

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140062 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 26/00 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) C25D 5/48 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/048018

(22) 国際出願日: 2022年12月26日(26.12.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2022-008216 2022年1月21日(21.01.2022) JP

(71) 出願人: ナミックス株式会社 (NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 Niigata (JP).

(72) 発明者: 佐藤 牧子 (SATO, Makiko); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 大久保 賢 (OKUBO, Ken); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 小鍛冶 快允 (KOKAJI, Yoshinobu); 〒9503131 新潟県新潟市北区濁川3993番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人一色国際特許事務所 (ISSHIKI PATENT & TRADEMARK FIRM); 〒1080073 東京都港区三田三丁目11番36号三田日東ダイビル Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METAL MEMBER

(54) 発明の名称: 金属部材

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a novel metal member. According to the present invention, provided is a metal member containing a first metal wherein N and Si are detected by elemental analysis of the surface of the metal member by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), the value of the ratio (N/Si) of the number of the N atoms to that of the Si atoms is 0.04-0.8, and the color difference ΔE^*_{ab} before and after an alkali metal elution test on the surface is 15 or less.

(57) 要約: 本発明は、新規な金属部材を提供することを目的とする。本発明によって、第1の金属を含む金属部材であって、X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記金属部材の表面の元素分析によってNとSiが検出され、前記NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.04以上0.8以下であり、前記表面に対するアルカリ金属溶出試験前後の色差 ΔE^*_{ab} が15以下である、金属部材を提供する。

WO 2023/140062 A1

明 細 書

発明の名称： 金属部材

技術分野

[0001] 本発明は金属部材に関する。

背景技術

[0002] 誘電体と導体をプレスするときは高温でプレスされるため、導体の耐熱性が不足していると、導体表面の劣化が生じ、誘電体との密着性が得られない。また、基板製造工程ではんだ付け部分は高温になるため、はんだ付けによって導体表面が剥がれる場合がある。さらに、自動車用電子部品などは、高温下で使用される場合があり、長期間の耐熱密着性が要求される。このように、導体が耐熱性を必要とされる場合、導体を使用される金属部品には各種の表面処理が施されている。

[0003] 例えば、特開2021-147701号公報では高温のプレス加工などによる熱負荷を与えても、ブリストアの発生が抑制できるように、耐熱処理層として、クロム、モリブデン、亜鉛、ニッケルの4元系金属酸化物とその化合物からなる被膜を導体表面に形成する技術が開示されている。WO2019/093494では銅酸化物上に金属層を形成することで、低粗度かつ高密着性で高耐熱性が得られる技術が報告されている。また、特開2004-259937号公報では、内層導体への表面処理として、貴金属イオンと銅イオンを含む酸性処理液に内層回路の金属箔面を接触させることで導体の耐熱性向上を可能にしている。WO2017/138338では導体の表面に適量のカップリング層を形成させることが、導体の耐熱性向上に効果的であることが開示されている。

[0004] しかし、近年では、伝送損失の低減が望まれ、電気特性に優れる誘電体が要求されている。電気特性に優れる誘電体として、熱可塑性樹脂がある。熱可塑性樹脂の場合、電気特性に優れるが高温でのプレスが必要になる。例えばPTFEと積層する場合は300℃以上の高温でプレスされる。また、省

エネルギー技術としてSiCなどのデバイスの開発が加速しており、これらのデバイスは200℃以上での高温下でも動作可能であり、誘電体と導体の密着も、そうした高温に耐えられる耐熱性が要求されている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、新規な金属部材を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一実施態様は、第1の金属を含む金属部材であって、X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記金属部材の表面の元素分析によってNとSiが検出され、前記NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.04以上0.8以下または0.05以上0.8以下であり、以下のいずれかを満たす金属部材である。

[0007] [1] 前記表面に対するアルカリ金属溶出試験前後の色差 ΔE^*ab が15以下である、

[2] 表面に第2の金属層を有し、XPSによる表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下または63Area%以下である。ここで、前記第2の金属がニッケルであってもよい。

[0008] 本発明の他の実施態様は、第1の金属を含む金属部材であって、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry)による前記金属部材の表面の元素分析によって第1の金属の水酸化物と SiO_x が検出され、前記 SiO_x のピーク値は前記第1の金属の水酸化物のピーク値よりも大きい、金属部材である。TOF-SIMSによる前記表面の元素分析によってSiとアルカリ金属がさらに検出され、前記Siのピーク値は前記アルカリ金属のピーク値よりも大きいてもよい。X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記表面の元素分析によってNとSiが検出され、前記NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.04以上0.8以下または0.05以上0.8以

下であってもよい。

- [0009] 本発明のさらなる実施態様は、第1の金属を含む金属部材であって、表面に第2の金属層を有し、TOF-SIMSによる前記金属部材の表面の元素分析によってSiO_xが検出され、X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下または63Area%以下である、金属部材である。前記第2の金属がニッケルであってもよい。前記表面からのアルカリ金属の溶出量が0.2ppm以下であってもよい。
- [0010] 本発明のさらなる実施態様は、金属材料を用いて金属部材を製造するための方法であって、前記金属材料をカップリング剤で処理する第1の工程と、前記金属材料を水ガラスで処理する第2の工程と、を含む方法である。第1の工程が第2の工程の前に、後に、または前後に行われてもよい。
- [0011] 本発明のさらなる実施態様は、金属材料を用いて金属部材を製造するための方法であって、前記金属材料をカップリング剤を含有する水ガラスで処理する第3の工程を含む、方法である。前記金属材料をカップリング剤で処理する第4の工程を含んでもよい。第3の工程が第4の工程の前に、後に、または前後に行われてもよい。前記カップリング剤が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、および3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランからなる群から選択される1以上であってもよい。第1の工程及び第2の工程の前に、前記金属材料を酸化処理する第5の工程及び／又は前記金属材料をめっき処理する第6の工程を含んでもよい。第3の工程及び第4の工程の前に、前記金属材料を酸化処理する第5の工程及び／又は前

記金属材料をめっき処理する第6の工程を含んでもよい。

[0012] ==関連文献とのクロスリファレンス==

本出願は、2022年1月21日付で出願した日本国特願2022-008216に基づく優先権を主張するものであり、当該基礎出願を引用することにより、本明細書に含めるものとする。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]本発明の実施例における、TOF-SIMSによる各試験片の分析結果を示す図である。

[図1B]本発明の比較例における、TOF-SIMSによる各試験片の分析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好ましい実施の形態につき、添付図面を用いて詳細に説明するが、必ずしもこれに限定するわけではない。なお、本発明の目的、特徴、利点、及びそのアイデアは、本明細書の記載により、当業者には明らかであり、本明細書の記載から、当業者であれば、容易に本発明を再現できる。

[0015] 以下に記載された発明の実施の形態及び具体的な実施例などは、本発明の好ましい実施態様を示すものであり、例示又は説明のために示されているのであって、本発明をそれらに限定するものではない。本明細書で開示されている本発明の意図並びに範囲内で、本明細書の記載に基づき、様々な改変並びに修飾ができることは、当業者にとって明らかである。

[0016] ==金属部材==

以下、本明細書に開示される金属部材の特性を詳細に述べる。なお、以下に記載されている特性を有する金属部材の表面は、同じ表面を指すものとする。

[0017] 本明細書に開示される金属部材は、表面の一部または全部が金属で覆われている。金属材料は、表面に金属が存在すればよく、金属表面より内側の部分は金属以外であってもよいが、内側の部分も金属であり金属材料全体が金属からなってもよい。金属部材の表面と内側の部分は同じ金属であって

も異なる金属であってもよい。金属材料内部が表面の金属と同じ金属からなる場合、金属塊として全体に一様の金属であってもよい。金属材料内部が表面の金属と異なる物質からなる場合、表面の金属の厚さは、1 nm超であるが、10 nm以上であってもよく、100 nm以上であってもよい。

[0018] 飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS：Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）による金属部材の表面の元素分析によって、表面の金属と同種の金属の水酸化物（本明細書では、金属水酸化物と称する）とSiO_xが検出されることが好ましい。SiO_xが存在することで、金属を樹脂に接着させた場合の耐熱性および耐水性が向上する。これは、SiO_xが熱や水に対する保護膜として機能するためであると考えられる。金属水酸化物とSiO_xは、金属表面をX線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）によって元素分析することによっても、検出および分析ができる。通常、TOF-SIMSでは、表面から1 nm以内にある分子が分析対象となり、XPSでは、表面から数nm～数十nm以内（例えば、2 nm以内または10 nm以内、または20 nm以内）にある分子が分析対象となる。その限りで、分析条件は特に限定されず、当業者が適宜決定できる。

[0019] TOF-SIMSによる元素分析において記録されるスペクトラムにおいて、SiO_xのピーク値は金属水酸化物のピーク値よりも大きいことが好ましい。それによって、SiO_xが保護膜の効果を有し、金属部材を樹脂と接着させたときに耐熱性や耐水性が向上し、伝送損失が小さくなる。以下の理論に拘泥するわけではないが、金属水酸化物とSiO_xは脱水縮合により強固に結合していると考えられ、金属水酸化物がSiO_xに比べて多くなると、SiO_xと結合していない金属水酸化物が金属表面に多く残存し、金属を樹脂に接着させた場合に接着力が弱くなったり、SiO_xと金属部材表面の間に微小な空間が生じて導体として用いた場合に伝送損失が悪化したりする。

[0020] TOF-SIMSによる金属部材の表面の元素解析によって、さらにSi

とアルカリ金属が検出され、Siのピーク値はアルカリ金属のピーク値よりも大きいのが好ましい。これによって、金属部材を導体として用いた場合に伝送損失が小さくなる。

[0021] 金属部材表面のSi付着量は $30\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上が好ましく、 $35\mu\text{g}/\text{dm}^2$ 以上がより好ましい。Si付着量が少ないと SiO_x が形成されていないか、形成されていても量が少なく、保護膜としての効果が得られない。ここで、Si付着量を測定するためには、金属部材表面のSiが存在する部分または金属部材全体を酸性溶液で溶解し、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP発光分析）によってケイ素の質量を測定し、密度から体積を算出する。そして、得られた体積と質量を、ケイ素が形成されている金属部材の面積で除して、平均の厚さおよび単位面積当たりの付着量が算出できる。ケイ素の総質量は、ケイ素層を有する金属そのものを溶解し、ケイ素層を形成するケイ素の量のみを検出して質量を測定してもよい。

[0022] また、金属部材表面において SiO_x 層を含む側のアルカリ金属イオンの溶出量は、 0.2ppm 以下であることが好ましく、 0.18ppm 以下であることがより好ましく、 0.10ppm 以下であることがさらに好ましい。ここで、アルカリ金属の溶出量は、ICP発光分析によって、溶出液中のNaおよびKイオン、Liイオンなどの質量を測定し、その総量として得られる。具体的には、金属部材が金属箔などの薄片の場合、 $40\text{mm}\times 18\text{mm}$ の大きさに切断した金属部材を試験片とし、処理面のみを純水 20mL に浸し、 121°C 、湿度 85% 、 2 気圧、 60 時間、処理し、得られた溶液をICP発光分析してアルカリ金属の質量を測定することでアルカリ金属イオンの溶出量を得ることができる。なお、アルカリ金属イオンは、 SiO_x 層をつくる薬剤に由来する場合、 SiO_x 層に存在すると考えられるため、溶出量は含有量と強い相関があると考えられる。

[0023] 以下の理論に拘泥するわけではないが、 SiO_2 が多いほど誘電正接が小さくなり、一方、アルカリ金属の誘電率は高いため、伝送損失の点ではアルカリ金属は少ない方が好ましいと考えられる。また、アルカリ金属は、金属部

材を腐食する可能性があるため、含有率は小さいほうが好ましい。

[0024] また、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）では、金属の種類及び金属を含む化合物（単体、酸化物、水酸化物など）特有に波形が存在するため、波形のピークから各金属のピーク及び各化合物のピークを分離することで、各金属及び各化合物の量や組成を測定することができる。例えば、銅の場合はCu 2 P 3の波形分離、ニッケルの場合はNi 2 Pの波形分離によりそれぞれの金属及び金属を含む化合物の量や組成を求めることができる。

[0025] また、金属部材のXPSによる表面の元素分析において検出されるNとSiの組成は、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましく、0.24以上であることがさらに好ましく、0.33以上であることがさらに好ましく、0.39以上であることがさらに好ましく、また、0.80以下であることが好ましく、0.54以下であることがより好ましい。以下の理論に拘泥するわけではないが、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04より小さいとSiO_x層に対して適した量のカップリング層が形成されていないため接着性が低下したり、アルカリ金属の除去が不足するため伝送損失が悪くなる。NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.80より大きいとSiO_x層が形成されていないか、あるいはSiO_x層が不足しており耐熱性や耐湿性が悪くなる。

[0026] さらに、金属部材を高温、高湿、長時間の条件で処理した前後において、表面の（L*、a*、b*）を測定し、処理前後の色差 ΔE^*_{ab} を算出したとき、 ΔE^*_{ab} が1.5以下、1.4以下、1.3以下、1.2以下、または1.1以下であることが好ましい。 ΔE^*_{ab} が複数回の試験結果の平均値である場合、その標準偏差は4以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.95以下であることがさらに好ましい。なお、処理条件は、一例として、純水中で121℃、湿度85%、2気圧、60時間の処理である。表面にSiO_xが結合していない場合、高温高湿処理で、表現が酸化され、

色差が大きくなると考えられる。

$$[0027] \Delta E^* a b = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[0028] 本明細書に開示の金属部材は、表面に第2の金属を含むまたは第2の金属からなる層（本明細書では、第2金属層または第2の金属層と称する）を有してもよい。第2の金属は、金属部材の金属と異なるものであれば特に限定されないが、Sn、Ag、Zn、Al、Ti、Bi、Cr、Fe、Co、Ni、Pd、AuおよびPtからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属あるいはその合金であることが好ましい。特に、金属部材が銅の場合、耐熱性を有するためには銅よりも耐熱性の高い金属、例えばNi、Pd、AuおよびPtあるいはその合金が好ましい。例えば、ニッケル及びニッケル合金の場合、純ニッケル、Ni-Cu合金、Ni-Cr合金、Ni-Co合金、Ni-Zn合金、Ni-Mn合金、Ni-Pb合金、Ni-P合金等が例示できる。

[0029] 第2金属層の垂直方向の平均の厚さは特に限定されないが、10nm以上であることが好ましく、15nm以上であることがより好ましく、20nm以上であることがさらに好ましい。そして、100nm以下であることが好ましく、70nm以下であることがより好ましく、50nm以下であることがさらに好ましい。

[0030] あるいは、第2金属層の金属量を単位面積あたりの金属の重量として表した場合、0.5mg/cm²以上であることが好ましく、1.0mg/cm²であることがより好ましく、1.8mg/cm²以上であることがさらに好ましい。また、100mg/cm²以下であることが好ましく、80mg/cm²以下であることがより好ましく、50mg/cm²以下であることがさらに好ましく、10mg/cm²以下であることがさらに好ましく、5mg/cm²以下であることがさらに好ましい。

[0031] 第2金属層の垂直方向の平均の厚さは、第2金属層を形成する金属を、酸性溶液で溶解し、ICP分析によって金属量を測定し、その測定量を第2金属層の面積で除して算出できる。あるいは、第2金属層を有する金属部材そ

のものを溶解し、第2金属層を形成する金属の量のみを検出測定することにより、算出できる。

[0032] 本明細書に開示の金属部材が第2金属層を有する場合、XPSによる表面の元素分析において、スペクトルを波形分離して得られる第2の金属由来のピーク面積の総和（例えば、金属水酸化物と金属酸化物と金属単体由来のピーク面積の総和）に対し、第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下であることが好ましく、67.8%以下であることがより好ましく、65.0%以下であることがさらに好ましく、63.0%以下であることがさらに好ましく、62.1%以下であることがさらに好ましく、また0%より大きいことが好ましく、20%以上であることが好ましく、56.4%以上であることがより好ましく、57.2%以上であることがさらに好ましい。第2の金属由来のピーク面積の総和に対し、第2の金属酸化物のピーク面積の面積百分率が25Area%以下であることが好ましく、23.7Area%以下であることがより好ましく、22.8Area%以下であることがさらに好ましい。

[0033] 以上のような金属部材の特性として、特に以下のいずれかの組み合わせを有することが好ましい。いずれも、金属部材表面でSiO_xが金属水酸化物と適正な量で表面に結合していることが最も重要な要素となっており、金属水酸化物は少ないほうが好適で、加えて、表面にアルカリ金属が少ないとさらに好適である。

[0034] [1] TOF-SIMSによる表面の元素分析によって、金属の水酸化物とSiO_xが検出され、かつ

SiO_xのピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きい；

[0035] [2] TOF-SIMSによる表面の元素分析によって、金属の水酸化物とSiO_xが検出され、

SiO_xのピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きく、
さらに表面にSiとアルカリ金属が検出され、かつ

Siのピーク値は前記アルカリ金属のピーク値よりも大きい；

[0036] [3] TOF-SIMSによる表面元素分析によって、金属の水酸化物とSiO_xが検出され、かつ

XPSによる表面の元素分析によって、NとSiが検出され、NとSiの原子数の比(N/Si)の

値が0.04以上0.8以下または0.05以上0.8以下である；

[0037] [4] 第2金属層を有し、

TOF-SIMSによる表面の元素分析によってSiO_xが検出され、

XPSによる表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、

第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下または63Ar

ea%以下である；

[0038] [5] 第2金属層を有し、

TOF-SIMSによる表面の元素分析によってSiO_xが検出され、

XPSによる表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、

第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下であり、

表面からのアルカリ金属の溶出量が0.2ppm以下である；

[0039] [6] XPSによる表面の元素分析によって、NとSiが検出され、

NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.04以上0.8以下または0.05以上0.8以下で

あって、かつ

表面に対するアルカリ金属溶出試験前後の色差ΔE*abが15以下である；

[0040] [7] XPSによる表面の元素分析によって、NとSiが検出され、

NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.04以上0.8以下または0.05以上0.8以下であって、かつ

XPSによる表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、

第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下または63Area%以下

である。

[0041] 金属部材のSiO_x層を含む側の表面の算術平均粗さ(R_a)は特に限定されないが、0.01μm以上が好ましく、0.03μm以上がより好ましく、また、5.00μm以下であることが好ましく、3μm以下であることがさらに好ましく、0.12μm以下であることがさらに好ましい。なお、算術平均粗さ(R_a)とは基準長さlにおいて、以下の式で表される輪郭曲線(y=Z(x))におけるZ(x)(すなわち山の高さや谷の深さ)の絶対値の平均を表す。

[数1]

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx$$

[0042] 金属部材のSiO_x層を含む側の表面の最大高さ粗さ(R_z)は特に限定されないが、0.1μm以上が好ましく、0.28μm以上がより好ましく、また、20.00μm以下であることが好ましく、10.00μm以下であることがより好ましく、0.83μm以下であることがさらに好ましい。なお、最大高さ粗さ(R_z)とは基準長さlにおいて、輪郭曲線(y=Z(x))の凸部の高さZ_pの最大値と凹部の深さZ_vの最大値の和を表す。

[0043] なお、R_aおよびR_zは、JIS B 0601:2001(国際標準ISO 4287-1997準拠)に定められた方法により算出できる。

[0044] ==金属部材の製造方法==

上述の金属部材の製造方法の実施形態を以下に述べる。

[0045] (1) 金属材料

金属部材の材料である、表面の一部または全部が金属で覆われている金属材料を準備する。金属材料は、表面に金属が存在すればよく、金属表面より内側の部分（すなわち金属材料内部）は金属以外であってもよいが、金属材料内部も金属であり金属材料全体が金属からなってもよい。金属材料内部が表面の金属とは異なる物質からなる場合、表面の金属の厚さは、1 nm 超であるが、10 nm 以上であってもよく、100 nm 以上であってもよい。表面の金属は、めっき処理することにより形成してもよい。金属の種類は特に限定されないが、例えば、Cu、Ni、Zn、Al、Fe、Mgなどの金属であってもよく、銅合金、ニッケル合金、亜鉛合金、アルミニウム合金、鉄合金、マグネシウム合金などの合金であってもよく、2元合金、3元合金、4元合金などであってもよい。金属表面と金属材料内部の金属の種類は同じであっても異なってもよい。

[0046] (2) 酸化処理

まず、金属材料表面を酸化処理することにより、金属材料表面に金属酸化物層を形成する。この酸化処理によって、金属材料表面が粗面化され、金属部材を樹脂に接着させたときの、樹脂に対する接着性が大きくなる。

[0047] この酸化処理以前に、ソフトエッチング又はエッチングなどの粗面化処理を行ってもよい。また、酸化処理以前に、脱脂処理、自然酸化膜除去によって表面を均一化するための酸洗浄、または酸洗浄後に酸化工程への酸の持ち込みを防止するためのアルカリ処理を行ってもよい。アルカリ処理の方法は特に限定されないが、好ましくは0.1~10 g/L、より好ましくは1~2 g/Lのアルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液で、30~50℃、0.5~2分間程度処理すればよい。

[0048] 酸化処理方法は特に限定されないが、酸化剤を用いて形成してもよく、加熱処理や陽極酸化によって形成してもよい。

[0049] 酸化剤は特に限定されず、例えば、亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸ナトリウム、塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム等の水溶液を用いることができる。酸化剤には、各種添加剤（たとえば、リン酸三ナトリウム十二水和物の

ようなリン酸塩) や表面活性分子を添加してもよい。表面活性分子としては、ポルフィリン、ポルフィリン大員環、拡張ポルフィリン、環縮小ポルフィリン、直鎖ポルフィリンポリマー、ポルフィリンサンドイッチ配位錯体、ポルフィリン配列、シラン、テトラオルガノシラン、アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、(3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、(1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ウレア) ((1-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]urea))、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン、((3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン)、(3-クロロプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、エチルトリアセトキシシラン、トリエトキシ(イソブチル)シラン、トリエトキシ(オクチル)シラン、トリス(2-メトキシエトキシ)(ビニル)シラン、クロロトリメチルシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、エチレントリメトキシシラン、アミン、糖などを例示できる。

[0050] 酸化剤には、各種添加剤(たとえば、リン酸三ナトリウム十二水和物のようなリン酸塩) や表面活性分子を添加して銅酸化物の析出を調整してもよい。表面活性分子としては、ポルフィリン、ポルフィリン大員環、拡張ポルフィリン、環縮小ポルフィリン、直鎖ポルフィリンポリマー、ポルフィリンサンドイッチ配位錯体、ポルフィリン配列、シラン、テトラオルガノシラン、アミノエチル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メトキシシラン、1-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ウレア、(3-アミノプロピル)トリエトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(3-クロロプロピル)トリメトキシシラン、(3-グリシジルオキシプロピル)トリメトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、エチルトリアセトキシシラン、トリエトキシ(イソブチル)シラン、トリエトキ

シ（オクチル）シラン、トリス（2-メトキシエトキシ）（ビニル）シラン、クロロトリメチルシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、クロロトリエトキシシラン、エチレン-トリメトキシシラン、アミン、糖などを例示できる。

[0051] 酸化反応条件は特に限定されないが、酸化剤の液温は40～95℃であることが好ましく、45～80℃であることがより好ましい。反応時間は0.5～30分であることが好ましく、1～10分であることがより好ましい。

[0052] 金属酸化物層に対し、溶解剤を用いて、酸化された金属材料表面の凸部を調整してもよい。この溶解工程で用いる溶解剤は特に限定されないが、キレート剤、特に生分解性キレート剤であることが好ましく、エチレンジアミン四酢酸、ジエタノールグリシン、L-グルタミン酸二酢酸・四ナトリウム、エチレンジアミン-N, N'-ジコハク酸、3-ヒドロキシ-2, 2'-イミノジコハク酸ナトリウム、メチルグリシン2酢酸3ナトリウム、アスパラギン酸ジ酢酸4ナトリウム、N-(2-ヒドロキシエチル)イミノ二酢酸ジナトリウム、グルコン酸ナトリウムなどが例示できる。溶解剤溶液のpHは特に限定されないが、アルカリ性であることが好ましく、pH8～10.5であることがより好ましく、pH9.0～10.5であることがさらに好ましく、pH9.8～10.2であることがさらに好ましい。

[0053] この金属酸化物層の表面を還元剤により還元処理してもよく、その場合、金属酸化物を含む層の表面に亜酸化銅が形成されてもよい。この還元工程で用いる還元剤としては、ジメチルアミンボラン（DMA B）、ジボラン、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジン等が例示できる。

[0054] 金属として銅を用い、プリント配線基板や半導体パッケージ基板の回路を形成する際、純銅の比抵抗値が 1.7×10^{-8} (Ωm)なのに対して、酸化銅は1～10 (Ωm)、亜酸化銅は $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ (Ωm)であるため、銅酸化物を含む層は導電性が低く、例え、樹脂基材に転移した銅酸化物を含む層の量が多くても、表皮効果による伝送損失が起こりにくい。

[0055] (3) 第2金属層形成処理

第2の金属層は、例えば、金属材料表面または金属酸化物層表面にめっき処理をすることで、めっき皮膜として形成することができる。めっきの方法は特に限定されず、電解めっき、無電解めっき、化成処理、スパッタリングなどの真空蒸着などが例示できるが、一様で薄いめっき皮膜を形成することが好ましいため、電解めっきが好ましい。

[0056] 電解めっきにおいて、金属酸化物層の酸化物を一部還元するのにも電荷が必要であるため、その厚さを好ましい範囲にするためには、 15 C/dm^2 以上～ 90 C/dm^2 以下の電荷を与えることが好ましい。

[0057] また、電流密度は 5 A/dm^2 以下が好ましい。電流密度が高すぎると、凸部にめっきが集中するなど、均一なめっきが困難になる。なお、金属酸化物層の酸化物を一部還元する間と、めっきを被覆する間とで、電流の強度を変えてもよい。

[0058] 例えば、ニッケルめっきにおいて、その浴組成は、硫酸ニッケル ($100\text{ g/L} \sim 350\text{ g/L}$)、スルファミン酸ニッケル ($100\text{ g/L} \sim 600\text{ g/L}$)、塩化ニッケル ($0\text{ g/L} \sim 300\text{ g/L}$) またはこれらの混合物が好ましいが、添加剤としてクエン酸ナトリウム ($0\text{ g/L} \sim 100\text{ g/L}$) やホウ酸 ($0\text{ g/L} \sim 60\text{ g/L}$) が含まれていてもよい。

[0059] なお、これらのめっき処理の条件は、被覆する金属や、所望の厚さにより、容易に調整することができる。

[0060] (4) 水ガラス処理

金属部材の製造方法は、金属材料に SiO_x を形成する工程を含む。 SiO_x を形成する方法は特に限定されないが、液体で処理する場合、水ガラス処理が好ましい。この処理によって、金属材料に含まれる水酸化物のOH基と水ガラスとが結合し、樹脂との結合における耐酸性が増強される。

[0061] 水ガラス処理の前に、任意で、脱脂処理、自然酸化膜除去によって表面を均一化するための酸洗浄、または酸洗浄後に次の工程への酸の持ち込みを防止するためのアルカリ処理、ソフトエッチング又はエッチング、酸化処理などの粗面化処理などの処理を行ってもよい。

- [0062] 金属材料を処理するための水ガラスはアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液である。アルカリ金属ケイ酸塩は、 $M_2O \cdot nSiO_2$ （式中、MはNa、Li、Kのいずれかである）であらわされるが、水ガラス中には、 M_2O と SiO_2 とが様々な割合で混在する。金属材料の処理に用いる水ガラスは特に限定されないが、nが2～4であることが好ましい。
- [0063] 水ガラス処理の具体的な方法は特に限定されず、水ガラスを、金属表面にローラーやバーコーターによって塗布してもよくスプレーによって吹き付けてもよく、あるいは、金属材料を水ガラスに浸漬してもよい。水ガラス中の $M_2O \cdot nSiO_2$ の濃度は特に限定されないが、0.1%～20%であってもよく、0.5%～10%であってもよく、2%～5%であってもよい。反応条件は特に限定されないが、処理温度は10℃～95℃が好ましく、20℃～85℃がより好ましい。金属表面を処理する場合、水酸化物と反応させるため、処理温度は50℃以上がさらに好ましい。処理時間は1秒～10分が好ましい。水ガラス処理は複数回行ってよい。
- [0064] 金属材料を水ガラス処理した後、乾燥させる。処理後の乾燥はエアーで水分を飛ばしてもよいし、加温してもよい。加温する場合は30℃～250℃が好ましく、 SiO_x 層を形成するため、50℃以上がさらに好ましい。加温時間は10秒～60分が好ましい。
- [0065] 金属材料を処理するための水ガラスに、カップリング剤を溶解させてもよい（以下、この溶液を混合剤と称する）。カップリング剤の濃度は特に限定しないが、重量%で0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%又は9%以上が好ましく、20%、15%又は10%以下が好ましい。
- [0066] (5) カップリング剤処理
- カップリング剤は2個以上の異なった官能基を持っており、その官能基により金属表面の水酸基と脱水縮合したり、有機質材料と化学結合をするなど、異なる官能基を有する物質同士を結合させる。
- [0067] 金属材料を処理するためのカップリング剤は、特に限定されないが、シラ

ンカップリング剤が好ましく、中でも加水分解性基が2又は3のものが好ましく、加水分解性基として、メトキシ基又はエトキシ基のものが好ましい。具体的には、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。

[0068] カップリング剤処理の具体的な方法は特に限定されず、カップリング剤の溶液を、金属表面にローラーやバーコーターによって塗布してもよくスプレーによって吹き付けてもよく、あるいは、金属材料をカップリング剤の溶液に浸漬してもよい。カップリング剤の溶液に用いる溶媒は、水、有機溶媒、またその混合溶媒でもよい。カップリング剤の濃度は特に限定しないが、重量%で0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%又は9%以上が好ましく、20%、15%又は10%以下が好ましい。

[0069] また、金属材料を処理するための水ガラスに、カップリング剤を溶解させてもよい（以下、この溶液を混合剤と称する）。カップリング剤の濃度は特に限定しないが、重量%で0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%又は9%以上が好ましく、20%、15%又は10%以下が好ましい。

[0070] 金属材料をシランカップリング剤の溶液で処理した後、乾燥させる。乾燥のための温度と時間は、溶媒が完全に蒸発すれば特に限定しないが、70℃で1分以上乾燥させるのが好ましく、100℃で1分以上乾燥させるのがさらに好ましく、110℃で1分以上乾燥させることがより好ましい。

[0071] このカップリング処理は、上述したような金属部材の表面に対するXPSによる元素分析によって検出されるN化合物を金属部材に供与する。N化合物として、アミノ基、メルカプト基、イソシアヌレート基、ウレイド基、イ

ソシアネート基などを含有するカップリング剤やシリコーン樹脂が例示できる。

[0072] (6) 金属部材の具体的な製造方法

金属材料を用いて金属部材を製造するための方法は、金属材料をカップリング剤で処理する第1の工程と、金属材料を水ガラスで処理する第2の工程と、を含む。両方の工程を少なくとも1回ずつ行えば第1の工程と第2の工程の順序は特に限定されず、例えば以下のいずれであってもよい。

[0073] (A) 第1の工程の後、第2の工程を行う。

(B) 第2の工程の後、第1の工程を行う。

(C) 第1の工程の後、第2の工程を行い、さらに第1の工程を行う。

各工程中、それぞれの処理は、連続して複数回行ってよい。

[0074] なお、実施例に示すように、第1の工程を第2の工程の後に行うと、樹脂との結合における耐湿性に対する増強効果は高く、伝送損失の低減効果も高い。以下の原理に拘泥するわけではないが、これは、アルカリ金属の除去が効率よく行われるからだと考えられる。さらに、第一の工程で形成したSiO_xは金属部材よりもカップリング剤の反応基との反応性が良いため、種々のカップリング剤を使用することが可能で、カップリング剤による接着力向上効果が発揮しやすい。また、第1の工程を第2の工程の前に行うと、樹脂との結合における耐熱性に対する増強効果は高い。これも、以下の原理に拘泥するわけではないが、金属水酸化物とカップリング剤が反応し金属水酸化物が効率よく低減することと、さらにカップリング剤と水ガラスとが脱水縮合して強固に結合することによると考えられる。そして、第1の工程を第2の工程の前後に行うと、耐湿性と耐熱性の両方に増強効果が生じ、さらに伝送損失の低減にも効果的である。

[0075] 混合剤を用いる場合、一つの処理でカップリング剤処理と水ガラス処理を同時に行うこと（以下、混合剤処理と称する）ができる。ただし、混合剤処理の前および／または後に、1回以上のカップリング剤処理を行ってもよい。

[0076] 第1の工程の前に、金属材料に対して、上述した酸化処理および／または第2金属層形成処理をおこなってもよい。

[0077] ==金属部材の利用方法==

本発明にかかる金属部材は、金属を樹脂に接着させた場合に、高い耐熱性、耐湿性、および樹脂との接着性を必要とされる部材として好適に用いることができる。例えば、金属として銅を用いれば、銅表面に樹脂基材が積層された積層体を含むプリント基板の銅配線、銅ピラー、リードフレーム、あるいはリチウムイオン電池の正極集電体や負極集電体に好適に利用できる。

実施例

[0078] (1) 金属部材の製造

金属部材を製造するために、本実施例では試験片5以外は金属材料として銅箔を用いた。試験片5はアルミニウム箔を用いた。金属材料の処理について、表1にまとめた。以下に、各処理について詳細に説明する。

[表1]

試験片番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
酸化	水酸化カリウム	21	21	21	-	-	21	21	21	21	-	21
	亜硫酸ナトリウム	227.5	227.5	227.5	-	-	227.5	227.5	227.5	227.5	-	227.5
	3-グリシジル材料が ^① 配 材の外材が ^②	g/L	g/L	g/L	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5
処理条件	温度	50	50	50	-	-	50	50	50	50	-	50
	時間	60	60	60	-	-	60	60	60	60	-	60
電解めっき液	硫酸ニッケル	240	240	明細書	240	-	240	240	240	240	240	240
	酢酸	30	30	本文参照	30	-	30	30	30	30	30	30
処理条件	温度	45	45	20	45	-	45	45	45	45	45	45
	時間	60	60	45	350	-	60	60	60	60	350	60
カブリング剤	電流密度	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	KB E-903	-	3	3	3	3	3	3	-	-	-	-
処理条件	温度	-	23	23	23	23	23	23	-	-	-	-
	時間	-	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-
焼付条件	温度	-	130	130	130	130	130	130	-	-	-	-
	時間	-	1	1	1	1	1	1	-	-	-	-
処理溶液	水ガラス (極の種類)	41 (Na)	41 (Na)	41 (Na)	41 (Na)	41 (Na)	41 (K)	41 (Na)	41 (Na)	-	-	41 (Na)
	KB E-903	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
処理条件	温度	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	25
	時間	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
乾燥条件	温度	100	100	100	100	100	100	100	100	100	-	R/T
	時間	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-	1
カブリング剤	KB E-903	3	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3
	温度	23	23	23	23	23	23	23	-	23	23	23
処理条件	温度	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1
	時間	130	130	130	130	130	130	130	-	130	130	130
焼付条件	温度	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1
	時間	1	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1

[0079] (1-1) 金属材料

試験片5以外は、DR-WS (厚さ: 18 μm) (古河電気株式会社製)

の、銅箔のシャイニー面（光沢面。反対面と比較したときに平坦である面）を用いた。試験片5は、アルミニウム箔（厚さ：11 μ m）（三菱アルミニウム製）の、粗度が低いほうの面を用いた。

[0080] (1-2) 前処理

実施例5以外は、液温50 $^{\circ}$ C、40g/Lの水酸化ナトリウム水溶液に1分間浸漬することで、脱脂処理を行い、金属表面の汚れを除去した。その後、水洗した。

[0081] 次に、脱脂処理を行った金属材料を、液温25 $^{\circ}$ C、10重量%の硫酸水溶液に2分間浸漬することで、酸洗浄を行い。金属表面の酸化被膜を除去した。その後、金属材料を水洗した。

[0082] さらに、試験片1~3、6~9、11については酸洗浄を行った金属材料を、水酸化ナトリウム1.2g/Lの水溶液（pH10.5）に40 $^{\circ}$ Cで1分間浸漬することで、次工程である酸化処理での酸混入を防止した。

[0083] (1-3) 酸化処理

試験片1~3、6~9、11については、銅箔のシャイニー面に対して、それぞれ表1に記載の酸化剤（227.5g/L亜塩素酸ナトリウム；21.0g/L水酸化カリウム；0.5g/L3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランの混合溶液）を用いて、50 $^{\circ}$ Cで60秒、酸化処理を行い、銅箔の表面に微細な凸部を形成した。その後、室温で1分間、水洗した。

[0084] (1-4) 電解めっき処理

酸化処理後、試験片1、2、6~9、11については、銅箔のシャイニー面に対して、それぞれ表1に記載の電解めっき液（240g/L硫酸ニッケル；30g/Lホウ酸）を用いて、表1に記載の条件で電解ニッケルめっきを行い、表面にNi層を形成させた。試験片4、10については、酸化処理は行わずに銅箔のシャイニー面に対して、それぞれ表1に記載の電解めっき液（240g/L硫酸ニッケル；30g/Lホウ酸）を用いて、表1に記載の条件で電解ニッケルめっきを行い、表面にNi層を形成させた。試験片3については、電解めっき液（10g/L酸化亜鉛；115g/L水酸化ナト

リウム；5 mL/L 9500A（日本表面化学株式会社）；0.5 mL/L 9500B（日本表面化学株式会社）；10 mL/Lハイパーソフト（日本表面化学株式会社）を用いて、表1に記載の条件で電解亜鉛めっきを行い、表面にZn層を形成させた。その後、全ての試験片について、室温で1分間、水洗してから乾燥させた。

[0085] (1-5) カップリング処理 I

試験片2~4、6、7については、(1-4)の電解めっき処理後にカップリング処理を行った。試験片5については酸化処理や電解めっき処理などの表面処理を行わずに市販のアルミニウム箔をそのまま使用し、カップリング処理を行った。カップリング処理は、試験片2~7の金属箔を3 vol% KBE-903（3-アミノプロピルトリエトキシシラン）（信越化学工業株式会社）に浸漬し、表1に記載の条件で行った。その後、全ての試験片について、水洗してから130℃で1分間、乾燥させた。

[0086] (1-6) 水ガラス処理

試験片2~7については、(1-5)のカップリング処理後、試験片1、8、11については(1-4)の電解めっき処理後の金属箔を41 g/L水ガラスに浸漬し、表1に記載の反応条件で水ガラス処理を行った。ただし、試験片11については、水ガラス処理が25℃という不適切な条件で行われたため、金属水酸化物の残存量が多く試験片と水ガラスとの反応は生じていないか、不十分であると考えられる。水ガラスとして、試験片6はケイ酸カリウム水溶液（けい酸カリウム溶液（富士フィルム和光純薬株式会社）、ケイ酸カリウム48.5~52.5重量%、SiO₂/K₂O比1.8~2.2）、他はケイ酸ナトリウム水溶液（ケイ酸ナトリウム52-57重量%、SiO₂/Na₂O比2.06~2.31）を用いた。また、試験片7では、3 vol% KBE-903を含有する水ガラスを用いた。その後、全ての試験片について、水洗してから100℃で1分間、乾燥させた。

[0087] (1-7) カップリング処理 II

試験片1~6、11については、(1-6)の水ガラス処理後の金属箔を

、試験片 9、10 については (1-4) の電解めっき処理後の金属箔を、3 vol% KBE-903 (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) (信越化学工業株式会社) に浸漬し、表 1 に記載の条件でカップリング処理を行った。その後、全ての試験片について、水洗してから 130℃ で 1 分間、乾燥させた。

[0088] (2) 金属部材の試験 I

(2-1) 表面粗さ (Ra 及び Rz)

[0089] 金属部材の処理面に対し、共焦点走査電子顕微鏡 OPTELICS H1200 (レーザーテック株式会社製) を用いて銅箔の表面形状を測定し、JIS B 0601:2001 (国際基準 ISO 4287-1997 準拠) に定められた方法により Ra 及び Rz を算出した。測定条件として、スキャン幅は 100 μm、スキャンタイプはエリアとし、Light source は Blue、カットオフ値は 1/5 とした。オブジェクトレンズは x100、コンタクトレンズは x14、デジタルズームは x1、Zピッチは 10 nm の設定とし、3箇所 のデータを取得し、Ra、Rz は 3箇所 の平均値とした。結果を表 2 に示す。

[表2]

試験片番号		1	2	3	4	5	6	7
Ra	μm	0.06	0.04	0.07	0.03	0.12	0.04	0.04
Rz	μm	0.43	0.38	0.47	0.28	0.83	0.39	0.40

試験片番号		8	9	10	11
Ra	μm	0.05	0.05	0.03	0.04
Rz	μm	0.41	0.40	0.29	0.39

[0090] (2-2) 金属層の平均の厚さ及び単位面積当たりの Si 量

電解メッキによって表面に形成された金属である Ni 層の平均の厚さおよび水ガラス処理およびカップリング処理によって金属表面に結合した Si の単位面積当たりの量を測定した。

[0091] まず、金属部材を 12% 硝酸で処理して金属部材を溶解し、ICP 発光分析装置 5100 SVDV ICP-OES (アジレント・テクノロジー社

製) を用いて、溶出液中のNiおよびSiの質量を測定した。そして、Niの密度を用いてNiの体積を算出し、得られた質量および体積を、Ni層が溶解された金属部材の面積で割ることによって、Ni層の平均の厚さを算出した。同様にして、Siは、単位面積当たりの質量を算出した。表3にその結果を示す。

[表3]

試験片番号		1	2	3	4	5	6	7
金属層	種類	Ni	Ni	Zn	Ni	Al	Ni	Ni
	Ni層の厚さ(nm)	35	35	-	400	-	35	35
Si量	μg/dm ²	59	62	71	50	45	58	32

試験片番号		8	9	10	11
金属層	種類	Ni	Ni	Ni	Ni
	Ni層の厚さ(nm)	35	35	400	35
Si量	μg/dm ²	56	27	22	42

[0092] (2-3) 飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS)

作製した金属部材に対し、装置型式はTRIFT Nano-TOF (アルバック・ファイ株式会社製) を用い、表4に示した条件で金属及び金属化合物を検出した。その代表的な結果を図1に示す。

[表4]

条件	設定
一次イオン	30 kV, Bi ³⁺⁺
測定モード	バンチング
質量範囲	0 - 1850 u
ラスタサイズ	100 μm × 100 μm
測定時間	30 フレーム / 1 視野
帯電中和	無し
ピクセル数	512 × 512 pixel
GCI B	-
スペクトル	N化合物: POSITIVEスペクトル
	SiO _x : NEGATIVEスペクトル

[0093] そして、以下の点について、表5に結果をまとめる。

[0094] [1] SiO_xのピークがあるかどうか (ある場合は○、無い場合は×で示す。)

[2] SiO_xのピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きいかどうか

か（大きい場合は○、大きくない場合は×で示す。）。

[3] Siのピーク値はアルカリ金属のピーク値よりも大きいかどうか（大きい場合は○、大きくない場合は×で示す。）。

[表5]

条件
[1] SiO _x のピークがある
[2] SiO _x のピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きい
[3] Siのピーク値はアルカリ金属のピーク値よりも大きい

試験片番号	1	2	3	4	5	6	7
[1]	○	○	○	○	○	○	○
[2]	○	○	○	○	○	○	○
[3]	○	○	○	○	○	○	○

試験片番号	8	9	10	11
[1]	○	×	×	○
[2]	○	×	×	×
[3]	×	○	○	○

[0095] (2-4) XPS

金属部材の処理面に対し、X線光電分光法（XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy）によって表面のNarrow分析を行った。装置は、Quanter SXM (ULVAC-PHI社) を用いた。

[0096] [1] Survey spectrum

まず、以下の条件で元素を検出した。

X線ビーム径： 100 μm (25w15kV)

パスエネルギー： 280 eV, 1 eVステップ

ライン分析： φ100 μm × 700 μm

積算回数： 6回

[0097] [2] Narrow spectrum

[1] で検出した元素について、Narrow Spectrumを以下の条件で取得し、検出した成分のうちNとSiについて、2成分の元素数の合計を100 atom%としたときのそれぞれの割合（原子百分率）を測定し、（Nの原子百分率） / （Siの原子百分率）の比の値を算出することによってNの原子数とSiの原子数の比の値を求めた。それらの結果を表6に

示す。

X線ビーム径： 100 μm (25 w 15 kV)

パスエネルギー： 112 eV、0.1 eVステップ

ライン分析： φ100 μm × 700 μm

[0098] [3] 波形分離

[1] で検出した元素のうちNi 2pのピークについて、Ni、NiO、およびNi(OH)₂に波形分離を行い、それら3成分のピーク面積の合計を100 Area%としたときのそれぞれのピーク面積の割合（面積百分率）を算出した。それらの結果を表6に示す。なお、CuOおよびCu(OH)₂のピークが含まれると考えられるCu 2p₃ (940-945 eV) に関しては波形がノイズ程度の小さい波形であったため、ピークは検出されていないと判断した。

[表6]

試験片番号			1	2	3	4	5	6	7
Narrow spectrum	N1s	atom%	19	33	35	28	31	33	25
	Si2p	atom%	81	67	65	72	69	67	75
	N/Si	-	0.24	0.50	0.54	0.39	0.45	0.49	0.33
Ni2p波形分離	Ni	Area%	17.7	19.1	-	19.8	-	18.9	18.0
	NiO	Area%	17.3	23.7	-	22.8	-	20.1	19.9
	Ni(OH) ₂	Area%	65.0	57.2	-	57.4	-	61.0	62.1
	Total	Area%	100.0	100.0	-	100.0	-	100.0	100.0

試験片番号			8	9	10	11
Narrow spectrum	N1s	atom%	4	48	47	25
	Si2p	atom%	96	52	53	75
	N/Si	-	0.04	0.92	0.89	0.33
Ni2p波形分離	Ni	Area%	11.7	17.2	17.9	11.1
	NiO	Area%	20.5	26.1	25.7	18.5
	Ni(OH) ₂	Area%	67.8	56.7	56.4	70.4
	Total	Area%	100.0	100.0	100.0	100.0

[0099] (2-5) アルカリ金属溶出試験

金属部材を40 mm × 18 mmの大きさに切断して金属片を作製した。処理しない面はマスキングテープ（めっき用マスキングテープ 851A : 3M製）でマスキングし、処理面のみで溶出試験を実施した。10枚の金属片を、純水20 mLに浸し、121℃、湿度85%、2気圧の条件で60時間処

理し、金属の処理液を得た。また、金属表面からのアルカリ金属のみを測定するため、表面処理をしていない金属部材の片面にマスキングテープを貼った金属箔を浸した純水を、同時に同条件で処理した。得られた処理液を、940 IC Vario Two ChS/PP及び930コンパクトIC Flex Oven/SeS/PP/Deg(メトローム製)のイオンクロマトグラフィーにかけ、ナトリウムイオン及びカリウムイオンの溶出量を測定した。測定したNa、Kの質量から表面処理をしていない金属部材の片面のみマスキングテープを行った溶出液から検出されたNa、Kの質量を以下の式で表されるように差し引き、金属部材から溶出したNa、Kの質量、及びそれらの和を算出した。それらの結果を表7に示す。

[0100] 試験片1～11のアルカリ金属の溶出量 = (試験片1～11のアルカリ金属の質量) - (表面処理をしていない金属部材から溶出した金属の質量)

[表7]

試験片番号		1	2	3	4	5	6	7
アルカリ金属	Na (ppm)	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.04	0.06
	K (ppm)	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.05
	合計 (ppm)	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.05	0.11

試験片番号		8	9	10	11
アルカリ金属	Na (ppm)	0.19	0.04	0.02	0.01
	K (ppm)	0.04	0.03	0.04	0.02
	合計 (ppm)	0.23	0.07	0.06	0.03

[0101] (2-6) 溶出試験前後の色変化量の測定

(2-5)の金属片の表面の(L*, a*, b*)から溶出試験前後の色差 ΔE^*ab を算出した。なお、溶出試験は、金属片1枚で行った以外は、(2-5)と同じ条件で処理し、(L* a* b*)の測定は、日本電色工業株式会社製分光色差計NF999(照明条件:C;視野角条件:2;測定項目:L* a* b*)を用い、各金属片について3ヶ所を測定し、得られた値の平均値を算出した。結果を表8に記載する。

[0102] [数2]

$$\Delta E^*ab = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

[表8]

試験片番号	1	2	3	4	5	6	7
平均値	7	6	11	7	4	8	8

試験片番号	8	9	10	11
平均値	9	37	18	20

[0103] (2-7) 耐熱性および耐水性

金属部材の処理面に対して絶縁材である樹脂 (TU-933P+) を積層し、真空高圧プレス機を用いて熱圧着した。

[0104] (2-7-1) 熱処理後ピール強度減少率

熱圧着後に金属部材が10mm幅になるように不要な部分を除去し、試験片を作製した。作製直後の試験片と、288℃の温度のはんだ槽に10秒間浸漬した後60秒間のはんだ槽から引き上げるという工程を3回繰り返した試験片に対して、90°剥離試験 (日本工業規格 (JIS) C5016) によりピール強度 (kgf/cm) を測定した。測定値を、それぞれ、初期ピール強度および熱処理後ピール強度と称する。

[0105] 初期ピール強度に対する、(初期ピール強度-熱処理後ピール強度)の割合 (表9では、熱処理後ピール強度減少率と記載) を計算した。

[0106] (2-7-2) 接着耐熱性

熱圧着後に25mm×25mmの大きさに切断して試験片を作製した。300℃の温度のはんだ槽に5分浸漬した試験片に対して、金属部材と樹脂をひきはがし、金属部材側のはがした面を観察した。はがした面の50Area%以上に樹脂が付着していれば樹脂内部で破壊が生じたものとして○、樹脂の付着量が50Area%より少なければ金属部材と樹脂の界面で剥離したものとして×、と評価した。

[0107] (2-7-3) 耐湿性

熱圧着後に金属部材が10mm幅になるように不要な部分を除去し、試験片を作製した。121℃、湿度85%、2気圧の密閉空間に20時間静置した後、288℃の温度のはんだ槽に10秒浸漬した試験片に対し、90°剥

離試験（日本工業規格（JIS）C5016）によりピール強度（kgf/cm）を測定した。測定値を湿処理後ピール強度と称する。初期ピール強度に対する、（初期ピール強度－湿処理後ピール強度）の割合（表9では、湿処理後ピール強度減少率と記載）を計算した。

[0108] (2-7-4) 結果

以上の結果を表9に示す。

[表9]

試験片番号		1	2	3	4	5	6	7
初期ピール強度	kgf/cm	0.54	0.57	0.49	0.42	0.38	0.56	0.57
熱処理後ピール強度	kgf/cm	0.45	0.52	0.45	0.40	0.33	0.50	0.52
熱処理後ピール強度減少率	%	16.7	8.8	8.2	4.8	13.2	10.7	8.8
接着耐熱性*		○	○	○	○	○	○	○
湿処理後ピール強度	kgf/cm	0.54	0.54	0.48	0.4	0.37	0.52	0.50
湿処理後ピール強度減少率	%	0.0	5.6	2.1	5.0	2.7	7.7	14.0

試験片番号		8	9	10	11
初期ピール強度	kgf/cm	0.41	0.50	0.14	0.51
熱処理後ピール強度	kgf/cm	0.36	0.39	0.10	0.40
熱処理後ピール強度減少率	%	12.2	22.0	28.6	21.6
接着耐熱性*		○	×	×	×
湿処理後ピール強度	kgf/cm	0.34	0.41	—	0.40
湿処理後ピール強度減少率	%	20.6	22.0	—	27.5

*○：内部での損傷；×：界面での損傷

[0109] (2-8) まとめ

試験片1～8は、熱処理後ピール強度減少率が20%以下で、熱処理後も金属と樹脂は接着したままであり、樹脂との接着における耐熱性が優れていた（表9参照）。このように、

[0110] [A] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、SiO_xのピークが検出され（表5 [1] 参照）SiO_xのピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きい（表5 [2] 参照）；

[0111] [B] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、SiO_xのピークが検出され（表5 [1] 参照）、XPSによる表面の元素分析において、Ni 2pを波形分離した場合、Ni化合物（Ni、Niの酸化物、Niの水酸化物を含む）のピーク面積の総和に対するNiの水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下である（表6参照）；

[0112] [C] XPSによる表面の元素分析において、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上0.8以下であり（表6参照）、かつアルカリ金

属溶出試験前後の最大色差 ΔE^*ab が15以下である（表7参照）；

[0113] [D] XPSによる表面の元素分析において、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上0.8以下であり、Ni化合物（Ni、Niの酸化物、Niの水酸化物を含む）のピーク面積の総和に対する、Niの水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下である（表6参照）；

[0114] のいずれかを満たす金属部材を製造することによって、樹脂との接着における耐熱性が大きい金属部材を製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、金属材料表面を水ガラスで処理することによって製造することができる。

[0115] 特に、試験片2～7は、熱処理後ピール強度減少率が15%以下であり、さらに樹脂との接着における耐熱性が大きかった。このように、

[0116] [E] XPSによる表面の元素分析において、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上0.8以下であり、Ni化合物（Ni、Niの酸化物、Niの水酸化物を含む）のピーク面積の総和に対する、Niの水酸化物のピーク面積の面積百分率が63Area%以下である（表6参照）；

[0117] [F] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、SiO_xのピークが検出され（表5 [1] 参照）、XPSによる表面の元素分析において、Ni_{2p}を波形分離した場合、Ni化合物（Ni、Niの酸化物、Niの水酸化物を含む）のピーク面積の総和に対するNiの水酸化物のピーク面積の面積百分率が63Area%以下である（表6参照）；

[0118] のいずれかを満たす金属部材を製造することによって、さらに樹脂との接着における耐熱性が大きい金属部材を製造することができる。

[0119] 一方、試験片1～7は、湿処理後ピール強度減少率が20%以下であり、耐湿性に優れていた。このように、

[0120] [G] XPSによる表面の元素分析において、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.05以上0.8以下であり（表6参照）、かつアルカリ金属溶出試験前後の最大色差 ΔE^*ab が15以下である（表7参照）

[0121] [H] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、金属の水酸化物、

SiO_x、Si、アルカリ金属のピークが検出され、SiO_xのピーク値は金属の水酸化物のピーク値よりも大きく、Siのピーク値はアルカリ金属のピーク値よりも大きい（表5 [1] [2] [3] 参照）；

[0122] [I] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、金属の水酸化物およびSiO_xのピークが検出され、XPSによる表面の元素分析において、NとSiが検出され、NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.05以上0.8以下である；

[0123] [J] TOF-SIMSによる表面の元素分析において、SiO_xのピークが検出され（表5 [1] 参照）、XPSによる表面の元素分析において、Ni 2pを波形分離した場合、Ni化合物（Ni、Niの酸化物、Niの水酸化物を含む）のピーク面積の総和に対するNiの水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下であり（表6参照）、表面からのアルカリ金属の溶出量が0.2ppm以下である（表7参照）；

[0124] のいずれかを満たす金属部材を製造することによって、樹脂との接着における耐湿性が大きい金属部材を製造することができる。具体的な製造方法としては、例えば、金属表面に水ガラス処理と独立してカップリング剤処理を行うことによって製造することができる。

[0125] 特に、試験片2～6は、湿処理後ピール強度減少率が10%以下であり、さらに樹脂との接着における耐湿性が優れていた。このように水ガラス処理の前後で、カップリング剤処理をおこなうことにより、さらに樹脂との接着における耐湿性が大きい金属部材を製造することができる。

[0126] (3) 金属部材の試験II

(3-1) 伝送損失の測定方法

[0127] 試験片1～3、6～9、11と100μm厚のTU-933P+を積層し、真空高圧プレス機を用いて熱圧着し、長さ100mmのマイクロストリップラインを作製した。回路幅は230μm、特性インピーダンスは50Ωとした。この伝送路にネットワーク・アナライザN5227B（キーサイト・テクノロジー社）（10MHz～67GHz）及び高周波エクステンダーW

R12 (VDI社) (55GHz~95GHz) を用いて90GHzの信号を伝送して100mmあたりの S_{21} (dB) ($=20 \times \log(V_{out}/V_{in})$) を測定し、1mmあたりの S_{21} を算出した。

[0128] (3-2) 結果

結果を表10に示す。

[表10]

試験片番号		1	2	3	6	7
伝送損失	dB/mm	-0.073	-0.072	-0.073	-0.073	-0.074

試験片番号		8	9	11
伝送損失	dB/mm	-0.077	-0.078	-0.076

[0129] 試験片1~3、6、7は、1mmあたりの S_{21} が-0.075より大きくなっており、試験片8、9、11に比べ、伝送損失が少なかった。このように、金属表面に水ガラス処理と独立してカップリング剤処理を行い、表5の[1][2][3]の条件を満たす金属部材を作製することによって、伝送損失の少ない金属部材を作製することができる。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明によって、新規な金属部材を提供できる。

請求の範囲

- [請求項1] 第1の金属を含む金属部材であって、X線光電分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）による前記金属部材の表面の元素分析によってNとSiが検出され、
前記NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上0.8以下であり、
前記表面に対するアルカリ金属溶出試験前後の色差 ΔE^*ab が15以下である、金属部材。
- [請求項2] 第1の金属を含む金属部材であって、
表面に第2の金属層を有し、
X線光電分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）による前記金属部材の表面の元素分析によってNとSiが検出され、
前記NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.04以上0.8以下であり、
XPSによる表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下である、金属部材。
- [請求項3] 第2の金属の水酸化物のピーク面積の前記面積百分率が63Area%以下である、請求項2に記載の金属部材。
- [請求項4] 前記第2の金属がニッケルである、請求項2または3に記載の金属部材。
- [請求項5] 前記NとSiの原子数の比（N/Si）の値が0.05以上0.8以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の金属部材。
- [請求項6] 第1の金属を含む金属部材であって、
飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS：Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry）による前記金属部材の表面の元素分析によって第1の金属の水酸化物とSiO_xが検出され、
前記SiO_xのピーク値は前記第1の金属の水酸化物のピーク値よ

りも大きい、金属部材。

[請求項7] TOF-SIMSによる前記表面の元素分析によってSiとアルカリ金属がさらに検出され、

前記Siのピーク値は前記アルカリ金属のピーク値よりも大きい、請求項6に記載の金属部材。

[請求項8] X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記表面の元素分析によってNとSiが検出され、

前記NとSiの原子数の比(N/Si)の値が0.05以上0.8以下である、請求項6に記載の金属部材。

[請求項9] 第1の金属を含む金属部材であって、

表面に第2の金属層を有し、

TOF-SIMSによる前記金属部材の表面の元素分析によってSiO_xが検出され、

X線光電分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)による前記表面のスペクトルの波形分離において、第2の金属由来のピーク面積の総和に対する、第2の金属の水酸化物のピーク面積の面積百分率が70Area%以下である、金属部材。

[請求項10] 第2の金属の水酸化物のピーク面積の前記面積百分率が63Area%以下である、請求項9に記載の金属部材。

[請求項11] 前記第2の金属がニッケルである、請求項9または10に記載の金属部材。

[請求項12] 前記表面からのアルカリ金属の溶出量が0.2ppm以下である、請求項9～11のいずれか1項に記載の金属部材。

[請求項13] 金属材料を用いて金属部材を製造するための方法であって、

前記金属材料をカップリング剤で処理する第1の工程と、

前記金属材料を水ガラスで処理する第2の工程と、

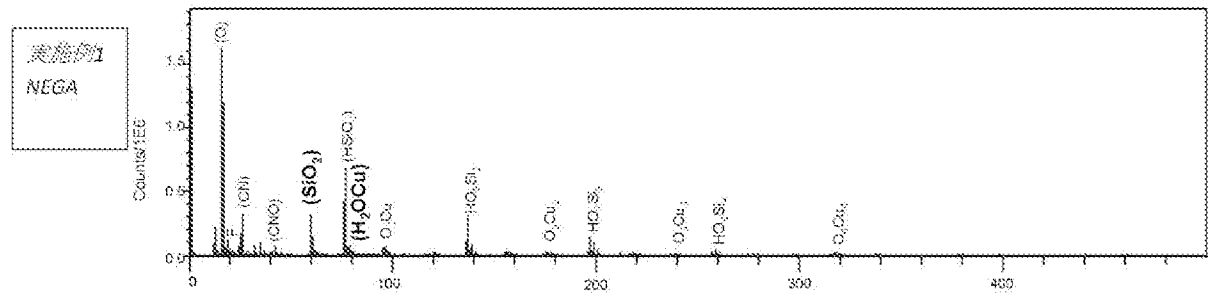
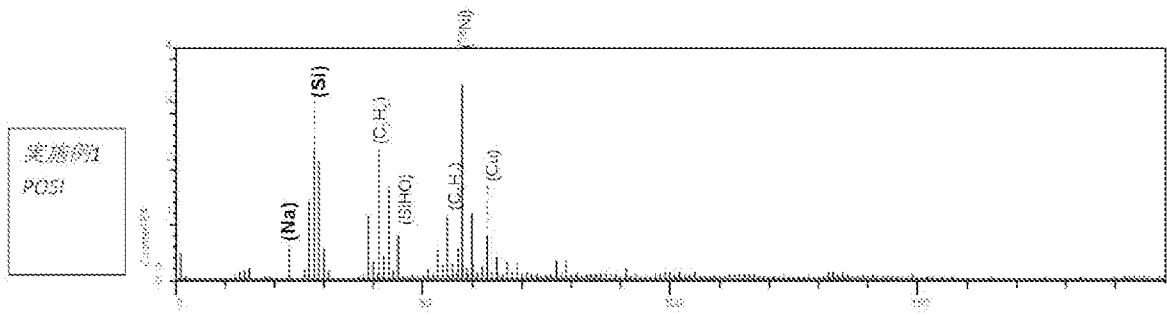
を含む、方法。

[請求項14] 第1の工程が第2の工程の前に、後に、または前後に行われる、請

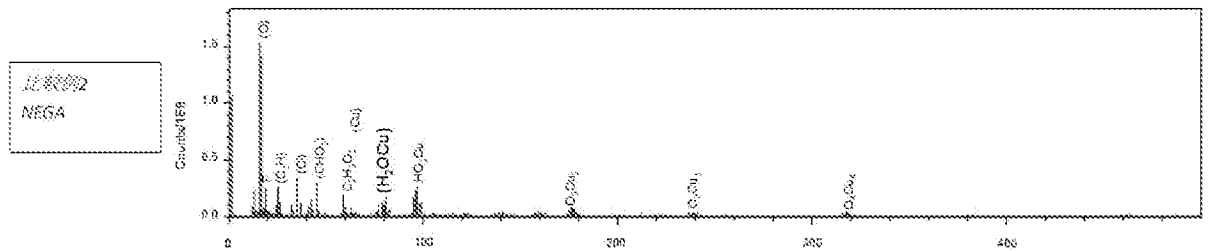
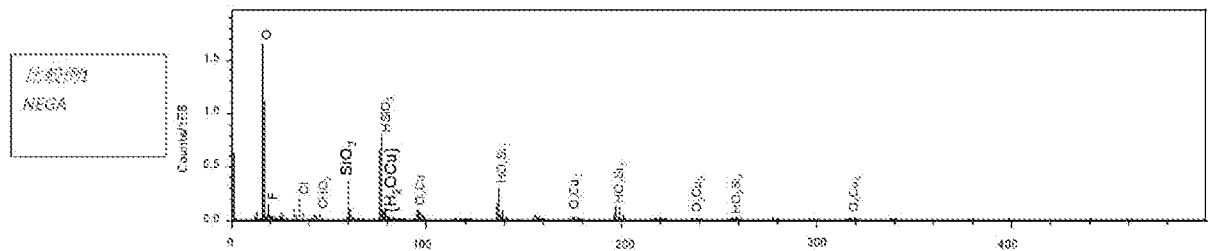
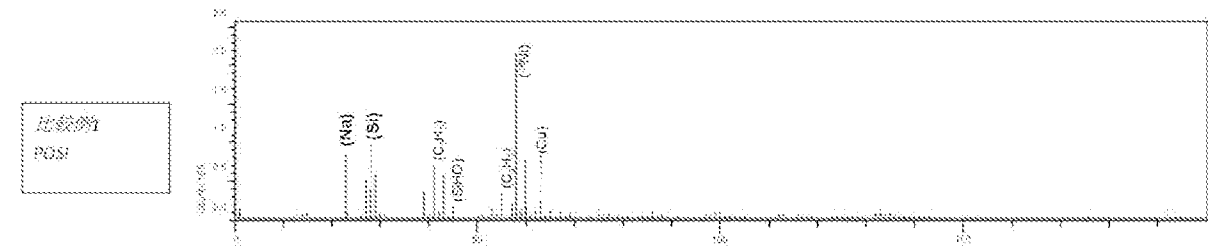
求項 1 3 に記載の方法。

- [請求項15] 金属材料を用いて金属部材を製造するための方法であって、前記金属材料をカップリング剤を含有する水ガラスで処理する第3の工程を含む、方法。
- [請求項16] 前記金属材料をカップリング剤で処理する第4の工程を含む、請求項 1 5 に記載の方法。
- [請求項17] 第3の工程が第4の工程の前に、後に、または前後に行われる、請求項 1 6 に記載の方法。
- [請求項18] 前記カップリング剤が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン、および3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランからなる群から選択される1以上である、請求項 1 3 ~ 1 7 のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項19] 第1の工程及び第2の工程の前に、前記金属材料を酸化処理する第5の工程及び／又は前記金属材料をめっき処理する第6の工程を含む、請求項 1 3 または 1 4 に記載の方法。
- [請求項20] 第3の工程及び第4の工程の前に、前記金属材料を酸化処理する第5の工程及び／又は前記金属材料をめっき処理する第6の工程を含む、請求項 1 5 ~ 1 7 のいずれか1項に記載の方法。

[図1A]



[図1B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/048018

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C23C 26/00</i> (2006.01)i; <i>B32B 15/04</i> (2006.01)i; <i>C23C 28/00</i> (2006.01)i; <i>C25D 5/48</i> (2006.01)i FI: C23C26/00 C; B32B15/04 Z; C23C28/00 B; C25D5/48		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C26/00; B32B15/04; C23C28/00; C25D5/48		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-522067 A (EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS GERMANY) AG) 13 June 2013 (2013-06-13) claim 13, paragraphs [0001]-[0118]	1-20
X	JP 04-293789 A (ARMCO STEEL CO LP) 19 October 1992 (1992-10-19) claims 1, 9, 13, paragraphs [0001]-[0020]	1-20
X	JP 2015-066730 A (NISSHIN STEEL CO LTD) 13 April 2015 (2015-04-13) claim 2, paragraphs [0001]-[0019], [0030]-[0032], [0057]-[0064], [0070]	1-20
X	JP 2009-138132 A (DIPSOL CHEM CO LTD) 25 June 2009 (2009-06-25) claims 1, 3, 5, 9-11, paragraphs [0001]-[0024]	1-20
X	WO 2017/195803 A1 (KOBE STEEL LTD) 16 November 2017 (2017-11-16) paragraphs [0001]-[0034], [0038]-[0040], [0044]-[0089], claims 1, 10-12	1-20
X	JP 2014-502287 A (CHEMETALL GMBH) 30 January 2014 (2014-01-30) claims 1, 8, paragraphs [0001]-[0011], [0021]-[0043]	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/048018

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-050940 A (NIPPON STEEL CORP) 23 April 1977 (1977-04-23) p. 1, lower left column, line 5 to p. 4, upper left column, line 10	1-20
X	JP 09-503013 A (AMERON, INC.) 25 March 1997 (1997-03-25) claims 1-3, pp. 9-29	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/048018

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-522067	A	13 June 2013	US 2013/0020335 A1 paragraphs [0001]-[0133], claim 33 WO 2011/110681 A2 DE 102010011185 A1 CN 102803560 A CN 106191819 A	
JP	04-293789	A	19 October 1992	US 5108793 A columns 1-8, claims 1, 9, 13 US 5200275 A EP 492306 A2	
JP	2015-066730	A	13 April 2015	(Family: none)	
JP	2009-138132	A	25 June 2009	US 2010/0297454 A1 paragraphs [0001]-[0029], claims 12, 14, 16, 20-22 US 2015/0125708 A1 WO 2009/072648 A1 EP 2223975 A1 KR 10-2010-0087208 A CN 101939388 A	
WO	2017/195803	A1	16 November 2017	US 2019/0177854 A1 paragraphs [0001]-[0042], [0046]-[0048], [0054]-[0105], claims 1, 10-12 EP 3456861 A1 CN 109072440 A KR 10-2019-0003737 A	
JP	2014-502287	A	30 January 2014	US 2013/0295292 A1 paragraphs [0001]-[0011], [0021]-[0043], claims 21, 28 WO 2012/055908 A1 DE 102011085230 A1 CA 2815720 A1 CN 103443329 A KR 10-2014-0033311 A	
JP	52-050940	A	23 April 1977	(Family: none)	
JP	09-503013	A	25 March 1997	WO 1995/008515 A1 pp. 1-20, claims 1-3 US 5415688 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 26/00(2006.01)i; B32B 15/04(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C25D 5/48(2006.01)i FI: C23C26/00 C; B32B15/04 Z; C23C28/00 B; C25D5/48</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C26/00; B32B15/04; C23C28/00; C25D5/48</p>										
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	JP 2013-522067 A（イーページー（エンジニアード ナノプロダクツ ジャーマニー）アーゲー）13.06.2013（2013 - 06 - 13） 請求項13, 段落0001-0118	1-20								
X	JP 04-293789 A（アームコ・スチール・カンパニー・リミテッド・パートナーシップ）19.10.1992（1992 - 10 - 19） 請求項1, 9, 13, 段落0001-0020	1-20								
X	JP 2015-066730 A（日新製鋼株式会社）13.04.2015（2015 - 04 - 13） 請求項2, 段落0001-0019, 0030-0032, 0057-0064, 0070	1-20								
X	JP 2009-138132 A（ディップソール株式会社）25.06.2009（2009 - 06 - 25） 請求項1, 3, 5, 9-11, 段落0001-0024	1-20								
X	WO 2017/195803 A1（株式会社神戸製鋼所）16.11.2017（2017 - 11 - 16） 段落0001-0034, 0038-0040, 0044-0089, 請求項1, 10-12	1-20								
X	JP 2014-502287 A（ヒエメタル ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング）30.01.2014（2014 - 01 - 30） 請求項1, 8, 段落0001-0011, 0021-0043	1-20								
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>										
国際調査を完了した日	03.02.2023	国際調査報告の発送日								
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 柘屋 健太郎 4E 3635 電話番号 03-3581-1101 内線 3425								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 52-050940 A (新日本製鐵株式会社) 23.04.1977 (1977 - 04 - 23) 第1頁 左下欄 第5行-第4頁 左上欄 第10行	1-20
X	JP 09-503013 A (アメロン インコーポレイティド) 25.03.1997 (1997 - 03 - 25) 特許請求の範囲1-3, 第9-29頁	1-20

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/048018

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-522067 A	13.06.2013	US 2013/0020335 A1 段落0001-0133, 請求項33 WO 2011/110681 A2 DE 102010011185 A1 CN 102803560 A CN 106191819 A	
JP 04-293789 A	19.10.1992	US 5108793 A 第1-8欄, 請求項1, 9, 13 US 5200275 A EP 492306 A2	
JP 2015-066730 A	13.04.2015	(ファミリーなし)	
JP 2009-138132 A	25.06.2009	US 2010/0297454 A1 段落0001-0029, 請求項 12, 14, 16, 20-22 US 2015/0125708 A1 WO 2009/072648 A1 EP 2223975 A1 KR 10-2010-0087208 A CN 101939388 A	
WO 2017/195803 A1	16.11.2017	US 2019/0177854 A1 段落 0001-0042, 0046-0048, 0054-0105, 請求項1, 10-12 EP 3456861 A1 CN 109072440 A KR 10-2019-0003737 A	
JP 2014-502287 A	30.01.2014	US 2013/0295292 A1 段落0001-0011, 0021-0043, 請求項21, 28 WO 2012/055908 A1 DE 102011085230 A1 CA 2815720 A1 CN 103443329 A KR 10-2014-0033311 A	
JP 52-050940 A	23.04.1977	(ファミリーなし)	
JP 09-503013 A	25.03.1997	WO 1995/008515 A1 第1-20頁, 特許請求の範囲 1-3 US 5415688 A	