

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7626301号  
(P7626301)

(45)発行日 令和7年2月4日(2025.2.4)

(24)登録日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 F 230/08 (2006.01)	C 0 8 F 230/08
C 0 8 F 220/28 (2006.01)	C 0 8 F 220/28
C 0 9 D 143/04 (2006.01)	C 0 9 D 143/04
C 0 9 D 201/00 (2006.01)	C 0 9 D 201/00
G 0 3 F 7/039(2006.01)	G 0 3 F 7/039

請求項の数 10 (全29頁)

(21)出願番号	特願2024-541841(P2024-541841)	(73)特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目3番5号
(86)(22)出願日	令和5年10月26日(2023.10.26)	(74)代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/038625	(74)代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
(87)国際公開番号	WO2024/106158	(74)代理人	100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(87)国際公開日	令和6年5月23日(2024.5.23)	(72)発明者	笹本 慎 千葉県市原市八幡海岸通1番地 D I C 株式会社 千葉工場内
審査請求日	令和6年7月11日(2024.7.11)	(72)発明者	畑瀬 真幸 千葉県市原市八幡海岸通1番地 D I C 株式会社 千葉工場内
(31)優先権主張番号	特願2022-181571(P2022-181571)		
(32)優先日	令和4年11月14日(2022.11.14)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ランダム共重合体、当該共重合体を含むコーティング組成物及びレジスト組成物

(57)【特許請求の範囲】

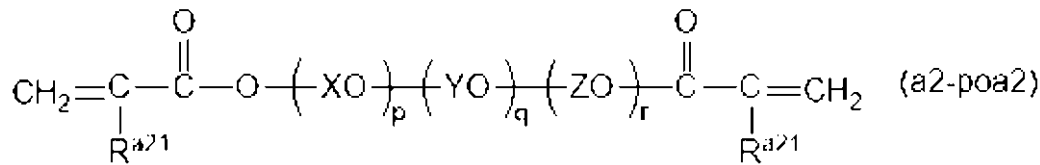
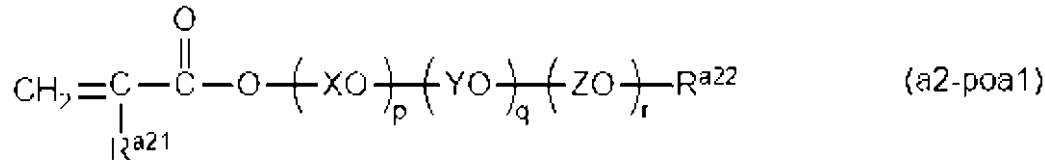
【請求項1】

- Si [ O S i ( R ) 3 ] n [ R ' ] B - n ( n は 1 ~ 3 の 整 数 で 有 る 。 R は それ ぞ れ 独 立 に 炭 素 原 子 数 1 ~ 3 の ア ル キ ル 基 で 有 る 。 R ' は それ ぞ れ 独 立 に 炭 素 原 子 数 1 ~ 3 の ア ル キ ル 基 で 有 る ) で 表 さ れ る 官 能 基 と ( メ タ ) ア ク リ ロ イ ル 基 と を 有 す る 重 合 性 単 量 体 ( a 1 ) に 由 来 す る 構 造 単 位 A と、

( ポ リ ) オ キ シ ア ル キ レ ン 鎖 を 含 む 基 を 有 す る 重 合 性 単 量 体 ( a 2 ) に 由 来 す る 構 造 単 位 B と、 を 含 む、

前 記 ( ポ リ ) オ キ シ ア ル キ レ ン 鎖 を 含 む 基 を 有 す る 重 合 性 単 量 体 ( a 2 ) が、 下 記 一 般 式 ( a 2 - p o a 1 ) 又 は ( a 2 - p o a 2 ) で 表 さ れ る 化 合 物 で 有 る、

## 【化1】



(前記式(a2-poa1)及び(a2-poa2)中、

R<sup>a21</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

R<sup>a22</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～18のアルキル基である。

pは0以上の整数であり、qは0以上の整数であり、rは0以上の整数であり、p+q+rは1以上の整数である。

X、Y及びZは、それぞれ独立に、炭素原子数1～6のアルキレン基である。)

前記構造単位A及びBの合計に対する前記構造単位Aの含有率が50～80質量%であり、

重量平均分子量(Mw)が10,000以上であり、

ランダム共重合体に対する、前記構造単位Aの-Si[OSi(R)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[R']<sub>B-n</sub>基の含有率が30質量%より多く60質量%以下であるランダム共重合体。

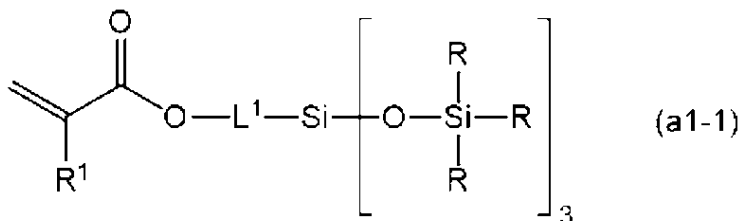
## 【請求項2】

前記重合性単量体(a1)と、前記重合性単量体(a2)とのフリーラジカル重合体である請求項1記載のランダム共重合体。

## 【請求項3】

前記重合性単量体(a1)が、下記式(a1-1)で表される化合物である請求項1に記載のランダム共重合体。

## 【化2】



(前記式(a1-1)中、

Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～3のアルキル基である。

R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基である。

L<sup>1</sup>は2価の有機基又は単結合である。)

## 【請求項4】

前記-Si[OSi(R)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>[R']<sub>B-n</sub>で表される官能基が、-Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>である請求項1に記載のランダム共重合体。

## 【請求項5】

フッ素原子を含まない請求項1に記載のランダム共重合体。

## 【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載のランダム共重合体を含むコーティング組成物。

## 【請求項7】

ディスプレイ用である、請求項6に記載のコーティング組成物。

10

20

30

40

50

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のランダム共重合体を含むレジスト組成物。

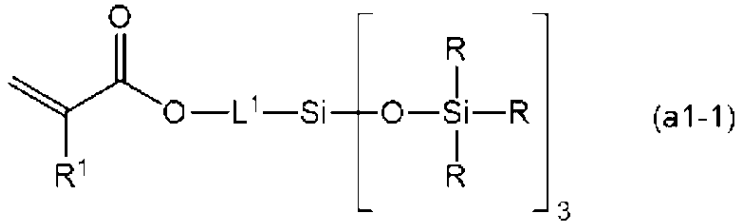
## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のランダム共重合体を含む物品。

## 【請求項 10】

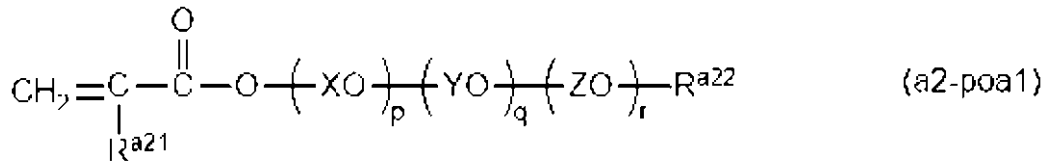
下記式 (a1-1) で表される化合物と、下記一般式 (a2-poa1) 又は (a2-poa2) で表される化合物とを反応原料としてフリーラジカル重合するランダム共重合体の製造方法。

## 【化 3】

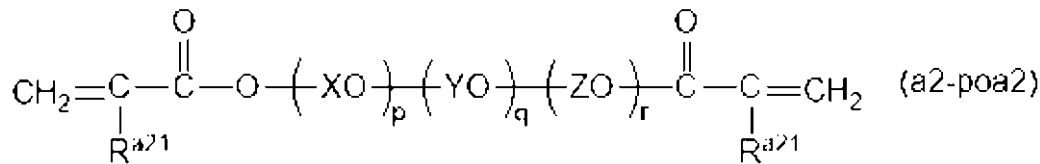


10

## 【化 4】



20



(前記式 (a1-1) 中、

R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基である。

L<sup>1</sup> は 2 価の有機基又は単結合である。)

30

(前記式 (a2-poa1) 及び (a2-poa2) 中、

R<sup>a21</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

R<sup>a22</sup> は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基である。

p は 0 以上の整数であり、q は 0 以上の整数であり、r は 0 以上の整数であり、p + q + r は 1 以上の整数である。

X、Y 及び Z は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキレン基である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、ランダム共重合体、当該共重合体を含むコーティング組成物及びレジスト組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

レベリング剤は、塗料組成物、レジスト組成物等のコーティング組成物を塗工して得られる塗膜を平滑化するために添加される。具体的には、コーティング組成物にレベリング剤を添加することによって、塗膜表面にレベリング剤が配向して塗膜の表面張力を低下させ、得られる塗膜を平滑化する作用が得られる。表面が平滑化した塗膜では、ハジキやムラの発生を改善することができる。

50

## 【 0 0 0 3 】

レベリング剤は例えば自動車用塗料に使用されており、レベリング剤を含む塗料組成物は、得られる塗膜表面に高い平滑性を付与することができ、自動車外観に光沢を与えることができる。

自動車用塗料に用いるレベリング剤としては、シリコン系レベリング剤が提案されている（特許文献1）。

## 【 0 0 0 4 】

レベリング剤の用途は多様であり、例えば液晶ディスプレイに用いられるカラーフィルターの作製に用いるカラーレジスト組成物にも用いられる。カラーフィルターの製造には、一般的にガラス基板上にカラーレジスト組成物をスピコート、スリットコート等の塗布方法によって塗布し、乾燥後の塗膜をマスクを用いて露光、次いで現像し着色パターンを形成させる工程を含む。この際に塗膜の平滑性が良好ではなく膜厚にムラがある場合や、塗布ムラ、ハジキなどがある場合は、画素の色ムラが発生するおそれがある。

レベリング剤をカラーレジスト組成物に添加することで、得られる塗膜の平滑性を向上し、赤（R）、緑（G）、青（B）の画素、及び、これら画素間に形成されたブラックマトリックス（BM）の表面が高い平滑性を示すことができ、色ムラの少ないカラーフィルターとすることができる。

## 【 0 0 0 5 】

特許文献1には、フリーラジカル重合にて合成されたシリコン系レベリング剤が記載されている。しかしながら、実際に評価しているレベリング剤中のシリコン含有量は少なく、十分に平滑な塗膜を得られないという課題があった。

また、特許文献2にはリビング重合にて合成されたレベリング性が良好なシリコン系レベリング剤が記載されている。しかしながら、ブロック構造であるため塗膜の撥液性が高く、重ね塗り適性（リコート性）が悪いという課題があった。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 文献 】 特開 2 0 0 3 - 2 2 6 8 3 4 号 公 報

【 文献 】 国際公開第 2 0 2 1 / 1 3 1 7 2 6 号

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、レベリング性及びリコート性を有するシリコン系レベリング剤として機能する共重合体を提供することである。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$  で表される官能基と（メタ）アクリロイル基とを有する重合性単量体（a1）と、炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される1以上を有する重合性単量体（a2）とを反応して得られるランダム共重合体を含むレベリング剤が、レベリング性及びリコート性を両立できることを見出し、本発明を完成させた。

## 【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は  $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$ （nは1～3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1～3のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1～3のアルキル基である）で表される官能基と（メタ）アクリロイル基とを有する重合性単量体（a1）に由来する構造単位Aと、

炭素原子数1～18のアルキル基、炭素原子数6～18の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される1以上を有する重合性単量体（a2）に由来する構造単位Bと、を含み、

10

20

30

40

50

前記構造単位 A 及び B の合計に対する前記構造単位 A の含有率が 50 ~ 80 質量%であり、

重量平均分子量 (Mw) が 10,000 以上である、ランダム共重合体に関する。

【0010】

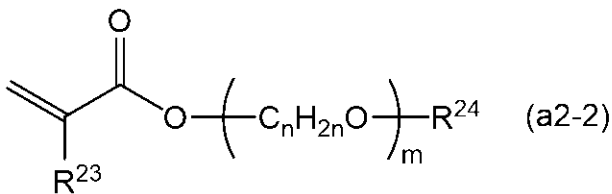
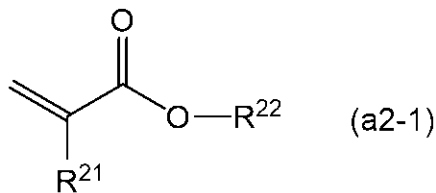
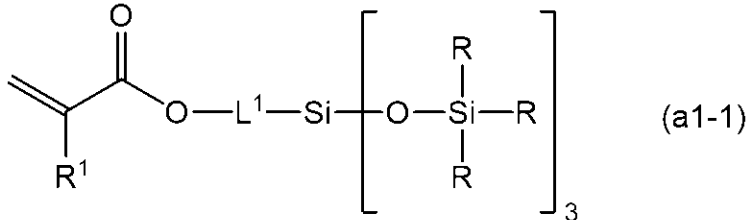
また、本発明は上記のランダム共重合体を含むコーティング組成物に関する。

また、本発明は上記のランダム共重合体を含むレジスト組成物に関する。

また、本発明は上記のランダム共重合体を含む物品に関する。

また、本発明は下記式 (a1-1) で表される化合物と、下記式 (a2-1) で表される化合物及び (a2-2) で表される化合物のいずれか 1 種以上とを反応原料としてフリーラジカル重合するランダム共重合体の製造方法に関する。

【化1】



(前記式 (a1-1)、(a2-1) 及び (a2-2) 中、

R はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基であり、

R<sup>1</sup> は水素原子又はメチル基である。

L<sup>1</sup> は 2 価の有機基又は単結合であり、

R<sup>21</sup> は水素原子又はメチル基であり、

R<sup>22</sup> は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R<sup>23</sup> は水素原子又はメチル基であり、

R<sup>24</sup> は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

n は 1 ~ 4 の範囲の整数であり、m は 1 ~ 200 の範囲の整数である。)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、レベリング性及びリコート性を有するシリコン系レベリング剤として機能する共重合体を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下に発明を実施するための形態について説明する。

なお、本明細書において、「x ~ y」は「x 以上、y 以下」の数値範囲を表すものとする。数値範囲に関して記載された上限値及び下限値は任意に組み合わせることができる。

また、以下に記載される本発明の個々の形態を 2 つ以上組み合わせた形態もまた、本発明の形態である。

10

20

30

40

50

また、本願明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレート的一方又は両方をいう。

【0013】

本発明の一実施形態に係るランダム共重合体は、 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B - n$  ( $n$ は1~3の整数である。Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基である。R'はそれぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基である)で表される官能基とアクリロイル基とを有する重合性単量体(a1)に由来する構造単位Aと、炭素原子数1~18のアルキル基、炭素原子数6~18の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される1以上を有する重合性単量体(a2)に由来する構造単位Bと、を含む。

そして、構造単位A及びBの合計に対する構造単位Aの含有率が50~80質量%であり、かつ、重量平均分子量(Mw)が10,000以上である。

10

【0014】

本発明のランダム共重合体では、構造単位Aの含有率が50~80質量%であることと、 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B - n$ で表される官能基をポリマー鎖中にランダムに配置することにより、レベリング性とリコート性を両立することが可能になる。

【0015】

本発明のランダム共重合体は、例えば、上述した重合性単量体(a1)と重合性単量体(a2)とを、フリーラジカル重合することにより重合できる。

以下、本発明のランダム共重合体を構成する重合性単量体(a1)及び重合性単量体(a2)についてそれぞれ説明する。

20

【0016】

重合性単量体(a1)において、 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B - n$ で表される官能基は、好ましくは $-Si[OSi(R)_3]_3$ で表される官能基であり、より好ましくは $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ である。 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B - n$ で表される官能基が、 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$ であるときに、本発明の共重合体は高い表面偏析能が得られる。

【0017】

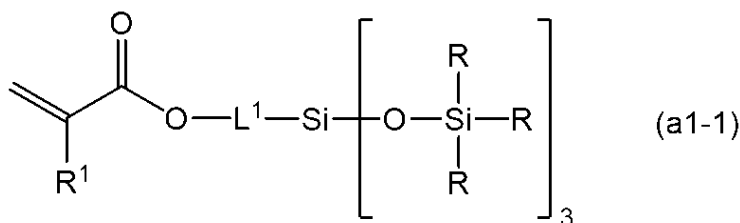
本発明において「重合性単量体」とは、重合性不飽和基を有する化合物という意味であり、重合性単量体(a1)が有する重合性不飽和基としては、ビニル基を含む基であればよく、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基、スチリル基、マレイミド基等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは(メタ)アクリロイル基又は(メタ)アクリロイルオキシ基である。

30

【0018】

重合性単量体(a1)は、好ましくは下記式(a1-1)で表される化合物である。

【化2】



40

(前記式(a1-1)中、

Rはそれぞれ独立に炭素原子数1~3のアルキル基である。

R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基である。

L<sup>1</sup>は2価の有機基又は単結合である。)

【0019】

L<sup>1</sup>の2価の有機基は、好ましくは炭素原子数1~50のアルキレン基又は炭素原子数1~50のアルキレンオキシ基である。

50

## 【0020】

L<sup>1</sup>の炭素原子数1～50のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、n-ブチレン基、n-ペンチレン基、n-ヘキシレン基、n-ヘプチレン基、n-オクチレン基、n-ノニレン基、n-デシレン基、n-ドデシレン基、イソプロピレン基、2-メチルプロピレン基、2-メチルヘキシレン基、テトラメチルエチレン基等が挙げられる。

## 【0021】

L<sup>1</sup>の炭素原子数1～50のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数1～15のアルキレン基であり、より好ましくは炭素原子数1～5のアルキレン基であり、さらに好ましくはメチレン基、エチレン基、n-プロピレン基又はイソプロピレン基である。

10

## 【0022】

L<sup>1</sup>の炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基は、例えば前記アルキレン基の中の1つ以上の-CH<sub>2</sub>-が-O-に置換された基である。

L<sup>1</sup>の炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基は、好ましくは炭素原子数1～15のアルキレンオキシ基であり、より好ましくは炭素原子数1～8のアルキレンオキシ基であり、さらに好ましくはメチレンオキシ基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、オキシトリメチレン基、ブチレンオキシ基、オキシテトラメチレン基、ペンチレンオキシ基、ヘプチレンオキシ基又はオクチレンオキシ基である。

## 【0023】

L<sup>1</sup>の2価の有機基が、炭素原子数1～50のアルキレン基又は炭素原子数1～50のアルキレンオキシ基である場合、これら2価の有機基は、-CH<sub>2</sub>-の一部がカルボニル基(-C(=O)-)やフェニレン基に置き変わっていてもよく、さらに炭素原子に水酸基等が置換していてもよい。

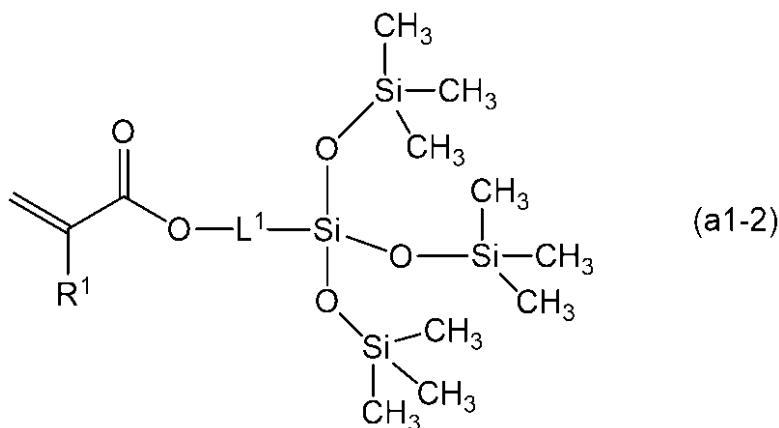
20

## 【0024】

前記式(a1-1)で表される化合物の-Si[OSi(R)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>で表される官能基が、-Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>であると好ましく、当該化合物は下記式(a1-2)で表される。

## 【0025】

## 【化3】



30

(前記式(a1-2)中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基であり、L<sup>1</sup>は2価の有機基又は単結合である。)

## 【0026】

本発明の共重合体では、互いに構造が異なる2種以上の重合性単量体(a1)に由来する構造単位Aを含んでいてもよい。重合性単量体(a1)は、好ましくは1種単独の重合性単量体である。

## 【0027】

重合性単量体(a1)は、公知の方法により製造することができ、市販品を用いてもよい。

50

重合性単量体 ( a 1 ) の市販品としては、例えば 3 - (メタクリロイルオキシ) プロピルトリス (トリメチルシロキシ) シランが市販されている。

【 0 0 2 8 】

本発明の共重合体において、構造単位 A 及び B の合計に対する構造単位 A の含有率は、50 質量% 以上であり、60 質量% 以上が好ましく、65 質量% 以上がより好ましい。また、80 質量% 以下であり、好ましくは 75 質量% 以下である。

構造単位 A の含有率は、本発明の共重合体を製造する際の重合性単量体 ( a 1 ) の原料仕込み比により調整できる。

【 0 0 2 9 】

本発明の共重合体における、 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$  で表される官能基の含有率は、例えば共重合体の全量の 30 質量% より多く 60 質量% 以下の範囲であり、好ましくは 40 ~ 60 質量% の範囲であり、より好ましくは 50 ~ 60 質量% の範囲である。

10

$-Si[OSi(R)_3]_n[R']_B-n$  で表される官能基の含有量は、本発明の共重合体を製造する際の重合性単量体 ( a 1 ) の原料仕込み比により調整できる。

【 0 0 3 0 】

重合性単量体 ( a 2 ) は、炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族基及びポリオキシアルキレン鎖を含む基から選択される 1 以上を有する重合性単量体である。

重合性単量体 ( a 2 ) が有する重合性不飽和基としては、ビニル基を含む基であればよく、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリロイルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基、スチリル基、マレイミド基等が挙げられる。これらの中でも、好ましくは(メタ)アクリロイル基又は(メタ)アクリロイルオキシ基である。

20

【 0 0 3 1 】

重合性単量体 ( a 2 ) が有する炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基は、直鎖状アルキル基、分岐状アルキル基及び環状アルキル基のいずれでもよく、具体例としてメチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、t - ブチル基、n - ヘキシル基、シクロヘキシル基、n - オクチル基、ヘキサデシル基等を挙げることができる。

重合性単量体 ( a 2 ) が有する炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基は、好ましくは炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基である。

30

【 0 0 3 2 】

重合性単量体 ( a 2 ) が有する炭素原子数 6 ~ 18 の芳香族基として、フェニル基、ナフチル基、アントラセン - 1 - イル基、フェナントレン - 1 - イル基等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

重合性単量体 ( a 2 ) が有する(ポリ)オキシアルキレン鎖を含む基とは、オキシアルキレンの繰り返し部分を含む 1 価の基又はオキシアルキレンの繰り返し部分を含む 2 価の連結基である。

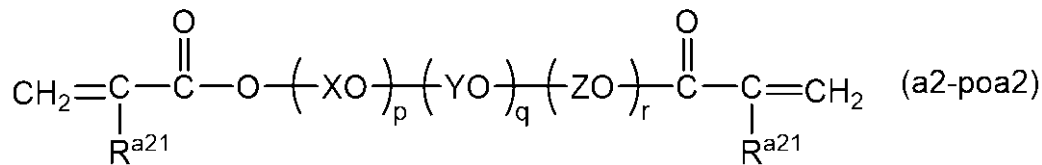
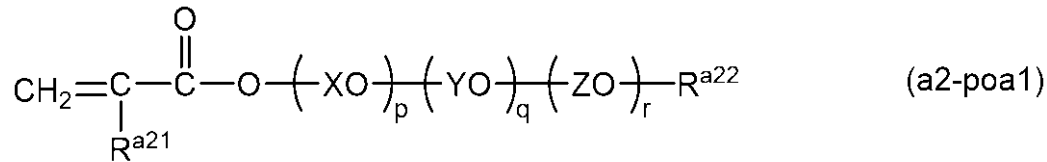
【 0 0 3 4 】

重合性単量体 ( a 2 ) が有する重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である場合、(ポリ)オキシアルキレン鎖を含む基を有する重合性単量体は、例えば下記一般式 ( a 2 - p o a 1 ) 又は ( a 2 - p o a 2 ) で表される化合物である。

40

【 0 0 3 5 】

## 【化4】



10

(前記式(a2-poa1)及び(a2-poa2)中、

$\text{R}^{\text{a}21}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。

$\text{R}^{\text{a}22}$ は、水素原子又は炭素原子数1~18のアルキル基である。

$p$ は0以上の整数であり、 $q$ は0以上の整数であり、 $r$ は0以上の整数であり、 $p+q+r$ は1以上の整数である。

$X$ 、 $Y$ 及び $Z$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のアルキレン基である。)

## 【0036】

上記式(a2-poa1)及び(a2-poa2)において、 $-(\text{XO})_p-(\text{YO})_q-(\text{ZO})_r-\text{R}^{\text{a}22}$ で表される基及び $-(\text{XO})_p-(\text{YO})_q-(\text{ZO})_r-$ で表される基が、(ポリ)オキシアルキレン鎖を含む基に対応する。

20

## 【0037】

上記式(a2-poa1)及び(a2-poa2)において、 $X$ 、 $Y$ 及び $Z$ の炭素原子数1~6のアルキレン基は、好ましくは炭素原子数2~4のアルキレン基である。

## 【0038】

炭素原子数1~18のアルキル基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(a2)としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 $n$ -プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、 $n$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $s$ -ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 $t$ -ブチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ペンチル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘキシル(メタ)アクリレート、 $n$ -ヘプチル(メタ)アクリレート、 $n$ -オクタチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数が1~18のアルキルエステル;ジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の炭素原子数1~18の橋架け環状アルキルエステルなどが挙げられる。

30

40

## 【0039】

炭素原子数7~18のフェニルアルキル基又は炭素原子数7~18のフェノキシアルキル基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(a2)としては、例えばベンジル(メタ)アクリレート、2-フェノキシメチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

## 【0040】

炭素原子数1~18のアルキル基を有し、重合性不飽和基がビニルエーテル基である重合性単量体(a2)としては、例えばメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 $n$ -プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、 $n$ -ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、 $t$ er $t$ -ブチルビニルエーテル、 $n$ -ペンチルビニルエー

50



ック共重合物を意味する。

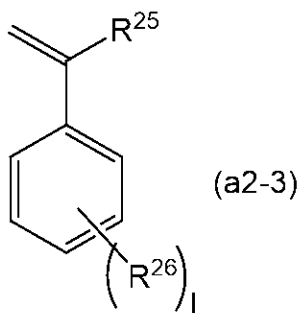
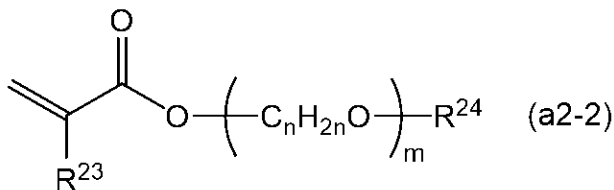
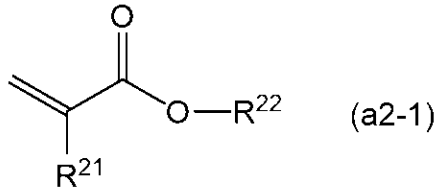
【0045】

重合性単量体 (a2) は、好ましくは下記式 (a2-1) で表される化合物、下記式 (a2-2) で表される化合物及び下記式 (a2-3) で表される化合物からなる群から選択される1種以上であり、より好ましくは下記式 (a2-1) で表される化合物及び下記式 (a2-2) で表される化合物で表される化合物からなる群から選択される1種以上である。

これら化合物は、本発明の共重合体をレベリング剤として使用する場合に、高い相溶性を示すことができる。

【0046】

【化5】



(前記式 (a2-1)、(a2-2) 及び (a2-3) 中、

R<sup>21</sup> は水素原子又はメチル基であり、

R<sup>22</sup> は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R<sup>23</sup> は水素原子又はメチル基であり、

R<sup>24</sup> は水素原子又は炭素原子数 1 ~ 18 のアルキル基であり、

R<sup>25</sup> は水素原子又はメチル基であり、

R<sup>26</sup> はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又は炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基であり、

n は 1 ~ 4 の範囲の整数であり、m は 1 ~ 200 の範囲の整数であり、l は 0 ~ 5 の整数である。)

【0047】

前記式 (a2-1)、(a2-2) 及び (a2-3) において、R<sup>21</sup>、R<sup>23</sup>、R<sup>25</sup> 及び R<sup>27</sup> は、それぞれ水素原子であると好ましい。

【0048】

重合性単量体 (a2) は、公知の方法により製造することができる。

また、重合性単量体 (a2) は、市販品を用いてもよい。例えばポリオキシアルキレン

10

20

30

40

50

鎖を含む基を有し、重合性不飽和基が(メタ)アクリロイル基である重合性単量体(a2)の市販品として、新中村化学工業株式会社製の「NKエステルM-20G」、「NKエステルM-40G」、「NKエステルM-90G」、「NKエステルM-230G」、「NKエステルAM-90G」、「NKエステルAMP-10G」、「NKエステルAMP-20G」、「NKエステルAMP-60G」、日油株式会社製の「ブレンマーPE-90」、「ブレンマーPE-200」、「ブレンマーPE-350」、「ブレンマーPME-100」、「ブレンマーPME-200」、「ブレンマーPME-400」、「ブレンマーPME-4000」、「ブレンマーPP-1000」、「ブレンマーPP-500」、「ブレンマーPP-800」、「ブレンマー70PEP-350B」、「ブレンマー55PET-800」、「ブレンマー50POEP-800B」、「ブレンマー10PPB-500B」、「ブレンマーNKH-5050」、「ブレンマーAP-400」、「ブレンマーAE-350」、株式会社ダイセル製のプラクセルFシリーズ等が挙げられる。

10

**【0049】**

本発明の共重合体は、互いに構造が異なる2種以上の重合性単量体(a2)で構成されてもよい。重合性単量体(a2)は、好ましくは1種単独の重合性単量体である。

**【0050】**

本発明の共重合体における、構造単位A及びBの合計に対する構造単位Bの含有率は、20質量%以上である。また、50質量%以下であり、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは35%以下である。

構造単位Bの含有率は、本発明の共重合体を製造する際の重合性単量体(a2)の原料仕込み比により調整できる。

20

**【0051】**

本発明の共重合体は、構造単位A及びBを含んでいればよく、本発明の効果を損なわない範囲で重合性単量体(a1)及び重合性単量体(a2)以外のその他の重合性単量体を反応原料として使用してもよい。

本発明の共重合体は、好ましくは構造単位A及びBから実質的になる共重合体であり、より好ましくは構造単位A及びBのみからなる共重合体である。ここで「実質的になる」とは、本発明の共重合体における構造単位A及びBの合計の含有割合が、80質量%以上、90質量%以上、95質量%以上、又は99質量%以上である場合をいう。

**【0052】**

本発明の共重合体は、フッ素原子を含まないことが好ましい。

本発明の共重合体が重合性単量体(a1)と重合性単量体(a2)からなる場合、本発明の共重合体はフッ素原子を含まない共重合体とすることができる。

30

**【0053】**

本発明の共重合体の重量平均分子量(Mw)は、10,000以上である。好ましくは15,000以上であり、より好ましくは20,000以上である。また、好ましくは500,000以下であり、より好ましくは100,000以下であり、さらに好ましくは40,000以下である。

**【0054】**

本発明において、重量平均分子量(Mw)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定に基づきポリスチレン換算した値である。重量平均分子量(Mw)の値は、実施例に記載の方法により測定する。

40

**【0055】****[ランダム共重合体の製造方法]**

本発明のランダム共重合体の製造方法は特に限定されず、公知の方法により製造することができる。

本発明の共重合体は、ラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、エマルジョン重合法等により製造できる。例えばフリーラジカル重合法であれば、有機溶媒中に重合性単量体混合物を仕込み、汎用のラジカル重合開始剤を添加することで、本発明の共重合体を製造できる。

50

## 【0056】

前記重合開始剤としては、種々のものを使用することができ、例えば、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソ酪酸ジメチル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、 $Mn(acac)_3$ 等の金属キレート化合物等が挙げられる。

必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、*n*-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基を有するチオール化合物を連鎖移動剤等の添加剤として用いてもよい。

## 【0057】

前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類およびそのエステル類、1,1,1-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパーフルオロオクタン、パーフルオロトリ-*n*-ブチルアミン等のフッ素化イナートリキッド類等が挙げられる。

これら溶剤は、1種単独で用いることも2種以上併用することもできる。

## 【0058】

本発明の共重合体を製造する際の重合性単量体(a1)と重合性単量体(a2)の仕込み比(質量)としては、例えば重合性単量体(a1):重合性単量体(a2)=50:50~80:20であり、好ましくは重合性単量体(a1):重合性単量体(a2)=60:40~80:20であり、より好ましくは重合性単量体(a1):重合性単量体(a2)=65:35~80:20である。

フリーラジカル重合の際の重合温度は、室温から120の範囲が好ましい。

## 【0059】

本発明の共重合体は、重合成分をリビングラジカル重合、リビングアニオン重合等のリビング重合をすることによっても製造できる(リビングランダム共重合体)。

## 【0060】

前記リビングラジカル重合は、活性重合末端が原子又は原子団により保護されたドーマント種が可逆的にラジカルを発生させてモノマーと反応することにより生長反応が進行し、第一のモノマーが消費されても生長末端が活性を失うことなく、逐次的に追加される第二モノマーと反応してブロックポリマーを得ることができる。このようなリビングラジカル重合の例としては、原子移動ラジカル重合(ATRP)、可逆的付加-開裂型ラジカル重合(RAFT)、ニトロキシドを介するラジカル重合(NMP)、有機テルルを用いるラジカル重合(TERP)等が挙げられる。これらのうち、どの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどからATRPが好ましい。ATRPは、有機ハロゲン化合物又はハロゲン化スルホニル化合物等を重合開始剤とし、遷移金属化合物と配位子からなる金属錯体を触媒として重合される。

## 【0061】

10

20

30

40

50

A T R Pで使用できる重合開始剤の具体例としては、1 - フェニルエチルクロライド、1 - フェニルエチルプロマイド、クロロホルム、四塩化炭素、2 - クロロプロピオニトリル、 $\alpha$  - ジクロロキシレン、 $\beta$  - ジプロモキシレン、ヘキサキス(  $\alpha$  - ブロモメチル)ベンゼン、炭素原子数1 ~ 6の2 - ハロゲン化カルボン酸(例えば2 - クロロプロピオン酸、2 - ブロモプロピオン酸、2 - クロロイソ酪酸、2 - ブロモイソ酪酸など)の炭素原子数1 ~ 6のアルキルエステル等が挙げられる。

炭素原子数1 ~ 6の2 - ハロゲン化カルボン酸の炭素原子数1 ~ 6のアルキルエステルのより具体的な例としては、例えば、2 - クロロプロピオン酸メチル、2 - クロロプロピオン酸エチル、2 - ブロモプロピオン酸メチル、2 - ブロモイソ酪酸エチル等が挙げられる。

#### 【0062】

A T R Pで使用できる遷移金属化合物は、 $M^{n+} X_n$ で表されるものである。

$M^{n+} X_n$ で表される遷移金属化合物の遷移金属 $M^{n+}$ としては、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ru^{2+}$ 、 $Ru^{3+}$ 、 $Cr^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Mo^0$ 、 $Mo^+$ 、 $Mo^{2+}$ 、 $Mo^{3+}$ 、 $W^{2+}$ 、 $W^{3+}$ 、 $Rh^{3+}$ 、 $Rh^{4+}$ 、 $Co^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Re^{2+}$ 、 $Re^{3+}$ 、 $Ni^0$ 、 $Ni^+$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$ 、 $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $Zn^+$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Au^+$ 、 $Au^{2+}$ 、 $Ag^+$ 及び $Ag^{2+}$ からなる群から選択することができる。

$M^{n+} X_n$ で表される遷移金属化合物のXは、ハロゲン原子、炭素原子数1 ~ 6のアルコキシル基、 $(SO_4)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/3}$ 、 $(HPO_4)_{1/2}$ 、 $(H_2PO_4)$ 、トリフラート、ヘキサフルオロホスフェート、メタンスルホネート、アリールスルホネート(好ましくはベンゼンスルホネート又はトルエンスルホネート)、 $SeR^{11}$ 、 $CN$ 及び $R^{12}COO$ からなる群から選択することができる。ここで、 $R^{11}$ は、アリール基、直鎖状又は分岐状の炭素原子数1 ~ 20(好ましくは炭素原子数1 ~ 10)のアルキル基を表し、 $R^{12}$ は、水素原子、又はハロゲンで1 ~ 5個(好適にはフッ素もしくは塩素で1 ~ 3個)置換されていてもよい直鎖状又は分岐状の炭素原子数1 ~ 6のアルキル基(好ましくはメチル基)を表す。

$M^{n+} X_n$ で表される遷移金属化合物のnは、金属上の形式電荷を表し、0 ~ 7の整数である。

#### 【0063】

上記遷移金属化合物の遷移金属に配位結合可能な配位子化合物としては、遷移金属と結合を介して配位できる1つ以上の窒素原子、酸素原子、リン原子又は硫黄原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と結合を介して配位できる2つ以上の炭素原子を含む配位子を有する化合物、遷移金属と $\mu$ 結合又は結合を介して配位できる配位子を有する化合物が挙げられる。

#### 【0064】

上記遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましいものとして、7、8、9、10、11族の遷移金属錯体が、さらに好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。

#### 【0065】

A T R Pで使用できる触媒の具体例としては、中心金属が銅の場合は2, 2' - ビピリジル及びその誘導体、1, 10 - フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2 - アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子との錯体が挙げられる。また2価のルテニウム錯体としては、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリブチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロ(シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロベンゼンルテニウム、ジクロロp - シメンルテニウム、ジクロロ(ノルボルナジエン)ルテニウム、シス - ジクロロビス(2, 2' - ビピリジン)ルテニウム、ジクロロトリス(1, 10 - フェナントロリン)ルテニウム、カルボニルクロロヒドリドトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム等が挙げられる。さらに2価の鉄錯体としては、ビストリフェニルホスフィン錯体、トリアザシクロノナン錯体等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 6 】

リビングラジカル重合においては、溶媒を使用することが好ましい。

リビングラジカル重合で使用する溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒；ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；ジクロロメタン、ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。

上記溶媒は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

10

## 【 0 0 6 7 】

重合性単量体の仕込み比は、上述のフリーラジカル重合法における仕込み比と同じ仕込み比を採用できる。

## 【 0 0 6 8 】

前記リビングラジカル重合の際の重合温度は、室温から120の範囲が好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

本発明の共重合体をリビングラジカル重合により製造する場合は、得られる重合体中に、重合で用いた遷移金属化合物に起因する金属が残留する場合がある。得られる重合体中に残留した金属は、重合終了後に活性アルミナ等を用いて除去するとよい。

## 【 0 0 7 0 】

## [ コーティング組成物 ]

本発明の共重合体は、コーティング組成物のレベリング剤として好適に用いることができ、本発明のコーティング組成物は本発明の共重合体を含む。本発明の共重合体はフッ素原子を含まないフッ素原子フリーなレベリング剤とすることができるので、環境に対する蓄積性が低い環境負荷の小さいレベリング剤である。

20

## 【 0 0 7 1 】

本発明のコーティング組成物が含む本発明の共重合体の含有量は、ベース樹脂の種類、塗工方法、目的とする膜厚等によって異なるが、コーティング組成物の固形分100質量部に対して0.0001~10質量部の範囲が好ましく、0.001~5質量部の範囲がより好ましく、0.01~2質量部の範囲がさらに好ましい。本発明の共重合体の含有量が当該範囲であれば、十分に表面張力を低下させることができ、目的とするレベリング性が得られ、塗工時の泡立ち等不具合の発生を抑制することができる。

30

## 【 0 0 7 2 】

本発明のコーティング組成物の用途は特に限定されず、レベリング性が求められる用途であればどのような用途にも使用できる。例えば、カラーフィルター（カラーレジスト）、偏光板ハードコート等のディスプレイ用コーティング組成物が挙げられる。本発明のコーティング組成物は、例えば、各種塗料組成物や感光性樹脂組成物として使用することができる。

## 【 0 0 7 3 】

本発明のコーティング組成物を塗料用組成物とする場合、当該塗料用組成物としては、例えば、石油樹脂塗料、セラック塗料、ロジン系塗料、セルロース系塗料、ゴム系塗料、漆塗料、カシュー樹脂塗料、油性ビヒクル塗料等の天然樹脂を用いた塗料；フェノール樹脂塗料、アルキッド樹脂塗料、不飽和ポリエステル樹脂塗料、アミノ樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ビニル樹脂塗料、アクリル樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、シリコーン樹脂塗料、フッ素樹脂塗料等の合成樹脂を用いた塗料などが挙げられる。

40

ベース樹脂が異なる上記塗料用組成物に本発明の共重合体を添加することで、得られる塗膜に平滑性を付与することができる。

## 【 0 0 7 4 】

塗料用組成物中には必要に応じて、顔料、染料、カーボン等の着色剤；シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウ

50

ム等の無機粉末；高級脂肪酸、ポリアクリル樹脂、ポリエチレン等の有機微粉末；耐光性向上剤、耐候性向上剤、耐熱性向上剤、酸化防止剤、増粘剤、沈降防止剤等の各種添加剤を適宜添加することが可能である。

【0075】

塗料用組成物の塗工方法については、公知公用の塗工方法であればいずれの方法も使用でき、例えば、ロールコーター、静電塗装、バーコーター、グラビアコーター、ナイフコーター、デIPPING塗布、スプレー塗布等の方法が挙げられる。

【0076】

感光性樹脂組成物は、可視光、紫外光等の光を照射することにより樹脂の溶解性、粘度、透明度、屈折率、伝導度、イオン透過性等の物性が変化するものである。

10

感光性樹脂組成物の中でも、レジスト組成物（フォトレジスト組成物、カラーフィルタ用のカラーレジスト組成物等）は、高度なレベリング性が要求される。レジスト組成物は、通常、スピンコーティングによって、シリコンウェハー上又は各種金属を蒸着したガラス基板上に厚さが1～2μm程度になるように塗布される。この際、塗布膜厚が振れたり、塗布ムラが発生したりすると、パターンの直線性や再現性が低下し、目的とする精度を有するレジストパターンが得られないという問題が生じる。また、これら問題以外にも滴下跡、全体ムラ、中心部に比較しエッジ部が膜厚化するビード現象等の様々なレベリングに關与する問題もある。

本発明のコーティング組成物は、本発明の共重合体が高度なレベリング性を発揮して均一な塗膜（硬化物）を形成することができるため、レジスト組成物として用いた場合に上記のような問題を解決することができる。

20

【0077】

本発明のコーティング組成物をフォトレジスト組成物とする場合、当該フォトレジスト組成物は本発明の共重合体の他にアルカリ可溶性樹脂、放射線感応性物質（感光性物質）、溶媒等を含む。

【0078】

フォトレジスト組成物が含むアルカリ可溶性樹脂とは、レジストのパターン化時に使用する現像液であるアルカリ性溶液に対して可溶性樹脂である。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、フロログリシノール、ハイドロキノン等の芳香族ヒドロキシ化合物誘導体とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物とを縮合して得られるノボラック樹脂；o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルフェノール、-メチルビニルフェノール等のビニルフェノール化合物誘導体の重合体又は共重合体；アクリル酸、メタクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸系重合体又は共重合体；ポリビニルアルコール；これら各種樹脂の水酸基の一部を介してキノンジアジド基、ナフトキノンジアジド基、芳香族アジド基、芳香族シンナモイル基等の放射性線感応性基を導入した変性樹脂；分子中にカルボン酸、スルホン酸等の酸性基を含むウレタン樹脂等が挙げられる。

30

これらアルカリ可溶性樹脂は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0079】

フォトレジスト組成物が含む放射線感応性物質とは、紫外線、遠紫外線、エキシマレーザー光、X線、電子線、イオン線、分子線、線等のエネルギー線を照射することにより、アルカリ可溶性樹脂の現像液に対する溶解性を変化させる物質である。

40

放射線感応性物質としては、例えば、キノンジアジド系化合物、ジアゾ系化合物、アジド系化合物、オニウム塩化合物、ハロゲン化有機化合物、ハロゲン化有機化合物と有機金属化合物との混合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物、ポリ（オレフィンスルホン）化合物等が挙げられる

【0080】

前記キノンジアジド系化合物としては、例えば、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-

50

ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、2, 1 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル、2, 1 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル、その他 1, 2 - ベンゾキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロライド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロライド、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライド、2, 1 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸クロライド、2, 1 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライド等が挙げられる。

【0081】

前記ジアゾ系化合物としては、例えば、p - ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとの縮合物の塩、ヘキサフルオロリン酸塩、テトラフルオロホウ酸塩、過塩素酸塩又は過ヨウ素酸塩と上記縮合物との反応性生物であるジアゾ樹脂無機塩、USP 3, 300, 309号明細書に記載されているような、上記縮合物とスルホン酸類との反応生成物であるジアゾ樹脂有機塩等が挙げられる。

10

【0082】

前記アジド系化合物としては、例えば、アジドカルコン酸、ジアジドベンザルメチルシクロヘキサノン類、アジドシンナミリデンアセトフェノン類、芳香族アジド化合物、芳香族ジアジド化合物等が挙げられる。

【0083】

前記ハロゲン化有機化合物としては、例えば、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリゾール系化合物、ハロゲン含有2 - ピロン系化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素系化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素系化合物、ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、スルフェニルハライド系化合物等が挙げられる。

20

上記の他、トリス(2, 3 - ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2, 3 - ジブロモ - 3 - クロロプロピル)ホスフェート、クロロテトラブロモメタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロドデカン、ヘキサブロモビフェニル、トリブロモフェニルアリルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA、ビス(ブロモエチルエーテル)テトラブロモビスフェノールA、ビス(クロロエチルエーテル)テトラクロロビスフェノールA、トリス(2, 3 - ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジブロモフェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシエトキシ - 3, 5 - ジブロモフェニル)プロパン等のハロゲン系難燃剤として使用されている化合物、ジクロロフェニルトリクロロエタン等の有機クロロ系農薬として使用されている化合物等もハロゲン化有機化合物として例示される。

30

【0084】

前記有機酸エステルとしては、例えば、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、前記有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド等が挙げられる。さらに、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド等が挙げられる。

40

放射線感応性物質は、1種単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0085】

フォトレジスト組成物において、放射線感応性物質の含有量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して10 ~ 200質量部の範囲が好ましく、50 ~ 150質量部の範囲がより好ましい。

【0086】

フォトレジスト組成物用の溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、2 - ヘプタノン、メチルイソブチルケトン、ブチロラクトン等のケトン類；メタノール、エタノール、n - プロピルアル

50

コール、i s o - プロピルアルコール、n - ブチルアルコール、i s o - ブチルアルコール、t e r t - ブチルアルコール、ペンタノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール、デカノール等のアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のアルコールエーテル類；蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸ブチル、酪酸プロピル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル、2 - オキシプロピオン酸ブチル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のジエチレングリコール類；トリクロロエチレン、フロン溶剤、H C F C、H F C等のハロゲン化炭化水素類；パーフロロオクタンの様な完全フッ素化溶剤類、トルエン、キシレン等の芳香族類；ジメチルアセチアミド、ジメチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド、N - メチルピロリドン等の極性溶剤が挙げられる。

10

20

これらの溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0087】

本発明のコーティング組成物をカラーレジスト組成物とする場合、当該カラーレジスト組成物は本発明の共重合体の他にアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、着色剤等を含む。

【0088】

カラーレジストが含むアルカリ可溶性樹脂としては、上述のフォトレジスト組成物が含むアルカリ可溶性樹脂と同じものを用いることができる。

30

【0089】

カラーレジスト組成物が含む重合性化合物とは、例えば紫外線等の活性エネルギー線照射により重合又は架橋反応可能な光重合性官能基を有する化合物である。

上記の重合性化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸、モノヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有する重合性化合物、酸基を有する重合性化合物等が挙げられる。

40

重合性化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0090】

前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、

50

ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルが挙げられる。

また、これらアクリレートの(メタ)アクリル酸の部分、イタコン酸に代えたイタコン酸エステル、クロトン酸に代えたクロトン酸エステル、或いは、マレイン酸に代えたマレイン酸エステル等も挙げられる。

#### 【0091】

前記芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ヒドロキノンジ(メタ)アクリレート、レゾルシンジ(メタ)アクリレート、ピロガロールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

不飽和カルボン酸、多価カルボン酸及び多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルは、単一物であっても、混合物であってもよい。このようなエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、フタル酸及びエチレングリコールから得られるエステル、(メタ)アクリル酸、マレイン酸及びジエチレングリコールから得られるエステル、(メタ)アクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールから得られるエステル、(メタ)アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンから得られるエステル等が挙げられる。

#### 【0092】

前記ポリイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有する重合性化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートと、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ〔1,1,1-トリ(メタ)アクリロイルオキシメチル〕プロパン等の(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシ化合物との反応物が挙げられる。

20

#### 【0093】

前記酸基を有する重合性化合物としては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応の水酸基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能重合性化合物が好ましい。当該多官能重合性化合物の調製に用いる脂肪族ポリヒドロキシ化合物としてはペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールが好ましい。

30

前記多官能重合性化合物の酸価は、現像性、硬化性等が良好となることから、0.1~40の範囲が好ましく、5~30の範囲がより好ましい。酸基を有する多官能重合性化合物を2種以上併用する場合、および酸基を有する多官能重合性化合物と酸基を有しない多官能重合性化合物を併用する場合には、重合性化合物の混合物の酸価が上記の範囲内になるようにすることが好ましい。

#### 【0094】

前記酸基を有する重合性化合物の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートのコハク酸エステルを主成分とする混合物が挙げられ、当該混合物はアロニックスTO-1382(東亜合成株式会社製)として市販されている。

40

#### 【0095】

上記以外の重合性化合物として、エチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド；フタル酸ジアリル等のアリルエステル；ジビニルフタレート等のビニル基を有する化合物などが挙げられる。

#### 【0096】

カラーレジスト組成物において、重合性化合物の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の5~80質量%の範囲であることが好ましく、10~70質量%の範囲であることがより好ましく、20~50質量%の範囲であることがさらに好ましい。

50

## 【 0 0 9 7 】

カラーレジスト組成物の着色剤としては、着色が可能なものであれば特に限定されず、例えば顔料でもよく、染料でもよい。

顔料は有機顔料、無機顔料のいずれであっても用いることができる。前記有機顔料としては、赤色顔料、緑色顔料、青色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料等の各色相の顔料を使用することができる。また、有機顔料の化学構造としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンツイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等が挙げられる。また、前記無機顔料としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等が挙げられる。

10

尚、下記の「C.I.」は、カラーインデックスを意味する。

## 【 0 0 9 8 】

前記赤色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントレッド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等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントレッド48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242又は254が好ましく、C.I.ピグメントレッド177、209、224又は254がより好ましい。

20

30

## 【 0 0 9 9 】

前記緑色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントグリーン7、36又は58が好ましい。

## 【 0 1 0 0 】

前記青色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントブルー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等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、又は15:6が好ましく、C.I.ピグメントブルー15:6がより好ましい。

40

## 【 0 1 0 1 】

前記黄色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントイエロー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、1

50

53、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等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180又は185が好ましく、C.I.ピグメントイエロー83、138、139、150又は180がより好ましい。

#### 【0102】

前記紫色顔料としては、例えば、C.I.ピグメントバイオレット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等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントバイオレット19又は23が好ましく、C.I.ピグメントバイオレット23がより好ましい。

10

#### 【0103】

前記オレンジ顔料としては、例えば、C.I.ピグメントオレンジ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等が挙げられる。これらの中でも、C.I.ピグメントオレンジ38又は71が好ましい。

20

#### 【0104】

液晶表示装置および有機EL表示装置に用いるカラーフィルターの3原色の各画素は、赤(R)、緑(G)、青(B)であるため、前記赤色顔料、緑色顔料及び青色顔料を主成分とし、色再現性を向上する目的で、黄色、紫色、オレンジ等の色の有機顔料を色相調整として用いてもよい。

#### 【0105】

前記有機顔料の平均粒径は、カラー液晶表示装置および有機EL表示装置の輝度を高めるため、1 $\mu$ m以下が好ましく、0.5 $\mu$ m以下がより好ましく、0.3 $\mu$ m以下がさらに好ましい。これらの平均粒径となるよう、有機顔料を分散処理して使用することが好ましい。

30

前記有機顔料の平均一次粒径は、100nm以下が好ましく、50nm以下がより好ましく、40nm以下がさらに好ましく、10~30nmの範囲が特に好ましい。

尚、有機顔料の平均粒径は、動的光散乱式の粒度分布計で測定したものであり、例えば、日機装株式会社製のナノトラック(Nanotrack)粒度分布測定装置「UPA-EX150」、「UPA-EX250」等で測定することができる。

#### 【0106】

カラーレジスト組成物をブラックマトリックス(BM)の形成に用いる場合の着色剤としては、黒色であれば特に限定されるものではないが、カーボンブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、ボーンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、黒鉛、鉄黒、チタンブラック等が挙げられる。これらの中でも、遮光率、画像特性の観点からカーボンブラック、チタンブラックが好ましい。

40

また、2種以上の有機顔料を混合し、混色により黒色とした組み合わせでも構わない。

#### 【0107】

前記カーボンブラックの市販品としては、例えば、三菱化学株式会社製の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、OIL3

50

O B、O I L 3 1 B等が挙げられ、エポニックデグサジャパン株式会社製のPrintex 3、Printex 3 O P、Printex 3 0、Printex 3 0 O P、Printex 4 0、Printex 4 5、Printex 5 5、Printex 6 0、Printex 7 5、Printex 8 0、Printex 8 5、Printex 9 0、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、Printex G、Special Black 5 5 0、Special Black 3 5 0、Special Black 2 5 0、Special Black 1 0 0、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4、Color Black FW 1、Color Black FW 2、Color Black FW 2 V、Color Black FW 1 8、Color Black FW 1 8、Color Black FW 2 0 0、Color Black S 1 6 0、Color Black S 1 7 0等が挙げられ、キャボットジャパン株式会社製のMonarch 1 2 0、Monarch 2 8 0、Monarch 4 6 0、Monarch 8 0 0、Monarch 8 8 0、Monarch 9 0 0、Monarch 1 0 0 0、Monarch 1 1 0 0、Monarch 1 3 0 0、Monarch 1 4 0 0、Monarch 4 6 3 0、REGAL 9 9、REGAL 9 9 R、REGAL 4 1 5、REGAL 4 1 5 R、REGAL 2 5 0、REGAL 2 5 0 R、REGAL 3 3 0、REGAL 4 0 0 R、REGAL 5 5 R 0、REGAL 6 6 0 R、BLACK PEARLS 4 8 0、PEARLS 1 3 0、VULCAN XC 7 2 R、ELFTEX - 8等が挙げられ、コロンビヤンカーボン社製のRAVEN 1 1、RAVEN 1 4、RAVEN 1 5、RAVEN 1 6、RAVEN 2 2、RAVEN 3 0、RAVEN 3 5、RAVEN 4 0、RAVEN 4 1 0、RAVEN 4 2 0、RAVEN 4 5 0、RAVEN 5 0 0、RAVEN 7 8 0、RAVEN 8 5 0、RAVEN 8 9 0 H、RAVEN 1 0 0 0、RAVEN 1 0 2 0、RAVEN 1 0 4 0、RAVEN 1 0 6 0 U、RAVEN 1 0 8 0 U、RAVEN 1 1 7 0、RAVEN 1 1 9 0 U、RAVEN 1 2 5 0、RAVEN 1 5 0 0、RAVEN 2 0 0 0、RAVEN 2 5 0 0 U、RAVEN 3 5 0 0、RAVEN 5 0 0 0、RAVEN 5 2 5 0、RAVEN 5 7 5 0、RAVEN 7 0 0 0等が挙げられる。

#### 【0108】

上記のカーボンブラックの中でも、カラーフィルターのブラックマトリックスに要求される高い光学濃度及び高い表面抵抗率を有するものとして、樹脂で被覆されたカーボンブラックが好ましい。

#### 【0109】

前記チタンブラックの市販品としては、例えば、三菱マテリアル株式会社製のチタンブラック 1 0 S、1 2 S、1 3 R、1 3 M、1 3 M - C等が挙げられる。

#### 【0110】

ブラックマトリックス(BM)の形成に用いる場合の着色剤として、2種以上の有機顔料を混合し、混色により黒色としてもよく、赤色、緑色及び青色の三色の顔料を混合した黒色顔料が挙げられる。

黒色顔料を調製するために混合使用可能な色材としては、ピクトリアピュアブルー(C . I . 4 2 5 9 5)、オーラミンO(C . I . 4 1 0 0 0)、カチロンブリリアントフラピン(ベーシック13)、ローダミン6GCP(C . I . 4 5 1 6 0)、ローダミンB(C . I . 4 5 1 7 0)、サフラニンOK70:100(C . I . 5 0 2 4 0)、エリオグラウシンX(C . I . 4 2 0 8 0)、No . 1 2 0 /リオノールイエロー(C . I . 2 1 0 9 0)、リオノールイエローGRO(C . I . 2 1 0 9 0)、シムラーファーストイエロー8GF(C . I . 2 1 1 0 5)、ベンジジンイエロー4T-564D(C . I . 2 1 0 9 5)、シムラーファーストレッド4015(C . I . 1 2 3 5 5)、リオノールレッド7B4401(C . I . 1 5 8 5 0)、ファーストゲンブルーTGR-L(C . I . 7 4 1 6 0)、リオノールブルーSM(C . I . 2 6 1 5 0)、リオノールブルーES(C . I . ピグメントブルー15:6)、リオノーゲンレッドGD(C . I . ピグメントレッド168)、リオノールグリーン2YS(C . I . ピグメントグリーン36)等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0111】

黒色顔料を調製するために混合使用可能なその他の色材としては、例えば、C.I.黄色顔料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.オレンジ顔料36、43、51、55、59、61、C.I.赤色顔料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.バイオレット顔料19、23、29、30、37、40、50、C.I.青色顔料15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.緑色顔料7、C.I.ブラウン顔料23、25、26等が挙げられる。

10

【0112】

黒色顔料としてカーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックの平均一次粒径は0.01~0.08 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、現像性が良好なことから0.02~0.05 $\mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

【0113】

カーボンブラックは、粒子形状が有機顔料等と異なり、1次粒子が互いに融着したストラクチャーと呼ばれる状態で存在し、また後処理により粒子表面に微細な細孔を形成させる場合がある。したがって、カーボンブラックの粒子形状を表すため、一般的には、前記有機顔料と同じ方法で求められる1次粒子の平均粒径の他に、DBP吸収量(JIS K 6221)とBET法による比表面積(JIS K 6217)を測定しストラクチャーや細孔量の指標とすることが好ましい。

20

カーボンブラックのジブチルフタル酸(以下、「DBP」と略記する。)吸収量は、40~100 $\text{cm}^3/100\text{g}$ の範囲が好ましく、分散性・現像性が良好なことから50~80 $\text{cm}^3/100\text{g}$ の範囲がより好ましい。カーボンブラックのBET法による比表面積は50~120 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲が好ましく、分散安定性が良好なことから60~95 $\text{m}^2/\text{g}$ の範囲がより好ましい。

【0114】

カラーレジスト組成物に着色剤としての染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が挙げられる。

30

【0115】

前記アゾ系染料としては、例えば、C.I.アシッドイエロー11、C.I.アシッドオレンジ7、C.I.アシッドレッド37、C.I.アシッドレッド180、C.I.アシッドブルー29、C.I.ダイレクトレッド28、C.I.ダイレクトレッド83、C.I.ダイレクトイエロー12、C.I.ダイレクトオレンジ26、C.I.ダイレクトグリーン28、C.I.ダイレクトグリーン59、C.I.リアクティブイエロー2、C.I.リアクティブレッド17、C.I.リアクティブレッド120、C.I.リアクティブブラック5、C.I.ディスパースオレンジ5、C.I.ディスパースレッド58、C.I.ディスパースブルー165、C.I.ベーシックブルー41、C.I.ベーシックレッド18、C.I.モルダントレッド7、C.I.モルダントイエロー5、C.I.モルダントブラック7等が挙げられる。

40

【0116】

前記アントラキノン系染料としては、例えば、C.I.バットブルー4、C.I.アシッドブルー40、C.I.アシッドグリーン25、C.I.リアクティブブルー19、C.I.リアクティブブルー49、C.I.ディスパースレッド60、C.I.ディスパースブルー56、C.I.ディスパースブルー60等が挙げられる。

【0117】

前記フタロシアニン系染料としては、例えば、C.I.パッドブルー5等が挙げられ、前記キノイミン系染料としては、例えば、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー9等が挙げられ、前記キノリン系染料としては、例えば、C.I.ソルベン

50

トイエロー 33、C.I.アシッドイエロー 3、C.I.ディスパースイエロー 64 等が挙げられ、前記ニトロ系染料としては、例えば、C.I.アシッドイエロー 1、C.I.アシッドオレンジ 3、C.I.ディスパースイエロー 42 等が挙げられる。

【0118】

カラーレジスト組成物の着色剤は、得られる塗膜の耐光性、耐候性及び堅牢性が優れるという点において、顔料を使用することが好ましいが、色相の調整を行うため、必要に応じて顔料に染料を併用してもよい。

【0119】

カラーレジスト組成物において、着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の 1 質量%以上であることが好ましく、5 ~ 80 質量%の範囲であることがより好ましく、5 ~ 70 質量%の範囲であることがさらに好ましい

10

【0120】

カラーレジスト組成物をカラーフィルターの赤(R)、緑(G)、青(B)の各画素の形成に用いる場合、カラーレジスト組成物中の着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の 5 ~ 60 質量%の範囲であることが好ましく、10 ~ 50 質量%の範囲であることがより好ましい。

【0121】

カラーレジスト組成物をカラーフィルターのブラックマトリックスの形成に用いる場合、カラーレジスト組成物中の着色剤の含有量は、カラーレジスト組成物全固形分中の 20 ~ 80 質量%の範囲であることが好ましく、30 ~ 70 質量%の範囲であることがより好ましい。

20

【0122】

カラーレジスト組成物において、着色剤が顔料の場合は、分散剤を用いて顔料を有機溶剤中で分散させて調製した顔料分散液として用いると好ましい。

前記分散剤としては、界面活性剤；顔料の中間体もしくは誘導体；染料の中間体もしくは誘導体；ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂等の樹脂型分散剤等が挙げられる。これらの中でも、窒素原子を有するグラフト共重合体、窒素原子を有するアクリル系ブロック共重合体、ウレタン樹脂分散剤等が好ましい。これらの分散剤は、窒素原子を有しているため、窒素原子が顔料表面に対して親和性を持ち、窒素原子以外の部分が媒質に対する親和性を高めることにより、分散安定性が向上する。

30

これら分散剤は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0123】

前記分散剤の市販品としては、BASF製の「エフカ」シリーズ(「エフカ46」等)；ビッケミー・ジャパン株式会社製の「Disperbyk」シリーズ、「BYK」シリーズ(「BYK-160」、「BYK-161」、「BYK-2001」等)；日本ルーブリゾール株式会社製の「ソルスパース」シリーズ；信越化学工業株式会社製の「KP」シリーズ、共栄社化学株式会社製の「ポリフロー」シリーズ；楠本化成株式会社製の「ディスパロン」シリーズ；味の素ファインテクノ株式会社製の「アジスパー」シリーズ(「アジスパーPB-814」等)などが挙げられる。

40

【0124】

前記顔料分散液の調製の際に用いられる有機溶剤としては、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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤；エトキシプロピオネート等のプロピオネート系溶剤；トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤；ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；ヘキサンの脂肪族炭化水素系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン等の窒素化合物系溶剤； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン系溶剤；カルバミン酸エステル等が挙げられる。

50

これらの溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0125】

前記顔料分散液の調製方法としては、着色剤の混練分散工程及び微分散工程を経る方法、微分散工程のみで行う方法等が挙げられる。前記混練分散工程では、着色剤、アルカリ可溶性樹脂の一部、及び必要に応じて前記分散剤を混合し混練する。混練機を用いて強い剪断力を加えながら分散することにより着色剤を分散することができる。

混練に用いる機械としては、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスペー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸もしくは二軸の押出機等が挙げられる。

着色剤は、上記の混練を行う前に、ソルトミリング法等によって粒子サイズを微細化しておくことが好ましい。

10

【0126】

前記微分散工程では、前記混練分散工程で得られた着色剤を含む組成物に溶剤を加えたもの、又は、着色剤、アルカリ可溶性樹脂、溶剤及び必要に応じて前記分散剤を混合したものを、ガラス、ジルコニアやセラミックの微粒の分散用メディアと共に分散機を用いて混合分散することにより、着色剤の粒子を一次粒子に近い微小な状態にまで分散することができる。

【0127】

カラーフィルターの透過率、コントラスト等を向上する観点から、着色剤の一次粒子の平均粒径は、10～100nmであることが好ましく、10～60nmであることがより好ましい。

20

尚、着色剤の平均粒径は、動的光散乱式の粒度分布計で測定したものであり、例えば、日機装株式会社製のナノトラック(Nanotrack)粒度分布測定装置「UPA-EX150」、「UPA-EX250」等で測定することができる。

【実施例】

【0128】

以下、具体的な例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明する。なお、合成した樹脂の重量平均分子量(Mw)は、下記のGPCの測定条件で測定したものである。

[GPC測定条件]

測定装置：東ソー株式会社製高速GPC装置「HLC-8420GPC」

30

カラム：東ソー株式会社製「TSK GUARDCOLUMN SuperHZ-L」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」+東ソー株式会社製「TSK gel SuperHZM-N」

検出器：RI(示差屈折計)

データ処理：東ソー株式会社製「EcoSEC Data Analysis バージョン1.07」

カラム温度：40

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流速：0.35mL/分

40

測定試料：試料7.5mgを10mLのテトラヒドロフランに溶解し、得られた溶液をマイクロフィルターでろ過したものを測定試料とした。

試料注入量：20μL

標準試料：前記「HLC-8420GPC」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

【0129】

(単分散ポリスチレン)

東ソー株式会社製「A-300」

東ソー株式会社製「A-500」

東ソー株式会社製「A-1000」

50

東ソー株式会社製「A - 2500」  
 東ソー株式会社製「A - 5000」  
 東ソー株式会社製「F - 1」  
 東ソー株式会社製「F - 2」  
 東ソー株式会社製「F - 4」  
 東ソー株式会社製「F - 10」  
 東ソー株式会社製「F - 20」  
 東ソー株式会社製「F - 40」  
 東ソー株式会社製「F - 80」  
 東ソー株式会社製「F - 128」  
 東ソー株式会社製「F - 288」

10

## 【0130】

## 実施例1

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル100.0gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら90に昇温した。次いで、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン(構造単位Aを形成)67.0gと、プロピレングリコール-ポリブチレングリコール-モノメタクリレート(構造単位Bを形成：日油株式会社製、ブレンマー10PPB-500B)33.0gと、溶媒として酢酸ブチル70.0gを混合して混合液Aとした。また、開始剤(パーブチルO、日油株式会社製)3.0gと、溶媒として酢酸ブチル63.3gを混合して混合液Bとした。

20

混合液A及びBを90で120分かけてガラスフラスコ内に滴下した。滴下終了後、90で5時間攪拌し、次いで110に昇温し1時間攪拌した。反応終了後、溶剤を減圧留去し、ランダム共重合体(1)を得た。

GPCにより分析した結果、重量平均分子量(Mw)は17,000であった。また、原料仕込み比から、ランダム共重合体(1)中の-Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>で表される官能基の含有率は50質量%であった。

## 【0131】

## 比較例1

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として酢酸ブチル100.0gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら90に昇温した。次いで、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン33.0gと、プロピレングリコール-ポリブチレングリコール-モノメタクリレート67.0gと、溶媒として酢酸ブチル70.0gを混合して混合液Aとした。また、開始剤(パーブチルO)3.0g、溶媒として酢酸ブチル63.3gを混合して混合液Bとした。

30

混合液A及びBを90で120分かけてガラスフラスコ内に滴下した。滴下終了後、90で5時間攪拌し、次いで110に昇温し1時間攪拌した。反応終了後、溶剤を減圧留去し、ランダム共重合体(2)を得た。

GPCにより分析した結果、Mwは17,000であった。また、原料仕込み比から、ランダム共重合体(2)中の-Si[OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>で表される官能基の含有率は24質量%であった。

40

## 【0132】

## 比較例2

窒素置換したフラスコに、溶剤としてメチルエチルケトン75.0gと、3-メタクリロイルオキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン33.5gを仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら50に昇温した。次いで、2,2'-ビピリジル4.2gと、塩化第一銅1.5gを仕込み、フラスコ内を50に保ちながら30分攪拌した。その後、2-プロモイソ酪酸エチル2.7gを加え、窒素気流下、50で4時間反応させ、トリメチルシリル基を含む部位を含む重合体セグメントを得た。

次いで、該重合体セグメントを含む反応系に、プロピレングリコール-ポリブチレング

50

リコール - モノメタクリレート 16.5 g を加え、50 で 20 時間反応させ、反応物を得た。次いで、得られた反応物に、活性アルミナ 30 g を加えて攪拌した。活性アルミナを濾過後、溶媒を減圧留去してブロック共重合体 (3) を得た。

ブロック共重合体 (3) の分子量を GPC で測定した結果、Mw は 7,100、Mn は 6,100、Mw/Mn は 1.2 であった。また、原料仕込み比から、ブロック共重合体 (3) 中の  $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$  で表される官能基の含有率は 50 質量% であった。

#### 【0133】

##### [塗膜の成膜と評価]

##### (1) 塗膜の平滑性の評価方法

アルカリ可溶性樹脂の 40 質量% 樹脂溶液 (アクリディック ZL-295、DIC 株式会社製) 3.0 g と、アロニックス M-402 (東亜合成化学株式会社製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物) 1.2 g と、実施例又は比較例で得た共重合体を固形分換算で 0.001 g と、PGMEA 3.8 g を混合し、コーティング組成物を得た。

この組成物 3 mL を 10 cm x 10 cm のクロムメッキガラス基板の中央部分に滴下し、回転数 1000 rpm、回転時間 10 秒の条件でスピニングした後、100 で 100 秒間加熱乾燥させて塗膜層を有する物品 (積層体) を作製した。塗膜層を目視で観察し、下記基準に従って塗膜層の平滑性を評価した。

: 塗膜ムラがほとんど観察されない。

: 塗膜ムラが一部観察される。

x: 塗膜ムラが多く観測される。

#### 【0134】

##### (2) リコート性の評価方法

アルカリ可溶性樹脂の 40 質量% 樹脂溶液 3.0 g と、アロニックス M-402 1.2 g に、実施例又は比較例で得た共重合体を固形分比で 1.0 質量% 添加した。PGMEA で希釈し、樹脂固形分濃度 (NV) 19.5% になるように溶液を調製した。

調製溶液 1 mL を 7 cm x 7 cm のガラス基板の中央部分に滴下し、回転数 1000 rpm、回転時間 10 秒でスピニングした後、80 で 3 分間加熱乾燥させ溶剤を揮発させた。

次に、乾燥した塗膜に紫外線硬化装置 (空気雰囲気下、高圧水銀灯、紫外線照射量 0.5 kJ/m<sup>2</sup>) で紫外線 (UV) を照射して硬化させた。その後、0.5% KOH 系現像液を用いて現像し、更に 230 で 20 分間熱処理し硬化膜を得た。

硬化膜表面について、接触角測定装置 (協和界面科学株式会社製「MODEL CA-W701」) を用いて、PGMEA の接触角を測定した。接触角が小さいことは、硬化膜のリコート性が良好であることを意味する。接触角によりリコート性を下記の基準で評価した。

: PGMEA 接触角が 20 度以下

: PGMEA 接触角が 20 度超、30 度以下

x: PGMEA 接触角が 30 度超

#### 【0135】

10

20

30

40

50

【表 1】

	実施例1	比較例1	比較例2
種類	ランダム共重合体	ランダム共重合体	ブロック共重合体
構造単位A:構造単位B (質量比)	67:33	33:67	67:33
-Si-[O-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> 基の含有 率(質量%)	50	24	50
レベリング性	○	×	○
リコート性	○	○	×

10

## 【0136】

表 1 から、実施例のランダム共重合体を使用した組成物から得られる膜は、比較例と比べて、レベリング性及びリコート性の両者に優れていることが確認できる。

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (72)発明者 植野 純平  
千葉県市原市八幡海岸通12番地 DIC株式会社 千葉工場内
- (72)発明者 清水 良平  
千葉県市原市八幡海岸通12番地 DIC株式会社 千葉工場内
- (72)発明者 鈴木 秀也  
千葉県市原市八幡海岸通12番地 DIC株式会社 千葉工場内
- 審査官 藤代 亮
- (56)参考文献 韓国公開特許第10-2012-0000977(KR,A)  
特開2011-057963(JP,A)  
国際公開第2021/131726(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08F 230/08  
C08F 220/28  
C09D 143/04  
C09D 201/00  
G03F 7/039