



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0081032
(43) 공개일자 2021년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 64/30 (2006.01) C08G 59/24 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 64/302 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0173199
(22) 출원일자 2019년12월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
윤미선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
전성호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
임민영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
최희경, 정순성

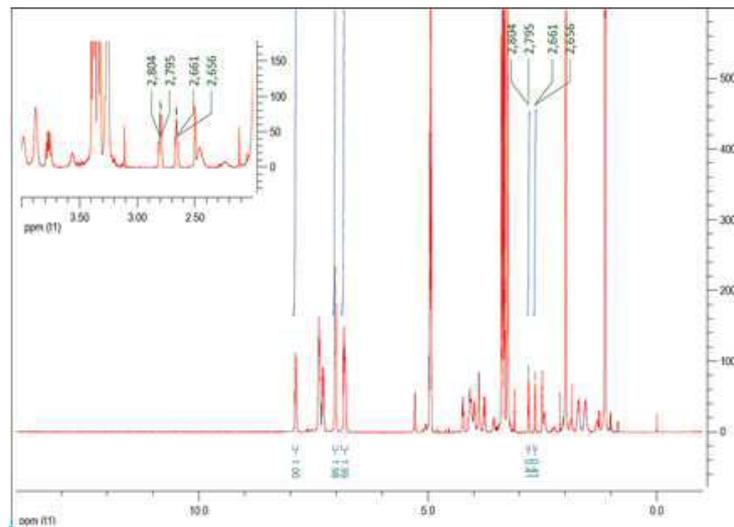
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고분자 수지 화합물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 감광성 수지 조성물

(57) 요약

본 명세서에는 고분자 수지 화합물, 이의 제조 방법, 상기 고분자 수지 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물 및 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감광재를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)

명세서

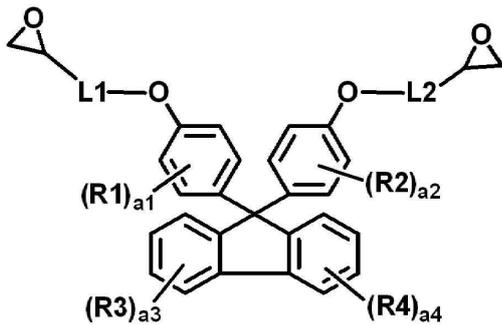
청구범위

청구항 1

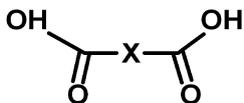
하기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물을 포함하는 중합 조성물을 혼합하는 단계를 포함하며,

상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과하는 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

X는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

a1 내지 a4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

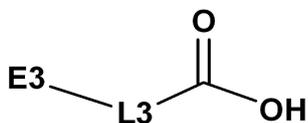
a1 내지 a4가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 중합 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 화합물을 더 포함하는 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

L3는 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아틸렌기이며,

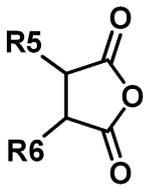
E3은 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이다.

청구항 3

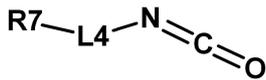
청구항 1에 있어서,

상기 중합 조성물은 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4-2로 표시되는 화합물 중 선택된 하나 이상의 제4 화합물을 더 포함하는 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법:

[화학식 4-1]



[화학식 4-2]



상기 화학식 4-1 및 4-2에서,

R5 내지 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 아크릴레이 트기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

R5 및 R6는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

L4는 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아틸렌기이다.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 제3 화합물의 함량은 상기 제1 화합물 및 제2 화합물 간의 함량차 100mol%를 기준으로 1mol% 내지 200mol% 인 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 제4 화합물의 함량은 상기 제1 화합물 및 제2 화합물 간의 함량차 100mol%를 기준으로 1mol% 내지 200mol% 인 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

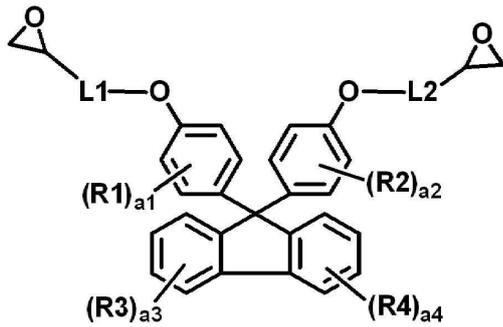
상기 중합 조성물은 염기 촉매(base catalyst) 및 용매를 더 포함하는 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법.

청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물로부터 유래된 제1 단위; 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물로부터 유래된 제2 단위를 포함하고,

상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과하는 것인 고분자 수지 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

X는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

a1 내지 a4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

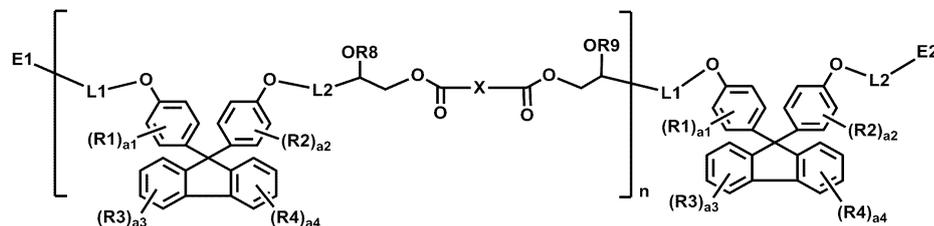
a1 내지 a4가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

하기 화학식 5로 표시되는 고분자 수지 화합물:

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

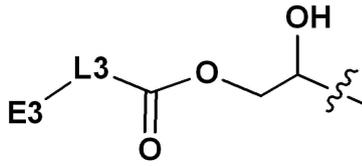
R1 내지 R4, X, L1, L2 및 a1 내지 a4는 상기 화학식 1 및 2에서 정의한 것과 동일하고,

E1 및 E2는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 에폭사이드기; 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 기이고,

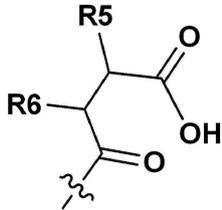
R8 및 R9는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 또는 하기 화학식 7-1 또는 7-2로 표시되는 기이며,

n은 반복수로서, 1 내지 40의 정수이고,

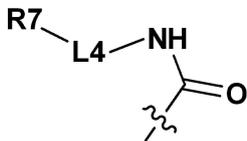
[화학식 6]



[화학식 7-1]



[화학식 7-2]



상기 화학식 6, 7-1 및 7-2에서,

L3 및 L4는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

E3는 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이며,

R5 내지 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

R5 및 R6는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며,

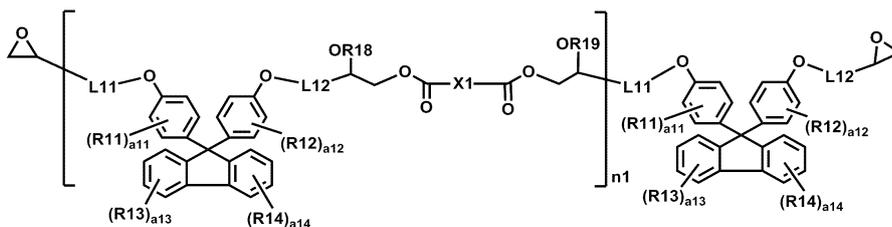
 는 상기 화학식 5에 연결되는 부위를 의미한다.

청구항 9

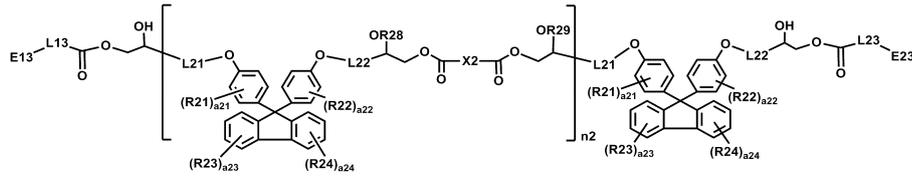
청구항 8에 있어서,

상기 화학식 5는 하기 화학식 5-1 또는 5-2로 표시되는 것인 고분자 수지 화합물:

[화학식 5-1]



[화학식 5-2]



상기 화학식 5-1 및 5-2에서,

R18, R19, R28 및 R29는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 또는 상기 화학식 7-1 또는 7-2로 표시되는 기이며,

R11 내지 R14 및 R21 내지 R24는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

L11, L12, L21 및 L22는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

a11 내지 a14 및 a21 내지 a24는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

a11 내지 a14 및 a21 내지 a24가 2 이상인 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하고,

n1 및 n2는 반복수로서, 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로, 1 내지 40의 정수이고,

E13 및 E23은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이고,

L13 및 L23은 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이다.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

¹H-NMR 분석결과 2.6ppm 내지 2.9ppm 사이에 에폭사이드의 피크(peak)를 포함하는 고분자 수지 화합물.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

중량평균분자량이 2,000g/mol 내지 20,000g/mol인 고분자 수지 화합물.

청구항 12

청구항 7 내지 11 중 어느 한 항에 따른 고분자 수지 화합물, 관능성 모노머, 광개시제, 착색제 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 고분자 수지 화합물의 함량은 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 5wt% 내지 80wt%인 것인 감광성 수지 조성물.

청구항 14

청구항 12에 따른 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감광재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 명세서는 고분자 수지 화합물, 이의 제조 방법, 상기 고분자 수지 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물 및 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감광재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 발광 소자(OLED) 내에서 बैं크는 유기 발광 물질이 증착되어 화소로 작용할 영역을 제외한 모든 영역에 폴리이미드 절연층을 형성하여 화소의 형상을 규정하는 역할을 하며, 각 화소들이 전기적으로 독립된 구동을 가능하게 한다.

[0003] 일반적으로 사용되는 폴리이미드계 투명뱅크의 경우 디스플레이를 통해 입사한 외광의 반사를 막는데 한계가 있다. 또한 금속 재료로 이루어진 전극에 의한 반사로 인해 빛 씬이 발생하는 등의 화상 품질 면에서 불량이 발생할 수 있다. 또한, 이러한 문제점을 해결하고자 OLED 전면에 편광판을 사용하는 경우, 투과율이 현격히 낮아지므로 보다 높은 투과율을 얻기 위해서는 높은 전압 구동이 필요하며, 이로 인하여 유기 발광 소자의 수명이 단축되는 또 다른 문제가 발생한다.

[0004] 이를 해결하기 위해 개발된 블랙뱅크는 기존 폴리이미드계 투명뱅크 절연층에는 없었던 차광특성을 가질 수 있어 입사한 외광을 흡수해 반사를 줄일 수 있다. 결과적으로 외광 반사를 위해 추가적으로 사용하던 편광판을 사용하지 않아도 되기 때문에 편광판 도입으로 인한 문제점을 해소할 수 있다.

[0005] 따라서, 당 기술분야에서는 블랙뱅크의 성능을 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 특허공개공보 제10-2012-0007453호

발명의 내용

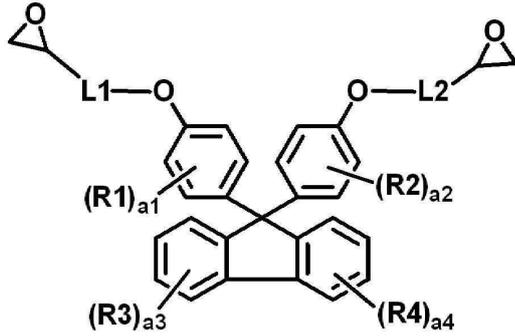
해결하려는 과제

[0007] 본 명세서는 고분자 수지 화합물의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의하여 제조된 고분자 수지 화합물, 상기 고분자 수지 화합물을 포함하는 감광성 수지 조성물 및 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감광재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

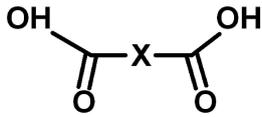
[0008] 본 명세서의 일 실시상태는 하기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물을 포함하는 중합 조성물을 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과하는 것인 것인 고분자 수지 화합물의 제조 방법을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0014] R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0015] X는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아틸렌기이며,

[0016] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

[0017] a1 내지 a4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0018] a1 내지 a4가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하다.

[0019] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 상기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물로부터 유래된 제1 단위; 및 상기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물로부터 유래된 제2 단위를 포함하고,

[0020] 상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과하는 것인 고분자 수지 화합물을 제공한다.

[0021] 본 명세서의 또 하나의 실시상태는 상기 고분자 수지 화합물, 다관능성 모노머, 광개시제, 착색제 및 용매를 포함하는 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[0022] 본 명세서의 또 하나의 일 실시상태는 상기 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 감광재를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 고분자 수지 화합물은 열 가교가 가능하며, 상용성 및 용해도가 우수하고, 구조 변형이 용이한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본원 합성에 1에서 합성된 중합체 P1의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본원 비교 합성에 1에서 합성된 중합체 P0의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

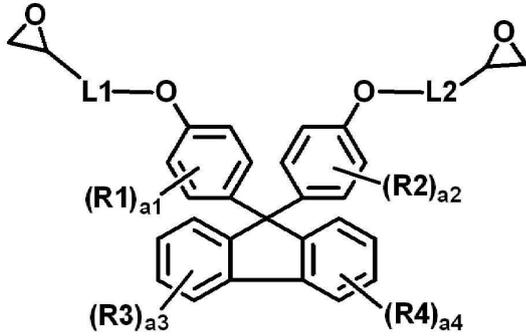
도 3은 중합체 P1 및 중합체 P0의 NMR 그래프 중 10.5ppm 부근의 피크를 확대하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 고분자 수지 화합물의 제조 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물; 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물을 포함하는 중합 조성물을 혼합하는 단계를 포함하며, 상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과한다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0032] R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0033] X는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

[0034] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

[0035] a1 내지 a4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0036] a1 내지 a4가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하다.

[0037] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 제조 방법에 따라 고분자 수지 화합물을 제조할 경우, 말단에 에폭사이드기를 가지는 폴리에스터계 고분자의 제조가 가능하므로, 열에 의해 가교될 수 있으며, 감광성 수지 조성물에 사용되는 안료와의 상용성이 우수한 장점이 있다. 또한 관능기인 알코올기와 말단의 에폭사이드기로 인해 기본 구조를 변형하는 것이 용이하므로 현상성 및 가교밀도 등의 물성을 조절할 수 있다. 뿐만 아니라 감광성 수지 조성물에 사용되는 용매에 대한 용해도가 우수하므로 원하는 용매를 자유로이 사용할 수 있는 장점이 있으며, OLED용 포토 레지스트로 적용시 후공정에서의 아웃가스(out-gas) 발생량을 줄이는 효과가 있다.

[0038] 본 명세서에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0039] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0040] 본 명세서에서, "화합물로부터 유래된 단위" 또는 "화합물로부터 유래된 구조"란, 해당 화합물을 당 기술분야에서 통상적인 중합 방법에 따라 중합하였을 때, 합성된 중합체에서 해당 화합물로 인해 형성된 단위 또는 구조를 의미한다.

[0041] 본 명세서에서, 치환기들의 예시는 아래에서 설명하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 "치환"이라는 용어는 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 같거나 상이하다.

- [0043] 본 명세서에서, "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소; 할로젠기; 히드록시기; 카르복실기; 알킬기; 시클로알킬기; 알킬렌기; 알케닐기; 알킬닐기; 알콕시기; 알킬티오기; 실릴기; 포스포늄사이드기; 아민기; 아릴기; 및 헤테로고리기로 이루어진 군에서 선택된 1 또는 2 이상의 치환기로 치환되었거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0044] 본 명세서에서, 할로젠기는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0045] 본 명세서에서, 상기 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 상기 알킬기의 탄소수는 1 내지 30일 수 있다. 알킬기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기 및 n-옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0046] 본 명세서에서, 알킬렌기는 알칸(alkane)에 결합위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 알킬기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0047] 본 명세서에서, 시클로알킬기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 예컨대, 탄소수 3 내지 30인 것이 바람직하다. 시클로알킬기의 예로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0048] 본 명세서에서, 시클로알킬렌기는 시클로알칸에 결합위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 시클로알킬기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서, 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 40인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 비닐, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐, 알릴, 1-페닐비닐-1-일, 2-페닐비닐-1-일, 2,2-디페닐비닐-1-일, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일, 스틸베닐기 및 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.
- [0050] 본 명세서에서, 상기 알킬닐기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 2 내지 30인 것이 바람직하다. 구체적인 예로는 에틸닐, 프로피닐, 2-메틸-2프로피닐, 2-부틸닐, 2-펜틸닐 등의 알킬닐기 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0051] 본 명세서에서, 상기 알콕시기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 30인 것이 바람직하다. 알콕시기의 예로는, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시 및 n-데실옥시 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 본 명세서에서, 상기 알킬티오기는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알킬티오기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메틸티오, 에틸티오, n-프로필티오, 이소프로필티오, i-프로필티오, n-부틸티오, 이소부틸티오, tert-부틸티오, sec-부틸티오, n-펜틸티오, 네오펜틸티오, 이소펜틸티오, n-헥실티오, 3,3-디메틸부틸티오, 2-에틸부틸티오, n-옥틸티오, n-노닐티오, n-데실티오, 벤질티오 및 p-메틸벤질티오 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 본 명세서에서, 아릴기의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 6 내지 30인 것이 바람직하다. 상기 아릴기의 예로는 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 인데닐기, 페난트레닐기, 콰이레닐기, 페릴레닐기, 트리페닐기, 크라이세닐기 및 플루오레닐기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 본 명세서에서, 아릴렌기는 방향족 탄화수소에 결합위치가 두 개 있는 것, 즉 2가기를 의미한다. 이들은 각각 2가기인 것을 제외하고는 전술한 아릴기의 설명이 적용될 수 있다.
- [0055] 본 명세서에서, 헤테로고리기는 탄소가 아닌 원자, 이종원자를 1 이상 포함하는 것으로서, 구체적으로 상기 이종 원자는 O, N, Se 및 S 등으로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 1 이상 포함할 수 있다. 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 30인 것이 바람직하다. 헤테로고리기의 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 피리딘기, 바이피리딘기, 피리미딘기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딘기, 피리다진기, 피라진기, 퀴놀린기, 퀴나졸린기, 퀴녹살린기, 프탈라진기, 피리도 피리미딘기, 피리도 피라진기, 피라지노 피라진기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤즈옥사졸기, 벤즈이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨란기, 페난트리딘기(phenanthridine), 페난쓰롤린기(phenanthroline), 이소옥사졸기, 티아디아졸기, 페노티아진기 및 디벤조퓨란기 등이 있으나, 이에 한정되는 것

은 아니다.

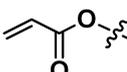
[0056] 본 명세서에서, 실릴기는 Si를 포함하고 상기 Si 원자가 라디칼로서 직접 연결되는 치환기이며, $-SiR_{104}R_{105}R_{106}$ 로 표시되고, R_{104} 내지 R_{106} 은 서로 같거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 알킬기; 알케닐기; 알콕시기; 시클로알킬기; 아릴기; 및 헤테로고리기 중 적어도 하나로 이루어진 치환기일 수 있다. 실릴기의 구체적인 예로는 트리메틸실릴기, 트리에틸실릴기, t-부틸디메틸실릴기, 비닐디메틸실릴기, 프로필디메틸실릴기, 트리페닐실릴기, 디페닐실릴기 및 페닐실릴기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0057] 본 명세서에서, 포스핀옥사이드기는 구체적으로 디페닐포스핀옥사이드기 및 디나프틸포스핀옥사이드 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 본 명세서에서, 아민기는 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 1 내지 30인 것이 바람직하다. 아민기는 전술한 알킬기, 아릴기, 헤테로고리기, 알케닐기, 시클로알킬기 또는 이들의 조합 등이 치환될 수 있으며, 아민기의 구체적인 예로는 메틸아민기, 디메틸아민기, 에틸아민기, 디에틸아민기, 페닐아민기, 나프틸아민기, 비페닐아민기, 안트라세닐아민기, 9-메틸-안트라세닐아민기, 디페닐아민기, 페닐나프틸아민기, 디톨릴아민기, 페닐톨릴아민기 및 트리페닐아민기 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 본 명세서에서, 티올(thiol)기는 $-SH$ 로 표시되는 치환기를 의미한다.

[0060] 본 명세서에서, 에폭사이드(epoxide)기는  로 표시되는 치환기를 의미한다.

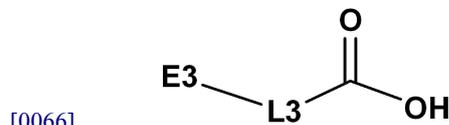
[0061] 본 명세서에서, 아크릴레이트(acrylate)기는  로 표시되는 치환기를 의미한다.

[0062] 본 명세서에 있어서, 고리는 치환 또는 비치환된 탄화수소고리; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리를 의미한다.

[0063] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol% 초과 200mol% 이하이고, 바람직하게는 130mol% 내지 200mol%, 더욱 바람직하게는 150mol% 내지 190mol%이다. 제1 화합물의 함량이 제2 화합물에 비해 높을 때, 말단기가 에폭사이드인 화합물의 합성이 가능하며, 이로 인해 열 가교가 가능하고 구조의 변경이 용이하여 원하는 물성을 얻을 수 있다. 다만, 200mol%를 초과할 경우, 고분자가 되지 못하고 올리고머의 형태로 중합되는 단점이 있다.

[0064] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 제3 화합물을 더 포함한다. 이 경우, 상기 제1 화합물 및 제2 화합물의 반응으로 형성된 에폭사이드 말단기가 상기 제3 화합물과 다시 반응하여 고분자 수지 화합물의 말단기가 하기 화학식 3의 구조로 변형될 수 있다.

[0065] [화학식 3]



[0067] 상기 화학식 3에서,

[0068] L3는 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

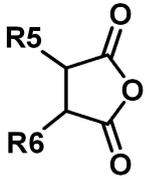
[0069] E3은 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알키닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이다.

[0070] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제3 화합물의 함량은 상기 제1 화합물 및 제2 화합물 간의 함량차 100mol%를 기준으로, 1mol% 내지 200mol%, 바람직하게는 10mol% 내지 200mol%, 더욱 바람직하게는 50mol% 내지 200mol%이다.

[0071] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물은 하기 화학식 4-1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 4-

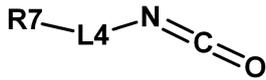
2로 표시되는 화합물 중 선택된 하나 이상의 제4 화합물을 더 포함한다. 이 경우, 상기 제1 화합물 및 제2 화합물의 반응으로 형성된 -OH 관능기가 상기 제4 화합물과 다시 반응하여 고분자 수지 화합물의 측쇄 구조가 변형될 수 있다.

[0072] [화학식 4-1]



[0073]

[0074] [화학식 4-2]



[0075]

[0076] 상기 화학식 4-1 및 4-2에서,

[0077] R5 내지 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 아크릴레이트기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이며,

[0078] R5 및 R6는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0079] L4는 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이다.

[0080] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제4 화합물의 함량은 상기 제1 화합물 및 제2 화합물 간의 함량차 100mol%를 기준으로, 1mol% 내지 200mol%, 바람직하게는 10mol% 내지 200mol%, 더욱 바람직하게는 50mol% 내지 200mol%이다.

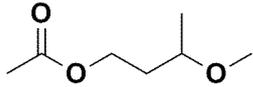
[0081] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물은 염기 촉매(base catalyst) 및 용매를 더 포함한다.

[0082] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 염기 촉매는 트리부틸포스핀, 메틸디페닐포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀 및 페닐포스핀 등의 포스핀(Phosphine)계 촉매; 1,4-디아자비시클로[2,2,2]옥탄, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-운데켄, 1,5-디아자비시클로[4,3,0]노나-5-엔, 2,6-디메틸피페리딘, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리오틸아민, 디이소프로필에틸아민, N,N-디메틸아닐린, N,N-디에틸아닐린, N,N,N,N'-테트라메틸에틸렌디아민 및 N,N-디메틸벤질아민 등의 아민(amine)계 촉매; 및 피리딘 및 4-(N,N-디메틸아미노)피리딘 등의 피리딘(pyridine)계 촉매 중 선택된 1종 이상이고, 바람직하게는 트리페닐포스핀이다.

[0083] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 염기 촉매의 함량은 0.2wt% 내지 10wt%, 바람직하게는 0.5wt% 내지 5wt%이다. 염기 촉매가 상기 범위의 함량으로 포함될 때 적절한 분자량의 공중합체를 얻을 수 있으며, 과도하게 첨가된 잔류 개시제가 Out-gas 성분으로 검출되는 것을 방지하는 효과가 있다.

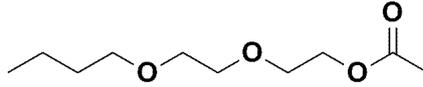
[0084] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물의 용매는 하기 구조 중 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 1-methoxypropane-2-yl acetate(PGMEA)이다.

3-MBA 175



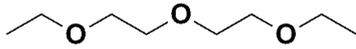
3-methoxybutyl acetate
Molecular Weight: 146.18

BCA 245



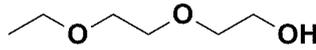
2-(2-butoxyethoxy)ethyl acetate
Molecular Weight: 204.26

DEDG 180



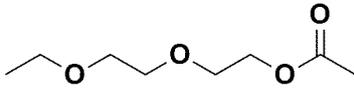
1-ethoxy-2-(2-ethoxyethoxy)ethane
Molecular Weight: 162.23

DGME 202



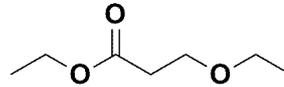
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol
Molecular Weight: 134.17

ECA 218



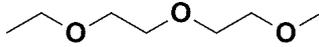
2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acetate
Molecular Weight: 176.21

EEP 166



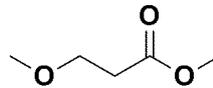
ethyl 3-ethoxypropanoate
Molecular Weight: 146.18

MEDG 179



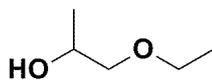
1-ethoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethane
Molecular Weight: 148.20

MMP 143



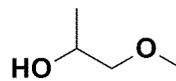
methyl 3-methoxypropanoate
Molecular Weight: 118.13

PGEE 131



1-ethoxypropan-2-ol
Molecular Weight: 104.15

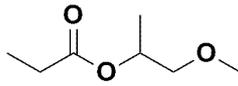
PGME 119



1-methoxypropan-2-ol
Molecular Weight: 90.12

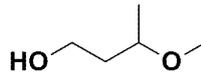
[0085]

PGMEP 178



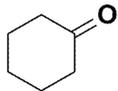
1-methoxypropan-2-yl propionate
Molecular Weight: 146.18

3-MB 160



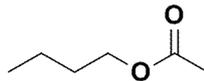
3-methoxybutan-1-ol
Molecular Weight: 104.15

CHN 155



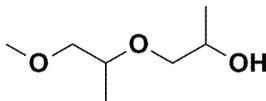
cyclohexanone
Molecular Weight: 98.14

n-BA 124



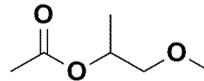
butyl acetate
Molecular Weight: 116.16

DPM 188



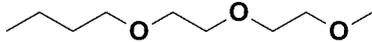
1-((1-methoxypropan-2-yl)oxy)propan-2-ol
Molecular Weight: 148.20

PGMEA 145



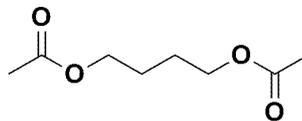
1-methoxypropan-2-yl acetate
Molecular Weight: 132.16

MBDG 211



1-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)butane
Molecular Weight: 176.25

1,4-BDDA (BGDA) 229



butane-1,4-diyl diacetate
Molecular Weight: 174.19

[0086]

[0087]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 중합 조성물 중 상기 제1 내지 제4 화합물, 및 염기 촉매를 제외한 잔부는 모두 용매일 수 있다.

[0088]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물의 제조 방법은 상기 중합 조성물을 60℃ 내지 150℃, 바람직하게는 90℃ 내지 120℃의 온도로 가열하는 단계를 더 포함한다. 가열 온도가 60℃ 미만일 경우, 모노머의 고분자 전환율이 낮으며, 150℃ 초과일 경우 고분자 수지 화합물의 안정성이 저하될 수 있다.

[0089]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 고분자 수지 화합물은 전술한 고분자 수지 화합물의 제조 방법에 의해 제조된 것이다.

[0090]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 고분자 수지 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 제1 화합물로부터 유래된 제1 단위; 및 상기 화학식 2로 표시되는 제2 화합물로부터 유래된 제2 단위를 포함하고, 상기 제1 화합물의 함량은 상기 제2 화합물 100mol%를 기준으로, 100mol%를 초과한다.

[0091]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물은 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 화합물로부터 유래된 구조를 더 포함한다.

[0092]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물은 상기 화학식 4-1로 표시되는 화합물 및 상기 화학식 4-2로 표시되는 화합물 중 선택된 하나 이상의 제4 화합물로부터 유래된 구조를 더 포함한다.

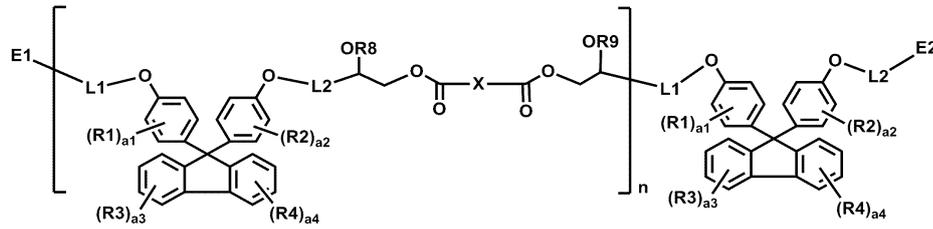
[0093]

본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물의 각 구성은 전술한 고분자 수지 화합물의 제조

방법의 각 구성에 관한 설명을 인용할 수 있다.

[0094] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물은 하기 화학식 5로 표시된다.

[0095] [화학식 5]



[0096]

[0097] 상기 화학식 5에서,

[0098] E1 및 E2는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 에폭사이드기; 또는 하기 화학식 6으로 표시되는 기이고,

[0099] R8 및 R9는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 또는 하기 화학식 7-1 또는 7-2로 표시되는 기이며,

[0100] R1 내지 R4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로겐기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0101] X는 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

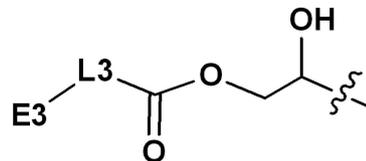
[0102] L1 및 L2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

[0103] a1 내지 a4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0104] a1 내지 a4가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하고,

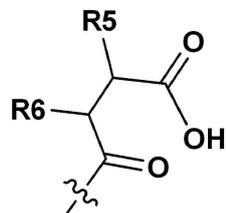
[0105] n은 반복수로서, 1 내지 40의 정수이고,

[0106] [화학식 6]



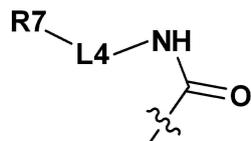
[0107]

[0108] [화학식 7-1]



[0109]

[0110] [화학식 7-2]



[0111]

[0112] 상기 화학식 6, 7-1 및 7-2에서,

[0113] L3 및 L4는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

[0114] E3는 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이며,

[0115] R5 내지 R7은 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

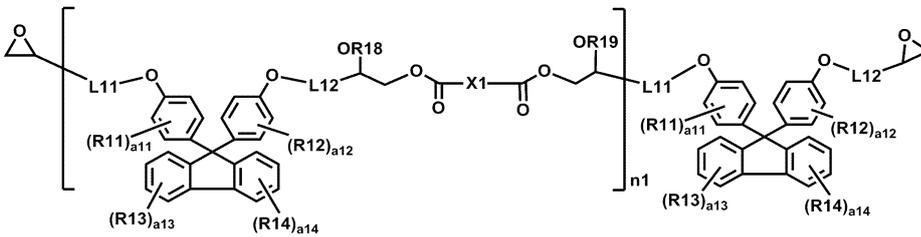
[0116] R5 및 R6는 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있으며,

[0117]  는 상기 화학식 5에 연결되는 부위를 의미한다.

[0118] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 E1 및 E2는 각각 에폭사이드기이다.

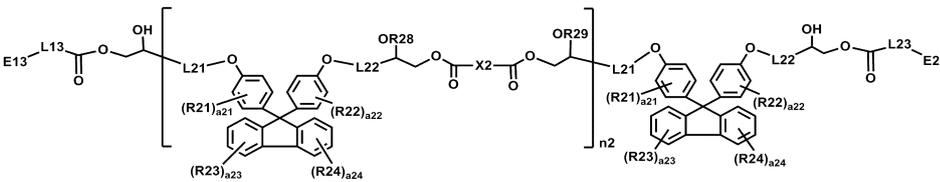
[0119] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 5는 하기 화학식 5-1 또는 5-2로 표시된다.

[0120] [화학식 5-1]



[0121]

[0122] [화학식 5-2]



[0123]

[0124] 상기 화학식 5-1 및 5-2에서,

[0125] R18, R19, R28 및 R29는 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 또는 상기 화학식 7-1 또는 7-2로 표시되는 기이며,

[0126] R11 내지 R14 및 R21 내지 R24는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 수소; 중수소; 할로젠기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 실릴기; 치환 또는 비치환된 포스핀옥사이드기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 치환 또는 비치환된 헤테로고리기이고,

[0127] X1 및 X2는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이며,

[0128] L11, L12, L21 및 L22는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 직접결합; 또는 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고,

[0129] a11 내지 a14 및 a21 내지 a24는 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0130] a11 내지 a14 및 a21 내지 a24가 2 이상일 경우, 괄호 안의 치환기는 서로 같거나 상이하며,

[0131] n1 및 n2는 반복수로서, 서로 같거나 상이하고 각각 독립적으로, 1 내지 40의 정수이고,

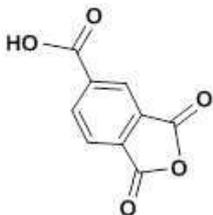
[0132] E13 및 E23은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 수소; 히드록시기; 티올기; 치환 또는 비치환된 알킬기; 치환 또는 비치환된 알케닐기; 치환 또는 비치환된 알킬닐기; 치환 또는 비치환된 시클로알킬기; 치환 또는 비치환된 알콕시기; 치환 또는 비치환된 알킬티오기; 치환 또는 비치환된 아릴기; 또는 에폭사이드기이고,

[0133] L13 및 L23은 직접결합; 치환 또는 비치환된 알킬렌기; 또는 치환 또는 비치환된 아릴렌기이다.

- [0134] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R1 내지 R4는 각각 수소이다.
- [0135] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R11 내지 R14는 각각 수소이다.
- [0136] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R21 내지 R24는 각각 수소이다.
- [0137] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.
- [0138] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0139] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 각각 탄소수 1 내지 5의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0140] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 각각 탄소수 1 내지 3의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0141] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L1 및 L2는 각각 메틸렌기이다.
- [0142] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L11 및 L12는 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.
- [0143] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L11 및 L12는 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0144] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L11 및 L12는 각각 탄소수 1 내지 5의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0145] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L11 및 L12는 각각 탄소수 1 내지 3의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0146] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L11 및 L12는 각각 메틸렌기이다.
- [0147] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L21 및 L22는 각각 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.
- [0148] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L21 및 L22는 각각 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0149] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L21 및 L22는 각각 탄소수 1 내지 5의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0150] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L21 및 L22는 각각 탄소수 1 내지 3의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0151] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L21 및 L22는 각각 메틸렌기이다.
- [0152] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X는 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기이다.
- [0153] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X는 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬렌기이다.
- [0154] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X는 시클로헥실렌기이다.
- [0155] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1은 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기이다.
- [0156] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1은 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬렌기이다.
- [0157] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X1은 시클로헥실렌기이다.
- [0158] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X2는 탄소수 3 내지 10의 시클로알킬렌기이다.
- [0159] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X2는 탄소수 4 내지 8의 시클로알킬렌기이다.
- [0160] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 X2는 시클로헥실렌기이다.
- [0161] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L3는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기이다.
- [0162] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L3는 치환 또는 비치환된 단환의 아릴렌기이다.
- [0163] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L3는 치환 또는 비치환된 페닐렌기이다.
- [0164] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L3는 페닐렌기이다.
- [0165] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L13 및 L23은 각각 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 10의 아릴렌기이다.
- [0166] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L13 및 L23은 각각 치환 또는 비치환된 단환의 아릴렌기이다.
- [0167] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L13 및 L23은 각각 치환 또는 비치환된 페닐렌기이다.
- [0168] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L13 및 L23은 각각 페닐렌기이다.

- [0169] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 E3는 히드록시기이다.
- [0170] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 E13 및 E23은 각각 히드록시기이다.
- [0171] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5 및 R6는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리를 형성한다.
- [0172] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5 및 R6는 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 벤젠고리를 형성한다.
- [0173] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5 및 R6는 서로 결합하여 카르복실기로 치환 또는 비치환된 벤젠고리를 형성한다.
- [0174] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R5 및 R6는 서로 결합하여 카르복실기로 치환된 벤젠고리를 형성한다.
- [0175] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이다.
- [0176] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 탄소수 1 내지 10의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0177] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 탄소수 1 내지 5의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0178] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 탄소수 1 내지 3의 직쇄의 알킬렌기이다.
- [0179] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 L4는 에틸렌기이다.
- [0180] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R7은 아크릴레이트기이다.
- [0181] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 n은 2 내지 40의 정수, 구체적으로 5 내지 40의 정수이다.
- [0182] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 n1 및 n2는 각각 2 내지 40의 정수, 구체적으로 5 내지 40의 정수이다.
- [0183] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 4-1은 하기 화학식 4-1-1로 표시되는 것이다.

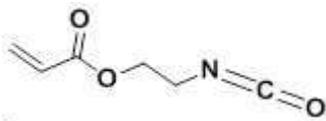
[0184] [화학식 4-1-1]



[0185]

[0186] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 화학식 4-2는 하기 화학식 4-2-1로 표시되는 것이다.

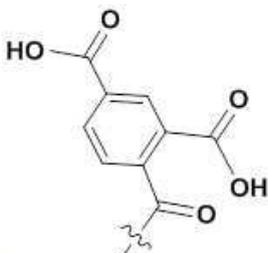
[0187] [화학식 4-2-1]



[0188]

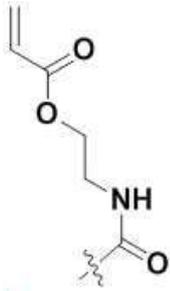
[0189] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R8 및 R9는 각각 수소; 하기 화학식 7-1-1로 표시되는 기; 또는 하기 화학식 7-2-1로 표시되는 기이다.

[0190] [화학식 7-1-1]



[0191]

[0192] [화학식 7-2-1]



- [0193]
- [0194] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R18 및 R19는 각각 수소; 상기 화학식 7-1-1로 표시되는 기; 또는 상기 화학식 7-2-1로 표시되는 기이다.
- [0195] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 R28 및 R29는 각각 수소; 상기 화학식 7-1-1로 표시되는 기; 또는 상기 화학식 7-2-1로 표시되는 기이다.
- [0196] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물은 1H-NMR 분석결과 2.6ppm 내지 2.9ppm 사이에 에폭사이드의 피크(peak)를 포함할 수 있다. 구체적으로, 2.65ppm 내지 2.85ppm 사이에 2개의 에폭사이드의 피크를 포함할 수 있다.
- [0197] 본 명세서에서, 1H-NMR 분석은 삼중 공명 5mm 탐침(probe)을 가지는 Varian Unity Inova(500 MHz) 분광계를 포함하는 NMR 분광계를 사용하여 상온에서 수행하였다. NMR 측정용 용매(Acetone-d6)에 분석 대상 물질을 약 10mg/ml 정도의 농도로 희석시켜 사용하였다.
- [0198] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자 수지 화합물의 중량평균 분자량은 2,000g/mol 내지 20,000g/mol, 바람직하게는 2,000g/mol 내지 10,000g/mol이다.
- [0199] 분자량이 2,000g/mol 미만일 경우, 내화학성등의 고분자의 물성이 떨어지는 단점이 있으며, 20,000g/mol 초과일 경우, 본 발명의 고분자 수지 화합물을 적용한 포토레지스트의 패턴 해상도가 떨어지는 문제점이 있다.
- [0200] 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC) 방법으로 측정된 것이다. 구체적으로, 컬럼은 WATERS STYRAGEL HR3 / HR4 (THF)를 사용하였고, 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF) (0.45m로 필터하여 사용)을 사용하여, 1.0mL/min의 유속과 1mg/mL 시료 농도로 측정하였다. 시료는 100 μ L 주입하였고, 컬럼 온도는 40°C로 설정하였다. 검출기(Detector)로는 Waters RI detector를 사용하였고, PS(폴리스티렌)로 기준을 설정하였다. Empower3 프로그램을 통해 데이터 프로세싱(Data processing)을 수행하였다.
- [0201] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 감광성 수지 조성물은 전술한 고분자 수지 화합물, 관능성 모노머, 광개시제, 착색제 및 용매를 포함한다.
- [0202] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 관능성 모노머는 단관능성 모노머 또는 다관능성 모노머이다.
- [0203] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 단관능성 모노머는 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트 및 페녹시에틸(메타)아크릴레이트 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0204] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 다관능성 모노머는 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트, 트리메틸올 에탄 트리아크릴레이트, 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 (메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0205] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 광개시제는 빛에 의해 라디칼을 발생시켜 가교를 촉발하는 개시제이면, 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물 및 옥심계 화합물 중 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0206] 상기 아세토페논계 화합물은 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-히드록시-2-메틸프로판-1-온, 4-(2-히드록시에톡시)-페닐-(2-히드록시-2-프로필)케톤, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 벤조인메틸 에테르, 벤조인에틸 에테르, 벤조인이소부틸 에테르, 벤조인부틸 에테르, 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-메틸-(4-메틸티오)페닐-2-몰폴리노-1-프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온, 2-(4-브로모-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-몰폴리노페닐)-부탄-1-온 및 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-몰폴리노프로

관-1-온 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

- [0207] 상기 비이미다졸계 화합물은 2,2-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸, 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(3,4,5-트리메톡시페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,3-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐 비이미다졸 및 2,2'-비스(o-클로로페닐)-4,4,5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0208] 상기 트리아진계 화합물은 3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오닉산, 1,1,1,3,3,3-헥사플로로이소프로필-3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오네이트, 에틸-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 2-에폭시에틸-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 시클로헥실-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 벤질-2-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}아세테이트, 3-{클로로-4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피오닉산, 3-{4-[2,4-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진-6-일]페닐티오}프로피온아מיד, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진, 2,4-비스(트리클로로메틸)-6-(1-p-디메틸아미노페닐)-1,3,-부타디에닐-s-트리아진 및 2-트리클로로메틸-4-아미노-6-p-메톡시스티릴-s-트리아진 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0209] 상기 옥심계 화합물은 1,2-옥타디온-1-(4-페닐티오)페닐-2-(o-벤조일옥심)(시바가이기사, 시지아이124), 에타논-1-(9-에틸)-6-(2-메틸벤조일-3-일)-1-(0-아세틸옥심)(씨지아이242) 및 N-1919(아데카사) 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0210] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 착색제는 블랙 유기 안료를 포함한다. 명세서에 있어서, 블랙 유기 안료란 유기물로 이루어지고, 단일 종으로서 가시광선 파장대의 광을 흡수하여 검은 계열의 색상을 나타내는 안료를 의미한다. 예컨대, 상기 블랙 유기 안료로 락탐계 안료 또는 페릴렌계 안료가 사용될 수 있다.
- [0211] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물의 용매는 용해성, 안료분산성, 도포성 등을 고려할 때, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트, 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 시클로헥사논, 2-헵타논, 3-헵타논, 2-히드록시에틸프로피오네이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 에틸-3-메톡시프로피오네이트, 메틸-3-에톡시프로피오네이트, 에틸-3-에톡시프로피오네이트, 부틸아세테이트, 아밀피페이트, 이소아밀아세테이트, 이소부틸아세테이트, 부틸프로피오네이트, 이소프로필부티레이트, 에틸부티레이트, 부틸부티레이트, 에틸피루베이트 및 γ -부티롤아세테이트 중 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0212] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 감광성 수지 조성물은 본 발명의 목적에 악영향을 미치지 않는 한 추가로 첨가제를 포함할 수 있다. 예컨대, 분산제, 밀착촉진제, 경화촉진제, 산화방지제, 광가교증감제, 자외선흡수제, 열중합방지제 및 레벨링제 등의 첨가제를 추가로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0213] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 고분자 수지 화합물의 함량은 5wt% 내지 80wt%이다. 고분자 수지 화합물의 함량이 상기 범위에 있을 때 적절한 현상성을 얻을 수 있다..
- [0214] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 관능성 모노머의 함량은 1wt% 내지 50wt%이나 이에 한정되는 것은 아니며, 감광성 수지 조성물의 용도에 따라 조절될 수 있다.
- [0215] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 광개시제의 함량은 0.1wt% 내지 10wt%이나 이에 한정되는 것은 아니며, 감광성 수지 조성물의 용도에 따라 조절될 수 있다.
- [0216] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 착색제의 함량은 0.1wt% 내지 15wt%이나 이에 한정되는 것은 아니며, 감광성 수지 조성물의 용도에 따라 조절될 수 있다..
- [0217] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 100wt%를 기준으로, 상기 첨가제의 함량은 0.1wt% 내지 10wt%이나 이에 한정되는 것은 아니며, 감광성 수지 조성물의 용도에 따라 조절될 수 있다.
- [0218] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광성 수지 조성물 중 상기 고분자 수지 화합물, 관능성 모노머, 광개시제, 착색제 및 첨가제를 제외한 잔부는 모두 용매일 수 있다.
- [0219] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 감광제는 전술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 형성된 것이다.

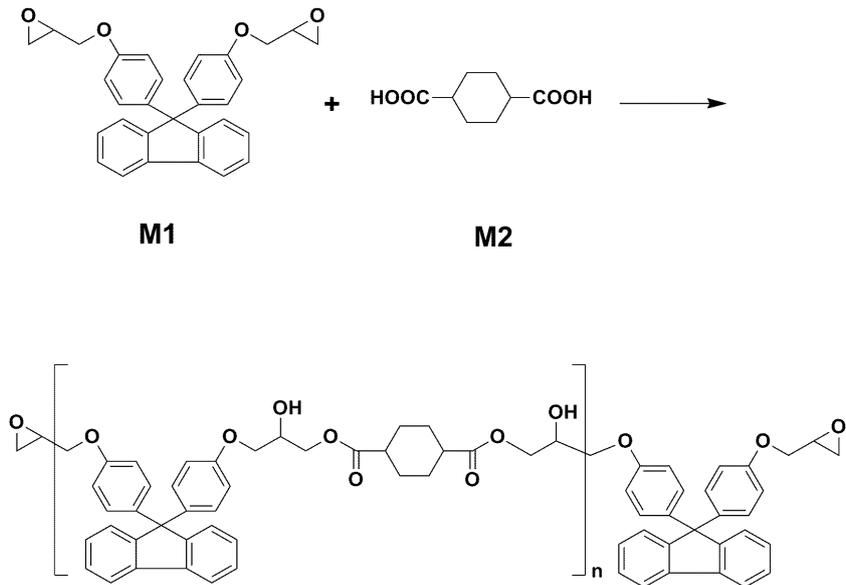
[0220] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 감광재는 TFT LCD 컬러필터 제조용 안료분산형 감광재, TFT LCD 또는 유기 발광 소자의 블랙 매트릭스 형성용 감광재, 오버코트 층 형성용 감광재, 컬럼 스페이스 감광재, 광경화성 도료, 광경화성 잉크, 광경화성 접착제, 인쇄판, 인쇄배선반용 감광재, 기타 투명 감광재, 및 PDP 제조 등에 사용할 수 있으며, 그 용도에 특별히 제한을 두지는 않는다. 또한, 포지티브형 및 네거티브형 현상 공정을 모두 적용할 수 있다.

[0221] 본 발명은 전술한 고분자 수지 화합물을 감광성 수지 조성물에 첨가함으로써, 상기 감광성 수지 조성물의 용해도를 높여 다양한 재료 및 여러 공정에서의 활용도를 높일 수 있는 것이다.

[0222] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0223] **[제조예. 고분자 수지 화합물의 합성]**

[0224] <합성예 1>

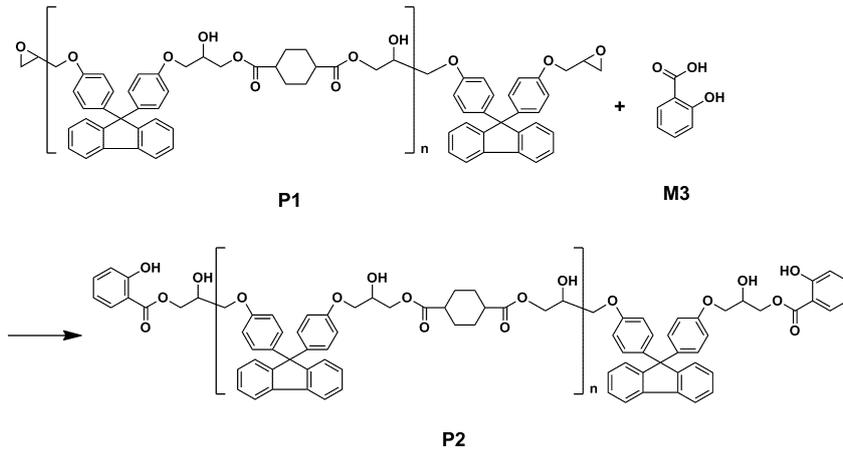


[0225] 상기 화합물 M1 85g 및 상기 화합물 M2 15g(M1:M2의 몰비=2:1)을 염기 촉매인 트리페닐포스핀 1g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 200g과 함께 질소 분위기 하에서 30분간 혼합하였다. 그 다음, 질소 분위기 하에서 반응기 온도를 120℃로 높여 16시간 동안 교반하여, 상기 중합체 P1을 합성하였다.

[0227] 중합체 P1의 1H-NMR 그래프는 도 1에 나타내었으며, 중합체 P1의 중량평균분자량은 3,000g/mol이었다.

[0228] 도 1을 통해 말단의 에폭시 피크(epoxy peak)가 2.65ppm 및 2.80ppm 근처에서 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0229] <합성예 2>



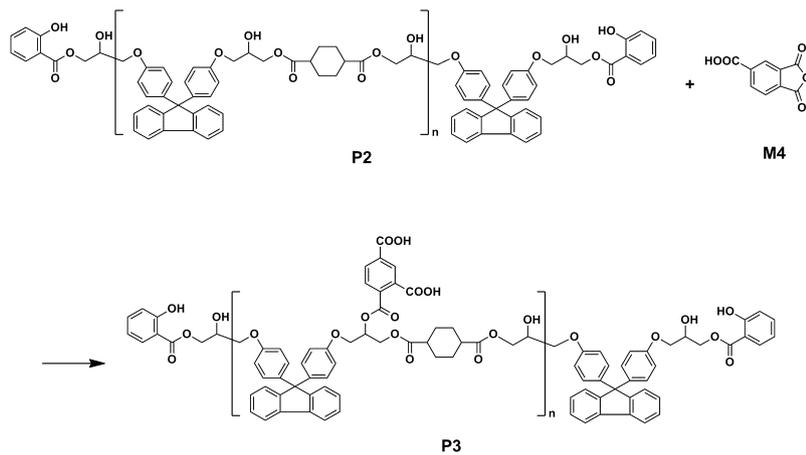
[0230]

[0231] 상기 합성예 1에서 합성한 중합체 P1에 5g의 M3 및 촉매로서 0.1g의 트리페닐포스핀을 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 10g에 함께 넣고 반응기 온도를 120℃로 높여 16시간 동안 교반함으로써, 상기 중합체 P2를 합성하였다.

[0232]

중합체 P2의 중량평균분자량은 3,300g/mol이었다.

[0233] <합성예 3>



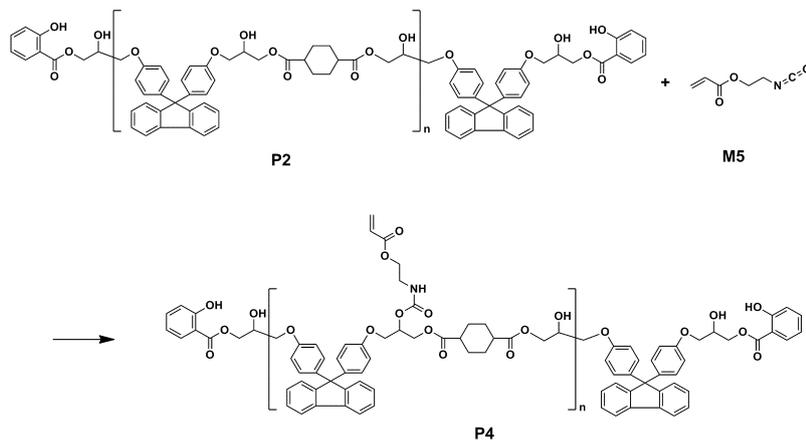
[0234]

[0235] 상기 합성예 2에서 합성한 중합체 P2에 5g의 M4를 넣고 반응기 온도를 120℃로 높여 16시간 동안 교반함으로써, 상기 중합체 P3를 합성하였다.

[0236]

중합체 P3의 중량평균분자량은 4,100g/mol이었다.

[0237] <합성예 4>

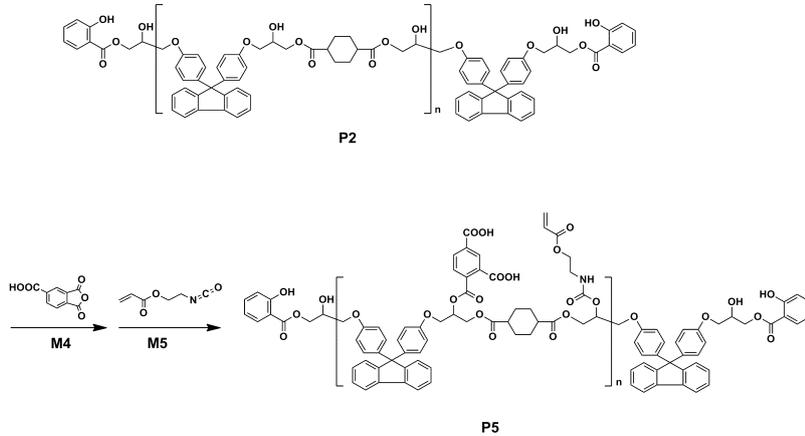


[0238]

[0239] 상기 합성예 3에서 M4 대신 M5를 투입한 것을 제외하고는 상기 합성예 3과 동일한 과정으로 상기 중합체 P4를 합성하였다.

[0240] 중합체 P4의 중량평균분자량은 6,100g/mol이었다.

[0241] <합성예 5>

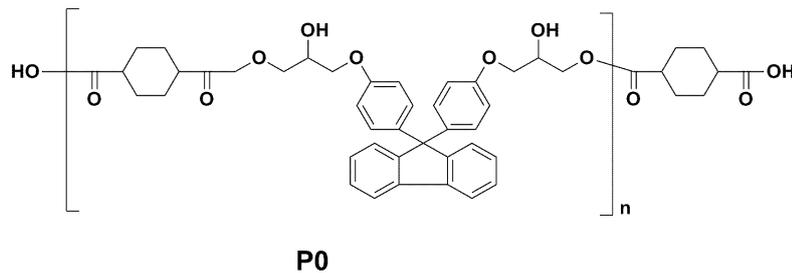


[0242]

[0243] 상기 합성예 3에서 M4 대신 M4 및 M5(M4+M5의 총 합량 4g)를 모두 투입하는 것으로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 3과 동일한 과정으로 상기 중합체 P5를 합성하였다.

[0244] 중합체 P5의 중량평균분자량은 8,000g/mol이었다.

[0245] <비교 합성예 1>



[0246]

[0247] 상기 합성예 1에서 화합물 M1 및 화합물 M2의 몰비를 0.6:1으로 변경한 것을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 과정으로 상기 중합체 P0를 합성하였다.

[0248] 중합체 P0의 1H-NMR 그래프는 도 2에 나타내었으며, 중합체 P0의 중량평균분자량은 3,000g/mol이었다.

[0249] 도 2에서는 도 1에서 관찰되었던 에폭시 피크가 관찰되지 않고, 10.5ppm 근처에서 넓고 얇게 카르복시산 피크(carboxylic acid peak)가 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

[0250] 구체적으로, 도 1 및 도 2의 그래프 중 10.5ppm 근처 피크를 확대한 도 3을 보면, 중합체 P0의 경우 미세하게 솟아있는 피크가 확인 가능하다.

[0251] [실험예 1. 용해도 평가]

[0252] 상기 합성예 및 비교 합성예에서 제조한 중합체 P1 내지 P5 및 P0에 대하여 5종의 용매 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트(PGMEA), 아세톤(Acetone), 프로필렌 글리콜 메틸 에테르(PGME), 감마 부틸로락톤(GBL) 및 에틸 락테이트(EL) 각각에 대한 용해도를 평가하였다.

[0253] 구체적으로, 상온에서 용매 10g에 중합체 0.5g을 각각 넣고 교반하여 육안으로 투명도를 확인하였다. 이를 상기 5종의 용매와 중합체 P1 내지 P5 및 P0 각각에 대하여 개별로 실시하였다.

[0254] 투명도 평가는 검은색 종이 앞에 시료 용액이 들어있는 바이알을 세우고 하얀색 입자들이 존재하는지 확인하는 방법으로 진행하였다.

[0255] PGME, GBL 및 EL의 경우, 중합체 P1 내지 P5 및 P0 모두 하얀색 입자 없이 투명하게 잘 녹는 것을 확인하였다.

그러나 PGMEA 및 아세톤 용매의 경우, 중합체 P1 내지 P5를 녹인 시료는 투명하게 잘 녹은 것을 확인할 수 있었으나, 중합체 P0를 녹인 시료는 하얀색의 미세 입자가 떠다닐 뿐만 아니라, 1시간 가량 방치하자 하얀색 침전물이 생기는 것을 확인하였다.

[0256] 이를 통해 비교 합성예 1에서 제조한 중합체 P0은 감광성 수지 조성물의 용매로 주로 사용되는 PGMEA 및 세척 용매인 아세톤에 대한 용해도가 좋지 못함을 알 수 있다.

[0257] [실험예 2. 패턴의 제조]

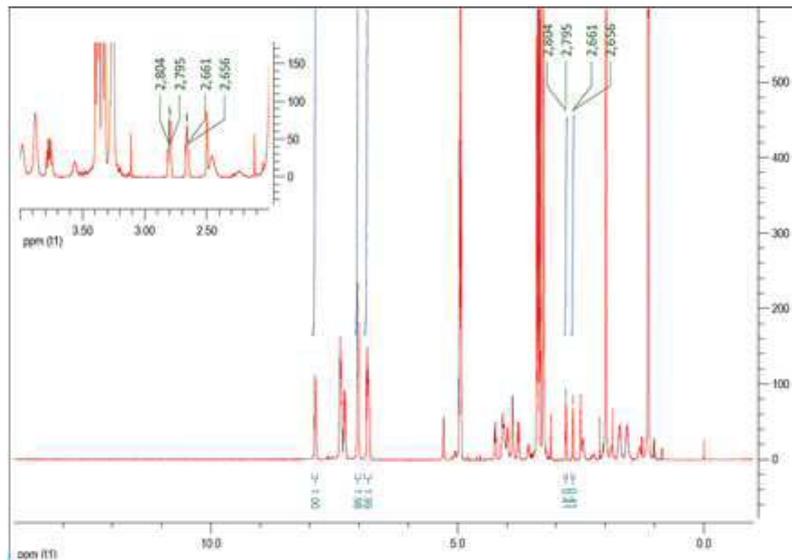
[0258] 상기 합성예에서 제조한 중합체 P1 1.5g과 밀베이스 6.5g, 가교 반응기를 2개이상 가진 가교제 1.2g, 그리고 광 개시제 0.2g을 PGMEA 8.5g에 녹인 후 50mmX50mm 사이즈의 ITO-Ag-ITO로 이루어진 삼중막 기판 상에 430rpm으로 스핀코팅하고, 100℃에서 120초 동안 핫플레이트 위에서 프리베이킹(pre-bake)을 진행하였다. 이후, 80mJ/cm²의 에너지로 노광을 하고, 2.3wt%의 TMAH 현상액으로 현상한 뒤 230℃에서 30분 동안 포스트베이킹(post-bake)을 진행하여 패턴을 완성하였다.

[0259] 중합체 P2 내지 P5도 동일한 방법으로 패턴을 형성할 수 있었으나, 비교 합성예에서 제조한 중합체 P0의 경우 중합체가 PGMEA 에 녹지 않아 정상적인 코팅이 불가하여, 패턴을 형성할 수 없었다.

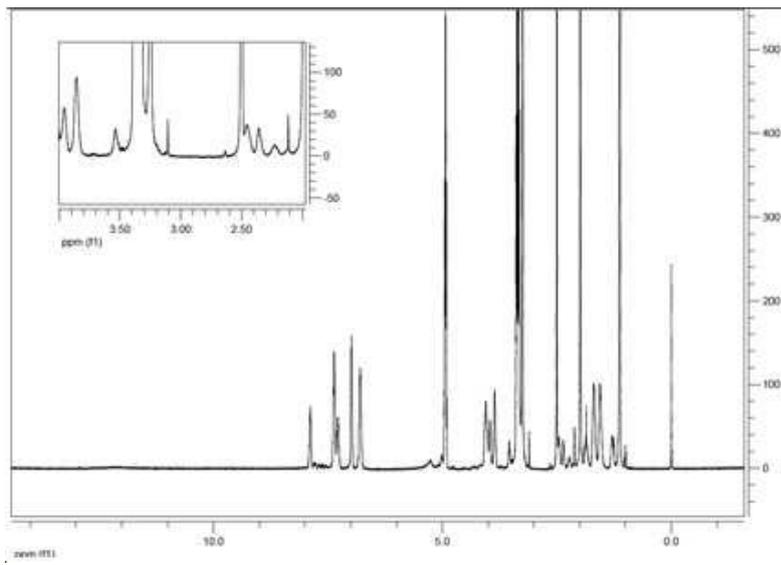
[0260] 구체적으로, 코팅 진행 시 기판 위에 육안으로 확인할 수 있는 미세 입자들이 불균일하게 분포되어 있었으며, 패턴을 현상했음에도 패턴 상에 잔막이 남아 제대로 된 패턴을 현상할 수 없었다.

도면

도면1



도면2



도면3

