

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
 INSTITUT NATIONAL
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
 PARIS

①1 N° de publication : **2 628 112**
 (à n'utiliser que pour les
 commandes de reproduction)
 ②1 N° d'enregistrement national : **89 02716**
 ⑤1 Int Cl⁴ : C 08 G 69/32; H 01 L 21/312, 29/28.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 2 mars 1989.

③0 Priorité : JP, 3 mars 1988, n° 63-48726 et 27 avril 1988, n° 63-104858.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 8 septembre 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED.* — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Tsuguo Yamaoka ; Yutaka Maruyama ; Kentaro Tsutsumi ; Haruhiko Komoriya.

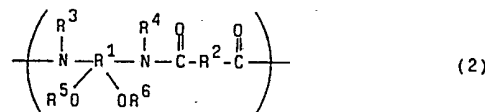
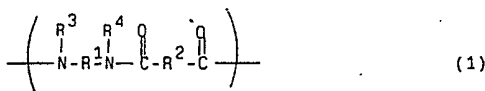
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

⑤4 Résines thermorésistantes et photosensibles de polyamide aromatique et procédé pour leur préparation.

⑤7 La présente invention concerne de nouvelles résines de polyamide aromatique ayant une certaine photosensibilité et servant de matières photosensibles résistant à la chaleur même sans addition d'un agent sensibilisant.

Selon l'invention, les résines ont des unités récurrentes représentées par les formules générales 1 et 2



dans les formules, R¹ est un groupe aromatique, chacun de R³, R⁴, R⁵ et R⁶ est H ou un groupe aliphatique ou aromatique qui a des doubles liaisons C—C et peut être dimérisé ou polymérisé, par exemple, par un rayon ultra-violet, et R² est un groupe aliphatique ou aromatique et, quand R³ et R⁴ et R⁵ et R⁶ sont

des atomes d'hydrogène, a des doubles liaisons C—C et peut être dimérisé ou polymérisé, par exemple, par un rayon ultra-violet; les résines de polyamide peuvent être préparées par réaction d'une diamine ayant le groupe aromatique R¹ avec un acide dicarboxylique ayant le groupe R², ou bien son dihalogénure ou diester; quand R³ et R⁴ dans 1 ou 2 et également R⁵ et R⁶ dans le cas de 2 sont H, les atomes de H peuvent être substitués par réaction du polyamide avec un acide carboxylique approprié ou son dérivé ou un époxyde.

L'invention s'applique notamment à la production de matières photosensibles pour former des schémas dans des dispositifs électroniques.

La présente invention se rapporte à un groupe de nouvelles résines de polyamide aromatique, qui présentent une résistance à la chaleur et une photosensibilité ou une sensibilité au rayonnement et par conséquent sont utiles
5 comme matières photosensibles pour former des schémas dans des dispositifs électroniques, ainsi qu'à un procédé de préparation des nouvelles résines de polyamide.

Dans le domaine des dispositifs semiconducteurs, des matières inorganiques thermiquement stables ont été
10 utilisées comme couches isolantes et couches de passivation dans des composants à semiconducteurs. Cependant, les matières inorganiques appropriées à de telles utilisations ont généralement une mauvaise flexibilité ou pliabilité et sont plutôt cassantes. Ces dernières années, des
15 tentatives ont été faites pour utiliser des résines organiques ayant une haute résistance à la chaleur comme des résines de polyimide à la place des matières inorganiques.

Les résines de polyimide sont chimiquement stables
20 et résistantes à la chaleur jusqu'à 300°C ou plus. En outre, les résines de polyimide sont flexibles de manière adéquate. Par conséquent, les résines de polyimide sont appropriées à une utilisation pour la formation de couches isolantes ou protectrices dans des dispositifs électro-
25 niques. Il y a également des propositions d'utilisation d'une résine de polyimide en tant que matière de base d'une couche où un schéma doit être formé par une technique photolithographique. Comme les résines de polyimide ne possèdent ni photosensibilité ni sensibilité au rayonne-
30 ment, il est nécessaire d'utiliser un mélange d'une résine de polyimide et d'un composé photosensible. Cependant, un tel mélange est insuffisant par son aptitude au stockage en tant que matière photosensible pour un usage pratique, et le mélange peut nuire aux excellentes propriétés
35 inhérentes à la résine de polyimide.

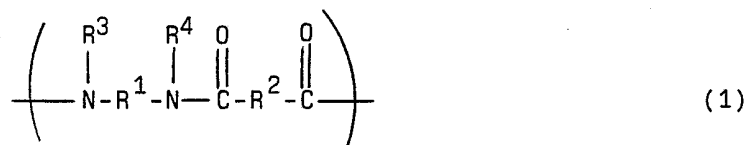
Le DE-A-1 764 977 montre un procédé de formation d'un schéma en relief d'une résine de polyimide par les

étapes consistant à recouvrir une couche d'un précurseur de polyimide (acide polyamique) par une couche d'un vernis photosensible conventionnel, à former un schéma dans la couche de vernis par une technique photolithographique, à éluer la couche du précurseur de polyimide dans des zones où a disparu la couche de vernis, puis à éliminer la couche de vernis ayant le schéma et à traiter thermiquement les zones restantes de la couche du précurseur de polyimide. Cependant, ce procédé n'est pas favorable à la pratique industrielle parce qu'il comprend de nombreuses étapes.

La présente invention a pour objet de nouvelles résines de polyamide aromatique qui sont résistantes à la chaleur et possèdent une photosensibilité ou une sensibilité au rayonnement.

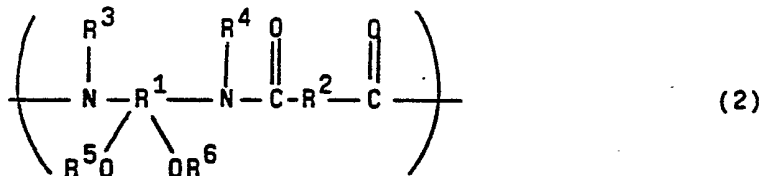
La présente invention a pour autre objet un procédé de préparation de résines de polyamide aromatique selon l'invention.

La présente invention offre des résines de polyamide aromatique ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (1) :



où R^1 est un groupe aromatique, chacun de R^3 et R^4 est un atome d'hydrogène ou un groupe aliphatique ou aromatique qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, et R^2 est un groupe aliphatique ou aromatique et, quand R^3 et R^4 dans chaque unité récurrente sont tous deux des atomes d'hydrogène, a au moins une double liaison carbone-carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique.

Par ailleurs, la présente invention offre des résines de polyamide aromatique ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (2) :



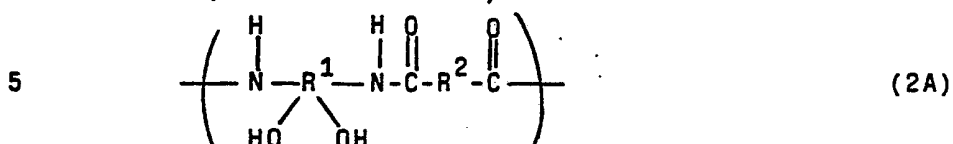
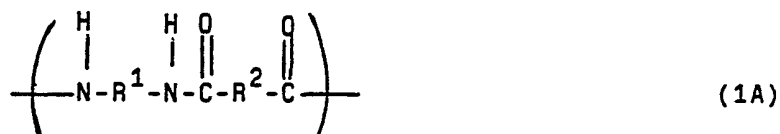
5 où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 sont tels que définis ci-dessus, chacun de R^5 et R^6 est un atome d'hydrogène ou un groupe aliphatique ou aromatique qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique et chacun de $-OR^5$ et $-OR^6$ est à la position ortho ou para relativement au groupe amido.

Dans les nouvelles résines de polyamide ayant les unités récurrentes des formules générales (1) ou (2), le groupe aromatique R^1 est, par exemple, un groupe phénylène (ci-après (Ph) représente le groupe phénylène), $-(Ph)-(Ph)-$, $-(Ph)-O-(Ph)-$, $-(Ph)-CO-(Ph)-$, $-(Ph)-SO_2-(Ph)-$, $-(Ph)-CH_2-(Ph)-$, $-(Ph)-C(CH_3)_2-(Ph)-$; $-(Ph)-C(CF_3)_2-(Ph)-$, $(Ph)-O-(Ph)-C(CH_3)_2-(Ph)-O-(Ph)-$, ou $-(Ph)-O-C(CF_3)_2-(Ph)-O-(Ph)-$

20 De préférence, R^2 dans la formule générale (1) ou (2) est un groupe aromatique tel que, par exemple, $-(Ph)-$, $-(Ph)-(Ph)-$, $-(Ph)-O-(Ph)-$, $-(Ph)-CO-(Ph)-$, $(Ph)-CH_2-(Ph)-$, $-(Ph)C(CH_3)_2-(Ph)-$, $-(Ph)-C(CF_3)_2-(Ph)-$ ou $-(Ph)-CO-(Ph)-$.

25 Un exemple typique de R^3 et R^4 dans la formule générale (1) ou (2) et R^5 et R^6 dans la formule générale (2) est $-CO-C(CH_3)=CH_2$.

30 Des résines de polyamide aromatique de l'invention comprennent celles qui ont des unités récurrentes représentées par la formule générale (1A) ou (2A) qui suivent.



Comme on l'a noté précédemment, R^2 dans ces formules (1A), (2A) représente un groupe aliphatique ou aromatique qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique.

De préférence le groupe aromatique R^1 dans la formule (1A) a au moins un groupe perfluoroalkyle. Par exemple, R^1 est $-(\text{Ph})-\text{CC}_6\text{H}_5\text{CF}_3-(\text{Ph})-$, $-(\text{Ph})-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{Ph})-$, $-(\text{Ph})-\text{O}-(\text{Ph})-\text{CC}_6\text{H}_5\text{CF}_3-(\text{Ph})-\text{O}-(\text{Ph})-$ ou $-(\text{Ph})-\text{O}-(\text{Ph})-\text{C}(\text{CF}_3)_2-(\text{Ph})-\text{O}-(\text{Ph})-$.

De bons exemples de R^2 dans les formules générales (1A) et (2A) sont $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}-$, $-(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}-$ et $-(\text{Ph})-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{Ph})-$.

Une résine de polyamide aromatique d'une structure représentée par la formule générale (1) ou (2) est obtenue par réaction d'une diamine aromatique représentée par la formule générale (3) ou (4) qui suit avec un acide dicarboxylique ayant le groupe aliphatique ou aromatique R^1 , ou son dihalogénure ou diester, ou bien un anhydride d'acide di- ou tétracarboxylique ayant le groupe R^2 :



où R^1 , R^3 et R^4 sont tels que définis ci-dessus,

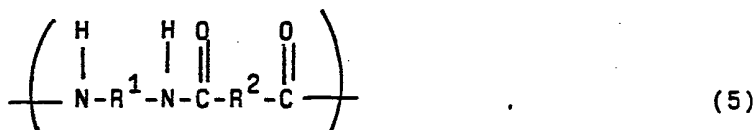


30



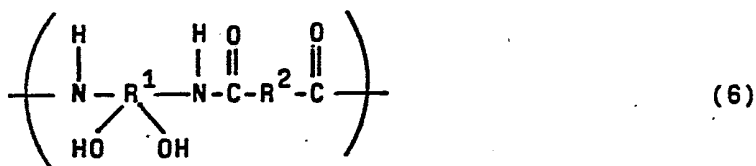
où R^1 , R^3 , R^4 , R^5 et R^6 sont tels que définis précédemment et chacun de $-\text{OR}^5$ et $-\text{OR}^6$ est à la position ortho ou para par rapport au groupe amido.

L'invention concerne un autre procédé de préparation d'une résine de polyamide aromatique d'une structure représentée par la formule générale (1), à condition que ni R³ ni R⁴ ne soit un atome d'hydrogène. Le procédé comprend la réaction d'un polymère ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (5) avec au moins un composé qui a au moins une double liaison carbone à carbone, peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique et est choisi parmi les acides carboxyliques, des dérivés d'acide carboxylique et époxydes :



où R¹ et R² sont tels que définis précédemment.

L'invention comprend la préparation d'une résine de polyamide aromatique d'une structure représentée par la formule générale (2), à condition que l'un de R³, R⁴, R⁵ et R⁶ ne soit pas un atome d'hydrogène, par réaction d'un polymère ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (6) avec au moins un composé qui a au moins une double liaison carbone à carbone, peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique et est choisi parmi des acides carboxyliques, dérivés d'acide carboxylique et époxydes :



où R¹ et R² sont tels que définis précédemment, et chaque groupe hydroxyle est à la position ortho ou para par rapport au groupe amido.

Les résines de polyamide aromatique selon l'invention ont de bonnes propriétés mécaniques et ont une haute résistance à la chaleur, et ces résines de polyamide sont solubles dans de nombreux types de solvants organiques.

En conséquence, les nouvelles résines de polyamide sont utiles, par exemple, pour former des couches isolantes et des couches protectrices dans des dispositifs semi-conducteurs. Par ailleurs, les nouvelles résines de polyamide ont une photosensibilité et deviennent à peine solubles par exposition à un rayon énergétique tel qu'un rayon X, un faisceau d'électrons, un rayon ultraviolet ou un rayon visible. Par conséquent, ces résines de polyamide servent de matières photosensibles sans nécessiter l'addition d'un agent sensibilisant et sont utiles pour former des schémas en relief dans des dispositifs semiconducteurs et des circuits imprimés par exemple. Facultativement, un initiateur de photopolymérisation ou sensibilisateur connu peut être ajouté à une résine de polyamide photosensible de l'invention.

Dans la préparation d'une résine de polyamide aromatique de l'invention à partir d'un polymère ayant la structure représentée par la formule générale (5) ou (6), le polymère de départ peut être choisi parmi divers composés polymériques ayant un groupe amido contenant de l'hydrogène actif, comme par exemple, des polyamides aromatiques, des précurseurs de polyimide aromatique (comme des acides polyamiques aromatiques), des précurseurs de polybenzoimidazole, des précurseurs de polybenzoxazole, des précurseurs de polybenzoxazinone et des précurseurs de polyquinazolone.

On fait réagir un polymère choisi de la formule (5) ou (6) avec au moins un acide carboxylique, qui a au moins une double liaison carbone à carbone et qui peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, ou son dérivé comme un halogénure, ester ou anhydride, ou bien un époxyde. L'acide carboxylique ou son dérivé peut être choisi par exemple parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, des chlorures, des alkyl esters, des phényl esters, des hydroxyalkyl esters et des méthoxyalkyl esters d'acides acrylique et méthacrylique, l'acide cinnamique, le chlorure de l'acide cinnamique, le méthyl ester

de l'acide cinnamique, l'acrylate de glycidyle, le méthacrylate de glycidyle, le cinnamate de glycidyle, l'hydroxyvinyl éther, le chloroéthylvinyl éther et l'anhydride maléique.

La réaction entre le polymère et l'acide
5 carboxylique ou son dérivé, ou époxyde, est effectuée dans un solvant organique tel que N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, N-méthyl-2-pyrrolidone, pyridine, tétrahydrofurane ou cyclohexanone à une température comprise entre environ -20°C et le point d'ébullition du
10 solvant employé. La réaction se passe assez rapidement et est accomplie en plusieurs minutes à plusieurs heures. Facultativement, un additif ou catalyseur approprié peut être utilisé pour améliorer l'allure de la réaction. Par exemple, lorsqu'on fait réagir un chlorure d'acide
15 carboxylique, l'addition de triéthylamine ou de pyridine est efficace pour l'élimination du chlorure d'hydrogène sous-produit. Lorsqu'on fait réagir un époxyde, il est efficace d'utiliser un catalyseur choisi parmi des amines représentées par la triéthylamine et des sels d'onium quaternaire comme le chlorure de benzyltriéthylammonium et le chlorure de benzyltriphénylphosphonium.

Un autre mode de préparation d'un polyamide aromatique d'une structure représentée par la formule générale (1) ou (2) consiste à faire réagir une diamine
25 aromatique représentée par la formule générale (3) ou (4) avec un acide dicarboxylique ou son dihalogénure ou diester, ou bien un anhydride d'acide di- ou tétra-carboxylique. Quand le polyamide à préparer est d'une structure représentée par la formule générale (1A) ou (2A),
30 ce mode est nécessairement entrepris.

Des exemples de diamines aromatiques représentées par la formule générale (3) sont la paraphénylènediamine, la métaphénylènediamine, le 4,4'-diaminodiphényl éther, le 3,3'-diaminodiphényl éther, le 3,4'-diaminodiphényl éther, le 3,3'-diaminodiphénylméthane, le 4,4'-diaminodiphénylméthane, la 3,3'-diaminodiphénylcétone, la
35 4,4'-diaminodiphénylcétone, le 2,2-bis(4-aminophényl)propane,

le 2,2-bis(3-aminophényl)propane, la 3,3'-diaminodiphénylsulfone, la 4,4'-diaminodiphénylsulfone, le 2,2-bis(4-aminophényl)hexafluoropropane, le 2,2-bis(3-aminophénylhexafluoropropane, le 2,2-bis [4-(4-aminophénoxy)phényl] -
 5 propane, le 2,2-bis [4-(4-aminophénoxy)phényl] hexafluoropropane, le 2,2-bis [4-(3-aminophénoxy)phényl] hexafluoropropane, le 2,2-bis(3-amino-4-méthylphényl)hexafluoropropane, le 1-trifluoro-2-phényl-2,2-bis(4-aminophényl)-
 éthane, le 1-trifluoro-2-phényl-2,2-bis [4-(4-amino-
 10 phénoxy)phényl] éthane, le 1-trifluoro-2-phényl-2,2-bis [4-(3-aminophénoxy)phényl] éthane, le 2,2-bis [3-(méthyl-4-(4-aminophénoxy)phényl] hexafluoropropane et le 2,2-bis [3-bromo-4-(4-aminophénoxy)phényl] hexafluoropropane. Si on le souhaite, deux types ou plus de diamines
 15 aromatiques peuvent être utilisés conjointement.

Des exemples des diamines aromatiques représentées par la formule générale (4) sont le 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)propane, le 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)-
 hexafluoropropane, le 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybiphényle,
 20 le 4,4'-diamino-3,3'-dihydroxybiphényle, la bis(3-amino-4-hydroxyphényl)sulfone, la 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxybenzophénone, le bis(3-amino-4-hydroxyphényl)méthane, le bis(3-amino-4-hydroxyphényl)éther, le bis(3-amino-4-hydroxyphényl)sulfure, le 1,4-diamino-2,5-dihydroxybenzène,
 25 le 1,5-diamino-2,4-dihydroxybenzène, le 1-phényl-1,1-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)éthane, le 1-phényl-1,1-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)trifluoroéthane, le 1-trifluorométhyl-1,1-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)éthane, le
 1,1,3-triméthyl-3-(3'-amino-4'-hydroxy)-5-hydroxy-6-amino-
 30 indane et le 3,3'-diamino-4,4'-dihydroxyterphényle.

Un acide dicarboxylique ou son dérivé à faire réagir avec une diamine aromatique choisie est représenté par la formule générale (7) :

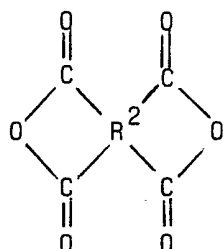


où R^2 est tel que défini précédemment, et X représente un groupe hydroxyle, un atome d'halogène ou un groupe $-OR'$ où R' est un groupe alkyle ou un groupe phényle.

Quand la diamine aromatique a au moins une substitution, c'est-à-dire lorsqu'au moins l'un de R^3 et R^4 dans la formule générale (3) ou (4) n'est pas un atome d'hydrogène, de bons exemples du réactif représenté par la formule générale (7) sont l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide biphényléther-4,4'-dicarboxylique, l'acide benzophénone-4,4'-dicarboxylique, l'acide biphényl-4,4'-dicarboxylique, l'acide biphénylsulfone-4,4'-dicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique, l'acide diphénylméthane-4,4'-dicarboxylique, l'acide isopropylidènebiphényl-4,4'-dicarboxylique et l'acide hexafluoroisopropylidènebiphényl-4,4'-dicarboxylique, des dichlorures de ces acides dicarboxyliques, les esters diméthyliques de ces acides dicarboxyliques et les esters diphényliques de ces acides dicarboxyliques. Si on le souhaite, deux types ou plus d'acides dicarboxyliques ou leurs dérivés peuvent être utilisés conjointement.

Le réaction de la diamine aromatique choisie et de l'acide dicarboxylique choisi ou son dérivé est effectuée dans un solvant organique tel que N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide ou N-méthyl-2-pyrrolidone. Dans le cas d'un acide carboxylique ou de son dichlorure, la réaction est effectuée à une température comprise entre environ -10°C et environ 50°C . Dans le cas d'un diester d'acide dicarboxylique, une plage appropriée de températures de réaction est comprise entre environ 50°C et environ 300°C .

Il est possible d'utiliser un anhydride d'acide tétracarboxylique représenté par la formule générale (8) qui suit à la place d'un acide dicarboxylique ou de son dichlorure ou diester décrit ci-dessus.



(8)

5

où R^2 est tel que défini précédemment.

Par exemple l'anhydride d'acide est choisi parmi l'anhydride de l'acide 4,4'-oxydiphtalique, le dianhydride de 2,2-bis(3,4-dicarboxyphényl)hexafluoropropane, le dianhydride de 2,2-bis [4-(3,4-dicarboxyphénoxyphényl)]-hexafluoropropane, le dianhydride de l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, le dianhydride de l'acide pyromellitique et le dianhydride de l'acide 3,3',4,4'-diphényltétracarboxylique. La réaction de la diamine aromatique choisie avec un anhydride d'acide est effectuée dans un solvant organique du type ci-dessus mentionné à une température comprise entre environ -10°C et environ 100°C .

20

Quand la diamine aromatique n'a pas de substitution, c'est-à-dire lorsque R^3 et R^4 dans la formule générale (3) ou (4) sont tous deux des atomes d'hydrogène, de bons exemples du réactif représenté par la formule générale (7) sont l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide para-phénylènediacrylique, l'acide carboxycinnamique et la dicarboxychalcone, des dichlorures de ces acides dicarboxyliques, et les esters diméthylique, diéthylique et diphénylique de ces acides dicarboxyliques.

25

La réaction de la diamine aromatique choisie avec l'acide dicarboxylique choisi ou son dérivé est effectuée dans un solvant organique tel que N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, N-méthyl-2-pyrrolidone, diméthylsulfoxyde ou pyridine. Dans le cas d'un acide dicarboxylique, la réaction est effectuée à une température comprise entre la température ambiante et le point

30

35

d'ébullition du solvant employé. Dans le cas d'un dihalogénure d'acide, la température de la réaction est comprise entre environ -10°C et environ 100°C et dans le cas d'un diester d'acide, entre environ 50°C et environ 300°C .

Il est possible d'utiliser un anhydride d'acide dicarboxylique représenté par la formule générale (9) qui suit à la place d'un acide dicarboxylique ou de son dichlorure ou diester décrit ci-dessus. Par exemple, l'anhydride maléique est utile. Dans ce cas également, la réaction est effectuée dans un solvant organique du type ci-dessus décrit à une température comprise entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant.



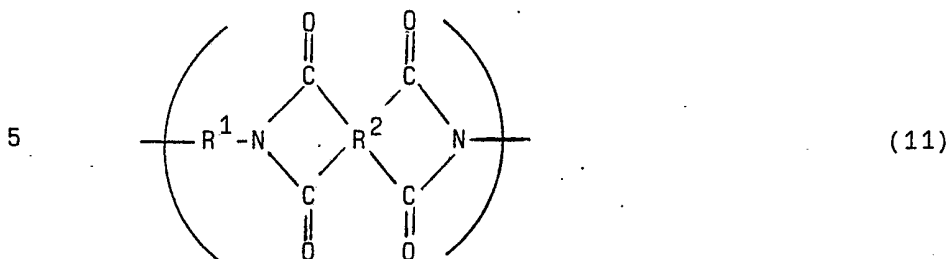
où R est tel que défini précédemment.

Dans une résine de polyamide aromatique de la structure représentée par la formule générale (1), le groupe R^2 peut être un groupe aromatique du type représenté par la formule générale (10) qui suit :



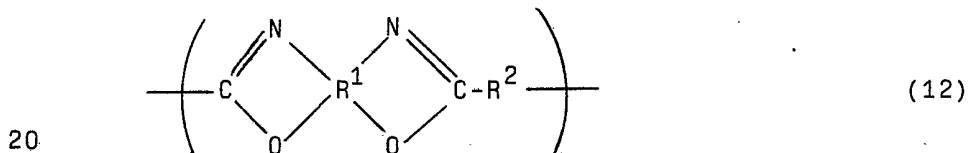
où $\text{R}^{2'}$ est un groupe hydrocarbure aromatique, X est un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou un groupe phényle et chaque groupe $-\text{COOX}$ est à la position ortho ou péri par rapport au groupe amido dans la formule générale (1). Alors, le polyamide subit une réaction de cyclisation par un traitement thermique ou un traitement chimique approprié et se transforme en un polyimide, qui a des unités récurrentes représentées par la formule générale (11) qui suit et a une meilleure résistance à la chaleur

que le polyamide :



où R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment.

10 Un polyamide aromatique d'une structure représentée par la formule générale (2) subit une réaction de cyclisation par un traitement thermique ou un traitement chimique approprié puis se transforme en un polybenzoxazole qui a des unités récurrentes représentées par la formule
15 générale (12) qui suit et a une meilleure résistance à la chaleur que le polyamide :



où R^1 et R^2 sont tels que définis précédemment.

Quand on utilise une résine de polyamide aromatique de l'invention comme matière photosensible, la résine est usuellement dissoute dans un solvant organique approprié
25 pour l'appliquer à un substrat par une méthode d'enduction à l'état humide. Comme la résine de polyamide elle-même a une certaine photosensibilité, il n'est pas nécessaire d'ajouter un sensibilisateur à la résine ou à sa solution. Cependant, selon la nécessité, on est libre de préparer
30 une composition photosensible par addition d'un sensibilisateur ou d'un initiateur de photopolymérisation dans la solution du polyamide, et tout autre agent auxiliaire peut facultativement être ajouté. Par exemple, un monomère copolymérisable avec la résine de polyamide et/ou un
35 auxiliaire adhésif peuvent être ajoutés. Le solvant est choisi afin de dissoudre le ou les additifs facultatifs

avec la résine de polyamide et il peut être choisi parmi divers solvants polaires largement utilisés . Des exemples de solvants appropriés sont le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthyl-2-pyrrolidone, le diméthylsulfoxyde, le tétrahydrofurane et la cyclohexanone.

Des exemples de sensibilisateurs utiles et initiateurs de photopolymérisation sont la benzophénone, la N,N'-tétraméthyl-4,4'-diaminobenzophénone (cétone de Michler), la 4,4'-bis(diéthylamino)benzophénone, l'acétophénone, la trichloroacétophénone, la 2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, la 1,1-diéthoxy-1-acétophénone, la 4'-méthylthio-1,1'-diméthyl-1-morpholinoacétophénone, la 2-hydroxy-2-méthylpropiophénone, le formiate de méthylbenzoyl, le benzoyl éther, la 2-t-butyl-9,10-anthraquinone, la 1,2-benzó-9,10-anthraquinone, le N-méthyl-1,2-naphtothiazoyl-2,2-dibenzoyléthylène, la xanthone, la thioxanthone, la 2-chlorothioxanthone, le benzile , le benzyldiméthylthiocarbamate, la 1-phényl-1,2-propanedion-2-(o-benzoyl)oxime, le 5-nitroacénaphène et la chlorohydroxybenzoanthrone.

Un monomère copolymérisable peut être choisi, par exemple, parmi le monomaléimide, le polymaléimide, l'acide acrylique et l'acide méthacrylique et leurs dérivés.

Dans le cas de l'addition d'un auxiliaire adhésif pour améliorer l'adhérence d'une matière photosensible selon l'invention à divers substrats, il est approprié, bien que non limitatif, d'utiliser un composé d'organosilicium tel que vinyltriéthoxysilane, vinyltriméthoxysilane ou γ -méthacryloxypropyltriméthoxysilane.

En utilisant une technique photolithographique conventionnelle, un schéma peut être formé dans un film d'une matière photosensible selon l'invention. Le film est formé par application de la matière photosensible sous la forme d'une solution sur un substrat par une méthode appropriée comme une méthode d'enduction centrifuge. Après séchage, un masque négatif est placé sur le

film d'enduction, et le film est exposé à un rayon énergétique comme par exemple un rayon X, un rayon électronique, un rayon ultraviolet ou un rayon visible. Alors, les zones masquées du film sont enlevées en

5 dissolvant dans un liquide révélateur pour ainsi former un schéma en relief dans le film. Comme liquide révélateur, on utilise usuellement un mélange d'un bon solvant de la matière photosensible et d'un mauvais solvant de celle-ci. Par exemple, le bon solvant est diméthylformamide,

10 diméthylacétamide, diméthylsulfoxyde, N-méthylpyrrolidone, tétrahydrofuranne ou cyclohexanone et le mauvais solvant est méthanol, éthanol, acétate d'éthyle, acétate d'iso-amyle ou méthyl cellosolve.

Il est possible de mieux améliorer la résistance

15 à la chaleur d'un schéma en relief formé par le procédé ci-dessus en effectuant un traitement thermique approprié ou un traitement chimique sur le schéma en relief. Il est possible d'obtenir un schéma en relief qui ne se ternit pas et ne présente pas de perte de poids jusqu'à une

20 température proche de 400°C.

Les résines de polyamide aromatique de l'invention sont excellentes par leurs propriétés mécaniques, leurs caractéristiques d'isolement, leurs caractéristiques di-

25 électriques, leur résistance aux intempéries et à l'humidité, outre la photosensibilité et la résistance à la chaleur. En conséquence, les résines de polyamide sont utiles, par exemple, pour former des couches protectrices ou des couches de passivation dans des dispositifs semi-

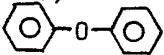
30 conducteurs, des couches isolantes dans des circuits intégrés et des couches protectrices sur des connexions soudées dans des circuits imprimés. En outre, les résines de polyamide serviront de vernis photosensibles fortement résistants à la chaleur dans des procédés de dépôt de

vapeur physique ou des procédés d'attaque à sec.

35 L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

Dans un ballon de 100 ml du type en forme de cornue, on a dissous 5,19 g de 2,2-bis[4-(4-aminophénoxy)phényl]-hexafluoropropane dans 25 ml de diméthylacétamide. Dans
 5 une atmosphère d'azote gazeux, la solution a été complètement gelée en utilisant un bain de glace sèche et d'acétone, puis on a ajouté 2,55 g de dichlorure d'acide p-phénylènediacrylique. Ensuite, le bain a été changé pour un bain de glace et on a continué l'agitation pendant
 10 6 heures tout en maintenant dans le ballon une atmosphère d'azote gazeux. Ensuite, le liquide réactionnel a été versé dans 200 ml de méthanol pour précipiter un polymère. L'analyse du polymère a donné les résultats suivants. Spectre d'absorption infrarouge (échantillon en forme de
 15 film)

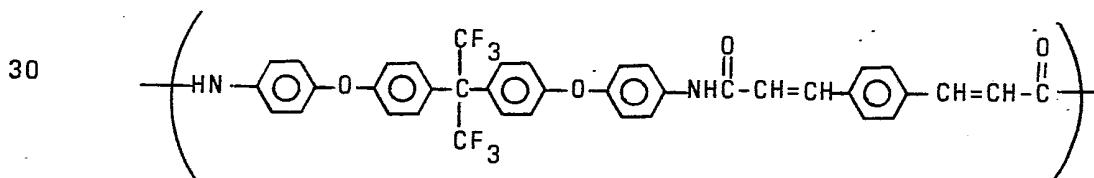
1660 cm^{-1}	(✓)	C=O
1620 cm^{-1}	(✓)	C=C
1240 cm^{-1}	(✓)	
1180 cm^{-1}	(✓)	C-F
1050 cm^{-1}		(aromatique C=C)

Analyse élémentaire

Calcul (%) : C 66,86, H 3,74, N 9,13

Expérience (%): C 66,49, H 3,63, N 9,17

On a pu confirmer que le polymère obtenu étant un
 25 polyamide ayant des unités récurrentes de la formule suivante. La viscosité intrinsèque η_{inh} du polyamide était de 1,16 dl/g dans le diméthylacétamide à 30°C.



Le polyamide obtenu a été testé en tant que matière
 35 photosensible pour former un schéma en relief.

Une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide ci-dessus dans 100 parties en poids

de N-méthyl-2-pyrrolidone puis en ajoutant 0,5 partie en poids de cétone de Michler. La solution a été enduite sur une pastille de silicium et le séchage a été effectué à 120°C pendant 1 heure pour obtenir un film de revêtement de polymère ayant une épaisseur de 0,5 µm. Un photomasque a été placé très précisément sur le film du polymère et l'exposition a été faite pendant 1 minute avec une lampe à mercure à haute pression de 450 W à une distance de 30 cm. Le développement a alors été effectué en utilisant du tétrahydrofurane pour ainsi former un schéma en relief dans le film du polymère. Le schéma en relief a été maintenu chauffé à 300°C pendant 1 heure mais l'on n'a observé ni ternissement du schéma ni perte de poids.

EXEMPLE 2

Comme matière photosensible, une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide préparé à l'Exemple 1 et 0,5 partie en poids de chlorohydroxybenzoanthrone dans 100 parties en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone. La solution a été enduite sur une pastille de silicium de la même manière qu'à l'Exemple 1 et le film résultant de revêtement ou d'enduction a été exposé de la même manière qu'à l'Exemple 1. Dans ce cas, on a utilisé, comme révélateur, du méthyl cellosolve. Par suite, on a obtenu un schéma en relief ayant une bonne résistance à la chaleur.

EXEMPLE 3

On a répété le procédé de l'Exemple 2 à l'exception que l'on a utilisé 0,5 partie en poids de 2,2-diéthoxyacétophénone à la place de la chlorohydroxybenzoanthrone et que l'on a utilisé comme révélateur un liquide mélangé de 5 parties en poids de cyclohexanone et 3 parties en poids d'éthanol. Dans ce cas également, un schéma en relief ayant une bonne résistance à la chaleur s'est formé.

EXEMPLE 4

Dans un ballon de 100 ml en forme de cornue, on a dissous 4,32 g de 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphényle dans

40 ml de diméthylacétamide. La solution a été complètement gelée en utilisant un bain de glace sèche et d'acétone puis on a ajouté 5,10 g de dichlorure de l'acide p-phénylènediacrylique. Ensuite, le bain a été changé

5 pour un bain de glace, et on a continué l'agitation pendant 8 heures. Alors, le liquide réactionnel a été versé dans 200 ml de méthanol pour précipiter un polymère. L'analyse du polymère a donné les résultats suivants.

10 Spectre d'absorption infrarouge (échantillon en forme de film)

3100 cm^{-1} (ν OH)
 1660 cm^{-1} (ν C=O)
 1620 cm^{-1} (ν C=C)
 1050 cm^{-1} (aromatique C=C)

15 Analyse élémentaire

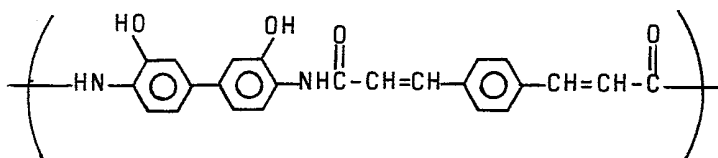
Calcul (%) : C 72,35, H 4,55, N 7,03

Expérience (%): C 72,11, H 4,53, N 7,09

On a pu confirmer que le polymère obtenu était un polyamide ayant des unités récurrentes de la formule

20 suivante. La viscosité intrinsèque η_{inh} du polyamide était de 1,02 dl/g dans le diméthylacétamide à 30°C.

25



Pour les essais, une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide obtenu et 0,5 partie en poids de cétone de Michler dans 90 parties

30 en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone. La solution a été enduite sur une pastille de silicium au moyen d'une tournette et le séchage a été effectué à 100°C pendant 3 minutes. Le film résultant de revêtement avait une épaisseur de 1 μm . un photomasque a été placé très

35 précisément sur le film de revêtement, et l'exposition a été faite pendant 10 minutes avec une lampe à mercure à haute pression de 450 W à une distance de 30 cm.

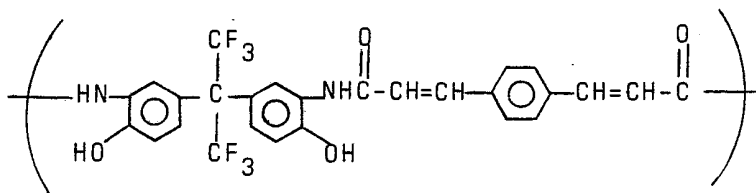
Alors, le développement a été fait avec un liquide mélangé de 80% en poids de cyclohexanone et 20% en poids de méthyl cellosolve. On a par suite obtenu un schéma en relief dans le film du polymère. Pour convertir le polyamide en un polybenzoxazole correspondant, le film à schéma a été soumis à un traitement thermique à 300°C pendant 5 minutes. Ensuite, le schéma en relief a été chauffé presque à 400°C, mais l'on n'a observé ni ternissement du schéma ni perte de poids.

10

EXEMPLE 5

Un polyamide ayant des unités récurrentes de la formule qui suit a été préparé par réaction de 7,32 g de 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)hexafluoropropane avec 5,10 g de dichlorure de l'acide p-phénylènediacrylique par la même méthode qu'à l'Exemple 4.

15



20

La viscosité intrinsèque \mathcal{M}_{inh} du polymère était de 1,20 dl/g dans le diméthylacétamide à 30°C.

Spectre d'absorption infrarouge (échantillon sous forme de film)

25

3100 cm^{-1}	(✓)	OH)
1660 cm^{-1}	(✓)	C=O)
1620 cm^{-1}	(✓)	C=C)
1180 cm^{-1}	(✓)	C-F)
1050 cm^{-1}	(aromatique C=C)	.

30

Analyse élémentaire

Calcul (%) : C 59,13, H 3,31, N 5,11

Expérience (%): C 59,05, H 3,33, N 5,19

Une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide obtenu et 0,5 partie en poids de cétone de Michler dans 90 parties en poids de méthyl cellosolve. La solution a été enduite sur une pastille

35

de silicium de la même manière qu'à l'Exemple 4 et l'exposition a été faite de la même manière qu'à l'Exemple 4. Dans ce cas, on a utilisé comme révélateur un liquide mélangé de 80% en poids de cyclohexanoné et 20% en poids de méthyl cellosolve. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film du polymère. Par traitement thermique à 300°C pendant 5 minutes, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

10

EXEMPLE 6

Une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide obtenu à l'Exemple 5 et 0,5 partie en poids de 5-nitroacénaphène dans 90 parties en poids de méthyl cellosolve. En utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 4. Dans ce cas également, un schéma en relief a été formé dans le film du polymère, et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

20

EXEMPLE 7

La solution de l'Exemple 6 a été modifiée en utilisant 0,5 partie en poids de N-méthyl-1,2-naphtothiazole-2,2-dibenzoyléthylène à la place du 5-nitroacénaphène. En utilisant la solution modifiée, on a répété les opérations de revêtement et d'exposition de l'Exemple 4, et le développement a été fait avec un liquide mélangé de 30% en poids de méthyl cellosolve et 70% en poids d'acétate d'isoamyle. Dans ce cas également, un schéma en relief s'est formé dans le film du polymère, et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

30

EXEMPLE 8

Une solution a été préparée en dissolvant 10 parties en poids du polyamide préparé à l'Exemple 5, 0,5 partie en poids de cétone de Michler et 1 partie en poids de

35

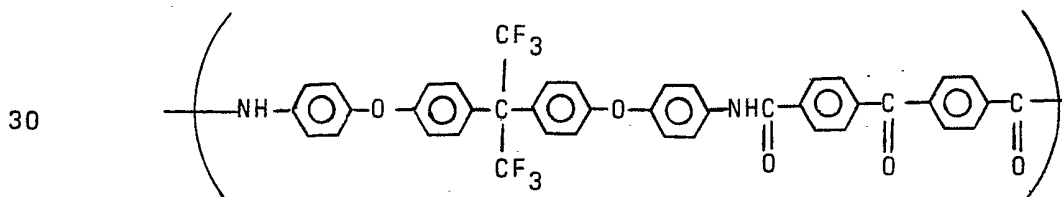
bismaléimide dans 90 parties en poids de N-méthyl-2-pyrrolidone. En utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 4. Dans ce cas également, un schéma en relief a été formé dans le film du polymère et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

EXEMPLE 9

La solution de l'Exemple 8 a été modifiée en omettant la cétone de Michler et en utilisant 3 parties en poids de 2,2-bis [4-(2-éthoxyéthoxy)phényl] propane-diacrylate à la place du bismaléimide. En utilisant la solution modifiée, on a répété les opérations de revêtement et d'exposition de l'Exemple 4, et le développement a été fait avec un liquide mélangé de 40% en poids de cyclohexanone et 60% en poids d'acétate d'isoamyle. Dans ce cas également, un schéma en relief a été formé dans le film du polymère, et le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C par le même traitement thermique qu'à l'Exemple 8.

EXEMPLE 10


Dans un ballon à trois goulots de 500 ml pourvu d'un entonnoir de goutte à goutte, d'un thermomètre et d'un agitateur, on a dissous 7,52 g d'un polyamide ayant les unités récurrentes de la formule suivante et 2,02 g de triéthylamine, dans 350 ml de diméthylacétamide.



On a alors graduellement introduit, goutte à goutte, 2,09 g de chlorure d'acide méthacrylique dans le ballon, tandis que la température du liquide dans le ballon était maintenue en dessous de 5°C et on a soumis à agitation.

Après cela, on a continué l'agitation pendant 30 minutes pour permettre au polyamide de réagir avec le chlorure. Alors, le liquide réactionnel a été versé dans 3 litres de méthanol pour précipiter le produit réactionnel et le précipité a été récupéré et séché pour obtenir 8,2 g d'un produit sec. L'analyse du produit a donné les résultats suivants.

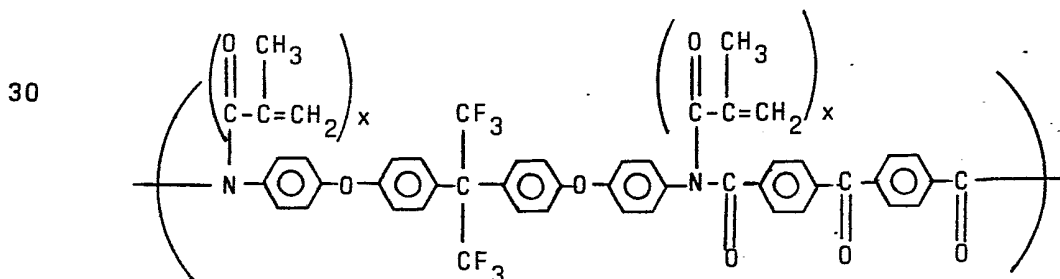
RMN ^1H (solvant : D6-pyridine, standard interne: TMS)

- 10 $\delta = 1,97$ ppm (s, $-\text{CH}_3$)
 $\delta = 5,67$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
 $\delta = 6,45$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
 $\delta = 7,3 - 8,7$ ppm (m, )

Spectre d'absorption infrarouge

- 15 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (\checkmark CH_3)
 1670 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}=\text{O}$)
 1640 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}=\text{C}$)
 1180 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}-\text{F}$)
 1050 cm^{-1} (\checkmark aromatique $\text{C}=\text{C}$)

20 En conséquence, on a pu confirmer que le produit était un polymère ayant des unités récurrentes de la formule suivante. Dans la formule, x est la conversion du chlorure de l'acide méthacrylique, qui était de 76% dans cet exemple. La viscosité intrinsèque \mathcal{M}_{inh} du polymère était de 1,16 dl/g
 25 dans le diméthylacétamide à 30°C .



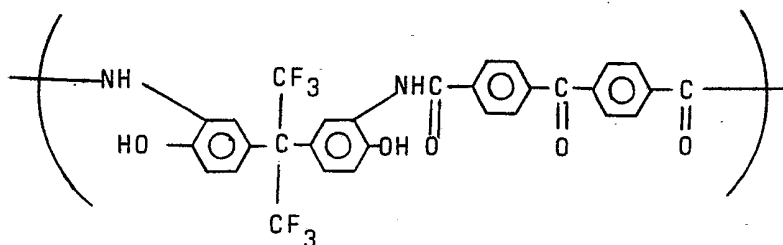
Pour les tests, on a dissous 10 parties en poids de polyamide obtenu dans 90 parties en poids de cyclohexanone. La solution a été enduite sur une pastille de silicium avec une tournette, et on a effectué le séchage à 100°C pendant 3 minutes pour obtenir un film de revêtement de polymère ayant une épaisseur de 1 µm. Un photomasque a été placé très précisément sur le film de revêtement, et l'exposition a été faite pendant 10 minutes avec une lampe à mercure haute pression de 450 W à une distance de 30 cm. Alors, le développement a été effectué avec un liquide mélangé de 80% en poids d'acétate d'isoamyle et 20% en poids de méthyl cellosolve. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film du polymère. Le schéma en relief a été chauffé presque à 400°C mais l'on n'a observé ni ternissement du schéma ni perte de poids.

EXEMPLE 11

La solution de polyamide (dans la cyclohexanone) testée à l'Exemple 10 a été modifiée par addition de 0,5 partie en poids de cétone de Michler à 100 parties en poids de la solution. En utilisant la solution modifiée, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 10. Dans ce cas également, un schéma en relief ayant une haute résistance à la chaleur a été formé dans le film de revêtement de polyamide.


EXEMPLE 12

Par la même méthode qu'à l'Exemple 10, on a fait réagir 6,00 g d'un polyamide ayant des unités récurrentes de la formule suivante, avec 4,18 g de chlorure de l'acide méthacrylique en présence de 4,05 g de triéthylamine.



Après séchage, le produit réactionnel pesait 7,9 g.
L'analyse du produit a donné les résultats suivants.

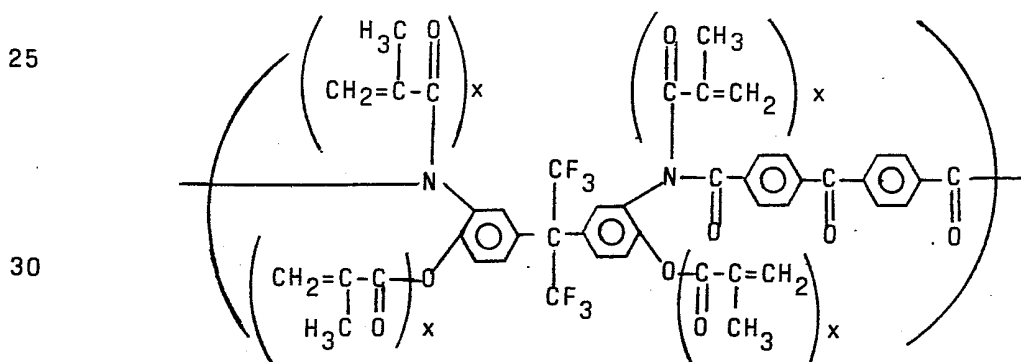
RMN ^1H (solvant : D6-pyridine, standard interne : TMS)

- 5 $\delta = 1,97$ ppm (s, $-\text{CH}_3$)
 $\delta = 5,40$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
 $\delta = 5,67$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
 $\delta = 6,03$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
 $\delta = 6,45$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)
10 $\delta = 7,3 - 8,7$ ppm (s, )
 $\delta = 10,25$ ppm (s, $-\text{OH}$)

Spectre d'absorption infrarouge

- 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (\checkmark CH_3)
1750 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} , 1660 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}=\text{O}$)
1640 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}=\text{C}$)
15 1180 cm^{-1} (\checkmark $\text{C}-\text{F}$)
1050 cm^{-1} (\checkmark aromatique $\text{C}=\text{C}$)

En conséquence, on a pu confirmer que le produit
était un polymère ayant des unités récurrentes de la
formule suivante. Dans la formule, x est la conversion
20 du chlorure de l'acide méthacrylique, qui était de 70%
dans cet exemple. La viscosité intrinsèque μ_{inh} du
polymère obtenu était de 0,64 dl/g dans le diméthyl-
acétamide à 30°C.



35 Pour les essais, on a dissous 15 parties en poids
du polyamide obtenue dans 85 parties en poids de cyclo-
hexanone. La solution a été enduite sur une pastille de
silicium au moyen d'une tournette et le séchage a été

effectué à 100°C pendant 3 minutes pour ainsi obtenir un film de revêtement de polymère ayant une épaisseur de 3 μ m. Avec un photomasque placé sur le film du polymère, l'exposition a été faite pendant 5 minutes avec la même
 5 lampe à mercure qu'à l'Exemple 10, et le développement a été effectué avec un liquide mélangé de 80% en poids d'acétate d'isoamyle et 20% en poids de méthyl cellosolve. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film
 10 du polymère. Le schéma en relief a été soumis à un traitement thermique à 300°C pendant 5 minutes. Ensuite, le schéma en relief a été chauffé presque à 400°C, mais l'on n'a observé ni ternissement du schéma ni perte de poids.

EXEMPLE 13

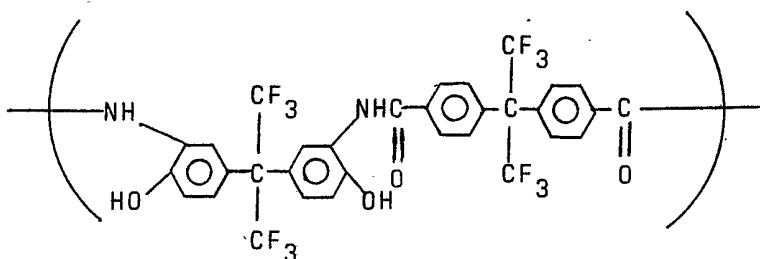
La solution du polymère (dans la cyclohexanone)
 15 préparée à l'Exemple 12 a été modifiée par addition de 1,5 parties en poids de 4'-méthylthio-1,1-diméthyl-1-morpholinoacétophénone à 100 parties en poids de la solution. En utilisant la solution modifiée, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de
 20 l'Exemple 12. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

25

EXEMPLE 14

Par la même méthode qu'à l'Exemple 10, on a fait réagir 4,34 g d'un polyamide ayant des unités récurrentes de la formule suivante, avec 5,10 g de chlorure de l'acide méthacrylique en présence de 4,94 g de triéthylamine.

30




35

Après la réaction, le liquide réactionnel a été versé dans 3 litres de n-hexane pour précipiter le produit réactionnel. Après séchage, le produit pesait 5,0 g. L'analyse du produit a donné les résultats suivants.

RMN¹⁴ (solvant : D6-diméthylsulfoxyde, standard interne : TMS)

$\delta = 1,96$ ppm (s, -CH₃)

$\delta = 5,50 - 6,30$ ppm (s, -C=CH₂)

$\delta = 7,20 - 8,50$ ppm (m, )

$\delta = 9,83$ ppm (s, -OH)

$\delta = 10,46$ ppm (s, -NH)

Spectre d'absorption infrarouge

2950 cm⁻¹, 2900 cm⁻¹ (✓ CH₃)

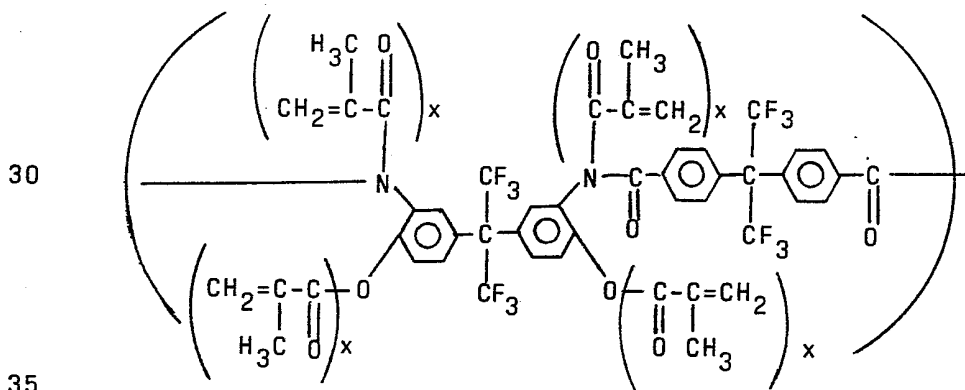
1680 cm⁻¹ (✓ C=O)

1640 cm⁻¹ (✓ C=C)

1180 cm⁻¹ (✓ C-F)

1540 cm⁻¹ (✓ aromatique C=C)

En conséquence, on a pu confirmer que le produit était un polymère ayant des unités récurrentes de la formule suivante. Dans la formule, x est la conversion du chlorure de l'acide méthacrylique qui était de 52% dans cet exemple. La viscosité intrinsèque η_{inh} du polymère obtenu était de 0,54 dl/g dans le diméthyl-acétamide à 30°C.



Pour les essais, on a dissous 15 parties en poids du polyamide obtenu dans 85 parties en poids de cyclohexanone et, en utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 12. Dans ce cas également un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère et le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C par le même traitement thermique qu'à l'Exemple 12.

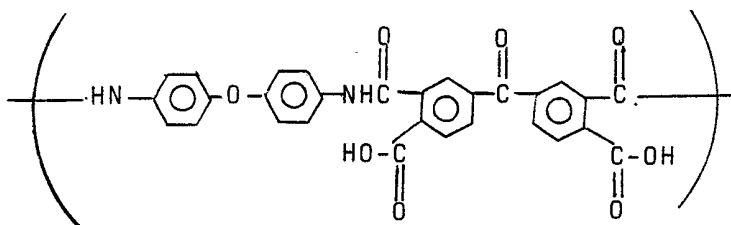
10

EXEMPLE 15

Par le même procédé qu'à l'Exemple 10, on a fait réagir 5,2 g d'un acide polyamique (précurseur de polyimide) ayant des unités récurrentes de la formule suivante avec 2,09 g de chlorure de l'acide méthacrylique en présence de 2,0 g de triéthylamine.

15

20



25

En tant que précipité dans le méthanol, le produit réactionnel atteignait 6,0 g à l'état sec. L'analyse du produit a donné les résultats suivants.


RMN¹⁴ (solvant : D6-pyridine, standard interne : TMS)

$\delta = 1,97$ ppm (s, $-\text{CH}_3$)

$\delta = 5,67$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)

$\delta = 6,45$ ppm (s, $-\text{C}=\text{CH}_2$)

30

$\delta = 7,3 - 8,7$ ppm (s, )

$\delta = 11,35$ ppm (s, $-\text{CO}-\text{OH}$)

Spectre d'absorption infrarouge

2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (✓) CH_3)

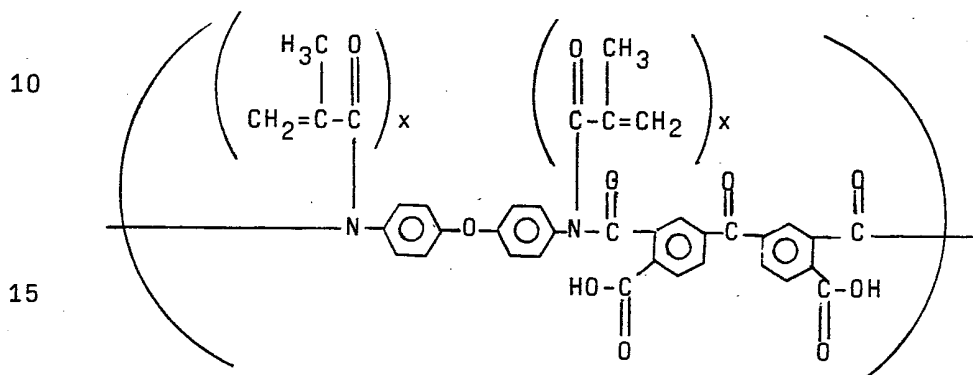
1690 cm^{-1} (✓) $\text{C}=\text{O}$)

35

1640 cm^{-1} (✓) $\text{C}=\text{C}$)

1060 cm^{-1} (✓) aromatique $\text{C}=\text{C}$)

En conséquence, on a pu confirmer que le produit était un polymère ayant des unités récurrentes de la formule suivante. Dans la formule, x est la conversion du chlorure de l'acide méthacrylique, qui était de 80% dans cet exemple. La viscosité intrinsèque η_{inh} du polymère obtenu était de 1,30 dl/g dans le diméthyl-acétamide à 30°C.



20 Pour les essais, on a dissous 15 parties en poids du polymère obtenu dans 85 parties en poids de cyclohexanone et en utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 12. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère, et le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C par traitement thermique à 300°C pendant 5 minutes.

EXEMPLE 16

30 Une solution a été préparée en dissolvant 15 parties en poids du polyamide préparé à l'Exemple 15 dans 85 parties en poids de cyclohexanone et en ajoutant 1,5 parties en poids de 4'-méthylthio-1,1-diméthyl-1-morpholinoacétophénone. En utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 15. Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en

relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

EXEMPLE 17

Dans un ballon à trois goulots de 500 ml pourvu
 5 d'un entonnoir de goutte à goutte, d'un thermomètre et
 d'un agitateur, on a dissous 10,36 g de 2,2-bis[4-(4-aminophénoxy)phényl] hexafluoropropane dans 100 ml de diméthylacétamide. Alors, on a graduellement introduit
 10 goutte à goutte un liquide mélangé de 4,18 g de chlorure de l'acide méthacrylique et de 100 ml de diméthylacétamide, dans le ballon, tandis que le liquide dans le ballon était refroidi avec de la glace pour maintenir la température en dessous de 5°C et on a soumis à agitation en continuant encore l'agitation. Ensuite, le liquide réactionnel
 15 a été versé dans 1 litre d'une eau où les ions étaient échangés pour obtenir un précipité blanc. L'analyse du précipité récupéré et séché a donné les résultats suivants.

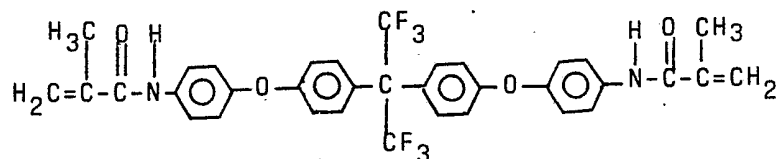
Spectre d'absorption infrarouge

20 3400 cm^{-1} (✓ NH)
 2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (✓ CH_3)
 1650 cm^{-1} (✓ C=O)
 1640 cm^{-1} (✓ C=C)

Analyse élémentaire

25 Calcul (% en poids) : C 64,22, H 4,31, N 4,28
 Expérience (% en poids): C 64,20, H 4,28, N 4,30
 En conséquence, on a pu confirmer que le produit réactionnel était un composé représenté par la formule suivante. Le rendement était de 97,7%.

30



35 Dans un ballon à trois goulots, on a dissous 6,55 g du composé obtenu dans 40 ml de diméthylacétamide, et la solution a été congelée en utilisant un bain de glace sèche et de méthanol. On a alors ajouté 3,07 g de dichlorure de

l'acide benzophénone-4,4-dicarboxylique. Ensuite, le bain a été changé pour un bain de glace, et une légère agitation a continué pendant 8 heures. Ensuite, le liquide réactionnel a été versé dans 3 litres de méthanol pour précipiter le produit réactionnel qui a été récupéré et séché. Le produit séché atteignait 8,8 g. Par analyse, on a pu confirmer que le produit était un polyamide ayant des unités récurrentes de la seconde formule à l'Exemple 10. La viscosité intrinsèque μ_{inh} du polyamide était de 0,96 dl/g dans le diméthylacétamide à 30°C.

EXEMPLE 18

Dans un ballon à trois goulots, on a dissous 6,55 g du composé préparé par le procédé initial de l'Exemple 17 dans 40 ml de diméthylacétamide. La température de la solution a été maintenue en dessous de 10°C et on a graduellement placé dans le ballon 3,22 g d'anhydride de l'acide 3,3',4,4'-benzophénonetétracarboxylique, divisé en plusieurs portions. Ensuite, on a continué l'agitation pendant 4 heures. Après cela, le liquide réactionnel a été versé dans 3 litres de méthanol pour précipiter le produit réactionnel, qui a été récupéré et séché. Le produit séché atteignait 9,6 g. l'analyse du produit a donné les résultats suivants.

Spectre d'absorption infrarouge

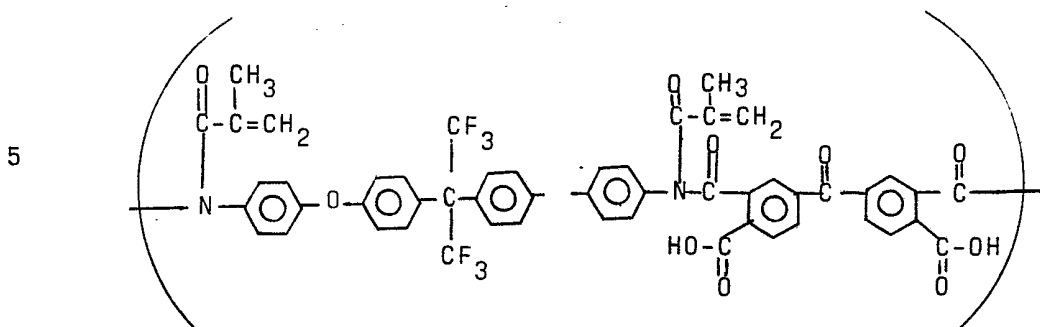
2950 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} (\checkmark CH_3)
 1690 cm^{-1} (\checkmark C=O)
 1640 cm^{-1} (\checkmark C=C)
 1180 cm^{-1} (\checkmark C-F)
 1060 cm^{-1} (aromatique C=C)

Analyse élémentaire

Calcul (% en poids) : C 63,93, H 3,51, N 2,87

Expérience (% en poids): C 63,81, H 3,43, N 2,91

En conséquence, on a pu confirmer que le produit réactionnel était un polymère ayant des unités récurrentes de la formule suivante. La viscosité intrinsèque μ_{inh} du polymère était de 1,01 dl/g dans le diméthylacétamide à 30°C.



10 Pour les essais, on a dissous 15 parties en poids de ce polymère dans 85 parties en poids de cyclohexanone et en utilisant cette solution, on a répété le procédé de revêtement, exposition et développement de l'Exemple 12.

15 Par suite, un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère, et par traitement thermique à 300°C pendant 5 minutes, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

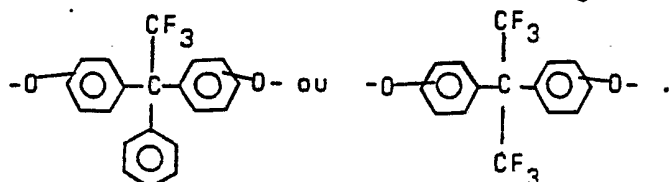
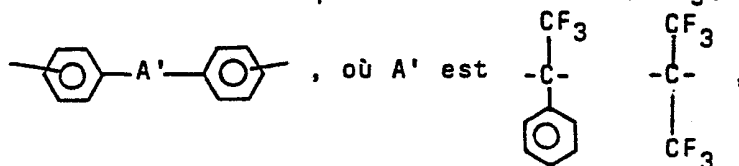
EXEMPLE 19

20 La solution testée à l'Exemple 18 a été modifiée par addition de 1,5 parties en poids de 4'-méthylthio-1,1-diméthyl-1-morpholinoacétophénone à 100 parties en poids de la solution. En utilisant la solution modifiée, on a répété le procédé de formation d'un schéma de l'Exemple 12.

25 Dans ce cas également, un schéma en relief a été formé dans le film de revêtement du polymère et par le traitement thermique ci-dessus mentionné, le schéma en relief est devenu résistant à la chaleur jusqu'à environ 400°C.

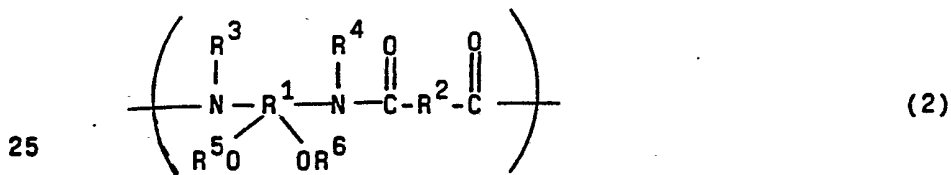
5.- Résine de polyamide selon la revendication 1, caractérisée en ce que R^3 et R^4 dans la formule générale (1) sont tous deux des atomes d'hydrogène et R^1 est un groupe aromatique ayant au moins un groupe perfluoroalkyle.

5 6.- Résine de polyamide selon la revendication 5, caractérisée en ce que R^1 dans la formule générale (1) est



15 7.- Résine de polyamide selon la revendication 5, caractérisée en ce que R^2 dans la formule générale (1) est $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}-$, $-(\text{Ph})-\text{CH}=\text{CH}-$ et $-(\text{Ph})-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph})-$.

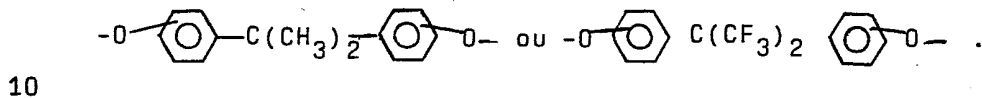
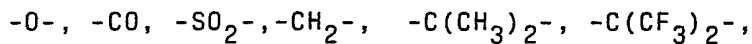
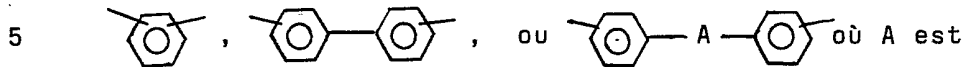
20 8.- Résine de polyamide aromatique thermorésistante et photosensible, caractérisée en ce qu'elle comprend des unités récurrentes représentées par la formule générale (2) :



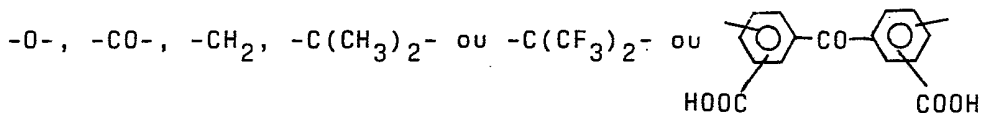
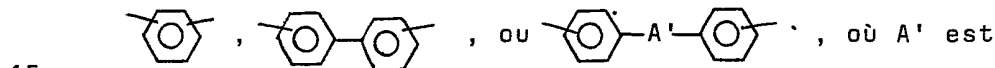
30 dans laquelle R^1 est un groupe aromatique, chacun de R^3 , R^4 , R^5 et R^6 est un atome d'hydrogène ou un groupe aliphatique ou aromatique et a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, R^2 est un groupe aliphatique ou aromatique et, quand la totalité de R^3 , R^4 , R^5 et R^6 dans chaque unité récurrente sont des atomes d'hydrogène, a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être

35 dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, et chacun de $-\text{OR}^5$ et $-\text{OR}^6$ est à la position ortho ou para par rapport au groupe amido.

9.- Résine de polyamide selon la revendication 8, caractérisée en ce que R¹ dans la formule générale (2) est



10.- Résine de polyamide selon la revendication 8, caractérisée en ce que R² dans la formule générale (2) est

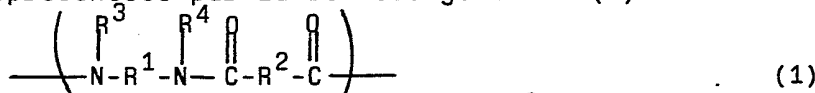


20 11.- Résine de polyamide selon la revendication 10, caractérisée en ce que chacun de R³, R⁴, R⁵ et R⁶ dans la formule générale (2) est
$$\begin{array}{c} \text{-C-C=CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 ;

25 12.- Résine de polyamide selon la revendication 8, caractérisée en ce que la totalité de R³, R⁴, R⁵ et R⁶ dans la formule générale (2) est formée d'atomes d'hydrogène, et R² est -CH=CH-, -CH=CH-(Ph)-CH=CH-, -(Ph)-CH=CH- et -(Ph)-CO-CH=CH-(Ph)-.

13. - Matière photosensible caractérisée en ce qu'elle comprend une résine de polyamide aromatique selon l'une quelconque des revendications 1 ou 8.

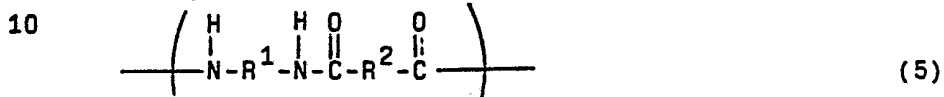
30 14.- Procédé de préparation d'une résine de polyamide aromatique ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (1)



35 où R¹ est un groupe aromatique, R² est un groupe aromatique ou aliphatique, et chacun de R³ et R⁴ est un groupe aromatique ou aliphatique qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé

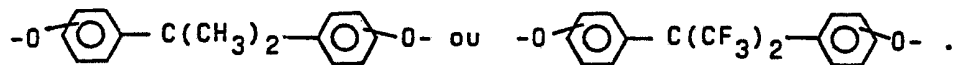
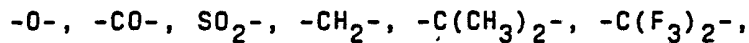
ou polymérisé par un rayon énergétique,

caractérisé en ce qu'il consiste à faire réagir
un polymère ayant des unités récurrentes représentées par
la formule générale (5) avec au moins un composé qui a
5 au moins une double liaison carbone à carbone et peut
être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique,
ledit au moins un composé étant choisi dans le groupe
consistant en acides carboxyliques, dérivés d'acide
carboxylique et époxydes :

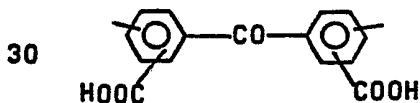
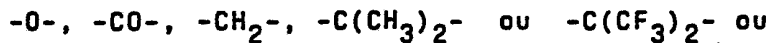


où R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus par rapport à
la formule générale (1).

15.- Procédé selon la revendication 14, caractérisé
15 en que R^1 dans les formules générales (1) et (5) est



16.- Procédé selon la revendication 15, caractérisé
25 en ce que R^2 dans les formules générales (1) et (5) est

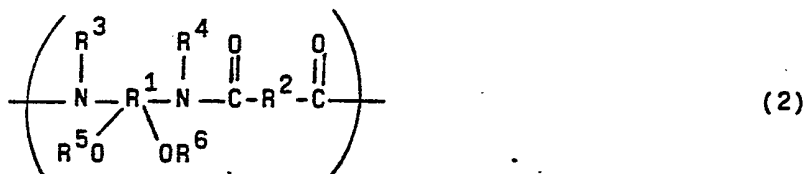


17.- Procédé selon la revendication 14, caractérisé
en ce que ledit au moins un composé est choisi dans le
groupe consistant en acide acrylique, chlorure, phényl
35 -ester, alkyl esters, hydroxyalkyl esters et méthoxyalkyl
esters de l'acide acrylique, acide méthacrylique,
chlorure, phényl ester, alkyl esters, hydroxyalkyl esters

et méthoxyalkyl esters de l'acide méthacrylique, acide cinnamique, chlorure de l'acide cinnamique, méthyl ester de l'acide cinnamique, acrylate de glycidyle, méthacrylate de glycidyle, cinnamate de glycidyle, hydroxyvinyl éther, chloroéthylvinyl éther et anhydride maléique.

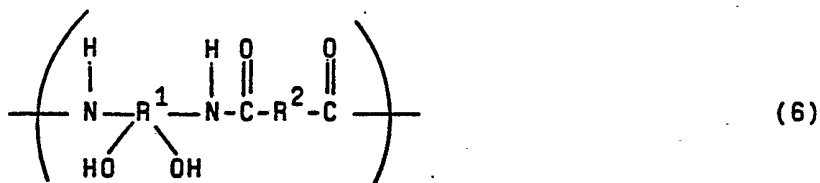
18.- Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'on fait réagir le polymère avec ledit au moins un composé dans un solvant organique à une température comprise entre -20°C et le point d'ébullition dudit solvant.

19.- Procédé de préparation d'une résine de polyamide aromatique ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (2)



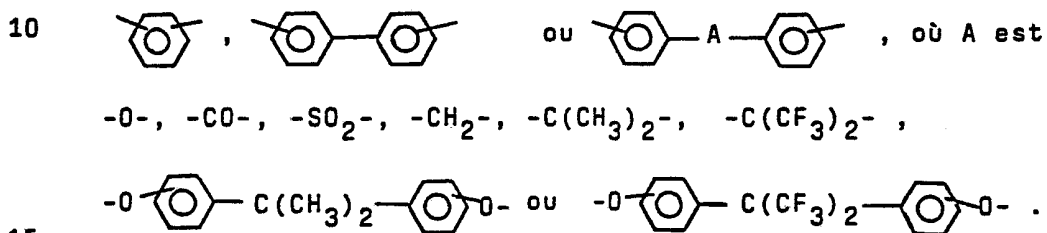
où R^1 est un groupe aromatique, R^2 est un groupe aromatique ou aliphatique, chacun de R^3 , R^4 , R^5 et R^6 est un groupe aliphatique ou aromatique qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, et chacun de $-\text{OR}^5$ et $-\text{OR}^6$ est à la position ortho ou para par rapport au groupe amido,

caractérisé en ce qu'il comprend la réaction d'un polymère ayant des unités récurrentes représentées par la formule générale (6) avec au moins un composé qui a au moins une double liaison carbone à carbone et peut être dimérisé ou polymérisé par un rayon énergétique, ledit au moins composé étant choisi dans le groupe consistant en acides carboxyliques, dérivés d'acide carboxylique et époxydes :

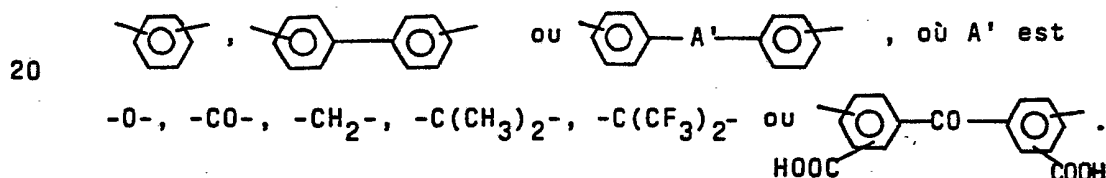


où R^1 et R^2 sont tels que définis ci-dessus par rapport
 5 à la formule générale (2) et chaque groupe -OH est à
 la position ortho ou péri par rapport au groupe amido.

20.- Procédé selon la revendication 19, caractérisé
 en ce que R^1 dans les formules générales (2) et (6) est



21.- Procédé selon la revendication 20, caractérisé
 en ce que R^2 dans les formules générales (2) et (6) est



22.- Procédé selon la revendication 19, caractérisé
 en ce que ledit au moins un composé est choisi dans le
 25 groupe consistant en acide acrylique, chlorure, phényl
 ester, alkyl esters, hydroxyalkyl esters et méthoxyalkyl
 esters de l'acide acrylique, acide méthacrylique,
 chlorure, phényl ester, alkyl esters, hydroxyalkyl esters
 et méthoxyalkyl esters de l'acide méthacrylique,
 30 acide cinnamique, chlorure de l'acide cinnamique, méthyl
 ester de l'acide cinnamique, acrylate de glycidyle,
 méthacrylate de glycidyle, cinnamate de glycidyle,
 hydroxyvinyl éther, chloroéthylvinyl éther et anhydride
 maléique.

23.- Procédé selon la revendication 19,
caractérisé en ce que le polymère réagit avec ledit au
moins un composé dans un solvant organique à une
température comprise entre -20° et le point d'ébullition
dudit solvant.

5