

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 1월 20일 (20.01.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/008036 A2

- (51) 국제특허분류:
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/004614
- (22) 국제출원일: 2010년 7월 15일 (15.07.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0064604 2009년 7월 15일 (15.07.2009) KR
10-2009-0073017 2009년 8월 7일 (07.08.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20번지 LG 트윈타워빌딩, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **조정호 (JO, Jung Ho)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 대덕테크노밸리 8단지 아파트 801동, 305-791 Daejeon (KR). **김경준 (KIM, Kyung Jun)** [KR/KR]; 대전 유성구 가정동 한국과학기술대 교수아파트 12-204, 305-350 Daejeon (KR). **성혜란 (SEONG, Hye Ran)** [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 5-103, 305-340 Daejeon (KR). **정혜원 (JEONG, Hye Won)** [KR/KR]; 대전 서구 괴정동 81-49 모닝하우스 202, 302-815 Daejeon (KR). **박찬호 (PARK, Chan Hyo)** [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 5-106, 305-340 Daejeon (KR). **김유나 (KIM, Yu Na)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 390-3 203, 305-810 Daejeon (KR). **김상우 (KIM, Sang Woo)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 대덕테크노밸리 7단지 아파트 710동, 305-790 Daejeon (KR). **신세진**

(SHIN, Se Jin) [KR/KR]; 대전 유성구 동룡동 LG 화학사원아파트 9-406, 305-340 Daejeon (KR). **안경호 (AHN, Kyung Ho)** [KR/KR]; 대전 동구 삼성동 한밭자이아파트 106-2002, 300-717 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **김인한 (KIM, In Han)** 등; 서울 서초구 서초동 1490-25 일흥빌딩 6층, 137-070 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: PHOTSENSITIVE POLYIMIDE AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 감광성 폴리이미드 및 그를 포함하는 감광성 수지 조성물

(57) Abstract: The present invention relates to a polyimide or to a precursor thereof, as expressed in chemical formula 1 or 2, and to a photosensitive resin composition comprising same. The polyimide or the precursor thereof is produced from a diamine containing a polyalkylene oxide. The photosensitive resin composition of the present invention not only has excellent optical transmittance, resolution, photosensitivity and image-forming capability, but also exhibits superior adhesion properties to a substrate of silicon film, silicon oxide film or metal film. Particularly, the photosensitive resin composition of the present invention can be produced into a high-quality film with no defects such as cracks or the like.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리이미드 또는 그 전구체 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 상기 폴리이미드 또는 그 전구체는 폴리알킬렌옥사이드를 포함하는 디아민으로부터 제조되는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 감광성 수지 조성물은 광투과도가 우수하여 해상력이 뛰어나고 광감도와 이미지 형성능이 우수한 뿐만 아니라, 실리콘 막 또는 실리콘 산화막 내지 금속 막과 같은 기판에 높은 밀착성을 나타낸다. 특히, 크랙 등의 불량 없이 우수한 필름을 형성할 수 있다.



WO 2011/008036 A2

명세서

발명의 명칭: 감광성 폴리이미드 및 그를 포함하는 감광성 수지 조성물

기술분야

- [1] 본 출원은 2009년 7월 15일 한국특허청에 제출된 한국특허출원 제10-2009-0064604호, 2009년 8월 7일 한국특허청에 제출된 한국특허출원 제10-2009-0073017호의 우선권을 청구하며, 본 명세서에서 참조로서 통합된다.
- [2] 본 발명은 반도체 소자 표면 보호막 또는 절연막 또는 OLED의 절연막 등에 사용되는 감광성 폴리이미드 및 그를 포함하는 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 폴리이미드는 주쇄에 헤테로 이미드링을 가지고 있는 폴리머로서 테트라카르복실산과 디아민을 축중합시켜 제조된다.
- [5] 폴리이미드는 광투과도가 우수하고 기계적 성질, 열적 특성 및 기질과의 접착력이 매우 우수하여 상업적 중요성을 갖고 있다. 폴리이미드는 전기, 전자, 자동차, 비행기, 반도체 등 다양한 분야에서 금속이나 유리 등을 대체해서 광범위하게 쓰이고 있다.
- [6] 특히 폴리이미드는 열적 특성과 기계적 성질이 우수하여 반도체 소자 표면보호막 또는 절연막 등으로 사용되고 있다. 폴리이미드는 대부분 용해성이 낮기 때문에 폴리이미드 전구체 용액을 얻고 이를 유리 등 기판상에 코팅한 후 열처리에 의해 경화시키는 방법으로 제조되는 것이 일반적이다. 상업화된 폴리이미드 제품은 폴리이미드 전구체 용액 폴리이미드 필름 상태로 공급되며, 반도체 소자 분야에서는 주로 폴리이미드 전구체 용액 상태로 공급된다.
- [7] 감광성 폴리이미드 조성물은 광감도 뿐만 아니라 반도체 등과 같은 디바이스 제조 공정에 견딜 수 있도록 보호막에 균열이 일어나지 않아야 한다. 이를 위해서는 광투과도와 해상력이 우수하고 최종 디바이스 제조공정에서 균열이 발생하지 않는 폴리이미드 전구체를 제조하기 위한 합성 단량체의 선택이 중요하다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 광투과도 및 광감도가 우수한 감광성 폴리이미드 수지 조성물에 포함되는 폴리이미드 및 그의 전구체를 제공하는 데 있다.
- [10] 본 발명의 다른 목적은 상기 폴리이미드 및 그의 전구체를 바인더 수지로 포함하여 기판에 대한 높은 밀착성 및 크랙 발생이 없는 우수한 막 특성을

가지는 감광성 폴리이미드 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

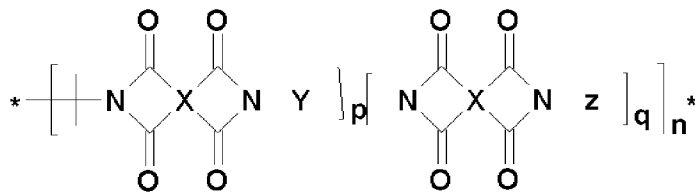
[11]

과제 해결 수단

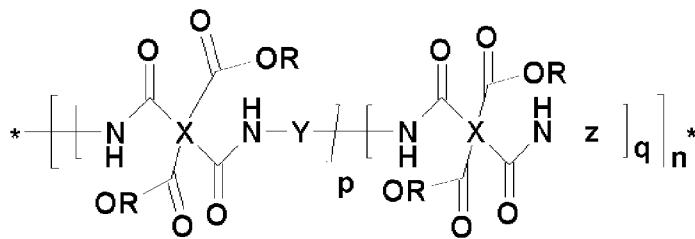
[12] 본 발명은 폴리이미드 또는 그 전구체 제조시 폴리알킬렌옥사이드를 함유하는 디아민을 합성 단량체로 사용하여 제조된 폴리이미드 또는 그 전구체에 감광성 산발생제를 첨가하여 광투과도와 광감도가 우수하고 균열이 없는 폴리이미드 패턴 형성이 가능하며, 기판과의 밀착성이 우수한 감광성 폴리이미드 수지 조성물을 개발하기에 이르렀다.

[13] 구체적으로는, 본 발명은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리이미드 또는 그 전구체를 제공한다:

[14] 화학식 1



[15] 화학식 2



[16] 상기 화학식 1, 2에서, X는 4가의 유기기이고;

[17] Y는 2가의 유기기이며;

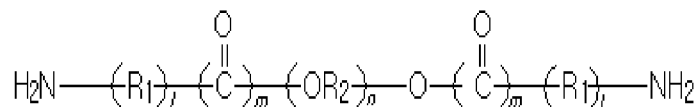
[18] $0 \leq p < 1$, $0 < q \leq 1$, $p+q=1$ 이고,

[19] n은 2 내지 500의 정수이며,

[20] R은 수소 또는 C1~C8의 알킬기이며,

[21] Z는 하기 화학식3으로 나타내어지는 디아민 화합물로부터 유래된 것이며,

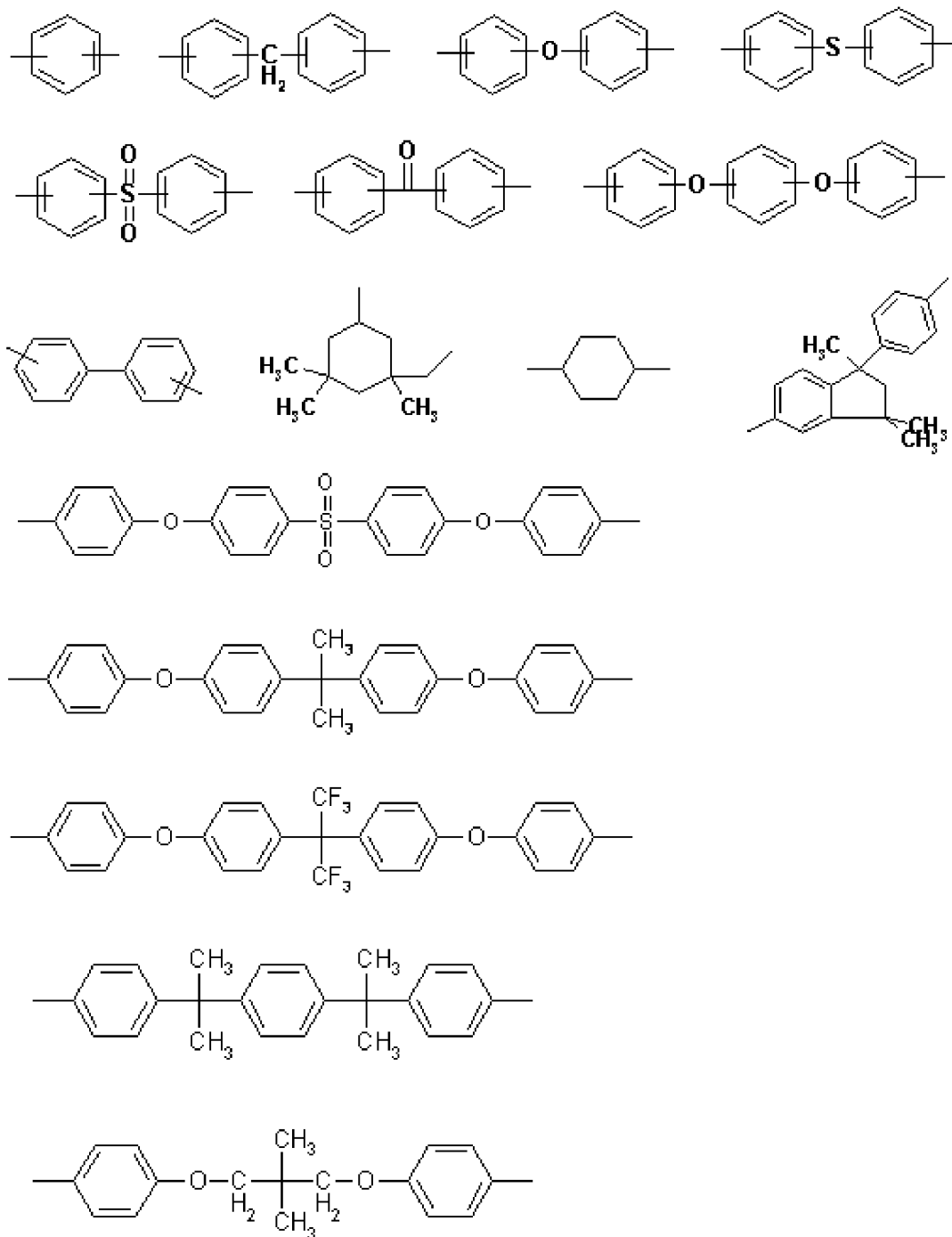
[22] 화학식 3



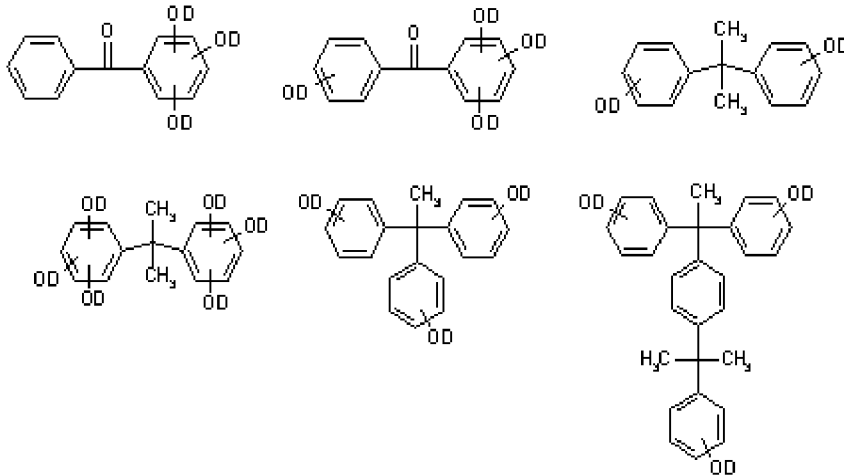
[23] 여기서 R1은 탄소수 2~8의 알킬렌(alkylene) 또는 아릴렌(arylene)이고, l은 0 또는 1이고, m은 0 또는 1이고, R2는 탄소수 2~8의 알킬렌이고, n은 1~21의 정수이다.

[24] 상기 화학식 3에서 n이 2~15의 정수일 수 있다.

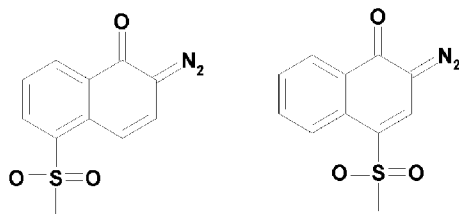
[25] 상기 화학식 1의 치환기 X는 하기 화학식 4로 표시되는 4가의 유기기 중에서



- [31] 또한, 본 발명은 상기 폴리이미드 또는 그 전구체 100 중량부에 대하여 감광성 산발생제 (Photo Active Compound) 1~ 50 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.
- [32] 상기 감광성 산발생제는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:
- [33] 화학식 7



- [34] 여기서 D는 하기 화학식 8로 표시되는 유기기 중에서 선택되는 1종 이상이다:
 [35] 화학식 8



- [36] 상기 감광성 수지 조성물은 용해속도 조절제, 증감제, 접착력 증진제 및 계면활성제로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 폴리이미드 또는 그 전구체 100중량부에 대하여 0.1~30 중량부 포함할 수 있다.
- [37] 상기 감광성 수지 조성물은 바람직하게, N-메틸-2-피로리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸술폭사이드, N,N-디에틸아세트아마이드, γ -부티로락톤케톤, γ -발레로락톤케톤, m-크레졸, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 디프로필에테르, 프로필렌글리콜 디부틸에테르, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥사논 및 시클로펜타논으로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상의 용매를 조성물 100중량부에 대하여 40~97 중량부 포함한다.

[38]

발명의 효과

- [39] 본 발명의 폴리이미드 또는 그 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물은 특히

최종 디바이스 제조공정에서 균열을 발생시키지 아니할 뿐만 아니라
인장강도와 같은 필름특성이 기존의 폴리이미드를 바인더 수지로 하는 감광성
수지 조성물에 비하여 상당히 개선되었다.

[40]

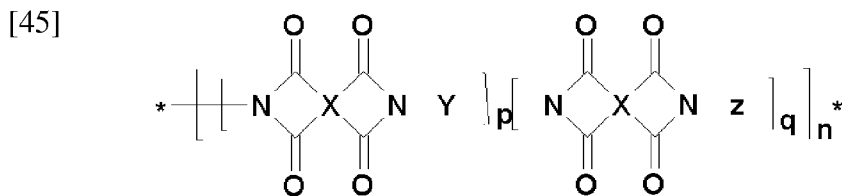
발명의 실시를 위한 최선의 형태

[41] 본 발명은 폴리이미드 또는 그 전구체; 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물에
관한 것이다.

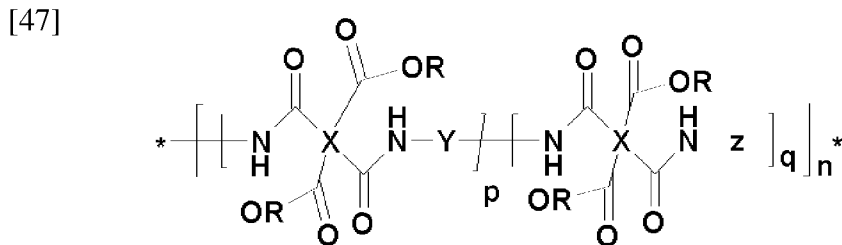
[42] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 폴리알킬렌옥사이드를 포함하는 디아민을
합성 단량체로 사용하여 제조된 폴리이미드 또는 그 전구체 및 빛에 의해 산을
발생시킬 수 있는 감광성 산발생제(Photo active compound)로 이루어지며, 필요에
따라 접착력 증진제, 계면 활성제를 첨가하여 제조된다.

[43] 본 발명에서 베이스 수지로 사용되는 폴리이미드 또는 전구체는 하기의
화학식1 또는 2로 나타내어지는 중합체이다:

[44] [화학식 1]



[46] [화학식 2]



[48] 상기 화학식 1, 2에서, X는 4가의 유기기이고;

[49] Y는 2가의 유기기이며;

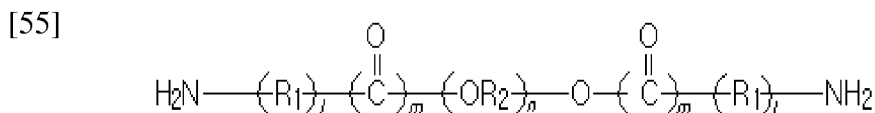
[50] $0 \leq p < 1$, $0 < q \leq 1$, $p+q=1$ 이고,

[51] n은 2~500의 정수이며,

[52] R은 수소 또는 C1~C8의 알킬기이며,

[53] Z는 하기 화학식3으로 나타내어지는 디아민 화합물로부터 유래된 것이며,

[54] [화학식 3]



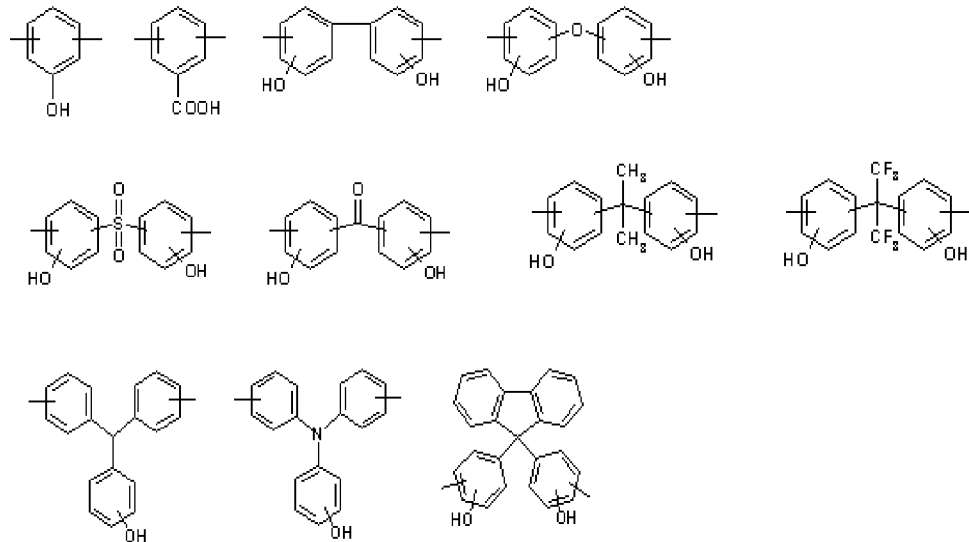
[56] 여기서 R1은 탄소수 2~8의 알킬렌(alkylene) 또는 아릴렌(arylene)이고, l은 0
또는 1이고, m은 0 또는 1이고, R2는 탄소수 2~8의 알킬렌이고, n은 1~21의

[64] 본 발명에서는 폴리아미드 또는 그 전구체 제조시 상기 화학식 4로 표시되는 4가 유기기가 포함된 테트라카르복실 이무수물을 상기 화학식 2로 나타내어지는 디아민과 축합 반응시킨다:

[65] 또한, 본 발명에서는 폴리아미드 또는 그 전구체에 감광성을 부여하기 위하여 상기 화학식 2로 표시되는 디아민 외에 하기 화학식 5로 표시되는 2가의 유기기를 포함하는 디아민을 합성 단량체로 사용하여 폴리아미드 또는 그 전구체를 제조한다:

[66] [화학식 5]

[67]

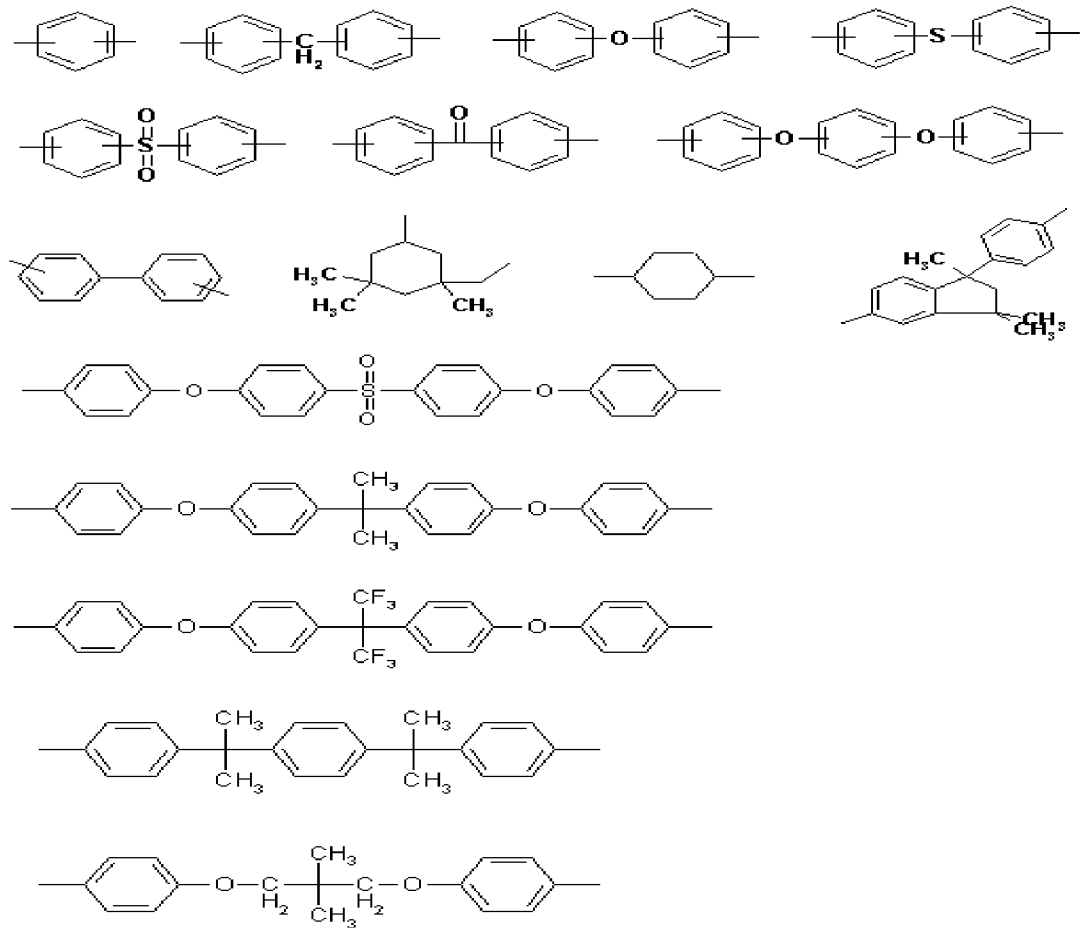


[68] 상기 화학식 5로 표시되는 2가의 유기기는 페놀성 수산기 또는 카르복실기를 포함하여 본 발명의 폴리아미드 또는 그 전구체에 알칼리 용해성을 부여한다.

[69] 또한, 본 발명에서는 폴리아미드 또는 그 전구체의 감광성을 조절하기 위하여 하기 화학식 6으로 표시되는 디아민 화합물을 합성 단량체로 사용할 수 있다.

[70] [화학식 6]

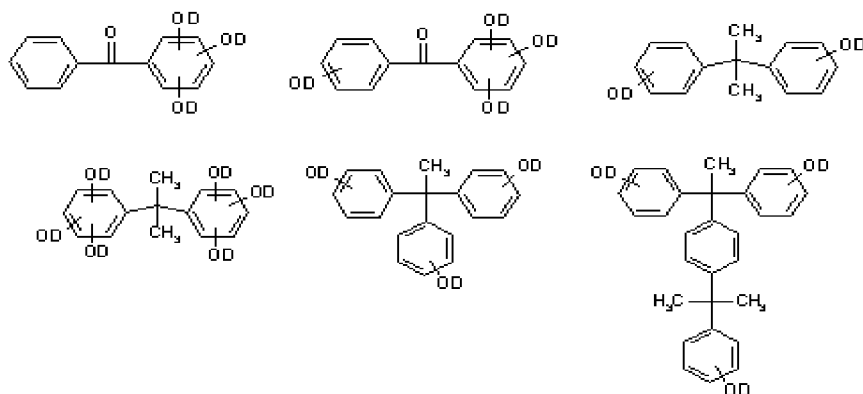
[71]



- [72] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 폴리이미드 또는 그 전구체에서 치환기 Y는 상기 화학식 5, 6으로 표시되는 2가의 유기기 중 하나 또는 둘 이상일 수 있다.
- [73] 본 발명에서 폴리이미드 또는 그 전구체는 중량평균 분자량이 2,000~ 50,000인 것이 사용될 수 있다. 중량평균 분자량이 너무 낮으면 필름 특성이 불량해지는 문제가 있고, 너무 높으면 현상액에 용해도가 떨어지는 문제가 발생한다.
- [74] 본 발명의 폴리이미드 또는 그 전구체는 테트라카르복실 이무수물 및 상기 화학식 2로 표시되는 디아민 화합물을 유기용매하에서 반응시켜 제조한다.
- [75] 본 발명에서 폴리이미드 또는 그 전구체 제조에 사용되는 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸술폭사이드, N,N-디에틸아세트아마이드, γ -부티로락톤케톤, γ -발레로락톤케톤, m-크레졸 등이 있다.
- [76] 본 발명의 감광성 폴리이미드 수지 조성물은 상기와 같이 제조된 폴리이미드 또는 그 전구체에 감광성 산발생제(PAC)를 첨가하고, 필요에 따라 용해속도 조절제, 증감제, 접착력 증진제 또는 계면활성제를 첨가시켜 제조된다. 상기 각 첨가제는 폴리이미드 또는 그 전구체 100중량부에 대하여 0.1~30 중량부 범위로 사용될 수 있다.
- [77] 본 발명에서 사용 가능한 감광성 산발생제는 하기 화학식 7로 나타내어지는 화합물 중 하나 또는 둘 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[78] [화학식 7]

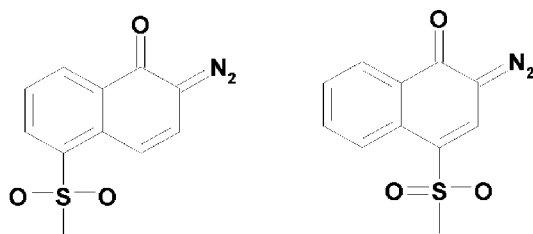
[79]



[80] 여기서, D는 하기 화학식 8로 표시되는 것 중 하나이다.

[81] [화학식 8]

[82]



[83] 상기 감광성 산발생제는 폴리이미드 또는 그 전구체 100중량부에 대하여 1~50중량부로 사용하는 것이 바람직하다.

[84] 또한, 본 발명의 감광성 수지 조성물에 사용되는 용매로는 상기 폴리이미드 또는 그 전구체를 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적인 예로서, N-메틸-2-피리리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸술폰사이드, N,N-디에틸아세트아마이드, γ -부티로락톤케톤, γ -발레로락톤케톤, m-크레졸, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 디프로필에테르, 프로필렌글리콜 디부틸에테르, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥사논 및 시클로펜타논으로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[85] 본 발명의 감광성 수지 조성물은 조성물 100중량부에 대하여 40~97 중량부의 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 용매를 40 중량부 미만으로 포함할 경우,

필요 이상으로 고점도가 되어 코팅 시 매끄러운 표면을 얻을 수 없고, 원하는 두께 구현에 문제가 생기며, 조액 시 고른 혼합을 형성하기 어려워 미세 패턴 형성을 위한 물성 구현이 어렵고, 97 중량부를 초과하여 포함할 경우 기관과의 밀착력이 저하되며, 균일한 코팅성 및 원하는 막 두께를 얻기 어렵다.

[86] 상기와 같은 조성을 가지는 본 발명의 감광성 수지 조성물은 유리 기관등의 기재 상에 스핀코팅, 슬릿스핀코팅, 롤코팅, 다이코팅, 커튼코팅 등의 통상의 방법을 이용하여 도포하고, 노광 및 현상 공정을 거쳐 감광성 필름을 형성시킨다. 노광 및 현상 공정 역시 통상의 감광성 수지 조성물을 이용한 감광층 형성시 사용되는 방법을 사용하며, 특별히 한정되지 않는다.

[87] 상기 노광공정에 있어서, 광조사 수단으로 조사되는 광원으로는 전자파, 자외선으로부터 가시광, 전자선, X-선, 레이저광 등을 들 수 있다. 또한, 광원의 조사방법으로는 고압수은등, 크헤논등, 카본아크등, 할로겐램프, 복사기용 냉음극관, LED, 반도체 레이저 등 공지의 수단을 사용할 수 있다.

[88] 상기 현상공정은 노광공정을 거친 감광성 필름으로부터 노광된 영역을 현상액을 이용해 제거함으로써 패턴을 형성하는 공정으로, 여기에 사용되는 현상액으로는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 탄산염, 탄산수소염, 암모니아수 4급 암모늄염과 같은 염기성 수용액을 사용할 수 있다. 테트라메틸 암모늄 수용액과 같은 암모니아 4급 암모늄 수용액이 특히 바람직하다.

[89] 전체적인 공정은 본 발명의 감광성 수지 조성물을 유리나 실리콘 웨이퍼 기관에 스핀코팅하고 약 110~145°C에서 1~2분 전열처리하여 필름을 형성시킨다. 상기 필름을 패턴이 형성된 포토마스크를 통해 노광시킨 후, 노광부위를 알칼리 수용액을 이용하여 현상하고 탈이온수로 세척한다. 이후 200 내지 350 °C에서 약 30분~2시간 후열처리하여 패턴을 얻게 된다.

[90] 본 발명의 포지티브형 감광성 수지 조성물은 반도체 소자의 층간 절연막, 페시베이션 막, 버퍼코트 막, 다층 프린트 기관용 절연막, OLED의 절연막뿐만 아니라, 액정표시소자의 박막 트랜지스터의 보호막 등에 사용하기에 바람직하다.

[91]

발명의 실시를 위한 형태

[92] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[93]

[94] 합성예 1(3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디클로라이드의 제조)

[95] 3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 이무수물 31.0g (0.1 mole)에 무수 메틸알콜 300ml를 첨가하고 80°C 온도에서 5시간 동안 환류 교반하여 반응시킨 후 잔류 용매를 고온 감압 하에서 건조하여 3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디 메틸에스터 37.4g (수득율 100 %)를 얻었다. 얻어진

3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디 메틸에스터 37.4g (0.1 mole)에 티오닐클로라이드 35.4g(0.3 mole)를 적하하고 촉매양의 N,N-디메틸포름아미드를 첨가한 후 3시간 동안 90°C 온도에서 반응하고 실온으로 냉각 한 후 잔류 티오닐클로라이드를 감압 하에서 제거한 후 3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디 클로라이드 41.0g (수득율 100%)을 얻었다.

[96]

[97] 실시에 1(폴리머 P-1 제조)

[98] 상기 합성에 1에서 제조된 3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디클로라이드 24.6g (60 mmole)를 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 8.50g (18 mmole) 그리고 피리딘 10.65g이 녹아있는 N-메틸-2-피로리돈 150ml에 질소 분위기 0°C 하에서 천천히 적하하고 천천히 실온으로 상승시킨 후 5시간 교반함으로써 반응시켰다. 이 후 반응물을 2L의 물에 천천히 적하하여 침전물을 생성시키고 얻어진 침전물은 필터하여 분리해 내고 물로 3회 세척한 후 감압 건조하여 폴리아마이드산 메틸에스터 (P-1) 37.8g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 31,000 이었다.

[99]

[100] 실시에 2(폴리머 P-2 제조)

[101] 실시예 1에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 8.5g (18 mmole) 대신, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 13.2g (36 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 5.7g (12 mmole) 및 4-옥시 디 아닐린 2.4g (12 mmole)를 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 폴리머 (P-2)를 제조하였다. 얻어진 폴리머 (P-2)의 무게 평균 분자량은 28,000 이었다.

[102]

[103] 실시에 3(폴리머 P-3 제조)

[104] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 11.0g (30 mmole)과 폴리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) (평균분자량, Mn= 12,000, m=13.1) 21.6g (18 mmole) 그리고 3,3'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린 3.5g (12 mmole)을 N-메틸-2-피로리돈 150ml에 녹인 후 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 11.9 g (60 mmole)을 0°C 에서 천천히 첨가한 후 실온에서 8시간 교반하여 반응시켰다. 반응물에 피리딘 7.3g과 아세트 무수물 17.3g을 첨가하고 반응 온도를 65°C 로 승온하고 5시간 추가 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응물은 2L의 물에 천천히 적하하여 침전물을 생성시키고 얻어진 침전물은 필터하여 분리해 내고 물로 3회 세척한 후 감압 건조하여 폴리이미드 (P-3) 38.5g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 36,000 이었다.

[105]

[106] 실시예 4(폴리머 P-4 제조)

[107] 실시예 3에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 11.0g (30 mmole)과 폴리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) (평균분자량, Mn=12,000, m=13.1) 21.6g (18 mmole) 그리고 3,3'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린 3.5g 대신 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 11.3g (24 mmole)를 첨가하고, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 이무수물 11.9g (60 mmole) 대신 4,4'-(헥사플루오르이소프로필리덴)디프탈산 2무수물 10g (60 mmole) 그리고 5-노보넨산 무수물 2.0g (12 mmole)을 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 폴리머 (P-4)를 제조하였다. 얻어진 폴리머의 무게 분자량은 25,000 이었다.

[108]

[109] 실시예 5(폴리머 P-5 제조)

[110] 상기 합성에 1에서 제조된 3,3',4,4'-디페닐 에테르 테트라카르본산 디클로라이드 24.6g (60 mmole)를 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 2.7g (18 mmole) 그리고 피리딘 10.65g이 녹아있는 N-메틸-2-피로리돈 150ml에 질소 분위기 0°C 하에서 천천히 적하하고 천천히 실온으로 상승시킨 후 5시간 교반함으로 반응시켰다. 이 후 반응물을 2L의 물에 천천히 적하하여 침전물을 생성시키고 얻어진 침전물은 필터하여 분리해 내고 물로 3회 세척한 후 감압 건조하여 폴리아마이드산 메틸에스터 (P-5) 32.5g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 28,000 이었다.

[111]

[112] 실시예 6(폴리머 P-6 제조)

[113] 실시예 5에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 2.7g (18 mmole) 대신, 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 13.2g (36 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 1.8g (12 mmole) 및 4-옥시 디아닐린 2.4g (12 mmole)를 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 폴리머 P-6을 제조하였다. 얻어진 폴리머 P-6의 무게 평균 분자량은 25,000 이었다.

[114]

[115] 실시예 7(폴리머 P-7 제조)

[116] 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 11.0g (30 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 2.7g (18 mmole) 그리고 3,3'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린 3.5g (12 mmole)을 N-메틸-2-피로리돈 150ml에 녹인 후 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 2 무수물 11.9 g (60 mmole)을 0°C 에서 천천히 첨가한 후 실온에서 8시간 교반하여 반응시켰다. 반응물에 피리딘 7.3g과

아세트산 무수물 17.3g을 첨가하고 반응 온도를 65°C로 승온하고 5시간 추가 교반하여 반응시켰다. 얻어진 반응물은 2L의 물에 천천히 적하하여 침전물을 생성시키고 얻어진 침전물은 필터하여 분리해 내고 물로 3회 세척한 후 감압 건조하여 폴리이미드 (P-7) 24.8g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 24,000 이었다.

[117]

[118] 실시에 8(폴리머 P-8 제조)

[119] 실시예 3에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 11.0g (30 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 2.7g (18 mmole) 그리고 3,3'-(1,3-페닐렌디옥시)디아닐린 3.5g 대신 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 비스(2-(2-아미노에톡시)에틸)에테르 4.6g (24 mmole)를 첨가하고, 1,2,3,4-부탄테트라카르본산 2 무수물 11.9 g (60 mmole) 대신 4,4'-(헥사플루오라이소프로필리덴)디플탈산 2무수물 10g (60 mmole) 그리고 5-노보넨산 무수물 2.0g (12 mmole)을 첨가하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용하여 폴리머 P-8를 제조하였다. 얻어진 폴리머의 무게 분자량은 31,000 이었다.

[120]

[121] 비교예 1(폴리머 R-5 제조)

[122] 실시예 1에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 8.50g (18 mmole) 대신 전량 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 22.0g (60 mmole)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 폴리아마이드산 메틸에스터 (R-5) 29.5g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 29,500 이었다.

[123]

[124] 비교예 2(폴리머 R-6 제조)

[125] 실시예 4에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 트리부탄다이올-비스(4-아미노벤조에이트) 11.3g (24 mmole)를 사용하는 것 대신 전부 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 24.2g (66 mmole)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용해 폴리이미드 (R-6)을 제조하였다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 23,000 이었다.

[126]

[127] 비교예 3(폴리머 R-7 제조)

[128] 실시예 5에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 1,2-비스(2-아미노에톡시)에탄 2.7g (18 mmole) 대신 전량 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 22.0g (60 mmole)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 폴리아마이드산 메틸에스터 (R-7) 29.5g을 얻었다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 29,500 이었다.

[129]

[130] 비교예 4(폴리머 R-8 제조)

[131] 실시예 8에서 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 15.4g (42 mmole)과 비스(2-(2-아미노에톡시)에틸)에테르 4.6g (24 mmole)를 사용하는 것 대신 전부 2,2-비스(3-아미노-4-히드록시페닐)-헥사플루오르프로판 22.0g (60 mmole)을 사용하는 것을 제외하고는 동일한 방법을 이용해 폴리이미드 (R-8)을 제조하였다. 얻어진 폴리머의 무게 평균 분자량은 23,000 이었다.

[132]

[133] 감광성 수지 조성물의 제조 및 특성평가

[134] 상기와 같이 수득된 폴리이미드 전구체 또는 폴리이미드 3g과 감광성 산발생체로서

4,4'-[1-[4-[1-(4-히드록시페닐)-1-메틸에틸]페닐]에틸리덴]비스[페놀]디아조나프로퀴논 술포네이트 (TPPA320) 450 mg을 γ -부티로락톤케톤 6.53 g에 가한 후, 실온에서 1시간 교반시키고, 이를 세공 1 μ m인 필터로 여과하여 감광성 수지 조성물을 제조하였다.

[135]

[136] 1. 감광성 평가

[137] 상기 제조된 감광성 수지 조성물을 스핀 코팅방식을 이용하여 4인치 실리콘 웨이퍼 위에 도포한 후 120°C 온도에서 2분간 건조함으로써 10 μ m 두께의 필름을 생성시켰다. 미세 패턴이 형성된 마스크를 통해 i-line 스테퍼 노광장치에서 200 ~ 600 mJ/cm² 에너지로 노광하였다. 이 후 노광된 실리콘 웨이퍼는 2.38 중량 % 테트라메틸 암모늄 수산화 수용액에 90초간 현상하고 순수한 물로 세척하고 질소 하에서 건조하여 패턴이 형성된 고분자 막을 얻었다. 얻어진 고분자 막은 표면의 거칠기나, 코팅 불량 특성 및 5x5 μ m의 미세 사각형 모양의 패턴을 구현하는데 필요한 에너지(Eth)와 패턴의 모양을 측정함으로써 코팅성 및 감광성을 평가 하였다. 평가 결과는 다음 표 1에 나타내었다.

[138]

[139] 2. 고분자 필름 특성 평가

[140] 스핀코팅을 통해 감광성 수지 조성물을 유리 기판에 도포한 후 질소 기류하에서 320 °C에서 1시간 열처리하여 두께 10 μ m의 폴리이미드 필름을 형성하였다. 생성된 고분자 필름은 현미경 및 육안 관측을 통해 크랙과 같은 필름 불량 유무를 확인하였고, 오토클레이브에서 125°C, 2.3atm의 조건하에 30분간 가압증기처리(Pressure cooking treatment: PCT) 공정을 수행하여 상기 필름을 유리판에서 박리시켰다. 박리된 폴리이미드 필름을 폭 1cm, 길이8cm의 시편크기로 절단하여, 신율과 같은 고분자 필름 특성을 측정하였으며, 그 결과를 다음 표1에 나타내었다.

[141]

[142] 표 1

	코팅성	E_{th} (mJ/cm ²)	크랙 특성	신율 (%)	인장강도 (Mpa)
실시예1	우수	300	크랙 없음	30	120
실시예2	우수	350	크랙 없음	20	127
실시예3	우수	280	크랙 없음	40	117
실시예4	우수	250	크랙 없음	35	128
실시예5	우수	310	크랙 없음	20	128
실시예6	우수	360	크랙 없음	30	125
실시예7	우수	250	크랙 없음	30	118
실시예8	우수	280	크랙 없음	30	130
비교예1	우수	430	미세한 크랙 발생	10	115
비교예2	우수	470	크랙 심함	측정 불가	측정 불가
비교예3	우수	430	미세한 크랙 발생	10	115
비교예4	우수	470	크랙 심함	측정 불가	측정 불가

[143] 본 발명에 따르는 폴리이미드 또는 그 전구체를 포함하는 감광성 수지 조성물의 경우 비교예에 비하여 감광성이 우수하였고, 동일한 방법으로 형성된 고분자 필름에서 크랙 발생이 없었으며, 신율 및 인장강도 면에서도 향상된 결과를 나타내었다.

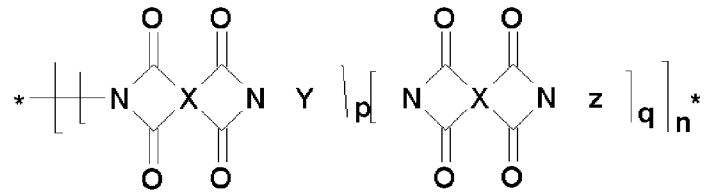
[144] 이러한 특성은 반도체나 OLED와 같은 디바이스의 보호막이나 절연막 등으로 감광성 폴리이미드가 사용될 때 신뢰성이나 내성을 담보하기 위한 매우 중요한 특성으로, 본 발명에 따른 감광성 폴리이미드 조성물은 이러한 요구조건을 충족한다.

청구범위

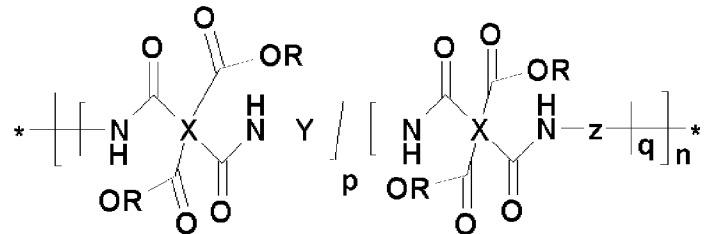
[청구항 1]

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 폴리이미드 또는 그 전구체:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1, 2에서, X는 4가의 유기기이고;

Y는 2개의 유기기이며;

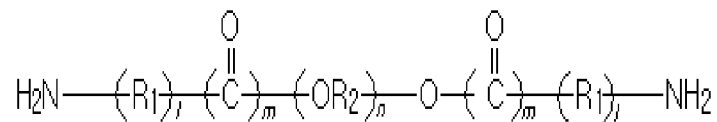
$$0 \leq p < 1, 0 < q \leq 1, p+q=1 \circ] \sqsubset,$$

n 은 2~500의 정수이며,

R은 수소 또는 C1~C8의 알킬기이며,

Z는 하기 화학식3으로 나타내어지는 디아민 화합물로부터 유래된 것이며,

[화학식 3]



여기서 R1은 탄소수 2~8의 알킬렌(alkylene) 또는 아릴렌(arylene)이고, l은 0 또는 1이고, m은 0 또는 1이고, R2는 탄소수 2~8의 알킬렌이고, n은 1~21의 정수이다.

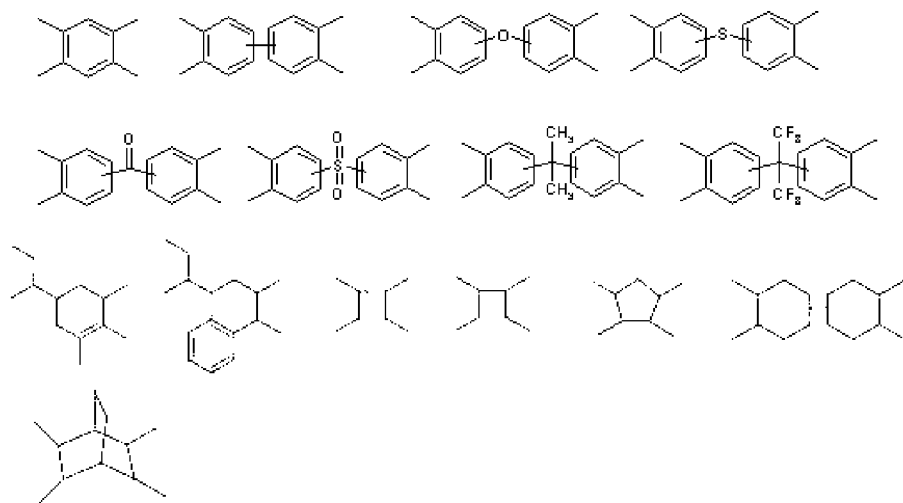
[청구항 2]

제 1항에 있어서, 상기 화학식 3에서 n 이 2~15의 정수인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 또는 그 전구체.

[청구항 3]

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 치환기 X가 하기 화학식 4로 표시되는 유기기 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 또는 그 전구체:

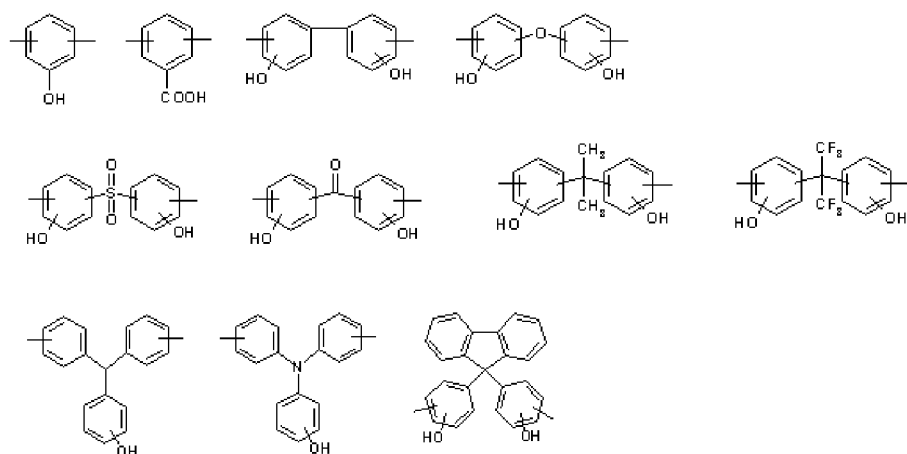
[화학식 4]



[청구항 4]

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 치환기 Y가 하기 화학식 5로 표시되는 유기기 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 또는 그 전구체:

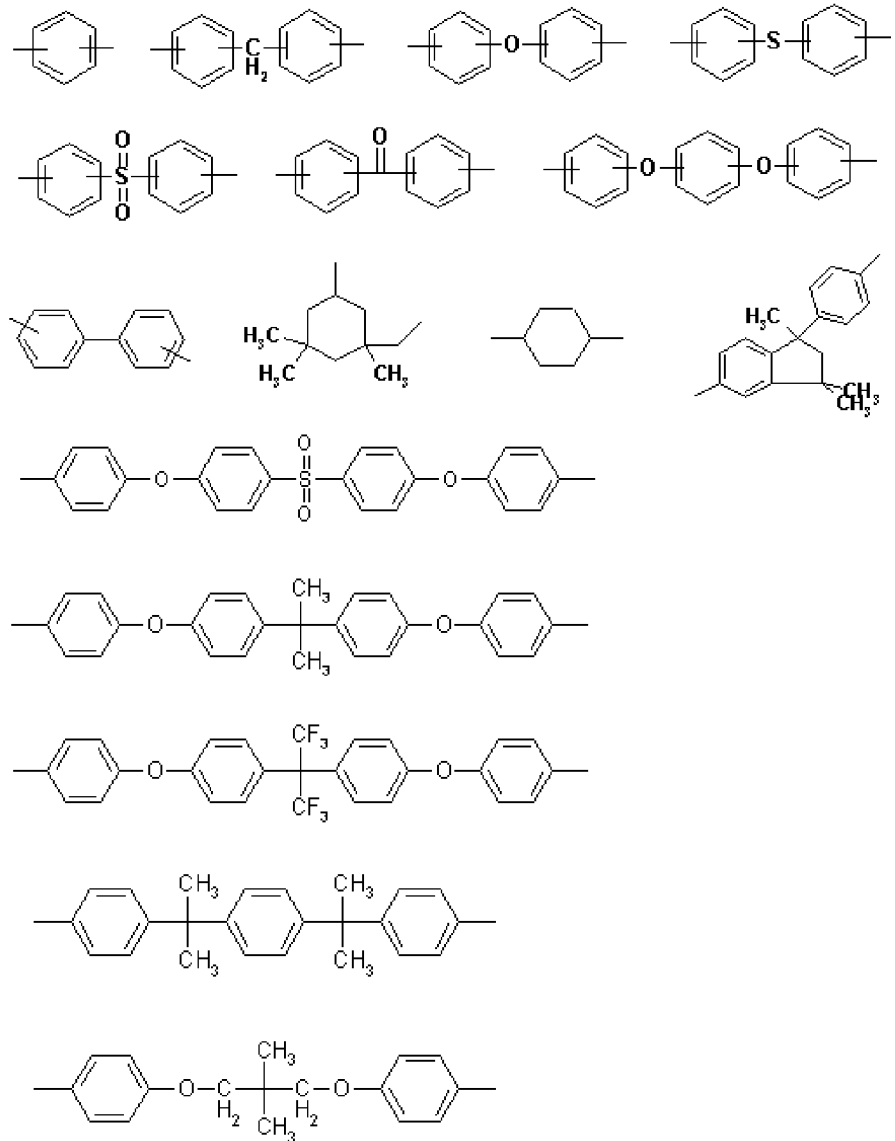
[화학식 5]



[청구항 5]

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 치환기 Y가 하기 화학식 6으로 표시되는 디아민 화합물 중 1종 이상으로부터 유래되는 유기기인 것을 특징으로 하는 폴리이미드 또는 그 전구체:

[화학식 6]



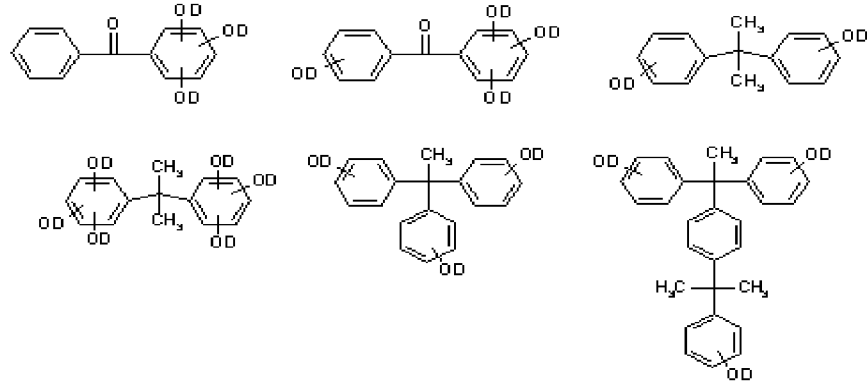
[청구항 6]

제 1항의 폴리이미드 또는 그 전구체 100 중량부에 대하여 감광성 산발생제 1~50 중량부를 포함하는 감광성 수지 조성물.

[청구항 7]

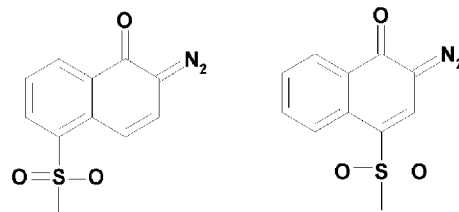
제 6항에 있어서, 상기 감광성 산발생제는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물:

[화학식 7]



여기서 D는 하기 화학식 8로 표시되는 유기기 중에서 선택되는 1종 이상이다:

[화학식 8]



[청구항 8]

제 6항에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물은 추가로 용해속도 조절제, 증감제, 점착력 증진제 및 계면활성제로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 폴리아미드 또는 그 전구체 100중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.

[청구항 9]

제 8항에 있어서, N-메틸-2-피로리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아마이드, 디메틸술폭사이드, N,N-디에틸아세트아마이드, γ -부티로락톤케톤, γ -발레로락톤케톤, m-크레졸, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노프로필에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 모노부틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 디메틸에테르, 프로필렌글리콜 디에틸에테르, 프로필렌글리콜 디프로필에테르, 프로필렌글리콜 디부틸에테르, 젯산에틸, 젯산부틸, 시클로헥사논 및 시클로펜타논 으로 이루어진 그룹에서

선택되는 1종 이상의 용매를 조성물 100중량부에 대하여 40~97 중량부 포함하는 것을 특징으로 하는 감광성 수지 조성물.