

明 細 書

発明の名称： 金属の表面処理液

技術分野

[0001] 本発明は金属の表面処理液に関する。本発明は詳しくは、金属表面の上に配置される、金属と樹脂との接着性を向上させるための有機被膜を製造することができる金属の表面処理液に関する。

背景技術

[0002] 近年、プリント配線板の金属回路（例えば、銅回路）の表面と絶縁樹脂層を密着する際に、高速伝送に対応するために平滑な銅表面と絶縁樹脂を密着させることが求められている。このようなプリント配線板においては、金属回路と絶縁樹脂層との間の接着性の確保が課題となっている。

[0003] このため、金属回路表面を粗化处理して、アンカー効果により、金属回路と絶縁樹脂層との間の接着性を向上させる試みがなされているが、このようなアンカー効果のみにより金属回路と絶縁樹脂層との間の接着性を確保すると、表皮効果により、電気特性の低下（伝送損失）が見られている。

[0004] そこで、例えば、特許文献1には、プリント配線板における銅または銅合金の表面に、樹脂との接着性向上用被膜を形成するための被膜形成用組成物が記載されている。詳しくは、被膜形成用組成物に含まれるシランカップリング剤の種類、銅イオン濃度、Cu／Siモル比、pHを調整することにより、銅と樹脂の接着性を向上させる試みがなされている。

[0005] また例えば、特許文献2には、スズ化合物と錯化剤とシランカップリング剤とを含む銅の表面処理剤が記載されている。詳しくは、スズ化合物や錯化剤を含ませたり、溶液のpHを調整したりすることで表面処理剤による金属と樹脂の接着性を向上させる試みがなされている。

[0006] また例えば、特許文献3には、特定のシランカップリング剤、特定の有機酸イオン、無機酸イオン、アルカリ金属イオンおよび／またはアンモニウムイオン、ならびに銅イオンを含む表面処理液が記載されている。詳しくは、

表面処理液が上記の成分を組み合わせることで含むことにより、金属と樹脂の接着性を向上させる試みがなされている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第6779557号

特許文献2：WO2009/110364A1

特許文献3：WO2021/045055A1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の発明者等は、上記のような従来の技術では、金属と樹脂との接着性をまだ十分には得られないことを見出した。例えば、有機被膜表面に樹脂層を形成し、当該樹脂を熱硬化した場合、または熱硬化後にさらにHAST処理（高温高湿処理）を行った場合において、金属と樹脂との接着性が十分なものではなかった。また、金属に有機被膜を介して樹脂層を形成したものを薬品（例えば、塩基性溶液、酸性溶液または有機溶媒）に浸漬した場合の有機被膜の耐薬品性が十分ではないことも見出した。詳しくは、有機被膜が薬品に溶解することで、金属と樹脂との間に空間が見られたり、かつ／または金属と樹脂との接着部分に剥がれが見られたりすることがあった。さらに例えば、表面処理液の調製中または調整後に放置すると、表面処理液に析出物が発生し、十分な膜厚を有する有機被膜を得ることができないことも見出した。

[0009] 本明細書中、「接着性」は、金属表面に形成された有機被膜の表面で、樹脂（層）を熱硬化処理したり、または熱硬化処理後、HAST処理したりしても、金属と樹脂（層）とが十分に高い強度で相互に接着する特性をいうものとする。

また「耐薬品性」は、有機被膜が塩基性溶液（特にデスミア液等の強塩基性溶液）、酸性溶液または有機溶媒と接触しても、溶解され難い特性をいう

ものとする。

また「保存安定性」は、表面処理液を調製後、保存しても表面処理液中にシランカップリング剤による析出物が発生しづらい特性をいうものとする。

[0010] 本発明は、金属と樹脂との接着性により十分に優れ、かつ、耐薬品性にも優れた有機被膜を形成することができる、保存安定性に優れた表面処理液を提供することを目的とする。

[0011] 本発明は詳しくは、樹脂のフルキュア後においても、金属と樹脂との接着構造物のHAST（高温高湿処理）後においても、金属と樹脂との接着性を十分に得ることができ、かつ、塩基性溶液（特にデスミア液等の強塩基性溶液）、酸性溶液または有機溶媒に対する耐薬品性に優れた有機被膜を形成することができる、保存安定性に優れた表面処理液を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、

金属表面の上に有機被膜を形成するための金属の表面処理液であって、該表面処理液はシランカップリング剤および酸を含み、かつ1.9以下のpHを有する、金属の表面処理液に関する。

発明の効果

[0013] 本発明に係る金属の表面処理液は、金属と樹脂との接着性により十分に優れ、かつ、耐薬品性にも優れた有機被膜を形成することができる。

本発明の表面処理液は保存安定性に優れている。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の金属の表面処理液を用いて製造された有機被膜の一例の模式的断面図である。

[図2]本発明の金属の表面処理液を用いて製造された有機被膜の一例の模式的断面図であって、凸部の近傍を拡大して示す一部拡大図である。

[図3A]実施例1における試験片の断面視に基づく顕微鏡写真（SEM写真）であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真（

二次電子像)の一例である。

[図3B]実施例1における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例(30,000倍)である。

[図3C]実施例1における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例(5,000倍)である。

[図3D]実施例1における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(反射電子像)の一例(5,000倍)である。

[図4A]実施例2における試験片の断面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例である。

[図4B]実施例2における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例(50,000倍)である。

[図4C]実施例2における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例(30,000倍)である。

[図4D]実施例2における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(二次電子像)の一例(5,000倍)である。

[図4E]実施例2における試験片の平面視に基づく顕微鏡写真(SEM写真)であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真(反射電子像)の一例(5,000倍)である。

発明を実施するための形態

[0015] [金属の表面処理液]

本発明に係る金属の表面処理液は、金属表面の上に有機被膜を形成するた

めの金属の表面処理液であって、該表面処理液はシランカップリング剤および酸を含み、かつ1.9以下のpHを有する水溶液である。このような表面処理液を金属の表面に接触させることにより、金属の表面においてシランカップリング剤が析出および凝集し、結果として、凸部を有する有機被膜が形成される。従って、有機被膜は、シランカップリング剤を含む析出物または凝集物から構成され、金属と樹脂との接着性の向上に貢献する。表面処理液のpHが1.9よりも大きいと、凸部を有する有機被膜を得ることができない。

[0016] 表面処理液のpHは1.9以下（特に−1.0以上1.9以下）であって、例えば、−1.0以上1.0未満の範囲（以下、「範囲A」ということがある）と1.0以上1.9以下の範囲（以下、「範囲B」ということがある）とを組み合わせた範囲である。なお、「1.0未満」とは1.0を含まず1.0よりも小さい数値範囲を意味する。表面処理液のpHは、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上および凸部の形成性の観点から、−1.0以上1.5以下が好ましく、より好ましくは上記範囲A、さらに好ましくは−0.7以上1.0未満、特に好ましくは−0.7以上0.55以下、十分に好ましくは−0.5以上0.5以下、より十分に好ましくは−0.4以上0.5以下、最も好ましくは−0.35以上−0.05以下である。pH範囲「−1.0以上1.5以下」は、−1.0以上1.0未満の範囲（すなわち上記「範囲A」）と1.0以上1.5以下の範囲（以下、「範囲B'」ということがある）とを組み合わせた範囲である。

[0017] 表面処理液が後述のトシル酸または硫酸を含む場合の好ましい実施態様は以下の通りである：

例えば、表面処理液が酸としてトシル酸（特にトシル酸のみ）を含む場合、表面処理液のpHは、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは−1.0以上、より好ましくは−0.5以上、さらに好ましくは−0.4以上、特に好ましくは−0.2以上、十分に好ましくは−0.1以上、最も好ましくは0.1以上である。この場

合における当該pHの上限値は通常、1.9であり、当該pHは、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0未満、さらに好ましくは0.6以下、特に好ましくは0.55以下、十分に好ましくは0.48以下、より十分に好ましくは0.42以下である。

また例えば、表面処理液が酸として硫酸（特に硫酸のみ）を含む場合、表面処理液のpHは、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは-1.0以上、より好ましくは-0.8以上、さらに好ましくは-0.4以上である。この場合における当該pHの上限値は通常、1.9であり、当該pHは、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.0未満、さらに好ましくは0.9以下、特に好ましくは0.6以下、十分に好ましくは0.2以下、より十分に好ましくは-0.15以下である。

[0018] 表面処理液のpHは、酸および塩基の種類および含有量を調整することにより、制御可能である。

[0019] 本明細書中、pHはpH計（東亜ディーケーケー製 HM-30R）により測定された値を用いている。表面処理液のpHの測定時には、事前に3種類のpH標準液（pH1.68標準液、pH4.01標準液、pH6.86標準液）を使用して、20℃±0.2℃にてpH計の校正を行った。表面処理液のpHの測定は20℃±0.2℃にて行った。

[0020] 本発明の表面処理液を用いた表面処理の対象となる金属としては、特に限定されず、例えば、銅、アルミニウム、チタン、ニッケル、錫、鉄、銀、金およびこれらの合金等が挙げられる。合金の具体例としては、銅合金では、銅を含む合金であれば特に限定されず、例えば、Cu-Ag系、Cu-Te系、Cu-Mg系、Cu-Sn系、Cu-Si系、Cu-Mn系、Cu-Be-Co系、Cu-Ti系、Cu-Ni-Si系、Cu-Zn-Ni系、Cu-Cr系、Cu-Zr系、Cu-Fe系、Cu-Al系、Cu-Zn系、

Cu-Co系、Cu-Fe-P系（KFC材）等の合金が挙げられる。その他の合金では、アルミニウム合金（Al-Si合金）、ニッケル合金（Ni-Cr合金）、鉄合金（Fe-Ni合金、ステンレス、鋼）等が挙げられる。これらの金属の中では、銅および銅合金が好ましい。金属は特にプリント配線板の金属回路（特に銅回路）であってもよい。

[0021] 金属は通常、「金属基材」とも称され、あらゆる形状を有していてもよい。

[0022] 本発明の表面処理液が接触する金属表面の表面粗さは特に限定されない。例えば、Ra（算術平均粗さ）は0.20 μm以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.10 μm以下、より好ましくは0.05 μm以下である。また例えば、Rz（最大高さ粗さ）は1.00 μm以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.50 μm以下、より好ましくは0.20 μm以下である。

[0023] 金属表面の表面粗さ（RaおよびRz）は、任意の5箇所において、以下の方法により測定された値の平均値を用いている。

装置：レーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）

条件：カットオフ波長0.8 mm、倍率1000倍

[0024] 本発明の表面処理液が接触する金属のISO 25178に基づく表面性状のパラメータで表される表面粗さ（面粗さ）の範囲は特に限定されない。金属1の面粗さに関する以下のパラメータはそれぞれ通常、以下に示す範囲内である。

・Sa（算術平均高さ）は0.16 μm以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.08 μm以下、より好ましくは0.04 μm以下である。Saは通常、0.001 μm以上である。

・Sq（二乗平均平方根高さ）は0.2 μm以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.

1 μm 以下、より好ましくは 0.05 μm 以下である。S_q は通常、0.01 μm 以上である。

・ S_z (最大高さ) は好ましくは 2 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下 (伝送損失) を防ぐ観点から、好ましくは 1 μm 以下、より好ましくは 0.2 μm 以下である。S_z は通常、0.01 μm 以上である。

・ S_p (最大山高さ) は好ましくは 1.5 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下 (伝送損失) を防ぐ観点から、好ましくは 0.7 μm 以下、より好ましくは 0.1 μm 以下である。S_p は通常、0.01 μm 以上である。

・ S_v (最大谷深さ) は好ましくは 1.5 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下 (伝送損失) を防ぐ観点から、好ましくは 0.7 μm 以下、より好ましくは 0.1 μm 以下である。S_v は通常、0.01 μm 以上である。

・ S_{sk} (スキューネス (偏り度)) は、好ましくは -0.5 以上、0.5 以下、金属の表皮効果による電気特性の低下 (伝送損失) を防ぐ観点から、好ましくは -0.3 以上、0.3 以下、さらに好ましくは -0.2 以上、0.2 以下である。

・ S_{ku} (クルトシス (尖り度)) は、好ましくは 2 以上、10 以下、より好ましくは 2.5 以上、8 以下である。

・ S_{al} (最小自己相関長さ ($s=0.2$)) は、好ましくは 0.2 μm 以上、10 μm 以下、より好ましくは 0.3 μm 以上、5 μm 以下、さらに好ましくは 0.5 μm 以上、3 μm 以下である。

・ S_{tr} (表面形状のアスペクト比 ($s=0.2$)) は、好ましくは 0.4 以上、1 以下、より好ましくは 0.5 以上、1 以下である。

・ S_{td} (表面形状の方向) は、偏りのない分布であることが好ましい。

・ S_{dq} (二乗平均平方根傾斜) は、0.5 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下 (伝送損失) を防ぐ観点から、好ましくは

0.2 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。S d qは通常、0.01 μm 以上である。

・ S d r（界面の展開面積比）は、0.5 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.2 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。S d rは通常、0.0001 μm 以上である。

・ S k（コア部のレベル差）は、好ましくは0.5 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.2 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以下である。S kは通常、0.01 μm 以上である。

・ S p k（突出山部高さ）は、好ましくは0.3 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。S p kは通常、0.001 μm 以上である。

・ S v k（突出谷部高さ）は、好ましくは0.3 μm 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、好ましくは0.1 μm 以下、より好ましくは0.05 μm 以下である。S v kは通常、0.001 μm 以上である。

・ S m r 1（突出山部とコア部を分離する負荷面積率）は、好ましくは5%以上、20%以下、より好ましくは7%以上、15%以下である。

・ S m r 2（突出谷部とコア部を分離する負荷面積率）は、好ましくは80%以上、95%以下、より好ましくは85%以上、93%以下である。

・ S x p（極点高さ（負荷面積率2.5%と負荷面積率50%の高さの差））は、好ましくは0.002 μm 以上、10 μm 以下、より好ましくは0.005 μm 以上、5 μm 以下、さらに好ましくは0.010 μm 以上、3 μm 以下である。

・ V v v（谷部の空隙容積）は、好ましくは20 $\mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下（伝送損失）を防ぐ観点から、よ

り好ましくは $15 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $2 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。 V_v は通常、 $0.1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上である。

・ V_{vc} (コア部の空隙容積) は、好ましくは $300 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下(伝送損失)を防ぐ観点から、より好ましくは $50 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $20 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。 V_{vc} は通常、 $1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上である。

・ V_{mp} (山部の実体体積) は、好ましくは $10 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下(伝送損失)を防ぐ観点から、より好ましくは $3 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。 V_{mp} は通常、 $0.1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上である。

・ V_{mc} (コア部の実体体積) は、好ましくは $200 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下(伝送損失)を防ぐ観点から、より好ましくは $100 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $20 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。 V_{mc} は通常、 $1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上である。

・ S_{pd} (山の頂点密度(最大振幅の5%の高さより高い山をカウント)) は、好ましくは $5 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下(伝送損失)を防ぐ観点から、好ましくは $4 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $3.5 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下である。 S_{pd} は通常、 $0.5 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以上である。

・ S_{pc} (山頂の算術平均曲率(最大振幅の5%の高さより高い山頂の曲率のみ)) は、好ましくは $20 \times 10^3/\text{m}$ 以下、であってもよく、金属の表皮効果による電気特性の低下(伝送損失)を防ぐ観点から、好ましくは $10 \times 10^3/\text{m}$ 以下、より好ましくは $5 \times 10^3/\text{m}$ 以下である。 S_{pc} は通常、 $0.1 \times 10^3/\text{m}$ 以上である。

[0025] 当該金属の表面粗さ(面粗さ)のパラメータ、すなわち、面粗さに関する上記パラメータは、任意の5箇所において、以下の方法により測定された平均値を用いている。

装置：レーザー顕微鏡VK-X3000(キーエンス社製)

計測倍率：対物レンズ50倍・ズーム3倍

計測面積：6800 μm^2

表面フィルター処理：ノイズ除去や下地銅表面形状除去のため必要に応じてガウシアンフィルターおよびLフィルター（カットオフ波長0.01mm）による表面フィルター処理を行い、面粗さを計測した。

[0026] <シランカップリング剤>

シランカップリング剤は、少なくとも1つのヒドロキシル基またはアルコキシ基を含有するシリル基を有する有機系シラン化合物である。そのようなシランカップリング剤は、金属と樹脂との接着性（特に金属と有機被膜との接着性）、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、分子中に窒素原子を含むシランカップリング剤が好ましい。分子中に窒素原子を含むシランカップリング剤において、当該窒素原子は、置換基または複素環骨格の少なくとも一方に含有されている。詳しくは、そのようなシランカップリング剤において、窒素原子は、置換基（例えばアミノ基）のみに含有されていてもよいし、複素環骨格のみに含有されていてもよいし、または置換基（例えばアミノ基）および複素環骨格の両方に含有されていてもよい。窒素原子は、金属と樹脂との接着性（特に金属と有機被膜との接着性）のさらなる向上の観点から、少なくとも複素環骨格に含有されていることが好ましく、より好ましくは置換基（例えばアミノ基）および複素環骨格の両方に含有されている。

[0027] 窒素原子を含有する置換基としては、アミノ基、アミド基、シアノ基、ニトロ基、アゾ基、ジアゾ基、カルバミド基、ウレイド基、アジド基、グアニジノ基等が挙げられる。アミノ基としては、無置換アミノ基、一置換アミノ基、二置換アミノ基が挙げられる。無置換アミノ基としては、 $-\text{NH}_2$ が挙げられる。一置換アミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、 n -プロピルアミノ基、 n -アミノヘキシルアミノ基、2-アミノエチルアミノ基、フェニルアミノ基等が挙げられる。二置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基

等が挙げられる。窒素原子を含有する置換基は金属と樹脂との接着性（特に金属と有機被膜との接着性）のさらなる向上の観点から、アミノ基が好ましく、無置換アミノ基または一置換アミノ基がより好ましく、無置換アミノ基がさらに好ましい。

[0028] 窒素原子を含有する複素環骨格としては、ピロール、ピラゾール、ジアゾール（イミダゾール）、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ペンタジン、アゼピン、ジアゼピン、トリアゼピン等の単環；インドール、イソインドール、チエノインドール、インダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、ベンゾジアゾール、ベンゾトリアゾール等の縮合二環；カルバゾール、アクリジン、 β -カルボリン、アクリドン、ペリミジン、フェナジン、フェナントリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントロリン等の縮合三環等が挙げられる。窒素原子を含む複素環骨格は芳香環であることが好ましく、具体的には、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、またはトリアジンであることがより好ましく、トリアゾール、ベンゾトリアゾール、またはテトラゾールであることがさらに好ましく、ベンゾトリアゾールまたはテトラゾールであることが特に好ましい。

[0029] 窒素原子が置換基（例えばアミノ基）のみに含有されているシランカップリング剤として、例えば、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-[2-(2-アミノエチルアミノ)エチルアミノ]プロピルトリメトキシシラン、[3-(6-アミノヘキシルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、ビス

[3- (トリメトキシシリル) プロピル] ア
ミン、ビス [3- (トリエトキシシリル) プロピル] アミン等が挙げられる。
。

[0030] 窒素原子が少なくとも複素環骨格に含有されているシランカップリング剤として、例えば、アゾールシランカップリング剤、トリアジンシランカップリング剤が挙げられる。本発明において当該シランカップリング剤は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくはアゾールシランカップリング剤、より好ましくはトリアゾールシラン化合物およびテトラゾールシラン化合物からなる群から選択される1種以上のアゾールシラン化合物、さらに好ましくはテトラゾールシラン化合物を含む。

[0031] 窒素原子が置換基（例えばアミノ基）および複素環骨格の両方に含有されているシランカップリング剤として、例えば、アミノ基含有アゾールシランカップリング剤、アミノ基含有トリアジンシランカップリング剤が挙げられる。

[0032] アゾールシランカップリング剤は、モノアゾールシラン化合物、ジアゾールシラン化合物、トリアゾールシラン化合物およびテトラゾールシラン化合物からなる群から選択される1種以上のアゾールシラン化合物である。本発明においては、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、アゾールシランカップリング剤は、好ましくはトリアゾールシラン化合物およびテトラゾールシラン化合物からなる群から選択される1種以上のアゾールシラン化合物を含み、より好ましくはテトラゾールシラン化合物を含む。

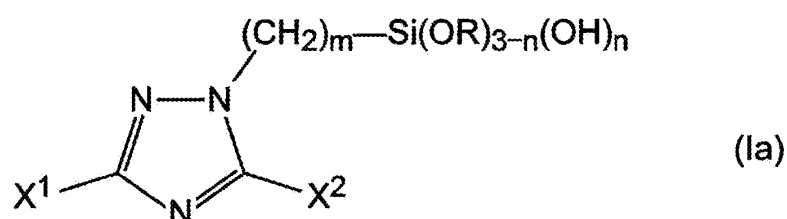
[0033] (トリアゾールシラン化合物)

トリアゾールシラン化合物は、窒素原子を3つ含む複素5員環化合物（すなわちトリアゾール化合物）において、置換基として、1分子中、1つのシリル基含有アルキル基（例えば、後述の一般式 (I a) における $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$ 基）を有する化合物である。シリル基含有アル

キル基が結合している原子は、トリアゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、窒素原子であることが好ましい。トリアゾールシラン化合物を構成するトリアゾール環は1, 2, 4-トリアゾール環であってもよいし、または1, 2, 3-トリアゾール環であってもよい。トリアゾール環は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、1, 2, 4-トリアゾール環であることが好ましい。

[0034] トリアゾールシラン化合物の具体例として、例えば、一般式(Ⅰa)および(Ⅰb)で表されるトリアゾールシラン化合物が挙げられる。一般式(Ⅰa)および(Ⅰb)で表される化合物をそれぞれトリアゾールシラン化合物(Ⅰa)およびトリアゾールシラン化合物(Ⅰb)ということがある。

[0035] [化1]



[0036] 式(Ⅰa)中、X¹およびX²は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基または炭素数1～6のアルキルチオ基を表す。アルキル基の具体例として、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、およびn-ドデシル基等が挙げられる。アルキルチオ基の具体例として、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、n-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、n-ブチルチオ基、イソブ

チルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基、*n*-ペンチルチオ基、*n*-ヘキシルチオ基等が挙げられる。 X^1 および X^2 は、同一であっても、または異なってもよく、好ましくは同一である。 X^1 および X^2 は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、好ましくは水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（特に炭素数1～8の直鎖状または分岐状のアルキル基）、フェニル基、またはアミノ基を表し、より好ましくは水素原子、炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、またはアミノ基を表し、さらに好ましくはアミノ基を表す。

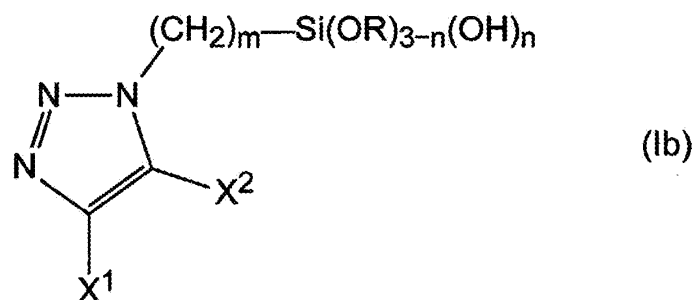
式(1a)中、 m は1～12の整数を表す。 m は、アゾールシラン化合物の溶解性の向上および金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは1～10、より好ましくは1～5、さらに好ましくは2～5の整数を表す。

式(1a)中、 n は0～3の整数を表す。

式(1a)中、 R はメチル基またはエチル基を表す。 R は、作業環境の向上の観点から、好ましくはエチル基を表す。

[0037] 式(1a)において X^1 または X^2 の少なくとも一方がアミノ基であるトリアゾールシラン化合物(1a)は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、 m 、 n および R はそれぞれ、式(1a)における m 、 n および R と同様である。 X^1 または X^2 の一方がアミノ基である場合、他方の基は、式(1a)における X^1 および X^2 と同様の範囲内の基から選択されてよい。

[0038] [化2]



[0039] 式 (I b) 中、 X^1 、 X^2 、 m 、 n および R はそれぞれ、式 (I a) における X^1 、 X^2 、 m 、 n および R と同様である。

式 (I b) 中、 X^1 および X^2 は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、それぞれ独立して、好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（特に炭素数 1 ～ 8 の直鎖状または分岐状のアルキル基）、フェニル基、またはアミノ基を表し、より好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、またはアミノ基を表し、さらに好ましくはアミノ基を表す。特に式 (I b) において X^1 および X^2 の両方がアルキル基である場合、 X^1 および X^2 は、相互に結合して、式 (I b) におけるトリアゾール環と縮合する炭素数 6 ～ 10 の炭素環（特にベンゼン環またはナフタレン環（好ましくはベンゼン環））を形成してもよい。当該炭素環の炭素数には、当該炭素環と縮合するトリアゾール環と共有される炭素原子の数も含まれる。

式 (I b) 中、 m は、アゾールシラン化合物の溶解性の向上および金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 1 ～ 10、より好ましくは 1 ～ 5、さらに好ましくは 2 ～ 5 の整数を表す。

式 (I b) 中、 n は 0 ～ 3 の整数を表す。

式 (I b) 中、 R はメチル基またはエチル基を表す。 R は、作業環境の向上の観点から、好ましくはエチル基を表す。

[0040] 式 (I b) 中、シリル基含有アルキル基（すなわち $-(CH_2)_m-Si(O R)_{3-n}(OH)_n$ ）は 1 位の窒素原子に結合しているが、2 位の窒素原子に結合していてもよい。詳しくは、一般式 (I b) で表されるトリアゾールシラン化合物 (I b) は、一般式 (I b) においてシリル基含有アルキル基が 1 位の窒素原子の代わりに 2 位の窒素原子に結合しているトリアゾールシラン化合物を包含する。以下、式 (I b) について、シリル基含有アルキル基が 1 位または 2 位の窒素原子に結合しているトリアゾールシラン化合物をそれぞれ、「トリアゾールシラン化合物 (I b) 1 位結合体」または「トリ

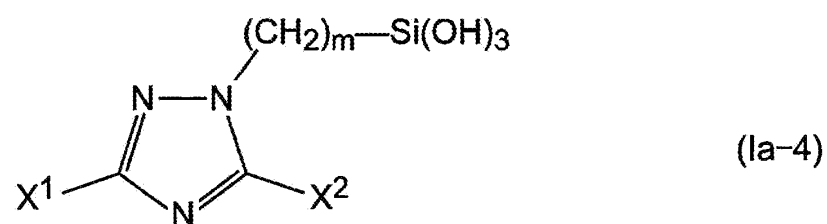
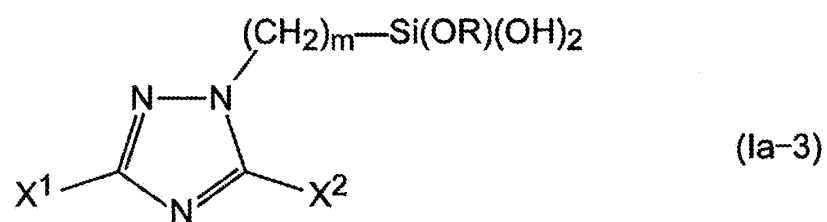
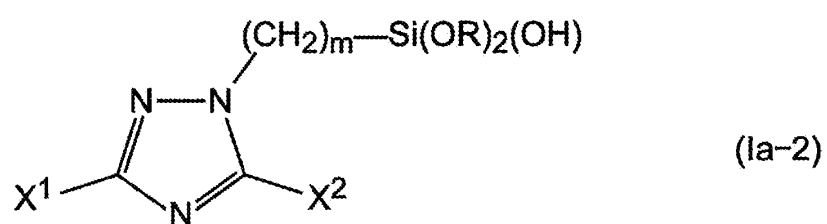
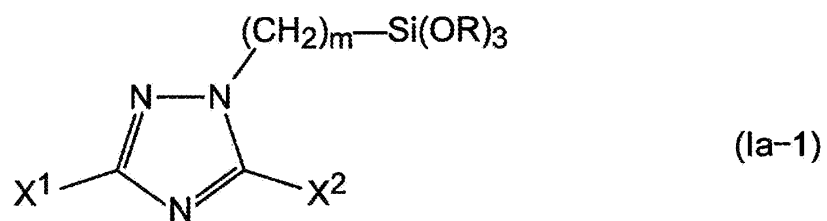
アゾールシラン化合物 (I b) 2 位結合体」と称するものとする。

[0041] 式 (I b) において X^1 または X^2 の少なくとも一方がアミノ基であるトリアゾールシラン化合物 (I b) は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、 m 、 n および R はそれぞれ、式 (I b) における m 、 n および R と同様である。 X^1 または X^2 の一方がアミノ基である場合、他方の基は、式 (I b) における X^1 および X^2 と同様の範囲内の基から選択されてよい。

[0042] トリアゾールシラン化合物 (I a) は一般式 (I a-1) ~ (I a-4) で表されるトリアゾールシラン化合物を包含する。一般式 (I a-1) ~ (I a-4) で表される化合物をそれぞれトリアゾールシラン化合物 (I a-1)、トリアゾールシラン化合物 (I a-2)、トリアゾールシラン化合物 (I a-3)、およびトリアゾールシラン化合物 (I a-4) といふことがある。

[0043]

[化3]



[0044] 式(Ia-1)～(Ia-4)中、X¹、X²、mおよびRはそれぞれ、式(Ia)におけるX¹、X²、mおよびRと同様である。式(Ia-1)～(Ia-4)中、好ましいX¹、X²、mおよびRもまた、それぞれ、式(Ia)における好ましいX¹、X²、mおよびRと同様である。

[0045] 式 (I a-1) ~ (I a-4) において X^1 または X^2 の少なくとも一方がアミノ基であるトリアゾールシラン化合物 (I a-1) ~ (I a-4) は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、 m および R はそれぞれ、式 (I a-1) ~ (I a-4) における m および R と同様である。 X^1 または X^2 の一方がアミノ基である場合、他方の基は、式 (I a-1) ~ (I a-4) における X^1 および X^2 と同様の範囲内の基から選択されてよい。

[0046] トリアゾールシラン化合物 (I a-1) は、前記の一般式 (I a) において n が 0 である場合のトリアゾールシラン化合物 (トリアルコキシ体) である。

同様に、トリアゾールシラン化合物 (I a-2) は、 n が 1 である場合のトリアゾールシラン化合物であり、トリアゾールシラン化合物 (I a-3) は、 n が 2 である場合のトリアゾールシラン化合物であり、トリアゾールシラン化合物 (I a-4) は、 n が 3 である場合のトリアゾールシラン化合物である。

[0047] トリアゾールシラン化合物 (I a) の具体例として、例えば、以下に例示するトリアゾールシラン化合物 (I a-1)、および当該トリアゾールシラン化合物 (I a-1) において 1 つ ~ 3 つのアルコキシ基 (例えばメトキシ基および／またはエトキシ基) がヒドロキシル基に加水分解 (または変換) されてなるトリアゾールシラン化合物 (I a-2) ~ (I a-4) が挙げられる：

1 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 4 - トリアゾール、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 4 - トリアゾール、

3 - メチル - 1 - [2 - (トリエトキシシリル) エチル] - 1, 2, 4 - トリアゾール、

5 - メチル - 1 - [4 - (トリメトキシシリル) ブチル] - 1, 2, 4 -

トリアゾール、

3-エチル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-プロピル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-イソプロピル-1-[10-(トリメトキシシリル)デシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ブチル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ヘキシル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

5-メチル-3-オクチル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ドデシル-1-[6-(トリエトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3, 5-ジメチル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3, 5-ジイソプロピル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-フェニル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-メチル-5-フェニル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-エチル-5-フェニル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3, 5-ジフェニル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ベンジル-1-[4-(トリエトキシシリル)ブチル]-1, 2, 4

ートリアゾール、

3-ベンジル-5-フェニル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ヘキシルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-ベンジル-5-プロピル-1-[6-(トリエトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-(トリエトキシシリル)メチル-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-[2-(トリメトキシシリル)エチル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

5-アミノ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

5-アミノ-3-エチル-1-[6-(トリメトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-5-フェニル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-5-ベンジル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-[6-(トリメトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-[6-(トリエトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-1-[12-(トリメトキシシリル)ドデシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3, 5-ジアミノ-1-[1-(トリメトキシシリル)メチル]-1, 2,

- , 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ジアミノ-1-[1-(トリエトキシシリル)メチル]-1, 2
- , 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ジアミノ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,
- 2, 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ジアミノ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1,
- 2, 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ジアミノ-1-[6-(トリメトキシシリル)ヘキシル]-1,
- 2, 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ジアミノ-1-[12-(トリメトキシシリル)ドデシル]-1
- , 2, 4-トリアゾール、
 - 3-メチルチオ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2
- , 4-トリアゾール、
 - 3-イソプロピルチオ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-
- 1, 2, 4-トリアゾール、
 - 3-ヘキシルチオ-1-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-1,
- 2, 4-トリアゾール、
 - 3-エチルチオ-5-イソプロピル-1-[3-(トリエトキシシリル)
- プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、
 - 3, 5-ビス(メチルチオ)-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピ
- ル]-1, 2, 4-トリアゾール、
 - 5-ヘキシルチオ-3-メチルチオ-1-[3-(トリメトキシシリル)
- プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール、
 - 3-アミノ-5-メチルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピ
- ル]-1, 2, 4-トリアゾール、
 - 5-アミノ-3-メチルチオ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピ
- ル]-1, 2, 4-トリアゾール、
 - 5-アミノ-3-メチルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピ

ル] - 1, 2, 4-トリアゾール、

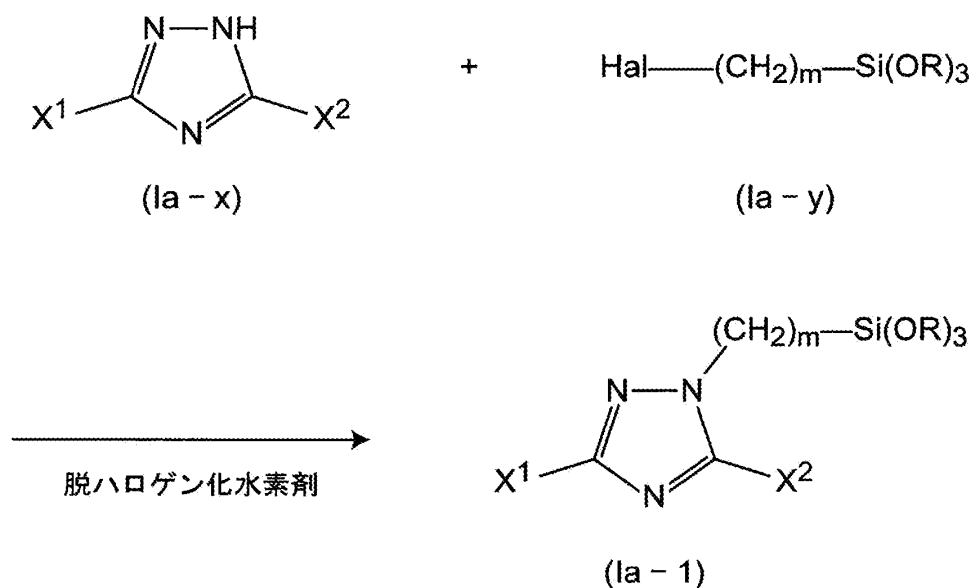
5-アミノ-3-イソプロピルチオ-1-[6-(トリエトキシシリル)ヘキシル]-1, 2, 4-トリアゾール、

3-アミノ-5-ヘキシルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 4-トリアゾール等。

[0048] トリアゾールシラン化合物 (I a) のうち、トリアゾールシラン化合物 (I a-1) は、WO 2018/186476号、米国特許出願公開第2012/0021232号明細書、WO 2019/058773号に準拠して合成することができる。具体的には、以下の反応スキーム (E) に示すように、一般式 (I a-x) で示されるトリアゾール化合物 (本明細書中、トリアゾール化合物 (I a-x) ということがある) と、一般式 (I a-y) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物 (本明細書中、ハロゲン化アルキルシラン化合物 (I a-y) ということがある) を、脱ハロゲン化水素剤の存在下、適量の反応溶媒中において適宜の反応温度および反応時間にて反応させることにより、概ね高収率で合成することができる。

[0049] [化4]

反応スキーム(E)



[0050] 反応スキーム (E) 中、 X^1 、 X^2 、 m および R はそれぞれ、式 (I a) における X^1 、 X^2 、 m および R と同様である。

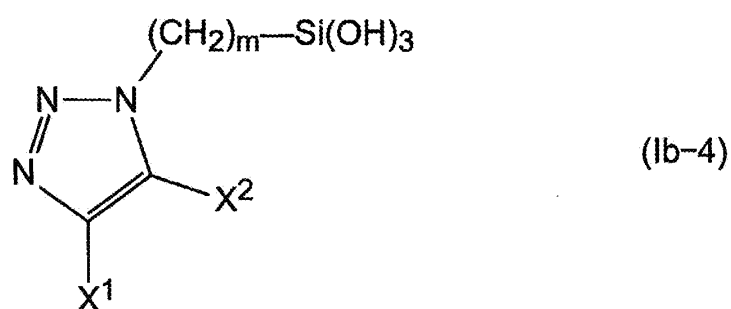
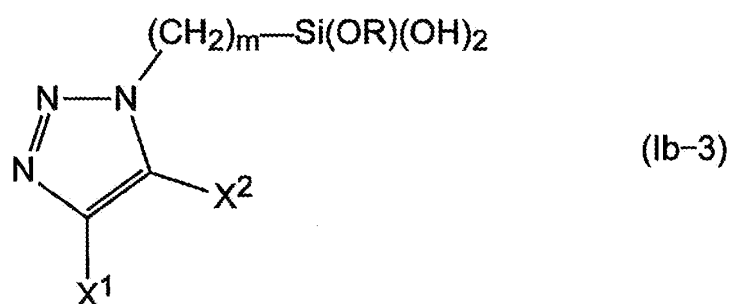
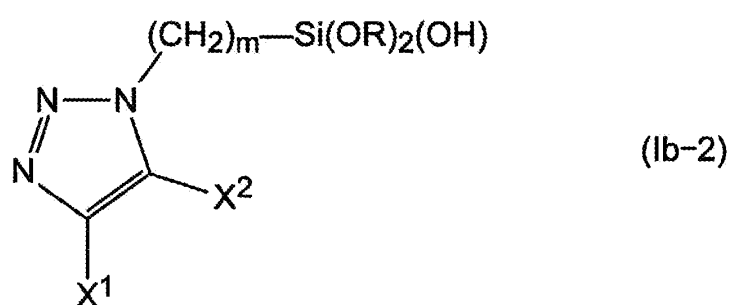
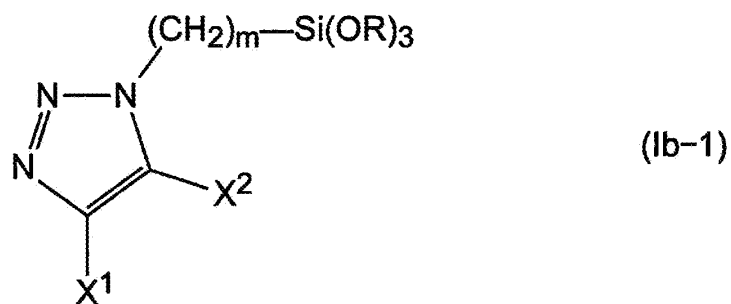
[0051] トリアゾールシラン化合物 (I a) のうち、トリアゾールシラン化合物 (I a-2) ~ (I a-4) は、トリアルコキシ体のトリアゾールシラン化合物 (I a-1) を適量の水と接触させて加水分解することにより、合成することができる。

[0052] トリアゾールシラン化合物 (I a) は、トリアゾールシラン化合物 (I a-1) ~ (I a-4) の混合物であってもよい。

[0053] トリアゾールシラン化合物 (I b) は一般式 (I b-1) ~ (I b-4) で表されるトリアゾールシラン化合物を包含する。一般式 (I b-1) ~ (I b-4) で表される化合物をそれぞれトリアゾールシラン化合物 (I b-1)、トリアゾールシラン化合物 (I b-2)、トリアゾールシラン化合物 (I b-3)、およびトリアゾールシラン化合物 (I b-4) といふことがある。

[0054]

[化5]



[0055] 式(Ib-1)～(Ib-4)中、X¹、X²、mおよびRはそれぞれ、式(Ib)におけるX¹、X²、mおよびRと同様である。式(Ib-1)～(

1 b-4) 中、好ましい X^1 、 X^2 、 m および R は、それぞれ、式 (1 b) における好ましい X^1 、 X^2 、 m および R と同様である。

[0056] 式 (1 b-1) ~ (1 b-4) 中、シリル基含有アルキル基 (すなわち $(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$) は 1 位の窒素原子に結合しているが、2 位の窒素原子に結合していてもよい。詳しくは、一般式 (1 b-1) ~ (1 b-4) で表されるトリアゾールシラン化合物 (1 b-1) ~ (1 b-4) はそれぞれ、一般式 (1 b-1) ~ (1 b-4) においてシリル基含有アルキル基が 1 位の窒素原子の代わりに 2 位の窒素原子に結合しているトリアゾールシラン化合物を包含する。

[0057] 式 (1 b-1) ~ (1 b-4) において X^1 または X^2 の少なくとも一方がアミノ基であるトリアゾールシラン化合物 (1 b-1) ~ (1 b-4) は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、 m および R はそれぞれ、式 (1 b-1) ~ (1 b-4) における m および R と同様である。 X^1 または X^2 の一方がアミノ基である場合、他方の基は、式 (1 b-1) ~ (1 b-4) における X^1 および X^2 と同様の範囲内の基から選択されてよい。

[0058] トリアゾールシラン化合物 (1 b-1) は、前記の一般式 (1 b) において n が 0 である場合のトリアゾールシラン化合物 (トリアルコキシ体) である。

同様に、トリアゾールシラン化合物 (1 b-2) は、 n が 1 である場合のトリアゾールシラン化合物であり、トリアゾールシラン化合物 (1 b-3) は、 n が 2 である場合のトリアゾールシラン化合物であり、トリアゾールシラン化合物 (1 b-4) は、 n が 3 である場合のトリアゾールシラン化合物である。

[0059] トリアゾールシラン化合物 (1 b) の具体例として、例えば、以下に例示するトリアゾールシラン化合物 (1 b-1)、および当該トリアゾールシラン化合物 (1 b-1) において 1 つ ~ 3 つのアルコキシ基 (例えばメトキシ基および/またはエトキシ基) がヒドロキシル基に加水分解 (または変換)

されてなるトリアゾールシラン化合物 (I b-2) ~ (I b-4) が挙げられる :

1 - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - メチル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - エチル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - プロピル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - イソプロピル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - ブチル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - ヘキシル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - オデシル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4, 5 - ジメチル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - ベンジル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4 - フェニル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4, 5 - ジフェニル - 1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3 - トリアゾール、

4-アミノ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-メチルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-イソプロピルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-ヘキシルチオ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-メチル-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-ヘキシル-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-メチルチオ-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-アミノ-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-メチル-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-ヘキシル-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-メチルチオ-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-アミノ-3-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-プロピル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-アミノ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1, 2, 3-トリアゾール、

4-アミノ-1-[6-(トリエトキシシリル)ヘキシル]-1,2,3-トリアゾール、

4-アミノ-1-[10-(トリエトキシシリル)デシル]-1,2,3-トリアゾール、

4-アミノ-1-[12-(トリエトキシシリル)ドデシル]-1,2,3-トリアゾール、

1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1H-ベンゾトリアゾール、

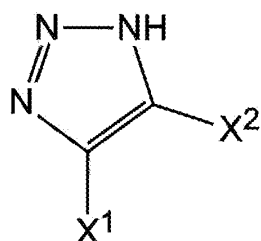
1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1H-ベンゾトリアゾール、

2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-2H-ベンゾトリアゾール、

2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2H-ベンゾトリアゾール。

[0060] トリアゾールシラン化合物 (I b) のうち、トリアゾールシラン化合物 (I b-1) は、トリアゾール化合物 (I a-x) の代わりに、一般式 (I b-x) で表されるトリアゾール化合物 (本明細書中、トリアゾール化合物 (I b-x) ということがある) を用いること以外、前記した反応スキーム (E) と同様の方法により、概ね高収率で合成することができる。

[0061] [化6]



(Ib-x)

[0062] 式 (I b-x) 中、X¹およびX²はそれぞれ、式 (I b) におけるX¹およびX²と同様である。

[0063] トリアゾールシラン化合物 (I b) のうち、トリアゾールシラン化合物 (

1b-2) ~ (1b-4) は、トリアルコキシ体のトリアゾールシラン化合物 (1b-1) を適量の水と接触させて加水分解することにより、合成することができる。

[0064] トリアゾールシラン化合物 (1b) は、トリアゾールシラン化合物 (1b-1) ~ (1b-4) の混合物であってもよい。トリアゾールシラン化合物 (1b) は特に「トリアゾールシラン化合物 (1b) 1 位結合体」と「トリアゾールシラン化合物 (1b) 2 位結合体」との混合物であってもよい。当該混合物の比率は特に限定されず、例えば、「トリアゾールシラン化合物 (1b) 1 位結合体」：「トリアゾールシラン化合物 (1b) 2 位結合体」のモル比率で 10 : 90 ~ 90 : 10、好ましくは 20 : 80 ~ 80 : 20、より好ましくは 30 : 70 ~ 70 : 30 であってもよい。

[0065] (モノアゾールシラン化合物)

モノアゾールシラン化合物は、窒素原子を 1 つ含む複素 5 員環化合物 (すなわちモノアゾール化合物) において、置換基として、1 分子中、1 つのシリル基含有アルキル基 (例えば、前記一般式 (1a) における $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$ 基と同様の基) を有する化合物である。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、モノアゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。モノアゾールシラン化合物は、置換基 (例えば、前記一般式 (1a) における X^1 および X^2 と同様の基) をさらに有していてもよい。当該置換基が結合している原子は、モノアゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。

[0066] モノアゾールシラン化合物が置換基としてアミノ基を有する場合、当該モノアゾールシラン化合物は前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。

[0067] (ジアゾールシラン化合物)

ジアゾールシラン化合物は、窒素原子を 2 つ含む複素 5 員環化合物 (すなわちジアゾール化合物) において、置換基として、1 分子中、1 つのシリル

基含有アルキル基（例えば、前記一般式（I a）における $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$ 基と同様の基）を有する化合物である。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、ジアゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、窒素原子であることが好ましい。ジアゾールシラン化合物は、置換基（例えば、前記一般式（I a）における X^1 および X^2 と同様の基）をさらに有していてもよい。当該置換基が結合している原子は、ジアゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。

[0068] ジアゾールシラン化合物が置換基としてアミノ基を有する場合、当該ジアゾールシラン化合物は前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。

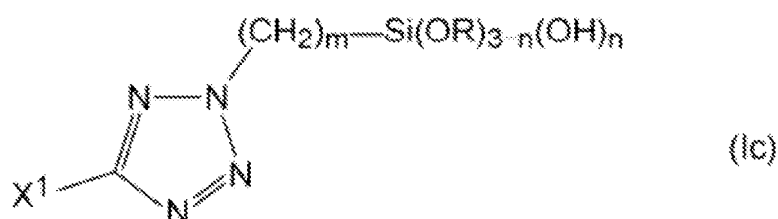
[0069] （テトラゾールシラン化合物）

テトラゾールシラン化合物は、窒素原子を4つ含む複素5員環化合物（すなわちテトラゾール化合物）において、置換基として、1分子中、1つのシリル基含有アルキル基（例えば、後述の一般式（I c）における $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$ 基と同様の基）を有する化合物である。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、テトラゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。シリル基含有アルキル基が結合している原子は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、窒素原子であることが好ましい。テトラゾールシラン化合物は、置換基（例えば、前記一般式（I a）における X^1 と同様の基）をさらに有していてもよい。当該置換基（例えば、前記一般式（I a）における X^1 と同様の基）が結合している原子は、テトラゾール環を構成する原子であり、例えば、窒素原子であってもよいし、または炭素原子であってもよい。当該置換基（例えば、前記一般式（I a）における X^1 と同様の基）が結合している原子は、金属と樹脂との接着性、

耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、炭素原子であることが好ましい。

[0070] テトラゾールシラン化合物の具体例として、例えば、一般式 (I c) で表されるテトラゾールシラン化合物が挙げられる。一般式 (I c) で表される化合物をテトラゾールシラン化合物 (I c) とすることがある。

[0071] [化7]



[0072] 式 (I c) 中、 X^1 、 m 、 n および R はそれぞれ、式 (I a) における X^1 、 m 、 n および R と同様である。

式 (I c) 中、 X^1 は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは水素原子、炭素数 1 ～ 12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基（特に炭素数 1 ～ 8 の直鎖状または分岐状のアルキル基）、フェニル基、またはアミノ基を表し、より好ましくはフェニル基またはアミノ基を表し、さらに好ましくはアミノ基を表す。

式 (I c) 中、 m は、アゾールシラン化合物の溶解性の向上の観点から、好ましくは 1 ～ 10、より好ましくは 1 ～ 5、さらに好ましくは 2 ～ 5 の整数を表す。

式 (I c) 中、 n は 0 ～ 3 の整数を表す。

式 (I c) 中、 R はメチル基またはエチル基を表す。 R は、作業環境の向上の観点から、好ましくはエチル基を表す。

[0073] 式 (I c) 中、シリル基含有アルキル基（すなわち $(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$ ）は 2 位の窒素原子に結合しているが、1 位の窒素原子に結合していてもよい。詳しくは、一般式 (I c) で表されるテトラゾール

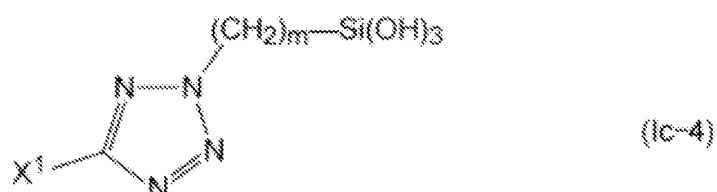
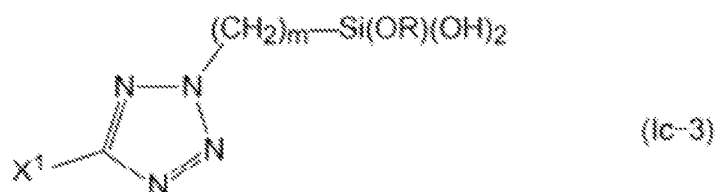
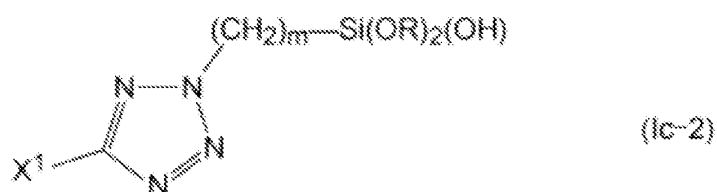
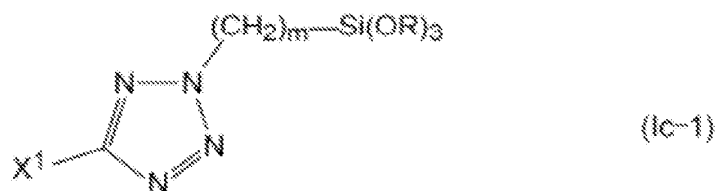
シラン化合物 (1c) は、一般式 (1c) においてシリル基含有アルキル基が2位の窒素原子の代わりに1位の窒素原子に結合しているテトラゾールシラン化合物を包含する。以下、式 (1c) について、シリル基含有アルキル基が1位または2位の窒素原子に結合しているテトラゾールシラン化合物をそれぞれ、「テトラゾールシラン化合物 (1c) 1位結合体」または「テトラゾールシラン化合物 (1c) 2位結合体」と称するものとする。

[0074] 式 (1c) においてX¹がアミノ基であるテトラゾールシラン化合物 (1c) は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、m、nおよびRはそれぞれ、式 (1c) におけるm、nおよびRと同様である。

[0075] テトラゾールシラン化合物 (1c) は一般式 (1c-1) ~ (1c-4) で表されるテトラゾールシラン化合物を包含する。一般式 (1c-1) ~ (1c-4) で表される化合物をそれぞれテトラゾールシラン化合物 (1c-1)、テトラゾールシラン化合物 (1c-2)、テトラゾールシラン化合物 (1c-3)、およびテトラゾールシラン化合物 (1c-4) といふことがある。一般式 (1c-1) ~ (1c-4) 中、シリル基含有アルキル基は2位の窒素原子に結合しているが、式 (1c) と同様に、1位の窒素原子に結合していてもよい。

[0076]

[化8]



[0077] 式 (Ic-1) ~ (Ic-4) 中、X¹、m および R はそれぞれ、式 (Ia) における X¹、m および R と同様である。式 (Ic-1) ~ (Ic-4) 中、好ましい X¹、m および R は、それぞれ、式 (Ic) における好ましい X¹、m および R と同様である。

[0078] 式 (Ic-1) ~ (Ic-4) 中、シリル基含有アルキル基（すなわち $(\text{CH}_2)_m\text{-Si(OR)}_{3-n}(\text{OH})_n$ ）は 2 位の窒素原子に結合している

が、1位の窒素原子に結合していてもよい。詳しくは、一般式(1c-1)～(1c-4)で表されるテトラゾールシラン化合物(1c-1)～(1c-4)はそれぞれ、一般式(1c-1)～(1c-4)においてシリル基含有アルキル基が2位の窒素原子の代わりに1位の窒素原子に結合しているテトラゾールシラン化合物を包含する。

[0079] 式(1c-1)～(1c-4)においてX¹がアミノ基であるテトラゾールシラン化合物(1c-1)～(1c-4)は、前記したアミノ基含有アゾールシランカップリング剤に包含される。このとき、mおよびRはそれぞれ、式(1c-1)～(1c-4)におけるmおよびRと同様である。

[0080] テトラゾールシラン化合物(1c-1)は、前記の一般式(1c)においてnが0である場合のテトラゾールシラン化合物(トリアルコキシ体)である。

同様に、テトラゾールシラン化合物(1c-2)は、nが1である場合のテトラゾールシラン化合物であり、テトラゾールシラン化合物(1c-3)は、nが2である場合のテトラゾールシラン化合物であり、テトラゾールシラン化合物(1c-4)は、nが3である場合のテトラゾールシラン化合物である。

[0081] テトラゾールシラン化合物(1c)の具体例として、例えば、以下に例示するテトラゾールシラン化合物(1c-1)、および当該テトラゾールシラン化合物(1c-1)において1つ～3つのアルコキシ基(例えばメトキシ基および／またはエトキシ基)がヒドロキシル基に加水分解(または変換)されてなるテトラゾールシラン化合物(1c-2)～(1c-4)が挙げられる：

5-アミノ-2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-2H-テトラゾール、

5-アミノ-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1H-テトラゾール、

5-アミノ-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2H-テト

ラゾール、

5-アミノ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1H-テトラゾール、

5-フェニル-2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-2H-テトラゾール、

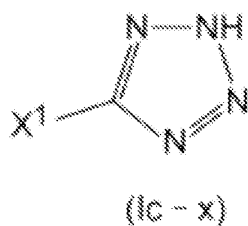
5-フェニル-1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1H-テトラゾール、

5-フェニル-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2H-テトラゾール、

5-フェニル-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1H-テトラゾール。

[0082] テトラゾールシラン化合物 (I c) のうち、テトラゾールシラン化合物 (I c-1) は、トリアゾール化合物 (I a-x) の代わりに、一般式 (I c-x) で表されるテトラゾール化合物 (本明細書中、テトラゾール化合物 (I c-x) ということがある) を用いること以外、前記した反応スキーム (E) と同様の方法により、概ね高収率で合成することができる。

[0083] [化9]



[0084] 式 (I c-x) 中、X¹は、式 (I a) におけるX¹と同様である。

[0085] テトラゾールシラン化合物 (I c) のうち、テトラゾールシラン化合物 (I c-2) ~ (I c-4) は、トリアルコキシ体のテトラゾールシラン化合物 (I c-1) を適量の水と接触させて加水分解することにより、合成することができる。

[0086] テトラゾールシラン化合物 (1c) は、テトラゾールシラン化合物 (1c-1) ~ (1c-4) の混合物であってもよい。テトラゾールシラン化合物 (1c) は特に「テトラゾールシラン化合物 (1c) 1位結合体」と「テトラゾールシラン化合物 (1c) 2位結合体」との混合物であってもよい。当該混合物の比率は特に限定されず、例えば、「テトラゾールシラン化合物 (1c) 1位結合体」：「テトラゾールシラン化合物 (1c) 2位結合体」のモル比率で10：90~90：10であってよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは20：80~80：20、より好ましくは30：70~70：30、さらに好ましくは35：65~45：55である。

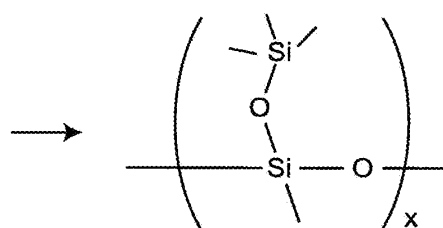
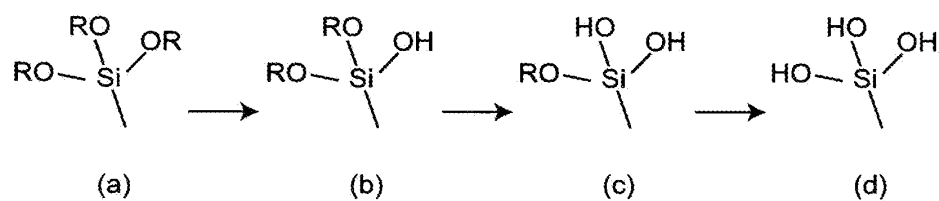
[0087] (アゾールシランカップリング剤の加水分解および濃度)

アゾールシランカップリング剤は、前述のとおり、水と接触すると加水分解される。この加水分解の態様をスキーム(F)に示す。このスキーム(F)においては、前記のアゾールシランカップリング剤の有するシリル基が加水分解される様、即ち、トリアルコキシシリル基(a)が、漸次、ジアルコキシヒドロキシシリル基(b)、ジヒドロキシアルコキシシリル基(c)、トリヒドロキシシリル基(d)に変化する様を示されている。なお、化学式(e)で示される基のXは、繰り返し単位の数を表す整数である。詳しくは、表面処理液中に生成したヒドロキシシリル基を有するアゾールシラン化合物(例えば前記したトリアゾールシラン化合物(1a-2)~(1a-4)、トリアゾールシラン化合物(1b-2)~(1b-4)およびテトラゾールシラン化合物(1c-2)~(1c-4))の一部は、表面処理液中において徐々に、互いに反応して脱水縮合し、ヒドロキシシリル基がシロキサン結合(Si-O-Si)を形成し(上記スキーム(F)における化学式(e)参照)、水に溶解難いシランオリゴマーに変換されてもよい。なお、表面処理液中におけるシランオリゴマーの生成量が多くなると、不溶解分が析出して、表面処理液が白濁し、処理品を汚染する恐れがある。このため、表面処理液はシランオリゴマーの生成量が抑制され、透明性を有することが好ま

しい。

[0088] [化10]

スキーム (F)



(e)

[0089] (トリアジンシランカップリング剤)

トリアジンシランカップリング剤は、トリアジン環を有する化合物において、置換基として、1分子中、1つのシリル基含有アルキルアミノ基（例えば、 $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{OR})_{3-n}(\text{OH})_n$ 基。mおよびnは、式(1a)におけるmおよびnと同様である。）を有する化合物である。シリル基含有アルキルアミノ基が結合している原子は、トリアジン環を構成する炭素原子である。トリアジンシランカップリング剤は、置換基（例えば、前記一般式(1a)における X^1 および X^2 と同様の基）をさらに有していてもよい。当該置換基が結合している原子は、トリアジン環を構成する炭素原子である。

[0090] トリアジンシランカップリング剤が置換基としてアミノ基を有する場合、当該トリアジンシランカップリング剤は前記したアミノ基含有トリアジンシランカップリング剤に包含される。

[0091] トリアジンシランカップリング剤の具体例として、例えば、以下に例示するトリアジンシランカップリング剤が挙げられる：

N-トリメトキシシラニルメチル- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(2-トリメトキシシラニル-エチル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(3-トリメトキシシラニル-プロピル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(4-トリメトキシシラニル-ブチル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(6-トリメトキシシラニル-ヘキシル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(8-トリメトキシシラニル-オクチル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(10-トリメトキシシラニル-デシル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(12-トリメトキシシラニル-ドデシル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-トリエトキシシラニルメチル- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(2-トリエトキシシラニル-エチル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(3-トリエトキシシラニル-プロピル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(4-トリエトキシシラニル-ブチル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N-(6-トリエトキシシラニル-ヘキシル)- [1, 3, 5] トリアジン-2, 4, 6-トリアミン、

N－（８－トリエトキシシラニル－オクチル）－〔１，３，５〕トリアジン－２，４，６－トリアミン、

N－（１０－トリエトキシシラニル－デシル）－〔１，３，５〕トリアジン－２，４，６－トリアミン、

N－（１２－トリエトキシシラニル－ドデシル）－〔１，３，５〕トリアジン－２，４，６－トリアミン。

[0092] 分子中にアルコキシシリル基を有する物質は、シランカップリング剤として作用することが知られている。従って、有機被膜の生成に際し、分子中に窒素原子を含むシランカップリング剤は以下に示すような作用を発揮するものと考えられる：

例えば、銅と樹脂材料との接着を例に挙げると、当該シランカップリング剤は、分子中に窒素原子とアルコキシシリル基（ $-Si-OR$ ）を有しており、窒素原子は、樹脂および金属（特に銅）と相互作用し、化学結合を形成する。

また、アルコキシシリル基は加水分解を受けて、ヒドロキシシリル基（ $-Si-OH$ ）に変換され、このヒドロキシシリル基は樹脂および金属（特に銅）の表面に点在する金属酸化物（特に酸化銅）と化学結合する。

従って、金属（特に銅）と、当該シランカップリング剤を含有する表面処理液とを接触させることにより、該金属（特に銅）の表面には窒素原子やヒドロキシシリル基との結合により、当該シランカップリング剤に由来する有機被膜が形成される。その後、この有機被膜の表面に樹脂材料からなる絶縁樹脂層を形成させた場合には、金属（特に銅）の表面に直に絶縁樹脂層を形成させる場合に比べて、金属（特に銅）と樹脂材料との接着性を高めることができる。

[0093] また、有機被膜の生成に際し、アゾールシランカップリング剤またはトリアジンシランカップリング剤は以下に示すような作用を発揮するものと考えられる：

例えば、銅と樹脂材料との接着を例に挙げると、アゾールシランカップリ

ング剤またはトリアジンシランカップリング剤は、分子中にアゾール環またはトリアジン環とアルコキシシリル基（ $-Si-OR$ ）を有しており、アゾール環またはトリアジン環は、樹脂および金属（特に銅）と相互作用し、化学結合を形成する。

また、アルコキシシリル基は加水分解を受けて、ヒドロキシシリル基（ $-Si-OH$ ）に変換され、このヒドロキシシリル基は樹脂及び金属（特に銅）の表面に点在する金属酸化物（特に酸化銅）と化学結合する。

従って、金属（特に銅）と、アゾールシランカップリング剤またはトリアジンシランカップリング剤を含有する表面処理液とを接触させることにより、該金属（特に銅）の表面にはアゾール環またはトリアジン環やヒドロキシシリル基との結合により、アゾールシランカップリング剤またはトリアジンシランカップリング剤に由来する有機被膜が形成される。その後、この有機被膜の表面に樹脂材料からなる絶縁樹脂層を形成させた場合には、金属（特に銅）の表面に直に絶縁樹脂層を形成させる場合に比べて、金属（特に銅）と樹脂材料との接着性を高めることができる。

[0094] 表面処理液中におけるシランカップリング剤の含有量は、上記有機被膜が形成される限り特に限定されず、例えば、 $0.001 \sim 1.000 \text{ mol/L}$ であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.005 \sim 0.500 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 0.100 \text{ mol/L}$ 、さらに好ましくは $0.005 \sim 0.030 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.020 \sim 0.030 \text{ mol/L}$ である。シランカップリング剤は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0095] <酸>

表面処理液に含まれる酸は、水に溶解したときに酸性を示す化合物である。酸の添加により、pHが前記範囲内の強酸性組成の表面処理液にすることで、金属（特に銅）表面からの金属イオン（特に銅イオン）の溶出量を飛躍的に増加させることができる。これにより、シランカップリング剤と金属イ

オン（特に銅イオン）の錯体の形成が促進され、有機被膜の強度を高めたり、有機被膜の形成速度を飛躍的に高めたりすることができる。特に、有機被膜の形成速度が飛躍的に高まることで、有機被膜上にシランカップリング剤を含む凝集物として凸部を形成させることができる。また、酸の添加により表面処理液へのシランカップリング剤の溶解が促進される。

[0096] 表面処理液に含まれる酸は、後述する特定の有機被膜が形成される限り特に限定されず、表面処理液が前述のpHを有するという観点から、1種を単独で用いてもよいし、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。1種の酸を単独で用いる場合、当該酸としては、例えば、酸解離定数（ pK_a ）が4.8以下（特に-9~4.8）である酸であってよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは3.0以下（特に-5~3.0）、より好ましくは1.5以下（特に-5~1.5）、さらに好ましくは0.0以下（特に-5~0.0）、特に好ましくは-1.5以下（特に-5~-1.5）、十分に好ましくは-2.5以下（特に-5~-2.5）である酸が挙げられる。2種以上の酸を組み合わせ用いる場合、当該酸としては、1種の酸を単独で用いる場合の上記酸から選択される2種以上の酸を使用してもよいし、または1種の酸を単独で用いる場合の上記酸から選択される1種以上の酸とともに、酸解離定数が4.8超である酸1種以上を使用してもよい。酸解離定数が大きすぎる酸のみ（例えば、 pK_a が4.9以上の酸のみ）を用いると、凸部を有する有機被膜を得ることができない。酸を1種単独で使用する場合、または2種以上組み合わせて使用する場合のいずれの場合においても、そのような酸は、有機酸であってもよいし、無機酸であってもよい。表面処理液に含まれる酸は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、酸解離定数（ pK_a ）がより十分に好ましくは-5~0.0、特に十分に好ましくは-5~-1.5、最も好ましくは-5~-2.5である酸から選択される1種以上の酸が使用される。

[0097] 有機酸として、例えば、ギ酸（ pK_a : 3.8）、酢酸（ pK_a : 4.7

)、プロピオン酸、酪酸 ($pK_a : 4.8$)、吉草酸 ($pK_a : 4.8$)、
2-エチル酪酸 ($pK_a : 4.8$)、カプロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、
ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルミチン酸、
マルガリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、レブリン酸 ($pK_a : 4.7$)、
グリコール酸 ($pK_a : 3.8$)、乳酸 ($pK_a : 3.8$)、グルコン酸
($pK_a : 3.9$)、グリセリン酸 ($pK_a : 3.6$)、グリシン ($pK_a : 2.4$ ($COOH$))、安息香酸 ($pK_a : 4.2$)、イソ酪酸 ($pK_a : 4.8$)、2-エチル酪酸 ($pK_a : 4.8$)、2-ヒドロキシ酪酸 ($pK_{a1} : 3.7$)、3-ヒドロキシ酪酸 ($pK_{a1} : 4.4$)、クロロ酢酸 ($pK_a : 2.9$)、ジクロロ酢酸 ($pK_a : 1.5$)、トリクロロ酢酸 ($pK_a : 0.7$)、ブromo酢酸 ($pK_a : 2.7$)、ヨード酢酸 ($pK_a : 3.1$)、メトキシ酢酸 ($pK_a : 3.7$)、エトキシ酢酸 ($pK_a : 3.6$)、プロポキシ酢酸 ($pK_a : 3.6$)、ブトキシ酢酸 ($pK_a : 3.6$)、2-(2-メトキシエトキシ)酢酸 ($pK_a : 3.4$)、2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]酢酸、2-{2-[2-(2-エトキシエトキシ)エトキシ]エトキシ}酢酸、3-メトキシプロピオン酸 ($pK_a : 4.3$)、3-エトキシプロピオン酸 ($pK_a : 4.3$)、3-プロポキシプロピオン酸、3-ブトキシプロピオン酸、グリオキシル酸 ($pK_a : 3.2$)、ピルビン酸 ($pK_a : 2.4$)、アセト酢酸 ($pK_a : 3.6$)、アクリル酸 ($pK_a : 4.3$)、クロトン酸 ($pK_a : 4.8$)、p-ニトロ安息香酸 ($pK_a : 3.4$)、サリチル酸 ($pK_a : 3.0$)等のモノカルボン酸類；シュウ酸 ($pK_{a1} : 1.2$)、マロン酸 ($pK_{a1} : 2.8$)、コハク酸 ($pK_{a1} : 4.2$)、酒石酸 ($pK_{a1} : 3.2$)、フタル酸 ($pK_{a1} : 2.9$)、リンゴ酸 ($pK_{a1} : 3.8$)、グルタル酸 ($pK_{a1} : 4.3$)、アジピン酸 ($pK_{a1} : 4.4$)、マレイン酸 ($pK_{a1} : 1.8$)、フマル酸 ($pK_{a1} : 3.0$)等のジカルボン酸類；プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸 ($pK_{a1} : 3.5$)、クエン酸 ($pK_{a1} : 3.1$)等のトリカルボン酸類；ベンゼンスルホン酸 ($pK_a : -2$ 、

8)、トシル酸 ($pK_a: -2.8$)、メタンスルホン酸 ($pK_a: -1.9$)、5-スルホサリチル酸 ($pK_a: -0.6$)、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 ($pK_a: -1.1$)、3-メチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸 ($pK_a: -0.2$)、4-アミノベンゼンスルホン酸 ($pK_a: 3.0$)、カンファースルホン酸 ($pK_a: 1.2$)、ベンゼンジスルホン酸 ($pK_{a1}: -1.4$)、ベンゼントリスルホン酸 ($pK_{a1}: -2.1$)、スルファミン酸 ($pK_a: -8.5$) 等のスルホン酸類；ピクリン酸 ($pK_a: 0.4$) 等が挙げられる。

[0098] 有機酸に含まれる有機酸イオンは、表面処理液中においてシランカップリング剤の溶解を促進する作用、例えばシランカップリング剤の加水分解を促進する作用を有する。

[0099] 無機酸として、例えば、硫酸 ($pK_{a1}: -3.0$)、硝酸 ($pK_a: -1.8$)、リン酸 ($pK_{a1}: 2.1$)、塩酸 ($pK_a: -3.7$) 等が挙げられる。

[0100] 無機酸に含まれる無機酸イオンには、塩析効果による有機被膜の造膜速度の向上効果がある。

[0101] 酸は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくはモノカルボン酸類およびスルホン酸類等の有機酸；ならびに硫酸および硝酸等の無機酸からなる群から選択され、より好ましくはスルホン酸類および硫酸からなる群から選択され、さらに好ましくはトシル酸および硫酸からなる群から選択され、十分に好ましくは硫酸が使用される。

[0102] 表面処理液中における酸の含有量は、表面処理液が前述の pH を有する限り特に限定されず、例えば、 $0.010 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.10 \sim 8.0 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.10 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $0.20 \sim 3.5 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.50 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ である。酸は2種以上組み

合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0103] 表面処理液中に含まれる有機酸イオンおよび無機酸イオンの合計含有量は、表面処理液が前述のpHを有する限り特に限定されず、例えば、 $0.010 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.10 \sim 8.0 \text{ mol/L}$ 、より好ましくは $0.10 \sim 5.0 \text{ mol/L}$ であり、さらに好ましくは $0.20 \sim 3.5 \text{ mol/L}$ 、特に好ましくは $0.50 \sim 2.5 \text{ mol/L}$ である。

[0104] 酸による有機被膜の形成速度を高める効果をさらに得るためには、表面処理液中のシランカップリング剤および酸の濃度が上記範囲であることに加えて、シランカップリング剤の濃度に対する酸の濃度の割合（特に、シランカップリング剤の濃度に対するスルホン酸類または硫酸の濃度の割合）を調整することが好ましい。表面処理液中のシランカップリング剤に由来するSiのモル濃度に対する有機酸イオンおよび無機酸イオンの合計モル濃度の比（酸濃度/Si）は、例えば、 $1 \sim 1000$ であってもよく、有機被膜の形成速度の更なる向上の観点から、好ましくは $5 \sim 500$ であり、より好ましくは $10 \sim 250$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 150$ である。また、表面処理液中のシランカップリング剤に由来するSiのモル濃度に対するスルホン酸類および硫酸に由来するSの合計モル濃度の比（S/Si）は、例えば、 $1 \sim 1000$ であってもよく、有機被膜の形成速度の更なる向上の観点から、好ましくは $5 \sim 500$ であり、より好ましくは $10 \sim 250$ であり、さらに好ましくは $20 \sim 150$ である。

[0105] <他の成分>

表面処理液は、上記したシランカップリング剤および酸以外に、塩基、銅系化合物、ハロゲン化合物、塩、有機溶剤、フィラー粒子等の他の成分を含んでもよい。

[0106] 表面処理液は塩基を含んでもよい。塩基は、水に溶解したときに塩基性を

示す化合物である。塩基は、表面処理液のpHを前述の範囲に調整するのに有用であり、塩基の添加により表面処理液中のイオン量が多くなることで塩析効果による有機被膜の造膜速度の向上効果や、表面処理液の保存安定性の向上効果がある。

- [0107] 塩基として、例えば、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物およびアルコキシド、ならびにアンモニアまたはアミン化合物（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩）からなる群から選択される1種以上の化合物が挙げられる。塩基は、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくはアルカリ金属の水酸化物またはアンモニアであり、より好ましくは水酸化ナトリウムまたはアンモニアである。
- [0108] 「アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物およびアルコキシド」として、例えば、水素化リチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物；水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属水酸化物；ナトリウムアルコキシド、カリウムアルコキシド等のアルコキシド等が挙げられる。
- [0109] 「アンモニアまたはアミン化合物（第一級アミン、第二級アミン、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩）」として、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、N, N-ジメチルエタノールアミン、シク

ロヘキシルアミン、アニリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリンヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムヨージド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド、ベンゼトニウムクロリド、ベンザルコニウムクロリド、セチルピリジニウムクロリド等が挙げられる。

[0110] 塩基から生成する陽イオンのうち、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、第一級アンモニウムイオン、第二級アンモニウムイオンおよび第三級アンモニウムイオンには、塩析効果による有機被膜の造膜速度の向上効果がある。塩基から生成する陽イオンのうち、第四級アンモニウムカチオンには表面処理液の保存安定性の向上効果がある。

[0111] 表面処理液中における塩基の含有量は、表面処理液が前述のpHを有する限り特に限定されず、例えば、 5.0 mol/L 以下（特に $0\sim 5.0\text{ mol/L}$ ）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 3.0 mol/L 以下（特に $0\sim 3.0\text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 1.0 mol/L 以下（特に $0\sim 1.0\text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.50 mol/L 以下（特に $0\sim 0.50\text{ mol/L}$ ）である。塩基は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0112] 表面処理液に含まれるアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオン、第一級アンモニウムイオン、第二級アンモニウムイオン、第三級アンモニウムイオンおよび第四級アンモニウムカチオンの合計含有量は、表面処理液が前述のpHを有する限り特に限定されず、例えば、 5.0 mol/L 以下（特に $0\sim 5.0\text{ mol/L}$ ）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好

ましくは 3.0 mol/L 以下（特に $0\sim 3.0\text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 1.0 mol/L 以下（特に $0\sim 1.0\text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.50 mol/L 以下（特に $0\sim 0.50\text{ mol/L}$ ）である。

[0113] 銅系化合物は、銅系化合物が表面処理液に溶解して生成する銅イオンがシランカップリング剤と錯体を形成し、有機被膜の強度を高めたり、金属と樹脂との接着強度を高めたりすることができる。銅系化合物から生成する銅イオンの価数は、1価でも2価でもよい。銅系化合物として、例えば、金属銅、硫酸銅（およびその水和物（特に五水和物））、ギ酸銅（およびその水和物（特に四水和物））、硝酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、酢酸銅（およびその水和物（特に一水和物））、水酸化銅、酸化銅、硫化銅、炭酸銅、臭化第一銅、臭化第二銅、リン酸銅、安息香酸銅が挙げられる。有機被膜の形成を促進する観点から、銅系化合物は硫酸銅（およびその水和物（特に五水和物））、ギ酸銅（およびその水和物（特に四水和物））、酢酸銅（およびその水和物（特に一水和物））、塩化第一銅、または塩化第二銅が好ましく、硫酸銅（およびその水和物（特に五水和物））、ギ酸銅（およびその水和物（特に四水和物））、または酢酸銅（およびその水和物（特に一水和物））からなる群から選択されることがより好ましい。銅系化合物には水中で酸または塩基として働く化合物も含まれてもよい。塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅は後述するハロゲン化合物としても有用である。また、表面処理液中の銅イオンは、表面処理液による銅回路の処理時に、銅回路に含まれる金属銅や酸化銅から溶出した銅イオンを含んでいてもよい。

[0114] 表面処理液中における銅系化合物の含有量は、特に限定されず、例えば、 1.00 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 1.00 mol/L 以下）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0.50 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.50 mol/L 以下）、より好ましくは 0.10 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.10 mol/L 以下）であり、さらに好ましくは 0.010 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.010 mol/L 以下）である。

以下)である。銅系化合物は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。表面処理液は銅系化合物を含むことが好ましい。その場合における銅系化合物の含有量は、 0 mol/L 超 1.00 mol/L 以下であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0 mol/L 超 0.50 mol/L 以下、より好ましくは 0 mol/L 超 0.10 mol/L 以下であり、さらに好ましくは 0 mol/L 超 0.010 mol/L 以下である。

[0115] 表面処理液中における銅系化合物が表面処理液に溶解して生成する銅イオンの含有量は、特に限定されず、例えば、 1.00 mol/L 以下（特に $0\sim 1.00\text{ mol/L}$ ）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0.50 mol/L 以下（特に $0\sim 0.50\text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 0.10 mol/L 以下（特に $0\sim 0.10\text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.010 mol/L 以下（特に $0\sim 0.010\text{ mol/L}$ ）である。表面処理液は銅イオンを含むことが好ましい。その場合における銅イオンの含有量は、 0 mol/L 超 1.00 mol/L 以下であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および表面処理液の保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0 mol/L 超 0.50 mol/L 以下、より好ましくは 0 mol/L 超 0.10 mol/L 以下であり、さらに好ましくは 0 mol/L 超 0.010 mol/L 以下である。

[0116] 銅による金属と樹脂との接着性を高める効果をさらに得るために、表面処理液中のシランカップリング剤および銅イオンの濃度が上記範囲であることに加えて、シランカップリング剤の濃度に対する銅イオンの濃度の割合を調整してもよい。表面処理液中のシランカップリング剤に由来する Si のモル濃度に対する Cu イオンのモル濃度の比(Cu/Si)は、例えば、 $0\sim 10$ であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0\sim 5.0$ であり、より好ましくは $0\sim$

1. 0であり、さらに好ましくは0~0.50である。

[0117] ハロゲン化合物は、ハロゲン化物イオンを含む塩であり、ハロゲン化合物に含まれるハロゲン化物イオンが有機被膜の平坦部を均一に形成する効果を示す。ハロゲン化物イオンとしては、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等が挙げられる。ハロゲン化合物として、例えば、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化マグネシウム、臭化カルシウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、フッ化アンモニウム、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅等が挙げられる。ハロゲン化合物は他の成分の不純物として含まれていてもよい。ハロゲン化合物には水中で酸または塩基として働く化合物も含まれてもよい。塩化第一銅、塩化第二銅、臭化第一銅、臭化第二銅は前述したように銅系化合物としても有用である。

[0118] 表面処理液中におけるハロゲン化合物の含有量は、特に限定されず、例えば、 0.10 mol/L 以下（特に $0\sim 0.10\text{ mol/L}$ ）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0.050 mol/L 以下（特に $0\sim 0.050\text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 0.020 mol/L 以下（特に $0\sim 0.020\text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.010 mol/L 以下（特に $0\sim 0.010\text{ mol/L}$ ）である。ハロゲン化合物は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0119] 表面処理液中におけるハロゲン化合物に由来するハロゲン化物イオンの含有量は、特に限定されず、例えば、 0.10 mol/L 以下（特に $0\sim 0.10\text{ mol/L}$ ）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および

保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0.050 mol/L 以下（特に $0\sim0.050\text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 0.020 mol/L 以下（特に $0\sim0.020\text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.010 mol/L 以下（特に $0\sim0.010\text{ mol/L}$ ）である。

[0120] ハロゲン化合物による金属と樹脂との接着性を高める効果をさらに得るために、表面処理液中のシランカップリング剤および「ハロゲン化合物またはハロゲン化物イオン」の濃度が上記範囲であることに加えて、シランカップリング剤の濃度に対するハロゲン化物イオンの濃度の割合を調整してもよい。表面処理液中のシランカップリング剤に由来するSiのモル濃度に対するハロゲン化物イオンのモル濃度の比（ Hal/Si ）は、例えば、 $0\sim20$ であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0\sim10$ であり、より好ましくは $0\sim5.0$ であり、さらに好ましくは $0\sim1.0$ である。

[0121] 塩は、銅系化合物およびハロゲン化合物以外の塩であり、塩に含まれる陽イオンおよび／または陰イオンが表面処理液中に溶解することにより表面処理液中のイオン量が多くなることで、塩析効果による有機被膜の造膜速度の向上効果がある。塩に含まれる陽イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；マグネシウムイオン、カルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；亜鉛イオン、マンガンイオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、鉄イオン等の遷移金属イオン；アンモニウムイオン等が挙げられる。塩に含まれる陰イオンとしては、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、リン酸イオン、リン酸一水素イオン、リン酸二水素イオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン等が挙げられる。塩としては、硫酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、硫酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸一水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、硫酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウム

、硝酸アンモニウム等の水溶性のものが挙げられる。

[0122] 表面処理液中における塩の含有量は、特に限定されず、例えば、 1.0 mol/L 以下（特に $0 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ ）であってもよく、保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは 0.80 mol/L 以下（特に $0 \sim 0.80 \text{ mol/L}$ ）、より好ましくは 0.50 mol/L 以下（特に $0 \sim 0.50 \text{ mol/L}$ ）であり、さらに好ましくは 0.30 mol/L 以下（特に $0 \sim 0.30 \text{ mol/L}$ ）である。塩は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0123] 有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、tert-ブチルアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフルフリルアルコール、フルフリルアルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アセトニトリル、2-ピロリドン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、炭酸ジメチル、エチレンカーボネート、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

- [0124] 表面処理液中における有機溶剤の含有量は、特に限定されず、例えば、5.0 mmol/L以下（特に0～5.0 mmol/L）であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは3.0 mmol/L以下（特に0～3.0 mmol/L）、より好ましくは2.0 mmol/L以下（特に0～2.0 mmol/L）、さらに好ましくは1.0 mmol/L以下（特に0～1.0 mmol/L）である。有機溶剤は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。
- [0125] 表面処理液はフィラー粒子をさらに含んでもよい。表面処理液がフィラー粒子を含む場合、有機被膜もまたフィラー粒子を含む。この場合、有機被膜において、フィラー粒子の表面にシランカップリング剤が存在していることが好ましく、フィラー粒子の表面がシランカップリング剤で覆われていることがさらに好ましい。フィラー粒子は無機物からなる無機粒子および有機物からなる有機粒子からなる群から選択される1種以上の粒子であってもよい。フィラー粒子はシランカップリング剤とともに金属の表面に有機被膜（特に析出物または凝集物）を形成し、金属（特に銅）と樹脂との接着強度を高めることができる。フィラー粒子としては、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア等の無機粒子；メラミン系、アクリル系等の有機粒子等が挙げられる。フィラー粒子は好ましくは無機粒子を含む。
- [0126] フィラー粒子の平均粒子径は例えば1 nm～20 μmであり、好ましくは5 nm～15 μmであり、より好ましくは10 nm～15 μmである。有機被膜（特にシランカップリング剤およびフィラー粒子を含む析出物または凝集物）において、フィラー粒子の表面にシランカップリング剤が存在していることが好ましく、フィラー粒子の表面がシランカップリング剤で覆われていることがさらに好ましい。フィラー粒子表面のシランカップリング剤は特に限定されず、本発明において有機被膜および表面処理液を構成するシランカップリング剤に包含されるシランカップリング剤であってもよいし、当該シランカップリング剤以外のシランカップリング剤（であってもよいし、ま

たはそれらの混合物であってもよい。

- [0127] 表面処理液中におけるフィラー粒子の含有量は、特に限定されず、例えば、10.0重量%以下（特に0～10.0重量%以下）であってもよく、好ましくは5.0重量%以下（特に0～5.0重量%以下）、より好ましくは3.0重量%以下（特に0～3.0重量%）、さらに好ましくは2.0重量%以下（特に0～2.0重量%）であり、特に好ましくは1.0重量%以下（特に0～1.0重量%）である。フィラー粒子は2種以上組み合わせて含有されてもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

- [0128] [金属の表面処理液の製造方法]

本発明は上記した表面処理液の製造方法も提供する。

本発明の表面処理液の製造方法は、シランカップリング剤、酸、および所望により他の成分、ならびに水を組み合わせることを特徴する。「組み合わせる」とは、得られる表面処理液が最終的に上記の全成分を所定濃度で含む限り、全成分をあらゆる組み合わせで混合してもよいという意味である。例えば、全成分を一括して混合してもよいし（一括混合方式）、または全成分のうちの一部の成分を予め混合した後、残りの成分をさらに混合してもよい（分割混合方式）。分割混合方式において、例えば、シランカップリング剤は予め有機溶剤に溶解された後、残りの成分と混合されてもよい。

- [0129] 表面処理液は、10～30℃の室温下においても、比較的短い攪拌時間で簡便に製造することができる。攪拌時間は通常、10分～30分である。表面処理液の製造に用いられる水としては、イオン交換水、蒸留水、精製水等の純水が挙げられる。

- [0130] [金属の表面処理液の使用法（有機被膜の製造方法）]

本発明の表面処理液を、金属の表面に接触させることにより、金属の表面に、凸部を有する有機被膜を製造することができる。詳しくは、本発明の表面処理液を金属の表面に接触させることにより、金属の表面においてシランカップリング剤が析出および凝集し、結果として、凸部を有する有機被膜が

形成される。従って、有機被膜は、シランカップリング剤を含む析出物または凝集物から構成され、金属と樹脂との接着性の向上に貢献する。

[0131] 表面処理液を金属の表面に接触させる方法としては、表面処理液と金属表面との直接的な接触が達成される限り特に制限はされず、例えば、スプレー法、浸漬法、塗布法等の方法を採用することができる。

[0132] 表面処理液と金属の表面とを接触させる時間（処理時間）は、有機被膜の平坦部の所望の厚み、凸部20の所望の突出長さ、および表面処理液の組成に応じて適宜、決定されてよい。表面処理液は、造膜速度が十分に速いため、所定の時間内で所望の突出長さを有する凸部を形成することができる。

[0133] 表面処理液と金属の表面とを接触させる時間（処理時間）は、特に限定されず、金属と樹脂との接着性および耐薬品性のさらなる向上の観点から、1秒～10分とすることが好ましく、5秒～3分とすることがより好ましく、20秒～50秒とすることがさらに好ましい。処理時間が1秒以上であれば、金属表面に凸部20を有する有機被膜を十分に形成させることができる。その結果、有機被膜の表面に樹脂層（例えば絶縁樹脂層）を形成したとき、金属と樹脂層との十分に高い接着力を得ることができる。処理時間を10分より長くしても、有機被膜の平坦部の膜厚および凸部20の突出長さに大差はないため接着力の増加が期待できず、生産性の観点からも10分以下で処理することが好ましい。

[0134] 表面処理液を金属の表面に接着させる際の表面処理液の温度については、特に限定されず、5～50℃とすることが好ましいが、前記の処理時間および有機被膜の平坦部の所望の膜厚や凸部20の突出長さとの関係において、適宜設定すればよい。

[0135] 金属の表面に表面処理液を接触させた後は、必要により水洗を行い、その後は金属の表面を乾燥させることが好ましい。乾燥は、室温（例えば20℃）～150℃の温度、好ましくは60～120℃の温度で、1秒～10分、好ましくは10秒～3分程度の時間とすることが好ましい。なお、水洗に用いる水としては、イオン交換水、蒸留水、精製水等の純水が好ましい。水洗

の方法や時間には特に制限はなく、スプレー法、浸漬法等の方法による適宜の時間で構わない。

[0136] 本発明において、乾燥後の有機被膜に対し、プラズマ、レーザー、イオンビーム、オゾン、加熱、加湿等の処理を行い、有機被膜の表面を改質させてもよい。あるいは、金属の表面に表面処理液を接触させる前に、プラズマ、レーザー、イオンビーム、パーミス・ブラシなどの機械研磨やドリル等加工方法を用いて、金属表面の樹脂・イオン残渣除去を目的とした洗浄を行ってもよい。

[0137] 表面処理液を金属の表面に接触させる前および／または後に、銅イオンを含有する水溶液を前記金属の表面に接触させてもよい。この銅イオンを含む水溶液は、銅の表面に形成される有機被膜の造膜性を高める機能や、金属と樹脂との接着性を高める機能を有する。銅イオンの価数は特に限定されず、1価または2価の銅イオンである。銅イオンを含有する水溶液の銅イオン源としては、表面処理液に用いる溶媒に溶解する銅塩であれば特に限定されず、硫酸銅、硝酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、ギ酸銅、酢酸銅、臭化第一銅、臭化第二銅、リン酸銅、などの銅塩が挙げられる。銅塩を水に可溶化するために、アンモニアおよび／または塩酸などを添加してもよい。

[0138] 表面処理液を金属の表面に接触させる前および／または後に、酸性あるいは塩基性の水溶液を前記金属の表面に接触させてもよい。この酸性水溶液または塩基性水溶液も、前記の銅イオンを含む水溶液と同様に、銅の表面に形成される有機被膜の造膜性を高める機能を有する。酸性水溶液および塩基性水溶液は、特に限定されない。酸性水溶液としては、例えば、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸を含有する水溶液、およびギ酸、酢酸、乳酸、グリコール酸、アミノ酸などの有機酸を含む水溶液等が挙げられる。塩基性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、およびアンモニア、エタノールアミン、モノプロパノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン類などを含有する水溶液が挙げられる。

[0139] 上記のように処理することにより、金属の表面に、上記した凸部を有する有機被膜を形成させることができ、有機被膜上に形成された樹脂層と金属との接着性を十分に高めることができる。しかも、有機被膜による保護により、金属の酸化を抑制することができる。よって、金属配線層と絶縁樹脂層とを備えたプリント配線板等において、特に金属配線層への粗化处理を行うことなく金属配線層（金属回路）と絶縁樹脂層（樹脂材料）との接着性を高めると共に、金属の酸化物の形成を低減させることができる。

[0140] [有機被膜]

図面を参照して、本発明の表面処理液により製造される一実施形態に係る有機被膜について具体的に説明する。図面における各種要素は、本発明の理解のために模式的かつ例示的に示したにすぎず、外観や寸法比等は実物とは異なり得る。本明細書でいう「平面視」とは、対象物（例えば有機被膜を有する金属）をその主面（例えば最大面積を有し、かつ有機被膜が配置された面）を上面（天面）として水平面に静置し、当該水平面に対して垂直な方向に沿って当該対象物を上側または下側（特に、上側）からみたときの状態のことである。又、本明細書でいう「断面視」とは、前記の水平面に対して平行な方向からみたときの状態のことである。本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”および“左右方向”は、それぞれ図中における上下方向および左右方向に相当する。特記しない限り、同じ符号または記号は、同じ部材・部位または同じ意味内容を示すものとする。ある好適な態様では、鉛直方向下向き（すなわち、重力が働く方向）が「下方向」に相当し、その逆向きが「上方向」に相当すると捉えることができる。

[0141] 本発明において有機被膜は、金属表面の上に配置される有機被膜であって、金属の表面処理により形成される表面処理膜である。本発明において有機被膜2は、図1に示すように、金属1とは反対側に、凹凸形状を有し、詳しくは、金属1とは反対側に突出する凸部20を有する。詳しくは、本発明において有機被膜2は、金属1とは反対側に突出する凸部20および当該凸部20間に配置される凹部25を含んでいる。凹部25は有機被膜において凸

部が形成されていない部分であり、いわゆる平坦部であってもよい。本発明においては、有機被膜2がシランカップリング剤を含みつつ、凹凸形状（特に凸部20）を有する。別の観点からは、有機被膜2を構成する凹部（すなわち平坦部）も凸部もシランカップリング剤を含み、凸部はシランカップリング剤を含む凝集物から構成されている。これにより、有機被膜2の凹凸形状（特に凸部20）に基づくアンカー効果およびシランカップリング剤に基づく接着効果が働き、金属と樹脂との接着がより強固なものになる。詳しくは、有機被膜がシランカップリング剤を含むことにより、有機被膜自体の接着効果が働き、金属と樹脂との接着性を高めることができる。そこで、凸部がシランカップリング剤を含む凝集物により形成されていることで、シランカップリング剤と樹脂との接触面積が増え、金属と樹脂との間の接着性をより十分に向上させることができる。これらの結果、金属表面（特に、金属回路表面）を粗化处理しなくても、有機被膜の凹凸形状（特に凸部）のアンカー効果およびシランカップリング剤の接着効果（特にシランカップリング剤と樹脂との接触面積の増加効果）により金属回路と絶縁樹脂層との間の接着性をより十分に向上させることができる。また、金属と樹脂との間の接着性を高めるための金属表面の凹凸形状が不要となるため、表皮効果による電気特性の低下を防ぐことができる。このような有機被膜において、凸部を無機粒子のみで形成させても、当該凸部と樹脂との接触面積の増加がもたらされるだけで、シランカップリング剤と樹脂との接触面積が増加するわけではないので、金属と樹脂との接着性は十分には得られない。図1において、凸部20は凸部20A、20Bおよび20Cを包含して示すものとする。図1は、本発明の表面処理液を用いて得られる有機被膜の一例の模式的断面図である。

[0142] 凸部20は、金属1とは反対側に突出する限り、あらゆる形状を有していてもよい。凸部20は、断面視において、例えば、三角形状、四角形状、台形状等の多角形状、円形状、楕円形状、山形状、不定形状等の形状を有していてもよいし、図1において符号「20A」で示されるように複数の粒子が

連なった房形状を有していてもよいし、符号「20B」および「20C」で示されるように傘がひらいたような傘開き形状（例えばきのこ形状）を有していてもよいし、またはそれらの複合形状を有していてもよい。凸部20は空孔を含む多孔質形状を有していてもよい。

[0143] 凸部20はシランカップリング剤を含む凝集物より構成されていてもよく、その場合、凝集物はシランカップリング剤を含む粒子（一次粒子）の凝集体（二次粒子）でもよい。シランカップリング剤を含む粒子（一次粒子）の形状は、球形状、多面体形状、不定形状等の形状を有していてもよい。凸部がシランカップリング剤を含む凝集体の形態を有することにより、有機被膜と樹脂との接触面積がより十分に増加する。このため、金属回路と樹脂層との間の接着性をより十分に向上させることができる。

シランカップリング剤を含む粒子（一次粒子）同士は接触またはネッキング（結合）して凝集体（二次粒子）を形成していてもよく、凝集体（二次粒子）は空孔を含む多孔質形状を有していてもよい。凸部としての凝集体が空孔を有する多孔質形状を有することにより、有機被膜と樹脂との接触面積がより十分に増加するだけでなく、空孔への樹脂の入り込みによるアンカー効果がより十分に機能する。これらの結果、金属回路と樹脂層との間の接着性をより一層、十分に向上させることができる。

[0144] シランカップリング剤を含む粒子（一次粒子）の大きさは、通常1～1000nmであり、金属と樹脂との接着性および耐薬品性のさらなる向上の観点から、好ましくは5～500nm、より好ましくは10～250nm、さらに好ましくは20～200nmである。シランカップリング剤を含む粒子（一次粒子）の大きさは、平面視における任意の100個の一次粒子に関する最大長の平均値のことである。

[0145] 凸部20は、断面視において、幅方向wに切り込み部200を有する幅方向切り込み形状を有していてもよい。幅方向切り込み形状とは、詳しくは、断面視において、図1および図2に示すように、幅方向wにおいて幅が狭まる方向に切り込まれた切り込み部200を有する形状のことである。切り込

み部200は通常、図1および図2に示すように、凸部20の基部に形成されている。凸部20の基部とは、凸部20の根本部分のことであり、凸部20における凹部（平坦部）25との近傍部分（または境界部分）であってもよい。図1において複数の凸部20は有機被膜2の表面上、それぞれ独立して形成されているが、凸部20における上位部分で相互に連結されて、例えば、図3B、図3C、図3D、図4B、図4C、図4Dおよび図4Eに示されるように、平面視で、部分的または全体的に網目形状または多孔質形状を有していてもよい。図2は、本発明の表面処理を用いて得られる有機被膜の一例の模式的断面図であって、凸部の近傍を拡大して示す一部拡大図である。図3B、図3Cおよび図3Dは、本発明の表面処理を用いて得られる有機被膜を有する試験片の平面視に基づく顕微鏡写真（SEM写真）（それぞれ30,000倍の二次電子像、5,000倍の二次電子像および5,000倍の反射電子像）であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真の一例である（実施例1）。図4B、図4C、図4Dおよび図4Eは、本発明の表面処理を用いて得られる有機被膜を有する試験片の平面視に基づく顕微鏡写真（SEM写真）（それぞれ50,000倍の二次電子像、30,000倍の二次電子像、5,000倍の二次電子像および5,000倍の反射電子像）であって、有機被膜が金属とは反対側表面に有する凸部を示すSEM写真の一例である（実施例2）。

[0146] 凸部20が基部で切り込み部200を有することにより、アンカー効果がより一層有効に機能し、金属と樹脂との接着がより一層、十分に向上する。凸部20が基部で切り込み部200を有する場合、図1および図2において、各凸部20は、幅方向wの両側に切り込み部200を有しているが、片側のみに切り込み部を有していてもよい。

凸部20が複数の粒子が連なった房形状を有することにより、アンカー効果がより一層有効に機能し、金属と樹脂との接着がより一層、十分に向上する。

凸部20が空孔を含む多孔質形状を有することにより、アンカー効果がよ

り一層有効に機能し、金属と樹脂との接着がより一層、十分に向上する。

[0147] 凸部20の突出長さは通常、20～5000nmであり、金属と樹脂との接着性及び耐薬品性のさらなる向上の観点から、好ましくは50～800nm、より好ましくは70～600nm、さらに好ましくは100～500nm、特に好ましくは310～460nm、十分に好ましくは350～450nmである。

[0148] 凸部20の突出長さは凸部20の平均高さと凹部25の平均高さとの差である。

[0149] 凸部20の平均高さは、図2に示すように、断面視において、有機被膜2の金属側表面21から、凸部20の最高部における有機被膜表面22までの長さ（距離）h1の平均値である。

凸部20の平均高さは、詳しくは、以下の方法により得られた値を用いている。

断面視に基づく任意の3視野のSEM観察における二次電子像（30,000倍）の各々において、幅方向に均等な4つの領域に分ける。

各領域において凸部20が確認された場合に最大高さh1を測定し、凸部20が確認された測定領域におけるh1の平均を求める。

[0150] 凹部25の平均高さは、有機被膜2の平坦部の厚みに相当し、図2に示すように、断面視において、有機被膜2の金属側表面21から、凹部25の有機被膜表面22における任意の1点までの長さ（距離）h2の平均値である。

凹部25の平均高さは、詳しくは、以下の方法により得られた値を用いている。

断面視に基づく任意の3視野のSEM観察における二次電子像（100,000倍）の各々において、幅方向に均等な4つの領域に分ける。

各領域において任意の1点での凹部の高さh2を測定し、計12点の平均を求める。

[0151] 凹部25の平均高さ（有機被膜2の平坦部の厚み）は特に限定されず、通

常は10～300nmであり、金属と樹脂との接着性及び耐薬品性のさらなる向上の観点から、好ましくは10～100nm、より好ましくは15～80nm、さらに好ましくは15～60nm、特に好ましくは15～50nm、十分に好ましくは15～40nm、より十分に好ましくは25～40nmである。

[0152] 凸部20の突出比率は通常、10～5000%であり、金属と樹脂との接着性及び耐薬品性のさらなる向上の観点から、好ましくは50～3000%（例えば100～3000%）、より好ましくは100～2000%（例えば200～2000%）、さらに好ましくは200～1500%（例えば500～1500%）、特に好ましくは800～1500%、十分に好ましくは1000～1500%、より十分に好ましくは1200～1500%である。

[0153] 凸部20の突出比率は、凸部20の突出長さの、凹部25の平均高さに対する割合である。

[0154] 凸部20は、有機被膜2の平面視において、ある程度の範囲を占有している。凸部20は、平面視において、基部よりも上位の部分で相互に連結され、例えば、図3B、図3C、図3D、図4B、図4C、図4Dおよび図4Eに示されるように、少なくとも一部で（すなわち部分的または全体的に）網目形状または多孔質形状を有していることが好ましい。

[0155] 凸部20の占有比率は、金属と樹脂との接着性向上効果が得られる限り特に限定されず、例えば、10～95%であってもよく、金属と樹脂との接着性、耐薬品性および保存安定性のさらなる向上の観点から、好ましくは20～90%、より好ましくは40～85%であり、さらに好ましくは45～80%であり、特に好ましくは50～80%である。有機被膜2の平面視において、凸部20が占有していない領域は通常、凹部（すなわち平坦部）25から構成されている。

[0156] 凸部20の占有比率は、図3B、図3C、図3D、図4B、図4C、図4Dおよび図4Eに示すように、平面視において、有機被膜2全体に占める凸

部20の割合である。

凸部20の占有比率は、詳しくは、以下の方法により得られた値を用いている。

平面視に基づく任意の5視野のSEM観察における反射電子像（5,000倍）の各々について、Yenの方法（method）により定めた閾値（threshold）を基準に二値化を行い、画像全体のピクセル数に対する凸部20のピクセル数の割合を算出し、凸部の占有比率を得る。各視野における凸部の占有比率についての平均値を凸部の占有比率として用いる。

[0157] 有機被膜2のJIS B0633:2001に基づく粗さパラメータで表される表面粗さ（線粗さ）の下限值は特に限定されず、金属と樹脂の接着性の更なる向上の観点から、以下の通りであることが好ましい：

例えば、Ra（算術平均粗さ）は好ましくは0.08 μ m以上、より好ましくは0.09 μ m以上、さらに好ましくは0.10 μ m以上、特に好ましくは0.17 μ m以上である。

また例えば、Rz（最大高さ粗さ）は好ましくは0.70 μ m以上、より好ましくは0.80 μ m以上、さらに好ましくは0.90 μ m以上、特に好ましくは1.00 μ m以上である。

[0158] 表面粗さ（線粗さ）の上限値は特に限定されず、金属と樹脂との接着性および耐薬品性の更なる向上の観点から、以下の通りであることが好ましい：

例えば、Raは0.50 μ m以下、より好ましくは0.30 μ m以下、さらに好ましくは0.25 μ m以下、特に好ましくは0.23 μ m以下である。

また例えば、Rzは好ましくは15.0 μ m以下、より好ましくは8.00 μ m以下、さらに好ましくは5.00 μ m以下、特に好ましくは2.00 μ m以下である。

[0159] 有機被膜の表面粗さ（RaおよびRz）は、任意の5箇所において、以下の方法により測定された値の平均値を用いている。

装置：レーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）

条件：カットオフ波長0.8mm、倍率1000倍

[0160] 有機被膜2の、ISO 25178に基づく表面性状のパラメータで表される表面粗さ（面粗さ）の範囲は特に限定されないが、金属と樹脂との接着性の更なる向上の観点から、有機被膜2の面粗さに関する以下のパラメータはそれぞれ以下に示す範囲が好ましい：

- ・Sa（算術平均高さ）は好ましくは0.01μm以上、0.5μm以下、より好ましくは0.03μm以上、0.3μm以下、さらに好ましくは0.05μm以上、0.25μmである。

- ・Sq（二乗平均平方根高さ）は、好ましくは0.01μm以上、0.6μm以下、より好ましくは0.03μm以上、0.4μm以下、さらに好ましくは0.05μm以上、0.3μmである。

- ・Sz（最大高さ）は好ましくは0.2μm以上、15μm以下、より好ましくは0.3μm以上、8μm以下、さらに好ましくは0.5μm以上、5μm以下である。

- ・Sp（最大山高さ）は好ましくは0.1μm以上、10μm以下、より好ましくは0.15μm以上、5μm以下、さらに好ましくは0.2μm以上、3μm以下である。

- ・Sv（最大谷深さ）は好ましくは0.1μm以上、10μm以下、より好ましくは0.15μm以上、5μm以下、さらに好ましくは0.2μm以上、3μm以下である。

- ・Ssk（スキューネス（偏り度））は、好ましくは-1以上、1以下、より好ましくは-0.6以上、0.6以下、さらに好ましくは-0.4以上、0.4以下である。

- ・Sku（クルトシス（尖り度））は、好ましくは2以上、5以下、より好ましくは2.5以上、4以下である。

- ・Sali（最小自己相関長さ（s=0.2））は、好ましくは0.2μm以上、10μm以下、より好ましくは0.3μm以上、5μm以下、さらに好ましくは0.35μm以上、3μm以下である。

- ・ S t r (表面形状のアスペクト比 ($s = 0.2$)) は、好ましくは 0.4 以上、 1 以下、より好ましくは 0.5 以上、 1 以下である。
- ・ S t d (表面形状の方向) は、偏りのない分布であることが好ましい。
- ・ S d q (二乗平均平方根傾斜) は、好ましくは 0.1 以上、 5 以下、より好ましくは 0.2 以上、 3 以下、さらに好ましくは 0.3 以上、 2 以下である。
- ・ S d r (界面の展開面積比) は、好ましくは 0.01 以上、 2 以下、より好ましくは 0.02 以上、 1.5 以下、さらに好ましくは 0.05 以上、 1 以下である。
- ・ S k (コア部のレベル差) は、好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.15 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下である。
- ・ S p k (突出山部高さ) は、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.04 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下である。
- ・ S v k (突出谷部高さ) は、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.04 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $1 \mu\text{m}$ 以下である。
- ・ S m r 1 (突出山部とコア部を分離する負荷面積率) は、好ましくは 5% 以上、 20% 以下、より好ましくは 7% 以上、 15% 以下である。
- ・ S m r 2 (突出谷部とコア部を分離する負荷面積率) は、好ましくは 80% 以上、 95% 以下、より好ましくは 85% 以上、 93% 以下である。
- ・ S x p (極点高さ (負荷面積率 2.5% と負荷面積率 50% の高さの差)) は、好ましくは $0.02 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $3 \mu\text{m}$ 以下である。
- ・ V v v (谷部の空隙容積) は、好ましくは $2 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $4 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $250 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好

ましくは $5 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $100 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。

・ V_{vc} (コア部の空隙容積) は、好ましくは $10 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $3500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $30 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $1500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。

・ V_{mp} (山部の実体体積) は、好ましくは $1 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $1000 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $2 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $2.5 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $150 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。

・ V_{mc} (コア部の実体体積) は、好ましくは $10 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $3500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、より好ましくは $30 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $1500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以上、 $500 \mu\text{L}/\text{m}^2$ 以下である。

・ S_{pd} (山の頂点密度 (最大振幅の5%の高さより高い山をカウント)) は、好ましくは $2 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以上、 $10 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下、より好ましくは $3 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以上、 $8 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下、さらに好ましくは $4 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以上、 $6 \times 10^6/\text{mm}^2$ 以下である。

・ S_{pc} (山頂の算術平均曲率 (最大振幅の5%の高さより高い山頂の曲率のみ)) は、好ましくは $1 \times 10^3/\text{m}$ 以上、 $50 \times 10^3/\text{m}$ 以下、より好ましくは $3 \times 10^3/\text{m}$ 以上、 $30 \times 10^3/\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5 \times 10^3/\text{m}$ 以上、 $20 \times 10^3/\text{m}$ 以下である。

[0161] 有機被膜の表面粗さ (面粗さ) のパラメータ、すなわち、面粗さに関する上記パラメータは、任意の5箇所において、以下の方法により測定された平均値を用いている。

装置：レーザー顕微鏡VK-X3000 (キーエンス社製)

計測倍率：対物レンズ50倍・ズーム3倍

計測面積： $6800 \mu\text{m}^2$

表面フィルター処理：ノイズ除去や下地銅表面形状除去のため必要に応じてガウシアンフィルターおよびLフィルター (カットオフ波長0.01 mm) による表面フィルター処理を行い、有機被膜のみの面粗さを計測した。)

[0162] 有機被膜において、凸部20および凹部 (すなわち平坦部) 25は、いず

れもシランカップリング剤を含む（特に、凸部20がシランカップリング剤を含む凝集物より構成されている）という点で、同様の組成を有している。

このことは、以下の点より明らかである：

- ・断面視におけるエネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）による元素分析において、凸部20および凹部（すなわち平坦部）25からシランカップリング剤の化合物を構成する元素（例えば、C, Si, O）のピークが検出される点（特に、それらの元素のピークが他の元素のピークに比べて十分大きく検出される点）。特に、分子中に窒素原子を含むシランカップリング剤を用いた場合には、凸部20および凹部（すなわち平坦部）25からシランカップリング剤の化合物を構成する元素（例えば、C, Si, O, N）のピークが検出される点、および分子中に窒素原子を含むシランカップリング剤と錯体を構成する金属イオンの元素（例えば、Cu）のピークが検出される点（特に、それらの元素のピークが他の元素のピークに比べて十分大きく検出される点）；

- ・有機被膜の製造工程において、凸部20も凹部（すなわち平坦部）25も、特定の表面処理液を、金属の表面に接触させるだけで、ほぼ同時に形成され始める点。

[0163] 有機被膜2は金属1表面と直接的または間接的に接して配置されていてもよい。詳しくは、有機被膜2は、図1および図2に示すように、金属1表面と直接的に接して配置されていてもよいし、またはそれらの間に他の被膜を介在させることにより、金属1表面と間接的に接して配置されていてもよい。

[0164] 図1および図2において金属1は、前記した「本発明の表面処理液を用いた表面処理の対象となる金属」である。

[0165] 有機被膜2における金属1とは反対側には通常、樹脂が配置される。その結果、有機被膜2は通常、金属1と樹脂との間に存在している。樹脂はあらゆる形状を有していてもよく、例えば、層形状を有していてもよい。

[0166] そのような樹脂材料としては、例えば、ナイロン、アクリレート樹脂、エ

ポキシ樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、ビスマレイミド樹脂、マレイミド樹脂、シアネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ポリブタジエン樹脂、オレフィン樹脂、フッ素含有樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、液晶樹脂等が挙げられる。当該樹脂材料は、これらの樹脂材料を混合したり、互いに変性したりして、組み合わせたものであってもよい。これらの樹脂材料の中では、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、液晶樹脂、アクリレート樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂、シリコーン樹脂およびポリイミド樹脂が好ましく、エポキシ樹脂が特に好ましい。このような樹脂材料には、耐熱性を高めたり低CTE（熱膨張係数）とすること等を目的として、シリカ、アルミナ等のフィラーが含まれていてもよい。

[0167] [金属の表面処理液の濃縮液（金属の表面処理原液）]

本発明は、金属の表面処理液の濃縮液も提供する。

表面処理液の濃縮液は、水（例えば水のみ）で希釈して使用されるための液体（例えば水溶液）（すなわち、希釈前の液体）のことであり、詳しくは水（例えば水のみ）による希釈により、上記した表面処理液が得られる液体（すなわち、希釈前の液体）である。本発明においてはこのような表面処理液の濃縮液を「表面処理原液」とも称する。

[0168] 金属の表面処理液の濃縮液は、水（例えば水のみ）で希釈されることにより、上記した金属の表面処理液を製造するための濃縮液である。本発明の金属の表面処理液の濃縮液における上記した各成分の濃度は、希釈により得られる表面処理液が最終的に上記の全成分を含む限り特に限定されないが、当該表面処理液が最終的に上記の全成分を所定濃度で含むことができるような濃度であることが好ましい。従って、本発明の表面処理液の濃縮液における各成分の濃度は、想定される希釈倍率に応じて、比較的高濃度に設定される。希釈倍率は、例えば、1. 1～10倍、好ましくは1. 1～8倍、より好ましくは1. 1～5倍である。希釈倍率は、希釈後に得られる表面処理液の

体積を、希釈前の濃縮液の体積で除算して得られる値で表される。

[0169] 本発明の表面処理液の濃縮液において、pHは特に限定されないが、水（例えば水のみ）による希釈により得られる表面処理液が最終的に上記したpHとなるようなpHであることが好ましい。

[0170] 希釈に使用される水としては、イオン交換水、蒸留水、精製水等の純水が好ましい。希釈に使用される水は、水のみであってもよい。

[0171] [金属の表面処理液セット]

本発明は、金属の表面処理液セットも提供する。

本発明の金属の表面処理液セットは第1の液および第2の液からなる。第1の液および第2の液は、例えば、別々の容器に収容されつつ、組み合わせられて市場に流通される。第1の液および第2の液が組み合わせられて市場に流通されるとは、第1の液および第2の液がセット販売されるなど、市場において一体的に取り扱われる場合だけでなく、第1の液および第2の液が別々に流通されているものの、取り扱い説明書等により、相互に組み合わせられて使用されることが示唆されている場合も包含される。第1の液および第2の液が相互に混合されることにより、上記した金属の表面処理液が製造される。上記した金属の表面処理液とは、シランカップリング剤、酸および所望により含まれる他の成分を含む金属の表面処理液のことである。

[0172] 本発明の金属の表面処理液セットの一実施態様においては、シランカップリング剤は第1の液に含まれ、酸および他の成分は、それぞれ独立して、第1の液および／または第2の液に含まれる。詳しくは、酸および他の成分は、それぞれ独立して、第1の液または第2の液の一方に含まれてもよいし、またはそれらの両方に含まれてもよい。

[0173] 第1の液および第2の液は通常、水溶液である。第1の液および第2の液における上記した各成分の濃度は、相互の混合により得られる表面処理液が最終的に上記の全成分を含む限り特に限定されないが、当該表面処理液が最終的に上記の全成分を所定濃度で含むことができるような濃度であることが好ましい。

[0174] [接着方法]

本発明は、金属と樹脂材料との接着方法も提供する。金属と樹脂材料との接着方法としては、本発明の表面処理液を用いる限り特に限定されず、例えば、以下の方法により行うことができる。金属の表面に本発明の表面処理液を接触させて金属の表面に有機被膜を形成し、次いで、該有機被膜を介して、金属の表面に樹脂材料からなる樹脂層（例えば基材）を形成する。金属表面に形成された有機被膜は、乾燥後、該有機被膜の表面に樹脂層が形成されてもよい。樹脂層の形成方法は、有機被膜の一部または全体に、樹脂材料からなる樹脂層が形成される限り、特に限定されず、例えば、樹脂材料を塗布または圧着する方法、樹脂材料を接着剤または接着シート（フィルム）により接着する方法、およびこれらの手段を組み合わせる方法が挙げられる。有機被膜は、金属の表面と直接的に接して配置される一方で、樹脂層は当該有機被膜の表面と直接的に接して配置されることが好ましい。

[0175] [プリント配線板およびその製造方法]

本発明は、プリント配線板およびその製造方法も提供するものである。本発明のプリント配線板は上記した有機被膜を含む。本発明のプリント配線板の製造方法においては、上記接着方法を用いる。すなわち、本発明のプリント配線板の製造方法は、プリント配線板の金属回路の表面に、本発明の表面処理液を接触させて、有機被膜を形成する工程を含む。プリント配線板の金属回路とは、プリント配線板において回路を構成する金属（すなわち配線）のことである。

[0176] 本発明の表面処理液を用いて金属の表面に有機被膜を形成することで、樹脂材料との接着性を高めることができるので、金属と樹脂材料が複合化された各種電気・電子部品やプリント配線板等を備えた電子デバイスに好適に利用することができる。プリント配線板においては、金属（特に金属回路）と樹脂（絶縁樹脂層）との間に、前記した有機被膜が配置されている。

[0177] 本発明においては、特に銅または銅合金から形成される基材に対して、本発明の表面処理液を好適に用いることができる。本発明の表面処理液は、例

えば、銅回路（銅配線層）と、プリプレグやソルダーレジスト（絶縁樹脂層）との間の接着性（密着性）を高めることを目的とする銅または銅合金の表面処理に好適であり、銅配線層に接して絶縁樹脂層を有するプリント配線板において、銅配線層と絶縁樹脂層との間の接着性を高めることができる。

[0178] 具体的に、前記のプリント配線板は、本発明の表面処理液を銅配線層の表面に接触させて、その後必要により水洗し、続いて乾燥を行った後、銅配線層表面に絶縁樹脂層を形成させて、作製することができる。

接触の方法については、前述のとおりであり、表面処理液中への銅配線層の浸漬または該処理液による銅配線層へのスプレー等が簡便かつ確実であり好ましい。

水洗の方法についても特に制限はないが、洗浄水中への銅配線層の浸漬または洗浄水による銅配線層表面へのスプレーが簡便かつ確実であり好ましい。

絶縁樹脂層の形成には、公知の方法、例えば半硬化の樹脂材料を貼り付ける方法や溶剤を含む液状の樹脂材料を塗布する方法等を採用することができる。

[0179] 次いで、上下の配線を導通させる為に、ビアホールを形成する。このプロセスを繰り返すことにより、多層プリント配線板を作製できる。

[0180] 銅配線層については、無電解メッキ法、電解メッキ法、蒸着法、スパッタ法、ダマシン法等のような方法で作製されたものでもよく、インナービアホール、スルーホール、接続端子等を含んだものでもよい。

[0181] 本発明に係る「銅」とは、プリント配線板、リードフレーム等の電子デバイス、装飾品、建材等に用いられる箔（電解銅箔、圧延銅箔、樹脂付銅箔、極薄電解銅箔、無電解銅箔、スパッタ銅箔、薄銅箔）、めっき膜（無電解銅めっき膜、電解銅めっき膜）、蒸着法、スパッタ法、ダマシン法等により形成された薄膜や粒、針、繊維、線、棒、管、板等の用途・形態において用いられるものである。なお、近年の高周波の電気信号が流れる銅配線層の場合には、銅の表面は R_a （算術平均粗さ）が $0.1\mu\text{m}$ 以下の平滑面であるこ

とが好ましい。銅の表面に、前処理として、ニッケル、亜鉛、クロム、錫等のめっきを施してもよい。

また、本発明の表面処理液で処理される極薄電解銅箔とは、セミアディティブ法、サブトラクティブ法、パートリーアディティブ法、モディファイドセミアディティブ法、アドバンスモディファイドセミアディティブ法又はプライマーセミアディティブ法の何れかの方法によって回路を形成する工程を含む方法により得られる、プリント配線板に使用される極薄電解銅箔である。極薄電解銅箔は、銅箔キャリアと、銅箔キャリア上に積層された剥離層と、剥離層の上に積層された極薄銅層とを備えていてもよい。銅表面に、酸洗処理、粗化处理、耐熱処理、防錆処理または化成処理からなる群から選択させる少なくとも1つの前処理を施しても良い。

[0182] (粗化处理層)

前記銅箔表面に粗化处理を施すことにより形成される粗化处理層は、銅張積層板の銅箔の表面に析出させた微細な粒状の銅粒子からなる。銅箔の表面に微細な粒状の銅粒子が堆積するので、銅箔の表面に形成される凹凸の間隔(凹凸の頭頂部と谷部の距離)を大きくすることができる。そして、銅張積層板の銅箔層と絶縁樹脂層の機械的な結合力を向上させることができる。

[0183] この粗化处理層を積層させる方法は、上記効果を奏する範囲であれば特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、電解銅箔製造装置を用いて印加する電圧および硫酸酸性硫酸銅溶液からなる電解溶液の濃度等を適宜調整することによって微細な粒状の銅粒子を銅箔の表面に析出させることができる。

[0184] (耐熱処理層)

前記銅箔表面に耐熱処理を施すことにより形成される耐熱処理層を積層させた場合には、リフロー加熱等において発生する熱による銅箔と絶縁樹脂層の接着性の低下を抑制することができる。耐熱処理層は、窒素を含む化合物、ニッケル、亜鉛、クロム亜鉛、ニッケル合金、亜鉛合金またはクロム合金から選択される少なくとも1種から形成させることにより、上記機能を発揮

させることができる。

[0185] この耐熱処理層を積層させる方法は、上記効果を奏する範囲であれば特に限定されず、公知の方法を採用することができる。例えば、窒素を含む化合物の場合には、水または有機溶剤に該化合物を溶解させて処理液を調製し、該処理液を銅箔の表面にスプレーや浸漬等の手段により接触させる方法を採用することができる。また、前記金属および合金の場合には、電気めっきや蒸着その他の方法を採用することができる。

[0186] (防錆処理層)

前記銅箔表面に防錆処理を施すことにより形成される防錆処理層を積層させた場合には、銅箔の酸化等を防止することができる。この防錆処理層は、窒素を含む化合物から形成させるか、または、亜鉛－クロメートもしくはクロメート処理により形成させることにより、上記機能を発揮させることができる。

[0187] この防錆処理層を積層させる方法は、上記効果を奏する範囲であれば特に限定されず、公知の方法を採用することができる。窒素を含む化合物の場合には、前述のとおりである。また、例えば、電気クロメート処理を採用することにより、クロム酸化物等のクロメート皮膜を形成させることができる。

[0188] 金属の表面処理液の他の利用例を以下に示す。従って、当該表面処理液から製造される上記した有機被膜もまた以下の利用例において有用である。

[0189] 例えば、半導体ウェハにおける利用例では、金属の表面処理液は、半導体ウェハ上に形成された半導体回路と保護膜（例えば感光性ポジ型、感光性ネガ型、非感光性のバッファークコートやバンプ保護膜などの絶縁性保護膜）と間の接着性（密着性）を高めることを目的とする半導体回路の表面処理に好適である。

また例えば、金属の表面処理液は、半導体ウェハ上に再配線層を形成するパッケージ基板（WL-CSP、FO-WLP、PLP）や2.5次元（2.5D）または3次元（3D）インターポザー基板において、銅回路再配線層と絶縁材料との接着性（密着性）を高めることを目的とする銅回路再配

線層の表面処理に好適である。

[0190] また例えば、ワイヤボンディング実装する際のリードフレームにおける利用例では、金属の表面処理液は、リードフレーム作成工程の金属表面もしくは、半導体チップをマウント（ダイボンディング・プレベーク工程の前後）した後のフレーム金属表面、ワイヤボンディング実装した後のフレーム金属表面、樹脂封止（樹脂モールド、ベーク工程の前後）するまでの工程のフレーム金属表面において封止樹脂や半導体チップマウント時の接着剤との接着性（密着性）を高めることを目的とするリードフレームの表面処理に好適である。

[0191] また例えば、フリップチップ実装する際のリードフレームにおける利用例では、金属の表面処理液は、リードフレーム作成工程の金属表面もしくは、接合材料（はんだ、Auめっき、Snめっきなど）を仮置きした後のリードフレーム金属表面、半導体チップをマウント（位置合わせ、チップマウント・ベーク工程の前後）した後のフレーム金属表面、本硬化後（リフロー加熱、熱圧着、超音波、プラズマなどの工程前後）のリードフレーム金属表面、樹脂封止するまでの工程のリードフレーム金属表面において、封止樹脂や半導体チップマウント時の接着剤との接着性（密着性）を高めることを目的とするリードフレームの表面処理に好適である。

[0192] また例えば、半導体チップを近接配置するための集積技術を高めた微細配線基板における利用例では、金属の表面処理液は、2次元（2D）有機基板あるいはガラス基板、半導体を基板に内蔵した部品内蔵基板（EP S基板）、コアレス基板において、銅回路配線層と絶縁材料との接着性（密着性）を高めることを目的とする銅回路配線層の表面処理にも好適である。

また例えば、金属の表面処理液は、パターン配線を内蔵し上下層をレーザービア加工し、ビアフィルめっきを行う場合や、上下層の導通はめっきで形成した銅ピラーを使用し、絶縁層はモールド樹脂を使用するMISを用いた回路埋め込み基板（ETS基板）を用いる場合において、銅回路配線層と絶縁材料との接着性（密着性）を高めることを目的とする銅回路配線層の表面

処理に好適である。

実施例

[0193] 以下、本発明を実施例および比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0194] [使用材料]

・シランカップリング剤：

以下のアゾールシランカップリング剤AS-1およびAS-2を用いた。

[0195] (アゾールシランカップリング剤AS-1)

アゾールシランカップリング剤AS-1を以下の合成方法により合成した。

[0196] 合成方法はWO2019/058773号に準拠した。

詳しくは、5-アミノ-1H-テトラゾール23.4g (0.275mol) 及び脱水N, N-ジメチルホルムアミド220mLからなる溶液に、室温下、20%ナトリウムエトキシドエタノール溶液93.6g (0.275mol) を加えて30分間攪拌した。続いて、70℃にて3-クロロプロピルトリエトキシシラン66.3g (0.275mol) を1時間かけて滴下し、98~100℃にて20時間攪拌した。懸濁状の反応液を7℃に冷却し、不溶物を濾去した後、揮発分(溶媒他)を減圧留去して、濃縮物91gを得た。この濃縮物を酢酸イソプロピル220mLで希釈(分散・溶解)して、飽和食塩水220mLで3回洗浄し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥した後、揮発分(溶媒他)を減圧留去して、液状の濃縮物73.6gを得た。この濃縮物をヘキサン220mLで洗浄し、揮発分(溶媒他)を減圧留去して、淡褐色液体65.8g (0.227mol、収率82.7%)を得た。

得られた淡褐色液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

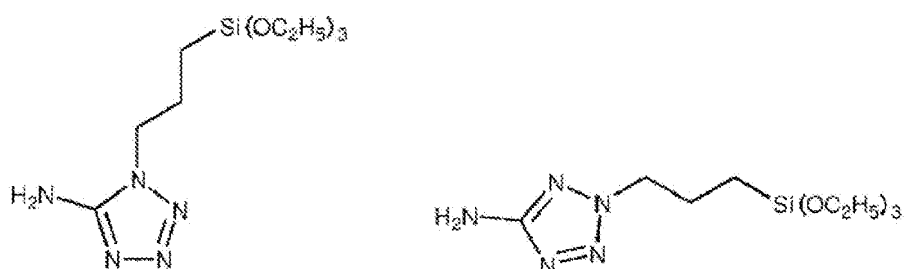
[0197] ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 0.52 (t, 2H, J=8Hz, -CH₂-Si), 1.14 (t, 9H, J=7Hz, Si-O-CH₂CH₃), 1.75 (m, 1.2H, -CH₂CH₂-Si)

, 1.88 (m, 0.8H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$), 3.74 (q, 6H, $J=7\text{Hz}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$), 4.06 (t, 1.2H, $J=7\text{Hz}$, NCH_2-), 4.36 (t, 0.8H, $J=7\text{Hz}$, NCH_2-), 5.97 (s, 0.8H, NH_2), 6.65 (s, 1.2H, NH_2).

[0198] この ^1H -NMRスペクトルデータより、得られた淡褐色液体は、下記構造式で示される5-アミノ-1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-1H-テトラゾールおよび5-アミノ-2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-2H-テトラゾールを、各々40:60の割合(モル%)で含む混合物であるものと認められた。

[0199] [化11]

(AS-1)



[0200] (アゾールシランカップリング剤AS-2)

アゾールシランカップリング剤AS-2を以下の合成方法により合成した。

[0201] 1H-ベンゾトリアゾール17.9g (0.15mol) 及び脱水N, N-ジメチルホルムアミド120mLからなる溶液に、室温下、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液28.8g (0.15mol) を加えて20分間攪拌した。続いて、3-クロロプロピルトリメトキシシラン29.7g (0.15mol) を加え、89~91℃にて4時間攪拌した。懸濁状の反応液を減圧下に90gまで濃縮し、濃縮物を酢酸エチル100mLで希釈(分散・溶解)して、飽和食塩水80mLで3回洗浄し、有機層を硫酸マグネ

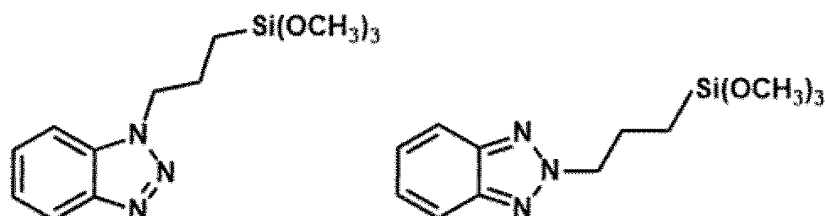
シウムで乾燥した後、揮発分（溶媒他）を減圧留去して、無色液体 39.3 g (0.14 mol、収率 93.1%) を得た。

得られた無色液体の¹H-NMRスペクトルデータは、以下のとおりであった。

[0202] ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 0.60 (m, 2H, -CH₂-Si), 2.01 (m, 1.2H, -CH₂-CH₂-Si), 2.11 (m, 0.8H, -CH₂-CH₂-Si), 3.48 (s, 5.4H, Si-O-CH₃), 3.46 (s, 3.6H, Si-O-CH₃), 4.73 (m, 2H, N-CH₂-), 7.42~8.07 (m, 計4H, aromH).

[0203] この¹H-NMRスペクトルデータより、得られた無色液体は、下記構造式で示される1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1H-ベンゾトリアゾール及び2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-2H-ベンゾトリアゾールの混合物であるものと認められた。

[0204] [化12]



[0205] 表面処理液の添加剤成分として以下の酸および塩基を用いた。

[0206] ・酸：

トシル酸、硫酸、メタンスルホン酸、カンファースルホン酸、酢酸または硝酸を用いた。表面処理液の作成時には、トシル酸はトシル酸・1水和物（固体）を、硫酸は70%硫酸を、メタンスルホン酸は富士フィルム和光純薬製のメタンスルホン酸（液体）を、カンファースルホン酸は富士フィルム和光純薬製のカンファースルホン酸（固体）を、硝酸は60%硝酸を、酢酸は80%酢酸を用いた。

[0207] ・塩基：

NaOHを用いた。表面処理液の作成時には、NaOHは48%NaOH水溶液を用いた。

[0208] ・その他の成分：

有機溶剤としてエチレングリコールモノブチルエーテル（EGBE）を用いた。表面処理液の作成時には、エチレングリコールモノブチルエーテルは98%エチレングリコールモノブチルエーテルを用いた。

銅系化合物として硫酸銅を用いた。表面処理液の作成時には、硫酸銅は硫酸銅五水和物を用いた。

フィラー粒子としてMADHU SILICA社製のシリカ（SiO₂）粒子（型番MFILP（S）、平均粒子径12μm）を用いた。

[0209] [実施例1～32および比較例1～5]

（表面処理液の作成方法）

イオン交換水を入れたビーカーに、シランカップリング剤、酸およびその他の成分）を、各成分の表面処理液中の濃度が表1Aまたは表1Bに示す濃度となるように、所定量投入し、均一になるまで攪拌した。実施例5，8，9および比較例1，2においては、その後、塩基を投入して均一になるまで攪拌することで所定のpHとなるように調整し、表面処理液を得た。

表面処理液のpHは表1Aまたは表1Bに記載の通りであった。

[0210] （表面処理方法）

銅サンプルとして、ピール強度の測定には電解銅箔（銅厚み：35μm）を、SEM観察には電解銅メッキを行った銅張積層板（銅厚み：35μm）を用いた。各銅サンプルの表面を、前処理液として過硫酸カリウム系ソフトエッチング剤（GB-200：四国化成工業社製）を用いて清浄な状態にした。

各銅サンプル表面の水洗を行い、前処理液を十分に洗い流した。

エアナイフにより、各銅サンプル表面の水分を除去した。前処理後の各銅サンプルの銅表面の表面粗さ（RaおよびRz）をレーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）を用いて測定した。電解銅箔において、Raは0

． 15 μm 、 R_z は0.80 μm であった。銅張積層板において、 R_a は0.05 μm 、 R_z は0.25 μm であった。

[0211] また、金属および有機被膜の表面粗さ（面粗さ）の測定には電解銅メッキを行った銅張積層板（銅厚み：35 μm ）を用い、銅表面の表面粗さ（面粗さ）をレーザー顕微鏡VK-X3000（キーエンス社製）を用いて測定した。

[0212] 恒温状態の表面処理液（30℃）に各銅サンプルを浸漬させた（表面処理）。処理時間（すなわち浸漬時間）は表1Aまたは表1Bに記載の通りであった。

次いで、各銅サンプルの水洗を行い、各銅サンプル表面に付着した表面処理液を洗い流した後、100℃にて1分間の乾燥を行った。得られた各銅サンプルを評価に供した。表面処理後の銅サンプル（銅張積層板）の有機被膜の表面粗さ（ R_a および R_z ）をレーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）を用いて測定した。また、実施例11における表面処理後の銅サンプル（銅張積層板）の有機被膜の表面粗さ（面粗さ）をレーザー顕微鏡VK-X3000（キーエンス社製）を用いて測定した。

[0213] [評価]

<ピール強度の測定>

（銅サンプルと樹脂の接着）

処理した銅サンプル（銅箔）における表面処理面に、ビルドアップ配線板用樹脂（味の素ファインテクノ社製、品名「GX-T31」、エポキシ系樹脂、シート状）およびFR-4基板（厚み：1mm）をこの順に積層した。その後、以下のプレキュア処理を行うことで樹脂を半硬化させて銅箔、樹脂および基板を接着し、試験基板を作製した。

[0214] ・プレキュア処理

銅箔、樹脂および基板を積層した試験基板に対し、以下の加熱処理（H1）および（H2）を順次、行った。

（H1）100℃で30分間加熱；

(H2) 180℃で30分間加熱。

[0215] (耐熱接着性の評価)

プレキュア処理後の試験基板に対して、「JIS C6481(1996)」に従って、以下の処理(フルキュア処理またはHAST処理)を行った後、幅10mmに切り取ることでピール強度の測定用の試験片を作製し、銅箔のピール強度(引き剥がし強さ)(kN/m)を測定した。接着性の評価は3個の試験片に関する測定値の平均値に基づいて以下の基準に従って行った。

[0216] ・フルキュア処理：

プレキュア処理後の試験基板に対し、以下の加熱処理(H3)を行った。

(H3) 200℃で60分間加熱。

◎：0.62 ≤ ピール強度(最良)；

○：0.55 ≤ ピール強度 < 0.62(優良)；

×：ピール強度 < 0.55(不可)；

××：析出物の生成により表面処理液の調製が出来なかったため、評価することが出来なかった(不可)。

[0217] ・HAST処理(高温高湿処理)：

フルキュア処理後の試験基板に対し、HAST処理(高温高湿処理)を行った。HAST処理は、高温高湿環境下での加速試験のことであり、フルキュア処理後の試験基板を湿度85%および温度130℃で50時間保持することにより行った。

◎：0.54 ≤ ピール強度(最良)；

○：0.45 ≤ ピール強度 < 0.54(優良)；

×：ピール強度 < 0.45(不可)；

××：析出物の生成により表面処理液の調製が出来なかったため、評価することが出来なかった(不可)。

[0218] (耐薬品性の評価)

処理した銅サンプル(銅張積層板)における表面処理面に、ビルドアップ

樹脂（味の素ファインテクノ社製、品名「GX-T31」、エポキシ系樹脂、シート状）を積層し、プレキユア処理を行うことで樹脂を半硬化させて耐薬品性試験の試験片を作製した。CO₂レーザーを用いて直径50 μmのビアを形成し、その後、以下の条件で試験片の脱脂処理、デスミア処理、中和処理、および乾燥処理を行った。

[0219] （脱脂処理）ビア形成後の試験片を、60℃の脱脂液（奥野製薬工業社製）に5分間浸漬した後、水洗処理を行った。

（デスミア処理）脱脂処理後の試験片を、80℃のデスミア液（奥野製薬工業社製、強塩基性溶液）に20分間浸漬した後、水洗処理を行った。

（中和処理）デスミア処理後の試験片を、40℃の中和液（奥野製薬工業社製）に5分間浸漬した後、水洗処理を行った。

（乾燥処理）中和処理後の試験片を80℃で5分間乾燥した。

乾燥処理後の試験片について、レーザー顕微鏡VK-8710（キーエンス社製）を用いて観察倍率400倍にてハローイング幅の計測を行った。レーザー顕微鏡にて試験片のビア周辺を平面視したときの、ビア端部からデスミア液が浸透した部分までの距離をハローイング幅として計測した。

[0220] ◎：ハローイング幅 ≤ 6 μm（最良）；

○：6 μm < ハローイング幅 ≤ 10 μm（優良）；

▲：10 μm < ハローイング幅 ≤ 14 μm（良）；

△：14 μm < ハローイング幅 ≤ 18 μm（可）；

×：18 μm < ハローイング幅（不可）；

××：析出物の生成により表面処理液の調製が出来なかったため、評価することが出来なかった（不可）。

[0221] （表面処理液の保存安定性の評価）

表面処理液の調製中、および調製後に室温（20～30℃）で6時間、1日および1週間放置した後の液状態を目視により確認した。表面処理液の保存安定性が低い場合、表面処理液中にシランカップリング剤による析出物が発生し、十分な膜厚をもつ有機被膜を得ることができなくなる。

◎：表面処理液を調製してから1週間放置後に析出物は見られなかった（最良）；

○：表面処理液を調製してから1日放置後に析出物は見られなかったが、1週間放置後には析出物が見られた（優良）；

▲：表面処理液を調製してから6時間放置後に析出物は見られなかったが、1日放置後に析出物が見られた（良）；

△：表面処理液を調製中に析出物が僅かに見られた（可）；

×：表面処理液を調製中にシランカップリング剤がほぼ全て析出してしまい、表面処理液の調整が出来なかった（不可）。

[0222] （総合評価）

接着性および耐薬品性ならびに保存安定性を総合的に評価した。詳しくは、上記したフルキュア処理後およびHAST処理後における接着性の評価結果、耐薬品性の評価結果ならびに表面処理液の保存安定性の評価結果のうち、最低位の評価結果を総合評価結果として用いた。なお、評価結果の順位は以下の順に低くなる：◎、○、▲、△、×、××。

[0223] ＜断面形状および表面形状のSEM観察＞

実施例1，2における試験片（銅張積層板）の断面視に基づくSEM観察における二次電子像（30，000倍）の一例をそれぞれ図3Aおよび図4Aに示す。なお、これらの断面視に基づく二次電子像は、有機被膜2に対して、断面加工時の有機被膜へのダメージを抑制することを目的として、白金蒸着膜およびカーボンデポジション膜をさらに形成した試験片の断面視に基づく二次電子像である。白金蒸着膜は白金の蒸着膜であり、オートファインコーターJEC-3000FC（日本電子社製）を用いて形成した。カーボンデポジション膜は炭素の膜であり、集束イオンビーム加工観察装置JIB-4000（日本電子社製）により形成した。

[0224] 実施例1，2における試験片の平面視に基づくSEM観察における二次電子像（30，000倍または50，000倍）の一例を図3B、図4Bおよび図4Cに示す。実施例1，2における試験片の平面視に基づくSEM観察

における二次電子像（5，000倍）の一例をそれぞれ図3Cおよび図4Dに示す。実施例1，2における試験片の平面視に基づくSEM観察における反射電子像（5，000倍）の一例をそれぞれ図3Dおよび図4Eに示す。

[0225] 図3A～図3D（実施例1）より、有機被膜2における複数の凸部20は、断面視において、幅方向切り込み形状（基部）および傘開き形状（上位部分）を有していた。また、有機被膜2における複数の凸部20は、平面視において、約100nmの不定形状の粒子（一次粒子）がネッキング（結合）して凝集体（二次粒子）を形成しており、凝集体（二次粒子）は上位部分で相互に連結されて、全体として網目形状または空孔を含む多孔質形状を有していた。

[0226] 図4A～図4E（実施例2）より、有機被膜2における複数の凸部20は、断面視において、幅方向切り込み形状（基部）および房形状（上位部分）を有していた。また、有機被膜2における複数の凸部20は、平面視において、約100nmの不定形状の粒子（一次粒子）がネッキング（結合）して凝集体（二次粒子）を形成しており、凝集体（二次粒子）は上位部分で相互に連結されて、全体として網目形状または空孔を含む多孔質形状を有していた。

[0227] ＜凸部および凹部の平均高さの測定＞

まず、断面視に基づくSEM画像を得た後、次いで得られた画像より各種寸法の測定を行った。詳しくは、表面処理された試験片に対して、以下に示すS1～S5の処理を順次、行った後、各種寸法の測定を行った：

[0228] （S1）白金蒸着処理：表面処理された試験片（銅張積層板）に白金をオートファインコーターJEC-3000FC（日本電子社製）により蒸着した。

（S2）カーボンデポジション処理：試験片に炭素の膜を集束イオンビーム加工観察装置JIB-4000（日本電子社製）により形成した。

（S3）断面加工処理：試験片におけるその厚み方向に対して平行な断面を、イオンミリング装置（IM4000 PLUS：日立ハイテクノロジーズ

社製)により加工した。断面加工条件は6 k Vおよび30分であった。

(S4) SEM観察:得られた断面をSEM装置(S-4800:日立ハイテクノロジーズ社製)により観察し、加速電圧3 k Vおよび画素数640×448にて画像(二次電子像)を撮影した。撮影倍率は30,000倍(凸部用)および100,000倍(凹部(平坦部)用)であった。各試験片について倍率ごとにそれぞれ異なる任意の3視野の画像を撮影した。

[0229] (S5)測定:SEM装置(S-4800)付属のソフトを用いて、以下の方法により、凸部(凝集物)および凹部(平坦部)の高さを測定した。

・凹部(平坦部)の平均高さの測定方法

100,000倍で撮影した断面視画像を幅方向に均等な4つの領域に分け、各領域において、任意の1点における凹部の高さ(有機被膜2の銅箔側表面21から凹部25の有機被膜表面22における任意の1点までの長さ(距離)h2(図2参照))を測定した。このような測定を、3視野の画像について行い、計12点の平均を求めることで凹部(平坦部)の平均高さを求めた。

[0230] ・凸部(凝集物)の平均高さの測定方法

30,000倍で撮影した断面視画像を幅方向に均等な4つの領域に分け、各領域における凸部の最大高さ(有機被膜2の銅箔側表面21から凸部20の最高部における有機被膜表面22までの長さ(距離)h1(図2参照))を測定した。このような測定を、3視野の画像の各々について行い、計12個の測定領域のうち凸部20が確認された測定領域におけるh1の平均を求めることで凸部の平均高さを求めた。なお、凸部は、突出長さ(h1-凹部の平均高さ)が20 nm以上のものを凸部20としてカウントし、h1を測定した。詳しくは突出長さ(h1-凹部の平均高さ)が20 nm未満の凸部は凸部20としてカウントしなかった。

[0231] <凸部の有無>

上記の「凸部(凝集物)の平均高さの測定方法」における12個の測定領域のうち、2個以上の測定領域の各々で、突出長さ(h1-凹部の平均高さ

）が20 nm以上の凸部が1つ以上確認されたとき、「凸部あり」と評価した。他方、突出長さ（ h_1 - 凹部の平均高さ）が20 nm以上の凸部が1つ以上確認された測定領域が1個以下しか存在しなかったとき、「凸部なし」と評価した。

なお、実施例1～32で撮影された断面画像（30,000倍）のいずれにおいても、当該12個の測定領域の各々において、突出長さ（ h_1 - 凹部の平均高さ）が20 nm以上の凸部が1つ以上確認された。このとき、全ての凸部は、複数の粒子が連なった房形状を有しつつ、空孔を含む多孔質形状を有していた。

特に実施例32では、有機被膜の形成時に、シランカップリング剤（AS-1）を含む凝集物とシリカ粒子とから凸部が形成されたと考えられる。

[0232] <凸部の突出長さおよび突出比率の算出>

凸部および凹部の平均高さを用いて、以下の式に基づいて、凸部の突出長さおよび突出比率を求めた。

[0233] [数1]

$$\text{凸部の突出長さ (nm)} = \text{凸部の平均高さ} - \text{凹部の平均高さ}$$

$$\text{凸部の突出比率 (\%)} = \{ (\text{凸部の平均高さ} - \text{凹部の平均高さ}) / \text{凹部の平均高さ} \} \times 100$$

[0234] <凸部の占有比率の測定>

まず、平面視に基づくSEM画像を得た後、次いで得られた画像の二値化処理を行った。詳しくは、表面処理された試験片に対して、以下に示すT1～T3の処理を順次、行った後、各種寸法の測定を行った：

[0235] (T1) 撮影：表面処理された試験片をSEM装置に入る大きさ（10 mm × 10 mm）に切断し、その平面視画像を、SEM装置（JSM-7610F：日本電子社製）により、加速電圧5 kV、撮影倍率5,000倍および画素数1280 × 960にて画像（反射電子像）を撮影した。1つの試験片につき任意の5視野の撮影を行った。

[0236] (T2) 二値化処理：画像解析ソフトImageJを用いて、画像の二値化

を行った。詳しくは、Y e nの方法 (m e t h o d) により定めた閾値 (t h r e s h o l d) を基準に撮影画像の二値化を行い、凸部（凝集物部分）が黒、凹部（平坦部）が白となった画像を得た。なお、二値化処理後に凸部と凹部の白黒が反対になる場合は、二値化前の画像を反転 (I n v e r t) させてから二値化を行った。

[0237] (T 3) 測定：画像の分析 (A n a l y z e > M e a s u r e) により、凸部（凝集物部分または黒部分）のピクセル数を算出し、その値を元に画像全体のピクセル数 (1 2 8 0 × 9 6 0 ピクセル) に対する凸部（凝集物部分または黒部分）のピクセル数の割合を算出し、凸部の占有比率を得た。このような凸部の占有比率の測定は、実施例および比較例の各々において撮影した 5 視野の画像について行い、各視野における凸部の占有比率の平均値を凸部の占有比率として用いた。

[0238] <凸部および凹部の元素分析>

実施例 1 における試験片の断面における凸部および凹部の各々の一部を測定領域として、エネルギー分散型 X 線分光法 (S E M - E D X) による元素分析を行った。分析条件は以下の通りである。また、Z A F 法により、C、N、O、S i、C u を対象元素とした簡易定量分析を行った。

[0239] ・凸部の分析

画素数：5 1 2 × 3 8 4

加速電圧：5 . 0 0 k V

測定倍率：× 5 0 , 0 0 0

デウエルタイム：0 . 1 0 m s e c .

スweep回数：1 0

照射電流：7 . 4 7 5 0 0 n A

計数率：1 4 2 0 5 c p s

エネルギー範囲：0 - 2 0 k e V

[0240] ・凹部の分析

画素数：5 1 2 × 3 8 4

加速電圧：5.00 kV
測定倍率：×50,000
デュエルタイム：0.10 msec.
スイープ回数：10
照射電流：7.47500 nA
計数率：14205 cps
エネルギー範囲：0–20 keV

[0241] <有機被膜の元素分析>

実施例1～11における試験片の平面視に基づく表面（すなわち、凸部および凹部を含む有機被膜の表面）を測定領域として、エネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）による元素分析を行った。分析条件は以下の通りである。また、ZAF法により、C、N、O、Si、Cuを対象元素とした簡易定量分析を行った。

[0242] 画素数：512×384

加速電圧：15.00 kV
測定倍率：×500
照射電流：7.47500 nA
エネルギー範囲：0–20 keV

[0243]

[表1A]

実施例 /比較例	組成													処理 時間 (秒)	接着性(2)		耐薬 品性 (3)	保存 安定性 (4)	総合 評価	凸部 の有無
	シランカップリング剤				酸				塩基						その他の成分					
	種類	重量%	mol/L	種類	定数 (1) (pKa)	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	種類	重量%	pH		7材料 処理後	HAST 処理後				
比較例 1	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	NaOH	2.1	0.53	なし	-	2.00	0.46×	0.41×	8○	◎	×	なし	
比較例 2	AS-1	0.7	0.024	硫酸	-3	10	1.02	NaOH	7.2	1.80	なし	-	2.10	×	×	×	×	×	なし	
比較例 3	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	0.09	0.005	なし	-	-	なし	-	2.40	0.40×	0.36×	20×	△	×	なし	
比較例 4	AS-1	0.7	0.024	硫酸	-3	0.05	0.005	なし	-	-	なし	-	2.20	0.43×	0.38×	5◎	△	×	なし	
比較例 5	AS-2	0.7	0.025	なし	-	-	-	なし	-	-	EGBE	20	4.10	0.35×	0.19×	*	◎	*	なし	
実施例 1	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	なし	-	0.40	0.73◎	0.56◎	5◎	◎	◎	あり	
実施例 2	AS-1	0.7	0.024	硫酸	-3	10	1.02	なし	-	-	なし	-	0.00	0.62◎	0.51○	7○	○	○	あり	
実施例 3	AS-1	0.7	0.024	メタン スルホン酸	-1.9	10	1.04	なし	-	-	なし	-	0.20	0.69◎	0.53○	10○	◎	○	あり	
実施例 4	AS-1	0.7	0.024	カンファ- スルホン酸	1.2	10	0.43	なし	-	-	なし	-	0.60	0.67◎	0.59◎	12▲	▲	▲	あり	
実施例 5	AS-1	0.7	0.024	酢酸	4.7	10	1.66	NaOH	0.34	0.085	なし	-	0.98	0.56○	0.50○	11▲	▲	▲	あり	
実施例 6	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	なし	-	0.40	0.72◎	0.55◎	7○	◎	○	あり	
実施例 7	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	なし	-	0.40	0.74◎	0.55◎	7○	◎	○	あり	
実施例 8	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	NaOH	1.7	0.43	なし	-	0.99	0.69◎	0.58◎	*	◎	*	あり	
実施例 9	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	NaOH	1.9	0.48	なし	-	1.50	0.61○	0.53○	15△	◎	△	あり	
実施例 10	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	18.1	1.05	なし	-	-	なし	-	-0.20	0.66◎	0.55◎	6◎	◎	◎	あり	
実施例 11	AS-1	0.7	0.024	硫酸	-3	20	2.04	なし	-	-	なし	-	-0.30	0.63◎	0.54◎	6◎	◎	◎	あり	

(1)酸解離定数、(2)ピール強度(kN/m)、(3)ハローイング幅(μm)、(4)表面処理液、-: 配合しなかった。*: 評価しなかった。

[0244] [表1B]

実施例 /比較例	組成										処理 時間 (秒)	接合性(2)		耐薬 品性 (3)	保存 安定性 (4)	総合 評価	凸部 の有無	
	シランカップリング剤					硬化剤						pH	その他の成分					
	種類	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	種類			重量%					
			正数 (1) (pKa)	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	種類	重量%	mol/L	70℃ 処理後	HAST 処理後		
実施例 12	AS-2	0.7	0.025	硬脂酸	-3	20	2.04	なし	-	-	ESBE	20	0.67	0.40	0.76	0.46	▲	※
実施例 13	AS-1	0.35	0.012	トシル酸	-2.8	4.5	0.26	なし	-	-	なし	-	-	0.50	0.55	0.55	○	※
実施例 14	AS-1	0.3	0.010	硬脂酸	-3	10	1.02	なし	-	-	なし	-	-	0.07	0.59	0.50	○	※
実施例 15	AS-1	0.9	0.031	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	なし	-	-	0.40	0.60	0.54	○	※
実施例 16	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	22.8	1.32	なし	-	-	なし	-	-	0.08	0.58	0.52	○	※
実施例 17	AS-1	0.5	0.017	トシル酸	-2.8	27.3	1.59	なし	-	-	なし	-	-	-0.01	0.63	0.56	○	※
実施例 18	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	27.3	1.59	なし	-	-	なし	-	-	-0.01	0.64	0.59	○	※
実施例 19	AS-1	0.9	0.031	トシル酸	-2.8	27.3	1.59	なし	-	-	なし	-	-	-0.01	0.59	0.54	○	※
実施例 20	AS-1	0.35	0.012	硬脂酸	-3	5	0.51	なし	-	-	なし	-	-	0.40	0.46	0.46	○	※
実施例 21	AS-1	0.18	0.006	硬脂酸	-3	2.5	0.25	なし	-	-	なし	-	-	0.80	0.47	0.47	○	※
実施例 22	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	25	2.55	なし	-	-	なし	-	-	-0.50	0.63	0.56	○	※
実施例 23	AS-1	0.5	0.017	硬脂酸	-3	30	3.06	なし	-	-	なし	-	-	-0.70	0.61	0.48	○	※
実施例 24	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	30	3.06	なし	-	-	なし	-	-	-0.70	0.65	0.52	○	※
実施例 25	AS-1	0.9	0.031	硬脂酸	-3	30	3.06	なし	-	-	なし	-	-	-0.70	0.60	0.52	○	※
実施例 26	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	硬脂酸	0.075	0.005	0.40	0.64	0.58	○	※
実施例 27	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	20	2.04	なし	-	-	硬脂酸	0.013	0.0008	-0.30	0.63	0.55	○	※
実施例 28	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	10	1.02	なし	-	-	硬脂酸	0.075	0.005	0.00	0.64	0.53	○	※
実施例 29	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	20	2.04	なし	-	-	硬脂酸	0.25	0.016	-0.30	0.58	0.52	○	※
実施例 30	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	20	2.04	なし	-	-	硬脂酸	1.3	0.079	-0.30	0.60	0.53	○	※
実施例 31	AS-1	0.7	0.024	硬脂酸	-3	20	2.04	なし	-	-	硬脂酸	2.5	0.16	-0.30	0.57	0.52	○	※
実施例 32	AS-1	0.7	0.024	トシル酸	-2.8	9.1	0.53	なし	-	-	シリカ粒子	4.8	※	0.40	0.63	0.55	○	※

注：(2)正数(トシル酸(pKa)、(3)正数(硬脂酸(pKa))、(4)正数(硬脂酸(pKa))、(5)正数(硬脂酸(pKa))、(6)正数(硬脂酸(pKa))、(7)正数(硬脂酸(pKa))、(8)正数(硬脂酸(pKa))、(9)正数(硬脂酸(pKa))、(10)正数(硬脂酸(pKa))、(11)正数(硬脂酸(pKa))、(12)正数(硬脂酸(pKa))、(13)正数(硬脂酸(pKa))、(14)正数(硬脂酸(pKa))、(15)正数(硬脂酸(pKa))、(16)正数(硬脂酸(pKa))、(17)正数(硬脂酸(pKa))、(18)正数(硬脂酸(pKa))、(19)正数(硬脂酸(pKa))、(20)正数(硬脂酸(pKa))、(21)正数(硬脂酸(pKa))、(22)正数(硬脂酸(pKa))、(23)正数(硬脂酸(pKa))、(24)正数(硬脂酸(pKa))、(25)正数(硬脂酸(pKa))、(26)正数(硬脂酸(pKa))、(27)正数(硬脂酸(pKa))、(28)正数(硬脂酸(pKa))、(29)正数(硬脂酸(pKa))、(30)正数(硬脂酸(pKa))、(31)正数(硬脂酸(pKa))、(32)正数(硬脂酸(pKa))、(33)正数(硬脂酸(pKa))、(34)正数(硬脂酸(pKa))、(35)正数(硬脂酸(pKa))、(36)正数(硬脂酸(pKa))、(37)正数(硬脂酸(pKa))、(38)正数(硬脂酸(pKa))、(39)正数(硬脂酸(pKa))、(40)正数(硬脂酸(pKa))、(41)正数(硬脂酸(pKa))、(42)正数(硬脂酸(pKa))、(43)正数(硬脂酸(pKa))、(44)正数(硬脂酸(pKa))、(45)正数(硬脂酸(pKa))、(46)正数(硬脂酸(pKa))、(47)正数(硬脂酸(pKa))、(48)正数(硬脂酸(pKa))、(49)正数(硬脂酸(pKa))、(50)正数(硬脂酸(pKa))、(51)正数(硬脂酸(pKa))、(52)正数(硬脂酸(pKa))、(53)正数(硬脂酸(pKa))、(54)正数(硬脂酸(pKa))、(55)正数(硬脂酸(pKa))、(56)正数(硬脂酸(pKa))、(57)正数(硬脂酸(pKa))、(58)正数(硬脂酸(pKa))、(59)正数(硬脂酸(pKa))、(60)正数(硬脂酸(pKa))、(61)正数(硬脂酸(pKa))、(62)正数(硬脂酸(pKa))、(63)正数(硬脂酸(pKa))、(64)正数(硬脂酸(pKa))、(65)正数(硬脂酸(pKa))、(66)正数(硬脂酸(pKa))、(67)正数(硬脂酸(pKa))、(68)正数(硬脂酸(pKa))、(69)正数(硬脂酸(pKa))、(70)正数(硬脂酸(pKa))、(71)正数(硬脂酸(pKa))、(72)正数(硬脂酸(pKa))、(73)正数(硬脂酸(pKa))、(74)正数(硬脂酸(pKa))、(75)正数(硬脂酸(pKa))、(76)正数(硬脂酸(pKa))、(77)正数(硬脂酸(pKa))、(78)正数(硬脂酸(pKa))、(79)正数(硬脂酸(pKa))、(80)正数(硬脂酸(pKa))、(81)正数(硬脂酸(pKa))、(82)正数(硬脂酸(pKa))、(83)正数(硬脂酸(pKa))、(84)正数(硬脂酸(pKa))、(85)正数(硬脂酸(pKa))、(86)正数(硬脂酸(pKa))、(87)正数(硬脂酸(pKa))、(88)正数(硬脂酸(pKa))、(89)正数(硬脂酸(pKa))、(90)正数(硬脂酸(pKa))、(91)正数(硬脂酸(pKa))、(92)正数(硬脂酸(pKa))、(93)正数(硬脂酸(pKa))、(94)正数(硬脂酸(pKa))、(95)正数(硬脂酸(pKa))、(96)正数(硬脂酸(pKa))、(97)正数(硬脂酸(pKa))、(98)正数(硬脂酸(pKa))、(99)正数(硬脂酸(pKa))、(100)正数(硬脂酸(pKa))、(101)正数(硬脂酸(pKa))、(102)正数(硬脂酸(pKa))、(103)正数(硬脂酸(pKa))、(104)正数(硬脂酸(pKa))、(105)正数(硬脂酸(pKa))、(106)正数(硬脂酸(pKa))、(107)正数(硬脂酸(pKa))、(108)正数(硬脂酸(pKa))、(109)正数(硬脂酸(pKa))、(110)正数(硬脂酸(pKa))、(111)正数(硬脂酸(pKa))、(112)正数(硬脂酸(pKa))、(113)正数(硬脂酸(pKa))、(114)正数(硬脂酸(pKa))、(115)正数(硬脂酸(pKa))、(116)正数(硬脂酸(pKa))、(117)正数(硬脂酸(pKa))、(118)正数(硬脂酸(pKa))、(119)正数(硬脂酸(pKa))、(120)正数(硬脂酸(pKa))、(121)正数(硬脂酸(pKa))、(122)正数(硬脂酸(pKa))、(123)正数(硬脂酸(pKa))、(124)正数(硬脂酸(pKa))、(125)正数(硬脂酸(pKa))、(126)正数(硬脂酸(pKa))、(127)正数(硬脂酸(pKa))、(128)正数(硬脂酸(pKa))、(129)正数(硬脂酸(pKa))、(130)正数(硬脂酸(pKa))、(131)正数(硬脂酸(pKa))、(132)正数(硬脂酸(pKa))、(133)正数(硬脂酸(pKa))、(134)正数(硬脂酸(pKa))、(135)正数(硬脂酸(pKa))、(136)正数(硬脂酸(pKa))、(137)正数(硬脂酸(pKa))、(138)正数(硬脂酸(pKa))、(139)正数(硬脂酸(pKa))、(140)正数(硬脂酸(pKa))、(141)正数(硬脂酸(pKa))、(142)正数(硬脂酸(pKa))、(143)正数(硬脂酸(pKa))、(144)正数(硬脂酸(pKa))、(145)正数(硬脂酸(pKa))、(146)正数(硬脂酸(pKa))、(147)正数(硬脂酸(pKa))、(148)正数(硬脂酸(pKa))、(149)正数(硬脂酸(pKa))、(150)正数(硬脂酸(pKa))、(151)正数(硬脂酸(pKa))、(152)正数(硬脂酸(pKa))、(153)正数(硬脂酸(pKa))、(154)正数(硬脂酸(pKa))、(155)正数(硬脂酸(pKa))、(156)正数(硬脂酸(pKa))、(157)正数(硬脂酸(pKa))、(158)正数(硬脂酸(pKa))、(159)正数(硬脂酸(pKa))、(160)正数(硬脂酸(pKa))、(161)正数(硬脂酸(pKa))、(162)正数(硬脂酸(pKa))、(163)正数(硬脂酸(pKa))、(164)正数(硬脂酸(pKa))、(165)正数(硬脂酸(pKa))、(166)正数(硬脂酸(pKa))、(167)正数(硬脂酸(pKa))、(168)正数(硬脂酸(pKa))、(169)正数(硬脂酸(pKa))、(170)正数(硬脂酸(pKa))、(171)正数(硬脂酸(pKa))、(172)正数(硬脂酸(pKa))、(173)正数(硬脂酸(pKa))、(174)正数(硬脂酸(pKa))、(175)正数(硬脂酸(pKa))、(176)正数(硬脂酸(pKa))、(177)正数(硬脂酸(pKa))、(178)正数(硬脂酸(pKa))、(179)正数(硬脂酸(pKa))、(180)正数(硬脂酸(pKa))、(181)正数(硬脂酸(pKa))、(182)正数(硬脂酸(pKa))、(183)正数(硬脂酸(pKa))、(184)正数(硬脂酸(pKa))、(185)正数(硬脂酸(pKa))、(186)正数(硬脂酸(pKa))、(187)正数(硬脂酸(pKa))、(188)正数(硬脂酸(pKa))、(189)正数(硬脂酸(pKa))、(190)正数(硬脂酸(pKa))、(191)正数(硬脂酸(pKa))、(192)正数(硬脂酸(pKa))、(193)正数(硬脂酸(pKa))、(194)正数(硬脂酸(pKa))、(195)正数(硬脂酸(pKa))、(196)正数(硬脂酸(pKa))、(197)正数(硬脂酸(pKa))、(198)正数(硬脂酸(pKa))、(199)正数(硬脂酸(pKa))、(200)正数(硬脂酸(pKa))、(201)正数(硬脂酸(pKa))、(202)正数(硬脂酸(pKa))、(203)正数(硬脂酸(pKa))、(204)正数(硬脂酸(pKa))、(205)正数(硬脂酸(pKa))、(206)正数(硬脂酸(pKa))、(207)正数(硬脂酸(pKa))、(208)正数(硬脂酸(pKa))、(209)正数(硬脂酸(pKa))、(210)正数(硬脂酸(pKa))、(211)正数(硬脂酸(pKa))、(212)正数(硬脂酸(pKa))、(213)正数(硬脂酸(pKa))、(214)正数(硬脂酸(pKa))、(215)正数(硬脂酸(pKa))、(216)正数(硬脂酸(pKa))、(217)正数(硬脂酸(pKa))、(218)正数(硬脂酸(pKa))、(219)正数(硬脂酸(pKa))、(220)正数(硬脂酸(pKa))、(221)正数(硬脂酸(pKa))、(222)正数(硬脂酸(pKa))、(223)正数(硬脂酸(pKa))、(224)正数(硬脂酸(pKa))、(225)正数(硬脂酸(pKa))、(226)正数(硬脂酸(pKa))、(227)正数(硬脂酸(pKa))、(228)正数(硬脂酸(pKa))、(229)正数(硬脂酸(pKa))、(230)正数(硬脂酸(pKa))、(231)正数(硬脂酸(pKa))、(232)正数(硬脂酸(pKa))、(233)正数(硬脂酸(pKa))、(234)正数(硬脂酸(pKa))、(235)正数(硬脂酸(pKa))、(236)正数(硬脂酸(pKa))、(237)正数(硬脂酸(pKa))、(238)正数(硬脂酸(pKa))、(239)正数(硬脂酸(pKa))、(240)正数(硬脂酸(pKa))、(241)正数(硬脂酸(pKa))、(242)正数(硬脂酸(pKa))、(243)正数(硬脂酸(pKa))、(244)正数(硬脂酸(pKa))、(245)正数(硬脂酸(pKa))、(246)正数(硬脂酸(pKa))、(247)正数(硬脂酸(pKa))、(248)正数(硬脂酸(pKa))、(249)正数(硬脂酸(pKa))、(250)正数(硬脂酸(pKa))、(251)正数(硬脂酸(pKa))、(252)正数(硬脂酸(pKa))、(253)正数(硬脂酸(pKa))、(254)正数(硬脂酸(pKa))、(255)正数(硬脂酸(pKa))、(256)正数(硬脂酸(pKa))、(257)正数(硬脂酸(pKa))、(258)正数(硬脂酸(pKa))、(259)正数(硬脂酸(pKa))、(260)正数(硬脂酸(pKa))、(261)正数(硬脂酸(pKa))、(262)正数(硬脂酸(pKa))、(263)正数(硬脂酸(pKa))、(264)正数(硬脂酸(pKa))、(265)正数(硬脂酸(pKa))、(266)正数(硬脂酸(pKa))、(267)正数(硬脂酸(pKa))、(268)正数(硬脂酸(pKa))、(269)正数(硬脂酸(pKa))、(270)正数(硬脂酸(pKa))、(271)正数(硬脂酸(pKa))、(272)正数(硬脂酸(pKa))、(273)正数(硬脂酸(pKa))、(274)正数(硬脂酸(pKa))、(275)正数(硬脂酸(pKa))、(276)正数(硬脂酸(pKa))、(277)正数(硬脂酸(pKa))、(278)正数(硬脂酸(pKa))、(279)正数(硬脂酸(pKa))、(280)正数(硬脂酸(pKa))、(281)正数(硬脂酸(pKa))、(282)正数(硬脂酸(pKa))、(283)正数(硬脂酸(pKa))、(284)正数(硬脂酸(pKa))、(285)正数(硬脂酸(pKa))、(286)正数(硬脂酸(pKa))、(287)正数(硬脂酸(pKa))、(288)正数(硬脂酸(pKa))、(289)正数(硬脂酸(pKa))、(290)正数(硬脂酸(pKa))、(291)正数(硬脂酸(pKa))、(292)正数(硬脂酸(pKa))、(293)正数(硬脂酸(pKa))、(294)正数(硬脂酸(pKa))、(295)正数(硬脂酸(pKa))、(296)正数(硬脂酸(pKa))、(297)正数(硬脂酸(pKa))、(298)正数(硬脂酸(pKa))、(299)正数(硬脂酸(pKa))、(300)正数(硬脂酸(pKa))、(301)正数(硬脂酸(pKa))、(302)正数(硬脂酸(pKa))、(303)正数(硬脂酸(pKa))、(304)正数(硬脂酸(pKa))、(305)正数(硬脂酸(pKa))、(306)正数(硬脂酸(pKa))、(307)正数(硬脂酸(pKa))、(308)正数(硬脂酸(pKa))、(309)正数(硬脂酸(pKa))、(310)正数(硬脂酸(pKa))、(311)正数(硬脂酸(pKa))、(312)正数(硬脂酸(pKa))、(313)正数(硬脂酸(pKa))、(314)正数(硬脂酸(pKa))、(315)正数(硬脂酸(pKa))、(316)正数(硬脂酸(pKa))、(317)正数(硬脂酸(pKa))、(318)正数(硬脂酸(pKa))、(319)正数(硬脂酸(pKa))、(320)正数(硬脂酸(pKa))、(321)正数(硬脂酸(pKa))、(322)正数(硬脂酸(pKa))、(323)正数(硬脂酸(pKa))、(324)正数(硬脂酸(pKa))、(325)正数(硬脂酸(pKa))、(326)正数(硬脂酸(pKa))、(327)正数(硬脂酸(pKa))、(328)正数(硬脂酸(pKa))、(329)正数(硬脂酸(pKa))、(330)正数(硬脂酸(pKa))、(331)正数(硬脂酸(pKa))、(332)正数(硬脂酸(pKa))、(333)正数(硬脂酸(pKa))、(334)正数(硬脂酸(pKa))、(335)正数(硬脂酸(pKa))、(336)正数(硬脂酸(pKa))、(337)正数(硬脂酸(pKa))、(338)正数(硬脂酸(pKa))、(339)正数(硬脂酸(pKa))、(340)正数(硬脂酸(pKa))、(341)正数(硬脂酸(pKa))、(342)正数(硬脂酸(pKa))、(343)正数(硬脂酸(pKa))、(344)正数(硬脂酸(pKa))、(345)正数(硬脂酸(pKa))、(346)正数(硬脂酸(pKa))、(347)正数(硬脂酸(pKa))、(348)正数(硬脂酸(pKa))、(349)正数(硬脂酸(pKa))、(350)正数(硬脂酸(pKa))、(351)正数(硬脂酸(pKa))、(352)正数(硬脂酸(pKa))、(353)正数(硬脂酸(pKa))、(354)正数(硬脂酸(pKa))、(355)正数(硬脂酸(pKa))、(356)正数(硬脂酸(pKa))、(357)正数(硬脂酸(pKa))、(358)正数(硬脂酸(pKa))、(359)正数(硬脂酸(pKa))、(360)正数(硬脂酸(pKa))、(361)正数(硬脂酸(pKa))、(362)正数(硬脂酸(pKa))、(363)正数(硬脂酸(pKa))、(364)正数(硬脂酸(pKa))、(365)正数(硬脂酸(pKa))、(366)正数(硬脂酸(pKa))、(367)正数(硬脂酸(pKa))、(368)正数(硬脂酸(pKa))、(369)正数(硬脂酸(pKa))、(370)正数(硬脂酸(pKa))、(371)正数(硬脂酸(pKa))、(372)正数(硬脂酸(pKa))、(373)正数(硬脂酸(pKa))、(374)正数(硬脂酸(pKa))、(375)正数(硬脂酸(pKa))、(376)正数(硬脂酸(pKa))、(377)正数(硬脂酸(pKa))、(378)正数(硬脂酸(pKa))、(379)正数(硬脂酸(pKa))、(380)正数(硬脂酸(pKa))、(381)正数(硬脂酸(pKa))、(382)正数(硬脂酸(pKa))、(383)正数(硬脂酸(pKa))、(384)正数(硬脂酸(pKa))、(385)正数(硬脂酸(pKa))、(386)正数(硬脂酸(pKa))、(387)正数(硬脂酸(pKa))、(388)正数(硬脂酸(pKa))、(389)正数(硬脂酸(pKa))、(390)正数(硬脂酸(pKa))、(391)正数(硬脂酸(pKa))、(392)正数(硬脂酸(pKa))、(393)正数(硬脂酸(pKa))、(394)正数(硬脂酸(pKa))、(395)正数(硬脂酸(pKa))、(396)正数(硬脂酸(pKa))、(397)正数(硬脂酸(pKa))、(398)正数(硬脂酸(pKa))、(399)正数(硬脂酸(pKa))、(400)正数(硬脂酸(pKa))、(401)正数(硬脂酸(pKa))、(402)正数(硬脂酸(pKa))、(403)正数(硬脂酸(pKa))、(404)正数(硬脂酸(pKa))、(405)正数(硬脂酸(pKa))、(406)正数(硬脂酸(pKa))、(407)正数(硬脂酸(pKa))、(408)正数(硬脂酸(pKa))、(409)正数(硬脂酸(pKa))、(410)正数(硬脂酸(pKa))、(411)正数(硬脂酸(pKa))、(412)正数(硬脂酸(pKa))、(413)正数(硬脂酸(pKa))、(414)正数(硬脂酸(pKa))、(415)正数(硬脂酸(pKa))、(416)正数(硬脂酸(pKa))、(417)正数(硬脂酸(pKa))、(418)正数(硬脂酸(pKa))、(419)正数(硬脂酸(pKa))、(420)正数(硬脂酸(pKa))、(421)正数(硬脂酸(pKa))、(422)正数(硬脂酸(pKa))、(423)正数(硬脂酸(pKa))、(424)正数(硬脂酸(pKa))、(425)正数(硬脂酸(pKa))、(426)正数(硬脂酸(pKa))、(427)正数(硬脂酸(pKa))、(428)正数(硬脂酸(pKa))、(429)正数(硬脂酸(pKa))、(430)正数(硬脂酸(pKa))、(431)正数(硬脂酸(pKa))、(432)正数(硬脂酸(pKa))、(433)正数(硬脂酸(pKa))、(434)正数(硬脂酸(pKa))、(435)正数(硬脂酸(pKa))、(436)正数(硬脂酸(pKa))、(437)正数(硬脂酸(pKa))、(438)正数(硬脂酸(pKa))、(439)正数(硬脂酸(pKa))、(440)正数(硬脂酸(pKa))、(441)正数(硬脂酸(pKa))、(442)正数(硬脂酸(pKa))、(443)正数(硬脂酸(pKa))、(444)正数(硬脂酸(pKa))、(445)正数(硬脂酸(pKa))、(446)正数(硬脂酸(pKa))、(447)正数(硬脂酸(pKa))、(448)正数(硬脂酸(pKa))、(449)正数(硬脂酸(pKa))、(450)正数(硬脂酸(pKa))、(451)正数(硬脂酸(pKa))、(452)正数(硬脂酸(pKa))、(453)正数(硬脂酸(pKa))、(454)正数(硬脂酸(pKa))、(455)正数(硬脂酸(pKa))、(456)正数(硬脂酸(pKa))、(457)正数(硬脂酸(pKa))、(458)正数(硬脂酸(pKa))、(459)正数(硬脂酸(pKa))、(460)正数(硬脂酸(pKa))、(461)正数(硬脂酸(pKa))、(462)正数(硬脂酸(pKa))、(463)正数(硬脂酸(pKa))、(464)正数(硬脂酸(pKa))、(465)正数(硬脂酸(pKa))、(466)正数(硬脂酸(pKa))、(467)正数(硬脂酸(pKa))、(468)正数(硬脂酸(pKa))、(469)正数(硬脂酸(pKa))、(470)正数(硬脂酸(pKa))、(471)正数(硬脂酸(pKa))、(472)正数(硬脂酸(pKa))、(473)正数(硬脂酸(pKa))、(474)正数(硬脂酸(pKa))、(475)正数(硬脂酸(pKa))、(476)正数(硬脂酸(pKa))、(477)正数(硬脂酸(pKa))、(478)正数(硬脂酸(pKa))、(479)正数(硬脂酸(pKa))、(480)正数(硬脂酸(pKa))、(481)正数(硬脂酸(pKa))、(482)正数(硬脂酸(pKa))、(483)正数(硬脂酸(pKa))、(484)正数(硬脂酸(pKa))、(485)正数(硬脂酸(pKa))、(486)正数(硬脂酸(pKa))、(487)正数(硬脂酸(pKa))、(488)正数(硬脂酸(pKa))、(489)正数(硬脂酸(pKa))、(490)正数(硬脂酸(pKa))、(491)正数(硬脂酸(pKa))、(492)正数(硬脂酸(pKa))、(493)正数(硬脂酸(pKa))、(494)正数(硬脂酸(pKa))、(495)正数(硬脂酸(pKa))、(496)正数(硬脂酸(pKa))、(497)正数(硬脂酸(pKa))、(498)正数(硬脂酸(pKa))、(499)正数(硬脂酸(pKa))、(500)正数(硬脂酸(pKa))、(501)正数(硬脂酸(pKa))、(502)正数(硬脂酸(pKa))、(503)正数(硬脂酸(pKa))、(504)正数(硬脂酸(pKa))、(505)正数(硬脂酸(pKa))、(506)正数(硬脂酸(pKa))、(507)正数(硬脂酸(pKa))、(508)正数(硬脂酸(pKa))、(509)正数(硬脂酸(pKa))、(510)正数(硬脂酸(pKa))、(511)正数(硬脂酸(pKa))、(512)正数(硬脂酸(pKa))、(513)正数(硬脂酸(pKa))、(514)正数(硬脂酸(pKa))、(515)正数(硬脂酸(pKa))、(516)正数(硬脂酸(pKa))、(517)正数(硬脂酸(pKa))、(518)正数(硬脂酸(pKa))、(519)正数(硬脂酸(pKa))、(520)正数(硬脂酸(pKa))、(521)正数(硬脂酸(pKa))、(522)正数(硬脂酸(pKa))、(523)正数(硬脂酸(pKa))、(524)正数(硬脂酸(pKa))、(525)正数(硬脂酸(pKa))、(526)正数(硬脂酸(pKa))、(527)正数(硬脂酸(pKa))、(528)正数(硬脂酸(pKa))、(529)正数(硬脂酸(pKa))、(530)正数(硬脂酸(pKa))、(531)正数(硬脂酸(pKa))、(532)正数(硬脂酸(pKa))、(533)正数(硬脂酸(pKa))、(534)正数(硬脂酸(pKa))、(535)正数(硬脂酸(pKa))、(536)正数(硬脂酸(pKa))、(537)正数(硬脂酸(pKa))、(538)正数(硬脂酸(pKa))、(539)正数(硬脂酸(pKa))、(540)正数(硬脂酸(pKa))、(541)正数(硬脂酸(pKa))、(542)正数(硬脂酸(pKa))、(543)正数(硬脂酸(pKa))、(544)正数(硬脂酸(pKa))、(545)正数(硬脂酸(pKa))、(546)正数(硬脂酸(pKa))、(547)正数(硬脂酸(pKa))、(548)正数(硬脂酸(pKa))、(549)正数(硬脂酸(pKa))、(550)正数(硬脂酸(pKa))、(551)正数(硬脂酸(pKa))、(552)正数(硬脂酸(pKa))、(553)正数(硬脂酸(pKa))、(554)正数(硬脂酸(pKa))、(555)正数(硬脂酸(pKa))、(556)正数(硬脂酸(pKa))、(557)正数(硬脂酸(pKa))、(558)正数(硬脂酸(pKa))、(559)正数(硬脂酸(pKa))、(560)正数(硬脂酸(pKa))、(561)正数(硬脂酸(pKa))、(562)正数(硬脂酸(pKa))、(563)正数(硬脂酸(pKa))、(564)正数(硬脂酸(pKa))、(565)正数(硬脂酸(pKa))、(566)正数(硬脂酸(pKa))、(567)正数(硬脂酸(pKa))、(568)正数(硬脂酸(pKa))、(569)正数(硬脂酸(pKa))、(570)正数(硬脂酸(pKa))、(571)正数(硬脂酸(pKa))、(572)正数(硬脂酸(pKa))、(573)正数(硬脂酸(pKa))、(574)正数(硬脂酸(pKa))、(575)正数(硬脂酸(pKa))、(576)正数(硬脂酸(pKa))、(577)正数(硬脂酸(pKa))、(578)正数(硬脂酸(pKa))、(579)正数(硬脂酸(pKa))、(580)正数(硬脂酸(pKa))、(581)正数(硬脂酸(pKa))、(582)正数(硬脂酸(pKa))、(583)正数(硬脂酸(pKa))、(584)正数(硬脂酸(pKa))、(585)正数(硬脂酸(pKa))、(586)正数(硬脂酸(pKa))、(587)正数(硬脂酸(pKa))、(588)正数(硬脂酸(pKa))、(589)正数(硬脂酸(pKa))、(590)正数(硬脂酸(pKa))、(591)正数(硬脂酸(pKa))、(592)正数(硬脂酸(pKa))、(593)正数(硬脂酸(pKa))、(594)正数(硬脂酸(pKa))、(595)正数(硬脂酸(pKa))、(596)正数(硬脂酸(pKa))、(597)正数(硬脂酸(pKa))、(598)正数(硬脂酸(pKa))、(599)正数(硬脂酸(pKa))、(600)正数(硬脂酸(pKa))、(601)正数(硬脂酸(pKa))、(602)正数(硬脂酸(pKa))、(603)正数(硬脂酸(pKa))、(604)正数(

(1) 溶解性試験、(2) ビール強度(kN/m)、(3) 100℃/100分、(4) 表面処理、(5) 配合しなかった。* : 評価しなかった。*: 算出された。

[0245] [表2]

	凸部の有無	凸部の平均高さ	凹部の平均高さ	凸部の突出長さ	凸部の突出比率	凸部の占有比率	表面粗さ Ra	表面粗さ Rz
比較例 1	なし	—	98nm	—	—	0%	0.08 μ m	0.58 μ m
比較例 2	なし	—	*	—	—	*	*	*
比較例 3	なし	—	*	—	—	*	0.06 μ m	0.24 μ m
比較例 4	なし	—	*	—	—	*	0.06 μ m	0.28 μ m
比較例 5	なし	—	*	—	—	*	0.07 μ m	0.28 μ m
実施例 1	あり	425nm	42nm	383nm	912%	75%	0.20 μ m	1.49 μ m
実施例 2	あり	524nm	45nm	479nm	1064%	84%	0.21 μ m	1.89 μ m
実施例 3	あり	*	*	*	*	*	0.21 μ m	7.02 μ m
実施例 4	あり	*	*	*	*	*	0.24 μ m	11.12 μ m
実施例 5	あり	*	*	*	*	*	*	*
実施例 6	あり	417nm	33nm	384nm	1164%	*	0.21 μ m	1.45 μ m
実施例 7	あり	560nm	57nm	503nm	882%	*	0.20 μ m	1.83 μ m
実施例 8	あり	*	*	*	*	83%	0.25 μ m	2.16 μ m
実施例 9	あり	*	*	*	*	87%	0.21 μ m	1.90 μ m
実施例 10	あり	420nm	32nm	388nm	1213%	76%	0.18 μ m	1.04 μ m
実施例 11	あり	467nm	32nm	435nm	1359%	66%	0.19 μ m	1.63 μ m
実施例 12	あり	*	*	*	*	*	0.26 μ m	1.56 μ m
実施例 13	あり	*	*	*	*	*	0.13 μ m	1.07 μ m
実施例 14	あり	*	*	*	*	23%	0.12 μ m	0.85 μ m
実施例 15	あり	1210nm	40nm	1170nm	2925%	*	0.26 μ m	2.57 μ m
実施例 16	あり	425nm	30nm	395nm	1317%	*	0.16 μ m	0.88 μ m
実施例 17	あり	335nm	10nm	325nm	3250%	*	0.15 μ m	0.91 μ m
実施例 18	あり	341nm	10nm	331nm	3310%	*	0.15 μ m	0.99 μ m
実施例 19	あり	423nm	10nm	413nm	4130%	*	0.19 μ m	1.45 μ m
実施例 20	あり	*	*	*	*	*	0.10 μ m	0.79 μ m
実施例 21	あり	*	*	*	*	*	0.12 μ m	0.76 μ m
実施例 22	あり	468nm	32nm	436nm	1363%	*	0.16 μ m	1.23 μ m
実施例 23	あり	254nm	18nm	236nm	1311%	*	0.15 μ m	0.88 μ m
実施例 24	あり	329nm	24nm	305nm	1271%	*	0.16 μ m	1.04 μ m
実施例 25	あり	337nm	39nm	298nm	764%	*	0.17 μ m	1.26 μ m
実施例 26	あり	*	*	*	*	*	0.22 μ m	1.75 μ m
実施例 27	あり	423nm	33nm	390nm	1182%	69%	0.18 μ m	1.58 μ m
実施例 28	あり	*	*	*	*	*	0.19 μ m	1.24 μ m
実施例 29	あり	592nm	25nm	567nm	2268%	*	0.19 μ m	1.62 μ m
実施例 30	あり	*	*	*	*	*	0.23 μ m	1.95 μ m
実施例 31	あり	*	*	*	*	*	0.24 μ m	2.01 μ m
実施例 32	あり	*	*	*	*	*	0.20 μ m	1.87 μ m

* : 評価しなかった。— : 凸部が「なし」のため測定できなかった。

[0246] 表 2 において、比較例 1～5 では、断面視に基づく S E M 画像にて本発明で規定する凸部が形成されておらず、平面視に基づく S E M 画像において凸部の占有比率は 0 % であった。

[0247] [表3]

実施例 1

元素	凸部 原子%	凹部 原子%
C	45.1	51.2
N	18.6	16.2
O	26.4	18.2
Si	7.5	4.1
Cu	2.3	10.3

[0248] 実施例 1～3 2 と比較例 1～5 との比較より、樹脂側に凹凸形状（特に凸部）を有する有機被膜を形成する実施例 1～3 2 の表面処理液は、凹凸形状（特に凸部）を有しない有機被膜を形成する比較例 1～5 の表面処理液に比べてピール強度が、フルキュア処理後および H A S T 処理後ともに、有意に増加しており、金属と樹脂の接着力を向上させることが明らかである。

[0249] 表 3 の簡易定量分析の分析結果より、凸部および凹部ともに、シランカップリング剤（A S - 1）の成分（C, N, S i, O）および銅イオン（C u）が確認された。この結果から、有機被膜（特に凸部および凹部）は、実質的にシランカップリング剤を主成分として構成されていることが明らかであり、シランカップリング剤と銅イオンが錯体を形成して有機被膜（特に凸部および凹部）を構成していると推測される。

[0250] [表4]

元素	実施例 1 原子%	実施例 2 原子%	実施例 3 原子%	実施例 4 原子%	実施例 5 原子%	実施例 6 原子%	実施例 7 原子%	実施例 8 原子%	実施例 9 原子%	実施例 1 0 原子%	実施例 1 1 原子%
C	27.6	25.9	27.1	28.4	23.8	24.2	25.4	24.7	26.6	23.2	22.2
N	21.1	21.5	21.7	19.0	17.7	16.2	18.3	15.4	24.6	20.2	18.5
O	7.0	5.7	6.8	6.0	5.5	4.8	5.9	4.8	7.4	5.9	5.3
Si	2.1	1.7	1.7	1.5	1.6	1.3	1.5	1.3	2.1	1.8	1.5
Cu	42.2	45.2	42.7	45.1	51.4	53.6	49.0	53.9	39.1	49.1	52.3

[0251] また、表 4 の簡易定量分析の分析結果より、実施例 1～1 1 の有機被膜に、シランカップリング剤（A S - 1）の成分（C, N, S i, O）が確認された。この結果から、実施例 1～1 1 の有機被膜は、実質的にシランカップ

リング剤を主成分として構成されていることが明らかである。なお、Cuが比較的高い濃度で検出されているのは、有機被膜が形成されている銅張積層板の金属銅を検出しているためである。

[0252] [表5A]

銅張積層板の銅表面（1）

パラメータ	単位	値
Sdr	—	0.0004
Sdq	—	0.03
Spd	$\times 10^6/\text{mm}^2$	3.2
Spc	$\times 10^3/\text{m}$	0.4
Sa	μm	0.005
Sq	μm	0.006
Sz	μm	0.11
Sp	μm	0.07
Sv	μm	0.05
Ssk	—	0.171
Sku	—	6.4
Sk	μm	0.02

[0253] [表5B]

銅張積層板の銅表面（2）

パラメータ	単位	値
Spk	μm	0.006
Svk	μm	0.006
Smr1	%	10.2
Smr2	%	89
Sxp	μm	0.01
Vvv	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	0.7
Vvc	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	7
Vmp	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	0.3
Vmc	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	5
Sal	μm	0.78
Str	—	0.44
Std	°	38

[0254]

[表6A]

実施例 1 1 の有機被膜 (1)

パラメータ	単位	値
Sdr	—	0.16
Sdq	—	0.58
Spd	$\times 10^6/\text{mm}^2$	4.3
Spc	$\times 10^3/\text{m}$	9.4
Sa	μm	0.056
Sq	μm	0.072
Sz	μm	0.60
Sp	μm	0.30
Sv	μm	0.30
Ssk	—	-0.072
Sku	—	2.7
Sk	μm	0.20

[0255] [表6B]

実施例 1 1 の有機被膜 (2)

パラメータ	単位	値
Spk	μm	0.056
Svk	μm	0.062
Smr1	%	8.3
Smr2	%	90
Sxp	μm	0.13
Vvv	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	7.9
Vvc	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	88
Vmp	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	2.9
Vmc	$\mu\text{L}/\text{m}^2$	68
Sal	μm	0.37
Str	—	0.57
Std	°	50

[0256] 表 5 A および表 5 B は、銅張積層板の銅表面の表面粗さ（面粗さ）のパラメータの測定結果である。

表 6 A および表 6 B は、実施例 1 1 の有機被膜の表面粗さ（面粗さ）のパラメータの測定結果である。

産業上の利用可能性

[0257] 本発明の表面処理液は、プリント配線板の金属回路および電線やタイヤの金属芯材などのような金属と、その表面に形成される樹脂層（例えば絶縁樹脂層）との接着性を向上させるための表面処理液として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 金属表面の上に有機被膜を形成するための金属の表面処理液であって、該表面処理液はシランカップリング剤および酸を含み、かつ1.9以下のpHを有する、金属の表面処理液。
- [請求項2] 前記酸は4.8以下の酸解離定数を有する酸を含む、請求項1に記載の金属の表面処理液。
- [請求項3] 前記表面処理液は前記酸解離定数を有する酸を0.010～10.0mol/Lで含む、請求項2に記載の金属の表面処理液。
- [請求項4] 前記酸解離定数を有する酸はスルホン酸類および硫酸から選択される、請求項2または3に記載の金属の表面処理液。
- [請求項5] 前記表面処理液は前記シランカップリング剤を0.001～1.000mol/Lで含む、請求項1～4のいずれかに記載の金属の表面処理液。
- [請求項6] 前記有機被膜は前記金属とは反対側に突出する凸部を有する、請求項1～5のいずれかに記載の金属の表面処理液。
- [請求項7] 前記凸部は、前記金属とは反対側に突出しつつ、多孔質形状を有している、請求項6に記載の金属の表面処理液。
- [請求項8] 前記凸部は20～5000nmの突出長さを有している、請求項6または7に記載の表面処理液。
- [請求項9] 前記凸部は10～5000%の突出比率を有している、請求項6～8のいずれかに記載の表面処理液。
- [請求項10] 前記有機被膜は、前記金属とは反対側において前記凸部を10～95%の占有比率で有する、請求項6～9のいずれかに記載の表面処理液。
- [請求項11] 前記有機被膜は平坦部および前記凸部を有し、
前記平坦部と前記凸部はシランカップリング剤を含み、かつ、前記凸部はシランカップリング剤を含む凝集物により構成されている、請求項6～10のいずれかに記載の表面処理液。

- [請求項12] 前記有機被膜の平坦部は10～300nmの厚みを有している、請求項11に記載の表面処理液。
- [請求項13] 前記有機被膜の表面がRa（算術平均粗さ）で0.08μm以上の表面粗さを有している、請求項1～12のいずれかに記載の金属の表面処理液。
- [請求項14] 前記有機被膜の表面がRz（最大高さ粗さ）で0.70μm以上の表面粗さを有している、請求項1～13のいずれかに記載の金属の表面処理液。
- [請求項15] 前記有機被膜における前記金属とは反対側に、樹脂が配置される、請求項1～14のいずれかに記載の表面処理液。
- [請求項16] 前記金属が銅または銅合金である、請求項1～15のいずれかに記載の表面処理液。
- [請求項17] 前記金属がプリント配線板の金属回路である、請求項1～16のいずれかに記載の表面処理液。