



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 08 487 T2 2004.05.13

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 957 125 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 08 487.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 104 024.7

(96) Europäischer Anmeldetag: 15.03.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 17.11.1999

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 04.06.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 13.05.2004

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C08G 73/10

C08G 77/455

(30) Unionspriorität:

15074298 14.05.1998 JP  
23638598 07.08.1998 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Nippon Mektron, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(72) Erfinder:

Chiang, Lin-chiu, Kitakambara county, Niigata, JP;  
Lin, Jenq-Tain, Kitaibaraki city, Ibaraki, JP; Sensui,  
Nobuyuki, Kitaibaraki city, Ibaraki, JP

(74) Vertreter:

HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: Polyimide, Verfahren zu ihrer Herstellung und diese enthaltende photoempfindliche Zusammensetzungen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft Polyimide, ein Verfahren zur Herstellung derselben und eine photoempfindliche Zusammensetzung, die diese enthält, und insbesondere Polyimide, die bei der Entwicklung mit einer wässrigen alkalischen Lösung ein negatives Muster vom Polyimidtyp ergeben können, ein Verfahren zur Herstellung derselben und eine photoempfindliche Zusammensetzung, die diese enthält.

### BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

[0002] Derzeit verwendete photoempfindliche Harze sind gewöhnlich Polyesteracrylat, Epoxyacrylat, usw. Um ein gewünschtes Muster zu erhalten nach dem die photoempfindlichen Harze Licht ausgesetzt worden sind, wurde ein organisches Lösungsmittel als Entwickler verwendet. Photoempfindliche Harze weisen, wegen der Verwendung solcher organischen Lösungsmittel vom Entwicklertyp als schwerwiegendes Problem eine nachteilige Wirkung auf die Umgebung auf, zusätzlich zu dem Problem der Sicherheit oder Hygiene während des Arbeitens.

[0003] Anstatt von photoempfindlichen Harzen, bei denen ein organisches Lösungsmittel als Entwickler eingesetzt wird, die solche Probleme aufweisen, wurden photoempfindliche Harze, die sich in Alkali entwickeln, auf Basis von Novolakharzen, Polyvinylphenol, usw. vorgeschlagen, und fast alle sind eingesetzt worden als dünne Filme vom positiven Typ mit einer Dicke mehrerer µm, aber diese dünnen Filme vom positiven Typ haben nicht immer die Wärmebeständigkeit, Konservierungsstabilität, Einbettfähigkeit, usw. erfüllt, die bei FPC-(flexiblen gedruckten Substrat-) Anwendungen erforderlich sind.

[0004] Darüber hinaus sind Polyimidharze selbst in einem organischen Lösungsmittel unlöslich und sind daher auf ein Verfahren angewiesen, bei dem sie zu in organischen Lösungsmittel löslichen Polyaminsäuren umgewandelt wurden, gefolgt von ihrer Polyimidisierung. Jedoch sind einige Polyimidharze selbst in einem organischen Lösungsmittel löslich. Z. B. wird von Polyimidharzen, die in JP-A-57-131227 und Polyamidimidharzen, die in JP-A-69-145216 offenbart sind, gesagt, dass sie in einem organischen Lösungsmittel löslich und photoempfindlich sind. Jedoch ist das organische Lösungsmittel zu diesem Zweck ein aprotisches polares Lösungsmittel, einschließlich Dimethylformamid, wohingegen zum Abscheiden auf den Harzen Aceton, Benzol, Cyclohexanol, usw. verwendet werden. D. h., die Harze sind in diesen späteren organischen Lösungsmitteln nicht löslich.

[0005] EP-A-0905168, das Stand der Technik gemäß Artikel 54(3) EPC darstellt, offenbart ein photoempfindliches Polyimid, das ein Copolymer aus (A) drei Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminosiloxan, einem Hydroxylgruppe-enthaltenden Diamin oder einem Carboxylgruppe-enthaltenden Diamin und 1,4-Bis[2-(3-aminobenzoyl)ethenyl]benzol mit (B) einem Tetracarbonsäuredianhydrid besteht.

### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Eine erfindungsgemäße Aufgabe ist es, ein Polyimid bereitzustellen, das selbst in niedrig siedenden allgemein verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich ist, wie in Methylethylketon, und das bei der Entwicklung mit einem wässrigen alkalischen Lösungsmittel ein Muster vom negativen Typ ergibt, ein Verfahren zur Herstellung derselben und eine photoempfindliche Zusammensetzung, die dieses enthält.

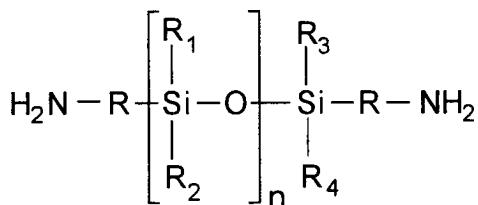
[0007] Erfindungsgemäß wird ein Polyimid bereitgestellt, das ein Copolymer aus zwei Arten von Diaminverbindungen umfasst, bestehend aus Diaminopolysiloxan und einem Carboxylgruppe enthaltigen Diamin, und einem Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe, vorausgesetzt, dass das Copolymer nicht ein oder mehrere sich wiederholende Einheiten enthält, die von 1,4-Bis[2-(3-aminobenzoyl)ethenyl]benzol abstammen.

[0008] Ein solches Polyimid kann hergestellt werden durch Reagieren von zwei Arten von Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan und einem Carboxylgruppe enthaltenden Diamin oder drei Arten von Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan, einem Carboxylgruppe enthaltenden Diamin und einem aromatischen oder alicyclischen Diamin mit einem Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe, wodurch zunächst Polyaminsäure gebildet wird und anschließend die Polyaminsäure polyimidisiert wird. Das resultierende Polyimid kann durch Zugabe eines Photovernetzungsmittels und eines Photosäure-erzeugenden Mittels als photoempfindliche Zusammensetzung eingesetzt werden.

### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0009] Bei Diaminopolysiloxan kann eine Komponente von zwei oder drei verschiedenen Arten von Diamin-

verbindungen, die mit dem Carbonsäureanhydrid regiert werden, verwendet werden, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel



wobei R eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen ist; R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> jeweils eine Niedrigalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Phenylgruppe ist; und n eine ganze Zahl von 0 bis 30, bevorzugt 4 bis 12 ist.

[0010] Die Verbindungen umfassen z. B. Verbindungen bei denen R und R<sub>1</sub> bis R<sub>4</sub> die folgenden Substituenten in Kombination aufweisen:

R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

[0011] Tatsächlich können die folgenden im Handel erhältlichen Produkte verwendet werden: Toshiba Siliconge Produkte TSL9386, TSL9346 und TSL9306; Toray Dow-Corning Produkt BY16-853U, Shinetsu Chemical Produkt X-22-161AS, Nippon Unicar Produkt F2-053-01, usw.

[0012] Das erfindungsgemäß verwendete Carboxylgruppe-enthaltende Diamin umfasst z. B. 3,5-Diaminobenzocarbonsäure, 2,5-Diaminoterephthalsäure, 2,2'-Bis(aminobenzocarbonsäure), usw. Diese Carboxylgruppe-enthaltenden Diamine können, wenn das hergestellte Polyimid als photoempfindliches Harz zu verwenden ist, eingesetzt werden, so dass der Carboxylgruppengehalt ungefähr 0,6 bis ungefähr 3,0 mol%, bevorzugt ungefähr 0,7 bis ungefähr 2,5 mol% in den sich wiederholenden Einheiten beträgt [(a) und (b) oder (a) bis (c)]. Unter ungefähr 0,5 mol% ist das Polyimid in einer wässrigen alkalischen Lösung weniger löslich und in über ungefähr 3,0 mol% ist es zu löslich darin.

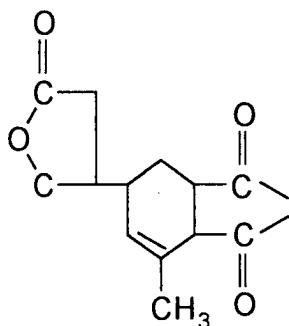
[0013] Das erfindungsgemäß verwendete aromatische oder alicyclische Diamin umfasst z. B. aromatische Diamine, wie 3,3'-Bis(aminophenyl)ether, 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol, Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfon, Bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfon, 4,4'-Diaminodiphenylsulfon, 3,3'-Diaminodiphenylsulfon, usw. oder alicyclische Diamine, wie 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan, 4,4'-Bis(aminocyclohexyl)methan, 3,3'-Bis(amino-cyclohexyl)methan, usw.

[0014] Wenn zwei Arten von Diaminverbindungen verwendet werden, wird Diaminopolysiloxan in einem Verhältnis von ungefähr 20 bis ungefähr 80 mol%, bevorzugt ungefähr 40 bis ungefähr 70 mol% verwendet, wohingegen das Carboxylgruppe-enthaltende Diamin in einem Verhältnis von ungefähr 20 bis ungefähr 80 mol%, bevorzugt ungefähr 30 bis ungefähr 60 mol% verwendet wird, wobei insgesamt 100 mol% verwendet werden. Wenn weniger als ungefähr 20 mol% Diaminopolysiloxan verwendet wird, kann kein Film gebildet werden, während bei über ungefähr 80 mol% keine Entwicklung durch eine wässrige alkalische Lösung mehr möglich ist. Wenn weniger als ungefähr 20 mol% des Carboxylgruppe-enthaltenden Diamins verwendet wird, sind Bereiche, die nicht dem Licht ausgesetzt sind, in der wässrigen alkalischen Lösung unlöslich, während bei über ungefähr 80 mol% sogar Bereiche, die dem Licht ausgesetzt sind, löslich sind, aber der Unterschied in der Auflöserate zwischen den Licht-ausgesetzten und den nicht Licht-ausgesetzten Bereichen wird kleiner sein.

[0015] Wenn drei Arten von Diaminverbindungen verwendet werden, wird Diaminopolysiloxan in einem Verhältnis von ungefähr 20 bis ungefähr 70 mol%, bevorzugt ungefähr 30 bis ungefähr 80 mol% verwendet, das Carboxylgruppe-enthaltende Diamin in einem Verhältnis von ungefähr 20 bis ungefähr 70 mol%, bevorzugt von ungefähr 30 bis ungefähr 50 mol%, und aromatisches oder alicyclisches Diamin in einem Verhältnis von ungefähr 10 bis ungefähr 60 mol%, bevorzugt ungefähr 20 bis ungefähr 40 mol% verwendet, wobei insgesamt 100 mol% verwendet werden. Bei Verwendung des aromatischen oder alicyclischen Diamins in einem solchen Verhältnis, weist das daraus resultierende Polyimid eine höhere Lichtdurchlässigkeit in der ultravioletten Zone auf, z. B. eine zufriedenstellende Photoempfindlichkeit selbst bei einem Film, der 50 µm dick ist. Wenn das aromatische oder alicyclische Diamin in einem Verhältnis von mehr als ungefähr 60 mol% verwendet wird, wird das Polyimid eine verringerte Löslichkeit in den niedrig siedenderen allgemein verwendeten organischen Lösungsmitteln aufweisen.

[0016] Die Reaktion zwischen einer Mischung aus Diaminverbindungen und einem Dicarbonsäureanhydrid

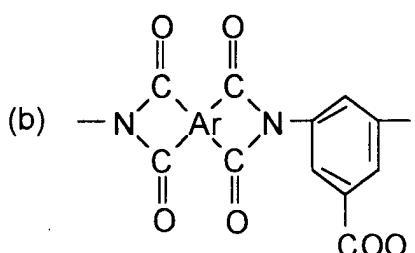
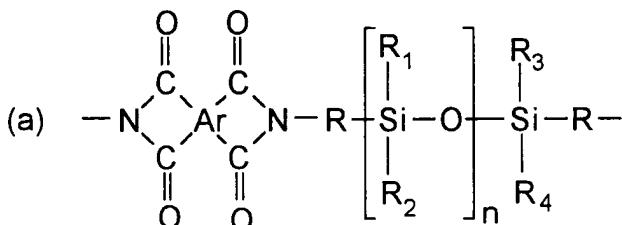
mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als Säureanhydridgruppe, z. B. 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexin-1,2-carbonsäureanhydrid, dargestellt durch die folgende Formel:



wird bevorzugt in einem aprotischen polaren Lösungsmittel, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, usw. durchgeführt, kann aber sogar in einem polaren Lösungsmittel, wie Cresol, Pyridin, usw. durchgeführt werden. Tatsächlich wird das Carbonsäureanhydrid tropfenweise zu einer Lösung aus einer Mischung von Diaminverbindungen in dem polaren Lösungsmittel bei ungefähr 0 bis ungefähr 10°C gegeben und bei ungefähr 30 bis ungefähr 150°C, bevorzugt bei ungefähr 50 bis ungefähr 100°C, ungefähr 2 bis ungefähr 8 Stunden reagiert. Das Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als Säureanhydridgruppe umfasst erfindungsgemäß 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-cyclohexin-1,2-carbonsäureanhydrid, 4-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)tetralin-1,2-carbonsäureanhydrid, usw.

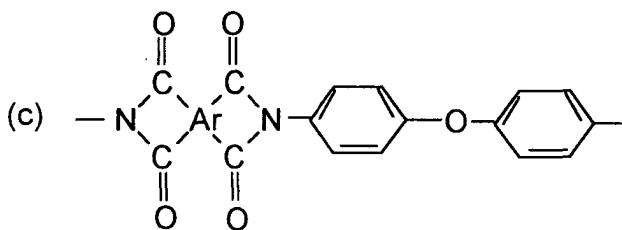
[0017] Das resultierende Reaktionsprodukt ist Polyaminsäure als Polyimidvorläufer und wird folglich der Dehydratisierung zur Polyimidisierung ausgesetzt. Die Dehydratisierungsreaktion wird durchgeführt, nachdem die Konzentration auf ungefähr 10 bis ungefähr 20 Gew.% mit einem polaren organischen Lösungsmittel eingestellt worden ist, wenn notwendig bei einer Temperatur von ungefähr 150 bis ungefähr 250°C, bevorzugt ungefähr 180 bis ungefähr 200°C, ungefähr 2 bis ungefähr 6 Stunden, bevorzugt ungefähr 2 bis ungefähr 4 Stunden, bevorzugt unter Verwendung eines Dehydratisierungsmittels, wie Essigsäureanhydrid, Pyridin, usw., wobei auch Toluol, usw. verwendet werden kann, um das gebildete Wasser azeotropischer Destillation auszusetzen.

[0018] Von Siloxanpolyimid, das ein Polyimidisierungsreaktionsprodukt ist, kann angenommen werden, dass es, im Fall der Verwendung von zwei Arten von Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan und 3,5-Diaminobenzoinsäure als Carboxylgruppe-enthaltendes Diamin, ein Blockcopolymer ist mit sich wiederholenden Einheiten (a) und (b), dargestellt durch die folgenden allgemeinen Formeln:



wobei Ar ein 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexin-1,2-carbonsäurerest ist. Die massegemittelte Molekulmasse (bestimmt durch GPC in bezug auf Polystyrol) beträgt ungefähr 10.000 bis ungefähr 50.000, bevorzugt ungefähr 15.000 bis ungefähr 30.000.

[0019] Darüber hinaus kann im Fall der Verwendung von drei Arten von Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan, 4,4'-Diamin-4"-hydroxytriphenylmethan und 4,4'-Bis(aminophenyl)ether angenommen werden, dass es, zusätzlich zu den sich wiederholenden Einheiten (a) und (b), dargestellt durch die vorgenannten allgemeinen Formeln, ein Blockcopolymer enthält mit weiteren sich wiederholenden Einheiten (c), dargestellt durch die folgende allgemeine Formel:



wobei Ar ein 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexin-1,2-carbonsäurerest ist. Die massegemittelte Molekülmasse beträgt ungefähr 10.000 bis ungefähr 100.000, bevorzugt ungefähr 20.000 bis ungefähr 50.000, wobei sie höher ist als im Fall der Verwendung von zwei Arten von Diaminverbindungen.

[0020] Das so erhaltene Copolymer ist in niedrig siedenden organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Methylketon, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Ethylenglycolmonomethylether, Chloroform, usw., oder in aprotischen polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon, usw. löslich, und kann folglich als organische Lösungsmittellösung in einer Konzentration von ungefähr 20 bis ungefähr 50 Gew.%, bevorzugt ungefähr 30 bis ungefähr 45 Gew.% verwendet werden. Die Lösung wird mit einem Photovernetzungsmittel und einem Photosäure-erzeugenden Mittel gemischt und anschließend tropfenweise auf ein Alkali-beständiges Substrat, wie ein Quarzglassubstrat, ein Kupfersubstrat, usw. aufgebracht und anschließend der Spinnbeschichtung ausgesetzt (ungefähr 500 bis ungefähr 2.500 Upm, bevorzugt ungefähr 500 bis ungefähr 1.000 Upm, ungefähr 10 Sekunden), um einen Film mit einer Dicke von ungefähr 25 bis ungefähr 50 µm zu bilden, gefolgt von dem Vorbauen bei einer Temperatur von ungefähr 70 bis ungefähr 100°C, bevorzugt ungefähr 80 bis ungefähr 90°C, ungefähr 5 bis ungefähr 10 Minuten, wodurch das Lösungsmittel entfernt wird.

[0021] Das so erhaltene photoempfindliche Polyimid-beschichtete Substrat wird mit einer gewünschten Maske bedeckt und ultravioletten Strahlen bei einer Dosis von ungefähr 150 bis ungefähr 600 mJ/cm<sup>2</sup>, bevorzugt ungefähr 200 bis ungefähr 450 mJ/cm<sup>2</sup> ausgesetzt und anschließend bei einer Temperatur von ungefähr 110 bis ungefähr 140°C, bevorzugt ungefähr 120 bis ungefähr 135°C, ungefähr 5 bis ungefähr 10 Minuten, gebacken, gefolgt von der Entwicklung mit einer wässrigen Lösung aus einer alkalischen Verbindung, wie Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Tetramethylammoniumhydroxid, usw. bei einer Temperatur von ungefähr 30 bis ungefähr 50°C, wodurch sich ein klares Muster vom negativen Typ ergibt. Die Entwicklerlösung, die hier verwendet wird, weist eine Konzentration von ungefähr 0,5 bis ungefähr 4 Gew.%, bevorzugt ungefähr 0,5 bis ungefähr 3 Gew.% auf und die Entwicklungszeit beträgt bevorzugt ungefähr 1 Minute. Nach der Entwicklung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und ungefähr 2 Stunden gehärtet bei ungefähr 160°C.

[0022] Bevorzugte Photovernetzungsmittel, die erfundungsgemäß verwendet werden können, umfassen Hydroxymethylgruppe-enthaltende substituierte Phenole, wie 2-Hydroxymethyl-4,6-dimethylphenol, 1,3,5-Trihydroxymethylbenzo, 3,5-Dihydroxymethyl-4-methoxytoluol[2,6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol], usw. Das Photovernetzungsmittel kann in einem Verhältnis von ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-Teilen, bevorzugt ungefähr 3 bis ungefähr 15 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyimid verwendet werden. Unter ungefähr 1 Gew.-Teil ist die Vernetzungsdichte so niedrig, dass keine zufriedenstellende Polymermatrix gebildet wird und folglich löst sich der Film in der wässrigen alkalischen Lösung auf, wohingegen bei über 50 Gew.-Teilen die Löslichkeit der Zusammensetzung verringert ist, so dass ein kristallines Muster auf der beschichteten Oberfläche gebildet wird.

[0023] Das Photosäure-erzeugende Mittel, wie Nitrobenzyl-9,10-diethoxyanthracen-2-sulfonat, Diphenyliodonium-9,8-demethoxyantracinsulfonat, usw. kann in einem Verhältnis von ungefähr 1 bis ungefähr 50 Gew.-Teilen, bevorzugt ungefähr 3 bis ungefähr 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen Polyimid verwendet werden. Unter ungefähr 1 Gew.-Teil, ist das FPC-Muster in der wässrigen, alkalischen Lösung zum Teil gelöst und ist enger, wohingegen über ungefähr 50 Gew.-Teilen ein kristallines Muster auf der beschichteten Oberfläche, wie im Fall des Photovernetzungsmittels, gebildet wird.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt ein Polyimid bereit, das in niedrig siedenden allgemein verwendeten organischen Lösungsmitteln löslich ist. Eine photoempfindliche Zusammensetzung, enthaltend das Polyimid, ein Photovernetzungsmittel und ein Photosäure-erzeugendes Mittel ist in einer wässrigen alkalischen Lösung entwickelbar, um ein Polyimidmuster vom negativen Typ mit einer ausgezeichneten Musterfähigkeit zu bilden. Bei der gleichzeitigen Verwendung eines aromatischen oder alicyclischen Diamins als Diaminverbindung, kann eine zufriedenstellende Photoempfindlichkeit sogar einem dickeren Film verliehen werden. Insbesondere im Fall der Verwendung eines alicyclischen Amins, kann eine zufriedenstellende Photoempfindlichkeit sogar bei einem Film so dick wie 70 µm erreicht werden.

#### BEVORZUGTE ERFINDUNGSGEMÄSSE AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0025] Die Erfindung wird nachfolgend detaillierter beschrieben unter Bezugnahme auf die Beispiele und Ver-

gleichsbeispiele.

#### BEISPIEL 1

[0026] 18,24 g (0,12 mol) 3,5-Diaminbenzoësäure und 158,4 g (0,18 mol) Diaminopolysiloxan (BY16-853U, Produkt von Dow-Corning Co., USA; Aminäquivalent: 440) wurden in einen Trennkolben mit einem Fassungsvermögen von 1 l gegeben und 79,2 g (0,3 mol) 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexin-1,2-carbonsäureanhydrid als eine Lösung in 385 g N-Methyl-2-pyrrolidon wurde tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur bei ungefähr 0 bis ungefähr 10°C durch Eiskühlung gehalten wurde. Nach der tropfenweisen Zufügung wurde die Lösung auf 50°C erwärmt und 4 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf 200°C erwärmt und der Dehydratisierungsreaktion bei dieser Temperatur 4 Stunden ausgesetzt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und das Produkt wurde wieder ausgefällt, um das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid (Gehalt der Carboxylgruppe: 0,80 mol%) zu ergeben.

[0027] 100 Gew.-Teile des resultierenden Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimids wurden mit 12,5 Gew.-Teilen 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol als Photovernetzungsmittel und 12,5 Gew.-Teilen Diphenyljodonium-9,10-methoxyanthracen-2-sulfonat als Photosäure-erzeugendes Mittel gegeben und als Lösung mit einer Festkonzentration von 40 Gew.% in einer Lösungsmittelmischung aus Methyleneethyleketon und Ethylen glycolmonomethylether in einem Verhältnis von 1 : 1 Volumen hergestellt.

[0028] Die so hergestellte photoempfindliche Polyimidlösung wurde auf der glänzenden Oberfläche einer Kupferfolie bei 600 Upm 10 Sekunden spinnbeschichtet, bei 90°C 10 Minuten vorgebacken, um einen Film mit einer Dicke von 50 µm zu bilden, bedeckt mit einer Maske (Photonix RP-1, Produkt von Hitachi Chemical Co., Japan) und ultravioletten Strahlen bei 300 mJ/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Nach dem Backen bei 130°C 5 Minuten wurde der mit einer Maske bedeckte Polyimidfilm mit einer wässrigen 3-gew.%igen Natriumcarbonatlösung bei 40°C 60 Sekunden entwickelt und anschließend mit Wasser bei Raumtemperatur 1 Minute gewaschen, um ein Polyimidmuster vom negativen Typ mit einer Filmdicke von 52 µm (gemessen durch das Filmdickemessgerät) zu erhalten.

[0029] Beobachtungen des resultierenden Polyimidmusters vom negativen Typ unter dem Elektronenmikroskop ergaben, dass das Muster und die Linienbreite jeweils ungefähr 100 µm bei 100/100 (µm) betrug, wodurch eine ausgezeichnete Musterfähigkeit ohne jedes Anschwellen gezeigt wurde.

[0030] Ein Polyimidfilm, erhalten durch Beschichten auf einem Polytetrafluorethylenblatt, gefolgt von der Lichtaussetzung, wurde bei 160°C 2 Stunden gehärtet und anschließend einem Wärmebeständigkeitstest (85°C, 1.000 Stunden), einem Test bei hoher Temperatur und hoher Feuchtigkeit (85°C und 85% RF, 1.000 Stunden) oder einem Beständigkeitstest bei niedriger Temperatur (-50°C, 1.000 Stunden) ausgesetzt. Die Bindungsstärke nach den jeweiligen Tests wurde bestimmt durch ein Querschnittsverfahren und 100/100 ergab sich in all den Tests.

#### BEISPIEL 2

[0031] Wie Beispiel 1, wobei eine Kupferfolie mit der photoempfindlichen Polyimidlösung beschichtet wurde und ein Polyimidfilm vom negativen Typ mit einer Filmdicke von 51 µm erhalten wurde. Alle drei Untersuchungstests des Polyimidfilms, der bei 160°C 2 Stunden gehärtet wurde, zeigten jeweils eine Bindungsstärke von 100/100. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 0,80 mol%.

#### BEISPIEL 3

[0032] Wie Beispiel 1, wobei die Menge der 3,5-Diaminbenzoësäure auf 20,52 g (0,135 mol) und die Diaminopolysiloxanmenge auf 145,2 g (0,165 mol) geändert wurde, wodurch ein Polyimidmuster vom negativen Typ mit einer Filmdicke von 50 µm erhalten wurde. Alle drei Testarten des Polyimidfilms, der bei 160°C 2 Stunden gehärtet wurde, zeigten jeweils eine Bindungsstärke von 100/100. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 0,98 mol%.

#### BEISPIEL 4

[0033] Wie Beispiel 3, wobei eine Kupferfolie mit der photoempfindlichen Polyimidlösung beschichtet wurde, wodurch ein Polyimidmuster mit einer Filmdicke von 52 µm erhalten wurde. Alle drei Testarten des Polyimidfilms, der bei 160°C 2 Stunden gehärtet wurde, zeigten eine Bindungsstärke von jeweils 100/100. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 0,98 mol%.

BEISPIEL 5

[0034] Wie Beispiel 1, wobei 22,16 g (0,12 mol) 2,2'-Bis(aminobenzoe)säure anstatt von 3,5-Diaminobenzoësäure verwendet wurden. Die Rührzeit vor der Dehydratisierungsreaktion wurde auf 3 Stunden, die Dosis der Lichtaussetzung auf 450 mJ/cm<sup>2</sup> und die Konzentration der Entwicklerlösung auf 1 Gew.% geändert. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ zeigte eine gute Musterfähigkeit wie in Beispiel 1. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 1,5 mol%.

BEISPIEL 6

[0035] Wie Beispiel 5, wobei die 3,5-Diaminbenzoësäuremenge auf 42,9 g (0,15 mol) und die Diaminopolysiloxanmenge auf 132 g (0,15 mol) geändert wurde. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ zeigte eine gute Musterfähigkeit wie in Beispiel 1. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 1,1 mol%.

BEISPIEL 7

[0036] Wie Beispiel 5, wobei die Menge von 2,2-Bis(aminobenzoesäure) auf 40,2 g (0,15 mol) und die Menge von Diaminopolysiloxan auf 132 g (0,15 mol) geändert wurde. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ zeigte eine gute Musterfähigkeit wie in Beispiel 1. Das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 2,1 mol%.

[0037] Die Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimide, die in den vorstehenden Beispielen 1 bis 7 erhalten wurden, hatten eine massegemittelte Molekülmasse Mw von ungefähr 12.000 bis ungefähr 16.000.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0038] In den Beispielen 1 bis 7 zeigten alle resultierenden Polyimide, wenn keine Carboxylgruppe-enthaltende Diaminverbindung verwendet wurde, eine außergewöhnliche Lichtdurchlässigkeit im ultravioletten Bereich, aber hatte keine Carboxylgruppe, die in einer wässrigen alkalischen Lösung löslich ist und konnten folglich nicht mit einer wässrigen alkalischen Lösung entwickelt werden.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0039] Wie Beispiel 1, wobei die Menge an 3,5-Diaminbenzoësäure wurde auf 13,52 g (0,09 mol) und die Menge an Diaminopolysiloxan auf 184,8 g (0,21 mol) geändert wurde. Das resultierende Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid hatte einen Carboxylgruppengehalt von 0,55 mol% und die Löslichkeit der nicht Licht-ausgesetzten Bereiche in einer wässrigen 3-gew.%igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung war nicht zufriedenstellend.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

[0040] Wie Beispiel 1, wobei bei der Herstellung einer photoempfindlichen Zusammensetzung ohne das Photosäure-erzeugende Mittel, der resultierende Polyimidfilm nicht photoempfindlich war, sogar wenn die Dosis von 300 mJ/cm<sup>2</sup> auf 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> erhöht wurde und war selbst in einer wässrigen 1-gew.%igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung löslich.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

[0041] Wie Beispiel 1, wobei bei der Herstellung einer photoempfindlichen Zusammensetzung ohne das Photovernetzungsmittel, der resultierende Polyimidfilm nicht photoempfindlich war, sogar wenn die Dosis von 300 mJ/cm<sup>2</sup> auf 1.000 mJ/cm<sup>2</sup> erhöht wurde und war selbst in einer wässrigen 1-gew.%igen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung löslich.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

[0042] Wie Beispiel 1, wobei 96,6 g (0,3 mol) Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid als Tetracarbonsäuredianhydrid verwendet wurden; das resultierende Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid (Carboxylgruppengehalt: 0,77 mol%) zeigte keine wesentliche Lichtdurchlässigkeit im ultravioletten Bereich, insbesondere bei Wellenlängen von 350 bis 450 nm.

## VERGLEICHSBEISPIEL 6

[0043] Wie Beispiel 1, wobei 93 g (0,3 mol) Oxydiphthalsäuredianhydrid als Tetracarbonsäuredianhydrid verwendet wurden; das resultierende Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid (Carboxylgruppengehalt: 0,78 mol%) zeigte Lichtdurchlässigkeit von nicht mehr als 0,4 im ultravioletten Bereich, was schlechter ist als in Beispiel 1. Darüber hinaus betrug die Löslichkeit der photoempfindlichen Zusammensetzung in der Lösungsmittelmschung nur 20 Gew.%.

## BEISPIEL 8

[0044] 13,68 g (0,09 mol) 3,5-Diaminobenzoësäure, 18,0 g (0,09 mol) 4,4'-Bis(aminophenyl)ether und 105,6 g (0,12 mol) Diaminopolysiloxan (BY16-853U) wurden in einen Trennkolben mit einem Aufnahmevermögen von 1 l gegeben und 79,2 g (0,3 mol) 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-cyclohexen-1,2-carbonsäureanhydrid wurde als Pulver zugegeben, wobei die Temperatur auf ungefähr 0 bis ungefähr 10°C durch Eiskühlung gehalten wurde. Anschließend wurden 300 g N-Methyl-2-pyrrolidon zugegeben, um das Säureanhydrid aufzulösen. Nach der Auflösung wurde die Lösung auf 50°C erwärmt und bei dieser Temperatur 3 Stunden gerührt und anschließend auf 200°C erwärmt, und der Dehydratisierungsreaktion bei dieser Temperatur 3 Stunden unterworfen. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung in Wasser gegeben und das Produkt wurde wieder ausgefällt, um das Carboxylgruppe-enthaltende Polyimid (Carboxylgruppengehalt: 0,76 mol%) zu erhalten.

[0045] 100 Gew.-Teile des resultierenden Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimids wurden mit 12,5 Gew.-Teilen 2,6-Bis(hydroxymethyl)-p-cresol und 12,5 Gew.-Teilen Diphenyljodonium-9,10-methoxyanthracen-2-sulfonat gemischt und eine Lösung mit einer Festgehaltkonzentration von 40 Gew.% in einer Lösungsmittelmschung aus Methyletherketon und Ethylenglycolmonomethylether in einem Verhältnis von 3 : 7 Volumen hergestellt.

[0046] Die so hergestellte photoempfindliche Polyimidlösung wurde auf der glänzenden Oberfläche einer Kupferfolie bei 500 Upm 10 Sekunden spinnbeschichtet; bei 90°C 10 Minuten vorgebacken, um darauf einen Film mit einer Dicke von 50 µm zu bilden, der mit einer Maske (Photonix PR-1) bedeckt ist, und ultravioletter Strahlung bei 300 mJ/cm<sup>2</sup> ausgesetzt. Nach dem Backen bei 120°C 5 Minuten wurde der mit einer Maske bedeckte Polyimidfilm mit einer wässrigen 3-gew.%igen Natriumcarbonatlösung bei 40°C 60 Sekunden entwickelt und anschließend mit Wasser bei Raumtemperatur 1 Minute gewaschen, um ein Polyimidmuster vom negativen Typ zu erhalten.

[0047] Beobachtungen des resultierenden Polyimidmusters vom negativen Typ unter dem Elektronenmikroskop ergab, dass das Muster und die Linienweite jeweils ungefähr 100 µm bei 100/100 (µm) betrug, wodurch eine gute Musterfähigkeit ohne Anschwellen gezeigt wurde.

## BEISPIEL 9

[0048] Wie Beispiel 8, wobei 40,7 g (0,09 mol) 4,4'-[Bis(3-aminophenoxy)phenyl]-sulfon anstatt von 4,4'-Bis(aminophenyl)ether verwendet wurden. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ zeigte eine gute Musterfähigkeit wie in Beispiel B. Der Carboxylgruppengehalt des Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimids war 0,77 mol%.

## BEISPIEL 10

[0049] Wie Beispiel 8, wobei 26,3 g (0,09 mol) 1,3-Bis(4-aminophenoxy)benzol anstatt von 4,4'-Bis(aminophenyl)ether verwendet wurden. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ hatte, wie in Beispiel 8, eine gute Musterfähigkeit. Der Carboxylgehalt des Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimids betrug 0,71 mol%.

## BEISPIEL 11

[0050] Wie in Beispiel 8, wobei 12,8 g (0,09 mol) 1,3-Bis(aminomethyl)cyclohexan anstatt von 4,4'-Bis(aminophenyl)ether verwendet wurden. Das resultierende Polyimidmuster vom negativen Typ hatte, wie in Beispiel 8, eine gute Musterfähigkeit. Der Carboxylgehalt des Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimids betrug 0,80 mol%.

[0051] Die Carboxylgruppe-enthaltenden Polyimide, die in den vorgenannten Beispielen 8 bis 10 erhalten wurden, hatten massemittelte Molekularmassen Mw von ungefähr 30.000 bis ungefähr 50.000.

## Patentansprüche

- Polyimid, das ein Copolymer aus zwei Arten von Diaminverbindungen umfasst, bestehend aus Diami-

nopolysiloxan und einem carboxylgruppenhaltigen Diamin, und ein Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe, mit der Massgabe, dass das Copolymer nicht ein oder mehrere sich wiederholende Einheiten enthält, die abgeleitet sind von 1,4-Bis[2-(3-aminobenzoyl)ethenyl]benzol.

2. Polyimid gemäss Anspruch 1, wobei die beiden Diaminverbindungen aus 20 bis 80 mol-% des Diaminopolysiloxans und 80 bis 20 mol-% des carboxylgruppenhaltigen Diamins bestehen, wobei die Gesamtzahl 100 mol-% beträgt.

3. Polyimid gemäss Anspruch 1, wobei zusätzlich zu den beiden Arten der Diaminverbindungen weiterhin ein aromatisches oder alicyclisches Diamin verwendet wird.

4. Polyimid gemäss Anspruch 3, wobei die drei Arten der Diaminverbindungen aus 20 bis 70 mol-% des Diaminopolysiloxans, 20 bis 70 mol-% des carboxylgruppenhaltigen Diamins und 10 bis 60 mol-% des aromatischen oder alicyclischen Diamins bestehen, wobei die Gesamtmenge 100 mol-% beträgt.

5. Polyimid gemäss Anspruch 1, wobei das Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe ein 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-carbonsäureanhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-cyclohexen-1,2-carbonsäureanhydrid oder 4-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)tetralin-1,2-carbonsäureanhydrid ist.

6. Verfahren zur Erzeugung eines Polyimids gemäss einem der vorstehenden Ansprüche, das die Umsetzung von zwei Arten von Diaminverbindungen umfasst, bestehend aus Diaminopolysiloxan und einem carboxylgruppenhaltigen Diamin mit einem Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe, wodurch eine Polyamidsäure (polyamic acid) gebildet wird, und dann Durchführung der Polyimid-Bildungsreaktion der Polyamidsäure.

7. Verfahren gemäss Anspruch 6, wobei die beiden Diaminverbindungen aus 20 bis 80 mol-% des Diaminopolysiloxans und 80 bis 20 mol-% des carboxylgruppenhaltigen Diamins bestehen, wobei die Gesamtzahl 100 mol-% beträgt.

8. Verfahren gemäss Anspruch 6, wobei zusätzlich zu den zwei Arten an Diaminverbindungen weiterhin ein aromatisches oder alicyclisches Diamin der Reaktion unterzogen wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8, wobei die drei Arten der Diaminverbindungen aus 20 bis 70 mol-% des Diaminopolysiloxans, 20 bis 70 mol-% des carboxylgruppenhaltigen Diamins und 10 bis 60 mol-% des aromatischen oder alicyclischen Diamins bestehen, wobei die Gesamtmenge 100 mol-% beträgt.

10. Verfahren gemäss Anspruch 6, wobei das Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe ein 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-methyl-3-cyclohexen-1,2-carbonsäureanhydrid, 5-(2,5-Dioxotetrahydrofuryl)-3-cyclohexen-1,2-carbonsäureanhydrid oder 4-(2,5-Dioxotetrahydrofuran-3-yl)tetralin-1,2-carbonsäureanhydrid ist.

11. Fotoempfindliche Zusammensetzung, die ein Fotovernetzungsmittel umfasst, ein Fotosäure-erzeugendes Mittel und ein Polyimid, umfassend ein Copolymer aus zwei Arten an Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan und einem carboxylgruppenhaltigen Diamin oder drei Arten an Diaminverbindungen, bestehend aus Diaminopolysiloxan, einem carboxylgruppenhaltigen Diamin und einem aromatischen oder alicyclischen Diamin und ein Dicarbonsäureanhydrid mit einer 2,5-Dioxotetrahydrofurylgruppe als eine Säureanhydridgruppe, mit der Massgabe, dass das Copolymer nicht ein oder mehr sich wiederholende Einheiten enthält, die von 1,4-Bis[2-(3-aminobenzoyl)ethenyl]benzol abgeleitet sind.

12. Fotoempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, wobei das Polyimid-Copolymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,6 bis 3 mol-% aufweist.

13. Polyimidmuster vom Negativtyp, erhalten, indem die fotoempfindliche Zusammensetzung gemäss Anspruch 11 einer Belichtung unterzogen wird, gefolgt von einer Entwicklung mit einer wässrigen Alkalilösung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen