



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월26일
(11) 등록번호 10-1099336
(24) 등록일자 2011년12월20일

(51) Int. Cl.
G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/022 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-7017237
(22) 출원일자(국제출원일자) 2010년12월07일
심사청구일자 2011년07월22일
(85) 번역문제출일자 2011년07월22일
(65) 공개번호 10-2011-0089211
(43) 공개일자 2011년08월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/071888
(87) 국제공개번호 WO 2011/080992
국제공개일자 2011년07월07일
(30) 우선권주장
JP-P-2009-296800 2009년12월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008083124 A
JP2008191574 A
JP2009192851 A
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
도레이 카부시키가이샤
일본 103 도쿄도 주오구 니혼바시 무로마찌 2쵸메 1방 1고
(72) 발명자
미야베, 도모츠구
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쵸 내
후지타, 요지
일본 5208558 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가지교쵸 내
(74) 대리인
박보현, 장수길

심사관 : 김광철

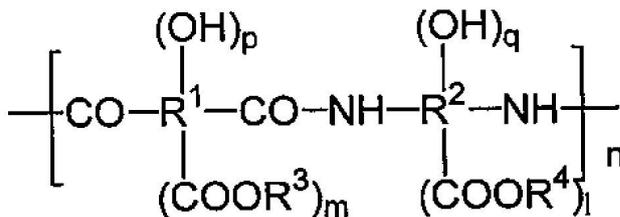
(54) 포지티브형 감광성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 보존 안정성, 특히 감도 안정성이 우수하고, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

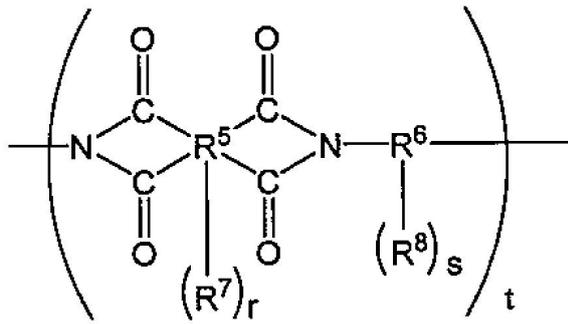
본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (a) 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체 및/또는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체, (b) 퀴논디아지드 화합물, (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제, (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제 및 (e) 용제를 함유한다.

<화학식 1>



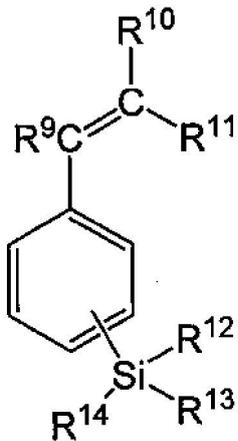
(상기 화학식 1 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 나타내고, n은 10 내지 100,000의 범위를 나타내고, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단 p+q>0임)

<화학식 2>



(상기 화학식 2 중, R⁵는 4 내지 10가의 유기기를 나타내고, R⁶은 2 내지 8가의 유기기를 나타내고, R⁷ 및 R⁸은 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내며, 각각 동일이거나 상이한 것이 혼재하고 있을 수도 있고, t는 3 내지 100,000의 범위를 나타내고, r 및 s는 0 내지 6의 정수를 나타냄)

<화학식 3>



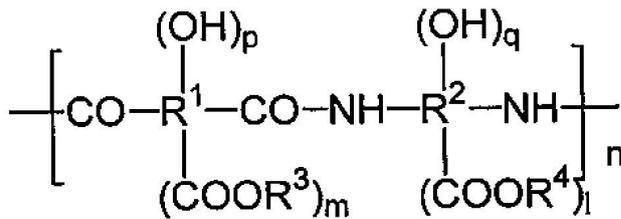
(상기 화학식 3 중, R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R¹² 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기를 나타내며, 적어도 1개는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기임)

특허청구의 범위

청구항 1

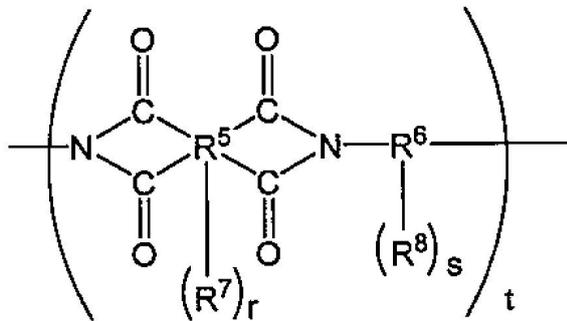
(a) 하기 화학식 1로 표시되는, n개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체 및/또는 하기 화학식 2로 표시되는, t개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체, (b) 퀴논디아지드 화합물, (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제, (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제 및 (e) 용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

<화학식 1>



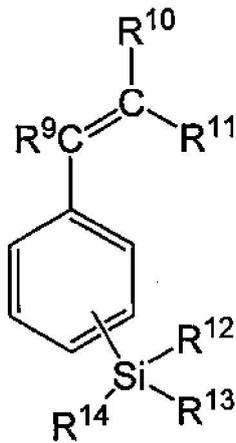
(상기 화학식 1 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 나타내고, n은 10 내지 100,000의 범위를 나타내고, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단 p+q>0임)

<화학식 2>



(상기 화학식 2 중, R⁵는 4 내지 10가의 유기기를 나타내고, R⁶은 2 내지 8가의 유기기를 나타내고, R⁷ 및 R⁸은 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내며, 각각 동일이거나 상이한 것이 혼재하고 있을 수도 있고, t는 3 내지 100,000의 범위를 나타내고, r 및 s는 0 내지 6의 정수를 나타냄)

<화학식 3>



(상기 화학식 3 중, R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R¹² 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기를 나타내며, 적어도 1개는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기임)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캅토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제가, 에폭시기 또는 옥세타닐기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제를 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 (a) 화학식 1로 표시되는, n개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체 및/또는 화학식 2로 표시되는, t개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체 100 중량부에 대하여, 상기 (c) 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제를 0.001 내지 2 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (a) 화학식 1로 표시되는, n개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체 및/또는 화학식 2로 표시되는, t개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를, 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 중합체 100 중량부에 대하여, 상기 (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캅토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제를 0.01 내지 30 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 (c) 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제 100 중량부에 대하여, 상기 (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캅토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제를 100 내지 4000 중량부 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

명세서

기술분야

본 발명은, 포지티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막, 유기 전계 발광 소자의 절연층 등에 적합한 노광된 부분이 알칼리 현상액에 용해되는 포지티브형의 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 폴리이미드나 폴리벤조옥사졸 등의 내열성 수지는, 우수한 내열성, 전기 절연성을 갖기 때문에 LSI(Large Scale Integration; 대규모 집적 회로) 등의 반도체 소자의 표면 보호막, 층간 절연막 등에 사용되고 있다. 반도체 소자의 미세화에 따라, 표면 보호막, 층간 절연막 등에도 수 μm 의 해상도가 요구되고 있다. 그 때문에, 이러한 용도에서 미세 가공 가능한 포지티브형의 감광성 폴리이미드 조성물이나 감광성 폴리벤조옥사졸 조성물이 사용되고 있다. 폴리이미드나 폴리벤조옥사졸 등의 내열성 수지를 표면 보호막이나 층간 절연막에 사용하는 경우, 열 경화 후의 수지는 소자 내에 영구 피막으로서 잔존하기 때문에, 열 경화 후의 수지 조성물과 소자의 기재로서 사용되는 기판의 밀착성은 매우 중요하다.

[0003] 지금까지 고온 가열 처리나 높은 산소 농도 환경하에서의 가열 처리 후의 기재와의 접착성을 향상시키기 위해, 내열성 수지 전구체와 방향족환을 갖는 특정한 구조의 실란 커플링제를 함유하는 내열성 수지 전구체 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 또한, 감도 안정성, 내약품성과 접착성을 양립한 포지티브형 감광성 수지 조성물로서, 내열성 수지 전구체, 퀴논디아미드 화합물, 알콕시메틸기 함유 화합물, 특정한 구조를 갖는 아미노실란 화합물 및 용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조). 한편, 노광 후의 감도나 해상도의 안정성이 우수한 감광성 수지 전구체 조성물로서, 내열성 수지 전구체, 2중 이상의 광산 발생제 및 알콕시메틸기 함유 화합물을 함유하는 감광성 수지 전구체 조성물이 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 3 참조).

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2004-124054호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-83124호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2005-43883호 공보

발명의 내용

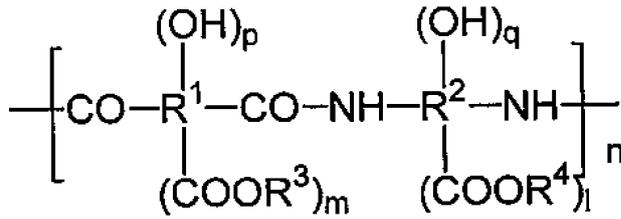
해결하려는 과제

[0005] 상기 종래 공지된 감광성 수지 조성물은 가열 처리 후의 기판과의 밀착성을 향상시킬 수 있지만, 보존 안정성이 불충분하고, 특히 감도의 저하가 과제였다. 또한, 일반적인 실란 커플링제는 아미노기 등의 관능기와 알콕시실릴기가 지방족 탄화수소기로 결합되어 있는 것이 많고, 공기 중에서의 가열 처리나 고온 가열 처리에 의해 분해되기 쉽다. 그 때문에, 이러한 실란 커플링제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해 형성한 경화막은, 고온 가열 처리 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기판과의 밀착성이 대폭 저하된다는 과제가 있었다. 따라서, 본 발명은 보존 안정성, 특히 감도 안정성이 우수하고, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기판과의 밀착성이 우수한 경화막을 형성할 수 있는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은, (a) 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체 및/또는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체, (b) 퀴논디아지드 화합물, (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제, (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제 및 (e) 용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이다.

화학식 1

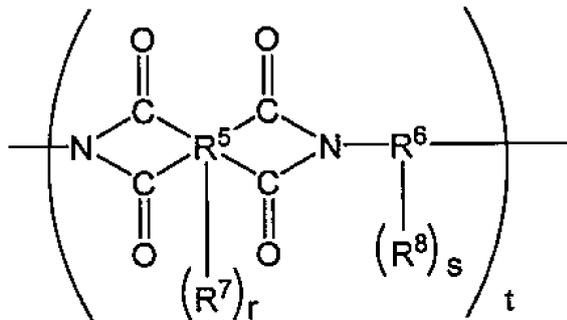


[0007]

[0008]

(상기 화학식 1 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 나타내고, n은 10 내지 100,000의 범위를 나타내고, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단 p+q>0임)

화학식 2

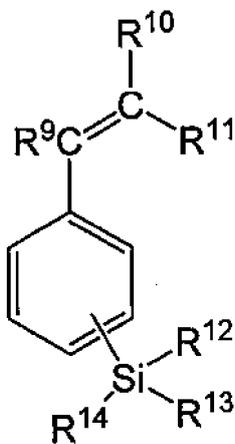


[0009]

[0010]

(상기 화학식 2 중, R⁵는 4 내지 10가의 유기기를 나타내고, R⁶은 2 내지 8가의 유기기를 나타내고, R⁷ 및 R⁸은 페닐성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내며, 각각 동일하거나 상이한 것이 혼재하고 있을 수도 있고, t는 3 내지 100,000의 범위를 나타내고, r 및 s는 0 내지 6의 정수를 나타냄)

화학식 3



[0011]

[0012] (상기 화학식 3 중, R⁹ 내지 R¹¹은 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R¹² 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 탄소수 2 내지 4의 알케닐기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기를 나타내며, 적어도 1개는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기임)

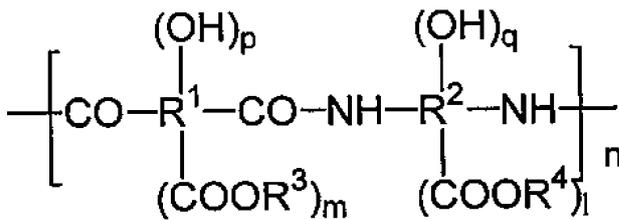
발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면 보존 안정성, 특히 감도 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (a) 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체 및 /또는 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체를 함유한다. 바람직하게는 폴리이미드 수지, 폴리이미드 전구체의 폴리이미드산 또는 폴리이미드산에스테르, 폴리벤조옥사졸 전구체의 폴리히드록시아미드이며, 내열성, 내용제성이 우수하다. 여기서, 하기 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체에서의 주성분이란, 하기 화학식 1에서 n개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 것을 의미한다. 70 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 하기 화학식 2로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체에서의 주성분이란, 하기 화학식 2에서 t개 반복 단위로서 표시되는 () 내의 구조 단위를 중합체의 전체 구조 단위의 50 몰% 이상 갖는 것을 의미한다. 70 몰% 이상 함유하는 것이 바람직하고, 90 몰% 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.

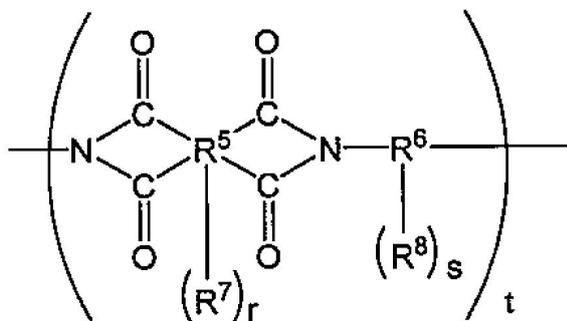
[0015] <화학식 1>



[0016]

[0017] (상기 화학식 1 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로 탄소수 2 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 나타내고, n은 10 내지 100,000의 범위를 나타내고, l 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내며, 단 p+q>0임)

[0018] <화학식 2>



[0019]

[0020] (상기 화학식 2 중, R⁵는 4 내지 10가의 유기기를 나타내고, R⁶은 2 내지 8가의 유기기를 나타내고, R⁷ 및 R⁸은 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내며, 각각 동일이거나 상이한 것이 혼재하고 있을 수도 있고, t는 3 내지 100,000의 범위를 나타내고, r 및 s는 0 내지 6의 정수를 나타냄)

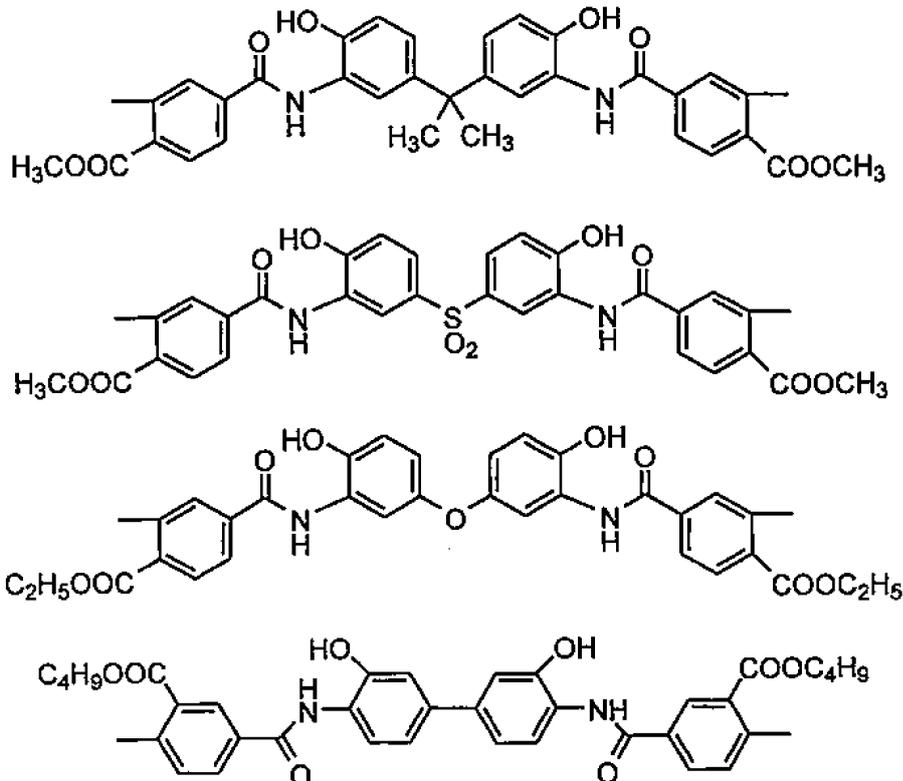
[0021] 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용되는 (a) 성분의 중합체는, 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조 단위

만으로 이루어지는 것일 수도 있고, 2종 병용할 수도 있다.

[0022] 또한, 화학식 1 또는 2로 표시되는 구조 단위 중에 불소 원자를 가지면, 알칼리 수용액으로 현상할 때 막의 계면에 발수성이 부여되고, 계면의 스머플 등이 억제되기 때문에 바람직하다. 화학식 1로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 및 화학식 2로 표시되는 구조 단위를 갖는 폴리이미드 전구체 각각에 대한 불소 원자 함유량은, 계면의 스머플 방지 효과를 충분히 얻기 위해 10 중량% 이상이 바람직하고, 알칼리 수용액에 대한 용해성의 면에서 20 중량% 이하가 바람직하다.

[0023] 상기 화학식 1 중, R¹은 탄소수 2 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, 산의 구조 성분을 나타내고 있다. R¹이 2가가 되는 산으로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르디카르복실산, 나프탈렌디카르복실산, 비스(카르복시페닐)프로판 등의 방향족 디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산, 아디프산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다. R¹이 3가가 되는 산으로서는, 트리멜리트산, 트리메산 등의 트리카르복실산 등을 들 수 있다. R¹이 4가가 되는 산으로서는 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산, 비페닐테트라카르복실산, 디페닐에테르테트라카르복실산, 디페닐술폰테트라카르복실산 등의 방향족 테트라카르복실산이나, 부탄테트라카르복실산, 시클로헥탄테트라카르복실산 등의 지방족 테트라카르복실산, 이들 카르복실기 2개의 수소 원자를 메틸기나 에틸기로 한 디에스테르 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 히드록시프탈산, 히드록시트리멜리트산 등의 수산기를 갖는 산도 들 수 있다. 이들 산 성분을 2종 이상 사용할 수도 있지만, 테트라카르복실산의 잔기를 1 내지 40 몰% 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 알칼리 현상액에 대한 용해성이나 감광성의 면에서, 수산기를 갖는 산의 잔기를 50 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다.

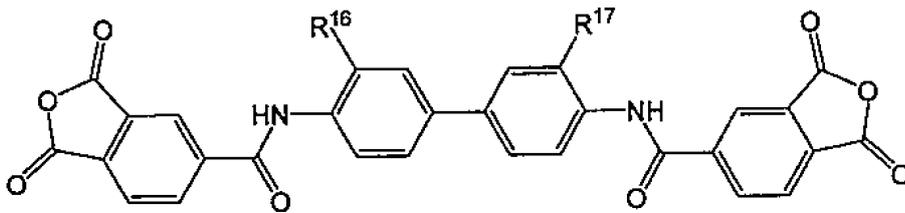
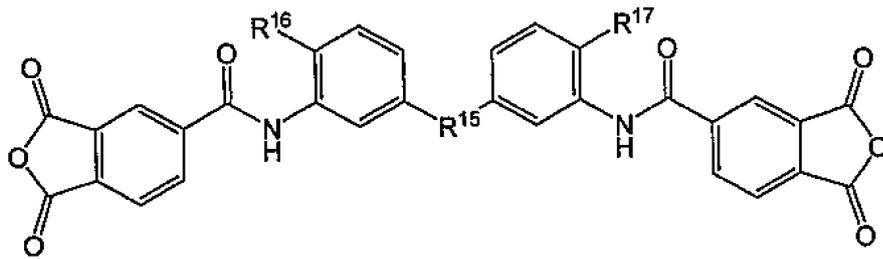
[0024] R¹은 내열성의 면에서 방향족환을 갖는 것이 바람직하고, 탄소수 6 내지 30의 3가 또는 4가의 유기기가 더욱 바람직하다. 화학식 1의 R¹(COOR³)_m(OH)_p의 구조의 바람직한 예로서, 하기에 나타내는 구조를 들 수 있다.



[0025] 상기 화학식 2 중, R⁵는 산 이무수물의 잔기를 나타내고 있으며, 4가 내지 10가의 유기기이다. 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소 원자수 5 내지 40의 유기기가 바람직하다.

[0027] 산 이무수물로서는, 구체적으로 피로멜리트산 이무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논

테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물, 9,9-비스{4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐}플루오렌산 이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산 이무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물이나, 부탄테트라카르복실산 이무수물, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족의 테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물 및 하기에 나타낸 구조의 산 이무수물 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.

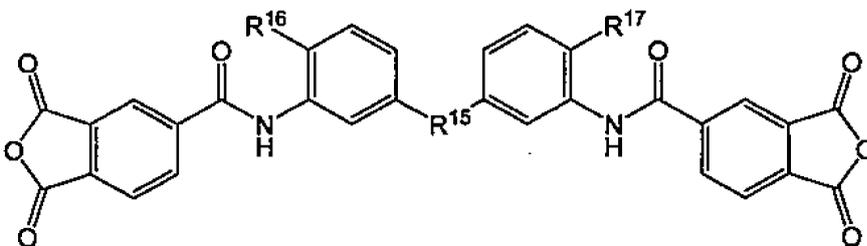


[0028]

[0029] R^{15} 는 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2 를, R^{16} 및 R^{17} 은 수소 원자, 수산기 또는 티올기를 나타낸다.

[0030]

이들 중에서 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산 이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 이무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)술폰 이무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 이무수물, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌산 이무수물, 9,9-비스{4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐}플루오렌산 이무수물 및 하기에 나타낸 구조의 산 이무수물이 바람직하다.



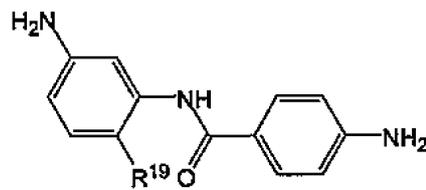
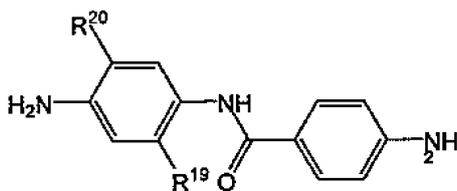
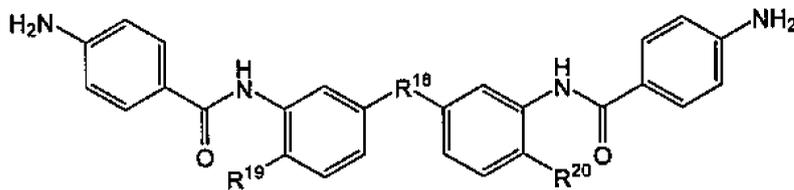
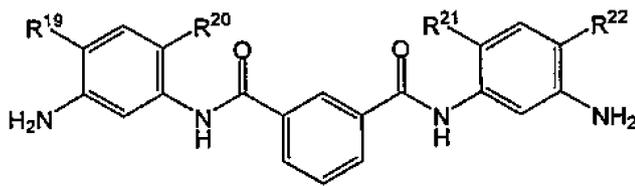
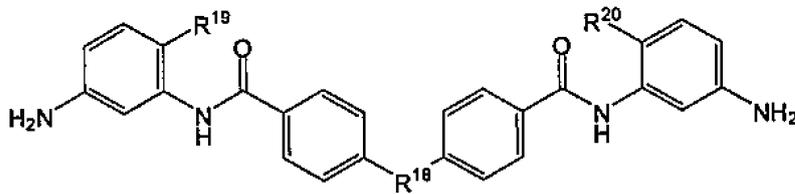
[0031]

[0032] R^{15} 는 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2 를, R^{16} 및 R^{17} 은 수소 원자, 수산기 또는 티올기를 나타낸다.

[0033]

화학식 1 중의 R^2 , 화학식 2 중의 R^6 은 탄소수 2개 이상의 2가 내지 8가의 유기기를 나타내고, 디아민의 구조 성분을 나타내고 있다. R^2 는 내열성의 면에서 방향족환을 갖는 것이 바람직하다. 디아민의 구체적인 예로서는,

3,4'-디아미노디페닐술포드, 4,4'-디아미노디페닐술포드, 벤젠, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스{4-일(4-아미노페녹시)페닐}에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2',3,3'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3',4,4'-테트라메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 등의 페닐렌디아민, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르 등의 디아미노디페닐에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등의 아미노페녹시벤젠, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄 등의 디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐술포, 4,4'-디아미노디페닐술포 등의 디아미노디페닐술포, 비스(트리플루오로메틸)벤티딘, 비스(아미노페녹시페닐)프로판, 비스(4-아미노페녹시페닐)술포, 비스(3-아미노페녹시페닐)술포 등의 비스(아미노페녹시페닐)술포, 비스(아미노-히드록시-페닐)헥사플루오로프로판, 디아미노디히드록시피리미딘, 디아미노디히드록시피리딘, 히드록시-디아미노-피리미딘, 디아미노페놀, 디히드록시벤티딘, 디아미노벤조산, 디아미노테레프탈산, 이들 방향족환의 수소의 적어도 일부를 알킬기나 할로젠 원자로 치환한 화합물이나, 지방족의 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민, 헥사메틸렌디아민, 하기에 나타낸 구조의 디아민을 들 수 있다.

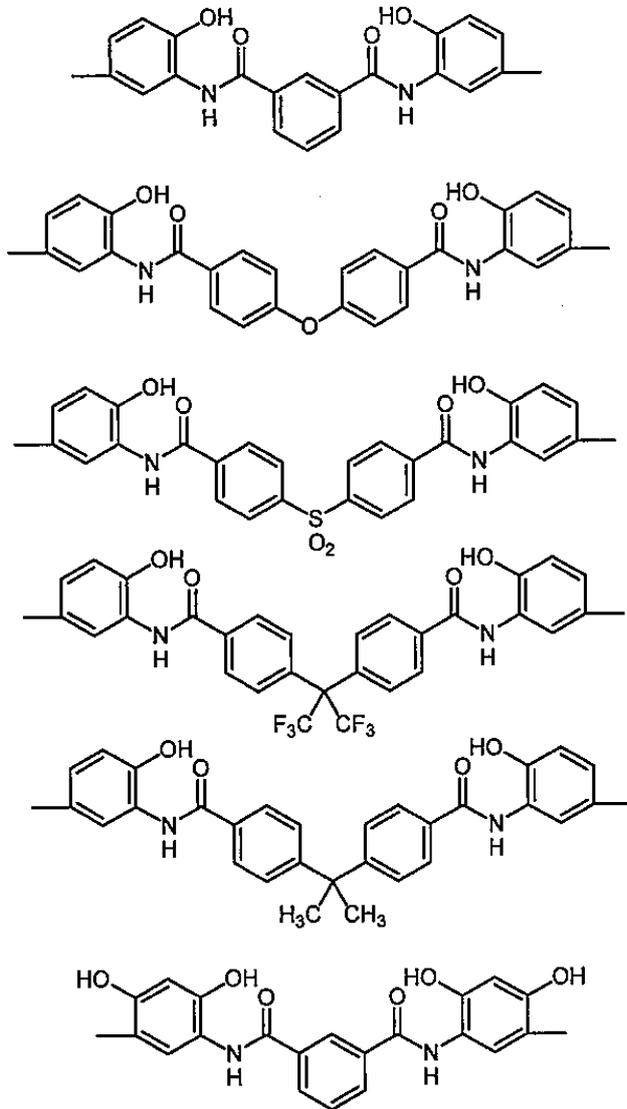


[0034]

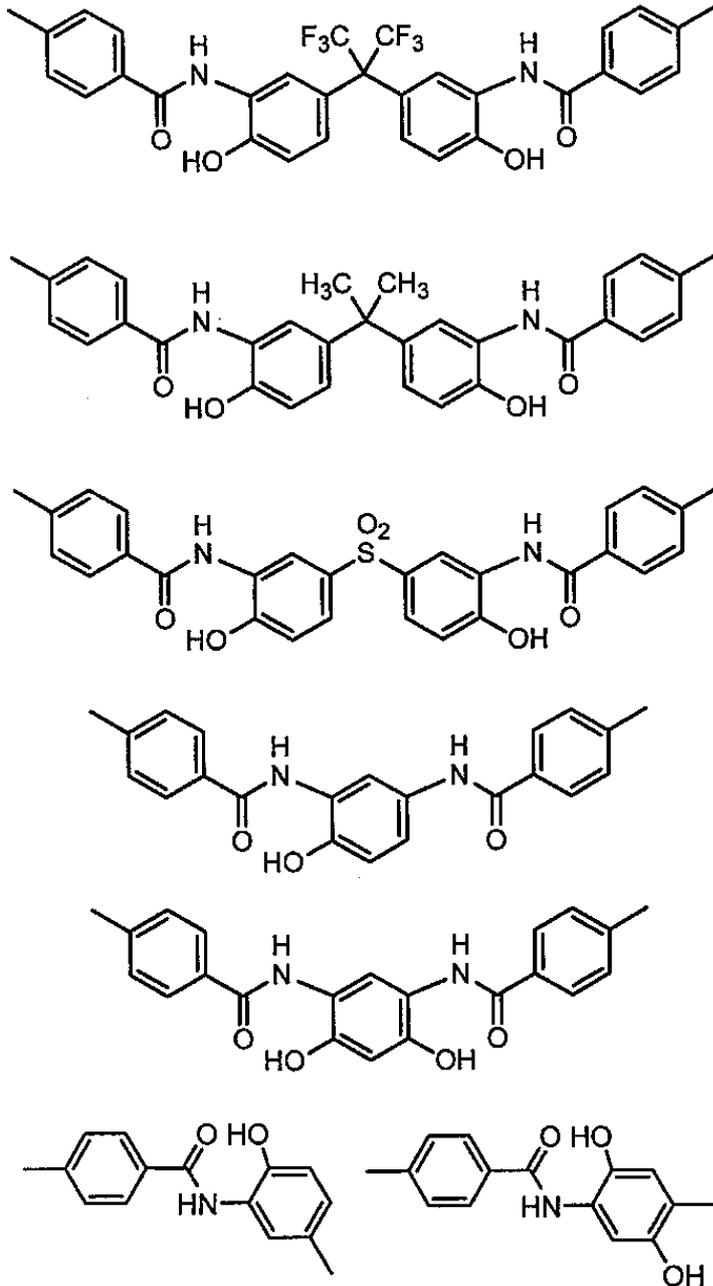
[0035] R^{18} 은 산소 원자, $C(CF_3)_2$, $C(CH_3)_2$ 또는 SO_2 를, R^{19} 내지 R^{22} 는 수소 원자, 수산기 또는 티올기를 나타낸다.

[0036] 또한, 화학식 1의 $R^2(COOR^4)_1(OH)_q$ 가 하기 구조로 표시되는 것도 들 수 있다. 이들 중에서도, 화학식 1의

$R^2(COOR^4)_1(OH)_q$ 가 하기 구조로 표시되는 것이 바람직하다. 이들 디아민 성분을 2종 이상 사용할 수도 있지만, 알칼리 현상액에 대한 용해성의 면에서 수산기를 갖는 디아민의 잔기를 60 몰% 이상 포함하는 것이 바람직하다.



[0037]



[0038]

[0039]

화학식 1의 R³ 및 R⁴는 각각 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 1가의 유기기를 나타낸다. 알칼리 현상액에 대한 용해성과, 얻어지는 감광성 수지 조성물의 용액 안정성의 면에서, R³ 및 R⁴의 각각 10 몰% 내지 90 몰%가 수소인 것이 바람직하다. 또한, R³ 및 R⁴가 각각 탄소수 1 내지 16의 1가의 탄화수소기를 적어도 1개 이상 함유하고, 그 외는 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0040]

또한, 화학식 1의 l 및 m은 카르복실기 또는 에스테르기의 수를 나타내고, 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수를 나타낸다. 바람직하게는 1 또는 2이다. 화학식 1의 p 및 q는 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수를 나타내며, p+q>0이다. 화학식 1의 n은 중합체의 구조 단위의 반복수를 나타내며, 10 내지 100,000의 범위이다. n이 10 미만이면, 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성이 지나치게 커지고, 노광부와 미노광부의 콘트라스트가 얻어지지 않아 원하는 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 한편, n이 100,000보다 크면, 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성이 지나치게 작아지고, 노광부가 용해되지 않아 원하는 패턴을 형성할 수 없다. 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성의 면에서 n은 1,000 이하가 바람직하고, 100 이하가 보다 바람직하다. 또한, 신도 향상의 면에서 n은 20 이상이 바람직하다.

- [0041] 또한, 화학식 2에서 R^7 및 R^8 은 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 티올기를 나타내고, r, s는 각각 R^7 , R^8 의 수를 나타낸다. 얻어지는 감광성 수지 조성물 용액의 안정성의 면에서 r 및 s는 4 이하가 바람직하다. 또한, 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성의 면에서 $r+s>0$ 이 바람직하다.
- [0042] 화학식 2의 t는 중합체의 구조 단위의 반복수를 나타내고, 3 이상이 바람직하고, 5 이상이 보다 바람직하다. t가 3 미만이면, 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성이 지나치게 커지고, 노광부와 미노광부의 콘트라스트가 얻어지지 않아 원하는 패턴을 형성할 수 없는 경우가 있다. 한편, t가 100,000보다 크면, 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성이 지나치게 작아지고, 노광부가 용해되지 않아 원하는 패턴을 형성할 수 없다. 중합체의 알칼리 현상액으로의 용해성의 면에서 t는 200 이하가 바람직하고, 100 이하가 보다 바람직하다. 이 범위이면 본 발명의 감광성 수지 조성물의 후막에서의 사용이 가능해지고, 알칼리 현상액에 대한 충분한 용해성을 부여할 수 있다.
- [0043] 화학식 1의 n 및 화학식 2의 t는, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)나 광산란법, X선 소각 산란법 등으로 중량 평균 분자량(Mw)을 측정함으로써 용이하게 산출할 수 있다. 반복 단위의 분자량을 M, 중합체의 중량 평균 분자량을 Mw로 하면, $n=Mw/M$ 이다. 본 발명에서의 반복수 n 및 t는, 가장 간편한 폴리스티렌 환산에 의한 GPC 측정을 이용하여 산출하는 값을 말한다.
- [0044] 또한, 기관과의 접착성을 향상시키기 위해, 내열성을 저하시키지 않는 범위에서 화학식 1의 R^1 및/또는 R^2 및 화학식 2의 R^5 및/또는 R^6 에 실록산 구조를 갖는 지방족의 기를 공중합할 수도 있다. 구체적으로는, 디아민 성분으로서 비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산, 비스(p-아미노-페닐)옥타메틸펜타실록산 등을 1 내지 10 몰% 공중합한 것 등을 들 수 있다.
- [0045] 또한, 화학식 1 및 2로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체의 말단에 말단 밀봉체를 반응시킬 수 있다. 중합체의 말단을 수산기, 카르복실기, 술폰산기 및 티올기로 이루어지는 군으로부터 선택된 관능기를 갖는 모노아민에 의해 밀봉함으로써, 수지의 알칼리 수용액에 대한 용해 속도를 바람직한 범위로 조정할 수 있다. 또한, 중합체의 말단을 산 무수물, 모노 산 클로라이드, 모노카르복실산, 모노 활성 에스테르 화합물로 밀봉함으로써, 알칼리 수용액에 대한 용해 속도를 바람직한 범위로 조정할 수 있다.
- [0046] 말단 밀봉제로서 사용되는 모노아민은, 5-아미노-8-히드록시퀴놀린, 1-히드록시-7-아미노나프탈렌, 1-히드록시-6-아미노나프탈렌, 1-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-히드록시-4-아미노나프탈렌, 2-히드록시-7-아미노나프탈렌, 2-히드록시-6-아미노나프탈렌, 2-히드록시-5-아미노나프탈렌, 1-카르복시-7-아미노나프탈렌, 1-카르복시-6-아미노나프탈렌, 1-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-카르복시-7-아미노나프탈렌, 2-카르복시-6-아미노나프탈렌, 2-카르복시-5-아미노나프탈렌, 2-아미노벤조산, 3-아미노벤조산, 4-아미노벤조산, 4-아미노살리실산, 5-아미노살리실산, 6-아미노살리실산, 2-아미노벤젠술폰산, 3-아미노벤젠술폰산, 4-아미노벤젠술폰산, 3-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노티오페놀, 3-아미노티오페놀, 4-아미노티오페놀 등이 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0047] 말단 밀봉제로서 사용되는 산 무수물, 모노카르복실산, 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 활성 에스테르 화합물은, 무수 프탈산, 무수 말레산, 나드산, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등의 산 무수물, 3-카르복시페놀, 4-카르복시페놀, 3-카르복시티오페놀, 4-카르복시티오페놀, 1-히드록시-7-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-6-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-5-카르복시나프탈렌, 1-머캅토-7-카르복시나프탈렌, 1-머캅토-6-카르복시나프탈렌, 1-머캅토-5-카르복시나프탈렌, 3-카르복시벤젠술폰산, 4-카르복시벤젠술폰산 등의 모노카르복실산류 및 이들 카르복실기가 산 클로라이드화된 모노 산 클로라이드 화합물 및 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산, 1,5-디카르복시나프탈렌, 1,6-디카르복시나프탈렌, 1,7-디카르복시나프탈렌, 2,6-디카르복시나프탈렌 등의 디카르복실산류의 모노카르복실기만이 산 클로라이드화된 모노 산 클로라이드 화합물, 모노 산 클로라이드 화합물과 N-히드록시벤조트리아졸이나 N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드의 반응에 의해 얻어지는 활성 에스테르 화합물 등이 바람직하다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다.
- [0048] 모노아민, 산 무수물, 모노 산 클로라이드, 모노카르복실산, 모노 활성 에스테르 화합물 등의 말단 밀봉제의 함유량은, 전체 아민 성분에 대하여 5 내지 50 몰%가 바람직하다. 복수의 말단 밀봉체를 반응시킴으로써, 복수의 상이한 말단기를 도입할 수도 있다.
- [0049] 중합체 중에 도입된 말단 밀봉체는, 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 밀봉제가 도

입된 중합체를 산성 용액에 용해하고, 중합체의 구성 단위인 아민 성분과 산 무수물 성분에 분해하고, 이것을 가스 크로마토그래피(GC)나 NMR 측정함으로써 말단 밀봉제를 용이하게 검출할 수 있다. 이것과는 별도로 말단 밀봉제가 도입된 중합체를 직접 열 분해 가스 크로마토그래피(PGC)나 적외 스펙트럼 측정 및 ¹³C-NMR 스펙트럼 측정함으로써도 검출할 수 있다.

- [0050] 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체는, 다음의 방법에 의해 합성된다. 폴리아미드산 또는 폴리아미드산에스테르의 경우, 예를 들면 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물, 말단 밀봉에 사용하는 모노아미노 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 디아민 화합물, 모노아미노 화합물과 축합체의 존재하에 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알코올에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지 디카르복실산을 산 클로라이드화하여 디아민 화합물, 모노아미노 화합물과 반응시키는 방법 등이 있다. 폴리히드록시아미드의 경우, 예를 들면 비스아미노페놀 화합물과 디카르복실산, 모노아미노 화합물을 축합 반응시키는 방법이 있다. 구체적으로는, 디시클로헥실카르보디이미드(DCC)와 같은 탈수 축합제와 산을 반응시키고, 여기에 비스아미노페놀 화합물, 모노아미노 화합물을 첨가하는 방법이나, 피리딘 등의 3급 아민을 첨가한 비스아미노페놀 화합물, 모노아미노 화합물의 용액에 디카르복실산디클로라이드의 용액을 적하하는 방법 등이 있다.
- [0051] 화학식 1로 표시되는 구조를 주성분으로 하는 중합체는, 상기한 방법으로 중합한 후, 다량의 물이나 메탄올/물의 혼합액 등에 투입하고, 침전시켜 여과 분별 건조하고, 단리하는 것이 바람직하다. 이 침전 조작에 의해 미반응된 단량체나 2량체 또는 3량체 등의 올리고머 성분이 제거되고, 열 경화 후의 막 특성이 향상된다.
- [0052] 본 발명에 사용되는 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 중합체는, 예를 들면 화학식 1로 표시되는 구조를 갖는 중합체를 합성하는 방법을 이용하여 폴리이미드 전구체를 얻고, 이것을 공지된 이미드화 반응법을 이용하여 완전 이미드화시키는 방법, 또는 도중에 이미드화 반응을 정지하고, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법, 나아가서는 완전 이미드화한 중합체와 상기 폴리이미드 전구체를 혼합함으로써, 일부 이미드 구조를 도입하는 방법을 이용하여 합성할 수 있다.
- [0053] 또한, (a) 성분의 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 중합체의 이미드화율은, 예를 들면 이하의 방법으로 용이하게 구할 수 있다. 우선, 중합체의 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크(1780 cm⁻¹ 부근, 1377 cm⁻¹ 부근)의 존재를 확인한다. 이어서, 그 중합체를 350 °C에서 1 시간 동안 열 처리한 것의 이미드화율을 100 %의 샘플로서 적외 흡수 스펙트럼을 측정하고, 열 처리 전후의 중합체의 1377 cm⁻¹ 부근의 피크 강도를 비교함으로써 열 처리 전 중합체 중의 이미드기의 함량을 산출하여 이미드화율을 구한다.
- [0054] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (a) 성분의 중합체 이외의 중합체를 함유할 수도 있으며, 예를 들면 노블락 수지를 들 수 있다. 노블락 수지를 함유함으로써 감도, 콘트라스트를 향상시킬 수 있다. 노블락 수지를 2종 이상 함유할 수도 있다. 노블락 수지는, 페놀류와 알데히드류를 공지된 방법으로 중축합함으로써 얻을 수 있다.
- [0055] 상기 페놀류의 바람직한 예로서는, 페놀, *o*-크레졸, *m*-크레졸, *p*-크레졸, 2,3-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀 등을 들 수 있다. 이들 페놀류를 2종 이상 사용할 수도 있다. 또한, 상기 알데히드류의 바람직한 예로서는, 포르말린, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 클로로아세트알데히드 등을 들 수 있다. 이들 알데히드류를 2종 이상 사용할 수도 있다. 이 알데히드류의 사용량은 페놀류 1 몰에 대하여 0.6 몰 이상이 바람직하고, 0.7 몰 이상이 보다 바람직하다.
- [0056] 노블락 수지의 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량(이하, "Mw"라고 함)은 1,000 이상이 바람직하고, 2,000 이상이 보다 바람직하다. 또한, 20,000 이하가 바람직하고, 10,000 이하가 보다 바람직하다. 이 범위이면, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기재에 도포할 때의 작업성, 알칼리 현상액으로의 용해성이 우수하다.
- [0057] 노블락 수지의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 30 중량부 이상이 바람직하고, 200 중량부 이하가 바람직하다. 이 범위이면 감도가 향상된다.
- [0058] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (b) 퀴논디아지드 화합물을 함유한다. 퀴논디아지드 화합물로서는 폴리히드록시 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 에스테르로 결합한 것, 폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 술폰아미드 결합한 것, 폴리히드록시폴리아미노 화합물에 퀴논디아지드의 술폰산이 에스테르 결합 및/또는 술폰아미드 결합한 것 등을 들 수 있다. 이들 폴리히드록시 화합물이나 폴리아미노 화합물의 모든 관

능기가 퀴논디아지드로 치환되어 있지 않을 수도 있지만, 노광부와 미노광부의 콘트라스트의 관점에서 관능기 전체의 50 몰% 이상이 퀴논디아지드로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 이러한 퀴논디아지드 화합물을 사용함으로써, 일반적인 자외선인 수은등의 i선(365 nm), h선(405 nm), g선(436 nm)에 감광하는 포지티브형의 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에서 퀴논디아지드 화합물은 5-나프토퀴논디아지드술포닐기, 4-나프토퀴논디아지드술포닐기 중 어느 하나를 갖는 것도 바람직하게 사용된다. 노광하는 과정에 따라 4-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물, 5-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물을 선택하는 것이 바람직하고, 이들을 2종 이상 함유할 수도 있다. 또한, 동일한 분자 중에 4-나프토퀴논디아지드술포닐기, 5-나프토퀴논디아지드술포닐기를 갖는 나프토퀴논디아지드술포닐 에스테르 화합물을 함유할 수도 있다.

[0059] 폴리히드록시 화합물로서는, Bis-Z, BisP-EZ, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, TrisP-SA, TrisOCR-PA, BisOCHP-Z, BisP-MZ, BisP-PZ, BisP-IPZ, BisOCP-IPZ, BisP-CP, BisRS-2P, BisRS-3P, BisP-OCHP, 메틸렌트리스-FR-CR, BisRS-26X, DML-MBPC, DML-MBOC, DML-OCHP, DML-PCHP, DML-PC, DML-PTBP, DML-34X, DML-EP, DML-POP, 디메틸올-BisOC-P, DML-PPF, DML-PSBP, DML-MTrisPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-BP, TML-HQ, TML-pp-BPF, TML-BPA, TMOM-BP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP(이상 상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조), BIR-OC, BIP-PC, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-PCHP, BIP-BIOC-F, 4PC, BIR-BIPC-F, TEP-BIP-A, 46DMOC, 46DMOEP, TM-BIP-A(이상 상품명, 아사히 유끼자이 고교(주) 제조), 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸, 나프톨, 테트라히드록시벤조페논, 갈산메틸에스테르, 비스페놀 A, 비스페놀 E, 메틸렌비스페놀, BisP-AP(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0060] 폴리아미노 화합물로서는 1,4-페닐렌디아민, 1,3-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술포, 4,4'-디아미노디페닐술포이드 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

[0061] 폴리히드록시폴리아미노 화합물로서는 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 3,3'-디히드록시벤지딘 등을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다.

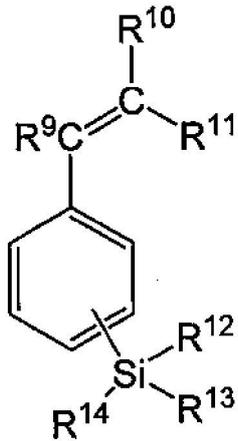
[0062] 퀴논디아지드 화합물의 분자량은 350 이상 1200 이하가 바람직하다.

[0063] 본 발명에서 사용하는 퀴논디아지드 화합물은, 예를 들면 5-나프토퀴논디아지드술포닐클로라이드와 페놀 화합물을 트리에틸아민 존재하에 반응시키는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

[0064] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 (b) 퀴논디아지드 화합물의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 1 중량부 이상, 보다 바람직하게는 3 중량부 이상이고, 바람직하게는 50 중량부 이하, 보다 바람직하게는 40 중량부 이하이다.

[0065] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (c) 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제를 함유한다. 실란 커플링제는 150 ℃ 이상의 온도 영역에서 알콕시실릴기와 기관 표면의 수산기가 결합을 형성하기 때문에, 후술하는 현상 후 가열 처리에 의해 기관과의 밀착성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 특히, 하기 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제는 알콕시실릴기와 방향족환이 직접 결합하고 있으며, 그의 강한 결합 에너지 때문에 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 또는 공기 중에서의 가열 처리를 행하여도 분해가 발생하기 어렵다. 그 때문에, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 경화막과 기관의 밀착성을 높게 유지할 수 있다.

[0066] <화학식 3>



[0067]

[0068] (상기 화학식 3 중, R⁹ 내지 R¹¹은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기를 나타내고, R¹² 내지 R¹⁴는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기, 2 내지 4의 알케닐기, 페닐기, 치환 페닐기, 또는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기를 나타내며, 적어도 1개는 탄소수 1 내지 6의 알콕실기임)

[0069] 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제의 예로서는, 스티릴디메틸메톡시실란, 스티릴디에틸메톡시실란, 스티릴메틸디메톡시실란, 스티릴에틸디메톡시실란, 스티릴트리메톡시실란, α-메틸스티릴디메틸메톡시실란, α-메틸스티릴디에틸메톡시실란, α-메틸스티릴메틸디메톡시실란, α-메틸스티릴에틸디메톡시실란, α-메틸스티릴트리메톡시실란, 스티릴디메틸에톡시실란, 스티릴디에틸에톡시실란, 스티릴메틸디에톡시실란, 스티릴에틸디에톡시실란, 스티릴트리에톡시실란, α-메틸스티릴디메틸에톡시실란, α-메틸스티릴디에틸에톡시실란, α-메틸스티릴메틸디에톡시실란, α-메틸스티릴에틸디에톡시실란, α-메틸스티릴트리에톡시실란, 스티릴메틸메톡시에톡시실란, 스티릴에틸메톡시에톡시실란, 스티릴메톡시디에톡시실란, 스티릴디메톡시에톡시실란 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다. 이들 실란 커플링제를 2종 이상 함유할 수도 있다.

[0070] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 (c) 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성의 관점에서, 0.001 중량부 이상이 바람직하고, 0.01 중량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 감도의 보존 안정성의 관점에서 2 중량부 이하가 바람직하고, 0.5 중량부 이하가 보다 바람직하고, 0.3 중량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0071] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제를 함유한다. 이러한 실란 커플링제는 유기질과 상호 작용하기 쉬운 관능기(에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기)를 갖기 때문에, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 경화막과 기관의 밀착성을 크게 향상시킬 수 있다. 이 중에서도, (a) 성분의 중합체와 용이하게 결합을 형성하는 관점에서 에폭시기 또는 옥세타닐기를 포함하는 실란 커플링제가 바람직하고, 경화막과 기관의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0072] 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제의 예로서는, N-페닐아미노에틸트리메톡시실란, N-페닐아미노에틸트리에톡시실란, N-페닐아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐아미노부틸트리메톡시실란, N-페닐아미노부틸트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-머캡토프로필메틸디메톡시실란, 3-머캡토프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-에틸-[(트리에톡시실릴프로폭시)메틸]옥세탄 등을 들 수 있지만 이들로 한정되지 않는다. 이들 실란 커플링제를 2종 이상 함유할 수도 있다.

[0073] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캡토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량

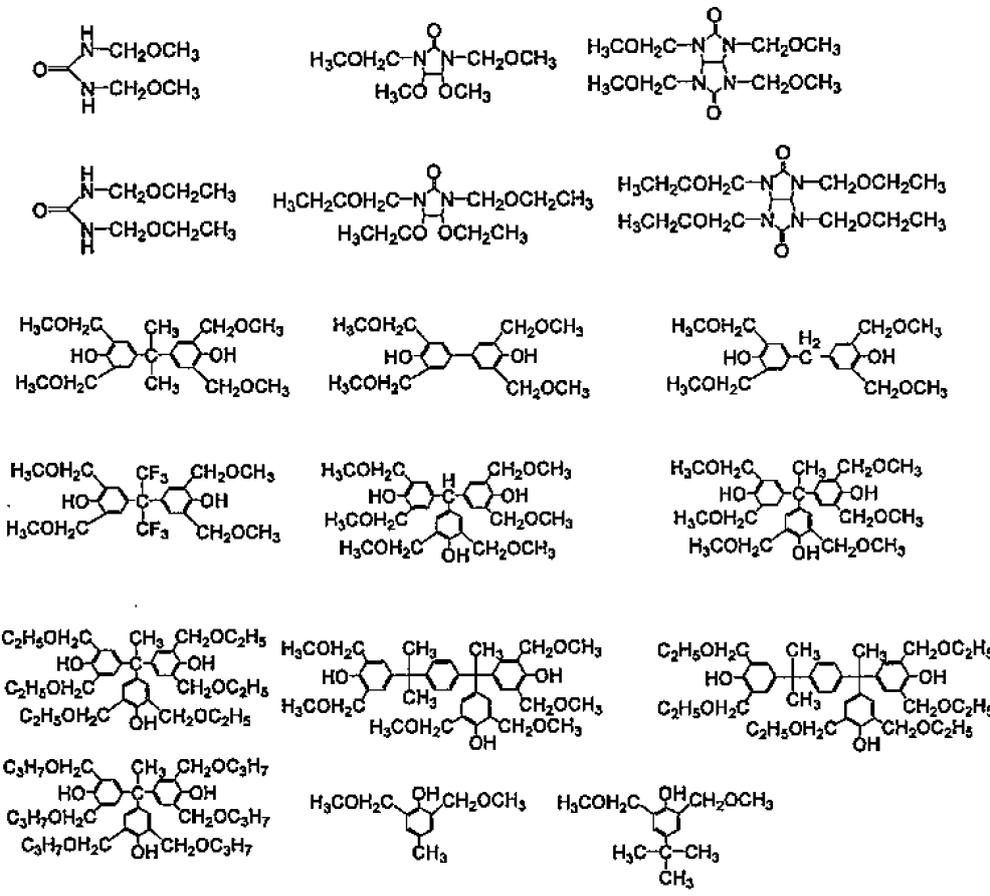
부에 대하여, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성의 관점에서, 0.01 중량부 이상이 바람직하고, 0.1 중량부 이상이 보다 바람직하고, 1 중량부 이상이 더욱 바람직하고, 2 중량부 이상이 특히 바람직하다. 또한, 열 경화 후의 막의 기계 특성의 관점에서 30 중량부 이하가 바람직하고, 15 중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0074] 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 (d) 에폭시기, 옥세타닐기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 아미노기, 아미드기 또는 머캅토기와, 알콕시실릴기를 갖는 실란 커플링제의 함유량은, (c) 화학식 3으로 표시되는 구조를 갖는 실란 커플링제 100 중량부에 대하여, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성의 관점에서, 100 중량부 이상이 바람직하고, 200 중량부 이상이 보다 바람직하다. 또한, 열 경화 후의 막의 기계 특성의 관점에서 4000 중량부 이하가 바람직하고, 2000 중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0075] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 (e) 용제를 함유한다. 용제로서는 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폭시드 등의 극성의 비양성자성 용매, 테트라히드로푸란, 디옥산, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디소부틸케톤, 디아세톤 알코올 등의 케톤류, 아세트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산에틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들 용제를 2종 이상 함유할 수도 있다. 용제의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 50 중량부 이상, 보다 바람직하게는 100 중량부 이상이고, 바람직하게는 2000 중량부 이하, 보다 바람직하게는 1500 중량부 이하이다.

[0076] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, 알콕시메틸기 함유 화합물을 함유할 수도 있다. 알콕시메틸기는 150 °C 이상의 온도 영역에서 가교 반응이 발생하기 때문에, 후술하는 현상 후 가열 처리에 의해 가교되고, 기계 특성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다. 알콕시메틸기를 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하고, 4개 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다.

[0077] 알콕시메틸기 함유 화합물의 구체예로서는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 이들을 2종 이상 함유할 수도 있다.



[0078] [0079] 알콕시메틸기 함유 화합물의 함유량은, 기계 특성의 관점에서 (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 10 중량

부 이상이 바람직하고, 30 중량부 이하가 바람직하다.

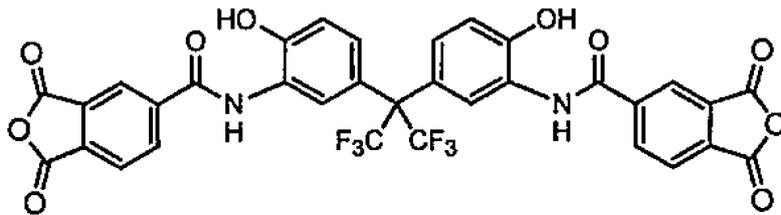
- [0080] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은, (b) 퀴논디아지드 화합물 이외의 광산 발생제를 함유할 수도 있다. 이러한 광산 발생제로서는 술포늄염, 포스포늄염 또는 디아조늄염이 바람직하고, 이들을 2종 이상 함유할 수도 있다. 광산 발생제를 함유함으로써, 알칼리 현상액에 대한 용해성을 용이하게 조정할 수 있다. 그 중에서도 술포늄염이 바람직하고, 트리아릴술포늄염이 보다 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에서 (b) 퀴논디아지드 화합물 이외의 광산 발생제의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0.05 중량부 이상이고, 바람직하게는 10 중량부 이하이다.
- [0082] 또한, 필요에 따라 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 함유할 수 있으며, 포지티브형 감광성 수지 조성물의 감도를 향상시킬 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면 Bis-Z, TekP-4HBPA, TrisP-HAP, TrisP-PA, BisRS-2P, BisRS-3P, BIR-PC, BIR-PTBP, BIR-BIPC-F를 들 수 있다. 페놀성 수산기를 갖는 화합물의 함유량은, (a) 성분의 중합체 100 중량부에 대하여 바람직하게는 3 중량부 이상이고, 바람직하게는 40 중량부 이하이다.
- [0083] 또한, 필요에 따라 포지티브형 감광성 수지 조성물과 기관의 습윤성을 향상시키는 목적으로 계면활성제, 락트산 에틸이나 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 에탄올 등의 알코올류, 시클로헥사논, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류를 함유할 수도 있다. 또한, 이산화규소, 이산화티탄 등의 무기 입자, 또는 폴리이미드의 분말 등을 함유할 수도 있다.
- [0084] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조 방법을 예시한다. 예를 들면, (a) 내지 (e) 성분, 및 필요에 따라 그 외 성분을 유리제의 플라스크나 스테인리스제의 용기에 넣고 메카니컬 교반기 등에 의해 교반 용해시키는 방법, 초음파로 용해시키는 방법, 유성식 교반 탈포 장치로 교반 용해시키는 방법 등을 들 수 있다. 조성물의 점도는 1 내지 10000 mPa·s가 바람직하다. 또한, 이물질을 제거하기 위해 0.1 μm 내지 5 μm의 포어 사이즈의 필터로 여과할 수도 있다.
- [0085] 이어서, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 경화막을 형성하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0086] 포지티브형 감광성 수지 조성물을 기관 위에 도포한다. 기관은 실리콘 웨이퍼, 금속으로 스퍼터한 실리콘 웨이퍼, 세라믹류, 갈륨비소, 금속, 유리, 금속 산화 절연막, 질화규소, ITO 등이 사용되지만, 이들로 한정되지 않는다. 도포 방법으로는, 스피너를 사용한 회전 도포, 스프레이 도포, 롤 코팅, 슬릿 다이 코팅 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 도포 막 두께는 도포 방법, 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 상이하지만, 통상 건조 후의 막 두께가 0.1 내지 150 μm가 되도록 도포된다.
- [0087] 이어서, 포지티브형 감광성 수지 조성물을 도포한 기관을 건조하여 감광성 수지막을 얻는다. 건조는 오븐, 핫 플레이트, 적외선 등을 사용하여, 50 °C 내지 150 °C의 범위에서 1분간 내지 수 시간 동안 행하는 것이 바람직하다.
- [0088] 이어서, 이 감광성 수지막 위에 원하는 패턴을 갖는 마스크를 통해 화학선을 조사하고, 노광한다. 노광에 사용되는 화학선으로는 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은등의 i선(365 nm), h선(405 nm), g선(436 nm)을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0089] 노광 후, 현상액을 사용하여 노광부를 제거함으로써 패턴을 형성할 수 있다. 현상액은 테트라메틸암모늄의 수용액, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트, 시클로헥실아민, 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알칼리성을 나타내는 화합물의 수용액이 바람직하다. 또한, 경우에 따라서는 이들 알칼리 수용액에 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술포사이드, γ-부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알코올류, 락트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 1종 이상 첨가할 수도 있다. 현상 후에는 물로 린스 처리를 행하는 것이 바람직하다. 여기서도 에탄올, 이소프로필 알코올 등의 알코올류, 락트산에틸, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에스테르류 등을 물에 첨가하여 린스 처리를 행할 수도 있다.
- [0090] 현상 후, 200 °C 내지 500 °C의 온도를 가하여 경화막으로 변환한다. 이 가열 처리는 온도를 선택하고, 단계적으로 승온시키거나, 어느 온도 범위를 선택하여 연속적으로 승온시키면서 5분 내지 5 시간 동안 실시하는 것이 일반적이다. 일례로서는, 130 °C, 200 °C, 350 °C에서 각각 30분씩 열 처리하는 방법, 또는 실온에서부터 400 °C까지 2 시간에 걸쳐서 직선적으로 승온시키는 등의 방법을 들 수 있다.

- [0091] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해 형성한 경화막은, 반도체의 패시베이션막, 반도체 소자의 보호막, 고밀도 실장용 다층 배선의 층간 절연막, 유기 전계 발광 소자의 절연층 등의 용도에 바람직하게 사용된다.
- [0092] [실시예]
- [0093] 이하, 실시예 등을 나타내어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 포지티브형 감광성 수지 조성물의 평가는 이하의 방법으로 행하였다.
- [0094] (1) 감도의 보존 안정성 평가
- [0095] 감광성 수지막의 제작
- [0096] 6인치 실리콘 웨이퍼 위에 포지티브형 감광성 수지 조성물(이하, 바니시라고 함)을 예비 베이킹 후의 막 두께가 8 μm 가 되도록 도포하고, 이어서 핫 플레이트(도쿄 일렉트론(주) 제조의 도포 현상 장치 Mark-7)를 사용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 예비 베이킹함으로써, 감광성 수지막을 얻었다.
- [0097] 막 두께의 측정 방법
- [0098] 다이니폰 스크린 제조(주) 제조, 람다에이스 STM-602를 사용하고, 예비 베이킹 후 및 현상 후의 막은 굴절률 1.629로 측정하고, 경화막은 굴절률 1.773으로 측정하였다.
- [0099] 노광
- [0100] 노광기(GCA사 제조, i선 스테퍼 DSW-8570i)에 패턴이 찍힌 레티클을 세팅하고, 365 nm의 강도로 노광 시간을 변화시켜 감광성 수지막을 i선으로 노광하였다.
- [0101] 현상
- [0102] 도쿄 일렉트론(주) 제조 Mark-7의 현상 장치를 사용하여, 50 회전에서 수산화테트라메틸암모늄의 2.38 중량% 수용액을 10초간 노광 후의 막에 분무하였다. 이 후, 0 회전에서 70초간 정치하고, 400 회전에서 물로 린스 처리하고, 3000 회전에서 10초간 원심 분리 건조하였다.
- [0103] 감도의 산출
- [0104] 노광 및 현상 후, 50 μm 의 라인·앤드·스페이스 패턴(1 L/1 S)이 1:1의 폭으로 형성되는 노광 시간(이하, 이것을 최적 노광 시간이라고 함) Eop1을 구하였다. 이어서, 바니시를 옐로우룸 내(23 $^{\circ}\text{C}$, 45 %RH)에서 1주일간 방치하고, 상기와 동일한 평가를 행하여 최적 노광 시간 Eop2를 구하였다. 이어서, Eop2-Eop1의 값을 산출하고, 이 값의 절대값이 20 mJ/cm^2 이하이면 양호, 20 mJ/cm^2 를 초과하는 경우에는 불량으로 하였다. 10 mJ/cm^2 이하가 보다 바람직하다.
- [0105] (2) 350 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가
- [0106] 스피너를 사용하여 예비 베이킹 후의 막 두께가 10 μm 가 되도록 바니시를 도포하고, 이어서 핫 플레이트(도쿄 일렉트론(주) 제조의 도포 현상 장치 D-SPIN)를 사용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3분간 예비 베이킹함으로써, 감광성 수지막을 얻었다. 제작된 감광성 수지막을 코요 서모 시스템(주) 제조, 이너트 오븐 INH-21CD를 사용하여, 질소 기류하(산소 농도 20 ppm 이하)에 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간, 그 후 360 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 시간에 승온시켜 360 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열 처리를 행함으로써 경화막을 제작하였다.
- [0107] 경화막에 2 mm 간격으로 10행 10열의 격자상의 칼자국을 넣고, "셀로판 테이프(등록 상표)"에 의한 박리 테스트를 행하였다. 그 후, 100 시간의 압력솔 테스트(PCT) 처리를 행하여, 상기와 마찬가지로 "셀로판 테이프(등록 상표)"에 의한 박리 테스트를 행함으로써 PCT 전후의 접착성을 평가하였다. 박리 테스트에서 박리 개수 10 미만을 양호, 10 이상을 불량으로 하였다. PCT 처리는 121 $^{\circ}\text{C}$, 2기압의 포화 조건에서 행하였다.
- [0108] (3) 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가
- [0109] 상기 (2)와 동일하게 하여 감광성 수지막을 제작하였다. 제작된 감광성 수지막을 코요 서모 시스템(주) 제조, 이너트 오븐 INH-21CD를 사용하여 질소 기류하(산소 농도 20 ppm 이하)에 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간, 그 후 320 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 시간에 승온시켜 320 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 시간 동안 열 처리를 행함으로써 경화막을 제작하였다.
- [0110] 경화막을 공기 중 핫 플레이트를 사용하여 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 열 처리한 후, 상기 (2)와 동일하게 하여 박리 테스트를 행하였다. 그 후, 상기 (2)와 동일하게 하여 PCT 처리를 행하고, 박리 테스트를 행함으로써 PCT 전후의

접착성을 평가하였다. 박리 테스트에서 박리 개수 10 미만을 양호, 10 이상을 불량으로 하였다. PCT 처리는 121 ℃, 2기압의 포화 조건에서 행하였다.

[0111] 합성예 1 히드록실기 함유 산 무수물 (a)의 합성

[0112] 건조 질소 기류하에 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BAHF) 18.3 g(0.05 몰)과 알릴글리시딜에테르 34.2 g(0.3 몰)을 γ-부티로락톤(GBL) 100 g에 용해시키고, -15 ℃로 냉각하였다. 여기에 GBL 50 g에 용해시킨 무수 트리멜리트산 클로라이드 22.1 g(0.11 몰)을 반응액의 온도가 0 ℃를 초과하지 않도록 적하하였다. 적하 종료 후, 0 ℃에서 4 시간 동안 반응시켰다. 이 용액을 회전 증발기로 농축하고, 톨루엔 1 L에 투입하여 하기 화학식으로 표시되는 히드록실기 함유 산 무수물 (a)를 얻었다.



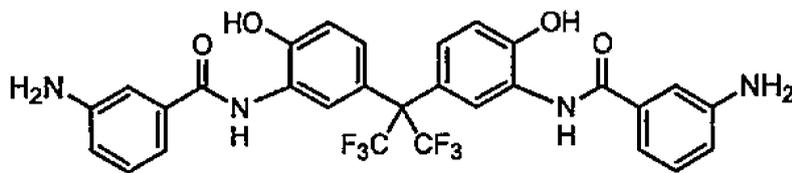
히드록실기 함유 산 무수물 (a)

[0113]

[0114] 합성예 2 히드록실기 함유 디아민 화합물 (b)의 합성

[0115] BAHF 18.3 g(0.05 몰)을 아세톤 100 mL, 프로필렌옥시드 17.4 g(0.3 몰)에 용해시키고, -15 ℃로 냉각하였다. 여기에 3-니트로벤조일클로라이드 20.4 g(0.11 몰)을 아세톤 100 mL에 용해시킨 용액을 적하하였다. 적하 종료 후, -15 ℃에서 4 시간 동안 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출된 백색 고체를 여과 분별하고, 50 ℃에서 진공 건조하였다.

[0116] 고체 30 g을 300 mL의 스테인리스 오토클레이브에 넣고, 메틸셀로솔브 250 mL에 분산시키고, 5 % 팔라듐-탄소를 2 g 첨가하였다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하여 환원 반응을 실온에서 행하였다. 약 2 시간 후, 풍선이 더 이상 오그라들지 않는 것을 확인하고, 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과하여 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 회전 증발기로 농축하여 하기 화학식으로 표시되는 히드록실기 함유 디아민 화합물 (b)를 얻었다.



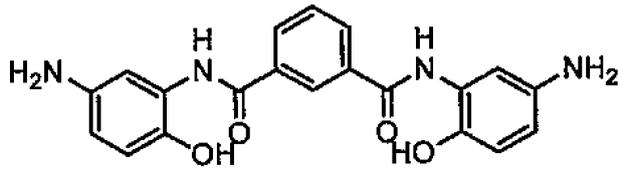
히드록실기 함유 디아민(b)

[0117]

[0118] 합성예 3 히드록실기 함유 디아민 (c)의 합성

[0119] 2-아미노-4-니트로페놀 15.4 g(0.1 몰)을 아세톤 50 mL, 프로필렌옥시드 30 g(0.34 몰)에 용해시키고, -15 ℃로 냉각하였다. 여기에 이소프탈산 클로라이드 11.2 g(0.055 몰)을 아세톤 60 mL에 용해시킨 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, -15 ℃에서 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 실온으로 되돌려 생성된 침전을 여과에 의해 수집하였다.

[0120] 이 침전을 GBL 200 mL에 용해시키고, 5 % 팔라듐-탄소 3 g을 첨가하여 격하게 교반하였다. 여기에 수소 가스를 넣은 풍선을 부착하고, 실온에서 수소 가스의 풍선이 더 이상 오그라들지 않는 상태가 될 때까지 교반을 계속하고, 2 시간 동안 수소 가스의 풍선을 부착한 상태에서 더 교반하였다. 교반 종료 후, 여과로 팔라듐 화합물을 제거하고, 용액을 회전 증발기로 절반량이 될 때까지 농축하였다. 여기에 에탄올을 첨가하여 재결정을 행함으로써, 하기 화학식으로 표시되는 히드록실기 함유 디아민 (c)의 결정을 얻었다.



히드록실기 함유 디아민 (c)

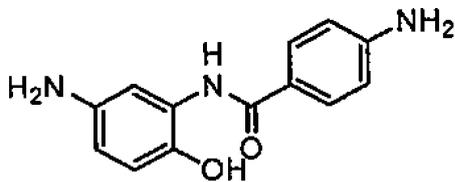
[0121]

[0122]

합성예 4 히드록실기 함유 디아민 (d)의 합성

[0123]

2-아미노-4-니트로페놀 15.4 g(0.1 몰)을 아세톤 100 mL, 프로필렌옥사이드 17.4 g(0.3 몰)에 용해시키고, -15 °C로 냉각하였다. 여기에 4-니트로벤조일클로라이드 20.4 g(0.11 몰)을 아세톤 100 mL에 용해시킨 용액을 서서히 적하하였다. 적하 종료 후, -15 °C에서 4 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 실온으로 되돌려 생성된 침전을 여과에 의해 수집하였다. 그 후, 합성예 2와 동일하게 하여 하기 화학식으로 표시되는 히드록실기 함유 디아민 (d)의 결정을 얻었다.



히드록실기 함유 디아민 (d)

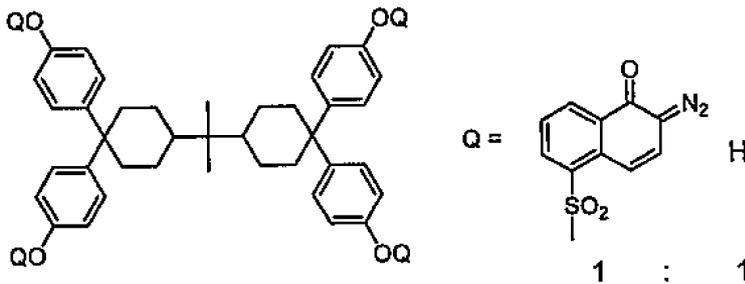
[0124]

[0125]

합성예 5 퀴논디아지드 화합물 (e)의 합성

[0126]

건조 질소 기류하에 TekP-4HBPA(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조) 16.10 g(0.05 몰)과 5-나프토퀴논디아지드 술포닐 클로라이드 26.86 g(0.1 몰)을 1,4-디옥산 450 g에 용해시키고, 실온으로 하였다. 여기에 1,4-디옥산 50 g과 혼합시킨 트리에틸아민 10.12 g을 계 내가 35 °C 이상이 되지 않도록 적하하였다. 적하 후 30 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여과액을 물에 투입시켰다. 그 후, 석출된 침전을 여과에 의해 수집하였다. 이 침전을 진공 건조기로 건조시켜, 하기 화학식으로 표시되는 퀴논디아지드 화합물 (e)를 얻었다.



퀴논디아지드 화합물 (e)

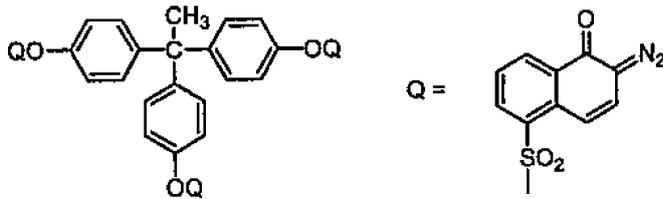
[0127]

[0128]

합성예 6 퀴논디아지드 화합물 (f)의 합성

[0129]

건조 질소 기류하에 TrisP-HAP(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조), 15.31 g(0.05 몰)과 5-나프토퀴논디아지드 술포닐 클로라이드 40.28 g(0.15 몰)을 1,4-디옥산 450 g에 용해시키고, 실온으로 하였다. 여기에 1,4-디옥산 50 g과 혼합시킨 트리에틸아민 15.18 g을 사용하고, 합성예 5와 동일하게 하여 하기 화학식으로 표시되는 퀴논디아지드 화합물 (f)를 얻었다.



퀴논디아지드 화합물 (f)

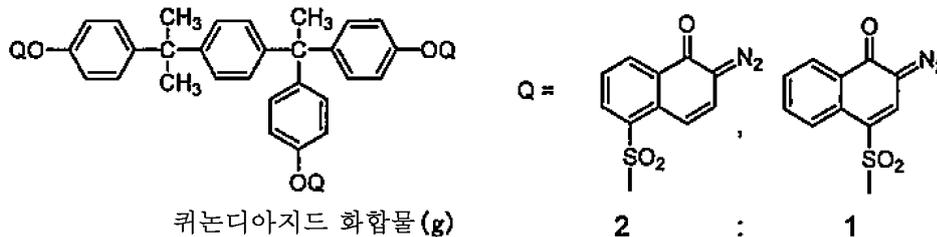
[0130]

[0131]

[0132]

합성예 7 퀴논디아지드 화합물 (g)의 합성

건조 질소 기류하에 TrisP-PA(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조), 21.22 g(0.05 몰)과 5-나프토퀴논디아지드 술폰일 클로라이드 26.86 g(0.10 몰), 4-나프토퀴논디아지드술폰일 클로라이드 13.43 g(0.05 몰)을 1,4-디옥산 450 g에 용해시키고, 실온으로 하였다. 여기에 1,4-디옥산 50 g과 혼합시킨 트리에틸아민 12.65 g을 사용하고, 합성예 5와 동일하게 하여 하기 화학식으로 표시되는 퀴논디아지드 화합물 (g)를 얻었다.



퀴논디아지드 화합물 (g)

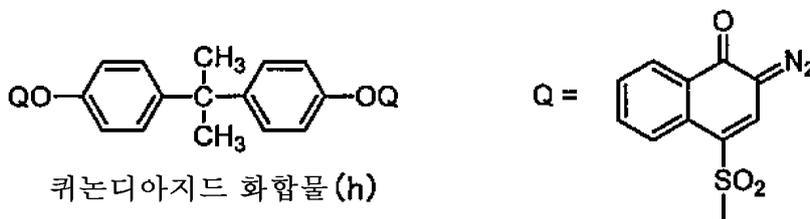
[0133]

[0134]

[0135]

합성예 8 퀴논디아지드 화합물 (h)의 합성

건조 질소 기류하에 11.41 g(0.05 몰)의 비스페놀 A와 4-나프토퀴논디아지드술폰일 클로라이드 26.86 g(0.1 몰)을 1,4-디옥산 450 g에 용해시키고, 실온으로 하였다. 여기에 1,4-디옥산 50 g과 혼합시킨 트리에틸아민 10.12 g을 사용하고, 합성예 5와 동일하게 하여 하기 화학식으로 표시되는 퀴논디아지드 화합물 (h)를 얻었다.



퀴논디아지드 화합물 (h)

[0136]

[0137]

[0138]

합성예 9 중합체 A의 합성

건조 질소 기류하에 4,4'-디아미노페닐에테르(DAE) 4.40 g(0.022 몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산(SiDA) 1.24 g(0.005 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 50 g에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 산 무수물 (a) 21.4 g(0.030 몰)을 NMP 14 g과 함께 첨가하여 20 °C에서 1 시간 동안 반응시키고, 이어서 40 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 말단 밀봉제로서 4-아미노페놀 0.65 g(0.006 몰)을 첨가하고, 40 °C에서 1 시간 동안 더 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 7.14 g(0.06 몰)을 NMP 5 g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하하였다. 적하 후, 40 °C에서 3 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 물 2 L에 투입하여 중합체 고체의 침전을 여과에 의해 수집하였다. 중합체 고체를 50 °C의 진공 건조기에서 72 시간 동안 건조하여 폴리이미드 전구체의 중합체 A를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0139]

[0140]

합성예 10 중합체 B의 합성

건조 질소 기류하에 합성예 2에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 (b) 13.6 g(0.0225 몰)을 NMP 50 g에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 산 무수물 (a) 17.5 g(0.025 몰)을 피리딘 30 g과 함께 첨가하고, 40 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 그 후, 말단 밀봉제로서 4-아미노페닐아세틸렌 0.58 g(0.005 몰)을 첨가하고, 40 °C에서 1 시간 동안 더 반응시켰다. 반응 종료 후, 용액을 물 2 L에 투입하여 중합체 고체의 침전을 여과에 의해 수집하였다. 중합체 고체를 80 °C의 진공 건조기에서 72 시간 동안 건조하여 폴리이미드

전구체의 중합체 B를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0141]

합성예 11 중합체 C의 합성

[0142]

건조 질소 기류하에 합성예 3에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물 (c) 15.13 g(0.040 몰), SiDA 1.24 g(0.005 몰)을 NMP 50 g에 용해시켰다. 여기에 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 무수물(OPDA) 15.51 g(0.05 몰)을 NMP 21 g과 함께 첨가하여 20 °C에서 1 시간 동안 반응시키고, 이어서 50 °C에서 2 시간 동안 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디에틸아세탈 14,7 g(0.1 몰)을 NMP 15 g으로 희석한 용액을 10분에 걸쳐서 적하하였다. 적하 후, 40 °C에서 3시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 물 2 L에 투입하여 중합체 고체의 침전을 여과에 의해 수집하였다. 중합체 고체를 80 °C의 진공 건조기에서 72 시간 동안 건조하여 폴리이미드 전구체의 중합체 C를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0143]

합성예 12 중합체 D의 합성

[0144]

건조 질소 기류하에 합성예 4에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물 (d) 6.08 g(0.025 몰)과 DAE 4.51 g(0.0225 몰)과 SiDA 0.62 g(0.0025 몰)을 NMP 70 g에 용해시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 산 무수물 (a) 28.57 g(0.040 몰), 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물(BPDA) 4.41 g(0.010 몰)을 실온에서 NMP 25 g과 함께 첨가하고, 그대로 실온에서 1 시간, 그 후 50 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후, 용액을 물 2 L에 투입하여 중합체 고체의 침전을 여과에 의해 수집하였다. 중합체 고체를 80 °C의 진공 건조기에서 72 시간 동안 건조하여 폴리이미드 전구체의 중합체 D를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0145]

합성예 13 중합체 E의 합성

[0146]

건조 질소 기류하에 디페닐에테르-4,4'-디카르복실산 디클로라이드(DEDC) 1 몰과 1-히드록시벤조트리아졸 2 몰을 반응시켜 얻어진 디카르복실산 유도체 19.70 g(0.040 몰)과 BAHF 18.31 g(0.050 몰)을 NMP 200 g에 용해시키고, 75 °C에서 12 시간 동안 교반하였다. 이어서, 말단 밀봉제로서 NMP 30 g에 용해시킨 무수 말레산 2.96 g(0.020 몰)을 첨가하고, 75 °C에서 12 시간 동안 더 교반하여 반응을 종료하였다. 반응 종료 후, 용액을 물/메탄올=3/1의 용액 3 L에 투입하여 중합체 고체의 침전을 여과에 의해 수집하였다. 중합체 고체를 80 °C의 진공 건조기에서 20 시간 동안 건조하여, 폴리벤조옥사졸 전구체의 중합체 E를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0147]

합성예 14 중합체 F의 합성

[0148]

교반, 온도계를 구비한 0.5 리터의 플라스크 중에 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물 24.82 g, s-부틸 알코올 11.86 g, 트리에틸아민 0.40 g, NMP 110.03 g을 투입하고, 60 °C에서 24 시간 동안 교반하여 반응시켜 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산디 s-부틸에스테르를 얻었다. 이어서, 플라스크를 5 °C로 냉각한 후 염화티오닐 18.08 g을 적하하고, 1 시간 동안 반응시켜 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산디 s-부틸에스테르디클로라이드의 용액을 얻었다.

[0149]

이어서, 교반기, 온도계, 덩로드 냉각관을 구비한 0.5 리터의 플라스크 중에 NMP 47.97 g을 투입하고, 4,4'-디아미노디페닐에테르 4.33 g, 3,5-디아미노벤조산 7.67 g을 첨가하여 교반 용해한 후, 피리딘 24.05 g을 첨가하고, 온도를 0 내지 5 °C로 유지하면서, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산디 s-부틸에스테르디클로라이드의 용액을 1 시간에 적하한 후, 1 시간 동안 교반을 계속하였다. 용액을 4 리터의 물에 투입하고, 석출물을 회수, 세정한 후, 감압 건조하여 폴리이미드 전구체의 중합체 F를 얻었다. GPC에 의해 얻어진 중합체의 중량 평균 분자량을 측정하여, n=10 내지 100,000의 범위 내라는 것을 확인하였다.

[0150]

합성예 15 중합체 G의 합성

[0151]

건조 질소 기류하에 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(센트럴 글래스(주) 제조, BAHF) 29.3 g(0.08 몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24 g(0.005 몰), 말단 밀봉제로서 3-아미노페놀(도요 가세이 고교(주) 제조) 3.27 g(0.03 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 150 g에 용해하였다. 여기에 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물(마낙(주) 제조, OPDA) 31.0 g(0.1 몰)을 NMP 50 g과 함께 첨가하여 20 °C에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서 50 °C에서 4 시간 동안 교반하였다. 그 후, 크실렌을 15 g 첨가하고, 물을 크실렌과 함께 공비하면서 150 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 교반 종료 후, 용액을 물 3 L에 투입하여

백색 침전을 수집하였다. 이 침전을 여과에 의해 모아 물로 3회 세정한 후, 80 °C의 진공 건조기에서 20 시간 동안 건조하여 중합체 G를 얻었다. 얻어진 중합체 분체를 적외 흡수 스펙트럼으로 측정할 바, 1780 cm⁻¹ 부근, 1377 cm⁻¹ 부근에 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다. 이와 같이 하여 얻어진 중합체 분체의 이미드화율은 100 %였다.

[0152] 합성예 16 중합체 H의 합성

[0153] 건조 질소 기류하에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 산 무수물 (a) 49.57 g(0.082 몰), 말단 밀봉체로서 3-히드록시프탈산 무수물(도쿄 가세이 고교(주) 제조) 5.7 g(0.035 몰)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 150 g에 용해시켰다. 여기에 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 이무수물 31.02 g(0.1 몰)을 NMP 30 g과 함께 첨가하여 20 °C에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서 50 °C에서 4 시간 동안 교반하였다. 그 후, 180 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 교반 종료 후, 용액을 물 3 L에 투입하여 백색 침전을 수집하였다. 이 침전을 여과에 의해 모아 물로 3회 세정한 후, 80 °C의 진공 건조기에서 20 시간 동안 건조하여 중합체 H를 얻었다. 얻어진 중합체 분체를 적외 흡수 스펙트럼으로 측정할 바, 1780 cm⁻¹ 부근, 1377 cm⁻¹ 부근에 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다. 이와 같이 하여 얻어진 중합체 분체의 이미드화율은 100 %였다.

[0154] 합성예 17 중합체 I의 합성

[0155] 건조 질소 기류하에 합성예 2에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물 (b) 40.5 g(0.067 몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸다실록산 1.24 g(0.005 몰)을 NMP 130 g에 용해시켰다. 여기에 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 이무수물 29.42 g(0.1 몰)을 NMP 20 g과 함께 첨가하여 20 °C에서 1 시간 동안 교반하고, 이어서 50 °C에서 2 시간 동안 교반하였다. 여기에 4-아미노티오페놀(도쿄 가세이 고교(주) 제조) 6.89 g(0.055 몰)을 첨가하여 50 °C에서 2 시간 동안 교반한 후, 180 °C에서 5 시간 동안 교반하였다. 교반 종료 후, 용액을 물 3 L에 투입하여 백색 침전을 수집하였다. 이 침전을 여과에 의해 모아 물로 3회 세정한 후, 80 °C의 진공 건조기에서 20 시간 동안 건조하여 중합체 I를 얻었다. 얻어진 중합체 분체를 적외 흡수 스펙트럼으로 측정할 바, 1780 cm⁻¹ 부근, 1377 cm⁻¹ 부근에 폴리이미드에 기인하는 이미드 구조의 흡수 피크가 검출되었다. 이와 같이 하여 얻어진 중합체 분체의 이미드화율은 100 %였다.

[0156] 합성예 18 노블락 수지 A의 합성

[0157] 건조 질소 기류하에 m-크레졸 70.2 g(0.65 몰), p-크레졸 37.8 g(0.35 몰), 37 중량% 포르말데히드 수용액 75.5 g(포르말데히드 0.93 몰), 옥살산 이수화물 0.63 g(0.005 몰), 메틸이소부틸케톤 264 g을 투입한 후, 유욕 중에 침지하고, 반응액을 환류시키면서 4 시간 동안 중축합 반응을 행하였다. 그 후, 유욕의 온도를 3 시간에 걸쳐서 승온시키고, 그 후 플라스크 내의 압력을 4 내지 7 kPa까지 감압하고, 휘발분을 제거하고, 용해된 수지를 실온까지 냉각하여 노블락 수지 A의 중합체 고체를 얻었다. GPC로부터 중량 평균 분자량은 3,500이었다.

[0158] 합성예 19 노블락 수지 B의 합성

[0159] m-크레졸 70.2 g(0.65 몰), p-크레졸 37.8 g(0.35 몰) 대신에 m-크레졸 108 g(1.00 몰)을 사용한 것 이외에는, 합성예 15와 동일하게 하여 노블락 수지 B의 중합체 고체를 얻었다. GPC로부터 중량 평균 분자량은 4,000이었다.

[0160] 실시예 1

[0161] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 5에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (e) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 GBL 30 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.

[0162] 실시예 2

[0163] 합성예 10에서 얻어진 중합체 B의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 6에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (f) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 GBL 20 g, EL 10 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막

과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.

- [0164] 실시예 3
- [0165] 합성예 11에서 얻어진 중합체 C의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 7에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (g) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 NMP 30 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0166] 실시예 4
- [0167] 합성예 12에서 얻어진 중합체 D의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 8에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (h) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 GBL 30 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0168] 실시예 5
- [0169] 합성예 13에서 얻어진 중합체 E의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 5에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (e) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 GBL 30 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0170] 실시예 6
- [0171] 합성예 14에서 얻어진 중합체 F의 고체 10 g을 칭량하고, 합성예 5에서 얻어진 퀴논디아지드 화합물 (e) 2.0 g과 p-스티릴트리메톡시실란 0.015 g, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 0.3 g을 GBL 30 g에 용해시켜 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용하여 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0172] 실시예 7
- [0173] p-스티릴트리메톡시실란을 p-스티릴트리에톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0174] 실시예 8
- [0175] p-스티릴트리메톡시실란을 α-메틸스티릴디메틸메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0176] 실시예 9
- [0177] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0178] 실시예 10
- [0179] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 3-에틸-[(트리에톡시실릴프로폭시)메틸]옥세탄으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 ℃ 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기관의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0180] 실시예 11
- [0181] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 N-페닐아미노프로필트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동

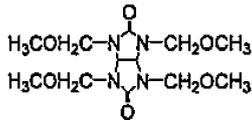
일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.

- [0182] 실시예 12
- [0183] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 비닐트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0184] 실시예 13
- [0185] p-스티릴트리메톡시실란을 0.3 g으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0186] 실시예 14
- [0187] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 0.05 g으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0188] 실시예 15
- [0189] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 0.01 g으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0190] 실시예 16
- [0191] "니칼락" MX-270(상품명, (주)산와 케미컬 제조)을 1.0 g, HMOM-TPHAP(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조)를 1.0 g 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0192] 실시예 17
- [0193] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A를 4 g으로 하고, 노볼락 수지 A 6 g을 첨가한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0194] 실시예 18
- [0195] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A를 4 g으로 하고, 노볼락 수지 B 6 g을 첨가한 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0196] 실시예 19
- [0197] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A를 4 g으로 하고, 노볼락 수지 A 6 g, "니칼락" MX-270(상품명, (주)산와 케미컬 제조) 1.0 g, HMOM-TPHAP(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조) 1.0 g을 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0198] 실시예 20
- [0199] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A 대신에 합성예 15에서 얻어진 중합체 G를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0200] 실시예 21
- [0201] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A 대신에 합성예 16에서 얻어진 중합체 H를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하

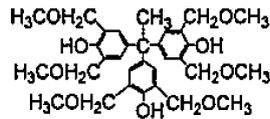
게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.

- [0202] 실시예 22
- [0203] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A 대신에 합성예 17에서 얻어진 중합체 I를 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0204] 실시예 23
- [0205] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A 대신에 합성예 15에서 얻어진 중합체 G 4 g, 노볼락 수지 A 6 g을 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0206] 비교예 1
- [0207] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 제거한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0208] 비교예 2
- [0209] p-스티릴트리메톡시실란을 제거한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0210] 비교예 3
- [0211] p-스티릴트리메톡시실란을 m-아세틸아미노페닐트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0212] 비교예 4
- [0213] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 N-페닐아미노프로필트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 비교예 3과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0214] 비교예 5
- [0215] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란을 비닐트리메톡시실란으로 변경한 것 이외에는 비교예 3과 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판과의 접착성 평가를 행하였다.
- [0216] 비교예 6
- [0217] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A를 4 g으로 하고, 노볼락 수지 A 6 g을 첨가한 것 이외에는 비교예 4와 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.
- [0218] 비교예 7
- [0219] 합성예 9에서 얻어진 중합체 A를 4 g으로 하고, 노볼락 수지 A 6 g, "니칼락" MX-270(상품명, (주)산와 케미컬 제조)을 1.0 g, HMOM-TPHAP(상품명, 혼슈 가가꾸 고교(주) 제조)를 1.0 g 첨가한 것 이외에는 비교예 4와 동일하게 하여 바니시를 얻고, 상기한 바와 같이 감도의 보존 안정성 평가, 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가, 공기 중에서의 열 처리 후의 막과 기판의 밀착성 평가를 행하였다.

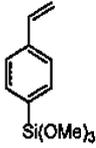
[0220] 각 실시예, 비교예에 사용한 알콕시메틸기 함유 화합물, 그 외 화합물을 하기에 나타내었다.



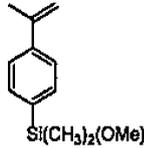
니칼릭 MX-270



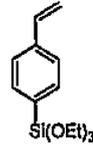
HMOM-TPHAP



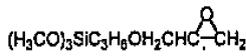
p-스티릴
트리메톡시실란



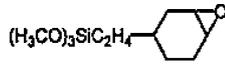
α-메틸스티릴
디메틸메톡시실란



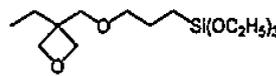
p-스티릴
트리에톡시실란



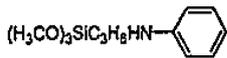
3-글리시독시프로필
트리메톡시실란



2-(3,4-에폭시시클로
헥실)에틸트리메톡시실란



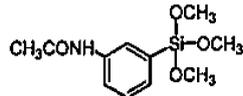
3-에틸-[(트리에톡시
실릴프로폭시)메틸]
옥세탄



N-페닐아미노프로필
트리메톡시실란



비닐트리에톡시실란



m-아세틸아미노페닐
트리메톡시실란

[0221]

[0222] 실시예 1 내지 23 및 비교예 1 내지 7의 조성을 표 1 내지 4에, 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

1 표

	(a) 중합체	(b) 퀴논다이아지드 화합물	(c)		실란 커플링제		기타	용제	기타
			(e)	(d)	(d)	(d)			
실시예 1	A 10g	퀴논다이아지드 (a) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 2	B 10g	퀴논다이아지드 (a) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 20g EL 10g	-		
실시예 3	C 10g	퀴논다이아지드 (b) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	NMP 30g	-		
실시예 4	D 10g	퀴논다이아지드 (h) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 5	E 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 6	F 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 7	A 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 8	A 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	α -메틸스티렌 디메틸메톡시실란 0.015g	3-글리시독시프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 9	A 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	2-(3,4-에폭시시클로 헥실)에틸트리메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-		
실시예 10	A 10g	퀴논다이아지드 (e) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실란 0.015g	3-에틸 - [(트리)에톡시 실릴프로폭시]메틸]옥세란 0.3g	-	GBL 30g	-		

2 표

	(a) 중합체	(b) 퀴논디아지드 화합물	실관 커플링제		기타	용제	기타
			(c)	(d)			
실시예 11	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	N-페닐아미노프로필 트리메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	-
실시예 12	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	비닐트리메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	-
실시예 13	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.3g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	-
실시예 14	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.09g	-	GBL 30g	-
실시예 15	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	-
실시예 16	A 10g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	니칼락-MX-270 1.0g HMOM-TPHAP 1.0g
실시예 17	A 4g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	노발락 수지 A 6g
실시예 18	A 4g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	노발락 수지 B 6g
실시예 19	A 4g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	노발락 수지 A 6g 니칼락-MX-270 1.0g HMOM-TPHAP 1.0g
실시예 20	G 4g	퀴논디아지드(6) 2.0g	p-스티렌트리메톡시 실관 0.015g	3-글리시톡시프로필트리 메톡시실관 0.3g	-	GBL 30g	-

3
 3

	(a) 중합체	(b) 퀴논디아지드 화합물	실란 커플링제			용제	기타
			(c)	(d)	기타		
실시에 21	H 4g	퀴논디아지드(c) 2.0g	p-스티릴트리메톡시 실란 0.015g	3-클로로프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-
실시에 22	I 10g	퀴논디아지드(c) 2.0g	p-스티릴트리메톡시 실란 0.015g	3-클로로프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-
실시에 23	G 4g	퀴논디아지드(c) 2.0g	p-스티릴트리메톡시 실란 0.015g	3-클로로프로필트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	노블락 수지 A 6g

표 4

	(a) 중합체	(b) 퀴논디아지드 화합물	실란 커플링제			용제	기타
			(c) p-스터릴 트리메톡시 실란 0.015g	(d)	기타		
비교예 1	A 10g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	p-스터릴 트리메톡시 실란 0.015g	-	-	GBL 30g	-
비교예 2	A 10g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	3-클로로시독시 프로펠 트리 메톡시실란 0.3g	-	GBL 30g	-
비교예 3	A 10g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	3-클로로시독시 프로펠 트리 메톡시실란 0.3g	m-이세틸아미노페닐 트리메톡시실란 0.015g	GBL 30g	-
비교예 4	A 10g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	N-페닐아미노프로펠 트리메톡시실란 0.3g	m-이세틸아미노페닐 트리메톡시실란 0.015g	GBL 30g	-
비교예 5	A 10g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	비닐 트리메톡시실란 0.3g	m-이세틸아미노페닐 트리메톡시실란 0.015g	GBL 30g	-
비교예 6	A 4g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	N-페닐아미노프로펠 트리메톡시실란 0.3g	m-이세틸아미노페닐 트리메톡시실란 0.015g	GBL 30g	노블라 수지 A 6g
비교예 7	A 4g	퀴논디아지드 (e) 2.0g	-	N-페닐아미노프로펠 트리메톡시실란 0.3g	m-이세틸아미노페닐 트리메톡시실란 0.015g	GBL 30g	노블라 수지 A 6g 니칼라 MAX-270 10g HMGM-TPHAP 10g

표 5

	감도의 보존 안정성			350°C 이상의 고온 가열 처리 후의 밀착성		대기 중에서의 열 처리 후의 밀착성	
	감도 Eop1 (mJ/cm ²)	감도 Eop2 (mJ/cm ²)	Eop1-Eop2 (mJ/cm ²)	테이프 박리 테스트		테이프 박리 테스트	
				PCT처리전	PCT처리후	PCT처리전	PCT처리후
실시예1	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예2	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예3	220	230	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예4	220	230	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예5	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예6	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예7	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예8	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예9	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예10	250	260	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예11	250	260	10	0/100	7/100	0/100	7/100
실시예12	250	260	10	0/100	7/100	0/100	7/100
실시예13	250	265	15	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예14	250	260	10	0/100	8/100	0/100	8/100
실시예15	250	260	10	0/100	10/100	0/100	10/100
실시예16	220	230	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예17	150	150	0	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예18	150	150	0	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예19	120	120	0	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예20	380	390	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예21	380	390	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예22	380	390	10	0/100	0/100	0/100	0/100
실시예23	300	300	0	0/100	0/100	0/100	0/100
비교예1	250	260	10	0/100	80/100	0/100	80/100
비교예2	250	260	10	0/100	7/100	0/100	90/100
비교예3	250	280	30	0/100	0/100	0/100	0/100
비교예4	250	280	30	0/100	40/100	0/100	40/100
비교예5	250	280	30	0/100	40/100	0/100	40/100
비교예6	150	170	20	0/100	50/100	0/100	50/100
비교예7	120	140	20	0/100	50/100	0/100	50/100

[0227]

산업상 이용가능성

[0228]

본 발명에 따르면, 보존 안정성, 특히 감도 안정성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 의해 350 °C 이상의 고온 가열 처리 후, 또는 공기 중에서의 가열 처리 후의 기관과의 밀착성이 우수한 경화막을 얻을 수 있다.