

(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
2020年9月10日(10.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/179918 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C08F 293/00* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 37/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/009771

(22) 国際出願日: 2020年3月6日(06.03.2020)

(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 2019-041009 2019年3月6日(06.03.2019) 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). 田路 智也(TAJI
Tomoya); 〒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). 白
谷 宗大(SHIRATANI Motohiro); 〒1058640 東

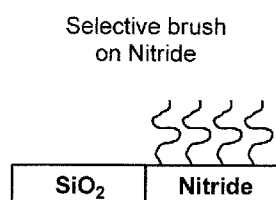
京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式
会社内 Tokyo (JP). 酒井 達也(SAKAI Tatsuya);
〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2
号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(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,

(54) Title: SUBSTRATE PRODUCTION METHOD AND BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: 基板の製造方法及びブロック共重合体



Bake; 150°C/3min.

(57) Abstract: The substrate production method according to the present invention comprises a step for forming an organic layer of a polymer or compound having a group including a halogen atom at an end of a chain having five or more carbon atoms, on a substrate containing an inorganic nitride in a surface layer thereof, and a step for forming a film by heating the organic layer. The method preferably comprises, before the organic layer formation step, a step for bringing the substrate into contact with a liquid containing an acid, a base, a peroxide, or a combination thereof, or into contact with a gas or plasma containing hydrogen, oxygen, ozone, nitrogen, or a combination thereof. In the contact step, the substrate is preferably brought into contact with a gas containing hydrogen and nitrogen.

(57) 要約: 本発明は、表層に無機窒化物を含む基材に、炭素数5以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基を有する重合体又は化合物により有機層を形成する工程と、上記有機層の加熱により膜を形成する工程とを備える基板の製造方法である。上記有機層形成工程前に、上記基材に、酸、塩基、過酸化物質若しくはこれらの組み合わせを含有する液体、水素、酸素、オゾン、窒素若しくはこれらの組み合わせを含有する気体又はプラズマを接触させる工程を備えることが好ましい。上記接触工程において、水素及び窒素を含有する気体を接触させることが好ましい。

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 基板の製造方法及びブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、基板の製造方法及びブロック共重合体に関する。

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板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、種々のものが検討されている（特開2016-25315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2016-25315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] 最近では、基材の表面に、ALD (Atomic Layer Deposition) 法又はCVD (Chemical Vapor Deposition) 法を用いる金属オキサイド形成によってパターンを堆積させることが行われており、このパターンの堆積を領域別に高選択的に行うことが求められている。しかし、上記従来の材料を用いたのでは、無機窒化物を含む基材の表面を領域選択的に修飾することはできていない。

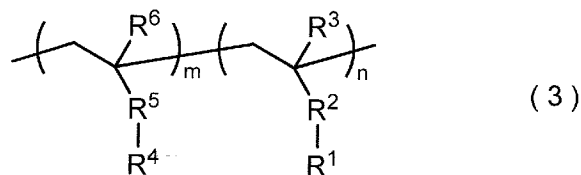
[0007] 本発明は、上述のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、無機窒化物を含む基材の表面に簡便かつ領域選択的に膜を形成することができる基板の製造方法及びブロック共重合体を提供することにある。

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、表層に無機窒化物を含む基材に、炭素数5以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基を有する重合体又は化合物により有機層を形成する工程と、上記有機層の加熱により膜を形成する工程とを備える基板の製造方法である。

[0009] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、下記式(3)で表されるブロック共重合体である。

[化1]



(式(3)中、R¹は、炭素数1～30の1価のハロゲン化炭化水素基である。R²は、単結合、－O－又は－C(=O)O－である。R³は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。R⁴は、炭素数1～30の1価の炭化水素基である。R⁵は、単結合、－O－又は－C(=O)O－である。R⁶は、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。mは、5～1,000の整数である。nは、1～100の整数である。)

発明の効果

[0010] 本発明の基板の製造方法によれば、無機窒化物を含む基材の表面に簡便かつ領域選択的に膜を形成することができる。本発明のブロック共重合体は、当該基板の製造方法に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

[0011] [図1]本発明の基板の製造方法により無機窒化物を含む領域に選択的に膜が形成されることを説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、当該基板の製造方法の実施の形態について詳説する。

[0013] <基板の製造方法>

当該基板の製造方法は、表層に無機窒化物を含む基材（以下、「基材（X）」ともいう）に、炭素数5以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基（以下、「基（I）」ともいう）を有する重合体又は化合物（以下、「[A]成分」ともいう）により有機層（以下、「有機層（P）」ともいう）を形成する工程（以下、「有機層形成工程」ともいう）と、上記有機層の加熱により膜（以下、「膜（Q）」ともいう）を形成する工程（以下、「膜形成工程」ともいう）とを備える。

[0014] 当該基板の製造方法は、上記各工程を備えることで、無機窒化物を含む基材の表面に簡便かつ領域選択的に膜を形成することができる。当該基板の製造方法が、上記構成を備えることで上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、[A]成分は、炭素数5以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基（I）を有するので、基材（X）の表層の無機窒化物と選択的に相互作用することができると考えられる。その結果、当該基板の製造方法によれば、図1に示すように、表層に無機窒化物を含む領域に簡便かつ領域選択的に膜を形成することができる。

[0015] 当該基板の製造方法は、上記有機層形成工程前に、上記基材（X）に、
酸、塩基、過酸化物若しくはこれらの組み合わせを含有する液体、
水素、酸素、オゾン、窒素若しくはこれらの組み合わせを含有する気体、
又は

プラズマ

を接触させる工程

（以下、「接触工程」ともいう）を備えることが好ましい。

[0016] また、当該基板の製造方法は、上記膜形成工程後に、上記有機層（P）の
うちの上記第2領域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）を備えていてもよい。

以下、各工程について説明する。

[0017] <接触工程>

本工程では、基材（X）に、

酸、塩基、過酸化物若しくはこれらの組み合わせを含有する液体、

水素、酸素、オゾン、窒素若しくはこれらの組み合わせを含有する気体、

又は

プラズマ

を接触させる。

基材（X）について説明する。

[0018] [基材（X）]

基材（X）は、表層に無機窒化物を含む。「無機窒化物」とは、金属又は
半金属の窒化物、窒酸化物をいう。

無機窒化物としては、例えば

窒化チタン、窒化タンタル、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化銅、
窒化亜鉛、窒化鉄、窒化コバルト、窒化ニッケル、窒化スカンジウム、窒化
バナジウム、窒化クロム、窒化マンガン等の金属窒化物；

窒化ケイ素、窒化ホウ素等の半金属窒化物などの窒化物、

窒酸化チタン、窒酸化タンタル、窒酸化アルミニウム、窒酸化ガリウム、

窒酸化銅、窒酸化亜鉛、窒酸化鉄、窒酸化コバルト、窒酸化ニッケル、窒酸化スカンジウム、窒酸化バナジウム、窒酸化クロム、窒酸化マンガン等の金属窒酸化物；

窒酸化ケイ素、窒酸化ホウ素等の半金属窒酸化物などの窒酸化物などが挙げられる。

これらの中で、窒化物が好ましく、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ケイ素又はこれらの組み合わせがより好ましい。

[0019] 基材（X）は、表層に上記無機窒化物を含む第1領域（以下、「領域（I）」ともいう）を有する。また、基材（X）は、領域（I）以外に、表層に上記無機窒化物を含まない第2領域（以下、「領域（II）」ともいう）を有していてもよい。

[0020] 領域（II）における表層は、無機単体、無機酸化物、無機炭化物、合金、シリサイド等を含んでいてもよい。「無機単体」とは、金属又は半金属の単体をいう。「無機酸化物」とは、金属又は半金属の酸化物をいう。「無機炭化物」とは、金属又は半金属の炭化物をいう。

無機単体としては、例えば銅、鉄、コバルト、タングステン、タンタル等の金属単体；シリコン、ホウ素、テルル等の半金属単体などが挙げられる。

無機酸化物としては、例えば酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅等の金属酸化物；シリコンオキサイド、テトラエトキシシラン（TEOS）等のテトラアルコキシシランなどの加水分解性シランの加水分解縮合物、酸化ホウ素等の半金属酸化物などが挙げられる。

無機炭化物としては、例えば炭化タングステン、炭化チタン、炭化鉄、炭化銅等の金属炭化物；炭化シリコン、炭化ホウ素等の半金属炭化物などが挙げられる。

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。

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、無機単体、無機酸化物又はこれらの組み合わせが好ましく、無機酸化物がより好ましく、シリコンオキサイドがさらに好ましい。

[0021] 基材（X）における領域（I）及び領域（II）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。領域（I）及び領域（II）の大きさは特に限定されず、適宜所望の大きさの領域とすることができる。

[0022] 基材（X）の形状としては、特に限定されず、板状等、適宜所望の形状とすることができる。

[0023] 次に、接触工程で用いる液体、気体又はプラズマについて、また、接触の方法について説明する。

[0024] 本工程において基材（X）に、

酸、塩基、過酸化物若しくはこれらの組み合わせを含有する液体、

水素、酸素、オゾン、窒素若しくはこれらの組み合わせを含有する気体、

又は

プラズマ

を接触させることにより、表層に無機窒化物を含む領域（I）の表面の酸化被覆膜を除去し、また、無機窒化物を含む領域（I）の表面に、例えば—NH₂、—NH、—OH等の活性水素官能基を生成させることができると考えられる。これにより、領域（I）の無機窒化物と、[A]成分との相互作用がより強くなると考えられ、当該基板の製造方法における領域選択性がより向上する。

[0025] 酸を含有する液体としては、例えばシュウ酸水溶液、クエン酸水溶液等が挙げられる。

塩基を含有する液体としては、例えばアンモニア水、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液等が挙げられる。

過酸化物を含有する液体としては、例えば過酸化水素水等が挙げられる。

[0026] 基材（X）に液体を接触させる方法としては、例えば浸漬法等が挙げられる。

[0027] 接触させる気体の具体例としては、例えば水素を含有する気体、酸素を含有する気体、オゾン含有する気体、窒素含有する気体、水素及び窒素含有する気体等が挙げられる。これらの中で、酸化被覆膜の除去及び活性水素官能基の生成をより効果的に行う観点から、酸素含有する気体又は水素及び窒素含有する気体が好ましく、酸素ガス、又は水素及び窒素の混合ガスがより好ましい。

[0028] 基材（X）に気体を接触させる方法としては、例えばチャンバー中に基材（X）を配置して気体を流通させる方法等が挙げられる。

[0029] プラズマとしては、例えば酸素プラズマ、オゾンプラズマ、窒素プラズマ、塩素プラズマ、フッ素プラズマ、ヘリウムプラズマ、ネオンプラズマ、アルゴンプラズマ、アンモニアプラズマ等が挙げられる。これらの中で、酸素プラズマが好ましい。

[0030] 基材（X）にプラズマを接触させる方法としては、例えばエッチング装置を用いる方法等が挙げられる。

[0031] 接触工程を行う時間の下限としては、5秒が好ましく、30秒がより好ましい。上記時間の上限としては、1時間が好ましく、10分がより好ましい。

[0032] <有機層形成工程>

本工程では、表層に無機窒化物を含む基材（X）に、炭素数5以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基（I）を有する〔A〕成分により有機層（P）を形成する。

[0033] 以下、〔A〕成分について説明する。

[0034] 〔〔A〕成分〕

〔A〕成分は、炭素数5以上の鎖の末端に基（I）を有する。〔A〕成分としては、重合体（以下、「〔A〕重合体」ともいう）及び化合物（以下、「〔A〕化合物」ともいう）が挙げられる。「鎖」とは、〔A〕成分の分子を構成する鎖状の原子鎖を意味する。

[0035] （基（I））

基（Ⅰ）は、ハロゲン原子を含む基である。

[0036] 基（Ⅰ）が含むハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。これらの中で、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子又は臭素原子がより好ましい。

[0037] 基（Ⅰ）としては、例えばハロゲン原子を含む炭素数 1～30 の 1 価の有機基、ハロゲン原子等が挙げられる。「有機基」とは、少なくとも 1 個の炭素原子を含む基をいう。

[0038] 炭素数 1～30 の 1 価の有機基としては、例えば炭素数 1～30 の 1 価の炭化水素基、この炭化水素基の炭素－炭素間に 2 価のヘテロ原子含有基を含む 1 価の基（ α ）、上記炭化水素基及び基（ α ）が有する水素原子の一部又は全部を 1 価のヘテロ原子含有基で置換した 1 価の基（ β ）、上記炭化水素基、基（ α ）又は基（ β ）と 2 価のヘテロ原子含有基とを組み合わせた 1 価の基（ γ ）などが挙げられる。

[0039] 「炭化水素基」には、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造のみで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。

[0040] 炭素数 1～30 の 1 価の炭化水素基としては、例えば炭素数 1～30 の 1 価の鎖状炭化水素基、炭素数 3～30 の 1 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～30 の 1 価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0041] 炭素数 1～30 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば

メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基等のアルキル基；
エテニル基、プロペニル基、ブテニル基等のアルケニル基；
エチニル基、プロピニル基、ブチニル基等のアルキニル基などが挙げられる。

- [0042] 炭素数3～30の1価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の単環の脂環式飽和炭化水素基；
シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環の脂環式不飽和炭化水素基；
ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基等の多環の脂環式飽和炭化水素基；
ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環の脂環式不飽和炭化水素基などが挙げられる。

- [0043] 炭素数6～30の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば
フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリール基；
ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、アントリルメチル基等のアラルキル基などが挙げられる。

- [0044] 2価又は1価のヘテロ原子含有基を構成するヘテロ原子としては、例えば酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、ケイ素原子等が挙げられる。

- [0045] 2価のヘテロ原子含有基としては、例えば—O—、—CO—、—S—、—CS—、—NR'—、これらのうちの2つ以上を組み合わせた基等が挙げられる。R'は、水素原子又は1価の鎖状炭化水素基である。これらの中で、—O—又は—S—が好ましく、—O—がより好ましい。

- [0046] 1価のヘテロ原子含有基としては、例えばヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アミノ基、スルファニル基等が挙げられる。

- [0047] ハロゲン原子を含む炭素数1～30の1価の有機基としては、上記例示した炭素数1～20の1価の有機基が有する水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基等が挙げられる。

[0048] 基(1)の炭素数としては、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましく、1～8が特に好ましい。

[0049] 基(1)としては、1価のハロゲン化炭化水素基又は1価のカルボニルオキシハロゲン化炭化水素基が好ましく、1価のハロゲン化鎖状炭化水素基、1価のハロゲン化芳香族炭化水素基又は1価のカルボニルオキシハロゲン化鎖状炭化水素基がより好ましく、ハロメチル基、ハロメチルアリアル基又はハロアルキルオキシカルボニル基がさらに好ましい。

[0050] 領域(1)の無機窒化物と[A]成分との相互作用をより強くする観点から、基(1)において、ハロゲン原子は、アルキル基の炭素原子に結合していることが好ましく、メチル基の炭素原子に結合していることがより好ましい。

[0051] ([A] 重合体)

[A] 重合体は、炭素数5以上の鎖の末端に基(1)を有する重合体である。「重合体」とは、2つ以上の構造単位を有する物質をいう。また、基(1)を有する鎖は、炭素数5以上の主鎖であることが好ましい。「主鎖」とは[A] 重合体を構成する鎖のうち最も長いものをいう。

[0052] [A] 重合体としては、例えば主鎖の末端に式(1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1)」ともいう)を有する重合体(以下、「[A1] 重合体」ともいう)、主鎖の末端に基(1)を重合体の末端基として有する重合体(以下、「[A2] 重合体」ともいう)等が挙げられる。

[0053] ([A1] 重合体)

[A1] 重合体は、主鎖の末端に構造単位(1)を有する。[A1] 重合体は、主鎖の末端に、1個の構造単位(1)を有していてもよく、2個以上の構造単位(1)をブロックとして有していてもよいが、主鎖の末端に構造単位(1)のブロックを有していることが好ましい。

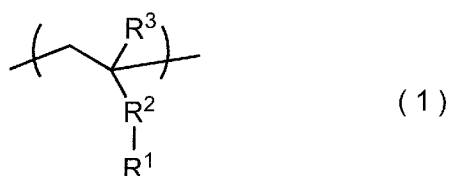
[0054] [A1] 重合体は、構造単位(1)以外に、構造単位(1)を与える単量体以外の単量体(以下、「単量体(1)」ともいう)に由来する構造単位(以下、「構造単位(11)」ともいう)を通常有する。

以下、各構造単位について説明する。

[0055] (構造単位 (1))

構造単位 (1) は、下記式 (1) で表される構造単位である。

[0056] [化2]



[0057] 上記式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 1 ～ 30 の 1 価のハロゲン化炭化水素基である。 R^2 は、単結合、 $-O-$ 又は $-COO-$ である。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基である。

[0058] R^1 で表される炭素数 1 ～ 30 の 1 価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば炭素数 1 ～ 30 の 1 価の炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基等が挙げられる。

[0059] R^1 で表される炭素数 1 ～ 30 の 1 価のハロゲン化炭化水素基としては、例えば

ハロメチル基、ハロエチル基、ハロプロピル基、ジハロメチル等のハロゲン化アルキル基；

ハロエテニル基、ハロプロペニル基等のハロゲン化アルケニル基；

ハロエチニル基、ハロプロピニル基等のハロゲン化アルキニル基などのハロゲン化鎖状炭化水素基、

ハロシクロペンチル基、ハロシクロヘキシル基、ハロノルボルニル基等のハロゲン化脂環式飽和炭化水素基；

ハロシクロペンテニル基、ハロシクロヘキセニル基等のハロゲン化脂環式不飽和炭化水素基などのハロゲン化脂環式炭化水素基、

ハロフェニル基、ジハロフェニル基、ハロナフチル基等のハロゲン化アリール基；

ハロベンジル基、ハロエチルフェニル基等のハロゲン化アラルキル基など

のハロゲン化芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0060] R^1 としては、ハロゲン化鎖状炭化水素基又はハロゲン化芳香族炭化水素基が好ましく、ハロゲン化アルキル基又はハロゲン化アラルキル基がより好ましく、ハロエチル基又はハロベンジル基がさらに好ましく、クロロベンジル基又はブromoエチル基が特に好ましい。

[0061] R^2 としては、単結合又は $-COO-$ が好ましく、単結合がより好ましい。

[0062] R^3 で表される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、上記 R^1 として例示した炭素数1～30の1価の炭化水素基のうち、炭素数が1～10の基等が挙げられる。

[0063] R^3 としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0064] 構造単位(1)を与える単量体としては、例えば

o-トリフルオロメチルスチレン、m-トリフルオロメチルスチレン、p-トリフルオロメチルスチレン、3,5-ジ(トリフルオロメチル)スチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-ブromoスチレン、m-ブromoスチレン、p-ブromoスチレン、o-ヨードスチレン、m-ヨードスチレン、p-ヨードスチレン等のハロゲン含有基置換スチレン；

2-フルオロエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、2-ブromoエチル(メタ)アクリレート、2-ヨードエチル(メタ)アクリレート等のハロゲン原子含有(メタ)アクリレート；

1-フルオロ-4-ペンテン、1-クロロ-4-ペンテン、1-ブromo-4-ペンテン、1-ヨード-4-ペンテン等のハロゲン含有基置換エチレンなどが挙げられる。

[0065] 構造単位(1)を与える単量体としては、ハロゲン含有基置換スチレン又はハロゲン原子含有(メタ)アクリレートが好ましく、ハロメチルスチレン又はハロアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく、p-ハロメチルス

チレン又は2-ハロエチル（メタ）アクリレートがさらに好ましく、p-クロロメチルスチレン又は2-ブロモエチル（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0066] [A 1] 重合体が主鎖の末端に有する構造単位（I）の数としては、1～100が好ましく、1～50がより好ましく、1～30がさらに好ましく、1～10が特に好ましい。

[0067] 構造単位（I）の含有割合の下限としては、[A 1] 重合体を構成する全構造単位に対して、0.1モル%が好ましく、0.5モル%がより好ましく、1モル%がさらに好ましく、3モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、30モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、10モル%がさらに好ましく、7モル%が特に好ましい。

[0068] （構造単位（I I））

構造単位（I I）は、単量体（I）に由来する構造単位である。

[0069] 単量体（I）としては、例えばビニル芳香族化合物、（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステル、置換又は非置換のエチレン等が挙げられる。

[0070] ビニル芳香族化合物としては、例えば

スチレン；

α -メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、o-ビニルスチレン、m-ビニルスチレン、p-ビニルスチレン、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ニトロスチレン、p-シアノスチレン等の置換スチレン；

4-ビニルビフェニル、1-メトキシメチル-4-ビニルベンゼン、ビニルナフタレン、メチルビニルナフタレン、ビニルピレン、ビニルベンゾシクロブテン等の置換又は非置換のビニル基含有芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0071] (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 *t*-ブチル、(メタ) アクリル酸 2-エチルヘキシル等の(メタ) アクリル酸アルキルエステル；

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

(メタ) アクリル酸 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。

[0072] 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；

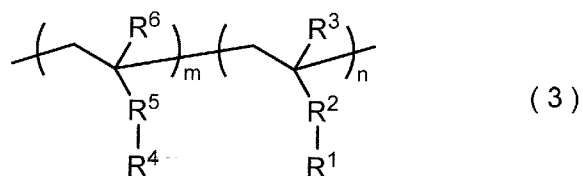
シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロアルケン；

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。

[0073] 単量体 (I) としては、ビニル芳香族化合物が好ましく、置換又は非置換のスチレンがより好ましい。

[0074] [A1] 重合体の具体例としては、例えば下記式 (3) で表されるブロック共重合体等が挙げられる。

[0075] [化3]



- [0076] 上記式(3)中、 R^1 は、炭素数1～30の1価のハロゲン化炭化水素基である。 R^2 は、単結合、 $-O-$ 又は $-COO-$ である。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^4 は、炭素数1～30の1価の炭化水素基である。 R^5 は、単結合、 $-O-$ 又は $-COO-$ である。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 m は、5～1,000の整数である。 n は、1～100の整数である。
- [0077] R^1 、 R^2 及び R^3 としては、上記式(1)の R^1 、 R^2 及び R^3 として例示した基と同様の基等が挙げられる。
- [0078] R^4 で表される炭素数1～30の1価の炭化水素基としては、例えば上記基(1)において炭素数1～30の1価の炭化水素基として例示した基と同様の基等が挙げられる。
- [0079] R^5 としては、単結合又は $-COO-$ が好ましく、単結合がより好ましい。
- [0080] R^6 で表される炭素数1～10の1価の炭化水素基としては、例えば上記基(1)において炭素数1～30の1価の炭化水素基として例示した基のうち、炭素数1～10の基等が挙げられる。
- [0081] R^6 としては、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。
- [0082] 上記 m の下限としては、10が好ましく、20がより好ましく、30がさらに好ましい。上記 m の上限としては、500が好ましく、200がより好ましく、100がさらに好ましい。
- [0083] 上記 n の下限としては、2が好ましく、3がより好ましい。上記 n の上限としては、50が好ましく、30がより好ましく、10がさらに好ましい。
- [0084] [A1] 重合体は、主鎖の末端に重合体の末端基として、例えば水素原子、1価の有機基等を有していてもよい。これらの中で、水素原子又は1価の炭化水素基が好ましく、水素原子又はベンジル基がより好ましい。
- [0085] [A1] 重合体は、例えばビスベンジルトリチオカーボナート等のトリチオカーボナート化合物などのRAFT剤と、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)等のラジカル重合開始剤又はsec-BuLi等のアニオン重合

開始剤とを用い、適当な溶媒中で、コントロールラジカル重合又はアニオン重合により、スチレン、*t e r t*－ブチルスチレン等の構造単位（*l l*）を与える単量体を重合させた後、4－クロロメチルスチレン、2－ブロモエチルメタクリレート等の構造単位（*l*）を与える単量体を加えてさらに重合させ、得られた重合体のトリチオカーボナート末端等を、*t e r t*－ドデカンチオール等の*t e r t*－チオール及びAIBN等のラジカル重合開始剤を加えて加熱し、水素原子末端に変換することなどにより合成することができる。

[0086] （[A 2] 重合体）

[A 2] 重合体は、主鎖の末端に基（*l*）を重合体の末端基として有する重合体である。[A 2] 重合体は、末端基としての基（*l*）を主鎖の一方の末端に有していることが好ましい。基（*l*）の具体例としては、上記基（*l*）として例示した基等が挙げられる。[A 2] 重合体を構成する構造単位としては、例えば上記[A 1] 重合体の構造単位（*l l*）として例示した構造単位等が挙げられる。[A 2] 重合体が末端基としての基（*l*）を一方の末端に有している場合、他方の末端における末端基としては、水素原子又は1価の炭化水素基が好ましく、水素原子又はベンジル基がより好ましい。

[0087] [A 2] 重合体は、例えば上記[A 1] 重合体の合成方法において示したように、トリチオカーボナート化合物等のRAFT剤と構造単位（*l l*）を与える各単量体とを混合して重合させた後、得られた重合体のトリチオカーボナート末端等を1級又は2級アミンを用いてアミン分解した後、二重結合又は三重結合を有するハロゲン化合物とクリック反応させ、－S－ハロゲン原子含有基末端に変換することなどにより合成することができる。

[0088] [A] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算重量平均分子量（*M_w*）の下限としては、1, 000が好ましく、3, 000がより好ましく、5, 000がさらに好ましい。上記*M_w*の上限としては、50, 000が好ましく、30, 000がより好ましく、10, 000がさらに好ましい。

[0089] [A] 重合体のM_wのGPCによるポリスチレン換算数平均分子量（M_n）に対する比（分散度）の上限としては、5が好ましく、2がより好ましく、1.5がさらに好ましく、1.3が特に好ましい。上記比の下限としては、1.1が好ましく、1.2がより好ましい。

[0090] 本明細書における重合体のM_w及びM_nは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定される値である。

GPCカラム：東ソー（株）のGPCカラム（「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本）

溶離液：テトラヒドロフラン

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

[0091] ([A] 化合物)

[A] 化合物は、炭素数5以上の鎖の末端に基（I）を有する化合物である。

[0092] [A] 化合物の分子量の下限としては、100が好ましく、150がより好ましい。上記分子量の上限としては、1,000が好ましく、700がより好ましい。

[0093] 基（I）の炭素数としては、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。

[0094] 基（I）としては、炭素数1～10の1価のハロゲン化炭化水素基が好ましく、炭素数1～10の1価のハロゲン化鎖状炭化水素基がより好ましく、炭素数1～5のハロアルキル基がさらに好ましく、ハロメチル基が特に好ましい。

[0095] [A] 化合物の鎖を構成する炭素数の下限としては、5であり、6が好ま

しい。上記炭素数の上限としては、30が好ましく、20がより好ましく、15がさらに好ましい。

[0096] [A] 化合物としては、例えば下記式(2)で表される化合物等が挙げられる。

[0097] [化4]



[0098] 上記式(2)中、 R^A は、炭素数4～30の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数4～30の1価のフッ素化鎖状炭化水素基である。 R^B は、炭素数1～10の1価のハロゲン化鎖状炭化水素基である。

[0099] R^A で表される炭素数4～30の1価の鎖状炭化水素基としては、例えば上記基(1)において炭素数1～30の1価の鎖状炭化水素基として例示した基のうち炭素数4～30の基等が挙げられる。

[0100] R^A で表される炭素数4～30の1価のフッ素化鎖状炭化水素基としては、例えば上記 R^A として例示した炭素数4～30の1価の鎖状炭化水素基が有する水素原子の一部又は全部をフッ素原子で置換した基等が挙げられる。

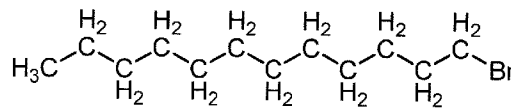
[0101] R^A としては、炭素数4～20の1価の鎖状炭化水素基又は炭素数4～20の1価のフッ素化鎖状炭化水素基が好ましく、炭素数4～20の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数4～20の直鎖状若しくは分岐鎖状のフッ素化アルキル基がより好ましく、炭素数4～15の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基又は炭素数4～10の直鎖状のパーフルオロアルキル基がさらに好ましい。

[0102] R^B で表される炭素数1～10の1価のハロゲン化鎖状炭化水素基としては、例えば上記 R^1 の炭素数1～30の1価のハロゲン化鎖状炭化水素基として例示した基のうち、炭素数1～10の基等が挙げられる。

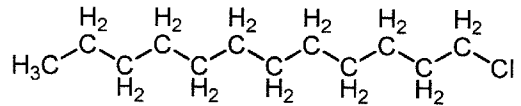
[0103] R^B としては、炭素数1～10の1価のハロゲン化アルキル基が好ましく、炭素数1～3のハロゲン化アルキル基がより好ましく、ハロメチル基がさらに好ましく、クロロメチル基又はブロメチル基が特に好ましい。

[0104] [A] 化合物としては、例えば下記式 (2-1) ~ (2-5) で表される化合物 (以下、「化合物 (A 2-1) ~ (A 2-5)」ともいう) 等が挙げられる。

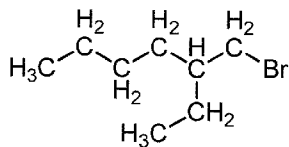
[0105] [化5]



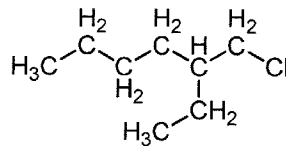
(2-1)



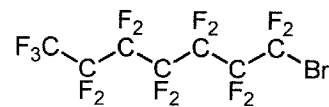
(2-2)



(2-3)



(2-4)



(2-5)

[0106] [A] 化合物の標準沸点の下限としては、100℃が好ましく、150℃がより好ましく、200℃がさらに好ましい。上記標準沸点の上限としては、400℃が好ましく、350℃がより好ましく、300℃がさらに好ましい。

[0107] 有機層 (P) を形成する方法としては、例えば [A] 成分を含有する組成物 (以下、「組成物 (S)」ともいう) を基材 (X) に塗工する方法等が挙げられる。

以下、組成物 (S) について説明する。

[0108] (組成物 (S))

組成物 (S) は、[A] 成分及び溶媒 (以下、「[B] 溶媒」ともいう) を含有する。組成物 (S) は、本発明の効果を損なわない範囲において、[A] 成分及び [B] 溶媒以外のその他の成分を含有していてもよい。

以下、[A] 成分以外の成分について説明する。

[0109] [[B] 溶媒]

[B] 溶媒としては、少なくとも [A] 化合物及び必要に応じて含有されるその他の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。

[0110] [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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] ケトン系溶媒としては、例えば

アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*s_o-ブチルケトン（MIBK）、メチルアミルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*s_o-ブチルケトン、トリメチルノナノン等の鎖状ケトン系溶媒；

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

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

[0114] 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。

[0115] エステル系溶媒としては、例えば

酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の酢酸エステル系溶媒；

乳酸エチル、乳酸n-ブチル等の乳酸エステル系溶媒；

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。

[0116] 炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ペンタン、n-ヘキサン等の炭素数5～12の脂肪族炭化水素系溶媒；

トルエン、キシレン等の炭素数6～16の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0117] これらの中で、エステル系溶媒及び／又はケトン系溶媒が好ましく、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／又は鎖状ケトン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／又はメチルアミルケトンがさらに好ましい。組成物(S)は、[B]溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0118] [その他の成分]

その他の成分としては、例えば界面活性剤等が挙げられる。組成物（S）は、界面活性剤を含有することで、基材（X）への塗工性を向上させることができる。

[0119] [組成物の調製方法]

組成物（S）は、例えば[A]成分、[B]溶媒及び必要に応じてその他の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。組成物（S）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、1質量%がさらに好ましい。上記固形分濃度の上限としては、30質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましい。組成物（S）の「固形分濃度」とは、[B]溶媒以外の全成分の質量の組成物（S）の質量に対する割合（質量%）をいう。

[0120] 組成物（S）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。

[0121] また、有機層（P）を形成する方法としては、[A]化合物を例えば化学蒸着法により基材（X）に蒸着させる方法なども挙げられる。

[0122] <膜形成工程>

本工程では、上記有機層（P）の加熱により膜（Q）を形成する。これにより、膜（Q）が基材（X）の領域（I）に選択的に形成される。この膜は、通常、ALD法又はCVD法を用いる金属オキサイド形成に対して、高いブロッキング性能を発揮することができる。従って、当該基板の製造方法によれば、ALD法又はCVD法により、基材（X）の領域（I）に選択的に金属オキサイド層を形成することができる。

[0123] 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、120℃がさらに好ましく、140℃が特に好ましい。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℃がさらに好ましく、160℃が特に好ましい。加熱の時間の下限としては、10秒が

好ましく、30秒がより好ましく、60秒がさらに好ましく、120秒が特に好ましい。加熱の時間の上限としては、120分が好ましく、60分がより好ましく、10分がさらに好ましく、5分が特に好ましい。

[0124] <除去工程>

本工程では、上記膜（Q）のうちの領域（I I）に形成された部分をリンス液により除去する。これにより、領域（I I）における基材（X）の表面と相互作用していない〔A〕成分が除去される。

[0125] リンス液としては、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有機溶媒等が挙げられる。具体的なリンス処理の方法としては、浸漬処理、スプレー洗浄、スピンドライ等が挙げられる。

実施例

[0126] 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。

[0127] [重合体のM_w及びM_n]

重合体のM_w及びM_nは、以下に示す条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

GPCカラム：東ソー（株）のGPCカラム（「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本及び「G4000HXL」1本）

溶離液：テトラヒドロフラン

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

[0128] [¹³C-NMR分析]

¹³C-NMR分析は、核磁気共鳴装置（日本電子（株）の「JNM-EX400」）を使用して行った。

[0129] < [A] 重合体の合成 >

[合成例 1]

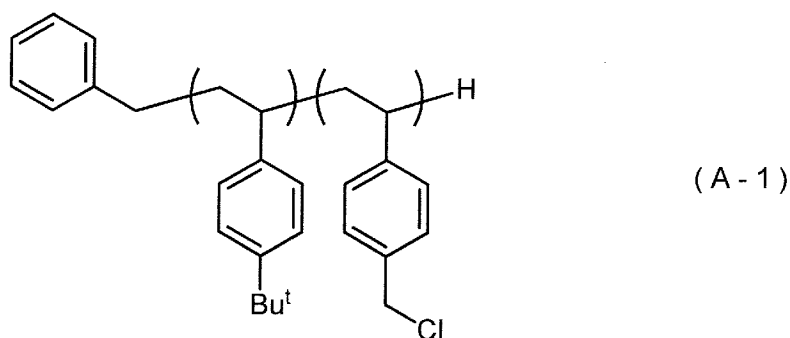
200 mL三口フラスコへ、ビスベンジルトリチオカーボナート 0.29 g (1 mmol)、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.054 g (0.33 mmol)、tert-ブチルスチレン 18.3 g (114 mmol) 及びアニソール 20 g を加えて、窒素下、80℃で5時間加熱撹拌した。次に、4-クロロメチルスチレン 0.85 mL (6 mmol) をシリンジで加え、さらに AIBN 0.054 g (0.33 mmol) を加え、窒素下、80℃で3時間加熱撹拌した。

得られた重合反応液をメタノール 500 g へ投入して沈殿精製させ、得られた沈殿物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 20 g に溶解させ、AIBN 0.66 g (4 mmol)、tert-ドデカンチオール 0.812 g (4 mmol) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 1 g を加えて、窒素下、90℃で2時間加熱撹拌した。

得られた反応液を濃縮してからテトラヒドロフラン (THF) 10 g で希釈した後、メタノール 500 g へ投入して沈殿精製させた。得られた薄黄色固体を減圧乾燥させ、下記式 (A-1) で表される重合体 13.6 g を得た。重合体 (A-1) の M_n は 5,890、 M_w は 7,300、 M_w/M_n は 1.24 であった。重合体 (A-1) における各構造単位の含有割合は、¹³C-NMR 分析の結果、tert-ブチルスチレン単位：4-クロロメチルスチレン単位 = 95 : 5 (モル%) であった。

[0130]

[化6]



[0131] [合成例2]

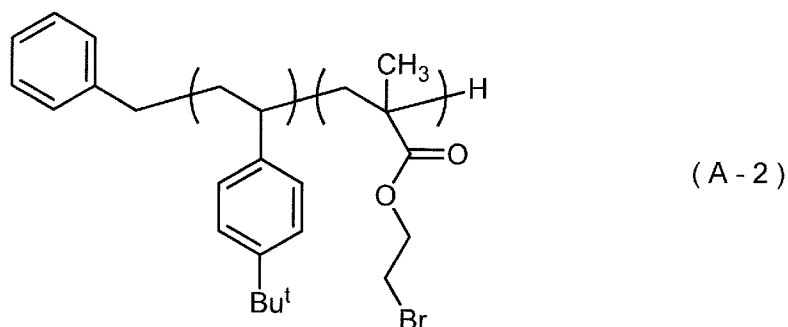
200 mL三口フラスコへ、ビスベンジルトリチオカーボナート0.29 g (1 mmol)、AIBN 0.054 g (0.33 mmol)、tert-ブチルスチレン18.3 g (114 mmol) 及びアニソール20 gを加えて、窒素下、80℃で5時間加熱撹拌した。次に、2-ブロモエチルメタクリレート1.16 g (6 mmol) をシリンジに加え、さらにAIBN 0.054 g (0.33 mmol) を加え、窒素下、80℃で3時間加熱撹拌した。

得られた重合反応液をメタノール500 gへ投入して沈殿精製させ、得られた沈殿物をPGMEA 20 gへ溶解させ、AIBN 0.66 g (4 mmol)、tert-ドデカンチオール0.812 g (4 mmol) 及びPGME 1 gを加えて、窒素下、90℃で2時間加熱撹拌した。

得られた反応液を濃縮してからTHF 10 gで希釈した後、メタノール500 gへ投入して沈殿精製させた。得られた薄黄色固体は減圧乾燥させ、下記式(A-2)で表される重合体13.2 gを得た。重合体(A-2)の M_n は5,780、 M_w は7,040、 M_w/M_n は1.22であった。重合体(A-2)における各構造単位の含有割合は、 ^{13}C -NMR分析の結果、tert-ブチルスチレン単位：2-ブロモエチルメタクリレート単位=95：5 (モル%)であった。

[0132]

[化7]

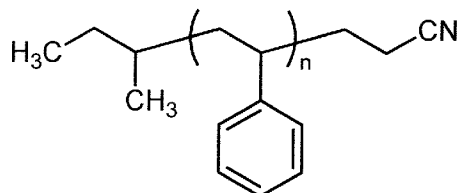


[0133] [合成例3]

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。次に、このTHFにsec-ブチリチウム (sec-BuLi) の1 Nシクロヘキサン溶液2.38 mL (2.30 mmol)を注入し、次いで、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、30分間熟成した。その後、3-ブロモプロピオニトリル0.19 mL (2.30 mmol)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メチルイソブチルケトン (MIBK) で置換した。得られた溶液に、シュウ酸2質量%水溶液1,000 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、Li塩を除去した。次に、超純水1,000 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を3回繰り返し、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°C で減圧乾燥させることで白色の下記式 (A-3) で表される重合体11.9 gを得た。

この重合体 (A-3) は、 M_w が5,600、 M_n が5,200、 M_w/M_n が1.08であった。

[0134] [化8]



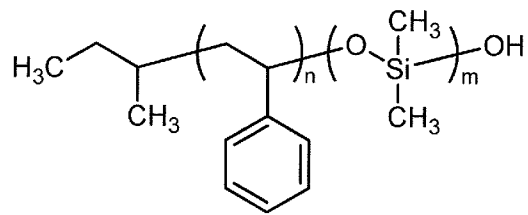
(A-3)

[0135] [合成例4]

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-BuLiの1 Nシクロヘキサン溶液2.47 mL (2.40 mmol)を注入し、次いで、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、120分間熟成した。その後、ヘキサメチルシクロトリシロキサン1.0 g (4.50 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。得られた溶液に、超純水1,000 gを注入し攪拌して、静置後、下層の水層を取り除いた。この操作を5回繰り返した後、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°C で減圧乾燥させることで白色の下記式(A-4)で表される重合体11.2 gを得た。この重合体(A-4)は、 M_w が6,200、 M_n が6,000、 M_w/M_n が1.04であった。重合体(A-4)における各構造単位の含有割合は、 ^{13}C -NMR分析の結果、スチレン単位：ジメチルシロキサン単位=96：4 (モル%)であった。

[0136]

[化9]



(A-4)

[0137] <組成物 (S) の調製>

[調製例 1]

[A] 重合体としての (A-1) 1.2 g に、[B] 溶媒としての (B-1) (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)) 98.8 g を加え、攪拌した後、0.45 μ m の細孔を有する高密度ポリエチレンフィルターにて濾過することにより、組成物 (S-1) を調製した。

[0138] [調製例 2 ~ 4]

下記表 1 に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は上記調製例 1 と同様にして、組成物 (S-2) ~ (S-4) を調製した。

[0139] [表1]

配合量(g)			調製例1	調製例2	調製例3	調製例4
組成物(S)			S-1	S-2	S-3	S-4
[A]重合体	A-1	a-Bz-PtBuSt-b-PBzCl	1.2			
	A-2	a-Bz-PtBuSt-b-PMEBr		1.2		
	A-3	PS- ω -CN			1.2	
	A-4	PS- ω -SiOH				1.2
[B]溶媒	B-1	PGMEA	98.8	98.8	98.8	98.8
固形分濃度(質量%)			1.2	1.2	1.2	1.2

[0140] <基材の処理>

各基材の表面について、以下の各処理を行った。

[ドライ処理-1]

8 インチチタニウム窒化膜基板を 3 cm $\times$ 3 cm に裁断し、N₂/H₂ (H₂; 3 体積%) 混合アッシングガスをチャンバー圧 50 Pa、フロー rate

を300 s c c m、処理時間5分の条件にて基板表面のドライ処理を行い、表面の酸化被覆膜除去及び活性水素官能基の生成を行った。また、シリコンオキサイド基板についても、 N_2/H_2 (H_2 ; 3体積%) 混合ガスにて表面処理を行った。

[0141] [ドライ処理－2]

8インチチタニウム窒化膜基板を3 c m×3 c mに裁断し、 O_2 アッシングガスをチャンバー圧30 P a、フロー r a t eを300 s c c m、処理時間1分の条件にて基板表面のドライ処理を行い、表面の酸化被覆膜除去及び活性水素官能基の生成を行った。また、シリコンオキサイド基板についても、 O_2 ガスにて表面処理を行った。

[0142] [酸処理]

8インチチタニウム窒化膜基板を3 c m×3 c mに裁断し、2質量%シュウ酸水溶液に浸漬させた後、窒素フローにて乾燥させ、表面の酸化被膜を除去した。また、シリコンオキサイド基板についても、2質量%シュウ酸水溶液にて表面処理を行った。

[0143] <膜の形成>

上記処理を行った各基材に対し、スピコーター（ミカサ（株）の「MS－M300」）を用いて、上記調製した組成物（S－1）～（S－4）を、1,500 r p m、20秒間にてスピコートした後、150℃で180秒間焼成した。得られた膜上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を吐出して1500 r p m、20秒間スピンドライする操作を3回繰り返し、リンス処理を行った。

実施例1及び2並びに比較例1及び2：ドライ処理－1を行った基材

実施例3及び4並びに比較例3及び4；ドライ処理－2を行った基材

実施例5及び6並びに比較例5及び6；酸処理を行った基材

[0144] （表面の接触角値の測定）

上記組成物の塗工及び焼成を行った基材について、表面の接触角値を接触角計（協和界面化学（株）の「D r o p m a s t e r D M－501」）

を用いて測定した。接触角値の測定値を下記表3～表5に合わせて示す。

[0145] <金属オキサイドブロッキング評価>

上記<膜の形成>において組成物の塗工及び焼成を行った各基材の表面について、膜の形成の状態を評価するため、ALDによるオキサイド層形成の抑制度を測定する金属オキサイドブロッキング評価を行った。

[ALD評価]

金属オキサイドブロッキング評価は、スタンフォード大学内のCambridge Nanotech FIJIを用い、下記表2に示す条件で行った。プレカーサーは、テトラキス（ジメチルアミノ）ハフニウムを用い、助触媒に水を用いた。ALDサイクルは、47 cycleに固定し、上記組成物の塗工及び焼成を行った基材について、オキサイド層形成の有無を確認した。

[0146] [表2]

Parameter	Value
Film type	ALD HfO ₂
Chamber	Cambridge Nanotech FIJI
Stage temp.	200 °C
Hf precursor	Tetrakis(dimethylamino)hafnium
Co-reactant	H ₂ O
Recipe timing	0.3 s Hf / 15 s purge / 0.06 s H ₂ O / 23 s purge
# cycles	47 cycles
Thickness on Si	5.4nm or 2.8nm (by ellipsometry)
Loading	Let stage cool for 15 mins before loading
Queue Time	<3 hours from pick-up

[0147] [XPS評価]

上記ALD評価後の被覆膜上のHf成分について、ESCA分析より定量した。ESCAは、（株）アルバックの「Quantum200」にて、100 μm φの条件から被覆膜成分及び基材成分を除いたHf成分をHf 4fにて定量したのち、パーセンテージを算出した。「HfO₂ blocking rate/wt %」の値が大きいほど、Hfブロッキング性能が高い

膜であることを意味する。

[0148] [表3]

ドライ処理－1		接触角値(°)		TiN
	組成物(S)	SiO ₂	TiN	HfO ₂ blocking rate/ wt%
blank	—	49.7	55	
実施例1	S-1	48.3	102	78
実施例2	S-2	46.3	99	68
比較例1	S-3	38	74	12
比較例2	S-4	92	56	10

[0149] [表4]

ドライ処理－2		接触角値(°)		TiN
	組成物(S)	SiO ₂	TiN	HfO ₂ blocking rate/ wt%
blank	—	<10	44	
実施例3	S-1	39.7	102	75
実施例4	S-2	42.5	98	64
比較例3	S-3	38	75	12
比較例4	S-4	92	56	10

[0150] [表5]

酸処理		接触角値(°)		TiN
	組成物(S)	SiO ₂	TiN	HfO ₂ blocking rate/ wt%
blank	—	42.5	<10	
実施例5	S-1	46.2	102	75
実施例6	S-2	42	99	62
比較例5	S-3	38	75	15
比較例6	S-4	92	56	12

[0151] 表3～表5の結果から、実施例の基板の製造方法によれば、表層に無機窒化物を含む基材(X)の表面に選択的に膜(Q)が形成されていることが分かる。従って、実施例の基板の製造方法によれば、無機窒化物を含む基材(X)の領域(I)に簡便かつ領域選択的に膜を形成することができる。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明の基板の製造方法によれば、無機窒化物を含む基材の表面に簡便か

つ領域選択的に膜を形成することができる。本発明のブロック共重合体は、当該基板の製造方法に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。

請求の範囲

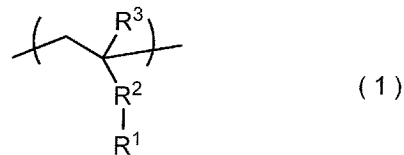
- [請求項1] 表層に無機窒化物を含む基材に、炭素数 5 以上の鎖の末端にハロゲン原子を含む基を有する重合体又は化合物により有機層を形成する工程と、
上記有機層の加熱により膜を形成する工程と
を備える基板の製造方法。
- [請求項2] 上記有機層形成工程前に、
上記基材に、
酸、塩基、過酸化物若しくはこれらの組み合わせを含有する液体、
水素、酸素、オゾン、窒素若しくはこれらの組み合わせを含有する
気体、又は
プラズマ
を接触させる工程
を備える請求項 1 に記載の基板の製造方法。
- [請求項3] 上記接触工程で基材に接触させる物が、水素及び窒素を含有する気体である請求項 2 に記載の基板の製造方法。
- [請求項4] 上記基材が、
表層に上記無機窒化物を含む第 1 領域と、
表層に上記無機窒化物を含まない第 2 領域と
を有し、上記膜形成工程において、上記膜が第 1 領域に選択的に形成される請求項 1、請求項 2 又は請求項 3 に記載の基板の製造方法。
- [請求項5] 上記無機窒化物が、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ケイ素又はこれらの組み合わせである請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の基板の製造方法。
- [請求項6] 上記第 2 領域における表層が無機単体、無機酸化物又はこれらの組み合わせを含む請求項 4 又は請求項 5 に記載の基板の製造方法。
- [請求項7] 上記膜形成工程後に、
上記膜のうちの上記第 2 領域に相当する部分をリンス液により除去

する工程

を備える請求項 4、請求項 5 又は請求項 6 に記載の基板の製造方法。

[請求項 8] 上記重合体が、主鎖の末端に下記式 (1) で表される構造単位を有する請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載の基板の製造方法。

[化 1]



(式 (1) 中、 R^1 は、炭素数 1 ～ 30 の 1 価のハロゲン化炭化水素基である。 R^2 は、単結合、 $-O-$ 又は $-COO-$ である。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 10 の 1 価の炭化水素基である。)

[請求項 9] 上記化合物が下記式 (2) で表される請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の基板の製造方法。

[化 2]



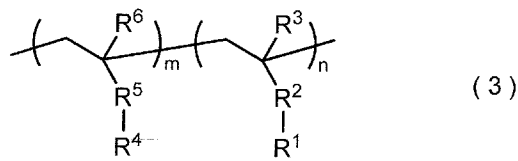
(式 (2) 中、 R^A は、炭素数 4 ～ 30 の 1 価の鎖状炭化水素基又は炭素数 4 ～ 30 の 1 価のフッ素化鎖状炭化水素基である。 R^B は、炭素数 1 ～ 10 の 1 価のハロゲン化鎖状炭化水素基である。)

[請求項 10] 上記化合物の標準沸点が 100℃ 以上 400℃ 以下である請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の基板の製造方法。

[請求項 11] 上記ハロゲン原子が塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の基板の製造方法。

[請求項 12] 下記式 (3) で表されるブロック共重合体。

[化3]



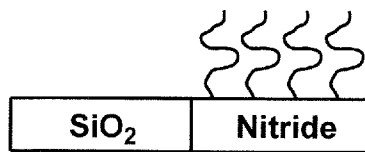
(式(3)中、 R^1 は、炭素数1～30の1価のハロゲン化炭化水素基である。 R^2 は、単結合、 ---O--- 又は ---COO--- である。 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 R^4 は、炭素数1～30の1価の炭化水素基である。 R^5 は、単結合、 ---O--- 又は ---COO--- である。 R^6 は、水素原子又は炭素数1～10の1価の炭化水素基である。 m は、5～1,000の整数である。 n は、1～100の整数である。)

[請求項13]

上記式(3)の R^1 のハロゲン化炭化水素基におけるハロゲン原子が、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子である請求項12に記載のブロック共重合体。

[図1]

Selective brush
on Nitride



Bake; 150°C/3min.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/009771

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08F 293/00(2006.01)i; B32B 37/06(2006.01)i

FI: B32B37/06; B32B9/00 A; B32B27/00 A; C08F293/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B9/00; B32B27/00; C08F293/00; B32B37/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); 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	WO 2018/043304 A1 (JSR CORPORATION) 08.03.2018 (2018-03-08) claims, paragraphs [0016]-[0022], table 2	1-7, 10-11 8-9, 12-13
X A	WO 2018/043729 A1 (JSR CORPORATION) 08.03.2018 (2018-03-08) claims, paragraphs [0043]-[0049], table 2	1-10, 12 11, 13
X A	DAVID, E. Bergbreiter et al., "Poly(4-tert- butylstyrene) as a Soluble Polymer Support in Homogeneous Catalysis", Organic Letters, 13 June 2003, vol. 5, no. 14, pp. 2445-2447, DOI: 10.1021/o103655r p. 2446	12-13 1-11
A	JP 2018-507301 A (AZ ELECTRONIC MATERIALS (LUXEMBOURG) S.À.R.L.) 15.03.2018 (2018-03-15) entire text	1-13
A	JP 10-212392 A (KURARAY CO., LTD.) 11.08.1998 (1998-08-11) entire text	1-13



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 May 2020 (26.05.2020)Date of mailing of the international search report
09 June 2020 (09.06.2020)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/009771

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/043304 A1	08 Mar. 2018	US 2019/0198316 A1 claims, paragraphs [0017]-[0035], table 1	
WO 2018/043729 A1	08 Mar. 2018	KR 10-2019-0045172 A US 2019/0194365 A1 claims, paragraphs [0082]-[0096], table	
JP 2018-507301 A	15 Mar. 2018	US 2016/0244557 A1 EP 3259292 A1 CN 107257813 A	
JP 10-212392 A	11 Aug. 1998	KR 10-2017-0140171 A (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08F 293/00(2006.01)i; B32B 37/06(2006.01)i FI: B32B37/06; B32B9/00 A; B32B27/00 A; C08F293/00		
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）） B32B9/00; B32B27/00; C08F293/00; B32B37/06		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); CPlus/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	WO 2018/043304 A1 (J S R株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08)	1-7, 10-11
A	請求の範囲、[0016]～[0022]、表2	8-9, 12-13
X	WO 2018/043729 A1 (J S R株式会社) 08.03.2018 (2018-03-08)	1-10, 12
A	請求の範囲、[0043]～[0049]、表2	11, 13
X	David E. Bergbreiter et al., Poly(4-tert-butylstyrene) as a Soluble Polymer Support in Homogeneous Catalysis, Organic Letters, 2003.06.13, Vol.5, No.14, pp.2445-2447, DOI: 10.1021/ol103655r	12-13
A	p.2446	1-11
A	JP 2018-507301 A (アーゼッド・エレクトロニック・マテリアルズ(ルクセンブルグ) ソシエテ・ア・レスポンサビリテ・リミテ) 15.03.2018 (2018-03-15)	1-13
	全文	
A	JP 10-212392 A (株式会社クラレ) 11.08.1998 (1998-08-11)	1-13
	全文	
☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 26.05.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 團野 克也 4S 5279 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/009771

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/043304	A1	08.03.2018	US 2019/0198316 A1 Claims, [0017]-[0035], Table 1 KR 10-2019-0045172 A	
WO	2018/043729	A1	08.03.2018	US 2019/0194365 A1 Claims, [0082]-[0096], Table	
JP	2018-507301	A	15.03.2018	US 2016/0244557 A1 EP 3259292 A1 CN 107257813 A KR 10-2017-0140171 A	
JP	10-212392	A	11.08.1998	(ファミリーなし)	