



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0000061
 (43) 공개일자 2012년01월03일

(51) Int. Cl.
C08F 293/00 (2006.01) *C08F 212/08* (2006.01)
C08F 216/12 (2006.01) *C08F 297/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-7021869
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2010년01월08일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2011년09월19일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2010/050121
 (87) 국제공개번호 WO 2010/109928
 국제공개일자 2010년09월30일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2009-071296 2009년03월24일 일본(JP)

(71) 출원인
마루젠 세끼유가가꾸 가부시킴이샤
 일본 도쿄도 주오구 하초보리 2초메 25방 10고
 (72) 발명자
요시다 노리히로
 일본국 치바켄 이치하라시 고이 미나미카이간 3반
 지 마루젠 세끼유가가꾸 가부시킴이샤 내
 (74) 대리인
특허법인 아주양현

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 비닐에터계 별형상 폴리머 및 그 제조방법

(57) 요약

비닐에터계 중합체로 이루어진 암과 옥시스타이렌계 중합체로부터 이루어진 암을 포함하는 비닐에터계 별형상 폴리머 및 일련의 공정으로 계속해서 실시하는 것이 가능한 해당 별형상 폴리머의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 해당 별형상 폴리머 및 그 제조방법은, 중심핵과 중심핵으로부터 신장된 폴리머 사슬로 이루어진 암부를 지니는 비닐에터계 별형상 폴리머로서, 비닐에터계 반복 단위로 이루어진 암부와 옥시스타이렌계 반복 단위로 이루어진 암부를 지니는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머 및 그 제조방법이다.

특허청구의 범위

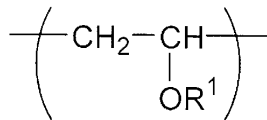
청구항 1

중심핵과 해당 중심핵으로부터 신장된 폴리머 사슬로 이루어진 암부를 지니는 비닐에터계 별형상 폴리머로서, 비닐에터계 반복 단위로 이루어진 암부와 옥시스타이렌계 반복 단위로 이루어진 암부를 지니는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머.

청구항 2

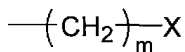
제1항에 있어서, 암부의 비닐에터계 반복 단위가 하기 일반식 1로 표시되는 것이며, 암부의 옥시스타이렌계 반복 단위가 하기 일반식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머:

[일반식 1]



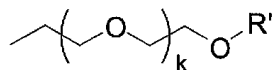
상기 일반식 1식 중, R¹은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 이하의 기 (a)로 표시되는 아릴기 혹은 아릴알킬기, 또는 이하의 기 (b)로 표시되는 알콕시플루오로알킬기를 나타낸다;

[기 (a)]



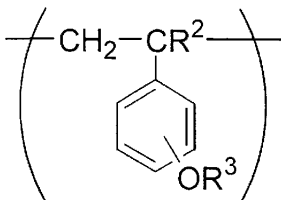
상기 기 (a)에서, m은 0, 1, 2 또는 3이며, X는 미치환의 페닐기, 또는, 하나 또는 그 이상의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기; 1 내지 4의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기; 탄소수 1 내지 4의 알콕시기; 혹은 할로겐 원자에 의해서 치환된 페닐기이다;

[기 (b)]



상기 기 (b)에서, R'는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 1 내지 10의 정수이다;

[일반식 2]



상기 일반식 2 중, R²는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 아실기, 알콕시카보닐기, 알콕시카보닐알킬기 또는 알킬실릴기를 나타낸다.

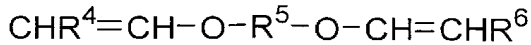
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 중심핵은 다이비닐화합물의 가교에 의해 형성된 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 다이비닐화합물은 하기 일반식 3으로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머:

[일반식 3]



상기 일반식 3 중, R⁴ 및 R⁶는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 2가의 유기기를 나타낸다.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 겔투과크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스타이렌 환산 중량 평균 분자량(Mw)이 5,000 내지 200,000의 범위이고, 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비(Mw/Mn)가 1 내지 2인 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머.

청구항 6

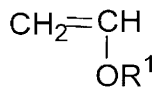
개시중, 비닐에터계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산 및 용매의 존재 하, 하기 일반식 4로 표시되는 비닐에터계 단량체를 리빙 양이온 중합시키는 단계;

상기 리빙 양이온 중합 후에, 하기 일반식 3으로 표시되는 다이비닐화합물을 첨가해서 측쇄에 비닐기를 도입하는 단계;

상기 비닐기의 분자간 가교에 의해 핵을 생성시키는 단계; 및

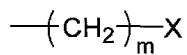
상기 핵을 생성시킨 후, 하기 일반식 5로 표시되는 옥시스타이렌계 단량체 및 옥시스타이렌계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산을 첨가해서 핵으로부터 옥시스타이렌계 암을 신장시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법:

[일반식 4]



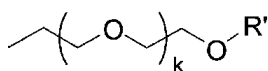
상기 일반식 4 중, R¹은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 하기 기 (a)로 표시되는 아릴기 혹은 아릴알킬기, 또는 하기 기 (b)로 표시되는 알콕시플루오로알킬기를 나타낸다;

[기 (a)]



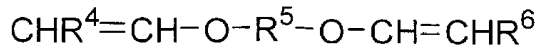
상기 기 (a)에서, m은 0, 1, 2 또는 3이며, X는 미치환의 페닐기, 또는, 하나 또는 그 이상의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기; 1 내지 4의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기; 탄소수 1 내지 4의 알콕시기; 또는 할로젠 원자에 의해서 치환된 페닐기이다;

[기 (b)]



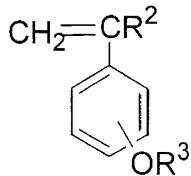
상기 기 (b)에서, R'는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 1 내지 10의 정수이다;

[일반식 3]



상기 일반식 3 중, R⁴ 및 R⁶는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 2가의 유기기를 나타낸다;

[일반식 5]

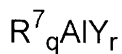


상기 일반식 5 중, R²는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 아실기, 알콕시카보닐기, 알콕시카보닐알킬기 또는 알킬실릴기를 나타낸다.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 비닐에터계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산이 하기 일반식 6으로 표시되는 유기 할로젠화 알루미늄 화합물 또는 할로젠화 알루미늄 화합물이고, 상기 옥시스타이렌계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산이 Al 이외의 원소로 이루어진 금속 할로젠 화합물 또는 유기 금속 할로젠 화합물인 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법:

[일반식 6]



상기 일반식 6 중, R⁷은 1가의 유기기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타내며, q 및 r은 q+r=3이면서 0≤q<3, 0<r≤3인 수를 나타낸다.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 분자간 가교에 의한 핵의 생성을, GPC 차트의 파형을 모니터링하는 것에 의해 확인하는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 비닐에터계 별형상 폴리머와 그 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 암부 (arm portion)에 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체를 포함하는 별형상 폴리머 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 하이드록시스타이렌을 비롯한 옥시스타이렌계 중합체는, 각종 산업분야에서 기능성 고분자 재료로서 사용되고 있고, 그 중에서도 전자 재료의 분야, 특히 반도체 레지스트용 수지 성분의 원료로서 사용되고 있다. 또, 반도체 소자 등의 층간 절연막이나 표면보호막에 이용되는 감광성 수지 성분으로서의 이용도 검토되고 있다.

[0003] 최근 반도체 소자의 고집적화, 대형화, 밀봉수지 패키지의 박형화, 소형화, 땀납 리플로(reflow)에 의한 표면 실장예의 이행 등에 의해, 옥시스타이렌계 중합체에 있어서도, 물성의 더 한층의 향상이나 신규한 물성의 부여가 요망되고 있어, 블록 폴리머나 별형상 폴리머라고 하는 특수한 구조를 지니는 폴리머 중예의 도입이 시험되고 있다.

[0004] 특히, 옥시스타이렌계 중합체와 그 밖의 중합체를 암에 견비하는 별형상 폴리머는, 별형상 폴리머 특유의 성질

인 저점성, 미립자성에 부가해서, 옥시스타이렌계 중합체와 그 밖의 중합체 특유의 기능을 동시에 부여할 수 있으므로, 반도체 소자의 층간 절연막, 표면보호막 등의 용도에 적합한 감광성 수지 성분의 원료로서 적절하게 이용할 수 있다.

- [0005] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 옥시스타이렌계 중합체, 아크릴산-메타크릴산계 중합체, 노보넨계 중합체, 테트라사이클로데센계 중합체 및 말레이미드계 중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종류의 반복 단위를 암에 가지는 별형상 폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또, 특허문헌 2에서는, 옥시스타이렌계 중합체 및 아크릴산-메타크릴산계 중합체를 포함하는 별형상 폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0006] 그러나, 특허문헌 1에서 구체적으로 합성이 표시되어 있는 것은 메타크릴산계 중합체를 암에 가지는 별형상 폴리머뿐이고, 특허문헌 2에서 구체적으로 합성이 표시되어 있는 것은 옥시스타이렌계 중합체를 암에 가지는 별형상 폴리머뿐이며, 동시에 양자의 중합체를 암에 도입하는 방법에 대해서는 이들 특허문헌에 명기되어 있지 않다.
- [0007] 한편, 특허문헌 3에서는, 음이온 중합 개시제의 존재 하, 알케닐페놀을 음이온 중합해서 암을 합성하고, 이어서, 다작용성 커플링제를 반응시키고, 또한, 메타크릴모노머를 반응시키는 방법에 의해 알케닐페놀계 중합체와 메타크릴계 중합체를 암에 가지는 별형상 폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 해당 방법에서는 음이온 중합성을 지니지 않는 모노머를 도입할 수는 없다.
- [0008] 또한, 아크릴계 중합체를 암에 지니는 별형상 폴리머는 내수성 및 전기적 특성이 낮아진다고 하는 문제를 지니고 있다. 이 때문에, 옥시스타이렌계 중합체와 아크릴계 중합체 이외의 조합의 암을 지니는 별형상 폴리머의 제조가 요구되고 있다.
- [0009] 그런데, 아크릴계 중합체를 대체가능한 중합체는 다수 들 수 있지만, 그 중에서도 비닐에터계 중합체는 아크릴계 중합체와 동등한 유동성을 가지면서도, 전기 특성을 저하시키지 않는 중합체로서 주목받아, 별형상 폴리머에의 적용이 진행되고 있다.
- [0010] 예를 들어, 특허문헌 4에서는, 프로톤 산과 루이스 산을 조합시킨 개시제에 의해, 비닐에터를 리빙 양이온 중합하고, 이어서, 얻어진 리빙 폴리머에 다이비닐에터를 첨가하는 방법에 의해 비닐에터계 별형상 폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0011] 또, 특허문헌 5에서는, 알콕시에틸아세테이트 등의 개시종과 루이스 산에 의해, 비닐에터를 리빙 양이온 중합하고, 이어서, 얻어진 리빙 폴리머에 다이비닐에터를 첨가하여, 자극 응답성을 지니는 비닐에터계 별형상 폴리머를 제조하는 방법이 개시되어 있다.
- [0012] 또한, 비특허문헌 1에서는, 1 작용성 개시제와 루이스 산을 조합시킨 개시제에 의해, 비닐에터를 리빙 양이온 중합하고, 이어서, 얻어진 리빙 폴리머에 다이비닐에터를 첨가해서 핵을 형성하고, 또한 다른 비닐에터를 반응시켜서 핵으로부터 다른 비닐에터 사슬을 신장시킴으로써, 헤테로암계 별형상 폴리머가 합성되고 있다.
- [0013] 그러나, 특허문헌 4, 5 및 비특허문헌 1에 기재된 별형상 폴리머는, 모두 비닐에터계 중합체만으로 이루어진 별형상 폴리머로서, 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체의 양자를 포함하는 별형상 폴리머가 보고된 예는 없다.
- [0014] 또한, 특허문헌 6에서는, 다작용성 개시종을 이용한 코어-퍼스트법(core-first method)에 의한 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체의 블록 폴리머를 암으로 하는 별형상 폴리머의 합성방법이 개시되어 있다. 그러나, 비닐에터와 옥시스타이렌은 반응성이 크게 다르므로, 비닐에터계 중합체로 이루어진 암과 옥시스타이렌계 중합체로 이루어진 암을 동시에 도입하는 것은 곤란하여, 코어-퍼스트법에서는 비닐에터계 중합체로 이루어진 암과 옥시스타이렌계 중합체로 이루어진 암의 양자를 포함하는 별형상 폴리머를 얻을 수는 없었다. 게다가, 코어-퍼스트법은 다작용성 개시종의 합성을 포함하므로 제조방법이 번잡해지고, 가지수도 작용기수와 같은 수가 되므로, 가지수의 제어가 어렵다고 하는 문제가 있었다.
- [0015] 한편, 비특허문헌 1의 헤테로암계 별형상 폴리머의 합성방법을 비닐에터와 옥시스타이렌에 적용해도, 전술한 바와 같이 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체의 반응성의 차이로 인해, 양자를 동시에 지니는 별형상 폴리머를 얻을 수는 없었다. 또한, 비특허문헌 1에서는, 다이비닐에터의 반응을 가스 크로마토그래피(GC)로 측정할 수 있는 다이비닐에터의 소비량에 의해 모니터링하고 있지만, 이러한 방법에서는 가교 반응이 종료된 시점을 확인할 수 없어, 다이비닐에터의 비닐기가 미반응인 채로 잔존한다고 하는 문제가 있었다.
- [0016] 그 때문에, 비닐에터계 중합체로 이루어진 암과 옥시스타이렌계 중합체로 이루어진 암을 동시에 포함하는 별형

상 폴리머와, 그 간편한 제조방법의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0017] (특허문헌 0001) JP 2006-45550 A
- (특허문헌 0002) JP 2007-86516 A
- (특허문헌 0003) JP 2001-139647 A
- (특허문헌 0004) JP 2782000 B
- (특허문헌 0005) JP 2005-154497 A
- (특허문헌 0006) JPH6-239944 A

비특허문헌

- [0018] (비특허문헌 0001) "Macromolecules", vol. 26, pp. 254~259, 1993

발명의 내용

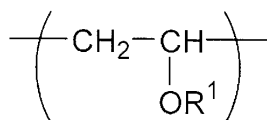
해결하려는 과제

- [0019] 본 발명의 과제는, 비닐에터계 중합체로 이루어진 암과 옥시스타이렌계 중합체로 이루어진 암을 포함하는 비닐에터계 별형상 폴리머 및 일련의 공정으로 계속해서 실시하는 것이 가능한 해당 별형상 폴리머의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

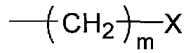
- [0020] 상기 실정을 감안하여, 본 발명자들은 예의 연구를 행한 결과, 루이스 산의 존재 하, 개시종을 이용해서 비닐에터를 리빙 양이온 중합해서 별형상 폴리머의 암이 되는 부분을 형성하고, 이어서, 얻어진 리빙 폴리머에 다이비닐에터를 첨가하여, 반응시킴으로써 별형상 폴리머의 핵을 형성하고, 또한 다른 루이스 산의 존재 하에 옥시스타이렌을 핵으로부터 신장킴으로써, 신규한 비닐에터계 별형상 폴리머를 얻는 것이 가능한 것을 찾아내어, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.
- [0021] 즉, 본 발명은, 중심핵과 중심핵으로부터 신장된 폴리머 사슬로 이루어진 암부를 지니는 비닐에터계 별형상 폴리머로서, 비닐에터계 반복 단위로 이루어진 암부와 옥시스타이렌계 반복 단위로 이루어진 암부를 지니는 것을 특징으로 하는 비닐에터계 별형상 폴리머이다.
- [0022] 또, 본 발명은, 암부의 비닐에터계 반복 단위가 하기 일반식 1로 표시되는 것이며, 암부의 옥시스타이렌계 반복 단위가 하기 일반식 2로 표시되는 것인 상기 비닐에터계 별형상 폴리머이다:

[0023] [일반식 1]



- [0024]
- [0025] 상기 일반식 1 중, R¹은 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기, 이하의 기 (a)로 표시되는 아릴기 혹은 아릴알킬기, 또는 이하의 기 (b)로 표시되는 알콕시폴리옥시알킬기를 나타낸다;

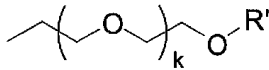
[0026] [기 (a)]



[0027]

[0028] 상기 기 (a)에서, m은 0, 1, 2 또는 3이며, X는 미치환의 페닐기, 또는, 하나 또는 그 이상의 탄소수 1 내지 4의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기, 1 내지 4의 직쇄 혹은 분기쇄 알킬기로서 전부 또는 일부의 수소가 불소로 치환된 플루오로알킬기, 탄소수 1 내지 4의 알콕시기 혹은 할로겐 원자에 의해서 치환된 페닐기이다;

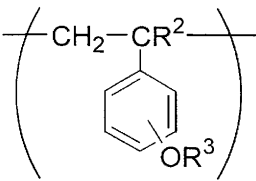
[0029] [기 (b)]



[0030]

[0031] 상기 기 (b)에서, R'는 메틸기 또는 에틸기를 나타내고, k는 1 내지 10의 정수이다;

[0032] [일반식 2]

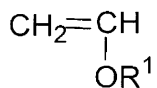


[0033]

[0034] 상기 일반식 2 중, R²는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기를 나타내고, R³는 수소원자, 탄소수 1 내지 4의 알킬기, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기, 아실기, 알콕시카보닐기, 알콕시카보닐알킬기 또는 알킬실릴기를 나타낸다.

[0035] 또, 본 발명은, 개시종, 비닐에터계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산 및 용매의 존재 하, 하기 일반식 4로 표시되는 비닐에터계 단량체를 리빙 양이온 중합시키고, 이어서, 하기 일반식 3으로 표시되는 다이비닐화합물을 첨가해서 측쇄에 비닐기를 도입하고, 해당 비닐기의 분자간 가교에 의해 핵을 생성시킨 후, 하기 일반식 5로 표시되는 옥시스타이렌계 단량체 및 옥시스타이렌계 단량체의 양이온 중합에 적합한 루이스 산을 첨가하는 것을 특징으로 하는 상기 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법이다;

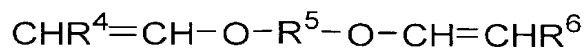
[0036] [일반식 4]



[0037]

[0038] 상기 일반식 4 중, R¹은 전술한 의미를 지닌다;

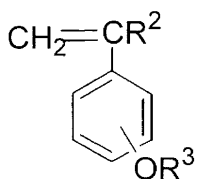
[0039] [일반식 3]



[0040]

[0041] 상기 일반식 3 중, R⁴ 및 R⁶는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 2가의 유기기를 나타낸다;

[0042] [일반식 5]



[0043]

[0044] 상기 일반식 5 중, R² 및 R³는 전술한 의미를 지닌다.

발명의 효과

- [0045] 본 발명의 비닐에터계 별형상 폴리머는, 중심핵으로부터 신장된 폴리머 사슬로 이루어진 압 중에, 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체를 포함하므로, 별형상 폴리머 고유의 성질에 부가해서, 옥시스타이렌계 중합체와 비닐에터계 중합체 특유의 특성을 부여할 수 있다.
- [0046] 특히, 옥시스타이렌계 중합체가 하이드록시스타이렌일 경우는, 별형상 폴리머 특유의 성질인 저점성, 미립자성에 부가해서, 현상성의 부여가 가능하기 때문에, 반도체 소자의 층간 절연막, 표면보호막 등의 용도에 적합한 감광성 수지 성분의 원료로서 적절하게 이용할 수 있다.
- [0047] 또한, 본 발명의 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법은, 중합 반응을 원 포트(one pot)에서 계속해서 행할 수 있으므로, 제조 공정이나 제조 설비를 대폭 간략화하는 것이 가능하여, 공업적으로 유리하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0048] 이하에, 본 발명의 비닐에터계 별형상 폴리머 및 그 제조방법에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0049] 본 발명의 별형상 폴리머에 있어서, 상기 일반식 1로 표시되는 비닐에터계 반복 단위는 상기 일반식 4로 표시되는 비닐에터계 단량체에 의해 형성된다.
- [0050] 일반식 1 및 일반식 4의 R¹의 정의에 있어서, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 아이소뷰틸기, n-아밀기, 아이소아밀기 등을 들 수 있고, 탄소수 1 내지 6의 플루오로알킬기로서는 트라이플루오로메틸기, 펜타플루오로에틸기, 2,2,2-트라이플루오로에틸기 등을 들 수 있으며, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기로서는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 2-테트라하이드로피라닐기, 2-테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있고, 탄소수 5 내지 10의 사이클로알킬기로서는, 사이클로헥틸기, 사이클로헥실기, 사이클로헵틸기, 사이클로옥틸기, 바이사이클로[2.2.1]헵틸기, 바이사이클로[2.2.2]옥틸기, 트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐기, 아다만틸기 등을 들 수 있다. 또, 상기 기 (a) 중, 아릴기로서는 페닐기, 메틸페닐기, 에틸페닐기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 플루오로페닐기, 트라이플루오로메틸페닐기 등을 들 수 있고, 아릴알킬기로서는 벤질기, 메틸벤질기, 에틸벤질기, 메톡시벤질기, 에톡시벤질기, 플루오로벤질기, 트라이플루오로메틸벤질기 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기 (b)로 표시되는 알콕시폴리옥시알킬기로서는 2-(2-메톡시에톡시)에틸기, 2-(2-에톡시에톡시)에틸기, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸기, 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸기, 2-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)에틸기 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 일반식 4로 표시되는 비닐에터계 단량체로서는, 예를 들어, 메틸비닐에터, 에틸비닐에터, 프로필비닐에터, 아이소프로필비닐에터, n-뷰틸비닐에터, sec-뷰틸비닐에터, tert-뷰틸비닐에터, 아이소뷰틸비닐에터, n-아밀비닐에터, 아이소아밀비닐에터 등의 알킬비닐에터류; 트라이플루오로메틸비닐에터, 펜타플루오로에틸비닐에터, 2,2,2-트라이플루오로에틸비닐에터 등의 플루오로알킬비닐에터류; 2-메톡시에틸비닐에터, 2-에톡시에틸비닐에터, 2-테트라하이드로피라닐비닐에터, 2-테트라하이드로푸라닐비닐에터 등의 알콕시알킬비닐에터류; 사이클로헵틸비닐에터, 사이클로헥실비닐에터, 사이클로헵틸비닐에터, 사이클로옥틸비닐에터, 2-바이사이클로[2.2.1]헵틸비닐에터, 2-바이사이클로[2.2.2]옥틸비닐에터, 8-트라이사이클로[5.2.1.0^{2,6}]데카닐비닐에터, 1-아다만틸비닐에터, 2-아다만틸비닐에터 등의 사이클로알킬비닐에터류; 페닐비닐에터, 4-메틸페닐비닐에터, 4-트라이플루오로메틸페닐비닐에터, 4-플루오로페닐비닐에터 등의 아릴비닐에터류; 벤질비닐에터, 4-플루오로벤질비닐에터 등의 아릴알킬비닐에터류; 2-(2-메톡시에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-에톡시에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터 등의 알콕시폴리옥시알킬비닐에터류 등을 들 수 있다.
- [0052] 특히, 옥시스타이렌계 중합체의 가요성이나 내충격성을 개선하기 위해서, 소프트 세그먼트로서 폴리비닐에터를 도입할 경우에는, 메틸비닐에터, 에틸비닐에터, 프로필비닐에터, 아이소프로필비닐에터, n-뷰틸비닐에터, sec-뷰틸비닐에터, tert-뷰틸비닐에터, 아이소뷰틸비닐에터, n-아밀비닐에터, 아이소아밀비닐에터, 트라이플루오로메틸비닐에터, 펜타플루오로에틸비닐에터, 2,2,2-트라이플루오로에틸비닐에터, 2-메톡시에틸비닐에터, 2-에톡시에틸비닐에터, 2-(2-메톡시에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-에톡시에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터, 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터 등을 바람직하게 이용할 수 있고, 특히 메틸비닐에터, 에틸비닐에터, 프로필비닐에터, 아이소프로필비닐에터, n-뷰틸비닐에터, sec-뷰틸비닐에터, tert-뷰틸비

닐에터, 아이소뷰틸비닐에터, n-아밀비닐에터, 아이소아밀비닐에터 등의 저급 알킬비닐에터류를 바람직하게 이용할 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명의 별형상 폴리머에 있어서, 상기 일반식 2로 표시되는 옥시스타이렌계 반복 단위는 상기 일반식 5로 표시되는 옥시스타이렌계 단량체에 의해 형성된다.

[0054] 일반식 2 및 일반식 5의 R²의 정의에 있어서, 탄소수 1 내지 4의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 아이소뷰틸기 등을 들 수 있다.

[0055] 또한, 일반식 2 및 일반식 5의 R³의 정의에 있어서, 탄소수 1 내지 6의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, 아이소뷰틸기, n-아밀기, 아이소아밀기 등을 들 수 있고, 탄소수 2 내지 6의 알콕시알킬기로서는 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, 1-메톡시에틸기, 1-에톡시에틸기, 1-메톡시프로필기, 2-테트라하이드로피라닐기, 2-테트라하이드로푸라닐기 등을 들 수 있으며, 탄소수 2 내지 6의 아실기로서는 아세틸기, 프로피오닐기, tert-뷰틸카보닐기 등을 들 수 있고, 탄소수 2 내지 6의 알콕시카보닐기로서는 메톡시카보닐기, 에톡시카보닐기, 프로폭시카보닐기, tert-뷰톡시카보닐기 등을 들 수 있으며, 탄소수 2 내지 6의 알콕시카보닐알킬기로서는 tert-뷰톡시카보닐메틸기 등을 들 수 있고, 탄소수 2 내지 6의 알킬실릴기로서는 트라이메틸실릴기, tert-뷰틸다이메틸실릴기 등을 들 수 있다.

[0056] 또, 이들 치환기는, 산이나 알칼리에 의해 용이하게 이탈되어 수산기를 부여하므로, 얻어진 별형상 폴리머를 탈보호해서, 하이드록시스타이렌계 반복 단위를 암에 가지는 별형상 폴리머를 얻을 수도 있다.

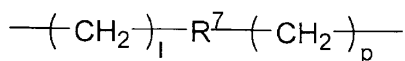
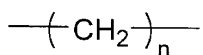
[0057] 상기 일반식 5로 표시되는 옥시스타이렌계 단량체로서는, 예를 들어, p-하이드록시스타이렌, m-하이드록시스타이렌, o-하이드록시스타이렌, p-아이소프로페닐페놀, m-아이소프로페닐페놀, o-아이소프로페닐페놀 등의 하이드록시스타이렌류; p-메톡시스타이렌, m-메톡시스타이렌, p-에톡시스타이렌, m-에톡시스타이렌, p-프로폭시스타이렌, m-프로폭시스타이렌, p-아이소프로폭시스타이렌, m-아이소프로폭시스타이렌, p-n-뷰톡시스타이렌, m-n-뷰톡시스타이렌, p-아이소뷰톡시스타이렌, m-아이소뷰톡시스타이렌, p-tert-뷰톡시스타이렌, m-tert-뷰톡시스타이렌 등의 알콕시스타이렌류; p-메톡시메톡시스타이렌, m-메톡시메톡시스타이렌, p-(1-에톡시에톡시)스타이렌, m-(1-에톡시에톡시)스타이렌, p-(2-테트라하이드로피라닐)옥시스타이렌, m-(2-테트라하이드로피라닐)옥시스타이렌 등의 알콕시알킬옥시스타이렌류; p-아세톡시스타이렌, m-아세톡시스타이렌, p-tert-뷰틸카보닐옥시스타이렌, m-tert-뷰틸카보닐옥시스타이렌 등의 알카노일옥시스타이렌류; p-메톡시카보닐옥시스타이렌, m-메톡시카보닐옥시스타이렌, p-tert-뷰톡시카보닐옥시스타이렌, m-tert-뷰톡시카보닐옥시스타이렌 등의 알콕시카보닐옥시스타이렌류; p-tert-뷰톡시카보닐메틸옥시스타이렌, m-tert-뷰톡시카보닐메틸옥시스타이렌 등의 알콕시카보닐알킬옥시스타이렌류; p-트라이메틸실릴옥시스타이렌, m-트라이메틸실릴옥시스타이렌, p-tert-뷰틸다이메틸실릴옥시스타이렌, m-tert-뷰틸다이메틸실릴옥시스타이렌 등의 알킬실릴옥시스타이렌류 등을 들 수 있다.

[0058] 그 중에서도, p-하이드록시스타이렌, p-아이소프로페닐페놀, p-tert-뷰톡시스타이렌, p-아세톡시스타이렌 등이 바람직하게 이용된다.

[0059] 이들 옥시스타이렌계 단량체 및 비닐에터계 단량체는, 각각 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합시켜서 사용해도 된다.

[0060] 본 발명의 별형상 폴리머의 중심핵으로서, 다작용성 커플링제를 적절하게 사용할 수 있고, 특히, 다작용성 커플링제가 중합 가교된 구조를 지니는 중심핵이 바람직하다.

[0061] 상기 다작용성 커플링제로서는, 상기 일반식 3으로 표시되는 다이비닐에터를 들 수 있다. 일반식 3의 R⁴ 및 R⁶는 각각 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, R⁵는 2가의 유기기를 나타낸다. 2가의 유기기 R⁵로서는 하기 식으로 표시되는 기가 포함된다:



[0062]
[0063] 식 중, n, l 및 p는 각각 1 이상의 정수를, R⁷은 -O-, -O-Ph-O- 혹은 -O-Ph-C(CH₃)₂-Ph-O- 또는 탄소수 3 이상

의 사이클로알킬기를 나타낸다. 식 중, Ph는 페닐렌기를 나타낸다.

- [0064] 상기 일반식 3의 다이비닐에터로서는, 에틸렌글라이콜다이비닐에터, 비스페놀 A 비스(비닐옥시에틸렌)에터, 비스(비닐옥시에틸렌)에터, 하이드로퀴논 비스(비닐옥시에틸렌)에터, 1,4-비스(비닐옥시메틸)사이클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0065] 본 발명의 별형상 폴리머에 있어서, 분자량은, 용도나 목적, 발현하고자 하는 기능에 맞춰서 적절하게 설정되지만, 예를 들어, 본 발명의 별형상 폴리머를 반도체 소자의 층간 절연막, 표면보호막 등의 용도에 적합한 감광성 수지 성분의 원료로서 이용할 경우, 겔투과크로마토그래피법에서 측정된 폴리스타이렌 환산의 중량평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 1,000 내지 100,000이고, 보다 바람직하게는 2,000 내지 80,000이며, 더욱 바람직하게는 4,000 내지 60,000이다. 또, 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)의 비로 표시되는 분자량분포(Mw/Mn)는 바람직하게는 1.0 내지 2.0이고, 보다 바람직하게는 1.0 내지 1.8이며, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.6이다. Mw가 상기 범위보다 커지면 도막 형성 시 사용되는 용제나 알칼리 현상액에의 용해성이 나빠지고, Mw가 상기 범위보다 작아지면 도막 성능이 나빠질 경우가 있다.
- [0066] 본 발명의 별형상 폴리머의 제조는, 개시종, 루이스 산 및 용매의 존재 하에, 상기 일반식 4로 표시되는 비닐에터계 단량체를 리빙 양이온 중합시키고, 이어서, 상기 일반식 3으로 표시되는 다이비닐에터를 첨가하여, 핵을 형성시킨 후, 최초의 루이스 산과는 다른 루이스 산의 존재 하, 상기 일반식 5로 표시되는 옥시스타이렌계 단량체를 첨가하여, 리빙 양이온 중합시키는 것에 의해 행할 수 있다.
- [0067] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 개시종이란, 물, 알코올, 프로톤 산 등의 프로톤을 생성하는 화합물, 또는 할로젠화 알킬 등의 카보양이온(carbocation)을 생성하는 화합물을 포함한다. 또, 상기 비닐에터와 프로톤을 생성하는 화합물과의 부가물 등의 양이온 공급 화합물이어도 된다. 이러한 카보양이온을 생성하는 화합물로서는, 예를 들어, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 등의 1-알콕시에틸 아세테이트 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 개시종의 첨가량에는 특별히 제한은 없고, 목적으로 하는 분자량에 의해 적절하게 결정된다.
- [0069] 또한, 상기 리빙 양이온 중합 반응에 있어서 사용되는 루이스 산으로서, 비닐에터계 단량체나, 옥시스타이렌계 단량체의 양이온 중합에 일반적으로 이용되는 루이스 산을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, Et_{1.5}AlCl_{1.5} 등의 유기 금속 할로겐화물, TiCl₄, TiBr₄, BCl₃, BF₃, BF₃·OEt₂, SnCl₂, SnCl₄, SbCl₅, SbF₅, WCl₆, TaCl₅, VCl₅, FeCl₃, ZnBr₂, ZnCl₄, AlCl₃, AlBr₃ 등의 금속 할로겐화물을 적절하게 사용할 수 있다. 이들 루이스 산은, 단독으로 사용해도 되고, 복수의 루이스 산을 병용해도 된다.
- [0070] 그런데, 비닐에터계 단량체와 옥시스타이렌계 단량체에서는, 양이온 중합에 있어서의 반응성이 크게 다르기 때문에, 비닐에터계 단량체의 중합에 있어서 사용되는 루이스 산(이하, 「루이스 산 (I)」이라 칭함)과 옥시스타이렌계 단량체의 중합에 있어서 이용되는 루이스 산(이하, 「루이스 산 (II)」라 칭함)은, 각각의 단량체의 반응성에 따라서 다른 루이스 산을 이용하는 것이 필요하다. 즉, 비닐에터계 단량체나 옥시스타이렌계 단량체의 중합 속도는, 루이스 산의 산성도, 루이스 산과 안정 염기의 상호작용, 루이스 산과 염소의 친화성 등에 의존하므로, 각각의 중합 반응에 있어서는, 적절한 루이스 산의 선정이 중요하다.
- [0071] 상기 루이스 산 (I)로서는, 상기 일반식 6으로 표시되는 유기 할로젠화 알루미늄 화합물 또는 할로젠화 알루미늄 화합물을 들 수 있다:
- [0072] [일반식 6]
- [0073]
$$R^7_qAlY_r$$
- [0074] 상기 일반식 6 중, R⁷은 1가의 유기기를 나타내고, Y는 할로젠 원자를 나타내며, q 및 r은 q+r=3이면서 0≤q<3, 0<r≤3인 수를 나타낸다.
- [0075] 일반식 6의 R⁷의 정의에 있어서, 1가의 유기기로서는, 알킬기, 아릴기, 아랄 킬기, 알케닐기, 알콕시기를 들 수 있지만, 특별히 제한되는 것이 아니다. 또, Y의 할로젠 원자로서는, 염소원자, 브롬원자, 불소원자 등을 들 수 있으며, q 및 r는, q가 1 내지 2의 범위이고, r이 1 내지 2의 범위인 것이 바람직하다.
- [0076] 상기 일반식 6으로 표시되는 유기 할로젠화 알루미늄 화합물 또는 할로젠화 알루미늄 화합물의 예로서는, 다이에틸알루미늄 클로라이드, 다이에틸알루미늄브로마이드, 다이아이소부틸알루미늄 클로라이드, 메틸알루미늄 세

스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 에틸알루미늄 세스퀴브로마이드, 아이소부틸알루미늄 세스퀴클로라이드, 메틸알루미늄 다이클로라이드, 에틸알루미늄 다이클로라이드, 에틸알루미늄 다이브로마이드, 에틸알루미늄 다이플루오라이드, 아이소부틸알루미늄 다이클로라이드, 옥틸알루미늄 다이클로라이드, 에톡시알루미늄 다이클로라이드, 페닐알루미늄 다이클로라이드 등을 들 수 있다.

[0077] 한편, 상기 루이스 산 (II)로서는, Al 이외의 원소로 이루어진 금속 할로젠 화합물 또는 유기 금속 할로젠 화합물을 들 수 있고, 이들 화합물로서는, $TiCl_4$, $TiBr_4$, BCl_3 , BF_3 , $BF_3 \cdot OEt_2$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, SbF_5 , WCl_6 , $TaCl_5$, VCl_5 , $FeCl_3$, $ZnBr_2$, $ZnCl_4$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 루이스 산 (II)로서, $SnCl_4$, $FeCl_3$ 등이 바람직하게 이용된다.

[0078] 예를 들어, 비닐에터 중합 시에는 $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 를 루이스 산으로서 이용하고, 이어서 옥시스타이렌 중합 시에는 $SnCl_4$ 를 추가해서 이용하여 옥시스타이렌 성분의 중합 속도를 가속시킴으로써, 비닐에터계 압과 옥시스타이렌계 압의 양쪽을 지나는 별형상 폴리머를 제조할 수 있다.

[0079] 루이스 산의 사용량은, 특별히 한정되지 않지만, 사용하는 비닐에터계 단량체와 옥시스타이렌계 단량체의 중합 특성 혹은 중합 농도를 고려해서 설정할 수 있다. 통상은 각종 단량체에 대해서 0.1 내지 100몰%로 사용할 수 있고, 바람직하게는 1 내지 50몰%의 범위에서 사용할 수 있다.

[0080] 상기 중합 반응의 용매로서는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 용매; 프로판, n-부탄, 아이소부탄, n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 아이소옥탄, 데칸, 헥사데칸, 아이소펜탄 등의 지방족 탄화수소계 용매; 염화메틸렌, 염화에틸렌, 사염화탄소 등의 할로젠화 탄화수소계 용매; 테트라하이드로퓨란(THF), 다이옥산, 디에틸에터, 디부틸에터, 에틸렌글라이콜 디에틸에터 등의 에터계 용매를 들 수 있다. 이들 용매 중에서도, 톨루엔, 염화메틸렌, 헥산이 적절하게 사용된다. 이들 용매는, 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합시켜도 된다.

[0081] 구체적인 중합 반응은, 우선, 반응 용기에 개시종, 용매, 비닐에터계 단량체를 순차 투입하고, 그 후에 루이스 산 (I)을 첨가해서 행한다. 이 공정에서 처음에 비닐에터계 압이 합성된다. 그 다음에, 비닐에터계 단량체의 전환이 종료된 시점에서 다이비닐에터를 첨가해서 측쇄에 비닐기를 도입하고, 해당 비닐기의 분자간 가교에 의해 핵을 형성한다. 최후에, 가교 반응이 종료된 시점에서 옥시스타이렌계 단량체를 첨가하고, 또한 루이스 산 (II)을 추가해서 핵으로부터 옥시에틸렌계 압을 신장시킨다. 이들 중합 반응은, 동일한 반응 용기 내에서 일련의 공정으로서 계속해서 진행시킬 수 있다.

[0082] 각 중합 조건은, 사용하는 루이스 산, 개시종, 단량체 및 용매 등의 종류에 따라 다르지만, 중합 온도로서는, 통상 $-80^{\circ}C$ 내지 $150^{\circ}C$ 의 범위가 바람직하고, $-78^{\circ}C$ 내지 $80^{\circ}C$ 의 범위 내가 보다 바람직하다. 또 중합 시간은, 통상 10시간 내지 250시간의 범위이다.

[0083] 또한, 상기 다이비닐에터에 의한 핵형성 과정에서는, 다이비닐에터의 비닐기가 모두 소비될 때까지 반응시키는 것이 중요하다. 다이비닐에터가 모두 중합 반응에 의해 소비되어서 폴리머 사슬에 결합하고 있어도, 가교 반응이 불충분하여 비닐기가 미반응의 상태로 잔존하고 있을 경우, 옥시스타이렌계 단량체와 함께 추가한 활성 효과가 높은 루이스 산 (II)에 의해 핵간 반응이 일어나, 거대분자나 겔을 형성할 가능성이 있다.

[0084] 가교 반응의 증점은, 예를 들어, GPC의 RI 차트를 시분할로 모니터링하여, GPC의 파형의 변화가 수속하는 것에 의해 확인할 수 있다.

[0085] 목적으로 하는 별형상 폴리머는, 소망의 중합도에서 반응 정지제를 첨가해서 중합 반응을 정지시키고, 필요에 따라서, 금속화합물 등의 측쇄 잔사를 제거한 후, <1> 폴리머 용액으로부터 휘발분을 증류 제거하는 방법 또는 <2> 대량의 빈용매(poor solvent)를 첨가하여, 폴리머를 침전시켜 분리하는 방법 등에 의해 분리할 수 있다.

[0086] 반응 정지제로서는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알코올; 다이메틸아민, 디에틸아민 등의 아민; 물, 암모니아수, 수산화나트륨 수용액 등과 같이, 말단 정지제로서 작용하는 화합물 및/또는 루이스 산의 활성을 실활시키는 작용을 지니는 화합물이 이용된다.

[0087] 또, 루이스 산인 금속화합물 등을 제거하는 방법으로서, 물 또는 염산, 질산, 황산 등의 산을 함유하는 수용액에서 처리하는 방법; 실리카겔, 알루미늄, 실리카-알루미늄 등의 무기 산화물로 처리하는 방법; 이온교환수지로 처리하는 방법 등을 들 수 있다. 금속화합물 등의 제거 효율이나 비용을 고려하면 이온교환수지를 이용해서 처리하는 방법이 가장 바람직하다.

[0088] 금속 이온의 제거에는, 양이온 교환수지가 유효하다. 또한, 양이온 교환수지의 산성도가 높고, 얻어진 별형상 폴리머가 가수분해 및/또는 가교 반응을 일으켜 저분자량화 또는 고분자량화할 우려가 있을 경우에는, 이온교환수지로서 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 혼합품(혼상 이온 교환수지)을 이용해도 된다.

[0089] 양이온 교환수지로서는, 예를 들어, 오가노(주) 제품인 암바리스트(Amberlist) 15DRY(상품명), 미즈비시카카쿠(주) 제품인 다이아이온(DIAION) SK1BH, SK104H, PK208H, PK216H, PK228H(상품명) 등의 강산성 양이온 교환수지 등을 들 수 있다. 혼상 이온 교환수지로서는, 오가노(주) 제품인 암바리스트 MSPS2-1·DRY(상품명) 등의 강산성 양이온 교환수지와 약염기성 음이온 교환수지의 혼합품 등을 들 수 있다.

[0090] 또한, 옥시스타이렌계 단위의 보호기를 탈보호해서 하이드록시스타이렌계 중합체를 암에 가지는 별형상 폴리머를 얻을 경우에는, 예를 들어, 용매 중, 염산, 황산 등의 산 촉매 하 혹은 수산화나트륨 수용액 등의 알칼리 조건 하에, 반응 온도 50 내지 150℃, 반응 시간 1 내지 30시간 반응을 행하여, 보호기를 이탈시켜서 하이드록시스타이렌계 중합체로 하면 된다.

[0091] **[실시예]**

[0092] 이하에 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 하등 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에 있어서 얻어진 별형상 폴리머의 물성 평가는 이하의 방법에 의해 행하였다.

[0093] (1) 중량평균 분자량(Mw), 수평균 분자량(Mn) 및 분자량분포(Mw/Mn):

[0094] 겔투과크로마토그래피(GPC)법에 의해 표준 폴리스타이렌 검량선으로부터 구하였다[RI 검출기: 칼럼은 쇼텍스(Shodex)사 제품인 LF-804×3개; 용리액은 테트라하이드로퓨란].

[0095] (2) 절대분자량(Mwabsolute):

[0096] 겔투과크로마토그래피(GPC)-점도법에 의해 절대분자량을 구하였다[RI 검출기; 점도계; 칼럼은 쇼텍스사 제품인 KF-800D+KF-805L×2개; 용리액은 테트라하이드로퓨란].

[0097] (3) 가지수(f):

[0098] 가지수(f)는 다음 식에 따라서 산출하였다:

[0099]
$$f = A \times B / C$$

[0100] A: 암 형성 모노머의 중량 분획

[0101] B: Mwabsolute(별)

[0102] C: Mw(가지)

[0103] (4) 입자 직경

[0104] 입자 직경은 동적 광산란(DLS)(오즈카 전자(주) 제품)에 의해 해석하였다[용리액은 테트라하이드로퓨란].

[0105] **실시예 1**

[0106] 에틸비닐에터-헥-p-tert-뷰톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(1):

[0107] 삼방 코크(three-way cock)를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착물을 제거하였다. 용기 내에 에틸비닐에터(이하, 「EVE」라 기재함) 0.18몰(molar)(이하, 「M」이라 약기함), 아세트산 에틸 3.9M, 1-아이소뷰톡시에틸 아세테이트 15밀리몰(milimolar)(이하, 「mM」이라 약기함) 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각하였다. 계내 온도가 -10℃에 도달한 후, Et_{1.5}AlCl_{1.5}의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전환이 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켜, 겔투과크로마토그래피(이하, 「GPC」라 약기함)에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 Mw=1,500, Mw/Mn=1.12의 단분산 폴리머였다.

[0108] 이어서, 1,4-비스(비닐옥시메틸)사이클로헥산(이하, 「CHDVE」라 기재함) 30mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 -10℃에서 반응을 속행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 파형이 일정 파형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켰다. GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥계 별형상 폴리머는 Mw=13,100, Mw/Mn=1.25의 단분산 폴리머였다. 또, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

- [0109] 다음에, p-tert-부톡시스타이렌(이하, 「PTBOS」라 기재함) 0.18M을 반응 용액에 첨가하고, 또 SnCl₄의 톨루엔 용액(41mM)을 가해서 3시간 반응을 수행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 Mw=20,300, Mw/Mn=1.32의 단분산 폴리머였다.
- [0110] 또한, 반응 혼합물 용액을 셀라이트(Celite) 및 구멍 직경 0.1 μ m의 필터에 통과시켰다. 이와 같이 통과시킨 중합액에 암바리스트 MSPS2-1·DRY[상품명, 오가노(주) 제품]을 7wt% 첨가하고, 실온에서 2시간 교반한 후, 구멍 직경 1 μ m의 필터에 통과시켰다. 이 통과한 액을 증발기에서 감압 농축시켜, 에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머를 얻었다. 여기에서 얻어진 폴리머는 Mw=21,900, Mw/Mn=1.35의 폴리머였다. 또, 얻어진 폴리머의 절대분자량을 GPC-LALLS에 의해 측정할 바, Mwabsolute는 51,200으로 되었고, 이에 의거해서 구한 가지의 수는 16개였으며, 입자 직경은 7.2nm였다. 통상의 중량평균 분자량이 GPC-LALLS에 의한 절대분자량에 비해서 작다고 하는 사실로부터, 얻어진 폴리머는 분기가 많은 컴팩트한 구조를 가지는 것은 명확하다. 또한, 입자 직경의 해석으로부터, 분자끼리는 회합하지 않고 존재하고 있는 것도 명확하다. 따라서, 얻어진 폴리머는 별형상 폴리머이다.
- [0111] **실시예 2**
- [0112] 에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(2):
- [0113] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.18M, 아세트산 에틸 3.9M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 15mM 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각하였다. 계내 온도가 -20℃에 도달한 후, Et_{1.5}AlCl_{1.5}의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전환이 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켜, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 Mw=1,500, Mw/Mn=1.11의 단분산 폴리머였다.
- [0114] 이어서, CHDVE 30mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 -20℃에서 반응을 수행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 파형이 일정 파형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켰다. GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥계 별형상 폴리머는 Mw=12,800, Mw/Mn=1.23의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.
- [0115] 다음에, PTBOS 0.18M을 반응 용액에 첨가하고, 또한 SnCl₄의 톨루엔 용액(41mM)을 가해서 3시간 반응을 수행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 Mw=13,300, Mw/Mn=1.22의 단분산 폴리머였다.
- [0116] **실시예 3**
- [0117] 에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(3):
- [0118] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.18M, 아세트산 에틸 3.9M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 15mM 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 0℃에 도달한 후, Et_{1.5}AlCl_{1.5}의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전환이 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 Mw=1,700, Mw/Mn=1.20의 단분산 폴리머였다.
- [0119] 이어서, CHDVE 30mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 0℃에서 반응을 수행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 파형이 일정 파형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켰다. GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥계 별형상 폴리머는 Mw=17,800, Mw/Mn=1.30의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.
- [0120] 다음에, PTBOS 0.18M을 반응 용액에 첨가하고, 또한 SnCl₄의 톨루엔 용액(41mM)을 가해서 4시간 반응을 수행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 Mw=25,600, Mw/Mn=1.56의 단분산 폴리머였다.

[0121] **실시예 4**

[0122] 에틸비닐에터-헥-p-아이소프로페닐페놀계 별형상 폴리머의 제조(1):

[0123] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.19M, 아세트산 에틸 4.3M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 17mM 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 -20℃에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(13mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전화가 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 $M_w=1,700$, $M_w/M_n=1.10$ 의 단분산 폴리머였다.

[0124] 이어서, CHDVE 33mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 -20℃에서 반응을 속행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 과형이 일정 과형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켰다. GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥 별형상 폴리머는 $M_w=13,400$, $M_w/M_n=1.22$ 의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

[0125] 다음에, p-아이소프로페닐페놀(이하, 「PIPP」이라 기재함)의 아세트산 에틸 용액(34mM)을 반응 용액에 첨가하고, 또한 $SnCl_4$ 의 톨루엔 용액(8.9mM)을 가해서 24시간 반응을 속행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 $M_w=16,100$, $M_w/M_n=1.23$ 의 단분산 폴리머였다.

[0126] **실시예 5**

[0127] 에틸비닐에터-헥-p-아이소프로페닐페놀계 별형상 폴리머의 제조(2):

[0128] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.36M, 아세트산 에틸 4.0M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 32mM 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 -20℃에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(25mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전화가 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 $M_w=1,600$, $M_w/M_n=1.15$ 의 단분산 폴리머였다.

[0129] 이어서, CHDVE 63mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 -20℃에서 반응을 속행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 과형이 일정 과형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥 별형상 폴리머는 $M_w=20,700$, $M_w/M_n=1.37$ 의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

[0130] 다음에, PIPP의 아세트산 에틸 용액(64mM)을 반응 용액에 첨가하고, 또한 $SnCl_4$ 의 톨루엔 용액(24.7mM)을 가해서 3시간 반응을 속행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 $M_w=17,800$, $M_w/M_n=1.31$ 의 단분산 폴리머였다.

[0131] **실시예 6**

[0132] 메톡시에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(1):

[0133] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 메톡시에틸비닐에터(이하, 「MOVE」라 기재함) 0.17M, 아세트산 에틸 4.0M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 15mM 및 톨루엔 222ml를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 -10℃에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. MOVE의 전화가 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 MOVE 폴리머는 $M_w=1,700$, $M_w/M_n=1.19$ 의 단분산 폴리머였다.

[0134] 이어서, CHDVE 30mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 -10℃에서 반응을 속행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 과형이 일정 과형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 MOVE-헥

별형상 폴리머는 $M_w=12,100$, $M_w/M_n=1.23$ 의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

[0135] 다음에, PTBOS 0.17M을 반응 용액에 첨가하고, 또한 $SnCl_4$ 의 톨루엔 용액(41mM)을 가해서 7시간 반응을 수행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켜, 목적으로 하는 별형상 폴리머를 얻었다. 얻어진 별형상 폴리머는 $M_w=19,600$, $M_w/M_n=1.35$ 의 단분산 폴리머였다.

[0136] **실시예 7**

[0137] 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터-헥-p-아이소프로페닐페놀계 별형상 폴리머의 제조:

[0138] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸비닐에터(이하, 「MOEEOEVE」라 기재함) 0.18M, 아세트산 에틸 4.26M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 16.9mM 및 톨루엔 222mL를 넣고, 계내 온도가 $-10^\circ C$ 에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(13.2mM)을 가해서 중합을 개시하였다. MOEEOEVE의 전화가 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 MOEEOEVE 폴리머는 $M_w=3,800$, $M_w/M_n=1.18$ 의 단분산 폴리머였다.

[0139] 이어서, CHDVE 33mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 $-10^\circ C$ 에서 반응을 수행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 파형이 일정 파형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 MOEEOEVE-헥 별형상 폴리머는 $M_w=13,400$, $M_w/M_n=1.27$ 의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

[0140] 다음에, PIPP의 아세트산 에틸 용액(33mM)을 반응 용액에 첨가하고, 또한 $SnCl_4$ 의 톨루엔 용액(53mM)을 가해서 5시간 반응을 수행시켰다. 중합 반응계 내에 메탄올을 첨가해서 반응을 정지하였다. 얻어진 폴리머는 $M_w=14,300$, $M_w/M_n=1.38$ 의 단분산 폴리머였다.

[0141] **비교예 1**

[0142] 에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(4):

[0143] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.18M, 아세트산 에틸 3.9M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 15mM 및 톨루엔 222mL를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 $-10^\circ C$ 에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전환이 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 $M_w=1,400$, $M_w/M_n=1.15$ 의 단분산 폴리머였다.

[0144] 이어서, CHDVE 30mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 $-10^\circ C$ 에서 반응을 수행시켰다. CHDVE의 비닐기의 전환을 시분할로 GPC를 이용해서 모니터링하여, GPC의 파형이 일정 파형으로 된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE-헥계 별형상 폴리머는 $M_w=12,900$, $M_w/M_n=1.24$ 의 단분산 폴리머였다. 또한, 이 폴리머의 차트 중에는, 가지의 피크가 완전히 소실되어 있는 것을 확인하였다.

[0145] 다음에, PTBOS 0.18M을 반응 용액에 첨가하고, 루이스 산을 추가하지 않고 반응을 수행시켰다. PTBOS의 전환율은 56시간에 38%, 118시간에 38%로, 38% 부근의 값으로 일정하게 되었다.

[0146] **비교예 2**

[0147] 에틸비닐에터-헥-p-tert-부톡시스타이렌계 별형상 폴리머의 제조(5):

[0148] 삼방 코크를 부착한 유리 용기를 준비하고, 아르곤 치환 후, 아르곤 분위기 하에 가열해서 유리 용기 내의 흡착 물을 제거하였다. 용기 내에 EVE 0.18M, 아세트산 에틸 3.9M, 1-아이소부톡시에틸 아세테이트 15mM 및 톨루엔 222mL를 넣고, 냉각을 행하였다. 계내 온도가 $0^\circ C$ 에 도달한 후, $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ 의 톨루엔 용액(12mM)을 가해서 중합을 개시하였다. EVE의 전화가 종료된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시킨 후, GPC에 의해 분석한 바, 얻어진 EVE 폴리머는 $M_w=1,500$, $M_w/M_n=1.12$ 의 단분산 폴

리머였다.

- [0149] 이어서, CHDVE 78mM을 반응 용액에 첨가하고, 더욱 반응 온도 0℃에서 반응을 속행시켰다. CHDVE의 잔존량을 시분할로 GC를 이용해서 모니터링하여, GC에 의한 측정에 의해 CHDVE가 모두 소비된 시점에서 반응 용액을 소량 채취하고, 나트륨 메톡사이드를 함유하는 메탄올로 반응을 정지시켰다. 얻어진 폴리머는 Mw=18,200, Mw/Mn=1.58의 폴리머였다.
- [0150] 다음에, PTBOS 0.18M을 반응 용액에 첨가하고, 또한 SnCl₄의 톨루엔 용액(41mM)을 가해서 4시간 반응을 속행시켰다. 중합 반응계 내에 0.5M 암모니아/메탄올을 첨가해서 반응을 정지하였다. 얻어진 폴리머는 Mw=175,500, Mw/Mn=2.30의 다봉성 폴리머(multimodal polymer)였다.
- [0151] 비교예 1에서 표시된 바와 같이, 비닐에터계 단량체와 옥시스타이렌계 단량체에서는 양이온 중합성이 크게 다르기 때문에, 비닐에터계 단량체의 중합에 있어서 사용되는 루이스 산을 그대로 이용해서 옥시스타이렌계 단량체의 중합을 행해도 반응은 거의 진행하지 않아 전환율은 일정값으로 된다. 한편, 실시예 1 내지 7과 같이, 옥시스타이렌계 단량체를 중합할 때에는, 보다 높은 활성을 부여하는 것이 가능한 루이스 산을 추가함으로써, 중합 반응을 진행할 수 있다.
- [0152] 또, 비교예 2에서 표시된 바와 같이, 다이비닐에터에 의한 핵형성 과정에 있어서, GC만으로 다이비닐에터의 소비량을 모니터링해서 옥시스타이렌계 단량체와 루이스 산을 추가했을 경우에는, 분자량이 큰 다봉성 폴리머가 얻어져, 목적으로 하는 별형상 폴리머는 얻어지지 않는다. 이것은, 다이비닐에터가 모두 소비된 후에도 다이비닐에터의 가교 반응은 완료되고 있지 않아, 미반응 상태로 잔존하고 있는 비닐기가 옥시스타이렌계 단량체와 함께 추가한 루이스 산에 의해 반응해서 거대분자나 겔을 생성하기 때문이다. 본 발명의 별형상 폴리머를 제조할 때에는, 실시예 1 내지 7과 같이 GPC에 의해 가교 반응을 모니터링하는 방법이 유효하다.

산업상 이용가능성

- [0153] 본 발명에 의해 얻어지는 비닐에터계 별형상 폴리머는, 중심핵으로부터 신장된 폴리머 사슬로 이루어진 압중에, 비닐에터계 중합체와 옥시스타이렌계 중합체를 포함하는 것으로, 별형상 폴리머 고유의 성질에 부가해서, 옥시스타이렌계 중합체와 비닐에터계 중합체 특유의 특성을 지니는 것이다.
- [0154] 특히, 옥시스타이렌계 중합체가 하이드록시스타이렌일 경우에는, 별형상 폴리머 특유의 성질인 저점성, 미립자성에 부가해서, 현상성의 부여가 가능하기 때문에, 반도체 소자의 층간 절연막, 표면보호막 등의 용도에 적합한 감광성 수지 성분의 원료로서 적절하게 이용할 수 있다.
- [0155] 또한, 본 발명의 비닐에터계 별형상 폴리머의 제조방법은, 중합 반응을 원 포트르 계속해서 행할 수 있으므로, 제조 공정이나 제조 설비를 대폭 간략화 가능한 방법으로, 공업적으로 유리하다.