(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월26일
(11) 등록번호 10-1098506
(24) 등록일자 2011년12월19일

(51) Int. Cl.
C23C 22/52 (2006.01) *B23K 1/19* (2006.01)
B23K 1/20 (2006.01) *C07D 233/64* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7017354
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월18일
심사청구일자 2008년11월04일
(85) 번역문제출일자 2005년09월15일
(65) 공개번호 10-2005-0114239
(43) 공개일자 2005년12월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/003658
(87) 국제공개번호 WO 2004/083487
국제공개일자 2004년09월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2003-00075030 2003년03월19일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR100298959 B1*
JP평성04206681 A
JP소화62032113 A
JP소화48029982 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

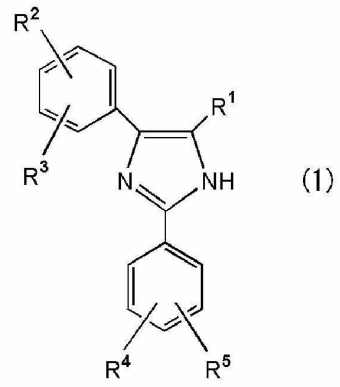
(73) 특허권자
시코쿠가세이고교가부시키가이샤
일본 가가와켄 마루가메시 도키초 히가시 8초메 537반지 1
(72) 발명자
무라이 다카유키
일본 가가와 7690202 아야우타군 우타즈쵸 하마 2반쵸 14-1시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
기쿠카와 요시마사
일본 가가와 7690202 아야우타군 우타즈쵸 하마 2반쵸 14-1시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
히라오 히로히코
일본 가가와 7690202 아야우타군 우타즈쵸 하마 2반쵸 14-1시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
(74) 대리인
특허법인 신성

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 박재우

(54) 신규 이미다졸 화합물 및 그의 용도

(57) 요 약

하기 화학식(1)



(1)

(식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 화합물을 포함하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물.

(30) 우선권주장
JP-P-2003-00338527 2003년09월29일 일본(JP)
JP-P-2004-00022241 2004년01월29일 일본(JP)
JP-P-2004-00028613 2004년02월04일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸,

2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸, 및

2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 이미다졸 화합물을 함유하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물.

청구항 2

2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸,

2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸, 및

2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 이미다졸 화합물과 산을 함유하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서,

이미다졸 화합물의 함유 비율이, 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량%이며,

산으로서, 탄소수 1~12의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산, 탄소수 2~6의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산, 탄소수 7~8의 방향족 카르복실산, 탄소수 6~8의 방향족 술폰산, 염산, 인산, 황산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하고,

산의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 0.1~50중량%인

수성 조성물.

청구항 4

제 2항에 있어서,

구리 화합물을 더 함유하는

수성 조성물.

청구항 5

제 4항에 있어서,

구리 화합물로서, 할로겐화구리, 산의 구리염 및 수산화구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하고,

구리 화합물의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량%인

수성 조성물.

청구항 6

구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 제 1항에 따른 수성 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면의 처리 방법.

청구항 7

구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 제 2항에 따른 수성 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면의 처리 방법.

청구항 8

구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 제 1항에 따른 수성 조성물을 접촉시키는 단계; 및

무연 솔더를 사용하여 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 납땜하는 단계를 포함하는 납땜 방법.

청구항 9

구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 제 2항에 따른 수성 조성물을 접촉시키는 단계; 및

무연 솔더를 사용하여 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 납땜하는 단계를 포함하는 납땜 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 이미다졸 화합물, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면처리제 및 조성물, 구리 또는 구리합금의 표면처리 방법, 및 구리 또는 구리합금의 납땜 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 실장밀도를 향상시킨 표면실장기술(surface mount technology)이 널리 이용되고 있다. 이러한 표면실장기술은 칩 부품을 크림 솔더(solder paste)를 사용하여 접합하는 양면 실장기술(double-sided surface mount technology) 및 크림 솔더를 사용한 칩 부품의 표면실장과 디스크리트(discrete) 부품의 스루홀(through-hole) 실장기술을 조합시킨 혼합 실장기술(hybrid mount technology) 등으로 나눌 수 있다. 상기 실장기술에서는 모두 인쇄회로기판(printed wiring board)에 수회의 납땜이 수행되므로, 고온에 노출되어 심각한 열이력을 받는다.

[0003] 인쇄회로기판의 회로부(circuit part)를 구성하는 구리 또는 구리합금 표면은 가열됨으로써 산화 피막의 형성이 촉진되므로, 회로부 표면의 납땜성을 양호하게 유지할 수 없다.

[0004] 이러한 인쇄회로기판의 구리 회로부를 공기산화로부터 보호하기 위해서, 표면처리제의 사용에 의해 회로부 표면에 화학적 피막(chemical layer)을 형성시키는 처리가 널리 수행되고 있지만, 구리 회로부가 수회의 열이력을 받은 후에도 화학적 피막이 변성, 즉 열화되지 않는 것에 의해 구리 회로부를 보호하고, 이것에 의해 양호한 납땜성이 유지되는 것이 요구되고 있다.

[0005] 종래 전자부품을 인쇄회로기판 등에 접합할 때는, 주석-납 합금의 공정 솔더(eutectic solder)가 널리 사용되어 왔지만, 최근 그 솔더 합금 중에 포함되는 납에 의한 인체에의 유해성으로 인하여, 납을 포함하지 않는 솔더를 사용하는 것이 요청되고 있다.

[0006] 따라서, 다양한 무연 솔더(lead-free solders)가 검토되고 있는데, 예를 들면 주석을 베이스 금속으로 하고, 은, 아연, 비스무스(bismuth), 인듐(indium), 안티모니(antimony), 구리 등의 금속을 첨가한 무연 솔더가 제안되고 있다.

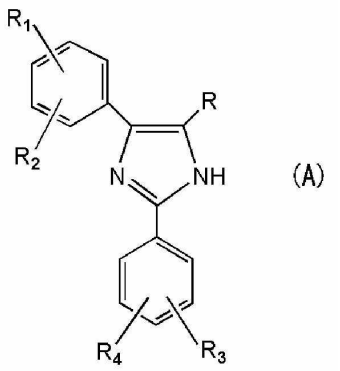
[0007] 종래의 주석-납계 공정 솔더는 기판의 표면, 특히 구리의 표면에 대한 흡습성이 뛰어나, 구리에 견고하게 접합하므로, 높은 신뢰성을 얻을 수 있었다. 반면, 무연 솔더는 종래의 주석-납 솔더에 비하면, 구리의 표면에 대한 흡습성이 뒤떨어지므로, 납땜성이 나쁘고, 보이드(void) 발생 등의 접합 불량이 생기고, 접합 강도도 낮다.

[0008] 따라서, 무연 솔더를 사용할 때, 납땜성이 보다 양호한 솔더 합금 및 무연 솔더에 적합한 플럭스(flux)의 선택이 요청되고 있다. 또한, 구리 또는 구리합금 표면의 산화방지를 위해 사용되는 표면처리제에 대해서도, 무연 솔더의 흡습성과 납땜성을 개선하는 기능이 요청되고 있다.

[0009] 또한, 무연 솔더 대부분은 융점이 높고, 납땜 온도가 종래의 주석-납계 공정 솔더와 비교하여 20~50℃ 정도 높다. 따라서, 무연 솔더로 납땜할 경우 사용되기 위한 표면처리제는 뛰어난 내열성을 갖는 화학적 피막을 형성시킬 수 있는 특성을 가지고 있어야 한다.

[0010] 표면처리제의 유효성분으로서, 2-알킬이미다졸, 2-아릴이미다졸, 2-알킬벤즈이미다졸, 2-아릴벤즈이미다졸, 2-아랄킬벤즈이미다졸 화합물 등의 수많은 이미다졸 화합물이 검토되어 왔지만, 상기 이미다졸 화합물은 모두 주석-납계 공정 솔더 용도로 검토된 것이며, 무연 솔더를 이용하여 납땜할 때에 사용했을 경우에는, 솔더의 흡습성이 아직 불충분하여 만족할만한 납땜성을 얻을 수 없다.

[0011] 예를 들면, 미국특허 제 5498301호, 미국특허 제 5560785호 및 유럽특허 제 0627499호 공개 공보에는, 하기 화학식 (A)



[0012]

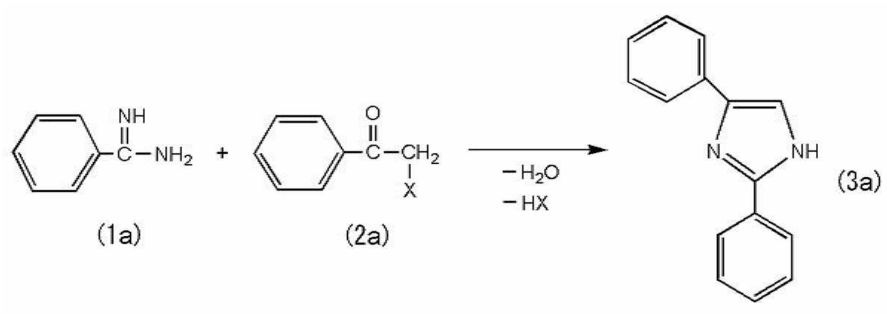
[0013] (식중, R은 수소원자 또는 메틸기, R_1 및 R_2는 수소원자, 저급 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R_3 및 R_4는 수소원자, 저급 알킬기, 할로겐 원자, 저급 알콕시기, 디-저급 알킬 아미노기, 시아노기 또는 니트로기를 나타낸다.)로 표시되는, 이미다졸 고리의 2 위치 및 4 위치에 아릴기를 갖는 이미다졸 화합물을 유효성분으로 하는 표면처리제가 제안되어 있다. 이들 문헌의 실시예 10에는, 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸을 유효성분으로 하는 표면처리제가 개시되어 있고, 이 표면처리제를 사용하여 솔더 흡습성 시험 및 크림 솔더 퍼짐성 시험을 실시한 것이 기재되어 있다.

[0014] 그러나, 이들 시험에서 사용된 솔더는 주석-납계의 공정 솔더이며, 무연 솔더를 사용했을 때 솔더 흡습성이 개선되고, 우수한 납땜성이 유지되는 점에 대해서는 전혀 개시되어 있지 않다.

[0015] 또한, 일본국 특허공개 평 7-243053호에는 구리 및 구리합금의 표면처리제로서, 2,4-디페닐이미다졸 및 2,4-디페닐-5-메틸이미다졸이 개시되어 있다. 또한, 이 공보의 실시예에는, 2,4-디페닐이미다졸 및 2,4-디페닐-5-메

틸이미다졸이 각각 구리 및 구리합금의 표면처리제, 특히 납함유 크림 솔더의 솔더 젖음성(wettability) 및 솔더 흐름성(flow-up rate)을 향상시키기 위한 처리제로서 사용된 예가 기재되어 있다. 또한, 이 공보에는, 하기 반응식 (1)

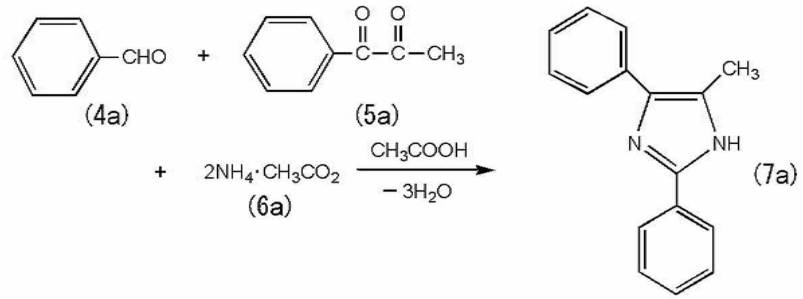
[0016] 반응식 (1)



[0017]

[0018] (반응식 1에서, X는 염소원자 또는 브롬원자를 나타낸다.)로 표시되는 2,4-디페닐이미다졸의 합성 방법, 및 하기 반응식 (2)

[0019] 반응식 (2)

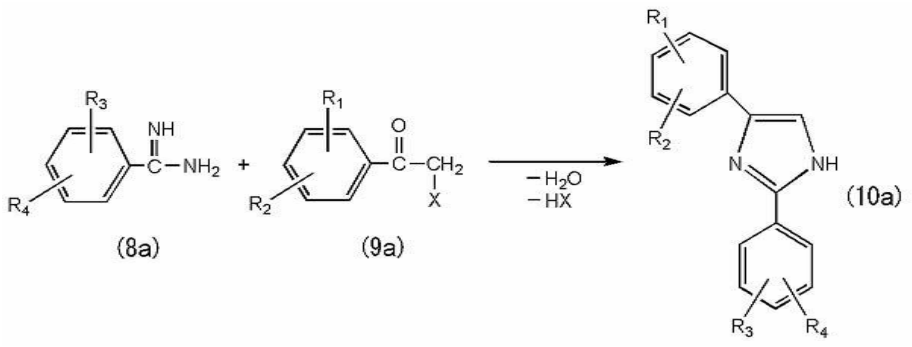


[0020]

[0021] 로 표시되는 2,4-디페닐-5-메틸이미다졸의 합성 방법이 각각 기재되어 있다.

[0022] 또한, 일본국 특허공개 평 7-243053호에 해당하는 미국특허 제 5498301호(제4쪽) 및 유럽특허 제 0627499호 공개 공보(제5쪽)에는, 4 위치 페닐기의 수소원자가 2개의 염소원자로 치환된 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 및 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 구리의 표면처리제, 특히 납함유 크림 솔더의 솔더 젖음성 및 솔더 흐름성을 향상시키기 위한 처리제로서 유용함이 기재되어 있다. 또한, 이들 문헌은 2 위치 및 4 위치의 각 페닐기에 치환기를 갖는 이미다졸 화합물의 제조 방법을, 하기 2개의 반응식(3) 및 반응식(4)로 나타내고 있다.

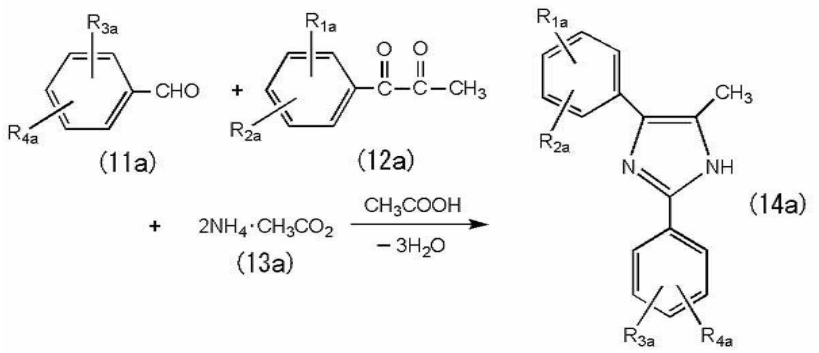
[0023] 반응식 (3)



[0024]

[0025] (식중, R_1 및 R_2는 수소원자, 저급 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R_3 및 R_4는 수소원자, 저급 알킬기, 할로겐 원자, 저급 알콕시기, 디-저급 알킬아미노기 또는 니트로기를 나타낸다.)

[0026] 반응식 (4)



[0027]

[0028] (식중, R_{1a} 및 R_{2a}는 수소원자, 저급 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. R_{3a} 및 R_{4a}는 수소원자, 저급 알킬기, 할로겐 원자, 저급 알콕시기, 디-저급 알킬아미노기 또는 니트로기를 나타낸다.)

[0029] 그러나, 미국특허 제 5498301호 및 유럽특허 제 0627499호에는, 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 및 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 합성된 사실은 기재되고 있지 않고, 이들 화합물에는 CAS등록 번호(CAS Registry Number)도 부여되어 있지 않다.

[0030] 특히, 반응식(4)는 겉으로 보기에는, 벤즈알데하이드(benzaldehyde), 1-(디클로로페닐)-1,2-프로판디온 화합물 및 초산 암모늄으로부터, 5 위치에 메틸기를 갖는 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 화합물을 합성할 수 있음을 제안하고 있다. 그러나, 현실적으로 벤즈알데하이드나 초산 암모늄은 공업 약품으로서 용이하게 입수할 수 있지만, 1-(디클로로페닐)-1,2-프로판디온 화합물은 공업 약품이나 시약으로 시판되지 않으며, 합성하지 않으면 입수할 수 없다.

[0031] 미국특허 제 4107210호에는 1-페닐-1,2-프로판디온 화합물의 합성 방법이 개시되어 있다. 본 발명자들은 이러한 개시된 방법에 따라 1-(2,4-디클로로페닐)-1,2-프로판디온이나 1-(3,4-디클로로페닐)-1,2-프로판디온의 합성을 시도했지만, 모든 경우 반응이 복잡하고 또한 적당한 정제 방법이 발견되지 않아, 원하는 산물을 분리할 수 없었다. 따라서, 반응식(4)를 기초로 하여, 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 화합물을 합성하는 것은 아직 성공하지 않고 있다.

[0032] 또한, 상기 미국특허 제 5498301호(제4쪽 좌단 제27행, 제7쪽 우단에 기재된 실시예 10), 미국특허 제 5560785호(제4쪽 좌단 제24행, 제7쪽 좌단에 기재된 실시예 10) 및 유럽특허 제 0627499호 공개 공보(제6쪽 제1행, 제10쪽에 기재된 실시예 10)에는, 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸이 구리의 표면처리제로서 사용된 예가 개시되어 있다.

[0033] 그러나, 2 위치의 페닐기가 2개의 염소원자로 치환된 다른 이미다졸 화합물은 알려져 있지 않다.

발명의 상세한 설명

[0034] 발명의 개시

[0035] 본 발명의 제 1 목적은 구리 및 구리합금의 표면처리제로서 유용한 신규 이미다졸 화합물을 제공하는 것이다.

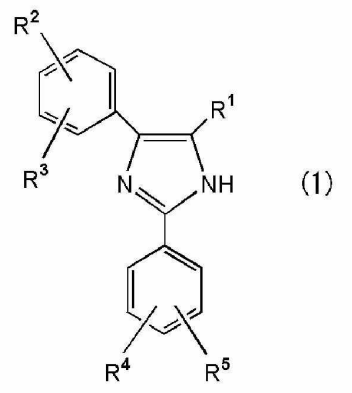
[0036] 본 발명의 제 2 목적은 무연 솔더를 사용하여 전자부품 등을 인쇄회로기판에 접합할 때, 인쇄회로기판의 회로부 등을 구성하는 구리 또는 구리합금의 표면과 무연 솔더간의 우수한 납땜성을 얻을 수 있는, 구리 또는 구리합금 표면 처리용 조성물을 제공하는 것이다.

[0037] 본 발명의 제 3 목적은 무연 솔더를 사용하여 전자부품 등을 인쇄회로기판에 접합할 때, 인쇄회로기판의 회로부 등을 구성하는 구리 또는 구리합금의 표면과 무연 솔더간의 우수한 납땜성을 얻을 수 있는, 구리 또는 구리합금의 표면처리방법을 제공하는 것이다.

[0038] 본 발명의 제 4 목적은 무연 솔더를 사용할 경우, 구리 또는 구리합금의 표면에 우수한 납땜성을 부여할 수 있는 납땜 방법을 제공하는 것이다.

[0039] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명자들은 연구를 거듭하였고, 하기와 같은 사실을 발견하였다.

[0040] (i) 하기 화학식(1)



(1)

[0041]

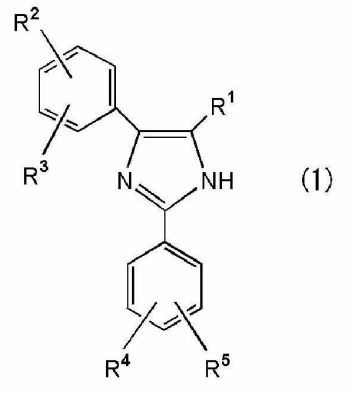
[0042] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 이미다졸 화합물은, 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물의 성분, 특히 무연 솔더링(lead-free soldering)을 실행할 때 화학적 피막을 형성하기 위한 표면 처리용 수성 조성물 성분으로서 유용한 화합물이다.

[0043] (ii) 구체적으로, 이들 화합물을 함유하는 표면 처리용 조성물로 구리 회로부를 갖는 인쇄회로기판을 처리함으로써, 구리 회로부의 표면에 내열성이 우수한, 즉 무연 솔더링 동안의 높은 납땜 온도에 견딜 수 있는 화학적 피막을 형성시킬 수 있다.

[0044] (iii) 또한, 이들 화합물을 함유하는 표면 처리용 조성물로 구리 회로부를 갖는 인쇄회로기판을 처리함으로써, 무연 솔더를 사용하여 납땜할 때, 구리 또는 구리합금의 표면에 대한 무연 솔더의 젖음성을 향상시킬 수 있고, 그 결과, 우수한 납땜성, 특히 솔더 흐름성 및 솔더 퍼짐성을 얻을 수 있다.

[0045] 본 발명은 상기 발견에 근거하여 완성된 것이며, 하기 이미다졸 화합물 등을 제공한다.

[0046] 1. 하기 화학식(1)



(1)

[0047]

[0048] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 이미다졸 화합물을 함유하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물.

[0049] 2. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^1이 메틸기를 나타내는 화합물인 1항에 기재된 조성물.

[0050] 3. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^2 및 R^3가 수소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 염소원자를 나타내는 화합물인 1항에 기재된 조성물.

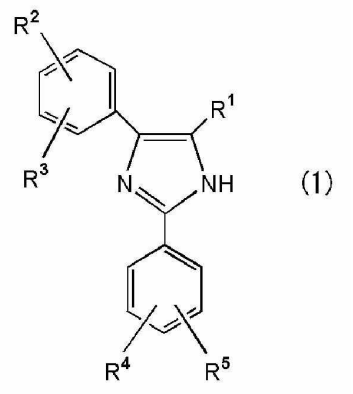
[0051] 4. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 및 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 3항에 기재된 조성물.

[0052] 5. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^2 및 R^3가 염소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 수소원자를 나타내는 화합물인 1항에 기재된 조성물.

[0053] 6. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 5항에 기재된 조성물.

[0054] 7. 화학식(1)로 표시되는 화합물을 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량% 포함하는 1항에 기재된 조성물.

[0055] 8. 하기 화학식(1)

[0056] 

(1)

[0057] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 이미다졸 화합물과 산을 함유하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물.

[0058] 9. 산으로서, 탄소수 1~12의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산, 탄소수 2~6의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산, 탄소수 7~8의 방향족 카르복실산, 탄소수 6~8의 방향족 술폰산, 염산, 인산, 황산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하는 8항에 기재된 수성 조성물.

[0059] 10. 화학식(1)로 표시되는 이미다졸 화합물의 함유 비율이, 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량%이며, 산으로서, 탄소수 1~12의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산, 탄소수 2~6의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산, 탄소수 7~8의 방향족 카르복실산, 탄소수 6~8의 방향족 술폰산, 염산, 인산, 황산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 사용하고, 산의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 0.1~50중량%인 8항에 기재된 수성 조성물.

[0060] 11. 구리 화합물을 더 함유하는 8항에 기재된 수성 조성물.

[0061] 12. 구리 화합물이 할로겐화구리(copper halides), 산의 구리염 및 수산화구리(copper hydroxide)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 11항에 기재된 수성 조성물.

[0062] 13. 구리 화합물이 할로겐화구리, 산의 구리염 및 수산화구리로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 구리 화합물의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량%인 11항에 기재된 수성 조성물.

[0063] 14. 아연 화합물을 더 포함하는 8항에 기재된 수성 조성물.

[0064] 15. 아연 화합물이, 산화아연 및 산의 아연염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 14항에 기재된 수성 조성물.

[0065] 16. 아연 화합물이, 산화아연 및 산의 아연염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 아연 화합물의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량부인 14항에 기재된 수성 조성물.

[0066] 17. 할로겐 화합물을 더 포함하는 8항에 기재된 수성 조성물.

[0067] 18. 할로겐 화합물이, 알칼리 금속의 할로겐화물(halogenide) 및 할로겐화 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 17항에 기재된 수성 조성물.

[0068] 19. 할로겐 화합물이, 알칼리 금속의 할로겐화물 및 할로겐화 암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 할로겐 화합물의 함유 비율이 조성물의 총량에 대하여 0.001~1중량%인 17항에 기재된 수성 조성물.

[0069] 20. 유기용매를 더 포함하는 8항에 기재된 수성 조성물.

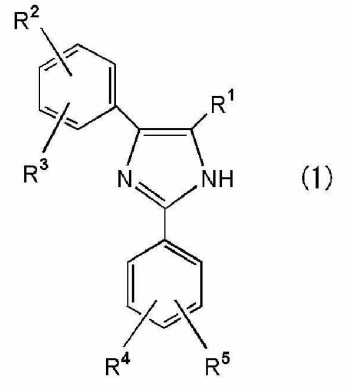
[0070] 21. 유기용매가, 저급 알코올, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 에틸렌 글리콜, 글리콜 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 20항에 기재된 수성 조성물.

[0071] 22. 유기용매가, 저급 알코올, 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 에틸렌 글리콜, 글리콜 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종이며, 유기용매의 함유 비율이 조성물 총량에 대하여 1~50중량%인 20항에 기재된 수성 조성물.

[0072] 23. 구리 또는 구리합금을 포함하는 물질과 1~22항 중 어느 한 항에 기재된 수성 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면의 처리 방법.

[0073] 24. 구리 또는 구리합금을 포함하는 물질과 1~22항 중 어느 한 항에 기재된 수성 조성물을 접촉시키는 단계 및 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 무연 솔더를 사용하여 납땜하는 단계를 포함하는 납땜 방법.

[0074] 25. 하기 화학식(1)

[0075] 

[0076] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 화합물의, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금 표면 처리제로서의 용도.

[0077] 26. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^1이 메틸기를 나타내는 화합물인 25항에 기재된 용도.

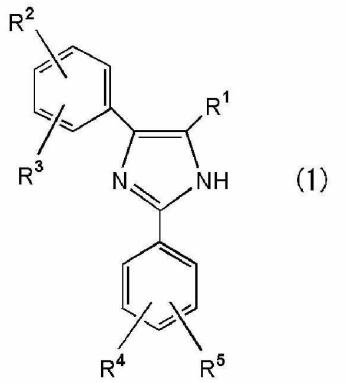
[0078] 27. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^2 및 R^3가 수소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 염소원자를 나타내는 화합물인 25항에 기재된 용도.

[0079] 28. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 및 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 27항에 기재된 용도.

[0080] 29. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, R^2 및 R^3가 염소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 수소원자를 나타내는 화합물인 25항에 기재된 용도.

[0081] 30. 화학식(1)로 표시되는 화합물이, 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 29항에 기재된 용도.

[0082] 31. 하기 화학식(1)



(1)

[0083]

[0084] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다. 단, 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 제외한다.)로 표시되는 이미다졸 화합물.

[0085] 32. R^1이 메틸기를 나타내는 31항에 기재된 화합물.

[0086] 33. R^2 및 R^3가 수소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 염소원자를 나타내는 31항에 기재된 화합물.

[0087] 34. 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸인 33항에 기재된 화합물.

[0088] 35. R^2 및 R^3가 염소원자를 나타내고, R^4 및 R^5가 수소원자를 나타내는 31항에 기재된 화합물.

[0089] 36. 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 또는 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸인 35항에 기재된 화합물.

[0090] 본 발명의 이미다졸 화합물은 인쇄회로기판의 회로부 등을 구성하는 구리 또는 구리합금 표면의 처리제로서 사용될 경우, 상기 표면에 내열성이 우수한 화학적 피막을 형성시킬 수 있고, 동시에 상기 표면에 대한 무연 솔더의 젖음성을 비약적으로 향상시켜, 그 결과, 무연 솔더의 우수한 납땜성이 유지될 수 있다.

[0091] 또한, 본 발명의 이미다졸 화합물은 납을 포함하지 않는 솔더링을 이용한 납땜에 적합하게 사용될 수 있기 때문에, 환경보호 관점에서도 유용한 화합물이다.

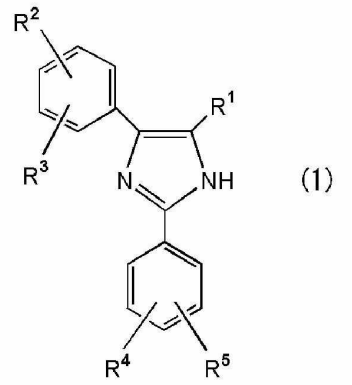
[0092] 또한, 이들 화합물은 에폭시수지 경화제나 의약품 중간체로서도 유용한 화합물이다.

[0093] 발명의 상세한 기술

[0094] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

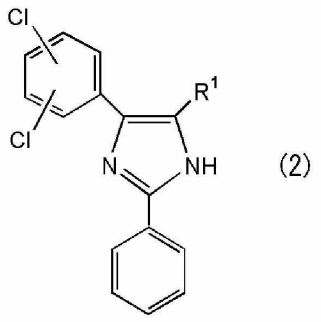
[0095] (A) 이미다졸 화합물

[0096] 본 발명의 이미다졸 화합물은 문헌에 기재되지 않은 신규한 화합물이며, 하기 화학식(1)

[0097] 

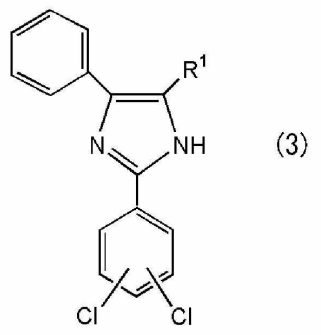
[0098] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다. 단, 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 제외한다.)로 표시되는 화합물이다.

[0099] 본 발명의 이미다졸 화합물은 하기 화학식(2)

[0100] 

[0101] (식중, R^1은 상기와 같다.)로 표시되는 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물과,

[0102] 하기 화학식(3)

[0103] 

[0104] (식중, R^1은 상기와 같다.)으로 표시되는 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물(단, 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 제외한다)로 분류된다.

[0105] 상기 화학식(2)로 표시되는 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물에는,

[0106] 2-페닐-4-(2,3-디클로로페닐)이미다졸,

[0107] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)이미다졸,

[0108] 2-페닐-4-(2,5-디클로로페닐)이미다졸,

[0109] 2-페닐-4-(2,6-디클로로 페닐)이미다졸,

[0110] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸,

[0111] 2-페닐-4-(3,5-디클로로페닐)이미다졸,

[0112] 2-페닐-4-(2,3-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0113] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0114] 2-페닐-4-(2,5-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0115] 2-페닐-4-(2,6-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0116] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 및

[0117] 2-페닐-4-(3,5-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 포함된다.

[0118] 상기 화학식(3)으로 표시되는 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물에는,

[0119] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0120] 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0121] 2-(2,5-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0122] 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0123] 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0124] 2-(3,5-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0125] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0126] 2-(2,5-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0127] 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0128] 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 및

[0129] 2-(3,5-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸이 포함된다.

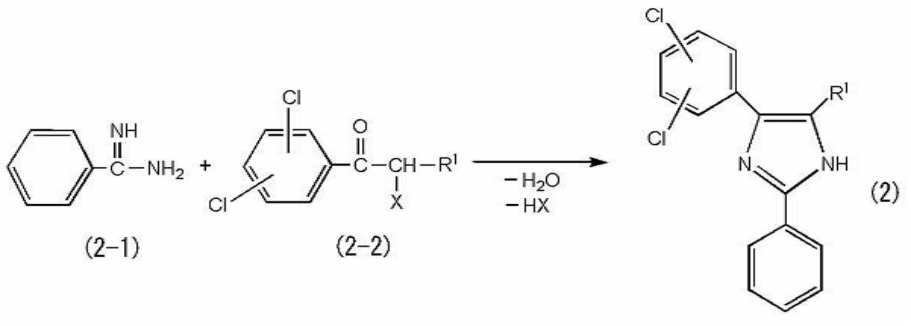
[0130] 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물 중에서는, 우수한 납땜성과 원료 입수 및 합성의 용이성 등을 고려하면, 이미다졸 고리의 5 위치에 메틸기를 갖는 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 보다 바람직하다.

[0131] 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물 중에서는, 우수한 납땜성과 원료 입수 및 합성의 용이성 등을 고려하면, 이미다졸 고리의 5 위치에 메틸기를 갖는 2-(디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 화합물이 바람직하고, 그 중에서도 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸이 보다 바람직하다.

[0132] 화학식(2)로 표시되는 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물의 제조 방법

[0133] 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물은, 공지된 방법에 따라 합성할 수 있다. 즉, 하기 반응식(5)에 나타나 있는 바와 같이, 2 위치가 할로겐화된 디클로로페닐 알킬케톤 화합물 및 벤즈아미딘 화합물(대표적으로는, 반응식(5) 중에 예시된 벤즈아미딘)을 탈할로겐화수소제(dehydrohalogenation agent)의 존재하에서 유기용매 내에서 가열 반응시킴으로써, 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물을 수득할 수 있다.

[0134] 반응식 (5)



[0135]

[0136] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타내고, X는 염소원자, 브롬원자 또는 요오드원자를 나타낸다.)

[0137] 즉, 2 위치가 할로겐화된 디클로로페닐 알킬케톤 화합물(2-2)과, 이 화합물(2-2) 1mol에 대하여 0.8~1.5mol 정도, 바람직하게는 0.9~1.1mol 정도 비율의 벤즈아미딘 화합물(2-1)을, 이 화합물(2-2) 1mol에 대하여 1~10mol 정도 비율의 탈할로겐화제의 존재하에서, 용매 내에서 실온 내지 환류 온도에서 1~10시간 정도 반응시킴으로써, 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물이 생성된다. 반응은 보통 대기압하에서 수행될 수 있다.

[0138] 이어서, 수득된 반응액 또는 용매를 증류하여 수득한 농축물에, 대량의 물을 첨가함으로써 미정제(crude) 고체 상태의 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물을 수득할 수 있다. 이 미정제물은 재결정화에 의해 정제될 수 있다.

[0139] 본 발명의 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물의 제조에 사용될 수 있는 대표적인 2 위치 할로겐화 디클로로페닐알킬케톤 화합물(2-2)로서는, 예를 들면 2,2',3'-트리클로로아세토페논, 2,2',4'-트리클로로아세토페논, 2-브로모-2',5'-디클로로아세토페논, 2-요오드-2',6'-디클로로아세토페논, 2-브로모-3',4'-디클로로아세토페논, 2-브로모-3',5'-디클로로아세토페논, 2-브로모-2',3'-디클로로프로피오페논, 2,2',4'-트리클로로프로피오페논, 2-브로모-2',5'-디클로로프로피오페논, 2-브로모-2',6'-디클로로프로피오페논, 2-브로모-3',4'-디클로로프로피오페논, 2-요오드-3',5'-디클로로프로피오페논 등을 들 수 있다.

[0140] 이들 2 위치 할로겐화 디클로로페닐알킬케톤 화합물에 대해서, 2,2',4'-트리클로로아세토페논은 시약으로서 입수할 수 있지만, 그 밖의 것들은 디클로로페닐 알킬케톤의 2 위치를 할로겐화하는 것에 의해 합성할 수 있다. 2 위치 할로겐화 중, 2 위치 염소화 및 2 위치 요오드화도 가능하지만, 브롬을 사용한 2 위치 브롬화가 가장 간편하다. 즉, 디클로로아세토페논 또는 디클로로프로피오페논과 같은 디클로로페닐알킬케톤 1mol에 대하여, 1mol의 브롬을 반응시킴으로써 용이하게 생성시킬 수 있다.

[0141] 벤즈아미딘 화합물로서는, 예를 들면 벤즈아미딘, 벤즈아미딘 초산염 등의 벤즈아미딘의 유기산염 또는 벤즈아미딘 염산염 등의 벤즈아미딘의 무기산염 등을 들 수 있다.

[0142] 탈할로겐화수소제는 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 공지된 탈할로겐화수소제로서, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 중탄산나트륨, 중탄산칼륨과 같은 무기 알칼리류; 트리에틸아민, 1,8-디아자비시클로[5,4,0]-7-운데센(DBU)과 같은 유기 염기류; 및 소디움 메톡사이드, 포타슘 t-부톡사이드와 같은 금속 알콕사이드 화합물 등을 들 수 있다.

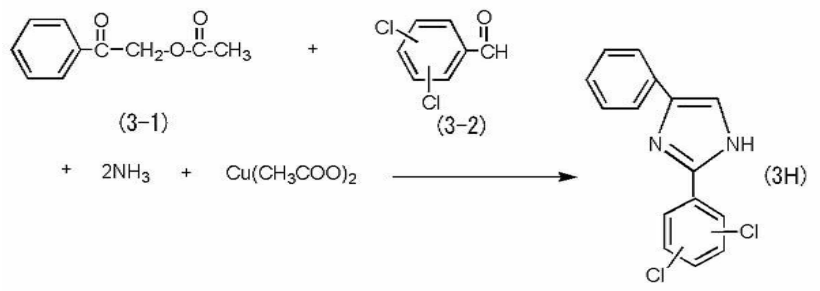
[0143] 용매는, 2 위치 할로겐화 디클로로페닐알킬케톤 화합물 및 벤즈아미딘 화합물을 용해시킬 수 있고, 반응에 관여하지 않는 것이라면 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 공지된 용매로서, 예를 들면 에탄올, 이소프로필 알코올과 같은 알코올류; 헥산, 톨루엔과 같은 탄화수소류; 클로로포름, 클로로벤젠과 같은 할로겐화 탄화수소류; 초산 에틸과 같은 에스테르류; 아세토니트릴과 같은 니트릴류; 테트라하이드로푸란, 디옥산과 같은 에테르류; 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드(DMAC)와 같은 아미드류; 및 디메틸 술폭시드(DMSO) 등을 들 수 있다.

[0144] 화학식(3)으로 표시되는 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물의 제조 방법

[0145] 본 발명의 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물 중, 이미다졸 고리의 5 위치가 미치환된 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물(3H)은, 예를 들면 하기 반응식(6)에 나타나 있는 바와 같이, 2-아세톡시아세토페논(3-

1), 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2), 암모니아 및 초산구리(II)를 알코올 내에서 가열 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[0146] 반응식 (6)



[0147]

[0148] 반응식(6)의 반응에 있어서, 2-아세톡시아세토페논(3-1)의 사용량은, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 0.8~1.5mol 정도, 바람직하게는 0.9~1.1mol 정도의 비율일 수 있다. 암모니아의 사용량은, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 10~50mol 정도, 바람직하게는 20~30mol 정도의 비율일 수 있다. 초산구리(II)의 사용량은, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 1~5mol 정도, 바람직하게는 2~3mol 정도의 비율일 수 있다.

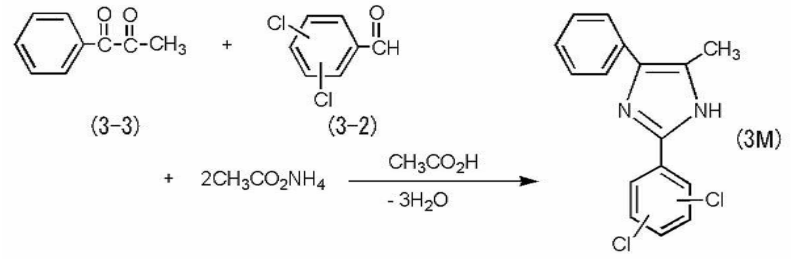
[0149] 2-아세톡시아세토페논(3-1)은, 2-클로로아세토페논과 초산 및 초산 칼륨을 반응시킴으로써 수득할 수 있다(하기 참고예 1 참조). 또한, 사용되는 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2)로서는, 2,3-디클로로벤즈알데하이드, 2,4-디클로로벤즈알데하이드, 2,5-디클로로벤즈알데하이드, 2,6-디클로로벤즈알데하이드, 3,4-디클로로벤즈알데하이드 또는 3,5-디클로로벤즈알데하이드를 들 수 있지만, 이들 화합물은 공지되어 있고 용이하게 입수할 수 있는 화합물이다. 반응 용매로 사용되는 알코올로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등을 예시할 수 있다.

[0150] 반응온도는, 50~80℃ 정도일 수 있고, 반응시간은 1~10시간 정도일 수 있다. 반응은, 보통 대기압 하에서 수행될 수 있다.

[0151] 가열 종료후, 침전물을 여과하고 이 침전물을 메탄올에 현탁시킨다. 이어서, 이 메탄올 현탁액에 수황화나트륨(sodium hydrosulfide)을, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 0.5~0.8mol 정도의 비율로 소량씩 완전히 소비될 때까지 첨가하고, 침전된 황화구리(copper sulfide)를 여과에 의해 제거하고, 메탄올을 감압 증류로 제거한 후, 잔류물을 물로 세정하여 미정제물 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물(3H)을 고체로서 수득할 수 있다. 본 미정제물은 재결정화에 의해 정제할 수 있다.

[0152] 또한, 이미다졸 고리의 5 위치에 메틸기가 치환된 2-(디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 화합물(3M)은, 하기 반응식(7)에 나타나 있는 바와 같이, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2), 1-페닐-1,2-프로판디온(3-3) 및 초산 암모늄을 초산 내에서 가열 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[0153] 반응식 (7)



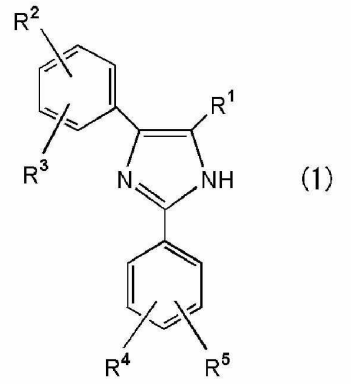
[0154]

[0155] 반응식(7)의 반응에 있어서, 1-페닐-1,2-프로판디온(3-3)의 사용량은, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 0.8~1.5mol 정도, 바람직하게는 0.9~1.1mol 정도의 비율일 수 있다. 초산 암모늄의 사용량은, 디클로로벤즈알데하이드 화합물(3-2) 1mol에 대하여, 2~10mol 정도, 바람직하게는 4~6mol 정도의 비율일 수 있다.

[0156] 반응온도는 80℃ 이상, 바람직하게는 환류(reflux) 온도 정도일 수 있고, 반응시간은 1~10시간 정도일 수 있다. 반응은, 보통 대기압 하에서 수행될 수 있다.

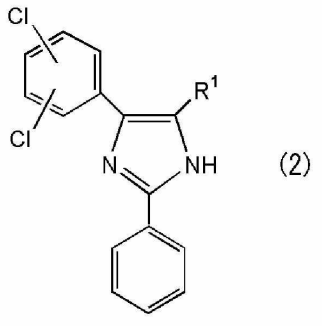
[0157] 가열 종료 후, 반응액 또는 이 반응액으로부터 초산을 증류 제거하여 얻은 잔류물 및 수산화나트륨, 탄산나트륨, 암모니아 등의 알칼리제가 잔류물 중에 포함되어 있는 초산에 대하여 과량으로 포함된 수용액을, 잔류물에 대하여 이 수용액이 5~20배 중량이 되는 비율로 혼합함으로써, 미정제물 2-(디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 화합물(3M)을 고체 침전물로서 수득할 수 있다. 선택된 침전물은, 재결정화에 의해 정제될 수 있다.

[0158] (B) 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물

[0159] 

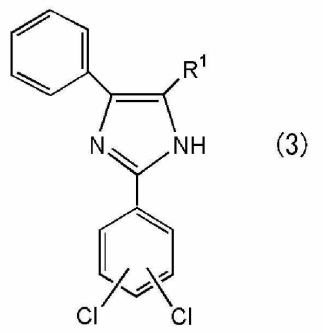
[0160] (식중, R^1은 수소원자 또는 메틸기를 나타낸다. R^2 및 R^3가 염소원자일 때, R^4 및 R^5는 수소원자를 나타내고, R^2 및 R^3가 수소원자일 때, R^4 및 R^5는 염소원자를 나타낸다.)로 표시되는 이미다졸 화합물은, 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금의 표면 처리용 수성 조성물의 성분, 특히 유효성분으로서 바람직하게 사용될 수 있다. 즉, 본 발명의 조성물은 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물을 포함하는 무연 솔더를 사용하여 납땜하기 위한 구리 또는 구리합금의 표면 처리용 수성 조성물이다.

[0161] 본 발명의 조성물 중 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물은, 하기 화학식(2)

[0162] 

[0163] (식중, R^1은 상기와 같다.)로 표시되는 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물과,

[0164] 하기 화학식(3)



(3)

[0165]

[0166] (식중, R^1은 상기와 같다.)으로 표시되는 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물을 포함한다. 본 발명의 조성물 중에 포함되는 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물은 1종일 수도 있고, 또는 2종 이상일 수도 있다.

[0167] 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물 중의 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물에는,

[0168] 2-페닐-4-(2,3-디클로로페닐)이미다졸,

[0169] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)이미다졸,

[0170] 2-페닐-4-(2,5-디클로로페닐)이미다졸,

[0171] 2-페닐-4-(2,6-디클로로페닐)이미다졸,

[0172] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸,

[0173] 2-페닐-4-(3,5-디클로로페닐)이미다졸,

[0174] 2-페닐-4-(2,3-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0175] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0176] 2-페닐-4-(2,5-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0177] 2-페닐-4-(2,6-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸,

[0178] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸, 및

[0179] 2-페닐-4-(3,5-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 포함된다.

[0180] 또한, 상기 화학식(1)로 표시되는 화합물 중의 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물에는,

[0181] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0182] 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0183] 2-(2,5-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0184] 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0185] 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0186] 2-(3,5-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸,

[0187] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0188] 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0189] 2-(2,5-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0190] 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸,

[0191] 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸, 및

[0192] 2-(3,5-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸이 포함된다.

[0193] 이들 이미다졸 화합물은, 이미다졸 고리의 2 위치 및 4 위치에 페닐기가 결합된 2,4-디페닐이미다졸 화합물의 기본골격을 갖고 있으며, 2 위치 또는 4 위치의 페닐기가 2개의 염소원자로 치환된 것을 특징으로 한다.

[0194] 화학식(2)로 표시되는 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물 중에서, 후술하는 솔더 흐름성 및 솔더 퍼짐성의 양호함 및 수용액화의 용이성 면에서, 이미다졸 고리의 5 위치에 메틸기를 갖는 2-페닐-4-(디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 화합물이 바람직하며, 그 중에서도 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸 및 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸이 보다 바람직하다.

[0195] 화학식(3)으로 표시되는 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물 중에서, 솔더 흐름성 및 솔더 퍼짐성의 양호함 및 수용액화의 용이성 면에서, 이미다졸 고리의 5 위치에 메틸기를 갖는 2-(디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 화합물이 바람직하며, 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸 및 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸이 보다 바람직하다.

[0196] 본 발명의 수성 조성물은 상기 화학식(1)로 표시되는 이미다졸 화합물 이외에 산을 포함하는 것이 바람직하다.

[0197] 수성 조성물 중에 포함된 상기 이미다졸 화합물의 함유 비율은, 조성물 총량에 대하여, 바람직하게는 0.01~10중량% 정도, 더 바람직하게는 0.1~5중량% 정도일 수 있다. 이미다졸 화합물의 함유 비율이 상기 범위이면, 구리 표면에 실질적으로 충분한 두께의 화학적 피막을 형성시킬 수 있고, 이에 의해 충분하게 구리 표면의 산화를 방지할 수 있음과 동시에, 조성물 중에 이미다졸 화합물이 녹아 잔류하는 현상이 없고, 조성물을 균일한 수용액으로 형성시킬 수 있다.

[0198] 본 발명의 조성물은 이미다졸 화합물을 물에 용해시키기 위해서, 보통 유기산 또는 무기산을 포함하는 것이 바람직하다. 대표적인 유기산으로서는, 포름산(formic acid), 초산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 부티르산(butyric acid), 헵탄산(heptanoic acid), 카프릴산(caprylic acid), 카프르산(capric acid), 라우릴산(lauric acid), 글리콜산(glycolic acid), 유산(lactic acid), 아크릴산(acrylic acid)과 같은 탄소수 1~12(더 바람직하게는 탄소수1~3)의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산; 옥살산(oxalic acid), 숙신산(succinic acid), 말레인산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 주석산(tartaric acid), 아디프산(adipic acid)과 같은 탄소수 2~6의 포화 또는 불포화 지방족 디카르복실산; p-니트로벤조산(p-nitrobenzoic acid), 살리실산(salicylic acid)과 같은 탄소수 7~8의 방향족 카르복실산; p-톨루엔 술폰산(p-toluene sulfonic acid)과 같은 탄소수 6~8의 방향족 술폰산; 및 피크르산(picric acid) 등을 들 수 있다. 무기산으로서는, 염산, 인산, 황산, 질산 등을 들 수 있다.

[0199] 산 중에서도, 염기성 물질인 이미다졸 화합물과 반응하여 염을 생성시킴으로써 이미다졸 화합물이 물에 용이하게 용해될 수 있음과 동시에, 유기용제로서의 기능도 겸비한다는 점에서, 유기산이 바람직하고, 탄소수 1~12의 포화 또는 불포화 지방족 모노카르복실산이 보다 바람직하며, 포름산, 초산, 프로피온산, 유산이 특히 바람직하다. 산은 1종 단독으로, 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0200] 산은 화학식(1)의 화합물을 물에 용해하는데 유효한 양으로 사용된다. 구체적으로는, 산의 사용량은 조성물 총량에 대하여 바람직하게는 0.1~50중량% 정도, 더 바람직하게는 1~40중량% 정도일 수 있다. 상기의 범위이면, 이미다졸 화합물을 충분하게 용해시킬 수 있음과 동시에, 악취가 발생하여 작업환경이 악화하거나, 수용성 조성물의 부식성이 높아져 취급이 곤란해지는 일이 발생하지 않는다.

[0201] 또한, 필요에 따라, 이미다졸 화합물을 물에 용해시키기 위해서, 산 이외에 소량의 유기용매가 포함될 수 있다. 유기용매로서는, 물과 자유롭게 혼화할 수 있는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 이러한 유기용매로서는, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올 등의 저급 알코올; 아세톤, N,N-디메틸포름아미드, 에틸렌 글리콜, 글리콜 에테르류 등을 들 수 있다.

[0202] 유기용매로서는, 이미다졸 화합물을 물에 용이하게 용해시킬 수 있다는 점에서, 에틸렌 글리콜 및 글리콜 에테르류가 바람직하다. 유기용매는 1종 단독으로,또는 2종 이상을 조합시켜 사용될 수 있다.

[0203] 본 발명의 조성물은, 유기용매를 포함할 수도 있고, 포함하지 않아도 좋지만, 유기용매를 포함하는 경우에는, 화학식(1)의 화합물을 물에 용해하는데 유효한 양을 사용한다. 통상적으로는, 조성물 총량에 대하여 1~50중량% 정도가 바람직하고, 1~40중량% 정도가 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 이미다졸 화합물을 충분하게 용해시킬 수 있음과 동시에, 인화성, 연소성 등과 같은 수용성 조성물의 위험성이 증가하지 않는다.

[0204] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라, 구리 또는 구리합금 표면에 대한 화학적 피막의 형성 속도를 빠르게 하기 위해서 구리 화합물을 첨가할 수 있다.

[0205] 이러한 구리 화합물은, 공지된 것을 제한하지 않고 사용할 수 있다. 공지된 구리 화합물의 대표적인 예로서, 염화제일구리(copper (I) chloride), 염화제이구리(copper (II) chloride), 브롬화제일구리(copper (I) bromide), 브롬화제이구리(copper (II) bromide), 요오드화구리(copper iodide)과 같은 할로겐화 구리; 초산구리(copper acetate), 인산구리(copper phosphate), 황산구리(copper sulfate), 질산구리(copper nitrate)과 같은 산의 구리염; 수산화구리(copper hydroxide) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 할로겐화 구리 및 구리염이 바람직하다.

[0206] 구리 화합물은 1종 단독으로, 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 구리 화합물은 사용될 수도 있고, 사용되지 않을 수도 있지만, 조성물 중에 구리 화합물이 포함될 경우의 사용량은, 구리 또는 구리합금 표면상에서 화학적 피막의 형성 속도를 빠르게 하는데 유효한 양이며, 통상적으로는, 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량% 정도가 바람직하고, 0.02~5중량% 정도가 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 화학적 피막의 형성 속도를 충분하게 향상시킬 수 있음과 동시에, 염석효과(salting-out effect)에 의한 이미다졸 화합물의 침전을 피할 수 있다.

[0207] 또한, 필요에 따라, 본 발명의 조성물은 형성된 화학적 피막의 내열성을 더욱 향상시키기 위해서, 아연 화합물을 포함할 수 있다. 아연 화합물은 수용성인 것이라면, 공지된 아연 화합물을 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 아연 화합물의 대표적인 예로서, 산화아연; 및 포름산아연, 초산아연, 옥살산아연, 유산아연, 구연산아연, 염화아연, 황산아연, 질산아연, 인산아연과 같은 산의 아연염 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 포름산아연, 초산아연, 염화아연이 바람직하다.

[0208] 아연 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 아연 화합물은 사용될 수도 있고, 사용되지 않을 수도 있지만, 조성물 중에 아연 화합물이 포함될 경우의 사용량은, 화학적 피막의 내열성을 향상시키는데 유효한 양이며, 통상적으로는, 조성물 총량에 대하여 0.01~10중량% 정도가 바람직하고, 0.02~5중량% 정도가 보다 바람직하다. 상기 범위에 있으면, 아연 화합물 첨가에 의한 화학적 피막의 내열성 향상 효과를 충분하게 얻을 수 있음과 동시에, 염석효과에 의한 이미다졸 화합물의 침전을 피할 수 있다.

[0209] 구리 화합물이나 아연 화합물을 사용할 경우에는, 유기산 또는 무기산 이외에 암모니아, 유기 아민 화합물과 같은 아민류 또는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘 등의 알칼리 또는 알칼리토류 금속의 수산화물과 같은 완충작용을 갖는 염기성 물질을 첨가하여 용액의 pH를 안정하게 하는 것이 바람직하다. 이들 염기성 물질을 첨가하여 조성물의 pH를 1~6 정도로 유지하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 염기성 물질은 조성물을 상기 pH로 유지할 수 있는 양으로 사용하는 것이 바람직하다.

[0210] 본 발명의 표면 처리용 조성물은 화학적 피막의 형성 속도 및 화학적 피막의 내열성을 더욱 향상시키기 위해서, 할로겐 화합물을 포함할 수 있다. 할로겐 화합물로서는, 알칼리 금속의 할로겐화물(halogenide) 또는 할로겐화암모늄 등을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 불화나트륨, 불화칼륨, 불화암모늄과 같은 불소 화합물; 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄과 같은 염소 화합물; 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 브롬화암모늄과 같은 브롬 화합물; 및 요오드화나트륨, 요오드화칼륨, 요오드화암모늄과 같은 요오드 화합물 등을 들 수 있다.

[0211] 할로겐 화합물 중에서는, 염소 화합물, 브롬 화합물 또는 요오드 화합물이 바람직하다. 할로겐 화합물은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합시켜서 사용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 할로겐 화합물을 포함하고 있을 수 있고, 포함하지 않을 수 있지만, 포함할 경우의 사용량은 화학적 피막의 형성 속도 및 내열성을 향상시키는데 유효한 양이며, 통상적으로는, 조성물 총량에 대하여 0.001~1중량% 정도가 바람직하고, 0.01~0.1중량% 정도가 보다 바람직하다. 상기 범위이면, 할로겐 화합물의 첨가에 의한 화학적 피막의 형성속도 향상 및 화학적 피막의 내열성을 충분하게 향상시킬 수 있음과 동시에, 염석효과에 의한 이미다졸 화합물의 침전을 피할 수 있다.

[0212] (D) 표면처리방법

[0213] 본 발명의 표면처리방법은, 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 상기 설명한 본 발명의 수성 조성물을 접촉시키는 단계를 포함한다.

[0214] 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료로서, 대표적으로는 인쇄회로기판의 회로부, IC 패키지(package) 등과 같은 전자부품의 회로부 등을 들 수 있다. 구리합금의 종류는 특별하게 제한되지 않지만, 예를 들면 놋쇠(brass), 주석 청동(tin bronze), 인 청동(phosphorus bronze) 등의 구리합금을 들 수 있다.

[0215] 본 발명의 조성물은 화학적 피막을 형성시키는데 유효한 온도 및 시간에서 구리 또는 구리합금 재료와 접촉된다. 통상적으로, 본 발명 조성물의 액체 온도(liquid temperature)는 일반적으로 10~70℃ 정도, 바람직

하게는 20~50℃ 정도이고, 접촉 시간은 1초~10분 정도, 바람직하게는 10초~5분 정도인 하는 것이 적당하다. 접촉 방법은 특별하게 제한되지 않고, 예를 들면 침지(dipping), 분무(spraying), 도포(spreading) 등의 방법을 들 수 있다. 접촉 후, 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 물로 세정하고, 건조하여 납땜 공정을 수행한다.

[0216] (E) 납땜 방법

[0217] 본 발명의 납땜 방법은, 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 본 발명의 수성조성물을 접촉시키는 단계 및 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 무연 솔더를 사용하여 납땜하는 단계를 포함하는 방법이다.

[0218] 수성 조성물과의 접촉 단계는 전술한 바와 같다. 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료에 본 발명의 수성 조성물을 접촉시켜 건조함으로써, 구리 또는 구리합금 재료의 표면상에 화학적 피막이 형성된다.

[0219] 본 발명에 있어서 납땜에는, 예를 들면 인쇄회로기판의 구리 스루홀(through-hole) 부분에 디스크리트 부(discrete part) 등의 전자부품을 무연 솔더를 사용하여 접합시키는 방법과, 예를 들면 인쇄회로기판의 구리 패드(pad) 부분의 표면상에, 칩 부품, IC 패키지 등의 전자부품을 무연 솔더를 사용하여 접합시키는 방법이 포함된다.

[0220] 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료와 전자부품 등과의 납땜은 공지된 방법으로 수행될 수 있다. 인쇄회로기판의 회로부에 전자부품을 납땜하는 방법을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 납땜 방법은, 가열 용융한 액체상태의 솔더가 포함된 솔더조(solder bath)에 인쇄회로기판을 이동시키고, 전자부품과 인쇄회로기판의 접합부에 납땜을 하는 플로우 방법(flow soldering method), 또는 미리 인쇄회로기판에 페이스트 형태의 크림 솔더를 회로 패턴에 따라 인쇄하고, 여기에 전자부품을 설치한 후, 인쇄회로기판 전부를 가열하여 솔더링을 용융시켜, 납땜을 하는 리플로우 방법(reflow soldering method) 등을 포함한다.

[0221] 무연 솔더는, 공지된 것을 제한없이 사용할 수 있다. 이러한 공지된 무연 솔더로서는, Sn-Ag-Cu계, Sn-Ag-Bi계, Sn-Bi계, Sn-Ag-Bi-In계, Sn-Zn계, Sn-Cu계 등을 들 수 있다. 특히, Sn-Ag-Cu계의 무연 솔더를 사용하는 것이 바람직하다.

[0222] 또한, 본 발명의 표면처리 단계 후, 납땜 단계 전에, 표면처리에 의해 생성된 화학적 피막 위에 열가소성 수지막을 형성시킴으로써 2중막 구조를 얻고, 이에 따라 더욱 내열성을 높일 수도 있다.

[0223] 열가소성 수지막의 형성은, 예를 들면 구리 또는 구리합금 표면상에 화학적 피막을 형성시킨 후, 로신(rosin), 로신 에스테르와 같은 로신 유도체; 테르펜 수지(terpene resin), 테르펜 페놀수지와 같은 테르펜 수지유도체; 또는 방향족 탄화수소수지, 지방족 탄화수소수지, 지환족 탄화수소수지, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 내열성이 우수한 열가소성 수지를, 톨루엔(toluene), 초산 에틸, 이소프로필 알코올 등의 용매에 용해하고, 롤 코터(roll coater) 등에 의해 화학적 피막 위에 건조 후의 막두께가 1~30㎛ 정도가 되도록 균일하게 도포하여, 화학적 피막과 열가소성 수지의 이중구조를 형성시킬 수 있다.

[0224] 따라서, 이 경우 본 발명의 납땜 방법은, 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료를 본 발명의 수성 조성물과 접촉시켜서 구리 또는 구리합금을 포함하는 재료의 표면상에 화학적 피막을 형성하는 표면처리 단계; 화학적 피막 위에 열가소성 수지막을 형성시키는 단계; 및 열가소성 수지막이 형성된 구리 또는 구리합금 재료를 납땜하는 단계를 포함한다.

실 시 예

[0225] 이하, 본 발명을 실시예 및 시험예를 예시해서 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0226] 우선, 2-페닐-4-(디클로로페닐)이미다졸 화합물을 제조한 실시예 1-1 내지 실시예 1-4에 관하여 설명한다. 이들 실시예에서 사용한 원료의 입수처는 아래와 같다.

[0227] 원료

[0228] ·2',4'-디클로로아세토페논(동경화성공업사제, 시약)

[0229] ·3',4'-디클로로아세토페논(동경화성공업사제, 시약)

[0230] ·2',4'-디클로로프로피오페논(랑캐스터사제, 시약)

[0231] ·3',4'-디클로로프로피오페논(알드릿치사제, 시약)

[0232] ·벤즈아미딘 염산염(동경화성공업사제, 시약)

[0233] 실시예 1-1

[0234] <2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)이미다졸의 합성>

[0235] 2',4'-디클로로아세토페논 50.5g(0.267mol) 및 메탄올 100g으로 이루어진 용액에, 브롬 43.4g(0.272mol)을 반응온도 45~50℃에서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액으로부터 메탄올을 감압 증류하여 제거하고, 수득된 농축물을 톨루엔 120g에 용해하였으며, 물로 세정한 후(100㎖, 3회), 톨루엔을 감압 증류하여 제거하여, 갈색의 유상 미정제물 2-브로모-2',4'-디클로로아세토페논 68.0g(0.254mol)을 수득하였다.

[0236] 벤즈아미딘 염산염 39.8g(0.254mol), 소디움메틸레이트 13.7g(0.254mol) 및 테트라하이드로푸란 170㎖로 이루어진 현탁액을 1시간 동안 가열 환류한 후, 25℃까지 냉각하고, 상기 미정제물 2-브로모-2',4'-디클로로아세토페논 68.0g(0.254mol) 및 테트라하이드로푸란 120㎖로 이루어진 용액을, 반응온도가 30℃를 넘지않도록 적하하였다. 적하 종료 후, 소디움메틸레이트 13.7g(0.254mol)을 첨가하여 1시간 동안 가열 환류하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 냉각하고, 불용물을 여과하였으며, 여과액을 감압 증류하여 건조시킨 후, 수득된 고형물을 세척하였고, 계속하여 톨루엔으로 세정한 후, 건조하여 원하는 산물의 미정제 결정 33.8g(미정제물 수율 46.0%)을 수득하였다. 이 미정제 결정을 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시키고, 담황색의 정제 결정을 수득하였다.

[0237] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

[0238] ·mp. 162-164℃

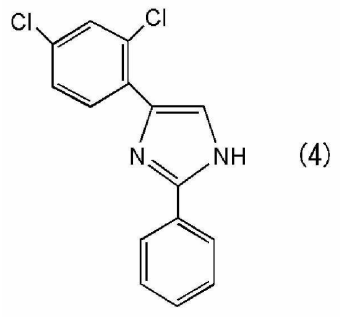
[0239] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.64

[0240] ·NMR(CD_3OD): δ6.8-8.0(m)

[0241] ·MS m/z(%):

[0242] 290(66), 288(M+, 100), 261(3), 253(3), 226(3), 218(3), 199(3), 185(5), 157(3), 150(7), 123(17), 117(13), 114(13), 104(5), 89(15), 77(10)

[0243] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 화합물은 하기 화학식(4)로 표시되는 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)이미다졸로서 동정되었다.

[0244] 

(4)

[0245] 실시예 1-2

[0246] <2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸의 합성>

[0247] 3',4'-디클로로아세토페논 50.5g(0.267mol) 및 메탄올 120g으로 이루어진 용액에, 브롬 43.9g(0.275mol)을 반응온도 50~55℃에서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액으로부터 메탄올을 감압 증류하여 제거하고, 수득된 농축물을 톨루엔 120g에 용해하였으며, 물로 세정한 후(150㎖, 3회), 톨루엔을 감압 증류하여 제거하고, 갈색의

유상 미정제물 2-브로모-3',4'－디클로로아세토페논 68.0g(0.254mol)을 수득하였다.

[0248] 벤즈아미딘 염산염 39.8g(0.254mol), 중탄산칼륨 102.1g(1.02mol), 테트라하이드로푸란 400㎖ 및 물 100㎖로 이루어진 현탁액을 가열 환류하면서, 상기 미정제물 2-브로모-3',4'－디클로로아세토페논 68.0g(0.254mol) 및 테트라하이드로푸란 110㎖로 이루어진 용액을 30분 동안에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 2시간 동안 가열 환류하였다. 이어서, 반응액을 감압 증류하여 건조시켜, 잔류된 고형물을 세정하고, 계속해서 톨로엔으로 세정한 후, 원하는 산물의 미정제 결정 45.5g(미정제물 수율 62%)을 수득하였다. 이 미정제 결정을 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시키고, 백색의 정제 분말을 수득하였다.

[0249] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

[0250] ·mp. 179-182℃

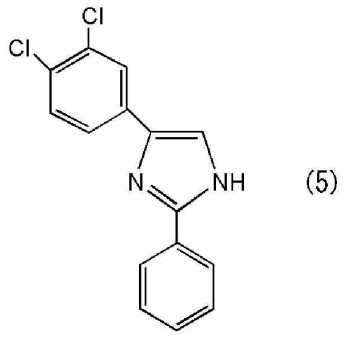
[0251] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.52

[0252] ·NMR(CD_3OD): δ7.4-8.0(m)

[0253] ·MS m/z(%):

[0254] 290(64), 288(M+, 100), 253(4), 226(4), 185(4), 150(12), 123(21), 117(15), 104(6), 89(12), 77(10)

[0255] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 화합물은 하기 화학식(5)로 표시되는 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸로 동정되었다.

[0256] 

(5)

[0257] 실시예 1-3

[0258] <2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸의 합성>

[0259] 2',4'－디클로로프로피오페논 63.2g(0.311mol) 및 메탄올 140g으로 이루어진 용액에, 브롬 51.4g(0.322mol)을 반응온도 50~55℃에서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액으로부터 메탄올을 감압 증류하여 제거하고, 수득된 농축물을 톨루엔 120g에 용해하였으며, 물로 세정한 후(150㎖, 3회), 톨루엔을 감압 증류하여 제거하고, 갈색의 유상 미정제물 2-브로모-2',4'－디클로로프로피오페논을 85.2g(0.302mol) 수득하였다.

[0260] 벤즈아미딘 염산염 47.3g(0.302mol), 소디움메틸레이트 16.3g(0.302mol) 및 테트라하이드로푸란 250ml로 이루어진 현탁액을 1시간 동안 가열 환류한 후, 25℃까지 냉각하였고, 상기 미정제물 2-브로모-2',4'－디클로로프로피오페논 85.2g(0.302mol) 및 테트라하이드로푸란 160㎖로 이루어진 용액을, 반응온도가 30℃를 넘지 않도록 적하하였다. 적하 종료 후, 소디움메틸레이트 16.3g(0.302mol)을 첨가해 1시간 동안 가열 환류하였다. 이어서, 반응액을 실온까지 냉각하고, 불용물을 여과하였으며, 여과액을 감압 증류하여 건조한 후, 잔류 고형물을 획득하였다. 상기 고형물을 물로 세정하고, 계속해서 톨루엔으로 세정한 후, 건조하여 원하는 산물의 미정제 결정 50.4g(미정제물 수율 55.0%)을 수득하였다. 이 미정제 결정을 아세토니트릴과 DMF의 혼합액을 사용하여 재결정화시키고, 무색의 정제 결정을 수득하였다.

[0261] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

[0262] ·mp. 222-224℃

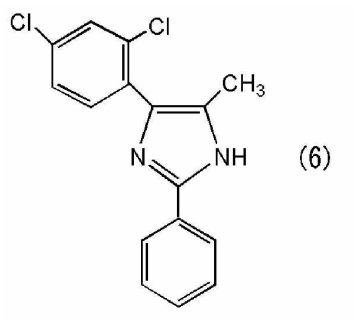
[0263] ·TLC(실리카 겔, 아세톤): Rf=0.67

[0264] ·NMR(d6-DMSO): δ2.19(s, 3H), 7.2-8.1(m, 8H)

[0265] ·MS m/z(%):

[0266] 304(65), 302(M+, 100), 267(14), 232(4), 198(3), 172(4), 164(11), 130(8), 104(17), 89(15), 77(13)

[0267] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 화합물은 하기 화학식(6)으로 표시되는 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 동정되었다.

[0268] 

(6)

[0269] 실시예 1-4

[0270] <2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸의 합성>

[0271] 3',4'-디클로로프로피오페논 65.0g(0.320mol) 및 메탄올 150g으로 이루어진 용액에, 브롬 51.1g(0.320mol)을 반응온도 58~60℃에서 적하하였다. 적하 종료 후, 반응 용액으로부터 메탄올을 감압 증류하여 제거 하고, 수득된 농축물을 톨루엔 130g에 용해하였으며, 물로 세정한 후(150㎖, 3회), 톨루엔을 감압 증류하여 제거하고, 갈색의 유상 미정제물 2-브로모-3',4'-디클로로프로피오페논을 86.6g(0.307mol) 수득하였다.

[0272] 벤즈아미딘 염산염 48.1g(0.307mol), 중탄산칼륨 123.4g(1.23mol), 테트라하이드로푸란 450㎖ 및 물 110㎖로 이루어진 현탁액을 가열 환류하면서, 상기 미정제물 2-브로모-3',4'-디클로로프로피오페논 86.6g(0.307mol) 및 테트라하이드로푸란120ml로 이루어진 용액을 40분에 걸쳐서 적하하였다. 적하 종료 후, 2시간 동안 가열 환류하였다. 이어서, 반응액을 감압 증류하여 건조시켜 잔류 고형물을 수득하였고, 고형물을 물로 세정하고, 계속해서 톨루엔으로 세정한 후, 원하는 산물의 미정제 결정 65.3g(미정제물 수율 71.3%)을 수득하였다. 이 미정제 결정을 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시키고, 백색의 정제 분말을 수득하였다.

[0273] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

[0274] ·mp. 169-171℃

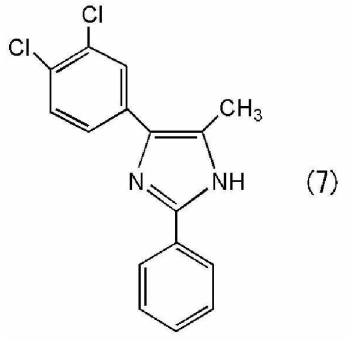
[0275] ·TLC(실리카 겔, 아세톤): Rf=0.68

[0276] ·NMR(CD_3OD): δ2.4(s, 3H), 7.2-8.0(m, 8H)

[0277] ·MS m/z(%):

[0278] 304(69), 302(M+, 100), 266(6), 231(6), 198(5), 164(7), 130(6), 104(16), 89(12), 77(12)

[0279] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 화합물은 하기 화학식(7)로 표시되는 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸로 동정되었다.

[0280] 

[0281] 다음으로, 2-(디클로로페닐)-4-페닐이미다졸 화합물을 합성한 실시예 2-1 내지 실시예 2-5에 관하여 설명한다. 이들 실시예에서 사용한 원료의 입수처는 하기와 같다.

[0282] 원료

[0283] ·2-아세톡시아세토페논(하기 참고예에 기재한 방법으로 합성)

[0284] ·1-페닐-1,2-프로판디온(동경화성공업사제, 시약)

[0285] ·2,3-디클로로벤즈알데하이드(동경화성공업사제, 시약)

[0286] ·2,4-디클로로벤즈알데하이드(동경화성공업사제, 시약)

[0287] ·2,6-디클로로벤즈알데하이드(동경화성공업사제, 시약)

[0288] ·3,4-디클로로벤즈알데하이드(동경화성공업사제, 시약)

[0289] 참고예 1

[0290] <2-아세톡시아세토페논의 합성>

[0291] 초산칼륨 78.5g(0.80mol), 초산 5.0g(0.08mol) 및 2-클로로아세토페논 123.7g(0.80mol)을, 500㎖의 에탄올 내에서 6시간 동안 가열 환류하였다. 가열 종료 후, 반응액을 실온까지 냉각하고, 침전된 염화칼륨을 여과하였으며, 에탄올을 감압 증류에 의해 제거하여 담갈색 유상물을 수득하였다. 물 1ℓ에 이 유상물을 부었고, 침전된 황갈색의 결정성 고형물을 여과한 후, 메탄올을 사용하여 재결정화시키고, 2-아세톡시아세토페논 113.1g(0.635mol, 수율 79.3%)을 수득하였다.

[0292] 실시예 2-1

[0293] <2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸의 합성>

[0294] 2-아세톡시아세토페논 17.8g(0.1mol)과 2,3-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol)을, 120㎖의 이소프로필 알코올에 용해시킨 용액에, 초산구리(II) 1수화물(copper(II) acetate·monohydrate) 43.9g(0.22mol)을 25% 암모니아수 150㎖에 용해시킨 용액을 소량씩 첨가하였고, 이후 60℃까지 1시간에 걸쳐서 승온시켰으며, 이어서 78℃까지 3시간에 걸쳐서 승온시켰다.

[0295] 반응 종료 후, 반응액을 5℃까지 냉각하고, 침전물을 여과하였으며, 물로 세정한 후 건조시켜 암녹색 분말 31.1g을 수득하였다. 이 분말을 메탄올 160㎖에 현탁시키고, 70% 수황화나트륨 4.9g(0.06mol)을 첨가해 1시간 동안 가열 환류하였다. 이 후 메탄올 용액을 냉각시켰고, 흑색의 불용물을 여과하였다. 계속하여, 메탄올을 감압하에서 증류하고, 수득된 잔류물을 클로로포름에 용해시켰으며, 물로 세정한 후, 클로로포름을 감압 증류하여 제거하였다. 수득된 잔류물을 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시키고, 회백색의 분말상 결정 12.5g을 수

득하였다(수율 43%).

[0296] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

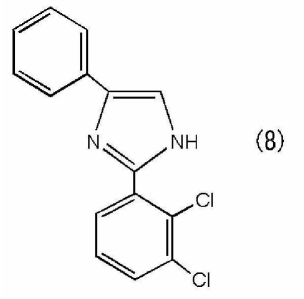
[0297] ·mp. 144-146℃

[0298] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.51

[0299] ·NMR($CDCl_3$): δ7.2-8.4(m)

[0300] ·MS m/z(%): 290(70), 288(M+, 100), 253(7), 123(4), 117(9), 89(19)

[0301] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 결정은 하기 화학식(8)로 표시되는 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸로 동정되었다.

[0302] 

(8)

[0303] 실시예 2-2

[0304] <2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸의 합성>

[0305] 2-아세톡시아세토페논 17.8g(0.1mol)과 2,4-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol)을, 150㎖의 이소프로필 알코올에 용해시킨 용액에, 초산동(II) 1수화물 43.9g(0.22mol)을 25% 암모니아수 160㎖에 용해시킨 용액을 수냉(water cooling) 하에서 소량씩 첨가하였고, 이어서 60℃까지 1시간에 걸쳐서 증가시키고, 계속해서 80℃까지 2.5시간에 걸쳐서 승온시켰다.

[0306] 반응 종료 후, 반응액을 10℃까지 냉각하고, 침전물을 여과하였으며, 물로 세정한 후 건조하여 암녹색의 분말 27.3g을 수득하였다. 이 분말을 메탄올 150㎖에 현탁시켰고, 70% 수황화나트륨 4.3g(0.054mol)을 첨가하여 1시간 동안 가열 환류하였다. 이 후 메탄올 용액을 냉각하고, 흑색의 불용물을 여과하였다. 계속하여, 메탄올을 감압하에서 증류하고, 수득된 잔류물을 클로로포름에 용해하였으며, 물로 세정한 후, 클로로포름을 감압 증류하였다. 수득된 잔류물을 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시키고, 황색의 분말 결정 11.0g을 수득하였다(수율 38%).

[0307] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

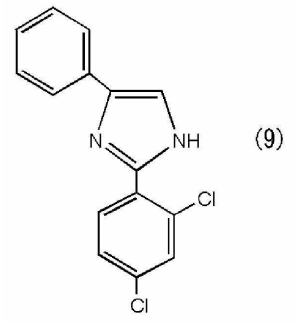
[0308] ·mp. 153-156℃

[0309] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.56

[0310] ·NMR($CDCl_3$): δ7.0-8.5(m)

[0311] ·MS m/z(%): 290(66), 288(M+, 100), 253(5), 226(4), 185(5), 171(4), 144(4), 123(7), 117(15), 100(4), 89(19)

[0312] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 결정은 하기 화학식(9)로 표시되는 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸로 동정되었다.

[0313] 

(9)

[0314] 실시예 2-3

[0315] <2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸의 합성>

[0316] 1-페닐-1,2-프로판디온 14.8g(0.1mol), 2,3-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol), 초산 암모늄 46.2g(0.6mol)을, 초산 100㎖ 내에서 5시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 수득된 반응액을 실온까지 방치하여 냉각하였고, 대량의 희석된 암모니아수에 부었다. 침전된 고형물을 여과하고 물로 세정한 후, 아세토니트릴을 사용하여 재결정화시켰고, 담록색의 분말 결정 17.3g을 수득하였다(수율 57%).

[0317] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

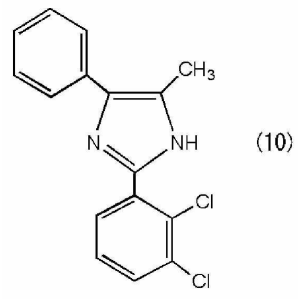
[0318] ·mp. 183-185℃

[0319] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.60

[0320] ·NMR($CDCl_3$): δ2.5(s, 3H), 7.2-8.3(m, 8H)

[0321] ·MS m/z(%): 304(69), 302(M+, 100), 267(3), 225(2), 172(6), 151(5), 130(35), 103(30), 89(20), 77(19)

[0322] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 결정은 하기 화학식(10)으로 표시되는 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸로 동정되었다.

[0323] 

(10)

[0324] 실시예 2-4

[0325] <2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸의 합성>

[0326] 1-페닐-1,2-프로판디온 14.8g(0.1mol), 2,6-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol) 및 초산 암모늄 46.2g(0.6mol)을, 초산 100㎖ 내에서 5시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 수득된 반응액을 실온까지 방치하여 냉각하였고, 대량의 희석된 암모니아수에 부었다. 침전된 고형물을 여과하고 물로 세정한 후 건조하였고, 30.4g의 갈색 고형물을 수득하였다. 이 고형물을 클로로포름 150㎖에 용해하고, 농축된 염산을 첨가하였다. 침전된 염산염을 여과하고, 아세톤으로 세정한 후 메탄올에 용해하였고, 소디움메틸레이트-메탄올 용액을 첨가해 탈염산화시켰다. 이후 감압하에서 메탄올을 증류 제거하였으며, 수득된 고형물을 물로 세정한 후 건조하여, 유백색의 분말 결정 18.5g을 수득하였다(수율 61%).

[0327] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

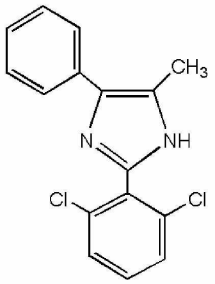
[0328] · mp. 185-189℃

[0329] · TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.49

[0330] · NMR($CDCl_3$): δ2.5(s, 3H), 7.2-7.7(m, 8H)

[0331] · MS m/z(%): 304(66), 302(M+, 100), 267(2), 225(2), 199(2), 172(6), 151(4), 130(39),103(29),89(31),77(19)

[0332] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 결정은 하기 화학식(11)로 표시되는 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸로 동정되었다.

[0333] 

(11)

[0334] 실시예 2-5

[0335] <2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸의 합성>

[0336] 1-페닐-1,2-프로판디온 14.8g(0.1mol), 3,4-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol) 및 초산 암모늄 46.2g(0.6mol)을, 초산 100㎖ 내에서 5시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 수득된 반응액을 실온까지 방치하여 냉각하였고, 대량의 희석된 암모니아수에 부었다. 침전된 고형물을 여과하고 물로 세정한 후, 메탄올을 사용하여 재결정화시켰고, 담황색 분말의 결정 18.8g을 수득하였다(수율 62%).

[0337] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

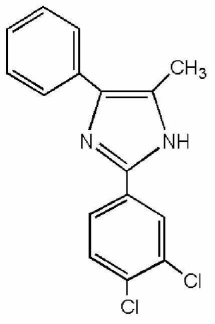
[0338] · mp. 172-175℃

[0339] · TLC(실라카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.60

[0340] · NMR($CDCl_3$): δ2.5(s, 3H), 7.3-7.9(m, 8H)

[0341] · MS m/z(%): 304(63), 302(M+, 100), 267(3), 225(3), 199(2), 172(7), 151(4), 130(25), 103(20), 89(12), 77(15)

[0342] 이들 스펙트럼 데이터로부터, 수득된 결정은, 하기 화학식(12)로 표시되는 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸로 동정되었다.

[0343] 

(12)

[0344] 다음으로, 본 발명의 이미다졸 화합물을 포함하는 표면처리제 및 표면 처리용 조성물에 관하여 설명한다. 사용된 이미다졸 화합물의 합성 방법을 하기에 나타내었다.

[0345] 이미다졸 화합물

[0346] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸은 실시예 2-1에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0347] 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸은 실시예 2-2에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0348] 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 실시예 2-3에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0349] 2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 실시예 2-4에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0350] 2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 실시예 2-5에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0351] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)이미다졸은 실시예 1-1에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0352] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)이미다졸은 실시예 1-2에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0353] 2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸은 실시예 1-3에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0354] 2-페닐-4-(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸은 실시예 1-4에 따라 합성한 것을 사용하였다.

[0355] 2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸의 합성

[0356] 1-페닐-1,2-프로판디온 14.8g(0.1mol), 2,4-디클로로벤즈알데하이드 17.5g(0.1mol), 초산 암모늄 46.2g(0.6mol)을, 초산 100㎖ 내에서 5시간 동안 가열 환류하였다. 반응 종료 후, 수득된 반응액을 실온까지 방치하여 냉각하였고, 대량의 희석된 암모니아수에 부었다. 침전된 고형물을 여과하고 물로 세정한 후, 메탄올을 사용하여 재결정화시켰고, 무색 분말 결정 16.4g을 수득하였다(수율 54%).

[0357] 수득된 결정의 융점, 박층 크로마토그래피의 Rf 값, NMR 및 매스스펙트럼 데이터는 하기와 같았다.

[0358] ·mp. 143-145℃

[0359] ·TLC(실리카 겔, 클로로포름/초산 에틸=9/1): Rf=0.65

[0360] ·NMR($CDCl_3$): δ2.5(s, 3H), 7.3-8.4(m, 8H)

[0361] ·MS m/z(%):

[0362] 304(69), 302(M+, 100), 267(2), 225(2), 199(2), 172(6), 151(4), 130(31), 103(23), 89(17), 77(17)

[0363] 2,4-디페닐이미다졸 및 2,4-디페닐-5-메틸이미다졸은 일본국 특허공개 평 7- 243053호에 기재된 방법에 의해 합성하였다.

[0364] 2-(4-클로로페닐)-4-페닐이미다졸은 본 명세서의 실시예 2-1 및 2-2에 기재된 합성 방법에 따라 합성하였다. 또한, 원료가 되는 벤즈알데하이드 화합물로서는 4-클로로벤즈알데하이드를 사용하였다.

[0365] 2-(4-클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸은 본 명세서의 실시예 2-3 및 2-4에 기재된 합성 방법에 따라 합성하였다. 또한, 원료가 되는 벤즈알데하이드 화합물로서는 4-클로로벤즈알데하이드를 사용하였다.

[0366] 2-페닐-4-(4-클로로페닐)이미다졸은 본 명세서의 실시예 1-1 및 1-2에 기재된 합성 방법에 따라 합성하였다. 또한, 원료가 되는 아세토페논 화합물로서는 4'-클로로아세토페논을 사용하였다.

[0367] 2-페닐-4-(4-클로로페닐)-5-메틸이미다졸은 본 명세서의 실시예 1-3 및 1-4에 기재된 합성 방법에 따라 합성하였다. 또한, 원료가 되는 프로피오페논 화합물로서는 4'-클로로프로피오페논 화합물을 사용하였다.

[0368] 후술하는 실시예 3-1 내지 3-10 및 비교예 3-1 내지 3-6으로 제조한 각 표면 처리용 조성물에 대한 평가시험방

법을 하기에 설명한다.

[0369] 솔더 흐름성 평가시험

[0370] 시험편으로서, 내부 직경 0.80㎜의 구리 스루홀 300개를 갖는 120㎜(길이)×150㎜(너비)×1.6㎜(두께)의 유리 에폭시 수지로 이루어진 인쇄회로기판을 사용하였다. 이 시험편을 산계 세제를 사용하여 탈지하고, 황산/과산화 수소계의 화학약품을 사용하여 소프트 에칭(soft-etched)하였으며, 계속하여 물로 세정한 후, 하기 표 1에 기재된 액체 온도로 유지된 표면 처리용 조성물에 하기 표 1에 기재된 시간동안 침지하였고, 이후 물로 세정하고 건조하여 구리 표면상에 두께 약 0.1~0.5㎛의 화학적 피막을 형성시켰다.

[0371] 상기 표면처리된 시험편에 대해서, 적외선 리플로우 장치(제품명: MULTI-PRO-306, 베트로닉스사제)를 이용하여, 피크 온도가 240℃인 리플로우 가열을 3회 수행하였고, 이어서 플로우 납땜 장치(콘베이어 속도: 1.0m/분)를 이용하여 납땜을 수행하였다.

[0372] 또한, 사용한 솔더는 주석 63%와 납 37%(중량%)의 조성을 갖는 주석-납계 공정 솔더(상품명: H63A, 센쥬금속공업사제)이며, 납땜을 위하여 사용된 플럭스(flux)는 JS-64MSS(코키사제)이다. 또한, 솔더링 온도는 240℃이었다.

[0373] 또한, 상기 표면처리를 수행한 시험편에 대해서, 주석-납계 공정 솔더의 경우와 같은 방법으로 무연 솔더를 사용하여 납땜을 수행하였다. 또한, 사용한 솔더는, 주석 96.5%, 은 3.0%, 구리 0.5%(중량%)의 조성을 갖는 무연 솔더(상품명: H705 「에코솔더」, 센쥬금속공업사제)이며, 납땜을 위하여 사용된 플럭스는 JS-E-09(코키사제)이다. 또한, 리플로우 가열의 피크 온도는 245℃이며, 솔더링 온도는 245℃ 이었다.

[0374] 납땜된 시험편에 대해서, 구리 스루홀의 상부 랜드(Land) 부분까지 솔더가 채워진 스루홀 수를 측정하고, 전체 스루홀 수(300 홀)에 대한 비(%)를 산출하였다.

[0375] 구리의 표면에 대한 솔더의 젖음성이 큰 경우, 용융한 솔더가 구리 스루홀 내를 침투해 상기 스루홀의 상부 랜드 부분까지 흐름성이 용이해진다. 즉, 전체 스루홀 수에 대한 상부 랜드 부분까지 솔더링된 스루홀 수의 비율이 큰 경우, 구리에 대한 솔더 젖음성이 뛰어나고, 납땜성이 양호하다고 판정된다.

[0376] 솔더 퍼짐성 평가시험

[0377] 시험편으로서, 50㎜(길이)×50㎜(너비)×1.2㎜(두께)의 유리 에폭시 수지로 이루어진 인쇄회로기판(회로 패턴으로서, 구리박으로 이루어진 도체폭 0.80㎜, 길이 20㎜의 회로부를, 1.0㎜의 간격으로 폭방향에 10개 형성시킨 것)을 사용하였다. 상기 시험편을 산계 세제를 사용하여 탈지하였고, 황산/과산화 수소계의 화학약품을 사용하여 소프트 에칭하였으며, 이어서 물로 세정한 후, 하기 표 1에 기재된 액체 온도로 유지된 표면처리제에 하기 표 1에 기재된 시간 동안 침지하고, 이후 물로 세정하고, 건조하여 구리 표면상에 두께 약 0.10~0.50㎛의 화학적 피막을 형성시켰다.

[0378] 상기 표면처리를 수행한 시험편에 대해서, 적외선 리플로우 장치(제품명: MULTI-PRO-306, 베트로닉스사제)를 이용하여, 피크 온도가 240℃인 리플로우 가열을 1회 수행하였다. 이 후 구멍 직경 1.2㎜, 두께 150㎛의 금속 마스크를 사용하여 구리 회로부의 중앙에 주석-납계 크림 솔더를 인쇄하고, 상기 조건에서 리플로우 가열을 하여, 납땜을 수행하였다. 또한, 사용한 주석-납계 크림 솔더는 주석 63%, 납 37%(중량%)로 이루어진 조성의 공정 솔더(상품명: OZ-63-330F-40-10, 센쥬금속공업사제)이다.

[0379] 또한, 상기 표면처리를 수행한 시험편에 대해서, 주석-납계 크림 솔더의 경우와 같은 방법으로 무연 크림 솔더를 사용하여 납땜을 수행하였다. 또한, 사용한 무연 크림 솔더는, 주석 96.5%, 은 3.0%, 구리 0.5%(중량%)로 이루어진 조성의 무연 솔더(상품명: M705-221BM5-42-11, 센쥬금속공업사제)이다. 또한, 크림 솔더의 인쇄 전 및 인쇄 후에 수행하는 리플로우 가열은, 피크 온도가 245℃가 되도록 설정하였다.

[0380] 수득된 시험편에 대해서, 구리 회로부 위로 젖고 넓어진 솔더링의 길이(㎜)를 측정하였다.

[0381] 이 길이가 큰 경우, 솔더 젖음성이 뛰어나고, 납땜성이 우수하다고 판정된다.

[0382] 실시예 3-1

[0383] 이미다졸 화합물로서 2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸, 산으로서 초산, 금속염으로서 초산구리 및 할로겐 화합물로서 브롬화암모늄을, 하기 표 1에 기재된 조성이 되도록 이온 교환수에 용해시킨 후, 암모니아수로 pH가 3.1이 되도록 조정하여 표면 처리용 조성물을 제조하였다.

[0384] 이어서, 인쇄회로기판의 시험편을 40℃로 조절된 표면처리제에 60초 동안 침지한 후, 물로 세정하고, 건조하였으며, 솔더 흐름성 및 크림 솔더 퍼짐성을 측정하였다.

[0385] 실시예 3-2 내지 3-10, 비교예 1 내지 6

[0386] 실시예 3-1과 동일한 방법으로 표 1에 기재된 조성을 갖는 표면 처리용 조성물을 제조하였다. 이어서 표 1에 기재된 처리 조건에서 표면처리를 수행한 후, 물로 세정하고, 건조하였으며, 솔더 흐름성 및 크림 솔더 퍼짐성을 측정하였다.

[0387] 실시예 3-1 내지 3-10 및 비교예 1 내지 6의 각 조성물의 시험 결과를 표 1에 기재하였다.

표 1

		실시예										비교예					
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	1	2	3	4	5	6
이미다졸 화합물	2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸	0.25															
	2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸		0.5														
	2-(2,6-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸			0.25													
	2-(3,4-디클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸				0.25												
	2-페닐-4-(2,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸					0.25											
	2-페닐-4(3,4-디클로로페닐)-5-메틸이미다졸						0.25										
	2-(2,3-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸							0.15									
	2-(2,4-디클로로페닐)-4-페닐이미다졸								0.1								
	2-페닐-4-(2,4-디클로페닐)이미다졸									0.25							
	2-페닐-4(3,4-디클로페닐)이미다졸										0.25						
	2,4-디페닐-5-메틸이미다졸											0.25					
	2-(4-클로로페닐)-4-페닐-5-메틸이미다졸												0.2				
	2-페닐-4-(4-클로로페닐)-5-메틸이미다졸													0.25			
	2,4-디페닐이미다졸														0.25		
	2-(4-클로로페닐)-4-페닐이미다졸															0.25	
	2-페닐-4-(4-클로로페닐)이미다졸																0.25
표면처리조성(중량%)																	

[0388]

			실시예											비교예					
			3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10	1	2	3	4	5	6
표면처리조성(중량%)	산	포름산						10										
		초산	12	20	10	25			32	25	20	30	10	10	10	10		30
		유산					10										10	
		n-헵탄산		0.10		0.20												0.20
	금속염	초산구리	0.10		0.10	0.10					0.10	0.10	0.05	0.05	0.05	0.10	0.10	0.10
		염화제일구리							0.05									
		브롬화제일구리								0.07								
		브롬화제이구리					0.10											
		요오드화구리						0.09										
	킬레이트	초산아연										1.0			1.0			2.0
		염화아연				0.60												
		염화암모늄			0.15								0.08					
		염화칼륨														0.10		
		브롬화암모늄	0.06								0.06			0.06				
		브롬화칼륨															0.08	
		요오드화암모늄		0.03								0.05			0.05			0.06
		요오드화칼륨										0.08						
	pH		3.1	2.5	3.5	2.7	3.2	1.9	3.8	3.3	2.6	2.6	3.8	3.9	3.6	3.9	2.8	4.0
처리조건	처리온도 (°C)		40	30	50	60	40	180	50	50	60	50	40	50	40	40	30	60
	처리시간 (초)		60	120	60	60	120	180	60	120	180	180	60	60	120	90	180	180
평가사항	솔더 흐름성(%)	주석-납 공정 솔더 (240°C)	91	99	100	100	92	98	94	99	100	100	91	99	100	100	92	98
		무연 솔더 (245°C)	95	100	90	91	100	100	91	97	100	100	32	37	58	54	48	62
	솔더 퍼짐성(mm)	주석-납 공정 솔더 (240°C)	2.89	3.72	3.18	3.29	3.58	3.97	3.68	3.28	3.23	3.82	2.89	3.01	3.68	3.13	3.26	3.47
		무연 솔더 (245°C)	1.64	1.65	1.66	1.71	1.67	1.66	1.66	1.62	1.63	1.71	1.52	1.50	1.62	1.57	1.55	1.58

[0389]

[0390] 화합물은, 실시예 3-1 내지 3-10에 나타나 있는 바와 같이, 2,4-디페닐이미다졸 화합물의 기본골격을 갖는 것이며, 이미다졸 골격의 2 위치 또는 4 위치에 결합된 페닐기의 수소원자가 2개의 염소원자로 치환된 것이다. 또한, 비교예에서 사용된 이미다졸 화합물은, 상기 페닐기가 염소원자로 치환되지 않은 것, 또는 1개의 염소원자로 치환된 것이다.

[0391] 표 1에 분명하게 나타나 있는 바와 같이, 주석-납계 공정 솔더를 사용하여 납땜을 수행하였을 경우, 솔더 흐름성 값은 실시예 및 비교예의 시험 결과에서는 모두 90~100%이며, 실시예와 비교예 사이에 거의 차이가 없었다.

[0392] 그러나, 무연 솔더를 사용했을 경우, 솔더 흐름성 값은 실시예의 경우에는 90~100%였지만, 비교예의 경우에는 30~60% 정도였다. 이로부터, 무연 솔더를 사용하여 납땜을 수행한 경우, 본 발명의 표면 처리용 조성물을 사용하여 구리 표면을 처리함으로써, 솔더 젖음성이 비약적으로 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0393] 또한, 주석-납계 공정 솔더를 사용했을 경우, 솔더 퍼짐성 값은 실시예의 경우가 약 2.9~4.0㎜이며, 비교예의 경우에는 약 2.9~3.7㎜이어서, 비교예에 비해서 실시예의 경우가 보다 약간 우수함을 확인할 수 있었다. 그러나, 무연 솔더를 사용한 경우에는, 실시예에서 약 1.6~1.7㎜인데 반하여, 비교예에서는 약 1.5~1.6㎜이었다. 이로부터, 무연 솔더를 사용하여 납땜을 수행하였을 경우, 본 발명의 표면 처리용 조성물을 사용하여 구리 표면을 처리함으로써, 솔더 젖음성이 현저하게 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0394] 이러한 효과는, 본 발명의 표면 처리용 조성물에 사용한 이미다졸 화합물이, 2,4-디페닐이미다졸 화합물의 기본

골격을 갖는 것이며, 2 위치 또는 4 위치에 결합된 페닐기에 2개의 염소원자가 치환된 것에 기인한다고 생각된다.

산업상 이용 가능성

[0395] 본 발명의 이미다졸 화합물은 무연 솔더를 사용하여 인쇄회로기판 상의 구리 또는 구리합금을 포함하는 회로부에 전자부품을 납땜할 때, 구리 또는 구리합금 표면 처리용 수성 조성물의 성분으로서 적합하게 사용될 수 있다.