



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201529889 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：104111778 (22) 申請日：中華民國 96 (2007) 年 01 月 10 日

(51) Int. Cl. : C23C22/52 (2006.01) C23C22/83 (2006.01)
 C23F1/18 (2006.01) H05K3/38 (2006.01)

(30) 優先權：2006/02/17 歐洲專利局 06003278.6

(71) 申請人：亞妥帖德國股份有限公司 (德國) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)
 德國

(72) 發明人：汪德力奇 克里斯汀 WUNDERLICH, CHRISTIAN (DE)；巴瑟梅斯 喬根
 BARTHELMES, JUERGEN (DE)；渡邊清志 WATANABE, KIYOSHI (JP)；梁仁
 義 NEOH, DIN-GHEE (MY)；林建樂 LAM, PATRICK (CN)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：26 項 圖式數：0 共 26 頁

(54) 名稱

處理銅合金表面以改善金屬表面與與彼結合之聚合物材料間附着力用的溶液及方法

SOLUTION AND PROCESS TO TREAT SURFACES OF COPPER ALLOYS IN ORDER TO IMPROVE
 THE ADHESION BETWEEN THE METAL SURFACE AND THE BONDED POLYMERIC MATERIAL

(57) 摘要

本發明關於用於處理銅合金表面之方法及溶液，其隨後即牢固地結合於聚合物材料。該溶液係用於，特別者，將導線架牢固地結合到封裝模塑料(聚合物材料)。該溶液含有一種氧化劑，至少一種酸，至少一種提高附着力之化合物，其特徵在於該溶液另外含有至少 100 毫克每升量之氟離子及 5 至 40 及 Zn 毫克每升量之氯離子。

該溶液特別可用於處理銅合金表面，含有選自 Si、Ni、Fe、Zr、P、Sn 及 Zn 所組成的群組之合金化元素。

The invention concerns processes and solutions for the treatment of copper alloy surfaces, which are subsequently to be firmly bonded to polymeric material. The solution is used, in particular for firmly bonding lead frames to encapsulating molding compounds (polymeric material). The solution contains an oxidant, at least one acid, at least one adhesion-enhancing compound characterized in that the solution additionally contains fluoride ions in an amount of at least 100 mg per litre and chloride ions in an amount of 5 to 40 mg per litre.

The solution is particularly useful for treatment of copper alloy surfaces, containing alloying elements selected from the group consisting of Si, Ni, Fe, Zr, P, Sn and Zn.

201529889

發明摘要

※申請案號： 104111778 (由96100950分案)

※申請日：096年1月10日

※IPC分類：C23C 22/52 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
C23F 1/18 (2006.01)
H05K 3/38 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

處理銅合金表面以改善金屬表面與與彼結合之聚合物材料間附著力用的溶液及方法

Solution and process to treat surfaces of copper alloys in order to improve the adhesion between the metal surface and the bonded polymeric material

【中文】

本發明關於用於處理銅合金表面之方法及溶液，其隨後即牢固地結合於聚合物材料。該溶液係用於，特別者，將導線架牢固地結合到封裝模塑料(聚合物材料)。該溶液含有一種氧化劑，至少一種酸，至少一種提高附著力之化合物，其特徵在於該溶液另外含有至少 100 毫克每升量之氟離子及 5 至 40 及 Zn 毫克每升量之氯離子。

該溶液特別可用於處理銅合金表面，含有選自 Si、Ni、Fe、Zr、P、Sn 及 Zn 所組成的群組之合金化元素。

【 英文 】

The invention concerns processes and solutions for the treatment of copper alloy surfaces, which are subsequently to be firmly bonded to polymeric material. The solution is used, in particular for firmly bonding lead frames to encapsulating molding compounds (polymeric material). The solution contains an oxidant, at least one acid, at least one adhesion-enhancing compound characterized in that the solution additionally contains fluoride ions in an amount of at least 100 mg per litre and chloride ions in an amount of 5 to 40 mg per litre.

The solution is particularly useful for treatment of copper alloy surfaces, containing alloying elements selected from the group consisting of Si, Ni, Fe, Zr, P, Sn and Zn.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

處理銅合金表面以改善金屬表面與與彼結合之聚合物材料間附著力用的溶液及方法

Solution and process to treat surfaces of copper alloys in order to improve the adhesion between the metal surface and the bonded polymeric material

【技術領域】

本發明係關於用於處理銅合金表面之溶液及方法，其使得可以隨後在該處理過的銅合金表面與聚合物材料之間形成緊密結合。該溶液較佳地係用於處理用含有選自 Si、Ni、Fe、Zr、P、Sn 所組成的群組之合金化元素之銅合金製成的導線架之表面。

【先前技術】

於製造導線架及同樣的印刷電路板中，要進行多道步驟，其中必須將銅表面緊密結合到有機基材。在某些情況中，所形成的結合所需附著力必須確保一段長時期。在其他情況中，該緊密結合只需存在短時期，例如當聚合物材料只在工作部件(workpiece)製造期間保留在銅或銅合金表面之時。

增加附著力的最容易方式係在形成結合之前，蝕刻及

因而粗糙化銅表面。微蝕刻溶液業經長期用於印刷電路板之製造中且含有例如過氧化氫或過氧二硫酸鈉之硫酸溶液。

另一程序經記載於美國專利第 3,645,772 號中。其使用一溶液於銅表面處理，其含有例如 5-胺基四唑 (5-aminotetrazole)。

當將模塑料(聚合物材料)封裝到導線架內時，特別需要長期穩定性。

已經有開發出多種用於前處理印刷電路板之程序。通常，在層壓(lamination)之前，要在銅表面上形成氧化物層。在此方法，稱為褐或黑氧化物法之中，要使用侵略性反應條件來形成氧化物。此程序之缺點在於提升對聚合物材料的附著力所用的該氧化物層不是非常抗酸者及特別是對鹽酸處理溶液。彼等由此會在隨後電鍍板中的穿孔之程序中受到侵蝕。該附著性結合會被削除，及在侵蝕部位發生脫層現象(delamination) (粉紅環：一種對緊鄰著印刷電路板中的孔的黑氧化物層之外表可看出的侵蝕，帶著原始黑氧化物層之褪色現象)。

上述問題係經由在層壓前還原該氧化物層表面而解決。該還原過的黑氧化物層比一般黑氧化物對於穿孔電鍍中所用化學品更具穩定性。無論如何，附加的還原步驟要付出大幅成本。此外，還原所用的化學品對來自空氣之氧化作用不是非常有抗性，使得浸浴(bath)的有用壽命及補充化學品的貯存壽命受到限制。在 JP A 08097559 中有作

出要排除此問題之嘗試。經由用含有胺基噻唑 (aminothiazole) 及 / 或胺苯并噻唑 (aminobenzothiazole) 化合物的水溶液處理經還原氧化銅層而在該層加上一保護層。不過，昂貴的還原化學品，彼等對氧化作用的低抗性及該層對酸之敏感性等問題都沒有完全消除。

促進附著力之另一選擇係用唑 (azole) 化合物的水或醇溶液處理銅表面。此一程序經呈現在例如 WO 96/19097 A1 中。該銅表面係用含有 0.1-20 重量%過氧化氫、無機酸 (如硫酸)、有機腐蝕抑制劑 (如苯并三唑)、及溼潤劑之溶液予以處理。該過氧化氫會蝕刻銅表面以產生微粗糙表面。

US 5,869,130 述及一種使用一種包括氧化劑、酸、腐蝕抑制劑、鹵離子來源及選擇性的水溶性聚合物之組成物處理金屬表面，以增加聚合物材料對該金屬表面的附著力之方法。

US 6,562,149 B1 揭示用於銅表面的初步處理之方法及溶液，使該銅表面隨後堅固的結合至有機基材上。該溶液係用於，特別地，堅固的結合經層壓的多層印刷電路板及用於堅固的結合光阻層到印刷電路板之銅表面。該溶液含有 (a) 過氧化氫； (b) 至少一種酸； (c) 在雜環中不含任何硫、硒或碲原子之至少一種含氮的 5-員雜環化合物；及 (d) 至少一種黏著性化合物，係選自亞磺酸、亞硒酸、亞碲酸、在雜環中含有至少一個硫、硒及 / 或碲原子之雜環族化合物，及鎰 (sulfonium) 鹽、硒鎰 (selenonium) 鹽及鎿

(telluronium)鹽所組成之群組。

然而，比較印刷電路板製造，常用於導線架的金屬基材為具有某些，相當低量合金化元素之銅合金以達到所求的機械及電子性質。

不過，某些合金僅被部份侵蝕或具有減低的反應速率。此導致合金表面上不合用的粗糙度或不溶性殘留物或污點。兩種情況中的結果都導致經由該方法達到非最佳化之附著力改良。

【發明內容】

本發明因而係基於避免現有技藝的缺點以及發現一種可在銅合金表面與聚合物材料表面之間造出緊密結合且同時適合用於處理廣範圍不同銅合金組成物的處理溶液及方法之問題上。該方法應為簡單、容易使用、且為不貴者。也為重要的是該用溶液的處理要產生無問題的材料結合(無污點形成，前處理溶液之分解等)。所用處理溶液因而必須特別適合用於製造導線架。

此問題係以申請專利範圍第 1 項所述溶液及申請專利範圍第 23 項所述處理方法而解決。

根據本發明之溶液係用於處理銅合金表面以促成與塑膠材料形成緊密結合，且其包含：

- a) 一種氧化劑，
- b) 至少一種酸，
- c) 至少一種提高附著力的化合物，

d) 超過 100 毫克每升的量之氟離子，

e) 5 至 40 毫克每升的量之氯離子。

提高附著力之化合物係經選擇成可充分地溶解於酸性溶液，較佳者硫酸溶液之中。

根據本發明之方法係經由使銅合金表面與該溶液接觸而進行。

該溶液亦適合於銅合金表面之處理，之後沉積第二金屬層於經如此處理過的銅合金表面上且最後至其結合一聚合物材料。該第二金屬層可為例如 Ni-Pd-Au 或 Ag 之沉積層，形成一可焊層。

經由使用根據申請專利範圍第 1 項之處理溶液將銅合金表面粗糙化，該聚合物材料對該第二金屬層之附著力也可大幅地提高，此可自實施例 4 看出。

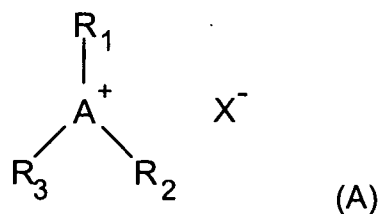
本發明較佳具體實例為申請專利範圍附屬項第 2-22 項之標的。

例如可以使用選自由三唑、苯并三唑、咪唑、四唑、嘌呤類及彼等的混合物所組成的群組中之提高附著力的化合物。此等化合物可與銅合金表面反應形成保護性複合層。

較佳的四唑化合物係 5-胺基四唑及 5-苯基四唑。較佳的咪唑化合物可為苯并咪唑。5-胺基四唑、5-苯基四唑、苯并三唑、甲基苯并三唑及乙基苯并三唑都是較佳化合物，以彼等在處理溶液中具有有利的溶解度及彼等的可得性之故。

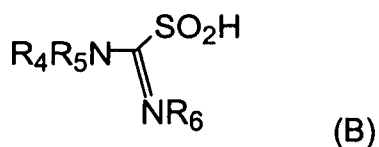
較佳組合為作為該含氮、雜環化合物之苯并三唑、甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、5-胺基四唑及 5-苯基四唑，與做為該雜環化合物之胺基噻吩羧酸類、其酯類及醯胺類、胺基噻唑類及經取代胺基噻唑。

為了改良在金屬表面與聚合物材料之間的長期穩定性，要施加含至少一種含氮-5 員雜環化合物(其在雜環中不含硫、硒或碲原子)及至少一種提升附著力的化合物(其係選自亞磺酸、硒酸、碲酸、在雜環中含有至少一個硫、硒及/或碲原子之雜環族化合物，及銻鹽、硒鎘鹽及銻鹽所組成之群組)之混合物，其中該銻鹽、硒鎘鹽及銻鹽皆為具有通式 A 之化合物：



此處 A 係 S、Se 或 Te， R_1 、 R_2 及 R_3 係烷基、經取代烷基、烯基、苯基、經取代苯基、苯甲基、環烷基及經取代環烷基，其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或相異，且 X^- 係無機或有機酸或氫氧化物之陰離子，但其限制條件為該根據成分 b) 之酸係不同於根據成分 d) 之亞磺酸、硒酸、或碲酸。

較佳亞磺酸為化學式 B 之化合物：

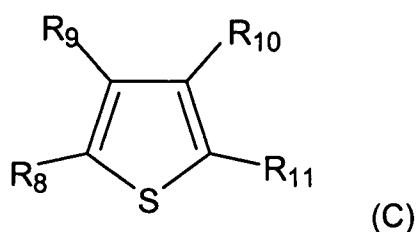


其中 R_4 、 R_5 及 R_6 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基及 R_7 -(CO)-所組成之群組，其中 R_7 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，此處 R_4 、 R_5 及 R_6 可為相同或相異。

該溶液較佳地含有甲脒亞磺酸。較佳的芳族亞磺酸為苯亞磺酸、甲苯亞磺酸、氯苯亞磺酸、硝基苯亞磺酸及羧基苯亞磺酸。

其他較佳的提高附著力之雜環化合物為噻吩、噻唑、異噻唑、噻二唑及噻三唑。

適合的噻吩類為具化學式 C 之化合物：

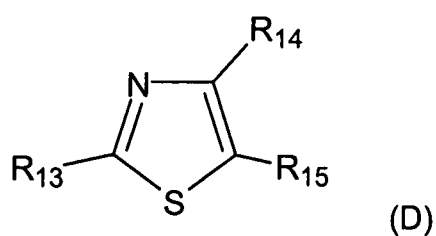


其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R_{12} -CONH-所組成之群組，其中 R_{12} 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，其中 R_8 、 R_9 、 R_{10} 和 R_{11} 可

為相同或相異且可為經縮合到噻吩環上的同素環或雜環之一部份。

特別較佳的噻吩係胺基噻吩羧酸類、其酯類及醯胺類。例如，可以有利地使用 3-胺基噻吩-2-羧酸甲酯。

適合的噻唑類係具有化學式 D 之化合物：



其中 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R_{16} -CONH-所組成之群組，其中 R_{16} 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，其中 R_{13} 、 R_{14} 、和 R_{15} 可為相同或相異且可為經縮合至噻唑環上的同素環或雜環之一部份。

特別適合的噻唑類係胺基噻唑及經取代胺基噻唑。

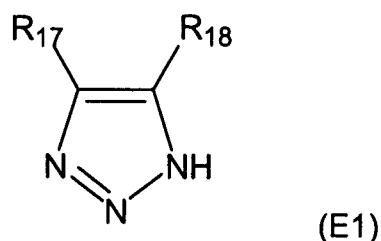
其他較佳的噻二唑提高附著力化合物是來自胺基噻二唑及經取代胺基噻二唑所組成之群組。

此外，較佳銻鹽係三甲基銻鹽、三苯基銻鹽、甲硫胺酸烷基銻鹽及甲硫胺酸苯甲基銻鹽。

該在雜環中不含硫、硒或碲原子之含氮 5-員雜環化合物可為單環或多環狀縮合環系統。例如，該化合物可含有

一帶環 (anellated) 的苯、萘或嘧啶環，其限制條件為彼係充分地可溶於酸性溶液中。較佳者，該溶液是含有三唑、四唑、咪唑、吡唑及嘌呤類或彼等之衍生物。

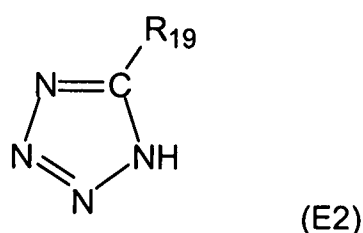
特別者，該溶液含有具有化學式 E1 之三唑：



其中 R_{17} 、 R_{18} 係選自氫、烷基、經取代烷基、胺基、苯基、經取代苯基及羧烷基所組成之群組，其中 R_{17} 和 R_{18} 可相同或相異且可為經縮合在三唑環上的同素環或雜環之一部份。

特別較佳者為苯并三唑、甲基苯并三唑、乙基苯并三唑及二甲基苯并三唑。

此外，該溶液含有化學式 E2 之四唑：



其中 R_{19} 係選自氫、烷基、經取代烷基、鹵烷基、胺基、苯基、經取代苯基、苯甲基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R_{20} -CONH- 所組成之群組其中 R_{20} 係氫、

烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基。

較佳四唑化合物係 5-胺基四唑及 5-苯基四唑。較佳咪唑化合物可為苯并咪唑。5-胺基四唑、5-苯基四唑、苯并三唑、甲基苯并三唑及乙基苯并三唑都是較佳化合物，因彼等在處理溶液中之有利的溶解性及彼等之可得性。

較佳組合物係作為含氮雜環化合物之苯并三唑、甲基苯并三唑、乙基苯并三唑、5-胺基四唑及 5-苯基四唑，與作為該雜環化合物之胺基噁吩羧酸、其酯類及醯胺類、胺基噁唑及經取代胺基噁唑。

根據本發明之方法係一種處理銅合金表面以使彼等與聚合物材料緊密結合之極容易方式。基本上需要一項步驟，即，使用根據本發明的溶液處理銅或銅合金表面以使彼等與聚合物材料緊密結合。其附著力甚至在長時間後也未減低。特別較佳的溶液為申請專利範圍第 7 項之標的。

根據本發明溶液之有利作用係令人驚訝者，因為經發現 50 毫克/升及更高的相當小量氯化物和溴化物就已經會非常強烈地減低蝕刻溶液之功能性。先前技藝 (US 5,869,130) 中有揭示施用此類溶液處理銅表面但不適合於蝕刻銅合金表面，而此係本發明之主題。

相異地，氟化物之添加會改善在此等合金上的完全侵蝕及導致期望的銅合金表面之粗糙性質。特別是含有 Si 的合金，可受到最有效的處理，因為在表面上以及在溶液中之 Si 污點都會在蝕刻溶液本身內移除之故。沒有添加氟化物時，會形成不溶性殘留物，此會導致低附著力值及

不平坦的外觀，係不被導線架製造所接受者。再者，合金化元素常導致處理溶液穩定性之減低。例如溶解的鐵會催化過氧化氫之分解。令人驚訝地，氟化物添加可預防此類分解而相異地氯化物和溴化物不會減低處理溶液之分解速率。

由於無鉛焊接應用對電子工業應用之結果，使導線架合金表面之性質變得更為重要。無鉛焊錫會使電子組件產生更高的溫度。因為較高的焊接溫度之故，會提升“爆米花效應”之風險。當濕氣滲透入裝置且水在後-處理步驟中加熱下爆炸性地蒸發並破壞聚合物材料與金屬表面之間的結合之時，此種效應即發生。此效應會破壞電子裝置。聚合物材料對金屬基材之良好附著力可將“爆米花效應”發生風險減到最少。

由於經由施用本發明溶液所得良好附著力之結果，沒有空氣水分可滲透入介面聚合物材料/金屬基材之內。

氟離子的量會另外影響該金屬表面之蝕刻速率。在某一範圍內，增加氟離子濃度會導致增加的蝕刻速率。施用具有 2.5 克/升氟化鈉濃度之本發明實施例 1 的溶液導致 1.0 微米/分之蝕刻速率。若該溶液含有 5.0 克/升的氟化鈉，則其蝕刻速率增加至 1.6 微米/分。之後，進一步增加氟離子濃度不會明顯地影響蝕刻速率。必須指出者，對於一所給金屬之最優氟離子量係決定於其組成且可用標準測量方法個別地測定。

如上面提及者，根據本發明之溶液亦包含 5 至 40 毫

克每升的量之氫離子。經發現氫離子對於本發明溶液所施用的表面之粗糙度具有有利的效用。特別者，當氫離子濃度在 15 至 25 毫克每升之範圍內時，可獲得良好的結果。

在本發明中，該合金基材與聚合物材料間之附著力係以牛頓/平方毫米(N/mm^2)值定量地測量。

剝離強度係在固化和硬化之後，使用 Dage 4000 設備以 10 平方毫米之對檢驗表面的接觸面積，於 0.2 毫米/秒之剪切速度下推動“模塑藥錠”而測量。該檢驗係在 20°C 實施。

在導線架的製造中，重要且廣用的含 Si 合金係 C7025。除了 Cu 及 Ni 之外，其含有高達 1.2%之矽。

可特別較佳地用於本發明中之另一種合金係 C194。其含有 97%Cu、2.3%Fe 及 0.1%Mn。類似上述 C7025 合金者，C194 係用於導線架之製造中。

銅合金表面應該先清潔以確保該處理有效。可以使用任何慣用的清潔溶液。通常，使用溼潤劑且有時候，含錯合劑(諸如三乙醇胺)水溶液。

在沖洗經清潔過的銅合金表面之後，即可令彼等接觸所謂的預浸(predipping)溶液，其中含有溶於水之一種 5-員雜環化合物，其較佳濃度為 0.1-10 克/升且特別者 0.5-2 克/升。此處理有助於在隨後處理步驟中要形成的提升附著力之層。特別者，可避免層形成中之任何延誤。當該表面接觸本發明溶液之時，即直接起始該層的形成。

接著用本發明溶液處理該表面，其不用預先沖洗。

經由用氧化劑，較佳者過氧化氫配合酸進行微蝕刻產生微粗糙銅合金表面。由於此舉可增加表面積，因此也增加隨後的銅合金表面對聚合物材料之附著力。在處理期間表面顏色之改變係由薄氧化銅層所引起。較佳的是本發明溶液內之酸為無機酸，且特別是硫酸。當然也可使用其他酸。

該處理較佳者係在 20-60°C 進行。處理時間較佳者為 10-600 秒。溫度愈高、溶液的作用愈快。該處理時間可因此甚至更短。自實際觀點看，較佳平均溫度為 35-45°C 以更佳地控制反應。平均處理時間為 20-90 秒。此外，由於某些溶液成分之間在高溫下之可能不相容性，例如，在高溫具有溶解的困難性之溼潤劑，因此必須設定最高溫度限制。

該溶液之較佳濃度範圍為：

濃硫酸	10-250 克/升
過氧化氫，30 重量%	1-100 克/升
提高附著力的化合物：	
三唑、苯并三唑、咪唑、	
四唑及彼等的混合物	0.5-50 克/升
嘌呤類	0.5-50 克/升
進一步的成分：	
亞磺酸、硒酸及/或碲酸	0.05-10 克/升
提升附著力的雜環化合物	0.05-20 克/升
銻鹽、硒銻鹽及銻鹽	0.01-10 克/升

氟離子	0.2-25 克/升，較佳者 1-10 克/升，最佳者 2-5 克/升
氯離子	5-40 毫克/升，較佳者 15-25 毫克/升

在使用本發明溶液處理後，沖洗銅表面。接著將彼等乾燥，例如用熱空氣。

具有銅或銅合金表面的工作部件，例如導線架，可在常用的浸泡系統中處理。

【實施方式】

下面的實施例係用於進一步說明本發明：

實施例 1

經由混合下列諸成分造出一水溶液：

硫酸，96 重量%	50 毫升
過氧化氫(30 重量%，水中)	40 毫升
苯并三唑	10 克
甲脒亞磺酸	0.5 克
氟化鈉	5.0 克
氯化鈉	33 毫克
去離子水	添加至 1 升

將該溶液加熱至 40 °C，將銅合金表面(導線架

C7025)(含有 Cu、Ni (2.2-4.2%)、Si (0.25-1.2%)和少量之 Mg 及 Zn)浸泡於該溶液中 60 秒。在處理後，用去離子水沖洗該合金且最後予以乾燥。

其後，施用市售模式(KMC-289, Shinetsu)之聚合物材料至經如此處理過的合金表面，在 175°C 之溫度乾燥及硬化。

經由鈕扣切變檢驗測量該導線架之剝離強度。測得 18.5 牛頓/平方毫米之附著力值。所測得之粗糙度，以 RSAI (相對表面積增加)表出為 44%±3%(絕對值)。

比較實施例 2

使用不含氟化鈉的溶液重複實施例 1。

該導線架表面顯示黑點，其可用手指容易地擦去。在此樣品上，測得僅 9.1 牛頓/平方毫米之剝離附著力值。所測得之粗糙度為 44%±3%(絕對值)。

比較實施例 3

用不含氯化鈉的溶液重複實施例 1。

該導線架表面沒有顯示出黑點，但其粗糙度減低到低於 12% RSAI。剝離附著力值經常在 5 牛頓/平方毫米以下。

實施例 4

經由混合下列諸成分造出一水溶液：

硫酸(96 重量%)	50 毫升
過氧化氫(30 重量%，水中)	40 毫升
苯并三唑	10 克
甲脒亞磺酸	0.5 克
氟化鈉	5.0 克
氯化鈉	33 毫克
去離子水	添加至 1 升

將該溶液加熱至 40 °C，將銅合金表面(導線架 C7025)(含有 Cu、Ni (2.2-4.2%)、Si (0.25-1.2%)和少量之 Mg 及 Zn)浸泡於該溶液中 60 秒。在處理後，用去離子水沖洗該合金且最後予以乾燥。

之後，在處理過的銅合金表面上利用一種市售金屬塗敷 (metallization) 方法 (Atotech Deutschland GmbH) 沉積一 Ni-Pd-Au 層。

浸泡清潔劑 50°C 3 分鐘

沖洗

Cath. 去油劑 40°C 60 秒

沖洗

5% H₂SO₄

胺基磺酸鎳 HS 60°C 40 秒(沉積 Ni 層之厚度~0.7 微米)

沖洗

Pallacor PPF 35°C 2 秒(沉積 Pd 層之厚度~0.03 微米)

沖洗

Aurocor PPF 35°C 1 秒(沉積 Au 層之厚度~0.005 微米)

沖洗，乾燥

最後，將市售模式(KMC-289, Shinetsu)之聚合物材料施加至經如此處理過的合金表面，在 150°C 溫度下進行乾燥及硬化。

達到一附著力值，其稍微小於實施例 1 之值。

比較實施例 5

使用不含氟化鈉的溶液重複進行實施例 1。

該導線架表面顯示污點殘留物且因此必須在用 Ni-Pd-Au 金屬塗敷之前，在一附加的後處理步驟中利用 50 毫升/升 H₂SO₄ 96%、20 克/升過氧二硫酸鈉及 4 克/升氟化鈉取代 50% H₂SO₄ 予以清潔。結果，僅獲得不良的剝離附著力值。

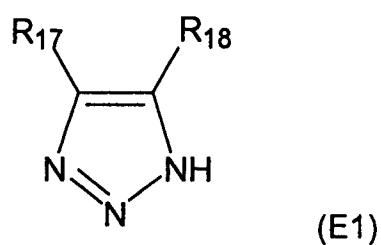
申請專利範圍

1. 一種用於處理銅合金表面以改善聚合物材料對其之附著力的溶液，其包含：

- a) 一種氧化劑，
 - b) 至少一種酸，
 - c) 至少一種提高附著力的化合物，
- 其特徵在於該溶液另外包含：
- d) 至少 100 毫克每升的量之氟離子，
 - e) 5 至 40 毫克每升的量之氯離子。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之溶液，其中該提高附著力的化合物係選自三唑、苯并三唑、咪唑、四唑、和噁唞所組成之群組。

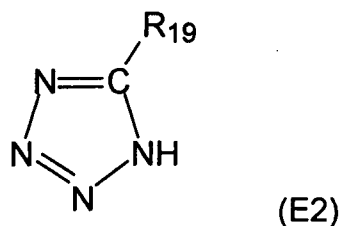
3. 根據申請專利範圍第 2 項之溶液，其中該三唑具有下面的化學式 E1：



其中 R_{17} 、 R_{18} 係選自氫、烷基、經取代烷基、胺基、苯基、經取代苯基及羧烷基所組成之群組，其中 R_{17} 和 R_{18} 可相同或相異且可為經縮合在三唑環上的同素環或雜環之一部份。

4. 根據申請專利範圍第 2 項之溶液，其中該三唑係選自苯并三唑、甲基苯并三唑、乙基苯并三唑及二甲基苯并三唑所組成之群組。

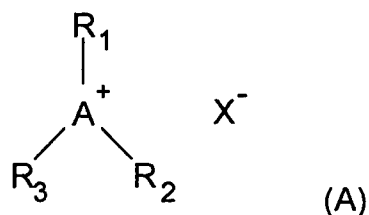
5. 根據申請專利範圍第 2 項之溶液，其中該四唑具有下面的化學式 E2：



其中 R_{19} 係選自氫、烷基、經取代烷基、鹵烷基、胺基、苯基、經取代苯基、苯甲基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R_{20} -CONH-所組成之群組，其中 R_{20} 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基。

6. 根據申請專利範圍第 5 項之溶液，其中該四唑係選自 5-胺基四唑及 5-苯基四唑所組成之群組。

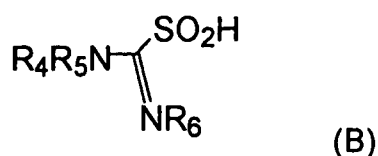
7. 根據申請專利範圍第 1 項之溶液，其中該提高附著力的化合物係至少一種含氮-5 員雜環化合物(其在雜環中不含硫、硒或碲原子)及至少一種選自亞磺酸、硒酸、碲酸、在雜環中含有至少一個硫、硒及/或碲原子之雜環族化合物，及銻(sulfonium)鹽、硒鎗(selenonium)鹽及碲(telluronium)鹽所組成之群組的化合物之混合物，其中該銻鹽、硒鎗鹽及碲鹽皆為具有通式 A 之化合物：



此處 A 係 S、Se 或 Te， R_1 、 R_2 及 R_3 係選自烷基、經取代烷基、烯基、苯基、經取代苯基、苯甲基、環烷基及經取代環烷基所組成之群組，其中 R_1 、 R_2 及 R_3 可相同或

相異，且 X^- 係無機酸或有機酸或氫氧化物之陰離子，但其限制條件為該根據成分 b) 之酸不是根據成分 c) 之亞磺酸、硒酸、或碲酸。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之溶液，其中其含有選自芳族亞磺酸及化學式 B 化合物所組成之群組的亞磺酸：



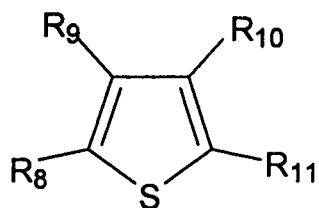
其中 R_4 、 R_5 及 R_6 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基及 R_7 -(CO)- 所組成之群組，其中 R_7 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，其中 R_4 、 R_5 及 R_6 可相同或相異。

9. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項之溶液，其含有甲脒亞磺酸。

10. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項之溶液，其含有選自苯亞磺酸、甲苯亞磺酸、氯苯亞磺酸、硝基苯亞磺酸及羧基苯亞磺酸所組成的群組中之芳族亞磺酸。

11. 根據申請專利範圍第 7 或 8 項之溶液，其含有至少一種選自噻吩、噻唑、異噻唑、噻二唑及噻三唑所組成的群組中之雜環化合物。

12. 根據申請專利範圍第 11 項之溶液，其含有至少一種選自化學式 C 化合物所組成的群組中之噻吩：

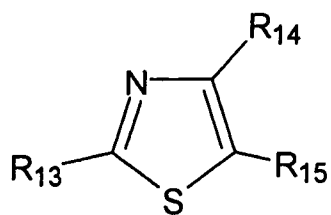


(C)

其中 R₈、R₉、R₁₀、R₁₁ 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R₁₂-CONH-所組成之群組，其中 R₁₂ 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，其中 R₈、R₉、R₁₀ 和 R₁₁ 可為相同或相異且可為經縮合在噻吩環上的同素環或雜環之一部份。

13. 根據申請專利範圍第 11 項之溶液，其含有至少一種選自胺基噻吩羧酸、其酯類及醯胺類所組成的群組中之噻吩。

14. 根據申請專利範圍第 11 項之溶液，其中該噻唑係選自化學式 D 化合物所組成之群組：



(D)

其中 R₁₃、R₁₄、R₁₅ 係選自氫、烷基、經取代烷基、苯基、經取代苯基、鹵素、胺基、烷胺基、二烷胺基、羥基、烷氧基、羧基、羧烷基、烷氧羰基、胺基羰基及 R₁₆-CONH-所組成之群組，其中 R₁₆ 係氫、烷基、經取代烷基、苯基或經取代苯基，其中 R₁₃、R₁₄ 和 R₁₅ 可為相同或

相異且可為經縮合在噻唑環上的同素環或雜環之一部份。

15. 根據申請專利範圍第 11 項之溶液，其中該噻唑係選自胺基噻唑及經取代胺基噻唑所組成之群組。

16. 根據申請專利範圍第 11 項之溶液，其中該噻二唑係選自胺基噻二唑及經取代胺基噻二唑所組成之群組。

17. 根據申請專利範圍第 7 項之溶液，其中該銻鹽係選自三甲基銻鹽、三苯基銻鹽、甲硫胺酸烷基銻鹽及甲硫胺酸苯甲基銻鹽所組成之群組。

18. 根據申請專利範圍第 7 項之溶液，其中該含氮 5-員雜環化合物係選自三唑、四唑、咪唑、吡唑及嘌呤所組成之群組。

19. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之溶液，其中該氟離子之量為至少 0.5 克/升。

20. 根據申請專利範圍第 19 項之溶液，其中該氟離子之量為至少 2.0 克/升。

21. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之溶液，其中該氟離子係來自選自氟化鈉、氟化鉀、氟化銨及四氟硼酸所組成之群組中的來源。

22. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之溶液，其中硫酸係選為要在溶液中作為成分 b) 之酸。

23. 根據申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之溶液，其中該氯離子之量係 15 至 25 毫克每升。

24. 一種前處理銅合金表面以促成隨後在銅合金表面與聚合物材料之間形成緊密結合之方法，其中係令該銅合

金表面與根據申請專利範圍第 1 至 23 項中任一項之溶液接觸。

25. 根據申請專利範圍第 24 項之方法，其中該銅合金含有至少一種選自 Si、Ni、Fe、Zr、P、Sn 及 Zn 所組成之群組中的合金化元素。

26. 根據申請專利範圍第 25 項之方法，其中該銅合金表面係在導線架上且經前處理以在該銅合金表面及模塑料之間製造出緊密結合。