



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104698755 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201410211435.0

(22)申请日 2014.05.19

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104698755 A

(43)申请公布日 2015.06.10

(30)优先权数据  
10-2013-0150809 2013.12.05 KR

(73)专利权人 第一毛织株式会社  
地址 韩国庆尚北道

(72)发明人 权孝英 南宫烂 姜真熙 李范珍  
田桓承

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限  
责任公司 11240  
代理人 张英 王玉桂

(51)Int.Cl.

G03F 7/039(2006.01)

G03F 7/016(2006.01)

(56)对比文件

CN 1545642 A,2004.11.10,

CN 101652714 A,2010.02.17,

CN 103003752 A,2013.03.27,

JP 2005336243 A,2005.12.08,

JP 2010174195 A,2010.08.12,

US 2008233513 A1,2008.09.25,

US 2010062273 A1,2010.03.11,

US 2010069520 A1,2010.03.18,

US 5071948 A,1991.12.10,

审查员 胡欢

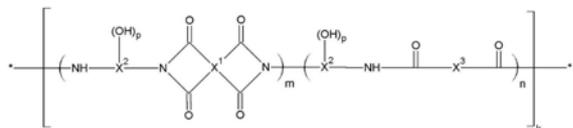
权利要求书3页 说明书21页

(54)发明名称

正性光敏树脂组合物、光敏树脂膜及使用其  
的显示装置

(57)摘要

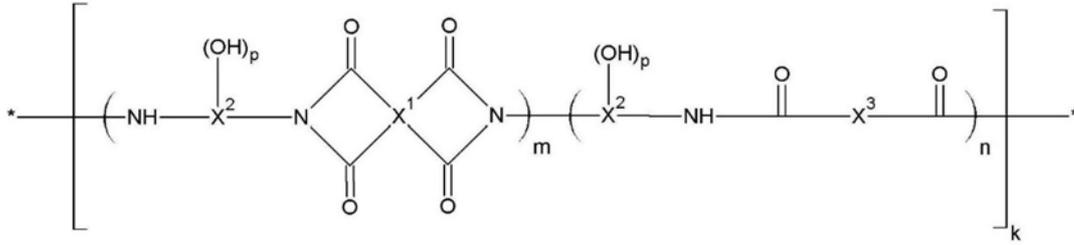
本发明公开了正性光敏树脂组合物、光敏树脂膜及使用其的显示装置。所述正性光敏树脂组合物包括:(A)包含由以下化学式1表示的重复单元的碱溶性树脂;(B)光敏重氮醌化合物;以及(C)溶剂,[化学式1]



在以上化学式1中,各取代基与在具体实施方式中定义的相同。

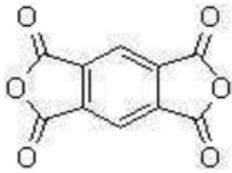
1. 一种正性光敏树脂组合物,包括:  
 (A) 包含由以下化学式1表示的重复单元的碱溶性树脂;  
 (B) 光敏重氮醌化合物;以及  
 (C) 溶剂;

[化学式1]

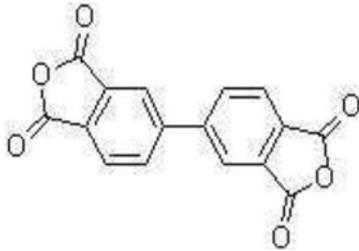


其中,在以上化学式1中,  
 $X^1$ 是获得自由以下化学式2至9中的一个表示的四羧酸二酐的残基,  
 $X^2$ 是以下化学式10,  
 $X^3$ 是以下化学式10-1、化学式12、化学式13、化学式14或化学式15,  
 $m$ 和 $n$ 独立地是1至10的整数,  
 $k$ 是1至10,000的整数,以及  
 $p$ 是2,

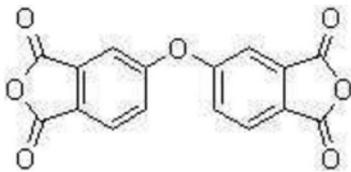
[化学式2]



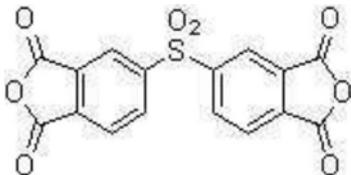
[化学式3]



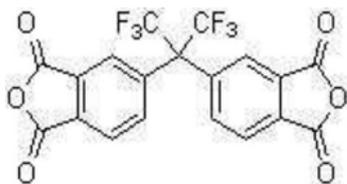
[化学式4]



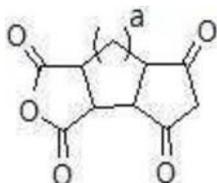
[化学式5]



[化学式6]

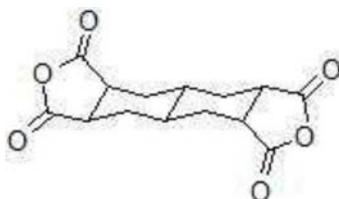


[化学式7]

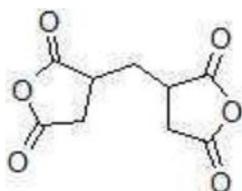


在以上化学式7中,a是1至6的整数,

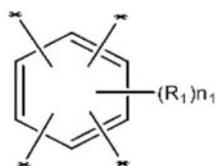
[化学式8]



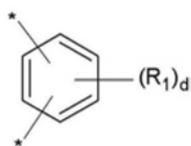
[化学式9]



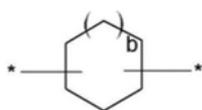
[化学式10]



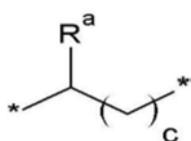
[化学式10-1]



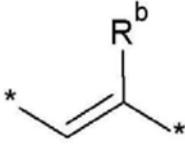
[化学式12]



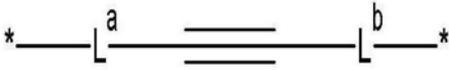
[化学式13]



[化学式14]



[化学式15]



在以上化学式10至15中，

$R^1$ 选自氢、取代或未取代的烷基、羟基、羧基、以及硫醇基，

$n_1$ 是1至2的整数，

$b$ 和 $c$ 独立地是1至6的整数，

$d$ 是1至4的整数，

$R^a$ 和 $R^b$ 独立地是氢原子、羟基或取代或未取代的C1至C10烷基，以及

$L^a$ 和 $L^b$ 独立地是单键、取代或未取代的C2至C10亚烷基、取代或未取代的C3至C10亚环烷基、取代或未取代的C2至C10亚芳基或者取代或未取代的C2至C10杂亚芳基。

2. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中， $m$ 和 $n$ 独立地是1或2的整数。

3. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，所述碱溶性树脂是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物、嵌段共聚物或无规共聚物。

4. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，所述碱溶性树脂是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物。

5. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，所述碱溶性树脂具有1,000g/mol至20,000g/mol的重均分子量。

6. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，所述溶剂是N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-单甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯或它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，所述正性光敏树脂组合物进一步包含选自表面活性剂、流平剂、热生酸剂以及它们的组合的添加剂。

8. 根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物，其中，基于100重量份的所述碱溶性树脂(A)，所述正性光敏树脂组合物包含：

5重量份至100重量份的所述光敏重氮醌化合物(B)，以及

200重量份至900重量份的所述溶剂(C)。

9. 一种通过使用根据权利要求1所述的正性光敏树脂组合物形成的光敏树脂膜。

10. 一种包括根据权利要求9所述的光敏树脂膜的显示装置。

## 正性光敏树脂组合物、光敏树脂膜及使用其的显示装置

[0001] 相关申请的引用

[0002] 本申请要求于2013年12月5日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请号10-2013-0150809的优先权和权益,通过引用将其全部内容结合于本文中。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及正性光敏树脂组合物、以及光敏树脂膜和使用该光敏树脂膜的显示装置(显示器件)。

### 背景技术

[0004] 通常,用于半导体装置的表面保护层和夹层绝缘膜使用具有优异的耐热性、电特性、机械特性等的聚酰亚胺树脂或聚苯并噁唑树脂。近来,这些树脂已被用作光敏聚酰亚胺前体组合物或聚苯并噁唑前体组合物。将组合物涂布在用于半导体或显示器的基板上,通过紫外(UV)线进行图案化、显影、以及热固化,以容易地形成表面保护层、层间绝缘层等。光敏聚酰亚胺前体组合物或聚苯并噁唑前体组合物可以应用为其中曝光部分被显影和溶解的正型,以及其中曝光部分被固化和保留的负型。由于无毒的碱性水溶液被用作显影液,因此优选使用正型光敏聚酰亚胺前体组合物。然而,由于组合物的羧酸过多地溶于碱性水溶液,因此使得聚酰亚胺前体组合物具有不能获得期望图案的问题。为了解决该问题,可以混合用于降低对于碱性水溶液的溶解性的光敏重氮醌化合物,但可能难以获得期望的图案。当过多地使用光敏重氮醌化合物时,显著地降低了对于碱性水溶液的溶解性,并因而劣化了可显影性。此外,通过用酚羟基酸置换羧酸例如用具有至少一个羟基的醇化合物酯化聚酰胺酸制备的材料(参照日本专利特许公开Pyong10-30739),但是这种材料不能够充分地开发并且已经引入了膜损失或树脂从基板脱层的问题。近来,通过将聚苯并噁唑前体与重氮萘醌化合物混合制备的另一材料已经引起关注(日本专利特许公开Sho63-96162)。然而,当实际用作聚苯并噁唑前体组合物时,未曝光部分的膜损失显著增加,显影之后很难获得期望的图案。为了改善该问题,如果增加聚苯并噁唑前体的分子量,则会降低未曝光部分的膜损失,但会在显影过程中产生残留物(浮渣),劣化分辨率并且增加在曝光部分上的显影时间。因此,已经尝试开发当没有过多使用光敏重氮醌化合物时具有改善的膜残留率、灵敏度等的碱溶性树脂。

### 发明内容

[0005] 本发明的一个实施方式提供了一种正性光敏树脂组合物,由于改善碱溶性树脂的固化度,使得固化之后所述正性光敏树脂组合物具有高灵敏度(敏感性)以及低膜减少率。

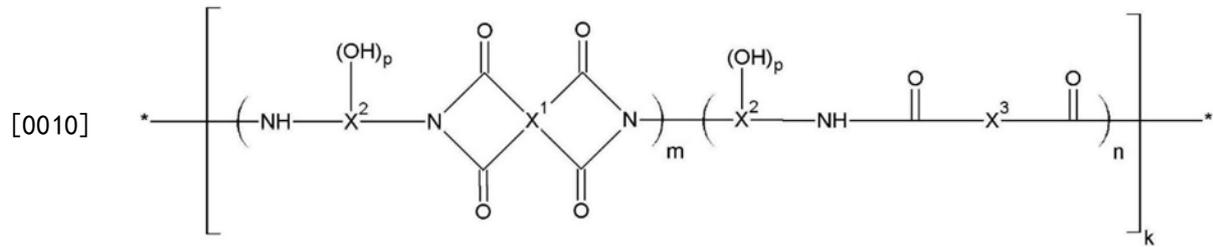
[0006] 本发明的另一个实施方式提供了一种使用正性光敏树脂组合物制备的光敏树脂膜。

[0007] 本发明的又一个实施方式提供了一种包括光敏树脂膜的显示装置。

[0008] 本发明的一个实施方式提供了一种正性光敏树脂组合物,包含:(A)含有由以下化

学式1表示的重复单元的碱溶性树脂；(B) 光敏重氮醌化合物；以及 (C) 溶剂。

[0009] [化学式1]



[0011] 在以上化学式1中，

[0012]  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 独立地是芳香族有机基团、二价至八价脂肪族有机基团、或二价至八价脂环族有机基团，

[0013] m和n独立地是1至10的整数，

[0014] k是1至10,000的整数，以及

[0015] p是0至6的整数。

[0016] 在以上化学式1中，m和n可以独立地是1或2的整数。

[0017] 碱溶性树脂可以是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物、嵌段共聚物、无规共聚物、或它们的组合。

[0018] 碱溶性树脂可以是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物。

[0019] 碱溶性树脂可以具有约1,000g/mol至约20,000g/mol的重均分子量。

[0020] 溶剂可以是N-甲基-2-吡咯烷酮、 $\gamma$ -丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-单甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、或它们的组合。

[0021] 正性光敏树脂组合物可以进一步包含选自表面活性剂、流平剂、热生酸剂以及它们的组合的添加剂。

[0022] 基于100重量份的碱溶性树脂(A)，正性光敏树脂组合物可以包括约5重量份至约100重量份的光敏重氮醌化合物(B)以及约200重量份至约900重量份的溶剂(C)。

[0023] 本发明的另一个实施方式提供了一种使用该正性光敏树脂组合物制备的光敏树脂膜。

[0024] 本发明的又一个实施方式提供了一种包括该光敏树脂膜的显示装置。

[0025] 本发明的其他实施方式包括在以下具体实施方式中。

[0026] 光敏树脂组合物对于碱性水溶液具有改善的溶解力，以及改善的灵敏度(敏感性)、膜残留率、耐化学性和可靠性，并且使用光敏树脂组合物制备的光敏树脂膜可以被有效地用于显示装置。

## 具体实施方式

[0027] 在下文中，详细描述了本发明的实施方式。然而，这些实施方式是示例性的，并且本公开内容并不限于此。

[0028] 如在本文中使用的，当没有另外提供具体定义时，术语“取代的”是指用下述的至少一种取代基取代，代替官能团中的至少一个氢，所述取代基选自卤素原子(F、Cl、Br或I)、



[0038] 在以上化学式1中，

[0039]  $X^1$ 、 $X^2$ 和 $X^3$ 独立地是芳香族有机基团、二价至八价脂肪族有机基团、或二价至八价脂环族有机基团，

[0040] m和n独立地是1至10的整数，

[0041] k是1至10,000的整数，以及

[0042] p是0至6的整数。

[0043] 除了聚羟基酰胺重复单元之外，碱溶性树脂进一步包括不具有羧基的聚酰亚胺重复单元，从而可以调节关于在碱性水溶液中的溶解度，并且此外，由于具有闭环的聚酰亚胺重复单元包括在其中，因此可以解决由固化之后聚羟基酰胺重复单元的低闭环引起的耐化学性和可靠性降低的问题。此外，由于聚酰亚胺重复单元已经是闭环的，因此不可以以过多的量使用劣化在碱性水溶液中的溶解性的光敏重氮醌化合物，从而，在曝光过程中，可以改善灵敏度。

[0044] 在下文中，详细地描述正性光敏树脂组合物的每种组分。

[0045] (A) 碱溶性树脂

[0046] 根据一个实施方式，作为正性光敏树脂组合物的构成组分的碱溶性树脂包括由以上化学式1表示的重复单元，从而可以改善由碱溶性树脂制备的光敏树脂膜的灵敏度、膜残留率等。

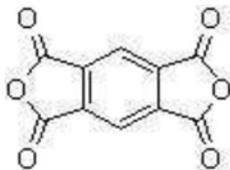
[0047] 碱溶性树脂可以是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物、嵌段共聚物、无规共聚物、或它们的组合。

[0048] 例如，碱溶性树脂可以是聚酰亚胺-聚羟基酰胺的交替共聚物。

[0049] 当碱溶性树脂以交替共聚物存在时，可以进一步改善灵敏度、膜残留率等以及光学特性和机械性能。

[0050] 在以上化学式1中， $X^1$ 可以是芳香族有机基团、二价至八价脂肪族有机基团、或二价至八价脂环族有机基团。例如，芳香族有机基团或二价至八价脂环族有机基团可以是获得自四羧酸二酐的残基。例如， $X^1$ 可以是环戊烷、环己烷、环庚烷、环辛烷、环壬烷、环癸烷、二环戊烷、二环己烷、二环庚烷、二环辛烷、二环壬烷、二环癸烷、苯、萘、联苯、二甲基联苯、二苯基醚、二苯基硫醚、二苯基砷、二苯基丙烷、联苯-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、二苯甲酮等。能够形成这种残基的四羧酸二酐的实例可以由以下化学式2至9中的一个表示，但不限于此。

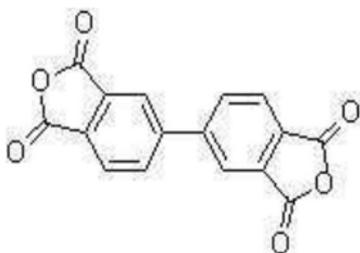
[0051] [化学式2]



[0052]

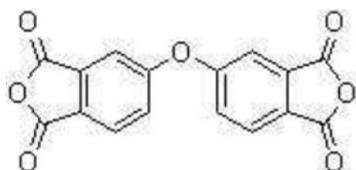
[0053] [化学式3]

[0054]



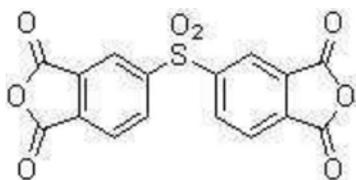
[0055] [化学式4]

[0056]



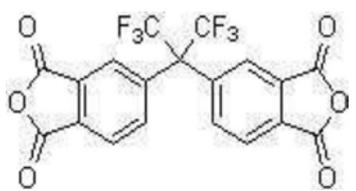
[0057] [化学式5]

[0058]



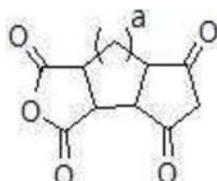
[0059] [化学式6]

[0060]



[0061] [化学式7]

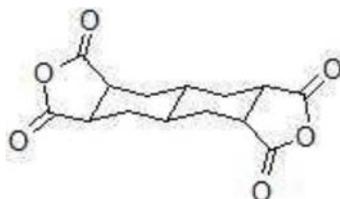
[0062]



[0063] 在以上化学式7中,a是1至6的整数。

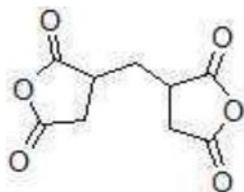
[0064] [化学式8]

[0065]



[0066] [化学式9]

[0067]



[0068] 在以上化学式1中, $X^2$ 和 $X^3$ 可以是芳香族有机基团、二价至八价脂肪族有机基团、或二价至八价脂环族有机基团。实例可以是选自3,3'-二氨基-4,4'-二羟基联苯、4,4'-二氨

基-3,3'-二羟基联苯、双(3-氨基-4-羟基苯基)丙烷、双(4-氨基-3-羟基苯基)丙烷、双(3-氨基-4-羟基苯基)砜、双(4-氨基-3-羟基苯基)砜、2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双(4-氨基-3-羟基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、以及它们的组合的化合物,但不限于此。

[0069] 例如,在以上化学式1中,

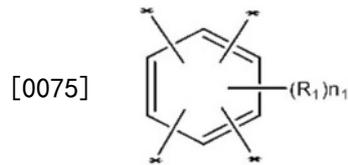
[0070]  $X^2$ 可以是以下化学式10、化学式10-1、化学式11、或化学式11-1,

[0071]  $X^3$ 可以是以下化学式10-1、化学式11-1、化学式12、化学式13、化学式14或化学式15,

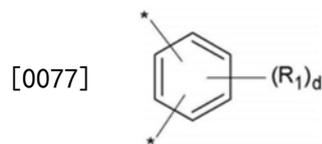
[0072] p可以是2的整数,以及

[0073] m和n独立地是1或2的整数。

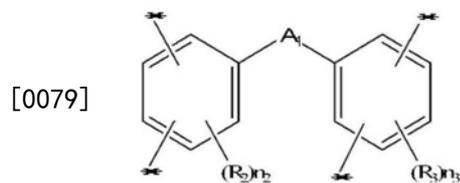
[0074] [化学式10]



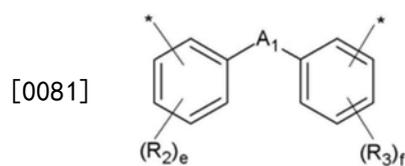
[0076] [化学式10-1]



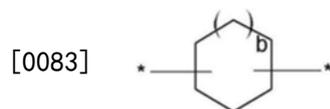
[0078] [化学式11]



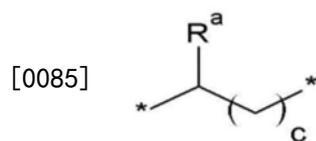
[0080] [化学式11-1]



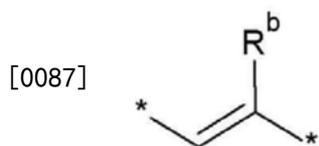
[0082] [化学式12]



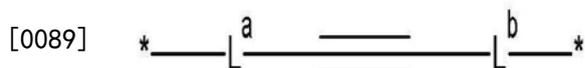
[0084] [化学式13]



[0086] [化学式14]



[0088] [化学式15]



[0090] 在以上化学式10至15中,

[0091]  $A_1$ 选自0、CO、 $CR^8R^9$  (其中, $R^8$ 和 $R^9$ 独立地选自氢和取代或未取代的烷基、优选氟烷基)、 $SO_2$ 、S以及单键,

[0092]  $R^1$ 和 $R^2$ 独立地选自氢、取代或未取代的烷基、羟基、羧基、以及硫醇基,

[0093]  $n_1$ 是1至2的整数,

[0094]  $n_2$ 和 $n_3$ 独立地是1至3的整数,

[0095] b和c独立地是1至6的整数,

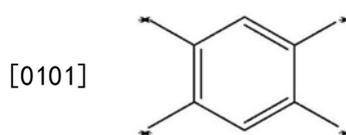
[0096] d、e和f独立地是1至4的整数,

[0097]  $R^a$ 和 $R^b$ 独立地是氢原子、羟基、或取代或未取代的C1至C10烷基,以及

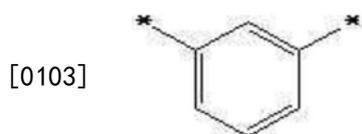
[0098]  $L^a$ 和 $L^b$ 独立地是单键、取代或未取代的C2至C10亚烷基、取代或未取代的C3至C10亚环烷基、取代或未取代的C2至C10亚芳基、或取代或未取代的C2至C10杂亚芳基。

[0099] 更具体地, $X^2$ 和 $X^3$ 的实例可以是以下化学式16至化学式21 (化学式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、或21-3)。

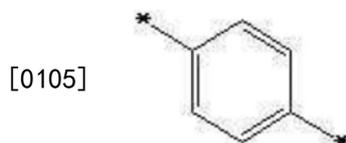
[0100] [化学式16]



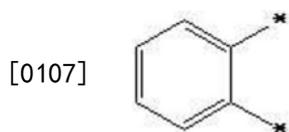
[0102] [化学式16-1]



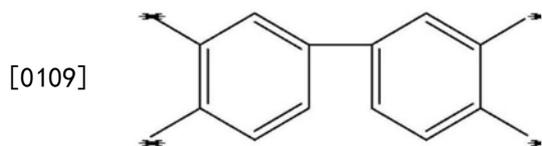
[0104] [化学式16-2]



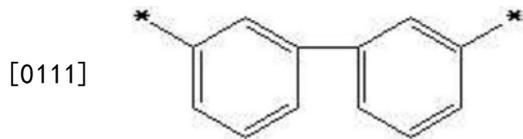
[0106] [化学式16-3]



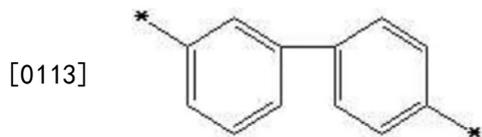
[0108] [化学式17]



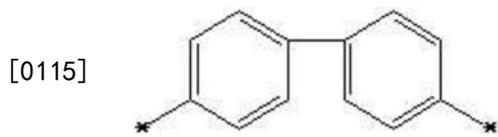
[0110] [化学式17-1]



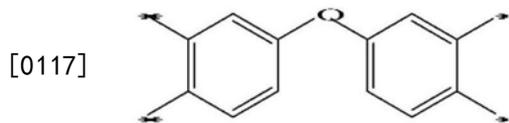
[0112] [化学式17-2]



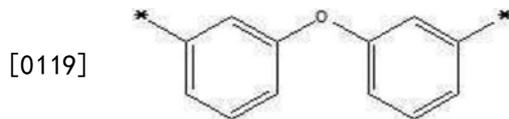
[0114] [化学式17-3]



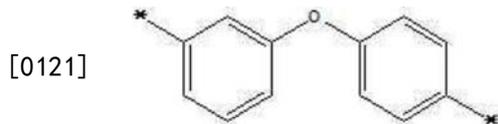
[0116] [化学式18]



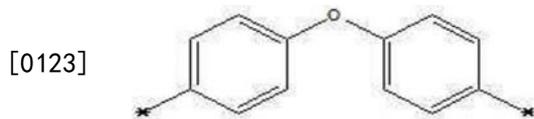
[0118] [化学式18-1]



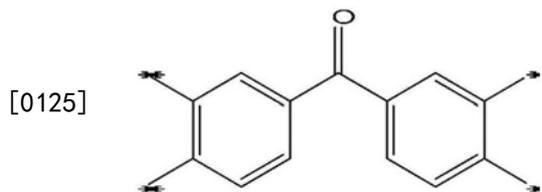
[0120] [化学式18-2]



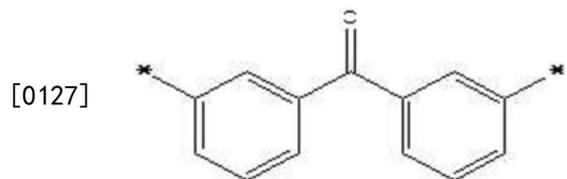
[0122] [化学式18-3]



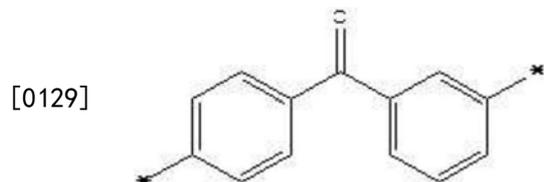
[0124] [化学式19]



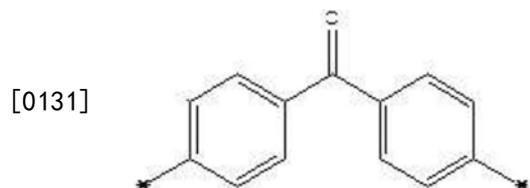
[0126] [化学式19-1]



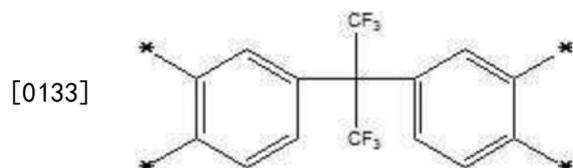
[0128] [化学式19-2]



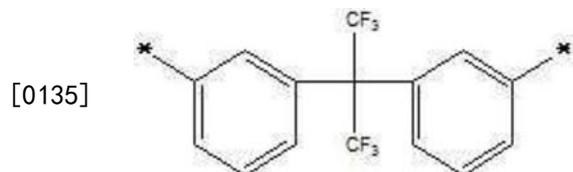
[0130] [化学式19-3]



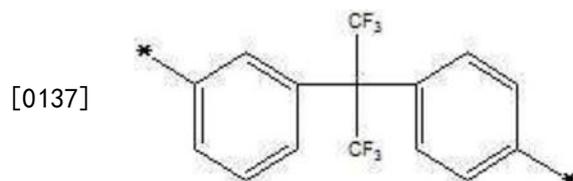
[0132] [化学式20]



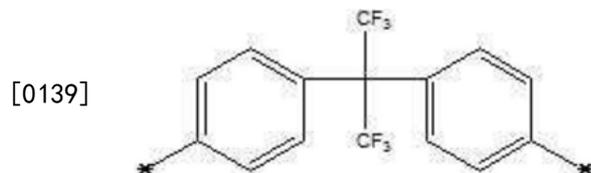
[0134] [化学式20-1]



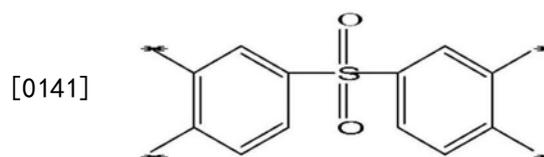
[0136] [化学式20-2]



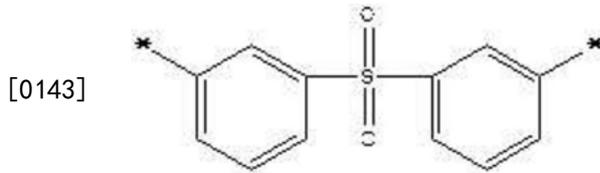
[0138] [化学式20-3]



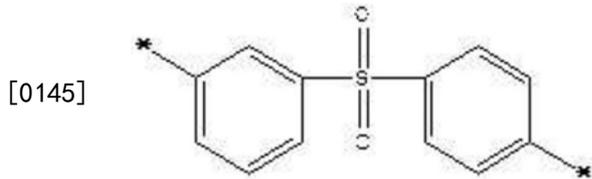
[0140] [化学式21]



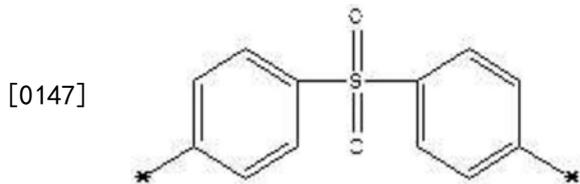
[0142] [化学式21-1]



[0144] [化学式21-2]



[0146] [化学式21-3]



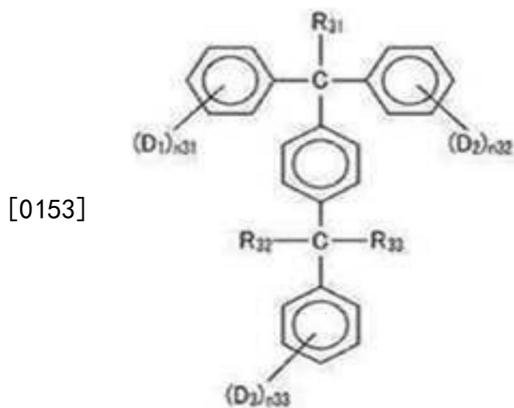
[0148] 碱性树脂可以具有约1,000g/mol至约100,000g/mol、例如约3,000g/mol至约20,000g/mol的重均分子量(Mw)。当碱性树脂具有在以上范围内的重均分子量时,使用碱性水溶液的显影期间在未曝光部分获得了足够的膜残留率,并且可以有效地进行图案化。

[0149] (B) 光敏重氮醌化合物

[0150] 光敏重氮醌化合物可以是具有1,2-苯醌二叠氮化物结构或1,2-萘醌二叠氮化物结构的化合物。

[0151] 光敏重氮醌化合物可以包括选自由以下化学式26和28至30表示的化合物中的至少一种,但不限于此。

[0152] [化学式26]



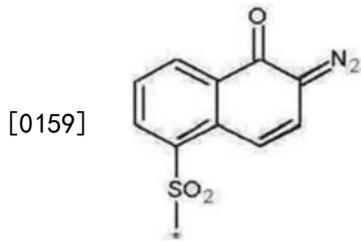
[0154] 在以上化学式26中,

[0155] R<sub>31</sub>至R<sub>33</sub>可以独立地是氢、或取代或未取代的烷基,并且具体地是CH<sub>3</sub>,

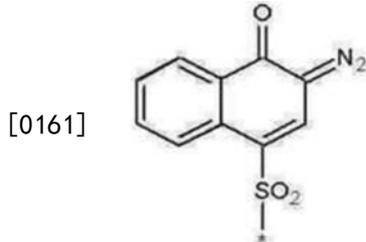
[0156] D<sub>1</sub>至D<sub>3</sub>可以独立地是OQ,其中,Q是氢或以下化学式27a或27b,条件是Q不同时为氢,以及

[0157] n<sub>31</sub>至n<sub>33</sub>可以独立地是1至3的整数。

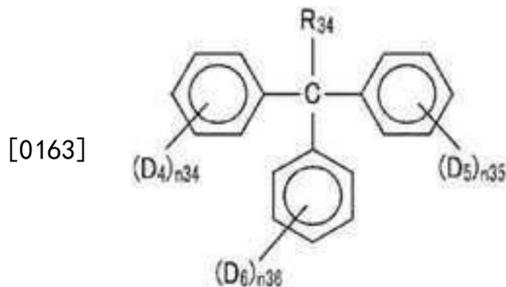
[0158] [化学式27a]



[0160] [化学式27b]



[0162] [化学式28]



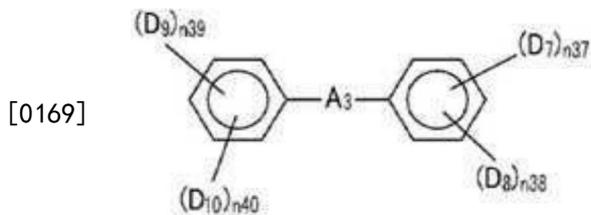
[0164] 在以上化学式28中，

[0165] R<sub>34</sub>可以是氢、或者取代或未取代的烷基，

[0166] D<sub>4</sub>至D<sub>6</sub>可以独立地是0Q，其中，Q与以上化学式26中定义的相同，以及

[0167] n<sub>34</sub>至n<sub>36</sub>可以独立地是1至3的整数。

[0168] [化学式29]



[0170] 在以上化学式29中，

[0171] A<sub>3</sub>可以是CO或CR<sup>500</sup>R<sup>501</sup>，其中，R<sup>500</sup>和R<sup>501</sup>可以独立地是取代或未取代的烷基，

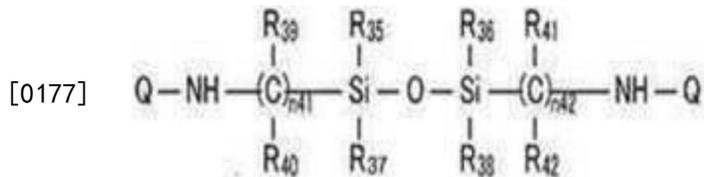
[0172] D<sub>7</sub>至D<sub>10</sub>可以独立地是氢、取代或未取代的烷基、0Q、或NHQ，其中，Q与以上化学式26中定义的相同，

[0173] n<sub>37</sub>、n<sub>38</sub>、n<sub>39</sub>和n<sub>40</sub>可以独立地是0至4的整数，

[0174] n<sub>37</sub>+n<sub>38</sub>和n<sub>39</sub>+n<sub>40</sub>可以独立地是小于或等于5的整数，并且

[0175] D<sub>7</sub>至D<sub>10</sub>中的至少一个可以是0Q，并且一个芳香环包括1至3个0Q，并且其他芳香环包括1至4个0Q。

[0176] [化学式30]



[0178] 在以上化学式30中，

[0179] R<sub>35</sub>至R<sub>42</sub>可以独立地是氢、或取代或未取代的烷基，

[0180] n<sub>41</sub>和n<sub>42</sub>可以独立地是1至5的整数，具体地是2至4，以及

[0181] Q与以上化学式26中所定义的相同。

[0182] 基于100重量份的碱溶性树脂，可以以约5重量份至约100重量份的量包含光敏重氮醌化合物。当光敏重氮醌化合物包含在该范围内时，很好地形成了图案而没有来自曝光的残留物，并且可以防止在显影期间的膜厚度损失，从而提供了良好的图案。

[0183] (C) 溶剂

[0184] 正性光敏树脂组合物可以包括能够容易地溶解每个组分的溶剂。

[0185] 溶剂可以是有机溶剂，并且具体地是N-甲基-2-吡咯烷酮、γ-丁内酯、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丁醚、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丁酯、甲基-1,3-丁二醇乙酸酯、1,3-丁二醇-3-单甲醚、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、或它们的组合，但不限于此。

[0186] 可以根据诸如旋涂、狭缝模涂覆等的用于形成光敏树脂膜的方法来适当地选择溶剂。

[0187] 基于100重量份的碱溶性树脂，可以以约200重量份至约900重量份，例如约200重量份至约700重量份的量包括溶剂。在该范围内，可以获得足够厚的膜，并且可以提供良好的溶解度和涂覆性能。

[0188] (D) 其他添加剂

[0189] 根据一个实施方式的正性光敏树脂组合物可以进一步包括其他添加剂。

[0190] 其他添加剂可以是热生酸剂。热生酸剂的实例可以是芳基磺酸，如对甲苯磺酸、苯磺酸等；全氟烷基磺酸，如三氟甲磺酸、三氟丁磺酸等；烷基磺酸，如甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸等；或它们的组合，但不限于此。

[0191] 热生酸剂是用于包含碱溶性树脂的酚羟基的聚酰胺的脱水反应和环化反应的催化剂，并因此即使固化温度降低也可以顺利地进行环化反应。

[0192] 此外，可以包括添加剂如合适的表面活性剂或流平剂，以便防止膜的染色或改善显影。

[0193] 热生酸剂、表面活性剂、流平剂可以单独或作为混合物使用。

[0194] 使用正性光敏树脂组合物的图案化方法可以包括：以旋涂、狭缝涂覆、喷墨式印刷等的方法将正性光敏树脂组合物涂覆在支撑基板上；干燥涂覆的正性光敏树脂组合物以形成正性光敏树脂组合物膜；将正性光敏树脂组合物膜暴露于光；在碱性水溶液中显影曝光的正性光敏树脂组合物膜以获得光敏树脂膜；以及热处理光敏树脂膜。用于图案化方法的条件在相关技术中是众所周知的，因此在本说明书中将不会对其进行详细描述。

[0195] 根据另一个实施方式，提供了使用正性光敏树脂组合物制备的光敏树脂膜。光敏

树脂膜可以是例如有机绝缘层。

[0196] 根据本发明的又一个实施方式,提供了包括光敏树脂膜的显示装置。显示装置可以是有机发光二极管(OLED)或液晶显示器(LCD)。

[0197] 在下文中,将参照实施例和比较例更详细地说明本发明。然而,提供以下实施例和比较例是为了说明的目的,并且本发明不限于此。

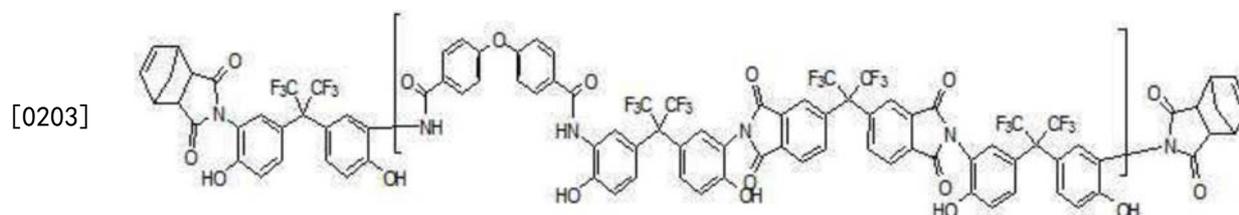
[0198] (实施例)

[0199] 碱溶性树脂的合成

[0200] 合成实施例1:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

[0201] 将21.28g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BHAF)和3.8g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的104g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。当固体被完全溶解时,向其中加入3.6g的吡啶,并且将混合物加热至80℃并搅拌5小时。随后,将反应物维持在80℃下,并且用30分钟向其中缓慢加入通过将10.3g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在41g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使获得的混合物在90℃下反应,搅拌10小时,并且冷却至室温。然后,温度降至0℃至5℃,将4g的吡啶加入至反应物中,并且用30分钟向其中缓慢加入通过将6.85g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在27.44g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在0℃至5℃下反应2小时,将其加热至室温,并且搅拌1小时,完成反应。将反应混合物置于水中以产生沉淀物,过滤沉淀物并用水充分洗涤,并且在80℃下将其干燥大于或等于24小时,从而获得由以下化学式41表示的共聚物。通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的聚合物的重均分子量为6,600g/mol,并且聚合物的多分散性为1.65。

[0202] [化学式41]



[0204] 合成实施例2:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

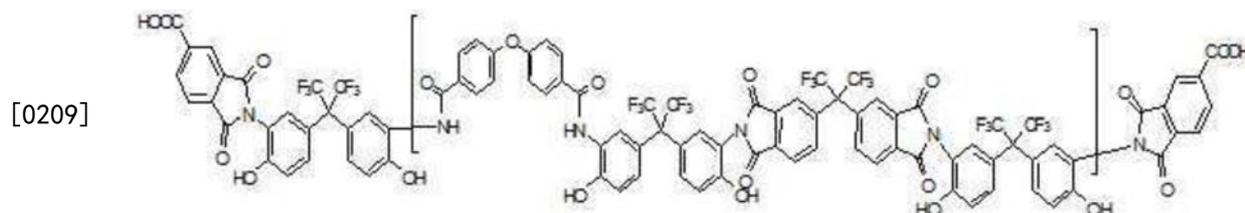
[0205] 将21.02g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BHAF)和2.82g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的111g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。当固体被完全溶解时,向其中加入3.86g的吡啶,并且将混合物加热至80℃并搅拌5小时。随后,将反应物维持在80℃下,并且用30分钟向其中缓慢加入通过将10.84g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在43g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使获得的混合物在90℃下反应,搅拌10小时,然后冷却至室温。然后,将温度降至0℃至5℃,此外将4.24g的吡啶加入至溶液中,并且用30分钟向其中缓慢加入通过将7.2g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在28.8g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在0℃至5℃的温度下反应2小时,将其加热至室温,然后搅拌1小时,完成反应。将反应混合物置于水中以产生沉淀物,并且过滤沉淀物,用水充分洗涤,并且在80℃在真空下将其干燥大于或等于24

小时,从而获得共聚物。通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的聚合物的重均分子量为7,700g/mol,并且聚合物的多分散性为1.63。

[0206] 合成实施例3:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

[0207] 除了使用4.46g的偏苯三酸酐代替合成实施例1中的3.8g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐之外,根据与合成实施例1相同的方法来制备由以下化学式42表示的共聚物。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的共聚物的重均分子量为6,600g/mol,并且共聚物的多分散性为1.64。

[0208] [化学式42]



[0210] 合成实施例4:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

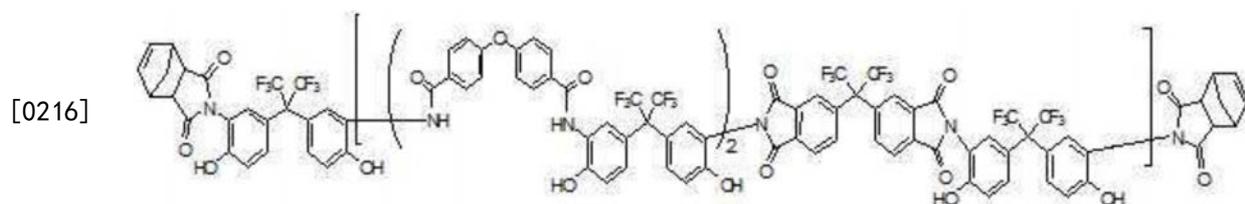
[0211] 除了使用3.3g的偏苯三酸酐代替合成实施例2中的2.82g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐之外,根据与合成实施例2相同的方法来制备共聚物。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的共聚物的重均分子量为8,200g/mol,并且共聚物的多分散性为1.62。

[0212] 合成实施例5:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

[0213] 除了将5.2g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在20g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以及用30分钟以逐滴方式缓慢加入通过将10.3g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在41g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中获得的溶液代替合成实施例1中的相应过程之外,根据与合成实施例1相同的方法来制备由以下化学式43表示的共聚物。在本文中,

[0214] 通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的共聚物的重均分子量为6,900g/mol,并且聚合物的多分散性为1.67。

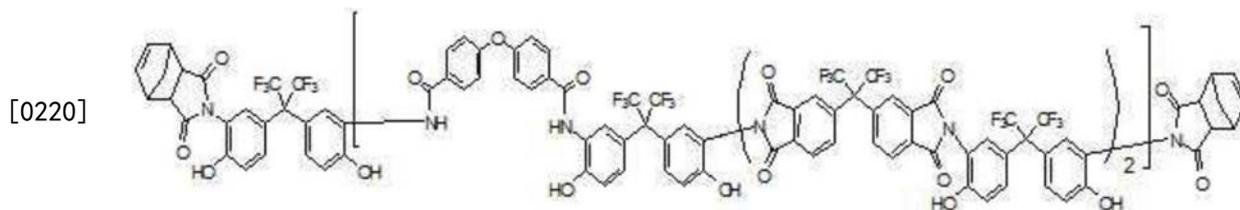
[0215] [化学式43]



[0217] 合成实施例6:聚酰亚胺-聚羟基酰胺共聚物的合成

[0218] 除了将15.3g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在61g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中以及用30分钟以逐滴方式缓慢加入通过将3.4g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在14g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中获得的溶液代替合成实施例1中的相应过程之外,根据与合成实施例1相同的方法来制备由以下化学式44表示的共聚物。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的共聚物的重均分子量为6,400g/mol,并且共聚物的多分散性为1.64。

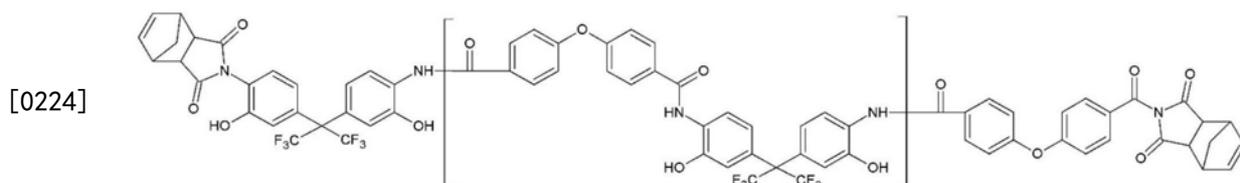
[0219] [化学式44]



[0221] 比较合成例1

[0222] 将18.7g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BHAF)和3.35g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的117g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。当固体被完全溶解时,向其中加入7.3g的吡啶,并且将混合物加热至50℃并搅拌5小时。随后,将温度降至0℃至5℃,并且用30分钟以逐滴方式向其中缓慢加入通过将12.35g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在30.49g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在0℃至5℃的温度下反应1小时,将其加热至室温,然后搅拌1小时,完成反应。将反应混合物置入水中以产生沉淀物,并且过滤沉淀物,用水充分洗涤,并且在真空下在80℃下干燥大于或等于24小时,从而获得包含由以下化学式45表示的聚羟基酰胺重复单元的碱溶性树脂。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的碱溶性树脂的重均分子量为7,000g/mol,并且碱溶性树脂的多分散性为1.63。

[0223] [化学式45]

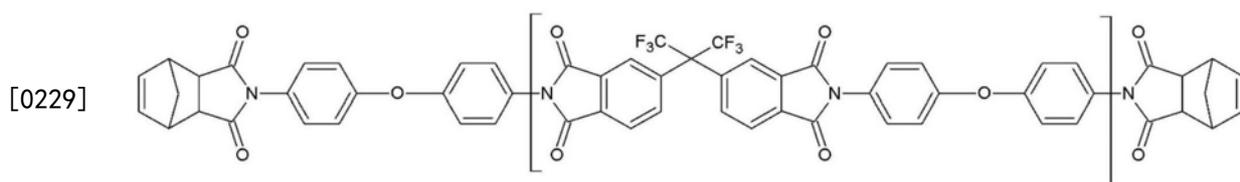


[0225] 比较合成例2

[0226] 将31.9g的4,4'-氧二苯胺和10.5g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的168g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。在本文中,获得的溶液包括15wt%的固体含量。

[0227] 当固体被完全溶解时,向其中加入25.2g的吡啶,并且将混合物加热至80℃并搅拌5小时。随后,将所得物维持在80℃的温度下,并且用30分钟以逐滴方式向其中缓慢加入通过将56.67g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在226g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在80℃下反应并搅拌10小时,然后冷却至室温。将反应混合物置入水中以产生沉淀物,并且过滤沉淀物,用水充分洗涤,并且在80℃下在真空下干燥大于或等于24小时,从而获得包含由以下化学式46表示的聚酰亚胺重复单元的碱溶性树脂。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的碱溶性树脂的重均分子量为7,800g/mol,并且碱溶性树脂的多分散性为1.63。

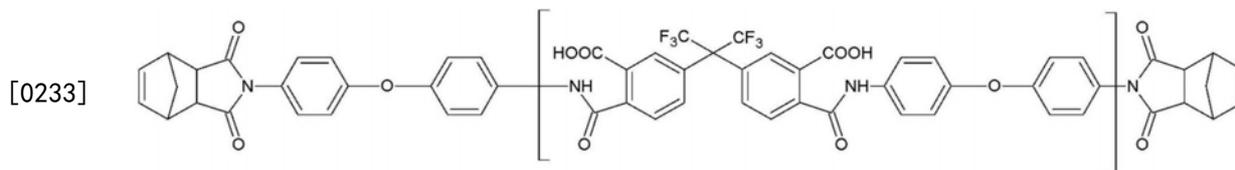
[0228] [化学式46]



## [0230] 比较合成例3

[0231] 将19.8g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BHAF)和3.5g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的51g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。当固体被完全溶解时,向其中加入1.7g的吡啶,并且将混合物加热至80℃并搅拌3小时。随后,将温度冷却至室温,用30分钟向其中缓慢加入通过将9.63g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在38g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在室温下反应2小时,将反应溶液加热至90℃并搅拌10小时。当在反应中形成聚酰亚胺重复单元时,将水置于反应混合物中以产生沉淀物,并且过滤沉淀物并用水充分洗涤,然后在80℃下在真空下干燥大于或等于24小时,从而获得包含由以下化学式47表示的聚酰胺酸重复单元的碱溶性树脂。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的碱溶性树脂的重均分子量为7,300g/mol,并且碱溶性树脂的多分散性为1.65。

## [0232] [化学式47]



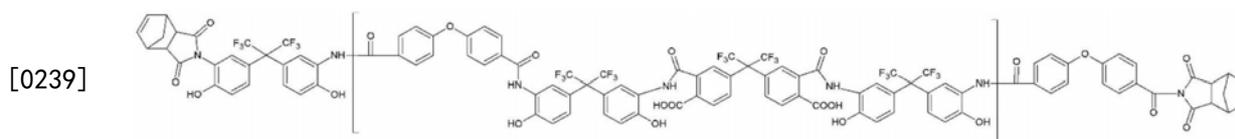
## [0234] 比较合成例4

[0235] 将18.7g的2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(BHAF)和1.6g的5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐溶解在具有搅拌器、温度控制器、氮气注射器、以及冷凝器的四颈烧瓶中的117g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,同时使氮气通过烧瓶。在本文中,获得的溶液包括15wt%的固体含量。

[0236] 当固体被完全溶解时,向其中加入7.27g的吡啶,并且将混合物加热至50℃,然后搅拌5小时。当最终反应完成时,将温度冷却至室温,并且用30分钟以逐滴方式向其中缓慢加入通过将9.4g的5,5'-(全氟丙烷-2,2-二基)二异苯并呋喃-1,3-二酮溶解在37.6g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在室温下反应并搅拌3小时。

[0237] 然后,将温度降低至0℃至5℃,并且用30分钟以逐滴方式向其中缓慢加入通过将6.25g的4,4'-二氧苯甲酰氯溶解在45g的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中所获得的溶液。加入之后,使混合物在0℃至5℃的温度下反应1小时,将其加热至室温并搅拌1小时,完成反应。将反应混合物置于水中以产生沉淀物,并且过滤沉淀物,用水充分洗涤,然后在80℃下在真空下干燥大于或等于24小时,从而获得由以下化学式48表示的聚酰胺酸-聚酰胺共聚物。在本文中,通过GPC方法折算成标准聚苯乙烯的共聚物的重均分子量为10,500g/mol,并且共聚物的多分散性为1.50。

## [0238] [化学式48]



## [0240] 评价1:对于氢氧化四甲铵(TMAH)的溶解度

[0241] 评价根据合成实施例1至6和比较合成例1至4的碱溶性树脂的溶解度,并将结果提

供在以下表1中。

[0242] 将根据合成实施例1至6和比较合成例1至4的3g各碱溶性树脂加入至12g的PGME/EL/GBL=7/2/1,从而制备包含20%的固体的溶液。在4英寸晶片上用旋涂机将溶液分别涂覆成2 $\mu$ m厚并在120 $^{\circ}$ C下烘烤100秒。涂覆的样品被切成2cm x2cm并在23 $^{\circ}$ C下置于2.38wt%的氢氧化四甲铵(TMAH)溶液中,然后,测定溶解在其中的样品的比率。结果提供在以下表1中。

[0243] (表1)

[0244]

|        | DR (A/s) |
|--------|----------|
| 合成实施例1 | 1050     |
| 合成实施例2 | 750      |
| 合成实施例3 | 2500     |
| 合成实施例4 | 1200     |
| 合成实施例5 | 1300     |
| 合成实施例6 | 980      |
| 比较合成例1 | 1300     |
| 比较合成例2 | 400      |
| 比较合成例3 | 6200     |
| 比较合成例4 | 3000     |

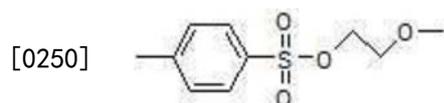
[0245] 如在表1中示出的,包含聚酰亚胺重复单元的比较合成例2示出了急剧劣化的溶解度,并且包含部分或整个聚酰胺酸重复单元的比较例3和4示出了对于TMAH的过度的溶解度,因此,可以预测过度需求光敏重氮醌化合物。然而,取决于分子量,根据合成实施例1至6的聚羟基酰胺-聚酰亚胺共聚物可以用于适当地控制碱溶性树脂的溶解度,并且如在合成实施例3和4中示出的通过使用羧酸末端试剂等碱溶性树脂可以具有期望的溶解度和分子量。

[0246] 正性光敏树脂组合物的制备

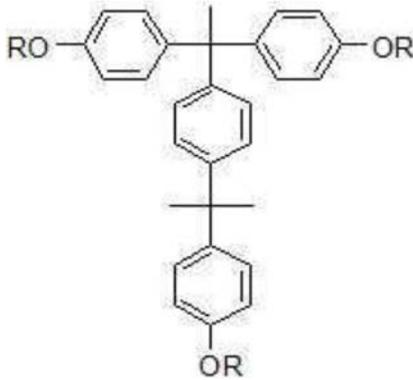
[0247] <实施例1>

[0248] 将15g的根据合成实施例1的共聚物溶解在80g的PGME/EL/g-GBL (7/2/1)中,并且通过改变由以下化学式A表示的光敏重氮醌化合物的加入量将0.05g的表面活性剂F-544加入到其中并充分溶解在其中。此外,将由以下化学式49表示的5wt%的热生酸剂(PTSX,2-甲氧基乙基-4-甲基苯磺酸酯)加入到溶液中并充分溶解在其中以测定250 $^{\circ}$ C下的固化度。然后,用0.45 $\mu$ m氟树脂过滤器过滤混合物,从而获得正性光敏树脂组合物。

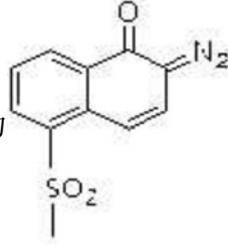
[0249] [化学式49]



[0251] [化学式A]



[0252]

[0253] 在以上化学式A中,三个R中的两个表示为  并且另一个是氢。

[0254] &lt;实施例2&gt;

[0255] 除了使用根据合成实施例2的共聚物代替根据合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法来制备正性光敏树脂组合物。

[0256] &lt;实施例3&gt;

[0257] 除了使用合成实施例3的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法来制备正性光敏树脂组合物。

[0258] &lt;实施例4&gt;

[0259] 除了使用合成实施例4的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法来制备正性光敏树脂组合物。

[0260] &lt;实施例5&gt;

[0261] 除了使用合成实施例5的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法来制备正性光敏树脂组合物。

[0262] &lt;实施例6&gt;

[0263] 除了使用合成实施例6的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法制备正性光敏树脂组合物。

[0264] &lt;比较例1&gt;

[0265] 除了使用比较合成例1的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法制备正性光敏树脂组合物。

[0266] &lt;比较例2&gt;

[0267] 除了使用比较合成例2的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法制备正性光敏树脂组合物。

[0268] &lt;比较例3&gt;

[0269] 除了使用比较合成例3的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法制备正性光敏树脂组合物。

[0270] &lt;比较例4&gt;

[0271] 除了使用比较合成例4的共聚物代替合成实施例1的共聚物之外,根据与实施例1相同的方法制备正性光敏树脂组合物。

[0272] 评价了根据实施例1至6和比较例1至4的正性光敏树脂组合物的灵敏度、膜残留率以及固化度,并将结果提供在以下表2至4中。

[0273] 评价2:膜残留率和灵敏度

[0274] 通过使用旋涂机(1H-DX2,Mikasa Co.,Ltd.)将根据实施例1至6和比较例1至4的正性光敏树脂组合物分别涂覆在8英寸晶片或ITO基板上,并且在120℃下在热板上加热100秒,形成各光敏树脂膜。

[0275] 通过在其上放置具有不同尺寸的图案的掩模,用i线步进机(NSR i10C,Mikon Corp.)通过改变曝光时间将它们暴露于光,室温下将它们浸渍在2.38wt%的氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液中80秒以除去曝光部分,并且用纯水洗涤30秒而将光敏树脂薄膜图案化。接着,通过使用电炉,在250℃/40分钟下,在小于或等于1000ppm的氧浓度下固化所获得的图案。

[0276] 通过使用预烘烤、显影之后的膜厚度变化后的膜厚度变化计算膜残留率(显影后的厚度/显影前的厚度,单位%),并且通过使用设备(ST4000-DLX,K-mac)测定固化。在本文中,在预烘烤过程中通过使用2.5μm的恒定厚度计算膜残留率。

[0277] 在曝光和显影之后,通过测定用于形成具有1:1的线的10μm的L/S图案的曝光时间作为最佳曝光时间来评价灵敏度。

[0278] (1) 当以相同的量使用光敏重氮醌化合物时的膜残留率

[0279] (表2)

|             | 膜厚度 (μm) |       | 光敏重氮醌 (化学式A)<br>(phr) | 膜残留率 (%) |
|-------------|----------|-------|-----------------------|----------|
|             | 预烘烤      | 显影后   |                       |          |
| 实施例1        | 2.5      | 2.25  | 25                    | 90       |
| 实施例2        | 2.5      | 2.375 | 25                    | 95       |
| 实施例3        | 2.5      | 2.0   | 25                    | 80       |
| [0280] 实施例4 | 2.5      | 2.15  | 25                    | 86       |
| 实施例5        | 2.5      | 2.13  | 25                    | 85       |
| 实施例6        | 2.5      | 2.3   | 25                    | 92       |
| 比较例1        | 2.5      | 2.125 | 25                    | 85       |
| 比较例2        | 2.5      | 2.5   | 25                    | 100      |
| 比较例3        | 2.5      | 0     | 25                    | 0        |
| 比较例4        | 2.5      | 0     | 25                    | 0        |

[0281] 如在表2中示出的,通过以常量使用光敏重氮醌化合物作为针对TMAH的溶解性抑制剂可能不会抑制使用包括聚酰胺酸重复单元的碱溶性树脂的比较例3和4的可显影性。另

一方面,使用包含聚羟基酰胺重复单元的碱溶性树脂的比较例1或使用包含聚酰亚胺重复单元的碱溶性树脂的比较例2稍微示出了溶解性抑制,但不如使用具有不同分子量和官能团的实施例1至6显著。

[0282] (2) 在80%的膜残留率下光敏重氮醌化合物的量和灵敏度

[0283] (表3)

| [0284] | 膜厚度 ( $\mu\text{m}$ ) |     | 光敏重氮醌 (化学式A (phr)) | 灵敏度L/S=10<br>$\mu\text{m}(\text{mJ}/\text{cm}^2)$ |       |
|--------|-----------------------|-----|--------------------|---|-------|
|        | 预烘烤                   | 显影后 |                    |   |       |
| 实施例1   | 2.5                   | 2.0 | 21                 | 150   |       |
| 实施例2   | 2.5                   | 2.0 | 15                 | 170   |       |
| [0285] | 实施例3                  | 2.5 | 2.0                | 25  | 180   |
|        | 实施例4                  | 2.5 | 2.0                | 22  | 200   |
|        | 实施例5                  | 2.5 | 2.0                | 23  | 175   |
|        | 实施例6                  | 2.5 | 2.0                | 22  | 190   |
|        | 比较例1                  | 2.5 | 2.0                | 23  | 220   |
|        | 比较例2                  | 2.5 | 2.0                | 15  | 280   |
|        | 比较例3                  | 2.5 | 0                  | >60   | 不可测量的 |
| 比较例4   | 2.5                   | 0   | >60                | 不可测量的   |       |

[0286] 控制光敏重氮醌化合物的量以具有80%的膜残留率,从而形成显影之后具有相同厚度的各有机绝缘层,并将结果提供在表3中。

[0287] 如在表3中示出的,即使以大于或等于60phr的量使用光敏重氮醌化合物,由于组合物在TMAH溶液中被洗去,因此包括聚酰胺酸重复单位的比较例3和4的灵敏度是不可测量的。

[0288] 此外,比较例1和2的灵敏度是可测量的,但劣于实施例1至6的。

[0289] 换句话说,与比较例1至4相比,实施例1至6没有以过多的量使用光敏重氮醌化合物,但是实现了优异的灵敏度和膜残留率。

[0290] 评价3:固化度(固化程度)

[0291] 通过使用旋涂机(1H-DX2, Mikasa Co., Ltd.)将根据实施例1至6和比较例1至4的正性光敏树脂组合物分别涂覆在8英寸晶片或ITO基板上,并且在120°C下在热板上加热涂覆产物100秒以形成光敏树脂膜。

[0292] 在没有曝光过程的情况下,在固化设备中在250°C下将膜固化40分钟,并且比较固化前后的IR特征峰并将其转化为面积%。结果提供在以下表4中。

[0293] (表4)

[0294]

| 固化率 (%) |
|---------|
|---------|

|      |     |
|------|-----|
| 实施例1 | 92  |
| 实施例2 | 92  |
| 实施例3 | 90  |
| 实施例4 | 91  |
| 实施例5 | 94  |
| 实施例6 | 92  |
| 比较例1 | 70  |
| 比较例2 | 100 |
| 比较例3 | 80  |
| 比较例4 | 75  |

[0295] 如在表4中示出的,除了包含具有100%闭环的聚酰亚胺重复单元的比较例2之外,与比较例1、3和4相比,实施例1至6示出了优异的固化度。

[0296] 尽管已经结合目前被认为是实用的示例性实施方式对本发明进行了描述,但应当理解,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,旨在涵盖包括在所附权利要求书的精神和范围内的各种修改和等同安排。因此,应当将上述实施方式理解为是示例性的而不以任何方式限制本发明。