

ポリイミドの電着塗装とその応用

横浜国大院工 ○上村 貴之・大山 俊幸・友井 正男
ピーアイ技術研究所 板谷 博

Abstract

Polyimides having pendant carboxyl groups were prepared by one-pot polycondensation of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) with 3,5-diaminobenzoic acid (DABz) and bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl]sulfone (*m*-BAPS) in the presence of γ -valerolactone/pyridine catalyst system using *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP)/toluene mixture as a solvent, and used for the electrodeposition coating. Polyimide compositions for electrodeposition coating consisted of the pendant carboxyl-containing polyimide, NMP and cyclohexanone as solvents, *N*-methylmorpholine as a neutralizing agent and deionized water. The electrodeposition coating under a fixed voltage provided polyimide films with high levels of appearance and smoothness on complexly shaped metal articles. We also prepared polyimide compositions for electrodeposition coating containing diazonaphthoquinone compound(PC-5[®]) as a photosensitive material, and used for the electrodeposition coating. Photosensitive polyimide films formed by electrodeposition coating gave positive-tone behavior by UV irradiation, followed by development in an aqueous tetramethylammonium hydroxide(TMAH) or ethanolamine-containing solution. The scanning electron microscopic photograph of the resulting image showed fine and sharp line/space patterns.

1. 緒言

電着塗装法とは、導電性被塗物と対極との間の電圧印加により電荷を持った水溶性または水分散性の塗料樹脂が溶液中を電気泳動することを利用し、被塗物面上に塗料樹脂を凝集させる方法で膜を形成する塗装法である。この塗装法は複雑な形状をした被塗物の均一塗装を可能にする優れたつきまわり性、高い塗着効率、防食性の向上、塗装の自動化・省力化が容易であるなどの諸特性を有する、生産性、環境適合性の高い塗装法である。

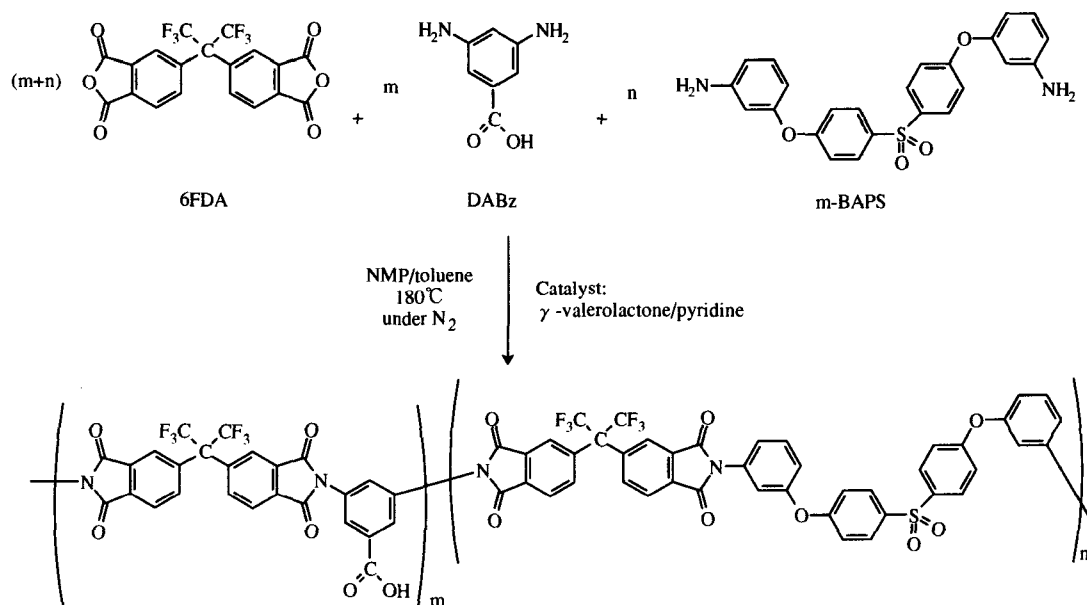
熱的、電氣的、機械的特性に優れたポリイミドの電着塗装法は、各種導電体上へ精度よく耐熱絶縁膜を形成するための有用な手法の一つとして関心が持たれている^{1,2)}。

本研究では、種々の組成のペンダントカルボキシル基含有量を有する溶剤可溶性のポリイミドを用いた電着塗装用ポリイミド組成物(以下電着液とする)を調製し、複雑な形状をした被塗物上へのポリイミド膜の形成を検討した。またその応用として、ポジ型感光剤含有ポリイミド電着液の調製とそれを用いたポジ型感光性ポリイミド膜の形成およびその感光特性について検討した。

2. 実験方法・結果・考察

2-1. ペンダントカルボキシル基含有ポリイミドの合成³⁾

N-メチルピロリドン(NMP)/トルエン溶媒中、 γ -バレロラクトン/ピリジン二成分系酸触媒存在下、酸二無水物モノマーとして 4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビスフタル酸無水物(6FDA)、ジアミンモノマーとしてカルボキシル基を有する 3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン(*m*-BAPS)を用いた one-pot 重縮合反応により、ジアミンモノマーの仕込み比を調整することでペンダントカルボキシル基含有量の異なる種々の溶剤可溶性のポリイミドを合成した (Scheme 1)(Table 1)。



Scheme 1 Synthesis of polyimides having pendant carboxyl groups

Table 1 Preparation and characterization of polyimides having pendant carboxyl groups

| Run No. | Composition of polyimides ¹⁾ | MW /COOH ²⁾ | Reaction time (h) ³⁾ | Imidization ratio(%) ⁴⁾ | $M_w^{5)}$ $\times 10^4$ | $M_w/M_n^{5)}$ | $T_g^{6)}$ | $T_{d5}^{7)}$ |
|---------|---|------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------|------------|---------------|
| PI-1 | 6FDA+DABz | 560 | 3.5 | 96.5 | 10.6 | 1.9 | 325 | 478 |
| PI-2 | 4(6FDA)+3DABz+m-BAPS | 841 | 3.2 | ~100 | 11.9 | 2.1 | 299 | 477 |
| PI-3 | 2(6FDA)+DABz+m-BAPS | 1401 | 6.5 | ~100 | 12.0 | 2.3 | 266 | 476 |
| PI-4 | 4(6FDA)+DABz+3m-BAPS | 3083 | 5.8 | ~100 | 11.6 | 2.4 | 253 | 494 |
| PI-5 | 6FDA+m-BAPS | - | 5.0 | ~100 | 14.5 | 2.4 | 230 | 519 |

1) 20wt% NMP solution 2) Mol.wt. of repeating unit containing one equivalent COOH group

3) At 180°C 4) By ¹H-NMR(solvent:DMSO-d₆) 5) By GPC using UV detector(based on

polystyrene, solvent:DMF) 6) By DSC at a heating rate of 10°C/min under N₂

7) By TGA at a heating rate of 10°C/min under N₂

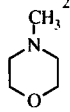
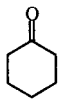
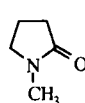
これらポリイミドのその繰り返し構造におけるカルボキシル基 1 個当たりの分子量であるカルボン酸当量(Table 1 中の MW/COOH)は 560~3083(モノマーの仕込み値よりの計算値)であった。合成したポリイミドは全て褐色または黄褐色透明の NMP 溶液として得られた。ポリイミドの構造は FT-IR および ¹H-NMR により確認した。

2-2. ポリイミド電着液の調製

ポリイミドを電着塗料として用いるためにはポリマーを荷電体にする必要がある。本研究ではポリイミド中のペンダントカルボキシル基の中和剤としてカルボキシル基の二倍当量のN-メチルモルホリンをポリイミドのNMP溶液に添加した。次に、水分散性にするために溶剤として疎水性成分としてシクロヘキサノン、親水性成分としてNMPをそれぞれ添加し、最後にH₂Oを徐々に添加して電着液を調製した(Table 2)。ペンダントカルボキシル基含有量の小さいポリイミドを用いて調製した電着液(EDB-4および5)の場合、系へのH₂Oの添加が困難であり、H₂Oをそれぞれ9.5 gおよび6.5 gより

多く添加すると電着液中にポリイミドの沈殿を生じた。電着液の電気伝導率はペンダントカルボキシル基含有量の大きいポリイミドを用いて調製した電着液(E DB-1)で最も高い値を示し、その値はペンダントカルボキシル基

Table 2 Preparation of polyimide compositions for electrodeposition coating : effect of pendant carboxyl groups content

| Run No. | PI solution ¹⁾ | Components (g) | | | | | Electric conductivity ³⁾ [mS/m] | pH ³⁾ |
|---------|---------------------------|--------------------|---|---|--|------------------|--|------------------|
| | | PI solution PI/NMP |  ²⁾ |  |  | H ₂ O | | |
| EDB-1 | PI-1 | 3.0/12.0 | 1.08 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 36.8 | 7.0 |
| EDB-2 | PI-2 | 3.0/12.0 | 0.72 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 25.2 | 7.1 |
| EDB-3 | PI-3 | 3.0/12.0 | 0.43 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 11.9 | 7.3 |
| EDB-4 | PI-4 | 3.0/12.0 | 0.20 | 15.0 | 20.0 | 9.5 | 4.0 | 7.2 |
| EDB-5 | PI-5 | 3.0/12.0 | 0.50 | 15.0 | 20.0 | 6.5 | 5.1 | 7.5 |

1) See Table 1 2) Neutralizing agent/COOH = 2/1 3) At 24°C

含有量の減少と共に低下した。pHはカルボキシル基含有量によらずほぼ一定であった。

2-3. 電着塗装によるポリイミド膜の形成

電着液中に被塗物として銅回路板、メッシュ状のSUS箔(陽極) (Fig.1)及び対極としてSUS板(陰極)を浸漬し、両極間に電圧を印加することにより電着塗装を行った。

ペンダントカルボキシル基含有量の小さいポリイミドを用いて調製した電着液(EDB-4 および 5)を用いて得られたポリイミド膜は、電着塗装後の水洗による白化が目視により確認され、これら2種類の電着液を用いた電着塗装によるポリイミド膜の形成は困難であった。ペンダントカルボキシル基含有量の大きいポリイミドを用いて調製した電着液(EDB-1~3)を用いて得られたポリイミド膜は、走査型電子顕微鏡(SEM)による観察により複雑な形状をした被塗物上での平滑なポリイミド膜の形成が確認された(Fig.2)。これらの結果は、電着塗装法が複雑な形状をした被塗物をポリイミド膜で被覆する手法として非常に有用であることを示している。

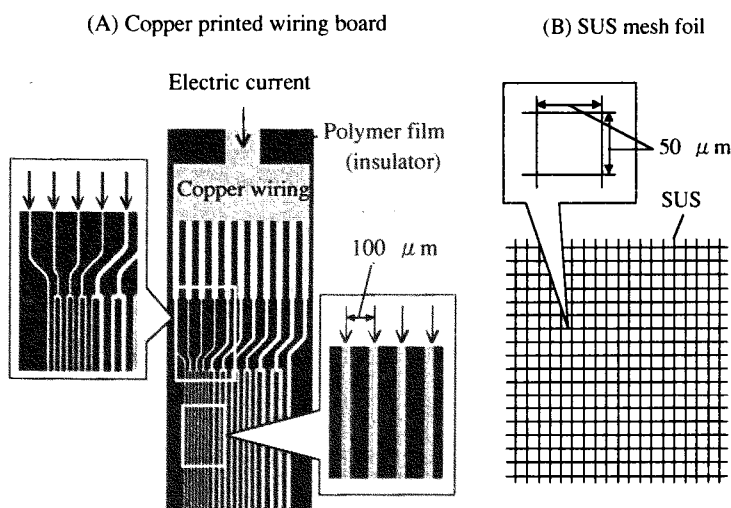


Fig. 1 Structure of electrically conductive workpieces

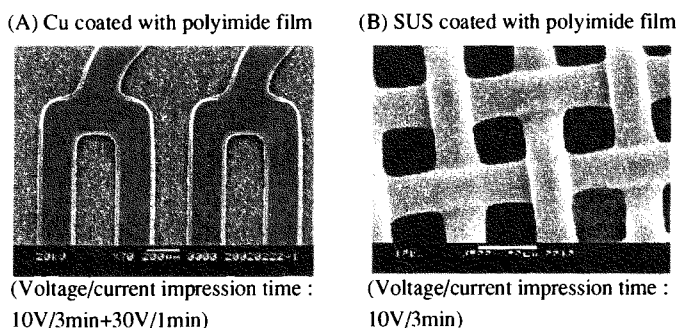
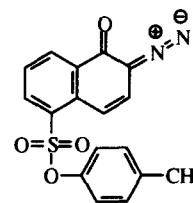


Fig.2 SEMs of copper printed wiring board(A) and SUS mesh product(B) (EDB-3 system)

2.4. 電着塗装による感光性ポリイミド膜の形成および形成した膜の感光特性の評価

ペンダントカルボキシル基含有量の大きいポリイミドを用いて調製した電着液 (EDB-1~3)中にポジ型感光剤であるジアゾナフトキノン系光酸発生剤(PC-5[®]) (Scheme 2)をポリイミドに対して 100wt%の割合で添加することによりポジ型感光剤含有ポリイミド電着液を調製した(Table 3)。

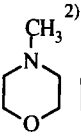
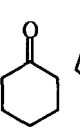
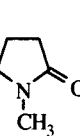
電着液中に被塗物として銅箔(35 μm)、対極として SUS箔を浸漬し、両極間に一定電圧を印加することによりポリイミドの電着塗装を行った。電着塗装後、被塗物を H₂Oで洗浄し、プリバーク(90 °C/10 min)を行うことにより、銅箔上にポジ型感光性ポリイミド膜を作製した。



1,2-Naphthoquinonediazide-5-sulfonic acid p-cresol ester(PC-5[®])

Scheme 2

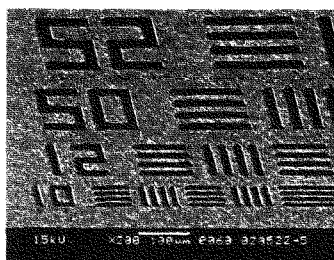
Table 3. Preparation of polyimide compositions for electrodeposition coating : effect of photosensitive materials

| Run No. | PI solution ¹⁾ | PI solution PI/NMP | Components (g) | | | | | Electric conductivity [mS/m] ⁴⁾ | pH ⁴⁾ |
|---------|---------------------------|--------------------|---|---|---|------------------|---|--|------------------|
| | | |  ²⁾ |  |  | H ₂ O | PC-5 [®] ³⁾ (photosensitive material) | | |
| EDB-P-1 | PI-1 | 3.0/12.0 | 0.43 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 3.0 | 29.1 | 7.5 |
| EDB-P-2 | PI-2 | 3.0/12.0 | 0.43 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 3.0 | 19.4 | 7.2 |
| EDB-P-3 | PI-3 | 3.0/12.0 | 0.43 | 15.0 | 20.0 | 20.0 | 3.0 | 10.2 | 7.3 |

1) See Table 1 2) Neutralizing agent/COOH = 2/1 3) 100 wt% for PI 4) At 22 °C

ポリイミド膜上にマスクを被せ超高圧水銀灯を用いて露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液またはエタノールアミン含有現像液を用いた反応現像画像形成(RDP)法³⁾を用いて現像を行った。SEMによる観察により、解像度約 10 μm の微細なレリーフ構造の形成を確認した(Fig.3)。

(A) EDB-P-1 system
2.38% aqueous TMAH(r.t., 45 sec)



(B) EDB-P-3 system
ethanolamine/NMP/H₂O (1/1/1 by weight)(40°C, 90sec)

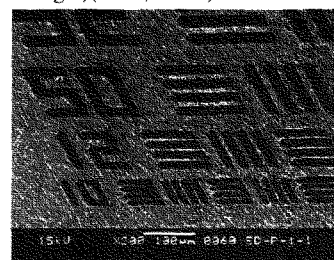


Fig.3 SEMs of L/S patterns for polyimide film formed by electrodeposition coating (voltage/current impression time : 60 V/1 min, prebake : 90 °C /10 min. exposure dose : 1000mJ/cm²)

(参考文献)

- 1) 上村貴之, 大山俊幸, 友井正男, 板谷博, エレクトロニクス実装学会誌, 5, 233 (2002)
- 2) 上村貴之, 大山俊幸, 友井正男, 板谷博, 高分子加工, 51, 490 (2002)
- 3) T. Fukushima, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 39, 3451 (2001)