



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086478
(43) 공개일자 2017년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 212/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01) C08F 220/32 (2006.01)
C08F 4/34 (2006.01) C08K 5/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08F 212/06 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7011417
(22) 출원일자(국제) 2015년11월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년04월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/082080
(87) 국제공개번호 WO 2016/080334
국제공개일자 2016년05월26일

(30) 우선권주장
JP-P-2014-236718 2014년11월21일 일본(JP)

(71) 출원인
니치유 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 시부야구 에비스 4초메 20반 3고

(72) 발명자
야마다 아키히로
일본 효고켄 아마가사키시 오히마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이

하라타 에이지
일본 효고켄 아마가사키시 오히마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이

다케우치 규
일본 효고켄 아마가사키시 오히마쵸 1초메 56반치
니치유 가부시킴가이샤 나이

(74) 대리인
특허법인코리어나

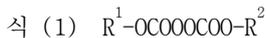
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **공중합체의 제조 방법**

(57) 요약

방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체를 제조하는 방법으로서, 잔존 단량체가 적어, 전화율이 높은 중합 반응을 실시할 수 있고, 또 분산도가 낮은 공중합체가 얻어지는, 공중합체의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 공중합체의 제조 방법은, (A) 방향족 비닐 화합물의 함유 비율이 30 ~ 80 질량% 이고, (B) (메트)아크릴산글리시딜의 함유 비율이 1 ~ 30 질량% 이고, (C) (메트)아크릴산의 함유 비율이 1 ~ 40 질량% 인 단량체 혼합물을 (D) 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트의 존재하에서 중합시키는 공정을 갖는다.



[식 (1) 중, R^1 및 R^2 는 C_nH_{2n+1} ($n = 2 \sim 8$) 을 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다.]

(52) CPC특허분류

C08F 220/06 (2013.01)

C08F 220/32 (2013.01)

C08F 4/34 (2013.01)

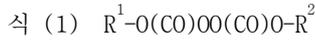
C08K 5/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A) 방향족 비닐 화합물의 함유 비율이 30 ~ 80 질량% 이고, (B) (메트)아크릴산글리시딜의 함유 비율이 1 ~ 30 질량% 이고, (C) (메트)아크릴산의 함유 비율이 1 ~ 40 질량% 인 단량체 혼합물을 (D) 식 (1) 로 나타내는 디알킬페옥시디카보네이트의 존재하에서 중합시키는 공정을 갖는, 공중합체의 제조 방법.



[식 (1) 중, R^1 및 R^2 는 C_nH_{2n+1} ($n = 2 \sim 8$) 을 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다.]

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 액정 표시 소자 등의 전자 재료 분야 등에서는 패턴 형성된 막이 사용되고, 이 막의 형성에 사용되는 레지스트 재료의 하나로서, 광중합 반응을 이용한 감광성 수지 조성물이 개발되어 있다. 감광성 수지 조성물은 감도 및 해상도 (이하, 현상성이라고도 한다) 가 우수할 것이 요구되고 있고, 예를 들어 특허문헌 1 의 감방사선성 수지 조성물이 개발되어 있다.

[0003] 이 감방사선성 수지 조성물에 함유되는 공중합체는, 카르복실기를 갖는 (메트)아크릴산 유래의 구조 단위와 에폭시기를 갖는 (메트)아크릴산글리시딜 유래의 구조 단위를 함유하므로, 알칼리 현상액에 의한 현상성이 있고, 형성된 막에 내성이 얻어진다. 또한, 이 공중합체는 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 함유하므로, 감도 및 현상성이 우수하다.

[0004] 그러나, 방향족 비닐 화합물을 많이 함유하는 단량체 혼합물을 공중합시키는 경우, 종래의 중합 개시제 (이하, 간단히 개시제라고도 한다) 를 사용하여 중합 반응시키면, 통상의 중합 조건에서는 잔존 단량체가 많아져 전화율이 낮아진다는 문제가 있었다. 잔존 단량체를 줄이기 위해서는, 통상적으로 개시제량을 증가시키거나, 반응 온도를 올리거나, 반응 시간을 길게 하거나 하는 수법이 취해진다. 그러나, 그것들의 경우, 단량체 중의 카르복실기와 에폭시기에 의한 부반응이 일어나기 쉬워져, 다분산도 (Mw/Mn) 가 높은 공중합체가 되기 때문에, 현상성이 나빠진다는 문제가 있었다.

[0005] 즉, 종래의 기술에서는 잔존 단량체가 적어, 전화율이 높은 중합 반응을 실시하는 것은 곤란하였고, 또 다분산도가 낮은 공중합체가 얻어지지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-63626호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 이상과 같은 사정을 바탕으로 이루어진 것으로, 그 목적은, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체를 제조하는 방법으로서, 잔존 단량체가 적어, 전화율이 높은 중합 반응을 실시할 수 있고, 또 분산도가 낮은 공중합체가 얻어지는, 공중합체의 제조 방법을 제공하

는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 상기 과제를 감안하여 예의 검토한 결과, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 특정한 개시제를 사용하여 중합 반응을 시킴으로써 상기 과제를 해결할 수 있음을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 즉 본 발명은, (A) 방향족 비닐 화합물의 함유 비율이 30 ~ 80 질량% 이고, (B) (메트)아크릴산글리시딜의 함유 비율이 1 ~ 30 질량% 이고, (C) (메트)아크릴산의 함유 비율이 1 ~ 40 질량% 인 단량체 혼합물을 (D) 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트의 존재하에서 중합시키는 공정을 갖는, 공중합체의 제조 방법이다.
- [0010] 식 (1) $R^1-O(CO)O(CO)O-R^2$
- [0011] [식 (1) 중, R^1 및 R^2 는 C_nH_{2n+1} ($n = 2 \sim 8$) 을 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다.]
- [0012] 본 발명의 제조 방법에 있어서 개시제로서 사용되는 (D) 성분은, 부가 능력이 높기 때문에, 미반응의 단량체가 남기 쉬운 (A) 방향족 비닐 화합물의 중합 반응을 촉진시키는 것이 가능해진다. 따라서, 잔존 단량체가 적어져서 반응 효율을 향상시키는 것이 가능해져, 전환율이 높은 중합 반응을 실시할 수 있다.
- [0013] 또 중합 온도를 비교적 저온으로 하는 것이 가능하기 때문에, 카르복실기와 에폭시기의 반응을 억제할 수 있어, 다분산도가 낮은 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0014] 또한 (D) 성분은, 상온·상압하에서 용액 상태이므로 적하조를 사용하는 것이 가능하고, 투입량의 조절이 용이하여 연속적으로 투입이 가능한 것 등 취급성이 양호하다. 즉, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 효율적으로 공중합체를 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 의하면, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체를 제조하는 방법에 있어서, 잔존 단량체가 적어, 전환율이 높은 중합 반응을 실시할 수 있고, 또 분산도가 낮은 공중합체를 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어진 공중합체를 사용함으로써, 감도 및 현상성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.
- [0016] 또한, 본 명세서에 있어서 감광성 수지 조성물에 있어서의 광은, 가시광선, 자외선, 원자외선, X 선, 하전입자선 등을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 실시형태를 설명한다.
- [0018] 본 발명의 공중합체의 제조 방법은, (A) 방향족 비닐 화합물, (B) (메트)아크릴산글리시딜, 및 (C) (메트)아크릴산을 적어도 함유하고, 추가로 임의 성분을 함유해도 되는 단량체 혼합물을, 개시제인 (D) 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트의 존재하에서 중합시키는 공정을 갖는다.
- [0019] 식 (1) $R^1-O(CO)O(CO)O-R^2$
- [0020] [식 (1) 중, R^1 및 R^2 는 C_nH_{2n+1} ($n = 2 \sim 8$) 을 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다.]
- [0021] 먼저, 상기 (A) ~ (D) 의 각 성분에 대해 설명한다.
- [0022] 또한, 본 명세서에 있어서 기호 「~」를 사용하여 규정된 수치 범위는 「~」의 양단 (상한 및 하한) 의 수치를 포함하는 것으로 한다. 예를 들어 「2 ~ 5」는 2 이상 5 이하를 나타낸다.
- [0023] <(A) 방향족 비닐 화합물>
- [0024] (A) 성분은 방향족 비닐 화합물이며, 방향족 비닐 화합물로는, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, m-메틸스티렌, o-메틸스티렌, p-에틸스티렌, m-에틸스티렌, o-에틸스티렌, t-부틸스티렌, 클로로스티렌, 하이드록시스티렌, t-부톡시스티렌, 비닐톨루엔, 비닐나프탈렌 등을 들 수 있고, 그 중에서도 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸

스티렌 및 하이드록시스티렌이 바람직하고, 특히 스티렌이 바람직하다. 또한, (A) 성분으로서 2 종 이상의 방향족 비닐 화합물을 사용해도 된다.

[0025] 단량체 혼합물 중에 있어서의 (A) 성분의 함유 비율은 30 ~ 80 질량% 이다. 바람직하게는 40 ~ 75 질량% 이고, 45 ~ 70 질량% 가 보다 바람직하다. 30 질량% 보다 적은 경우에는, 공중합체를 감광성 수지 조성물에 사용했을 때에 해상도가 저하될 우려가 있다. 또 80 질량% 보다 많은 경우에는, 잔존 단량체가 많아짐과 함께 전환율이 낮아져, 제조 효율이 저하될 우려가 있다.

[0026] <(B) (메트)아크릴산글리시딜>

[0027] (B) 성분은 (메트)아크릴산글리시딜이며, 아크릴산글리시딜 및 메타크릴산글리시딜을 들 수 있고, 공업적으로 용이하게 입수 가능한 점에서 메타아크릴산글리시딜이 바람직하다. 또한, 아크릴산글리시딜 및 메타크릴산글리시딜 중 일방 또는 양방을 사용할 수 있다.

[0028] 단량체 혼합물 중에 있어서의 (B) 성분의 함유 비율은 1 ~ 30 질량% 이고, 바람직하게는 5 ~ 25 질량% 이다.

[0029] <(C) (메트)아크릴산>

[0030] (C) 성분은 (메트)아크릴산이며, 아크릴산 및 메타크릴산을 들 수 있다. 또한, 아크릴산 및 메타크릴산 중 일방 또는 양방을 사용할 수 있다.

[0031] 단량체 혼합물 중에 있어서의 (C) 성분의 함유 비율은 1 ~ 40 질량% 이고, 바람직하게는 5 ~ 30 질량% 이다.

[0032] <(D) 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트>

[0033] 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 개시제인 (D) 성분은, 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트이다.

[0034] 식 (1) $R^1-O(CO)O(CO)O-R^2$

[0035] 식 (1) 중, R^1 및 R^2 는 C_nH_{2n+1} ($n = 2 \sim 8$) 을 나타내고, R^1 및 R^2 는 동일해도 되고 상이해도 된다. R^1 및 R^2 로는, 구체적으로는, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기 등을 들 수 있다.

[0036] 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트의 구체예로는, 예를 들어, 디에틸퍼옥시디카보네이트, 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 이소프로필-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 노말부틸퍼옥시디카보네이트, 디-sec-부틸퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트, 디에틸퍼옥시디카보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 이소프로필-n-프로필퍼옥시디카보네이트가 저급 알킬의 퍼옥시디카보네이트이므로, 비교적 촉매 활성이 높은 점에서 바람직하다.

[0037] 식 (1) 로 나타내는 디알킬퍼옥시디카보네이트는 저온 활성의 디알킬카보네이트로, 촉매 활성이 비교적 높다. 이 개시제는, 부가 능력이 높고, 저온 활성이므로 중합 온도를 비교적 저온으로 하는 것이 가능하다. 그 때문에, (A) 방향족 비닐 화합물의 중합 반응을 촉진시키고, 또 부반응을 억제하여 다분산도가 낮은 공중합체가 얻어진다. 또한 이 개시제는, 상온·상압하에서 용액 상태로 취급이 가능하기 때문에, 적하조 등을 사용하여 연속적으로 투입하는 것이 가능하다. 따라서, 이 개시제는 취급성이 양호하기 때문에, 효율적으로 공중합체를 제조할 수 있다.

[0038] (D) 성분의 사용량은, 사용하는 단량체의 조합이나, 반응 조건 등에 따라 적절히 설정할 수 있다. 예를 들어, 단량체 혼합물의 총량 100 질량부에 대하여, (D) 성분의 사용량을 0.1 ~ 100 질량부, 바람직하게는 1 ~ 50 질량부, 특히 바람직하게는 5 ~ 30 질량부로 설정할 수 있다.

[0039] 또한, 개시제의 투입시에는, 전체량을 일괄 주입해도 되고, 일부를 일괄 주입하고 나머지를 적하해도 되고, 혹은 전체량을 적하해도 된다. 또, 단량체와 함께 개시제를 첨가하면, 반응의 제어가 용이해지므로 바람직하고, 또한 잔존 단량체를 저감시키기 위해 단량체 적하 후에도 개시제를 첨가해도 된다.

[0040] <그 밖의 단량체>

- [0041] 본 발명의 제조 방법에서 사용되는 단량체 혼합물에는, 상기 (A) ~ (C) 성분 이외의 다른 단량체를 1 종 또는 2 종 이상 함유하고 있어도 되고, 그 함유 비율은, 단량체 혼합물 중에 있어서 0 ~ 20 질량% 이다.
- [0042] 다른 단량체로는, 상기 (A) ~ (C) 성분 이외의 단량체이며, 또한 공중합이 가능한 단량체이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, (메트)아크릴산에스테르계 단량체가 바람직하다. 예를 들어, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산부틸, (메트)아크릴산펜틸, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산헵틸, (메트)아크릴산옥틸, (메트)아크릴산-2-에틸헥실, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산도데실, (메트)아크릴산페닐, (메트)아크릴산벤질, (메트)아크릴산-2-메톡시에틸, (메트)아크릴산-3-메톡시부틸, (메트)아크릴산-2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산하이드록시프로필, (메트)아크릴산하이드록시부틸, (메트)아크릴산스테아릴, (메트)아크릴산디시클로펜타닐, (메트)아크릴산의 에틸렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다. 또한, (메트)아크릴산은, 아크릴산 및 메타크릴산을 나타낸다.
- [0043] <중합 반응>
- [0044] 상기 단량체 혼합물을 개시제인 (D) 성분의 존재하에서 중합시킬 때에는, 통상의 라디칼 중합을 실시하는 방법으로 알려져 있는 방법을 채용할 수 있으며, 예를 들어, 용액 중합, 유화 중합, 현탁 중합 등을 채용할 수 있다. 예를 들어, 용액 중합에 있어서는, 단량체 및 개시제를 함유하는 용액을, 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법이나, 단량체를 함유하는 용액과 개시제를 함유하는 용액을 각각 따로, 용매 또는 단량체를 함유하는 용액에 적하하여 중합 반응시키는 방법 등을 들 수 있다. 또 개시제는 고체인 채로 사용해도 되고, 용매와 혼합하여 사용해도 된다.
- [0045] 중합 반응시에는, 분자량 조절을 위해, 필요에 따라 통상적으로 사용되는 연쇄 이동제를 사용해도 된다.
- [0046] 중합 반응시에는, 단량체 혼합물, 개시제, 필요에 따라 연쇄 이동제의 투입 후, 숙성을 실시하는 것이 바람직하다. 숙성 조건으로는, 개시제를 완전히 분해할 수 있는 중합 온도, 중합 시간으로 하는 것이 바람직하다.
- [0047] 용액 중합에 의한 중합 반응에 사용되는 용매로는, 사용하는 단량체를 용해 가능한 용제이면 사용할 수 있으며, 예를 들어, 알코올류, 에테르류, 케톤류, 아미드류, 에스테르류를 들 수 있다. 이들 용매는, 단독으로 사용할 수 있고, 또 2 종 이상을 혼합한 혼합 용매로서 사용할 수 있다.
- [0048] 용매량으로는, 단량체 혼합물의 총량 100 질량부에 대하여, 예를 들어, 100 ~ 1,000 질량부가 바람직하다. 용매량이 이 범위일 때, 중합체 용액이 교반되기 쉬워 균일한 용액으로 할 수 있음과 함께, 분자량의 조절도 실시하기 용이하여 단량체가 잔존하기 어렵다.
- [0049] 중합 반응 후의 용액은, 그대로 감광성 수지 조성물의 조제에 사용해도 되고, 공중합체를 단리하기 위해 통상적으로 실시되는 조작, 예를 들어 재침전, 용제 제거 등의 조작을 실시하여 공중합체를 단리한 후, 감광성 수지 조성물의 조제에 사용해도 된다.
- [0050] 본 발명의 제조 방법에 의하면, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 카르복실기 및 에폭시기를 갖는 공중합체의 중합 반응을 높은 전하율, 예를 들어 전하율 80 % 이상으로 실시할 수 있다.
- [0051] 또, 본 발명의 제조 방법에 의해, 다분산도가 낮은 공중합체, 예를 들어, 다분산도 (M_w/M_n) 가 3 이하인 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0052] 또한, 공중합체의 전하율은 중합체 용액에 함유되는 단량체량을 가스 크로마토그래프 (GC) 에 의해 분석하여 구할 수 있고, 공중합체의 다분산도 (M_w/M_n) 는 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해 구할 수 있다. M_w 는 중량 평균 분자량을, M_n 은 수 평균 분자량을 각각 나타낸다.
- [0053] 실시에
- [0054] 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 각종 물성값, 측정, 및 평가는 이하의 방법을 따랐다. 또, 실시예 및 비교예에 있어서, 질량부는 단량체 혼합물의 총량 100 질량부에 대한 질량부를 나타내고, 질량% 는 단량체 혼합물 (총량 100 질량%) 중에 있어서의 함유 비율을 나타낸다.
- [0055] (1) 전하율
- [0056] 중합체 용액에 함유되는 단량체량을 하기 방법에 의해 정량하여, 전하율을 산출하였다.
- [0057] 중합체 용액 3 g 과 내부 표준 물질의 비페닐 0.01 g 을 아세톤 35 g 에 용해시켜 분석 시료를 조제하였다. 시료를 가스 크로마토그래프 (GC) 에 의해 하기 조건으로 분석하고, 내부 표준법에 의해 정량하였다.

- [0058] GC 장치 : (주) 시마즈 제작소 제조, GC-2014
- [0059] 검출기 : FID
- [0060] 인젝션 온도 : 200 °C
- [0061] 검출기 온도 : 250 °C
- [0062] 칼럼 온도 : 50 °C 10 분 유지, 매분 10 °C 승온, 250 °C 10 분 유지
- [0063] 칼럼 : 애질런트·테크놀로지 (주) 제조, DB-17 (내경 0.25 mm, 길이 30 m, 막두께 0.25 μm)
- [0064] 그리고, 원료의 물질 수지 (收支) 및 잔존 단량체량으로부터 단량체의 전화율 (%) 을 산출하였다.
- [0065] (2) 중합체의 중량 평균 분자량 (Mw), 다분산도 (Mw/Mn)
- [0066] 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 측정에 의해, 하기 조건으로 구하였다.
- [0067] GPC 장치 : 토소 (주) 제조, HLC-8220
- [0068] 칼럼 : 쇼와 전공 (주) 제조, Shodex KF-805L
- [0069] 용매 : 테트라하이드로푸란
- [0070] 표준 물질 : 폴리스티렌
- [0071] 또 실시예 중의 약호는 이하와 같다.
- [0072] PGMEA : 아세트산프로필렌글리콜모노메틸에테르
- [0073] GMA : 메타크릴산글리시딜
- [0074] MAA : 메타크릴산
- [0075] EMA : 메타크릴산에틸
- [0076] CHMA : 메타크릴산시클로헥실
- [0077] NPP : 디-n-프로필퍼옥시디카보네이트 (상품명 : 퍼로일 NPP, 니치유 (주) 제조 : 순도 50 % 품)
- [0078] IPP : 디이소프로필퍼옥시디카보네이트 (상품명 : 퍼로일 IPP, 니치유 (주) 제조 : 순도 50 % 품)
- [0079] OPP : 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트 (상품명 : 퍼로일 OPP, 니치유 (주) 제조 : 순도 70 % 품)
- [0080] V-65 : 2,2'-아조비스-(2,4-디메틸발레로니트릴) (와코 순약 공업 (주) 제조)
- [0081] MSD : α-메틸스티렌 다이머 (상품명 : 노프머-MSD, 니치유 (주) 제조)
- [0082] 퍼옥타 ND : 1,1,3,3-테트라메틸부틸-퍼옥시네오데카네이트 (니치유 (주) 제조 : 순도 70 % 품)
- [0083] (실시예 1)
- [0084] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 47.8 g (15 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, NPP 89.2 g (14 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0085] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 85.8 % 였다. 또 공중합체의 Mw 는 10,000 이고, Mw/Mn 은 1.8 이었다.
- [0086] (실시예 2)
- [0087] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 654 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 212.4 g (65 질량%), GMA 65.4 g (20 질량%), MAA 49.0 g (15 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, NPP 39.2 g (6 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였

다.

- [0088] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 80.2 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 51,000 이고, Mw/Mn 은 2.6 이었다.
- [0089] (실시예 3)
- [0090] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 625 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 203.1 g (65 질량%), GMA 62.5 g (20 질량%), MAA 46.9 g (15 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, NPP 125 g (20 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0091] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 87.6 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 5,400 이고, Mw/Mn 은 1.7 이었다.
- [0092] (실시예 4)
- [0093] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 31.8 g (10 질량%), EMA 15.9 g (5 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, NPP 89.2 g (14 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0094] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 84.8 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 9,800 이고, Mw/Mn 은 1.8 이었다.
- [0095] (실시예 5)
- [0096] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 31.8 g (10 질량%), CHMA 15.9 g (5 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, IPP 89.2 g (14 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0097] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 83.9 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 9,800 이고, Mw/Mn 은 1.8 이었다.
- [0098] (실시예 6)
- [0099] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부), MSD 6.4 g (2 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 31.8 g (10 질량%), EMA 15.9 g (5 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, NPP 76.4 g (12 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0100] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 87.8 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 8,800 이고, Mw/Mn 은 1.8 이었다.
- [0101] (실시예 7)
- [0102] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 31.8 g (10 질량%), CHMA 15.9 g (5 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, OPP 63.7 g (14 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.
- [0103] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 82.2 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 9,600 이고, Mw/Mn 은 2.4 였다.

[0104] 이들 실시예에서 얻어진 공중합체 용액 및 공중합체를 평가한 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7
전화율 (%)	85.8	80.2	87.6	84.8	83.9	87.8	82.2
Mw	10,000	51,000	5,400	9,800	9,800	8,800	9,600
Mw/Mn	1.8	2.6	1.7	1.8	1.8	1.8	2.4

[0105]

[0106] (비교예 1)

[0107] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 626 g (193 질량부), MSD 3.2 g (1 질량부) 을 도입하여 70 °C 로 승온 후, 스티렌 211.0 g (65 질량%), GMA 32.5 g (10 질량%), MAA 48.7 g (15 질량%), EMA 32.5 g (10 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, V-65 의 22.7 g (7 질량부) 을 PGMEA 23 g (7 질량부) 에 용해시킨 개시제 용액을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.

[0108] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 65.4 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 11,000 이고, Mw/Mn 은 2.6 이었다.

[0109] (비교예 2)

[0110] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 624 g (193 질량부), MSD 3.2 g (1 질량부) 을 도입하여 70 °C 로 승온 후, 스티렌 210.4 g (65 질량%), GMA 32.4 g (10 질량%), MAA 48.5 g (15 질량%), EMA 32.4 g (10 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, V-65 의 22.7 g (7 질량부) 을 PGMEA 20 g (6 질량부) 에 용해시킨 개시제 용액을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 종료 후 4 시간 숙성시킨 후, 다시 추가적으로 V-65 의 3.2 g (1 질량부) 을 PGMEA 3 g (1 질량부) 에 용해시킨 개시제 용액을 적하하고, 추가로 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.

[0111] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 77.8 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 25,000 이고, Mw/Mn 은 3.6 이었다.

[0112] (비교예 3)

[0113] 교반기, 온도계, 냉각관, 적하 깔때기 및 질소 도입관을 구비한 2 리터의 세퍼러블 플라스크에, PGMEA 637 g (200 질량부) 을 도입하여 65 °C 로 승온 후, 스티렌 207.0 g (65 질량%), GMA 63.7 g (20 질량%), MAA 47.8 g (15 질량%) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 병행하여, 퍼옥타 ND 63.7 g (14 질량부) 을 2 시간에 걸쳐 적하하였다. 적하 종료 후 2 시간 숙성시켜 공중합체 용액을 얻었다. 중합 반응은 질소 분위기하에서 실시하였다.

[0114] 얻어진 공중합체 용액을 평가한 결과, 전화율은 70.8 % 였다. 또 얻어진 공중합체의 Mw 는 9,000 이고, Mw/Mn 은 1.9 였다.

[0115] 이들 비교예에서 얻어진 공중합체 용액 및 공중합체를 평가한 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3
전화율 (%)	65.4	77.8	70.8
Mw	11,000	25,000	9,000
Mw/Mn	2.6	3.6	1.9

[0116]

[0117] 표 1 에 나타내는 결과로부터, 본 발명의 제조법에 관련된 실시예에 의하면, 잔존 단량체량이 적어, 전화율이 높은 중합 반응이 행해지고 있고, 다분산도가 낮은 공중합체가 효율적으로 얻어지고 있는 것을 알 수 있다.

[0118] 한편, 표 2 에 나타내는 결과로부터, 본 발명에서 사용되는 개시제 이외의 개시제를 사용한 비교예 1 및 3 에서

는, 잔존 단량체가 많아, 중합 반응의 전화율이 낮아지는 것을 알 수 있다. 또, 개시제를 추가하여 2 단계로 중합 반응을 실시한 경우 (비교예 2), 전화율은 향상되지만, 다분산도가 높은 공중합체가 얻어지는 것을 알 수 있다.

[0119] 산업상 이용가능성

[0120] 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 공중합체는, 방향족 비닐 화합물 유래의 구조 단위를 많이 함유하고, 또 다분산도 (M_w/M_n) 가 낮으므로, 감광성 수지 조성물에 있어서의 공중합체로서 사용함으로써, 감도 및 현상성이 우수한 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다.