(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119654359 A
(43)申请公布日 2025.03.18

(21)申请号 202380053433.0
(22)申请日 2023.07.06
(30)优先权数据
2022-121722 2022.07.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.01.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/025057 2023.07.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/024441 JA 2024.02.01
(71)申请人 DIC株式会社
地址 日本东京板桥区坂下三丁目35番58号
(邮递区号:174-8520)
(72)发明人 植野纯平
(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
专利代理师 马雯雯 臧建明
(51)Int.Cl.
C08F 290/06(2006.01)
C09D 133/06(2006.01)
C09D 143/04(2006.01)
C09D 183/10(2006.01)
C09K 3/00(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/075(2006.01)

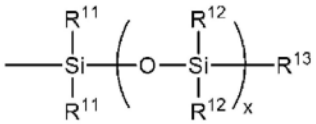
权利要求书3页 说明书29页

(54)发明名称

含硅酮的共聚物、调平剂、涂敷组合物、抗蚀剂组合物、彩色滤光片及含硅酮的共聚物的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种含硅酮的共聚物,其可降低环境负荷,且可赋予抑制涂膜表面的由颜料升华导致的异物产生的效果。具体而言,提供一种含硅酮的共聚物,其至少包含具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)作为聚合成分。

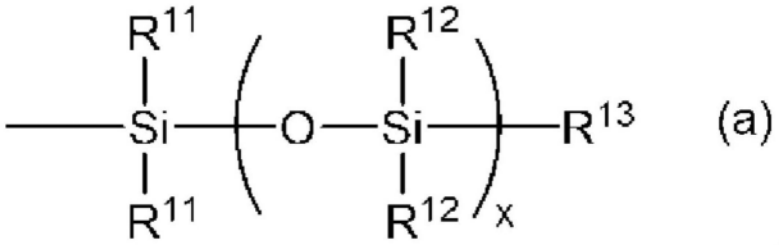


(a)

CN 119654359 A

1.一种含硅酮的共聚物,至少包含具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)作为聚合成分。

[化1]



(a)

(所述通式(a)中,

R^{11}分别独立地为碳原子数1～6的烷基或-OSi$(R^{14})_3$所表示的基(R^{14}分别独立地为碳原子数1～3的烷基),

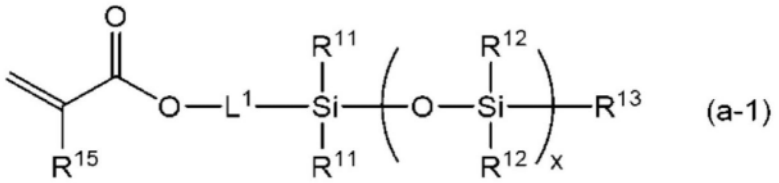
R^{12}分别独立地为碳原子数1～6的烷基,

R^{13}为碳原子数1～6的烷基,

x为表示重复数的数量平均值,为20～150的整数。)

2.根据权利要求1所述的含硅酮的共聚物,其中,所述聚合性单量体(A)为下述通式(a-1)所表示的化合物。

[化2]



(a-1)

(所述通式(a-1)中,

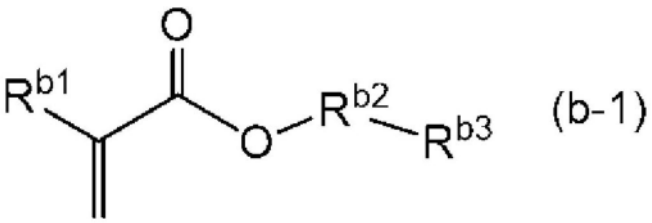
R^{11}、R^{12}、R^{13}及x分别与所述通式(a)的R^{11}、R^{12}、R^{13}及x相同,

R^{15}为氢原子或甲基,

L^1为二价有机基。)

3.根据权利要求1或2所述的含硅酮的共聚物,其中,所述聚合性单量体(B)为下述通式(b-1)所表示的聚合性单量体。

[化3]



(b-1)

(所述通式(b-1)中,

R^{b1}为氢原子或碳原子数1～6的烷基,

R^{b2}为碳原子数1～10的亚烷基、碳原子数6～18的亚芳基、或包含选自碳原子数1～10的亚烷基、碳原子数6～18的亚芳基及醚键(-O-)中的两种以上的组合的二价连结基,

R^{b3}为包含环状烃骨架的基。)

4.根据权利要求1至3中任一项所述的含硅酮的共聚物,其中,所述包含环状烃骨架的基具有桥联环结构。

5.根据权利要求4所述的含硅酮的共聚物,其中,具有所述桥联环结构的包含环状烃骨架结构的基为金刚烷环、二环戊烷环、二环戊烯环、降冰片烷环、降冰片烯环、环已烷环或异冰片烷环。

6.根据权利要求1至5中任一项[1或2]所述的含硅酮的共聚物,其中,重量平均分子量(Mw)为3,000～80,000。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的含硅酮的共聚物,其中,不含氟原子。

8.一种调平剂,包含根据权利要求1至7中任一项所述的含硅酮的共聚物。

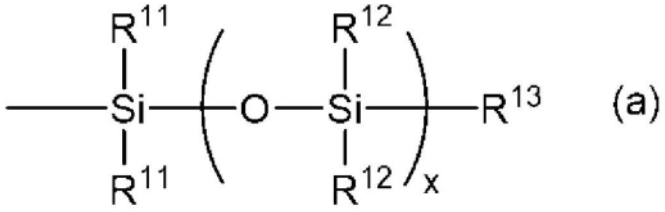
9.一种涂敷组合物,包含根据权利要求1至7中任一项所述的含硅酮的共聚物。

10.一种抗蚀剂组合物,含有根据权利要求1至7中任一项所述的含硅酮的共聚物以及着色剂。

11.一种彩色滤光片,其中,根据权利要求10所述的抗蚀剂组合物的涂膜层形成于基板上。

12.一种含硅酮的共聚物的制造方法,使具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)聚合。

[化4]



(a)

(所述通式(a)中,

R^{11}分别独立地为碳原子数1～6的烷基或-OSi$(R^{14})_3$所表示的基(R^{14}分别独立地为碳原子数1～3的烷基),

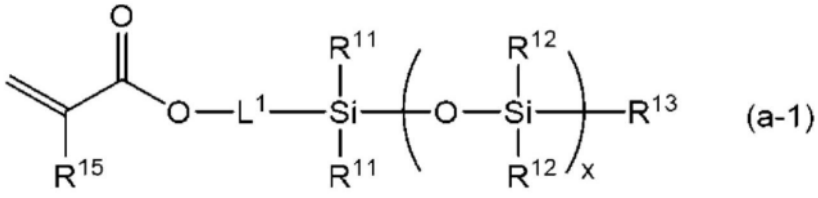
R^{12}分别独立地为碳原子数1～6的烷基,

R^{13}为碳原子数1～6的烷基,

x为表示重复数的数量平均值,为20～150的整数。)

13.根据权利要求12所述的含硅酮的共聚物的制造方法,其中,所述聚合性单量体(A)为下述通式(a-1)所表示的化合物。

[化5]



(a-1)

(所述通式(a-1)中,

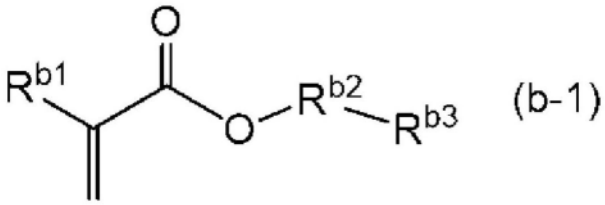
R^{11}、R^{12}、R^{13}及x分别与所述通式(a)的R^{11}、R^{12}、R^{13}及x相同,

R^{15}为氢原子或甲基,

L^1为二价有机基。)

14.根据权利要求12或13所述的含硅酮的共聚物的制造方法,其中,所述聚合性单量体(B)为下述通式(b-1)所表示的聚合性单量体。

[化6]



(b-1)

(所述通式(b-1)中,

R^{b1}为氢原子或碳原子数1~6的烷基,

R^{b2}为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数6~18的亚芳基、或包含选自碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数6~18的亚芳基及醚键(-O-)中的两种以上的组合的二价连结基,

R^{b3}为包含环状烃骨架的基。)

15.根据权利要求12至14中任一项所述的含硅酮的共聚物的制造方法,其中,所述包含环状烃骨架的基具有桥联环结构。

16.根据权利要求12至15中任一项所述的含硅酮的共聚物,其中,具有所述桥联环结构的包含环状烃骨架的基为金刚烷环、二环戊烷环、二环戊烯环、降冰片烷环、降冰片烯环、环己烷环或异冰片烷环。

17.根据权利要求12至16中任一项所述的含硅酮的共聚物的制造方法,其中,所述聚合成分通过无规共聚法或活性共聚法进行共聚。

含硅酮的共聚物、调平剂、涂敷组合物、抗蚀剂组合物、彩色滤光片及含硅酮的共聚物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种含硅酮的共聚物、调平剂、涂敷组合物、抗蚀剂组合物、彩色滤光片及含硅酮的共聚物的制造方法。

背景技术

[0002] 彩色液晶显示器等中使用的彩色滤光片通常具有形成了红(R)、绿(G)、蓝(B)的各像素以及在其间出于提高显示对比度等目的而形成了黑色矩阵(Black Matrix,BM)的基本结构。

[0003] 彩色滤光片中的这些R、G、B各像素及BM的表面要求高的平滑性,因此,在涂布彩色抗蚀剂组合物时需要以均匀的膜厚并且以不会产生涂布不均、凹陷而不会出现颜色不均的方式进行涂布。

[0004] 调平剂是为了使涂覆涂料组合物、彩色抗蚀剂组合物等涂敷组合物而获得的涂膜平滑化而添加。具体而言,通过在彩色抗蚀剂组合物中添加调平剂,可提高获得的涂膜的平滑性,红(R)、绿(G)、蓝(B)的像素及在这些像素之间形成的黑色矩阵(BM)的表面显示出高平滑性,而可制成颜色不均少的彩色滤光片。

[0005] 另外,彩色滤光片在红、绿、蓝的各像素中要求所期望的色相。在存在此种要求的情况下,例如,亮度优异的染料索引(Color Index,C.I.)颜料红(Pigment Red)254或C.I.颜料黄(Pigment Yellow)139等颜料具有在包含这些的涂膜的干燥工序中容易升华、并且通过其分子间相互作用而容易作为结晶化物或凝聚体成长的性质。因此,自涂膜内部升华的颜料分子有时会在涂膜表面结晶化和/或凝聚而产生异物。若在涂膜的表面产生异物,则会产生光散射,因此有时难以获得所期望的色相。

[0006] 另外,由于在涂膜表面产生由颜料升华引起的异物而颜料的含有比率自涂膜表面至内部发生变化,因此有时也难以获得所期望的色相。如此,在涂膜表面产生的由颜料升华导致的结晶化物或凝聚物等异物的产生有成为像素的颜色不均的原因之虞。

[0007] 作为抑制像素的颜色不均的调平剂,之前提出了包含氟原子的调平剂(专利文献1)。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:国际公开2017/145771号

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 包含氟原子的调平剂的环境负荷高,要求一种与近年来的环境限制的强化或环境意识的进一步提高相应的替代技术。

[0013] 本发明所要解决的问题在于提供一种含硅酮的共聚物,其可降低环境负荷、且可

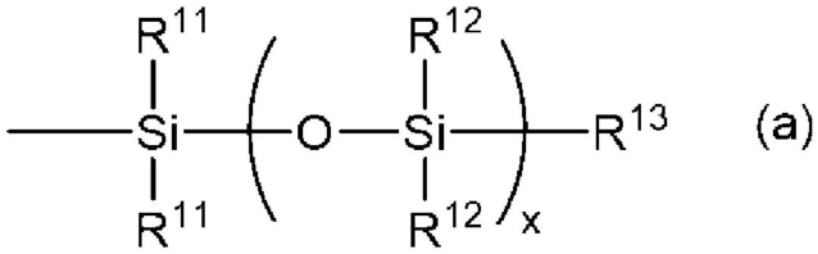
赋予抑制涂膜表面的由颜料升华导致的异物产生的效果。

[0014] 解决问题的技术手段

[0015] 本发明者等人为解决所述课题进行了努力研究,结果发现,关于含硅酮的共聚物,通过至少包含特定的基所表示的聚合性单量体(A)以及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)作为聚合成分,可获得可降低环境负荷、且可赋予抑制涂膜表面的由颜料升华导致的异物产生的效果的含硅酮的共聚物,从而完成了本发明。

[0016] 即,本发明涉及一种至少包含具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)作为聚合成分的含硅酮的共聚物。

[0017] [化1]

[0018] 

(a)

[0019] (所述通式(a)中,

[0020] R^{11}分别独立地为碳原子数1~6的烷基或-OSi$(R^{14})_3$所表示的基(R^{14}分别独立地为碳原子数1~3的烷基),

[0021] R^{12}分别独立地为碳原子数1~6的烷基,

[0022] R^{13}为碳原子数1~6的烷基,

[0023] x为表示重复数的数量平均值,为20~150的整数)

[0024] 另外,本发明涉及一种包含所述硅酮共聚物的调平剂。

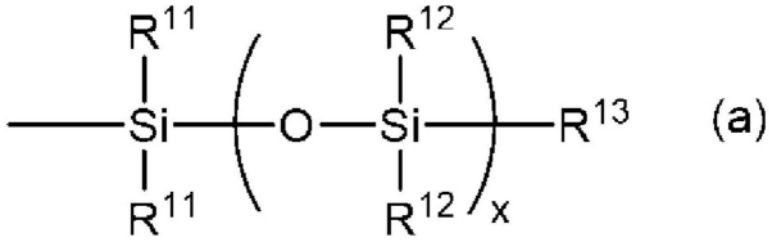
[0025] 另外,本发明涉及一种包含所述硅酮共聚物的涂敷组合物。

[0026] 另外,本发明涉及一种包含所述硅酮共聚物以及着色剂的抗蚀剂组合物。

[0027] 另外,本发明涉及一种所述抗蚀剂组合物的涂膜层形成于基板上的彩色滤光片。

[0028] 另外,本发明涉及一种使具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)聚合的含硅酮的共聚物的制造方法。

[0029] [化2]

[0030] 

(a)

[0031] (所述通式(a)中,

[0032] R^{11}分别独立地为碳原子数1~6的烷基或-OSi$(R^{14})_3$所表示的基(R^{14}分别独立地为碳原子数1~3的烷基),

[0033] R^{12}分别独立地为碳原子数1~6的烷基,

[0034] R^{13}为碳原子数1~6的烷基,

[0035] x为表示重复数的数量平均值,为20~150的整数)

[0036] 发明的效果

[0037] 通过本发明,可提供一种可降低环境负荷、且可赋予抑制涂膜表面的由颜料升华导致的异物产生的效果的含硅酮的共聚物。另外,可提供一种使用了所述含硅酮的共聚物的调平剂、涂敷组合物、抗蚀剂组合物、彩色滤光片。

[0038] 另外,通过本发明,可提供一种所述含硅酮的共聚物的制造方法。

具体实施方式

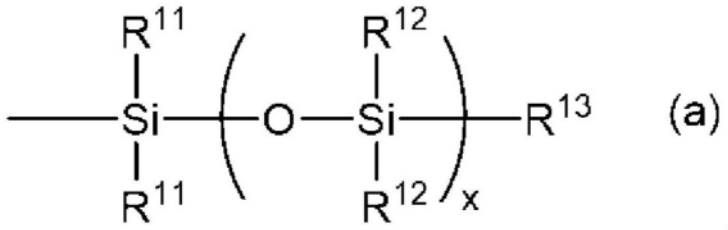
[0039] 以下,对本发明的一实施方式进行说明。本发明并不限定于以下的实施方式,可在不损害本发明效果的范围内适当施加变更来实施。

[0040] 在本申请说明书中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸酯以及甲基丙烯酸酯中的一种或两种。

[0041] [含硅酮的共聚物]

[0042] 本发明的含硅酮的共聚物(以下,有时简称为“本发明的共聚物”)为至少以具有下述通式(a)所表示的基的聚合性单量体(A)及具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)为聚合成分的共聚物。

[0043] [化3]

[0044] 

(a)

[0045] (所述通式(a)中,

[0046] R^{11}分别独立地为碳原子数1～6的烷基或-OSi$(R^{14})_3$所表示的基(R^{14}分别独立地为碳原子数1～3的烷基),

[0047] R^{12}分别独立地为碳原子数1～6的烷基,

[0048] R^{13}为碳原子数1～6的烷基,

[0049] x为表示重复数的数量平均值,为20～150的整数)

[0050] 在本发明的共聚物中,通过具有体积大的包含环状烃骨架的基,而使共聚物刚直。通过通式(a)所表示的基在涂膜的表面(界面)偏析、并且共聚物为刚直的结构,可在界面形成刚性(致密)的薄膜。可推测到通过刚性的薄膜而物理性地阻止了着色剂的升华。

[0051] 此外,在本发明中,所谓“聚合性单量体”,是指具有聚合性不饱和基的化合物,作为聚合性单量体(A)及聚合性单量体(B)所具有的聚合性不饱和基,可列举:(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰基氧基、(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的基。这些中,就原料的获取容易性或聚合反应性良好的方面而言,优选为(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰基氧基。

[0052] 另外,聚合性单量体所具有的聚合性不饱和基的数量可为一个,也可为两个以上。

[0053] 在本发明中,所谓“聚合成分”,是指构成聚合物的成分,不包含不构成聚合物的溶媒或聚合引发剂等。

[0054] 在所述通式(a)中,R^{11}优选为甲基或三甲基硅氧基,R^{12}及R^{13}优选为甲基。

[0055] 在所述通式(a)中,x为20～150。可推测到通过将本发明的聚合物中的x的数量平均值的下限设为20以上,本发明的共聚物可表现出高的表面张力降低能力,在制成彩色抗蚀剂组合物或涂敷组合物时,容易在组合物的表面(界面)排列,由此可抑制由颜料分子的升华所引起的自涂膜内部向表面的异物的产生。

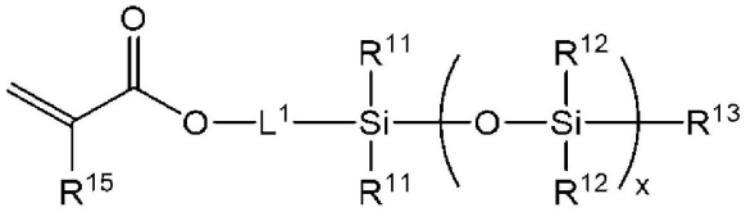
[0056] x优选为30～150的范围,更优选为50～130的范围。

[0057] 此外,在本发明中,所谓“x的数量平均值”,是指关于构成本发明的聚合物的聚合性单量体(A),每1种聚合性单量体的硅氧烷键的重复单元的数量的平均。

[0058] 本发明的聚合物中的x的数量平均值可由本发明的聚合物的数量平均分子量算出。

[0059] 聚合性单量体(A)优选为下述通式(a-1)所表示的化合物。

[0060] [化4]

[0061] 

[0062] (所述通式(a-1)中,

[0063] R^{11}、R^{12}、R^{13}及x分别与所述通式(a)的R^{11}、R^{12}、R^{13}及x相同,

[0064] R^{15}为氢原子或甲基,

[0065] L^1为二价有机基)

[0066] L^1的二价有机基优选为单键、碳原子数1～50的亚烷基或碳原子数1～50的亚烷氧基。

[0067] 作为L^1的碳原子数1～50的亚烷基,可列举:亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚正丁基、亚正戊基、亚正己基、亚正庚基、亚正辛基、亚正壬基、亚正癸基、亚正十二烷基、亚异丙基、2-甲基亚丙基、2-甲基亚己基、四甲基亚乙基等。

[0068] 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,进而优选为亚甲基、亚乙基、亚正丙基或亚异丙基。

[0069] L^1的碳原子数1～50的亚烷氧基例如为所述亚烷基中的一个-CH_2-经取代为-O-的基。

[0070] L^1的碳原子数1～50的亚烷氧基优选为碳原子数1～15的亚烷氧基,更优选为碳原子数1～8的亚烷氧基,进而优选为亚甲氧基、亚乙氧基、亚丙氧基、氧基三亚甲基、亚丁氧基、氧基四亚甲基、亚戊氧基、亚庚氧基或亚辛氧基。

[0071] 在L^1的二价有机基为碳原子数1～50的亚烷基或碳原子数1～50的亚烷氧基的情况下,这些二价有机基的-CH_2-的一部分可置换为羰基(-C(=O)-)、亚苯基、酰胺键或氨基甲酸酯键,进而羟基等可取代为碳原子。

[0072] 聚合性单量体(A)可通过已知的方法制造,也可使用市售品。

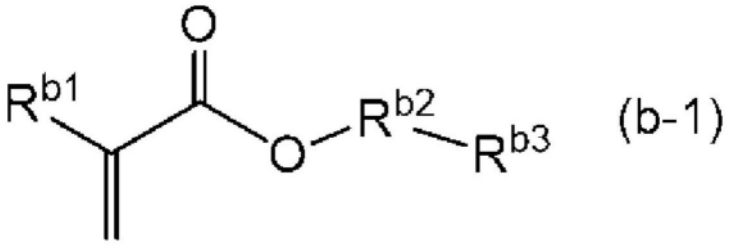
[0073] 作为本发明的含硅酮的共聚物的聚合成分的、具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体(B)例如具有使共聚物刚直的功能。另外,具有确保相容性的功能。

[0074] 聚合性单量体(B)只要为具有包含环状烃骨架的基的聚合性单量体即可,优选为

包含如下聚合性单量体,即具有存在桥联结构的包含环状烃骨架的基。

[0075] 聚合性单量体(B)优选为下述通式(b-1)所表示的化合物。这些化合物在使用本发明的共聚物作为调平剂时可赋予相容性。

[0076] [化5]

[0077] 

(b-1)

[0078] (所述通式(b-1)中,

[0079] R^{b1}为氢原子或碳原子数1～6的烷基,

[0080] R^{b2}为碳原子数1～10的亚烷基、碳原子数6～18的亚芳基、或包含选自碳原子数1～10的亚烷基、碳原子数6～18的亚芳基及醚键(-O-)中的两种以上的组合的二价连结基,

[0081] R^{b3}为包含环状烃骨架的基)

[0082] R^{b2}的碳原子数1～10的亚烷基可为直链,也可为分支,也可为环状。

[0083] R^{b2}的碳原子数6～18的亚芳基可为单环,也可为缩合环。作为R^{b2}的碳原子数6～18的亚芳基的具体例,可列举亚苯基、亚萘基等。

[0084] R^{b2}的亚烷基及亚芳基可进而具有取代基,作为所述取代基,可列举碳原子数1～6的烷基、羟基、卤素原子等。

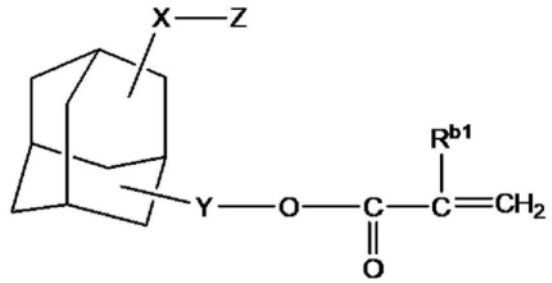
[0085] 在所述通式(b-1)中,R^{b3}的包含环状烃骨架的基可为具有桥联结构的包含环状烃骨架的基以及不具有桥联环结构的包含环状烃骨架的基中的任意一者。作为具体例,可列举环己烷环、金刚烷环、全氢茚环、十氢萘环、全氢芴环、全氢蒽环、全氢菲环、二环戊烷环、二环戊烯环、全氢苊萘环、全氢苉环、降冰片烷环、异冰片烷环、降冰片烯环等。其中,就可抑制由颜料升华导致的涂膜表面的异物产生的方面而言,优选为环己烷环、金刚烷环、二环戊烷环、降冰片烷环、降冰片烯环。

[0086] 以下,对本发明中可优选地用作聚合性单量体(b-1)的具有金刚烷环以及聚合性不饱和基的聚合性单量体进行说明。

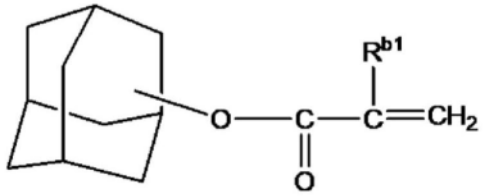
[0087] 作为具有所述金刚烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体,例如可列举下述式(b-1-1)、式(b-1-2)所表示的化合物等。

[0088] [化6]

[0089]



(b-1-1)



(b-1-2)

[0090] (式中,Z表示反应性官能基,X及Y表示二价有机基或单键,R^{b1}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基)

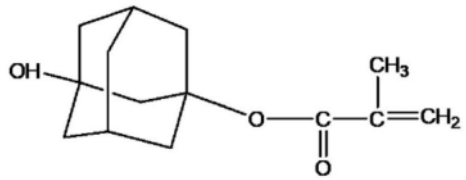
[0091] 作为所述反应性官能基,例如可列举羟基、异氰酸酯基、环氧基、羧基、羧酰卤基、酸酐基等。其中,在使用获得的共聚物制造抗蚀剂组合物或涂敷组合物时,就可获得与组合物中的调配成分的相容性良好的共聚物的方面而言,优选为羟基。

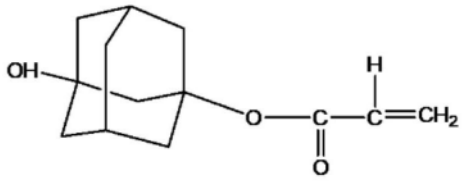
[0092] 关于所述通式(b-1-1)中的-X-Z所表示的具有所述反应性官能基的有机基及Y的键结位置,可与金刚烷环中的任何碳原子键结,另外,-X-Z也可具有两个以上。进而,所述通式(b-1-1)中的X及Y为二价有机基或单键,作为所述二价有机基,可列举亚甲基、丙基、亚异丙基等碳原子数1～8的亚烷基。

[0093] 另外,在所述式(b-1-2)所表示的化合物中,(甲基)丙烯酰基可与金刚烷环中的任何碳原子键结。

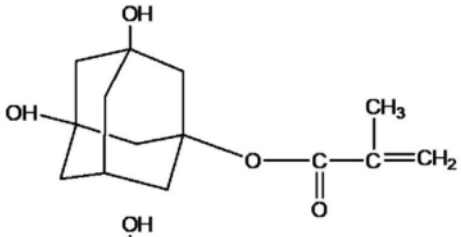
[0094] 作为所述通式(b-1-1)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述所表示的化合物等。

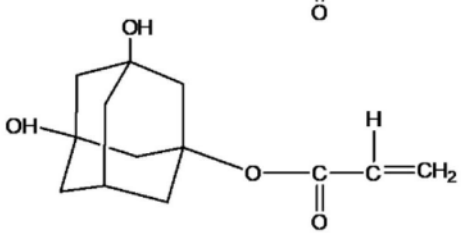
[0095] [化7]

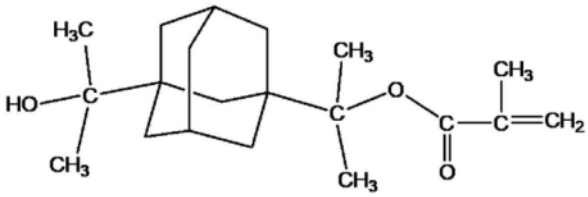

(b-1-1-1)


(b-1-1-2)

[0096]

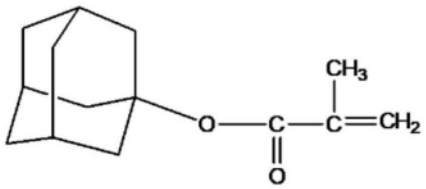

(b-1-1-3)


(b-1-1-4)

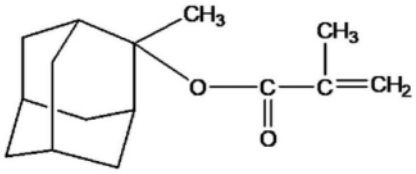

(b-1-1-5)

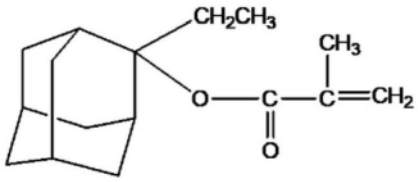
[0097] 另外,作为通式(b-1-2)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述所表示的化合物等。

[0098] [化8]


(b-1-2-1)

[0099]


(b-1-2-2)


(b-1-2-3)

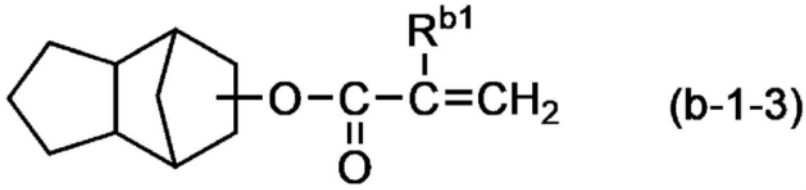
[0100] 在具有金刚烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体中,在使用获得的共聚物制

造抗蚀剂组合物时,就可获得与组合物中的调配成分的相容性良好的无规共聚物的方面而言,优选为所述式(b-1-2)所表示的化合物,更优选为所述式(b-1-2-1)所表示的化合物。

[0101] 以下,对本发明中可优选地用作聚合性单量体(B)的具有二环戊烷环以及聚合性不饱和基的聚合性单量体进行说明。

[0102] 作为具有所述二环戊烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体,例如可列举下述式(b-1-3)所表示的化合物等。

[0103] [化9]

[0104] 

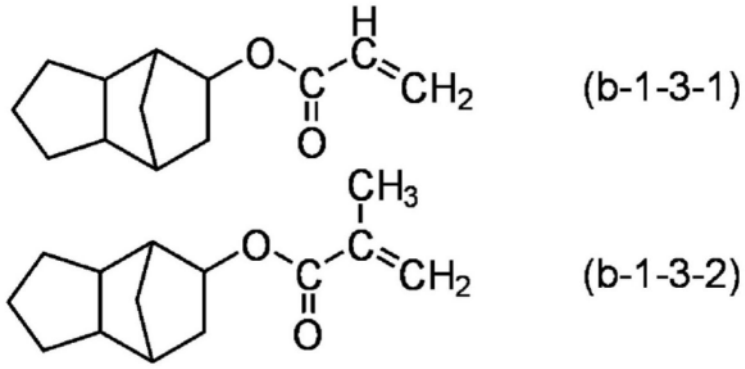
(b-1-3)

[0105] (式中,R^{b1}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基)

[0106] 另外,在所述式(b-1-3)所表示的化合物中,(甲基)丙烯酰基可与二环戊烷环中的任何碳原子键结。

[0107] 作为所述通式(b-1-3)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述所表示的化合物等。

[0108] [化10]

[0109] 

(b-1-3-1)

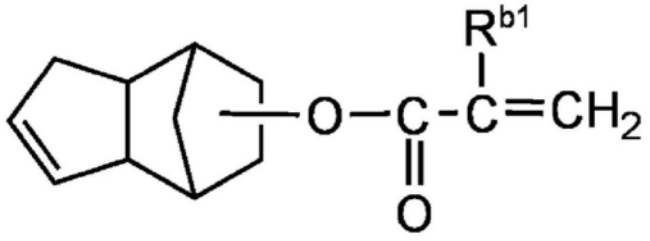
(b-1-3-2)

[0110] 在具有二环戊烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体中,就可获得可抑制由颜料升华导致的异物产生的抗蚀剂组合物的方面而言,优选为所述式(b-1-3-2)所表示的化合物。

[0111] 以下,对本发明中可优选地用作聚合性单量体(b-1)的具有二环戊烯环以及聚合性不饱和基的聚合性单量体进行说明。

[0112] 作为具有所述二环戊烯环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体,例如可列举下述式(b-1-4)所表示的化合物等。

[0113] [化11]

[0114] 

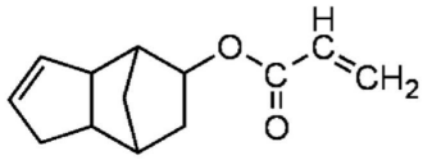
(b-1-4)

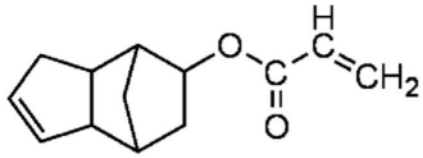
[0115] (式中,R^{b1}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基)

[0116] 另外,在所述式(b-1-4)所表示的化合物中,(甲基)丙烯酰基可与二环戊烯环中的任何碳原子键结。

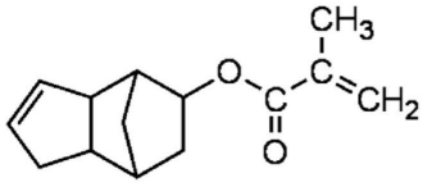
[0117] 作为所述通式(b-1-4)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述所表示的化合物等。

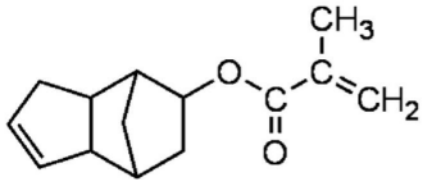
[0118] [化12]


(b-1-4-1)


(b-1-4-2)

[0119]


(b-1-4-3)


(b-1-4-4)

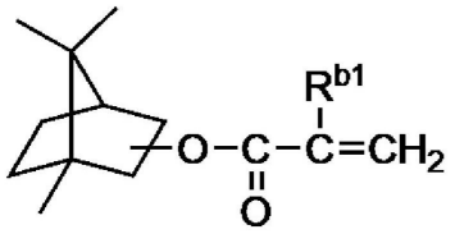
[0120] 在具有二环戊烯环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体中,就可获得可抑制由颜料升华导致的异物产生的抗蚀剂组合物的方面而言,优选为所述式(b-1-4-2)所表示的化合物。

[0121] 以下,对本发明中可优选地用作聚合性单量体(b-1)的具有降冰片烷环以及聚合性不饱和基的聚合性单量体进行说明。

[0122] 作为具有所述降冰片烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体,例如可列举下述式(b-1-5)所表示的化合物等。

[0123] [化13]

[0124]


(b-1-5)

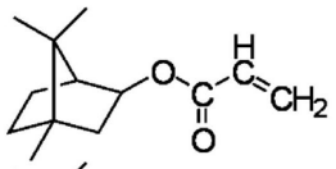
[0125] (式中,R^{b1}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基)

[0126] 另外,在所述式(b-1-5)所表示的化合物中,(甲基)丙烯酰基可与降冰片烷环中的任何碳原子键结。

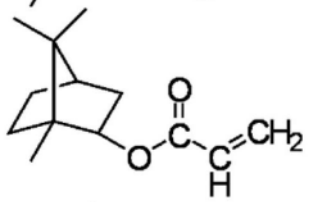
[0127] 作为所述通式(b-1-5)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述

所表示的化合物等。

[0128] [化14]

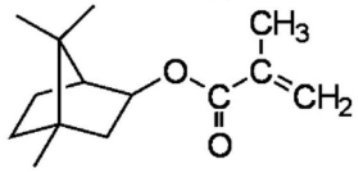


(b-1-5-1)

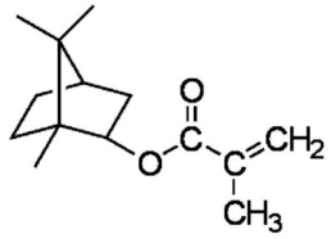


(b-1-5-2)

[0129]



(b-1-5-3)



(b-1-5-4)

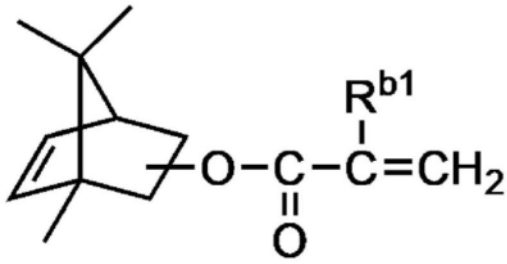
[0130] 在具有降冰片烷环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体中,就可获得可抑制由颜料升华导致的异物产生的抗蚀剂组合物的方面而言,优选为所述式(b-1-5-2)所表示的化合物。

[0131] 以下,对本发明中可优选地用作聚合性单量体(b-1)的具有降冰片烯环以及聚合性不饱和基的聚合性单量体进行说明。

[0132] 作为具有所述降冰片烯环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体,例如可列举下述式(b-1-6)所表示的化合物等。

[0133] [化15]

[0134]



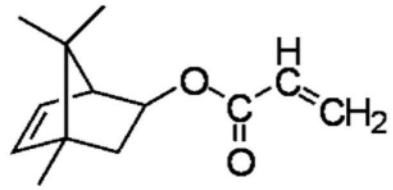
(b-1-6)

[0135] (式中,R^{b1}表示氢原子或碳原子数1～6的烷基)

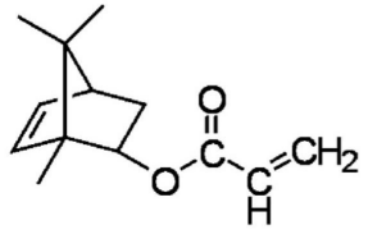
[0136] 另外,在所述式(b-1-6)所表示的化合物中,(甲基)丙烯酰基可与降冰片烯环中的任何碳原子键结。

[0137] 作为所述通式(b-1-6)所表示的聚合性单量体的更具体的例子,例如可列举下述所表示的化合物等。

[0138] [化16]

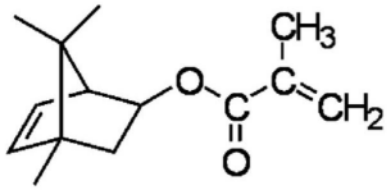


(b-1-6-1)

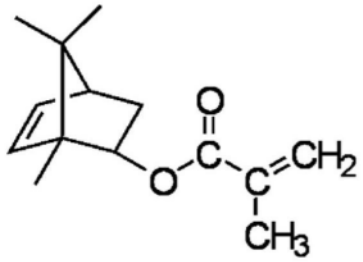


(b-1-6-2)

[0139]



(b-1-6-3)



(b-1-6-4)

[0140] 在具有降冰片烯环以及(甲基)丙烯酰基的聚合性单量体中,就可获得可抑制由颜料升华导致的异物产生的抗蚀剂组合物的方面而言,优选为所述式(b-1-6-2)所表示的化合物。

[0141] 聚合性单量体(B)可通过已知的方法制造。

[0142] 另外,聚合性单量体(B)也可使用市售品。

[0143] 构成本发明的含硅酮的共聚物的聚合性单量体(B)可为单独一种,也可为两种以上。

[0144] 作为至少以聚合性单量体(A)及聚合性单量体(B)为聚合成分的共聚物的含硅酮的共聚物的聚合形式并无特别限定,可为聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的无规共聚物,也可为聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的嵌段共聚物。

[0145] 含硅酮的共聚物中的聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的质量比例如为聚合性单量体(A):聚合性单量体(B)=5:95~95:5,优选为聚合性单量体(A):聚合性单量体(B)=5:95~80:20,更优选为聚合性单量体(A):聚合性单量体(B)=5:95~60:40,进而优选为5:95~50:50,特别优选为聚合性单量体(A):聚合性单量体(B)=5:95~30:70。

[0146] 本发明的含硅酮的共聚物只要为聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的共聚物即可,可在不损害本发明效果的范围内包含聚合性单量体(A)及聚合性单量体(B)以外的聚合性单量体的结构单元。

[0147] 本发明的共聚物优选为由聚合性单量体(A)以及聚合性单量体(B)实质上形成的共聚物,更优选为仅包含聚合性单量体(A)以及聚合性单量体(B)的共聚物。此处,所谓“实

质上形成”,是指本发明的共聚物中的聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的合计的含有比例为80质量%以上、90质量%以上、95质量%以上、或99质量%以上的情况。

[0148] 本发明的含硅酮的共聚物优选为不含氟原子。通过本发明的含硅酮的共聚物不含氟原子,可提高耐溶剂性。另外,通过本发明的含硅酮的共聚物为无氟原子的树脂,对于环境而言的蓄积性变低,从而可降低环境负荷。

[0149] 本发明的含硅酮的共聚物的重量平均分子量(Mw)优选为3,000～80,000的范围,更优选为4,000～50,000的范围。

[0150] 本发明的含硅酮的共聚物的重量平均分子量通过实施例中记载的方法进行测定。

[0151] 本发明的含硅酮的共聚物中的源自聚合性单量体(A)的结构的比例例如为5质量%～80质量%的范围,优选为5质量%～60质量%的范围,进而优选为5质量%～50质量%的范围。

[0152] 本发明的含硅酮的共聚物中的源自聚合性单量体(A)的结构的比例是由相对于所使用的原料的合计量而言的聚合性单量体(A)的质量比率算出的值。

[0153] 本发明的含硅酮的共聚物中的所述通式(a)所表示的硅酮链的含有率优选为5质量%～80质量%的范围,更优选为5质量%～60质量%的范围,进而优选为5质量%～50质量%的范围。

[0154] 本发明的含硅酮的共聚物的硅酮链含有率是由相对于所使用的原料的合计量而言的硅酮链的质量比率算出的值。

[0155] [含硅酮的共聚物的制造方法]

[0156] 本发明的共聚物的制造方法并无特别限定,可通过已知的方法进行制造。

[0157] 本发明的共聚物可基于自由基聚合法、阳离子聚合法、阴离子聚合法等的聚合机制,通过溶液聚合法、整体聚合法、乳液聚合法等制造聚合成分。例如若为自由基聚合法,则可通过向有机溶媒中放入聚合成分并添加通用的自由基聚合引发剂,来制造本发明的共聚物。

[0158] 所述所获得的共聚物为无规共聚物。

[0159] 作为所述聚合引发剂,可使用各种聚合引发剂,例如可列举:过氧化乙酰、过氧化二酰、过氧化枯基、过氧化叔丁基、过氧化丙酰、过氧化苯甲酰、过氧化2-氯苯甲酰、过氧化3-氯苯甲酰、过氧化4-氯苯甲酰、过氧化2,4-二氯苯甲酰、过氧化4-溴甲基苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化碳酸二异丙酯、过氧化氢四氢萘、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、1-苯基-2-甲基丙基-1-过氧化氢、过三苯基乙酸叔丁酯、叔丁基过氧化氢、过甲酸叔丁酯、过乙酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过2-乙基己酸叔丁酯、过苯基乙酸叔丁酯、过4-甲氧基乙酸叔丁酯等过氧化物;2,2’-二氯-2,2’-偶氮双丙烷、1,1’-偶氮(甲基乙基)二乙酸酯、2,2’-偶氮双(2-脒基丙烷)硝酸盐、2,2’-偶氮双异丁烷、2,2’-偶氮双异丁基酰胺、2,2’-偶氮双异丁腈、2,2’-偶氮双-2-甲基丙酸甲酯、2,2’-二氯-2,2’-偶氮双丁烷、2,2’-偶氮双-2-甲基丁腈、2,2’-偶氮双异丁酸二甲酯、2,2’-偶氮双异丁酸二甲酯、2-(4-甲基苯基偶氮)-2-甲基丙二腈、4,4’-偶氮双-4-氰基戊酸、3,5-二羟基甲基苯基偶氮-2-甲基丙二腈、1,1’-偶氮双-1-环己烷甲腈、1,1’-偶氮双-1-苯基乙烷、1,1’-偶氮双枯烯、4-硝基苯基偶氮苄基氰基乙酸乙酯、苯基偶氮二苯基甲烷、苯基偶氮三苯基甲烷、4-硝基三苯基偶氮三苯基甲烷、1,1’-偶氮双-1,2-二苯基乙烷等偶氮化合物;偶氮双异丁腈、偶氮双异丁酸二甲酯、苯基偶氮三苯

基甲烷等偶氮化合物;$Mn(acac)_3$等金属螯合化合物等。

[0160] 视需要也可使用月桂基硫醇、硫甘油、2-巯基乙醇、乙基硫代乙醇酸、辛基硫代乙醇酸等链转移剂、或γ-巯基丙基三甲氧基硅烷等具有偶合基的硫醇化合物作为链转移剂等添加剂。

[0161] 作为所述有机溶剂,优选为酮类、酯类、酰胺类、亚砜类、醚类、烃类、氟系溶媒等,具体而言,例如可列举: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、环己酮、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、二甲基亚砜、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂,二乙基醚、二异丙基醚、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,1,3-双(三氟甲基)苯、1,4-双(三氟甲基)苯等氟系溶剂,进而可列举全氟辛烷、全氟三-正丁胺等氟化惰性液体类等。

[0162] 这些有机溶媒的选择可考虑沸点、与原料或聚合物的相容性、聚合性来适当选择。聚合性单量体(A)与有机溶媒的相容性特别优异,因此几乎可溶解于以上所述的有机溶媒中。

[0163] 这些溶剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0164] 本发明的共聚物优选为在反应体系中开始添加聚合性单量体(A),在开始添加聚合性单量体(A)后向反应体系中添加聚合性单量体(B)及聚合引发剂而开始聚合,并且在聚合性单量体(B)及聚合引发剂之前结束聚合性单量体(A)的添加。

[0165] 其原因在于,如此通过如此使本发明的聚合物聚合,可无限减少未反应的硅酮链,由此,可抑制涂覆时因添加剂因素而担心的涂膜缺点。

[0166] 在聚合性单量体(A)中有时包含具有环状硅氧烷结构的化合物的杂质,可实施在添加至反应体系中之前对聚合性单量体(A)进行蒸馏、对反应后的聚合物进行蒸馏等操作而除去具有环状硅氧烷结构的化合物。蒸馏可通过已知的方法实施,例如可通过薄膜蒸馏实施。

[0167] 本发明的聚合物也可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。

[0168] 所述活性自由基聚合中,可通过使活性聚合末端由原子或原子团保护的休眠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,并与逐次追加的第二单体反应,获得嵌段聚合物。作为此种活性自由基聚合的例子,可列举:原子转移自由基聚合(Atom Transfer Radical Polymerization,ATRP)、可逆加成-裂解型自由基聚合(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer,RAFT)、介由硝基氧化物的自由基聚合(nitroxide-mediated polymerization,NMP)、使用有机碲的自由基聚合(Organo Tellurium Mediated Living Radical Polymerization,TERP)等。这些方法中,使用哪种方法并无特别限制,但就控制的容易性等方面而言,优选为ATRP。ATRP是将有机卤化物或卤化磺酰基化合物等作为聚合引发剂,将包含过渡金属化合物及配

体的金属络合物作为催化剂来进行聚合。

[0169] 作为可在ATRP中使用的聚合引发剂的具体例,可列举: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-卤化羧酸(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。

[0170] 作为碳原子数1～6的2-卤化羧酸的碳原子数1～6的烷基酯的更具体的例子,例如可列举: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。

[0171] 可在ATRP中使用的过渡金属化合物为$M^{n+}X_n$所表示的化合物。

[0172] 作为$M^{n+}X_n$所表示的过渡金属化合物的过渡金属M^{n+},可自由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^+及Ag^{2+}所组成的群组中选择。

[0173] $M^{n+}X_n$所表示的过渡金属化合物的X可自由卤素原子、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(优选为苯磺酸盐或甲苯磺酸盐)、SeR^{11}、CN及$R^{12}COO$所组成的群组中选择。此处,R^{11}表示芳基、直链状或分支状的碳原子数1～20(优选为碳原子数1～10)的烷基,R^{12}表示氢原子、可经卤素取代1次～5次(优选为经氟或氯取代1次～3次)的直链状或分支状的碳原子数1～6的烷基(优选为甲基)。

[0174] $M^{n+}X_n$所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。

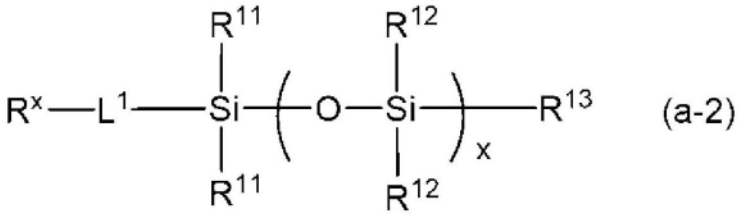
[0175] 作为能够与所述过渡金属化合物的过渡金属配位键结的配体化合物,可列举:具有包含可经由σ键而与过渡金属配位的一个以上的氮原子、氧原子、磷原子或硫原子的配体的化合物、具有包含可经由π键而与过渡金属配位的两个以上的碳原子的配体的化合物、具有可经由μ键或η键而与过渡金属配位的配体的化合物。

[0176] 作为所述过渡金属络合物并无特别限定,作为优选者,可列举7族、8族、9族、10族、11族的过渡金属络合物,作为进而优选者,可列举0价的铜、1价的铜、2价的钌、2价的铁或2价的镍的络合物。

[0177] 作为可在ATRP中使用的催化剂的具体例,在中心金属为铜的情况下,可列举:2,2'-联吡啶及其衍生物、1,10-啡啉及其衍生物、四甲基乙二胺、五甲基二乙三胺、六甲基三(2-氨基乙基)胺等多胺等的与配体的络合物。另外,作为2价的钌络合物,可列举:二氯三(三苯基膦)钌、二氯三(三丁基膦)钌、二氯(环辛二烯)钌、二氯苯钌、二氯对异丙基甲苯钌、二氯(降冰片二烯)钌、顺-二氯双(2,2'-联吡啶)钌、二氯三(1,10-啡啉)钌、羰基氯氢化物三(三苯基膦)钌等。进而作为2价的铁络合物,可列举双三苯基膦络合物、三氮杂环壬烷络合物等。

[0178] 在通过活性聚合制造本发明的聚合物的情况下,可将聚合性单量体(A)本身用作聚合引发剂。作为可用作聚合引发剂的聚合性单量体(A),为下述通式(a-2)所表示的化合物。

[0179] [化17]

[0180] 

(a-2)

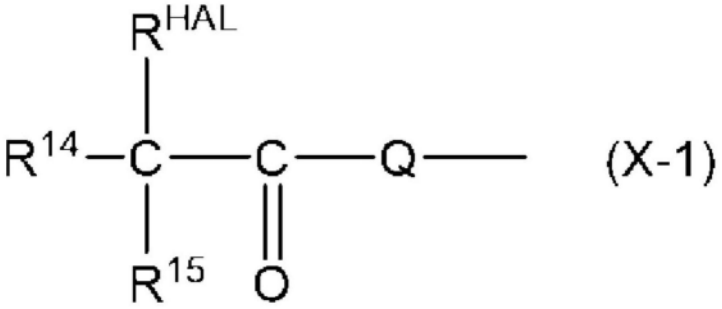
[0181] (所述式(a-2)中,

[0182] R^{11}、R^{12}、R^{13}、L^1及x与所述通式(a-1)的R^{11}、R^{12}、R^{13}、L^1及x相同,

[0183] R^X为具有自由基生成能力的官能基)

[0184] 所述式(a-2)中,R^X的具有自由基生成能力的官能基例如为具有卤素原子的官能基,优选为下述式(X-1)所表示的官能基。

[0185] [化18]

[0186] 

(X-1)

[0187] (所述式(X-1)中,

[0188] R^{HAL}为卤素原子,

[0189] R^{14}及R^{15}分别独立地为碳原子数1~6的烷基,

[0190] Q为氧原子或硫原子)

[0191] 在活性自由基聚合中,优选为使用溶媒。

[0192] 作为活性自由基聚合中使用的溶媒,例如可列举:乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单甲醚乙酸酯等酯系溶媒;二异丙醚、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚等醚系溶媒;二氯甲烷、二氯乙烷等卤素系溶媒;甲苯、二甲苯等芳香族系溶媒;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、二甲基亚砜等非质子性极性溶媒等。

[0193] 所述溶媒可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0194] 在利用活性聚合制造本发明的聚合物的情况下,例如,可利用下述所示的方法1~方法3中的任一种来制造。

[0195] 方法1:在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与所述过渡金属配位键结的配体化合物及溶媒的存在下,使聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0196] 方法2:在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与所述过渡金属配位键结的配体化合物及溶媒的存在下,使聚合性单量体(A)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合),获得聚合性单量体(A)的聚合物嵌段后,在反应体系中加入聚合性单量体(B)进而使聚合性单量体(B)与聚合性单量体(A)的聚合物嵌段进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0197] 方法3:在聚合引发剂、过渡金属化合物、能够与所述过渡金属配位键结的配体化合物及溶媒的存在下,使聚合性单量体(B)进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合),获得聚合性单量体(B)的聚合物嵌段后,在反应体系中加入聚合性单量体(A)进而使聚合性单量体(A)与聚合性单量体(B)的聚合物嵌段进行活性自由基聚合(优选为原子转移自由基聚合)的方法。

[0198] 所述活性自由基聚合时的聚合温度优选为室温至120℃的范围。

[0199] 在通过活性自由基聚合来制造本发明的聚合物的情况下,在所获得的聚合物中有时会残留起因于聚合中使用的过渡金属化合物的金属。残留在所获得的聚合物中的金属可在聚合结束后使用活性氧化铝等除去。

[0200] [涂敷组合物]

[0201] 本发明的聚合物可优选地用作涂敷组合物的调平剂,本发明的涂敷组合物包含本发明的聚合物。本发明的聚合物可作为不含氟原子的无氟原子的调平剂,因此是对环境的蓄积性低的环境负荷小的调平剂。

[0202] 本发明的涂敷组合物所含的本发明的共聚物的含量根据基础树脂的种类、涂覆方法、目标膜厚等而不同,但相对于涂敷组合物的固体成分(例如基础树脂)100质量份,优选为0.0001质量份~10质量份,更优选为0.001质量份~5质量份,进而优选为0.01质量份~2质量份。本发明的共聚物的含量若为所述范围,则可充分降低表面张力,获得目标调平性,而可抑制涂覆时的起泡等不良情况的发生。

[0203] 本发明的涂敷组合物的用途并无特别限定,只要是要求调平性的用途,则也可用于任何用途。本发明的涂敷组合物例如可作为各种涂料组合物或感光性树脂组合物使用。

[0204] 在将本发明的涂敷组合物作为涂料用组合物的情况下,作为所述涂料用组合物,例如可列举: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、油性媒液涂料等使用天然树脂的涂料;酚树脂涂料、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、丙烯酸树脂涂料、聚氨基甲酸酯树脂涂料、硅酮树脂涂料等使用合成树脂的涂料等。

[0205] 通过在所述涂料用组合物中添加本发明的聚合物,可对所获得的涂膜赋予平滑性。

[0206] 涂料用组合物中根据需要能够适当添加颜料、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、防沉降剂等各种添加剂。

[0207] 关于本发明的涂敷组合物的涂敷方法,只要是已知公用的涂敷方法,则任一方法均可使用,例如可列举:狭缝涂敷机、狭缝&旋涂机、旋涂机、辊涂机、静电涂装、棒涂机、凹版印刷涂布机、模涂机、刮刀式涂布机、喷墨、浸渍涂布、喷雾涂布、喷淋涂敷、丝网印刷、凹版印刷、平板印刷、反转涂覆等方法。

[0208] 感光性树脂组合物通过照射可见光、紫外光等光,树脂的溶解性、粘度、透明度、折射率、传导度、离子透过性等物性发生变化。

[0209] 感光性树脂组合物中,抗蚀剂组合物(光致抗蚀剂组合物、彩色滤光片用的彩色抗蚀剂组合物等)要求高度的调平性。通常,抗蚀剂组合物通过旋涂涂敷,以厚度成为1μm~2μ

m左右的方式涂布于硅晶片上或将各种金属进行了蒸镀的玻璃基板上。此时,若涂布膜厚产生偏差、或产生涂布不均,则图案的直线性或再现性降低,产生无法获得具有目标精度的抗蚀剂图案的问题。另外,除了这些问题以外,也存在滴下痕迹、整体不均、与中心部相比边缘部膜厚化的胎圈(bead)现象等各种与调平相关的问题。

[0210] 本发明的涂敷组合物由于本发明的聚合物可发挥高度的调平性而形成均匀的涂膜(硬化物),因此在作为抗蚀剂组合物使用的情况下,可解决如上所述的问题。

[0211] 在将本发明的涂敷组合物作为光致抗蚀剂组合物的情况下,所述光致抗蚀剂组合物除了包含本发明的聚合物以外,也包含碱可溶性树脂、放射线感应性物质(感光性物质)、溶媒等。

[0212] 所谓光致抗蚀剂组合物所含的碱可溶性树脂,是指相对于作为抗蚀剂图案化时使用的显影液的碱性溶液可溶的树脂。

[0213] 作为碱可溶性树脂,例如可列举:将苯酚、甲酚、二甲苯酚、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获得的酚醛清漆树脂;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;经由所述各种树脂的羟基的一部分导入醌二叠氮基、萘醌叠氮基、芳香族叠氮基、芳香族肉桂酰基等放射性线感应性基的改性树脂;分子中含有羧酸、磺酸等酸性基的氨基甲酸酯树脂等。

[0214] 这些碱可溶性树脂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0215] 所谓光致抗蚀剂组合物所含的放射线感应性物质,是指通过照射紫外线、远紫外线、准分子激光光、X射线、电子束、离子线、分子线、γ射线等能量线,使碱可溶性树脂相对于显影液的溶解性发生变化的物质。

[0216] 作为放射线感应性物质,例如可列举: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

[0217] 作为所述醌二叠氮系化合物,例如可列举:1,2-苯醌叠氮-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、其他1,2-苯醌叠氮-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-4-磺酰氯、1,2-萘醌二叠氮-5-磺酰氯、2,1-萘醌二叠氮-4-磺酰氯、2,1-萘醌二叠氮-5-磺酰氯等醌二叠氮衍生物的磺酰氯等。

[0218] 作为所述重氮系化合物,例如可列举:对重氮二苯胺与甲醛或乙醛的缩合物的盐,作为六氟磷酸盐、四氟硼酸盐、过氯酸盐或过碘酸盐与所述缩合物的反应性生物的重氮树脂无机盐,USP3、300、309号说明书中记载那样的作为所述缩合物与磺酸盐类的反应生成物的重氮树脂有机盐等。

[0219] 作为所述叠氮系化合物,例如可列举:叠氮查耳酮酸、二叠氮亚苄基甲基环己酮类、叠氮苯亚烯丙基苯乙酮类、芳香族叠氮化合物、芳香族二叠氮化合物等。

[0220] 作为所述卤化有机化合物,例如可列举: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、亚磺酰基卤化物系化合物等。

[0221] 除所述之外,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也作为卤化有机化合物例示。

[0222] 作为所述有机酸酯,例如可列举羧酸酯、磺酸酯等。另外,作为所述有机酸酰胺,可列举羧酸酰胺、磺酸酰胺等。进而,作为有机酸酰亚胺,可列举羧酸酰亚胺、磺酸酰亚胺等。

[0223] 放射线感应性物质可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0224] 在光致抗蚀剂组合物中,相对于碱可溶性树脂100质量份,放射线感应性物质的含量优选为10质量份~200质量份的范围,更优选为50质量份~150质量份的范围。

[0225] 作为光致抗蚀剂组合物用的溶剂,例如可列举:丙酮、甲基乙基酮、环已酮、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、二乙二醇甲基乙醚等二乙二醇类;三氯乙烯、氟氯烷溶剂、氢氯氟烃(Hydrochloro fluoro carbon,HCFC)、氢氟烃(hydrofluorocarbon,HFC)等卤化烃类;全氟辛烷那样的完全氟化溶剂类;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。

[0226] 这些溶剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0227] 在将本发明的涂敷组合物作为彩色抗蚀剂组合物的情况下,所述彩色抗蚀剂组合物除了包含本发明的聚合物以外,也包含碱可溶性树脂、聚合性化合物、着色剂等。

[0228] 作为彩色抗蚀剂所包含的碱可溶性树脂,可使用与所述光致抗蚀剂组合物所包含的碱可溶性树脂相同的树脂。

[0229] 所谓彩色抗蚀剂组合物所含的聚合性化合物,是指例如具有能够通过紫外线等活性能量线照射进行聚合或交联反应的光聚合性官能基的化合物。

[0230] 作为所述聚合性化合物,例如可列举:(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;利用不饱和羧酸与多元羧酸、及所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获得的酯;使聚异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的

羟基化合物进行反应而获得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。

[0231] 聚合性化合物可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0232] 作为所述脂肪族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可列举: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。

[0233] 另外,也可列举将这些丙烯酸酯的(甲基)丙烯酸的部分取代为衣康酸的衣康酸酯、取代为巴豆酸的巴豆酸酯、或者取代为马来酸的马来酸酯等。

[0234] 作为所述芳香族多羟基化合物与不饱和羧酸的酯,例如可列举:氢醌二(甲基)丙烯酸酯、间苯二酚二(甲基)丙烯酸酯、五倍子酚三(甲基)丙烯酸酯等。

[0235] 利用不饱和羧酸、多元羧酸及多元羟基化合物的酯化反应而获得的酯可为单一物,也可为混合物。作为此种酯,例如可列举:由(甲基)丙烯酸、邻苯二甲酸及乙二醇获得的酯;由(甲基)丙烯酸、马来酸及二乙二醇获得的酯;由(甲基)丙烯酸、对苯二甲酸及季戊四醇获得的酯;由(甲基)丙烯酸、己二酸、丁二醇及甘油获得的酯等。

[0236] 作为所述使聚异氰酸酯化合物与含(甲基)丙烯酰基的羟基化合物进行反应而得的具有氨基甲酸酯骨架的聚合性化合物,可列举: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-羟基乙酯、3-羟基〔1,1,1-三(甲基)丙烯酰基氧基甲基〕丙烷等具有(甲基)丙烯酰基的羟基化合物的反应产物。

[0237] 作为所述具有酸基的聚合性化合物,例如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进行反应而具有酸基的多官能聚合性化合物。作为所述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,优选为季戊四醇或二季戊四醇。

[0238] 就显影性、硬化性等变得良好的方面而言,所述多官能聚合性化合物的酸价优选为0.1～40的范围,更优选为5～30的范围。在并用两种以上的具有酸基的多官能聚合性化合物的情况下、以及并用具有酸基的多官能聚合性化合物及不具有酸基的多官能聚合性化合物的情况下,优选为聚合性化合物的混合物的酸价设为在所述范围内。

[0239] 作为所述具有酸基的聚合性化合物的具体例,可列举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要成分的混合物,所述混合物以奥尼克斯(ARONIX)TO-1382(东亚合成股份有限公司制造)的名称进行市售。

[0240] 作为所述以外的聚合性化合物,可列举:乙烯双(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;邻苯二甲酸二乙烯酯等具有乙烯基的化合物等。

[0241] 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质量%～80质量%的范围,更优选为10质量%～70质量%的范围,进而优选为20质量%～50质量%的范围。

[0242] 作为彩色抗蚀剂组合物的着色剂,只要是能够着色的着色剂则并无特别限定,例

如可为颜料,也可为染料。

[0243] 颜料可使用有机颜料、无机颜料中的任意一种。作为所述有机颜料,可使用红色颜料、绿色颜料、蓝色颜料、黄色颜料、紫色颜料、橙色颜料、棕色颜料等各色相颜料。另外,作为有机颜料的化学结构,例如可列举:偶氮系、酞菁系、喹吖烷酮系、苯并咪唑酮系、异吲哚啉酮系、二噁嗪系、阴丹士林系、芘系等。另外,作为所述无机颜料,例如可列举:硫酸钡、硫酸铅、氧化钛、黄色铅、氧化铁、氧化铬等。

[0244] 此外,下述的"C.I."是指染料索引(color index)。

[0245] 作为所述红色颜料,例如可列举: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。

[0246] 作为所述绿色颜料,例如可列举:C.I.颜料绿(Pigment Green)1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55、58等。这些中,优选为C.I.颜料绿7、36或58。

[0247] 作为所述蓝色颜料,例如可列举:C.I.颜料蓝(Pigment Blue)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。

[0248] 作为所述黄色颜料,例如可列举:C.I.颜料黄(Pigment Yellow)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。

[0249] 作为所述紫色颜料,例如可列举:C.I.颜料紫(Pigment Violet)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。这些中,优选为C.I.颜料紫19或23,更优选为C.I.颜料紫23。

[0250] 作为所述橙色颜料,例如可列举:C.I.颜料橙(Pigment Orange)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。这些中,优选为C.I.颜料橙38或71。

[0251] 由于在液晶显示装置及有机电致发光(electroluminescent,EL)显示装置中使用

的彩色滤光片的三原色的各像素为红(R)、绿(G)、蓝(B),因此也可以所述红色颜料、绿色颜料及蓝色颜料为主要成分,并基于提高颜色再现性的目的而将黄色、紫色、橙色等颜色的有机颜料用作色相调整。

[0252] 为了提高彩色液晶显示装置及有机EL显示装置的亮度,所述有机颜料的平均粒径优选为1μm以下,更优选为0.5μm以下,进而优选为0.3μm以下。为了达到这些平均粒径,优选为对有机颜料进行分散处理后使用。

[0253] 所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,进而优选为40nm以下,特别优选为10nm～30nm的范围。

[0254] 此外,有机颜料的平均粒径是利用动态光散射式的粒度分布计测定而得者,例如,可利用日机装股份有限公司制造的纳米泰克(Nanotrac)粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等进行测定。

[0255] 作为将彩色抗蚀剂组合物用于黑色矩阵(black matrix,BM)形成时的着色剂,只要是黑色则并无特别限定,可列举:碳黑、灯黑、乙炔黑、骨黑(bone black)、热碳黑(thermal black)、槽法碳黑(channel black)、炉黑(furnace black)、石墨、铁黑、钛黑等。这些中,就遮光率、图像特性的观点而言,优选为碳黑、钛黑。

[0256] 另外,也可为混合两种以上的有机颜料,通过混色形成黑色的组合。

[0257] 作为所述碳黑的市售品,例如可列举:三菱化学股份有限公司制造的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,可列举:日本赢创德固赛(Evonik Degussa Japan)股份有限公司制造的普林泰克(Printex)3、普林泰克(Printex)3OP、普林泰克(Printex)30、普林泰克(Printex)300P、普林泰克(Printex)40、普林泰克(Printex)45、普林泰克(Printex)55、普林泰克(Printex)60、普林泰克(Printex)75、普林泰克(Printex)80、普林泰克(Printex)85、普林泰克(Printex)90、普林泰克(Printex)A、普林泰克(Print ex)L、普林泰克(Printex)G、普林泰克(Printex)P、普林泰克(Printex)U、普林泰克(Printex)V、普林泰克(Printex)G、特黑(SpecialBlack)550、特黑(SpecialBlack)350、特黑(SpecialBlack)250、特黑(SpecialBlack)100、特黑(SpecialBlack)6、特黑(SpecialBlack)5、特黑(SpecialBlack)4、色素炭黑(Color Black)FW1、色素炭黑(Colo r Black)FW2、色素炭黑(Color Black)FW2V、色素炭黑(Color Black)FW18、色素炭黑(Color Black)FW18、色素炭黑(Color Black)FW200、色素炭黑(Color Black)S160、色素炭黑(Color Black)S170等,可列举:日本卡博特(Cabot Japan)股份有限公司制造的莫纳诗(Monarch)120、莫纳诗(Monarch)280、莫纳诗(Monarch)460、莫纳诗(Monarch)800、莫纳诗(Monarch)880、莫纳诗(Monarch)900、莫纳诗(Monarch)1000、莫纳诗(Monarch)1100、莫纳诗(Monarch)1300、莫纳诗(Monarch)1400、莫纳诗(Monarch)4630、瑞格尔(REGAL)99、瑞格尔(REGAL)99R、瑞格尔(REGAL)415、瑞格尔(REGAL)415R、瑞格尔(REGAL)250、瑞格尔(REGAL)250R、瑞格尔(REGAL)330、瑞格尔(REGAL)400R、瑞格尔(REGAL)55R0、瑞格尔(REGAL)660R、BLACK PEARLS480、PEARLS130、VULCAN XC72R、ELFTEX-8等,可列举:哥伦比亚碳黑(Columbian Carbon)公司制造的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。

[0258] 所述碳黑中,作为具有对彩色滤光片的黑色矩阵所要求的高光学浓度及高表面电阻率者,优选为被树脂被覆的碳黑。

[0259] 作为所述钛黑的市售品,例如可列举:三菱材料股份有限公司制造的钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C等。

[0260] 作为用于黑色矩阵(BM)形成时的着色剂,可混合两种以上的有机颜料,通过混色形成黑色,可列举混合了红色、绿色及蓝色三色颜料的黑色颜料。

[0261] 作为为了制备黑色颜料而能够混合使用的色材,可列举:维多利亚纯蓝(Victoria Pure Blue)(C.I.42595)、奥拉明(Auramine)O(C.I.41000)、阳离子亮黄素(Cathilon Brilliant Flavine)(基本(Basic)13)、玫瑰红(Rhodamine)6GCP(C.I.45160)、玫瑰红(Rhodamine)B(C.I.45170)、番红(Safranin)OK70:100(C.I.50240)、罂红(Erioglaucin)X(C.I.42080)、No.120/雷奥诺尔黄(LIONOL Yellow)(C.I.21090)、雷奥诺尔黄(LIONLO Yellow)GRO(C.I.21090)、斯姆勒坚牢黄(SYMULER FAST Yellow)8GF(C.I.21105)、联苯胺黄(Benzidine Yellow)4T-564D(C.I.21095)、斯姆勒坚牢红(SYMULER FAST Red)4015(C.I.12355)、雷奥诺尔红(LIONOL Red)7B4401(C.I.15850)、费斯道肯蓝(Fastogen Blue)TGR-L(C.I.74160)、雷奥诺尔蓝(LIONOL Blue)SM(C.I.26150)、雷奥诺尔蓝(LIONOL Blue)ES(C.I.颜料蓝(Pigment Blue)15:6)、雷奥诺根红(LIONOGEN Red)GD(C.I.颜料红(Pigment Red)168)、雷奥诺尔绿(LIONOL Green)2YS(C.I.颜料绿(Pigment Green)36)等。

[0262] 作为为了制备黑色颜料而能够混合使用的其他色材,例如可列举: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。

[0263] 在使用碳黑作为黑色颜料的情况下,碳黑的平均一次粒径优选为0.01μm～0.08μm的范围,就显影性良好的方面而言,更优选为0.02μm～0.05μm的范围。

[0264] 碳黑的粒子形状与有机颜料等不同,以被称作一次粒子相互熔接而成的结构的状态存在,另外有时通过后处理在粒子表面形成微细的细孔。因此,为了表示碳黑的粒子形状,通常优选为除了利用与所述有机颜料相同的方法求出的一次粒子的平均粒径以外,也对邻苯二甲酸二丁酯(Dibutylphthalate,DBP)吸收量(日本工业标准(Japanese Industrial Standards,JIS)K6221)及利用布厄特(Brunauer-Emmett-Teller,BET)法测定而得的比表面积(JIS K6217)进行测定,作为结构或细孔量的指标。

[0265] 碳黑的邻苯二甲酸二丁酯(以下简记为“DBP”)吸收量优选为40cm^3/100g～100cm^3/100g的范围,就分散性、显影性良好的方面而言,更优选为50cm^3/100g～80cm^3/100g的范围。碳黑的利用BET法测定而得的比表面积优选为50m^2/g～120m^2/g的范围,就分散稳定性良好的方面而言,更优选为60m^2/g～95m^2/g的范围。

[0266] 作为在彩色抗蚀剂组合物中作为着色剂的染料,例如可列举: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。

[0267] 作为所述偶氮系染料,例如可列举: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。

[0268] 作为所述蒽醌系染料,例如可列举: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。

[0269] 作为所述酞菁系染料,例如可列举C.I.还原蓝5等,作为所述醌亚胺系染料,例如可列举C.I.碱性蓝3、C.I.碱性蓝9等,作为所述喹啉系染料,例如可列举:C.I.溶剂黄33、C.I.酸性黄3、C.I.分散黄64等,作为所述硝基系染料,例如可列举:C.I.酸性黄1、C.I.酸性橙3、C.I.分散黄42等。

[0270] 就所获得的涂膜的耐光性、耐候性及牢固性优异的方面而言,彩色抗蚀剂组合物的着色剂优选为使用颜料,但为了进行色相的调整,视需要也可在颜料中并用染料。

[0271] 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质量%～80质量%的范围,进而优选为5质量%～70质量%的范围。

[0272] 在将彩色抗蚀剂组合物用于彩色滤光片的红(R)、绿(G)、蓝(B)的各像素的形成的情况下,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质量%～60质量%的范围,更优选为10质量%～50质量%的范围。

[0273] 在将彩色抗蚀剂组合物用于彩色滤光片的黑色矩阵的形成的情况下,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20质量%～80质量%的范围,更优选为30质量%～70质量%的范围。

[0274] 彩色抗蚀剂组合物中,在着色剂为颜料的情况下,优选为作为使用分散剂使颜料在有机溶剂中分散而制备的颜料分散液来使用。

[0275] 作为所述分散剂,可列举:表面活性剂;颜料的中间体或者衍生物;染料的中间体或者衍生物;聚酰胺系树脂、聚氨基甲酸酯系树脂、聚酯系树脂、丙烯酸系树脂等树脂型分散剂等。这些中,优选为具有氮原子的接枝共聚物、具有氮原子的丙烯酸系嵌段共聚物、氨基甲酸酯树脂分散剂等。由于这些分散剂具有氮原子,因此通过使氮原子对颜料表面具有亲和性、提高氮原子以外的部分对介质的亲和性,从而分散稳定性提高。

[0276] 这些分散剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0277] 作为所述分散剂的市售品,可列举:巴斯夫(BASF)制造的“EFKA”系列(““EFKA46”等);日本毕克化学(BYK-Chemie Japan)股份有限公司制造的“迪斯帕毕克(Disperbyk)”系列、“毕克(BYK)”系列(“BYK-160”、“BYK-161”、“BYK-2001”等);日本路博润(Lubrizol Japan)股份有限公司制造的“索尔帕斯(Solsperse)”系列;信越化学工业股份有限公司制造的“KP”系列、共荣社化学股份有限公司制造的“Polyflow”系列;楠本化成股份有限公司制造的“DISPARLON”系列;味之素精密技术(Ajinomoto Fine-Techno)股份有限公司制造的“阿吉斯帕(AJISPER)”系列(“AJISPER PB-814”等)等。

[0278] 作为制备所述颜料分散液时使用的有机溶剂,例如可列举: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、环己酮等酮类溶剂;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;胺甲酸酯等。

[0279] 这些溶剂可单独使用一种,也可并用两种以上。

[0280] 作为所述颜料分散液的制备方法,可列举:经由着色剂的混炼分散工序及微分散工序的方法、仅利用微分散工序进行的方法等。在所述混炼分散工序中,将着色剂、碱可溶性树脂的一部分、及视需要的所述分散剂混合并混炼。可通过使用混炼机一边施加强剪切力一边进行分散而使着色剂分散。

[0281] 作为混炼中使用的机械,可列举:二辊、三辊、球磨机、转筒筛(trommel)、分散机、捏合机、双向捏合机、均质器、混合器、单轴或者双轴的挤出机等。

[0282] 着色剂优选为在进行所述混炼之前,通过盐磨法等使粒子尺寸微细化。

[0283] 在所述微分散工序中,通过使用分散机,将向所述混炼分散工序中获得的包含着色剂的组合物中加入溶剂而成的物质、或者混合着色剂、碱可溶性树脂、溶剂及视需要的所述分散剂而成的物质与玻璃、氧化锆、或陶瓷的微粒的分散用介质一起混合分散,可将着色剂的粒子分散至达到接近一次粒子的微小的状态。

[0284] 就提高彩色滤光片的透过率、对比度等的观点而言,着色剂的一次粒子的平均粒径优选为10nm～100nm,更优选为10nm～60nm。此外,着色剂的平均粒径是利用动态光散射式的粒度分布计进行测定而得者,例如,可利用日机装股份有限公司制造的纳米泰克(Nanotrac)粒度分布测定装置“UPA-EX150”、“UPA-EX250”等进行测定。

[0285] 以上,作为涂敷组合物,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,但并不限定于这些。

[0286] 作为本发明的涂敷组合物的用途的具体例,可列举:液晶显示器(以下简记为“LCD(Liquid Crystal Display)”)、等离子体显示器(以下简记为“PDP(Plasma Display Panel)”)、有机EL显示器(以下简记为“OLED(Organic Light-Emitting Diode)”)、量子点显示器(以下简记为“QDD(Quantum Dot Display)”)等各种显示器画面用涂层材即防眩光(AG:防眩)硬涂层材、防反射(LR)涂层材、低折射率层涂层材、高折射率层涂层材、透明硬涂层材、聚合性液晶涂层材;LCD等彩色滤光片(以下简记为“CF”)的用于形成红绿蓝(Red Green Blue,RGB)等各像素的彩色抗蚀剂、喷墨油墨、印刷油墨或涂料;LCD等CF的黑色矩阵、黑色柱状间隔物、用于形成黑色光间隔物的黑色抗蚀剂、喷墨油墨、印刷油墨或涂料;LCD等CF中使用的保护CF表面的透明保护膜用涂料;LCD液晶材料、柱状间隔物、光间隔物用树脂组合物;LCD、PDP、OLED、QDD等像素隔壁用树脂组合物、电极形成用正型光致抗蚀剂、保护膜、绝缘膜、塑料框体、塑料框体用涂料、窗口(边框)油墨;作为LCD背光构件的棱镜片、光扩散膜;LCD的液晶薄膜晶体管(Thin Film Transistor,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;PDP荧光体;OLED有机EL材料、密封材(保护膜、阻气);QDD量子点油墨、密封材、保护膜;微(迷你)发光二极管(Light Emitting Diode,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、淋洗液、图案倾倒防止剂、聚合物残渣除去液、洗净剂等药液、纳米压印脱模剂;半导体后工序或印刷配线板用树脂组合物(环氧树脂、酚树脂、聚苯醚树脂、液晶聚合物、聚酰亚胺树脂、双马来酰

亚胺树脂、双烯丙基纳狄酰亚胺树脂、苯并噁嗪树脂等树脂组合物)、覆铜层压板、带树脂的铜箔、增层膜、钝化膜、层间绝缘膜、挠性覆铜层压板、干膜抗蚀剂;图像传感器用彩色抗蚀剂;热焊接溶剂用疏液剂;层叠陶瓷电容器用分散剂、涂料、生片;锂离子电池用正极材、负极材、隔膜、电解液;汽车用的外装用涂料、橡胶、弹性体、玻璃、蒸镀材锚固涂层、照明灯透镜、固体润滑涂料、散热基板、内装用涂料、修补用涂料;住宅设备用的壁纸、地板材、厨房构件、浴室-厕所构件;印刷物用喷墨油墨、胶版印刷用油墨、凹版印刷用油墨、丝网印刷用油墨、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、封装接着剂、圆珠笔油墨;塑料膜易接着用等底漆;纤维用疏水剂;润滑脂用非扩散剂;用于对各种制品或零件表面进行洗净的洗净液;光盘(Compact Disc,CD)、数字多功能光盘(Digital Versatile Disc,DVD)、蓝光光盘等光学记录介质用硬涂层材;智能手机或移动电话用的框体或画面用的涂料或硬涂层材;嵌入式成形(模内装饰(In-Mold Decoration,IMD)、模内成型(In-Mold Forming,IMF))用转印膜用硬涂层材;脱模膜;家电框体等各种塑料成形品用涂料或涂层材;装饰板等各种建材用印刷油墨或涂料;住宅的窗玻璃用涂层材;家具等木工涂料;人造/合成革用涂层材;复印机、打印机等办公自动化(Office Automation,OA)设备用橡胶辊用涂层材;复印机、扫描仪等OA设备读取部的玻璃用涂层材;照相机、摄像机、眼镜、隐形眼镜等光学透镜或其涂层材;手表等钟表的风挡、玻璃用涂层材;汽车、铁路车辆等各种车辆车窗用涂层材;太阳电池用玻璃罩或膜的防反射膜用涂料;玻璃纤维增强塑料(Fiberglass Reinforced Plastic,FRP)浴槽用涂料或涂层材;金属制建材用或家电制品用预先涂装金属板(Pre-coated metal,PCM);感光蚀刻加工工序等的单层,或者多层涂敷组合物等。

[0287] 由于本发明的共聚物具有优异的表面张力降低能力,因此不仅可期待调平性,而且也可期待润湿性、渗透性、洗净性、疏水性、疏油性、防污性、润滑性、防粘连性、脱模性的各种功能。另外,本发明的聚合物若调配到含有微粒子的涂料或涂敷剂中,则提高微粒子的分散性,不仅可期待调平性,而且也可期待作为微粒子的分散剂的功能。另外,本发明的聚合物除了添加到所述涂敷组合物以外,也添加到用于粘着带等的粘着剂组合物中,由此不仅可期待调平性,也可期待剥离力的降低、剥离力变动的抑制、剥离带电的抑制的各功能。

[0288] [实施例]

[0289] 以下,通过实施例及比较例,对本发明进行具体说明。

[0290] 此外,本发明并不限定于下述实施例。

[0291] 下述实施例以及比较例中所获得的含硅酮的共聚物的凝胶渗透色谱法(Gel Permeation Chromatography,GPC)的测定条件如下所述。

[0292] [GPC测定条件]

[0293] 测定装置:东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“HLC-8220GPC”

[0294] 管柱:东曹(TOSOH)股份有限公司制造的保护管柱“HHR-H”(6.0mmI.D.×4cm)

[0295] +东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“TSK-GEL GMHHR-N”(7.8mmI.D.×30cm)

[0296] +东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“TSK-GEL GMHHR-N”(7.8mmI.D.×30cm)

[0297] +东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“TSK-GEL GMHHR-N”(7.8mmI.D.×30cm)

[0298] +东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“TSK-GEL GMHHR-N”(7.8mmI.D.×30cm)

[0299] 检测器:蒸发型光散射检测器(日本阿尔泰克(Alltech Japan)股份有限公司制造的“ELSD2000”)

[0300] 数据处理:东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“GPC-8020型号II数据分析4.30版”

[0301] 测定条件:管柱温度40℃

[0302] 展开溶媒四氢呋喃(Tetrahydrofuran,THF)

[0303] 流速1.0ml/分钟

[0304] 试样:利用微过滤器对以固体成分换算计为1.0质量%的四氢呋喃溶液进行过滤而成者(5μl)。

[0305] 标准试样:按照所述“GPC-8020型号II数据分析4.30版”的测定手册,使用分子量已知的下述单分散聚苯乙烯。

[0306] (单分散聚苯乙烯)

[0307] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“A-500”

[0308] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“A-1000”

[0309] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“A-2500”

[0310] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“A-5000”

[0311] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-1”

[0312] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-2”

[0313] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-4”

[0314] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-10”

[0315] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-20”

[0316] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-40”

[0317] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-80”

[0318] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-128”

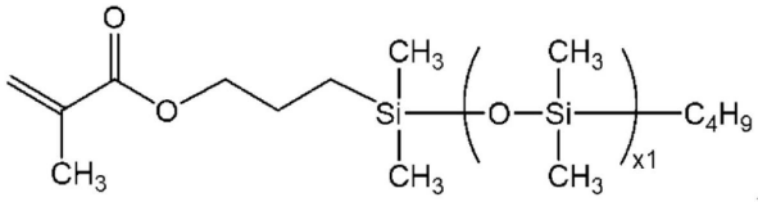
[0319] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-288”

[0320] 东曹(TOSOH)股份有限公司制造的“F-550”

[0321] 实施例1:含硅酮的共聚物(1)的合成

[0322] 分别制备混合有作为市售品的甲基丙烯酸金刚烷基酯180.0g及作为溶媒的乙酸丁酯70.0g的混合液A1、混合有作为聚合引发剂的叔丁基过氧化-2-乙基已酸酯3.0g及作为溶媒的乙酸丁酯10.0g的混合液B1、混合有下述式所表示的作为市售品的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶媒的乙酸丁酯20.0g的混合液C1。

[0323] [化19]

[0324] 

[0325] (x1的数量平均值为65)

[0326] 在包括搅拌装置、温度计、冷却管、滴加装置的玻璃烧瓶中,放入作为溶媒的乙酸丁酯200.0g,在氮气流下一边搅拌一边升温至90℃。

[0327] 历时135分钟向所述烧瓶中滴加95℃的混合液A1。在混合液A1的滴加开始5分钟后开始滴加95℃的混合液B1及混合液C1。混合液C1自滴加开始起为120分钟时结束滴加,混合

液A1及混合液B1在混合液C1的滴加结束后10分钟后(自混合液A1的滴加开始起135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,加入乙酸丁酯500g,获得包含20质量%的含硅酮的共聚物(1)的乙酸丁酯溶液。

[0328] 利用GPC测定所获得的含硅酮的共聚物(1)的分子量,结果重量平均分子量(Mw)为26,000。

[0329] 另外,根据原料放入比,中的具有硅酮链的聚合性不饱和单量体的含有比例为10质量%。

[0330] 比较例1:含硅酮的共聚物(2)的合成

[0331] 分别制备混合有作为市售品的聚丙二醇-聚丁二醇-单甲基丙烯酸酯(丙二醇的平均重复数1,丁二醇的平均重复数6)180.0g及作为溶媒的乙酸丁酯70.0g的混合液A1'、混合有作为聚合引发剂的叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯3.0g及作为溶媒的乙酸丁酯10.0g的混合液B1'、混合有与合成实施例1相同的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物20.0g及作为溶媒的乙酸丁酯20.0g的混合液C1'。

[0332] 在包括搅拌装置、温度计、冷却管、滴加装置的玻璃烧瓶中,放入作为溶媒的乙酸丁酯200.0g,在氮气流下一边搅拌一边升温至90℃。

[0333] 向所述烧瓶中开始滴加90℃的混合液A1',在混合液A1'滴加开始5分钟后开始滴加90℃的混合液B1'及混合液C1'。混合液C1'自滴加开始起为120分钟时结束滴加,混合液A1'及混合液B1'在混合液C1'的滴加结束后10分钟后(自混合液A1'的滴加开始起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,馏去溶媒,获得含硅酮的共聚物(2)。

[0334] 利用GPC测定所获得的含硅酮的共聚物(2)的分子量,结果重量平均分子量(Mw)为38,000。

[0335] 另外,根据原料放入比,含硅酮的共聚物(2)中的具有硅酮链的聚合性不饱和单量体的含有比例为10质量%。

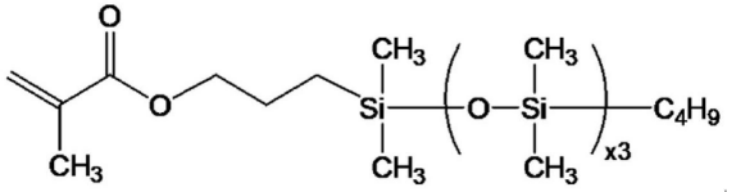
[0336] 利用GPC测定所获得的含硅酮的共聚物(2)的分子量,结果重量平均分子量(Mw)为17,000。

[0337] 另外,根据原料放入比,含硅酮的共聚物(2)中的具有硅酮链的聚合性不饱和单量体的含有比例为67质量%。

[0338] 比较例2:含硅酮的共聚物(3)的合成

[0339] 分别制备混合有甲基丙烯酸1-金刚烷基酯45.0g、下述式所表示的作为市售品的具有聚硅氧烷键的单甲基丙烯酸酯化合物55.0g及作为溶媒的乙酸丁酯70.0g的混合液A2'、以及混合有作为聚合引发剂的叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯3.0g及作为溶媒的乙酸丁酯63.3g的混合液B2'。

[0340] [化20]

[0341] 

[0342] (x3的数量平均值为10)

[0343] 在包括搅拌装置、温度计、冷却管、滴加装置的玻璃烧瓶中,放入作为溶媒的乙酸丁酯100.0g,在氮气流下一边搅拌一边升温至90℃。

[0344] 向所述烧瓶中历时120分钟滴加90℃的混合液A2',历时140分钟滴加90℃的混合液B2'。滴加结束后,在90℃下搅拌5小时。反应结束后,加入乙酸丁酯166.7g,获得包含20质量%的含硅酮的共聚物(3)的乙酸丁酯溶液。

[0345] 利用GPC测定所获得的含硅酮的共聚物(3)的分子量,结果重量平均分子量(Mw)为15,000。

[0346] 另外,根据原料放入比,含硅酮的共聚物(3)中的具有硅酮链的聚合性不饱和单量体的含有比例为55质量%。

[0347] [涂膜的成膜以及评价]

[0348] 关于实施例及比较例中合成的含硅酮的共聚物(1)~含硅酮的共聚物(3),形成涂膜,对调平性及颜料升华异物抑制性进行评价。

[0349] (1)调平性

[0350] 使用各例中合成的含硅酮的共聚物,以如下方式将涂膜成膜。

[0351] 将粘合剂树脂(阿克瑞迪库(ACRYDIC)ZL-295、迪爱生(DIC)股份有限公司制造)3.0g、阿罗尼斯(Aronix)M-402(东亚合成化学股份有限公司制造、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、以及以固体成分换算计为0.002g的各例中合成的含硅酮的共聚物、丙二醇单甲醚乙酸酯(Propylene Glycol monoMethyl Ether Acetate,PGMEA)8.1g混合而制备抗蚀剂组合物。

[0352] 将所获得的抗蚀剂组合物3ml滴加至10cm×10cm的镀铬玻璃基板的中央部分,在转速500rpm及旋转时间30秒的条件下进行旋转涂敷后,使用加热板在110℃下加热干燥2分钟,制作涂膜。

[0353] 通过目视观察上述中所制作的涂膜,并按照下述基准进行评价。将结果示于表1。

[0354] ○:几乎未观察到涂膜不均。

[0355] △:观察到一部分涂膜不均。

[0356] ×:在整体观测到涂膜不均。

[0357] (2)由颜料升华导致的涂膜表面的异物产生的抑制性

[0358] 使用各例中所制造的含硅酮的共聚物,以如下方式将包含颜料的涂膜成膜。

[0359] 将作为红色颜料的C.I.颜料红(Pigment Red)254(巴斯夫(BASF)公司制造的"伊格波尔红(IRGAPHOR RED)BT-CF")10g放入塑料瓶中,加入PGMEA 44g、迪斯帕毕克(DISPERBYK)LPN21116(毕克化学(BYK-Chemie)股份有限公司制造)12g以及直径0.3mm~0.4mm的SEPR珠,通过涂料调节器(paint conditioner)(东洋精机股份有限公司制造)分散2小时,获得红色的颜料分散液。

[0360] 接着,对所述红色的颜料分散液5.9g,加入粘合剂树脂(尤尼迪库(UNIDIC)RS20-160、迪爱生(DIC)股份有限公司制造)1.5g、作为光聚合性单体的阿罗尼斯(Aronix)M-402(东亚合成化学股份有限公司制造)0.6g、作为光聚合引发剂的艳佳固(Irgacure)#369(日本巴斯夫(BASF JAPAN)股份有限公司制造)0.05g、以固体成分换算计为0.0014g的各例的含硅酮的共聚物、及PGMEA 2.2g并进行混合,制备彩色抗蚀剂组合物。

[0361] 将所获得的彩色抗蚀剂组合物在转速1000rpm、旋转时间10秒的条件下旋转涂敷

于7cm×7cm见方的玻璃板上后,在80℃下干燥3分钟。干燥后,使用高压水银灯以50mJ/cm^2进行曝光而形成涂膜。其后,将涂膜在270℃下加热1小时后,利用数字显微镜VHX-900(基恩士(Keyence)公司制造)观察涂膜,并按照下述基准进行评价。将评价结果示于表1中。

[0362] ○:在1cm×1cm四方的涂膜中可确认到的由颜料升华导致的异物为1个以下。

[0363] △:在1cm×1cm四方的涂膜中可确认到的由颜料升华导致的异物平均为2个~9个。

[0364] ×:在1cm×1cm四方的涂膜中可确认到的由颜料升华导致的异物平均为10个以上。

[0365] [表1]

[0366]

	实施例 1	比较例 1	比较例 2
含硅酮的共聚物	(1)	(2)	(3)
涂布性	○	○	○
由颜料升华导致的涂膜表面的异物产生的抑制性	○	×	×

[0367] 可知包含本发明的含硅酮的共聚物作为调平剂的实施例1的涂膜的涂布性优异,且也无涂膜表面的由颜料升华导致的异物产生。另一方面,在含硅酮的共聚物的重量平均分子量与实施例1相比大、且聚合性单量体中不具有包含环状烃骨架的基的比较例1中,在涂膜的表面产生了由涂膜中的颜料的升华导致的异物。同样地,在比较例2中,也在涂膜的表面产生了由涂膜中的颜料的升华导致的异物。