



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118510818 A

(43) 申请公布日 2024.08.16

(21) 申请号 202280087468.1

(22) 申请日 2022.12.22

(30) 优先权数据

2022-005566 2022.01.18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.07.03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/047259 2022.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/140036 JA 2023.07.27

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 植野纯平 畑瀬真幸 野口润

清水良平 野口祐贵 笹本慎

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 李恩华

(51) Int.Cl.

C08F 220/26 (2006.01)

C09D 133/04 (2006.01)

C09D 201/06 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

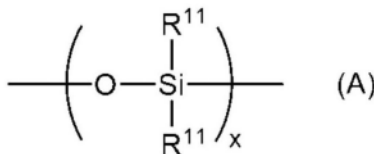
权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称

含有机硅链聚合物、含有机硅链聚合物的制备方法、涂覆组合物、抗蚀剂组合物及物品

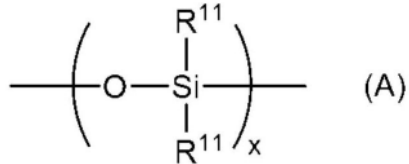
(57) 摘要

本发明提供一种含有机硅链聚合物,其作为对涂膜赋予高平滑性与针痕不均抑制效果的流平剂起作用。具体而言,是一种含有机硅链聚合物,其将聚合性单体(1)和聚合性单体(2)作为聚合成分,前述聚合性单体(1)具有包含下述通式(A)所示的结构的基团,前述聚合性单体(2)具有选自碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的1种以上基团,前述聚合性单体(1)在所述聚合成分中所占的比例为20重量%以下,含有机硅链聚合物的重均分子量为15,000以上。



1. 一种含有机硅链聚合物, 其将聚合性单体 (1) 和聚合性单体 (2) 作为聚合成分, 所述聚合性单体 (1) 具有包含下述通式 (A) 所示的结构基团, 所述聚合性单体 (2) 具有选自碳原子数 1 ~ 18 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的 1 种以上基团,

所述聚合性单体 (1) 在所述聚合成分中所占的比例为 20 重量% 以下, 含有机硅链聚合物的重均分子量为 15,000 以上,

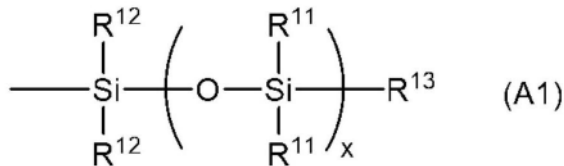


所述式 (A) 中,

R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

x 表示重复数, 数平均值为 20 以上。

2. 根据权利要求 1 所述的含有机硅链聚合物, 其中, 包含所述通式 (A) 所示的结构基团为下述通式 (A1) 所示的基团,



所述式 (A1) 中,

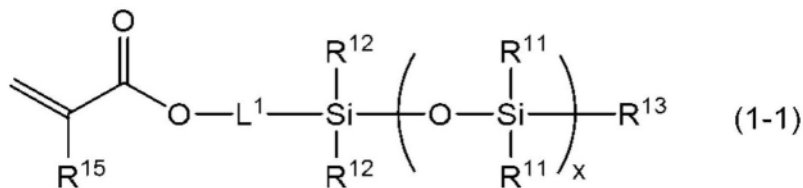
R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

R^{12} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

R^{13} 为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

x 表示重复数, 数平均值为 20 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的含有机硅链聚合物, 其中, 所述聚合性单体 (1) 为下述通式 (1-1) 所示的化合物,



所述通式 (1-1) 中,

R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

R^{12} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

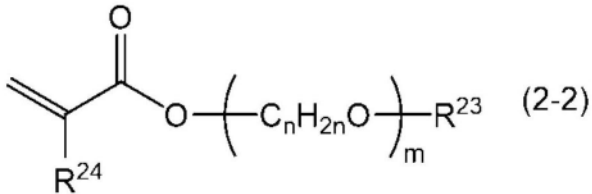
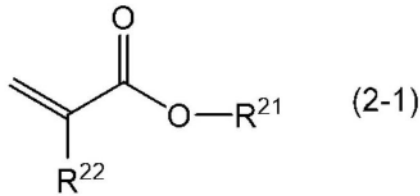
R^{13} 为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

x 表示重复数, 数平均值为 20 以上,

R^{15} 为氢原子或甲基,

L^1 为 2 价的有机基团。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任一项所述的含有机硅链聚合物, 其中, 所述聚合性单体 (2) 为下述通式 (2-1) 所示的化合物和/或下述通式 (2-2) 所示的化合物,



所述通式 (2-1) 及 (2-2) 中,

R^{21} 为碳原子数 1 ~ 18 的烷基,

R^{22} 为氢原子或甲基,

R^{23} 为氢原子或碳原子数 1 ~ 18 的烷基,

R^{24} 为氢原子或甲基,

n 为 1 ~ 4 的范围的整数, m 为 1 ~ 200 的范围的整数。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 中任一项所述的含有机硅链聚合物, 其中, 所述聚合成分的 80 质量% 以上为所述聚合性单体 (1) 及所述聚合性单体 (2)。

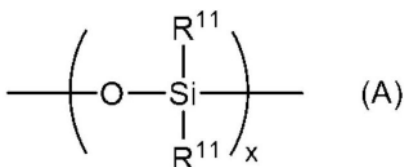
6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的含有机硅链聚合物, 其不含氟原子。

7. 一种含有机硅链聚合物的制造方法, 其中:

在反应体系中开始添加具有包含下述通式 (A) 所示的结构基团的聚合性单体 (1);

在开始添加所述聚合性单体 (1) 后, 将具有选自碳原子数 1 ~ 18 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的 1 种以上基团的聚合性单体 (2) 及聚合引发剂添加到反应体系中而引发聚合;

与所述聚合性单体 (2) 及聚合引发剂相比, 先结束所述聚合性单体 (1) 向反应体系的添加,



所述式 (A) 中,

R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基,

x 表示重复数, 数平均值为 20 以上。

8. 一种涂覆组合物, 其包含权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的含有机硅链聚合物。

9. 一种抗蚀剂组合物, 其包含权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的含有机硅链聚合物。

10. 一种物品, 其包含权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的含有机硅链聚合物。

含有机硅链聚合物、含有机硅链聚合物的制造方法、涂覆组合物、抗蚀剂组合物及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及含有机硅链聚合物、含有机硅链聚合物的制造方法、涂覆组合物、抗蚀剂组合物及物品。

背景技术

[0002] 流平剂是为了使涂布涂料组合物、抗蚀剂组合物等涂覆组合物而得到的涂膜平滑化而添加的。具体而言,通过在涂覆组合物中添加流平剂,流平剂在涂膜表面取向而使涂膜的表面张力降低,能够得到使所得涂膜平滑化的作用。表面经过了平滑化的涂膜能够改善缩孔、不均的产生。

[0003] 流平剂被用于例如汽车用涂料,包含流平剂的涂料组合物能够对得到的涂膜表面赋予高平滑性,能够对汽车外观赋予光泽。

[0004] 作为该流平剂,也提出了有机硅系流平剂,还提出了具有较短的有机硅链的流平剂(例如专利文献1)、较长的有机硅链的流平剂(例如专利文献2)。

[0005] 流平剂的用途多样,例如也用于液晶显示器用的滤色器的制作中使用的彩色抗蚀剂组合物。在滤色器的制造中,通常包括如下工序:在玻璃基板上通过旋转涂布、狭缝涂布等涂布方法涂布彩色抗蚀剂组合物,使用掩模对干燥后的涂膜进行曝光,接着进行显影而形成着色图案。此时,涂膜的平滑性不好而有膜厚不均的情况、或有涂布不均、缩孔等的情况下,有可能产生像素的颜色不均。

[0006] 通过在彩色抗蚀剂组合物中添加流平剂,能够提高所得到的涂膜的平滑性,红(R)、绿(G)、蓝(B)的像素及形成于这些像素间的黑色矩阵(BM)的表面能够表现出高平滑性,能够制成颜色不均较少的滤色器。

[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2018-532824号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

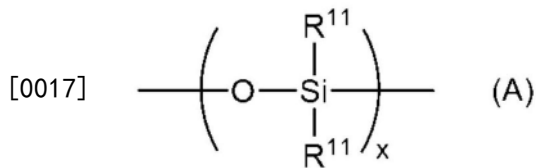
[0012] 如上所述,将含有流平剂的涂覆组合物涂布于基材上而形成的涂膜能够表现出高平滑性。为了使涂膜中的溶剂蒸发,该涂膜通常在减压干燥装置内被干燥,在该干燥装置腔室内,基材上的涂膜被支撑在支撑针上来干燥。此时,支撑针与基材抵接的部分与除此以外的部分产生温度差,有因干燥速度的差而产生针痕不均(干燥不均)的问题。该针痕不均即使在添加了流平剂的情况下也难以解决。

[0013] 本发明所要解决的问题在于提供一种含有机硅链聚合物,其作为对涂膜赋予高平滑性与针痕不均抑制效果的流平剂起作用。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决前述问题而进行了深入研究, 结果发现, 对于将具有特定有机硅链的聚合性单体作为聚合成分的含有机硅链聚合物, 通过将具有前述有机硅链的聚合性单体在聚合成分中的比例设定为特定的范围, 且将前述含有机硅链聚合物的重均分子量设定为特定的范围, 则含有机硅链聚合物对涂膜赋予高平滑性与针痕不均抑制效果, 从而完成了本发明。

[0016] 即, 本发明涉及一种含有机硅链聚合物, 其将聚合性单体 (1) 和聚合性单体 (2) 作为聚合成分, 前述聚合性单体 (1) 具有包含下述通式 (A) 所示的结构基团, 前述聚合性单体 (2) 具有选自碳原子数 1 ~ 18 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的 1 种以上基团, 前述聚合性单体 (1) 在所述聚合成分中所占的比例为 20 重量% 以下, 含有机硅链聚合物的重均分子量为 15,000 以上。



[0018] (前述式 (A) 中, R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基, x 表示重复数, 数平均值为 20 以上。)

[0019] 发明的效果

[0020] 根据本发明, 能够提供一种含有机硅链聚合物, 其作为对涂膜赋予高平滑性与缩孔抑制效果的流平剂起作用。

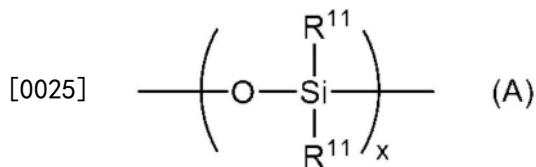
具体实施方式

[0021] 以下, 对本发明的一个实施方式进行说明。本发明并不限于以下的实施方式, 其能够在不损害本发明的效果的范围内适当施加变更来实施。

[0022] 在本申请说明书中, “(甲基) 丙烯酸” 是指丙烯酸与甲基丙烯酸中的一者或两者。

[0023] [含有机硅链聚合物]

[0024] 本发明的含有机硅链聚合物 (以下有时简称为 “本发明的聚合物”) 将聚合性单体 (1) 和聚合性单体 (2) 作为聚合成分, 前述聚合性单体 (1) 具有包含下述通式 (A) 所示的结构基团, 前述聚合性单体 (2) 具有选自碳原子数 1 ~ 18 的烷基、碳原子数 6 ~ 18 的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的 1 种以上基团, 前述聚合性单体 (1) 在所述聚合成分中所占的比例为 20 重量% 以下, 含有机硅链聚合物的重均分子量为 15,000 以上。



[0026] (前述式 (A) 中, R^{11} 各自独立地为碳原子数 1 ~ 6 的烷基, x 表示重复数, 数平均值为 20 以上。)

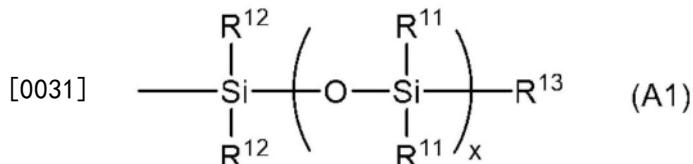
[0027] 在本发明中, “聚合性单体” 是指具有聚合性不饱和基团的化合物, 作为聚合性单体 (1) 及聚合性单体 (2) 所具有的聚合性不饱和基团, 可列举出: (甲基) 丙烯酰基、(甲基) 丙

烯酰氧基、(甲基)丙烯酸胺基、乙烯基醚基、烯丙基、苯乙烯基、马来酰亚胺基等含有C=C的基团。其中,从原料的获得容易性、聚合反应性良好的方面出发,优选为(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酸氧基。

[0028] 聚合性单体所具有的聚合性不饱和基团的数量可以为1个,也可以为2个以上。

[0029] 在本发明中,“聚合成分”是指形成聚合物的成分,不包含不形成聚合物的溶剂与聚合引发剂等。

[0030] 包含前述通式(A)所示的结构基团优选为下述通式(A1)所示的基团。



[0032] (前述式(A1)中, R^{11} 各自独立地为碳原子数1~6的烷基, R^{12} 各自独立地为碳原子数1~6的烷基, R^{13} 为碳原子数1~6的烷基, x 表示重复数,数平均值为20以上。)

[0033] 在前述通式(A)及(A1)中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 优选为甲基。

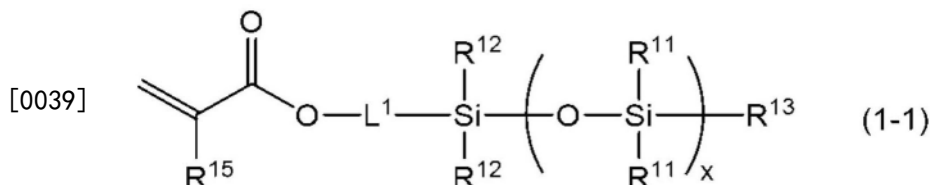
[0034] 在前述通式(A)及(A1)中,本发明的聚合物中的 x 的数平均值为20以上,优选为30~300的范围,更优选为40~200的范围,进一步优选为50~150的范围。

[0035] 需要说明的是,本发明中“ x 的数平均值”是指,对于形成本发明的聚合物的聚合性单体(1),每1个聚合性单体中硅氧烷键的重复单元的数量的平均。

[0036] 本发明的聚合物中 x 的数平均值能够由本发明的聚合物的数均分子量算出。

[0037] 在前述通式(A)及(A1)中,通过将本发明的聚合物中 x 的数平均值的下限设为20以上,即使聚合性单体(1)的比例为20重量%以下,本发明的聚合物也能够表现出高表面张力降低能力,能够使该涂布液中所含的溶剂的蒸发均匀从而抑制针痕不均。

[0038] 前述聚合性单体(1)优选为下述通式(1-1)所示的化合物。



[0040] (前述通式(1-1)中, R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 x 分别与前述通式(A)及(A1)的 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 及 x 相同, R^{15} 为氢原子或甲基, L^1 为2价有机基团。)

[0041] L^1 的2价有机基团优选为单键、碳原子数1~50的亚烷基或碳原子数1~50的亚烷基氧基。

[0042] 作为 L^1 的碳原子数1~50的亚烷基,可列举出: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。

[0043] 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。

[0044] 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 $\text{-CH}_2\text{-}$ 被 -O- 置换而成的基团。

[0045] 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、氧基三亚甲基、亚丁基氧基、氧基四亚甲基、亚戊基氧基、亚庚基氧基或亚辛基氧基。

[0046] 在L¹的2价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,可以将这些2价有机基团的一部分-CH₂-替换为羰基(-C(=O)-)、亚苯基、酰胺键或氨基甲酸酯键,进而也可以在碳原子上取代有羟基等。

[0047] 聚合性单体(1)可以通过公知的方法来制造,也可以使用市售品。

[0048] 作为本发明的聚合物的聚合成分的具有选自碳原子数1~18的烷基、碳原子数6~18的芳香族基团及包含聚氧亚烷基链的基团中的1种以上基团的聚合性单体(2)具有例如确保相容性的功能。

[0049] 聚合性单体(2)所具有的碳原子数1~18的烷基可以为直链状烷基、支链状烷基及环状烷基中的任一种,作为具体例,可列举出: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。

[0050] 聚合性单体(2)所具有的碳原子数1~18的烷基也可以被1个以上羟基、苯基、苯氧基等取代基取代。

[0051] 聚合性单体(2)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。

[0052] 聚合性单体(2)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。

[0053] 作为聚合性单体(2)所具有的碳原子数6~18的芳香族基团,可列举出:苯基、萘基、蒽-1-基、菲-1-基等。

[0054] 聚合性单体(2)所具有的碳原子数6~18的芳香族基团可以进一步被羟基、烷基、烷氧基等取代基取代,例如包含被碳原子数1~6的烷基取代的苯基。

[0055] 聚合性单体(2)所具有的包含聚氧亚烷基链的基团是指包含氧亚烷基重复部分的1价基团或包含氧亚烷基重复部分的2价连接基团。

[0056] 聚合性单体(2)只要为选自例如具有碳原子数1~18的烷基的聚合性单体、具有碳原子数6~18的芳香族基团的聚合性单体、及具有包含聚氧亚烷基链的基团的聚合性单体中的1种以上即可,作为聚合性单体(2),优选必须包含具有含聚氧亚烷基链的基团的聚合性单体。

[0057] 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(2),例如可列举出:(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)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸异十八烷基酯等(甲基)丙烯酸的碳原子数1~18的烷基酯;(甲基)丙烯酸二环戊氧基乙酯、(甲基)丙烯酸异冰片氧基乙酯、(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)丙烯酸二环戊基酯、(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。

[0058] 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(2),例如可列举出:(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-羟基丁酯、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。

[0059] 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(2),例如可列举出:(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。

[0060] 作为具有包含聚氧亚烷基链的基团、且聚合性不饱和基团为(甲基)丙烯酰基的聚合性单体(2),例如可列举出: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。

[0061] 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。

[0062] 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(2),例如可列举出: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-羟乙基乙烯基醚、3-羟丙基乙烯基醚、4-羟丁基乙烯基醚、5-羟戊基乙烯基醚、6-羟己基乙烯基醚、1-羟丙基乙烯基醚、2-羟丙基乙烯基醚、1-羟丁基乙烯基醚、2-羟丁基乙烯基醚、3-羟丁基乙烯基醚、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。

[0063] 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(2),例如可列举出:2-羟乙基烯丙基醚、4-羟丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚等。

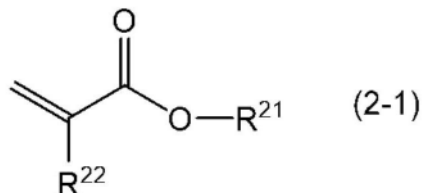
[0064] 作为具有碳原子数6~18的芳香族基团的聚合性单体(2),例如可列举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯等。

[0065] 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)丙烯酰胺基的聚合性单体(2),例如可列举出: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

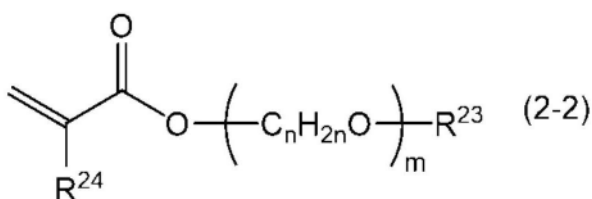
胺、二丙酮丙烯酰胺、丙烯酰吗啉等。

[0066] 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(2),例如可列举出: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、十八烷基马来酰亚胺、环己基马来酰亚胺等。

[0067] 聚合性单体(2)优选为下述通式(2-1)所示的化合物和/或(2-2)所示的化合物。这些化合物能够在使用本发明的聚合物作为流平剂的情况下赋予相容性。



[0068]



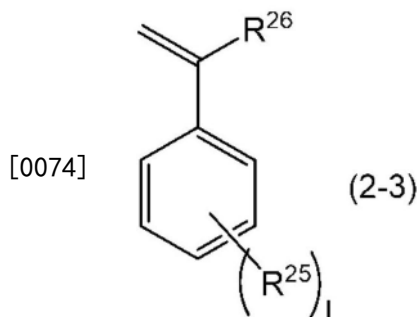
[0069] (前述通式(2-1)及(2-2)中, R^{21} 为碳原子数1~18的烷基, R^{22} 为氢原子或甲基, R^{23} 为氢原子或碳原子数1~18的烷基, R^{24} 为氢原子或甲基, n 为1~4的范围的整数, m 为1~200的范围的整数。)

[0070] 在前述式(2-2)中,括号内的 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ 的 n 在每个重复单元中可以彼此相同也可以互不相同。另外,在 n 为2种以上的情况下,2种以上重复单元可以为无规聚合,也可以为嵌段聚合。

[0071] 在前述通式(2-1)及(2-2)中, R^{21} 及 R^{23} 的碳原子数1~18的烷基优选为碳原子数1~8的烷基。

[0072] 在前述通式(2-2)中, m 优选为2~50的范围的整数,更优选为3~20的范围的整数。

[0073] 聚合性单体(2)优选为下述通式(2-3)所示的化合物。



[0074]

[0075] (前述通式(2-3)中, R^{25} 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, R^{26} 为氢原子或甲基, l 为0~5的整数。)

[0076] 聚合性单体(2)可以通过公知的方法来制造。

[0077] 另外,聚合性单体(2)也可以使用市售品。例如,作为具有含聚氧亚烷基链的基团、且聚合性不饱和基团为(甲基)丙烯酰基的聚合性单体(3-2)的市售品,可列举出: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”、“BLEMMER 55PET-800”、“BLEMMER 50POEP-800B”、“BLEMMER 10PPB-500B”、“BLEMMER NKH-5050”、“BLEMMER AP-400”、“BLEMMER AE-350”等。

[0078] 本发明的聚合物只要是将聚合性单体(1)与聚合性单体(2)作为聚合成分的聚合物即可,其聚合形式没有特别限定。

[0079] 本发明的聚合物可以为聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的无规共聚物,也可以为聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的嵌段共聚物,优选为聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的嵌段共聚物。

[0080] 在本发明的聚合物为聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的嵌段共聚物的情况下,聚合性单体(1)的聚合物嵌段与聚合性单体(2)的聚合物嵌段的数量及键合顺序没有特别限定,例如可以为聚合性单体(1)的聚合物嵌段与聚合性单体(2)的聚合物嵌段键合而成的二嵌段共聚物。

[0081] 在聚合成分中,聚合性单体(1)可以为单独1种的聚合性单体(1),也可以为结构互不相同的2种以上的聚合性单体(1)。

[0082] 同样地,在聚合成分中,聚合性单体(2)可以为单独1种的聚合性单体(2),也可以为结构互不相同的2种以上的聚合性单体(2)。

[0083] 聚合成分中聚合性单体(1)的含有比例(聚合性单体(1)/聚合成分的总量)只要为20重量%以下即可,优选为18质量%以下,更优选为15重量%以下,进一步优选为12重量%以下。通过使聚合成分中聚合性单体(1)的含有比例在此范围,则能够得到优良的流平性。

[0084] 聚合成分中聚合性单体(1)的含有比例的下限没有特别限定,例如为3重量%以上,优选为4重量%以上,更优选为5重量%以上。

[0085] 聚合性单体(1)的含有比例可以通过在制造本发明的聚合物时的聚合性单体(1)的原料投料比来进行调整。

[0086] 聚合成分中聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的质量比例如为聚合性单体(1):聚合性单体(2)=3:97~20:80,优选为5:95~15:85,更优选为5:95~12:88。

[0087] 本发明的聚合物中的前述通式(A)所示的基团的含有比例(式(A)所示的基团的质量的总和/含有机硅链聚合物的质量)例如为3~20质量%,优选为3~18质量%,更优选为5~15质量%,进一步优选为5~12质量%,特别优选为7~10质量%。

[0088] 前述通式(A)所示的基团的含有比例可以通过制造本发明的聚合物时使用的聚合性单体(1)的原料投料比来进行调整。

[0089] 聚合成分只要含有聚合性单体(1)与聚合性单体(2)即可,可以实质上由聚合性单体(1)与聚合性单体(2)形成,也可以仅由聚合性单体(1)与聚合性单体(2)形成。

[0090] 此处的“实质上…形成”是指聚合成分中的聚合性单体(1)与聚合性单体(2)的合计的含有比例为例如80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上或98质量%以上。

[0091] 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,能够降低环境负荷。

[0092] 本发明的聚合物优选不含反应性官能团。

[0093] 在本发明中“反应性官能团”是指可以与其他官能团反应而形成交联结构等的官能团,可列举出:异氰酸酯基、环氧基、羧基、酰卤基、酸酐基等。

[0094] 本发明的聚合物的重均分子量(Mw)为15,000以上,优选为20,000以上,更优选为20,500以上。

[0095] 本发明的聚合物的重均分子量(Mw)的上限没有特别限定,依次优选为100,000以下、90,000以下、70,000以下、50,000以下。

[0096] 本发明的聚合物的重均分子量(Mw)的值通过实施例中所记载的方法进行测定。

[0097] [含有机硅链聚合物的制造方法]

[0098] 本发明的聚合物的制造方法没有特别限定,可以通过公知的方法来制造。

[0099] 本发明的聚合物可以基于自由基聚合法、阳离子聚合法、阴离子聚合法等聚合机理,通过溶液聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等来制造聚合成分。例如若是自由基聚合法,则通过在有机溶剂中投入聚合成分,添加通用的自由基聚合引发剂,从而能够制造本发明的聚合物。

[0100] 上述得到的聚合物为无规共聚物。

[0101] 作为前述聚合引发剂,可以使用各种引发剂,例如可列举出:过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化二酰等过氧化物、偶氮二异丁腈、偶氮二异丁酸二甲酯、苯基偶氮三苯基甲烷等偶氮化合物、 $Mn(acac)_3$ 等金属螯合物等。

[0102] 根据需要,可以使用十二硫醇、2-巯基乙醇、巯基乙酸乙酯、巯基乙酸辛酯等链转移剂、使用 γ -巯丙基三甲氧基硅烷等具有偶联基的硫醇化合物作为链转移剂等的添加剂。

[0103] 作为前述有机溶剂,例如可列举出:乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇等醇类、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基戊基酮等酮类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯等酯类、2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯、2-氧基丙酸丁酯、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、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂、甲基溶纤剂、溶纤剂、丁基溶纤剂、丁基卡必醇、乙基溶纤剂乙酸酯等醚类、丙二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯等丙二醇类及其酯类、1,1,1-三氯乙烷、氯仿等卤素系溶剂、四氢呋喃、二噁烷等醚类、苯、甲苯、二甲苯等芳香族类、以及全氟辛烷、全氟三正丁胺等氟化惰性液体类等。

[0104] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0105] 本发明的聚合物优选:在反应体系中开始添加聚合性单体(1),在开始添加聚合性单体(1)后,将聚合性单体(2)及聚合引发剂添加到反应体系中而引发聚合,与聚合性单体(2)及聚合引发剂相比,先结束聚合性单体(1)向反应体系的添加。

[0106] 这是因为,通过像这样使本发明的聚合物以这种方式聚合,能够使未反应的有机硅链尽可能地减少,由此能够抑制在涂布时由于添加剂的原因而担心出现的涂膜缺陷。

[0107] 在聚合性单体(1)中有时包含具有环状硅氧烷结构的化合物的杂质,可以通过在添加到反应体系之前将聚合性单体(1)蒸馏、将反应后的聚合物蒸馏等从而去除具有环状硅氧烷结构的化合物。蒸馏可以通过公知的方法来实施,例如可以通过薄膜蒸馏来实施。

[0108] 本发明的聚合物也可以通过使聚合成分进行活性自由基聚合、活性阴离子聚合等活性聚合来制造。

[0109] 前述活性自由基聚合可以通过活性聚合末端被原子或原子团保护的休眠物种可逆地产生自由基,并与单体反应,从而进行生长反应,即使第一单体被消耗,生长末端也不会失去活性,可以与逐次添加的第二单体反应而得到嵌段聚合物。作为这样的活性自由基聚合的例子,可列举出:原子转移自由基聚合(ATRP)、可逆加成-裂解型自由基聚合(RAFT)、经由硝基氧(nitroxide)的自由基聚合(NMP)、使用有机碲的自由基聚合(TERP)等。其中,使用哪种方法没有特别限制,从控制的容易性等出发,优选为ATRP。ATRP将有机卤化物或卤代磺酰化合物等作为聚合引发剂,将由过渡金属化合物与配体形成的金属络合物作为催化剂而进行聚合。

[0110] 作为能够在ATRP中使用的聚合引发剂的具体例,可列举出:1-苯基氯乙烷、1-苯基溴乙烷、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)的碳原子数1~6的烷基酯等。

[0111] 作为碳原子数1~6的2-卤代羧酸的碳原子数1~6的烷基酯的更具体的例子,例如可列举出: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。

[0112] 能够用于ATRP的过渡金属化合物由 $M^{n+}X_n$ 表示。

[0113] 作为由 $M^{n+}X_n$ 表示的过渡金属化合物的过渡金属 M^{n+} ,可以从由 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^+ 及 Ag^{2+} 组成的组中选择。

[0114] 由 $M^{n+}X_n$ 表示的过渡金属化合物的X可以从由卤素原子、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(优选为苯磺酸盐或甲苯磺酸盐)、 SeR^{11} 、CN及 $R^{12}COO$ 组成的组中选择。此处, R^{11} 表示芳基、直链状或支链状的碳原子数1~20(优选为碳原子数1~10)的烷基, R^{12} 表示氢原子、可以被卤素取代1~5次(优选被氟或氯取代1~3次)的直链状或支链状的碳原子数1~6的烷基(优选为甲基)。

[0115] 由 $M^{n+}X_n$ 表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。

[0116] 作为能够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,可列举出:具有能够经由 σ 键与过渡金属配位的包含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、具有能够经由 π 键与过渡金属配位的包含2个以上的碳原子的配体的化合物、具有能够经由 μ 键或 η 键与过渡金属配位的配体的化合物。

[0117] 作为上述过渡金属络合物,没有特别限定,作为优选的过渡金属络合物,可列举出:7、8、9、10、11族的过渡金属络合物,作为进一步优选的过渡金属络合物,可列举出:0价的铜、1价的铜、2价的钪、2价的铁或2价的镍的络合物。

[0118] 作为能够用于ATRP的催化剂的具体例,在中心金属为铜的情况下,可列举出与2,2'-联吡啶及其衍生物、1,10-菲罗啉及其衍生物、四甲基亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三(2-氨基乙基)胺等多胺等配体的络合物。另外,作为2价的钪络合物,可列举出:三(三苯基膦)二氯化钪、三(三丁基膦)二氯化钪、(环辛二烯)二氯化钪、苯二氯化钪、对伞花烃二氯化钪、(降冰片二烯)二氯化钪、顺式-双(2,2'-联吡啶)二氯化钪、三(1,10-菲罗

啉) 二氯化钨、羰基氯氢化三(三苯基膦) 钨等。进而, 作为2价的络合物, 可列举出: 双三苯基膦络合物和三氮杂环壬烷络合物等。

[0119] 在活性自由基聚合中, 优选使用溶剂。

[0120] 作为在活性自由基聚合中使用的溶剂, 例如可列举出: 乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲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; 甲基乙基酮、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、二甲亚砜等非质子性极性溶剂等。

[0121] 上述溶剂可以单独使用1种, 也可以2种以上组合使用。

[0122] 在通过活性聚合来制造本发明的聚合物的情况下, 例如可以通过如下所示的方法1~3中的任一种来制造。

[0123] 方法1: 在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与该过渡金属配位键合的配体化合物及溶剂的存在下, 使聚合性单体(1)与聚合性单体(2)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0124] 方法2: 在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与该过渡金属配位键合的配体化合物及溶剂的存在下, 使聚合性单体(1)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合), 得到聚合性单体(1)的聚合物嵌段后, 将聚合性单体(2)加入到反应体系中, 使聚合性单体(1)的聚合物嵌段进一步与聚合性单体(2)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0125] 方法3: 在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与该过渡金属配位键合的配体化合物及溶剂的存在下, 使聚合性单体(2)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合), 得到聚合性单体(2)的聚合物嵌段后, 将聚合性单体(1)加入到反应体系中, 使聚合性单体(2)的聚合物嵌段进一步与聚合性单体(1)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0126] 前述活性自由基聚合时的聚合温度优选为室温至120°C的范围。

[0127] 在通过活性自由基聚合来制造本发明的聚合物的情况下, 存在在所得到的聚合物中残留由聚合中使用的过渡金属化合物产生的金属的情况。残留在得到的聚合物中的金属可以在聚合结束后使用活性氧化铝等来去除。

[0128] [涂覆组合物]

[0129] 本发明的聚合物能够适宜用作涂覆组合物的流平剂, 本发明的涂覆组合物包含本发明的聚合物。本发明的聚合物能够作为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且环境负荷小的流平剂。

[0130] 本发明的涂覆组合物所包含的本发明的聚合物的含量根据基底树脂的种类、涂布方法、目标膜厚等而有所不同, 相对于涂覆组合物的固体成分(例如基底树脂)100质量份, 优选为0.0001~10质量份, 更优选为0.001~5质量份, 进一步优选为0.01~2质量份。若本发明的聚合物的含量为该范围, 则可以充分降低表面张力, 能够得到目标的流平性, 能够抑制涂布时的起泡等不良状况的发生。

[0131] 本发明的涂覆组合物的用途没有特别限定, 只要是要求流平性的用途, 则可以用于任何用途。本发明的涂覆组合物例如可以作为各种涂料组合物、感光性树脂组合物来使

用。

[0132] 在将本发明的涂覆组合物作为涂料用组合物的情况下,作为该涂料用组合物,例如可列举出: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、油性汽车涂料等使用天然树脂的涂料;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、氟树脂涂料等使用合成树脂的涂料等。

[0133] 通过将本发明的聚合物添加到上述涂料用组合物中,能赋予得到的涂膜平滑性。

[0134] 在涂料用组合物中,可根据需要而适当添加颜料、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、聚乙烯等有机微粉末;耐光性提高剂、耐候性提高剂、耐热性提高剂、抗氧化剂、增稠剂、抗沉降剂等各种添加剂。

[0135] 关于本发明的涂覆组合物的涂覆方法,只要是公知常用的涂覆方法,则可以使用任意方法,例如可列举出:狭缝涂布机、狭缝&旋涂机、旋涂机、辊涂机、静电涂布、棒涂机、凹版涂布机、模涂机、刮刀涂布机、喷墨、浸渍涂布、喷雾涂布、喷淋涂布、丝网涂布、凹版印刷、胶版印刷、翻转涂布等方法。

[0136] 感光性树脂组合物通过照射可见光、紫外光等光来使树脂的溶解性、粘度、透明度、折射率、传导性、离子渗透性等物性发生变化。

[0137] 在感光性树脂组合物中,抗蚀剂组合物(光致抗蚀剂组合物、滤色器用彩色抗蚀剂组合物等)要求高度的流平性。抗蚀剂组合物通常通过旋转涂布而以厚度成为1~2 μm 左右的方式涂布在硅晶圆上或蒸镀有各种金属的玻璃基板上。此时,若涂布膜厚有波动、产生涂布不均,则会产生图案的直线性、再现性降低、无法获得具有目标精度的抗蚀剂图案的问题。另外,除这些问题以外,还存在滴下痕迹、整体不均、与中心部分相比边缘部分厚膜化的凸缘现象等各种与流平相关的问题。

[0138] 本发明的涂覆组合物由于本发明的聚合物能够发挥高度的流平性而形成均匀的涂膜(固化物),因此在用作抗蚀剂组合物的情况下能够解决如上所述的问题。

[0139] 在将本发明的涂覆组合物作为光致抗蚀剂组合物的情况下,该光致抗蚀剂组合物除包含本发明的聚合物以外,还包含碱溶性树脂、辐射线感应性物质(感光性物质)、溶剂等。

[0140] 光致抗蚀剂组合物所包含的碱溶性树脂是指可溶于作为抗蚀剂图案化时所使用的显影液的碱性溶液的树脂。

[0141] 作为碱溶性树脂,例如可列举出:将苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚、间苯三酚、对苯二酚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;经由这些各种树脂的一部分羟基将醌二叠氨基、萘醌叠氨基、芳香族叠氨基、芳香族肉桂酰基等辐射线感应基导入而成的改性树脂;分子中含有羧酸、磺酸等酸性基团的氨基树脂等。

[0142] 这些碱溶性树脂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0143] 光致抗蚀剂组合物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 射线等能量射线而使碱溶性树脂对显影液的溶解性变化的物质。

[0144] 作为辐射线感应性物质,例如可列举出: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(烯烃砜)化合物等。

[0145] 作为前述醌二叠氮系化合物,例如可列举出:1,2-苯醌叠氮基-4-磺酸酯、1,2-萘醌二叠氮基-磺酸酯、1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酸酯、2,1-萘醌二叠氮基-4-磺酸酯、2,1-萘醌二叠氮基-5-磺酸酯、以及1,2-苯醌叠氮基-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮基-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯、2,1-萘醌二叠氮基-4-磺酰氯、2,1-萘醌二叠氮基-5-磺酰氯等醌二叠氮衍生物的磺酰氯等。

[0146] 作为前述重氮系化合物,例如可列举出:对重氮基二苯基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产物即重氮树脂无机盐、如USP3,300,309号说明书中所记载的上述缩合物与磺酸类的反应产物即重氮树脂有机盐等。

[0147] 作为前述叠氮系化合物,例如可列举出:叠氮查尔酮酸、二叠氮苯亚甲基甲基环己酮类、叠氮亚肉桂基苯乙酮类、芳香族叠氮化合物、芳香族二叠氮化合物等。

[0148] 作为前述卤化有机化合物,例如可列举出:含卤素的噁二唑系化合物、含卤素的三嗪系化合物、含卤素的苯乙酮系化合物、含卤素的二苯甲酮系化合物、含卤素的亚砜系化合物、含卤素的砜系化合物、含卤素的噻唑系化合物、含卤素的噁唑系化合物、含卤素的三唑系化合物、含卤素的2-吡喃酮系化合物、含卤素的脂肪族烃系化合物、含卤素的芳香族烃系化合物、含卤素的杂环状化合物、亚磺酰卤系化合物等。

[0149] 除上述以外,作为卤化有机化合物,还可例示出: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。

[0150] 作为前述有机酸酯,例如可列举出:羧酸酯、磺酸酯等。另外,作为前述有机酸酰胺,可列举出:羧酰胺、磺酰胺等。进而,作为有机酸酰亚胺,可列举出:羧酰亚胺、磺酰亚胺等。

[0151] 辐射线感应性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0152] 在光致抗蚀剂组合物中,相对于碱溶性树脂100质量份,辐射线感应性物质的含量优选为10~200质量份的范围,更优选为50~150质量份的范围。

[0153] 作为光致抗蚀剂组合物用的溶剂,例如可列举出:丙酮、甲基乙基酮、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;乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二噁烷等醚类;乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚等醇醚类;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-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯、2-氧基丙酸丁酯、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、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丁醚乙酸酯等丙二醇类；二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇甲乙醚等二乙二醇类；三氯乙烯、氟利昂 (Freon) 溶剂、HCFC、HFC等卤代烃类；全氟辛烷这样的全氟化溶剂类、甲苯、二甲苯等芳香族类；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。

[0154] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0155] 在将本发明的涂覆组合物作为彩色抗蚀剂组合物的情况下,该彩色抗蚀剂组合物除本发明的聚合物以外,还包含碱溶性树脂、聚合性化合物、着色剂等。

[0156] 作为彩色抗蚀剂所包含的碱溶性树脂,能够使用与上述光致抗蚀剂组合物所包含的碱溶性树脂相同的碱溶性树脂。

[0157] 彩色抗蚀剂组合物所包含的聚合性化合物为具有可通过照射例如紫外线等活性能量射线而聚合或发生交联反应的光聚合性官能团的化合物。

[0158] 作为上述聚合性化合物,例如可列举出:(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、脂肪族多元羟基化合物与不饱和羧酸的酯、芳香族多元羟基化合物与不饱和羧酸的酯、由不饱和羧酸和多元羧酸与前述脂肪族多元羟基化合物、芳香族多元羟基化合物等多元羟基化合物的酯化反应所得到的酯、使多异氰酸酯化合物与含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物进行反应而得到的具有氨基骨架的聚合性化合物、具有酸基的聚合性化合物等。

[0159] 聚合性化合物可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0160] 作为前述脂肪族多元羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可列举出: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、丙三醇(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯。

[0161] 另外,还可列举出将这些丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸的部分替代为衣康酸的衣康酸酯、替代为巴豆酸的巴豆酸酯、或者替代为马来酸的马来酸酯等。

[0162] 作为前述芳香族多元羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可列举出:对苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯三酚三(甲基)丙烯酸酯等。

[0163] 由不饱和羧酸、多元羧酸及多元羟基化合物的酯化反应得到的酯可以为单一物质,也可以为混合物。作为这样的酯,例如可列举出:由(甲基)丙烯酸、邻苯二甲酸与乙二醇得到的酯;由(甲基)丙烯酸、马来酸与二乙二醇得到的酯;由(甲基)丙烯酸、对苯二甲酸与季戊四醇得到的酯;由(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇与丙三醇得到的酯等。

[0164] 作为使前述多异氰酸酯化合物与含有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物反应而得到的具有氨基骨架的聚合性化合物,可列举出: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、异佛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。

[0165] 作为前述具有酸基的聚合性化合物,例如为脂肪族多元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元羟基化合物的未反应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元羟基化合物,优选为季戊四醇或二季戊四醇。

[0166] 从显影性、固化性等变好的方面出发,前述多官能聚合性化合物的酸值优选为0.1~40的范围,更优选为5~30的范围。在将2种以上的具有酸基的多官能聚合性化合物组合使用的情况、以及将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组合使用的情况下,优选使聚合性化合物的混合物的酸值成为上述的范围内。

[0167] 作为前述具有酸基的聚合性化合物的具体例,可列举出:以二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯及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 TO-1382(东亚合成株式会社制)而市售。

[0168] 作为除前述以外的聚合性化合物,可列举出: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酯;邻苯二甲酸二乙烯基酯等具有乙烯基的化合物等。

[0169] 在彩色抗蚀剂组合物中,聚合性化合物的含量优选为彩色抗蚀剂组合物总固体成分中的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。

[0170] 作为彩色抗蚀剂组合物的着色剂,只要是能够着色的物质就没有特别限定,例如可以为颜料,也可以为染料。

[0171] 颜料可以使用有机颜料、无机颜料中的任一种。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,例如可列举出:偶氮系、酞菁系、喹吡啶酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚啉酮系、二噁嗪系、阴丹士林系、花系等。而作为前述无机颜料,例如可列举出:硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、铬黄、三氧化二铁红(Bengala)、氧化铬等。

[0172] 需要说明的是,下述“C.I.”意为染料索引。

[0173] 作为前述红色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料红48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242或254,更优选为C.I. 颜料红177、209、224或254。

[0174] 作为前述绿色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料绿7、36或58。

[0175] 作为前述蓝色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、或15:6,更优选为C.I. 颜料蓝15:6。

[0176] 作为前述黄色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料黄83、117、129、138、139、150、154、155、180或185,更优选为C.I. 颜料黄83、138、139、150或180。

[0177] 作为前述紫色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料紫19或23,更优选为C.I. 颜料紫23。

[0178] 作为前述橙色颜料,例如可列举出: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。其中,优选为C.I. 颜料橙38或71。

[0179] 液晶显示装置及有机EL显示装置中使用的滤色器的3原色的各像素是红(R)、绿(G)、蓝(B),因此可以以前述红色颜料、绿色颜料及蓝色颜料为主成分,出于提高颜色再现性的目的而使用黄色、紫色、橙色等颜色的有机颜料作为色调调整。

[0180] 为了提高彩色液晶显示装置及有机EL显示装置的亮度,前述有机颜料的平均粒径优选为1 μm 以下,更优选为0.5 μm 以下,进一步优选为0.3 μm 以下。优选以成为这些平均粒径的方式将有机颜料分散处理而使用。

[0181] 前述有机颜料的平均一次粒径优选为100nm以下,更优选为50nm以下,进一步优选为40nm以下,特别优选为10~30nm的范围。

[0182] 需要说明的是,有机颜料的平均粒径是以动态光散射式的粒度分布仪测得的,例如可以使用日机装株式会社制的Nanotracc粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等进行测定。

[0183] 作为将彩色抗蚀剂组合物用于黑色矩阵(BM)的形成时的着色剂,只要是黑色就没有特别限定,可列举出:炭黑、灯黑、乙炔黑、骨黑、热裂解炭黑、槽法炭黑、炉黑、石墨、铁黑、钛黑等。其中,从遮光率、图像特性的观点出发,优选为炭黑、钛黑。

[0184] 另外,也可以是将2种以上的有机颜料混合,通过混色而成为黑色的组合。

[0185] 作为前述炭黑的市售品,例如可列举出: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、Evonik Degussa Japan株式会社制的Printex3、Printex30P、Printex30、Printex300P、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、

Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Print ex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack 350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170等,可列举出: Cabot Japan株式会社制的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,可列举出Columbian Carbon公司制的RAVEN11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000等。

[0186] 上述的炭黑之中,作为具有滤色器的黑色矩阵所要求的高光学浓度及高表面电阻率的炭黑,优选为用树脂被覆的炭黑。

[0187] 作为前述钛黑的市售品,例如可列举出三菱综合材料株式会社制的钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C等。

[0188] 作为用于黑色矩阵(BM)的形成时的着色剂,也可以混合2种以上的有机颜料,通过混色形成黑色,可列举出将红色、绿色及蓝色的三色颜料混合而成的黑色颜料。

[0189] 作为可混合使用来制备黑色颜料的色料,可列举出:维多利亚纯蓝(C.I.42595)、金胺0(C.I.41000)、阳离子亮黄(碱性13)、罗丹明6GCP(C.I.45160)、罗丹明B(C.I.45170)、番红OK70:100(C.I.50240)、羊毛罌红X(C.I.42080)、No.120/LIONOL黄(C.I.21090)、LIONOL黄GR0(C.I.21090)、Symuler Fast黄8GF(C.I.21105)、联苯胺黄4T-564D(C.I.21095)、Symuler Fast红4015(C.I.12355)、LIONOL红7B4401(C.I.15850)、Fastogen蓝TGR-L(C.I.74160)、LIONOL蓝SM(C.I.26150)、LIONOL蓝ES(C.I.颜料蓝15:6)、Lionogen红GD(C.I.颜料红168)、LIONOL绿2YS(C.I.颜料绿36)等。

[0190] 作为可混合使用来制备黑色颜料的其它色料,例如可列举出: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。

[0191] 在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为0.01~0.08 μm 的范围,从显影性良好的方面出发,更优选为0.02~0.05 μm 的范围。

[0192] 炭黑的颗粒形状不同于有机颜料等,其以一次颗粒相互熔接而成的被称为结构(structure)的状态存在,另外,有时由于后处理而在颗粒表面形成微细的细孔。因此,为了表示炭黑的颗粒形状,通常除通过与前述有机颜料相同的方法求出的一次颗粒的平均粒径以外,还优选测定DBP吸收量(JIS K6221)与基于BET法求出的比表面积(JIS K6217),作为结构与细孔量的指标。

[0193] 炭黑的邻苯二甲酸二丁酯(以下简称为“DBP”)吸收量优选为 $40 \sim 100\text{cm}^3/100\text{g}$ 的范围,从分散性·显影性良好的方面出发,更优选为 $50 \sim 80\text{cm}^3/100\text{g}$ 的范围。炭黑的基于BET法求出的比表面积优选为 $50 \sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 的范围,从分散稳定性良好的方面出发,更优选为 $60 \sim 95\text{m}^2/\text{g}$ 的范围。

[0194] 作为彩色抗蚀剂组合物中作为着色剂的染料,例如可列举出: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、次甲基系染料等。

[0195] 作为前述偶氮系染料,例如可列举出: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.活性黄2、C.I.活性红17、C.I.活性红120、C.I.活性黑5、C.I.分散橙5、C.I.分散红58、C.I.分散蓝165、C.I.碱性蓝41、C.I.碱性红18、C.I.媒染红7、C.I.媒染黄5、C.I.媒染黑7等。

[0196] 作为前述蒽醌系染料,例如可列举出:C.I.还原蓝4、C.I.酸性蓝40、C.I.酸性绿25、C.I.活性蓝19、C.I.活性蓝49、C.I.分散红60、C.I.分散蓝56、C.I.分散蓝60等。

[0197] 作为前述酞菁系染料,例如可列举出:C.I.还原蓝5等,作为前述醌亚胺系染料,例如可列举出:C.I.碱性蓝3、C.I.碱性蓝9等,作为前述喹啉系染料,例如可列举出: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,例如可列举出:C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙3、C.I.分散黄42等。

[0198] 对于彩色抗蚀剂组合物的着色剂,在得到的涂膜的耐光性、耐候性及坚牢度优异的方面,优选使用颜料,而为了进行色调调整,也可以根据需要在颜料中组合使用染料。

[0199] 在彩色抗蚀剂组合物中,着色剂的含量优选为彩色抗蚀剂组合物总固体成分中的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。

[0200] 在将彩色抗蚀剂组合物用于形成滤色器的红(R)、绿(G)、蓝(B)的各像素的情况下,彩色抗蚀剂组合物中的着色剂的含量优选为彩色抗蚀剂组合物总固体成分中的5~60质量%的范围,更优选为10~50质量%的范围。

[0201] 在将彩色抗蚀剂组合物用于形成滤色器的黑色矩阵的情况下,彩色抗蚀剂组合物中的着色剂含量优选为彩色抗蚀剂组合物总固体成分中的20~80质量%的范围,更优选为30~70质量%的范围。

[0202] 彩色抗蚀剂组合物中,在着色剂为颜料的情况下,优选以使用分散剂使颜料分散于有机溶剂中而制备出的颜料分散液的形式来使用。

[0203] 作为前述分散剂,可列举出: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。其中,优选为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、氨基树脂分散剂等。这些分散剂由于具有氮原子,氮原子对颜料表面具有亲和性,氮原子以外的部分对介质的亲和性提高,因此分散稳定性提高。

[0204] 这些分散剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0205] 作为前述分散剂的市售品,可列举出:BASF制的“Efka”系列(“Efka46”等);BYK Japan株式会社制的“Disperbyk”系列、“BYK”系列(“BYK-160”、“BYK-161”、“BYK-2001”等);日本Lubrizol株式会社制的“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株式会社制的“AJISPER”系列(“AJISPER PB-814”等)等。

[0206] 作为制备前述颜料分散液时使用的有机溶剂,例如可列举出:丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等乙酸酯系溶剂;乙氧基丙酸酯等丙酸酯系溶剂;甲苯、二甲苯、甲氧基苯等芳香族系溶剂;丁基溶纤剂、丙二醇单甲醚、二乙二醇乙醚、二乙二醇二甲醚等醚系溶剂;甲基乙基酮、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。

[0207] 这些溶剂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。

[0208] 作为前述颜料分散液的制备方法,可列举出:经过着色剂的混炼分散工序及精细分散工序的方法、仅通过精细分散工序进行的方法等。在前述混炼分散工序中,将着色剂、一部分的碱溶性树脂以及根据需要的前述分散剂进行混合并混炼。通过边使用混炼机施加强剪切力边进行分散,能够将着色剂分散。

[0209] 作为用于混炼的机械,可列举出:双辊、三辊、球磨机、滚筒筛、分散机、捏合机、共捏合机、均化器、混合机、单螺杆或双螺杆的挤出机等。

[0210] 着色剂优选在进行上述的混炼前,先通过盐磨法等将颗粒尺寸微细化。

[0211] 前述精细分散工序中,将在包含通过前述混炼分散工序得到的着色剂的组合中加入溶剂而得到的物质、或者将着色剂、碱可溶性树脂、溶剂以及根据需要的上述分散剂混合而成的物质与玻璃、氧化锆、陶瓷的微粒的分散用介质一起使用分散机进行混合分散,由此能够将着色剂的颗粒分散至接近一次颗粒的微小的状态。

[0212] 从提高滤色器的透过率、对比度等的观点出发,着色剂的一次颗粒的平均粒径优选为10~100nm,更优选为10~60nm。需要说明的是,着色剂的平均粒径是利用动态光散射式粒度分布计测得的,例如可以利用日机装株式会社制的Nanotracer粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等进行测定。

[0213] 以上,作为涂覆组合物,例示了涂料用组合物、光致抗蚀剂组合物、彩色抗蚀剂组合物,但不仅限于这些。

[0214] 作为本发明的涂覆组合物的用途的具体例,可列举出:液晶显示器(以下简称为“LCD”)、等离子体显示器(以下简称为“PDP”)、有机EL显示器(以下简称为“OLED”)、量子点显示器(以下简称为“QDD”)等各种显示器屏幕用涂层材料即防眩(AG:防眩)硬涂材料、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(以下简称为“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的黑色矩阵、黑色柱状间隔物、黑色感光间隔物(black photo spacer)的黑色抗蚀剂、喷墨墨、印刷墨或涂料;保护LCD等CF中所使用的CF表面的透明保护膜用涂料;LCD的液晶材料、柱状间隔物、感光间隔物用树脂组合物;LCD、PDP、OLED、QDD等像素间壁用树脂组合物、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、外框(bezel)墨;作为LCD的背光构件的棱镜片、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、阻气层);QDD的量子点墨、密封材料、保护膜;Micro(Mini)LED显示器的高折射率透镜、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、化学放大型光致抗蚀剂、防反射膜、多层材料(SOC、SOG)、下层膜、缓冲涂层、显影液、冲洗液、抗

图案坍塌剂、聚合物残渣去除液、清洗液等药液、纳米压印脱模剂；半导体后处理或印刷电路板用的树脂组合物（环氧树脂、酚醛树脂、聚苯醚树脂、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、附带树脂的铜箔、积层薄膜、钝化膜、层间绝缘膜、挠性覆铜层叠板、干膜抗蚀剂；图像传感器用彩色抗蚀剂；焊料助焊剂用疏液剂；层叠陶瓷电容器用的分散剂、涂料、生坯；锂离子电池用的正极材料、负极材料、隔板、电解液；汽车用的外饰用涂料、橡胶、弹性体、玻璃、蒸镀材料锚固涂层、前照灯透镜、固体润滑涂料、散热基板、内饰用涂料、修补用涂料；住宅设备用的壁纸、地板材料、厨房构件、浴室·厕所构件；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、平板印刷版（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；纤维用防水剂；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、蓝光光盘等光学记录介质用硬涂层材料；智能手机或移动电话用的壳体或屏幕用的涂料或硬涂材料；嵌件成型（IMD、IMF）用转印薄膜用硬涂材料；脱模薄膜；家电的壳体等各种塑料成型品用涂料或涂层材料；装饰板等各种建材用印刷墨或涂料；玻璃用涂层材料；家具等木工用涂料；人工·合成皮革用涂层材料；复印机、打印机等OA机器用橡胶辊用涂层材料；复印机、扫描仪等OA机器的读取部的玻璃用涂层材料；照相机、摄像机、眼镜、隐形眼镜等光学透镜或其涂层材料；手表等钟表的挡风玻璃、玻璃用涂层材料；汽车、火车车辆等各种车辆的窗户用涂层材料；太阳能电池用玻璃盖片或薄膜的防反射膜用涂料；FRP浴池用涂料或涂层材料；金属制建材用或家电制品用PCM；光学加工工序等的单层或多层涂覆组合物等。

[0215] 本发明的聚合物由于具有优异的表面张力降低能力，因此不仅可以期待流平性，也可以期待润湿性、浸透性、清洗性、疏水性、疏油性、防污性、润滑性、防粘连性、脱模性等各种功能。另外，若将本发明的聚合物配混于含有微粒的涂料或涂覆剂，则会提高微粒的分散性，不仅可以期待流平性，也可以期待作为微粒的分散剂的功能。另外，除上述涂覆组合物以外，通过将本发明的聚合物添加到用于粘合带等的粘接剂组合物中，不仅可以期待流平性，还可以期待剥离力的降低、剥离力变动的抑制、剥离带电的抑制等各种功能。

[0216] 实施例

[0217] 以下，通过实施例与比较例来具体说明本发明。

[0218] 需要说明的是，本发明不限于下述实施例。

[0219] 在实施例及比较例中，重均分子量（Mw）及数均分子量（Mn）是基于凝胶渗透色谱（GPC）测定并进行聚苯乙烯换算而得到的值。

[0220] GPC的测定条件如下所述。

[0221] [GPC测定条件]

[0222] 测定装置：东曹株式会社制高速GPC装置“HLC-8320GPC”

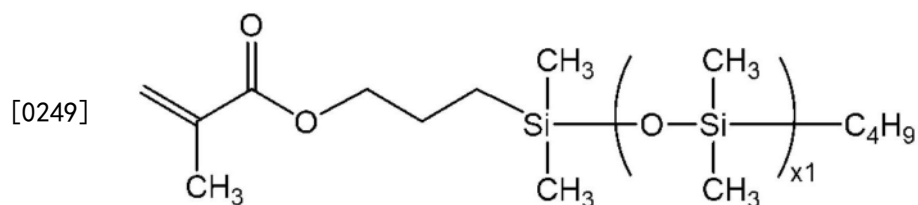
[0223] 柱：东曹株式会社制“TSK GUARD COLUMN SuperHZ-L”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-N”+东曹株式会社制“TSK gel SuperH2M-N”

[0224] 检测器：RI（差示折射计）

[0225] 数据处理：东曹株式会社制“EcoSEC Data Analysis版本1.07”

[0226] 柱温度：40℃

- [0227] 展开溶剂:四氢呋喃
- [0228] 流速:0.35mL/分钟
- [0229] 测定试样:使7.5mg的试样溶解于10ml的四氢呋喃,用微滤器过滤所得溶液,将所得者作为测定试样。
- [0230] 试样注入量:20 μ l
- [0231] 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单分散聚苯乙烯。
- [0232] (单分散聚苯乙烯)
- [0233] 东曹株式会社制“A-300”
- [0234] 东曹株式会社制“A-500”
- [0235] 东曹株式会社制“A-1000”
- [0236] 东曹株式会社制“A-2500”
- [0237] 东曹株式会社制“A-5000”
- [0238] 东曹株式会社制“F-1”
- [0239] 东曹株式会社制“F-2”
- [0240] 东曹株式会社制“F-4”
- [0241] 东曹株式会社制“F-10”
- [0242] 东曹株式会社制“F-20”
- [0243] 东曹株式会社制“F-40”
- [0244] 东曹株式会社制“F-80”
- [0245] 东曹株式会社制“F-128”
- [0246] 东曹株式会社制“F-288”
- [0247] (合成实施例1:含有机硅链聚合物(1)的合成)
- [0248] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯70.0g混合而成的混合液A1、将作为聚合引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯3.0g及作为溶剂的乙酸丁酯10.0g混合而成的混合液B1、将下述式所示的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液C1。



- [0250] (x1的数平均为65)
- [0251] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90 $^{\circ}$ C。
- [0252] 开始向该烧瓶中滴加90 $^{\circ}$ C的混合液A1,在混合液A1开始滴加5分钟后,开始滴加90 $^{\circ}$ C的混合液B1及混合液C1。混合液C1在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A1及B1在混合液C1结束滴加后的10分钟后(从开始滴加混合液A1起135分钟后)结束滴加。滴加结

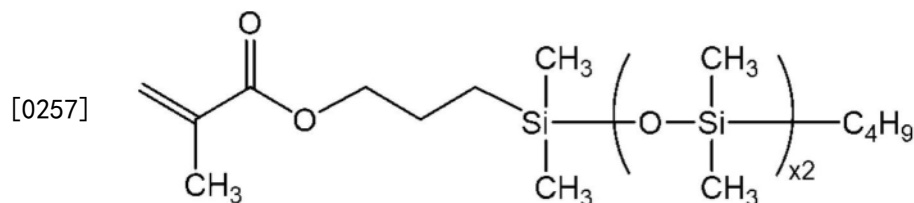
束后,在90°C下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(1)。

[0253] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(1)的分子量,结果重均分子量(Mw)为38,000。

[0254] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(1)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0255] (合成实施例2:含有机硅链聚合物(2)的合成)

[0256] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯30.0g混合而成的混合液A2、将作为聚合引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯6.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液B2、将下述式所示的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液C2。



[0258] (x2的数平均为130)

[0259] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯130.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90°C。

[0260] 开始向该烧瓶中滴加90°C的混合液A2,在混合液A2开始滴加5分钟后,开始滴加90°C的混合液B2及混合液C2。混合液C2在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A2及B2在混合液C2滴加结束后的30分钟后(从开始滴加混合液A2起155分钟后)结束滴加。滴加结束后,在90°C下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(2)。

[0261] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(2)的分子量,结果重均分子量(Mw)为62,000。

[0262] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(2)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0263] (合成实施例3:含有机硅链聚合物(3)的合成)

[0264] 分别制备:将聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为4~6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯61.4g混合而成的混合液A3、将引发剂PERBUTYL 0(日油株式会社制)6.0g及作为溶剂的乙酸丁酯50.0g混合而成的混合液B3、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯60.0g混合而成的混合液C3。

[0265] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至85°C。

[0266] 开始向该烧瓶中滴加90°C的混合液A3,在混合液A3开始滴加5分钟后,开始滴加90°C的混合液B3及混合液C3。混合液C3在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A3及B3在混合液C3滴加结束后的30分钟后(从开始滴加混合液A3起155分钟后)结束滴加。滴加结束后,在95°C下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(3)。

[0267] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(3)的分子量,结果重均分子量(Mw)为62,

000。

[0268] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(3)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0269] (合成实施例4:含有机硅链聚合物(4)的合成)

[0270] 分别制备:将聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为4~6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯30.0g混合而成的混合液A1、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯6.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液B4、将与合成实施例2相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液C4。

[0271] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯130.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至95℃。

[0272] 开始向该烧瓶中滴加90℃的混合液A4,在混合液A4开始滴加5分钟后,开始滴加90℃的混合液B4及混合液C4。混合液C4在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A4及B4在混合液C4滴加结束后的30分钟后(从开始滴加混合液A4起155分钟后)结束滴加。滴加结束后,在95℃下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(4)。

[0273] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(4)的分子量,结果重均分子量(Mw)为51,000。

[0274] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(4)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0275] (合成实施例5:含有机硅链聚合物(5)的合成)

[0276] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)180.0g及作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)50.0g混合而成的混合液A5、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯2.0g及作为溶剂的PGMEA30.0g混合而成的混合液B5、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)20.0g混合而成的混合液C5。

[0277] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入PGMEA200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至85℃。

[0278] 开始向该烧瓶中滴加85℃的混合液A5,在混合液A5开始滴加5分钟后,开始滴加85℃的混合液B5及混合液C5。混合液C5在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A5及B5在滴加混合液C5结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A5起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在85℃下搅拌5小时,然后在110℃下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(5)。

[0279] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(5)的分子量,结果重均分子量(Mw)为21,000。

[0280] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(5)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0281] (合成实施例6:含有机硅链聚合物(6)的合成)

[0282] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)160.0g及作为溶剂的PGMEA30.0g混合而成的混合液A6、将过氧化2-乙基己酸叔丁酯2.0g及作为溶剂的PGMEA30.0g混合而成的混合液B6、将与合成实施例1相同的

具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物40.0g及作为溶剂的PGMEA40.0g混合而成的混合液C6。

[0283] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入PGMEA200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至85℃。

[0284] 开始向该烧瓶中滴加85℃的混合液A6,在混合液A6开始滴加5分钟后,开始滴加85℃的混合液B6及混合液C6。混合液C6在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A6及B6在滴加混合液C6结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A6起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在85℃下搅拌5小时,然后在110℃下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(6)。

[0285] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(6)的分子量,结果重均分子量(Mw)为21,000。

[0286] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(6)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为20质量%。

[0287] (合成实施例7:含有机硅链聚合物(7)的合成)

[0288] 分别制备:将聚丙二醇单丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为4~6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯60.43g混合而成的混合液A7、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯2.0g及作为溶剂的乙酸丁酯50.0g混合而成的混合液B7、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯60.0g混合而成的混合液C7。

[0289] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至85℃。

[0290] 开始向该烧瓶中滴加85℃的混合液A7,在混合液A7开始滴加5分钟后,开始滴加85℃的混合液B7及混合液C7。混合液C7在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A7及B7在滴加混合液C7结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A7起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在85℃下搅拌5小时,然后在110℃下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(7)。

[0291] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(7)的分子量,结果重均分子量(Mw)为25,000。

[0292] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(7)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0293] (合成实施例8:含有机硅链聚合物(8)的合成)

[0294] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)75.0g、甲基丙烯酸5.0g及作为溶剂的丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)35.71g混合而成的混合液A8;将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯1.0g及作为溶剂的PGMEA30.0g混合而成的混合液B8;将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的PGMEA20.0g混合而成的混合液C8。

[0295] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入PGMEA100.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90℃。

[0296] 开始向该烧瓶中滴加90℃的混合液A8,在混合液A8开始滴加5分钟后,开始滴加90℃的混合液B8及混合液C8。混合液C8在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A8及B8

在滴加混合液C8结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A8起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在90°C下搅拌5小时,然后在110°C下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(8)。

[0297] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(8)的分子量,结果重均分子量(Mw)为26,000。

[0298] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(8)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为20质量%。

[0299] (合成实施例9:含有机硅链聚合物(9)的合成)

[0300] 分别制备:聚乙二醇-聚丙二醇-单丙烯酸酯(聚乙二醇的平均重复数为22、丙二醇的平均重复数为22)245.45g的混合液A9、将过氧化2-乙基己酸叔丁酯11.25g及作为溶剂的PGMEA14.55g混合而成的混合液B9、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物15g及作为溶剂的PGMEA25g混合而成的混合液C9。

[0301] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入PGMEA300g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至100°C。

[0302] 开始向该烧瓶中滴加100°C的混合液A9,在混合液A9开始滴加5分钟后,开始滴加100°C的混合液B9及混合液C9。混合液C9在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A9及B9在滴加混合液C9结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A9起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在100°C下搅拌5小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(9)。

[0303] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(9)的分子量,结果重均分子量(Mw)为35,000。

[0304] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(9)中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10质量%。

[0305] (合成比较例1:含有机硅链聚合物(1')的合成)

[0306] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)160.0g及作为溶剂的乙酸丁酯70.0g混合而成的混合液A1'、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯3.0g及作为溶剂的乙酸丁酯156.7g混合而成的混合液B1'、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物40.0g及作为溶剂的乙酸丁酯40.0g混合而成的混合液C1'。

[0307] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90°C。

[0308] 开始向该烧瓶中滴加90°C的混合液A1',在混合液A1'开始滴加5分钟后,开始滴加90°C的混合液B1'及混合液C1'。混合液C1'在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A1'及B1'在滴加混合液C1'结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A1'起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在90°C下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(1')。

[0309] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(1')的分子量,结果重均分子量(Mw)为13,000。

[0310] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(1')中具有有机硅链的聚合性不饱和

单体的含有比例为20质量%。

[0311] (合成比较例2:含有机硅链聚合物(2')的合成)

[0312] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)136.8g及作为溶剂的乙酸丁酯50.0g混合而成的混合液A2'、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯3.0g及作为溶剂的乙酸丁酯20.0g混合而成的混合液B2'、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物63.2g及作为溶剂的乙酸丁酯30.0g混合而成的混合液C2'。

[0313] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90℃。

[0314] 开始向该烧瓶中滴加90℃的混合液A2',在混合液A2'开始滴加5分钟后,开始滴加90℃的混合液B2'及混合液C2'。混合液C2'在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A2'及B2'在滴加混合液C2'结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A2'起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在90℃下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(2')。

[0315] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(2')的分子量,结果重均分子量(Mw)为34,000。

[0316] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(2')中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为31.6质量%。

[0317] (合成比较例3:含有机硅链聚合物(3')的合成)

[0318] 分别制备:将丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)136.8g及作为溶剂的乙酸丁酯102.8g混合而成的混合液A3'、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯3.0g及作为溶剂的乙酸丁酯100.0g混合而成的混合液B3'、将与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物63.2g及作为溶剂的乙酸丁酯63.2g混合而成的混合液C3'。

[0319] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90℃。

[0320] 开始向该烧瓶中滴加90℃的混合液A3',在混合液A3'开始滴加5分钟后,开始滴加90℃的混合液B3'及混合液C3'。混合液C3'在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A3'及B3'在滴加混合液C3'结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A3'起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在90℃下搅拌10小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(3')。

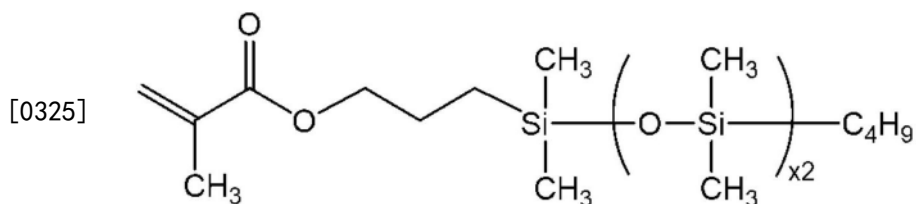
[0321] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(3')的分子量,结果重均分子量(Mw)为14,000。

[0322] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(3')中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为31.6质量%。

[0323] (合成比较例4:含有机硅链聚合物(4')的合成)

[0324] 分别制备:将聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为1、丁二醇的平均重复数为6)180.0g及作为溶剂的乙酸丁酯60.43g混合而成的混合液A4'、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯2.0g及作为溶剂的乙酸丁酯50.0g混合而成的混合液

B4'、将下述式所示的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的乙酸丁酯60.0g混合而成的混合液C4'。



[0326] (x2的数平均为10)

[0327] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入乙酸丁酯200.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至85°C。

[0328] 开始向该烧瓶中滴加85°C的混合液A4',在混合液A4'开始滴加5分钟后,开始滴加85°C的混合液B4'及混合液C4'。混合液C4'在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A4'及B4'在滴加混合液C4'结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A4'起135分钟后)结束滴加。滴加结束后,在85°C下搅拌5小时后,再在110°C下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(4')。

[0329] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(4')的分子量,结果重均分子量(Mw)为32,000。

[0330] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(4')中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为10.0质量%。

[0331] (合成比较例5:含有机硅链聚合物(5')的合成)

[0332] 分别制备:将聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数为4~6)80.0g及作为溶剂的丙二醇单醚乙酸酯(PGMEA)35.71g混合而成的混合液A5'、将作为引发剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯1.0g及作为溶剂的PGMEA30.0g混合而成的混合液B5'、将与合成比较例4相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶剂的PGMEA20.0g混合而成的混合液C5'。

[0333] 向具备搅拌装置、温度计、冷凝管、滴加装置的玻璃烧瓶中投入PGMEA100.0g作为溶剂,在氮气流下边搅拌边升温至90°C。

[0334] 开始向该烧瓶中滴加90°C的混合液A5',在混合液A5'开始滴加5分钟后,开始滴加90°C的混合液B5'及混合液C5'。混合液C5'在从开始滴加起为120分钟时结束滴加,混合液A5'及B5'在滴加混合液C5'结束后的10分钟后(从开始滴加混合液A5'起135分钟后)结束滴加。结束滴加后,在90°C下搅拌5小时,然后在110°C下搅拌1小时。反应结束后,将溶剂蒸馏去除,得到含有机硅链聚合物(5')。

[0335] 通过GPC测定得到的含有机硅链聚合物(5')的分子量,结果重均分子量(Mw)为34,000。

[0336] 另外,基于原料添加比,含有机硅链聚合物(5')中具有有机硅链的聚合性不饱和单体的含有比例为20质量%。

[0337] (实施例1:涂膜的成膜与平滑性评价)

[0338] 使用合成实施例1制造的含有机硅链聚合物(1),如下所述形成涂膜。

[0339] 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、以固体成分换算为0.0024g的含有机硅链聚合物(1)、与丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA) 6.23g混合,制备抗蚀剂组合物。

[0340] 将得到的抗蚀剂组合物3ml滴在10cm×10cm的镀铬玻璃基板的中央部分,在转速1000rpm及旋转时间10秒的条件下进行旋转涂布后,用加热板在100°C下加热干燥100秒,从而制作具有涂膜层的层叠体。

[0341] 对于制作的层叠体的涂膜层,通过以下的方法评价其平滑性与涂膜缺陷。将结果示于表1。

[0342] (平滑性)

[0343] 通过目视观察得到的层叠体的涂膜层,根据下述标准评价涂膜层的平滑性。

[0344] ○:几乎没有观察到涂膜不均。

[0345] △:局部观察到涂膜不均。

[0346] ×:整体观测到涂膜不均。

[0347] (涂膜缺陷)

[0348] 通过目视观察得到的层叠体的涂膜层,根据下述标准评价涂膜层的涂膜缺陷。

[0349] 1:几乎没有观察到涂膜缺陷。

[0350] 2:观察到几处涂膜缺陷。

[0351] 3:观测到许多涂膜缺陷。

[0352] (实施例2-9及比较例1-3)

[0353] 分别使用合成实施例2~9及合成比较例1~3中制造的聚合物来代替含有机硅链聚合物(1),除此以外,进行与实施例1相同的评价。将结果示于表1。

[0354] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	比较例1	比较例2	比较例3
[0355] 含有机硅链聚合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1'	2'	3'
平滑性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
涂膜缺陷	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	3

[0356] 可知含有本发明的含有机硅链聚合物作为流平剂的实施例1~4的涂膜的平滑性优异、也没有涂膜缺陷。另一方面,在含有机硅链聚合物的重均分子量小的比较例1中发生了涂膜缺陷(缩孔)。同样地,在有机硅链量多的比较例2中也发生了涂膜缺陷。在含有机硅链聚合物的重均分子量小、且有机硅链的量多的比较例3中也发生了涂膜缺陷。

[0357] (实施例10-14及比较例4-5:针痕不均评价)

[0358] 分别使用在合成实施例1~4及9及合成比较例4~5中制造的含有机硅链聚合物,如下所述形成涂膜。

[0359] 将碱溶性树脂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、以固体成分换算为0.0024g的含有机硅链聚合物、与丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA) 6.23g混合,制备抗蚀剂组合物。

[0360] 将得到的抗蚀剂组合物3ml滴在10cm×10cm的镀铬玻璃基板的中央部分,在转速1000rpm及旋转时间10秒的条件下进行旋转涂布,得到涂布基材。将SUS制的针设置于加热

板上的四个角,将得到的涂布基材放在支撑针上,在100°C下加热干燥100秒,制作具有涂膜层的层叠体。

[0361] (针痕不均评价)

[0362] 通过目视观察得到的层叠体的涂膜层,根据下述标准评价涂膜层的针痕不均。将结果示于表2。需要说明的是,“针痕不均”是指以支撑针与涂布基材抵接的部分为中心产生的膜厚不均(干燥不均)。

[0363] 1:几乎没有观察到针痕不均

[0364] 2:观察到针痕不均

[0365] [表2]

	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	实施例14	比较例4	比较例5
[0366] 含有机硅链聚合物	1	2	3	4	9	4'	5'
针痕不均	1	1	1	1	1	2	2

[0367] 可知包含本发明的含有机硅链聚合物作为流平剂的实施例10~14的涂膜几乎都没有发生针痕不均。另一方面,在含有硅氧烷键的重复单元少(有机硅链短)的含有机硅链聚合物作为流平剂的比较例4~5的涂膜中则发生了针痕不均。