(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0051923
(43) 공개일자 2024년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/038 (2006.01) *C08G 8/08* (2006.01)
C08L 61/06 (2006.01) *C08L 79/04* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
G03F 7/26 (2006.01) *G03F 7/40* (2006.01)
H10K 59/121 (2023.01) *H10K 59/124* (2023.01)
H10K 59/80 (2023.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/0387 (2013.01)
C08G 8/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7004156
(22) 출원일자(국제) 2022년08월25일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년02월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/032018
(87) 국제공개번호 WO 2023/032803
국제공개일자 2023년03월09일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-139681 2021년08월30일 일본(JP)

(71) 출원인
도레이 카부시키가이샤
일본국 도오교오도 쥬우오오구 니혼바시 무로마찌 2쪼메 1-1
(72) 발명자
키타무라 토모히로
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
야마네 마오
일본국 시가켄 오츠시 소노야마 1쵸메 1반 1고 도레이 카부시키가이샤 시가 지교죠 나이
(74) 대리인
하영욱

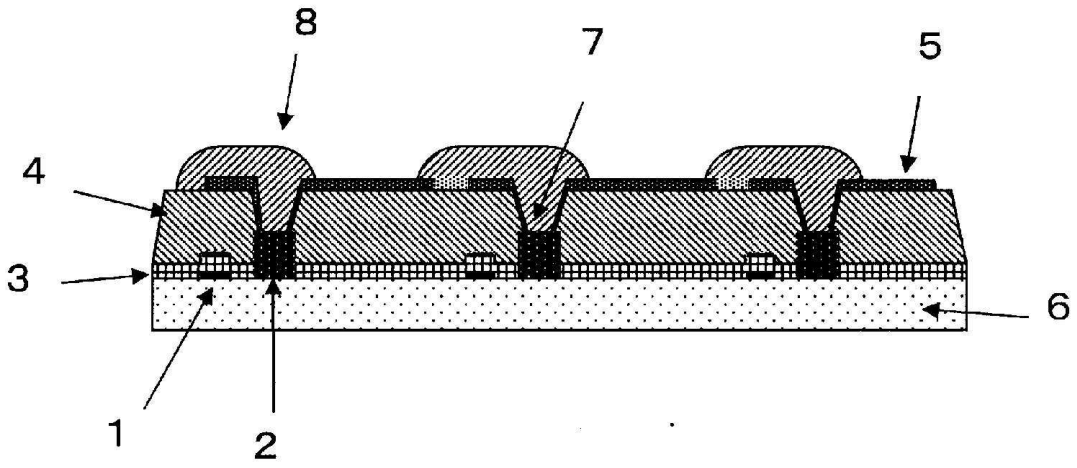
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물, 경화물, 유기 EL 표시장치 및 경화물의 제조 방법**

(57) 요 약

발광 휘도나 화소 슈링크를 야기하지 않고, 장시간에 있어서도 화소 발광 면적률이 저하하지 않는 장기 신뢰성이 우수한 수지 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다. 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리아미드이미드, 이들 중 어느 하나의 전구체 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칼리 가용성 수지(a) 및 노볼락형 페놀 수지(b)를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 0.1~20중량%인 수지 조성물.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08L 61/06 (2013.01)
C08L 79/04 (2013.01)
G03F 7/0395 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/26 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
H10K 59/1213 (2023.02)
H10K 59/124 (2023.02)
H10K 59/805 (2023.02)

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리아미드이미드, 이들 중 어느 하나의 전구체, 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칼리 가용성 수지(a) 및 노볼락형 페놀 수지(b)를 포함하는 수지 조성물로서,

상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 0.1~20중량%인 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 노볼락형 페놀 수지(b)의 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 이상 15,000 이하이며, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 분산비(Mw)/(Mn)가 1.1~3.5인 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 노볼락형 페놀 수지(b)가 m-크레졸노볼락 수지를 포함하는 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여, 상기 노볼락형 페놀 수지(b)가 17~50중량부인 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

감광성 화합물(c)을 더 포함하는 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 기재된 수지 조성물을 경화한 경화물.

청구항 7

기판 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖는 유기 EL 표시장치로서,

상기 평탄화층 및/또는 절연층이 제 6 항에 기재된 경화물을 포함하는 유기 EL 표시장치.

청구항 8

기판 상에, 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 기재된 수지 조성물을 도포해서 수지막을 형성하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정, 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 수지 조성물, 경화물, 유기 EL 표시장치 및 유기 EL 표시장치의 제조 방법에 관한 것이다. 상세한 것

은 유기 일렉트로루미네선스(Electroluminescence: 이하, EL) 소자의 절연막, 유기 EL 소자를 이용한 표시장치의 구동용 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor: 이하, TFT) 기판의 평탄화막, 회로 기판의 배선 보호 절연막, 고체 촬상 소자의 온칩 마이크로렌즈나 각종 디스플레이·고체 촬상 소자용 평탄화막 등의 용도에 적합한 수지 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스마트폰, 태블릿 PC, 텔레비전 등, 박형 디스플레이를 갖는 표시장치에 있어서, 유기 일렉트로루미네센스(이하, 「유기 EL」) 표시장치를 이용한 제품이 다수 개발되어 있다. 일반적으로, 유기 EL 표시장치는 기판 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖고, 대향하는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 전압을 인가함으로써 발광할 수 있다. 이들 중, 평탄화층용 재료 및 절연층용 재료로서는 자외선 조사에 의한 패터닝 가능한 수지 조성물이 일반적으로 사용되고 있다. 그 중에서도, 폴리이미드계 수지를 사용한 수지 조성물은 수지의 내열성이 높고, 경화물로부터 발생하는 가스 성분이 적기 때문에, 고신뢰성의 유기 EL 표시장치를 부여할 수 있는 점에서 적합하게 사용되고 있다.

[0003] 지금까지 제안되어 온 폴리이미드계 수지를 사용한 수지 조성물로서는 폴리이미드 전구체에 감광성 디아조퀴논 화합물, 페놀노볼락 수지를 혼합한 감광성 수지 조성물(예를 들면, 특허문헌 1참조)이나, 폴리이미드 전구체 등에 페놀성 수산기를 갖는 수지, 퀴논디아지드 화합물 및 용제를 함유하는 포지티브형 감광성 수지 조성물(예를 들면, 특허문헌 2 참조)을 들 수 있다. 그렇지만, 상기 에 열거된 특허문헌에서 제안된 재료에서는 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성이 낮다고 하는 과제가 있었다. 유기 발광 재료는 일반적으로 가스 성분이나 수분에 약하고, 이들에 노출됨으로써 발광 휘도 저하나 화소 슈링크를 일으킨다. 여기서, 화소 슈링크란, 화소의 단부로부터 발광 휘도가 저하되거나 또는 불점등이 되는 현상을 가리킨다. 이러한 표시장치 소자의 장기 신뢰성을 향상시키기 위해서는, 유기 발광 재료 자신의 내구성을 높이는 것은 물론, 구동 회로를 덮는 평탄화층이나 제 1 전극 상에 형성된 절연층이라고 하는 주변 재료의 흡수성, 아웃 가스 특성 향상이 불가결하다. 발광 휘도 저하나 화소 슈링크를 야기하지 않고, 장기 신뢰성이 우수한 포지티브형 감광성 수지 조성물(예를 들면, 특허문헌 3 참조)이 제안되어 있다. 그러나, 이러한 포지티브형 감광성 수지 조성물에서는, 장기 신뢰성에 있어서 발광 휘도의 유지율이 불충분하고, 장시간에서의 화소 발광 면적률이 저하되는 등의 과제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평7-248626호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2013-205553호 공보

(특허문헌 0003) 국제공개 제2017/159476호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그렇지만, 상기 에 열거된 특허문헌에서 제안된 재료는 평탄화층용 재료 및 절연층용 재료의 자외선 조사에 의한 패터닝 가공성이 우수한 점에서 바람직하지만, 장기 신뢰성의 관점에서 충분한 성능을 갖는다고는 말하기 어렵다. 본 발명은 상기 문제점을 감안하여, 발광 휘도 저하나 화소 슈링크를 야기하지 않고, 장시간에 있어서도 화소 발광 면적률이 저하하지 않는 장기 신뢰성이 우수한 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 수지 조성물은 다음의 구성을 가진다. 즉,

[0007] (1) 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리아미드이미드, 이들 중 어느 하나의 전구체, 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칼리 가용성 수지(a) 및 노볼락형 페놀 수지(b)를 포함하는 수지 조성물로서,

[0008] 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 노볼락형 페놀 수

지(b) 중의 0.1~20중량%인 수지 조성물.

[0009] (2) 상기 노볼락형 페놀 수지(b)의 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 이상 15,000 이하이며, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 분산비(Mw)/(Mn)가 1.1~3.5인 상기 (1)에 기재된 수지 조성물.

[0010] (3) 상기 노볼락형 페놀 수지(b)가 m-크레졸노볼락 수지를 포함하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 수지 조성물.

[0011] (4) 상기 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여, 상기 노볼락형 페놀 수지(b)가 17~50중량부인 상기 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0012] (5) 감광성 화합물(c)을 더 포함하는 상기 (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물.

[0013] (6) 상기 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 경화한 경화물.

[0014] (7) 기판 상에, 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖는 유기 EL 표시장치로서,

[0015] 상기 평탄화층 및/또는 절연층이 상기 (6)에 기재된 경화물을 포함하는 유기 EL 표시장치.

[0016] (8) 기판 상에, 상기 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 수지 조성물을 도포 하여 수지막을 형성하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정, 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 경화물의 제조 방법.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 수지 조성물 및 경화물은 발광 휘도 저하나 화소 슈링크를 야기하지 않고, 장기 신뢰성이 우수하다. 이 수지 조성물을 사용함으로써 장기 신뢰성이 우수한 유기 EL 표시장치를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 유기 EL 표시장치의 일례의 단면도이다.

도 2는 실시예에 있어서의 유기 EL 표시장치의 제작 순서의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 실시형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 수지 조성물은 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리아미드이미드, 이들 중 어느 하나의 전구체 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칼리 가용성 수지(a) 및 노볼락형 페놀 수지(b)를 포함하는 수지 조성물로서, 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 노볼락형 페놀 수지(b) 중의 0.1~20중량%이다.

[0021] 또한, 본 발명에 있어서, 중량 평균 분자량은 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량, GPC(겔 투과 크로마토그래피) 측정에 의한 수 평균 분자량은 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량을 의미한다. 여기에서, 노볼락형 페놀 수지(b)의 중량 평균 분자량 또는 수 평균 분자량은 노볼락형 페놀 수지(b) 전체를 대표하는 값으로서의 평균 분자량이며, 단지 「분자량」이라고 하는 문언을 사용할 때는 노볼락형 페놀 수지(b)에 있어서의 그 분자량을 갖는 일부의 분자에 대해서 설명하는 경우이다. 또한, 이 경우의 「분자량」도 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 측정에 의한 폴리스티렌 환산의 분자량을 사용하는 것으로 한다.

[0022] <알칼리 가용성 수지(a)>

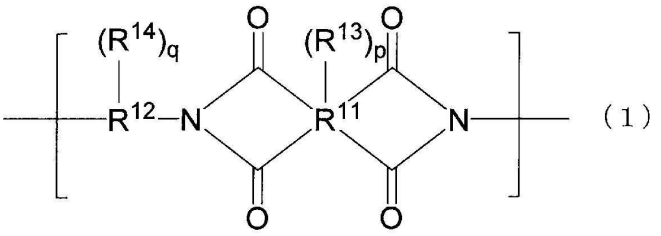
[0023] 본 발명의 수지 조성물은 폴리이미드, 폴리벤조옥사졸, 폴리아미드이미드, 이들 중 어느 하나의 전구체 및 그들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 알칼리 가용성 수지(a)(이하, 단지 「알칼리 가용성 수지(a)」라고 기재하는 경우가 있다)를 함유한다.

[0024] 본 발명의 수지 조성물은 알칼리 가용성 수지(a)를 함유함으로써, 패턴 가공성을 갖고, 내열성이 우수한 수지 조성물을 얻을 수 있다. 본 발명에 있어서, 알칼리 가용성이란, 수지를 γ-부티로락톤에 용해한 용액을 실리콘 웨이퍼 상에 도포하고, 120℃에서 4분간 프리베이크를 행해서 막두께 10㎛±0.5㎛의 프리베이크막을 형성하고, 상기 프리베이크막을 23±1℃의 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액(이후, 알칼리 현상액이라고 칭하는 경우도 있다)에 1분간 침지한 후, 순수로 린스 처리했을 때의 막두께 감소로부터 구해지는 용해 속도가 50nm/분 이상인 것을 말한다.

[0025] 본 발명에 사용하는 알칼리 가용성 수지(a)는 알칼리 가용성을 부여하기 위해서, 수지의 구조단위 중 및/또는 그 주쇄 말단에 산성기를 갖는 것이 바람직하다. 산성기로서는, 예를 들면 카르복시기, 페놀성 수산기, 술폰산기 등을 들 수 있다. 또한, 알칼리 가용성 수지(a)는 불소원자를 함유하는 것이 바람직하다. 불소원자를 함유함으로써, 형성한 프리베이크막의 표면에 발수성을 갖는 것이 되기 때문에, 알칼리 현상액이 표면으로부터 스며드는 것 등을 억제할 수 있기 때문이다.

[0026] 본 발명에 사용하는 알칼리 가용성 수지(a)로서는 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 감도를 보다 향상시키는 관점에서, 폴리이미드 전구체 또는 폴리벤조옥사졸 전구체를 함유하는 것이 더욱 바람직하다. 여기에서, 폴리이미드 전구체란, 가열 처리나 화학 처리에 의해 폴리이미드로 변환되는 수지를 가리키고, 예를 들면 폴리아미드산, 폴리아미드산 에스테르 등을 들 수 있다. 폴리벤조옥사졸 전구체란, 가열 처리나 화학 처리에 의해 폴리벤조옥사졸로 변환되는 수지를 가리키고, 예를 들면 폴리히드록시아미드 등을 들 수 있다.

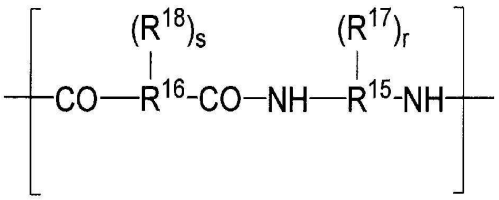
[0027] 상술한 폴리이미드는 하기 일반식(1)으로 표시되는 구조단위를 갖고, 폴리이미드 전구체 및 폴리벤조옥사졸 전구체는 하기 일반식(2)으로 표시되는 구조단위를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 이들을 2종 이상 함유해도 좋고, 일반식(1)으로 표시되는 구조단위 및 일반식(2)으로 표시되는 구조단위를 공중합한 수지를 사용해도 좋다.



(1)

[0028]

[0029] 일반식(1) 중, R^{11}은 탄소원자수 5~40의 4~10가의 유기기, R^{12}는 탄소원자수 5~40의 2~8가의 유기기를 나타낸다. R^{13} 및 R^{14}는 각각 독립적으로 카르복시 기, 술폰산기 또는 수산기를 나타낸다. p 및 q는 0~6의 정수를 나타내고, p+q>0이다.



(2)

[0030]

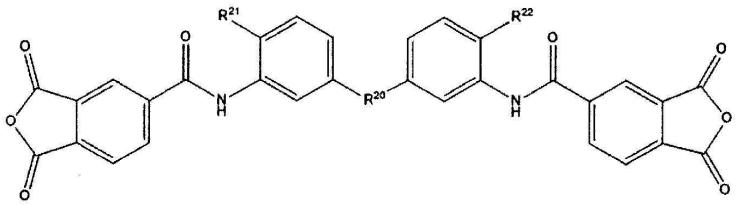
[0031] 일반식(2) 중, R^{15} 및 R^{16}은 탄소원자수 5~40의 2~8가의 유기기를 나타낸다. R^{17} 및 R^{18}은 각각 독립적으로 페놀성 수산기, 술폰산기 또는 $COOR^{19}$를 나타내고, 각각 단일의 것이어도 상이한 것이 혼재하고 있어도 좋다. R^{19}는 수소원자 또는 탄소원자수 1~20의 1가의 탄화수소기를 나타낸다. r 및 s는 0~6의 정수를 나타낸다. 단 r+s>0이다.

[0032] 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체는 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 표시되는 구조단위를 5~100,000 갖는 것이 바람직하다. 또한, 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 표시되는 구조단위에 추가해서, 다른 구조단위를 가져도 좋다. 이 경우, 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체는 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 표시되는 구조단위를 전 구조단위 중 50몰% 이상 갖는 것이 바람직하다.

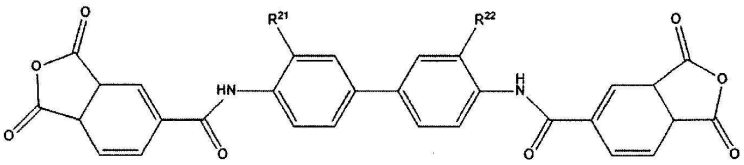
[0033] 상기 일반식(1) 중, R^{11}-$(R^{13})_p$는 산 이무수물의 잔기를 나타낸다. R^{11}은 4가~10가의 유기기이며, 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

[0034] 산 이무수물의 잔기로서는, 구체적으로는 피로멜리트산 이무수물, 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)에테르 이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산 이무수물, 9,9-비스(3,4-디카르복시페닐)플루오렌의 산 이무수물, 9,9-비스 {4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐}플루오렌의 산 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)헥사플루오로프로판의 산 이무수물, 및 하기 일반식(3), 일반식(4)에 나타낸 구조의 산 이무수물 등의 방향족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유래하는 잔기나, 부탄테트라카르복실산 이무수물 등의 지방족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유래하는 잔기, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 이무수물 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 테트라카르복실산 이무수물로부터 유래하는 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체는 이들을 2종 이상 가져도 좋다.



(3)



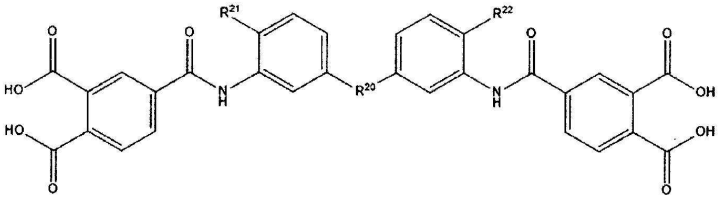
(4)

[0035]

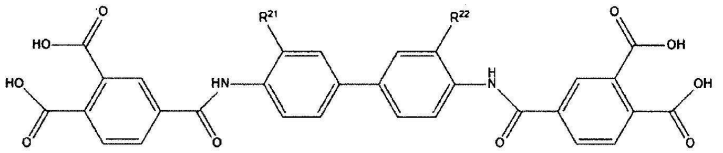
[0036] R^{20}은 산소원자, $C(CF_3)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$를 나타낸다. R^{21} 및 R^{22}는 수소원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0037] 상기 일반식(2) 중, R^{16}-$(R^{18})_s$는 산의 잔기를 나타낸다. R^{16}은 탄소원자수 5~40의 2가~8가의 유기기이며, 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

[0038] 산의 잔기로서는 테레프탈산, 이소프탈산, 디페닐에테르 디카르복실산, 비스(카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 비페닐디카르복실산, 벤조페논디카르복실산, 트리페닐디카르복실산 등의 디카르복실산으로부터 유래하는 잔기, 트리멜리트산, 트리메스산, 디페닐에테르트리카르복실산, 비페닐트리카르복실산 등의 트리카르복실산으로부터 유래하는 잔기, 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복실산, 2,2',3,3'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-비스(3,4-디카르복시페닐)에탄, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 2,3,5,6-피리딘테트라카르복실산, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복실산 및 하기 일반식(5), 일반식(6)에 나타낸 구조의 방향족 테트라카르복실산으로부터 유래하는 잔기나, 부탄테트라카르복실산 등의 지방족 테트라카르복실산의 잔기, 1,2,3,4-시클로펜탄테트라카르복실산 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 테트라카르복실산으로부터 유래하는 잔기 등의 테트라카르복실산으로부터 유래하는 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체는 이들을 2종 이상 가져도 좋다.



(5)



(6)

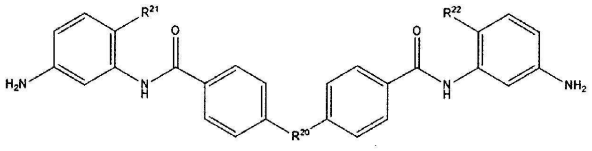
[0039]

[0040] R^{20}은 산소원자, $C(CF_3)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$를 나타낸다. R^{21} 및 R^{22}는 수소원자 또는 수산기를 나타낸다.

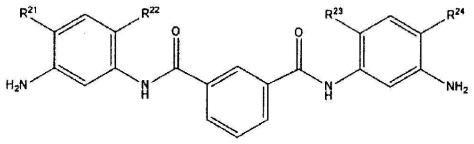
[0041] 이들 중, 트리카르복실산, 테트라카르복실산에서는 1개 또는 2개의 카르복시 기가 일반식(2)에 있어서의 R^{18}에 상당한다. 또한, 상기 예시한 디카르복실산, 트리카르복실산, 테트라카르복실산에 있어서 탄소에 결합한 수소원자를, 일반식(2)에 있어서의 R^{18}, 바람직하게는 수산기로 1~4개 치환한 것이 보다 바람직하다.

[0042] 상기 일반식(1)의 R^{12}-$(R^{14})_q$ 및 상기 일반식(2)의 R^{15}-$(R^{17})_r$은 디아민의 잔기를 나타낸다. R^{12} 및 R^{15}는 탄소원자수 5~40의 2~8가의 유기기이며, 그 중에서도 방향족환 또는 환상 지방족기를 함유하는 탄소원자수 5~40의 유기기가 바람직하다.

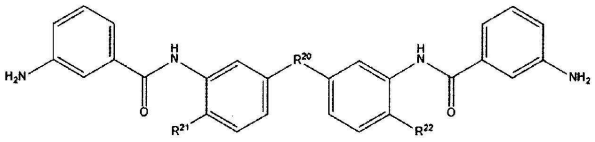
[0043] 디아민의 잔기로서는 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 벤지딘, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스{4-(4-아미노페녹시)페닐}에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 2,2'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 2,2'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노비페닐, 3,3'-디에틸-4,4'-디아미노비페닐, 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, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-5,5'-디히드록시벤지딘, 이들 방향족환의 수소원자 중 적어도 일부를 알킬기나 할로겐원자로 치환한 화합물 등의 방향족 디아민으로부터 유래하는 잔기, 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민 등의 환상 지방족기를 함유하는 지방족 디아민으로부터 유래하는 잔기 및 하기 일반식(7)~(12)에 나타낸 구조의 디아민으로부터 유래하는 잔기 등을 들 수 있다. 폴리이미드, 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 또는 그들의 공중합체는 이들을 2종 이상 가져도 좋다.



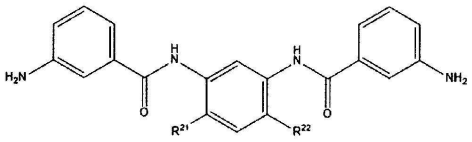
(7)



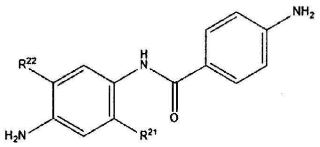
(8)



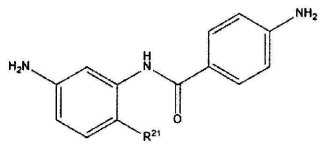
(9)



(10)



(11)



(12)

[0044]

[0045] R^{20}은 산소원자, $C(CF_3)_2$ 또는 $C(CH_3)_2$를 나타낸다. R^{21}~R^{24}는 각각 독립적으로 수소원자 또는 수산기를 나타낸다.

[0046] 또한, 이들 수지의 말단을, 산성기를 갖는 모노아민, 산무수물, 산 클로라이드, 모노카르복실산, 활성 에스테르 화합물에 의해 봉지함으로써, 주쇄 말단에 산성기를 갖는 수지를 얻을 수 있다.

[0047] 산성기를 갖는 모노아민의 바람직한 예로서는 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, 3-아미노-4,6-디히드록시피리미딘, 2-아미노페놀, 3-아미노페놀, 4-아미노페놀, 2-아미노티오페놀, 3-아미노티오페놀, 4-아미노티오페놀 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 좋다.

[0048] 산무수물의 바람직한 예로서는 무수 프탈산, 무수 말레산, 나딕산 무수물, 시클로헥산디카르복실산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 좋다.

[0049] 모노카르복실산의 바람직한 예로서는 3-카르복시페놀, 4-카르복시페놀, 3-카르복시티오페놀, 4-카르복시티오페놀, 1-히드록시-7-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-6-카르복시나프탈렌, 1-히드록시-5-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-7-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-6-카르복시나프탈렌, 1-메르캅토-5-카르복시나프탈렌 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 좋다.

[0050] 산 클로라이드의 바람직한 예로서는 상기 모노카르복실산의 카르복시기가 산 클로라이드화된 모노산 클로라이드 화합물, 테레프탈산, 프탈산, 말레산, 시클로헥산디카르복실산, 1,5-디카르복시나프탈렌, 1,6-디카르복시나프탈렌, 1,7-디카르복시나프탈렌, 2,6-디카르복시나프탈렌 등의 디카르복실산류의 1개의 카르복시기만이 산 클로라이드화된 모노산 클로라이드 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 좋다.

[0051] 활성 에스테르 화합물의 바람직한 예로서는 상기 모노산 클로라이드 화합물과 N-히드록시벤조트리아졸이나 N-히드록시-5-노르보르넨-2,3-디카르복시이미드와의 반응물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 사용해도 좋다.

[0052] 알칼리 가용성 수지(a) 중에 도입된 말단 봉지제는 이하의 방법으로 용이하게 검출할 수 있다. 예를 들면, 말단 봉지제가 도입된 수지를 산성 용액에 용해하고, 수지의 구성단위인 아민 성분과 산 성분으로 분해하고, 이것을 가스 크로마토그래프(GC)나 NMR 측정함으로써, 말단 봉지제를 용이하게 검출할 수 있다. 또한, 말단 봉지제가 도입된 수지를 열분해 가스 크로마토그래프(PGC)나, 적외 스펙트럼 및 ^{13}C-NMR 스펙트럼 측정함으로써도 검출하는 것이 가능하다.

[0053] 본 발명에 사용하는 알칼리 가용성 수지(a)는 공지의 방법에 의해 합성된다.

[0054] 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산 또는 폴리아미드산 에스테르의 제조 방법으로서는, 예를 들면 저온 중에서 테트라카르복실산 이무수물과 디아민 화합물을 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알콜에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 축합제의 존재하에서 아민과 반응시키는 방법, 테트라카르복실산 이무수물과 알콜에 의해 디에스테르를 얻고, 그 후 나머지의 디카르복실산을 산 클로라이드화하고, 아민과 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0055] 폴리벤조옥사졸 전구체인 폴리히드록시아미드의 제조 방법으로서는, 예를 들면 비스아미노페놀 화합물과 디카르복실산을 축합 반응시키는 방법을 들 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면 디시클로헥실카르보디이미드(DCC) 등의 탈수 축합제와 산을 반응시키고, 여기에 비스아미노페놀 화합물을 첨가하는 방법, 피리딘 등의 3급 아민을 추가한 비스아미노페놀 화합물의 용액에 디카르복실산 디클로라이드의 용액을 적하하는 방법 등을 들 수 있다.

[0056] 폴리이미드의 제조 방법으로서는, 예를 들면 상술한 방법으로 얻어진 폴리아미드산 또는 폴리아미드산 에스테르를 탈수 폐환하는 방법 등을 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서는 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 들 수 있다.

[0057] 폴리벤조옥사졸의 제조 방법으로서는, 예를 들면 상술한 방법으로 얻어진 폴리히드록시아미드를 탈수 폐환하는 방법 등을 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서는 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 들 수 있다.

[0058] 폴리아미드이미드 전구체로서는 트리카르복실산, 대응하는 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 무수물 할라이드와 디아민 화합물의 중합체를 들 수 있고, 무수 트리멜리트산 클로라이드와 방향족 디아민 화합물의 중합체가 바람직하다. 폴리아미드이미드 전구체의 제조 방법으로서는, 예를 들면 저온 중에서 트리카르복실산, 대응하는 트리카르복실산 무수물, 트리카르복실산 무수물 할라이드 등과 디아민 화합물을 반응시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0059] 폴리아미드이미드의 제조 방법으로서는, 예를 들면 무수 트리멜리트산과 방향족 디이소시아네이트를 반응시키는 방법, 상술한 방법으로 얻어진 폴리아미드이미드 전구체를 탈수 폐환하는 방법 등을 들 수 있다. 탈수 폐환의 방법으로서는 산이나 염기 등에 의한 화학 처리, 가열 처리 등을 들 수 있다.

[0060] <노볼락형 페놀 수지(b)>

[0061] 본 발명의 수지 조성물은 노볼락형 페놀 수지(b)를 함유한다. 노볼락형 페놀 수지(b)는 페놀류와 알데히드류를 산촉매의 존재하에서 불균일 반응시키는 공지의 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0062] 본 발명에 사용하는 노볼락형 페놀 수지(b)가 m-크레졸노볼락 수지를 포함하는 것이 알칼리 현상액에 대한 용해성의 관점에서 바람직하다. 노볼락형 페놀 수지(b)는 일반적으로 페놀류를 원료로서 제조되지만, 페놀류에 m-크레졸을 사용해서 얻어지는 구조를 갖는 수지가 m-크레졸노볼락 수지이다. 노볼락형 페놀 수지에 m-크레졸노볼락 수지를 포함하는 노볼락형 페놀 수지를 사용했을 경우, 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 이상 15,000 이하인 고분자량화를 진행하기 때문에 바람직하고, 7000 이상 13000 이하인 것이 보다 바람직하다. 더욱 알칼리 현상액에의 적당한 용해성을 나타내므로 양호한 감도가 얻어진다.

[0063] 본 발명에 사용되는 노볼락형 페놀 수지(b)의 원료로서 사용되는, 그 밖의 페놀류의 바람직한 예로서는 페놀,

o-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.

[0064] 또한, 본 발명에 사용되는 노볼락형 페놀 수지(b)의 원료로서 사용되는 알데히드류의 바람직한 예로서는 포르말린, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 벤즈알데히드, 히드록시벤즈알데히드, 클로로아세트알데히드, 살리실알데히드 등을 들 수 있다. 이들 중, 포르말린이 특히 바람직하다. 이들 알데히드류를 2종류 이상 조합시켜도 좋다.

[0065] 본 발명에 사용되는 노볼락형 페놀 수지(b)를 제조할 때의 페놀류(P)와 알데히드류(F)의 배합 몰비(F/P)는 바람직하게는 0.33~1.20, 보다 바람직하게는 0.50~1.00이다. 배합비가 상기 바람직한 범위이면, 수율이 양호하고, 한편으로 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량의 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 분산비가 커지는 것을 방지할 수 있다.

[0066] 페놀류와 알데히드류의 축합 반응은 일반적으로 산촉매를 사용해서 행해진다. 산촉매의 예로서 인산, 옥살산, 포름산, 아세트산, p-톨루엔술폰산, 염산, 황산 등의 무기 또는 유기산을 사용할 수 있다. 이들 중, 인산이 특히 바람직하다. 구체적으로는, 페놀류와 알데히드류의 상분리 반응의 장을 형성하기 때문에, 예를 들면 메타인산, 피로인산, 오르소 인산, 3인산, 4인산 등의 폴리인산 수용액을 들 수 있고, 물의 존재하 페놀류와의 사이에서 상분리 반응의 장을 형성하는 역할을 하는 것이기 때문에, 바람직하게는 수용액 타입, 예를 들면 75중량% 인산, 89중량% 인산 등을 일반적으로 들 수 있다.

[0067] 축합 반응은 무용매 또는 유기용매 중에서 행해진다. 유기용매로서는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 부탄디올, 펜탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브 등의 셀로솔브류, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 셀로솔브에스테르류, 1-4-디옥산 등의 환상 에테르류 등이 바람직하게 사용된다.

[0068] 반응계 중의 물의 양은 상분리 효과, 생산 효율에 영향을 주지만, 일반적으로는 중량 기준으로 40% 이하이다. 물의 양이 40%를 초과하면 생산 효율이 저하할 가능성이 있다.

[0069] 또한, 페놀류와 알데히드류의 반응 온도는 상분리 효과를 높이는 점에서 중요하고, 일반적으로는 40℃~환류 온도, 바람직하게는 80℃~환류 온도, 보다 바람직하게는 환류 온도이다. 또한, 반응 시간은, 예를 들면 반응 온도, 원료 배합비, 산촉매 배합량 등에 따라 다르지만, 일반적으로는 1~30시간 정도이다. 또한, 반응 환경으로서는 상압이 적합하지만, 불균일계 반응을 유지하면, 가압 하 또는 감압 하에서 반응을 행해도 좋다.

[0070] 본 발명에 있어서, 노볼락형 페놀 수지(b)의 중량 평균 분자량(Mw)은 3,000 이상 15,000 이하, 또한 중량 평균 분자량(Mw)과 수 평균 분자량(Mn)의 분산비 (Mw)/(Mn)은 1.1~3.5인 것이 바람직하고, 1.8~2.8인 것이 보다 바람직하다. 이 범위이면, 평탄화층용 재료 및 절연층용 재료의 자외선 조사에 의한 패터닝 가공성이 우수하다.

[0071] 본 발명의 수지 조성물은 노볼락형 페놀 수지(b)의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 (b) 노볼락형 페놀 수지 중의 0.1~20중량%이며, 0.1~10중량%가 바람직하고, 0.1~5중량%가 보다 바람직하다. 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량이 상기 (b) 노볼락형 페놀 수지 중의 20중량부를 초과하면, 아웃가스 발생량이 많아서 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성 저하를 야기한다. 한편, 상기 함유량을 0.1중량% 미만으로 하는 것은 제조시의 수율이 저하하기 때문에 바람직하지 않다.

[0072] 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여, 노볼락형 페놀 수지(b)의 함유량은 바람직하게는 17~50중량부, 보다 바람직하게는 25~40중량부이다. 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여, 노볼락형 페놀 수지(b)의 함유량이 상기 바람직한 범위이면, 감도를 적절하게 발현할 수 있는 한편, 아웃가스 발생량이 적어서 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성 저하를 일으키기 어렵다.

[0073] <감광성 화합물(c)>

[0074] 본 발명의 수지 조성물은 감광성 화합물(c)을 함유하는 것이 바람직하다. 감광성 화합물(c)을 함유하면, 감광성을 갖는 수지 조성물로 할 수 있으므로, 포토레지스트를 도포하지 않더라도 노광·현상 공정에 제공할 수 있고, 그 후 포토레지스트의 박리를 행할 필요는 없다. 감광성 화합물(c)로서는 광산발생제(c1)나 광중합개시제(c2) 등을 들 수 있다. 광산발생제(c1)는 광조사에 의해 산을 발생하는 화합물이며, 광중합개시제(c2)는 광조사에 의해 결합 개열 및/또는 반응하여 라디칼을 발생하는 화합물이다.

[0075] 감광성 화합물(c)의 함유량은 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여 0.01~100중량부가 바람직하다. 감광

성 화합물(c)의 함유량이 0.01중량부 이상 100중량부 이하이면, 경화물의 내열성 열, 내약품성 및 기계 특성을 유지하면서, 감광성을 부여할 수 있다.

[0076] 광산발생제(c1)를 함유함으로써, 광조사부에 산이 발생해서 광조사부의 알칼리 수용액에 대한 용해성이 증대하여, 광조사부가 용해하는 포지티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 또한, 광산발생제(c1)와 에폭시 화합물 또는 후술하는 열가교제를 함유함으로써, 광조사부에 발생한 산이 에폭시 화합물이나 열가교제의 가교 반응을 촉진하여, 광조사부가 불용화하는 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다. 한편, 광중합개시제(c2) 및 후술하는 라디칼 중합성 화합물을 함유함으로써, 광조사부에 있어서 라디칼 중합이 진행되어, 광조사부가 불용화하는 네거티브형의 릴리프 패턴을 얻을 수 있다.

[0077] 광산발생제(c1)로서는, 예를 들면 퀴논디아지드 화합물, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오드늄염 등을 들 수 있다. 광산발생제(c1)를 2종 이상 함유하는 것이 바람직하고, 퀴논디아지드 화합물을 필수로 하고 1종 더 포함하는 것이 보다 바람직하고, 고감도의 감광성 수지 조성물을 얻을 수 있다. 후술하는 본 발명의 경화물을 유기 EL 표시장치의 평탄화층 및/또는 절연층으로 했을 때의 발광 신뢰성의 관점에서, 광산발생제(c1)로서는 특히 퀴논디아지드 화합물이 바람직하다.

[0078] 퀴논디아지드 화합물로서는 페놀성 수산기를 갖은 화합물에 나프토퀴논디아지드술폰산이 에스테르에 의해 결합된 화합물이 바람직하다. 여기에서 사용되는 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는 공지의 것을 사용해도 좋고, 그들에 4-나프토퀴논디아지드술폰산 또는 5-나프토퀴논디아지드술폰산을 에스테르 결합에 의해 도입한 것이 바람직한 것으로서 예시할 수 있지만, 이것 이외의 화합물을 사용할 수도 있다. 또한, 페놀성 수산기를 갖은 화합물의 관능기 전체의 50몰% 이상이 퀴논디아지드로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 50몰% 이상 치환되어 있는 퀴논디아지드 화합물을 사용함으로써, 퀴논디아지드 화합물의 알칼리 수용액에 대한 친화성이 저하한다. 그 결과, 미노광부의 수지 조성물의 알칼리 수용액에 대한 용해성은 크게 저하한다. 또한, 노광에 의해 퀴논디아지드 술포닐기가 인덴카르복실산으로 변화되어, 노광부의 감광성 수지 조성물의 알칼리 수용액에 대한 큰 용해 속도를 얻을 수 있다. 즉, 결과로서 조성물의 노광부와 미노광부의 용해 속도비를 크게 하여, 높은 해상도로 패턴을 얻을 수 있다.

[0079] 4-나프토퀴논디아지드술폰산을 에스테르 결합에 의해 도입한 퀴논디아지드 화합물은 수은등의 i선 영역에 흡수를 가지고 있어, i선 노광에 적합하다. 5-나프토퀴논디아지드술폰산을 에스테르 결합에 의해 도입한 퀴논디아지드 화합물은 수은등의 g선 영역까지 흡수가 증가하고 있어, g선 노광에 적합하다. 본 발명에 있어서는, 노광하는 파장에 따라서 4-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물, 5-나프토퀴논디아지드술포닐에스테르 화합물을 선택하는 것이 바람직하다.

[0080] 이들 퀴논디아지드 화합물을 사용함으로써, 해상도, 감도, 잔막률이 보다 향상된다.

[0081] 광산발생제(c1) 중, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오드늄염은 노광에 의해 발생한 산 성분을 적당히 안정화시키기 때문에 바람직하다. 그 중에서도 술포늄염이 바람직하다. 또한, 증감제 등을 필요에 따라 함유할 수도 있다.

[0082] 본 발명에 있어서, 광산발생제(c1)의 함유량은 고감도화의 관점에서, 알칼리 가용성 수지(a) 100중량부에 대하여 0.01~50중량부가 바람직하다. 이 중, 퀴논디아지드 화합물은 3~40중량부가 바람직하다. 또한, 술포늄염, 포스포늄염, 디아조늄염, 요오드늄염의 총량은 0.5~20중량부가 바람직하다.

[0083] 광중합개시제(c2)로서는, 예를 들면 벤질케탈계 광중합개시제, α-히드록시케톤계 광중합개시제, α-아미노케톤계 광중합개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합개시제, 옥심 에스테르계 광중합개시제, 아크리딘계 광중합개시제, 티타노센계 광중합개시제, 벤조페논계 광중합개시제, 아세토페논계 광중합개시제, 방향족 케토에스테르계 광중합개시제, 벤조산 에스테르계 광중합개시제 등을 들 수 있다. 광중합개시제(c2)를 2종 이상 함유해도 좋다. 감도를 보다 향상시키는 관점에서, α-아미노케톤계 광중합개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합개시제, 옥심 에스테르계 광중합개시제 중 어느 하나를 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0084] α-아미노케톤계 광중합개시제로서는, 예를 들면 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-디메틸아미노-2-(4-메틸벤질)-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 3,6-비스(2-메틸-2-모르폴리노프로피오닐)-9-옥틸-9H-카르바졸 등을 들 수 있다.

[0085] 아실포스핀옥사이드계 광중합개시제로서는, 예를 들면 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-(2,4,4-트리메틸펜틸)포스핀옥사이드

등을 들 수 있다.

[0086] 옥심 에스테르계 광중합개시제로서는, 예를 들면 1-페닐프로판-1,2-디온-2-(O-에톡시카르보닐)옥심, 1-페닐부탄-1,2-디온-2-(O-메톡시카르보닐)옥심, 1,3-디페닐프로판-1,2,3-트리온-2-(O-에톡시카르보닐)옥심, 1-[4-(페닐티오)페닐]옥탄-1,2-디온-2-(O-벤조일)옥심,
1-[4-[4-(카르복시페닐)티오]페닐]프로판-1,2-디온-2-(O-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(O-아세틸)옥심, 1-[9-에틸-6-[2-메틸-4-[1-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔란-4-일)메틸옥시]벤조일]-9H-카르바졸-3-일]에탄온-1-(O-아세틸)옥심 또는 1-(9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)-1-[2-메틸-4-(1-메톡시프로판-2-일옥시)페닐]메탄온-1-(O-아세틸)옥심 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명에 있어서, 광중합개시제(c2)의 함유량은 감도를 보다 향상시키는 관점에서, 알칼리 가용성 수지(a) 및 후술하는 라디칼 중합성 화합물의 합계 100중량부에 대하여, 0.1중량부 이상이 바람직하고, 1중량부 이상이 보다 바람직하다. 한편, 해상도를 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점에서, 25중량부 이하가 바람직하고, 15중량부 이하가 보다 바람직하다.

[0088] <라디칼 중합성 화합물>

[0089] 본 발명의 수지 조성물은 라디칼 중합성 화합물을 더 함유해도 좋다.

[0090] 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 화합물을 말한다. 노광시, 상술한 광중합개시제(c2)로부터 발생하는 라디칼에 의해, 라디칼 중합성 화합물의 라디칼 중합이 진행되어 광조사부가 불용화됨으로써, 네거티브형의 패턴을 얻을 수 있다. 라디칼 중합성 화합물을 더 함유함으로써, 광조사부의 광경화가 촉진되어서 감도를 보다 향상시킬 수 있다. 추가해서, 열경화 후의 가교 밀도가 향상되기 때문에, 경화물의 경도를 향상시킬 수 있다.

[0091] 라디칼 중합성 화합물로서는 라디칼 중합의 진행이 용이한 (메타)아크릴기를 갖는 화합물이 바람직하다. 노광시의 감도 향상 및 경화물의 경도 향상의 관점에서, (메타)아크릴기를 분자 내에 2개 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다. 라디칼 중합성 화합물의 이중 결합 당량으로서는 노광시의 감도 향상 및 경화물의 경도 향상의 관점에서, 80～400g/mol이 바람직하다.

[0092] 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판 테트라(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리스리톨 옥타(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 1,3,5-트리스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 1,3-비스((메타)아크릴옥시에틸)이소시아누르산, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴옥시 에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴옥시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스(4-(메타)아크릴옥시페닐)플루오렌 또는 그들의 산 변성체, 에틸렌옥사이드 변성체, 프로필렌옥사이드 변성체 등을 들 수 있다.

[0093] 본 발명에 있어서, 라디칼 중합성 화합물의 함유량은 감도를 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점에서, 알칼리 가용성 수지(a) 및 라디칼 중합성 화합물의 합계 100중량%에 대하여, 15중량% 이상이 바람직하고, 30중량% 이상이 보다 바람직하다. 한편, 경화물의 내열성을 보다 향상시키고, 테이퍼 각도를 저감하는 관점에서, 65중량% 이하가 바람직하고, 50중량% 이하가 보다 바람직하다.

[0094] <열가교제>

[0095] 본 발명의 수지 조성물은 열가교제를 함유해도 좋다. 열가교제란, 알콕시메틸기, 메틸올기, 에폭시기, 옥세타닐기 등의 열반응성 관능기를 분자 내에 적어도 2개 갖는 화합물을 가리킨다. 열가교제를 함유함으로써 알칼리 가용성 수지(a) 또는 기타 첨가 성분을 가교하여, 열경화 후의 막의 내열성, 내약품성 및 경도를 향상시킬 수 있다. 또한, 경화물로부터의 아웃가스량을 보다 저감하여, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0096] 알콕시메틸기 또는 메틸올기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는 DML-PC, DML-PEP, DML-OC, DML-OEP, DML-34X, DML-PTBP, DML-PCHP, DML-OCHP, DML-PFP, DML-PSBP, DML-POP, DML-MBOC, DML-MBPC, DML-MTrisPC, DML-BisOC-Z, DML-BisOCHP-Z, DML-BPC, DML-BisOC-P, DMOM-PC, DMOM-PTBP, DMOM-MBPC, TriML-P, TriML-35XL, TML-HQ, TML-BP, TML-pp-BPF, TML-BPE, TML-BPA, TML-BPAF, TML-BPAP, TMOM-BP, TMOM-BPE, TMOM-BPA, TMOM-BPAF, TMOM-BPAP, HML-TPPHBA, HML-TPHAP, HMOM-TPPHBA, HMOM-TPHAP(이상, 상품명, Honshu

Chemical Industry Co., Ltd. 제), "NIKALAC" (등록상표) MX-290, "NIKALAC" MX-280, "NIKALAC" MX-270, "NIKALAC" MX-279, "NIKALAC" MW-100LM, "NIKALAC" MX-750LM(이상, 상품명, SANWA Chemical Co., Ltd 제)을 들 수 있다.

[0097] 에폭시기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는 "에포라이트"(등록상표) 40E, "에포라이트" 100E, "에포라이트" 200E, "에포라이트" 400E, "에포라이트" 70P, "에포라이트" 200P, "에포라이트" 400P, "에포라이트" 1500NP, "에포라이트" 80MF, "에포라이트" 4000, "에포라이트" 3002(이상, Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 제), "데나콜" (등록상표) EX-212L, "데나콜" EX-214L, "데나콜" EX-216L, "데나콜" EX-850L(이상, Nagase ChemteX Corporation 제), GAN, GOT(이상, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제), "에피코트"(등록상표) 828, "에피코트" 1002, "에피코트" 1750, "에피코트" 1007, YX8100-BH30, E1256, E4250, E4275(이상, Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 제), "에피클론"(등록상표) EXA-9583, HP4032(이상, DIC Corporation 제), VG3101(Mitsui Chemicals, Inc. 제), "테픽"(등록상표) S, "테픽" G, "테픽" P(이상, NISSEI CORPORATION 제), "데나콜" EX-321L (Nagase ChemteX Corporation 제), NC6000(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제), "에포토토"(등록상표) YH-434L(Tohto Kasei Co., Ltd. 제), EPPN502H, NC3000(Nippon Kayaku Co., Ltd. 제), "에피클론"(등록상표) N695, HP7200(이상, DIC Corporation 제) 등을 들 수 있다.

[0098] 옥세타닐기를 적어도 2개 갖는 화합물의 바람직한 예로서는, 예를 들면 에타나콜 EHO, 에타나콜 OXBP, 에타나콜 OXTP, 에타나콜 OXMA(이상, Ube Industries, Ltd. 제), 옥세탄화 페놀노볼락 등을 들 수 있다.

[0099] 열가교제는 2종류 이상을 조합하여 함유해도 좋다.

[0100] 열가교제의 함유량은 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량%에 대하여, 1중량% 이상 30중량% 이하가 바람직하다. 열가교제의 함유량이 1중량% 이상이면, 경화물의 내약품성 및 경도를 보다 높일 수 있다. 또한, 열가교제의 함유량이 30중량% 이하이면, 경화물로부터의 아웃가스량을 보다 저감하여, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성을 보다 높일 수 있고, 수지 조성물의 보존 안정성도 우수하다.

[0101] <유기용제>

[0102] 본 발명의 수지 조성물은 유기용제를 함유해도 좋다. 유기용제를 함유함으로써, 바니시의 상태에서 할 수 있어서, 도포성을 향상시킬 수 있다.

[0103] 유기용제로서는 γ-부티로락톤 등의 극성의 비프로톤성 용제, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 디아세톤 알콜 등의 케톤류, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 락트산 에틸, 2-히드록시-2-메틸프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에톡시아세트산 에틸, 히드록시아세트산 에틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산 메틸, 3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 프로피오네이트, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 i-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 i-부틸, 포름산 n-펜틸, 아세트산 i-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부티르산 에틸, 부티르산 n-프로필, 부티르산 i-프로필, 부티르산 n-부틸, 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 에틸 등의 에스테르류, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 함유해도 좋다.

[0104] 유기용제의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량부에 대하여, 100~3,000중량부가 바람직하고, 150~2,000중량부가 더욱 바람직하다. 또한, 유기용제 전량에 대한 비점 180℃ 이상의 용제가 차지하는 비율은 20중량부 이하가 바람직하고, 10중량부 이하가 더욱 바람직하다. 비점 180℃ 이상의

용제의 비율을 20중량부 이하로 함으로써, 열경화 후의 아웃가스량을 보다 저감할 수 있고, 결과적으로 유기 EL 장치의 장기 신뢰성을 보다 높일 수 있다.

[0105] <밀착 개량제>

[0106] 본 발명의 수지 조성물은 밀착 개량제를 함유해도 좋다. 밀착 개량제로서는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 에폭시시클로헥실에틸 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란, p-스티릴트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필 트리메톡시실란 등의 실란 커플링제, 티타늄 킬레이트제, 알루미늄 킬레이트제, 방향족 아민 화합물과 알콕시 기 함유 규소 화합물을 반응시켜서 얻어지는 화합물 등을 들 수 있다. 이들을 2종 이상 함유해도 좋다. 이들 밀착 개량제를 함유함으로써, 수지막을 현상할 경우 등에, 실리콘 웨이퍼, ITO, SiO_2, 질화규소 등의 하지 기재와의 밀착성을 높일 수 있다. 또한, 세정 등에 사용되는 산소 플라즈마, UV 오존 처리에 대한 내성을 높일 수 있다. 밀착 개량제의 함유량은 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량%에 대하여, 0.1~10중량%가 바람직하다.

[0107] <계면활성제>

[0108] 본 발명의 수지 조성물은 필요에 따라서 계면활성제를 함유해도 좋고, 기판과의 젖음성을 향상시킬 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면 Dow Corning Toray Co., Ltd.의 SH 시리즈, SD 시리즈, ST 시리즈, BYK-Chemie Japan K.K.의 BYK 시리즈, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.의 KP 시리즈, NOF CORPORATION의 DISFOAM 시리즈, DIC Corporation의 " MEGAFACE(등록상표)" 시리즈, Sumitomo 3M Limited의 FLORAD 시리즈, Asahi Glass Co., Ltd.의 "SURFLON(등록상표)" 시리즈, "AsahiGuard(등록상표)" 시리즈, OMNOVA Solutions Inc.의 PolyFox 시리즈 등의 불소계 계면활성제, Kyoeisha Chemical Co., Ltd.의 POLYFLOW 시리즈, Kusumoto Chemicals, Ltd.의 "DISPARLON(등록상표)" 시리즈 등의 아크릴계 및/또는 메타크릴계의 계면활성제 등을 들 수 있다.

[0109] 계면활성제의 함유량은 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량%에 대하여, 바람직하게는 0.001~1중량%이다.

[0110] <무기 입자>

[0111] 본 발명의 수지 조성물은 무기 입자를 함유해도 좋다. 무기 입자의 바람직한 구체예로서는, 예를 들면 산화규소, 산화티타늄, 티타늄산바륨, 알루미나, 탤크 등을 들 수 있다. 무기 입자의 1차 입자지름은 100nm 이하가 바람직하고, 60nm 이하가 보다 바람직하다.

[0112] 무기 입자의 함유량은 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량%에 대하여, 바람직하게는 5~90중량%이다.

[0113] <열산 발생제>

[0114] 본 발명의 수지 조성물은 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성을 손상시키지 않는 범위에서 열산 발생제를 함유해도 좋다. 열산 발생제는 가열에 의해 산을 발생하여 열가교제의 가교 반응을 촉진하는 것 이외에, (a)성분의 수지에 미폐환의 이미드환 구조, 옥사졸환 구조를 갖고 있을 경우에는 이들의 환화를 촉진하여, 경화물의 기계 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0115] 본 발명에 사용되는 열산 발생제의 열분해 개시 온도는 50℃~270℃가 바람직하고, 250℃ 이하가 보다 바람직하다. 또한, 본 발명의 수지 조성물을 기판에 도포한 후의 건조(프리베이크: 약 70~140℃) 시에는 산을 발생하지 않고, 그 후의 노광, 현상으로 패터닝한 후의 최종 가열(큐어: 약 100~400℃) 시에 산을 발생하는 것을 선택하면, 현상시의 감도 저하를 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0116] 본 발명에 사용되는 열산 발생제로 발생하는 산은 강산이 바람직하고, 예를 들면 p-톨루엔술폰산, 벤젠술폰산 등의 아릴술폰산, 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산, 부탄술폰산 등의 알킬술폰산이나 트리플루오로메틸술폰산 등의 할로알킬술폰산 등이 바람직하다. 이들은 오늄염 등의 염으로서, 또는 이미드술포네이트 등의 공유결합 화합물로서 사용된다. 이들을 2종 이상 함유해도 좋다.

[0117] 열산 발생제의 함유량은 유기용제를 제외한 수지 조성물 전량 100중량%에 대하여, 0.01중량% 이상이 바람직하고, 0.1중량% 이상이 보다 바람직하다. 열산 발생제를 0.01중량% 이상 함유함으로써, 가교 반응 및 수지의 미폐환 구조의 환화가 촉진되기 때문에, 경화물의 기계 특성 및 내약품성을 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 관점에서, 5중량% 이하가 바람직하고, 2중량% 이하가 보다 바람직하다.

[0118] <수지 조성물의 제조 방법>

[0119] 그 다음에, 본 발명의 수지 조성물을 얻기 위한 바람직한 제조 방법의 예에 대해서 설명한다. 예를 들면, 상기 (a)~(c) 성분과, 필요에 따라 착색제, 열가교제, 유기용제, 밀착 개량제, 계면활성제, 페놀성 수산기를 갖는 화합물, 무기 입자, 열산 발생제 등을 용해시킴으로써, 수지 조성물을 얻을 수 있다. 용해 방법으로서는 교반이나 가열을 들 수 있다. 가열할 경우, 가열 온도는 수지 조성물의 성능을 손상하지 않는 범위에서 설정하는 것이 바람직하고, 통상 실온~80℃이다. 또한, 각 성분의 용해 순서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 용해성이 낮은 화합물부터 순차 용해시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 계면활성제나 일부의 밀착 개량제 등, 교반 용해시에 기포가 발생하기 쉬운 성분에 대해서는 다른 성분을 용해하고나서 최후에 첨가함으로써, 기포의 발생에 의한 타 성분의 용해 불량을 막을 수 있다. 얻어진 수지 조성물은 여과 필터를 사용해서 여과하여, 먼지나 입자를 제거하는 것이 바람직하다. 필터 구멍지름은, 예를 들면 0.5㎛, 0.2㎛, 0.1㎛, 0.07㎛, 0.05㎛, 0.02㎛ 등이 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 여과 필터의 재질에는 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 나일론(NY), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등이 있고, 폴리에틸렌이나 나일론이 바람직하다.

[0120] <경화물>

[0121] 그 다음에, 본 발명의 경화물에 대해서 상세하게 설명한다.

[0122] 본 발명의 경화물은 본 발명의 수지 조성물을 경화한 경화물이다.

[0123] 수지 조성물의 경화는 가열 처리에 의해 경화할 수 있다. 가열 처리는 어떤 온도를 선택하고 단계적으로 승온하거나, 어떤 온도 범위를 선택하고 연속적으로 승온하면서 5분간~5시간 실시하면 좋다. 일례로서는 150℃, 250℃에서 각 30분씩 열처리한다. 또는, 실온보다 300℃까지 2시간에 걸쳐서 직선적으로 승온하는 등의 방법을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 가열 처리 조건으로서는 경화물로부터 발생하는 아웃가스량을 저감시키는 점에서 300℃ 이상이 바람직하고, 350℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 경화물에 충분한 막 인성을 부여하는 점에서 500℃ 이하가 바람직하고, 450℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0124] 본 발명의 경화물은 박막 트랜지스터의 게이트 절연층 또는 층간 절연층으로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0125] <경화물의 제조 방법>

[0126] 본 발명의 경화물은 기판 상에 상기 수지 조성물을 도포해서 수지막을 형성하는 공정, 필요에 따라서 상기 수지막을 건조하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정, 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 얻을 수 있다. 이하에 각 공정의 상세에 대해서 설명한다.

[0127] 우선, 기판 상에 상기 수지 조성물을 도포해서 수지막을 형성하는 공정에 대해서 설명한다.

[0128] 본 발명의 수지 조성물을 스핀 코팅법, 슬릿 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이 코팅법, 인쇄법 등으로 도포하여, 수지 조성물의 도포막을 얻는다. 이들 중에서, 슬릿 코팅법이 바람직하게 사용된다. 슬릿 코팅법은 소량의 도포액으로 도포를 행할 수 있기 때문에, 비용 저감에 유리하다. 슬릿 코팅법에 필요로 되는 도포액의 양은, 예를 들면 스핀 코팅법과 비교하면, 1/5~1/10 정도이다. 도포에 사용하는 슬릿 노즐에 대해서는 특별히 제한은 없고, 복수의 메이커에서 시판되고 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 제 「리니어 코터」, TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. 제 「Spinless」, Toray Engineering Co., Ltd. 제 「TS 코터」, CHUGAI RO CO., LTD. 제 「테이블 코터」, Tokyo Electron Ltd. 제 「CS 시리즈」 「CL 시리즈」, Cermatronics Boeki Co., Ltd. 제 「인라인형 슬릿 코터」, Hirata Corporation제 「헤드 코터 HC 시리즈」등을 들 수 있다. 도포 속도는 10㎜/초~400㎜/초의 범위가 일반적이다. 도포막의 막두께는 수지 조성물의 고형분 농도, 점도 등에 따라 다르지만, 통상 건조 후의 막두께가 0.1~10㎛, 바람직하게는 0.3~5㎛가 되도록 도포된다.

[0129] 수지 조성물을 도포하기에 앞서, 수지 조성물을 도포하는 기재를 미리 상술한 밀착 개량제로 전처리해도 좋다. 예를 들면 밀착 개량제를 이소프로판올, 에탄올, 메탄올, 물, 테트라히드로푸란, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 락트산 에틸, 아디프산 디에틸 등의 용매에 0.5~20중량% 용해시킨 용액을 사용하여 기재 표면을 처리하는 방법을 들 수 있다. 기재 표면의 처리 방법으로서는 스핀 코팅, 슬릿 다이코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 증기 처리 등의 방법을 들 수 있다.

[0130] 수지 조성물을 도포한 후, 필요에 따라서 건조 처리를 실시한다. 도포막을 형성한 기판마다 감압 건조하는 것이 일반적이다. 예를 들면, 진공 챔버 내에 배치된 프록시 핀 상에 도포막을 형성한 기판을 배치하고, 진공 챔버 내를 압력을 감압함으로써 감압 건조한다. 이때 기판과 진공 챔버 천판의 간격이 떨어져 있으면, 기판과 진공

챔버 천판 사이에 위치하는 공기가 감압 건조에 따라 다량으로 유동해서 헤이즈가 발생하기 쉬워진다. 그 때문에 간격을 좁히도록 프록시 핀 높이를 조정하는 것이 바람직하다. 기판과 진공 챔버 천판의 거리는 2~20㎜ 정도가 바람직하고, 2~10㎜가 보다 바람직하다.

[0131] 감압 건조 속도는 진공 챔버 용적, 진공 펌프 능력이나 챔버와 펌프 간의 배관 지름 등에도 의하지만, 예를 들면 도포 기판이 없는 상태에서, 진공 챔버 내가 60초 경과후 40Pa까지 감압되는 조건 등으로 설정해서 사용된다. 일반적인 감압 건조 시간은 30초 내지 100초 정도인 것이 많고, 감압 건조 종료시의 진공 챔버내 도달 압력은 도포 기판이 있는 상태에서 통상 100Pa 이하이다. 도달압을 100Pa 이하로 함으로써 도포막 표면을 끈적임이 없는 건조 상태에서 할 수 있고, 이것에 의해 계속되는 기판 반송에 있어서 표면 오염이나 파티클의 발생을 억제할 수 있다.

[0132] 수지 조성물을 도포한 후 또는 도포한 수지 조성물을 감압 건조한 후, 도포막을 가열 건조하는 것이 일반적이다. 이 공정을 프리베이크라고도 말한다. 가열 건조는 핫플레이트, 오븐, 적외선 등을 사용한다. 가열 건조에 핫플레이트를 사용할 경우, 플레이트 상에 직접, 또는 플레이트 상에 설치한 프록시 핀 등의 지그 상에 도포막을 유지해서 가열한다. 프록시 핀의 재질로서는 알루미늄이나 스테인리스 등의 금속 재료, 또는 폴리이미드 수지나 "테플론(Teflon)"(등록상표) 등의 합성 수지가 있고, 내열성이 있으면 어느 재질의 프록시 핀을 사용해도 상관없다. 프록시 핀의 높이는 기판의 사이즈, 도포막의 종류, 가열의 목적 등에 따라 다양하지만, 0.1~10㎜ 정도가 바람직하다. 가열 온도는 도포막의 종류나 목적에 따라 다양하며, 50℃ 내지 180℃의 범위에서 1분간~수 시간 행하는 것이 바람직하다.

[0133] 다음에, 얻어진 수지막으로 패턴을 형성하는 단계, 즉 수지막을 노광하는 공정과, 그것에 이어서 행해지는 현상하는 공정에 대해서 설명한다.

[0134] 수지막을 노광하는 공정에서는 감광성 수지막 상에 소망의 패턴을 갖는 마스크를 통해서 화학선을 조사하고, 노광한다. 노광에 사용되는 화학선으로서는 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등이 있지만, 본 발명에서는 수은등의 i선(365nm), h선(405nm), g선(436nm)을 사용하는 것이 바람직하다. 포지티브형의 감광성을 가질 경우, 노광부가 현상액에 용해된다. 네거티브형의 감광성을 갖을 경우, 노광부가 경화되고, 현상액에 불용화한다.

[0135] 노광한 수지막을 현상하는 공정에서는 노광후 현상액을 사용해서 포지티브형일 경우는 노광부를, 또는 네거티브형일 경우는 비노광부를 제거함으로써 소망의 패턴을 형성한다. 현상액으로서는 포지티브형과 네거티브형의 어느 경우도 테트라메틸암모늄히드록시드, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 트리에틸아민, 디에틸아민, 메틸아민, 디메틸아민, 아세트산 디메틸아미노에틸, 디메틸아미노에탄올, 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트, 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, 디메틸술폭시드, γ-부티로락톤, 디메틸아크릴아미드 등의 극성 용매, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 에스테르류, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 등을 단독 또는 수 종을 조합시킨 것을 첨가해도 좋다. 현상 방식으로서는 스프레이, 패들, 침지, 초음파 등의 방식이 가능하다.

[0136] 감광성 화합물을 포함하지 않는 수지 조성물의 패턴 가공은 수지 조성물을 도포한 후, 포토레지스트를 도포하고, 노광한 후에 현상하고, 포토레지스트의 박리를 행하는 방법이 있다.

[0137] 그 다음에, 현상에 의해 형성한 패턴을 증류수로 린스 처리를 하는 것이 바람직하다. 여기에서도 에탄올, 이소프로필알콜 등의 알콜류, 락트산 에틸, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트 등의 에스테르류 등을 증류수에 첨가해서 린스 처리를 해도 좋다.

[0138] 그 다음에, 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정에 대해서 설명한다. 가열 처리에 의해 내열성이 낮은 성분을 제거할 수 있기 때문에, 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 수지 조성물이 폴리이미드 전구체, 폴리벤조옥사졸 전구체 중에서 선택되는 알칼리 가용성 수지, 그들의 공중합체 또는 그들과 폴리이미드의 공중합체를 포함할 경우에는, 가열 처리에 의해 이미드환, 옥사졸환을 형성할 수 있기 때문에, 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있고, 또한 알콕시메틸기, 메틸올기, 에폭시기 또는 옥타닐기를 적어도 2개 갖는 화합물을 포함할 경우에는 가열 처리에 의해 열가교 반응을 진행시킬 수 있어서, 내열성 및 내약품성을 향상시킬 수 있다. 이 가열 처리는 어떤 온도를 선택하고 단계적으로 승온하거나, 어떤 온도 범위를 선택하고 연속적으로 승온하면서 5분간~5시간 실시한다. 일례로서는 150℃, 250℃에서 각 30분씩 열처리한다. 또는 실온으로부터 300

℃까지 2시간에 걸쳐서 직선적으로 승온하는 등의 방법을 들 수 있다. 본 발명에 있어서의 가열 처리조건으로서는 경화물로부터 발생하는 아웃가스량을 저감시키는 점에서 300℃ 이상이 바람직하고, 350℃ 이상이 보다 바람직하다. 또한, 경화물에 충분한 막 인성을 부여하는 점에서 500℃ 이하가 바람직하고, 450℃ 이하가 보다 바람직하다.

[0139] 본 발명의 수지 조성물 및 경화물은 유기 일렉트로루미네선스(Electroluminescence: 이하, EL) 소자의 절연층, 유기 EL 소자를 사용한 표시장치의 구동용 박막 트랜지스터(Thin Film Transistor: 이하, TFT) 기판의 평탄화층, 회로 기판의 배선 보호 절연층, 고체 촬상 소자의 온칩 마이크로렌즈나 각종 디스플레이·고체 촬상 소자용 평탄화층에 적합하게 사용된다. 예를 들면, 내열성이 낮은 MRAM, 차세대 메모리로서 유망한 폴리머 메모리(Polymer Ferroelectric RAM: PFRAM)나 상변화 메모리(Phase Change RAM: PCRAM, Ovonics Unified Memory: OUM) 등의 표면 보호층이나 층간 절연층으로서 적합하다. 또한, 기판 상에 형성된 제 1 전극과, 상기 제 1 전극에 대향해서 설치된 제 2 전극을 포함하는 표시장치, 예를 들면 LCD, ECD, ELD, 유기 전계 발광소자를 사용한 표시장치(유기 전계 발광장치) 등의 절연층에도 사용할 수 있다. 이하, 유기 EL 표시장치를 예로 설명한다.

[0140] <유기 EL 표시장치>

[0141] 본 발명의 유기 EL 표시장치는 기판 상에 구동 회로, 평탄화층, 제 1 전극, 절연층, 발광층 및 제 2 전극을 갖고, 평탄화층 및/또는 절연층이 본 발명의 상기 경화물을 포함한다. 유기 EL 발광 재료는 수분에 의한 열화를 받기 쉬워서, 발광 화소의 면적에 대한 발광부의 면적률 저하 등 악영향을 부여하는 경우가 있지만, 본 발명의 상기 경화물은 흡수율이 낮기 때문에, 안정한 구동 및 발광 특성이 얻어진다. 액티브 매트릭스형의 표시장치를 예로 들면, 유리나 각종 플라스틱 등의 기판 상에 TFT와, TFT의 측방부에 위치하여 TFT와 접속된 배선을 갖고, 그 위에 요철을 덮도록 해서 평탄화층을 갖고, 또한 평탄화층 상에 표시 소자가 설치되어 있다. 표시 소자와 배선은 평탄화층에 형성된 콘택트홀을 통해서 접속된다.

[0142] 본 발명의 유기 EL 표시장치에 있어서의 상기 평탄화층의 막두께는 1.0~5.0㎛가 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0㎛ 이상이다. 평탄화층을 상술한 범위 내 로 함으로써, 고세밀화에 의해 밀집한 TFT나 배선의 평탄도를 향상시킬 수 있다. 평탄화층이 후막화되면, 아웃가스가 증가하여 유기 EL 표시장치의 발광 신뢰성이 저하되는 원인이 되지만, 본 발명의 경화물은 아웃가스가 적기 때문에, 높은 발광신뢰성이 얻어진다. 또한, 고세밀화를 위해서, TFT나 배선을 막두께 방향으로도 배치할 수 있기 때문에, 상기 평탄화층은 다층인 것이 바람직하다.

[0143] 도 1에 유기 EL 표시장치의 일례의 단면도를 나타낸다. 기판(6) 상에, 보텀 게이트형 또는 톱 게이트형의 TFT(박막 트랜지스터)(1)가 행렬상으로 설치되어 있고, 이 TFT(1)를 덮은 상태에서 TFT 절연층(3)이 형성되어 있다. 또한, 이 TFT 절연층(3) 상에 TFT(1)에 접속된 배선(2)이 설치되어 있다. TFT 절연층(3) 상에는 배선(2)을 매립한 상태에서 평탄화층(4)이 더 설치되어 있다. 평탄화층(4)에는 배선(2)에 도달하는 콘택트홀(7)이 형성되어 있다. 그리고, 이 콘택트홀(7)을 통해서 배선(2)에 접속된 상태에서, 평탄화층(4) 상에 ITO(투명 전극)(5)가 형성되어 있다. 여기에서, ITO(5)는 표시 소자(예를 들면 유기 EL 소자)의 전극이 된다. 그리고, ITO(5)의 주변을 덮도록 절연층(8)이 형성된다. 유기 EL 소자는 기판(6)과 반대측으로부터 발광광을 방출하는 톱 에미션형이어도 좋고, 기판(6)측으로부터 광을 취출하는 보텀 에미션형이어도 좋다. 이렇게 하여, 각 유기 EL 소자에 이것을 구동하기 위한 TFT(1)를 접속한 액티브 매트릭스형의 유기 EL 표시장치가 얻어진다.

[0144] 이러한 TFT 절연층(3), 평탄화층(4) 및/또는 절연층(8)을 갖는 본 발명의 유기 EL 표시장치의 제조 방법은 상술한 경화물의 제조 방법과 같이 기판 상에, 상기 수지 조성물로 형성된 수지막을 형성하는 공정, 필요에 따라서 상기 수지막을 건조하는 공정, 상기 수지막을 노광하는 공정, 노광한 수지막을 현상하는 공정 및 현상한 수지막을 가열 처리하는 공정을 포함한다. 이들 공정을 포함하는 제조 방법에 의해, 본 발명의 유기 EL 표시장치를 얻을 수 있다.

[0145] **실시예**

[0146] 이하, 실시예 등을 들어서 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중의 수지 조성물의 평가는 이하의 방법에 의해 행했다.

[0147] (1) 감도

[0148] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 바니시를 도포 현상 장치 ACT-8(Tokyo Electron Ltd. 제)을 사용하여, 8인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃에서 3분간 베이크를 해서 막두께 3.0㎛의 프리베이크 막을 제작했다.

[0149] 막두께는 Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 제 Lambda Ace STM-602를 사용하여, 굴절률 1.63의 조건에서 측정했다.

[0150] 그 후, 노광기 i선 스텝퍼 NSR-2005i9C(Nikon Corporation 제)를 사용하여, 10㎛의 콘택트홀의 패턴을 갖는 마스크를 통해서 노광량 50~300mJ/㎠의 범위에서 5mJ/㎠마다 노광했다. 노광 후, 상기 ACT-8의 현상 장치를 사용하여, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄 수용액(이하, TMAH; Tama Chemicals Co., Ltd. 제)을 현상액으로 해서 막 감소량이 0.5㎛가 될 때까지 현상한 후, 증류수로 린스를 행하고, 털어내어 건조하여, 패턴을 얻었다.

[0151] 얻어진 패턴을 FDP 현미경 MX61(Olympus Corporation 제)을 사용해서 배율 20배로 관찰하여, 콘택트홀의 개구 지름을 측정했다. 콘택트홀의 개구 지름이 10㎛에 도달한 최저 노광량(mJ/㎠)을 구하고, 이것을 감도로 했다.

[0152] (2) 경화물의 아웃가스

[0153] 각 실시예 및 비교예에 의해 얻어진 바니시를 스핀 코터(MS-A100; Mikasa Co., Ltd. 제)를 사용하여, 6인치 실리콘 웨이퍼 상에 스핀 코팅법에 의해 도포한 후, 핫플레이트(SCW-636; Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 제)를 사용해서 120℃에서 120초간 프리베이크하여, 막두께 약 3.0㎛의 프리베이크 막을 제작했다.

[0154] 막두께는 Dainippon Screen Mfg. Co., Ltd. 제 Lambda Ace STM-602를 사용하여, 굴절률 1.63의 조건에서 측정했다.

[0155] 얻어진 프리베이크 막을 이너트 오븐 CLH-21CD-S(Koyo Thermo System Co., Ltd. 제)을 사용하여, 산소 농도 20체적ppm 이하에서 5℃/분의 승온 조건에서 250℃까지 승온하면서 가열하고, 또한 250℃에서 1시간 소성을 행하여, 수지 조성물을 경화한 경화물을 제작했다. 얻어진 6인치 실리콘 웨이퍼 상의 경화물 중 10mg을 퍼지 가스로서 헬륨을 사용해서 180℃에서 30분간 가열하고, 퍼지·앤드·트랩법에 의해 탈리한 성분을 흡착제(Carbotrap400)에 포집했다.

[0156] 포집한 성분을 280℃에서 5분간 열 탈리시키고, 이어서 GC-MS 장치 6890/5973N(Agilent Technologies, Inc. 제)을 사용하여, 컬럼 온도: 40~300℃, 캐리어 가스: 헬륨(1.5mL/min), 스캔 범위: m/Z=29~600의 조건에서 GC-MS 분석을 실시했다. n-헥사데칸을 표준물질로 해서 상기 와 동일 조건에서 GC-MS 분석함으로써 작성한 검량선으로부터 가스 발생량(중량 ppm)을 산출했다.

[0157] (3) 5% 중량 감소 온도

[0158] (2)와 동일한 방법에 의해 경화 후의 막두께가 10㎛가 되도록 6인치 실리콘 웨이퍼 상에 수지 조성물의 경화물을 제작하고, 45중량%의 불화수소산에 5분간 침지함으로써, 웨이퍼로부터 경화물을 박리했다. 얻어진 경화물을 순수로 충분히 세정한 후, 60℃의 오븐에서 5시간 건조해서 필름을 얻었다. 얻어진 필름 10mg을 열중량 분석 장치 TGA-50(Shimadzu Corporation 제)에 넣고, 질소 분위기하 실온으로부터 100℃까지 승온한 후, 100℃에서 30분간 더 유지하고, 중량을 측정했다. 그 후, 승온 속도 10℃/분의 조건에서 400℃까지 승온하면서 중량을 측정하고, 100℃ 30분간 유지 후의 중량에 대하여 5% 감소했을 때의 온도를 측정했다.

[0159] (4) 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성 평가

[0160] 도 2에 유기 EL 표시장치의 제작 순서의 개략도를 나타낸다.

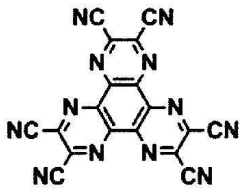
[0161] 우선, 38㎜㎜×46㎜의 무알칼리 유리 기판(19)에, ITO 투명 도전막 10㎚를 스퍼터법에 의해 기판 전면에 형성하고, 제 1 전극(투명 전극)(20)으로서 에칭했다. 또한, 동시에 제 2 전극을 취출하기 위한 보조 전극(21)도 형성했다. (좌측 상부도)

[0162] 얻어진 기판을 Semicoclean 56(상품명, Furuuchi Chemical Corporation 제)으로 10분간 초음파 세정하고 나서, 초순수로 세정했다.

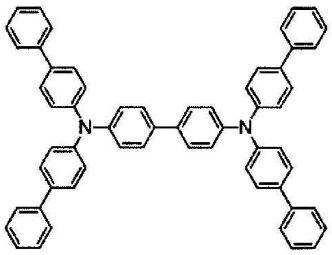
[0163] 다음에, 이 기판 전면에 후술하는 표 3에 나타내는 수지 조성물을 스핀 코팅법에 의해 도포하고, 120℃의 핫플레이트 상에서 2분간 프리베이크했다. 이 막에 포토마스크를 통해서 UV 노광한 후, 2.38중량% TMAH 수용액으로 현상하고, 불필요한 부분을 용해시키고, 순수로 린스했다. 얻어진 수지 패턴을, 고온 이너트 가스 오븐(INH-9CD-S; Koyo Thermo System Co., Ltd. 제)을 사용해서 질소 분위기하 250℃에서 1시간 가열 처리했다. 이렇게 하여, 폭 70㎛, 길이 260㎛의 개구부가 폭 방향으로 피치 155㎛, 길이 방향으로 피치 465㎛로 배치되어, 각각의 개구부가 제 1 전극을 노출하게 하는 형상의 절연층(22)을 기판 유효 영역에 한정해서 형성했다. 이렇게 하여, 1변이 16㎜의 사각형인 기판 유효 영역에 절연층 개구율 25%의 절연층(22)을 형성했다. 절연층의 두께는 약 1.0

㎛이었다. (우측 상부도)

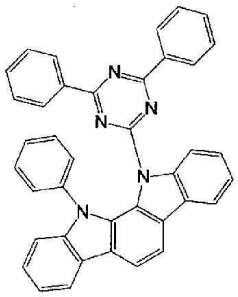
[0164] 그 다음에, 전처리로서 질소 플라즈마 처리를 행한 후, 진공 증착법에 의해 발광층을 포함하는 유기 EL 층(23)을 형성했다(좌측 하부도). 또한, 증착시의 진공도는 1×10^{-3}Pa 이하이며, 증착 중에는 증착원에 대하여 기판을 회전시켰다. 우선, 정공주입층으로서 화합물(HT-1)을 10nm, 정공수송층으로서 화합물(HT-2)을 50nm 증착했다. 다음에, 발광층에 호스트 재료로서의 화합물(GH-1)과 도펀트 재료로서의 화합물(GD-1)을 도프 농도가 10%가 되도록 해서 40nm의 두께로 증착했다. 다음에, 전자수송 재료로서 화합물(ET-1)과 화합물(LiQ)을 체적비 1:1로 40nm의 두께로 적층했다. 유기 EL 층으로 사용한 화합물의 구조를 이하에 나타낸다.



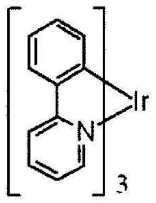
HT-1



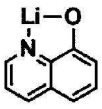
HT-2



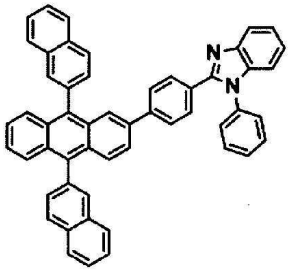
GH-1



GD-1



LiQ



ET-1

[0165]

[0166] 그 다음에, 화합물(LiQ)을 2nm 증착한 후, Mg 및 Ag를 체적비 10:1로 10nm 증착해서 제 2 전극(비투명 전극)(24)이라고 했다. (우측 하부도)

[0167] 최후에, 저습 질소 분위기하에서 캡상 유리판을 에폭시 수지계 접착제를 사용해서 접착함으로써 봉지를 하고, 1매의 기판 상에 1변이 5mm의 사각형인 톱 에미션 방식의 유기 EL 표시장치를 4개 제작했다. 또한, 여기에서 말하는 막두께는 수정 발진식 막두께 모니터에 있어서의 표시값이다.

[0168] 제작한 유기 EL 표시장치를 발광면을 위로 해서 80℃로 가열한 핫플레이트에 적재하고, 파장 365nm, 조도 0.6mW/㎠의 UV광을 조사했다. 조사 직후(0시간), 250시간, 500시간, 1,000시간 경과 후에, 유기 EL 표시장치 0.625mA의 직류 구동에 의해 발광시키고, 발광 화소의 면적에 대한 발광부의 면적율(화소 발광 면적률)을 측정했다. 이 평가 방법에 의한 1,000시간 경과 후의 화소 발광 면적율로서 80% 이상이면 장기 신뢰성이 우수하다고 말하고, 90% 이상이면 보다 바람직하다.

[0169] (5) 노볼락형 페놀 수지의 중량 평균 분자량 및 분산비에 대해서

[0170] 합성예 5~16에 의해 얻어진 수지에 대해서, GPC(겔 투과 크로마토그래피) 장치 Waters 2690-996(Nihon Waters K.K. 제)을 사용하고, 전개 용매를 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP)로 해서, 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량(Mw) 및 폴리스티렌 환산의 수 평균 분자량(Mn)을 구하고, 분산비(Mw/Mn)를 산출했다.

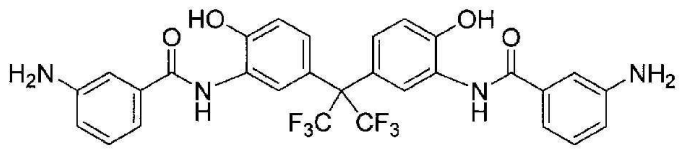
[0171] (6) 노볼락형 페놀 수지의 분자량 1,000 이하의 함유량에 대해서

[0172] 상기 (5)와 마찬가지로, 합성예 5~16에 의해 얻어진 수지에 대해서 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 장치 Waters 2690-996(Nihon Waters K.K. 제)을 사용하고, 전개 용매를 NMP으로 해서, Empower3 소프트웨어(Nihon Waters K.K. 제)를 사용하여, 종축에 중량 분률(%), 횡축에 폴리스티렌 환산의 분자량을 플롯팅한 분자량 분포 곡선으로부터 폴리스티렌 환산의 분자량 1,000 이하의 노볼락형 페놀 수지의 함유량을 구했다.

[0173] 합성예 1 히드록실기 함유 디아민 화합물(α)의 합성

[0174] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(이하, BAHF) 18.3g(0.05몰)을 아세톤 100mL, 프로필렌옥사이드 17.4g(0.3몰)에 용해시키고, -15℃로 냉각했다. 여기에 3-니트로벤조일클로라이드 20.4g(0.11몰)을 아세톤 100mL에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 4시간 반응시키고, 그 후 실온으로 되돌렸다. 석출한 백색 고체를 여과선별하고, 50℃에서 진공 건조했다.

[0175] 고체 30g을 300mL의 스테인리스 오토클레이브로 넣고, 메틸셀로솔브 250mL에 분산시키고, 5% 팔라듐-탄소를 2g 첨가했다. 여기에 수소를 풍선으로 도입하고, 환원 반응을 실온에서 행했다. 약 2시간 후, 풍선이 그 이상 오그라들지 않는 것을 확인하고 반응을 종료시켰다. 반응 종료 후, 여과해서 촉매인 팔라듐 화합물을 제거하고, 로터리 이배퍼레이터로 농축하고, 하기 식으로 표시되는 히드록실기 함유 디아민 화합물(α)을 얻었다.



(α)

[0176]

[0177] 합성예 2 알칼리 가용성 수지(a-1)의 합성

[0178] 건조 질소 기류하, 4,4'-(헥사플루오로이소프로필리덴)디프탈산 이무수물 (이하, 6FDA) 44.4g(0.10몰)을 NMP 500g에 용해시켰다. 여기에 말단 봉지제로서 3-아미노페놀 4.46g(0.05몰)을 NMP 5g과 함께 첨가하고, 40℃에서 30분간 반응시켰다. 여기에 합성예 1에서 얻어진 히드록실기 함유 디아민 화합물(α) 30.2g(0.05몰), BAHF 7.32g(0.02몰)과 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰)을 NMP 50g과 함께 첨가하고, 40℃에서 2시간 반응시켰다. 그 후, N,N-디메틸포름아미드디메틸아세탈 28.6g(0.24몰)을 NMP 50g으로 희석한 용액을 투입했다. 투입 후, 40℃에서 3시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 실온까지 냉각한 후, 용액을 물 3L에 투입해서 백색 침전을 얻었다. 이 침전을 여과로 수집하고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여, 알칼리 가용성 수지(a-1)로서 사용하는 폴리이미드 전구체를 얻었다.

[0179] 합성예 3 알칼리 가용성 수지(a-2)의 합성

[0180] 건조 질소 기류하, BAHF 29.3g(0.08몰), 1,3-비스(3-아미노프로필)테트라메틸디실록산 1.24g(0.005몰), 말단 봉지제로서 3-아미노페놀 3.27g(0.03몰)을 NMP 150g에 용해했다. 여기에 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산 이무수물(이하, ODPA) 31.0g(0.1몰)을 NMP 50g과 함께 첨가하고, 20℃에서 1시간 교반하고, 이어서 50℃에서 4시간 교반했다. 그 후, 크실렌을 15g 첨가하고, 물을 크실렌과 함께 공비하면서, 150℃에서 5시간 교반했다. 교반 종료 후, 용액을 물 3L에 투입해서 백색 침전을 수집했다. 이 침전을 여과로 수집하고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여, 알칼리 가용성 수지(a-2)로서 사용하는 폴리이미드를 얻었다.

[0181] 합성예 4 알칼리 가용성 수지(a-3)의 합성

[0182] 건조 질소 기류하, BAHF 18.3g(0.05몰)을 NMP 50g, 글리시딜메틸에테르 26.4g(0.3몰)에 용해시키고, 용액의 온도를 -15℃까지 냉각했다. 여기에 디페닐에테르디카르복실산 디클로라이드(NIHON NOHYAKU CO., LTD. 제) 7.4g(0.025몰), 이소프탈산 클로라이드(Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd. 제) 5.1g(0.025몰)을 γ-부티로락톤(GBL) 25g에 용해시킨 용액을 내부의 온도가 0℃를 초과하지 않도록 적하했다. 적하 종료 후, -15℃에서 6시간 교반을 계속했다. 반응 종료 후, 메탄올을 10중량% 포함한 물 3L에 용액을 투입해서 백색의 침전을 수집했다. 이 침전을 여과로 수집하고, 물로 3회 세정한 후, 80℃의 진공건조기로 24시간 건조하여, 알칼리 가용성 수지(a-3)로서 사용하는 폴리벤조옥사졸 전구체를 얻었다.

[0183] 합성예 5 노볼락형 페놀 수지(b-1)의 합성

[0184] m-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 동 온도에서 22시간 축합 반응을 더 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에, 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤 50g을 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮기고 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한

후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 10KPa의 감압 증류로 4시간 처리해서 메틸이소부틸케톤을 제거하여 m-크레졸노볼락 수지 110g을 얻었다.

[0185] 크실렌 1000g을 교반시키면서, 얻어진 m-크레졸노볼락 수지 100g을 메틸이소부틸케톤 50g에 용해시킨 수지 용액 150g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 침전층을 생기게 했다. 그 후, 침전층을 취출하고, 탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-1) 95g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		합성예 5 (b-1)	합성예 6 (b-2)	합성예 7 (b-3)	합성예 8 (b-4)	합성예 9 (b-5)	합성예 10 (b-6)	합성예 11 (b-7)
페놀류	m-크레졸	100g	–	–	100g	105g	–	100g
	p-크레졸	–	–	–	–	–	–	–
	페놀	–	100g	100g	–	–	–	–
알데하이드류	37% 포르말린	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g
촉매류	89% 인산	60g	–	60g	60g	60g	60g	60g
	옥살산 이수화물	–	1g	–	–	–	–	–
반응에 사용한 유기 용제	에틸렌글리콜	100g	100g	100g	–	100g	–	100g
	메틸이소부틸케톤	50g	50g	50g	–	50g	50g	50g
	메틸에틸케톤	–	–	–	50g	–	–	–
반응 시간(hr)		22hr	14hr	10hr	9hr	17hr	13hr	24hr
분리에 사용한 유기 용제	크실렌	1000g	–	–	–	1000g	1000g	1000g
	메틸이소부틸케톤	50g	50g	50g	–	100g	100g	100g
	메탄올	–	350g	300g	300g	–	–	–
	메틸에틸케톤	–	–	–	50g	–	–	–
분리에 사용한 증류수		–	350g	150g	120g	–	–	–
노볼락형 페놀 수지의 종류		m-크레졸 노볼락	페놀 노볼락	페놀 노볼락	m-크레졸 노볼락	m-크레졸 노볼락	m-크레졸 노볼락	m-크레졸 노볼락
수지 특성	수지 중의 분자량 1000 이하의 함유량 주) (중량%)	5.5	9.8	0.15	0.3	8.4	0.3	6.5
	중량 평균 분자량(Mw)	13,321	8,230	4,500	7,016	14,910	6,201	16,218
	분산비 (Mw/Mn)	2.2	4.8	1.1	3.8	4.1	1.2	3.4

주) 노볼락형 페놀 수지의 총량 100중량%에 대한 해당 수지 중의 분자량 1000 이하의 함유량

[0186]

[0187] 합성예 6 노볼락형 페놀 수지(b-2)의 합성

[0188] 페놀을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 옥살산 이수화물을 1g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 14시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤 50g을 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을

정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 옥살산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 옥살산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 옥살산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 대기압하에서 150℃까지 가열하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서 페놀노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0189] 페놀노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 350g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 350g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고, 탈용매함으로써 페놀노볼락 수지(b-2) 55g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0190] 합성예 7 노볼락형 페놀 수지(b-3)의 합성

[0191] 페놀을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 10시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 25KPa의 감압 증류로 4시간 처리하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서 페놀노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0192] 페놀노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 300g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 150g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 페놀노볼락 수지(b-3) 85g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0193] 합성예 8 노볼락형 페놀 수지(b-4)의 합성

[0194] m-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 9시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸에틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸에틸케톤 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸에틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 대기압하에서 150℃까지 가열해서 메틸에틸케톤을 제거하여 m-크레졸노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0195] m-크레졸노볼락 수지 90g을 메틸에틸케톤 50g/메탄올 300g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 120g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-4) 85g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0196] 합성예 9 노볼락형 페놀 수지(b-5)의 합성

[0197] m-크레졸을 105g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 17시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸케톤 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 대기압하에서 150℃까지 가열해서 메틸이소부틸케톤을 제거하여 m-크레졸노볼락 수지 100g을 얻었다.

[0198] m-크레졸노볼락 수지 95g을 메틸이소부틸케톤 100g/크실렌 1,000g 혼합 용액에 용해시키고, 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지상을 분리하고, 여과·탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-5) 90g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0199] 합성예 10 노볼락형 페놀 수지(b-6)의 합성

[0200] m-크레졸을 105g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 13시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸케톤 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 5KPa 이하의 감압 증류 하에서 4시간 처리하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서, m-크레졸

노볼락 수지 100g을 얻었다.

[0201] m-크레졸노볼락 수지 95g을 메틸이소부틸케톤 100g/크실렌 1,000g 혼합 용액에 용해시키고, 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지상을 분리하고, 여과·탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-6) 60g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0202] 합성예 11 노볼락형 페놀 수지(b-7)의 합성

[0203] m-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 24시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸케톤 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 20KPa의 감압 증류로 4시간 처리하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서, m-크레졸노볼락 수지 100g을 얻었다.

[0204] m-크레졸노볼락 수지 95g을 메틸이소부틸케톤 100g/크실렌 1,000g 혼합 용액에 용해시키고, 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지상을 분리하고, 여과·탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-7) 50g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 합쳐서 나타낸다.

[0205] 합성예 12 노볼락형 페놀 수지(b-8)의 합성

[0206] 페놀을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 옥살산 이수화물을 1g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 12시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤 50g을 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 옥살산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 옥살산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 옥살산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 대기압하에서 150℃까지 가열하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서 페놀노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0207] 페놀노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 350g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 250g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 페놀노볼락 수지(b-8) 55g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

		합성예12 (b-8)	합성예13 (b-9)	합성예14 (b-10)	합성예15 (b-11)	합성예16 (b-12)
페놀류	m-크레졸	-	-	-	-	100g
	p-크레졸	-	-	100g	100g	-
	페놀	100g	100g	-	-	-
알데하이드류	37% 포르말린	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g	81.9g
촉매류	89% 인산	-	-	60g	60g	60g
	옥살산 이수화물	1g	1g	-	-	-
반응에 사용한 유기 용제	에틸렌글리콜	100g	100g	100g	100g	100g
	메틸이소부틸케톤	50g	50g	50g	50g	50g
	메틸에틸케톤	-	-	-	-	-
반응 시간(hr)		12hr	24hr	9hr	9hr	8hr
분리에 사용한 유기 용제	크실렌	-	-	-	-	-
	메틸이소부틸케톤	50g	50g	50g	50g	50g
	메탄올	350g	350g	300g	350g	350g
	메틸에틸케톤	-	-	-	-	-
분리에 사용한 증류수		250g	250g	200g	300g	100g
노볼락형 페놀 수지의 종류		페놀 노볼락	페놀 노볼락	p-크레졸 노볼락	p-크레졸 노볼락	m-크레졸 노볼락
수지 특성	수지 중의 분자량 1000 이하의 함유량 (중량%) ㈜	20.5	0.05	0.07	22.1	19.8
	중량 평균 분자량(Mw)	2,958	16,341	3,100	3,200	3,045
	분산비 (Mw/Mn)	3.7	5.2	1.0	3.6	1.8

㈜노볼락형 페놀 수지의 총량 100중량%에 대한 해당 수지 중의 분자량 1000 이하의 함유량

[0208]

[0209] 합성예 13 노볼락형 페놀 수지(b-9)의 합성

[0210] 페놀을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 옥살산 이수화물을 1g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 24시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤 50g을 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 옥살산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 옥살산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 옥살산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 25KPa의 감압 증류로 10시간 처리하여, 메틸이소부틸케톤을 제거해서 페놀노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0211] 페놀노볼락 수지 85g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 350g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 250g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 페놀노볼락 수지(b-9) 45g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 합쳐서 나타낸다.

[0212] 합성예 14 노볼락형 페놀 수지(b-10)의 합성

[0213] p-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 9시간 축합 반응을 행하고 나서

반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 25KPa의 감압 증류로 8시간 처리하여, 메틸이소부틸케톤을 제거해서 p-크레졸노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0214] p-크레졸노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 300g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 200g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 p-크레졸노볼락 수지(b-10) 45g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 합쳐서 나타낸다.

[0215] 합성예 15 노볼락형 페놀 수지(b-11)의 합성

[0216] p-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 9시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 대기압하에서 150℃까지 가열하여 메틸이소부틸케톤을 제거해서 p-크레졸노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0217] p-크레졸노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 350g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 300g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 p-크레졸노볼락 수지(b-11) 85g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 합쳐서 나타낸다.

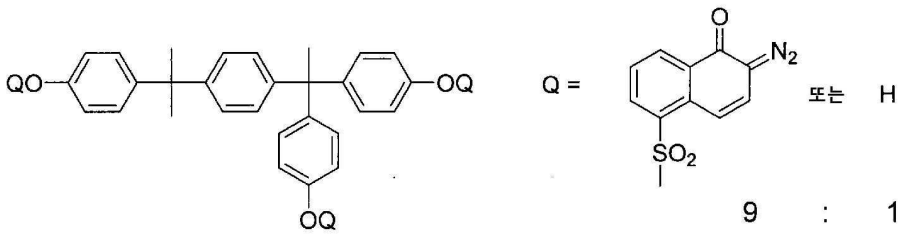
[0218] 합성예 16 노볼락형 페놀 수지(b-12)의 합성

[0219] m-크레졸을 100g, 37% 포르말린을 81.9g, 89% 인산을 60g, 에틸렌글리콜을 100g 투입한 후, 교반 혼합에 의해 형성되는 백탁 상태하에서 서서히 환류 온도까지 승온하고, 또한 동 온도에서 8시간 축합 반응을 행하고 나서 반응을 정지했다. 그 다음에 교반 혼합하면서 메틸이소부틸케톤을 50g 첨가해서 축합물을 용해시킨 후, 교반을 정지하고 내용물을 분액 플라스크 내로 옮겨서 정치하여, 메틸이소부틸 용액상(상층)과 인산 수용액상(하층)으로 분리시켰다. 그 다음에, 인산 수용액을 제거하고, 메틸이소부틸케톤 용액을 수회 수세하여 인산을 제거한 후, 다시 내용물을 반응 용기 내로 복귀시키고, 25KPa의 감압 증류로 8시간 처리하여, 메틸이소부틸케톤을 제거하여 m-크레졸노볼락 수지 95g을 얻었다.

[0220] m-크레졸노볼락 수지 90g을 메틸이소부틸케톤 50g/메탄올 350g 혼합 용액에 용해시키고, 교반하면서 증류수 100g을 적하하고 충분히 교반한 후 정치함으로써 수지 용액상과 수용액상으로 분리했다. 그 후, 수지 용액상을 취출하고 탈용매함으로써 m-크레졸노볼락 수지(b-12) 45g을 얻고, 특성을 평가했다. 결과를 표 2에 합쳐서 나타낸다.

[0221] 합성예 17 퀴논디아지드 화합물(c-1)의 합성

[0222] 건조 질소 기류하, TrisP-PA(상품명, Honshu Chemical Industry Co., Ltd. 제) 21.22g(0.05몰)과 5-나프토퀴논디아지드술포닐산 클로라이드 36.27g(0.135몰)을 1,4-디옥산 450g에 용해시키고, 실온으로 했다. 여기에, 1,4-디옥산 50g과 혼합한 트리에틸아민 15.18g을 계 내가 35℃ 이상이 되지 않도록 적하했다. 적하 후 30℃에서 2시간 교반했다. 트리에틸아민염을 여과하고, 여액을 물에 투입했다. 그 후, 석출한 침전을 여과에 의해 수집했다. 이 침전을 진공건조기로 건조시키고, 하기 식으로 표시되는 퀴논디아지드 화합물(c-1)을 얻었다.



(c-1)

[0223]

[0224] 실시예 1

[0225] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-1) 3.5g을 PGME 40g에 첨가해서 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0226] 실시예 2

[0227] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-1) 3.0g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0228] 실시예 3

[0229] 알칼리 가용성 수지(a-2) 10.0g, 페놀노볼락 수지(b-2) 1.8g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0230] 실시예 4

[0231] 알칼리 가용성 수지(a-3) 10.0g, 페놀노볼락 수지(b-3) 4.9g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0232] 실시예 5

[0233] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-4) 2.5g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0234] 실시예 6

[0235] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-5) 3.1g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0236] 실시예 7

[0237] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-6) 4.2g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0238] 실시예 8

[0239] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-7) 2.2g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0240] 실시예 9

[0241] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, m-크레졸노볼락 수지(b-12) 2.2g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g

에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0242] 비교예 1

[0243] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, 페놀노볼락 수지(b-8) 5.5g을 PGME 40g에 첨가해서 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0244] 비교예 2

[0245] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, 페놀노볼락 수지(b-8) 5.5g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0246] 비교예 3

[0247] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, 페놀노볼락 수지(b-9) 1.6g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0248] 비교예 4

[0249] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, p-크레졸노볼락 수지(b-10) 5.1g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

[0250] 비교예 5

[0251] 알칼리 가용성 수지(a-1) 10.0g, p-크레졸노볼락 수지(b-11) 5.2g, 퀴논디아지드 화합물(c-1) 2.0g을 PGME 40g에 첨가해서 포지티브형 감광성 수지 조성물의 바니시를 얻었다. 얻어진 바니시를 사용해서 상기 와 같이 감도, 경화물의 아웃가스, 5% 중량 감소 온도, 유기 EL 표시장치의 장기 신뢰성의 평가를 행했다.

표 3

	알킬리 가용성 수지		노볼락형 페놀 수지					감광성 화합물		유기 용제	
	종류	배합량 (g)	종류	배합량 (g)	중량 평균 분자량 (Mw)	분산비 (Mw/Mn)	수지 중의 분자량 1000 이하의 함유량 (중량%)	종류	배합량 (g)	종류	배합량 (g)
실시예 1	a-1	10.0g	b-1	3.5g	13,321	2.2	5.5	-	-	PGME	40g
실시예 2	a-1	10.0g	b-1	3.0g	13,321	2.2	5.5	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 3	a-2	10.0g	b-2	1.8g	8,230	4.8	9.8	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 4	a-3	10.0g	b-3	4.9g	4,500	1.1	0.15	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 5	a-1	10.0g	b-4	2.5g	7,016	3.8	0.3	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 6	a-1	10.0g	b-5	3.1g	14,910	4.1	8.4	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 7	a-1	10.0g	b-6	4.2g	6,201	1.2	0.3	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 8	a-1	10.0g	b-7	2.2g	16,218	3.4	6.5	c-1	2.0g	PGME	40g
실시예 9	a-1	10.0g	b-12	2.2g	3,045	1.8	19.8	c-1	2.0g	PGME	40g
비교예 1	a-1	10.0g	b-8	5.5g	2,958	3.7	20.5	-	-	PGME	40g
비교예 2	a-1	10.0g	b-8	5.5g	2,958	3.7	20.5	c-1	2.0g	PGME	40g
비교예 3	a-1	10.0g	b-9	1.6g	16,341	5.2	0.05	c-1	2.0g	PGME	40g
비교예 4	a-1	10.0g	b-10	5.1g	3,100	1.0	0.07	c-1	2.0g	PGME	40g
비교예 5	a-1	10.0g	b-11	5.2g	3,200	3.6	22.1	c-1	2.0g	PGME	40g

[0252]

표 4

	감도 (mJ/cm^2)	경화물의 아웃가스 (중량ppm)	5% 중량 감소 온도 (℃)	장기 신뢰성 [화소 발생 면적률] (%)			
				0hr	250hr	500hr	1,000hr
실시예 1	–	2	335	100	100	96	88
실시예 2	130	3	330	100	98	94	86
실시예 3	145	4	325	100	98	94	80
실시예 4	125	3	330	100	96	90	82
실시예 5	145	2	335	100	100	94	92
실시예 6	125	4	325	100	98	94	86
실시예 7	130	3	330	100	98	98	90
실시예 8	140	4	325	100	98	96	88
실시예 9	140	3	325	100	100	98	90
비교예 1	–	14	300	100	86	72	64
비교예 2	150	16	305	100	84	70	62
비교예 3	190	4	320	100	90	78	76
비교예 4	155	7	315	100	88	76	68
비교예 5	155	11	305	98	84	68	50

[0253]

산업상 이용가능성

[0255] 본 발명의 수지 조성물, 경화물은 유기 EL 소자의 절연층, 유기 EL 소자를 사용한 표시장치의 구동용 박막 TFT 기판의 평탄화층, 회로 기판의 배선 보호 절연층, 고체 촬상 소자의 온칩 마이크로렌즈나 각종 디스플레이·고체 촬상 소자용 평탄화층에 적합하게 사용된다. 예를 들면, 내열성이 낮은 MRAM, 차세대 메모리로서 유망한 폴리머 메모리(PFRAM)나 상변화 메모리(PCRAM, OUM) 등의 표면 보호층이나 층간 절연층으로서 적합하다. 또한, 기판 상에 형성된 제 1 전극과, 상기 제 1 전극에 대향하여 설치된 제 2 전극을 포함하는 표시장치, 예를 들면 LCD, ECD, ELD, 유기 전계 발광소자를 사용한 표시장치(유기 전계 발광장치) 등의 절연층에도 바람직하게 사용할 수 있다.

부호의 설명

[0256] 1: TFT

2: 배선

3: TFT 절연층

4: 평탄화층

5: ITO

6: 기판

7: 콘택트홀

8: 절연층

19: 무알칼리 유리 기판

20: 제 1 전극(투명 전극)

21: 보조 전극 2

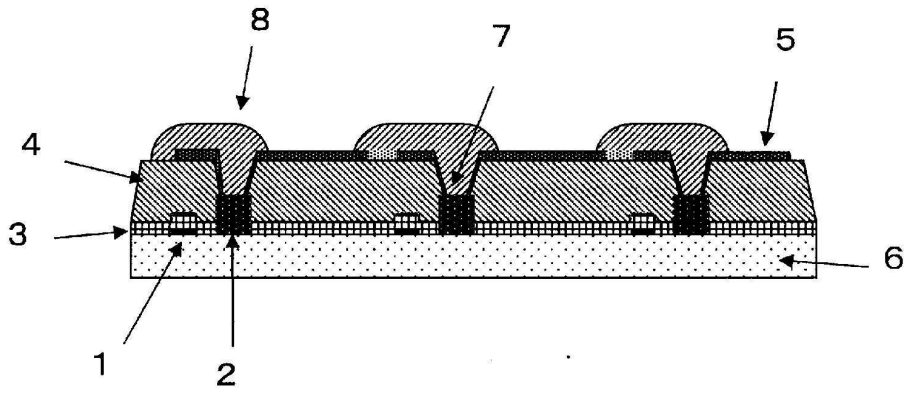
22: 절연층

23: 유기 EL 층

24: 제 2 전극(비투명 전극)

도면

도면1



도면2

