



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월21일

(11) 등록번호 10-1950714

(24) 등록일자 2019년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 73/06 (2006.01) C08G 73/02 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01) C09D 179/04 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 73/06 (2013.01)
C08G 73/0273 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7021216(분할)

(22) 출원일자(국제) 2010년05월06일

심사청구일자 2016년08월02일

(85) 번역문제출일자 2016년08월02일

(65) 공개번호 10-2016-0095208

(43) 공개일자 2016년08월10일

(62) 원출원 특허 10-2011-7028121
원출원일자(국제) 2010년05월06일

심사청구일자 2015년04월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/057761

(87) 국제공개번호 WO 2010/128661

국제공개일자 2010년11월11일

(30) 우선권주장
JP-P-2009-112880 2009년05월07일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000007982 A

JP2004156001 A*

JP2006070248 A*

JP2009001658 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

닛산 가가쿠 가부시카가이샤

일본국 도쿄도 주오구 니혼바시 2쵸메 5반 1고

(72) 발명자

니시무라 나오야

일본 274-8507 치바켄 후나바시시 츠보이니시 2
쵸메 10 반 1고 닛산 가가쿠 고교 가부시카가이샤
붓시즈카가가쿠켄큐쇼 내

카토 타쿠

일본 274-0052 치바켄 후나바시시 스즈미쵸 488
반지 6 닛산 가가쿠 고교 가부시카가이샤 덴시 자
이료 켄큐쇼 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인와이에스장

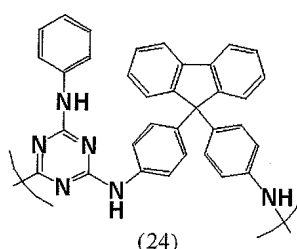
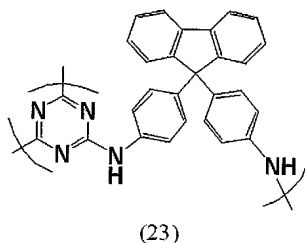
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 트리아진환 함유 중합체 및 그것을 포함하는 막 형성용 조성물

(57) 요약

예를 들면, 하기 식 (23) 또는 (24)로 표시되는 것과 같은, 트리아진환을 갖는 반복단위 구조를 포함하는 중합체는, 금속 산화물을 첨가하지 않아도, 폴리머 단독으로 고내열성, 고투명성, 고굴절률, 고용해성, 저체적수축을 달성할 수 있다.



(52) CPC특허분류

C08G 73/0644 (2013.01)

C08L 79/04 (2013.01)

C09D 179/04 (2013.01)

G02B 1/04 (2013.01)

(72) 발명자

오자와 마사아키

일본 274-8507 치바켄 후나마시시 츠보이니시 2 초
메 10 반 1고 닛산 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 붓
시즈카카쿠젠큐쇼 내

히다 마사히로

일본 274-8507 치바켄 후나마시시 츠보이니시 2 초
메 10 반 1고 닛산 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 붓
시즈카카쿠젠큐쇼 내

코이데 야스유키

일본 274-8507 치바켄 후나마시시 츠보이니시 2 초
메 10 반 1고 닛산 가가쿠 교교 가부시키키가이샤 붓
시즈카카쿠젠큐쇼 내

(30) 우선권주장

JP-P-2009-142249 2009년06월15일 일본(JP)

JP-P-2009-173329 2009년07월24일 일본(JP)

JP-P-2009-176265 2009년07월29일 일본(JP)

JP-P-2010-074628 2010년03월29일 일본(JP)

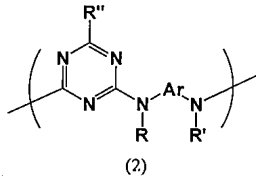
JP-P-2010-074651 2010년03월29일 일본(JP)

명세서

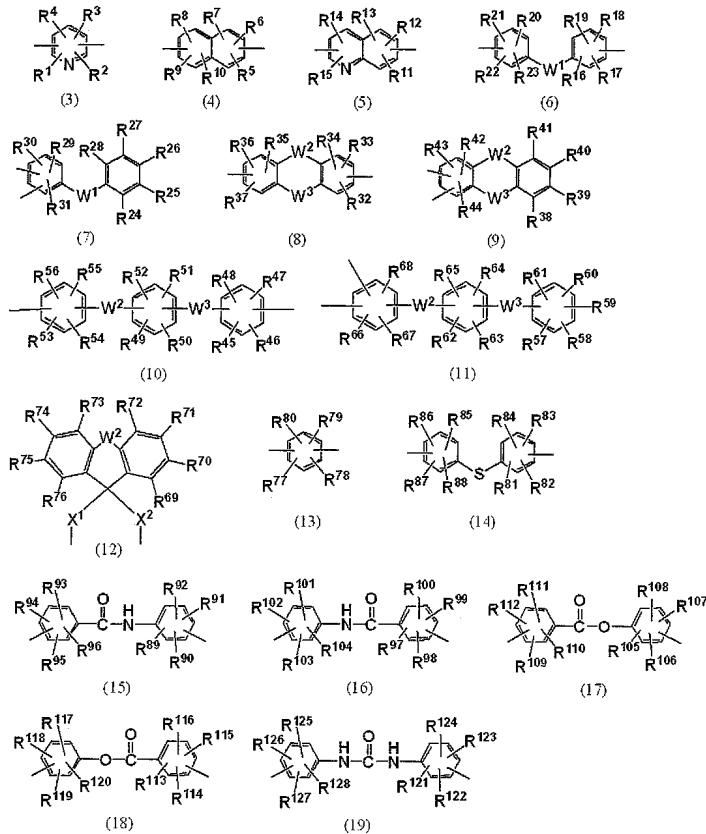
청구범위

청구항 1

하기 식 (2)로 표시되는 반복단위 구조만으로 이루어지는 트리아진환 함유 중합체:



{식 중, 상기 R 및 R'은, 서로 독립하여, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타내고, 상기 R''은 알킬아미노기, 알콕시알킬기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 페닐아미노기, 메톡시카르보닐페닐아미노기, 에톡시카르보닐페닐아미노기, 나프틸아미노기, 메톡시카르보닐나프틸아미노기, 에톡시카르보닐나프틸아미노기, 안트라닐아미노기, 피레닐아미노기, 비페닐아미노기, 터페닐아미노기, 플루오레닐아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Ar은 식 (3)~(19)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다.



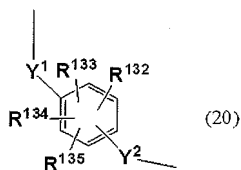
[식 중, 상기 R¹~R¹²⁸은, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고,

W¹은 단결합, C=O 또는 NR¹²⁹ (R¹²⁹는 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.)를 나타내고,

W² 및 W³은, 서로 독립하여, 단결합, CR¹³⁰R¹³¹ (R¹³⁰ 및 R¹³¹은, 서로 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, 이것들은 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.)를 나타낸다.),

C=0, O, S, SO, SO₂, 또는 NR¹²⁹(R¹²⁹는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)를 나타내고,

X^1 및 X^2 는, 서로 독립하여, 단결합, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 식 (20)



(식 중, 상기 $R^{132} \sim R^{135}$ 는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고,

상기 Y^1 및 Y^2 는, 서로 독립하여, 단결합 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기를 나타낸다.)

으로 표시되는 기를 나타낸다.]].

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 Ar이 식 (6)~(12)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 트리아진화 함유 중합체.

청구항 3

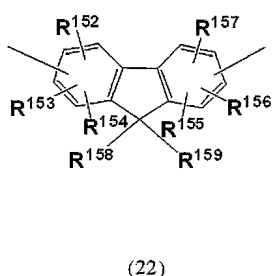
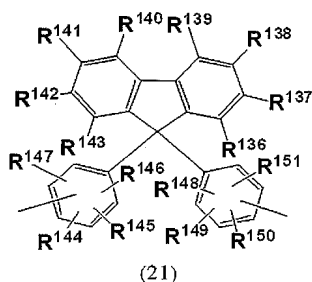
제 1 항에 있어서, 상기 Ar이 식 (8), (9) 및 (12)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 트리아진화 함유 중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 Ar이 식 (6) 및 (15)~(19)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 트리아지화 함유 중합체.

청구항 5

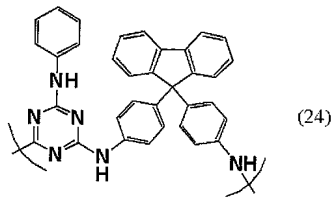
제 1 항에 있어서, 상기 Ar이 하기 식 (21) 또는 (22)로 표시되는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 중합체.



(식 중, $R^{136} \sim R^{159}$ 는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, R^{158} 및 R^{159} 는 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.), 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다.)

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 반복단위 구조가 식 (24)로 표시되는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 중합체.



청구항 7

제 1 항에 있어서, 적어도 1개의 말단이 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 또는 에스테르기로 캐핑되어 있는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 중합체.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 적어도 1개의 트리아진환 말단을 갖고, 이 트리아진환 말단이 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 또는 에스테르기로 캐핑되어 있는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 1항에 기재된 트리아진환 함유 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 막 형성용 조성물.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 1항에 기재된 트리아진환 함유 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 막.

청구항 11

기재와, 이 기재 위에 형성된 제 10 항에 기재된 막을 구비하는 것을 특징으로 하는 전자 디바이스.

청구항 12

기재와, 이 기재 위에 형성된 제 10 항에 기재된 막을 구비하는 것을 특징으로 하는 광학 부재.

청구항 13

제 10 항에 기재된 막을 적어도 1층 구비하는, 전하 결합 소자 또는 상보성 금속 산화막 반도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자.

청구항 14

제 10 항에 기재된 막을 컬러 필터 위의 평탄화층으로서 구비하는 것을 특징으로 하는 고체 촬상 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 트리아진환 함유 중합체 및 그것을 포함하는 막 형성용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지금까지 고분자 화합물을 고기능화하는 시도가 여러 가지 행해져 오고 있다. 예를 들면, 고분자 화합물을 고굴절률화하는 방법으로서, 방향족 환, 할로겐 원자, 유황 원자를 도입하는 것이 행해지고 있다. 그 중에서도, 유황 원자를 도입한 에피술피드 고분자 화합물 및 티오우레탄 고분자 화합물은 안경용 고굴절률 렌즈로서 실용

화되고 있다.

- [0003] 그렇지만, 폴리머 단독으로는 굴절률 1.7을 초과하는 재료 설계가 어려우므로, 더한층의 고굴절률화를 달성할 수 있는 가장 유력한 방법으로서 무기의 금속 산화물을 사용하는 방법이 알려져 있다.
- [0004] 예를 들면, 실록산 폴리머와, 지르코니아 또는 티타니아 등을 분산시킨 미립자 분산 재료를 혼합하여 이루어지는 하이브리드 재료를 사용하여 굴절률을 높이는 수법이 보고되어 있다(특허문헌 1).
- [0005] 또한, 실록산 폴리머의 일부에 고굴절률의 축합 환상 골격을 도입하는 수법도 보고되어 있다(특허문헌 2).
- [0006] 또한 고분자 화합물에 내열성을 부여하기 위한 시도도 많이 행해지고 있고, 구체적으로는, 방향족 고리를 도입함으로써 고분자 화합물의 내열성을 향상할 수 있는 것이 잘 알려져 있다. 예를 들면, 치환 아릴렌 반복단위를 주쇄에 갖는 폴리아릴렌 코폴리머가 보고되어 있고(특허문헌 3), 이 고분자 화합물은 주로 내열성 플라스틱으로의 응용이 기대되고 있다.
- [0007] 한편, 멜라민 수지는 트리아진계의 수지로서 잘 알려져 있는데, 흑연 등의 내열성 재료에 비해 훨씬 분해온도가 낮다.
- [0008] 지금까지 탄소 및 질소로 이루어지는 내열성 유기 재료로서는 방향족 폴리이미드나 방향족 폴리아미드가 주로 사용되고 있는데, 이들 재료는 직쇄 구조를 가지고 있기 때문에 내열온도는 그다지 높지 않다.
- [0009] 또한 내열성을 갖는 질소 함유 고분자 재료로서 트리아진계 축합 재료도 보고되어 있다(특허문헌 4).
- [0010] 그런데, 최근, 액정 디스플레이, 유기 일렉트로루미네스(EL) 디스플레이, 광반도체(LED) 소자, 고체 촬상 소자, 유기 박막 태양전지, 색소 증감 태양전지, 및 유기 박막 트랜지스터(TFT) 등의 전자 디바이스를 개발할 때, 고기능의 고분자 재료가 요구되게 되어 왔다.
- [0011] 요구되는 구체적인 특성으로서는 1) 내열성, 2) 투명성, 3) 고굴절률, 4) 고용해성, 5) 저체적 수축율 등을 들 수 있다.
- [0012] 그러나, 상기한 안경용 고굴절률 렌즈용 재료는 일반적으로 내열성이 부족하고, 200℃ 이하의 온도 범위에서 제작할 필요가 있기 때문에, 대기하에, 300℃에서 소성하는 등의 프로세스에는 맞지 않다.
- [0013] 또한 방향족 고리나 트리아진 환을 도입한 고분자 화합물은, 일반적으로 용매에 대한 용해성이 부족하기 때문에, 안전성 용체인 레지스트 용제에는 불용이며, 한편, 고용해성을 나타내는 재료는 투명성이 낮은 것이 일반적이다.
- [0014] 일방, 무기 금속 산화물을 사용한 재료는 굴절률과 투명성이 트레이드 오프의 관계에 있기 때문에, 고굴절률을 유지한 채 투명성을 향상하는 것이 곤란하다.
- [0015] 또한 이 재료는 성질이 상이한 미립자를 포함하므로, 에칭이나 애싱 등의 드라이 프로세스를 거치는 경우, 에칭 레이트가 불안정하게 되어 균일한 막 두께의 피막이 얻어지기 어려워, 디바이스를 제작할 때의 프로세스 마진이 좁아진다고 하는 문제도 있다.
- [0016] 그런데, 고분자 폴리머로는 하이퍼브랜치 폴리머와 덴드리머로 대별된다.
- [0017] 하이퍼브랜치 폴리머란, 예를 들면, AB_x형의 다작용성 모노머(여기에서 A와 B는 서로 반응하는 작용기, B의 수 X는 2 이상)를 중합시켜 얻어지는 불규칙한 분지 구조를 갖는 고분자 폴리머이다.
- [0018] 한편, 덴드리머란 규칙적인 분지 구조를 갖는 고분자 폴리머이다. 하이퍼브랜치 폴리머는 덴드리머보다 합성이 용이하여, 고분자량체도 합성하기 쉽다고 하는 특징이 있다.
- [0019] 트리아진환을 갖는 하이퍼브랜치 폴리머는 난연제 용도로서 합성된 보고예가 있다(비특허문헌 1).

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 일본 특개 2007-246877호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특개 2008-24832호 공보
- (특허문헌 0003) 미국 특허 제5886130호 명세서

(특허문헌 0004) 일본 특개 2000-53659호 공보

비특허문헌

[0021] (비특허문헌 0001) 저널 오브 어플라이드 폴리머 사이언스, 제106권, 95-102쪽(2007년)

발명의 내용

해결하려는 과제

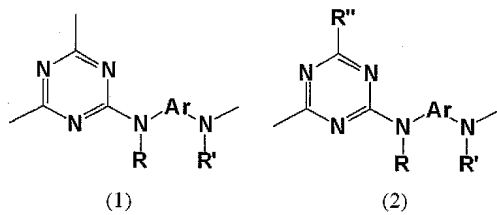
[0022] 본 발명은 이러한 사정을 고려하여 이루어진 것으로, 금속 산화물을 첨가하지 않아도, 폴리머 단독으로 고내열성, 고투명성, 고굴절률, 고용해성, 저체적 수축을 달성할 수 있는 트리아진환 함유 중합체, 및 이것을 포함하는 막 형성용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0023] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위하여 예의 검토를 거듭한 결과, 트리아진 환 및 방향환을 갖는 반복단위를 포함하는 중합체가 폴리머 단독으로 고내열성, 고투명성, 고굴절률, 고용해성, 저체적 수축을 달성할 수 있고, 전자 디바이스를 제작할 때의 막 형성용 조성물로서 적합한 것을 발견하고, 본 발명을 완성되었다.

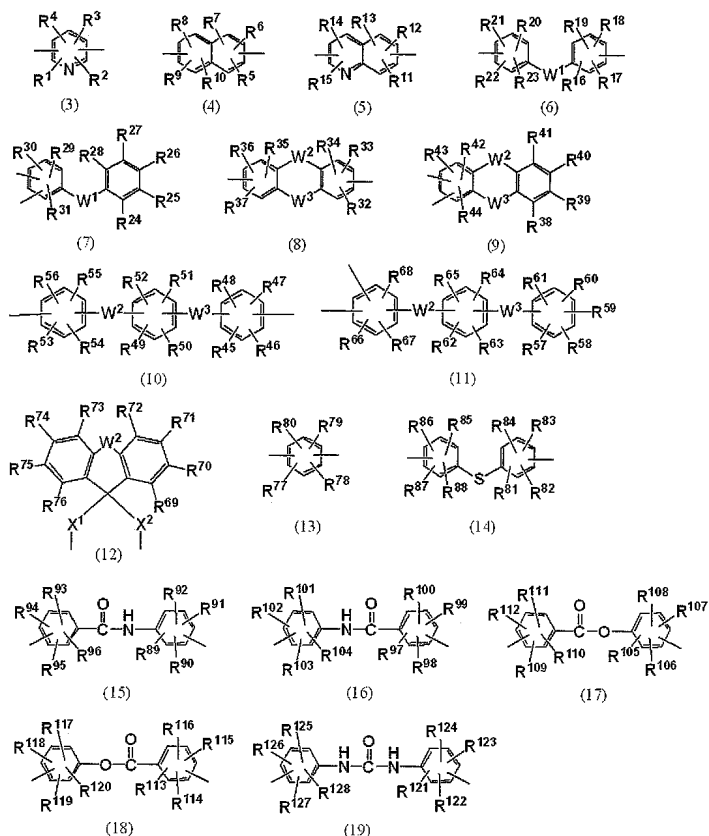
[0024] 즉, 본 발명은,

[0025] 1. 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 중합체,



[0026]

[0027] {식 중, R 및 R' 은, 서로 독립하여, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타내고, R''은 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시알킬기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기 또는 아릴옥시기를 나타내고, Ar은 식 (3)~(19)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1 종을 나타낸다.



[0028]

[0029]

[식 중, $R^1 \sim R^{128}$ 은, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고,

[0030]

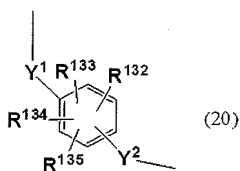
W^1 은 단결합, $C=O$ 또는 NR^{129} (R^{129} 는 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.)를 나타내고,

[0031]

W^2 및 W^3 은, 서로 독립하여, 단결합, $CR^{130}R^{131}$ (R^{130} 및 R^{131} 은, 서로 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, 이것들은 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.)를 나타낸다.), $C=O$, O , S , SO , SO_2 , 또는 NR^{129} (R^{129} 는 상기과 동일한 의미를 나타낸다.)를 나타내고,

[0032]

X^1 및 X^2 는, 서로 독립하여, 단결합, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 식 (20)



[0033]

[0034]

(식 중, $R^{132} \sim R^{135}$ 는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고,

[0035]

Y^1 및 Y^2 는, 서로 독립하여, 단결합 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기를 나타낸다.)

[0036]

으로 표시되는 기를 나타낸다.}]

[0037]

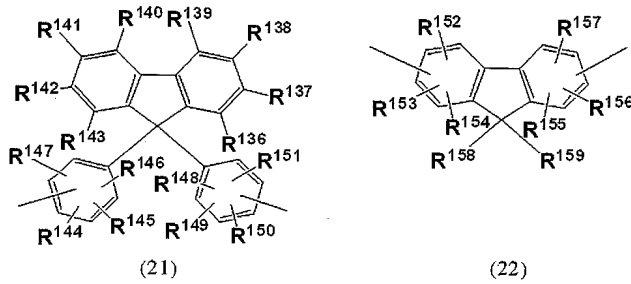
2. 상기 Ar이 식 (6)~(12)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 1의 트리아진환 함유 중합체,

[0038]

3. 상기 Ar이 식 (8), (9) 및 (12)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 1의 트리아진환 함유 중합체,

[0039] 4. 상기 Ar이 식 (6), (13) 및 (15)~(19)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 1의 트리아진환 함유 중합체,

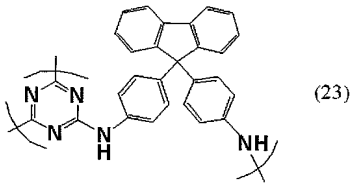
[0040] 5. 상기 Ar이 하기 식 (21) 또는 (22)로 표시되는 1의 트리아진환 함유 중합체,



[0041]

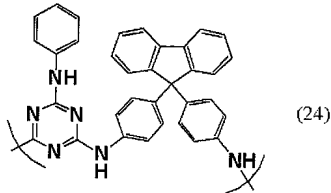
[0042] (식 중, R¹³⁶~R¹⁵⁹는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, R¹⁵⁸ 및 R¹⁵⁹는 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.), 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다.)

[0043] 6. 상기 반복단위 구조가 식 (23)으로 표시되는 1의 트리아진환 함유 중합체,



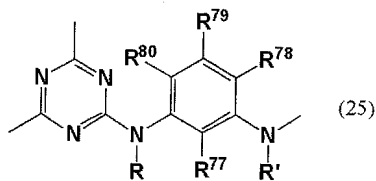
[0044]

[0045] 7. 상기 반복단위 구조가 식 (24)로 표시되는 1의 트리아진환 함유 중합체,



[0046]

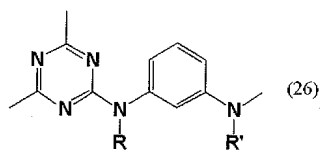
[0047] 8. 하기 식 (25)로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 1의 트리아진환 함유 중합체,



[0048]

[0049] (식 중, R, R' 및 R⁷⁷~R⁸⁰은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

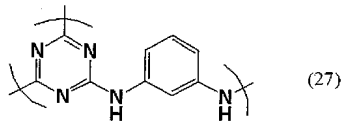
[0050] 9. 하기 식 (26)으로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 청구항 8 기재의 트리아진환 함유 중합체.



[0051]

[0052] (식 중, R 및 R'은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0053] 10. 상기 반복단위 구조가 식 (27)로 표시되는 8의 트리아진환 함유 중합체,



[0054]

[0055] 11. 적어도 1개의 말단이 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시알킬기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 또는 에스테르기로 캡핑되어 있는 1~10 중 어느 하나의 트리아진환 함유 중합체,

[0056]

12. 적어도 1개의 트리아진환 말단을 갖고, 이 트리아진환 말단이 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시알킬기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 또는 에스테르기로 캡핑되어 있는 11의 트리아진환 함유 중합체,

[0057]

13. 1~12 중 어느 하나의 트리아진환 함유 중합체를 포함하는 막 형성용 조성물,

[0058]

14. 1~12 중 어느 하나의 트리아진환 함유 중합체를 포함하는 막,

[0059]

15. 기재와 이 기재 위에 형성된 14의 막을 구비하는 전자 디바이스,

[0060]

16. 기재와 이 기재 위에 형성된 14의 막을 구비하는 광학 부재,

[0061]

17. 14의 막을 적어도 1층 구비하는, 전하결합 소자 또는 상보성 금속 산화막 반도체로 이루어지는 고체 촬상 소자,

[0062]

18. 14의 막을 컬러 필터 위의 평탄화층으로서 구비하는 고체 촬상 소자,

[0063]

19. 할로젠화시아누르 또는 디아미노아릴 화합물 및 유기 용매를 포함하는 용액을 60~150℃로 가열하고, 이 온도에서, 상기 용액 중에, 디아미노아릴 화합물 또는 할로젠화시아누르를 가하여 1단계에서 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머를 얻는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머의 제조 방법,

[0064]

20. 할로젠화시아누르 및 디아미노아릴 화합물을, 유기 용매 중, -50~50℃에서 반응시키는 제 1 공정과, 이 공정에 이어서 60~150℃에서 반응시키는 제 2 공정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머의 제조 방법,

[0065]

21. 할로젠화시아누르 화합물과, 디아미노아릴 화합물을, 상기 할로젠화시아누르 화합물에 대하여, 0.05~500당량의 유기 모노아민의 존재하에서 중합시키는 것을 특징으로 하는 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머의 제조 방법,

[0066]

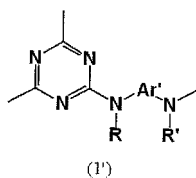
22. 21의 제조 방법에 의해 얻어지는 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머,

[0067]

23. 22의 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머와, 가교제를 포함하는 조성물,

[0068]

24. 하기 식 (1')으로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머와, 가교제를 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물,

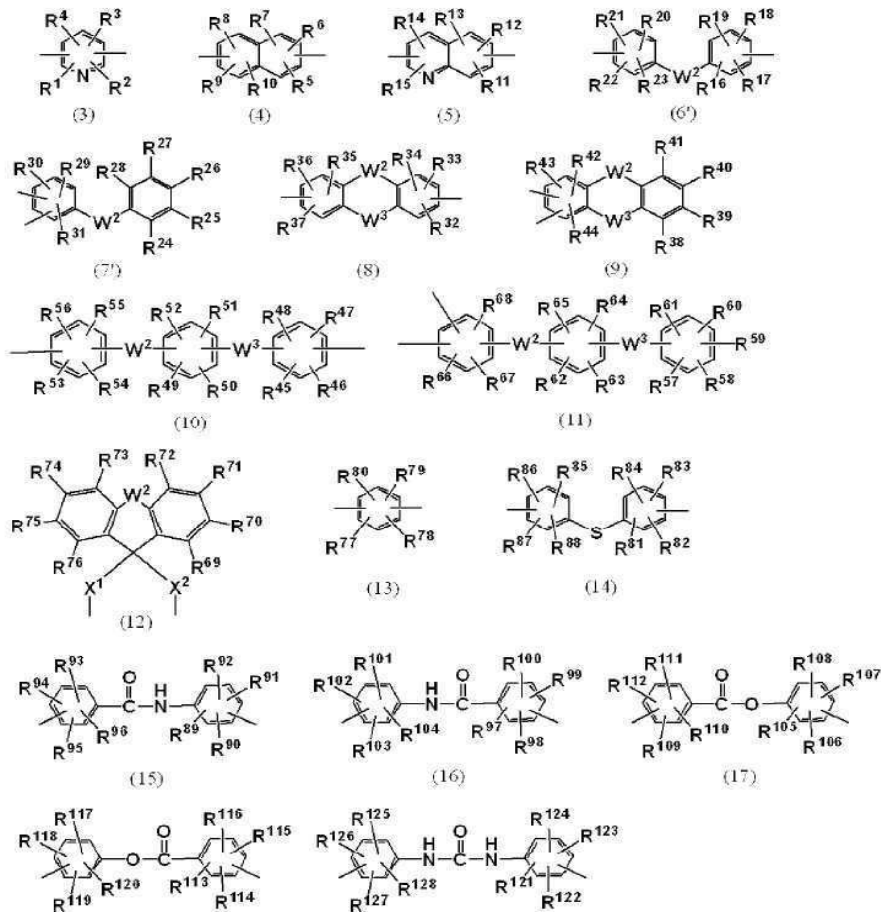


[0069]

[0070] (식 중, R 및 R'은 서로 독립하여, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타내고, Ar'은 방향환 및 복소환의 어느 일방 또는 쌍방을 포함하는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0071]

25. 상기 Ar'이 식 (3)~(6') 및 (7')~(19)로 표시되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타내는 24의 조성물,

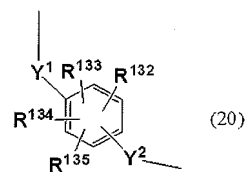


[0072]

[0073]

[식 중, $R^1 \sim R^{128}$ 은, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고, W^2 및 W^3 은, 서로 독립하여, 단결합, $CR^{130}R^{131}$ (R^{130} 및 R^{131} 은, 서로 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, 이것들은 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.))를 나타낸다.), $C=O$, O , S , SO , SO_2 , 또는 NR^{129} (R^{129} 는 상기과 동일한 의미를 나타낸다.)를 나타내고, X^1 및 X^2 는, 서로 독립하여, 단결합, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 식 (20)

[0074]



[0075]

(식 중, $R^{132} \sim R^{135}$ 는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로겐 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고,

[0076]

Y^1 및 Y^2 는, 서로 독립하여, 단결합 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기를 나타낸다.)

[0077]

으로 표시되는 기를 나타낸다.}}

[0078]

26. 중량평균 분자량이 500~500,000, 또한, 550nm에서의 굴절률이 1.70 이상이며, 유황 원자를 그 분자 중에 갖지 않는 것을 특징으로 하는 중합체,

[0079]

27. 상기 중합체가 하이퍼브랜치 폴리머인 26의 중합체

[0080] 를 제공한다.

발명의 효과

- [0081] 본 발명에 의하면, 금속 산화물을 사용하지 않고, 단독으로 고내열성, 고투명성, 고굴절률, 고용해성, 저체적 수축을 달성할 수 있는 트리아진환 함유 중합체를 제공할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 중합체 골격으로 함으로써, 1) 2차 아민을 폴리머의 스페이서로서 사용하는, 2) 말단에 1차 아민이 치환되어 있는, 경우에서도 고내열성, 고투명성을 유지할 수 있어, 지금까지, 내열성 및 투명성이 손상된다고 생각되고 있던 모노머 유닛을 사용한 경우에도, 폴리머 골격을 본 발명의 고분자 또는 선상형, 바람직하게는 하이퍼 브랜치형으로 변경하는 것만으로 물성을 컨트롤할 수 있을 가능성이 있다.
- [0083] 본 발명의 하이퍼브랜치 폴리머가 고굴절률을 발현하는 것은 하이퍼 브랜치형의 구조로 함으로써 트리아진환과 아릴(Ar) 부분이 조밀하게 모여, 전자밀도가 상승했기 때문이라고 생각된다.
- [0084] 특히, 상기 R 및/또는 R'이 수소 원자인 경우, 하이퍼 브랜치형의 구조로 함으로써, 트리아진환 형상의 질소 원자와 아민 부위의 수소 원자가 수소결합하여, 보다 트리아진환과 아릴(Ar) 부분이 조밀하게 모여, 전자밀도가 상승하는 것으로 생각된다.
- [0085] 그 때문에 유황 원자를 그 분자 중에 갖지 않는 중합체이어도, 예를 들면, 굴절률 1.70(550nm에서 측정) 이상의 고굴절률을 나타낸다.
- [0086] 이 굴절률의 범위는, 사용 장면에 따라 다르지만, 하한값으로서는 바람직하게는 1.70 이상, 보다 바람직하게는 1.75 이상, 더욱 바람직하게는 1.80 이상이다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 2.00~1.95 이하 정도이다.
- [0087] 또한 플루오렌 골격 등의 강직한 부위를 폴리머의 주된 반복단위에 사용하고 있음에도 불구하고, 용해성을 손상시키는 않아, 안정성이 높은 레지스트 용제에 가용한 바니시를 조제할 수 있다.
- [0088] 또한, 고분자량의 화합물임에도 불구하고, 용제에 용해했을 때에 저점도이며, 또한 메타페닐렌디아민 부위를 갖는 폴리머 등은, 각종 유기 용매에 대한 용해성이 우수하기 때문에, 핸들링성이 우수하다.
- [0089] 그리고, 금속 산화물을 포함하지 않고, 폴리머 단독으로 고굴절률을 발현할 수 있으므로, 에칭이나 애싱 등의 드라이 프로세스를 거치는 경우에도, 에칭 레이트가 일정하게 되어, 균일한 막 두께의 피막을 얻을 수 있어, 디바이스를 제작할 때의 프로세스 마진이 확대된다.
- [0090] 또한 본 발명의 트리아진환 함유 중합체는 합성시의 출발원료인 모노머의 종류를 변경함으로써 이것이 갖는 여러 물성을 컨트롤할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 트리아진환 함유 중합체의 제법 방법에서는, 1단계의 가열 공정에서 겔화하지 않고 중합체가 얻어진다. 또한 원료의 할로겐화시아누르 화합물과 디아미노아릴 화합물을 2:3의 몰비 이외에서도, 겔화하지 않고 중합체가 얻어지므로, 트리아진 부분과 디아민 부분의 조성이나 얻어지는 중합체의 분자량을 임의로 제어할 수 있다.
- [0092] 상기 비특허문헌 1에 기재된 제조 방법에서는, 할로겐화시아누르 화합물과 디아미노아릴 화합물을 2:3의 몰비로 장입하고, 3단계의 상이한 반응온도에서 반응시키는 것이 필요한 것이 기재되어 있지만, 이 방법에서는, 얻어지는 중합체의 분자량의 제어를 할 수 없다. 또한 디메틸아세트아미드에 용해시킨 할로겐화시아누르 화합물을 실온에서 적하하고 있기 때문에, 중합체가 착색되기 쉽다.
- [0093] 또한 본 발명의 트리아진환 함유 중합체는 고내열성 절연 재료나, 고굴절률이 요구되고 있는 렌즈용 부재로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0094] 이상과 같은 특성을 갖는 본 발명의 트리아진환 함유 중합체를 사용하여 제작한 막은 액정 디스플레이, 유기 일렉트로루미네스스(EL) 디스플레이, 광반도체(LED) 소자, 고체 촬상 소자, 유기 박막 태양전지, 색소 증감 태양전지, 유기 박막 트랜지스터(TFT) 등의 전자 디바이스를 제작할 때의 1부재로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0095] 특히 고굴절률이 요구되고 있는 고체 촬상 소자의 부재인, 포토다이오드 위의 충전막 및 평탄화막, 컬러 필터 전후의 평탄화막, 마이크로렌즈, 마이크로렌즈 위의 평탄화막 및 컨포멀막으로서 적합하게 이용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0096]

- 도 1은 실시예 1에서 얻어진 고분자 화합물 [3]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 2는 실시예 2에서 얻어진 고분자 화합물 [3]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 3은 실시예 3에서 얻어진 고분자 화합물 [3]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 4는 실시예 4에서 얻어진 고분자 화합물 [3]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 5는 실시예 5에서 얻어진 고분자 화합물 [5]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 6은 실시예 31에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 7은 실시예 32에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 8은 실시예 33에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 9는 실시예 34에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 10은 실시예 35에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 11은 실시예 36에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 12는 실시예 37에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 13은 실시예 38에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 14는 실시예 39에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 15는 실시예 40에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 16은 실시예 41에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 17은 실시예 42에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 18은 실시예 43에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 19는 실시예 44에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 20은 실시예 45에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 21은 실시예 46에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 22는 실시예 47에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 23은 실시예 48에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 24는 실시예 49에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 25는 실시예 50에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
 도 26은 실시예 52에서의 투과율 측정결과를 나타내는 도면.
 도 27은 실시예 53에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
 도 28은 실시예 54에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
 도 29는 실시예 55에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
 도 30은 실시예 56에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
 도 31은 실시예 57에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
 도 32는 실시예 60에서의 충전성 시험의 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 33은 실시예 61에서의 충전성 시험의 SEM 화상을 나타내는 도면.

- 도 34는 실시예 62에서의 충전성 시험의 SEM 화상을 나타내는 도면.
- 도 35는 실시예 65에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 36은 실시예 66에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 37은 실시예 67에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 38은 실시예 68에서 얻어진 고분자 화합물 [7]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 39는 실시예 70에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 40은 실시예 73에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 41은 실시예 74에서 얻어진 고분자 화합물 [11]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 42는 실시예 76에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 43은 실시예 77에서 얻어진 고분자 화합물 [13]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 44는 실시예 78에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 45는 실시예 79에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 46은 실시예 80에서 얻어진 고분자 화합물 [15]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 47은 실시예 81에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 48은 실시예 82에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 49는 실시예 83에서 얻어진 고분자 화합물 [17]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 50은 실시예 84에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 51은 실시예 85에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 52는 실시예 86에서 얻어진 고분자 화합물 [21]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 53은 실시예 87에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 54는 실시예 88에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 55는 실시예 89에서 얻어진 고분자 화합물 [23]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 56은 실시예 90에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 57은 실시예 91에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 58은 실시예 92에서 얻어진 고분자 화합물 [3]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 59는 실시예 93에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 60은 실시예 94에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 61은 실시예 95에서 얻어진 고분자 화합물 [25]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 62는 실시예 96에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 63은 실시예 97에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 64는 실시예 98에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 65는 실시예 99에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 66은 실시예 100에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.

- 도 67은 실시예 101에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 68은 실시예 102에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 69는 실시예 103에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 70은 실시예 104에서 얻어진 고분자 화합물 [5]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 71은 실시예 106에서 얻어진 피막의 투과율을 나타내는 도면.
- 도 72는 실시예 109에서의 충전성 시험의 SEM 화상을 나타내는 도면.
- 도 73은 실시예 110에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 74는 실시예 111에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 75는 실시예 112에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 76은 실시예 113에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 77은 실시예 114에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 78은 실시예 116에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 79는 실시예 117에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 80은 실시예 118에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 81은 실시예 119에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 82는 실시예 121에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 83은 실시예 123에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 84는 실시예 124에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 85는 실시예 124에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 86은 실시예 125에서 얻어진 고분자 화합물 [29]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 87은 실시예 126에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 88은 실시예 127에서 얻어진 고분자 화합물 [31]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 89는 실시예 128에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 90은 실시예 129에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 91은 실시예 131에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 92는 실시예 132에서 얻어진 고분자 화합물 [25]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.
- 도 93은 실시예 134에서의 TG-DTA 측정결과를 나타내는 도면.
- 도 94는 실시예 188에서의 에지 비드 린스 후의 기관의 에지 부분의 광학 현미경 화상을 나타내는 도면.
- 도 95는 실시예 189에서의 에지 비드 린스 후의 기관의 에지 부분의 광학 현미경 화상을 나타내는 도면.
- 도 96은 실시예 190에서의 에지 비드 린스 후의 기관의 에지 부분의 광학 현미경 화상을 나타내는 도면.
- 도 97은 실시예 191에서의 에지 비드 린스 후의 기관의 에지 부분의 광학 현미경 화상을 나타내는 도면.
- 도 98은 실시예 223에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.

도 99는 실시예 223에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 100은 실시예 224에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 101은 실시예 224에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 102는 실시예 225에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 103은 실시예 225에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 104는 실시예 226에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 105는 실시예 226에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 106은 실시예 227에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 107은 실시예 227에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 108은 실시예 228에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 109는 실시예 228에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 110은 실시예 229에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 111은 실시예 229에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 112는 실시예 230에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 113은 실시예 230에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 114는 실시예 231에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 115는 실시예 231에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 116은 실시예 232에서의 충전성 시험의 400nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 117은 실시예 232에서의 충전성 시험의 750nm의 via 부분을 관찰한 SEM 화상을 나타내는 도면.
 도 118은 실시예 233에서의, 디아미노아릴 부분을 변환한 중합체의 적외 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면.
 도 119는 실시예 233에서의, NH 피크비와 굴절률의 관계를 나타내는 도면.
 도 120은 실시예 234에서 얻어진 고분자 화합물 [17]의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타내는 도면.

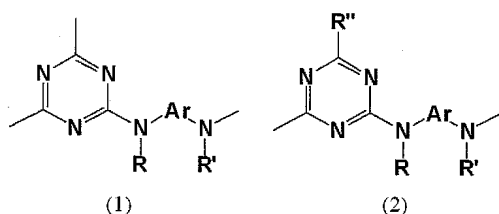
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0097]

이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0098]

본 발명에 따른 트리아진환 함유 중합체는 하기 식 (1) 또는 (2)로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 것이다.



[0099]

상기 식 중, R 및 R'은, 서로 독립하여, 수소 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 또는 아랄킬기를 나타내고, R''은 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시알킬기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기 또는 아릴옥시기를 나타낸다.

[0100]

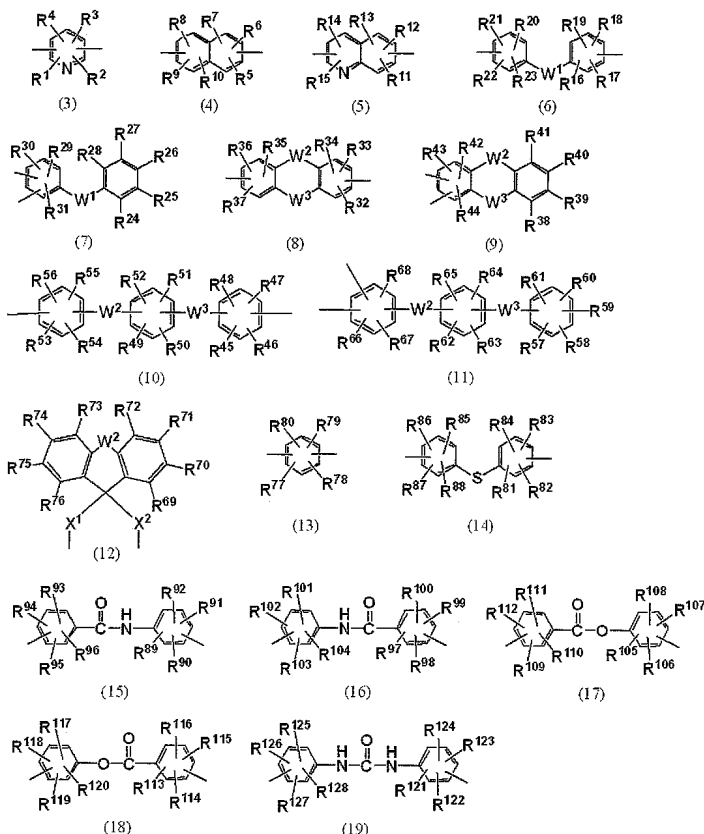
[0101]

본 발명에 있어서, 알킬기의 탄소수로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1~20이 바람직하고, 중합체의 내열성을 보다 높이는 것을 고려하면, 탄소수 1~10이 보다 바람직하고, 1~3이 더한층 바람직하다. 또한 그 구조는 쇠상, 분지상, 환상의 어떤 것이어도 된다.

- [0102] 알킬기의 구체예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, 시클로프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 시클로부틸기, 1-메틸-시클로프로필기, 2-메틸-시클로프로필기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, 시클로펜틸기, 1-메틸-시클로부틸기, 2-메틸-시클로부틸기, 3-메틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로프로필기, 2,3-디메틸-시클로프로필기, 1-에틸-시클로프로필기, 2-에틸-시클로프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필기, 시클로헥실기, 1-메틸-시클로펜틸기, 2-메틸-시클로펜틸기, 3-메틸-시클로펜틸기, 1-에틸-시클로부틸기, 2-에틸-시클로부틸기, 3-에틸-시클로부틸기, 1,2-디메틸-시클로부틸기, 1,3-디메틸-시클로부틸기, 2,2-디메틸-시클로부틸기, 2,3-디메틸-시클로부틸기, 2,4-디메틸-시클로부틸기, 3,3-디메틸-시클로부틸기, 1-n-프로필-시클로프로필기, 2-n-프로필-시클로프로필기, 1-이소프로필-시클로프로필기, 2-이소프로필-시클로프로필기, 1,2,2-트리메틸-시클로프로필기, 1,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 2,2,3-트리메틸-시클로프로필기, 1-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-1-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-2-메틸-시클로프로필기, 2-에틸-3-메틸-시클로프로필기 등을 들 수 있다.
- [0103] 상기 알콕시기의 탄소수로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 1~20이 바람직하고, 중합체의 내열성을 보다 높이는 것을 고려하면, 탄소수 1~10이 보다 바람직하고, 1~3이 보다 더한층 바람직하다. 또한 그 알킬 부분의 구조는 쇠상, 분지상, 환상의 어떤 것이어도 된다.
- [0104] 알콕시기의 구체예로서는 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, s-부톡시기, t-부톡시기, n-펜톡시기, 1-메틸-n-부톡시기, 2-메틸-n-부톡시기, 3-메틸-n-부톡시기, 1,1-디메틸-n-프로폭시기, 1,2-디메틸-n-프로폭시기, 2,2-디메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-n-프로폭시기, n-헥실옥시기, 1-메틸-n-펜틸옥시기, 2-메틸-n-펜틸옥시기, 3-메틸-n-펜틸옥시기, 4-메틸-n-펜틸옥시기, 1,1-디메틸-n-부톡시기, 1,2-디메틸-n-부톡시기, 1,3-디메틸-n-부톡시기, 2,2-디메틸-n-부톡시기, 2,3-디메틸-n-부톡시기, 3,3-디메틸-n-부톡시기, 1-에틸-n-부톡시기, 2-에틸-n-부톡시기, 1,1,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1,2,2-트리메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-1-메틸-n-프로폭시기, 1-에틸-2-메틸-n-프로폭시기 등을 들 수 있다.
- [0105] 상기 아릴기의 탄소수로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 6~40이 바람직하고, 중합체의 내열성을 보다 높이는 것을 고려하면, 탄소수 6~16이 보다 바람직하고, 6~13이 보다 더한층 바람직하다.
- [0106] 아릴기의 구체예로서는 페닐기, o-클로로페닐기, m-클로로페닐기, p-클로로페닐기, o-플루오로페닐기, p-플루오로페닐기, o-메톡시페닐기, p-메톡시페닐기, p-니트로페닐기, p-시아노페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, o-비페닐릴기, m-비페닐릴기, p-비페닐릴기, 1-안트릴기, 2-안트릴기, 9-안트릴기, 1-페난트릴기, 2-페난트릴기, 3-페난트릴기, 4-페난트릴기, 9-페난트릴기 등을 들 수 있다.
- [0107] 아랄킬기의 탄소수로서는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 탄소수 7~20이 바람직하고, 그 알킬 부분은 직쇄, 분지, 환상의 어떤 것이어도 된다.
- [0108] 그 구체예로서는 벤질기, p-메틸페닐메틸기, m-메틸페닐메틸기, o-에틸페닐메틸기, m-에틸페닐메틸기, p-에틸페닐메틸기, 2-프로필페닐메틸기, 4-이소프로필페닐메틸기, 4-이소부틸페닐메틸기, α -나프틸메틸기 등을 들 수 있다.
- [0109] 알킬아미노기의 구체예로서는 메틸아미노기, 에틸아미노기, n-프로필아미노기, 이소프로필아미노기, n-부틸아미노기, 이소부틸아미노기, s-부틸아미노기, t-부틸아미노기, n-펜틸아미노기, 1-메틸-n-부틸아미노기, 2-메틸-n-부틸아미노기, 3-메틸-n-부틸아미노기, 1,1-디메틸-n-프로필아미노기, 1,2-디메틸-n-프로필아미노기, 2,2-디메틸-n-프로필아미노기, 1-에틸-n-프로필아미노기, n-헥실아미노기, 1-메틸-n-펜틸아미노기, 2-메틸-n-펜틸아미노기, 3-메틸-n-펜틸아미노기, 4-메틸-n-펜틸아미노기, 1,1-디메틸-n-부틸아미노기, 1,2-디메틸-n-부틸아미노기, 1,3-디메틸-n-부틸아미노기, 2,2-디메틸-n-부틸아미노기, 2,3-디메틸-n-부틸아미노기, 3,3-디메틸-n-부틸아미노기, 1-에틸-n-부틸아미노기, 2-에틸-n-부틸아미노기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필아미노기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필아미노기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필아미노기, 1-에틸-2-메틸-n-프로필아미노기 등을 들 수 있다.
- [0110] 아랄킬아미노기의 구체예로서는 벤질아미노기, 메톡시카르보닐페닐메틸아미노기, 에톡시카르보닐페닐메틸아미노기, p-메틸페닐메틸아미노기, m-메틸페닐메틸아미노기, o-에틸페닐메틸아미노기, m-에틸페닐메틸아미노기, p-에틸페닐메틸아미노기, 2-프로필페닐메틸아미노기, 4-이소프로필페닐메틸아미노기, 4-이소부틸페닐메틸아미노기,

나프틸메틸아미노기, 메톡시카르보닐나프틸메틸아미노기, 에톡시카르보닐나프틸메틸아미노기 등을 들 수 있다.

- [0111] 아릴아미노기의 구체예로서는 페닐아미노기, 메톡시카르보닐페닐아미노기, 에톡시카르보닐페닐아미노기, 나프틸아미노기, 메톡시카르보닐나프틸아미노기, 에톡시카르보닐나프틸아미노기, 안트라닐아미노기, 피레닐아미노기, 비페닐아미노기, 테르페닐아미노기, 플루오레닐아미노기 등을 들 수 있다.
- [0112] 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기로서는 모노알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 디알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 트리알콕시실릴기 함유 알킬아미노기 중 어느 것이어도 되고, 그 구체예로서는 3-트리메톡시실릴프로필아미노기, 3-트리에톡시실릴프로필아미노기, 3-디메틸에톡시실릴프로필아미노기, 3-메틸디에톡시실릴프로필아미노기, N-(2-아미노에틸)-3-디메틸메톡시실릴프로필아미노기, N-(2-아미노에틸)-3-메틸디메톡시실릴프로필아미노기, N-(2-아미노에틸)-3-트리메톡시실릴프로필아미노기 등을 들 수 있다.
- [0113] 아릴옥시기의 구체예로서는 페녹시기, 나프톡시기, 안트라닐옥시기, 피레닐옥시기, 비페닐옥시기, 테르페닐옥시기, 플루오레닐옥시기 등을 들 수 있다.
- [0114] 아랄킬옥시기의 구체예로서는 벤질옥시기, p-메틸페닐메틸옥시기, m-메틸페닐메틸옥시기, o-에틸페닐메틸옥시기, m-에틸페닐메틸옥시기, p-에틸페닐메틸옥시기, 2-프로필페닐메틸옥시기, 4-이소프로필페닐메틸옥시기, 4-이소부틸페닐메틸옥시기, α-나프틸메틸옥시기 등을 들 수 있다.
- [0115] Ar은 식 (3)~(19)로 표시되는 적어도 1종을 나타내지만, 특히, 식 (6)~(19)로 표시되는 적어도 1종이 바람직하고, 식 (6), (8), (9), (12), (13) 및 (15)~(19)로 표시되는 적어도 1종이 보다 바람직하다.



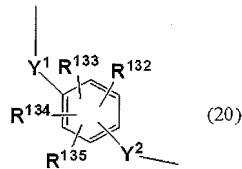
- [0116]
- [0117] 상기 $R^1 \sim R^{128}$ 은, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고, W^1 은 단결합, C=O 또는 NR^{129} (R^{129} 는 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기를 나타낸다.)를 나타내고, W^2 및 W^3 은, 서로 독립하여, 단결합, $CR^{130}R^{131}$ (R^{130} 및 R^{131} 은, 서로 독립하여, 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, 이것들은 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어

도 된다.)를 나타낸다.), C=O, O, S, SO, SO₂, 또는 NR¹²⁹(R¹²⁹는 상기와 동일)를 나타낸다.

[0118] 이들 알킬기, 알콕시기로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0119] 할로젠 원자로서는 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자를 들 수 있다.

[0120] 또한 X¹ 및 X²는, 서로 독립하여, 단결합, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기, 또는 식 (20)으로 표시되는 기를 나타낸다.



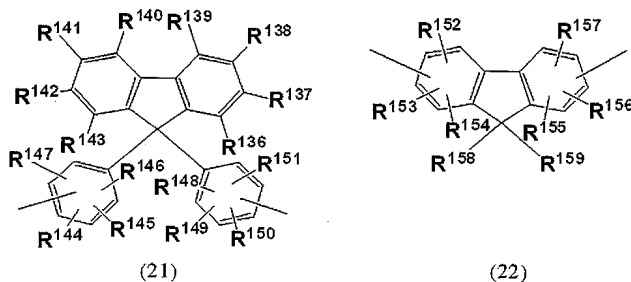
[0121]

[0122] 상기 R¹³²~R¹³⁵는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기, 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타내고, Y¹ 및 Y²는, 서로 독립하여, 단결합 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기를 나타낸다.

[0123] 이들 할로젠 원자, 알킬기, 알콕시기로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0124] 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬렌기로서는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0125] 본 발명에 있어서의 적합한 Ar로서는 플루오렌환을 함유하는 2가의 유기기를 들 수 있고, 예를 들면, 하기 식 (21) 또는 (22)로 표시되는 2가의 유기기가 적합하다.



[0126]

[0127] (식 중, R¹³⁶~R¹⁵⁹는, 서로 독립하여, 수소 원자, 할로젠 원자, 카르복실기, 술폰기, 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기(단, R¹⁵⁸ 및 R¹⁵⁹는 함께 합쳐져서 환을 형성하고 있어도 된다.), 또는 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기를 나타낸다.)

[0128] 여기에서, 할로젠 원자로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

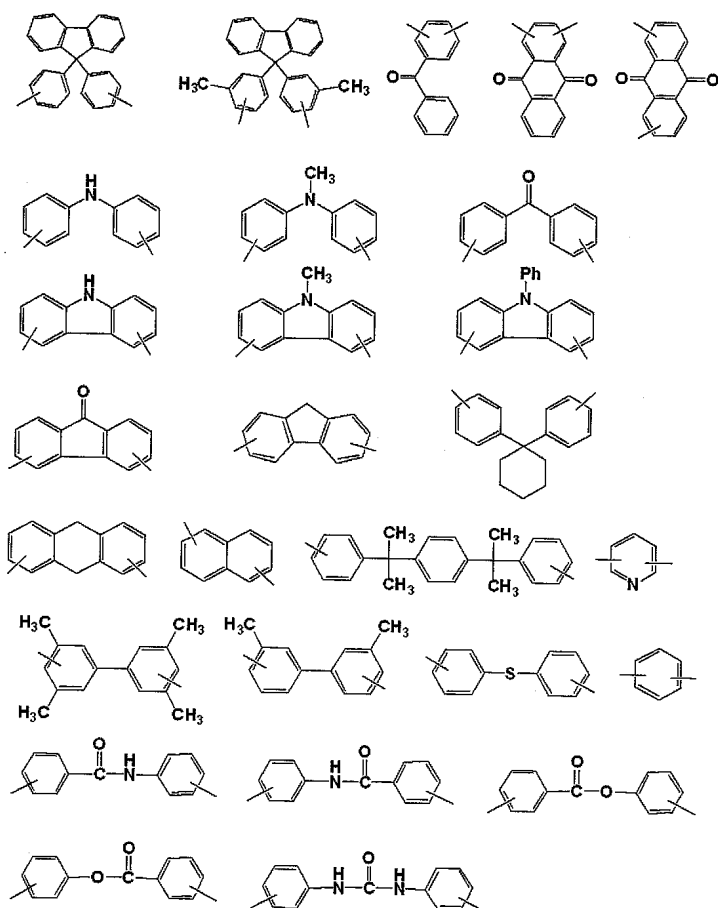
[0129] 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알킬기로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0130] 또한 R¹⁵⁸ 및 R¹⁵⁹가 함께 합쳐져서 형성하는 환으로서 시클로펜틸환, 시클로헥실환 등을 들 수 있다.

[0131] 탄소수 1~10의 분지 구조를 가지고 있어도 되는 알콕시기로서는 상기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0132] 이것들 중에서도, R¹³⁶~R¹⁵⁹로서는 수소 원자가 바람직하다.

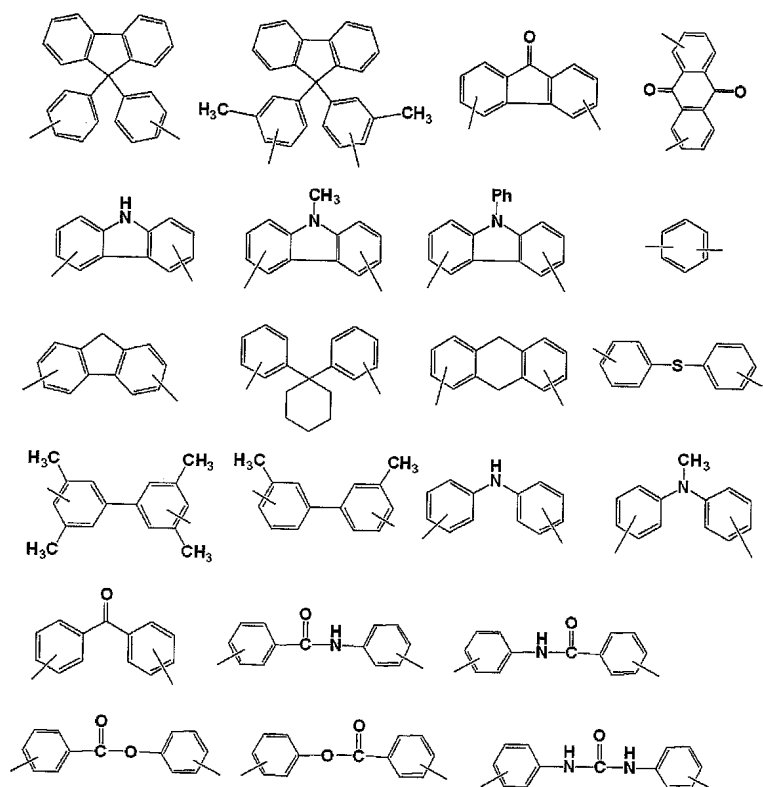
[0133] 상기 식 (3)~(19), (21) 및 (22)로 표시되는 아릴기의 구체예로서는 하기 식으로 표시되는 것을 들 수 있는데, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0134]

[0135]

이것들 중에서도, 보다 높은 굴절률의 중합체가 얻어지므로, 하기 식으로 표시되는 아릴기가 보다 바람직하다.



[0136]

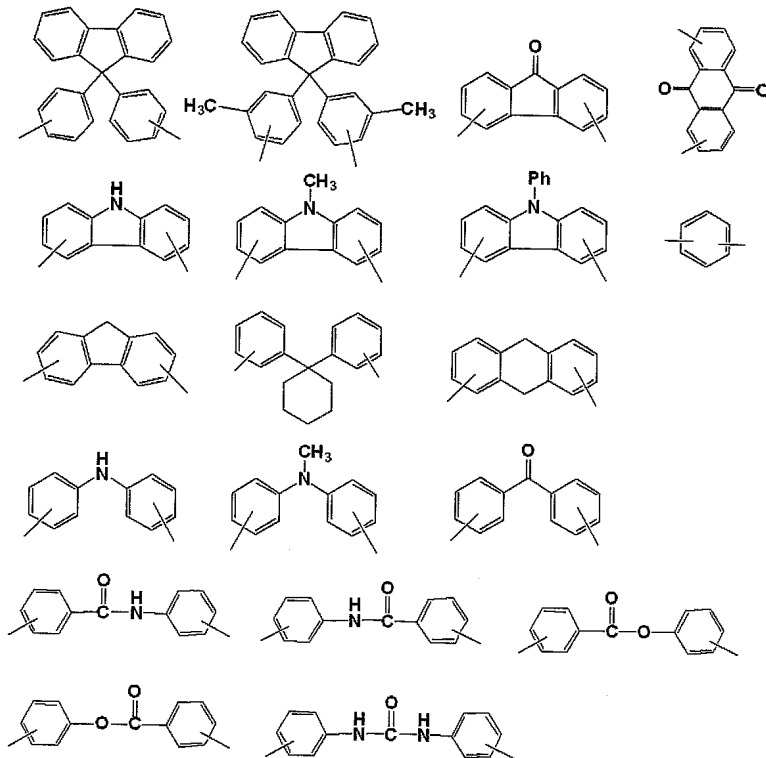
[0137]

또한, 고굴절률을 발현시킨다고 하는 점에서, 아릴(Ar) 부분으로서는 플루오렌 골격이나 카르바졸 골격 등의 환

상 골격을 갖는 강직한 구조가 아릴(Ar) 부분이 조밀하게 모이기 쉽고, 전자밀도가 향상되기 때문에 적합하고, 또한 단순한 벤젠환도 작은 구조이기 때문에, 아릴(Ar) 부분이 조밀하게 모이기 쉬워, 전자밀도가 향상되기 때문에 적합하다.

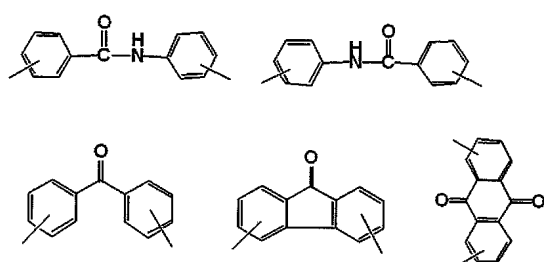
[0138] 또한 W¹ 등의 벤젠환의 연결기로서는 높은 수소결합 능력을 갖는 카르보닐을 포함하는 기나 아민 등의 작용기가 아민 부위의 수소 원자(R 및/또는 R'이 수소 원자인 경우)와 수소결합을 형성하여 보다 아릴(Ar) 부분이 조밀하게 모이기 쉬워, 전자밀도가 향상되기 때문에 적합하다.

[0139] 이상과 같은 관점에서, 하기 식으로 표시되는 아릴기가 바람직하다.



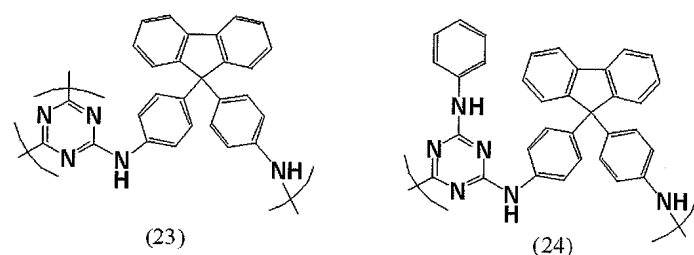
[0140]

[0141] 보다 높은 굴절률을 발현한다고 하는 점에서 하기 식으로 표시되는 아릴기가 보다 바람직하다.



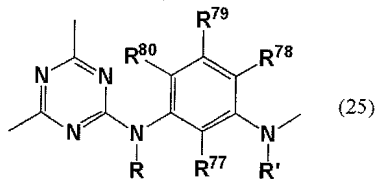
[0142]

[0143] 적합한 반복단위 구조로서는 하기 식 (23) 또는 (24)로 표시되는 것을 들 수 있지만, 이것들에 한정되는 것은 아니다.



[0144]

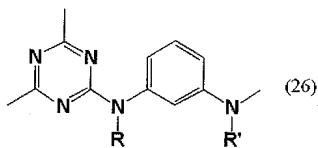
[0145] 또한 본 발명의 중합체가 하이퍼브랜치 폴리머인 경우, 당해 중합체를, 레지스트 용제 등의 안정성이 높은 용제에 대한 용해성을 보다 높이는 것을 고려하면, 식 (25)로 표시되는 반복단위 구조를 포함하는 것이 바람직하다.



[0146]

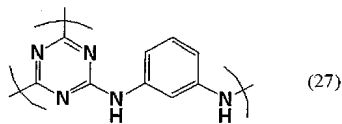
[0147] (식 중, R, R' 및 R⁷⁷~R⁸⁰은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0148] 이러한 관점에서, 특히 바람직한 반복단위 구조로서는 하기 식 (26)으로 표시되는 것을 들 수 있고, 하기 식 (27)로 표시되는 고분지 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)가 최적이다.



[0149]

[0150] (식 중, R 및 R'은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)



[0151]

[0152] 본 발명에서의 중합체의 중량평균 분자량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 500~500,000이 바람직하고, 또한 500~100,000이 바람직하고, 보다 내열성을 향상시킵과 아울러, 수축율을 낮게 한다고 하는 점에서, 2,000 이상 이 바람직하고, 보다 용해성을 높이고, 얻어진 용액의 점도를 저하시킨다고 하는 점에서, 50,000 이하가 바람직 하고, 30,000 이하가 보다 바람직하고, 10,000 이하가 더욱 바람직하다.

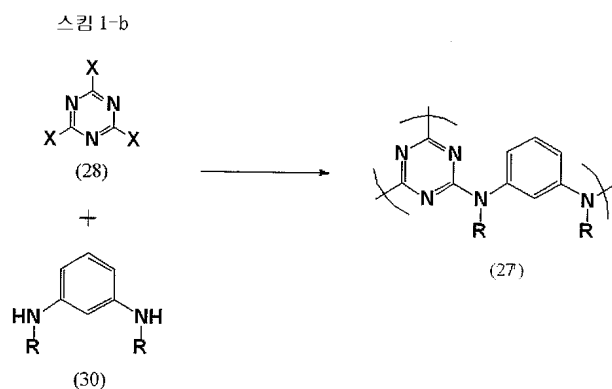
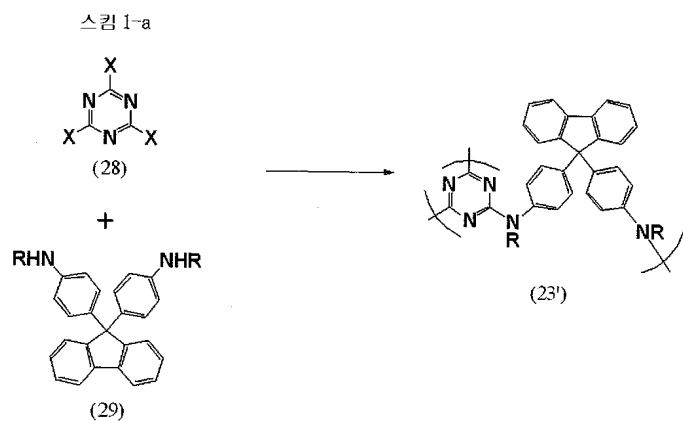
[0153] 또한, 본 발명에 있어서의 중량평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(이하, GPC라고 함) 분석에 의한 표준 폴리스티렌 환산으로 얻어지는 평균 분자량이다.

[0154] 본 발명의 트리아진환 함유 중합체의 제조법에 대하여 일례를 들어 설명한다.

[0155] 또한, 제조 방법은 스킴 1, 2, 3 및 4로 분류하고, 각 스킴을 더욱 분류하는 경우에는, a 및 b 등으로 나타냈다.

[0156] 예를 들면, 하기 스킴 1-a에 표시되는 바와 같이, 반복구조 (23')를 갖는 고분지 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)는 할로젠화시아누르 (28) 및 아미노기를 갖는 비스아미노페닐플루오렌 화합물 (29)을 적당한 유기 용매 중에서 반응시켜서 얻을 수 있다.

[0157] 하기 스킴 1-b에 표시되는 바와 같이, 반복구조 (27')을 갖는 고분지 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)는 할로젠화 시아누르 (28) 및 m-페닐렌디아민 화합물 (30)을 적당한 유기 용매 중에서 반응시켜 얻을 수 있다.



[0158]

[0159]

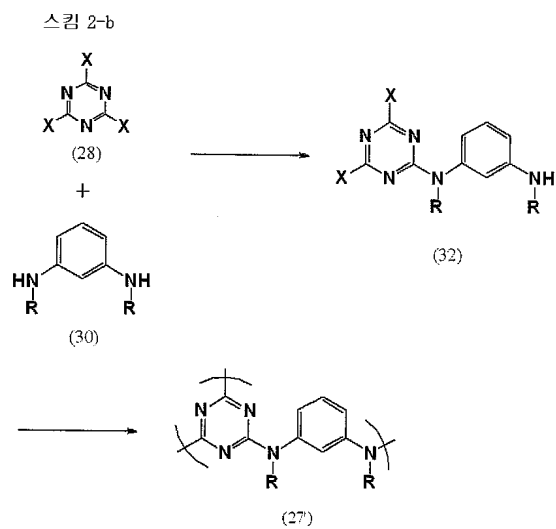
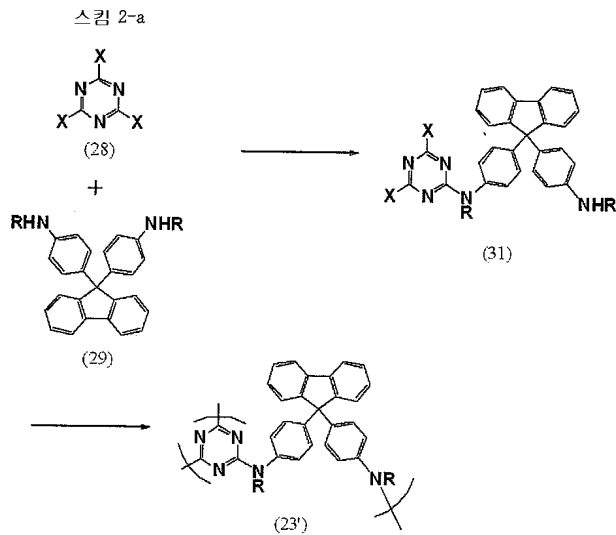
(식 중, X는, 서로 독립하여 할로젠 원자를 나타낸다. R은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0160]

또한 하기 스킴 2-a에 표시되는 바와 같이, 반복구조 (23')을 갖는 고분지 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)는 할로젠화시아누르 (28) 및 아미노기를 갖는 비스아미노페닐플루오렌 화합물 (29)을 적당한 유기 용매 중에서 등량 사용하여 반응시켜 얻어지는 화합물 (31)로부터 합성할 수도 있다.

[0161]

하기 스킴 2-b에 표시되는 바와 같이, 반복구조 (27')을 갖는 고분지 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)는 할로젠화시아누르 (28) 및 m-페닐렌디아민 화합물 (30)을 적당한 유기 용매 중에서 등량 사용하여 반응시켜 얻어지는 화합물 (32)로부터 합성할 수도 있다.



[0162]

[0163]

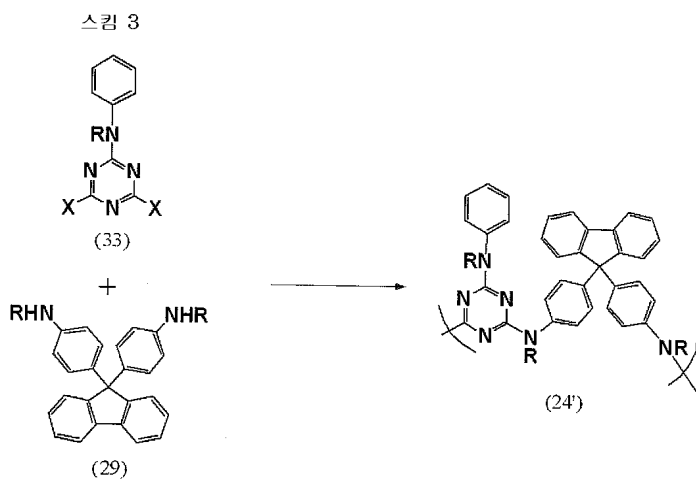
[0164]

[0165]

(식 중, X는 서로 독립하여 할로젠 원자를 나타낸다. R은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

또한, 하기 스킴 3에 표시되는 바와 같이, 반복구조 (24')을 갖는 선상 중합체는 페닐아미노기를 갖는 디할로젠화 트리아진(33) 및 아미노기를 갖는 비스아미노페닐플루오렌 화합물 (29)를 적당한 유기 용매 중에서 반응시켜 얻을 수 있다.

또한, 상기 식 (28), 식 (29), 식 (30), 식 (33)으로 표시되는 화합물은, 예를 들면, Aldrich사제 또는 도쿄카세교교(주)제의 시판품으로서 입수할 수 있다.

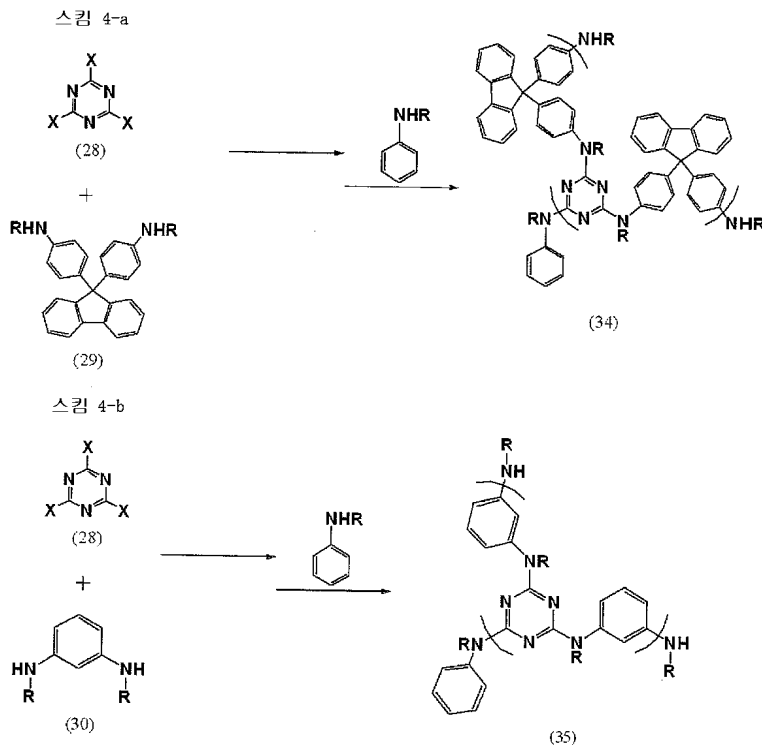


[0166]

- [0167] (식 중, X는 서로 독립하여 할로젠 원자를 나타낸다. R은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)
- [0168] 이상의 방법을 사용함으로써 본 발명의 중합체를, 저렴하게, 게다가 간편하고 또한 안전하게 제조할 수 있다. 이 제조 방법은, 일반적인 폴리머를 합성할 때의 반응시간보다도 현저하게 짧은 것이므로, 최근 환경에 대한 배려에 적합한 제조 방법이며, CO₂ 배출량을 저감할 수 있다. 또한 제조 스케일을 대폭 증가시켜도 안정 제조하는 것이 가능하여, 공업화 레벨에서의 안정 공급 체제를 손상시키지 않는다.
- [0169] 특히, 원료인 염화시아누르의 안정성 및 공업적 관점을 고려하면, 스킴 2에 의한 제법이 보다 바람직하다.
- [0170] 스킴 1 및 2의 방법의 경우, 각 원료의 장입량으로서는 목적으로 하는 중합체가 얻어지는 한에 있어서 임의이지만, 트리아진 화합물 (28) 1당량에 대하여, 디아미노 화합물 (29), (30) 0.01~10당량이 바람직하다.
- [0171] 특히, 스킴 1의 방법의 경우, 할로젠화시아누르 (28) 2당량에 대하여, 디아미노화합물 (29), (30)을 3당량 사용하는 것을 피하는 것이 바람직하다. 작용기의 당량을 바꿈으로써 겔화물의 생성을 막을 수 있다.
- [0172] 여러 분자량의 트리아진환 말단을 많이 갖는 고분자 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)를 얻기 위하여, 할로젠화시아누르 (28) 2당량에 대하여, 디아미노화합물 (29), (30)을 3당량 미만의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0173] 한편, 여러 분자량의 아민 말단을 많이 갖는 고분자 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)를 얻기 위하여, 디아미노화합물 (29) 3당량에 대하여, 할로젠화시아누르 (28), (30)을 2당량 미만의 양으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0174] 예를 들면, 박막을 제작한 경우에, 우수한 투명성이나 내광성을 갖는다고 하는 점에서는, 트리아진환 말단을 많이 갖는 고분자 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)가 바람직하다.
- [0175] 이와 같이, 디아미노화합물 (29), (30)이나 할로젠화시아누르 (28)의 양을 적당히 조절함으로써 얻어지는 고분자 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)의 분자량을 용이하게 조절할 수 있다.
- [0176] 상기 유기 용매로서는 이 종류의 반응에서 통상 사용되는 여러 용매를 사용할 수 있고, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메틸술폭시드; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 테트라메틸요소, 헥사메틸포스포아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피페리돈, N,N-디메틸에틸렌요소, N,N,N',N'-테트라메틸말론산아미드, N-메틸카프로락탐, N-아세틸피롤리딘, N,N-디에틸아세트아미드, N-에틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸프로피온산아미드, N,N-디메틸이소부틸아미드, N-메틸포름아미드, N,N'-디메틸프로필렌요소 등의 아미드계 용매, 및 그것들의 혼합 용매를 들 수 있다. 그 중에서도 N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폭시드, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, 및 그것들의 혼합계가 바람직하고, 특히, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈이 적합하다.
- [0177] 스킴 1 및 3의 반응, 및 스킴 2의 제 2 단계의 반응에 있어서, 반응온도는 사용하는 용매의 융점으로부터 용매의 비점까지의 범위에서 적당히 설정하면 되는데, 특히, 0~150℃ 정도가 바람직하고, 60~100℃가 보다 바람직하다.
- [0178] 특히 스킴 1의 반응에서는, 리니어성을 억제하고, 분지도를 높인다고 하는 점에서, 반응온도는 60~150℃가 바람직하고, 80~150℃가 바람직하고, 80~120℃가 바람직하다.
- [0179] 스킴 2의 제 1 단계의 방법에 있어서, 반응온도는 사용하는 용매의 융점부터 용매의 비점까지의 범위에서 적당히 설정하면 되지만, 특히, -50~50℃ 정도가 바람직하고, -20~50℃ 정도가 보다 바람직하고, -10~50℃ 정도가 더한층 바람직하고, -10~10℃가 더욱 바람직하다.
- [0180] 특히 스킴 2의 방법에서는, -50~50℃에서 반응시키는 제 1 공정과, 이 공정에 이어서 60~150℃에서 반응시키는 제 2 공정으로 이루어지는 2단계 공정을 채용하는 것이 바람직하다.
- [0181] 상기 각 반응에 있어서, 각 성분의 배합순서는 임의이지만, 스킴 1의 반응에서는, 할로젠화시아누르 (28) 또는 디아미노 화합물 (29), (30) 및 유기 용매를 포함하는 용액을 60~150℃, 바람직하게는 80~150℃로 가열하고, 이 온도에서, 당해 용액 중에, 디아미노 화합물 (29), (30) 또는 할로젠화시아누르 (28)을 가하는 방법이 최적이다.
- [0182] 이 경우, 미리 용매에 녹여 두는 성분 및 뒤에 가하는 성분은 어느 쪽이어도 되지만, 디아미노 화합물 (29), (30)의 가열용액 중에, 할로젠화시아누르 (28)을 첨가하는 수법이 바람직하다.
- [0183] 또한 스킴 2의 반응에 있어서, 미리 용매에 녹여 두는 성분 및 뒤에 가하는 성분은 어느 것도 되지만, 할로젠화

시아누르 (28)의 냉각 용액 중에, 디아미노 화합물 (29), (30)을 첨가하는 수법이 바람직하다.

- [0184] 뒤에 가하는 성분은, 자체 그대로 가해도, 전술한 바와 같은 유기 용매에 녹인 용액으로 가해도 되지만, 조작의 용이함이나 반응의 컨트롤의 용이함 등을 고려하면, 후자의 수법이 적합하다.
- [0185] 또한 첨가는 적하 등에 의해 서서히 가해도, 전량 일괄하여 가해도 된다.
- [0186] 스킴 1에 있어서, 가열한 상태에서, 양쪽 화합물을 혼합한 후는, (단계적으로 온도를 높이지 않고) 1단계에서 반응시킨 경우에도, 겔화하지 않고, 목적으로 하는 트리아진환 함유 고분자 중합체(하이퍼브랜치 폴리머)를 얻을 수 있다.
- [0187] 또한, 스킴 1의 방법은, 상기한 아릴(Ar)기를 제공하는 디아민 성분을 사용하는 경우에 한정되지 않고, 임의의 디아미노아릴 화합물을 사용하는 하이퍼브랜치 폴리머의 제조법에 적용할 수 있다.
- [0188] 예를 들면, 상기 W¹로서 단결합 및 C=O에 더하여, CR¹³⁰R¹³¹(R¹³⁰ 및 R¹³¹은 상기와 동일하다.), O, SO, 또는 SO₂와 같은 아릴기를 제공하는 디아민 화합물을 사용하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0189] 또한 상기 스킴 1 및 3의 반응 및 스킴 2의 제 2 단계의 반응에서는, 중합시 또는 중합 후에 통상 사용되는 여러 염기를 첨가해도 된다. 이 염기의 구체예로서는 탄산칼륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨, 나트륨에톡사이드, 아세트산나트륨, 탄산리튬, 수산화리튬, 산화리튬, 아세트산칼륨, 산화마그네슘, 산화칼슘, 수산화바륨, 인산3리튬, 인산3나트륨, 인산3칼륨, 불화세슘, 산화알루미늄, 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 디이소프로필아민, 디이소프로필에틸아민, N-메틸피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸-N-메틸피페리딘, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, N-메틸모르폴린 등을 들 수 있다.
- [0190] 염기의 첨가량은 할로젠화시아누르 (28), (33) 1당량에 대하여 1~100당량이 바람직하고, 1~10당량이 보다 바람직하다. 또한, 이들 염기는 수용액으로 하여 사용해도 된다.
- [0191] 얻어지는 중합체에는, 원료 성분이 잔존해 있지 않은 것이 바람직하지만, 본 발명의 효과를 손상시키지 않으면 일부의 원료가 잔존해 있어도 된다.
- [0192] 어느 스킴의 방법에서도, 반응 종료 후, 생성물은 재침법 등에 의해 용이하게 정제할 수 있다.
- [0193] 또한, 본 발명에서는, 적어도 1개의 말단 트리아진환의 할로젠 원자의 일부를 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기, 에스테르기 등으로 캐핑해도 된다.
- [0194] 이것들 중에서도, 알킬아미노기, 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기가 바람직하고, 알킬아미노기, 아릴아미노기가 보다 바람직하고, 아릴아미노기가 더욱 바람직하다.
- [0195] 에스테르기로서는 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기 등을 들 수 있고, 알킬기, 아랄킬기, 아릴기, 알킬아미노기, 알콕시실릴기 함유 알킬아미노기, 아랄킬아미노기, 아릴아미노기, 알콕시기, 아랄킬옥시기, 아릴옥시기로서는 상기한 기와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0196] 이들 기는 트리아진환 위의 할로젠 원자를 대응하는 치환기를 제공하는 화합물로 치환함으로써 용이하게 도입할 수 있고, 예를 들면, 하기 식 스킴 4-a, b에 표시되는 바와 같이, 아닐린 유도체를 가하여 반응시킴으로써 적어도 1개의 말단에 페닐아미노기를 갖는 고분자 중합체 (34), (35)가 얻어진다.



(식 중, X 및 R은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

이때, 유기 모노아민의 동시 장입을 행하는, 즉, 유기 모노아민의 존재하에서, 할로겐화시아누르 화합물과, 디아미노아릴 화합물을 반응시킴으로써 하이퍼브랜치 폴리머의 강직성이 완화된, 분지도가 낮은 부드러운 하이퍼브랜치 폴리머를 얻을 수 있다.

이 수법에 의해 얻어진 하이퍼브랜치 폴리머는 용제에 대한 용해성(응집 억제)이나, 가교제와의 가교성이 우수한 것으로 되기 때문에, 후술하는 가교제와 조합시킨 조성물로서 사용하는 경우에 특히 유리하다.

여기에서, 유기 모노아민으로서는 알킬모노아민, 아랄킬모노아민, 아릴모노아민 중 어느 것을 사용할 수도 있다.

알킬모노아민으로서는 메틸아민, 에틸아민, n-프로필아민, 이소프로필아민, n-부틸아민, 이소부틸아민, s-부틸아민, t-부틸아민, n-펜틸아민, 1-메틸-n-부틸아민, 2-메틸-n-부틸아민, 3-메틸-n-부틸아민, 1,1-디메틸-n-프로필아민, 1,2-디메틸-n-프로필아민, 2,2-디메틸-n-프로필아민, 1-에틸-n-프로필아민, n-헥실아민, 1-메틸-n-펜틸아민, 2-메틸-n-펜틸아민, 3-메틸-n-펜틸아민, 4-메틸-n-펜틸아민, 1,1-디메틸-n-부틸아민, 1,2-디메틸-n-부틸아민, 1,3-디메틸-n-부틸아민, 2,2-디메틸-n-부틸아민, 2,3-디메틸-n-부틸아민, 3,3-디메틸-n-부틸아민, 1-에틸-n-부틸아민, 2-에틸-n-부틸아민, 1,1,2-트리메틸-n-프로필아민, 1,2,2-트리메틸-n-프로필아민, 1-에틸-1-메틸-n-프로필아민, 1-에틸-2-메틸-n-프로필아민, 2-에틸헥실아민 등을 들 수 있다.

아랄킬모노아민의 구체예로서는 벤질아민, p-메톡시카르보닐벤질아민, p-에톡시카르보닐페닐벤질아민, p-메틸벤질아민, m-메틸벤질아민, o-메톡시벤질아민 등을 들 수 있다.

아릴모노아민의 구체예로서는 아닐린, p-메톡시카르보닐아닐린, p-에톡시카르보닐아닐린, p-메톡시아닐린, 1-나프틸아민, 2-나프틸아민, 안트라닐아민, 1-아미노피렌, 4-비페닐릴아민, o-페닐아닐린, 4-아미노-p-테르페닐, 2-아미노플루오렌 등을 들 수 있다.

이 경우, 유기 모노아민의 사용량은, 할로겐화시아누르 화합물에 대하여, 0.05~500당량으로 하는 것이 바람직하고, 0.05~120당량이 보다 바람직하고, 0.05~50당량이 더한층 바람직하다.

이 경우의 반응온도도, 리니어성을 억제하고, 분지도를 높인다고 하는 점에서, 반응온도는 60~150℃가 바람직하고, 80~150℃가 바람직하고, 80~120℃가 바람직하다.

단, 유기 모노아민, 할로겐화시아누르 화합물, 디아미노아릴 화합물의 3성분의 혼합은 저온하에서 행해도 되고, 그 경우의 온도로서는 -50~50℃ 정도가 바람직하고, -20~50℃ 정도가 보다 바람직하고, -20~10℃가 더욱 바

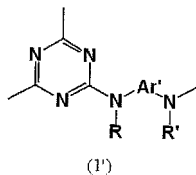
람직하다. 저온 장입 후는, 중합시키는 온도까지 단숨에(1단계로) 승온하여 반응을 행하는 것이 바람직하다.

- [0208] 또한 할로젠화시아누르 화합물과 디아미노아릴 화합물의 2성분의 혼합을 저온하에서 행해도 되고, 그 경우의 온도로서는 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ 정도가 바람직하고, $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 정도가 보다 바람직하고, $-20\sim 10^{\circ}\text{C}$ 가 더욱 바람직하다. 저온 장입 후, 유기 모노아민을 가하고, 중합시키는 온도까지 단숨에(1단계로) 승온하여 반응을 행하는 것이 바람직하다.
- [0209] 또한 이러한 유기 모노아민의 존재하에서, 할로젠화시아누르 화합물과, 디아미노아릴화합물을 반응시키는 반응은 상기와 동일한 유기 용매를 사용하여 행해도 된다.
- [0210] 또한, 스킴 1~4의 방법은 상기한 아릴(Ar)기를 제공하는 디아민 성분을 사용하는 경우에 한정되지 않고, 임의의 디아미노아릴 화합물을 사용하는 하이퍼브랜치 폴리머의 제조법에 적용할 수 있다.
- [0211] 예를 들면, 상기 W^1 으로서, 단결합 및 C=O에 더하여, $CR^{130}R^{131}$ (R^{130} 및 R^{131} 은 상기와 동일하다.), O, SO, 또는 SO_2 와 같은 아릴기를 제공하는 디아민 화합물을 사용하는 경우에도 적용할 수 있다.
- [0212] 상기한 본 발명의 중합체는 다른 화합물과 혼합한 조성물로서 사용할 수 있고, 예를 들면, 레벨링제, 계면활성제, 가교제, 수지 등과의 조성물을 들 수 있다.
- [0213] 이들 조성물은 막 형성용 조성물로서 사용할 수 있고, 각종 용제에 녹인 막 형성용 조성물(폴리머 바니시라고도 함)로서 적합하게 사용할 수 있다.
- [0214] 중합체를 용해하는데 사용하는 용제는, 중합시에 사용한 용매와 동일한 것이어도 다른 것이어도 된다. 이 용제는 중합체와의 상용성을 손상시키지 않으면 특별히 한정되지 않고, 1종이어도 복수종이어도 임의로 선택하여 사용할 수 있다.
- [0215] 이러한 용제의 구체예로서는 톨루엔, p-크실렌, o-크실렌, m-크실렌, 에틸벤젠, 스티렌, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜, 1-옥탄올, 에틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1-메톡시-2-부탄올, 시클로헥산올, 디아세톤알코올, 푸르푸릴알코올, 테트라히드로푸르푸릴알코올, 프로필렌글리콜, 벤질알코올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, γ -부티로락톤, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 메틸노말부틸케톤, 시클로헥산, 아세트산에틸, 아세트산이소프로필, 아세트산 노말프로필, 아세트산이소부틸, 아세트산노말부틸, 락트산에틸, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, tert-부탄올, 알릴알코올, 노말프로판올, 2-메틸-2-부탄올, 이소부탄올, 노말부탄올, 2-메틸-1-부탄올, 1-펜탄올, 2-메틸-1-펜탄올, 2-에틸헥산올, 1-옥탄올, 에틸렌글리콜, 헥실렌글리콜, 트리메틸렌글리콜, 1-메톡시-2-부탄올, 디아세톤알코올, 푸르푸릴알코올, 테트라히드로푸르푸릴알코올, 프로필렌글리콜, 벤질알코올, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 디메틸술폰, N-시클로헥실-2-피롤리디논 등을 들 수 있지만, 폴리머의 용해성 및 보존안정성의 관점에서, 보다 바람직하게는 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 시클로헥산 등을 들 수 있다.
- [0216] 이때, 막 형성 조성물 중의 고형분 농도는 보존 안정성에 영향을 주지 않는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 막의 두께에 따라 적당히 설정하면 된다. 구체적으로는, 용해성 및 보존안정성의 관점에서, 고형분 농도 0.1~50질량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1~20질량%이다.
- [0217] 본 발명에서는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 한에 있어서, 중합체 및 용제 이외의 그 밖의 성분, 예를 들면, 레벨링제, 계면활성제, 가교제 등이 함유(포함)되어 있어도 된다.
- [0218] 계면활성제로서는, 예를 들면, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌세틸에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬에테르류; 폴리옥시에틸렌옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌알킬아릴에테르류; 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 코폴

리머류; 소르비탄모노라우레이트, 소르비탄모노팔미테이트, 소르비탄모노스테아레이트, 소르비탄모노올레이트, 소르비탄트리올레이트, 소르비탄트리스테이레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류; 폴리옥시에틸렌소르비탄모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리올레이트, 폴리옥시에틸렌소르비탄트리스테이레이트 등의 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제, 상품명 에프탑 EF301, EF303, EF352(미츠비시마테리알덴시카세(주)제 (구(주)쥬코제), 상품명 메가팍 F171, F173, R-08, R-30(DIC(주)제), 플루오라드 FC430, FC431(스미토모쓰리엠(주)제), 상품명 아사히가드 AG 710, 서폴론 S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106(아사히가라스(주)제) 등의 불소계 계면활성제, 오르가노실록산 폴리머 KP341(신에츠카카쿠고교(주)제), BYK-302, BYK-307, BYK-322, BYK-323, BYK-330, BYK-333, BYK-370, BYK-375, BYK-378(빅케미·재팬(주)제) 등을 들 수 있다.

[0219] 이들 계면활성제는 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 계면활성제의 사용량은 중합체 100 질량부에 대하여 0.0001~5질량부가 바람직하고, 0.001~1질량부가 보다 바람직하고, 0.01~0.5질량부가 보다 더한층 바람직하다.

[0220] 또한 특히 전술한 바와 같은 트리아진환 함유 하이퍼브랜치 폴리머를 포함하는 하기 식 (1')으로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머와, 가교제와의 조성물은 막 형성용 등의 조성물로서 유용하다.



[0221] (식 중, R 및 R'은 상기와 동일한 의미를 나타내고, Ar'은 방향환 및 복소환의 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 2가의 유기기를 나타낸다.)

[0223] Ar'으로서는 방향환이나 복소환을 포함하는 2가의 유기기이면 임의이지만, 바람직하게는 상기한 식 (3)~(19)로 표시되는 바와 같은 2가의 유기기를 들 수 있다. 또한, 식 (6) 및 (7)의 W¹로서, 단결합 및 C=O에 더하여, CR¹³⁰R¹³¹(R¹³⁰ 및 R¹³¹은 상기와 동일하다.), O, SO, 또는 SO₂와 같은 아틸기를 제공하는 디아민 화합물을 사용하는 경우에도 적용할 수 있다. 또한 방향환은 안트라센환이나 피렌환과 같은 축합환을 포함하고, 복소환은 퀴놀린환이나 인돌환과 같은 축합환을 포함한다.

[0224] Ar'의 보다 바람직한 범위로서는 상기한 Ar과 동일한 범위를 들 수 있다.

[0225] 또한, 식 (1')으로 표시되는 하이퍼브랜치 폴리머도 상기 스킴 1~4의 방법으로 동일하게 합성할 수 있다.

[0226] 가교제로서는 본 발명의 중합체와 반응할 수 있는 치환기를 갖는 화합물이면 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0227] 그러한 화합물로서는 메틸올기, 메톡시메틸기 등의 가교 형성 치환기를 갖는 멜라민계 화합물, 치환 요소계 화합물, 에폭시기 또는 옥세탄기 등의 가교 형성 치환기를 함유하는 화합물, 블록화 이소시아네이트를 함유하는 화합물, 산무수물을 갖는 화합물, (메타)아크릴기를 갖는 화합물, 페노플라스트 화합물 등을 들 수 있지만, 내열성이나 보존안정성의 관점에서 에폭시기, 블록 이소시아네이트기, (메타)아크릴기를 함유하는 화합물이 바람직하다.

[0228] 또한 블록 이소시아네이트기는 요소 결합으로 가교하여, 카르보닐기를 갖기 때문에 굴절률이 저하하지 않는다고 하는 점에서도 바람직하다.

[0229] 또한, 이들 화합물은 중합체의 말단 처리에 사용하는 경우에는 적어도 1개의 가교 형성 치환기를 갖고 있으면 되고, 중합체끼리의 가교 처리에 사용하는 경우에는 적어도 2개의 가교 형성 치환기를 가질 필요가 있다.

[0230] 에폭시 화합물로서는 에폭시기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 그리고 열경화시의 고온에 노출되면, 에폭시가 개환하고, 본 발명의 중합체 사이에서 부가 반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0231] 가교제의 구체예로서는 트리스(2,3-에폭시프로필)이소시아누레이트, 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,2-에폭시-4-(에폭시에틸)시클로헥산, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 2,6-디글리시딜페닐글리시딜에테르, 1,1,3-트리스[p-(2,3-에폭시프로폭시)페닐]프로판, 1,2-시클로헥산디카르복실산디글리시딜에

스테르, 4,4'-메틸렌비스(N,N-디글리시딜아닐린), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트, 트리메틸올에탄트리글리시딜에테르, 비스페놀-A-디글리시딜에테르, 펜타에티트리톨폴리글리시딜에테르 등을 들 수 있다.

[0232] 또한 시판품으로서 적어도 2개의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지인, YH-434, YH434L(토토카세(주)제), 시클로헥센 옥사이드 구조를 갖는 에폭시 수지인, 에폴리드 GT-401, 동 GT-403, 동 GT-301, 동 GT-302, 셀록사이드 2021, 셀록사이드 3000(다이셀카가쿠고교(주)제), 비스페놀A형 에폭시 수지인, 에피코트(현, jER) 1001, 동 1002, 동 1003, 동 1004, 동 1007, 동 1009, 동 1010, 동 828 (이상, 재팬에폭시레진(주)제), 비스페놀F형 에폭시 수지인, 에피코트(현, jER) 807(재팬에폭시레진(주)제), 페놀 노볼락형 에폭시 수지인, 에피코트(현, jER) 152, 동 154 (이상, 재팬에폭시레진(주)제), EPPN201, 동 202 (이상, 니혼카야쿠(주)제), 크레졸 노볼락형 에폭시 수지인, EOCN-102, EOCN-103S, EOCN-104S, EOCN-1020, EOCN-1025, EOCN-1027(이상, 니혼카야쿠(주)제), 에피코트(현, jER) 180S75(재팬에폭시레진(주)제), 지환식 에폭시 수지인, 데나콜 EX-252(나가세캠텍스(주)제), CY175, CY177, CY179 (이상, CIBA-GEIGY A. G제), 아랄다이트 CY-182, 동 CY-192, 동 CY-184(이상, CIBA-GEIGY A. G제), 에피클론 200, 동 400(이상, DIC(주)제), 에피코트(현, jER) 871, 동 872(이상, 재팬에폭시레진(주)제), ED-5661, ED-5662(이상, 셀라니즈코팅(주)제), 지방족 폴리글리시딜에테르인, 데나콜 EX-611, 동 EX-612, 동 EX-614, 동 EX-622, 동 EX-411, 동 EX-512, 동 EX-522, 동 EX-421, 동 EX-313, 동 EX-314, 동 EX-321(나가세캠텍스(주)제) 등을 사용할 수도 있다.

[0233] 산무수물 화합물로서는 2분자의 카르복실산을 탈수축합시킨 카르복실산 무수물이며, 열경화시의 고온에 노출되면, 무수물환이 개환하여, 본 발명의 중합체와의 사이에서 부가 반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0234] 또한 산무수물 화합물의 구체예로서는 무수 프탈산, 테트라히드로 무수 프탈산, 헥사히드로 무수 프탈산, 메틸 테트라히드로 무수 프탈산, 메틸헥사히드로 무수 프탈산, 무수 나프산, 무수 메틸나프산, 무수 말레산, 무수 숙신산, 옥틸 무수 숙신산, 도데세닐 무수 숙신산 등의 분자 내에 1개의 산 무수물기를 갖는 것; 1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물, 피로멜리트산 무수물, 3,4-디카르복시-1,2,3,4-테트라히드로-1-나프타렌숙신산 2무수물, 비시클로[3.3.0]옥탄-2,4,6,8-테트라카르복실산 2무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물, 1,2,3,4-부탄 테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판 2무수물, 1,3-디메틸-1,2,3,4-시클로부탄테트라카르복실산 2무수물 등의 분자 내에 2개의 산 무수물기를 갖는 것 등을 들 수 있다.

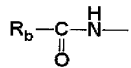
[0235] (메타)아크릴 화합물로서는, (메타)아크릴기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 그리고 열경화시의 고온에 노출되면, 본 발명의 중합체와의 사이에서 부가 반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0236] (메타)아크릴기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에폭시화비스페놀A디아크릴레이트, 에폭시화비스페놀A디메타크릴레이트, 에폭시화트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에폭시화트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 에폭시화글리세린트리아크릴레이트, 에폭시화글리세린트리메타크릴레이트, 에폭시화펜타에티트리톨테트라아크릴레이트, 에폭시화펜타에티트리톨테트라메타크릴레이트, 에폭시화디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 폴리글리세린모노에틸렌옥사이드폴리아크릴레이트, 폴리글리세린폴리에틸렌글리콜폴리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0237] 상기 (메타)아크릴기를 갖는 화합물은 시판품으로서 입수가 가능하고, 그 구체예로서는 NK 에스테르 A-200, A-400, A-600, A-1000, A-TMPT, UA-53H, 1G, 2G, 3G, 4G, 9G, 14G, 23G, ABE-300, A-BPE-4, A-BPE-6, A-BPE-10, A-BPE-20, A-BPE-30, BPE-80N, BPE-100N, BPE-200, BPE-500, BPE-900, BPE-1300N, A-GLY-3E, AGLY-9E, A-GLY-20E, A-TMPT-3EO, A-TMPT-9EO, ATM-4E, ATM-35E(이상, 신나카무라카가쿠고교(주)제), KAYARAD(등록상표) DPEA-12, 동 PEG400DA, 동 THE-330, 동 RP-1040(이상, 니혼카야쿠(주)제), M-210, M-350(이상, 도야고세(주)제), KAYARAD(등록상표) DPHA, 동 NPGDA, 동 PET30(이상, 니혼카야쿠(주)제), NK 에스테르 A-DPH, 동 A-TMPT, 동 A-DCP, 동 A-HD-N, 동 TMPT, 동 DCP, 동 NPG, 동 HD-N (이상, 신나카무라카가쿠고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0238] 블록화 이소시아네이트를 함유하는 화합물로서는 이소시아네이트기(-NCO)가 적당한 보호기에 의해 블록된 블록화 이소시아네이트기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 열경화시의 고온에 노출되면, 보호기(블록 부분)가 열해리 하

여 탈락하고, 생성된 이소시아네이트기가 수지와의 사이에서 가교 반응을 일으키는 것이며, 예를 들면, 하기 식으로 표시되는 기를 1분자 중 2개 이상(또한, 이들 기는 동일한 것이어도, 또 각각 상이한 것이어도 됨) 갖는 화합물을 들 수 있다.



[0239]

[0240]

(식 중, R_b는 블록부의 유기기를 나타낸다.)

[0241]

이러한 화합물은, 예를 들면, 1분자 중 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물에 대하여 적당한 블록제를 반응시켜 얻을 수 있다.

[0242]

1분자 중 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 이소포론다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 메틸렌비스(4-시클로헥실 이소시아네이트), 트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트의 폴리이소시아네이트나, 이것들의 2량체, 3량체, 및, 이것들과 디올류, 트리올류, 디아민류, 또는 트리아민류와의 반응물 등을 들 수 있다.

[0243]

블록제로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-부탄올, 2-에톡시헥산올, 2-N,N-디메틸아미노에탄올, 2-에톡시에탄올, 시클로헥산올 등의 알코올류; 페놀, o-니트로페놀, p-클로로페놀, o-, m- 또는 p-크레졸 등의 페놀류; ε-카프로락탐 등의 락탐류, 아세톤옥심, 메틸에틸케톤옥심, 메틸이소부틸케톤옥심, 시클로헥사논 옥심, 아세토펜옥심, 벤조페논옥심 등의 옥심류; 피라졸, 3,5-디메틸피라졸, 3-메틸피라졸 등의 피라졸류; 도데칸티올, 벤젠티올 등의 티올류 등을 들 수 있다.

[0244]

블록화 이소시아네이트를 함유하는 화합물은 시판품으로서도 입수가 가능하며, 그 구체예로서는 B-830, B-815N, B-842N, B-870N, B-874N, B-882N, B-7005, B-7030, B-7075, B-5010(이상, 미즈이카가쿠 폴리우레탄(주)제), 듀라네이트(등록상표) 17B-60PX, 동 TPA-B80E, 동 MF-B60X, 동 MF-K60X, 동 E402-B80T(이상, 아사히카세 케미컬(주)제), 카렌즈 MOI-BM(등록상표)(이상, 쇼와덴코(주)제) 등을 들 수 있다.

[0245]

아미노플라스트 화합물로서는 메톡시메틸렌기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 그리고 열경화시의 고온에 노출되면, 본 발명의 중합체와의 사이에서 탈메탄올 축합반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0246]

멜라민계 화합물로서는, 예를 들면, 헥사메톡시메틸멜라민 CYMEL(등록상표) 303, 테트라부톡시메틸글리콜우릴 동 1170, 테트라메톡시메틸벤조구아나민 동 1123(이상, 니혼사이텍 인더스트리즈(주)제) 등의 사이멜시리즈, 메틸화멜라민 수지인 니칼락(등록상표) MW-30HM, 동 MW-390, 동 MW-100LM, 동 MX-750LM, 메틸화요소 수지인 동 MX-270, 동 MX-280, 동 MX-290 (이상, (주)산와케미컬제) 등의 니칼락 시리즈 등을 들 수 있다.

[0247]

옥세탄 화합물로서는 옥세타닐기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 그리고 열경화시의 고온에 노출되면, 본 발명의 중합체와의 사이에서 부가 반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0248]

옥세탄기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 옥세탄기를 함유하는 OXT-221, OX-SQ-H, OX-SC(이상, 도아고세(주)제) 등을 들 수 있다.

[0249]

페노플라스트 화합물로서는 히드록시메틸렌기를 1분자 중 2개 이상 갖고, 그리고 열경화시의 고온에 노출되면, 본 발명의 중합체 사이에서 탈수축합 반응에 의해 가교 반응이 진행되는 것이다.

[0250]

페노플라스트 화합물로서는, 예를 들면, 2,6-디히드록시메틸-4-메틸페놀, 2,4-디히드록시메틸-6-메틸페놀, 비스(2-히드록시-3-히드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 비스(4-히드록시-3-히드록시메틸-5-메틸페닐)메탄, 2,2-비스(4-히드록시-3,5-디히드록시메틸페닐)프로판, 비스(3-포르밀-4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)포르밀메탄, α, α-비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)-4-포르밀톨루엔 등을 들 수 있다.

[0251]

페노플라스트 화합물은 시판품으로서도 입수가 가능하고, 그 구체예로서는 26DMPC, 46DMOC, DM-BIPC-F, DM-BIOC-F, TM-BIP-A, BISA-F, BI25X-DF, BI25X-TPA(이상, 아사히유키자이교교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0252]

이들 가교제는 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 된다. 가교제의 사용량은, 중합체 100질량부에 대하여, 1~100질량부 사용된다.

[0253]

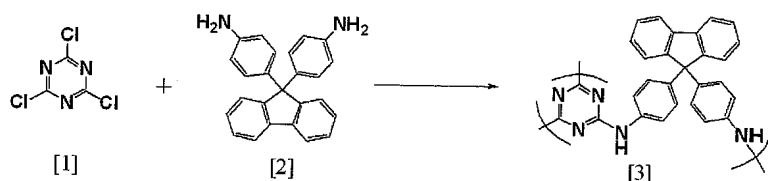
그 하한으로서, 용제 내성을 고려하면, 바람직하게는 10질량부, 보다 바람직하게는 20질량부이다. 그 상한으로서, 굴절률을 컨트롤하는 것을 고려하면, 바람직하게는 50질량부, 보다 바람직하게는 30질량부이다.

- [0254] 가교제를 사용함으로써, 가교제와 중합체가 갖는 반응성의 말단 치환기가 반응하여, 막 밀도의 향상, 내열성의 향상, 열안화 능력의 향상 등의 효과를 발현할 수 있을 경우가 있다.
- [0255] 또한, 상기 다른 성분은 중합체와 용제와의 혼합과 동시에 첨가해도, 그 후, 첨가해도, 특별히 한정되지 않는다.
- [0256] 본 발명의 막 형성용 조성물은 기재에 도포하고, 그 후, 필요에 따라 가열함으로써 원하는 막을 형성할 수 있다.
- [0257] 조성물의 도포 방법은 임의이며, 예를 들면, 스핀코팅법, 디핑법, 플로 코팅법, 잉크젯법, 스프레이법, 바 코팅법, 그라비아 코팅법, 슬릿 코팅법, 롤 코팅법, 전사인쇄법, 브러싱법, 블레이드 코팅법, 에어나이프 코팅법 등의 방법을 채용할 수 있다.
- [0258] 또한 기재로서는 실리콘, 인듐주석산화물(ITO)이 성막된 유리, 인듐아연산화물(IZO)이 성막된 유리, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 플라스틱, 유리, 석영, 세라믹스 등으로 이루어지는 기재를 들 수 있고, 가요성을 갖는 플렉시블 기재를 사용할 수도 있다.
- [0259] 소성 온도는 용매를 증발시킬 목적에서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 40~400℃에서 행할 수 있다. 이것들의 경우, 보다 높은 균일 제막성을 발현시키거나, 기재 위에서 반응을 진행시키거나 할 목적으로 2단계 이상의 온도변화를 형성해도 된다.
- [0260] 소성 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 핫플레이트나 오븐을 사용하여, 대기, 질소 등의 불활성 가스, 진공 중 등의 적절한 분위기하에서 증발시키면 된다.
- [0261] 소성 온도 및 소성 시간은 목적으로 하는 전자 디바이스의 프로세스 공정에 적합한 조건을 선택하면 되고, 얻어지는 막의 물성값이 전자 디바이스의 요구 특성에 적합한 것과 같은 소성 조건을 선택하면 된다.
- [0262] 이렇게 하여 얻어진 본 발명의 중합체로 이루어지는 막은, 그것 단독으로, 고내열성, 고투명성, 고굴절률, 고용해성, 및 저체적 수축을 달성할 수 있기 때문에, 액정 디스플레이, 유기 일렉트로루미네스스(EL) 디스플레이, 광반도체(LED) 소자, 고체 촬상 소자, 유기 박막 태양전지, 색소 증감 태양전지, 유기 박막 트랜지스터(TFT) 등의 전자 디바이스를 제작할 때의 1부재로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0263] 본 발명의 중합체는 수지(열가소성 수지 또는 열경화성 수지)의 조성물로서 사용해도 된다.
- [0264] 수지의 구체예로서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 열가소성 수지로서는, 예를 들면, PE(폴리에틸렌), PP(폴리프로필렌), EVA(에틸렌-아세트산비닐 공중합체), EEA(에틸렌-아크릴산에틸 공중합체) 등의 폴리올레핀계 수지; PS(폴리스티렌), HIPS(하이 임팩트 폴리스티렌), AS(아크릴로니트릴-스티렌 공중합체), ABS(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체), MS(메타크릴산메틸-스티렌 공중합체) 등의 폴리스티렌계 수지; 폴리카보네이트 수지; 염화비닐 수지; 폴리아미드 수지; 폴리이미드 수지; PMMA(폴리메틸메타크릴레이트) 등의 (메타)아크릴 수지; PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트, PLA(폴리락트산), 폴리-3-히드록시부티르산, 폴리카프로락톤, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트/아디페이트 등의 폴리에스테르 수지; 폴리페닐렌에테르 수지; 변성 폴리페닐렌에테르 수지; 폴리아세탈 수지; 폴리술폰 수지; 폴리페닐렌술폰 수지; 폴리비닐알코올 수지; 폴리글루콜산; 변성 전분; 아세트산셀룰로오스, 3아세트산셀룰로오스; 키틴, 키토산; 리그닌 등을 들 수 있고, 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 페놀 수지, 요소 수지, 멜라민 수지, 불포화폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0265] 이들 수지는 단독으로 사용해도, 2종 이상 조합하여 사용해도 되고, 그 사용량은, 상기 중합체 100질량부에 대하여, 1~10,000질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~1,000질량부이다.
- [0266] 예를 들면, (메타)아크릴 수지와 조성물은 (메타)아크릴레이트 화합물과 상기 중합체를 혼합하고, (메타)아크릴레이트 화합물을 중합시켜 얻을 수 있다.
- [0267] (메타)아크릴레이트 화합물의 예로서는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시에틸(메타)아크릴레이트, 트리스클로테칸디메탄올디(메타)아크릴레이트, 트리스클로테카닐디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리옥시프로필(메타)아크릴레이트, 트리스-2-히드록시에틸이소시아누레이트트리(메

타)아크릴레이트, 트리스-2-히드록시에틸이소시아누레이트디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨디(메타)아크릴레이트, 글리세린메타크릴레이트아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, (메타)아크릴산알릴, (메타)아크릴산비닐, 에폭시(메타)아크릴레이트, 폴리에스테르(메타)아크릴레이트, 우레탄(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0268] 이들 (메타)아크릴레이트 화합물의 중합은 광 라디칼 개시제 또는 열 라디칼 개시제의 존재하에, 광 조사 또는 가열에 의해 행할 수 있다.
- [0269] 광 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들면, 아세토페논류, 벤조페논류, 미힐러의 벤조일벤조에이트, 아밀옥심에스테르, 테트라메틸티우람모노설파이드 및 티옥산톤류 등을 들 수 있다.
- [0270] 특히, 광 개열형의 광 라디칼 중합개시제가 바람직하다. 광 개열형의 광 라디칼 중합개시제에 대해서는, 최신 UV 경화 기술(159쪽, 발행인: 타카스키 카즈히로, 발행소: (주)기술정보협회, 1991년 발행)에 기재되어 있다.
- [0271] 시판의 광 라디칼 중합개시제로서는, 예를 들면, 치바·제켄(주)제 상품명: 이르가큐어 184, 369, 651, 500, 819, 907, 784, 2959, CGI1700, CGI1750, CGI1850, CG24-61, 다로큐어 1116, 1173, BASF사제 상품명: 루시린 TPO, UCB사제 상품명: 유베크릴 P36, 프라텔리 람베르티사제 상품명: 예자큐어 KIP150, KIP65LT, KIP100F, KT37, KT55, KT046, KIP75/B 등을 들 수 있다.
- [0272] 광중합개시제는, (메타)아크릴레이트 화합물 100질량부에 대하여, 0.1~15질부의 범위에서 사용하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~10질량부의 범위이다.
- [0273] 중합에 사용하는 용제는 상기 막 형성용 조성물에서 예시한 용제와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0274] 또한 본 발명은 중량평균 분자량이 500~500,000, 또한, 550nm에서의 굴절률이 1.70 이상이며, 유황 원자를 그 분자 중에 갖지 않는 중합체도 제공한다.
- [0275] 이 굴절률의 범위는, 사용 장면에 따라 다르지만, 하한값으로서는 바람직하게는 1.70 이상, 보다 바람직하게는 1.75 이상, 더욱 바람직하게는 1.80 이상이다. 상한값은 특별히 제한되지 않지만, 2.00~1.95 이하 정도이다.
- [0276] 이 중합체는 바람직하게는 할로젠 원자를 구조에 갖지 않는 구조이다.
- [0277] 또한 이 중합체의 구조는 바람직하게는 하이퍼브랜치 폴리머이다. 더욱 바람직하게는, 구조 중에 수소 원자를 갖는 아미노기를 가지고 있고, 이 수소 원자의 일부가 다른 부위와 수소결합하고 있는 하이퍼브랜치 폴리머이다.
- [0278] 이 수소결합량은 적외분광법에 의해 산출되고, 그 하한은 0.3 이상이 바람직하고, 0.4 이상인 것이 바람직하다.
- [0279] 여기에서, 수소결합량은 수소결합하고 있는 NH의 피크의 최대 흡광도의 값(I_H)과 수소결합하고 있지 않은 NH의 피크의 최대 흡광도의 값(I_F)을 읽어내고, I_H/I_F+I_H의 식으로부터 산출할 수 있다.
- [0280] 이 중합체는 바람직하게는 트리아진환을 포함하는 구조이다.
- [0281] 또한 이 중합체와 가교제와의 조성물은 막 형성용 등의 조성물로서 유용하다.
- [0282] 가교제의 구체예로서는 상기의 가교제와 동일하다.
- [0283] 이 조성물은 금속 산화물을 사용하지 않고, 고굴절률이 요구되고 있는 렌즈용 부재나 액정 디스플레이, 유기 일렉트로루미네스스(EL) 디스플레이, 광반도체(LED)소자, 고체 촬상 소자, 유기 박막 태양전지, 색소 증감 태양전지, 유기 박막 트랜지스터(TFT) 등의 전자 디바이스를 제작할 때의 1부재로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0284] 특히 고굴절률이 요구되고 있는 고체 촬상 소자의 부재인, 포토다이오드 위의 충전막 및 평탄화막, 컬러 필터 전후의 평탄화막, 마이크로렌즈, 마이크로렌즈 위의 평탄화막 및 컨포멀막으로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0285] (실시예)
- [0286] 이하, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서 사용한 각 측정 장치는 이하와 같다.

- [0287] [$^1\text{H-NMR}$]
- [0288] 장치: Varian NMR System 400NB(400MHz)
- [0289] JEOL-ECA700(700MHz)
- [0290] 측정 용매: DMSO-d₆
- [0291] 기준 물질: 테트라메틸실란(TMS)(δ 0.0ppm)
- [0292] [GPC]
- [0293] 장치: 토소(주)제 HLC-8200 GPC
- [0294] 컬럼: Shodex KF-804L+KF-805L
- [0295] 컬럼 온도: 40℃
- [0296] 용매: 테트라히드로푸란(이하, THF)
- [0297] 검출기: UV(254nm)
- [0298] 검량선: 표준 폴리스티렌
- [0299] [자외선 가시 분광 광도계]
- [0300] 장치: (주)시마즈 세사쿠쇼제 SHIMADZU UV-3600
- [0301] [엘립소미터]
- [0302] 장치: 제이. 에이. 올람 재팬제 다입사각 분광 엘립소미터 VASE
- [0303] [시차열천칭(TG-DTA)]
- [0304] 장치: (주) 리가쿠제 TG-8120
- [0305] 승온속도: 10℃/분
- [0306] 측정온도: 25~750℃
- [0307] [전자현미경]
- [0308] 장치: 닛폰텐시(주)제 전자현미경 S-4800
- [0309] [실시예 1] 고분자 화합물 [3]의 합성



- [0310]
- [0311] 공기하에, 200mL 4구 플라스크에 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](9.29g, 0.027mol, Aldrich제)를 가하고, N,N-디메틸아세트아미드(이하, DMAc) 80mL에 용해하고, 오일 배스에서 100℃로 가열했다. 그 후, DMAc 20mL에 용해한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.69g, 0.02mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하고 중합을 개시했다.
- [0312] 5분 후, 아닐린(3.34g, 0.036mol)을 가하고, 10분간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 탄산칼륨(15g, 0.11mol)을 물 1,000mL에 용해한 수용액 중에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 50mL에 재용해시키고, 헥산 540mL와 에탄올 60mL에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 40℃, 6시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [3](이하, HB-TFA90으로 약칭함) 12.4g을 얻었다.
- [0313] HB-TFA90의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 1에 나타낸다. 얻어진 HB-TFA90은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFA90의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 9,200, 다분산

도 Mw/Mn은 2.33이었다.

[0314] [실시예 2]

[0315] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](8.37g, 0.024mol), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.69g, 0.02mol), 아닐린(5.64g, 0.06mol)을 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로 합성을 행하여, 분자량이 실시예 1과 상이한 고분자 화합물 [3](이하, HB-TFA56으로 약칭함) 11.5g을 얻었다. HB-TFA56의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 2에 나타낸다. 얻어진 HB-TFA56은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFA56의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 5,600, 다분산도 Mw/Mn은 2.67이었다.

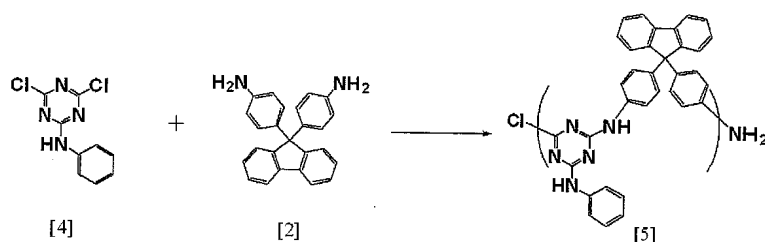
[0316] [실시예 3]

[0317] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](7.32g, 0.021mol), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.87g, 0.01mol), 아닐린(5.64g, 0.06mol)을 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로 합성을 행하여, 분자량이 실시예 1과 상이한 고분자 화합물 [3](이하, HB-TFA32로 약칭함) 10.9g을 얻었다. HB-TFA32의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 3에 나타낸다. HB-TFA32는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFA32의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 2.02이었다.

[0318] [실시예 4]

[0319] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](6.48g, 0.018mol), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](4.06g, 0.022mol), 아닐린(5.64g, 0.06mol)을 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로 합성을 행하여, 분자량이 실시예 1과 상이한 고분자 화합물 [3](이하, HB-TFA20으로 약칭함) 10.8g을 얻었다. HB-TFA20의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 4에 나타낸다. HB-TFA20은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFA20의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,000, 다분산도 Mw/Mn은 1.58이었다.

[0320] [실시예 5] 고분자 화합물 [5]의 합성



[0321]

[0322] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 대신, 4,6-디클로로-N-페닐-1,3,5-트리아진-2-아민 [4](6.48g, 0.018mol), 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](6.48g, 0.018mol), 아닐린(5.64g, 0.06mol)을 사용하여 합성을 행하고, 목적으로 하는 선상 고분자 화합물 [5](이하, L-TF39로 약칭함) 10.8g을 얻었다. L-TF39의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 5에 나타낸다. 얻어진 L-TF39는 식 (2)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. L-TF39의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,900, 다분산도 Mw/Mn은 1.78이었다.

[0323] <피막 형성용 조성물의 조제>

[0324] [실시예 6]

[0325] 공기하에, 10mL 가지 플라스크에, 실시예 1에서 얻어진 HB-TFA 901.0000g을 가하고, 용매로서 시클로헥산은 3.9950g을 가했다. 이어서, 상품명 메가팩 R-30(DIC(주)제)의 5질량% 시클로헥산은 용액 0.0100g을 가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 3시간 교반했다. 교반 후, 용질은 완전히 용해되고, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA90V로 약칭함)를 얻었다.

[0326] [실시예 7]

[0327] 실시예 2에서 얻어진 HB-TFA56을 사용한 이외는, 실시예 6과 동일하게 폴리머 바니시를 조제하고, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA56V로 약칭함)를 얻었다.

[0328] [실시예 8]

- [0329] 실시예 3에서 얻어진 HB-TFA32를 사용한 이외는, 실시예 6과 동일하게 폴리머 바니시를 조제하고, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA32V로 약칭함)를 얻었다.
- [0330] [실시예 9]
- [0331] 실시예 4에서 얻어진 HB-TFA20을 사용한 이외는, 실시예 6과 동일하게 폴리머 바니시를 조제하고, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA20V로 약칭함)를 얻었다.
- [0332] [실시예 10]
- [0333] 실시예 5에서 얻어진 L-TF39를 사용한 이외는, 실시예 6과 동일하게 폴리머 바니시를 조제하고, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, L-TF39V로 약칭함)를 얻었다.
- [0334] 실시예 6~10에서 얻은 폴리머 바니시는 완전히 용질이 용해되어, 균일한 바니시였다. 또한 23℃ 55RH%의 조건에서 1개월 방치해도, 용질이 석출되지는 않고, 보존안정성이 우수했다.
- [0335] <피막의 제작과 굴절률>
- [0336] [실시예 11]
- [0337] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, 피막(이하, HB-TFA90F1로 약칭함)을 얻었다.
- [0338] [실시예 12]
- [0339] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA90F2로 약칭함)을 얻었다.
- [0340] [실시예 13]
- [0341] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA90F3으로 약칭함)을 얻었다.
- [0342] [실시예 14]
- [0343] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA90F4로 약칭함)을 얻었다.
- [0344] [실시예 15]
- [0345] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, 피막(이하, HB-TFA56F1로 약칭함)을 얻었다.
- [0346] [실시예 16]
- [0347] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA56F2로 약칭함)을 얻었다.
- [0348] [실시예 17]
- [0349] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA56F3으로 약칭함)을 얻었다.
- [0350] [실시예 18]
- [0351] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA56F4로 약칭함)을 얻었다.

- [0352] [실시예 19]
- [0353] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, 피막(이하, HB-TFA32F1로 약칭함)을 얻었다.
- [0354] [실시예 20]
- [0355] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA32F2로 약칭함)을 얻었다.
- [0356] [실시예 21]
- [0357] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA32F3으로 약칭함)을 얻었다.
- [0358] [실시예 22]
- [0359] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA32F4로 약칭함)을 얻었다.
- [0360] [실시예 23]
- [0361] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, 피막(이하, HB-TFA20F1로 약칭함)을 얻었다.
- [0362] [실시예 24]
- [0363] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA20F2로 약칭함)을 얻었다.
- [0364] [실시예 25]
- [0365] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA20F3으로 약칭함)을 얻었다.
- [0366] [실시예 26]
- [0367] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TFA20F4로 약칭함)을 얻었다.
- [0368] [실시예 27]
- [0369] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, 피막(이하, L-TF39F1로 약칭함)을 얻었다.
- [0370] [실시예 28]
- [0371] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, L-TF39F2)을 얻었다.
- [0372] [실시예 29]
- [0373] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, L-TF39F3)을 얻었다.

[0374] [실시예 30]

[0375] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, L-TF39F4)을 얻었다.

[0376] 상기 실시예 11~30에서 제작한 각 피막에 대하여, 굴절률 및 막 두께를 측정했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	약칭	굴절률		막두께 [nm]
		550nm	633nm	
실시예 11	HB-TFA90F1	1.7250	1.7025	531.3
실시예 12	HB-TFA90F2	1.7287	1.7086	514.5
실시예 13	HB-TFA90F3	1.7302	1.7098	510.9
실시예 14	HB-TFA90F4	1.7310	1.7106	509.8
실시예 15	HB-TFA56F1	1.7240	1.7068	522.1
실시예 16	HB-TFA56F2	1.7300	1.7125	502.5
실시예 17	HB-TFA56F3	1.7302	1.7130	499.5
실시예 18	HB-TFA56F4	1.7301	1.7126	498.5
실시예 19	HB-TFA32F1	1.7277	1.7104	539.1
실시예 20	HB-TFA32F2	1.7335	1.7160	515.9
실시예 21	HB-TFA32F3	1.7330	1.7156	511.5
실시예 22	HB-TFA32F4	1.7310	1.7135	510.0
실시예 23	HB-TFA20F1	1.7313	1.7139	541.3
실시예 24	HB-TFA20F2	1.7377	1.7200	519.3
실시예 25	HB-TFA20F3	1.7353	1.7177	514.4
실시예 26	HB-TFA20F4	1.7398	1.7221	512.0
실시예 27	L-TF39F1	1.7322	1.7149	521.7
실시예 28	L-TF39F2	1.7354	1.7178	501.9
실시예 29	L-TF39F3	1.7321	1.7147	501.1
실시예 30	L-TF39F4	1.7305	1.7131	498.6

[0377]

[0378] 표 1의 결과로부터, 실시예 11에서의 HB-TFA90F1의 굴절률은 파장 550nm에서 1.7250, 파장 633nm에서 1.7025로, 폴리머 단계로서 대단히 고굴절률인 것을 알았다.

[0379] 또한, 실시예 11~14를 비교하면, 대기 중, 300℃에서 5분간의 소성 공정을 가해도, 굴절률이 저하되지 않아, 가열시의 굴절률의 안정성이 대단히 높은 것이 증명되었다. 또한 실시예 12와 실시예 14의 막 두께를 비교해도, 200℃부터 300℃까지의 공정 사이에 514.5nm부터 509.8nm밖에 막 두께의 변화가 없으므로, 체적 수축율이 극히 낮은 것을 알았다.

[0380] 실시예 15~18, 실시예 19~22, 실시예 23~26, 실시예 27~30에서도, 소성온도의 상승과 함께, 큰 굴절률의 저하는 확인되지 않고, 체적 수축율에 관해서도, 저체적 수축율인 것을 알았다.

[0381] 또한 폴리머의 분자량에 대한 굴절률의 변화는, 실시예 12, 실시예 16, 실시예 20 및 실시예 24를 비교하면, 굴절률은 파장 550nm에서 각각 1.7287, 1.7300, 1.7335, 1.7377로, 분자량이 낮은 폴리머가 높은 굴절률을 발현하는 경향인 것을 알았다.

[0382] 고분자 구조를 갖는 폴리머를 사용한 실시예 19와 직선 구조를 갖는 폴리머를 사용한 실시예 27을 비교하면, 굴절률은 파장 550nm에서 각각 1.7277, 1.7322로, 직선 구조를 갖는 폴리머가 높은 굴절률을 발현하는 경향인 것을 알았다.

[0383] <피막의 제작과 투과율>

[0384] [실시예 31]

[0385] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하여, HB-TFA90F1을 얻었다. HB-TFA90F1의 투과율을 측정한 결과를 도 6에 나타낸다.

[0386] [실시예 32]

- [0387] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA90F2를 얻었다. HB-TFA90F2의 투과율을 측정한 결과를 도 7에 나타낸다.
- [0388] [실시예 33]
- [0389] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA90F3를 얻었다. HB-TFA90F3의 투과율을 측정한 결과를 도 8에 나타낸다.
- [0390] [실시예 34]
- [0391] 실시예 6에서 얻어진 HB-TFA90V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA90F4를 얻었다. HB-TFA90F4의 투과율을 측정한 결과를 도 9에 나타낸다.
- [0392] [실시예 35]
- [0393] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, HB-TFA56F1을 얻었다. HB-TFA56F1의 투과율을 측정한 결과를 도 10에 나타낸다.
- [0394] [실시예 36]
- [0395] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA56F2를 얻었다. HB-TFA56F2의 투과율을 측정한 결과를 도 11에 나타낸다.
- [0396] [실시예 37]
- [0397] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA56F3를 얻었다. HB-TFA56F3의 투과율을 측정한 결과를 도 12에 나타낸다.
- [0398] [실시예 38]
- [0399] 실시예 7에서 얻어진 HB-TFA56V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA56F4를 얻었다. HB-TFA56F4의 투과율을 측정한 결과를 도 13에 나타낸다.
- [0400] [실시예 39]
- [0401] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, HB-TFA32F1을 얻었다. HB-TFA32F1의 투과율을 측정한 결과를 도 14에 나타낸다.
- [0402] [실시예 40]
- [0403] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA32F2를 얻었다. HB-TFA32F2의 투과율을 측정한 결과를 도 15에 나타낸다.
- [0404] [실시예 41]
- [0405] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA32F3를 얻었다. HB-TFA32F3의 투과율을 측정한 결과를 도 16에 나타낸다.
- [0406] [실시예 42]
- [0407] 실시예 8에서 얻어진 HB-TFA32V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA32F4를 얻었다. HB-TFA32F4

의 투과율을 측정한 결과를 도 17에 나타낸다.

[0408] [실시예 43]

[0409] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, HB-TFA20F1을 얻었다. HB-TFA20F1의 투과율을 측정한 결과를 도 18에 나타낸다.

[0410] [실시예 44]

[0411] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA20F2를 얻었다. HB-TFA20F2의 투과율을 측정한 결과를 도 19에 나타낸다.

[0412] [실시예 45]

[0413] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA20F3을 얻었다. HB-TFA20F3의 투과율을 측정한 결과를 도 20에 나타낸다.

[0414] [실시예 46]

[0415] 실시예 9에서 얻어진 HB-TFA20V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, HB-TFA20F4를 얻었다. HB-TFA20F4의 투과율을 측정한 결과를 도 21에 나타낸다.

[0416] [실시예 47]

[0417] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, L-TF39F1을 얻었다. L-TF39F1의 투과율을 측정한 결과를 도 22에 나타낸다.

[0418] [실시예 48]

[0419] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 200℃에서 5분간 소성하여, L-TF39F2를 얻었다. L-TF39F2의 투과율을 측정한 결과를 도 23에 나타낸다.

[0420] [실시예 49]

[0421] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 250℃에서 5분간 소성하여, L-TF39F3을 얻었다. L-TF39F3의 투과율을 측정한 결과를 도 24에 나타낸다.

[0422] [실시예 50]

[0423] 실시예 10에서 얻어진 L-TF39V를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서, 300℃에서 5분간 소성하여, L-TF39F4를 얻었다. L-TF39F4의 투과율을 측정한 결과를 도 25에 나타낸다.

[0424] 실시예 31~34, 실시예 35~38, 실시예 39~42, 실시예 43~46, 및 실시예 47~50에서 얻어진 피막에 대하여, 가시광 영역인 400~800nm의 투과율을 비교하면, 투과율은 소성온도의 상승과 함께 저하되지 않고, 90% 이상을 유지하고 있는 것을 알았다. 또한 굴절률이 높기 때문에, 투과율은 현저하고 있지만, 이들 투과율의 평균 투과율을 취하면, 95% 이상이 되어 극히 양호한 투명성을 발현하고 있는 것을 알 수 있다.

[0425] <내광성 시험>

[0426] 내광성 시험에 있어서의 광 조사는 재단법인 일본 웨더링 테스트 센터에서 행하고 조도가 38.7W/m²의 크세논 아크 램프를 광원으로 했다.

[0427] [실시예 51]

[0428] 실시예 14에서 제작한 HB-TFA90F4에 상기의 광원을 사용하여, 12.5시간, 광 조사 했다. 이 광 조사는 100만Lux

상당의 광 조사량으로 환산된다. 100만Lux란 옥외 폭로 1년간에 상당하는 것이 일반적으로 알려져 있다.

100만Lux 조사 후의 피막(이하, HB-TFA90F4I로 약칭함)의 굴절률 및 막 두께를 측정한 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	약칭	굴절률		막두께 [nm]
		550nm	633nm	
실시예 14	HB-TFA90F4	1.7310	1.7106	509.8
실시예 51	HB-TFA90F4I	1.7267	1.7068	508.8

표 2에 표시되는 바와 같이, HB-TFA90F4는 100만Lux의 광 조사에서 550nm 및 633nm의 굴절률이 약간 저하되지만, 막 두께는 1nm 정도 수축했을뿐으로, 양호한 내광성을 가지고 있는 것을 알았다.

[실시예 52]

실시예 34에서 제작한 HB-TFA90F4에 대하여, 실시예 51과 동일한 광 조사를 행하고, 투과율을 측정했다. 그 결과를 도 26에 나타낸다.

도 26에 도시되는 바와 같이, HB-TFA90F4는 100만Lux의 광 조사에서, 가시광 영역의 투과율에 변화가 없는 것을 알았다.

실시예 51 및 실시예 52의 결과를 종합하면, HB-TFA90F4는 100만Lux의 광 조사에 대하여, 굴절률, 투과율, 막 두께의 변화가 거의 없고, 양호한 내광성을 가지고 있는 것이 증명되었다.

<내열성 시험>

[실시예 53] HB-TFA90의 5% 중량 감소 측정

실시예 1에서 얻어진 고분자 화합물 [3] 3.57mg을 백금 팬에 놓고, TG-DTA에 의해 승온속도 15℃/min으로 측정을 행했다. 그 결과를 도 27에 나타낸다. 5% 중량 감소는 498℃였다. 또한 DSC 측정에 의해 유리전이 온도를 측정한 바, 289℃에 전이점이 관측되었다.

[실시예 54] HB-TFA56의 5% 중량 감소 측정

실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 2에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 476℃였다. 그 결과를 도 28에 나타낸다.

[실시예 55] HB-TFA32의 5% 중량 감소 측정

실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 3에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 466℃였다. 그 결과를 도 29에 나타낸다.

[실시예 56] HB-TFA20의 5% 중량 감소 측정

실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 4에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 465℃였다. 그 결과를 도 30에 나타낸다.

[실시예 57] L-TF39의 5% 중량 감소 측정

실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 5에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 465℃였다. 그 결과를 도 31에 나타낸다.

<충전성 시험>

<충전성 시험용 조성물의 조제>

[실시예 58]

공기하에, 10mL 가지 플라스크에 실시예 4에서 얻어진 HB-TFA 202.0000g을 가하고, 용매로서 시클로헥산은 8.0000g을 가하고, 웨이브 로터를 사용하여 실온에서 완전히 용해시켜, HB-TFA20의 20질량% 시클로헥산은 용액

을 조제했다. 이어서, 이 20질량% 시클로헥사는 용액 1.0000g에, 시클로헥사는 0.7220g을 가하고, 그 후, 가교제로서 에폭시기를 함유하는 화합물인 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)의 10질량% 시클로헥사는 용액 0.1500g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 7.5질량부) 가했다. 또한, 밀착촉진제로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(신에츠카가쿠고교(주)제)의 2질량% 시클로헥사는 용액 0.1000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 1질량부) 가하고, 계면활성제로서 상품명 메가팍 R-30(DIC(주)제)의 0.1질량% 시클로헥사는 용액 0.2000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.1질량부) 가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 3시간 교반했다. 교반 후, 용질은 완전히 용해되어, 무색 박향색 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA20SV1로 약칭함)를 얻었다.

[0451] [실시예 59]

[0452] 공기하에, 10mL 가지 플라스크에 실시예 4에서 얻어진 HB-TFA 202.0000g을 가하고, 용매로서 시클로헥사는 8.0000g을 가하고, 웨이브 로터를 사용하여 실온에서 완전히 용해시켜, HB-TFA20의 20질량% 시클로헥사는 용액을 조제했다. 이어서, 이 20질량% 시클로헥사는 용액 1.0000g에 시클로헥사는 0.7220g을 가하고, 그 후, 가교제로서 블록화 이소시아네이트를 함유하는 화합물인 VESTAGON B 1065(대구사 AG제)의 10질량% 시클로헥사는 용액 0.1000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 5질량부) 가했다. 또한, 밀착촉진제로서 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란(신에츠카가쿠고교(주)제)의 2질량% 시클로헥사는 용액 0.1000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 1질량부) 가하고, 계면활성제로서 상품명 메가팍 R-30(DIC(주)제)의 0.1질량% 시클로헥사는 용액 0.2000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.1질량부) 가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 3시간 교반했다. 교반 후, 용질은 완전히 용해되어, 무색 박향색 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TFA20SV2로 약칭함)를 얻었다.

[0453] [실시예 60]

[0454] 실시예 9에서 조제한 HB-TFA20V를 사용하여, 충전성 시험을 행했다. 충전성 시험에 사용한 구조물 기판은 재질이 실리콘이며, 깊이가 1.6 μ m, Via 직경이 400nm이다.

[0455] HB-TFA20V를 구조물 기판에 500nm 목표로 스핀코팅법으로 제막하고, 핫플레이트를 사용하여 150℃에서 2분간, 이어서, 300℃에서 5분간의 소성을 행했다.

[0456] 소성 후의 제막된 구조물 기판은 다이아몬드 펜을 사용하여 기판의 끝에 상처를 낸 후, 기판을 벽개하여, SEM 관찰을 행했다. 관찰한 화상을 도 32에 나타낸다.

[0457] 도 32에 도시되는 바와 같이, HB-TFA20V는 크랙이 발생했지만, Via의 바닥부까지 재료가 도달했으므로, 충전 재료로서 사용할 수 있는 가능성이 시사되었다.

[0458] [실시예 61]

[0459] 실시예 58에서 얻어진 HB-TFA20SV1을 사용한 이외는 실시예 60과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 관찰한 화상을 도 33에 나타낸다.

[0460] [실시예 62]

[0461] 실시예 59에서 얻어진 HB-TFA20SV2를 사용한 이외는 실시예 61과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 관찰한 화상을 도 34에 나타낸다.

[0462] 도 32, 도 33 및 도 34를 비교하면, 가교제 및 밀착촉진제를 첨가한 쪽이 충전성이 향상되고 있는 것을 알 수 있다. 이 현상은 가교제를 첨가함으로써 폴리머 말단의 NH₂와, 에폭시 또는 블록 이소시아네이트가 가교함으로써 고분자량체로 되어 크랙 내성이 향상되는 것, 밀착촉진제를 첨가함으로써 사이드 슬릿이 경감하는 것을 시사하고 있다고 생각된다.

[0463] 이와 같이, 가교제 및 밀착촉진제를 선택함으로써, 가교 온도나 리플로우 온도를 컨트롤할 수 있고, 표면에너지의 컨트롤을 할 수 있으므로, 여러 표면을 가진 충전 기재에 대하여, 최적의 충전 재료를 선택할 수 있다.

[0464] 이들 충전 재료는 특히 고체 활상 소자의 포토다이오드 위의 평탄화재(주입재)로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0465] 본 발명의 고분자 폴리머를 포토다이오드 위의 평탄화재로 하는 경우, 굴절률이 1.7 이상으로 높으므로, 광 도파로의 원리로 포토 다이오드까지 광을 유도할 수 있기 때문에, 현행의 Via 직경을 보다 작게 설정하는 것이 가

능하게 되어, 섬세한 고체 활상 소자를 제작하는 것이 가능하게 된다.

[0466] [실시예 63]

[0467] 실시예 58에서 얻어진 HB-TFA20SV1을 사용한 이외는, 실시예 14와 동일하게, 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TF20SVF1)을 얻었다.

[0468] HB-TF20SVF1의 굴절률 및 막 두께를 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7312, 633nm에서의 굴절률은 1.7120, 막 두께는 510.5nm가 되었다.

[0469] [실시예 64]

[0470] 실시예 59에서 얻어진 HB-TFA20SV2를 사용한 이외는, 실시예 14와 동일하게, 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 150℃의 핫플레이트에서 2분간의 소성을 행하고, 이어서 300℃에서 5분간 소성하여, 피막(이하, HB-TF20SVF2)을 얻었다. HB-TF20SVF2의 굴절률 및 막 두께를 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7443, 633nm에서의 굴절률은 1.7242, 막 두께는 510.5nm가 되었다.

[0471] 실시예 63, 64와 실시예 26을 비교하면, 가교제 및 밀착촉진제를 첨가해도 굴절률의 현저한 저하는 확인할 수 없었다. 일반적으로, 가교제 및 밀착촉진제는 저굴절률의 재료이므로, 본 실시예의 첨가제의 첨가 범위에서는 고분지 폴리머가 갖고 있는 굴절률을 저하시키지 않고, 고굴절률 재료로서 사용할 수 있는 것이 증명되었다.

[0472] 또한, 실시예 64에서는, 가교제 및 밀착촉진제를 첨가한 경우, 첨가하지 않는 경우보다도 굴절률이 향상되는 것을 알았다. 이 현상은, 고분지 폴리머 말단의 아미노기와 가교제의 반응성 기가 가교하여 고분자량체로 되어, 첨가제가 저굴절률화시키는 성분으로서 작용하지 않고, 굴절률을 유지, 또는 향상시키는 성분으로서 작용하는 것이 시사되었다.

[0473] [실시예 65]

[0474] 실시예 1에서 얻어진 HB-TFA90을 사용하여 경화막을 제작했다. 다작용 아크릴레이트로서 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트(0.15g, 신나카무라카가쿠고교(주)제), HB-TFA90(0.15g), 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온(9.0mg, 제품명 이르가큐어 907, 치바·저팬(주)제)을 가하고, 시클로헥사논(2.7g)에 용해시켰다. 그 조제한 용액을 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초, 1,000rpm으로 30초 스핀코팅 하고, 120℃로 20분 가열하여 용매를 제거했다. 그 후, UV 램프에 의해 광 조사(100W 고압 수은램프(센 톡슈코젠(주), HL-100, 조사 시간: 20분, 광원으로부터의 거리: 5cm, 실온에서 실시))를 행하고, 160℃에서 5분 소성하여, HB-TFA90을 혼합한 경화막을 얻었다.

[0475] 얻어진 경화막의 굴절률을 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7162이었다. 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 35에 나타낸다.

[0476] [실시예 66]

[0477] 트리시클로데칸디메탄올디아크릴레이트(0.09g), HB-TFA90(0.21g)을 사용한 이외는, 실시예 65와 동일하게 하여 경화막을 제작했다.

[0478] 얻어진 경화막의 굴절률을 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7336이었다.

[0479] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 36에 나타낸다.

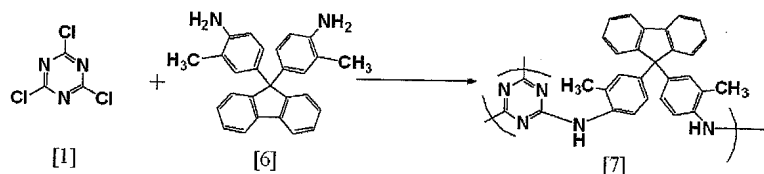
[0480] 실시예 65, 66과, 실시예 11을 비교하면, 저굴절률인 다작용 아크릴레이트계 모노머에 첨가한 경우에도, HB-TFA90 단막에 가까운, 높은 굴절률을 나타내는 것을 알았다. 일반적으로 다작용 아크릴레이트계 모노머와의 조성물은 굴절률을 저하시키는 경향이 있지만, 본 발명에서는, 현저한 굴절률의 저하를 초래하지 않는 고굴절률 재료로서 사용할 수 있는 것이 증명되었다.

[0481] [실시예 67] 굴절률 및 투과율 측정

[0482] 실시예 1에서 얻어진 HB-TFA 900.5g을 시클로헥사논 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 500rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 5분간 소성하고, 용매를 제거하여 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7428이었다.

[0483] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 37에 나타낸다.

[0484] [실시예 68] 고분자 화합물 [7]의 합성



[0485]

[0486] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 9,9-비스(4-아미노-3-메틸페닐)플루오렌 [6](7.52g, 0.02mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](2.74g, 0.015mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(4.29g, 0.045mol)을 가하여 처리하여, 목적의 고분자 화합물 [7](이하, HB-TFmA로 약칭함) 8.80g을 얻었다. HB-TFmA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 도 38에 나타낸다. 얻어진 HB-TFmA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFmA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,800, 다분산도 Mw/Mn은 2.09이었다. 또한, 본 실시예에서의 GPC 측정조건은 이하와 같다.

[0487] [GPC]

[0488] 장치: 토소(주)제 HLC-8200 GPC

[0489] 컬럼: Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ

[0490] 컬럼 온도: 40℃

[0491] 용매: N,N-디메틸포름아미드(이하, DMF)

[0492] 검출기: UV(254nm)

[0493] 검량선: 표준 폴리스티렌

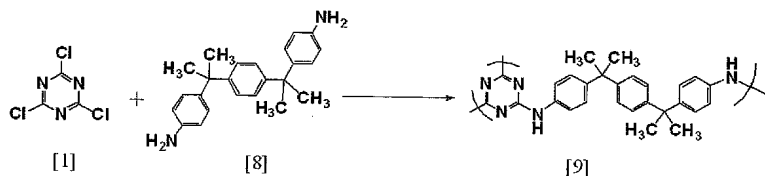
[0494] [실시예 69] 굴절률 측정

[0495] 실시예 68에서 얻어진 HB-TFmA 1.0g을, N-메틸피롤리돈 9.0g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 800rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7105이었다.

[0496] [실시예 70] HB-TFmA의 5% 중량 감소 측정

[0497] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 68에서 얻어진 고분자 화합물 [7]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 489℃였다. 그 결과를 도 39에 나타낸다.

[0498] [실시예 71] 고분자 화합물 [9]의 합성



[0499]

[0500] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 α, α' -비스(4-아미노페닐)-1,4-디이소프로필벤젠 [8](4.59g, 0.013mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](1.84g, 0.010mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(2.82g, 0.03mol)을 가하여 처리하여, 목적의 고분자 화합물 [9](이하, HB-TBA로 약칭함) 5.73g을 얻었다. 얻어진 HB-TBA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TBA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 15,900, 다분산도 Mw/Mn은 5.62이었다.

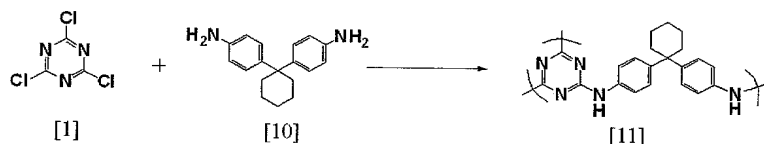
[0501] [실시예 72] 굴절률 측정

[0502] 실시예 71에서 얻어진 HB-TBA 1.0g을, 시클로헥산은 9.0g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 800rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 5분간 가열하고, 용매를 제거하여 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하 바, 550nm에서의 굴절률은 1.6724이었다.

[0503] [실시예 73] HB-TBA의 5% 중량 감소 측정

[0504] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 71에서 얻어진 고분자 화합물 [9]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 469℃였다. 그 결과를 도 40에 나타낸다.

[0505] [실시예 74] 고분자 화합물 [11]의 합성



[0506]

[0507] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 1,1-비스(4-아미노페닐)시클로헥산 [10](3.57g, 0.013mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](1.85g, 0.010mol, 도쿄카세고교(주)제)와 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(2.82g, 0.03mol)을 가해 처리하여, 목적의 고분자 화합물 [11](이하, HB-TCA로 약칭함) 4.92g을 얻었다. HB-TCA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도 41에 나타낸다. 얻어진 HB-TCA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TCA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,100, 다분산도 Mw/Mn은 2.28이었다.

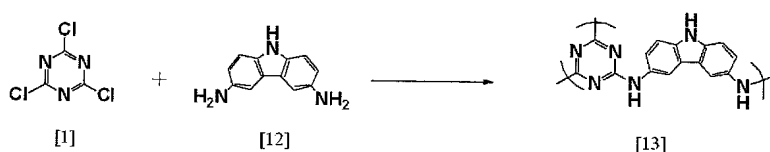
[0508] [실시예 75] 굴절률 측정

[0509] 실시예 74에서 얻어진 HB-TCA 1.0g을, 시클로헥산은 9.0g에 용해하고, 갈색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 800rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 5분간 가열하고, 용매를 제거하여 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7047이었다.

[0510] [실시예 76] HB-TCA의 5% 중량 감소 측정

[0511] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 74에서 얻어진 고분자 화합물 [11]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 469℃였다. 그 결과를 도 42에 나타낸다.

[0512] [실시예 77] 고분자 화합물 [13]의 합성



[0513]

[0514] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에, 3,6-디아미노카르바졸 [12](0.52g, 0.0025mol, 도쿄카세고교(주)제)를 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](0.56g, 0.003mol, 도쿄카세고교(주)제)와 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(0.87g, 0.009mol)을 가해 처리했다. 재용해를 DMF(13mL)에 의해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [13](이하, HB-TCzA로 약칭함) 0.87g을 얻었다. 얻어진 HB-TCzA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도 43에 나타낸다. 얻어진 HB-TCzA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다.

[0515] HB-TCzA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 2.59이었다. 또한, GPC 측정은 실시예 68의 조건으로 행했다.

[0516] [실시예 78] 굴절률 및 투과율 측정

[0517] 실시예 77에서 얻어진 HB-TCzA 0.1g을 N-메틸피롤리돈 0.9g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진

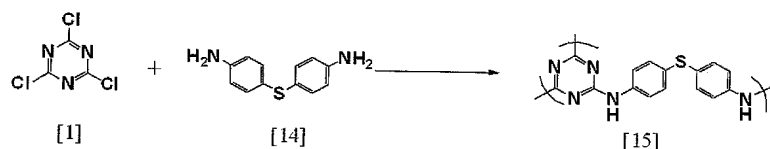
폴리머 바니시를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 1,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분간, 250℃에서 5분간 소성하고, 용매를 제거하여 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.8008이었다.

[0518] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 44에 나타낸다.

[0519] [실시예 79] HB-TCzA의 5% 중량 감소 측정

[0520] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 77에서 얻어진 고분자 화합물 [13]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 454℃였다. 그 결과를 도 45에 나타낸다.

[0521] [실시예 80] 고분자 화합물 [15]의 합성



[0522]

[0523] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 비스(4-아미노페닐)설피드 [14](11.83g, 0.06mol, 도쿄카세고교(주)제)를 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](0.56g, 0.05mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(14.1g, 0.15mol)을 가해 처리하여, 목적의 고분자 화합물 [15](이하, HB-TTA로 약칭함) 16.85g을 얻었다. HB-TTA의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 46에 나타낸다. 얻어진 HB-TTA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TTA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,100, 다분산도 Mw/Mn은 2.30이었다.

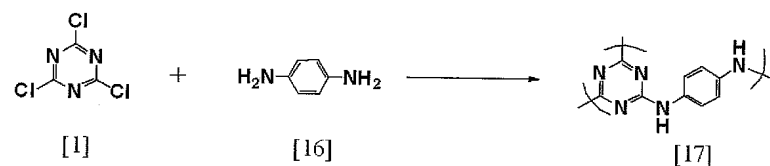
[0524] [실시예 81] 굴절률 및 투과율 측정

[0525] 실시예 80에서 얻어진 HB-TTA 1.0g을 N-메틸피롤리돈 9.0g에 용해하고, 자색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 1,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분간, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.8008이었다. 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 47에 나타낸다.

[0526] [실시예 82] HB-TTA의 5% 중량 감소 측정

[0527] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 80에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 452℃였다. 그 결과를 도 48에 나타낸다.

[0528] [실시예 83] 고분자 화합물 [17]의 합성



[0529]

[0530] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 벤젠-1,4-디아민 [16](2.70g, 0.024mol, 도쿄카세고교(주)제)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.70g, 0.02mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(8.46g, 0.09mol)을 가해 처리했다. 재용해를 DMF(40mL)에 의해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [17](이하, HB-TDA로 약칭함) 0.87g을 얻었다. HB-TDA의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 49에 나타낸다. 얻어진 HB-TDA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TDA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 14,900, 다분산도 Mw/Mn은 7.34이었다. 또한, GPC 측정은 실시예 68의 조건으로 행했다.

[0531] [실시예 84] 굴절률 및 투과율 측정

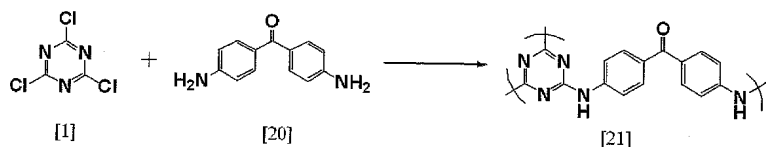
[0532] 실시예 83에서 얻어진 HB-TDA 1.0g을 N-메틸피롤리돈 9.0g에 용해하고, 박갈색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 100rpm으로 5초간, 1,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분간, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면,

바, 550nm에서의 굴절률은 1.8010이었다. 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 50에 나타낸다.

[0533] [실시예 85] HB-TDA의 5% 중량 감소 측정

[0534] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 83에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 452℃였다. 그 결과를 도 51에 나타낸다.

[0535] [실시예 86] 고분자 화합물 [21]의 합성



[0536]

[0537] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 4,4'-디아미노벤조페논 [20](0.75g, 0.0034mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](0.58g, 0.003mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(0.87g, 0.009mol, 준세이카가쿠(주)제)을 가해 처리하여, 목적의 고분자 화합물 [21](이하, HB-TBpA로 약칭함) 1.05g을 얻었다. HB-TBpA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 52에 나타낸다. 얻어진 HB-TBpA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TBpA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 2.15이었다.

[0538] [실시예 87] 굴절률 및 투과율 측정

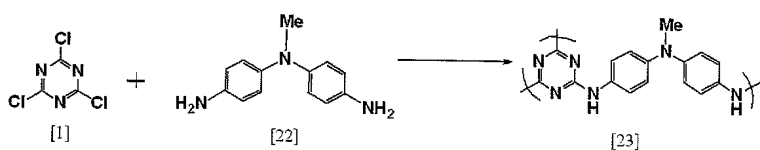
[0539] 실시예 86에서 얻어진 HB-TBpA 0.3g을 N-메틸피롤리돈 2.7g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분간, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하 바, 550nm에서의 굴절률은 1.8929이었다.

[0540] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 53에 나타낸다.

[0541] [실시예 88] HB-TBpA의 5% 중량 감소 측정

[0542] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 86에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 453℃였다. 그 결과를 도 54에 나타낸다.

[0543] [실시예 89] 고분자 화합물 [23]의 합성



[0544]

[0545] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 4,4'-디아미노-N-메틸디페닐아민 [22](3.56g, 0.013mol, Macromolecules(2003), 36(9), 3115-3127에 기재된 방법에 준하여 제조)를 사용하여, 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](1.84g, 0.010mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한, 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(2.80g, 0.03mol, 준세이카가쿠(주)제)을 가해 처리했다. 재용해를 DMF(100mL)에 의 해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [23](이하, HB-TDMA로 약칭함) 1.77g을 얻었다. HB-TDMA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 측정결과를 도 55에 나타낸다. 얻어진 HB-TDMA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TDMA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 7,800, 다분산도 Mw/Mn은 4.49이었다. 또한, GPC 측정은 실시예 68의 조건으로 행했다.

[0546] [실시예 90] 굴절률 및 투과율 측정

[0547] 실시예 89에서 얻어진 HB-TDMA 0.3g을 N-메틸피롤리돈 2.7g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하

바, 550nm에서의 굴절률은 1.8034이었다.

[0548] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 56에 나타낸다.

[0549] [실시예 91] HB-TDMA의 5% 중량 감소 측정

[0550] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 89에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 462℃였다. 그 결과를 도 57에 나타낸다.

[0551] [실시예 92] 저온 장입법에 의한 고분자 화합물 [3]의 합성

[0552] 질소분위기하, 50mL 4구 플라스크에 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 [2](3.35g, 0.0096mol, Aldrich제)를 가하고, DMAc 23g에 용해하고, -10℃로 냉각했다. 그 후, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](1.48g, 0.008mol, 도쿄카세고교(주)제)을 온도가 0℃ 이상으로 되지 않도록 조금씩 가하고, 그 후 30분간 교반했다. 이 반응용액을, 미리 100mL 4구 플라스크에 DMAc 23g을 가하고, 오일 배스에서 85℃로 가열되어 있는 조에, 트랜스퍼 튜브를 사용하여, 10분간 걸쳐서 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다.

[0553] 그 후, 아닐린(1.46g, 0.024mol)을 가하고, 1시간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(15g, 0.024mol)을 이온교환수 181g과 메탄올 42g의 혼합 용액에 용해한 용액 중에 재침전시켰다. 침전 물을 여과하고, THF 43g에 재용해시키고, 이온교환수 215g 중에서 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 8시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [3](이하, HB-TFA110으로 약칭함) 4.43g을 얻었다.

[0554] HB-TFA110의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 58에 나타낸다. 얻어진 HB-TFA110은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TFA110의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 11,000, 다분산도 Mw/Mn은 3.30이었다.

[0555] [실시예 93] 굴절률 및 투과율 측정

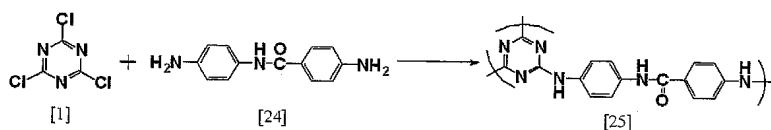
[0556] 실시예 92에서 얻어진 HB-TFA 1101.0g을 시클로헥사논 9.0g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500rpm으로 5초간, 3,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분간, 250℃에서 5분간 소성하여 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정할 바, 550nm에서의 굴절률은 1.738이었다.

[0557] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 59에 나타낸다.

[0558] [실시예 94] HB-TFA110의 5% 중량 감소 측정

[0559] 실시예 92에서 얻어진 HB-TFA 1103.47mg을 백금 팬에 놓고, TG-DTA에 의해 승온속도 15℃/min으로 측정을 행했다. 5% 중량 감소는 496℃였다. 그 결과를 도 60에 나타낸다.

[0560] [실시예 95] 고분자 화합물 [25]의 합성



[0561]

[0562] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 [24](4.18g, 0.0184mol, 도쿄카세고교(주)제)를 사용하고, 이것을 실시예 1과 동일한 수법으로 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](2.67g, 0.014mol, 도쿄카세고교(주)제)과 반응시키고, 또한 실시예 1과 동일하게 하여 아닐린(4.00g, 0.0425mol)을 가해 처리했다. 재용해를 DMF(80mL)를 사용하여 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [25](이하, HB-TAMA1로 약칭함) 6.30g을 얻었다.

[0563] 얻어진 HB-TAMA1의 ¹H-NMR 스펙트럼을 도 61에 나타낸다. 얻어진 HB-TAMA1은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TAMA1의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 149,000, 다분산도 Mw/Mn은 44.0이었다. 또한, GPC 측정은 실시예 68의 조건으로 행했다.

[0564] [실시예 96] 굴절률 및 투과율 측정

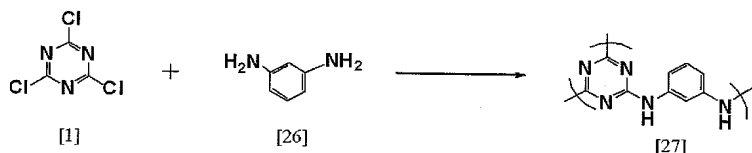
[0565] 실시예 95에서 얻어진 HB-TAMA 11.0g을 9.0g의 N-메틸피롤리돈에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초, 2,000rpm으로 30초 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분, 250℃에서 5분 소성하여 용매를 제거하고 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정 한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.9387이었다.

[0566] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 62에 나타낸다.

[0567] [실시예 97] HB-TAMA1의 5% 중량 감소 측정

[0568] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 95에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 416℃였다. 그 결과를 도 63에 나타낸다.

[0569] [실시예 98] 고분자 화합물 [27]의 합성



[0570]

[0571] 공기하에, 1,000mL 4구 플라스크에 m-페닐렌디아민 [26](12.17g, 0.12mol, Aldrich사제)을 가하고, DMAc 121mL에 용해하고, 오일 배스에서 100℃로 가열했다. 그 후, DMAc 261.5mL에 용해한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](26.15g, 0.14mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하여 중합을 개시했다.

[0572] 50분 후, 아닐린(30.6g, 0.3mol, 준세이카가쿠(주)제)을 가하고, 1시간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(30.4g)을 물 1,600mL 및 메탄올 520mL에 용해한 혼합 용액 중에 채침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 400mL, DMF 15mL에 재용해시키고, 이온교환수 2100mL에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 6시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA12로 약칭함) 19.94g을 얻었다.

[0573] HB-TmDA12의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 64에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA12는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA12의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 1,200, 다분산도 Mw/Mn은 1.23이었다.

[0574] [실시예 99] 굴절률 및 투과율 측정

[0575] 실시예 98에서 얻어진 HB-TmDA 121.0g을 프로필렌글리콜모노메틸에테르 9.0g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분간, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정 한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7752이었다.

[0576] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 65에 나타낸다.

[0577] [실시예 100] HB-TmDA12의 5% 중량 감소 측정

[0578] 실시예 98에서 얻어진 고분자 화합물 [27] 3.57mg을 백금 팬에 놓고, TG-DTA에 의해 승온속도 15℃/min으로 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 434℃였다. 그 결과를 도 66에 나타낸다.

[0579] [실시예 101] 상이한 분자량의 고분자 화합물 [27]의 합성

[0580] 실시예 98과 동일한 수법으로, m-페닐렌디아민 [26](28.94g, 0.27mol, Aldrich사제), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](36.91g, 0.20mol, 도쿄카세고교(주)제), 아닐린(56.53g, 0.6mol, 준세이카가쿠(주)제)을 사용하여 합성을 행하여, 목적의 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA45로 약칭함) 49.78g을 얻었다. HB-TmDA45의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 67에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA45는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA45의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 4,600, 다분산도 Mw/Mn은 2.37이었다.

[0581] [실시예 102] 굴절률 및 투과율 측정

[0582] 실시예 101에서 얻어진 HB-TmDA 451.0g을 시클로헥산 9.0g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진

폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 2분간, 250℃에서 5분간 소성하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.8030이었다.

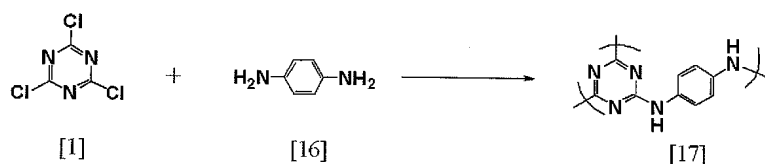
[0583] 또한 얻어진 피막의 400~800nm의 투과율 측정을 행했다. 결과를 도 68에 나타낸다.

[0584] [실시에 103] HB-TmDA45의 5% 중량 감소 측정

[0585] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 101에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 453℃였다. 그 결과를 도 69에 나타낸다.

[0586] 이상과 같이, 식 [27]로 표시되는 고분자 화합물은 폴리머 단체로서 대단히 고굴절률인 것을 알 수 있다.

[0587] [실시에 104]



[0588]

[0589] 실시예 98과 동일한 수법으로, p-페닐렌디아민 [16](7.49g, 0.069mol, Aldrich제), 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](18.54g, 0.1mol, 도쿄카세고교(주)제), 아닐린(28.30g, 0.3mol, 준세이카가쿠(주)제)을 사용하여 합성을 행했다. 재용해를 DMF(260mL)에 의해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [17](이하, HB-TpDA23으로 약칭함) 49.78g을 얻었다. HB-TpDA23의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 70에 나타낸다. HB-TpDA23의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,300, 다분산도 Mw/Mn은 1.75이었다. 또한, GPC 측정은 하기의 조건으로 행했다.

[0590] [GPC]

[0591] 장치: 토소(주)제 HLC-8200 GPC

[0592] 컬럼: Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ

[0593] 컬럼 온도: 40℃

[0594] 용매: DMF

[0595] 검출기: UV(254nm)

[0596] 검량선: 표준 폴리스티렌

[0597] 상기 실시예 98 및 실시예 104에서 얻어진 고분자 화합물에 대하여, 표 3에 나타내는 각 용매에 대한 용해성을 검토하고, 이하의 기준으로 평가했다. 또한, 용액은 10질량% 고분자 화합물이 되도록 조제하고, 용해성은 25℃에서 1시간 후에 육안으로 확인했다.

[0598] ○: 투명한 용액으로 되고, 양호하게 용해

[0599] ×: 침전물이 있고, 불용

표 3

	실시예98	실시예104
테트라히드로푸란	○	×
N-메틸피롤리돈	○	○
N, N-디메틸포름아미드	○	○
N, N-디메틸아세트아미드	○	○
디메틸술폰	○	○
톨루엔	×	×
시클로헥사논	○	×
프로필렌글리콜모노메틸에테르	○	×
프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트	○	×
프로필렌글리콜모노메틸에테르	○	×
에틸락테이트	○	×

[0600]

[0601]

표 3에 표시되는 바와 같이, m-페닐렌디아민을 사용한 고분자 화합물은 p-페닐렌디아민을 사용한 고분자 화합물에 비해, 유기 용매에 대한 용해성이 양호하고, 특히, 전자 디바이스 분야에서 범용되고 있는, 시클로헥사논, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등에도 잘 녹는 것을 알 수 있다.

[0602]

<피막 형성용 조성물의 조제>

[0603]

[실시예 105]

[0604]

공기하, 10mL 가지 플라스크에 실시예 101에서 얻어진 HB-TmDA 452.0000g을 가하고, 용매로서 시클로헥사논 8.0000g을 가하고, 웨이브 로터를 사용하여 실온에서 완전히 용해시켜, HB-TmDA45의 20질량% 시클로헥사논 용액을 조제했다. 이어서, 이 20질량% 시클로헥사논 용액 1.0000g에 시클로헥사논 0.9420g을 가하고, 그 후, 가교제로서 에폭시기를 함유하는 화합물인 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)의 10질량% 시클로헥사논 용액 0.2000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 10.0질량부)을 가했다. 또한, 밀착촉진제로서 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(신에츠카가쿠고교(주)제)의 5질량% 시클로헥사논 용액 0.0400g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 1질량부)을 가하고, 계면활성제로서 상품명 메가팍 R-30(DIC(주)제)의 0.5질량% 시클로헥사논 용액 0.0400g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.1질량부)을 가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 3시간 교반했다. 교반 후, 용질은 완전히 용해되어, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 10질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA45SV1로 약칭함)를 얻었다.

[0605]

<피막의 제작과 투과율 측정>

[0606]

[실시예 106]

[0607]

실시예 105에서 얻어진 HB-TmDA45SV1을 석영 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TmDA45F1을 얻었다. HB-TmDA45F1의 투과율을 측정한 결과를 도 71에 나타낸다.

[0608]

도 71에 도시되는 바와 같이, HB-TmDA45F1은 대기하에서 300℃라고 하는 고온 소성에도 불구하고, 투과율이 양호했다. 구체적으로는, 400~800nm의 가시광 영역에서, 그 평균 투과율은 95% 이상을 나타내, 대단히 투명성이 높은 막인 것을 알았다.

[0609]

<피막의 제작과 굴절률>

[0610]

[실시예 107]

[0611]

실시예 105에서 얻어진 HB-TmDA45SV1을 사용하여, 실시예 106과 동일하게, 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 500nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 피막(이하, HB-TmDA45F2)을 얻었다.

- [0612] HB-TmDA45F2의 굴절률 및 막 두께를 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7604, 633nm에서의 굴절률은 1.7389, 막 두께는 508.2nm이었다.
- [0613] 이와 같이, 가교제 또는 밀착촉진제를 가한 조성물에서도, 굴절률은 550nm에서 1.75를 초과하는 대단히 높은 굴절률을 가지고 있는 것을 알았다.
- [0614] <용제 내성>
- [0615] [실시예 108]
- [0616] 실시예 107에서 얻어진 HB-TmDA45F2의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TmDA45F2의 본소성 후의 막 두께는 508.2nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TmDA45F2를 각각 독립하여, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 시클로헥사논, 아세톤, 락트산에틸에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0617] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 프로필렌글리콜모노메틸에테르에서는 97.5%, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트에서는 99.9%, 시클로헥사논에서는 99.7%, 아세톤에서는 99.6%, 락트산에틸에서는 99.3%가 되어, 각종 유기 용제에 대하여 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0618] 또한, 용제 내성 시험이란 본소성 후의 피막이 용제로의 접촉에 대하여, 불용인 것을 나타내는 시험이다. 용제 내성은 피막 위에 레지스트를 리코팅하고, 패터닝 하는 후공정이 가해졌을 때에 필요하게 되는 특성으로, 용제 내성이 없는 경우, 리코팅할 때의 레지스트 용제에 용해되어 버려, 피막과 레지스트가 믹싱되어 버려, 본래의 특성이 발현되지 않는 경우가 있다.
- [0619] <충전성 시험>
- [0620] [실시예 109]
- [0621] 실시예 105에서 조제한 HB-TmDA45SV1을 사용하여, 충전성 시험을 행했다. 충전성 시험에 사용한 구조물 기판은 재질이 실리콘이며, 갭이 1.6 μ m, Via 직경이 400nm이다.
- [0622] HB-TmDA45SV1을 구조물 기판에 500nm 목표포 스펀코팅법으로 제막하고, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행했다.
- [0623] 소성 후의 제막된 구조물 기판은 다이아몬드 펜을 사용하여 기판의 끝에 상처를 낸 후, 기판을 벽개하여, SEM 관찰을 행했다. 관찰한 화상을 도 72에 나타낸다.
- [0624] 도 72에 도시되는 바와 같이, 충전성은 양호하여, 충전 재료로서 사용할 수 있는 가능성이 시사되었다.
- [0625] 본 발명의 고분자 폴리머를 포토다이오드 위의 평탄화재로 하는 경우, 굴절률이 1.7 이상으로 높으므로, 광도파로의 원리로 포토다이오드까지 광을 유도할 수 있기 때문에, 현행의 Via 직경을 보다 작게 설정하는 것이 가능하게 되어, 고집세한 고체 촬상 소자를 제작하는 것이 가능하게 된다.
- [0626] [실시예 110] 저온 장입법에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성
- [0627] 질소하에, 200mL 4구 플라스크에 DMAc 50.41g을 가하고, 염화나트륨을 가한 빙욕에서 -10℃까지 냉각하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](11.06g, 0.06mol, Aldrich사제)을 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 41.24g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](8.43g, 0.078mol)을 적하했다. 적하 후, 30분간 교반하고, 이 반응용액을, 미리 300mL 4구 플라스크에 DMAc 91.65g을 가하고 오일 배스에서 110℃로 가열되어 있는 조에, 트랜스퍼 튜브를 사용하여 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다.
- [0628] 그 후, 아닐린(1.46g, 0.024mol)을 가하고, 1시간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(36.43g)과 이온교환수 731g의 혼합 용액 중에서 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 4시간 건조 후, THF 95.5g, DMF 35.1g 및 28% 암모니아 수용액 3.64g으로 재용해시켜, 이온교환수 1365g 중에서 재침전시켰다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [3](이하, HB-TmDA30으로 약칭함) 17.3g을 얻었다.
- [0629] HB-TmDA30의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 73에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA30은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA30의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,000,

다분산도 Mw/Mn은 2.99이었다.

- [0630] [실시예 111] HB-TmDA30의 5% 중량 감소 측정
- [0631] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 110에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 403℃였다. 그 결과를 도 74에 나타낸다.
- [0632] [실시예 112] 아닐린 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성
- [0633] 질소하에, 500mL 4구 플라스크에 DMAc 300g을 가하고, 염화나트륨을 가한 빙욕에서 -10℃까지 냉각하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](61.63g, 0.33mol, Aldrich사제)를 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 300g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](97.55g, 0.90mol)과 아닐린(15.71g, 0.17mol)을 적하했다. 적하 후, 30분간 교반하고, 이 반응용액을, 미리 2,000mL 4구 플라스크에 DMAc 895g을 가하고 오일 배스에서 110℃로 가열되어 있는 조에, 트랜스퍼 튜브를 사용하여 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다.
- [0634] 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(229.13g)과 이온교환수 4,000g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 550g, DMF 50.8g 및 28% 암모니아 수용액 20.2g에 재용해시키고, 이온교환수 4,000g 중에서 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA18NH2로 약칭함) 145.5g을 얻었다.
- [0635] HB-TmDA18NH2의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 75에 나타낸다. 고분자 화합물 말단 NH2 유래의 시그널이 5ppm 부근에 관측되었다. 얻어진 HB-TmDA18NH2는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA18NH2의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,200, 다분산도 Mw/Mn은 1.91이었다.
- [0636] [실시예 113] HB-TmDA18NH2의 5% 중량 감소 측정
- [0637] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 112에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 440℃였다. 그 결과를 도 76에 나타낸다.
- [0638] [실시예 114] 아닐린 동시 장입에 의한 분자량이 상이한 고분자 화합물 [27]의 합성
- [0639] 질소하에, 200mL 4구 플라스크에 m-페닐렌디아민 [26](3.25g, 0.03mol, Aldrich제), 아닐린(0.82g, 0.0085mol)을 가하고, DMAc 32mL에 용해하고, 오일 배스에서 100℃로 가열했다. 그 후, DMAc 31.3mL에 용해한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.13g, 0.017mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하여 중합을 개시했다.
- [0640] 60분 후, 아닐린(3.99g, 0.042mol)을 더 가하고, 60분간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아수 5.29g과 순수 240mL의 혼합 수용액 중에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 60mL와 DMF 10mL에 재용해시키고, 순수 420mL에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA25로 약칭함) 4.36g을 얻었다.
- [0641] HB-TmDA25의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 77에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA25는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA25의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,500, 다분산도 Mw/Mn은 1.87이었다.
- [0642] [실시예 115] 굴절률 측정
- [0643] 실시예 114에서 얻어진 HB-TmDA 250.5g을 시클로헥산은 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.7830이었다.
- [0644] [실시예 116] HB-TmDA25의 5% 중량 감소 측정
- [0645] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 114에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 425℃였다. 그 결과를 도 78에 나타낸다.
- [0646] [실시예 117] 아닐린 저온 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성
- [0647] 질소하에, 500mL 4구 플라스크에 DMAc 223.05g을 가하고, 아세톤-드라이아이스욕에 의해 -10℃까지 냉각하고,

2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](41.49g, 0.225mol, 에보닉테구사사제)을 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 148.70g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](30.41g, 0.281mol) 및 아닐린(6.29g, 0.068mol)을 적하했다. 적하 후 30분 교반하고, 이 반응용액을, 미리 1,000mL 4구 플라스크에 DMAc 304.17g을 가하고 오일 베스에서 85℃로 가열되어 있는 조에 송액 펌프에 의해 1시간 걸쳐서 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다.

[0648] 그 후, 아닐린(56.58g, 0.608mol)을 더 가하고, 1시간 교반하고 반응을 종료했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(136.61g)과 이온교환수 4314g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 5시간 건조 후, THF 407.5g에 재용해시키고, 이온교환수 2852g에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 20시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA30으로 약칭함) 55.0g을 얻었다.

[0649] HB-TmDA30의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 79에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA30은 식 (25)에서 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA30의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 2.62이었다.

[0650] [실시예 118] HB-TmDA30의 5% 중량 감소 측정

[0651] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 117에서 얻어진 고분자 화합물 [27]의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 410℃였다. 그 결과를 도 80에 나타낸다.

[0652] [실시예 119] 아닐린 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성(아닐린의 첨가 비율을 변경한 예)

[0653] 질소하에, 500mL 4구 플라스크에 m-페닐렌디아민 [26](10.81g, 0.10mol, Aldrich제), 아닐린(5.40g, 0.056mol)을 가하고, DMAc 108mL에 용해하고, 오일 베스에서 100℃로 가열했다. 그 후, DMAc 104mL에 용해한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](10.48g, 0.056mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하여 중합을 개시했다.

[0654] 60분 후, 아닐린(10.72g, 0.114mol)을 더 가하고, 60분간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아수 17.4g과 순수 800mL의 혼합 수용액 중에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 200mL과 DMF 30mL에 재용해시키고, 순수 1400mL에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA15로 약칭함) 16.36g을 얻었다.

[0655] HB-TmDA15의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 81에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA15는 식 (25)로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA15의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 1,500, 다분산도 Mw/Mn은 1.47이었다.

[0656] [실시예 120] 굴절률 측정

[0657] 실시예 119에서 얻어진 HB-TmDA 150.5g을 시클로헥산은 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분, 300℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.7830이었다.

[0658] [실시예 121] 아닐린 저온 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성(아닐린의 첨가 비율을 변경한 예)

[0659] 질소하에, 1,000mL 4구 플라스크에 DMAc 456.02g을 가하고, 아세톤-드라이아이스욕에 의해 -10℃까지 냉각하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](84.83g, 0.460mol, 에보닉테구사사제)을 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 304.01g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](62.18g, 0.575mol), 및 아닐린(14.57g, 0.156mol)을 적하했다. 적하 후 30분 교반하고, 이 반응용액을, 미리 2,000mL 4구 플라스크에 DMAc 621.85g을 가하고 오일 베스에서 85℃로 가열되어 있는 조에 송액 펌프에 의해 1시간 걸쳐서 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다.

[0660] 그 후, 아닐린(113.95g, 1.224mol)을 가하고, 1시간 교반하고 반응을 종료했다. 빙욕에 의해 실온까지 냉각 후, 트리에틸아민(116.36g, 1.15mol)을 적하하고, 30분 교반하고 염산을 원칭했다. 그 후, 석출한 염산염을 여과 제거했다. 여과한 반응용액을 28% 암모니아 수용액(279.29g)과 이온교환수 8,820g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 8시간 건조 후, THF 833.1g에 재용해시키고, 이온교환수 6,665g에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 25시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA40으로 약칭함) 118.0g을 얻었다.

[0661] HB-TmDA40의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 82에 나타낸다. 얻어진 HB-TmDA40은 식 (25)로 표시되는 구조 단

위를 갖는 화합물이다. HB-TmDA40의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 4,300, 다분산도 Mw/Mn은 3.44이었다.

[0662] [실시예 122] 굴절률 측정

[0663] 실시예 121에서 얻어진 HB-TmDA 400.5g을 시클로헥산은 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.790이었다.

[0664] [실시예 123] HB-TmDA40의 5% 중량 감소 측정

[0665] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 121에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 419℃였다. 그 결과를 도 83에 나타낸다.

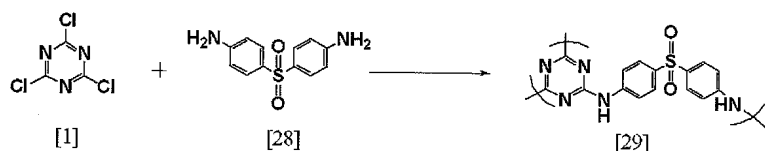
[0666] [실시예 124] 2-에틸헥실아민 저온 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성

[0667] 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](23.0g, 0.125mol, 도쿄카세고교(주)제), m-페닐렌디아민 [26](48.66g, 0.45mol, Aldrich제)과 2-에틸헥실아민(6.46g, 0.05mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하고, 실시예 117과 동일하게 저온반응을 행했다. 그 후, 105℃의 반응조에서 중합을 행했다. 60분 후, 2-에틸헥실아민(37.45g, 0.325mol, 도쿄카세고교(주)제)을 첨가하고, 60분 후, 실온까지 방냉각하고 실시예 117과 동일한 조작에 의해 정제를 행하고, 목적의 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmEH로 약칭함) 74.24g을 얻었다. HB-TmEH의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 84에 나타낸다. 얻어진 HB-TmEH는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmEH의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 2,500, 다분산도 Mw/Mn은 1.59이었다.

[0668] 얻어진 HB-TmEH 0.5g을 시클로헥산은 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정하면, 550nm에서의 굴절률은 1.8153이었다.

[0669] 또한 실시예 100과 동일하게 하여, 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 469℃였다. 그 결과를 도 85에 나타낸다.

[0670] [실시예 125] 고분자 화합물 [29]의 합성



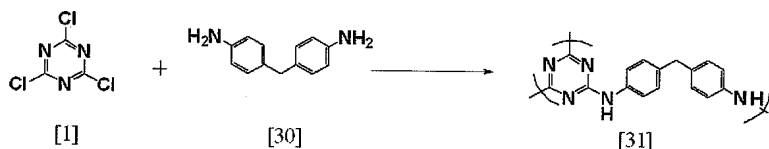
[0671]

[0672] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에, 4,4'-술폰디아닐린 [28](7.45g, 0.030mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](4.64g, 0.025mol, 도쿄카세고교(주)제)과 실시예 1과 동일한 수법으로 반응시켰다. 재용매를 DMF(120mL)에 의해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [29](이하, HB-TSdA로 약칭함) 10.30g을 얻었다. HB-TSdA의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 86에 나타낸다. 얻어진 HB-TSdA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TSdA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 1.64이었다.

[0673] [실시예 126] HB-TSdA의 5% 중량 감소 측정

[0674] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 125에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 427℃였다. 그 결과를 도 87에 나타낸다.

[0675] [실시예 127] 고분자 화합물 [31]의 합성



[0676]

[0677] 9,9-비스(4-아미노페닐)플루오렌 대신에, 4,4'-디아미노디페닐메탄 [30](11.90g, 0.06mol, 도쿄카세고교(주)제)을 사용하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](9.22g, 0.05mol, 도쿄카세고교(주)제)과 실시예 1과 동일한 수법으로 반응시켰다. 재용해를 DMF(200mL)에 의해 행하고, 재침전시켜 목적의 고분자 화합물 [31](이하, HB-TMA로 약칭함) 15.86g을 얻었다. HB-TMA의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 88에 나타낸다. 얻어진 HB-TMA는 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TMA의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 4,700, 다분산도 Mw/Mn은 2.93이었다.

[0678] [실시예 128] HB-TMA의 5% 중량 감소 측정

[0679] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 127에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 509℃였다. 그 결과를 도 89에 나타낸다.

[0680] [실시예 129] 아nil린을 중합조에 넣어 둔 동시 장입(저온 장입)에 의한 고분자 화합물 [27]의 합성

[0681] 질소하에, 50mL 4구 플라스크에 DMAc 20.27g을 가하고, 아세톤-드라이아이스욕에 의해 -10℃까지 냉각하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.69g, 0.02mol, 에보닉테구사사제)을 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 13.29g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](2.70g, 0.025mol)을 적하했다. 적하 후 30분 교반하고, 이 반응용액을, 미리 100mL 4구 플라스크에 디메틸아세트아미드 27.04g, 및 아nil린(0.63g, 0.0068mol)을 가하고, 오일 배스에서 85℃로 가열되어 있는 조에 송액 펌프에 의해 1시간 걸쳐서 적하하고, 그 후 1시간 교반하여 중합했다.

[0682] 그 후, 아nil린(4.95g, 0.053mol)을 가하고, 1시간 교반하여 반응을 종료했다. 빙욕에 의해 실온까지 냉각 후, 트리에틸아민(5.07g, 0.05mol)을 적하하고, 30분 교반하여 염산을 킁쳤다. 그 후, 식출한 염산염을 여과 제거했다. 여과한 반응용액을 28% 암모니아 수용액(12.2g)과 이온교환수 387g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, 여과물을 THF 39.3g에 재용해시키고, 이온교환수 306g에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 25시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmdA40H로 약칭함) 4.08g을 얻었다.

[0683] HB-TmdA40H의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 90에 나타낸다. 얻어진 HB-TmdA40H는 식 (25)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TmdA40H의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,500, 다분산도 Mw/Mn은 2.21이었다.

[0684] [실시예 130] 굴절률 측정

[0685] 실시예 129에서 얻어진 HB-TmdA40H 0.5g을 시클로헥산 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅하고, 150℃에서 1분, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정할 바, 550nm에서의 굴절률은 1.7884이었다.

[0686] [실시예 131] HB-TmdA40H의 5% 중량 감소 측정

[0687] 실시예 100과 동일하게 하여, 실시예 129에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 430℃였다. 그 결과를 도 91에 나타낸다.

[0688] [실시예 132] 아nil린 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [25]의 합성

[0689] 질소하에, 100mL 4구 플라스크에 디메틸아세트아미드 20.1g에, 4,4'-디아미노벤즈아nil리드(6.05g, 0.027mol) 및 아nil린(0.67g, 0.0072mol)을 가하고, 아세톤-드라이아이스욕에 의해 -10℃까지 냉각했다.

[0690] 그 후, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](3.69g, 0.02mol, 에보닉테구사사제)을 미리 -10℃로 냉각한 DMAc 30.2g에 용해시킨 용액을 적하했다. 적하 후 30분 교반하고, 이 반응용액을, 미리 200mL 4구 플라스크에 DMAc 41.19g을 오일 배스에서 85℃로 가열되어 있는 조에 송액 펌프에 의해 1시간 걸쳐서 적하하고, 1시간 교반하여

중합했다.

- [0691] 그 후, 아닐린(4.96g, 0.053mol)을 가하고, 1시간 교반하고 반응을 종료했다. 빙욕에 의해 실온까지 냉각 후, 트리에틸아민(5.07g, 0.05mol)을 적하하고, 30분 교반하여 염산을 킁쳤다. 그 후, 석출한 염산염을 여과 제거했다. 여과한 반응용액을 28% 암모니아 수용액(12.3g)과 이온교환수 585g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, 여과물을 THF 64.84g에 재용해시키고, 이온교환수 586.8g에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 150℃, 25시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [25](이하, HB-TAMA40으로 약칭함) 6.97g을 얻었다. HB-TAMA40의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 92에 나타낸다. 얻어진 HB-TAMA40은 식 (1)로 표시되는 구조단위를 갖는 화합물이다. HB-TAMA40의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 3,200, 다분산도 Mw/Mn은 2.40이었다.
- [0692] [실시예 133] 굴절률 측정
- [0693] 실시예 132에서 얻어진 HB-TAMA400.5g을, NMP 4.5g에 용해하여, 박황색 투명 용액을 얻었다. 얻어진 폴리머 바니시를 유리 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200rpm으로 5초간, 2,000rpm으로 30초간 스핀코팅 하고, 150℃에서 1분, 250℃에서 5분간 가열하여 용매를 제거하고, 피막을 얻었다. 얻어진 피막의 굴절률을 측정한 바, 550nm에서의 굴절률은 1.8592이었다.
- [0694] [실시예 134] HB-TAMA40의 5% 중량 감소 측정
- [0695] 실시예 53과 동일하게 하여, 실시예 132에서 얻어진 고분자 화합물의 TG-DTA 측정을 행한 바, 5% 중량 감소는 420℃였다. 그 결과를 도 93에 나타낸다.
- [0696] <피막 형성용 조성물의 조제>
- [0697] [실시예 135]
- [0698] 실시예 125에서 얻어진 HB-TSdA 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, N-메틸피롤리돈(NMP로 약칭함) 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하여, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TSdA의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라 카가쿠고교(주)제)를 시클로헥사논(CHN으로 약칭함)으로 희석한 20% 용액을 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부) 가하고, 계면활성제로서 메가팩 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부) 가하고, CHN 0.2353g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TSdAV1로 약칭함)를 조제했다.
- [0699] [실시예 136]
- [0700] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 135와 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TSdAV2로 약칭함)을 조제했다.
- [0701] [실시예 137]
- [0702] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 135와 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TSdAV3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0703] [실시예 138]
- [0704] 실시예 127에서 얻어진 HB-TMA 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TMA의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라 카가쿠고교(주)제)을 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팩 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액을 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부) 가하고, CHN 0.2353g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TMAV1로 약칭함)를 조제했다.
- [0705] [실시예 139]
- [0706] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 138과 동일하게

바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TMAV2로 약칭함)를 조제했다.

- [0707] [실시예 140]
- [0708] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 138과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TMAV3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0709] [실시예 141]
- [0710] 실시예 71에서 얻어진 HB-TMda 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TMda의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액을 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부) 가하고, CHN 0.2353g을 더 더했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TmdAV1로 약칭함)를 조제했다.
- [0711] [실시예 142]
- [0712] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 141과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0%의 바니시(HB-TmdAV2로 약칭함)를 조제했다.
- [0713] [실시예 143]
- [0714] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 141과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량으로서 8.0질량%의 바니시(HB-TmdAV3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0715] [실시예 144]
- [0716] 실시예 95에서 얻어진 HB-TAMA1 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TAMA1의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액을 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부) 가하고, 또한, CHN 0.2353g을 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TAMA1V1로 약칭함)를 조제했다.
- [0717] [실시예 145]
- [0718] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 144와 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TAMA1V2로 약칭함)를 조제했다.
- [0719] [실시예 146]
- [0720] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 144와 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TAMA1V3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0721] [실시예 147]
- [0722] 실시예 132에서 얻어진 HB-TAMA401.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TAMA40의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액을 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부) 가하고, CHN 0.2353g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TAMA2V1로 약칭함)를 조제했다.
- [0723] [실시예 148]
- [0724] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 147과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TAMA2V2로 약칭함)를 조제했다.

- [0725] [실시예 149]
- [0726] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 147과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0%의 바니시(HB-TAMA2V3으로 약칭함)을 조제했다.
- [0727] [실시예 150]
- [0728] 실시예 77에서 얻어진 HB-TCzA 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TCzA의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, CHN 0.2353g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TCzAV1으로 약칭함)를 조제했다.
- [0729] [실시예 151]
- [0730] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 150과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TCzAV2로 약칭함)를 조제했다.
- [0731] [실시예 152]
- [0732] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 150과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TCzAV3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0733] [실시예 153]
- [0734] 실시예 83에서 얻어진 HB-TDA 1.00g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, NMP 9.00g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 10% NMP 용액을 조제했다. 5mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TDA의 10% NMP 용액 0.50g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 NK-올리고 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 CHN으로 희석한 20% 용액 0.0750g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 30질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.0250g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, CHN 0.2353g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TDAV1로 약칭함)를 조제했다.
- [0735] [실시예 154]
- [0736] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)으로 변경한 이외는, 실시예 153과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TDAV2로 약칭함)을 조제했다.
- [0737] [실시예 155]
- [0738] 가교제를 NK-올리고 UA-53H로부터 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)로 변경한 이외는, 실시예 153과 동일하게 바니시를 조제하여, 고형분 총량 8.0질량%의 바니시(HB-TDAV3으로 약칭함)를 조제했다.
- [0739] <용제 내성 시험>
- [0740] [실시예 156]
- [0741] 실시예 135 중에서 조제한 HB-TSdA의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TSdA-F를 얻었다.
- [0742] 얻어진 HB-TSdA-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TSdA-F의 본소성 후의 막 두께는 198.5nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TSdA-F는 프로필렌글리콜모노메틸에테르와 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트를 7:3(질량비)으로 혼합하고, 완전히 균일하게 한 시너(시너 73으로 약칭함)에 완전히 침지시켜, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0743] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 2.5%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

- [0744] [실시예 157]
- [0745] 실시예 135에서 얻어진 HB-TSdAV1을 사용하여, 실시예 156과 동일하게 피막(HB-TCzA-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0746] [실시예 158]
- [0747] 실시예 136에서 얻어진 HB-TSdAV2를 사용하여, 실시예 156과 동일하게 피막(HB-TCzA-F2)을 제작하여, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0748] [실시예 159]
- [0749] 실시예 137에서 얻어진 HB-TSdAV3을 사용하여, 실시예 156과 동일하게 피막(HB-TCzA-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0750] [실시예 160]
- [0751] 실시예 138 중에서 조제한 HB-TMA의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀 코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TMA-F를 얻었다.
- [0752] 얻어진 HB-TMA-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TMA-F의 본소성 후의 막 두께는 202.5nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TMA-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0753] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 3.5%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0754] [실시예 161]
- [0755] 실시예 138에서 얻어진 HB-TMAV1을 사용하여, 실시예 160과 동일하게 피막(HB-TMA-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0756] [실시예 162]
- [0757] 실시예 139에서 얻어진 HB-TMAV2를 사용하여, 실시예 160과 동일하게 피막(HB-TMA-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되고, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0758] [실시예 163]
- [0759] 실시예 140에서 얻어진 HB-TMAV3을 사용하여, 실시예 160과 동일하게 피막(HB-TMA-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0760] [실시예 164]
- [0761] 실시예 141 중에서 조제한 HB-TMdA의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TMdA-F를 얻었다.
- [0762] 얻어진 HB-TMdA-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TMdA-F의 본소성 후의 막 두께는 196.6nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TMdA-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 1.5%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

- [0763] [실시예 165]
- [0764] 실시예 141에서 얻어진 HB-TMdAV1을 사용하여, 실시예 164와 동일하게 피막(HB-TMdA-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0765] [실시예 166]
- [0766] 실시예 142에서 얻어진 HB-TMdAV2를 사용하여, 실시예 164와 동일하게 피막(HB-TMdA-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0767] [실시예 167]
- [0768] 실시예 143에서 얻어진 HB-TMdAV3을 사용하여, 실시예 164와 동일하게 피막(HB-TMdA-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0769] [실시예 168]
- [0770] 실시예 144 중에서 조제한 HB-TAMA1의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TAMA1-F를 얻었다.
- [0771] 얻어진 HB-TAMA1-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TAMA1-F의 본소성 후의 막 두께는 198.4nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TAMA1-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0772] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 5.6%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0773] [실시예 169]
- [0774] 실시예 144에서 얻어진 HB-TAMA1V1을 사용하여, 실시예 168과 동일하게 피막(HB-TAMA1-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0775] [실시예 170]
- [0776] 실시예 145에서 얻어진 HB-TAMA1V2를 사용하여, 실시예 168과 동일하게 피막(HB-TAMA1-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0777] [실시예 171]
- [0778] 실시예 146에서 얻어진 HB-TAMA1V3을 사용하여, 실시예 168과 동일하게 피막(HB-TAMA1-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0779] [실시예 172]
- [0780] 실시예 147 중에서 조제한 HB-TAMA2의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TAMA2-F를 얻었다.
- [0781] 얻어진 HB-TAMA2-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TAMA2-F의 본소성 후의 막 두께는 201.5nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TAMA2-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0782] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 3.6%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

- [0783] [실시예 173]
- [0784] 실시예 147에서 얻어진 HB-TAMA2V1을 사용하여, 실시예 172와 동일하게 피막(HB-TAMA2-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0785] [실시예 174]
- [0786] 실시예 148에서 얻어진 HB-TAMA2V2를 사용하여, 실시예 172와 동일하게 피막(HB-TAMA2-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0787] [실시예 175]
- [0788] 실시예 149에서 얻어진 HB-TAMA2V3을 사용하여, 실시예 172와 동일하게 피막(HB-TAMA2-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0789] [실시예 176]
- [0790] 실시예 150 중에서 조제한 HB-TCzA의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TCzA-F를 얻었다.
- [0791] 얻어진 HB-TCzA-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TCzA-F의 본소성 후의 막 두께는 197.4nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TCzA-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0792] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 2.2%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0793] [실시예 177]
- [0794] 실시예 150에서 얻어진 HB-TCzAV1을 사용하여, 실시예 176과 동일하게 피막(HB-TCzA-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0795] [실시예 178]
- [0796] 실시예 151에서 얻어진 HB-TCzAV2를 사용하여, 실시예 176과 동일하게 피막(HB-TCzA-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0797] [실시예 179]
- [0798] 실시예 152에서 얻어진 HB-TCzAV3을 사용하여, 실시예 176과 동일하게 피막(HB-TCzA-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0799] [실시예 180]
- [0800] 실시예 153 중에서 조제한 HB-TDA의 10% NMP 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TDA-F를 얻었다.
- [0801] 얻어진 HB-TDA-F의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TDA-F의 본소성 후의 막 두께는 200.1nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TDA-F는 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.
- [0802] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 4.2%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

- [0803] [실시에 181]
- [0804] 실시예 153에서 얻어진 HB-TDAV1을 사용하여, 실시예 180과 동일하게 피막(HB-TDA-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0805] [실시에 182]
- [0806] 실시예 154에서 얻어진 HB-TDAV2를 사용하여, 실시예 180과 동일하게 피막(HB-TDA-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0807] [실시에 183]
- [0808] 실시예 155에서 얻어진 HB-TDAV3을 사용하여, 실시예 180과 동일하게 피막(HB-TDA-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0809] 또한, 용제 내성 시험이란 본소성 후의 피막이 용제에의 접촉에 대하여, 불용이었는지 아닌지를 확인하는 시험이다. 용제 내성은 피막 위에 레지스트 등을 리코팅하고, 패터닝 하는 후공정이 가해졌을 때에 필요하게 되는 특성으로, 용제 내성이 없는 경우, 리코팅할 때의 레지스트 용제에 용해되어 버려, 피막과 레지스트가 믹싱되어 버려, 본래의 특성이 발현되지 않는 경우가 있다. 용제 내성은 100%인 것이 요구되며, 99.5%이어도, 리코팅할 때에 믹싱되어, 기판면 내의 막 불균일이나, 표면의 거칠기를 증가시키는 문제가 된다.
- [0810] 상기에 나타낸 바와 같이, 가교제를 가하지 않은 수지는 제막한 후의 용제 내성이 불량하지만, 가교제를 첨가하고, 열을 가해 수지의 결합성 기와 가교시킴으로써 용제 내성을 발현시켰다. 용제 내성의 부여는 목적으로 하는 디바이스의 프로세스에 의해 선택되면 되지만, 일반적인 반도체 프로세스를 거치는 경우, 용제 내성이 100%인 것은 일반적으로 요구되는 요구 성능이다.
- [0811] [실시에 184]
- [0812] 실시예 98에서 얻어진 HB-TmDA 121.20g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, CHN 8.80g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 12% CHN 용액을 조제했다. 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TmDA12의 12% CHN 용액 5.00g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)을 CHN으로 희석한 20% 용액 0.60g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 20질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.03g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, 또한, CHN 0.5725g을 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 12.0질량%의 바니시(HB-TmDA-H1로 약칭함)를 조제했다.
- [0813] [실시에 185]
- [0814] 실시예 114에서 얻어진 HB-TmDA 251.20g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, CHN 8.80g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 12% CHN 용액을 조제했다. 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TmDA25의 12% CHN 용액 5.00g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)을 CHN으로 희석한 20% 용액 0.60g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 20질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.03g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, CHN 0.5725g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 12.0질량%의 바니시(HB-TmDA-I1로 약칭함)를 조제했다.
- [0815] [실시에 186]
- [0816] 실시예 95에서 얻어진 HB-TAMA1 1.20g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, CHN 8.80g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 12% CHN 용액을 조제했다. 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TAMA1의 12% CHN 용액 5.00g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)을 CHN으로 희석한 20% 용액 0.60g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 20질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.03g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, CHN 0.5725g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 12.0질량%의 바니시(HB-TAMA-J1로 약칭함)를 조제했다.

- [0817] [실시에 187]
- [0818] 실시예 132에서 얻어진 HB-TAMA40 1.20g을 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에 칭량하고, CHN 8.80g을 가하고, 23℃에서 24시간 교반하고, 완전히 용해시켜, 12% CHN 용액을 조제했다. 10mL의 1구 둥근바닥 플라스크에, HB-TAMA40의 12% CHN 용액 5.00g을 칭량하고, 이어서, 가교제로서 B-882N(미즈이 폴리우레탄(주)제)을 CHN으로 희석한 20% 용액 0.60g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 20질량부)을 가하고, 계면활성제로서 메가팍 R-30(DIC(주)제)을 CHN으로 희석한 1% 용액 0.03g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.05질량부)을 가하고, CHN 0.5725g을 더 가했다. 23℃에서 1시간 교반하고, 용액이 균일하게 된 것을 확인하고, 고형분 총량 12.0질량%의 바니시(HB-TAMA-K1로 약칭함)를 조제했다.
- [0819] [실시에 188]
- [0820] 실시예 184에서 얻은 HB-TmDA-H1에 대하여, 4인치의 실리콘 기관을 사용하여 에지 비드 린스 시험을 행했다. 에지 비드 린스란 기관에 스핀코팅으로 피막을 형성한 후에, 기관의 에지 부분의 피막을 린스액으로 제거하는 공정이다.
- [0821] HB-TmDA-H1을 4인치의 실리콘 기관에 포팅하고, (1) 회전수: 30rpm, 가속도: 5,000R/S, 3초(프리회전), (2) 회전수: 500rpm, 가속도: 5,000R/S, 1초(프리회전), (3) 회전수: 1,500rpm, 가속도: 5,000R/S, 40초(본회전)하고, 이어서 연속하여 (4) 회전수: 1,000rpm, 가속도: 5,000R/S, 30초(에지 비드 린스), (5) 회전수: 1,000rpm, 가속도: 5,000R/S, 20초(에지 건조)하고, 에지 비드 린스할 수 있는지 시험했다. 린스액은 시너 73을 사용했다.
- [0822] 처리 후의 기관에 대하여, 에지 부분을 5배의 배율로 광학 현미경으로 관찰했다. 관찰한 결과를 도 94에 나타낸다.
- [0823] [실시에 189]
- [0824] 실시예 185에서 얻은 HB-TmDA-I1을 사용한 이외는 실시예 188과 동일하게 에지 비드 린스 시험을 행했다. 처리 후의 기관에 대하여, 에지 부분을 5배의 배율로 광학 현미경으로 관찰했다. 관찰한 결과를 도 95에 나타낸다.
- [0825] [실시에 190]
- [0826] 실시예 186에서 얻은 HB-TAMA-J1을 사용하고, 린스액에 CHN을 사용한 이외는 실시예 188과 동일하게 에지 비드 린스 시험을 행했다. 처리 후의 기관에 대하여, 에지 부분을 5배의 배율로 광학 현미경으로 관찰했다. 관찰한 결과를 도 96에 나타낸다.
- [0827] [실시에 191]
- [0828] 실시예 187에서 얻은 HB-TAMA-K1을 사용하고, 린스액에 CHN을 사용한 이외는 실시예 188과 동일하게 에지 비드 린스 시험을 행했다. 처리 후의 기관은 에지 부분을 5배의 배율로 광학 현미경으로 관찰했다. 관찰한 결과를 도 97에 나타낸다.
- [0829] 실시예 188, 실시예 189, 실시예 190, 실시예 191을 비교하면, 아닐린을 동시에 넣고 중합시킨 폴리머를 사용하고 있는 실시예 189 및 191에서는, 에지 비드 린스할 수 있는 것을 알았다. 이 결과는, 1차 아민을 동시에 가하여 중합함으로써 폴리머의 컨포메이션이 변화되어, 용해성이 향상된 것을 시사하고 있다.
- [0830] 디바이스를 제작할 때에, 일반적으로 클린 트랙이 사용되는데, 클린 트랙은 스핀 코팅, 에지 비드 린스, 백 린스, 소성 등의 처리를 일관하여 행할 수 있는 장치이다. 이 장치는 기관의 반송을 자동으로 행하는데, 기관을 쥐는 핀셋 부분을 오염시키지 않도록, 에지 비드 린스할 필요가 있다. 에지 비드 린스에 의해, 에지 부분의 피막을 제거할 수 없으면, 핀셋이 오염되어, 파티클의 원인이 되어 디바이스의 수율을 저하시킬 가능성이 있다.
- [0831] 에지 비드 린스의 가부는 목적으로 하는 디바이스의 프로세스에 의해 선택되면 되는데, 일반적인 반도체 프로세스를 거치는 경우, 에지 비드 린스에 의해, 기관 에지 부분의 잔류막을 제거할 수 있는 것이 일반적으로 요구되는 요구 성능이다.
- [0832] <가교제 종류의 변경>
- [0833] [실시에 192] 아민 말단을 많이 갖는 고분자 화합물 [27]의 합성

- [0834] 질소하에, 500mL 4구 플라스크에 DMAc 280mL를 염화나트륨을 섞은 빙욕에서 -10℃까지 냉각하고, 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](43.08g, 0.23mol, Aldrich사제)을 가하여 용해했다. 그 후, DMAc 390g에 용해한 m-페닐렌디아민 [26](75.80g, 0.70mol)을 적하했다. 적하 후 30분 교반하고, 이 반응용액을 미리 2,000mL 4구 플라스크에 DMAc 446g을 가하고, 오일 배스에서 110℃로 가열되어 있는 조에 트랜스퍼 튜브를 사용하여 적하하고, 1시간 교반하여 중합했다. 그 후, 아닐린(21.73g, 0.23mol)을 가하고, 1시간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아 수용액(70.83g)과 이온교환수 4,000g의 혼합 용액에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, THF 600g과 DMF 600g에 재용해시키고, 이온교환수 3500g에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하여, 목적으로 하는 고분자 화합물 [27](이하, HB-TmDA20NH2로 약칭함) 70.0g을 얻었다.
- [0835] [실시예 193] 가교제 없음
- [0836] 공기하에, 10mL 가지 플라스크에 실시예 192에서 얻어진 HB-TmDA20NH2 1.0000g을 가하고, 용매로서 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME로 약칭함) 9.0000g을 가하고, 웨이브 로터를 사용하여 실온에서 완전히 용해시켜, HB-TmDA20NH2의 10질량% PGME 용액을 조제했다.
- [0837] [실시예 194] 가교제 B-882N
- [0838] 공기하에, 10mL 가지 플라스크에 실시예 192에서 얻어진 HB-TmDA20NH 22.0000g을 가하고, PGME 8.0000g을 가하고, 웨이브 로터를 사용하여 실온에서 완전히 용해시켜, HB-TmDA20NH2의 20질량% PGME 용액을 조제했다. 이어서, 이 20질량% PGME 용액 1.0000g에 PGME 0.5083g을 가하고, 그 후, 가교제로서 블록 이소시아네이트기를 함유하는 화합물인 B-882N(미츠이 폴리우레탄(주)제)의 10질량% PGME 용액 0.4000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 20.0질량부)을 가했다. 또한, 계면활성제로서 상품명 메가팩 R-30(DIC(주)제)의 1.0질량% PGME 용액 0.1000g(폴리머의 고형분을 100질량부로 한 것에 대해 0.5질량부)을 가하고, 용액이 균일하게 될 때까지 3시간 교반했다. 교반 후, 용질은 완전히 용해되어, 박황색 투명 용액으로서 고형분의 총 질량%가 12질량%의 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV1로 약칭함)를 얻었다.
- [0839] [실시예 195] 가교제 GT-401
- [0840] 가교제로서 에폭시기를 함유하는 화합물인 에폴리드 GT-401(다이셀카가쿠고교(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV2로 약칭함)를 얻었다.
- [0841] [실시예 196] 가교제 셀록사이드 2021
- [0842] 가교제로서 에폭시기를 함유하는 화합물인 셀록사이드 2021(다이셀카가쿠고교(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV3으로 약칭함)를 얻었다.
- [0843] [실시예 197] 가교제 EHPE3150
- [0844] 가교제로서 에폭시기를 함유하는 화합물인 EHPE3150(다이셀카가쿠고교(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV4로 약칭함)를 얻었다.
- [0845] [실시예 198] 가교제 CYMEL303
- [0846] 가교제로서 메톡시메틸렌기를 함유하는 화합물인 CYMEL(등록상표) 303(니혼사이텍 인더스트리즈(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV5로 약칭함)를 얻었다.
- [0847] [실시예 199] 가교제 UA-53H
- [0848] 가교제로서 아크릴기를 함유하는 화합물인 UA-53H(신나카무라카가쿠고교(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV6로 약칭함)를 얻었다.
- [0849] [실시예 200] 가교제 B-830
- [0850] 가교제로서 블록 이소시아네이트기를 함유하는 화합물인 B-830(미츠이 폴리우레탄(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV7로 약칭함)를 얻었다.
- [0851] [실시예 201] 가교제 B-5010
- [0852] 가교제로서 블록 이소시아네이트기를 함유하는 화합물인 B-5010(미츠이 폴리우레탄(주)제)을 사용한 이외는, 실

시에 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV8로 약칭함)를 얻었다.

[0853] [실시예 202] 가교제 B-7075

[0854] 가교제로서 블록 이소시아네이트기를 함유하는 화합물인 B-7075(미츠이 폴리우레탄(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV9로 약칭함)를 얻었다.

[0855] [실시예 203] 가교제 KAYARAD DPHA

[0856] 가교제로서 아크릴기를 함유하는 화합물인 KAYARAD(등록상표) DPHA(니혼카야쿠(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV10으로 약칭함)를 얻었다.

[0857] [실시예 204] 가교제 TM-BIP-A

[0858] 가교제로서 히드록시메틸렌기를 함유하는 화합물인 TM-BIP-A(아사히유키자이교교(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV11로 약칭함)를 얻었다.

[0859] [실시예 205] 가교제 OXT-221

[0860] 가교제로서 옥세탄 골격을 함유하는 화합물인 OXT-221(도아고세(주)제)을 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV12로 약칭함)를 얻었다.

[0861] [실시예 206] 가교제 OX-SQ-H

[0862] 가교제로서 옥세탄 골격을 함유하는 화합물인 OX-SQ-H(도아고세(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV13으로 약칭함)를 얻었다.

[0863] [실시예 207] 가교제 OX-SC

[0864] 가교제로서 옥세탄 골격을 함유하는 화합물인 OX-SC(도아고세(주)제)를 사용한 이외는, 실시예 194와 동일하게 바니시를 조제하고, 폴리머 바니시(이하, HB-TmDA20NH2SV14로 약칭함)를 얻었다.

[0865] <내용제성 시험>

[0866] [실시예 208]

[0867] 실시예 193에서 얻은 HB-TmDA20NH2의 10질량% PGME 용액을 실리콘 기판 위에 스핀 코터를 사용하여 200nm 목표로 스핀코팅 하고, 대기하에, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행하여, 기판 위의 피막으로서 HB-TmDA20NH2-F0을 얻었다.

[0868] 얻어진 HB-TmDA20NH2-F0의 용제 내성 시험을 행했다. HB-TmDA20NH2-F0의 본소성 후의 막 두께는 198.4nm이며, 이것을 초기 막 두께로 했다. HB-TmDA20NH2-F0은 시너 73에 완전히 침지시키고, 5분간 방치했다. 이어서, 에어로 건조 후, 200℃의 핫플레이트에서 1분간 소성하고, 잔류 용제를 완전히 증발시킨 후, 막 두께를 측정하고, 초기 막 두께와 비교했다.

[0869] 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 0.0%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

[0870] [실시예 209]

[0871] 실시예 194에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV1을 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F1)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.

[0872] [실시예 210]

[0873] 실시예 195에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV2를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F2)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.

[0874] [실시예 211]

[0875] 실시예 196에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV3을 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F3)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 90.5%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

- [0876] [실시예 212]
- [0877] 실시예 197에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV4를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F4)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0878] [실시예 213]
- [0879] 실시예 198에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV5를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F5)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0880] [실시예 214]
- [0881] 실시예 199에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV6를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F6)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0882] [실시예 215]
- [0883] 실시예 200에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV7를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F7)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 99.9%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0884] [실시예 216]
- [0885] 실시예 201에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV8를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F8)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 95.6%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0886] [실시예 217]
- [0887] 실시예 202에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV9를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F9)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0888] [실시예 218]
- [0889] 실시예 203에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV10를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F10)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0890] [실시예 219]
- [0891] 실시예 204에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV11를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F11)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 100%가 되어, 용제 내성이 양호한 것을 알았다.
- [0892] [실시예 220]
- [0893] 실시예 205에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV12를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F12)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 12.6%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0894] [실시예 221]
- [0895] 실시예 206에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV13를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F13)을 제작하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 15.6%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.
- [0896] [실시예 222]
- [0897] 실시예 207에서 얻어진 HB-TmDA20NH2SV14를 사용하여, 실시예 208과 동일하게 피막(HB-TmDA20NH2-F14)을 제작

하고, 용제 내성 시험을 행했다. 초기 막 두께를 100%로 했을 때, 시너 73에 침지 후는 14.5%가 되어, 용제 내성이 불량한 것을 알았다.

[0898] 실시예 209~222의 결과로부터, 가교제에 에폭시기, 블록 이소시아네이트기, 아크릴기, 메톡시메틸렌기, 히드록시메틸렌기를 포함함으로써 용제 내성이 100%가 되고, 옥세탄 골격을 갖는 가교제는 용제 내성이 불량하고, 가교 밀도가 낮은 것이 시사되었다.

[0899] 이들 가교제 중에서는, 300℃ 소성 등의 고온 프로세스를 거치는 경우나, 100만Lux 이상의 내광성이 요구되는 경우 등, 견뢰성 및 내후성이 필요한 디바이스로서 사용할 때는, 메톡시메틸렌기 및 히드록시메틸렌기를 갖는 가교제는 착색되어, 투과율을 저하시킬 가능성이 있다. 이에 반해, 에폭시기, 블록 이소시아네이트기, 아크릴기를 갖는 가교제는 가교 후의 구조가 열 및 광에 대하여 안정하여, 견뢰성 및 내후성이 필요한 디바이스로서 사용할 때에, 피막의 투과율을 열화시키지 않으므로 바람직하다.

[0900] <충전성 시험>

[0901] [실시예 223]

[0902] 실시예 196에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV1을 사용하여, 충전성 시험을 행했다. 충전성 시험에 사용한 구조물 기판은 재질이 실리콘이며, 깊이가 1.6μm, Via 직경이 400nm 혹은 750nm이다.

[0903] HB-TmDA20NH2SV1을 구조물 기판에 500nm 목표로 스핀코팅법으로 제막하고, 100℃의 핫플레이트에서 1분간의 가소성을 행하고, 이어서, 대기하에, 300℃의 핫플레이트에서 5분간의 본소성을 행했다.

[0904] 소성 후의 제막 된 구조물 기판은 다이아몬드 펜을 사용하여 기판의 끝에 상처를 낸 후, 기판을 벽개하고, SEM 관찰을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 98에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 99에 나타낸다.

[0905] [실시예 224]

[0906] 실시예 195에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV2를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 100에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 101에 나타낸다.

[0907] [실시예 225]

[0908] 실시예 196에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV3을 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 102에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 103에 나타낸다.

[0909] [실시예 226]

[0910] 실시예 197에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV4를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 104에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 105에 나타낸다.

[0911] [실시예 227]

[0912] 실시예 198에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV5를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 106에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 107에 나타낸다.

[0913] [실시예 228]

[0914] 실시예 199에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV6를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 108에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 109에 나타낸다.

[0915] [실시예 229]

[0916] 실시예 200에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV7를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 110에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 111에 나타낸다.

[0917] [실시예 230]

[0918] 실시예 201에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV8를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 112에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 113에 나타낸다.

[0919] [실시예 231]

- [0920] 실시예 202에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV9를 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 114에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 115에 나타낸다.
- [0921] [실시예 232]
- [0922] 실시예 203에서 조제한 HB-TmDA20NH2SV10을 사용하여, 실시예 223과 동일하게 충전성 시험을 행했다. 400nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 116에, 750nm의 Via 부분을 관찰한 화상을 도 117에 나타낸다.
- [0923] 도 98~117에 도시되는 바와 같이, 충전성은 가교제의 종류에 의존하는 경향이 있어, 가교제로서 B-5010 또는 B-7075를 사용하면, 충전성이 불량으로 되는 것을 알았다.
- [0924] 한편, 가교제로서 B-882N, GT-401, 셀록사이드 2021P, EHPE3150, Cymel303, UA-53H, B-830, DPHA, TM-BIP-A를 사용함으로써 양호한 충전성이 발현되는 것을 알았다.
- [0925] 본 발명의 중합체를 포토다이오드 위의 평탄화재로 하는 경우, 굴절률이 1.7 이상으로 높으므로, 광 도파로의 원리로 포토다이오드까지 광을 유도할 수 있기 때문에, 현행의 Via 직경을 보다 작게 설정하는 것이 가능하게 되어, 고집세한 고체 촬상 소자를 제작하는 것이 가능하게 된다.
- [0926] 또한 목적으로 하는 디바이스에 맞추어, 요구 성능을 선택할 수 있어, 용제 내성, 에지 비드 린스의 가부, 충전성을 컨트롤하는 것이 가능하다. 특히, 고체 촬상 소자의 포토다이오드 위의 충전 재료로서 기능 발현하기 위해서는, 용제 내성이 100%, 에지 비드 린스가 가능하고, 충전성이 양호한 것이 요구되고, 본 발명의 조성물을 사용함으로써 이들 요구를 충족시킬 수 있다. 또한, 고체 촬상 소자의 렌즈로서 기능 발현하기 위해서는, 용제 내성, 에지 비드 린스가 가능한 것이 요구되고, 본 발명의 조성물을 사용함으로써 이들 요구를 충족시킬 수 있다.
- [0927] [실시예 233] 적외 흡수 스펙트럼의 측정
- [0928] 디아미노아릴 부분을 변환한 본 발명의 중합체의 적외 흡수 스펙트럼을 측정했다. 구체적으로는, 실시예 95에서 얻어진 고분자 화합물 [25](아미드계), 실시예 86에서 얻어진 고분자 화합물 [21](벤조페논계), 실시예 77에서 얻어진 고분자 화합물 [13](카르바졸계), 실시예 101에서 얻어진 고분자 화합물 [27](m-페닐렌디아민계), 실시예 1에서 얻어진 고분자 화합물 [3](비스아미노페닐플루오렌계)에 대하여 적외 흡수 스펙트럼을 측정했다. 얻어진 결과를 도 118에 나타내고, NH 피크비와 굴절률의 관계를 도 119에 나타낸다.
- [0929] 또한, 측정은 중합체를 60℃에서 6시간, 진공 건조한 직후에 이하의 조건으로 측정했다.
- [0930] 측정 장치: Thermo Fisher Scientific사제 Nicolet 6700 1회 반사 ATR법(다이아몬드 헤드 사용)
- [0931] 적산회수: 64회
- [0932] [실시예 234] 아닐린 동시 장입에 의한 고분자 화합물 [17]의 합성
- [0933] 질소하에, 200mL 4구 플라스크에 p-페닐렌디아민 [16](4.52g, 0.042mol, 도쿄카세고교(주)제), 아닐린(1.10g, 0.012mol)을 가하고, DMAc 45mL에 용해하고, 오일 배스에서 100℃로 가열했다. 그 후, DMAc 55mL에 용해한 2,4,6-트리클로로-1,3,5-트리아진 [1](5.55g, 0.03mol, 도쿄카세고교(주)제)을 가하여 중합을 개시했다.
- [0934] 30분 후, 아닐린(7.33g, 0.078mol)을 가하고, 60분간 교반하고 중합을 정지했다. 실온까지 방냉 후, 28% 암모니아수 9.1g과 순수 400mL의 혼합 수용액 중에 재침전시켰다. 침전물을 여과하고, DMF 200mL에 재용해시켜, 순수 800mL에 재침전했다. 얻어진 침전물을 여과하고, 감압건조기에서 120℃, 8시간 건조하고, 목적으로 하는 고분자 화합물 [17](이하, HB-TpDA600으로 약칭함) 7.58g을 얻었다.
- [0935] HB-TpDA600의 ¹H-NMR 스펙트럼의 측정결과를 도 120에 나타낸다. 얻어진 HB-TpDA600은 식 (1)로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물이다. HB-TpDA600의 GPC에 의한 폴리스티렌 환산으로 측정되는 중량평균 분자량 Mw는 66,000, 다분산도 Mw/Mn은 60.4이었다.
- [0936] [GPC]
- [0937] 장치: 토소(주)제 HLC-8200 GPC
- [0938] 컬럼: Shodex OHpak SB-803HQ+SB-804HQ
- [0939] 컬럼 온도: 40℃

[0940]

용매: DMF

[0941]

검출기: UV(254nm)

[0942]

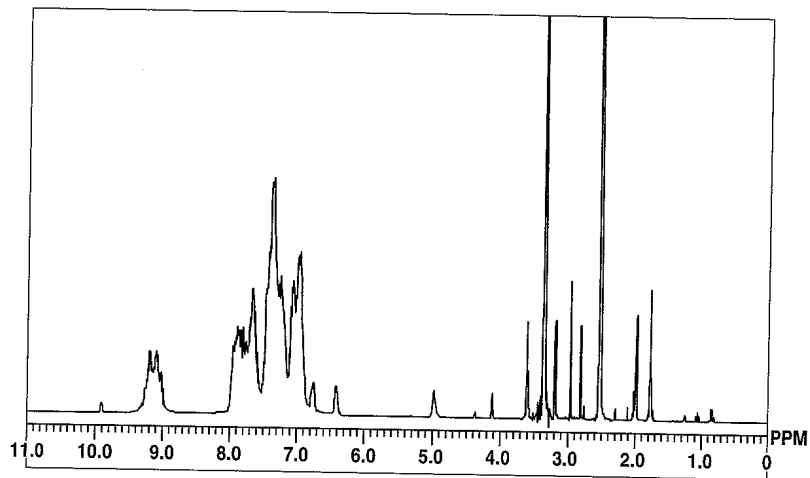
검량선: 표준 폴리스티렌

[0943]

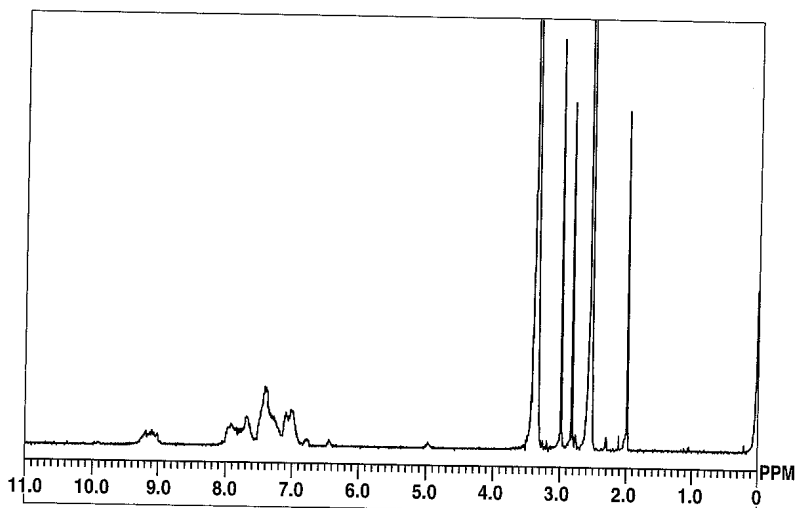
이상에 나타난 바와 같이, 본 발명의 중합체는 투명성과 내열성이 우수하고, 높은 굴절률을 갖고, 또한, 여러 용매로의 용해성이 우수하기 때문에, 액정 표시 소자의 보호막, TFT 어레이 평탄화막, 컬러 필터 등의 오버코트, 스페이서재, EL 디스플레이의 광 취출 향상 막, 활상 소자의 광도입 향상층, LED 소자에 있어서의 광 취출 향상층 등에 응용 가능하다.

도면

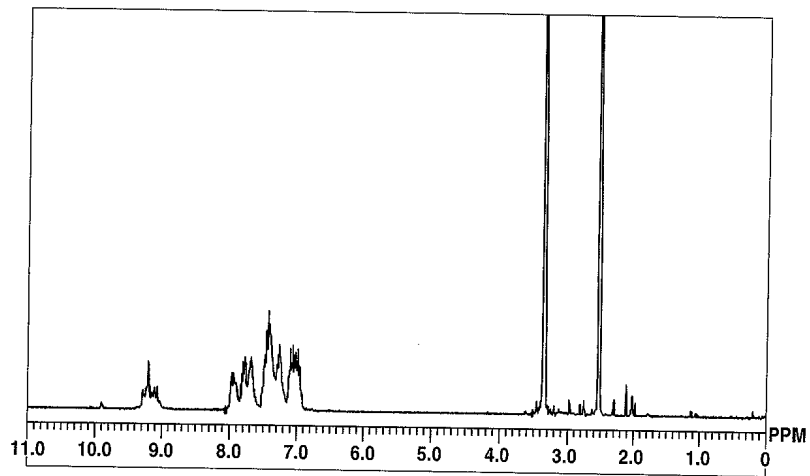
도면1



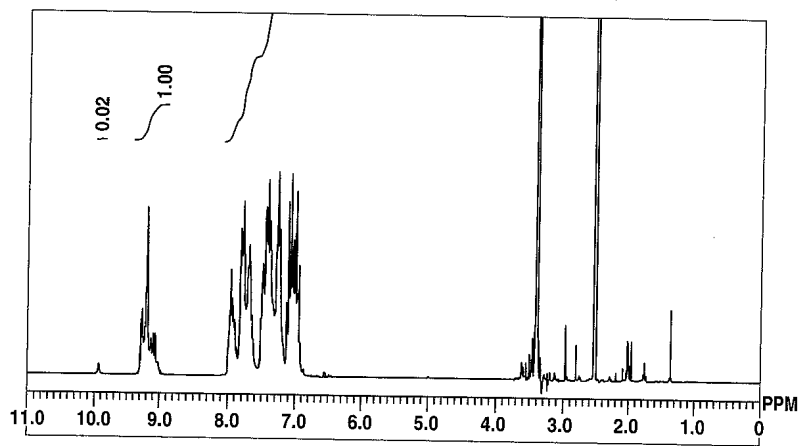
도면2



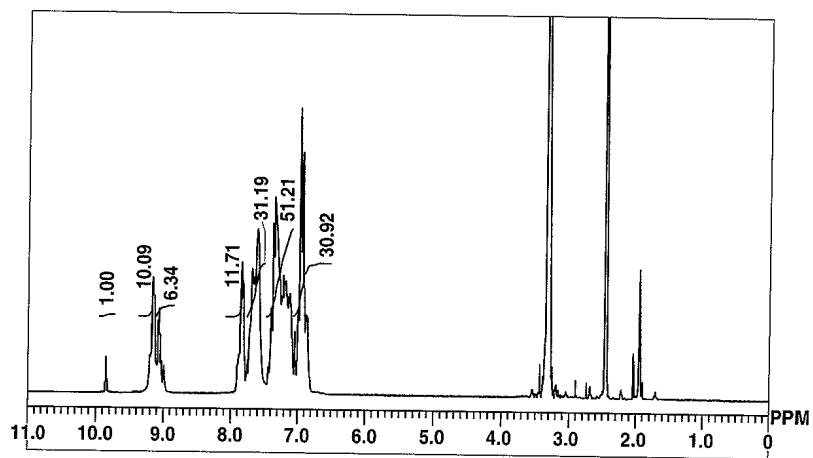
도면3



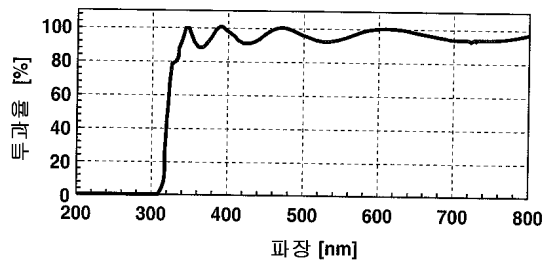
도면4



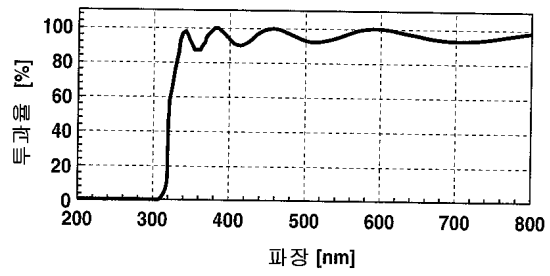
도면5



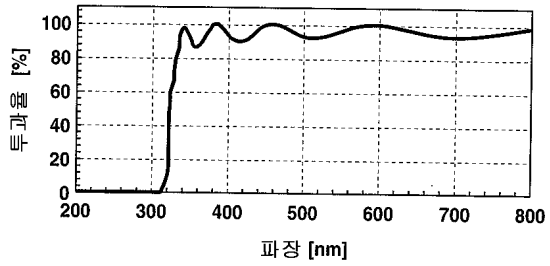
도면6



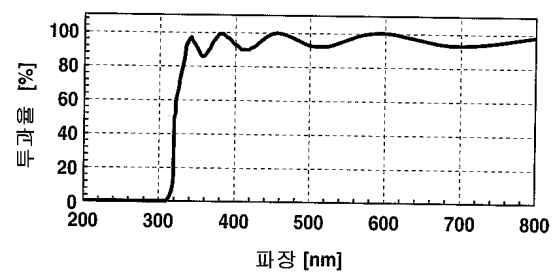
도면7



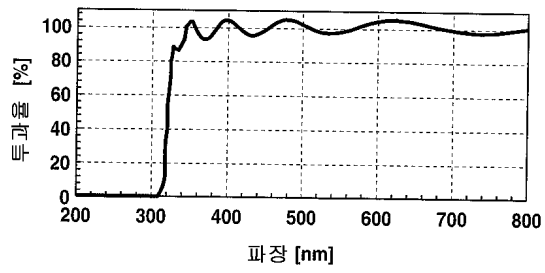
도면8



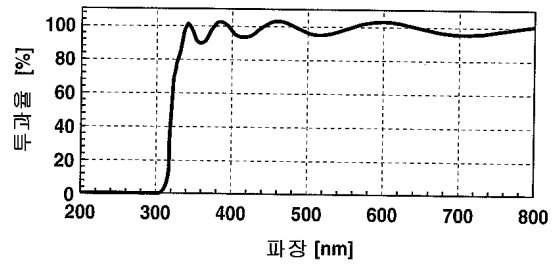
도면9



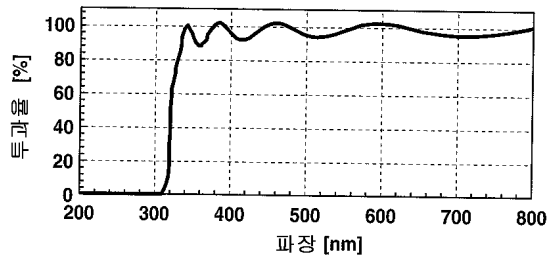
도면10



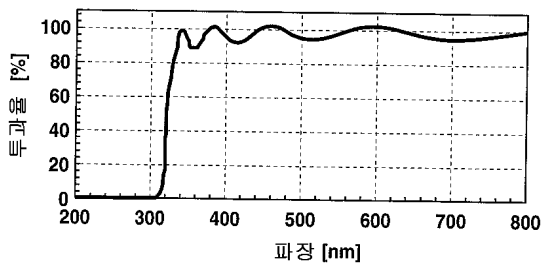
도면11



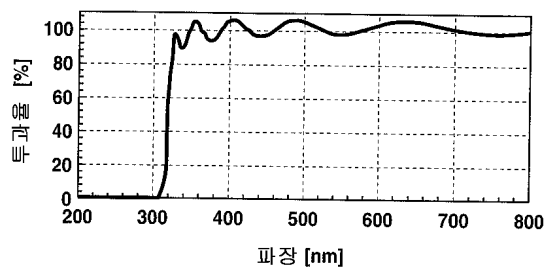
도면12



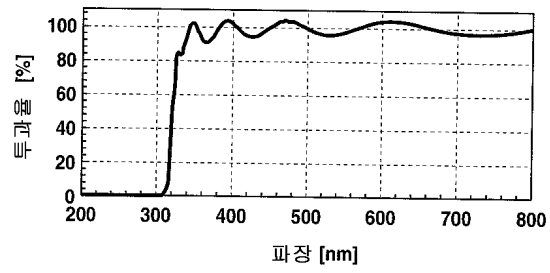
도면13



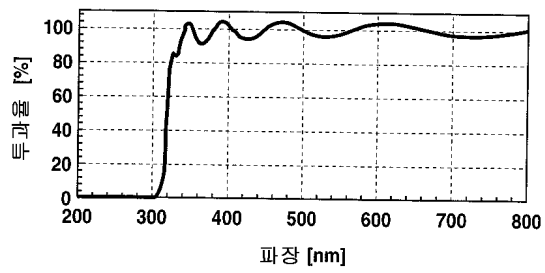
도면14



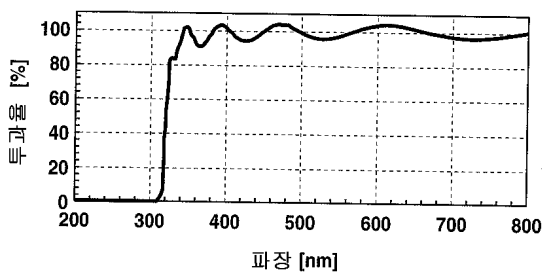
도면15



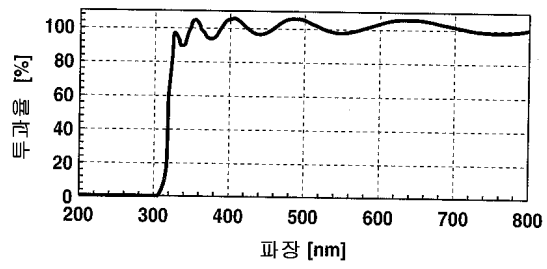
도면16



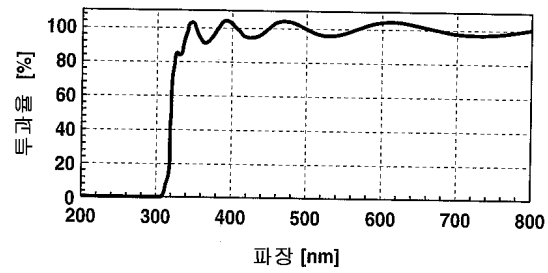
도면17



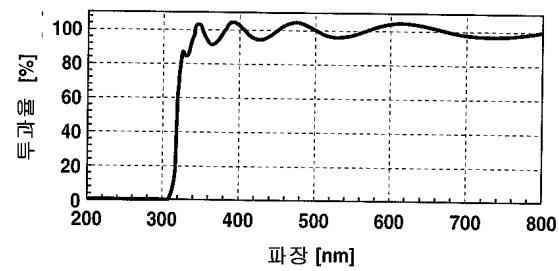
도면18



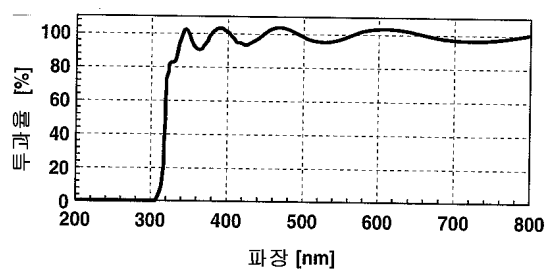
도면19



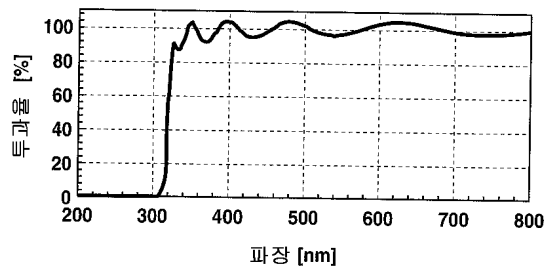
도면20



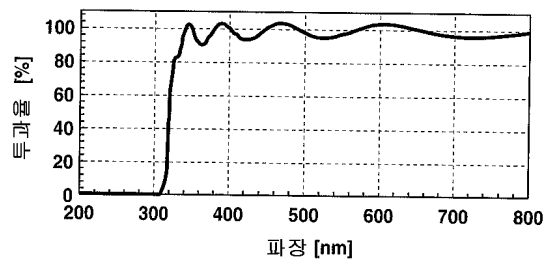
도면21



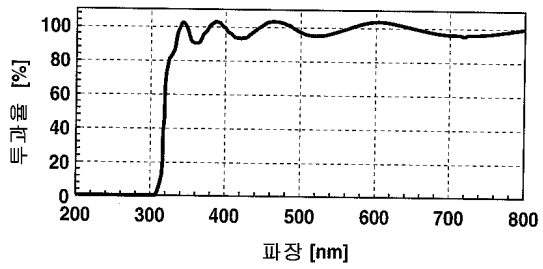
도면22



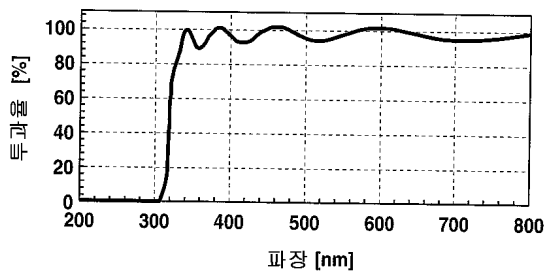
도면23



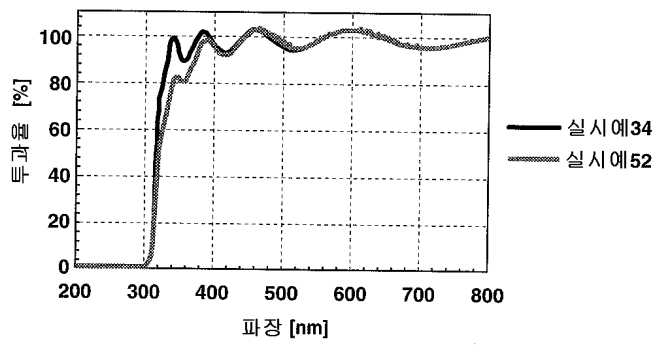
도면24



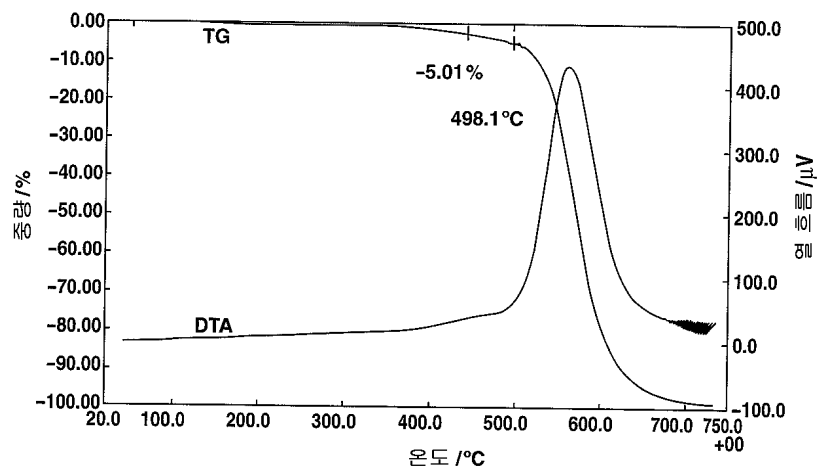
도면25



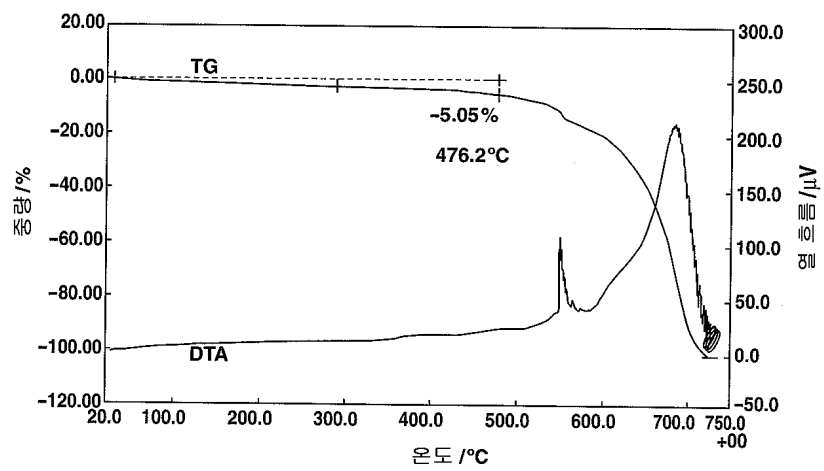
도면26



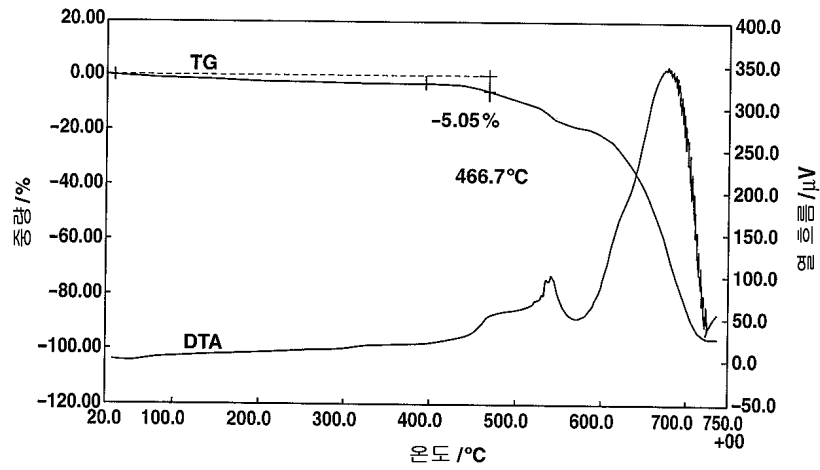
도면27



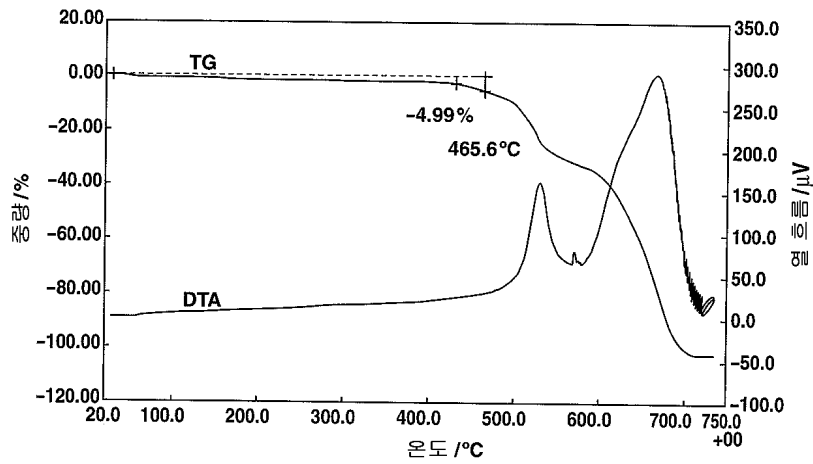
도면28



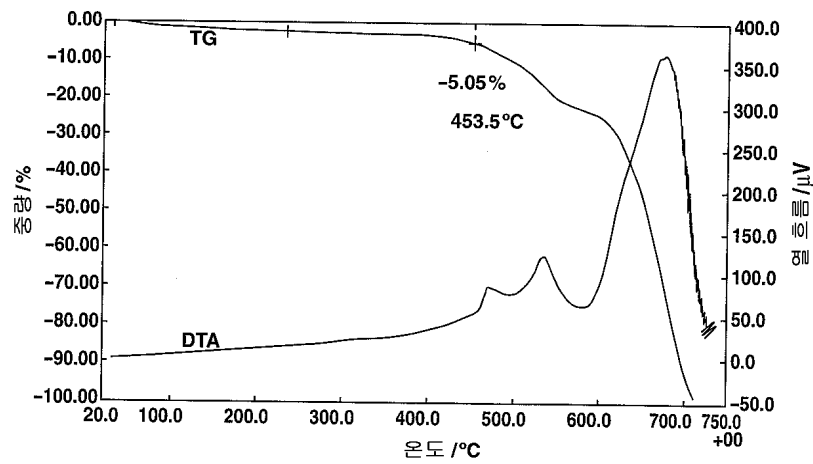
도면29



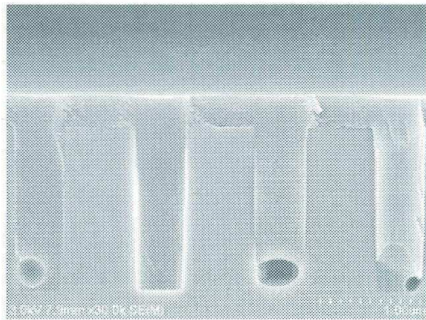
도면30



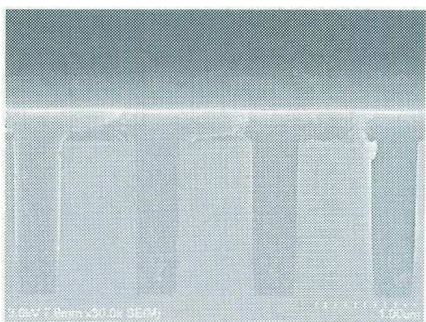
도면31



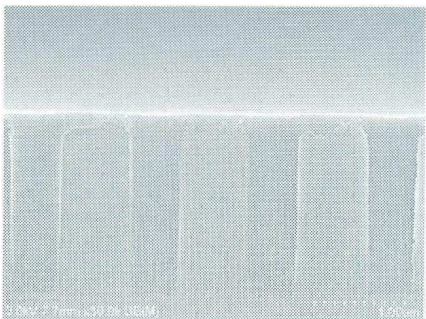
도면32



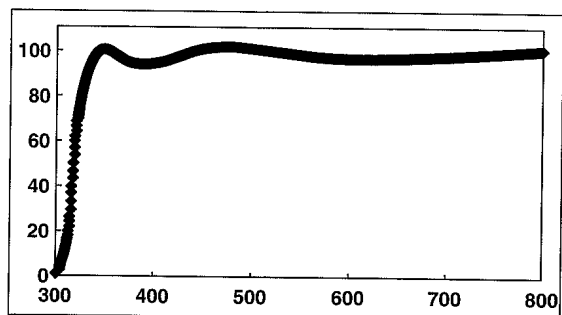
도면33



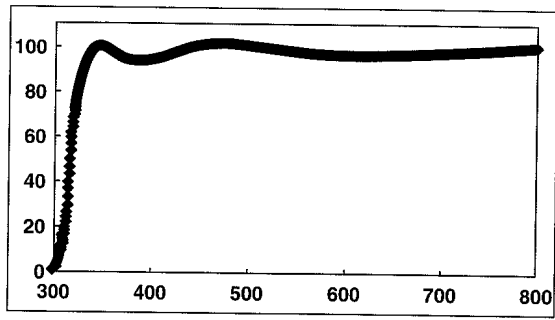
도면34



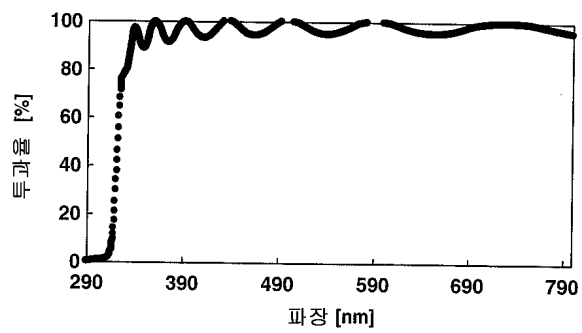
도면35



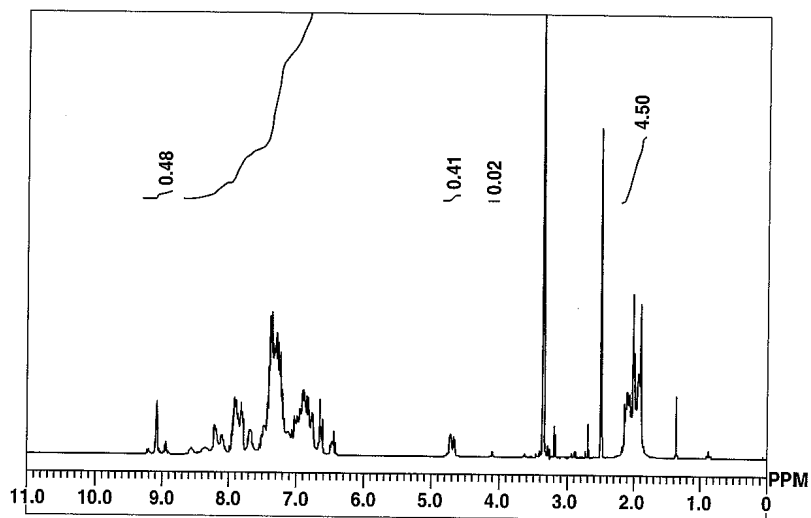
도면36



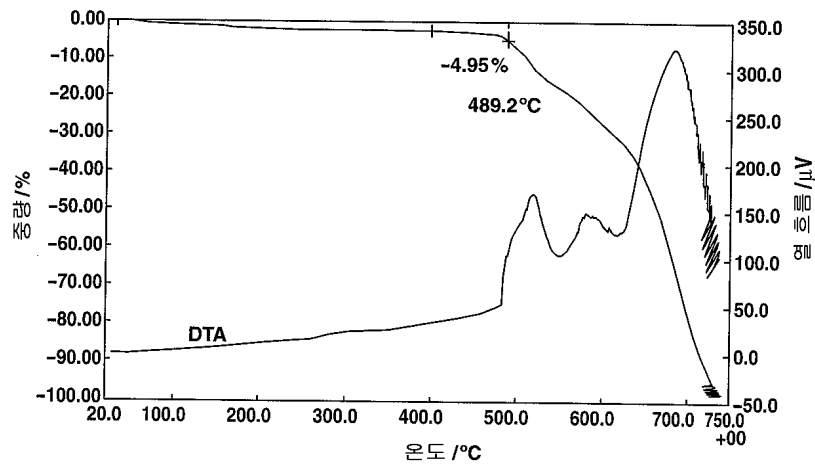
도면37



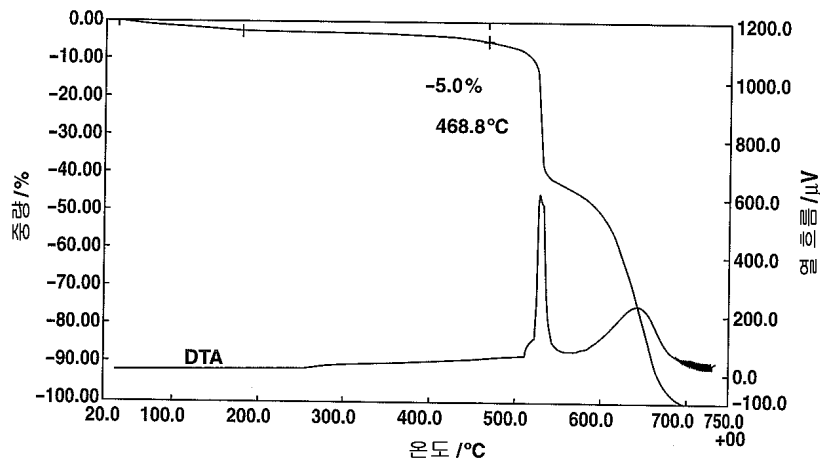
도면38



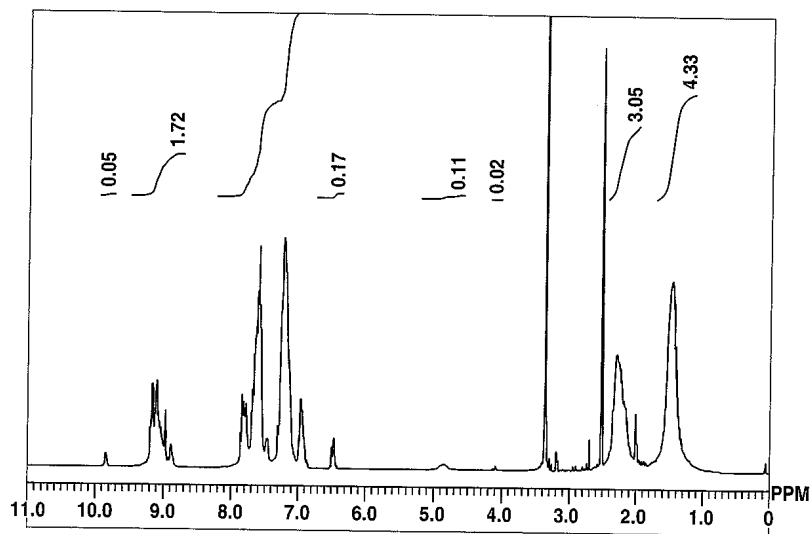
도면39



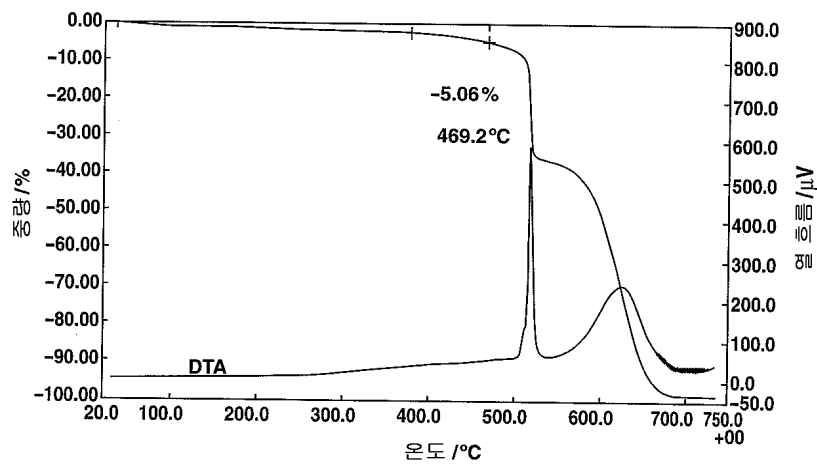
도면40



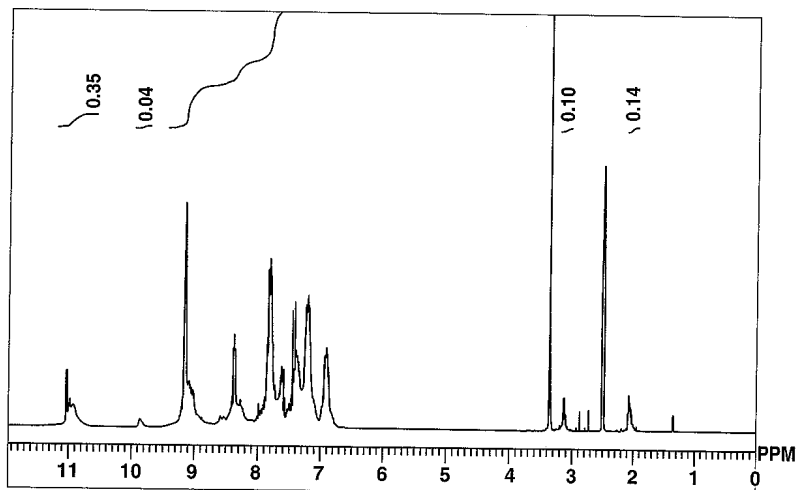
도면41



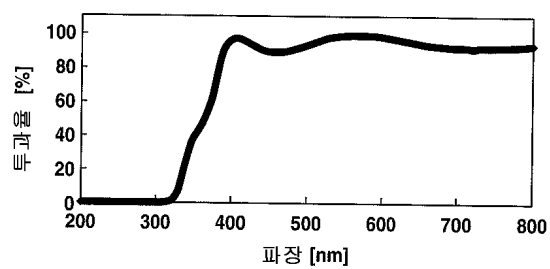
도면42



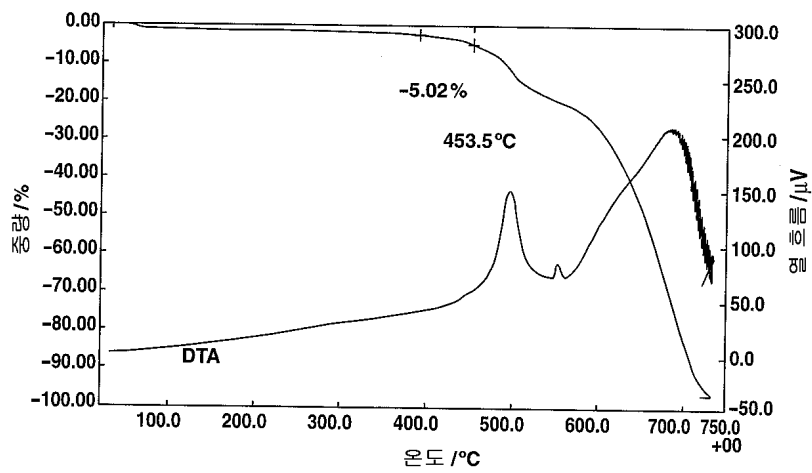
도면43



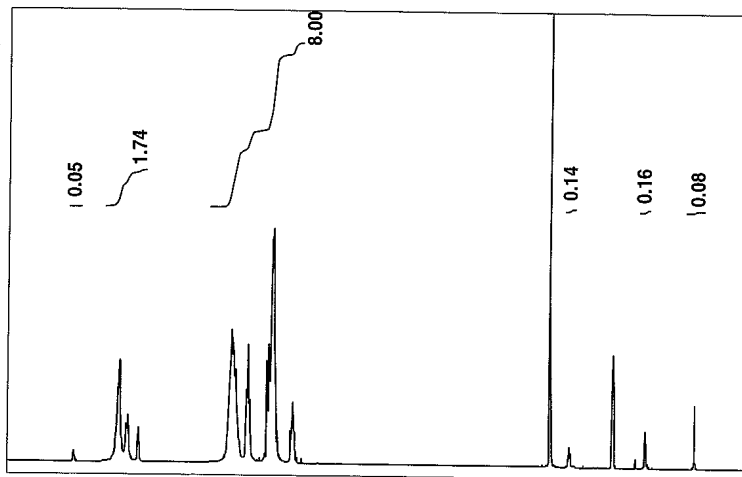
도면44



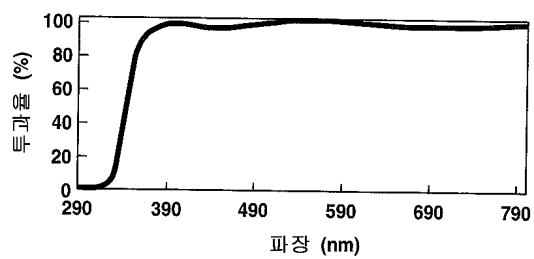
도면45



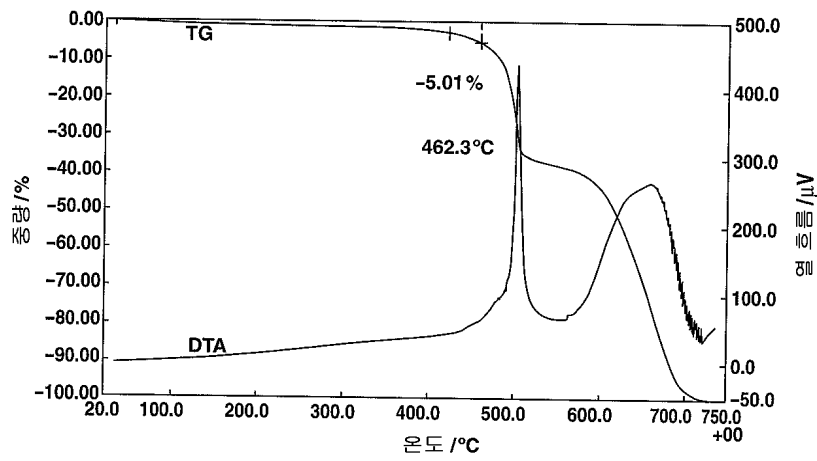
도면46



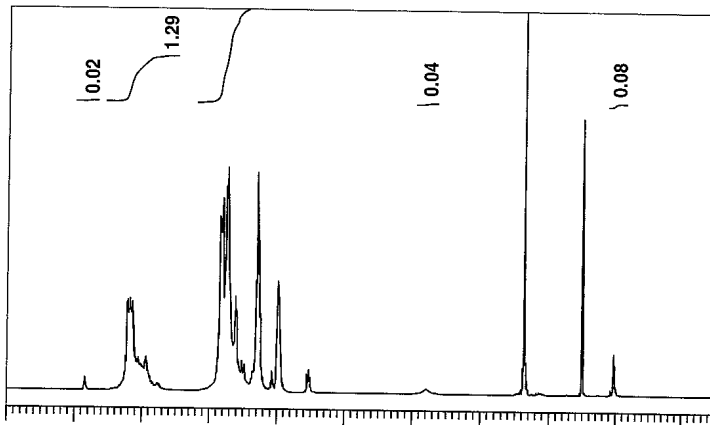
도면47



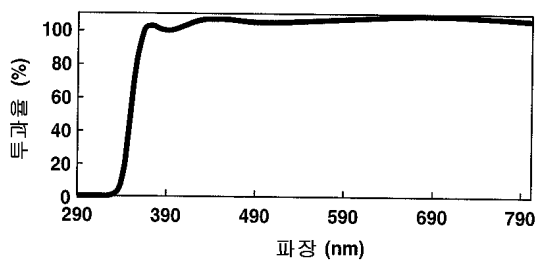
도면48



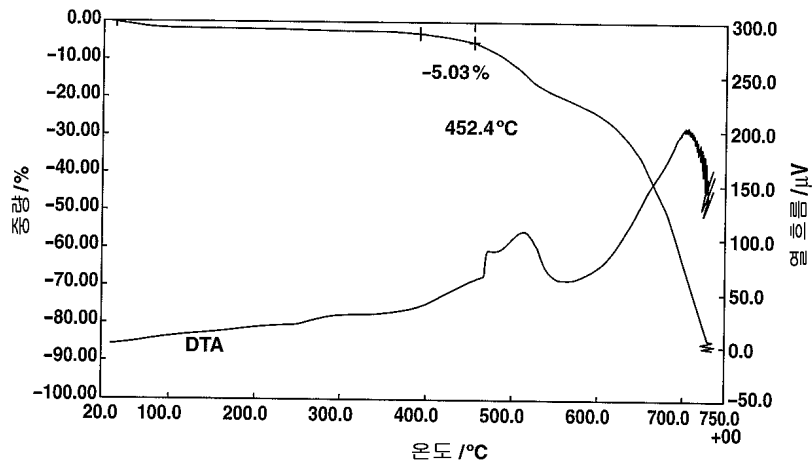
도면49



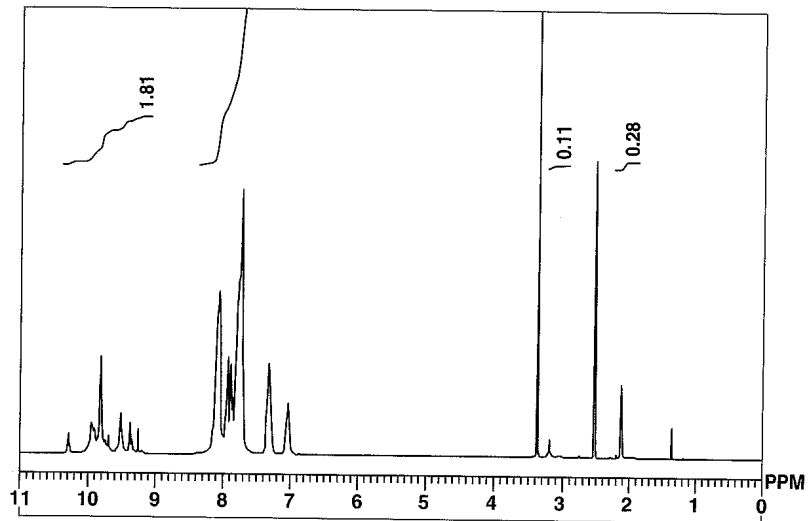
도면50



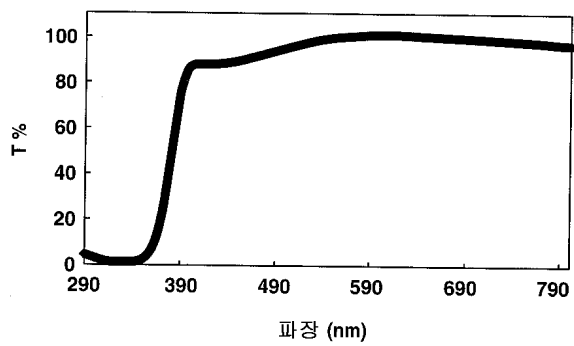
도면51



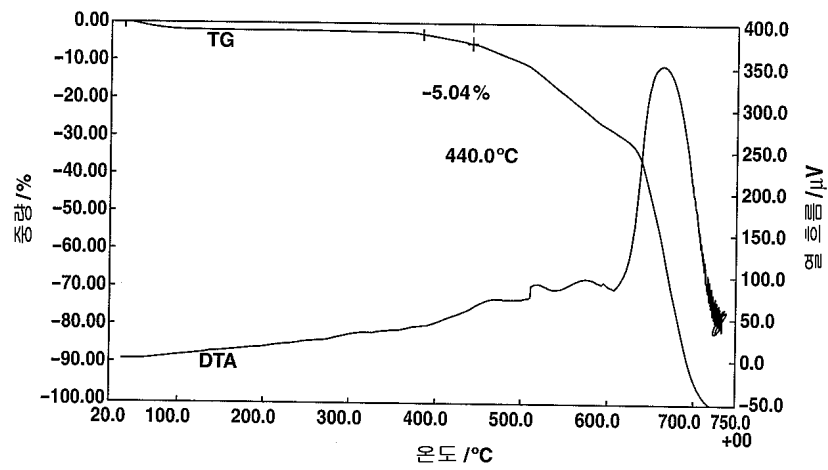
도면52



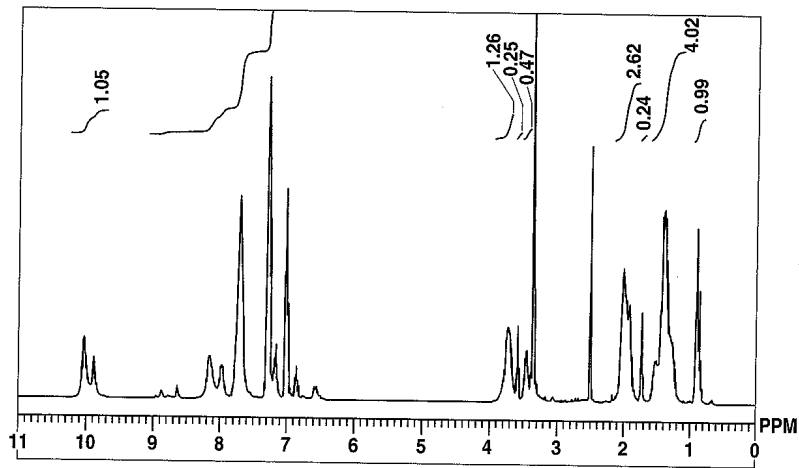
도면53



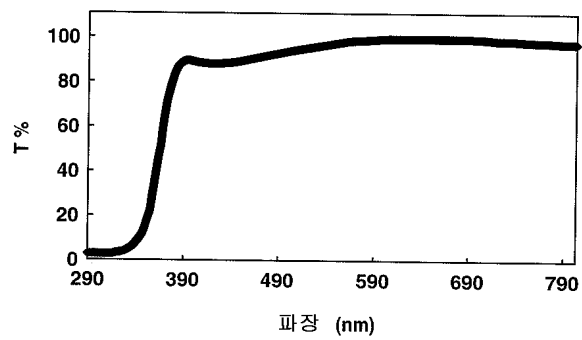
도면54



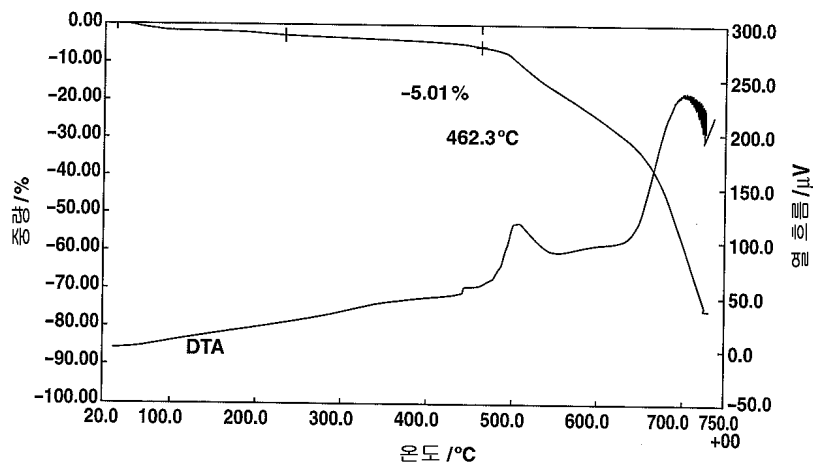
도면55



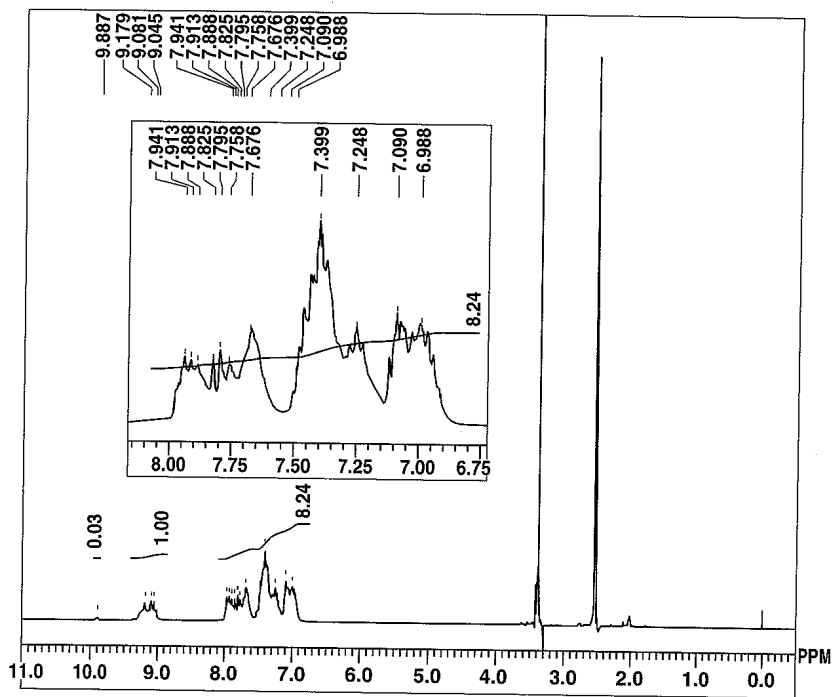
도면56



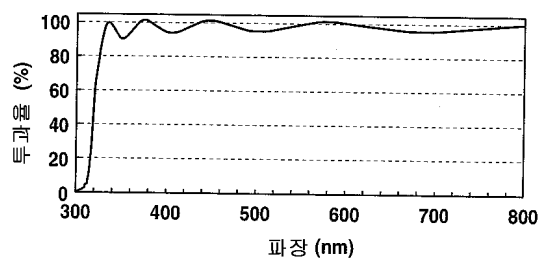
도면57



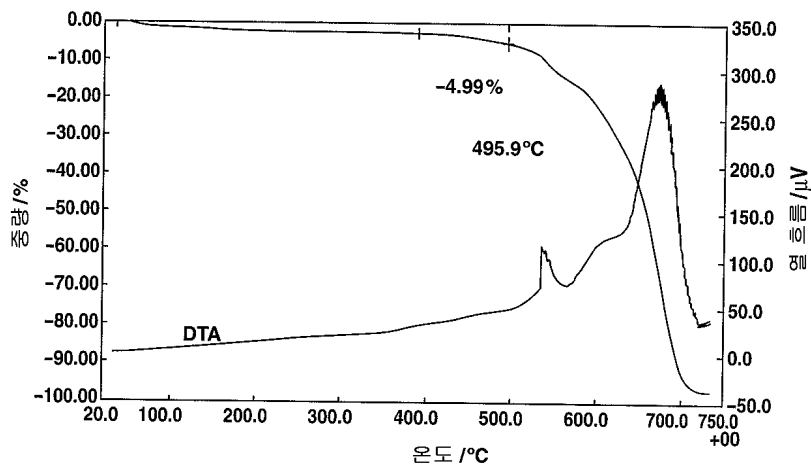
도면58



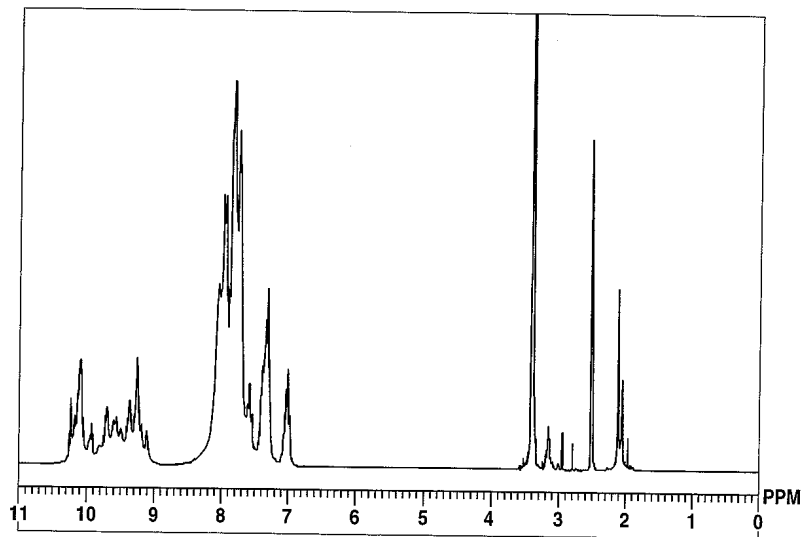
도면59



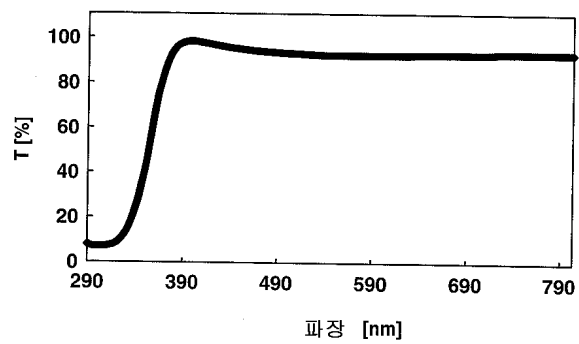
도면60



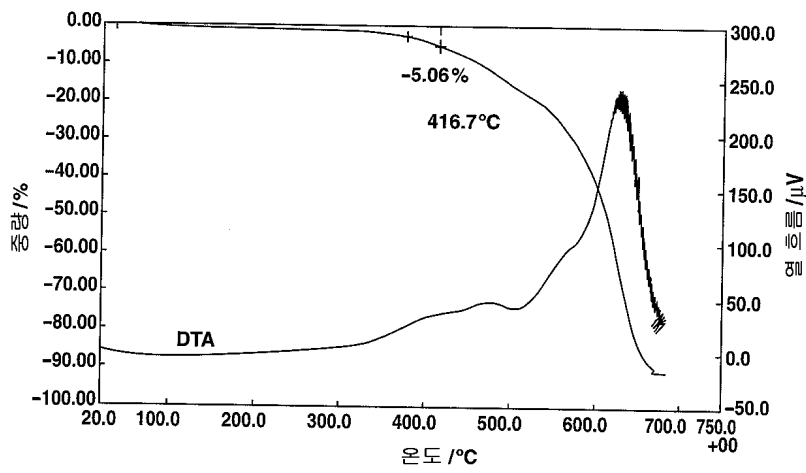
도면61



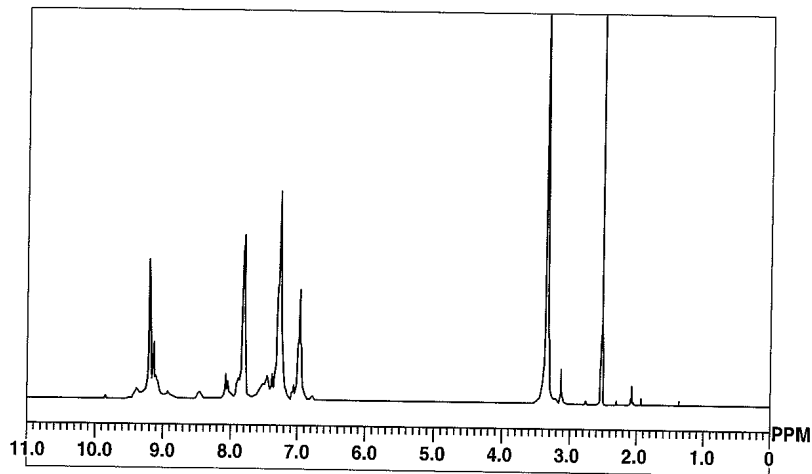
도면62



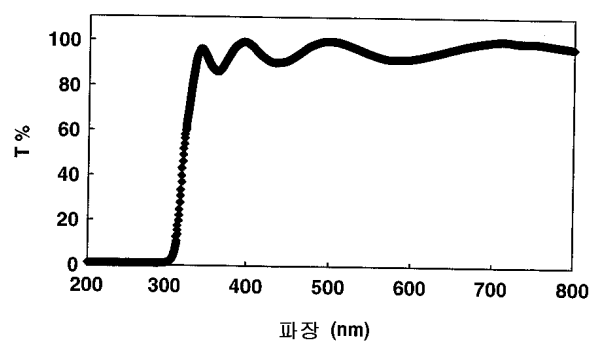
도면63



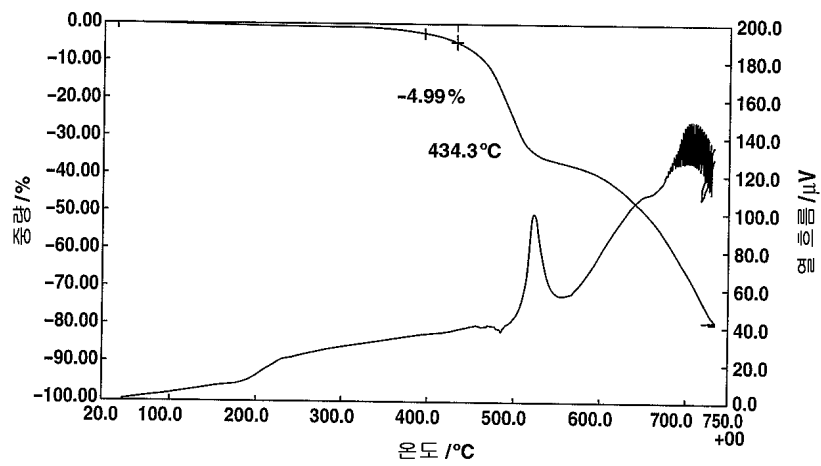
도면64



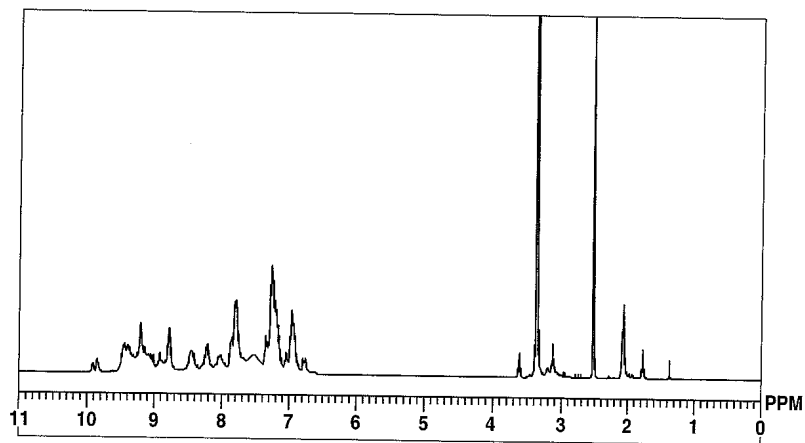
도면65



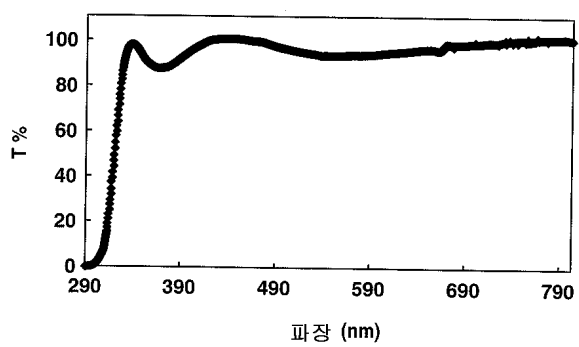
도면66



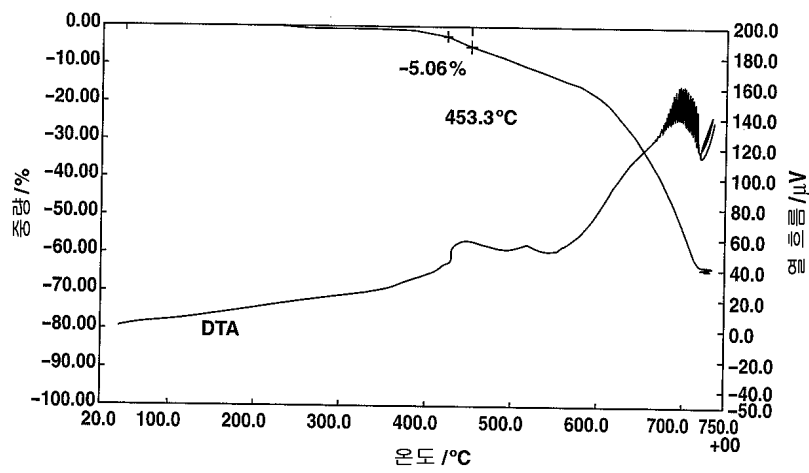
도면67



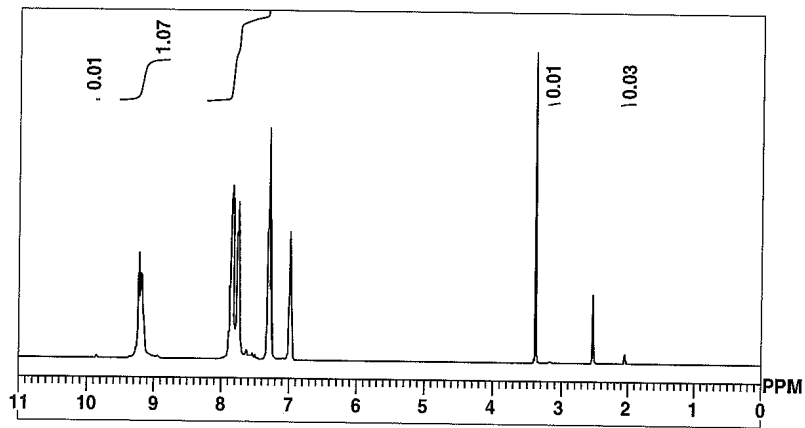
도면68



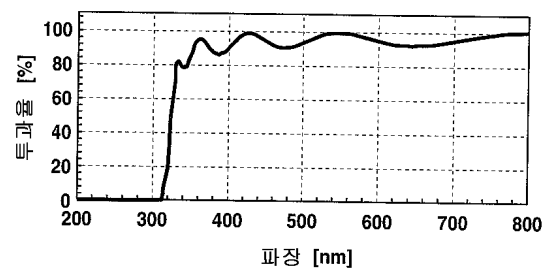
도면69



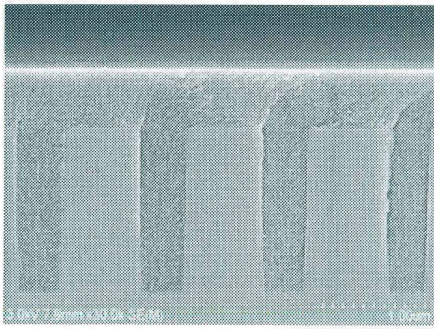
도면70



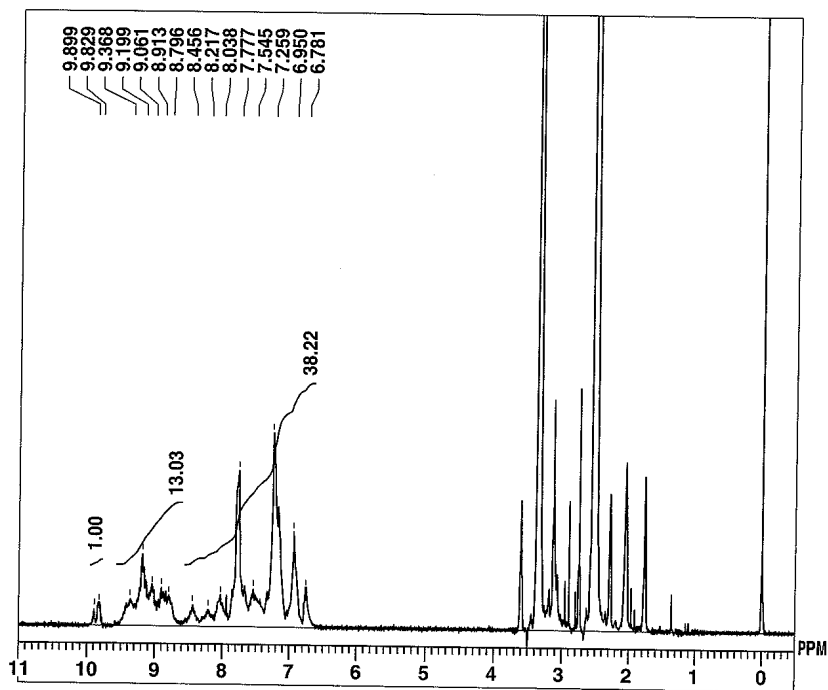
도면71



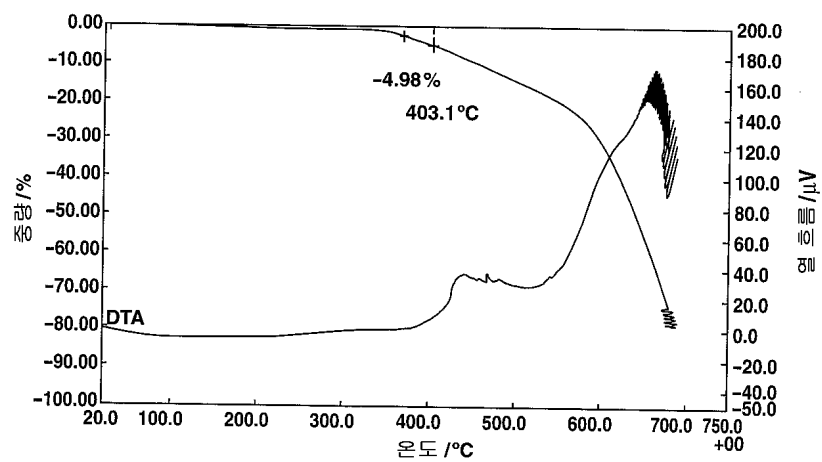
도면72



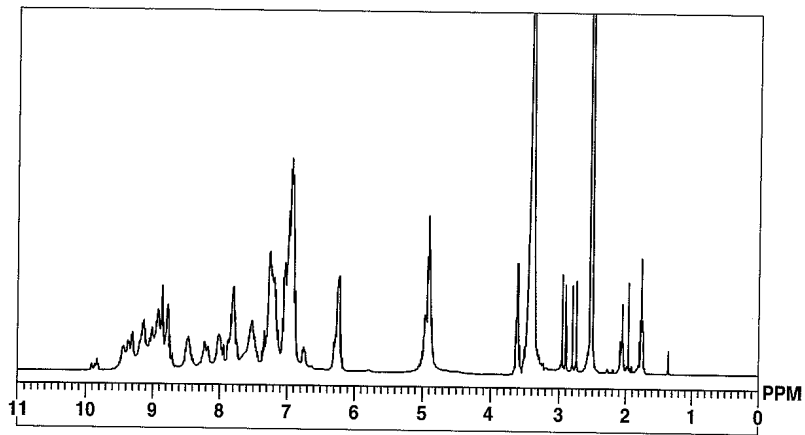
도면73



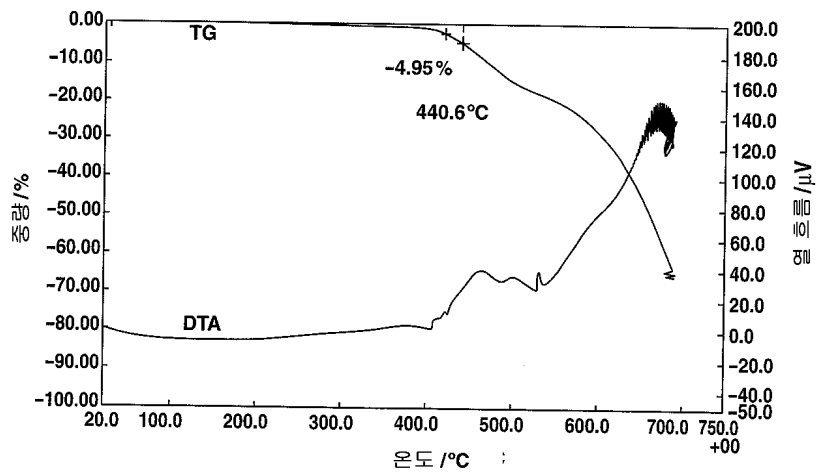
도면74



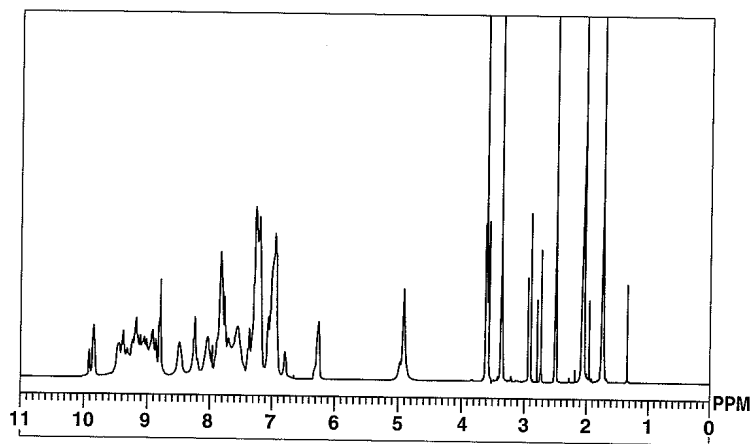
도면75



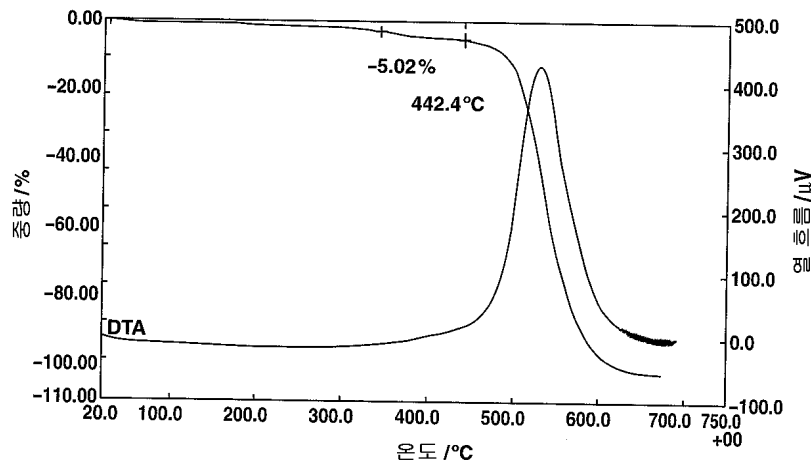
도면76



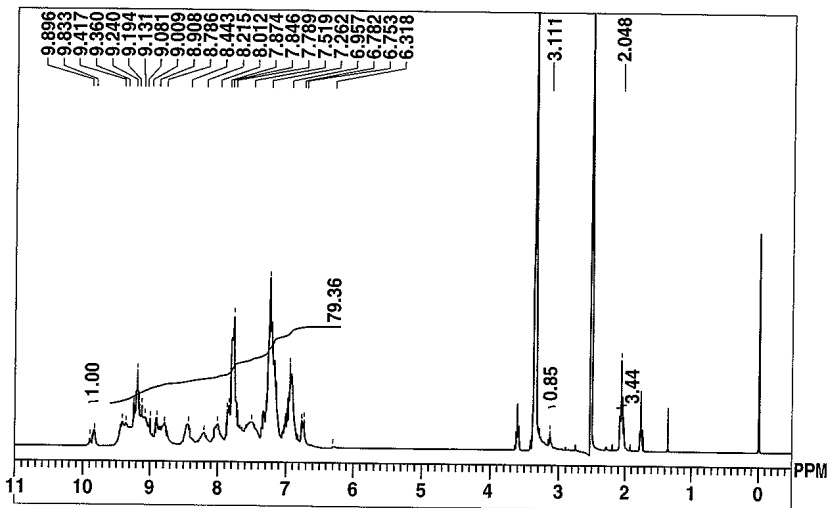
도면77



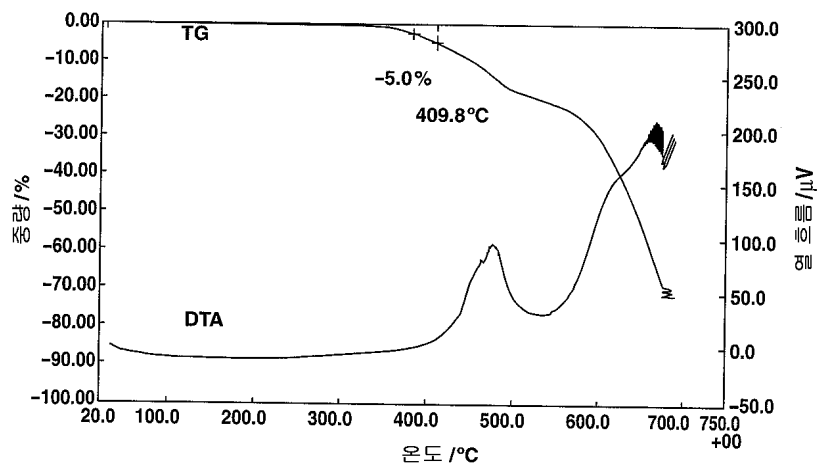
도면78



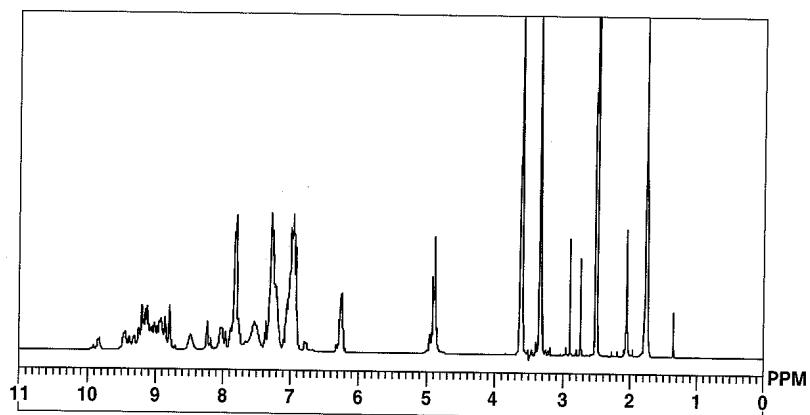
도면79



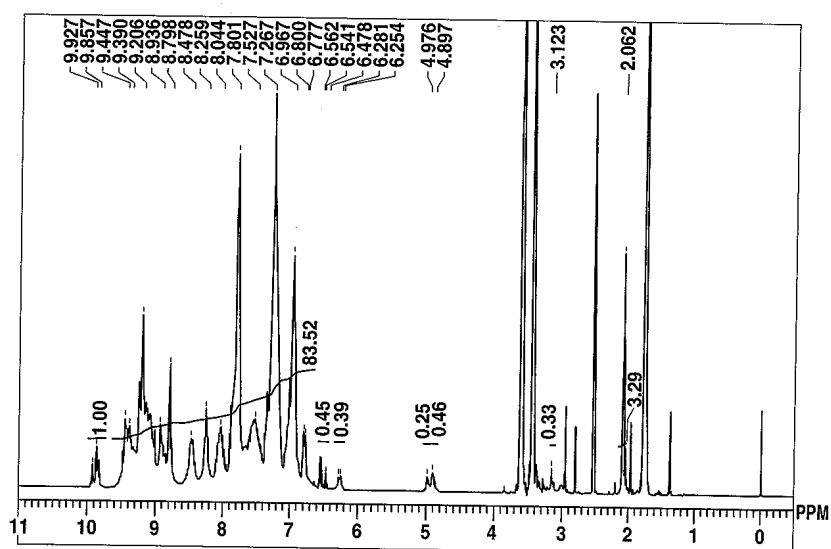
도면80



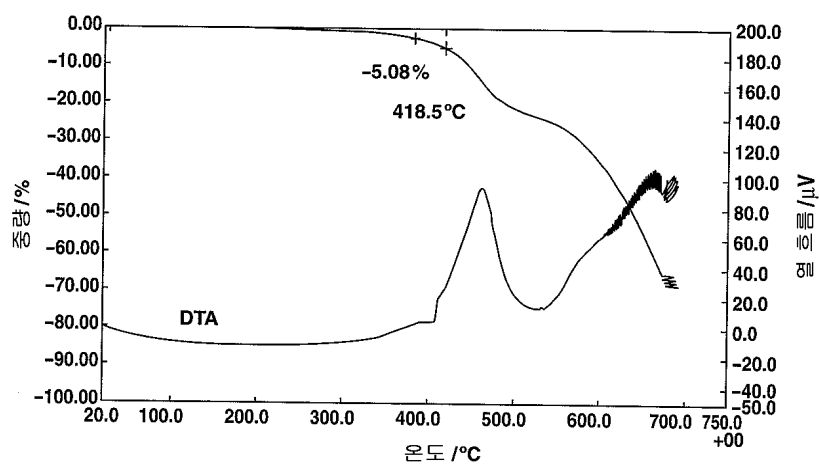
도면81



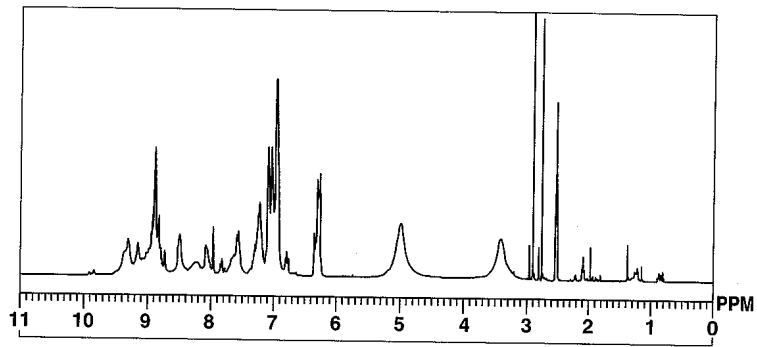
도면82



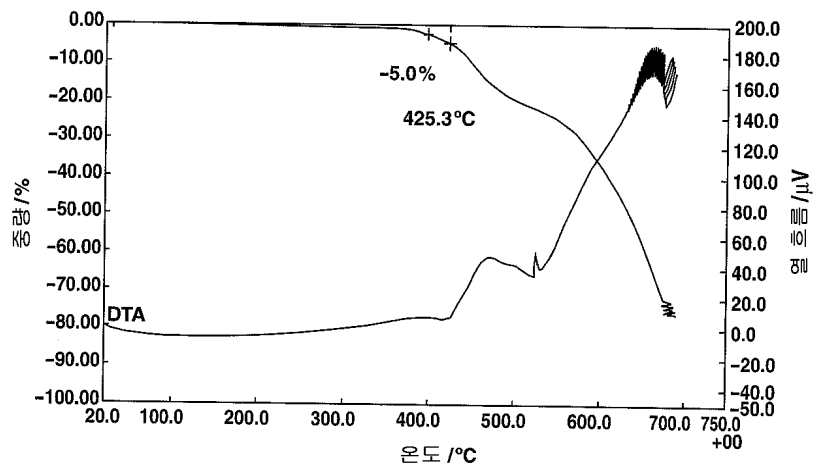
도면83



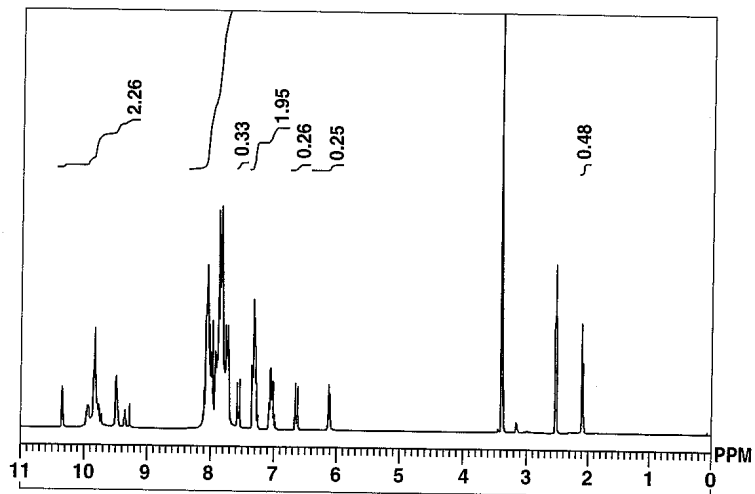
도면84



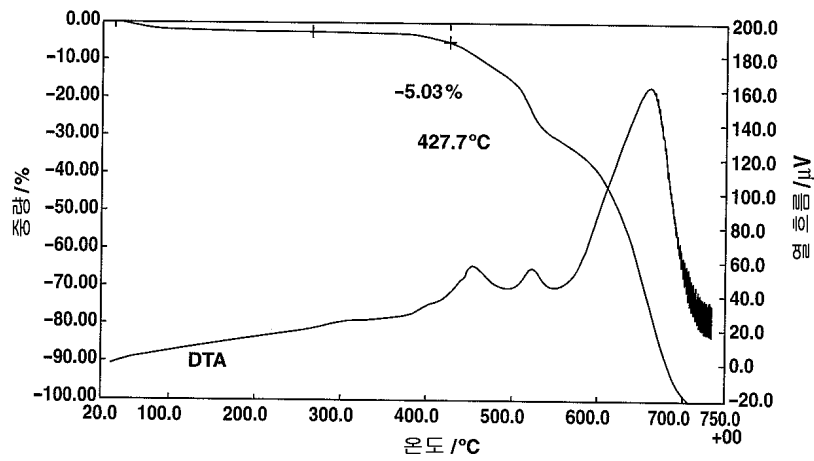
도면85



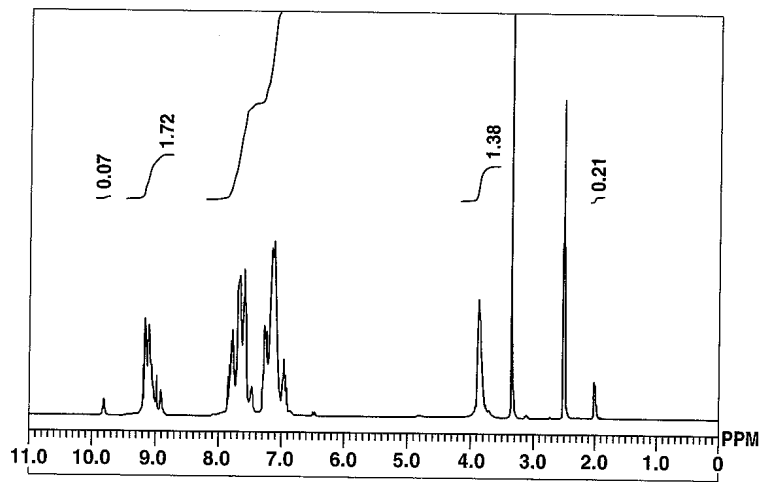
도면86



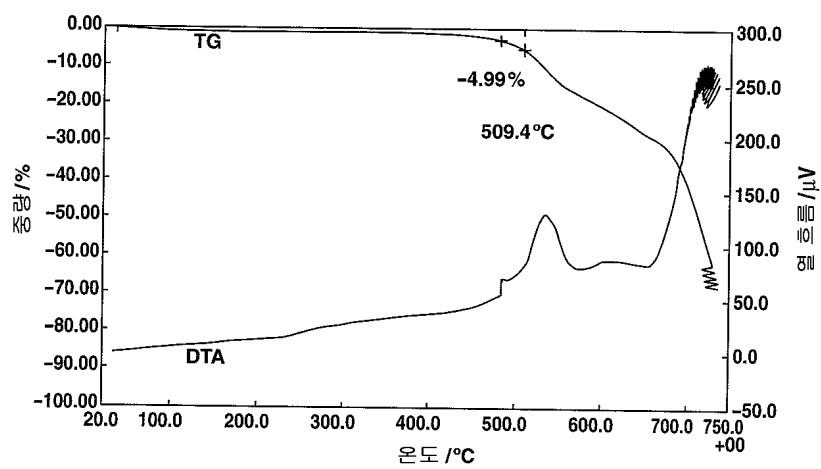
도면87



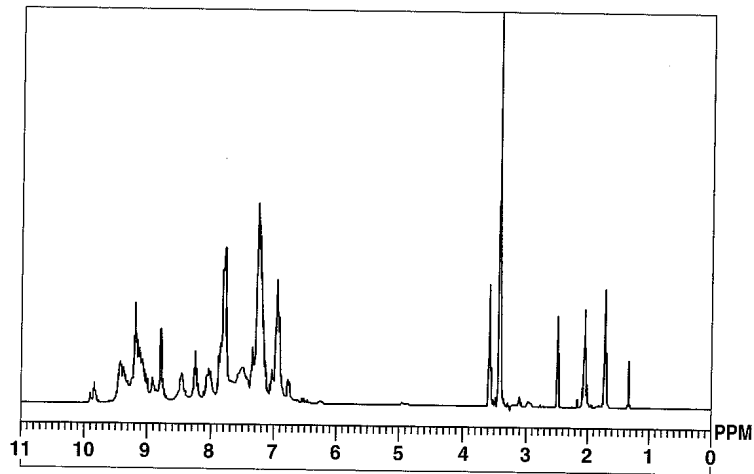
도면88



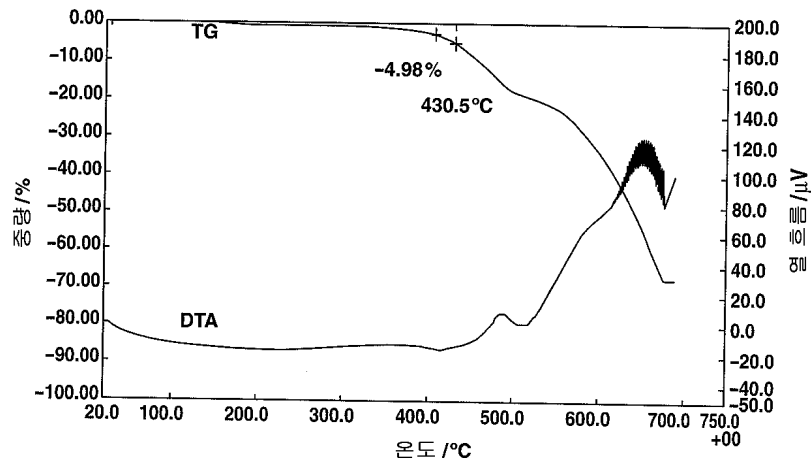
도면89



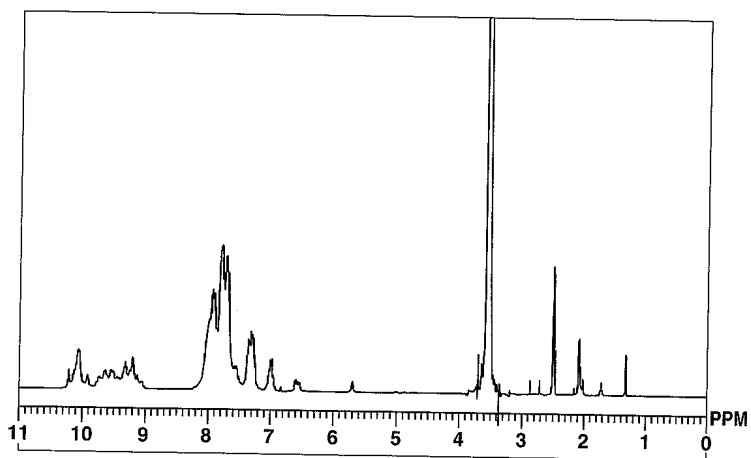
도면90



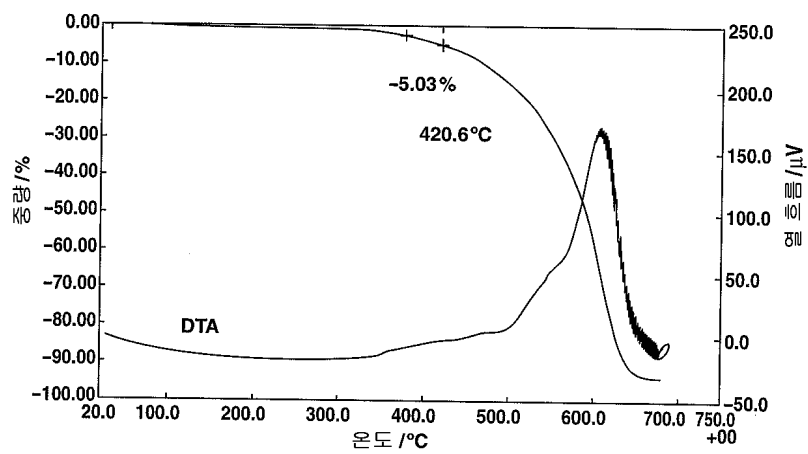
도면91



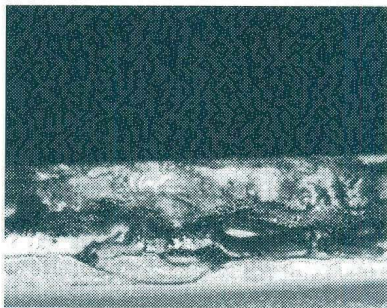
도면92



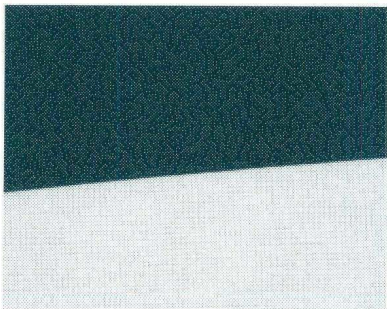
도면93



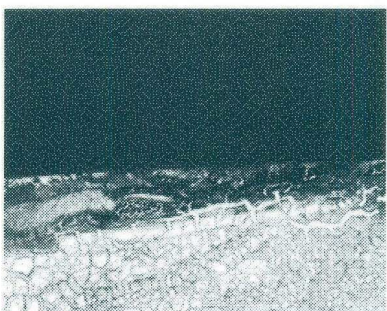
도면94



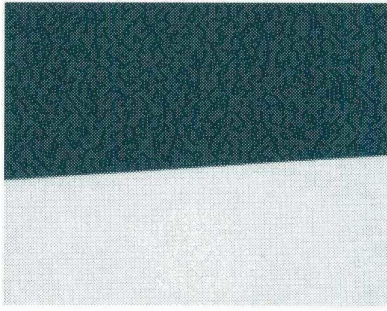
도면95



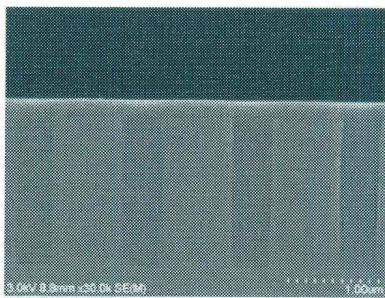
도면96



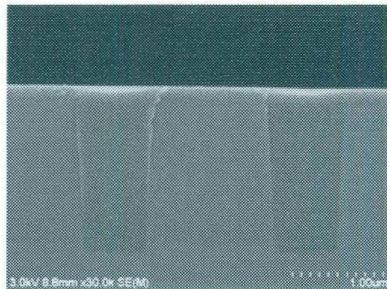
도면97



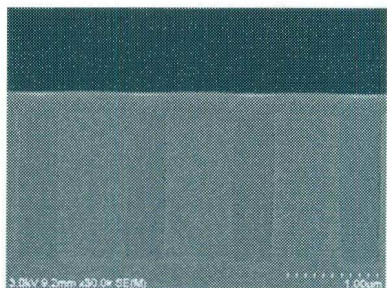
도면98



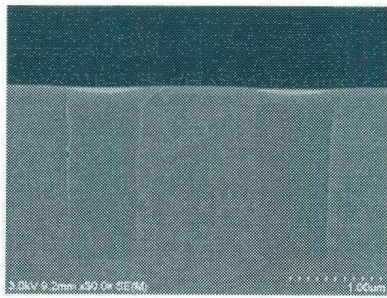
도면99



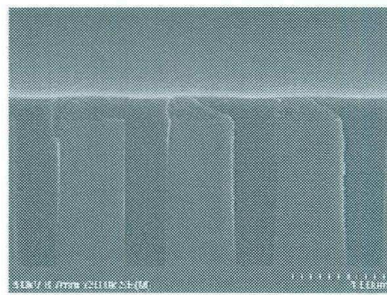
도면100



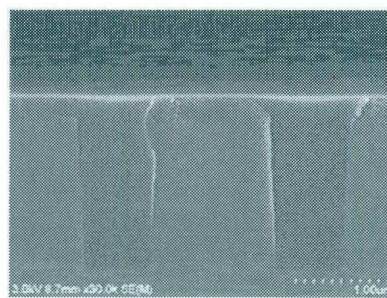
도면101



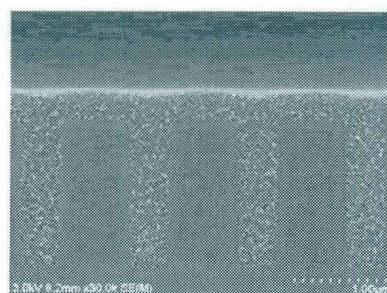
도면102



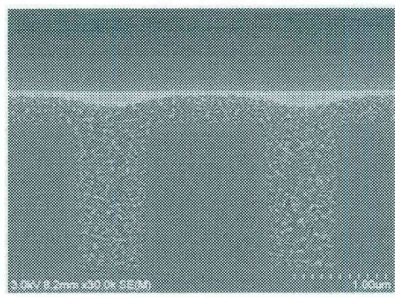
도면103



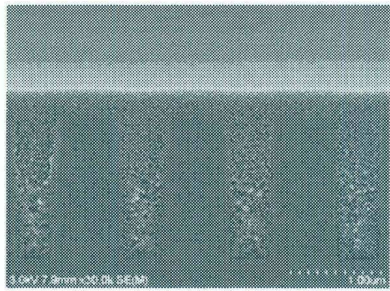
도면104



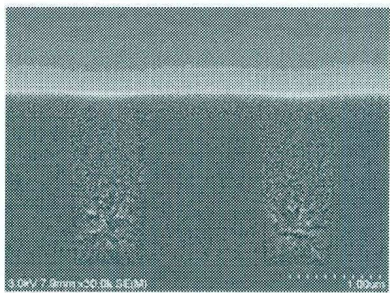
도면105



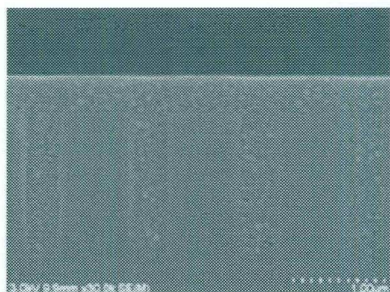
도면106



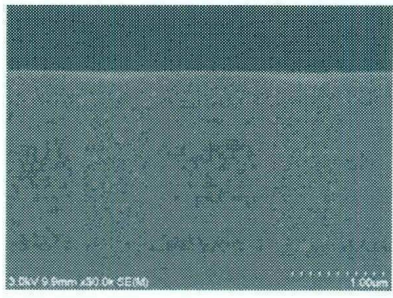
도면107



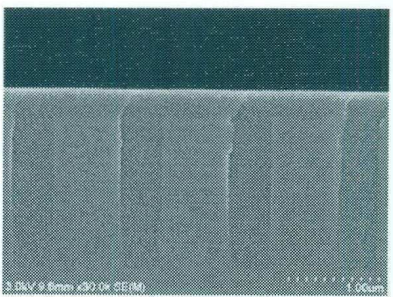
도면108



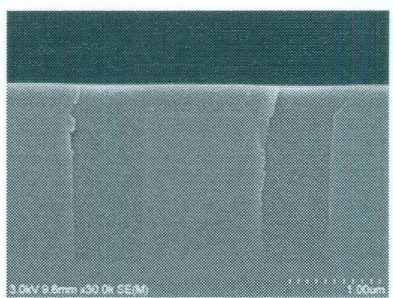
도면109



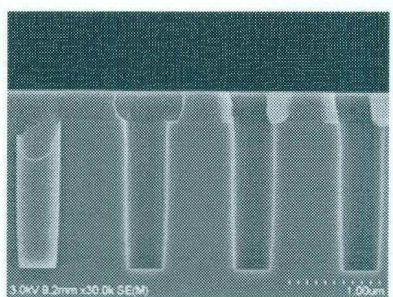
도면110



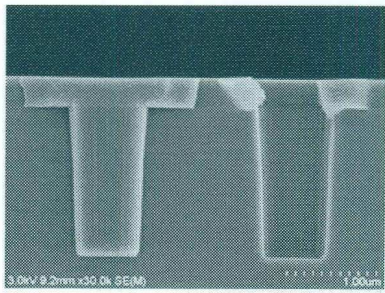
도면111



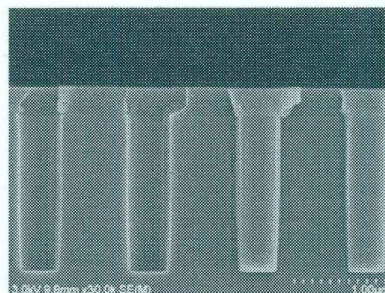
도면112



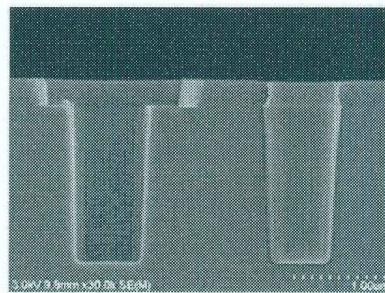
도면113



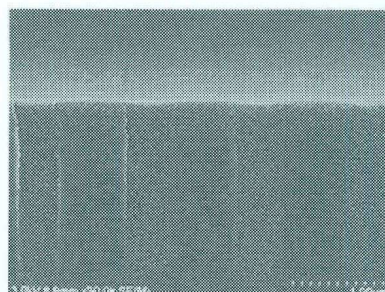
도면114



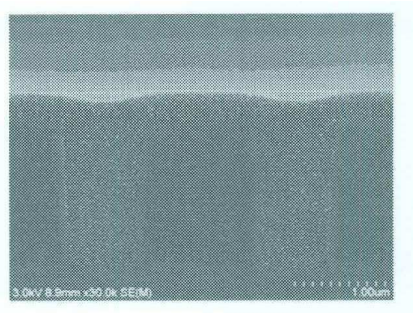
도면115



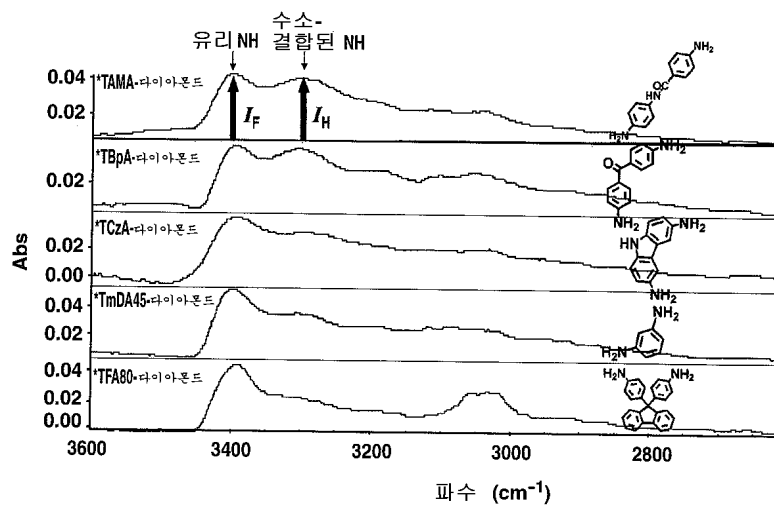
도면116



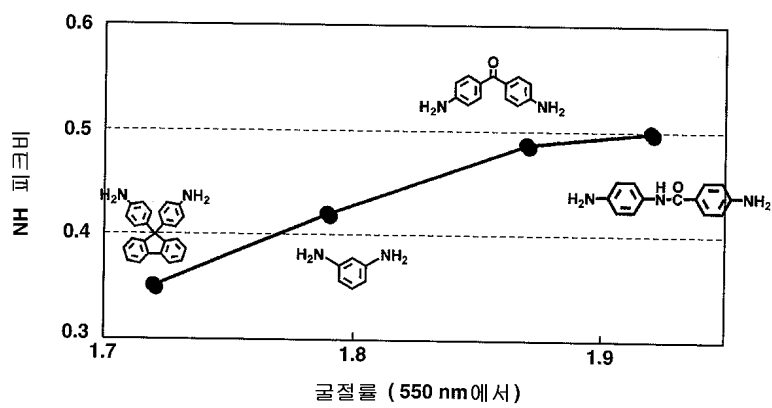
도면117



도면118



도면119



도면120

