

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0087645 (43) 공개일자 2014년07월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G03F 7/039 (2006.01) G03F 7/022 (2006.01) G03F 7/09 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)	(71) 출원인 제일모직주식회사 경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)	
(21) 출원번호 10-2012-0158168	(72) 발명자 권지윤 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직) 김상수 경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직) (뒷면에 계속)	
(22) 출원일자 2012년12월31일 심사청구일자 2014년01월27일	(74) 대리인 팬코리아특허법인	

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **포지티브형 감광성 수지 조성물**

(57) 요약

본 기재는 (A) 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리이미드 전구체, 및 이들의 조합에서 선택되는 알칼리 가용성 수지; (B) 감광성 디아조퀴아논 화합물; (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물; 및 (D) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

(72) 발명자

윤은경

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이중화

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이준호

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

이진영

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

조현용

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

황은하

경기 의왕시 고산로 56, (고천동, 제일모직)

특허청구의 범위

청구항 1

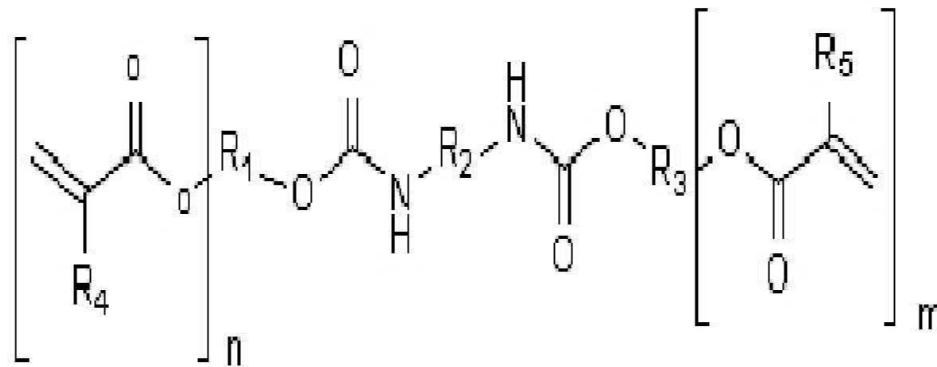
- (A) 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리이미드 전구체, 및 이들의 조합에서 선택되는 알칼리 가용성 수지;
 (B) 감광성 디아조퀴아논 화합물;
 (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물; 및
 (D) 용매
- 를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물:

(화학식 1)



상기 화학식 1에서,

상기 R1과 R3은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이며,

상기 R2는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이고,

상기 R4와 R5는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,

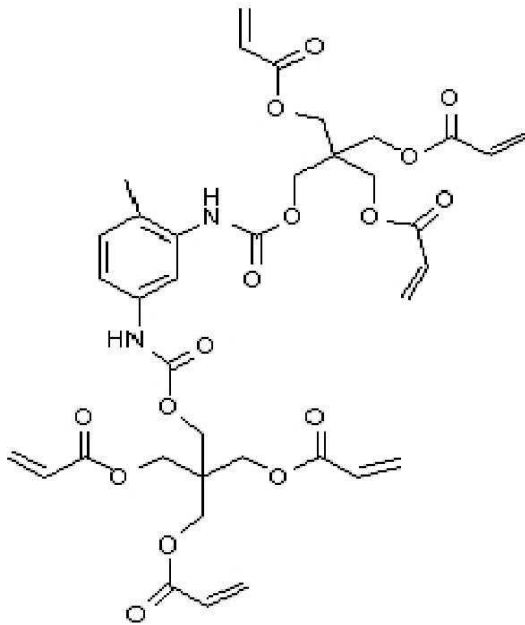
상기 n 및 m 은 각각 1 내지 3의 정수 중 하나이며, 서로 같거나 다를 수 있다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물이 하기 화학식 2로 표시되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물:

(화학식 2)



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물의 분자량은 내지 5,000 grams/mole 인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 조성물은,

- (A) 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대해,
- (B) 상기 감광성 디아조퀴아논 화합물 5 내지 100 중량부;
- (C) 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물 5 내지 40 중량부; 및
- (D) 용매 100 내지 400 중량부

를 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물이 10 내지 20 중량부로 포함된 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

페놀 화합물을 추가로 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

실란 화합물을 추가로 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 절연막.

청구항 10

제9항의 절연막을 포함하는 표시소자.

명세서

기술분야

[0001] 포지티브형 감광성 수지 조성물, 이를 사용하여 제조된 절연막 및 상기 절연막을 포함하는 표시소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래부터 반도체 장치의 표면 보호막 및 층간 절연막에는 우수한 내열성과 전기 특성, 기계 특성 등을 갖는 폴리이미드 수지가 사용되고 있다. 이러한 폴리이미드 수지는 최근 감광성 폴리이미드 전구체 조성물의 형태로 사용하여, 도포가 용이하며, 상기 폴리이미드 전구체 조성물을 반도체 장치 상에 도포한 후, 자외선에 의한 패턴닝, 현상, 열 이미드화 처리 등을 실시하여 표면 보호막, 층간 절연막 등을 쉽게 형성시킬 수 있다. 따라서, 종래 비감광성 폴리이미드 전구체 조성물에 비하여 대폭적인 공정 단축이 가능해진다는 특징을 갖고 있다.

[0003] 감광성 폴리이미드 전구체 조성물은 노광된 부분이 현상에 의해 용해되는 포지티브형과 노광된 부분이 경화되어 남는 네가티브형이 있는데, 포지티브형의 경우 무독성인 알칼리 수용액을 현상액으로 사용할 수 있어 바람직하다. 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체 조성물은 폴리이미드 전구체인 폴리아미드산, 감광성 물질인 디아조나프토퀸을 등을 포함한다. 그러나 포지티브형 감광성 폴리이미드 전구체 조성물은 사용된 폴리아미드산의 카르본산이 알칼리에 대한 용해도가 너무 커서 원하는 패턴을 얻지 못하는 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 폴리아미드산에 에스테르 결합을 통해서 수산기 1개 이상을 갖는 알코올 화합물을 반응시키는 내용(일본 특개 평 10-307393호 참조) 등 카르본산 대신에 페놀성 수산기를 도입한 물질이 제안되었으나, 이 물질은 현상성이 불충분하며 막감소나 기재로부터 수지가 박리되는 문제점이 있다.

[0004] 다른 방법으로 폴리벤조옥사졸 전구체에 디아조나프토퀸은 화합물을 혼합한 재료(일본특허공개 소63-96162호 공보)가 최근 주목받고 있으나 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물을 실제로 사용하는 경우, 특히 현상시의 미노광부의 막감소량이 크기 때문에 현상 후의 원하는 패턴을 얻기 어렵다. 이를 개선하기 위해 폴리벤조옥사졸 전구체의 분자량을 크게 하면 미노광부의 막감소량은 작아지나 현상시 노광부에 현상 잔여물(스킵)이 발생하여 해상도가 불량해지며 노광부의 현상 시간이 길어지는 문제가 있었다. 이런 문제를 해결하기 위하여, 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물에 특정한 페놀 화합물을 첨가함으로써 현상시의 미노광부의 막 감소량이 억제되는 것이 보고되어 있다(일본특허공개 평9-302221호 및 일본특허공개 제2000-292913호). 그러나 이 방법으로는 미노광부의 감소량을 억제하는 효과가 불충함에 따라, 현상 잔여물(스킵)을 발생시키지 않으면서, 막 감소 억제 효과를 크게 하기 위한 연구가 계속 요구되고 있다. 또한 용해도를 조절하기 위하여 사용하는 페놀이 열경화시의 높은 온도에서 분해하거나 부반응을 일으키거나 하는 등의 문제를 일으켜 결과적으로 얻어지는 경화막의 기계적 물성에 큰 손상을 입히기 때문에 이를 대체할 수 있는 용해조절제의 연구 또한 계속 요구되고 있다.

[0005] 따라서, 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 감광성 수지 조성물이 요구되고 있다.

발명의 내용

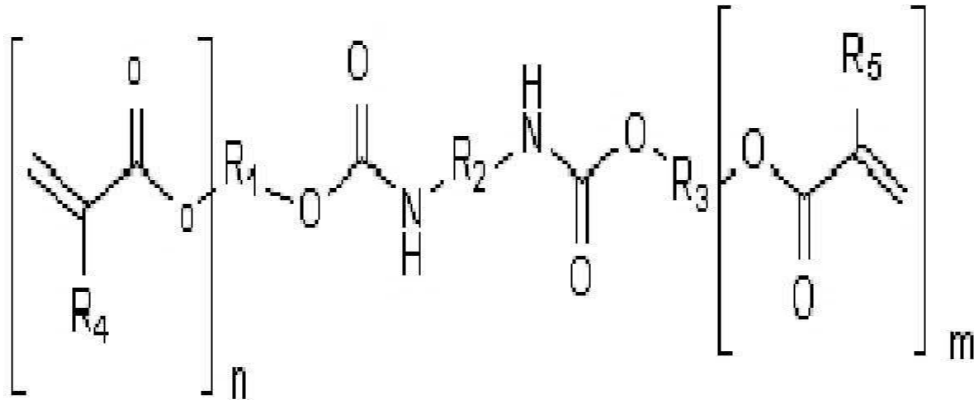
해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예는 우수한 내열성 및 패턴 밀착성을 가지는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

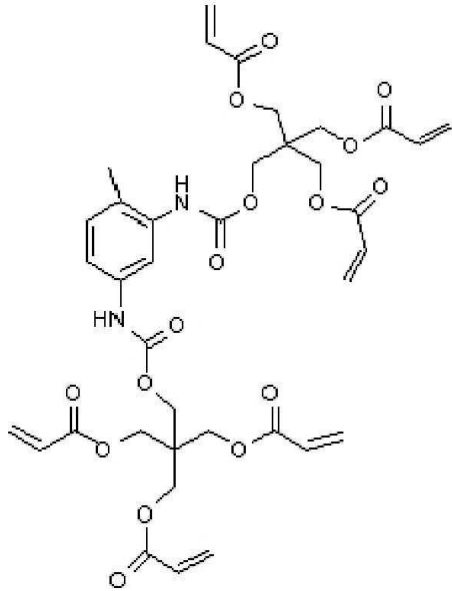
[0007] 본 발명의 일 구현예에서는,

- [0008] (A) 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리아미드 전구체, 및 이들의 조합에서 선택되는 알칼리 가용성 수지;
- [0009] (B) 감광성 디아조퀴아논 화합물;
- [0010] (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물; 및
- [0011] (D) 용매
- [0012] 를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물이 제공된다.
- [0013] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0014] (화학식 1)



- [0015]
- [0016] 상기 화학식 1에서,
- [0017] 상기 R1과 R3은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이며,
- [0018] 상기 R2는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이고,
- [0019] 상기 R4와 R5는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며,
- [0020] 상기 n 및 m 은 각각 1 내지 3의 정수 중 하나로서, 서로 같거나 다를 수 있다.
- [0021] 일 예로서, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0022] (화학식 2)



[0023]

[0024] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물의 분자량은 내지 5,000 grams/mole, 바람직하게 1,000 내지 3,000 grams/mole 범위일 수 있다.

[0025] 상기 포지티브형 감광성 조성물은, 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대해, 상기 감광성 디아조퀴아논 화합물 5 내지 100중량부, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물 5 내지 40 중량부, 및 용매 100 내지 400 중량부를 포함할 수 있다.

[0026] 일 실시예에서, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은, 상기 알칼리 가용성 수지중량부에 대해 10 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.

[0027] 상기 포지티브형 감광성 조성물은 상기 (A) 내지 (D)의 성분 외에 페놀 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0028] 상기 포지티브형 감광성 조성물은 상기 (A) 내지 (D)의 성분 외에 실란 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 상기 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 절연막이 제공된다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 상기 구현예에 따른 절연막을 포함하는 표시소자가 제공된다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 일 구현예는 잔막율, 감도 및 유전율 등과 같이 기존 특성을 유지하면서도 기재와의 밀착성을 향상시켜 내구성이 우수한 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0032] 또한, 상기 감광성 수지 조성물은 경화 시 수축율이 현저히 낮아, 패턴 형상성이 우수하고, 내열성이 우수한 저온형 및 고온형 디스플레이 소재를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0034] 본 명세서에서 “치환된”이란, 별도의 정의가 없는 한, 본 발명의 작용기 중의 적어도 하나의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Cl, Br, 또는 I), 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 이미노기(=NH, =NR, R은 C1 내지 C10알킬기임), 아미노기(-NH2, -NH(R'), -N(R'')(R''')), R' 내지 R'''는 각각 독립적으로 C1 내지 C10알킬기임), 아미디노기, 히드라진, 히드라존기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30사이클로알킬기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30헤테로아

릴기 및 치환 또는 비치환 C2 내지 C30헤테로사이클로알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0035] 또한, 본 명세서에서 "헤테로"란, 별도의 정의가 없는 한, 탄소 원자가 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원자로 치환된 것을 의미한다.

[0036] 또한, 본 명세서에서 "(메타)아크릴레이트"란, "아크릴레이트" 또는 "메타크릴레이트"를 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

[0037] 또한, 본 명세서에서 "*"는 동일하거나 상이한 원자 또는 화학식과 연결되는 부분을 의미한다.

[0038] 본 발명의 일 구현예는, (A) 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리이미드 전구체, 및 이들의 조합에서 선택되는 알칼리 가용성 수지; (B) 감광성 디아조퀴아논 화합물; (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물; 및 (D) 용매를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

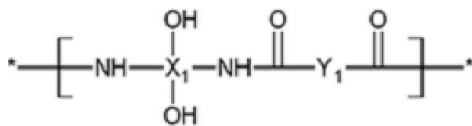
[0039] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 우수한 내열성 및 패턴 밀착성을 가진다. 이하에서는 각 구성에 대해서 보다 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0040] (A) 알칼리 가용성 수지

[0041] 상기 알칼리 가용성 수지는 폴리벤조옥사졸 전구체, 폴리이미드 전구체, 및 이들의 조합에서 선택된다.

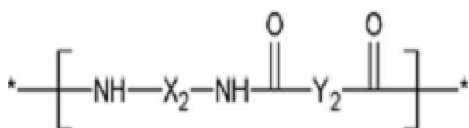
[0042] 상기 폴리벤조옥사졸 전구체는 하기 화학식 3로 표현되는 반복단위를 포함하거나 또는 하기 화학식 3 및 4의 반복단위를 포함할 수 있으며, 적어도 한 쪽의 말단 부분에 열중합성 관능기를 가질 수 있다.

[0043] (화학식 3)



[0044]

[0045] (화학식 4)



[0046]

[0047] 상기 화학식 3 및 4에서, X₁은 방향족 유기기 또는 4 내지 6가의 지방족 유기기이고, Y₁ 및 Y₂는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 방향족 유기기 또는 2 내지 6가의 지방족 유기기이고, X₂는 방향족 유기기, 2 내지 6가의 지방족 유기기, 2 내지 6가의 치환족 유기기일 수 있다.

[0048] 상기 폴리벤조옥사졸 전구체의 형태는 특별히 한정되는 것은 아니며, 랜덤, 블록, 또는 교호 공중합체 모두 가능하다.

[0049] 또한 상기 폴리벤조옥사졸 전구체가 화학식 3의 반복단위와 화학식 4의 반복단위를 모두 포함하는 경우, 화학식 3의 반복단위는 60몰% 이상 100몰% 미만의 양으로 포함되는 것이 좋다.

[0050] 상기 X₁은 대표적으로, 3,3'-디아미노-4,4'-디히드록시비페닐, 4,4'-디아미노-3,3'-디히드록시비페닐, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)프로판, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)프로판, 비스(3-아미노-4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-아미노-3-히드록시페닐)술폰, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노-3-히드록시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노-3-히드록시-5-트

리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노-3-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(4-아미노-3-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,2'-비스(3-아미노-4-히드록시-5-펜타플루오로에틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-아미노-4-히드록시-5-펜타플루오로에틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-히드록시-4-아미노-6-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-5-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-히드록시-4-아미노-2-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-2-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2-(3-아미노-4-히드록시-6-트리플루오로메틸페닐)-2'-(3-히드록시-4-아미노-5-트리플루오로메틸페닐)헥사플루오로프로판, 2,6-비스[[[5-[1-(아미노-4-히드록시페닐)-2,2,2-트리플로로-1-(트리플로메틸)에틸]-2-히드록시페닐]아미노]메틸]-4-메틸페놀 및 이들의 조합으로부터 유도되는 잔기일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0051] 또한, 상기 X_2 는 방향족 디아민, 실리콘 디아민, 및 지환족 디아민으로부터 유도될 수 있다.

[0052] 상기 방향족 디아민의 구체적인 예로는, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 벤지딘, m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, 1,5-나프탈렌디아민, 2,6-나프탈렌디아민, 비스(4-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(3-아미노페녹시페닐)술폰, 비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]에테르, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이들 방향족 디아민 단량체는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0053] 상기 실리콘 디아민의 구체적인 예를 들면, 비스(4-아미노페닐)디메틸실란, 비스(4-아미노페닐)테트라메틸실록산, 비스(p-아미노페닐)테트라메틸디실록산, 비스(γ -아미노프로필)테트라메틸디실록산, 1,4-비스(γ -아미노프로필)디메틸실릴)벤젠, 비스(4-아미노부틸)테트라메틸디실록산, 비스(γ -아미노프로필)테트라페닐디실록산, 1,3-비스(아미노프로필)테트라메틸디실록산등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] 상기 지환족 디아민의 구체적인 예를 들면, 시클로헥실디아민, 메틸렌비스시클로헥실아민 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 또한 상기 Y_1 및 Y_2 는 대표적으로 디카르복실산또는 디카르복실산 유도체의 잔기일 수 있다.

[0056] 상기 디카르복실산의 구체적인 예로는 $Y(COOH)_2$ (여기에서 Y는 상기 Y_1 및 Y_2 와 동일함)을 들 수 있다.

[0057] 상기 디카르복실산 유도체의 구체적인 예로는 카르보닐 할라이드 유도체 또는 상기 $Y(COOH)_2$ 와 1-히드록시-1,2,3-벤조트리아졸 등을 반응시킨 활성 에스테르형 유도체인 활성 화합물을 들 수 있다. 그 예로는, 4,4'-옥시디벤조일클로라이드, 디페닐옥시디카르복실산클로라이드, 비스(페닐카르복실산클로라이드)술폰, 비스(페닐카르복실산클로라이드)에테르, 비스(페닐카르복실산클로라이드)페논, 프탈릭 카르복실산디클로라이드, 테레프탈릭산디클로라이드, 이소프탈릭 카르복실산디클로라이드, 카르복실산디클로라이드, 디페닐옥시디카르복실레이트 벤조트리아졸 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 등을 들 수 있다.

[0058] 또한 상기 폴리벤조옥사졸 전구체는 분지쇄 말단의 어느 한쪽 또는 양쪽에, 반응성 말단봉쇄 단량체로부터 유도된 열중합성 관능기를 가질 수 있다.

[0059] 상기 반응성 말단봉쇄 단량체는 이중결합을 갖는 모노아민류, 이중결합을 갖는 모노엔하이드라이드류, 또는 이들의 조합인 것이 좋다.

[0060] 상기 이중결합을 갖는 모노아민류는 톨루이딘, 디메틸아닐린, 에틸아닐린, 아미노페놀, 아미노벤질알코올, 아미노인단(aminoindan), 아미노아세트페논, 또는 이들의 조합 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

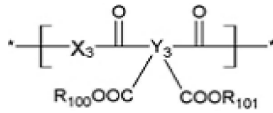
[0061] 상기 이중결합을 갖는 모노엔하이드라이드류는 5-노보넨-2,3-디카르복시엔하이드라이드, 3,6-에폭시-1,2,3,6-테트라 하이드로프탈릭엔하이드라이드, 이소부테닐숙시닉 엔하이드라이드, 말레익 엔하이드라이드, 아코니틱 엔하이드라이드(aconitic anhydride), 4,5,6-테트라하이드로프탈릭 엔하이드라이드(3,4,5,6-tetrahydrophthalic anhydride), 시스-1,2,3,6-테트라하이드로프탈릭 엔하이드라이드(cis-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride), 이타코닉 엔하이드라이드(itaconic anhydride: IA), 시트라코닉 엔하이드라이드(citraconic anhydride: CA), 2,3-디메틸말레익 엔하이드라이드(2,3-dimethylmaleicanhydride: DMA) 또는 이들

의 조합등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 상기 폴리벤조옥사졸 전구체는 중량 평균 분자량(Mw)이 3,000 내지 300,000인 것이 좋다. 중량 평균 분자량이 상기 범위인 경우, 충분한 물성이 얻어질 수 있으며, 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 취급이 용이하다.

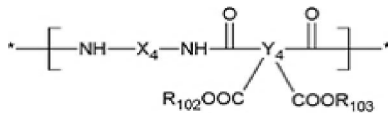
[0063] 상기 폴리아미드 전구체는 하기 화학식 50 및 화학식 51로 표현되는 반복단위를 포함할 수 있다. 하기 화학식 50로 표현되는 반복단위를 포함함으로써 고온경화 시 레진 경화가 신속하게 이루어질 수 있고, 하기 화학식 51로 표현되는 반복단위를 포함함으로써 고온경화시 열적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0064] (화학식 50)



[0065]

[0066] (화학식 51)



[0067]

[0068] 상기 화학식 50 내지 51에서, X₃은 방향족 유기기, 또는 2가 내지 6가의 지환족 유기기이고, Y₃ 및 Y₄는 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로 방향족 유기기, 또는 4가 내지 6가의 지환족 유기기이고, X₄는 방향족 유기기, 2가 내지 6가의 지환족 유기기, 또는 상기 화학식 5로 표현되는 작용기이고, R₁₀₀ 내지 R₁₀₃은 동일하거나 서로 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.

[0069] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물에서, 상기 화학식 50으로 표현되는 반복단위와 상기 화학식 51로 표현되는 반복단위의 합을 100 몰%로 하는 경우, 상기 화학식 50으로 표현되는 반복단위는 5 몰% 내지 50 몰%, 상기 화학식 51로 표현되는 반복단위는 50 몰% 내지 95 몰%로 포함될 수 있다.

[0070] 상기 폴리아미드 전구체는 3,000 내지 300,000의 중량평균 분자량(Mw)을 가질 수 있다.

[0071] (B) 감광성 디아조퀴논 화합물

[0072] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물로는 1,2-벤조퀴논디아지드 구조 또는 1,2-나프토퀴논디아지드 구조를 갖는 화합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 상기 감광성 디아조퀴논 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 5 내지 100중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 감광성 디아조퀴논 화합물의 함량이 상기 범위일 때는 노광에 의해 잔사 없이 패턴 형성이 잘 되며, 현상시 막 두께 손실이 없고 양호한 패턴을 얻을 수 있다.

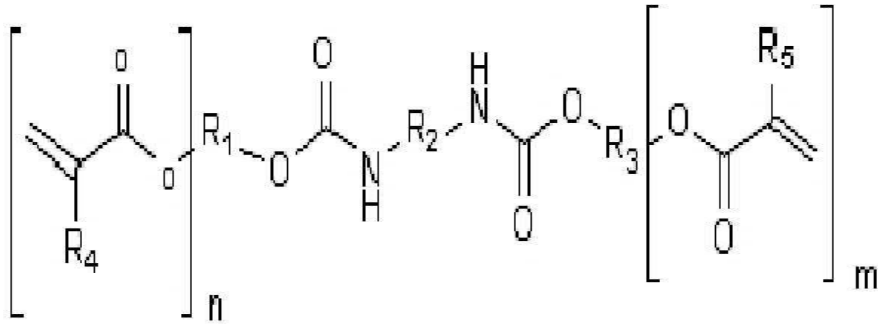
[0074] (C) 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물

[0075] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 양 말단에 아크릴레이트기를 포함하는 화합물로서, 상기 화합물 내에 우레탄 관능기를 포함하는 단량체 또는 올리고머일 수 있다.

[0076] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 방향족 우레탄 (메타)아크릴레이트와 지방족 또는 지환족 우레탄 (메타)아크릴레이트를 사용하여 합성될 수 있다.

[0077] 일 구현예로, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0078] (화학식 1)



[0079]

[0080] 상기 화학식 1에서,

[0081] 상기 R1과 R3은 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이며, 바람직하게는 다관능성 지방족 화합물 또는 사이클릭 탄화수소이고, 상기 사이클릭 탄화수소는 산소, 질소, 할로젠을 포함하는 헤테로 환 구조이다.

[0082] 상기 R2는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 C7 내지 C30 알킬 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C30의 헤테로아릴렌기이다.

[0083] 상기 R4와 R5는 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이며, 바람직하게는 수소이다.

[0084] 상기 m 및 n 은 각각 1 내지 3의 정수 중 하나이며, 서로 같거나 다를 수 있다.

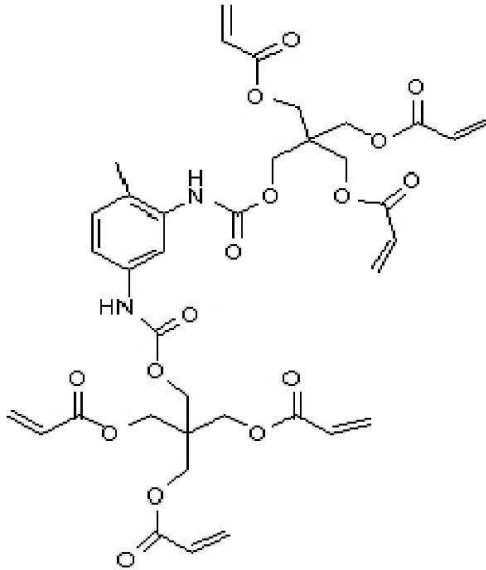
[0085] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물에 포함된 아크릴레이트 관능기의 수는 2 내지 6 일 수 있으며, 원하는 최종 도막의 정도에 따라 관능기 수를 선택하여 적용할 수 있다. 즉, 최종 도막의 정도를 증가시키려면, 가교를 형성할 수 있도록 말단에 3 내지 6 개의 관능기를 갖는 우레탄 (메타)아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0086] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100중량부에 대해 5 내지 40 중량부 적용할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 20 중량부를 적용하는 것이 색특성과 패턴특성을 고려하였을 때 바람직하다.

[0087] 상기 화학식 1로 표현되는 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물의 분자량은 500 내지 5,000 grams/mole 일 수 있으며, 바람직하게는 1,000 내지 3,000 grams/mole일 수 있다. 해당 분자량 범위 내일 경우, 우수한 내구성 및 반응성을 가질 수 있다,

[0088] 상기 화학식 1의 구체적인 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0089] (화학식 2)



[0090]

[0091] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 다관능 이소시아네이트 화합물과 분자 내에 수산기를 함유하는 (메타)아크릴레이트 화합물을 반응시켜 얻어지는 화합물로서, 일반적인 기술분야에서 알려진 방법에 따라 제조하거나, 또는 상용화된 것을 이용할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 구현예로, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 폴리우레탄에 (메타)아크릴레이트기를 도입하여 제조할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 폴리올 화합물과 디이소시아네이트 화합물을 중합시켜 이소시아네이트기를 말단에 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머를 얻은 후에, 상기 폴리우레탄 프리폴리머를 히드록시기와 (메타)아크릴기를 모두 포함하는 비닐 단량체와 반응시켜 (메타)아크릴레이트로 말단 캡핑(end capping)하여 폴리우레탄 (메타)아크릴레이트 올리고머를 얻음으로써 제조할 수 있다.

[0093] 상기 디이소시아네이트로는 톨루엔 2,4-디이소시아네이트, 디페닐디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌디이소시아네이트, 4,4'-디사이클로헥실메탄디이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 2,4,4'-트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 디페틸메탄-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 리실 디이소시아네이트, 폴리이소시아네이트 등이 사용될 수 있다.

[0094] 상기 폴리올로는 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리카보네이트, 폴리카프로락톤, 폴리에스터, 에틸렌글리콜, 플로필렌글리콜, 부탄디올, 4,6-헥산디올, 글리세롤, 트리메티로프로판, 펜타에리트리톨 등이 사용될 수 있다.

[0095] 상기 분자 내에 수산기를 갖는 (메타)아크릴레이트로는 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 트리메티로프로판디(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 디트리메티로프로판트리(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스톨에틸렌옥사이드 개질 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨프로필렌옥사이드 개질 펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨카프로락톤 개질 펜타(메타)아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트메타크릴레이트, 글리세롤디메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크릴로일프로필메타크릴레이트, 에폭시기 함유 화합물과 카르복시(메타)아크릴레이트의 반응물, 수산기 함유 폴리올폴리아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

[0096] 일 구현예로, 상기 광중성 수지 조성물은 단량체로 우레탄 (메타)아크릴레이트와 아크릴레이트기를 하나 이상 갖는 광중합성 아크릴레이트 단량체를 함께 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 광중합성아크릴레이트단량체로 2개 이상의 히드록시기를 갖는 다관능기 단량체를 사용할 수 있다. 광중합성 단량체의 구체적인 예로는, 글리세롤아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨디아크릴레이트, 디펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 비스페놀A디아크릴레이트, 트리메틸

폴프로판트리아크릴레이트, 노볼락에폭시아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트,
트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 프로필렌글리콜디메타크릴레이트,
1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 등이 있다.

[0097] 상기 다관능성 우레탄 (메타)아크릴레이트 화합물은 감광성 수지 조성물 내의 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 40 중량부로 포함될 수 있으며, 예를 들면 10 내지 20 중량부로 포함될 수 있다. 이 경우, 감광성 수지 조성물의 내열성 및 패턴 밀착성이 우수하다.

[0098] **(D) 용매**

[0099] 상기 용매는 유기용매를 사용하며, 종계는 N-메틸-2-피롤리돈, 감마-부티로락톤, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산부틸, 메틸-1,3-부틸렌글리콜아세테이트, 1,3-부틸렌글리콜-3-모노메틸에테르, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 메틸-3-메톡시 프로피오네이트 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 용매는 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0100] 상기 용매는 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 100 내지 400 중량부로 사용되는 것이 좋다. 용매의 함량이 상기 범위일 때는 충분한 두께의 막을 코팅할 수 있으며, 용해도 및 코팅성이 우수하여 좋다.

[0101] **(E) 페놀 화합물**

[0102] 상기 감광성 수지 조성물은 상술한 (A) 내지 (D)의 성분 외에페놀 화합물을 더 포함할 수 있다. 상기 페놀 화합물은 알칼리 수용액으로 현상시 노광부의 용해 속도 및 감도를 증가시키며, 고해상도로 패턴링할 수 있도록 돕는다.

[0103] 이러한 페놀 화합물의 대표적인 예로는 2,6-디메톡시메틸-4-t-부틸페놀, 2,6-디메톡시메틸-p-크레졸, 2,6-디아세톡시메틸-p-크레졸 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0104] 상기 페놀 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 1 내지 30 중량부로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 페놀 화합물의 함량이 상기 범위일 때는 현상시 감도 저하를 유발하지 않고, 비노광부의 용해 속도를 적당하게 증가시켜 양호한 패턴을 얻을 수 있으며, 또한 냉동보관시 석출이 일어나지 않아 우수한 보관 안정성을 나타낼 수 있어 바람직하다.

[0105] **(F) 실란 화합물**

[0106] 상기 감광성 수지 조성물은 상술한 (A) 내지 (D)의 성분 외에 기관과의 밀착력 향상을 위해 실란 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0107] 상기 실란 화합물의 예로는 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란 등의 아릴기를 갖는 실란 화합물; 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐 트리클로로실란, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란; 또는 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, p-스티릴 트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸디 에톡시실란 등의 탄소-탄소 불포화 결합을 함유하는 실란 화합물을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0108] 바람직하게는 비닐트리메톡시실란 또는 비닐트리에톡시실란을 들 수 있다.

[0109] 상기 실란 화합물은 상기 알칼리 가용성 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부로 사용될 수 있다. 실란 화합물의 함량이 상기 범위인 경우 상하부 막 층과의 접착력이 우수하며, 현상 후 잔막이 남지 않고, 광특성(투과율) 및 인장강도, 연신률, 영률 등의 막의 기계적 물성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

[0110] **(G) 기타 첨가제**

[0111] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 상술한 (A) 내지 (D)의 성분 외의 기타 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[0112] 상기 기타 첨가제로는 열잠재 산 발생제를 들 수 있다. 상기 열잠재 산 발생제로는 p-톨루엔 술폰산, 벤젠술폰산과 같은 아릴술폰산; 트리플루오르메탄술폰산, 플루오르부탄술폰산과 같은 퍼플루오르알킬 술폰산; 메탄 술폰산, 에탄 술폰산, 부탄 술폰산과 같은 알킬 술폰산; 및 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0113] 상기 열잠재 산 발생제는 폴리벤조옥사졸 전구체의 페놀성 수산기 함유 폴리아마이드 구조의 탈수화 반응과 고

리화 반응을 위한 촉매로서, 경화온도를 낮추어도 고리화 반응을 원활히 진행할 수 있다.

[0114] 또한, 막두께의 얼룩을 막거나, 현상성을 향상하기 위해, 적당한 계면활성제 또는 레벨링제를 첨가제로 더욱 사용할 수도 있다.

[0115] 또한, 상기 염료 외에 차광 성능 향상을 위해 흑색 유기안료와 무기안료를 추가로 사용할 수도 있다. 흑색 유기안료의 구체적인 예로서는 페틸렌 블랙(K0084, K0086, BASF社)과 시아닌 블랙(Cyanine Black) 등을 들 수 있다. 상기 흑색 유기 안료는 단독으로 사용하거나 서로 혼합하여 사용할 수 있다. 흑색 무기 안료로는, 구체적으로 카본블랙(PRIN TEX-U, 대구社), 산화크롬, 산화철, 티탄블랙(Titan black) 등을 들 수 있다.

[0116] 본 발명의 일 구현예에 따르는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 패턴을 형성하는 공정은, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 지지 기판 상에 도포하는 공정; 상기 도포된 조성물을 건조하여 감광성 폴리벤조옥사졸 전구체 막을 형성하는 공정; 상기 폴리벤조옥사졸 전구체 막을 노광하는 공정; 상기 노광된 폴리벤조옥사졸 전구체 막을 알칼리 수용액으로 현상하여 절연막을 제조하는 공정; 및 상기 절연막을 가열하는 공정을 포함한다.

[0117] 감광성 수지 조성물을 도포하고, 노광, 현상하여 패턴을 형성하는 공정상의 조건 등에 대해서는 당해 분야에 널리 알려진 사항이므로 본 명세서에서 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0118] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제조된 절연막을 제공한다.

[0119] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 절연막을 포함하는 표시소자를 제공한다. 상기 표시소자는 유기 발광 소자(OLED) 또는 액정 표시 소자(LCD)일 수 있다.

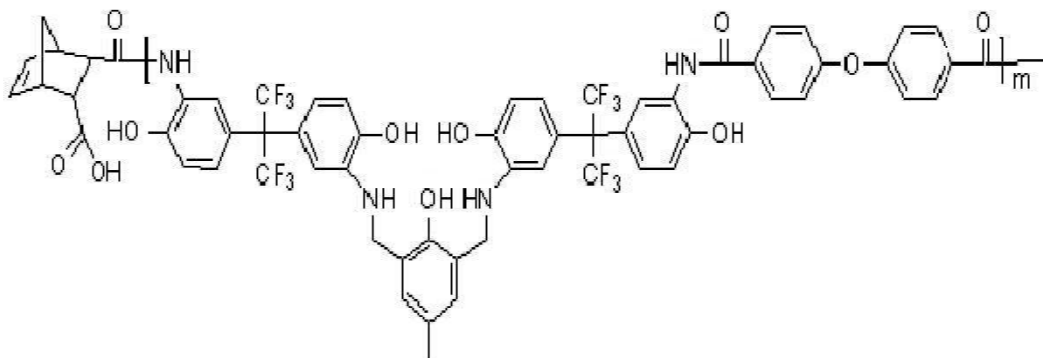
[0120] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명할 것이나, 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0121] 합성예 1: 폴리벤조옥사졸 전구체(PBO-A)의 합성

[0122] 교반기, 온도조절장치, 질소가스주입 장치, 및 냉각기가 장착된 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 2,6-비스[[[5-[1-(아미노-4-히드록시페닐)-2,2,2-트리플로로-1-(트리플로메틸)에틸]-2-히드록시페닐]아미노]메틸]-4-메틸페놀 41.1g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 280g에 넣어 용해시켰다. 고체가 완전 용해되면 피리딘 9.9g을 상기 용액에 투입하고, 온도를 0 내지 5℃로 유지하면서 4,4'-옥시디벤조일클로라이드 13.3g을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 142g에 넣어 용해시킨 용액을 30분간 천천히 적하하였다. 적하 후 1 시간 동안 0 내지 5℃에서 반응을 수행하고, 상온으로 온도를 올려 1 시간 동안 교반하여 반응을 종료하였다.

[0123] 여기에, 5-노보넨-2,3-디카르복시안하이드라이드 1.6g을 투입하고, 70℃에서 24 시간 교반하여 반응을 종료하였다. 반응 혼합물을 물/메탄올 = 10/1(부피비)의 용액에 투입하여 침전물을 생성하고, 침전물을 여과하여 물로 충분히 세정한 후, 온도 80℃, 진공 하에서 24 시간 이상 건조하여 중량 평균 분자량이 9,500인 하기 화학식 33으로 표현되는 폴리벤조옥사졸 전구체(PBO-A)를 제조하였다.

[0124] (화학식 33)

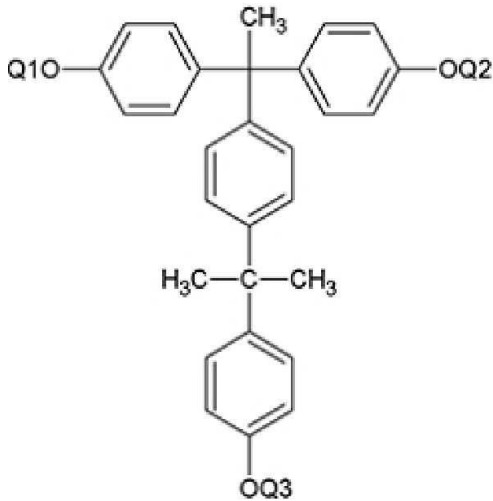


[0125]

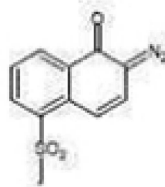
[0126] <실시예 1내지 6>

[0127] 합성에 1에서 얻은 폴리벤조옥사졸 전구체(PBO-A)를 γ -부티로락톤(GBL)에첨가하여 녹인 후,우레탄 (메타)아크릴레이트 단량체(Cytec 사의 Ebecryl220, Ebecryl230, 또는 Ebecryl290)를 투입하고 30분간 교반하였다. 혼합된 레진 혼합물에 하기 화학식 35의 감광성 디아조퀴논,하기 화학식 36의 트리메톡시[3-(페닐아미노)프로필]실란, 및하기 화학식 37로 표시되는 페놀 화합물을 투입하고, 3 시간 동안 실온에서 교반하여 안정화한 후, 0.45 μm 의 플루오르수지제 필터로 여과하여 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다.각 성분의 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

[0128] (화학식 35)



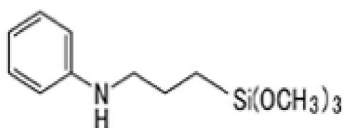
[0129]



[0130] (상기 화학식 35에서, Q1, Q2, 및 Q3 중, 2 개는 이며,

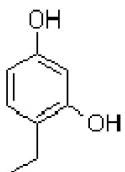
[0131] 나머지는 수소이다.)

[0132] (화학식 36)



[0133]

[0134] (화학식 37)



[0135]

[0136] <비교예 1>

[0137] 우레탄 (메타)아크릴레이트 단량체를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예와 동일한 방법으로 하여 포지티브형 감광성 수지 조성물을 얻었다. 각 성분의 조성은 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

원료	투입량 (중량부)						
	비교예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
알칼리 가용성 수지 (PBO 전구체)	100	100	100	100	100	100	100
Ebecryl220 (Cytec 사제)	-	10	20	-	-	-	-
Ebecryl230 (Cytec 사제)	-	-	-	10	20	-	-
Ebecryl290 (Cytec 사제)	-	-	-	-	-	10	20
디아조퀴논 화합물	10	10	10	10	10	10	10
실란 화합물	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
페놀 화합물	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
PGME	250	250	250	250	250	250	250
GBL	100	100	100	100	100	100	100

<물성 측정>

(1) 도막 및 패턴 형성

상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에 따라 제조된 감광성 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물을 스핀코터를 이용해 ITO Glass에 도포하여 코팅 한 후, 핫플레이트 상에서 130℃/2분간 가열하여 감광성 폴리이미드 전구체 도막을 형성하였다.

상기 폴리이미드 전구체 필름에 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 일본 Nikon사제 I-line stepper (NSR i10C)로 노광한 후, 상온에서 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 40 초, 2 퍼들 (puddle)을 통해 노광부를 용해 제거한 후, 순수로 30 초간 세척하였다. 이어서, 얻어진 패턴을 전기로를 이용하여 산소 농도 1000 ppm 이하에서 250℃/60분 동안 경화시켜 패턴을 얻었다.

(2) 잔막률 측정

예비 소성을 한 필름을 2.38% 테트라메틸암모늄하이드록사이드(TMAH) 수용액에 23℃/60초 현상하고, 초순수로 60 초 동안 세정 후 건조하고, 알파스텝(Tencor社)을 이용하여 막 두께 변화를 측정하고, 하기의 수학식 1로 산출하였다.

[수학식 1]

잔막률 = (현상 후 막 두께/현상 전 초기 막 두께)*100

○: 잔막률 95% 이상

△: 잔막률 80 내지 95%

X: 잔막률 80% 이하

(3) 감도 측정

감도는 노광 및 현상 후 10 um L/S 패턴이 1 대 1의 선폭으로 형성되는 노광 시간을 구하여 이를 최적 노광 시간으로 하였다. 해상도는 상기 최적 노광 시간에 있어서의 최소의 패턴 치수를 해상도를 기준으로 감도를 평가하였다.

○: 감도 우수 (50mJ/cm² 이하)

[0153] △: 감도 보통 (50 내지 200mJ/cm²)

[0154] ×: 감도 낮음 (200mJ/cm² 이상)

[0155] (4) 잔사 평가

[0156] 상기 (1)의 방법으로 제조된 감광성 수지 조성물을 이용하여, 제조된 도막의 열적 특성을 TGA를 이용하여 분석하였고, 이때 Td로서 비교 평가하였다.

[0157] ○: Td 300℃ 이상

[0158] △: Td 200~300℃

[0159] X : Td 200℃ 미만

[0160] (5) 패턴 밀착성 평가

[0161] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1에 따라 제조된 감광성 폴리벤조옥사졸 전구체 조성물을 스핀코터를 이용해 ITO Glass에 도포하여 코팅한후, 핫플레이트 상에서 130℃/2분간 가열하여 감광성 폴리이미드 전구체 도막을 형성하였다. 상기 폴리이미드 전구체 필름에 다양한 크기의 패턴이 새겨진 마스크를 사용하여 일본 Nikon사제 I-line stepper(NSR i10C)로 노광한 후, 상온에서 2.38%의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 수용액에 40초, 2 퍼들(puddle)을 통해 노광부를 용해 제거한 후, 순수로 30 초간 세척하였다. 보다 변별력 있는 패턴 밀착성을 알아보기 위해 상기 현상 공정은 2회 반복하여 패턴 밀착성을 비교하였다. 이렇게 얻어진 패턴을 전기로를 이용하여 산소 농도 1000 ppm 이하에서 250℃/60분동안 경화시켜패턴을 얻었고, 광학현미경을 이용하여 10 개 패턴에 대한 해상도(resolution)를 확인하였다.

[0162] ○: 해상도 1~10μm, 밀착성 우수,

[0163] △: 해상도 10~20μm, 밀착성 보통,

[0164] X: 해상도 20μm 이상, 밀착성 나쁨.

[0165] (6) 유전율 측정

[0166] 상기 제조된 감광성 수지 조성물을 ITO Glass 상에 도포하고, 핫 플레이트 (hot plate) 위에서 130℃/2분간 처리하여 최종 두께가 2.0 내지 2.5 μm인 코팅막을 형성하였다. 형성된 코팅막 위에 지름 300μm의 금속전극(Au)을 증착하여 측정샘플을 준비하였다. HP 4294A Precision Impedance Analyzer를 이용하여 전기용량(Capacitance) 값을 측정하고, 이 측정값과 하기 수학적 2를 이용하여 유전율을 산출하였다.

[0167] [수학적식 2]

[0168]
$$C = \epsilon_0 * \epsilon * A/d$$

[0169] 상기 식에서, C는 전기용량, ϵ_0 는 진공 상에서의 유전상수, ϵ 는 도막의 비유전율, A는 전극 면적, d는 감광성 수지 조성물의 두께이다.

[0170] ○: 유전율 5.5 이하,

[0171] X : 유전율 5.5 초과

[0172] 상기 실시예 1 내지 6, 및 비교예 1에 대한 물성 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	잔막율	감도	내열성	패턴밀착성	유전율
비교예 1	○	○	△	X	○
실시예 1	○	○	○	○	○
실시예 2	○	○	○	○	○
실시예 3	○	○	○	○	○
실시예 4	○	○	○	○	○
실시예 5	○	○	○	○	○
실시예 6	○	○	○	○	○

[0174] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 다관능성 우레탄아크릴레이트 단량체를 포함하지 않는 비교예 1의 포지티브형 감광성 조성물은 패턴 밀착성이 매우 좋지 않으며 내열성이 현저히 저하되었다. 반면, 다관능성 우레탄 (메타) 아크릴레이트 단량체를 포함하는 실시예 1 내지 6의 경우 내열성이 모두 우수하였으며, 패턴 밀착성도 비교예 1 보다 우수하였다.

[0175] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.