

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-226082

(P2005-226082A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl.⁷

C 2 3 C 22/05

C 2 3 C 22/63

F I

C 2 3 C 22/05

C 2 3 C 22/63

テーマコード (参考)

4 K O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-32854 (P2004-32854)

(22) 出願日 平成16年2月10日 (2004.2.10)

(71) 出願人 000108823

タムラ化研株式会社

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2

(74) 代理人 100097490

弁理士 細田 益稔

(74) 代理人 100097504

弁理士 青木 純雄

(72) 発明者 三浦 一郎

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2タム

ラ化研株式会社内

(72) 発明者 中波 一貴

埼玉県入間市大字狭山ヶ原16番地2タム

ラ化研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属の表面処理剤、プリント回路基板およびプリント回路基板の金属の表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】有機酸化合物の大気中への飛散を低減し、液の組成変動に伴う膜物性の変動を防止すると共に、耐熱性、耐湿性が高く、部品実装時のはんだ付性に優れ、温度変化等により安定性を失なうのを防止する。

【解決手段】イミダゾール系化合物およびベンズイミダゾール系化合物からなる群より選ばれた一種以上の化合物と、沸点170以上の有機酸とを含有する水溶液からなる金属の表面処理剤を提供する。プリント回路基板の金属膜上に、この表面処理剤を塗布することによって防錆膜を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イミダゾール系化合物およびベンズイミダゾール系化合物からなる群より選ばれた一種以上の化合物と、沸点 170 以上の有機酸とを含有する水溶液からなることを特徴とする、金属の表面処理剤。

【請求項 2】

前記有機酸が、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、アルコキシ脂肪酸、ヒドロキシ脂肪酸およびケト脂肪酸からなる群より選ばれた一種以上の有機酸であることを特徴とする、請求項 1 記載の表面処理剤。

【請求項 3】

前記有機酸が、レブリン酸またはメトキシ酢酸であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の表面処理剤。

【請求項 4】

前記有機酸の含有量が 1 重量%以上、40 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの請求項に記載の表面処理剤。

【請求項 5】

前記イミダゾール系化合物および前記ベンズイミダゾール系化合物の含有量が合計で 0.01 ~ 10 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの請求項に記載の表面処理剤。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの請求項に記載の表面処理剤を塗布することによって形成された防錆膜を備えていることを特徴とする、プリント回路基板。

【請求項 7】

プリント回路基板の金属膜上に、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つの請求項に記載の表面処理剤を塗布することによって防錆膜を形成することを特徴とする、プリント回路基板の金属の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属の表面処理剤、プリント回路基板およびプリント回路基板の金属の表面処理方法に係るものである。

【背景技術】

【0002】

プリント回路基板は、例えば銅張積層基板に回路配線のパターンを形成し、その上に電子部品を搭載して一つの回路ユニットを形成できるようにしたものである。このようなプリント回路基板の表面に、回路配線を形成した回路パターンを設け、その回路パターンに電子部品を搭載する表面実装型のものが多く用いられている。例えばその電子部品として、両端に電極を有するチップ部品を搭載するには、プリント回路基板にフラックスを塗布した後、噴流はんだ付方法やリフローはんだ付方法によりそのチップ部品をはんだ付する。プリント回路基板の回路をパターン形成するには、銅張積層基板の銅箔部分を所望の回路配線が得られるようにエッチングし、その得られた回路のうちチップ部品をはんだ付する部分（いわゆるはんだ付ランドの部分）を残してソルダーレジスト膜により被覆し、さらにソフトエッチング処理を行う。

【0003】

回路パターンを形成した後に、チップ部品を直ちにはんだ付けすることもあるが、ソルダーレジスト膜により被覆するまでの工程と、その後のはんだ付工程をそれぞれ独立に行うことが多い。例えばソルダーレジスト膜を被覆したプリント回路基板を部品として保管した後に、チップ部品のはんだ付工程を行ったり、ソルダーレジスト膜を被覆したプリント回路基板を部品として流通させてから、他の業者がはんだ付工程を行なうことがある。このような場合、はんだ付工程を行うまでには多くの時間を経過することがあるので、

10

20

30

40

50

露出しているはんだ付ランドの銅箔面は空気酸化され易い。特に湿気の多い場合は一層銅箔面の酸化が起こり易い。銅箔面の表面の酸化を防止するために酸化防止膜を形成することが行われており、そのために表面保護剤が用いられる。

【0004】

また、ソルダーレジスト膜を被覆したプリント回路基板を、その製造後間もなく使用する場合でも、電子部品を両面実装する場合には、例えばリフローはんだ付方法では、ソルダーペーストをはんだ付ランドに塗布した後、はんだ粉末を溶融するには260のような高温加熱を行う。このため、一方の面にはんだ付工程を行なっているときに、他方の面も高温に曝され、はんだ付ランドの銅箔面は酸化され易くなることから、この場合にも酸化防止膜を形成する処理がなされる。

10

【0005】

このような表面保護剤により処理を行なう場合や、プリント回路基板の一方の面のはんだ付工程に伴って起こる加熱劣化を防止するために他方の面のはんだ付ランドにも酸化防止処理を行なういずれの場合にも、いわゆるプリフラックスが用いられている。その中でも、有機溶剤を使用せず、公害や火災の危険のない水溶性プリフラックスが好んで用いられている。従来、露出しているはんだ付ランドの銅箔には、防錆処理をほどこすことが行われており、これには特許文献1、特許文献2に記載されているように、ベンズイミダゾール系化合物を含有する水溶性のプリント配線板用表面保護剤を水溶性プリフラックスとして用いることが知られている。ロジン等を含有するプリフラックスの場合には、塗布膜が銅箔以外にも形成され、部品実装後その洗浄をしなければ回路の高い信頼性が得られないことがある。これに対して、特許文献1、2に記載の方法によれば、水溶性のプリント配線板用表面保護剤に、銅箔の回路パターンが表面に形成されているプリント基板を浸漬することにより、プリント回路基板の回路パターンの銅及び銅合金表面に耐熱性被膜が形成され、また、高湿度下に曝された後でも非常に良好な耐湿性を有する被膜が形成され、プリント回路基板の保護並びに部品実装時のはんだ付性に極めて優れている。そして、ロジン塗布膜を洗浄により除去する必要がないことから、生産性、性能等の点で優れている。

20

【特許文献1】特開平5-25407号公報

【特許文献2】特開平5-186888号公報

【0006】

また、このプリント配線板用表面保護剤の主成分であるイミダゾール系化合物およびベンズイミダゾール系化合物は、一般には水には不溶性であるので、その水溶性塩を形成する可溶化剤として塩酸、リン酸等の無機酸又は酢酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸を使用して可溶化している(特許文献3)。

30

【特許文献3】特開平7-243053号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

近時プリント配線板に対する電子部品の接合方法として、表面実装法が多く採用されるようになり、チップ部品の仮止め、部品装置の両面装着あるいはチップ部品とディスクリートの混載などにより、プリント配線板が高温下に曝されるようになった。

40

【0008】

そのため水溶性プリフラックスの使用が行われているが、これらの水溶性プリフラックスには、沸点の低い有機酸が使用されており、使用中に周囲への飛散があるため、臭気の問題、作業環境の悪化、大気中への有機酸化合物の飛散の問題が懸念されていた。さらに有機酸が蒸発する事により、液の組成変化が起こり、イミダゾール化合物の結晶化、液物性の変動が起こり、成膜性の低下が起こりやすいことが分かった。この場合には膜物性が変動するので、プリント配線基板の製造歩留りが低下する。

【0009】

本発明の課題は、有機酸化合物の大気中への飛散を低減し、液の組成変動に伴う膜物性

50

の変動を防止すると共に、被膜の耐熱性、耐湿性が高く、部品実装時のはんだ付性に優れ、温度変化等により安定性を失なうようなことがないようにした表面処理剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、イミダゾール系化合物あるいはベンズイミダゾール系化合物と沸点170以上の有機酸を必須成分とする水溶液で構成される金属の表面処理剤が、上記の課題を解決することを見出し、新規水溶性プリフラックスを提供するものである。

【0011】

また、本発明は、前記表面処理剤を塗布することによって形成された防錆膜を備えていることを特徴とする、プリント回路基板に係るものである。

また、本発明は、プリント回路基板の金属膜上に、前記表面処理剤を塗布することによって防錆膜を形成することを特徴とする、プリント回路基板の金属の表面処理方法に係るものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明者は、イミダゾール化合物またはベンズイミダゾール化合物を金属表面処理剤の主成分として使用したときに、その可溶化剤を沸点170以上の有機酸化合物とすることによって、有機酸の大気中への飛散を低減し、液の組成変動に伴う膜物性の変動を防止できると同時に、被膜の耐熱性、耐湿性を高く維持することができ、しかも部品実装時のはんだ付性に優れ、温度変化等により安定性を失わないことを発見し、本発明に到達した。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

イミダゾール系化合物あるいはベンズイミダゾール系化合物は中性の水に対しては難溶性であるため、本発明においては、沸点170以上の有機酸を用いて水溶化させる。またこの時に水溶性の有機溶剤を併用しても良い。

【0014】

本発明で使用する有機酸の沸点は、170以上であるが、200以上とすることが更に好ましい。また有機酸の沸点の上限は特にはないが、沸点が高くなると有機酸の水溶性が低下する傾向があるので、沸点は例えば270以下とすることができる。

【0015】

本発明で使用する有機酸としては、更に以下のものが特に好ましい。

(1) 炭素数5個以上の一価飽和脂肪酸：

この炭素数の上限はないが、例えば7個以下が好ましい。

(2) 炭素数5個以上の一価不飽和脂肪酸：

この炭素数の上限はないが、例えば7個以下が好ましい。

(3) 二価脂肪酸

この炭素数の上限はないが、例えば8個以下が好ましい。

(4) アルコキシ脂肪酸：

アルコキシ基は限定されないが、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基を例示できる。また、脂肪酸側は飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよい。脂肪酸側の炭素数は限定されないが、1～3個であることが特に好ましい。

(5) ヒドロキシ脂肪酸

脂肪酸側は飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよい。脂肪酸側の炭素数は限定されないが、1～6個であることが特に好ましい。

(6) ケト脂肪酸

脂肪酸は飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよい。脂肪酸の炭素数は特に限定するもので

10

20

30

40

50

はないが、3～7個であることが特に好ましい。

(7) スルホン酸

脂肪酸は飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸、芳香族脂肪酸であってよい。脂肪酸の炭素数は特に限定するものではないが、3～8個であることが特に好ましい。また、置換または未置換のベンゼン環を有する脂肪酸が好ましく、ベンゼン環の置換基はメチル基、エチル基等のアルキル基が好ましい。

【0016】

また、有機酸は、水酸基を有していないものであることが特に好ましい。水酸基を含有しない有機酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、メトキシ酢酸、レブリン酸を例示でき、特にメトキシ酢酸、レブリン酸が好ましい。

10

【0017】

本発明の有機酸の表面処理剤中での含有量は限定されないが、1～40重量%が特に好ましい。また、この際に併用できる水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、アセトン等が挙げられる。表面処理剤中での水溶性有機溶剤の含有量は限定されないが、1～10重量%が特に好ましい。

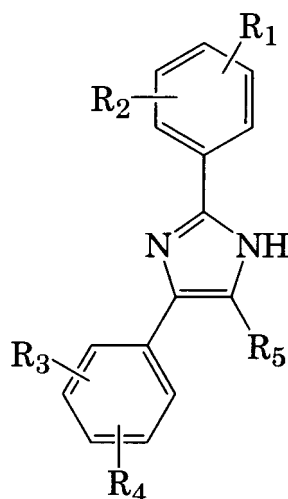
【0018】

本発明の実施に適するイミダゾール系化合物あるいはベンズイミダゾール系化合物は限定されないが、下記(化1)ないし(化6)に示されるイミダゾールが特に好ましい。

【0019】

20

【化1】



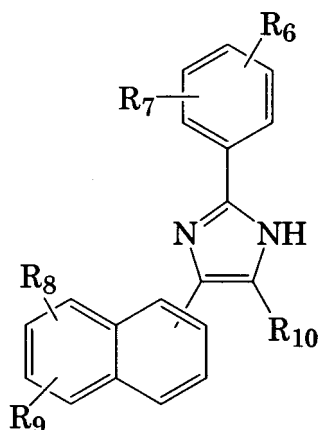
30

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 はそれぞれ水素又は炭素数1～7の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。 R_5 は水素または炭素数1～11の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子置換の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。)

40

【0020】

【化 2】



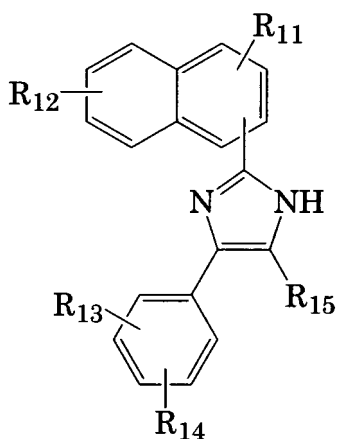
10

(式中、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。 R_{10} は水素または炭素数 1 ~ 11 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子置換の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。)

20

【0021】

【化 3】



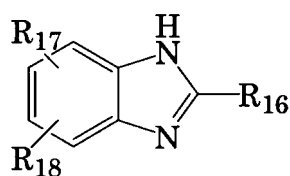
30

(式中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。 R_{15} は水素又は炭素数 1 ~ 11 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子置換の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を表す。)

40

【0022】

【化4】

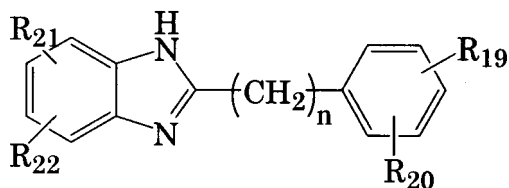


10

(式中、 R_{16} は炭素数 5 ~ 11 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基またはハロゲン、アルコキシル基で置換されたアルキル基を表わす。 R_{17} 、 R_{18} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。)

【0023】

【化5】



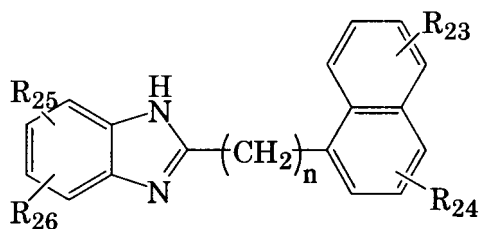
20

(式中、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基またはハロゲン、アルコキシル基で置換されたアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表わす。 R_{21} 、 R_{22} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。)

【0024】

30

【化6】



40

(式中、 n は 1 ~ 10 の整数を表わす。 R_{23} 、 R_{24} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基またはハロゲン、アルコキシル基で置換されたアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表わす。 R_{25} 、 R_{26} はそれぞれ水素又は炭素数 1 ~ 7 の直鎖又は分岐鎖のアルキル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、低級アルコキシ基を表す。)

【0025】

本発明の実施に適するイミダゾール化合物の代表的なものとしては、2,4-ジフェニ

50

ル - 1 H - イミダゾール、5 - ブチル - 2 , 4 - ジフェニル - 1 H - イミダゾール、5 -
 ヘキシル - 2 , 4 - ジフェニル - 1 H - イミダゾール、5 - エチルヘキシル - 2 , 4 - ジ
 フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - オクチル - 2 , 4 - ジフェニル - 1 H - イミダゾー
 ル、5 - ブチル - 4 - ナフトレン - 1 イル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - ヘ
 キシル - 4 - ナフトレン - 1 イル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - エチルヘキ
 シル - 4 - ナフトレン - 1 イル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - オクチル - 4
 - ナフトレン - 1 イル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - (2 - プロモブチル)
 - 2 , 4 - ジフェニル - 1 H - イミダゾール、5 - (2 - プロモブチル) - 4 - ナフトレ
 ン - 1 イル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - ヘキシル - 4 - フェニル - 2 - ト
 ルイル - 1 H - イミダゾール、5 - ヘキシル - 2 - フェニル - 4 - トルイル - 1 H - イミ
 ダゾール、4 - (4 - プロモフェニル) - 5 - ヘキシル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾ
 ール、2 - (4 - プロモフェニル) - 5 - ヘキシル - 4 - フェニル - 1 H - イミダゾール
 、4 - (5 - ヘキシル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール - 4 - イル) - フェノール、
 4 - (5 - ヘキシル - 4 - フェニル - 1 H - イミダゾール - 2 - イル) - フェノール、4
 - (4 - プロモフェニル) - 5 - ブチル - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、2 - (4
 - プロモフェニル) - 5 - ブチル - 4 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 - ヘキシル -
 4 - (3 - メチル - ナフトレン - 1 - イル) - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 -
 ヘキシル - 4 - (4 - メトキシ - フェニル) - 2 - フェニル - 1 H - イミダゾール、5 -
 ヘキシル - 2 - (4 - メトキシ - フェニル) - 4 - ナフトレン - 1 - イル - 1 H - イミダ
 ザール、5 - ヘキシル - 2 - ナフトレン - 1 - イル - 4 - フェニル - 1 H - イミダゾール
 等である。

10

20

【 0 0 2 6 】

また、ベンズイミダゾール系化合物の代表的なものとしては、2 - フェニル - メチルベ
 ンズイミダゾール、2 - フェニル - ジメチルベンズイミダゾール、2 - トシル - メチルベ
 ンズイミダゾール、2 - トシル - ジメチルベンズイミダゾール、2 - キシリル - メチルベ
 ンズイミダゾール、2 - キシリル - ジメチルベンズイミダゾール、2 - メシチル - メチル
 ベンズイミダゾール、2 - メシチル - ジメチルベンズイミダゾール、2 - (8 - フェニル
 オクチル) ベンズイミダゾール、2 - ベンジルベンズイミダゾール、2 - ナフトレン - 1
 - イルメチル - ベンズイミダゾール、5 , 6 - ジメチル - 2 - (2 - フェニルエチル) ベ
 ンズイミダゾール、4 - クロロ - 2 - (3 - フェニルプロピル) ベンズイミダゾール、6
 - ジメチルアミノ - 2 - (9 - フェニルノニル) ベンズイミダゾール、4 , 7 - ジヒドロ
 キシ - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、4 - シアル - 2 - (6 - フェニルヘキシル) ベ
 ンズイミダゾール、5 , 6 - ジニトロ - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、4 , 7 - ジエ
 トキシ - 2 - (2 - フェニルエチル) ベンズイミダゾール、6 - アミノ - 2 - (4 - フェ
 ニルブチル) ベンズイミダゾール、6 - アセチル - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、4
 - ベンゾイル - 2 - (5 - フェニルペンチル) ベンズイミダゾール、6 - カルバモイル -
 2 - (7 - フェニルヘブチル) ベンズイミダゾール、6 - エトキシカルボニル - 2 - ベン
 ジルベンズイミダゾール、4 , 5 , 6 - トリメトキシ - 2 - (2 - フェニルエチル) ベン
 ズイミダゾール、5 , 6 - ジメチル - 7 - ベンゾイル - 2 - (3 - フェニルプロピル) ベ
 ンズイミダゾール、4 , 5 - ジクロロ - 6 - n - ブチル - 2 - (9 - フェニルノニル) ベ
 ンズイミダゾール、4 - フルオロ - 6 - ホルミル - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、6
 - カルバモイル - 5 - エトキシ - 2 - (10 - フェニルデシル) ベンズイミダゾール、5
 、6 - ジメチル - 2 - { (4 - メトキシフェニル) ブチル } ベンズイミダゾール、6 - ク
 ロロ - 2 - { (2 - ニトロフェニル) エチル } ベンズイミダゾール、6 - カルボエトキシ
 - 2 - (3 - プロモベンジル) ベンズイミダゾール、4 - ヒドロキシ - 2 - { (4 - シア
 ノフェニル) プロピル } ベンズイミダゾール、6 - ジメチルアミノ - 2 - { (4 - ホルミ
 ルフェニル) プロピル } ベンズイミダゾール、6 - ベンゾイル - 2 - { (4 - t e r t -
 ブチルフェニル) エチル } ベンズイミダゾール、2 - { 2 - アセチルフェニル } ペンチル
 } ベンズイミダゾール、6 - カルバモイル - 2 - { 2 , 4 - ジヒドロキシフェニル } エチ
 ル } ベンズイミダゾール、2 - (8 - フェニルオクチル) ベンズイミダゾール、5 , 6 -

30

40

50

ジメチル - 2 - (2 - フェニルエチル) ベンズイミダゾール、 4 - クロロ - 2 - (3 - フェニルプロピル) ベンズイミダゾール、 6 - ジメチルアミノ - 2 - (9 - フェニルノニル) ベンズイミダゾール、 4、 7 - ジヒドロキシ - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、 4 - シアル - 2 - (6 - フェニルヘキシル) ベンズイミダゾール、 5、 6 - ジニトロ - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、 4、 7 - ジエトキシ - 2 - (2 - フェニルエチル) ベンズイミダゾール、 6 - アミノ - 2 - (4 - フェニルブチル) ベンズイミダゾール、 6 - アセチル - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、 4 - ベンゾイル - 2 - (5 - フェニルペンチル) ベンズイミダゾール、 6 - カルバモイル - 2 - (7 - フェニルヘプチル) ベンズイミダゾール、 6 - エトキシカルボニル - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、 4、 5、 6 - トリメトキシ - 2 - (2 - フェニルエチル) ベンズイミダゾール、 5、 6 - ジメチル - 7 - ベンゾイル - 2 - (3 - フェニルプロピル) ベンズイミダゾール、 4、 5 - ジクロロ - 6 - n - ブチル - 2 - (9 - フェニルノニル) ベンズイミダゾール、 4 - フルオロ - 6 - ホルミル - 2 - ベンジルベンズイミダゾール、 6 - カルバモイル - 5 - エトキシ - 2 - (10 - フェニルデシル) ベンズイミダゾール、 5、 6 - ジメチル - 2 - { (4 - メトキシフェニル) ブチル } ベンズイミダゾール、 6 - クロロ - 2 - { (2 - ニトロフェニル) エチル } ベンズイミダゾール、 6 - カルボエトキシ - 2 - (3 - プロモベンジル) ベンズイミダゾール、 4 - ヒドロキシ - 2 - { (4 - シアノフェニル) プロピル } ベンズイミダゾール、 6 - ジメチルアミノ - 2 - { (4 - ホルミルフェニル) プロピル } ベンズイミダゾール、 6 - ベンゾイル - 2 - { (4 - tert - ブチルフェニル) エチル } ベンズイミダゾール、 2 - { 2 - アセチルフェニル } ペンチル } ベンズイミダゾール、 6 - カルバモイル - 2 - { 2、 4 - ジヒドロキシフェニル } エチル } ベンズイミダゾール等が挙げられる。

10

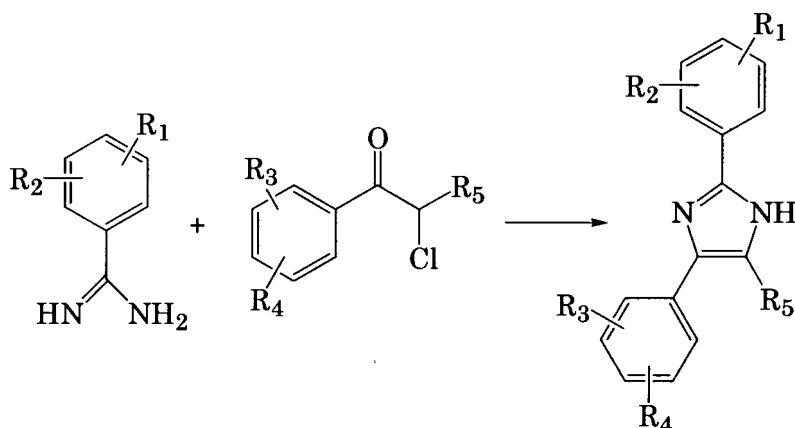
20

【 0 0 2 7 】

これらのイミダゾール化合物あるいはベンズイミダゾール系化合物は、公知の方法を用いることにより合成することが出来る。例えば、下記反応式に示すようにベンズアミン誘導体と、 - クロロケトンを加熱して反応させることにより得ることが出来る。

【 0 0 2 8 】

【 化 7 】



30

40

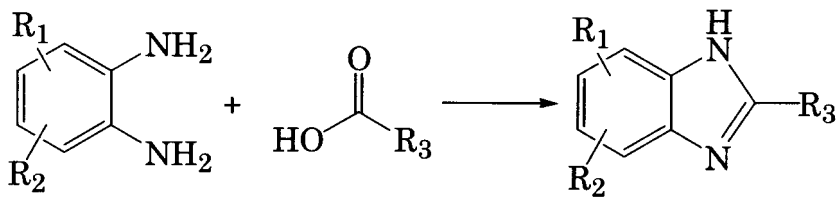
【 0 0 2 9 】

また、下記反応式に示すようにオルトフェニルジアミン誘導体と有機酸を加熱して反応させることにより得ることが出来る。

【 0 0 3 0 】

50

【化 8】



10

【0031】

本発明の実施には、必須成分として、表面処理剤中にイミダゾール系化合物および/またはベンズイミダゾール系化合物を、合計量で、好ましくは0.01~10%、更に好ましくは0.05~5%含有させる。イミダゾール系化合物とベンズイミダゾール系化合物との合計量が0.01%未満では、有効な防錆膜が形成されない傾向があり、10%を越えると不溶解分が多くなり易い傾向がある。

【0032】

本発明の水溶性プリフラックスには、さらに銅との錯体被膜形成助剤として例えばギ酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、シュウ酸銅、酢酸銅、水酸化銅、酸化第一銅、酸化第二銅、炭酸銅、リン酸銅、硫酸銅、ギ酸マンガン、塩化マンガン、シュウ酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸亜鉛、酢酸鉛、水素化亜鉛、塩化第一鉄、塩化第二鉄、酸化第一鉄、酸化第二鉄、ヨウ化銅、臭化第一銅、臭化第二銅等の金属化合物を添加しても良い。これらは1種又は2種以上用いられ、添加量は処理液に対して好ましくは0.01~10重量%、更に好ましくは0.05~5重量%である。ただし、銅との錯体形成助剤を添加すると条件によっては、プリント配線板の金めっき上にも被膜を形成し、金めっきの変色が発生することがあるので注意が必要である。

20

【0033】

また、上記金属化合物を使用した金属イオンを含有する緩衝液を併用することも好ましく、そのための代表的塩基としてアンモニア、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、イソプロピルエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

30

【0034】

本発明の水溶性プリフラックスには、さらにはんだ付特性を向上させるために、例えば、よう化カリウム、臭化カリウム、よう化亜鉛、臭化亜鉛、臭化プロピオン酸、ヨードプロピオン酸等のハロゲン化合物を添加しても良い。これらは1種又は2種以上用いられ、添加量は処理液に対して好ましくは0.01~10重量%、更に好ましくは0.05~5重量%である。

40

【0035】

これらのことから、イミダゾール系化合物およびベンズイミダゾール系化合物からなる群の少なくとも1つの化合物と、沸点170以上有機酸を含有する水溶性プリフラックスに、上記金属化合物及びハロゲン化合物の少なくとも1種(又は上記金属化合物の少なくとも1種の金属イオンを含有する緩衝液)を含有しても良い。

【0036】

本発明の水溶性プリフラックスを塗布して防錆処理をし、防錆膜を形成するには、処理対象のプリント回路基板の銅層の表面を研磨、脱脂、酸洗、水洗する前処理工程を経た後、その水溶性プリフラックスに10~60で数秒から数十分、好ましくは20~50で、5秒~1時間、好ましくは10秒~10分間、プリント回路基板を浸漬する。このよ

50

うにして本発明に係わるイミダゾール化合物は銅層に付着するが、その付着量は処理温度を高く、処理時間を長くする程多くなる。超音波を利用すると尚良い。なお、他の塗布手段、例えば噴霧法、刷毛塗り、ローラー塗り等も使用できる。このようにして得られた防錆膜は、両面実装する場合等に高温加熱されて劣化するはんだ付ランドに対しても溶融はんだが良く濡れ広がることができる。

さらに水溶性プリフラックスを塗布して防錆膜を形成したプリント回路基板に対し、ロジン誘導体、テルペンフェノール系樹脂などからなる耐熱性に優れた熱可塑性樹脂を溶剤に溶かしたものをロールコートなどにより均一に塗布して耐熱性を向上させてもよい。

【0037】

本発明のプリント回路基板を製造するには、例えば次の工程を行う。

(1) 銅張積層板からなる基板に、チップ部品をはんだ付するはんだ付ランドを有する所定の回路配線からなる回路パターンをエッチングにより形成し、はんだ付ランド以外をソルダーレジストで被覆する工程。

(2) その回路パターンの銅表面を研磨、脱脂、酸洗(ソフトエッチング)、水洗する前処理工程

(3) 露出しているはんだ付ランドの銅面に、イミダゾール系化合物および/またはベンズイミダゾール系化合物と、沸点170以上の有機酸を必須成分として含有する水溶性プリフラックスを塗布、乾燥する工程

【0038】

得られたプリント回路基板にはポストフラックスが塗布された後あるいはその塗布をせずに直接、上記はんだ付ランドにソルダーペースト(はんだ粉末とフラックスを含有する)が塗布され、チップ部品の電極がリフローはんだ付される。

【実施例】

【0039】

次に発明の実施の形態を以下の実施例により説明する。

(実施例1)

15%のレブリン酸水溶液100gに対し、5-ヘキシル-2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0040】

(実施例2)

15%のメトキシ酢酸水溶液100gに対し、5-(2-プロモブチル)-2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0041】

(実施例3)

15%のレブリン酸水溶液100gに対し、2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0042】

(実施例4)

15%のメトキシ酢酸水溶液100gに対し、2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0043】

(実施例5)

15%のレブリン酸水溶液100gに対し、2-ベンジルベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0044】

10

20

30

40

50

(実施例 6)

15%のメトキシ酢酸水溶液100gに対し、2-ベンジルベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0045】

(実施例 7)

15%のレブリン酸水溶液100gに対し、2-ナフタレン-1-イルメチル-ベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0046】

(実施例 8)

15%のメトキシ酸水溶液100gに対し、2-ナフタレン-1-イルメチル-ベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0047】

(比較例 1)

15%の酢酸水溶液100gに対し、5-ヘキシル-2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0048】

(比較例 2)

15%の酢酸水溶液100gに対し、2,4-ジフェニル-1H-イミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0049】

(比較例 3)

15%の酢酸水溶液100gに対し、2-ベンジルベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

(比較例 4)

15%の酢酸水溶液100gに対し、2-ナフタレン-1-イルメチル-ベンズイミダゾール0.3g、ヨウ化亜鉛0.1gを溶解させた後、アンモニア水を用いてpH調整を行い水溶性プリフラックスを調整した。

【0050】

以下に記載の方法で防錆被膜を形成した評価基板を使用し、特性評価を行った結果を示す。

特性評価の方法については、下記の試験方法を用いた。

(被膜形成方法)

予めソフトエッチング剤(商品名:SE-30M タムラ化研株式会社製)により銅箔表面を清浄化した評価基板を、40℃に加温した実施例に記載の水溶性プリフラックスに夫々所定時間浸漬処理を行い、次いで水洗、乾燥を行い、評価基板の表面に厚さが0.2μmになるように防錆膜を形成させた。

【0051】

(有機酸飛散量の測定)

調整した水溶性プリフラックスを40℃に加温し、薬液を濃縮する。

薬液の濃縮量と液中の有機酸量を求め、大気中への有機酸の蒸発量を算出した。この測定結果を表1に示す。

【0052】

10

20

30

40

【表 1】

	有機酸飛散量					
	0%	10%	20%	30%	40%	50%
濃縮量	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 1	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 2	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 3	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 4	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 5	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 6	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 7	0%	0%	0%	0%	0%	0%
実施例 8	0%	0%	0%	0%	0%	0%
比較例 1	0%	6%	11%	15%	19%	23%
比較例 2	0%	6%	11%	15%	19%	23%
比較例 3	0%	6%	11%	15%	19%	23%
比較例 4	0%	6%	11%	15%	19%	23%

水溶性プリフラックス有機酸飛散量比較表

10

20

30

【0053】

(加熱劣化処理)

水溶性プリフラックス被膜の耐熱性テストには、図 1 に示す温度プロファイルを持つエアリフロー炉を使用し、複数回のリフロー処理を行うことにより、プリント回路基板加熱劣化処理を行った。

(加湿劣化処理)

水溶性プリフラックス被膜の加湿劣化性テストには、40%、90% R.H. の恒温恒湿層に 96 時間投入することで行った。

40

【0054】

(臭気)

調整した水溶性プリフラックスの水溶液を、40℃ に加温した場合の刺激臭の発生の確認を行った。評価結果を表 2 に示す。

(はんだ広がり性試験 1)

試験基板として、JIS 2 形くし形基板を使用し、前記の通りの手法により防錆膜を形成させた物を使用した。

被膜を形成した試験基板を前記のリフロー条件で 0 ~ 3 回加熱処理した後、ソルダーペースト (商品名: RMA-010NFP タムラ化研株式会社製) を開口巾 0.635 mm、厚さ 200 μm のメタルマスクで 1 文字印刷を行い、リフロー加熱処理を行い、はん

50

だの広がり長さを測定した。この時のはんだ広がり長さが長いほど、はんだのぬれ性が高いことを示している。

各水溶性プリフラックスの評価結果を表2に示す。

【0055】

(はんだ広がり性試験2)

試験基板として、JIS 2形くし形基板を使用し、前記の通りの手法により防錆膜を形成させた物を使用した。

被膜を形成した試験基板を加湿劣化処理した後、前記のリフロー条件で0～3回加熱処理した後、ソルダーペースト(商品名: RMA-010NFP タムラ化研株式会社製)を開口巾0.635mm、厚さ200μmのメタルマスクで1文字印刷を行い、リフロー加熱処理を行いはんだの広がり長さを測定した。この時のはんだ広がり長さが長いほど、はんだのぬれ性が高いことを示している。各水溶性プリフラックスの評価結果を表2に示す。

10

【0056】

【表 2】

水溶性プリフラックス特性比較表

	臭気	はんだ広がり性試験 1				はんだ広がり性試験 2			
		リフロー回数				リフロー回数			
		0回	1回	2回	3回	0回	1回	2回	3回
実施例 1	刺激臭無	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm
実施例 2	刺激臭無	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	4 mm	4 mm	3 mm
実施例 3	刺激臭無	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm
実施例 4	刺激臭無	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm
実施例 5	刺激臭無	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm
実施例 6	刺激臭無	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm
実施例 7	刺激臭無	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm
実施例 8	刺激臭無	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm
比較例 1	刺激臭有	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm
比較例 2	刺激臭有	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm
比較例 3	刺激臭有	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm	6 mm	5 mm	4 mm	3 mm
比較例 4	刺激臭有	7 mm	7 mm	6 mm	4 mm	6 mm	6 mm	5 mm	3 mm

10

20

30

40

【 0 0 5 7 】

(スルーホールはんだ上がり性試験 1)

試験基板として、内径 0.6 ~ 1.0 mm のスルーホール 360 穴を有する基板を使用し、前記の通りの手法により防錆膜を形成させた物を使用した。被膜を形成した試験基板を前記のリフロー条件で 0 ~ 3 回加熱処理した後、ポストフラックス (商品名: CF-110VH-2A タムラ化研株式会社製) を塗付し、フローはんだ付装置を使用してはん

50

だ付処理を行い、スルーホール上部まではんだが上がったスルーホールの数の割合を測定した。各水溶性プリフラックスの評価結果を表3に示す。

【0058】

(スルーホールはんだ上がり性試験2)

試験基板として、内径0.6～1.0mmのスルーホール360穴を有する基板を使用し、前記の通りの手法により防錆膜を形成させた物を使用した。被膜を形成した試験基板を加湿劣化処理した後、前記のリフロー条件で0～3回加熱処理した後、ポストフラックス(商品名:CF-110VH-2A タムラ化研株式会社製)を塗付し、フローはんだ付装置を使用してはんだ付処理を行い、スルーホール上部まではんだが上がったスルーホールの数の割合を測定した。各水溶性プリフラックスの評価結果を表3に示す。

10

【0059】

【表 3】

水溶性プリフラックス特性比較表

	スルーホールはんだ上がり性試験 1				スルーホールはんだ上がり性試験 2			
	リフロー回数				リフロー回数			
	0回	1回	2回	3回	0回	1回	2回	3回
実施例 1	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 2	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 3	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 4	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 5	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 6	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 7	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
実施例 8	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
比較例 1	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
比較例 2	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
比較例 3	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%
比較例 4	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

10

20

30

40

【0060】

(水溶性プリフラックス保存安定性試験)

調整した水溶性プリフラックスの水溶液を、0 で保管し、有効成分の析出性を測定した。

各水溶性プリフラックスの評価結果を表 4 に示す。

【0061】

50

【表 4】

水溶性プリフラックス特性比較表

	水溶性プリフラックス保存安定性試験
実施例 1	変化無し
実施例 2	変化無し
実施例 3	変化無し
実施例 4	変化無し
実施例 5	変化無し
実施例 6	変化無し
実施例 7	変化無し
実施例 8	変化無し
比較例 1	変化無し
比較例 2	変化無し
比較例 3	変化無し
比較例 4	変化無し

10

20

【0062】

以上述べたように、イミダゾール化合物またはベンズイミダゾール化合物と沸点170以上の有機酸を併用することによって、臭気の問題、作業環境の悪化、大気中への有機酸化合物の飛散の問題を解消することができ、さらに液組成の変動が減少することで膜物性の変動を防止できる。その上で、耐熱性、耐湿性が高く、部品実装時のはんだ付性に優れ、温度変化による安定性喪失を防止することに成功し、現状の製品と遜色のない被膜特性を持った水溶性プリフラックス、プリント回路基板及びプリント回路基板の金属の表面処理方法が提供出来る。その上、従来 of 低沸点の有機酸を用いた水溶性プリフラックと同様な製造方法、使用方法が適用できる。

30

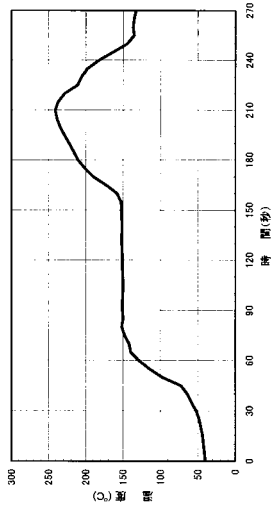
【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】水溶性プリフラックス被膜の耐熱性テストで用いたエア－リフロー炉の温度プロフィールを示す。

40

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 林田 喜任

埼玉県入間市大字狭山ケ原 1 6 番地 2 タムラ化研株式会社内

(72)発明者 大野 隆生

埼玉県入間市大字狭山ケ原 1 6 番地 2 タムラ化研株式会社内

Fターム(参考) 4K026 AA11 BB08 CA16 CA38 DA02 DA11 EA07 EA08