

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3908663号

(P3908663)

(45) 発行日 平成19年4月25日(2007.4.25)

(24) 登録日 平成19年1月26日(2007.1.26)

(51) Int. Cl.

C09J 5/02 (2006.01)

F I

C09J 5/02

請求項の数 17 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-504376 (P2002-504376)	(73) 特許権者	591069732
(86) (22) 出願日	平成13年5月1日(2001.5.1)		マクダーミッド インコーポレーテッド
(65) 公表番号	特表2004-501265 (P2004-501265A)		MACDERMID, INCORPORATED
(43) 公表日	平成16年1月15日(2004.1.15)		アメリカ合衆国コネチカット州06702
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/014018		ウォーターバリー フライト ストリート 245
(87) 国際公開番号	W02001/098423	(74) 代理人	100078282
(87) 国際公開日	平成13年12月27日(2001.12.27)		弁理士 山本 秀策
審査請求日	平成14年10月23日(2002.10.23)	(74) 代理人	100062409
(31) 優先権主張番号	09/598,857		弁理士 安村 高明
(32) 優先日	平成12年6月21日(2000.6.21)	(74) 代理人	100113413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 森下 夏樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面の接着プロセスのためのポリマー材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属表面に対するポリマー材料の接着を増強させるためのプロセスであって、該プロセスは、以下：

a) 該金属表面を予備浸液と接触させる工程であって、該予備浸液が、5 ~ 12 の pH を有する水溶液を含む、工程；その後、

b) 該金属表面を、接着を促進する組成物と接触させる工程であって、該組成物は以下：

1. 酸化剤；
2. 酸；および、
3. 腐食阻害因子；

を含有する、工程、そして、その後、

c) 該ポリマー材料を該金属表面に結合させる、工程；を包含し、

ここで、該金属表面は、該予備浸液との接触後に、該接着を促進する組成物と直接接触され、そして、任意の中間プロセスまたはリンス段階なしで、該ポリマー材料を該金属表面に結合させる、プロセス。

【請求項2】

前記予備浸液が 7 ~ 12 の pH を有する水溶液を含む、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

前記予備浸液がまた、腐食阻害因子を含む、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 4】

請求項 1 に記載のプロセスであって、ここで、前記接着を促進する組成物はまた、有機ニトロ化合物、1 位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾール、水溶性ポリマーおよびハライドイオンの供給源、からなる群より選択される少なくとも 1 つの材料を含有し、該電子吸引性基は、水素基よりも強力な電子吸引性基である、プロセス。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のプロセスであって、ここで、前記接着を促進する組成物はまた、接着増強種を含有し、該種は、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される、プロセス。

10

【請求項 6】

請求項 1 に記載のプロセスであって、ここで、前記予備浸液が、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、炭酸カリウム、リン酸三カリウム、重炭酸カリウム、および上記の混合物、からなる群より選択される緩衝液をもまた含む、プロセス。

【請求項 7】

請求項 3 に記載のプロセスであって、前記腐食阻害因子が、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、および上記の混合物からなる群より選択される、プロセス。

20

【請求項 8】

前記予備浸液が 7 ~ 12 の pH を有する、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記予備浸液がまた腐食阻害因子を含む、請求項 4 に記載のプロセス。

【請求項 10】

請求項 4 に記載のプロセスであって、前記予備浸液が、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、および上記の混合物、からなる群より選択される緩衝液をもまた含む、プロセス。

【請求項 11】

請求項 4 に記載のプロセスであって、前記接着を促進する組成物がまた、接着増強種を含み、該種が、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される、プロセス。

30

【請求項 12】

前記予備浸液がまた、腐食阻害因子を含む、請求項 8 に記載のプロセス。

【請求項 13】

請求項 8 に記載のプロセスであって、ここで、前記予備浸液は、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、および上記の混合物、からなる群より選択される緩衝液をもまた含む、プロセス。

40

【請求項 14】

請求項 8 に記載のプロセスであって、前記接着を促進する組成物がまた、接着増強種を含有し、該種が、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される、プロセス。

【請求項 15】

請求項 9 に記載のプロセスであって、ここで、前記予備浸液が、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、炭酸カリウム、重炭酸カリウム、リン酸三カリウム、および上記の混合物、からなる群より選択される緩衝液をもまた含む、プロセ

50

ス。

【請求項 16】

請求項 9 に記載のプロセスであって、ここで、前記接着を促進する組成物がまた、接着増強種を含み、該種が、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される、プロセス。

【請求項 17】

請求項 12 に記載のプロセスであって、前記接着を促進する組成物がまた、接着増強種を含み、該種が、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される、プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

硬化させた多層の複合物またはコーティングである結果を伴って、所望されるものをそれとともに接触させたままにする、電気回路の内層の銅金属と硬化させた予め膨らませた (pre-preg) 層または他の非伝導性のコーティングとの間で形成された接着結合の強度は、続く処理および/または用途において層割れを受けやすいことが、長い間知られている。この問題に回答するために、当該分野では、電気回路の内層の銅の表面上に (それらを多層の複合物中に予め膨らませた層とともにアセンブリする前に)、銅酸化物の層を、例えば、銅の表面の化学的な酸化によって形成する技術が開発された。これに関する最も最初の努力 (いわゆる、「黒色酸化物」接着促進物質) は、銅酸化物の供給を用いない場合に得られるものと比較して、最終的な多層の回路において誘電性の物質の層に対する電気回路の内層の結合のいくらかの最少の改善を生じた。黒色酸化物の技術に対する続くバリエーションは、最初に銅の表面をコーティングする黒色酸化物を生成し、続いて 15% の硫酸での黒色酸化物の沈着物の後処理によって接着促進物質として作用するような「赤色酸化物」を生じる、A. G. Osborne, 「An Alternate Route To Red Oxide For Inner Layers」、PC Fab. 1984 年 8 月によって開示されているような方法、ならびに、種々の程度の成功が得られている赤色酸化物である接着促進物質の直接的な形成を含むバリエーションを含む。この分野での最も注目すべき改良は、Landau の米国特許第 4,409,037 号および同第 4,844,981 号に示されている。これらの技術の両方ともが、本明細書中でそれらの全体において参考として援用されている。これは、相対的に高い亜塩素酸塩 / 相対的に低い腐食性の銅を酸化する組成物から形成された酸化物を含み、そして実質的に改善された電気回路の内層の接着の結果を生じる。

【0002】

初期に記載されているように、組立てられ、そして硬化させた多層の回路複合物は、通孔 (through-holes) を伴って提供される。通孔は、回路の電気回路の層の伝導性の内部結線のための手段として提供されるために次いで金属被覆が必要である。通孔の金属被覆は、孔の表面の樹脂汚れを取る (resin desmearing) 工程、触媒活性化、非電着性金属析出を伴う銅の沈殿、電解による銅の沈殿などの工程を包含する。これらのプロセスの工程の多くは、酸のような媒体の使用を含む。これは、通孔またはその付近に曝された電気回路の内層の部分上の銅酸化物接着促進物質のコーティングを溶解し得る。この局在化された銅酸化物の溶解 (これは、ピンクの環または八口の通孔の周辺での形成によって明らかにされる (暴露によって基部の銅金属によってピンク色になる)) は、次いで、多層の電気回路中の局在化された層割れを導き得る。

【0003】

当該分野では、この「ピンクの環」の現象は良く知られており、そしてこのような局在化された層割れを受けにくい多層の焼き付けられた電気回路の組立てプロセスに達するよう

10

20

30

40

50

に模索する、広範囲の幅広い努力が行われている。1つの提案されたアプローチは、薄い容量の銅酸化物の存在によって単純に、続く処理におけるその溶解を遅らせるための分厚いコーティングとして、接着促進物質である銅酸化物を提供することである。しかし、これは、より分厚い酸化物のコーティングがそれ自体が接着促進物質として本質的にあまり有効ではないので、本質的に逆の結果を招く。多層の複合物を組み立てるための加圧成形/硬化の条件の最適化に関係する他の示唆は、限定された成功のみを伴って達成された。

【0004】

この問題に対する他のアプローチは、多層の複合物中への電気回路の内層および予め膨らませた層の組立ての前に、銅酸化物接着促進物質のコーティングの後処理を含む。例えば、Cordaniの米国特許第4,775,444号は、電気回路の内層の銅の表面が最初に、銅酸化物のコーティングを伴って提供され、次いで水性のクロム酸溶液でコーティングされ、その後、電気回路の内層が多層の組立ての中に取り込まれるプロセスを開示している。この処理によって、続く処理工程（例えば、通孔の金属被覆）で遭遇する酸性の媒体中での溶解から銅酸化物のコーティングを安定化させそして/または防御することを提供し、それによってピンクの環/層割れの可能性を最少にする。

10

【0005】

Akahoshiらの米国特許第4,642,161号、Nakasoらの米国特許第4,902,551号、およびKajiharaらの米国特許第4,981,560号、ならびに本明細書中で引用されている多数の参考文献は、電気回路の内層の銅の表面が、多層の電気回路の組み立ての内部への電気回路の内層の取り込みの前に、最初に、接着を促進する銅酸化物の表面のコーティングを提供するように処理されるプロセスに関する。このように形成された銅酸化物は、次いで、特定の還元剤および還元条件を使用して、金属性の銅に還元される。結果として、このような電気回路の内層を使用する多層の組立ては、続く通孔の処理において、局在化された溶解および基部にある銅の局在化された暴露のためには銅酸化物が存在しないことに起因して、ピンクの環の形成を示さない。しかし、他の技術を用いる場合には、このタイプのプロセスは、誘電性の物質の層と金属性の銅の電気回路の内層との間で達成することが可能な接着に関して推測される。これは、電気回路の結合表面が金属性の銅だけではなく、別の相の金属性の銅（すなわち、(1)銅酸化物の還元による銅から(2)銅の薄膜の銅）（これらは、相の境界に沿って遊離/層割れをする傾向にある）の存在にもまた起因して、これらの還元プロセスにおいて特にそうである。

20

30

【0006】

Adlerの米国特許第4,997,722号および同第4,997,516号は、電気回路の内層の銅の表面上での銅酸化物のコーティングの形成、続く金属性の銅への銅酸化物の還元のための特殊な還元溶液での処理に関する。銅酸化物の特定の部分は、見かけ上は、様々には金属性の銅に還元され得ず（その代わりに、水和酸化第一銅酸化物または第一銅水酸化物に還元される）、そしてこれらの種は、その後、非酸化性酸に溶解され、これは、金属性の銅にすでに還元された部分をもはや攻撃せず、溶解もしない。このように、このような電気回路の内層を使用する多層の組立ては、続く通孔プロセスにおいて、局在化された溶解および基部にある銅の局在化された暴露のためには銅酸化物が存在しないので、明らかなピンクの環の形成はしない。しかし、ここで再び、誘電層と金属性の銅の電気回路の内層との間での接着に関して問題が生じ得る。これは、第1に、結合表面が金属性の銅であり、そして第2に、金属性の銅が圧倒的に別の相（すなわち、(1)銅酸化物の還元による銅から(2)銅の薄層の銅）として存在することに起因する。この状況は、相の境界に沿って遊離/層割れを生じる傾向にある。

40

【0007】

Ferrierらの米国特許第5,289,630号（その教示は、それらの全体において本明細書中で参考として援用されている）は、銅酸化物の接着を促進する層が、電気回路のエレメント上に形成され、続いて、形状には有害な影響を与えない様式で、銅酸化物の実質的な量が制御されて溶解および除去されるプロセスを明らかにしている。

50

【0008】

McGrathのPCT出願番号第WO96/19097号(および関連する米国特許第5,800,859号)(その教示は、それらの全体において本明細書中で参考として採用されている)は、金属表面に対するポリマー材料の接着を改善するためのプロセスを議論している。議論されているプロセスは、金属表面を、過酸化水素、無機酸、腐食阻害因子、および4価のアンモニウム界面活性剤を含有する接着を促進する組成物と接触させる工程を包含する。

【0009】

Ferrierに対して発行された米国特許第5,869,130号は、金属表面に対するポリマー材料の接着を増大させるためのプロセスを教示している。このプロセスは、金属表面を、酸化剤、酸、腐食阻害因子、およびハイドロイオンの供給源を含有する接着を促進する組成物と接触させる工程を包含している。Ferrierらに対して発行された米国特許第6,020,029号は、金属表面に対するポリマー材料の接着を増大させるためのプロセスを教示している。このプロセスは、金属表面を、酸化剤、酸、および腐食阻害因子を含有する接着を促進する組成物と接触させる工程、続いて、金属表面をアルカリ溶液と接触させる工程を包含する。

10

【0010】

米国特許第5,800,859号、同第5,869,130号、および同第6,020,029号によって開示されているようなプロセスを用いて、接着を促進する組成物での金属表面の処理の前に直接、予備浸液(pre-dip)を使用することの利点が見出されている。予備浸液の利用は、接着を促進する組成物中で達成される物質転換コーティングの均質性を増大させ得る。予備浸液が使用される場合には、予備浸液は、一般的には、低い濃度でそして室温で使用されることを除いて、接着を促進する組成物として本質的に同じ組成物から構成され得る。このように、上記のプロセスの分野で現在使用される予備浸液は、約2以下のpHを有する酸マトリックス中の腐食阻害因子および過酸化水素から構成されている。

20

【0011】

上記の予備浸液は、接着を促進する組成物によって作製される物質転換コーティングの均質性を増大させることにおいて有用であるが、これらは、いくつかの欠点を有する。詳細には、上記の予備浸液の酸の酸化反応の性質は、金属表面を容易に溶解させ、それによって予備浸液の寿命を短くし、そして廃棄することが困難であり得る金属を保有している廃棄物の溶液を作製する。さらに、金属表面の不必要な溶解は、処理されるもの(特に、焼き付けられた電気回路)のデザインの観点から所望されない。

30

【0012】

接着を促進する溶液(特に、過酸化水素を含有していないもの)およびpHにおいてわずかに酸性からアルカリ性の組成物には基づかない予備浸液が、以前に使用された予備浸液よりも大きな程度に接着を促進する組成物中で作製された物質転換コーティングの均質性を増大させ得、一方、金属表面を実質的には溶解させず、そして以前から公知の予備浸液よりも長い作用寿命を提供することが、本明細書中で発見されている。詳細には、過酸化水素を含有していない予備浸液が、続く物質転換コーティングの均質性を増大させることにおいて有用であることが発見された。

40

【0013】

本発明は、金属表面(特に、銅および銅の合金の表面)に対するポリマー材料の接着を改善するためのプロセスを提案する。本明細書中で提案されるプロセスは、多層の焼き付けられた電気回路の製造において特に有用である。本明細書中で提案されるプロセスは、金属表面とポリマー表面(すなわち、電気回路と中間の絶縁層)との間で最適な接着を提供し、ピンクの環を排除または最少にし、そして従来プロセスと比較して、全てを経済的に操作する。

【0014】

(発明の要旨)

50

本発明者らは、本明細書中で、金属表面（特に、銅および銅の合金の表面）に対するポリマー性の接着を改善するためのプロセスを提案する。提案されるプロセスは、以下の工程を包含する：

1) 金属表面を、わずかに酸性から中性またはアルカリ性（好ましくは、 $\text{pH} 5 \sim 12$ 、最も好ましくは、 $\text{pH} 7 \sim 12$)の予備浸液と接触させ、次いで、金属表面を、以下を含有する接着を促進する組成物と直接接触させる工程；

- a) 酸化剤；
- b) 酸；
- c) 腐食阻害因子；

2) その後、金属表面に対してポリマー材料を結合させる工程。

10

【0015】

本発明者らは、特に、金属表面が銅または銅の合金を含む場合には、上記のプロセスが、ポリマー材料に対する金属表面の接着を改善することを見出した。提案されるプロセスは、特に、多層の焼き付けられた電気配線盤の製造に適している。

【0016】

(発明の詳細な説明)

本発明者らは、本明細書中で、金属表面とポリマー材料との間での接着が、金属表面に対するポリマー材料の結合の前に、金属表面を接着を促進する組成物と接触させることによって増強されることを見出した。従って、本発明は、以下の工程を包含する、金属表面とのポリマー材料の接着を増強させるためのプロセスを提案する：

20

1) 金属表面を、中性またはアルカリ性（好ましくは、 $\text{pH} 5 \sim 12$ 、最も好ましくは、 $\text{pH} 7 \sim 12$)の予備浸液と接触させ、次いで、金属表面を、以下を含有する接着を促進する組成物と直接接触させる工程；

- a) 酸化剤；
- b) 酸；
- c) 腐食阻害因子；

d) 必要に応じて、有機ニトロ化合物、好ましくは、芳香族ニトロ化合物、そして最も好ましくは、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、パラニトロフェノール、3,5-ジニトロサリチル酸、および3,5-ジニトロ安息香酸からなる群より選択される、有機ニトロ化合物；

30

e) 必要に応じて、電子吸引性の基 (withdrawing group) を1位に有するベンゾトリアゾール (この電子吸引性の基は、水素基よりも強力な電子吸引性の基であり、そしてこの電子吸引性の基は、好ましくは、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトリル基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エステル基、ハロゲン化物基、メルカプトタン基、および不飽和アルキル基からなる群より選択される)；

f) 必要に応じて、接着増強種 (この種は、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、タンタル酸塩、ニオブ酸塩、バナジン酸塩、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸、および上記の任意の組合せからなる群より選択される)；

g) 必要に応じて、水溶性ポリマー；ならびに

40

h) 必要に応じて、ハライドイオンの供給源。

【0017】

2) その後、金属表面にポリマー材料を結合させる工程。

【0018】

本発明者らは、提案される接着を促進する組成物が、金属に対する微小にざらざらにされた物質転換でコーティングされた表面を生じることを見出した。生成された表面は、処理されていない金属表面と比較して、有意に増大した接着の値が達成される、ポリマー材料との結合に特に適している。さらに、転換物質でコーティングされた (処理された) 金属表面は、増大された接着を経時的に維持し、そして金属材料とポリマー材料との間で経時的に生じる任意の所望されない反応の可能性を減少させる。

50

【0019】

提案されるプロセスは、多層の焼き付けられた電気配線盤の製造に特に適している。従って、この適用においては、内層の金属の電気回路（通常は、銅）は、本明細書中で提案される接着を促進する組成物で処理される。処理、続く水でのリンスの後、内層は、予備膨張（pre-press）または画像化が可能な誘電体のようなポリマー材料とともに結合され、それによって多層の焼き付けられた電気配線盤を生じる。

【0020】

処理される金属表面は、銅、銅の合金、ニッケル、および鉄のような種々の金属を含有し得る。しかし、本発明のプロセスは、金属表面が銅または銅の合金を含む場合に最良の結果を生じる。ポリマー材料は、予め膨張させた金属、画像化が可能な誘電体、写真にすることが可能な（photoimageable）樹脂、solder masks、接着剤、またはポリマー腐食防止剤を含む種々のポリマー材料であり得る。

10

【0021】

接着を促進する組成物との接触の直前に、接着を促進する組成物中において予備浸液溶液で処理される金属表面の接触は、形成される物質転換コーティングの均質性を増大し得ることが発見されている。本発明者らは、5から12の範囲の、好ましくは、7から12の範囲の、そして最も好ましくは、7から10の範囲のpHを有する予備浸液の使用が、物質転換コーティングの均質性を改善することにおいて最も有益であることを発見した。予備浸液は、上記の範囲に調節されたpHを有する腐食阻害因子（単数または複数）の水性の溶液を含有し得る。好ましくは、腐食阻害因子（単数または複数）は、接着を促進する組成物中で使用されるものと同じであるかまたはそれと同様である。使用される場合には、予備浸液中の腐食阻害因子の濃度は、1リットルあたり0.1から50グラムまで、好ましくは、1リットルあたり0.2から5グラムまでの範囲であり得る。あるいはまたはそれに加えて、予備浸液は、pHが上記の推奨される範囲内に入るように調節された水性の溶液を含有し得、そしてこの場合には、予備浸液は好ましくは、リン酸三ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、ホウ砂、または上記の混合物のような、緩衝剤をもまた含有する。炭酸カリウム、重炭酸カリウム、およびリン酸三カリウムもまた有用である。使用される場合には、予備浸液中の緩衝液の濃度は、1リットルあたり0.1から50グラムまでの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり0.5から10グラムの範囲である。全ての場合において、予備浸液のpHは、硫酸または水酸化ナトリウムのような酸または塩基を用いて、上記の所定のpHの範囲内に入るように調節され得る。好ましくは、上記のように、予備浸液は、過酸化水素、過硫酸塩、または同様の酸化剤を含まない。処理される金属表面は、好ましくは、30秒から5分の間、好ましくは、1分から2分の間、室温で予備浸液と接触させられる。次いで、金属表面は、好ましくは、その間に全くリンスすることなく、接着を促進する組成物と接触させられる。

20

30

【0022】

接着を促進する組成物中で使用される酸化剤は、接着を促進する組成物のマトリックス中の金属表面を酸化し得る任意の酸化剤を含有し得る。本発明者らは、過酸化水素および過硫酸塩が、本発明のプロセスでの使用のための特に好ましい酸化剤であり、過酸化水素が最も好ましい酸化剤であることを見出した。接着を促進する組成物中での酸化剤の濃度は、1リットルあたり0.5から120グラムまでの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり2から60グラムまで、そして最も好ましくは、1リットルあたり3から30グラムまでの範囲である。

40

【0023】

接着を促進する組成物中で利用される酸は、マトリックス中で安定である任意の酸であり得るが、しかし、本発明者らは、鉍酸が特に好ましいことを見出した。硫酸が特に好ましい。接着を促進する組成物中での酸の濃度は、1リットルあたり1から360グラムまでであり得るが、好ましくは、1リットルあたり20から110グラムまでである。

【0024】

接着を促進する組成物中で使用される腐食阻害因子は、防御的な複合物の層を形成するよ

50

うに金属表面と効率良く反応する化合物である。好ましい腐食阻害因子は、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、テトラゾール、イミダゾール、ベンズイミダゾール、および上記の混合物からなる群より選択される。ベンゾトリアゾールが特に好ましい。接着を促進する組成物中の腐食阻害因子の濃度は、1リットルあたり0.1から50グラムまでの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり0.2から5グラムまでである。

【0025】

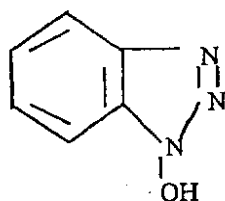
本発明者らは、有機ニトロ化合物（好ましくは、芳香族ニトロ化合物）を接着を促進する組成物中に含有することによって、金属表面（特に、銅または銅の合金）と反応して、比較的低い割合で金属表面をエッチング（etching）させながら、ポリマー材料に対して十分に結合する、均質な物質転換でコーティングされた金属表面を生じる組成物が生じることを見出した。低い金属のエッチングの割合は、少なくとも3つの理由のために有利である。第1に、低いエッチングの割合によって表面からわずかな金属のみを除去し、それによって最初の金属の断面をより完全なままに残す。上記は、これらの特性が電気回路の断面積に直接関係しているために、維持されなければならないインピーダンスまたは抵抗寛容性を有する電気回路のトレースのために特に重要である。第2に、低い金属のエッチングの割合は、欠損部位を再加工するための機会を可能にする。最後に、低い金属のエッチングの割合は、接着を促進する組成物中で金属が増える速度を減少させる。接着を促進する組成物中で増加した金属は、組成物の最終的な使用可能な寿命に影響を与えるので、低いエッチングの割合は、接着を促進する組成物の1ガロンあたりの金属の処理可能な最大の平方フィートに関して、接着を促進する溶液の使用可能な寿命の延長を導く。本発明の接着を促進する組成物中で使用可能な有機のニトロ化合物は、好ましくは、芳香族ニトロ化合物である。特に有用な有機のニトロ化合物のいくつかの例は、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、パラニトロフェノール、3,5-ジニトロサリチル酸、および3,5-ジニトロ安息香酸である。接着を促進する組成物中の有機ニトロ化合物の濃度は、1リットルあたり0.05から25グラムの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり0.1から10グラムであり、そして最も好ましくは、1リットルあたり0.2から2グラムの範囲である。

【0026】

本発明者らはまた、1位に電子吸引性の基（この電子吸引性の基は、水素基よりも強力な電子吸引性の基である）を有するベンゾトリアゾールへの付加によって、生成されるコーティングの均質性および結合後に達成される接着に関して利点を生じることを見出した。本発明者らは、電子吸引性の基が、好ましくは、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、ニトリル基、スルホン酸エステル基、カルボン酸エステル基、ハロゲン化物基、メルカプタン基、および不飽和アルキル基からなる群より選択されることを見出した。最も好ましくは、電子吸引性の基はヒドロキシ基であり、従って、これに関して最も好ましい材料は、以下の構造を有する1-ヒドロキシベンゾトリアゾールである：

【0027】

【化1】



腐食阻害因子および1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールは両方ともが、同じ化合物であり得る。例えば、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールが、腐食阻害因子および1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールの両方の役割を満たし得る。

【0028】

接着を促進する組成物中での上記の材料の使用に付随して達成され得る利点は、接着増強

10

20

30

40

50

種の供給源が、以下に記載されているように、接着を促進する組成物中で上記の材料と組合せて使用される場合に最も顕著である。本発明者らは、提案される組合せが同調効果を生じることを見出した。1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールの濃度は、0.2g/lから20g/lまでの範囲であり得るが、好ましくは、0.5g/lから5g/lである。

【0029】

接着増強種の供給源は、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウム、およびそれらの混合物からなる群より選択される種を、接着を促進する組成物に供給する任意の材料であり得る。このような供給源として、例えば、ナトリウム（またはカリウム）のような、モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、バナジウム、およびそれらの混合物のアルカリ金属塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、ニオブ酸塩、またはバナジン酸塩、ならびにモリブデン、タングステン、タンタル、ニオブ、またはバナジウムのイソポリ酸またはヘテロポリ酸が挙げられる。従って、モリブデン酸塩またはタングステン酸塩（これらは、ヘテロ原子（例えば、リン、ケイ素、コバルト、マンガン、およびタングステン）を含む）が適切である。好ましい供給源として、モリブデン、タングステン、ニオブ、バナジウム、およびそれらの混合物のイソポリ酸またはヘテロポリ酸（例えば、モリブデン酸、バナジン酸、およびタングステン酸）が挙げられる。接着増強種の最も好ましい供給源は、モリブデン酸である。接着を促進する組成物中での接着増強種の濃度は、1mg/lから500mg/lまで（接着を増強するイオンの含有量に基づく）の範囲であり得るが、好ましくは、5mg/lから200mg/lまでである。接着増強種は、1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールを伴って、またはそれを伴わずに利用され得る。

【0030】

必要に応じて、接着を促進する組成物はまた、水溶性ポリマーを含有し得る。使用される場合には、水溶性ポリマーは、好ましくは、水または界面活性剤ではなく、その代わりに、水溶性ホモポリマーまたは低分子量の水溶性モノマーのコポリマーである。最も好ましくは、水溶性ポリマーは、エチレンオキサイドのポリマー、エチレンオキサイド-プロピレンオキサイドコポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、またはポリビニルアルコールである。中でも、エチレンオキサイドのポリマー、またはUnion Carbide Companyによって登録商標Carbowaxの名称で販売されているポリエチレングリコールが、最も好ましい。本発明者らは、Carbowax 750およびCarbowax MPEG 2000が特に有用であることを見出した。エチレンオキサイドポリマー、またはBASF CompanyによってPluronic（登録商標）の名称で販売されているエチレンオキサイド-プロピレンオキサイドコポリマーもまた、特に有用である。接着を促進する組成物中での水溶性ポリマーの濃度は、1リットルあたり0.2から15グラムまでの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり3から6グラムまでである。

【0031】

接着を促進する組成物は、好ましくは、ハライドイオンの供給源を含む。ハライドイオンの供給源は、接着を促進する組成物のマトリックス中にハライドイオンを提供する任意の化合物であり得る。好ましくは、ハライドイオンの供給源は、塩化ナトリウムまたは塩化カリウムのようなアルカリ金属塩、塩素酸ナトリウムまたは塩素酸カリウムのようなオキソハライド、あるいは、塩酸のような鉱酸を保有するハライドである。好ましくは、ハライドイオンの供給源は、接着を促進する組成物に塩化物イオンを提供する。接着を促進する組成物中でのハライドイオンの供給源の濃度は、1リットルあたり0.5から500ミリグラムまでの範囲であり得るが、好ましくは、1リットルあたり1から12ミリグラムまでである（全てハライドイオンの含有量に基づく）。

【0032】

従って、接着を促進する組成物は、酸、酸化剤、腐食阻害因子、および有機ニトロ化合物を含有するはずである。好ましくは、組成物はまた、本明細書中に記載されているような

10

20

30

40

50

、1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールを含有するか、または腐食阻害因子は、1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールであり得る。いずれの場合においても、組成物は、好ましくは、1位に電子吸引性の基を有するベンゾトリアゾールが使用されるかどうかにはかかわらず、本明細書中に記載されているような接着増強種もまた含む。さらに、接着を促進する組成物はまた、好ましくは、ハライドイオンの供給源を含む。

【0033】

金属表面は、液浸、噴霧、または水浸しを含む種々の方法で、接着を促進する組成物で処理され得る。処理の間の接着を促進する組成物の温度は、80°Fから150°Fまでの範囲であり得るが、好ましくは、90°Fから120°Fまでである。処理時間は、処理温度および処理方法に依存して変化するが、15秒から15分までの範囲であり得、そして好ましくは、1分から2分である。

10

【0034】

以下の実施例は、本発明の例示であり、限定として採用されるべきではない：

以下のサイクルを、以下の実施例の全てにおいて、銅の被覆パネルおよび銅の薄膜を処理することにおいて使用した：

	時間 (分)
5%の硫酸、70°F	1
冷却水でのリンス	1
アルカリ浸透クリーナー、160°F	2
冷却水でのリンス	2
表1に示すような予備浸液、70°F	1
接着促進溶液、100°F	1
冷却水でのリンス	1
強制的な風乾	1

20

以下の実施例のそれぞれにおいて使用した接着を促進する溶液は、MacDermid、Incorporatedから入手可能なMultiBond 100、245 Freight Street, Waterbury, CT, 06702から構成され、そして公開されている説明書に従って調製した。使用した予備浸液は、以下の表Iに示すように、それぞれの番号を付した実施例のために処方した。

30

【0035】

【表1】

表I

番号	予備浸液の組成
比較例1	予備浸液なし
実施例2	2 g / l のベンゾトリアゾール、2 % v / v の50 % の過酸化水素、硫酸でpH 2. 0 に調整した
実施例3	炭酸ナトリウムでpH 7. 3 に調整した、硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例4	水酸化ナトリウムでpH 8. 0 に調整した、硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例5	ホウ砂十水化物でpH 7. 3 に調整した、硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例6	リン酸三ナトリウムでpH 7. 3 に調整した、硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例7	水酸化ナトリウムで10. 6 までpHを上昇させた、予備浸液4
実施例8	水酸化ナトリウムで12. 0 までpHを上昇させた、5 g / l の炭酸ナトリウムを有する稀硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例9	リン酸三ナトリウムで5. 5 までpHを上昇させた、2 g / l のリン酸ナトリウムを有する硫酸中の2 g / l のベンゾトリアゾール
実施例10	5 g / l の重炭酸ホウ砂、pH 8. 5
実施例11	5 g / l のホウ砂十水和物、pH 9. 5
実施例12	硫酸で6. 5 までpHを低下させた、5 g / l の重炭酸ナトリウム

上記の予備浸液のそれぞれを、銅の被覆パネルおよび銅の薄膜を処理するために、記載した接着促進溶液とともに使用した。処理した銅の表面の見かけを、表IIに記載する。処理後、銅の被覆パネルおよび薄膜を、Nelco 4205-2 B-Stage材料とともに積層し、そして1インチの小片を形成するようにエッチングした。次いで、小片を剥離して、積層後に結合したポリマーに対する銅の強度を決定した。得られた結果を、表IIに報告する。

【0036】

【表2】

10

20

30

40

表 I I

予備浸液	見かけ	剥離／強度、 lb.in
1	非常に不均質ピンクおよび紫／ピンク	6.0
2	均質な紫／ピンク	5.8
3	均質な紫／ピンク	6.0
4	均質な紫／ピンク	6.0
5	均質な紫／ピンク	6.0
6	均質な紫／ピンク	6.2
7	均質な紫／ピンク	6.0
8	均質な紫／ピンク	5.8
9	均質な紫／ピンク	5.5
10	均質な紫／ピンク	5.8
11	わずかに不均質な紫／ピンク	6.0
12	わずかに不均質な紫／ピンク	5.8

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 フェリアー, ドナルド
アメリカ合衆国 コネチカット 06787, トーマストン, プロスペクト ストリート 4
55

審査官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開2000-104177(JP,A)
特表2003-535224(JP,A)
特開平10-183364(JP,A)
特開平10-018046(JP,A)
特開平11-021517(JP,A)
特開2000-234084(JP,A)
特開平08-335763(JP,A)
特開昭51-087540(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 4/00-201/10