

明 細 書

発明の名称：

テトラゾール化合物、該テトラゾール化合物の合成方法およびその利用
技術分野

[0001] 本発明は、新規なテトラゾール化合物、該テトラゾール化合物の合成方法およびその利用に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、有機材料と無機材料のように互いに性質の異なる材料を結合させるためにカップリング剤が用いられており、電子材料、塗料、プライマー、接着剤等の分野に使用されている。そのため、カップリング剤は複合材料の開発や生産には不可欠の薬剤である。

[0003] 例えば、有機物とケイ素から構成される化合物を用いたカップリング剤（シランカップリング剤）が知られており、このシランカップリング剤は、通常では馴染まない有機材料と無機材料を結ぶ仲介役としての機能を発揮する。

[0004] また、テトラゾール化合物等のアゾール化合物は、金属を防錆する機能と、エポキシ樹脂やウレタン樹脂を硬化させる機能を有するため、アゾール化合物を用いた種々のカップリング剤が提案されている。

[0005] カップリング剤として、例えば、特許文献1には、特定トリアゾール環にアルコキシシリル基が導入されたトリアゾールシラン化合物が提案されている。また、特許文献2には、特定の2つのトリアゾール環とジスルフィド結合（ $-S-S-$ ）を有し、トリアゾール環に $-CO-NH-(CH_2)_m-Si(OR)_3$ が導入されたトリアゾールシラン化合物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2018/186476号

特許文献2：国際公開第2015/002158号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、電気・電子材料の分野では、小型化、薄型化、精密化、伝搬高速化等への対応から、材料間の密着性を高めることが求められる。特許文献 1、2 に開示されるようなアゾール化合物も優れた密着性を発揮できるが、さらなる高密着性を発揮できる化合物が求められていた。

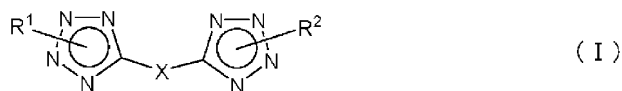
[0008] 本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、新規なテトラゾール化合物およびその合成方法、並びにカップリング剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のテトラゾール化合物と、ある種のハロゲン化アルキルシラン化合物とを反応させることによって得られるテトラゾール化合物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、第 1 の発明は、化学式 (I) で示されるテトラゾール化合物である。

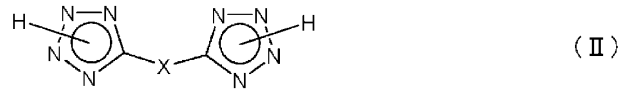
[0010] [化1]



[0011] (式 (I) 中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子または $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基を表し、ここで、 R は、メチル基またはエチル基を表し、 m は、1～18 の整数を表し、 p は、0～3 の整数を表す。 X は、フェニレン基、 $-NH-$ または $-(CH_2)_n-$ で示される基を表し、 n は、0～12 の整数を表す。但し、 R^1 および R^2 が同時に水素原子である場合を除く。)

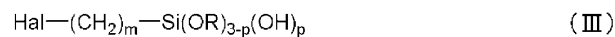
[0012] 第 2 の発明は、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と、化学式 (I II) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物とを反応させる第 1 の発明のテトラゾール化合物の合成方法である。

[0013] [化2]



[0014] (式 (II) 中、X は、前記と同様である。)

[0015] [化3]



[0016] (式 (III) 中、R、m および p は、前記と同様である。Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

[0017] 第3の発明は、第1の発明のテトラゾール化合物を成分とするカップリング剤である。

第4の発明は、第1の発明のテトラゾール化合物を含有する表面処理液である。

第5の発明は、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つの表面を処理するために用いる、第4の発明の表面処理液である。

第6の発明は、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料を接着するために用いる、第4の発明の表面処理液である。

第7の発明は、前記金属が、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からなる群から選択される少なくとも1つである、第5の発明または第6の発明に記載の表面処理液である。

第8の発明は、第4の発明～第7の発明のいずれか1つに記載の表面処理液を金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つの表面に接触させる表面処理方法である。

第9の発明は、前記金属が、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からなる群から選択される少なくとも1つである、第8の発明に記載の表面処理方法である。

第10の発明は、前記金属が、銅または銅合金である、第8の発明または

第9の発明に記載の表面処理方法である。

第11の発明は、前記表面処理液を銅または銅合金の表面に接触させる前に、銅イオンを含む水溶液を前記銅または銅合金の表面に接触させる、第8の発明～第10の発明のいずれか1つに記載の表面処理方法である。

第12の発明は、前記表面処理液を銅または銅合金の表面に接触させた後に、酸性水溶液またはアルカリ性水溶液を前記銅または銅合金の表面に接触させる、第8の発明～第11の発明のいずれか1つに記載の表面処理方法である。

第13の発明は、第4の発明～第7の発明のいずれか1つに記載の表面処理液を、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つに接触させて当該少なくとも一方に化成皮膜を形成し、前記化成皮膜を介して互いに接着する接着方法である。

第14の発明は、金属と樹脂材料の接着方法であって、第4の発明～第7の発明のいずれか1つに記載の表面処理液を、金属および樹脂材料の少なくとも一方に接触させて当該少なくとも一方に化成皮膜を形成し、前記金属と前記樹脂材料とを前記化成皮膜を介して互いに接着する金属と樹脂材料の接着方法である。

第15の発明は、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料が、第4の発明～第7の発明のいずれか1つに記載の表面処理液により形成された化成皮膜を介して接着されたプリント配線板である。

第16の発明は、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料が、第4の発明～第7の発明の表面処理液により形成された化成皮膜を介して接着された半導体ウェハである。

第17の発明は、第3の発明のカップリング剤と樹脂材料または無機材料とを含有する絶縁性組成物である。

第18の発明は、第17の発明の絶縁性組成物を含有する絶縁材料である。

第19の発明は、第17の発明の絶縁性組成物から得られる絶縁層を有す

るプリント配線板である。

第20の発明は、第17の発明の絶縁性組成物から得られる絶縁層を有する半導体ウェハである。

発明の効果

[0018] 本発明のテトラゾール化合物は、2つのテトラゾール環を結合した化合物であるので金属や樹脂材料等との相互作用を高めることができ、また2つのテトラゾール環を、フェニレン基、 —NH— および $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ で示される基からなる群から選択される連結基で結合しているので、熱やアルカリによっても分解しにくい。

また、本発明のカップリング剤は、2つのテトラゾール環を前記連結基で連結したテトラゾール化合物を成分とするので、性質の異なる材料間の密着性を高めることができる。このテトラゾール化合物を含有した表面処理液によれば、材質の異なる2つの材料、即ち、金属と無機材料、金属と樹脂材料および、無機材料と樹脂材料の密着性を高めることができる。

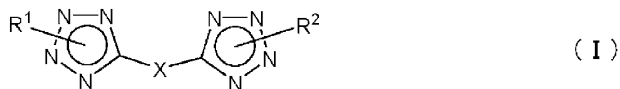
発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0020] (テトラゾール化合物)

本発明のテトラゾール化合物は、下記化学式(I)で示される(以下、本発明のテトラゾール化合物ということがある。)

[0021] [化4]



[0022] (式(I)中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子または $\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—Si(OR)}_{3-p}\text{(OH)}_p$ で示される基を表し、ここで、Rは、メチル基またはエチル基を表し、mは、1～18の整数を表し、pは、0～3の整数を表す。Xは、フェニレン基、 —NH— または $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ で示さ

れる基を表し、 n は、 $0 \sim 12$ の整数を表す。但し、 R^1 および R^2 が同時に水素原子である場合を除く。）

[0023] $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基は、 m が $2 \sim 12$ の整数であることが好ましく、 m が $3 \sim 10$ の整数であることがより好ましく、 m が $3 \sim 8$ の整数であることがさらに好ましい。

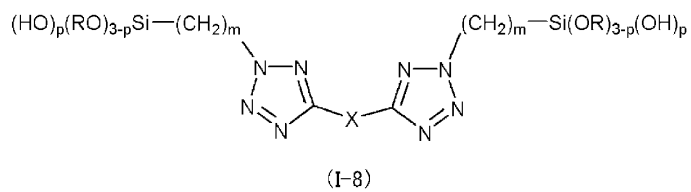
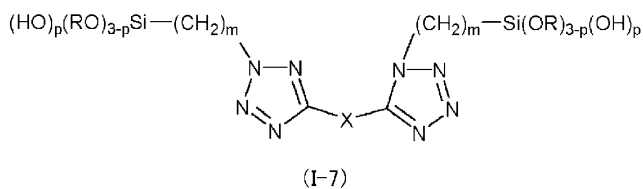
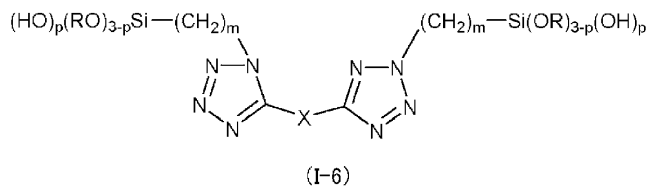
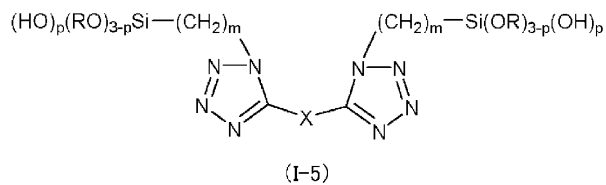
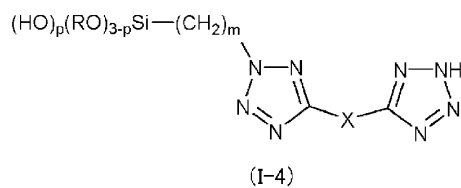
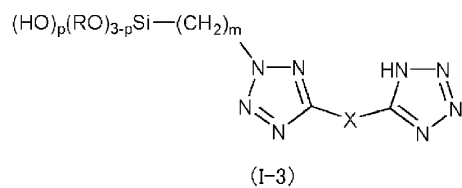
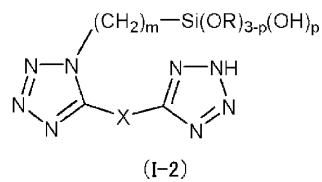
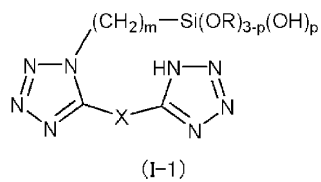
[0024] X は、 $-(CH_2)_n-$ で示される基であるのが好ましく、また、 n が $0 \sim 10$ の整数であるのがより好ましく、 $0 \sim 8$ の整数であることがさらに好ましく、 $0 \sim 6$ であることが特に好ましい。

[0025] 本発明のテトラゾール化合物において、 R^1 および R^2 は、テトラゾール環の1位または2位のN原子に結合するのが好ましい。

[0026] 本発明のテトラゾール化合物としては、化学式(I-1)～化学式(I-8)で示されるテトラゾール化合物が挙げられる。

[0027]

[化5]



[0028] (式 (I-1) ~ 式 (I-8) 中、X、m、p および R は、前記と同様である。)

[0029] 本発明のテトラゾール化合物として、R' が $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p-$

p (OH) p で示される基であって、 R^2 が水素であって、 R^1 および R^2 がテトラゾール環の 1 位の N に結合した場合（化学式 (I-1) で示される化合物）の具体例としては、例えば、

1 - (トリメトキシシリル) メチル - 5, 5' - (1, 4 - フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [2 - (トリエトキシシリル) エチル] - 5, 5' - (1, 2 - フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - (1, 3 - フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - (1, 4 - フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [6 - (トリエトキシシリル) ヘキシル] - 5, 5' - (1, 4 - フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - イミノビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [8 - (トリメトキシシリル) オクチル] - 5, 5' - イミノビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - ビ (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [10 - (トリエトキシシリル) デシル] - 5, 5' - ビ (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - メチレンビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [6 - (トリメトキシシリル) ヘキシル] - 5, 5' - メチレンビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 5, 5' - エチレンビス (1, 2, 3, 4 - テトラゾール)、

1 - [12 - (トリエトキシシリル) ドデシル] - 5, 5' - エチレンビス

(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-テトラメチレン
 ビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ペンタメチレン
 ビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[4-(トリエトキシシリル)ブチル]-5, 5'-ペンタメチレンビ
 ス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ヘキサメチレン
 ビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-オクタメチレン
 ビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[2-(トリメトキシシリル)エチル]-5, 5'-ノナメチレンビス
 (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[2-(トリメトキシシリル)エチル]-5, 5'-デカメチレンビス
 (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ウンデカメチレ
 ンビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
 1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ドデカメチレン
 ビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール)等が挙げられる。

[0030] 本発明のテトラゾール化合物として、 R^1 および R^2 が同一または異なって
 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基であって、 R^1 およ
 び R^2 がテトラゾール環の1位のNに結合した場合(化学式(I-5)で示され
 る化合物)の具体例としては、例えば、
 5, 5'-(1, 4-フェニレン)ビス[1-(トリメトキシシリル)メチ
 ル-1, 2, 3, 4-テトラゾール]、
 5, 5'-(1, 2-フェニレン)ビス{1-[2-(トリエトキシシリル)
)エチル]-1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-(1, 3-フェニレン)ビス{1-[3-(トリエトキシシリル

）プロピル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - (1, 4-フェニレン) ビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル
）プロピル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - (1, 4-フェニレン) ビス {1 - [6 - (トリエトキシシリル
）ヘキシル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - イミノビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1
、 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - イミノビス {1 - [8 - (トリメトキシシリル) オクチル] - 1
、 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - ビ {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] - 1, 2, 3
、 4-テトラゾール}、
5, 5' - ビ {1 - [10 - (トリエトキシシリル) デシル] - 1, 2, 3
、 4-テトラゾール}、
5, 5' - メチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] -
1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - メチレンビス {1 - [6 - (トリメトキシシリル) ヘキシル] -
1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - エチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] -
1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - エチレンビス {1 - [12 - (トリエトキシシリル) ドデシル]
- 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - テトラメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピ
ル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - ペンタメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピ
ル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - ペンタメチレンビス {1 - [4 - (トリエトキシシリル) ブチル
] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
5, 5' - ヘキサメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピ

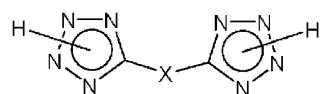
ル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-オクタメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピ
 ル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-ノナメチレンビス {1 - [2 - (トリメトキシシリル) エチル]
 - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-デカメチレンビス {1 - [2 - (トリメトキシシリル) エチル]
 - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-ウンデカメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロ
 ピル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール}、
 5, 5'-ドデカメチレンビス {1 - [3 - (トリエトキシシリル) プロピ
 ル] - 1, 2, 3, 4-テトラゾール} 等が挙げられる。

[0031] 本発明のテトラゾール化合物は、後述するカップリング剤または表面処理液の成分として使用する場合には、種類の異なるテトラゾール化合物を組み合わせ使用してもよい。

また、下記の化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物を反応させることにより、1 H-テトラゾール化合物（例えば、化学式 (I-1) で示される化合物）と2 H-テトラゾール化合物（例えば、化学式 (I-3) で示される化合物）のように異性体が混合した状態のテトラゾール化合物を得て、使用してもよい。1 H-テトラゾール化合物と2 H-テトラゾール化合物の混合比（モル比）としては、製造コストの面から、混合比（モル比）は、5 : 95 ~ 95 : 5であることが好ましく、20 : 80 ~ 80 : 20であることがより好ましい。

[0032] 本発明のテトラゾール化合物は、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と、化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物を反応させることにより得られる。

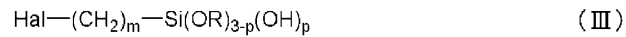
[0033] [化6]



(II)

[0034] (式 (II) 中、X は、前記と同様である。)

[0035] [化7]



[0036] (式 (III) 中、R、m および p は、前記と同様である。Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

[0037] 化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物において、X は本発明のテトラゾール化合物で示したものと同様であり、好ましいものも同様である。

化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物において、R、m および p は本発明のテトラゾール化合物で示したものと同様であり、好ましいものも同様である。

また、化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物における Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子であり、反応性および原料の入手容易性の観点から、塩素原子または臭素原子が好ましい。

[0038] 化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物としては、例えば、

5, 5' - (1, 4-フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)

、

5, 5' - (1, 2-フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)

、

5, 5' - (1, 3-フェニレン) ビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)

、

5, 5' - イミノビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' - ビ (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' - メチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' - エチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' - トリメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' - テトラメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、

5, 5' -ペンタメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -ヘキサメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -ヘプタメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -オクタメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -ノナメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -デカメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -ウンデカメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール)、
5, 5' -ドデカメチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール) 等が挙げられる。

[0039] 例示したこれらのテトラゾール化合物は、例えば、国際公開第2015/084830号の合成方法に準拠して合成することができる。

また、これらのテトラゾール化合物は、適当な塩基と塩を形成した状態で用いることもできる。該塩基としては、アンモニア、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられ、アンモニウム塩、Li塩、Na塩、K塩として用いることができる。

[0040] 化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物としては、例えば、

クロロメチルトリメトキシシラン、
クロロメチルトリエトキシシラン、
2-クロロエチルトリメトキシシラン、
2-クロロエチルトリエトキシシラン、
3-クロロプロピルトリメトキシシラン、
3-クロロプロピルトリエトキシシラン、
3-ブロモプロピルトリメトキシシラン、
3-ブロモプロピルトリエトキシシラン、
3-ヨードプロピルトリメトキシシラン、
3-ヨードプロピルトリエトキシシラン、
4-ブロモブチルトリメトキシシラン、

4-ブロモブチルトリエトキシシラン、
5-ブロモペンチルトリメトキシシラン、
5-ブロモペンチルトリエトキシシラン、
6-ブロモヘキシルトリメトキシシラン、
6-ブロモヘキシルトリエトキシシラン、
8-ブロモオクチルトリメトキシシラン、
8-ブロモオクチルトリエトキシシラン、
10-ブロモデシルトリメトキシシラン、
10-ブロモデシルトリエトキシシラン、
12-ブロモドデシルトリメトキシシラン、
12-ブロモドデシルトリエトキシシラン等が挙げられる。

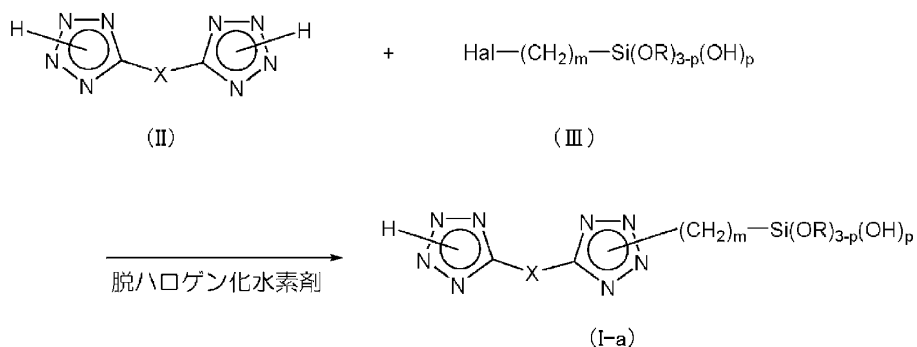
[0041] 例示したこれらのハロゲン化アルキルシラン化合物は、市販の試薬を購入して使用できるほか、例えば、Chem. Eur. J., 18, 16742 (2012)、J. Applied. Chem., 82, 276 (2009)、米国特許第2744116号明細書記載の合成方法に準拠して合成することができる。

[0042] 本発明のテトラアゾール化合物は、例えば、化学式(II)で示されるテトラゾール化合物と化学式(III)で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物を、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、合成することができる。以下のスキーム(A)では、 R^1 が水素原子であり、 R^2 が $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基である本発明のテトラゾール化合物(I-a)を得る反応スキームを示す。

[0043]

[化8]

スキーム (A)



[0044] (式 (II)、式 (III) 及び式 (I-a) 中、X、R、Hal、m および p は、前記と同様である。)

[0045] 前記の反応溶媒としては、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物に対して不活性な溶剤であれば特に限定されず、例えば、

ヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；

ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶剤；

酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；

メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤；

N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；

アセトニトリル、ジメチルスルホキシドやヘキサメチルホスホリアミド等を挙げることができる。

[0046] 前記の脱ハロゲン化水素剤としては、例えば、

ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリ

ウム t-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；
炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ塩；
トリエチルアミンやジアザビシクロウンデセン等の有機塩基や水素化ナトリウム等を挙げることができる。

[0047] 化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物の反応は、前記のスキーム (A) に示される如く、化学量論的に進行するが、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物の使用量（仕込量）に対する化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物の使用量（仕込量）は、反応温度や反応時間の他、使用する原料や反応溶媒の種類、反応スケール等の要因を考慮して、反応点となるテトラゾール環の各-NHに対して0.8～1.2当量の化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物を用いることが好ましい。

反応点（-NH）あたりの化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物の仕込み量が1.2当量よりも多いと、該化合物が重合してゲル化する惧れがあり、0.8当量よりも少ないと、生成物の純度が低下したり、生成物の分離操作が煩雑になる等の惧れがある。

また、脱ハロゲン化水素剤は、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物の反応により副生するハロゲン化水素を中和する為に使用されるので、その使用量（仕込量）は、化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物の使用量に対して等モル以上であればよい。

[0048] 前記の反応温度は、化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物のテトラゾール環の-NHと、化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物が反応する温度範囲であれば特に限定されないが、0～150℃の範囲が好ましく、5～100℃の範囲がより好ましい。

[0049] 前記の反応時間は、設定した反応温度に応じて適宜決定されるが、30分～48時間の範囲が好ましく、1～24時間の範囲がより好ましい。

[0050] (カップリング剤)

本発明のカップリング剤は、前記の化学式 (I) で示されるテトラゾール化合物を成分とする。

[0051] 本発明のカップリング剤を使用するに当たっては、従来のカップリング剤の場合と同様の表面処理方法を採用することができる。

この表面処理方法としては、例えば、(a) 適宜量のカップリング剤を有機溶剤により希釈した処理液を基材にスプレー塗布する方法、(b) 同カップリング剤を水-有機溶剤により希釈した処理液を基材にスプレー塗布する方法、(c) 同カップリング剤を水により希釈した処理液を基材にスプレー塗布する方法、(d) 同カップリング剤を有機溶剤により希釈した処理液に基材を浸漬する方法、(e) 同カップリング剤を水-有機溶剤により希釈した処理液に基材を浸漬する方法、(f) 同カップリング剤を水により希釈した処理液に基材を浸漬する方法等を挙げることができる。

[0052] 前記の有機溶剤としては、例えば、

ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘプタン、ヘキサン、シクロヘキサン、n-オクタン等の炭化水素系溶剤；

ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロホルム、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；

ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）、エチレングリコールモノエチルエーテル（エチルセロソルブ）、エチ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ブチルエーテル等のエーテル系溶剤；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、n-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール系溶剤などを挙げることができる。

[0053] 本発明に使用される基材としては、例えば、金属、無機材料、樹脂材料等から形成された粒状、針状、繊維状、織物状、板状、箔状、無定形等の基材を挙げることができる。

[0054] 前記の金属としては、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、これらの金属からなる板や箔、めっき膜などを基材とすることができる。

前記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系等の合金が挙げられる。

また、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。

[0055] 前記の無機材料としては、例えば、シリコン、セラミックや、フィラーとして使用される無機材料およびガラス等が挙げられる。

具体的には、シリコン、炭化ケイ素、シリカ、ガラス、珪藻土、珪酸カルシウム、タルク、硝子ビーズ、セリサイト活性白土、ベントナイト、アルミノケイ酸塩、マイカ等のケイ素化合物、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン等の酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ハイドロタルサイト、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、石膏等の硫酸塩、チタン酸バリウム等のチタン酸塩、窒化アルミ、窒化ケイ素等の窒化物、炭素繊維等が挙げられる。

これらの無機材料の中では、シリコン、セラミック（アルミナ、炭化ケイ素、窒化アルミ、窒化ケイ素およびチタン酸バリウム等）およびガラスが好

ましい。

- [0056] 前記の樹脂材料としては、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、これらを混合したり、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、シリコン樹脂およびポリイミド樹脂が好ましい。

- [0057] 本発明のカップリング剤を含む処理液による表面処理を基材に施すことにより、基材の表面の親油性が高まって、樹脂等に対する親和性（接着性、密着性）を向上させることができる。

なお、この処理による効果をより発揮させるために、表面処理した基材を更に加熱処理してもよい。

- [0058] （表面処理液）

<化学式（I）で示されるテトラゾール化合物を含有する表面処理液>

本発明の表面処理液は、前記の化学式（I）で示されるテトラゾール化合物（以下、テトラゾール化合物（I）ということがある。）を含有する。このテトラゾール化合物（I）において、 R^1 および／または R^2 の $-(CH_2)_m-Si(O R)_{3-p}(OH)_p$ で示される基の p が1～3の整数である化合物は、 p が0である化合物が表面処理液中で加水分解されて生成する種である。これらはいずれも表面処理液の成分として好適である。また、このテトラゾール化合物（I）において、 p が1～3の整数である化合物は、例えば、 p が0であるテトラゾール化合物（I）を含む表面処理液から揮発分を除去することにより表面処理液から抽出して用いることができる。

[0059] 本発明の実施においては、表面処理液を調製する際の原料として、 p が0である化合物、すなわち、 R^1 および R^2 の少なくとも一方が $-(CH_2)_m-Si(OR)_3$ で示される基であるテトラゾール化合物(I)を用いることが好ましい。

[0060] 本発明の表面処理液は、テトラゾール化合物(I)と水を混合することにより調製される。

表面処理液の調製に用いられる水としては、イオン交換水や蒸留水等の純水が好ましい。

また、本発明の表面処理液には、テトラゾール化合物(I)の溶解(水溶液化)を促進させるために、可溶化剤を用いるのが好ましい。可溶化剤としては、酸、アルカリ、有機溶剤が挙げられる。これらの可溶化剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

なお、可溶化剤と水を使用する場合の表面処理液の調製方法については、当該テトラゾール化合物と水を混合した後に可溶化剤を加えてもよいし、当該テトラゾール化合物と、水および可溶化剤の混合液を混合してもよいし、当該テトラゾール化合物と可溶化剤を混合した後に水を加えてもよい。

[0061] 前記の酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸や、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチル酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナンチン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、オレイン酸、ステアリン酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸、グリセリン酸、マロン酸、コハク酸、レブリン酸、安息香酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、ベンゼンスルホン酸、トシル酸、メタンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、3-メチル-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ベンゼントリスルホン酸、スルファミン酸、アミノ酸等の有機酸等が挙げられる。これらの酸は、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。

[0062] 前記のアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物や、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、トリーソプロパノールアミン、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、ピリジン等のアミン類等が挙げられる。これらのアルカリは、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。

[0063] 前記の有機溶剤としては、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、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、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。

[0064] 可溶化剤の含有量としては、表面処理液中0.1～99重量%であることが好ましく、0.5～99重量%であることがより好ましく、1～99重量%であることがさらに好ましい。

[0065] <テトラゾール化合物(I)の加水分解>

テトラゾール化合物(I)は分子中にテトラゾール環を有しているため、テトラゾール環が前記基材(金属、樹脂材料、無機材料)の表面と相互作用し化学結合を形成するので、異なる材料同士の密着性を向上できる。

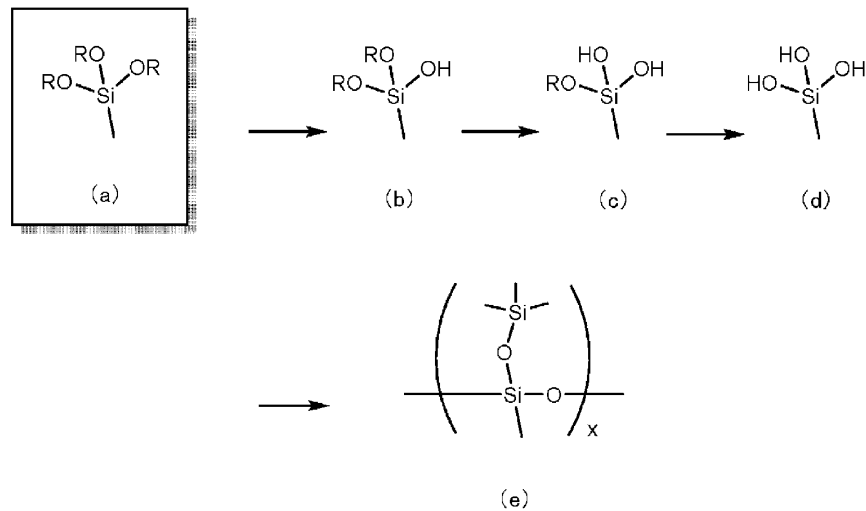
[0066] テトラゾール化合物(I)の加水分解の態様をスキーム(B)に示す。スキーム(B)では、テトラゾール化合物(I)の R^1 および R^2 の少なくとも一方が $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基である場合を例示している。

このスキーム(B)においては、前記のテトラゾール化合物(I)の有するアルコキシシリル基が加水分解される態様、即ち、トリアルコキシシリル基が、漸次、ジアルコキシヒドロキシシリル基、ジヒドロキシアлкоキシシリル基、トリヒドロキシシリル基に変化する様子が示される。

[0067]

[化9]

スキーム (B)



[0068] 一般に、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。

例えば、銅と樹脂材料との接着を例に挙げると、本発明の実施において用いるテトラゾール化合物 (I) が、分子中にアルコキシシリル基を有する場合、テトラゾール環は、樹脂および銅と相互作用して、化学結合を形成し、アルコキシシリル基 ($-\text{Si}-\text{OR}$) は加水分解を受けて、ヒドロキシシリル基 ($-\text{Si}-\text{OH}$) に変換され、このヒドロキシシリル基は銅の表面に点在する酸化銅と化学結合する。

従って、銅と表面処理液を接触させることにより、該銅の表面にはテトラゾール環やヒドロキシシリル基との結合により、テトラゾール化合物 (I) に由来する化成皮膜が形成されて、この化成皮膜の表面に樹脂材料からなる樹脂層を形成させた場合には、銅の表面に直に樹脂層を形成させる場合に比べて、銅と樹脂材料との密着性を高めることができる。

[0069] 本発明の実施においては、表面処理液中におけるテトラゾール化合物 (I) の濃度が、トリアルコキシ体のテトラゾール化合物の濃度に換算して、 $0.0001 \sim 1 \text{ mol/L}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 0.5 \text{ mol/L}$

／Lであることがより好ましく、0.01～0.1mol／Lであることがさらに好ましい。

[0070] ところで、表面処理液中に生成したヒドロキシシリル基を有するテトラゾール化合物(I)は、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($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を形成し(スキーム(B)参照)、水に溶解難いシランオリゴマー(スキーム(B)中の化学式(e)で示される基を有するテトラゾール化合物)に変換される。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。

[0071] 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(処理液が白濁し)、処理槽や処理槽に接続された配管、処理液中に浸漬されて処理液の温度や液面を検出するためのセンサー類に付着し、円滑な表面処理が阻害される恐れがある。

これを避けるために、表面処理液の調製には、水に難溶性であるシランオリゴマーの可溶化剤として、前述の有機溶剤を表面処理液中に含有させることが好ましい。また、表面処理液の調製においては、テトラゾール化合物(I)の溶解を促進させる為に、前述の可溶化剤(酸、アルカリ、有機溶剤)を含有させることが好ましい。なお、有機溶剤は、シランオリゴマーの可溶化剤としての機能も有しているから、本発明の表面処理液には、可溶化剤として、酸、アルカリ、有機溶剤からなる群から選択される少なくとも1種を含有させることが好ましい。

[0072] 同様に、表面処理液の安定性や化成皮膜の均一性を向上させるために、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオンや銅イオン、鉄イオン、亜鉛イオンなどの金属イオンを生成する物質を用いることもできる。

[0073] ハロゲン化物イオンは、化成皮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を生成する物質としては、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。

[0074] 表面処理液中におけ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、 0.1 mol/L 以下（特に $0\sim 0.1\text{ mol/L}$ ）が好ましく、 0.05 mol/L 以下（特に $0\sim 0.05\text{ mol/L}$ ）であることがより好ましく、 0.02 mol/L 以下（特に $0\sim 0.02\text{ mol/L}$ ）であることがさらに好ましく、 0.01 mol/L 以下（特に $0\sim 0.01\text{ mol/L}$ ）であることが特に好ましい。

[0075] 銅イオンは、テトラゾール化合物(I)と錯体を形成し、化成皮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。銅イオンの価数は、1価でも2価でもよい。銅イオンを生成する物質としては、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。

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。

[0076] 表面処理液中における銅イオンの含有量は、特に限定されず、例えば、 1 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 1 mol/L 以下）が好ましく、 0.5 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.5 mol/L 以下）がより好ましく、 0.1 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.1 mol/L 以下）がさらに好ましく、 0.01 mol/L 以下（特に 0 mol/L 以上 0.01 mol/L 以下）が特に好ましい。

[0077] また、本発明の効果を損なわない範囲において、公知のカップリング剤を併用してもよい。公知のカップリング剤としては、チオール基（メルカプト基）、ビニル基、エポキシ基、（メタ）アクリル基、アミノ基、クロロプロピル基等を有するシラン系カップリング剤（シランカップリング剤）が挙げられる。

[0078] このようなシラン系カップリング剤の例としては、例えば、
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物、
ビニルトリクロルシラン、
ビニルトリメトキシシラン、
ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン化合物、
p-スチリルトリメトキシシラン等のスチリルシラン化合物、
2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、
3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン化合物、
3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリロキシシラン化合物、
3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のメタクリロキシシラン化合物、
N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、
N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
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-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-2-ブチリデン)プロピル
アミン、
N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、
N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメト
キシシラン等のアミノシラン化合物、
3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン化合物、
3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のクロロプロピルシラン化合物、
ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド等のスルフィドシラ
ン化合物、および
3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等のイソシアナトシラン化合
物等を挙げることができる。

その他、アルミニウム系カップリング剤、チタン系カップリング剤、ジル
コニウム系カップリング剤等も挙げることができる。

[0079] 本発明の表面処理液は通常、 $-1 \sim 12$ のpHで調整可能である。本発明
の表面処理液は、 $3 \sim 11.5$ のpHを有することが好ましい。また、酸性
領域であれば $3 \sim 7$ のpHを有することがより好ましく、塩基性領域であれ
ば $8 \sim 11.5$ のpHを有することがより好ましく、 $8.5 \sim 9.5$ のpH
を有することがさらに好ましい。

[0080] (処理方法)

本発明の表面処理液を基材の表面に接触させる方法としては、特に制限は
なく、前述のカップリング剤の場合と同様に、スプレー、浸漬や塗布等の手
段を採用することができる。

表面処理液と基材を接触させる時間(処理時間)については、1秒 $\sim$ 10
分とすることが好ましく、5秒 $\sim$ 3分とすることがより好ましい。処理時間
が1秒未満の場合には基材表面に形成される化成皮膜の膜厚が薄くなり、材
質の異なる材料間の密着力が十分に得られ難く、一方10分より長くしても
、化成皮膜の膜厚に大差はないため、生産性の観点から、10分以内で処理

するのが好ましい。

また、表面処理液を基材表面に接触させる際の処理液の温度については、 $5 \sim 50^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましいが、前記の処理時間との関係において、適宜設定すればよい。

[0081] 本発明の表面処理液と基材を接触させた後は、水洗してから乾燥してもよいし、水洗せずに乾燥させてもよい。

乾燥は、室温 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度とすることが好ましい。

なお、水洗に用いる水としては、イオン交換水や蒸留水等の純水が好ましいが、水洗の方法や時間には特に制限なく、スプレーや浸漬等の手段による適宜の時間で構わない。

[0082] なお、化成皮膜の膜厚は、 $0.5 \sim 1000\text{ nm}$ であることが好ましく、 $1 \sim 200\text{ nm}$ であることがより好ましく、 $1 \sim 100\text{ nm}$ であることがさらに好ましい。膜厚が 0.5 nm 以上であると材料間の密着性が十分に高められ、 1000 nm 以下であると化成皮膜の耐薬品性を維持できる。

[0083] 本発明において、乾燥後の化成皮膜に対し、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、化成皮膜の表面を改質させてもよい。あるいは、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。

[0084] 本発明の表面処理液を銅または銅合金（以下、両者を指して、単に銅ということがある）の表面に接触させる前に、当該銅の表面に、酸洗処理、アルカリ処理、粗化处理、耐熱処理、防錆処理または化成処理から選択される少なくとも1つの前処理を行ってもよい。

[0085] 前記の酸洗処理とは、銅の表面に付着した油脂成分を除去する為と、銅の表面の酸化皮膜を除去する為に行うものである。この酸洗処理には、塩酸系溶液、硫酸系溶液、硝酸系溶液、硫酸－過酸化水素系溶液、有機酸系溶液、無機酸－有機溶媒系溶液、有機酸－有機溶媒系溶液等の溶液を用いることができる。

- [0086] 前記のアルカリ処理とは、銅の表面に付着した油脂成分を除去する為や、前工程の残渣（例えば、銅回路形成用ドライフィルムレジストなど）を除去する為に行うものである。このアルカリ処理には、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や、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、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、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム等を含む水溶液や有機溶媒系溶液等の溶液を用いることができる。
- [0087] 前記の粗化处理とは、アンカー効果による銅と樹脂の密着性を高める為に行うものであり、銅の表面に凹凸形状が付与され、銅と樹脂材料との密着性を高めることができる。この粗化处理においては、マイクロエッチング法、電気めっき法、無電解めっき法、酸化法（ブラックオキシaid、ブラウンオキシaid）、酸化・還元法、ブラシ研磨法、ジェットスクラブ法等の方法を採用することができる。
- [0088] マイクロエッチング法においては、例えば、有機酸－第二銅イオン系、硫酸－過酸化水素系、過硫酸塩系、塩化銅系や塩化鉄系の各エッチング剤を使用することができる。電気めっき法においては、銅の表面に微細な銅粒子を析出させることにより、銅の表面に凹凸を形成させる。
- [0089] 前記の耐熱処理においては、銅の表面に、ニッケル、ニッケルーリン、亜鉛、亜鉛－ニッケル、銅－亜鉛、銅－ニッケル、銅－ニッケルーコバルトまたはニッケルーコバルトから選択される少なくとも1種の皮膜が形成される。この皮膜の形成は公知の電気めっきによる方法を採用して行うことができるが、電気めっきに限定されるものではなく、蒸着その他の手段を使用しても何ら差し支えない。
- [0090] 前記の防錆処理とは、銅の表面が酸化腐食することを防止する為に行うものであり、銅の表面に、亜鉛または亜鉛合金組成のめっき皮膜や、電解クロ

メートのめっき皮膜を形成させる方法を採用することができる。また、ベンゾトリアゾール系防錆剤など有機化合物系の防錆剤を含む処理液を銅の表面に接触させてもよい。

[0091] 前記の化成処理においては、錫の不動態皮膜を形成する方法や、酸化銅の不動態皮膜を形成する方法を採用することができる。

[0092] 本発明の表面処理液を銅の表面に接触させる前および／または後に、銅イオンを含む水溶液を前記銅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化成皮膜の造膜性を高める機能や、銅の表面に形成される化成皮膜の厚みを均一にさせる機能を有する。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。

銅イオンを含む水溶液の銅イオン源としては、水に溶解する銅塩であれば特に限定されず、硫酸銅、硝酸銅、塩化銅、ギ酸銅、酢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、アンモニアや塩酸などを添加してもよい。

[0093] 本発明の表面処理液を銅の表面に接触させる前および／または後に、酸性水溶液またはアルカリ性水溶液を前記銅の表面に接触させてもよい。この酸性水溶液またはアルカリ性水溶液も、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化成皮膜の厚みを均一にさせる機能を有する。

酸性水溶液およびアルカリ性水溶液は、特に限定されないが、酸性水溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸等の鉱酸を含む水溶液や、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。アルカリ性水溶液としては、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や、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、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、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素二カリウム等を含む水溶液が挙げられる。

[0094] 本発明の表面処理液を銅の表面に接触させる前および／または後に、公知のカップリング剤を含む水溶液を前記銅の表面に接触させてもよい。

[0095] 本発明の表面処理剤を銅の表面に接触させる前および／または後に、アゾール化合物を含有するディップ液を前記銅の表面に接触させてもよい。このディップ液は、銅の表面に形成される化成皮膜の強度を高める機能を有する。

アゾール化合物としては特に限定されず、市販のイミダゾール化合物、トリアゾール化合物、テトラゾール化合物などが挙げられる。これらのアゾール化合物としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、5-フェニルテトラゾールなどが挙げられる。

ディップ液には、アゾール化合物の他に、水および／または可溶化剤を含有する。可溶化剤としては、前述の可溶化剤（酸、アルカリ、有機溶剤）が挙げられる。

ディップ液には、さらに添加剤を含有してもよい。添加剤としては、例えば、銅化合物、ハロゲン化合物やその他の添加剤（例えば、硫酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム、硝酸アンモニウム等のアンモニウム塩）等が挙げられる。

[0096] 本発明の表面処理液を銅の表面に接触させた後に、例えばベンゾトリアゾール系の防錆剤などの公知の有機化合物系防錆剤を含む処理液を接触させてもよい。

[0097] 本発明の表面処理液は、前記の金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つの基材の表面を処理するために用いることができる。本発明の表面処理液を用いて基材の表面を処理することで、基材表面に化成皮膜を形成し、他の材料との密着性を高めることができる。

[0098] 本発明において、前記の金属、無機材料、樹脂材料からなる群から選択さ

れる2つの材料を本発明の表面処理液を用いて接着させることができる。本発明の表面処理液により形成される化成皮膜の層を介して2つの材料を接着することで、互いの親和性を向上させることができるため、材質の異なる材料同士であってもより強固に接着することができる。

[0099] (接着方法)

2つの材料の接着方法としては、公知の方法により行うことができる。金属、無機材料または樹脂材料からなる基材の表面に本発明の表面処理液を接触させて化成皮膜を形成し、形成した化成皮膜の一部または全体に他の基材を塗布、圧着、混合等の手段や、接着剤、接着シート（フィルム）の利用あるいはこれらの手段を組み合わせることで接着する方法が挙げられる。

また、金属、無機材料、樹脂材料から選択される2つの基材の表面に、本発明の表面処理液を接触させて、2つの基材の表面にそれぞれ化成皮膜を形成し、2つの基材を塗布、圧着、混合等の手段や、接着剤、接着シート（フィルム）の利用あるいはこれらの手段を組み合わせることで接着する方法が挙げられる。

[0100] 本発明の表面処理液を用いることにより、前記のように2つの材料、特に材質の異なる2つの材料を接着させることができるので、各種電気・電子部品や半導体ウェハ、プリント配線板等の電子デバイスに好適に利用することができる。

[0101] なお、本発明において、金属、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は好適に用いることができる。例えば、銅回路（銅配線層）と、半硬化または硬化したプリプレグやソルダーレジスト、半硬化または硬化したドライフィルムレジスト（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。

[0102] 半導体ウェハにおける利用例では、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

コートやバンプ保護膜などの絶縁性保護膜）との間の接着性（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、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。

前記の保護膜や絶縁材料としては、例えば、ポリイミド樹脂やポリベンゾオキサゾール樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

[0103] 前記のプリント配線板は、本発明の表面処理液と銅配線の表面を接触させて、その後水洗・乾燥した後、銅配線表面に絶縁樹脂層を形成させることにより作製することができる。この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の浸漬または該処理液による銅配線へのスプレー等が簡便かつ確実であり好ましい。

また、前記の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の浸漬または洗浄水による銅配線表面へのスプレーが簡便かつ確実であり好ましい。

前記の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手段等を採用することができる。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。

[0104] 前記のプリント配線板の回路形成方法において、本発明の表面処理液を使用するセミアディティブ工法の例を以下に示す。

（a）絶縁性基板またはスルーホール貫通孔及びビア孔を有する絶縁性基板の第1面及び第1面とは反対側の第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁に第1導電層を有する絶縁性基板を準備する工程、

（b）第1面および第2面に光架橋性樹脂層及びマスク層を形成して、第1面および第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1導電層を光

架橋性樹脂層及びマスク層で覆う工程、

(c) 第1面及び第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の光架橋性樹脂層をパターン露光する工程、

(d) 第1面及び第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺のマスク層を除去する工程、

(e) 光架橋性樹脂層除去液を使用して、第1面及び第2面、並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の未硬化光架橋性樹脂層を現像除去し、第1面上の第1導電層及び第2面上の第1導電層並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の第1導電層を露出する工程、

(f) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁に露出している第1導電層上に電解めっき処理により第2導電層を形成する工程、

(g) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の硬化光架橋性樹脂層を除去して、第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1及び第2導電層を露出する工程、

(h) 露出する第1導電層をフラッシュエッチングして除去する工程、

(i) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1及び第2導電層に無電解めっき及び電解めっき処理により第3導電層を形成する工程、

(j) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1、第2及び第3導電層上に絶縁樹脂層を積層する工程、

を少なくとも1つ含む回路基板の製造方法において、第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1、第2及び第3導電層、絶縁樹脂基板、エッチングレジスト層やめっきレジスト層に使用する光架橋性樹脂層、絶縁樹脂層の内の少なくとも1つの金属層もしくはレジスト層に本発明の表面処理液を接触させ、プリント配線板を製造する。

[0105] さらに、前記のプリント配線板の回路形成方法において、本発明の表面処理液を使用するサブトラクティブ工法の例を以下に示す。

(a) 絶縁性基板またはスルーホール貫通孔及びビア孔を有する絶縁性基板の第1面及び第1面とは反対側の第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁に第1導電層を有する絶縁性基板を準備する工程、

(b) 第1面および第2面に光架橋性樹脂層及びマスク層を形成して、第1面および第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1導電層を光架橋性樹脂層及びマスク層で覆う工程、

(c) 第1面及び第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の光架橋性樹脂層をパターン露光する工程、

(d) 第1面及び第2面並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺のマスク層を除去する工程、

(e) 光架橋性樹脂層除去液を使用して、第1面及び第2面、並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の未硬化光架橋性樹脂層を現像除去し、第1面上の第1導電層及び第2面上の第1導電層並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の第1導電層を露出する工程、

(f) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁に露出している第1導電層をエッチングして除去する工程、

(g) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔周辺の硬化光架橋性樹脂層を除去して、第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1導電層を露出する工程、

(h) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1導電層に無電解めっき及び電解めっき処理により第2導電層を形成する工程、

(i) 第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1及び第2導電層上に絶縁樹脂層を積層する工程、

を少なくとも1つ含む回路基板の製造方法において、第1面上及び第2面上並びにスルーホール貫通孔及びビア孔内壁の第1及び第2導電層、絶縁樹脂基板、エッチングレジスト層やめっきレジスト層に使用する光架橋性樹脂層、絶縁樹脂層の内の少なくとも1つの金属層もしくはレジスト層に本発明の

表面処理液を接触させ、プリント配線板を製造する。

- [0106] 前記の銅配線や導電層については、無電解めっき法、電解めっき法、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。
- [0107] また、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、キャリア付銅箔、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の場合には、銅の表面は平均粗さが0.1 μm 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。
- [0108] 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、本発明の表面処理液は、リードフレーム作製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。
- [0109] 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、本発明の表面処理液は、リードフレーム作製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。

[0110] 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、本発明の表面処理液は、2.5次元（2.5D）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（EPS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、本発明の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（ETSS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。

[0111] また、本発明の表面処理液で処理されるキャリア付銅箔とは、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又はモディファイド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プリント配線板に使用される極薄電解銅箔であり、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たものである。銅の表面に、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れる少なくとも1つの前処理を施してもよい。

[0112] （絶縁性組成物）

本発明のカップリング剤を、樹脂材料または無機材料に含有させることにより絶縁性組成物とすることができる。

また、テトラゾール化合物（I）を有機溶剤等に溶解して、樹脂材料または無機材料と混合することにより絶縁性組成物を得ることもできる。

[0113] 絶縁性組成物中のテトラゾール化合物（I）の含有量は、0.001～10

重量%であることが好ましく、0.01～5重量%であることがより好ましい。テトラゾール化合物（I）の含有量が絶縁性組成物中0.001重量%以上であると、接着性の向上効果が十分得られ、この濃度が10重量%を超える場合には、接着性の向上効果がほぼ頭打ちとなるため、経済的な観点から、テトラゾール化合物（I）の含有量は10重量%以下とするのが好ましい。

前記絶縁性組成物は公知の方法により作製することができる。例えば、テトラゾール化合物（I）を有機溶剤に溶解させ、固形または液状の樹脂材料に混合することにより、絶縁性組成物を作製することができる。また、テトラゾール化合物（I）を液状の樹脂材料に直接添加して混合して、絶縁性組成物を作製してもよい。

[0114] 本発明の絶縁性組成物は、高い接着強度を有する絶縁材料を与えるので、各種電気・電子部品等や、プリント配線板等の電子デバイスに好適に用いることができる。

[0115] ところで、日本国特開2009-19266号公報には、金属表面にシランカップリング剤を含む液を塗布する工程と、前記液を塗布した金属表面を、25～150℃の温度で且つ5分以内で乾燥を行う工程と、乾燥させた金属表面を水洗する工程を含むことを特徴とするシランカップリング剤皮膜の形成方法に関する発明が記載されている。

また、前記金属表面には、予め表面処理として、浸漬めっき液により錫等の接着性金属層を形成してよいとされている。

本発明の表面処理液は、前記のシランカップリング剤を含む液として用いることができるものである。なお、この特許公報に記載された事項は、引用により本明細書の一部を成すものとする。

実施例

[0116] 以下、本発明を実施例（合成試験、評価試験）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。

なお、下記に示す化学式中のOEtはエトキシ基を表す。

[0117] 合成試験に使用した原料のテトラゾール化合物およびハロゲン化アルキル

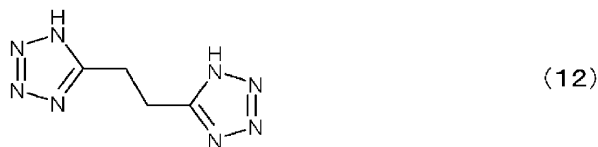
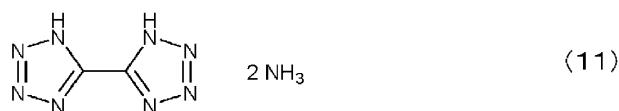
シラン化合物は、以下のとおりである。

[テトラゾール化合物]

・下記化学式(11)で示されるテトラゾール化合物(5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)ジアンモニウム塩)：富士フイルム和光純薬社製

・下記化学式(12)で示されるテトラゾール化合物(5, 5'-エチレンビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール))：国際公開第2015/084830号に記載された方法に準拠して合成した。

[0118] [化10]



[0119] [ハロゲン化アルキルシラン化合物]

・3-クロロプロピルトリエトキシシラン：東京化成工業社製

[0120] <テトラゾール化合物(I)の合成>

以下の実施例1～2のテトラゾール化合物を合成した。

[0121] [実施例1]

<1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)と2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)の混合物の合成>

下記化学式(1)で示される化合物(1-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)と2-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]-5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)の混合物)を合成した。

5, 5'-ビ(1, 2, 3, 4-テトラゾール)ジアンモニウム塩17.

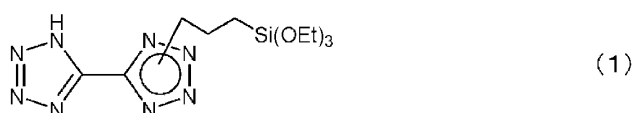
0 g (98.7 mmol) およびジメチルスルホキシド 182 mL からなる懸濁液を 70℃ に加熱し、20% ナトリウムエトキシドエタノール溶液 33.6 g (98.7 mmol) を加え、100℃ に昇温し 1 時間攪拌した。次いで、70℃ に冷却した後、3-クロロプロピルトリエトキシシラン 23.8 g (98.8 mmol) を加えて 10 分間攪拌した。続いて、100℃ に昇温し 20 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、不溶物を濾去し、濾液を減圧留去した。さらに、酢酸イソプロピル 455 mL を加え、室温で 1 時間攪拌した後、不溶物を濾去し、濾液を減圧留去し、淡褐色液体 30.7 g (89.7 mmol、収率 91%) を得た。

[0122] 得られた淡褐色液体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータは、以下のとおりであった。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ : 0.50 (m, 2H), 1.13 (m, 9H), 2.00 (m, 2H), 3.73 (m, 6H), 4.84 (m, 2H).

この $^1\text{H-NMR}$ スペクトルデータより、得られた淡褐色液体は、化学式 (1) で示される標題のテトラゾール化合物であるものと同定した。

[0123] [化11]



[0124] [実施例 2]

<1- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] -5, 5'-エチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール) と 2- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] -5, 5'-エチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール) の混合物の合成>

下記化学式 (2) で示される化合物 (1- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] -5, 5'-エチレンビス (1, 2, 3, 4-テトラゾール) と 2- [3- (トリエトキシシリル) プロピル] -5, 5'-エチレンビス (

1, 2, 3, 4-テトラゾール)の混合物)を合成した。

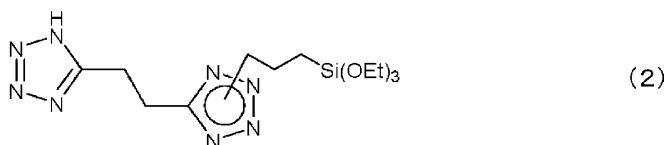
5, 5'-エチレンビス(1, 2, 3, 4-テトラゾール) 9.5 g (57.2 mmol) およびN, N-ジメチルアセトアミド 62 mL からなる懸濁液を50℃に加熱し、20%ナトリウムエトキシドエタノール溶液 20.0 g (58.8 mmol) を加え、70℃に昇温し1時間攪拌した。次いで、3-クロロプロピルトリエトキシシラン 13.8 g (57.3 mmol) を加えて10分間攪拌した。続いて、100℃に昇温し20時間攪拌した。反応液を60℃まで冷却した後、濾液を減圧留去した。続いて、酢酸イソプロピル 120 mL を加え、室温で1時間攪拌した後、不溶物を濾去し、濾液を減圧留去し、淡褐色液体 18.4 g (49.7 mmol、収率87%)を得た。

[0125] 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。

¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 0.51 (m, 1.5 H), 0.58 (m, 0.5 H), 1.12 (m, 9 H), 1.92 (m, 2 H), 3.35 (m, 4 H), 3.74 (m, 6 H), 4.33 (m, 0.5 H), 4.57 (m, 1.5 H) .

この¹H-NMRスペクトルデータより、得られた淡褐色液体は、化学式(2)で示される標題のテトラゾール化合物であるものと同定した。

[0126] [化12]



[0127] <接着性試験1>

以下の実施例3～4で調製した表面処理液について、下記の接着性の評価を行った。

[0128] [接着性の評価試験(i)]

(1) 金属

金属として、電解銅箔（厚み：35 μm ）を用いた。

（２）金属の表面処理

以下の工程 a ～ b に従って、前記銅箔の処理を行った。

a. 酸清浄（５％硫酸水溶液）／１分間（室温）、水洗

b. 表面処理液を刷毛塗り、乾燥／１分（100℃）

（３）金属と樹脂の接着

処理した銅箔のＳ面に、ガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ（MEGT
RON 7（パナソニック社製））を積層プレスし、銅箔とプリプレグを接着
して銅張積層板を作製した。

（４）接着性の評価

この銅張積層板について、リフロー加熱１回後（ピーク温度288℃、大
気）、「JIS C6481（1996）」に従って、幅10mmの試験片
を作製し、銅箔の引き剥がし強さ（ピール強度（ kN/m ））を測定した。

[0129] [実施例３]

カップリング剤成分として、前記化学式（１）で示されるテトラゾール化
合物0.5gに、酢酸：イオン交換水：メタノール＝１：８：９０.５の混
合液（重量比）を99.5g加え、室温にて１時間攪拌し、表面処理液を調
製した。

[0130] [実施例４]

前記化学式（１）で示されるテトラゾール化合物の代わりに、前記化学式
（２）で示されるテトラゾール化合物を使用した以外は、実施例３と同様に
して、表面処理液を調製した。

[0131] 上記で調製した表面処理液について、各々接着性の評価試験（i）を行っ
た。得られた試験結果を表１に示す。

[0132] [比較例１]

接着性の評価試験（i）の（２）a. の工程のみを行った銅箔について、
接着性の評価試験（i）を行った。得られた試験結果を表１に示す。

[0133]

[表1]

表1

		カップリング剤	ピール強度 (kN/m)
実施例	3	テトラゾール化合物(1)	0.40
	4	テトラゾール化合物(2)	0.55
比較例	1	なし	0.09

[0134] 表1の結果より、本発明の表面処理液（実施例3～4の表面処理液）は、比較例1に比べてピール強度が高く、金属と樹脂との密着性に優れることがわかった。

[0135] <接着性試験2>

以下の実施例5で調製した表面処理液について、下記の接着性の評価を行った。

[0136] [接着性の評価試験（i i）]

（1）金属

金属として、電解銅箔（厚み：35μm）を用いた。

（2）金属の表面処理

以下の工程a～bに従って、前記銅箔の処理を行った。

- a. 酸清浄（5%塩酸水溶液）／1分間（室温）、水洗
- b. 表面処理液に浸漬／2分（30℃）、水洗、乾燥／1分（100℃）

（3）金属と樹脂の接着

処理した銅箔のS面に、ポリイミドワニス（UBE社製、品名「UーワニスA」）を100μm厚になるようにバーコーターで塗布した後、窒素雰囲気下で硬化（120℃／30分、150℃／10分、200℃／10分、250℃／10分）を行い、銅張積層板を作製した。

（4）接着性の評価

この銅張積層板について、150℃のオープン中で、大気雰囲気下、250時間保持（HTS処理）した。その後、「JIS C6481（1996）」に従って、幅10mmの試験片を作製し、銅箔の引き剥がし強さ（ピー

ル強度（k N／m））を測定した。

[0137] [実施例 5]

カップリング剤成分として、前記化学式（2）で示されるテトラゾール化合物 0.5 g に、酢酸：イオン交換水＝5：95 の混合液（重量比）を 99.5 g 加えた後、アンモニア水で pH 7.1 に調整して、室温にて 1 時間攪拌し、表面処理液を調製した。

[0138] 上記で調製した表面処理液について、接着性の評価試験（ii）を行った。得られた試験結果を表 2 に示す。

[0139] [比較例 2]

接着性の評価試験（ii）の（2）a. の工程のみを行った銅箔について、接着性の評価試験（ii）を行った。得られた試験結果を表 2 に示す。

[0140] [表2]

表2		カップリング剤	ピール強度(kN/m)
実施例	5	テトラゾール化合物(2)	0.36
比較例	2	なし	0.06

[0141] 表 2 の結果より、本発明の表面処理液（実施例 5 の表面処理液）は、比較例 2 に比べてピール強度が高く、金属と樹脂との密着性に優れることがわかった。

[0142] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2023 年 8 月 29 日出願の日本特許出願（特願 2023－138677）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0143] 本発明のテトラゾール化合物は、テトラゾール化合物の特徴である金属を防錆する機能と、エポキシ樹脂やウレタン樹脂を硬化させる機能を付加したカップリング剤とすることができるので、種類の異なる素材が数多く組み合

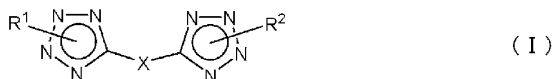
わされて製造されるプリント配線板の如き複合材料への利用が期待される。

また、本発明によれば、金属、無機材料および樹脂材料の接着性（密着性）を高めることができるので、基材の表面を粗化することなく、平滑な状態に保持することができる。従って、本発明は、多層プリント配線板の小型化、薄型化、高周波化、高密度化等の実現に大いに貢献し得るものであるから、産業上の利用可能性は多大である。

請求の範囲

[請求項1] 化学式 (I) で示されるテトラゾール化合物。

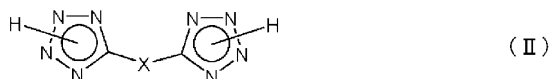
[化1]



(式 (I) 中、 R^1 および R^2 は、同一または異なって、水素原子または $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-p}(OH)_p$ で示される基を表し、ここで、 R は、メチル基またはエチル基を表し、 m は、1～18の整数を表し、 p は、0～3の整数を表す。 X は、フェニレン基、 $-NH-$ または $-(CH_2)_n-$ で示される基を表し、 n は、0～12の整数を表す。但し、 R^1 および R^2 が同時に水素原子である場合を除く。)

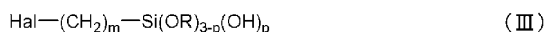
[請求項2] 化学式 (II) で示されるテトラゾール化合物と、化学式 (III) で示されるハロゲン化アルキルシラン化合物とを反応させる請求項1に記載のテトラゾール化合物の合成方法。

[化2]



(式 (II) 中、 X は、前記と同様である。)

[化3]



(式 (III) 中、 R 、 m および p は、前記と同様である。 Hal は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を表す。)

[請求項3] 請求項1に記載のテトラゾール化合物を成分とするカップリング剤。

[請求項4] 請求項1に記載のテトラゾール化合物を含有する表面処理液。

- [請求項5] 金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つの表面を処理するために用いる、請求項4に記載の表面処理液。
- [請求項6] 金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料を接着するために用いる、請求項4に記載の表面処理液。
- [請求項7] 前記金属が、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からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項5または請求項6に記載の表面処理液。
- [請求項8] 請求項4に記載の表面処理液を金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つの表面に接触させる表面処理方法。
- [請求項9] 前記金属が、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からなる群から選択される少なくとも1つである、請求項8に記載の表面処理方法。
- [請求項10] 前記金属が、銅または銅合金である、請求項9に記載の表面処理方法。
- [請求項11] 前記表面処理液を銅または銅合金の表面に接触させる前に、銅イオンを含む水溶液を前記銅または銅合金の表面に接触させる、請求項10に記載の表面処理方法。
- [請求項12] 前記表面処理液を銅または銅合金の表面に接触させた後に、酸性水溶液またはアルカリ性水溶液を前記銅または銅合金の表面に接触させる、請求項10または請求項11に記載の表面処理方法。
- [請求項13] 請求項4に記載の表面処理液を、金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される少なくとも1つに接触させて当該少なくとも一方に化成皮膜を形成し、前記化成皮膜を介して互いに接着する接着方法。
- [請求項14] 金属と樹脂材料の接着方法であって、
請求項4に記載の表面処理液を、金属および樹脂材料の少なくとも

一方に接触させて当該少なくとも一方に化成皮膜を形成し、前記金属と前記樹脂材料とを前記化成皮膜を介して互いに接着する金属と樹脂材料の接着方法。

- [請求項15] 金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料が、請求項4に記載の表面処理液により形成された化成皮膜を介して接着されたプリント配線板。
- [請求項16] 金属、無機材料および樹脂材料からなる群から選択される2つの材料が、請求項4に記載の表面処理液により形成された化成皮膜を介して接着された半導体ウェハ。
- [請求項17] 請求項3に記載のカップリング剤と樹脂材料または無機材料とを含有する絶縁性組成物。
- [請求項18] 請求項17に記載の絶縁性組成物を含有する絶縁材料。
- [請求項19] 請求項17に記載の絶縁性組成物から得られる絶縁層を有するプリント配線板。
- [請求項20] 請求項17に記載の絶縁性組成物から得られる絶縁層を有する半導体ウェハ。