

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4652567号  
(P4652567)

(45) 発行日 平成23年3月16日(2011.3.16)

(24) 登録日 平成22年12月24日(2010.12.24)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 D 249/18 (2006.01)

C O 7 D 249/18 5 O 1

C O 9 K 3/00 (2006.01)

C O 9 K 3/00 R

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2000-528550 (P2000-528550)	(73) 特許権者	590000422
(86) (22) 出願日	平成11年1月15日(1999.1.15)		スリーエム カンパニー
(65) 公表番号	特表2002-501057 (P2002-501057A)		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(43) 公表日	平成14年1月15日(2002.1.15)		1000, セント ポール, スリーエム
(86) 国際出願番号	PCT/US1999/000899		センター
(87) 国際公開番号	W01999/037626	(74) 代理人	100081422
(87) 国際公開日	平成11年7月29日(1999.7.29)		弁理士 田中 光雄
審査請求日	平成18年1月16日(2006.1.16)	(74) 代理人	100101454
(31) 優先権主張番号	09/014,098		弁理士 山田 卓二
(32) 優先日	平成10年1月27日(1998.1.27)	(74) 代理人	100088801
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 山本 宗雄
前置審査		(72) 発明者	ゲイリー・エイ・コーバ
			アメリカ合衆国55133-3427ミネ
			ソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス
			・ボックス33427
			最終頁に続く

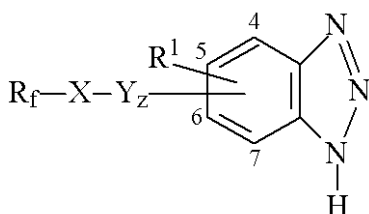
(54) 【発明の名称】 フルオロケミカルベンゾトリアゾール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式：

【化1】



〔式中、

$R_f$  は、 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$  (式中、 $n$  は、1 ~ 22 であり、 $m$  は、0 であるかまたは 1 ~ 3 の整数である。) であり、

$X$  は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2NR-$ 、または  $-NR-$  (式中、 $R$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキレンである。) であり、

$Y$  は、 $-CH_2-$  であり、ここで、 $z$  は、0 または 1 であり、

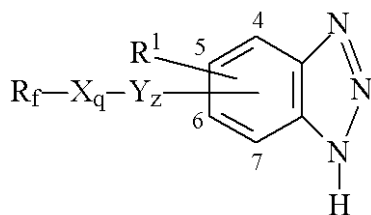
$R^1$  は、 $H$ 、低級アルキル、または  $R_f - X - Y_z -$  であり、

但し、 $X$  が  $-S-$  または  $-O-$ 、 $m$  が 0、かつ  $z$  が 0 のときは、 $n$  は 7 である。〕  
で表されるフルオロケミカルベンゾトリアゾール。

【請求項2】

剥離剤として使用するための組成物であって、  
式：

【化 2】



〔式中、

$R_f$  は、 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$  であり、 $n$  は、1 ~ 22 であり、 $m$  は、0 であるかまたは 1 ~ 3 の整数であり、

$X$  は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NR-$ 、または  $-NR-$  (式中、 $R$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキレンである。) であり、 $q$  は、0 または 1 であり、

$Y$  は、 $C_1 \sim C_4$  アルキレンであり、 $z$  は、0 または 1 であり、

$R^1$  は、 $H$ 、低級アルキル、または  $R_f - X - Y_z$  であり、

但し、 $X$  が  $-S-$  または  $-O-$ 、 $m$  が 0、かつ  $z$  が 0 のときは、 $n$  は 7 である。〕  
で表されるフルオロケミカルベンゾトリアゾールを 1 種以上含有している、組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、フルオロケミカルベンゾトリアゾール化合物およびその使用に関する。

【0002】

発明の背景

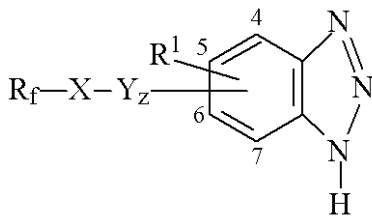
1 つの物質をもう 1 つの物質または基材の表面から分離または剥離する処理を促進するための方法は、これまでも多数存在していた。例えば、油やワックスやシリコーンのような有機物質が、表面に剥離特性を付与するための剥離剤として使用されてきた。これらの剥離剤の欠点の 1 つは、適切な剥離性を付与するために、通常、表面への適用を頻繁に繰り返さなければならないことである。油、ワックス、シリコーン、および他の一時的なコーティングの欠点のいくつかに対処すべく、ポリテトラフルオロエチレンから作製されるコーティングのような高分子剥離コーティングが使用されてきた。これらの高分子剥離コーティングは、多くの場合、より長い耐久性をもつ。しかしながら、典型的には、高分子剥離コーティングを施す場合、耐久性のない処理剤を用いる場合よりもコーティングを厚くしなければならないため、厚さが変動し易くなるとともに適用が困難になる可能性がある。

【0003】

発明の概要

本発明は、金属およびメタロイドの表面に化学的に結合するフルオロケミカルベンゾトリアゾールを提供し、更に、それらの表面に、例えば、剥離特性および/または腐食抑制特性を付与する。本発明の化合物は、金属またはメタロイドの表面に結合するヘッド基と、極性および/または官能性が好適には剥離される物質のものとは異なるテール部分と、を有することを特徴とする。本発明の化合物を金属またはメタロイドの表面に適用すると、単分子層または実質的に単分子層である耐久性自己集合膜 (self-assembled film) が形成される。本発明のフルオロケミカルベンゾトリアゾールには、式：

【化 3】



〔式中、 $R_f$ は、 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$ （式中、 $n$ は、 $1 \sim 22$ であり、 $m$ は、 $0$ であるかまたは $1 \sim 3$ の整数である。）であり、 $X$ は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、共有結合、 $-SO_2NR-$ 、または $-NR-$ （式中、 $R$ は、 $H$ または $C_1 \sim C_5$ アルキレンである。）であり、 $Y$ は、 $-CH_2-$ であり、ここで、 $z$ は、 $0$ または $1$ であり、 $R^1$ は、 $H$ 、低級アルキル、または $R_f - X - Y_z$ であり、但し、 $X$ が $-S-$ または $-O-$ 、 $m$ が $0$ 、かつ $z$ が $0$ のときは、 $n$ は $7$ であり、 $X$ が共有結合のときは、 $m$ または $z$ は少なくとも $1$ であるという条件付きである。〕

10

で表される化合物が含まれる。好ましくは、 $n + m$ は、 $8 \sim 20$ の整数に等しい。

#### 【0004】

本発明は更に、上記のフルオロケミカルベンゾトリアゾールを1種以上含有している組成物を提供する。

#### 【0005】

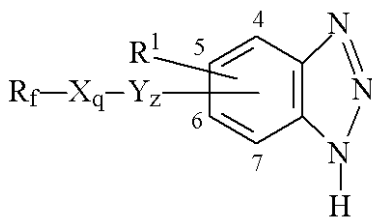
本発明はまた、本発明の化合物を用いて金属またはメタロイドの表面を処理する方法を提供する。この方法には、本発明のフルオロケミカルベンゾトリアゾールを含有している組成物を金属またはメタロイドの表面に接触させるステップが含まれる。こうした表面を液体または蒸気の形態のフルオロケミカルベンゾトリアゾールに接触させることによって、超薄膜を形成することができる。

20

#### 【0006】

本発明はまた、剥離剤として使用するためのフルオロケミカルベンゾトリアゾール組成物を提供する。この組成物には、式：

#### 【化4】



30

〔式中、 $R_f$ は、 $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$ （式中、 $n$ は、 $1 \sim 22$ であり、 $m$ は、 $0$ であるかまたは $1 \sim 3$ の整数である。）であり、 $X$ は、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、共有結合、 $-SO_2NR-$ 、または $-NR-$ （式中、 $R$ は、 $H$ または $C_1 \sim C_5$ アルキレンである。）であり、 $q$ は、 $0$ または $1$ であり、 $Y$ は、 $C_1 \sim C_4$ アルキレンであり、 $z$ は、 $0$ または $1$ であり、 $R^1$ は、 $H$ 、低級アルキル、または $R_f - X - Y_z$ である。〕

で表される化合物が1種以上含まれている。

40

#### 【0007】

本発明の化合物の利点としては、表面への本発明の化合物の適用が比較的迅速にかつ簡単に行えるため、コストおよび環境への影響が最小限に抑えられること、非常に少量の化合物を用いて緻密な膜または層を形成することができること、本発明の化合物が自己集合して保護層を形成すること、表面のタイプや使用する化合物にもよるが、保護層の耐久性を非常に大きくすることができることなどが挙げられる。

#### 【0008】

本発明の詳細な説明

「金属表面」とは、金属または金属合金（メタロイドが含まれていてもよい）で被覆されているかまたはこれらから形成されている表面を意味する。「金属」とは、一般に延性、

50

展性、光沢、ならびに熱および電気の伝導性によって特性付けられる鉄、金、アルミニウムなどの元素を意味し、ヒドロキシル基と一緒に塩基を形成し、酸の水素原子と置換して塩を形成することができる。「メタロイド」とは、金属の性質のうちのいくつかを有するおよび/または金属と一緒に合金を形成する非金属元素（例えば、半導体）を意味し、金属および/またはメタロイドのドーパントを含有する非金属も包含される。「剥離剤」とは、表面に剥離特性を付与する化合物または組成物を意味する。「低級アルキル」基とは、1～5個の炭素原子を有するアルキル基を意味する。

#### 【0009】

フルオロ脂肪族基  $R_f$  は、弗素化されている、安定な、不活性な、非極性の、一価の部分であり、疎油性および疎水性を兼備している。 $R_f$  は多数の炭素原子を含有することができるが、 $R_f$  が22個以下の炭素原子である化合物が好ましい。なぜなら、大きな基が呈する弗素の利用効率は、より小さな  $R_f$  基を用いて得られる弗素の利用効率よりも小さいからである。 $R_f$  の骨格鎖は、直鎖状または分枝状であることができ、更に、炭素、水素、および弗素だけから構成することもできるし、炭素および弗素だけから構成することもできる。一般に、 $R_f$  には、炭素原子が1～22個、好ましくは少なくとも3個、より好ましくは約6～約12個含まれ、弗素が約40～約83重量%、好ましくは約40～約74重量%含まれるであろう。好ましくは、この部分の末端部分は、好ましくは少なくとも3個の炭素原子を含有する過弗素化部分である。好ましい化合物は、 $R_f$  が実質的に完全に弗素化されている化合物、例えば、 $R_f$  が  $C_n F_{2n+1} - (CH_2)_m -$  かつ  $m$  が2である化合物である。

#### 【0010】

$X$  は、共有結合、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-NR-$ （式中、 $R$  は、 $H$  または  $C_1 \sim C_5$  アルキレンである）であってよい。 $Y$  は、メチレンまたは共有結合であってよい。 $R^1$  は、水素原子、低級アルキル、または先に記載の  $R_f - X - Y -$  であってよく、好ましくは水素原子である。好ましくは、 $R_f - X - Y$  部分は、ベンゾトリアゾール分子の5位の炭素に位置する。

#### 【0011】

本発明の化合物は、一般に、ベンゾトリアゾールをフルオロアルコールと反応させることによって得られる。この反応は、一般に、トリアゾールとアルコールとを好適な溶剤中に溶解させてなる溶液で行われる。有用なトリアゾール溶剤としては、トリフルオロメタンスルホン酸およびトルエンが挙げられる。不活性ガス雰囲気中において約100～約120の温度で反応を行う。反応混合物を冷却し、単離した沈殿を好適な溶剤中に再溶解し、 $pH$  をアルカリ性に調節し、更に、溶剤を蒸発させる。場合により、分別昇華などの周知の方法を用いてこの物質を精製することができる。

#### 【0012】

本発明の化合物は、1種または複数種のこれらの化合物を処理対象表面と単に接触させるだけで、実質的に連続した単分子層の膜を金属またはメタロイドの表面上に形成するであろう。これらの分子は、「実質的に連続した単分子層」の膜を形成するが、このことは、個々の分子がそれらの分子構造の許すかぎり互いに密に充填されることを意味する。本発明の分子のトリアゾール基は、金属/メタロイド表面の利用可能な領域に結合し、ペンダントフルオロカーボンを、実質的に外側界面の方向を向いて整列するため、膜は自己集合すると考えられる。

#### 【0013】

単分子層の膜の有効性および単分子層の膜が表面上に形成される度合いは、化合物と特定の金属またはメタロイドの表面との結合の強度、および膜で被覆された表面を使用する条件に依存する。例えば、金属またはメタロイドの表面の中には、韌性の大きい単分子層の膜を必要とするものもあれば、結合強度のかなり小さい単分子層の膜を必要とするものもある。有用な金属およびメタロイドの表面としては、本発明の化合物と結合を形成する任意の表面、好ましくは、単分子層または実質的に連続した単分子層の膜を形成する任意の表面が挙げられる。このような単分子層の膜を形成するのに好適な表面としては、例えば

、銅、ニッケル、クロム、亜鉛、銀、ゲルマニウム、およびそれらの合金を含む表面が挙げられる。

#### 【0014】

本発明の単分子層または実質的に連続した単分子層の膜は、表面全体を被覆するのに十分な量の本発明の1種または複数種の化合物に表面を接触させることによって、形成可能である。化合物を適切な溶剤中に溶解させ、得られた組成物を表面に適用し、乾燥させてもよい。好適な溶剤としては、エチルアセテート、2-プロパノール、アセトン、水、およびそれらの混合物が挙げられる。このほか、本発明の化合物は、気相から表面に堆積させてもよい。過剰の化合物はいずれも、基材を溶剤ですすぐことによっておよび/または処理された基材を使用することによって除去可能である。

10

#### 【0015】

本発明のフルオロケミカルベンゾトリアゾールは、金属もしくはメタロイドの表面または基材に対する剥離剤として特に有用である。特定の使用としては、感圧接着テープ用剥離バックイングおよび鋳型に対する剥離剤としての使用が挙げられる。本発明の組成物は、金属またはメタロイドの表面に対する腐食抑制剤として使用することも可能である。

#### 【0016】

##### 実施例

特定の物質および量を含む以下の実施例により本発明の特徴および利点について説明するが、これらの実施例によって本発明はなんら制約を受けるものではない。物質はいずれも、特に記載のない限り、市販品であるかまたは自明なものである。実施例中の部、パーセント、比などはいずれも、特に記載のない限り、重量基準である。

20

#### 【0017】

##### 実施例1

1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステルを次のように調製した。

#### 【0018】

ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸(3.5g、ウィスコンシン州MilwaukeeのAldrich Chemical Co., Incから入手可能)とトリフルオロメタンスルホン酸(「トリフリック」酸、約12g、ミネソタ州St. PaulのMinnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能)との混合物を、均質な溶液が得られるまで、攪拌しながら約90℃で加熱した(約1時間)。1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルアルコール(11.58g、フロリダ州GainesvilleのPCR Chemicalsから入手可能)を融解させ、無水トルエン18mLと一緒に反応混合物に添加した。得られた反応混合物を窒素雰囲気下で約14時間にわたり105~110℃まで加熱し、次いで周囲温度まで冷却させた。冷却した反応混合物を、粉碎した氷(約400g)上にそそぎ、得られた混合物を激しく攪拌して、沈殿生成物のより大きな塊をばらばらにし、氷が解けた後、濾過により固体生成物を単離した。単離した生成物をテトラヒドロフラン(THF、500mL)中に溶解し、この溶液に水約50mLを添加し、メタノール性水酸化カリウム(1N)を迅速に滴下して溶液のpHを約8~9(pH試験紙により測定した)にした。反応容器の側面を水(約100~150mL)で洗浄し、得られた混合物を窒素ストリーム下で攪拌してTHFを蒸発させた。THFのほとんどを蒸発させた後(約2.5時間)、生成物は水約200mL中に泡状の沈殿として得られた。濾過により固体生成物を単離し、水のアリコート(約100mL)で数回すすぎ、一晚にわたり空気乾燥させた。約115℃および $10^{-6}$ Torr( $133 \times 10^{-6}$ Pa)の条件で分別昇華を行うことにより粗製物質を精製した。3~5時間後、サブリーマータのフィンガ上に集まった未反応アルコールと痕跡量の水および溶剤との混合物からなるワックス状固体を除去し、更に、167~171℃で昇華を継続して、精製された1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステル(BTA-FCE-12)を、融点171℃の淡い桃色/白色固体として得た。精製した物質のNMR( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ )スペクトル、

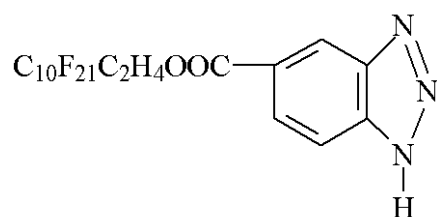
30

40

50

赤外スペクトル、およびGC/MSスペクトルは、次の構造と一致した。

【化5】



B T A - F C E - 1 2

【0019】

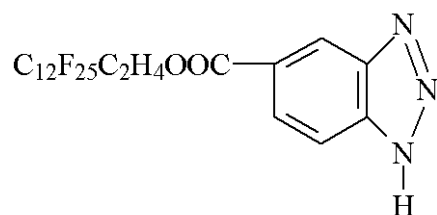
10

実施例2

実施例1に記載の1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステルの調製について述べた手順と実質的に同じ手順を用いて、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロテトラデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステル(BTA-FCE-14)と、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステル(BTA-FCE-12)と、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルベンゾトリアゾール-5-カルボン酸エステル(BTA-FCE-10)との約4:3:1混合物を調製した。但し、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルアルコールの代わりに、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロテトラデシルアルコールと、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロドデシルアルコールと、1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデシルアルコールとの約4:3:1混合物(12g、日本の東京にあるDaikin Chemicalから入手可能)を使用した。BTA-FCE-14とBTA-FCE-12とBTA-FCE-10との上記混合物は、桃色/白色固体として得られた。精製した物質のNMR( $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{19}\text{F}$ )スペクトルおよびGC/MSスペクトルは、次の構造と一致した。

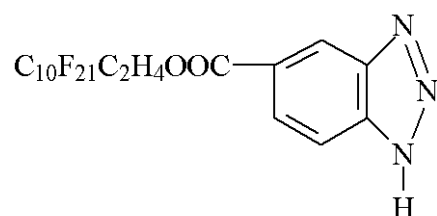
20

【化6】



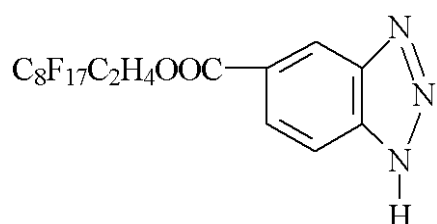
B T A - F C E - 1 4

【化7】



B T A - F C E - 1 2

【化8】



B T A - F C E - 1 0

30

40

50

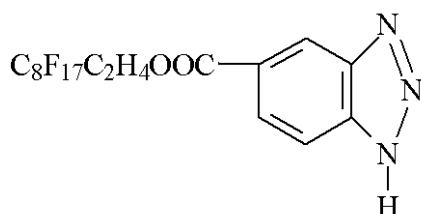
## 【 0 0 2 0 】

## 実施例 3

実施例 1 に記載の 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル の調製について述べた手順と実質的に同じ手順を用いて、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル を調製した。但し、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルアルコールの代わりに、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロデシルアルコール ( 9 . 3 g 、 P C R C h e m i c a l s から入手可能 ) を使用した。1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル ( B T A - F C E - 1 0 ) は、融点 1 4 3 ~ 1 4 5 を有する桃色 / 白色固体として得られた。精製した物質の N M R (  $H^1$ 、 $C^{13}$ 、 $F^{19}$  ) スペクトル、赤外スペクトル、および G C / M S スペクトルは、次の構造と一致した。

10

## 【 化 9 】



B T A - F C E - 1 0

20

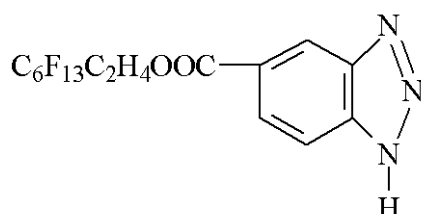
## 【 0 0 2 1 】

## 実施例 4

実施例 1 に記載の 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル の調製について述べた手順と実質的に同じ手順を用いて、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロオクチルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル を調製した。但し、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルアルコールの代わりに、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロオクチルアルコール ( 7 . 3 g 、 P C R C h e m i c a l s から入手可能 ) を使用した。1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロオクチルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル ( B T A - F C E - 8 ) は、融点 1 1 8 ~ 1 2 2 を有する桃色 / 白色固体として得られた。精製した物質の N M R (  $H^1$ 、 $C^{13}$ 、 $F^{19}$  ) スペクトル、赤外スペクトル、および G C / M S スペクトルは、次の構造と一致した。

30

## 【 化 1 0 】



B T A - F C E 8

40

## 【 0 0 2 2 】

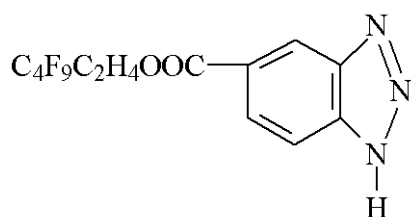
## 実施例 5

実施例 1 に記載の 1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル の調製について述べた手順と実質的に同じ手順を用いて、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロヘキシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル を調製した。但し、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルアルコールの代わりに、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロヘキシルアルコール ( 5 . 3 g 、 P C R C h e m i c a l s から入手可能 ) を使用した。1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロヘキシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステル ( B T A - F C E - 6 ) は、融点 1 0 5 ~ 1 0 7 を有する桃色 / 白色固体として得られた。精製した物質の N M R (  $H^1$ 、 $C^{13}$ 、 $F^{19}$  ) スペクトル、赤外スペクトル、および G C / M S スペクトルは、次の構造と一致した。

50

C<sup>13</sup>、F<sup>19</sup>) スペクトル、赤外スペクトル、およびGC/MSスペクトルは、次の構造と一致した。

【化 1 1】



B T A - F C E 6

10

【 0 0 2 3 】

実施例 6

1 H, 1 H, 2 H, 2 H - ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステルが銅と反応して銅の表面特性を変化させる能力を、標準的な剥離接着力試験 ASTM D 3330 - 96 を用いて調べた。但し、試験クーポンの同じ領域上にテープサンプルを繰り返し適用し、銅表面に対する剥離処理剤の実体を示す指標として剥離強度を使用した。

【 0 0 2 4 】

厚さ 3 . 2 mm の銅板 ( 熱間圧延銅シート、ASTM B 152 合金 110、軟質 M 20 焼き戻し、イリノイ州 Chicago の Central Steel & Wire Co. ) から接着試験クーポン ( 20 . 3 × 5 . 1 cm ) を作製した。手持ち式サンダおよび徐々に細くなるようにサンドペーパー ( 3M WETORDRY™ TRI - M - IT E™ 280、600、および 1200 グリット、ミネソタ州 St . Paul の Minnesota Mining and Manufacturing Company から入手可能 ) を使用して各段階 3 分間で、各試験クーポンの表面仕上げを行った。試験クーポンに剥離処理剤を適用する直前に、ヘプタン飽和ワイプ ( Kimwipes ( 登録商標 ) 極低リントワイパ # 34256、ジョージア州 Roswell の Kimberley Clark Corp から入手可能 ) で払拭し、続いてエタノール飽和ワイプで払拭することによって、クーポンを清浄化した。直径 10 . 2 cm × 高さ 25 . 4 cm の減圧可能なガラスチャンバ中にクーポンを 29 mg の B T A - F C E - 12 と一緒に配置し、この装置を 10<sup>-7</sup> Torr ( 133 × 10<sup>-7</sup> Pa ) まで減圧し、減圧したチャンバを、150 に保持された空気循環オープン中に 3 . 5 時間にわたり配置することによって、先に記載したように調製した B T A - F C E - 12 を、2 枚の清浄な試験クーポンの表面に適用した。

20

30

【 0 0 2 5 】

減圧下 ( 10<sup>-7</sup> Torr ( 133 × 10<sup>-7</sup> Pa ) ) において 50 . 3 mg の B T A と一緒にクーポンを 150 で 1 . 5 時間にわたり加熱することによって、ベンゾトリアゾール ( B T A ) を第 3 の試験クーポンに適用し、比較的反応性のある表面処理剤を提供した。

【 0 0 2 6 】

直線状ポリ ( ジメチルシロキサン ) 離型剤 IMS S 312 - A ( オハイオ州 Chagrin Falls の IMS から入手可能 ) をクーポンに吹き付け塗布することによって、第 4 の試験クーポンをシリコン剥離材料で処理し、非反応性表面処理剤との比較に利用した。

40

【 0 0 2 7 】

先に記載した溶剤飽和ワイプ法を用いて清浄化した試験クーポンを対照として使用した。

【 0 0 2 8 】

先に記載の処理済みおよび対照の銅クーポンに対する感圧接着テープのストリップの接着性を、ASTM 規格 D 3330 - 96 に記載の条件に基づいて直接測定した。試験手順の規定に準じて試験クーポンにテープを適用し、続いて、オハイオ州 Strongsville

50



leのInstrumentors Inc.製の定速伸長接着試験機を使用して、角度180°の方向に毎秒38.1mmの速度で表面から引き剥がした。テープおよび銅試験クーポンはいずれも、試験前に、相対湿度50%および23の条件で24時間にわたり状態調節を行った。また、剥離試験はいずれも、これらの周囲条件下で行った。

【0029】

2種の市販の感圧接着テープ、すなわち、Scotch™ブランドのMatic™テープ#810(Minnesota Mining and Manufacturing Companyから入手可能)およびKraton™ベースの接着剤を有するHighland™ブランドの包装用テープ#371(Minnesota Mining and Manufacturing Co.から入手可能)を、接着試験に使用した。

10

【0030】

代表的な剥離接着力のデータが表1にまとめられている。これらの2つの表中の一連のデータを表すグラフが図1および2に示されている。曲線1-1および2-1は、BTA-FCE-12で処理された銅に対する剥離接着力のデータを表しており、曲線1-2および2-2は、シリコーンで処理された銅に対する剥離接着力のデータを表しており、曲線1-3および2-3は、未処理の銅に対する剥離接着力のデータを表しており、曲線1-4および2-4は、BTAで処理された銅に対する剥離接着力のデータを表している。BTA-FCE-12で処理すると銅表面が改質され、対照の銅表面またはシリコーン剥離剤で処理されたかもしくは母核のベンゾトリアゾールで処理された銅よりもかなり低い剥離接着力の値が得られる。

20

【0031】

【表1】

表1

剥離接着力の値

基材	Scotch™ブランドの Magic™テープ		Highland™ブランドの 包装用テープ	
	剥離回数	剥離力 (N/100 mm)	剥離回数	剥離力 (N/100 mm)
未処理の銅	1	40.4	1	19.3
	2	40.6	2	24.2
	3	40.0	3	25.2
	4	37.5	4	25.8
	5	37.5	5	32.1
	6	37.7	6	30.2
	7	34.3		
BTA・FCE・12 で処理した銅	1	7.9	1	3.1
	2	8.6	2	2.9
	3	7.2	3	3.1
	4	7.7	4	2.6
	5	8.2	5	2.5
	6	8.0	6	2.6
	7	8.3	7	2.6
シリコーン 離型剤 で処理した銅	1	16.6	1	20.4
	2	17.1	2	24.7
	3	20.0	3	29.5
	4	22.5	4	38.8
	5	22.0	5	42.2
			6	47.7
BTA で処理した銅	1	56.2	1	13.4
	2	67.7	2	49.9
	3	63.5	3	72.5
	4	57.1	4	71.7
	5	57.8	5	70.8
	6	52.4	6	68.7
	7	52.5	7	68.4

10

20

30

40

## 【 0 0 3 2 】

## 実施例 7

銅表面の腐食を抑制する能力を調べることによって、1 H , 1 H , 2 H , 2 H - ペルフルオロドデシルベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸エステルが銅と反応して銅の表面特性を変化させる能力を試験した。

## 【 0 0 3 3 】

0 . 0 0 3 4 3 c m の厚さおよび 9 9 . 9 0 % を超える純度を有する軟質圧延合金 1 1 0 銅箔を用いて腐食抑制試験を行った。溶剤飽和ワイプを用いて先に記載したように銅を清

50

浄化し、更に、裁断して5 cm × 10 cmの試験クーポンを作製した。

【0034】

直径6.0 cm × 高さ22.0 cmの減圧可能なガラスチャンバ中にクーポンを35.4 mgのBTA-FCE-12と一緒に配置し、このチャンバを $1 \times 10^{-7}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-7}$  Pa)まで減圧し、減圧したチャンバを、150に保持された空気循環オープン中に1時間にわたり配置することによって、第1の試験クーポンをBTA-FCE-12で処理した。

【0035】

実質的に同じ手順を用いて第2の試験クーポンを44.0 mgのベンゾトリアゾール(BTA)で処理し、比較的反応性のある表面処理剤を提供した。但し、オープンを100

10

【0036】

先に記載した溶剤飽和ワイプ法を用いて清浄化した銅箔を対照として使用した。

【0037】

BTA-FCE-12およびBTAで処理した銅ならびに対照の5 cm × 3 cmサンプルを、12.7 cm × 20.3 cmポリエチレンバッグの内部に重ならないような状態に配置し、バッグをシールし、100 μLの硫化水素ガスをバッグの側面を貫通させて直接注入し、破損部を接着テープでシールし、硫化物の生成に起因するサンプル表面の色の変化を観察した。

【0038】

1時間後、バッグからサンプルを取り出し、Al<sub>K</sub>単色X線励起源および半球型エネルギー分析器を利用するモデルSSX-100-01M-Probe<sup>TM</sup> ESCA分光計(カリフォルニア州Mountain ViewのSurface Science Laboratoriesから入手可能)を使用し、X線光電子分光法(XPSまたはESCA)によりそれぞれの表面を分析した。記録したすべてのスペクトルに対する光電子取り出し角度は、表面の法線方向を基準に測定した場合、38°であった。それぞれの分析対象面積は、200 μm × 750 μmであった。分析時の減圧系の圧力は、 $2.7 \times 10^{-7}$  Pa未満に保持した。

20

【0039】

各サンプル表面に対してサーベイスペクトルを記録した(結合エネルギー0 eV ~ 1100 eV/データポイント2200個/1個のデータポイント1回のスキャンあたりの滞留時間100ミリ秒、スキャン回数8回)。各サーベイスペクトル中のC(1s<sub>1/2</sub>)、O(1s<sub>1/2</sub>)、N(1s<sub>1/2</sub>)、Cu(2p<sub>3/2</sub>)、F(1s<sub>1/2</sub>)、およびS(2p<sub>3/2,1/2</sub>)光電子ピークの面積を求め、装置の製造業者から提供されるデータ整理ソフトウェアに組み込まれている適切な相対感度係数で各値を割ることによって、各表面上の炭素、酸素、窒素、銅、弗素、および硫黄の原子濃度%を計算した。いずれの計算を行うときも、この方法で検出できない水素の存在は無視した。これらの分析から得られた情報は、表2にまとめられている。

30

【0040】

これらのデータから分かるように、BTA-FCE-12で処理した表面には、検出可能なレベルの硫黄は存在しないが、未処理の銅表面には、明らかに、H<sub>2</sub>Sへの暴露後に硫黄が取り込まれた。このタイプの表面上の硫黄の検出限界は、約0.08原子%である(シグナル:ノイズは2.0である)。未処理の銅サンプル上およびBTAで処理した銅サンプル上のS(2p<sub>3/2</sub>)ピークの結合エネルギーは、H<sub>2</sub>Sへの暴露後、162 ~ 163 eVであり、この値は、NIST XPSデータベース中に含まれるCu<sub>2</sub>Sの値と一致する(NIST標準参照データベース#20-第2.0版、米国商務省、国立標準技術研究所、メリーランド州Gaithersburg)。

40

【0041】

【表2】

表2

50

XPS (ESCA) で検出可能なレベルで各銅表面上に存在する元素

サンプル 内容	原子濃度 %					
	C	O	N	Cu	F	S
<i>対照サンプル - <math>H_2S</math> に暴露せず</i>						
未処理の銅	50.5	22.9	n.d.	26.6	n.d.	n.d.
BTA-FCE-12 で処理した銅	39.0	3.1	3.8	0.9	53.2	n.d.
BTA で処理した銅	65.4	0.9	24.8	8.9	n.d.	n.d.
<i>100 <math>\mu L</math> <math>H_2S</math> に 1 時間暴露</i>						
未処理の銅	58.8	7.0	n.d.	19.6	n.d.	14.6
BTA-FCE-12 で処理した銅	39.1	3.3	3.9	0.9	52.8	n.d.
BTA で処理した銅	63.2	2.1	25.3	8.6	n.d.	0.8

10

n . d . は、検出できないを意味する。

【 0 0 4 2 】

本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明の種々の修正および変更が可能であることは当業者には自明であろう。また、本発明は、例示を目的として本明細書中に記載されている内容に限定されるものではない。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、表 1 に示されている S c o t c h<sup>TM</sup>ブランドの M a g i c<sup>TM</sup>テープの剥離接着力の値をグラフで示したものである。

【図 2】 図 2 は、表 1 に示されている H i g h l a n d<sup>TM</sup>ブランドの包装用テープの剥離接着力の値をグラフで示したものである。

## 【図 1】

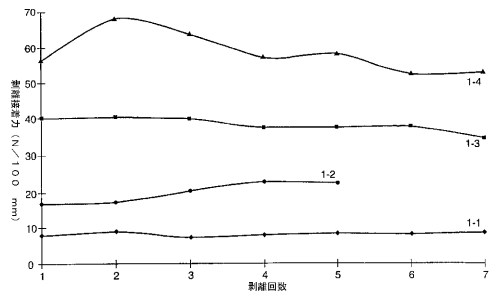


FIG. 1

## 【図 2】

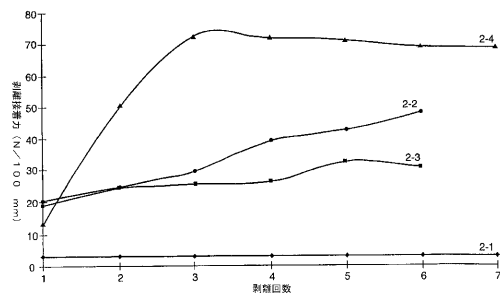


FIG. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 マーク・イー・ミューラー

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

(72)発明者 ロバート・エイ・シンクレア

アメリカ合衆国 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7 ミネソタ州セント・ポール、ポスト・オフィス・ボックス 3 4 2 7

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特開平 0 5 - 3 2 0 9 5 7 ( J P , A )

特開平 0 7 - 2 2 8 5 7 5 ( J P , A )

特開平 0 7 - 3 0 9 8 4 7 ( J P , A )

特開平 0 5 - 3 4 5 7 3 2 ( J P , A )

特公昭 5 7 - 0 0 9 0 5 3 ( J P , B 1 )

特開平 0 8 - 2 3 9 4 3 0 ( J P , A )

特開平 0 4 - 3 6 0 8 5 2 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 1 0 3 6 4 0 ( J P , A )

特開平 1 0 - 1 9 8 0 0 4 ( J P , A )

特開平 0 6 - 2 0 6 8 7 4 ( J P , A )

特公昭 4 8 - 0 2 6 0 1 2 ( J P , B 1 )

特開平 0 4 - 0 4 8 0 7 5 ( J P , A )

特開昭 6 3 - 2 9 5 6 3 0 ( J P , A )

特開昭 6 2 - 2 7 5 1 7 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07D 249/18

C09K 3/00

CA/REGISTRY(STN)