(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월27일
(11) 등록번호 10-1812580
(24) 등록일자 2017년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0150809
(22) 출원일자 2013년12월05일
심사청구일자 2015년02월24일
(65) 공개번호 10-2015-0065455
(43) 공개일자 2015년06월15일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010174195 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
제일모직 주식회사
경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)
(72) 발명자
권효영
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
남궁란
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

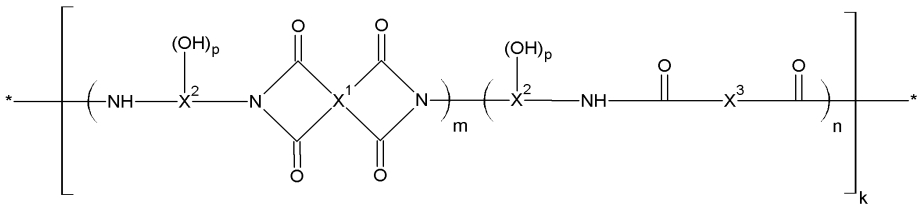
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박지영

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 수지 조성물, 감광성 수지막, 및 이를 이용한 표시 소자**

(57) 요 약

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지; (B) 감광성 디아조퀴논 화합물; 및 (C) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물, 감광성 수지막, 및 이를 포함하는 표시 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 각 치환기는 명세서에 정의된 바와 같다.)

(72) 발명자
강진희
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
이범진
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)
전환승
경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

(56) 선행기술조사문헌
US5071948 A
KR1020090125056 A
JP2012159601 A
JP2005336243 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

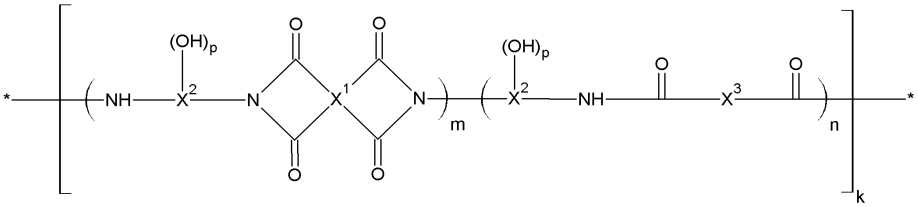
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지;

(B) 감광성 디아조퀴논 화합물; 및

(C) 용매

를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물:

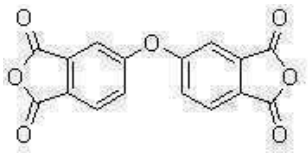
[화학식 1]



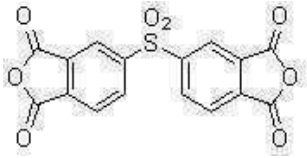
상기 화학식 1에서,

X^1은 하기 화학식 4 내지 화학식 6, 화학식 8 및 화학식 9 중 어느 하나로 표시되는 화합물로부터 유도되는 잔기이고,

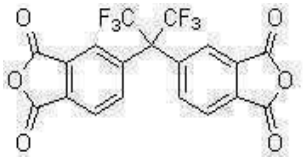
[화학식 4]



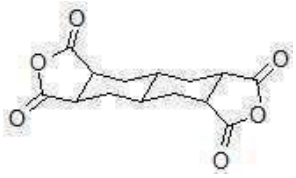
[화학식 5]



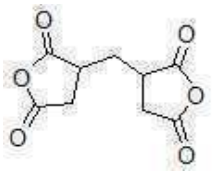
[화학식 6]



[화학식 8]



[화학식 9]



X^2는 하기 화학식 10, 화학식 10-1, 화학식 11 또는 화학식 11-1로 표시되고,

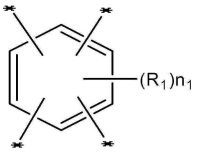
X^3는 하기 화학식 10-1, 화학식 11-1, 화학식 12, 화학식 13, 화학식 14 또는 화학식 15로 표시되고,

m 및 n은 각각 독립적으로 1의 정수이고,

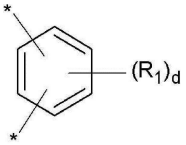
k는 1 내지 10,000의 정수이고,

p는 0 내지 6의 정수이고,

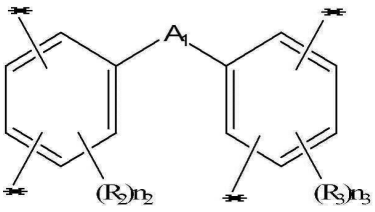
[화학식 10]



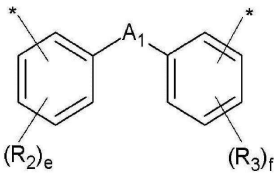
[화학식 10-1]



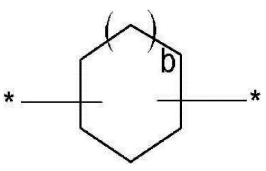
[화학식 11]



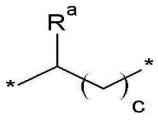
[화학식 11-1]



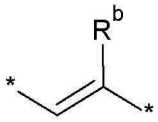
[화학식 12]



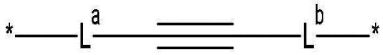
[화학식 13]



[화학식 14]



[화학식 15]



상기 화학식 10 내지 화학식 15에서,

A_1은 O, CO, CR^8R^9(여기서, R^8 및 R^9는 각각 독립적으로 수소 및 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택된다), SO_2, 및 S로 이루어진 군에서 선택되고,

R^1 내지 R^3는 각각 독립적으로 수소, 하이드록시기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되고,

n1은 1 내지 2의 정수이고,

n2 및 n3는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

d, e 및 f는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

R^a 및 R^b는 수소원자, 히드록시기 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

L^a 및 L^b는 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 헤테로아릴렌기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드의 교대 공중합체, 블록 공중합체, 또는 랜덤 공중합체인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 교대 공중합체인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지는 1,000 내지 20,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가지는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 부틸락테이트, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 또는 이들의 조합인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 계면활성제, 레벨링제, 열산발생제, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은

상기 (A) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여,

상기 (B) 감광성 디아조퀴논 화합물 5 내지 100 중량부 및

상기 (C) 용매 200 내지 900 중량부

를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 및 제3항 내지 제8항 중 어느 한 항의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 감광성 수지막.

청구항 10

제9항의 감광성 수지막을 포함하는 표시 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물, 이를 이용한 감광성 수지막, 및 표시 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터 반도체 장치의 표면 보호막 및 층간 절연막에는 우수한 내열성과 전기 특성, 기계 특성 등을 갖는 폴리이미드 수지 또는 폴리벤조옥사졸 수지가 사용되고 있다. 이러한 수지들은 최근 감광성 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물의 형태로 사용되여 도포가 용이하며, 상기 조성물을 반도체 또는 디스플레이용 기판에 도포한 후, 자외선에 의한 패터닝, 현상, 열경화 처리 등을 실시하여 표면 보호막, 층간 절연막 등을 쉽게 형성시킬 수 있다.

[0003] 감광성 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물은 노광된 부분이 현상에 의해 용해되는 포지티브형과 노광된 부분이 경화되어 남는 네가티브형이 있는데, 포지티브형의 경우 무독성인 알칼리 수용액을 현상액으로 사용할 수 있어 바람직하다. 그러나 폴리이미드 전구체 조성물의 경우, 상기 조성물 내 카르복실산이 알칼리 수용액에 대한 용해도가 너무 커서 원하는 패턴을 얻지 못하는 문제점이 있다.

[0004] 이를 해결하기 위하여 알칼리 수용액에 대한 용해 저해 효과를 가지는 감광성 디아조퀴논 화합물을 혼합하여 사용하기도 하는데, 이 경우에도 원하는 패턴을 얻기가 어렵고, 감광성디아조퀴논 화합물을 과량 사용하는 경우 알칼리 수용액에 대한 용해도가 크게 떨어져 현상성이 불량해지게 된다. 또한, 폴리아미드산에 에스테르 결합을 통해서 수산기 1개 이상을 갖는 알코올 화합물을 반응시키는 내용(일본특허공개 평10-307393호) 등 카르복실산 대신에 페놀성 수산기를 도입한 물질이 제안되었으나, 이 물질은 현상성이 불충분하며 막감소나 기재로부터 수지가 박리되는 문제점이 있다.

[0005] 다른 방법으로 폴리벤조옥사졸 전구체에 감광성디아조퀴논 화합물을 혼합한 재료(일본특허공개 소63-096162호)가 최근 주목받고 있으나 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물을 실제로 사용하는 경우, 특히 현상시 미노광부의 막감소량이 크기 때문에 현상 후 원하는 패턴을 얻기 어렵다. 이를 개선하기 위해 폴리벤조옥사졸 전구체의 분자량을 크게 하면 미노광부의 막감소량은 작아지나 현상시 노광부에 현상 잔여물(스컴)이 발생하여 해상도가 불량해지며 노광부의 현상 시간이 길어지는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 감광성 디아조퀴논 화합물을 과량 사용하지 않으면서, 우수한 잔막률, 감도 등을 가지는 알칼리 가용성 수지를 개발하려는 노력이 계속되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는 고감도를 가지고, 알칼리 가용성 수지의 경화도가 우수하여, 경화 후 막 감소율이 적은 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하기 위한 것이다.

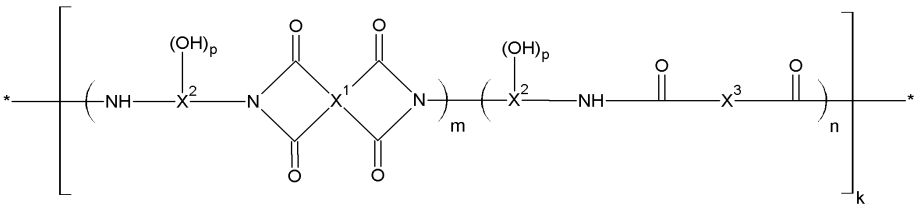
[0008] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 감광성 수지막을 제공하기 위한 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 감광성 수지막을 포함하는 표시 소자를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예는 (A) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지; (B) 감광성 디아조퀴논 화합물; 및 (C) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] 

[0013] (상기 화학식 1에서,

[0014] X^1, X^2, 및 X^3은 각각 독립적으로 2가 내지 8가의 지방족 유기기, 2가 내지 8가의 지환족 유기기 또는 방향족 유기기이고,

[0015] m 및 n은 각각 독립적으로 1의 정수이고,

[0016] k는 1 내지 10,000의 정수이고,

[0017] p는 0 내지 6의 정수이다)

[0018] 삭제

[0019] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드의 교대 공중합체, 블록 공중합체, 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0020] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 교대 공중합체일 수 있다.

[0021] 상기 알칼리 가용성 수지는 1,000 내지 20,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다.

[0022] 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 부틸락테이트, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 메틸피루베이트, 에틸피루베이트, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0023] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 계면활성제, 레벨링제, 열산발생제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0024] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 상기 (A) 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여, 상기 (B) 감광성 디아조퀴논 화합물 5 내지 100 중량부 및 상기 (C) 용매 200 내지 900 중량부를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 다른 구현예는 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 감광성 수지막을 제공한다.

[0026] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 감광성 수지막을 포함하는 표시 소자를 제공한다.

[0027] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0028] 알칼리 수용액에 대한 용해력이 우수하고, 감도, 잔막률, 내화학성 및 신뢰성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있으며, 상기 감광성 수지 조성물에 의해 제조되는 감광성 수지막은 표시 소자에 유용하게 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0030] 본 명세서에서 "치환" 내지 "치환된"이란, 별도의 정의가 없는 한, 본 발명의 작용기 중의 하나 이상의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Cl, Br, 또는 I), 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기(NH2, NH(R200) 또는 N(R201)(R202)이고, 여기서 R200, R201, 및 R202는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 C1 내지 C10 알킬기임), 아미디노기, 히드라진기, 히드라존기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 알키닐기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로아릴기, 및 치환 또는 비치환된 C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된

것을 의미한다.

[0031] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "알킬기"란 C1 내지 C30 알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C20 알킬기를 의미하고, "시클로알킬기"란 C3 내지 C30 시클로알킬기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C20 시클로알킬기를 의미하고, "알콕시기"란 C1 내지 C30 알콕시기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알콕시기를 의미하고, "아릴기"란 C6 내지 C30 아릴기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C20 아릴기를 의미하고, "알케닐기"란 C2 내지 C30 알케닐기를 의미하고, 구체적으로는 C2 내지 C18 알케닐기를 의미하고, "알킬렌기"란 C1 내지 C30 알킬렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C18 알킬렌기를 의미하고, "아릴렌기"란 C6 내지 C30 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미한다.

[0032] 또한 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "지방족 유기기"란 C1 내지 C30 알킬기, C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C1 내지 C30 알킬렌기, C2 내지 C30 알케닐렌기, 또는 C2 내지 C30 알키닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C1 내지 C15 알킬기, C2 내지 C15 알케닐기, C2 내지 C15 알키닐기, C1 내지 C15 알킬렌기, C2 내지 C15 알케닐렌기, 또는 C2 내지 C15 알키닐렌기를 의미하고, "지환족 유기기"란 C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 시클로알케닐기, C3 내지 C30 시클로알키닐기, C3 내지 C30 시클로알킬렌기, C3 내지 C30 시클로알케닐렌기, 또는 C3 내지 C30 시클로알키닐렌기를 의미하고, 구체적으로는 C3 내지 C15 시클로알킬기, C3 내지 C15 시클로알케닐기, C3 내지 C15 시클로알키닐기, C3 내지 C15 시클로알킬렌기, C3 내지 C15 시클로알케닐렌기, 또는 C3 내지 C15 시클로알키닐렌기를 의미하고, "방향족 유기기"란 C6 내지 C30 아릴기 또는 C6 내지 C30 아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 C6 내지 C16 아릴기 또는 C6 내지 C16 아릴렌기를 의미하고, "헤테로고리기"란 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C2 내지 C30 헤테로시클로알킬렌기, C2 내지 C30 헤테로시클로알케닐기, C2 내지 C30 헤테로시클로알케닐렌기, C2 내지 C30 헤테로시클로알키닐기, C2 내지 C30 헤테로시클로알키닐렌기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, 또는 C2 내지 C30 헤테로아릴렌기를 의미하고, 구체적으로는 O, S, N, P, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 하나의 고리 내에 1개 내지 3개 함유하는 C2 내지 C15 헤테로시클로알킬기, C2 내지 C15 헤테로시클로알킬렌기, C2 내지 C15 헤테로시클로알케닐기, C2 내지 C15 헤테로시클로알케닐렌기, C2 내지 C15 헤테로시클로알키닐기, C2 내지 C15 헤테로시클로알키닐렌기, C2 내지 C15 헤테로아릴기, 또는 C2 내지 C15 헤테로아릴렌기를 의미한다.

[0033] 또한, 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, "플루오로알킬기", "플루오로알킬렌기", "플루오로시클로알킬렌기", "플루오로아릴렌기", "플루오로알콕시기" 및 "플루오로알코올기"는 각각 알킬기, 알킬렌기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 알콕시기 및 알코올기에 존재하는 치환기에 불소 원자가 함유된 치환기라면 모두 가능하다.

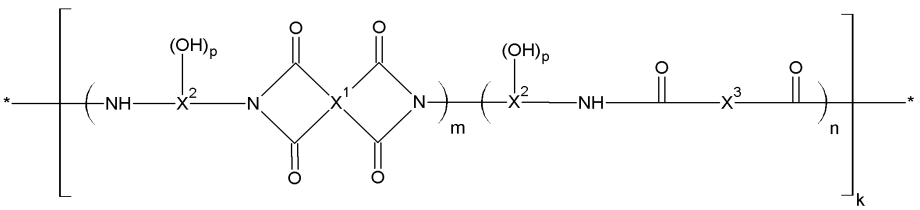
[0034] 본 명세서 내 화학식에서 별도의 정의가 없는 한, 화학결합이 그려져야 하는 위치에 화학결합이 그려져있지 않은 경우는 상기 위치에 수소 원자가 결합되어 있음을 의미한다.

[0035] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, “조합”이란 혼합 또는 공중합을 의미한다.

[0036] 또한, 본 명세서에서 "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0037] 본 발명의 일 구현예는, (A) 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지; (B) 감광성 디아조퀴논 화합물; 및 (C) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0038] [화학식 1]

[0039] 

[0040] (상기 화학식 1에서,

[0041] X^1, X^2, 및 X^3은 각각 독립적으로 2가 내지 8가의 지방족 유기기, 2가 내지 8가의 지환족 유기기 또는 방향족 유

기기이고,

[0042] m 및 n은 각각 독립적으로 1의 정수이고,

[0043] k는 1 내지 10,000의 정수이고,

[0044] p는 0 내지 6의 정수이다.)

[0045] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리하이드록시아미드 반복 단위 외에 카르복실기를 가지지 않는 폴리이미드 반복 단위를 더 포함하여 알칼리 수용액에 대한 용해도를 조절할 수 있고, 또한 이미 폐환이 이루어진 폴리이미드 반복 단위가 포함됨으로써, 폴리하이드록시아미드 반복 단위의 경화 후 저폐환율에 따른 내화학성 및 신뢰도 감소의 문제를 해결할 수 있다. 또한, 폴리이미드 반복 단위는 이미 폐환이 이루어졌으므로, 알칼리 수용액에 대한 용해를 저해시키는 감광성 디아조퀴논 화합물을 과량 사용하지 않을 수 있어, 노광 시 감도를 향상시킬 수 있다.

[0046] 이하에서는, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 구성하는 각 성분에 대해서 자세하게 설명하도록 한다.

[0047] **(A) 알칼리 가용성 수지**

[0048] 일 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물의 일 구성요소인 알칼리 가용성 수지는 상기 화학식 1로 표시되는 반복 단위를 포함함으로써, 알칼리 가용성 수지로부터 형성되는 감광성 수지막의 감도, 잔막률 등을 개선시킬 수 있다.

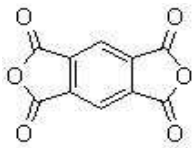
[0049] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드의 교대 공중합체, 블록 공중합체, 또는 랜덤 공중합체일 수 있다.

[0050] 예컨대 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 교대 공중합체일 수 있다.

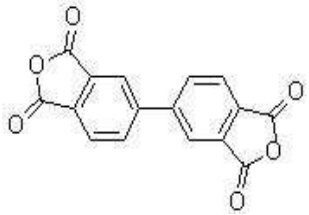
[0051] 알칼리 가용성 수지가 교대 공중합체의 형태로 존재하는 경우 광특성 및 기계적 물성뿐만 아니라, 감도, 잔막률 등을 더욱 개선할 수 있다.

[0052] 상기 화학식 1에서 X^1은 2가 내지 8가의 지방족 유기기, 2가 내지 8가의 지환족 유기기 또는 방향족 유기기일 수 있다. 예컨대, 상기 2가 내지 8가의 지환족 유기기 또는 방향족 유기기는 테트라카르복시산 이무수물로부터 유도되는 잔기일 수 있다. X^1의 예를 들면, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 사이클로노난, 사이클로데칸, 바이사이클로펜탄, 바이사이클로헥산, 바이사이클로헵탄, 바이사이클로옥탄, 바이사이클로노난, 바이사이클로데칸, 벤젠, 나프탈렌, 비페닐, 디메틸비페닐, 디페닐에테르, 디페닐티오에테르, 디페닐술폰, 디페닐프로판, 디페닐-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 벤조페논 등을 포함할 수 있다. 이 잔기를 형성할 수 있는 구체적인 테트라카르복시산 이무수물의 예는 하기 화학식 2 내지 화학식 9 중 어느 하나로 나타낼 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

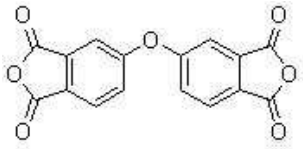
[0053] [화학식 2]

[0054] 

[0055] [화학식 3]

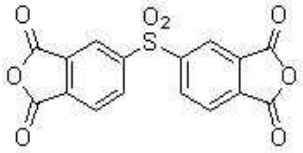
[0056] 

[0057] [화학식 4]



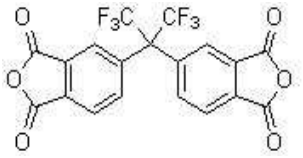
[0058]

[0059] [화학식 5]



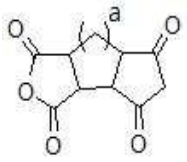
[0060]

[0061] [화학식 6]



[0062]

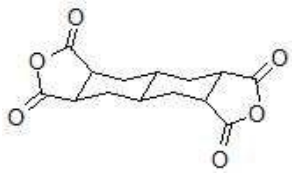
[0063] [화학식 7]



[0064]

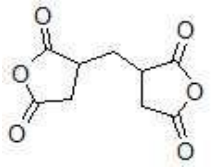
[0065] (상기 화학식 7에서, a는 1 내지 6의 정수이다.)

[0066] [화학식 8]



[0067]

[0068] [화학식 9]



[0069]

[0070] 상기 화학식 1에서, X^2 및 X^3은 2가 내지 8가의 지방족 유기기, 2가 내지 8가의 지환족 유기기 또는 방향족 유기기일 수 있다. 그 예를 들면, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)프로판, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)설폰, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)설폰, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 예컨대, 상기 화학식 1에서,

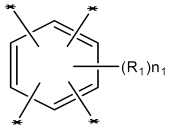
[0072] X^2는 하기 화학식 10, 화학식 10-1, 화학식 11, 또는 화학식 11-1 일 수 있고,

[0073] X^3은 하기 화학식 10-1, 화학식 11-1, 화학식 12, 화학식 13, 화학식 14 또는 화학식 15 일 수 있고,

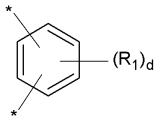
[0074] p는 2의 정수일 수 있고,

[0075] m 및 n은 각각 독립적으로 1의 정수일 수 있다.

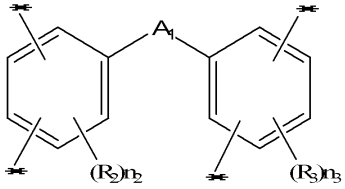
[0076] [화학식 10]

[0077] 

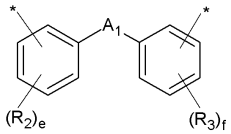
[0078] [화학식 10-1]

[0079] 

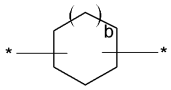
[0080] [화학식 11]

[0081] 

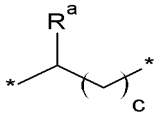
[0082] [화학식 11-1]

[0083] 

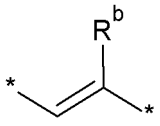
[0084] [화학식 12]

[0085] 

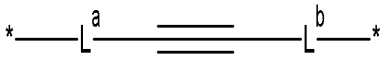
[0086] [화학식 13]

[0087] 

[0088] [화학식 14]

[0089] 

[0090] [화학식 15]

[0091] 

[0092] (상기 화학식 10 내지 화학식 15에서,

[0093] A_1은 O, CO, CR^8R^9(여기서, R^8, 및 R^9는 각각 독립적으로 수소, 및 치환 또는 비치환된 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 바람직하게는 플루오로알킬기이다), SO_2, S 및 단일결합으로 이루어진 군에서 선택되고,

[0094] R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, 하이드록시기, 카르복실기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택되고,

[0095] n1은 1 내지 2의 정수이고,

[0096] n2 및 n3는 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수이고,

[0097] b 및 c는 각각 독립적으로 1 내지 6의 정수이고,

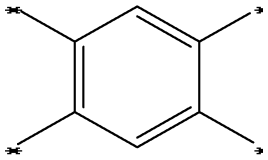
[0098] d, e 및 f는 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수이고,

[0099] R^a 및 R^b는 수소원자, 히드록시기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,

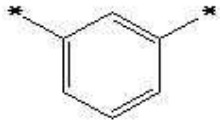
[0100] L^a 및 L^b는 각각 독립적으로, 단일결합, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환된 C2 내지 C10 헤테로아릴렌기이다)

[0101] 더욱 구체적으로 상기 X^2 및 X^3의 예를 들자면 하기 화학식 16 내지 화학식 21(화학식 16, 16-1, 16-2, 16-3, 17, 17-1, 17-2, 17-3, 18, 18-1, 18-2, 18-3, 19, 19-1, 19-2, 19-3, 20, 20-1, 20-2, 20-3, 21, 21-1, 21-2, 21-3)과 같다.

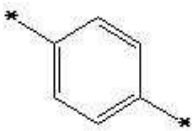
[0102] [화학식 16]

[0103] 

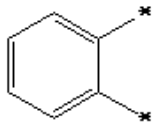
[0104] [화학식 16-1]

[0105] 

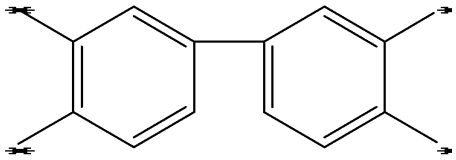
[0106] [화학식 16-2]

[0107] 

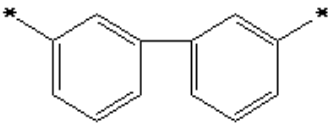
[0108] [화학식 16-3]

[0109] 

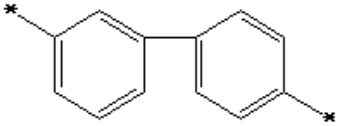
[0110] [화학식 17]

[0111] 

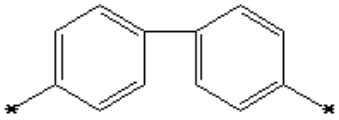
[0112] [화학식 17-1]

[0113] 

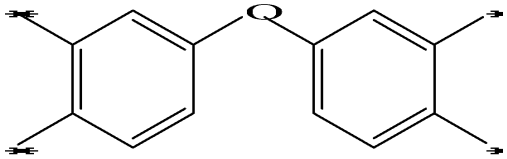
[0114] [화학식 17-2]

[0115] 

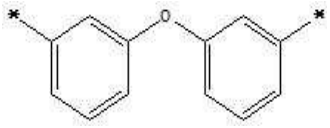
[0116] [화학식 17-3]

[0117] 

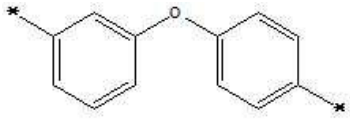
[0118] [화학식 18]

[0119] 

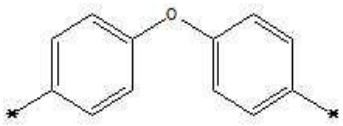
[0120] [화학식 18-1]

[0121] 

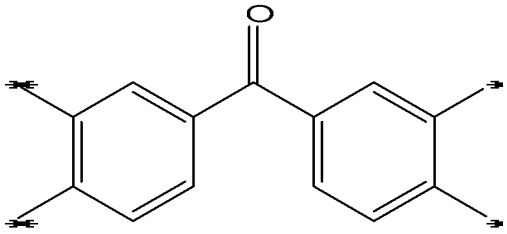
[0122] [화학식 18-2]

[0123] 

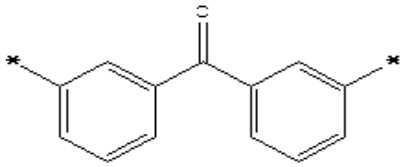
[0124] [화학식 18-3]

[0125] 

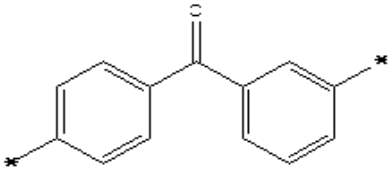
[0126] [화학식 19]

[0127] 

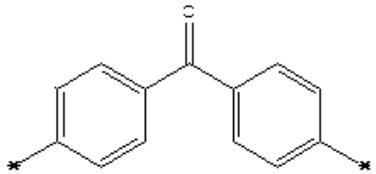
[0128] [화학식 19-1]

[0129] 

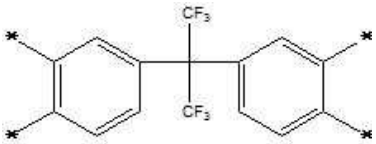
[0130] [화학식 19-2]

[0131] 

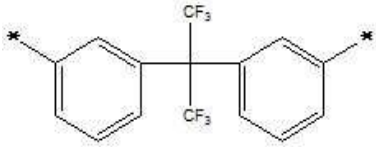
[0132] [화학식 19-3]

[0133] 

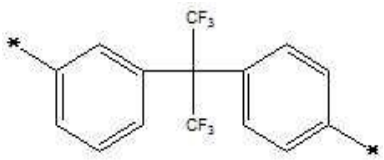
[0134] [화학식 20]

[0135] 

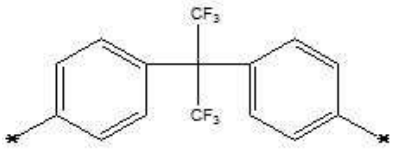
[0136] [화학식 20-1]

[0137] 

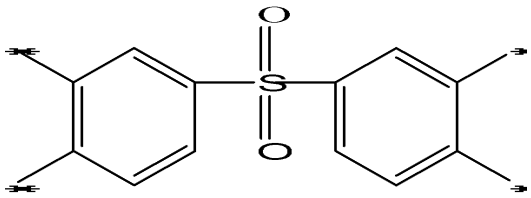
[0138] [화학식 20-2]

[0139] 

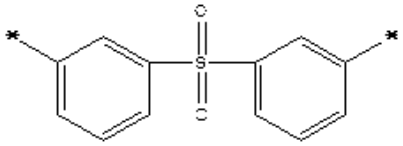
[0140] [화학식 20-3]

[0141] 

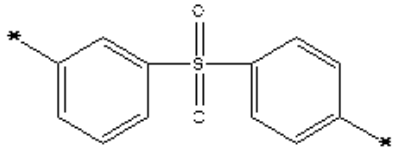
[0142] [화학식 21]

[0143] 

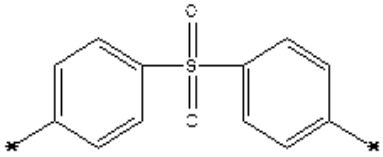
[0144] [화학식 21-1]

[0145] 

[0146] [화학식 21-2]

[0147] 

[0148] [화학식 21-3]

[0149] 

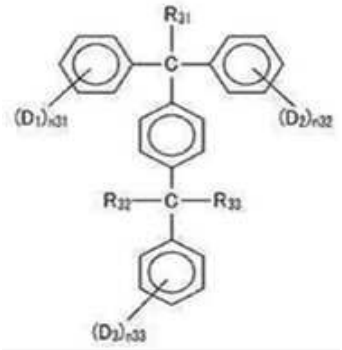
[0150] 상기 알칼리 가용성 수지는 1,000 내지 100,000 g/mol의 중량평균 분자량(Mw), 예컨대 3,000 내지 20,000 g/mol의 중량평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 알칼리 가용성 수지가 상기 범위 내의 중량평균 분자량을 가질 경우 알칼리 수용액으로 현상시 비노광부에서 충분한 잔막율을 얻을 수 있고, 효율적으로 패터닝을 할 수 있다.

[0151] **(B) 감광성 디아조퀴논 화합물**

[0152] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물로는 1,2-벤조퀴논디아지드 구조 또는 1,2-나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0153] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물의 대표적인 예로는 하기 화학식 26, 및 하기 화학식 28 내지 30으로 표현되는 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0154] [화학식 26]

[0155] 

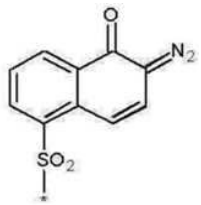
[0156] 상기 화학식 26에서,

[0157] R_{31} 내지 R_{33}은 각각 독립적으로, 수소, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있으며, 구체적으로는 CH_3일 수 있고,

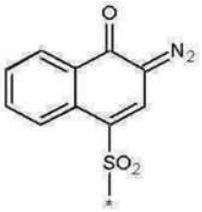
[0158] D_1 내지 D_3는 각각 독립적으로 OQ일 수 있고, 상기 Q는 수소 또는 하기 화학식 27a 또는 27b일 수 있으며, 이때 Q는 동시에 수소일 수는 없고,

[0159] n31 내지 n33은 각각 독립적으로 1 내지 3의 정수일 수 있다.

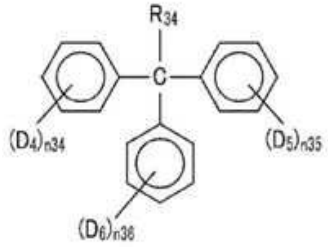
[0160] [화학식 27a]

[0161] 

[0162] [화학식 27b]

[0163] 

[0164] [화학식 28]

[0165] 

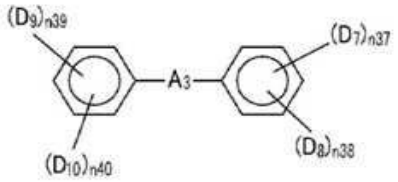
[0166] 상기 화학식 28에서,

[0167] R_{34}는 수소, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

[0168] D_4 내지 D_6은 각각 독립적으로 OQ일 수 있고, 상기 Q는 상기 화학식 26에 정의된 것과 동일하고,

[0169] n34 내지 n36은 각각 독립적으로, 1 내지 3의 정수일 수 있다.

[0170] [화학식 29]

[0171] 

[0172] 상기 화학식 29에서,

[0173] A_3는 CO 또는 $CR^{500}R^{501}$ 일 수 있고, 상기 R^{500} 및 R^{501}은 각각 독립적으로, 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

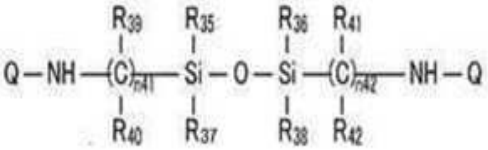
[0174] D_7 내지 D_{10}은 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬기, OQ, 또는 NHQ일 수 있고, 상기 Q는 상기 화학식 26에 정의된 것과 동일하고,

[0175] n37, n38, n39 및 n40은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수일 수 있고,

[0176] n37+n38 및 n39+n40은 각각 독립적으로 5 이하의 정수일 수 있고,

[0177] 단, 상기 D_7 내지 D_{10} 중 적어도 하나는 OQ이며, 하나의 방향족 환에는 OQ가 1 내지 3개 포함될 수 있고, 다른 하나의 방향족 환에는 OQ가 1 내지 4개로 포함될 수 있다.

[0178] [화학식 30]

[0179] 

[0180] 상기 화학식 30에서,

[0181] R_{35} 내지 R_{42}는 각각 독립적으로, 수소, 또는 치환 또는 비치환된 알킬기일 수 있고,

[0182] n41 및 n42는 각각 독립적으로, 1 내지 5의 정수일 수 있고, 구체적으로는 2 내지 4의 정수일 수 있고,

[0183] Q는 상기 화학식 26에 정의된 것과 동일하다.

[0184] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물은 상기 폴리벤조옥사졸 전구체 100 중량부에 대하여 5 내지 100 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 감광성 디아조퀴논 화합물의 함량이 상기 범위일 때 노광에 의해 잔사없이 패턴 형성이 잘 되며, 현상시 막 두께 손실이 없고, 양호한 패턴을 얻을 수 있다.

[0185] **(C) 용매**

[0186] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 각 성분을 용이하게 용해시킬 수 있는 용매를 포함할 수 있다.

[0187] 상기 용매는 유기용매를 사용하며, 구체적으로는 N-메틸-2-피롤리돈, 감마-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산메틸(메틸락테이트), 락트산에틸(에틸락테이트), 락트산부틸(부틸락테이트), 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 피루브산메틸(메틸피루베이트), 피루브산에틸(에틸피루베이트), 메틸-3-메톡시 프로피오네이트, 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0188] 상기 용매는 스핀 코팅, 슬릿 다이 코팅 등 감광성 수지막을 형성하는 공정에 따라 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.

[0189] 상기 용매는 폴리벤조옥사졸 전구체 100 중량부에 대하여 200 내지 900중량부로, 예컨대 200 내지 700 중량부로

사용되는 것이 좋다. 용매의 함량이 상기 범위일 때는 충분한 두께의 막을 코팅할 수 있으며, 용해도 및 코팅성이 우수하여 좋다.

[0190] **(D) 기타 첨가제**

[0191] 일 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물은 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0192] 기타 첨가제로는 열산발생제를 들 수 있다. 상기 열산발생제의 예로는 p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산 등과 같은 아릴술폰산, 트리플루오로메탄술폰산, 트리플루오로부탄술폰산 등과 같은 퍼플루오로알킬술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 부탄술폰산 등과 같은 알킬술폰산 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0193] 상기 열산발생제는 알칼리 가용성 수지의 페놀성 수산기 함유 폴리아미드 반복 단위의 탈수화 반응과, 고리화 반응을 위한 촉매로써 경화온도를 낮추어도 고리화 반응을 원활히 진행할 수 있다.

[0194] 또한 막 두께의 얼룩을 막거나, 현상성을 향상시키기 위해 적당한 계면활성제 또는 레벨링제를 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0195] 상기 열산발생제, 계면활성제, 레벨링제는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0196] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 패턴을 형성하는 공정은 포지티브형 감광성 수지 조성물을 지지 기판상에 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 프린팅 등으로 도포하는 공정; 상기 도포된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 건조하여 포지티브형 감광성 수지 조성물 막을 형성하는 공정; 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물 막을 노광하는 공정; 상기 노광된 포지티브형 감광성 수지 조성물 막을 알칼리 수용액으로 현상하여 감광성 수지막을 제조하는 공정; 및 상기 감광성 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함한다. 패턴을 형성하는 공정상의 조건 등에 대하여는 당해 분야에서 널리 알려진 사항이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0197] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 감광성 수지막이 제공된다. 상기 감광성 수지막은 예컨대 유기 절연막일 수 있다.

[0198] 또한 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 감광성 수지막을 포함하는 표시 소자를 제공한다. 상기 표시 소자는 디스플레이 장치, 예컨대, 유기 발광 소자(OLED) 또는 액정 표시 소자(LCD)일 수 있다.

[0199] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

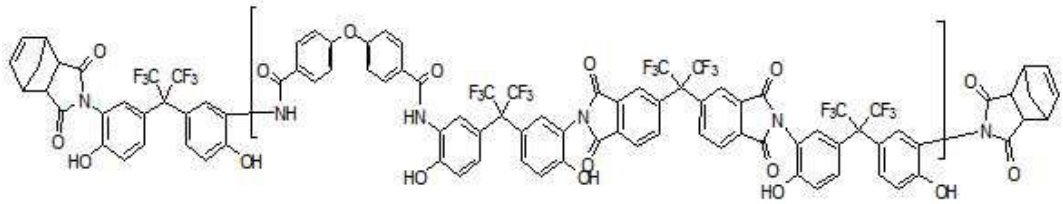
[0200] **(실시예)**

[0201] **알칼리 가용성 수지의 합성**

[0202] **합성예 1. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

[0203] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BHAF) 21.28g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 3.8g을, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 104g에 넣어 용해시켰다. 고체가 완전 용해되면 피리딘을 3.6g 투입하고, 온도를 80℃로 승온한 뒤 5시간 동안 교반시켰다. 이후 온도를 80℃로 유지하면서 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 10.3g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 41g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 온도 90℃로 반응을 수행하고, 10시간 동안 교반 후 용액을 실온으로 내렸다. 이후 온도를 0 내지 5℃로 내리고 피리딘을 4g 추가 투입하고, 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 6.85g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 27.44g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 2시간 동안 온도 0 내지 5℃로 반응을 수행하고, 상온으로 올려 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 물에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃ 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 하기 화학식 41로 표시되는 공중합체를 얻었다. 폴리머의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 6,600 g/mol로, 분산도는 1.65 이었다.

[0204] [화학식 41]



[0205]

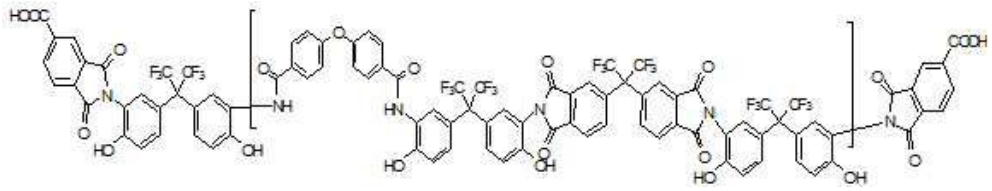
[0206] **합성예 2. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

[0207] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BHAF) 21.02g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 2.82 g을, N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 111g에 넣어 용해시켰다. 고체가 완전 용해되면 피리딘을 3.86g 투입하고, 온도를 80℃로 승온한 뒤 5시간 동안 교반시켰다. 이후 온도를 80℃로 유지하면서 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 10.84g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 43g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 온도 90℃로 반응을 수행하고, 10시간 동안 교반 후 용액을 실온으로 내렸다.이후 온도를 0 내지 5℃로 내리고 피리딘을 4.24g 추가 투입하고, 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 7.2g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 28.8g을 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 2시간 동안 온도 0 내지 5℃로 반응을 수행하고, 상온으로 올려 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 물에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃ 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 공중합체를 얻었다. 폴리머의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 7,700 g/mol로, 분산도는 1.63 이었다.

[0208] **합성예 3. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

[0209] 합성예 1에서 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 3.8g 대신 트리메틸리틱 언하이드라이드(trimellitic anhydride) 4.46g 사용한 것 이외에는 상기 합성예 1과 동일하게 수행하여 하기 화학식 42로 표시되는 공중합체를 얻었다. 이때 얻어진 공중합체의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 6,600 g/mol로, 분산도는 1.64 이었다.

[0210] [화학식 42]



[0211]

[0212] **합성예 4. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

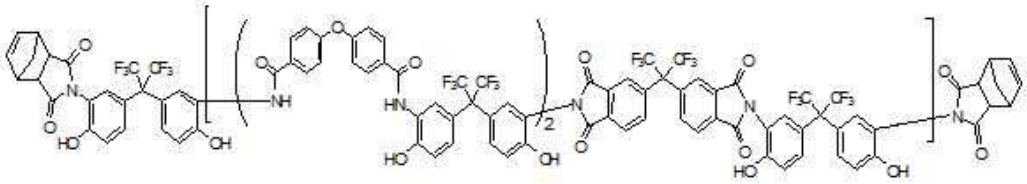
[0213] 합성예 2에서 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 2.82 g 대신 트리메틸리틱 언하이드라이드(trimellitic anhydride) 3.3 g 사용한 것 이외에는 상기 합성예 2와 동일하게 수행하여 공중합체를 얻었다. 이때 얻어진 공중합체의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 8,200 g/mol로, 분산도는 1.62 이었다.

[0214] **합성예 5. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

[0215] 합성예 1에서 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 5.2 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 20g에 넣어 용해시킨 것과 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 10.3g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 41g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시킨 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 수행하여, 하기 화학식 43으로 표시되는 공중합체를 얻었다. 폴리머의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 6,900 g/mol로, 분

산도는 1.67 이었다.

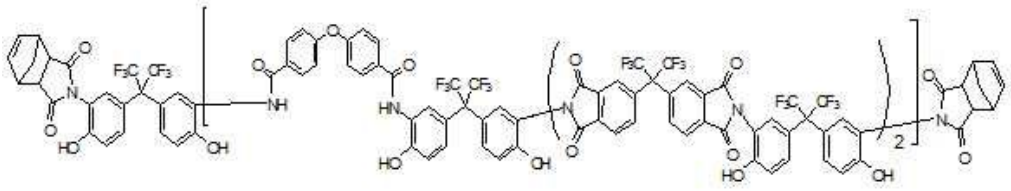
[0216] [화학식 43]

[0217] 

[0218] **합성예 6. 폴리이미드-폴리하이드록시아미드 공중합체 합성**

[0219] 합성예 1에서 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 15.3g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 61g에 넣어 용해시킨 것과 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 3.4 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 14g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시킨 것을 제외하고는 합성예 1과 동일하게 수행하여, 하기 화학식 44로 표시되는 공중합체를 얻었다. 폴리머의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 6,400 g/mol로, 분산도는 1.64 이었다.

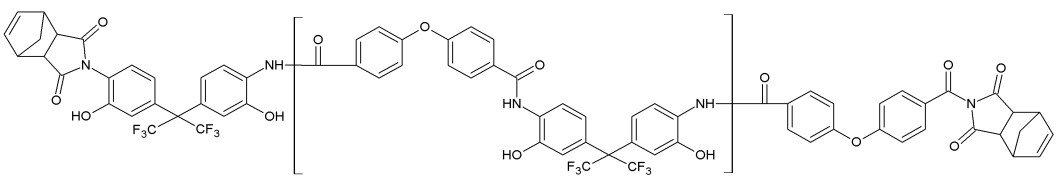
[0220] [화학식 44]

[0221] 

[0222] **비교합성예 1**

[0223] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BHAF) 18.7g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 3.35g을 넣고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 117g을 넣어 용해시켰다. 고체가 완전 용해되면 피리딘을 7.3g 투입하고, 온도를 50℃로 승온한 뒤 5시간 동안 교반시켰다. 이후 온도를 0 내지 5℃로 내리고 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 12.35g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 30.49g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 1시간 동안 온도 0 내지 5℃로 반응을 수행하고, 상온으로 올려 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 물에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃로 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 하기 화학식 45로 표시되는 폴리하이드록시아미드 반복 단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 제조하였다. 알칼리 가용성 수지의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 7,000 g/mol로, 분산도는 1.63 이었다.

[0224] [화학식 45]

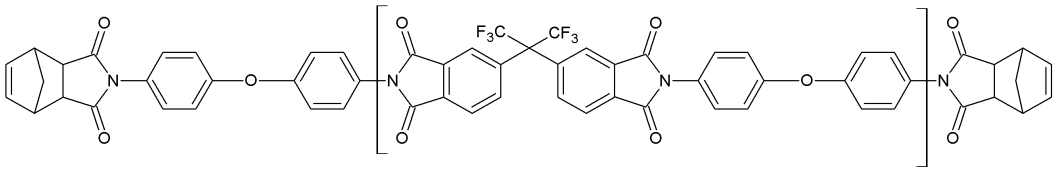
[0225] 

[0226] **비교합성예 2**

[0227] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 4,4'-oxydianiline 31.9g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 10.5g을 넣고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 168g을 넣어 용해시켰다. 이때 얻어진 용액 중에서 고형분 함량은 15 중량% 였다.

[0228] 고체가 완전 용해되면 피리딘을 25.2g 투입하고, 온도를 80℃로 승온한 뒤 5시간 동안 교반시켰다. 이후 온도를 80℃로 유지하면서 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 56.67g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 226g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 온도 80℃로 반응을 수행하고, 10시간 동안 교반 후 용액을 실온으로 내렸다. 반응 혼합물을 물에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃ 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 하기 화학식 46으로 표시되는 폴리이미드 반복 단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 얻었다. 알칼리 가용성 수지의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 7,800 g/mol로, 분산도는 1.63 이었다.

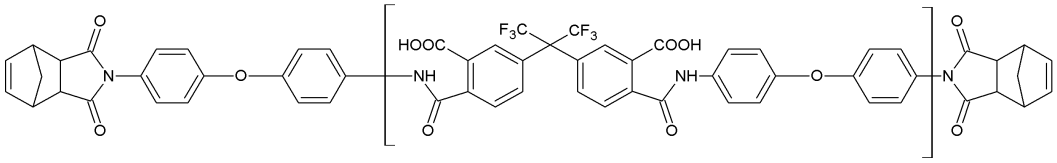
[0229] [화학식 46]

[0230] 

[0231] **비교합성예 3**

[0232] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BHAF) 19.8g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 3.5 g을 넣고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 51g을 넣어 용해시켰다. 고체가 완전 용해되면 피리딘을 1.7g 투입하고, 온도를 80℃로 승온한 뒤 3시간 동안 교반시켰다. 이후 온도를 실온으로 내리고 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 9.63g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 38g 에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 2시간 동안 실온에서 반응을 수행하고, 그 후 반응 용액의 온도를 90℃로 상승시켜 10시간 동안 교반하였다. 반응에서 폴리이미드 반복 단위가 형성된 것을 확인 후 반응 혼합물에 물을 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃ 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 하기 화학식 47로 표시되는 폴리아미드산 반복 단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 얻었다. 알칼리 가용성 수지의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 7,300 g/mol로, 분산도는 1.65 이었다.

[0233] [화학식 47]

[0234] 

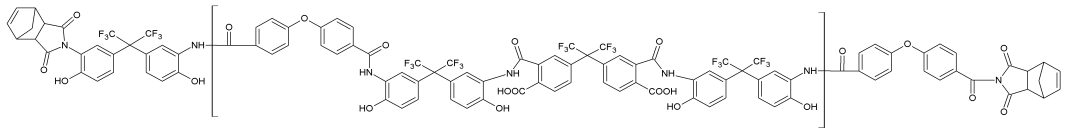
[0235] **비교합성예 4**

[0236] 교반기, 온도 조절장치, 질소가스 주입 장치 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(BHAF) 18.7g, 5-노보넨-2,3-디카르복시산 무수물 1.6g을 넣고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 117g을 넣어 용해시켰다. 이때 얻어진 용액 중에서 고형분 함량은 15 중량%였다.

[0237] 고체가 완전 용해되면 피리딘을 7.27g 투입하고, 온도를 50℃로 승온한 뒤 5시간 동안 교반시켰다. 말단 반응이 종료된 후 온도를 실온으로 내리고, 5,5'-(perfluoropropane-2,2-diyl)diisobenzofuran-1,3-dione 9.4 g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 37.6g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 실온 반응을 수행하고, 3시간 동안 교반한다.

[0238] 이후 온도를 0 내지 5℃로 내리고 4,4'-디옥시벤조일클로라이드 6.25g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 45g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하시켰다. 적하 후 1시간 동안 온도 0 내지 5℃로 반응을 수행하고, 상온으로 올려 1시간 동안 교반한 후 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 물에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃ 진공 하에서 건조를 24시간 이상 진행하여 하기 화학식 48로 표시되는 폴리아미드산-폴리아미드 공중합체를 제조하였다. 공중합체의 GPC법 표준 폴리스티렌 환산에 의해 구한 중량평균 분자량은 10,500 g/mol로, 분산도는 1.50 이었다.

[0239] [화학식 48]

[0240] 

[0241] **평가 1: 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)에 대한 용해도 평가**

[0242] 상기 합성예 1 내지 6 및 비교합성예 1 내지 4의 알칼리 가용성 수지의 용해도 평가를 하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[0243] 상기 합성예 1 내지 6 및 비교합성예 1 내지 4의 알칼리 가용성 수지를 각각 3g씩 PGME/EL/GBL=7/2/1인 용액 12g에 첨가하여 고형분 20%인 용액을 제조하였다. 제조된 용액들을 스핀코터(spin-coater)를 이용하여 4인치 웨이퍼에 코팅하고 120℃에서 100초간 베이크하여 최종 두께가 2㎛가 되게 만들었다. 이렇게 코팅된 샘플들을 2cm x 2cm로 자르고 2.38wt% 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 용액에 23℃에서 투입하여 용해되는 속도를 확인하였다. 평가된 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0244]

	DR (A/s)
합성예 1	1050
합성예 2	750
합성예 3	2500
합성예 4	1200
합성예 5	1300
합성예 6	980
비교합성예 1	1300
비교합성예 2	400
비교합성예 3	6200
비교합성예 4	3000

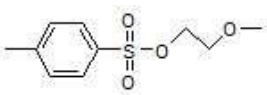
[0245] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 폴리이미드 반복 단위를 포함하는 비교합성예 2의 경우에는 용해도가 급격히 감소하고, 폴리아미드산 반복 단위가 일부 또는 전체가 포함된 비교예 3 및 4의 경우는 TMAH에 대한 용해도가 과하여 감광성 디아조퀴논 화합물이 과량이 필요할 것을 예상할 수 있다. 하지만 폴리하이드록시아미드-폴리이미드의 공중합체인 합성예 1 내지 6의 경우 알칼리 가용성 수지의 분자량에 따라 적당히 용해도를 조절할 수 있고, 또한 합성예 3 및 4와 같이 카르복실산 말단제 등을 이용하여 원하는 수준의 용해도 및 분자량을 갖도록 조절할 수 있어 그 이용이 매우 용이한 것을 알 수 있다.

[0246] **포지티브형 감광성 수지 조성물의 제조**

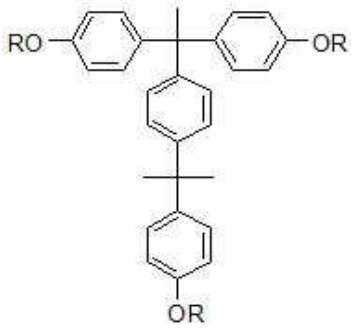
[0247] <실시예1>

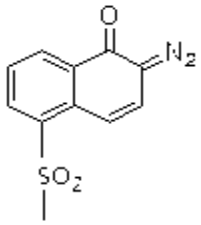
[0248] 합성예 1에서 제조한 공중합체 15g을 PGME/EL/g-GBL(7/2/1) 80g에 첨가하여 용해시킨 후, 하기 화학식 A로 표시되는 감광성 디아조퀴논 화합물의 첨가량을 변화시켜 가면서, 계면 활성제 F-544 0.05g을 넣고 충분히 용해시킨다. 또한, 250℃ 경화도를 측정하기 위해 상기 용액에 하기 화학식 49로 표시되는 열산발생제 (PTSX, 2-methoxyethyl 4-methylbenzenesulfonate)를 5 중량% 더 첨가하여 충분히 용해시켰다. 그 후 0.45 ㎛의 플루오르수지제 필터로 여과하여 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0249] [화학식 49]

[0250] 

[0251] [화학식 A]

[0252] 

[0253] (상기 화학식 A에서, 3개의 R 중 2개는 

로 표시되고, 나머지 1개는 수소이다.)

[0254] <실시예 2>

[0255] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 합성예 2에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0256] <실시예 3>

[0257] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 합성예 3에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0258] <실시예 4>

[0259] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 합성예 4에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0260] <실시예 5>

[0261] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 합성예 5에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0262] <실시예 6>

[0263] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 합성예 6에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0264] <비교예 1>

[0265] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 비교합성예 1에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0266] <비교예 2>

[0267] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 비교합성예 2에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0268] <비교예 3>

[0269] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 비교합성예 3에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0270] <비교예 4>

[0271] 합성예 1에서 제조한 공중합체 대신 비교합성예 4에서 제조한 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0272] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 비교예 4의 포지티브형 감광성 수지 조성물에 대한 감도, 잔막률 및 경화도를 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 2 내지 표 4와 같다.

[0273] **평가 2: 잔막률 및 감도 평가**

[0274] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따라 제조된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 8인치 웨이퍼 혹은 ITO 기판에 미카사제(1H-DX2) 스핀 코터를 이용해 코팅하여 도포한 후, 핫플레이트 상에서 120℃, 100초 동안 가열하여 감광성 수지 필름을 형성하였다.

[0275] 상기 감광성 수지 필름에 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 일본 Mikon社제 i-line stepper(NSR i10C)로 노광 시간을 다르게 하여 노광한 후, 상온에서 2.38 중량%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH) 수용액에 80초 동안 딥핑하여 노광부를 용해 제거한 후, 순수로 30초간 세척하여 패턴을 얻었다. 이어서 얻어진 패턴을 전기로를 이용하여 산소 농도 1000 ppm 이하에서 250℃/40분 경화를 실시하여, 패턴이 형성된 필름을 제조하였다.

[0276] 예비 소성, 현상, 경화 후의 막 두께 변화는 K-mac社제(ST4000-DLX) 장비를 이용해 측정하였으며, 막 두께 변화를 측정하여 잔막률(현상 후 두께/현상 전 두께, 단위%)을 계산하였다. 이때 잔막율 계산시 예비 소성 시의 두께는 2.5 ㎛로 일정하게 하였다.

[0277] 감도는 노광 및 현상 후 10 ㎛ L/S 패턴이 1대1의 선폭으로 형성되는 노광 시간을 구하여 이를 최적 노광 시간으로 측정하였으며, 상기 최적 노광 시간을 감광성 수지 조성물의 감도로 하였다.

[0278] (1) 동일한 양의 감광성 디아조퀴논 화합물을 사용한 경우의 잔막률

표 2

[0279]

	막두께 (㎛)		감광성 디아조퀴논 (화학식A) (phr)	잔막률 (%)
	예비소성	현상 후		
실시예 1	2.5	2.25	25	90
실시예 2	2.5	2.375	25	95
실시예 3	2.5	2.0	25	80
실시예 4	2.5	2.15	25	86
실시예 5	2.5	2.13	25	85
실시예 6	2.5	2.3	25	92
비교예 1	2.5	2.125	25	85
비교예 2	2.5	2.5	25	100
비교예 3	2.5	0	25	0
비교예 4	2.5	0	25	0

[0280] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 비교예 3, 4의 경우처럼 폴리아미드산 반복 단위를 포함하는 알칼리 가용성 수지를 사용할 경우, TMAH에 대한 용해 억제제로 일반적 양의 감광성 디아조퀴논 화합물만을 이용하여 현상성을 억제하는 것이 매우 어려움을 알 수 있다. 한편, 비교예 1의 폴리하이드록시아미드 반복 단위 또는 비교예 2의 폴리이미드 반복 단위 포함하는 알칼리 가용성 수지를 이용하는 경우, 어느 정도 용해 억제 효과를 확인할 수 있지만, 실시예 1 내지 6과 같은 다양한 분자량 및 작용기를 갖는 반복 단위를 사용하는 경우처럼 효과적이지 않음을 알 수 있다.

[0281] (2) 잔막률이 80%인 경우의 감광성 디아조퀴논 화합물의 사용량 및 감도

표 3

[0282]

	막두께 (㎛)		감광성 디아조퀴논(화학식A) (phr)	감도 L/S=10㎛ (mJ/cm^2)
	예비소성	현상 후		
실시예 1	2.5	2.0	21	150
실시예 2	2.5	2.0	15	170
실시예 3	2.5	2.0	25	180
실시예 4	2.5	2.0	22	200
실시예 5	2.5	2.0	23	175
실시예 6	2.5	2.0	22	190
비교예 1	2.5	2.0	23	220
비교예 2	2.5	2.0	15	280
비교예 3	2.5	0	>60	측정불가
비교예 4	2.5	0	>60	측정불가

[0283] 현상 후 동일 두께를 갖는 유기 절연막을 구성하기 위하여, 잔막률이 80%로 동일하게 되도록 감광성 디아조퀴논 화합물의 사용량을 조절하여, 상기 표 3과 같은 결과를 얻었다.

[0284] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 폴리아미드산 반복 단위를 포함하는 비교예 3 및 4의 경우, 감광성 디아조퀴논 화합물의 사용량이 60 phr 이상이어도 TMAH 용액에 조성물이 모두 씻겨나가 감도 측정이 불가하였다.

[0285] 또한, 비교예 1 및 2의 경우, 감도 측정은 가능하였으나, 실시예 1 내지 6보다 감도가 불량함을 알 수 있다.

[0286] 즉, 실시예 1 내지 6의 경우, 비교예 1 내지 4에 비해, 과량의 감광성 디아조퀴논 화합물을 사용하지 않으면서도 우수한 감도 및 잔막률을 달성할 수 있음을 알 수 있다.

[0287] **평가 3: 경화도 평가**

[0288] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 비교예 4에 따라 제조된 포지티브형 감광성 수지 조성물을 8인치 웨이퍼 혹은 ITO 기판에 미카사제(1H-DX2) 스핀 코터를 이용해 코팅하여 도포한 후, 핫플레이트 상에서 120℃, 100초 동안 가열하여 감광성 수지 필름을 형성하였다.

[0289] 상기 필름을 노광 과정 없이 바로 경화기에서 250℃, 40분 경화시켜, 경화 전과 경화 후의 IR 특성 피크를 비교하여 면적%로 환산하였다. 그 결과는 하기 표 4와 같다.

표 4

[0290]

	경화율 (%)
실시예 1	92
실시예 2	92
실시예 3	90
실시예 4	91
실시예 5	94
실시예 6	92
비교예 1	70
비교예 2	100

비교예 3	80
비교예 4	75

[0291] 상기 표 4에서 보는 바와 같이, 이미 100% 폐환이 이루어진 폴리이미드 반복 단위만을 포함하는 비교예 2를 제외하고는, 실시예 1 내지 6은 비교예 1, 3 및 4에 비해 우수한 경화도를 가짐을 알 수 있다.

[0292] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.