(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/136365 A1

(51) 국제특허분류:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/021* (2006.01)
G03F 7/016 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/020862

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 18 일 (18.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0182702 2022 년 12 월 23 일 (23.12.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 남규현 (**NAM, Kyouhyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 성지연 (**SUNG, Jiyeon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤미선 (**YOON, Misun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 등 (**CHOI, Hee-Kyeong** et al.); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

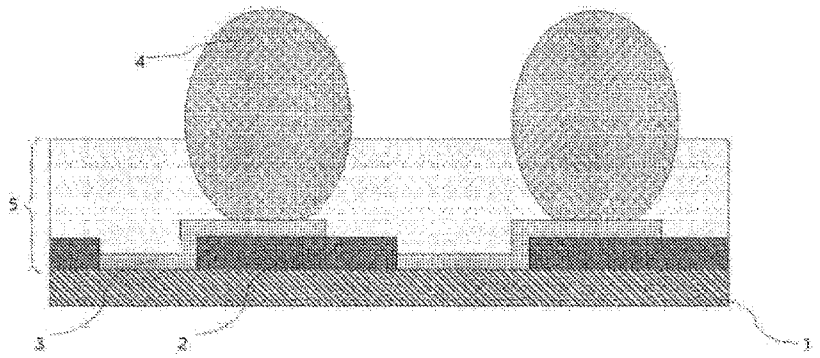
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** POSITIVE-TYPE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 전자 소자



(57) **Abstract:** The present invention relates to a positive-type photosensitive resin composition and an electronic device comprising same, the electronic device comprising a photosensitive pattern or an organic insulating film formed from the positive-type photosensitive resin composition.

(57) **요약서:** 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

WO 2024/136365 A1

명세서

발명의 명칭: 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 전자 소자

기술분야

[1] 본 발명은 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 전자 소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용해도가 우수하고, 현상시 팽윤이 없는 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

[2] <관련 출원들의 상호 참조>

[3] 본 출원은 2022년 12월 23일에 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2022-0182702호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

[4] 감광성 수지는 각종 정밀 전자・정보 산업제품 생산에 실용화된 대표적인 기능성 고분자 재료로서, 현재 첨단 기술 산업, 특히 반도체 및 디스플레이의 생산에 중요하게 이용되고 있다. 일반적으로 감광성 수지는 광조사에 의하여 단시간 내에 분자 구조의 화학적 변화가 일어나 특정 용매에 대한 용해도, 착색, 경화 등의 물성의 변화가 생기는 고분자 화합물을 의미한다. 감광성 수지를 이용하면 미세 정밀 가공이 가능하고, 열반응 공정에 비하여 에너지 및 원료를 크게 절감할 수 있으며, 작은 설치 공간에서 신속하고 정확하게 작업을 수행할 수 있어서, 첨단 인쇄 분야, 반도체 생산, 디스플레이 생산, 광경화 표면 코팅 재료 등의 각종 정밀 전자・정보 산업 분야에서 다양하게 사용되고 있다.

[5] 이러한 감광성 수지는 크게 네거티브형 및 포지티브형으로 나눌 수 있는데, 네거티브형의 감광성 수지는 광조사된 부분이 현상액에 불용화하는 형이고, 포지티브형의 감광성 수지는 광조사된 부분이 현상액에 가용화되는 형이다.

[6] 포지티브형 감광성 수지에 사용되는 폴리머는 선택적인 노광 후, 노광된 부분은 현상액에 대하여 용해도가 낮거나 없어야 하고, 비노광된 부분은 현상액에 대하여 용해도가 높아야 하는 요건이 요구된다. 이와 같은 요건은 정밀 전자·정보 산업 분야에서 극히 미세한 패턴 형성이 가능하도록 더욱 더 많이 요구된다.

[7] 그러나, 폴리이미드(Polyimide) 수지의 경우 고분자가 가지고 있는 기본적인 절연, 물성 등의 특성은 우수하지만 해상도를 높게 가지는 감광 물질로 개선을 하게 되면 기존의 특성이 현격히 저하되는 트레이드-오프(trade-off) 문제를 가지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 포지티브형 감광성 조성물을 이용하여 패턴 형성시, 현상 과정에서 팽윤 현상이 없고, 용해도가 우수한 폐환 구조의 폴리이미드를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공하고자 한다.

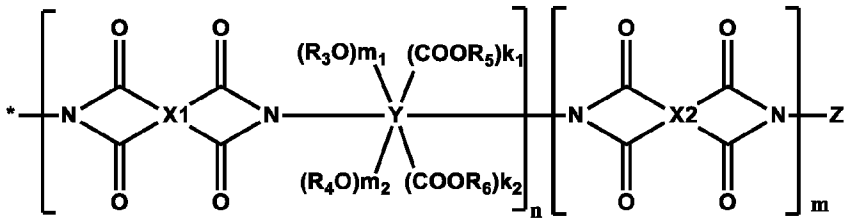
[9] 또한, 본 발명은 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 수지; 에폭시 고리를 포함하는 열경화제; 및 하기 화학식 3의 현상 조절제를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



[13] 상기 화학식 1에 있어서,

[14] —* 는 다른 구조에 결합되는 부분을 의미하고,

[15] X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 4가 유기기이고,

[16] Y는 2가 내지 4가 유기기이고,

[17] R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

[18] m_1, m_2, k_1 및 k_2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 또는 1이며, $1 \leq m_1+m_2+k_1+k_2 \leq 2$이고,

[19] Z는 하기 화학식 2-1, 하기 화학식 2-2, 또는 이들의 결합으로 표시되고,

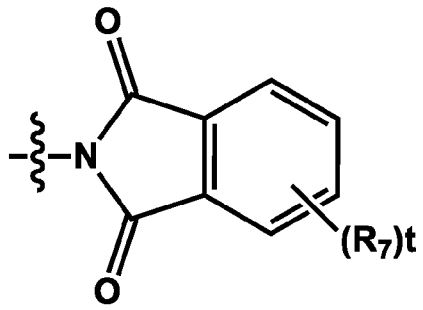
[20] Y 및 Z의 몰(mol) 비율의 합이 1일 때, Z의 몰 비율의 합이 0.05 이상 0.3 이하이고,

[21] n은 1 내지 50의 실수이고,

[22] m은 0 내지 50의 실수이고,

[23] [화학식 2-1]

[24]



[25] [화학식 2-2]

[26]



[27] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에 있어서,

[28]  은 상기 화학식 1에 연결되는 부위이고,

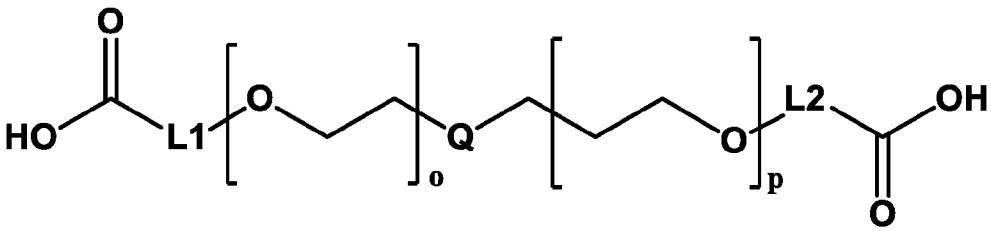
[29] R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 히드록시기; 알콕시 또는 카르복시기이고,

[30] t는 1 내지 4의 실수이고,

[31] s는 1 내지 5의 실수이고,

[32] [화학식 3]

[33]



[34] 상기 화학식 3에 있어서,

[35] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 2가 또는 4가 유기기이고,

[36] Q는 CH_2; O; C=O; S; 또는 N=N이고,

[37] o 및 p의 합은 2 내지 100의 실수이다.

[38] 또한, 본 발명의 또 하나의 실시상태는 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

발명의 효과

[39] 본 명세서에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하여 패턴 형성시, 선택적 노광 후 현상하는 과정에서 노광 부위의 현상성을 향상시켜 패턴의 해상도를 향상시키고, 열경화 공정에서 상기 화학식 1의 폴리이미드 주쇄가 상기 화학식 3의 현상 조절제의 카복시기(-COOH)와 크로스링크를 형성하여 Flexibility를 향상시킬 수 있다. 이로써 내화학성 및 기계적 물성을 개선하고, 저온 경화가 가능하다.

[40] 또한, 본 명세서에 따른 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 성능이 우수한 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[41] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 수지 조성물을 포함하는 반도체용 유기 절연막의 일 예를 도시한 것이다.

[42] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 수지 조성물을 포함하는 유기 발광 소자용 유기 절연막의 일 예를 도시한 것이다.

[43] 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 패턴 사진이다.

[44] [부호의 설명]

[45] 1: 실리콘 웨이퍼(Si 웨이퍼)

[46] 2: 제1 감광성 패턴(PID1)

[47] 3, 8: 패드

[48] 4: 솔더볼

[49] 5: 제2 감광성 패턴(PID2)

[50] 6: 기판

[51] 7: 제1 감광성 패턴(RDL)

[52] 9: 제2 감광성 패턴(PDL)

[53] 10: OLED 층

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[54] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[55] 본 명세서에 있어서, 어떤 화합물의 탄소수가 1 내지 10일 때, C1 내지 C10, C1-C10, 또는 C1 ~ C10으로 표현할 수 있다.

[56] 본 명세서에 있어서, 방향족(유기)기는 C6 내지 C20의 아릴렌기일 수 있고, 지방족기는 C1 내지 C20의 알킬렌기, 또는 C3 내지 C20의 시클로알킬렌기일 수 있다. 상기 아릴렌기로는 페닐렌기 등이 있다.

[57] 상기 할로겐기로는 F, Cl, Br, 또는 I일 수 있다.

[58] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된" 이라는 용어는 중수소; 할로겐기; 수산기; -COOH; 알킬기; 시클로알킬기; 아릴기; 및 헤테로아릴기를 포함하는 군에서 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.

[59] 본 명세서에 있어서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 1 내지 60인 것이 바람직하다. 일 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 10이다. 알킬기의 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[60] 본 명세서에 있어서, 시클로알킬기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 3 내지 60인 것이 바람직하며, 일 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 30이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 20이다. 또 하나의 실시상태에 따르면, 상기 시클로알킬기의 탄소수는 3 내지 6이다. 구체적으로 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[61] 본 명세서에 있어서, 아릴기는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 60인 것이 바람직하며, 단환식 아릴기 또는 다환식 아릴기일 수 있다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 30이다. 일 실시상태에 따르면, 상기 아릴기의 탄소수는 6 내지 20이다. 상기 아릴기가 단환식 아릴기로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 다환식 아릴기로는 나프틸기, 안트라세닐기, 인데닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 트리페닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[62] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로고리기는 이종원자로 O, N 또는 S를 포함하는 헤테고리기로서, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나 탄소수 2 내지 30, 구체적으로는 탄소수 2 내지 20이다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 트리아진기, 아크리딜기, 피리다진기, 퀴놀리닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨란기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[63] 본 명세서에 있어서, 상기 헤테로고리기는 지방족 또는 방향족 고리기일 수 있다.

[64] 본 명세서에 있어서, 헤테로아릴기는 방향족인 것을 제외하고는 전술한 헤테로고리기에 관한 설명이 적용될 수 있다.

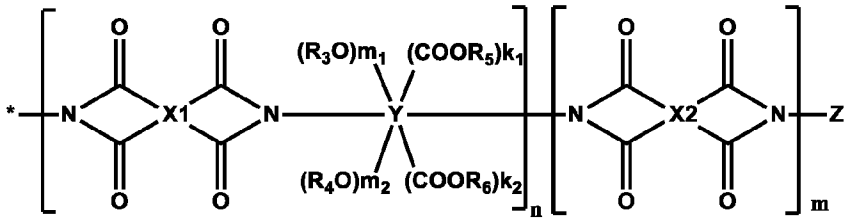
[65] 이하 본 발명의 구체적인 구현예에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물 및 이를 포함하는 전자 소자에 대하여 상세히 설명하기로 한다.

[66] **<포지티브형 감광성 수지 조성물>**

[67] 본 발명의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 수지; 에폭시 고리를 포함하는 열경화제; 및 하기 화학식 3의 현상 조절제를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[68] [화학식 1]

[69]



[70] 상기 화학식 1에 있어서,

[71] ~ 는 다른 구조에 결합되는 부분을 의미하고,

[72] X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 4가 유기기이고,

[73] Y는 2가 내지 4가 유기기이고,

[74] R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

[75] m_1, m_2, k_1 및 k_2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 또는 1이며, $1 \leq m_1+m_2+k_1+k_2 \leq 2$이고,

[76] Z는 하기 화학식 2-1, 하기 화학식 2-2, 또는 이들의 결합으로 표시되고,

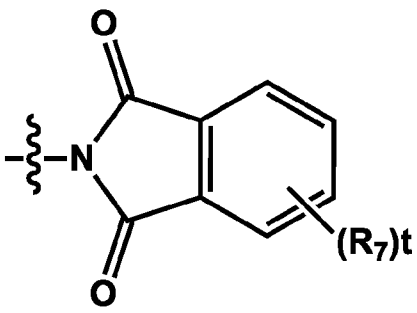
[77] Y 및 Z의 몰(mol) 비율의 합이 1일 때, Z의 몰 비율의 합이 0.05 이상 0.3 이하이고,

[78] n은 1 내지 50의 실수이고,

[79] m은 0 내지 50의 실수이고,

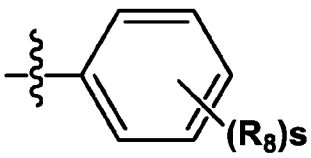
[80] [화학식 2-1]

[81]



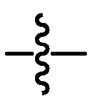
[82] [화학식 2-2]

[83]



[84] 상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에 있어서,

[85] 은 상기 화학식 1에 연결되는 부위이고,



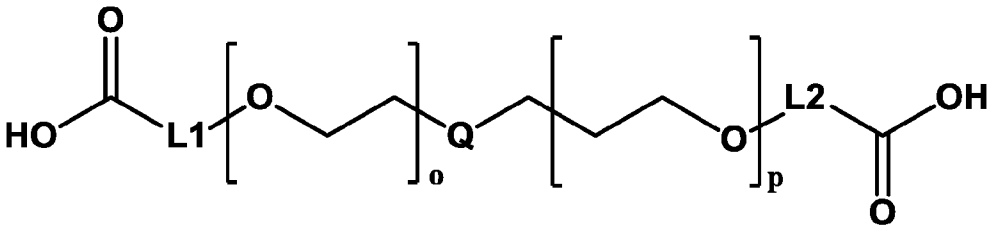
[86] R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 히드록시기; 알콕시 또는 카르복시기이고,

[87] t는 1 내지 4의 실수이고,

[88] s는 1 내지 5의 실수이고,

[89] [화학식 3]

[90]



[91] 상기 화학식 3에 있어서,

[92] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 2가 또는 4가 유기기이고,

[93] Q는 CH_2; O; C=O; S; 또는 N=N이고,

[94] o 및 p의 합은 2 내지 100의 실수이다

[95] 본 발명자들은 상기 화학식 1의 구조를 갖는 폴리이미드 수지의 말단 구조(Z)와 상기 화학식 3의 현상 조절제의 카르복시기(-COOH)가 크로스 링커를 형성하여, Flexibility가 향상되는 효과를 제공하고, 그 결과 기계적 물성이 향상될 뿐만 아니라 내화학성이 개선되고, 초미세화된 패턴을 용이하게 형성할 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하였으며, 이를 토대로 발명을 완성하였다.

[96] 특히, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 고온의 열경화 공정(이미드화 공정)이 필수적인 폴리이미드 전구체를 사용하지 않고, 저온에서 용액 공정이 가능한 폴리이미드 수지를 사용함으로써 고온의 이미드화 공정을 대체할 수 있다.

[97] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 4가 방향족 유기기, 4가 지방족 유기기 및 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[98] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2 중 적어도 하나는 4가 방향족 유기기일 수 있다.

[99] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2 중 적어도 하나는 4가 지방족 유기기일 수 있다.

[100] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2 중 적어도 하나는 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 4가 유기기일 수 있다.

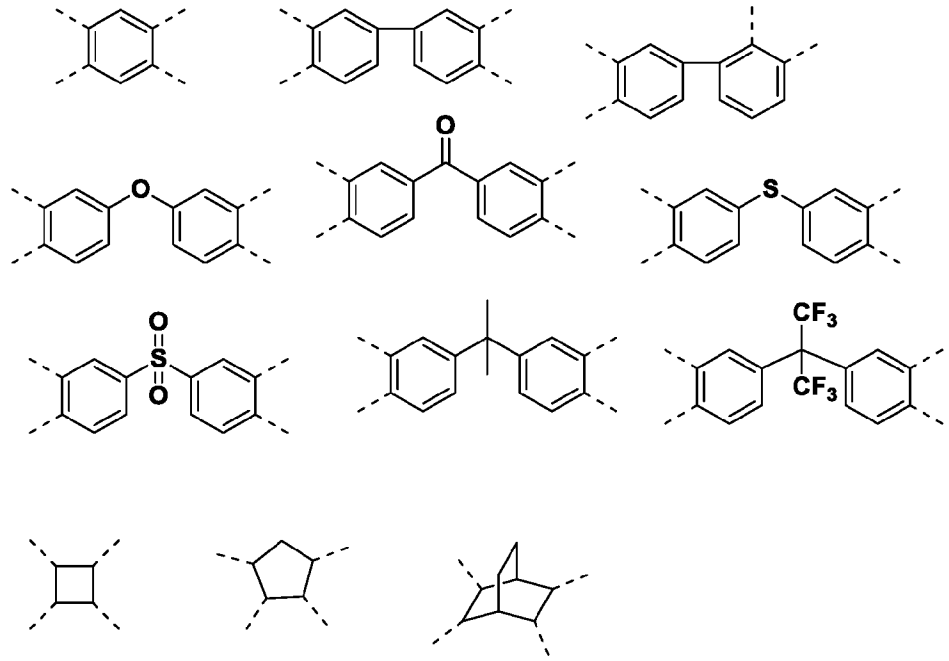
[101] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2는 모두 4가 방향족 유기기일 수 있다.

[102] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2는 모두 4가 지방족 유기기일 수 있다.

[103] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1 및 X2는 모두 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 4가 유기기일 수 있다.

[104] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[105]

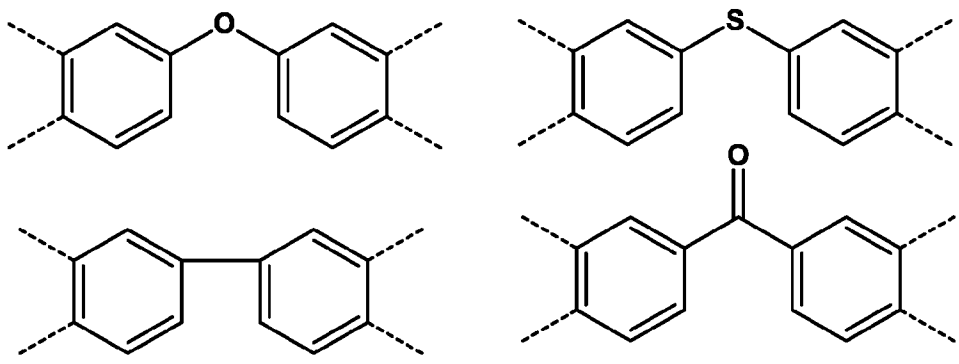


[106] 상기 구조에 있어서,

[107] 는 상기 화학식 1에서 다른 구조(구체적으로, 각각의 카보닐기)에 연결되는 부위일 수 있다.

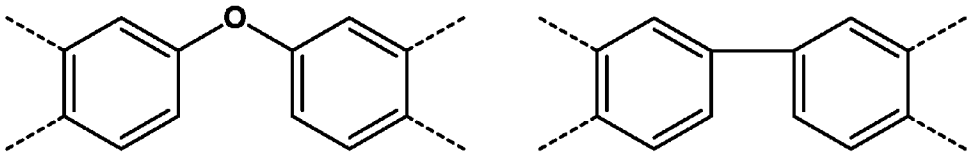
[108] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, X1 및 X2 중 적어도 하나는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[109]



[110] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, X1 및 X2 중 적어도 하나는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[111]



[112] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 Y는 2가 내지 4가 방향족 유기기, 2가 내지 4가 지방족 유기기 및 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 2가 내지 4가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

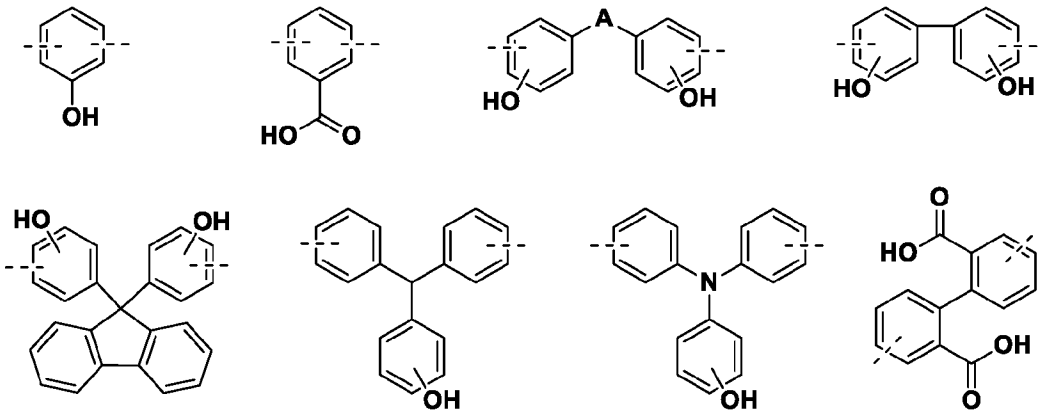
[113] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y는 2가 내지 4가 방향족 유기기일 수 있다.

[114] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y는 2가 내지 4가 지방족 유기기일 수 있다.

[115] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 Y는 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 2가 내지 4가 유기기일 수 있다.

[116] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, Y는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[117]



[118] 상기 구조에 있어서,

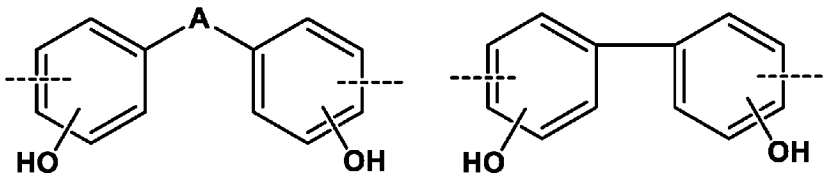
[119] A는 2가 유기기이고,

[120]  는 상기 화학식 1에서 다른 구조(구체적으로, 화학식 1의 N)에 연결되는 부위일 수 있다.

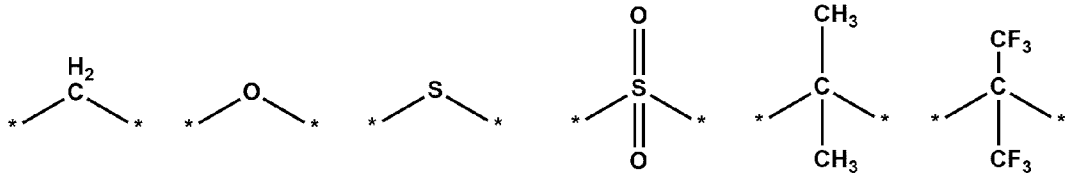
[121] 경우에 따라, 상기 구조의 -OH 중 어느 하나는 -COOH로 대체될 수 있다.

[122] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, Y는 하기 구조 중 어느 하나일 수 있다.

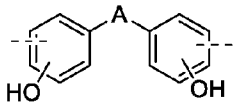
[123]



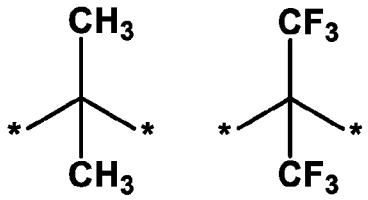
[124] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, A는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[125] 

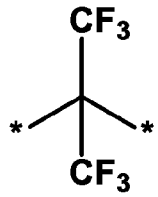
[126] 상기 구조에 있어서,

[127] *는 다른 구조(구체적으로,  에서 각각의 페놀기) 에 연결되는 부위이다.

[128] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, A는 하기 구조 중 어느 하나일 수 있다.

[129] 

[130] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, A는 하기 구조일 수 있다.

[131] 

[132] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 1의 R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기일 수 있다.

[133] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기일 수 있다.

[134] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[135] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기일 수 있다.

[136] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소일 수 있다.

[137] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2-1 및 2-2의 R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 히드록시기; 알콕시 또는 카르복시기이고, 적어도 하나는 히드록시기 또는 카르복시기일 수 있다.

[138] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 2-1 및 2-2의 R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 히드록시기; 또는 카르복시기이고, 적어도 하나는 히드록시기 또는 카르복시기일 수 있다.

[139] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 히드록시기; 또는 카르복시기이고, 적어도 하나는 히드록시기 또는 카르복시기일 수 있다.

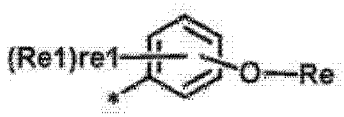
[140] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 3의 Q는 CH_2 또는 S일 수 있다.

[141] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 3의 Q는 CH_2일 수 있다.

[142] 상기 폴리이미드 수지가 상기 구조를 포함함으로써, 노광 공정 시 폴리이미드 수지에 의한 365nm 파장의 빛 차단을 감소하는 효과를 나타내며, 따라서 미세 공정 및 감도 상승 효과가 있다.

[143] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 말단기로서 하기 화학식 E로 표시되는 구조를 더 포함할 수 있다.

[144] [화학식 E]

[145] 

[146] 상기 화학식 E에 있어서,

[147] *은 상기 화학식 1에 연결되는 부위이고,

[148] Re1은 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

[149] re1은 0 내지 4의 실수이고, re1이 2 이상인 경우 Re1은 서로 같거나 상이하고,

[150] Re는 수소이다.

[151] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Re1은 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 60의 알킬기이다.

[152] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Re1은 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기이다.

[153] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Re1은 수소; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬기이다.

[154] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, Re1은 수소이다.

[155] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 중량평균 분자량이 5,000 g/mol 내지 200,000 g/mol일 수 있다.

[156] 상기 중량평균 분자량이 5,000 미만인 경우에는 상기 폴리이미드 공중합체를 적용시 원하는 코팅성 및 기계적 물성의 구현이 어려울 수 있으며, 200,000 초과인 경우에는 현상액에 대한 용해성이 낮아져 감광성 재료로서 적용이 어려워질 수 있다.

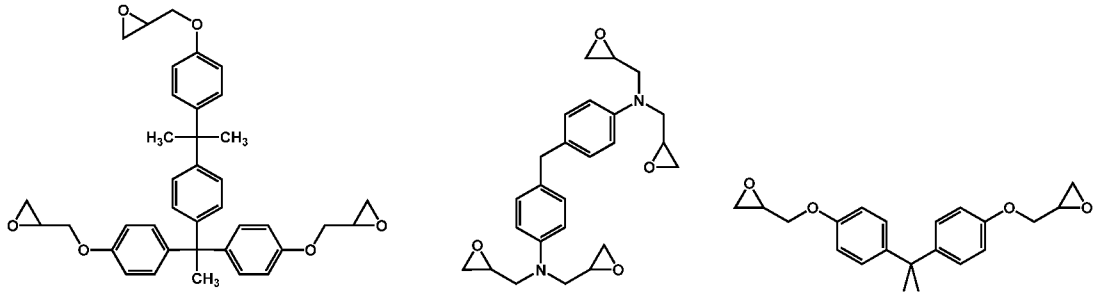
[157] 상기 중량평균 분자량이란 분자량이 균일하지 않고, 어떤 고분자 물질의 분자량이 기준으로 사용되는 평균 분자량 중의 하나로, 분자량 분포가 있는 고분자 화합물의 성분 분자종의 분자량을 중량 분율로 평균하여 얻어지는 값이다.

[158] 본 명세서에서, 상기 중량평균 분자량은 겔 투과 크로마토그래피 즉, GPC에 의해 측정된 값일 수 있다.

[159] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 열경화제는 에폭시 고리를 2개 이상 포함할 수 있다.

[160] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 열경화제는 2개 이상의 에폭시 고리 외에, 방향족 고리, 아민기, 에테르기 등의 추가 관능기를 포함할 수 있다.

[161] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 열경화제는 하기 구조를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[162] 

[163] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 감광제; 계면활성제 및 용매를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[164] 상기 계면활성제는 실리콘계 계면활성제 또는 불소계 계면활성제이며, 구체적으로 실리콘계 계면활성제는 BYK-Chemie 사의 BYK-077, BYK-085, BYK-300, BYK-301, BYK-302, BYK-306, BYK-307, BYK-310, BYK-320, BYK-322, BYK-323, BYK-325, BYK-330, BYK-331, BYK-333, BYK-335, BYK-341, BYK-344, BYK-345, BYK-346, BYK-348, BYK-354, BYK-355, BYK-356, BYK-358, BYK-361, BYK-370, BYK-371, BYK-375, BYK-380, BYK-390 등을 사용할 수 있으며, 불소계 계면활성제로는 DIC(DaiNippon Ink & Chemicals) 사의 F-114, F-177, F-410, F-411, F-450, F-493, F-494, F-443, F-444, F-445, F-446, F-470, F-471, F-472SF, F-474, F-475, F-477, F-478, F-479, F-480SF, F-482, F-483, F-484, F-486, F-487, F-172D, MCF-350SF, TF-1025SF, TF-1117SF, TF-1026SF, TF-1128, TF-1127, TF-1129, TF-1126, TF-1130, TF-1116SF, TF-1131, TF1132, TF1027SF, TF-1441, TF-1442 등을 사용할 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[165] 상기 용매로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 감광성 수지 조성물의 형성을 가능하게 하는 것으로 알려진 화합물이 특별한 제한 없이 적용될 수 있다. 비 제한적인 예로, 상기 용매는 에스터류, 에터류, 케톤류, 방향족 탄화수소류, 및 설폭사이드류로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 화합물일 수 있다.

[166] 상기 에스터류 용매는 아세트산 에틸, 아세트산-n-부틸, 아세트산 아이소부틸, 폼산 아밀, 아세트산 아이소아밀, 아세트산 아이소부틸, 프로피온산 부틸, 부티르산 아이소프로필, 부티르산 에틸, 부티르산 뷰틸, 락트산 메틸, 락트산 에틸, 감마-뷰티로락톤, 엡실론-카프로락톤, 델타-발레로락톤, 옥시아세트산 알킬(예: 옥

시아세트산 메틸, 옥시아세트산 에틸, 옥시아세트산 뷰틸(예를 들면, 메톡시아세트산 메틸, 메톡시아세트산 에틸, 메톡시아세트산 뷰틸, 에톡시아세트산 메틸, 에톡시아세트산 에틸 등)), 3-옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 3-옥시프로피온산 메틸, 3-옥시프로피온산 에틸 등(예를 들면, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸 등)), 2-옥시프로피온산 알킬에스터류(예: 2-옥시프로피온산 메틸, 2-옥시프로피온산 에틸, 2-옥시프로피온산 프로필 등(예를 들면, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸)), 2-옥시-2-메틸프로피온산 메틸 및 2-옥시-2-메틸프로피온산 에틸(예를 들면, 2-메톡시-2-메틸프로피온산 메틸, 2-에톡시-2-메틸프로피온산 에틸 등), 피루브산 메틸, 피루브산 에틸, 피루브산 프로필, 아세토아세트산 메틸, 아세토아세트산 에틸, 2-옥소부탄산 메틸, 2-옥소부탄산 에틸 등일 수 있다.

[167] 상기 에터류 용매는 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글라이콜모노메틸에터, 에틸렌글라이콜모노에틸에터, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 프로필렌글라이콜모노프로필에터아세테이트 등일 수 있다.

[168] 상기 케톤류 용매는 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 2-헵탄온, 3-헵탄온, N-메틸-2-피롤리돈 등일 수 있다.

[169] 상기 방향족 탄화수소류 용매는 톨루엔, 자일렌, 아니솔, 리모넨 등일 수 있다.

[170] 상기 설폭사이드류 용매는 다이메틸설폭사이드 등일 수 있다.

[171] 또한, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 그 용도에 따라서 당 기술분야에 알려진 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물은 접착력 증진제, 소포제, 레벨링제, 겔 방지제 또는 이들의 혼합물 등을 더 포함할 수 있다.

[172] 상기 접착력 증진제로는 에폭시, 카르복실기 또는 이소시아네이트 등의 작용기를 갖는 실란 커플링제를 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 트리메톡시실릴 벤조산(trimethoxysilyl benzoic acid), 트리에톡시실릴벤조산(triethoxysilyl benzoic acid), 감마-이소시아네이토프로필트리메톡시실란(γ-isocyanatopropyltrimethoxysilane), 감마-이소시아네이토프로필트리에톡시실란(γ-isocyanatopropyltriethoxysilane), 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란(γ-Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 감마-글리시독시프로필트리에톡시실란(γ-Glycidoxypropyltriethoxysilane) 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 이러한 접착력 증진제는 상기 폴리이미드 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[173] 상기 계면활성제로는 감광성 수지 조성물에 사용될 수 있는 것으로 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하나, 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 계면활성제는 상기 폴리이미드 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[174] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광제는 디아조나프토퀴논 구조를 1종 이상 포함할 수 있다.

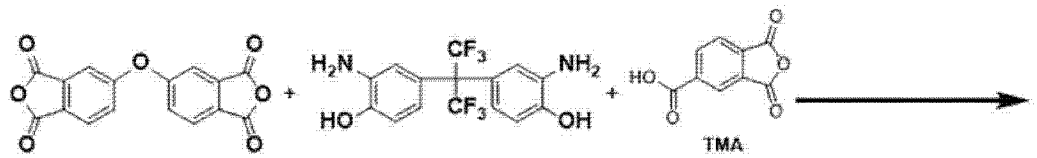
[175] 감광제로서 디아조나프토퀴논을 사용하는 경우, 비노광부에서 디아조나프토퀴논 구조의 감광제가 폴리이미드 체인의 Bis-APAF diamine 내 페놀과 수소 결합하여 현상액에 대하여 현상을 억제하는 성질을 갖는 반면, 노광부에서 디아조나프토퀴논 구조의 감광제는 N_2의 형태로 방출되면서, 해당 부위 주변의 수분을 흡수하여 -COOH로 변하고, 상기 -COOH에 의하여 비노광 부위보다 현상액에 대하여 빠른 현상 속도를 갖게 되므로, 노광부에 대한 현상성이 추가 개선될 수 있다.

[176] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 폴리이미드 수지는 1종 또는 2종 이상의 폴리이미드 수지를 포함할 수 있다.

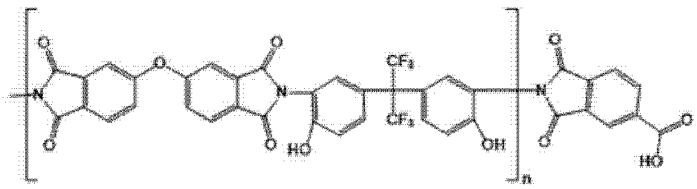
[177] 상술한 폴리이미드 수지는, 아래 반응식에 예시된 바와 같이, 이무수물 화합물과 디아민 화합물을 이용하여 한 종류의 폴리이미드(화학식 1의 폴리이미드 예시)를 제조할 수 있다. 그 밖에, 다른 종류의 폴리이미드를 제조하기 위해서, 이를 구성하는 재료 및 중합 방법은 당 기술분야에 알려져 있는 것들을 사용할 수 있다.

[178] [반응식 1-a]

[179]

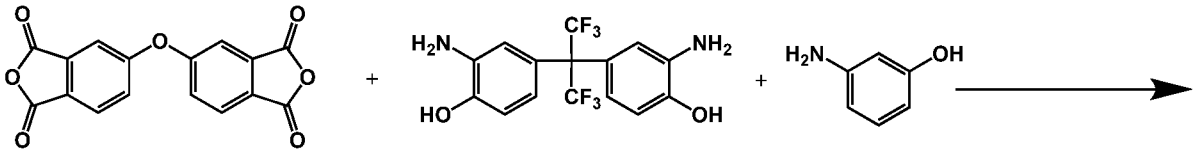


화학식 1 및 화학식 2-1(단, m은 0)

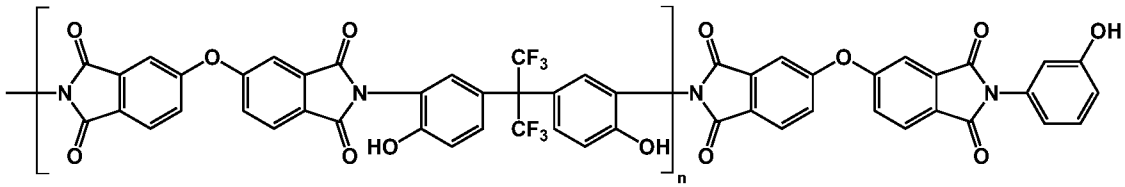


[180] [반응식 1-b]

[181]



화학식 1 및 화학식 2-2 (단, m은 1)



[182] <전자 소자>

[183] 본 발명의 또 하나의 실시상태는 전술한 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자를 제공한다.

[184] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 유기 절연막은 층간 절연막 및 표면 보호막을 포함하고, 상기 전자 소자는 메모리 부품을 더 포함하는 것인 전자 소자를 제공한다.

[185] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 구조들과 같이 $m_1+m_2+k_1+k_2$가 1 또는 2로서, OH 또는 COOH기를 포함하는 경우, 감광성 막형성 시 표면 상태를 개선하는데 유리하다.

[186] 상기 유기 절연막 또는 감광성 패턴은 특정 구조의 폴리이미드와, 광경화가 가능한 아크릴 작용기를 1 이상 포함하는 아크릴 화합물을 포함하여, 반도체 장치에 사용되는 기판, 예를 들어 Au, Cu, Ni, Ti 등의 금속 기판이나 SiO2, SiNx 등의 무기질 기판에 대하여 높은 밀착성을 구현할 수 있으면서도, 우수한 내열성, 절연성 또는 내약품성 등의 향상된 기계적 물성을 가질 수 있다.

[187] 상기 전자 소자는 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Panel, PDP), 터치패널, 발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED), 유기 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 액정 표시 장치(Liquid Crystal Display, LCD), 박막 트랜지스터 액정 표시 장치(Thin FIlm Transistor- Liquid Crystal Display, LCD-TFT), 음극선관(Cathode Ray Tube, CRT) 및 반도체 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[188] 따라서, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자는, 고해상도, 고감도 등의 우수한 성능을 구현할 수 있고 우수한 필름 특성 및 높은 기계적 물성을 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 우수한 내열 특성, 예를 들어, 장기간 사용하거나 또는 고온 조건에서 장시간 노출되더라도 유기 절연막 또는 감광성 패턴의 밀착성이 저하되지 않고 견고하게 유지될 수 있는 특성을 구현할 수 있다.

[189] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 수지 조성물을 포함하는 반도체용 유기 절연막의 일 예를 도시한 것이다. 구체적으로, 실리콘 웨이퍼(1) 상에 본 발명의 일 실시상태에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물이 코팅된 후 노광되어 제1 감광성 패턴(PID1로 칭함)(2)을 형성하고, 이 패턴에 접하여 패드(3)(예: Cu 패드)가 구비되어 있고, 상기 패드의 상단에 솔더볼(4)이 부분적으로 구비되어 있다. 이 PID1(2)는 반도체 패키징 재료 중 최외각층에 해당하는 유기 절연막으로 사용될 수 있다.

[190] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 수지 조성물을 포함하는 유기 발광 소자용 유기 절연막의 일 예를 도시한 것이다. 구체적으로, OLED 층(10)에 있어서, 기판(6)(예: TFT glass 또는 TFT plastic(여기서, TFT는 박막 트랜지스터를 의미) 상에 본 발명의 일 실시상태에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물로 형성된 제1 감광성 패턴(RDL(Redistributed layer)으로 칭함)(7)이 구비되고, 이 패턴에 접하여 패드(8)(예: Ag 패드)가 구비되어 있다. 이 때, OLED에서, 유기 발광 물질들이 들어갈 부분을 남기기 위해, 본 발명의 일 실시상태에 따른 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용하여 제2 감광성 패턴(PDL(Pixel difine layer)로 칭함)(9)을 형성한다. 이 PDL(9)은 유기 발광 소자의 유기 절연막으로 사용될 수 있다.

[191] 도 3 및 4는 본 발명의 일 실시상태에 따른 감광성 패턴 사진이다. 구체적으로, 도 4는 15 um square pattern, 두께 10 um이며, 도 3은 5 um hole pattern, 두 께 8 um 이다.

[192] 상기 유기 절연막은 반도체 장치의 각종 절연막, 예들 들어, 층간 절연막, 표면 보호막, 기판 전극보호층 버퍼 코트막 또는 패시베이션막 등을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 전기 소자는 반도체 장치의 각종 부품을 포함할 수 있다.

[193] 상기 층간 절연막, 표면 보호막은 특별히 제한되지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것들이 채용될 수 있다.

[194] 상기 메모리 부품은 특별히 제한되지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것들이 채용될 수 있다.

[195] 한편, 상기 유기 절연막 또는 감광성 패턴은, 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 지지 기판 위에 도포하고 건조하여 수지막을 형성하는 단계; 상기 수지막을 노광하는 단계; 상기 노광된 수지막을 현상액으로 현상하는 단계 및 상기 현상된 감광성 수지막을 가열 처리하는 단계를 통하여 형성될 수 있다.

[196] 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 이용하면, 유리, 실리콘 웨이퍼 등의 기판 상에 패턴화된 감광성 수지막을 용이하게 형성할 수 있는데, 이 때 상기 포지티브형 감광성 수지 조성물을 도포하는 방법으로는 스핀 코팅(spin coating), 바 코팅(bar coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등을 이용할 수 있다.

[197] 상기 감광성 수지막의 형성 과정에서 사용될 수 있는 지지 기판은 전자 통신 분야나 반도체 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 알려진 것이면 별 다른 제한 없이 사용 가능하나, 그 구체적인 예로 실리콘 웨이퍼, 유리 기판, 금속 기판, 세라믹 기판, 고분자 기판 등을 들 수 있다.

[198] 상기 도포 이후의 건조 과정에서는, 50 ℃ 내지 150 ℃에서 1 분 내지 20 분 정도 전가열(prebaking)하여 용매를 휘발시킴으로서, 전가열막(prebaked film)을 형성할 수 있다. 상기 건조 온도가 너무 낮으면 잔류하는 용매의 양이 너무 많아져서 현상 시 노광 영역에도 막 손실이 일어나 잔막이 낮아질 수 있고, 상기 건조 온도가 너무 높으면 경화반응이 촉진되어 비노광 영역이 현상되지 않을 수 있다.

[199] 상기 수지막을 노광하는 단계에서는 가공하고자 하는 패턴이 형성된 포토마스크를 이용하여 200nm 내지 500nm 파장의 자외선 또는 가시 광선을 조사할 수 있고, 조사시 노광량은 10 mJ/㎠ 내지 4,000 mJ/㎠ 이 바람직하다. 노광 시간도 특별히 한정되는 것이 아니고, 사용되는 노광 장치, 조사 광선의 파장 또는 노광량에 따라 적절히 변화시킬 수 있으며, 구체적으로 노광 시간은 1초 내지 150초 범위 내에서 변화시킬 수 있다.

[200] 상기 감광성 수지막의 형성 단계에서는 반도체 또는 디스플레이 생산 단계에서 사용 가능한 것으로 통상적으로 알려진 알칼리성 수계 현상액을 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[201] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[202] **합성예.**

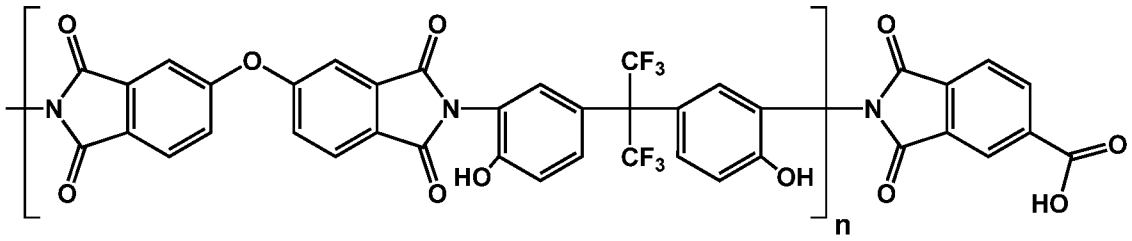
[203] **<합성예 1>**

[204] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane) 1.2eq, 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-Oxydiphthalic anhydride) 1eq, 트리멜리틱 안하이드라이(Trimellitic anhydride) 1.2eq을 N_2 분위기 하에서 PGMEA에 녹인 후, 140℃에서 반응물에 톨루엔(Toluene)을 넣고 딘스탁을 연결하여 150 ℃에서 overnight 반응을 하였다. 반응 후, 딘스탁(Dean-stark)으로 톨루엔(Toluene)을 제거한 후 여러 차례 PGMEA 치환을 하여 잔류 톨루엔(Toluene)을 제거하였다. NMR로 잔류 모노머를 확인하여 반응 종결을 하여 중합체 1를 제조하였다. 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용하여 분자량 측정시, 중량 평균 분자량은 15,000 g/mol이었다.

[205] [중합체 1]

[206]

화학식 1 및 화학식 2-1(단, m은 0)

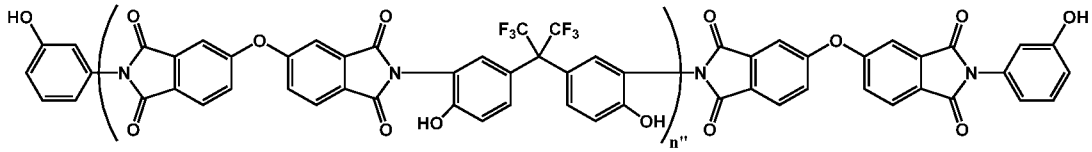


[207] 상기 중합체 1에서, n은 중합체의 중량 평균 분자량이 15,000 g/mol의 값을 가지는 값으로서 20 내지 40의 실수이다.

[208] <합성예 2>

[209] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판(2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane) 1eq, 4,4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드(4,4'-Oxydiphthalic anhydride) 1.1eq, 3-아미노페놀(3-Aminophenol) 0.13eq을 N_2 분위기 하에서 PGMEA에 녹인 후, 140 ℃에서 반응물에 톨루엔(Toluene)을 넣고 딘스탁을 연결하여 150 ℃에서 overnight 반응하였다. 반응 후, 딘스탁으로 톨루엔(Toluene)을 제거한 후 여러 차례 PGMEA 치환을 하여 잔류 톨루엔(Toluene)을 제거하였다. NMR로 잔류 모노머를 확인하여 반응 종결을 하여 중합체 2를 제조하였다. 겔투과크로마토그래피(GPC)를 이용하여 분자량 측정시, 중량 평균 분자량은 15,000 g/mol이었다.

[210] [중합체 2]

[211] 

[212] 상기 중합체 1에서, n"는 중합체의 중량 평균 분자량이 15,000g/mol의 값을 가지는 값으로서 20 내지 40의 실수이다.

[213] 실시예.

[214] <실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3>

[215] 하기 표 1에 기재된 성분들을 이용하여 포지티브형 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 구체적으로, 제조된 폴리이미드 수지와 하기 표 1에 기재된 각 성분의 포함하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다. 하기 표 1에서는 합성예 1 또는 2, 감광제, 가교제, 계면활성제 및 용매를 포함하는 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 하였다.

[216] [표 1]

	폴리이미드 수지		감광제		현상 조절제		가교제		계면활성제		용매	
	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부
실시예 1	합성예 1	30	A	5	C	5	E	2	G	0.01	H	57.99
실시예 2	합성예 1	30	B	5	C	5	E	2	G	0.01	H	57.99
실시예 3	합성예 1	30	A	2.5	C	5	E	2	G	0.01	H	57.99
			B	2.5								
실시예 4	합성예 1	30	A	5	C	3	E	4	G	0.01	H	57.99
실시예 5	합성예 1	27	A	8	C	5	E	2	G	0.01	H	57.99
실시예 6	합성예 1	30	A	5	D	5	E	2	G	0.01	H	57.99
실시예 7	합성예 1	30	A	5	D	5	E	1	G	0.01	H	57.99
							F	1				
실시예 8	합성예 1	30	A	5	D	5	F	2	G	0.01	H	57.99
비교예 1	합성예 2	30	A	5	C	5	E	2	G	0.01	H	57.99
비교예 2	합성예 2	30	A	5	D	5	E	2	G	0.01	H	57.99
비교예 3	합성예 2	30	A	5	C	5	F	2	G	0.01	H	57.99

[217] A: TPA529 (Miwon 사)

[218] B: THA523 (Miwon 사)

[219] C: Poly(ethylene glycol) bis(carboxymethyl) ether (Mn 600, Merck 사)

[220] D: Poly(ethylene glycol) bis(carboxymethyl) ether (Mn 250, Merck 사)

[221] E: VG3101L

[222] F: 4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline) (Merck사)

[223] G: BYK-307 (BYK-Chemie 사)

[224] H: Propylene glycol monomethyl ether acetate

[225] **실험예.**

[226] 상기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 3의 감광성 수지 조성물을 하기와 같은 공정 조건으로 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 구체적으로, 제조한 감광성 수지 조성물을 Cu/Si wafer 위에 스핀 코팅(Spin coating)으로 도포하였다. 120℃에서 120초(sec)동안 소프트 베이크(soft bake)한 다음, 적정 노광량(i-line (365nm))에서 노광(exposure) 후 현상액(2.38 wt% TMAH sol.)으로 현상 공정을 진행하였다. 포스트 베이크(post bake)를 200 ℃에서 각각 1시간 동안 진행하여 패턴 특성(Pattern property)을 확인하였다. 그리고, 추가로 경화필름온도 및 기계적

물성을 측정 하기 위하여 각각 제조한 감광성수지 조성물을 추가로 Si wafer 위에 코팅하여 전면노광 후 소프트 베이크를 실시하고 200 ℃에서 1시간 동안 포스트 베이크(post bake)를 진행하였다.

[227] Resist 평가 조건: PrB 120 ℃/120s, 두께 10㎛

[228] exposure: 600 mJ/㎠ 내지 900 mJ/㎠ i-line stepper

[229] develope: 23 ℃, 2.38 wt% TMAH(Tetramethylammonium hydroxide) solution, Dipping, DI water rinse

[230]

[231] [Pattern resolution]

[232] 동일 노광량에서 진행 한 각각의 제조 감광성 수지 조성물을 포스트 베이크한 시료를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해 Pattern의minimum size를 측정하였다.

[233]

[234] [기판과의 접착성]

[235] 앞서 제조한 기판 위 전면 노광한 경화막에 칼날을 사용하여 2mm 간격으로 10행 × 10열의 바둑판을 커팅하여 넣고, 셀로판 테이프로 붙였다 떼내어 총 바둑판 100개 중 박리한 수를 세어 경화막과 기판과의 밀착 특성을 평가하였다.

[236] ○: 15개 미만으로 박리됨

[237] △: 15개 이상 ~ 30개 미만으로 박리됨

[238] X: 30개 이상으로 박리됨

[239] [경화필름 유리 전이 온도(Tg) 및 파단신도 측정]

[240] 앞서 제조된 기판 위 전면 노광한 경화막을 불화수소 수용액으로 기판과 박리시킨 후 경화막 필름을 제조하였다. 오븐에 건조시킨 두께 10㎛의 절연막을 TMA(Thermomechanical analysis)로 경화필름의 Tg(유리 전이 온도) 및 CTE(열 팽창 계수)를 측정하였으며 UTM(Universal Testing Machine)로 상온 5 cm/min 속도 조건에서 파단신도를 측정하였다.

[241] [표2]

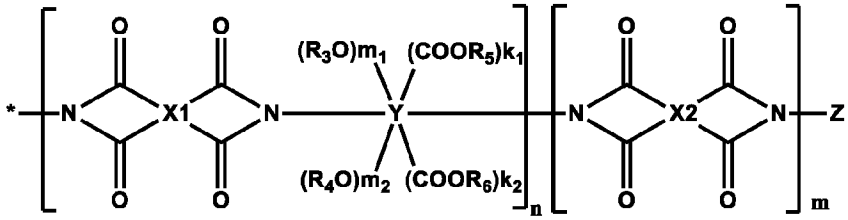
	감광성수지 조성물의 Pattern resolution (um)	기판과의 접착성	경화필름 Tg(℃)	경화필름 CTE (ppm/ ℃)	파단신도 (%)
실시예 1	<10	0	250	45	50
실시예 2	<5	0	250	45	30
실시예 3	<10	0	250	45	40
실시예 4	<20	0	260	40	20
실시예 5	<5	0	240	50	20
실시예 6	<5	0	260	40	15
실시예 7	<10	0	260	40	15
실시예 8	<10	0	260	40	15
비교예 1	peeling	0	250	45	10
비교예 2	peeling	0	260	45	10
비교예 3	peeling	0	250	45	10

[242] 상기 표 2에 기재된 같이, 본 명세서에 따른 폴리이미드 수지 및 이를 포함하는 실시예 1 내지 8의 감광성 수지 조성물은 높은 해상도의 패턴 특성을 가지며, 경화필름이 기판과의 접착성이 우수하다. 제조 감광성 수지 조성물의 경화 필름은 양호한 Tg(유리 전이 온도) 및 CTE(열 팽창 계수)를 유지하면서 상대적으로 높은 파단 신도를 가지므로, 우수한 내열성과 우수한 기계적 물성을 확보할 수 이으며, 이와 동시에 미세한 패턴 형성이 가능함을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 수지; 에폭시 고리를 포함하는 열경화제; 및 하기 화학식 3의 현상 조절제를 포함하는 포지티브형 감광성 수지 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

*- 는 다른 구조에 결합되는 부분을 의미하고,

X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 4가 유기기이고,

Y는 2가 내지 4가 유기기이고,

R_3 내지 R_6은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

m_1, m_2, k_1 및 k_2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 0 또는 1이며, $1 \leq m_1+m_2+k_1+k_2 \leq 2$이고,

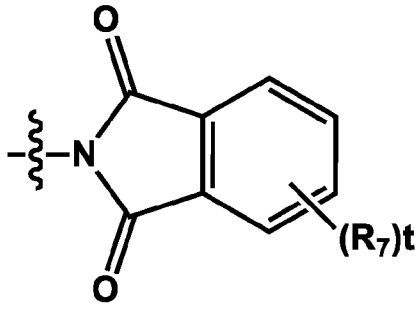
Z는 하기 화학식 2-1, 하기 화학식 2-2, 또는 이들의 결합으로 표시되고,

Y 및 Z의 몰(mol) 비율의 합이 1일 때, Z의 몰 비율의 합이 0.05 이상 0.3 이하이고,

n은 1 내지 50의 실수이고,

m은 0 내지 50의 실수이고,

[화학식 2-1]



[화학식 2-2]



상기 화학식 2-1 및 화학식 2-2에 있어서,



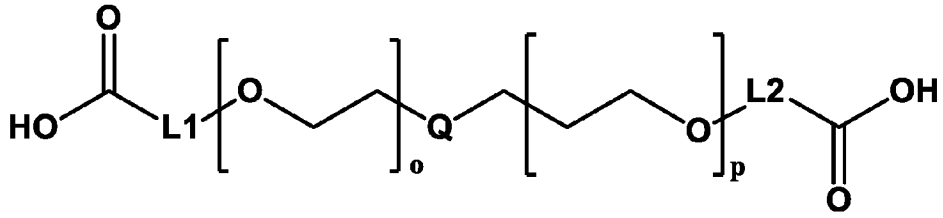
은 상기 화학식 1에 연결되는 부위이고,

R_7 및 R_8은 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 중수소; 히드록시기; 알콕시 또는 카르복시기이고,

t는 1 내지 4의 실수이고,

s는 1 내지 5의 실수이고,

[화학식 3]



상기 화학식 3에 있어서,

L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 2가 또는 4가 유기기이고,

Q는 CH_2; O; C=O; S; 또는 N=N이고,

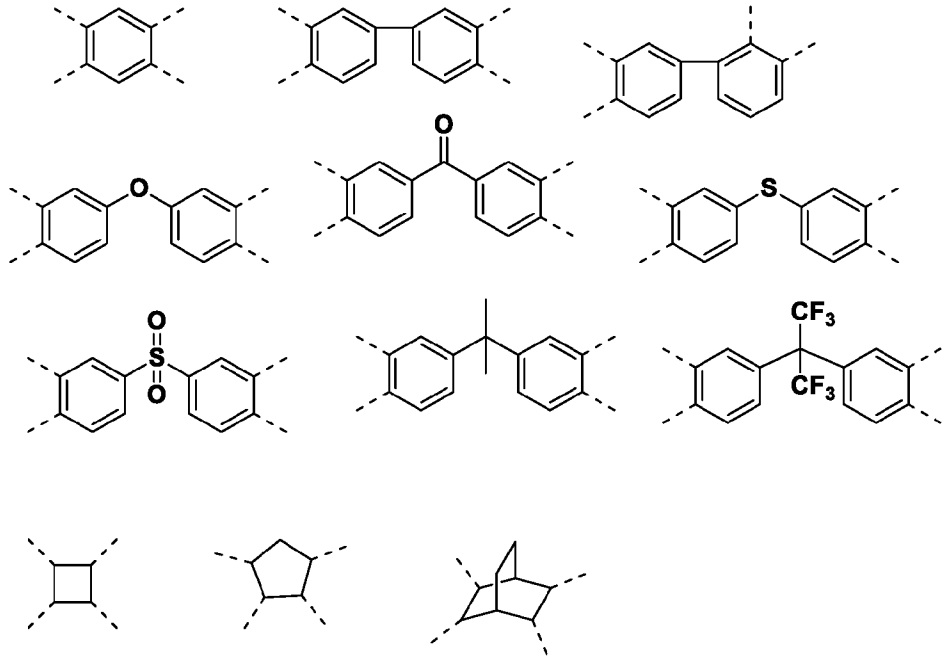
o 및 p의 합은 2 내지 100의 실수이다.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,

X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 4가 방향족 유기기, 4가 지방족 유기기 및 방향족기와 지방족기가 서로 연결된 4가 유기기로 이루어진 군에서 선택되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,

X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 하기 구조로 이루어진 군에서 선택되고,



상기 구조에 있어서,

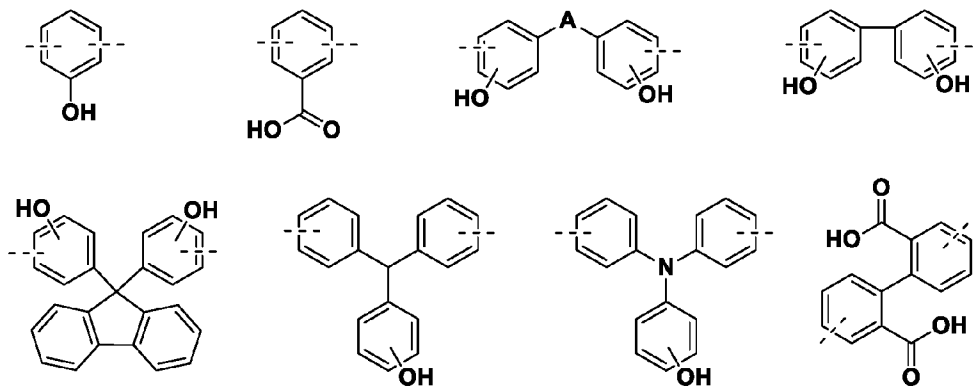
는 상기 화학식 1에서 다른 구조에 연결되는 부위인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,

Y는 2가 내지 4가 방향족 유기기, 2가 내지 4가 지방족 유기기 및 방향족 기와 지방족기가 서로 연결된 2가 내지 4가 유기기로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,

Y는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택되고,



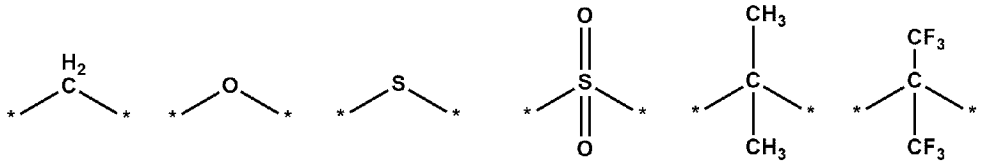
상기 구조에 있어서,

A는 2가 유기기이고,

는 상기 화학식 1에서 다른 구조에 연결되는 부위인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 6] 청구항 5에 있어서,

A는 하기 구조로 이루어진 군에서 선택되는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물:



상기 구조에 있어서,

*는 다른 구조에 연결되는 부위이다.

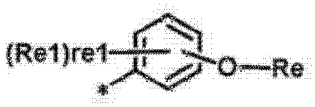
[청구항 7] 청구항 1에 있어서,

R_7 및 R_8는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 히드록시기; 알콕시 또는 카르복시기이고, 적어도 하나는 히드록시기 또는 카르복시기인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는 말단기로서 하기 화학식 E로 표시되는 구조를 더 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물:

[화학식 E]



상기 화학식 E에 있어서,

*은 상기 화학식 1에 연결되는 부위이고,

Re1은 수소; 또는 치환 또는 비치환된 알킬기이고,

re1은 0 내지 4의 실수이고, re1이 2 이상인 경우 Re1은 서로 같거나 상이하고,

Re는 수소이다.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 폴리이미드 수지는 중량평균 분자량이 5,000 g/mol 내지 200,000 g/mol인 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 열경화제는 에폭시 고리를 2개 이상 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,

감광제; 계면활성제 및 용매를 더 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 12] 청구항 11에 있어서,

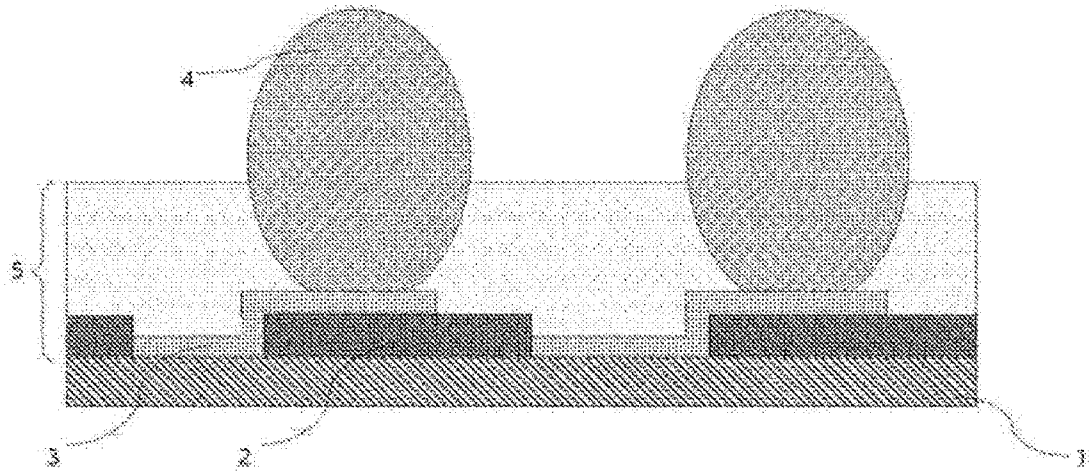
상기 감광제는 디아조나프토퀴논 구조를 1종 이상 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

[청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 폴리이미드 수지는 1종 또는 2종 이상의 폴리이미드 수지를 포함하는 것인 포지티브형 감광성 수지 조성물.

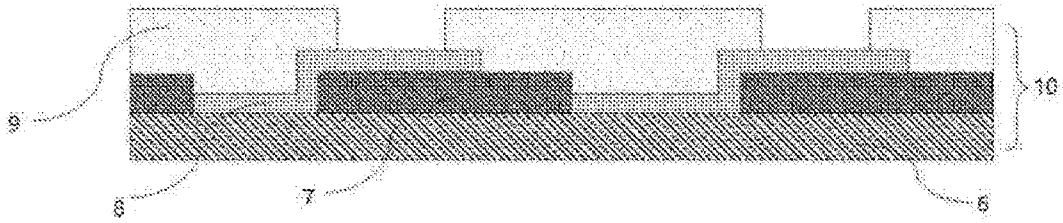
[청구항 14] 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 따른 포지티브형 감광성 수지 조성물로부터 형성된 유기 절연막 또는 감광성 패턴을 포함하는 전자 소자.

[청구항 15] 청구항 14에 있어서,
상기 유기 절연막은 층간 절연막 및 표면 보호막을 포함하고, 상기 전자 소자는 메모리 부품을 더 포함하는 것인 전자 소자.

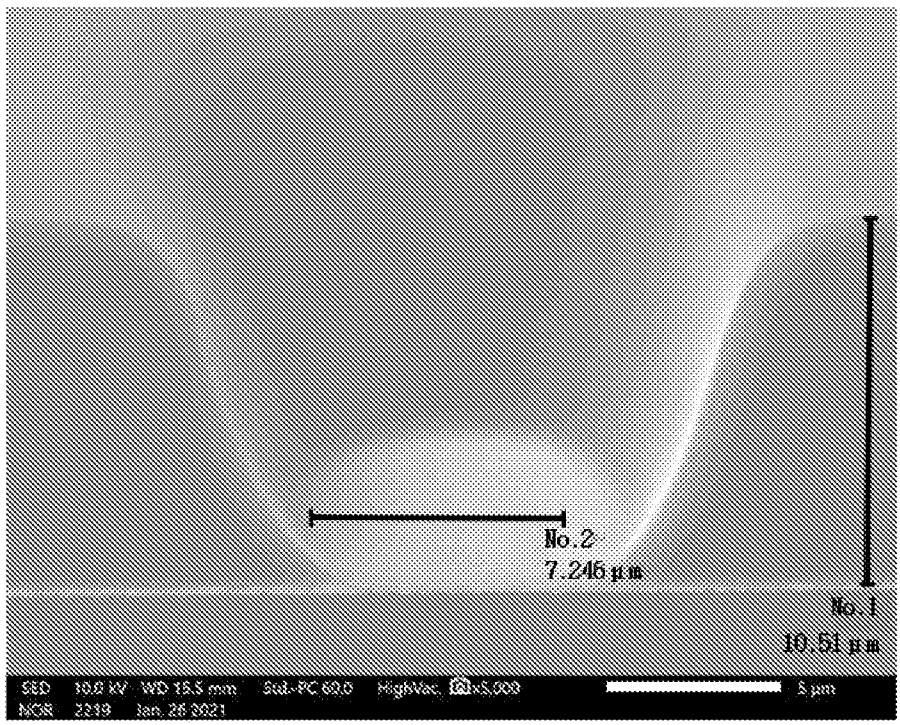
[도1]


4
5
3
2
1

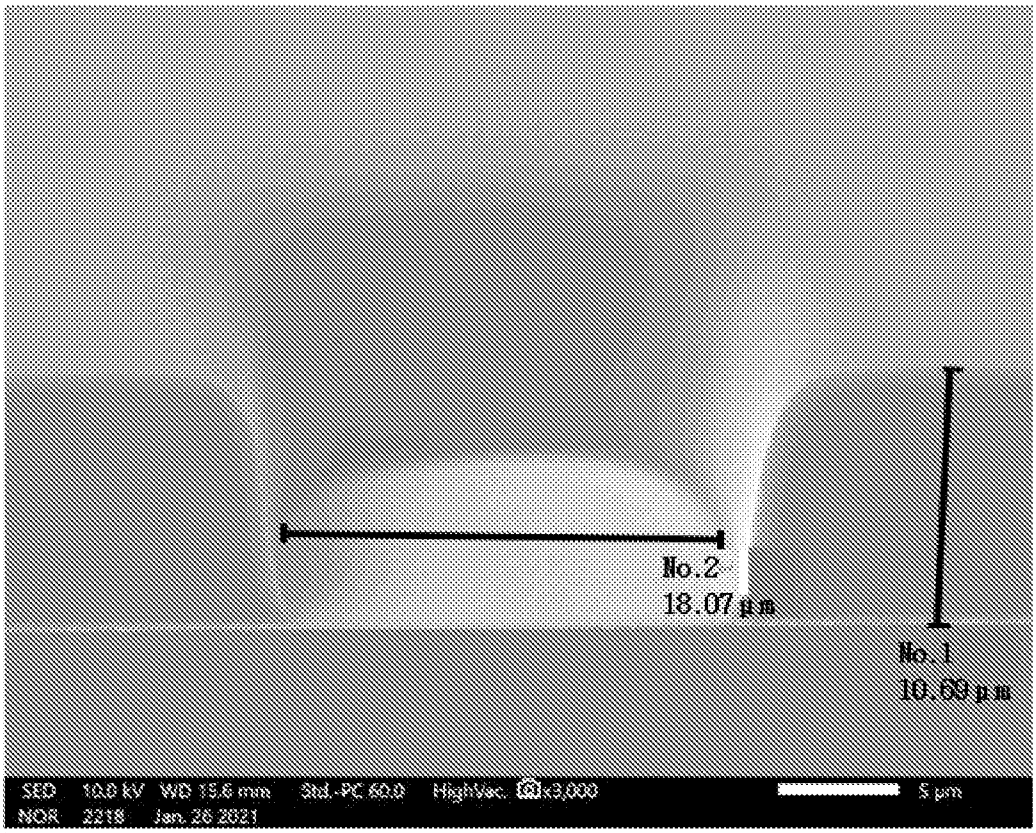
[도2]


9
10
8
7
6

[도3]


No.2
7.246 μm
No.1
10.61 μm
SEI 10.0 kV WD 15.5 mm Std-PC 60.0 HighVac. x5,000 5 μm
MGR 2219 Jan. 26 2021

[도4]


No.2
18.07 μm
No. 1
10.69 μm
SED 10.0 kV WD 15.6 mm Std.-PC 60.0 HighVac. ×3,000 5 μm
NOR 3218 Jan 26 2021

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/020862

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/004(2006.01)i; **G03F 7/016**(2006.01)i; **G03F 7/021**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F 7/004(2006.01); C08F 2/50(2006.01); C08G 71/00(2006.01); C08G 73/10(2006.01); C08G 73/12(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08L 79/00(2006.01); C08L 79/08(2006.01); G02B 5/30(2006.01); H01L 21/027(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, CAplus) & keywords: 폴리이미드(polyimide), 열경화제(thermosetting agent), 현상 조절제(development modifier), 감광성 수지(photosensitive resin)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0010121 A (LG CHEM, LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30) See claims 1, 6 and 9.	1-15
A	JP 2011-184508 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 22 September 2011 (2011-09-22) See entire document.	1-15
A	KR 10-2008-0070924 A (SKC CO., LTD.) 01 August 2008 (2008-08-01) See entire document.	1-15
A	JP 2011-077251 A (TORAY IND. INC.) 14 April 2011 (2011-04-14) See entire document.	1-15
A	US 5635563 A (OKA, O.) 03 June 1997 (1997-06-03) See entire document.	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2024	**09 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

TRANSLATION

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/020862

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0010121 A	30 January 2020	CN 111094397 A	01 May 2020
		CN 111094397 B	17 June 2022
		JP 2020-531651 A	05 November 2020
		KR 10-2261232 B1	07 June 2021
		TW 202012497 A	01 April 2020
		TW I697515 B	01 July 2020
		WO 2020-017920 A1	23 January 2020
JP 2011-184508 A	22 September 2011	None	
KR 10-2008-0070924 A	01 August 2008	WO 2008-093971 A1	07 August 2008
JP 2011-077251 A	14 April 2011	None	
US 5635563 A	03 June 1997	JP 04-304233 A	27 October 1992
		JP 04-331225 A	19 November 1992
		JP 04-331226 A	19 November 1992
		JP 04-366122 A	18 December 1992
		JP 04-372623 A	25 December 1992
		JP 05-009294 A	19 January 1993
		JP 05-051448 A	02 March 1993
		JP 05-051449 A	02 March 1993
		JP 05-097999 A	20 April 1993
		JP 05-098000 A	20 April 1993
		JP 05-163346 A	29 June 1993
		JP 05-170904 A	09 July 1993
		JP 05-194734 A	03 August 1993
		JP 05-194735 A	03 August 1993
		JP 0737508 B2	26 April 1995
		JP 0757790 B2	21 June 1995
		JP 2537710 B2	25 September 1996
		JP 2607412 B2	07 May 1997
		JP 2727040 B2	11 March 1998
		JP 2909852 B2	23 June 1999
		JP 2909853 B2	23 June 1999
		JP 2961631 B2	12 October 1999
		JP 2992149 B2	20 December 1999
		JP 2992150 B2	20 December 1999
		JP 3130998 B2	31 January 2001
		JP 7037508 B2	26 April 1995
		JP 7057790 B2	21 June 1995
		JP 7116292 B2	13 December 1995
		US 5621053 A	15 April 1997
		US 5623020 A	22 April 1997
		US 5821309 A	13 October 1998

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/020862

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G03F 7/004(2006.01)i; **G03F 7/016**(2006.01)i; **G03F 7/021**(2006.01)i; **G03F 7/039**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G03F 7/004(2006.01); C08F 2/50(2006.01); C08G 71/00(2006.01); C08G 73/10(2006.01); C08G 73/12(2006.01); C08J 5/18(2006.01); C08L 79/00(2006.01); C08L 79/08(2006.01); G02B 5/30(2006.01); H01L 21/027(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, CAplus) & 키워드: 폴리이미드(polyimide), 열경화제(thermosetting agent), 현상 조절제(development modifier), 감광성 수지(photosensitive resin)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2020-0010121 A (주식회사 엔지화학) 2020.01.30 청구항 1, 6, 9	1-15
A	JP 2011-184508 A (NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.) 2011.09.22 전체 문헌	1-15
A	KR 10-2008-0070924 A (에스케이씨 주식회사) 2008.08.01 전체 문헌	1-15
A	JP 2011-077251 A (TORAY IND. INC.) 2011.04.14 전체 문헌	1-15
A	US 5635563 A (OKA, O.) 1997.06.03 전체 문헌	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년04월08일(08.04.2024)	**2024년04월09일(09.04.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/020862

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0010121 A	2020/01/30	CN 111094397 A	2020/05/01
		CN 111094397 B	2022/06/17
		JP 2020-531651 A	2020/11/05
		KR 10-2261232 B1	2021/06/07
		TW 202012497 A	2020/04/01
		TW I697515 B	2020/07/01
		WO 2020-017920 A1	2020/01/23
JP 2011-184508 A	2011/09/22	없음	
KR 10-2008-0070924 A	2008/08/01	WO 2008-093971 A1	2008/08/07
JP 2011-077251 A	2011/04/14	없음	
US 5635563 A	1997/06/03	JP 04-304233 A	1992/10/27
		JP 04-331225 A	1992/11/19
		JP 04-331226 A	1992/11/19
		JP 04-366122 A	1992/12/18
		JP 04-372623 A	1992/12/25
		JP 05-009294 A	1993/01/19
		JP 05-051448 A	1993/03/02
		JP 05-051449 A	1993/03/02
		JP 05-097999 A	1993/04/20
		JP 05-098000 A	1993/04/20
		JP 05-163346 A	1993/06/29
		JP 05-170904 A	1993/07/09
		JP 05-194734 A	1993/08/03
		JP 05-194735 A	1993/08/03
		JP 0737508 B2	1995/04/26
		JP 0757790 B2	1995/06/21
		JP 2537710 B2	1996/09/25
		JP 2607412 B2	1997/05/07
		JP 2727040 B2	1998/03/11
		JP 2909852 B2	1999/06/23
		JP 2909853 B2	1999/06/23
		JP 2961631 B2	1999/10/12
		JP 2992149 B2	1999/12/20
		JP 2992150 B2	1999/12/20
		JP 3130998 B2	2001/01/31
		JP 7037508 B2	1995/04/26
		JP 7057790 B2	1995/06/21
		JP 7116292 B2	1995/12/13
		US 5621053 A	1997/04/15
		US 5623020 A	1997/04/22
		US 5821309 A	1998/10/13