

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D249/18

C23F 11/14 C10M133/44



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99802361.2

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132821C

[22] 申请日 1999. 1. 15 [21] 申请号 99802361.2

[30] 优先权

[32] 1998. 1. 27 [33] US [31] 09/014,098

[86] 国际申请 PCT/US99/00899 1999. 1. 15

[87] 国际公布 WO99/37626 英 1999. 7. 29

[85] 进入国家阶段日期 2000. 7. 24

[71] 专利权人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 G·A·科巴 M·E·米勒

R·A·辛克莱

审查员 韩 涛

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

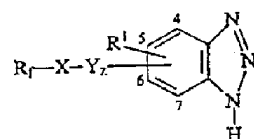
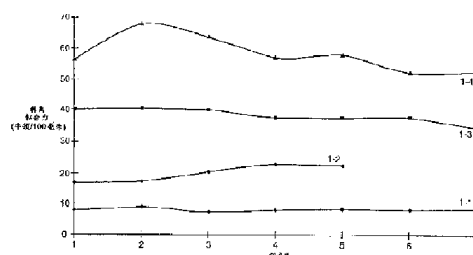
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 2 页

[54] 发明名称 氟化物苯并三唑

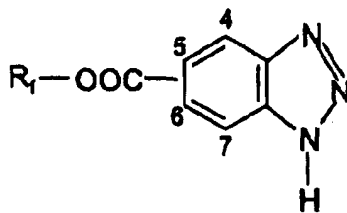
[57] 摘要

本发明提供了具有化学式(I)的化合物, 式中, R_f 是 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$, 其中 n 是 1-22, m 是 0 或者 1-3 的整数; X 是 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、共价键、 $-SO_2NR-$ 或 $-NR-$, 其中 R 是 H 或 C_1-C_5 亚烷基; Y 是 $-CH_2-$, 其中 z 是 0 或 1; R^1 是 H, 低级烷基或 R_f-X-Y_z- , 条件是当 X 为 $-S-$ 或 $-O-$ 时, m 是 0, z 是 0, $n \geq 7$, 当 X 是共价键时, m 或 z 至少为 1, 以及该化合物的用途。



(I)

1. 一种氟化物苯并三唑，它具有以下化学式：



5 式中， R_f 是 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ ，其中 n 是 1-22， m 是 1-3 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的氟化物苯并三唑，其特征在于 n 是 3-12。

3. 如权利要求 1 所述的氟化物苯并三唑，其特征在于 n 是 6-12。

4. 如权利要求 3 所述的氟化物苯并三唑，其特征在于 m 是 2。

5. 如权利要求 1 所述的氟化物苯并三唑，其特征在于 n 是 10。

10 6. 如权利要求 1 所述的氟化物苯并三唑，其特征在于 n 至少是 6，其中 $n+m$ 为 8-20。

7. 一种赋予金属或准金属表面剥离性能或防腐性能的组合物，它包含一种或多种权利要求 1 所述的化合物。

8. 如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于所述组合物包含两种或多种具
15 有权利要求 1 化学式的化合物。

9. 如权利要求 7 所述的组合物，其特征在于该组合物还含有选自乙酸乙酯、2-丙醇、丙酮、水及其混合物的溶剂。

10. 一种在金属或准金属表面上形成粘合的超薄膜的方法，该方法包括使包含权利要求 1 的氟化物苯并三唑的组合物与所述表面接触的步骤。

20 11. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述组合物还包含选自乙酸乙酯、2-丙醇、丙酮、水及其混合物的溶剂。

12. 如权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述组合物是溶液或蒸汽形式。

13. 一种超薄膜，它包含一种或多种权利要求 1 的氟化物苯并三唑的许多分子与金属或准金属表面键合，所述许多分子形成连续的单层自组装膜。

25 14. 一种制品，它包含粘合有自组装超薄膜的金属或准金属表面，所述膜包含粘合在所述表面上的一种或多种权利要求 1 的氟化物苯并三唑的许多分子。

15. 将权利要求 7 的组合物用作剥离剂或防腐剂的用途。

氟化物苯并三唑

5

发明领域

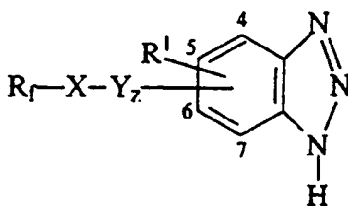
本发明涉及氟化物苯并三唑化合物及其用途。

发明背景

迄今为止，有许多方法用来加强一种材料从另一种材料或底材表面上的分离
10 或剥离。例如，有机材料（如油类、蜡和聚硅氧烷）已被用作剥离剂用来向表面
提供剥离性能。这些剥离剂的缺点之一是它们通常需要经常地重新施涂到表面
上，以提供充足的剥离性能。聚合物剥离涂料（如由聚四氟乙烯制得的涂料）能
克服油类、蜡、聚硅氧烷和其它临时涂料的一些缺点，且通常更耐久。然而，聚
合物剥离涂料通常需要比非耐久处理更厚的涂层，它们会经历厚度变化，会使应
15 用困难。

发明概述

本发明提供了氟化物苯并三唑(fluorochemical benzotriazole)，它与金属和准
金属表面化学键合，向那些表面提供例如剥离和/或防腐蚀性能。本发明化合物
20 的特征是具有首基和尾部，所述首基与金属或准金属表面键合，所述尾部的极性
和/或官能度恰当地不同于待剥离的材料。本发明的化合物当施用在金属或准金
属表面上时，形成耐久的自组装(self-assembled)膜，它是单层或基本上是单层的。
本发明的氟化物苯并三唑包含那些具有以下化学式的化合物：



25 式中， R_f 是 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ ，其中 n 是 1-22 的整数，较好是 3-12 的整数，更好
是 6-12 的整数，优选为 10； m 是 0 或者 1-3 的整数，较好为 2； X 是 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、
 $-CONH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、共价键、 $-SO_2NR-$ 或 $-NR-$ ，其中 R 是 H 或 C_1-C_5 亚烷基； Y
是 $-CH_2-$ ，其中 z 是 0 或 1； R^1 是 H ，低级烷基或 R_f-X-Y_z- ，条件是当 X 为 $-S-$ 或

O-时, m 是 0, z 是 0, $n \geq 7$, 当 X 是共价键时, m 或 z 至少为 1。较好的是, $n+m$ 等于 8-20 的整数。

本发明还提供了包含一种或多种氟化物苯并三唑的组合物。

在本发明的一个较好实例中, 所述组合物包括两种或多种所述氟化物三唑。

5 所述组合物较好还含有选自乙酸乙酯、2-丙醇、丙酮、水及其混合物的溶剂。

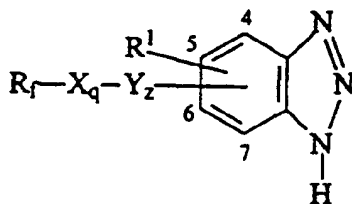
本发明还提供了一种用本发明化合物处理金属或准金属表面的方法, 该方法包括用含有本发明氟化物苯并三唑的组合物与金属或准金属表面接触的步骤。可通过使表面与液态或气相形式的氟化物苯并三唑接触而在该表面上形成一层超薄膜。

10 因此, 本发明提供一种超薄膜, 它包含一种或多种所述氟化物苯并三唑的许多分子与金属或准金属表面键合, 所述许多分子形成连续的单层自组装膜。

本发明还提供一种制品, 它包含粘合有自组装超薄膜的金属或准金属表面, 所述膜包含粘合在所述表面上的一种或多种所述氟化物苯并三唑的许多分子。

本发明还涉及将上述氟化物苯并三唑的组合物用作剥离剂或防腐剂的用途。

15 本发明还提供了用作剥离剂的氟化物苯并三唑组合物, 它包含一种或多种下式化合物:



20 式中, R_f 是 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$, 其中 n 是 1-22, m 是 0 或者 1-3 的整数; X 是 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ 、共价键、 $-SO_2NR-$ 或 $-NR-$, 其中 R 是 H 或 C_1-C_5 亚烷基; q 是 0 或 1; Y 是 C_1-C_4 亚烷基, z 是 0 或 1; R^1 是 H , 低级烷基或 R_f-X-Y_z 。

本发明化合物的一些优点包括: 向表面上施用本发明的化合物较迅速且简单, 这使成本和对环境的影响最小; 用非常少量的化合物可形成致密的膜或层; 本发明化合物能自组装形成保护层; 该保护层可以非常耐久, 这取决于表面类型和所用化合物。

25

附图的简要说明

图 1 是 Scotch™ 牌号 Magic™ 胶带的表 1 中所示剥离粘合力值的图解说明。

图 2 是 Highland™ 牌号包装胶带的表 1 中所示剥离粘合力值的图解说明。

发明的详细说明

- “金属表面”是指由金属或金属合金（它也可含有准金属）涂覆或形成的表面。“金属”是指如铁、金、铝等元素，通常具有以下特性：延性、展性、光泽、导热和导电性、能与羟基基团形成碱、能取代酸中的氢原子形成盐。“准金属”
- 5 是指具有金属的一些性能和/或与金属形成合金的非金属元素（如半导体），还包括含有金属和/或准金属掺杂剂的非金属元素。“剥离剂”是指赋予表面剥离性能的化合物或组合物。“低级烷基”是指含 1-5 个碳原子的烷基。

氟代脂族基团 R_f 是氟化的、稳定、惰性、非极性的单价基团，它既疏油又疏水。尽管 R_f 可具有大量碳原子，但较好的是 R_f 不超过 22 个碳原子的化合物，因为大基团中氟的有效利用率要比使用较小 R_f 基团能得到的低。 R_f 的骨架链可以是直链或支链，可以仅由碳、氢和氟组成，或者仅由碳和氟组成。一般来说，
5 R_f 可具有 1-22 个碳原子，较好是至少 3 个，更好是约 6-12 的碳原子，它可含有约 40-83%(重量)、较好约 40-74%(重量)的氟。较好是 R_f 的末端部分是全氟化部分，它较好是含有至少 3 个碳原子。较佳的化合物是那些其中 R_f 基本上被完全氟化的化合物，例如其中 R_f 是 $C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-$ ，其中 m 是 2 的化合物。

X 可以是共价键、 $-CO_2-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-CONH-$ 、 $-SO_2NR-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR-$ ，其中 R 是 H 或 C_1-C_5 亚烷基。 Y 可以是亚甲基或共价键。 R^1 可以是氢原子、低级烷基或如上所述的 R_fX-Y- ，较好是氢原子。 R_fX-Y- 部分较好是位于苯并三唑分子的
10 第 5 个碳原子上。

本发明的化合物通常可通过苯并三唑与氟代醇反应而获得。该反应通常在溶液中进行，其中三唑和醇溶解于合适的溶剂。有用的三唑溶剂包括三氟甲烷磺酸
15 和甲苯。反应在惰性气氛中于约 100-120°C 的温度下进行。冷却反应混合物，将分离得到的沉淀物再溶解于合适的溶剂，调节 pH 值至碱性并使溶剂蒸发。材料还可任选地用已知技术（如分级升华）提纯。

通过将本发明化合物与待处理的金属或准金属表面简单地接触，本发明的化合物会在金属或准金属表面上形成大致连续的单层膜。该分子形成“大致连续的单层”膜是指各分子以其分子结构允许的致密程度堆积(pack)在一起。这些膜被认为能自组装，原因是本发明分子的三唑基团与金属/准金属表面的可得区域连接，侧接的碳氟尾部基本上朝着外部界面排列。
20

单层膜的有效性和单层膜形成在表面上的程度通常取决于化合物和特定的金属或准金属表面之间的键合强度以及使用涂有膜的表面的条件。例如，一些金属
25 或准金属表面需要高度韧性的单层膜，而其它这类表面需要具有低得多的键合强度的单层膜。有用的金属和准金属表面包括可与本发明化合物形成键合的任何表面，较好是形成单层膜或大致连续的单层膜。适用于形成所述单层膜的表面的例子包括那些含铜、镍、铬、锌、银、锆及其合金的表面。

本发明的单层膜或大致连续的单层膜可如下形成：使表面与足以涂覆整个表面的用量的本发明的一种或多种化合物接触。化合物可溶解在合适的溶剂中，将
30 所得组合物施涂到表面上，使其干燥。合适的溶剂包括乙酸乙酯、2-丙醇、丙酮、水，以及它们的混合物。或者，本发明的化合物可以从气相淀积到表面上。任何

过量的化合物可通过用溶剂漂洗底材和/或通过使用经处理的底材而除去。

本发明的氟化物苯并三唑特别可用作金属或准金属的表面或底材的剥离剂。具体用途包括作为用于压敏胶粘带剥离背衬的剥离剂和用于模具的脱模剂。本发明的组合物还可作为用于金属或准金属表面的防腐剂。

5

实施例

以下实施例阐述了本发明的特点和优点，这些实施例包括特定的材料及用量，但不应被认为是对本发明不恰当的限制。除非另外指出或显而易见，所有的材料均是市售的。除非另外指出，实施例中的所有份数、百分数、比率等都是以重量计的。

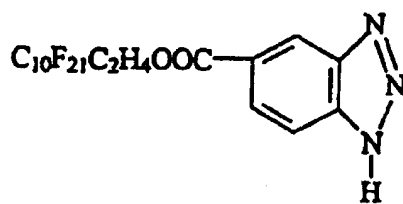
10

实施例 1

如下制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯：

将苯并三唑-5-甲酸（3.5 克，得自 Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI）和三氟甲烷磺酸("Triflic"酸，约 12 克，得自美国 3M 公司，St. Paul, MN)的混合物于约 90℃加热并搅拌，直至得到均相溶液（约 1 小时）。将 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇（11.58 克，得自 PCR Chemicals, Gainesville, FL）熔融并与 18 毫升无水甲苯一起加入反应混合物中。将所得的反应混合物在氮气气氛下加热至 105-110℃约 14 个小时，然后冷却至环境温度。将经冷却的反应混合物倒在碎冰（约 400 克）上，剧烈搅拌所得混合物，以打破较大块的沉淀产物，在冰融化之后通过过滤分离出固态产物。将分离出的产物溶解在四氢呋喃(THF, 500 毫升)中，向该溶液中加入约 50 毫升水，以快速滴加方式加入氢氧化钾甲醇溶液(1N)，以使溶液的 pH 值上升至约 8-9（用 pH 试纸确定）。用水(约 100-150 毫升)冲洗反应容器的侧壁，在氮气流下搅拌所得混合物，以蒸发 THF。在大多数 THF 蒸发之后（约 2.5 小时），该产物以泡沫状沉淀物的形式存在于约 200 毫升水中。通过过滤分离出固态产物，用数份（约 100 毫升）水洗涤，空气干燥过夜。于约 115℃和 10^{-6} 托（ 133×10^{-6} Pa）通过分级升华提纯粗材料。除去 3-5 小时后在升华器的指状部分(finger)上收集的蜡状固体（它由未反应的醇与痕量的水和溶剂的混合物组成），于 167-171℃继续进行升华，以制得经提纯的苯并三唑-5-甲酸 1H,1H,2H,2H-全氟十二烷基酯(BTA-FCE-12)的淡粉红色/白色的固体，其熔点为 171℃。该经提纯材料的 NMR (H^1 , C^{13} , F^{19})、红外光谱和 GC/MS 谱与以下结构一致：

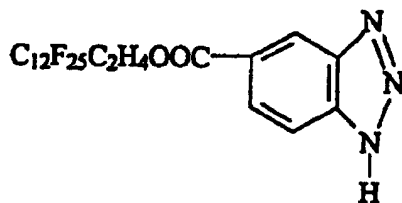
30



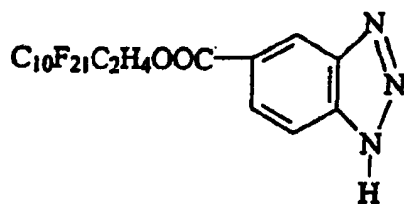
BTA-FCE-12

实施例 2

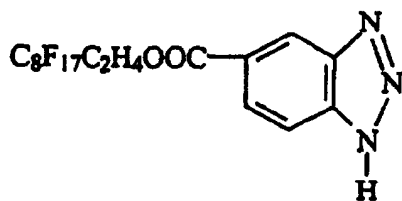
基本上使用实施例 1 中所述的制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯的方法, 制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十四烷基酯(BTA-FCE-14)、苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯(BTA-FCE-12)和苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基酯(BTA-FCE-10)的约 4:3:1 的混合物。不同的是, 用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十四烷基醇、1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇和 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基醇的约 4:3:1 的混合物 (12 克, 得自 Daikin Chemical, Tokyo, Japan) 代替 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇。得到 BTA-FCE-14、BTA-FCE-12 和 BTA-FCE-10 的上述混合物的粉红色/白色固体。该经提纯材料的 NMR (H^1 , C^{13} , F^{19})和 GC/MS 谱与以下结构一致:



BTA-FCE-14



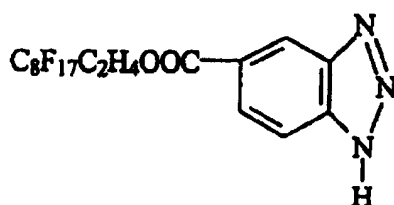
BTA-FCE-12



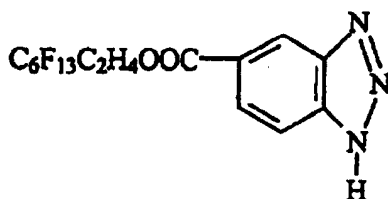
BTA-FCE-10

实施例 3

基本上使用实施例 1 中所述的制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯的方法, 制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基酯, 不同的是用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基醇(9.3 克, 得自 PCR Chemicals)代替 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇。得到苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基酯(BTA-FCE-10)的粉红色/白色固体, 其熔点为 143-145℃。该经提纯材料的 NMR (H^1 , C^{13} , F^{19})、红外光谱和 GC/MS 谱与以下结构一致:

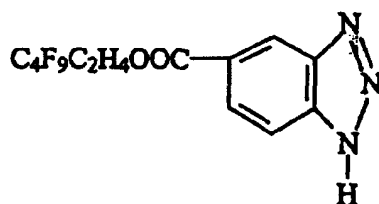
**BTA-FCE-10**10 **实施例 4**

基本上使用实施例 1 中所述的制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯的方法, 制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基酯, 不同的是用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基醇(7.3 克, 得自 PCR Chemicals)代替 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇。得到苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟辛基酯(BTA-FCE-8)的粉红色/白色固体, 其熔点为 118-122℃。该经提纯材料的 NMR (H^1 , C^{13} , F^{19})、红外光谱和 GC/MS 谱与以下结构一致:

**BTA-FCE-8**20 **实施例 5**

基本上使用实施例 1 中所述的制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯的方法, 制备苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟己基酯, 不同的是用 1H, 1H, 2H, 2H-全氟己基醇(5.3 克, 得自 PCR Chemicals)代替 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基醇。得到苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟己基酯(BTA-FCE-6)

的粉红色/白色固体，其熔点为 105-107℃。该经提纯材料的 NMR (H^1 , C^{13} , F^{19})、红外光谱和 GC/MS 谱与以下结构一致：



BTA-FCE-6

5 实施例 6

使用 ASTM D 3330-96 的测量剥离粘合力的标准试验研究苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯与铜反应并改变铜表面性能的能力，不同的是将胶带样品反复地施用在试样片的相同区域，用剥离强度作为对铜表面剥离处理的附着性(substantivity)的指标。

- 10 用 3.2 mm 厚的铜板(热轧铜板, ASTM B 152 Alloy 110, 软 M20 回火, Central Steel & Wire Co., Chicago, IL) 制备粘合力试样片(20.3×5.1 cm)。用手持打磨器, 再逐渐地用更细的砂纸(3M WETORDRY™ TRI-M-ITE™ 280, 600 和 1200 粗砂, 得自美国 3M 公司, St. Paul, MN) 研磨, 每个阶段 3 分钟, 如此对每块试样片进行表面抛光。紧接在对试样片进行剥离处理之前, 用浸透庚烷的抹布(Kimwipes®
- 15 Extra Low Lint Wiper #34256, 得自 Kimberley Clark Corp, Roswell, GA) 擦拭试样片, 然后用浸透乙醇的抹布擦拭, 如此对试样片进行清洁。将如上制得的 BTA-FCE-12 如下施用到两块清洁的试样片的表面上: 将试样片与 29 mg BTA-FCE-12 一起放置在 10.2 cm 直径×25.4 cm 高的可抽真空的玻璃室中, 将该仪器抽真空至 10^{-7} 托 (133×10^{-7} Pa), 将该被抽真空的室放在保持于 150℃ 循环空气炉中 3.5
- 20 小时。

将处于真空(10^{-7} 托 (133×10^{-7} Pa))的第三块试样片与 50.3 mg 苯并三唑(BTA)于 150℃ 加热 1.5 小时, 如此将 BTA 施用到第三块试样片上, 提供比较用的反应性表面处理。

- 用线型聚(二甲基硅氧烷)脱模剂, IMS S312-A (得自 IMS, Chagrin Falls, OH)
- 25 喷涂第四块试样片, 如此用聚硅氧烷剥离材料处理第四块试样片, 提供与非反应性表面处理的比较。

将用上述浸透溶剂的擦拭技术清洁过的试样片用作对比例。

在 ASTM 标准 D 3330-96 中所述的条件下，直接测量压敏胶粘带条对上述经处理的铜试样片和对比例的粘合力。按试验方法中的规定将胶粘带施用到试样片上，随后用 Instrumentors Inc., Strongsville, OH 制造的恒定伸长速率的粘合力试验机以 38.1 毫米/秒的速率以 180° 从表面上剥离。在试验之前将所有的胶粘带和铜试样片置于 50% 的相对湿度和 23℃ 下适应 24 小时，所有的剥离试验是在这些环境条件下进行的。

将两种市售压敏胶粘带，具有丙烯酸酯基粘合剂的 Scotch™ 牌号 Magic™ 胶带 #810（得自美国 3M 公司）和具有 Kraton™ 剂粘合剂的 Highland™ 牌号包装胶带 #371（得自美国 3M 公司）用于粘合力试验。

10 代表性的剥离粘合剂数据总结于表 1。该表中数据的图解示于图 1 和图 2。曲线 1-1 和 2-1 表示经 BTA-FCE-12 处理的铜的剥离粘合剂数据；曲线 1-2 和 2-2 表示经聚硅氧烷处理的铜的剥离粘合力数据；曲线 1-3 和 2-3 表示未经处理的铜的剥离粘合力数据；曲线 1-4 和 2-4 表示经 BTA 处理的铜的剥离粘合力数据。BTA-FCE-12 改性铜表面得到的剥离粘合力值明显地低于对比例铜表面或经聚硅
15 氧烷剥离剂处理的铜或经母体苯并三唑处理的铜。

表 1
剥离粘合力值

底材	Scotch™ 牌号 Magic™ 胶带		Highland™ 牌号包装胶带	
	剥离#	剥离力 (N/100 mm)	剥离#	剥离力 (N/100 mm)
未经处理的铜	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		
经 BTA-FCE-12 处理的铜	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
经聚硅氧烷脱模剂处理的铜	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
经 BTA 处理的铜	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

实施例 7

通过试验铜表面的防腐能力来研究苯并三唑-5-甲酸 1H, 1H, 2H, 2H-全氟十二烷基酯与铜反应并改变铜表面性能的能力。

- 5 将软轧合金 110 铜箔（厚度为 0.00343 cm，纯度高于 99.90%）用于防腐试验。如上所述用浸透溶剂的抹布对铜进行清洁，并切割成 5cm×10cm 的试样片。

将一块试样片与 35.4 mg BTA-FCE-12 一起放入 6.0 cm 直径×22.0 cm 高的可抽真空的玻璃室，将该室抽真空至 1×10^{-7} 托（ 133×10^{-7} Pa），将该抽真空的室放在保持于 150℃ 的循环空气炉中 1 小时，如此用 BTA-FCE-12 处理试样片。

- 10 按大致相同的方法用 44.0 mg 苯并三唑(BTA)处理第二块试样片，不同的是炉子保持于 100℃，提供比较用的反应性表面处理。

将用上述浸透溶剂的擦拭技术清洁过的铜箔用作对比例。

- 将经 BTA-FCE-12 和 BTA 处理的铜和对比例的 5 厘米×3 厘米的样品以非重叠的位置放在 12.7 cm×20.3 cm 的聚乙烯袋中，将该袋密封，将 100 微升硫化氢气体透过袋壁直接注入，穿孔用胶粘带密封，观察样品表面由于形成硫化物而引起的颜色变化。只有对比例发现颜色在 1 小时内从暗红色变成紫色。
- 15

- 1 小时后从袋中取出这些样品并对每个样品表面进行分析，该分析测量 x 射线光电子能谱(XPS 或 ESCA)，使用型号为 SSX-100-01 M-Probe™ ESCA 的分光计（得自表面科学实验室，Mountain View,CA），该仪器使用 $Al_{K\alpha}$ 单色 x 射线激发源和半球形能量分析仪。对于所有记录的光谱，光电子的发射角(take-off angle)是与表面垂直方向成 38° 角。每个样品上的分析面积为 200 微米×750 微米。分析过程中真空体系中的压力保持在 2.7×10^{-7} Pa 或更低。
- 20

- 记录在每个样品表面上的测量光谱（0 eV—1100 eV 结合能/2200 数据点/每个数据点每次扫描 100 毫秒停留时间 ×8 次扫描）。测量每个测量光谱中 C(1s_{1/2})、O(1s_{1/2})、N(1s_{1/2})、Cu(2p_{3/2})、F(1s_{1/2})和 S(2p_{3/2,1/2})光电子峰的面积，将每个面积值除以仪器制造商提供的数据处理软件中规定的合适的相对敏感因数，计算得到每个表面上的碳、氧、氮、铜、氟和硫的原子百分数浓度。所有的计算值均忽略了本技术无法检测到的氢的存在。由这些分析得到的信息总结于表 2 中。
- 25

- 数据表明，经 BTA-FCE-12 处理的表面上不存在可检测含量的硫，而经 BTA 处理和未经处理的铜表面在暴露于 H₂S 之后显示存在硫的证据。这类表面上对硫的检测限度约为 0.08%(原子)（信噪比为 2.0）。暴露于 H₂S 之后，未经处理和经 BTA 处理的铜样品上 S(2p_{3/2})峰的结合能为 162-163 eV，与 NIST XPS 数据库中
- 30

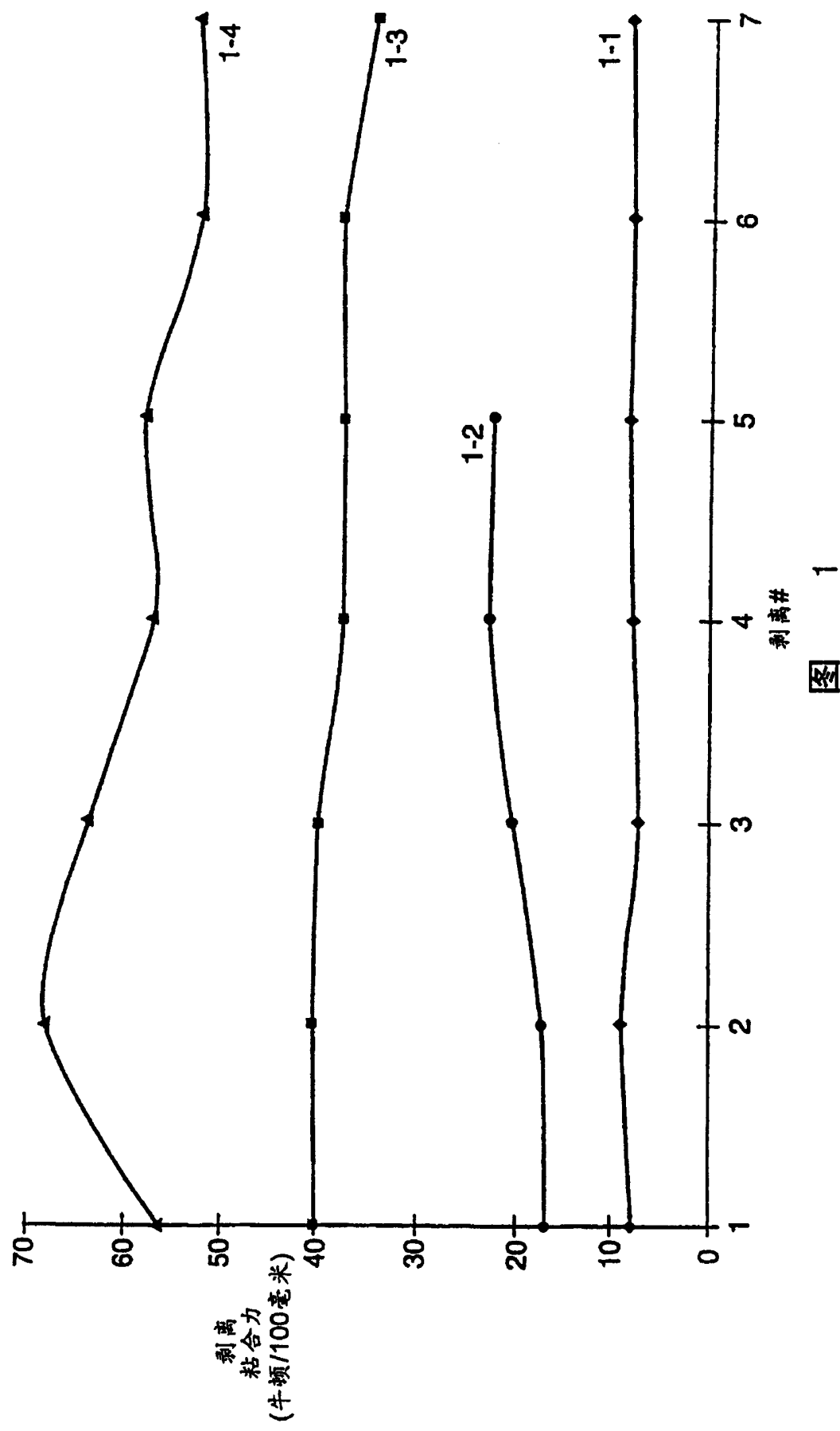
给出的 Cu_2S 的结合能匹配 (NIST 标准参考数据库#20—2.0 版, 美国商业部, 国家标准与技术研究会, Gaithersburg, MD)。

5 表 2
用 XPS(ESCA)测得的每个铜表面上以可检测含量存在的元素

样品说明	原子%浓度					
	C	O	N	Cu	F	S
<i>对比例—未暴露于 H_2S</i>						
未经处理的铜	50.5	22.9	n.d.	26.6	n.d.	n.d.
经 BTA-FCE-12 处理的铜	39.0	3.1	3.8	0.9	53.2	n.d.
经 BTA 处理的铜	65.4	0.9	24.8	8.9	n.d.	n.d.
<i>暴露于 $100\ \mu\text{l}\ \text{H}_2\text{S}$ 中 1 小时</i>						
未经处理的铜	58.8	7.0	n.d.	19.6	n.d.	14.6
经 BTA-FCE-12 处理的铜	39.1	3.3	3.9	0.9	52.8	n.d.
经 BTA 处理的铜	63.2	2.1	25.3	8.6	n.d.	0.8

n.d. 未检测到

在不偏离本发明精神和范围的情况下本领域技术人员显然可对本发明作出各种改动和变化, 本发明不应局限于本文中所列的用于说明目的的例子。



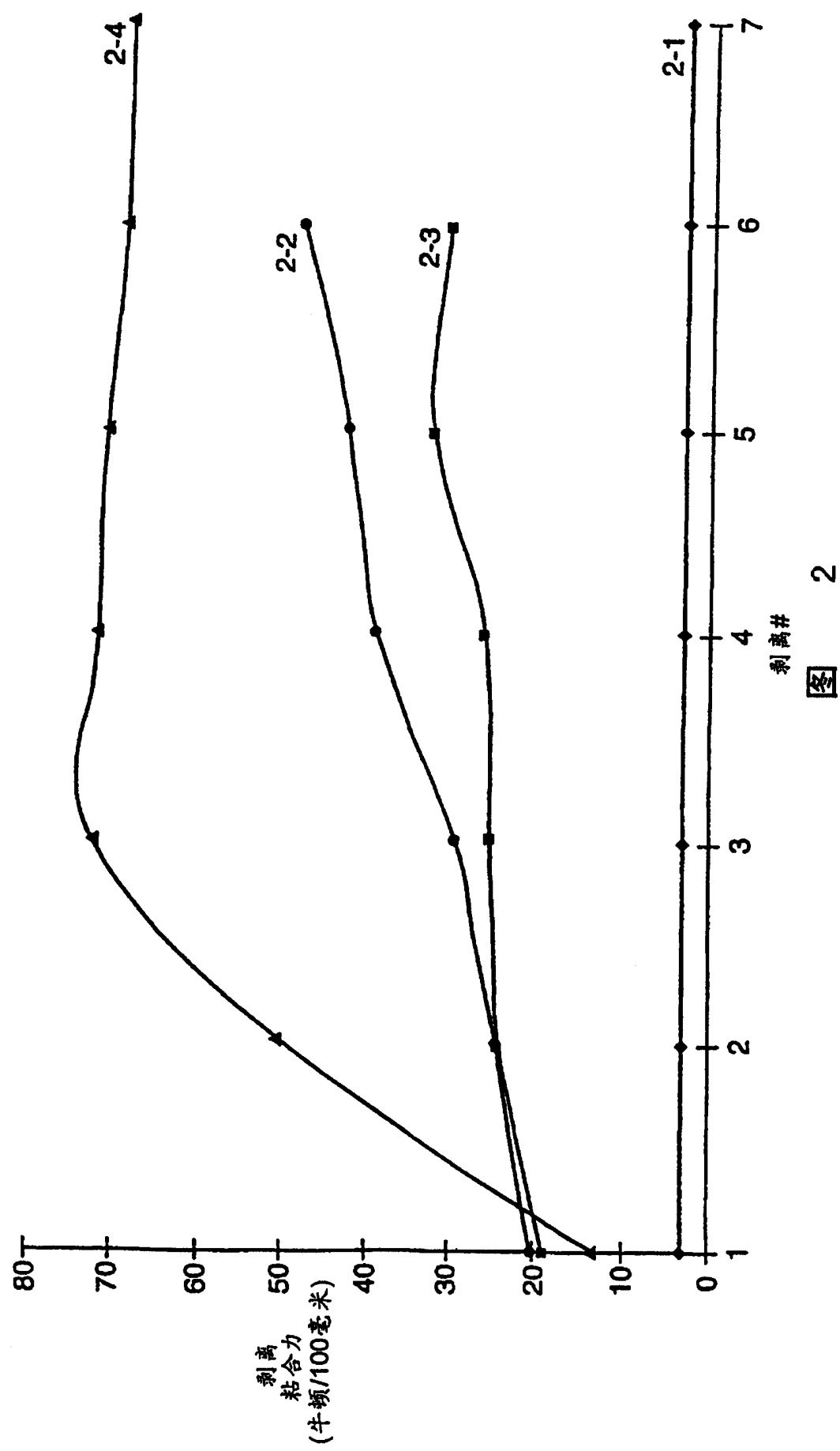


图 2