



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2025-0018531  
(43) 공개일자 2025년02월06일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08G 73/10</i> (2006.01) <i>G03F 7/037</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 <i>C08G 73/10</i> (2013.01) <i>C08G 73/1071</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7043104</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년04월28일 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년12월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/016823</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/233895 국제공개일자 2023년12월07일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2022-090501 2022년06월02일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지</p> <p>(72) 발명자 에비사와 가즈아키 일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내 이리에 마키코 일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150반지 도쿄 오카 고교 가부시키키가이샤 내</p> <p>(74) 대리인 특허법인태평양</p>
--	--

전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **폴리이미드 수지 전구체**

**(57) 요약**

유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하여, 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여하는 폴리이미드 수지 전구체와, 당해 폴리이미드 수지 전구체를 중합성 수지(A)로서 포함하는 감광성 수지 조성물과, 당해 감광성 수지 조성물 이용하는 패턴화된 수지막, 및 패턴화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법을 제공한다.

(메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 측쇄에 갖고, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 측쇄에 가져도 되는 폴리이미드 수지 전구체에 있어서, 측쇄에 있어서의, 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수를, 각각 소정의 범위 내의 양으로 한다.

(52) CPC특허분류  
*G03F 7/037* (2013.01)

---

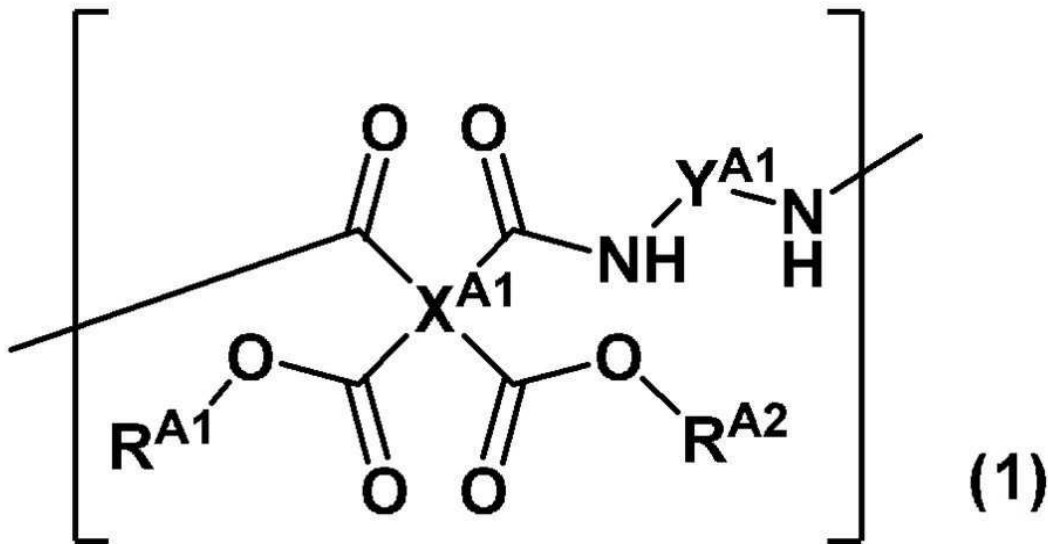
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식(1):

[화 1]



(식(1) 중,  $X^{A1}$ , 및  $Y^{A1}$ 은, 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 유기기이며,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 30 이하의 유기기이며,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 상기 유기기는, C-O 결합을 통해서, 식(1) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자에 결합한다.)

로 나타내는 구성 단위로 이루어지고,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 상기 유기기로서, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 갖고,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 상기 유기기로서, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가져도 되고,

전(全) 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한,

상기 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수의 합계의 비율이 60 몰% 이상이며,

전 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 상기 유기기의 총 몰수에 대한, 상기 불포화기 G1의 몰수의 비율이 10 몰% 이상인, 폴리이미드 수지 전구체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

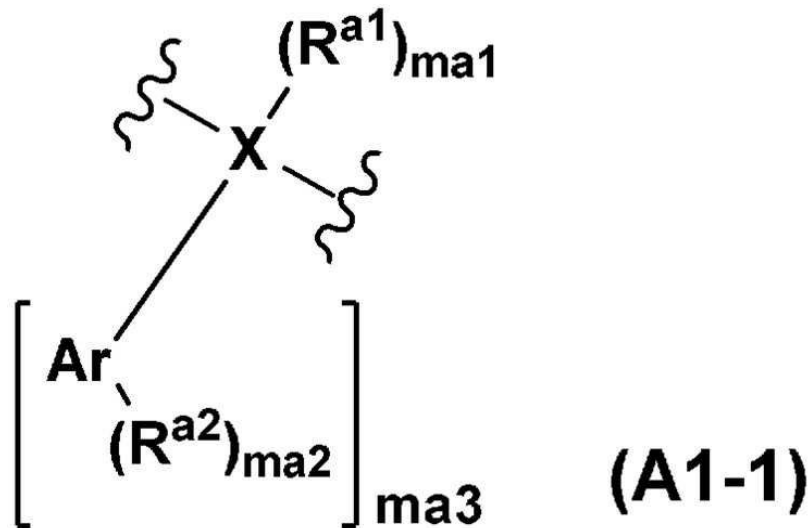
상기 불포화기 G1로서, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖고, 탄소 원자수가 5 이상 30 이하인, 불포화 지방족 탄화수소기를 가지는, 폴리이미드 수지 전구체.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기  $Y^{A1}$ 로서, 하기 식(A1-1):

[화 2]



(식(A1-1) 중, X는, 4가의 유기기이며, R<sup>a1</sup>은, 히드록시기, 카르복시기, 또는 할로젠 원자이며, R<sup>a2</sup>는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 지방족기, 히드록시기, 카르복시기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자이며, Ar은, R<sup>a2</sup>로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 R<sup>a2</sup>로 치환되어 있어도 되는 나프틸기이며, ma1은, 0 이상 10 이하의 정수이며, ma2는, 0 이상 7 이하의 정수이며, ma3은, 1 이상 10 이하의 정수이다.)

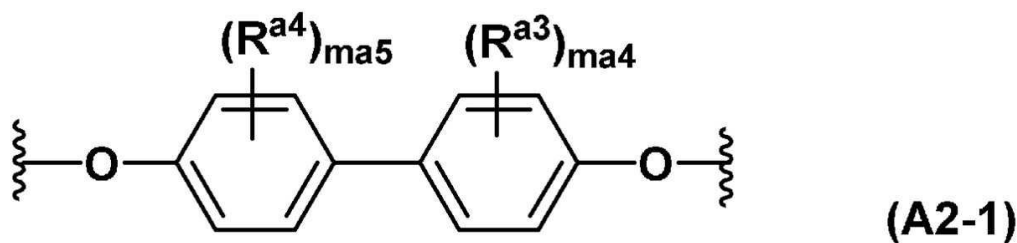
로 나타내는 기를 포함하는, 폴리이미드 수지 전구체.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 Y<sup>A1</sup>로서, 하기 식(A2-1):

[화 3]



(식(A2-1) 중, R<sup>a3</sup> 및 R<sup>a4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이며, ma4 및 ma5는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다.)

로 나타내는 부분 구조를 가지는 2가의 기를 포함하는, 폴리이미드 수지 전구체.

**청구항 5**

중합성 수지(A)와, 광 라디칼 중합 개시제(C)와, 용매(S)를 포함하고, 상기 중합성 수지(A)가, 청구항 1 또는 청구항 2의 상기 폴리이미드 수지 전구체인, 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

기관 상에, 청구항 5의 감광성 수지 조성물을 도포하여, 도포막을 형성하는 것과, 상기 도포막을 위치 선택적으로 노광하는 것과, 노광된 상기 도포막을 현상하는 것을 포함하는, 패턴화된 수지막의 제조 방법.

**청구항 7**

청구항 6의 제조 방법에 의해 제조된 상기 패턴화된 수지막을 가열하는 것에 의해, 상기 폴리이미드 수지 전구체에 유래하는 폴리이미드 수지를 생성시키는 것을 포함하는, 패턴화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 폴리이미드 수지 전구체와, 당해 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물과, 당해 감광성 수지 조성물을 이용하는 패턴화된 수지막, 및 패턴화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 폴리이미드 수지, 및 폴리아미드 수지는, 뛰어난 내열성, 기계적 강도, 및 절연성이나, 저유전율 등의 특성을 가지기 때문에, 여러 가지의 소자나, 다층 배선 기판 등의 전자 기판과 같은 전기·전자 부품에 있어서, 절연재나 보호재로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 근래, 휴대 전화 등의 통신 기기에서는, 고주파수화가 진행되고 있다. 그 때문에, 통신 기기가 가지는 금속 배선을 절연하는 절연부에도 고주파수화에 대한 대응이 요구된다.

[0004] 여기서, 주파수가 높을수록 전송 손실이 증가하고, 전송 손실이 증가하면 전기 신호가 감쇠한다. 따라서, 폴리이미드 수지, 및 폴리아미드 수지 등의 수지에 대해서, 고주파수화에 대한 대응으로서, 추가로 전송 손실을 저감하기 위해서, 고주파수 대역으로의 추가적인 저-유전 정접화와, 추가적인 저-유전율화가 요구된다.

[0005] 상기와 같은 요구로부터, 고주파수 대역에 있어서 양호한 유전 특성을 나타내는 수지막을 형성할 수 있는 조성물로서, 4,4'-비스(4-아미노페녹시) 비페닐에 유래하는 4,4'-디옥시비페닐 골격을 가지는 구성 단위를 가지는 특성의 구조의 방향족 폴리아미드 수지와, 광 중합 개시제를 포함하는 감광성 수지 조성물(특허문헌 1, 실시예를 참조.)이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2019/044874호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 특허문헌 1에 기재되는 감광성 수지 조성물을 이용하는 경우, 어느 정도 유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지막을 형성할 수 있다. 한편으로, 특허문헌 1에 기재되는 감광성 수지 조성물에 대해서, 포토리소그래피 특성에 대하여 새로운 개량이 요구되는 것이다.

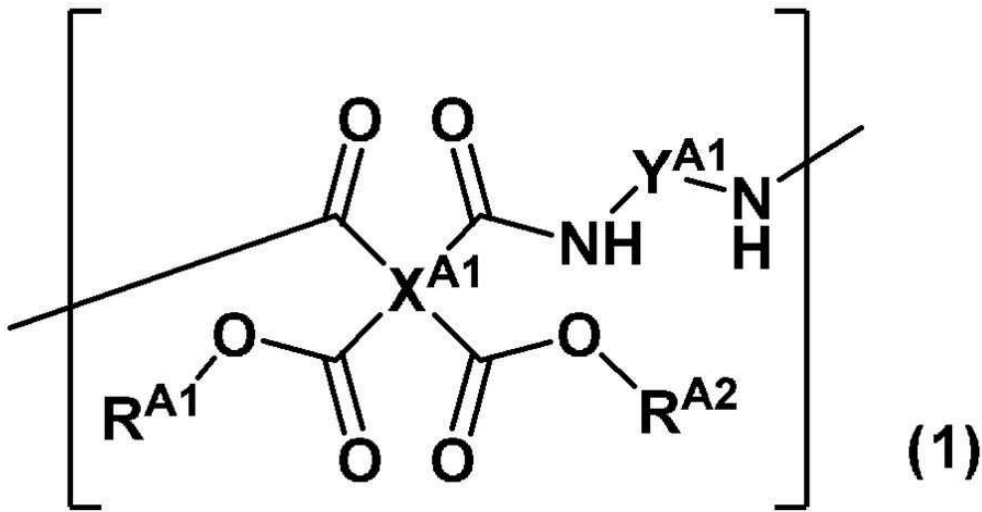
[0008] 본 발명은, 상기의 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하여, 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여하는 폴리이미드 수지 전구체와, 당해 폴리이미드 수지 전구체를 중합성 수지(A)로서 포함하는 감광성 수지 조성물과, 당해 감광성 수지 조성물을 이용하는 패턴화된 수지막, 및 패턴화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명자들은, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자 수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 측쇄에 갖고, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 측쇄에 가져도 되는 폴리이미드 수지 전구체에 있어서, 측쇄에 있어서의, 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수를, 각각 소정의 범위 내의 양으로 함으로써 상기의 과제를 해결할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 보다 구체적으로는, 본 발명은 이하의 것을 제공한다.

[0010] 본 발명의 제1의 태양은, 하기 식(1):

화학식 1



[0011]

[0012] (식(1) 중,  $X^{A1}$ , 및  $Y^{A1}$ 은, 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 유기기이며,

[0013]  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 30 이하의 유기기이며,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기는, C-O 결합을 통해서, 식(1) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자에 결합한다.)

[0014] 로 나타내는 구성 단위로 이루어지고,

[0015]  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 갖고,

[0016]  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가져도 되고,

[0017] 전(全) 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 상기 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수의 합계의 비율이 60 몰% 이상이며,

[0018] 전 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수의 비율이 10 몰% 이상인, 폴리이미드 수지 전구체이다.

[0019] 본 발명의 제2의 태양은, 중합성 수지(A)와, 광 라디칼 중합 개시제(C)와, 용제(S)를 포함하고, 중합성 수지(A)가, 제1의 태양에 따른 폴리이미드 수지 전구체인, 감광성 수지 조성물이다.

[0020] 본 발명의 제3의 태양은, 기관 상에, 제2의 태양에 따른 감광성 수지 조성물을 도포하여, 도포막을 형성하는 것과, 도포막을 위치 선택적으로 노광하는 것과, 노광된 도포막을 현상하는 것을 포함하는, 패터화된 수지막의 제조 방법이다.

[0021] 본 발명의 제4의 태양은, 제3의 태양에 따른 제조 방법에 의해 제조된 패터화된 수지막을 가열하는 것에 의해, 폴리이미드 수지 전구체에 유래하는 폴리이미드 수지를 생성시키는 것을 포함하는, 패터화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 의하면, 유전 정점이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하여, 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여하는 폴리이미드 수지 전구체와, 당해 폴리이미드 수지 전구체를 중합성 수지(A)로서 포함하는 감광성 수지 조성물과, 당해 감광성 수지 조성물을 이용하는 패터화된 수지막, 및 패터화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

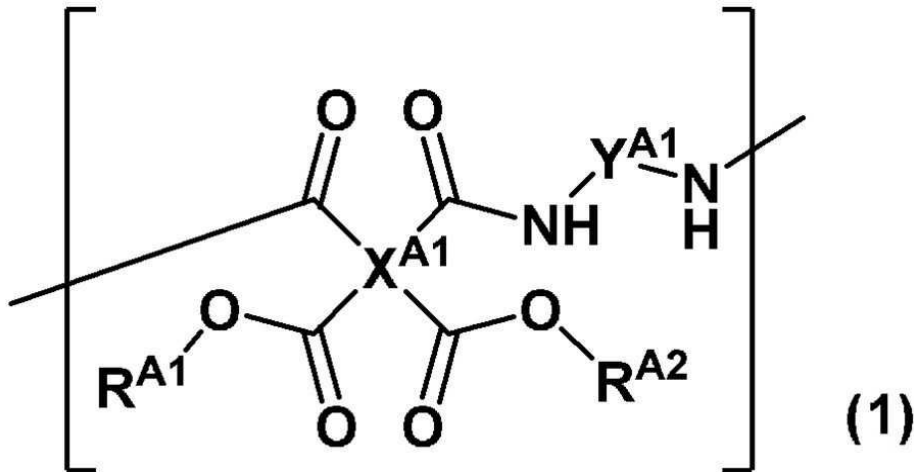
[0023]

《폴리이미드 수지 전구체》

[0024]

폴리이미드 수지 전구체는, 하기 식(1)로 나타내는 구성 단위로 이루어진다.

**화학식 2**



[0025]

[0026]

식(1) 중, X<sup>A1</sup>, 및 Y<sup>A1</sup>은, 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 유기기이다. R<sup>A1</sup>, 및 R<sup>A2</sup>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 30 이하의 유기기이다. R<sup>A1</sup>, 및 R<sup>A2</sup>로서의 유기기는, C-O 결합을 통해서, 식(1) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자에 결합한다.

[0027]

폴리이미드 수지 전구체는, R<sup>A1</sup>, 및 R<sup>A2</sup>로서의 유기기로서, 불포화기 G1을 갖고, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가져도 된다.

[0028]

불포화기 G1은, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 유기기이다.

[0029]

폴리이미드 수지 전구체에 있어서, 전 구성 단위 중의, R<sup>A1</sup>, 및 R<sup>A2</sup>로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수의 합계의 비율이, 60 몰% 이상이다.

[0030]

폴리이미드 수지 전구체에 있어서, 전 구성 단위 중의, R<sup>A1</sup>, 및 R<sup>A2</sup>로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수의 비율이, 10 몰% 이상이다.

[0031]

상기의 폴리이미드 수지 전구체는, 유전 정점이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하여, 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여한다.

[0032]

폴리이미드 수지 전구체는, 전형적으로는, 디아민 화합물과, 테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응물인 디카르복시산과의 중합체이다.

[0033]

다만, 디아민 화합물, 디카르복시산, 테트라카르복시산 2무수물, 및 알코올류에 대해서, 폴리이미드 수지 전구체가 상기의 소정의 요건을 만족시키도록 선택된다.

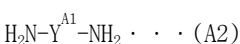
[0034]

[디아민 화합물]

[0035]

디아민 화합물은, 이하의 식(A2)로 나타낸다.

[0036]

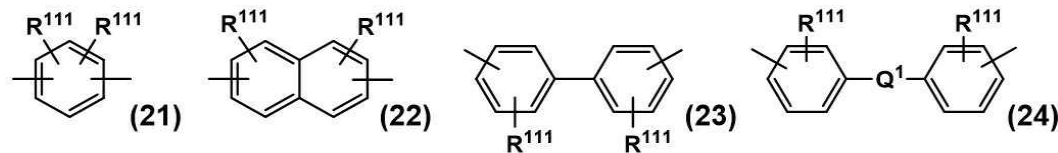


[0037]

(식(A2) 중, Y<sup>A1</sup>은 2가의 유기기를 나타낸다.)

- [0038]  $Y^{A1}$ 은 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 2가의 유기기이다.  $Y^{A1}$ 은, 2개의 아미노기 외에, 1 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0039] 치환기의 적합한 예로서는, 불소 원자, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알콕시기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 불소화 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 불소화 알콕시기, 카르복시기, 또는 히드록시기가 바람직하다.
- [0040] 치환기가 불소화 알킬기 또는 불소화 알콕시기인 경우, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알콕시기인 것이 바람직하다.
- [0041]  $Y^{A1}$ 로서의 유기기의 탄소 원자수의 하한치는 4가 바람직하고, 6이 보다 바람직하고, 상한치는 40이며, 30이 보다 바람직하다.
- [0042]  $Y^{A1}$ 은, 지방족기이어도 되지만, 1 이상의 방향환을 포함하는 유기기인 것이 바람직하다.
- [0043]  $Y^{A1}$ 이 1 이상의 방향환을 포함하는 유기기인 경우, 당해 유기기는, 1의 방향족기 그 자체이어도 되고, 2 이상의 방향족기가, 지방족 탄화수소기 및 할로젠화 지방족 탄화수소기나, 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 결합을 통해서 결합된 기이어도 된다.  $Y^{A1}$ 에 포함되는, 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 결합으로서, -CONH-, -NH-, -N=N-, -CH=N-, -COO-, -O-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, 및 -S-S- 등을 들 수 있고, -COO-, -O-, -CO-, 및 -S-가 바람직하다.
- [0044] 아미노기와 결합하는  $Y^{A1}$  중의 방향환은 벤젠환인 것이 바람직하다.  $Y^{A1}$  중의 아미노기와 결합하는 환이 2 이상의 환을 포함하는 축합환인 경우, 당해 축합환 중의 아미노기와 결합하는 환은 벤젠환인 것이 바람직하다.
- [0045] 또한,  $Y^{A1}$ 에 포함되는 방향환은, 방향족 복소환이어도 된다.
- [0046]  $Y^{A1}$ 이 방향족환을 포함하는 유기기인 경우, 폴리이미드 수지 전구체(A)를 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지의 전기(電氣) 특성과 기계 특성의 향상의 점으로부터, 당해 유기기는 하기 식(21)~(24)로 나타내는 기 중 적어도 1종인 것이 바람직하다.

### 화학식 3



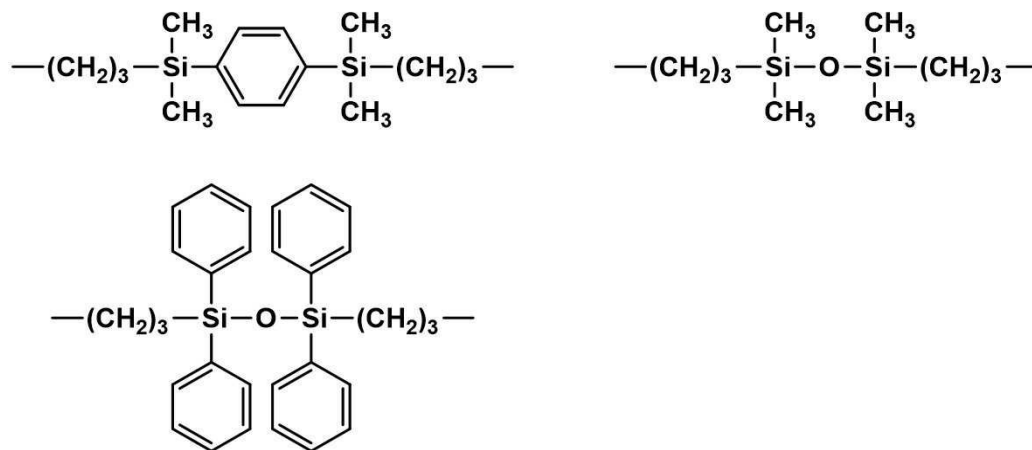
- [0047]
- [0048] (21)~(24) 중,  $R^{111}$ 은, 수소 원자, 불소 원자, 카르복시기, 설폰산기, 히드록시기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 및 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 할로젠화 알킬기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다. 식(24) 중,  $Q^1$ 은, 9,9'-플루오렌일리덴기, 또는, 식: -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COO-, -OCO-, -O-, -CO-, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-O-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -O-CH<sub>2</sub>-O-, 및 -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O-로 나타내는 기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종을 나타낸다.
- [0049]  $Q^1$ 의 예시에 있어서의 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-는, 페닐렌기이고, m-페닐렌기, 및 p-페닐렌기가 바람직하고, p-페닐렌기가 보다 바람직하다. 또한, -C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>-은, 나프탈렌디일기이고, 나프탈렌-1,2-디일기, 나프탈렌-1,4-디일기, 나프탈렌-2,3-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 및 나프탈렌-2,7-디일기가 바람직하고, 나프탈렌-1,4-디일기, 및 나프탈렌-2,6-디일기가 보다 바람직하다.
- [0050]  $Q^1$ 의 예시에 있어서의 n은, 1 이상의 정수이며, 1 이상 20 이하의 정수가 바람직하고, 1 이상 12 이하의 정수가



노-4-히드록시페닐]플루오렌, 9,9-비스[N-(4-아미노벤조일)-3-아미노-4-히드록시페닐]플루오렌, 2,7-디아미노플루오렌, 2-(4-아미노페닐)-5-아미노벤즈옥사졸, 2-(3-아미노페닐)-5-아미노벤즈옥사졸, 2-(4-아미노페닐)-6-아미노벤즈옥사졸, 2-(3-아미노페닐)-6-아미노벤즈옥사졸, 1,4-비스(5-아미노-2-벤즈옥사졸일) 벤젠, 1,4-비스(6-아미노-2-벤즈옥사졸일) 벤젠, 1,3-비스(5-아미노-2-벤즈옥사졸일) 벤젠, 1,3-비스(6-아미노-2-벤즈옥사졸일) 벤젠, 2,6-비스(4-아미노페닐) 벤조비스옥사졸, 2,6-비스(3-아미노페닐) 벤조비스옥사졸, 비스[(3-아미노페닐)-5-벤즈옥사졸일], 비스[(4-아미노페닐)-5-벤즈옥사졸일], 비스[(3-아미노페닐)-6-벤즈옥사졸일], 비스[(4-아미노페닐)-6-벤즈옥사졸일], N,N'-비스(3-아미노벤조일)-2,5-디아미노-1,4-디히드록시벤젠, N,N'-비스(4-아미노벤조일)-2,5-디아미노-1,4-디히드록시벤젠, N,N'-비스(4-아미노벤조일)-4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, N,N'-비스(3-아미노벤조일)-3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, N,N'-비스(4-아미노벤조일)-3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 3,4'-디아미노디페닐설피드, 4,4'-디아미노디페닐설피드, 4,4'-[1,4-페닐렌 비스(1-메틸에탄-1,1-디일)]디아닐린, 3,5-디아미노벤조산, 3,4-디아미노벤조산, 4-아미노벤조산-4-아미노페닐 에스테르, 1,3-비스(4-아닐리노) 테트라메틸디실록산, 1,4-비스(3-아미노프로필디메틸실릴) 벤젠, 오르소-트리딘 설피드 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 전기 특성과 기계 특성 향상의 점으로부터, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 3,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 및 3,3'-비스(4-아미노페녹시)비페닐이 바람직하다.

[0057] 또한, Y<sup>Al</sup>로서는,쇄상의 지방족기 및/또는 방향족환을 가지고 있어도 되는 규소 원자 함유기를 채용할 수 있다. 이러한 규소 원자 함유기로서는, 전형적으로는, 이하에 나타내는 기를 이용할 수 있다.

**화합식 5**



[0058]

[0059] 양 말단에 아미노기를 갖고, 또한 규소 원자 함유기를 가지는 화합물의 구체예로서는, 양 말단 아미노 변성 메틸페닐 실리콘(예를 들면, 신에즈 카가쿠사 제의, X-22-1660B-3(수평균 분자량 4,400 정도) 및 X-22-9409(수평균 분자량 1,300 정도)), 양 말단 아미노 변성 디메틸 실리콘(예를 들면, 신에즈 카가쿠사 제의, X-22-161A(수평균 분자량 1,600 정도), X-22-161B(수평균 분자량 3,000 정도) 및 KF 8012(수평균 분자량 4,400 정도); 토레이 다우코닝 제의 BY 16-835U(수평균 분자량 900 정도); 및 JNC사 제의 사일라플레인 FM 3311(수평균 분자량 1,000 정도)) 등을 들 수 있다.

[0060] 또한, 식(A2)로 나타내는 디아민 화합물로서, 옥시알킬렌기를 가지는 디아민도 바람직하게 사용할 수 있다. 옥시알킬렌기의 바람직한 예로서는, 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기(-C(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)-O-, 또는 -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-)를 들 수 있다.

[0061] 옥시알킬렌기를 가지는 디아민은, 2종 이상의 옥시알킬렌기를 조합하여 포함하고 있어도 된다. 옥시알킬렌기를 가지는 디아민이, 2종 이상의 옥시알킬렌기를 포함하는 경우, 2종 이상의 옥시알킬렌기는 블록적으로 디아민에 포함되어도 되고, 랜덤적으로 디아민에 포함되어도 된다.

[0062] 옥시알킬렌기를 가지는 디아민은, 환식기를 포함하지 않는 것이 바람직하고, 방향족기를 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.

[0063] 옥시알킬렌기를 가지는 디아민의 구체예로서는, 각각 HUNTSUMAN사 제의, 제파민(등록상표) KH-511, 제파민(등록

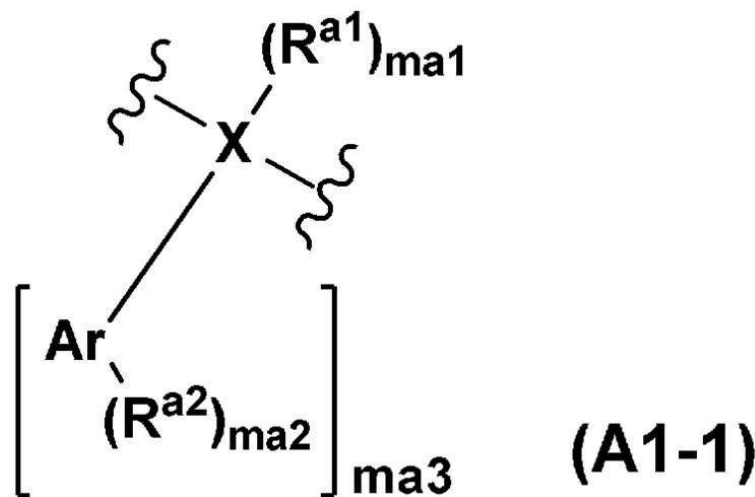
상표) ED-600, 제과민(등록상표) ED-900, 제과민(등록상표) ED-2003, 제과민(등록상표) EDR-148, 제과민(등록상표) EDR-176, 제과민(등록상표) D-200, 제과민(등록상표) D-400, 제과민(등록상표) D-2000, 및 제과민(등록상표) D-4000, 및 1-(2-(2-(2-아미노프로폭시) 에톡시) 프로폭시) 프로판-2-아민, 및 1-(1-(1-(2-아미노프로폭시) 프로판-2-일) 옥시) 프로판-2-아민 등을 들 수 있다.

[0064] 폴리이미드 수지 전구체의 유기 용매에 대한 용해성이나, 폴리이미드 수지 전구체를 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지의 고주파수 대역에서의 유전 특성이 뛰어난 것으로부터, 디아민 화합물은, 식(A2)로 나타내고, 또한,  $Y^{A1}$ 이, 하기의 식(A1-1)로 나타내는 기인 디아민 화합물(A-1), 식(A2)로 나타내고, 또한,  $Y^{A1}$ 이, 후술하는 식(A2-1)로 나타내는 부분 구조를 갖고, 디아민 화합물(A-1)에 해당하지 않는 디아민 화합물(A-2), 후술하는 식(A3)으로 나타내는 부분 구조를 갖고, 디아민 화합물(A-1), 및 디아민 화합물(A-2)에 해당하지 않는 디아민 화합물(A-3), 및 다이머 디아민 화합물(A-4)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 이들 중에서는, 디아민 화합물(A-1), 및 디아민 화합물(A-2)가 바람직하다.

[0065] (디아민 화합물(A-1))

[0066] 디아민 화합물(A-1)은, 식(A2)로 나타내고, 또한,  $Y^{A1}$ 이, 하기 식(A1-1)로 나타내는 기인 디아민 화합물이다.

**화학식 6**



[0067] 식(A1-1) 중, X는, 탄소 원자수 1 이상 100 이하의 유기기이다.  $R^{a1}$ 은, 히드록시기, 카르복시기, 또는 할로겐 원자이다.  $R^{a2}$ 는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 지방족기, 히드록시기, 카르복시기, 설펜산기, 또는 할로겐 원자이다. Ar은,  $R^{a2}$ 로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는  $R^{a2}$ 로 치환되어 있어도 되는 나프틸기이다.  $ma1$ 은, 0 이상 10 이하의 정수이다.  $ma2$ 는, 0 이상 7 이하의 정수이다.  $ma3$ 은, 1 이상 10 이하의 정수이다.

[0069] 식(A1-1)에 있어서, Ar는,  $R^{a2}$ 로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는  $R^{a2}$ 로 치환되어 있어도 되는 나프틸기이다. Ar는, 페닐기, 또는 나프틸기인 것이 바람직하다. 즉, 식(A1-1)에 있어서,  $ma2$ 는, 0인 것이 바람직하다.

[0070] 식(A1-1)에 있어서,  $R^{a2}$ 는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 지방족기, 히드록시기, 카르복시기, 설펜산기, 또는 할로겐 원자이다.  $R^{a2}$ 로서의 유기기는, O, N, S, P, B, Si, 할로겐 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.

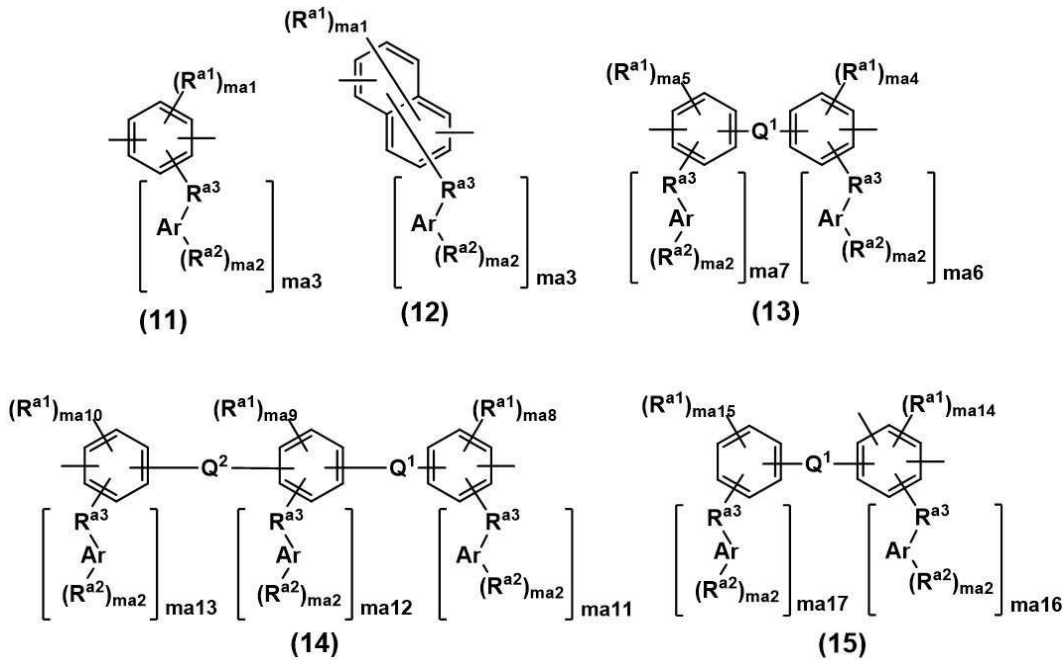
[0071]  $R^{a2}$ 로서의 지방족기의 탄소 원자수는, 1 이상 12 이하가 바람직하고, 1 이상 6 이하가 보다 바람직하다.

[0072]  $R^{a2}$ 로서의 지방족기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, 2-에틸헥실기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, 및 n-이

코실기 등의 쇠상 알킬기; 비닐기, 1-프로페닐기, 2-n-프로페닐기(알릴기), 1-n-부테닐기, 2-n-부테닐기, 및 3-n-부테닐기 등의 쇠상 알케닐기; 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 및 시클로헵틸기 등의 시클로알킬기; 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 브로모메틸기, 디브로모메틸기, 트리브로모메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 펜타플루오로에틸기, 헵타플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기, 퍼플루오로헵틸기, 퍼플루오로옥틸기, 퍼플루오로노닐기, 및 퍼플루오로데실기 등의 할로젠화 쇠상 알킬기; 2-클로로시클로헥실기, 3-클로로시클로헥실기, 4-클로로시클로헥실기, 2,4-디클로로시클로헥실기, 2-브로모시클로헥실기, 3-브로모시클로헥실기, 및 4-브로모시클로헥실기 등의 할로젠화 시클로알킬기; 히드록시메틸기, 2-히드록시에틸기, 3-히드록시-n-프로필기, 및 4-히드록시-n-부틸기 등의 히드록시쇠상 알킬기; 2-히드록시시클로헥실기, 3-히드록시시클로헥실기, 및 4-히드록시시클로헥실기 등의 히드록시시클로알킬기; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, tert-부틸옥시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기, n-헵틸옥시기, n-옥틸옥시기, 2-에틸헥실옥시기, n-노닐옥시기, n-데실옥시기, n-운데실옥시기, n-트리데실옥시기, n-테트라데실옥시기, n-펜타데실옥시기, n-헥사데실옥시기, n-헵타데실옥시기, n-옥타데실옥시기, n-노나데실옥시기, 및 n-이코실옥시기 등의 쇠상 알콕시기; 비닐옥시기, 1-프로페닐옥시기, 2-n-프로페닐옥시기(알릴옥시기), 1-n-부테닐옥시기, 2-n-부테닐옥시기, 및 3-n-부테닐옥시기 등의 쇠상 알케닐옥시기; 메톡시메틸기, 에톡시메틸기, n-프로폭시메틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 2-n-프로폭시에틸기, 3-메톡시-n-프로필기, 3-에톡시-n-프로필기, 3-n-프로폭시-n-프로필기, 4-메톡시-n-부틸기, 4-에톡시-n-부틸기, 및 4-n-프로폭시 n-부틸기 등의 알콕시알킬기; 메톡시메톡시기, 에톡시메톡시기, n-프로폭시메톡시기, 2-메톡시에톡시기, 2-에톡시에톡시기, 2-n-프로폭시에톡시기, 3-메톡시-n-프로폭시기, 3-에톡시-n-프로폭시기, 3-n-프로폭시-n-프로폭시기, 4-메톡시-n-부틸옥시기, 4-에톡시-n-부틸옥시기, 및 4-n-프로폭시-n-부틸옥시기 등의 알콕시알콕시기; 포르밀기, 아세틸기, 프로피오닐기, 부타노일기, 펜타노일기, 헥사노일기, 헵타노일기, 옥타노일기, 노나노일기, 및 데카노일기 등의 지방족 아실기; 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, n-프로폭시카르보닐기, n-부틸옥시카르보닐기, n-펜틸옥시카르보닐기, n-헥실카르보닐기, n-헵틸옥시카르보닐기, n-옥틸옥시카르보닐기, n-노닐옥시카르보닐기, 및 n-데실옥시카르보닐기 등의 쇠상 알킬옥시카르보닐기; 포르밀옥시기, 아세틸옥시기, 프로피오닐옥시기, 부타노일옥시기, 펜타노일옥시기, 헥사노일옥시기, 헵타노일옥시기, 옥타노일옥시기, 노나노일옥시기, 및 데카노일옥시기 등의 지방족 아실옥시기이다.

- [0073] 식(A1-1)에 있어서,  $ma_3$ 은 1 이상 10 이하의 정수이다.  $ma_3$ 의 값은, 1 이상 10 이하이면 특별히 한정되지 않고, X의 구조에 따라 적절히 선택된다.  $ma_3$ 의 값은, 1 이상 4 이하가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0074] 식(A1-1)에 있어서, X는, 탄소 원자수 1 이상 100 이하의 유기기이다. X로서의 유기기의 탄소 원자수는, 2 이상 80 이하가 바람직하고, 6 이상 50 이하가 보다 바람직하다. X로서의 유기기는, O, N, S, P, B, Si, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 덧붙여, 식(A1-1)로 나타내는 화합물에 있어서, 2개의 아미노기는, 각각 X로서의 유기기 중의 탄소 원자에 결합한다.
- [0075] X로서의 유기기로서는, 지방족기이어도 되고, 방향족기이어도 되고, 지방족기와 방향족기의 조합이어도 된다. X로서의 유기기는, 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 결합을 통해서 결합된 기이어도 된다. X로서의 유기기에 포함되는, 산소 원자, 황 원자, 및 질소 원자 등의 헤테로 원자를 포함하는 결합 으로서는, -CONH-, -NH-, -N=N-, -CH=N-, -COO-, -O-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, 및 -S-S- 등을 들 수 있고, -O-, -CO-, 및 -S-가 바람직하다.
- [0076] X로서의 유기기가, 지방족기인 경우, 당해 지방족기는, 포화 지방족기이어도 불포화 지방족기이어도 된다. X로서의 유기기가 지방족기인 경우, 당해 지방족기는, 지방족 탄화수소기인 것이 바람직하다. X로서의 유기기가 지방족기인 경우, 당해 지방족기는, 쇠상이어도, 환상이어도, 쇠상의 지방족기와 환상의 지방족기의 조합이어도 된다. 쇠상의 지방족기는, 분기를 가지고 있어도 된다.
- [0077] X로서의 유기기가 지방족기인 경우, 당해 지방족기로서는 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 알킬렌기로부터 ( $ma_1+ma_3+2$ )개의 수소 원자를 제외한 기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 16 이하의 알킬렌기로부터 ( $ma_1+ma_3+2$ )개의 수소 원자를 제외한 기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 이상 12 이하의 알킬렌기로부터 ( $ma_1+ma_3+2$ )개의 수소 원자를 제외한 기가 더욱 바람직하다.
- [0078] X로서의 유기기가, 방향족기를 포함하는 기인 경우, 식(A1-1) 중의 X, Ar, R<sup>a1</sup>, 및 R<sup>a2</sup>로 구성되는 기로서는 하기의 식(11)~식(15)로 나타내는 기를 들 수 있다.

화학식 7



[0079]

[0080]

식(11)~식(15)에 있어서, Ar, R<sup>a1</sup>, R<sup>a2</sup>, ma1, ma2, 및 ma3은 식(A1-1) 중의 이들과 같다. 식(13)에 있어서, ma4, 및 ma5는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. ma6, 및 ma7은, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. ma6 및 ma7의 합은, 1 이상 8 이하이다. 식(14)에 있어서, ma8, ma9, 및 ma10는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. ma8, ma9, 및 ma10의 합은, 0 이상 10 이하이다. ma11, ma12, 및 ma13은, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. ma11, ma12, 및 ma13의 합은, 1 이상 10 이하이다. 식(15)에 있어서, ma14는, 0 이상 3 이하의 정수이다. ma15는, 0 이상 5 이하의 정수이다. ma14, 및 ma15의 합은, 0 이상 8 이하이다. ma16은, 0 이상 3 이하의 정수이다. ma17은, 0 이상 5 이하의 정수이다. ma16, 및 ma17의 합은, 1 이상 8 이하이다.

[0081]

식(11)에 있어서, ma1은 0이 바람직하다. ma2는 0이 바람직하다. ma3은 1 또는 2가 바람직하다.

[0082]

식(12)에 있어서, ma1은 0이 바람직하다. ma2는 0이 바람직하다. ma3은 1 또는 2가 바람직하다.

[0083]

식(13)에 있어서, ma2는 0이 바람직하다. ma4 및 ma5는, 각각 0이 바람직하다. ma6 및 ma7은, 각각 0, 1, 또는 2가 바람직하다. ma6 및 ma7의 합은 1 이상이며, 4 이하가 바람직하다.

[0084]

식(14)에 있어서, ma2는 0이 바람직하다. ma8, ma9, 및 ma10은, 각각 0이 바람직하다. ma11, ma12, 및 ma13은, 각각 0, 1, 또는 2가 바람직하다. ma11, ma12, 및 ma13의 합은 1 이상이며, 6 이하가 바람직하다.

[0085]

식(15)에 있어서, ma2는 0이 바람직하다. ma14 및 ma15는, 각각 0이 바람직하다. ma16 및 ma17은 각각 0, 1, 또는 2가 바람직하다. ma16 및 ma17의 합은, 1 이상이며, 4 이하가 바람직하다.

[0086]

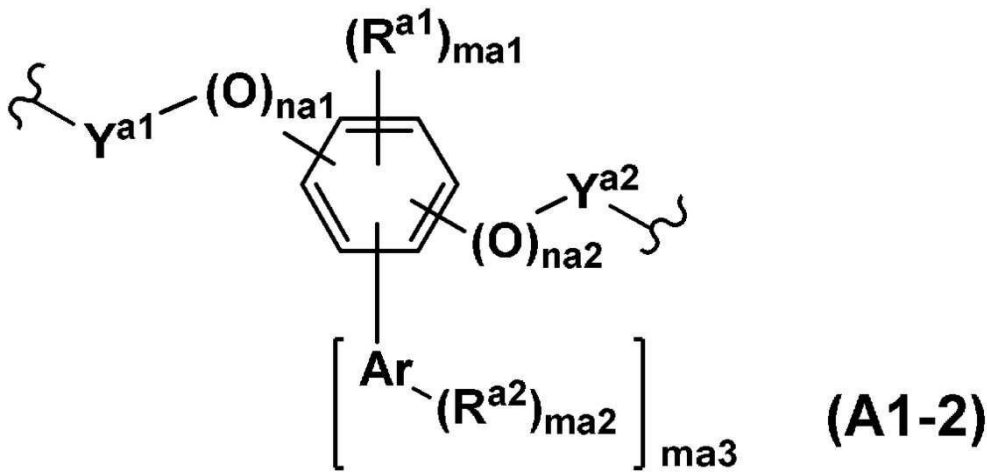
식(11)~식(15)에 있어서, R<sup>a3</sup>은, 단결합, 또는 2가의 연결기이다. 다만, 2가의 연결기는 방향족기를 포함하는 기는 아니다. 2가의 연결기로서는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, -CONH-, -NH-, -N=N-, -CH=N-, -COO-, -O-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, 및 -S-S-, 및 이들의 기로부터 선택되는 2종 이상을 조합한 기 등을 들 수 있다. 연결기의 탄소 원자수는 1 이상 20 이하가 바람직하고, 1 이상 12 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 6 이하가 더욱 바람직하다. 연결기로서의 지방족 탄화수소기는, 1 이상의 불포화 결합을 가져도 되고, 분기를 가져도 되고, 환 구조를 포함하고 있어도 된다. 연결기로서의 지방족 탄화수소기의 구체예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기(에틸렌기), 에탄-1,1-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라

데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 헥사데칸-1,16-디일기, 헵타데칸-1,17-디일기, 옥타데칸-1,18-디일기, 노나데칸-1,19-디일기, 이코산-1,20-디일기, 에텐-1,2-디일기(비닐렌기), 프로펜-1,3-디일기, 에틴-1,2-디일기, 및 프로핀-1,3-디일기 등을 들 수 있다.

[0087] 연결기의 적합한 예로서는, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬렌기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알케닐렌기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알키닐렌기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬렌옥시기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알케닐렌옥시기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알키닐렌옥시기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬렌티오기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알케닐렌티오기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알키닐렌티오기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬렌 아미노기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알케닐렌 아미노기, 탄소 원자수 2 이상 6 이하의 알키닐렌 아미노기, -CONH-, -NH-, -COO-, -O-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -OCONH-, 및 -OCO- 등을 들 수 있다.

[0088] 폴리이미드 수지 전구체를 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지가 낮은 유전 정점과, 양호한 기계적 성질을 나타내는 점으로부터, 식(A1-1)로 나타내는 2가의 기 중에서는, 하기 식(A1-2)로 나타내는 2가의 기가 바람직하다.

**화학식 8**



[0089]

[0090] 식(A1-2) 중, R<sup>a1</sup>, R<sup>a2</sup>, Ar, ma1, ma2, 및 ma3은, 식(A1-1) 중의 이들과 같다. Y<sup>a1</sup>은, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 유기기, 또는 단결합이다. Y<sup>a2</sup>는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 유기기이다. na1은 0 또는 1이다. na2는 0 또는 1이다. na1이 1인 경우, Y<sup>a1</sup>은, 단결합이 아니다.

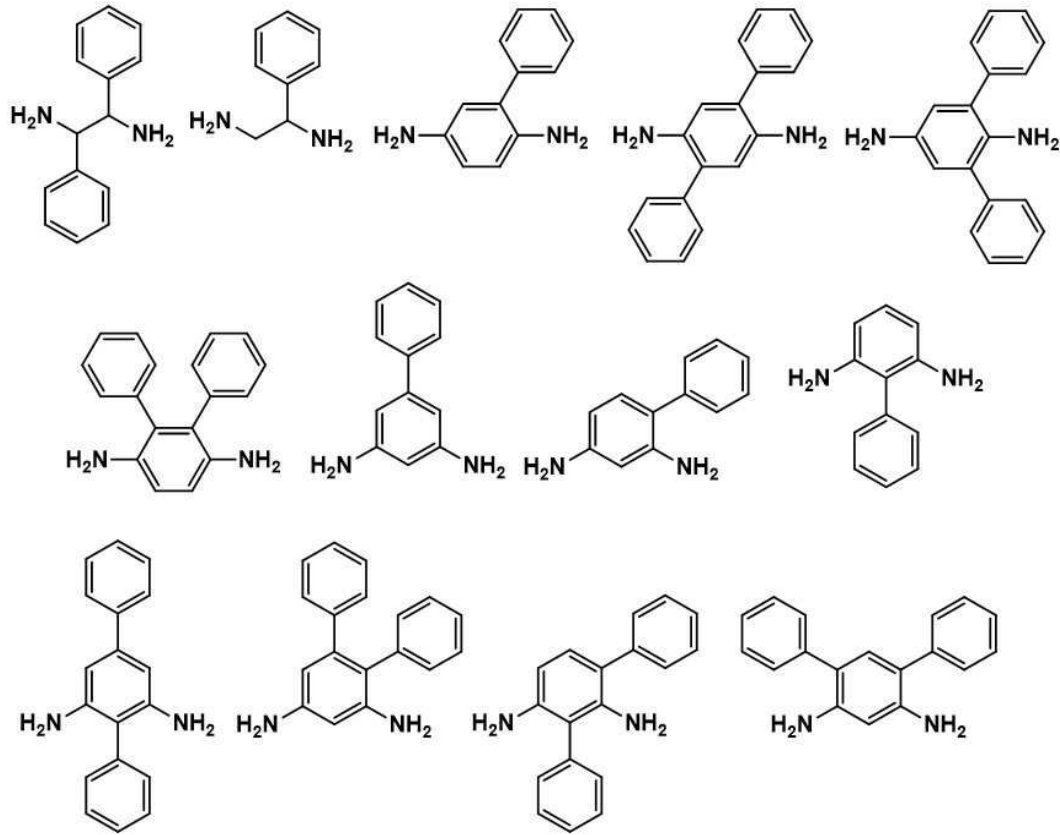
[0091] 식(A1-2) 중, Y<sup>a1</sup>로서의 유기기는, O, N, S, P, B, Si, 및 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. Y<sup>a1</sup>로서의 유기기는, 탄화수소기인 것이 바람직하다. Y<sup>a1</sup>로서의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기이어도, 방향족 탄화수소기이어도, 지방족 탄화수소기와 방향족 탄화수소기의 조합하여 있어도 된다. Y<sup>a1</sup>로서의 탄화수소기로서는, 방향족 탄화수소기가 바람직하고, 페닐렌기, 및 나프탈렌디일기가 보다 바람직하다. Y<sup>a1</sup>로서의 방향족 탄화수소기의 적합한 구체예로서는, p-페닐렌기, m-페닐렌기, o-페닐렌기, 나프탈렌-1,4-디일기, 나프탈렌-1,2-디일기, 나프탈렌-1,3-디일기, 나프탈렌-1,5-디일기, 나프탈렌-1,6-디일기, 나프탈렌-1, 7-디일기, 나프탈렌-1,8-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 나프탈렌-2,7-디일기, 및 나프탈렌-2,3-디일기를 들 수 있다. 이들 방향족 탄화수소기 중에서는, p-페닐렌기, 및 m-페닐렌기가 바람직하고, p-페닐렌기가 보다 바람직하다.

[0092] 식(A1-2)에 있어서, na2가 1인 것이 바람직하고, na1 및 na2가 모두 1이며, Y<sup>a1</sup>이 유기기인 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 에테르 결합의 입체적인 자유도의 높이에 기인하여, 식(A1-2)로 나타내는 2가의 기를 가지는 디아민 화합물(A-1)에 유래하는 구성 단위가 양호하게 패킹되기 쉬워, 기계 특성, 열적 특성, 전기 특성 등이 뛰어난 폴리이미드 수지를 부여하는 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉽다고 생각할 수 있다.

[0093] 식(A1-2)에 있어서, ma1은 0이 바람직하다. ma2는 0이 바람직하다. ma3은, 1 또는 2가 바람직하다.

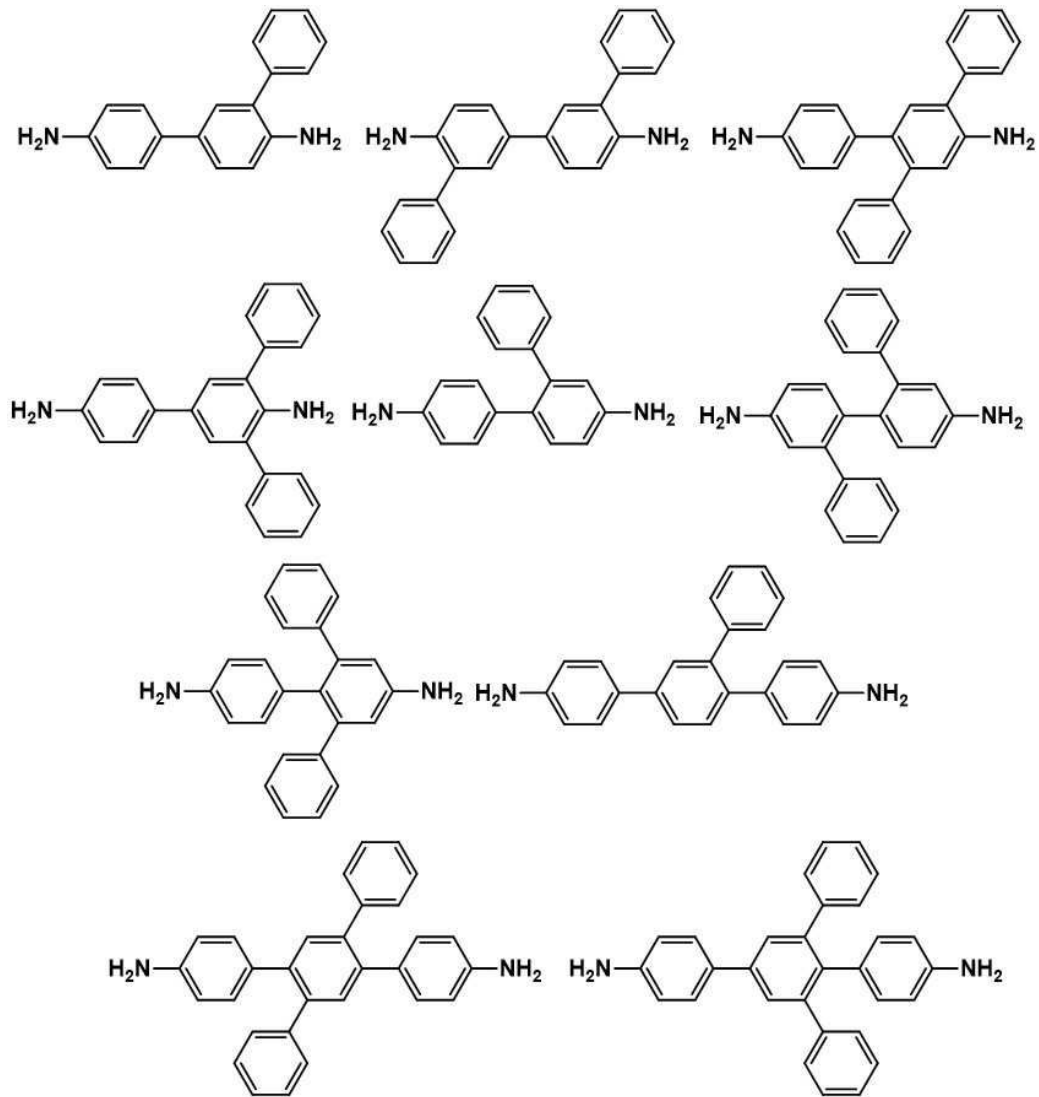
[0094] 이상 설명한 디아민 화합물(A-1)의 구체예로서는, 하기의 화합물을 들 수 있다.

화학식 9



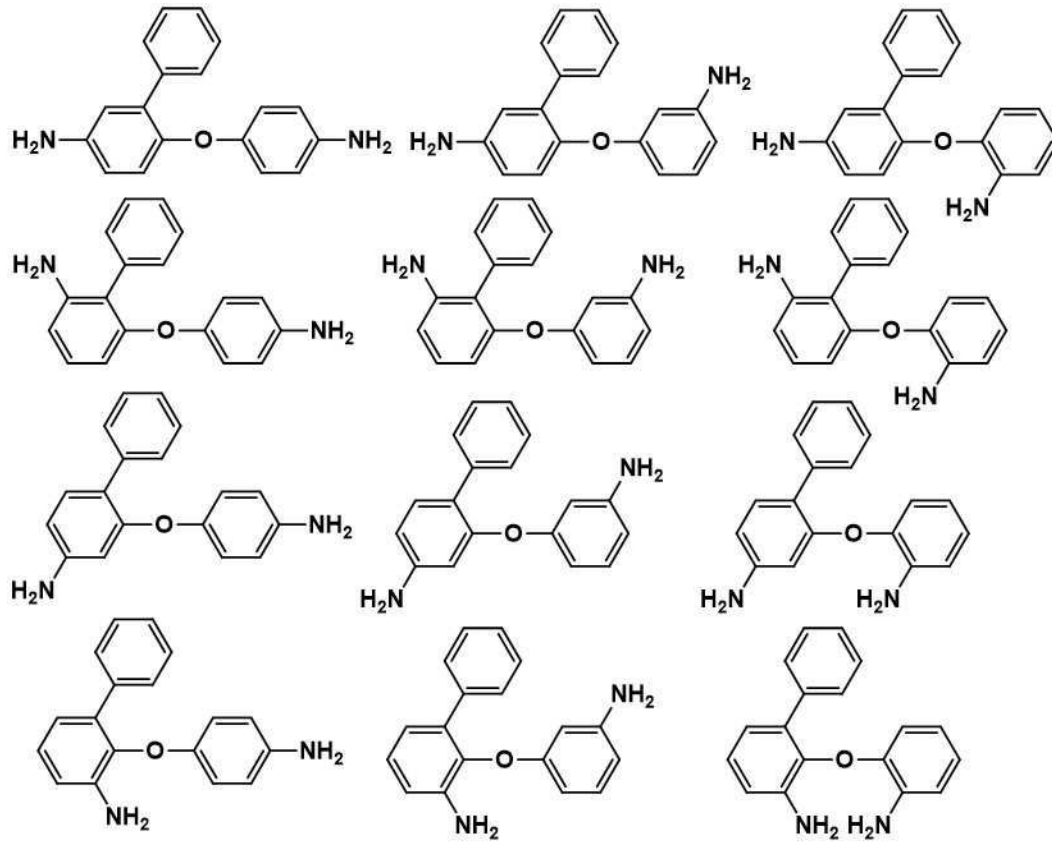
[0095]

화학식 10



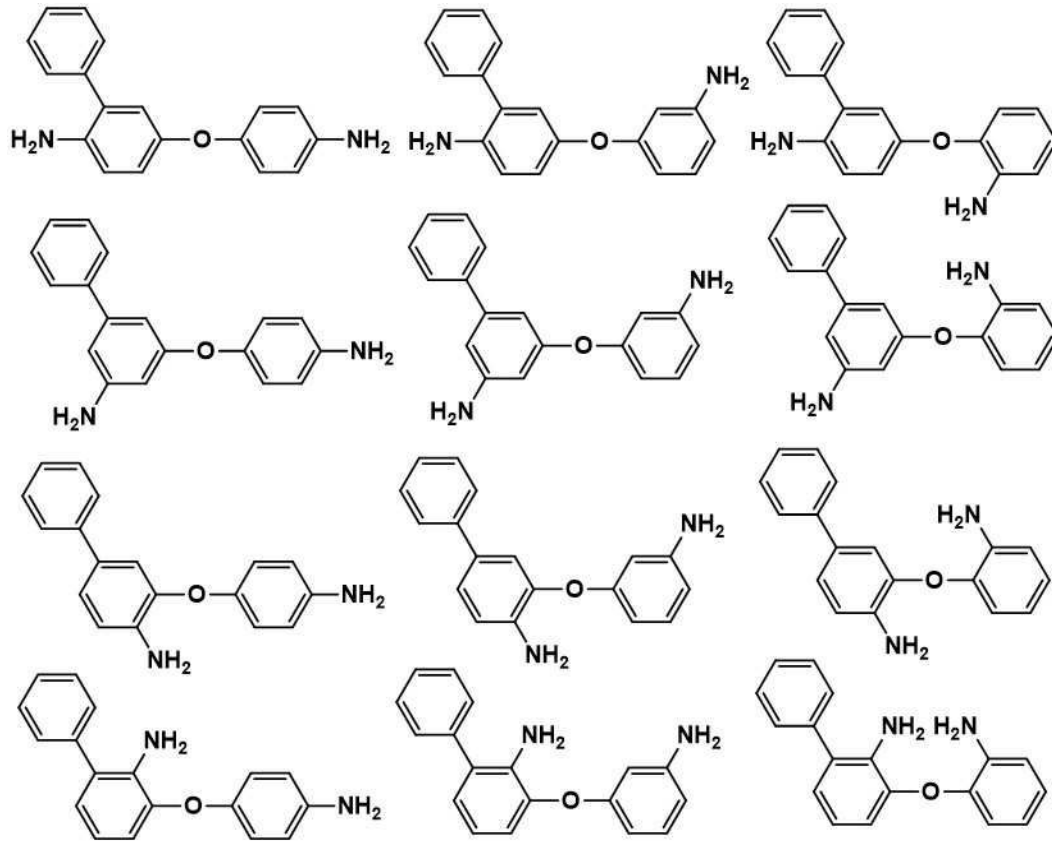
[0096]

화학식 11

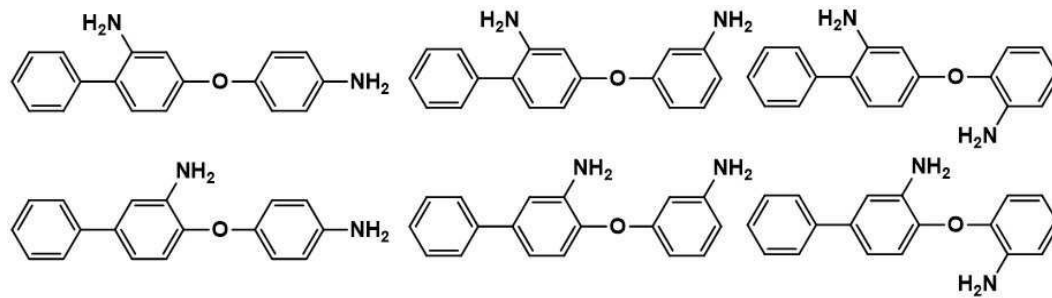


[0097]

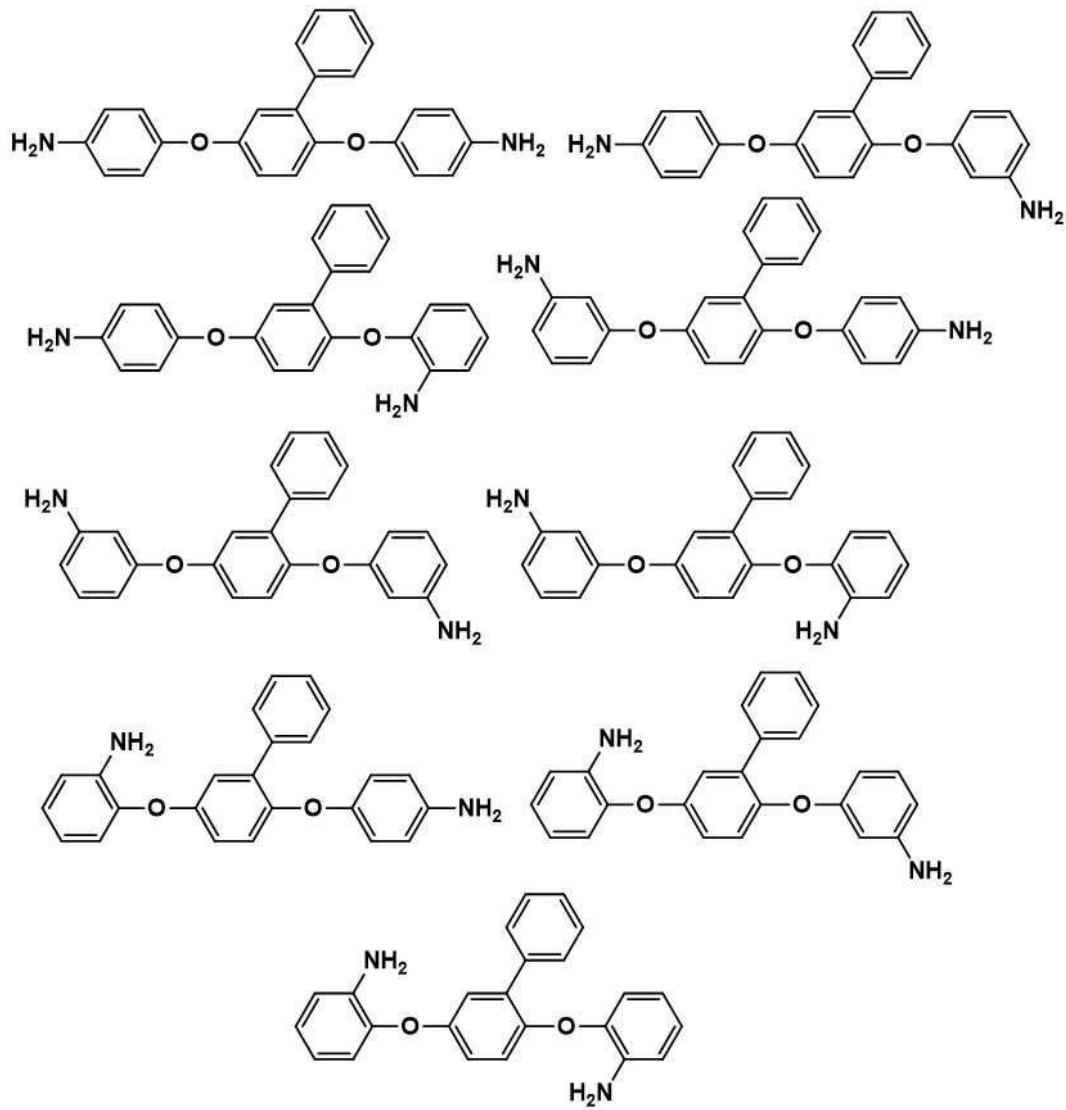
화학식 12



화학식 13

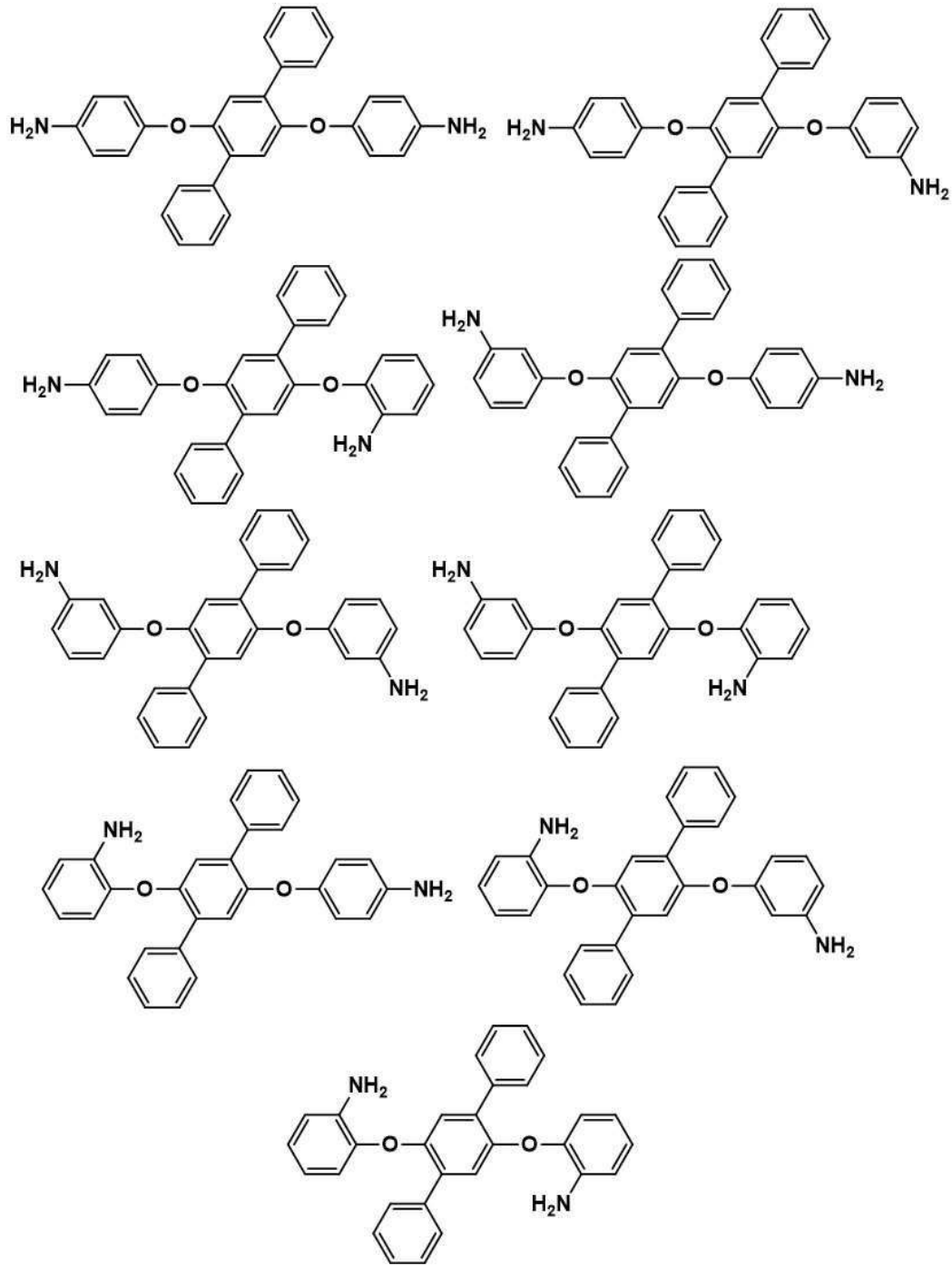


화학식 14



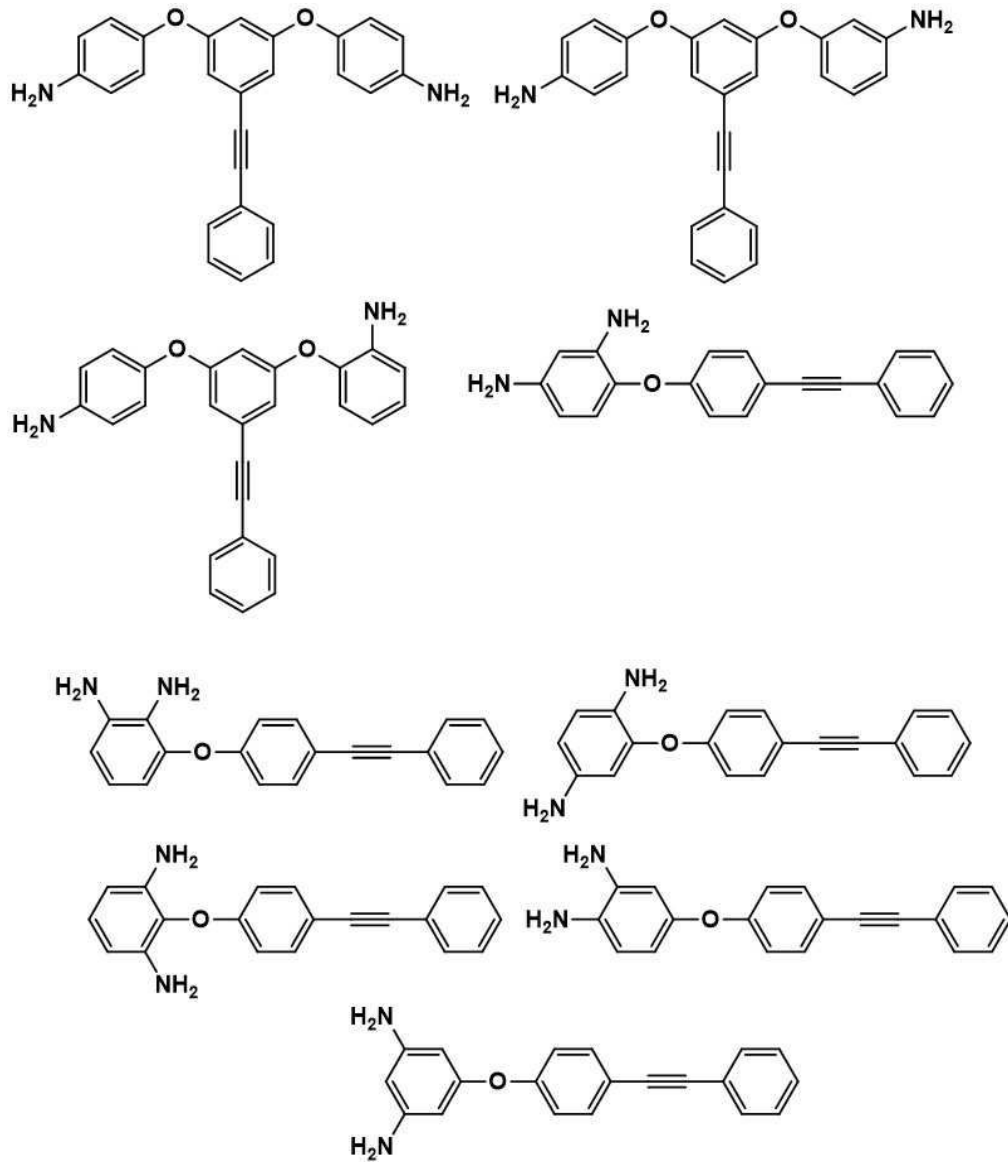
[0100]

화학식 15



[0101]

화학식 16

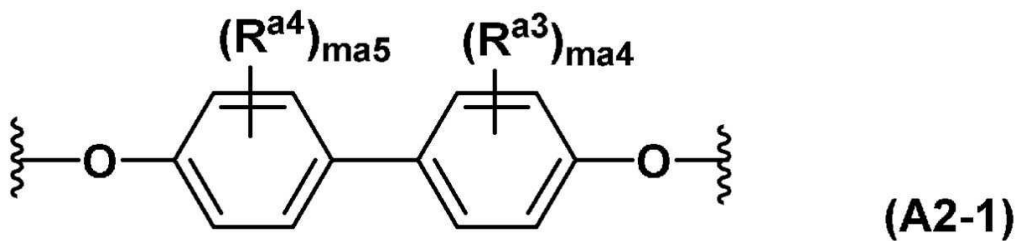


[0102]

[0103] (디아민 화합물(A-2))

[0104] 디아민 화합물(A-2)은, 하기 식(A2-1)로 나타내는 부분 구조를 갖고, 디아민 화합물(A-1)에 해당하지 않는 디아민 화합물이다.

화학식 17



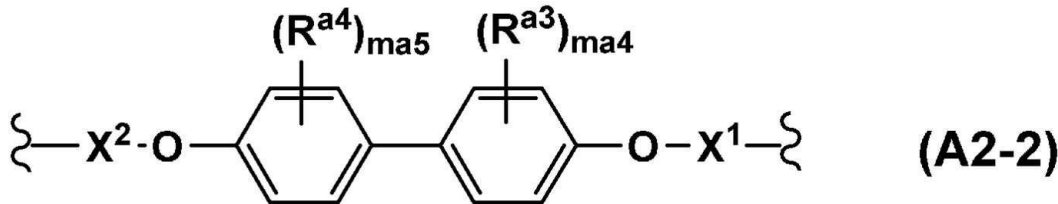
[0105]

[0106] 식(A2-1) 중, R<sup>a3</sup> 및 R<sup>a4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하

의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이며,  $ma_4$  및  $ma_5$ 는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다.

- [0107] 식(A2-1) 중,  $R^{a3}$  및  $R^{a4}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는, 메틸기, 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0108] 식(A2-1) 중,  $R^{a3}$  및  $R^{a4}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 및 tert-부틸옥시기를 들 수 있다. 이들 알콕시기 중에서는, 메톡시기, 및 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.
- [0109] 식(A2-1) 중,  $R^{a3}$  및  $R^{a4}$ 로서의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이들 할로젠 원자 중에서는, 염소 원자, 및 브롬 원자가 바람직하다.
- [0110] 식(A2-1)에 있어서,  $ma_4$  및  $ma_5$ 는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. 디아민 화합물(A-2)의 입수가 용이한 것 등으로부터,  $ma_4$  및  $ma_5$ 는, 각각 0 이상 2 이하의 정수가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.
- [0111] 식(A2-1)로 나타내는 부분 구조를 가지는 2가의 기로서 적합한 기로서는, 하기 식(A2-2)로 나타내는 2가의 기를 들 수 있다.

**화학식 18**



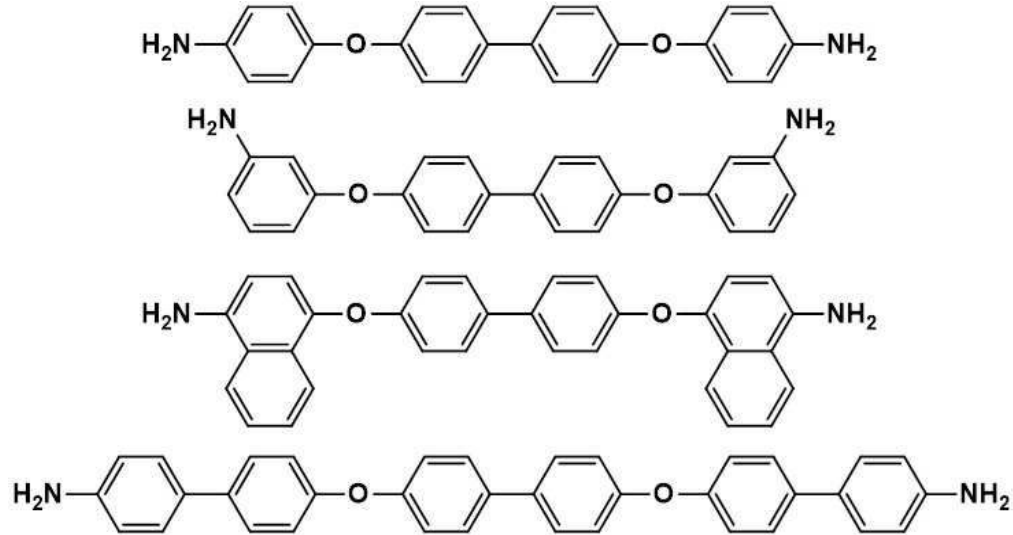
- [0112] 식(A2-2) 중,  $X^1$  및  $X^2$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 기로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.  $R^{a3}$ ,  $R^{a4}$ ,  $ma_4$ , 및  $ma_5$ 는, 식(A2-1) 중의 이들과 같다. 다만, 식(A2-2)로 나타내는 2가의 기의 탄소 원자수의 상한은 40이다.
- [0113] 식(A2-2)에 있어서의  $X^1$  및  $X^2$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 기로 치환되어 있어도 되는 2가의 방향족 탄화수소기이다.
- [0114] 치환기로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는, 메틸기 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0115] 치환기로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 및 tert-부틸옥시기를 들 수 있다. 이들 알콕시기 중에서는, 메톡시기, 및 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.
- [0116] 치환기로서의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이들 할로젠 원자 중에서는, 염소 원자, 및 브롬 원자가 바람직하다.
- [0117]  $X^1$  및  $X^2$ 로서의 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 식(A2-2)로 나타내는 2가의 기의 탄소 원자수가 40 이하인 한 특별히 한정되지 않는다. 덧붙여, 전술의 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 치환기의 탄소 원자수를 포함하지 않는다.
- [0118]  $X^1$ , 및  $X^2$ 로서의 방향족 탄화수소기로서는, o-페닐렌기, m-페닐렌기, 및 p-페닐렌기 등의 페닐렌기, 나프탈렌-1,4-디일기, 나프탈렌-1,3-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 및 나프탈렌-2,7-디일기 등의 나프탈렌디일기, 비페닐

-4,4'-디일기, 비페닐-3,4'-디일기, 및 비페닐-3,3'-디일기 등의 비페닐디일기가 바람직하다.

[0120]  $X^1$ , 및  $X^2$ 로서는, p-페닐렌기, m-페닐렌기, 나프탈렌-1,4-디일기, 및 비페닐-4,4'-디일기가 바람직하고, p-페닐렌기, 및 비페닐-4,4'-디일기가 보다 바람직하고, p-페닐렌기가 더욱 바람직하다.

[0121] 이상 설명한 식(A2-1)로 나타내는 부분 구조를 가지는 2가의 기를 가지는 디아민 화합물(A-2)의 구체예로서는, 하기의 화합물을 들 수 있다.

**화학식 19**

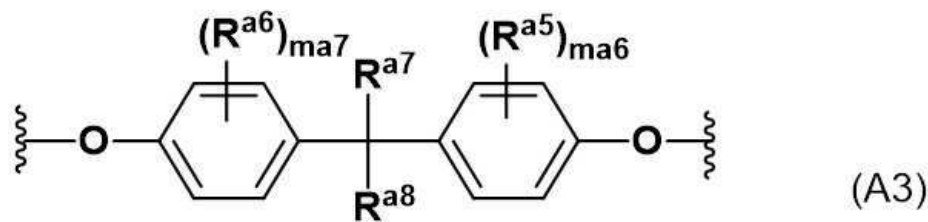


[0122]

(디아민 화합물(A-3))

[0124] 디아민 화합물(A-3)은, 하기 식(A3)으로 나타내는 부분 구조를 갖고, 디아민 화합물(A-1) 및 디아민 화합물(A-2)에 해당하지 않는 디아민 화합물이다.

**화학식 20**



[0125]

[0126] 식(A3) 중,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 은, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이다.  $ma6$  및  $ma7$ 은, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다.  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 은, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 할로젠화 알킬기, 또는 페닐기이다.  $R^{a7}$  과  $R^{a8}$  은 서로 결합하여 환을 형성해도 된다.

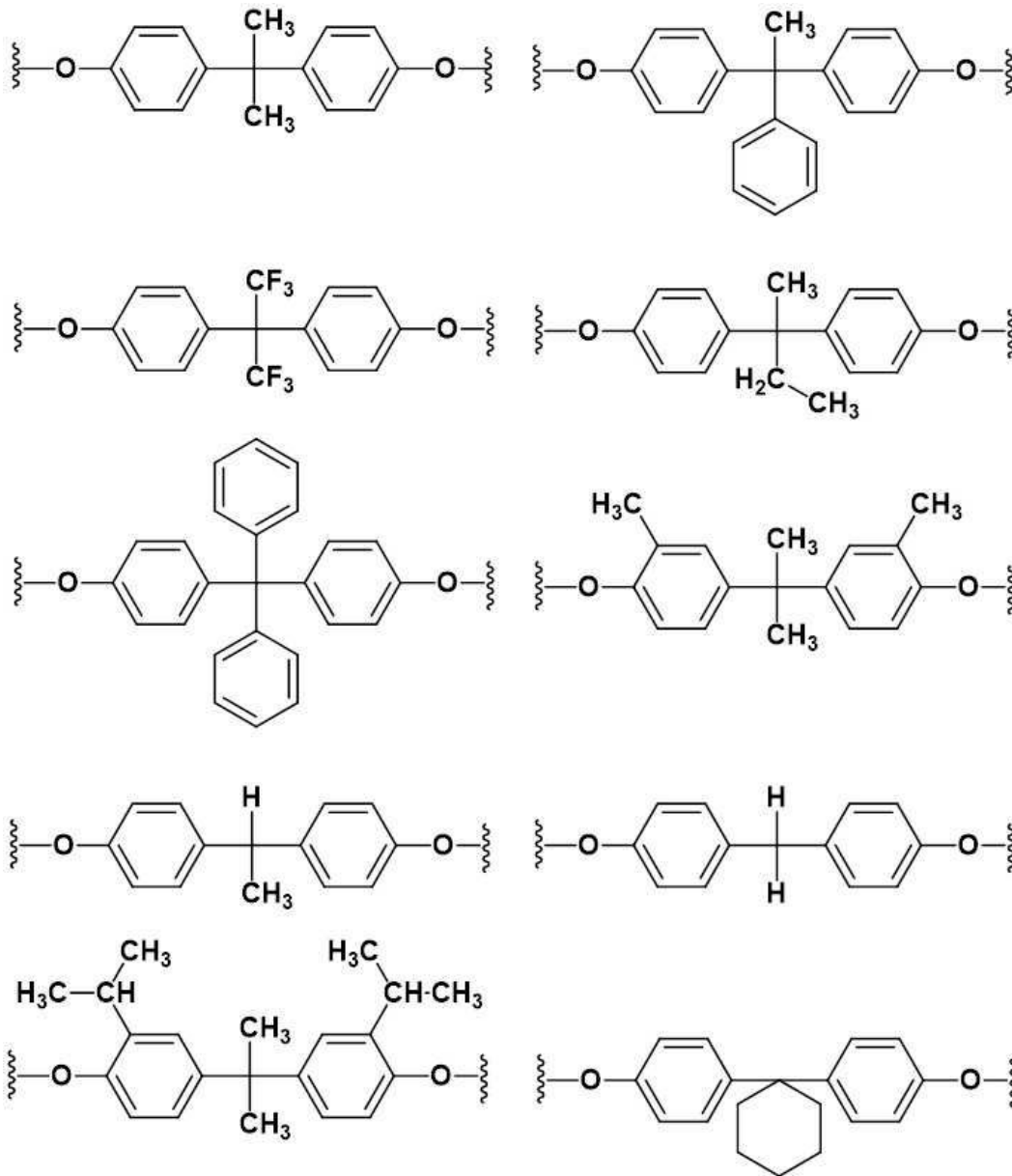
[0127] 식(A3) 중,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는, 메틸기, 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.

[0128] 식(A3) 중,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 및 tert-부틸옥시기를 들 수 있다. 이

들 알콕시기 중에서는, 메톡시기, 및 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.

- [0129] 식(A3) 중,  $R^{a5}$  및  $R^{a6}$ 로서의 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이들 할로젠 원자 중에서는, 염소 원자, 및 브롬 원자가 바람직하다.
- [0130] 식(A3)에 있어서,  $ma6$  및  $ma7$ 은, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다. 디아민 화합물(A-3)의 입수가 용이한 것 등으로부터,  $ma6$  및  $ma7$ 은, 각각, 0 이상 2 이하의 정수가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.
- [0131] 식(A3) 중,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 tert-부틸기를 들 수 있다.
- [0132] 식(A3) 중,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 할로겐화 알킬기로서는, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 트리클로로메틸기, 브로모메틸기, 디브로모메틸기, 트리브로모메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기, 1,1-디플루오로에틸기, 및 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸기를 들 수 있다.
- [0133] 식(A3) 중의  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 로서는, 폴리이미드 수지 전구체 유기 용매에 대한 용해성이 양호한 것이나, 디아민 화합물(A-3)의 입수가 용이한 것 등으로부터, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 트리플루오로메틸기, 및 페닐기가 바람직하다.
- [0134] 또한,  $R^{a7}$  및  $R^{a8}$ 이 서로 결합하여, 시클로펜틸리덴기, 시클로헥실리덴기, 시클로헵틸리덴기, 및 시클로옥틸리덴기 등의 탄소 원자수 5 이상 8 이하의 시클로알킬리덴기를 형성하는 것도 바람직하다.
- [0135] 식(A3)으로 나타내는 부분 구조의 적합한 구체예로서는, 하기의 구조를 들 수 있다.

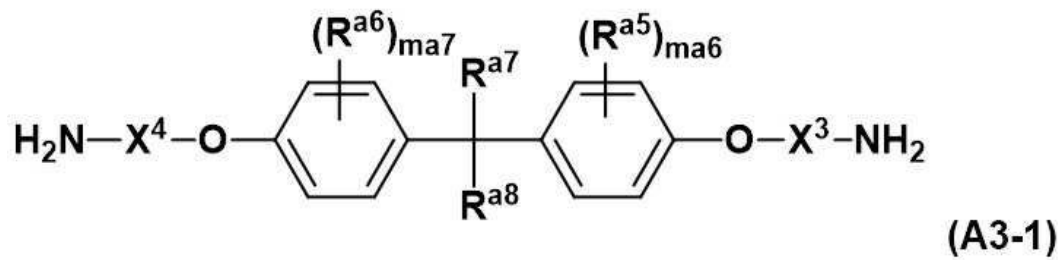
화학식 21



[0136]

[0137] 디아민 화합물(A-3)으로서 적합한 화합물로서는, 하기 식(A3-1)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

화학식 22



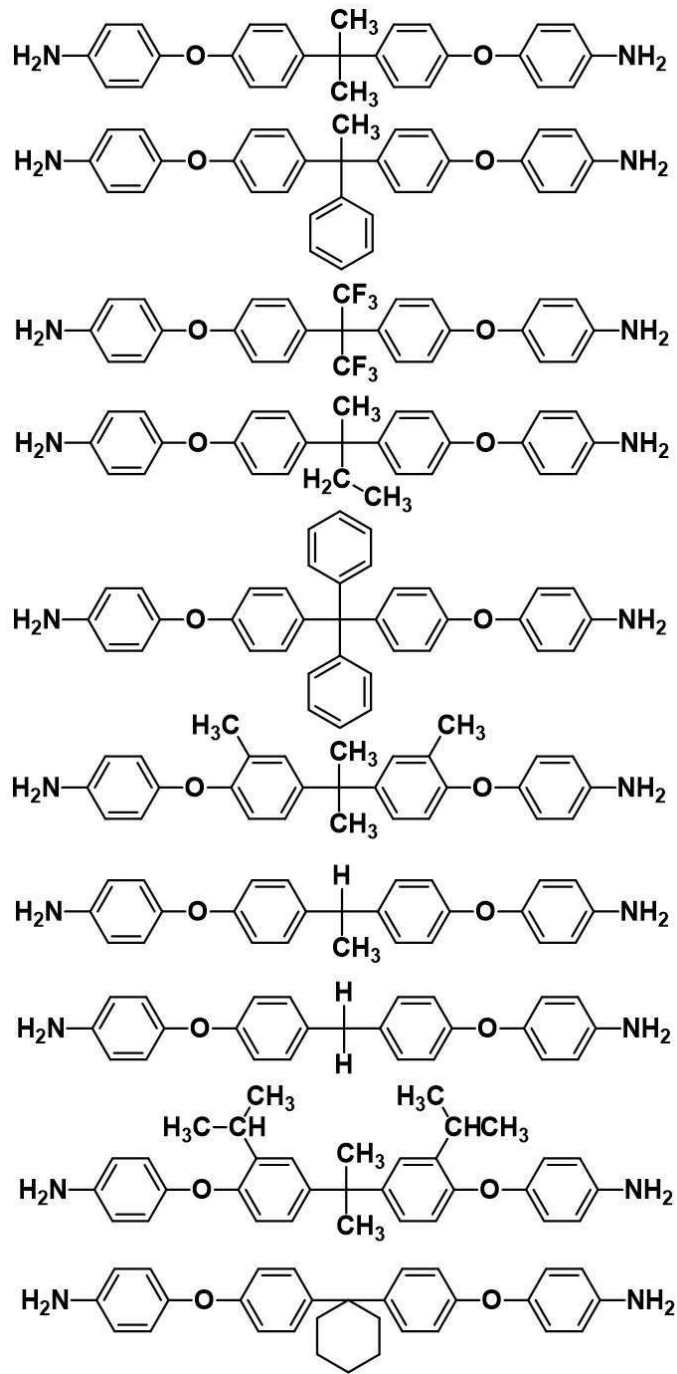
[0138]

[0139] 식(A3-1) 중,  $\text{X}^3$  및  $\text{X}^4$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하

의 알콕시기, 및 할로겐 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 기로 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소기이다.  $R^{a5}$ ,  $R^{a6}$ ,  $R^{a7}$ ,  $R^{a8}$ , 및  $ma6$ , 및  $ma7$ 은, 식(A3) 중의 이들과 같다.

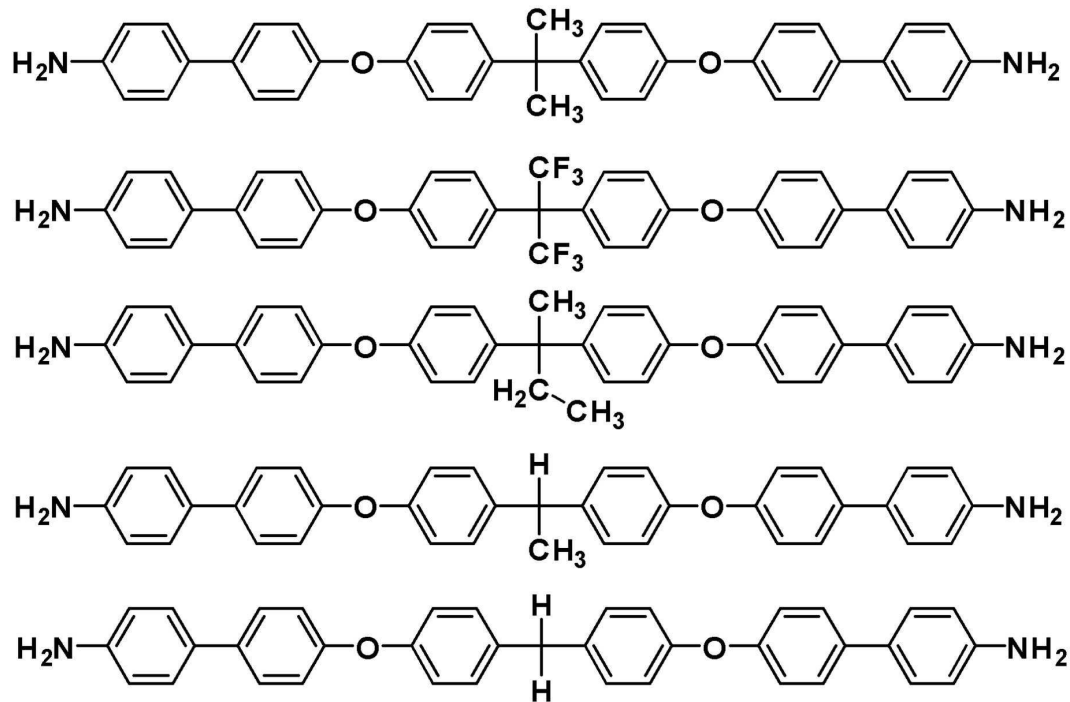
- [0140] 식(A3-1)에 있어서의  $X^3$  및  $X^4$ 는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 및 할로겐 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 이상의 기로 치환되어 있어도 되는 2가의 방향족 탄화수소기이다.
- [0141] 치환기로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 및 tert-부틸기를 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는, 메틸기, 및 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0142] 치환기로서의 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, n-프로필옥시기, 이소프로필옥시기, n-부틸옥시기, 이소부틸옥시기, sec-부틸옥시기, 및 tert-부틸옥시기를 들 수 있다. 이들 알콕시기 중에서는, 메톡시기, 및 에톡시기가 바람직하고, 메톡시기가 보다 바람직하다.
- [0143] 치환기로서의 할로겐 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 들 수 있다. 이들 할로겐 원자 중에서는, 염소 원자, 및 브롬 원자가 바람직하다.
- [0144]  $X^3$  및  $X^4$ 로서의 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 6 이상 50 이하가 바람직하고, 6 이상 20 이하가 보다 바람직하다. 덧붙여, 전술의 방향족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 치환기의 탄소 원자수를 포함하지 않는다.
- [0145]  $X^3$  및  $X^4$ 로서의 방향족 탄화수소기로서는, o-페닐렌기, m-페닐렌기, 및 p-페닐렌기 등의 페닐렌기, 나프탈렌-1,4-디일기, 나프탈렌-1,3-디일기, 나프탈렌-2,6-디일기, 및 나프탈렌-2,7-디일기 등의 나프탈렌디일기, 비페닐-4,4'-디일기, 비페닐-3,4'-디일기, 및 비페닐-3,3'-디일기 등의 비페닐디일기가 바람직하다.
- [0146]  $X^3$  및  $X^4$ 로서는, p-페닐렌기, m-페닐렌기, 나프탈렌-1,4-디일기, 및 비페닐-4,4'-디일기가 바람직하고, p-페닐렌기, 및 비페닐-4,4'-디일기가 보다 바람직하고, p-페닐렌기가 더욱 바람직하다.
- [0147] 이상 설명한 식(A3)으로 나타내는 디아민 화합물(A-3)의 구체예로서는, 하기의 화합물을 들 수 있다.

화학식 23



[0148]

화학식 24



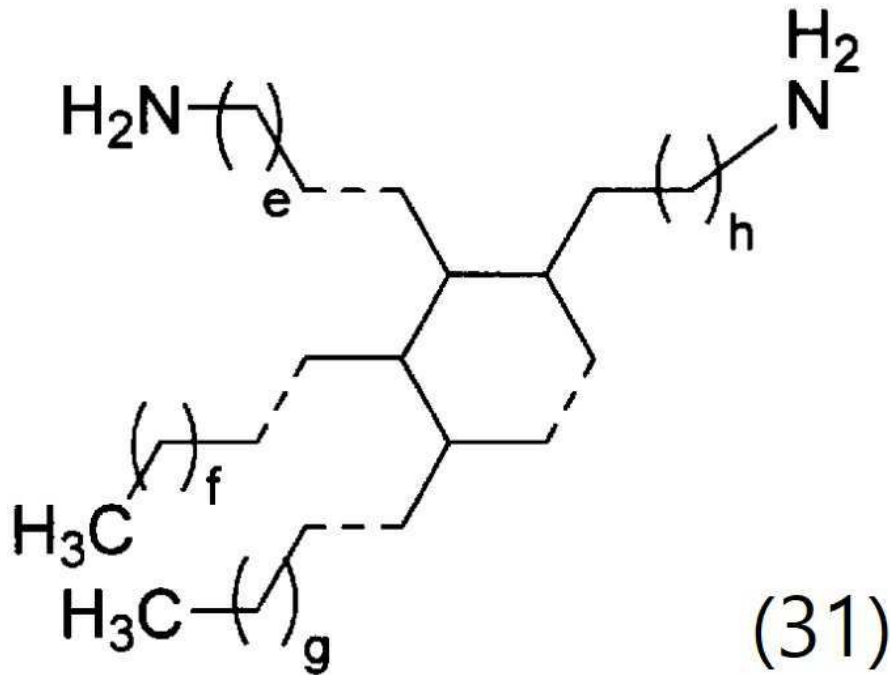
[0149]

[0150] (다이머 디아민 화합물(A-4))

[0151] 고주파수 대역에 있어서의 유전율, 및 유전성 정점이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하는 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉬운 것으로부터, 디아민 화합물로서는, 다이머 디아민 화합물(A-4)도 바람직하다. 다이머 디아민 화합물(A-4)는, 다이머산이 가지는 2개의 말단 카르복시기, 아미노메틸기, 또는 아미노기로 치환되어서 이루어지는 디아민 화합물이다. 다이머산은, 불포화 지방산의 분자 간 중합 반응에 의해서 얻을 수 있는 기존의 2염기산이다. 다이머산을 제조하기 위한 산업적 제조 프로세스는, 거의 표준화되어 있다. 전형적으로는, 다이머산은, 탄소 원자수 11 이상 22 이하의 불포화 지방산을, 점토 촉매 등의 존재 하에 2량화하여 얻을 수 있다. 산업적으로 얻어지는 다이머산은, 올레인산, 리놀산, 및 리놀렌산 등의 탄소 원자수 18의 불포화 지방산을 2량화하여 얻을 수 있는 탄소 원자수 36의 2염기산이 주성분이다. 산업적으로 얻어지는 다이머산은, 정제의 정도에 따라, 탄소 원자수 18의 모노머산, 탄소 원자수 54의 트리머산, 및 탄소 원자수 20 이상 54 이하의 다른 중합 지방산을, 각각 임의의 양, 함유할 수 있다.

[0152] 다이머 디아민 화합물(A-4)로서는 하기 식(31)로 나타내는 디아민 화합물이 바람직하다.

화학식 25



[0153]

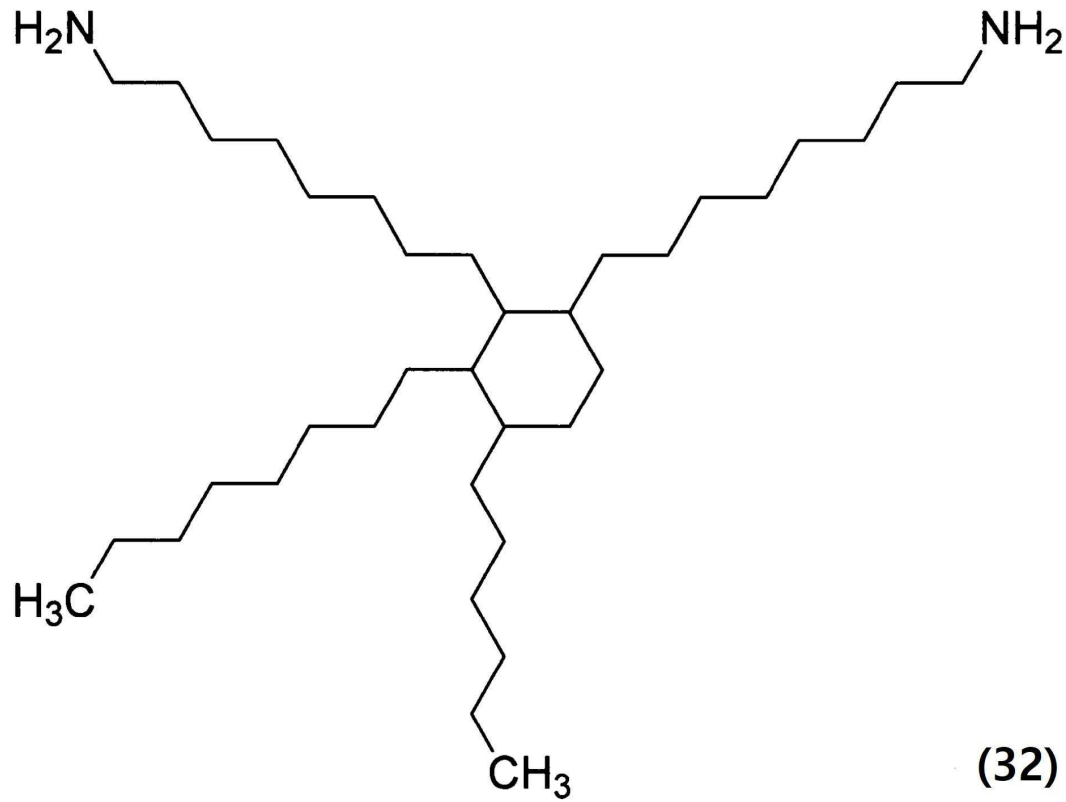
[0154]

식(31)에 있어서, e, f, g, 및 h는 각각 0 이상의 정수이다. e+f는, 6 이상 17 이하의 정수, g+h는, 8 이상 19 이하이다. 식(31) 중, 파선부는 탄소-탄소 단결합, 또는 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다.

[0155]

추가로 신도(伸度)가 뛰어난 폴리이미드 수지를 형성할 수 있는 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉬운 것으로부터, 식(31)로 나타내는 디아민 화합물로서는, 하기 식(32)로 나타내는 화합물이 바람직하다.

화학식 26

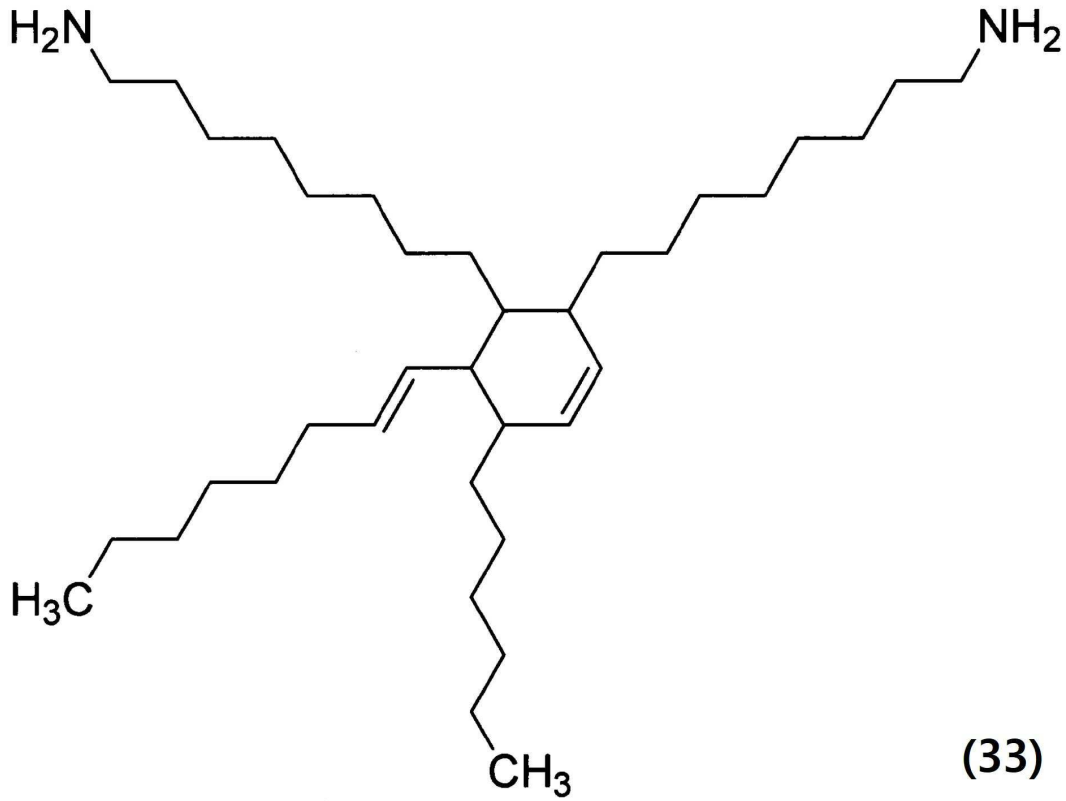


[0156]

[0157]

식(31)로 나타내는 디아민 화합물의 시판품으로서, 하기 식(33)으로 나타내는 화합물을 포함하는, 바사민 551(BASF사 제), 및 프리아민 1074(구로다제팬사 제)나, 상기 식(32)로 나타내는 화합물을 포함하는 바사민 552(BASF사 제), 프리아민 1073(구로다제팬사 제), 및 프리아민 1075(구로다제팬사 제)를 들 수 있다. 이러한 시판되는 다이머 디아민 화합물(A-4)은, 통상, 복수종의 아민 화합물을 포함하는 혼합물이다.

화학식 27

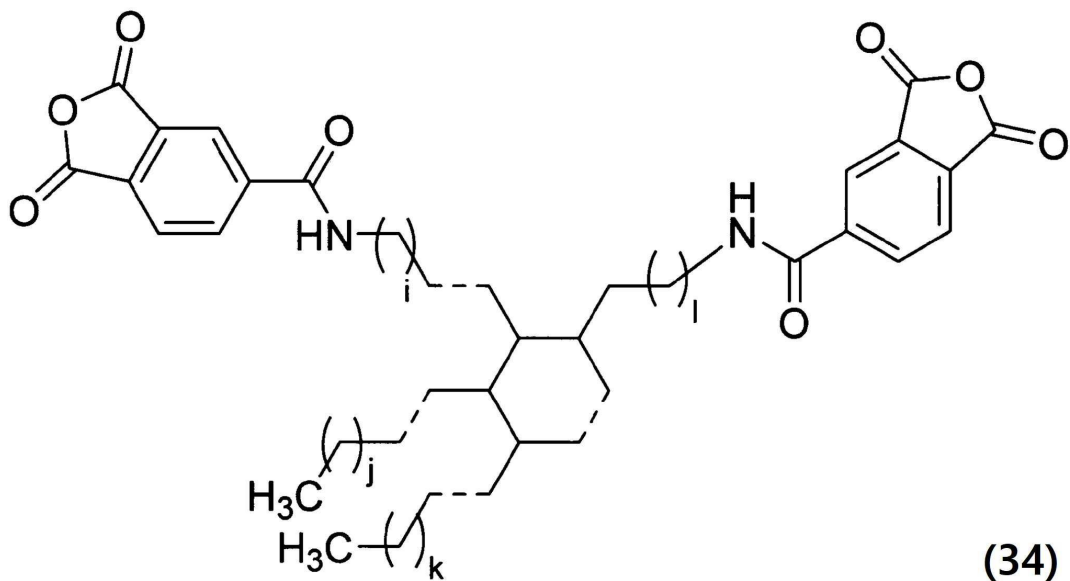


[0158]

[0159] 또한, 식(31)로 나타내는 디아민 화합물을, 트리멜리트산 무수물에 유래하는 산할라이드와 반응시키는 것에 의해, 하기 식(34)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물을 얻을 수 있다. 하기 식(34)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물을, 폴리이미드 수지 전구체를 제조하기 위한 원료로서 이용하는 것도 바람직하다.

[0160] 식(34)에 있어서,  $i$ ,  $j$ ,  $k$ , 및  $l$ 은 각각 0 이상의 정수이다.  $i+j$ 는, 6 이상 17 이하의 정,  $k+l$ 은, 8 이상 19 이하이다. 식(34) 중, 파선부는 탄소-탄소 단결합, 또는 탄소-탄소 이중 결합을 의미한다.

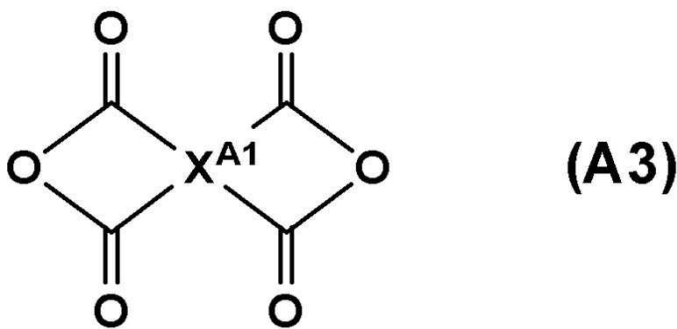
화학식 28



[0161]

- [0162] 디아민 화합물의 총 몰수에 대한, 디아민 화합물(A-1), 디아민 화합물(A-2), 디아민 화합물(A-3), 및 다이머 디아민 화합물(A-4)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 몰수의 비율은, 10 몰% 이상 100 몰% 이하가 바람직하고, 15 몰% 이상 100 몰% 이하가 보다 바람직하고, 20 몰% 이상 100 몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0163] [테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응물인 디카르복시산]
- [0164] 디카르복시산은, 테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응물이다.
- [0165] 폴리이미드 수지 전구체는, 전술의 식(1) 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 가진다.
- [0166] 폴리이미드 수지 전구체는, 전술의 식(1) 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가지고 있어도 된다.
- [0167] 이 때문에, 디카르복시산은, 불포화기 G1을 가지는 디카르복시산을 포함하고, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가지는 디카르복시산을 포함할 수 있다.
- [0168] 이러한 디카르복시산은, 불포화기 G1에 수산기가 결합한 알코올, 또는 (메타)아크릴로일기 함유기 G2에 수산기가 결합한 알코올과, 테트라카르복시산 2무수물을 반응시키는 것에 의해 얻을 수 있다.
- [0169] 이러한 디카르복시산을 이용하는 것에 의해, 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 감광성 조성물이 양호한 감광성을 갖고, 폴리이미드 수지 전구체를 이용하여 유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지를 형성할 수 있다.
- [0170] 이하, 본 명세서에 있어서, 특단의 설명이 없는 한, 「디카르복시산」은, 테트라카르복시산 2무수물과, 상기의 알코올류의 반응물인 디카르복시산을 의미한다.
- [0171] 이하, 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류에 대하여 설명한다.
- [0172] (테트라카르복시산 2무수물)
- [0173] 테트라카르복시산 2무수물로서는, 소망하는 효과가 손상되지 않는 한 특별히 한정되지 않는다. 테트라카르복시산 2무수물로서는, 전형적으로는, 종래부터, 폴리아믹산 및 폴리이미드 수지의 제조에 이용되고 있는 테트라카르복시산 2무수물을 이용할 수 있다.
- [0174] 테트라카르복시산 2무수물로서는, 하기 식(A3)으로 나타내는 화합물을 들 수 있다.

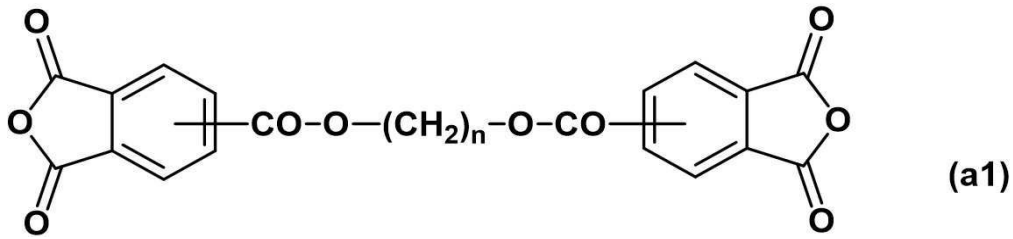
**화학식 29**



- [0175]
- [0176] 식(A3) 중,  $X^{A1}$ 은, 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 4가의 유기기이다.  $X^{A1}$ 은, 식(A3)에 있어서의 2개의  $-CO-O-CO-$ 로 나타내는 산무수물기 외에, 1 또는 복수의 치환기를 가지고 있어도 된다.
- [0177] 치환기의 적합한 예로서는, 불소 원자, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 알콕시기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 불소화 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 6 이하의 불소화 알콕시기가 바람직하다. 또한, 식(A3)으로 나타내는 화합물은, 산무수물기 외에 카르복시기, 또는 카르복시산 에스테르기를 포함하고 있어도 된다.

- [0178] 치환기가 불소화 알킬기, 또는 불소화 알콕시기인 경우, 퍼플루오로알킬기 또는 퍼플루오로알콕시기인 것이 바람직하다.
- [0179] 이상의 치환기에 대하여는, 후술의 방향족기가 방향환 상에 가지고 있어도 되는 1 또는 복수의 치환기에 대해서도 동일한 것을 말할 수 있다.
- [0180]  $X^{A1}$ 을 구성하는 탄소 원자수는 8 이상이 바람직하고, 12 이상이 보다 바람직하다. 또한,  $X^{A1}$ 을 구성하는 탄소 원자수는 30 이하가 바람직하다.  $X^{A1}$ 은, 지방족기이어도, 방향족기이어도, 이들 구조를 조합한 기이어도 된다.  $X^{A1}$ 은, 탄소 원자, 및 수소 원자 외에, 할로젠 원자, 산소 원자, 질소 원자, 및 황 원자를 포함하고 있어도 된다.  $X^{A1}$ 이 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자를 포함하는 경우, 산소 원자, 질소 원자, 또는 황 원자는, 함질소 복소환기, -CONH-, -NH-, -N=N-, -CH=N-, -COO-, -O-, -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, 및 -S-S-로부터 선택되는 기로서  $X^{A1}$ 에 포함되어도 되고, -O-, -CO-, 및 -S-로부터 선택되는 기로서  $X^{A1}$ 에 포함되는 것이 보다 바람직하다.
- [0181] 식(A3)으로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물은, 지방족기에 결합하는 디카르복시산 무수물기를 2개 가지는 지방족 테트라카르복시산 2무수물이어도, 방향족기에 결합하는 디카르복시산 무수물기를 적어도 1개 가지는 방향족 테트라카르복시산 2무수물이어도 된다.
- [0182] 덧붙여, 방향족 테트라카르복시산 2무수물은, 방향족기에 결합하는 디카르복시산 무수물기를 2개 가지는 것이 바람직하다.
- [0183] 지방족 테트라카르복시산 2무수물은, 치환식 구조를 함유해도 된다. 상기 치환식 구조는 다환식이어도 된다. 치환식 구조를 갖지 않는 지방족 테트라카르복시산 2무수물로서는, 예를 들면, 1,2,3,4-테트라카르복시산 2무수물(예를 들면, 리카시드 BT-100, 신니혼리카사 제)을 들 수 있다.
- [0184] 치환식 구조를 가지는 지방족 테트라카르복시산 2무수물로서는, 시클로부탄 테트라카르복시산 2무수물, 시클로펜탄-1,2,3,4-테트라카르복시산 2무수물, 시클로헥산-1,2,4,5-테트라카르복시산 2무수물, 노르보르난-2-스피로- $\alpha$ -시클로펜탄- $\alpha'$ -스피로-2"-노르보르난-5,5" ,6,6"-테트라카르복시산 2무수물(예를 들면, 에네하이드(등록상표) CpODA, 에네오스사 제), 2,2-비스(2,3-디카르복시페녹시) 헥사플루오로프로판 2무수물[5,5'-(1,4-페닐렌) 비스노르보르난]-2,2',3,3'-테트라카르복시산 2무수물(예를 들면, 에네하이드(등록상표) BzDA, 에네오스사 제), 및 1,3,3a,4,5,9b-헥사히드로-5(테트라히드로-2,5-디옥소-3-퓨란일) 나프토[1,2-C]퓨란-1,3-디온(예를 들면, 리카시드 TDA-100, 신니혼리카사 제) 등을 들 수 있다.
- [0185] 식(A3)으로 나타내는, 방향족기에 결합하는 디카르복시산 무수물기를 2개 가지는 방향족 테트라카르복시산 2무수물로서는, 예를 들면, 피로멜리트산 2무수물, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시) 벤젠 2무수물, 4,4'-옥시디프탈산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논 테트라카르복시산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복시산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐설펜 테트라카르복시산 2무수물, 3,3',4,4'-디페닐설피드 테트라카르복시산 2무수물, 트리멜리트산(3,4-디카르복시페닐) 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌 테트라카르복시산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌 테트라카르복시산 2무수물, 2,3,5,6-피리딘 테트라카르복시산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌 테트라카르복시산 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페녹시) 메탄 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페녹시) 에탄 2무수물, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페닐옥시) 페닐]프로판 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 비페닐 2무수물, 2,6-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 나프탈렌 2무수물, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 에탄 2무수물(예를 들면, 리카시드 TMEG100, 신니혼리카사 제), 및 1,10-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 데칸 2무수물(예를 들면, 10BTA, 쿠로가네 카세이사 제) 등을 들 수 있다.
- [0186] 이들 방향족 테트라카르복시산 2무수물 중에서는, 전기 특성이 뛰어난 경화물을 형성하기 쉬운 점에서, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페닐옥시) 페닐]프로판 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 비페닐 2무수물, 4,4'-비스(3,4-디카르복시페닐옥시) 비페닐 2무수물, 2,6-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 나프탈렌 2무수물, 및  $\alpha, \omega$ -비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 알칸 2무수물이 바람직하다.
- [0187]  $\alpha, \omega$ -비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 알칸 2무수물은 하기 식(a1)로 나타내는 화합물이다.

화학식 30



[0188]

[0189]

$\alpha, \omega$ -비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 알칸 2무수물 중의 직쇄 알킬렌기의 탄소 원자수인 식(a1) 중의 n 은, 1 이상의 정수이며, 1 이상 20 이하가 바람직하고, 2 이상 12 이하가 보다 바람직하다.  $\alpha, \omega$ -비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 알칸 2무수물의 적합한 구체예로서는, 1,2-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 에탄 2무수물(예를 들면, 리카시드 TMEG100, 신니혼리카사 제), 및 1,10-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 데칸 2무수물(예를 들면, 10BTA, 쿠로가네 카세이사 제) 등을 들 수 있다.

[0190]

또한, 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 조성물을 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지막의 휨 억제나, 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 조성물에 감광성을 부여했을 경우에, 당해 조성물의 포토리소그래피 특성이 양호한 점에서, 방향족 테트라카르복시산 2무수물이 비페닐테트라카르복시산 2무수물인 것도 바람직하다.

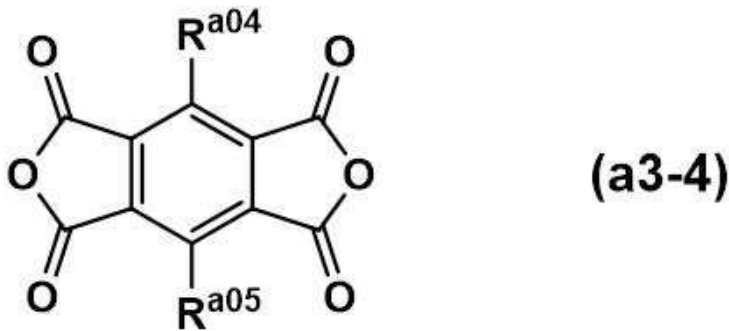
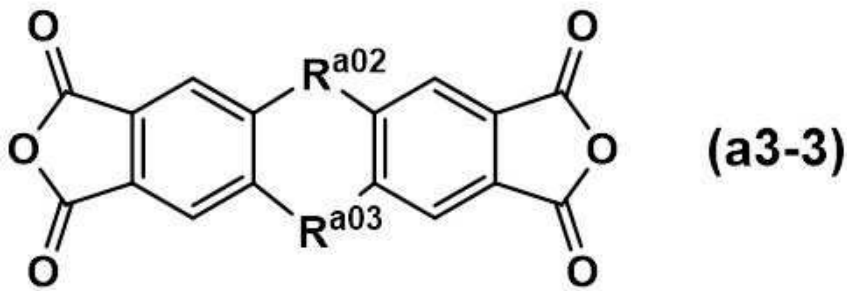
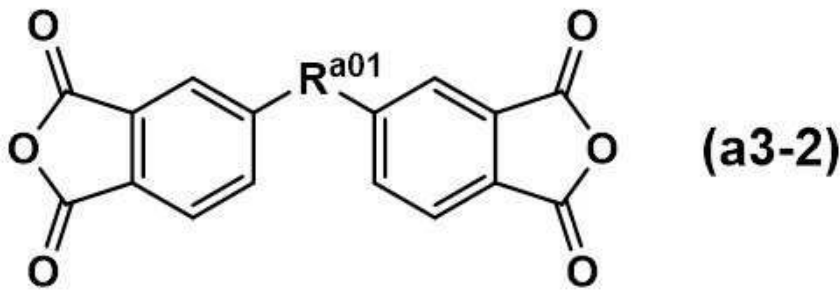
[0191]

비페닐테트라카르복시산 2무수물로서는, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물, 및 2,2',3,3'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물을 들 수 있고, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물이 바람직하다.

[0192]

방향족 테트라카르복시산 2무수물로서는, 또한, 예를 들면, 하기 식(a3-2)~(a3-4)로 나타내는 화합물이어도 된다.

화학식 31



[0193]

[0194] 상기 식(a3-2) 및 식(a3-3)에 있어서,  $R^{a01}$ ,  $R^{a02}$  및  $R^{a03}$ 은, 각각, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 지방족기, 산소 원자, 황 원자, 1개 이상의 2가 원소를 개재한 방향족기의 어느 하나이거나, 또는 그들의 조합에 의해서 구성되는 2가의 기를 나타낸다.  $R^{a02}$  및  $R^{a03}$ 은, 동일해도 상이해도 된다.

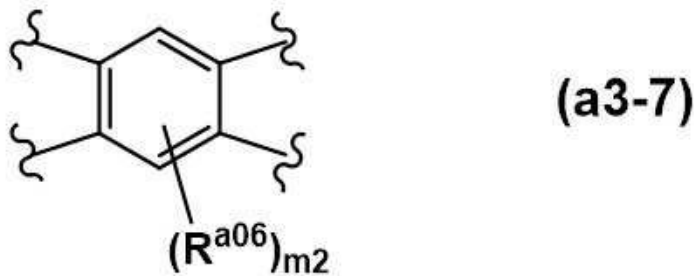
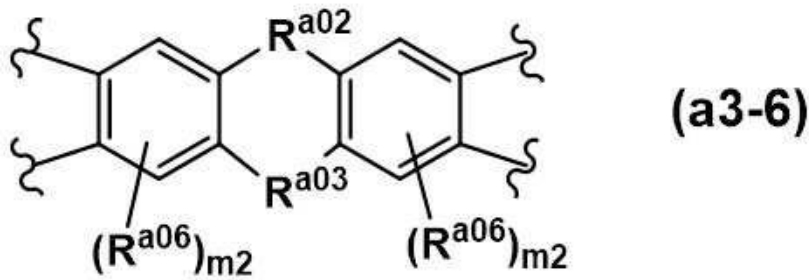
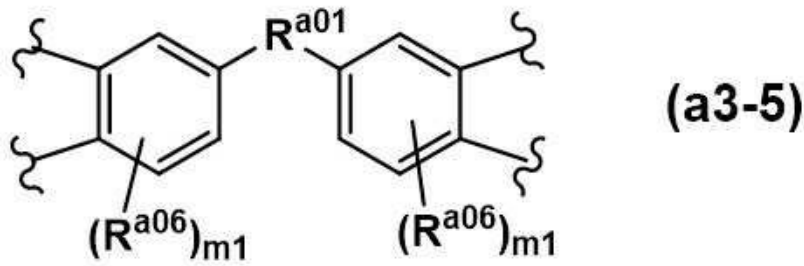
[0195] 즉,  $R^{a01}$ ,  $R^{a02}$  및  $R^{a03}$ 은, 탄소-탄소의 1중 결합, 탄소-산소-탄소의 에테르 결합, 또는 할로겐 원소(불소, 염소, 브롬, 요오드)를 포함하고 있어도 된다. 식(a3-2)로 나타내는 화합물로서는, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시)프로판 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페녹시)메탄 2무수물, 1,1-비스(3,4-디카르복시페녹시)에탄 2무수물, 1,3-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠, 2,2-비스(3,4-디카르복시페녹시)헥사플루오로프로판 2무수물, 및 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 2무수물 등을 들 수 있다.

[0196] 또한, 상기 식(a3-4)에 있어서,  $R^{a04}$ ,  $R^{a05}$ 는 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 지방족기, 1개 이상의 2가 원소를 개재한 방향족기, 할로겐의 어느 하나이거나, 또는 그들의 조합에 의해서 구성되는 1가의 치환기를 나타낸다.  $R^{a04}$ , 및  $R^{a05}$ 는, 각각 동일해도 상이해도 된다. 식(a3-4)로 나타내는 화합물로서, 디플루오로피로멜리트산 2무수물, 및 디클로로피로멜리트산 2무수물 등도 이용할 수 있다.

[0197] 폴리이미드 수지 전구체는, 전술의 알코올에 유래하는 잔기 이외에, 그 분자쇄 상에 라디칼 중합성기 함유기를 가지는 것도 바람직하다.

[0198] 이 때문에, 식(A3) 중의 4가의 유기기  $X^{A1}$ 은, 하기 식(a3-5)~식(a3-7)로 나타내는 기이어도 된다.

화학식 32



[0199]

[0200] 식(a3-5)~식(a3-7)에 있어서의,  $R^{a01}$ ,  $R^{a02}$ , 및  $R^{a03}$ 은, 전술의 식(a3-2), 식(a3-3), 및 식(a3-4)에 있어서의,  $R^{a01}$ ,  $R^{a02}$ , 및  $R^{a03}$ 과 같다.

[0201] 식(a3-5), 식(a3-6), 및 식(a3-7)에 있어서의,  $R^{a06}$ 은, 라디칼 중합성기 함유기이다. 라디칼 중합성기 함유기에 대하여는 후술한다.

[0202] (알코올류)

[0203] 상술한 대로, 디카르복시산은, 테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응물이다.

[0204] 알코올류는, 전술의 불포화기 G1에 수산기가 결합한 알코올을 포함하고, (메타)아크릴로일기 함유기 G2에 수산기가 결합한 알코올을 포함하고 있어도 된다.

[0205] 이하, 불포화기 G1에 수산기가 결합한 알코올을, 알코올 AG1로 적는다. (메타)아크릴로일기 함유기 G2에 수산기가 결합한 알코올을, 알코올 AG2로 적는다.

[0206] 폴리이미드 수지 전구체의 전 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수의 합계의 비율은, 60 몰% 이상이며, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 100 몰%가 특히 바람직하다.

[0207] 이 때문에, 알코올류의 몰수에 대한, 알코올 AG1의 몰수와, 알코올 AG2의 몰수의 합계의 비율도, 60 몰% 이상이며, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 100 몰%가 특히 바람직하다.

- [0208] 폴리이미드 수지 전구체의 전 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수의 비율은, 10 몰% 이상이며, 30 몰% 이상이 바람직하고, 70 몰% 이상이 보다 바람직하고, 50 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100 몰%가 특히 바람직하다.
- [0209] 이 때문에, 알코올류의 몰수에 대한, 알코올 AG1의 몰수의 비율도, 10 몰% 이상이며, 30 몰% 이상이 바람직하고, 50 몰% 이상이 보다 바람직하고, 70 몰% 이상이 더욱 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 더욱 바람직하고, 100 몰%가 특히 바람직하다.
- [0210] · 알코올 AG1
- [0211] 알코올 AG1은, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1에 수산기가 결합한 알코올이다. 따라서, 알코올 AG1의 탄소 원자수도, 3 이상 30 이하이다.
- [0212] 불포화기 G1의 탄소 원자수는, 3 이상 30 이하가 바람직하고, 4 이상 30 이하가 보다 바람직하고, 5 이상 30 이하가 더욱 바람직하고, 5 이상 25 이하가 특히 바람직하다. 따라서, 알코올 AG1의 탄소 원자수도, 3 이상 30 이하가 바람직하고, 4 이상 30 이하가 보다 바람직하고, 5 이상 30 이하가 더욱 바람직하고, 5 이상 25 이하가 특히 바람직하다.
- [0213] 알코올 AG1, 및 불포화기 G1의 구조는, 직쇄상이어도, 분기쇄상이어도 된다. 알코올 AG1, 및 불포화기 G1은, 환식기를 포함하고 있어도 된다. 환식기는, 지환식기이어도, 방향족기이어도 된다.
- [0214] 알코올 AG1이 가지는 불포화기 G1은, 소망하는 효과가 손상되지 않는 범위에서, O, N, S, P, B, Si, 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0215] 알코올 AG1, 및 불포화기 G1이 가지는 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수는, 특별히 한정되지 않는다. 에틸렌성 불포화 이중 결합의 수는 1 이상 4 이하가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0216] 알코올 AG1을 구성하는 불포화기 G1로서는, 불포화 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 쇠상 불포화 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하고, 직쇄 불포화 지방족 탄화수소기가 더욱 바람직하다. 불포화 지방족 탄화수소기의 탄소 원자수는, 5 이상 30 이하가 바람직하다.
- [0217] 알코올 AG1의 바람직한 구체예로서는, 알릴 알코올; 부타-3-엔-1-일 알코올, 및 부타-2-엔-1-일 알코올 등의 부텐올; 펜타-4-엔-1-일 알코올, 펜타-3-엔-1-일 알코올, 및 펜타-2-엔-1-일 알코올 등의 펜텐올; 헥사-5-엔-1-일 알코올, 헥사-4-엔-1-일 알코올, 헥사-3-엔-1-일 알코올, 및 헥사-2-엔-1-일 알코올 등의 헥센올; 헵타-6-엔-1-일 알코올, 헵타-5-엔-1-일 알코올, 헵타-4-엔-1-일 알코올, 헵타-3-엔-1-일 알코올, 및 헵타-2-엔-1-일 알코올 등의 헵텐올; 옥타-7-엔-1-일 알코올, 옥타-6-엔-1-일 알코올, 옥타-5-엔-1-일 알코올, 옥타-4-엔-1-일 알코올, 옥타-3-엔-1-일 알코올, 및 옥타-2-엔-1-일 알코올 등의 옥텐올; 노나-8-엔-1-일 알코올, 노나-7-엔-1-일 알코올, 노나-6-엔-1-일 알코올, 노나-5-엔-1-일 알코올, 노나-4-엔-1-일 알코올, 노나-3-엔-1-일 알코올, 및 노나-2-엔-1-일 알코올 등의 노넨올; 데카-9-엔-1-일 알코올, 데카-8-엔-1-일 알코올, 데카-7-엔-1-일 알코올, 데카-6-엔-1-일 알코올, 데카-5-엔-1-일 알코올, 데카-4-엔-1-일 알코올, 데카-3-엔-1-일 알코올, 및 데카-2-엔-1-일 알코올 등의 데센올; 운데카-10-엔-1-일 알코올 등의 운데센올; 도데카-11-엔-1-일 알코올 등의 도데센올; 트리데카-12-엔-1-일 알코올 등의 트리데센올; 테트라데카-13-엔-1-일 알코올 등의 테트라데센올; 펜타데카-14-엔-1-일 알코올 등의 펜타데센올; 헥사데카-15-엔-1-일 알코올 등의 헥사데센올; 헵타데카-16-엔-1-일 알코올 등의 헵타데센올; 옥타데카-17-엔-1-일 알코올, 및 옥타데카-9-엔-1-일 알코올(올레일 알코올) 등의 옥타데센올; 노나데카-18-엔-1-일 알코올 등의 노나데센올; 이코산-19-엔-1-일 알코올 등의 이코센올; 옥타데카-9,12-디엔-1-일 알코올(리놀레일 알코올) 등의 옥타디엔올을 들 수 있다.
- [0218] 불포화기 G1의 적합한 구체예로서는, 알릴기; 부타-3-엔-1-일기, 및 부타-2-엔-1-일기 등의 부테닐기; 펜타-4-엔-1-일기, 펜타-3-엔-1-일기, 및 펜타-2-엔-1-일기 등의 펜테닐기; 헥사-5-엔-1-일기, 헥사-4-엔-1-일기, 헥사-3-엔-1-일기, 및 헥사-2-엔-1-일기 등의 헥세닐기; 헵타-6-엔-1-일기, 헵타-5-엔-1-일기, 헵타-4-엔-1-일기, 헵타-3-엔-1-일기, 및 헵타-2-엔-1-일기 등의 헵테닐기; 옥타-7-엔-1-일기, 옥타-6-엔-1-일기, 옥타-5-엔-1-일기, 옥타-4-엔-1-일기, 옥타-3-엔-1-일기, 및 옥타-2-엔-1-일기 등의 옥테닐기; 노나-8-엔-1-일기, 노나-7-엔-1-일기, 노나-6-엔-1-일기, 노나-5-엔-1-일기, 노나-4-엔-1-일기, 노나-3-엔-1-일기, 및 노나-2-엔-1-일기 등의 노네닐기; 데카-9-엔-1-일기, 데카-8-엔-1-일기, 데카-7-엔-1-일기, 데카-6-엔-1-일기, 데카-5-엔-1-일기, 데카-4-엔-1-일기, 데카-3-엔-1-일기, 및 데카-2-엔-1-일기 등의 데세닐기; 운데카-10-엔-1-일기 등의 운데세닐기;

도데카-11-엔-1-일기 등의 도데세닐기; 트리데카-12-엔-1-일기 등의 트리데세닐기; 테트라데카-13-엔-1-일기 등의 테트라데세닐기; 펜타데카-14-엔-1-일기 등의 펜타데세닐기; 헥사데카-15-엔-1-일기 등의 헥사데세닐기; 헵타데카-16-엔-1-일기 등의 헵타데세닐기; 옥타데카-17-엔-1-일기, 및 옥타데카-9-엔-1-일기(올레일기) 등의 옥타데세닐기; 노나데카-18-엔-1-일기 등의 노나데세닐기; 이코산-19-엔-1-일기 등의 이코세닐기; 옥타데카-9,12-디엔-1-일기(리놀레일기) 등의 옥타지에닐기를 들 수 있다.

- [0219] · 알코올 AG2
- [0220] 알코올 AG2는, (메타)아크릴로일기 함유기 G2에 수산기가 결합한 알코올이다.
- [0221] 알코올 AG2, 및 (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 구조나 탄소 원자수는, 소망하는 효과가 손상되지 않는 한 특별히 한정되지 않는다.
- [0222] (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 탄소 원자수는, 3 이상 30 이하가 바람직하고, 3 이상 25 이하가 보다 바람직하고, 4 이상 20 이하가 더욱 바람직하다. 따라서, 알코올 AG2의 탄소 원자수도, 3 이상 30 이하가 바람직하고, 3 이상 25 이하가 보다 바람직하고, 4 이상 20 이하가 더욱 바람직하다.
- [0223] 알코올 AG2, 및 (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 구조는, 직쇄상이어도, 분기쇄상이어도 된다. 알코올 AG2, 및 (메타)아크릴로일기 함유기 G2는, 환식기를 포함하고 있어도 된다. 환식기는, 지환식기이어도, 방향족기이어도 된다.
- [0224] 알코올 AG2가 가지는 (메타)아크릴로일기 함유기 G2는, 소망하는 효과가 손상되지 않는 범위에서, O, N, S, P, B, Si, 및 할로젠 원자 등의 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다.
- [0225] 알코올 AG2, 및 (메타)아크릴로일기 함유기 G2가 가지는 (메타)아크릴로일기의 수는, 특별히 한정되지 않는다. (메타)아크릴로일기의 수는 1 이상 4 이하가 바람직하고, 1 또는 2가 보다 바람직하다.
- [0226] 유전 정점이 낮은 폴리이미드 수지를 형성하기 쉬운 점에서, 알코올 AG2가, 제2급 수산기와, (메타)아크릴로일기를 조합하여 가지는 알코올이거나, 메틸올기와, (메타)아크릴로일기를 조합하여 가지는 알코올을 포함하는 것이 바람직하다. 이하, 제2급 수산기와, (메타)아크릴로일기를 조합하여 가지는 알코올, 및 메틸올기와, (메타)아크릴로일기를 조합하여 가지는 알코올에 대해서, 「알코올 AG2-1」이라고도 적는다. 알코올 AG2에 해당하지만, 알코올 AG2-1에 해당하지 않는 알코올을, 「알코올 AG2-1」라고도 적는다.
- [0227] 덧붙여, 본 출원의 명세서에 있어서, 메틸올기를, 제2급 탄소 원자, 제3급 탄소 원자, 1개의 탄소 원자와 1개의 헤테로 원자와 결합하고 있는 탄소 원자, 2개의 헤테로 원자와 결합하고 있는 탄소 원자, 또는 방향환 중의 탄소 원자에 결합하고 있는 히드록시메틸기로서 정의한다.
- [0228] 예를 들면, 히드록시에틸기는, 히드록시메틸기와, 메틸렌기로 이루어진다. 그러나, 상기의 정의에 의하면 본 출원의 명세서, 및 특허 청구의 범위에 있어서, 히드록시에틸기에 포함되는, 메틸렌기 중의 제1급 탄소 원자에 결합하는 히드록시메틸기는, 메틸올기에 해당하지 않는다.
- [0229] 알코올 AG2-1을 제조하는 경우, 제조 방법에 기인하여, 불가피적으로, 알코올 AG2-1과 함께, 알코올 AG2-2를 포함하는 혼합물이 생성하는 경우가 있다.
- [0230] 예를 들면, 제2급 수산기, 또는 메틸올기와, 제1급 수산기를 가지는 폴리올을, (메타)아크릴산 할라이드 등과 반응시켜 알코올 AG2-1을 제조하는 경우, 제1급 수산기와 함께 (메타)아크릴로일기나 알릴기를 가지는 알코올이 부생하는 경우가 있다.
- [0231] 소망하는 양의 알코올 AG2-1에 유래하는 에스테르기를 포함하는 디카르복시산을 제조할 수 있는 한, 이러한 방법으로부터 생성한, 알코올 AG2-1과 함께, 알코올 AG2-2를 포함하는 혼합물을, 테트라카르복시산 2무수물과 반응시키는 알코올류로서 이용할 수 있다.
- [0232] 알코올 AG2-1은, 2 이상의 수산기를 조합하여 가져도 된다. 알코올 AG2-1은, 제2급 수산기와, 메틸올기를 조합하여 가져도 된다.
- [0233] 알코올 AG2-1은, 1개의 제2급 수산기, 또는 1개의 메틸올기를 가지는 것이 바람직하다.
- [0234] 알코올 AG2-1이, 2 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 경우, 알코올 AG2-1로서는, 예를 들면, 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 디펜타에리트리톨 등의 (메타)아크릴레이트가 바람직하다.
- [0235] 2 이상의 (메타)아크릴로일기를 가지는 알코올 I의 적합한 구체예로서는, 글리세린-1,3-디(메타)아크릴레이트,

글리세린-1,2-디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메타)아크릴레이트, 및 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이들 화합물은, 아크릴로일기와, 메타크릴로일기를 조합하여 가져도 된다.

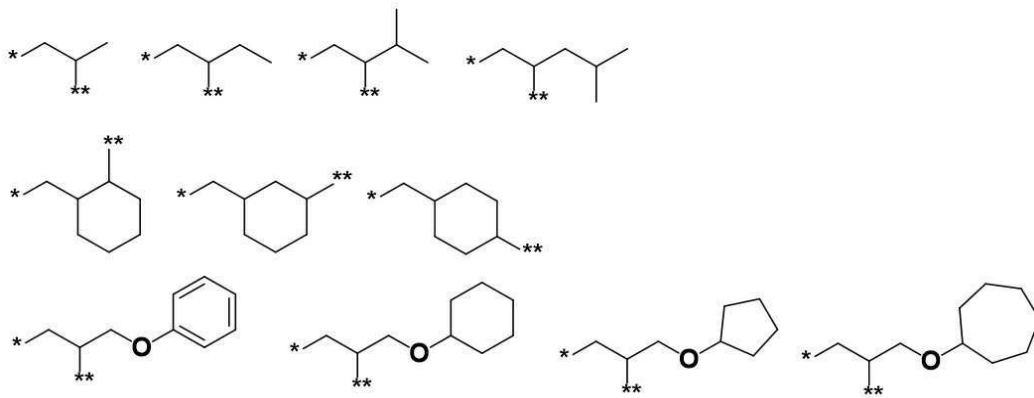
- [0236] 알코올 AG2-1이, 1개의 (메타)아크릴로일기를 가지는 경우, 알코올 AG2-1으로서는, 하기 식(I)로 나타내는 화합물, 및 하기 식(II)로 나타내는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0237]  $CH=CR^1-CO-O-R^2-CHR^3-OH$  (I)
- [0238]  $CH=CR^1-CO-O-R^4-CH_2-OH$  (II)
- [0239] 식(I) 중,  $R^1$ 은, 수소 원자, 또는 메틸기이다.  $R^2$ 는, 에스테르 결합 중의 산소 원자와 C-O 결합에 의해 결합하고,  $R^3$ 이 결합하는 탄소 원자와 C-C 결합에 의해 결합하는 2가의 유기기이다.  $R^3$ 은,  $R^3$ 이 결합하는 탄소 원자와 C-C 결합에 의해 결합하는 1가의 유기기이다.  $R^2$ 와  $R^3$ 은 결합하여 환을 형성해도 된다.
- [0240] 식(II) 중,  $R^1$ 은, 수소 원자, 또는 메틸기이다.  $R^4$ 는, 에스테르 결합 중의 산소 원자와 C-O 결합에 의해 결합하고, 식(II) 중의 메틸올기와 C-C 결합에 의해 결합하는 2가의 유기기이다.
- [0241] 상기의 식(I)에 있어서,  $R^2$ 는, 에스테르 결합 중의 산소 원자와 C-O 결합에 의해 결합하고,  $R^3$ 이 결합하는 탄소 원자와 C-C 결합에 의해 결합하는 2가의 유기기이다. 당해 2가의 유기기는, 할로젠 원자, O, S, 및 N 등의 헤테로 원자를 포함하는 기이어도 된다.
- [0242] 식(I) 중의  $R^2$ 로서의 2가의 유기기의 탄소 원자수는 특별히 한정되지 않는다. 2가의 유기기의 탄소 원자수는, 예를 들면 1 이상 20 이하가 바람직하고, 1 이상 12 이하보다 바람직하고, 1 이상 8 이하가 더욱 바람직하다.
- [0243] 식(I) 중의  $R^2$ 로서의 2가의 유기기로서는, 2가의 탄화수소기가 바람직하다. 2가의 탄화수소기는, 환식기를 포함하고 있어도 된다. 당해 환식기는, 지방족환이어도, 방향족환이어도, 지방족환과 방향족환이 축합한 축합환이어도 된다.  $R^2$ 로서의 2가의 탄화수소기로서는, 알킬렌기가 바람직하다.
- [0244] 알킬렌기의 적합한 예로서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기(에틸렌기), 에탄-1,1-디일기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 부탄-1,4-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 및 옥탄-1,8-디일기를 들 수 있다.
- [0245] 이들 중에서는, 메틸렌기, 에탄-1,2-디일기(에틸렌기), 프로판-1,3-디일기, 부탄-1,4-디일기, 및 펜탄-1,5-디일기가 바람직하다.
- [0246] 식(I)에 있어서,  $R^3$ 은,  $R^3$ 이 결합하는 탄소 원자와 C-C 결합에 의해 결합하는 1가의 유기기이다. 당해 1가의 유기기는, 할로젠 원자, O, S, 및 N 등의 헤테로 원자를 포함하는 기이어도 된다.
- [0247] 식(I) 중의  $R^3$ 으로서의 1가의 유기기의 탄소 원자수는 특별히 한정되지 않는다. 1가의 유기기의 탄소 원자수는, 예를 들면 1 이상 20 이하가 바람직하고, 1 이상 12 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 8 이하가 더욱 바람직하다.
- [0248] 식(I) 중의  $R^3$ 으로서의 1가의 유기기로서는, 쇄상 지방족기이어도, 환식기이어도, 쇄상 지방족기와 환식기로 이루어지는 기이어도 된다. 당해 환식기는, 지방족환이어도, 방향족환이어도, 지방족환과 방향족환이 축합한 축합환이어도 된다.
- [0249] 식(I) 중의  $R^3$ 으로서의 1가의 유기기의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, 및 n-옥틸기 등의 알킬기; 메톡시 메틸기, 에톡시 메틸기, n-프로필옥시 메틸기, n-부틸옥시 메틸기, 2-메톡시 에틸기, 2-에톡시 에틸기, 2-n-프로필옥시 에틸기, 2-n-부틸옥시 에틸기, 3-메톡시 프로필기, 3-에톡시 프로필기, 3-n-프로필옥시 프로필기, 3-n-부틸옥시 프로필기, 4-메톡시 부틸기, 4-에톡시 부틸기, 4-n-프로필옥시 부틸기, 및 4-n-부틸옥시 부틸기 등의 알콕시알킬기; 페녹시 메틸기, 2-페녹시 에틸기, 3-페녹시 프로필기, 및 4-페녹시 부틸기 등의 아릴옥시알킬기; 시클로펜틸옥시 메틸기, 2-시클로펜틸옥시 에틸기, 3-시클로펜틸옥시 프로필기, 4-시클로펜틸옥시 부틸기, 시클

로헥실옥시 메틸기, 2-시클로헥실옥시 에틸기, 3-시클로헥실옥시 프로필기, 4-시클로헥실옥시 부틸기, 시클로헥틸옥시 메틸기, 2-시클로헥틸옥시 에틸기, 3-시클로헥틸옥시 프로필기, 및 4-시클로헥틸옥시 부틸기 등의 시클로알킬옥시알킬기를 들 수 있다.

[0250] 식(I) 중의,  $-R^2-CHR^3-$ 으로 나타내는 2가의 기의 적합한 구체예로서는 이하의 기를 들 수 있다. 이하의 구체예에 있어서, \*는, 식(I) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자와 결합하는 결합손의 말단이다. \*\*는, 식(I)의 수산기와 결합하는 결합손의 말단이다.

[0251] 덧붙여, 폴리이미드 수지 전구체를 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지가, 낮은 유전 정접 값을 나타내고, 내약 품성이 뛰어난 것으로부터, 식(I) 중의,  $-R^2-CHR^3-$ 으로 나타내는 2가의 기가, 환식기를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 환식기는, 방향족기이어도 지환식기이어도, 방향환과 지방족환이 축합한 축합환식기이어도 된다.

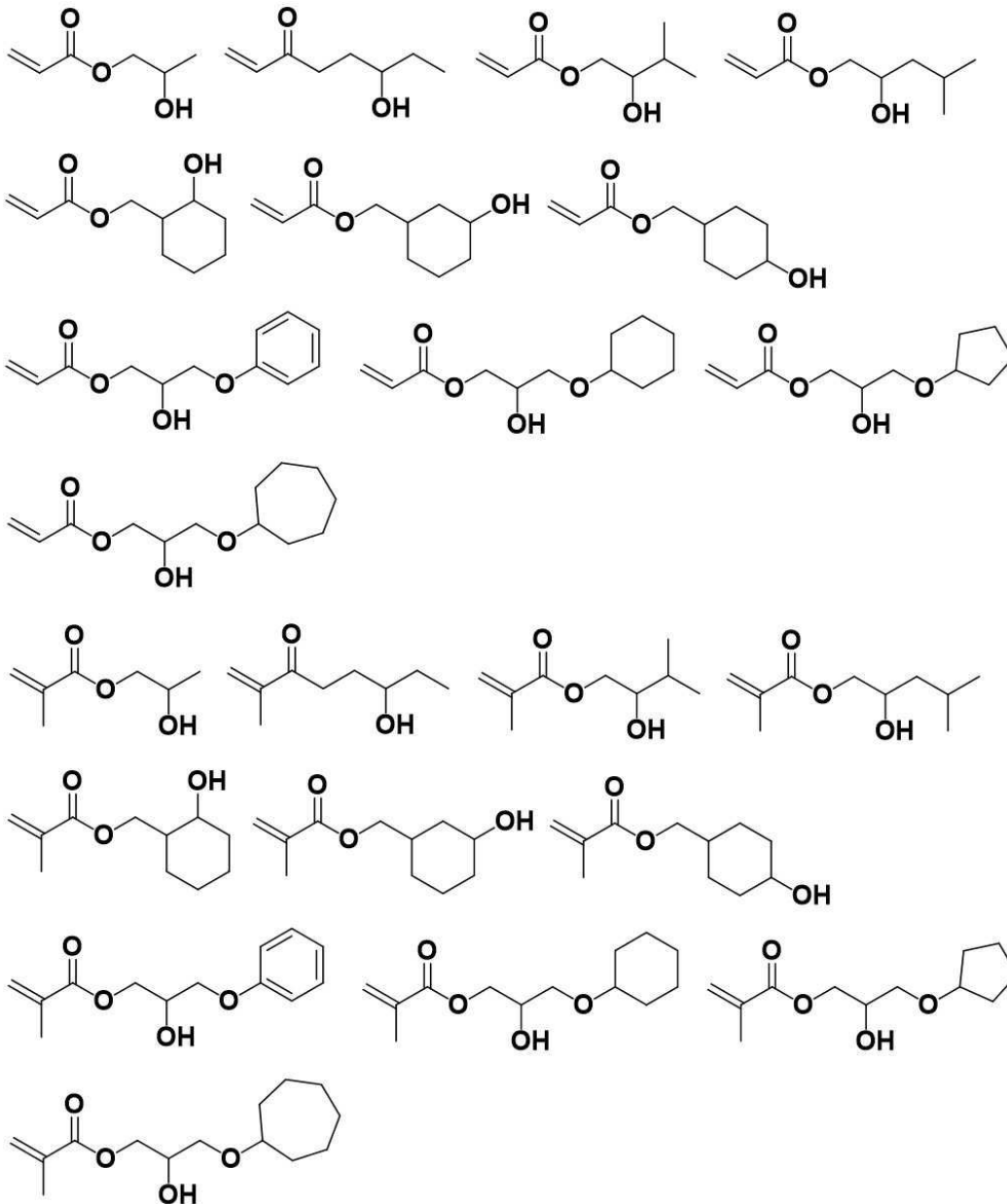
### 화학식 33



[0252]

[0253] 식(I)로 나타내는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

화학식 34



[0254]

[0255] 상기의 식(II)에 있어서, R<sup>4</sup>는, 에스테르 결합 중의 산소 원자와 C-O 결합에 의해 결합하고, 식(II) 중의 메틸 올기와 C-C 결합에 의해 결합하는 2가의 유기기이다. 당해 2가의 유기기는, 할로젠 원자, O, S, 및 N 등의 헤테로 원자를 포함하는 기이어도 된다.

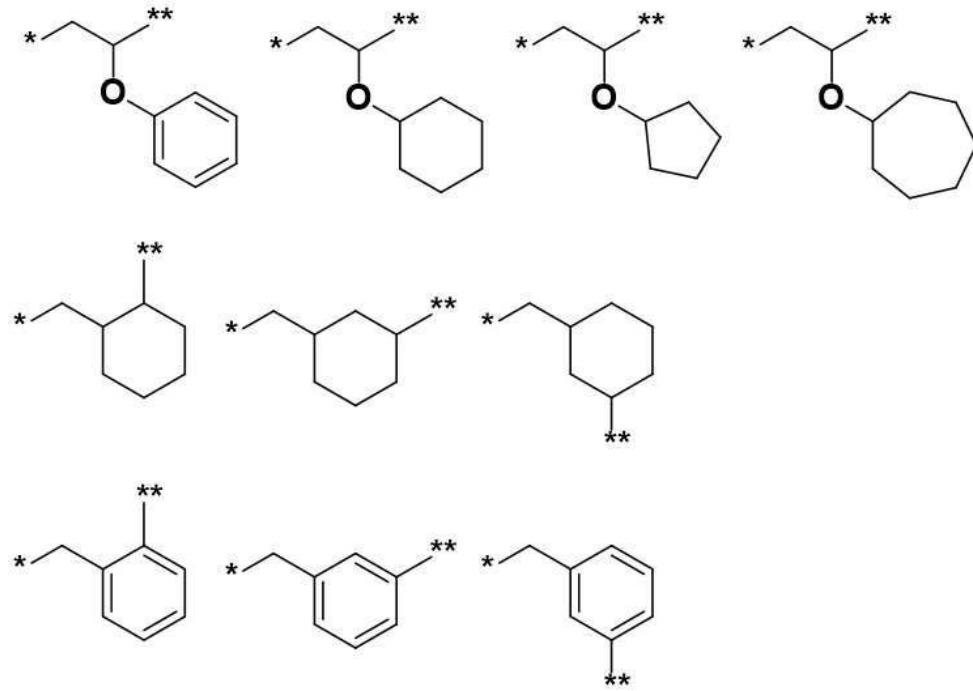
[0256] 식(II) 중의 R<sup>4</sup>로서의 2가의 유기기의 탄소 원자수는 특별히 한정되지 않는다. 2가의 유기기의 탄소 원자수는, 예를 들면 1 이상 20 이하가 바람직하고, 1 이상 12 이하가 보다 바람직하고, 1 이상 8 이하가 더욱 바람직하다.

[0257] 식(II) 중의 R<sup>4</sup>로서의 2가의 유기기로서는, 쇠상 지방족기이어도, 환식기이어도, 쇠상 지방족기와 환식기로 이루어지는 기이어도 된다. 당해 환식기는, 지방족환이어도, 방향족환이어도, 지방족환과 방향족환이 축합한 축합환이어도 된다.

[0258] 식(II) 중의, R<sup>4</sup>로 나타내는 2가의 기의 적합한 구체예로서는 이하의 기를 들 수 있다. 이하의 구체예에 있어서, \*는, 식(II) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자와 결합하는 결합손의 말단이다. \*\*는, 식(II)의 메틸

올기와 결합하는 결합손의 말단이다.

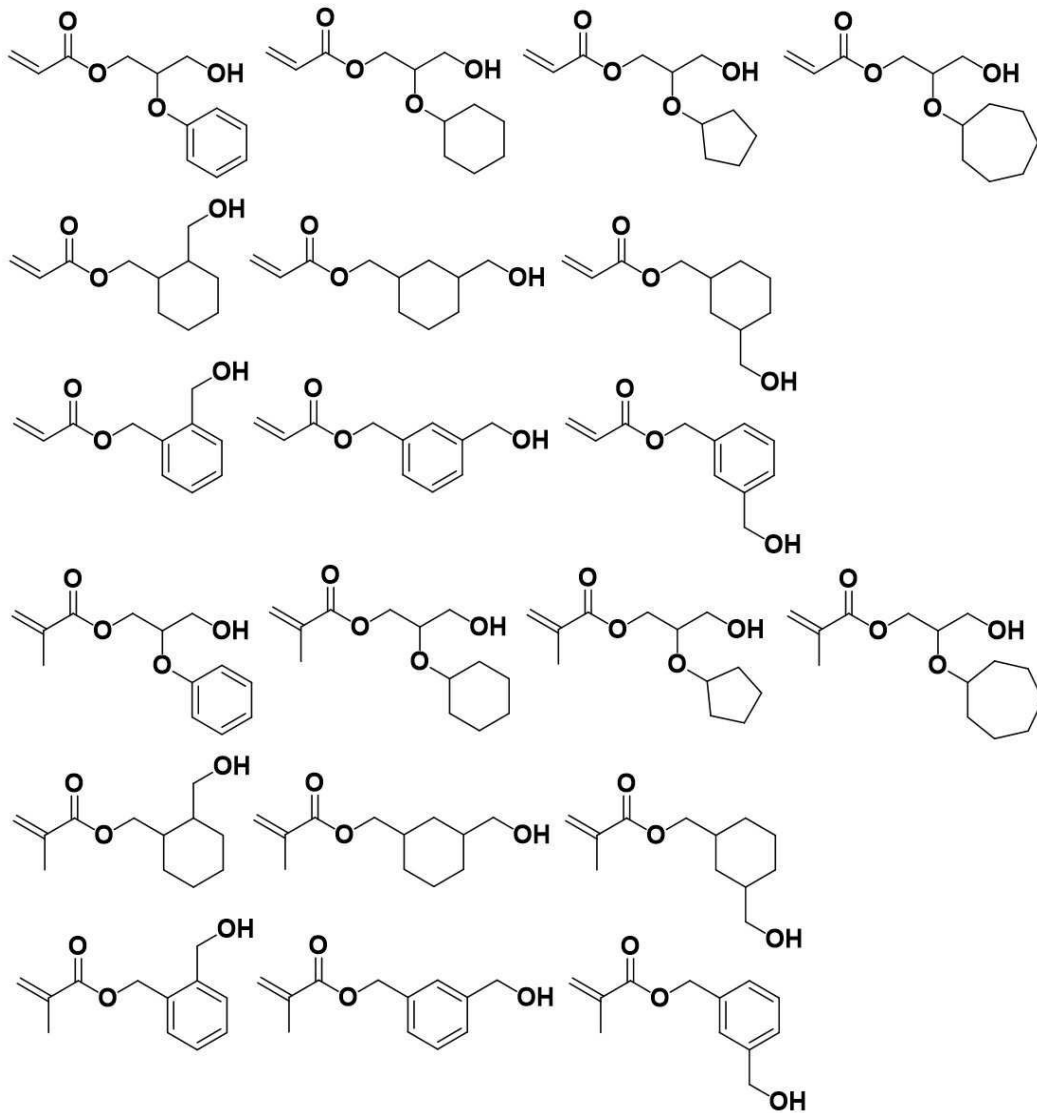
**화학식 35**



[0259]

[0260] 식(II)로 나타내는 화합물의 바람직한 구체예로서는, 이하의 화합물을 들 수 있다.

화학식 36



[0261]

[0262]

· 알코올 AG3

[0263]

알코올 AG3은, 알코올 AG1, 및 알코올 AG2에 해당하지 않는 알코올이다. 알코올류는, 소망하는 효과가 손상되지 않는 범위에서, 알코올 AG3을 포함하고 있어도 된다.

[0264]

따라서, 폴리이미드 수지 전구체는,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, 불포화기 G1, 및 (메타)아크릴로일기 함유기 G2에 해당하지 않는 유기기인, 유기기 G3을 포함하고 있어도 된다.

[0265]

알코올 AG3의 구조는, 소망하는 효과가 손상되지 않는 한 특별히 한정되지 않는다.

[0266]

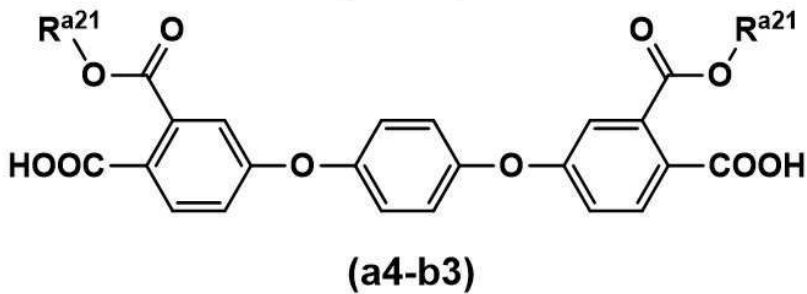
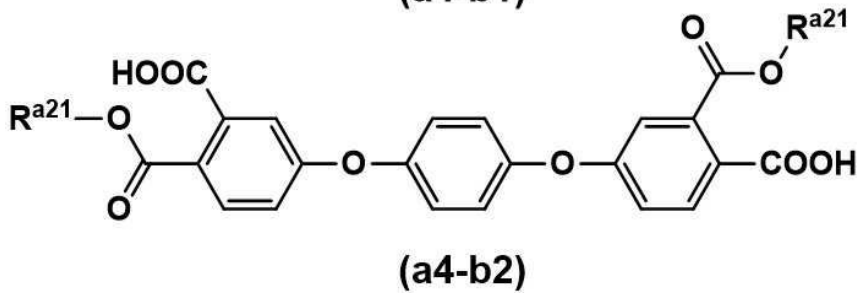
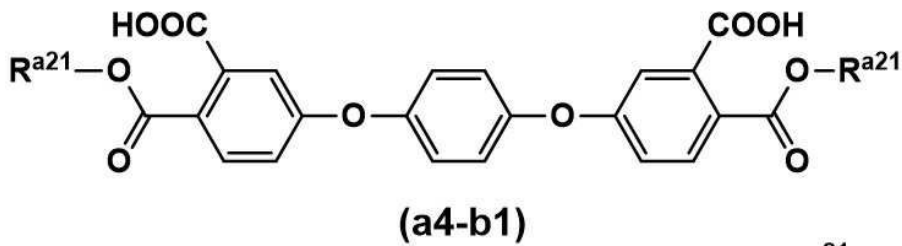
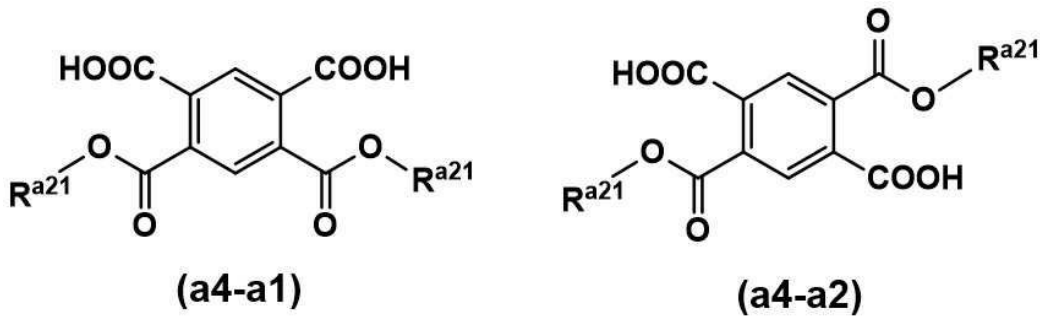
알코올 AG3의 예로서는, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, n-펜탄올, 및 n-헥산올 등의 알칸 모노올; 페놀, p-크레졸, m-크레졸, o-크레졸,  $\alpha$ -나프톨, 및  $\beta$ -나프톨 등의 페놀류 또는 나프톨류; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 1,3-프로판디올 모노메틸 에테르, 1,3-프로판디올 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 및 디프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 등의 글리콜류의 모노에테르; 알코올 I에 해당하지 않는, 라디칼 중합성기를 가지는 알코올류를 들 수 있다.

[0267]

(디카르복시산의 제조)

- [0268] 이상 설명한 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류를 반응시키는 것에 의해 디카르복시산을 얻을 수 있다. 알코올류는, 카르복시산 무수물기와 반응하여, 카르복시기와, 에스테르기를 생성시킨다.
- [0269] 전술한 테트라카르복시산 2무수물에,  $R^{a21}$ -OH로 나타내는 알코올을 반응시킴으로써 디카르복시산을 얻을 수 있다.
- [0270]  $R^{a21}$ 은, 전술의 알코올류로부터 수산기를 제외한 잔기이다.
- [0271] 이러한 디카르복시산은, 당해 디카르복시산에 있어서 인접하는 탄소 원자 상에 위치하는, 카르복시기와,  $-CO-O-R^{a21}$ 로 나타내는 기의 페어를, 2쌍 가진다.
- [0272] 카르복시기와,  $-CO-O-R^{a21}$ 로 나타내는 기의 페어를, 2쌍 가지는 상기의 디카르복시산에는, 카르복시기의 위치와,  $-CO-O-R^{a21}$ 로 나타내는 기의 위치가 상이한 이성체가 존재할 수 있다. 상기의 디카르복시산으로서는, 이러한 이성체 중 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.
- [0273] 본 출원의 명세서, 및 특허 청구의 범위에서는, 폴리이미드 수지 전구체가, 디카르복시산의 복수의 이성체에 유래하는 복수종의 구성 단위를 포함하는 것을 허용하는 것으로 한다.
- [0274] 일례로서, 피로멜리트산 2무수물에 대응하는 디카르복시산에 관해서는, 이성체로서, 하기 식(a4-a1)로 나타내는 화합물과, 하기 식(a4-a2)로 나타내는 화합물이 존재한다. 또한, 1,4-비스(3,4-디카르복시페녹시)벤젠 2무수물에 대응하는 디카르복시산에 관해서는, 이성체로서, 하기 식(a4-b1)로 나타내는 화합물과, 하기 식(a4-b2)로 나타내는 화합물과, 하기 식(a4-b3)으로 나타내는 화합물이 존재한다.
- [0275] 하기 식(a4-a1), 식(a4-a2), 및 식(a4-b1)~식(a4-b3)에 있어서,  $R^{a21}$ 은, 각각 상술한 대로이다.

화학식 37

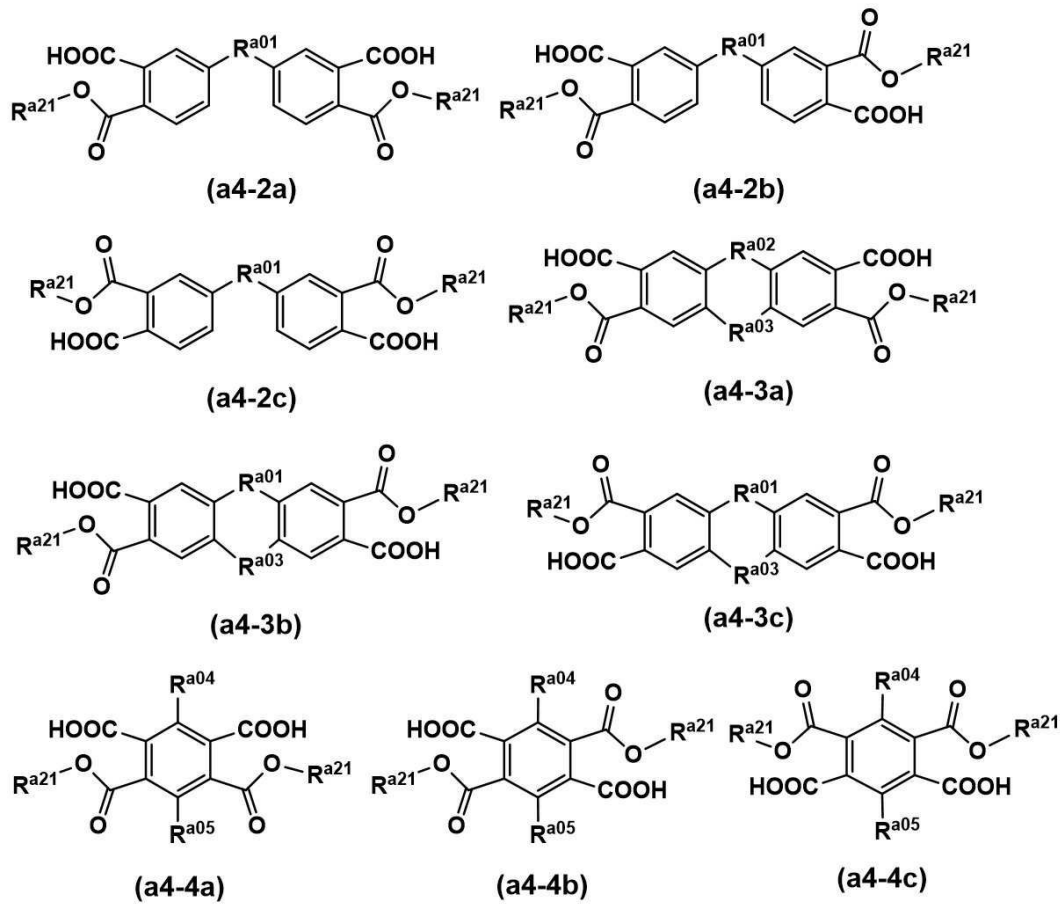


[0276]

[0277]

전술의 식(a3-2)~식(a3-4)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물에 대응하는 디카르복시산으로서는, 하기 식(a4-2a)~식(a4-2c), 식(a4-3a)~식(a4-3c), 및 식(a4-4a)~식(a4-4c)로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 식(a4-2a)~식(a4-2c), 식(a4-3a)~식(a4-3c), 및 식(a4-4a)~식(a4-4c)에 있어서, R<sup>a01</sup>~R<sup>a05</sup>는, 식(a3-2)~식(a3-4)에 있어서의 이들과 같다. 식(a4-2a)~식(a4-2c), 식(a4-3a)~식(a4-3c), 및 식(a4-4a)~식(a4-4c)에 있어서, R<sup>a21</sup>은, 상술한 대로이다.

화학식 38

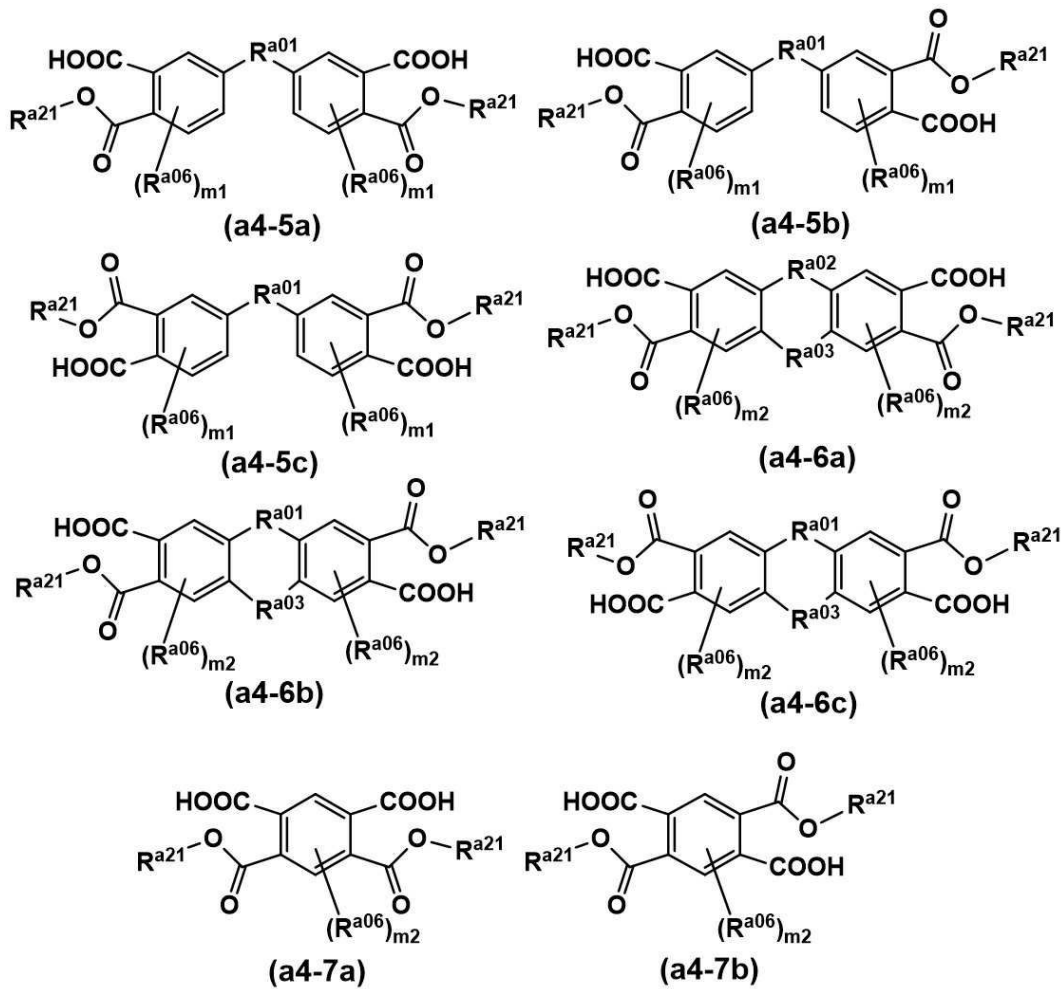


[0278]

[0279]

전술의 식(a3-5)~식(a3-7)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물에 대응하는 디카르복시산으로서는, 하기 식(a4-5a)~식(a4-5c), 식(a4-6a)~식(a4-6c), 식(a4-7a), 및 식(a4-7b)로 나타내는 화합물을 들 수 있다. 식(a4-5a)~식(a4-5c), 식(a4-6a)~식(a4-6c), 식(a4-7a), 식(a4-7b)에 있어서, R<sup>a01</sup>~R<sup>a03</sup>, R<sup>a06</sup>, m1, 및 m2는, 식(a3-5)~식(a3-7)에 있어서의 이들과 같다. 식(a4-5a)~식(a4-5c), 식(a4-6a)~식(a4-6c), 식(a4-7a), 및 식(a4-7b)에 있어서, R<sup>a21</sup>은, 상술한 대로이다.

화학식 39



[0280]

[0281]

테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류의 반응은, 통상, 유기 용매 중에서 수행된다. 테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응에 사용되는 유기 용매는, 테트라카르복시산 2무수물 및 알코올류를 용해시킬 수 있고, 테트라카르복시산 2무수물 및 알코올류와 반응하지 않는 유기 용매이면 특별히 한정되지 않는다. 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.

[0282]

테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응에 이용하는 유기 용매의 예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸프로피온아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸이소부틸산아미드, 메톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, 부톡시-N,N-디메틸프로피온아미드, N-메틸카프로락탐, N,N'-디메틸프로필렌우레아, N,N,N',N'-테트라메틸우레아, 및 피리딘 등의 함질소 극성 용매; 디메틸 설폭시드; 설포란;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤, 및  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -카프로락톤 등의 락톤; 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 및 옥살산 디에틸 등의 에스테르류; 에틸렌 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트 등의 카보네이트; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 및 시클로헥산온 등의 케톤류; 아세토니트릴; 에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸 에테르, 디옥산, 및 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 디클로로메탄, 1,2-디클로로에탄, 1,4-디클로로부탄, 클로로벤젠, 및 o-디클로로벤젠 등의 할로겐화 탄화수소류; 헥산, 헵탄, 벤젠, 톨루엔, 및 크실렌 등을 들 수 있다.

[0283]

이들 유기 용매는, 1종을 단독으로 이용되어도 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0284]

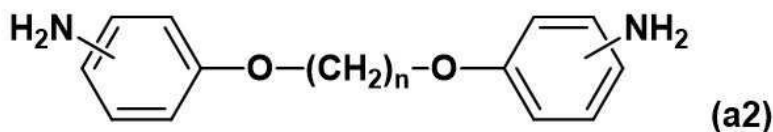
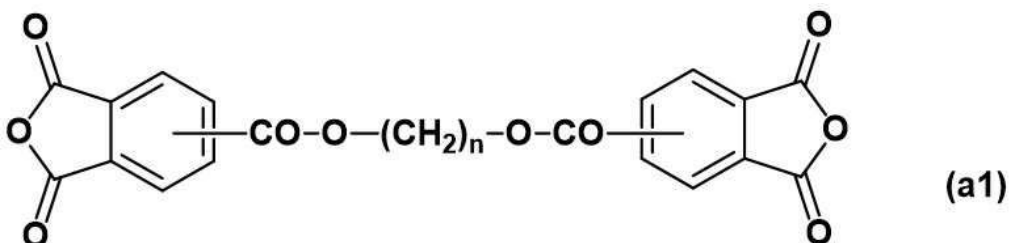
이들 유기 용매 중에서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸카프로락탐, 및 N,N,N',N'-테트라메틸우레아 등의 함질소 극성 용매가 바람직하다.

- [0285] 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류를 반응시킬 때의 온도는, 반응이 양호하게 진행되는 한 특별히 한정되지 않는다. 전형적으로는, 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류의 반응 온도는, -5℃ 이상 120℃ 이하가 바람직하고, 0℃ 이상 80℃ 이하가 보다 바람직하고, 0℃ 이상 50℃ 이하가 특히 바람직하다. 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류를 반응시키는 시간은, 반응 온도에 따라서 상이하지만, 전형적으로는, 30분 이상 20시간 이하가 바람직하고, 1시간 이상 8시간 이하가 보다 바람직하고, 2시간 이상 6시간 이하가 특히 바람직하다.
- [0286] 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류의 반응 중의 에틸렌성 불포화 이중 결합 간의 가교를 막는 목적으로, 중합 금지제를 소량 이용해도 된다. 중합 금지제로서는, 하이드로퀴논, 4-메톡시페놀, tert-부틸피로카테콜, 및 비스-tert-부틸 히드록시톨루엔 등의 페놀류나, 페노티아진을 들 수 있다. 중합 금지제의 사용량은, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 이중 결합의 몰수에 대해서, 0.01 몰% 이상 5 몰% 이하가 바람직하다.
- [0287] 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류의 반응은, 피리딘, 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 4-디메틸아미노피리딘, 1,4-아자비시클로[2,2,2]옥탄 등의 유기 염기의 존재 하에서 수행해도 된다. 이들 염기는 단독으로 이용해도 되고, 2 종류 이상을 동시에 이용해도 된다.
- [0288] 알코올류의 사용량은, 테트라카르복시산 2무수물 1 몰에 대해서, 1.8 몰 이상 2.2 몰 이하가 바람직하고, 2 몰 이상 2.1 몰 이하가 보다 바람직하다.
- [0289] 디카르복시산의 제조에 있어서, 제조 조건에 따라서는, 한쪽의 디카르복시산 무수물기만이 알코올류와 반응하는 것에 의해, 디카르복시산 무수물기를 가지는 모노카르복시산 화합물이 생성하거나, 테트라카르복시산 2무수물의 일부가 반응계 내의 수분과 반응하는 것에 의해, 테트라카르복시산 화합물이나 트리카르복시산 화합물이 생성하거나 한다.
- [0290] 소망하는 효과가 손상되지 않는 한에 있어서, 상기의 모노카르복시산 화합물, 트리카르복시산 화합물, 및 테트라카르복시산 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 디카르복시산을, 폴리이미드 수지 전구체의 제조에 이용할 수 있다.
- [0291] 디카르복시산이, 불순물로서 상기의 모노카르복시산 화합물, 트리카르복시산 화합물, 및 테트라카르복시산 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 경우, 디카르복시산 중의, 불순물로서의, 상기의 모노카르복시산 화합물, 트리카르복시산 화합물, 및 테트라카르복시산 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량은, 불순물의 질량을 포함하는 디카르복시산의 질량에 대해서, 30 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 5 질량% 이하가 더욱 바람직하고, 1 질량% 이하가 특히 바람직하다.
- [0292] [폴리이미드 수지 전구체의 제조 방법]
- [0293] 폴리이미드 수지 전구체의 제조 방법은, 전술의 디아민 화합물과, 디카르복시산을, 폴리이미드 수지 전구체의 중량 평균 분자량이 소망하는 정도로 증가할 때까지, 전술의 디아민 화합물과, 디카르복시산을, 중축합할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0294] 바람직한 방법로서는, 축합제의 존재 하에, 전술의 디아민 화합물과, 디카르복시산을 축합시키는 방법을 들 수 있다. 필요에 따라서, 축합제와 함께, 축합 조제를 이용하는 것도 바람직하다.
- [0295] 축합제, 및 축합 조제로서는, 종래로부터, 디카르복시산과, 디아민 화합물의 축합에 이용되고 있던 화합물이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0296] 바람직한 축합제로서는, 디시클로헥실카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드, 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드, 디이소프로필카르보디이미드, 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드 염산염, 1-시클로헥실-3-(2-모르폴리노에틸)-카르보디이미드 · 메토틀루엔설포산염, 1,3-비스(2,2-디메틸-1,3-디옥소란-4-일 메틸)카르보디이미드, 폴리머 담지형 1-벤질-3-시클로헥실카르보디이미드, 및 폴리머 담지형 1-(3-디메틸아미노프로필)-3-에틸카르보디이미드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.
- [0297] 축합제의 사용량은, 소망하는 분자량의 폴리이미드 수지 전구체를 얻을 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 축합제의 사용량은, 전형적으로는, 디카르복시산 1 몰에 대해서, 1 몰 이상 5 몰 이하가 바람직하고, 2 몰 이상 4 몰 이하가 보다 바람직하고, 2 몰 이상 3 몰 이하가 더욱 바람직하다.
- [0298] 또한, 폴리이미드 수지 전구체를 제조할 때의, 디카르복시산의 양과 디아민 화합물의 양의 비율은, 소망하는 분자량의 폴리이미드 수지 전구체를 제조할 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다.
- [0299] 폴리이미드 수지 전구체가, 아미노기 말단을 가지는 경우, (디카르복시산의 몰 수)/(디아민 화합물의 몰 수)로

나타나는 원료 비율을, 바람직하게는 0.5/1~0.95/1, 보다 바람직하게는 0.55/1~0.80/1의 범위 내로 조정하는 것이 좋다. (디카르복시산의 몰 수)/(디아민 화합물의 몰 수)의 값이 작을수록, 폴리이미드 수지 전구체의 분자쇄가 신장하기 어려워, 저분자량의 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉽다.

- [0300] 폴리이미드 수지 전구체가, 카르복시기 말단을 가지는 경우, (디아민 화합물의 몰 수)/(디카르복시산의 몰 수)로 나타나는 원료 비율을, 바람직하게는 0.5/1~0.95/1, 보다 바람직하게는 0.55/1~0.80/1의 범위 내로 조정하는 것이 좋다. (디아민 화합물의 몰 수)/(디카르복시산의 몰 수)의 값이 작을수록, 폴리이미드 수지 전구체의 분자쇄가 신장하기 어려워, 저분자량의 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉽다.
- [0301] 구체적으로는, 디카르복시산과, 디아민 화합물을, 상기의 축합제의 존재 하에, 유기 용제 중에서, 예를 들면, -20℃ 이상 150℃ 이하, 바람직하게는 0℃ 이상 50℃ 이하에 있어서, 30분 이상 24시간 이하, 바람직하게는 1시간 이상 4시간 이하 반응시킨다.
- [0302] 중축합을 수행할 때에 사용하는 용매로서는, 테트라카르복시산 2무수물과, 알코올류의 반응에 있어서 사용될 수 있는 전술의 용매를 이용할 수 있다.
- [0303] 용매의 사용량은, 디카르복시산의 질량과 디아민 화합물의 질량의 합계 100 질량부에 대해서, 50 질량부 이상 10,000 질량부 이하가 바람직하고, 100 질량부 이상 2,000 질량부 이하가 보다 바람직하고, 150 질량부 이상 1,000 질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0304] 폴리이미드 수지 전구체를 제조할 때의, 디카르복시산 및 디아민 화합물의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 디카르복시산 1 몰에 대해서, 디아민 화합물을 0.8 몰 이상 1.2 몰 이하 이용하는 것이 바람직하고, 0.9 몰 이상 1.1 몰 이하 이용하는 것이 보다 바람직하고, 0.95 몰 이상 1.05 몰 이하 이용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0305] 고주파수 대역에 있어서 뛰어난 유전 특성을 나타내는 폴리이미드 수지를 부여하는 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉬운 점으로부터, 폴리이미드 수지 전구체는, 바람직하게는 탄소 원자수 2 이상 50 이하, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 3 이상 40 이하의 2가의 지방족 탄화수소기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0306] 폴리이미드 수지 전구체의 분자쇄에 있어서의, 이러한 2가의 지방족 탄화수소기의 위치는 특별히 한정되지 않는다.
- [0307] 탄소 원자수 2 이상 50 이하의 2가의 지방족 탄화수소기를 분자쇄 중에 부여하는 단량체로서는, 예를 들면, 전술의 다이머 디아민 화합물(A-4)이나, 전술의 α, ω-비스(3,4-디카르복시페닐카르보닐옥시) 알칸 2무수물을 들 수 있다.
- [0308] 고주파수 대역에 있어서 뛰어난 유전 특성을 나타내는 폴리이미드 수지를 부여하는 폴리이미드 수지 전구체를 얻기 쉬운 점으로부터, 폴리이미드 수지 조성물이, 하기 식(a1)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물에 유래하는 카르복시산에 유래하는 구성 단위, 및/또는 하기 식(a2)로 나타내는 디아민 화합물에 유래하는 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 식(a1)로 나타내는 테트라카르복시산 2무수물과, 식(a2)로 나타내는 디아민 화합물에 대해서는, 상술한 대로이다.

**화학식 40**



[0309]

- [0310] (식(a1), 및 (a2) 중, n은, 1 이상의 정수이다.)
- [0311] 폴리이미드 수지 전구체의 중량 평균 분자량은, 그 용도에 맞추어 적절히 설정하면 된다. 폴리이미드 수지 전구체의 중량 평균 분자량은, GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)에 의한 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량으로서 측정할 수 있다. 폴리이미드 수지 전구체의 중량 평균 분자량은, 예를 들면, 기계 특성이 양호한 수지막을 얻는 관점에서, 상기 폴리스티렌 환산으로 5,000 이상이며, 15,000 이상이 바람직하고, 250,000,000 이상이 보다 바람직하다. 한편, 얻어지는 폴리이미드 수지 전구체의 중량 평균 분자량은, 유기 용매에 대한 용해성의 점등으로부터, 예를 들면 상기 폴리스티렌 환산으로 100,000 이하이며, 80,000 이하가 바람직하고, 50,000 이하가 보다 바람직하다.
- [0312] 이 중량 평균 분자량은, 전술의 디카르복시산과 디아민 화합물과의 배합량이나, 용매나 반응 온도 등의 반응 조건을 조정하여, 상술의 값으로 하면 된다.
- [0313] 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물의 보존 안정성을 향상이나, 폴리이미드 수지막의 기계 특성의 추가적인 향상, 폴리이미드 수지 전구체를 제조할 때의 중합의 재현성의 향상 등을 목적으로서, 폴리이미드 수지 전구체의 주쇄 말단은, 말단 봉지제로 봉지되어도 된다. 말단 봉지제로서는, 모노아민, 산 무수물, 모노카르복시산, 모노산 할로겐화물, 및 모노활성 에스테르 화합물 등을 들 수 있다.
- [0314] 말단 봉지에 이용되는 모노아민으로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 모노아민으로서는, 예를 들면, 아닐린, 2-에틸일아닐린, 3-에틸일아닐린, 4-에틸일아닐린, 3-히드록시아닐린, 4-히드록시아닐린, 3-아미노티오페놀, 및 4-아미노티오페놀 등의 방향족 모노아민; 헥실아민, 및 옥틸아민 등의 탄소 원자수 3 이상 20 이하의 분기 구조를 가져도 되는 지방족 모노아민, 시클로헥실아민 등의 지환식 구조를 가지는 모노아민; 트리메톡시아미노프로필 실란, 및 트리에톡시아미노프로필 실란 등의 아미노실란을 들 수 있다.
- [0315] 말단 봉지제로서 이용되는 산 무수물, 모노산 할로겐화물, 모노활성 에스테르 화합물 중에서는, 산 무수물이 바람직하다. 산 무수물로서는, 공지의 산 무수물, 및 그의 유도체를 사용할 수 있다. 예를 들면, 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, xo-3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라히드로 프탈산 무수물, 석신산 무수물, 무수 말레산, 나딕산 무수물, 및 그들의 유도체를 들 수 있다.
- [0316] 폴리이미드 수지 전구체에 있어서의 말단 봉지제의 도입율로서는, 형성되는 폴리이미드 수지막의 기계 특성이 뛰어난 관점에서부터, 전(全)모노머의 몰 수에 대해서, 40 몰% 이하가 바람직하고, 20 몰% 이하가 보다 바람직하고, 10 몰% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0317] 이상과 같이 하여 제조된 폴리이미드 수지 전구체는, 용액이나 현탁액의 상태, 또는 주지의 방법으로 반응액으로부터 분리, 회수된 후, 폴리이미드 수지의 제조에 사용된다.
- [0318] <<폴리이미드 수지>>
- [0319] 전술의 폴리이미드 수지 전구체를, 이미드화하는 것에 의해 폴리이미드 수지를 얻을 수 있다. 당해 폴리이미드 수지는, 고주파수 대역에 있어서 낮은 유전 정점을 나타내고, 내약품성이 뛰어나다.
- [0320] 폴리이미드 수지 전구체를 이미드화하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이미드화는, 가열에 의해 수행되어도 되고, 이미드화제를 이용하여 수행되어도 된다.
- [0321] 가열에 의해 이미드화를 수행하는 경우, 가열은, 폴리이미드 수지 전구체의 용액 또는 현탁액에 대해서 수행되어도 되고, 고체상의 폴리이미드 수지 전구체에 대해서 수행되어도 된다.
- [0322] 폴리이미드 수지 전구체의 용액을 가열하여 이미드화를 수행하는 경우, 이미드화 때에 부생하는 물을 제거하면서 가열을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0323] 이미드화를 위한 가열의 조건은, 폴리이미드 수지 전구체가 분해하지 않고, 양호하게 이미드화가 진행되는 한 특별히 한정되지 않는다.
- [0324] 폴리이미드 수지 전구체의 용액에 대해서 가열을 수행하는 경우, 전형적으로는, 가열 온도로서 80℃ 이상 220℃ 이하가 바람직하고, 100℃ 이상 200℃ 이하가 보다 바람직하고, 120℃ 이상 180℃ 이하가 특히 바람직하다. 고체상의 폴리이미드 수지 전구체에 대해서 가열을 수행하는 경우, 전형적으로는, 가열 온도로서, 180℃ 이상 400℃ 이하가 바람직하고, 200℃ 이상 350℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0325] 가열 시간은, 가열 온도에도 따르지만, 전형적으로는, 1시간 이상 24시간 이하가 바람직하고, 2시간 이상 12시간

간 이하가 보다 바람직하다.

- [0326] 이미드화제에 의해, 폴리이미드 수지 전구체를 이미드화하는 경우, 통상, 폴리이미드 수지 전구체의 용액 또는 현탁액에 대해서 이미드화제를 가하여 이미드화가 실시된다. 이미드화제에 의한 이미드화를 수행하는 경우에 이용할 수 있는 유기 용매로서는, 예를 들면, 폴리이미드 수지 전구체의 조제에 이용할 수 있는 유기 용매와 마찬가지로의 유기 용매를 이용할 수 있다.
- [0327] 이미드화제에 의한 이미드화를 수행하는 경우에, 폴리이미드 수지 전구체의 용액 또는 현탁액에 있어서의 폴리이미드 수지 전구체의 농도는 특별히 한정되지 않는다. 전형적으로는, 폴리이미드 수지 전구체의 용액 또는 현탁액에 있어서의 폴리이미드 수지 전구체의 농도는, 5 질량% 이상 50 질량% 이하가 바람직하고, 10 질량% 이상 30 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0328] 이미드화제의 사용량은 특별히 한정되지 않는다. 이미드화제의 사용량은, 이미드화제의 종류에 따라서, 폴리이미드 수지 전구체가 소망하는 정도로 이미드화되도록 선택된다.
- [0329] 이미드화제에 의한 이미드화를 수행하는 경우의 반응 온도는, 특별히 한정되지 않는다. 반응 온도는, 예를 들면, 0℃ 이상 100℃ 이하가 바람직하고, 5℃ 이상 50℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0330] 이미드화제를 이용하는 경우의 이미드화 반응의 시간은, 특별히 한정되지 않는다. 이미드화 반응은, 이미드화제의 종류에 따라서, 예를 들면, 30분 이상 24시간 정도 수행되는 것이 바람직하고, 1시간 이상 12시간 이하 수행되는 것이 보다 바람직하고, 2시간 이상 6시간 이하 수행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0331] 이미드화제로서는, 무수 아세트산, 무수 프로피온산, 무수 벤조산, 무수 트리플루오로아세트산, 아세틸 클로라이드, 토실 클로라이드, 메실 클로라이드, 클로로포름산 에틸, 트리페닐 포스핀과 디벤조이미다졸일 디설피드, 디시클로헥실카르보디이미드, 카르보디이미다졸, 2-에톡시-1-에톡시카르보닐-1,2-디히드로퀴놀린, 및 옥살산-N,N'-디석신이미딜 에스테르 등의 탈수제나, 피리딘, 피콜린, 2,6-루티딘, 콜리딘, 트리에틸아민, N-메틸모르포린, 4-N,N'-디메틸아미노피리딘, 이소퀴놀린, 트리에틸아민, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센 등의 염기성 화합물을 들 수 있다.
- [0332] <<감광성 수지 조성물>>
- [0333] 감광성 수지 조성물은, 중합성 수지(A), 광 라디칼 중합 개시제(C), 및 용매(S)를 포함한다. 중합성 수지(A)는, 전술의 폴리이미드 수지 전구체이다.
- [0334] 이러한 감광성 수지 조성물을 이용하여, 후술하는 방법에 의해 패턴화된 폴리이미드 수지막을 형성할 수 있다. 당해 수지막은, 고주파수 대역에 있어서 낮은 유전 정점을 나타내고, 내약품성이 뛰어나다.
- [0335] 감광성 수지 조성물은, 라디칼 중합성기를 가지는 모노머 화합물(B)을 포함하고 있어도 된다.
- [0336] 이하, 감광성 수지 조성물이, 필수, 또는 임의로 포함하는 성분에 대하여 설명한다.
- [0337] <중합성 수지(A)>
- [0338] 중합성 수지(A)는, 전술의 폴리이미드 수지 전구체이다.
- [0339] <모노머 화합물(B)>
- [0340] 모노머 화합물(B)로서, 라디칼 중합성기로서 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 모노머 화합물이 바람직하게 이용된다. 이러한 모노머 화합물(B)은, 단관능 모노머 화합물이어도, 다관능 모노머 화합물이어도 되고, 다관능 모노머 화합물이 바람직하다.
- [0341] 단관능 모노머 화합물로서는, 예를 들면, (메타)아크릴아미드, 메틸올 (메타)아크릴아미드, 메톡시메틸 (메타)아크릴아미드, 에톡시메틸 (메타)아크릴아미드, 프로폭시메틸 (메타)아크릴아미드, 부톡시메톡시메틸 (메타)아크릴아미드, N-메틸올 (메타)아크릴아미드, N-히드록시메틸 (메타)아크릴아미드, (메타)아크릴산, 프말산, 말레산, 무수 말레산, 이타콘산, 무수 이타콘산, 시트라콘산, 무수 시트라콘산, 크로톤산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산, tert-부틸아크릴아미드 설폰산, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, 부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 2-페녹시-2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시-2-히드록시프로필 프탈레이트, 글리세린 모노(메타)아크릴레이트, 테트라히드로프퍼틸 (메타)아크릴레이트, 디메틸아미노 (메타)아크릴레이트, 글리시딜 (메타)아크릴

레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 (메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 (메타)아크릴레이트, 및 프탈산 유도체의 하프 (메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 단관능 광 중합성 모노머는, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0342] 다관능 모노머 화합물로서는, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 트리 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아 크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리 콜 디(메타)아크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산글리콜 디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올 디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올 디(메타)아크릴레이 트, 디메틸올트리스클로데칸 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에탄 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리(3-(메타)아크릴로일 옥시 프로필) 에테르, 글리세린 디(메타)아크릴레이트, 글리세린 에틸렌옥사이드(EO) 부가물의 트리(메타)아크 릴레이트, 글리세린 프로필렌옥사이드(PO) 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 EO/PO 공(共)부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에틸렌 EO 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 PO 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 EO/PO 공부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에 탄 EO 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에탄 PO 부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에 탄 EO/PO 공부가물의 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메 타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜 타에리트리톨 헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨 옥타 (메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 노나(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨 데카(메타)아크릴레 이트, 펜타펜타에리트리톨 운데카(메타)아크릴레이트, 펜타펜타에리트리톨 도데카(메타)아크릴레이트, 디메틸올 트리스클로데칸 디(메타)아크릴레이트, 1,3-아다만탄디올 디(메타)아크릴레이트, 1,3,5-아다만탄트리올 디(메타)아크릴레이트, 1,3,5-아다만탄트리올 트리(메타)아크릴레이트, 1,4-시클로헥산 디메탄올 디(메타)아크 릴레이트, 2,2-비스(4-(메타)아크릴옥시디에톡시페닐) 프로판, 2,2-비스(4-(메타)아크릴옥시 폴리에톡시페닐) 프로판, 2-히드록시-3-(메타)아크릴로일옥시프로필 (메타)아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴로일옥시에 톡시) 페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴로일옥시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-(메 타)아크릴로일옥시에톡시)-3,5-디메틸페닐]플루오렌, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 디(메타)아크릴레이트, 프탈산 디글리시딜 에스테르 디(메타)아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 글리세린 폴리글리시딜 에테르 폴리(메타)아크릴레이트, 우레탄 (메타)아크릴레이 트(즉, 툴릴렌 디이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트와 헥사메틸렌 디이소시아네이트와 2- 히드록시에틸 (메타)아크릴레이트와의 반응물, 트리((메타)아크릴로일옥시에틸) 이소시아누레이트, 메틸렌 비스 (메타)아크릴아미드, (메타)아크릴아미드 메틸렌 에테르, 다가 알코올과 N-메틸올 (메타)아크릴아미드와의 축합 물 등의 다관능 모노머 화합물이나, 트리아크릴 포르말 등을 들 수 있다. 이들 다관능 모노머 화합물은, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0343] 또한, 특소공48-41708호 공보, 특소공50-6034호 공보, 및 특개소51-37193호 공보에 기재되어 있 우레탄 (메타) 아크릴레이트류; 특개소48-64183호 공보, 특소공 49-43191호 공보, 및 특소공 52-30490호 공보에 기재되는 폴리 에스테르 (메타)아크릴레이트류; 에폭시 수지와 (메타)아크릴산과의 반응 생성물인 에폭시 (메타)아크릴레이트 류; 특개 2008-292970호 공보의 단락[0254]~[0257]에 기재된 화합물; 다관능 카르복시산에 글리시딜 (메타)아크 릴레이트 등의 에폭시기와 에틸렌성 불포화기를 가지는 화합물을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메타)아크릴레이트; 특개 2010-160418호 공보, 특개 2010-129825호 공보, 및 특허 제4364216호 등에 기재되는, 플루오렌환을 갖고, 에틸렌성 불포화 결합을 가지는 기를 2개 이상 가지는 화합물이나 카르도 수지; 특소공 46-43946호 공보, 특공평 1-40337호 공보, 및 특공평 1-40336호 공보에 기재된 불포화 화합물; 특개평 2-25493호 공보에 기재된 비닐 포스포산계 화합물; 특개소 61-22048호 공보에 기재된 퍼플루오로알킬기를 포함 하는 화합물; 일본접착협회지, vol. 20, No. 7, 300~308 페이지(1984년)에 기재되는 광 중합성 모노머 및 올리 고머도 바람직하게 사용된다.

[0344] 이들 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 모노머 화합물(B) 중에서도, 폴리이미드 수지막의 기판에 대한 밀착 성, 폴리이미드 수지막의 강도를 높이는 경향이 있는 점에서부터, 3 관능 이상의 다관능 모노머 화합물이 바람 직하고, 4 관능 이상의 다관능 모노머 화합물이 보다 바람직하고, 5 관능 이상의 다관능 모노머 화합물이 더욱 바람직하다.

[0345] 감광성 수지 조성물에 있어서의 모노머 화합물(B)의 함유량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별

히 한정되지 않는다. 감광성 수지 조성물에 있어서의 모노머 화합물(B)의 함유량은, 후술하는 용매(S)의 질량을 제외한 감광성 수지 조성물의 질량을 100 질량부로 했을 때에, 0.1 질량부 이상 50 질량부 이하가 바람직하고, 0.5 질량부 이상 40 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1 질량부 이상 25 질량부 이하가 특히 바람직하다.

[0346] <광 라디칼 중합 개시제(C)>

[0347] 광 라디칼 중합 개시제(C)로서는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 광 중합 개시제를 이용할 수 있다.

[0348] 광 라디칼 중합 개시제(C)로서 구체적으로는, 1-히드록시시클로헥실 페닐 케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐 프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시) 페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸 프로판-1-온, 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸-프로피오닐)-벤질]페닐}-2-메틸-프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 비스(4-디메틸아미노페닐) 케톤, 2-메틸-1-[4-(메틸티오) 페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-(4-메틸벤질)-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-부탄-1-온, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐) 옥심, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-메톡시카르보닐) 옥심, 1-페닐-2-(벤조일옥시이미노)-1-프로판온, 1-페닐-1,2-부타디온-2-(o-메톡시카르보닐) 옥심, 1,3-디페닐프로판트리온-2-(o-에톡시카르보닐) 옥심, 에탄온, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-벤조일) 옥심, 1-페닐-3-에톡시프로판트리온-2-(0-벤조일) 옥심, 0-아세틸-1-[6-(2-메틸벤조일)-9-에틸-9H-카르바졸-3-일] 에탄온 옥심(Irgacure OXE02, BASF 재팬사 제), (9-에틸-6-니트로-9H-카르바졸-3-일)[4-(2-메톡시-1-메틸에톡시)-2-메틸페닐]메탄온-0-아세틸 옥심, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸 옥심), 2-(벤조일옥시이미노)-1-[4-(페닐티오) 페닐]-1-옥탄온 (Irgacure OXE01, BASF 재팬사 제), NCI-831(ADEKA사 제), NCI-930(ADEKA사 제), OXE-03(BASF 재팬사 제), OXE-04(BASF 재팬사 제), 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐 포스핀옥시드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥시드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸 포스핀옥시드, 4-벤조일-4'-메틸 디메틸설피드, 4-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조산 메틸, 4-디메틸아미노벤조산 에틸, 4-디메틸아미노벤조산 부틸, 4-디메틸아미노벤조산 2-에틸헥실, 4-디메틸아미노벤조산 2-이소아밀, 4-디에틸벤조산 에틸, 벤질-β-메톡시에틸 아세탈, 벤질디메틸 케탈, 1-페닐-1,2-프로판디온-2-(0-에톡시카르보닐) 옥심, o-벤조일벤조산메틸, 벤조일포름산 메틸, 벤조일포름산 에틸, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 1-클로로-4-프로폭시티 옥산톤, 티옥산텐, 2-클로로티옥산텐, 2,4-디에틸티옥산텐, 2-메틸티옥산텐, 2-이소프로필티옥산텐, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 옥타메틸안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논, β-클로로안트라퀴논, 1,2-벤즈안트라퀴논, 2,3-디페닐안트라퀴논, 안트론, 벤즈안트론, 디벤조수베론, 메틸렌안트론, 아조비스이소부티로니트릴, 벤조일퍼옥시드, 쿠멘 히드로퍼옥시드, 2-머캅토벤조이미다졸, 2-머캅토벤즈옥사졸, 2-머캅토벤조티아졸, 2-(o-클로로페닐)-4,5-디(m-메톡시페닐)-이미다졸일 2량체, 벤조페논, 2-클로로벤조페논, p,p'-비스디메틸아미노벤조페논, 4,4'-비스디에틸아미노벤조페논, 4,4'-디클로로벤조페논, 3,3-디메틸-4-메톡시벤조페논, 4-히드록시벤조페논, 4-페닐벤조페논, 플루오렌온, 벤질, 벤조인, 벤조인 메틸 에테르, 벤조인 에틸 에테르, 벤조인 이소프로필 에테르, 벤조인 n-부틸 에테르, 벤조인 이소부틸 에테르, 아세토페논, 2,2-디에톡시아세토페논, p-디메틸아세토페논, p-디메틸아미노프로피오페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 디클로로아세토페논, 트리클로로아세토페논, p-tert-부틸아세토페논, 2-페닐아세토페논, p-디메틸아미노아세토페논, p-tert-부틸트리클로로아세토페논, p-tert-부틸디클로로아세토페논, α, α-디클로로-4-페녹시아세토페논, 티옥산톤, 2-메틸티옥산톤, 2-이소프로필티옥산톤, 2,4-디메틸티옥산톤, 2,4-디에틸티옥산톤, 2-클로로티옥산톤, 2,4-디클로로티옥산톤, 2-히드록시-3-(3,4-디메틸-9-옥소-9H-티옥산텐-2-일옥시)-N,N,N-트리메틸-1-프로판아미늄 클로리드, 4-아지도벤즈알아세토페논, 2,6-비스(p-아지도벤질리덴) 시클로헥산, 2,6-비스(p-아지도벤질리덴)-4-메틸 시클로헥산온, 디벤조수베론, 펜틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 9-페닐 아크리딘, 1,7-비스-(9-아크리딘일) 헵탄, 1,5-비스-(9-아크리딘일) 펜탄, 1,3-비스-(9-아크리딘일) 프로판, p-메톡시트리아진, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(5-메틸퓨란-2-일) 에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(퓨란-2-일) 에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐) 에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-[2-(3,4-디메톡시페닐) 에테닐]-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시스틸일)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-n-부톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(3-브로모-4-메톡시) 페닐-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(2-브로모-4-메톡시) 페닐-s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(3-브로모-4-메톡시) 스티일페닐 s-트리아진, 2,4-비스-트리클로로메틸-6-(2-브로모-4-메톡시) 스티일페닐-s-트리아진, 4-벤조일-4'-메틸 디페닐케톤, 디벤질케톤, 4-벤조일-4'-메틸-디페닐 설피드, 알킬화 벤조페논, 3,3',4,4'-테트라(t-부틸퍼옥시카르보닐) 벤조페논, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시) 에틸] 벤젠메탄아미늄 브로미드,

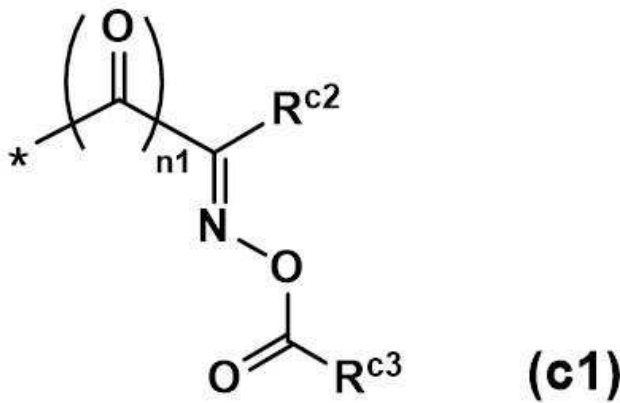
(4-벤조일벤질) 트리메틸암모늄 클로리드, 2-히드록시-3-(4-벤조일페녹시)-N,N,N-트리메틸-1-프로펜아미늄 클로리드 수염(水鹽), 나프탈렌설포닐 클로라이드, 퀴놀린설포닐 클로라이드, N-페닐티오아크리돈, 벤즈티아졸 디설파이드, 트리페닐포스핀, 4 브롬화 탄소, 및 트리브로모페닐설폰 등을 들 수 있다. 이들 광 라디칼 중합 개시제(C)는, 단독 또는 2종 이상 조합하여 이용할 수 있다.

[0349] 감도가 양호한 점에서는, 광 라디칼 중합 개시제(C)로서는, 옥심 에스테르계 광 중합 개시제가 바람직하다.

[0350] 광 라디칼 중합 개시제(C) 중에서는, 감광성 수지 조성물의 감도의 점에서, 옥심 에스테르 화합물이 바람직하다.

[0351] 옥심 에스테르 화합물로서는, 하기 식(c1)로 나타내는 부분 구조를 가지는 화합물이 바람직하다.

**화학식 41**



[0352]

[0353] 식(c1) 중, n1은, 0, 또는 1이다. R<sup>c2</sup>는, 1가의 유기기이다. R<sup>c3</sup>은, 수소 원자, 치환기를 가져도 되는 탄소 원자 수 1 이상 20 이하의 지방족 탄화수소기, 또는 치환기를 가져도 되는 아릴기이다. \*는 결합순이다.

[0354] 감광성 수지 조성물에 있어서의, 광 라디칼 중합 개시제(C)의 함유량은, 감광성 수지 조성물이 소망하는 포토리소그래피 특성을 가지는 한 특별히 한정되지 않는다. 감광성 수지 조성물에 있어서의 광 라디칼 중합 개시제(C)의 함유량은, 전형적으로는, 수지(A)의 질량과, 모노머 화합물(B)의 질량의 합계 100 질량부에 대해서, 0.01 질량 이상 20 질량부 이하가 바람직하고, 0.1 질량부 이상 15 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1 질량부 이상 10 질량부 이하가 더욱 바람직하다.

[0355] <티올 화합물(D)>

[0356] 감광성 수지 조성물은, 티올 화합물(D)을 포함하고 있어도 된다. 이에 의해, 감광성 수지 조성물을 이용하여, 신장, 및 인장 강도가 뛰어난 폴리이미드 수지를 형성하기 쉽다.

[0357] 티올 화합물(D)이 가지는 머캅토기의 수는 특별히 한정되지 않는다. 티올 화합물(D)이 가지는 머캅토기의 수는, 2 이상이 바람직하고, 2 이상 10 이하가 보다 바람직하고, 2 이상 6 이하가 더욱 바람직하다.

[0358] 2 이상의 머캅토기를 가지는 화합물의 구체예로서는, 1,2-벤젠디티올, 1,3-벤젠디티올, 1,4-벤젠디티올, 1,2-비스(머캅토메틸) 벤젠, 1,3-비스(머캅토메틸) 벤젠, 1,4-비스(머캅토메틸) 벤젠, 1,2-비스(머캅토에틸) 벤젠, 1,3-비스(머캅토에틸) 벤젠, 1,4-비스(머캅토에틸) 벤젠, 1,2,3-트리머캅토 벤젠, 1,2,4-트리머캅토 벤젠, 1,3,5-트리머캅토 벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토메틸) 벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토메틸) 벤젠, 1,3,5-트리스(머캅토메틸) 벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토에틸) 벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토에틸) 벤젠, 1,3,5-트리스(머캅토에틸) 벤젠, 2,5-톨루엔디티올, 3,4-톨루엔디티올, 1,3-디(p-메톡시페닐) 프로판-2,2-디티올, 1,3-디페닐프로판-2,2-디티올, 페닐메탄-1,1-디티올, 2,4-디(p-머캅토페닐) 펜탄, 1,2-비스(머캅토에틸티오) 벤젠, 1,3-비스(머캅토에틸티오) 벤젠, 1,4-비스(머캅토에틸티오) 벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토메틸티오) 벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토메틸티오) 벤젠, 1,3,5-트리스(머캅토메틸티오) 벤젠, 1,2,3-트리스(머캅토에틸티오) 벤젠, 1,2,4-트리스(머캅토에틸티오) 벤젠, 및 1,3,5-트리스(머캅토에틸티오) 벤젠 등을 들 수 있다.

[0359] 또한, 2 이상의 머캅토기를 가지는 티올 화합물(D)로서는, 입수 또는 합성이 용이한 점이나, 경화성 조성물 중

에서의 용해 안정성의 점 등으로부터, 2 이상의 수산기를 가지는 폴리올의 머캡토 알카노에이트가 바람직하다.

- [0360] 2 이상의 수산기를 가지는 폴리올의 머캡토 알카노에이트는, 수산기를 가지고 있어도 되지만, 수산기를 가지지 않은 것이 바람직하다.
- [0361] 머캡토 알카노에이트를 부여하는 머캡토 알칸산의 탄소 원자수는 특별히 한정되지 않지만, 2 이상 6 이하가 바람직하고, 3 또는 4가 바람직하다. 머캡토 알카노에이트를 부여하는 머캡토 알칸산의 구체예로서는, 티오 글리콜산, 2-머캡토 프로피온산, 3-머캡토 프로피온산, 2-머캡토 부탄산, 3-머캡토 부탄산, 4-머캡토 부탄산, 2-머캡토 펜탄산, 3-머캡토 펜탄산, 4-머캡토 펜탄산, 5-머캡토 펜탄산, 2-머캡토 헥산산, 3-머캡토 헥산산, 4-머캡토 헥산산, 및 5-머캡토 헥산산을 들 수 있다.
- [0362] 이들 중에서는, 2-머캡토 프로피온산, 및 3-머캡토 부탄산이 바람직하다.
- [0363] 머캡토 알카노에이트를 부여하는 폴리올은, 방향족기를 포함하고 있어도 된다.
- [0364] 방향족기를 포함하지 않는 폴리올로서는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 테트라프로필렌 글리콜, 1,4-시클로헥산디올, 1,3-시클로헥산디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 수소화 비스페놀 A, 글리세린, 디글리세린, 트리글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 소르비톨, 만니톨, 소르비탄, 자당, 글루코오스, 만노스, 메틸 글루코시드, 및 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산 등을 들 수 있다.
- [0365] 방향족 폴리올로서는, 하이드로퀴논, 레조르시놀, 및 카테콜 등의 벤젠디올; 플로로글루시놀, 피로가롤, 및 1,2,4-벤젠트리올 등의 벤젠 트리올; 1,2-나프탈렌 디올, 1,3-나프탈렌 디올, 1,4-나프탈렌 디올, 1,5-나프탈렌 디올, 1,6-나프탈렌 디올, 1,7-나프탈렌 디올, 1,5-나프탈렌 디올, 2,3-나프탈렌 디올, 2,6-나프탈렌 디올, 및 2,7-나프탈렌 디올 등의 나프탈렌 디올; 1,4,5-나프탈렌 트리올, 1,2,4-나프탈렌 트리올, 1,3,8-나프탈렌 트리올, 및 1,2,7-나프탈렌 트리올 등의 나프탈렌 트리올; 비스페놀 A, 비스페놀 AP, 비스페놀 AF, 비스페놀 B, 비스페놀 BP, 비스페놀 C, 비스페놀 E, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 및 비스페놀 Z 등의 비스페놀류; 3,3',4,4'-테트라히드록시비페닐, 및 3,3',5,5'-테트라히드록시비페닐 등의 테트라히드록시비페닐; 칼릭사레인; 페놀 노볼락, 크레졸 노볼락, 및 나프톨 노볼락 등의 노볼락 수지를 들 수 있다.
- [0366] 상기의 폴리올 중에서는, 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌 글리콜, 글리세린, 디글리세린, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 디펜타에리트리톨, 및 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산이 바람직하고, 1,4-부탄디올, 트리메틸올 에탄, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 및 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산이 보다 바람직하다.
- [0367] 이상 설명한 폴리올의 머캡토 알카노에이트로서는, 1,4-부탄디올 디(2-머캡토 프로피오네이트), 1,4-부탄디올 디(3-머캡토 부타노에이트), 트리메틸올 에탄 트리(2-머캡토 프로피오네이트), 트리메틸올 에탄 트리(3-머캡토 부타노에이트), 트리메틸올프로판 트리(2-머캡토 프로피오네이트), 트리메틸올프로판 트리(3-머캡토 부타노에이트), 펜타에리트리톨 테트라(2-머캡토 프로피오네이트), 펜타에리트리톨 테트라(3-머캡토 부타노에이트), 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산 트리(2-머캡토 프로피오네이트), 및 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산 트리(3-머캡토 부타노에이트)가 바람직하고, 1,4-부탄디올 디(3-머캡토 부타노에이트), 트리메틸올 에탄 트리(3-머캡토 부타노에이트), 트리메틸올프로판 트리(3-머캡토 부타노에이트), 펜타에리트리톨 테트라(3-머캡토 부타노에이트), 및 트리스(2-히드록시에틸) 이소시아놀산 트리(3-머캡토 부타노에이트)가 보다 바람직하다.
- [0368] 티올 화합물(D)의 사용량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 티올 화합물(D)의 사용량은, 폴리이미드 수지 전구체(A)의 질량과 모노머 화합물(B)의 질량의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1 질량부 이상 20 질량부 이하가 바람직하고, 0.5 질량부 이상 15 질량부 이하가 보다 바람직하고, 1 질량부 이상 12 질량부 이하가 더욱 바람직하다.
- [0369] <용매(S)>
- [0370] 감광성 수지 조성물은, 도포성의 조정의 목적 등으로, 통상, 용매(S)를 포함한다. 용매(S)의 종류는, 수지(A)나 그 외의 성분이 양호하게 용해하는 한 특별히 한정되지 않는다. 용매(S)로서는, 통상, 유기 용매가 사용된다.
- [0371] 수지(A)의 용해성이 양호한 점으로부터, 용매(S)의 구체예로서는, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, 헥사메틸포스포아미드, 1,3-디메틸-2-이미

다졸리딘온, N,N-디메틸이소부틸산 아마이드, 3-메톡시-N,N-디메틸프로피온아מיד, 3-부톡-N,N-디메틸프로피온아מיד, N,N-디메틸프로피온아מיד, N,N-디메틸이소부틸아מיד, N,N-디메틸 프로필렌 우레아 등의 함질소 극성 용제; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 2-헵탄온, 3-헵탄온, 디이소부틸 케톤, 시클로헵탄온, 시클로헥산온, 및 이소포론 등의 케톤류;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\delta$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤,  $\alpha$ -메틸- $\gamma$ -부티로락톤, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 아세트산 메틸, 아세트산 에틸, 아세트산 n-프로필, 아세트산 n-부틸, 아세트산 이소부틸, 아세트산 이소펜틸, 포름산 n-펜틸, 프로피온산 n-부틸, 부틸산 이소프로필, 부틸산 에틸, 부틸산 n-부틸, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 n-부틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시 프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 피르빈산 메틸, 피르빈산 에틸, 피르빈산 n-프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필 에테르 아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸 아세테이트, 메틸 셀로솔브 아세테이트, 에틸 셀로솔브 아세테이트, 등의 에스테르류; 디아세톤 알코올, 및 3-메틸-3-메톡시 부탄올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌글리콜 모노- $n$ -부틸 에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 등의 글리콜 에테르류; 아니솔 등의 방향족 에테르류; 디옥산, 및 테트라히드로퓨란 등의 환상 에테르류; 에틸렌 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트 등의 환상 에스테르류; 아니솔, 톨루엔, 및 크실렌 등의 방향족 용매; 리모넨 등의 지방족 탄화수소류; 디메틸설폭시드 등의 설폭시드류를 들 수 있다.

[0372] 용매(S)의 사용량은, 균일한 액상의 감광성 수지 조성물을 조제할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 감광성 수지 조성물은, 현탁액이어도 용액이어도 되고, 용액인 것이 바람직하다. 전형적으로는, 용매(S)는, 감광성 수지 조성물의 고형분 농도가, 바람직하게는 15 질량% 이상 50 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이상 45 질량% 이하가 되도록 이용된다.

[0373] <그 외의 성분>

[0374] 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서, 이상 설명한 성분 이외의 여러 가지의 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 첨가제로서는, 착색제, 분산제, 증감제, 밀착 촉진제, 중합 금지제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제, 소포제, 계면활성제, 이미드화 촉진제, 밀착성 향상제로서의 함질소 복소환 화합물, 및 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 또한, 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라서, 여러 가지의 충전제, 또는 강화제를 포함하고 있어도 된다.

[0375] 증감제로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 증감제로서는, 예를 들면, 비스(디메틸아미노) 벤조페논, 비스(디에틸아미노) 벤조페논, 디에틸티옥산톤, N-페닐디에탄올 아민, N-페닐글리신, 7-디에틸아미노-3-벤조일 쿠마린, 7-디에틸아미노-4-메틸 쿠마린, N-페닐모르폴린, 및 이들의 유도체를 들 수 있다.

[0376] 중합 금지제로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 중합 금지제로서는, 예를 들면, 페놀성 수산기를 가지는 화합물이나, 니트로소 화합물, N-옥시드 화합물, 퀴논 화합물, N-옥실 화합물, 및 페노티아진 화합물 등을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 중합 금지제로서는, Irganox 1010, Irganox 1035, Irganox 1098, Irganox 1135, Irganox245, Irganox259, Irganox3114, (모두 BASF 재팬사 제), 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 및 4-메톡시페놀이 바람직하고, Irganox 1010, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 및 4-메톡시페놀이 보다 바람직하다.

[0377] 감광성 수지 조성물이 광 라디칼 중합 개시제(C)를 포함하는 경우, 감광성 수지 조성물이 뛰어난 현상성과, 양호한 산화 방지 효과를 양립하는 관점에서, 중합 금지제의 사용량은, 수지(A)의 질량에 대해서, 0.005 질량% 이상 1 질량% 이하가 바람직하고, 0.01 질량% 이상 0.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.03 질량% 이상 0.3 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0378] 함질소 복소환 화합물은, 금속 표면에 배위하여 안정화하는 것에 의해, 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 수지막의 금속 표면에 대한 밀착성을 향상시킨다. 함질소 복소환 화합물로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 함질소 복소환 화합물로서는, 예를 들면, 이미다졸, 피라졸, 인다졸, 카르바졸, 트리아졸, 피라졸린, 피라졸리딘, 테트라졸, 피리딘, 피페리딘, 필리미딘, 피라진, 트리아진, 시아놀산, 이소시아놀산, 및 그들의 유도체를 들 수 있다. 금속과의 배위성의 관점에서부터 바람직한 함질소 복소환 화합물의 구체제로서는, 1H-벤조트리아졸, 4-메틸-1H-메틸벤조트리아졸, 5-메틸-1H-메틸벤조트리아졸, 4-카르복시-1H-메틸벤조트리아졸, 및 5-카

르복시-1H-메틸벤조트리아졸 등의 트리아졸류나, 1H-테트라졸, 5-메틸-1H-테트라졸, 및 5-페닐-1H-테트라졸 등의 트리아졸류를 들 수 있다.

- [0379] 감광성 수지 조성물의 뛰어난 현상성과, 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 폴리이미드 수지막의 기관 등에 대한 밀착성의 향상을 양립하는 관점에서부터, 함질소 복소환 화합물의 사용량은, 수지(A)의 질량에 대해서, 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하가 바람직하고, 0.05 질량% 이상 3 질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0380] 실란 커플링제를 감광성 수지 조성물에 배합하는 것에 의해, 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성되는 수지막의 기관 등에 대한 밀착성을 향상시킬 수 있다. 실란 커플링제로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 3-아미노프로필트리에톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 3-머캅토프로필트리메톡시 실란, 3-머캅토프로필트리에톡시 실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시 실란, 2-(에폭시시클로헥실) 에틸트리메톡시 실란, 2-(에폭시시클로헥실) 트리에톡시 실란, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필) 이소시아누레이트, 트리스(3-트리메톡시실릴프로필) 이소시아누레이트, 및 3-아미노프로필트리메톡시 실란과 산 무수물의 반응물, 3-아미노프로필트리에톡시 실란과 산 무수물의 반응물 등을 들 수 있다.
- [0381] 3-아미노프로필트리메톡시 실란, 또는 3-아미노프로필트리에톡시 실란과 반응시키는 산 무수물로서는, 무수 석신산, 무수 말레산, 나디산 무수물, 3-히드록시프탈산 무수물, 피로멜리트산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐 테트라카르복시산 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논 테트라카르복시산 2무수물, 및 4,4'-옥시디프탈산 2무수물 등을 들 수 있다.
- [0382] 실란 커플링제의 사용량은, 수지(A)의 질량에 대해서, 0.01 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하다.
- [0383] 계면활성제를 감광성 수지 조성물에 배합하는 것에 의해, 감광성 수지 조성물의 도포성이 향상하고, 또한 감광성 수지 조성물의 기관과의 젖음성이 향상한다. 계면활성제로서는, 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 계면활성제로서는, 예를 들면, 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 및 실리콘계 계면활성제 등을 들 수 있다.
- [0384] 계면활성제의 사용량은, 수지(A)의 질량에 대해서, 0.001 질량% 이상 1 질량% 이하가 바람직하다.
- [0385] 중합성 수지(A)가, 가열에 의해 폴리이미드 수지에 변환될 수 있다. 이 때문에, 감광성 수지 조성물이, 환화 촉진제를 함유하고 있어도 된다. 환화 촉진제는, 폴리아미드산이나, 테트라카르복시산 2무수물과 알코올류의 반응에 의해서 합성할 수 있는 디카르복시산 화합물에 유래하는 구성 단위를 포함하는 폴리이미드 수지의 환화에 의한 폴리이미드 수지의 생성을 촉진한다.
- [0386] 감광성 수지 조성물이 환화 촉진제를 포함하는 경우, 감광성 수지 조성물을 이용하고, 환화에 의해서 폴리이미드 수지를 생성시키면서 형성된 수지막의, 기계 특성이나 내후(耐候) 신뢰성이 향상한다. 환화 촉진제로서는, 공지의 열염기 발생제나 열산 발생제가 이용된다.
- [0387] 각종 첨가제의 사용량은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 사용량이 상기되어 있지 않은 첨가제에 대한 사용량은, 감광성 수지 조성물의 고형분의 질량에 대해서, 예를 들면, 0.001 질량% 이상 60 질량% 이하의 범위 내로 적절히 조정하면 되고, 바람직하게는 0.01 질량% 이상 5 질량% 이하이다.
- [0388] <감광성 수지 조성물의 조제 방법>
- [0389] 이상 설명한, 필수의 성분과, 필요에 따라서 임의의 성분을, 각각 소망하는 양으로 균일하게 혼합하는 것에 의해 감광성 수지 조성물을 조제할 수 있다. 혼합 방법은 특별히 한정되지 않는다. 감광성 수지 조성물 중의 이물을 제거하는 목적으로, 감광성 수지 조성물을 필터에 의해서 여과하는 것이 바람직하다.
- [0390] <<감광성 드라이 필름>>
- [0391] 감광성 드라이 필름은, 기재 필름과, 상기 기재 필름의 표면에 형성된 감광성층을 갖고, 감광성층이, 전술의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 것이다.
- [0392] 기재 필름으로서, 광 투과성을 가지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름 등을 들 수 있지만, 광 투과성 및 과단 강도의 밸런스가 뛰어난 점에서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름이 바람직하다.
- [0393] 기재 필름 상에, 전술의 감광성 수지 조성물을 도포하여 감광성층을 형성하는 것에 의해, 감광성 드라이 필름이

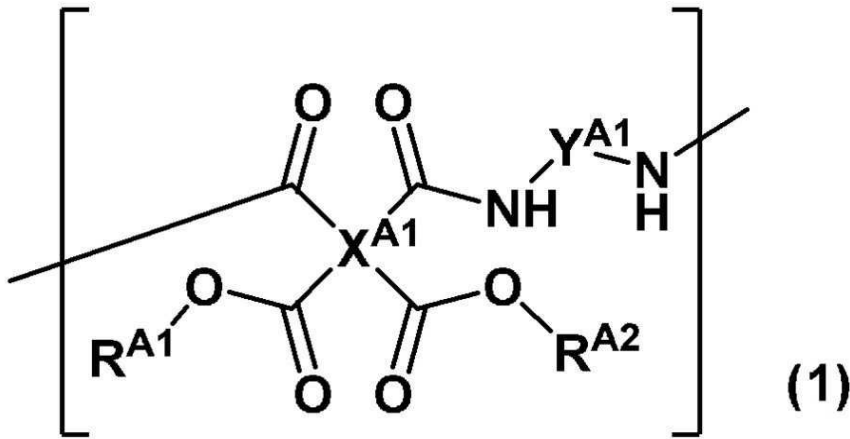
제조된다.

- [0394] 기재 필름 상에 감광성층을 형성하는 것에 즈음해서는, 어플리케이션, 바 코터, 와이어 바 코터, 롤 코터, 커텐 플로우 코터 등을 이용하고, 기재 필름 상에 건조 후의 막 두께가 바람직하게는 0.5 $\mu\text{m}$  이상 300 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 1 $\mu\text{m}$  이상 300 $\mu\text{m}$  이하, 특히 바람직하게는 3 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  이하가 되도록 감광성 수지 조성물을 도포하고, 건조시킨다.
- [0395] 감광성 드라이 필름은, 감광성층 상에 추가로 보호 필름을 가지고 있어도 된다. 이 보호 필름으로서는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름 등을 들 수 있다.
- [0396] <<수지막 형성 방법>>
- [0397] 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 도포막을 형성하는, 도포 공정과,
- [0398] 도포막을 건조시켜 수지막을 얻는, 건조 공정을 구비하는, 방법에 의해 전술의 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 수지막을 형성할 수 있다.
- [0399] 기판으로서는, 특별히 한정되지 않고, 종래 공지의 기판을 이용할 수 있고, 예를 들면, 전자 부품용의 기판이나, 이것에 소정의 패턴 패턴이 형성된 것 등을 예시할 수 있다. 기판으로서는, 실리콘 기판이나 유리 기판 등을 이용할 수도 있다.
- [0400] 액상의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 도포막한 후, 도포된 감광성 수지 조성물로부터 용매를 제거하는 것에 의해서 소망의 막 두께의 도포막이 형성된다. 도포막의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 0.5 $\mu\text{m}$  이상이 바람직하고, 0.5 $\mu\text{m}$  이상 300 $\mu\text{m}$  이하가 보다 바람직하고, 1 $\mu\text{m}$  이상 150 $\mu\text{m}$  이하가 특히 바람직하고, 3 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  이하가 가장 바람직하다.
- [0401] 기판 상에 대한 감광성 수지 조성물의 도포 방법으로는, 스핀 코트법, 슬릿 코트법, 롤 코트법, 스크린 인쇄법, 및 어플리케이션법 등의 방법을 채용할 수 있다.
- [0402] 기판 상에 도포된 감광성 수지 조성물을 건조시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 건조는, 가열에 의해 수행된다. 건조시의 가열 조건은, 감광성 수지 조성물 중의 각 성분의 종류, 배합 비율, 도포막 두께 등에 따라서 상이하지만, 통상은 70 $^{\circ}\text{C}$  이상 200 $^{\circ}\text{C}$  이하로, 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$  이상 150 $^{\circ}\text{C}$  이하로, 2분 이상 120분 이하 정도이다.
- [0403] 이상과 같이 하고, 전술의 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 수지막이 형성된다.
- [0404] <<패턴화된 수지막의 형성 방법>>
- [0405] 전술의 감광성 수지 조성물을 기판 상에 도포하여 도포막을 형성하는, 도포 공정과,
- [0406] 도포막에, 위치 선택적으로 활성 광선 또는 방사선을 조사하여 노광하는 노광 공정과,
- [0407] 노광 후의 도포막을 현상하여, 패턴화된 수지막을 얻는 현상 공정을 포함하는, 방법에 의해 패턴화된 수지막이 형성된다. 패턴화된 수지막은, 전술의 폴리이미드 수지 전구체를 포함한다.
- [0408] 기판과, 감광성 수지 조성물의 도포 방법은, 수지막 형성 방법에 대하여 전술한 대로이다.
- [0409] 기판 상에 도포된 감광성 수지 조성물은, 통상, 건조에 의해 도포막이 된다. 기판 상에 도포된 감광성 수지 조성물을 건조시키는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게는, 건조는, 가열에 의해 수행된다. 건조시의 가열 조건은, 감광성 수지 조성물 중의 각 성분의 종류, 배합 비율, 도포막 두께 등에 따라서 상이하지만, 통상은 70 $^{\circ}\text{C}$  이상 200 $^{\circ}\text{C}$  이하로, 바람직하게는 80 $^{\circ}\text{C}$  이상 150 $^{\circ}\text{C}$  이하로, 2분 이상 120분 이하 정도이다.
- [0410] 상기와 같이 하여 형성된 도포막에 대해서, 위치 선택적으로 활성 광선 또는 방사선을 조사하여 노광을 수행한다. 일선택적인 노광은, 통상, 소정의 패턴의 마스크를 통해서, 활성 광선 또는 방사선, 예를 들면 파장이 300 nm 이상 500 nm 이하의 자외선 또는 가시광선을 위치 선택적으로 조사하는 것에 의해 수행된다.
- [0411] 방사선의 선원으로서는, 저압 수은등(燈), 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 이용할 수 있다. 또한, 방사선으로는, 마이크로파, 적외선, 가시광선, 자외선, X선,  $\gamma$ 선, 전자선, 양자선, 중성자선, 이온선 등이 포함된다. 방사선 조사량은, 수지막 형성 감광성 수지 조성물의 조성이나 감광성층의 막 두께 등에 의해서도 상이하지만, 예를 들면 초고압 수은등 사용의 경우, 100 mJ/cm<sup>2</sup> 이상 10,000

mJ/cm<sup>2</sup> 이하이다.

- [0412] 그 다음에, 노광된 도포막을, 종래 알려진 방법에 따라서 현상하고, 불필요한 부분을 용해, 제거하는 것에 의해, 소정의 형상으로 패턴화된 수지막이 형성된다. 이 때, 감광성 수지 조성물에 포함되는 성분은 따른 현상액이 사용된다. 전술의 폴리이미드 수지 전구체가, 카르복시기와 같은 알칼리 가용성기를 가지는 수지인 경우, 현상액으로서는, 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 현상액으로서는, 전술의 용매(S)를 이용할 수 있다.
- [0413] 알칼리 현상액으로서는, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨, 암모니아수, 에틸아민, n-프로필아민, 디에틸아민, 디-n-프로필아민, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민, 디메틸에탄올 아민, 트리에탄올 아민, 테트라메틸 암모늄 히드록시드(수산화 테트라메틸 암모늄), 테트라에틸 암모늄 히드록시드, 피롤, 피페리딘, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센, 및 1,5-디아자비시클로[4,3,0]-5-노난 등의 알칼리류의 수용액을 사용할 수 있다. 또한, 상기 알칼리류의 수용액에 메탄올, 및 에탄올 등의 수용성 유기 용매나 계면활성제를 적당량 첨가한 수용액을 현상액으로서 사용할 수도 있다.
- [0414] 현상 시간은, 감광성 수지 조성물의 조성이나 도포막의 막 두께 등에 따라서도 상이하지만, 통상 1분 이상 30분 이하의 사이이다. 현상 방법은, 액담금법, 디핑법, 퍼들법, 스프레이 현상법 등의 어느 하나이어도 된다.
- [0415] 현상 후는, 필요에 따라서 세정을 30초 이상 90초 이하의 사이로 수행하고, 에어-건이나, 오븐 등을 이용하여 패턴화된 수지막을 건조시킨다. 이와 같이 하여, 기관의 표면 상에, 소망하는 형상으로 패턴화된 수지막이 형성된다. 세정 용제에 대해서는, 특별히 한정되지 않는다. 일례로서, 알칼리 현상했을 경우의 세정 용제로서는, 물이나 알코올류 등이 사용 가능하다. 용매(S)로 현상했을 경우는, 솔벤트 쇼크가 일어나지 않는 범위에서, 용매(S)가 사용 가능하다.
- [0416] 수지막에 포함되는 폴리이미드 수지 전구체는, 가열에 의해 이미드화될 수 있다. 이 때문에, 현상 후, 필요에 따라서, 현상된 도포막에 대해서, 베이킹을 가하는 것에 의해, 수지막 중의 폴리이미드 수지 전구체를 이미드화시킬 수 있다. 폴리이미드 수지 전구체를 가열에 의해, 폴리이미드 수지로 변환시키는 조건은, 전술한 대로이다. 또한, 베이킹은, 수지막의 산화를 막아, 기계 특성이 양호한 수지막을 얻는 관점에서, 질소나 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0417] 상기와 같이 하여 형성되는 패턴화된 폴리이미드 수지막은, 예를 들면, 반도체 디바이스의 절연막, 재배선층용 층간 절연막이나, 터치 패널 디스플레이나 유기 전계 발광 표시 패널 등에 있어서의 절연막이나 보호막으로서 적합하게 이용된다. 전술한 감광성 수지 조성물은 해상성이 양호한 것으로부터, 상기와 같이 하여 형성되는 패턴화된 수지막은, 특히, 삼차원 실장 디바이스에 있어서의 재배선층용 층간 절연막 등으로서, 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0418] 또한, 상기와 같이 하여 형성되는 패턴화된 수지막은, 선택적으로 포토레지스트, 갈바닉(전해) 레지스트, 에칭 레지스트, 및 솔더탑 레지스트 등으로서도 적합하게 사용될 수 있다.
- [0419] 추가로, 상기와 같이 하여 형성되는 패턴화된 수지막은, 오프셋 판면, 또는 스크린 판면 등의 판면의 제조, 성형 부품을 에칭할 때의 에칭 마스크의 형성, 선택적으로 부품을, 특히, 마이크로일렉트로닉스 부품을 있어서의 보호 락커, 및 유전층의 제조 등에도 이용할 수도 있다.
- [0420] 이상대로, 본 발명자에 의해, 이하의 (1)~(8)이 제공된다.
- [0421] (1) 하기 식(1):

화학식 42



[0422]

[0423]

[0424]

[0425]

[0426]

[0427]

[0428]

[0429]

[0430]

[0431]

[0432]

(식(1) 중,  $X^{A1}$ , 및  $Y^{A1}$ 은, 탄소 원자수 4 이상 40 이하의 유기기이며,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소 원자수 1 이상 30 이하의 유기기이며,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기는, C-O 결합을 통해서, 식(1) 중의 에스테르 결합 중의 산소 원자에 결합한다.)

로 나타내는 구성 단위로 이루어지고,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기를 포함하지 않고, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 가지는 탄소 원자수 3 이상 30 이하의 불포화기 G1을 갖고,

$R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기로서, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가져도 되고

전(全) 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한,

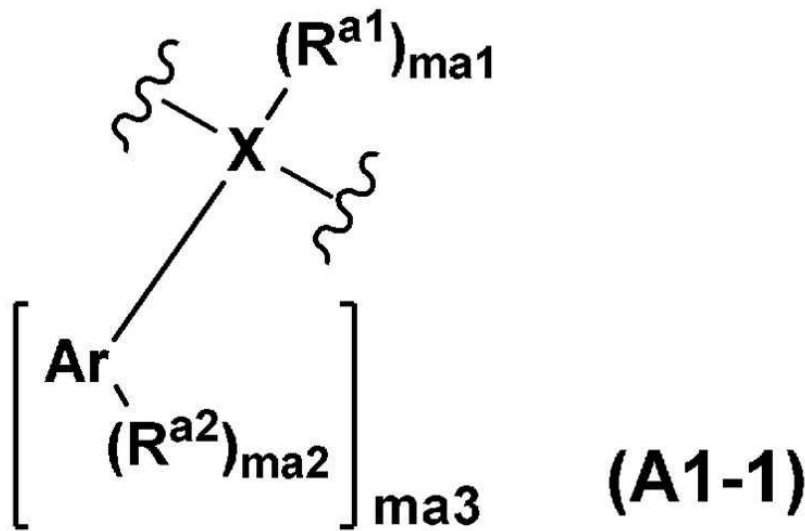
불포화기 G1의 몰수와, (메타)아크릴로일기 함유기 G2의 몰수의 합계의 비율이 60 몰% 이상이며,

전 구성 단위 중의,  $R^{A1}$ , 및  $R^{A2}$ 로서의 유기기의 총 몰수에 대한, 불포화기 G1의 몰수의 비율이 10 몰% 이상인, 폴리이미드 수지 전구체.

(2) 불포화기 G1로서, 1 이상의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖고, 탄소 원자수가 5 이상 30 이하인, 불포화 지방족 탄화수소기를 가지는, (1)에 기재된 폴리이미드 수지 전구체.

(3)  $Y^{A1}$ 로서, 하기 식(A1-1):

화학식 43



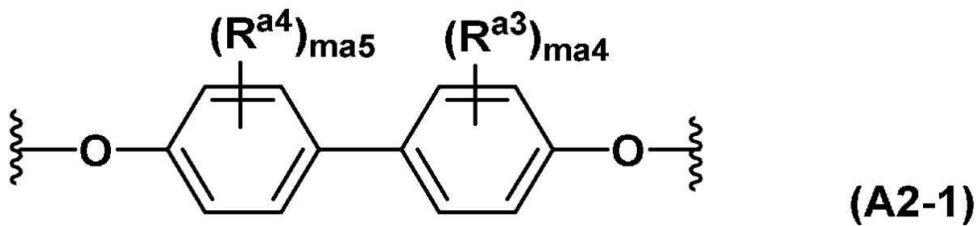
[0433]

[0434] (식(A1-1) 중, X는, 4가의 유기기이며, R<sup>a1</sup>은, 히드록시기, 카르복시기, 또는 할로젠 원자이며, R<sup>a2</sup>는, 탄소 원자수 1 이상 20 이하의 지방족기, 히드록시기, 카르복시기, 설펜산기, 또는 할로젠 원자이며, Ar은, R<sup>a2</sup>로 치환되어 있어도 되는 페닐기, 또는 R<sup>a2</sup>로 치환되어 있어도 되는 나프틸기이며, ma1은, 0 이상 10 이하의 정수이며, ma2는, 0 이상 7 이하의 정수이며, ma3은, 1 이상 10 이하의 정수이다.)

[0435] 로 나타내는 기를 포함하는, (1) 또는 (2)에 기재된 폴리이미드 수지 전구체.

[0436] (4) Y<sup>A1</sup>로서 하기 식(A2-1):

화학식 44



[0437]

[0438] (식(A2-1) 중, R<sup>a3</sup> 및 R<sup>a4</sup>는, 각각 독립적으로, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알킬기, 탄소 원자수 1 이상 4 이하의 알콕시기, 또는 할로젠 원자이며, ma4 및 ma5는, 각각 독립적으로 0 이상 4 이하의 정수이다.)

[0439] 로 나타내는 부분 구조를 가지는 2가의 기를 포함하는, (1) 또는 (2)에 기재된 폴리이미드 수지 전구체.

[0440] (5) 중합성 수지(A)와, 광 라디칼 중합 개시제(C)와, 용매(S)를 포함하고, 중합성 수지(A)가, (1)~(4)의 어느 1개에 기재된 상기 폴리이미드 수지 전구체인, 감광성 수지 조성물.

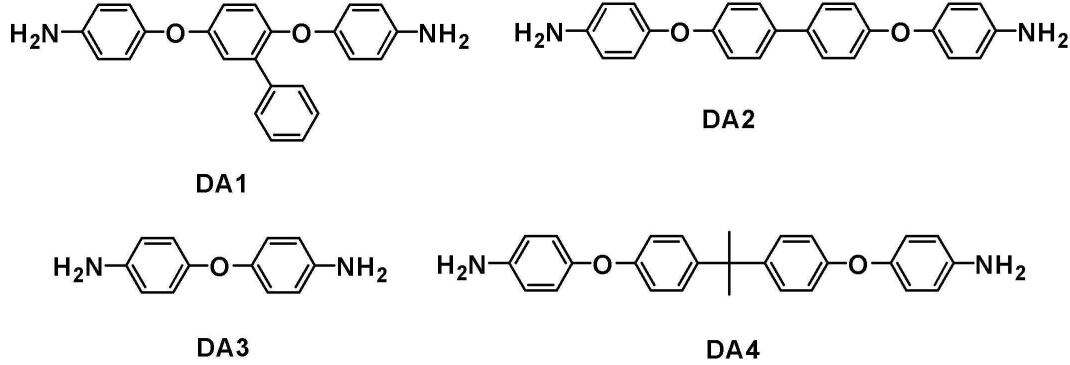
[0441] (6) 기관 상에, (5)에 기재된 감광성 수지 조성물을 도포하여, 도포막을 형성하는 것과, 도포막을 위치 선택적으로 노광하는 것과, 노광된 도포막을 현상하는 것을 포함하는, 패턴화된 수지막의 제조 방법.

[0442] (7) (6)에 기재된 제조 방법에 의해 제조된 패턴화된 수지막을 가열하는 것에 의해, 폴리이미드 수지 전구체에 유래하는 폴리이미드 수지를 생성시키는 것을 포함하는, 패턴화된 폴리이미드 수지막의 제조 방법.

[0443] [실시예]

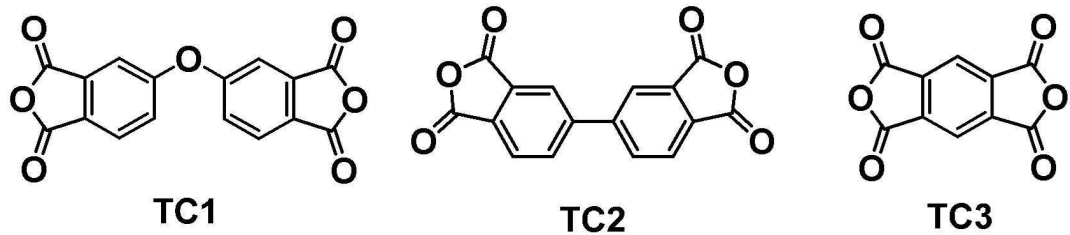
- [0444] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 실시예로 한정되지 않는다.
- [0445] [실시예 1~21, 및 비교예 1~20]
- [0446] 실시예, 및 비교예에 있어서, 디아민 화합물로서 하기의 DA1~DA4를 이용했다.

**화학식 45**



- [0447]
- [0448] 실시예, 및 비교예에 있어서, 테트라카르복시산 2무수물로서, 하기의 TC1~TC3을 이용했다.

**화학식 46**



- [0449]
- [0450] 실시예, 및 비교예에 있어서, 테트라카르복시산에 무수물과 반응시키는 알코올에 대하여, 전술의 불포화기 G1을 가지는 알코올 AG1로서, 이하의 A1~A6을 이용했다. 전술의 (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 가지는 알코올 AG2로서, 이하의 M1~M6을 이용했다. 알코올 AG1, 및 알코올 AG2에 해당하지 않는 알코올 AG3로서, 이하의 B1~B6을 이용했다.
- [0451] A1: 펜타-4-엔-1-일 알코올
- [0452] A2: 헥사-5-엔 1-일 알코올
- [0453] A3: 데카-9-엔-1-일 알코올
- [0454] A4: 데카-4-엔-1-일 알코올
- [0455] A5: 옥카데카-9-엔-1-일 알코올(올레일 알코올)
- [0456] A6: 옥카데카-9,12-디엔-1-일 알코올(리놀레일 알코올)
- [0457] M1: 2-히드록시에틸 메타크릴레이트
- [0458] M2: 2-히드록시프로필 메타크릴레이트
- [0459] M3: 2-히드록시부틸 메타크릴레이트
- [0460] M4: 글리세롤-1,3-디메타크릴레이트
- [0461] M5: 1,4-시클로헥산 디메탄올 모노아크릴레이트

- [0462] M6: 3-페녹시-2-히드록시프로필 메타크릴레이트
- [0463] B1: n-도데칸올
- [0464] B2: n-헵탄올
- [0465] B3: n-헥산올
- [0466] B4: n-옥타데칸올
- [0467] B5: 2-에틸헥실 알코올
- [0468] B6: 2-도데실헥사데칸올
- [0469] (디카르복시산의 제조)
- [0470] 표 1에 기재의 종류의 테트라카르복시산 2무수물 0.1 몰을, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 100g에 용해시켰다. 얻어진 용액에, 표 1에 기재된 종류의 알코올 0.2 몰과, 피리딘 15.8 g(0.2 몰)과, 디메틸 아미노 피리딘 2.4 g(0.02 몰)을 더했다. 그 다음에, 용액을 40℃에서 16시간 교반하여, 테트라카르복시산 2무수물과 알코올과의 반응물인 디카르복시산을 얻었다.
- [0471] (폴리이미드 수지 전구체의 제조)
- [0472] 얻어진 디카르복시산 0.1 몰을 포함하는 용액을 0℃로 냉각했다. 냉각된 용액에, 디시클로헥실카르보다이미드 43.3g(0.21 몰)이 NMP 40g에 용해한 축합제 용액과, 표 1에 기재된 종류의 디아민 화합물 0.1 몰이 NMP 40g에 용해한 디아민 용액을, 각각 적하했다.
- [0473] 적하 종료 후, 얻어진 반응액을 실온에서 4시간 교반하여, 디카르복시산과 디아민 화합물을 축합시켰다.
- [0474] 반응 종료 후, 반응액에, 메탄올 1.92 g을 더했다. 침전한 부생물을 여과에 의해 제거한 후, 폴리이미드 수지 전구체를 포함하는 액을 대량의 이소프로필알코올 수용액 중에 적하했다. 적하 후, 이소프로필알코올 중 수용액 중에 석출한 폴리이미드 수지 전구체를 여과에 의해 회수했다. 회수된 석출물을, 이소프로필알코올에 의해 3회 세정했다. 세정 후의 석출물을 감압 건조하여, 각 실시예, 및 비교예의 폴리이미드 수지 전구체를 얻었다.
- [0475] (감광성 수지 조성물의 제조)
- [0476] 폴리이미드 수지 전구체 100 질량부와, 광 라디칼 중합 개시제(Irgacure OXE-02, BASF 재팬사 제) 3 질량부와, 티올 화합물(펜타에리트리톨 테트라키스(3-머캅토 부틸레이트), 커런츠 MT(등록상표) PE1, 쇼와 덴코 가부시키 가이샤 제) 5 질량부와, 계면활성제(BYK 333, 빅케미사 제) 0.05 질량부를, N-에틸-2-피롤리돈에 고형분 농도 27 질량%가 되도록 균일하게 용해시켜, 각 실시예, 및 각 비교예의 감광성 수지 조성물을 얻었다.
- [0477] 얻어진 감광성 수지 조성물을 이용하여 폴리이미드 수지막을 형성하고, 이하의 방법에 따라서, 얻어진 폴리이미드 수지막의 유전 정점을 평가했다. 또한, 얻어진 감광성 수지 조성물에 대하여 이하의 방법에 따라, 포토리소그래피 특성을 평가했다. 이들 평가 결과를 표 1에 적는다.
- [0478] <유전 정점 평가>
- [0479] 감광성 수지 조성물을 실리콘 웨퍼 상에 스핀 코터에 의해 도포한 후, 감광성 수지 조성물의 박막을 90℃에서 240초간 베이킹했다. 베이킹된 도포막을, 고압 수은 등을 이용하여 적산 광량 2,000 mJ/cm<sup>2</sup>로 노광했다. 노광 후의 막을 이너트 오븐에서, 질소 분위기 하에서, 온도를 5℃/분의 승온 속도로 230℃까지 승온하고, 동(同) 온도에서 도포막을 1시간 가열했다. 온도가 100℃까지 내려갔을 때에, 웨이퍼를 취출하고, 농도 2 질량%의 불화수소산 수용액에 5분 ~30분간 침지하여, 웨이퍼로부터 수지막을 박리함으로써, 폴리이미드 수지막을 얻었다. 박리 후의 수지막의 막 두께는, 10 μm이었다.
- [0480] 얻어진 필름의 유전 정점(tan δ)을, 일본 전자정보통신학회의 신가쿠기호 vol. 118, no. 506, MW 2018-158, pp. 13-18, 2019년 3월 「감광성 절연 필름의 원통 공동 공진기법에 의한 밀리파 복소유전율 평가에 관한 검토」(타카하기 코헤이(우즈노미야 대학), 에비사와 카즈야키(도쿄오카공업 주식회사), 코가미 요시노리(우즈노미야 대학), 시미즈 타카시(우즈노미야 대학))에 기재된 방법으로 측정했다. 네트워크 애널라이저 HP8510C(키사이트사 제)를 사용하여, 공동 공진기법으로, 실온 25℃, 습도 50%, 주파수 36 GHz, 샘플 두께 10 μm의 조건에서 측정했다. 유전 정점의 측정치에 근거하고, 이하의 기준에 따라 유전 정점의 평가를 수행했다.

[0481] ◎: 유전 정접이 0.05 미만.

[0482] ○: 유전 정접 값이 0.05 초과 0.07 미만.

[0483] X: 유전 정접 값이 0.07 이상.

[0484] <포토리소그래피 특성 평가>

[0485] 이하의 방법에 의해, 감광성 수지 조성물의 포토리소그래피 특성을 확인했다.

[0486] 감광성 수지 조성물을, 스핀 코터에 의해 구리 스퍼터막이 형성된 실리콘 웨이퍼 상에 도포했다. 그 후, 감광성 수지 조성물로 이루어지는 막을 80℃에서 300초간 베이킹하여 막 두께 14 μm의 도포막을 얻었다. 도포막에 대해서, 개구 지름 50 μm의 비아 홀을 형성할 수 있는 네가티브형 마스크를 통해서 ghi선 노광기(울트라텍 제)를 이용하여 노광을 수행했다. 노광된 도포막을, 시클로펜탄온에 120초간 침지하여 현상을 수행했다.

[0487] 현상을 수행한 결과, 노광량 100~3,000 mJ/cm<sup>2</sup>의 범위에 있어서, 소망하는 치수, 및 형상의 패턴을 형성할 수 있었을 경우를 ○로 판정했다. 노광량 100~3,000 mJ/cm<sup>2</sup>의 범위에 있어서, 소망하는 치수, 및 형상의 패턴을 형성할 수 없었던 경우를 X로 판정했다.

표 1

[0488]

	폴리이미드 수지 전구체 원료								포토리소 그래피 특 성	유전 정 접
	디아민 화 합물	테트라카르 복시산 2무 수물	알코올							
			AG1		AG2		AG3			
			종류	몰%	종류	몰%	종류	몰%		
실시예 1	DA2	TC1	A5	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 2	DA2	TC2	A5	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 3	DA1	TC2	A5	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 4	DA3	TC1	A5	50	M1	50	-	-	○	○
실시예 5	DA4	TC1	A5	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 6	DA3	TC3	A5	50	M1	50	-	-	○	○
실시예 7	DA1	TC2	A5	50	M2	50	-	-	○	◎
실시예 8	DA1	TC2	A5	50	M3	50	-	-	○	◎
실시예 9	DA1	TC2	A5	50	M4	50	-	-	○	◎
실시예 10	DA1	TC2	A5	50	M5	50	-	-	○	◎
실시예 11	DA1	TC2	A5	50	M6	50	-	-	○	◎
실시예 12	DA1	TC2	A5	30	M1	70	-	-	○	◎
실시예 13	DA1	TC2	A5	10	M1	90	-	-	○	○
실시예 14	DA1	TC2	A1	50	M1	50	-	-	○	○
실시예 15	DA1	TC2	A2	50	M1	50	-	-	○	○
실시예 16	DA1	TC2	A3	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 17	DA1	TC2	A4	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 18	DA1	TC2	A6	50	M1	50	-	-	○	◎
실시예 19	DA2	TC1	A4	100	-	-	-	-	○	◎
실시예 20	DA2	TC1	A5	100	-	-	-	-	○	◎
실시예 21	DA2	TC1	A4	70	M1	30	-	-	○	◎
비교예 1	DA2	TC1	-	-	M1	50	B5	50	×	◎
비교예 2	DA2	TC2	-	-	M1	50	B5	50	×	◎
비교예 3	DA1	TC2	-	-	M1	50	B5	50	×	◎
비교예 4	DA3	TC1	-	-	M1	50	B5	50	×	○
비교예 5	DA4	TC1	-	-	M1	50	B5	50	×	◎
비교예 6	DA3	TC3	-	-	M1	50	B5	50	×	○
비교예 7	DA1	TC2	-	-	M2	50	B5	50	×	◎
비교예 8	DA1	TC2	-	-	M3	50	B5	50	×	◎
비교예 9	DA1	TC2	-	-	M4	50	B5	50	×	◎
비교예 10	DA1	TC2	-	-	M5	50	B5	50	×	◎
비교예 11	DA1	TC2	-	-	M6	50	B5	50	×	◎
비교예 12	DA1	TC2	-	-	M1	70	B5	30	×	◎
비교예 13	DA1	TC2	-	-	M1	90	B5	10	○	×

비교예 14	DA1	TC2	-	-	M1	50	B1	50	×	○
비교예 15	DA1	TC2	-	-	M1	50	B2	50	×	○
비교예 16	DA1	TC2	-	-	M1	50	B3	50	×	○
비교예 17	DA1	TC2	-	-	M1	50	B4	50	×	◎
비교예 18	DA1	TC2	-	-	M1	50	B6	50	×	◎
비교예 19	DA1	TC2	-	-	M1	100	-	-	○	×
비교예 20	DA3	TC1	-	-	M1	100	-	-	○	×

[0489]

실시예에 의하면, 전술의 식(1)로 나타내는 구성 단위로 이루어지고, 식(1) 중의  $X^{A1}$ , 및  $Y^{A1}$ 로서의 유기기로서, 전술의 불포화기 G1과, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 소정량 포함하는 폴리이미드 수지 전구체가, 유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하여, 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여하는 것을 알 수 있다. 한편, 비교예에 의하면, 전술의 식(1)로 나타내는 구성 단위로 이루어지고, 식(1) 중의  $X^{A1}$ , 및  $Y^{A1}$ 로서의 유기기로서, 전술의 불포화기 G1과, (메타)아크릴로일기 함유기 G2를 소정량 포함하지 않는 폴리이미드 수지 전구체는, 유전 정접이 낮은 폴리이미드 수지를 부여하지 않거나, 또는 포토리소그래피 특성이 뛰어난 감광성 수지 조성물을 부여하지 않는 것을 알 수 있다.