

# 電着塗装法による感光性ポリイミド膜の形成

横浜国大工

○上村 貴之・大山 俊幸・飯島 孝雄・友井 正男

(株)ピーアイ技術研究所

板谷 博

## 要旨

2成分系酸触媒存在下、ジアミン成分として 3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)を用いた one-pot ポリ縮合反応により、ペンダントカルボキシル基含有溶剤可溶型ブロックポリイミドを得た。このポリイミドを含む電着液による電着塗装により、金属面へのポリイミド膜の形成を確認した。さらに、この電着液中にジアゾナフトキノン系光酸発生剤を添加した系での電着により、ポジ型感光性ポリイミド膜を得た。この膜への光照射後、アミノエタノール含有現像液を用いた現像により、約 15 μm の明確な L&S パターンを得ることができた。

## 1. 緒言

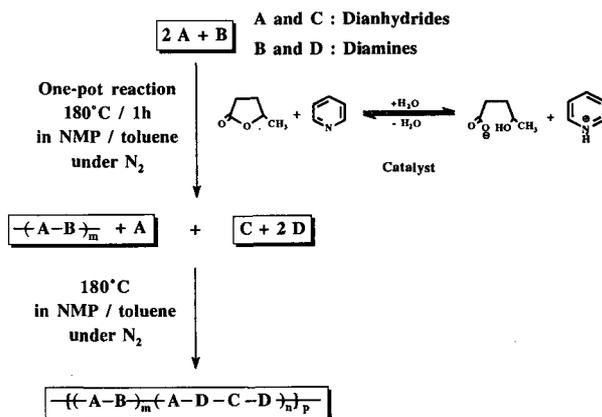
スーパーエンジニアリングプラスチックであるポリイミドの電着塗装法は、各種導電体上へ精度よく膜を形成できることから膜形成の手段として注目されている。しかしながら、従来のポリイミドは溶剤不溶であり、ポリイミド溶液による電着塗装は困難であった。当研究室での以前の研究において、one-pot 反応で合成したペンダントカルボキシル基含有溶剤可溶型ブロックポリイミド<sup>1-3)</sup>を含む電着液を用いた電着塗装により、銅板平面電極上へのポリイミド膜の形成が確認されている。

本研究では、より複雑な形状をした電極上への、電着塗装法によるポリイミド膜の形成を検討した。さらに、感光剤を添加した電着液を用いた電着塗装による感光性ポリイミド膜の形成及び得られた膜の感光特性の評価を行なった。

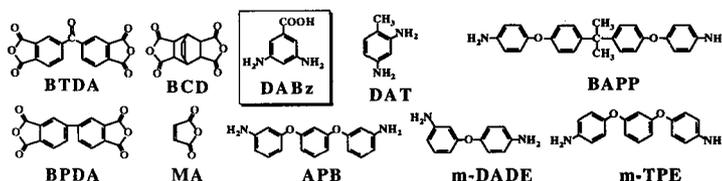
## 2. 実験

### 2-1. ポリイミドの合成<sup>1-3)</sup>

反応は Scheme 1 に従い、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)/トルエン溶媒中、γ-バレロラクトン/ピリジン系触媒を用いた one-pot ポリ縮合反応により溶剤可溶型ブロックポリイミドを得た。ジアミン成分として 3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)を用いて、様々な酸二無水物、ジアミン(Scheme 2)とを組み合わせることにより、様々な組成のペンダントカルボキシル基含有ブロックポリイミドを合成した。ポリイミドの分子量は GPC により測定し、熱的特性は DSC 及び TGA により測定した。また、ポリイミドの構造は <sup>1</sup>H-NMR 及び FT-IR により確認した。



Scheme 1 Preparation of multi-block polyimide containing pendant carboxyl groups



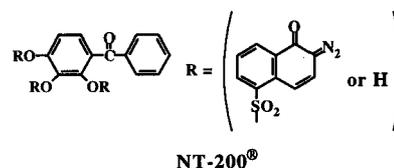
Scheme 2 Monomers of polyimides

## 2-2. 電着塗装法によるポリイミド膜の作製

合成により得られたポリイミドの NMP 溶液に、溶剤( $\gamma$ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、アニソール)、中和剤(N-メチルモルホリン)、 $H_2O$  を添加し、電着液を調製した。この電着液に、前処理(希硝酸処理→水洗→弱アルカリ洗浄剤 CRW-50<sup>®</sup>処理→水洗→ジオキソラン処理→窒素ブロー→乾燥)を施した被塗物である、導電部及び絶縁部分からなる銅回路基板(正極)及びステンレス板(負極)を浸漬、電圧をかけることによりアニオン電着実験を行った。電着終了後、基板を NMP 水溶液及び  $H_2O$  で洗浄し、90 $^{\circ}C$ /10min で乾燥した。ポリイミド膜の形成の確認は光学顕微鏡により観察した。

## 2-3. 電着塗装法による感光性ポリイミド膜の作製及び得られた膜の感光特性評価

2-2 の電着液組成中にジアゾナフトキノン系光酸発生剤(NT-200<sup>®</sup>)(Scheme 3)を添加し、電着液を調製した。この電着液中に、被塗物である銅箔(正極)及びステンレス板(負極)を浸漬、電圧をかけて電着を行うことにより、平滑で光沢のあるポジ型感光性ポリイミド膜を得た。この膜上にマスクを被せ、超高圧 Hg-Xe ランプにより光照射し、その後、現像液(NMP/アミノエタノール/ $H_2O$  = 1/1/1)を用いて 40 $^{\circ}C$  で現像を行い、 $H_2O$  でリンス後、90 $^{\circ}C$  /10min で乾燥した。ポジ型画像形成の確認は SEM 写真により行った。



Scheme 3 Structure of NT-200<sup>®</sup>

## 3. 結果・考察

### 3-1. ペンダントカルボキシル基含有ブロックポリイミドの合成

様々な組成及びカルボン酸含有量のペンダントカルボキシル基含有ブロックポリイミドを合成した(Table 1)。また、IR スペクトルにおける 1780、1730 $cm^{-1}$  付近イミド環のカルボニル(C=O)、1380 $cm^{-1}$  付近のイミド環の C-N 結合に基づく特性吸収の出現より、イミド構造の形成を確認した。また、 $^1H$ -NMR より、合成したすべての

Table 1 Preparation and characterization of multi-block polyimides containing pendant carboxyl groups

Run No.	Composition of polyimides	MW <sup>1)</sup> /COOH	M <sub>w</sub> <sup>2)</sup> x10 <sup>-4</sup>	T <sub>g</sub> <sup>3)</sup>	T <sub>d5</sub> <sup>4)</sup>
PI(04-7)	(2BTDA+DAT)(BPDA+1 $\frac{1}{36}$ BAPP + DABz)+ $\frac{1}{18}$ MA / 18wt%NMP solution	1530	4.73	319	444
PI(05-2)	(2BCD+DABz)(BPDA+2APB) / 20wt%NMP solution	1419	5.90	241	417
PI(06-2)	(2BCD+DABz)(2BPDA+APB+2m-DADE) / 20wt%NMP solution	1786	10.0	288	437
PI(07-2)	(2BCD+DABz)(BPDA+m-DADE+m-TPE) / 20wt%NMP solution	1327	4.28	319	423

1) Mol. wt. of repeating unit containing one equivalent COOH group 2) By GPC 3) By DSC  
4) By TGA

のポリイミドは高イミド化率であることを確認した。これらのポリイミドは高い T<sub>g</sub> と熱分解温度(T<sub>d</sub>)を持ち、優れた熱的特性を有することが認められた。

### 3-2. 電着塗装法によるポリイミド膜の作製

#### 3-2-1. アニオン電着液の調製

得られた 4 種類のポリイミドの NMP 溶液を用いて各々電着液を調製した(Table 2)。電着液中のポリイミドのカルボン酸の中和剤としての N-メチルモルホ

Table 2 Preparation of electrodeposition baths

Electrodeposition bath No.	PI No.	Components (g) (wt%)					
		PI solution PI/NMP					H <sub>2</sub> O
EDB(04-7)-1	PI(04-7)	2.7 / 12.3 [3.84 / 17.5]	0.36 [0.51]	20.0 [28.4]	5.0 [7.11]	10.0 [14.2]	20.0 [28.4]
EDB(05-2)-1	PI(05-2)	3.0 / 12.0 [4.38 / 17.5]	0.43 [0.63]	20.0 [29.2]	5.0 [7.31]	10.0 [14.6]	18.0 [26.4]
EDB(06-2)-1	PI(06-2)	3.0 / 12.0 [4.36 / 17.4]	0.34 [0.49]	20.0 [29.1]	5.0 [7.26]	10.0 [14.5]	18.5 [26.9]
EDB(07-2)-1	PI(07-2)	3.0 / 12.0 [4.35 / 17.4]	0.46 [0.67]	20.0 [29.0]	5.0 [7.25]	10.0 [14.5]	18.5 [26.8]

1) R<sub>3</sub>N / COOH = 2 / 1

リンは、電着液中のカルボン酸の 2 倍当量の割合で添加した。親水性成分として $\gamma$ -ブチロラクトン、疎水性成分としてシクロヘキサノン、アニソールなどの溶剤と、 $H_2O$  を添加することにより、ポリイミドの沈殿を生じることなしに、コロイド状のアニオン電着液を調製することができた。

### 3-2-2.電着塗装法によるポリイミド膜の作製

被塗物として、導電部(Cu)及び絶縁部分(Upilex<sup>®</sup>フィルム)からなる複雑な形状をした銅回路基板(正極)及びステンレス板(負極)を用いた電着により得られたポリイミド膜を光学顕微鏡により観察した(Figure 1)。この図より、電流の流れた銅配線部分のみが選択的にポリイミド膜によって被覆されていることが確認された。この結果は、電着塗装法が複雑な回路の一部を選択的に被覆する手法として有効であることを示している。

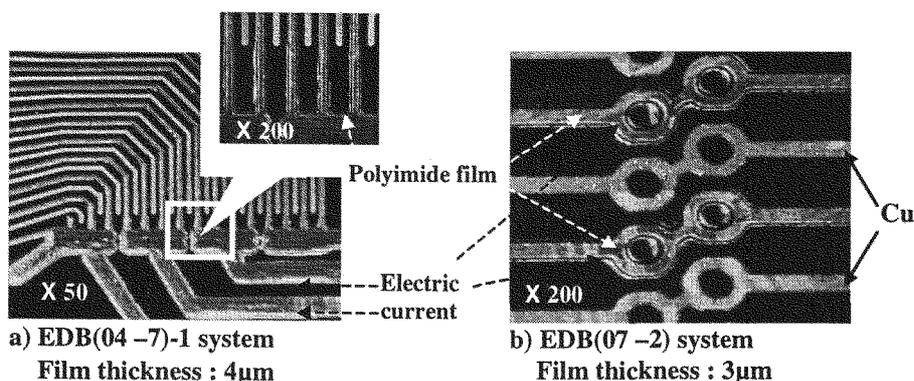


Figure 1 Optical photomicrographs of polyimide films formed by electrodeposition (Voltage and current impression time : 10V / 3min + 30V / 1min)

### 3-3.電着塗装法によるポジ型感光性ポリイミド膜の作製及び得られた膜の感光特性評価

#### 3-3-1.アニオン電着液の調製

3-2-1 で調製した電着液中に、新たにジアゾナフトキノ系光酸発生剤 (NT-200<sup>®</sup>) (Scheme 3) をポリイミドの 30wt% 相当の割合で添加し、橙褐色のコロイド状のアニオン電着液を調製することができた (Table 3)。

Table 3 Preparation of electrodeposition baths

Electrodeposition bath No.	PI No.	PI solution PI / NMP	Components (g) (wt%)					
			<chem>C1=CC=C(C=C1)N(C)C</chem> <sup>1)</sup>	<chem>C1=CC=C(C=C1)O</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)O</chem>	<chem>C1=CC=C(C=C1)OC</chem>	$H_2O$	NT-200 <sup>®2)</sup>
EDB(04-7)-P-1	PI(04-7)	2.7 / 12.3 [3.79 / 17.3]	0.36 [0.51]	20.0 [28.1]	5.0 [7.06]	10.0 [14.1]	20.0 [28.0]	0.81 [1.14]
EDB(05-2)-P-1	PI(05-2)	3.0 / 12.0 [4.33 / 17.3]	0.43 [0.62]	20.0 [28.8]	5.0 [7.21]	10.0 [14.4]	18.0 [26.0]	0.90 [1.30]
EDB(06-2)-P-1	PI(06-2)	3.0 / 12.0 [4.30 / 17.2]	0.34 [0.49]	20.0 [28.7]	5.0 [7.17]	10.0 [14.4]	18.5 [26.5]	0.90 [1.29]
EDB(07-2)-P-1	PI(07-2)	3.0 / 12.0 [4.29 / 17.2]	0.46 [0.66]	20.0 [28.6]	5.0 [7.16]	10.0 [14.3]	18.5 [26.5]	0.90 [1.29]

1)  $R_2N / COOH = 2 / 1$

2) 30wt% based on polyimide

#### 3-3-2.電着塗装法による感光性ポリイミド膜の作製

NT-200<sup>®</sup> を新たに添加して調製した 4 種類の電着液を用いて、被塗物としての銅箔を正極、ステンレス板を負極とする電着塗装を行った。印加電圧を 30V、通電時間を 1min とした場合の電着結果を Table 4 に示す。クーロン量は、0.45~0.50 C、膜厚は、6.5~8 $\mu$ m と 4 種類の電着液においてほぼ同じ値となった。この条件において得られた膜は全て平滑であった。

Table 4 Electrodeposition of polyimides

Electrodeposition bath No.	Voltage [V]	Current impression time [min]	Impressed electricity [C]	Film thickness [ $\mu$ m]
EDB(04-7)-P-1	30	1	0.50	8
EDB(05-2)-P-1	30	1	0.45	7
EDB(06-2)-P-1	30	1	0.48	7
EDB(07-2)-P-1	30	1	0.47	6.5

次に、EDB(04-7)-P-1 電着液を用いた場合の、クーロン量及び膜厚の電圧依存性について調査した(Figure 2)。通電時間を 1min と一定とした場合、クーロン量膜厚及び膜厚共に電圧の増加にともない増加した。しかし、電圧が 100V 以上になると、銅箔にポリイミド粒子が一斉に付着し、また、 $H_2O$  の電気分解による陽極での気泡の発生が激しくなってしまう、膜中に多数のピンホールを有する不均一な膜となった。電着塗装法による平滑なポジ型感光性ポリイミド膜の形成における最適な印加電圧は、100V 以下の低い電圧であると結論される。

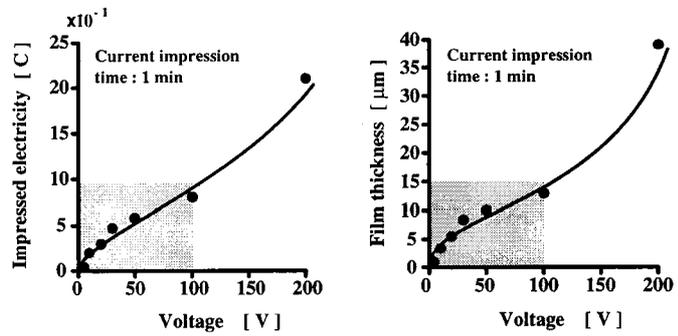


Figure 2 Dependence of impressed electricity and film thickness on voltage (EDB(04-7)-P-1 system)

また、クーロン量及び膜厚の通電時間依存性について調査した(Figure 3)。クーロン量及び膜厚共に、通電時間の増加とともに増加したが、その増加の程度は次第に減少した。また、通電時間が 20min と長時間の場合、形成された膜は厚膜となり、乾燥中に液垂れが生じ、不均一な膜となった。印加電圧 30V における電着塗装法による平滑なポジ型感光性ポリイミド膜の形成における最適な通電時間は 10min 以下であることが認められた。

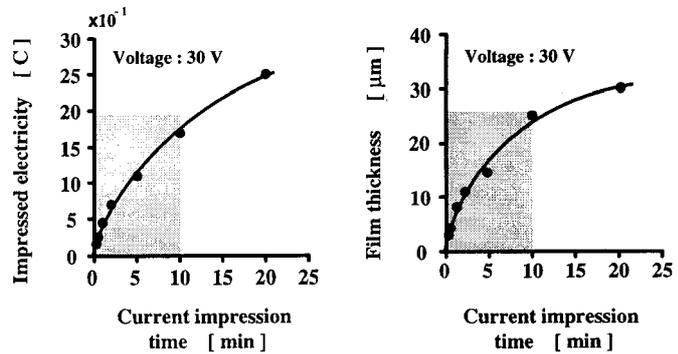


Figure 3 Dependence of impressed electricity and film thickness on current impression time (EDB(04-7)-P-1 system)

### 3-3-3.電着塗装法により得られたポジ型感光性ポリイミド膜の感光特性評価

電着塗装法により得られたこれら 4 種類のポジ型感光性ポリイミド膜(表 4)に、光照射 ( $3000 \text{ mJ/cm}^2$ ) し、現像液(NMP/アミノエタノール/ $H_2O = 1/1/1$ ) を用いて現像を行った。得られたポジ型画像を SEM により観察した(Figure 4)。この図より、 $15 \mu\text{m}$  の明確な L&S パターン及び、明確なホールパターンが確認された。

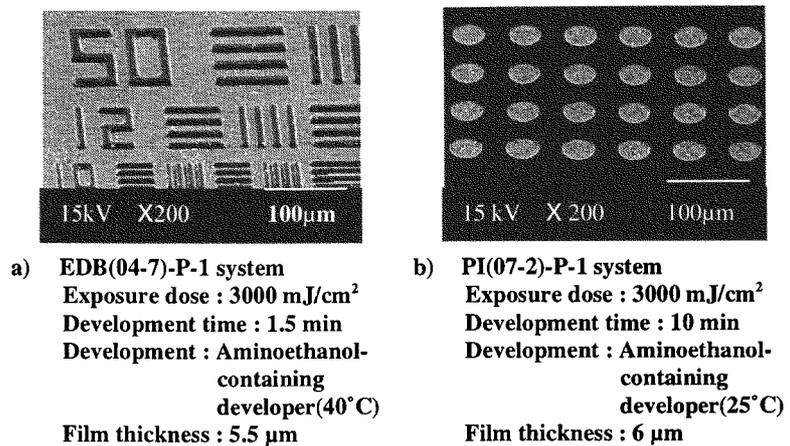


Figure 4 SEMs of the L&S and hole patterns for photosensitive polyimide films formed by electrodeposition

## 5.参考文献

- 1) Y.Oie and H.Itatani,U.S Patent 5,502,143(1996)
- 2) 板谷 博,工業材料,45(13),42(1997)
- 3) T.Fukushima et al.,JPoly.SciPart A:Polym.Chem.,in press(2001)