



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114846040 B

(45) 授权公告日 2025.05.16

(21) 申请号 202080090441.9
 (22) 申请日 2020.12.10
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 114846040 A
 (43) 申请公布日 2022.08.02
 (30) 优先权数据
 2019-233734 2019.12.25 JP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2022.06.24
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2020/045965 2020.12.10
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02021/131726 JA 2021.07.01
 (73) 专利权人 DIC株式会社
 地址 日本东京都
 (72) 发明人 畑瀬真幸 清水良平 铃木秀也
 (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
 务所(普通合伙) 11277
 专利代理师 刘新宇 李茂家
 (51) Int. Cl.
 C08F 293/00 (2006.01)
 C09D 133/14 (2006.01)
 C09D 143/04 (2006.01)
 C09D 153/00 (2006.01)
 C09D 7/47 (2006.01)

(56) 对比文件
 CN 101910945 A, 2010.12.08
 US 2003105228 A1, 2003.06.05
 CN 103666006 A, 2014.03.26
 CN 105418864 A, 2016.03.23
 JP 2003226834 A, 2003.08.15
 JN Marsat, 等. Multicompartment micelles from silicone-based triphilic block copolymers. 《COLLOID AND POLYMER SCIENCE》. 2013, 第291卷(第11期), 第2562页实验部分、图1.
 JN Marsat, 等. Multicompartment micelles from silicone-based triphilic block copolymers. 《COLLOID AND POLYMER SCIENCE》. 2013, 第291卷(第11期), 第2562页实验部分、图1.
 JN Marsat, 等. Multicompartment micelles from silicone-based triphilic block copolymers. 《COLLOID AND POLYMER SCIENCE》. 2013, 第291卷(第11期), 第2562页实验部分、图1.
 JN Marsat, 等. Multicompartment micelles from silicone-based triphilic block copolymers. 《COLLOID AND POLYMER SCIENCE》. 2013, 第291卷(第11期), 第2562页实验部分、图1.

审查员 戢菁

权利要求书3页 说明书23页

(54) 发明名称
 聚合物和包含该聚合物的涂布组合物

合物或物品。

(57) 摘要

提供: 作为对涂膜提供高平滑性的流平剂发挥功能的聚合物。具体而言, 一种聚合物, 其包含: 聚合性单体(a1)的聚合物嵌段(A1), 所述聚合性单体(a1)具有-Si[OSi(R)₃]_n[R']_{3-n}(n为1~3的整数。R各自独立地为碳原子数1~3的烷基。R'各自独立地为碳原子数1~3的烷基)所示的官能团。包含该聚合物的涂布组合物、抗蚀组

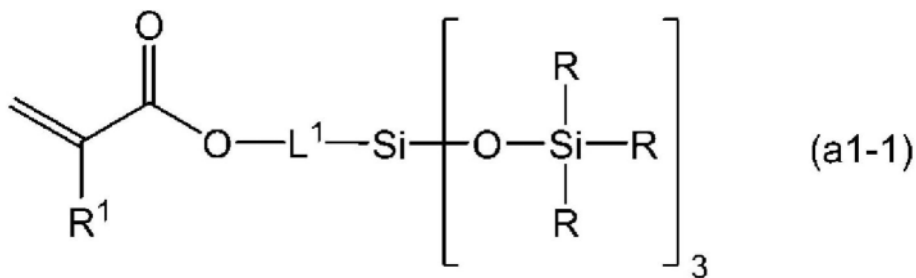
CN 114846040 B

1. 一种流平剂, 其为聚合物, 所述聚合物包含: 聚合性单体 (a1) 的聚合物嵌段 (A1) 和聚合物嵌段 (A2), 所述聚合性单体 (a1) 具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团, n 为 1 ~ 3 的整数, R 各自独立地为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, R' 各自独立地为碳原子数 1 ~ 3 的烷基,

所述聚合物嵌段 (A2) 为: 具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体 (a2-2) 的聚合物嵌段; 或具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体 (a2-2) 与选自具有碳原子数 1 ~ 18 的烷基的聚合性单体 (a2-1) 及具有碳原子数 6 ~ 18 的芳香族基团的聚合性单体 (a2-3) 中的 1 者以上的聚合物嵌段,

相对于所述聚合物的总量, 所述聚合物嵌段 (A1) 的含量为 15 质量% 以上且 95 质量% 以下, 所述聚合物嵌段 (A1) 与所述聚合物嵌段 (A2) 的总含量为 80 质量% 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的流平剂, 其中, 所述聚合性单体 (a1) 为下述式 (a1-1) 所示的化合物,



所述式 (a1-1) 中,

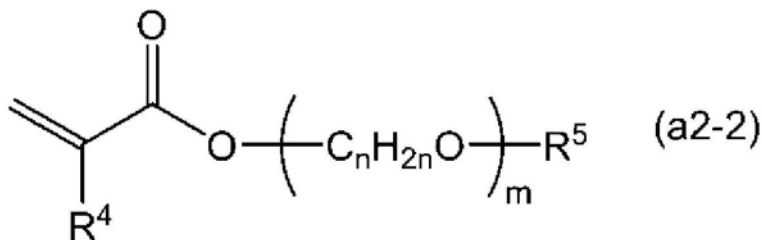
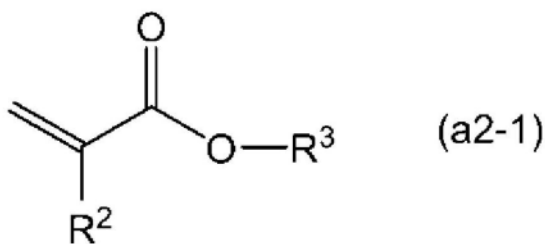
R 各自独立地为碳原子数 1 ~ 3 的烷基,

R^1 为氢原子或甲基,

L^1 为 2 价的有机基团或单键。

3. 根据权利要求 1 所述的流平剂, 其中, 所述 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团为 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ 。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的流平剂, 其中, 所述聚合性单体 (a2-1) 为下述式 (a2-1) 所示的化合物, 所述聚合性单体 (a2-2) 为下述式 (a2-2) 所示的化合物,



所述式 (a2-1) 和 (a2-2) 中,

R^2 为氢原子或甲基,

R^3 为碳原子数1~18的烷基,
 R^4 为氢原子或甲基,
 R^5 为氢原子或碳原子数1~18的烷基,
 n 为1~4的整数、 m 为1~100的整数。

5. 根据权利要求1或2所述的流平剂,其不含氟原子。

6. 根据权利要求1或2所述的流平剂,其中,所述聚合物嵌段(A1)与所述聚合物嵌段(A2)的质量比为:聚合物嵌段(A1):聚合物嵌段(A2)=20:80~90:10的范围。

7. 根据权利要求1或2所述的流平剂,其数均分子量处于1000~500000的范围。

8. 一种涂布组合物,其为包含流平剂的涂布组合物,所述流平剂为包含聚合性单体(a1)的聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)的聚合物,所述聚合性单体(a1)具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团, n 为1~3的整数, R 各自独立地为碳原子数1~3的烷基, R' 各自独立地为碳原子数1~3的烷基,

所述聚合物嵌段(A2)为:具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体(a2-2)的聚合物嵌段;或具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体(a2-2)与选自具有碳原子数1~18的烷基的聚合性单体(a2-1)及具有碳原子数6~18的芳香族基团的聚合性单体(a2-3)中的1者以上的聚合物嵌段,

相对于所述聚合物的总量,所述聚合物嵌段(A1)的含量为15质量%以上且95质量%以下,所述聚合物嵌段(A1)与所述聚合物嵌段(A2)的总含量为80质量%以上,

相对于所述涂布组合物的固体成分100质量份,包含0.0001~10质量份的所述聚合物。

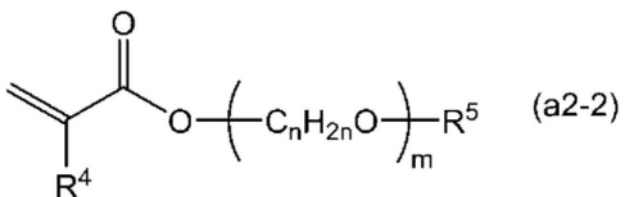
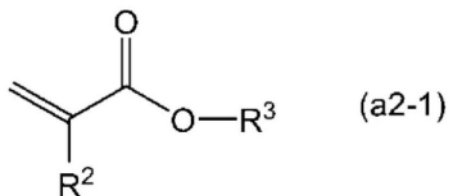
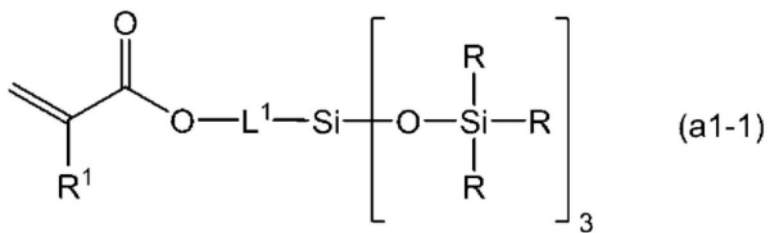
9. 一种抗蚀组合物,其包含聚合物和碱溶性树脂,所述聚合物包含聚合性单体(a1)的聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2),所述聚合性单体(a1)具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团, n 为1~3的整数, R 各自独立地为碳原子数1~3的烷基, R' 各自独立地为碳原子数1~3的烷基,

所述聚合物嵌段(A2)为:具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体(a2-2)的聚合物嵌段;或具有包含聚氧化烯链的基团的聚合性单体(a2-2)与选自具有碳原子数1~18的烷基的聚合性单体(a2-1)及具有碳原子数6~18的芳香族基团的聚合性单体(a2-3)中的1者以上的聚合物嵌段,

相对于所述聚合物的总量,所述聚合物嵌段(A1)的含量为15质量%以上且95质量%以下,所述聚合物嵌段(A1)与所述聚合物嵌段(A2)的总含量为80质量%以上。

10. 一种物品,其包含权利要求1~7中任一项所述的流平剂。

11. 一种根据权利要求1~7中任一项所述的流平剂的制造方法,所述流平剂为嵌段共聚物,所述嵌段共聚物是将下述式(a1-1)所示的化合物与下述式(a2-2)所示的化合物作为反应原料进行活性聚合得到的、或将下述式(a1-1)所示的化合物与下述式(a2-2)所示的化合物以及下述式(a2-1)所示的化合物作为反应原料进行活性聚合得到的,



所述式 (a1-1)、(a2-1) 和 (a2-2) 中, R 各自独立地为碳原子数 1 ~ 3 的烷基, R¹ 为氢原子或甲基,

L¹ 为 2 价的有机基团或单键,

R² 为氢原子或甲基,

R³ 为碳原子数 1 ~ 18 的烷基,

R⁴ 为氢原子或甲基,

R⁵ 为氢原子或碳原子数 1 ~ 18 的烷基, n 为 1 ~ 4 的整数, m 为 1 ~ 100 的整数。

聚合物和包含该聚合物的涂布组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物和包含该聚合物的涂布组合物。

背景技术

[0002] 流平剂是为了使涂覆涂料组合物、抗蚀组合物等涂布组合物而得到的涂膜平滑化而添加的。具体而言,通过在涂布组合物中添加流平剂,从而流平剂在涂膜表面发生取向,使涂膜的表面张力降低,得到使得到的涂膜平滑化的作用。对于表面经平滑化的涂膜,可以改善收缩、不均的发生。

[0003] 流平剂例如用于汽车用涂料,包含流平剂的涂料组合物可以对得到的涂膜表面赋予高的平滑性,可以对汽车外观提供光泽。

[0004] 作为用于汽车用涂料的流平剂,提出了有机硅系流平剂(专利文献1和2)。

[0005] 流平剂的用途为多种,例如也被应用至用于液晶显示器的滤色器的制作中使用的彩色抗蚀组合物。滤色器的制造中,包括如下工序:通常通过旋涂、狭缝涂布等涂布方法在玻璃基板上涂布彩色抗蚀组合物,使用掩模将干燥后的涂膜曝光,然后,显影,形成着色图案。此时,在涂膜的平滑性不好、在膜厚中存在不均的情况下,或在存在涂布不均、收缩等的情况下,担心产生像素的颜色不均。

[0006] 通过在彩色抗蚀组合物中添加流平剂,从而改善得到的涂膜的平滑性,红(R)、绿(G)、蓝(B)的像素、和形成于这些像素间的黑矩阵(BM)的表面可以示出高的平滑性,可以形成颜色不均少的滤色器。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2003-226834号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2018-199765号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 专利文献1所公开的有机硅系流平剂是使有机硅单体与(甲基)丙烯酸酯单体以自由基聚合进行聚合而得到的无规聚合物,有机硅部位随机地排列,因此,流平效果并不充分。另外,专利文献2所公开的有机硅系流平剂需要分子量大的有机聚硅氧烷链,担心由该有机聚硅氧烷链得到的涂膜中会产生缺陷。

[0013] 本发明要解决的课题在于,提供:作为对涂膜提供高平滑性的流平剂发挥功能的聚合物。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:包含具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团的聚合性单体的聚合物嵌段的聚合物示出也能耐受抗蚀剂用途的高流平性,完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及一种聚合物,其包含:聚合性单体(a1)的聚合物嵌段(A1),所述聚合性单体(a1)具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ (n为1~3的整数。R各自独立地为碳原子数1~3的烷基。R'各自独立地为碳原子数1~3的烷基)所示的官能团。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明,可以提供:作为对涂膜提供高平滑性的流平剂发挥功能的聚合物。

具体实施方式

[0019] 以下,对本发明的一实施方式进行说明。本发明不限于以下的实施方式,在不有损本发明的效果的范围内可以适宜加以变更而实施。

[0020] 本申请说明书中“(甲基)丙烯酸酯”是指,丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的一者或两者。

[0021] [聚合物]

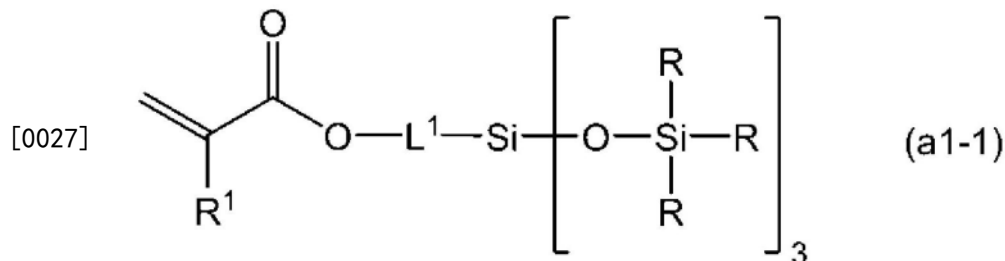
[0022] 本发明的聚合物包含:聚合性单体(a1)的聚合物嵌段(A1),所述聚合性单体(a1)具有: $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ (n为1~3的整数。R各自独立地为碳原子数1~3的烷基。R'各自独立地为碳原子数1~3的烷基)所示的官能团。

[0023] 聚合物嵌段(A1)是源自具有 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ (n为1~3的整数。R各自独立地为碳原子数1~3的烷基。R'各自独立地为碳原子数1~3的烷基)所示的官能团的聚合性单体(a1)的重复结构所形成的链段。此处对于“源自聚合性单体(a1)的重复结构所形成的”,聚合物嵌段(A1)在不有损本发明的效果的范围内可以包含源自其他聚合性单体的重复结构。聚合物嵌段(A1)可以包含源自聚合性单体(a1)的重复结构80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、98质量%以上或100质量%。

[0024] 本发明中“聚合性单体”是指,具有聚合性不饱和基团的化合物,作为聚合性单体(a1)所具有的聚合性不饱和基团,可以举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰基氨基、乙烯基醚基、烯丙基、苯乙烯基、马来酰亚胺基等含C=C基团。这些之中,从原料的获得容易性、聚合反应性良好的方面出发,优选(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基。

[0025] 聚合性单体(a1)中, $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团优选为 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_3$ 所示的官能团,更优选为 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_3$ 。-Si[OSi(R)3]_n[R']_{3-n}所示的官能团为-Si[OSi(CH₃)₃]₃时,本发明的聚合物可以得到高的表面偏析能力。

[0026] 聚合性单体(a1)优选为下述式(a1-1)所示的化合物。



[0028] (前述式(a1-1)中,

[0029] R各自独立地为碳原子数1~3的烷基。

[0030] R¹为氢原子或甲基。

[0031] L¹为2价的有机基团或单键。)

[0032] L^1 的2价的有机基团优选为碳原子数1~50的亚烷基或碳原子数1~50的亚烷基氧基。

[0033] 作为 L^1 的碳原子数1~50的亚烷基,可以举出亚甲基、亚乙基、正亚丙基、正亚丁基、正亚戊基、正亚己基、正亚庚基、正亚辛基、正亚壬基、正亚癸基、正亚十二烷基、异亚丙基、2-甲基亚丙基、2-甲基亚己基、四甲基亚乙基等。

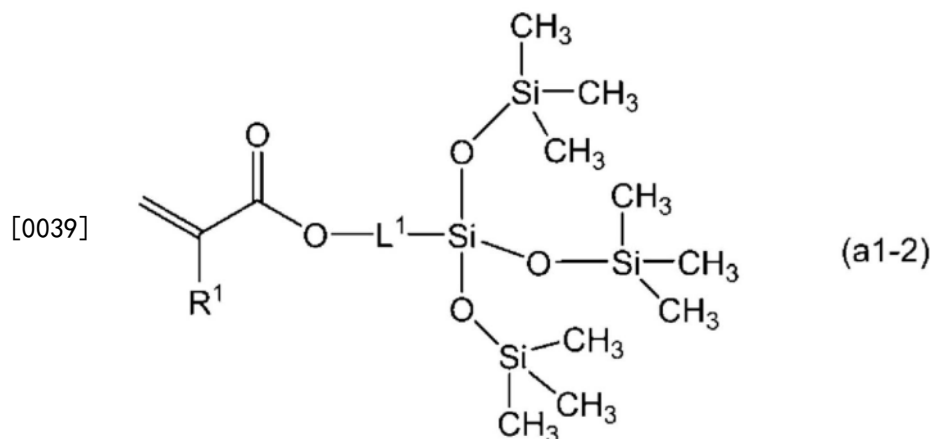
[0034] L^1 的碳原子数1~50的亚烷基优选为碳原子数1~15的亚烷基,更优选为碳原子数1~5的亚烷基,进一步优选为亚甲基、亚乙基、正亚丙基或异亚丙基。

[0035] L^1 的碳原子数1~50的亚烷基氧基例如为前述亚烷基中的1个 $-CH_2-$ 被 $-O-$ 所取代的基团。

[0036] L^1 的碳原子数1~50的亚烷基氧基优选为碳原子数1~15的亚烷基氧基,更优选为碳原子数1~8的亚烷基氧基,进一步优选为亚甲基氧基、亚乙基氧基、亚丙基氧基、氧三亚甲基、亚丁基氧基、氧四亚甲基、亚戊基氧基、亚庚基氧基或亚辛基氧基。

[0037] L^1 的2价的有机基团为碳原子数1~50的亚烷基或碳原子数1~50的亚烷基氧基的情况下,这些2价的有机基团的 $-CH_2-$ 的一部分可以取代为羰基($-C(=O)-$)、亚苯基、酰胺键或氨基甲酸酯键,进一步羟基等可以取代碳原子。

[0038] 前述式(a1-1)所示的化合物的 $-Si[OSi(R)_3]_3$ 所示的官能团优选为 $-Si[OSi(CH_3)_3]_3$,该化合物如下述式(a1-2)所示。



[0040] (前述式(a1-2)中,

[0041] R^1 为氢原子或甲基。

[0042] L^1 为2价的有机基团或单键。)

[0043] 构成聚合物嵌段(A1)的聚合性单体只要为具有 $-Si[OSi(R)_3]_n[R']_{3-n}$ 所示的官能团的聚合性单体(a1)即可,聚合物嵌段(A1)也可以由结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a1)构成。此时,聚合物嵌段(A1)的聚合形式没有特别限定,聚合物嵌段(A1)可以为结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a1)的无规聚合物结构,也可以为结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a1)的嵌段聚合物结构。

[0044] 构成聚合物嵌段(A1)的聚合性单体优选为1种单独的聚合性单体(a1)。

[0045] 聚合性单体(a1)可以通过公知的方法而制造,也可以使用市售品。

[0046] 作为聚合性单体(a1)的市售品,例如市售有3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三(三甲基硅氧基)硅烷。

[0047] 本发明的聚合物中,聚合物嵌段(A1)的含有比率相对于聚合物的总量,例如优选为5质量%以上、10质量%以上、15质量%以上、20质量%以上、30质量%以上、50质量%以上、60质量%以上或65质量%以上。

[0048] 对于聚合物嵌段(A1)的含有比率的上限没有特别限定,相对于聚合物的总量,例如为95质量%以下,优选90质量%以下,更优选85质量%以下,进一步优选75质量%以下。

[0049] 聚合物嵌段(A1)的含有比率可以根据制造本发明的聚合物的聚合性单体(a1)的原料投入比而调整。

[0050] 本发明的聚合物中的、 $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团的含量例如为5~95质量%、优选10~90质量%、更优选15~85质量%、进一步优选20~65质量%、特别优选45~65质量%。

[0051] $-\text{Si}[\text{OSi}(\text{R})_3]_n[\text{R}']_{3-n}$ 所示的官能团的含量可以根据制造本发明的聚合物时使用的聚合性单体(a1)的原料投入比而调整。

[0052] 本发明的聚合物优选还包含具有选自碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳香族基团和含有聚氧化烯链的基团中的1者以上的聚合性单体(a2)的聚合物嵌段(A2)。该聚合物嵌段(A2)可以对本发明的聚合物赋予相容性。

[0053] 聚合物嵌段(A2)是源自具有选自碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳香族基团和含有聚氧化烯链的基团中的1者以上的聚合性单体(a2)的重复结构所形成的链段。

[0054] 本发明中“聚合性单体”是指具有聚合性不饱和基团的化合物,作为聚合性单体(a2)所具有的聚合性不饱和基团,只要为包含乙烯基的基团即可,可以举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰基氨基、乙烯基醚基、烯丙基、苯乙烯基、马来酰亚胺基等。这些之中,从原料的获得容易性、聚合反应性良好的方面出发,优选(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基。

[0055] 聚合性单体(a2)所具有的碳原子数1~18的烷基可以为直链状烷基、支链状烷基和环状烷基,均可,作为具体例,可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、正己基、环己基、正辛基、十六烷基等。

[0056] 聚合性单体(a2)所具有的碳原子数1~18的烷基可以取代有1个以上的羟基、苯基、苯氧基等取代基。

[0057] 聚合性单体(a2)所具有的碳原子数1~18的烷基例如包含:碳原子数1~18的羟基烷基、碳原子数7~18的苯基烷基、碳原子数7~18的苯氧基烷基。

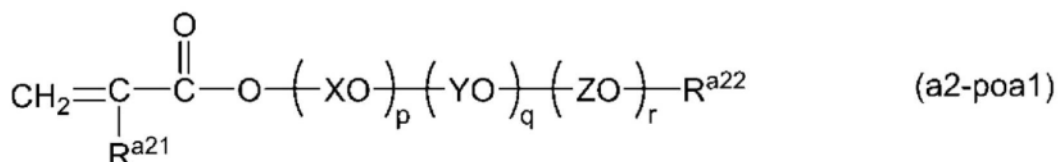
[0058] 聚合性单体(a2)所具有的碳原子数1~18的烷基优选为碳原子数1~8的烷基。

[0059] 作为聚合性单体(a2)所具有的碳原子数6~18的芳香族基团,可以举出苯基、萘基、蒽-1-基、菲-1-基等。

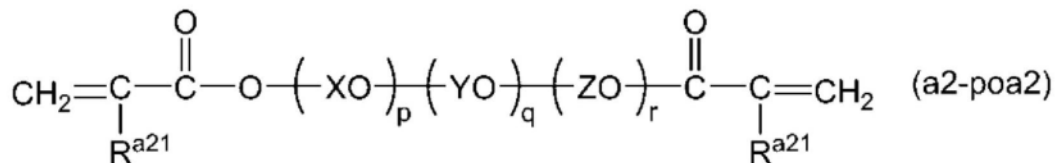
[0060] 聚合性单体(a2)所具有的碳原子数6~18的芳香族基团可以进一步取代有羟基、烷基、烷氧基等取代基,例如包含:取代有碳原子数1~6的烷基的苯基。

[0061] 聚合性单体(a2)所具有的含有聚氧化烯链的基团是指,包含氧亚烷基的重复部分的1价的基团或包含氧亚烷基的重复部分的2价的连接基团。

[0062] 聚合性单体(a2)所具有的聚合性不饱和基团为(甲基)丙烯酰基的情况下,具有含有聚氧化烯链的基团的聚合性单体(a2)例如为下述式(a2-poa1)或(a2-poa2)所示的化合物。



[0063]



[0064] (前述式 (a2-poa1) 和 (a2-poa2) 中,

[0065] $\text{R}^{\text{a}21}$ 各自独立地为氢原子或甲基。[0066] $\text{R}^{\text{a}22}$ 为氢原子或碳原子数 1 ~ 18 的烷基。[0067] p 为 0 以上的整数, q 为 0 以上的整数, r 为 0 以上的整数, $p+q+r$ 为 1 以上的整数。

[0068] X、Y 和 Z 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的亚烷基。)

[0069] 上述式 (a2-poa1) 和 (a2-poa2) 中, $-(\text{XO})_p-(\text{YO})_q-(\text{ZO})_r-\text{R}^{\text{a}22}$ 所示的基团和 $-(\text{XO})_p-(\text{YO})_q-(\text{ZO})_r$ 所示的基团对应于含有聚氧化烯链的基团。

[0070] 作为具有碳原子数 1 ~ 18 的烷基、且聚合性不饱和基团为 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体 (a2), 例如可以举出 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸仲丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸正戊酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸正庚酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸癸酯、(甲基) 丙烯酸十二烷基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸异硬脂酯等 (甲基) 丙烯酸的碳原子数为 1 ~ 18 的烷基酯; (甲基) 丙烯酸二环戊基氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸异冰片基氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸异冰片酯、(甲基) 丙烯酸金刚烷酯、(甲基) 丙烯酸二甲基金刚烷酯、(甲基) 丙烯酸二环戊酯、(甲基) 丙烯酸二环戊烯酯等 (甲基) 丙烯酸的碳原子数 1 ~ 18 的桥接环状烷基酯等。

[0071] 作为具有碳原子数 1 ~ 18 的羟基烷基、且聚合性不饱和基团为 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体 (a2), 例如可以举出 (甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基) 丙烯酸 4-羟基酯、1,4-环己烷二甲醇单 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸 2,3-二羟基丙酯等。

[0072] 作为具有碳原子数 7 ~ 18 的苯基烷基或碳原子数 7 ~ 18 的苯氧基烷基、且聚合性不饱和基团为 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体 (a2), 例如可以举出 (甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸 2-苯氧基甲酯、(甲基) 丙烯酸 2-苯氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基-3-苯氧基丙酯等。

[0073] 作为具有含有聚氧化烯链的基团、且聚合性不饱和基团为 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体 (a2), 例如可以举出聚丙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚三亚甲基二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚四亚甲基二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (乙二醇 · 丙二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇 · 聚丙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (乙二醇 · 四亚甲基二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇 · 聚四亚甲基二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (丙二醇 · 四亚甲基二醇) 单 (甲基) 丙烯酸酯、聚丙二醇 · 聚四亚甲基二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、聚 (丙二醇 · 1,

2-丁二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇·聚1,2-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇·1,2-丁二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇·聚1,2-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(四乙二醇·1,2-丁二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚四乙二醇·聚1,2-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚1,2-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(乙二醇·三亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇·聚三亚甲基二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(丙二醇·三亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇·聚三亚甲基二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(三亚甲基二醇·四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚三亚甲基二醇·聚四亚甲基二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚(1,2-丁二醇·三亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚1,2-丁二醇·聚三亚甲基二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、聚(1,2-丁二醇·四亚甲基二醇)单(甲基)丙烯酸酯、聚1,2-丁二醇·聚四亚甲基二醇单(甲基)丙烯酸酯等。

[0074] 需要说明的是,上述“聚(乙二醇·丙二醇)”是指,乙二醇与丙二醇的无规共聚物,“聚乙二醇·聚丙二醇”是指,乙二醇与丙二醇的嵌段共聚物。

[0075] 作为具有碳原子数1~18的烷基、且聚合性不饱和基团为乙烯基醚基的聚合性单体(a2),例如可以举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、正丙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚、正丁基乙烯基醚、异丁基乙烯基醚、叔丁基乙烯基醚、正戊基乙烯基醚、正己基乙烯基醚、正辛基乙烯基醚、正十二烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚、环烷基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚、6-羟基己基乙烯基醚、1-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、1-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基丁基乙烯基醚、3-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羟基-2-甲基丁基乙烯基醚、4-羟基环己基乙烯基醚、环己烷-1,4-二甲醇单乙烯基醚等。

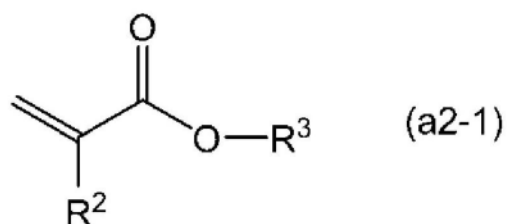
[0076] 作为具有碳原子数1~18的烷基、且聚合性不饱和基团为烯丙基的聚合性单体(a2),例如可以举出2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚等。

[0077] 作为具有碳原子数6~18的芳香族基团的聚合性单体(a2),例如可以举出苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等。

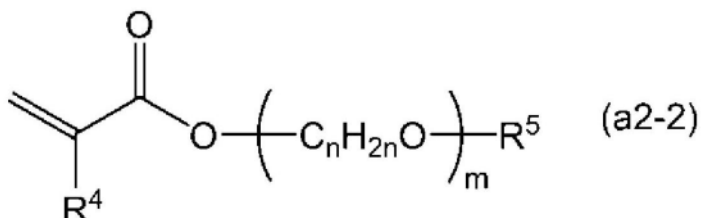
[0078] 作为具有碳原子数1~18的烷基、且聚合性不饱和基团为(甲基)丙烯酰基氨基的聚合性单体(a2),例如可以举出N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N-异丙基丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰基吗啉等。

[0079] 作为具有碳原子数1~18的烷基、且聚合性不饱和基团为马来酰亚胺基的聚合性单体(a2),例如可以举出甲基马来酰亚胺、乙基马来酰亚胺、丙基马来酰亚胺、丁基马来酰亚胺、己基马来酰亚胺、辛基马来酰亚胺、十二烷基马来酰亚胺、硬脂基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等。

[0080] 聚合性单体(a2)优选为下述式(a2-1)或(a2-2)所示的化合物。这些化合物在使用本发明的聚合物作为流平剂时可以赋予高相容性。



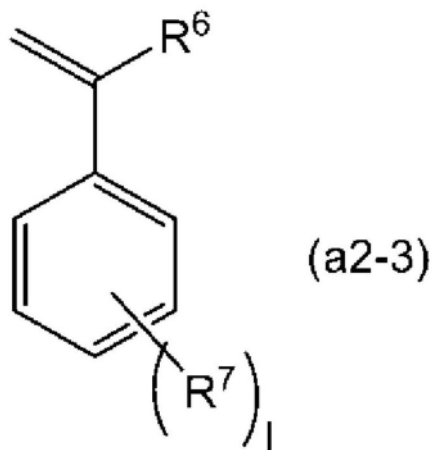
[0081]



[0082] (前述式 (a2-1) 和 (a2-2) 中,

[0083] R^2 为氢原子或甲基。[0084] R^3 为碳原子数 1~18 的烷基。[0085] R^4 为氢原子或甲基。[0086] R^5 为氢原子或碳原子数 1~18 的烷基。[0087] n 为 1~4 的整数、 m 为 1~100 的整数。)[0088] 前述式 (a2-1) 和 (a2-2) 中, R^3 和 R^5 的碳原子数 1~18 的烷基优选为碳原子数 1~8 的烷基。[0089] 前述式 (a2-2) 中, m 优选为 2~50 的整数、更优选为 3~20 的整数。

[0090] 聚合性单体 (a2) 优选为下述式 (a2-3) 所示的化合物。



[0091]

[0092] ((前述式 (a2-3) 中,

[0093] R^6 为氢原子或甲基。[0094] R^7 各自独立地为碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 1~6 的烷氧基。

[0095] 1 为 0~5 的整数。)

[0096] 聚合性单体 (a2) 可以通过公知的方法而制造。

[0097] 另外, 聚合性单体 (a2) 可以使用市售品。例如作为具有含有聚氧化烯链的基团、且聚合性不饱和基团为 (甲基) 丙烯酰基的聚合性单体 (a2) 的市售品, 可以举出新中村化学工业株式会社制的“NK Ester M-20G”、“NK Ester M-40G”、“NK Ester M-90G”、“NK Ester M-

230G”、“NK Ester AM-90G”、“NK Ester AMP-10G”、“NK Ester AMP-20G”、“NK Ester AMP-60G”、日油株式会社制的“BLEMMER PE-90”、“BLEMMER PE-200”、“BLEMMER PE-350”、“BLEMMER PME-100”、“BLEMMER PME-200”、“BLEMMER PME-400”、“BLEMMER PME-4000”、“BLEMMER PP-1000”、“BLEMMER PP-500”、“BLEMMER PP-800”、“BLEMMER 70PEP-350B”、“BLEMMER55PET-800”、“BLEMMER 50POEP-800B”、“BLEMMER 10PPB-500B”、“BLEMMER NKH-5050”、“BLEMMER AP-400”、“BLEMMER AE-350”等。

[0098] 构成聚合物嵌段(A2)的单体只要为具有选自碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳香族基团和含有聚氧化烯链的基团中的1者以上的聚合性单体(a2)即可,聚合物嵌段(A2)可以由结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a2)构成。此时,聚合物嵌段(A2)的聚合形式没有特别限定,聚合物嵌段(A2)可以为结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a2)的无规聚合物结构,也可以为结构彼此不同的2种以上的聚合性单体(a2)的嵌段聚合物结构。

[0099] 构成聚合物嵌段(A2)的聚合性单体优选为1种单独的聚合性单体(a2)。

[0100] 本发明的聚合物中的、聚合物嵌段(A1)与聚合物嵌段(A2)的质量比例如为聚合物嵌段(A1):聚合物嵌段(A2)=5:95~95:5、优选为聚合物嵌段(A1):聚合物嵌段(A2)=20:80~90:10。

[0101] 本发明的聚合物只要包含聚合物嵌段(A1)和任意地包含聚合物嵌段(A2)即可,在不有损本发明的效果的范围内可以包含除聚合性单体(a1)和聚合性单体(a2)以外的其他聚合性单体的聚合物嵌段。

[0102] 本发明的聚合物优选为包含聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)的嵌段共聚物,更优选为由聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)实质上形成的嵌段共聚物,进一步优选为仅由聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)构成的嵌段共聚物。此处“实质上形成”是指,本发明的聚合物中的聚合物嵌段(A1)与聚合物嵌段(A2)的总含量为80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、或99质量%以上的情况。

[0103] 本发明的聚合物优选不含氟原子。通过为无氟原子的聚合物,从而对环境的蓄积性变低,可以减少环境负荷。

[0104] 本发明的聚合物由聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)构成的嵌段共聚物的情况下,本发明的聚合物可以形成不含氟原子的聚合物。

[0105] 本发明的聚合物只要包含至少1个聚合物嵌段(A1)即可。例如本发明的聚合物为包含聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)的嵌段共聚物的情况下,各聚合物嵌段的数量和结合顺序没有特别限定。

[0106] 本发明的聚合物优选为1个聚合物嵌段(A1)与1个聚合物嵌段(A2)键合而成的二嵌段共聚物。

[0107] 本发明的聚合物的数均分子量(Mn)优选1000~500000的范围、更优选2000~100000的范围、进一步优选2000~40000的范围、特别优选4000~40000的范围。

[0108] 本发明的聚合物的重均分子量(Mw)优选1000~500000的范围、更优选2000~100000的范围、进一步优选2000~40000的范围、特别优选4000~40000的范围。

[0109] 本发明的聚合物的分散度(Mw/Mn)优选1.0~2.0的范围、更优选1.0~1.8的范围、进一步优选1.0~1.5的范围。

[0110] 本发明中,重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)是基于凝胶渗透色谱法(GPC)测定经聚苯乙烯换算而得到的值。需要说明的是,GPC的测定条件如以下所述。

[0111] [GPC测定条件]

[0112] 测定装置:东曹株式会社制高速GPC装置“HLC-8320GPC”

[0113] 柱:东曹株式会社制“TSK GUARDCOLUMN SuperHZ-L”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperHZM-N”

[0114] 检测器:RI(差示折光计)

[0115] 数据处理:东曹株式会社制“EcoSEC Data Analysis version1.07”

[0116] 柱温:40°C

[0117] 展开溶剂:四氢呋喃

[0118] 流速:0.35mL/分钟

[0119] 测定试样:将使试样7.5mg溶解于10ml的四氢呋喃,将得到的溶液用微滤器过滤而得到者作为测定试样。

[0120] 试样注入量:20 μ l

[0121] 标准试样:依据前述“HLC-8320GPC”的测定手册,使用分子量已知的下述的单分散聚苯乙烯。

[0122] (单分散聚苯乙烯)

[0123] 东曹株式会社制“A-300”

[0124] 东曹株式会社制“A-500”

[0125] 东曹株式会社制“A-1000”

[0126] 东曹株式会社制“A-2500”

[0127] 东曹株式会社制“A-5000”

[0128] 东曹株式会社制“F-1”

[0129] 东曹株式会社制“F-2”

[0130] 东曹株式会社制“F-4”

[0131] 东曹株式会社制“F-10”

[0132] 东曹株式会社制“F-20”

[0133] 东曹株式会社制“F-40”

[0134] 东曹株式会社制“F-80”

[0135] 东曹株式会社制“F-128”

[0136] 东曹株式会社制“F-288”

[0137] 本发明的聚合物为包含聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)的嵌段共聚物的情况下,该嵌段共聚物例如可以通过使包含聚合性单体(a1)和聚合性单体(a2)的反应原料进行活性自由基聚合、活性阴离子聚合等活性聚合而制造。

[0138] 需要说明的是,此处“反应原料”是指构成本发明的聚合物的原料,不包含溶剂、催化剂等不构成本发明的聚合物的原料。

[0139] 例如对于前述活性自由基聚合,活性聚合末端被原子或原子团所保护的休眠种可逆地产生自由基与单体反应从而生长反应进行,即使第一单体被消耗,生长末端也不会失

去活性,可以与依次追加的第二单体反应而得到嵌段聚合物。作为这种活性自由基聚合的例子,可以举出原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-断裂型自由基聚合(RAFT)、介由氮氧自由基的自由基聚合(NMP)、使用有机碲的自由基聚合(TEPR)等。可以没有特别限制地使用其中的任意方法,从控制的容易性等出发,优选ATRP。ATRP如下进行:将有机卤化物或卤化磺酰基化合物等作为聚合引发剂,将由过渡金属化合物和配体形成的金属络合物作为催化剂进行聚合。

[0140] 作为ATRP中能使用的聚合引发剂的具体例,可以举出1-苯基乙基氯化物、1-苯基乙基溴化物、氯仿、四氯化碳、2-氯丙腈、 α, α' -二氯二甲苯、 α, α' -二溴二甲苯、六(α -溴甲基)苯、碳原子数1~6的2-卤代羧酸(例如2-氯丙酸、2-溴丙酸、2-氯异丁酸、2-溴异丁酸等)碳原子数1~6的烷基酯等。

[0141] 作为碳原子数1~6的2-卤代羧酸的碳原子数1~6的烷基酯的更具体例,例如可以举出2-氯丙酸甲酯、2-氯丙酸乙酯、2-溴丙酸甲酯、2-溴异丁酸乙酯等。

[0142] ATRP中能使用的过渡金属化合物如 $M^{n+}X_n$ 所示。

[0143] 作为 $M^{n+}X_n$ 所示的过渡金属化合物的过渡金属 M^{n+} ,可以选自自由 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^+ 和 Ag^{2+} 组成的组。

[0144] $M^{n+}X_n$ 所示的过渡金属化合物的X可以选自自由卤素原子、碳原子数1~6的烷氧基、 $(SO_4)_{1/2}$ 、 $(PO_4)_{1/3}$ 、 $(HPO_4)_{1/2}$ 、 (H_2PO_4) 、三氟甲磺酸盐、六氟磷酸盐、甲磺酸盐、芳基磺酸盐(优选苯磺酸盐或甲苯磺酸盐)、 SeR^{11} 、CN和 $R^{12}COO$ 组成的组。此处、 R^{11} 表示芳基、直链状或支链状的碳原子数1~20(优选碳原子数1~10)的烷基, R^{12} 表示氢原子、任选被卤素取代1~5次(适合地被氟或氯取代1~3次)的直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基(优选甲基)。

[0145] $M^{n+}X_n$ 所示的过渡金属化合物的n表示金属上的形式电荷,为0~7的整数。

[0146] 作为能与上述过渡金属化合物的过渡金属配位键合的配体化合物,可以举出:具有过渡金属与能借助 σ 键配位的包含1个以上的氮原子、氧原子、磷原子或硫原子的配体的化合物、具有过渡金属与能借助 π 键配位的包含2个以上碳原子的配体的化合物、具有过渡金属与能借助 μ 键或 η 键配位的配体的化合物。

[0147] 作为上述过渡金属络合物,没有特别限定,作为优选例,可以举出7、8、9、10、11族的过渡金属络合物,作为进一步优选例,可以举出0价的铜、1价的铜、2价的钐、2价的铁或2价的镍的络合物。

[0148] 作为ATRP中能使用的催化剂的具体例,中心金属为铜的情况下,可以举出与2,2'-联吡啶和其衍生物、1,10-菲咯啉和其衍生物、四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三(2-氨基乙基)胺等多胺等的配体的络合物。而且,作为2价的钐络合物,可以举出二氯三(三苯基膦)钐、二氯三(三丁基膦)钐、二氯(环辛二烯)钐、二氯苯钐、二氯对甲基异丙基苯钐、二氯(降冰片二烯)钐、顺式-二氯双(2,2'-联吡啶)钐、二氯三(1,10-菲咯啉)钐、羰基氢三(三苯基膦)钐等。进一步作为2价的铁络合物,可以举出双三苯基膦络合物、三氮杂环壬烷络合物等。

[0149] 活性自由基聚合中,优选使用溶剂。

[0150] 作为活性自由基聚合中使用的溶剂,例如可以举出乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯系溶剂;二异丙基醚、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚等醚系溶剂;二

氯甲烷、二氯乙烷等卤素系溶剂；甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂；甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂；甲醇、乙醇、异丙醇等醇系溶剂；二甲基甲酰胺、二甲基亚砷等非质子性极性溶剂等。

[0151] 上述溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0152] 本发明的聚合物为包含聚合物嵌段(A1)和聚合物嵌段(A2)的嵌段共聚物的情况下(以下,将该共聚物称为“本发明的嵌段共聚物”),本发明的嵌段共聚物例如可以以下述所示的方法1或2制造。

[0153] 方法1:在聚合引发剂、过渡金属化合物、能跟该过渡金属配位键合的配体化合物和溶剂的存在下,使聚合性单体(a1)进行活性自由基聚合(优选原子转移自由基聚合),得到聚合物嵌段(A1)后,在反应体系中加入聚合性单体(a2),使聚合物嵌段(A1)进一步与聚合性单体(a2)进行活性自由基聚合(优选原子转移自由基聚合)的方法。

[0154] 方法2:在聚合引发剂、过渡金属化合物、能跟该过渡金属配位键合的配体化合物和溶剂的存在下,使聚合性单体(a2)进行活性自由基聚合(优选原子转移自由基聚合),得到聚合物嵌段(A2)后,在反应体系中加入聚合性单体(a1),使聚合物嵌段(A2)进一步与聚合性单体(a1)进行活性自由基聚合(优选原子转移自由基聚合)的方法。

[0155] 作为制造本发明的嵌段共聚物时的聚合性单体(a1)与聚合性单体(a2)的投入比(质量),例如为聚合性单体(a1):聚合性单体(a2)=5:95~95:5、优选为聚合性单体(a1):聚合性单体(a2)=20:80~90:10。

[0156] 前述活性自由基聚合时的聚合温度优选室温至120°C的范围。

[0157] 通过活性自由基聚合制造本发明的嵌段共聚物的情况下,得到的嵌段共聚物中,源自聚合中使用的过渡金属化合物的金属有时残留。得到的嵌段共聚物中残留的金属可以在聚合结束后用活性氧化铝等去除。

[0158] [涂布组合物]

[0159] 本发明的聚合物可以适合用作涂布组合物的流平剂,本发明的涂布组合物包含本发明的聚合物。本发明的聚合物可以形成不含氟原子的无氟原子的流平剂,因此,是对环境的蓄积性低的环境负荷小的流平剂。

[0160] 本发明的涂布组合物所包含的本发明的聚合物的含量根据基础树脂的种类、涂覆方法、目标膜厚等不同,相对于涂布组合物的固体成分100质量份,优选0.0001~10质量份、更优选0.001~5质量份、进一步优选0.01~2质量份。本发明的聚合物的含量如果为该范围,则可以充分降低表面张力,得到目标流平性,可以抑制涂覆时的起泡等不良情况的发生。

[0161] 本发明的涂布组合物的用途没有特别限定,只要为要求流平性的用途就可以用于任意用途。本发明的涂布组合物例如可以用作各种涂料组合物、感光性树脂组合物。

[0162] 将本发明的涂布组合物形成涂料用组合物的情况下,作为该涂料用组合物,例如可以举出石油树脂涂料、虫胶涂料、松香系涂料、纤维素系涂料、橡胶系涂料、漆涂料、腰果树脂涂料、油性赋形剂涂料等使用了天然树脂的涂料;酚醛树脂涂料、醇酸树脂涂料、不饱和聚酯树脂涂料、氨基树脂涂料、环氧树脂涂料、乙烯基树脂涂料、丙烯酸类树脂涂料、聚氨酯树脂涂料、有机硅树脂涂料、氟树脂涂料等使用了合成树脂的涂料等。

[0163] 通过在上述涂料用组合物中添加本发明的聚合物,从而可以对得到的涂膜赋予平

滑性。

[0164] 涂料用组合物中,根据需要可以适宜添加颜料、染料、碳等着色剂;二氧化硅、氧化钛、氧化锌、氧化铝、氧化锆、氧化钙、碳酸钙等无机粉末;高级脂肪酸、聚丙烯酸类树脂、聚乙烯等有机微粉;耐光性改善剂、耐气候性改善剂、耐热性改善剂、抗氧化剂、增稠剂、防沉降剂等各种添加剂。

[0165] 对于本发明的涂布组合物的涂布方法,只要为公知公用的涂布方法就可以使用任意方法,例如可以举出狭缝涂布机、狭缝&旋涂机、旋涂机、辊涂机、静电涂装、棒涂机、凹版涂布机、模涂机、刮刀涂布机、喷墨、浸渍涂布、喷涂、喷淋涂布、丝网印刷、凹版印刷、胶版印刷、反转涂覆等方法。

[0166] 感光性树脂组合物通过照射可见光、紫外光等光而树脂的溶解性、粘度、透明度、折射率、传导率、离子透过性等物性发生变化。

[0167] 感光性树脂组合物中,抗蚀组合物(光致抗蚀组合物、滤色器用的彩色抗蚀组合物等)要求高度的流平性。抗蚀组合物通常通过旋涂涂布于硅晶圆上或蒸镀有各种金属的玻璃基板上使得厚度成为 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 左右。此时,涂布膜厚波动、或发生涂布不均时,图案的直线性、重现性降低,产生得不到具有目标精度的抗蚀图案的问题。另外,除这些问题以外,还存在滴加痕迹、整体不均、与中心部相比边缘部膜厚化的珠现象等各种涉及流平的问题。

[0168] 对于本发明的涂布组合物,本发明的聚合物发挥高度的流平性可以形成均匀的涂膜(固化物),因此,用作抗蚀组合物的情况下,可以解决上述问题。

[0169] 将本发明的涂布组合物形成光致抗蚀组合物的情况下,该光致抗蚀组合物除本发明的聚合物之外还包含碱溶性树脂、辐射线感应性物质(感光性物质)、溶剂等。

[0170] 光致抗蚀组合物所包含的碱溶性树脂是指,对抗蚀剂的图案化时使用的显影液即碱性溶液可溶的树脂。

[0171] 作为碱溶性树脂,例如可以举出苯酚、甲酚、二甲苯酚、间苯二酚、间苯三酚、氢醌等芳香族羟基化合物衍生物与甲醛、乙醛、苯甲醛等醛化合物缩合而得到的酚醛清漆树脂;邻乙烯基苯酚、间乙烯基苯酚、对乙烯基苯酚、 α -甲基乙烯基苯酚等乙烯基苯酚化合物衍生物的聚合物或共聚物;丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羟基乙酯等(甲基)丙烯酸系聚合物或共聚物;聚乙烯醇;借助这些各种树脂的羟基的一部分导入醌二叠氨基、萘醌叠氨基、芳香族叠氨基、芳香族肉桂酰基等辐射性线感应性基团而得到的改性树脂;在分子中包含羧酸、磺酸等酸性基团的聚氨酯树脂等。

[0172] 这些碱溶性树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0173] 光致抗蚀组合物所包含的辐射线感应性物质是指,通过照射紫外线、远紫外线、准分子激光、X射线、电子束、离子束、分子束、 γ 射线等能量射线而改变碱溶性树脂对显影液的溶解性的物质。

[0174] 作为辐射线感应性物质,例如可以举出醌二叠氮系化合物、重氮系化合物、叠氮系化合物、鎓盐化合物、卤化有机化合物、卤化有机化合物与有机金属化合物的混合物、有机酸酯化合物、有机酸酰胺化合物、有机酸酰亚胺化合物、聚(烯炔砜)化合物等。

[0175] 作为前述醌二叠氮系化合物,例如可以举出1,2-苯并醌叠氮-4-磺酸酯、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酸酯、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酸酯、2,1-萘醌二叠氮-4-磺酸酯、2,1-萘醌二叠氮-5-磺酸酯、以及1,2-苯并醌叠氮-4-磺酸氯化物、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酸氯化物、1,2-

萘醌二叠氮-5-磺酸氯化物、2,1-萘醌二叠氮-4-磺酸氯化物、2,1-萘醌二叠氮-5-磺酸氯化物等醌二叠氮衍生物的磺酸氯化物等。

[0176] 作为前述重氮系化合物,例如可以举出对重氮二苯胺与甲醛或乙醛的缩合物的盐、六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、高氯酸盐或高碘酸盐与上述缩合物的反应性产物即重氮树脂无机盐、USP3,300,309号说明书中记载那样的、上述缩合物与磺酸类的反应产物即重氮树脂有机盐等。

[0177] 作为前述叠氮系化合物,例如可以举出叠氮基查尔酮酸、二叠氮基苯亚甲基甲基环己酮类、叠氮基肉桂叉基苯乙酮类、芳香族叠氮化合物、芳香族二叠氮化合物等。

[0178] 作为前述卤化有机化合物,例如可以举出含卤素噁二唑系化合物、含卤素三嗪系化合物、含卤素苯乙酮系化合物、含卤素二苯甲酮系化合物、含卤素亚砷系化合物、含卤素砷系化合物、含卤素噻唑系化合物、含卤素噁唑系化合物、含卤素三唑系化合物、含卤素2-吡喃酮系化合物、含卤素脂肪族烃系化合物、含卤素芳香族烃系化合物、含卤素杂环状化合物、硫基卤(sulfenyl halide)系化合物等。

[0179] 除上述之外,也可以示例三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴-3-氯丙基)磷酸酯、氯四溴甲烷、六氯苯、六溴苯、六溴环十二烷、六溴联苯、三溴苯基烯丙基醚、四氯双酚A、四溴双酚A、双(溴乙基醚)四溴双酚A、双(氯乙基醚)四氯双酚A、三(2,3-二溴丙基)异氰脲酸酯、2,2-双(4-羟基-3,5-二溴苯基)丙烷、2,2-双(4-羟基乙氧基-3,5-二溴苯基)丙烷等作为卤素系阻燃剂使用的化合物、二氯苯基三氯乙烷等作为有机氯系农药使用的化合物等作为卤化有机化合物。

[0180] 作为前述有机酸酯,例如可以举出羧酸酯、磺酸酯等。另外,作为前述有机酸酰胺,可以举出羧酸酰胺、磺酸酰胺等。进而,作为有机酸酰亚胺,可以举出羧酸酰亚胺、磺酸酰亚胺等。

[0181] 辐射线感应性物质可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0182] 光致抗蚀组合物中,辐射线感应性物质的含量相对于碱溶性树脂100质量份,优选10~200质量份的范围、更优选50~150质量份的范围。

[0183] 作为光致抗蚀组合物用的溶剂,例如可以举出:丙酮、甲乙酮、环己酮、环戊酮、环庚酮、2-庚酮、甲基异丁基酮、丁内酯等酮类;甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇等醇类;乙二醇二甲基醚、乙二醇二乙基醚、二氧杂环己烷等醚类;乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丙基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚等醇醚类;甲酸乙酯、甲酸丙酯、甲酸丁酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、丁酸丙酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等酯类;2-氧丙酸甲酯、2-氧丙酸乙酯、2-氧丙酸丙酯、2-氧丙酸丁酯、2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-甲氧基丙酸丁酯等单羧酸酯类;溶纤剂乙酸酯、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯等溶纤剂酯类;丙二醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丙二醇单丁基醚乙酸酯等丙二醇类;二乙二醇单甲基醚、二乙二醇单乙基醚、二乙二醇二甲基醚、二乙二醇二乙基醚、二乙二醇甲基乙基醚等二乙二醇类;三氯乙烯、氟利昂溶剂、HCFC、HFC等卤代烃类;全氟辛烷那样的完全氟化溶剂类、甲苯、二甲苯等的芳香族类;二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂。

[0184] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0185] 使本发明的涂布组合物形成彩色抗蚀组合物的情况下,该彩色抗蚀组合物除本发明的聚合物之外还包含碱溶性树脂、聚合性化合物、着色剂等。

[0186] 作为彩色抗蚀剂所包含的碱溶性树脂,可以使用与上述光致抗蚀组合物所包含的碱溶性树脂相同者。

[0187] 彩色抗蚀组合物所包含的聚合性化合物例如是指,具有通过紫外线等活性能量射线照射而能进行聚合或交联反应的光聚合性官能团的化合物。

[0188] 作为上述聚合性化合物,例如可以举出:(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸、单羟基化合物与不饱和羧酸的酯;脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯;芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯;通过不饱和羧酸与多元羧酸以及前述脂肪族多羟基化合物、芳香族多羟基化合物等多元羟基化合物的酯化反应而得到的酯;使多异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的聚合性化合物;具有酸基的聚合性化合物等。

[0189] 聚合性化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0190] 作为前述脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可以举出:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯。

[0191] 另外,还可以举出:将这些丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸的部分替换为衣康酸的衣康酸酯、替换为巴豆酸的巴豆酸酯、或者替换为马来酸的马来酸酯等。

[0192] 作为前述芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可以举出氢醌二(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、连苯三酚三(甲基)丙烯酸酯等。

[0193] 通过不饱和羧酸、多元羧酸和多元羟基化合物的酯化反应而得到的酯可以为单一物,也可以为混合物。作为这种酯,例如可以举出:由(甲基)丙烯酸、邻苯二甲酸和乙二醇得到的酯、由(甲基)丙烯酸、马来酸和二乙二醇得到的酯、由(甲基)丙烯酸、对苯二甲酸和季戊四醇得到的酯、由(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇和甘油得到的酯等。

[0194] 作为前述使多异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基甲酸酯骨架的聚合性化合物,可以举出:六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯;环己烷二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯;甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯、与(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、3-羟基(1,1,1-三(甲基)丙烯酰氧基甲基)丙烷等具有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物的反应物。

[0195] 作为前述具有酸基的聚合性化合物,例如为为脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,优选为使非芳香族羧酸酐与脂肪族多羟基化合物的未反应的羟基反应而具有酸基的多官能聚合性化合物。作为该多官能聚合性化合物的制备中使用的脂肪族多羟基化合物,优选季戊四醇或二季戊四醇。

[0196] 从显影性、固化性等变良好的方面出发,前述多官能聚合性化合物的酸值优选0.1~40的范围、更优选5~30的范围。并用2种以上的具有酸基的多官能聚合性化合物的情况

下、和并用具有酸基的多官能聚合性化合物与不具有酸基的多官能聚合性化合物的情况下,优选使聚合性化合物的混合物的酸值成为上述的范围内。

[0197] 作为前述具有酸基的聚合性化合物的具体例,可以举出以二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯的琥珀酸酯为主成分的混合物,该混合物作为Aronix T0-1382(东亚合成株式会社制)有市售。

[0198] 作为除上述以外的聚合性化合物,可以举出亚乙基双(甲基)丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺;邻苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基酯;邻苯二甲酸二乙烯酯等具有乙烯基的化合物等。

[0199] 彩色抗蚀组合物中,聚合性化合物的含量优选为彩色抗蚀组合物全部固体成分中的5~80质量%的范围,更优选为10~70质量%的范围,进一步优选为20~50质量%的范围。

[0200] 作为彩色抗蚀组合物的着色剂,只要能着色就没有特别限定,例如可以为颜料也可以为染料。

[0201] 颜料可以使用有机颜料、无机颜料中的任意者。作为前述有机颜料,可以使用红色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、棕色颜料等各色调的颜料。另外,作为有机颜料的化学结构,例如可以举出偶氮系、酞菁系、喹吖啶酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚酮系、二噁嗪系、阴丹酮系、茈系等。另外,作为前述无机颜料,例如可以举出硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、黄色铅、三氧化二铁、氧化铬等。

[0202] 需要说明的是,下述“C.I.”是指,彩色指数。

[0203] 作为前述红色颜料,例如可以举出C.I. 颜料红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。这些之中,优选C.I. 颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242或254,更优选C.I. 颜料红177、209、224或254。

[0204] 作为前述绿色颜料,例如可以举出C.I. 颜料绿1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58等。这些之中,优选C.I. 颜料绿7、36或58。

[0205] 作为前述蓝色颜料,例如可以举出C.I. 颜料蓝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。这些之中,优选C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、或15:6,更优选C.I. 颜料蓝15:6。

[0206] 作为前述黄色颜料,例如可以举出C.I. 颜料黄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等。这些之中,优选C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180或185,更优选C.I. 颜料黄83、138、139、150或180。

[0207] 作为前述紫色颜料,例如可以举出C.I. 颜料紫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。这些之中,优选C.I. 颜料紫19或23,更优选C.I. 颜料紫23。

[0208] 作为前述橙色颜料,例如可以举出C.I. 颜料橙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。这些之中,优选C.I. 颜料橙38或71。

[0209] 液晶显示装置和有机EL显示装置中使用的滤色器的3原色的各像素为红(R)、绿(G)、蓝(B),因此,以前述红色颜料、绿色颜料和蓝色颜料为主成分,出于改善色重现性的目的,也可以使用黄色、紫色、橙色等颜色的有机颜料作为色调调整。

[0210] 为了提高彩色液晶显示装置和有机EL显示装置的亮度,前述有机颜料的平均粒径优选1 μ m以下,更优选0.5 μ m以下,进一步优选0.3 μ m以下。优选以成为这些平均粒径的方式,对有机颜料进行分散处理而使用。

[0211] 前述有机颜料的平均一次粒径优选100nm以下,更优选50nm以下,进一步优选40nm以下,特别优选10~30nm的范围。

[0212] 需要说明的是,有机颜料的平均粒径是用动态光散射式的粒度分布计测定的,例如可以用日机装株式会社制的Nanotracer (Nanotracer) 粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等测定。

[0213] 作为将彩色抗蚀组合物用于黑矩阵(BM)的形成时的着色剂,只要为黑色就没有特别限定,可以举出炭黑、灯黑、乙炔黑、骨黑、热裂炭黑、槽法炭黑、炉黑、黑铅、铁黑、钛黑等。这些之中,从遮光率、图像特性的观点出发,优选炭黑、钛黑。

[0214] 另外,可以为将2种以上的有机颜料混合,通过混色形成黑色的组合。

[0215] 作为前述炭黑的市售品,例如可以举出三菱化学株式会社制的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等,可以举出Evonik Degussa Japan Co., Ltd. 制的Printex3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex 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、ColorBlack FW18、ColorBlack FW18、ColorBlack FW200、Color Black S160、ColorBlack S170等,可以举出Cabot Japan Co., Ltd. 制的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等,可以举

出Colombian Carbon Company制的RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、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等。

[0216] 上述炭黑中,作为具有对滤色器的黑矩阵要求的高的光学浓度和高的表面电阻率者,优选树脂覆盖的炭黑。

[0217] 作为前述钛黑的市售品,例如可以举出Mitsubishi Materials Corporation制的钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C等。

[0218] 作为用于黑矩阵(BM)的形成时的着色剂,可以混合2种以上的有机颜料、通过混色形成黑色,可以举出混合有红色、绿色和蓝色的三色的颜料的黑色颜料。

[0219] 作为用于制备黑色颜料而能混合使用的色料,可以举出维多利亚艳蓝(C.I.42595)、金胺O(C.I.41000)、Cachiron Brilliant Flavine(BASIC 13)、罗丹明6GCP(C.I.45160)、罗丹明B(C.I.45170)、番红精OK70:100(C.I.50240)、Erio Grausin X(C.I.42080)、No.120/雷奥诺尔黄(C.I.21090)、雷奥诺尔黄GR0(C.I.21090)、Shimla First Yellow 8GF(C.I.21105)、联苯胺黄4T-564D(C.I.21095)、Shimla First Red 4015(C.I.12355)、Lionor Red 7B4401(C.I.15850)、First Gen Blue TGR-L(C.I.74160)、Lionol Blue SM(C.I.26150)、Lionol Blue ES(C.I.颜料蓝15:6)、Rio Nogen Red GD(C.I.颜料红168)、Lionol Green 2YS(C.I.颜料绿36)等。

[0220] 作为用于制备黑色颜料而能混合使用的其他色料,例如可以举出C.I.黄色颜料20、24、86、93、109、110、117、125、137、138、147、148、153、154、166、C.I.橙色颜料36、43、51、55、59、61、C.I.红色颜料9、97、122、123、149、168、177、180、192、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、C.I.紫色颜料19、23、29、30、37、40、50、C.I.蓝色颜料15、15:1、15:4、22、60、64、C.I.绿色颜料7、C.I.棕色颜料23、25、26等。

[0221] 使用炭黑作为黑色颜料的情况下,炭黑的平均一次粒径优选0.01~0.08 μm 的范围,从显影性变良好的方面出发,更优选0.02~0.05 μm 的范围。

[0222] 炭黑的颗粒形状不同于有机颜料等,1次颗粒以彼此熔接而成的被称为结构体的状态存在,而且通过后处理有时在颗粒表面形成微细的孔。因此,为了表示炭黑的颗粒形状,通常,除了以与前述有机颜料相同的方法求出的1次颗粒的平均粒径之外,优选测定DBP吸收量(JIS K6221)和基于BET法的比表面积(JIS K6217)作为结构、细孔量的指标。

[0223] 炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(以下,简记作“DBP”)吸收量优选40~100 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 的范围,从分散性·显影性良好的方面出发,更优选50~80 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 的范围。炭黑的基于BET法的比表面积优选50~120 m^2/g 的范围,从分散稳定性良好的方面出发,更优选60~95 m^2/g 的范围。

[0224] 对于彩色抗蚀组合物中作为着色剂的染料,例如可以举出偶氮系染料、蒽醌系染料、酞菁系染料、醌亚胺系染料、喹啉系染料、硝基系染料、羰基系染料、甲炔系染料等。

[0225] 作为前述偶氮系染料,例如可以举出C.I.酸性黄11、C.I.酸性橙7、C.I.酸性红37、C.I.酸性红180、C.I.酸性蓝29、C.I.直接红28、C.I.直接红83、C.I.直接黄12、C.I.直接橙26、C.I.直接绿28、C.I.直接绿59、C.I.反应性黄2、C.I.反应性红17、C.I.反应性红120、

C.I.反应性黑5、C.I.分散橙5、C.I.分散红58、C.I.分散蓝165、C.I.BASIC蓝41、C.I.BASIC红18、C.I.媒介红7、C.I.媒介黄5、C.I.媒介黑7等。

[0226] 作为前述蒽醌系染料,例如可以举出C.I.还原蓝4、C.I.酸性蓝40、C.I.酸性绿25、C.I.反应性蓝19、C.I.反应性蓝49、C.I.分散红60、C.I.分散蓝56、C.I.分散蓝60等。

[0227] 作为前述酞菁系染料,例如可以举出C.I.还原蓝5等,作为前述醌亚胺系染料,例如可以举出C.I.BASIC蓝3、C.I.BASIC蓝9等,作为前述喹啉系染料,例如可以举出C.I.溶剂黄33、C.I.酸性黄3、C.I.分散黄64等,作为前述硝基系染料,例如可以举出C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙3、C.I.分散黄42等。

[0228] 在得到的涂膜的耐光性、耐气候性和坚牢性优异的方面,彩色抗蚀组合物的着色剂优选使用颜料,为了进行色调的调整,根据需要也可以将颜料与染料并用。

[0229] 彩色抗蚀组合物中,着色剂的含量优选为彩色抗蚀组合物全部固体成分中的1质量%以上,更优选为5~80质量%的范围,进一步优选为5~70质量%的范围。

[0230] 将彩色抗蚀组合物用于滤色器的红(R)、绿(G)、蓝(B)的各像素的形成的情况下,彩色抗蚀组合物中的着色剂的含量优选为彩色抗蚀组合物全部固体成分中的5~60质量%的范围,更优选为10~50质量%的范围。

[0231] 将彩色抗蚀组合物用于滤色器的黑矩阵的形成的情况下,彩色抗蚀组合物中的着色剂的含量优选为彩色抗蚀组合物全部固体成分中的20~80质量%的范围,更优选为30~70质量%的范围。

[0232] 彩色抗蚀组合物中,着色剂为颜料的情况下,优选利用使用分散剂使颜料分散于有机溶剂中而制备的颜料分散液。

[0233] 作为前述分散剂,可以举出表面活性剂;颜料的中间体或衍生物;染料的中间体或衍生物;聚酰胺系树脂、聚氨酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸类树脂等树脂型分散剂等。这些之中,优选具有氮原子的接枝共聚物、具有氮原子的丙烯酸类嵌段共聚物、聚氨酯树脂分散剂等。这些分散剂具有氮原子,因此,氮原子对颜料表面具有亲和性,通过提高氮原子以外的部分对介质的亲和性,从而分散稳定性改善。

[0234] 这些分散剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0235] 作为前述分散剂的市售品,可以举出BASF制的“Efka”系列(“Efka 46”等);BYK Japan株式会社制的“Disperbyk”系列、“BYK”系列(“BYK-160”、“BYK-161”、“BYK-2001”等);Japan Lubrizol Co.,Ltd.制的“Solsperse”系列;信越化学工业株式会社制的“KP”系列;共荣社化学株式会社制的“Polyflow”系列;楠本化成株式会社制的“DISPARLON”系列;Ajinomoto Fine Techno Co.,Ltd.制的“Ajisper”系列(“Ajisper PB-814”等)等。

[0236] 作为前述颜料分散液的制备时使用的有机溶剂,例如可以举出丙二醇单甲基醚乙酸酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯等乙酸酯系溶剂;丙酸乙氧酯等丙酸酯系溶剂;甲苯、二甲苯、甲氧基苯等芳香族系溶剂;丁基溶纤剂、丙二醇单甲基醚、二乙二醇乙基醚、二乙二醇二甲基醚等醚系溶剂;甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂;己烷等脂肪族烃系溶剂;N,N-二甲基甲酰胺、 γ -丁内酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等氮化合物系溶剂; γ -丁内酯等内酯系溶剂;氨基甲酸酯等。

[0237] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0238] 作为前述颜料分散液的制备方法,可以举出如下方法:经着色剂的混炼分散工序

和微分散工序的方法、仅以微分散工序进行的方法等。前述混炼分散工序中,将着色剂、碱溶性树脂的一部分、和根据需要的前述分散剂混合并混炼。使用混炼机,边施加较强的剪切力边进行分散,从而可以使着色剂分散。

[0239] 作为混炼中使用的机械,可以举出二辊磨、三辊磨、球磨机、球磨机(日语:トロンミル)、分散器、捏合机、共捏合机、均化器、搅拌机、单螺杆或双螺杆挤出机等。

[0240] 着色剂优选在进行上述混炼前,通过盐磨法等事先使颗粒尺寸微细化。

[0241] 前述微分散工序中,将在前述混炼分散工序中得到的包含着着色剂的组合物中加入溶剂而成者、或混合着色剂、碱溶性树脂、溶剂和根据需要的前述分散剂而成者与玻璃、氧化锆、陶瓷的微粒的分散用介质一起用分散机进行混合分散,从而可以使着色剂的颗粒分散直至接近于一次颗粒的微小的状态。

[0242] 从改善滤色器的透过率、对比度等的观点出发,着色剂的一次颗粒的平均粒径优选10~100nm、更优选10~60nm。需要说明的是,着色剂的平均粒径是用动态光散射式的粒度分布计测定的,例如可以用日机装株式会社制的Nanotracer(Nanotracer)粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等测定。

[0243] 以上,示例了涂料用组合物、光致抗蚀组合物、彩色抗蚀组合物作为涂布组合物,但限定于这些。

[0244] 作为本发明的涂布组合物的用途的具体例,可以举出:液晶显示器(以下,简记作“LCD”)、等离子体显示器(以下,简记作“PDP”)、有机EL显示器(以下,简记作“OLED”)、量子点显示器(以下,简记作“QDD”)等各种显示器画面用涂层材料即抗眩光(AG:防眩)硬涂层材料、防反射(LR)涂层材料、低折射率层涂层材料、高折射率层涂层材料、透明硬涂层材料、聚合性液晶涂层材料;用于形成LCD等滤色器(以下,简记作“CF”)的RGB等各像素的彩色抗蚀剂、喷墨墨、印刷墨或涂料;用于形成LCD等CF的黑矩阵、黑柱间隔物、黑光学间隔物的黑抗蚀剂、喷墨墨、印刷墨或涂料;LCD等的CF中使用的保护CF表面的透明保护膜用涂料;LCD的液晶材料、柱间隔物、光学间隔物用树脂组合物;LCD、PDP、OLED、QDD等像素分隔壁用树脂组合物、电极形成用正型光致抗蚀剂、保护膜、绝缘膜、塑料壳体、塑料壳体用涂料、挡板(边框)墨;LCD的背光构件即棱镜片、光扩散薄膜;LCD的液晶TFT阵列的有机绝缘膜用涂料;LCD的内部偏光板表面保护涂层材料;PDP的荧光体;OLED的有机EL材料、密封材料(保护膜、阻气);QDD的量子点墨、密封材料、保护膜;微(mini)LED显示器的高折射率棱镜、低折射率密封、LED像素;半导体制造中使用的正型光致抗蚀剂、化学增幅型光致抗蚀剂、防反射膜、多层材料(SOC、SOG)、下层膜、缓冲涂层、显影液、冲洗液、防图案倾斜剂、聚合物残渣去除液、清洗剂等化学溶液、纳米压印脱模剂;半导体后工序或印刷电路板用的树脂组合物(环氧树脂、酚醛树脂、聚亚苯基醚树脂、液晶聚合物、聚酰亚胺树脂、双马来酰亚胺树脂、双烯丙基纳迪克酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂等树脂组合物)、覆铜层叠板、带树脂的铜箔、积层薄膜、钝化膜、层间绝缘膜、柔性覆铜层叠板、干膜抗蚀剂;图像传感器用彩色抗蚀剂;焊料助焊剂用拒液剂;层叠陶瓷电容器用的分散剂、涂料、绿片;锂离子电池用的正极材料、负极材料、分隔件、电解液;汽车用的外饰用涂料、橡胶、弹性体、玻璃、蒸镀材锚涂层、头灯棱镜、固体润滑涂料、放热基板、内装用涂料、修理用涂料;住宅设备用的墙纸、地板材料、厨房构件、浴室/洗手间构件;印刷物用的喷墨墨、胶版印刷用墨、凹版印刷用墨、丝网印刷用墨、印刷版制造工序用光致抗蚀剂、平版印刷版(PS版)用感光材料、封装粘接剂、圆珠笔墨;塑料薄膜

易粘接用等的底漆;纤维用拒水剂;润滑脂用的非扩散剂;用于清洗各种制品或部件的表面的清洗液;CD、DVD、蓝光盘等光学存储介质用硬涂层材料;智能手机或移动电话用的壳体或画面用的涂料或硬涂层材料;嵌入模(IMD、IMF)用转印薄膜用硬涂层材料;脱模薄膜;家电的壳体等各种塑料成形品用涂料或涂层材料;装饰板等各种建筑材料用印刷墨或涂料;住宅的窗玻璃用涂层材料;家具等的木工用涂料;人工/合成皮革用涂层材料;复印机、打印机等OA设备用橡胶辊用涂层材料;复印机、扫描器等OA设备的读取部的玻璃用涂层材料;相机、摄影机、眼镜、隐形眼镜等光学棱镜或其涂层材料;手表等时钟的挡风玻璃、玻璃用涂层材料;汽车、铁道车辆等各种车辆的窗户用涂层材料;太阳能电池用保护玻璃或薄膜的防反射膜用涂料;FRP浴槽用涂料或涂层材料;金属制建筑材料用或家电制品用PCM;光刻工序等的单层、或者多层涂布组合物等。

[0245] 本发明的聚合物具有优异的表面张力降低能力,因此,不仅可以期待流平性,还可以期待湿润性、渗透性、清洗性、拒水性、拒油性、防污性、润滑性、抗粘连性、脱模性的各功能。另外,本发明的聚合物如果配混于含有微粒的涂料或涂布剂,则改善微粒的分散性,不仅可以期待流平性,还可以期待作为微粒的分散剂的功能。另外,本发明的聚合物除上述涂布组合物之外还添加至粘合带等中使用的粘合剂组合物,从而不仅可以期待流平性,还可以期待剥离力的减少、剥离力变动的抑制、剥离带电的抑制的各功能。

[0246] 实施例

[0247] 以下,根据实施例和比较例,对本发明具体地进行说明。

[0248] 实施例1

[0249] (嵌段共聚物的制备)

[0250] 在经氮气置换的烧瓶中,投入3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷15.0g、和作为溶剂的甲乙酮79.0g,在氮气气流下边搅拌边升温至50°C。然后,投入2,2'-联吡啶4.2g、氯化亚铜1.5g,边将烧瓶内保持为50°C边搅拌30分钟。之后,加入2-溴异丁酸乙酯2.7g,在氮气气流下、以50°C反应3小时,得到3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段。

[0251] 接着,在包含3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段的反应体系中,加入聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数4~6)35.0g,以50°C反应18小时,得到反应物。然后,在得到的反应物中,加入活性氧化铝30g并搅拌。将活性氧化铝过滤后,将溶剂减压蒸馏去除,得到嵌段共聚物(1)。

[0252] 用GPC测定得到的嵌段共聚物(1)的分子量,结果重均分子量(Mw)为10300,数均分子量(Mn)为9200,(Mw/Mn)为1.1。另外,根据原料投入比,嵌段共聚物(1)中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为22质量%。

[0253] (涂膜的成膜与评价)

[0254] 将碱性树脂40质量%树脂溶液(ACRYDIC ZL-295、DIC株式会社制)3.0g、Aronix M-402(东亚合成化学株式会社制、二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物)1.2g、以固体成分换算计为0.001g的嵌段共聚物(1)、和丙二醇单甲基醚乙酸酯(PGMEA)3.8g进行混合,制备涂布组合物。

[0255] 在10cm×10cm的镀铬玻璃基板的中央部分滴加得到的涂布组合物3ml,在转速1000rpm和旋转时间10秒的条件下进行旋涂后,以100°C加热100秒并干燥,制作具有涂膜层

的层叠体。以目视观察得到的层叠体的涂膜层,依据下述基准评价涂膜层的平滑性。将结果示于表1。

[0256] ◎:基本观察不到涂膜不均。

[0257] ○:观察到一部分涂膜不均。

[0258] ×:整体观测到涂膜不均。

[0259] 对于得到的层叠体的涂膜层,使用反射分光膜厚计(FE-3000,大塚电子株式会社制),测定涂膜层的膜厚总计400个点,算出膜厚标准偏差。该值越小,涂膜的不均越少,可以评价为平滑的涂膜层。

[0260] 实施例2

[0261] 在经氮气置换的烧瓶中,投入3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷33.5g、和作为溶剂的甲乙酮75.0g,在氮气气流下边搅拌边升温至50°C。然后,投入2,2'-联吡啶4.2g、氯化亚铜1.5g,边将烧瓶内保持为50°C边搅拌30分钟。之后,加入2-溴异丁酸乙酯2.7g,在氮气气流下、以50°C反应4小时,得到3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段。

[0262] 然后,在包含3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段的反应体系中,加入聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数4~6)16.5g,以50°C反应20小时,得到反应物。然后,在得到的反应物中,加入活性氧化铝30g并搅拌。将活性氧化铝过滤后,将溶剂减压蒸馏去除,得到嵌段共聚物(2)。

[0263] 用GPC测定得到的嵌段共聚物(2)的分子量,结果重均分子量(Mw)为7100、数均分子量(Mn)为6100,(Mw/Mn)为1.2。得到的嵌段共聚物(2)中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为49质量%。

[0264] 使用嵌段共聚物(2)代替嵌段共聚物(1),除此之外,与实施例1同样地制备涂布组合物,成膜为涂膜并评价。将结果示于表1。

[0265] 实施例3

[0266] 在经氮气置换的烧瓶中,投入3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷33.5g、和作为溶剂的甲乙酮75.0g,在氮气气流下,边搅拌边升温至60°C。然后,投入2,2'-联吡啶4.2g、氯化亚铜1.5g,边将烧瓶内保持为60°C边搅拌30分钟。之后,加入2-溴异丁酸乙酯2.7g,在氮气气流下、以60°C反应8小时,得到3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段。

[0267] 接着,在包含3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷的聚合物嵌段的反应体系中,加入聚1,2-丁二醇单甲基丙烯酸酯(1,2-丁二醇的平均重复数6)16.5g,以60°C反应20小时,得到反应物。然后,在得到的反应物中,加入活性氧化铝30g并搅拌。将活性氧化铝过滤后,将溶剂减压蒸馏去除,得到嵌段共聚物(3)。

[0268] 用GPC测定得到的嵌段共聚物(3)的分子量,结果重均分子量(Mw)为10300,数均分子量(Mn)为7900,(Mw/Mn)为1.3。得到的嵌段共聚物(3)中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为49质量%。

[0269] 使用嵌段共聚物(3)代替嵌段共聚物(1),除此之外,与实施例1同样地制备涂布组合物,成膜为涂膜并评价。将结果示于表1。

[0270] 比较例1

[0271] 在经氮气置换的烧瓶中,投入3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷15.0g、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数4~6)35.0g、和作为溶剂的甲乙酮79.0g,在氮气气流下边搅拌边升温至50°C。接着,投入2,2'-联吡啶4.2g、氯化亚铜1.5g,边将烧瓶内保持为50°C边搅拌30分钟。之后,加入2-溴异丁酸乙酯2.6g,在氮气气流下、以50°C反应8小时,得到反应物。然后,在得到的反应物中,加入活性氧化铝30g并搅拌。将活性氧化铝过滤后,将溶剂减压蒸馏去除,得到无规共聚物(1')。

[0272] 用GPC测定得到的无规共聚物(1')的分子量,结果重均分子量(Mw)为5100,数均分子量(Mn)为5900,(Mw/Mn)为1.2。另外,得到的无规共聚物(1')中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为22质量%。

[0273] 使用无规共聚物(1')代替嵌段共聚物(1),除此之外,与实施例1同样地制备涂布组合物,成膜为涂膜并评价。将结果示于表1。

[0274] 比较例2

[0275] 在经氮气置换的烧瓶中,投入作为溶剂的乙酸丁酯137.8g,在氮气气流下,边搅拌边升温至100°C。然后,在滴加装置上设置3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷31.0g、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数4~6)72.3g、和乙酸丁酯103.3g中溶解有作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔丁酯7.8g的单体聚合引发剂溶液,边将烧瓶内保持为100°C边用2小时滴加。滴加结束后,在氮气气流下、以100°C反应5小时,得到无规共聚物(2')。

[0276] 用GPC测定得到的无规共聚物(2')的分子量,结果重均分子量(Mw)为4400,数均分子量(Mn)为1700,(Mw/Mn)为2.7。另外,得到的无规共聚物(2')中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为22质量%。

[0277] 使用无规共聚物(2')代替嵌段共聚物(1),除此之外,与实施例1同样地制备涂布组合物,成膜为涂膜并评价。将结果示于表1。

[0278] 比较例3

[0279] 在经氮气置换的烧瓶中,投入作为溶剂的乙酸丁酯137.3g,在氮气气流下,边搅拌边升温至100°C。接着,在滴加装置上设置3-甲基丙烯酰氧基丙基三(三甲基硅氧基)硅烷67.0g、聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数4~6)33.0g、和乙酸丁酯100.0g中溶解有作为聚合引发剂的过氧化-2-乙基己酸叔丁酯6.0g的单体聚合引发剂溶液,边将烧瓶内保持为100°C边用3小时进行滴加。滴加结束后,在氮气气流下、以100°C反应5小时,得到无规共聚物(3')。

[0280] 得到的无规共聚物(3')中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为49质量%。

[0281] 用GPC测定得到的无规共聚物(3')的分子量,结果重均分子量(Mw)为6100,数均分子量(Mn)为2600,(Mw/Mn)为2.3。另外,得到的无规共聚物(3')中的-Si[OSi(CH₃)₃]₃所示的官能团的含量为49质量%。

[0282] 使用无规共聚物(3')代替嵌段共聚物(1),除此之外,与实施例1同样地制备涂布组合物,成膜为涂膜并评价。将结果示于表1。

[0283] [表1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3
[0284] 流平剂	嵌段 共聚物(1)	嵌段 共聚物(2)	嵌段 共聚物(3)	无规 共聚物(1')	无规 共聚物(2')	无规 共聚物(3')
涂膜的平滑性	◎	◎	◎	×	×	×

[0285] 对于实施例1和2中制作的层叠体的涂膜层,还评价了其显影性。具体地,使制作好的层叠体浸渍于无机碱系抗蚀剂显影液 (SEMICLEAN DL-A10、横浜油脂工业株式会社制) 的5%水溶液120秒,之后,用纯水进行120秒水冲洗,并进行干燥。显影液浸渍后的实施例1和2的层叠体中不残留涂膜层,可知,本发明的聚合物可以用作适合于抗蚀组合物的流平剂。