



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0043342
(43) 공개일자 2025년03월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08F 230/08</i> (2006.01) <i>C08F 220/18</i> (2006.01)
 <i>C09D 133/06</i> (2006.01) <i>C09D 143/04</i> (2006.01)
 <i>C09K 3/00</i> (2006.01) <i>G02B 5/20</i> (2022.01)
 <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>G03F 7/075</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>C08F 230/085</i> (2022.08)
 <i>C08F 220/18</i> (2022.08)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7042621
 (22) 출원일자(국제) 2023년07월06일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2024년12월23일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2023/025056
 (87) 국제공개번호 WO 2024/024440
 국제공개일자 2024년02월01일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2022-121730 2022년07월29일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 디아이씨 가부시끼가이샤
 일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58</p> <p>(72) 발명자
 우에노 준페이
 일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내</p> <p>(74) 대리인
 문두현</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 함유 공중합체, 레벨링제, 코팅 조성물, 레지스트 조성물, 컬러 필터 및 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법**

(57) 요약

환경 부하를 저감할 수 있고, 또한 도막 표면에 있어서의 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생의 억제 효과를 부여하는 실리콘(silicone) 함유 공중합체를 제공한다. 구체적으로는, 하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를, 적어도 중합 성분으로서 포함하는, 실리콘 함유 공중합체.

(52) CPC특허분류

C09D 133/06 (2013.01)

C09D 143/04 (2013.01)

C09K 3/00 (2013.01)

G02B 5/20 (2022.01)

G03F 7/004 (2013.01)

G03F 7/075 (2013.01)

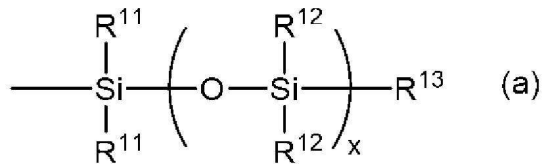
명세서

청구범위

청구항 1

하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를, 적어도 중합 성분으로서 포함하는, 실리콘(silicone) 함유 공중합체.

[화 1]



(상기 일반식(a) 중,

R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기 또는 -OSi(R¹⁴)₃로 표시되는 기(R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~3의 알킬기)이고,

R¹²은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

R¹³은, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

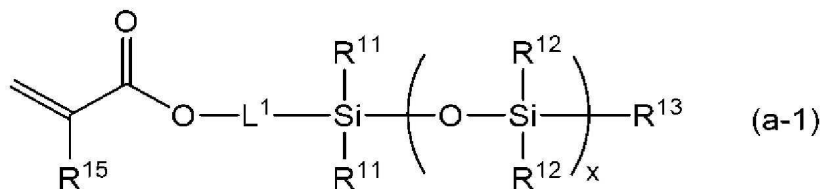
x는 반복수를 나타내는 수평균값이고, 1~5의 정수이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합성 단량체(A)가 하기 일반식(a-1)으로 표시되는 화합물인, 청구항 1에 기재된 실리콘 함유 공중합체.

[화 2]



(상기 일반식(a-1) 중,

R¹¹, R¹², R¹³ 및 x는, 각각 상기 일반식(a)의 R¹¹, R¹², R¹³ 및 x와 동일하고,

R¹⁵은 수소 원자 또는 메틸기이고,

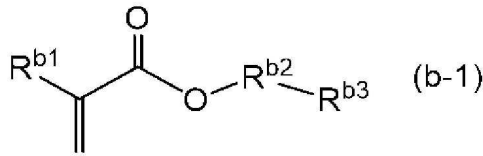
L¹은 2가의 유기기이다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합성 단량체(B)가, 하기 일반식(b-1)으로 표시되는 중합성 단량체인 실리콘 함유 공중합체.

[화 3]



(상기 일반식(b-1) 중,

R^{b1} 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

R^{b2} 은, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 6~18의 아릴렌기, 또는, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 6~18의 아릴렌기 및 에테르 결합(-O-)에서 선택되는 2종 이상의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기이고,

R^{b3} 은, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기이다.)

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기가 다리 걸친(bridged) 환 구조를 갖는, 실리콘 함유 공중합체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 다리 걸친 환 구조를 갖는 환상 탄화 수소 골격 구조를 포함하는 기가, 아다만탄환, 디시클로펜탄환, 디시클로펜텐환, 노르보르난환, 노르보르넨환, 시클로헥산환 또는 이소보르난환인, 실리콘 함유 공중합체.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

중량 평균 분자량(Mw)이 3,000~80,000인, 실리콘 함유 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

불소 원자를 포함하지 않는, 실리콘 함유 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유 공중합체를 포함하는, 레벨링제.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유 공중합체를 포함하는, 코팅 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 실리콘 함유 공중합체와 착색제를 함유하는, 레지스트 조성물.

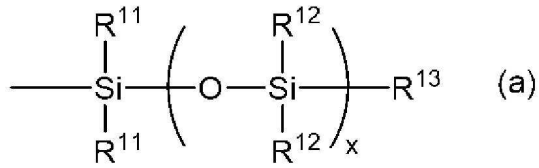
청구항 11

제10항에 기재된 레지스트 조성물의 도막층이 기관 상에 형성되어 있는, 필터 필터.

청구항 12

하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를 중합시키는, 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법.

[화 4]



(상기 일반식(a) 중,

R^{11} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기 또는 $-\text{OSi}(\text{R}^{14})_3$ 로 표시되는 기(R^{14} 은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~3의 알킬기)이고,

R^{12} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

R^{13} 은, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

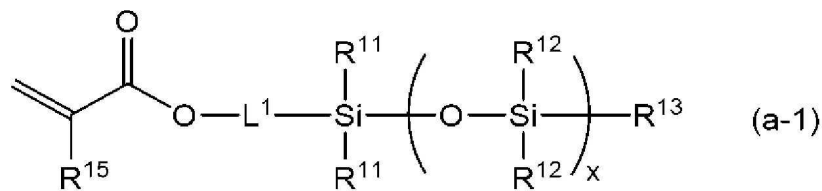
x 는 반복수를 나타내는 수평균값이고, 1~5의 정수이다.)

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 중합성 단량체(A)가 하기 일반식(a-1)으로 표시되는 화합물인, 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법.

[화 5]



(상기 일반식(a-1) 중,

R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 x 는, 각각 상기 일반식(a)의 R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 x 와 동일하고,

R^{15} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

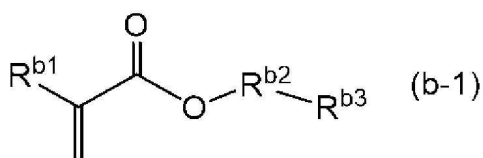
L^1 은 2가의 유기기이다.)

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 중합성 단량체(B)가, 하기 일반식(b-1)으로 표시되는 중합성 단량체인 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법.

[화 6]



(상기 일반식(b-1) 중,

R^{b1} 은, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

R^{b2}은, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 6~18의 아릴렌기, 또는, 탄소 원자수 1~10의 알킬렌기, 탄소 원자수 6~18의 아릴렌기 및 에테르 결합(-O-)에서 선택되는 2종 이상의 조합으로 이루어지는 2가의 연결기이고, R^{b3}은, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기이다.)

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기가 다리 걸친 환 구조를 갖는, 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다리 걸친 환 구조를 갖는 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기가, 아다만탄환, 디시클로펜탄환, 디시클로펜텐환, 노르보르난환, 노르보르넨환, 시클로헥산환 또는 이소보르난환인, 실리콘 함유 공중합체.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 중합 성분이 랜덤 공중합법 또는 리빙 공중합법으로 공중합되는, 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 실리콘(silicone) 함유 공중합체, 레벨링제, 코팅 조성물, 레지스트 조성물, 컬러 필터 및 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 컬러 액정 디스플레이 등에 사용되는 컬러 필터는, 일반적으로 적(R), 녹(G), 청(B)의 각 화소와, 그 사이에 표시 콘트라스트 향상 등의 목적으로 블랙 매트릭스(BM)가 형성된 기본 구성을 갖는다.

[0003] 컬러 필터에 있어서의 이들 R, G, B 각 화소 및 BM의 표면은 높은 평활성이 요구되고 있으며, 그러기 위해서는 컬러레지스트 조성물을 도포할 때에는 균일한 막두께로, 또한 도포 불균일, 시싱(cissing)을 발생시키지 않고, 색 불균일이 되지 않도록 도포를 행할 필요가 있다.

[0004] 레벨링제는, 도료 조성물, 컬러레지스트 조성물 등의 코팅 조성물을 도공해서 얻어지는 도막을 평활화하기 위해 첨가된다. 구체적으로는, 레벨링제를 컬러레지스트 조성물에 첨가함으로써, 얻어지는 도막의 평활성을 향상하고, 적(R), 녹(G), 청(B)의 화소, 및, 이들 화소 사이에 형성된 블랙 매트릭스(BM)의 표면이 높은 평활성을 나타낼 수 있어, 색 불균일이 적은 컬러 필터로 할 수 있다.

[0005] 또한, 컬러 필터는, 적, 녹, 청의 각 화소에 있어서, 원하는 색상이 요구된다. 이와 같은 요망이 있는 가운데, 예를 들면, 명도가 우수한 C.I. 피그먼트 레드 254나 C.I. 피그먼트 옐로우 139 등의 안료는, 이들을 포함하는 도막의 건조 공정에 있어서 승화하기 쉽고, 또한 그 분자 간 상호 작용에 의해서 결정화물이나 응집체로서 성장하기 쉽다는 성질을 갖는다. 그 때문에, 도막 내부로부터 승화한 안료 분자가 도막 표면에서 결정화 및/또는 응집하여, 이물이 발생하게 되는 경우가 있다. 도막의 표면에 이물이 발생하면 광산란이 생김으로써, 원하는 색상을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다.

[0006] 또한, 도막 표면에 안료의 승화에서 유래하는 이물이 발생함으로써 도막 표면으로부터 내부에 걸쳐서 안료의 함유 비율이 변화하는 것에 의해서도, 원하는 색상을 얻는 것이 곤란해지는 경우가 있다. 이와 같이, 도막 표면에 생기는 안료의 승화에 기인하는 결정화물이나 응집물 등의 이물의 발생은, 화소의 색 불균일의 원인이 될 우려가 있다.

[0007] 화소의 색 불균일을 억제하는 레벨링제로서, 종래, 불소 원자를 포함하는 레벨링제가 제안되어 있다(특허문헌

1).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 국제 공개 2017/145771호

발명의 내용

해결하려는 과제

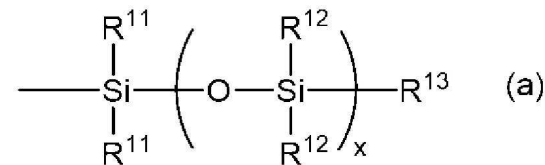
[0009] 불소 원자를 포함하는 레벨링제는 환경 부하가 높고, 근래의 환경 규제의 강화나 환경 의식이 더욱 높아짐에 따른 대체 기술이 요구되고 있다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 환경 부하를 저감할 수 있고, 또한 도막 표면에 있어서의 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생의 억제 효과를 부여하는 실리콘 함유 공중합체를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 행한 결과, 실리콘 함유 공중합체에 대해서, 특정 기로 표시되는 중합성 단량체(A)와, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를 적어도 중합 성분으로서 포함함으로써, 환경 부하를 저감할 수 있고, 또한 도막 표면에 있어서의 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생의 억제 효과를 부여하는 실리콘 함유 공중합체가 얻어지는 것을 알아내서, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] 즉, 본 발명은, 하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를, 적어도 중합 성분으로서 포함하는, 실리콘 함유 공중합체에 관한 것이다.



[0013]

[0014] (상기 일반식(a) 중,

[0015] R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기 또는 -OSi(R¹⁴)₃로 표시되는 기(R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~3의 알킬기)이고,

[0016] R¹²은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

[0017] R¹³은, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

[0018] x는 반복수를 나타내는 수평균값이고, 1~5의 정수이다.)

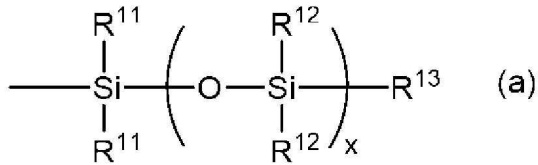
[0019] 또한, 본 발명은, 상기 실리콘 함유 공중합체를 포함하는, 레벨링제에 관한 것이다.

[0020] 또한, 본 발명은, 상기 실리콘 함유 공중합체를 포함하는, 코팅 조성물에 관한 것이다.

[0021] 또한, 본 발명은, 상기 실리콘 함유 공중합체와 착색제를 함유하는, 레지스트 조성물에 관한 것이다.

[0022] 또한, 본 발명은, 상기 레지스트 조성물의 도막층이 기판 상에 형성되어 있는, 컬러 필터에 관한 것이다.

[0023] 또한, 본 발명은, 하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를 중합시키는, 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법에 관한 것이다.



[0024]

[0025]

[0026]

[0027]

[0028]

[0029]

(상기 일반식(a) 중,

R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1-6의 알킬기 또는 -OSi(R¹⁴)₃로 표시되는 기(R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1-3의 알킬기)이고,

R¹²은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1-6의 알킬기이고,

R¹³은, 탄소 원자수 1-6의 알킬기이고,

x는 반복수를 나타내는 수평균값이고, 1-5의 정수이다.)

발명의 효과

[0030]

본 발명에 따르면, 환경 부하를 저감할 수 있고, 또한 도막 표면에 있어서의 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생의 억제 효과를 부여하는 실리콘 함유 공중합체를 제공할 수 있다. 또한, 당해 실리콘 함유 공중합체를 사용한, 레벨링제, 코팅 조성물, 레지스트 조성물, 컬러 필터를 제공할 수 있다.

[0031]

또한, 본 발명에 의해, 상기 실리콘 함유 공중합체의 제조 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032]

이하, 본 발명의 일 실시형태에 대해서 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적의 변경을 가하여 실시할 수 있다.

[0033]

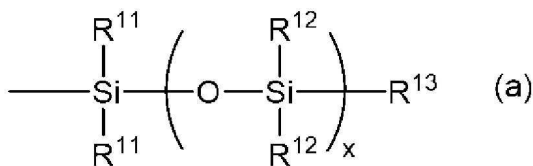
본원 명세서에 있어서 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트와 메타크릴레이트 중 한쪽 또는 양쪽을 의미한다.

[0034]

[실리콘 함유 공중합체]

[0035]

본 발명의 실리콘 함유 공중합체(이하, 간단히 「본 발명의 공중합체」라고 하는 경우가 있음)는, 하기 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체(A) 및 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)를 적어도 중합 성분으로 하는 공중합체이다.



[0036]

[0037]

(상기 일반식(a) 중,

[0038]

R¹¹은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1-6의 알킬기 또는 -OSi(R¹⁴)₃로 표시되는 기(R¹⁴은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1-3의 알킬기)이고,

[0039]

R¹²은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1-6의 알킬기이고,

[0040]

R¹³은, 탄소 원자수 1-6의 알킬기이고,

[0041]

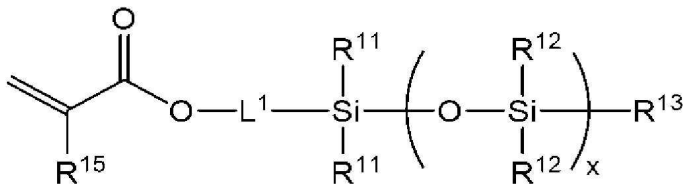
x는 반복수를 나타내는 수평균값이고, 1-5의 정수이다.)

[0042]

본 발명의 공중합체에서는, 부피가 큰 환상 탄화수소 골격을 포함하는 기를 가짐으로써, 공중합체를 강직하게 하고 있다. 일반식(a)으로 표시되는 기가 도막의 표면(계면)에 편석(偏析)하며, 또한, 공중합체가 강직한 구조임으로써 계면에 리지드(rigid)(치밀)한 박막을 형성시킬 수 있다. 리지드한 박막에 의해, 착색제의 승화를 물

리적으로 블록(block)하고 있는 것으로 추측할 수 있다.

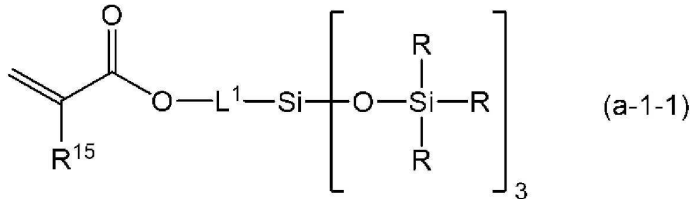
- [0043] 또, 본 발명에 있어서 「중합성 단량체」란, 중합성 불포화기를 갖는 화합물이라는 의미이고, 중합성 단량체(A) 및 중합성 단량체(B)가 갖는 중합성 불포화기로서는, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐에테르기, 알릴기, 스티릴기, 말레이미드기 등의 C=C 함유기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 원료의 입수 용이성이나 중합 반응성이 양호한 점에서, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기가 바람직하다.
- [0044] 또한, 중합성 단량체가 갖는 중합성 불포화기의 수는 하나여도 되고, 둘 이상이어도 된다.
- [0045] 본 발명에 있어서 「중합 성분」이란, 중합체를 구성하는 성분이라는 의미이고, 중합체를 구성하지 않는 용매나 중합개시제 등은 포함하지 않는다.
- [0046] 상기 일반식(a)에 있어서, R¹¹은, 바람직하게는 메틸기 또는 트리메틸실록시기이고, R¹² 및 R¹³은, 바람직하게는 메틸기이다.
- [0047] 상기 일반식(a)에 있어서, x는 1~5의 정수로 함으로써, 본 발명의 공중합체는 높은 표면 장력 저하능을 발현할 수 있고, 레지스트 조성물이나 코팅 조성물로 했을 때에, 조성물의 표면(계면)에 편재하기 쉬워짐으로써, 안료 분자의 승화에 의한 도막 내부로부터 표면의 이물의 발생을 억제할 수 있다고 추측된다.
- [0048] 또, 본 발명에 있어서 「x의 수평균값」이란, 본 발명의 중합체를 구성하는 중합성 단량체(A)에 대해서, 중합성 단량체 하나 당의 실록산 결합의 반복 단위수의 평균을 의미한다.
- [0049] 본 발명의 중합체 중의 x의 수평균값은, 본 발명의 중합체의 수평균 분자량으로부터 산출할 수 있다.
- [0050] 중합성 단량체(A)는, 바람직하게는 하기 일반식(a-1)으로 표시되는 화합물이다.



- [0051] (상기 일반식(a-1) 중,
- [0052] R¹¹, R¹², R¹³ 및 x는, 각각 상기 일반식(a)의 R¹¹, R¹², R¹³ 및 x와 동일하고,
- [0053] R¹⁵은 수소 원자 또는 메틸기이고,
- [0054] L¹은 2가의 유기기이다.)
- [0055] L¹의 2가의 유기기는, 바람직하게는 단결합, 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기이다.
- [0056] L¹의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-노닐렌기, n-데실렌기, n-도데실렌기, 이소프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 2-메틸헥실렌기, 테트라메틸에틸렌기 등을 들 수 있다.
- [0057] L¹의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~15의 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이고, 더 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기 또는 이소프로필렌기이다.
- [0058] L¹의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기는, 예를 들면 상기 알킬렌기 중의 하나의 -CH₂-가 -O-로 치환된 기이다.
- [0059] L¹의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~15의 알킬렌옥시기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~8의 알킬렌옥시기이고, 더 바람직하게는 메틸렌옥시기, 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기, 옥시트리메틸렌기, 부틸렌옥시기, 옥시테트라메틸렌기, 펜틸렌옥시기, 헵틸렌옥시기 또는 옥틸렌옥시기이다.

[0061] L¹의 2개의 유기기가, 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기인 경우, 이들 2개의 유기기는, -CH₂-의 일부가 카르보닐기(-C(=O)-), 페닐렌기, 아마이드 결합 또는 우레탄 결합으로 치환되어 있어도 되고, 또한 탄소 원자에 수산기 등이 치환해 있어도 된다.

[0062] 상기 일반식(a-1)으로 표시되는 화합물이 갖는 실리콘쇄의 길이는, 상기 x가 3 이하인 것이 바람직하고, 상기 x가 1인 것이 보다 바람직하다. 상기 일반식(a-1)으로 표시되는 화합물로서는, 구체적으로는, 하기 일반식(a-1-1)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.



[0063]

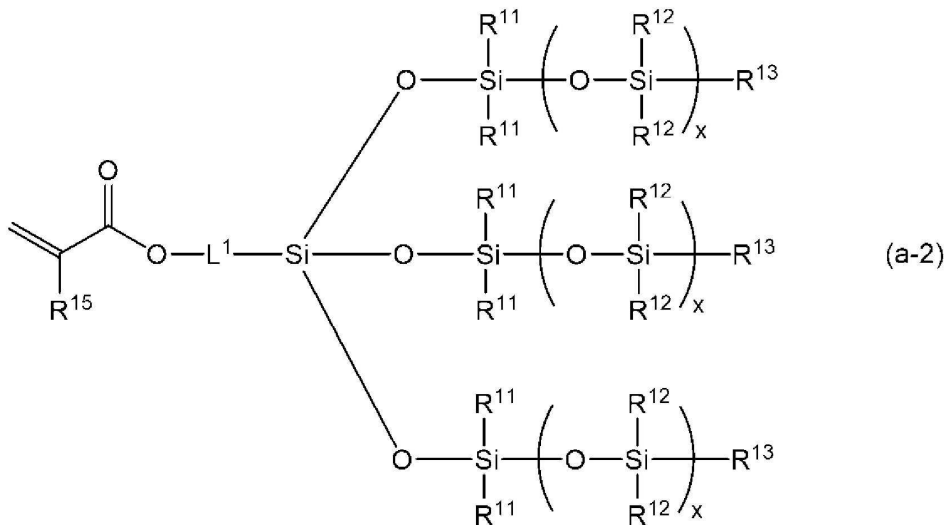
[0064] (상기 일반식(a-1-1) 중,

[0065] 복수의 R은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~3의 알킬기이고,

[0066] R¹⁵은 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0067] L¹은 상기 일반식(a-1)과 동일하다.)

[0068] 또한, 중합성 단량체(A)는, 하기 일반식(a-2)으로 표시되는 화합물이어도 된다.



[0069]

[0070] (상기 일반식(a-2) 중,

[0071] R¹¹, R¹², R¹³ 및 x는, 각각 상기 일반식(a)의 R¹¹, R¹², R¹³ 및 x와 동일하고, L¹은 상기 일반식(a-1)과 동일하다.

[0072] R¹⁵은 수소 원자 또는 메틸기이다.)

[0073] 상기 일반식(a-2)으로 표시되는 화합물이 갖는 실리콘쇄의 길이는, 상기 x가 3 이하인 것이 바람직하고, 상기 x가 1인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 중합성 단량체(A)는, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있고, 시판품을 사용해도 된다.

[0075] 중합성 단량체(A)의 구체예로서는, α-(3-메타크릴로일옥시)프로필폴리디메틸실록산, 3-(메타크릴로일옥시)프로필트리스(트리메틸실록시)실란 등을 들 수 있다.

[0076] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체의 중합 성분인, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체(B)는, 예를 들면 공중합체를 강직하게 하는 기능을 갖는다. 또한, 상용성을 담보하는 기능을 갖는다.

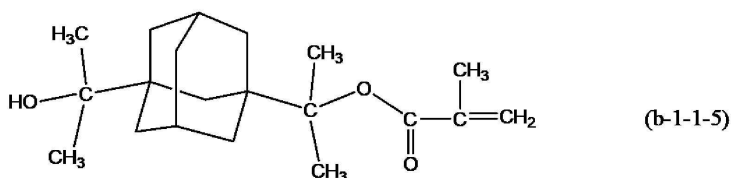
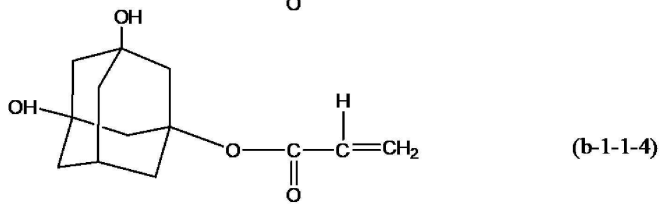
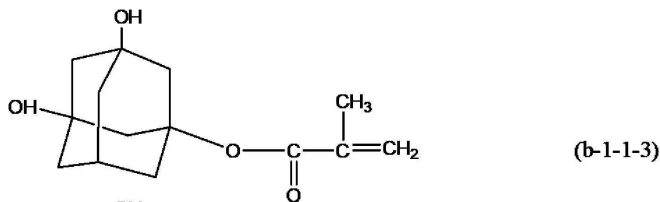
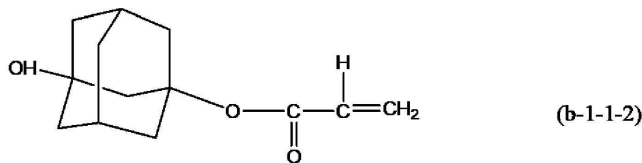
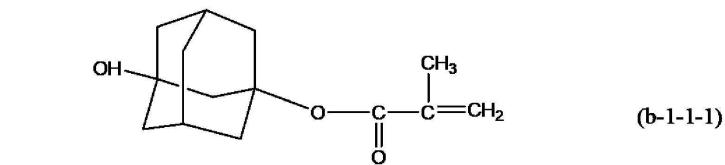
[0091] (식 중, Z는 반응성 관능기를 표시하고, X 및 Y는 2개의 유기기 또는 단결합을 표시하고, R^{b1}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 표시한다.)

[0092] 상기 반응성 관능기로서는, 예를 들면, 수산기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 카르복시기, 카르복시산할라이드기, 산무수물기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 얻어지는 공중합체를 사용해서 레지스트 조성물이나 코팅 조성물을 제조할 때에, 조성물 중의 배합 성분과의 상용성이 양호한 공중합체가 얻어지는 점에서 수산기가 바람직하다.

[0093] 상기 일반식(b-1-1) 중의 -X-Z로 표시되는 상기 반응성 관능기를 갖는 유기기 및 Y의 결합 위치는, 아다만탄환 중 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 되고, 또한, -X-Z에 대해서는 둘 이상 갖고 있어도 된다. 또한, 상기 일반식(b-1-1) 중의 X 및 Y는 2개의 유기기 또는 단결합이지만, 이 2개의 유기기로서는, 메틸렌기, 프로필기, 이소프로필렌기 등의 탄소 원자수 1~8의 알킬렌기를 들 수 있다.

[0094] 또한, 상기 식(b-1-2)으로 표시되는 화합물에 있어서, (메타)아크릴로일기는, 아다만탄환 중의 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 된다.

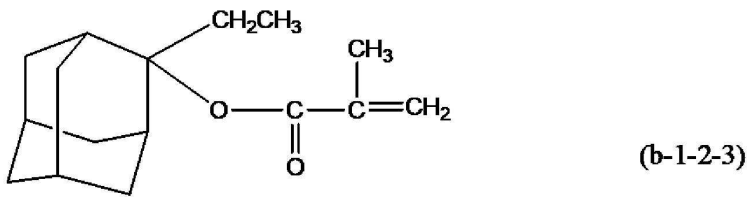
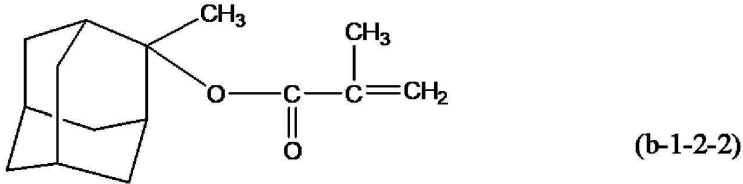
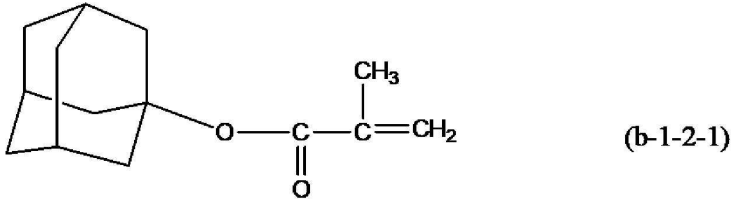
[0095] 상기 일반식(b-1-1)로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0096]

[0097] 또한, 일반식(b-1-2)으로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0098] [화 10]

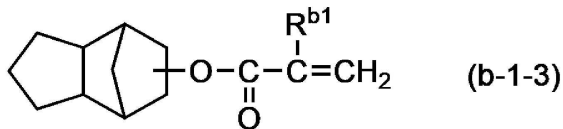


[0099]

[0100] 아다만탄환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체 중에서도, 얻어지는 공중합체를 사용해서 레지스트 조성물을 제조할 때에, 조성물 중의 배합 성분과의 상용성이 양호한 랜덤 공중합체가 얻어지는 점에서 상기 식(b-1-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하고, 상기 식(b-1-2-1)으로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다.

[0101] 이하, 본 발명에서 중합성 단량체(B)로서 바람직하게 사용할 수 있는 디시클로펜탄환과 중합성 불포화기를 갖는 중합성 단량체에 대하여 설명한다.

[0102] 상기 디시클로펜탄환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 하기 식(b-1-3)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

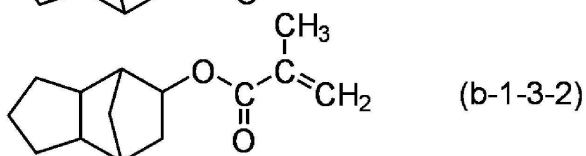
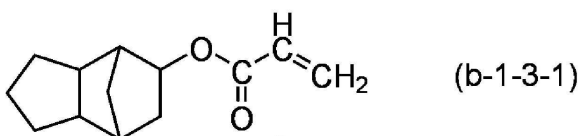


[0103]

[0104] (식 중, R^{b1}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

[0105] 또한, 상기 식(b-1-3)으로 표시되는 화합물에 있어서, (메타)아크릴로일기는, 디시클로펜탄환 중의 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 된다.

[0106] 상기 일반식(b-1-3)으로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

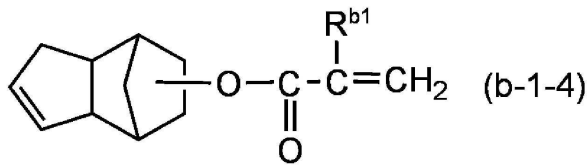


[0107]

[0108] 디시클로펜탄환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체 중에서도, 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생을 억제할 수 있는 레지스트 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 식(b-1-3-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0109] 이하, 본 발명에서 중합성 단량체(b-1)로서 바람직하게 사용할 수 있는 디시클로펜텐환과 중합성 불포화기를 갖는 중합성 단량체에 대하여 설명한다.

[0110] 상기 디시클로펜텐환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 하기 식(b-1-4)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

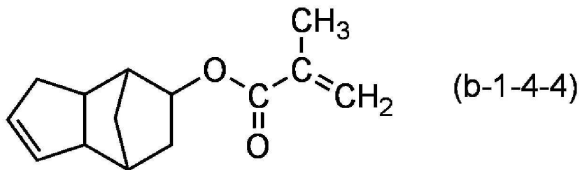
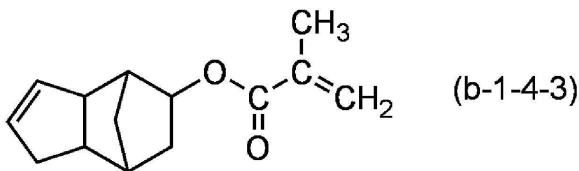
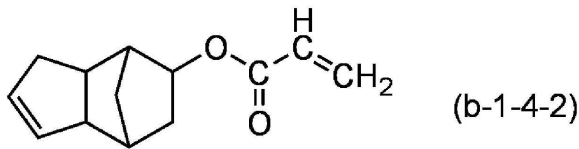
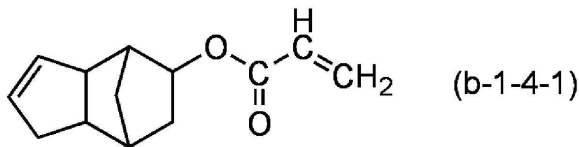


[0111]

[0112] (식 중, R^{b1}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

[0113] 또한, 상기 식(b-1-4)으로 표시되는 화합물에 있어서, (메타)아크릴로일기는, 디시클로펜텐환 중의 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 된다.

[0114] 상기 일반식(b-1-4)으로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

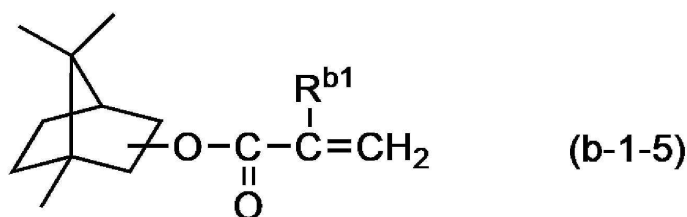


[0115]

[0116] 디시클로펜텐환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체 중에서도, 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생을 억제할 수 있는 레지스트 조성물이 얻어지는 점에서 상기 식(b-1-4-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0117] 이하, 본 발명에서 중합성 단량체(b-1)로서 바람직하게 사용할 수 있는 노르보르난환과 중합성 불포화기를 갖는 중합성 단량체에 대하여 설명한다.

[0118] 상기 노르보르난환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 하기 식(b-1-5)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



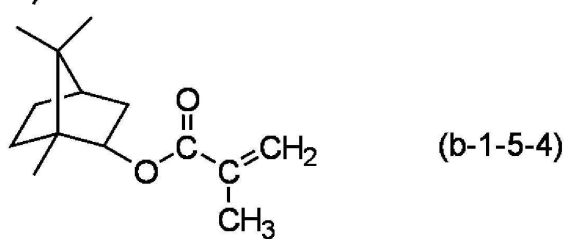
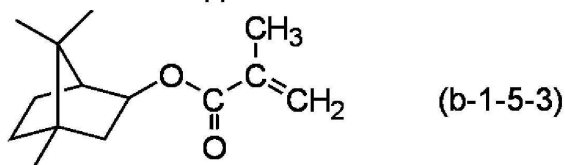
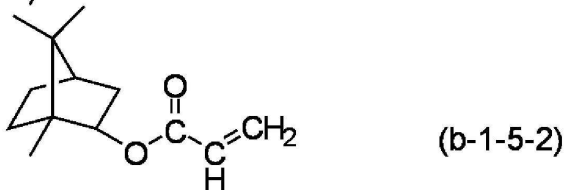
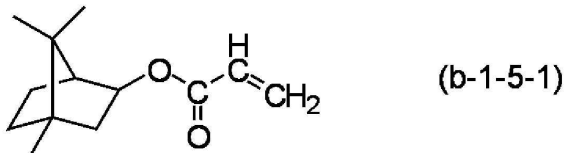
[0119]

- 14 -

[0120] (식 중, R^{b1}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

[0121] 또한, 상기 식(b-1-5)으로 표시되는 화합물에 있어서, (메타)아크릴로일기를, 노르보르넨환 중의 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 된다.

[0122] 상기 일반식(b-1-5)으로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

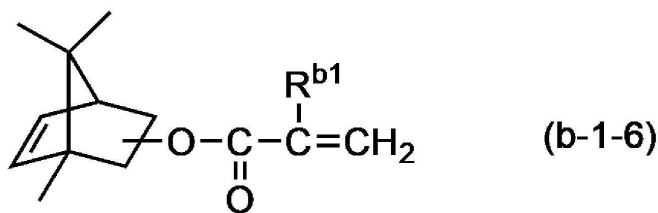


[0123]

[0124] 노르보르넨환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체 중에서도, 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생을 억제할 수 있는 레지스트 조성이 얻어지는 점에서, 상기 식(b-1-5-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0125] 이하, 본 발명에서 중합성 단량체(b-1)로서 바람직하게 사용할 수 있는 노르보르넨환과 중합성 불포화기를 갖는 중합성 단량체에 대하여 설명한다.

[0126] 상기 노르보르넨환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 하기 식(b-1-6)으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.

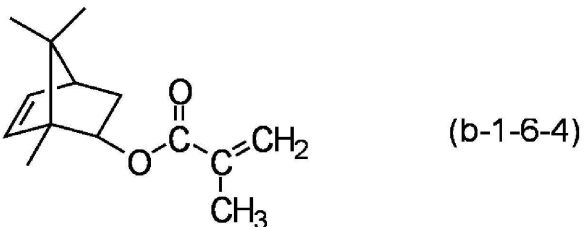
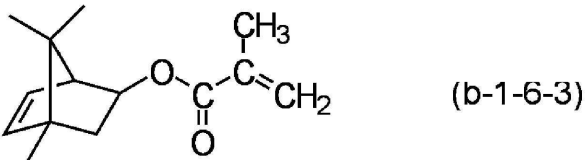
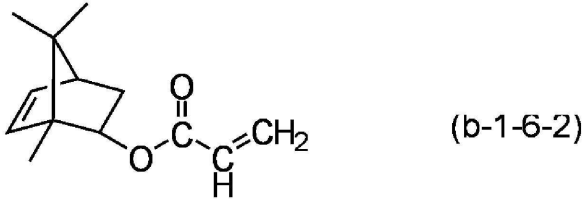
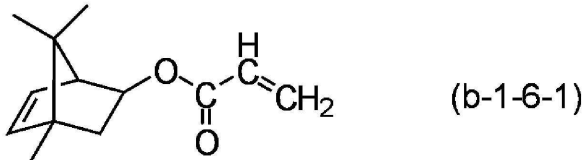


[0127]

[0128] (식 중, R^{b1}은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~6의 알킬기를 나타낸다.)

[0129] 또한, 상기 식(b-1-6)으로 표시되는 화합물에 있어서, (메타)아크릴로일기를, 노르보르넨환 중의 어느 탄소 원자에 결합하고 있어도 된다.

[0130] 상기 일반식(b-1-6)으로 표시되는 중합성 단량체의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 하기로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0131]

[0132]

노르보르넨환과 (메타)아크릴로일기를 갖는 중합성 단량체 중에서도, 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생을 억제할 수 있는 레지스트 조성물이 얻어지는 점에서, 상기 식(b-1-6-2)으로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0133]

중합성 단량체(B)는, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0134]

또한, 중합성 단량체(B)는, 시판품을 사용해도 된다.

[0135]

본 발명의 실리콘 함유 공중합체를 구성하는 중합성 단량체(B)는 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.

[0136]

중합성 단량체(A) 및 중합성 단량체(B)를 적어도 중합 성분으로 하는 공중합체인 실리콘 함유 공중합체의 중합 형식은 특히 한정되지 않고, 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)의 랜덤 공중합체여도 되고, 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)의 블록 공중합체여도 된다.

[0137]

실리콘 함유 공중합체에 있어서의 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)의 질량비는, 예를 들면 중합성 단량체(A):중합성 단량체(B)=10:90~90:10이고, 바람직하게는 중합성 단량체(A):중합성 단량체(B)=10:90~80:20이고, 보다 바람직하게는 중합성 단량체(A):중합성 단량체(B)=20:80~80:20이고, 더 바람직하게는 30:70~80:20이고, 특히 바람직하게는 중합성 단량체(A):중합성 단량체(B)=51:49~80:20이다.

[0138]

본 발명의 실리콘 함유 공중합체는, 중합성 단량체(A)와, 중합성 단량체(B)와의 공중합체이면 되고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 중합성 단량체(A) 및 중합성 단량체(B) 이외의 중합성 단량체의 구성 단위를 포함해도 된다.

[0139]

본 발명의 공중합체는, 바람직하게는 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)로 실질적으로 이루어지는 공중합체이고, 보다 바람직하게는 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)만으로 이루어지는 공중합체이다. 여기에서 「실질적으로 이루어지는」이란, 본 발명의 공중합체에 있어서의 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)의 합계의 함유 비율이, 80질량% 이상, 90질량% 이상, 95질량% 이상, 또는 99질량% 이상인 경우를 말한다.

[0140]

본 발명의 실리콘 함유 공중합체는, 불소 원자를 포함하지 않으면 바람직하다. 본 발명의 실리콘 함유 공중합체가 불소 원자를 포함하지 않음으로써 내용제성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 실리콘 함유 공중합체가 불소 원자 프리의 수지임으로써, 환경에 대한 축적성이 낮아져서, 환경 부하를 저감할 수 있다.

[0141]

본 발명의 실리콘 함유 공중합체의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 3,000~80,000의 범위이고, 보다 바람직하게는 4,000~50,000의 범위이다.

- [0142] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체의 중량 평균 분자량은 실시예에 기재된 방법으로 측정한다.
- [0143] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체에 있어서의 중합성 단량체(A)에서 유래하는 구조의 비율은, 예를 들면 10~80질량%의 범위이고, 바람직하게는 20~80질량%의 범위이고, 더 바람직하게는 30~80질량%의 범위이다.
- [0144] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체에 있어서의 중합성 단량체(A)에서 유래하는 구조의 비율은, 사용한 원료의 합계량에 대한 중합성 단량체(A)의 질량 비율로부터 산출한 값이다.
- [0145] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체에 있어서의 상기 일반식(a)으로 표시되는 실리콘쇄의 함유율은, 바람직하게는 10~80질량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 20~80질량%의 범위이고, 더 바람직하게는 30~80질량%의 범위이다.
- [0146] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체의 실리콘쇄 함유율은, 사용한 원료의 합계량에 대한 실리콘쇄의 질량 비율로부터 산출한 값이다.
- [0147] [실리콘 함유 공중합체의 제조 방법]
- [0148] 본 발명의 공중합체의 제조 방법은 특히 한정되지 않고, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0149] 본 발명의 공중합체는, 라디칼 중합법, 양이온 중합법, 음이온 중합법 등의 중합 기구에 기초해서, 중합 성분을 용액 중합법, 괴상(塊狀) 중합법, 에멀전 중합법 등에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면 라디칼 중합법이면, 유기 용매 중에 중합 성분을 투입하고, 범용의 라디칼 중합개시제를 첨가함으로써, 본 발명의 공중합체를 제조할 수 있다.
- [0150] 상기에서 얻어지는 공중합체는, 랜덤 공중합체이다.
- [0151] 상기 중합개시제로서는, 다양한 것을 사용할 수 있고, 예를 들면, 과산화아세틸, 과산화디아실, 과산화쿠밀, 과산화t-부틸, 과산화프로피오닐, 과산화벤조일, 과산화2-클로로벤조일, 과산화 3-클로로벤조일, 과산화4-클로로벤조일, 과산화2,4-디클로로벤조일, 과산화4-브로모메틸벤조일, 과산화라우로일, 퍼옥시탄산디이소프로필, 테트라린히드로퍼옥시드, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1-페닐-2-메틸프로필-1-히드로퍼옥시드, 과트리페닐아세트산t-부틸, t-부틸히드로퍼옥시드, 과포름산t-부틸, 과아세트산t-부틸, 과벤조산t-부틸, 과2-에틸헥산산t-부틸, 과페닐아세트산t-부틸, 과4-메톡시아세트산t-부틸 등의 과산화물; 2,2'-디클로로-2,2'-아조비스프로판, 1,1'-아조(메틸에틸)디아세테이트, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)질산염, 2,2'-아조비스이소부탄, 2,2'-아조비스이소부틸아미드, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스-2-메틸프로피온산메틸, 2,2'-디클로로-2,2'-아조비스부탄, 2,2'-아조비스-2-메틸부티로니트릴, 2,2'-아조비스이소부티르산디메틸, 2,2'-아조비스이소부티르산디메틸, 2-(4-메틸페닐아조)-2-메틸말로노디니트릴, 4,4'-아조비스-4-시아노발레르산, 3,5-디히드록시메틸페닐아조-2-메틸말로노디니트릴, 1,1'-아조비스-1-시클로헥산카르보니트릴, 1,1'-아조비스-1-페닐에탄, 1,1'-아조비스쿠멘, 4-니트로페닐아조벤질시아노아세트산에틸, 페닐아조디페닐메탄, 페닐아조트리페닐메탄, 4-니트로트리페닐아조트리페닐메탄, 1,1'-아조비스-1,2-디페닐에탄 등의 아조 화합물, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스이소부티르산디메틸, 페닐아조트리페닐메탄 등의 아조 화합물, Mn(acac)₃ 등의 금속 킬레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0152] 필요에 따라서, 라우릴메르캅탄, 티오글리세롤, 2-메르캅토에탄올, 에틸티오글리콜산, 옥틸티오글리콜산 등의 연쇄이동제나, γ-메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 커플링기를 갖는 티올 화합물을 연쇄이동제 등의 첨가제로서 사용해도 된다.
- [0153] 상기 유기 용제로서는, 케톤류, 에스테르류, 아미드류, 설폭시드류, 에테르류, 탄화수소류, 불소계 용매 등이 바람직하고, 구체적으로는, 예를 들면, 에탄올, 이소프로필알코올, n-부탄올, iso-부탄올, tert-부탄올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온, 메틸아밀케톤 등의 케톤류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 젯산메틸, 젯산에틸, 젯산부틸 등의 에스테르류, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산프로필, 2-옥시프로피온산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸 등의 모노카르복시산에스테르류, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭시드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 극성 용제, 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 메틸셀로솔브, 셀로솔브, 부틸셀로솔브, 부틸카르비톨, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에테르류, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜류 및 그 에스테르류, 1,1,1-트리클로로에탄, 클로로포름 등의 할로젠계 용제, 테트라히드로퓨란, 디옥산 등의 에테르류, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족류, 1,3-비스(트리플루오로메틸)벤젠, 1,4-비스(트리플루오로메틸)벤젠 등의 불소계

용제, 또한 퍼플루오로옥탄, 퍼플루오르트리-n-부틸아민 등의 불소화 이너트 리퀴드(inert liquid)류 등을 들 수 있다.

[0154] 이들 유기 용매의 선택은, 비점, 원료 또는 중합체와의 상용성, 중합성을 고려해서 적의 선택된다. 중합성 단량체(A)는, 특히 유기 용매와의 상용성이 우수하므로, 상기한 유기 용매에 거의 용해할 수 있다.

[0155] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용할 수도 2종 이상 병용할 수도 있다.

[0156] 본 발명의 공중합체는, 바람직하게는, 반응계에 중합성 단량체(A)의 첨가를 개시하고, 중합성 단량체(A)의 첨가 개시 후에, 중합성 단량체(B) 및 중합개시제를 반응계에 첨가해서 중합을 개시하고, 중합성 단량체(A)의 첨가를 중합성 단량체(B) 및 중합개시제보다도 먼저 종료한다.

[0157] 이와 같이 본 발명의 중합체를 이와 같이 중합함으로써 미반응의 실리콘쇄를 제한 없이 줄일 수 있으며, 그것에 의해, 도공시에 첨가제 요인으로 우려되는 도막 결점을 억제할 수 있기 때문이다.

[0158] 중합성 단량체(A)에는 환상 실록산 구조를 갖는 화합물의 불순물을 포함하는 경우가 있어, 반응계에 첨가하기 전에 중합성 단량체(A)를 증류하거나, 반응 후의 중합체를 증류하는 등 해서 환상 실록산 구조를 갖는 화합물을 제거하면 된다. 증류는 공지의 방법으로 실시할 수 있지만, 예를 들면 박막 증류에 의해 실시할 수 있다.

[0159] 본 발명의 중합체는, 중합 성분을 리빙 라디칼 중합, 리빙 음이온 중합 등의 리빙 중합을 하는 것에 의해서도 제조할 수 있다.

[0160] 상기 리빙 라디칼 중합은, 활성 중합 말단이 원자 또는 원자단에 의해 보호된 도먼트종이 가역적으로 라디칼을 발생시켜서 모노머와 반응함으로써 생장 반응이 진행하고, 제1 모노머가 소비되어도 생장 말단이 활성을 잃지 않고, 축차적으로 추가되는 제2 모노머와 반응해서 블록 폴리머를 얻을 수 있다. 이와 같은 리빙 라디칼 중합의 예로서는, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 가역적 부가-개열형 라디칼 중합(RAFT), 니트록시드를 통한 라디칼 중합(NMP), 유기 텔루륨을 사용하는 라디칼 중합(TERP) 등을 들 수 있다. 이들 중, 어느 방법을 사용할지는 특히 제약은 없지만, 제어의 용이함 등에서 ATRP가 바람직하다. ATRP는, 유기 할로겐화물 또는 할로겐화 설포닐 화합물 등을 중합개시제로 하고, 천이 금속 화합물과 배위자로 이루어지는 금속 착체를 촉매로 해서 중합된다.

[0161] ATRP로 사용할 수 있는 중합개시제의 구체예로서는, 1-페닐에틸클로라이드, 1-페닐에틸브로마이드, 클로로포름, 사염화탄소, 2-클로로프로피오니트릴, α, α'-디클로로자일렌, α, α'-디브로모자일렌, 헥사키스(α-브로모메틸)벤젠, 탄소 원자수 1~6의 2-할로겐화카르복시산(예를 들면 2-클로로프로피온산, 2-브로모프로피온산, 2-클로로이소부티르산, 2-브로모이소부티르산 등)의 탄소 원자수 1~6의 알킬에스테르 등을 들 수 있다.

[0162] 탄소 원자수 1~6의 2-할로겐화카르복시산의 탄소 원자수 1~6의 알킬에스테르의 보다 구체적인 예로서는, 예를 들면, 2-클로로프로피온산메틸, 2-클로로프로피온산에틸, 2-브로모프로피온산메틸, 2-브로모이소부티르산에틸 등을 들 수 있다.

[0163] ATRP로 사용할 수 있는 천이 금속 화합물은, $M^{n+}X_n$ 로 표시되는 것이다.

[0164] $M^{n+}X_n$ 로 표시되는 천이 금속 화합물의 천이 금속 M^{n+} 로서는, Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Mo^0 , Mo^+ , Mo^{2+} , Mo^{3+} , W^{2+} , W^{3+} , Rh^{3+} , Rh^{4+} , Co^+ , Co^{2+} , Re^{2+} , Re^{3+} , Ni^0 , Ni^+ , Mn^{3+} , Mn^{4+} , V^{2+} , V^{3+} , Zn^+ , Zn^{2+} , Au^+ , Au^{2+} , Ag^+ 및 Ag^{2+} 로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다.

[0165] $M^{n+}X_n$ 로 표시되는 천이 금속 화합물의 x는, 할로겐 원자, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, $(SO_4)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$, $(HPO_4)_{1/2}$, (H_2PO_4) , 트리플레이트, 헥사플루오로포스페이트, 메탄설포네이트, 아릴설포네이트(바람직하게는 벤젠 설포네이트 또는 톨루엔설포네이트), SeR^{11} , CN 및 $R^{12}COO$ 로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다. 여기에서, R^{11} 은, 아틸기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~20(바람직하게는 탄소 원자수 1~10)의 알킬기를 나타내고, R^{12} 은, 수소 원자, 할로겐으로 1~5회(호적하게는 불소 또는 염소로 1~3회) 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~6의 알킬기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다.

[0166] $M^{n+}X_n$ 로 표시되는 천이 금속 화합물의 n은, 금속 상의 형식 전하를 나타내고, 0~7의 정수이다.

- [0167] 상기 천이 금속 화합물의 천이 금속에 배위 결합 가능한 배위자 화합물로서는, 천이 금속과 σ 결합을 개재하여 배위할 수 있는 하나 이상의 질소 원자, 산소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 포함하는 배위자를 갖는 화합물, 천이 금속과 π 결합을 개재하여 배위할 수 있는 둘 이상의 탄소 원자를 포함하는 배위자를 갖는 화합물, 천이 금속과 μ 결합 또는 n 결합을 개재하여 배위할 수 있는 배위자를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0168] 상기 천이 금속 착체로서는 특히 한정되지 않지만, 바람직한 것으로서, 7, 8, 9, 10, 11족의 천이 금속 착체를, 더 바람직한 것으로서, 0가의 구리, 1가의 구리, 2가의 루테튬, 2가의 철 또는 2가의 니켈의 착체를 들 수 있다.
- [0169] ATRP로 사용할 수 있는 촉매의 구체예로서는, 중심 금속이 구리인 경우는 2,2'-비피리딘 및 그 유도체, 1,10-페난트롤린 및 그 유도체, 테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디아틸렌트리아민, 헥사메틸트리스(2-아미노에틸)아민 등의 폴리아민 등의 배위자와의 착체를 들 수 있다. 또한 2가의 루테튬 착체로서는, 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 디클로로트리스(트리부틸포스핀)루테튬, 디클로로(시클로옥타디엔)루테튬, 디클로로벤젠루테튬, 디클로로 p -시멘루테튬, 디클로로(노르보르나디엔)루테튬, 시스-디클로로비스(2,2'-비피리딘)루테튬, 디클로로트리스(1,10-페난트롤린)루테튬, 카르보닐클로로하이드라이드트리스(트리페닐포스핀)루테튬 등을 들 수 있다. 또한 2가의 철 착체로서는, 비스트리페닐포스핀 착체, 트리아자시클로노난 착체 등을 들 수 있다.
- [0170] 리빙 라디칼 중합에 있어서는, 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0171] 리빙 라디칼 중합에서 사용하는 용매로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트 등의 에스테르계 용매; 디이소프로필에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매; 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로젠계 용매; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족계 용매; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤계 용매; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 등의 비프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.
- [0172] 상기 용매는, 1종 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0173] 본 발명의 중합체를 리빙 중합으로 실리콘 함유 리빙 공중합체로서 제조하는 경우, 예를 들면, 하기에 나타내는 방법 1~3 중 어느 하나로 제조할 수 있다.
- [0174] 방법 1: 중합개시제, 천이 금속 화합물, 당해 천이 금속과 배위 결합 가능한 배위자 화합물 및 용매의 존재 하에서, 중합성 단량체(A)와 중합성 단량체(B)를 리빙 라디칼 중합(바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합)시키는 방법.
- [0175] 방법 2: 중합개시제, 천이 금속 화합물, 당해 천이 금속과 배위 결합 가능한 배위자 화합물 및 용매의 존재 하에서, 중합성 단량체(A)를 리빙 라디칼 중합(바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합)시켜, 중합성 단량체(A)의 중합체 블록을 얻은 후, 중합성 단량체(B)를 반응계에 첨가해서 중합성 단량체(A)의 중합체 블록에 추가로 중합성 단량체(B)를 리빙 라디칼 중합(바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합)시키는 방법.
- [0176] 방법 3: 중합개시제, 천이 금속 화합물, 당해 천이 금속과 배위 결합 가능한 배위자 화합물 및 용매의 존재 하에서, 중합성 단량체(B)를 리빙 라디칼 중합(바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합)시켜, 중합성 단량체(B)의 중합체 블록을 얻은 후, 중합성 단량체(A)를 반응계에 첨가해서 중합성 단량체(B)의 중합체 블록에 추가로 중합성 단량체(A)를 리빙 라디칼 중합(바람직하게는 원자 이동 라디칼 중합)시키는 방법.
- [0177] 상기 리빙 라디칼 중합시의 중합 온도는, 실온 내지 120℃의 범위가 바람직하다.
- [0178] 본 발명의 중합체를 리빙 라디칼 중합에 의해 제조하는 경우는, 얻어지는 중합체 중에, 중합에서 사용한 천이 금속 화합물에 기인하는 금속이 잔류하는 경우가 있다. 얻어지는 중합체 중에 잔류한 금속은, 중합 종료 후에 활성 알루미늄 등을 사용해서 제거하면 된다.
- [0179] [코팅 조성물]
- [0180] 본 발명의 중합체는, 코팅 조성물의 레벨링제로서 호적하게 사용할 수 있고, 본 발명의 코팅 조성물은 본 발명의 중합체를 포함한다. 본 발명의 중합체는 불소 원자를 포함하지 않는 불소 원자 프리의 레벨링제로 할 수 있으므로, 환경에 대한 축적성이 낮은 환경 부하가 작은 레벨링제이다.
- [0181] 본 발명의 코팅 조성물이 포함하는 본 발명의 공중합체의 함유량은, 베이스 수지의 종류, 도공 방법, 목적으로 하는 막두께 등에 따라 상이하지만, 코팅 조성물의 고형분(예를 들면 베이스 수지) 100질량부에 대해서 0.0001~10질량부가 바람직하고, 0.001~5질량부가 보다 바람직하고, 0.01~2질량부가 더 바람직하다. 본 발명의

공중합체의 함유량이 당해 범위이면, 충분히 표면 장력을 저하시킬 수 있고, 목적으로 하는 레벨링성이 얻어져서, 도공시의 거품 발생 등 불량 발생을 억제할 수 있다.

- [0182] 본 발명의 코팅 조성물의 용도는 특히 한정되지 않고, 레벨링성이 요구되는 용도이면 어떠한 용도에도 사용할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은, 예를 들면, 각종 도료 조성물이나 감광성 수지 조성물로서 사용할 수 있다.
- [0183] 본 발명의 코팅 조성물을 도료용 조성물로 하는 경우, 당해 도료용 조성물로서는, 예를 들면, 석유 수지 도료, 셀락 도료, 로진계 도료, 셀룰로오스계 도료, 고무계 도료, 칠 도료, 캐슈 수지 도료, 유성 비히클 도료 등의 천연 수지를 사용한 도료; 페놀 수지 도료, 알키드 수지 도료, 불포화 폴리에스테르 수지 도료, 아미노 수지 도료, 에폭시 수지 도료, 비닐 수지 도료, 아크릴 수지 도료, 폴리우레탄 수지 도료, 실리콘 수지 도료 등의 합성 수지를 사용한 도료 등을 들 수 있다.
- [0184] 상기 도료용 조성물에 본 발명의 중합체를 첨가함으로써, 얻어지는 도막에 평활성을 부여할 수 있다.
- [0185] 도료용 조성물 중에는 필요에 따라서, 안료, 염료, 카본 등의 착색제; 실리카, 산화티타늄, 산화아연, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화칼슘, 탄산칼슘 등의 무기 분말; 고급 지방산, 폴리아크릴 수지, 폴리에틸렌 등의 유기 미분말; 내광성 향상제, 내후성 향상제, 내열성 향상제, 산화 방지제, 증점제, 침강 방지제 등의 각종 첨가제를 적의 첨가하는 것이 가능하다.
- [0186] 본 발명의 코팅 조성물의 코팅 방법에 대해서는, 공지 공용의 코팅 방법이면 어느 방법도 사용할 수 있고, 예를 들면, 슬릿 코터, 슬릿&스핀 코터, 스핀 코터, 롤 코터, 정전 도장, 바 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 나이프 코터, 잉크젯, 딥핑 도포, 스프레이 도포, 샤워 코팅, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 반전 도공 등의 방법을 들 수 있다.
- [0187] 감광성 수지 조성물은, 가시광, 자외광 등의 광을 조사함으로써 수지의 용해성, 점도, 투명도, 굴절률, 전도도, 이온투과성 등의 물성이 변화하는 것이다.
- [0188] 감광성 수지 조성물 중에서도, 레지스트 조성물(포토레지스트 조성물, 컬러 필터용의 컬러레지스트 조성물 등)은, 고도의 레벨링성이 요구된다. 레지스트 조성물은, 통상, 스핀 코팅에 의해서, 실리콘 웨이퍼 상 또는 각종 금속을 증착한 유리 기판 상에 두께가 1~2 μ m 정도가 되도록 도포된다. 이 때, 도포막 두께가 흔들리거나, 도포 불균일이 발생하면, 패턴의 직선성이나 재현성이 저하하여, 목적으로 하는 정밀도를 갖는 레지스트 패턴을 얻을 수 없다는 문제가 생긴다. 또한, 이들 문제 이외에도 적하 흔적, 전체 불균일, 중심부에 비교해서 에지부가 막 후화하는 비드 현상 등의 다양한 레벨링에 관여하는 문제도 있다.
- [0189] 본 발명의 코팅 조성물은, 본 발명의 중합체가 고도의 레벨링성을 발휘해서 균일한 도막(경화물)을 형성할 수 있기 때문에, 레지스트 조성물로서 사용한 경우에 상기와 같은 문제를 해결할 수 있다.
- [0190] 본 발명의 코팅 조성물을 포토레지스트 조성물로 하는 경우, 당해 포토레지스트 조성물은 본 발명의 중합체 외에 알칼리 가용성 수지, 방사선 감응성 물질(감광성 물질), 용매 등을 포함한다.
- [0191] 포토레지스트 조성물이 포함하는 알칼리 가용성 수지란, 레지스트의 패턴화시에 사용하는 현상액인 알칼리성 용액에 대해서 가용한 수지이다.
- [0192] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면, 페놀, 크레졸, 자일레놀, 레조르시놀, 클로로글리시놀, 하이드로퀴논 등의 방향족 히드록시 화합물 유도체와 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등의 알데히드 화합물을 축합해서 얻어지는 노볼락 수지; o-비닐페놀, m-비닐페놀, p-비닐페놀, α -메틸비닐페놀 등의 비닐페놀 화합물 유도체의 중합체 또는 공중합체; 아크릴산, 메타크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산계 중합체 또는 공중합체; 폴리비닐알코올; 이들 각종 수지의 수산기의 일부를 개재해서 퀴논디아지드기, 나프토퀴논아지드기, 방향족 아지드기, 방향족 신나모일기 등의 방사선성 감응성기를 도입한 변성 수지; 분자 중에 카르복시산, 설폰산 등의 산성기를 포함하는 우레탄 수지 등을 들 수 있다.
- [0193] 이들 알칼리 가용성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0194] 포토레지스트 조성물이 포함하는 방사선 감응성 물질이란, 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광, X선, 전자선, 이온선, 분자선, γ 선 등의 에너지선을 조사함으로써, 알칼리 가용성 수지의 현상액에 대한 용해성을 변화시키는 물질이다.
- [0195] 방사선 감응성 물질로서는, 예를 들면, 퀴논디아지드계 화합물, 디아조계 화합물, 아지드계 화합물, 오늄염 화

합물, 할로젠화 유기 화합물, 할로젠화 유기 화합물과 유기 금속 화합물과의 혼합물, 유기산에스테르 화합물, 유기산아미드 화합물, 유기산이미드 화합물, 폴리(올레핀설폰) 화합물 등을 들 수 있다.

- [0196] 상기 퀴논디아지드계 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-벤조퀴논아지드-4-설폰산에스테르, 1,2-나프토클리논디아지드-4-설폰산에스테르, 1,2-나프토클리논디아지드-5-설폰산에스테르, 2,1-나프토클리논디아지드-4-설폰산에스테르, 2,1-나프토클리논디아지드-5-설폰산에스테르, 그 밖의 1,2-벤조퀴논아지드-4-설폰산클로라이드, 1,2-나프토클리논디아지드-4-설폰산클로라이드, 1,2-나프토클리논디아지드-5-설폰산클로라이드, 2,1-나프토클리논디아지드-4-설폰산클로라이드 등의 퀴논디아지드 유도체의 설폰산클로라이드 등을 들 수 있다.
- [0197] 상기 디아조계 화합물로서는, 예를 들면, p-디아조디페닐아민과 포름알데히드 또는 아세트알데히드와의 축합물의 염, 헥사플루오로인산염, 테트라플루오로붕산염, 과염소산염 또는 과요오드산염과 상기 축합물과의 반응 생성물인 디아조 수지 무기염, USP3,300,309호 명세서에 기재되어 있는 바와 같이, 상기 축합물과 설폰산류와의 반응 생성물인 디아조 수지 유기염 등을 들 수 있다.
- [0198] 상기 아지드계 화합물로서는, 예를 들면, 아지드칼콘산, 디아지드벤잘메틸시클로hex산유류, 아지드신나밀리덴아세토페논류, 방향족 아지드 화합물, 방향족 디아지드 화합물 등을 들 수 있다.
- [0199] 상기 할로젠화 유기 화합물로서는, 예를 들면, 할로젠 함유 옥사디아졸계 화합물, 할로젠 함유 트리아진계 화합물, 할로젠 함유 아세트페논계 화합물, 할로젠 함유 벤조페논계 화합물, 할로젠 함유 설포사이드계 화합물, 할로젠 함유 설폰계 화합물, 할로젠 함유 티아졸계 화합물, 할로젠 함유 옥사졸계 화합물, 할로젠 함유 트리azol계 화합물, 할로젠 함유 2-피론계 화합물, 할로젠 함유 지방족 탄화수소계 화합물, 할로젠 함유 방향족 탄화수소계 화합물, 할로젠 함유 헥테로 환상 화합물, 설페닐할라이드계 화합물 등을 들 수 있다.
- [0200] 상기 외에, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디브로모-3-클로로프로필)포스페이트, 클로로테트라브로모메탄, 헥사클로로벤젠, 헥사브로모벤젠, 헥사브로모시클로도데칸, 헥사브로모비페닐, 트리브로모페닐알릴에테르, 테트라클로로비스페놀A, 테트라브로모비스페놀A, 비스(브로모에틸에테르)테트라브로모비스페놀A, 비스(클로로에틸에테르)테트라클로로비스페놀A, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시에톡시-3,5-디브로모페닐)프로판 등의 할로젠계 난연제로서 사용되고 있는 화합물, 디클로로페닐트리클로로에탄 등의 유기클로로계 농약으로서 사용되고 있는 화합물 등도 할로젠화 유기 화합물로서 예시된다.
- [0201] 상기 유기산에스테르로서는, 예를 들면, 카르복시산에스테르, 설폰산에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 상기 유기산아미드로서는, 카르복시산아미드, 설폰산아미드 등을 들 수 있다. 또한, 유기산이미드로서는, 카르복시산이미드, 설폰산이미드 등을 들 수 있다.
- [0202] 방사선 감응성 물질은, 1종 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0203] 포토레지스트 조성물에 있어서, 방사선 감응성 물질의 함유량은, 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대해서 10~200질량부의 범위가 바람직하고, 50~150질량부의 범위가 보다 바람직하다.
- [0204] 포토레지스트 조성물용의 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로hex산온, 시클로헥탄온, 시클로헥탄올, 2-헥탄올, 메틸이소부틸케톤, 부티로락톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, iso-프로필알코올, n-부틸알코올, iso-부틸알코올, tert-부틸알코올, 펜탄올, 헥탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 알코올에테르류; 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 부티르산프로필, 젯산에틸, 젯산부틸 등의 에스테르류, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산프로필, 2-옥시프로피온산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸 등의 모노카르복시산에스테르류; 셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브에스테르류; 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸

에틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 트리클로로에틸렌, 프레온 용제, HCFC, HFC 등의 할로겐화탄화수소류; 퍼플루오로옥탄과 같은 완전불소화 용제류, 툴루엔, 자일렌 등의 방향족류; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 극성 용제를 들 수 있다.

- [0205] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0206] 본 발명의 코팅 조성물을 컬러레지스트 조성물로 하는 경우, 당해 컬러레지스트 조성물은 본 발명의 중합체 외에 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 착색제 등을 포함한다.
- [0207] 컬러레지스트가 포함하는 알칼리 가용성 수지로서는, 상술한 포토레지스트 조성물이 포함하는 알칼리 가용성 수지와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0208] 컬러레지스트 조성물이 포함하는 중합성 화합물이란, 예를 들면 자외선 등의 활성 에너지선 조사에 의해 중합 또는 가교 반응 가능한 광중합성 관능기를 갖는 화합물이다.
- [0209] 상기 중합성 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복시산, 모노히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 방향족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 불포화 카르복시산과 다가카르복시산 및 진술한 지방족 폴리히드록시 화합물, 방향족 폴리히드록시 화합물 등의 다가히드록시 화합물과의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르, 폴리이소시아네이트 화합물과 (메타)아크릴로일기 함유 히드록시 화합물을 반응시킨 우레탄 골격을 갖는 중합성 화합물, 산기를 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0210] 중합성 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0211] 상기 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, 글리세롤(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르를 들 수 있다.
- [0212] 또한, 이들 아크릴레이트의 (메타)아크릴산의 부분을, 이타콘산으로 대신한 이타콘산에스테르, 크로톤산으로 대신한 크로톤산에스테르, 혹은, 말레산으로 대신한 말레산에스테르 등도 들 수 있다.
- [0213] 상기 방향족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산의 에스테르로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논디(메타)아크릴레이트, 레조르신디(메타)아크릴레이트, 피로갈롤트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0214] 불포화 카르복시산, 다가카르복시산 및 다가히드록시 화합물의 에스테르화 반응에 의해 얻어지는 에스테르는, 단일물이어도, 혼합물이어도 된다. 이와 같은 에스테르로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 프탈산 및 에틸렌글리콜로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 말레산 및 디에틸렌글리콜로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리스리톨로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린으로부터 얻어지는 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0215] 상기 폴리이소시아네이트 화합물과 (메타)아크릴로일기 함유 히드록시 화합물을 반응시킨 우레탄 골격을 갖는 중합성 화합물로서는, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 다이소시아네이트; 시클로헥산다이소시아네이트, 이소포론다이소시아네이트 등의 지환식 다이소시아네이트; 톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트 등의 방향족 다이소시아네이트와, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시 [1,1,1-트리(메타)아크릴로일옥시메틸] 프로판 등의 (메타)아크릴로일기를 갖는 히드록시 화합물과의 반응물을 들 수 있다.
- [0216] 상기 산기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르이고, 지방족 폴리히드록시 화합물의 미반응의 수산기에 비방향족 카르복시산무수물을 반응시켜서 산기를 갖게 한 다관능 중합성 화합물이 바람직하다. 당해 다관능 중합성 화합물의 조제에 사용하는 지방족 폴리히드록시 화합물로서는 펜타에리스리톨 또는 디펜타에리스리톨이 바람직하다.
- [0217] 상기 다관능 중합성 화합물의 산가는, 현상성, 경화성 등이 양호해진다는 점에서, 0.1~40의 범위가 바람직하고, 5~30의 범위가 보다 바람직하다. 산기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 2종 이상 병용하는 경우, 및 산기를 갖는 다관능 중합성 화합물과 산기를 갖지 않는 다관능 중합성 화합물을 병용하는 경우에는, 중합성 화합물의 혼

합물의 산가가 상기의 범위 내가 되도록 하는 것이 바람직하다.

- [0218] 상기 산기를 갖는 중합성 화합물의 구체예로서는, 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트 및 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트의 숙신산에스테르를 주성분으로 하는 혼합물을 들 수 있고, 당해 혼합물은 아로닉스 TO-1382(도아고세이 가부시키가이샤제)로서 시판되고 있다.
- [0219] 상기 이외의 중합성 화합물로서, 에틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0220] 컬러레지스트 조성물에 있어서, 중합성 화합물의 함유량은, 컬러레지스트 조성물 전(全)고형분 중의 5~80질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~70질량%의 범위인 것이 보다 바람직하고, 20~50질량%의 범위인 것이 더 바람직하다.
- [0221] 컬러레지스트 조성물의 착색제로서는, 착색이 가능한 것이면 특히 한정되지 않고, 예를 들면 안료여도 되고, 염료여도 된다.
- [0222] 안료는 유기 안료, 무기 안료 중 어느 것이어도 사용할 수 있다. 상기 유기 안료로서는, 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 황색 안료, 자색 안료, 오렌지 안료, 브라운 안료 등의 각 색상의 안료를 사용할 수 있다. 또한, 유기 안료의 화학 구조로서는, 예를 들면, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계 등을 들 수 있다. 또한, 상기 무기 안료로서는, 예를 들면, 황산바륨, 황산납, 산화티타늄, 황색납, 벵갈라, 산화크롬 등을 들 수 있다.
- [0223] 또, 하기의 「C.I.」는, 컬러 인덱스를 의미한다.
- [0224] 상기 적색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 37, 38, 41, 47, 48, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53, 53:1, 53:2, 53:3, 57, 57:1, 57:2, 58:4, 60, 63, 63:1, 63:2, 64, 64:1, 68, 69, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 83, 88, 90:1, 101, 101:1, 104, 108, 108:1, 109, 112, 113, 114, 122, 123, 144, 146, 147, 149, 151, 166, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 184, 185, 187, 188, 190, 193, 194, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 214, 216, 220, 221, 224, 230, 231, 232, 233, 235, 236, 237, 238, 239, 242, 243, 245, 247, 249, 250, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 258, 259, 260, 262, 263, 264, 265, 266, 267, 268, 269, 270, 271, 272, 273, 274, 275, 276 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 레드 48:1, 122, 168, 177, 202, 206, 207, 209, 224, 242 또는 254가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224 또는 254가 보다 바람직하다.
- [0225] 상기 녹색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 그린 7, 36 또는 58이 바람직하다.
- [0226] 상기 청색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블루 1, 1:2, 9, 14, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17, 19, 25, 27, 28, 29, 33, 35, 36, 56, 56:1, 60, 61, 61:1, 62, 63, 66, 67, 68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 78, 79 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 또는 15:6이 바람직하고, C.I. 피그먼트 블루 15:6이 보다 바람직하다.
- [0227] 상기 황색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 옐로우 1, 1:1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 17, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 41, 42, 43, 48, 53, 55, 61, 62, 62:1, 63, 65, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 94, 95, 97, 100, 101, 104, 105, 108, 109, 110, 111, 116, 117, 119, 120, 126, 127, 127:1, 128, 129, 133, 134, 136, 138, 139, 142, 147, 148, 150, 151, 153, 154, 155, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 172, 173, 174, 175, 176, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 188, 189, 190, 191, 191:1, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180 또는 185가 바람직하고, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 138, 139, 150 또는 180이 보다 바람직하다.
- [0228] 상기 자색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 바이올렛 1, 1:1, 2, 2:2, 3, 3:1, 3:3, 5, 5:1, 14, 15, 16, 19, 23, 25, 27, 29, 31, 32, 37, 39, 42, 44, 47, 49, 50 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 바이올렛 19 또는 23이 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23이 보다 바람직하다.
- [0229] 상기 오렌지 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 오렌지 1, 2, 5, 13, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 24,

34, 36, 38, 39, 43, 46, 48, 49, 61, 62, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 77, 78, 79 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 오렌지 38 또는 71이 바람직하다.

- [0230] 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치에 사용하는 컬러 필터의 3원색의 각 화소는, 적(R), 녹(G), 청(B)이기 때문에, 상기 적색 안료, 녹색 안료 및 청색 안료를 주성분으로 하고, 색 재현성을 향상하는 목적으로, 황색, 자색, 오렌지 등의 색의 유기 안료를 색상 조정으로서 사용해도 된다.
- [0231] 상기 유기 안료의 평균 입경은, 컬러액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치의 휘도를 높이기 위해, 1 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이하가 보다 바람직하고, 0.3 μ m 이하가 더 바람직하다. 이들 평균 입경이 되도록, 유기 안료를 분산 처리해서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0232] 상기 유기 안료의 평균 일차 입경은, 100nm 이하가 바람직하고, 50nm 이하가 보다 바람직하고, 40nm 이하가 더 바람직하고, 10~30nm의 범위가 특히 바람직하다.
- [0233] 또, 유기 안료의 평균 입경은, 동적 광산란식의 입도 분포계로 측정된 것이고, 예를 들면, 닛키소 가부시키가이샤제의 나노트랙(Nanotrack) 입도 분포 측정 장치 「UPA-EX150」, 「UPA-EX250」 등으로 측정할 수 있다.
- [0234] 컬러레지스트 조성물을 블랙 매트릭스(BM)의 형성에 사용하는 경우의 착색제로서는, 흑색이면 특히 한정되는 것은 아니지만, 카본 블랙, 램프 블랙, 아세틸렌 블랙, 본 블랙, 썬덜 블랙, 채널 블랙, 퍼네스 블랙, 흑연, 철흑, 티타늄 블랙 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 차광률, 화상 특성의 관점에서 카본 블랙, 티타늄 블랙이 바람직하다.
- [0235] 또한, 2종 이상의 유기 안료를 혼합하여, 혼색에 의해 흑색으로 한 조합이어도 상관없다.
- [0236] 상기 카본 블랙의 시판품으로서, 예를 들면, 미쓰비시가카쿠 가부시키가이샤제의 MA7, MA8, MA11, MA100, MA100R, MA220, MA230, MA600, #5, #10, #20, #25, #30, #32, #33, #40, #44, #45, #47, #50, #52, #55, #650, #750, #850, #950, #960, #970, #980, #990, #1000, #2200, #2300, #2350, #2400, #2600, #3050, #3150, #3250, #3600, #3750, #3950, #4000, #4010, OIL7B, OIL9B, OIL11B, OIL30B, OIL31B 등을 들 수 있고, 예보닉테구사재팬 가부시키가이샤제의 Printex3, Printex30P, Printex30, Printex300P, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, Printex A, Print ex L, Printex G, Printex P, Printex U, Printex V, PrintexG, SpecialBlack550, SpecialBlack 350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, Color Black FW1, Color Black FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW18, Color Black FW200, Color Black S160, Color Black S170 등을 들 수 있고, 캐보트재팬 가부시키가이샤제의 Monarch120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, REGAL55R0, REGAL660R, BLACK PEARLS480, PEARLS130, VULCAN XC72R, ELFTEX-8 등을 들 수 있고, 콜롬비안카본사제의 RAVEN11, RAVEN14, RAVEN15, RAVEN16, RAVEN22RAVEN30, RAVEN35, RAVEN40, RAVEN410, RAVEN420, RAVEN450, RAVEN500, RAVEN780, RAVEN850, RAVEN890H, RAVEN1000, RAVEN1020, RAVEN1040, RAVEN1060U, RAVEN1080U, RAVEN1170, RAVEN1190U, RAVEN1250, RAVEN1500, RAVEN2000, RAVEN2500U, RAVEN3500, RAVEN5000, RAVEN5250, RAVEN5750, RAVEN7000 등을 들 수 있다.
- [0237] 상기 카본 블랙 중에서도, 컬러 필터의 블랙 매트릭스에 요구되는 높은 광학 농도 및 높은 표면 저항률을 갖는 것으로서, 수지로 피복된 카본 블랙이 바람직하다.
- [0238] 상기 티타늄 블랙의 시판품으로서, 예를 들면, 미쓰비시머티리얼 가부시키가이샤제의 티타늄 블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C 등을 들 수 있다.
- [0239] 블랙 매트릭스(BM)의 형성에 사용하는 경우의 착색제로서, 2종 이상의 유기 안료를 혼합하여, 혼색에 의해 흑색으로 해도 되고, 적색, 녹색 및 청색의 삼색의 안료를 혼합한 흑색 안료를 들 수 있다.
- [0240] 흑색 안료를 조제하기 위해 혼합 사용 가능한 색재로서는, 빅토리아 푸어 블루(C.I. 42595), 아우라민 O(C.I. 41000), 카틸론 브릴리안트 블라빈(베이직 13), 로다민 6GCP(C.I. 45160), 로다민 B(C.I. 45170), 사프란인 OK70:100(C.I. 50240), 에리오그라우신 X(C.I. 42080), No.120/리오놀 옐로우(C.I. 21090), 리오놀 옐로우 GRO(C.I. 21090), 시무라 패스트 옐로우 8GF(C.I. 21105), 벤지딘 옐로우 4T-564D(C.I. 21095), 시무라 패스트 레드 4015(C.I. 12355), 리오놀 레드 7B4401(C.I. 15850), 패스토젠 블루 TGR-L(C.I. 74160), 리오놀 블루 SM(C.I. 26150), 리오놀 블루 ES(C.I. 피그먼트 블루 15:6), 리오노젠 레드 GD(C.I. 피그먼트 레드 168), 리오

놀 그린 2YS(C.I. 피그먼트 그린 36) 등을 들 수 있다.

- [0241] 흑색 안료를 조제하기 위해 혼합 사용 가능한 그 밖의 색재로서는, 예를 들면, C.I. 황색 안료 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, C.I. 오렌지 안료 36, 43, 51, 55, 59, 61, C.I. 적색 안료 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, C.I. 바이올렛 안료 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C.I. 청색 안료 15, 15:1, 15:4, 22, 60, 64, C.I. 녹색 안료 7, C.I. 브라운 안료 23, 25, 26 등을 들 수 있다.
- [0242] 흑색 안료로서 카본 블랙을 사용하는 경우, 카본 블랙의 평균 일차 입경은 0.01~0.08 μm 의 범위가 바람직하고, 현상성이 양호한 점에서 0.02~0.05 μm 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0243] 카본 블랙은, 입자 형상이 유기 안료 등과 상이하여, 1차 입자가 서로 응착한 스트러처라고 불리는 상태로 존재하며, 또한 후처리에 의해 입자 표면에 미세한 세공을 형성시키는 경우가 있다. 따라서, 카본 블랙의 입자 형상을 나타내기 위해, 일반적으로는, 상기 유기 안료와 동일한 방법으로 구해지는 1차 입자의 평균 입경 외에, DBP 흡수량(JIS K6221)과 BET법에 의한 비표면적(JIS K6217)을 측정하여 스트러처나 세공량의 지표로 하는 것이 바람직하다.
- [0244] 카본 블랙의 디부틸프탈산(이하, 「DBP」로 약기함) 흡수량은, 40~100 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 의 범위가 바람직하고, 분산성·현상성이 양호한 점에서 50~80 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 카본 블랙의 BET법에 의한 비표면적은 50~120 m^2/g 의 범위가 바람직하고, 분산 안정성이 양호한 점에서 60~95 m^2/g 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0245] 컬러레지스트 조성물에 착색제로서의 염료로서는, 예를 들면, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료 등을 들 수 있다.
- [0246] 상기 아조계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 애시드 옐로우 11, C.I. 애시드 오렌지 7, C.I. 애시드 레드 37, C.I. 애시드 레드 180, C.I. 애시드 블루 29, C.I. 다이렉트 레드 28, C.I. 다이렉트 레드 83, C.I. 다이렉트 옐로우 12, C.I. 다이렉트 오렌지 26, C.I. 다이렉트 그린 28, C.I. 다이렉트 그린 59, C.I. 리액티브 옐로우 2, C.I. 리액티브 레드 17, C.I. 리액티브 레드 120, C.I. 리액티브 블랙 5, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디스퍼스 레드 58, C.I. 디스퍼스 블루 165, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 레드 18, C.I. 모던트 레드 7, C.I. 모던트 옐로우 5, C.I. 모던트 블랙 7 등을 들 수 있다.
- [0247] 상기 안트라퀴논계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 바트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리액티브 블루 19, C.I. 리액티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 등을 들 수 있다.
- [0248] 상기 프탈로시아닌계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 패드 블루 5 등을 들 수 있고, 상기 퀴논이민계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 등을 들 수 있고, 상기 퀴놀린계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 솔벤트 옐로우 33, C.I. 애시드 옐로우 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 64 등을 들 수 있고, 상기 니트로계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 애시드 옐로우 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 42 등을 들 수 있다.
- [0249] 컬러레지스트 조성물의 착색제는, 얻어지는 도막의 내광성, 내후성 및 견뢰성이 우수하다는 점에 있어서, 안료를 사용하는 것이 바람직하지만, 색상의 조정을 행하기 위해, 필요에 따라서 안료에 염료를 병용해도 된다.
- [0250] 컬러레지스트 조성물에 있어서, 착색제의 함유량은, 컬러레지스트 조성물 전고형분 중의 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 5~80질량%의 범위인 것이 보다 바람직하고, 5~70질량%의 범위인 것이 더 바람직하다.
- [0251] 컬러레지스트 조성물을 컬러 필터의 적(R), 녹(G), 청(B)의 각 화소의 형성에 사용하는 경우, 컬러레지스트 조성물 중의 착색제의 함유량은, 컬러레지스트 조성물 전고형분 중의 5~60질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~50질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0252] 컬러레지스트 조성물을 컬러 필터의 블랙 매트릭스의 형성에 사용하는 경우, 컬러레지스트 조성물 중의 착색제의 함유량은, 컬러레지스트 조성물 전고형분 중의 20~80질량%의 범위인 것이 바람직하고, 30~70질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0253] 컬러레지스트 조성물에 있어서, 착색제가 안료인 경우는, 분산제를 사용해서 안료를 유기 용제 중에서 분산시켜서 조제한 안료 분산액으로서 사용하면 바람직하다.
- [0254] 상기 분산제로서는, 계면활성제; 안료의 중간체 또는 유도체; 염료의 중간체 또는 유도체; 폴리아미드계 수지, 폴리에테렌계 수지, 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지 등의 수지형 분산제 등을 들 수 있다. 이들

중에서도, 질소 원자를 갖는 그래프트 공중합체, 질소 원자를 갖는 아크릴계 블록 공중합체, 우레탄 수지 분산제 등이 바람직하다. 이들 분산제는, 질소 원자를 갖고 있기 때문에, 질소 원자가 안료 표면에 대해서 친화성을 갖고, 질소 원자 이외의 부분이 매질에 대한 친화성을 높임으로써, 분산 안정성이 향상한다.

- [0255] 이들 분산제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0256] 상기 분산제의 시판품으로서, BASF제의 「에프카」 시리즈(「에프카 46」 등); 빅케미·재팬 가부시키가이샤제의 「Disperbyk」 시리즈, 「BYK」 시리즈(「BYK-160」, 「BYK-161」, 「BYK-2001」 등); 니혼루브리콜 가부시키가이샤제의 「솔스퍼스」 시리즈; 신에츠가가쿠고교 가부시키가이샤제의 「KP」 시리즈, 교에이샤가가쿠 가부시키가이샤제의 「폴리플로」 시리즈; 구스모토가세이 가부시키가이샤제의 「디스파론」 시리즈; 아지노모토 파인테크노 가부시키가이샤제의 「아지스파」 시리즈(「아지스파 PB-814」 등) 등을 들 수 있다.
- [0257] 상기 안료 분산액의 조제시에 사용되는 유기 용제로서는, 예를 들면, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 아세트산에스테르계 용제; 에톡시프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제; 톨루엔, 자일렌, 메톡시벤젠 등의 방향족계 용제; 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤계 용제; 핵산 등의 지방족 탄화수소계 용제; N,N-디메틸포름아미드, γ -부티로락탐, N-메틸-2-피롤리돈 등의 질소 화합물계 용제; γ -부티로락톤 등의 락톤계 용제; 카르바미산에스테르 등을 들 수 있다.
- [0258] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0259] 상기 안료 분산액의 조제 방법으로서, 착색제의 혼련 분산 공정 및 미분산 공정을 거치는 방법, 미분산 공정만으로 행하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0260] 상기 혼련 분산 공정에서는, 착색제, 알칼리 가용성 수지의 일부, 및 필요에 따라서 상기 분산제를 혼합하여 혼련한다. 혼련기를 사용해서 강한 전단력을 가하면서 분산함으로써 착색제를 분산할 수 있다.
- [0261] 혼련에 사용하는 기계로서는, 트윈롤(twin roll), 쓰리롤(three roll), 볼밀, 트론밀, 디스퍼, 니더, 코니더, 호모지나이저, 블렌더, 단축 또는 이축의 압출기 등을 들 수 있다.
- [0262] 착색제는, 상기의 혼련을 행하기 전에, 솔트밀링법 등에 의해 입자 사이즈를 미세화해 두는 것이 바람직하다.
- [0263] 상기 미분산 공정에서는, 상기 혼련 분산 공정에서 얻어진 착색제를 포함하는 조성물에 용제를 가하는 것, 또는, 착색제, 알칼리 가용성 수지, 용제 및 필요에 따라서 상기 분산제를 혼합한 것을, 유리, 지르코니아나 세라믹의 미립의 분산용 미디어와 함께 분산기를 사용해서 혼합 분산함으로써, 착색제의 입자를 일차 입자에 가까운 미소한 상태로까지 분산할 수 있다.
- [0264] 컬러 필터의 투과율, 콘트라스트 등을 향상하는 관점에서, 착색제의 일차 입자의 평균 입경은, 10~100nm인 것이 바람직하고, 10~60nm인 것이 보다 바람직하다. 또, 착색제의 평균 입경은, 동적 광산란식의 입도 분포계로 측정된 것이고, 예를 들면, 닛키소 가부시키가이샤제의 나노트랙(Nanotrac) 입도 분포 측정 장치 「UPA-EX150」, 「UPA-EX250」 등으로 측정할 수 있다.
- [0265] 이상, 코팅 조성물로서, 도료용 조성물, 포토레지스트 조성물, 컬러레지스트 조성물을 예시했지만 이들에 한정되지 않는다.
- [0266] 본 발명의 코팅 조성물의 용도의 구체예로서는, 액정 디스플레이(이하, 「LCD」로 약기함), 플라즈마 디스플레이(이하, 「PDP」로 약기함), 유기 EL 디스플레이(이하, 「OLED」로 약기함), 양자 도트 디스플레이(이하, 「QDD」로 약기함) 등의 각종 디스플레이 화면용 코트제인 안티글레어(AG: 방현) 하드 코트제, 반사 방지(LR) 코트제, 저굴절률층 코트제, 고굴절률층 코트제, 클리어 하드 코트제, 중합성 액정 코트제; LCD 등의 컬러 필터(이하, 「CF」로 약기함)의 RGB 등의 각 화소를 형성하기 위한 컬러레지스트, 잉크젯 잉크, 인쇄 잉크 또는 도료; LCD 등의 CF의 블랙 매트릭스, 블랙 칼럼 스페이서, 블랙 포토 스페이서를 형성하기 위한 블랙레지스트, 잉크젯 잉크, 인쇄 잉크 또는 도료; LCD 등의 CF에 사용되는 CF 표면을 보호하는 투명 보호막용 도료; LCD의 액정 재료, 칼럼 스페이서, 포토스페이서용 수지 조성물; LCD, PDP, OLED, QDD 등의 화소 격벽용 수지 조성물, 전극 형성용 포지티브형 포토레지스트, 보호막, 절연막, 플라스틱 케이싱, 플라스틱 케이싱용 도료, 베젤(액자틀)잉크; LCD의 백라이트 부재인 프리즘 시트, 광확산 필름; LCD의 액정 TFT 어레이의 유기 절연막용 도료; LCD의 내부 편광판 표면 보호 코트제; PDP의 형광체; OLED의 유기 EL 재료, 봉지재(보호막, 가스배리어); QDD의 양자 도트 잉크, 봉지재, 보호막; 마이크로(미니) LED 디스플레이의 고굴절률 렌즈, 저굴절률 봉지, LED 화소; 반도체

제조에 사용되는 포지티브형 포토레지스트, 화학 증폭형 포토레지스트, 반사 방지막, 다층 재료(SOC, SOG), 하층막, 버퍼코트, 현상액, 린스액, 패턴 무너짐 방지제, 폴리머 잔사 제거액, 세정제 등의 약액, 나노임프린트 이형제; 반도체 후공정 또는 프린트 배선관용의 수지 조성물(에폭시 수지, 페놀수지, 폴리페닐렌 에테르 수지, 액정 폴리머, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 비스알릴나디이미드 수지, 벤조옥사딘 수지 등의 수지 조성물), 동장 적층판, 수지 부착 동박, 빌드업 필름, 패시베이션 막, 층간 절연막, 플렉서블 동장 적층판, 드라이 필름 레지스트; 이미지 센서용 컬러레지스트; 솔더 플렉스용 발액제; 적층 세라믹 콘텐서용의 분산제, 도료, 그린 시트; 리튬 이온 전지용의 양극재, 음극재, 세퍼레이터, 전해액; 자동차용의 외장용 도료, 고무, 엘라스토머, 유리, 증착재 앵커 코팅, 헤드램프 렌즈, 고체 윤활 도료, 방열기관, 내장용 도료, 보수용 도료; 주택 설비용의 벽지, 바닥재, 키친 부재, 배스룸·화장실 부재; 인쇄물용의 잉크젯 잉크, 오프셋 인쇄용 잉크, 그라비아 인쇄용 잉크, 스크린 인쇄용 잉크, 인쇄판 제조 공정용 포토레지스트, 평판 인쇄판(PS판)용 감광 재료, 패키지 접착제, 볼펜 잉크; 플라스틱 필름 이접착(易接着)용 등의 프라이머; 섬유용 발수제; 그리스용의 비확산제; 각종 제품 또는 부품의 표면을 세정하기 위한 세정액; CD, DVD, 블루레이 디스크 등의 광학 기록 매체용 하드 코트재; 스마트폰 또는 휴대 전화용의 케이싱 또는 화면용의 도료 또는 하드 코트재; 인서트 몰드(IMD, IMF)용 전사 필름용 하드 코트재; 이형 필름; 가전의 케이싱 등의 각종 플라스틱 성형품용 도료 또는 코트재; 화장관 등의 각종 건재용 인쇄 잉크 또는 도료; 주택의 창문 유리용 코트재; 가구 등의 목공용 도료; 인공·합성피혁용 코트재; 복사기, 프린터 등의 OA 기기용 고무롤러용 코트재; 복사기, 스캐너 등의 OA 기기의 판독부의 유리용 코트재; 카메라, 비디오 카메라, 안경, 콘택트 렌즈 등의 광학 렌즈 또는 그 코트재; 손목시계 등의 시계의 방풍, 유리용 코트재; 자동차, 철도 차량 등의 각종 차량의 윈도우용 코트재; 태양전지용 커버 유리 또는 필름의 반사 방지막용 도료; FRP 육조용 도료 또는 코트재; 금속제 건재용 또는 가전제품용 PCM; 포토패브리케이션 공정 등의 단층, 혹은 다층 코팅 조성물 등을 들 수 있다.

[0267] 본 발명의 공중합체는, 우수한 표면 장력 저하능을 갖는 점에서, 단지 레벨링성뿐만 아니라, 젖음성, 침투성, 세정성, 발수성, 발유성, 방오성, 윤활성, 블로킹 방지성, 이형성의 각 기능도 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 미립자를 함유하는 도료 또는 코팅제에 배합하면, 미립자의 분산성을 향상시켜, 단순히 레벨링성뿐만 아니라, 미립자의 분산제로서의 기능도 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 중합체는, 상기 코팅 조성물 외에 점착 테이프 등에 사용하는 점착제 조성물에 첨가함으로써, 단지 레벨링성뿐만 아니라, 박리력의 저감, 박리력 변동의 억제, 박리 대전의 억제의 각 기능도 기대할 수 있다.

[0268] [실시예]

[0269] 이하, 실시예와 비교예에 의해, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0270] 또, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0271] 하기 실시예와 비교예에서 얻어진 실리콘 함유 공중합체의 GPC의 측정 조건은 하기와 같다.

[0272] [GPC 측정 조건]

[0273] 측정 장치: 도소 가부시키가이샤제 「HLC-8220 GPC」

[0274] 칼럼: 도소 가부시키가이샤제 가드 칼럼 「HHR-H」 (6.0mm I.D.×4cm)

[0275] +도소 가부시키가이샤제 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8mm I.D.×30cm)

[0276] +도소 가부시키가이샤제 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8mm I.D.×30cm)

[0277] +도소 가부시키가이샤제 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8mm I.D.×30cm)

[0278] +도소 가부시키가이샤제 「TSK-GEL GMHHR-N」 (7.8mm I.D.×30cm)

[0279] 검출기: 증발 형광 산란 검출기(올테크 재팬 가부시키가이샤제 「ELSD2000」)

[0280] 데이터 처리: 도소 가부시키가이샤제 「GPC-8020 모델II 데이터 해석 버전 4.30」

[0281] 측정 조건: 칼럼 온도 40℃

[0282] 전개 용매 테트라히드로퓨란(THF)

[0283] 유속 1.0ml/분

[0284] 시료: 고흡분 환산으로 1.0질량%의 테트라히드로퓨란 용액을 마이크로 필터로 여과한 것(5 μ l).

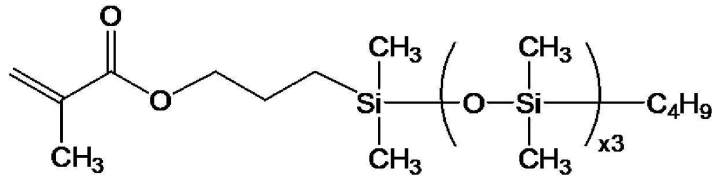
- [0285] 표준 시료: 상기 「GPC-8020 모델II 데이터 해석 버전 4.30」의 측정 매뉴얼에 준거해서, 분자량이 기지인 하기의 단분산 폴리스티렌을 사용했다.
- [0286] (단분산 폴리스티렌)
- [0287] 도소 가부시키가이샤제 「A-500」
- [0288] 도소 가부시키가이샤제 「A-1000」
- [0289] 도소 가부시키가이샤제 「A-2500」
- [0290] 도소 가부시키가이샤제 「A-5000」
- [0291] 도소 가부시키가이샤제 「F-1」
- [0292] 도소 가부시키가이샤제 「F-2」
- [0293] 도소 가부시키가이샤제 「F-4」
- [0294] 도소 가부시키가이샤제 「F-10」
- [0295] 도소 가부시키가이샤제 「F-20」
- [0296] 도소 가부시키가이샤제 「F-40」
- [0297] 도소 가부시키가이샤제 「F-80」
- [0298] 도소 가부시키가이샤제 「F-128」
- [0299] 도소 가부시키가이샤제 「F-288」
- [0300] 도소 가부시키가이샤제 「F-550」
- [0301] 실시예 1: 실리콘 함유 공중합체(1)의 합성
- [0302] 시판품인 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 67.0g 및 시판품인 1-아다만틸메타크릴레이트 33.0g을, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 70.0g에 용해한 혼합액A1과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 5.0g 및 용매로서 PGMEA 42.5g을 혼합한 혼합액B1을 각각 조제했다.
- [0303] 질소 치환한 플라스크에, 용매로서 PGMEA 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 95℃로 승온했다. 혼합액A1 및 B1을 95℃에서 120분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 95℃에서 5시간 교반하고, 이어서 110℃에서 1시간 교반했다. 반응 종료 후, PGMEA를 187.5g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(1)를 20질량% 포함하는 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0304] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(1)의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 9,300이었다. 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(1) 중의 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ 로 표시되는 관능기의 함유량은 50질량%였다.
- [0305] 실시예 2: 실리콘 함유 공중합체(2)의 합성
- [0306] 시판품인 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 35.0g 및 시판품인 1-아다만틸메타크릴레이트 65.0g을, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 97.5g에 용해한 혼합액A2과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 5.0g 및 용매로서 PGMEA 15.0g을 혼합한 혼합액B2을 각각 조제했다.
- [0307] 질소 치환한 플라스크에, 용매로서 PGMEA 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 95℃로 승온했다. 혼합액A2 및 B2를 95℃에서 120분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 95℃에서 5시간 교반하고, 이어서 110℃에서 1시간 교반했다. 반응 종료 후, PGMEA를 20.8g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(2)를 30질량% 포함하는 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0308] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(2)의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 11,000이었다. 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(1) 중의 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ 로 표시되는 관능기의 함유량은 26질량%였다.
- [0309] 실시예 3: 실리콘 함유 공중합체(3)의 합성

- [0310] 시판품인 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 67.0g 및 시판품인 1-아다만틸메타크릴레이트 33.0g을, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 97.5g에 용해한 혼합액A3과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 10.0g 및 용매로서 PGMEA 15.0g을 혼합한 혼합액B3을 각각 조제했다.
- [0311] 질소 치환한 플라스크에, 용매로서 PGMEA 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 105℃로 승온했다. 혼합액A3을 120분, B3을 180분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 105℃에서 5시간 교반하고, 반응 종료 후, PGMEA를 20.8g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(3)를 30질량% 포함하는 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0312] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(3)의 분자량을 GPC로 측정된 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 6,100이었다. 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(3) 중의 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ 로 표시되는 관능기의 함유량은 50질량%였다.
- [0313] 실시예 4: 실리콘 함유 공중합체(4)의 합성
- [0314] 시판품인 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 20.0g 및 시판품인 1-아다만틸메타크릴레이트 80.0g을, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 97.5g에 용해한 혼합액A4과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 15.0g 및 용매로서 PGMEA 15.0g을 혼합한 혼합액B4을 각각 조제했다.
- [0315] 질소 치환한 플라스크에, 용매로서 PGMEA 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 105℃로 승온했다. 혼합액A4을 120분, B4를 180분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 105℃에서 5시간 교반하고, 반응 종료 후, PGMEA를 20.8g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(4)를 30질량% 포함하는 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0316] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(4)의 분자량을 GPC로 측정된 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 4,000이었다. 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(4) 중의 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ 로 표시되는 관능기의 함유량은 질량 15%였다.
- [0317] 실시예 5: 실리콘 함유 공중합체(5)의 합성
- [0318] 시판품인 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 10.0g 및 시판품인 1-아다만틸메타크릴레이트 90.0g을, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 97.5g에 용해한 혼합액A5과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 15.0g 및 용매로서 PGMEA 15.0g을 혼합한 혼합액B5을 각각 조제했다.
- [0319] 질소 치환한 플라스크에, 용매로서 PGMEA 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 105℃로 승온했다. 혼합액A5을 120분, B5를 180분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후 105℃에서 5시간 교반하고, 반응 종료 후, PGMEA를 20.8g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(5)를 30질량% 포함하는 PGMEA 용액을 얻었다.
- [0320] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(5)의 분자량을 GPC로 측정된 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 3,800이었다. 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(5) 중의 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ 로 표시되는 관능기의 함유량은 질량 15%였다.
- [0321] 비교예 1: 실리콘 함유 공중합체(1')의 합성
- [0322] 실시예 1과 동일한 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물(3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란) 67.0g, 시판품의 폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜-모노메타크릴레이트(프로필렌글리콜의 평균 반복수 1, 부틸렌글리콜의 평균 반복수 6) 33.0g 및 용매로서 아세트산부틸 70.0g을 혼합한 혼합액A1', 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 3.0g 및 용매로서 아세트산부틸 63.3g을 혼합한 혼합액B1'을 각각 조제했다.
- [0323] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 아세트산부틸 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 90℃로 승온했다.
- [0324] 이 플라스크에 혼합액A1' 및 B1'을 90℃에서 120분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 90℃에서 5시간 교반하고, 이어서 110℃에서 1시간 교반했다. 반응 종료 후, 용매를 증류 제거하여, 실리콘 함유 공중합체(1')를 얻었다.
- [0325] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(1')의 분자량을 GPC로 측정된 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 17,000이었다.

[0326] 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(1') 중의 실리콘쇄를 갖는 중합성 불포화 단량체의 함유 비율은 50질량%였다.

[0327] 비교예 2: 실리콘 함유 공중합체(2')의 합성

[0328] 하기 식으로 표시되는 시판품의 폴리실록산 결합을 갖는 모노메타크릴레이트 화합물 55.0g, 시판품의 아다만틸 메타크릴레이트 45.0g, 및 용매로서 아세트산부틸 70.0g을 혼합한 혼합액A2'과, 중합개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 3.0g 및 용매로서 아세트산부틸 63.3g을 혼합한 혼합액B2'을 각각 조제했다.



[0329] (x3의 수평균값은 10)

[0331] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 아세트산부틸 100.0g을 투입하고, 질소 기류 하에서 교반하면서 90℃로 승온했다.

[0332] 이 플라스크에 90℃의 혼합액A2'을 120분에 걸쳐서 적하하고, 90℃의 혼합액B2'을 140분에 걸쳐서 적하했다. 적하 종료 후, 90℃에서 5시간 교반하고, 이어서 110℃에서 1시간 교반했다. 반응 종료 후, 아세트산부틸을 166.7g 첨가하여, 실리콘 함유 공중합체(2')를 20질량% 포함하는 아세트산부틸 용액을 얻었다.

[0333] 얻어진 실리콘 함유 공중합체(2')의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 15,000이었다.

[0334] 또한, 원료 투입비로부터, 실리콘 함유 공중합체(2') 중의 실리콘쇄를 갖는 중합성 불포화 단량체의 함유 비율은 50질량%였다.

[0335] [도막의 성막과 평가]

[0336] 실시예 및 비교예에서 합성한 실리콘 함유 공중합체(1)~(5), (1') 및 (2')에 대해서, 도막을 형성하여, 레벨링 성 및 안료 승화 이물 억제성을 평가했다.

[0337] (1) 레벨링성

[0338] 각 예에서 합성한 실리콘 함유 공중합체를 사용해서, 이하와 같이 해서 도막을 성막했다.

[0339] 바인더 수지(유니덕 RS20-160, DIC 가부시키가이샤제) 3.0g, 아로닉스 M-402(도아고세이가카쿠 가부시키가이샤제, 디펜타에리스리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리스리톨헥사아크릴레이트의 혼합물) 1.2g과, 각 예에서 합성한 실리콘 함유 공중합체를 고형분 환산으로 0.002g, PGMEA 8.1g을 혼합해서, 레지스트 조성물을 조제했다.

[0340] 얻어진 레지스트 조성물 3ml를 10cm×10cm의 크롬 도금 유리 기판의 중앙 부분에 적하하고, 회전수 500rpm 및 회전 시간 30초의 조건으로 스핀 코팅한 후, 핫플레이트를 사용해서, 110℃에서 2분간 가열 건조시켜서 도막을 제작했다.

[0341] 상기에서 제작한 도막을 목시로 관찰하여, 하기 기준에 따라서 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0342] ○: 도막 불균일이 거의 관찰되지 않는다.

[0343] △: 도막 불균일이 일부 관찰된다.

[0344] ×: 도막 불균일이 전체적으로 관측된다.

[0345] (2) 안료의 승화에 기인하는 도막 표면의 이물 발생의 억제성

[0346] 각 예에서 제조한 실리콘 함유 공중합체를 사용해서, 이하와 같이 해서 안료를 포함하는 도막을 성막했다.

[0347] 적색 안료인 C.I. PigmentRed 254(BASF사제 「IRGAPHOR RED BT-CF」) 10g을 폴리병에 넣고, PGMEA를 44g과, DISPERBYK LPN21116(빅케미 가부시키가이샤제) 12g과, 직경 0.3~0.4mm의 세플 비드를 가하고, 페인트 컨디셔너(도요세이키 가부시키가이샤제)로 2시간 분산하여, 적색의 안료 분산액을 얻었다.

[0348] 다음으로, 상기 적색의 안료 분산액 5.9g에 대해, 바인더 수지(유니덕 RS20-160, DIC 가부시키가이샤제) 1.5g,

광중합성 모노머로서 아로닉스 M-402(도아고세이가가쿠 가부시키가이샤제) 0.6g, 광중합개시제로서 이르가큐어 #369(BASF 재팬 가부시키가이샤제) 0.05g, 각 예의 실리콘 함유 공중합체를 고휘분 환산으로 0.0014g, 및 PGMEA 2.2g을 첨가하여 혼합해서, 컬러레지스트 조성물을 조제했다.

[0349] 얻어진 컬러레지스트 조성물을 7cm×7cm 각의 유리판 상에 회전수 1000rpm, 회전 시간 10초의 조건으로 스핀 코팅한 후, 80℃에서 3분간 건조시켰다. 건조 후, 고압 수은 램프를 사용해서 50mJ/cm²로 노광하여 도막을 형성했다. 그 후, 도막을 270℃에서 1시간 가열한 후, 디지털 마이크로스코프 VHX-900(키엔스샤제)으로 도막을 관찰하고, 하기 기준에 따라서 평가했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0350] ○: 1cm×1cm 사방의 도막 중에 확인할 수 있는 안료의 승화에 기인하는 이물이 1개 이하이다.

[0351] △: 1cm×1cm 사방의 도막 중에 확인할 수 있는 안료의 승화에 기인하는 이물이 평균 2~9개이다.

[0352] ×: 1cm×1cm 사방의 도막 중에 확인할 수 있는 안료의 승화에 기인하는 이물이 평균 10 이상이다.

[0353] [표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
실리콘 함유 중합체	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(1')	(2')
레벨링성	○	○	○	○	○	○	○
이물 발생의 억제성	○	○	○	○	○	×	×

[0354]

[0355] 본 발명의 실리콘 함유 공중합체를 레벨링제로서 포함하는 실시예 1의 도막은 도포성이 우수하고, 도막 표면에 있어서의 안료의 승화에 기인하는 이물의 발생도 없는 것을 알 수 있다. 한편, 실리콘 함유 공중합체의 중량 평균 분자량이 실시예 1과 비교해서 크고, 또한, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 중합성 단량체에 갖지 않는 비교예 1에서는, 도막 중에 안료의 승화에 기인하는 이물이 도막의 표면에 생겨 있다. 마찬가지로, 실리콘 함유 공중합체의 중량 평균 분자량이 실시예 1과 비교해서 크고, 또한, 환상 탄화 수소 골격을 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체와 비교해서 일반식(a)으로 표시되는 기를 갖는 중합성 단량체의 양이 많은 비교예 2에서도, 도막 중에 안료의 승화에 기인하는 이물이 도막의 표면에 생겨 있다.