

公告本

A4
C4

申請日期	90. 5. 21
案 號	90112075
類 別	B05D3/00, C23F11/00

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	聚合物材料黏接於金屬表面之改良方法(一)
	英 文	Process for Improving the Adhesion of Polymeric Materials to Metal Surfaces
二、發明 創作人	姓 名	多那德飛爾(Donald Ferrier)
	國 籍	美國
	住、居所	美國康州 06787 湯瑪士頓市普羅思佩克街 455 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	麥克達米德股份有限公司 MacDermid, Incorporated
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國康乃狄克州 06702 華特伯里佛特街 245 號
	代 表 人 姓 名	約翰 L. 寇達尼(John L. Cordani)

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
 2000年06月08日第09/590,046號

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明關係印刷電路，更特別關於製作多層印刷電路之方法。

含有一或多個電路內層之印刷電路於今主要是因為電子裝置在重量與空間之節省上有日增之所需要。

在多層印刷電路之習知製作中，先以一種方法製成有圖案之電路內層，在其中以銅箔包複之導電基質材料依所需之電路圖案之正像用光阻使成圖案，將外露之銅蝕除。

任何特別形式電路圖案之一個或多個電路內層，以及可以構成接地面和電源面者，在各電路內層之間，夾入一或多個部份固化之介電基質材料層(所謂「預浸片」層)組合而成為一種多層電路。然後使此複合物接受熱和壓力而固化已部份固化之基質材料，並使各電路內層因而結合。然後在如此已固化之複合物上鑽通若干個貫穿孔，其又被金屬化而提供一種在所有各電路層導電互聯之機制。在貫穿孔金屬化程序之過程中，通常所求之電路圖案也將形成於多層複合物外面之各層上。

形成多層印刷電路板之另種途徑是由增添或表面積電路之技術。此等技術從非導電性基質開始，在其上添加而鍍上各電路元件。其他各層是以重複施加可成像之塗層於電路上，並再鍍上其他電路元件於可成像塗層上而完成。

長久以來已知在各電路內層之銅金屬和已固化之各預浸層，或其他非導電層之間形成黏結強度，其間之接觸存有落干備受議論之處，其為在後續之加工及/或使用之中，已固化之多層複合物或塗層易受脫層之影響所致。回應此

五、發明說明(2)

項問題，業者已發展在各電路內層之銅表面上形成一層氧化銅之技術，其如由於銅表面之化學氧化。最早在此方面之努力(所謂「黑色氧化物」黏著促進劑)，與無氧化銅之條件比較，在最終之多層電路內，各電路內層與各介電基質層間之結合極少有所改善。隨後對黑色氧化物技術之改變，包括各種方法，其中如先在銅表面上產生黑色氧化物塗層，繼以 15% 硫酸後處理黑色氧化物澱積層使產生「紅色氧化物」以作為黏著促進劑，其如 A.G. Dsborne 於 1984 年八月在 P.C. Fab. 所揭示之「用於各內層之紅色氧化物之另一途徑」，以及涉及直接形成紅色氧化物黏著促進劑之各種改變，獲得不同程度之成就。在此技術中授予 Landau 之美國專利 4,409,037 和 4,844,981 所代表者為最值注意之改進。兩者之教示以其全部在此列為參考，涉及由比較高的亞氨酸鹽/比較低的荷性銅氧化組成物所形成的氧化物，並對各電路內層之黏著性產生實質上之改進。

如前所示，所組合並固化之多層電路複合物備有貫穿孔，須再予金屬化以供用於電路之各個電路層，作為導電互聯之機構。貫穿孔之金屬化涉及孔面之樹脂去漬、催化活化作用、非電銅積，電解銅澱積等步驟。若干此等程序步驟涉及料劑之使用，如各種酸，其在曝於貫穿孔或接近其間之電路內層之各部位上，能夠溶解氧化銅黏著促進劑。此種氧化銅之局部溶解，在貫穿孔週圍形成粉紅色環或暈圈而得明證(由於在下方之銅金屬曝露而呈粉紅色)，可能因而在多層電路中導致局部脫層。

五、發明說明(3)

業者深切注意此種「粉紅環」現象，並且擴大努力尋求對於此種局部脫層不敏感的多層印刷電路製作方法。有一項建議途徑，以呈現大容積氧化銅之優勢，提供促進黏著性之氧化銅所成之厚塗層，使阻止其在隨後的加工中溶解。然而，因為較厚的氧化物本質上少有提昇黏著性之功效，實際上成為反面圖案。關於用於多層複合物組合之加壓/固化條件合理化之其他建議只有有限之成就。

關於此問題之其他途徑涉及氧化銅黏著促進劑塗層在各電路內層與各預浸層在組合成為多層複合物之前之後處理。例如，給予 Cordani 之美國專利 4,775,444 揭示一種方法，在其中各電路內層之銅表面先備有氧化銅塗層，然後在各電路內層被配入多層組合之前，與鉻酸水溶液接觸。此項處理用於穩定及/或保護氧化銅在隨後各加工步驟中(例如貫穿孔之金屬化)免於在遭遇中之酸質中溶解，因此使粉紅環/脫層之可能性減至最小。

給予 Akahoshi 等人之美國專利 4,642,161，給予 Nakaso 等人之美國專利 4,902,551，和給予 Kajihara 等人之美國專利 4,981,560，以及其中所引用之許多參考資料，關係各種方法，在中各電路內層之銅表面，在各電路內層配入於一多層電路組合內之前，先經處理使備有一種促進黏著性的氧化銅表面塗層，然後用特別的還原劑和各條件將如此形成之氧化銅還原成為金屬銅。結果，採用如此之各電路內層所成之多層組合，因為在後續的貫穿孔加工中無氧化銅存在以使生局部溶解，無局部曝露下方之銅，將無形成粉紅

五、發明說明(4)

環之痕跡。然而，如同其他技術，此型方法在介電基質層和金屬銅電路內層之間所可獲得之黏著性而言有可疑慮之處。此於還原程序中，因為電路的結合表面不只是金屬銅，而且有金屬銅出現於不同之相(亦即，(1)從氧化銅還原之銅，蓋過(2)銅箔之銅)，其間沿著相之界面易生分離/脫層，尤為特別。

授予 Adler 之美國專利 4,997,722 和 4,997,516 相似而涉及氧化銅塗層在各電路內層上形成，繼以特別之還原溶液還原氧化銅成為金屬銅。氧化銅之某些部份顯然不可能完全成為金屬銅(成為含水氧化亞銅或氫氧化亞銅)，此等物種於其後溶解於非氧化酸，其為不攻擊或溶解已被還原成金屬銅之部份者。如此，採用如此之電路內層之多層組合，因為在後續之貫穿孔加工中無氧化銅存在以致局部溶解，亦不局部曝露在於下方之銅，將無粉紅環痕跡形成。然而，就各介電層和金屬銅各電路內層間之黏著性而言，尚有其他問題，第一因為結合表面是金屬銅，而第二因為金屬銅主要是出現於不同之各相(如，(1)由金屬銅還原而成之銅，蓋過(2)銅箔之銅)，為一種沿相界易於分離/脫層之形勢。

授予 Ferrier 等人之美國專利 5,289,630，其教示在此整個列入參考，顯示一種方法，其間氧化銅之黏著性提昇層形成於電路元件上，繼而控制溶解性並除去相當量之氧化銅於不負面影響形貌之狀況。

給予 McGrath 之 PCT 申請案 WO 96/19097(關係於美國

五、發明說明(5)

專利 5,800,859)，其教示全部列此作為參考，討論用於改善聚合物材料對金屬表面黏著之方法。所討論之方法涉及使金屬表面接觸一種種促進黏著性之組成物，其為含有過氧化氫、無機酸、腐蝕抑制劑和一種季銨表面活化劑。

本發明提示一種用於改善聚合物材料對金屬表面黏著性之方法，尤其對於銅或銅合金之表面。在此所提示之方法特別適合用於多層印刷電路之生產。在此所提示之方法提供在金屬的和聚合物的表面間(亦即在電路和中間的絕緣層之間)之最佳黏著性，與習用方法比較，減少粉紅環或使減至最少，使操作合於經濟原則。

發明概述

發明人在此提供一種用於改善聚合物材料對金屬表面黏著性之方法，特別是對銅或銅合金表面。所提方法包括：

- 1) 使金屬表面接觸一種促進黏著組成物，含有：
 - a) 一種氧化劑；
 - b) 一種酸；
 - c) 一種腐蝕抑制劑；
 - d) 一種有機硝基化合物，較佳為芳香族硝基化合物，最佳為選自包括間-硝基苯磺酸鈉，對-硝基酚，3,5-二硝基水楊酸和 3,5-二硝基苯甲酸等一組之有機硝基化合物；
 - e) 視需要選用，一種苯並三唑，在 1 位具有一排斥電子之基，為比氫基排斥電子之性質更強；
 - f) 視需要選用，一種提昇黏著性之物源，此物為選自

五、發明說明(6)

包括鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、鈮、釩等之異多或雜多酸，和以上之任何組合之一組；和

g) 視需要選用，一種鹵素離子之來源。

2) 隨後使聚合物材料結合至金屬表面。

發明人已發現前述方法改善金屬表面面對聚合物材料之黏著，尤其是金屬表面含有銅或銅合金之時。所提示之方法特別適合多層印刷電路板之生產。

發明之詳細說明

發明人在此已發現在結合聚合物材料與金屬表面之前，用一種促進黏著性之組成物接觸金屬表面而提高金屬表面與聚合物材料間的黏著性。因此本發明提出一種用於增進聚合物材料至金屬表面之黏著性之方法，該方法包含：

1) 使金屬表面接觸一種促進黏著組成物，含有：

a) 一種氧化劑；

b) 一種酸；

c) 一種腐蝕抑制劑；

d) 一種有機硝基化合物，較佳為芳香族硝基化合物，最佳為選自包括間-硝基苯磺酸鈉，對-硝基酚，3,5-二硝基水楊酸和 3,5-二硝基苯甲酸等一組之有機硝基化合物；

e) 視需要選用，一種苯並三唑，在 1 位具有一排斥電子之基，為比氫基之排斥電子性質較強，且排斥電子之基較佳為選自包括羥基、胺基、硝基、腈基、

五、發明說明(7)

磺酸基、羧酸基、鹵素基、硫醇基、和不飽和烷基等之一組；

f) 視需要選用，一種提昇黏著性之物源，此物為選自包括鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、鈮、釩等之異多元或雜多元酸；和以上之任何複合物之一組；

g) 視需要採用一種水溶性聚合物；和

h) 視需要選用一種鹵素離子源。

2)隨後使聚合物材料結合至金屬表面。

發明人已發現其所提出之促進黏著性組成物在金屬上產生一種微-粗化之轉變塗複表面。所產生之表面特別適於與聚合物材料結合，在其中所明顯增加之黏著性值優於未經處理之金屬表面。此外，轉變塗複(處理)之金屬表面長久保持所增進之黏著力，並減少在金屬與聚合物材料之間經久所發生任何不應有反應之可能性。

所提出之方法特別適合多層印刷電路板之製造。因此，在此種用途中，內層之金屬電路(通常為銅)用在此所提出之促進黏著性組成物處理。處理後，繼用水洗，各內層與聚合物材料，如預浸物或可成像之介電質等，結合在一起，成為多層印刷電路板。

待處理之金屬表面可以含有各種金屬如銅、銅合金、鎳和鐵。然而，本發明方法對含銅或銅合金之金屬表面產生最佳之結果。聚合物材料可為各種聚合物材料，包括預浸材料、可成像介電質、可光成像之樹脂、焊罩、黏著劑或

五、發明說明(8)

聚合物蝕刻阻罩。

在促進黏著性之組成物內，所用氧化劑可包括在提高黏著力的基體內能夠氧化金屬表面的任何氧化劑。發明人已發現過氧化氫和過硫酸鹽為用於本發明之特佳氧化劑，又以過氧化氫為最佳氧化劑。在促進黏著性之組成物中，氧化劑濃度可在每公升自 0.5 至 120 克之範圍內，但較佳為每公升自 2 至 60 克，而最佳為每公升 3 至 30 克。

在促進黏著性組成物中所利用之酸，可為在基體內穩定之任何酸，然而，發明人已發現礦物酸為特別合適。硫酸特佳。在促進黏著性之組成物中，酸之濃度可在每公升自 1 至 360 克之範圍內，但較佳為每公升自 20 至 110 克。

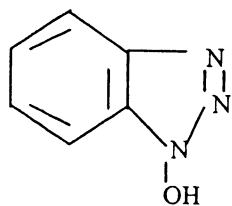
在促進黏著性組成物中所用之腐蝕抑制劑是一種與金屬表面能有效反應生成有保護性錯合物層之化合物。較佳之腐蝕抑制劑是選自包括三唑、苯並三唑、四唑、咪唑、苯並咪唑等以上之各種混合物等之一組。苯並三唑為特佳。腐蝕抑制劑在促進黏著性組成物內之濃度可為每公升自 0.1 至 50 克，但較佳為每公升自 0.2 至 5 克。

發明人已發現在促進黏著性組成物中含入有機硝基化合物，較佳為芳香族硝基化合物，所產生之組成物將與金屬表面反應，特別是銅或銅合金，得到均勻轉化塗複之金屬表面，與聚合物材料結合至佳，而對金屬表面之侵蝕率較低。低的金屬侵蝕率至少以三項理由而為有利。第一，低侵蝕率從表面除去較少的金屬，因而留下較多的原有金屬的接觸截面，所述對於溯及阻抗或電阻公差之電路特別重

五、發明說明(9)

要，因為這些性質直接關係電路之橫截面而必須保持；第二，低的金屬侵蝕率使有機會修理疵件。最後，低的金屬侵蝕率減低金屬在促進黏著性組成物內堆積之比率。因為金屬集積於促進黏著性組成物內將影響組成物之最後可用壽命，降低侵蝕率將延長促進黏著性組成物之可用壽命，其得依每加侖促進黏著性組成物所可處理金屬之最多平方呎而定。可用於本發明促進黏著性組成物內之有機硝基化合物較佳為芳香族硝基化合物。特別合用之有機硝基化合物之若干實例為間-硝基苯磺酸鈉、對-硝基酚、3,5-二硝基水楊酸和 3,5-二硝基苯甲酸。有機硝基化合物在促進黏著性組成物中之濃度可為每公升自 0.05 至 25 克之範圍內，但較佳為每公升自 0.1 至 10 克之範圍內，而最佳為每公升自 0.2 至 2 克。

發明人已發現加入在 1-位有電子排斥基之苯並三唑，且其電子排斥基對於電子之排斥強於氫基者，造就對於所產生塗層均勻性和結合後所得黏著力等方面之優點。發明人已發現電子排斥基較佳選自包括羥基、胺基、硝基、腈基、磺酸基、羧酸基、鹵素基、硫醇基和不飽和烷基等之一組。最佳之電子排斥基為羥基，所以在此方面最佳材料為 1-羥基苯並三唑，具如下之結構：



腐蝕抑制劑和在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑可以是

五、發明說明(10)

兩者同為一化合物，例如，1-羥基苯並三唑可以滿足腐蝕抑制劑和在1-位具有電子排斥基之苯並三唑兩者之角色。

利用前述各項材料所能獲得之優點，在採用下述提昇黏著性之物種來源以配合前述促進黏著性組成物之材料，最為明顯。發明人已發現所提示之結合產生協同效果。在1-位有電子排斥基之苯並三唑之濃度為自0.2克/公升至20克/公升，但較佳為自0.5克/公升至5克/公升。

提昇黏著性之物種來源可為供給物種之任何材料，選自包括鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽和其間之各混合物等之一組，加至促進黏著性組成物中。此等來源包括鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽等之鹼金屬鹽和其間之混合物，其如鈉(或鉀)之鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽或鈮酸鹽；以及鉬、鎢、鉭、鈮或釩等之雜多元酸或異多元酸。所以，含有諸如磷、矽、鈷、錳和鎢等離原子之鉬酸鹽或鎢酸鹽均可適用。較佳之來源包括鉬、鎢、鈮、釩和其混合物等之異多元酸和雜多元酸，其如鉬酸、釩酸和鎢酸。提昇黏著性之物種來源最好是鉬酸。在促進黏著性組成物中提昇黏著性物種濃度可在自1毫克/公升至500毫克/公升之範圍內(基於提高黏著性之離子含量)，但較佳為自5毫克/公升至200毫克/公升。提昇黏著性之物種可利用於不論有否使用1-位具有電子排斥基之苯並三唑。

視需要選用，促進黏著性之組成物也可含有一種水溶性聚合物。如果使用，水溶性聚合物最好不是一種增濕劑或

五、發明說明(11)

表面活化劑，而是一種低分子量水溶性單體之水溶性均聚物或共聚物。最佳者，水溶性聚合物是氧化乙烯之聚合物，氧化乙烯-氧化丙烯共聚物，聚乙二醇，聚丙二醇或聚乙烯基醇。最佳者之中為 Union Carbide 公司以商名 Carbowax 出售之氧化乙烯聚合物或聚乙二醇。發明人已發現 Carbowax750 和 Carbowax MPEG2000 為特別合用。亦為特別合用者為 BASF 公司以 Pluronic 之商名出售之氧化乙烯聚合物或氧化乙烯-氧化丙烯共聚物。水溶性聚合物在促進黏著性組成物內之濃度可在自 0.2 至 1.5 克每公升之範圍內，但較佳為自 3 至 6 克每公升。

促進黏著性組成物最好含有一種鹵素離子源。鹵素離子源可為在促進黏著劑之組成物基體內提供鹵素離子之任何化合物。較佳者，鹵素離子之來源為鹼金屬鹽如氯化鈉或氯化鉀，氧代鹵化物如氯酸鈉或氯酸鉀，或帶有鹵化基之礦物酸如氫氯酸。較佳之鹵素離子源提供氯離子予促進黏著性之組成物。鹵素離子源在促進黏著性組成物中之濃度可為自 0.5 至 500 毫克每公升之範圍內，但較佳為自 1 至 12 毫克每公升，均基於鹵素離子之含量。

於是，促進黏著性之組成物應含有一種酸、一種氧化劑、一種腐蝕抑制劑和一種有機硝基化合物。較佳之組成物也含有一種在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑如所說明，或者腐蝕抑制劑即為一種在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑。在任一情況，組成物最好也含有一種提昇黏著性之物種如所已說明，不論是否採用在 1-位具有電子排斥基之苯

五、發明說明(12)

並三唑。此外，促進黏著性之組成物較好也含一種鹵素離子源。

金屬表面可以用促進黏著性組成物，以包括浸入、噴灑、或淹漬等不同方式處理。在處理當中促進黏著性組成物之溫度為在自 80°F 至 150°F 之範圍內，但較佳為自 90°F 至 120°F。處理時間將隨處理溫度和方法而有異，但可在自 15 秒至 15 分之範圍內，且較佳為自 1 至 2 分。

如下各實施例為本發明之例證，但不應視為限制：

如下之週期時間是用於如後所有處理包銅板和銅箔之各個實施例。

	時間(分)
5% 硫酸，70°F	1
冷水清洗	1
鹼浸漬劑，150°F	2
冷水清洗	2
預浸漬液(2 克/公升苯並三唑， 1%v/v 50% H_2O_2)，70°F	1
促進黏著性組成物，100°F	1
冷水清洗	1
強制空氣乾燥	1

比較例

以如下之組成配成一種促進黏著性之組成物；140 克/公升硫酸銅五水物，0.2 克/公升苯並三唑，3 克/公升 1-羥苯並三唑，9 毫克/公升氯化鈉，20% 容積硫酸和 1.5% 容積之

五、發明說明(13)

50%重量過氧化氫。被處理之銅表面通過此溶液，具有不均勻之深粉紅色外觀，並出現相當於 35 微吋銅厚度之重量損失。

實施例 1-14

如下各實施例所用溶液以與比較例相同之方式製成，調整如下各成分之程度如在下表 1 中所示，在銅表面上所得外觀和侵蝕率列於下表 1。

表 I

實施例	氯化鈉 (毫克/公升)	羥基苯並三唑 (克/公升)	硝基化合物 (克/公升)	外觀	侵蝕率 (微吋)
1	12	3.0	MNBS,1	紫/粉紅	30
2	9	3.0	PNP,0.5	紫/粉紅	25
3	9	3.0	PNP,1.0	極深棕色	25
4	12	3.5	PNP,1.5	紫/棕	25
5	9	3.0	DNSA,0.1	深棕	25
6	9	3.0	DNSA,0.2	極深棕色	25
7	12	3.0	DNSA,0.3	深紫/粉紅	25
8	15	3.0	DNSA,0.3	深紫/粉紅	20
9	15	3.5	DNSA,0.3	深紫/棕	20
10	9	3.0	DNBA,0.3	紫/粉紅	20
11	9	3.0	DNBA,0.6	深紫/粉紅	20
12	9	3.0	DNBA,1.0	紫/棕	20
13	12	3.0	MNBS,1.5 PNP,0.5	深紫	30
14	12	3.0	MNBS,1.5 PNP,1.0	極深棕色	30

表 1 中之縮寫代表如下成分：

MNBS = 間硝基苯磺酸鈉

五、發明說明(14)

PNP =對-硝基酚

DNSA =3,5-二硝基水楊酸

DNBA =3,5-二硝基苯甲酸

在表 1 中經過處理之各個銅表面之外觀均勻。在處理後，銅色板和箔均與 NELCO4205-2B 階台材料疊積，並蝕刻使形成一吋條帶，將條帶浸入於 550°F 之熔融焊料內，經過零、十和二十秒。然後得各條帶剝下測定銅對聚合物在疊積後之結合強度。所得結果列於表 II。

表 II

實施例	0 秒 焊料	10 秒 焊料	20 秒 焊料
比較例	4.8 磅/吋	4.5 磅/吋	4.0 磅/吋
1	5.2 磅/吋	4.8 磅/吋	4.2 磅/吋
2	5.5 磅/吋	5.0 磅/吋	3.8 磅/吋
3	6.0 磅/吋	5.2 磅/吋	4.0 磅/吋
4	6.5 磅/吋	6.0 磅/吋	4.8 磅/吋
5	5.5 磅/吋	5.0 磅/吋	4.8 磅/吋
6	6.0 磅/吋	5.8 磅/吋	5.0 磅/吋
7	6.0 磅/吋	5.5 磅/吋	4.5 磅/吋
8	6.0 磅/吋	5.8 磅/吋	4.8 磅/吋
9	6.0 磅/吋	5.8 磅/吋	4.8 磅/吋
10	5.2 磅/吋	5.0 磅/吋	4.5 磅/吋
11	5.2 磅/吋	5.2 磅/吋	4.5 磅/吋
12	5.8 磅/吋	5.2 磅/吋	4.5 磅/吋
13	5.2 磅/吋	5.0 磅/吋	4.2 磅/吋
14	5.8 磅/吋	5.5 磅/吋	4.8 磅/吋

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 聚合物材料黏接於金屬表面之改良)
方法(一)

說明一種組成物和方法，其為用於處理金屬表面，組合物含有氧化劑、酸、腐蝕抑制劑、有機硝基化合物和視需要而用在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基為比氫基更強之電子排斥基，視需要又用一種提昇黏著性之物種來源，選自包括鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鉍酸鹽、釩酸鹽等；鉬、鎢、鉭、鉍、釩等之異多或雜多酸，和上述各物任何組合之等之一組。又視需要而較佳含有一種鹵素離子之來源。組成物和方法適合用於增進金屬表面對聚合物材料之黏著性並保持黏著性於溫度變動之中。

英文發明摘要 (發明之名稱： Process for Improving the Adhesion of)
Polymeric Materials to Metal Surfaces

A composition and process are described which are useful in treating metal surfaces, which composition comprises an oxidizer, an acid, a corrosion inhibitor, an organic nitro compound and, optionally, a benzotriazole with an electron withdrawing group in the 1-position which electron withdrawing group is a stronger electron withdrawer than a hydrogen group, optionally, a source of adhesion enhancing species selected from the group consisting of molybdates, tungstates, tantalates, niobates, vanadates, isopoly or heteropoly acids of molybdenum, tungsten, tantalum, niobium, vanadium, and combinations of any of the foregoing and optionally but preferably a source of halide ions. The composition and process are useful in increasing the adhesion of metal surfaces to polymeric substances and in preserving said adhesion through temperature variation.

六、申請專利範圍

第 90112075 號「聚合物材料黏接於金屬表面之改良方法
(一)」專利案

(93 年 3 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種增進聚合物材料對金屬表面黏著性之方法，該方法包含：
 - a) 使金屬表面接觸一種促進黏著性之組成物，含有：
 1. 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
 2. 酸；
 3. 腐蝕抑制劑，選自包括三唑、苯並三唑、咪唑、四唑和以上各物之各種混合物等之一組；
 4. 芳香族有機硝基化合物；和
 5. 鹵化物離子之來源；
 - b) 其後將聚合物材料結合至金屬表面。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中有機硝基化合物選自間-硝基苯磺酸鈉、對-硝基酚、3,5-二硝基水楊酸、和 3,5-二硝基苯甲酸等構成群組中。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中促進黏著性組成物也含有一在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基是一比氫基較強之電子排斥基。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中促進黏著性組成物也含一提昇黏著性物種之來源，該物種係選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、銱酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭

六、申請專利範圍

- 、銱或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組中。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中金屬表面含有銅。
6. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中促進黏著性組成物也含有一在 1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基為比氫基較強之電子排斥基。
7. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中促進黏著性組成物也含有一提昇黏著性之物種來源，該物種係選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、銱酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、銱或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組。
8. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中金屬表面含有銅。
9. 一種適用於增進聚合物材料對金屬表面黏著性之組成物，該組成物含有：
- 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
 - 酸；
 - 腐蝕抑制劑，選自包括三唑、苯並三唑、咪唑、四唑和以上各物之各種混合物等之一組；
 - 芳香族有機硝基化合物；及
 - 鹵化物離子之來源。
10. 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中有機硝基化合

六、申請專利範圍

物選自間-硝基苯磺酸鈉、對-硝基酚、3,5-二硝基水楊酸、和3,5-二硝基苯甲酸等構成群組。

11. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中促進黏著性組成物也含有一在1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基為比氫基較強之電子排斥基。
12. 如申請專利範圍第9項之組成物，其中促進黏著性組成物也含有一提昇黏著性物種之來源，其物種選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、鈮或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組中。
13. 如申請專利範圍第10項之組成物，其中促進黏著性組成物也含有一在1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基為比氫基較強之電子排斥基。
14. 如申請專利範圍第10項之組成物，其中促進黏著性組成物也含有一提昇黏著性之物種來源，該物種係選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、鈮或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組中。
15. 一種適用於增進聚合物材料對金屬表面黏著性之組成物，該組成物含有：
 - a. 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
 - b. 酸；
 - c. 腐蝕抑制劑，選自包括三唑、苯並三唑、咪唑、四

六、申請專利範圍

- 啞和以上各物之各種混合物等之一組；
- d. 芳香族有機硝基化合物；及
- e. 提昇黏著性物種之來源，其物種選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉍酸鹽、鉬酸鹽、鉍酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉍、鉬或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組中。
16. 一種適用於增進聚合物材料對金屬表面黏著性之組成物，該組成物含有：
- a. 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
- b. 酸；
- c. 腐蝕抑制劑，選自包括三啞、苯並三啞、咪啞、四啞和以上各物之各種混合物等之一組；
- d. 芳香族有機硝基化合物；及
- e. 在 1-位具有電子排斥基之苯並三啞，其電子排斥基為比氫基較強之電子排斥基。
17. 一種增進聚合物材料對金屬表面黏著性之方法，該方法包含：
- a) 使金屬表面接觸一種促進黏著性之組成物，含有：
1. 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
 2. 酸；
 3. 腐蝕抑制劑，選自包括三啞、苯並三啞、咪啞、四啞和以上各物之各種混合物等之一組；
 4. 芳香族有機硝基化合物；

六、申請專利範圍

5. 提昇黏著性物種之來源，其物種選自鉬酸鹽、鎢酸鹽、鉭酸鹽、鈮酸鹽、釩酸鹽；鉬、鎢、鉭、鈮或釩等之異多元或雜多元酸；和以上各物任何組合等構成群組中；及

b) 其後將聚合物材料結合至金屬表面。

18. 一種增進聚合物材料對金屬表面黏著性之方法，該方法包含：

a) 使金屬表面接觸一種促進黏著性之組成物，含有：

1. 氧化劑，選自過氧化氫和過硫酸鹽構成群組中；
2. 酸；
3. 腐蝕抑制劑，選自包括三唑、苯並三唑、咪唑、四唑和以上各物之各種混合物等之一組；
4. 芳香族有機硝基化合物；和
5. 在1-位具有電子排斥基之苯並三唑，其電子排斥基為比氫基較強之電子排斥基；及

b) 其後將聚合物材料結合至金屬表面。