

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0157636
(43) 공개일자 2024년11월01일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 293/00 (2006.01) C09D 153/00 (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) C09D 7/47 (2018.01)
G03F 7/075 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08F 293/005 (2013.01)
C09D 153/00 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7022724</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년02월02일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년07월08일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/003306</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/171186
국제공개일자 2023년09월14일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-035076 2022년03월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시쿠 사카시타 3초메 35-58</p> <p>(72) 발명자
후지와라 류타
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내
우에노 준페이
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12 디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내</p> <p>(74) 대리인
문두현</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 화합물, 당해 화합물의 제조 방법, 레벨링제, 코팅 조성물, 레지스트 조성물 및 물품**(57) 요약**

도막에 높은 평활성과 핀 불균일 억제 효과를 부여하는 레벨링제로서 기능할 수 있는 화합물을 제공한다. 구체적으로는, 실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 중합체 블록을 갖는 화합물로서, 중량 평균 분자량과 수평균 분자량과의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.0~2.0의 범위인 화합물.

(52) CPC특허분류

C09D 201/00 (2013.01)

C09D 7/47 (2018.01)

G03F 7/0757 (2013.01)

명세서

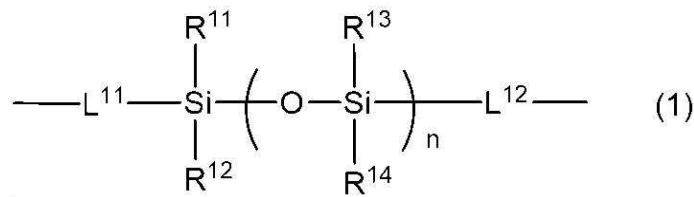
청구범위

청구항 1

실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 중합체 블록을 갖는 화합물로서,
 중량 평균 분자량과 수평균 분자량과의 비인 분산도(Mw/Mn)가 1.0~2.0의 범위인 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 실리콘쇄가 하기 식(1)으로 표시되는 실리콘쇄인 화합물.



(상기 식(1) 중,

R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 페닐기이다.

L¹¹ 및 L¹²는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기 또는 단결합이다.

n은 정수이다)

청구항 3

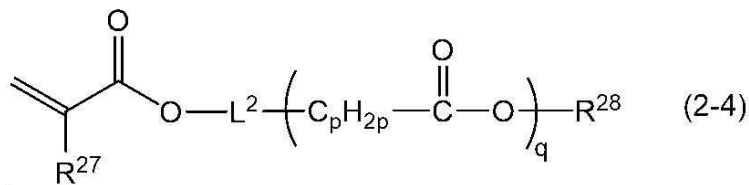
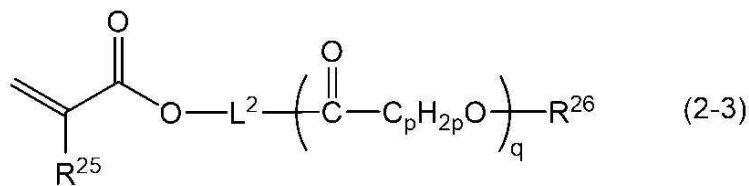
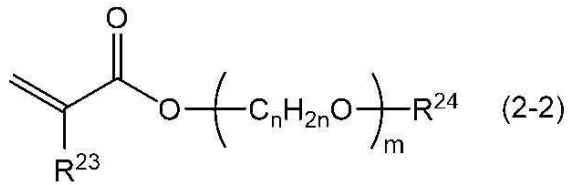
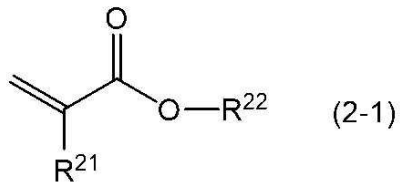
제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합성 단량체가, 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 탄소 원자수 6~18의 방향족기, 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기 및 폴리에스테르쇄를 포함하는 기에서 선택되는 1 이상을 갖는 중합성 단량체(2)인 화합물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합성 단량체가, 하기 식(2-1)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 화합물.



(상기 식(2-1), (2-2), (2-3) 및 (2-4) 중,

R^{21} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{22} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,

R^{23} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{24} 은 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,

R^{25} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{26} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,

R^{27} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{28} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,

L^2 는 2가의 유기기 또는 단결합이고,

n 은 1~4의 범위의 정수이고, m 은 1~200의 범위의 정수이고, p 는 1~10의 범위의 정수이고, q 는 1~100의 범위의 정수이다)

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합성 단량체로서, 상기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 상기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 실리콘쇄의 수평균 분자량이 1,000~15,000의 범위에 있는 화합물.

청구항 7

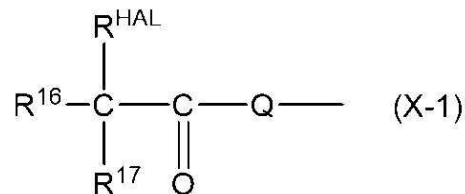
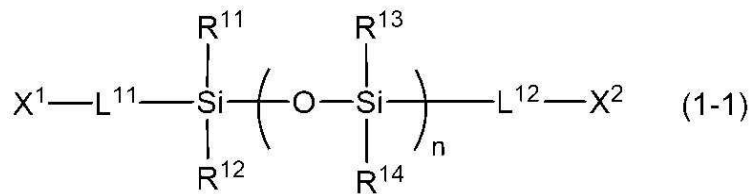
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
 화합물 전체에 차지하는 상기 실리콘쇄의 비율이 5~70질량%의 범위인 화합물.

청구항 8

실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)과, 중합성 단량체(2)를 포함하는 반응계 내에 있어서, 상기 화합물(1)로부터 라디칼을 생성시키고, 상기 화합물(1)의 양말단에 상기 중합성 단량체(2)를 리빙 라디칼 중합시키는, 실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
 상기 화합물(1)이, 하기 식(X-1)으로 표시되는 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 하기 식(1-1)으로 표시되는 화합물인 화합물의 제조 방법.



(상기 식(1-1) 및 (X-1) 중,

R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 페닐기이고,

L^{11} 및 L^{12} 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기 또는 단결합이고,

n 은 정수이고,

X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 상기 식(X-1)으로 표시되는 라디칼 생성능을 갖는 관능기이고,

R^{HAL} 은, 할로젠 원자이고,

R^{16} 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고,

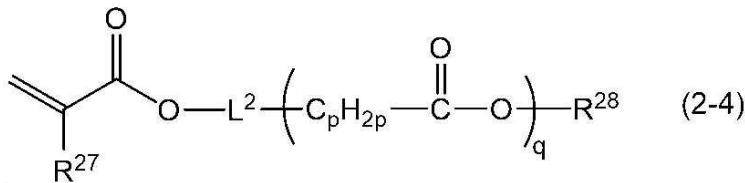
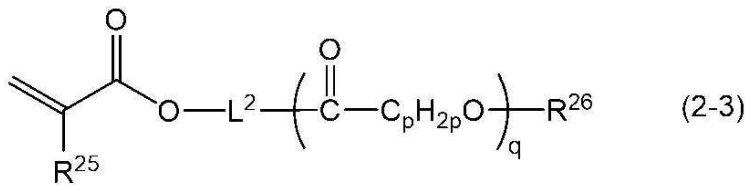
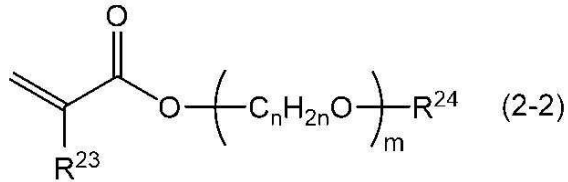
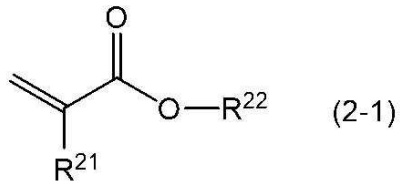
Q 는, 산소 원자 또는 황 원자이다)

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 중합성 단량체(2)가, 하기 식(2-1)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-

3)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 화합물의 제조 방법.



(상기 식(2-1), (2-2), (2-3) 및 (2-4) 중,

R^{21} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{22} 는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,

R^{23} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{24} 는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,

R^{25} 는 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{26} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,

R^{27} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

R^{28} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,

L^2 는 2가의 유기기 또는 단결합이고,

n 은 1~4의 범위의 정수이고, m 은 1~200의 범위의 정수이고, p 는 1~10의 범위의 정수이고, q 는 1~100의 범위의 정수이다)

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 리빙 라디칼 중합이, 상기 화합물(1)을 중합개시제로 하고, 추가로 천이 금속 화합물 및 상기 천이 금속과

배위 결합 가능한 배위자를 갖는 화합물의 존재 하에서 행하는 원자 이동형 라디칼 중합인 화합물의 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화합물인 레벨링제.

청구항 13

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 코팅 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 레지스트 조성물.

청구항 15

제13항에 기재된 코팅 조성물 또는 제14항에 기재된 레지스트 조성물을 경화해서 이루어지는 경화물.

청구항 16

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 화합물을 포함하는 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 화합물, 당해 화합물의 제조 방법, 레벨링제, 코팅 조성물, 레지스트 조성물 및 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 레벨링제는, 도료 조성물, 레지스트 조성물 등의 코팅 조성물을 도공해서 얻어지는 도막의 시싱(cissing)이나 불균일을 개선하는 첨가제이다.

[0003] 구체적으로는, 코팅 조성물에 레벨링제를 첨가함으로써, 도막 표면에 레벨링제가 배향하고 도막의 표면 장력을 저하시켜서, 얻어지는 도막을 평활화하는 작용이 얻어진다. 표면이 평활화한 도막에서는, 시싱이나 불균일의 발생을 개선할 수 있다.

[0004] 레벨링제의 용도는 다양하고, 예를 들면, 액정 디스플레이용의 컬러 필터의 제작에 사용하는 컬러 레지스트 조성물에도 사용된다.

[0005] 컬러 필터의 제조에는, 일반적으로 유리 기판 상에 컬러 레지스트 조성물을 스핀 코팅, 슬릿 코팅 등의 도포 방법에 의해서 도포하고, 건조 후의 도막을 마스크를 사용해서 노광, 이어서, 현상해서 착색 패턴을 형성시키는 공정을 포함한다. 이 때에 도막의 평활성이 양호하지 않고 막두께에 불균일이 있는 경우나, 도포 불균일, 시싱 등이 있는 경우는, 화소의 색불균일이 발생할 우려가 있다.

[0006] 레벨링제를 컬러 레지스트 조성물에 첨가함으로써, 얻어지는 도막의 평활성은 향상해서, 적(R), 녹(G), 청(B)의 화소, 및, 이들 화소 간에 형성된 블랙 매트릭스(BM)의 표면이 높은 평활성을 나타낼 수 있고, 색 불균일이 적은 컬러 필터로 할 수 있다.

[0007] 이와 같은 도막에 평활성을 가져오는 레벨링제로서, 실리콘계 중합체의 레벨링제가 제안되어 있다(특허문헌 1 및 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본국 특개2018-199765호 공보
 (특허문헌 0002) 일본국 특개2002-179991호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상술한 대로, 레벨링제를 함유하는 코팅 조성물을 기재 상에 도포한 도막은, 높은 평활성을 나타낼 수 있다. 이 도막은, 도막 중의 용제를 증발시키기 위해 일반적으로 감압 건조 장치 내에서 건조되지만, 당해 건조 장치 챔버 내에서는 지지 핀에 지지되어서 기재 상의 도막은 건조된다. 이 때, 지지 핀과 기재가 당접(當接)하는 부분과, 그것 이외의 부분에서 온도차가 생겨서, 건조 속도의 차에 의한 핀 불균일(건조 불균일)이 생기는 문제가 있었다. 이 핀 불균일은 레벨링제를 첨가한 경우에도 해결하는 것이 곤란했다.
- [0010] 또한, 근래의 코팅 조성물에서는, 불순물 뿐아니라, 레벨링제 등의 첨가제의 양도 줄이려는 요구가 있어서, 소량(예를 들면, 고형분의 0.1질량% 이하)이어도 필요한 레벨링 효과를 나타낼 수 있는 레벨링제가 요구되고 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 도막에 높은 평활성과 핀 불균일 억제 효과를 부여하는 레벨링제로서 기능할 수 있는 화합물을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 소량의 첨가여도 도막에 높은 평활성을 부여할 수 있고, 또한, 핀 불균일 억제 효과도 얻어지는 레벨링제를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 도막에 높은 평활성과 핀 불균일 억제 효과를 부여할 수 있는 코팅 조성물 및 레지스트 조성물을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 높은 평활성을 갖고, 핀 불균일도 억제된 경화물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 중합체 블록을 갖는 화합물로서, 분산도가 특정의 범위에 있는 화합물이면, 도막에 높은 평활성과 핀 불균일 억제 효과를 부여하는 것을 알아내서, 본 발명을 완성시켰다.
- [0016] 즉, 본 발명은, 실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의해서, 도막에 높은 평활성과 핀 불균일 억제 효과를 부여하는 레벨링제로서 기능하는 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 대해서 설명한다. 본 발명은, 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 적의 변경을 가해서 실시할 수 있다.
- [0019] 또, 본원 명세서에 있어서, 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 한쪽 또는 양쪽을 말한다.
- [0020] [화합물]
- [0021] 본 발명의 화합물은, 실리콘쇄의 양말단에 각각 중합성 단량체의 중합체 블록을 갖는 화합물이고, 중량 평균 분자량과 수평균 분자량과의 비인 분산도(M_w/M_n)가 1.0~2.0의 범위이다.
- [0022] 여기서 「실리콘쇄의 양말단」이란, 실리콘쇄의 주쇄(실리콘쇄를 구성하는 분자쇄 중, 가장 긴 분자쇄)의 양말단을 의미한다.
- [0023] 본 발명의 화합물은, 분산도(M_w/M_n)가 1.0~2.0의 범위로서, 분자량의 불균일이 적은 화합물이기 때문에, 종래의 분산도가 높은 화합물과 비교해서, 상대적으로, 레벨링 효과에 적합한 분자량의 비율이 높아진다. 그것에 의해서, 종래이면 효과 발현을 위해 첨가량을 요하는 것이, 저첨가량으로 효과를 발현할 수 있다는 특성이 얻어진다.
- [0024] 상기 실리콘쇄의 수평균 분자량은 예를 들면, 100~50,000의 범위이고, 바람직하게는 500~20,000의 범위이고, 보

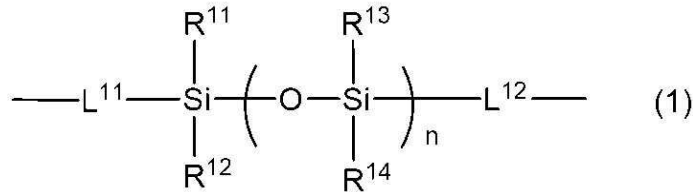
다 바람직하게는 1,000~15,000의 범위이고, 더 바람직하게는 1,000~10,000의 범위이다.

[0025] 실리콘쇄의 수평균 분자량은 ²⁹Si NMR 분석에 의해서 측정할 수 있다.

[0026] 상기 실리콘쇄의 비율은, 예를 들면, 1~95질량%의 범위이고, 바람직하게는 5~70질량%의 범위이고, 보다 바람직하게는 10~65질량%의 범위이고, 더 바람직하게는 20~60질량%의 범위이다.

[0027] 여기서, 실리콘쇄의 비율이란, 본 발명의 화합물의 질량을 기준으로 한 값(실리콘쇄의 질량/화합물의 질량)이다. 실리콘쇄의 비율은, 제조시의 원료의 투입비로부터 산출되는 값이고, 본 발명의 화합물의 제조에 사용하는 실리콘 화합물과 중합성 단량체의 원료 투입비에 의해서 조정할 수 있다.

[0028] 본 발명의 화합물이 갖는 실리콘쇄는, 바람직하게는 하기 식(1)으로 표시되는 실리콘쇄이다.



[0029]
[0030] (상기 식(1) 중,

[0031] R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 페닐기이다.

[0032] L¹¹ 및 L¹²는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기 또는 단결합이다.

[0033] n은 정수이다)

[0034] R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴의 탄소 원자수 1~18의 알킬기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~6의 알킬기이고, 보다 바람직하게는 메틸기이다.

[0035] n이 2 이상의 정수인 경우, 복수의 R¹³은 서로 동일해도 상이해도 되고, 복수의 R¹⁴는 서로 동일해도 상이해도 된다.

[0036] n의 수평균은, 바람직하게는 5~300의 범위의 정수이고, 보다 바람직하게는 10~250의 범위의 정수이고, 더 바람직하게는 10~200의 범위의 정수이고, 가장 바람직하게는 40~150의 범위의 정수이다.

[0037] L¹¹ 및 L¹²의 2가의 유기기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기이다.

[0038] L¹¹ 및 L¹²의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기, n-부틸렌기, n-펜틸렌기, n-헥실렌기, n-헵틸렌기, n-옥틸렌기, n-노닐렌기, n-데실렌기, n-도데실렌기, 이소프로필렌기, 2-메틸프로필렌기, 2-메틸헥실렌기, 테트라메틸에틸렌기 등을 들 수 있다.

[0039] L¹¹ 및 L¹²의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~15의 알킬렌기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~5의 알킬렌기이고, 더 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, n-프로필렌기 또는 이소프로필렌기이다.

[0040] L¹¹ 및 L¹²의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기는, 예를 들면, 상기 알킬렌기 중의 하나 이상의 -CH₂-가 -O-로 치환된 기이다.

[0041] L¹¹ 및 L¹²의 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~15의 알킬렌옥시기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~8의 알킬렌옥시기이고, 더 바람직하게는 메틸렌옥시기, 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기, 옥시트리메틸렌기, 부틸렌옥시기, 옥시테트라메틸렌기, 펜틸렌옥시기, 헵틸렌옥시기 또는 옥틸렌옥시기이다.

[0042] L¹¹ 및 L¹²의 2가의 유기기가, 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기인 경우, 이

들 2가의 유기기는, -CH₂-의 일부가 카르보닐 결합(-C(=O)-), 에스테르 결합(-C(=O)O-), 아마이드 결합(-C(=O)-NH-), 페닐렌기로 치환되어 있어도 된다.

[0043] L¹¹ 및 L¹²의 2가의 유기기가, 탄소 원자수 1~50의 알킬렌기 또는 탄소 원자수 1~50의 알킬렌옥시기인 경우, 탄소 원자에 추가로 수산기 등이 치환해 있어도 된다.

[0044] 상기 식(1)에 있어서, L¹¹ 및 L¹²가 갖는 결합수는, 중합성 단량체의 중합체 블록과 직접 또는 연결기를 개재해서 결합하는 결합수이다.

[0045] 본 발명의 화합물이 갖는 중합성 단량체의 중합체 블록에 대해서, 「중합성 단량체」란, 중합성 불포화기를 갖는 화합물이라는 의미이고, 「중합체 블록」이란, 상기 중합성 단량체 유래의 반복 구조로 이루어지는 세그먼트를 의미한다.

[0046] 상기 중합성 불포화기로서는, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기, (메타)아크릴로일아미노기, 비닐에테르기, 알릴기, 스티릴기, 말레이미드기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 원료의 입수 용이성이나 중합 반응성이 양호한 점에서, (메타)아크릴로일기, (메타)아크릴로일옥시기가 바람직하다.

[0047] 본 발명의 화합물이 갖는 중합성 단량체의 중합체 블록은, 코팅 조성물의 베이스 폴리머에 대해서 상용성을 나타낼 수 있는 중합성 단량체(2)의 중합체 블록이면 바람직하다.

[0048] 중합성 단량체(2)는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 탄소 원자수 6~18의 방향족기, 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기 및 폴리에스테르쇄를 포함하는 기에서 선택되는 1 이상을 갖는 중합성 단량체이다.

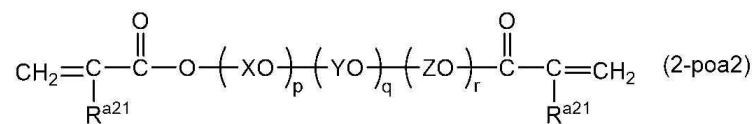
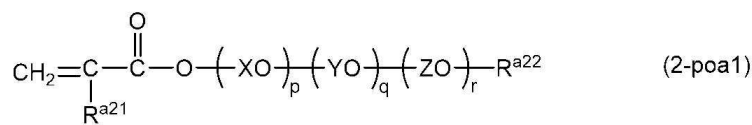
[0049] 중합성 단량체(2)가 갖는 탄소 원자수 1~18의 알킬기는, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 및 환상 알킬기 중 어느 것이어도 되고, 구체예로서 메틸기, 에틸기, 노르말프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, t-부틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-옥틸기, 헥사데실기 등을 들 수 있다.

[0050] 중합성 단량체(2)가 갖는 탄소 원자수 1~18의 알킬기는, 바람직하게는 탄소 원자수 1~6의 알킬기이다.

[0051] 중합성 단량체(2)가 갖는 탄소 원자수 6~18의 방향족기로서, 페닐기, 나프틸기, 안트라센-1-일기, 페난트렌-1-일기 등을 들 수 있다.

[0052] 중합성 단량체(2)가 갖는 (폴리)옥시알킬렌쇄를 포함하는 기란, 옥시알킬렌의 반복 부분을 포함하는 1가의 기 또는 옥시알킬렌의 반복 부분을 포함하는 2가의 연결기이다.

[0053] 중합성 단량체(2)가 갖는 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일기인 경우, (폴리)옥시알킬렌쇄를 포함하는 기를 갖는 중합성 단량체는, 예를 들면, 하기 식(2-poa1) 또는 (2-poa2)으로 표시되는 화합물이고, 바람직하게는 상기 식(2-poa1)으로 표시되는 화합물이다.



[0054] [0055] (상기 식(2-poa1) 및 (2-poa2) 중,

[0056] R^{a21}은, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0057] R^{a22}는, 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이다.

[0058] p는 0 이상의 정수이고, q는 0 이상의 정수이고, r은 0 이상의 정수이고, p+q+r은 1 이상의 정수이다.

[0059] X, Y 및 Z는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬렌기이다)

[0060] 상기 식(2-poa1) 및 (2-poa2)에 있어서, -(XO)_p-(YO)_q-(ZO)_r-R^{a22}로 표시되는 기 및 -(XO)_p-(YO)_q-(ZO)_r-로 표시

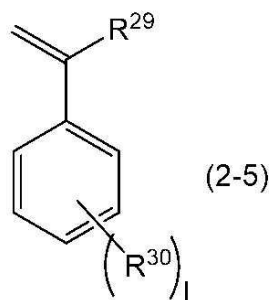
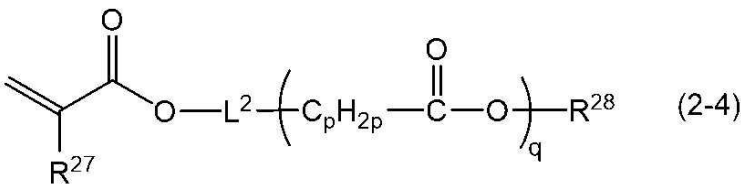
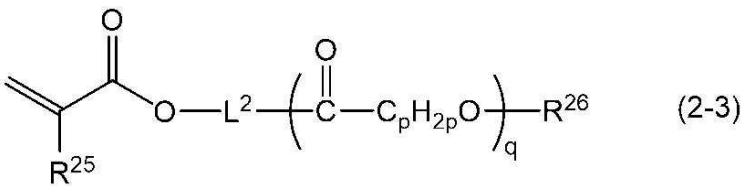
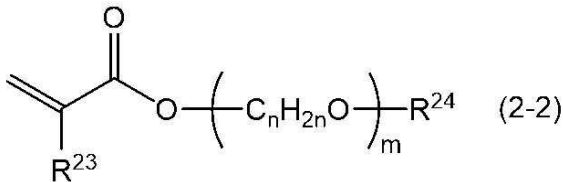
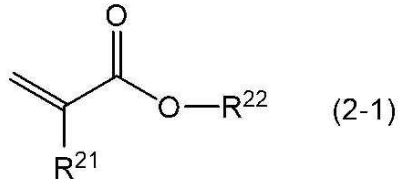
되는 기가, (폴리)옥시알킬렌쇄를 포함하는 기에 대응한다.

- [0061] 상기 식(2-poa1) 및 (2-poa2)에 있어서, X, Y 및 Z의 탄소 원자수 1-6의 알킬렌기는, 바람직하게는 탄소 원자수 2-4의 알킬렌기이다.
- [0062] 탄소 원자수 1-18의 알킬기를 갖고, 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, s-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-펜틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 탄소 원자수가 1~18인 알킬에스테르; 디시클로펜타닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 아다만틸(메타)아크릴레이트, 디메틸아다만틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산의 탄소 원자수 1~18의 가교 환상 알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0063] 탄소 원자수 7~18의 페닐알킬기 또는 탄소 원자수 7~18의 페녹시알킬기를 갖고, 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 벤질(메타)아크릴레이트, 페녹시메틸(메타)아크릴레이트, 2-페녹시에틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0064] 탄소 원자수 1~18의 알킬기를 갖고, 중합성 불포화기가 비닐에테르기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, n-프로필비닐에테르, 이소프로필비닐에테르, n-부틸비닐에테르, 이소부틸비닐에테르, tert-부틸비닐에테르, n-펜틸비닐에테르, n-헥실비닐에테르, n-옥틸비닐에테르, n-도데실비닐에테르, 2-에틸헥실비닐에테르, 시클로헥실비닐에테르 등의 알킬비닐에테르; 시클로알킬비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0065] 탄소 원자수 6~18의 방향족기를 갖는 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌 등을 들 수 있다.
- [0066] 탄소 원자수 1~18의 알킬기를 갖고, 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일아미노기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디에틸아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, 디아세톤아크릴아미드, 아크로일모르폴린 등을 들 수 있다.
- [0067] 탄소 원자수 1~18의 알킬기를 갖고, 중합성 불포화기가 말레이미드기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 메틸말레이미드, 에틸말레이미드, 프로필말레이미드, 부틸말레이미드, 헥실말레이미드, 옥틸말레이미드, 도데실말레이미드, 스테아릴말레이미드, 시클로헥실말레이미드 등을 들 수 있다.
- [0068] 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기를 갖고, 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일기인 중합성 단량체(2)로서는, 예를 들면, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리트리메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜·프로필렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜·테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜·폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜·테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜·폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜·1,2-부틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜·폴리1,2-부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜·폴리1,2-부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜·1,2-부틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리(테트라에틸렌글리콜·1,2-부틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리테트라에틸렌글리콜·폴리1,2-부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리1,2-부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜·트리메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜·폴리트리메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜·트리메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리(트리메틸렌글리콜·테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리트리메틸렌글리콜·폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리(1,2-부틸렌글리콜·트리메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리1,2-부틸렌글리콜·폴리트리메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 폴리(1,2-부틸렌글리콜·테트라메틸렌글리콜)모노(메타)아크릴레이트, 폴리1,2-부틸렌글리콜·폴리테트라메틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0069] 또, 상기 「폴리(에틸렌글리콜·프로필렌글리콜)」은, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜과의 랜덤 공중합물을 의미하고, 「폴리에틸렌글리콜·폴리프로필렌글리콜」은, 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜과의 블록 공중합물을 의미한다.

[0070] 중합성 단량체(2)는, 바람직하게는 하기 식(2-1)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-3)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-4)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(2-5)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 하기 식(2-1)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 하기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 하기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이다.

[0071] 이들 화합물은, 본 발명의 중합체를 레벨링제로서 사용하는 경우에, 높은 상용성을 나타낼 수 있다.



[0072] .
 [0073] (상기 식(2-1), (2-2), (2-3), (2-4) 및 (2-5) 중,

[0074] R^{21} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

[0075] R^{22} 는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,

[0076] R^{23} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,

- [0077] R^{24} 는 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~18의 알킬기이고,
- [0078] R^{25} 는 수소 원자 또는 메틸기이고,
- [0079] R^{26} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,
- [0080] R^{27} 은 수소 원자 또는 메틸기이고,
- [0081] R^{28} 은 탄소 원자수 1~18의 알킬기, 또는 탄소 원자수 1~18의 에테르 결합을 갖는 알킬기이고,
- [0082] L^2 는 2개의 유기기 또는 단결합이고,
- [0083] R^{29} 는 수소 원자 또는 메틸기이고,
- [0084] R^{30} 은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자수 1~6의 알콕시기이고,
- [0085] n은 1~4의 범위의 정수이고, m은 1~200의 범위의 정수이고, p는 1~10의 범위의 정수이고, q는 1~100의 범위의 정수이고, l은 0~5의 범위의 정수이다)
- [0086] 상기 식(2-2)에 있어서, 괄호 내의 m개의 n은 서로 동일해도 상이해도 된다.
- [0087] 상기 식(2-3)에 있어서, 괄호 내의 q개의 p는 서로 동일해도 상이해도 된다.
- [0088] 상기 식(2-4)에 있어서, 괄호 내의 q개의 p는 서로 동일해도 상이해도 된다.
- [0089] 상기 식(2-3) 및 (2-4)의 L^2 의 2개의 유기기는, L^{11} 의 2개의 유기기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0090] 중합성 단량체(2)는, 상기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 상기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하면 바람직하다.
- [0091] 중합성 단량체(2)로서 상기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 상기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-4)으로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 경우에 있어서, 중합성 단량체(2)의 전량에 대해서 상기 식(2-2)으로 표시되는 화합물, 상기 식(2-3)으로 표시되는 화합물 및 상기 식(2-4)의 합계량이 50질량% 이상이면 바람직하다.
- [0092] 중합성 단량체(2)는, 공지의 방법에 의해서 제조할 수 있다.
- [0093] 또한, 중합성 단량체(2)는, 시판품을 사용해도 된다. 예를 들면, 폴리옥시알킬렌쇄를 포함하는 기를 갖고, 중합성 불포화기가 (메타)아크릴로일기인 중합성 단량체(2)의 시판품으로서, 신나카무라가가쿠고교가부시키가이샤제의 「NK에스테르 M-20G」, 「NK에스테르 M-40G」, 「NK에스테르 M-90G」, 「NK에스테르 M-230G」, 「NK에스테르 AM-90G」, 「NK에스테르 AMP-10G」, 「NK에스테르 AMP-20G」, 「NK에스테르 AMP-60G」, 니치유 가부시키가이샤제의 「브렌마 PE-90」, 「브렌마 PE-200」, 「브렌마 PE-350」, 「브렌마 PME-100」, 「브렌마 PME-200」, 「브렌마 PME-400」, 「브렌마 PME-4000」, 「브렌마 PP-1000」, 「브렌마 PP-500」, 「브렌마 PP-800」, 「브렌마 70PEP-350B」, 「브렌마 55PET-800」, 「브렌마 50POEP-800B」, 「브렌마 10PPB-500B」, 「브렌마 NKH-5050」, 「브렌마 AP-400」, 「브렌마 AE-350」, 가부시키가이샤 다이셀제의 프락셀 F 시리즈, 오사카유키가가쿠고교 가부시키가이샤제의 비스코트 시리즈 등을 들 수 있다.
- [0094] 본 발명의 화합물이 갖는 중합성 단량체의 중합체 블록에 대해서, 중합체 블록을 구성하는 중합성 단량체는 1종 단독이어도 되고, 2종 이상이어도 된다.
- [0095] 또한, 중합체 블록이 2종 이상의 중합성 단량체의 공중합체인 경우, 당해 공중합체의 중합 형식은 특히 한정되지 않고, 서로 구조가 상이한 2종 이상의 중합성 단량체의 랜덤 공중합체여도 되고, 서로 구조가 상이한 2종 이상의 중합성 단량체의 블록 공중합체여도 된다.
- [0096] 본 발명의 화합물의 수평균 분자량(M_n)은, 바람직하게는 1,000~200,000의 범위이고, 보다 바람직하게는 1,500~50,000의 범위이고, 더 바람직하게는 2,000~20,000의 범위이다.
- [0097] 본 발명의 화합물의 중량 평균 분자량(M_w)은, 바람직하게는 1,000~400,000의 범위이고, 보다 바람직하게는 2,000~100,000의 범위이고, 더 바람직하게는 4,000~40,000의 범위이다.

[0098] 본 발명의 화합물의 수평균 분자량(Mn) 및 중량 평균 분자량(Mw)의 값은, 실시예에 기재된 방법에 의해서 측정한다.

[0099] 본 발명의 화합물의 분산도(Mw/Mn)는, 1.0~2.0의 범위이고, 바람직하게는 1.0~1.8의 범위이고, 보다 바람직하게는 1.0~1.6의 범위이다.

[0100] 분산도를 상기 범위로 하기 위해서는, 화합물의 제조에 후술하는 리빙 라디칼 중합의 실시가 필요하고, 소위, 프리 라디칼 중합에서는 분산도를 상기 범위로 할 수는 없다.

[0101] [화합물의 제조 방법]

[0102] 본 발명의 화합물은, 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)과, 중합성 단량체(2)를 포함하는 반응계 내에 있어서, 상기 화합물(1)로부터 라디칼을 생성시키고, 상기 화합물(1)의 양말단에 상기 중합성 단량체(2)를 리빙 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다.

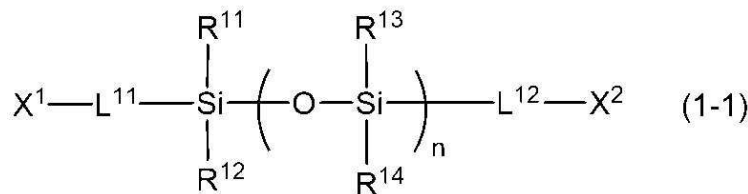
[0103] 화합물(1)이 갖는 실리콘쇄의 수평균 분자량은 예를 들면, 100~50,000의 범위이고, 바람직하게는 500~20,000의 범위이고, 보다 바람직하게는 1,000~15,000의 범위이고, 더 바람직하게는 1,000~10,000의 범위이다.

[0104] 화합물(1)이 갖는 라디칼 생성능을 갖는 관능기로서는, 할로젠 원자를 갖는 유기기, 알킬텔루륨기를 갖는 유기기, 디티오에스테르기를 갖는 유기기, 퍼옥시드기를 갖는 유기기, 아조기를 갖는 유기기 등을 들 수 있다.

[0105] 합성의 용이성, 중합 제어의 용이성, 적용할 수 있는 중합성 단량체의 다양성의 관점에서, 화합물(1)이 갖는 라디칼 생성능을 갖는 관능기는, 할로젠 원자를 갖는 유기기이면 바람직하다.

[0106] 상기 할로젠 원자를 갖는 유기기로서는, 예를 들면, 2-브로모-2-메틸프로피오닐옥시기, 2-브로모-프로피오닐옥시기, 파라클로로실포닐벤조일옥시기 등을 포함하는 유기기를 들 수 있다.

[0107] 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)은, 바람직하게는 하기 식(1-1)으로 표시되는 화합물이다.



[0108] .
 [0109] (상기 식(1-1) 중,

[0110] R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~18의 알킬기 또는 페닐기이다.

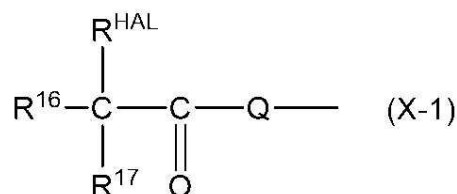
[0111] L^{11} 및 L^{12} 는, 각각 독립적으로, 2가의 유기기 또는 단결합이다.

[0112] n은 정수이다.

[0113] X^1 및 X^2 는, 각각 독립적으로, 라디칼 생성능을 갖는 관능기이다)

[0114] 상기 식(1-1)에 있어서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , L^{11} , L^{12} 및 n의 바람직한 태양은, 상기 식(1)의 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , L^{11} , L^{12} 및 n의 바람직한 태양과 동일하다.

[0115] 상기 식(1-1)에 있어서, X^1 및 X^2 의 라디칼 생성능을 갖는 관능기는, 예를 들면, 할로젠 원자를 갖는 관능기이고, 바람직하게는 하기 식(X-1)으로 표시되는 관능기이다.



[0116] .

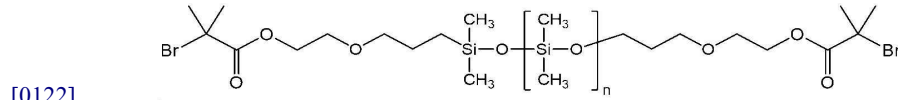
[0117] (상기 식(X-1) 중,

[0118] R^{HAL} 은, 할로젠 원자이다.

[0119] R^{16} 및 R^{17} 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1~6의 알킬기이다.

[0120] Q는, 산소 원자 또는 황 원자이다)

[0121] 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)의 구체예로서는, 하기 화합물을 들 수 있다.



[0123] (식 중, n은 정수이다)

[0124] 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)은, 공지 방법에 의해서 제조할 수 있다.

[0125] 본 발명의 화합물의 제조 방법에 사용하는 중합성 단량체(2)는, 본 발명의 화합물에서 설명한 중합성 단량체(2)와 동일하고, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0126] 본 발명의 화합물의 제조에 사용하는 반응 원료는, 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1) 및 중합성 단량체(2)에만 한정되지 않고, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 화합물(1) 및 중합성 단량체(2) 이외의 기타 모노머를 사용해도 된다.

[0127] 상기 기타 모노머로서는, 히드록시알킬(메타)아크릴레이트, 파라비닐벤조산, N-페닐말레이미드 등을 들 수 있다. 반응 원료인 상기 기타 모노머는 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0128] 실리콘쇄의 양말단에 라디칼 생성능을 갖는 관능기를 갖는 화합물(1)과 중합성 단량체(2)의 투입비는 특히 한정되지 않지만, 중량비(화합물(1)/중합성 단량체(2))로, 예를 들면, 1/99~99/1이고, 바람직하게는 5/95~80/20이고, 보다 바람직하게는 10/90~70/30이다.

[0129] 상기 리빙 라디칼 중합은, 활성 중합 말단이 원자 또는 원자단에 의해서 보호된 도먼트종이 가역적으로 라디칼을 발생시켜서 모노머와 반응함으로써 성장 반응이 진행하고, 제1 모노머가 소비되어도 성장 말단이 활성을 잃지 않고, 축차적으로 추가되는 제2 모노머와 반응해서 블록 폴리머를 얻을 수 있다. 이와 같은 리빙 라디칼 중합의 예로서는, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), 가역적 부가-개열형(開裂型) 라디칼 중합(RAFT), 니트록시드를 개재하는 라디칼 중합(NMP), 유기 텔루르를 사용하는 라디칼 중합(TERP) 등을 들 수 있다. 이들 중, 어느 방법을 사용하는지는 특히 제약은 없지만, 제어의 용이성 등에서 ATRP가 바람직하다. ATRP는, 유기 할로겐화물 또는 할로겐화설포닐 화합물 등을 중합개시제로 하고, 천이 금속 화합물과 배위자로 이루어지는 금속 착체가 촉매로서 중합된다.

[0130] 본 발명의 화합물의 제조 방법에서는, 화합물(1)이 중합개시제로서 기능할 수 있고, 화합물(1)에 중합성 단량체(2)를 리빙 라디칼 중합시킬 수 있다.

[0131] ATRP에서 사용할 수 있는 천이 금속 화합물은, $M^{n+}X_n$ 으로 표시되는 것이다.

[0132] $M^{n+}X_n$ 으로 표시되는 천이 금속 화합물의 천이 금속 M^{n+} 으로서는, 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^+ 및 Ag^{2+} 로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다.

[0133] $M^{n+}X_n$ 으로 표시되는 천이 금속 화합물의 X는, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1~6의 알콕시기, $(SO_4)_{1/2}$, $(PO_4)_{1/3}$, $(HPO_4)_{1/2}$, (H_2PO_4) , 트리플레이트, 헥사플루오로포스페이트, 메탄설포네이트, 아릴설포네이트(바람직하게는 벤젠설포네이트 또는 톨루엔설포네이트), SeR^{11} , CN 및 $R^{12}COO$ 로 이루어지는 군에서 선택할 수 있다. 여기서, R^{11} 은, 아릴기, 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~20(바람직하게는 탄소 원자수 1~10)의 알킬기를 나타내고, R^{12} 는,

수소 원자, 할로젠으로 1~5회(호적하게는 불소 혹은 염소로 1~3회) 치환되어 있어도 되는 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자수 1~6의 알킬기(바람직하게는 메틸기)를 나타낸다.

- [0134] M_n^{+} 으로 표시되는 천이 금속 화합물의 n은, 금속 상의 형식 전하를 나타내며, 0~7의 정수이다.
- [0135] 상기 천이 금속 화합물의 천이 금속에 배위 결합 가능한 배위자 화합물로서는, 천이 금속과 σ 결합을 개재해서 배위할 수 있는 하나 이상의 질소 원자, 산소 원자, 인 원자 또는 황 원자를 포함하는 배위자를 갖는 화합물, 천이 금속과 π 결합을 개재해서 배위할 수 있는 둘 이상의 탄소 원자를 포함하는 배위자를 갖는 화합물, 천이 금속과 μ 결합 또는 η 결합을 개재해서 배위할 수 있는 배위자를 갖는 화합물을 들 수 있다.
- [0136] 상기 천이 금속 착체로서는 특히 한정되지 않지만, 바람직한 것으로서, 7, 8, 9, 10, 11족의 천이 금속 착체가, 더 바람직한 것으로서, 0가의 구리, 1가의 구리, 2가의 루테튬, 2가의 철 또는 2가의 니켈의 착체를 들 수 있다.
- [0137] ATRP에서 사용할 수 있는 촉매의 구체예로서는, 중심 금속이 구리인 경우는 2,2'-비피리딘 및 그 유도체, 1,10-페난트롤린 및 그 유도체, 테트라메틸에틸렌디아민, 펜타메틸디에틸렌트리아민, 헥사메틸트리스(2-아미노에틸)아민, 트리스[2-(디메틸아미노)에틸]아민, 트리스(2-피리딜메틸)아민 등의 폴리아민 등의 배위자와의 착체를 들 수 있다. 또한, 2가의 루테튬 착체로서는, 디클로로트리스(트리페닐포스핀)루테튬, 디클로로트리스(트리부틸포스핀)루테튬, 디클로로(시클로옥타디엔)루테튬, 디클로로벤젠루테튬, 디클로로-p-시멘루테튬, 디클로로(노르보르나디엔)루테튬, 시스-디클로로비스(2,2'-비피리딘)루테튬, 디클로로트리스(1,10-페난트롤린)루테튬, 카르보닐 클로로히드리트리스(트리페닐포스핀)루테튬 등을 들 수 있다. 추가로 2가의 철 착체로서는, 비스트리페닐포스핀 착체, 트리아자시클로노난 착체 등을 들 수 있다.
- [0138] 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)은 상기에 한정되지 않고, 상기 이외의 ATRP로도 실시할 수 있다. 예를 들면, 「Macromol. Rapid. Commun. 2018, 1800616」에 기재된 AGET ATRP, ARGET ATRP, ICAR ATRP 등도 채용할 수 있다.
- [0139] 리빙 라디칼 중합에 있어서는, 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0140] 리빙 라디칼 중합에서 사용하는 용매로서는, 예를 들면, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트 등의 에스테르계 용매; 디이소프로필에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용매; 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로젠계 용매; 톨루엔, 자일렌, 아니솔 등의 방향족계 용매; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤계 용매; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올계 용매; 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 등의 비(非)프로톤성 극성 용매 등을 들 수 있다.
- [0141] 상기 용매는, 1종 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0142] 상기 리빙 라디칼 중합시의 중합 온도는, 실온 내지 120℃의 범위가 바람직하다.
- [0143] 본 발명의 화합물을 리빙 라디칼 중합에 의해서 제조하는 경우에 있어서, 얻어지는 화합물 중에, 중합에서 사용한 천이 금속 화합물에 기인하는 금속이 잔류하는 경우가 있다. 얻어지는 중합체 중에 잔류한 금속은, 중합 종료 후에 활성 알루미늄 등을 사용해서 제거하면 좋다.
- [0144] [코팅 조성물]
- [0145] 본 발명의 화합물은, 코팅 조성물의 레벨링제로서 호적하게 사용할 수 있고, 본 발명의 코팅 조성물은 본 발명의 화합물을 포함한다. 본 발명의 화합물은 불소 원자를 포함하지 않는 불소 원자 프리(free)의 레벨링제로 할 수 있으므로, 환경에 대한 축적성이 낮은 환경 부하가 작은 레벨링제이다.
- [0146] 본 발명의 코팅 조성물이 포함하는 본 발명의 화합물의 함유량은, 베이스 수지의 종류, 도공 방법, 목적으로 하는 막두께 등에 따라서 상이하지만, 코팅 조성물의 고형분 100질량부에 대해서 예를 들면, 0.001~10질량부의 범위이고, 바람직하게는 0.01~5질량부의 범위이고, 보다 바람직하게는 0.02~2질량부의 범위이고, 더 바람직하게는 0.02~1질량부의 범위이다.
- [0147] 본 발명의 화합물은 소량이어도 레벨링 효과를 나타낼 수 있고, 도공시의 거품 발생 등 불량 발생을 억제할 수 있다.
- [0148] 본 발명의 코팅 조성물의 용도는 특히 한정되지 않고, 레벨링성이 요구되는 용도이면 어떠한 용도에도 사용할 수 있다. 본 발명의 코팅 조성물은, 예를 들면, 각종 도료 조성물이나 감광성 수지 조성물로서 사용할 수

있다.

- [0149] 본 발명의 코팅 조성물을 도료용 조성물로 하는 경우, 당해 도료용 조성물로서는, 예를 들면, 석유 수지 도료, 셀락 도료, 로진계 도료, 셀룰로오스계 도료, 고무계 도료, 칠 도료, 캐슈 수지 도료, 유성 비이클 도료 등의 천연 수지를 사용한 도료; 페놀 수지 도료, 알키드 수지 도료, 불포화 폴리에스테르 수지 도료, 아미노 수지 도료, 에폭시 수지 도료, 비닐 수지 도료, 아크릴 수지 도료, 폴리우레탄 수지 도료, 실리콘 수지 도료, 불소 수지 도료 등의 합성 수지를 사용한 도료 등을 들 수 있다.
- [0150] 상기 도료용 조성물에 본 발명의 화합물을 첨가함으로써, 얻어지는 도막에 평활성을 부여할 수 있다.
- [0151] 도료용 조성물 중에는 필요에 따라서, 안료, 염료, 카본 등의 착색제; 실리카, 산화티타늄, 산화아연, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화칼슘, 탄산칼슘 등의 무기 분말; 고급 지방산, 폴리아크릴 수지, 폴리에틸렌 등의 유기 미분말; 내광성 향상제, 내후성 향상제, 내열성 향상제, 산화 방지제, 증점제, 침강 방지제 등의 각종 첨가제를 적의 첨가하는 것이 가능하다.
- [0152] 본 발명의 코팅 조성물의 코팅 방법에 대해서는, 공지 공용의 코팅 방법이면 어느 방법도 사용할 수 있고, 예를 들면, 슬릿 코터, 슬릿&스핀 코터, 스핀 코터, 롤 코터, 정전 도장, 바 코터, 그라비아 코터, 다이 코터, 나이프 코터, 잉크젯, 딥핑 도포, 스프레이 도포, 샤워 코팅, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 반전 도공 등의 방법을 들 수 있다.
- [0153] 감광성 수지 조성물은, 가시광, 자외광 등의 광을 조사함으로써 수지의 용해성, 점도, 투명도, 굴절률, 전도도, 이온 투과성 등의 물성이 변화하는 것이다.
- [0154] 감광성 수지 조성물 중에서도, 레지스트 조성물(포토 레지스트 조성물, 컬러 필터용의 컬러 레지스트 조성물 등)은, 고도의 레벨링성이 요구된다. 레지스트 조성물은, 통상, 스핀 코팅에 의해서, 실리콘 웨이퍼 상 또는 각종 금속을 증착한 유리 기판 상에 두께가 1~2 μ m 정도가 되도록 도포된다. 이 때, 도포막 두께가 흔들리거나, 도포 불균일이 발생하거나 하면, 패턴의 직선성이나 재현성이 저하해서, 목적으로 하는 정도(精度)를 갖는 레지스트 패턴이 얻어지지 않는다는 문제가 생긴다. 또한, 이들 문제 이외에도 적하 흔적, 전체 불균일, 중심부에 비교해서 엣지부가 막후화하는 비드 현상 등의 다양한 레벨링에 관여하는 문제도 있다.
- [0155] 본 발명의 코팅 조성물은, 본 발명의 화합물이 고도의 레벨링성을 발휘해서 균일한 도막(경화물)을 형성할 수 있기 때문에, 레지스트 조성물로서 사용한 경우에 상기와 같은 문제를 해결할 수 있다.
- [0156] 본 발명의 코팅 조성물을 포토 레지스트 조성물로 하는 경우, 당해 포토 레지스트 조성물은 본 발명의 화합물 외에 알칼리 가용성 수지, 방사선 감응성 물질(감광성 물질), 용매 등을 포함한다.
- [0157] 포토 레지스트 조성물이 포함하는 알칼리 가용성 수지란, 레지스트의 패턴화시에 사용하는 현상액인 알칼리성 용액에 대해서 가용인 수지이다.
- [0158] 알칼리 가용성 수지로서는, 예를 들면, 페놀, 크레졸, 자일레놀, 레조르시놀, 플로로글리시놀, 하이드로퀴논 등의 방향족 히드록시 화합물 유도체와 포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드 등의 알데히드 화합물을 축합해서 얻어지는 노블락 수지; o-비닐페놀, m-비닐페놀, p-비닐페놀, α -메틸비닐페놀 등의 비닐페놀 화합물 유도체의 중합체 또는 공중합체; 아크릴산, 메타크릴산, 히드록시에틸(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산계 중합체 또는 공중합체; 폴리비닐알코올; 이들 각종 수지의 수산기의 일부를 개재해서 퀴논디아지드기, 나프토퀴논아지드기, 방향족 아지드기, 방향족 신나모일기 등의 방사선 감응성기를 도입한 변성 수지; 분자 중에 카르복시산, 설폰산 등의 산성기를 포함하는 우레탄 수지 등을 들 수 있다.
- [0159] 이들 알칼리 가용성 수지는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0160] 포토 레지스트 조성물이 포함하는 방사선 감응성 물질이란, 자외선, 원자외선, 엑시머 레이저광, X선, 전자선, 이온선, 분자선, γ 선 등의 에너지선을 조사함으로써, 알칼리 가용성 수지의 현상액에 대한 용해성을 변화시키는 물질이다.
- [0161] 방사선 감응성 물질로서는, 예를 들면, 퀴논디아지드계 화합물, 디아조계 화합물, 아지드계 화합물, 오늄염 화합물, 할로젠화 유기 화합물, 할로젠화 유기 화합물과 유기 금속 화합물과의 혼합물, 유기산에스테르 화합물, 유기산아미드 화합물, 유기산아미드 화합물, 폴리(올레핀설폰) 화합물 등을 들 수 있다.
- [0162] 상기 퀴논디아지드계 화합물로서는, 예를 들면, 1,2-벤조퀴논아지드-4-설폰산에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설폰산에스테르, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설폰산에스테르, 2,1-나프토퀴논디아지드-4-설폰산에스테르,

2,1-나프토퀴논디아지드-5-설펜산에스테르, 기타, 1,2-벤조퀴논아지드-4-설펜산클로라이드, 1,2-나프토퀴논디아지드-4-설펜산클로라이드, 1,2-나프토퀴논디아지드-5-설펜산클로라이드, 2,1-나프토퀴논디아지드-4-설펜산클로라이드, 2,1-나프토퀴논디아지드-5-설펜산클로라이드 등의 퀴논디아지드 유도체의 설펜산클로라이드 등을 들 수 있다.

[0163] 상기 디아조계 화합물로서는, 예를 들면, p-디아조디페닐아민과 포름알데히드 또는 아세트알데히드와의 축합물의 염, 헥사플루오로인산염, 테트라플루오로붕산염, 과염소산염 또는 과요오드산염과 상기 축합물과의 반응 생성물인 디아조 수지 무기염, USP3,300,309호 명세서에 기재되어 있는, 상기 축합물과 설펜산류와의 반응 생성물인 디아조 수지 유기염 등을 들 수 있다.

[0164] 상기 아지드계 화합물로서는, 예를 들면, 아지드칼콘산, 디아지드벤잘메틸시클로hex산은류, 아지드신나밀리덴아세토펜뉴류, 방향족 아지드 화합물, 방향족 디아지드 화합물 등을 들 수 있다.

[0165] 상기 할로젠화 유기 화합물로서는, 예를 들면, 할로젠 함유 옥사디아조계 화합물, 할로젠 함유 트리아진계 화합물, 할로젠 함유 아세토펜계 화합물, 할로젠 함유 벤조페논계 화합물, 할로젠 함유 설펜사이드계 화합물, 할로젠 함유 설펜계 화합물, 할로젠 함유 티아졸계 화합물, 할로젠 함유 옥사졸계 화합물, 할로젠 함유 트리졸계 화합물, 할로젠 함유 2-피론계 화합물, 할로젠 함유 지방족 탄화수소계 화합물, 할로젠 함유 방향족 탄화수소계 화합물, 할로젠 함유 헤테로 환상 화합물, 설펜일할라이드계 화합물 등을 들 수 있다.

[0166] 상기 외에, 트리스(2,3-디브로모프로필)포스페이트, 트리스(2,3-디브로모-3-클로로프로필)포스페이트, 클로로테트라브로모메탄, 헥사클로로벤젠, 헥사브로모벤젠, 헥사브로모시클로로데칸, 헥사브로모비페닐, 트리브로모페닐알틸에테르, 테트라클로로비스페놀A, 테트라브로모비스페놀A, 비스(브로모에틸에테르)테트라브로모비스페놀A, 비스(클로로에틸에테르)테트라클로로비스페놀A, 트리스(2,3-디브로모프로필)이소시아누레이트, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디브로모페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시에톡시-3,5-디브로모페닐)프로판 등의 할로젠계 난연제로서 사용되고 있는 화합물, 디클로로페닐트리클로로에탄 등의 유기 클로로계 농약으로서 사용되고 있는 화합물 등도 할로젠화 유기 화합물로서 예시된다.

[0167] 상기 유기산에스테르로서는, 예를 들면, 카르복시산에스테르, 설펜산에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 상기 유기산아미드로서는, 카르복시산아미드, 설펜산아미드 등을 들 수 있다. 또한, 유기산이미드로서는, 카르복시산이미드, 설펜산이미드 등을 들 수 있다.

[0168] 방사선 감응성 물질은, 1종 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 병용해도 된다.

[0169] 포토 레지스트 조성물에 있어서, 방사선 감응성 물질의 함유량은, 알칼리 가용성 수지 100질량부에 대해서 10~200질량부의 범위가 바람직하고, 50~150질량부의 범위가 보다 바람직하다.

[0170] 포토 레지스트 조성물용의 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로hex산온, 시클로펜탄온, 시클로헥산온, 2-헥탄온, 메틸이소부틸케톤, 부티로락톤 등의 케톤류; 메탄올, 에탄올, n-프로필알코올, iso-프로필알코올, n-부틸알코올, iso-부틸알코올, tert-부틸알코올, 펜탄올, 헥탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 디옥산 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르 등의 알코올에테르류; 포름산에틸, 포름산프로필, 포름산부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산부틸, 부티르산프로필, 젯산에틸, 젯산부틸 등의 에스테르류, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산프로필, 2-옥시프로피온산부틸, 2-메톡시프로피온산메틸, 2-메톡시프로피온산에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 2-메톡시프로피온산부틸 등의 모노카르복시산에스테르류; 셀로솔브아세테이트, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 프로필셀로솔브아세테이트, 부틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브에스테르류; 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜메틸에틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 트리클로로에틸렌, 프레온 용제, HCFC, HFC 등의 할로젠화탄화수소류; 퍼플로로옥탄과 같은 완전불소화 용제류, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족류; 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 극성 용제를 들 수 있다.

[0171] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0172] 본 발명의 코팅 조성물을 컬러 레지스트 조성물로 하는 경우, 당해 컬러 레지스트 조성물은 본 발명의 화합물 외에 알칼리 가용성 수지, 중합성 화합물, 착색제 등을 포함한다.
- [0173] 컬러 레지스트가 포함하는 알칼리 가용성 수지로서는, 상술의 포토 레지스트 조성물이 포함하는 알칼리 가용성 수지와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0174] 컬러 레지스트 조성물이 포함하는 중합성 화합물이란, 예를 들면, 자외선 등의 활성 에너지선 조사에 의해서 중합 또는 가교 반응 가능한 광중합성 관능기를 갖는 화합물이다.
- [0175] 상기의 중합성 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 등의 불포화 카르복시산, 모노히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 방향족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르, 불포화 카르복시산과 다가 카르복시산 및 상술의 지방족 폴리히드록시 화합물, 방향족 폴리히드록시 화합물 등의 다가 히드록시 화합물과의 에스테르화 반응에 의해서 얻어지는 에스테르, 폴리이소시아네이트 화합물과 (메타)아크릴로일기 함유 히드록시 화합물을 반응시킨 우레탄 골격을 갖는 중합성 화합물, 산기를 갖는 중합성 화합물 등을 들 수 있다.
- [0176] 중합성 화합물은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0177] 상기 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올에탄트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 글리세롤(메타)아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산 에스테르를 들 수 있다.
- [0178] 또한, 이들 아크릴레이트의 (메타)아크릴산의 부분을, 이타콘산으로 대신한 이타콘산에스테르, 크로톤산으로 대신한 크로톤산에스테르, 혹은, 말레산으로 대신한 말레산에스테르 등도 들 수 있다.
- [0179] 상기 방향족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논디(메타)아크릴레이트, 레조르신디(메타)아크릴레이트, 피로갈롤트리(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0180] 불포화 카르복시산, 다가 카르복시산 및 다가 히드록시 화합물의 에스테르화 반응에 의해서 얻어지는 에스테르는, 단일물이어도, 혼합물이어도 된다. 이와 같은 에스테르로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산, 프탈산 및 에틸렌글리콜로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 말레산 및 디에틸렌글리콜로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 테레프탈산 및 펜타에리트리톨로부터 얻어지는 에스테르, (메타)아크릴산, 아디프산, 부탄디올 및 글리세린으로부터 얻어지는 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0181] 상기 폴리이소시아네이트 화합물과 (메타)아크릴로일기 함유 히드록시 화합물을 반응시킨 우레탄 골격을 갖는 중합성 화합물로서는, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 지방족 디이소시아네이트; 시클로헥산디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트 등의 지환식 디이소시아네이트; 톨릴렌디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트 등의 방향족 디이소시아네이트와, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-히드록시 [1,1,1-트리(메타)아크릴로일옥시메틸] 프로판 등의 (메타)아크릴로일기를 갖는 히드록시 화합물과의 반응물을 들 수 있다.
- [0182] 상기 산기를 갖는 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 폴리히드록시 화합물과 불포화 카르복시산과의 에스테르이고, 지방족 폴리히드록시 화합물의 미반응의 수산기에 비방향족 카르복시산무수물을 반응시켜서 산기를 갖게 한 다관능 중합성 화합물이 바람직하다. 당해 다관능 중합성 화합물의 조제에 사용하는 지방족 폴리히드록시 화합물로서는 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨이 바람직하다.
- [0183] 상기 다관능 중합성 화합물의 산가는, 현상성, 경화성 등이 양호해지는 점에서, 0.1~40의 범위가 바람직하고, 5~30의 범위가 보다 바람직하다. 산기를 갖는 다관능 중합성 화합물을 2종 이상 병용하는 경우, 및 산기를 갖는 다관능 중합성 화합물과 산기를 갖지 않는 다관능 중합성 화합물을 병용하는 경우에는, 중합성 화합물의 혼합물의 산가가 상기의 범위 내가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0184] 상기 산기를 갖는 중합성 화합물의 구체예로서는, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트의 숙신산에스테르를 주성분으로 하는 혼합물을 들 수 있고, 당해 혼합물은 아로닉스 TO-1382(도아고세이가부시키가이샤제)로서 시판되고 있다.

- [0185] 상기 이외의 중합성 화합물로서, 에틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 (메타)아크릴아미드; 프탈산디알릴 등의 알릴에스테르; 디비닐프탈레이트 등의 비닐기를 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0186] 컬러 레지스트 조성물에 있어서, 중합성 화합물의 함유량은, 컬러 레지스트 조성물 전 고형분 중의 5~80질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~70질량%의 범위인 것이 보다 바람직하고, 20~50질량%의 범위인 것이 더 바람직하다.
- [0187] 컬러 레지스트 조성물의 착색제로서는, 착색이 가능한 것이면 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 안료여도 되고, 염료여도 된다.
- [0188] 안료는 유기 안료, 무기 안료 중 어느 것이어도 사용할 수 있다. 상기 유기 안료로서는, 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료, 황색 안료, 자색 안료, 오렌지 안료, 브라운 안료 등의 각 색상의 안료를 사용할 수 있다. 또한, 유기 안료의 화학 구조로서는, 예를 들면, 아조계, 프탈로시아닌계, 퀴나크리돈계, 벤즈이미다졸론계, 이소인돌리논계, 디옥사진계, 인단트렌계, 페릴렌계 등을 들 수 있다. 또한, 상기 무기 안료로서는, 예를 들면, 황산바륨, 황산납, 산화티타늄, 황색납, 벵갈라, 산화크롬 등을 들 수 있다.
- [0189] 또, 하기의 「C.I.」는, 컬러 인덱스를 의미한다.
- [0190] 상기 적색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 레드 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 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 레드 48:1, 122, 168, 177, 202, 206, 207, 209, 224, 242 또는 254가 바람직하고, C.I. 피그먼트 레드 177, 209, 224 또는 254이 보다 바람직하다.
- [0191] 상기 녹색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 그린 1, 2, 4, 7, 8, 10, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 26, 36, 45, 48, 50, 51, 54, 55, 58 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 그린 7, 36 또는 58이 바람직하다.
- [0192] 상기 청색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 블루 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 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 또는 15:6이 바람직하고, C.I. 피그먼트 블루 15:6이 보다 바람직하다.
- [0193] 상기 황색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 옐로우 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 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 117, 129, 138, 139, 150, 154, 155, 180 또는 185가 바람직하고, C.I. 피그먼트 옐로우 83, 138, 139, 150 또는 180이 보다 바람직하다.
- [0194] 상기 자색 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 바이올렛 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 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 바이올렛 19 또는 23이 바람직하고, C.I. 피그먼트 바이올렛 23이 보다 바람직하다.
- [0195] 상기 오렌지 안료로서는, 예를 들면, C.I. 피그먼트 오렌지 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 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, C.I. 피그먼트 오렌지 38 또는 71이 바람직하다.
- [0196] 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치에 사용하는 컬러 필터의 3원색의 각 화소는, 적(R), 녹(G), 청(B)이기 때

문에, 상기 적색 안료, 녹색 안료 및 청색 안료를 주성분으로 해서, 색재현성을 향상하는 목적으로, 황색, 자색, 오렌지 등의 색의 유기 안료를 색상 조정으로서 사용해도 된다.

- [0197] 상기 유기 안료의 평균 입경은, 컬러 액정 표시 장치 및 유기 EL 표시 장치의 휘도를 높이기 위해, 1 μ m 이하가 바람직하고, 0.5 μ m 이하가 보다 바람직하고, 0.3 μ m 이하가 더 바람직하다. 이들 평균 입경이 되도록, 유기 안료를 분산 처리해서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0198] 상기 유기 안료의 평균 일차 입경은, 100nm 이하가 바람직하고, 50nm 이하가 보다 바람직하고, 40nm 이하가 더 바람직하고, 10~30nm의 범위가 특히 바람직하다.
- [0199] 또, 유기 안료의 평균 입경은, 동적 광산란식의 입도 분포계로 측정된 것이고, 예를 들면, 닛키소가부시키가이샤제의 나노트랙(Nanotrak) 입도 분포 측정 장치 「UPA-EX150」, 「UPA-EX250」 등으로 측정할 수 있다.
- [0200] 컬러 레지스트 조성물을 블랙 매트릭스(BM)의 형성에 사용하는 경우의 착색제로서는, 흑색이면 특히 한정되는 것은 아니지만, 카본블랙, 램프블랙, 아세틸렌블랙, 본블랙, 썬블랙, 채널블랙, 퍼네스블랙, 흑연, 철흑, 티타늄블랙 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 차광률, 화상 특성의 관점에서 카본블랙, 티타늄블랙이 바람직하다.
- [0201] 또한, 2종 이상의 유기 안료를 혼합해서, 혼색에 의해서 흑색으로 한 조합이어도 상관없다.
- [0202] 상기 카본블랙의 시판품으로서는, 예를 들면, 미쓰비시가부시키가이샤제의 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 등을 들 수 있고, 예보닉테구사제 팬주식회사제의 Printex3, Printex30P, Printex30, Printex300P, Printex40, Printex45, Printex55, Printex60, Printex75, Printex80, Printex85, Printex90, Printex A, Printex L, Printex G, Printex P, Printex U, Printex V, Printex G, SpecialBlack550, SpecialBlack350, SpecialBlack250, SpecialBlack100, SpecialBlack6, SpecialBlack5, SpecialBlack4, ColorBlackFW1, ColorBlackFW2, ColorBlackFW2V, ColorBlackFW18, ColorBlackFW18, ColorBlackFW200, ColorBlackS160, ColorBlackS170 등을 들 수 있고, 캐보트재팬주식회사제의 Monarch120, Monarch280, Monarch460, Monarch800, Monarch880, Monarch900, Monarch1000, Monarch1100, Monarch1300, Monarch1400, Monarch4630, REGAL99, REGAL99R, REGAL415, REGAL415R, REGAL250, REGAL250R, REGAL330, REGAL400R, REGAL55R0, REGAL660R, BLACKPEARLS480, PEARLS130, VULCANXC72R, ELFTEX-8 등을 들 수 있고, 콜롬비안카본사제의 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 등을 들 수 있다.
- [0203] 상기의 카본블랙 중에서도, 컬러 필터의 블랙 매트릭스에 요구되는 높은 광학 농도 및 높은 표면 저장률을 갖는 것으로서, 수지로 피복된 카본블랙이 바람직하다.
- [0204] 상기 티타늄블랙의 시판품으로서는, 예를 들면, 미쓰비시머터리얼가부시키가이샤제의 티타늄블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C 등을 들 수 있다.
- [0205] 블랙 매트릭스(BM)의 형성에 사용하는 경우의 착색제로서, 2종 이상의 유기 안료를 혼합해서, 혼색에 의해서 흑색으로 해도 되고, 적색, 녹색 및 청색의 삼색의 안료를 혼합한 흑색 안료를 들 수 있다.
- [0206] 흑색 안료를 조제하기 위해 혼합 사용 가능한 색재로서는, 빅토리아 퓨어 블루(C.I. 42595), 아우라민 O(C.I. 41000), 카틸론 브릴리언트 플라빈(베이직 13), 로다민 6GCP(C.I. 45160), 로다민 B(C.I. 45170), 사프란인 OK70:100(C.I. 50240), 에리오그라우신 X(C.I. 42080), No.120/리오놀 옐로우(C.I. 21090), 리오놀 옐로우 GRO(C.I. 21090), 시무라 패스트 옐로우 8GF(C.I. 21105), 벤지딘 옐로우 4T-564D(C.I. 21095), 시무라 패스트 레드 4015(C.I. 12355), 리오놀 레드 7B4401(C.I. 15850), 패스토젠 블루 TGR-L(C.I. 74160), 리오놀 블루 SM(C.I. 26150), 리오놀 블루 ES(C.I. 피그먼트 블루15:6), 리오노겐 레드 GD(C.I. 피그먼트 레드 168), 리오놀 그린 2YS(C.I. 피그먼트 그린 36) 등을 들 수 있다.
- [0207] 흑색 안료를 조제하기 위해 혼합 사용 가능한 기타 색재로서는, 예를 들면, C.I. 황색 안료 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166, C.I. 오렌지 안료 36, 43, 51, 55, 59, 61, C.I.

적색 안료 9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240, C.I. 바이올렛 안료 19, 23, 29, 30, 37, 40, 50, C.I. 청색 안료 15, 15:1, 15:4, 22, 60, 64, C.I. 녹색 안료 7, C.I. 브라운 안료 23, 25, 26 등을 들 수 있다.

- [0208] 흑색 안료로서 카본블랙을 사용하는 경우, 카본블랙의 평균 일차 입경은 0.01~0.08 μm 의 범위가 바람직하고, 현상성이 양호한 점에서 0.02~0.05 μm 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0209] 카본블랙은, 입자 형상이 유기 안료 등과 상이하고, 1차 입자가 서로 응착한 스트럭처로 불리는 상태로 존재하고, 또한, 후처리에 의해서 입자 표면에 미세한 세공을 형성시키는 경우가 있다. 따라서, 카본블랙의 입자 형상을 나타내기 위해, 일반적으로는, 상기 유기 안료와 동일한 방법에 의해 구해지는 1차 입자의 평균 입경 외에, DBP 흡수량(JIS K6221)과 BET법에 의한 비표면적(JIS K6217)을 측정해서 스트럭처나 세공량의 지표로 하는 것이 바람직하다.
- [0210] 카본블랙의 디부틸프탈산(이하, 「DBP」로 약기한다) 흡수량은, 40~100 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 의 범위가 바람직하고, 분산성·현상성이 양호한 점에서 50~80 $\text{cm}^3/100\text{g}$ 의 범위가 보다 바람직하다. 카본블랙의 BET법에 의한 비표면적은 50~120 m^2/g 의 범위가 바람직하고, 분산 안정성이 양호한 점에서 60~95 m^2/g 의 범위가 보다 바람직하다.
- [0211] 컬러 레지스트 조성물에 착색제로서의 염료로서는, 예를 들면, 아조계 염료, 안트라퀴논계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 퀴논이민계 염료, 퀴놀린계 염료, 니트로계 염료, 카르보닐계 염료, 메틴계 염료 등을 들 수 있다.
- [0212] 상기 아조계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 애시드 옐로우 11, C.I. 애시드 오렌지 7, C.I. 애시드 레드 37, C.I. 애시드 레드 180, C.I. 애시드 블루 29, C.I. 다이렉트 레드 28, C.I. 다이렉트 레드 83, C.I. 다이렉트 옐로우 12, C.I. 다이렉트 오렌지 26, C.I. 다이렉트 그린 28, C.I. 다이렉트 그린 59, C.I. 리액티브 옐로우 2, C.I. 리액티브 레드 17, C.I. 리액티브 레드 120, C.I. 리액티브 블랙 5, C.I. 디스퍼스 오렌지 5, C.I. 디스퍼스 레드 58, C.I. 디스퍼스 블루 165, C.I. 베이직 블루 41, C.I. 베이직 레드 18, C.I. 모던트 레드 7, C.I. 모던트 옐로우 5, C.I. 모던트 블랙 7 등을 들 수 있다.
- [0213] 상기 안트라퀴논계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 배트 블루 4, C.I. 애시드 블루 40, C.I. 애시드 그린 25, C.I. 리액티브 블루 19, C.I. 리액티브 블루 49, C.I. 디스퍼스 레드 60, C.I. 디스퍼스 블루 56, C.I. 디스퍼스 블루 60 등을 들 수 있다.
- [0214] 상기 프탈로시아닌계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 페드 블루 5 등을 들 수 있고, 상기 퀴논이민계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 베이직 블루 3, C.I. 베이직 블루 9 등을 들 수 있고, 상기 퀴놀린계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 솔벤트 옐로우 33, C.I. 애시드 옐로우 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 64 등을 들 수 있고, 상기 니트로계 염료로서는, 예를 들면, C.I. 애시드 옐로우 1, C.I. 애시드 오렌지 3, C.I. 디스퍼스 옐로우 42 등을 들 수 있다.
- [0215] 컬러 레지스트 조성물의 착색제는, 얻어지는 도막의 내광성, 내후성 및 견뢰성이 우수하다는 점에 있어서, 안료를 사용하는 것이 바람직하지만, 색상의 조정을 행하기 위해, 필요에 따라서, 안료에 염료를 병용해도 된다.
- [0216] 컬러 레지스트 조성물에 있어서, 착색제의 함유량은, 컬러 레지스트 조성물 전 고형분 중의 1질량% 이상인 것이 바람직하고, 5~80질량%의 범위인 것이 보다 바람직하고, 5~70질량%의 범위인 것이 더 바람직하다.
- [0217] 컬러 레지스트 조성물을 컬러 필터의 적(R), 녹(G), 청(B)의 각 화소의 형성에 사용하는 경우, 컬러 레지스트 조성물 중의 착색제의 함유량은, 컬러 레지스트 조성물 전 고형분 중의 5~60질량%의 범위인 것이 바람직하고, 10~50질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0218] 컬러 레지스트 조성물을 컬러 필터의 블랙 매트릭스의 형성에 사용하는 경우, 컬러 레지스트 조성물 중의 착색제의 함유량은, 컬러 레지스트 조성물 전 고형분 중의 20~80질량%의 범위인 것이 바람직하고, 30~70질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0219] 컬러 레지스트 조성물에 있어서, 착색제가 안료인 경우는, 분산제를 사용해서 안료를 유기 용제 중에서 분산시켜서 조제한 안료 분산액으로서 사용하면 바람직하다.
- [0220] 상기 분산제로서는, 계면활성제; 안료의 중간체 혹은 유도체; 염료의 중간체 혹은 유도체; 폴리아미드계 수지, 폴리아우레탄계 수지, 폴리에스테르계 수지, 아크릴계 수지 등의 수지형 분산제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 질소 원자를 갖는 그래프트 공중합체, 질소 원자를 갖는 아크릴계 블록 공중합체, 우레탄 수지 분산제 등이 바람직하다. 이들 분산제는, 질소 원자를 갖고 있기 때문에, 질소 원자가 안료 표면에 대해서 친화성

을 갖고, 질소 원자 이외의 부분이 매질에 대한 친화성을 높임으로써, 분산 안정성이 향상한다.

- [0221] 이들 분산제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0222] 상기 분산제의 시판품으로서, BASF제의 「에프카」 시리즈(「에프카 46」 등); 빅케미·재팬가부시킴이샤제의 「Disperbyk」 시리즈, 「BYK」 시리즈(「BYK-160」, 「BYK-161」, 「BYK-2001」 등); 니혼루브리콜가부시킴이샤제의 「솔스퍼스」 시리즈; 신에즈가가쿠교가부시킴이샤제의 「KP」 시리즈, 교에이샤가가쿠가부시킴이샤제의 「폴리플로우」 시리즈; 구스모도가세이 가부시킴이샤제의 「디스파론」 시리즈; 아지노모토 파인테크노가부시킴이샤제의 「아지스파」 시리즈(「아지스파 PB-814」 등) 등을 들 수 있다.
- [0223] 상기 안료 분산액의 조제시에 사용되는 유기 용제로서는, 예를 들면, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노에틸에테르아세테이트 등의 아세트산에스테르계 용제; 에톡시프로피오네이트 등의 프로피오네이트계 용제; 톨루엔, 자일렌, 메톡시벤젠 등의 방향족계 용제; 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 에테르계 용제; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤계 용제; 헥산 등의 지방족 탄화수소계 용제; N,N-디메틸포름아미드, γ -부티로락탐, N-메틸-2-피롤리돈 등의 질소 화합물계 용제; γ -부티로락톤 등의 락톤계 용제; 카르바삼에스테르 등을 들 수 있다.
- [0224] 이들 용제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0225] 상기 안료 분산액의 조제 방법으로서, 착색제의 혼련 분산 공정 및 미분산 공정을 거치는 방법, 미분산 공정만으로 행하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 혼련 분산 공정에서는, 착색제, 알칼리 가용성 수지의 일부, 및 필요에 따라서 상기 분산제를 혼합하고 혼련한다. 혼련기를 사용해서 강한 전단력을 가하면서 분산함으로써 착색제를 분산할 수 있다.
- [0226] 혼련에 사용하는 기계로서는, 트윈롤(twin roll), 쓰리롤(three roll), 볼 밀, 트론밀, 디스퍼, 니더, 코니더, 호모지나이저, 블렌더, 단축 혹은 이축의 압출기 등을 들 수 있다.
- [0227] 착색제는, 상기의 혼련을 행하기 전에, 솔트밀링법 등에 의해서 입자 사이즈를 미세화해 두는 것이 바람직하다.
- [0228] 상기 미분산 공정에서는, 상기 혼련 분산 공정에서 얻어진 착색제를 포함하는 조성물에 용제를 더한 것, 또는, 착색제, 알칼리 가용성 수지, 용제 및 필요에 따라서 상기 분산제를 혼합한 것을, 유리, 지르코니아나 세라믹의 미립의 분산용 미디어와 함께 분산기를 사용해서 혼합 분산함으로써, 착색제의 입자를 일차 입자에 가까운 미소한 상태로까지 분산할 수 있다.
- [0229] 컬러 필터의 투과율, 콘트라스트 등을 향상하는 관점에서, 착색제의 일차 입자의 평균 입경은, 10~100nm인 것이 바람직하고, 10~60nm인 것이 보다 바람직하다. 또, 착색제의 평균 입경은, 동적 광산란식의 입도 분포계로 측정된 것이고, 예를 들면, 닛키소가부시킴이샤제의 나노트랙(Nanotrac) 입도 분포 측정 장치 「UPA-EX150」, 「UPA-EX250」 등으로 측정할 수 있다.
- [0230] 이상, 코팅 조성물로서, 도료용 조성물, 포토 레지스트 조성물, 컬러 레지스트 조성물을 예시했지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0231] 본 발명의 코팅 조성물의 용도의 구체예로서는, 액정 디스플레이(이하, 「LCD」로 약기한다), 플라즈마 디스플레이(이하, 「PDP」로 약기한다), 유기 EL 디스플레이(이하, 「OLED」로 약기한다), 양자 도트 디스플레이(이하, 「QDD」로 약기한다) 등의 각종 디스플레이 화면용 코트제인 안티글레어(AG: 방현) 하드 코트제, 반사 방지(LR) 코트제, 저굴절률층 코트제, 고굴절률층 코트제, 클리어 하드 코트제, 중합성 액정 코트제; LCD 등의 컬러 필터(이하, 「CF」로 약기한다)의 RGB 등의 각 화소를 형성하기 위한 컬러 레지스트, 잉크젯 잉크, 인쇄 잉크 또는 도료; LCD 등의 CF의 블랙 매트릭스, 블랙 칼럼 스페이서, 블랙 포토 스페이서를 형성하기 위한 블랙 레지스트, 잉크젯 잉크, 인쇄 잉크 또는 도료; LCD 등의 CF에 사용되는 CF 표면을 보호하는 투명 보호막용 도료; LCD의 액정 재료, 칼럼 스페이서, 포토 스페이서용 수지 조성물; LCD, PDP, OLED, QDD 등의 화소 격벽용 수지 조성물, 전극 형성용 포지티브형 포토 레지스트, 보호막, 절연막, 플라스틱 케이싱, 플라스틱 케이싱용 도료, 베젤(액자틀) 잉크; LCD의 백라이트 부재인 프리즘 시트, 광확산 필름; LCD의 액정 TFT 어레이의 유기 절연막용 도료; LCD의 내부 편광판 표면 보호 코트제; PDP의 형광체; OLED의 유기 EL 재료, 봉지재(보호막, 가스 배리어); QDD의 양자 도트 잉크, 봉지재, 보호막; 마이크로(미니) LED 디스플레이의 고굴절률 렌즈, 저굴절률 봉지, LED 화소; 반도체 제조에 사용되는 포지티브형 포토 레지스트, 화학 증폭형 포토 레지스트, 반사 방지막, 다층 재료(SOC, SOG), 하층막, 버퍼 코팅, 현상액, 린스액, 패턴 붕괴 방지제, 폴리머 잔사 제거액, 세정

제 등의 약액, 나노임프린트 이형제; 반도체 후공정 또는 프린트 배선판용의 수지 조성물(에폭시 수지, 페놀 수지, 폴리페닐렌에테르 수지, 액정 폴리머, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 비스알릴나디미드 수지, 벤즈옥사진 수지 등의 수지 조성물), 동장 적층판, 수지 부착 동박, 빌드업 필름, 패시베이션막, 층간 절연막, 플렉서블 동장 적층판, 드라이 필름 레지스트; 이미지 센서용 컬러 레지스트; 솔더 플렉스용 발액제; 적층 세라믹 콘덴서용의 분산제, 도료, 그린 시트; 리튬 이온 전지용의 양극재, 음극재, 세퍼레이터, 전해액; 자동차용의 외장용 도료, 고무, 엘라스토머, 유리, 증착재 앵커 코팅, 헤드 램프 렌즈, 고체 윤활 도료, 방열 기관, 내장용 도료, 보수용 도료; 주택 설비용의 벽지, 바닥재, 키친 부재, 배쓰룸·토일렛 부재; 인쇄물용의 잉크젯 잉크, 오프셋 인쇄용 잉크, 그라비아 인쇄용 잉크, 스크린 인쇄용 잉크, 인쇄판 제조 공정용 포토 레지스트, 평판 인쇄판(PS판)용 감광 재료, 패키지 접착제, 볼펜 잉크; 플라스틱 필름 이접착용 등의 프라이머; 섬유용 발수제; 그리스용의 비확산제; 각종 제품 또는 부품의 표면을 세정하기 위한 세정액; CD, DVD, 블루레이 디스크 등의 광학 기록 매체용 하드 코트제; 스마트폰 또는 휴대 전화용의 케이싱 또는 화면용의 도료 또는 하드 코트제; 인서트 몰드(IMD, IMF)용 전사 필름용 하드 코트제; 이형 필름; 가전의 케이싱 등의 각종 플라스틱 성형품용 도료 또는 코트제; 화장관 등의 각종 건재용 인쇄 잉크 또는 도료; 주택의 창유리용 코트제; 가구 등의 목공용 도료; 인공·합성 피혁용 코트제; 복사기, 프린터 등의 OA 기기용 고무 롤러용 코트제; 복사기, 스캐너 등의 OA 기기의 판독부의 유리용 코트제; 카메라, 비디오 카메라, 안경, 콘택트 렌즈 등의 광학 렌즈 또는 그 코트제; 손목 시계 등의 시계의 풍방, 유리용 코트제; 자동차, 철도 차량 등의 각종 차량의 윈도우용 코트제; 태양 전지용 커버 유리 또는 필름의 반사 방지막용 도료; FRP 육조용 도료 또는 코트제; 금속제 건재용 또는 가전 제품용 PCM; 포토 퍼브리케이션 공정 등의 단층, 혹은 다층 코팅 조성물 등을 들 수 있다.

[0232] 본 발명의 화합물은, 우수한 표면 장력 저하능을 갖는 점에서, 단지 레벨링성 뿐아니라, 젖음성, 침투성, 세정성, 발수성, 발유성, 방오성, 윤활성, 블로킹 방지성, 이형성의 각 기능도 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물은, 미립자를 함유하는 도료 또는 코팅제에 배합하면, 미립자의 분산성을 향상시켜서, 단지 레벨링성 뿐아니라, 미립자의 분산제로서의 기능도 기대할 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물은, 상기 코팅 조성물 외에 점착 테이프 등에 사용하는 점착제 조성물에 첨가함으로써, 단지 레벨링성 뿐아니라, 박리력의 저감, 박리력 변동의 억제, 박리 대전의 억제의 각 기능도 기대할 수 있다.

[0233] [실시예]

[0234] 이하, 실시예와 비교예에 의해서, 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0235] 또, 본 발명은 하기 실시예에 한정되지 않는다.

[0236] 실시예 및 비교예에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 측정에 기해서 폴리스티렌 환산한 값이다.

[0237] GPC의 측정 조건은 이하와 같다.

[0238] [GPC 측정 조건]

[0239] 측정 장치: 도소가부시키가이샤제 고속 GPC 장치 「HLC-8420GPC」

[0240] 칼럼: 도소가부시키가이샤제 「TSK GUARDCOLUMN SuperHZ-L」 + 도소가부시키가이샤제 「TSKgel SuperHZN-N」 + 도소가부시키가이샤제 「TSKgel SuperHZN-N」 + 도소가부시키가이샤제 「TSKgel SuperHZN-N」 + 도소가부시키가이샤제 「TSKgel SuperHZN-N」

[0241] 검출기: RI(시차굴절계)

[0242] 데이터 처리: 도소가부시키가이샤제 「EcoSEC Data Analysis 버전 1.07」

[0243] 칼럼 온도: 40℃

[0244] 전개 용매: 테트라히드로퓨란

[0245] 유속: 0.35mL/분

[0246] 측정 시료: 시료 7.5mg을 10mL의 테트라히드로퓨란에 용해하고, 얻어진 용액을 마이크로필터로 여과한 것을 측정 시료로 했다.

[0247] 시료 주입량: 20 μL

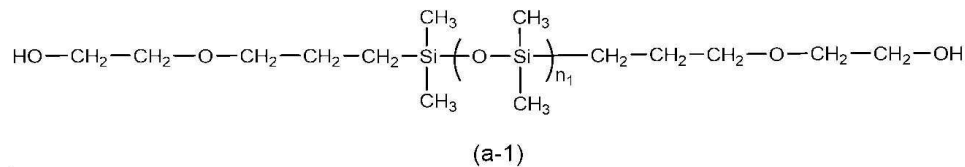
[0248] 표준 시료: 상기 「HLC-8420GPC」의 측정 매뉴얼에 준거해서, 분자량이 기지인 하기의 단분산 폴리스티렌을 사

용했다.

- [0249] (단분산 폴리스티렌)
- [0250] 도소가부시킴가이샤제 「A-300」
- [0251] 도소가부시킴가이샤제 「A-500」
- [0252] 도소가부시킴가이샤제 「A-1000」
- [0253] 도소가부시킴가이샤제 「A-2500」
- [0254] 도소가부시킴가이샤제 「A-5000」
- [0255] 도소가부시킴가이샤제 「F-1」
- [0256] 도소가부시킴가이샤제 「F-2」
- [0257] 도소가부시킴가이샤제 「F-4」
- [0258] 도소가부시킴가이샤제 「F-10」
- [0259] 도소가부시킴가이샤제 「F-20」
- [0260] 도소가부시킴가이샤제 「F-40」
- [0261] 도소가부시킴가이샤제 「F-80」
- [0262] 도소가부시킴가이샤제 「F-128」
- [0263] 도소가부시킴가이샤제 「F-288」

[0264] (실시예 1: 실리콘쇄의 양말단에 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(1)의 합성)

[0265] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 n-헵탄 35.10g과, 하기 식(a-1)으로 표시되는 양말단에 수산기를 갖는 실리콘 화합물 70.00g과, 촉매로서 트리에틸아민 9.81g을 투입하고, 플라스크 내 온도를 40℃로 승온했다.

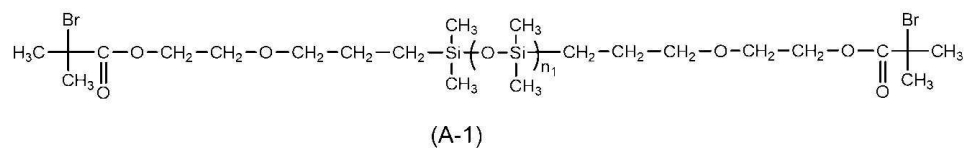


- [0266]
- [0267] (식 중, n_1 은 평균 65이다.

[0268] 실리콘쇄의 분자량(Mn)은 5,000이다)

[0269] 상기 혼합액에, 2-브로모이소부티르산브로미드 11.89g을 투입하고 실온 하 3시간 교반했다. 그 후, 이소프로필 에테르 87.73g, 10% 시트르산 수용액 105g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 시트르산 수용액층을 분리시켜서 제거했다.

[0270] 이어서, 1% 수산화나트륨 수용액 105g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 1% 수산화나트륨 수용액층을 분리시켜서 제거하고, 추가로 10% 식염수 105g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 10% 식염수층을 분리시켜서 제거했다. 그 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거함으로써, 하기 식(A-1)으로 표시되는 화합물을 얻었다.



- [0271]
- [0272] 질소 치환한 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(프로필렌글리콜의 평균 반복수 4~6) 3.10g, 및 용제로서 메틸에틸케톤 10.00g을 투입하고, 질소 기류 하에 교반하면서 60℃로 승온했다. 이어서, 촉매로서 2,2'-비피리딜 0.67g, 염화제1구리 0.19g을 투입하고, 플라스크 내를 60℃로 유지하면서 30분 교반했다. 그

후, 중합개시제로서 상기 식(A-1)으로 표시되는 화합물을 5.00g 더하고, 질소 기류 하, 60℃에서 27시간 리빙 중합을 했다.

[0273] 얻어진 반응물에, 활성 알루미늄 30g을 더하고 교반했다. 활성 알루미늄을 여과 후, 용매를 감압 증류 제거해서, 실리콘쇄의 양말단에 중합성 단량체(폴리(프로필렌글리콜)모노메타크릴레이트)의 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(1)을 얻었다.

[0274] 얻어진 화합물(1)의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw) 12,100이고, 수평균 분자량(Mn) 8,400이고, (Mw/Mn)는 1.4였다.

[0275] 또한, 화합물(1) 중의 실리콘쇄의 비율은 57질량%였다.

[0276] (실시예 2: 실리콘쇄의 양말단에 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(2)의 합성)

[0277] 질소 치환한 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(프로필렌글리콜의 평균 반복수 4~6) 9.00g, 및 용제로서 메틸에틸케톤 14.35g을 투입하고, 질소 기류 하에 교반하면서 60℃로 승온했다. 이어서, 촉매로서 2,2'-비피리딜 0.67g, 염화제1구리 0.19g을 투입하고, 플라스크 내를 60℃로 유지하면서 30분 교반했다. 그 후, 중합개시제로서 상기 식(A-1)으로 표시되는 화합물을 5.00g 더하고, 질소 기류 하, 60℃에서 54시간 리빙 중합을 했다.

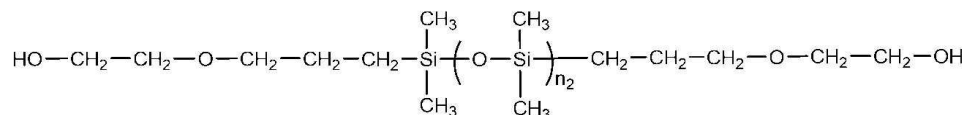
[0278] 얻어진 반응물에, 활성 알루미늄 30g을 더하고 교반했다. 활성 알루미늄을 여과 후, 용매를 감압 증류 제거해서, 실리콘쇄의 양말단에 중합성 단량체(폴리(프로필렌글리콜)모노메타크릴레이트)의 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(2)을 얻었다.

[0279] 얻어진 화합물(2)의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw) 16,300이고, 수평균 분자량(Mn) 11,200이고, (Mw/Mn)는 1.5였다.

[0280] 또한, 화합물(2) 중의 실리콘쇄의 비율은 33질량%였다.

[0281] (실시예 3: 실리콘쇄의 양말단에 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(3)의 합성)

[0282] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 n-헥산 100.00g과, 하기 식(a-2)으로 표시되는 양말단에 수산기를 갖는 실리콘 화합물 200.00g과, 촉매로서 트리에틸아민 12.45g을 투입하고, 플라스크 내 온도를 40℃로 승온했다.



(a-2)

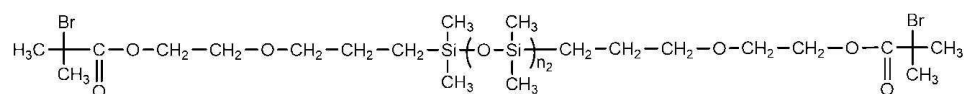
[0283]

[0284] (식 중, n_2 는 평균 130이다.

[0285] 실리콘쇄의 분자량(Mn)은 10,000이다)

[0286] 상기 혼합액에, 2-브로모이소부티르산브로미드 15.10g을 투입하고 실온 하 3시간 교반했다. 그 후, 이소프로필 에테르 250.00g, 10% 시트르산 수용액 300g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 시트르산 수용액층을 분리시켜서 제거했다. 그 후, 1% 수산화나트륨 수용액 300g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 1% 수산화나트륨 수용액층을 분리시켜서 제거하고, 추가로 10% 식염수 300g을 혼합해서 교반하고나서 정치하고, 10% 식염수층을 분리시켜서 제거했다.

[0287] 그 후, 감압 하에서 용매를 증류 제거함으로써, 하기 식(A-2)으로 표시되는 화합물을 얻었다.



(A-2)

[0288]

[0289] 질소 치환한 플라스크에, 폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜-모노메타크릴레이트(프로필렌글리콜의 평균 반복수 1, 부틸렌글리콜의 평균 반복수 6) 20.00g, 및 용제로서 메틸에틸케톤 73.00g을 투입하고, 질소 기류 하에

교반하면서 60℃로 승온했다. 이어서, 촉매로서 2,2'-비피리딜 0.63g, 염화제1구리 0.18g을 투입하고, 플라스크 내를 60℃로 유지하면서 30분 교반했다. 그 후, 중합개시제로서 상기 식(A-2)으로 표시되는 화합물을 10.00g 더하고, 질소 기류 하, 60℃에서 74시간 리빙 중합을 했다.

[0290] 얻어진 반응물에, 활성 알루미늄 20g을 더하고 교반했다. 활성 알루미늄을 여과 후, 용매를 감압 증류 제거해서, 실리콘쇄의 양말단에 중합성 단량체(폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜-모노메타크릴레이트)의 리빙 중합체 블록을 갖는 화합물(3)을 얻었다.

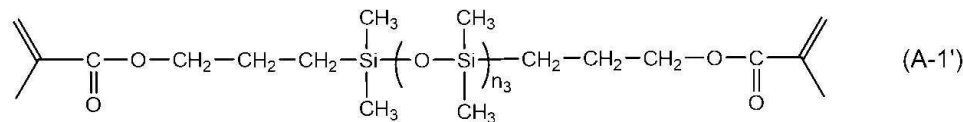
[0291] 얻어진 화합물(3)의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw) 27,600이고, 수평균 분자량(Mn) 19,500이고, (Mw/Mn)는 1.4였다.

[0292] 또한, 화합물(3) 중의 실리콘쇄의 비율은 32질량%였다.

[0293] (비교예 1: 실리콘쇄의 양말단에 프리 라디칼 중합체 블록을 갖는 화합물(1')의 합성)

[0294] 폴리프로필렌글리콜모노메타크릴레이트(프로필렌글리콜의 평균 반복수 4-6) 102.6g, 용매로서 아세트산부틸 152.6g, 개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 13.5g을 혼합해서 혼합액A를 조제했다.

[0295] 하기 식(A-1')으로 표시되는 폴리실록산 결합을 갖는 디메타크릴레이트 화합물 47.4g, 용매로서 아세트산부틸 47.4g을 혼합해서 혼합액B를 조제했다.



[0296] (식 중, n₃은 평균 65이다.)

[0298] 실리콘쇄의 분자량(Mn)은 5,000이다)

[0299] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 아세트산부틸 150.0g을 투입하고, 질소 기류 하에 교반하면서 105℃로 승온했다.

[0300] 유리 플라스크 내에 상기 혼합액A를 105℃에서 140분 걸러서 적하했다. 혼합액A 적하 개시 5분 후에 상기 혼합액B를 105℃에서 120분 걸러서 적하했다. 적하 종료 후, 105℃에서 5시간 교반했다. 반응 종료 후, 용매를 증류 제거해서, 실리콘쇄의 양말단에 중합성 단량체의 프리 라디칼 중합체 블록을 갖는 화합물(1')을 얻었다.

[0301] 얻어진 화합물(1')의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 6,500이고, 수평균 분자량(Mn)은 1,900이고, (Mw/Mn)는 3.4였다.

[0302] 또한, 화합물(1') 중의 실리콘쇄의 비율은 30질량%였다.

[0303] (비교예 2: 실리콘쇄의 양말단에 프리 라디칼 중합체 블록을 갖는 화합물(2')의 합성)

[0304] 교반 장치, 온도계, 냉각관, 적하 장치를 구비한 유리 플라스크에, 용매로서 아세트산부틸 150.0g을 투입하고, 질소 기류 하에 교반하면서 105℃로 승온했다.

[0305] 유리 플라스크 내에 상기 혼합액A를 105℃에서 140분 걸러서 적하했다. 혼합액A 적하 개시 5분 후에 상기 혼합액B를 105℃에서 120분 걸러서 적하했다. 적하 종료 후, 105℃에서 10시간 교반했다. 반응 종료 후, 용매를 증류 제거해서, 실리콘쇄의 양말단에 중합성 단량체의 프리 라디칼 중합체 블록을 갖는 화합물(2')을 얻었다.

[0306] 얻어진 화합물(2')의 분자량을 GPC로 측정한 결과, 중량 평균 분자량(Mw)은 7000이고, 수평균 분자량(Mn)은 2,000이고, (Mw/Mn)는 3.5였다.

[0307] 또한, 화합물(2') 중의 실리콘쇄의 비율은 30질량%였다.

[0308] 실시예 및 비교예에서 제조한 화합물을 사용해서, 이하의 평가를 행했다.

[0309] (도막의 성막과 평가)

[0310] 알칼리 가용성 수지 40질량% 수지 용액(아크리틱 ZL-295, 디아이씨 가부시키가이샤제)을 3.0g, 아로닉스 M-402(도아고세이가가쿠가부시키가이샤제, 디펜타에리트리톨펜타아크릴레이트와 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트의 혼합물) 1.2g과, 화합물(1)을 고형분 환산으로 0.0024g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)

6.23g을 혼합해서, 레지스트 조성물(화합물(1)의 함유량이 고형분의 0.05질량%)을 조제했다.

[0311] 얻어진 레지스트 조성물 3ml를 10cm×10cm의 크롬 도금 유리 기관의 중앙 부분에 적하하고, 회전수 400rpm 및 회전 시간 20초의 조건에 의해 스핀 코팅해서 도포 기재를 얻었다. 핫플레이트 상에 SUS제의 핀을 네 모서리에 마련하고, 얻어진 도포 기재를 지지 핀 상에 올리고, 100℃에서 100초간 가열 건조시켜서 도막층을 갖는 적층체를 제작했다.

[0312] (평활성 평가)

[0313] 상기에서 제작한 적층체의 도막층을 목시에 의해 관찰하고, 하기 기준에 따라서 도막층의 평활성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0314] A: 도막 불균일이 관찰되지 않는다.

[0315] B: 도막 불균일이 거의 관찰되지 않는다.

[0316] C: 도막 불균일이 전체에 관찰된다.

[0317] (핀 불균일 평가)

[0318] 상기에서 제작한 적층체의 지지 핀과 도포 기제가 당접하는 부분을 목시에 의해 관찰하고, 하기 기준에 따라서 도막층의 핀 불균일을 평가했다. 또, 「핀 불균일」이란, 지지 핀과 도포 기제가 당접하는 부분을 중심으로 생기는 막두께 불균일(건조 불균일)을 말하고, 지지 핀과 도포 기제가 당접하는 부분을 중심으로 파문이 퍼지는 형상으로 확인된다.

[0319] 1: 핀 불균일이 거의 관찰되지 않는다.

[0320] 2: 핀 불균일이 관찰된다.

[0321] 화합물(1) 대신에 실시예 2-3및 비교예 1-2의 화합물을 사용해서 마찬가지로의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0322] [표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2
평활성	A	A	A	C	C
핀 불균일	1	1	1	2	2

[0323]

[0324] 실시예 1-3의 화합물에서는, 레지스트 조성물의 고형분의 0.05질량%와 같은 소량의 첨가로도 평활성이 얻어져 있고, 또한, 핀 불균일이 억제되어 있는 것을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 1 및 2의 화합물에서는, 평활성 및 핀 불균일 억제의 양쪽이 얻어져 있지 않다. 비교예 1 및 2의 화합물로 평활성을 얻기 위해서는, 레지스트 조성물의 고형분의 0.4질량%로 할 필요가 있었다.