

明 細 書

発明の名称：

接着組成物、表面処理金属部材の製造方法、および金属－樹脂複合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、接着組成物、表面処理金属部材の製造方法、および金属－樹脂複合体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子基板の製造工程においては、金属層や金属配線の表面に、エッチングレジスト、めっきレジスト、ソルダーレジスト、プリプレグ、封止樹脂などの樹脂材料が接合される。電子基板の製造工程および製造後の製品においては、金属と樹脂との間に高い接着性が求められる。金属と樹脂との接着性を高めるために、粗化剤（マイクロエッチング剤）により金属の表面に微細な凹凸形状を形成する方法、金属の表面に樹脂との接着性を向上するための被膜（接着層）を形成する方法、粗化表面に接着層を形成する方法などが知られている。

[0003] 例えば、特許文献1および2では、金属部材と樹脂との接着性に優れる被膜を形成するための被膜形成用組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2017-203073号公報

特許文献2：特開2018-115306号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、電子基板製造分野における、モールド工程の直前のリードフレームには、ボンディングワイヤ、ダイパッド、ボンディングパッド、ヒートシン

クなどの銅、ニッケル、銀、アルミ、金、スズ、鉛などの複数の金属の表面が存在する。上記のような特許文献で開示された被膜形成用組成物は、銅または銅合金の金属部材と樹脂との優れた接着性を有するが、上記のような複数の金属に対し、樹脂が同時に接着できるよう改善する余地があった。

[0006] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、複数の金属の表面と、樹脂との接着性を向上できる接着組成物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

[0007] 本発明は、金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、前記樹脂は、硬化性樹脂であり、前記組成物は、1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、3価のアルミニウムイオン、および3価のクロムイオンからなる群より選ばれる1種以上の金属イオンを含み、かつpHが12以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、0.01～150g/Lであり、前記金属イオンのモル濃度は、0.005～100mmol/Lであることを特徴とする接着組成物、に関する。

[0008] また、本発明は、金属の表面を有する部材に、前記接着組成物を接触させることにより、当該表面に接着層を形成する工程を含むことを特徴とする表面処理金属部材の製造方法に関する。

[0009] さらに、本発明は、前記表面処理金属部材の製造方法で得られた表面処理金属部材の接着層上に、樹脂部材を接合する工程を含むことを特徴とする金属－樹脂複合体の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の接着組成物における効果の作用メカニズムの詳細は不明な部分があるが、以下のように推定される。ただし、本発明は、この作用メカニズムに限定して解釈されなくてもよい。

[0011] 本発明の接着組成物は、金属の表面に、樹脂との接着層を形成するために用いられ、前記樹脂は硬化性樹脂である。また、本発明の接着組成物は、1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、3価のアルミニウムイオン、および3価のクロムイオンからなる群より選ばれる1種以上の

金属イオンを含み、かつpHが12以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、0.01～150g/Lであり、前記金属イオンのモル濃度は、0.005～100mmol/Lである。前記組成物は、特定量の前記低分子有機化合物と、特定量の前記金属イオンが、自己集積的なネットワークを構築することで密着に有利となる密な被膜を形成するため、複数の金属の表面と、樹脂との接着性を向上できると推定される。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の接着組成物は、金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、前記樹脂は、硬化性樹脂であり、前記組成物は、1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、3価のアルミニウムイオン、および3価のクロムイオンからなる群より選ばれる1種以上の金属イオンを含み、かつpHが12以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、0.01～150g/Lであり、前記金属イオン源のモル濃度は、0.005～100mmol/Lである。

[0013] <金属>

本発明の金属は、周期表の遷移元素、卑金属元素、半金属元素に属する金属であればよく、これらの合金も含む。前記遷移元素としては、例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、銀、タングステン、白金、金などが挙げられ、前記卑金属元素としては、例えば、アルミニウム、インジウム、スズ、鉛などが挙げられ、前記半金属元素としては、例えば、ケイ素、アンチモンなどが挙げられる。これらの中でも、鉄、銅、ニッケル、金、銀、アルミニウム、スズが好ましい。ここで、前記金属の表面は、例えば、酸化被膜を有する金属の表面、めっき金属の表面、活性化処理された金属の表面などを含む。また、前記金属の表面は、平滑でよく、粗化されていてもよい。

[0014] 前記金属の表面は、通常、金属の表面を有する部材（金属部材）であり、とくに当該部材の形状は限定されない。前記部材の形状としては、例えば、金属の塊、板材、棒材などが挙げられ、また、塑性加工、鋸加工、フライス

加工、放電加工、ドリル加工、プレス加工、研削加工、研磨加工などを単独、またはこれらの加工を組み合わせることで所望の形状に機械加工されたものなどが挙げられる。

[0015] 前記金属部材を有する部材・部位としては、例えば、半導体ウェハー、電子基板、リードフレーム、ダイパッド、ボンディングワイヤ、ボンディングパッド、バスバー、ヒートシンクなどが挙げられる。

[0016] <樹脂>

本発明の樹脂は、硬化性樹脂である。

[0017] 前記硬化性樹脂は、硬化性を示す樹脂組成物から形成される樹脂である。前記硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、アルキド樹脂、イソシアネート樹脂、シアノアクリレート樹脂など；アクリル樹脂などの光硬化性樹脂；ゴム、エラストマーなどを含む反応硬化性樹脂組成物などが挙げられる。これらの中でも、親和性の観点から、カルボキシル基、チオール基、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シリル基などの官能基を含むものが好ましい。前記硬化性樹脂は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0018] 前記硬化性樹脂としては、前記硬化性樹脂からなる組成物であってもよく、あるいは、前記硬化性樹脂を主成分とする組成物であってもよい。また、本発明の効果を損なわない程度に、従来公知の各種無機・有機充填剤、難燃剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、着色剤、カーボンブラック、加工助剤、核剤、離型剤、可塑剤、繊維状補強材などの添加剤を含有する組成物であってもよい。

[0019] <1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物>

本発明の1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物は、金属の表面と樹脂との接着層を形成する主成分となる。なお、前記低分子有機化合物は、所謂、高分子有機化合物を含まないことを意味するものであり、とくに分子量が限定されるものではないが、例えば、当該分子量の上限値と

して、1500以下、1000以下が例示できる。前記低分子有機化合物は、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0020] 前記低分子有機化合物は、1分子中に2個以上の窒素原子が自己集積的にネットワークを形成するため、1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物であれば特に限定されないが、当該窒素原子を含む有機基としては、例えば、アミノ基、イミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、アゾ基、ヒドラゾ基、ジアゾ基、シアノ基、窒素原子を含む複素環（含窒素複素環）などが挙げられる。また、前記低分子有機化合物は、分子内に芳香環を有する化合物が好ましく、窒素原子を含む複素環（含窒素複素環）を有する化合物がより好ましい。

[0021] 前記アミノ基含有化合物としては、例えば、ニトロアニリン、シアノアニリン、パラフェニルアゾアニリンなどのモノアミン化合物；エチレンジアミン、ジアミノ安息香酸、フェニレンジアミン、アミノベンゾチアゾール、ピペラジンなどのジアミン化合物；ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノアニリンなどのトリアミン化合物；ベンゼンテトラアミン、トリアミノエチルアミン、ピフェニルテトラミンなどのテトラアミン化合物などのポリアミン化合物が挙げられる。これらの中でも、分子内に芳香環を有するアミノ基含有化合物が好ましい。

[0022] また、イミノ基含有化合物としては、例えば、アセトアミジン塩酸塩、グアニジン塩酸塩など；ニトロ基含有化合物としては、例えば、ジニトロフルオロベンゼン、ジニトロフェノールなど；、ニトロソ基含有化合物としては、例えば、ジニトロソベンゼン、ジメチルニトロソアミンなど；アゾ基含有化合物としては、例えば、アゾベンゼンジカルボン酸など；ヒドラゾ基含有化合物としては、例えば、ヒドラゾベンゼン、ヒドラジンなど；ジアゾ基含有化合物としては、例えば、ジアゾ酢酸エステル、塩化ベンゼンジアゾニウムなど；シアノ基含有化合物としては、例えば、ジクロロジシアノベンゾキノン、ジシアノ銀塩などが挙げられる。

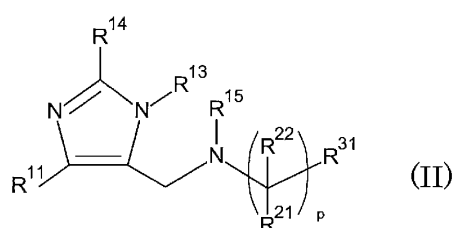
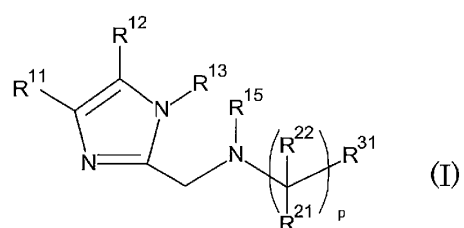
[0023] 前記含窒素複素環を有する化合物は、複素環が、単環でもよく、あるいは

縮合環でもよく、また、複素環に酸素原子やイオウ原子が含まれていてもよい。前記含窒素複素環を有する化合物としては、例えば、ピロール、ピラゾール、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、ペントジン、アゼピン、ジアゼピン、トリアゼピンなどの単環；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、ベンゾトリアゾールなどの縮合二環；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、フェナントロリンなどの縮合三環；キンドリン、キニンドリンなどの縮合四環；アクリンドリンなどの縮合五環；などが挙げられる。これらの中でも、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ペントジンなどの2個以上の窒素原子を含む含窒素複素環が好ましく、イミダゾール、トリアゾールおよびトリアジンが特に好ましい。

[0024] また、前記1分子中に2個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物としては、例えば、特開2017-203073号公報、特開2018-115306号公報に記載の下記の1分子中にアミノ基および含窒素複素環を有する化合物を使用できる。

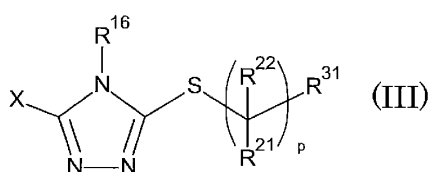
[0025]

[化1]



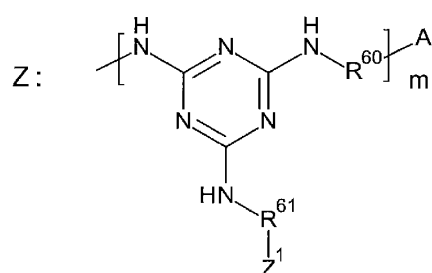
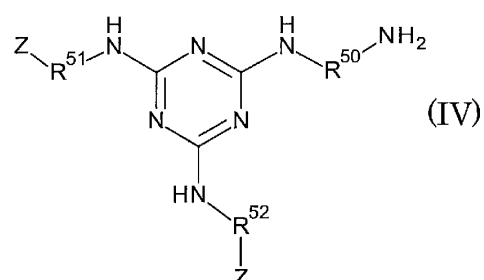
(一般式 (I) および (II) における $R^{11} \sim R^{15}$ は、それぞれ独立に、水素原子、または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリル基、ベンジル基もしくはアリール基である。 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、ヒドロキシ基またはメトキシ基を表し、 p は 0 ～ 16 の整数である。 R^{31} は、第一級アミノ基 ($-NH_2$)、または $-Si(OR^{41})_k R^{42}_{(3-k)}$ で表されるアルコキシシリル基もしくはヒドロキシシリル基 (k は 1 ～ 3 の整数、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基) である。

[0026] [化2]



(一般式 (III) における R^{21} および R^{22} 、 R^{31} ならびに p は、上記一般式 (I) および (II) と同様である。 R^{16} は、水素原子、または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アリル基、ベンジル基もしくはアリール基である。 X は、水素原子、メチル基、 $-NH_2$ 、 $-SH$ または $-SCH_3$ であり、 $-NH_2$ が特に好ましい。)

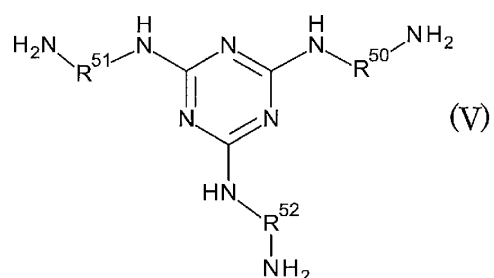
[0027] [化3]



(一般式 (IV) において、 R^{50} 、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{60} および R^{61} は、それぞれ独立に、任意の二価の基であり、例えば炭素数 1～6 の分岐を有していてもよい置換または無置換のアルキレン基である。アルキレン基は、末端や炭素-炭素間に、エーテル、カルボニル、カルボキシ、アミド、イミド、カルバミド、カルバメート等を含んでもよい。 Z^1 は Z と同一の基である。 m および n は、それぞれ独立に、0～6 の整数である。末端基 A は、水素原子、第一級アミノ基 ($-NH_2$)、または $-Si(O R^{41})_k R^{42}_{(3-k)}$ で表されるアルコキシシリル基またはヒドロキシシリル基 (k は 1～3 の整数、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基) である。)

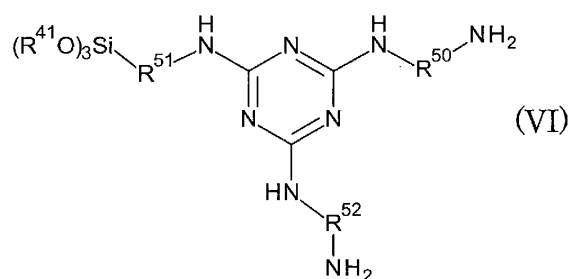
[0028] 前記一般式 (IV) における 2 つの Z が、いずれも $m=0$ であり、末端基 A がアミノ基である化合物は下記式 (V) で表される。

[化4]

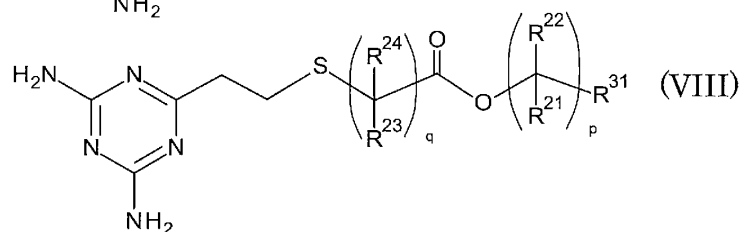
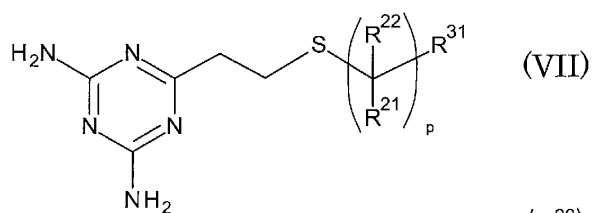


[0029] 前記一般式 (I V) における2つのZのうち、一方のZが $m=0$ 、末端基Aがアミノ基であり、他方のZが $m=0$ 、末端基Aがトリアルコキシシリル基である化合物は下記式 (V I) で表される。

[化5]



[0030] [化6]



(一般式 (V I I) および (V I I I) において、 $R^{21} \sim R^{24}$ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、ヒドロキシ基またはメトキ

シ基を表す。 R^{31} は、第一級アミノ基 ($-NH_2$)、または $-Si(OR^{41})_k R^{42}_{(3-k)}$ で表されるアルコキシシリル基またはヒドロキシシリル基 (k は 1 ~ 3 の整数、 R^{41} および R^{42} はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基) である。 p は 0 ~ 16 の整数であり、 q は 1 または 2 である。)

[0031] <金属イオン>

本発明の金属イオンは、3価のアルミニウムイオン、および3価のクロムイオンからなる群より選ばれる1種以上である。前記金属イオンは、単独で用いてもよく2種類以上を併用してもよい。

[0032] 前記金属イオンは、通常、金属イオン源として、金属イオン有機塩、あるいは金属イオン無機塩を用いる。前記有機塩としては、ギ酸、酢酸、マロン酸塩、安息香酸塩、石炭酸塩、クエン酸塩、アミノ酸塩などが挙げられる。また、前記無機塩としては、例えば、塩化物、臭化物、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、硝酸塩、水酸化物などが挙げられる。

[0033] 本発明の接着組成物は、 pH が 12 以下の水溶液である。前記接着組成物に含まれる媒体は、イオン交換水、純水、蒸留水、工業用水などの水を主成分とすればよいが、例えば、有機溶媒を含有する水であってもよい。前記有機溶媒としては、例えば、アルコール類、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素などが挙げられる。有機溶媒を含有する水を使用する場合、前記媒体中、有機溶媒の割合は、15重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることがさらに好ましい。また、前記 pH は、金属イオンの種類によって溶解度が変化するため、適宜決定することができるが、複数の金属の表面と硬化性樹脂との接着性を向上させる観点から、 pH が 2 ~ 11 であることが好ましく、 pH が 3 ~ 10 であることがより好ましく、 pH が 4 ~ 9 であることがさらに好ましい。なお、前記 pH は、各種の酸・アルカリなどの pH 調整剤をとくに制限なく使用して調製できる。

[0034] 前記低分子有機化合物の濃度は、前記接着組成物中、0.01 ~ 150 g

／Lである。前記低分子有機化合物の濃度は、接着層の良好な成膜性の観点から、前記接着組成物中、100 g／L以下であることが好ましく、50 g／L以下であることがより好ましく、35 g／L以下であることがさらに好ましく、そして、前記低分子有機化合物の濃度は、塗工後の接着層の膜厚を効率よく確保する観点から、前記接着組成物中、0.1 g／L以上であることが好ましく、0.8 g／L重量％以上であることがより好ましい。

[0035] 前記金属イオンのモル濃度は、前記接着組成物中、0.005～100 mmol／Lである。前記金属イオンのモル濃度は、塗工後に析出した金属塩が密着阻害することを防ぐ観点から、前記接着組成物中、50 mmol／L以下であることが好ましく、20 mmol／L以下であることがより好ましく、そして、前記金属イオンのモル濃度は、自己集積的にネットワークを形成する観点から、前記接着組成物中、0.01 mmol／L以上であることが好ましく、0.1 mmol／L以上であることがより好ましい。

[0036] 前記低分子有機化合物および前記金属イオン源の合計の割合は、前記接着組成物の固形分中、50重量％以上であることが好ましく、70重量％以上であることがより好ましく、80重量％以上であることがさらに好ましく、90重量％以上であることがよりさらに好ましく、95重量％以上であることがよりさらに好ましい。

[0037] 本発明の接着組成物は、添加剤を含むことができる。前記添加剤としては、例えば、酸化防止剤、防腐剤などの安定化剤；粘度調整剤、着色剤などが挙げられる。

[0038] ＜表面処理金属部材の製造方法＞

本発明の表面処理金属部材の製造方法は、前記金属の表面を有する部材（金属部材）に、前記接着組成物を接触させることにより、必要に応じて前記媒体を乾燥除去して、当該表面に接着層を形成する工程を含む。前記接着層は、厚さが20 μm以下であることが好ましく、10 μm以下であることがより好ましく、5 μm以下であることがさらに好ましい。

[0039] 前記接着組成物の接触の方法は、公知の各種接触（塗布あるいは塗装）方

法が適用でき、例えば、刷毛塗装、浸漬塗装、スプレー塗装、バーコート、ロールコーター、フィルムアプリータ、スピンコート、スクリーン印刷、転写などが挙げられる。

[0040] <金属－樹脂複合体の製造方法>

本発明の金属－樹脂複合体の製造方法は、前記表面処理金属部材の製造方法で得られた表面処理金属部材の接着層上に、前記樹脂の部材（樹脂部材）を接合する工程を含む。

[0041] 前記接合の方法は、積層プレス、射出成形、押出成形、加熱プレス成形、圧縮成形、トランスファーモールド成形、注型成形、レーザー溶着成形、反応射出成形（RIM成形）、リム成形（LIM成形）などが採用できる。前記金属－樹脂複合体の成形条件は、使用する前記樹脂に応じて、公知の条件を採用することができる。

[0042] なお、本発明の表面処理金属部材および金属－樹脂複合体の製造方法では、必要に応じ、脱脂工程、洗浄工程、水洗工程、超音波洗浄工程、熱処理工程、乾燥工程などの他の工程を適宜採用できる。上記の接合後、熱処理工程を施すことで、金属と樹脂との接着性を高めることができる。

[0043] 本発明の接着組成物から形成される接着層は、前記金属の表面と前記硬化性樹脂との接着性に優れるため、とくに、他の層を介することなく、前記金属の表面と前記硬化性樹脂とを直接接合できる。とくに、前記金属の表面が2種以上の金属の表面を有する場合、これら2種以上（複数）の金属に対して、前記硬化性樹脂が同時に接着できるため、本発明の接着組成物は好適である。なお、前記2種以上の金属の表面とは、相異なる金属の表面であり、また、前記相異なる金属とは、金属の主成分が異なることを意味し、例えば、銅の表面と、銅めっきの表面と、銅合金の表面は、銅が主成分なので、同一の金属の表面に属する。

実施例

[0044] 次に、本発明の実施例について比較例と併せて説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

[0045] <実施例 1 ～ 3 6、および比較例 1 ～ 3 4>

<接着組成物の調製>

各実施例および各比較例において、表 2 または 3 に示す各成分を、表 2 または 3 に示す配合量 (g/L) となるようにイオン交換水に溶解した後、表 2 または 3 に示す pH となるように、酢酸またはアンモニアを加えて、溶液 (接着組成物) を調製した。なお、金属イオン濃度 (mmol/L) は、ICP (型番「PS3520UVDD 11」、日立ハイテック社製) 装置を用い、標準液 (メルク社製「マルチエレメントスタンダード 1 V」) を 5000 倍、1000 倍、500 倍に希釈した液によって校正して、測定した。サンプルは適宜希釈し、金属濃度を測定した。ただし、チタンイオンは、富士フイルム和光純薬社製のチタン標準液 (1,000 ppm) で校正した。

[0046] <表面処理金属部材、および金属-樹脂複合体の製造>

上記で得られた溶液 (接着組成物) を、エアブラシ (「スプレーワーク H G シングルエアブラシ」タミヤ社製) を用いて、表 2 または 3 に示す金属の表面に塗装後、ドライヤーで 30 秒間乾燥して、当該金属の表面上に接着層を形成し、表面処理金属部材 (合計 2 つ) を製造した。得られた表面処理金属部材の接着層面に、硬化性樹脂として、エポキシ樹脂 (「G2 エポキシ樹脂」、GATAN 社製) を 0.2 mm 厚で塗布した後、もう一方の表面処理金属部材の接着層面と貼り合わせ (接着面積: 50 mm²)、加温圧縮 (条件: 100℃、10 kPa、2 時間) によって硬化性樹脂を硬化させて、金属-樹脂複合体を製造した。

[0047] <接合強度 (接着強度) の評価>

接合強度 (接着強度) は、上記で得られた金属-樹脂複合体について、オートグラフ (島津製作所社製、「AGX-10kNX」) を用い、引張速度 3 mm/分で、せん断強度 (MPa) を測定することにより、以下の基準にて評価した。結果を表 2 および 3 に示す。なお、以下の参考例 1 ～ 8 では、上記の溶液 (接着組成物) を使用せずに、上記の条件にて、金属部材同士を

上記の硬化性樹脂を介して貼り合わせて、金属－樹脂複合体を製造し、上記のせん断強度（MPa）を測定した。

◎：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して１９０％以上である（比較対象は同種金属）

○：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して１６０％以上１９０％未満である（比較対象は同種金属）

●：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して１４５％以上１６０％未満である（比較対象は同種金属）

△：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して１３０％以上１４５％未満である（比較対象は同種金属）

×：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して１３０％未満である（比較対象は同種金属）

[表1]

	金属の表面	硬化性樹脂	接着強度 (MPa)
参考例 1	Ni	エポキシ樹脂	6.7
参考例 2	Cu	エポキシ樹脂	6.9
参考例 3	Ag	エポキシ樹脂	6.5
参考例 4	Al	エポキシ樹脂	7.6
参考例 5	Fe	エポキシ樹脂	6.4
参考例 6	Sn	エポキシ樹脂	7.2
参考例 7	Au	エポキシ樹脂	6.2
参考例 8	Si	エポキシ樹脂	6.6

[0048]

[表2]

実施例	低分子有機化合物	金属イオン源	有機化合物量 (g/L)	金属イオン源量 (g/L)	金属イオン濃度 (mmol/L)	pH	金属の表面	接着強度 (MPa)	判定
1	トリアジン化合物a	硫酸アルミニウム	4.5	0.60	1.68	7	Ni	13.0	●
2	トリアジン化合物a	塩化クロム(III)	4.5	0.50	1.90	7	Ni	12.4	○
3	トリアジン化合物a	硫酸アルミニウム	30.0	0.015	0.05	6	Cu	11.6	○
4	トリアジン化合物a	塩化クロム(III)	30.0	0.015	0.05	6	Cu	11.7	○
5	トリアジン化合物b	硫酸アルミニウム	8.5	1.50	4.30	4	Ag	13.2	●
6	トリアジン化合物b	塩化クロム(III)	8.5	1.30	4.91	4	Ag	12.7	●
7	トリアジン化合物b	硫酸アルミニウム	0.4	0.10	0.34	5	Al	14.2	○
8	トリアジン化合物b	塩化クロム(III)	0.4	0.10	0.35	5	Al	13.4	○
9	トリアジン化合物b	酢酸アルミニウム	0.05	0.005	0.02	5	Fe	11.4	○
10	トリアジン化合物b	硫酸クロム(III)カリウム	0.05	0.005	0.01	5	Fe	10.5	○
11	トリアゾール化合物	硫酸アルミニウム	4.2	0.80	2.30	11	Sn	10.8	●
12	トリアゾール化合物	塩化クロム(III)	4.2	0.70	2.81	11	Sn	10.2	△
13	イミダゾール化合物	硫酸アルミニウム	20.0	0.30	0.90	5	Au	11.5	○
14	イミダゾール化合物	塩化クロム(III)	20.0	0.25	0.91	5	Au	11.0	○
15	イミダゾール化合物	酢酸アルミニウム	15.0	0.15	0.59	2	Ni	10.4	●
16	イミダゾール化合物	硫酸クロム(III)カリウム	15.0	0.25	0.47	2	Ni	9.9	●
17	チアゾール化合物	硫酸アルミニウム	20.0	8.00	26.92	5	Si	9.8	●
18	チアゾール化合物	塩化クロム(III)	20.0	7.00	26.97	5	Si	9.5	△
19	オキサリジン化合物	酢酸アルミニウム	5.0	0.05	0.18	8	Ag	11.0	○
20	オキサリジン化合物	硫酸クロム(III)カリウム	5.0	0.10	0.21	8	Ag	10.5	○
21	ジアミン化合物a	硫酸アルミニウム	19.0	1.00	2.87	7	Cu	10.6	●
22	ジアミン化合物a	塩化クロム(III)	19.0	0.80	3.15	7	Cu	10.1	●
23	ジアミン化合物b	硫酸アルミニウム	15.0	5.00	15.61	10	Fe	8.4	△
24	ジアミン化合物b	塩化クロム(III)	15.0	4.00	14.26	10	Fe	8.4	△
25	ジシアノ化合物	硫酸アルミニウム	40.0	0.20	0.69	5	Au	8.8	△
26	ジシアノ化合物	塩化クロム(III)	40.0	0.15	0.56	5	Au	9.2	●
27	ジシアノ化合物	酢酸アルミニウム	85.0	0.13	0.54	5	Ni	9.2	△
28	ジシアノ化合物	硫酸クロム(III)カリウム	85.0	0.25	0.45	5	Ni	8.8	△
29	ジニトロ化合物	硫酸アルミニウム	2.0	0.03	0.10	7	Al	11.7	●
30	ジニトロ化合物	塩化クロム(III)	2.0	0.03	0.11	7	Al	11.6	●
31	ジニトロ化合物	硫酸アルミニウム	1.0	0.15	0.48	3	Cu	9.0	△
32	ジニトロ化合物	塩化クロム(III)	1.0	0.15	0.55	3	Cu	9.0	△
33	ジアミド化合物	硫酸アルミニウム	25.0	0.15	0.44	6	Sn	10.5	●
34	ジアミド化合物	塩化クロム(III)	25.0	0.15	0.54	6	Sn	10.7	●
35	ジアミド化合物	硫酸アルミニウム	9.4	0.60	2.06	8	Ni	10.0	●
36	ジアミド化合物	塩化クロム(III)	9.4	0.60	2.31	8	Ni	10.6	●

[0049]

[表3]

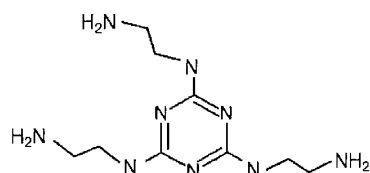
比較例	低分子有機化合物	金属イオン源	有機化合物量 (g/L)	金属イオン源量 (g/L)	金属イオン濃度 (mmol/L)	pH	金属の表面	接着強度 (MPa)	判定
1	トリアジン化合物a	塩基性酢酸第2鉄	4.6	0.40	1.97	7	Ni	8.2	×
2	トリアジン化合物a	硫酸チタン(IV)24%水溶液	30.0	0.05	0.05	6	Cu	7.1	×
3	トリアジン化合物b/クエン酸	臭化カリウム	13.0	3.00	12.50	7	Ag	8.0	×
4	トリアジン化合物b	硫酸銅(II)	0.4	0.08	0.30	5	Al	8.1	×
5	トリアジン化合物b	塩化亜鉛	0.05	0.004	0.02	5	Fe	7.2	×
6	トリアゾール化合物	硫酸ナトリウム	5.0	0.40	2.70	11	Sn	7.8	×
7	イミダゾール化合物	硫酸チタン(IV)24%水溶液	20.0	1.00	0.99	5	Au	7.2	×
8	イミダゾール化合物	—	15.0	0.00	0.00	2	Ni	7.0	×
9	チアゾール化合物	硫酸マグネシウム	22.0	6.00	24.15	5	Si	6.3	×
10	オキサリジン化合物	硫酸銅(II)	5.0	0.05	0.20	8	Ag	7.3	×
11	ジアミン化合物a	硫酸銅(II)	20.0	0.75	2.73	7	Cu	8.2	×
12	ジアミン化合物b	—	20.0	0.00	0.00	10	Fe	6.4	×
13	シリア化合物	硫酸チタン(IV)24%水溶液	40.0	0.50	0.45	5	Au	6.6	×
14	シリア化合物	硫酸銅(II)	85.0	0.10	0.42	5	Ni	7.0	×
15	ジニトロ化合物	硫酸マグネシウム	2.0	0.03	0.11	7	Al	7.2	×
16	ジニトロ化合物	塩化亜鉛	1.0	0.10	0.57	3	Cu	7.1	×
17	ジアミド化合物	硫酸ナトリウム	30.0	0.10	0.61	6	Sn	7.5	×
18	ジアミド化合物	塩基性酢酸第2鉄	10.0	0.40	1.84	8	Ni	7.3	×
19	アミン化合物a	硫酸アルミニウム	15.0	0.10	0.33	5	Cu	6.6	×
20	アミン化合物a	塩化クロム(III)	15.0	0.10	0.36	5	Cu	6.5	×
21	アミン化合物b	酢酸アルミニウム	10.0	0.10	0.42	7	Al	8.9	×
22	アミン化合物b	硫酸クロム(III)カリウム	10.0	0.25	0.50	7	Al	7.3	×
23	トリアジン化合物a	硫酸アルミニウム	4.0	0.60	0.96	13	Ag	6.8	×
24	トリアジン化合物a	塩化クロム(III)	5.0	0.25	1.01	13	Ag	7.4	×
25	オキサリジン化合物	硫酸アルミニウム	200.0	0.03	0.09	5	Au	7.6	×
26	オキサリジン化合物	塩化クロム(III)	200.0	0.03	0.10	5	Au	7.2	×
27	ジアミン化合物a	硫酸アルミニウム	5.0	0.001	0.003	4	Fe	6.8	×
28	ジアミン化合物a	塩化クロム(III)	5.0	0.001	0.003	4	Fe	6.4	×
29	ジアミド化合物	硫酸アルミニウム	100.0	40.00	129.10	4	Ni	7.0	×
30	ジアミド化合物	塩化クロム(III)	100.0	32.00	111.67	4	Ni	6.3	×
31	ジアミド化合物	硫酸アルミニウム	0.005	0.002	0.006	7	Si	6.3	×
32	ジアミド化合物	塩化クロム(III)	0.005	0.002	0.007	7	Si	7.1	×
33	—	硫酸アルミニウム	0.0	1.50	5.08	4	Al	5.8	×
34	—	塩化クロム(III)	0.0	2.50	9.29	4	Al	5.6	×

[0050] 表2および3中の各成分において、

トリアジン化合物aは、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール；

トリアジン化合物bは、

[化7]



で表される化合物；

トリアゾール化合物は、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール；

イミダゾール化合物は、2-(2,4-ジクロロベンジル)ベンゾイミダゾール；

チアゾール化合物は、アミノベンゾチアゾール；

オキサゾリン化合物は、2,2'-ビス(2-オキサゾリン)；

ジアミン化合物 a は、ジアミノ安息香酸；

ジアミン化合物 b は、エチレンジアミン；

ジシアノ化合物は、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-1,4-ベンゾキノン；

ジニトロ化合物は、2,4-ジニトロフルオロベンゼン；

ジアミド化合物は、マロンアミド；

アミン化合物 a は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン；

アミン化合物 b は、グリシン；を示す。

[0051] 表1～3中の金属において、

Ni（ニッケル）は、C194銅合金板にスルファミン酸光沢ニッケルめっき処理した板を、O₂プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（120秒）、水洗処理（30秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（30秒）したもの；

Cu（銅）は、C7025銅合金板を、希硫酸浸漬による脱脂処理（20秒）、水洗処理（30秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（30秒）したもの；

Ag（銀）は、C194銅合金板にメタンスルホン酸無光沢銀めっき処理した板を、希硝酸浸漬による脱脂処理（20秒）、水洗処理（30秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（30秒）したもの；

Al（アルミニウム）は、A5052アルミ合金板を、アルカリ性表面処理剤（「CA-5372」、メック社製）浸漬による脱脂処理（120秒）、水洗処理（30秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（30秒）したもの；

Fe（鉄）は、SUS304を、O₂プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸

浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；

A n（スズ）は、圧延スズ板を、 O_2 プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；

A u（金）は、C 1 9 4銅合金板にスルファミン酸光沢ニッケルめっき処理した板を、さらに、金めっき処理後、 O_2 プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；

S i（ケイ素）は、単結晶のシリコンウェハーを、 O_2 プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；を示す。

[0052] ＜実施例３７～４８＞

＜接着組成物の調製、表面処理金属部材、および金属－樹脂複合体の製造＞

各実施例において、表５に示す接着組成物を、エアブラシ（「スプレーワークHGシングルエアブラシ」タミヤ社製）を用いて、表５に示す金属の表面に塗装後、ドライヤーで３０秒間乾燥して、当該金属の表面上に接着層を形成し、表面処理金属部材（合計２つ）を製造した。得られた表面処理金属部材の接着層面に、硬化性樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂（「冷間埋込樹脂 No. １０５」、丸本ストルアス社製）、シアノアクリレート樹脂（「アロンアルファー一般用」、東亜合成社製）、シリコーン樹脂（「バスボンドQ # 0 4 8 8 4」、コニシ社製）、またはポリウレタン樹脂（「シューズドクターN」、セメダイン社製）を0. 2 mm厚で塗布した後、もう一方の表面処理金属部材の接着層面と貼り合わせ（接着面積：5 0 mm²）、加温圧縮（条件：1 0 0℃、1 0 k P a、2時間）によって硬化性樹脂を硬化させて、金属－樹脂複合体を製造した。

[0053] ＜接合強度（接着強度）の評価＞

接合強度（接着強度）は、上記で得られ金属－樹脂複合体について、オー

トグラフ（島津製作所社製、「AGX-10kNX」）を用い、引張速度3 mm／分で、せん断強度（MPa）を測定することにより、以下の基準にて評価した。結果を表5に示す。なお、以下の参考例9～20では、上記の溶液（接着組成物）を使用せずに、上記の条件にて、金属部材同士を上記の硬化性樹脂を介して貼り合わせて、金属－樹脂複合体を製造し、上記のせん断強度（MPa）を測定した。

◎：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して190%以上である（比較対象は同種金属、同種硬化性樹脂）

○：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して160%以上190%未満である（比較対象は同種金属、同種硬化性樹脂）

●：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して145%以上160%未満である（比較対象は同種金属、同種硬化性樹脂）

△：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して130%以上145%未満である（比較対象は同種金属、同種硬化性樹脂）

×：せん断強度（MPa）が、参考例のせん断強度の値と比較して130%未満である（比較対象は同種金属、同種硬化性樹脂）

[表4]

	金属の表面	硬化性樹脂	接着強度 (MPa)
参考例9	Ni	不飽和ポリエステル	2.4
参考例10	Ag	不飽和ポリエステル	2.3
参考例11	Sn	シアノアクリレート	7.1
参考例12	Au	シリコーン	1.4
参考例13	Si	ポリウレタン	5.8
参考例14	Ag	シアノアクリレート	6.1
参考例15	Cu	シアノアクリレート	7.1
参考例16	Fe	不飽和ポリエステル	2.1
参考例17	Au	不飽和ポリエステル	2.3
参考例18	Al	シリコーン	1.2
参考例19	Sn	ポリウレタン	6.5
参考例20	Ni	シアノアクリレート	5.3

[0054] [表5]

実施例	接着組成物	金属の表面	硬化性樹脂	接着強度 (MPa)	判定
37	実施例1と同様	Ni	不飽和ポリエステル	4.2	○
38	実施例5と同様	Ag	不飽和ポリエステル	4.6	◎
39	実施例12と同様	Sn	シアノアクリレート	10.4	●
40	実施例13と同様	Au	シリコーン	2.3	○
41	実施例18と同様	Si	ポリウレタン	8.3	△
42	実施例19と同様	Ag	シアノアクリレート	9.4	●
43	実施例21と同様	Cu	シアノアクリレート	10.3	●
44	実施例23と同様	Fe	不飽和ポリエステル	2.9	△
45	実施例25と同様	Au	不飽和ポリエステル	3.1	△
46	実施例30と同様	Al	シリコーン	1.7	△
47	実施例33と同様	Sn	ポリウレタン	9.2	△
48	実施例36と同様	Ni	シアノアクリレート	7.7	●

[0055] <実施例49～53>

各実施例において、表6に示す成分を用いて、上記の実施例1と同様に、溶液（接着組成物）を調製し、金属－樹脂複合体を製造した。その後、表6に示す条件にて熱処理工程を施し、上記の方法にて、熱処理前後の接合強度を評価した。結果を表6に示す。

[0056]

[表6]

実施例	低分子有機化合物	金属イオン源	有機化合物量 (g/L)	金属イオン源量 (g/L)	金属イオン濃度 (mmol/L)	pH	金属の表面	接着強度 (MPa)	熱処理 工程	熱処理後 接着強度 (MPa)
49	トリアジン化合物a	硫酸アルミニウム	4.5	0.60	1.68	7	Ni	13.0	200℃×30分	13.9
50	トリアジン化合物a	硫酸アルミニウム	4.5	0.60	1.68	7	Ni	13.0	250℃×30分	15.1
51	ジニトロ化合物	塩化クロム(III)	2.0	0.60	0.11	7	Al	11.6	220℃×10分	12.4
52	ジニトロ化合物	塩化クロム(III)	2.0	0.60	0.11	7	Al	11.6	220℃×30分	12.9
53	ジニトロ化合物	塩化クロム(III)	2.0	0.60	0.11	7	Al	11.6	280℃×30分	14.1