

(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
2018年3月8日(08.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/043729 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/04 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 3/02 (2006.01) *C08F 12/20* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C08F 20/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/031678

(22) 国際出願日: 2017年9月1日(01.09.2017)

(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 2016-172298 2016年9月2日(02.09.2016) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小松 裕之 (KOMATSU Hiroyuki);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 小田智博 (ODA Tomohiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 堀 雅史 (HORI Masafumi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 大▲崎▼

仁視 (OSAKI Hitoshi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 成岡 岳彦 (NARUOKA Takehiko); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

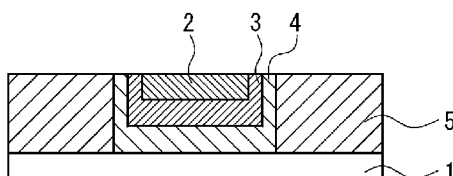
(74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COMPOSITION, MODIFICATION METHOD AND SELECTIVE MODIFICATION METHOD FOR SUBSTRATE SURFACES, PATTERN FORMATION METHOD, AND POLYMER

(54) 発明の名称: 組成物、基材表面の修飾方法及び選択的修飾方法、パターン形成方法、並びに重合体

[図2]



(57) Abstract: In order to provide a composition capable of applying sufficient and continuous water repellency as a result of modification of a surface region including a metal or a semimetal, the present invention is a composition containing a solvent and a first polymer that has: a first structural unit including a fluorine atom; and a group including a first functional group forming a bond with a metal or a semimetal at the end of the main chain or a side chain thereof. Ideally, the first structural unit includes a fluorinated hydrocarbon group. The first structural unit is ideally derived from a fluorine atom-containing (meth) acrylic ester or a fluorine atom-containing styrene compound. Ideally, the number of fluorine atoms in the first structural unit is at least 6. The first functional group is ideally a sulfanyl group, a hydroxyl group, a carboxy group, a cyano group, an ethylenic carbon-carbon double bond-containing group, a nitrogen atom-containing group, a phosphorous atom-containing group, an epoxy group, a disulfide group, an alkoxysilyl group, or a silanol group.



(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 金属又は半金属を含む表面領域の修飾により十分かつ持続的に撥水性を付与することができる組成物の提供を目的とする。本発明は、フッ素原子を含む第1構造単位を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する第1官能基を含む基を有する第1重合体と、溶媒とを含有する組成物である。上記第1構造単位はフッ素化炭化水素基を含むことが好ましい。上記第1構造単位は、フッ素原子を含む(メタ)アクリルエステル又はフッ素原子を含むスチレン化合物に由来することが好ましい。上記第1構造単位のフッ素原子数としては6以上が好ましい。上記第1官能基としては、スルファニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、エチレン性炭素-炭素二重結合含有基、窒素原子含有基、リン原子含有基、エポキシ基、ジスルフィド基、アルコキシシリル基又はシラノール基が好ましい。

明 細 書

発明の名称：

組成物、基材表面の修飾方法及び選択的修飾方法、パターン形成方法、並びに重合体

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、基材表面の修飾方法及び選択的修飾方法、パターン形成方法、並びに重合体に関する。

背景技術

[0002] 半導体デバイスのさらなる微細化に伴い、30nmを切る微細パターンを形成する技術が要求されている。しかし、従来のリソグラフィーによる方法では、光学的要因等により技術的に困難になってきている。

[0003] そこで、いわゆるボトムアップ技術を用いて微細パターンを形成することが検討されている。このボトムアップ技術としては、重合体の自己組織化を利用する方法の他、微細な領域を表層に有する基材を選択的に修飾する方法が検討されるようになってきている。この選択的修飾方法には、簡便かつ高選択的に表面領域を修飾することができる材料が必要であり、種々のものが開発されている（特開2016-25355号公報、特開2003-76036号公報、ACS Nano, 9, 9, 8710, 2015、ACS Nano, 9, 9, 8651, 2015、Science, 318, 426, 2007及びLangmuir, 21, 8234, 2005参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2016-25355号公報
特許文献2：特開2003-76036号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：ACS Nano, 9, 9, 8710, 2015
非特許文献2：ACS Nano, 9, 9, 8651, 2015

非特許文献3: Science, 318, 426, 2007

非特許文献4: Langmuir, 21, 8234, 2005

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記従来材料では、表面領域の修飾により、高撥水性を付与でき、かつこの撥水性を持続させることができるものは知られていない。

[0007] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、金属又は半金属を含む表面領域の修飾により十分かつ持続的に撥水性を付与することができる組成物、基材表面の修飾方法及び選択的修飾方法、パターン形成方法、並びに重合体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するためになされた発明は、フッ素原子を含む第1構造単位を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する第1官能基を含む基を有する第1重合体と、溶媒とを含有する組成物である。

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、表層に金属又は半金属を有する基材の表面に、当該組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程とを備える基材表面の修飾方法である。

[0010] また別の本発明は、金属を含む第一の領域と、半金属を含む第二の領域とを表層に有する基材を準備する工程と、上記基材の表面に、当該組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程と、上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程とを備える基材表面の選択的修飾方法である。

[0011] さらにまた別の本発明は、金属を含む第一の領域と、半金属を含む第二の領域とを表層に有する基材を準備する工程と、上記基材の表面に、当該組成物を塗工する工程と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程と、上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程と、上記除去工程後の基材の表面

に、CVD法又はALD法によりパターンを堆積させる工程とを備えるパターン形成方法である。

[0012] 上記課題を解決するためになされたさらに別の発明は、フッ素原子を含む構造単位を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する官能基を含む基を有する重合体である。

発明の効果

[0013] 本発明の組成物及び基材表面の修飾方法によれば、金属又は半金属を含む表面領域の修飾により十分かつ持続的に撥水性を付与することができる。本発明の基材表面の選択的修飾方法によれば、十分かつ持続的な撥水性を基材表面に選択的に付与することができる。本発明のパターン形成によれば、良好な性能を有するパターンを形成することができる。本発明の重合体は、当該組成物の重合体成分として好適に用いることができる。従って、これらは今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]ストライプ状基板を作製するための基板の断面図である。

[図2]選択的表面修飾の評価に用いたストライプ状基板の断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、当該組成物及び当該基材表面の修飾方法の実施の形態について詳説する。

[0016] <組成物>

当該組成物は、フッ素原子を含む第1構造単位（以下、「構造単位（I）」ともいう）を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する第1官能基（以下、「官能基（A）」ともいう）を含む基（以下、「基（I）」ともいう）を有する第1重合体（以下、「[A]重合体」ともいう）と、溶媒（以下、「[B]溶媒」ともいう）を含有する。当該組成物は、[A]重合体及び[B]溶媒以外に、任意成分を含有していてもよい。

[0017] 当該組成物によれば、金属又は半金属を含む表面領域の修飾により十分か

つ持続的に撥水性を付与することができる。また、この修飾された金属又は半金属を含む表面領域は、[A] 重合体がフッ素原子を含むことで表面の酸化が抑制される。以下、各成分について説明する。

[0018] [[A] 重合体]

[A] 重合体は、構造単位 (I) を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に基 (I) を有する重合体である。「主鎖」とは、[A] 重合体の原子鎖のうち最も長いものをいう。「側鎖」とは、[A] 重合体の原子鎖のうち主鎖以外のものをいう。基材表面の修飾において [A] 重合体の密度をより高めることができる観点から、[A] 重合体は基 (I) を主鎖の末端に有していることが好ましく、主鎖の一方の末端に有していることがより好ましい。

[0019] [A] 重合体は、構造単位 (I) 以外の構造単位であって、置換又は非置換のスチレンに由来する第2構造単位 (以下、「構造単位 (II)」ともいう) をさらに有していてもよく、上記構造単位 (I) 及び構造単位 (II) 以外のその他の構造単位を有していてもよい。[A] 重合体は、これらの構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。[A] 重合体が複数種の構造単位を有する場合、これらの構造単位のそれぞれは、ブロック状に配置していてもよく、ランダムに配置していてもよい。すなわち、[A] 重合体は、ブロック共重合体でもランダム共重合体でもよいが、ランダム共重合体为好ましい。以下、各構造単位について説明する。

[0020] (構造単位 (I))

構造単位 (I) は、フッ素原子を含む構造単位である。

[0021] 構造単位 (I) におけるフッ素原子数の下限としては、修飾した領域の撥水性をより高める観点から、3が好ましく、6がより好ましく、9がさらに好ましく、12が特に好ましい。上記フッ素原子数の上限としては、20が好ましく、18がより好ましい。

[0022] 構造単位 (I) におけるフッ素原子の含有形態としては、例えばフッ素原子を含む有機基等が挙げられる。「有機基」とは、少なくとも1個の炭素原子を含む基をいう。フッ素原子を含む有機基としては、例えば1価の基、2

価の基等が挙げられる。

[0023] フッ素原子を含む有機基の炭素数の下限としては、1が好ましく、3がより好ましく、5がさらに好ましく、6が特に好ましい。上記炭素数の上限としては、20が好ましく、15がより好ましく、10がさらに好ましく、8が特に好ましい。

[0024] フッ素原子を含む有機基としては、例えばフッ素化炭化水素基等が挙げられる。

[0025] フッ素化炭化水素基としては、例えばフッ素化鎖状炭化水素基、フッ素化脂環式炭化水素基、フッ素化芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0026] 1価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、例えば

トリフルオロメチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、ペンタデカフルオロヘプチル基、ヘプタデカフルオロオクチル基、ノナデカフルオロノニル基、ヘンイコサデシル基等のフッ素化アルキル基；

トリフルオロエテニル基、ペンタフルオロプロペニル基等のフッ素化アルケニル基；

フルオロエチニル基、トリフルオロプロピニル基等のフッ素化アルキニル基などが挙げられる。

[0027] 1価のフッ素化脂環式炭化水素基としては、例えば

ノナフルオロシクロペンチル基、ウンデカフルオロシクロヘキシル基等のフッ素化脂環式飽和炭化水素基；

ヘプタフルオロシクロペンテニル基、ノナフルオロシクロヘキセニル基等のフッ素化脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

[0028] 1価のフッ素化芳香族炭化水素基としては、例えば

フルオロフェニル基、トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、ジ（トリフルオロメチル）フェニル基、フルオロナフチル基等のフッ素化アリール基；

フルオロフェニルメチル基、フェニルジフルオロメチル基等のフッ素化アルキル基などが挙げられる。

[0029] これらの中で、フッ素化鎖状炭化水素基及びフッ素化芳香族炭化水素基が好ましく、フッ素化アルキル基及びフッ素化アリール基がより好ましく、炭素数6～8のフッ素化アルキル基及び炭素数6～8のフッ素化アリール基がさらに好ましく、トリデカフルオロヘキシル基及びジ（トリフルオロメチル）フェニル基が特に好ましい。

[0030] 構造単位（I）としては、例えばフッ素原子を含む（メタ）アクリルエステル、フッ素原子を含むスチレン化合物等に由来する構造単位等が挙げられる。

[0031] フッ素原子を含む（メタ）アクリルエステルとしては、例えばトリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート等のフッ素化鎖状炭化水素基を含む（メタ）アクリルエステルなどが挙げられる。

[0032] フッ素原子を含むスチレン化合物としては、例えば3，5－ジ（トリフルオロメチル）スチレン、ペンタフルオロスチレン等のフッ素化芳香族炭化水素基を含むスチレン化合物などが挙げられる。

[0033] これらの中で、トリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート及び3，5－ジ（トリフルオロメチル）スチレンが好ましい。

[0034] 構造単位（I）の含有割合の下限としては、[A]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、100モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、50モル%がさらに好ましい。

[0035] （構造単位（II））

構造単位（II）は、構造単位（I）以外の構造単位であって、置換又は非置換のスチレンに由来する構造単位である。

[0036] 置換スチレンとしては、例えば α －メチルスチレン、o－、m－、p－メチルスチレン、p－tert－ブチルスチレン、2，4，6－トリメチルス

チレン、*p*-メトキシスチレン、*tert*-ブトキシスチレン、*o*-、*m*-、*p*-ビニルスチレン、*o*-、*m*-、*p*-ヒドロキシスチレン、*m*-、*p*-クロロメチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*p*-ヨードスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン等が挙げられる。

[0037] 構造単位 (I I) としては、非置換のスチレン、*tert*-ブチルスチレン、*tert*-ブトキシスチレン及びヒドロキシスチレンに由来する構造単位が好ましい。

[0038] [A] 重合体が構造単位 (I I) を有する場合、構造単位 (I I) の含有割合の下限としては、5モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、45モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。

[0039] (その他の構造単位)

その他の構造単位としては、例えば構造単位 (I) 以外の構造単位であって、(メタ)アクリルエステルに由来する構造単位、置換又は非置換のエチレンに由来する構造単位等が挙げられる。

[0040] (メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸*tert*-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；

(メタ)アクリル酸シクロペンチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンチル、(メタ)アクリル酸2-(アダマンタン-1-イル)プロピル等の(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル；

(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ナフチル等の(メタ)アクリル酸アリールエステル；

(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンチル、(メタ)アクリル酸3-グリシジルプロピル、(メタ)

）アクリル酸３－トリメチルシリルプロピル等の（メタ）アクリル酸置換アルキルエステルなどが挙げられる。

[0041] 置換エチレンとしては、例えば

プロペン、ブテン、ペンテン等のアルケン；

ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン等のビニルシクロアルカン

；

シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン；

４－ヒドロキシー１－ブテン、ビニルグリシジルエーテル、ビニルトリメチルシリルエーテル等が挙げられる。

[0042] [A] 重合体がその他の構造単位を有する場合、その他の構造単位の含有割合の上限としては、３０モル％が好ましく、１０モル％がより好ましい。

[0043] (基(Ⅰ))

基(Ⅰ)は、金属又は半金属と結合を形成する官能基(A)を含む基である。

[0044] 金属としては、金属元素である限り特に限定されないが、例えば銅、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、スズ、タングステン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、金、銀、白金、パラジウム、ニッケル等が挙げられる。これらの中で、銅、コバルト、タングステン及びタンタルが好ましい。

[0045] 半金属としては、半金属元素である限り特に限定されないが、例えばケイ素、ゲルマニウム等が挙げられる。これらの中で、ケイ素が好ましい。

[0046] 金属の含有形態としては、例えば金属単体、合金、酸化物、窒化物、シリサイド等が挙げられる。

[0047] 金属単体としては、例えば銅、鉄、コバルト、タングステン、タンタル等の金属の単体などが挙げられる。

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

酸化物としては、例えば酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化

銅、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等が挙げられる。

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

シリサイドとしては、例えば鉄シリサイド、モリブデンシリサイド等が挙げられる。これらの中で、金属単体及び窒化物が好ましく、銅単体、コバルト単体、タングステン単体、タンタル単体及び窒化タンタルがより好ましい。

[0048] 半金属の含有形態としては、例えば半金属単体、酸化物、窒化物、酸化物窒化物等が挙げられる。

[0049] 半金属単体としては例えばケイ素、ゲルマニウム等の半金属の単体などが挙げられる。

酸化物としては、例えば酸化ケイ素、酸化ゲルマニウム等が挙げられる。

窒化物としては、例えば SiN_x 、 Si_3N_4 、 SiCN が挙げられる。

酸化物窒化物としては、例えば SiON 等が挙げられる。これらの中で、酸化物が好ましく、酸化ケイ素がより好ましい。

[0050] 上記結合としては、例えば化学結合であり、共有結合、イオン結合、配位結合、水素結合等が挙げられる。これらの中で、金属と官能基（A）との結合としては、配位結合が好ましい。半金属と官能基（A）との結合としては、共有結合及び水素結合が好ましい。

[0051] 官能基（A）としては、例えば

スルファニル基；

アルコール性ヒドロキシ基、フェノール性ヒドロキシ基等のヒドロキシ基；

カルボキシ基；

シアノ基；

ビニル基、アリル基、スチリル基、（メタ）アクリロイル基等のエチレン性炭素－炭素二重結合含有基；

オキサゾーリル基、イソオキサゾーリル基等のオキサゾリン環含有基、ピ

リジル基、キノリル基、イソキノリル基等のピリジン環含有基、イミダゾール基、キナゾール基等のイミダゾール環含有基などの窒素含有複素環含有基、アミノ基 ($-\text{C}(=\text{NH})-\text{NH}_2$) などの窒素原子含有基；

リン酸基、ホスホン酸基 ($-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$)、ホスフィン酸基 ($-\text{P}(=\text{O})\text{OH}$) 等のリン原子含有基；

オキシラニル基、オキセタニル基等のエポキシ基；

ジスルフィド基 ($-\text{S}-\text{S}-$)；

トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基等のアルコキシシリル基；

ヒドロキシジメトキシシリル基、ヒドロキシメチルメトキシシリル基等のシラノール基などが挙げられる。

[0052] これらの中で、金属に結合する官能基 (A) としては、スルファニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、エチレン性炭素-炭素二重結合含有基、窒素原子含有基、リン原子含有基、エポキシ基及びジスルフィド基が好ましい。半金属に結合する官能基 (A) としては、アルコキシシリル基又はシラノール基が好ましい。

[0053] [A] 重合体の数平均分子量 (M_n) の下限としては、500が好ましく、2,000がより好ましく、3,000がさらに好ましく、4,000が特に好ましい。上記 M_n の上限としては、50,000が好ましく、30,000がより好ましく、15,000がさらに好ましく、8,000が特に好ましい。

[0054] [A] 重合体の重量平均分子量 (M_w) の M_n に対する比 (M_w/M_n 、分散度) の上限としては、5が好ましく、2がより好ましく、1.7がさらに好ましく、1.4が特に好ましい。上記比の下限としては、通常1であり、1.1が好ましい。

[0055] [A] 重合体の含有量の下限としては、組成物 (I) における全固形分に対して、80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、例えば100質量%である。

「全固形分」とは、[B] 溶媒以外の成分の総和をいう。

[0056] ([A] 重合体の合成方法)

[A] 重合体は、例えば構造単位 (I) 等を与える単量体及びメチル 4-シアノー 4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート等の化合物(可逆的付加開裂連鎖移動剤)を、アゾビスイソブチロニトリル等の重合開始剤の存在下、アニソール等の溶媒中で、Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) 重合(可逆的付加開裂連鎖移動重合)させ、得られた重合体に、n-ブチルアミン等の 1 級アミンと、メタノール等のアルコール又は水とを加えてアミン分解反応を行うことで、重合体にチオール(-SH)末端を導入して合成することができる。また、上記 RAFT 重合により得られた重合体に、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のアゾ系開始剤を大過剰量加えてアゾ分解反応を行うことで、末端にニトリル基を導入した重合体を合成することができる。

[0057] ([B] 溶媒)

[B] 溶媒としては、少なくとも[A] 重合体及び任意成分を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。

[0058] [B] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0059] アルコール系溶媒としては、例えば

4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘキサノール等の炭素数 1~18 の脂肪族モノアルコール系溶媒；

シクロヘキサノール等の炭素数 3~18 の脂環式モノアルコール系溶媒；

1, 2-プロピレングリコール等の炭素数 2~18 の多価アルコール系溶媒；

プロピレングリコールモノメチルエーテル等の炭素数 3~19 の多価アルコール部分エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0060] エーテル系溶媒としては、例えば

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

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒；

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

[0061] ケトン系溶媒としては、例えば

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

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

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

[0062] アミド系溶媒としては、例えば

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

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

[0063] エステル系溶媒としては、例えば

酢酸 n -ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶媒；

プロピレングリコールアセテート等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール

部分エーテルカルボキシレート系溶媒；

γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン系溶媒；

シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶媒；

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

[0064] 炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ペンタン、i s o -ペンタン、n-ヘキサン、i s o -ヘキサン、n-ヘプタン、i s o -ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、n-オクタン、i s o -オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i s o -プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i s o -ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ- i s o -プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0065] フッ素系溶媒としては、例えばトリフルオロエタノール、ペンタフルオロプロパノール、ヘプタフルオロブタノール、ビス（トリフルオロメチル）プロパノール、オクタフルオロペンタノール、デカフルオロヘキサノール、ドデカフルオロヘプタノール、パーフルオロエチルヘキサノール、オクタフルオロヘキサンジオール、ドデカフルオロオクタンジオール等のフッ素原子含有アルコール系溶媒などが挙げられる。

[0066] これらの中で、エステル系溶媒及びフッ素系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒及びフッ素原子含有アルコール系溶媒がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びオクタフルオロペンタノールがさらに好ましい。〔B〕溶媒は、1種又は2種以上用いることができる。

[0067] （任意成分）

当該組成物は、〔A〕重合体及び〔B〕溶媒以外に他の成分を含有してい

てもよい。他の成分としては、例えば界面活性剤等が挙げられる。当該組成物は、界面活性剤を含有することで、基材表面への塗工性を向上させることができる。

[0068] [組成物の調製方法]

当該組成物は、例えば[A]重合体、[B]溶媒及び必要に応じて任意成分を所定の割合で混合し、好ましくは0.45 μm 程度の細孔を有する高密度ポリエチレンフィルター等で濾過することにより調製することができる。当該組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量%が好ましく、0.5質量%がより好ましく、0.7質量%がさらに好ましく、1.0質量%が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、30質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましく、2質量%が特に好ましい。

[0069] 当該組成物は、例えば表層に金属又は半金属を有する基材の表面の修飾及び選択的修飾、パターン形成等に好適に用いることができる。

[0070] <基材表面の修飾方法>

当該基材表面の修飾方法は、表層に金属又は半金属を有する基材の表面に、当該組成物を塗工する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程（以下、「加熱工程」ともいう）とを備える。以下、基材表面の修飾方法の各工程について説明する。

[0071] [塗工工程]

本工程では、表層に金属又は半金属を有する基材の表面に、当該組成物を塗工する。

[0072] 金属及び半金属としては、例えば上記[A]重合体の基(1)において官能基(A)が結合する元素及び含有形態として例示したもの等が挙げられる。

[0073] 基材の表層には、金属を含む領域、半金属を含む領域等が存在する。基材の表層におけるこれらの領域の存在形状としては特に限定されず、例えば平面視で面状、点状、ストライプ状等が挙げられる。これらの領域の大きさは

特に限定されず、適宜所望の大きさとすることができる。

[0074] 基材の形状としては、特に限定されず、板状（基板）、球状等、適宜所望の形状とすることができる。

[0075] 当該組成物の塗工方法としては、例えばスピコート法等が挙げられる。

[0076] [加熱工程]

本工程では、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する。これにより、基材表層の金属又は半金属と、当該組成物の[A]重合体の官能基(A)との結合形成が促進され、基材表面に[A]重合体を含む塗膜（以下、「塗膜(I)」ともいう）が積層される。

[0077] 加熱の手段としては、例えばオーブン、ホットプレート等が挙げられる。加熱の温度の下限としては、80℃が好ましく、100℃がより好ましく、130℃がさらに好ましい。加熱の温度の上限としては、400℃が好ましく、300℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。加熱の時間の下限としては、10秒が好ましく、1分がより好ましく、2分がさらに好ましい。加熱の時間の上限としては、120分が好ましく、10分がより好ましく、5分がさらに好ましい。

[0078] <基材表面の選択的修飾方法>

当該基材表面の選択的修飾方法は、金属を含む第一の領域（以下、「領域(I)」ともいう）と、半金属を含む第二の領域（以下、「領域(II)」ともいう）とを表層に有する基材を準備する工程（以下、「準備工程」ともいう）と、上記基材の表面に、当該組成物を塗工する工程（塗工工程）と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程（加熱工程）と、上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程（以下、「除去工程」ともいう）とを備える。なお、塗工工程及び加熱工程は、上述の修飾方法におけると同様に実施することができる。上記選択的修飾方法は、上記除去工程後の基材の表面に、アルコール、希酸、オゾン又はプラズマを接触させる工程（接触工程）をさらに備えることが好ましい。また、当該基材表面の選択的修飾方法は後記

の工程、例えば上記除去工程後の基材の表面に、アルコール、希酸、オゾン又はプラズマを接触させる工程（以下、「接触工程」ともいう）、上記除去工程後の基材の表面に、CVD法又はALD法によりパターンを堆積させる工程（以下、「堆積工程」ともいう）、上記除去工程後の基材の表面上の上記〔A〕重合体をエッチングにより除去する工程（以下、「エッチング工程」ともいう）等をさらに備えてもよい。

[0079] 〔準備工程〕

本工程では、金属を含む領域（Ⅰ）と、半金属を含む領域（ⅠⅠ）とを表面に有する基材を準備する。

[0080] 金属及び半金属、並びにそれらの存在形状は、上記基材表面の修飾方法におけるものと同様であり、基材の形状も上記基材表面の修飾方法におけるものと同様である。

[0081] 〔除去工程〕

本工程では、〔A〕重合体のうち金属又は半金属と結合を形成していない部分を除去する。これにより、加熱工程後の金属又は半金属と結合していない〔A〕重合体を含む部分が除去され、金属又は半金属を含む領域の部分が選択的に修飾された基材が得られる。

[0082] 除去工程における除去は、通常、加熱工程後の基材を、リンス液でリンスすることにより行う。リンス液としては、通常、有機溶媒が用いられ、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、イソプロパノール等のモノアルコール系溶媒などが用いられる。

[0083] 形成される塗膜（Ⅰ）の平均厚みは、当該組成物における〔A〕重合体の種類及び濃度、並びに加熱工程における加熱温度、加熱時間等の条件を適宜選択することで、所望の値にすることができる。塗膜（Ⅰ）の平均厚みの下限としては、0.1 nmが好ましく、1 nmがより好ましく、3 nmがさらに好ましい。上記平均厚みの上限としては、例えば20 nmである。

[0084] 以上により、金属又は半金属を含む表面領域を簡便かつ高選択的に修飾す

ることができる。得られた基材は、例えば以下の工程を行うことにより、種々処理することができる。

[0085] [接触工程]

本工程では、上記除去工程後の基材の表面に、アルコール、希酸、過酸化水素水、オゾン又はプラズマを接触させる。これにより、金属又は半金属を含む領域以外の領域に形成された空気酸化膜層を除去することができる。この希酸としては、特に限定されるわけではないが、例えば希塩酸、希硫酸、希硝酸等が挙げられる。

[0086] [エッチング工程]

本工程では、上記除去工程後の基材の表面上の上記 [A] 重合体をエッチングにより除去する工程（エッチング工程）をさらに備えることができる。例えば上記堆積工程で基材の表面にパターンを形成させた後にこのエッチング工程により [A] 重合体を除去することによって、基板上にストライプ等の特定形状のパターンを形成することができる。

[0087] エッチングの方法としては、例えば CF_4 、 O_2 ガス等を用い、各層のエッチングレートの違い等を利用するケミカルドライエッチング、有機溶媒、フッ酸等の液体のエッチング液を用いたケミカルウェットエッチング（湿式現像）等の反応性イオンエッチング（RIE）；スパッタエッチング、イオンビームエッチング等の物理的エッチングなどの公知の方法が挙げられる。これらの中で、反応性イオンエッチングが好ましく、ケミカルドライエッチング及びケミカルウェットエッチングがより好ましい。

[0088] ケミカルドライエッチングの前に、必要に応じて放射線を照射してもよい。放射線としては、エッチングにより除去する部分がポリメタクリル酸メチルブロックを含む重合体である場合には、紫外光等を用いることができる。この放射線照射により、ポリメタクリル酸メチルブロックが分解されるため、よりエッチングされ易くなる。

[0089] ケミカルウェットエッチングに用いられる有機溶媒としては、例えば n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン等のアルカン；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン；
酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 i-ブチル、プロピオン酸メチル等の
飽和カルボン酸エステル；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル n-ペン
チルケトン等のケトン；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メ
チル-2-ペンタノール等のアルコールなどが挙げられる。これらの溶媒は
、単独で使用してもよく2種以上を併用してもよい。

[0090] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、金属を含む第一の領域（領域（I））と、半金
属を含む第二の領域（領域（II））とを表層に有する基材を準備する工程
（準備工程）と、上記基材の表面に、当該組成物を塗工する工程（塗工工程）
と、上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程（加熱工程）と、
上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成さ
れた部分をリンス液により除去する工程（除去工程）と、上記除去工程後の
基材の表面に、CVD法又はALD法によりパターンを堆積させる工程（堆
積工程）とを備えることによって、基板上に特定形状のパターンを形成する
ことができる。

[0091] [堆積工程]

本工程では、上記除去工程後の基材の表面に、CVD（化学的気相蒸着）
法又はALD（原子層堆積）法によりパターンを堆積させる。これにより、
[A] 重合体で被覆されていない領域に、選択的にパターンを形成すること
ができる。

[0092] ALD法で堆積させるパターンの材質としては、例えば酸化アルミニウム
、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の金属酸化物などが挙げられる。

実施例

[0093] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの
実施例に限定されるものではない。各物性値の測定方法を下記に示す。

[0094] [M_w及びM_n]

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

溶離液：テトラヒドロフラン（和光純薬工業社）

流量：1.0 mL／分

試料濃度：1.0 質量%

試料注入量：100 μL

カラム温度：40℃

検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0095] [¹³C-NMR分析]

¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置（日本電子社の「JNM-EX400」）を使用し、測定溶媒としてDMSO-d₆を用いて行った。重合体における各構造単位の含有割合は、¹³C-NMRで得られたスペクトルにおける各構造単位に対応するピークの面積比から算出した。

[0096] （4-ノナフルオロブチルアセトフェノンの調製）

冷却管を備えた200 mLの3口フラスコにおいて窒素雰囲気下、4-ブromoアセトフェノン22.0 g（110.4 mmol）、ノナフルオロブチルヨージド41.74 g（119.6 mmol）、ジメチルスルホキシド100 g、及び銅（0価）粉末14.0 g（4-ブromoアセトフェノンに対して2当量）を110℃、20時間加熱攪拌した。反応終了後、1,000 mLポリビーカーへ全量を移し、メチルイソブチルケトン150 gと超純水150 gを少々ずつ加え、空気に積極的に触れるように1時間常温で攪拌し、酸化銅を析出させ、この混合物をブフナーロートにて酸化銅と濾液を分別し、濾液を回収した。濾液は、分液ロートより水洗を行い、ジメチルスルホキシドを除去し、有機層を回収し、硫酸マグネシウムで脱水し、濾過した溶液

を減圧濃縮した。濃縮後の液は、減圧蒸留から沸点 $80^{\circ}\text{C}/20\text{Pa}$ 留分を本流として、目的物 26.5g (収率 ; 79%) を得た。

GC-MASS m/z ; 338

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; 8.05 (2H , $m\text{-Ph}$) , 7.66 (2H , $o\text{-Ph}$) , 2.53 (3H , CH_3) .

[0097] (4-ノナフルオロブチルフェニルエタノールの調製)

冷却管と滴下ロートを備えた 200mL の 3 口フラスコにおいて窒素雰囲気下、水素化リチウムアルミニウム 2.60g (68.8mmol) 及びジエチルエーテル 30g へ滴下ロートから 4-ノナフルオロブチルアセトフェノン 20g (59mmol) とドライジエチルエーテル 30g を氷冷下、 30 分かけて滴下した。次に、常温に戻しながら、 2 時間攪拌した。反応終了後、氷冷下、含水テトラヒドロフラン、メタノール及び超純水でゆっくりと水素化リチウムアルミニウムを失活させ溶液層を濾過して濾液を回収した。濾液は、 1N 塩酸水溶液で洗浄し、有機層を回収して硫酸マグネシウムで脱水したのち濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた溶液は、減圧蒸留から沸点 $86^{\circ}\text{C}/25\text{Pa}$ 留分を本流として、目的物 17.6g (収率 ; 88%) を得た。

GC-MASS m/z ; 340.0

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; 7.56 (2H , $m\text{-Ph}$) , 7.36 (2H , $o\text{-Ph}$) , 4.77 (1H , CH) , 3.17 (1H , OH) , 1.40 (3H , CH_3) .

[0098] (4-ノナフルオロブチルスチレンの調製)

冷却管を備えた 200mL の 3 口フラスコに窒素雰囲気下、4-フルオロブチルフェニルエタノール 15.3g (45mmol)、硫酸水素カリウム 6g 、トルエン 15g 、及び $t\text{-tert}$ -ブチルカテコール 0.02g を加え、 $110^{\circ}\text{C}/18$ 時間加熱攪拌した。得られた溶液を濾過したのち、トルエンを減圧濃縮した。濃縮後の溶液は、減圧蒸留から沸点 $83^{\circ}\text{C}/18\text{Pa}$ 留分を本流として、目的物 9.6g (収率 ; 66%) を得た。

GC-MASS m/z ; 322.0

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 7.62 (2H, m-Ph), 7.45 (2H, o-Ph), 6.49–6.97 (1H, =CH), 5.93–5.24 (2H, =CH₂)

[0099] (4-(1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル)スチレンの調製)

冷却管と滴下ロートを備えた300mLの3口フラスコにおいて窒素雰囲気下、Mg (0価) 3g (111mmol) 及びドライテトラヒドロフラン 100mL に滴下ロートより4-クロロスチレン 12.7mL (106mmol) をドライテトラヒドロフラン 10mL で希釈したものを滴下し、スチリルグリニャール試薬を調製した。このグリニャール試薬へ滴下ロートから 1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシルヨード 17.7mL (92mmol) をドライテトラヒドロフラン 30mL で希釈したものを滴下したのち、50℃で加熱攪拌した。反応終了後、濾過して濾液を回収し、メチルエチルケトンを加え、水洗を行った後、減圧濃縮した。次に、減圧蒸留から沸点 90℃/25Pa 留分を本流として、目的物 20g (収率; 54%) を得た。

GC-MASS m/z ; 350

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 7.62 (2H, m-Ph), 7.45 (2H, o-Ph), 6.49–6.97 (1H, =CH), 5.93–5.24 (2H, =CH₂), 3.71 (2H, CH₂-CF₂), 2.83 (2H, CH₂Ph)

[0100] (4-パーフルオロイソプロピルアセトフェノンの調製)

冷却管を備えた300mLの3口フラスコにおいて窒素雰囲気下、4-ブromoアセトフェノン 44.1g (220.8mmol)、ヘptaフルオロイソプロピルヨード 78.1g (264mmol)、ジメチルスルホキシド 120g、及び銅 (0価) 粉末 28.4g (4-ブromoアセトフェノンに対して2当量) を 110℃、20時間加熱攪拌した。反応終了後、1,000

m l ポリビーカーへ全量を移し、メチルイソブチルケトン 150 g と超純水 150 g を少量ずつ加え、空気に積極的に触れるように 1 時間常温で攪拌して酸化銅を析出させた。この混合物をブフナーロートにて酸化銅と濾液とに分別し、濾液を回収した。濾液は、分液ロートにて水洗してジメチルスルホキシドを除去し、有機層を回収したのち、硫酸マグネシウムで脱水し、濾過した溶液を減圧濃縮した。濃縮後の液は、減圧蒸留から沸点 76 °C / 20 Pa 留分を本流として、目的物 36.5 g (収率 ; 58 %) を得た。

GC-MASS m/z ; 288

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; 8.12 (2 H, m-Ph) , 7.76 (2 H, o-Ph) , 2.53 (3 H, CH_3) .

[0101] (4-パーフルオロイソプロピルフェニルエタノールの調製)

冷却管と滴下ロートを備えた 500 mL の 3 口フラスコに窒素雰囲気下、水素化リチウムアルミニウム 3.05 g (80.5 mmol) とジエチルエーテル 100 g へ滴下ロートから 4-パーフルオロイソプロピルアセトフェノン 20 g (69.4 mmol) とドライジエチルエーテル 30 g を氷冷下、30 分かけて滴下した。次に、常温に戻しながら、2 時間攪拌した。反応終了後、氷冷下、含水テトラヒドロフラン、メタノール及び超純水でゆっくりと水素化リチウムアルミニウムを失活させ、溶液層を濾過して濾液を回収した。濾液は、1 N 塩酸水溶液で洗浄し、有機層を回収して硫酸マグネシウムで脱水したのち濾過した。濾液を減圧濃縮し、得られた溶液は、減圧蒸留から沸点 75 °C / 25 Pa 留分を本流として、目的物 17.5 g (収率 ; 88 %) を得た。

GC-MASS m/z ; 290.0

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) ; 7.54 (2 H, m-Ph) , 7.33 (2 H, o-Ph) , 4.67 (1 H, CH) , 3.15 (1 H, OH) , 1.40 (3 H, CH_3) .

[0102] (4-パーフルオロイソプロピルスチレンの調製)

冷却管を備えた 200 mL の 3 口フラスコに窒素雰囲気下、4-パーフル

オロイソプロピルフェニルエタノール 13.1 g (45 mmol)、硫酸水素カリウム 6 g、トルエン 15 g、tert-ブチルカテコール 0.02 g を加え、110℃/18時間加熱撹拌した。得られた溶液を濾過したのち、トルエンを減圧濃縮した。濃縮後の溶液は、減圧蒸留から沸点 73℃/20 Pa 留分を本流として、目的物 8.9 g (収率; 73%) を得た。

GC-MASS m/z ; 272.1

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); 7.54 (2H, m-Ph), 7.33 (2H, o-Ph), 6.47–6.99 (1H, =CH), 5.91–5.21 (2H, =CH₂)

[0103] <[A] 重合体の合成>

[合成例 1]

200 mL の 3 口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理したアニソール 20 g を注入し、トリデカフルオロオクチルメタクリレート 6.48 g (15 mmol)、メチル 4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート 0.42 g (1 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル 0.056 g (0.34 mmol) を加え、ドライアイス/メタノールにて冷却し、10 回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8 時間加熱撹拌した。冷却後、重合溶液へ、n-ブチルアミン 1.2 g (16 mmol)、テトラヒドロフラン 10 g 及びメタノール 2 g を加え、50℃のオイルバスにて 2 時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアミン分解した。得られた重合溶液は、黄色から無色へ変わった。次いで、大量のメタノールへ滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーションより得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、オクタフルオロペンタノールに溶解させ、重合体 (A-1) の 10 質量% 溶液とした。この重合体 (A-1) は、M_w が 3,200、M_n が 2,600、M_w/M_n が 1.23 であった。

[0104] [合成例 2]

200 mL の 3 口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸

留脱水処理したアニソール 30 g を注入し、トリデカフルオロオクチルメタクリレート 5.83 g (13.5 mmol)、tert-ブチルスチレン 2.7 g (16.5 mmol)、メチル 4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート 0.83 g (2 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル 0.068 g (0.68 mmol) を加え、ドライアイス/メタノールにて冷却し、10 回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8 時間加熱撹拌した。冷却後、重合溶液へ、n-ブチルアミン 2.4 g (32 mmol)、テトラヒドロフラン 10 g 及びメタノール 2 g を加え、50℃のオイルバスにて 2 時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアミン分解した。得られた重合溶液は、黄色から無色へ変わった。次いで、大量のメタノールへ滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーションより得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、重合体 (A-2) の 10 質量%溶液とした。この重合体 (A-2) は、 M_w が 3,300、 M_n が 2,600、 M_w/M_n が 1.27 であった。

[0105] [合成例 3]

200 mL の 3 口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理したアニソール 20 g を注入し、3,5-ジ(トリフルオロメチル)スチレン 5.00 g (21 mmol)、メチル 4-シアノ-4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート 0.44 g (1.05 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル 0.057 g (0.35 mmol) を加え、ドライアイス/メタノールにて冷却し、10 回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8 時間加熱撹拌した。冷却後、重合溶液へ、n-ブチルアミン 1.2 g (16 mmol)、テトラヒドロフラン 10 g 及びメタノール 2 g を加え、70℃のオイルバスにて 2 時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアミン分解した。得られた重合溶液は、黄色から無色へ変わった。次いで、大

量の超純水／メタノール（質量比 1／1）へ滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーションより得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、重合体（A-3）の 10 質量％溶液とした。この重合体（A-3）は、Mw が 6, 100、Mn が 5, 000、Mw／Mn が 1.22 であった。

[0106] [合成例 4]

200 mL の 3 口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理したアニソール 30 g を注入し、トリデカフルオロオクチルメタクリレート 5.83 g (13.5 mmol) 及び *tert*-ブチルスチレン 1.84 g (11.5 mmol)、4-アセトキシスチレン 0.81 g (5 mmol)、メチル 4-シアノー 4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート 0.83 g (2 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル 0.068 g (0.68 mmol) を加え、ドライアイス／メタノールにて冷却し、10 回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8 時間加熱撹拌した。冷却後、重合溶液へ、トリエチルアミン 5.05 g (50 mmol)、テトラヒドロフラン 10 g 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル 5 g を加え、80℃還流下、6 時間加水分解反応を行った。次に、*n*-ブチルアミン 2.4 g (32 mmol) 及びメタノール 2 g を加え、50℃のオイルバスにて 2 時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアミン分解した。得られた重合溶液は、黄色から無色へ変わった。次いで、大量のメタノールへ滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーションより得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、重合体（A-4）の 10 質量％溶液とした。この重合体（A-4）は、Mw が 3, 600、Mn が 2, 850、Mw／Mn が 1.26 であった。

[0107] [合成例 5]

200 mL の 3 口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理したアニソール 30 g を注入し、トリデカフルオロオクチルメタ

クリレート5.83 g (13.5 mmol)、tert-ブチルスチレン2.40 g (15.0 mmol)、4-tert-ブトキシスチレン0.26 g (1.5 mmol)、メチル4-シアノー4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート0.83 g (2 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル0.068 g (0.68 mmol)を加え、ドライアイス/メタノールにて冷却し、10回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8時間加熱撹拌した。冷却後、n-ブチルアミン2.4 g (32 mmol)、テトラヒドロフラン10 g 及びメタノール2 gを加え、50℃のオイルバスにて2時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアミン分解した。得られた重合溶液は、黄色から無色へ変わった。次いで、大量のメタノールへ滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーションより得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、重合体(A-5)の10質量%溶液とした。この重合体(A-5)は、Mwが5,100、Mnが4,800、Mw/Mnが1.29であった。

[0108] [合成例6]

200 mLの3口フラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理したアニソール30 gを注入し、トリデカフルオロオクチルメタクリレート5.83 g (13.5 mmol)、tert-ブチルスチレン2.7 g (16.5 mmol)、メチル4-シアノー4-[(ドデシルスルファニルチオカルボニル)スルファニル]ペンタノエート0.83 g (2 mmol) 及びアゾビスイソブチロニトリル0.068 g (0.68 mmol)を加え、ドライアイス/メタノールにて冷却し、10回脱気操作を行った。次に、80℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、8時間加熱撹拌した。冷却後、重合溶液へ、アゾイソブチロニトリル3.28 g (20.0 mmol) 及びテトラヒドロフラン10 gを加え、80℃のオイルバスにて6時間加熱撹拌し、重合末端鎖の可逆的付加開裂連鎖移動剤をアゾ分解した。次いで、大量のメタノールへ重合溶液を滴下し、粘性の高い固形物をデカンテーション

より得た。得られた粘稠物質を減圧乾燥し、さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させ、重合体（A-6）の10質量%溶液とした。この重合体（A-6）は、Mwが3,600、Mnが2,800、Mw/Mnが1.29であった。

[0109] [合成例7]

100 mLの3口フラスコ反応容器にアゾイソブチロニトリル0.016 g (0.1 mmol)、tert-ブチルスチレン1.09 g (6.8 mmol)、4-ノナフルオロブチルスチレン2.21 g (6.8 mmol)、2-シアノー2-プロピルドデシルトリチオカーボナート0.12 g (0.34 mmol) 及びアニソール11 gを加え、ドライアイスバス減圧下、脱気を3回行い、窒素雰囲気下とした。常温に戻したのち、80℃で5時間加熱攪拌した。さらに4-ビニルベンジルシアニド0.2 mL (1.5 mmol) をシリンジで投入し、さらに80℃で3時間加熱攪拌した。この重合溶液を300 gの冷メタノール/超純水=9/1へ沈殿精製させて、黄色固体を回収した。得られた黄色個体をテトラヒドロフラン100 gに溶解させ、アゾイソブチロニトリル1.97 g (12 mmol) 及びtert-ブチルドデシルメルカプタン2.02 g (10 mmol) を加え、80℃、2時間還流させトリチオカーボナート末端の切り離し反応を行った。得られた重合溶液は、メタノール1,000 gへ沈殿精製させ、薄黄味色の固体を得た。次に、この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の重合体（A-7）2.86 gを得た。この重合体（A-7）は、Mwが5,600、Mnが4,800、Mw/Mnが1.17であった。

[0110] [合成例8]

100 mLの3口フラスコ反応容器へアゾイソブチロニトリル0.016 g (0.1 mmol)、tert-ブチルスチレン1.09 g (6.8 mmol)、4-(1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル) スチレン2.38 g (6.8 mmol)、2-シアノー2-プロピルドデシルトリチオカーボナート0.12 g (0.34 mmol)、アニソール11 gを加え

、ドライアイスバス減圧下、脱気を3回行い、窒素雰囲気下とした。常温に戻ったことを確認したのち、80℃、5時間加熱撹拌した。さらに4-ビニルベンジルシアニド0.2 ml (1.5 mmol) をシリンジで投入し、さらに80℃3時間加熱撹拌した。この重合溶液を300 gの冷メタノール／超純水=9／1へ沈殿精製し、得られた黄色固体を回収した。次に黄色個体をテトラヒドロフラン100 gに溶解させ、アゾイソブチロニトリル1.97 g (12 mmol)、tert-ブチルドデシルメルカプタン2.02 g (10 mmol) を加え、80℃、2時間乾留させトリチオカーボナート末端の切り離し反応を行った。得られた重合溶液は、メタノール1,000 gへ沈殿精製させ、薄黄味色の固体を得た。次に、この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の重合体(A-8) 2.93 gを得た。この重合体(A-8) は、Mwが6,400、Mnが5,300、Mw／Mnが1.20であった。

[0111] [合成例9]

100 mLの3口フラスコ反応容器へアゾイソブチロニトリル0.016 g (0.1 mmol)、tert-ブチルスチレン1.09 g (6.8 mmol)、4-パーフルオロイソプロピルスチレン1.88 g (6.8 mmol)、2-シアノー2-プロピルドデシルトリチオカーボナート0.12 g (0.34 mmol)、アニソール11 gを加え、ドライアイスバス減圧下、脱気を3回行い、窒素雰囲気下とした。常温に戻ったことを確認したのち、80℃、5時間加熱撹拌した。さらに4-ビニルベンジルシアニド0.2 ml (1.5 mmol) をシリンジで投入し、さらに80℃3時間加熱撹拌した。この重合溶液を300 gの冷メタノール／超純水=9／1へ沈殿精製し、得られた黄色固体を回収した。次に黄色個体をテトラヒドロフラン100 gに溶解させ、アゾイソブチロニトリル1.97 g (12 mmol)、tert-ブチルドデシルメルカプタン2.02 g (10 mmol) を加え、80℃、2時間乾留させトリチオカーボナート末端の切り離し反応を行った。得られた重合溶液は、メタノール1,000 gへ沈殿精製させ、薄黄味色

の固体を得た。次に、この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の重合体(A-9) 2.87 gを得た。この重合体(A-9)は、Mwが5,600、Mnが4,600、Mw/Mnが1.212であった。

[0112] [合成例10]

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF 120 gを注入し、-78℃まで冷却した。このTHFに1,1-ジフェニルエチレン1.02 mL (7.19 mmol)、塩化リチウムの1 Mテトラヒドロフラン溶液9.59 mL (4.79 mmol)及びsec-BuLiの1 Nシクロヘキサン溶液2.47 mL (2.40 mmol)を注入し、さらに、重合禁止剤除去のためのシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったメタクリル酸メチル12.7 mL (0.120 mol)を30分かけて滴下注入し、重合系が橙色であることを確認した。この滴下注入のとき、反応溶液の内温が-60℃以上にならないように注意した。滴下終了後に120分間熟成した。次に1 Nエチレンオキサイドトルエン溶液2.40 mL (2.40 mmol)を加え、さらにメタノール1 mLを注入し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液1,000 gを注入攪拌し、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、Li塩を除去した。その後、超純水1,000 gを注入攪拌し、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、シュウ酸を除去した後、溶液を濃縮してメタノール500 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナーロートにて固体を回収した。この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の重合体(A-10) 11.2 gを得た。この重合体(A-10)は、Mwが5,200、Mnが5,000、Mw/Mnが1.04であった。この重合体(A-10)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて、10質量%溶液とした。

[0113] [合成例11]

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF 120 gを注入し、 -78°C まで冷却した。このTHFにsec-ブチルリチウム (sec-BuLi) の1 Nシクロヘキサン溶液を2.38 mL (2.31 mmol) 注入し、さらに、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン13.3 mL (0.115 mol) を30分かけて滴下注入し、重合系が橙色であることを確認した。この滴下注入のとき、反応溶液の内温が -60°C 以上にならないように注意した。滴下終了後に30分間熟成した。次に、末端停止剤としてメタノール1 mLを注入し、重合末端の停止反応を行った。この反応溶液を室温まで昇温し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液1,000 gを注入攪拌し、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、Li塩を除去した。その後、超純水1,000 gを注入攪拌し、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、シュウ酸を除去した後、得られた溶液を濃縮してメタノール500 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナーロートにて固体を回収した。この固体を 60°C で減圧乾燥させることで、白色の重合体 (A-11) 11.7 gを得た。この重合体 (A-11) は、 M_w が5,600、 M_n が5,300、 M_w/M_n が1.06であった。この重合体 (A-11) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて、10質量%溶液とした。

[0114] [合成例12]

500 mLのフラスコ反応容器を減圧乾燥した後、窒素雰囲気下、蒸留脱水処理を行ったTHF 120 gを注入し、 -78°C まで冷却した。このTHFにsec-ブチルリチウム (sec-BuLi) の1 Nシクロヘキサン溶液を2.38 mL (2.30 mmol) 注入し、さらに、重合禁止剤除去のためシリカゲルによる吸着濾別と蒸留脱水処理とを行ったスチレン13.3 mL (0.115 mol) を30分かけて滴下注入し、重合系が橙色であることを確認した。この滴下注入のとき、反応溶液の内温が -60°C 以上にな

らないように注意した。滴下終了後に30分間熟成した。次に、末端停止剤としての4-クロロメチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン0.32 mL (2.30 mmol)を注入し、重合末端の停止反応を行った。次に、1 Nの塩酸水溶液を10 g加え、60℃で2時間加熱撹拌を行い、加水分解反応を行い、末端基としてジオール構造を有する重合体を得た。この反応溶液を室温まで冷却し、得られた反応溶液を濃縮してMIBKで置換した。その後、シュウ酸2質量%水溶液1,000 gを注入撹拌し、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、Li塩を除去した。その後、超純水1,000 gを注入撹拌し、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、シュウ酸を除去した後、得られた溶液を濃縮してメタノール500 g中に滴下することで重合体を析出させ、ブフナーロートにて固体を回収した。この固体を60℃で減圧乾燥させることで白色の重合体(A-12)11.3 gを得た。この重合体(A-12)は、Mwが5,300、Mnが4,900、Mw/Mnが1.08であった。この重合体(A-12)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解させて、10質量%溶液とした。

[0115] <組成物の調製>

[実施例1]

[A] 重合体としての(A-1)を含む溶液(10質量%)12.0 gに、[B] 溶媒としてのオクタフルオロペンタノール(ダイキン工業社)88.0 gを加え、撹拌したのち、0.45 μmの細孔を有する高密度ポリエチレンフィルターにて濾過することにより、組成物(S-1)を調製した。

[0116] [実施例2]

[A] 重合体としての(A-2)を含む溶液(10質量%)12.0 gに、[B] 溶媒としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)88.0 gを加え、撹拌したのち、0.45 μmの細孔を有する高密度ポリエチレンフィルターにて濾過することにより、組成物(S-2)を調製した。

[0117] [実施例 3～9 及び比較例 1～3]

下記表 1 に示す種類及び配合量の [A] 重合体を含む溶液（10 質量％）及び [B] 溶媒を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、組成物（S-3）～（S-12）を調製した。

[0118] [表1]

[illegible]

[0119] <評価>

上記調製した組成物を、下記方法に従い、評価した。

[0120] [金属基板、半金属基板上での表面修飾の評価]

[実施例 10～32 及び比較例 4～11]

8 インチの基板（銅基板、コバルト基板、タングステン基板、タンタル基板、タンタル窒化膜基板）を 5 質量%シュウ酸水溶液に浸漬させたのち、窒素フローにて乾燥させ、表面の酸化被膜を除去した。酸化ケイ素基板については、イソプロパノールにて表面処理を行った。

次に、トラック（東京エレクトロン社の「TELDSA ACT8」）を用いて、上記調製した組成物を 1, 500 rpm にてスピンコートし、150℃で180秒間焼成した。この基板を PGMEA にて剥離し、未反応の重合体を除去した。基板上に形成された選択的表面修飾材は、エリプソメータの膜厚測定結果より、0 nm～5 nm 程度であった。次に、表面の接触角（SCA）値を、接触角計（協和界面科学社の Drop master DM-501）を用いて測定した。さらに、膜厚を元に [A] 重合体（ブラシ）の存在密度 σ (chains/nm²) を下記式（1）により算出した。

$$\sigma = d \times L \times N_A \times 10^{-21} / M_n \cdots (1)$$

d : [A] 重合体の密度 (g/cm³)、L : 膜の平均厚み (nm)、N_A : アボガドロ数、M_n : [A] 重合体の数平均分子量

金属基板及び酸化ケイ素基板のそれぞれについて、基板表面に形成された重合体膜の平均厚み (nm)、接触角値 (°) 及び重合体（ブラシ）密度 (chains/nm²) について表 2 にそれぞれ示す。表 2 中の「—」は重合体密度を算出しなかったことを示す。

[0121] [酸化抑制性能]

[実施例 33～39 並びに比較例 12 及び 13]

組成物の基材表面の修飾による基材表面の酸化抑制性能を評価するため、上記「金属基板上での表面修飾の評価」に記載したものと同様の方法で作製した表面修飾基板における [A] 重合体の平均厚み (nm) 及び表面の接触

角値 (°) の経時変化 (1 日後、1 週間後、2 週間後、1 か月後) を測定した。評価結果を表 3 に示す。

[0122] [表2]

	組成物	Sample	Thickness (nm)		SCA (°)	
銅基板			Copper	Si oxide	Copper	Si oxide
(Control)					10	36
比較例4	S-10	PMMA- ω -OHp	3.5	3.6	68	69
実施例10	S-1	poly(C6F17EtMA)- ω -SH	3.8	0.6	113	39
実施例11	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	3.7	0.8	107	49
実施例12	S-3	poly[(CF3)2St-co-tBuSt]- ω -SH	3.7	0.7	103	47
実施例13	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.1	0.7	106	46
実施例14	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	3.8	0.9	105	49
実施例15	S-7	poly(C4H9St-co-tBuSt)-b-poly(StCH2CN)	3.9	0.6	108	47
実施例16	S-8	poly(C4H9C2H4St-co-tBuSt)-b-poly(StCH2CN)	4.1	0.7	107	46
実施例17	S-9	poly(iC3F7St-co-tBuSt-b-poly(StCH2CN)	3.9	0.7	111	48
コバルト基板			Cobalt	Si oxide	Cobalt	Si oxide
(Control)					10	36
比較例5	S-11	PS- ω -H	0.6	0.7	42	45
比較例6	S-12	PS- ω -DOH	3.7	3.6	89	88
実施例18	S-1	poly(C6F17EtMA)- ω -SH	3.8	0.5	113	46
実施例19	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	3.7	0.4	107	47
実施例20	S-3	poly[(CF3)2St-co-tBuSt]- ω -SH	3.7	0.5	103	46
実施例21	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.1	0.7	106	46
実施例22	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	3.8	0.5	105	47
タングステン基板			W	Si oxide	W	Si oxide
(Control)					10	36
比較例7	S-11	PS- ω -H	0.6	0.6	43	44
比較例8	S-12	PS- ω -DOH	3.6	3.6	89	89
実施例23	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	3.7	0.5	107	45
実施例24	S-3	poly[(CF3)2St-co-tBuSt]- ω -SH	3.7	0.3	103	39
実施例25	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.1	0.6	106	47
実施例26	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	3.8	0.5	105	48
タンタル基板			Tantalum	Si oxide	Tantalum	Si oxide
(Control)					50	46
比較例9	S-10	PMMA- ω -OHp	3.5	3.6	69	68
比較例10	S-12	PS- ω -DOH	3.5	3.6	88	72
実施例27	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	3.7	0.4	107	44
実施例28	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.1	0.7	106	44
実施例29	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	3.8	0.5	105	48
窒化タンタル基板			TaN	Si oxide	TaN	Si oxide
(Control)					37	46
比較例11	S-12	PS- ω -DOH	3.6	3.6	89	88
実施例30	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	3.8	0.4	107	44
実施例31	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.1	0.6	106	43
実施例32	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	3.7	0.5	105	48

[0123] 表 2 の結果から、実施例の組成物によれば、金属又は半金属を含む表面領域を簡便、高選択的かつ高密度に修飾できることが示された。

[0124]

[表3]

	組成物	1日後			1週間後			2週間後			1か月後		
		Thickness (nm)	SCA (°)		Thickness (nm)	SCA (°)		Thickness (nm)	SCA (°)		Thickness (nm)	SCA (°)	
銅基板		Copper	Si oxide	Copper	Si oxide	Copper	Si oxide	Copper	Si oxide	Copper	Si oxide	Copper	Si oxide
				10	36			10	36			10	36
比較例12	S-10	3.5	3.6	69	68	3.2	3.1	2.9	2.8	51	2.6	48	49
比較例13	S-11	0.6	0.6	43	44	0.6	0.4	0.4	0.4	29	0.4	29	38
実施例33	S-2	3.7	0.8	107	49	3.7	0.8	3.5	0.6	105	0.7	105	46
実施例34	S-4	3.7	0.7	102	46	3.7	0.7	3.7	0.7	102	0.7	102	46
実施例35	S-5	4.1	0.7	106	46	4.1	0.7	4.1	0.7	106	4.1	106	46
実施例36	S-6	3.8	0.9	105	49	3.8	0.9	3.3	0.8	103	3.3	103	47
実施例37	S-7	3.9	0.6	108	47	3.9	0.6	3.8	0.6	107	3.8	107	44
実施例38	S-8	4.1	0.7	107	46	4.1	0.7	3.9	0.7	107	3.9	107	45
実施例39	S-9	3.9	0.7	111	48	3.9	0.7	3.7	0.7	109	3.7	109	47

[0125] 表3の結果から、実施例の組成物によれば、金属を含む領域上に形成された重合体の層は持続的に維持されることが示された。

[0126] <銅－シリコンオキサイドからなるストライプ基板上での表面修飾及び剥離挙動の評価>

[実施例40～43並びに比較例14及び15]

図1に示す8インチ基板(Cu-EPC:10,000Å/Cu-Seed:1,000Å/TaN Barrier Layer:250Å/シリコンオキサイド(酸化ケイ素):5,000Å/シリコンウエハ、0.18μmトレッチ)をCMPスラリーにて研磨し、下記図2のように銅とシリコンオキサイドがストライプ状に並ぶ基板を作成した。次にこの基板を5質量%シュウ酸水溶液に浸漬させたのち、窒素フローにて乾燥させ、表面の酸化被膜を除去した。

この基板にトラック(東京エレクトロン社の「TELDSA ACT8」)を用いて、上記調製した組成物を1,500rpmにてスピコートし、150℃で180秒間焼成した。この基板をPGMEAにて剥離し、未反応の重合体を除去した。次に、走査型プローブ顕微鏡(日立ハイテクサイエンス社、S-i-m-a-g-e(顕微鏡ユニット)及びNanoNav iReal(コントロールステーション))にて表面を観察し、凹凸より被覆部の膜厚を算出した。

銅-シリコンオキサイドストライプ基板上の銅、シリコンオキサイドのそれぞれの領域上に形成された重合体の塗膜の平均厚み(nm)を表4にそれぞれ示した。表4中の「ND」は、厚みが小さく、検出できなかったことを示す。

[0127] また、上記未反応の重合体を除去して得られた基板について、254nmの放射線を300mJ/cm²の強度で照射した後、メチルイソブチルケトン/2-プロパノール(2/8(質量比))の混合液中に5分間浸漬させて基板上の[A]重合体の層を除去した。

[0128] 上記得られた銅-シリコンオキサイド・ストライプ状基板の「UV照射・浸漬前」及び「UV照射・浸漬後」のそれぞれについて、銅及びシリコンオキサイドのそれぞれの領域上に形成された重合体の膜の平均厚み(nm)を、走査型プローブ顕微鏡(日立ハイテクサイエンス社、S-i-m-a-g-e(顕微鏡ユニット)及びNanoNav iReal(コントロールステーション

)) にて表面を観察し凹凸より求めた。測定結果を表4に示す。表4中の「ND」は、膜厚が小さく、検出できなかったことを示す。

[0129] [表4]

銅-シリコンオキシド・ストライプ基板			Before UV irradiation/ wet developer		After UV irradiation/ wet developer	
	組成物	Sample	Thickness (nm)		Thickness (nm)	
			Copper	Si oxide	Copper	Si oxide
比較例14	S-11	PS- ω -H	ND	ND	ND	ND
比較例15	S-12	PS- ω -DOH	4.5	4.6	3.8	3.6
実施例40	S-2	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -SH	5.1	ND	ND	ND
実施例41	S-4	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-HS)- ω -SH	4.4	ND	ND	ND
実施例42	S-5	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt-co-tBuOSt)- ω -SH	4.3	ND	ND	ND
実施例43	S-6	poly(C6F13EtMA-co-tBuSt)- ω -CN	5.3	ND	ND	ND

[0130] 表4の結果から、実施例の組成物によれば、銅-シリコンオキシドの基板のうち、銅を含む領域を高選択的に修飾することができることが示された。また、[A]重合体が4級炭素原子を有するメタクリルエステルに由来す

る構造単位を有する場合、UV照射・浸漬後において、[A]重合体の層は化学プロセスを経て除去されていることを確認した。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の組成物及び基材表面の修飾方法及び選択的修飾方法によれば、金属又は半金属を含む表面領域の修飾により十分かつ持続的に撥水性を付与することができ、本発明のパターン形成方法により良好な性能のパターン形成が可能となる。本発明の重合体は、当該組成物の重合体成分として好適に用いることができる。従って、これらは今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

符号の説明

- [0132]
- 1 シリコンウエハ
 - 2 Cu-EPD
 - 3 Cu-seed
 - 4 TaN
 - 5 シリコンオキサイド

請求の範囲

- [請求項1] フッ素原子を含む第1構造単位を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する第1官能基を含む基を有する第1重合体と、
 溶媒と
 を含有する組成物。
- [請求項2] 上記第1構造単位がフッ素化炭化水素基を含む請求項1に記載の組成物。
- [請求項3] 上記第1構造単位が、フッ素原子を含む（メタ）アクリルエステル又はフッ素原子を含むスチレン化合物に由来する請求項1又は請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 上記第1構造単位のフッ素原子数が6以上である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の組成物。
- [請求項5] 上記第1官能基が、スルファニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、エチレン性炭素－炭素二重結合含有基、窒素原子含有基、リン原子含有基、エポキシ基、ジスルフィド基、アルコキシシリル基又はシラノール基である請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 上記金属が金属単体、合金、酸化物、窒化物又はシリサイドを構成し、上記半金属が酸化物、窒化物又は酸化物窒化物を構成する請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 上記金属が、銅、鉄、亜鉛、コバルト、アルミニウム、チタン、スズ、タングステン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、金、銀、白金、パラジウム又はニッケルである請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 上記半金属がケイ素である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項9] 上記第1重合体が、上記第1構造単位以外の構造単位であって、置

換又は非置換のスチレンに由来する第2構造単位をさらに有する請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項10] 表層に金属又は半金属を有する基材の表面の修飾に用いられる請求項1から請求項9のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項11] 表層に金属又は半金属を有する基材の表面に、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の組成物を塗工する工程と、
上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程と
を備える基材表面の修飾方法。

[請求項12] 金属を含む第一の領域と、半金属を含む第二の領域とを表層に有する基材を準備する工程と、
上記基材の表面に、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の組成物を塗工する工程と、
上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程と、
上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程と
を備える基材表面の選択的修飾方法。

[請求項13] 上記除去工程後の基材の表面に、アルコール、希酸、過酸化水素水、オゾン又はプラズマを接触させる工程
をさらに備える請求項12に記載の基材表面の選択的修飾方法。

[請求項14] 上記除去工程後の基材の表面上の上記第1重合体をエッチングにより除去する工程
をさらに備える請求項12又は請求項13に記載の基材表面の選択的修飾方法。

[請求項15] 金属を含む第一の領域と、半金属を含む第二の領域とを表層に有する基材を準備する工程と、
上記基材の表面に、請求項1から請求項10のいずれか1項に記載の組成物を塗工する工程と、
上記塗工工程により形成される塗膜を加熱する工程と、

上記塗膜のうち第一の領域及び第二の領域のいずれか一つの領域上に形成された部分をリンス液により除去する工程と、

上記除去工程後の基材の表面に、CVD法又はALD法によりパターンを堆積させる工程と、

上記除去工程後の基材の表面上の上記第1重合体をエッチングにより除去する工程と

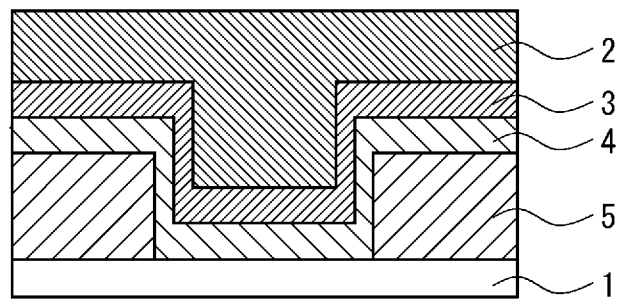
を備えるパターン形成方法。

[請求項16] 上記除去工程後の基材の表面に、アルコール、希酸、オゾン又はプラズマを接触させる工程

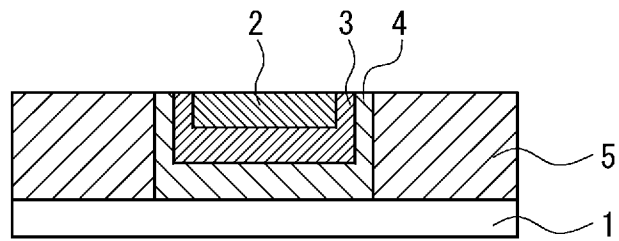
をさらに備える請求項15に記載のパターン形成方法。

[請求項17] フッ素原子を含む構造単位を有し、かつ主鎖又は側鎖の末端に金属又は半金属と結合を形成する官能基を含む基を有する重合体。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/031678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/04(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08F12/20(2006.01)i, C08F20/22(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)

C08L101/04, B05D3/02, B05D7/14, B05D7/24, C08F12/20, C08F20/22

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-249706 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 06 September 2002 (06.09.2002), claims; paragraphs [0007], [0028], [0065], [0071] to [0073] (Family: none)	1-11, 17 12-16
X A	JP 2006-328296 A (Fujifilm Holdings Corp.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims; paragraph [0024]; examples (Family: none)	1-9, 17 10-16
A	JP 2016-107211 A (JSR Corp.), 20 June 2016 (20.06.2016), the entire specification & WO 2016/088785 A1	1-17

☐ 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
26 September 2017 (26.09.17)

Date of mailing of the international search report
10 October 2017 (10.10.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/04(2006.01)i, B05D3/02(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C08F12/20(2006.01)i, C08F20/22(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. C08L101/04, B05D3/02, B05D7/14, B05D7/24, C08F12/20, C08F20/22

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2002-249706 A（大日本インキ化学工業株式会社）2002.09.06, 特許請求の範囲、[0007]、[0028]、[0065]、[0071]-[0073] ファミリーなし	1-11, 17 12-16
X A	JP 2006-328296 A（富士フイルムホールディングス株式会社） 2006.12.07, 特許請求の範囲、[0024]、実施例 ファミリーなし	1-9, 17 10-16

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.2017

国際調査報告の発送日

10.10.2017

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）

海老原 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	JP 2016-107211 A (J S R株式会社) 2016. 06. 20, 明細書全体 & WO 2016/088785 A1	1-17