク温度と、Si上のポリマー層の厚さ及びCu上のポリマー層の厚さと、の関係を示すグラフである。

[図4]実施例及び比較例における、組成物のpHと、Si上のポリマー層の厚さ及びCu上のポリマー層の厚さと、の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の複合体の製造方法について説明し、この説明の中で、本発明の組成物についても説明する。

[0010] <<複合体の製造方法>>

本発明の複合体の製造方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）は、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であるポリマーを含有するpHが2.0～11.0の組成物を準備する組成物準備工程と、部材Aと、表面の等電点が前記部材Aの表面の等電点よりも2.0以上低く、かつ表面の等電点が1.0～7.5である部材Bと、を備え、前記部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH<前記部材Aの表面の等電点の関係を満たす複合部材を準備する複合部材準備工程と、前記複合部材の前記部材Aの前記表面及び前記部材Bの前記表面に、前記組成物を付与する付与工程と、を有する。本発明の製造方法は、必要に応じその他の工程を有していてもよい。

本発明の製造方法によれば、2種以上の部材（部材A及び部材B）を備えた複合部材の表面にポリマーを付与し、上記複合部材及びポリマーを備えた複合体を製造する際に、特定の部材（部材B）へのポリマーの残存し易さと、別の部材（部材A）へのポリマーの残存し難さと、を両立できる複合体の製造方法を提供することができる。

以下では、「部材Bへのポリマーの残存し易さと、部材Aへのポリマーの残存し難さと、を両立できる」ことを、「部材Bにポリマーを残存させる際の選択性を向上させることができる。」ということがある。

また、以下では、残存し易いことを、「残存性に優れる」ということがある。

かかる効果を得られる理由は以下のように推測されるが、本発明は以下の理由によっては限定されることはない。

[0011] 即ち、本発明の製造方法では、組成物のpHが2.0～11.0の範囲にあり、かつ、部材Bの表面の等電点<組成物のpH<部材Aの表面の等電点の関係が満たされることにより、組成物に含まれるカチオン性官能基を有するポリマーと、部材Aの表面に比べて等電点が2.0以上低く、かつ等電点が1.0～7.5である部材Bの表面（すなわち部材Aの表面に比べて負の電荷を帯びやすい表面）と、の間に静電的な引力（以下、単に「引力」と

もいう)が働く傾向となり、かつ、組成物に含まれるポリマーと、部材Bの表面に比べて等電点が2.0以上高い部材Aの表面と、の間に静電的な反発力(以下、単に「反発力」ともいう)が働く傾向となるため、と考えられる。

具体的には、組成物のpHが2.0以上であり、かつ、「部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH」の関係が満たされることにより、上述した部材Bの表面が負の電荷を帯び易くなり、その結果、部材Bの表面とポリマーのカチオン性官能基との間に引力が働く傾向となるためと考えられる。更に、組成物のpHが11.0以下であり、かつ、「組成物のpH<部材Aの表面の等電点」の関係が満たされることにより、上述した部材Aの表面が正の電荷を帯び易くなり、その結果、部材Aの表面とポリマーのカチオン性官能基との間に反発力が働く傾向となるためと考えられる。

これらの引力及び反発力には、組成物と部材Aとの界面におけるゼータ電位、及び、組成物と部材Bとの界面におけるゼータ電位が関係しているものと推測される。

なお、本発明において、組成物のpHは、25℃で測定された値を指す。

[0012] 本発明の製造方法によれば、上述のとおり、部材Bへのポリマーの残存し易さと、部材Aへのポリマーの残存し難さと、を両立できる。

即ち、上記付与工程後において、部材Bにはポリマーが残存し易いが、部材Aにはポリマーが残存し難い。また、仮に上記付与工程後において部材Aにポリマーが残存した場合であっても、その後、通常の除去処理(一般的な洗浄処理や後述の高温加熱処理など)を施すことにより、部材Aに残存したポリマーの少なくとも一部を容易に除去することができ、かつ、部材Bに優先的に(好ましくは選択的に)ポリマーを残存させることができる。

部材Aに付与されたポリマーが残存し難いことにより、部材Aの表面(ポリマーが除去された場合には除去面)における電気的な接続が良好となる。ここでいう電気的な接続としては、この部材Aと、この部材Aの表面に接続される他の部材(配線、電極、はんだ等)と、の間の接続;この部材Aを抵

抗測定用電極としたときの、この部材Aの表面と、抵抗測定用のプローブ等と、の接続；などが挙げられる。

また、部材Bに優先的に（好ましくは選択的に）ポリマーが残存することにより、残存したポリマーにより、部材Bが保護される。例えば、その後の工程として、プラズマ処理工程や配線形成工程が設けられる場合には、部材Bへのプラズマ成分や金属成分の拡散が抑制される。

また、部材Bに優先的に（好ましくは選択的に）ポリマーを残存させることにより、パターンニングされた凹凸面を得ることができる。

[0013] 本発明における組成物のpHは、3.0～9.0が好ましく、3.0～7.5がより好ましく、3.0～7.0が更に好ましく、3.0～6.5が更に好ましく、4.0～6.0が特に好ましい。

[0014] 以下、本発明における、複合部材準備工程、組成物準備工程、及び付与工程について説明し、引き続き、必要に応じて設けられるその他の工程（除去工程、洗浄工程等）について説明する。

[0015] <複合部材準備工程>

本発明における複合部材準備工程は、部材Aと、表面の等電点が前記部材Aの表面の等電点よりも2.0以上低く、かつ等電点が1.0～7.5である部材Bと、を備えるとともに、部材Bの表面の等電点<組成物のpH<部材Aの表面の等電点の関係を満たす複合部材を準備する工程である。

この複合部材は、本発明の製造方法において組成物が付与される対象物である。

本準備工程は、便宜上設けた工程である。

本工程における準備には、予め用意された複合部材を付与工程に先立って準備することだけでなく、付与工程に先立って複合部材を製造することも含まれる。

[0016] 複合部材では、部材Aの表面における等電点よりも部材Bの表面における等電点が低くなっており、かつ、両者の差が2.0以上となっている。

両者の差は、3.0以上が好ましく、4.0以上がより好ましく、5.0

以上が特に好ましい。

部材Aの表面における等電点は、5.0～12.0が好ましく、6.0～11.0がより好ましい。

部材Bの表面における等電点は、1.0～6.0が好ましく、1.5～4.0がより好ましい。

本発明において、等電点は、電気泳動法、流動電位法、電気浸透法等によって測定された水中における基材表面のゼータ電位がゼロとなる溶媒のpH値を指す。また、固体表面の等電点の例としては、G. A. Parks: Chemical Review誌65号177項-198項(1965年)に記載された等電点を挙げる事ができる。

[0017] また、前述のとおり、上記複合部材は、部材Bの表面の等電点<組成物のpH<部材Aの表面の等電点の関係を満たす。

上記複合部材は、本発明の効果がより効果的に奏される点から、部材Bの表面の等電点<組成物のpH<{(部材Aの表面の等電点)-1.0}の関係を満たすことが好ましい。

上記関係のうち、特に、組成物のpH<{(部材Aの表面の等電点)-1.0}の関係を満たすことにより、部材Aにポリマーがより付着し難くなるため、部材Aにポリマーがより残存し難くなる。

[0018] 複合部材は、部材Aを1個のみ備えてもよいし、複数備えていてもよい。

部材Aは、Cu、Al、Ti、Ni、Fe、Sn、Cr、Mn、Ni、Pt、Zn、及びMgからなる群から選ばれる少なくとも一種類の元素(以下、「特定金属元素」ともいう)を含有することが好ましい。

この場合、部材Aは、特定金属元素以外の金属元素や、非金属元素(例えば、窒素(N)、酸素(O)、等)を含有していてもよい。

部材Aは、上記特定金属元素を主成分として含有することが好ましい。

ここで、主成分とは、含有比率(質量%)が最も高い成分を指す(以下、同様である)。

部材A中における特定金属元素の含有比率は、50質量%以上が好ましく

、80質量%以上が好ましく、90質量%以上が好ましい。

[0019] 部材Aは、独立して存在し得る部材の形態であることには制限されず、例えば、基板上設けられた部材の形態であってもよい。

部材Aが基板上に設けられた部材である場合、この部材Aは、スパッタリング、蒸着、CVD (Chemical Vapor Deposition)、めっき、ALD (Atomic Layer Deposition) 等、公知の手段によって形成することができる。この場合の部材Aの形態としては、パターニングされていない形態（いわゆるベタ膜の形態）、エッチング等によりパターニングされた形態、絶縁層の凹部（エッチング等によって設けられた凹部）にめっき等によって埋め込まれた形態等が挙げられる。

この場合の部材Aとしては、導電部（例えば、配線、電極等）が挙げられる。

[0020] また、複合部材は、部材Bを1個のみ備えてもよいし、複数備えていてもよい。

部材Bは、シリカを含有することが好ましい。

この場合、部材Bは、シリカ以外の成分を含有していてもよい。

部材Bは、シリカを主成分として含有することが好ましい。

部材B中におけるシリカの含有比率は、50質量%以上が好ましく、80質量%以上が好ましく、90質量%以上が好ましい。

[0021] 部材Bは、独立した部材の形態であることには制限されず、例えば、基板（例えば基板）上に設けられた部材の形態であってもよい。

部材Bが基板上に設けられた部材である場合、この部材Bは、スパッタリング、蒸着、CVD (Chemical Vapor Deposition)、組成物の塗布など、公知の手段によって形成することができる。この層の形態としては、パターニングされていない形態（いわゆるベタ膜の形態）、エッチング等によりパターニングされた形態（パターン状の凹部又は開口部が設けられた形態を含む）等が挙げられる。

この場合の部材Bとしては、絶縁層（低誘電率層を含む）等が挙げられる

。

[0022] また、部材Bは、シラノール基、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基等の極性基を少なくとも1種有していてもよい。

[0023] 部材Bは、多孔質材料を含むことが好ましい。

かかる形態では、部材Bに含まれる多孔質材料の表面または界面をポリマーによって被覆できる。これにより、例えば、部材Bを絶縁層とした場合において、細孔への金属成分やプラズマ成分の侵入により生じることがある、誘電率の上昇等をより抑制できる。

[0024] 多孔質材料としては多孔質シリカが好ましい。

より好ましくは、部材Bは、多孔質シリカを含み、その表面（組成物が付与される面）に多孔質シリカに由来するシラノール基を有することが好ましい。このシラノール基と前記ポリマーに含まれるカチオン性官能基とが相互作用することにより、ポリマーによる細孔被覆性がより向上する。

多孔質材料を含む部材Bにおける細孔半径（ポア半径）には特に限定はないが、組成物に含まれるポリマーによる細孔被覆性の効果をより効果的に奏する観点から、前記細孔半径は、0.5～3.0nmが好ましく、1.0～2.0nmがより好ましい。

[0025] 多孔質シリカとしては、例えば、半導体装置の層間絶縁層などに通常用いられる多孔質シリカを用いることができる。例えば、国際公開第91/11390号パンフレットに記載されたシリカゲルと界面活性剤等とを用いて、密封した耐熱性容器内で水熱合成する有機化合物と無機化合物との自己組織化を利用した均一なメソ細孔を持つ酸化物や、Nature誌、1996年、379巻（703頁）またはSupramolecular Science誌、1998年、5巻（247頁等）に記載されたアルコキシシラン類の縮合物と界面活性剤とから製造される多孔質シリカ等を挙げることができる。

前記多孔質シリカとしては、国際公開第2009/123104号パンフレットや国際公開第2010/137711号パンフレットに記載された多

孔質シリカ（例えば、特定のシロキサン化合物を含む組成物を用いて形成された多孔質シリカ）を用いることも好ましい。

多孔質シリカを含む層は、例えば、上記の多孔質シリカの形成用組成物を基板上に塗布した後、適宜、加熱処理等を行うことにより形成することができる。

[0026] 本発明では、前記部材AがCu元素を含有し、前記部材Bがシリカを含有する態様が好ましい。この態様では、部材Aの表面に組成物がより付着し難い点から、組成物のpHが6.5以下であることがより好ましい。

[0027] 本発明における複合部材としては、部材A及び部材Bを備える限り特に制限はない。

複合部材の好ましい形態として、基板と、この基板上に設けられた、部材Aとしての導電部及び部材Bとしての絶縁層と、を備えた形態が挙げられる。この形態の複合部材の構成としては、導電部の表面の少なくとも一部及び絶縁層の表面の少なくとも一部が露出し、これらの露出面に組成物を付与できる構成であれば特に制限はない。

上記導電部としては特に制限はないが、配線及び電極の少なくとも一方が挙げられる。

上記基板としては特に制限されず、例えば、ガラス基板、石英基板、半導体基板（例えばシリコンウエハ）、ステンレス基板、プラスチック基板等を挙げることができる。またその形状も、特に制限されず、板状、皿状等のいずれであってもよい。

上記好ましい形態の複合部材としては、例えば、プリント配線基板、半導体装置（配線及び層間絶縁層が設けられた半導体基板）、表示装置用基板（例えば、液晶表示装置用基板や有機エレクトロルミネッセンス表示装置用基板）などが挙げられる。

[0028] 上記導電部の体積抵抗率（比抵抗）としては特に制限はないが、例えば、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満（好ましくは $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下）の範囲が挙げられる

。

上記絶縁層の体積抵抗率（比抵抗）としては特に制限はないが、例えば、 $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上（好ましくは $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、特に好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上）の範囲が挙げられる。

絶縁層の比誘電率としては特に制限はなく、プリント配線基板や半導体装置等における絶縁層の比誘電率として通常範囲が挙げられるが、例えば、測定周波数100kHzから1MHzにおける比誘電率が12以下（好ましくは4以下、より好ましくは3以下）の範囲が挙げられる。

[0029] 複合部材における部材Aの表面のうち少なくとも組成物が付与される面には、組成物の付与（付与工程）の前に、前処理を施してもよい。

上記前処理は、ベンゾトリアゾール、フェナントロリン、ビピリジル、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、トリビピリジン、アセチルアセトン、トリアミノプロパン、8-キノリロール等の部材Aの表面に疎水基を形成するキレート剤、または、飽和脂肪族モノカルボン酸（プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸等）、不飽和脂肪族モノカルボン酸（アクリル酸、 α -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸等）、芳香族モノカルボン酸（安息香酸、サリチル酸等）、フタル酸、ピコリン酸等の部材Aの表面に疎水基を形成する酸を用いて行うことが好ましい。

上記前処理は、液相法、気相法のいずれの方法で行ってもよく、通常行われる方法が用いられる。

上記前処理によれば、部材Aの表面のみを疎水性にすることができ、これにより、部材Aの表面と組成物との相互作用がより低減され、ひいては、部材Aの表面への組成物の付着がより抑制される。その結果、部材Bにポリマーを残存させる際の選択性をより向上させることができる。

[0030] 次に、複合部材の具体例について、図面を参照しながら説明するが、本発

明は以下の具体例に限定されることはない。図面では、本発明において必須ではない構成については図示を省略している。また、以下では、同一の部材には同一の符号を付し、重複した説明を省略することがある。

[0031] 図1は、第1具体例に係る複合部材を模式的に示す概略断面図である。

図1に示すように、第1具体例に係る複合部材の構成は、基板10上に、第1絶縁層14と、第1絶縁層14よりも下層側（基板10に近い側）に配された第2絶縁層12と、第2絶縁層12に埋め込まれた配線20（部材Aとしての導電部）と、を備えた構成となっている。配線20は上述した特定金属元素を含んでいる。また、第1絶縁層14及び第2絶縁層12（いずれも部材Bとしての絶縁層）は、シリカを含んでいる。

第1絶縁層14には、ドライエッチング等のエッチングにより予め凹部16が設けられており、凹部16の底面の少なくとも一部には、配線20が露出している。即ち、凹部16の底面の少なくとも一部は、配線20の露出面20aによって構成されている。

[0032] 本発明において、第1具体例に係る複合部材を用いた場合、組成物は、凹部16の壁面（底面及び側面）、第1絶縁層14の上面（基板から遠い側の面）、配線20の露出面20aに付与される。そして、これらの箇所に、組成物に含まれるポリマーを含む層（以下、「ポリマー層」ともいう）が形成される。

このとき、上述したとおり、組成物のpHが2.0～11.0の範囲であり、かつ、各絶縁層（部材B）の表面の等電点<組成物のpH<配線20（部材A）の表面の等電点の関係が満たされることにより、前述した引力の作用により、各絶縁層の露出面（凹部の壁面を含む）はポリマー層によって好適に被覆される。一方、ポリマー層は、配線20の露出面20aにも形成されるが、前述した反発力の作用により、このポリマー層は露出面20aに残存し難い状態となる。また、仮にポリマー層が露出面20aに残存した場合でも、通常の除去処理によって、各絶縁層の露出面のポリマー層を残しつつ、露出面20aのポリマー層の少なくとも一部を容易に除去できる。各絶縁

層の露出面のポリマー層が残ることにより、その後、プラズマ処理を施した場合においても、プラズマ成分の各絶縁層中への拡散が抑制される。

更に、露出面20aにポリマー層が残存し難いことにより、（必要に応じて露出面20aのポリマー層の少なくとも一部を除去した後に、）凹部に別の配線（例えば配線）を埋め込んだ際、配線20と埋め込まれた配線との電気的な接続性が良好となる。また、凹部の壁面はポリマー層で被覆されているため、埋め込まれた配線中の金属成分が絶縁層内部に拡散する現象が抑制される。

[0033] 第1具体例は、図1に示した構造に限定されることはない。

例えば、凹部16の側面の少なくとも一部には、バリア層等が設けられていてもよい。

また、第1絶縁層14と第2絶縁層12との間には、エッチングストップ層等の他の層が存在していてもよい。また、第1絶縁層14と第2絶縁層12とが一体となって一つの絶縁層を構成していてもよい。

また、図1に示す凹部16の断面形状は、2種の深さを持つ（階段状の）断面形状となっているが、凹部の断面形状はこの一例に限定されず、一種のみ深さを持つ（深さが一定の）断面形状であってもよいし、3種以上の深さを持つ断面形状であってもよい。また、絶縁層には、前記凹部16に加え、前記凹部16とは最深部の深さが異なる別の凹部が設けられていてもよい。

また、基板10と配線20及び第2絶縁層12の間には、必要に応じて、トランジスタ等の回路等が設けられていてもよい。

[0034] 以上の第1具体例としては、層間絶縁層及び配線（例えば銅を含む配線）を備えた半導体基板が挙げられる。この場合、第1絶縁層14及び第2絶縁層12が層間絶縁層に対応し、上記配線20が配線に対応する。

上述した半導体基板（半導体装置）の構成については、例えば、国際公開パンフレット第2009/153834号パンフレット（特に、段落0040～0041、図2E）に記載の半導体装置の構成を参照することもできる。

[0035] 図2は、第2具体例に係る複合部材を模式的に示す概略断面図である。

図2に示すように、第2具体例に係る複合部材の構成は、基板110上に、絶縁層114（部材Bとしての絶縁層）と、この絶縁層114に埋め込まれた導電部120（部材Aとしての導電部）と、を備えた構成となっている。導電部120は上述した特定金属元素を含んでいる。また、絶縁層114は、シリカを含んでいる。

また、導電部120の上面は露出している（露出面120a）。

[0036] 本発明において、第2具体例に係る複合部材を用いた場合、組成物は、絶縁層114の上面、導電部120の上面（露出面120a）に付与され、これらの箇所にポリマー層が形成される。

このとき、上述したとおり、引力の作用により絶縁層114の露出面はポリマー層によって好適に被覆される。一方、ポリマー層は、導電部120の露出面120aにも形成されるが、前述した反発力の作用により、このポリマー層は露出面120aに残存し難い状態となる。また、仮にポリマー層が露出面120aに残存した場合でも、通常の除去方法（洗浄や、後述の高温加熱処理、等）を行うことにより、絶縁層114の露出面のポリマー層を残しつつ、露出面120aのポリマー層の少なくとも一部を容易に除去できる。

これにより、第1具体例と同様の効果が奏される。

特に、露出面120aにポリマー層が残存し難いことにより、（必要に応じて露出面120a上のポリマー層の少なくとも一部を除去した後に、）露出面120a上に他の配線を、成膜（スパッタリング等）又は埋め込み（めっき等）によって形成する場合や、露出面120aをはんだ等との接続部として用いる場合等において、導電部120と他の配線やはんだ等との電気的な接続が良好に保たれる。

導電部120は、配線、電極として好適である。

[0037] 第2具体例は、図2に示した構造に限定されることはない。

例えば、導電部120及び絶縁層114は、基板110上に直接形成され

ることには限定されず、絶縁膜等を介して形成されていてもよい。

また、第2具体例に係る複合部材は、必要に応じ、トランジスタ等の回路等を有していてもよい。

以上の第2具体例としては、プリント配線基板、表示装置用基板等が挙げられる。

[0038] 本発明における複合部材としては、上記第1具体例及び上記第2具体例以外にも、ビルドアップ配線板のような、スルーホールの壁面の一部に配線の側壁が露出した構成の複合部材も挙げられる。

[0039] <組成物準備工程>

本発明における組成物準備工程は、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であるポリマーを含有するpHが2.0～11.0の組成物を準備する工程である。

本組成物準備工程は、便宜上設けた工程である。

本工程における準備には、予め用意された組成物を付与工程に先立って準備することだけでなく、付与工程に先立って組成物を製造することも含まれる。

[0040] 本発明における組成物は、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であるポリマーを含有し、pHが2.0～11.0である。ここで、pHは、25℃で測定された値を指す。pHの測定方法としては、通常のpHメーターやpH試験紙を用いた手法で良い。例として、組成物に、pHメーターを浸漬して測定する。ここで、pHメーターは緩衝溶液により調整されたpH標準液で校正されていることを前提とする。

本工程では、この組成物が、部材Aの表面及び部材Bの表面に付与されることにより、これらの表面に上記ポリマーを含むポリマー層が形成される。

[0041] (ポリマー)

本発明におけるポリマーは、カチオン性官能基を少なくとも1種有する。

本発明では、このカチオン性官能基と、部材Bの表面と、の相互作用により、ポリマーの部材Bへの残存性が向上する。

上記ポリマーは、一分子内にカチオン性官能基を2つ以上有することが好ましい。これにより、ポリマーが部材Bの表面に多点吸着することにより、ポリマー層の部材Bへの残存性がより向上する。

[0042] カチオン性官能基としては、正電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。カチオン性官能基としては、窒素原子（1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、又は4級窒素原子）を含む官能基が好ましい。ここでいう「窒素原子を含む官能基」には、窒素原子1つのみから構成される官能基も含まれる。

[0043] 本発明において、「1級窒素原子」とは、水素原子2つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（例えば、1級アミノ基（ $-NH_2$ 基）に含まれる窒素原子）、又は、水素原子3つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「2級窒素原子」とは、水素原子1つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（例えば、下記式（a）で表される官能基に含まれる窒素原子）、又は、水素原子2つ及び水素原子以外の原子2つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「3級窒素原子」とは、水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式（b）で表される官能基である窒素原子）、又は、水素原子1つ及び水素原子以外の原子3つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

また、「4級窒素原子」とは、水素原子以外の原子4つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

上記において、「水素原子以外の原子」としては特に限定はないが、例えば、炭素原子、ケイ素原子等が挙げられ、炭素原子が好ましい。

[0044] [化1]



[0045] 式 (a) 及び式 (b) において、*は、水素原子以外の原子との結合位置を示す。

ここで、前記式 (a) で表される官能基は、2級アミノ基 ($-NHR^a$ 基；ここで、 R^a はアルキル基を表す) の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる2価の連結基であってもよい。

また、前記式 (b) で表される官能基 (即ち、3級窒素原子) は、3級アミノ基 ($-NR^bR^c$ 基；ここで、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立に、アルキル基を表す) の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる3価の連結基であってもよい。

[0046] 本発明におけるポリマーの重量平均分子量は、2000~1000000である。

重量平均分子量が2000以上であることは、部材Bに対するポリマーの吸着性の点で有利である。特に、ポリマーがカチオン性官能基を2以上有する場合には、部材Bへ多点で吸着し易くなる。

重量平均分子量が1000000以下であることも、部材Bに対するポリマーの被覆性の点で有利である。特に、部材Bが凹部や開口部等を有している場合には、凹部や開口部等へポリマーが入り込み易くなり、凹部や開口部の壁面に対するポリマーの被覆性が向上する。

本発明におけるポリマーの重量平均分子量は、2000~600000であることが好ましく、10000~200000であることが好ましく、20000~200000であることがさらに好ましく、20000~150000であることがより好ましい。

[0047] なお、本発明における重量平均分子量及び分子量分布は、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法によって測定された、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量及び分子量分布を指す。

具体的には、本発明における重量平均分子量及び分子量分布は、展開溶媒として酢酸濃度0.5 mol/L、硝酸ナトリウム濃度0.1 mol/Lの水溶液を用い、分析装置Shodex GPC-101及びカラムAsah

i pak GF-7M HQを用いて測定し、ポリエチレングリコールを標準品として算出される。

[0048] 前記ポリマーは、部材Bの表面への残存性をより向上させる観点から、カチオン密度が高いポリマーであることが好ましい。具体的には、カチオン性官能基当量が、27~430であることが好ましく、43~200であることがより好ましい。

ここでカチオン性官能基当量とは、カチオン性官能基当たりの重量平均分子量を意味し、ポリマーの重量平均分子量 (M_w) を、1分子に相当するポリマーが含むカチオン性官能基数 (n) で除して得られる値 (M_w/n) である。このカチオン性官能基当量が大きいほどカチオン性官能基の密度が低く、一方、カチオン性官能基当量が小さいほどカチオン性官能基の密度が高い。

[0049] また、上記ポリマーは、必要に応じて、アニオン性官能基やノニオン性官能基をさらに有していてもよい。

前記ノニオン性官能基は、水素結合受容基であっても、水素結合供与基であってもよい。前記ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基 ($-O-$)、等を挙げることができる。

前記アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。前記アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等を挙げることができる。

[0050] 本発明におけるポリマーとして具体的には、ポリアルキレンイミン (例えば、炭素数2~12 (好ましくは炭素数2~8、より好ましくは炭素数2~4) のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン (PEI)、ポリアリルアミン (PAA)、ポリジアリルジメチルアンモニウム (PDDA)、ポリビニルピリジン (PVP)、ポリリジン、ポリメチルピリジルビニル (PMPyV)、プロトン化ポリ (p-ピリジルビニレン) (R-PHPyV)、およびこれらの誘導体を挙げることができる。

中でも、ポリアルキレンイミン（例えば、炭素数2～12（好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン（PEI））またはその誘導体、ポリアリルアミン（PAA）などが好ましく、より好ましくはポリアルキレンイミン（例えば、炭素数2～12（好ましくは炭素数2～8、より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、特に好ましくはポリエチレンイミン（PEI））またはその誘導体である。

[0051] ポリエチレンイミン（PEI）は、特公昭43-8828号公報、特公昭49-33120号公報、特開2001-2123958号公報、国際公開第2010/137711号パンフレット等に記載の公知の方法によって、製造することができる。ポリエチレンイミン以外のポリアルキレンイミンについても、ポリエチレンイミンと同様の方法により製造できる。

[0052] 本発明におけるポリマーは、上述したポリアルキレンイミンの誘導体（ポリアルキレンイミン誘導体；特に好ましくはポリエチレンイミン誘導体）であることもまた好ましい。ポリアルキレンイミン誘導体としては、上記ポリアルキレンイミンを用いて製造可能な化合物であれば特に制限はない。具体的には、ポリアルキレンイミンにアルキル基（好ましくは炭素数1～10のアルキル基）やアリール基を導入したポリアルキレンイミン誘導体、ポリアルキレンイミンに水酸基等の架橋性基を導入して得られるポリアルキレンイミン誘導体等を挙げることができる。

これらのポリアルキレンイミン誘導体は、上記ポリアルキレンイミンを用いて通常行われる方法により製造することができる。具体的には例えば、特開平6-016809号公報等に記載の方法に準拠して製造することができる。

[0053] また、ポリアルキレンイミン誘導体としては、ポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させることにより、ポリアルキレンイミンの分岐度を向上させて得られた高分岐型のポリアルキレンイミンも

好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、骨格中に複数の2級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の2級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法や、末端に複数の1級窒素原子を有するポリアルキレンイミンに対してカチオン性官能基含有モノマーを反応させ、前記複数の1級窒素原子のうちの少なくとも1部をカチオン性官能基含有モノマーによって置換する方法、が挙げられる。

分岐度を向上するために導入されるカチオン性官能基としては、アミノエチル基、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基等を挙げることができるが、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

高分岐型のポリアルキレンイミンを得る方法としては、例えば、後述する「ポリマーの製造方法」の項で説明する方法を用いることができる。

[0054] また、前記ポリエチレンイミンおよびその誘導体は、市販のものであってもよい。例えば、(株)日本触媒、BASF社等から市販されているポリエチレンイミンおよびその誘導体から、適宜選択して用いることもできる。

[0055] また、本発明におけるポリマーは、分岐度が48%以上であることが好ましい。

分岐度が48%以上であると、このポリマーを含むポリマー層によって部材Bを好適に保護できる。例えば、付与工程の後にプラズマ処理や配線形成がなされる場合において、部材Bへのプラズマ成分や金属成分の拡散をより効果的に抑制できる。かかる効果が得られる理由としては、分岐構造を有するポリマーの分子鎖同士が絡み合っ分子鎖間の間隙が小さくなり、分子鎖間を金属成分やプラズマ成分などが透過するのを効率よく防ぐことができるため、と推定される。

かかる効果は、部材Bが多孔質材料を含む場合に、より効果的に奏される

。

[0056] ここで、「分岐度」は、下記式1によって求められる値を指す。

$$\text{分岐度 (\%)} = \left(\frac{\text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数}}{\text{2級窒素原子の個数} + \text{3級窒素原子の個数} + \text{4級窒素原子の個数}} \right) \times 100 \quad \dots \text{式1}$$

従って、例えば、本発明のポリマーがポリアルキレンイミンである場合、直鎖状のポリアルキレンイミンは、3級窒素原子や4級窒素原子を有していないので分岐度0%のポリアルキレンイミンであり、末端を除いた骨格部分に含まれる全ての窒素原子が3級窒素原子である（即ち、最大限に分岐している）ポリアルキレンイミンは、分岐度100%のポリアルキレンイミンである。

[0057] 上記分岐度は55%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、75%以上であることが特に好ましい。

ポリマーの分岐度の上限は特に限定はないが、ポリマーが2級窒素原子を含む場合には、分岐度は100%未満となる。合成容易性の観点からは、前記ポリマーの分岐度は95%以下であることが好ましい。

[0058] ポリマーの分岐度を48%以上に調整する方法には特に限定はないが、例えば、ポリマーを合成する際のモノマーの重合条件自体によって調整する方法や、ポリマーに含まれる1級窒素原子や2級窒素原子に対し、他の窒素含有化合物や、アルキル化合物を反応させることにより1級窒素原子や2級窒素原子から3級窒素原子や4級窒素原子を生成して分岐度を上昇させる方法が挙げられる。後者の方法の具体例については「ポリマーの製造方法」として後述する。

[0059] また、上記ポリマーは、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有することがより好ましい。

ここで、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を有するポリマーとは、カチオン性官能基として3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を含む2以上のカチオン性官能基を

有するポリマー（即ち、2つ以上のカチオン性官能基を有し、かつ、2つ以上のカチオン性官能基のうちの少なくとも1つが3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方であるポリマー）を意味する。

上記ポリマーは、カチオン性官能基として、3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方（特に好ましくは3級窒素原子）を2つ以上有するポリマーが好ましい。

[0060] 上記ポリマーは、カチオン性官能基として、1級窒素原子や2級窒素原子を含んでいてもよい。

本発明のポリマーが1級窒素原子を含む場合には、前記ポリマー中の全窒素原子中に占める1級窒素原子の割合が33モル%以上であることが好ましい。ポリマーが1級窒素原子を含むと（特に、1級窒素原子の比率が33モル%以上であると）、部材Bに対するポリマーの濡れ性がより向上し、ポリマー層の厚さの均一性がより向上する。

また、前記ポリマーが1級窒素原子を含む場合、1級窒素原子以外にも2級窒素原子などの1級以外の窒素原子を共存させることが好ましい。これにより、ポリマー層の厚さを適切な範囲に調整し易い。

[0061] また、本発明におけるポリマーは、カチオン性官能基を有する構造単位（以下、「特定構造単位」ということがある）を有することが好ましい。

この場合、カチオン性官能基は、特定構造単位において、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

さらに前記特定構造単位がカチオン性官能基を2以上含む場合、2以上のカチオン性官能基は同一であっても異なってもよい。

また、部材Bが前述の極性基を有する場合には、前記カチオン性官能基は、部材B上に存在するカチオン性官能基の吸着点（極性基）間の平均距離に対する、特定構造単位の主鎖長の比（以下、「カチオン性官能基間の相対距離」ということがある）が、1.6以下となるように含まれていることが好

ましく、0.08～1.0となるように含まれていることがより好ましい。かかる態様であることでポリマーが部材Bに、より効率的に多点吸着できる。

[0062] 前記特定構造単位は、層間絶縁層への吸着性の観点から、分子量が30～500であることが好ましく、40～200であることがより好ましい。尚、特定構造単位の分子量とは、特定構造単位を構成するモノマーの分子量を意味する。

前記特定構造単位は、層間絶縁層への吸着性の観点から、カチオン性官能基間の相対距離が1.6以下であって、分子量が30～500であることが好ましく、カチオン性官能基間の相対距離が0.08～1.0であって、分子量が40～200であることがより好ましい。

[0063] 前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、具体的には、以下に例示するカチオン性官能基含有モノマーに由来する単位構造が挙げられる。

前記カチオン性官能基含有モノマーとして、具体的には、アルキレンイミン、アリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム塩、ビニルピリジン、リジン、メチルビニルピリジン、p-ビニルピリジン等が挙げられる。

[0064] 上記アルキレンイミンとしては、炭素数2～12のアルキレンイミンが好ましく、炭素数2～8のアルキレンイミンがより好ましい。炭素数2～4のアルキレンイミンが特に好ましい。

また、アルキレンイミンとしては、置換又は無置換の環状アミンが好ましい。

アルキレンイミンとして、具体的には、エチレンイミン（別名：アジリジン）、プロピレンイミン（別名：2-メチルアジリジン）、ブチレンイミン、ペンチレンイミン、ヘキシレンイミン、ヘプチレンイミン、オクチレンイミン、トリメチレンイミン（別名：アゼチジン）、テトラメチレンイミン（別名：ピロリジン）、ペンタメチレンイミン（別名：ピペリジン）、ヘキサメチレンイミン、オクタメチレンイミン、等が挙げられる。中でも、エチレ

ンイミンが特に好ましい。

[0065] 上記カチオン性官能基含有モノマーとしては、上記のうち、部材Bへの吸着性の観点から、アルキレンイミン（好ましくは、炭素数2～8のアルキレンイミン）およびアリルアミンの少なくとも一方であることが好ましく、アルキレンイミン（好ましくは炭素数2～4のアルキレンイミン、特に好ましくはエチレンイミン）がより好ましい。

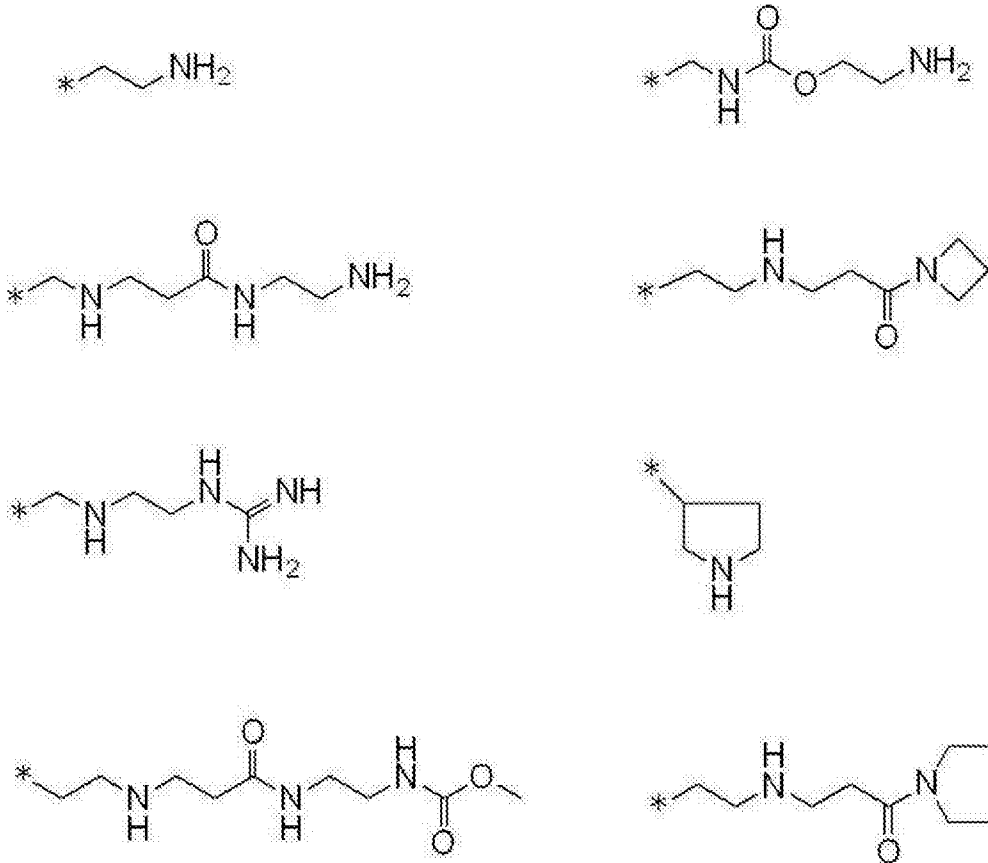
[0066] また、本発明におけるポリマーは、部材Bへの吸着性の観点から、前記特定構造単位（カチオン性官能基を有する構造単位）として、炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位を含むことが好ましい。

合成容易性の観点からは、本発明におけるポリマーは、前記「炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって3級窒素原子を含む構造単位」に加え、炭素数2～8（より好ましくは炭素数2～4）のアルキレンイミンに由来する構造単位であって2級窒素原子を含む構造単位を含むことがより好ましい。

[0067] また、分岐度を高めるために、ポリマー中の1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方に窒素含有化合物を反応させてカチオン性官能基を導入する場合、ポリマーに導入されるカチオン性官能基としては、以下に示すカチオン性官能基（「*」は、ポリマー骨格中の窒素原子との結合位置を示す）や、アミノプロピル基、ジアミノプロピル基、アミノブチル基、ジアミノブチル基、トリアミノブチル基、等を挙げることができる。

[0068]

[化2]



[0069] ポリマーに導入されるカチオン性官能基の中でも、カチオン性官能基当量を小さくしカチオン性官能基密度を大きくする観点から、アミノエチル基が好ましい。

[0070] 本発明におけるポリマーが特定構造単位を2種以上含む場合、それぞれの特定構造単位は、含有するカチオン性官能基の種類または数、分子量等のいずれかが異なっていればよい。また前記2種以上の特定構造単位は、ブロックコポリマーとして含まれていても、ランダムコポリマーとして含まれていてもよい。

[0071] また上記ポリマーは前記特定構造単位以外の構造単位（以下、「第2の構造単位」ということがある）の少なくとも1種をさらに含んでいてもよい。前記ポリマーが第2の構造単位を含む場合、前記ポリマーは、特定構造単位と第2の構造単位とを含むブロックコポリマーであってもよいし、特定構造単位と第2の構造単位とを含むランダムコポリマーであってもよい。

前記第2の構造単位としては、前記特定構造単位を構成するモノマーと重合可能なモノマーに由来する構造単位であれば特に制限はない。例えば、オレフィンに由来する構造単位等を挙げることができる。

[0072] また本発明におけるポリマーが、特定の構造単位を持たず、ポリマーを構成するモノマーが分岐的に重合して形成されるランダムな構造を有するものである場合、前記カチオン性官能基は、主鎖の少なくとも一部として含まれていても、側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよく、さらに、主鎖の少なくとも一部および側鎖の少なくとも一部として含まれていてもよい。

[0073] また本発明におけるポリマーは、水溶媒中における臨界ミセル濃度が1質量%以上であるか、実質的にミセル構造を形成しないポリマーであることもまた好ましい。ここで実質的にミセル構造を形成しないとは、常温の水溶媒中等の通常の条件下ではミセルを形成しない、すなわち臨界ミセル濃度が測定できないことをいう。かかるポリマーであることにより、厚さが分子レベルの薄いポリマー層（例えば、5 nm以下）をより効果的に形成することができる。

[0074] 本発明において、組成物中における上記ポリマーの含有量には特に制限はなく、例えば0.01質量%~5.0質量%とすることができ、0.02質量%~0.3質量%であることが好ましい。

[0075] (ポリマーの製造方法)

ポリマーの好ましい形態である、分岐度が48%以上であるポリマーを製造する方法としては、例えば、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含む原料ポリマーに、カチオン性官能基を有するモノマーを反応させる工程を有する製造方法が好適である。

上記反応により、原料ポリマーに含まれる1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方から3級窒素原子及び4級窒素原子の少なくとも一方を生成することができるので、分岐度48%以上であるポリマーを好適に得ることができる。

上記反応は、水やアルコール等の溶剤中で、原料ポリマーとカチオン性官

能基を有するモノマーとを合わせ、加熱還流することにより行うことができる。

反応時間は適宜調整できるが、例えば、1～24時間が好ましく、2～12時間がより好ましい。

[0076] 上記方法における原料ポリマーとしては、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも一方を含んでいれば特に限定はないが、2級窒素原子を含む原料ポリマーが好ましい。

2級窒素原子を含む原料ポリマーとしては、例えば、炭素数2～12（好ましくは炭素数2～8）のアルキレンイミンの重合体であるポリアルキレンイミン、ポリN-アルキルアミド、又はこれらの誘導体等が挙げられる。ここで、炭素数2～12のアルキレンイミンの具体例については前述のとおりである。また、前記誘導体としては、例えば、アニオン性官能基が導入されたポリアルキレンイミン等が挙げられる。

[0077] 前記原料ポリマーの重量平均分子量としては、カチオン性官能基を有するモノマーとの反応により、重量平均分子量が2000～1000000であるポリマーを製造し得る重量平均分子量であれば特に限定はない。

例えば、前記原料ポリマーの重量平均分子量は、1000～500000が好ましく、2000～200000がより好ましく、5000～150000が特に好ましい。

[0078] また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーとしては、例えば、窒素含有化合物が挙げられる。

また、上記の製造方法に用いるカチオン性官能基を有するモノマーにおけるカチオン性官能基は、反応条件下で安定な保護基と結合していることが好ましい。

これにより、カチオン性官能基モノマー同士が反応することを抑制できるため、より分岐度の高いポリマーを製造することができる。

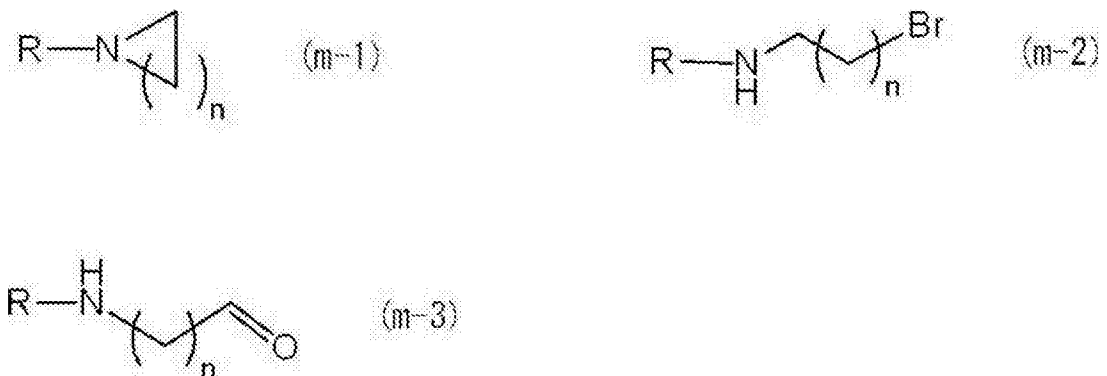
[0079] 前記保護基としては、一般的に用いられる保護基を用いることができる。前記保護基としては、例えば、t-ブトキシカルボニル基（Boc基）、

ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基、ベンジル基等が挙げられる。

[0080] 保護基と結合しているカチオン性官能基を有するモノマーとしては、保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物がより好ましい。

保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物として、具体的には、下記一般式 (m-1) ~ (m-3) のいずれか1つで表される化合物が挙げられる。

[0081] [化3]



[0082] 上記式 (m-1) ~ (m-3) 中、Rは保護基を表し、nは1~4の整数を表す。

Rで表される保護基としては、一般的に窒素原子の保護基に用いられる官能基であれば何れでも良いが、例えば、t-ブトキシカルボニル基 (Boc基)、ベンジルオキシカルボニル基、メトキシカルボニル基、フルオレニルカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、フタロイル基、アリル基、ベンジル基が好ましい。

[0083] 保護基と結合している窒素原子を有する窒素含有化合物 (モノマー) としては、上記一般式 (m-1) で表される化合物が更に好ましく、上記一般式 (m-1) で表される化合物であってnが1である化合物 (保護化アジリジン) が特に好ましい。

また、本発明のポリマーを製造する方法としては、2級窒素原子を含む原料ポリマー (例えば、炭素数2~12のアルキレンイミンの重合体であるポ

リアルキレンイミン)に、上記一般式(m-1)で表される化合物を反応させる工程を有する製造方法が特に好ましい。

[0084] また、前記ポリマーの製造方法は、必要に応じ、ポリマーに導入された、保護基を有するカチオン性官能基を脱保護する工程など、その他の工程を有していてもよい。

[0085] (酸)

本発明における組成物は、酸を少なくとも1種を含有することが好ましい。

この形態は、本発明における組成物のpHを酸性よりに調整する場合に好適である。組成物のpHの好ましい範囲は前述のとおりである。

酸としては特に制限はなく、例えば、モノカルボン酸化合物、ジカルボン酸化合物、オキシジカルボン酸化合物が挙げられる。

モノカルボン酸化合物としては、脂肪族モノカルボン酸化合物(例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、メトキシ酢酸、エトキシ酢酸、乳酸、グリコール酸、グリセリン酸等)、芳香族モノカルボン酸化合物(例えば、安息香酸、ピコリン酸、サルチル酸、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸等)が挙げられる。

上記のうち、部材Aへのポリマーの残存し難さと部材Bへのポリマーの残存し易さとをより効果的に両立させる観点から、モノカルボン酸化合物が好ましく、脂肪族モノカルボン酸化合物がより好ましく、ギ酸、酢酸が特に好ましい。

[0086] 上記モノカルボン酸化合物としては、水酸基及びアミノ基を有さず、かつファンデルワールス体積が $40\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上であるモノカルボン酸化合物(以下、「特定モノカルボン酸化合物」ともいう)も好ましい。

組成物が特定モノカルボン酸化合物を含有することは、部材Aの表面にポリマーを含有する組成物を付与する付与工程において、部材Aの表面に組成物中のポリマーが付着し難くなるという利点を有する。この理由は明らかではないが、以下のように推測される。ファンデルワールス体積が $40\text{ cm}^3/$

m o l 以上である特定モノカルボン酸化合物は、嵩高い疎水性基と一個のカルボキシル基とから構成されている。この特定モノカルボン酸化合物及びポリマーを含有する組成物が部材 A（例えば銅）の表面に付与されると、特定モノカルボン酸化合物のカルボキシル基と部材 A の表面とが反応し、部材 A の表面が嵩高い疎水性基で被覆され、その結果、部材 A の表面が疎水化されると考えられる。ここで、部材 A の表面を被覆する疎水性基が嵩高いことにより、部材 A の表面がより強く疎水化される（即ち、表面エネルギーがより低くなる）と考えられる。更に、特定モノカルボン酸が水酸基及びアミノ基を有しないことにより、部材 A の表面がより疎水的に保たれると考えられる。これらの理由により、部材 A の表面へのポリマーの付着がより効果的に阻害され、部材 A の表面に組成物中のポリマーが付着し難くなると考えられる。

組成物が特定モノカルボン酸化合物を含有する場合について、例えば、図 1 を用いて説明すると、この場合、組成物が露出面 2 0 a に付与される工程において、露出面 2 0 a にポリマー層が形成され難くなるという利点を有する。

従って、例えば、露出面 2 0 a 上のポリマー層の除去処理を省略することもできる。例えば、ポリマー層の除去処理を省略した場合でも、各絶縁層の露出面にポリマー層が形成され、かつ、露出面 2 0 a はポリマー層で被覆されていない状態とすることができる。

[0087] 上記特定モノカルボン酸化合物のファンデルワールス体積の数值は、“CHEMICAL PROPERTIES handbook”（YAWS編、McGrawHill発行）に記載の値を用いる。

上記特定モノカルボン酸化合物のファンデルワールス体積は、 $40\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上 $85\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以下であることがより好ましい。

[0088] 特定モノカルボン酸化合物（水酸基及びアミノ基を有さず、かつファンデルワールス体積が $40\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上であるモノカルボン酸化合物）として、具体的には、プロピオン酸、ピコリン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、

ヘプタン酸、アクリル酸、ピコリン酸などが好ましい。特に、プロピオン酸、ピコリン酸が好ましい。

[0089] また、部材A表面に組成物を付与する前に、部材Aの組成物が付与される面に、前述の前処理（例えば、ベンゾトリアゾール、フェナントロリン、ビピリジル等を用いた前処理）を施した場合には、上記特定モノカルボン酸化合物ではなく、蟻酸や酢酸を用いた場合でも、部材Aの表面に組成物を付与する付与工程において、部材Aの表面にポリマーを付着し難くさせることができる。

[0090] 本発明における組成物は、さらに疎水化剤を含有してもよい。

疎水化剤は一般的に使用されるものを用いればよく、8-キノリノール、ベンゾトリアゾール、フェナントロリン、ビピリジル、2, 2'-ビピリジン、1, 10-フェナントロリン、トリビピリジン、アセチルアセトン、トリアミノプロパン、トリビピリジン、フタル酸等の部材Aの表面に疎水基を形成するキレート剤などが好ましい。

[0091] 本発明における組成物は、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下であることが好ましい。これにより、複合体として電子デバイスを用いた場合における電気特性の低下（例えば、複合体がトランジスタを備える場合にはトランジスタの動作不良等）を抑制することができる。

[0092] 本発明における組成物の特に好ましい形態は、カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000~1000000であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、pHが2.0~11.0であり、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である形態である。

この形態において、更に、モノカルボン酸化合物を含むことがより好ましい。

この形態において、pHの好ましい範囲は前述のとおりである。

また、この形態は、本発明における組成物を、半導体用シール組成物として用いる場合に特に好適である。

[0093] また、本発明における組成物は、半導体用シール組成物としてだけでなく、各種の電子デバイス（プリント配線基板、表示装置等）におけるシール組成物としても好適である。

[0094] 本発明における組成物は、前記ポリマーに加えて必要に応じて溶媒を含むことができる。

溶媒としては、前記ポリマーが均一に溶解し、ミセルを形成しにくい溶媒であれば特に限定されない。例えば、水（好ましくは、超純水）、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール類等）等を挙げることができる。本発明においては、ミセル形成性の観点から、水、または水と水溶性有機溶剤との混合物を溶媒として用いることが好ましい。また溶媒の沸点は特に制限されないが、 210°C 以下であることが好ましく、 160°C 以下がさらに好ましい。溶媒の沸点が前記範囲であることで、低い温度で溶媒を容易に除去できる。

組成物の成分については、例えば国際公開第2010/137711号パンフレットや国際公開第2012/033172号パンフレットに記載の組成物の成分を適宜参照することもできる。

[0095] 本発明における組成物は、動的光散乱法で測定された平均粒子径が 150nm 以下であることが好ましい。

平均粒子径が 150nm 以下であると、部材Bに対するポリマー層の被覆性がより向上する。例えば、部材Bに、凹部や開口部等が設けられている場合であっても、凹部や開口部等の壁面をポリマー層で好適に被覆できる。

ここで、平均粒子径は、大塚電子社製ELS Z-2を用いた動的光散乱法により測定され、キュムラント平均粒径として得られる。測定条件は、例えば溶液濃度 0.1% から 1.0% 、温度 23°C から 26°C において、積算回数70回、繰り返し回数3回などの条件により行われる。必要に応じてNaClなどの電解質を添加することで安定した測定を行うことができる。

[0096] 尚、組成物における上記平均粒子径が 150nm を超える場合とは、例えば、前記組成物中でミセル（平均粒子径が 150nm を超えるミセル）が形成されている場合や、前記組成物中に配線を研磨する際（ケミカルメカニカ

ルポリッシング) に用いられる金属酸化物などの研粒などが含まれている場合等である。

[0097] 前記平均粒子径は、100nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが更に好ましく、10nm以下であることが特に好ましい。

[0098] <付与工程>

本発明における付与工程は、前記複合部材の部材Aの表面(露出面)及び部材Bの表面(露出面)に、前述の本発明における組成物を付与する工程である。

[0099] (組成物の付与方法)

本発明における付与工程において、組成物を付与する方法としては特に制限はなく、通常用いられる方法を用いることができる。

通常用いられる方法としては、例えば、ディッピング法(例えば、米国特許第5208111号明細書参照)、スプレー法(例えば、Schlenoffら、Langmuir, 16(26), 9968, 2000や、Izuquierdoら、Langmuir, 21(16), 7558, 2005参照)、および、スピコート法(例えば、Leeら、Langmuir, 19(18), 7592, 2003や、J. Polymer Science, part B, polymer physics, 42, 3654, 2004参照)などが挙げられる。

[0100] スピコート法による組成物の付与方法としては特に限定はなく、例えば、部材A及び部材Bを備えた基板をスピコーターで回転させながら、基板の各部分が設けられた側に組成物を滴下し、次いで水などのリンス液を滴下してリンス処理を行い、次いで基板の回転数を上げて乾燥させる方法を用いることができる。このとき、組成物の滴下及び水の滴下を複数回繰り返した後、乾燥させてもよい。また、組成物を滴下後、回転数を上げて乾燥させ、乾燥後に一旦ホットプレート等の加熱処理器に移して加熱処理を行い、加熱処理後に再びスピコーターに戻し、リンス処理及び乾燥を行ってもよい(以

上の操作を複数回繰り返してもよい)。この場合の加熱処理は、後述の加熱工程における加熱処理(温度70℃以上125℃以下の条件の加熱処理)であってもよい。

スピンコート法による組成物の付与方法において、基板の回転数、組成物の滴下量及び滴下時間、乾燥時の基板の回転数、リンス液の滴下量及び滴下時間、などの諸条件については特に制限はなく、形成するポリマー層の厚さなどを考慮しながら適宜調整できる。

[0101] 付与工程では、部材A及び部材Bに組成物を付与することで、(更に必要に応じ、適宜、通常用いられる方法で乾燥することで、)部材A及び部材Bに、上記ポリマーを含む層(ポリマー層)が形成される。また、組成物の付与後、架橋してポリマーを重合させてもよい。

ポリマー層の厚さには特に制限はないが、例えば、0.3nm~5nmであり、好ましく0.5nm~2nmである。

なお、ポリマー層は、部材Bが多孔質材料を含む場合には、前記ポリマーのみからなる層の形態だけでなく、多孔質材料の細孔にポリマーが染み込んだ構成となっている層(いわゆる染み込み層)の形態も含む。

[0102] <加熱工程>

本発明の製造方法は、更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度70℃~125℃の条件で加熱する加熱工程を有することが好ましい。以下、この加熱工程を、「ソフトベーク(工程)」ということがある。また、前記温度は、前記複合部材の前記組成物が付与された面の温度を指す。

この加熱工程を有することにより、部材Aへのポリマーの残存し難さと、部材Bへのポリマーの残存し易さと、をより効果的に両立させることができる。

具体的には、温度が70℃以上であることにより、部材Bに付与されたポリマーの残存性が好適に維持される。また、温度が125℃以下であることにより、部材Aにポリマーがより残存し難くすることができる。

上記温度は、80℃~120℃がより好ましく、85℃~120℃がより

好ましく、90℃～115℃がさらに好ましく、90℃～110℃が特に好ましい。

[0103] 本工程における加熱は通常の方法によって行うことができるが、例えばホットプレートを用いて行うことができる。

本工程における加熱を行う雰囲気には特に制限はなく、例えば、大気雰囲気下で行ってもよいし、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なってもよい。

[0104] 加熱の時間については特に制限はないが、300秒以下が好ましく、200秒以下がより好ましく、120秒以下が更に好ましく、80秒以下が特に好ましい。

加熱の時間の下限には特に制限はないが、下限は、例えば10秒（好ましくは20秒、より好ましくは30秒）とすることができる。

[0105] <洗浄工程>

本発明の製造方法は、更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、15℃～100℃のリンス液で洗浄する洗浄工程を有することが好ましい。

この洗浄工程を有することにより、部材Aからのポリマー（ポリマー層）の除去性がより向上する。ここでいう「除去性がより向上する」とは、この洗浄自体でポリマーの少なくとも一部を除去できることのほか、ポリマーの少なくとも一部をこの洗浄後のその他の除去操作（例えば、後述の高温加熱処理）によって除去し易くなることも含む。

[0106] 前記リンス液としては特に制限はないが、洗浄効率向上の観点から、極性が高い溶媒を含むことが好ましい。

前記組成物は、カチオン性官能基を有するポリマーを含んでおり極性が高いため、極性の高い溶媒に溶けやすい。このため、極性が高い溶媒を含むリンス液を用いることで、部材Aからのポリマーの除去性が更に向上する。

具体的には、前記リンス液は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの極性溶媒を含むことが好ましい。

また、このような極性溶媒は、部材Bとポリマーとの相互作用を大きく損ねることはない。このため、かかる極性溶媒を含むリンス液によって洗浄を行なっても、部材Bのポリマー（有効に機能しているポリマー層）は除去されにくい点で好ましい。

[0107] 本工程におけるリンス液の温度は、15℃～100℃である。この温度は、30℃～100℃がより好ましく、40℃～100℃がさらに好ましく、50℃～100℃が特に好ましい。

前記リンス液の温度が15℃以上（より好ましくは30℃以上）であると、部材Aからのポリマーの除去性が更に向上する。

前記リンス液の温度が100℃以下であると、リンス液の蒸発をより抑制できる。

[0108] また、本工程における洗浄は、リンス液に超音波を印加しながら行なってもよい。

[0109] また、前記リンス液は、部材Aの酸化を抑制するという観点から、還元剤や還元作用がある化合物を含むことも好ましい。還元剤や還元作用がある化合物として、たとえばホルマリンが挙げられる。

[0110] また、前記リンス液は、組成物のポリマー中の炭素炭素結合等の解裂を防止し、部材Bからのポリマーの脱離を抑制する観点から、酸化性化合物（例えば、過酸化水素、硝酸）の含有量が10質量%以下であることが好ましく、酸化性化合物を含まないことがさらに好ましい。

[0111] また、前記リンス液は、イオン強度が0.003以上であることが好ましく、0.01以上であることが好ましい。

イオン強度が0.003以上であると、ポリマーをより溶解させ易い一方、部材Bとポリマーとの相互作用を大きく損ねることがない点で好ましい。

また、イオン強度の上限については特に限定はなく、イオン性化合物が溶解できる濃度のイオン強度であればよい。

なお上記イオン強度は、下記式で表されるものである。

$$\text{イオン強度} = 1/2 \times \sum (c \times Z^2)$$

(cはリンス液に含まれるイオン性化合物のモル濃度、Zはリンス液に含まれるイオン性化合物のイオン原子価を表す)

[0112] また、イオン強度を調整するために、後述する酸や、有機塩基（アンモニア、ピリジン、エチルアミンなど）などのイオン性化合物を必要に応じて添加することもできる。

さらに、金属元素イオンを捕捉するポリマー（例えばポリエチレンジアミン）を添加してもよい。

[0113] また、前記リンス液は、25℃におけるpHが6以下（好ましくは5以下）であるリンス液であることも好ましい。かかるリンス液を用いることで、部材Aからのポリマーの除去性が更に向上する。更には、部材Aに形成された金属酸化物を溶解させ、除去することができる。

また、この場合のリンス液のpHの下限には特に限定はないが、pHは1以上が好ましく、2以上がより好ましい。

pHが1以上であれば、部材Bの溶解をより低減できるので、部材Bに付着したポリマーをより好適に維持できる。

前記リンス液のpHは、部材Aからのポリマーの除去性と、部材Bに付与されたポリマーの残存性と、をより効果的に両立させる観点より、1～6が好ましく、2～5がより好ましく、2～4が特に好ましい。

[0114] また、前記リンス液（特に25℃におけるpHが6以下のリンス液）は、少なくとも1種類の酸を含むことも好ましい。

前記酸としては特に限定はないが、層間絶縁層を汚染又は破壊しにくいもので、かつ、半導体基板上に残留しにくいものが好ましい。具体的には、前記酸としては、ギ酸、酢酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸等のジカルボン酸、トリメリット酸、トリカルバリリル酸等のトリカルボン酸、ヒドロキシ酪酸、乳酸、サリチル酸等のオキシモノカルボン酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシジカルボン酸、クエン酸等のオキシトリカルボン酸、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノカルボン酸、パラトルエンス

ルホン酸、メタンスルホン酸などの有機酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸を挙げることができる。

[0115] また、前記酸としては、1分子内に、活性種（例えば、ラジカル、イオン、電子等のプラズマ活性種）を遮蔽する部位、及び、上記のポリマー（カチオン性官能基を有し重量平均分子量が2000～1000000であるポリマー）との間で加熱により結合を形成する官能基の少なくとも一方（好ましくは両方）を有する酸も好ましい。これにより、特に、洗浄工程の後にプラズマ処理（例えば、プラズマクリーニング、プラズマCVD）を行う場合において、上記のポリマーからなるポリマー層のプラズマ耐性を向上させることができる。

この酸において、前記ポリマーとの間で加熱により結合を形成する官能基の1分子内における数は、1つ以上が好ましく、2つ以上がより好ましく、3つ以上が特に好ましい。

前記活性種を遮蔽する部位としては特に限定されないが、具体的には共役系を有する官能基や金属原子が好ましく、具体的には、芳香族基、マンガン原子、ケイ素原子などが挙げられる。

前記ポリマーとの間で加熱により結合を形成する官能基としては、ポリマー層が上述したポリアルキレンイミン（好ましくはポリエチレンイミン）を含む場合は、カルボキシル基が挙げられる。この場合、カルボキシル基が、ポリアルキレンイミン中の1級アミノ基及び2級アミノ基（イミノ基）の少なくとも一方と反応して、アミド結合やイミド結合が形成される。

ポリマー層のプラズマ耐性を向上させるという観点から好ましい酸は、具体的には、ナフタレンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、エチレンジアミン四酢酸、クエン酸などの多価カルボン酸、バルビツール酸が挙げられ、ナフタレンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ピロメリット酸が好ましい。

- [0116] なお、前記プラズマとしては、例えば、水素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、窒素ガス、アンモニアガス等から生成されたプラズマが挙げられる。前記プラズマを発生させる条件には特に限定はないが、部材Bに形成されたポリマー層を除去しすぎない程度の条件が好ましい。このような条件の例として、例えば、全圧20～200mTorr、ガス流量20～100sccm、カソード電極直径5～15cm、放電電力20～200W、処理時間（放電時間）10～60秒、といった条件を例示できる。
- [0117] 前記リンス液に含まれることがある、上述の溶媒、酸、還元剤、イオン性化合物などの量には特に制限はないが、例えば、前記リンス液のpHとイオン強度が上述の好ましい範囲になるように適宜、調整することができる。
- [0118] また、前記リンス液は、例えば、上述の溶媒、酸、還元剤、イオン性化合物などを混合することで調製することができるが、電子回路等への汚染を防ぐために、クリーンルームなど清浄な環境下で作製するか、リンス液を作製後、精製やろ過などにより電子回路等への汚染成分を除去するのが好ましい。
- [0119] 本工程では、前記リンス液により、部材A上に形成された余分なポリマー層を、部材Bを被覆している有効なポリマー層を維持しつつ、迅速に除去洗浄（リンス）することができる。さらには、上述のように、金属元素の酸化物を除去することもでき、それにより部材Aと、必要に応じ設けられることがある部材Aに接する部材（絶縁層、配線、導電性部材等）と、の剥離を抑制することができる。
- [0120] また、本工程における洗浄は、非酸化性雰囲気下で行なうことも好ましい。洗浄を非酸化性雰囲気下で行うことにより、リンスする前に存在した部材Aの金属酸化物がリンス液で除去された後、さらに部材A表面の金属元素が酸化されて金属酸化物となりこの金属酸化物をリンス液がまた溶解（除去）する、という繰り返しにより、部材Aが過剰に除去されることを防ぐことができる。非酸化性雰囲気下とするには、例えば、還元雰囲気ガスを使用すれば良い。

[0121] 本工程における洗浄は、通常用いられる方法で行なうことができ、その方法には特に制限はない。

洗浄時間は特に限定はないが、例えば0.1～60分とすることができ、0.1～10分がさらに好ましい。

[0122] 本発明の製造方法が、前述の加熱工程（ソフトベーク工程）及びこの洗浄工程を有する場合、工程順としては、組成物付与工程、加熱工程（ソフトベーク工程）、洗浄工程の順が好ましい。

また、この順のサイクルを複数回繰り返してもよい。

[0123] <高温加熱工程>

本発明の製造方法は、更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度200℃～425℃の条件で加熱する高温加熱工程を有することが好ましい。以下、この高温加熱工程を、「ハードベーク（工程）」ということがある。また、前記温度は、前記複合部材の前記組成物が付与された面の温度を指す。

この高温加熱工程を有することにより、部材A上に形成されたポリマー層が、部材Bに形成されたポリマー層よりも優先的に（好ましくは選択的に）除去される。

[0124] 前記温度が200℃以上であると、複合部材からのポリマー層の除去性に優れる。

また、前記温度が425℃以下であると、部材Aのマイグレーションを抑制できる。

前記温度は、250℃～400℃が好ましく、300℃～400℃がより好ましい。

[0125] また、高温加熱工程における加熱が行なわれる圧力（加熱時にポリマー層が曝される雰囲気圧力）には特に制限はないが、絶対圧17Pa超大気圧以下が好ましい。

前記絶対圧が17Paを超えると、ポリマー層を除去する速度がより向上する。

前記絶対圧が大気圧以下であると、ポリマー層を除去する速度をより調整し易い。

前記絶対圧は、1000Pa以上大気圧以下がより好ましく、5000Pa以上大気圧以下が更に好ましく、10000Pa以上大気圧以下が特に好ましい。

[0126] 高温加熱工程における加熱は、炉やホットプレートを用いた通常の方法により行なうことができる。炉としては、例えば、アベックス社製のSPX-1120や、光洋サーモシステム（株）製のVF-1000LPを用いることができる。

また、本工程における加熱は、大気雰囲気下で行なってもよいが、部材Aの酸化を抑制する観点等からは、不活性ガス（窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等）雰囲気下で行なうことがより好ましく、窒素ガス雰囲気下で行なうことが特に好ましい。

[0127] 高温加熱工程における加熱の時間については特に制限はないが、例えば1時間以下であり、30分間以下が好ましく、10分間以下がより好ましく、5分間以下が特に好ましい。加熱の時間の下限には特に制限はないが、例えば0.1分間とすることができる。

加熱の時間が1時間以下であると、部材Bにポリマー層をより残存させ易い。

[0128] 本発明の製造方法が、前述の加熱工程（ソフトベーク工程）、洗浄工程、及びこの高温加熱工程（ハードベーク工程）を有する場合、工程順としては、組成物付与工程、加熱工程（ソフトベーク工程）、洗浄工程、高温加熱工程（ハードベーク工程）の順が好ましい。

[0129] <その他の工程>

本発明の製造方法は、その他の工程として、必要に応じて、前述したプラズマ処理を行うプラズマ処理工程、配線形成工程、バリア層形成工程など、電子デバイス（例えば半導体装置）の製造において行われる工程をさらに含んでいてもよい。

[0130] 配線形成工程は、メタルCVD法、スパッタリング法、電解メッキ法等の公知のプロセスによって行うことができる。

本発明の製造方法が配線形成工程を有する場合、配線形成工程前にバリア層（銅バリア層）形成工程をさらに設けることができる。バリア層を形成することで部材Bへの金属成分やプラズマ成分の拡散をより効果的に抑制することができる。

前記バリア層形成工程は、通常用いられるプロセス条件に従って行うことができ、例えば気相成長法（CVD）により、チタン化合物（窒化チタン等）、タンタル化合物（窒化タンタル等）、ルテニウム化合物、マンガン化合物、コバルト化合物（CoW等）、タングステン化合物等からなるバリア層を形成することができる。

[0131] また、本発明の製造方法が洗浄工程を有する場合、前記洗浄工程の後に、複合体上に残る前記リンス液をさらに洗浄する後リンス工程を含んでもよい。後リンス工程については、国際公開第2012/033172号パンフレットの段落0093の記載を適宜参照することもできる。

[0132] 以上で説明した、本発明の複合体の製造方法は、複合体としての各種の電子デバイス（プリント配線基板、半導体装置、表示装置用基板等）の製造方法として特に好適である。

本発明の複合体の製造方法によって製造される複合体の一例としては、上記部材Bとしての絶縁層と、カチオン性官能基を有する重量平均分子量が2000～1000000のポリマーを含むポリマー層と、上記部材Aとしての配線と、がこの順に配置された構造を備え、上記配線の上記絶縁層と対向しない部分の上記ポリマー層の厚さが5nm以下（好ましくは3nm以下、より好ましくは2nm以下、特に好ましくは1nm以下、最も好ましくは0nm（即ち、ポリマー層が存在しないこと））である複合体が挙げられる。

上記一例では、上記配線（以下、「第1配線」ともいう）の上記絶縁層と対向していない部分には、第2配線が設けられ、第1配線と第2配線とが電氣的に接続されていてもよい。この場合、第1配線と第2配線との間のポリ

マ層の厚さは、上述の通り5 nm以下であるため、両者は電氣的な接続性に優れる。

上記一例に係る複合体の更に具体的な例である半導体装置は、半導体基板上に、層間絶縁層と、銅を含む第1配線と、前記層間絶縁層と前記第1配線との間に存在する、カチオン性官能基を有する重量平均分子量が2000～10000000のポリマーを含む半導体用ポリマー層と、前記第1配線と電氣的に接続され銅を含む第2配線と、を備え、前記第1配線と前記第2配線との接続部における前記半導体用ポリマー層の厚さが5 nm以下である半導体装置である。

実施例

[0133] 以下、本発明を実施例により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。

以下において、「水」としては、超純水（Millipore社製Milli-Q水、抵抗18MΩ・cm（25℃）以下）を使用した。

[0134] [実施例1A]

《組成物の調製》

以下のようにして高分岐ポリエチレンイミン1（高分岐化されたポリエチレンイミン）を合成し、次いで、得られた高分岐ポリエチレンイミン1を含む組成物を調製した。詳細を以下に説明する。

[0135] <高分岐ポリエチレンイミン1の合成>

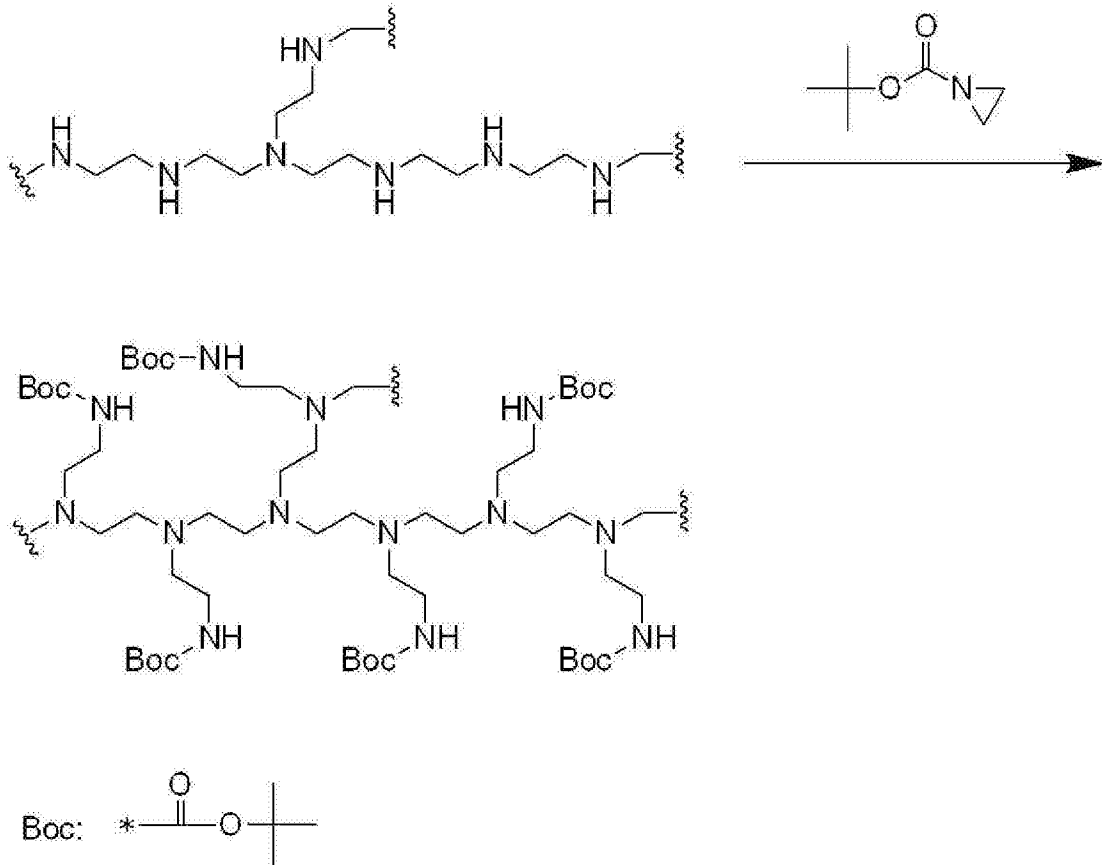
（変性ポリエチレンイミン1の合成）

下記反応スキーム1に従い、ポリエチレンイミンを出発物質とし、変性ポリエチレンイミン1を合成した。なお、下記反応スキーム1及び反応スキーム2におけるポリマー構造は模式的に表した構造であり、3級窒素原子及び2級窒素原子の配置や、後述するBoc化アミノエチル基により置換される2級窒素原子の割合については、合成条件により種々変化するものである。

[0136]

[化4]

～反応スキーム1～



[0137] 上記反応スキーム1の詳細な操作は以下の通りである。

MP-Biomedicals社製ポリエチレンイミン（50%水溶液）61.06gをイソプロパノール319mL中に溶解し、N-*t*-ブトキシカルボニル（本実施例において、*t*-ブトキシカルボニル基を「Boc」ともいう）アジリジン102g（710mmol）を加え、3時間加熱還流を行い、ポリエチレンイミンにBoc化アミノエチル基が導入された構造の変性ポリエチレンイミン1を得た。薄層クロマトグラフィー（TLC）で原料のN-Bocアジリジンがなくなったことを確認し、少量サンプリングして¹H-NMRで構造を確認した。¹H-NMRより、ポリエチレンイミンに対するBoc化アミノエチル基の導入率は95%と算出された。

～変性ポリエチレンイミン1のNMR測定結果～

¹H-NMR (CD₃OD) ; δ 3.3–3.0 (br. s, 2), 2.8

- 2.5 (

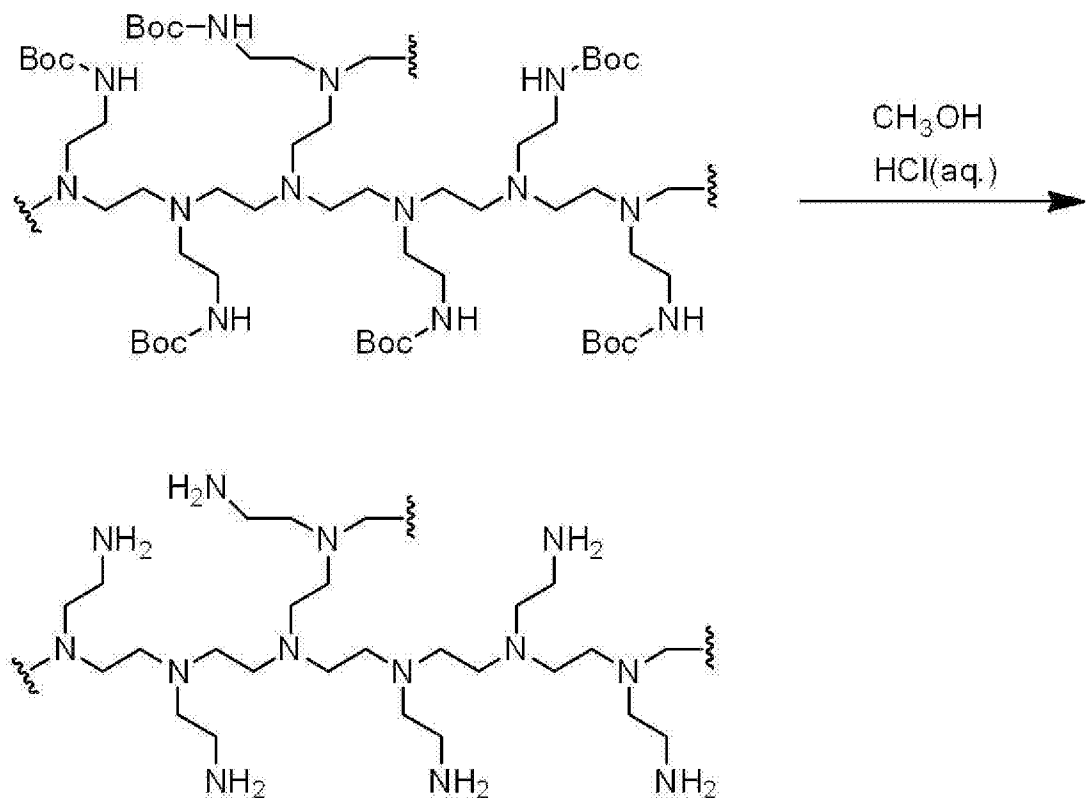
B r. s, 6.2), 1.45 (s, 9)

[0138] (高分岐ポリエチレンイミン1の合成)

上記変性ポリエチレンイミン1を出発物質とし、下記反応スキーム2に従って高分岐ポリエチレンイミン1を合成した。

[0139] [化5]

～反応スキーム2～



[0140] 上記反応スキーム2の詳細な操作は以下の通りである。

上記変性ポリエチレンイミン1のイソプロパノール溶液に12N塩酸124mLをゆっくり加えた。得られた溶液を、ガスの発生に注意しながら50℃で4時間加熱攪拌した。ガスの発生と共に、反応系内にガム状の反応物が生成した。ガスの発生が終了した後に冷却し、冷却後、このガム状の反応物から分離した溶媒を除き、メタノール184mLで3回洗浄した。洗浄後の反応物を水に溶解し、陰イオン交換高分子で塩素イオンを取り除き、高分岐ポリエチレンイミン1を58g含有する水溶液を得た。

～高分岐ポリエチレンイミン1のNMR測定結果～

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O) ; δ 2.8–2.4 (b r. m)

$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O) ; δ (積分比) 57.2 (1.0), 54.1 (0.38), 52.2 (2.26), 51.6 (0.27), 48.5 (0.07), 46.7 (0.37), 40.8 (0.19), 38.8 (1.06).

[0141] 上記高分岐ポリエチレンイミン1について、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基（1級窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、及び4級窒素原子）当量、1級窒素原子の量（mol%）、2級窒素原子の量（mol%）、3級窒素原子の量（mol%）、4級窒素原子の量（mol%）、分岐度（%）をそれぞれ測定した。

その結果、重量平均分子量は40575、分子量分布は17.47、カチオン性官能基当量は43、1級窒素原子の量は46mol%、2級窒素原子の量は11mol%、3級窒素原子の量は43mol%、4級窒素原子の量は0mol%、分岐度は80%であった。

[0142] ここで、カチオン性官能基当量は、カチオン性官能基1つに対する分子量の値であり、ポリマー構造より算出することができる。

また、1級窒素原子の量（mol%）、2級窒素原子の量（mol%）、3級窒素原子の量（mol%）、4級窒素原子の量（mol%）、及び分岐度（%）は、ポリマーサンプル（高分岐ポリエチレンイミン1）を重水に溶解し、得られた溶液について、ブルカー製AVANCE500型核磁気共鳴装置でシングルパルス逆ゲート付デカップリング法により、80℃で $^{13}\text{C-NMR}$ を測定した結果より、それぞれの炭素原子が何級のアミン（窒素原子）に結合しているかを解析し、その積分値を元に算出した。帰属については、European Polymer Journal, 1973, Vol. 9, pp. 559などに記載がある。

[0143] 重量平均分子量と分子量分布は、分析装置Shodex GPC-101を使用しカラムAsahipak GF-7M HQを用い測定し、ポリエ

チレングリコールを標準品として算出した。また展開溶媒は酢酸濃度0.5 mol/L、硝酸ナトリウム濃度0.1 mol/Lの水溶液を用いた。ただし、Mark-Houwink-Sakurada式で知られているように、分岐度が大きくなるとGPCの検量線も変わることから、得られた重量平均分子量及び分子量分布はあくまでポリエチレングリコール換算の数値である。

[0144] ここで、1級窒素原子の量 (mol%)、2級窒素原子の量 (mol%)、3級窒素原子の量 (mol%)、及び4級窒素原子の量 (mol%)は、それぞれ、下記式A～Dで表される量である。また、分岐度は、下記式Eにより求めた。

1級窒素原子の量 (mol%) = (1級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式A

2級窒素原子の量 (mol%) = (2級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式B

3級窒素原子の量 (mol%) = (3級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式C

4級窒素原子の量 (mol%) = (4級窒素原子のmol数 / (1級窒素原子のmol数 + 2級窒素原子のmol数 + 3級窒素原子のmol数 + 4級窒素原子のmol数)) × 100 …… 式D

分岐度 (%) = ((3級窒素原子の量 (mol%) + 4級窒素原子の量 (mol%)) / (2級窒素原子の量 (mol%) + 3級窒素原子の量 (mol%) + 4級窒素原子の量 (mol%))) × 100 …… 式E

[0145] <組成物の調製>

上記で得られた高分岐ポリエチレンイミン1 (重量平均分子量40575、カチオン性官能基当量43)の水溶液に、水及びギ酸を加えて混合し、組成物を得た。

本実施例 1 A では、水及びギ酸の添加量は、組成物中の高分岐ポリエチレンイミン 1 の濃度が 0.25 質量% となり、かつ、組成物の pH が 5.0 となる量とした。ここでいう pH は、25℃ の組成物について測定された値である（以下、同様である）。ここで、組成物の pH は、MACHEREY-NAGEL 社製リトマス試験紙（指示薬は 3 種類、測定範囲；2.0-9.0）に組成物を滴下し、次いで余剰の組成物を除去した後、速やかに色を読み取ることによって測定した。特に、反応・変色した指示薬が複数ある場合は、その平均値を読み取り値（pH）とした。

得られた組成物について、ナトリウムの含有量及びカリウムの含有量をそれぞれ、誘電結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により測定したところ、いずれも検出限界以下（<1 質量 ppb）であった。

[0146] 《シリコン（Si）上のポリマー層の厚さ測定》

<ポリマー層の形成（組成物の付与）>

まず、部材 B としてシリコンウエハを準備した。

このシリコンウエハの表面にはシリカが存在している。

この表面の等電点は 1.0~3.0 である（G. A. Parks: Chemical Review 誌 65 号 177 項-198 項（1965 年））。

[0147] 上記シリコンウエハを、スピコートターの上にのせ、上記組成物 1.0 mL を 10 秒間一定速度で滴下し、13 秒間保持した後、2000 rpm で 1 秒間、600 rpm で 30 秒間回転させた後、2000 rpm で 10 秒間回転させて乾燥させた。

以上により、シリコンウエハ上に、組成物に含まれるポリマーを含む層（ポリマー層）を形成し、シリコンウエハとポリマー層とが積層された構造の積層体（以下、「試料（Si/PEI）」ともいう）を得た。

[0148] <ソフトベーク（加熱処理）>

上記試料（Si/PEI）をホットプレート上に移し、大気雰囲気下、80℃ のソフトベーク温度で 60 秒間ソフトベーク（加熱処理）した。

ここでいうソフトベーク温度は、シリコンウエハ表面の温度である。

[0149] <洗浄処理>

上記ソフトベーク後の試料 (Si/PEI) をスピコーターを用いて 600 rpm で回転させながら、ポリマー層上に、リンス液としてのピロメリット酸水溶液 (pH 4、液温 22°C) を 0.1 mL/秒の滴下速度で 30 秒間滴下してポリマー層を洗浄し、次いで、超純水 (液温 22°C) を 0.1 mL/秒の滴下速度で 30 秒間滴下し、次いで、4000 rpm で 60 秒間回転させ乾燥させた。

[0150] <ポリマー層の厚さ測定>

上記洗浄処理における乾燥後の試料 (Si/PEI) について、シリコン (Si) 上のポリマー層の厚さ (nm) を、SEMILAB 社製光学式ポロシメータ (PS-1200) のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

測定結果を表 1 に示す。

[0151] ≪銅 (Cu) 上のポリマー層の厚さ測定≫

まず、部材 A として銅 (Cu) 基板を準備した。

次に、上記シリコン (Si) 上のポリマー層の厚さ測定において、シリコンウエハを、銅 (Cu) 基板に変更したこと以外は上記シリコン (Si) 上のポリマー層の厚さ測定と同様にして、銅 (Cu) 上のポリマー層の厚さを測定した。この測定における試料を、以下、「試料 (Cu/PEI)」ともいう。

銅上のポリマー層の厚さの測定は、詳細には以下のようにして行った。

即ち、光学的に平坦な銅基板上のポリマー層の厚さは、エリプソメトリーにより測定された偏光パラメーターを、WinElli II を用いて多層光学モデル; (空気) / (ポリマー層) / (銅基板) で回帰することにより計算した。用いた光エネルギーの範囲は、2.2~5.0 eV である。ここで、ポリマー層の屈折率には常にシリカ (SiO₂) と同じ値を用いた。また、銅基板の屈折率および消衰係数は、ポリマー層を有しない銅基板の偏光パラメーターを測定後、解析ソフトの WinElli II を用いて求められ

た値を用いた。

なお、銅基板表面には4 nm程度の酸化銅層が存在しており、ハードベーク（高温加熱処理）後にはこの酸化銅層が還元除去されるため、上記計算手法ではハードベーク後のポリマー層の厚さがマイナスの値を示すことがある。よって、後述するハードベーク後の銅上のポリマー層の厚さの計算（実施例1 C、3 C、6 C～11 C）においては、ポリマー層を有しない銅基板にハードベークを施したものを準備し、このハードベーク後の銅基板の屈折率及び消衰係数を上記測定手法と同様にして求め、これらの値に基づき、上記測定手法と同様して、ハードベーク後の銅上のポリマー層の厚さを求めた。

測定結果を表1に示す。

なお、この銅基板の表面の等電点は7.6～9.5である（G. A. Parks: Chemical Review誌65号177項～198項（1965年））。

即ち、シリコンウエハ表面の等電点と銅基板表面の等電点との差は、4.6～8.5である。

銅（Cu）上のポリマー層の厚さが、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さ（nm）の75%未満であるとき、Si上のポリマー層の厚さが厚く、かつ、Cu上のポリマー層の厚さが薄い、とした。

[0152] [実施例2 A～4 A]

実施例1 Aにおいて、ソフトベーク温度を下記表1に示すように変更したこと以外は実施例1 Aと同様にして、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さ測定及び銅（Cu）上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表1に示す。

[0153] [実施例1 B～4 B、比較例1～2]

実施例3 Aにおいて、組成物のpHを下記表2に示すように変更したこと以外は実施例3 Aと同様にして、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さ測定及び銅（Cu）上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表2に示す。

ここで、実施例 1 B～4 B 及び比較例 1 における pH の変更は、ギ酸の添加量を変更することによって行った。また、比較例 2 における pH の変更は、ギ酸を無添加とすることにより行った。

表 2 及び図 4 には、対比のため、実施例 3 A の結果も含めた。

[0154] [表1]

	ソフトベーク 温度(°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 1A	80	3.5	1.7
実施例 2A	90	7.4	2.9
実施例 3A	100	8.6	2.4
実施例 4A	110	8.3	3.5

[0155] [表2]

	組成物のpH (25°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 1B	4.0	10.6	2.6
実施例 2B	4.5	9.1	1.8
実施例 3A	5.0	8.6	2.4
実施例 3B	5.5	8.3	4.8
実施例 4B	6.0	8.9	6.7
比較例 1	9.5	8.4	11.0
比較例 2	10.5	10.4	9.5

[0156] 図 3 は、上記表 1 の結果をプロットしたグラフであり、詳細には、ソフトベーク温度と、Si 上のポリマー層の厚さ及び Cu 上のポリマー層の厚さと、の関係を示すグラフである。

図 4 は、上記表 2 の結果をプロットしたグラフであり、詳細には、組成物の pH と、Si 上のポリマー層の厚さ及び Cu 上のポリマー層の厚さと、の関係を示すグラフである。

図 3 及び 4 において、「On Si」は Si 上のポリマー層の厚さを示すプロットであり、「On Cu」は Cu 上のポリマー層の厚さを示すプロット

トである。

[0157] 表2及び図4に示すように、シリコンウエハ（部材B）の表面の等電点<組成物のpH<Cu基板（部材A）の表面の等電点の関係を満たす実施例1B~4B及び3Aでは、Si上のポリマー層の厚さが比較的厚く、かつ、Cu上のポリマー層の厚さが比較的薄いことがわかった。

また、表1及び図3に示すように、ソフトベーク温度が表1及び図3に示す範囲では、Si上のポリマー層の厚さが比較的厚く、かつ、Cu上のポリマー層の厚さが比較的薄いことがわかった。

以上の結果より、実施例では、洗浄後におけるSi上のポリマー層の残存性に優れ、かつ、洗浄によるCuからのポリマー層の除去性に優れることが確認された。

[0158] [実施例13B~18B]

実施例3Aにおいて、組成物のpHを下記表3に示すように変更し、組成物のpHの測定を以下のようにして行ったこと以外は実施例3Aと同様にして、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さ測定及び銅（Cu）上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表3に示す。

実施例13B~18BにおけるpHの変更は、ギ酸の添加量を変更することによって行った。また、組成物のpHの測定は、pHメーター（アズワン社製pHメーターKR5E）を標準液pH4.01及び標準液pH6.86で校正した後、このpHメーターの電極を上記組成物に浸漬することによって行った。

[0159]

[表3]

	組成物のpH (25°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例13B	3.28	8.2	-1.0
実施例14B	3.83	8.5	-0.8
実施例15B	4.05	10.3	1.3
実施例16B	4.39	8.9	4.3
実施例17B	4.99	8.7	3.9
実施例18B	6.22	9.7	6.0

[0160] 表3に示すように、実施例13B～18Bでも、Si上のポリマー層の厚さが比較的厚く、かつ、Cu上のポリマー層の厚さが比較的薄いことが確認された。特に、実施例13B及び14Bでは、基板である銅(Cu)の表面酸化銅が酸によってエッチングされたため、銅(Cu)上のポリマー層の厚さがマイナスの数値となった。

[0161] [実施例19B]

実施例3Aにおいて、高分岐ポリエチレンイミン1を、同質量のポリエチレンイミン2(MP Biomedicals社製ポリエチレンイミン)に変更し、組成物のpHを下記表4に示すように変更し、組成物のpHの測定を以下のようにして行ったこと以外は上記実施例3Aと同様にして、シリコン(Si)上のポリマー層の厚さ測定及び銅(Cu)上のポリマー層の厚さ測定を行った。

本実施例19BにおけるpHの変更は、ギ酸の添加量を変更することによって行った。また、本実施例19Bにおける組成物のpHの測定は、pHメーター(アズワン社製pHメーターKR5E)を標準液pH4.01及び標準液pH6.86で校正した後、このpHメーターの電極を上記組成物に浸漬することにより行った。

測定結果を表4に示す。

また、上記ポリエチレンイミン2について、上記高分岐ポリエチレンイミン1と同様にして、重量平均分子量、分子量分布、カチオン性官能基(1級

窒素原子、2級窒素原子、3級窒素原子、4級窒素原子)当量、1級窒素原子の量(mol%)、2級窒素原子の量(mol%)、3級窒素原子の量(mol%)、4級窒素原子の量(mol%)、分岐度(%)をそれぞれ測定した。

その結果、重量平均分子量は130774、分子量分布は16.55、カチオン性官能基当量は43、1級窒素原子の量は32mol%、2級窒素原子の量は38mol%、3級窒素原子の量は30mol%、4級窒素原子の量は0mol%、分岐度は44%であった。

[0162] [表4]

	組成物のpH (25°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例19B	4.16	11.9	1.3

[0163] 表4に示すように、実施例19Bでも、Si上のポリマー層の厚さが比較的厚く、かつ、Cu上のポリマー層の厚さが比較的薄いことが確認された。

[0164] [実施例3C]

《シリコン(Si)上のポリマー層の厚さ測定》

＜ハードベーク(高温加熱処理)＞

上記実施例3Aの洗浄処理における乾燥後の試料(Si/PEI)を炉(アペックス社製のSPX-1120)に入れ、この試料のポリマー層(PEI)が形成された側に対し、窒素ガス(N₂)雰囲気中、圧力10,000Paの条件下で、温度350°Cのハードベーク(高温加熱処理)を2分間施した。上記温度は、試料(Si/PEI)のPEI表面の温度である。

[0165] <シリコン(Si)上のポリマー層の厚さ測定>

ハードベーク(高温加熱処理)後の試料(Si/PEI)について、シリコン(Si)上のポリマー層の厚さ(nm)を、SEMILAB社製光学式ポロシメータ(PS-1200)のエリプソメーターを使用して常法により測定した。

シリコン(Si)上のポリマー層の厚さは、4.7nmであり、上記洗浄

処理における乾燥後の試料（S i / P E I）におけるポリマー層の厚さ（8 . 6 n m）が、ある程度維持されていた。

[0166] ≪銅（C u）上のポリマー層の厚さ測定≫

上記実施例3 Aの洗浄処理における乾燥後の「試料（C u / P E I）」に対し、上記と同様のハードベーク（高温加熱処理）を施した。

ハードベーク（高温加熱処理）後の「試料（C u / P E I）」について、シリコン（S i）上のポリマー層の厚さ測定と同様にして、銅（C u）上のポリマー層の厚さを測定した。

銅（C u）上のポリマー層の厚さは、0 . 3 n mであり、上記洗浄処理における乾燥後の試料（C u / P E I）におけるポリマー層の厚さ（2 . 4 n m）よりも更に低減されていた。

[0167] [実施例6 B～12 B]

実施例1 Aにおいて、ギ酸にかえて、酢酸、プロピオン酸、ピコリン酸、クエン酸を添加して組成物の調製を行い、組成物を得た。各酸の添加量は、組成物中の高分岐ポリエチレンイミン1の濃度が0 . 25質量%となり、かつ、組成物のp Hが表5に記載の数値になる量とした。

次いで、ソフトベーク温度を100℃に変更した以外は、実施例1 Aと同様にして、ソフトベーク、洗浄処理、ポリマー層の厚さ測定、銅上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表5に示す。

[0168] [表5]

	添加した酸	組成物のpH (25℃)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 6B	酢酸	4.5	8.4	-3.8
実施例 7B	酢酸	5.5	8.5	-3.9
実施例 8B	酢酸	6.0	8.8	3.8
実施例 9B	プロピオン酸	4.5	6.0	-3.7
実施例 10B	プロピオン酸	5.5	8.7	-3.6
実施例 11B	ピコリン酸	6.0	6.8	-3.4
実施例 12B	クエン酸	4.0	2.8	0.5

[0169] 表5に示すように、実施例6B～12Bでは、銅（Cu）上のポリマー層の厚さが、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さよりも大幅に低減されていた。

特に、実施例6B、7B、及び9B～11Bでは、銅（Cu）上にポリマー層は観察されなかった。基板である銅（Cu）の表面酸化銅が酸によってエッチングされたため、銅（Cu）上のポリマー層の厚さがマイナスの数値となった。

[0170] [実施例1C、6C～11C]

上記実施例1B、6B～11Bの洗浄処理における乾燥後の試料に、実施例3Cと同様のハードベーク（高温加熱処理）を施した。実施例3Cと同様に、シリコン上のポリマー層の厚さ測定、銅上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表6に示す。

[0171] [表6]

	添加した酸	組成物のpH (25°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 1C	ギ酸	4.0	5.8	0.4
実施例 6C	酢酸	4.5	5.1	0.7
実施例 7C	酢酸	5.5	5.0	0.7
実施例 8C	酢酸	6.0	5.3	1.0
実施例 9C	プロピオン酸	4.5	3.5	0.8
実施例 10C	プロピオン酸	5.5	4.4	0.8
実施例 11C	ピコリン酸	6.0	4.1	0.4

[0172] 表6に示すように、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ピコリン酸、いずれの場合においても銅（Cu）上のポリマーの厚さは1nm以下であり、シリコン（Si）上のポリマー層の厚さよりも大幅に低減されていた。

[0173] [実施例3D、比較例2D]

シリコンウエハおよび銅（Cu）基板の表面を、ベンゾトリアゾール（BTA）で処理したものを除いた以外は、実施例3A、比較例2と同様にして、シリコン上のポリマー層の厚さ測定及び銅上のポリマー層の厚さ測定を行

った。ただし、銅上のポリマー層の厚さ測定においては、ポリマー層を有さずかつB T A処理を施した銅基板の偏光パラメーターを測定後、屈折率および消衰係数を計算により求め、これらを多層光学モデル；（空気）／（ポリマー層）／（銅基板）における銅基板の光学パラメーターとして用いた。

ベンゾトリアゾールを用いた基板の前処理は次のように行った。

シリコンウエハおよび銅基板を窒素雰囲気中20Paで基板表面温度350℃で10分間アニールした後、1規定硫酸水に5分浸漬し、浸漬後、純水で5分間洗浄し、次いで0.0046質量%のB T A水溶液に5分浸漬後、純水で5分間洗浄した。

測定結果を表7に示す。

[0174] [表7]

	添加した酸	組成物のpH (25℃)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 3D	ギ酸	5.0	8.5	0.2
比較例 2D	なし	10.5	6.6	9.8

[0175] 表7に示すように、実施例3Dにおいては、銅(Cu)上のポリマー層の厚さは0.2nmであった。よって、銅(Cu)表面をB T A処理することにより、B T A処理なしの実施例3A(表1)よりもポリマー付着量が2nm程度薄くなっていた。

比較例2Dにおいては、銅(Cu)上のポリマー層の厚さは9.8nmであり、ポリマーが厚く残っていた。

[0176] [実施例9E、10E]

実施例9B、10Bにおいて、洗浄処理を施していない試料を作製した。つまり、シリコンウエハ上および銅上にポリマー層を形成した後、ソフトベークを行った試料を作製した。これらの試料について、実施例1Aと同様に、ポリマー層の厚さ測定、銅上のポリマー層の厚さ測定を行った。

測定結果を表8に示す。

[0177]

[表8]

	添加した酸	組成物のpH (25°C)	Si上のポリマー層 の厚さ(nm)	Cu上のポリマー層 の厚さ(nm)
実施例 9E	プロピオン酸	4.5	3.8	-2.3
実施例 10E	プロピオン酸	5.5	8.3	-2.1

[0178] 表8に示すように、実施例9E、10Eでは、銅(Cu)上にポリマー層は観察されなかった。基板である銅(Cu)の表面酸化銅が酸によってエッチングされたため、銅(Cu)上のポリマー層の厚さがマイナスの数値となった。

[0179] 2013年3月27日に出願された日本出願2013-067452及び2013年8月30日に出願された日本出願2013-179751の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

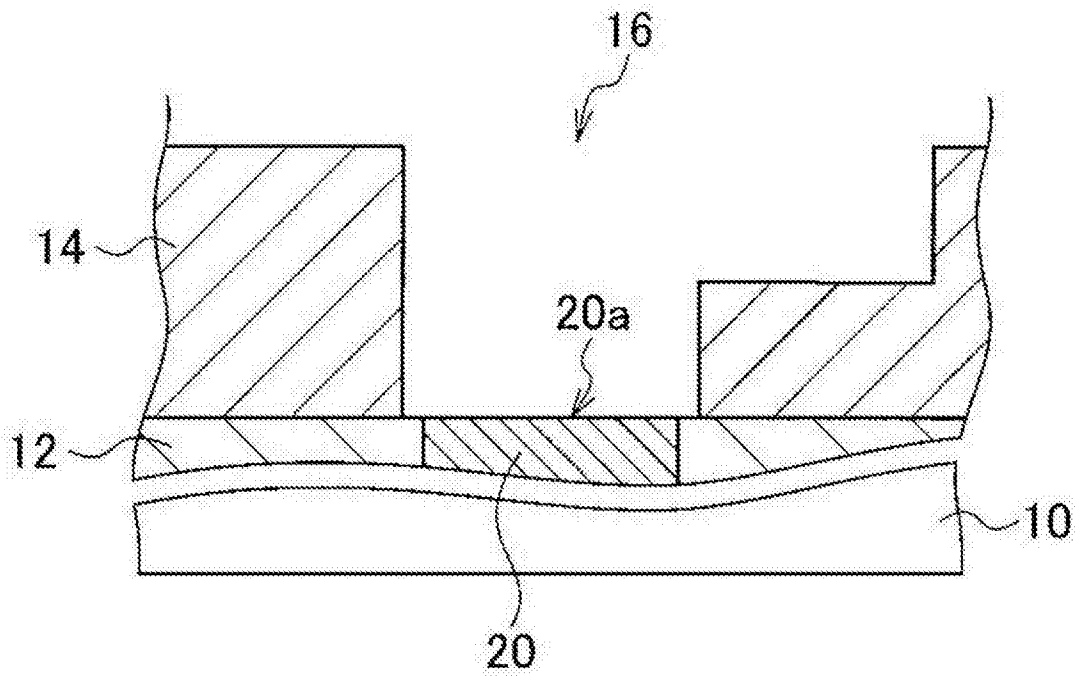
請求の範囲

- [請求項1] カチオン性官能基を有し重量平均分子量が20000～1000000であるポリマーを含有するpHが2.0～11.0の組成物を準備する組成物準備工程と、
- 部材Aと、表面の等電点が前記部材Aの表面の等電点よりも2.0以上低く、かつ表面の等電点が1.0～7.5である部材Bと、を備えるとともに、前記部材Bの表面の等電点<前記組成物のpH<前記部材Aの表面の等電点の関係を満たす複合部材を準備する複合部材準備工程と、
- 前記複合部材の前記部材Aの前記表面及び前記部材Bの前記表面に、前記組成物を付与する付与工程と、
- を有する、複合体の製造方法。
- [請求項2] 前記部材Aが、Cu、Al、Ti、Ni、Fe、Sn、Cr、Mn、Ni、Pt、Zn、及びMgからなる群から選ばれる少なくとも一種類の元素を含有し、前記部材Bがシリカを含有する、請求項1に記載の複合体の製造方法。
- [請求項3] 前記部材Aが、Cu元素を含有し、前記部材Bがシリカを含有する、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項4] 前記組成物は、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下である、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項5] 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度70℃～125℃の条件で加熱する加熱工程を有する、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項6] 前記部材Bが、多孔質材料を含む、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項7] 前記ポリマーは、カチオン性官能基当量が27～430である、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。

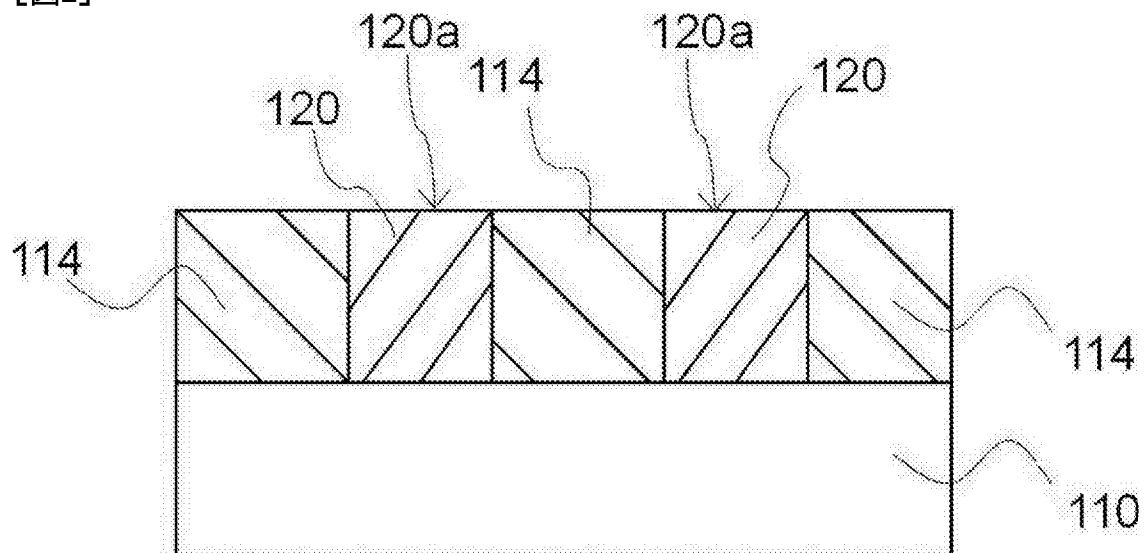
- [請求項8] 前記ポリマーが、ポリエチレンイミンまたはポリエチレンイミン誘導体である、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項9] 前記ポリマーの分岐度が48%以上である、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項10] 前記組成物が、更に、モノカルボン酸化合物を含む、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項11] 前記モノカルボン酸化合物は、水酸基及びアミノ基を有さず、かつ、ファンデルワールス体積が $40\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上である、請求項10に記載の複合体の製造方法。
- [請求項12] 前記複合部材が、前記部材Bの表面の等電点 $<$ 前記組成物の $\text{pH} <$ $\{ (\text{前記部材Aの表面の等電点}) - 1.0 \}$ の関係を満たす、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項13] 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度 $15^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ のリンス液で洗浄する洗浄工程を有する、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項14] 前記リンス液が、1分子内に、活性種を遮蔽する部位、及び、前記ポリマーとの間で加熱により結合を形成する官能基の少なくとも一方を有する酸を含む、請求項13に記載の複合体の製造方法。
- [請求項15] 更に、前記組成物が付与された前記複合部材を、温度 $200^\circ\text{C} \sim 425^\circ\text{C}$ の条件で加熱する高温加熱工程を有する、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項16] 前記複合部材が、基板と、該基板上に設けられた、前記部材Aとしての導電部及び前記部材Bとしての絶縁層と、を備える、請求項1又は請求項2に記載の複合体の製造方法。
- [請求項17] カチオン性官能基を有し重量平均分子量が $2000 \sim 100000$ であり分岐度が48%以上であるポリマーを含有し、ナトリウムおよびカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10重量ppb以下であり、 pH が $2.0 \sim 11.0$ である、組成物。

- [請求項18] 更に、モノカルボン酸化合物を含む、請求項17に記載の組成物。
- [請求項19] 半導体用シール組成物である、請求項17又は請求項18に記載の組成物。

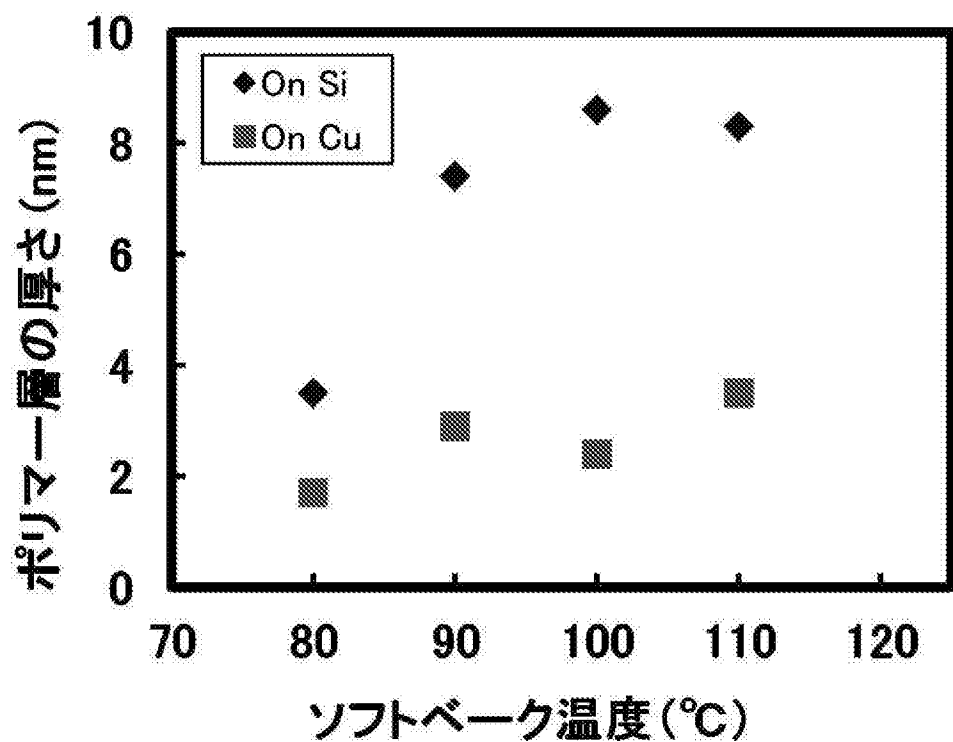
[図1]



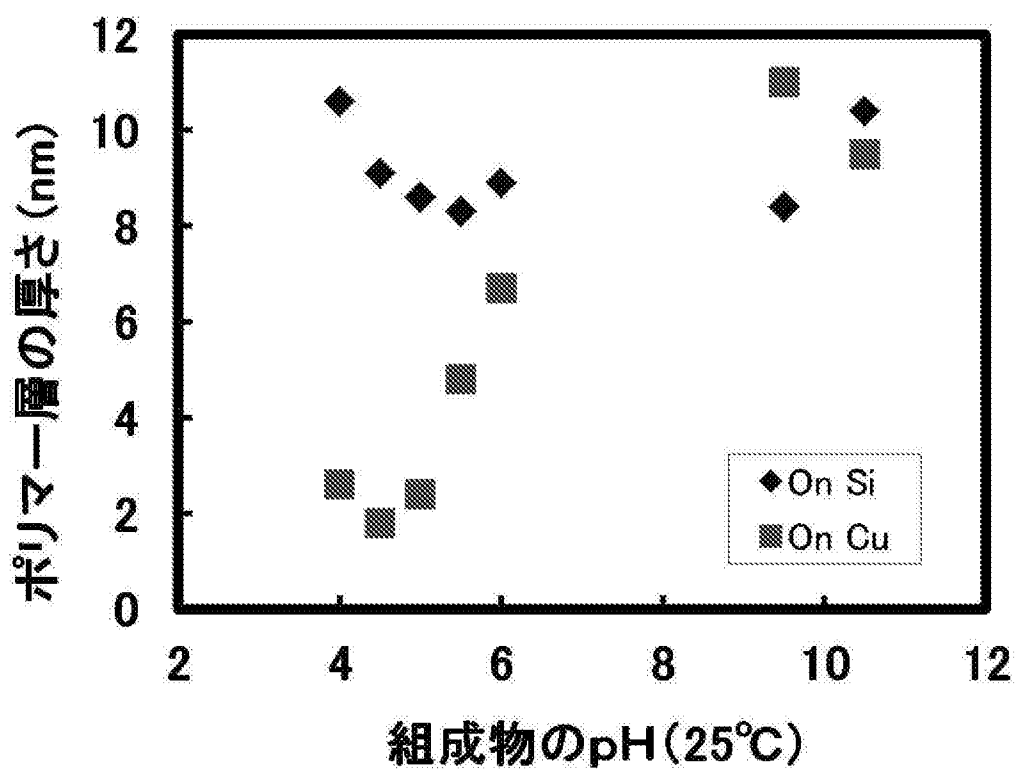
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/312(2006.01)i, C08G73/02(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08L79/02(2006.01)i, H01L21/768(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)

H01L21/312, C08G73/02, C08K5/09, C08L79/02, H01L21/768

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y X	WO 2012/033172 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 15 March 2012 (15.03.2012), paragraphs [0004], [0013] to [0091] & JP 4913269 B & US 2013/0171826 A1 & EP 2615635 A1	1-16 17-19
Y	George A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous hydroxo Complex Systems, Chemical Review, 1965.04, Vol.65, No.2, pp.177-198	1-16
A	WO 2010/137711 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text; all drawings & JP 2011-103490 A & JP 4699565 B & US 2011/0241210 A1 & EP 2357664 A1 & CN 102224577 A	1-19

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
10 June, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056340

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-350640 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 December 2005 (22.12.2005), entire text & JP 2010-168592 A & US 2005/0085404 A1 & EP 1518882 A1 & CN 1618839 A	1-19
A	JP 2002-513047 A (The University of Akron), 08 May 2002 (08.05.2002), entire text; all drawings & US 6288197 B1 & US 2001/0039328 A1 & WO 1999/055714 A1 & CN 1307605 A	1-19
P,A	WO 2014/013956 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 23 January 2014 (23.01.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01L21/312(2006.01)i, C08G73/02(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08L79/02(2006.01)i, H01L21/768(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. H01L21/312, C08G73/02, C08K5/09, C08L79/02, H01L21/768		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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
Y	WO 2012/033172 A1（三井化学株式会社）2012.03.15, 段落 [0004], [0013]-[0091]	1-16
X	& JP 4913269 B & US 2013/0171826 A1 & EP 2615635 A1	17-19
Y	George A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous hydroxo Complex Systems, Chemical Review, 1965.04, Vol.65, No.2, pp.177-198	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 10.06.2014	国際調査報告の発送日 17.06.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 正山 旭 電話番号 03-3581-1101 内線 3559	50 9276

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/137711 A1 (三井化学株式会社) 2010. 12. 02, 全文、全図 & JP 2011-103490 A & JP 4699565 B & US 2011/0241210 A1 & EP 2357664 A1 & CN 102224577 A	1-19
A	JP 2005-350640 A (株式会社日本触媒) 2005. 12. 22, 全文 & JP 2010-168592 A & US 2005/0085404 A1 & EP 1518882 A1 & CN 1618839 A	1-19
A	JP 2002-513047 A (ザ ユニバーシティ オブ アクロン) 2002. 05. 08, 全文、全図 & US 6288197 B1 & US 2001/0039328 A1 & WO 1999/055714 A1 & CN 1307605 A	1-19
P, A	WO 2014/013956 A1 (三井化学株式会社) 2014. 01. 23, 全文、全図 (フ ァミリーなし)	1-19