



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 07 640 T2 2006.08.17**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 270 644 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 07 640.4**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 014 055.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 73/10 (2006.01)**

C08G 73/14 (2006.01)

G03F 7/038 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2001196548 28.06.2001 JP

2001231122 31.07.2001 JP

(73) Patentinhaber:

**Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio/Tokyo,
JP**

(74) Vertreter:

**Albrecht, T., Dipl.-Chem.Univ. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 80539 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, GB, NL

(72) Erfinder:

**Ichinose, Eiju, Chiba-city, Chiba, JP; Yamashina,
Yohzoh, Ichihara-city, Chiba, JP; Ishikawa,
Hidenobu, Ichihara-city, Chiba, JP**

(54) Bezeichnung: **Durch aktive Strahlung härtbare Polyimidharz-Zusammensetzung**

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 eingelegt, 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 vorliegende Erfindung betrifft eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse, die eine ausgezeichnete thermische Beständigkeit, Löslichkeit in Lösungsmitteln und Feuchtigkeitsbeständigkeit unter hoher Temperatur aufweist und mit einer verdünnten wässrigen Alkalilösung entwickelt werden kann. Insbesondere betrifft sie eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse, die sehr geeignet ist für die Verwendung als mustergebende Materialien einschließlich zahlreicher Negativ-Resists wie Lötresists, Galvanisierresists oder eines Resists für eine isolierende Schicht einer gedruckten Leiterplatte in einem Aufbauprozess oder einer Halbleitervorrichtung.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Da mit aktiver Energiestrahlung härtbare Harze, die mit Ultraviolettstrahlen oder Elektronenstrahlen gehärtet werden, eine hohe Härtungsgeschwindigkeit zeigen und in Hinblick auf den Umweltschutz bevorzugt sind, ist derzeit ein Ersatz der konventionellen wärmehärtbaren Harze oder thermoplastischen Harze im Gange. Unter diesen Umständen wird eine Verbesserung der thermischen Beständigkeit und der elektrischen Eigenschaften der mit aktiver Energiestrahlung härtbaren Harze auf zahlreichen Gebieten gefordert. Derzeit schließen mit aktiver Energiestrahlung härtbare Harze eine Vielzahl von Harzen ein, wie Esteracrylharze, Epoxyacrylharze, Urethanacrylharze und dergleichen, aber insbesondere in Bezug auf die Verbesserung der thermischen Beständigkeit gibt es Grenzen.

[0003] Als mit aktiver Energiestrahlung härtbares Harz mit einer verbesserten thermischen Beständigkeit offenbart das offengelegte japanische Patent Nr. 344889/2000 ein Verfahren zur Herstellung eines mit aktiver Energiestrahlung härtbaren Polyimidharzes, das die Umsetzung einer trifunktionellen oder multifunktionellen aromatischen Carbonsäure und/oder ihres Anhydrids, einer Polyisocyanatverbindung und einer Verbindung mit einer polymerisierbaren Doppelbindung und einer Hydroxylgruppe und/oder einer Epoxygruppe umfasst. In der Veröffentlichung wird beschrieben, dass ein Polyimidharz, das hervorragend in seiner thermischen Beständigkeit, seiner Löslichkeit in Lösungsmitteln, seiner Härbarkeit mit aktiver Energiestrahlung und seinen Entwicklungseigenschaften ist, erhalten wird, dass eine Biuret-Verbindung oder Nurat-Verbindung als in dem Verfahren zu verwendende Polyisocyanatverbindung eingesetzt werden kann und dass ein aliphatisches oder alicyclisches Polyisocyanat bevorzugt ist, da ein in seiner Löslichkeit und Härbarkeit hervorragendes Imidharz erhalten wird. Des Weiteren offenbaren die Beispiele der Veröffentlichung ein Verfahren zur Herstellung eines Polyimidharzes, bei dem ein alicyclisches Diisocyanat als Polyisocyanatverbindung verwendet wird.

[0004] Obwohl das in den Beispielen des oben genannten offen gelegten japanischen Patents Nr. 344889/2000 erhaltene Polyimidharz eine bessere thermische Beständigkeit im Vergleich zu Esteracrylharzen, Epoxyacrylharzen, Urethanacrylharzen und dergleichen aufweist, besteht weiterhin das Problem, dass die Beständigkeit noch nicht ausreichend ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0005] Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer mit aktiver Energiestrahlung härtbaren Polyimidharzmasse mit ausreichender thermischer Beständigkeit, welche mit einer verdünnten wässrigen Alkalilösung Leiterbilder geben kann, und die mit einem üblichen organischen Lösungsmittel, z.B. einem polaren Lösungsmittel, das weder ein Stickstoffatom noch ein Schwefelatom aufweist als Lösungsmittel, verwendet werden kann.

[0006] Weitere Aufgaben und Effekte der Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung ersichtlich.

[0007] In Anbetracht der oben genannten Probleme haben die benannten Erfinder als Ergebnis umfangreicher Untersuchungen gefunden, dass eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse, umfassend ein polymerisierbares Polyimidharz (I) mit einem Isocyanuratring mit alicyclischer Struktur, einem Imidring und einer (Meth)acryloyl-Gruppe und zur Mustergebung bzw. Strukturierung mit wässriger alkalischer Lösung fähig, worin der Isocyanuratring mit alicyclischer Struktur von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung abgeleitet ist, worin der Isocyanuratring mit alicyclischer Struktur 2 bis 3 Moläquivalente alicyclischer Struktur pro 1 Mol des Isocyanuratrings aufweist, und worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) eine Konzentration an Isocyanuratringen mit alicyclischer Struktur von 0,4 bis 1,2 mmol/g, eine Konzentration von (Meth)acryloyl-Gruppen von 0,3 bis 4 mmol/g, eine Säurezahl von 20 bis 250, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20000 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 30000 aufweist, ein Harz ist, das besonders

gute thermische Beständigkeit und hervorragende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeigt und mit verdünnter wässriger Alkalilösung Leiterbilder liefert, sowie selbst bei einer hohen Temperatur von 120°C oder darüber hervorragende Feuchtigkeitsbeständigkeit zeigt und dass eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse, die für die Verwendung als Resist oder dergleichen geeignet ist, in einfacher Weise durch Einarbeitung des Harzes erhalten werden kann. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurde die vorliegende Erfindung gemacht.

[0008] Insbesondere stellt die Erfindung eine mit aktiven Energiestrahlen härtbare Polyimidharzmasse bereit, umfassend ein polymerisierbares Polyimidharz (I) mit einem Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur, einem Imidring und einer (Meth)acryloyl-Gruppe und zur Mustergebung bzw. Strukturierung mit verdünnter wässriger alkalischer Lösung fähig, worin der Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung abgeleitet ist, worin der Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur 2 bis 3 Moläquivalente alicyclischer Struktur pro 1 Mol des Isocyanuratriums aufweist, und worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) eine Konzentration an Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur von 0,4 bis 1,2 mmol/g, eine Konzentration von (Meth)acryloyl-Gruppen von 0,3 bis 4 mmol/g, eine Säurezahl von 20 bis 250, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20000 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 30000 aufweist.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0009] Die vorliegende Erfindung wird im Detail nachstehend beschrieben.

[0010] Das in der Erfindung zu verwendende polymerisierbare Polyimidharz (I) kann jedes polymerisierbare Polyimidharz mit einem eine alicyclische Struktur enthaltenden Isocyanuratrium, einem Imidring und einer (Meth)acryloyl-Gruppe, das mit einer verdünnten wässrigen Alkalilösung zur Musterezeugung verwendet werden kann, sein, worin der Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung abgeleitet ist, worin der Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur 2 bis 3 Moläquivalente alicyclischer Struktur pro 1 Mol des Isocyanuratriums aufweist, und worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) eine Konzentration an Isocyanuratrium mit alicyclischer Struktur von 0,4 bis 1,2 mmol/g (bezogen auf den Harzfeststoff), eine Konzentration von (Meth)acryloyl-Gruppen von 0,3 bis 4 mmol/g (bezogen auf den Harzfeststoff), eine Säurezahl von 20 bis 250 (bezogen auf den Harzfeststoff), ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20000 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 30000 aufweist.

[0011] Von diesen polymerisierbaren Polyimidharzen ist in Hinblick auf eine zufriedenstellende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die thermische Beständigkeit und die Leichtigkeit der Mustergebung mit einer verdünnten wässrigen Alkalilösung, wenn es als Resist verwendet wird, ein Polyimidharz mit einer Isocyanuratrium-Konzentration von 0,6 bis 1,1 mmol/g, einer (Meth)acryloyl-Gruppen-Konzentration von 0,7 bis 3 mmol/g, einer Säurezahl von 50 bis 180 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1500 bis 6000 und einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 3000 bis 15000 besonders bevorzugt.

[0012] Der Isocyanuratrium in dem oben genannten Polyimidharz (I) ist ein Isocyanuratrium, der sich von einer isocyanuratrium-haltigen Polyisocyanatverbindung, abgeleitet von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung, ableitet. In diesem Fall weist das polymerisierbare Polyimidharz, das in der Erfindung verwendet wird, üblicherweise zwei oder drei Moläquivalente der von der alicyclischen Diisocyanatverbindung abgeleiteten alicyclischen Struktur pro 1 mol des Isocyanuratriums auf. Unter den Harzen ist das Harz mit 2,5 bis 3 Moläquivalenten der alicyclischen Struktur mehr bevorzugt und das Harz mit höheren Moläquivalenten ist wünschenswerter.

[0013] Im Übrigen wird in der Erfindung die Isocyanuratrium-Konzentration, die (Meth)acryloyl-Gruppen-Konzentration, die Säurezahl, das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht des polymerisierbaren Polyimidharzes (I) mit einer aliphatischen Struktur gemäß den folgenden Verfahren bestimmt.

(1) Isocyanuratrium-Konzentration:

[0014] Auf der Grundlage von ¹³C-NMR-Analyse [Lösungsmittel: deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-d₆)] wird die Isocyanuratrium-Konzentration (mmol) pro Gramm polymerisierbares Polyimidharz (I) aus der Stärke des Signals des Spektrums des Kohlenstoffatoms bei 149 ppm, das dem Isocyanuratrium zugeordnet werden kann, unter Verwendung einer Eichkurve bestimmt. Die Imidring-Konzentration kann auch auf Grundlage der ¹³C-NMR-Analyse bestimmt werden, und zwar aus der Stärke des Signals des Spektrums des Kohlenstoffatoms bei 169 ppm, das dem Imidring zugeordnet werden kann.

(2) (Meth)acrylat-Gruppen-Konzentration:

[0015] Unter Verwendung der Beziehung, dass 160 g Brom sich an 1 mol an ungesättigte Bindung addieren, wird die Konzentration (mmol) an (Meth)acryloyl-Gruppen pro Gramm polymerisierbares Polyimidharz (I) auf der Grundlage der Messung des Bromwerts des Polyimids (I) berechnet. Der Bromwert wird gemäß der in JIS K-2605 beschriebenen Methode gemessen bzw. bestimmt und wird allgemein ausgedrückt in Gramm Brom, die sich an 100 g Probe an ungesättigte Bindungen addieren, so dass die Konzentration (mmol/g) der (Meth)acrylat-Gruppen durch die Teilung des resultierenden Bromwerts durch 16 bestimmt wird.

(3) Säurezahl:

[0016] Sie wird gemäß JIS K-5601-2-1 bestimmt. Im Übrigen wird als Lösungsmittel zur Verdünnung der Probe ein Mischlösungsmittel aus Aceton/Wasser (Volumenverhältnis 9/1) mit einer Säurezahl von 0 verwendet, so dass die Säurezahl eines Säureanhydrids auch gemessen bzw. bestimmt werden kann.

(4) Zahlenmittleres Molekulargewicht und gewichtsmittleres Molekulargewicht:

[0017] Das zahlenmittlere Molekulargewicht und das gewichtsmittlere Molekulargewicht, ausgedrückt in Bezug auf Polystyrol, werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt.

[0018] Das Verfahren zur Herstellung des oben erwähnten, in der Erfindung verwendeten polymerisierbaren Polyimidharzes (I) ist nicht besonders beschränkt, aber ein Beispiel dafür schließt ein Verfahren der Umsetzung einer Polyisocyanatverbindung (A), die eine Isocyanurating-haltige Polyisocyanatverbindung (A1), abgeleitet von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung, und/oder einem Urethanpräpolymeren (A2) mit einer endständigen Isocyanatgruppe und erhältlich aus der Polyisocyanatverbindung (A1) und einer Polyolverbindung (a2) mit einem Anhydrid (B), einer Polycarbonsäure mit drei oder mehr Carboxylgruppen in einem organischen Lösungsmittel und sukzessive mit einer Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder einer Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe ein.

[0019] Die in dem Verfahren verwendete Polyisocyanatverbindung (A) kann jede Verbindung sein, die eine Isocyanurating-haltige Polyisocyanatverbindung (A1), abgeleitet von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung, und/oder einem Urethanpräpolymeren (A2) mit einer endständigen Isocyanatgruppe, erhältlich aus der Polyisocyanatverbindung (A1) und einer Polyolverbindung (a2), sein. Des Weiteren kann die Verbindung (A) eine Polyisocyanatverbindung (A3), die von der Polyisocyanatverbindung (A1) verschieden ist, und/oder das Urethanpräpolymeren (A2) enthalten.

[0020] Beispiele für die oben genannte Polyisocyanatverbindung (A1) schließen Isocyanuratgemische eines Isocyanurat umfassenden Trimeren einer alicyclischen Diisocyanatverbindung, ein Isocyanurat umfassendes Pentamer, ein Isocyanurat umfassendes Heptamer, erhältlich durch Isocyanurierung einer Diisocyanatverbindung, die ein alicyclisches Diisocyanat enthält, in Gegenwart oder Abwesenheit eines Isocyanurierungskatalysators ein. Unter diesen Polyisocyanatverbindungen (A1) ist die Verbindung, welche das Isocyanurat umfassende Trimer einer alicyclischen Diisocyanatverbindung, d.h. eine Triisocyanatverbindung, die Isocyanuratinge in einer Menge von 30 Gew.-% oder mehr enthält, bevorzugt, da ein polymerisierbares Polyimidharz erhalten wird, das in seiner thermischen Beständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit hervorragend ist. Des Weiteren ist die Verbindung, die die Triisocyanatverbindung in einer Menge von 50 Gew.-% oder mehr, z.B. 50 bis 95 Gew.-%, enthält, besonders bevorzugt, da ein polymerisierbares Polyimidharz erhalten wird, das leicht herzustellen und hervorragend in Bezug auf seine thermische Beständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit bei hoher Temperatur und hohem Druck ist.

[0021] Als die oben genannte Diisocyanatverbindung, welche die alicyclische Diisocyanatverbindung enthält, können eine Verbindung, die eine andere Diisocyanatverbindung als die alicyclische Diisocyanatverbindung enthält, zum Beispiel eine acyclische aliphatische Diisocyanatverbindung in einer Menge von 50 Gew.-% oder weniger oder eine Verbindung, die ein aromatisches Diisocyanat enthält in einer Menge von 30 Gew.-% oder weniger, genannt werden. Von diesen ist, da ein polymerisierbares Polyimidharz, das hervorragend in seiner thermischen Beständigkeit und Löslichkeit in Lösungsmitteln ist, erhalten wird, die Verbindung mit einem hohen Gehalt an alicyclischer Diisocyanatverbindung bevorzugt und üblicherweise wird eine Verbindung mit einem Gehalt an alicyclischer Diisocyanatverbindung von 100 Gew.-% verwendet. Beispiele für die alicyclische Diisocyanatverbindung schließen Isophorondiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), 1,3-bis(Isocyanatomethyl)cyclohexan und Norbornendiisocyanat ein. Außerdem schließen Beispiele für das acyclische aliphatische Diisocyanat Hexamethylen-diisocyanat, Lysindiisocyanat und Trimethylhexandiisocyanat ein. Diese

Verbindung können einzeln oder als Gemisch von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0022] Des Weiteren enthält die oben genannte Polyisocyanatverbindung (A1) vorzugsweise eine Isocyanatgruppe in einer Menge von 5 bis 30 Gew.-%, da ein polymerisierbares Polyimidharz, das zufrieden stellend in Bezug auf seine thermische Beständigkeit und seine Löslichkeit in Lösungsmitteln ist, erhalten wird. Insbesondere enthält die Verbindung vorzugsweise eine Isocyanatgruppe in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%.

[0023] Als das Urethanpräpolymer (A2) kann ein Urethanpräpolymer mit einer endständigen Isocyanatgruppe, erhältlich durch Umsetzung der oben genannten Polyisocyanatverbindung (A1) mit einer Polyolverbindung (a2), in einem solchen Molverhältnis, dass die Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung (A1) im Überschuss über die Hydroxylgruppen in der Polyolverbindung (a2) vorliegen, erwähnt werden.

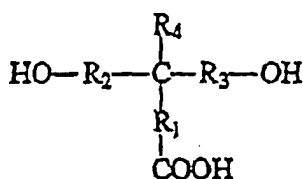
[0024] Die oben genannte Polyolverbindung (a2) kann jede Polyolverbindung mit zwei oder mehreren Hydroxylgruppen in einem Molekül sein und ist nicht besonders beschränkt. Von diesen Verbindungen ist eine Verbindung mit zwei bis sechs Hydroxylgruppen bevorzugt und insbesondere bevorzugt ist eine Diolverbindung. Die Polyolverbindung (a2) wird in das Harz durch eine Urethanbindung mit der Polyisocyanatverbindung (A1) eingeführt. Ein solches Einführen der Polyolverbindung (a2) in ein Imidgerüst resultiert in der Verbesserung der Löslichkeit in Lösungsmitteln des Imidharzes und auch in einem zufrieden stellenden Leistungsprofil bezüglich z.B. Entwicklungsgeschwindigkeit und Entwicklungsstabilität bei der Entwicklung.

[0025] Im Allgemeinen wird die Einführung der Urethanbindung als Grund für die Verschlechterung der thermischen Beständigkeit angesehen, jedoch wird bei der Urethanmodifizierung mit der oben genannten Polyolverbindung (a2) die Verschlechterung der thermischen Beständigkeit eines Imidharzes verhindert, da die Verbindung direkt an eine Polyisocyanatverbindung vom Isocyanurattyp gebunden ist und das Harz eine Imidbindung aufweist, so dass eine ausreichende thermische Beständigkeit beibehalten werden kann.

[0026] Beispiele für eine solche Polyolverbindung (a2) schließen Alkylpolyole, Polyesterpolyole, Polyetherpolyole, Polycarbonatpolyole, Urethanpolyole, Siliziumpolyole, Acrylpolyole und Epoxypolyole ein.

[0027] Von diesen ist es bevorzugt, eine Polyolverbindung, die eine Polyolverbindung (a21) mit einer Carboxylgruppe, z.B. eine Polyolverbindung (a21) mit einer Carboxylgruppe allein oder ein Gemisch der Polyolverbindung (a21) und einer anderen Polyolverbindung als die Verbindung, als die Polyolverbindung (a2) zu verwenden in Hinblick auf die Verbesserung der Entwicklungseigenschaft und der Verbesserung der Kompatibilität mit anderen Formulierungskomponenten wie zahlreichen Härtungsmitteln.

[0028] Als die oben genannte Polyolverbindung (a21) mit einer Carboxylgruppe ist weiterhin eine Verbindung der folgenden Formel (1) bevorzugt:



(1)

worin R_1 für eine direkte Bindung oder eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht, R_2 und R_3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine Kohlenwasserstoffkette mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen stehen und R_4 für ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

[0029] Beispiele für die Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (1) schließen Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbutansäure, Dimethylolpentansäure, Dimethylolhexansäure und Weinsäure ein.

[0030] Des Weiteren können als Polyolverbindung (a2) ebenfalls verwendet werden: eine Verbindung mit zwei oder mehreren Hydroxylgruppen, z.B. eine Esterverbindung, erhältlich durch Umsetzen der Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (1) mit ϵ -Caprolacton, eine Esterverbindung, erhältlich durch Umsetzen der Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (1) mit einer Polyolverbindung (a22), die von der oben genannten Polyolverbindung (a21) verschieden ist, oder einer Dicarbonsäureverbindung (a23), eine Esterverbindung, erhältlich durch eine Esteraustauschreaktion mit der Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (1) und einer Alkylesterverbindung (a24), oder eine Esterverbindung, erhältlich durch Esteraustauschreaktion mit der Verbindung der oben genannten allgemeinen Formel (1) der oben genannten Polyol-

verbindung (a22) und einer Alkylesterverbindung (a24).

[0031] Beispiele für die Polyolverbindung (a22) schließen ein:

Dirole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Neopentylglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, Dichlorneopentylglykol, Dibromneopentylglykol, Neopentylglykolhydroxypivalat, Cyclohexandimethylol, 1,4-Cyclohexandiol, Spiroglykol, Tricyclodecandimethylol, hydriertes Bisphenol A, Ethylenoxid-Bisphenol-A-Addukte, Propylenoxid-Bisphenol-A-Addukte, Dimethylolpropionsäure und Dimethylolbutansäure; und trifunktionelle oder höher funktionelle Polyolverbindungen, wie Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Ditrithylolethan, Ditrithyloolpropan, Glycerol, Diglycerol, 3-Methylpentan-1,3,5-triol, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Tripentaerythrit, 2,2,6,6-Tetramethylolcyclohexanol-1, tris(2-Hydroxyethyl)isocyanurat, Mannit, Sorbit, Inositol und Glukose.

[0032] Zusätzlich können als die oben genannte Dicarbonsäureverbindung (a23) zahlreiche Dicarbonsäuren oder Anhydride davon verwendet werden und Beispiele hierfür schließen Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hettinsäure, Chrolendicksäure, Dimersäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Alkenylbernsteinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, Terephthalsäure, 2-Natriumsulfoterephthalsäure, 2-Kaliumsulfoterephthalsäure, Isophthalsäure, 5-Natriumsulfoisophthalsäure, 5-Kaliumsulfoisophthalsäure, Orthophthalsäure, 4-Sulfophthalsäure, 1,10-Decamethylencarbonsäure, Muconsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure, Trimellitsäure, Hexahydrophthalsäure, Tetrabromphthalsäure, Methylcyclohexentricarbonsäure, Pyromellitsäure und Anhydride davon, ein.

[0033] Des Weiteren schließen Beispiel für die oben genannte Alkylesterverbindung (a24) Alkylesterverbindungen der oben genannten Dicarbonsäureverbindung (a23) mit Methanol, Ethanol, Butanol oder dergleichen ein.

[0034] In dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes ist es bevorzugt als Polyisocyanatverbindung (A) die oben genannte Polyisocyanatverbindung (A1) und/oder das Urethanpolymer (A2) einzeln zu verwenden, aber eine oder mehrere einer Polyisocyanatverbindung (A3), die von diesen Verbindungen verschieden ist, kann bzw. können in Kombination mit den Verbindungen, falls erforderlich, verwendet werden.

[0035] Als Polyisocyanatverbindung (A3) ist eine Diisocyanatverbindung besonders bevorzugt und Beispiele hierfür schließen aromatische Diisocyanate, wie p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Xylendiisocyanat, m-Xylendiisocyanat, 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat, 3,3'-Diethyldiphenyl-4,4'-diisocyanat und Naphthalendiisocyanat; aliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 4,4'-Methylenbis(cyclohexylisocyanat), 1,3-bis(Isocyanatomethyl)cyclohexan, Norbornendiisocyanat und Lysindiisocyanat, ein. Davon sind aliphatische Diisocyanate besonders bevorzugt.

[0036] In dem Fall, dass die oben genannte Polyisocyanatverbindung (A3) in Kombination als Dipolyisocyanatverbindung (A) verwendet wird, wird die Polyisocyanatverbindung (A3) in dem Bereich verwendet, dass das Verhältnis $(n_{12})/(n_3)$ der Molmenge (n_{12}) der Isocyanatgruppe in der Polyisocyanatverbindung (A1) und/oder des Urethanpräpolymeren (A2) zu der Molmenge (n_3) der Isocyanatgruppe in der oben genannten Polyisocyanatverbindung (A3) 1.0 oder mehr, vorzugsweise 1.5 bis 10.5 beträgt.

[0037] Das Anhydrid (B) der in dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes zu verwendenden Polycarbonsäure kann jedes beliebige Anhydrid einer Polycarbonsäure mit drei oder mehreren Carboxylgruppen sein und ist nicht besonders beschränkt. Insbesondere ist ein Tricarbonsäureanhydrid oder ein Tetracarbonsäureanhydrid bevorzugt.

[0038] Beispiele für das Tricarbonsäureanhydrid schließen Trimellitsäureanhydrid und Naphthalin-1,2,4-tricarbonsäureanhydrid ein.

[0039] Beispiele für das Tetracarbonsäureanhydrid schließen Anhydride von Tetracarbonsäuren mit jeweils einer aromatischen organischen Gruppe in dem Molekül ein, wie Pyromellitsäuredianhydrid, Benzophenon-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid, Diphenylether-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid, Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäuredianhydrid, Biphenyl-3,4,3',4'-tetracarbonsäuredianhydrid, Biphenyl-2,3,2',3'-te-

tracarbonsäuredianhydrid, Naphthalin-2,3,6,7-tetracarbonsäuredianhydrid, Naphthalin-1,2,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, Naphthalin-1,8,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, Decahydronaphthalin-1,8,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, 4,8-Dimethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydronaphthalin-1,2,5,6-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,6-Dichlornaphthalin-1,8,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,7-Dichlornaphthalin-1,8,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, 2,3,6,7-Tetrachlornaphthalin-1,8,4,5-tetracarbonsäuredianhydrid, Phenanthren-1,2,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, bis(2,3-Dicarboxyphenyl)methandianhydrid, bis(3,4-Dicarboxyphenyl)methandianhydrid, 1,1-bis(2,3-Dicarboxyphenyl)ethandianhydrid, 1,1-bis(3,4-Dicarboxyphenyl)ethandianhydrid, 2,2-bis(2,3-Dicarboxyphenyl)propandianhydrid, 2,3-bis(3,4-Dicarboxyphenyl)propandianhydrid, bis(3,4-Dicarboxyphenyl)sulfondianhydrid und bis(3,4-Dicarboxyphenyl)etherdianhydrid. Des Weiteren sind als Tetracarbonsäureanhydride Monoanhydride, die von diesen Dianhydriden verschieden sind, bekannt und können einzeln oder in Kombination mit dem Dianhydrid verwendet werden. Beispiele für die Monoanhydride schließen Verbindungen ein, die durch Ringöffnung einer Anhydridgruppe des Dianhydrids erhältlich sind.

[0040] Ein oder mehrere der oben genannten Polycarbonsäureanhydride (B) können verwendet werden. Falls erforderlich, können eine aromatische Dicarbonsäureverbindung und/oder ein Anhydrid davon des Weiteren in Kombination mit dem Anhydrid verwendet werden.

[0041] Beispiele für die Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe, die in dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes verwendet werden können, schließen ein: zahlreiche (Meth)acrylatverbindungen mit einer Hydroxylgruppe, wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Cyclohexandimethanol-mono(meth)acrylat, Polyethylenglykol-mono(meth)acrylat, Polypropylenglykol-mono(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Trimethylololthandianhydrid, Pentaerythrit-tri(meth)acrylat, Dipentaerythrit-tri(meth)acrylat, Dipentaerythrittetra(meth)acrylat, Dipentaerythrit-penta(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat(meth)acrylsäure-Addukt und 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl-(meth)acrylat, und Ringöffnungs-Reaktionsprodukte der oben genannten Acrylatverbindungen, die eine Hydroxylgruppe aufweisen, mit ϵ -Caprolacton.

[0042] Des Weiteren können als Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe ein Epoxy(meth)acrylat, worin ein (Meth)acrylatester und eine Hydroxylgruppe durch Umsetzung einer der zahlreichen Epoxyverbindungen mit (Meth)acrylsäure gebildet werden, verwendet werden. Davon sind Verbindungen mit zwei bis fünf (Meth)acrylat-Gruppen und einer Hydroxylgruppe bevorzugt.

[0043] Beispiele für die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe schließen Glycidyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylatglycidylether, Hydroxypropyl(meth)acrylatglycidylether, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylatglycidylether, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylatglycidylether, 5-Hydroxy-3-methylpentyl(meth)acrylatglycidylether, 3,4-Epoxy-cyclohexyl(meth)acrylat, Lacton-modifiziertes 3,4-Epoxy-cyclohexyl(meth)acrylat und Vinylcyclohexenoxid ein.

[0044] Des Weiteren kann als Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe ein Epoxyacrylat verwendet werden, in dem eine Epoxygruppe verbleibt, das durch Umsetzen der Epoxyverbindung (c21) mit zwei oder mehreren Epoxygruppen mit (Meth)acrylsäure, während die Epoxyäquivalentmenge in Bezug auf die Acryloyläquivalentmenge im Überschuss vorliegt, erhältlich ist.

[0045] Beispiele für eine solche Epoxyverbindung (c21) schließen Epoxyharze vom Bisphenol-A-Typ, Epoxyharze vom Bisphenol-S-Typ, Epoxyharze vom Bisphenol-F-Typ, Epoxyharze vom Phenol-Novolak-Typ, Epoxyharze vom Cresol-Novolak-Typ, epoxidierte Produkte zahlreicher Dicyclopentadien-modifizierter Phenolharze, erhältlich durch Umsetzung von Dicyclopentadien mit zahlreichen Phenolen, epoxidierte Produkte von 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenol, aromatische Epoxyharze wie Epoxyharze mit Naphthalin-Grundgerüst und Epoxyharze mit Fluoren-Grundgerüst, aliphatische Epoxyharze wie Neopentylglykoldiglycidylether und 1,6-Hexandiolglycidylether, alicyclische Epoxyharze wie 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxy-cyclohexancarboxylat und Bis(3,4-epoxy-cyclohexyl)adipat, und Epoxyharze mit einem Heteroring wie Triglycidylisocyanurat ein.

[0046] Die oben genannte Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe werden jeweils einzeln oder als Gemisch von zweien oder mehreren davon verwendet.

[0047] Ein bevorzugtes Beispiel für das Verfahren zur Herstellung des oben genannten polymerisierbaren Polyimidharzes schließt ein Verfahren ein, in dem die oben genannte Polyisocyanatverbindung (A) mit dem oben

genannten Anhydrid (B) der Polycarbonsäure bei einer Temperatur von 50 bis 250°C ein bis 30 Stunden lang umgesetzt wird, um ein Imidharz (X) mit einer Carboxylgruppe und/oder einer Säureanhydridgruppe herzustellen und, nachdem die Temperatur auf 50 bis 150°C eingestellt wird, mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe versetzt wird und das Ganze ein bis 30 Stunden umgesetzt wird, um ein mit aktiver Energiestrahlung härtbares Imidharz mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe im Molekül herzustellen.

[0048] Bei dem oben genannten Verfahren ist aufgrund der einfachen Kontrolle der Reaktion ein Verfahren bevorzugt, bei dem die Polyisocyanatverbindung (A) mit einem Säureanhydrid mit einer Carboxylgruppe als Carbonsäureanhydrid (B) und anschließend mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe umgesetzt wird, oder ein Verfahren, bei dem die Polyisocyanatverbindung (A) mit einem Säureanhydrid ohne Carboxylgruppe als Carbonsäureanhydrid (B) und anschließend mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe umgesetzt wird.

[0049] Des Weiteren ist in dem oben genannten Verfahren zum Erhalt eines polymerisierbaren Polyimidharzes mit einer ausreichenden Löslichkeit in einem Lösungsmittel, thermischer Beständigkeit und Alkali-Entwicklungseigenschaft das Verhältnis $(n_b)/(n_a)$ der Gesamtmolmenge (n_b) von Carbonsäureanhydridgruppen und Carboxylgruppen in dem Anhydrid (B) der Polycarbonsäure zu der Molmenge (n_a) von Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung (A) vorzugsweise 0,3 bis 2,0, besonders bevorzugt 0,6 bis 1,8. In dem Fall jedoch, in dem die Polyisocyanatverbindung (A2) als Polyisocyanatverbindung (A) verwendet wird und die Polyisocyanatverbindung (A2) ein Urethanpräpolymer mit einer endständigen Isocyanatgruppe ist, das durch Umsetzung der Polyisocyanatverbindung (A1) mit einer Polyolverbindung, die das Polyol (a_{21}) mit einer Carboxylgruppe enthält, erhältlich ist, das Verhältnis $(n_{ba2})/(n_a)$ der Gesamtmolmenge (n_{ba2}) von Carbonsäureanhydridgruppen und Carbonsäuregruppen in dem Anhydrid (B) der Polycarbonsäure und der Carboxylgruppen in der Polyisocyanatverbindung (A2) zu der Molmenge (n_a) der Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung (A) zum Erhalt einer ausreichenden Löslichkeit in einem Lösungsmittel, thermischer Beständigkeit und Alkali-Entwicklungseigenschaft vorzugsweise 0,3 bis 3,0.

[0050] Bei dem oben genannten Verfahren kann die Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe oder die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe im Verlauf oder nach Ablauf der Reaktion der oben genannten Polyisocyanatverbindung (A) mit dem oben genannten Polycarbonsäureanhydrid (B) zugesetzt werden.

[0051] Für den Fall jedoch, dass die Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe oder die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe nach Ablauf der Reaktion zugesetzt wird, werden die Polyisocyanatverbindung (A) und das oben genannte Polycarbonsäureanhydrid (B) vorzugsweise so eingesetzt, dass das oben genannte Molverhältnis $(n_b)/(n_a)$ oder $(n_{ba2})/(n_a)$ nicht im Bereich von 0,9 bis 1,1 liegt, um die Gefahr der Gelbildung zu vermeiden.

[0052] Im Übrigen seien, in dem Fall, dass die Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe oder die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe im Verlauf der Reaktion zugesetzt wird, z.B. die folgenden Fälle erwähnt:

(1) Der Fall, bei dem die Verbindung (C1) im Verlauf der Reaktion in das System eingebracht wird und in dem die Isocyanatgruppe und/oder die Säureanhydridgruppe verbleiben und die Hydroxylgruppe in der Verbindung (C1) mit der Isocyanatgruppe und/oder der Säureanhydridgruppe unter Bildung einer Urethanbindung und/oder einer Esterbindung miteinander umgesetzt werden, wodurch ein Polyimidharz, in das eine reaktive Doppelbindung eingeführt wird, erhalten wird;

(2) Der Fall, in dem die Verbindung (C2) in das System während des Verlaufs der Reaktion eingebracht wird und in dem die Carboxylgruppe verbleibt und die Epoxygruppe in der Verbindung (C2) mit der Carboxylgruppe unter Bildung einer Epoxyesterbindung umgesetzt wird, wodurch ein Polyimidharz, in das eine reaktive Doppelbindung eingeführt wird, erhalten wird. Davon ist der Fall (1) bevorzugt.

[0053] In dem oben genannten Fall (1) wird die Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe vorzugsweise so zugesetzt, dass das Verhältnis $(n_{c1})/(n_{ab})$ der Molmenge (n_{c1}) der Hydroxylgruppen in der Verbindung (C1) zu der Gesamtmolmenge (n_{ab}) der Säureanhydridgruppen und der Isocyanatgruppen, welche in dem Reaktionssystem verbleiben, im Bereich von 0,5 oder mehr, vorzugsweise 0,9 bis 2,0 liegt. Außerdem wird in dem oben genannten Fall (2) die Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe vorzugsweise so zugesetzt, dass das Verhältnis $(n_{COOH})/(n_{c2})$ der Molmenge (n_{COOH}) der in dem Reaktionssystem verbleibenden Carboxylgruppen zu der Molmenge (n_{c2}) der Epoxygruppen der Verbindun-

ung (C2) im Bereich von 1 oder mehr, vorzugsweise 1,5 bis 20 liegt.

[0054] Die erfindungsgemäße, mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse kann jede sein, die das oben genannte polymerisierbare Polyimidharz (I) enthält, und Beispiele dafür schließen diejenigen ein, die das oben genannte polymerisierbare Polyimidharz (I) und ein organisches Lösungsmittel (II) enthalten. Außerdem kann die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse als eine Resist-Masse verwendet werden, wenn sie eine Epoxyverbindung (III) und einen Photoinitiator (IV) zusammen mit dem oben genannten polymerisierbaren Polyimidharz (I) und einem organischen Lösungsmittel (II) enthält. Dazu kann dann ein weiterer Reaktivverdünner (V) zugesetzt werden.

[0055] Jedes beliebige der zahlreichen polaren organischen Lösungsmittel kann als das oben genannte organische Lösungsmittel (II) und als das organische Lösungsmittel verwendet werden, welches bei dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes verwendet wird. Unter den Lösungsmitteln sind polare Lösungsmittel bevorzugt, die in der Lage sind, das polymerisierbare Polyimidharz (I), das erfindungsgemäß verwendet wird, aufzulösen und die weder ein Stickstoffatom noch ein Schwefelatom enthalten, beispielsweise Etherlösungsmittel, Esterlösungsmittel und Ketonlösungsmittel, wobei Etherlösungsmittel besonders bevorzugt sind. Im Übrigen sind das organische Lösungsmittel (II) und das in dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des Polymerisierbaren Polyimidharzes verwendete Lösungsmittel vorzugsweise gleich oder Lösungsmittel, die jeweils dasselbe Lösungsmittel als Hauptkomponente enthalten.

[0056] Als die oben genannten Etherlösungsmittel können zahlreiche Arten an Lösungsmitteln verwendet werden und Beispiele hierfür schließen Ethylenglykoldialkylether wie Ethylenglykoldimethylether; Polyethylenglykoldialkylether wie Diethylenglykoldimethylether; Ethylenglykolmonoalkyletheracetate wie Ethylenglykolmonomethyletheracetat; Polyethylenglykolmonoalkyletheracetate wie Diethylenglykolmonomethyletheracetat; Polypropylenglykoldialkylether wie Propylenglykoldimethylether; Propylenglykolmonoalkyletheracetate wie Propylenglykolmonomethyletheracetat; und Polypropylenglykolmonoalkyletheracetate wie Dipropylenglykolmonomethyletheracetat. Unter diesen sind Polyethylenglykolmonoalkyletheracetate und Polypropylenglykolmonoalkyletheracetate bevorzugt.

[0057] Weiterhin schließen Beispiele für Esterlösungsmittel Ethylacetat und Butylacetat und Beispiele für Ketonlösungsmittel Aceton, Methylethylketon und Cyclohexanon ein.

[0058] Da eine Zusammensetzung mit hervorragender Beschichtungseigenschaft erhalten wird, ist die Menge des oben genannten organischen Lösungsmittels (II) dergestalt, dass der Gehalt in der erfindungsgemäßen mit aktiver Energiestrahlung härtbaren Polyimidharzmasse im Bereich von vorzugsweise 10 bis 80 Gew.-%, insbesondere 20 bis 70 Gew.-% liegt. Außerdem ist die Menge des organischen Lösungsmittels, das in dem oben genannten Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes verwendet wird, dergestalt, dass der Gehalt in dem System nach Ablauf der Reaktion im Bereich von vorzugsweise 10 bis 70 Gew.-%, insbesondere 20 bis 60 Gew.-% liegt.

[0059] In dem Verfahren zur Herstellung des oben genannten polymerisierbaren Polyimidharzes können zu dem Zeitpunkt, zu dem das Polyimidharz (X) durch Umsetzung der Polyisocyanatverbindung (A) mit dem Polycarbonsäureanhydrid (B) erhalten wird, das Molekulargewicht und die Säurezahl des resultierenden Imidharzes (X) durch Änderung des Gewichtsverhältnisses der Polyisocyanatverbindung (A) zu dem Polycarbonsäureanhydrid (B) eingestellt werden. Außerdem können zum Zeitpunkt der Reaktion der Polyisocyanatverbindung (A) mit dem Anhydrid (B) der Polycarbonsäure ein Imidationskatalysator oder dergleichen und weiterhin ein Antioxidanz oder ein Polymerisationsinhibitor verwendet werden.

[0060] Des Weiteren kann das Molekulargewicht durch Umsetzung der endständigen Carboxylgruppe oder Säureanhydridgruppe, welche an dem Ende des oben genannten Polyimidharz (X) verbleibt, mit einem Epoxyharz mit zwei oder mehreren Epoxygruppen im Molekül gesteuert werden. Die oben genannte Epoxyverbindung (c21) kann als ein solches Epoxyharz verwendet werden.

[0061] Die Umsetzung des oben genannten Polyimidharzes (X) das eine Carboxylgruppe und/oder einer Säureanhydridgruppe enthält, mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe schließt ein (1) eine ringöffnende Veresterungsreaktion (Halbveresterungsreaktion) der Hydroxylgruppe in der Verbindung (C1) mit einer Säureanhydridgruppe, welche in dem Polyimidharz (X) verbleibt, (2) eine Veresterungsreaktion der Hydroxylgruppe in der Verbindung (C1) mit einer Carboxylgruppe, welche in dem Polyimidharz (X) verbleibt, und (3) eine Reaktion der Isocyanatgruppe in dem Polyimidharz (X) mit der Hydroxylgruppe in der Verbindung (C1). Durch diese Reaktionen wird die (Meth)acryloyl-Gruppe in das Polyimidharz

(X) eingeführt, um ein polymerisierbares Polyimidharz zu erhalten.

[0062] Außerdem schließt die Reaktion des oben genannten Polyimidharzes (X) mit einer Carboxylgruppe und/oder einer Säureanhydridgruppe mit der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe ein (1) eine ringöffnende Veresterungsreaktion der Epoxygruppe in der Verbindung (C2) mit der Säureanhydridgruppe, welche in dem Polyimidharz (X) verbleibt, und (2) eine Veresterungsreaktion der Epoxygruppe in der Verbindung (C2) mit der Carboxylgruppe, welche in dem Polyimidharz (X) verbleibt. Durch diese Reaktionen wird die (Meth)acryloyl-Gruppe in das Polyimidharz (X) eingeführt, um ein polymerisierbares Polyimidharz zu erhalten.

[0063] Außerdem wird in dem polymerisierbaren Polyimidharz, das durch Umsetzung des oben genannten Polyimidharzes (X) mit einer Carboxylgruppe und/oder einer Säureanhydridgruppe mit der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe eine Hydroxylgruppe durch die Ringöffnung der Epoxygruppe erzeugt. Indem die Hydroxylgruppen einer Halbveresterung durch weitere Umsetzung mit einem Anhydrid einer mehrbasigen Säure unterworfen wird, ist es möglich, die Entwicklungseigenschaft in dem Fall zu steuern, in dem das Polyimid als Resist-Harzmasse verwendet wird.

[0064] Beispiele für solche Anhydride von mehrbasigen Säuren schließen Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Dodecenybernsteinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, 3-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, 3-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methyltetrahydrophthalsäureanhydrid, 4-Methylhexahydrophthalsäureanhydrid und die oben genannten Polycarbonsäureanhydride (B) ein.

[0065] In dem Verfahren zur Herstellung des polymerisierbaren Polyimidharzes liegen die Säureanhydridgruppe und/oder die Carboxylgruppe in dem Polycarbonsäureanhydrid (B) in dem Imidharz-Molekül endständig vor. In dem Fall, in dem die Säureanhydridgruppe im Molekül endständig vorliegt, kann die Carboxylgruppe durch Öffnung des Rings unter Verwendung von Wasser oder dergleichen gebildet werden.

[0066] Um ein gehärtetes Produkt zu erhalten, das in Bezug auf seine thermische Beständigkeit, seine mechanischen Eigenschaften, seine Lebensdauer und dergleichen hervorragend ist, kann die Resist-Masse, die von der erfindungsgemäßen, durch aktive Energiestrahlung härtbaren Polyimidharzmasse Gebrauch macht, eine Epoxyverbindung (III) wie oben erwähnt enthalten. In diesem Fall wird die Epoxyverbindung (III) nach dem Härten durch Bestrahlung mit aktiven Energiestrahlen weiter durch Erhitzen gehärtet. Als Epoxyverbindung (III) kann die oben genannte Epoxyverbindung (c21) verwendet werden.

[0067] Da eine Resist-Masse, die hervorragend in Bezug auf ihre thermische Beständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit ist, erhalten wird, liegt die Menge der Epoxyverbindung (III), die verwendet wird, vorzugsweise im Bereich von 10 bis 300 Gewichtsteile, insbesondere im Bereich von 15 bis 200 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des polymerisierbaren Polyimidharzes (I).

[0068] Die oben genannte Resist-Masse, welche die Epoxyverbindung (III) enthält, kann ein Härtungsmittel oder einen Härtungsbeschleuniger enthalten. Beispiele hierfür schließen Melamin, Dicyandiamid, Guanaminharz und Derivate davon, Amine, Phenole, organische Phosphine, Phosphoniumsalze, quaternäre Ammoniumsalze, Anhydride mehrbasiger Säuren, photokationische Katalysatoren, Cyanatverbindungen, Isocyanatverbindungen und blockierte Isocyanatverbindungen ein.

[0069] Des Weiteren kann ein Photoinitiator (IV) zum Härten der Resist-Masse durch Bestrahlung mit Licht verwendet werden. Beispiele für den Photoinitiator (IV) schließen Acetophenone, Benzophenone, Michlers Keton, Benzil, Benzilderivate, Benzoinderivate, Benzoinmethylether, α -Acyloximester, Thioxanthone, Anthrachinone und zahlreiche Derivate davon ein.

[0070] Spezielle Beispiele für den Photoinitiator (IV) schließen 4-Dimethylaminobenzoesäure, 4-Dimethylaminobenzoesäureester, Alkoxyacetophenon, Benzoldimethylketal, Benzophenon, Alkylbenzoylbenzoat, Bis(4-dialkylaminophenyl)keton, Benzil, Benzoin; Benzoinbenzoat, Benzoinalkylether, 2-Hydroxy-2-methylpropionphenon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Thioxanthon, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethyl-pentylphosphinoxid, Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid; 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanon-1 und Metallozen-Verbindungen ein.

[0071] Des Weiteren können diese Photoinitiatoren (IV) in Verbindung mit zahlreichen Photosensibilisatoren

verwendet werden. Beispiele hierfür schließen Amine, Harnstoffe, schwefelhaltige Verbindungen, phosphorhaltige Verbindungen, chlorhaltige Verbindungen und Nitrile und andere stickstoffhaltige Verbindungen ein.

[0072] Die zu verwendende Menge an Photoinitiator (IV) liegt im Bereich von 0,5 bis 25 Gewichtsteilen, vorzugsweise 1 bis 15 Gewichtsteilen in Bezug auf 100 Gewichtsteile an Harzfeststoff in der Masse.

[0073] Ein Reaktivverdünner (V) wird zum Zwecke der Einstellung der Härbarkeit durch aktive Energiestrahlung verwendet und Beispiele dafür schließen (Meth)acrylat-Verbindungen, Vinylverbindungen, Acrylamidverbindungen und Maleimidverbindungen ein. In Hinblick auf die Verbesserung der Entwicklungseigenschaft der Resist-Masse ist eine Verbindung mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe bevorzugt.

[0074] Beispiele für die Verbindung mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe schließen zahlreiche (Meth)acrylat-Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe wie 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, Cyclohexandimethanolmono(meth)acrylat, Polyethylenglykolmono(meth)acrylat, Polypropylenglykolmono(meth)acrylat, Trimethylolpropandi(meth)acrylat, Trimethylolethandi(meth)acrylat, Pentaerythritoltri(meth)acrylat, Dipentaerythritoltri(meth)acrylat, Dipentaerythritoltetra(meth)acrylat, Dipentaerythritolpenta(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat(meth)acrylsäure-Addukte und 2-Hydroxy-3-phenoxypropyl(meth)acrylat und ringöffnende Reaktionsprodukte der oben genannten (Meth)acrylat-Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe mit ϵ -Caprolacton ein.

[0075] Des Weiteren kann als Verbindung mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe auch eine Verbindung verwendet werden, die durch Umsetzung einer der zahlreichen Epoxyverbindungen mit (Meth)acrylsäure erhältlich ist. Die Umsetzung der Epoxygruppe mit (Meth)acrylsäure resultiert in der Ringöffnung des Epoxyrings, wodurch ein (Meth)acrylatester und eine Hydroxylgruppe gebildet werden.

[0076] Da eine Resist-Masse, welche hervorragend in ihrer Photohärtbarkeit und dergleichen ist, erhalten wird, liegt die zu verwendende Menge des oben genannten Reaktivverdünners vorzugsweise im Bereich von 10 bis 200 Gewichtsteilen, insbesondere 10 bis 100 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des durch aktive Energiestrahlung härtbaren Imidharzes (I).

[0077] Des Weiteren können zahlreiche anorganische Füllstoffe erforderlichenfalls der oben genannten Resist-Masse zugesetzt werden. Beispiele hierfür schließen Bariumsulfat, Bariumtitanat, pulverförmiges Siliziumdioxid, feines Siliziumdioxid-Granulat, Kieselgel, Talk, Lehm, Magnesiumcarbonat, Kalziumcarbonat, Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Glimmer ein.

[0078] Des Weiteren können erforderlichenfalls zahlreiche anorganische Pigmente, organische Pigmente und dergleichen der oben genannten Resist-Masse zugesetzt werden. Beispiele für anorganische Pigmente schließen Chromatsalze wie Chromgelb, Zinkchromat, Molybdorange; Ferrocyanide wie Preußischblau, Titanoxid, Zinkweiß, rotes Eisenoxid, Eisenoxid; Metalloxide wie carbonisiertes Chromgrün, Cadmiumgelb, Cadmiumrot; Metallsulfide wie Quecksilbersulfid, Selenide; Sulfatsalze wie Bleisulfat; Silicatesalze wie Ultramarin; Carbonatsalze, Kobaltviolett; Phosphatsalze wie Manganviolett; Metallpulver wie Aluminiumpulver, Zinkpulver, Messingpulver, Magnesiumpulver, Eisenpulver, Kupferpulver, Nickelpulver; und Ruß ein.

[0079] Beispiele für die organischen Pigmente schließen Azopigmente; Kupferphthalocyaninpigmente wie Phthalocyaninblau und Phthalocyaningrün und Chinacridonpigmente ein.

[0080] Rostschutzmittel, Streckmittel und dergleichen können der oben genannten Resist-Masse erforderlichenfalls zugesetzt werden. Diese können einzeln oder als Gemisch von zweien oder mehreren davon verwendet werden, es ist jedoch erforderlich, sie in einem solchen Anteil einzusetzen, dass die für das Härten erforderliche Transparenz erhalten bleibt, falls Ultraviolettstrahlung als Quelle für die aktive Energiestrahlung verwendet wird.

[0081] Im Übrigen kann die oben genannte Resist-Zusammensetzung zahlreiche (Meth)acrylat-Verbindungen und Vinylverbindungen enthalten, um die Photohärtungseigenschaften und physikalischen Eigenschaften zu verbessern.

[0082] Die oben genannte Resist-Masse wird auf eine Substratplatte aufgebracht und durch Entfernung des Lösungsmittels getrocknet, anschließend mit einer Energiestrahlung wie einer Ultraviolettstrahlung durch eine Maske mit dem gewünschten Negativmuster bestrahlt und mit einer verdünnten wässrigen Alkalilösung entwi-

ckelt, wodurch ein Muster hergestellt werden kann.

[0083] Als die oben genannte wässrige verdünnte Alkalilösung können bekannte und herkömmliche wässrige Alkalilösungen verwendet werden und Beispiele hierfür schließen wässrige Lösungen von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und dergleichen ein und wässrige Lösungen von Tetramethylammoniumhydroxid, Tetraethylammoniumhydroxid, Tetramethylphosphoniumhydroxid und dergleichen. Die Konzentration einer solchen wässrigen Alkalilösung kann von 0,2 bis 5 Gew.-% reichen. Die Entwicklung kann durchgeführt werden, indem die zu beschichtende Probe in den Entwickler eingetaucht und darin geschüttelt wird oder indem die Entwicklungsflüssigkeit auf die Probe aufgesprüht wird. Des Weiteren beträgt die Temperatur bei der Entwicklung 10 bis 50°C.

[0084] Die aktive Energiestrahlung, welche zur Härtung der oben genannten Resist-Masse verwendet wird, schließt ionisierende Strahlung oder Strahlung wie Elektronenstrahlen, α -Strahlung, γ -Strahlung, Röntgenstrahlung, Neutronenstrahlung oder Ultraviolettstrahlung ein.

BEISPIELE

[0085] Die vorliegende Erfindung wird detaillierter unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele beschrieben, jedoch sollte die Erfindung als nicht darauf beschränkt ausgelegt werden. Sämtliche „Teil(e)“- und „%“-Angaben, die nachstehend verwendet werden, beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

BEISPIEL 1

[0086] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Kühler, wurden 4332,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 2772 g Polyisocyanatverbindung mit einem Isocyanatring, abgeleitet von Isophorondiisocyanat (im Weiteren als IPDI-N bezeichnet, Isocyanatgruppen-Gehalt: 18,2%; Gehalt der den Isocyanatring enthaltenden Triisocyanatverbindung: 95%) und 1536,0 g (8 mol) Trimellitsäureanhydrid vorgelegt und das Ganze unter Rühren auf 160°C erhitzt. Bei 60°C trat heftige Schaumbildung auf und der Kolbeninhalt wurde allmählich transparent. Das Ganze wurde vier Stunden lang bei 160°C umgesetzt und zu dem Zeitpunkt auf 80°C abgekühlt, zu dem der Isocyanatgruppen-Gehalt in dem System 2,0% erreichte. Anschließend wurden 935,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat und 3,51 g Methylhydrochinon zugesetzt und anschließend 935,0 g (2 mol) Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120), danach wurde weiter bei 80°C reagieren gelassen, wobei auf Wärmeentwicklung geachtet wurde. Nach vierstündiger Reaktion bei 80°C wurde das Verschwinden der Isocyanatgruppen-Bande bei 2270 cm^{-1} im Infrarotspektrum (im Weiteren als IR abgekürzt) bestätigt, und es wurde eine blassgelbe transparente Lösung des polymerisierbaren Polyimidharzes erhalten.

[0087] Nach Aufbringen der Polyimidharzlösung auf ein KBr-Plättchen und Aufnehmen eines IR-Spektrums der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionsbanden ermittelt: Absorption des Imidrings bei 1780 cm^{-1} und 735 cm^{-1} ; Absorption der Amidgruppe bei 1660 cm^{-1} , Absorption der Säureanhydridgruppe bei 1850 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} und 720 cm^{-1} ; Absorption der Carboxylgruppe bei 3390 cm^{-1} ; und des Weiteren Absorption der Acryloylgruppe bei 1638 cm^{-1} und 810 cm^{-1} . Im Übrigen wurde die Isocyanatring-Konzentration durch ^{13}C -NMR-Analyse mit 0,87 mmol/g (bezogen auf Harzfeststoff) ermittelt und bestätigt, dass es sich um ein Acrylat mit Imidring und Amidgruppe handelt. Im Übrigen wurde bei der Messung des Molekulargewichts durch GPC das zahlenmittlere Molekulargewicht (im Weiteren als Mn abgekürzt) mit 2000 in Bezug auf Polystyrol und das gewichtsmittlere Molekulargewicht (im Weiteren als Mw abgekürzt) mit 4020 bezogen auf Polystyrol bestimmt. Die Säurezahl betrug 76,7 (bezogen auf Harzfeststoff) und die Acryloylgruppen-Konzentration betrug 1,25 mmol/g (bezogen auf Harzfeststoff). Im Weiteren wird diese Polyimidharzlösung als Harzlösung P1 abgekürzt.

[0088] Unter Verwendung der so erhaltenen Harzlösung P1 wurde eine Resist-Tinte hergestellt, indem sie gemäß der in Tabelle 1(1) gezeigten Zusammensetzung formuliert und das Gemisch in einer Dispergiervorrichtung (T.K. Homo Disper: TOKYUSHU KIKA KOUGYOU CO., LTD.) verknetet wurde. Anschließend wurden unter Verwendung der Resist-Tinte Teststücke mit jeweils einem Resist-Tinten-Film auf einem Zinnplättchen oder einer gedruckten Glas-Epoxy-Leiterplatte, bei der ein geätztes Leitermuster zuvor erzeugt worden war, hergestellt und die folgenden Testbewertungen (1) bis (4) vorgenommen bzw. durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2(1) gezeigt.

<Verfahren für die Bewertungstests>

(1) Wiederauflösungstest

[0089] Mittels einer Vorrichtung zum Aufbringen von 0,076 ml wurde die Resist-Tinte auf ein Zinnplättchen aufgebracht, so dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug. Das resultierende Teststück wurde 30 Minuten lang in einem Trockenschrank stehen gelassen, um ein Teststück herzustellen, das einen aufgetragenen Resist-Tinten-Film aufwies, von dem das Lösungsmittel verdampft wurde. Nach Bestimmung des Gewichts und der aufgetragenen Fläche wurde das Teststück bei 50°C 30 Sekunden lang entweder in einer wässrigen 1%-igen Natriumcarbonatlösung oder einer wässrigen 1%-igen Natriumhydroxidlösung eingetaucht, um den Filmüberzug wieder aufzulösen. Das Teststück wurde getrocknet und gewogen. Aus dem Gewicht vor der Wiederauflösung, dem Gewicht nach der Wiederauflösung, der aufgetragenen Fläche und dem spezifischen Gewicht bzw. der Dichte des Überzugsfilms (wobei die Dichte bzw. das spezifische Gewicht als 1,2 angesehen wurde) wurde die Dicke des innerhalb von 60 Sekunden wiederaufgelösten Überzugsfilms berechnet und anschließend die Filmabnahmegeschwindigkeit bestimmt. Der hohe Wert der Filmabnahmegeschwindigkeit zeigt das hervorragende Abschneiden in Bezug auf die Wiederauflösungseigenschaft.

(2) Bewertung der Härbarkeit mit Ultraviolettstrahlung und der mustergebenden Eigenschaft

[0090] Die Resist-Tinte wurde mittels einer Vorrichtung zum Aufbringen von 0,076 ml auf ein Zinnplättchen aufgebracht, so dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug. Das resultierende Teststück wurde 30 Minuten lang in einem Trockenschrank bei 80°C stehen gelassen, um ein Teststück mit einem aufgetragenen Resist-Tinten-Film zu erhalten, von dem das Lösungsmittel verdampft wurde. Ein „Step Tablet“ Nr. 2 (Graukeil) (hergestellt von Kodak K.K.) wurde auf den Überzugsfilm aufgebracht und der Überzugsfilm jedes Teststücks wurde mit Ultraviolettstrahlung von entweder 500 mJ/cm² oder 1000 mJ/cm² mittels einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Jeder Überzugsfilm wurde in eine wässrige 1%-ige Natriumhydroxidlösung eingetaucht und bei 50°C 60 Sekunden lang geschüttelt, um den Film wieder aufzulösen und die Bewertung wurde ohne Wiederauflösung an den verbleibenden Stufen durchgeführt. Die Bewertung entspricht dabei der Zahl der Stufen des „Step Tablet“. Eine große Anzahl an Stufen zeigt hervorragende Eigenschaften bei der Härbarkeit mit Ultraviolettstrahlung und bei der mustergebenden Eigenschaft.

(3) Messung der Glasübergangstemperatur und des linearen Ausdehnungskoeffizienten

[0091] Die Resist-Tinte wurde mittels einer Vorrichtung zum Aufbringen von 0,076 ml auf ein Zinnplättchen aufgebracht, so dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug. Das resultierende Teststück wurde 30 Minuten lang in einem Trockenschrank bei 80°C stehen gelassen, um ein Teststück mit einem Film aus Resist-Tinte zu erhalten, von dem das Lösungsmittel verdampft wurde. Der Überzugsfilm wurde mit Ultraviolettstrahlung von 500 mJ/cm² mittels einer Hochdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt. Danach wurde jedes Teststück 60 Minuten lang in Trockenschränken mit einer Temperatur von 150°C und 170°C stehen gelassen, um die Filme getrennt zu härten und anschließend wurden die gehärteten Filme abgeschält. Danach wurde von jedem der resultierenden gehärteten Überzugsfilme die Glasübergangstemperatur (T_g) und der lineare Ausdehnungskoeffizient (α₁) unter den Bedingungen einer Probenlänge von 10 mm, einer Temperaturerhöhungsrates von 10°C/Minute, einer Last von 49 mN (5 g) unter Verwendung eines Systems zur thermischen Analyse TMA-SS6000, hergestellt von Seiko Denshi K.K., gemäß der TMA-Methode (thermomechanische Analyse) gemessen. In Bezug auf die Glasübergangstemperatur (T_g) zeigt der hohe Temperaturwert eine hervorragende thermische Beständigkeit an. Außerdem bedeutet der lineare Ausdehnungskoeffizient (α₁) eine Dimensionsstabilität, die niedriger als die Glasübergangstemperatur (T_g) ist, und kleine Werte zeigen hervorragende thermische Dimensionsstabilität an.

(4) Druckkocher-Test (PCT)

[0092] Die Resist-Tinte wurde auf eine gedruckte Glas-Epoxy-Leiterplatte aufgebracht, auf der ein geätztes Leitermuster vorher erzeugt worden war, und zwar mittels einer Vorrichtung zum Aufbringen von 0,076 ml, so dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug. Das resultierende Teststück wurde 30 Minuten lang in einer Trockenkammer bei 80°C stehen gelassen, um ein Teststück herzustellen, das einen Film aus Resist-Tinte aufwies, von dem das Lösungsmittel verdampft wurde. Der Überzugsfilm wurde mit Ultraviolettstrahlung von 500 mJ/cm² mittels einer Quecksilberhochdrucklampe bestrahlt. Danach wurde jedes Teststück 60 Minuten lang in Trockenschränken mit einer Temperatur von 150°C und 170°C stehen gelassen, um getrennt voneinander ein Teststück mit einem Überzugsfilm herzustellen. Danach wurde jedes resultierende Teststück 50 Stunden lang bei 121°C unter einem Sättigungsdampfdruck von 100% relativer Luftfeuchtigkeit auf einer

PCT-Testvorrichtung (PC-304RIII, hergestellt von K.K. Hirayama Seisakusho) behandelt. Danach wurde das Teststück wieder Raumtemperaturbedingungen ausgesetzt und die Veränderung des Aussehens visuell bewertet. Außerdem wurde gemäß dem Zellophanband-Abschältest nach JIS D-0202 der resultierende Überzugsfilm gitterartig mit Intervallen bzw. Abständen von 1 mm eingeritzt, ein Abschältest mit dem Zellophanband bzw. -streifen durchgeführt, die Anzahl der abgeschälten Abschnitte des Überzugsfilms gezählt und die Haftung des Überzugsfilms gemäß dem folgenden Standard bewertet.

(1) Standard für die Bewertung des Aussehens

[0093]

- A: Es wird vor und nach dem PCT-Test keine Änderung oder Abnormalität beobachtet.
- B: Nach dem PCT-Test wird eine Abnormalität des Überzugsfilms wie Blasenbildung, Ausbleichen und Auflösung im Bereich von weniger als 10% der Fläche des Überzugsfilms festgestellt.
- C: Nach dem PCT-Test wird eine Abnormalität des Überzugsfilms wie Blasenbildung, Ausbleichen und Auflösung im Bereich von 10% bis weniger als 50% der Fläche des Überzugsfilms festgestellt.
- D: Nach dem PCT-Test wird eine Abnormalität des Überzugsfilms wie Blasenbildung, Ausbleichen und Auflösung im Bereich von 50% oder mehr der Fläche des Überzugsfilms festgestellt.

(2) Bewertung der Haftung

[0094]

- A: In dem Gitter wird keine Abschälung beobachtet.
- B: Die Zahl der abgeschälten Schnitte in dem Gitter liegt unter 20 bezogen auf 100 Einritzungen bzw. Schnitte in dem Gitter.
- C: Die Zahl der abgeschälten Schnitte in dem Gitter beträgt 20 bis weniger als 70 bezogen auf 100 Schnitte in dem Gitter.
- D: Die Zahl der abgeschälten Schnitte in dem Gitter beträgt 70 oder mehr bezogen auf 100 Schnitte in dem Gitter.

BEISPIEL 2

[0095] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 3979,5 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 2097,0 g IPDI-N (die Molmenge an Isocyanatgruppen beträgt 9 mol), 538,5 g (die Molmenge an Isocyanatgruppen beträgt 3 mol) einer Polyisocyanatverbindung mit einem von Hexamethylendiisocyanat herrührenden Isocyanuratrium (Isocyanatgruppen-Gehalt: 23,4, Gehalt an Triisocyanatverbindung mit Isocyanuratrium: 60%) und 1344,0 g (7 mol) Trimellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze auf 160°C unter Rühren erhitzt. Es kam zunächst zu einer heftigen Schaumbildung bei etwa 60°C und der Kolbeninhalt wurde allmählich transparent. Das Ganze wurde vier Stunden lang bei 160°C umgesetzt und zu dem Zeitpunkt auf 80°C abgekühlt, zu dem der Isocyanatgruppen-Gehalt in dem System 1,1% erreichte. Anschließend wurden 935,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat und 3,56 g Methylhydrochinon zugesetzt und des Weiteren 935,0 g (2 mol) Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120), anschließend wurde bei 80°C umgesetzt. Nach vierstündiger Reaktion bei 80°C wurde mittels IR das Verschwinden der Absorptionsbanden der Isocyanatgruppen bei 2270 cm⁻¹ bestätigt und eine blassgelbe, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0096] Nach Aufbringen der Polyimidharzlösung auf ein KBr-Plättchen und Aufnahme eines IR-Spektrums der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionsbanden gefunden: Absorption des Imidrings bei 1780 cm⁻¹ und 735 cm⁻¹; Absorption der Amidgruppe bei 1660 cm⁻¹, Absorption der Säureanhydridgruppe bei 1850 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹; Absorption der Carboxylgruppe bei 3390 cm⁻¹; und des Weiteren Absorption der Acryloylgruppe bei 1638 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 2000, Mw zu 4600, die Säurezahl zu 76,7 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 1,42 mmol/g ermittelt. Des Weiteren wurde die Isocyanuratrium-Konzentration bestimmt und betrug 0,96 mmol/g. Im Weiteren wird diese Polyimidharzlösung als Harzlösung P2 abgekürzt.

[0097] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P2 anstelle der Harzlösung P1 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (1) bis (4) durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2(1) dargestellt.

BEISPIEL 3

[0098] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 4524,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 2797,0 g IPDI-N (die Molmenge an Isocyanatgruppen beträgt 12 mol) und 1728,0 g (9 mol) Trimellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze auf 160°C unter Rühren erhitzt. Es kam zunächst zu einer heftigen Schaumbildung bei etwa 60°C und der Kolbeninhalt wurde allmählich transparent. Das Ganze wurde sieben Stunden lang bei 160°C umgesetzt und zu dem Zeitpunkt auf 80°C abgekühlt, zu dem der Isocyanatgruppen-Gehalt in dem System 0,1% erreichte. Anschließend wurden 355,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat und 2,18 g Methylhydrochinon zugesetzt und des Weiteren 355,0 g (2,5 mol) Glycidylmethacrylat und 10,0 g Triphenylphosphin, anschließend wurde bei 100°C umgesetzt. Nach fünfstündiger Reaktion bei 100°C wurde das Epoxyäquivalentgewicht von 15000 g/Äq bestätigt und eine blassgelbe, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0099] Nach Aufbringen der Polyimidharzlösung auf ein KBr-Plättchen und Aufnahme eines IR-Spektrums der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionsbanden gefunden: Absorption des Imidrings bei 1780 cm⁻¹ und 735 cm⁻¹; Absorption der Amidgruppe bei 1660 cm⁻¹, Absorption der Säureanhydridgruppe bei 185,0 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹; Absorption der Carboxylgruppe bei 3390 cm⁻¹; und des Weiteren Absorption der Acryloylgruppe bei 1638 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 2900, Mw zu 6500, die Säurezahl zu 74,2 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 0,57 mmol/g ermittelt. Des Weiteren wurde die Isocyanurating-Konzentration bestimmt und betrug 0,96 mmol/g. Im Weiteren wird diese Polyimidharzlösung als Harzlösung P3 abgekürzt.

[0100] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P3 anstelle der Harzlösung P1 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (1) bis (4) durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2(1) dargestellt.

BEISPIEL 4

[0101] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 4151,5 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 2077,0 g IPDI-N (die Molmenge an Isocyanatgruppen beträgt 9 mol), 538,5 g (die Molmenge an Isocyanatgruppen beträgt 3 mol) einer Triisocyanatverbindung mit einem von Hexamethylendiisocyanat herrührenden Isocyanurating (Isocyanatgruppen-Gehalt: 23,4%, Gehalt an Triisocyanatverbindung mit Isocyanurating: 60%) und 1536,0 g (8 mol) Trimellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze auf 160°C unter Rühren erhitzt. Es kam zunächst zu einer heftigen Schaumbildung bei etwa 60°C und der Kolbeninhalt wurde allmählich transparent. Das Ganze wurde vier Stunden lang bei 160°C umgesetzt und zu dem Zeitpunkt auf 80°C abgekühlt, zu dem der Isocyanatgruppen-Gehalt in dem System 1,1% erreichte. Anschließend wurden 935,0 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat und 3,56 g Methylhydrochinon zugesetzt und des Weiteren 935,0 g (2 mol) Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120), anschließend wurde bei 80°C umgesetzt. Nach vierstündiger Reaktion bei 80°C wurde mittels IR das Verschwinden der Absorptionsbande der Isocyanatgruppen bei 2270 cm⁻¹ bestätigt und eine blassgelbe, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0102] Nach Aufbringen der Polyimidharzlösung auf ein KBr-Plättchen und Aufnahme eines IR-Spektrums der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionsbanden gefunden: Absorption des Imidrings bei 1780 cm⁻¹ und 735 cm⁻¹; Absorption der Amidgruppe bei 1660 cm⁻¹, Absorption der Säureanhydridgruppe bei 1850 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 720 cm⁻¹; Absorption der Carboxylgruppe bei 3390 cm⁻¹; und des Weiteren Absorption der Acryloylgruppe bei 1638 cm⁻¹ und 810 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 2110, Mw zu 4400, die Säurezahl zu 77,6 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 1,28 mmol/g ermittelt. Des Weiteren wurde die Isocyanurating-Konzentration bestimmt und betrug 0,93 mmol/g. Im Weiteren wird diese Polyimidharzlösung als Harzlösung P4 abgekürzt.

[0103] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 1 hergestellt mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P4 anstelle der Harzlösung P1 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (1) bis (4) durchgeführt. Die Ergebnisse der Bewertung sind in Tabelle 2(1) dargestellt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0104] In einen Kolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wur-

den 322,2 g Ethylcarbitolacetat eingebracht und 954,0 g eines o-Cresol-Novolak-Epoxyharzes EPICLON N-680 [hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Incorporated, Epoxyäquivalentgewicht: 212 g/Äq] darin aufgelöst. Anschließend wurden 1,3 g Hydrochinon zugesetzt und danach 325,8 g Acrylsäure und 4,25 g N,N-Dimethylbenzylamin unter Rühren zugesetzt und anschließend bei 1150°C unter Einblasen von Luft verestert. Die Reaktion wurde an dem Punkt beendet, an dem die Säurezahl auf 1 mgKOH/g oder weniger abfiel. Danach wurden 611,2 g Ethylcarbitolacetat und 444,6 g Tetrahydrophthalsäureanhydrid zugesetzt und fünf Stunden bei 90°C reagieren gelassen, um eine blassgelbe, sauer reagierende Epoxyacrylatharz-Lösung zu erhalten. Die Säurezahl betrug 82,4 und die Acryloylgruppen-Konzentration 2,61 mmol/g. Mn betrug 3500 und Mw 9800. Im Weiteren wird diese Epoxyacrylatharz-Lösung als Harzlösung 1' abgekürzt.

[0105] Unter Verwendung der so erhaltenen Harzlösung 1' wurde eine Resist-Tinte hergestellt, indem sie als die in Tabelle 1(1) gezeigte Zusammensetzung formuliert wurde und das Gemisch in einer Dispergiervorrichtung (T.K. Homo Disper: TOKYUSHU KIKA KOUYOU CO., LTD.) verknetet wurde. Anschließend wurden unter Verwendung der Resist-Tinte Teststücke mit jeweils einem mit Resist-Tinte überzogenen Film auf einem Zinnplättchen oder einer Glas-Epoxy-gedruckten Leiterplatte, worin ein geätztes Leitungsmuster vorher gebildet worden war, hergestellt und die oben erwähnten Bewertungstests (1) bis (4) wurden durchgeführt. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 2(2) gezeigt.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0106] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 195,4 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 111,0 g Isophorondiisocyanat und 134,4 g Trimellitsäureanhydrid vorgelegt und das Ganze unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Bei 60°C trat eine heftige Schaumbildung auf und der Kolbeninhalt wurde allmählich transparent. Das Ganze wurde eine Stunde lang bei 80°C umgesetzt und anschließend auf 150°C erhitzt. Weiterhin wurde das Ganze sieben Stunden lang bei 150°C umgesetzt. Nach Abkühlen auf 100°C und Ersatz der Atmosphäre durch Luft wurden 0,22 g Methylhydrochinon zugesetzt. Nach Abkühlen auf 100°C wurden 37,4 g Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120) zugesetzt und das Ganze drei Stunden lang bei 100°C umgesetzt, um eine blassgelbe polymerisierbare Polyimidharzlösung zu erhalten. Die Säurezahl wurde zu 100,9 ermittelt und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 0,98 mmol/g. Des Weiteren wurde Mn zu 1700 und Mw zu 2050 bestimmt. Im Weiteren wird diese Epoxyacrylatharz-Lösung als Harzlösung 2' abgekürzt.

[0107] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Vergleichsbeispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung 2' anstelle der Harzlösung 1' verwendet wurde. Anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (1) bis (4) in ähnlicher Weise durchgeführt. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 2(2) gezeigt.

Tabelle 1(1)

Komponente	Beispiel			
	1	2	3	4
Harzlösung P1 (Teile)	27,1			
Harzlösung P2 (Teile)		27,8		
Harzlösung P3 (Teile)			27,2	
Harzlösung P4 (Teile)				27,0
EPICLON N-680 ^{*1)} (Teile)	5,6	4,9	5,5	5,6
Dipentaerythrithexaacrylat (Teile)	1,4	1,5	1,4	1,4
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (Teile)	0,94	1,0	0,9	0,9

Tabelle 1(2)

Komponente	Beispiel	
	1	2
Harzlösung P1' (Teile)	39,5	
Harzlösung P2' (Teile)		24,0
EPICLON N-680 *1) (Teile)	7,0	8,2
Dipentaerythrithexaacrylat (Teile)	2,4	1,7
2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropanon-1 (Teile)	1,74	1,12

Fußnote für Tabelle 1(1) und Tabelle 1(2)

*1) EPICLON N-680: o-Cresol-Novolak-Epoxyharz (hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Incorporated, Epoxyäquivalentgewicht: 212)

Tabelle 2(1)

Punkt	Beispiel			
	1	2	3	4
Wiederauflösbarkeit				
Natriumcarbonat ($\mu\text{m}/\text{min}$)	7,5	25,5	5,2	4,1
Natriumhydroxid ($\mu\text{m}/\text{min}$)	32,4	27,1	41,9	21,1
UV-Härtbarkeit 500 mJ/cm^2	4 Stufen	4 Stufen	3 Stufen	5 Stufen
1000 mJ/cm^2	7 Stufen	6 Stufen	6 Stufen	9 Stufen
Tg gehärtet bei 150°C (°C)	153	176	172	176
gehärtet bei 170°C (°C)	165	195	187	195
α_1 gehärtet bei 150°C ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	79	71	82	71
gehärtet bei 170°C ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	66	40	71	40
PCT-Test Aussehen gehärtet bei 150°C	A	B	B	A
gehärtet bei 170°C	A	C	B	C
Haftung gehärtet bei 150°C	A	B	B	A
gehärtet bei 170°C	A	C	B	B

Tabelle 2(2)

Punkt	Vergleichs- beispiel	
	1	2
Wiederauflösbarkeit		
Natriumcarbonat ($\mu\text{m}/\text{min}$)	39,8	22,3
Natriumhydroxid ($\mu\text{m}/\text{min}$)	82,3	59,2
UV-Härtbarkeit 500 mJ/cm^2	7 Stufen	4 Stufen
1000 mJ/cm^2	9 Stufen	5 Stufen
Tg gehärtet bei 150°C (°C)	85	126
gehärtet bei 170°C (°C)	101	129
α_1 gehärtet bei 150°C ($\times 10^{-6}/\text{°C}$)	68	95
gehärtet bei 170°C ($\times 10^{-6}/\text{°C}$)	63	91
PCT-Test Aussehen gehärtet bei 150°C	D	D
gehärtet bei 170°C	D	D
Haftung gehärtet bei 150°C	D	C
gehärtet bei 170°C	D	D

BEISPIEL 5

[0108] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 5200 g Diethylglykolmonoethyletheracetat, 2772 g IPDI-N (molare Menge an Isocyanatgruppen: 12 mol) und 148 g (1 mol) Dimethylolbutansäure eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 80°C erhitzt, während die Wärmeentwicklung beachtet wurde, anschließend wurde drei Stunden lang reagieren gelassen. Anschließend wurden 1344 g (7 mol) Trimellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze auf 160°C erhitzt. Die Reaktion lief unter Schaumbildung ab. Das Ganze wurde bei der Temperatur vier Stunden lang umgesetzt. Das System wandelte sich zu einer blassbraunen, transparenten Flüssigkeit. Die Lösung wurde auf 100°C abgekühlt und des Weiteren 935 g (2 mol) Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120) und 15 g Methylhydrochinon zugesetzt, danach wurde bei der Temperatur die Urethanisierungsreaktion über fünf Stunden durchgeführt. Das Verschwinden der Absorption der Isocyanatgruppen bei 2270 cm^{-1} wurde mittels IR bestätigt und es wurde eine blassbraune, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0109] Beim Aufbringen der Polyimidharzlösung auf eine KBr-Platte und nach Vermessen eines IR der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionen ermittelt: Absorption des Imidrings bei 725 cm^{-1} , 1780 cm^{-1} und 1720 cm^{-1} ; charakteristische Absorption des Isocyanattrings bei 1690 cm^{-1} und 1460 cm^{-1} ; und des Weiteren die Absorption von Urethanbindungen bei 1550 cm^{-1} . Des Weiteren wurde Mn zu 2500, Mw zu 5200 und die Säurezahl zu 98 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 1,23 mmol/g bestimmt. Des Weiteren wurde die Isocyanatring-Konzentration zu 0,85 mmol/g bestimmt. Diese Polyimidharzlösung wird als Harzlösung P5 abgekürzt.

[0110] Unter Verwendung der so erhaltenen Harzlösung P5 wurde eine Resist-Tinte vom Negativ-Typ gemäß nachstehender Zusammensetzung formuliert und das Gemisch in einer Dispergiervorrichtung (T.K. Homo Disper: TOKYUSHU KIKA KOUGYOU CO., LTD.) verknetet. Es wurden die folgenden Bewertungstests (5) bis (9) durchgeführt. Die Bewertungsergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Formulierungszusammensetzung:

(1) Polymerisierbare Polyimidharzlösung (Harzfeststoffanteil)	75 Teile
(2) EPICLON N-680 *2)	25 Teile
(3) Dipentaerythrithexaacrylat	10 Teile
(4) 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholinopropan-1-on	5 Teile
(5) N,N-Dimethylbenzylamin	1 Teil

Fußnote für das Formulierungsbeispiel

*2) EPICLON N-680; o-Cresol-Novolak-Epoxyharz (hergestellt von Dainippon Ink & Chemicals, Incorporated, Epoxyäquivalentgewicht: 216)

<Methoden für die Bewertungstests>

(5) Bewertung der Trockenheit bei Fingerberührung

[0111] Die Resist-Tinte wurde auf eine Glassubstratplatte unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung dergestalt aufgebracht, dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug und das Ganze wurde 30 Minuten lang bei 80°C getrocknet, um ein Teststück zu erhalten. Das Teststück wurde bei 20°C und 65% relativer Luftfeuchtigkeit eine Stunde lang stehen gelassen.

[0112] Danach wurde die Klebrigkeit beim Berühren des aufgetragenen Films mit einem Finger nach dem folgenden Standard bewertet.

Bewertungsstandard

[0113]

- A: Es wurde keine Klebrigkeit beobachtet.
- B: Es wurde eine leichte Klebrigkeit beobachtet.
- C: Es wurde eine erhebliche Klebrigkeit beobachtet.
- D: Das Harz haftet an dem Finger.

(6) Bewertung der Härte mit Ultraviolettstrahlung

[0114] Die Resist-Tinte wurde auf eine Glassubstratplatte unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung dergestalt aufgebracht, dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug und das Ganze wurde 30 Minuten lang bei 80°C getrocknet, um ein Teststück zu erhalten. Ein „Steg Table“ (Stufenkeil) Nr. 2, hergestellt von Kodak K.K., wurde auf das Teststück aufgebracht und jedes Teststück mit Ultraviolettstrahlung mit einer Strahlungsmenge von jeweils 500 mJ/cm², 1000 mJ/cm² oder 1500 mJ/cm² bestrahlt, wobei jeweils separat eine Metallhalogenidlampe (HTE106-M07, hergestellt von K.K. Hitec, Ausgangsleistung: 7 Kw), verwendet wurde. Die Härte mit Ultraviolettstrahlung wurde nach dem folgenden Standard bewertet.

Bewertungsstandard

[0115]

- A: Es verbleibt ein Bereich von 5 Stufen oder darüber bei einer Strahlungsmenge von 500 mJ/cm².
- B: Es verbleibt ein Bereich von 5 Stufen oder darüber bei einer Strahlungsmenge von 1000 mJ/cm².
- C: Es verbleibt ein Bereich von 5 Stufen oder darüber bei einer Strahlungsmenge von 1500 mJ/cm².
- D: Es verbleibt ein Bereich von weniger als 5 Stufen bei einer Strahlungsmenge von 1500 mJ/cm².

(7) Bewertung der Entwicklungseigenschaft

[0116] Die Resist-Tinte wurde auf eine Glassubstratplatte unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung dergestalt aufgebracht, dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug und das Ganze wurde 30 Minuten lang bei 80°C getrocknet, um ein Teststück zu erhalten. Ein Negativ-Resist-Musterfilm (PCW URG82

hergestellt von UGRA) wurde auf das Teststück aufgebracht und das Teststück wurde mit Ultraviolettstrahlung mit einer Strahlungsmenge von 1000 mJ/cm² unter Verwendung einer Metallhalogenidlampe bestrahlt. Anschließend wurde jedes Teststück in jede Entwicklungsflüssigkeit eingetaucht und vier Minuten lang darin geschüttelt, wobei eine 1%-ige wässrige Natriumcarbonatlösung oder eine 1%-ige wässrige Natriumhydroxidlösung als Entwicklungsflüssigkeit verwendet wurde. Nach dem Waschen mit Leitungswasser wurde die Entwicklungseigenschaft visuell mittels einer Lupe geprüft und nach dem folgenden Standard bewertet.

Bewertungsstandard

[0117]

- A: Es kann ein konzentrisches Muster mit einem Durchmesser von 10 µm oder weniger entwickelt werden.
- B: Es kann ein konzentrisches Muster mit einem Durchmesser von 20 µm oder weniger entwickelt werden.
- C: Es kann ein konzentrisches Muster mit einem Durchmesser von 20 µm oder mehr entwickelt werden, aber es können nichtentwickelte Teile beobachtet werden.
- D: Kein Muster wird durch die Entwicklung erhalten.

(8) Messung der Glasübergangstemperatur und des linearen Ausdehnungskoeffizienten

[0118] Die Resist-Tinte wurde auf eine Glassubstratplatte unter Verwendung einer entsprechenden Vorrichtung dergestalt aufgebracht, dass die Filmdicke nach dem Trocknen 30 µm betrug und das Ganze wurde 30 Minuten lang bei 80°C getrocknet, um ein Teststück zu erhalten. Das Teststück wurde mit Ultraviolettstrahlung mit einer Strahlungsmenge von 1000 mJ/cm² unter Verwendung einer Metallhalogenidlampe bestrahlt. Danach wurde jedes Teststück 60 Minuten lang in Trockenschränken bei 150°C und 170°C stehen gelassen, um die Filme separat zu härten und anschließend wurden die gehärteten Filme abgeschält. Anschließend wurde die Glasübergangstemperatur (T_g) des gehärteten Films gemäß DMA (Dynamisch-mechanische Analyse)-Methode gemessen und die Glasübergangstemperatur (T_g) und der lineare Ausdehnungskoeffizient (α₁) des gehärteten Films gemäß TMA (Thermomechanische Analyse)-Methode gemessen. In Bezug auf die Glasübergangstemperatur (T_g) bedeutet ein hoher Temperaturwert eine hervorragende thermische Beständigkeit. Des Weiteren zeigt der lineare Ausdehnungskoeffizient (α₁) eine geringere Dimensionsstabilität als die Glasübergangstemperatur (T_g) an und ein kleiner Wert bedeutet hervorragende thermische Dimensionsstabilität.

[0119] Im Übrigen wurde bei der DMA-Methode die dynamische Viskoelastizität unter den Bedingungen eines Bourdon-Schablonen-Abstands von 20 mm, eines Temperaturbereichs von 25 bis 300°C, einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 3°C/Minute und einer Messfrequenz von 1 Hz unter Verwendung eines RSA-II-Geräts, hergestellt von Rheometrics Scientific, gemessen und diejenige Temperatur, die den maximalen Tangens-δ-Wert in dem resultierenden Spektrum zeigte, wurde als die Glasübergangstemperatur (T_g) festgelegt.

[0120] Des Weiteren wurden die Glasübergangstemperatur (T_g) und der lineare Ausdehnungskoeffizient (α₁) unter den Bedingungen einer Probenlänge von 10 mm, einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 10°C/Minute und einer Last von 49 mN (5 g) gemäß JIS K-0129 unter Verwendung eines Thermoanalyse-Systems TMA-SS6000, hergestellt von Seiko Denshi K.K., gemessen.

(9) Druckkochertest (PCT)

[0121] Bei (9) wurde ein Druckkochertest in ähnlicher Weise wie bei (4) oben in dem Druckkochertest (PCT) mit der Ausnahme durchgeführt, dass die in den Beispielen 5 bis 8 erhaltenen mit aktiver Energiestrahlung härtbaren Imidharzlösungen verwendet wurden und die Veränderung des Aussehens und die Haftung des aufgetragenen Films bewertet wurden.

BEISPIEL 6

[0122] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 4000 g Diethylglykolmonoethyletheracetat, 2079 g IPDI-N (molare Menge an Isocyanatgruppen: 9 mol), 550 g (molare Menge an Isocyanatgruppen: 3 mol) einer Polyisocyanatverbindung mit Isocyanatring, abgeleitet von Hexamethylendiisocyanat (Isocyanatgruppengehalt: 22,9%, der Gehalt an Triisocyanatverbindung mit Isocyanatring betrug 65%) und 134 g (1 mol) Dimethylolpropionsäure eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach fünfständiger Reaktion bei dieser Temperatur wurden 1152 g (6 mol) Trimellitsäureanhydrid und 218 g (1 mol) Pyromellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze auf 170°C erhitzt.

Die Reaktion lief unter Schaumbildung ab. Anschließend wurde das Ganze bei dieser Temperatur vier Stunden lang umgesetzt. Das System wandelte sich zu einer blassbraunen, transparenten Flüssigkeit. Die Lösung wurde auf 100°C abgekühlt und des Weiteren 288 g (2 mol) 4-Hydroxybutylacrylat (Hydroxylzahl: 390) und 15 g Methylhydrochinon eingebracht, woran sich eine fünfständige Urethanisierungsreaktion bei dieser Temperatur anschloss. Das Verschwinden der Absorption der Isocyanatgruppen bei 2270 cm⁻¹ wurde mittels IR bestätigt und eine blassbraune, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0123] Beim Aufbringen der Polyimidharzlösung auf eine KBr-Platte und nach Vermessen eines IR der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionen ermittelt: Absorption des Imidrings bei 725 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹; charakteristische Absorption des Isocyanattrings bei 1690 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹; und des Weiteren die Absorption von Urethanbindungen bei 1550 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 2900, Mw zu 4800 und die Säurezahl zu 108 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 0,49 mmol/g bestimmt. Des Weiteren wurde die Isocyanatring-Konzentration zu 1,07 mmol/g bestimmt. Diese Polyimidharzlösung wird als Harzlösung P6 abgekürzt.

[0124] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P6 anstelle der Harzlösung P5 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (5) bis (9) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 3 gezeigt.

BEISPIEL 7

[0125] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 5500 g Propylenglykolmonoetheracetat, 2772 g IPDI-N (molare Menge an Isocyanatgruppen: 12 mol), 660 g (2 mol) eines Ethylenoxidaddukts von Bisphenol A (Hydroxylzahl: 340) eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 80°C erhitzt, während auf die Wärmeentwicklung geachtet wurde, woran sich eine dreistündige Reaktion bei dieser Temperatur anschloss. Anschließend wurden 1536 g (8 mol) Trimellitsäureanhydrid zugegeben und das Ganze auf 130°C erhitzt. Die Reaktion lief unter Schaumbildung ab. Das Ganze wurde bei dieser Temperatur zwölf Stunden lang umgesetzt. Das System reagierte zu einer blassbraunen, transparenten Flüssigkeit. Des Weiteren wurden 568 g (4 mol) Glycidylmethacrylat, 15 g Triphenylphosphine und 15 g Methylhydrochinon zugegeben, woran sich eine fünfständige Veresterungsreaktion bei dieser Temperatur anschloss. Das Verschwinden der Isocyanatgruppen-Absorption bei 2270 cm⁻¹ wurde mittels IR bestätigt und eine blassbraune, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0126] Beim Aufbringen der Polyimidharzlösung auf eine KBr-Platte und nach Vermessen eines IR der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionen ermittelt: Absorption des Imidrings bei 725 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹; charakteristische Absorption des Isocyanattrings bei 1690 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹; und des Weiteren die Absorption von Urethanbindungen bei 1550 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 2800, Mw zu 6500 und die Säurezahl zu 75 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 0,77 mmol/g bestimmt. Des Weiteren wurde die Isocyanatring-Konzentration zu 0,79 mmol/g bestimmt. Diese Polyimidharzlösung wird als Harzlösung P7 abgekürzt.

[0127] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P7 anstelle der Harzlösung P5 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (5) bis (9) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 3 gezeigt.

BEISPIEL 8

[0128] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 65 g Diethylenglykolmonoetheracetat, 185 g Tetramethylbisphenol-Typ Epoxyharz eingebracht (Epoxyäquivalentgewicht: 185 g/Äq) und bei 100°C aufgelöst. Des Weiteren wurden 72 g Acrylsäure, 3 g Triphenylphosphin und 5 g Methylhydrochinon hinzugegeben, woran sich eine zehnstündige Reaktion bei 120°C anschloss. Dadurch wurde ein Harz mit einer Säurezahl von 0,2 und einem Epoxyäquivalentgewicht von 24000 g/Äq erhalten. Das Harz wird als Zwischenstufe 1 abgekürzt.

[0129] Des Weiteren wurden in einen Vierhalskolben ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler 4820 g Ethyldiglykolacetat, 2772 g IPDI-N (molare Menge der Isocyanatgruppe: 12 mol) und 296 g (2 mol) Dimethylolbutansäure eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 80°C erhitzt, während auf die Wärmeentwicklung geachtet wurde. Nach dreistündiger Reaktion bei dieser Temperatur wurden

1152 g (6 mol) Trimellitsäureanhydrid und 436 g (2 mol) Pyromellitsäuredianhydrid eingebracht und das Ganze auf 140°C erhitzt. Die Reaktion lief unter Schaumbildung ab. Das Ganze wurde bei der Temperatur fünf Stunden lang reagieren gelassen. Das System reagierte zu einer blassbraunen, transparenten Flüssigkeit. Die Lösung wurde auf 100°C abgekühlt und anschließend wurden 963 g (1,5 mol) der Zwischenstufe 1 hinzugegeben, woran sich eine fünfstündige Reaktion mit den verbleibenden Säureanhydridgruppen bei dieser Temperatur anschloss. Das Verschwinden der Isocyanatgruppenabsorption bei 2270 cm⁻¹ und der Säureanhydridgruppenabsorption bei 1860 cm⁻¹ wurde mittels IR bestätigt und eine blassbraune, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0130] Beim Aufbringen der Polyimidharzlösung auf eine KBr-Platte und nach Vermessen eines IR der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionen ermittelt: Absorption des Imidrings bei 725 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹; charakteristische Absorption des Isocyanattrings bei 1690 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹; und des Weiteren die Absorption von Urethanbindungen bei 1550 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 4800, Mw zu 7700 und die Säurezahl zu 112 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 0,67 mmol/g bestimmt. Des Weiteren wurde die Isocyanatring-Konzentration zu 0,78 mmol/g bestimmt. Diese Polyimidharzlösung wird als Harzlösung P8 abgekürzt.

[0131] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P8 anstelle der Harzlösung P5 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (5) bis (9) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 3 gezeigt.

BEISPIEL 9

[0132] In einen Vierhalskolben, ausgerüstet mit einem Rührer, einem Thermometer und einem Rückflusskühler, wurden 4300 g Diethylenglykolmonoethyletheracetat, 2079 g IPDI-N (molare Menge an Isocyanatgruppen: 9 mol), 222 g (molare Menge an Isocyanatgruppen: 2 mol) Isophorondiisocyanat und 148 g (1 mol) Dimethylolbutansäure eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 80°C erhitzt. Nach dreistündiger Reaktion bei einer Temperatur bei dieser Temperatur wurden 1152 g (6 mol) Trimellitsäureanhydrid eingebracht und das Ganze unter Rühren auf 150°C erhitzt. Die Reaktion lief unter Schaumbildung ab. Das Ganze wurde bei 150°C vier Stunden lang umgesetzt und anschließend auf 100°C abgekühlt. Danach wurden 15 g Methylhydrochinon zugesetzt und anschließend 702 g (1,5 mol) Pentaerythrittriacrylat (Hydroxylzahl: 120) zugegeben, woran sich eine fünfstündige Reaktion bei 100°C anschloss. Das Verschwinden der Isocyanatgruppenabsorption bei 2270 cm⁻¹ wurde mittels IR bestätigt und eine blassgelbe, transparente polymerisierbare Polyimidharzlösung erhalten.

[0133] Beim Aufbringen der Polyimidharzlösung auf eine KBr-Platte und nach Vermessen eines IR der Probe nach Verdampfen des Lösungsmittels wurden die folgenden Absorptionen ermittelt: Absorption des Imidrings bei 725 cm⁻¹, 1780 cm⁻¹ und 1720 cm⁻¹; charakteristische Absorption des Isocyanattrings bei 1690 cm⁻¹ und 1460 cm⁻¹; und des Weiteren die Absorption von Urethanbindungen bei 1550 cm⁻¹. Des Weiteren wurde Mn zu 4700, Mw zu 14000 und die Säurezahl zu 85 und die Acryloylgruppen-Konzentration zu 1,14 mmol/g bestimmt. Des Weiteren wurde die Isocyanatring-Konzentration zu 0,76 mmol/g bestimmt. Diese Polyimidharzlösung wird als Harzlösung P9 abgekürzt.

[0134] Eine Resist-Tinte wurde in ähnlicher Weise wie in Beispiel 5 hergestellt, mit der Ausnahme, dass die so erhaltene Harzlösung P9 anstelle der Harzlösung P5 verwendet wurde, und anschließend wurden die oben beschriebenen Bewertungstests (5) bis (9) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Bewertung sind in Tabelle 3 gezeigt.

Tabelle 3

Punkt	Beispiel				
	5	6	7	8	9
Art der Harzlösung	P5	P6	P7	P8	P9
Trockenheit bei Fingerberührung	A	A	A	A	A
UV-Härtbarkeit	A	A	A	A	A
Entwicklungseigenschaft					
Natriumcarbonat	A	A	A	A	A
Natriumhydroxid	A	A	A	A	A
DMA: Tg gehärtet bei 150°C (°C)	240	190	200	210	210
gehärtet bei 170°C (°C)	250	210	210	230	215
TMA: Tg gehärtet bei 150°C (°C)	180	155	165	170	170
gehärtet bei 170°C (°C)	190	175	180	185	175
α_1					
gehärtet bei 150°C ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	71	74	73	72	80
gehärtet bei 170°C ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	69	71	70	70	75
PCT-Test:					
Aussehen gehärtet bei 150°C	A	A	A	A	A
gehärtet bei 170°C	B	B	B	B	B
Haftung gehärtet bei 150°C	B	B	B	B	B
gehärtet bei 170°C	A	A	A	A	A

[0135] Die erfindungsgemäße mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse ist hervorragend in Bezug auf ihre Härbarkeit, thermische Beständigkeit und Feuchtigkeitsbeständigkeit bei hoher Temperatur und hohem Druck, in der Lage mit verdünnter wässriger Alkalilösung und auch geeignet für die Verwendung mit einem üblichen organischen Lösungsmittel, wie zum Beispiel einem polaren Lösungsmittel als organischem Lösungsmittel, das weder ein Stickstoffatom noch ein Schwefelatom enthält.

Patentansprüche

1. Eine mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse umfassend ein polymerisierbares Polyimidharz (I) mit einem Isocyanuratriumring mit alicyclischer Struktur, einem Imidring und einer (Meth)acryloyl-Gruppe und zur Mustergebung bzw. Strukturierung mit wässriger alkalischer Lösung fähig, worin der Isocyanuratriumring mit alicyclischer Struktur von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung abgeleitet ist, worin der Isocyanuratriumring mit alicyclischer Struktur 2 bis 3 Moläquivalente alicyclischer Struktur pro 1 Mol des Isocyanuratriumrings aufweist, und worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) eine Konzentration an Isocyanuratriumringen mit alicyclischer Struktur von 0,4 bis 1,2 mmol/g, eine Konzentration von (Meth)acryloyl-Gruppen von 0,3 bis 4 mmol/g, eine Säurezahl von 20 bis 250, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 20000 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 30000 aufweist.

2. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 1, worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) eine Konzentration an Isocyanuratriumringen mit alicyclischer Struktur von 0,6 bis 1,1 mmol/g, eine Konzentration von (Meth)acryloyl-Gruppen von 0,7 bis 3 mmol/g, eine Säurezahl von 50 bis 180, ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1500 bis 6000 und ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3000 bis 15000 aufweist.

3. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 1, weiterhin enthaltend ein organisches Lösungsmittel (II), eine Epoxyverbindung (III) und einen Photoinitiator (IV).

4. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 1, weiterhin enthaltend ein organisches Lösungsmittel (II), eine Epoxyverbindung (III), einen Photoinitiator (IV) und einen Reaktivverdünner (V).

5. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) erhältlich ist, das die Umsetzung einer Polyisocyanatverbindung (A) mit einer Polyisocyanatverbindung (A1) mit Isocyanuratring, abgeleitet von einer alicyclischen Diisocyanatverbindung und/oder einem Urethan-Präpolymeren (A2) mit einer endständigen Isocyanatgruppe und erhältlich aus der Polyisocyanatverbindung (A1) und einer Polyolverbindung (a2) mit einem Anhydrid (B) einer Polycarbonsäure mit drei oder mehreren Carboxylgruppen in einem organischen Lösungsmittel und danach mit einer Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder einer Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe umfasst.

6. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 5, worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) erhältlich ist durch Umsetzung der Polyisocyanatverbindung (A) mit einem Säureanhydrid mit einer Carboxylgruppe als Polycarbonsäureanhydrid (B) und anschließend mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe oder durch Umsetzen der Polyisocyanatverbindung (A) mit einem Säureanhydrid mit keiner Carboxylgruppe als Polycarbonsäureanhydrid (B) und anschließend mit der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe.

7. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 5, worin die Polyisocyanatverbindung (A1) eine Triisocyanatverbindung mit einem Isocyanuratring in einer Menge von 30 Gew.-% oder mehr umfasst.

8. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 5, worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) erhältlich ist durch Zugabe während der Reaktion zwischen der Polyisocyanatverbindung (A) und dem Polycarbonsäureanhydrid (B) der Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe, so dass das Verhältnis $(n_{cl})/(n_{ab})$ der molaren Menge (n_{cl}) der Hydroxylgruppen in der Verbindung (C1) zu der gesamten molaren Menge (n_{ab}) der Säureanhydridgruppen und der Isocyanatgruppen im Reaktionssystem innerhalb des Bereichs von 0,9 bis 2,0 liegt, und ihre Umsetzung.

9. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 5, worin das Urethanpräpolymer (A2) erhältlich ist durch Umsetzung der Polyisocyanatverbindung (A1) und einer Polyolverbindung umfassend ein Polyol (a21) mit einer Carboxylgruppe in einem solchen molaren Verhältnis, dass die Isocyanatgruppen in der Polyisocyanatverbindung (A1) in Bezug auf die Hydroxylgruppen in der Polyolverbindung im Überschuss vorliegen.

10. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 5, worin das polymerisierbare Polyimidharz (I) erhältlich ist durch Verwendung eines Tricarbonsäureanhydrids und/oder eines Tetra-carbonsäureanhydrids als Polycarbonsäureanhydrid (B) und Verwendung einer Verbindung mit zwei bis fünf (Meth)acryloyl-Gruppen und einer Hydroxylgruppe als Verbindung (C1) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Hydroxylgruppe und/oder der Verbindung (C2) mit einer (Meth)acryloyl-Gruppe und einer Epoxygruppe.

11. Die mit aktiver Energiestrahlung härtbare Polyimidharzmasse nach Anspruch 6, worin das organische Lösungsmittel ein polares Lösungsmittel ist, das weder ein Stickstoffatom noch ein Schwefelatom enthält und das polymerisierbare Polyimidharz (I) auflösen kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen