(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0132012
(43) 공개일자 2024년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H05K 3/38 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01) *C23C 22/52* (2006.01)
H05K 1/09 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H05K 3/389 (2013.01)
C09D 5/002 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7021391
(22) 출원일자(국제) 2022년12월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/047292
(87) 국제공개번호 WO 2023/127679
국제공개일자 2023년07월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-214947 2021년12월28일 일본(JP)
(뒷면에 계속)

(71) 출원인
시코쿠가세이고교가부시키가이샤
일본 가가와켄 마루가메시 도키초 히가시 8초메 537반지 1
(72) 발명자
야마지 노리아키
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 14반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
다니오카 미야
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 14반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

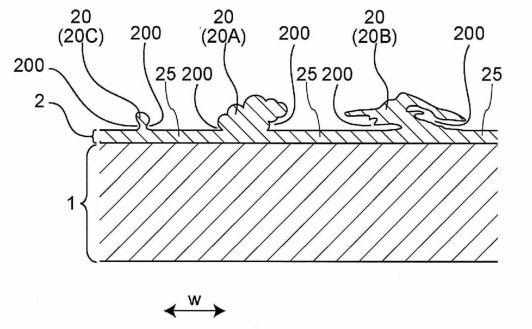
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **금속의 표면 처리액**

(57) 요 약

본 발명은, 금속과 수지의 접착성이 보다 충분히 우수하고, 또한 내약품성도 우수한 유기 피막을 형성할 수 있는, 보존 안정성이 우수한 표면 처리액을 제공한다. 본 발명은, 금속 표면 상에 유기 피막을 형성하기 위한 금속의 표면 처리액으로서, 해당 표면 처리액은 실레인 커플링제 및 산을 포함하고, 또한 1.9 이하의 pH를 갖는, 금속의 표면 처리액에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C09J 5/02 (2013.01)
C23C 22/52 (2013.01)
H05K 1/09 (2019.01)

(72) 발명자
고가 다쓰야
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 1
4반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
이이다 슈사쿠
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 1
4반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
나가모리 다쓰야
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 1
4반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내
가쓰무라 마사토
일본 가가와켄 아야우타군 우타즈초 하마니반초 1
4반치 1 시코쿠가세이고교가부시키가이샤 내

(30) 우선권주장
JP-P-2021-214973 2021년12월28일 일본(JP)
JP-P-2022-118876 2022년07월26일 일본(JP)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 표면 상에 유기 피막을 형성하기 위한 금속의 표면 처리액으로서, 해당 표면 처리액은 실레인 커플링제 및 산을 포함하고, 또한 1.9 이하의 pH를 갖는, 금속의 표면 처리액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 산은 4.8 이하의 산 해리 상수를 갖는 산을 포함하는, 금속의 표면 처리액.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 표면 처리액은 상기 산 해리 상수를 갖는 산을 0.010~10.0mol/L로 포함하는, 금속의 표면 처리액.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 산 해리 상수를 갖는 산은 설폰산류 및 황산으로부터 선택되는, 금속의 표면 처리액.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면 처리액은 상기 실레인 커플링제를 0.001~1.000mol/L로 포함하는, 금속의 표면 처리액.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막은 상기 금속과는 반대측으로 돌출되는 볼록부를 갖는, 금속의 표면 처리액.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 볼록부는, 상기 금속과는 반대측으로 돌출되면서, 다공질 형상을 갖고 있는, 금속의 표면 처리액.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 볼록부는 20~5000nm의 돌출 길이를 갖고 있는, 표면 처리액.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 볼록부는 10~5000%의 돌출 비율을 갖고 있는, 표면 처리액.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막은, 상기 금속과는 반대측에 있어서 상기 볼록부를 10~95%의 점유 비율로 갖는, 표면 처리액.

청구항 11

제 6 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막은 평탄부 및 상기 볼록부를 갖고,

상기 평탄부와 상기 볼록부는 실레인 커플링제를 포함하고, 또한 상기 볼록부는 실레인 커플링제를 포함하는 응집물에 의해 구성되어 있는, 표면 처리액.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 유기 피막의 평탄부는 10~300㎚의 두께를 갖고 있는, 표면 처리액.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막의 표면이 Ra(산술 평균 거칠기)로 0.08㎛ 이상의 표면 거칠기를 갖고 있는, 금속의 표면 처리액.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막의 표면이 Rz(최대 높이 거칠기)로 0.70㎛ 이상의 표면 거칠기를 갖고 있는, 금속의 표면 처리액.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 피막에 있어서의 상기 금속과는 반대측에, 수지가 배치되는, 표면 처리액.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속이 구리 또는 구리 합금인, 표면 처리액.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속이 프린트 배선판의 금속 회로인, 표면 처리액.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속의 표면 처리액에 관한 것이다. 본 발명은 상세하게는, 금속 표면 상에 배치되는, 금속과 수지의 접착성을 향상시키기 위한 유기 피막을 제조할 수 있는 금속의 표면 처리액에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 근년, 프린트 배선판의 금속 회로(예를 들면, 구리 회로)의 표면과 절연 수지층을 밀착할 때에, 고속 전송에 대응하기 위해서 평활한 구리 표면과 절연 수지를 밀착시킬 것이 요구되고 있다. 이와 같은 프린트 배선판에 있어서는, 금속 회로와 절연 수지층 사이의 접착성의 확보가 과제가 되고 있다.

[0003] 이 때문에, 금속 회로 표면을 조화(粗化) 처리하여, 앵커 효과에 의해, 금속 회로와 절연 수지층 사이의 접착성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있지만, 이와 같은 앵커 효과만에 의해 금속 회로와 절연 수지층 사이의 접착성을 확보하면, 표피 효과에 의해, 전기 특성의 저하(전송 손실)가 보이고 있다.

[0004] 그래서, 예를 들면, 특허문헌 1에는, 프린트 배선판에 있어서의 구리 또는 구리 합금의 표면에, 수지와의 접착성 향상용 피막을 형성하기 위한 피막 형성용 조성물이 기재되어 있다. 상세하게는, 피막 형성용 조성물에 포함되는 실레인 커플링제의 종류, 구리 이온 농도, Cu/Si 몰비, pH를 조정하는 것에 의해, 구리와 수지의 접착성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다.

[0005] 또한 예를 들면, 특허문헌 2에는, 주석 화합물과 착화제와 실레인 커플링제를 포함하는 구리의 표면 처리제가 기재되어 있다. 상세하게는, 주석 화합물이나 착화제를 포함시키거나, 용액의 pH를 조정하거나 함으로써 표면 처리제에 의한 금속과 수지의 접착성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다.

[0006] 또한 예를 들면, 특허문헌 3에는, 특정한 실레인 커플링제, 특정한 유기산 이온, 무기산 이온, 알칼리 금속 이온 및/또는 암모늄 이온, 및 구리 이온을 포함하는 표면 처리액이 기재되어 있다. 상세하게는, 표면 처리액이 상기의 성분을 조합하여 포함하는 것에 의해, 금속과 수지의 접착성을 향상시키는 시도가 이루어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6779557호

(특허문헌 0002) WO2009/110364A1

(특허문헌 0003) WO2021/045055A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 발명자들은, 상기와 같은 종래의 기술에서는, 금속과 수지의 접착성을 아직 충분히는 얻을 수 없는 것을 발견했다. 예를 들면, 유기 피막 표면에 수지층을 형성하고, 당해 수지를 열경화시킨 경우, 또는 열경화 후에 추가로 HAST 처리(고온 고습 처리)를 행한 경우에 있어서, 금속과 수지의 접착성이 충분한 것은 아니었다. 또한, 금속에 유기 피막을 개재시켜 수지층을 형성한 것을 약품(예를 들면, 염기성 용액, 산성 용액 또는 유기 용매)에 침지한 경우의 유기 피막의 내약품성이 충분하지는 않는 것도 발견했다. 상세하게는, 유기 피막이 약품에 용해됨으로써, 금속과 수지 사이에 공간이 보이거나, 또한/또는 금속과 수지의 접착 부분에 벗겨짐이 보이거나 하는 경우가 있었다. 추가로 예를 들면, 표면 처리액의 조제 중 또는 조정 후에 방치하면, 표면 처리액에 석출물이 발생하여, 충분한 막 두께를 갖는 유기 피막을 얻을 수 없는 것도 발견했다.

[0009] 본 명세서 중, 「접착성」은, 금속 표면에 형성된 유기 피막의 표면에서, 수지(층)를 열경화 처리하거나, 또는 열경화 처리 후, HAST 처리하거나 하더라도, 금속과 수지(층)가 충분히 높은 강도로 서로 접착하는 특성을 말하는 것으로 한다.

[0010] 또한 「내약품성」은, 유기 피막이 염기성 용액(특히 디스미어액 등의 강염기성 용액), 산성 용액 또는 유기 용매와 접촉하더라도, 용해되기 어려운 특성을 말하는 것으로 한다.

[0011] 또한 「보존 안정성」은, 표면 처리액을 조제 후, 보존하더라도 표면 처리액 중에 실레인 커플링제에 의한 석출물이 발생하기 어려운 특성을 말하는 것으로 한다.

[0012] 본 발명은, 금속과 수지의 접착성이 보다 충분히 우수하고, 또한 내약품성도 우수한 유기 피막을 형성할 수 있는, 보존 안정성이 우수한 표면 처리액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 상세하게는, 수지의 풀큐어 후에 있어서도, 금속과 수지의 접착 구조물의 HAST(고온 고습 처리) 후에 있어서도, 금속과 수지의 접착성을 충분히 얻을 수 있고, 또한 염기성 용액(특히 디스미어액 등의 강염기성 용액), 산성 용액 또는 유기 용매에 대한 내약품성이 우수한 유기 피막을 형성할 수 있는, 보존 안정성이 우수한 표면 처리액을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은,

[0015] 금속 표면 상에 유기 피막을 형성하기 위한 금속의 표면 처리액으로서, 해당 표면 처리액은 실레인 커플링제 및 산을 포함하고, 또한 1.9 이하의 pH를 갖는, 금속의 표면 처리액에 관한 것이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 금속의 표면 처리액은, 금속과 수지의 접착성이 보다 충분히 우수하고, 또한 내약품성도 우수한 유기 피막을 형성할 수 있다.

[0017] 본 발명의 표면 처리액은 보존 안정성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 금속의 표면 처리액을 이용하여 제조된 유기 피막의 일례의 모식적 단면도이다.

도 2는 본 발명의 금속의 표면 처리액을 이용하여 제조된 유기 피막의 일례의 모식적 단면도로서, 볼록부의 근방을 확대하여 나타내는 일부 확대도이다.

도 3a는 실시예 1에 있어서의 시험편의 단면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례이다.

도 3b는 실시예 1에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례(30,000배)이다.

도 3c는 실시예 1에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례(5,000배)이다.

도 3d는 실시예 1에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(반사 전자상)의 일례(5,000배)이다.

도 4a는 실시예 2에 있어서의 시험편의 단면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례이다.

도 4b는 실시예 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례(50,000배)이다.

도 4c는 실시예 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례(30,000배)이다.

도 4d는 실시예 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(이차 전자상)의 일례(5,000배)이다.

도 4e는 실시예 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진(반사 전자상)의 일례(5,000배)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] [금속의 표면 처리액]

[0020] 본 발명에 따른 금속의 표면 처리액은, 금속 표면 상에 유기 피막을 형성하기 위한 금속의 표면 처리액으로서, 해당 표면 처리액은 실레인 커플링제 및 산을 포함하고, 또한 1.9 이하의 pH를 갖는 수용액이다. 이와 같은 표면 처리액을 금속의 표면에 접촉시키는 것에 의해, 금속의 표면에 있어서 실레인 커플링제가 석출 및 응집되어, 결과로서, 볼록부를 갖는 유기 피막이 형성된다. 따라서, 유기 피막은, 실레인 커플링제를 포함하는 석출물 또는 응집물로 구성되어, 금속과 수지의 접착성의 향상에 공헌한다. 표면 처리액의 pH가 1.9보다도 크면, 볼록부를 갖는 유기 피막을 얻을 수 없다.

[0021] 표면 처리액의 pH는 1.9 이하(특히 -1.0 이상 1.9 이하)로서, 예를 들면, -1.0 이상 1.0 미만의 범위(이하, 「범위 A」라고 하는 경우가 있다)와 1.0 이상 1.9 이하의 범위(이하, 「범위 B」라고 하는 경우가 있다)를 조합한 범위이다. 한편, 「1.0 미만」이란 1.0을 포함하지 않고 1.0보다도 작은 수치 범위를 의미한다. 표면 처리액의 pH는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상, 및 볼록부의 형성성의 관점에서, -1.0 이상 1.5 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 상기 범위 A, 더 바람직하게는 -0.7 이상 1.0 미만, 특히 바람직하게는 -0.7 이상 0.55 이하, 충분히 바람직하게는 -0.5 이상 0.5 이하, 보다 충분히 바람직하게는 -0.4

이상 0.5 이하, 가장 바람직하게는 -0.35 이상 -0.05 이하이다. pH 범위 「-1.0 이상 1.5 이하」는, -1.0 이상 1.0 미만의 범위(즉 상기 「범위 A」)와 1.0 이상 1.5 이하의 범위(이하, 「범위 B'」라고 하는 경우가 있다)를 조합한 범위이다.

[0022] 표면 처리액이 후술하는 토실산 또는 황산을 포함하는 경우의 바람직한 실시태양은 이하와 같다:

[0023] 예를 들면, 표면 처리액이 산으로서 토실산(특히 토실산만)을 포함하는 경우, 표면 처리액의 pH는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 -1.0 이상, 보다 바람직하게는 -0.5 이상, 더 바람직하게는 -0.4 이상, 특히 바람직하게는 -0.2 이상, 충분히 바람직하게는 -0.1 이상, 가장 바람직하게는 0.1 이상이다. 이 경우에 있어서의 당해 pH의 상한치는 통상, 1.9이며, 당해 pH는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 더 바람직하게는 0.6 이하, 특히 바람직하게는 0.55 이하, 충분히 바람직하게는 0.48 이하, 보다 충분히 바람직하게는 0.42 이하이다.

[0024] 또한 예를 들면, 표면 처리액이 산으로서 황산(특히 황산만)을 포함하는 경우, 표면 처리액의 pH는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 -1.0 이상, 보다 바람직하게는 -0.8 이상, 더 바람직하게는 -0.4 이상이다. 이 경우에 있어서의 당해 pH의 상한치는 통상, 1.9이며, 당해 pH는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 1.5 이하, 보다 바람직하게는 1.0 미만, 더 바람직하게는 0.9 이하, 특히 바람직하게는 0.6 이하, 충분히 바람직하게는 0.2 이하, 보다 충분히 바람직하게는 -0.15 이하이다.

[0025] 표면 처리액의 pH는, 산 및 염기의 종류 및 함유량을 조정하는 것에 의해, 제어 가능하다.

[0026] 본 명세서 중, pH는 pH계(도아디케이케이제 HM-30R)에 의해 측정된 값을 이용하고 있다. 표면 처리액의 pH의 측정 시에는, 사전에 3종류의 pH 표준액(pH 1.68 표준액, pH 4.01 표준액, pH 6.86 표준액)을 사용하여, 20℃±0.2℃에서 pH계의 교정을 행했다. 표면 처리액의 pH의 측정은 20℃±0.2℃에서 행했다.

[0027] 본 발명의 표면 처리액을 이용한 표면 처리의 대상이 되는 금속으로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 구리, 알루미늄, 타이타늄, 니켈, 주석, 철, 은, 금 및 이들의 합금 등을 들 수 있다. 합금의 구체예로서는, 구리 합금에서는, 구리를 포함하는 합금이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, Cu-Ag계, Cu-Te계, Cu-Mg계, Cu-Sn계, Cu-Si계, Cu-Mn계, Cu-Be-Co계, Cu-Ti계, Cu-Ni-Si계, Cu-Zn-Ni계, Cu-Cr계, Cu-Zr계, Cu-Fe계, Cu-Al계, Cu-Zn계, Cu-Co계, Cu-Fe-P계(KFC재) 등의 합금을 들 수 있다. 그 밖의 합금에서는, 알루미늄 합금(Al-Si 합금), 니켈 합금(Ni-Cr 합금), 철 합금(Fe-Ni 합금, 스테인리스, 강) 등을 들 수 있다. 이들 금속 중에서는, 구리 및 구리 합금이 바람직하다. 금속은 특히 프린트 배선판의 금속 회로(특히 구리 회로)여도 된다.

[0028] 금속은 통상, 「금속 기재」라고도 칭해지고, 모든 형상을 갖고 있어도 된다.

[0029] 본 발명의 표면 처리액이 접촉하는 금속 표면의 표면 거칠기는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, Ra(산술 평균 거칠기)는 0.20㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. 또한 예를 들면, Rz(최대 높이 거칠기)는 1.00㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.50㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.20㎛ 이하이다.

[0030] 금속 표면의 표면 거칠기(Ra 및 Rz)는, 임의의 5개소에 있어서, 이하의 방법에 의해 측정된 값의 평균치를 이용하고 있다.

[0031] 장치: 레이저 현미경 VK-8710(키엔스사제)

[0032] 조건: 컷오프 파장 0.8mm, 배율 1000배

[0033] 본 발명의 표면 처리액이 접촉하는 금속의 ISO 25178에 기초하는 표면 성상의 파라미터로 표시되는 표면 거칠기(면 거칠기)의 범위는 특별히 한정되지 않는다. 금속(1)의 면 거칠기에 관한 이하의 파라미터는 각각 통상, 이하에 나타내는 범위 내이다.

[0034] · Sa(산술 평균 높이)는 0.16㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.08㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.04㎛ 이하이다. Sa는 통상, 0.001㎛ 이상이다.

[0035] · Sq(제곱 평균 제곱근 높이)는 0.2㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.1㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. Sq는 통상, 0.001㎛ 이상이다.

[0036] · Sz(최대 높이)는 바람직하게는 2㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 1㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.2㎛ 이하이다. Sz는 통상, 0.01㎛ 이상이다.

[0037] · Sp(최대 산 높이)는 바람직하게는 1.5㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.7㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.1㎛ 이하이다. Sp는 통상, 0.01㎛ 이상이다.

[0038] · Sv(최대 골 깊이)는 바람직하게는 1.5㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.7㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.1㎛ 이하이다. Sv는 통상, 0.01㎛ 이상이다.

[0039] · Ssk(스큐니스(편도(偏度)))는, 바람직하게는 -0.5 이상 0.5 이하, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 -0.3 이상 0.3 이하, 더 바람직하게는 -0.2 이상 0.2 이하이다.

[0040] · Sku(커토시스(첨도(尖度)))는, 바람직하게는 2 이상 10 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이상 8 이하이다.

[0041] · Sal(최소 자기 상관 길이(s=0.2))은, 바람직하게는 0.2㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.3㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.5㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0042] · Str(표면 형상의 어스펙트비(s=0.2))은, 바람직하게는 0.4 이상 1 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이상 1 이하이다.

[0043] · Std(표면 형상의 방향)는, 치우침이 없는 분포인 것이 바람직하다.

[0044] · Sdq(제곱 평균 제곱근 경사)는, 0.5㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.2㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. Sdq는 통상, 0.01㎛ 이상이다.

[0045] · Sdr(계면의 전개 면적비)은, 0.5㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.2㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. Sdr은 통상, 0.0001㎛ 이상이다.

[0046] · Sk(코어부의 레벨차)는, 바람직하게는 0.5㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.2㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.1㎛ 이하이다. Sk는 통상, 0.01㎛ 이상이다.

[0047] · Spk(돌출 산부 높이)는, 바람직하게는 0.3㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.1㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. Spk는 통상, 0.001㎛ 이상이다.

[0048] · Svk(돌출 골부 높이)는, 바람직하게는 0.3㎛ 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 0.1㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이하이다. Svk는 통상, 0.001㎛ 이상이다.

[0049] · Smr1(돌출 산부와 코어부를 분리하는 부하 면적률)은, 바람직하게는 5% 이상 20% 이하, 보다 바람직하게는 7% 이상 15% 이하이다.

[0050] · Smr2(돌출 골부와 코어부를 분리하는 부하 면적률)는, 바람직하게는 80% 이상 95% 이하, 보다 바람직하게는 85% 이상 93% 이하이다.

[0051] · Sxp(극점 높이(부하 면적률 2.5%와 부하 면적률 50%의 높이의 차))는, 바람직하게는 0.002㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.005㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.010㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0052] · Vvv(골부의 공극 용적)는, 바람직하게는 20㎕/m^2 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 보다 바람직하게는 15㎕/m^2 이하, 더 바람직하게는 2㎕/m^2 이하이다. Vvv는

통상, 0.1㎛L/m^2 이상이다.

[0053] · Vvc(코어부의 공극 용적)는, 바람직하게는 300㎛L/m^2 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 보다 바람직하게는 50㎛L/m^2 이하, 더 바람직하게는 20㎛L/m^2 이하이다. Vvc는 통상, 1㎛L/m^2 이상이다.

[0054] · Vmp(산부의 실체 체적)는, 바람직하게는 10㎛L/m^2 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 보다 바람직하게는 3㎛L/m^2 이하, 더 바람직하게는 1㎛L/m^2 이하이다. Vmp는 통상, 0.1㎛L/m^2 이상이다.

[0055] · Vmc(코어부의 실체 체적)는, 바람직하게는 200㎛L/m^2 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 보다 바람직하게는 100㎛L/m^2 이하, 더 바람직하게는 20㎛L/m^2 이하이다. Vmc는 통상, 1㎛L/m^2 이상이다.

[0056] · Spd(산의 정점 밀도(최대 진폭의 5%의 높이보다 높은 산을 카운트))는, 바람직하게는 5×10^6/mm^2 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 4×10^6/mm^2 이하, 보다 바람직하게는 3.5×10^6/mm^2 이하이다. Spd는 통상, 0.5×10^6/mm^2 이상이다.

[0057] · Spc(산정(山頂)의 산술 평균 곡률(최대 진폭의 5%의 높이보다 높은 산정의 곡률만))는, 바람직하게는 20×10^3/m 이하여도 되고, 금속의 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하(전송 손실)를 막는 관점에서, 바람직하게는 10×10^3/m 이하, 보다 바람직하게는 5×10^3/m 이하이다. Spc는 통상, 0.1×10^3/m 이상이다.

[0058] 당해 금속의 표면 거칠기(면 거칠기)의 파라미터, 즉, 면 거칠기에 관한 상기 파라미터는, 임의의 5개소에 있어서, 이하의 방법에 의해 측정된 평균치를 이용하고 있다.

[0059] 장치: 레이저 현미경 VK-X3000(키엔스사제)

[0060] 계측 배율: 대물 렌즈 50배 · 줌 3배

[0061] 계측 면적: 6800㎛^{2}

[0062] 표면 필터 처리: 노이즈 제거나 하지(下地) 구리 표면 형상 제거를 위해 필요에 따라서 가우시안 필터 및 L 필터(컷오프 파장 0.01㎜)에 의한 표면 필터 처리를 행하여, 면 거칠기를 계측했다.

[0063] <실레인 커플링제>

[0064] 실레인 커플링제는, 적어도 1개의 하이드록실기 또는 알콕시기를 함유하는 실릴기를 갖는 유기계 실레인 화합물이다. 그와 같은 실레인 커플링제는, 금속과 수지의 접착성(특히 금속과 유기 피막의 접착성), 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 분자 중에 질소 원자를 포함하는 실레인 커플링제가 바람직하다. 분자 중에 질소 원자를 포함하는 실레인 커플링제에 있어서, 당해 질소 원자는, 치환기 또는 헤테로환 골격의 적어도 한쪽에 함유되어 있다. 상세하게는, 그와 같은 실레인 커플링제에 있어서, 질소 원자는, 치환기(예를 들면 아미노기)에만 함유되어 있어도 되고, 헤테로환 골격에만 함유되어 있어도 되며, 또는 치환기(예를 들면 아미노기) 및 헤테로환 골격의 양쪽에 함유되어 있어도 된다. 질소 원자는, 금속과 수지의 접착성(특히 금속과 유기 피막의 접착성)의 더한층의 향상의 관점에서, 적어도 헤테로환 골격에 함유되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 치환기(예를 들면 아미노기) 및 헤테로환 골격의 양쪽에 함유되어 있다.

[0065] 질소 원자를 함유하는 치환기로서는, 아미노기, 아마이드기, 사이아노기, 나이트로기, 아조기, 다이아조기, 카바마이드기, 유레이도기, 아자이드기, 구아니디노기 등을 들 수 있다. 아미노기로서는, 무치환 아미노기, 1치환 아미노기, 2치환 아미노기를 들 수 있다. 무치환 아미노기로서는, -NH_2를 들 수 있다. 1치환 아미노기로서는, 메틸아미노기, 에틸아미노기, n-프로필아미노기, n-아미노헥실아미노기, 2-아미노에틸아미노기, 페닐아미노기 등을 들 수 있다. 2치환 아미노기로서는, 다이메틸아미노기, 다이에틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 다이페닐아미노기 등을 들 수 있다. 질소 원자를 함유하는 치환기는 금속과 수지의 접착성(특히 금속과 유기 피막의 접착

성)의 더한층의 향상의 관점에서, 아미노기가 바람직하고, 무치환 아미노기 또는 1치환 아미노기가 보다 바람직하며, 무치환 아미노기가 더 바람직하다.

[0066] 질소 원자를 함유하는 헤테로환 골격으로서는, 피롤, 피라졸, 다이아졸(이미다졸), 트라이아졸, 테트라졸, 옥사졸, 옥사다이아졸, 아이속사졸, 싸이아졸, 아이소싸이아졸, 퓨라잔, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 피라진, 트라이아진, 테트라진, 펜타진, 아제핀, 다이아제핀, 트라이아제핀 등의 단환; 인돌, 아이소인돌, 싸이에노인돌, 인다졸, 퓨린, 퀴놀린, 아이소퀴놀린, 벤조다이아졸, 벤조트라이아졸 등의 축합 2환; 카바졸, 아크리딘, β-카볼린, 아크리돈, 페리미딘, 페나진, 페난트리딘, 페노싸이아진, 페녹사진, 페난트롤린 등의 축합 3환 등을 들 수 있다. 질소 원자를 포함하는 헤테로환 골격은 방향환인 것이 바람직하고, 구체적으로는, 다이아졸, 트라이아졸, 테트라졸, 벤조트라이아졸, 또는 트라이아진인 것이 보다 바람직하고, 트라이아졸, 벤조트라이아졸, 또는 테트라졸인 것이 더 바람직하며, 벤조트라이아졸 또는 테트라졸인 것이 특히 바람직하다.

[0067] 질소 원자가 치환기(예를 들면 아미노기)에만 함유되어 있는 실레인 커플링제로서, 예를 들면, 3-아미노프로필다이메틸메톡시실레인, 3-아미노프로필다이메톡시메틸실레인, 3-아미노프로필메틸다이에톡시실레인, 3-아미노프로필트라이메톡시실레인, 3-아미노프로필트라이에톡시실레인, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필메틸다이메톡시실레인, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필메틸다이에톡시실레인, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트라이메톡시실레인, 3-(2-아미노에틸아미노)프로필트라이에톡시실레인, 3-[2-(2-아미노에틸아미노)에틸아미노]프로필트라이메톡시실레인, [3-(6-아미노헥실아미노)프로필]트라이메톡시실레인, 비스[3-(트라이메톡시실릴)프로필]아민, 비스[3-(트라이에톡시실릴)프로필]아민 등을 들 수 있다.

[0068] 질소 원자가 적어도 헤테로환 골격에 함유되어 있는 실레인 커플링제로서, 예를 들면, 아졸 실레인 커플링제, 트라이아진 실레인 커플링제를 들 수 있다. 본 발명에 있어서 당해 실레인 커플링제는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 아졸 실레인 커플링제, 보다 바람직하게는 트라이아졸 실레인 화합물 및 테트라졸 실레인 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아졸 실레인 화합물, 더 바람직하게는 테트라졸 실레인 화합물을 포함한다.

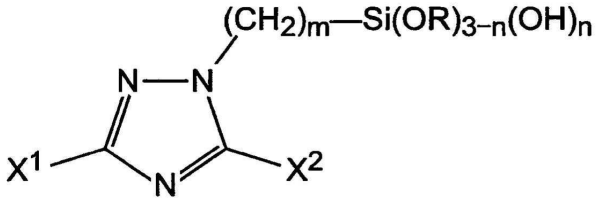
[0069] 질소 원자가 치환기(예를 들면 아미노기) 및 헤테로환 골격의 양쪽에 함유되어 있는 실레인 커플링제로서, 예를 들면, 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제, 아미노기 함유 트라이아진 실레인 커플링제를 들 수 있다.

[0070] 아졸 실레인 커플링제는, 모노아졸 실레인 화합물, 다이아졸 실레인 화합물, 트라이아졸 실레인 화합물 및 테트라졸 실레인 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아졸 실레인 화합물이다. 본 발명에 있어서는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 아졸 실레인 커플링제는, 바람직하게는 트라이아졸 실레인 화합물 및 테트라졸 실레인 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 아졸 실레인 화합물을 포함하고, 보다 바람직하게는 테트라졸 실레인 화합물을 포함한다.

[0071] (트라이아졸 실레인 화합물)

[0072] 트라이아졸 실레인 화합물은, 질소 원자를 3개 포함하는 헤테로 5원환 화합물(즉 트라이아졸 화합물)에 있어서, 치환기로서, 1분자 중, 1개의 실릴기 함유 알킬기(예를 들면, 후술하는 일반식(Ia)에 있어서의 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$기)를 갖는 화합물이다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 트라이아졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 질소 원자인 것이 바람직하다. 트라이아졸 실레인 화합물을 구성하는 트라이아졸환은 1,2,4-트라이아졸환이어도 되고, 또는 1,2,3-트라이아졸환이어도 된다. 트라이아졸환은, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 1,2,4-트라이아졸환인 것이 바람직하다.

[0073] 트라이아졸 실레인 화합물의 구체예로서, 예를 들면, 일반식(Ia) 및 (Ib)로 표시되는 트라이아졸 실레인 화합물을 들 수 있다. 일반식(Ia) 및 (Ib)로 표시되는 화합물을 각각 트라이아졸 실레인 화합물(Ia) 및 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)라고 하는 경우가 있다.



(Ia)

[0074]

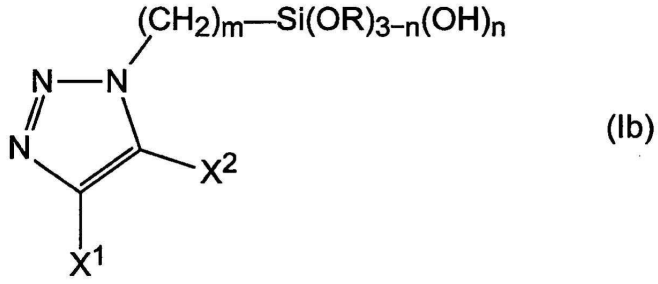
[0075] 식(Ia) 중, X^1 및 X^2는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 페닐기, 벤질기, 아미노기 또는 탄소수 1~6의 알킬싸이오기를 나타낸다. 알킬기의 구체예로서, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, sec-뷰틸기, tert-뷰틸기, n-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 및 n-도데실기 등을 들 수 있다. 알킬싸이오기의 구체예로서, 예를 들면, 메틸싸이오기, 에틸싸이오기, n-프로필싸이오기, 아이소프로필싸이오기, n-뷰틸싸이오기, 아이소뷰틸싸이오기, sec-뷰틸싸이오기, tert-뷰틸싸이오기, n-펜틸싸이오기, n-헥실싸이오기 등을 들 수 있다. X^1 및 X^2는, 동일해도, 또는 상이해도 되고, 바람직하게는 동일하다. X^1 및 X^2는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기(특히 탄소수 1~8의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기), 페닐기, 또는 아미노기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1~5의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 아미노기를 나타내며, 더 바람직하게는 아미노기를 나타낸다.

[0076] 식(Ia) 중, m은 1~12의 정수를 나타낸다. m은, 아졸 실레인 화합물의 용해성의 향상 및 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5, 더 바람직하게는 2~5의 정수를 나타낸다.

[0077] 식(Ia) 중, n은 0~3의 정수를 나타낸다.

[0078] 식(Ia) 중, R은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. R은, 작업 환경의 향상의 관점에서, 바람직하게는 에틸기를 나타낸다.

[0079] 식(Ia)에 있어서 X^1 또는 X^2의 적어도 한쪽이 아미노기인 트라이아졸 실레인 화합물(Ia)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m, n 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 m, n 및 R과 마찬가지이다. X^1 또는 X^2의 한쪽이 아미노기인 경우, 다른 쪽의 기는, 식(Ia)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 범위 내의 기로부터 선택되어도 된다.



(Ib)

[0080]

[0081] 식(Ib) 중, X^1, X^2, m, n 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 X^1, X^2, m, n 및 R과 마찬가지이다.

[0082] 식(Ib) 중, X^1 및 X^2는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 각각 독립적으로, 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기(특히 탄소수 1~8의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기), 페닐기, 또는 아미노기를 나타내고, 보다 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1~5의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기, 또는 아미노기를 나타내며, 더 바람직하게는 아미노기를 나타낸다. 특히 식(Ib)에 있어서 X^1 및 X^2의 양쪽이 알킬기인 경우, X^1 및 X^2는, 서로 결합하여, 식(Ib)에 있어서의 트라이아졸환과 축합하는 탄소수 6~10의 탄소환(특히 벤젠환 또는 나프탈렌환(바람직하게는 벤젠환))을 형성해도 된다. 당해 탄소환의 탄소수에는, 당해 탄소환과 축합하는 트라이아졸환과 공유되는 탄소 원자의 수도 포함된다.

[0083] 식(Ib) 중, m은, 아졸 실레인 화합물의 용해성의 향상 및 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더 한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5, 더 바람직하게는 2~5의 정수를 나타낸다.

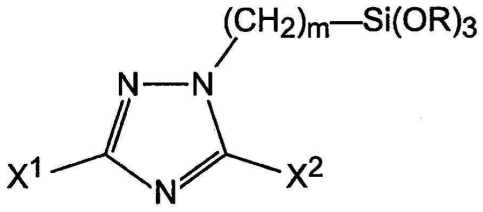
[0084] 식(Ib) 중, n은 0~3의 정수를 나타낸다.

[0085] 식(Ib) 중, R은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. R은, 작업 환경의 향상의 관점에서, 바람직하게는 에틸기를 나타낸다.

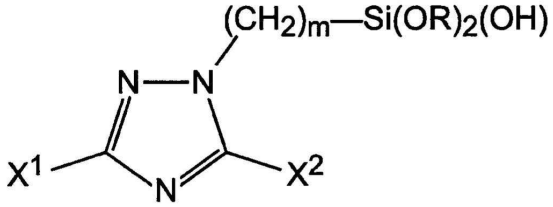
[0086] 식(Ib) 중, 실릴기 함유 알킬기(즉 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$)는 1위의 질소 원자에 결합하고 있지만, 2위의 질소 원자에 결합하고 있어도 된다. 상세하게는, 일반식(Ib)로 표시되는 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)는, 일반식(Ib)에 있어서 실릴기 함유 알킬기가 1위의 질소 원자 대신에 2위의 질소 원자에 결합하고 있는 트라이아졸 실레인 화합물을 포함한다. 이하, 식(Ib)에 대하여, 실릴기 함유 알킬기가 1위 또는 2위의 질소 원자에 결합하고 있는 트라이아졸 실레인 화합물을 각각, 「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 1위 결합체」 또는 「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 2위 결합체」라고 칭하는 것으로 한다.

[0087] 식(Ib)에 있어서 X^1 또는 X^2의 적어도 한쪽이 아미노기인 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m, n 및 R은 각각, 식(Ib)에 있어서의 m, n 및 R과 마찬가지이다. X^1 또는 X^2의 한쪽이 아미노기인 경우, 다른 쪽의 기는, 식(Ib)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 범위 내의 기로부터 선택되어도 된다.

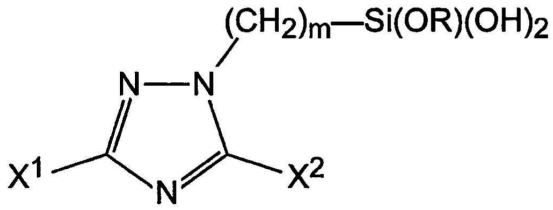
[0088] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia)는 일반식(Ia-1)~(Ia-4)로 표시되는 트라이아졸 실레인 화합물을 포함한다. 일반식(Ia-1)~(Ia-4)로 표시되는 화합물을 각각 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1), 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-2), 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-3), 및 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-4)라고 하는 경우가 있다.



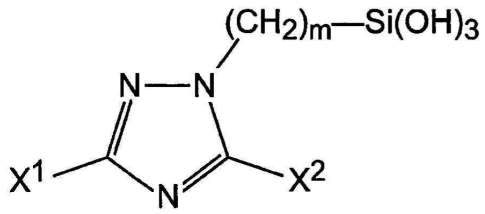
(Ia-1)



(Ia-2)



(Ia-3)



(Ia-4)

[0089]

[0090] 식(Ia-1)~(Ia-4) 중, X^1, X^2, m 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 X^1, X^2, m 및 R과 마찬가지이다. 식(Ia-1)~(Ia-4) 중, 바람직한 X^1, X^2, m 및 R도 또한, 각각, 식(Ia)에 있어서의 바람직한 X^1, X^2, m 및 R과 마찬가지이다.

[0091] 식(Ia-1)~(Ia-4)에 있어서 X^1 또는 X^2의 적어도 한쪽이 아미노기인 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)~(Ia-4)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m 및 R은 각각, 식(Ia-1)~(Ia-4)에 있어서의 m 및 R과 마찬가지이다. X^1 또는 X^2의 한쪽이 아미노기인 경우, 다른 쪽의 기는, 식(Ia-1)~(Ia-4)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 범위 내의 기로부터 선택되어도 된다.

[0092] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)은, 상기의 일반식(Ia)에 있어서 n이 0인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물(트라이알콕시체)이다.

[0093] 마찬가지로, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-2)는, n이 1인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이고, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-3)은, n이 2인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이며, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-4)는, n이 3인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이다.

[0094] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia)의 구체예로서, 예를 들면, 이하에 예시하는 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1), 및 당해 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)에 있어서 1개~3개의 알콕시기(예를 들면 메톡시기 및/또는 에톡시기)가

하이드록실기로 가수분해(또는 변환)되어 이루어지는 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-2)~(Ia-4)를 들 수 있다:

[0095] 1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0096] 1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0097] 3-메틸-1-[2-(트라이에톡시실릴)에틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0098] 5-메틸-1-[4-(트라이메톡시실릴)뷰틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0099] 3-에틸-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0100] 3-프로필-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0101] 3-아이소프로필-1-[10-(트라이메톡시실릴)데실]-1,2,4-트라이아졸,

[0102] 3-뷰틸-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0103] 3-헥실-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0104] 5-메틸-3-옥틸-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0105] 3-도데실-1-[6-(트라이에톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0106] 3,5-다이메틸-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0107] 3,5-다이아이소프로필-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0108] 3-페닐-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0109] 3-메틸-5-페닐-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0110] 3-에틸-5-페닐-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0111] 3,5-다이페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0112] 3-벤질-1-[4-(트라이에톡시실릴)뷰틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0113] 3-벤질-5-페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0114] 3-헥실싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0115] 3-벤질-5-프로필-1-[6-(트라이에톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0116] 3-아미노-1-(트라이에톡시실릴)메틸-1,2,4-트라이아졸,

[0117] 3-아미노-1-[2-(트라이메톡시실릴)에틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0118] 3-아미노-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0119] 5-아미노-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0120] 5-아미노-3-에틸-1-[6-(트라이메톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0121] 3-아미노-5-페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0122] 3-아미노-5-벤질-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0123] 3-아미노-1-[6-(트라이메톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0124] 3-아미노-1-[6-(트라이에톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0125] 3-아미노-1-[12-(트라이메톡시실릴)도데실]-1,2,4-트라이아졸,

[0126] 3,5-다이아미노-1-[1-(트라이메톡시실릴)메틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0127] 3,5-다이아미노-1-[1-(트라이에톡시실릴)메틸]-1,2,4-트라이아졸,

[0128] 3,5-다이아미노-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0129] 3,5-다이아미노-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0130] 3,5-다이아미노-1-[6-(트라이메톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0131] 3,5-다이아미노-1-[12-(트라이메톡시실릴)도데실]-1,2,4-트라이아졸,

[0132] 3-메틸싸이오-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0133] 3-아이소프로필싸이오-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0134] 3-헥실싸이오-1-[10-(트라이에톡시실릴)데실]-1,2,4-트라이아졸,

[0135] 3-에틸싸이오-5-아이소프로필-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0136] 3,5-비스(메틸싸이오)-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0137] 5-헥실싸이오-3-메틸싸이오-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0138] 3-아미노-5-메틸싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0139] 5-아미노-3-메틸싸이오-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

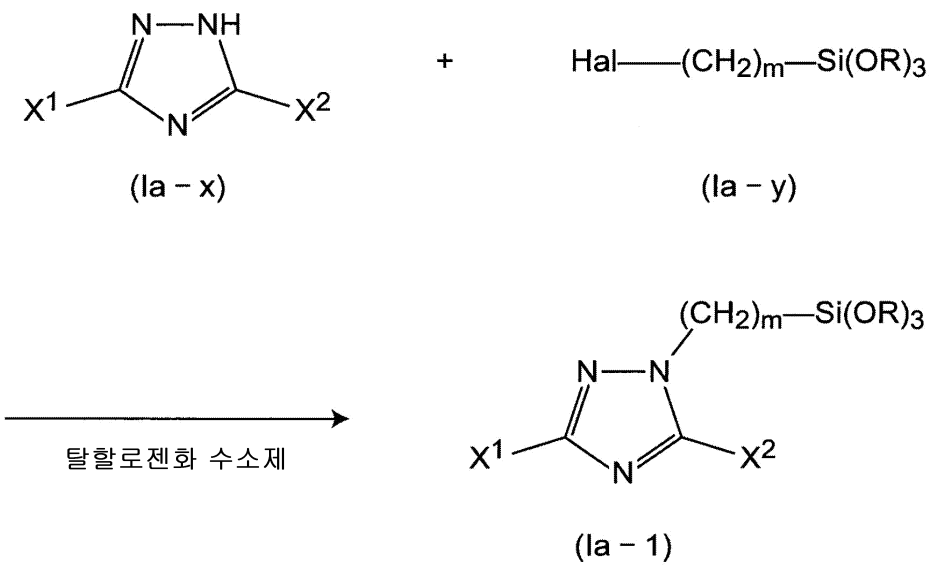
[0140] 5-아미노-3-메틸싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸,

[0141] 5-아미노-3-아이소프로필싸이오-1-[6-(트라이에톡시실릴)헥실]-1,2,4-트라이아졸,

[0142] 3-아미노-5-헥실싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,4-트라이아졸 등.

[0143] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia) 중, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)은, WO2018/186476호, 미국 특허출원공개 제2012/0021232호 명세서, WO2019/058773호에 준거하여 합성할 수 있다. 구체적으로는, 이하의 반응 스킴(E)에 나타내는 바와 같이, 일반식(Ia-x)로 표시되는 트라이아졸 화합물(본 명세서 중, 트라이아졸 화합물(Ia-x)라고 하는 경우가 있다)과, 일반식(Ia-y)로 표시되는 할로젠화 알킬 실레인 화합물(본 명세서 중, 할로젠화 알킬 실레인 화합물(Ia-y)라고 하는 경우가 있다)을, 탈할로젠화 수소제의 존재하, 적량의 반응 용매 중에 있어서 적절한 반응 온도 및 반응 시간으로 반응시키는 것에 의해, 대체로 고수율로 합성할 수 있다.

반응 스킴(E)



[0144]

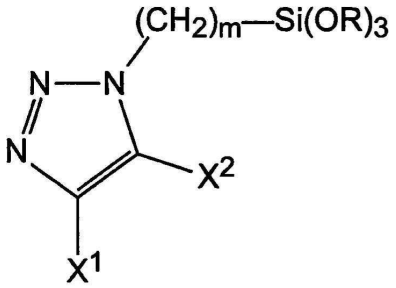
[0145] 반응 스킴(E) 중, X^1, X^2, m 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 X^1, X^2, m 및 R과 마찬가지이다.

[0146] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia) 중, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-2)~(Ia-4)는, 트라이알콕시체의 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)을 적량의 물과 접촉시켜 가수분해하는 것에 의해, 합성할 수 있다.

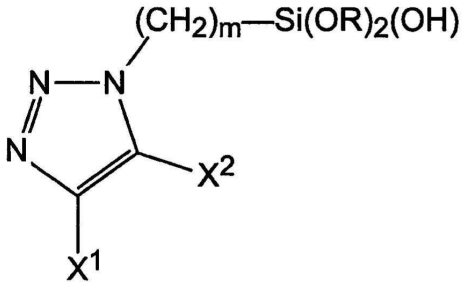
[0147] 트라이아졸 실레인 화합물(Ia)는, 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-1)~(Ia-4)의 혼합물이어도 된다.

[0148] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)는 일반식(Ib-1)~(Ib-4)로 표시되는 트라이아졸 실레인 화합물을 포함한다. 일반

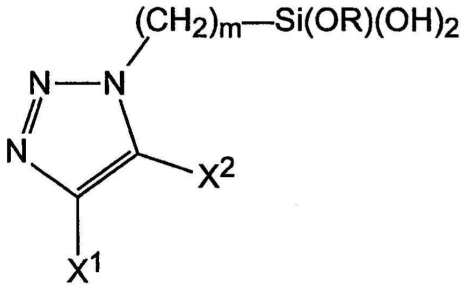
식(Ib-1)~(Ib-4)로 표시되는 화합물을 각각 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1), 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-2), 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-3), 및 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-4)라고 하는 경우가 있다.



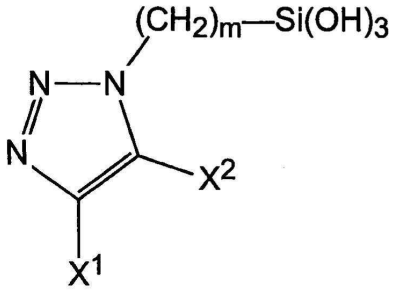
(Ib-1)



(Ib-2)



(Ib-3)



(Ib-4)

[0149]

[0150] 식(Ib-1)~(Ib-4) 중, X^1, X^2, m 및 R은 각각, 식(Ib)에 있어서의 X^1, X^2, m 및 R과 마찬가지이다. 식(Ib-1)~(Ib-4) 중, 바람직한 X^1, X^2, m 및 R은, 각각, 식(Ib)에 있어서의 바람직한 X^1, X^2, m 및 R과 마찬가지이다.

[0151] 식(Ib-1)~(Ib-4) 중, 실릴기 함유 알킬기(즉 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$)는 1위의 질소 원자에 결합하고 있지만, 2위의 질소 원자에 결합하고 있어도 된다. 상세하게는, 일반식(Ib-1)~(Ib-4)로 표시되는 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)~(Ib-4)는 각각, 일반식(Ib-1)~(Ib-4)에 있어서 실릴기 함유 알킬기가 1위의 질소 원자 대신에 2위의 질소 원자에 결합하고 있는 트라이아졸 실레인 화합물을 포함한다.

[0152] 식(Ib-1)~(Ib-4)에 있어서 X^1 또는 X^2의 적어도 한쪽이 아미노기인 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)~(Ib-4)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m 및 R은 각각, 식(Ib-1)~(Ib-4)에 있어서의 m 및 R과 마찬가지이다. X^1 또는 X^2의 한쪽이 아미노기인 경우, 다른 쪽의 기는, 식(Ib-1)~(Ib-4)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 범위 내의 기로부터 선택되어도 된다.

[0153] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)은, 상기의 일반식(Ib)에 있어서 n이 0인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물(트라이알콕시체)이다.

[0154] 마찬가지로, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-2)는, n이 1인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이고, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-3)은, n이 2인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이며, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-4)는, n이 3인 경우의 트라이아졸 실레인 화합물이다.

[0155] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)의 구체예로서, 예를 들면, 이하에 예시하는 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1), 및 당해 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)에 있어서 1개~3개의 알콕시기(예를 들면 메톡시기 및/또는 에톡시기)가 하이드록실기로 가수분해(또는 변환)되어 이루어지는 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-2)~(Ib-4)를 들 수 있다:

[0156] 1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0157] 1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0158] 4-메틸-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0159] 4-에틸-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0160] 4-프로필-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0161] 4-아이소프로필-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0162] 4-뷰틸-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0163] 4-헥실-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0164] 4-도데실-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0165] 4,5-다이메틸-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0166] 4-벤질-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0167] 4-페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0168] 4,5-다이페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0169] 4-아미노-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0170] 4-메틸싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0171] 4-아이소프로필싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0172] 4-헥실싸이오-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0173] 4-메틸-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0174] 4-헥실-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0175] 4-메틸싸이오-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0176] 4-아미노-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0177] 4-메틸-3-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0178] 4-헥실-3-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0179] 4-메틸싸이오-3-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0180] 4-아미노-3-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0181] 4-프로필-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0182] 4-아미노-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1,2,3-트라이아졸,

[0183] 4-아미노-1-[6-(트라이에톡시실릴)헥실]-1,2,3-트라이아졸,

[0184] 4-아미노-1-[10-(트라이에톡시실릴)데실]-1,2,3-트라이아졸,

[0185] 4-아미노-1-[12-(트라이에톡시실릴)도데실]-1,2,3-트라이아졸,

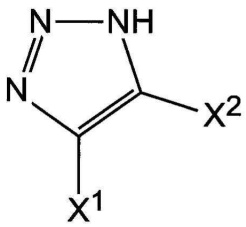
[0186] 1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1H-벤조트라이아졸,

[0187] 1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1H-벤조트라이아졸,

[0188] 2-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-2H-벤조트라이아졸,

[0189] 2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-2H-벤조트라이아졸.

[0190] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 중, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)은, 트라이아졸 화합물(Ia-x) 대신에, 일반식(Ib-x)로 표시되는 트라이아졸 화합물(본 명세서 중, 트라이아졸 화합물(Ib-x)라고 하는 경우가 있다)을 이용하는 것 이외에, 상기한 반응 스킴(E)와 마찬가지의 방법에 의해, 대체로 고수율로 합성할 수 있다.

[0191] 

(Ib-x)

[0192] 식(Ib-x) 중, X^1 및 X^2는 각각, 식(Ib)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지이다.

[0193] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 중, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-2)~(Ib-4)는, 트라이알콕시체의 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)을 적량의 물과 접촉시켜 가수분해하는 것에 의해, 합성할 수 있다.

[0194] 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)는, 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-1)~(Ib-4)의 혼합물이어도 된다. 트라이아졸 실레인 화합물(Ib)는 특히 「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 1위 결합체」와 「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 2위 결합체」의 혼합물이어도 된다. 당해 혼합물의 비율은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 1위 결합체」:「트라이아졸 실레인 화합물(Ib) 2위 결합체」의 몰 비율로 10:90~90:10, 바람직하게는 20:80~80:20, 보다 바람직하게는 30:70~70:30이어도 된다.

[0195] (모노아졸 실레인 화합물)

[0196] 모노아졸 실레인 화합물은, 질소 원자를 1개 포함하는 헤테로 5원환 화합물(즉 모노아졸 화합물)에 있어서, 치환기로서, 1분자 중, 1개의 실릴기 함유 알킬기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$기와 마찬가지의 기)를 갖는 화합물이다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 모노아졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다. 모노아졸 실레인 화합물은, 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 기)를 추가로 갖고 있어도 된다. 당해 치환기가 결합하고 있는 원자는, 모노아졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다.

[0197] 모노아졸 실레인 화합물이 치환기로서 아미노기를 갖는 경우, 당해 모노아졸 실레인 화합물은 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다.

[0198] (다이아졸 실레인 화합물)

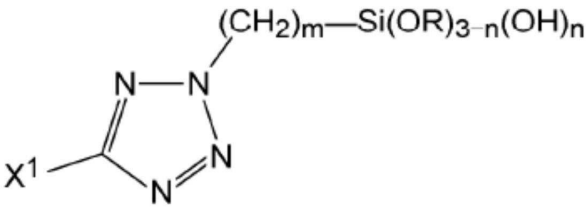
[0199] 다이아졸 실레인 화합물은, 질소 원자를 2개 포함하는 헤테로 5원환 화합물(즉 다이아졸 화합물)에 있어서, 치환기로서, 1분자 중, 1개의 실릴기 함유 알킬기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$기와 마찬가지의 기)를 갖는 화합물이다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 다이아졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 질소 원자인 것이 바람직하다. 다이아졸 실레인 화합물은, 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 기)를 추가로 갖고 있어도 된다. 당해 치환기가 결합하고 있는 원자는, 다이아졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다.

[0200] 다이아졸 실레인 화합물이 치환기로서 아미노기를 갖는 경우, 당해 다이아졸 실레인 화합물은 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다.

[0201] (테트라졸 실레인 화합물)

[0202] 테트라졸 실레인 화합물은, 질소 원자를 4개 포함하는 헤테로 5원환 화합물(즉 테트라졸 화합물)에 있어서, 치환기로서, 1분자 중, 1개의 실릴기 함유 알킬기(예를 들면, 후술하는 일반식(Ic)에 있어서의 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$기와 마찬가지의 기)를 갖는 화합물이다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 테트라졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다. 실릴기 함유 알킬기가 결합하고 있는 원자는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 질소 원자인 것이 바람직하다. 테트라졸 실레인 화합물은, 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1과 마찬가지의 기)를 추가로 갖고 있어도 된다. 당해 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1과 마찬가지의 기)가 결합하고 있는 원자는, 테트라졸환을 구성하는 원자이며, 예를 들면, 질소 원자여도 되고, 또는 탄소 원자여도 된다. 당해 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1과 마찬가지의 기)가 결합하고 있는 원자는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 탄소 원자인 것이 바람직하다.

[0203] 테트라졸 실레인 화합물의 구체예로서, 예를 들면, 일반식(Ic)로 표시되는 테트라졸 실레인 화합물을 들 수 있다. 일반식(Ic)로 표시되는 화합물을 테트라졸 실레인 화합물(Ic)라고 하는 경우가 있다.



(Ic)

[0204]

[0205] 식(Ic) 중, X^1, m, n 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 X^1, m, n 및 R과 마찬가지이다.

[0206] 식(Ic) 중, X^1은, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 수소 원자, 탄소수 1~12의 직쇄상 혹은 분기상의 알킬기(특히 탄소수 1~8의 직쇄상 또는 분기상의 알킬기), 페닐기, 또는 아미노기를 나타내고, 보다 바람직하게는 페닐기 또는 아미노기를 나타내며, 더 바람직하게는 아미노기를 나타낸다.

[0207] 식(Ic) 중, m은, 아졸 실레인 화합물의 용해성의 향상의 관점에서, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~5, 더 바람직하게는 2~5의 정수를 나타낸다.

[0208] 식(Ic) 중, n은 0~3의 정수를 나타낸다.

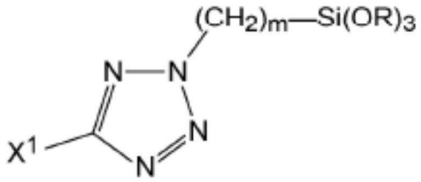
[0209] 식(Ic) 중, R은 메틸기 또는 에틸기를 나타낸다. R은, 작업 환경의 향상의 관점에서, 바람직하게는 에틸기를 나타낸다.

[0210] 식(Ic) 중, 실릴기 함유 알킬기(즉 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$)는 2위의 질소 원자에 결합하고 있지만, 1위의 질소 원자에 결합하고 있어도 된다. 상세하게는, 일반식(Ic)로 표시되는 테트라졸 실레인 화합물(Ic)는, 일반식(Ic)에 있어서 실릴기 함유 알킬기가 2위의 질소 원자 대신에 1위의 질소 원자에 결합하고 있는 테트라졸 실레인 화합물을 포함한다. 이하, 식(Ic)에 대하여, 실릴기 함유 알킬기가 1위 또는 2위의 질소 원자에 결합하고 있는 테트라졸 실레인 화합물을 각각, 「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 1위 결합체」 또는 「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 2위 결합체」라고 칭하는 것으로 한다.

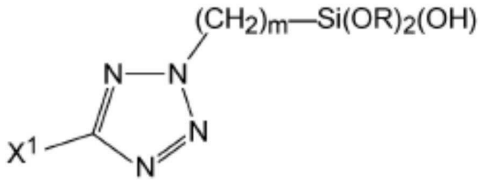
[0211] 식(Ic)에 있어서 X^1이 아미노기인 테트라졸 실레인 화합물(Ic)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m, n 및 R은 각각, 식(Ic)에 있어서의 m, n 및 R과 마찬가지이다.

[0212] 테트라졸 실레인 화합물(Ic)는 일반식(Ic-1)~(Ic-4)로 표시되는 테트라졸 실레인 화합물을 포함한다. 일반식(Ic-1)~(Ic-4)로 표시되는 화합물을 각각 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1), 테트라졸 실레인 화합물(Ic-2), 테트

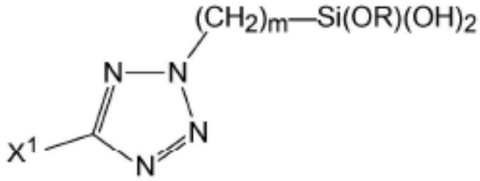
라졸 실레인 화합물(Ic-3), 및 테트라졸 실레인 화합물(Ic-4)라고 하는 경우가 있다. 일반식(Ic-1)~(Ic-4) 중, 실릴기 함유 알킬기는 2위의 질소 원자에 결합하고 있지만, 식(Ic)와 마찬가지로, 1위의 질소 원자에 결합하고 있어도 된다.



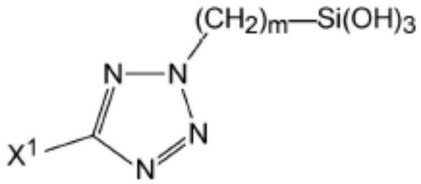
(Ic-1)



(Ic-2)



(Ic-3)



(Ic-4)

[0213]

[0214] 식(Ic-1)~(Ic-4) 중, X^1, m 및 R은 각각, 식(Ia)에 있어서의 X^1, m 및 R과 마찬가지이다. 식(Ic-1)~(Ic-4) 중, 바람직한 X^1, m 및 R은, 각각, 식(Ic)에 있어서의 바람직한 X^1, m 및 R과 마찬가지이다.

[0215] 식(Ic-1)~(Ic-4) 중, 실릴기 함유 알킬기(즉 $-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$)는 2위의 질소 원자에 결합하고 있지만, 1위의 질소 원자에 결합하고 있어도 된다. 상세하게는, 일반식(Ic-1)~(Ic-4)로 표시되는 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)~(Ic-4)는 각각, 일반식(Ic-1)~(Ic-4)에 있어서 실릴기 함유 알킬기가 2위의 질소 원자 대신에 1위의 질소 원자에 결합하고 있는 테트라졸 실레인 화합물을 포함한다.

[0216] 식(Ic-1)~(Ic-4)에 있어서 X^1이 아미노기인 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)~(Ic-4)는, 상기한 아미노기 함유 아졸 실레인 커플링제에 포함된다. 이때, m 및 R은 각각, 식(Ic-1)~(Ic-4)에 있어서의 m 및 R과 마찬가지이다.

[0217] 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)은, 상기의 일반식(Ic)에 있어서 n이 0인 경우의 테트라졸 실레인 화합물(트라이알콕시체)이다.

[0218] 마찬가지로, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-2)는, n이 1인 경우의 테트라졸 실레인 화합물이고, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-3)은, n이 2인 경우의 테트라졸 실레인 화합물이며, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-4)는, n이 3인 경우의 테트라졸 실레인 화합물이다.

[0219] 테트라졸 실레인 화합물(Ic)의 구체예로서, 예를 들면, 이하에 예시하는 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1), 및 당해 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)에 있어서 1개~3개의 알콕시기(예를 들면 메톡시기 및/또는 에톡시기)가 하이드록실기로 가수분해(또는 변환)되어 이루어지는 테트라졸 실레인 화합물(Ic-2)~(Ic-4)를 들 수 있다:

[0220] 5-아미노-2-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-2H-테트라졸,

[0221] 5-아미노-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1H-테트라졸,

[0222] 5-아미노-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-2H-테트라졸,

[0223] 5-아미노-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1H-테트라졸,

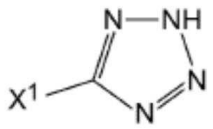
[0224] 5-페닐-2-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-2H-테트라졸,

[0225] 5-페닐-1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1H-테트라졸,

[0226] 5-페닐-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-2H-테트라졸,

[0227] 5-페닐-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1H-테트라졸.

[0228] 테트라졸 실레인 화합물(Ic) 중, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)은, 트라이아졸 화합물(Ia-x) 대신에, 일반식(Ic-x)로 표시되는 테트라졸 화합물(본 명세서 중, 테트라졸 화합물(Ic-x)라고 하는 경우가 있다)을 이용하는 것 이외에, 상기한 반응 스킴(E)와 마찬가지의 방법에 의해, 대체로 고수율로 합성할 수 있다.



(Ic - x)

[0229]

[0230] 식(Ic-x) 중, X^1은, 식(Ia)에 있어서의 X^1과 마찬가지이다.

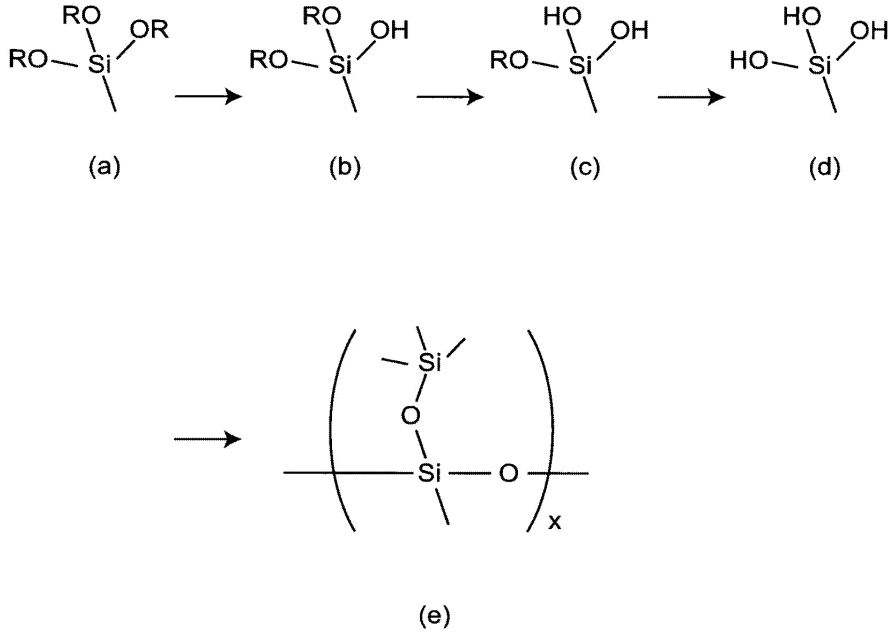
[0231] 테트라졸 실레인 화합물(Ic) 중, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-2)~(Ic-4)는, 트라이알콕시체의 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)을 적량의 물과 접촉시켜 가수분해하는 것에 의해, 합성할 수 있다.

[0232] 테트라졸 실레인 화합물(Ic)는, 테트라졸 실레인 화합물(Ic-1)~(Ic-4)의 혼합물이어도 된다. 테트라졸 실레인 화합물(Ic)는 특히 「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 1위 결합체」와 「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 2위 결합체」의 혼합물이어도 된다. 당해 혼합물의 비율은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 1위 결합체」:「테트라졸 실레인 화합물(Ic) 2위 결합체」의 몰 비율로 10:90~90:10이어도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 20:80~80:20, 보다 바람직하게는 30:70~70:30, 더 바람직하게는 35:65~45:55이다.

[0233] (아졸 실레인 커플링제의 가수분해 및 농도)

[0234] 아졸 실레인 커플링제는, 전술한 대로, 물과 접촉하면 가수분해된다. 이 가수분해의 태양을 스킴(F)에 나타낸다. 이 스킴(F)에 있어서는, 상기의 아졸 실레인 커플링제가 갖는 실릴기가 가수분해되는 양상, 즉, 트라이알콕시실릴기(a)가, 점차, 다이알콕시하이드록시실릴기(b), 다이하이드록시알콕시실릴기(c), 트라이하이드록시실릴기(d)로 변화하는 양상이 나타나 있다. 한편, 화학식(e)로 표시되는 기의 X는, 반복 단위의 수를 나타내는 정수이다. 상세하게는, 표면 처리액 중에 생성된 하이드록시실릴기를 갖는 아졸 실레인 화합물(예를 들면 상기한 트라이아졸 실레인 화합물(Ia-2)~(Ia-4), 트라이아졸 실레인 화합물(Ib-2)~(Ib-4) 및 테트라졸 실레인 화합물(Ic-2)~(Ic-4))의 일부는, 표면 처리액 중에 있어서 서서히, 서로 반응해서 탈수 축합하여, 하이드록시실릴기가 실록세인 결합(Si-O-Si)을 형성하고(상기 스킴(F)에 있어서의 화학식(e) 참조), 물에 녹기 어려운 실레인 올리고머로 변환되어도 된다. 한편, 표면 처리액 중에 있어서의 실레인 올리고머의 생성량이 많아지면, 불용해분이 석출되고, 표면 처리액이 백탁되어, 처리품을 오염시킬 우려가 있다. 이 때문에, 표면 처리액은 실레인 올리고머의 생성량이 억제되어, 투명성을 갖는 것이 바람직하다.

스킴(F)



[0235]

[0236] (트라이아진 실레인 커플링제)

[0237] 트라이아진 실레인 커플링제는, 트라이아진환을 갖는 화합물에 있어서, 치환기로서, 1분자 중, 1개의 실릴기 함유 알킬아미노기(예를 들면, $-NH-(CH_2)_m-Si(OR)_{3-n}(OH)_n$기. m 및 n은, 식(Ia)에 있어서의 m 및 n과 마찬가지이다.)를 갖는 화합물이다. 실릴기 함유 알킬아미노기가 결합하고 있는 원자는, 트라이아진환을 구성하는 탄소 원자이다. 트라이아진 실레인 커플링제는, 치환기(예를 들면, 상기 일반식(Ia)에 있어서의 X^1 및 X^2와 마찬가지의 기)를 추가로 갖고 있어도 된다. 당해 치환기가 결합하고 있는 원자는, 트라이아진환을 구성하는 탄소 원자이다.

[0238] 트라이아진 실레인 커플링제가 치환기로서 아미노기를 갖는 경우, 당해 트라이아진 실레인 커플링제는 상기한 아미노기 함유 트라이아진 실레인 커플링제에 포함된다.

[0239] 트라이아진 실레인 커플링제의 구체예로서, 예를 들면, 이하에 예시하는 트라이아진 실레인 커플링제를 들 수 있다:

[0240] N-트라이메톡시실란일메틸-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0241] N-(2-트라이메톡시실란일-에틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0242] N-(3-트라이메톡시실란일-프로필)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0243] N-(4-트라이메톡시실란일-뷰틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0244] N-(6-트라이메톡시실란일-헥실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0245] N-(8-트라이메톡시실란일-옥틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0246] N-(10-트라이메톡시실란일-데실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0247] N-(12-트라이메톡시실란일-도데실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0248] N-트라이에톡시실란일메틸-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0249] N-(2-트라이에톡시실란일-에틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0250] N-(3-트라이에톡시실란일-프로필)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0251] N-(4-트라이에톡시실란일-뷰틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0252] N-(6-트라이에톡시실란일-헥실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0253] N-(8-트라이에톡시실란일-옥틸)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0254] N-(10-트라이에톡시실란일-데실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민,

[0255] N-(12-트라이에톡시실란일-도데실)-[1,3,5]트라이아진-2,4,6-트라이아민.

[0256] 분자 중에 알콕시실릴기를 갖는 물질은, 실레인 커플링제로서 작용하는 것이 알려져 있다. 따라서, 유기 피막의 생성에 있어서, 분자 중에 질소 원자를 포함하는 실레인 커플링제는 이하에 나타내는 바와 같은 작용을 발휘하는 것이라고 생각된다:

[0257] 예를 들면, 구리와 수지 재료의 접착을 예로 들면, 당해 실레인 커플링제는, 분자 중에 질소 원자와 알콕시실릴기(-Si-OR)를 갖고 있고, 질소 원자는, 수지 및 금속(특히 구리)과 상호작용하여, 화학 결합을 형성한다.

[0258] 또한, 알콕시실릴기는 가수분해를 받아, 하이드록시실릴기(-Si-OH)로 변환되고, 이 하이드록시실릴기는 수지 및 금속(특히 구리)의 표면에 점재하는 금속 산화물(특히 산화 구리)과 화학 결합한다.

[0259] 따라서, 금속(특히 구리)과, 당해 실레인 커플링제를 함유하는 표면 처리액을 접촉시키는 것에 의해, 해당 금속(특히 구리)의 표면에는 질소 원자나 하이드록시실릴기와의 결합에 의해, 당해 실레인 커플링제에서 유래하는 유기 피막이 형성된다. 그 후, 이 유기 피막의 표면에 수지 재료로 이루어지는 절연 수지층을 형성시킨 경우에는, 금속(특히 구리)의 표면에 직접적으로 절연 수지층을 형성시키는 경우에 비해서, 금속(특히 구리)과 수지 재료의 접착성을 높일 수 있다.

[0260] 또한, 유기 피막의 생성에 있어서, 아졸 실레인 커플링제 또는 트라이아진 실레인 커플링제는 이하에 나타내는 바와 같은 작용을 발휘하는 것이라고 생각된다:

[0261] 예를 들면, 구리와 수지 재료의 접착을 예로 들면, 아졸 실레인 커플링제 또는 트라이아진 실레인 커플링제는, 분자 중에 아졸환 또는 트라이아진환과 알콕시실릴기(-Si-OR)를 갖고 있고, 아졸환 또는 트라이아진환은, 수지 및 금속(특히 구리)과 상호작용하여, 화학 결합을 형성한다.

[0262] 또한, 알콕시실릴기는 가수분해를 받아, 하이드록시실릴기(-Si-OH)로 변환되고, 이 하이드록시실릴기는 수지 및 금속(특히 구리)의 표면에 점재하는 금속 산화물(특히 산화 구리)과 화학 결합한다.

[0263] 따라서, 금속(특히 구리)과, 아졸 실레인 커플링제 또는 트라이아진 실레인 커플링제를 함유하는 표면 처리액을 접촉시키는 것에 의해, 해당 금속(특히 구리)의 표면에는 아졸환 또는 트라이아진환이나 하이드록시실릴기와의 결합에 의해, 아졸 실레인 커플링제 또는 트라이아진 실레인 커플링제에서 유래하는 유기 피막이 형성된다. 그 후, 이 유기 피막의 표면에 수지 재료로 이루어지는 절연 수지층을 형성시킨 경우에는, 금속(특히 구리)의 표면에 직접적으로 절연 수지층을 형성시키는 경우에 비해서, 금속(특히 구리)과 수지 재료의 접착성을 높일 수 있다.

[0264] 표면 처리액 중에 있어서의 실레인 커플링제의 함유량은, 상기 유기 피막이 형성되는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.001~1.000mol/L여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.005~0.500mol/L, 보다 바람직하게는 0.005~0.100mol/L, 더 바람직하게는 0.005~0.030mol/L, 특히 바람직하게는 0.020~0.030mol/L이다. 실레인 커플링제는 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0265] <산>

[0266] 표면 처리액에 포함되는 산은, 물에 용해되었을 때에 산성을 나타내는 화합물이다. 산의 첨가에 의해, pH가 상기 범위 내인 강산성 조성의 표면 처리액으로 함으로써, 금속(특히 구리) 표면으로부터의 금속 이온(특히 구리 이온)의 용출량을 비약적으로 증가시킬 수 있다. 이에 의해, 실레인 커플링제와 금속 이온(특히 구리 이온)의 착체의 형성이 촉진되어, 유기 피막의 강도를 높이거나, 유기 피막의 형성 속도를 비약적으로 높이거나 할 수 있다. 특히, 유기 피막의 형성 속도가 비약적으로 높아짐으로써, 유기 피막 상에 실레인 커플링제를 포함하는 응집물로서 볼록부를 형성시킬 수 있다. 또한, 산의 첨가에 의해 표면 처리액에의 실레인 커플링제의 용해가 촉진된다.

[0267] 표면 처리액에 포함되는 산은, 후술하는 특정한 유기 피막이 형성되는 한 특별히 한정되지 않고, 표면 처리액이 전술한 pH를 갖는다는 관점에서, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 또는 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다. 1종

의 산을 단독으로 이용하는 경우, 당해 산으로서는, 예를 들면, 산 해리 상수(pKa)가 4.8 이하(특히 -9~4.8)인 산이어도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 3.0 이하(특히 -5~3.0), 보다 바람직하게는 1.5 이하(특히 -5~1.5), 더 바람직하게는 0.0 이하(특히 -5~0.0), 특히 바람직하게는 -1.5 이하(특히 -5~-1.5), 충분히 바람직하게는 -2.5 이하(특히 -5~-2.5)인 산을 들 수 있다. 2종 이상의 산을 조합하여 이용하는 경우, 당해 산으로서는, 1종의 산을 단독으로 이용하는 경우의 상기 산으로부터 선택되는 2종 이상의 산을 사용해도 되고, 또는 1종의 산을 단독으로 이용하는 경우의 상기 산으로부터 선택되는 1종 이상의 산과 함께, 산 해리 상수가 4.8 초과인 산 1종 이상을 사용해도 된다. 산 해리 상수가 지나치게 큰 산만(예를 들면, pKa가 4.9 이상인 산만)을 이용하면, 볼록부를 갖는 유기 피막을 얻을 수 없다. 산을 1종 단독으로 사용하는 경우, 또는 2종 이상 조합하여 사용하는 경우의 어느 경우에 있어서도, 그와 같은 산은, 유기산이어도 되고, 무기산이어도 된다. 표면 처리액에 포함되는 산은, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 산 해리 상수(pKa)가 보다 충분히 바람직하게는 -5~0.0, 특히 충분히 바람직하게는 -5~-1.5, 가장 바람직하게는 -5~-2.5인 산으로부터 선택되는 1종 이상의 산이 사용된다.

[0268] 유기산으로서, 예를 들면, 폼산(pKa: 3.8), 아세트산(pKa: 4.7), 프로피온산, 뷰티르산(pKa: 4.8), 발레르산(pKa: 4.8), 2-에틸뷰티르산(pKa: 4.8), 카프로산, 헵탄산, 카프릴산, 펠라르곤산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 팔미트산, 마가르산, 올레산, 스테아르산, 레불린산(pKa: 4.7), 글라이콜산(pKa: 3.8), 락트산(pKa: 3.8), 글루콘산(pKa: 3.9), 글리세린산(pKa: 3.6), 글라이신(pKa: 2.4(COOH)), 벤조산(pKa: 4.2), 아이소뷰티르산(pKa: 4.8), 2-에틸뷰티르산(pKa: 4.8), 2-하이드록시뷰티르산(pKa1: 3.7), 3-하이드록시뷰티르산(pKa1: 4.4), 클로로아세트산(pKa: 2.9), 다이클로로아세트산(pKa: 1.5), 트라이클로로아세트산(pKa: 0.7), 브로모아세트산(pKa: 2.7), 아이오도아세트산(pKa: 3.1), 메톡시아세트산(pKa: 3.7), 에톡시아세트산(pKa: 3.6), 프로폭시아세트산(pKa: 3.6), 뷰톡시아세트산(pKa: 3.6), 2-(2-메톡시에톡시)아세트산(pKa: 3.4), 2-[2-(2-에톡시에톡시)에톡시]아세트산, 2-{2-[2-(2-에톡시에톡시)에톡시]에톡시}아세트산, 3-메톡시프로피온산(pKa: 4.3), 3-에톡시프로피온산(pKa: 4.3), 3-프로폭시프로피온산, 3-뷰톡시프로피온산, 글라이옥실산(pKa: 3.2), 피루브산(pKa: 2.4), 아세토아세트산(pKa: 3.6), 아크릴산(pKa: 4.3), 크로톤산(pKa: 4.8), p-나이트로벤조산(pKa: 3.4), 살리실산(pKa: 3.0) 등의 모노카복실산류; 옥살산(pKa1: 1.2), 말론산(pKa1: 2.8), 석신산(pKa1: 4.2), 타타르산(pKa1: 3.2), 프탈산(pKa1: 2.9), 말산(pKa1: 3.8), 글루타르산(pKa1: 4.3), 아디프산(pKa1: 4.4), 말레산(pKa1: 1.8), 푸마르산(pKa1: 3.0) 등의 다이카복실산류; 프로페인-1,2,3-트라이카복실산(pKa1: 3.5), 시트르산(pKa1: 3.1) 등의 트라이카복실산류; 벤젠설폰산(pKa: -2.8), 토실산(pKa: -2.8), 메테인설폰산(pKa: -1.9), 5-설포살리실산(pKa: -0.6), 4-하이드록시벤젠설폰산(pKa: -1.1), 3-메틸-4-하이드록시벤젠설폰산(pKa: -0.2), 4-아미노벤젠설폰산(pKa: 3.0), 캠퍼설폰산(pKa: 1.2), 벤젠다이설폰산(pKa1: -1.4), 벤젠트라이설폰산(pKa1: -2.1), 설팜산(pKa: -8.5) 등의 설폰산류; 피크르산(pKa: 0.4) 등을 들 수 있다.

[0269] 유기산에 포함되는 유기산 이온은, 표면 처리액 중에 있어서 실레인 커플링제의 용해를 촉진하는 작용, 예를 들면 실레인 커플링제의 가수분해를 촉진하는 작용을 갖는다.

[0270] 무기산으로서, 예를 들면, 황산(pKa1: -3.0), 질산(pKa: -1.8), 인산(pKa1: 2.1), 염산(pKa: -3.7) 등을 들 수 있다.

[0271] 무기산에 포함되는 무기산 이온에는, 염석 효과에 의한 유기 피막의 조막 속도의 향상 효과가 있다.

[0272] 산은, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 모노카복실산류 및 설폰산류 등의 유기산; 및 황산 및 질산 등의 무기산으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 보다 바람직하게는 설폰산류 및 황산으로 이루어지는 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 토실산 및 황산으로 이루어지는 군으로부터 선택되며, 충분히 바람직하게는 황산이 사용된다.

[0273] 표면 처리액 중에 있어서의 산의 함유량은, 표면 처리액이 전술한 pH를 갖는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.010~10.0mol/L여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.10~8.0mol/L, 보다 바람직하게는 0.10~5.0mol/L이고, 더 바람직하게는 0.20~3.5mol/L, 특히 바람직하게는 0.50~2.5mol/L이다. 산은 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0274] 표면 처리액 중에 포함되는 유기산 이온 및 무기산 이온의 합계 함유량은, 표면 처리액이 전술한 pH를 갖는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.010~10.0mol/L여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.10~8.0mol/L, 보다 바람직하게는 0.10~5.0mol/L이고, 더 바

람직하게는 0.20~3.5mol/L, 특히 바람직하게는 0.50~2.5mol/L이다.

[0275] 산에 의한 유기 피막의 형성 속도를 높이는 효과를 추가로 얻기 위해서는, 표면 처리액 중의 실레인 커플링제 및 산의 농도가 상기 범위인 것에 더하여, 실레인 커플링제의 농도에 대한 산의 농도의 비율(특히, 실레인 커플링제의 농도에 대한 설폰산류 또는 황산의 농도의 비율)을 조정하는 것이 바람직하다. 표면 처리액 중의 실레인 커플링제에서 유래하는 Si의 몰 농도에 대한 유기산 이온 및 무기산 이온의 합계 몰 농도의 비(산 농도/Si)는, 예를 들면, 1~1000이어도 되고, 유기 피막의 형성 속도의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 5~500이고, 보다 바람직하게는 10~250이며, 더 바람직하게는 20~150이다. 또한, 표면 처리액 중의 실레인 커플링제에서 유래하는 Si의 몰 농도에 대한 설폰산류 및 황산에서 유래하는 S의 합계 몰 농도의 비(S/Si)는, 예를 들면, 1~1000이어도 되고, 유기 피막의 형성 속도의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 5~500이고, 보다 바람직하게는 10~250이며, 더 바람직하게는 20~150이다.

[0276] <다른 성분>

[0277] 표면 처리액은, 상기한 실레인 커플링제 및 산 이외에, 염기, 구리계 화합물, 할로젠 화합물, 염, 유기 용제, 필러 입자 등의 다른 성분을 포함해도 된다.

[0278] 표면 처리액은 염기를 포함해도 된다. 염기는, 물에 용해되었을 때에 염기성을 나타내는 화합물이다. 염기는, 표면 처리액의 pH를 전술한 범위로 조정하는 데에 유용하고, 염기의 첨가에 의해 표면 처리액 중의 이온양이 많아짐으로써 염석 효과에 의한 유기 피막의 조막 속도의 향상 효과나, 표면 처리액의 보존 안정성의 향상 효과가 있다.

[0279] 염기로서, 예를 들면, 알칼리 금속 혹은 알칼리 토류 금속의 수소화물, 수산화물 및 알콕사이드, 및 암모니아 또는 아민 화합물(제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 또는 제4급 암모늄염)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 들 수 있다. 염기는, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 알칼리 금속의 수산화물 또는 암모니아이며, 보다 바람직하게는 수산화 나트륨 또는 암모니아이다.

[0280] 「알칼리 금속 혹은 알칼리 토류 금속의 수소화물, 수산화물 및 알콕사이드」로서, 예를 들면, 수소화 리튬, 수소화 나트륨, 수소화 칼륨 등의 알칼리 금속 수소화물; 수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물; 수산화 마그네슘, 수산화 칼슘 등의 알칼리 토류 금속 수산화물; 나트륨 알콕사이드, 칼륨 알콕사이드 등의 알콕사이드 등을 들 수 있다.

[0281] 「암모니아 또는 아민 화합물(제1급 아민, 제2급 아민, 제3급 아민 또는 제4급 암모늄염)」로서, 예를 들면, 암모니아, 메틸아민, 다이메틸아민, 트라이메틸아민, 에틸아민, 다이에틸아민, 트라이에틸아민, 프로필아민, 아이소프로필아민, 뷰틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 헵틸아민, 옥틸아민, 노닐아민, 알릴아민, 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 트라이에틸렌테트라민, 모노에탄올아민, 다이에탄올아민, 트라이에탄올아민, 모노프로판올아민, 다이프로판올아민, 트라이프로판올아민, 모노아이소프로판올아민, 다이아이소프로판올아민, 트라이아이소프로판올아민, 3-아미노-1-프로판올, 2-아미노-1-프로판올, N,N-다이메틸에탄올아민, 사이클로헥실아민, 아닐린, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 피리딘, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라에틸암모늄 하이드록사이드, 테트라프로필암모늄 하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄 하이드록사이드, 콜린 하이드록사이드, 벤질트라이메틸암모늄 하이드록사이드, 테트라뷰틸암모늄 클로라이드, 테트라뷰틸암모늄 브로마이드, 테트라뷰틸암모늄 아이오다이드, 벤질트라이에틸암모늄 클로라이드, 헥사데실트라이메틸암모늄 브로마이드, 벤제토늄 클로라이드, 벤잘코늄 클로라이드, 세틸피리디늄 클로라이드 등을 들 수 있다.

[0282] 염기로부터 생성되는 양이온 중, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 암모늄 이온, 제1급 암모늄 이온, 제2급 암모늄 이온 및 제3급 암모늄 이온에는, 염석 효과에 의한 유기 피막의 조막 속도의 향상 효과가 있다. 염기로부터 생성되는 양이온 중, 제4급 암모늄 양이온에는 표면 처리액의 보존 안정성의 향상 효과가 있다.

[0283] 표면 처리액 중에 있어서의 염기의 함유량은, 표면 처리액이 전술한 pH를 갖는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5.0mol/L 이하(특히 0~5.0mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 3.0mol/L 이하(특히 0~3.0mol/L), 보다 바람직하게는 1.0mol/L 이하(특히 0~1.0mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.50mol/L 이하(특히 0~0.50mol/L)이다. 염기는 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0284] 표면 처리액 중에 포함되는 알칼리 금속 이온, 알칼리 토류 금속 이온, 암모늄 이온, 제1급 암모늄 이온, 제2급 암모늄 이온, 제3급 암모늄 이온 및 제4급 암모늄 양이온의 합계 함유량은, 표면 처리액이 전술한 pH를 갖는 한

특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5.0mol/L 이하(특히 0~5.0mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 3.0mol/L 이하(특히 0~3.0mol/L), 보다 바람직하게는 1.0mol/L 이하(특히 0~1.0mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.50mol/L 이하(특히 0~0.50mol/L)이다.

[0285] 구리계 화합물은, 구리계 화합물이 표면 처리액에 용해되어 생성되는 구리 이온이 실레인 커플링제와 착체를 형성하여, 유기 피막의 강도를 높이거나, 금속과 수지의 접착 강도를 높이거나 할 수 있다. 구리계 화합물로부터 생성되는 구리 이온의 가수는, 1가여도 2가여도 된다. 구리계 화합물로서, 예를 들면, 금속 구리, 황산 구리(및 그의 수화물(특히 오수화물)), 폼산 구리(및 그의 수화물(특히 사수화물)), 질산 구리, 염화 제1구리, 염화 제2구리, 아세트산 구리(및 그의 수화물(특히 일수화물)), 수산화 구리, 산화 구리, 황화 구리, 탄산 구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리, 인산 구리, 벤조산 구리를 들 수 있다. 유기 피막의 형성을 촉진하는 관점에서, 구리계 화합물은 황산 구리(및 그의 수화물(특히 오수화물)), 폼산 구리(및 그의 수화물(특히 사수화물)), 아세트산 구리(및 그의 수화물(특히 일수화물)), 염화 제1구리, 또는 염화 제2구리가 바람직하고, 황산 구리(및 그의 수화물(특히 오수화물)), 폼산 구리(및 그의 수화물(특히 사수화물)), 또는 아세트산 구리(및 그의 수화물(특히 일수화물))로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 구리계 화합물에는 수중에서 산 또는 염기로서 작용하는 화합물도 포함되어도 된다. 염화 제1구리, 염화 제2구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리는 후술하는 할로젠 화합물로서도 유용하다. 또한, 표면 처리액 중의 구리 이온은, 표면 처리액에 의한 구리 회로의 처리 시에, 구리 회로에 포함되는 금속 구리나 산화 구리로부터 용출된 구리 이온을 포함하고 있어도 된다.

[0286] 표면 처리액 중에 있어서의 구리계 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1.00mol/L 이하(특히 0mol/L 이상 1.00mol/L 이하)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.50mol/L 이하(특히 0mol/L 이상 0.50mol/L 이하), 보다 바람직하게는 0.10mol/L 이하(특히 0mol/L 이상 0.10mol/L 이하)이고, 더 바람직하게는 0.010mol/L 이하(특히 0mol/L 이상 0.010mol/L 이하)이다. 구리계 화합물은 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다. 표면 처리액은 구리계 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 그 경우에 있어서의 구리계 화합물의 함유량은, 0mol/L 초과 1.00mol/L 이하여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0mol/L 초과 0.50mol/L 이하, 보다 바람직하게는 0mol/L 초과 0.10mol/L 이하이며, 더 바람직하게는 0mol/L 초과 0.010mol/L 이하이다.

[0287] 표면 처리액 중에 있어서의 구리계 화합물이 표면 처리액에 용해되어 생성되는 구리 이온의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1.00mol/L 이하(특히 0~1.00mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.50mol/L 이하(특히 0~0.50mol/L), 보다 바람직하게는 0.10mol/L 이하(특히 0~0.10mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.010mol/L 이하(특히 0~0.010mol/L)이다. 표면 처리액은 구리 이온을 포함하는 것이 바람직하다. 그 경우에 있어서의 구리 이온의 함유량은, 0mol/L 초과 1.00mol/L 이하여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 표면 처리액의 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0mol/L 초과 0.50mol/L 이하, 보다 바람직하게는 0mol/L 초과 0.10mol/L 이하이며, 더 바람직하게는 0mol/L 초과 0.010mol/L 이하이다.

[0288] 구리에 의한 금속과 수지의 접착성을 높이는 효과를 추가로 얻기 위해서, 표면 처리액 중의 실레인 커플링제 및 구리 이온의 농도가 상기 범위인 것에 더하여, 실레인 커플링제의 농도에 대한 구리 이온의 농도의 비율을 조정해도 된다. 표면 처리액 중의 실레인 커플링제에서 유래하는 Si의 몰 농도에 대한 Cu 이온의 몰 농도의 비(Cu/Si)는, 예를 들면, 0~10이어도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0~5.0이고, 보다 바람직하게는 0~1.0이며, 더 바람직하게는 0~0.50이다.

[0289] 할로젠 화합물은, 할로젠화물 이온을 포함하는 염이며, 할로젠 화합물에 포함되는 할로젠화물 이온이 유기 피막의 평탄부를 균일하게 형성하는 효과를 나타낸다. 할로젠화물 이온으로서는, 불화물 이온, 염화물 이온, 브로민화물 이온, 아이오딘화물 이온 등을 들 수 있다. 할로젠 화합물로서, 예를 들면, 불화 리튬, 불화 나트륨, 불화 칼륨, 불화 마그네슘, 불화 칼슘, 염화 리튬, 염화 나트륨, 염화 칼륨, 염화 마그네슘, 염화 칼슘, 브로민화 리튬, 브로민화 나트륨, 브로민화 칼륨, 브로민화 마그네슘, 브로민화 칼슘, 아이오딘화 리튬, 아이오딘화 나트륨, 아이오딘화 칼륨, 아이오딘화 마그네슘, 아이오딘화 칼슘, 불화 암모늄, 염화 암모늄, 브로민화 암모늄, 아이오딘화 암모늄, 염화 제1구리, 염화 제2구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리 등을 들 수 있다. 할로젠 화합물은 다른 성분의 불순물로서 포함되어 있어도 된다. 할로젠 화합물에는 수중에서 산 또는 염기로서 작용하는 화합물도 포함되어도 된다. 염화 제1구리, 염화 제2구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리는

전술한 바와 같이 구리계 화합물로서도 유용하다.

[0290] 표면 처리액 중에 있어서의 할로젠 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.10mol/L 이하(특히 0~0.10mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.050mol/L 이하(특히 0~0.050mol/L), 보다 바람직하게는 0.020mol/L 이하(특히 0~0.020mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.010mol/L 이하(특히 0~0.010mol/L)이다. 할로젠 화합물은 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0291] 표면 처리액 중에 있어서의 할로젠 화합물에서 유래하는 할로젠화물 이온의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 0.10mol/L 이하(특히 0~0.10mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.050mol/L 이하(특히 0~0.050mol/L), 보다 바람직하게는 0.020mol/L 이하(특히 0~0.020mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.010mol/L 이하(특히 0~0.010mol/L)이다.

[0292] 할로젠 화합물에 의한 금속과 수지의 접착성을 높이는 효과를 추가로 얻기 위해서, 표면 처리액 중의 실레인 커플링제 및 「할로젠 화합물 또는 할로젠화물 이온」의 농도가 상기 범위인 것에 더하여, 실레인 커플링제의 농도에 대한 할로젠화물 이온의 농도의 비율을 조정해도 된다. 표면 처리액 중의 실레인 커플링제에서 유래하는 Si의 몰 농도에 대한 할로젠화물 이온의 몰 농도의 비(Hal/Si)는, 예를 들면, 0~20이어도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0~10이고, 보다 바람직하게는 0~5.0이며, 더 바람직하게는 0~1.0이다.

[0293] 염은, 구리계 화합물 및 할로젠 화합물 이외의 염이며, 염에 포함되는 양이온 및/또는 음이온이 표면 처리액 중에 용해되는 것에 의해 표면 처리액 중의 이온양이 많아짐으로써, 염석 효과에 의한 유기 피막의 조막 속도의 향상 효과가 있다. 염에 포함되는 양이온으로서는, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등의 알칼리 금속 이온; 마그네슘 이온, 칼슘 이온 등의 알칼리 토류 금속 이온; 아연 이온, 망가니즈 이온, 코발트 이온, 니켈 이온, 철 이온 등의 전이 금속 이온; 암모늄 이온 등을 들 수 있다. 염에 포함되는 음이온으로서는, 황산 이온, 아황산 이온, 질산 이온, 인산 이온, 인산일수소 이온, 인산이수소 이온, 탄산 이온, 탄산수소 이온, 폼산 이온, 아세트산 이온 등을 들 수 있다. 염으로서는, 황산 나트륨, 질산 나트륨, 황산 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산수소 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산수소 칼륨, 폼산 나트륨, 폼산 칼륨, 아세트산 나트륨, 아세트산 칼륨, 인산 나트륨, 인산일수소 이나트륨, 인산이수소 나트륨, 황산 암모늄, 폼산 암모늄, 아세트산 암모늄, 탄산 암모늄, 질산 암모늄 등의 수용성의 것을 들 수 있다.

[0294] 표면 처리액 중에 있어서의 염의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1.0mol/L 이하(특히 0~1.0mol/L)여도 되고, 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 0.80mol/L 이하(특히 0~0.80mol/L), 보다 바람직하게는 0.50mol/L 이하(특히 0~0.50mol/L)이고, 더 바람직하게는 0.30mol/L 이하(특히 0~0.30mol/L)이다. 염은 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0295] 유기 용제로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 뷰탄올, tert-뷰틸 알코올, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 1-뷰톡시-2-프로판올, 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 글리세린, 다이에틸렌 글라이콜, 트라이에틸렌 글라이콜, 에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노메틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노에틸 에터, 프로필렌 글라이콜 모노뷰틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 다이에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 다이메틸 에터, 트라이에틸렌 글라이콜 다이에틸 에터, 테트라하이드로퍼퓨릴 알코올, 퍼퓨릴 알코올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 다이옥세인, 아세토나이트릴, 2-피롤리돈, 폼아마이드, 다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 설폴레인, 탄산 다이메틸, 에틸렌 카보네이트, N-메틸피롤리돈, γ-뷰티로락톤, 1, 3-다이메틸-2-이미다졸리딘온 등을 들 수 있다. 이들 유기 용제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용하여 이용해도 된다.

[0296] 표면 처리액 중에 있어서의 유기 용제의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 5.0mol/L 이하(특히 0~5.0mol/L)여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 3.0mol/L 이하(특히 0~3.0mol/L), 보다 바람직하게는 2.0mol/L 이하(특히 0~2.0mol/L), 더 바람직하게는 1.0mol/L 이하(특히 0~1.0mol/L)이다. 유기 용제는 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0297] 표면 처리액은 필러 입자를 추가로 포함하고 있어도 된다. 표면 처리액이 필러 입자를 포함하는 경우, 유기 피막도 또한 필러 입자를 포함한다. 이 경우, 유기 피막에 있어서, 필러 입자의 표면에 실레인 커플링제가 존재하고 있는 것이 바람직하고, 필러 입자의 표면이 실레인 커플링제로 덮여 있는 것이 더 바람직하다. 필러 입자는 무기물로 이루어지는 무기 입자 및 유기물로 이루어지는 유기 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 입자여도 된다. 필러 입자는 실레인 커플링제와 함께 금속의 표면에 유기 피막(특히 석출물 또는 응집물)을 형성하여, 금속(특히 구리)과 수지의 접착 강도를 높일 수 있다. 필러 입자로서는, 실리카, 알루미나, 마그네시아, 타이타니아, 지르코니아 등의 무기 입자; 멜라민계, 아크릴계 등의 유기 입자 등을 들 수 있다. 필러 입자는 바람직하게는 무기 입자를 포함한다.

[0298] 필러 입자의 평균 입자경은 예를 들면 1㎚～20㎛이고, 바람직하게는 5㎚～15㎛이며, 보다 바람직하게는 10㎚～15㎛이다. 유기 피막(특히 실레인 커플링제 및 필러 입자를 포함하는 석출물 또는 응집물)에 있어서, 필러 입자의 표면에 실레인 커플링제가 존재하고 있는 것이 바람직하고, 필러 입자의 표면이 실레인 커플링제로 덮여 있는 것이 더 바람직하다. 필러 입자 표면의 실레인 커플링제는 특별히 한정되지 않고, 본 발명에 있어서 유기 피막 및 표면 처리액을 구성하는 실레인 커플링제에 포함되는 실레인 커플링제여도 되고, 당해 실레인 커플링제 이외의 실레인 커플링제여도 되며, 또는 그들의 혼합물이어도 된다.

[0299] 표면 처리액 중에 있어서의 필러 입자의 함유량은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 10.0중량% 이하(특히 0～10.0중량% 이하)여도 되고, 바람직하게는 5.0중량% 이하(특히 0～5.0중량% 이하), 보다 바람직하게는 3.0중량% 이하(특히 0～3.0중량%), 더 바람직하게는 2.0중량% 이하(특히 0～2.0중량%)이며, 특히 바람직하게는 1.0중량% 이하(특히 0～1.0중량%)이다. 필러 입자는 2종 이상 조합하여 함유되어도 되고, 그 경우, 그들의 합계 함유량이 상기 범위 내이면 된다.

[0300] [금속의 표면 처리액의 제조 방법]

[0301] 본 발명은 상기한 표면 처리액의 제조 방법도 제공한다.

[0302] 본 발명의 표면 처리액의 제조 방법은, 실레인 커플링제, 산, 및 희망에 따라 다른 성분, 및 물을 조합하는 것을 특징으로 한다. 「조합하는」이란, 얻어지는 표면 처리액이 최종적으로 상기의 전체 성분을 소정 농도로 포함하는 한, 전체 성분을 모든 조합으로 혼합해도 된다는 의미이다. 예를 들면, 전체 성분을 일괄하여 혼합해도 되고(일괄 혼합 방식), 또는 전체 성분 중 일부의 성분을 미리 혼합한 후, 나머지의 성분을 추가로 혼합해도 된다(분할 혼합 방식). 분할 혼합 방식에 있어서, 예를 들면, 실레인 커플링제는 미리 유기 용제에 용해된 후, 나머지의 성분과 혼합되어도 된다.

[0303] 표면 처리액은, 10～30℃의 실온하에 있어서도, 비교적 짧은 교반 시간으로 간편하게 제조할 수 있다. 교반 시간은 통상, 10분～30분이다. 표면 처리액의 제조에 이용되는 물로서는, 이온 교환수, 증류수, 정제수 등의 순수를 들 수 있다.

[0304] [금속의 표면 처리액의 사용 방법(유기 피막의 제조 방법)]

[0305] 본 발명의 표면 처리액을, 금속의 표면에 접촉시키는 것에 의해, 금속의 표면에, 볼록부를 갖는 유기 피막을 제조할 수 있다. 상세하게는, 본 발명의 표면 처리액을 금속의 표면에 접촉시키는 것에 의해, 금속의 표면에 있어서 실레인 커플링제가 석출 및 응집되어, 결과로서, 볼록부를 갖는 유기 피막이 형성된다. 따라서, 유기 피막은, 실레인 커플링제를 포함하는 석출물 또는 응집물로 구성되어, 금속과 수지의 접착성의 향상에 공헌한다.

[0306] 표면 처리액을 금속의 표면에 접촉시키는 방법으로서는, 표면 처리액과 금속 표면의 직접적인 접촉이 달성되는 한 특별히 제한은 되지 않고, 예를 들면, 스프레이법, 침지법, 도포법 등의 방법을 채용할 수 있다.

[0307] 표면 처리액과 금속의 표면을 접촉시키는 시간(처리 시간)은, 유기 피막의 평탄부의 원하는 두께, 볼록부(20)의 원하는 돌출 길이, 및 표면 처리액의 조성에 따라서 적절히 결정되어도 된다. 표면 처리액은, 조막 속도가 충분히 빠르기 때문에, 소정의 시간 내에 원하는 돌출 길이를 갖는 볼록부를 형성할 수 있다.

[0308] 표면 처리액과 금속의 표면을 접촉시키는 시간(처리 시간)은, 특별히 한정되지 않고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 1초～10분으로 하는 것이 바람직하고, 5초～3분으로 하는 것이 보다 바람직하며, 20초～50초로 하는 것이 더 바람직하다. 처리 시간이 1초 이상이면, 금속 표면에 볼록부(20)를 갖는 유기 피막을 충분히 형성시킬 수 있다. 그 결과, 유기 피막의 표면에 수지층(예를 들면 절연 수지층)을 형성했을 때, 금속과 수지층의 충분히 높은 접착력을 얻을 수 있다. 처리 시간을 10분보다 길게 하더라도, 유기 피막

의 평탄부의 막 두께 및 볼록부(20)의 돌출 길이에 큰 차는 없기 때문에 접착력의 증가를 기대할 수 없고, 생산성의 관점에서도 10분 이하로 처리하는 것이 바람직하다.

[0309] 표면 처리액을 금속의 표면에 접착시킬 때의 표면 처리액의 온도에 대해서는, 특별히 한정되지 않고, 5~50℃로 하는 것이 바람직하지만, 상기의 처리 시간 및 유기 피막의 평탄부의 원하는 막 두께나 볼록부(20)의 돌출 길이와의 관계에 있어서, 적절히 설정하면 된다.

[0310] 금속의 표면에 표면 처리액을 접촉시킨 후에는, 필요에 따라 수세(水洗)를 행하고, 그 후에는 금속의 표면을 건조시키는 것이 바람직하다. 건조는, 실온(예를 들면 20℃)~150℃의 온도, 바람직하게는 60~120℃의 온도에서, 1초~10분, 바람직하게는 10초~3분 정도의 시간으로 하는 것이 바람직하다. 한편, 수세에 이용하는 물로서는, 이온 교환수, 증류수, 정제수 등의 순수가 바람직하다. 수세의 방법이나 시간에는 특별히 제한은 없고, 스프레이법, 침지법 등의 방법에 의한 적절한 시간이면 상관없다.

[0311] 본 발명에 있어서, 건조 후의 유기 피막에 대해, 플라즈마, 레이저, 이온 빔, 오존, 가열, 가습 등의 처리를 행하여, 유기 피막의 표면을 개질시켜도 된다. 혹은, 금속의 표면에 표면 처리액을 접촉시키기 전에, 플라즈마, 레이저, 이온 빔, 퍼미스 브러시 등의 기계 연마나 드릴 등 가공 방법을 이용하여, 금속 표면의 수지·이온 잔사 제거를 목적으로 한 세정을 행해도 된다.

[0312] 표면 처리액을 금속의 표면에 접촉시키기 전 및/또는 후에, 구리 이온을 함유하는 수용액을 상기 금속의 표면에 접촉시켜도 된다. 이 구리 이온을 포함하는 수용액은, 구리의 표면에 형성되는 유기 피막의 조막성을 높이는 기능이나, 금속과 수지의 접착성을 높이는 기능을 갖는다. 구리 이온의 가수는 특별히 한정되지 않고, 1가 또는 2가의 구리 이온이다. 구리 이온을 함유하는 수용액의 구리 이온원으로서는, 표면 처리액에 이용하는 용매에 용해되는 구리염이면 특별히 한정되지 않고, 황산 구리, 질산 구리, 염화 제1구리, 염화 제2구리, 폼산 구리, 아세트산 구리, 브로민화 제1구리, 브로민화 제2구리, 인산 구리 등의 구리염을 들 수 있다. 구리염을 물에 가용화하기 위해서, 암모니아 및/또는 염산 등을 첨가해도 된다.

[0313] 표면 처리액을 금속의 표면에 접촉시키기 전 및/또는 후에, 산성 혹은 염기성의 수용액을 상기 금속의 표면에 접촉시켜도 된다. 이 산성 수용액 또는 염기성 수용액도, 상기의 구리 이온을 포함하는 수용액과 마찬가지로, 구리의 표면에 형성되는 유기 피막의 조막성을 높이는 기능을 갖는다. 산성 수용액 및 염기성 수용액은, 특별히 한정되지 않는다. 산성 수용액으로서는, 예를 들면, 황산, 질산, 염산 등의 무기산을 함유하는 수용액, 및 폼산, 아세트산, 락트산, 글라이콜산, 아미노산 등의 유기산을 포함하는 수용액 등을 들 수 있다. 염기성 수용액으로서는, 예를 들면, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등의 알칼리 금속의 수산화물, 및 암모니아, 에탄올아민, 모노프로판올아민, 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 등의 아민류 등을 함유하는 수용액을 들 수 있다.

[0314] 상기와 같이 처리하는 것에 의해, 금속의 표면에, 상기한 볼록부를 갖는 유기 피막을 형성시킬 수 있어, 유기 피막 상에 형성된 수지층과 금속의 접착성을 충분히 높일 수 있다. 게다가, 유기 피막에 의한 보호에 의해, 금속의 산화를 억제할 수 있다. 따라서, 금속 배선층과 절연 수지층을 구비한 프린트 배선판 등에 있어서, 특히 금속 배선층에 대한 조화 처리를 행하지 않고 금속 배선층(금속 회로)과 절연 수지층(수지 재료)의 접착성을 높임과 함께, 금속의 산화물의 형성을 저감시킬 수 있다.

[0315] [유기 피막]

[0316] 도면을 참조하여, 본 발명의 표면 처리액에 의해 제조되는 일 실시형태에 따른 유기 피막에 대하여 구체적으로 설명한다. 도면에 있어서의 각종 요소는, 본 발명의 이해를 위해서 모식적이고 또한 예시적으로 나타낸 것에 지나지 않고, 외관이나 치수비 등은 실물과는 상이할 수 있다. 본 명세서에서 말하는 「평면시」란, 대상물(예를 들면 유기 피막을 갖는 금속)을 그 주면(主面)(예를 들면 최대 면적을 갖고, 또한 유기 피막이 배치된 면)을 상면(천장면)으로서 수평면에 정치하고, 당해 수평면에 대해서 수직인 방향을 따라 당해 대상물을 상측 또는 하측(특히, 상측)에서 보았을 때의 상태인 것이다. 또한, 본 명세서에서 말하는 「단면시」란, 상기의 수평면에 대해서 평행한 방향에서 보았을 때의 상태인 것이다. 본 명세서에서 직접적 또는 간접적으로 이용하는 "상하 방향" 및 "좌우 방향"은, 각각 도면 중에 있어서의 상하 방향 및 좌우 방향에 상당한다. 특기하지 않는 한, 동일한 부호 또는 기호는, 동일한 부재·부위 또는 동일한 의미 내용을 나타내는 것으로 한다. 어떤 적합한 태양에서는, 연직 방향 하향(즉, 중력이 작용하는 방향)이 「하 방향」에 상당하고, 그 역방향이 「상 방향」에 상당한다고 파악할 수 있다.

[0317] 본 발명에 있어서 유기 피막은, 금속 표면 상에 배치되는 유기 피막으로서, 금속의 표면 처리에 의해 형성되는 표면 처리막이다. 본 발명에 있어서 유기 피막(2)은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 금속(1)과는 반대측에, 요철

형상을 갖고, 상세하게는, 금속(1)과는 반대측으로 돌출되는 볼록부(20)를 갖는다. 상세하게는, 본 발명에 있어서 유기 피막(2)은, 금속(1)과는 반대측으로 돌출되는 볼록부(20) 및 당해 볼록부(20) 사이에 배치되는 오목부(25)를 포함하고 있다. 오목부(25)는 유기 피막에 있어서 볼록부가 형성되어 있지 않은 부분이며, 이른바 평탄부여도 된다. 본 발명에 있어서는, 유기 피막(2)이 실레인 커플링제를 포함하면서, 요철 형상(특히 볼록부(20))을 갖는다. 다른 관점에서는, 유기 피막(2)을 구성하는 오목부(즉 평탄부)도 볼록부도 실레인 커플링제를 포함하고, 볼록부는 실레인 커플링제를 포함하는 응집물로 구성되어 있다. 이에 의해, 유기 피막(2)의 요철 형상(특히 볼록부(20))에 기초하는 앵커 효과 및 실레인 커플링제에 기초하는 접착 효과가 작용하여, 금속과 수지의 접착이 보다 강고한 것이 된다. 상세하게는, 유기 피막이 실레인 커플링제를 포함하는 것에 의해, 유기 피막 자체의 접착 효과가 작용하여, 금속과 수지의 접착성을 높일 수 있다. 그래서, 볼록부가 실레인 커플링제를 포함하는 응집물에 의해 형성되어 있음으로써, 실레인 커플링제와 수지의 접촉 면적이 증가하여, 금속과 수지 사이의 접착성을 보다 충분히 향상시킬 수 있다. 이들의 결과, 금속 표면(특히, 금속 회로 표면)을 조화 처리하지 않더라도, 유기 피막의 요철 형상(특히 볼록부)의 앵커 효과 및 실레인 커플링제의 접착 효과(특히 실레인 커플링제와 수지의 접촉 면적의 증가 효과)에 의해 금속 회로와 절연 수지층 사이의 접착성을 보다 충분히 향상시킬 수 있다. 또한, 금속과 수지 사이의 접착성을 높이기 위한 금속 표면의 요철 형상이 불필요해지기 때문에, 표피 효과에 의한 전기 특성의 저하를 막을 수 있다. 이와 같은 유기 피막에 있어서, 볼록부를 무기 입자만으로 형성시키더라도, 당해 볼록부와 수지의 접촉 면적의 증가가 초래될 뿐이고, 실레인 커플링제와 수지의 접촉 면적이 증가하는 것은 아니므로, 금속과 수지의 접착성은 충분히는 얻어지지 않는다. 도 1에 있어서, 볼록부(20)는 볼록부(20A, 20B 및 20C)를 포함하여 나타내는 것으로 한다. 도 1은, 본 발명의 표면 처리액을 이용하여 얻어지는 유기 피막의 일례의 모식적 단면도이다.

[0318] 볼록부(20)는, 금속(1)과는 반대측으로 돌출되는 한, 모든 형상을 갖고 있어도 된다. 볼록부(20)는, 단면시에 있어서, 예를 들면, 삼각 형상, 사각 형상, 사다리꼴상 등의 다각 형상, 원 형상, 타원 형상, 산 형상, 부정(不定) 형상 등의 형상을 갖고 있어도 되고, 도 1에 있어서 부호 「20A」로 나타나는 바와 같이 복수의 입자가 이어진 송이 형상을 갖고 있어도 되고, 부호 「20B」 및 「20C」로 나타나는 바와 같이 우산이 펴진 듯한 산개(傘開) 형상(예를 들면 버섯 형상)을 갖고 있어도 되며, 또는 그들의 복합 형상을 갖고 있어도 된다. 볼록부(20)는 공공(空孔)을 포함하는 다공질 형상을 갖고 있어도 된다.

[0319] 볼록부(20)는 실레인 커플링제를 포함하는 응집물에 의해 구성되어 있어도 되고, 그 경우, 응집물은 실레인 커플링제를 포함하는 입자(일차 입자)의 응집체(이차 입자)여도 된다. 실레인 커플링제를 포함하는 입자(일차 입자)의 형상은, 구 형상, 다면체 형상, 부정 형상 등의 형상을 갖고 있어도 된다. 볼록부가 실레인 커플링제를 포함하는 응집체의 형태를 갖는 것에 의해, 유기 피막과 수지의 접촉 면적이 보다 충분히 증가한다. 이 때문에, 금속 회로와 수지층 사이의 접착성을 보다 충분히 향상시킬 수 있다.

[0320] 실레인 커플링제를 포함하는 입자(일차 입자)끼리는 접촉 또는 네킹(결합)하여 응집체(이차 입자)를 형성하고 있어도 되고, 응집체(이차 입자)는 공공을 포함하는 다공질 형상을 갖고 있어도 된다. 볼록부로서의 응집체가 공공을 갖는 다공질 형상을 갖는 것에 의해, 유기 피막과 수지의 접촉 면적이 보다 충분히 증가할 뿐만 아니라, 공공으로의 수지의 침투에 의한 앵커 효과가 보다 충분히 기능한다. 이들의 결과, 금속 회로와 수지층 사이의 접착성을 보다 한층, 충분히 향상시킬 수 있다.

[0321] 실레인 커플링제를 포함하는 입자(일차 입자)의 크기는, 통상 1~1000nm이고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 5~500nm, 보다 바람직하게는 10~250nm, 더 바람직하게는 20~200nm이다. 실레인 커플링제를 포함하는 입자(일차 입자)의 크기는, 평면시에 있어서의 임의의 100개의 일차 입자에 관한 최대 길이의 평균치이다.

[0322] 볼록부(20)는, 단면시에 있어서, 폭 방향(w)에 절입부(200)를 갖는 폭 방향 절입 형상을 갖고 있어도 된다. 폭 방향 절입 형상이란, 상세하게는, 단면시에 있어서, 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같이, 폭 방향(w)에 있어서 폭이 좁아지는 방향으로 절입된 절입부(200)를 갖는 형상인 것이다. 절입부(200)은 통상, 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같이, 볼록부(20)의 기부(基部)에 형성되어 있다. 볼록부(20)의 기부란, 볼록부(20)의 근본 부분인 것이고, 볼록부(20)에 있어서의 오목부(평탄부)(25)와의 근방 부분(또는 경계 부분)이어도 된다. 도 1에 있어서 복수의 볼록부(20)는 유기 피막(2)의 표면 상, 각각 독립적으로 형성되어 있지만, 볼록부(20)에 있어서의 상위 부분에서 서로 연결되어, 예를 들면, 도 3b, 도 3c, 도 3d, 도 4b, 도 4c, 도 4d 및 도 4e에 나타나는 바와 같이, 평면시에서, 부분적 또는 전체적으로 망목(網目) 형상 또는 다공질 형상을 갖고 있어도 된다. 도 2는, 본 발명의 표면 처리를 이용하여 얻어지는 유기 피막의 일례의 모식적 단면도로서, 볼록부의 근방을 확대하여 나타내는 일부 확대도이다. 도 3b, 도 3c 및 도 3d는, 본 발명의 표면 처리를 이용하여 얻어지는 유기 피막을 갖는

시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)(각각 30,000배의 이차 전자상, 5,000배의 이차 전자상 및 5,000배의 반사 전자상)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진의 일례이다(실시예 1). 도 4b, 도 4c, 도 4d 및 도 4e는, 본 발명의 표면 처리를 이용하여 얻어지는 유기 피막을 갖는 시험편의 평면시에 기초하는 현미경 사진(SEM 사진)(각각 50,000배의 이차 전자상, 30,000배의 이차 전자상, 5,000배의 이차 전자상 및 5,000배의 반사 전자상)으로서, 유기 피막이 금속과는 반대측 표면에 갖는 볼록부를 나타내는 SEM 사진의 일례이다(실시예 2).

[0323] 볼록부(20)가 기부에서 절입부(200)를 갖는 것에 의해, 앵커 효과가 보다 한층 유효하게 기능하여, 금속과 수지의 접착이 보다 한층, 충분히 향상된다. 볼록부(20)가 기부에서 절입부(200)를 갖는 경우, 도 1 및 도 2에 있어서, 각 볼록부(20)는, 폭 방향(w)의 양측에 절입부(200)를 갖고 있지만, 편측에만 절입부를 갖고 있어도 된다.

[0324] 볼록부(20)가 복수의 입자가 이어진 송이 형상을 갖는 것에 의해, 앵커 효과가 보다 한층 유효하게 기능하여, 금속과 수지의 접착이 보다 한층, 충분히 향상된다.

[0325] 볼록부(20)가 공공을 포함하는 다공질 형상을 갖는 것에 의해, 앵커 효과가 보다 한층 유효하게 기능하여, 금속과 수지의 접착이 보다 한층, 충분히 향상된다.

[0326] 볼록부(20)의 돌출 길이는 통상, 20～5000nm이고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 50～800nm, 보다 바람직하게는 70～600nm, 더 바람직하게는 100～500nm, 특히 바람직하게는 310～460nm, 충분히 바람직하게는 350～450nm이다.

[0327] 볼록부(20)의 돌출 길이는 볼록부(20)의 평균 높이와 오목부(25)의 평균 높이의 차이다.

[0328] 볼록부(20)의 평균 높이는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 단면시에 있어서, 유기 피막(2)의 금속측 표면(21)부터, 볼록부(20)의 최고부에 있어서의 유기 피막 표면(22)까지의 길이(거리) h1의 평균치이다.

[0329] 볼록부(20)의 평균 높이는, 상세하게는, 이하의 방법에 의해 얻어진 값을 이용하고 있다.

[0330] 단면시에 기초하는 임의의 3시야의 SEM 관찰에 있어서의 이차 전자상(30,000배)의 각각에 있어서, 폭 방향으로 균등한 4개의 영역으로 나눈다.

[0331] 각 영역에 있어서 볼록부(20)가 확인된 경우에 최대 높이(h1)를 측정하여, 볼록부(20)가 확인된 측정 영역에 있어서의 h1의 평균을 구한다.

[0332] 오목부(25)의 평균 높이는, 유기 피막(2)의 평탄부의 두께에 상당하고, 도 2에 나타내는 바와 같이, 단면시에 있어서, 유기 피막(2)의 금속측 표면(21)부터, 오목부(25)의 유기 피막 표면(22)에 있어서의 임의의 1점까지의 길이(거리) h2의 평균치이다.

[0333] 오목부(25)의 평균 높이는, 상세하게는, 이하의 방법에 의해 얻어진 값을 이용하고 있다.

[0334] 단면시에 기초하는 임의의 3시야의 SEM 관찰에 있어서의 이차 전자상(100,000배)의 각각에 있어서, 폭 방향으로 균등한 4개의 영역으로 나눈다.

[0335] 각 영역에 있어서 임의의 1점에서의 오목부의 높이(h2)를 측정하여, 합계 12점의 평균을 구한다.

[0336] 오목부(25)의 평균 높이(유기 피막(2)의 평탄부의 두께)는 특별히 한정되지 않고, 통상은 10～300nm이고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 10～100nm, 보다 바람직하게는 15～80nm, 더 바람직하게는 15～60nm, 특히 바람직하게는 15～50nm, 충분히 바람직하게는 15～40nm, 보다 충분히 바람직하게는 25～40nm이다.

[0337] 볼록부(20)의 돌출 비율은 통상, 10～5000%이고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 50～3000%(예를 들면 100～3000%), 보다 바람직하게는 100～2000%(예를 들면 200～2000%), 더 바람직하게는 200～1500%(예를 들면 500～1500%), 특히 바람직하게는 800～1500%, 충분히 바람직하게는 1000～1500%, 보다 충분히 바람직하게는 1200～1500%이다.

[0338] 볼록부(20)의 돌출 비율은, 볼록부(20)의 돌출 길이의, 오목부(25)의 평균 높이에 대한 비율이다.

[0339] 볼록부(20)는, 유기 피막(2)의 평면시에 있어서, 어느 정도의 범위를 점유하고 있다. 볼록부(20)는, 평면시에 있어서, 기부보다도 상위의 부분에서 서로 연결되어, 예를 들면, 도 3b, 도 3c, 도 3d, 도 4b, 도 4c, 도 4d 및 도 4e에 나타나는 바와 같이, 적어도 일부에서(즉 부분적 또는 전체적으로) 망목 형상 또는 다공질 형상을 갖고

있는 것이 바람직하다.

[0340] 볼록부(20)의 점유 비율은, 금속과 수지의 접착성 향상 효과가 얻어지는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 10~95%여도 되고, 금속과 수지의 접착성, 내약품성 및 보존 안정성의 더한층의 향상의 관점에서, 바람직하게는 20~90%, 보다 바람직하게는 40~85%이고, 더 바람직하게는 45~80%이며, 특히 바람직하게는 50~80%이다. 유기 피막(2)의 평면시에 있어서, 볼록부(20)가 점유하고 있지 않는 영역은 통상, 오목부(즉 평탄부)(25)로 구성되어 있다.

[0341] 볼록부(20)의 점유 비율은, 도 3b, 도 3c, 도 3d, 도 4b, 도 4c, 도 4d 및 도 4e에 나타내는 바와 같이, 평면시에 있어서, 유기 피막(2) 전체에서 차지하는 볼록부(20)의 비율이다.

[0342] 볼록부(20)의 점유 비율은, 상세하게는, 이하의 방법에 의해 얻어진 값을 이용하고 있다.

[0343] 평면시에 기초하는 임의의 5시야의 SEM 관찰에 있어서의 반사 전자상(5,000배)의 각각에 대하여, Yen의 방법(method)에 의해 정한 역치(threshold)를 기준으로 2치화를 행하고, 화상 전체의 픽셀수에 대한 볼록부(20)의 픽셀수의 비율을 산출하여, 볼록부의 점유 비율을 얻는다. 각 시야에 있어서의 볼록부의 점유 비율에 대한 평균치를 볼록부의 점유 비율로서 이용한다.

[0344] 유기 피막(2)의 JIS B0633:2001에 기초하는 거칠기 파라미터로 표시되는 표면 거칠기(선 거칠기)의 하한치는 특별히 한정되지 않고, 금속과 수지의 접착성의 더한층의 향상의 관점에서, 이하와 같은 것이 바람직하다:

[0345] 예를 들면, Ra(산술 평균 거칠기)는 바람직하게는 0.08㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.09㎛ 이상, 더 바람직하게는 0.10㎛ 이상, 특히 바람직하게는 0.17㎛ 이상이다.

[0346] 또한 예를 들면, Rz(최대 높이 거칠기)는 바람직하게는 0.70㎛ 이상, 보다 바람직하게는 0.80㎛ 이상, 더 바람직하게는 0.90㎛ 이상, 특히 바람직하게는 1.00㎛ 이상이다.

[0347] 표면 거칠기(선 거칠기)의 상한치는 특별히 한정되지 않고, 금속과 수지의 접착성 및 내약품성의 더한층의 향상의 관점에서, 이하와 같은 것이 바람직하다:

[0348] 예를 들면, Ra는 0.50㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.30㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.25㎛ 이하, 특히 바람직하게는 0.23㎛ 이하이다.

[0349] 또한 예를 들면, Rz는 바람직하게는 15.0㎛ 이하, 보다 바람직하게는 8.00㎛ 이하, 더 바람직하게는 5.00㎛ 이하, 특히 바람직하게는 2.00㎛ 이하이다.

[0350] 유기 피막의 표면 거칠기(Ra 및 Rz)는, 임의의 5개소에 있어서, 이하의 방법에 의해 측정된 값의 평균치를 이용하고 있다.

[0351] 장치: 레이저 현미경 VK-8710(키엔스사제)

[0352] 조건: 컷오프 파장 0.8mm, 배율 1000배

[0353] 유기 피막(2)의, ISO 25178에 기초하는 표면 성상의 파라미터로 표시되는 표면 거칠기(면 거칠기)의 범위는 특별히 한정되지 않지만, 금속과 수지의 접착성의 더한층의 향상의 관점에서, 유기 피막(2)의 면 거칠기에 관한 이하의 파라미터는 각각 이하에 나타내는 범위가 바람직하다:

[0354] · Sa(산술 평균 높이)는 바람직하게는 0.01㎛ 이상 0.5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.03㎛ 이상 0.3㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.05㎛ 이상 0.25㎛이다.

[0355] · Sq(제곱 평균 제곱근 높이)는, 바람직하게는 0.01㎛ 이상 0.6㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.03㎛ 이상 0.4㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.05㎛ 이상 0.3㎛이다.

[0356] · Sz(최대 높이)는 바람직하게는 0.2㎛ 이상 15㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.3㎛ 이상 8㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.5㎛ 이상 5㎛ 이하이다.

[0357] · Sp(최대 산 높이)는 바람직하게는 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.15㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.2㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0358] · Sv(최대 골 깊이)는 바람직하게는 0.1㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.15㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.2㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0359] · Ssk(스큐니스(편도)는, 바람직하게는 -1 이상 1 이하, 보다 바람직하게는 -0.6 이상 0.6 이하, 더 바람직하게는 -0.4 이상 0.4 이하이다.

[0360] · Sku(커토시스(첨도)는, 바람직하게는 2 이상 5 이하, 보다 바람직하게는 2.5 이상 4 이하이다.

[0361] · Sal(최소 자기 상관 길이(s=0.2))은, 바람직하게는 0.2㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.3㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.35㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0362] · Str(표면 형상의 어스펙트비(s=0.2))은, 바람직하게는 0.4 이상 1 이하, 보다 바람직하게는 0.5 이상 1 이하이다.

[0363] · Std(표면 형상의 방향)는, 치우침이 없는 분포인 것이 바람직하다.

[0364] · Sdq(제곱 평균 제곱근 경사)는, 바람직하게는 0.1 이상 5 이하, 보다 바람직하게는 0.2 이상 3 이하, 더 바람직하게는 0.3 이상 2 이하이다.

[0365] · Sdr(계면의 전개 면적비)은, 바람직하게는 0.01 이상 2 이하, 보다 바람직하게는 0.02 이상 1.5 이하, 더 바람직하게는 0.05 이상 1 이하이다.

[0366] · Sk(코어부의 레벨차)는, 바람직하게는 0.05㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.1㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.15㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0367] · Spk(돌출 산부 높이)는, 바람직하게는 0.02㎛ 이상 5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.04㎛ 이상 3㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.05㎛ 이상 1㎛ 이하이다.

[0368] · Svk(돌출 골부 높이)는, 바람직하게는 0.02㎛ 이상 5㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.04㎛ 이상 3㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.05㎛ 이상 1㎛ 이하이다.

[0369] · Smr1(돌출 산부와 코어부를 분리하는 부하 면적률)은, 바람직하게는 5% 이상 20% 이하, 보다 바람직하게는 7% 이상 15% 이하이다.

[0370] · Smr2(돌출 골부와 코어부를 분리하는 부하 면적률)는, 바람직하게는 80% 이상 95% 이하, 보다 바람직하게는 85% 이상 93% 이하이다.

[0371] · Sxp(극점 높이(부하 면적률 2.5%와 부하 면적률 50%의 높이의 차))는, 바람직하게는 0.02㎛ 이상 10㎛ 이하, 보다 바람직하게는 0.05㎛ 이상 5㎛ 이하, 더 바람직하게는 0.1㎛ 이상 3㎛ 이하이다.

[0372] · Vvv(골부의 공극 용적)는, 바람직하게는 2㎕/m^2 이상 500㎕/m^2 이하, 보다 바람직하게는 4㎕/m^2 이상 250㎕/m^2 이하, 더 바람직하게는 5㎕/m^2 이상 100㎕/m^2 이하이다.

[0373] · Vvc(코어부의 공극 용적)는, 바람직하게는 10㎕/m^2 이상 3500㎕/m^2 이하, 보다 바람직하게는 30㎕/m^2 이상 1500㎕/m^2 이하, 더 바람직하게는 50㎕/m^2 이상 500㎕/m^2 이하이다.

[0374] · Vmp(산부의 실체 체적)는, 바람직하게는 1㎕/m^2 이상 1000㎕/m^2 이하, 보다 바람직하게는 2㎕/m^2 이상 500㎕/m^2 이하, 더 바람직하게는 2.5㎕/m^2 이상 150㎕/m^2 이하이다.

[0375] · Vmc(코어부의 실체 체적)는, 바람직하게는 10㎕/m^2 이상 3500㎕/m^2 이하, 보다 바람직하게는 30㎕/m^2 이상 1500㎕/m^2 이하, 더 바람직하게는 50㎕/m^2 이상 500㎕/m^2 이하이다.

[0376] · Spd(산의 정점 밀도(최대 진폭의 5%의 높이보다 높은 산을 카운트))는, 바람직하게는 2×10^6/mm^2 이상 10×10^6/mm^2 이하, 보다 바람직하게는 3×10^6/mm^2 이상 8×10^6/mm^2 이하, 더 바람직하게는 4×10^6/mm^2 이상 6×10^6/mm^2 이하이다.

[0377] · Spc(산정의 산술 평균 곡률(최대 진폭의 5%의 높이보다 높은 산정의 곡률만))는, 바람직하게는 1×10^3/m 이상 50×10^3/m 이하, 보다 바람직하게는 3×10^3/m 이상 30×10^3/m 이하, 더 바람직하게는 5×10^3/m 이상 20×10^3/m 이하이다.

[0378] 유기 피막의 표면 거칠기(면 거칠기)의 파라미터, 즉, 면 거칠기에 관한 상기 파라미터는, 임의의 5개소에 있어서, 이하의 방법에 의해 측정된 평균치를 이용하고 있다.

[0379] 장치: 레이저 현미경 VK-X3000(키엔스사제)

[0380] 계측 배율: 대물 렌즈 50배 · 줌 3배

[0381] 계측 면적: 6800 μm^2

[0382] 표면 필터 처리: 노이즈 제거나 하지 구리 표면 형상 제거를 위해 필요에 따라서 가우시안 필터 및 L 필터(컷오프 파장 0.01mm)에 의한 표면 필터 처리를 행하여, 유기 피막만의 면 거칠기를 계측했다.)

[0383] 유기 피막에 있어서, 볼록부(20) 및 오목부(즉 평탄부)(25)는, 모두 실레인 커플링제를 포함한다(특히, 볼록부(20)가 실레인 커플링제를 포함하는 응집물에 의해 구성되어 있다)는 점에서, 마찬가지의 조성을 갖고 있다. 이것은, 이하의 점에서 분명하다:

[0384] · 단면시에 있어서의 에너지 분산형 X선 분광법(SEM-EDX)에 의한 원소 분석에 있어서, 볼록부(20) 및 오목부(즉 평탄부)(25)로부터 실레인 커플링제의 화합물을 구성하는 원소(예를 들면, C, Si, O)의 피크가 검출되는 점(특히, 그들 원소의 피크가 다른 원소의 피크에 비해서 충분히 크게 검출되는 점). 특히, 분자 중에 질소 원자를 포함하는 실레인 커플링제를 이용한 경우에는, 볼록부(20) 및 오목부(즉 평탄부)(25)로부터 실레인 커플링제의 화합물을 구성하는 원소(예를 들면, C, Si, O, N)의 피크가 검출되는 점, 및 분자 중에 질소 원자를 포함하는 실레인 커플링제와 착체를 구성하는 금속 이온의 원소(예를 들면, Cu)의 피크가 검출되는 점(특히, 그들 원소의 피크가 다른 원소의 피크에 비해서 충분히 크게 검출되는 점);

[0385] · 유기 피막의 제조 공정에 있어서, 볼록부(20)도 오목부(즉 평탄부)(25)도, 특정한 표면 처리액을, 금속의 표면에 접촉시키는 것만으로, 거의 동시에 형성되기 시작하는 점.

[0386] 유기 피막(2)은 금속(1) 표면과 직접적 또는 간접적으로 접하여 배치되어 있어도 된다. 상세하게는, 유기 피막(2)은, 도 1 및 도 2에 나타내는 바와 같이, 금속(1) 표면과 직접적으로 접하여 배치되어 있어도 되고, 또는 그들 사이에 다른 피막을 개재시키는 것에 의해, 금속(1) 표면과 간접적으로 접하여 배치되어 있어도 된다.

[0387] 도 1 및 도 2에 있어서 금속(1)은, 상기한 「본 발명의 표면 처리액을 이용한 표면 처리의 대상이 되는 금속」이다.

[0388] 유기 피막(2)에 있어서의 금속(1)과는 반대측에는 통상, 수지가 배치된다. 그 결과, 유기 피막(2)은 통상, 금속(1)과 수지 사이에 존재하고 있다. 수지는 모든 형상을 갖고 있어도 되고, 예를 들면, 층 형상을 갖고 있어도 된다.

[0389] 그와 같은 수지 재료로서는, 예를 들면, 나일론, 아크릴레이트 수지, 에폭시 수지, 폴리벤즈옥사졸 수지, 실리콘 수지, 폴리이미드 수지, 비스말레이미드 수지, 말레이미드 수지, 사이아네이트 수지, 폴리페닐렌 에터 수지, 폴리페닐렌 옥사이드 수지, 폴리뷰타다이엔 수지, 올레핀 수지, 불소 함유 수지, 폴리에터 이미드 수지, 폴리에터 에터 케톤 수지, 액정 수지 등을 들 수 있다. 당해 수지 재료는, 이들 수지 재료를 혼합하거나, 서로 변성하거나 해서, 조합한 것이어도 된다. 이들 수지 재료 중에서는, 폴리페닐렌 에터 수지, 폴리페닐렌 옥사이드 수지, 액정 수지, 아크릴레이트 수지, 에폭시 수지, 올레핀 수지, 폴리벤즈옥사졸 수지, 실리콘 수지 및 폴리이미드 수지가 바람직하고, 에폭시 수지가 특히 바람직하다. 이와 같은 수지 재료에는, 내열성을 높이거나 저CTE(열팽창 계수)로 하는 것 등을 목적으로 하여, 실리카, 알루미나 등의 필러가 포함되어 있어도 된다.

[0390] [금속의 표면 처리액의 농축액(금속의 표면 처리 원액)]

[0391] 본 발명은, 금속의 표면 처리액의 농축액도 제공한다.

[0392] 표면 처리액의 농축액은, 물(예를 들면 물만)로 희석하여 사용되기 위한 액체(예를 들면 수용액)(즉, 희석 전의 액체)인 것이고, 상세하게는 물(예를 들면 물만)에 의한 희석에 의해, 상기한 표면 처리액이 얻어지는 액체(즉, 희석 전의 액체)이다. 본 발명에 있어서는 이와 같은 표면 처리액의 농축액을 「표면 처리 원액」이라고도 칭한다.

[0393] 금속의 표면 처리액의 농축액은, 물(예를 들면 물만)로 희석되는 것에 의해, 상기한 금속의 표면 처리액을 제조하기 위한 농축액이다. 본 발명의 금속의 표면 처리액의 농축액에 있어서의 상기한 각 성분의 농도는, 희석에 의해 얻어지는 표면 처리액이 최종적으로 상기의 전체 성분을 포함하는 한 특별히 한정되지 않지만, 당해 표면

처리액이 최종적으로 상기의 전체 성분을 소정 농도로 포함할 수 있는 농도인 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 표면 처리액의 농축액에 있어서의 각 성분의 농도는, 상정되는 희석 배율에 따라서, 비교적 고농도로 설정된다. 희석 배율은, 예를 들면, 1.1~10배, 바람직하게는 1.1~8배, 보다 바람직하게는 1.1~5배이다. 희석 배율은, 희석 후에 얻어지는 표면 처리액의 체적을, 희석 전의 농축액의 체적으로 나눗셈하여 얻어지는 값으로 표시된다.

[0394] 본 발명의 표면 처리액의 농축액에 있어서, pH는 특별히 한정되지 않지만, 물(예를 들면 물만)에 의한 희석에 의해 얻어지는 표면 처리액이 최종적으로 상기한 pH가 되는 pH인 것이 바람직하다.

[0395] 희석에 사용되는 물로서는, 이온 교환수, 증류수, 정제수 등의 순수가 바람직하다. 희석에 사용되는 물은, 물만이어도 된다.

[0396] [금속의 표면 처리액 세트]

[0397] 본 발명은, 금속의 표면 처리액 세트도 제공한다.

[0398] 본 발명의 금속의 표면 처리액 세트는 제1액 및 제2액으로 이루어진다. 제1액 및 제2액은, 예를 들면, 다른 용기에 수용되면서, 조합되어 시장에 유통된다. 제1액 및 제2액이 조합되어 시장에 유통된다는 것은, 제1액 및 제2액이 세트 판매되는 등, 시장에 있어서 일체적으로 취급되는 경우뿐만 아니라, 제1액 및 제2액이 따로따로 유통되고 있지만, 취급 설명서 등에 의해, 서로 조합되어 사용되는 것이 시사되어 있는 경우도 포함된다. 제1액 및 제2액이 서로 혼합되는 것에 의해, 상기한 금속의 표면 처리액이 제조된다. 상기한 금속의 표면 처리액이란, 실레인 커플링제, 산 및 희망에 따라 포함되는 다른 성분을 포함하는 금속의 표면 처리액인 것이다.

[0399] 본 발명의 금속의 표면 처리액 세트의 일 실시태양에 있어서는, 실레인 커플링제는 제1액에 포함되고, 산 및 다른 성분은, 각각 독립적으로, 제1액 및/또는 제2액에 포함된다. 상세하게는, 산 및 다른 성분은, 각각 독립적으로, 제1액 또는 제2액의 한쪽에 포함되어도 되고, 또는 그들의 양쪽에 포함되어도 된다.

[0400] 제1액 및 제2액은 통상, 수용액이다. 제1액 및 제2액에 있어서의 상기한 각 성분의 농도는, 서로의 혼합에 의해 얻어지는 표면 처리액이 최종적으로 상기의 전체 성분을 포함하는 한 특별히 한정되지 않지만, 당해 표면 처리액이 최종적으로 상기의 전체 성분을 소정 농도로 포함할 수 있는 농도인 것이 바람직하다.

[0401] [접착 방법]

[0402] 본 발명은, 금속과 수지 재료의 접착 방법도 제공한다. 금속과 수지 재료의 접착 방법으로서는, 본 발명의 표면 처리액을 이용하는 한 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 이하의 방법에 의해 행할 수 있다. 금속의 표면에 본 발명의 표면 처리액을 접촉시켜 금속의 표면에 유기 피막을 형성하고, 이어서, 해당 유기 피막을 개재시켜, 금속의 표면에 수지 재료로 이루어지는 수지층(예를 들면 기재)을 형성한다. 금속 표면에 형성된 유기 피막은, 건조 후, 해당 유기 피막의 표면에 수지층이 형성되어도 된다. 수지층의 형성 방법은, 유기 피막의 일부 또는 전체에, 수지 재료로 이루어지는 수지층이 형성되는 한, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 수지 재료를 도포 또는 압착하는 방법, 수지 재료를 접착제 또는 접착 시트(필름)에 의해 접착하는 방법, 및 이들 수단을 조합하는 방법을 들 수 있다. 유기 피막은, 금속의 표면과 직접적으로 접하여 배치되는 한편으로, 수지층은 당해 유기 피막의 표면과 직접적으로 접하여 배치되는 것이 바람직하다.

[0403] [프린트 배선판 및 그 제조 방법]

[0404] 본 발명은, 프린트 배선판 및 그 제조 방법도 제공하는 것이다. 본 발명의 프린트 배선판은 상기한 유기 피막을 포함한다. 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법에 있어서는, 상기 접착 방법을 이용한다. 즉, 본 발명의 프린트 배선판의 제조 방법은, 프린트 배선판의 금속 회로의 표면에, 본 발명의 표면 처리액을 접촉시켜, 유기 피막을 형성하는 공정을 포함한다. 프린트 배선판의 금속 회로란, 프린트 배선판에 있어서 회로를 구성하는 금속(즉 배선)인 것이다.

[0405] 본 발명의 표면 처리액을 이용하여 금속의 표면에 유기 피막을 형성함으로써, 수지 재료와의 접착성을 높일 수 있으므로, 금속과 수지 재료가 복합화된 각종 전기·전자 부품이나 프린트 배선판 등을 구비한 전자 디바이스에 적합하게 이용할 수 있다. 프린트 배선판에 있어서는, 금속(특히 금속 회로)과 수지(절연 수지층) 사이에, 상기한 유기 피막이 배치되어 있다.

[0406] 본 발명에 있어서는, 특히 구리 또는 구리 합금으로 형성되는 기재에 대해서, 본 발명의 표면 처리액을 적합하게 이용할 수 있다. 본 발명의 표면 처리액은, 예를 들면, 구리 회로(구리 배선층)와, 프리프레그나 솔더 레지

스트(절연 수지층) 사이의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 구리 또는 구리 합금의 표면 처리에 적합하고, 구리 배선층에 접하여 절연 수지층을 갖는 프린트 배선판에 있어서, 구리 배선층과 절연 수지층 사이의 접착성을 높일 수 있다.

[0407] 구체적으로, 상기의 프린트 배선판은, 본 발명의 표면 처리액을 구리 배선층의 표면에 접촉시키고, 그 후 필요에 따라 수세하고, 계속해서 건조를 행한 후, 구리 배선층 표면에 절연 수지층을 형성시켜, 제작할 수 있다.

[0408] 접촉의 방법에 대해서는, 전술한 대로이고, 표면 처리액 중으로의 구리 배선층의 침지 또는 해당 처리액에 의한 구리 배선층으로의 스프레이 등이 간편하고 또한 확실하여 바람직하다.

[0409] 수세의 방법에 대해서도 특별히 제한은 없지만, 세정수 중으로의 구리 배선층의 침지 또는 세정수에 의한 구리 배선층 표면으로의 스프레이가 간편하고 또한 확실하여 바람직하다.

[0410] 절연 수지층의 형성에는, 공지된 방법, 예를 들면 반경화의 수지 재료를 첩부하는 방법이나 용제를 포함하는 액상의 수지 재료를 도포하는 방법 등을 채용할 수 있다.

[0411] 이어서, 상하의 배선을 도통시키기 위해, 비아 홀을 형성한다. 이 프로세스를 반복하는 것에 의해, 다층 프린트 배선판을 제작할 수 있다.

[0412] 구리 배선층에 대해서는, 무전해 도금법, 전해 도금법, 증착법, 스퍼터법, 다마신법 등과 같은 방법으로 제작된 것이어도 되고, 이너 비아 홀, 스루 홀, 접속 단자 등을 포함한 것이어도 된다.

[0413] 본 발명에 따른 「구리」란, 프린트 배선판, 리드 프레임 등의 전자 디바이스, 장식품, 건재 등에 이용되는 박(전해 구리박, 압연 구리박, 수지 부착 구리박, 극박(極薄) 전해 구리박, 무전해 구리박, 스퍼터 구리박, 박(薄) 구리박), 도금막(무전해 구리 도금막, 전해 구리 도금막), 증착법, 스퍼터법, 다마신법 등에 의해 형성된 박막이나 립(粒), 침(針), 섬유, 선, 봉, 관, 판 등의 용도·형태에 있어서 이용되는 것이다. 한편, 근년의 고주파의 전기 신호가 흐르는 구리 배선층의 경우에는, 구리의 표면은 Ra(산술 평균 거칠기)가 0.1㎛ 이하인 평활면인 것이 바람직하다. 구리의 표면에, 전처리로서, 니켈, 아연, 크로뮴, 주석 등의 도금을 실시해도 된다.

[0414] 또한, 본 발명의 표면 처리액으로 처리되는 극박 전해 구리박이란, 세미애디티브법, 서브트랙티브법, 파틀리 애디티브법, 모디파이드 세미애디티브법, 어드밴스 모디파이드 세미애디티브법 또는 프라이머 세미애디티브법의 어느 방법에 의해 회로를 형성하는 공정을 포함하는 방법에 의해 얻어지는, 프린트 배선판에 사용되는 극박 전해 구리박이다. 극박 전해 구리박은, 구리박 캐리어와, 구리박 캐리어 상에 적층된 박리층과, 박리층 상에 적층된 극박 구리층을 구비하고 있어도 된다. 구리 표면에, 산세 처리, 조화 처리, 내열 처리, 방청 처리 또는 화성 처리로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개의 전처리를 실시해도 된다.

[0415] (조화 처리층)

[0416] 상기 구리박 표면에 조화 처리를 실시하는 것에 의해 형성되는 조화 처리층은, 구리 클래드 적층판의 구리박의 표면에 석출시킨 미세한 입상의 구리 입자로 이루어진다. 구리박의 표면에 미세한 입상의 구리 입자가 퇴적되므로, 구리박의 표면에 형성되는 요철의 간격(요철의 두정(頭頂)부와 골부의 거리)을 크게 할 수 있다. 그리고, 구리 클래드 적층판의 구리박층과 절연 수지층의 기계적인 결합력을 향상시킬 수 있다.

[0417] 이 조화 처리층을 적층시키는 방법은, 상기 효과를 발휘하는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 전해 구리박 제조 장치를 이용하여 인가하는 전압 및 황산 산성 황산 구리 용액으로 이루어지는 전해 용액의 농도 등을 적절히 조정하는 것에 의해 미세한 입상의 구리 입자를 구리박의 표면에 석출시킬 수 있다.

[0418] (내열 처리층)

[0419] 상기 구리박 표면에 내열 처리를 실시하는 것에 의해 형성되는 내열 처리층을 적층시킨 경우에는, 리플로 가열 등에 있어서 발생하는 열에 의한 구리박과 절연 수지층의 접착성의 저하를 억제할 수 있다. 내열 처리층은, 질소를 포함하는 화합물, 니켈, 아연, 크로뮴 아연, 니켈 합금, 아연 합금 또는 크로뮴 합금으로부터 선택되는 적어도 1종으로 형성시키는 것에 의해, 상기 기능을 발휘시킬 수 있다.

[0420] 이 내열 처리층을 적층시키는 방법은, 상기 효과를 발휘하는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 예를 들면, 질소를 포함하는 화합물의 경우에는, 물 또는 유기 용제에 해당 화합물을 용해시켜 처리액을 조제하고, 해당 처리액을 구리박의 표면에 스프레이나 침지 등의 수단에 의해 접촉시키는 방법을 채용할 수 있다. 또한, 상기 금속 및 합금의 경우에는, 전기 도금이나 증착 그 밖의 방법을 채용할 수 있다.

[0421] (방청 처리층)

[0422] 상기 구리박 표면에 방청 처리를 실시하는 것에 의해 형성되는 방청 처리층을 적층시킨 경우에는, 구리박의 산화 등을 방지할 수 있다. 이 방청 처리층은, 질소를 포함하는 화합물로 형성시키거나, 또는, 아연-크로메이트 혹은 크로메이트 처리에 의해 형성시키는 것에 의해, 상기 기능을 발휘시킬 수 있다.

[0423] 이 방청 처리층을 적층시키는 방법은, 상기 효과를 발휘하는 범위이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 채용할 수 있다. 질소를 포함하는 화합물의 경우는, 전술한 대로이다. 또한, 예를 들면, 전기 크로메이트 처리를 채용하는 것에 의해, 크로뮴 산화물 등의 크로메이트 피막을 형성시킬 수 있다.

[0424] 금속의 표면 처리액의 다른 이용예를 이하에 나타낸다. 따라서, 당해 표면 처리액으로부터 제조되는 상기한 유기 피막도 또한 이하의 이용예에 있어서 유용하다.

[0425] 예를 들면, 반도체 웨이퍼에 있어서의 이용예에서는, 금속의 표면 처리액은, 반도체 웨이퍼 상에 형성된 반도체 회로와 보호막(예를 들면 감광성 포지티브형, 감광성 네거티브형, 비감광성의 버퍼 코트나 범프 보호막 등의 절연성 보호막) 사이의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 반도체 회로의 표면 처리에 적합하다.

[0426] 또한 예를 들면, 금속의 표면 처리액은, 반도체 웨이퍼 상에 재배선층을 형성하는 패키지 기판(WL-CSP, FO-WLP, PLP)이나 2.5차원(2.5D) 또는 3차원(3D) 인터 포저 기판에 있어서, 구리 회로 재배선층과 절연 재료의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 구리 회로 재배선층의 표면 처리에 적합하다.

[0427] 또한 예를 들면, 와이어 본딩 실장할 때의 리드 프레임에 있어서의 이용예에서는, 금속의 표면 처리액은, 리드 프레임 작성 공정의 금속 표면 혹은, 반도체 칩을 마운트(다이 본딩·프리베이킹 공정의 전후)한 후의 프레임 금속 표면, 와이어 본딩 실장한 후의 프레임 금속 표면, 수지 봉지(수지 몰드, 베이킹 공정의 전후)하기까지의 공정의 프레임 금속 표면에 있어서 봉지 수지나 반도체 칩 마운트 시의 접착제와의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 리드 프레임의 표면 처리에 적합하다.

[0428] 또한 예를 들면, 플립칩 실장할 때의 리드 프레임에 있어서의 이용예에서는, 금속의 표면 처리액은, 리드 프레임 작성 공정의 금속 표면 혹은, 접합 재료(땜납, Au 도금, Sn 도금 등)를 가(假)배치한 후의 리드 프레임 금속 표면, 반도체 칩을 마운트(위치 맞춤, 칩 마운트·베이킹 공정의 전후)한 후의 프레임 금속 표면, 본경화 후(리플로 가열, 열압착, 초음파, 플라즈마 등의 공정 전후)의 리드 프레임 금속 표면, 수지 봉지하기까지의 공정의 리드 프레임 금속 표면에 있어서, 봉지 수지나 반도체 칩 마운트 시의 접착제와의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 리드 프레임의 표면 처리에 적합하다.

[0429] 또한 예를 들면, 반도체 칩을 근접 배치하기 위한 집적 기술을 높인 미세 배선 기판에 있어서의 이용예에서는, 금속의 표면 처리액은, 2.1차원(2.1D) 유기 기판 혹은 유리 기판, 반도체를 기판에 내장한 부품 내장 기판(EPS 기판), 코어리스 기판에 있어서, 구리 회로 배선층과 절연 재료의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 구리 회로 배선층의 표면 처리에도 적합하다.

[0430] 또한 예를 들면, 금속의 표면 처리액은, 패턴 배선을 내장하여 상하층을 레이저 비아 가공하고, 비아 필 도금을 행하는 경우나, 상하층의 도통은 도금으로 형성한 구리 필러를 사용하고, 절연층은 몰드 수지를 사용하는 MIS를 이용한 회로 매립 기판(ETS 기판)을 이용하는 경우에 있어서, 구리 회로 배선층과 절연 재료의 접착성(밀착성)을 높이는 것을 목적으로 하는 구리 회로 배선층의 표면 처리에 적합하다.

[0431] **실시예**

[0432] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0433] [사용 재료]

[0434] · 실레인 커플링제:

[0435] 이하의 아졸 실레인 커플링제 AS-1 및 AS-2를 이용했다.

[0436] (아졸 실레인 커플링제 AS-1)

[0437] 아졸 실레인 커플링제 AS-1을 이하의 합성 방법에 의해 합성했다.

[0438] 합성 방법은 WO2019/058773호에 준거했다.

[0439] 상세하게는, 5-아미노-1H-테트라졸 23.4g(0.275mol) 및 탈수 N,N-다이메틸폼아마이드 220mL로 이루어지는 용액

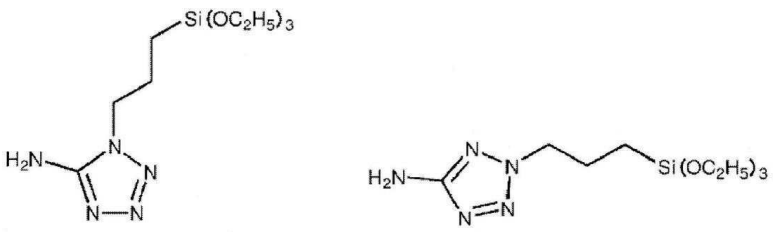
에, 실온하, 20% 나트륨 에톡사이드 에탄올 용액 93.6g(0.275mol)을 가하고 30분간 교반했다. 계속해서, 70℃에서 3-클로로프로필트라이에톡시실레인 66.3g(0.275mol)을 1시간에 걸쳐 적하하고, 98~100℃에서 20시간 교반했다. 현탁상의 반응액을 7℃로 냉각하고, 불용물을 여과 제거한 후, 휘발분(용매 외)을 감압 증류 제거하여, 농축물 91g을 얻었다. 이 농축물을 아세트산 아이소프로필 220mL로 희석(분산·용해)하고, 포화 식염수 220mL로 3회 세정하고, 유기층을 황산 마그네슘으로 건조한 후, 휘발분(용매 외)을 감압 증류 제거하여, 액상의 농축물 73.6g을 얻었다. 이 농축물을 헥세인 220mL로 세정하고, 휘발분(용매 외)을 감압 증류 제거하여, 담갈색 액체 65.8g(0.227mol, 수율 82.7%)을 얻었다.

[0440] 얻어진 담갈색 액체의 ^{1}H-NMR 스펙트럼 데이터는, 이하와 같았다.

[0441] ^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ: 0.52(t, 2H, J=8Hz, -CH_2-Si), 1.14(t, 9H, J=7Hz, Si-O-CH_2CH_3), 1.75(m, 1.2H, -CH_2CH_2-Si), 1.88(m, 0.8H, -CH_2CH_2-Si), 3.74(q, 6H, J=7Hz, Si-O-CH^2), 4.06(t, 1.2H, J=7Hz, NCH_2-), 4.36(t, 0.8H, J=7Hz, NCH_2-), 5.97(s, 0.8H, NH_2), 6.65(s, 1.2H, NH_2).

[0442] 이 ^{1}H-NMR 스펙트럼 데이터로부터, 얻어진 담갈색 액체는, 하기 구조식으로 표시되는 5-아미노-1-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-1H-테트라졸 및 5-아미노-2-[3-(트라이에톡시실릴)프로필]-2H-테트라졸을, 각각 40:60의 비율(몰%)로 포함하는 혼합물인 것으로 확인되었다.

(AS-1)



[0443]

[0444] (아졸 실레인 커플링제 AS-2)

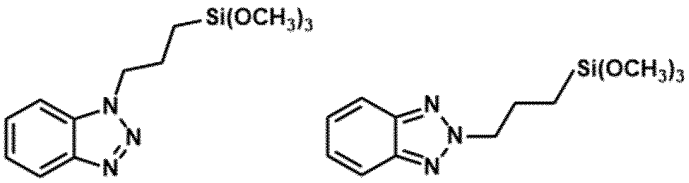
[0445] 아졸 실레인 커플링제 AS-2를 이하의 합성 방법에 의해 합성했다.

[0446] 1H-벤조트라이아졸 17.9g(0.15mol) 및 탈수 N,N-다이메틸폼아마이드 120mL로 이루어지는 용액에, 실온하, 28% 나트륨 메톡사이드 메탄올 용액 28.8g(0.15mol)을 가하고 20분간 교반했다. 계속해서, 3-클로로프로필트라이메톡시실레인 29.7g(0.15mol)을 가하고, 89~91℃에서 4시간 교반했다. 현탁상의 반응액을 감압하에 90g까지 농축하고, 농축물을 아세트산 에틸 100mL로 희석(분산·용해)하고, 포화 식염수 80mL로 3회 세정하고, 유기층을 황산 마그네슘으로 건조한 후, 휘발분(용매 외)을 감압 증류 제거하여, 무색 액체 39.3g(0.14mol, 수율 93.1%)을 얻었다.

[0447] 얻어진 무색 액체의 ^{1}H-NMR 스펙트럼 데이터는, 이하와 같았다.

[0448] ^{1}H-NMR(DMSO-d_6) δ: 0.60(m, 2H, -CH_2-Si), 2.01(m, 1.2H, -CH_2-CH_2-Si), 2.11(m, 0.8H, -CH_2-CH_2-Si), 3.48(s, 5.4H, Si-O-CH_3), 3.46(s, 3.6H, Si-O-CH_3), 4.73(m, 2H, N-CH_2-), 7.42~8.07(m, 합계 4H, aromH).

[0449] 이 ^{1}H-NMR 스펙트럼 데이터로부터, 얻어진 무색 액체는, 하기 구조식으로 표시되는 1-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-1H-벤조트라이아졸 및 2-[3-(트라이메톡시실릴)프로필]-2H-벤조트라이아졸의 혼합물인 것으로 확인되었다.

[0450] 

[0451] 표면 처리액의 첨가제 성분으로서 이하의 산 및 염기를 이용했다.

[0452] · 산:

[0453] 토실산, 황산, 메테인설폰산, 캠퍼설폰산, 아세트산 또는 질산을 이용했다. 표면 처리액의 작성 시에는, 토실산은 토실산·1수화물(고체)을, 황산은 70% 황산을, 메테인설폰산은 후지필름 와코 준야쿠제의 메테인설폰산(액체)을, 캠퍼설폰산은 후지필름 와코 준야쿠제의 캠퍼설폰산(고체)을, 질산은 60% 질산을, 아세트산은 80% 아세트산을 이용했다.

[0454] · 염기:

[0455] NaOH를 이용했다. 표면 처리액의 작성 시에는, NaOH는 48% NaOH 수용액을 이용했다.

[0456] · 그 밖의 성분:

[0457] 유기 용제로서 에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터(EGBE)를 이용했다. 표면 처리액의 작성 시에는, 에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터는 98% 에틸렌 글라이콜 모노뷰틸 에터를 이용했다.

[0458] 구리계 화합물로서 황산 구리를 이용했다. 표면 처리액의 작성 시에는, 황산 구리는 황산 구리 오수화물을 이용했다.

[0459] 필러 입자로서 MADHU SILICA사제의 실리카(SiO_2) 입자(형번 MFIL-P(S), 평균 입자경 12㎛)를 이용했다.

[0460] [실시예 1~32 및 비교예 1~5]

[0461] (표면 처리액의 작성 방법)

[0462] 이온 교환수를 넣은 비커에, 실레인 커플링제, 산 및 그 밖의 성분을, 각 성분의 표면 처리액 중의 농도가 표 1A 또는 표 1B에 나타내는 농도가 되도록, 소정량 투입하고, 균일해질 때까지 교반했다. 실시예 5, 8, 9 및 비교예 1, 2에 있어서는, 그 후, 염기를 투입하고 균일해질 때까지 교반함으로써 소정의 pH가 되도록 조정하여, 표면 처리액을 얻었다.

[0463] 표면 처리액의 pH는 표 1A 또는 표 1B에 기재된 대로였다.

[0464] (표면 처리 방법)

[0465] 구리 샘플로서, 필 강도의 측정에는 전해 구리박(구리 두께: 35㎛)을, SEM 관찰에는 전해 구리 도금을 행한 구리 클래드 적층판(구리 두께: 35㎛)을 이용했다. 각 구리 샘플의 표면을, 전처리액으로서 과황산 칼륨계 소프트 에칭제(GB-200: 시코쿠 화성공업사제)를 이용하여 청정한 상태로 했다.

[0466] 각 구리 샘플 표면의 수세를 행하여, 전처리액을 충분히 씻어 없앴다.

[0467] 에어 나이프에 의해, 각 구리 샘플 표면의 수분을 제거했다. 전처리 후의 각 구리 샘플의 구리 표면의 표면 거칠기(Ra 및 Rz)를 레이저 현미경 VK-8710(키엔스사제)을 이용하여 측정했다. 전해 구리박에 있어서, Ra는 0.15㎛, Rz는 0.80㎛였다. 구리 클래드 적층판에 있어서, Ra는 0.05㎛, Rz는 0.25㎛였다.

[0468] 또한, 금속 및 유기 피막의 표면 거칠기(면 거칠기)의 측정에는 전해 구리 도금을 행한 구리 클래드 적층판(구리 두께: 35㎛)을 이용하고, 구리 표면의 표면 거칠기(면 거칠기)를 레이저 현미경 VK-X3000(키엔스사제)을 이용하여 측정했다.

[0469] 항온 상태의 표면 처리액(30℃)에 각 구리 샘플을 침지시켰다(표면 처리). 처리 시간(즉 침지 시간)은 표 1A 또는 표 1B에 기재된 대로였다.

[0470] 이어서, 각 구리 샘플의 수세를 행하여, 각 구리 샘플 표면에 부착된 표면 처리액을 씻어 없앤 후, 100℃에서 1분간의 건조를 행했다. 얻어진 각 구리 샘플을 평가에 제공했다. 표면 처리 후의 구리 샘플(구리 클래드 적층판)의 유기 피막의 표면 거칠기(Ra 및 Rz)를 레이저 현미경 VK-8710(키엔스사제)을 이용하여 측정했다. 또

한, 실시예 11에 있어서의 표면 처리 후의 구리 샘플(구리 클래드 적층판)의 유기 피막의 표면 거칠기(면 거칠기)를 레이저 현미경 VK-X3000(키엔스사제)을 이용하여 측정했다.

[0471] [평가]

[0472] <필 강도의 측정>

[0473] (구리 샘플과 수지의 접착)

[0474] 처리한 구리 샘플(구리박)에 있어서의 표면 처리면에, 빌드업 배선판용 수지(아지노모토 파인테크노사제, 품명「GX-T31」, 에폭시계 수지, 시트상) 및 FR-4 기판(두께: 1㎜)을 이 순서로 적층했다. 그 후, 이하의 프리큐어 처리를 행함으로써 수지를 반경화시켜 구리박, 수지 및 기판을 접착하여, 시험 기판을 제작했다.

[0475] · 프리큐어 처리

[0476] 구리박, 수지 및 기판을 적층한 시험 기판에 대해, 이하의 가열 처리(H1) 및 (H2)를 순차 행했다.

[0477] (H1) 100℃에서 30분간 가열;

[0478] (H2) 180℃에서 30분간 가열.

[0479] (내열 접착성의 평가)

[0480] 프리큐어 처리 후의 시험 기판에 대해서, 「JIS C6481(1996)」에 따라, 이하의 처리(풀큐어 처리 또는 HAST 처리)를 행한 후, 폭 10㎜로 잘라냄으로써 필 강도의 측정용의 시험편을 제작하여, 구리박의 필 강도(박리 강도)(kN/m)를 측정했다. 접착성의 평가는 3개의 시험편에 관한 측정치의 평균치에 기초하여 이하의 기준에 따라 행했다.

[0481] · 풀큐어 처리:

[0482] 프리큐어 처리 후의 시험 기판에 대해, 이하의 가열 처리(H3)을 행했다.

[0483] (H3) 200℃에서 60분간 가열.

[0484] ◎: 0.62≤필 강도(최량);

[0485] ○: 0.55≤필 강도<0.62(우량);

[0486] ×: 필 강도<0.55(불가);

[0487] ××: 석출물의 생성에 의해 표면 처리액의 조제를 할 수 없었기 때문에, 평가할 수 없었다(불가).

[0488] · HAST 처리(고온 고습 처리):

[0489] 풀큐어 처리 후의 시험 기판에 대해, HAST 처리(고온 고습 처리)를 행했다. HAST 처리는, 고온 고습 환경하에서의 가속 시험인 것이고, 풀큐어 처리 후의 시험 기판을 습도 85% 및 온도 130℃에서 50시간 유지하는 것에 의해 행했다.

[0490] ◎: 0.54≤필 강도(최량);

[0491] ○: 0.45≤필 강도<0.54(우량);

[0492] ×: 필 강도<0.45(불가);

[0493] ××: 석출물의 생성에 의해 표면 처리액의 조제를 할 수 없었기 때문에, 평가할 수 없었다(불가).

[0494] (내약품성의 평가)

[0495] 처리한 구리 샘플(구리 클래드 적층판)에 있어서의 표면 처리면에, 빌드업 수지(아지노모토 파인테크노사제, 품명 「GX-T31」, 에폭시계 수지, 시트상)를 적층하고, 프리큐어 처리를 행함으로써 수지를 반경화시켜 내약품성 시험의 시험편을 제작했다. CO_2 레이저를 이용하여 직경 50㎛의 비아를 형성하고, 그 후, 이하의 조건에서 시험편의 탈지 처리, 디스미어 처리, 중화 처리, 및 건조 처리를 행했다.

[0496] (탈지 처리) 비아 형성 후의 시험편을, 60℃의 탈지액(오쿠노 제약공업사제)에 5분간 침지한 후, 수세 처리를 행했다.

[0497] (디스미어 처리) 탈지 처리 후의 시험편을, 80℃의 디스미어액(오쿠노 제약공업사제, 강염기성 용액)에 20분간 침지한 후, 수세 처리를 행했다.

[0498] (중화 처리) 디스미어 처리 후의 시험편을, 40℃의 중화액(오쿠노 제약공업사제)에 5분간 침지한 후, 수세 처리를 행했다.

[0499] (건조 처리) 중화 처리 후의 시험편을 80℃에서 5분간 건조했다.

[0500] 건조 처리 후의 시험편에 대하여, 레이저 현미경 VK-8710(키엔스사제)을 이용하여 관찰 배율 400배로 할로잉 폭의 계측을 행했다. 레이저 현미경으로 시험편의 비아 주변을 평면시했을 때의, 비아 단부부터 디스미어액이 침투한 부분까지의 거리를 할로잉 폭으로서 계측했다.

[0501] ◎: 할로잉 폭≤6㎛(최량);

[0502] ○: 6㎛<할로잉 폭≤10㎛(우량);

[0503] ▲: 10㎛<할로잉 폭≤14㎛(양호);

[0504] △: 14㎛<할로잉 폭≤18㎛(가능);

[0505] ×: 18㎛<할로잉 폭(불가);

[0506] ××: 석출물의 생성에 의해 표면 처리액의 조제를 할 수 없었기 때문에, 평가할 수 없었다(불가).

[0507] (표면 처리액의 보존 안정성의 평가)

[0508] 표면 처리액의 조제 중, 및 조제 후에 실온(20~30℃)에서 6시간, 1일 및 1주간 방치한 후의 액 상태를 육안에 의해 확인했다. 표면 처리액의 보존 안정성이 낮은 경우, 표면 처리액 중에 실레인 커플링제에 의한 석출물이 발생하여, 충분한 막 두께를 가지는 유기 피막을 얻을 수 없게 된다.

[0509] ◎: 표면 처리액을 조제하고 나서 1주간 방치 후에 석출물은 보이지 않았다(최량);

[0510] ○: 표면 처리액을 조제하고 나서 1일 방치 후에 석출물은 보이지 않았지만, 1주간 방치 후에는 석출물이 보였다(우량);

[0511] ▲: 표면 처리액을 조제하고 나서 6시간 방치 후에 석출물은 보이지 않았지만, 1일 방치 후에 석출물이 보였다(양호);

[0512] △: 표면 처리액을 조제 중에 석출물이 약간 보였다(가능);

[0513] ×: 표면 처리액을 조제 중에 실레인 커플링제가 거의 모두 석출되어 버려, 표면 처리액의 조정을 할 수 없었다(불가).

[0514] (종합 평가)

[0515] 접착성 및 내약품성, 및 보존 안정성을 종합적으로 평가했다. 상세하게는, 상기한 풀큐어 처리 후 및 HAST 처리 후에 있어서의 접착성의 평가 결과, 내약품성의 평가 결과, 및 표면 처리액의 보존 안정성의 평가 결과 중, 최저위의 평가 결과를 종합 평가 결과로서 이용했다. 한편, 평가 결과의 순위는 이하의 순서대로 낮아진다: ◎, ○, ▲, △, ×, ××.

[0516] <단면 형상 및 표면 형상의 SEM 관찰>

[0517] 실시예 1, 2에 있어서의 시험편(구리 클래드 적층판)의 단면시에 기초하는 SEM 관찰에 있어서의 이차 전자상(30,000배)의 일례를 각각 도 3a 및 도 4a에 나타낸다. 한편, 이들 단면시에 기초하는 이차 전자상은, 유기 피막(2)에 대해서, 단면 가공 시의 유기 피막에 대한 대미지를 억제하는 것을 목적으로 하여, 백금 증착막 및 카본 디포지션막을 추가로 형성한 시험편의 단면시에 기초하는 이차 전자상이다. 백금 증착막은 백금의 증착막이며, 오토 파인 코터 JEC-3000FC(니혼 전자사제)를 이용하여 형성했다. 카본 디포지션막은 탄소의 막이며, 집속 이온 빔 가공 관찰 장치 JIB-4000(니혼 전자사제)에 의해 형성했다.

[0518] 실시예 1, 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 SEM 관찰에 있어서의 이차 전자상(30,000배 또는 50,000배)의 일례를 도 3b, 도 4b 및 도 4c에 나타낸다. 실시예 1, 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 SEM 관찰에 있어서의 이차 전자상(5,000배)의 일례를 각각 도 3c 및 도 4d에 나타낸다. 실시예 1, 2에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 SEM 관찰에 있어서의 반사 전자상(5,000배)의 일례를 각각 도 3d 및 도 4e에 나타

낸다.

[0519] 도 3a～도 3d(실시예 1)로부터, 유기 피막(2)에 있어서의 복수의 볼록부(20)는, 단면시에 있어서, 폭 방향 절입 형상(기부) 및 산개 형상(상위 부분)을 갖고 있었다. 또한, 유기 피막(2)에 있어서의 복수의 볼록부(20)는, 평면시에 있어서, 약 100nm의 부정 형상의 입자(일차 입자)가 네킹(결합)하여 응집체(이차 입자)를 형성하고 있고, 응집체(이차 입자)는 상위 부분에서 서로 연결되어, 전체로서 망목 형상 또는 공공을 포함하는 다공질 형상을 갖고 있었다.

[0520] 도 4a～도 4e(실시예 2)로부터, 유기 피막(2)에 있어서의 복수의 볼록부(20)는, 단면시에 있어서, 폭 방향 절입 형상(기부) 및 송이 형상(상위 부분)을 갖고 있었다. 또한, 유기 피막(2)에 있어서의 복수의 볼록부(20)는, 평면시에 있어서, 약 100nm의 부정 형상의 입자(일차 입자)가 네킹(결합)하여 응집체(이차 입자)를 형성하고 있고, 응집체(이차 입자)는 상위 부분에서 서로 연결되어, 전체로서 망목 형상 또는 공공을 포함하는 다공질 형상을 갖고 있었다.

[0521] <볼록부 및 오목부의 평균 높이의 측정>

[0522] 우선, 단면시에 기초하는 SEM 화상을 얻은 후, 이어서 얻어진 화상으로부터 각종 치수의 측정을 행했다. 상세하게는, 표면 처리된 시험편에 대해서, 이하에 나타내는 S1～S5의 처리를 순차 행한 후, 각종 치수의 측정을 행했다:

[0523] (S1) 백금 증착 처리: 표면 처리된 시험편(구리 클래드 적층판)에 백금을 오토 파인 코터 JEC-3000FC(니혼 전자사제)에 의해 증착했다.

[0524] (S2) 카본 디포지션 처리: 시험편에 탄소의 막을 집속 이온 빔 가공 관찰 장치 JIB-4000(니혼 전자사제)에 의해 형성했다.

[0525] (S3) 단면 가공 처리: 시험편에 있어서의 그 두께 방향에 대해서 평행한 단면을, 이온 밀링 장치(IM4000 PLUS: 히타치 하이테크놀로지즈사제)에 의해 가공했다. 단면 가공 조건은 6kV 및 30분이었다.

[0526] (S4) SEM 관찰: 얻어진 단면을 SEM 장치(S-4800: 히타치 하이테크놀로지즈사제)에 의해 관찰하여, 가속 전압 3kV 및 화소수 640×448로 화상(이차 전자상)을 촬영했다. 촬영 배율은 30,000배(볼록부용) 및 100,000배(오목부(평탄부)용)였다. 각 시험편에 대하여 배율마다 각각 상이한 임의의 3시야의 화상을 촬영했다.

[0527] (S5) 측정: SEM 장치(S-4800) 부속의 소프트웨어를 이용하여, 이하의 방법에 의해, 볼록부(응집물) 및 오목부(평탄부)의 높이를 측정했다.

[0528] · 오목부(평탄부)의 평균 높이의 측정 방법

[0529] 100,000배로 촬영한 단면시 화상을 폭 방향으로 균등한 4개의 영역으로 나누고, 각 영역에 있어서, 임의의 1점에 있어서의 오목부의 높이(유기 피막(2)의 구리박측 표면(21)부터 오목부(25)의 유기 피막 표면(22)에 있어서의 임의의 1점까지의 길이(거리) h2(도 2 참조))를 측정했다. 이와 같은 측정을, 3시야의 화상에 대하여 행하고, 합계 12점의 평균을 구함으로써 오목부(평탄부)의 평균 높이를 구했다.

[0530] · 볼록부(응집물)의 평균 높이의 측정 방법

[0531] 30,000배로 촬영한 단면시 화상을 폭 방향으로 균등한 4개의 영역으로 나누고, 각 영역에 있어서의 볼록부의 최대 높이(유기 피막(2)의 구리박측 표면(21)부터 볼록부(20)의 최고부에 있어서의 유기 피막 표면(22)까지의 길이(거리) h1(도 2 참조))를 측정했다. 이와 같은 측정을, 3시야의 화상의 각각에 대하여 행하고, 합계 12개의 측정 영역 중 볼록부(20)가 확인된 측정 영역에 있어서의 h1의 평균을 구함으로써 볼록부의 평균 높이를 구했다. 한편, 볼록부는, 돌출 길이(h1-오목부의 평균 높이)가 20nm 이상인 것을 볼록부(20)로서 카운팅하여, h1을 측정했다. 상세하게는 돌출 길이(h1-오목부의 평균 높이)가 20nm 미만인 볼록부는 볼록부(20)로서 카운팅하지 않았다.

[0532] <볼록부의 유무>

[0533] 상기의 「볼록부(응집물)의 평균 높이의 측정 방법」에 있어서의 12개의 측정 영역 중, 2개 이상의 측정 영역의 각각에서, 돌출 길이(h1-오목부의 평균 높이)가 20nm 이상인 볼록부가 1개 이상 확인되었을 때, 「볼록부 있음」이라고 평가했다. 다른 한편, 돌출 길이(h1-오목부의 평균 높이)가 20nm 이상인 볼록부가 1개 이상 확인된 측정 영역이 1개 이하밖에 존재하지 않았을 때, 「볼록부 없음」이라고 평가했다.

[0534] 한편, 실시예 1~32에서 촬영된 단면 화상(30,000배) 중 어느 것에 있어서도, 당해 12개의 측정 영역의 각각에 있어서, 돌출 길이(h1-오목부의 평균 높이)가 20nm 이상인 볼록부가 1개 이상 확인되었다. 이때, 모든 볼록부는, 복수의 입자가 이어진 송이 형상을 가지면서, 공공을 포함하는 다공질 형상을 갖고 있었다.

[0535] 특히 실시예 32에서는, 유기 피막의 형성 시에, 실레인 커플링제(AS-1)를 포함하는 응집물과 실리카 입자로 이루어지는 볼록부가 형성되었다고 생각된다.

[0536] <볼록부의 돌출 길이 및 돌출 비율의 산출>

[0537] 볼록부 및 오목부의 평균 높이를 이용해서, 이하의 식에 기초하여, 볼록부의 돌출 길이 및 돌출 비율을 구했다.

[0538] 볼록부의 돌출 길이(nm)=볼록부의 평균 높이-오목부의 평균 높이

볼록부의 돌출 비율(%)={(볼록부의 평균 높이-오목부의 평균 높이)/오목부의 평균 높이}×100

[0539] <볼록부의 점유 비율의 측정>

[0540] 우선, 평면시에 기초하는 SEM 화상을 얻은 후, 이어서 얻어진 화상의 2치화 처리를 행했다. 상세하게는, 표면 처리된 시험편에 대해서, 이하에 나타내는 T1~T3의 처리를 순차 행한 후, 각종 치수의 측정을 행했다:

[0541] (T1) 촬영: 표면 처리된 시험편을 SEM 장치에 들어가는 크기(10mm×10mm)로 절단하고, 그 평면시 화상을, SEM 장치(JSM-7610F: 니혼 전자사제)에 의해, 가속 전압 5kV, 촬영 배율 5,000배 및 화소수 1280×960으로 화상(반사 전자상)을 촬영했다. 1개의 시험편에 대해 임의의 5시야의 촬영을 행했다.

[0542] (T2) 2치화 처리: 화상 해석 소프트웨어 ImageJ를 이용하여, 화상의 2치화를 행했다. 상세하게는, Yen의 방법(method)에 의해 정한 역치(threshold)를 기준으로 촬영 화상의 2치화를 행하여, 볼록부(응집물 부분)가 흑, 오목부(평탄부)가 백이 된 화상을 얻었다. 한편, 2치화 처리 후에 볼록부와 오목부의 흑백이 반대로 되는 경우는, 2치화 전의 화상을 반전(Invert)시키고 나서 2치화를 행했다.

[0543] (T3) 측정: 화상의 분석(Analyze>Measure)에 의해, 볼록부(응집물 부분 또는 흑 부분)의 픽셀수를 산출하고, 그 값을 바탕으로 화상 전체의 픽셀수(1280×960 픽셀)에 대한 볼록부(응집물 부분 또는 흑 부분)의 픽셀수의 비율을 산출하여, 볼록부의 점유 비율을 얻었다. 이와 같은 볼록부의 점유 비율의 측정은, 실시예 및 비교예의 각각에 있어서 촬영한 5시야의 화상에 대하여 행하고, 각 시야에 있어서의 볼록부의 점유 비율의 평균치를 볼록부의 점유 비율로서 이용했다.

[0544] <볼록부 및 오목부의 원소 분석>

[0545] 실시예 1에 있어서의 시험편의 단면에 있어서의 볼록부 및 오목부의 각각의 일부를 측정 영역으로 하여, 에너지 분산형 X선 분광법(SEM-EDX)에 의한 원소 분석을 행했다. 분석 조건은 이하와 같다. 또한, ZAF법에 의해, C, N, O, Si, Cu를 대상 원소로 한 간이 정량 분석을 행했다.

[0546] · 볼록부의 분석

[0547] 화소수: 512×384

[0548] 가속 전압: 5.00kV

[0549] 측정 배율: ×50,000

[0550] 드웰 타임: 0.10msec.

[0551] 스위프 횟수: 10

[0552] 조사 전류: 7.47500nA

[0553] 계수율: 14205cps

[0554] 에너지 범위: 0-20keV

[0555] · 오목부의 분석

[0556] 화소수: 512×384

[0557] 가속 전압: 5.00kV

[0558] 측정 배율: ×50,000

[0559] 드웰 타임: 0.10msec.

[0560] 스위프 횟수: 10

[0561] 조사 전류: 7.47500nA

[0562] 계수율: 14205cps

[0563] 에너지 범위: 0-20keV

[0564] <유기 피막의 원소 분석>

[0565] 실시예 1~11에 있어서의 시험편의 평면시에 기초하는 표면(즉, 볼록부 및 오목부를 포함하는 유기 피막의 표면)을 측정 영역으로 하여, 에너지 분산형 X선 분광법(SEM-EDX)에 의한 원소 분석을 행했다. 분석 조건은 이하와 같다. 또한, ZAF법에 의해, C, N, O, Si, Cu를 대상 원소로 한 간이 정량 분석을 행했다.

[0566] 화소수: 512×384

[0567] 가속 전압: 15.00kV

[0568] 측정 배율: ×500

[0569] 조사 전류: 7.47500nA

[0570] 에너지 범위: 0-20keV

[0571] [표 1A]

실시예/비교예	조성														처리 시간 (초)	접착성(2)		내약품성 (3)	보존 안전성 (4)	종합 평가	블록부의 유무
	실레인 커플링제			산				염기			그 밖의 성분			pH		폴큐어 처리 후	HAST 처리 후				
	종류	중량%	mol/L	종류	상수 (1) (pKa)	중량%	mol/L	종류	중량%	mol/L	종류	중량%	mol/L								
비교예 1	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	NaOH	2.1	0.53	없음	-	-	2.00	60	0.46×	0.41×	8○	◎	×	없음
비교예 2	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	10	1.02	NaOH	7.2	1.80	없음	-	-	2.10	60	××	××	××	×	××	없음
비교예 3	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	0.09	0.005	없음	-	-	없음	-	-	2.40	60	0.40×	0.36×	20×	△	×	없음
비교예 4	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	0.05	0.005	없음	-	-	없음	-	-	2.20	60	0.43×	0.38×	5◎	△	×	없음
비교예 5	AS-2	0.7	0.025	없음	-	-	-	없음	-	-	EGBE	20	0.67	4.10	60	0.35×	0.19×	*	◎	*	없음
실시예 1	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	없음	-	-	0.40	30	0.73◎	0.56◎	5◎	◎	◎	있음
실시예 2	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	10	1.02	없음	-	-	없음	-	-	0.00	25	0.62◎	0.51○	7○	○	○	있음
실시예 3	AS-1	0.7	0.024	메테인 설폰산	-1.9	10	1.04	없음	-	-	없음	-	-	0.20	10	0.69◎	0.53○	10○	◎	○	있음
실시예 4	AS-1	0.7	0.024	캠퍼 설폰산	1.2	10	0.43	없음	-	-	없음	-	-	0.60	10	0.67◎	0.59◎	12◀	◀	◀	있음
실시예 5	AS-1	0.7	0.024	아세트산	4.7	10	1.66	NaOH	0.34	0.085	없음	-	-	0.98	60	0.56○	0.50○	11◀	◀	◀	있음
				질산	-1.8	1	0.16														
실시예 6	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	없음	-	-	0.40	10	0.72◎	0.55◎	7○	◎	○	있음
실시예 7	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	없음	-	-	0.40	60	0.74◎	0.55◎	7○	◎	○	있음
실시예 8	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	NaOH	1.7	0.43	없음	-	-	0.99	60	0.69◎	0.58◎	*	◎	*	있음
실시예 9	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	NaOH	1.9	0.48	없음	-	-	1.50	60	0.61○	0.53○	15△	◎	△	있음
실시예 10	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	18.1	1.05	없음	-	-	없음	-	-	-0.20	30	0.66◎	0.55◎	6◎	◎	◎	있음
실시예 11	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	없음	-	-	-0.30	30	0.63◎	0.54◎	6◎	◎	◎	있음

(1) 산 해리 상수, (2) 필 강도(kN/m), (3) 할로잉 폭(μm), (4) 표면 처리액, -: 배합하지 않았다. *: 평가하지 않았다.

[0572]

[0573] [표 1B]

실시예/비교예	조성														처리 시간 (초)	접착성(2)		내약품성 (3)	보존 안정성 (4)	종합 평가	돌출부의 유무
	실레인 커플링제			산				염기			그 밖의 성분			pH		폴큐어 처리 후	HAST 처리 후				
	종류	중량 %	mol/L	종류	산수 (1) (pKa)	중량 %	mol/L	종류	중량%	mol/L	종류	중량%	mol/L								
실시예 12	AS-2	0.7	0.025	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	EGBE	20	0.67	0.40	60	0.76◎	0.46○	*	◀	*	있음
실시예 13	AS-1	0.35	0.012	토실산	-2.8	4.5	0.26	없음	-	-	없음	-	-	0.50	30	*	0.55◎	5◎	◎	*	있음
실시예 14	AS-1	0.3	0.010	황산	-3	10	1.02	없음	-	-	없음	-	-	0.07	30	0.59○	0.50○	5◎	◎	○	있음
실시예 15	AS-1	0.9	0.031	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	없음	-	-	0.40	30	0.60○	0.54◎	16△	○	△	있음
실시예 16	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	22.8	1.32	없음	-	-	없음	-	-	0.08	30	0.58○	0.52○	7○	◎	○	있음
실시예 17	AS-1	0.5	0.017	토실산	-2.8	27.3	1.59	없음	-	-	없음	-	-	-0.01	30	0.63◎	0.56◎	7○	◎	○	있음
실시예 18	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	27.3	1.59	없음	-	-	없음	-	-	-0.01	30	0.64◎	0.59◎	7○	◎	○	있음
실시예 19	AS-1	0.9	0.031	토실산	-2.8	27.3	1.59	없음	-	-	없음	-	-	-0.01	30	0.59○	0.54◎	7○	◎	○	있음
실시예 20	AS-1	0.35	0.012	황산	-3	5	0.51	없음	-	-	없음	-	-	0.40	30	*	0.46○	4◎	○	*	있음
실시예 21	AS-1	0.18	0.006	황산	-3	2.5	0.25	없음	-	-	없음	-	-	0.80	30	*	0.47○	5◎	○	*	있음
실시예 22	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	25	2.55	없음	-	-	없음	-	-	-0.50	30	0.63◎	0.56◎	7○	◎	○	있음
실시예 23	AS-1	0.5	0.017	황산	-3	30	3.06	없음	-	-	없음	-	-	-0.70	30	0.61○	0.48○	7○	◎	○	있음
실시예 24	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	30	3.06	없음	-	-	없음	-	-	-0.70	30	0.65◎	0.52○	6◎	◎	○	있음
실시예 25	AS-1	0.9	0.031	황산	-3	30	3.06	없음	-	-	없음	-	-	-0.70	30	0.60○	0.52○	6◎	◎	○	있음
실시예 26	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	황산 구리	0.075	0.005	0.40	30	0.64◎	0.58◎	4◎	◎	◎	있음
실시예 27	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	황산 구리	0.013	0.0008	-0.30	30	0.63◎	0.55◎	5◎	◎	◎	있음
실시예 28	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	10	1.02	없음	-	-	황산 구리	0.075	0.005	0.00	30	0.64◎	0.53○	5◎	◎	○	있음
실시예 29	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	황산 구리	0.25	0.016	-0.30	30	0.58○	0.52○	5◎	◎	○	있음
실시예 30	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	황산 구리	1.3	0.079	-0.30	30	0.60○	0.53○	5◎	◎	○	있음
실시예 31	AS-1	0.7	0.024	황산	-3	20	2.04	없음	-	-	황산 구리	2.5	0.16	-0.30	30	0.57○	0.52○	5◎	◎	○	있음
실시예 32	AS-1	0.7	0.024	토실산	-2.8	9.1	0.53	없음	-	-	실리카 입자	4.8	* *	0.40	30	0.63◎	0.55◎	3◎	◎	○	있음

(1) 산 해리 상수, (2) 필 강도(kN/m), (3) 할로잉 폭(μm), (4) 표면 처리액, -: 배합하지 않았다. *: 평가하지 않았다. **: 산출하지 않았다.

[0574]

[0575] [표 2]

	볼록부의 유무	볼록부의 평균 높이	오목부의 평균 높이	볼록부의 돌출 길이	볼록부의 돌출 비율	볼록부의 점유 비율	표면 거칠기 Ra	표면 거칠기 Rz
비교예 1	없음	-	98nm	-	-	0%	0.08㎛	0.58㎛
비교예 2	없음	-	*	-	-	*	*	*
비교예 3	없음	-	*	-	-	*	0.06㎛	0.24㎛
비교예 4	없음	-	*	-	-	*	0.06㎛	0.28㎛
비교예 5	없음	-	*	-	-	*	0.07㎛	0.28㎛
실시예 1	있음	425nm	42nm	383nm	912%	75%	0.20㎛	1.49㎛
실시예 2	있음	524nm	45nm	479nm	1064%	84%	0.21㎛	1.89㎛
실시예 3	있음	*	*	*	*	*	0.21㎛	7.02㎛
실시예 4	있음	*	*	*	*	*	0.24㎛	11.12㎛
실시예 5	있음	*	*	*	*	*	*	*
실시예 6	있음	417nm	33nm	384nm	1164%	*	0.21㎛	1.45㎛
실시예 7	있음	560nm	57nm	503nm	882%	*	0.20㎛	1.83㎛
실시예 8	있음	*	*	*	*	83%	0.25㎛	2.16㎛
실시예 9	있음	*	*	*	*	87%	0.21㎛	1.90㎛
실시예 10	있음	420nm	32nm	388nm	1213%	76%	0.18㎛	1.04㎛
실시예 11	있음	467nm	32nm	435nm	1359%	66%	0.19㎛	1.63㎛
실시예 12	있음	*	*	*	*	*	0.26㎛	1.56㎛
실시예 13	있음	*	*	*	*	*	0.13㎛	1.07㎛
실시예 14	있음	*	*	*	*	23%	0.12㎛	0.85㎛
실시예 15	있음	1210nm	40nm	1170nm	2925%	*	0.26㎛	2.57㎛
실시예 16	있음	425nm	30nm	395nm	1317%	*	0.16㎛	0.88㎛
실시예 17	있음	335nm	10nm	325nm	3250%	*	0.15㎛	0.91㎛
실시예 18	있음	341nm	10nm	331nm	3310%	*	0.15㎛	0.99㎛
실시예 19	있음	423nm	10nm	413nm	4130%	*	0.19㎛	1.45㎛
실시예 20	있음	*	*	*	*	*	0.10㎛	0.79㎛
실시예 21	있음	*	*	*	*	*	0.12㎛	0.76㎛
실시예 22	있음	468nm	32nm	436nm	1363%	*	0.16㎛	1.23㎛
실시예 23	있음	254nm	18nm	236nm	1311%	*	0.15㎛	0.88㎛
실시예 24	있음	329nm	24nm	305nm	1271%	*	0.16㎛	1.04㎛
실시예 25	있음	337nm	39nm	298nm	764%	*	0.17㎛	1.26㎛
실시예 26	있음	*	*	*	*	*	0.22㎛	1.75㎛
실시예 27	있음	423nm	33nm	390nm	1182%	69%	0.18㎛	1.58㎛
실시예 28	있음	*	*	*	*	*	0.19㎛	1.24㎛
실시예 29	있음	592nm	25nm	567nm	2268%	*	0.19㎛	1.62㎛
실시예 30	있음	*	*	*	*	*	0.23㎛	1.95㎛
실시예 31	있음	*	*	*	*	*	0.24㎛	2.01㎛
실시예 32	있음	*	*	*	*	*	0.20㎛	1.87㎛

[0576] *: 평가하지 않았다. -: 볼록부가 「없음」이기 때문에 측정할 수 없었다.

[0577] 표 2에 있어서, 비교예 1~5에서는, 단면시에 기초하는 SEM 화상에서 본 발명에서 규정하는 볼록부가 형성되어 있지 않아, 평면시에 기초하는 SEM 화상에 있어서 볼록부의 점유 비율은 0%였다.

[0578] [표 3]

실시예 1

원소	볼록부 원자%	오목부 원자%
C	45.1	51.2
N	18.6	16.2
O	26.4	18.2
Si	7.5	4.1
Cu	2.3	10.3

[0579]

[0580] 실시예 1~32와 비교예 1~5의 비교로부터, 수지측에 요철 형상(특히 볼록부)을 갖는 유기 피막을 형성하는 실시예 1~32의 표면 처리액은, 요철 형상(특히 볼록부)을 갖지 않는 유기 피막을 형성하는 비교예 1~5의 표면 처리액에 비해서 필 강도가, 풀큐어 처리 후 및 HAST 처리 후 모두, 유의하게 증가하고 있어, 금속과 수지의 접착력을 향상시키는 것이 분명하다.

[0581] 표 3의 간이 정량 분석의 분석 결과로부터, 볼록부 및 오목부 모두, 실레인 커플링제(AS-1)의 성분(C, N, Si, O) 및 구리 이온(Cu)이 확인되었다. 이 결과로부터, 유기 피막(특히 볼록부 및 오목부)은, 실질적으로 실레인 커플링제를 주성분으로 하여 구성되어 있는 것이 분명하고, 실레인 커플링제와 구리 이온이 착체를 형성하여 유기 피막(특히 볼록부 및 오목부)을 구성하고 있다고 추측된다.

[0582] [표 4]

원소	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11
	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%	원자%
C	27.6	25.9	27.1	28.4	23.8	24.2	25.4	24.7	26.8	23.2	22.2
N	21.1	21.5	21.7	19.0	17.7	16.2	18.3	15.4	24.6	20.2	18.5
O	7.0	5.7	6.8	6.0	5.5	4.8	5.9	4.8	7.4	5.9	5.3
Si	2.1	1.7	1.7	1.5	1.6	1.3	1.5	1.3	2.1	1.8	1.5
Cu	42.2	45.2	42.7	45.1	51.4	53.6	49.0	53.9	39.1	49.1	52.3

[0583]

[0584] 또한, 표 4의 간이 정량 분석의 분석 결과로부터, 실시예 1~11의 유기 피막에, 실레인 커플링제(AS-1)의 성분(C, N, Si, O)이 확인되었다. 이 결과로부터, 실시예 1~11의 유기 피막은, 실질적으로 실레인 커플링제를 주성분으로 하여 구성되어 있는 것이 분명하다. 한편, Cu가 비교적 높은 농도로 검출되고 있는 것은, 유기 피막이 형성되어 있는 구리 클래드 적층판의 금속 구리를 검출하고 있기 때문이다.

[0585] [표 5A]

구리 클래드 적층판의 구리 표면(1)

파라미터	단위	값
Sdr	-	0.0004
Sdq	-	0.03
Spd	$\times 10^6/mm^2$	3.2
Spc	$\times 10^3/m$	0.4
Sa	μm	0.005
Sq	μm	0.006
Sz	μm	0.11
Sp	μm	0.07
Sv	μm	0.05
Ssk	-	0.171
Sku	-	6.4
Sk	μm	0.02

[0586]

[0587] [표 5B]

구리 클래드 적층판의 구리 표면(2)

파라미터	단위	값
Spk	μm	0.006
Svk	μm	0.006
Smr1	%	10.2
Smr2	%	89
Sxp	μm	0.01
Vvv	$\mu L/m^2$	0.7
Vvc	$\mu L/m^2$	7
Vmp	$\mu L/m^2$	0.3
Vmc	$\mu L/m^2$	5
Sal	μm	0.78
Str	-	0.44
Std	°	38

[0588]

[0589] [표 6A]

실시예 11의 유기 피막(1)

파라미터	단위	값
Sdr	-	0.16
Sdq	-	0.58
Spd	$\times 10^6/mm^2$	4.3
Spc	$\times 10^3/m$	9.4
Sa	μm	0.056
Sq	μm	0.072
Sz	μm	0.60
Sp	μm	0.30
Sv	μm	0.30
Ssk	-	-0.072
Sku	-	2.7
Sk	μm	0.20

[0590]

[0591] [표 6B]

실시예 11의 유기 피막(2)

파라미터	단위	값
Spk	μm	0.056
Svk	μm	0.062
Smr1	%	8.3
Smr2	%	90
Sxp	μm	0.13
Vvv	$\mu L/m^2$	7.9
Vvc	$\mu L/m^2$	88
Vmp	$\mu L/m^2$	2.9
Vmc	$\mu L/m^2$	68
Sal	μm	0.37
Str	-	0.57
Std	°	50

[0592]

[0593] 표 5A 및 표 5B는, 구리 클래드 적층판의 구리 표면의 표면 거칠기(면 거칠기)의 파라미터의 측정 결과이다.

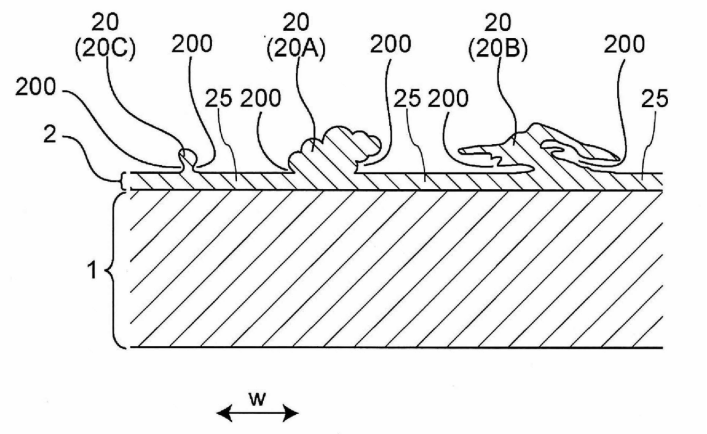
[0594] 표 6A 및 표 6B는, 실시예 11의 유기 피막의 표면 거칠기(면 거칠기)의 파라미터의 측정 결과이다.

산업상 이용가능성

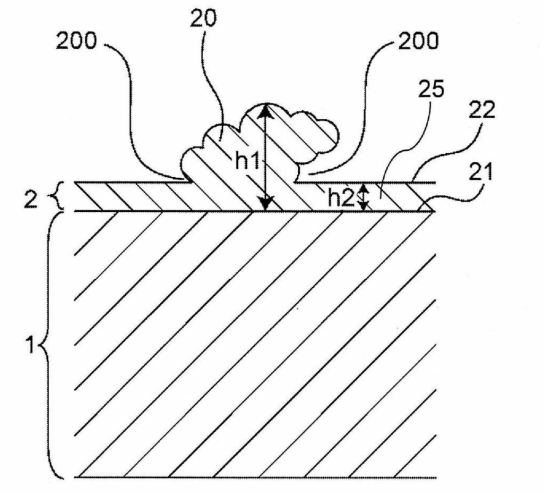
[0595] 본 발명의 표면 처리액은, 프린트 배선판의 금속 회로 및 전선이나 타이어의 금속 심재 등과 같은 금속과, 그 표면에 형성되는 수지층(예를 들면 절연 수지층)의 접착성을 향상시키기 위한 표면 처리액으로서 유용하다.

도면

도면1

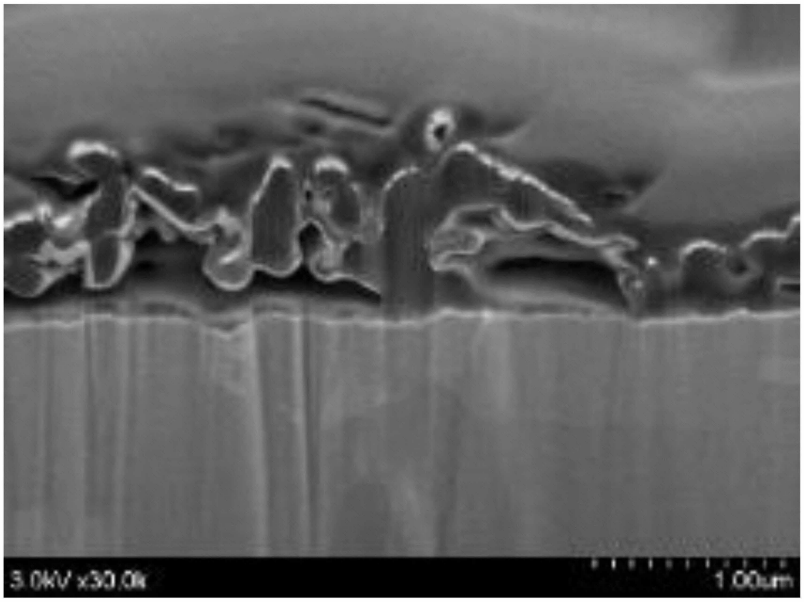


도면2



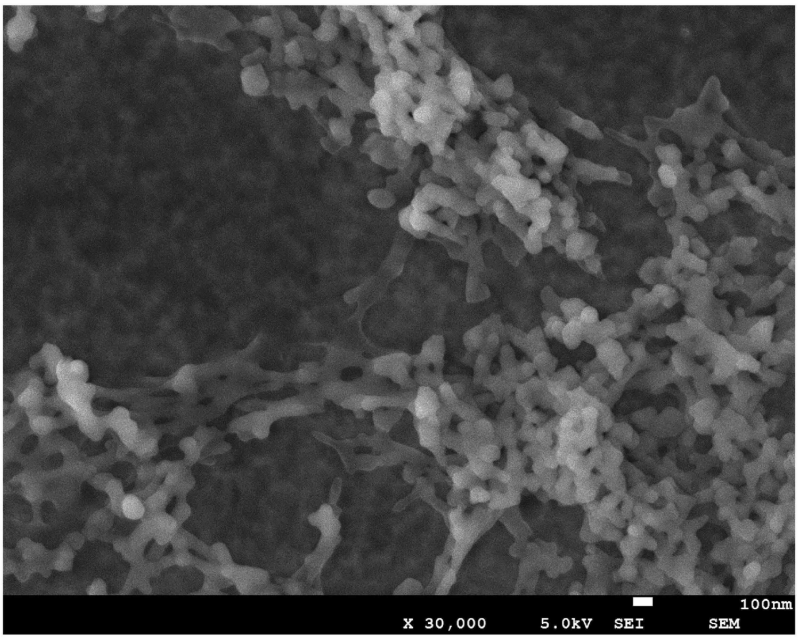
도면3a

실시예 1 (단면 사진, 이차 전자상)



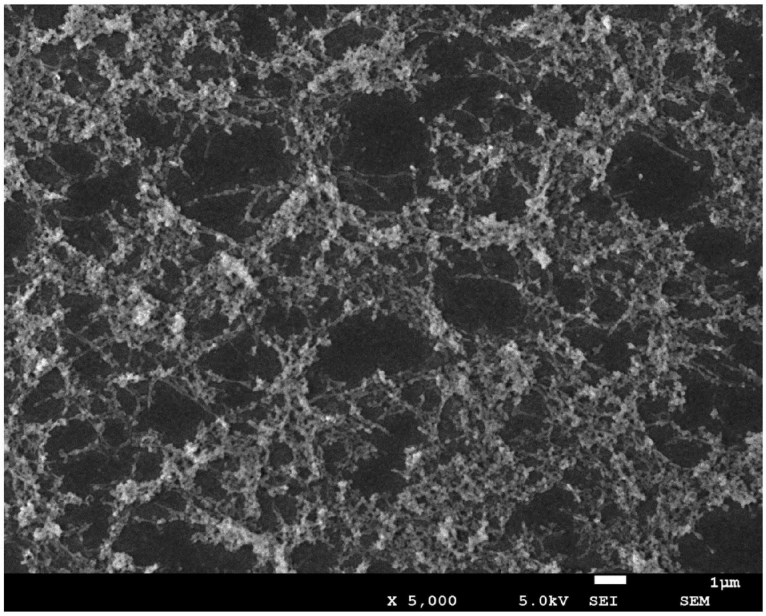
도면3b

실시예 1 (평면 사진, 이차 전자상) (30,000배)



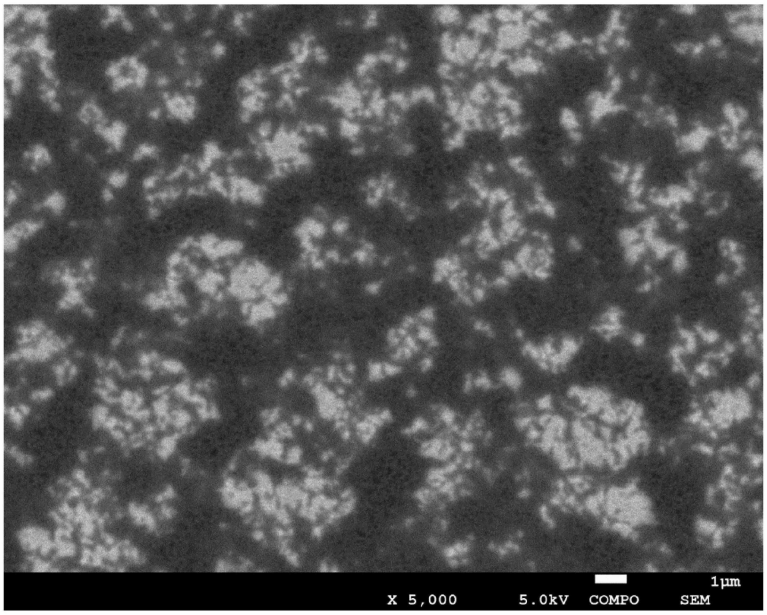
도면3c

실시예 1 (평면 사진, 이차 전자상) (5,000배)



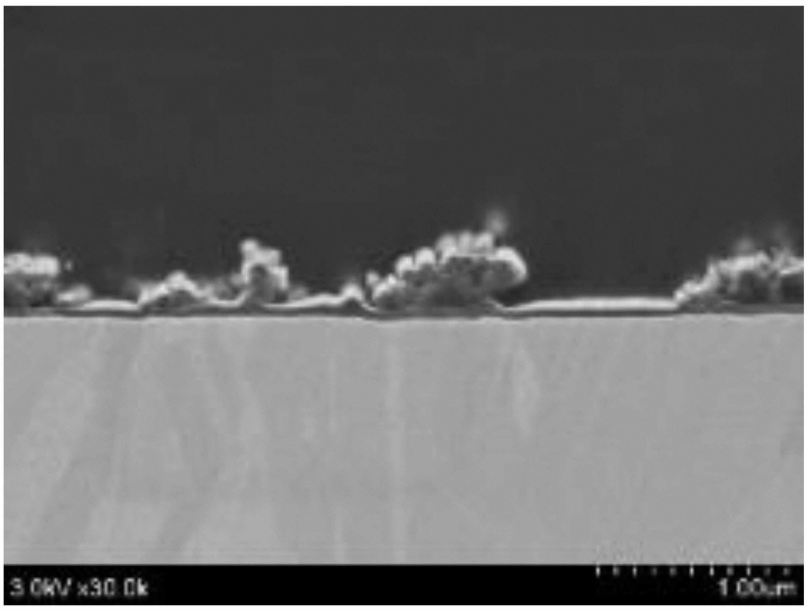
도면3d

실시예 1 (평면 사진, 반사 전자상) (5,000배)



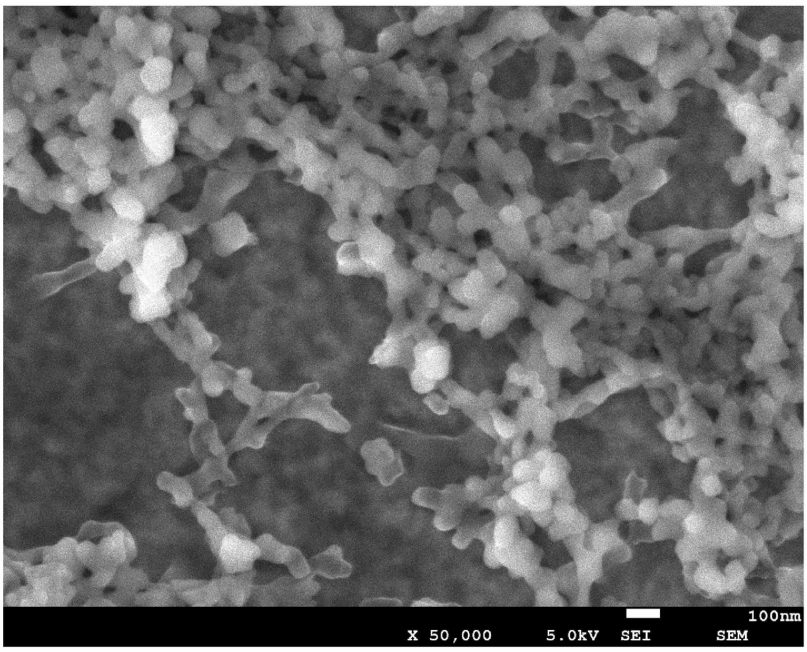
도면4a

실시예 2 (단면 사진, 이차 전자상)



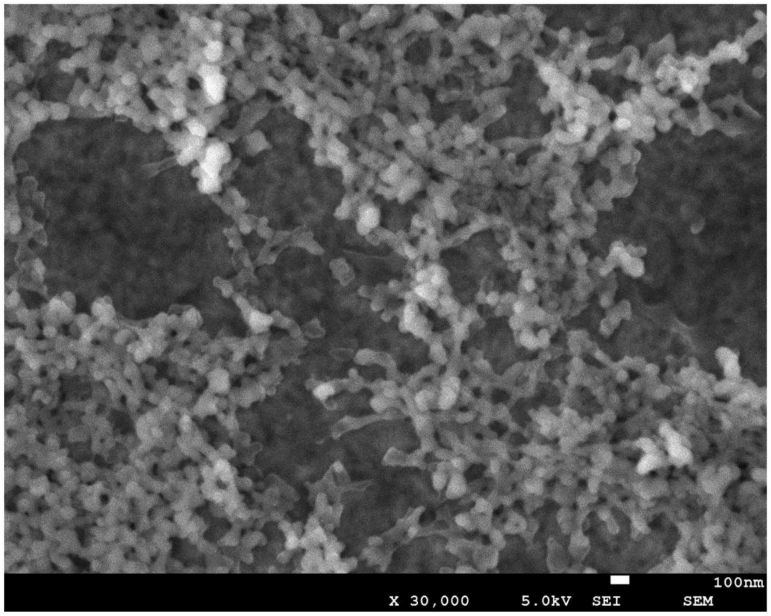
도면4b

실시예 2 (평면 사진, 이차 전자상) (50,000배)



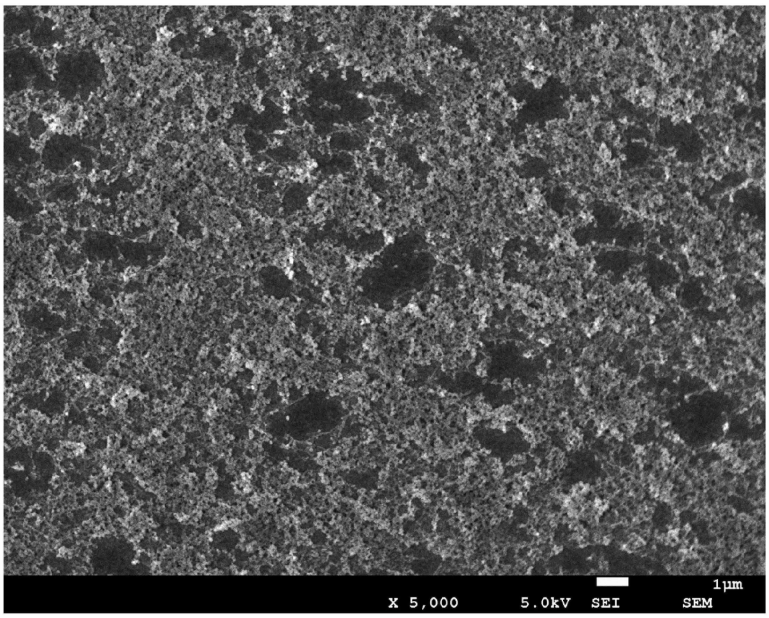
도면4c

실시예 2 (평면 사진, 이차 전자상) (30,000배)



도면4d

실시예 2 (평면 사진, 이차 전자상) (5,000배)



도면4e

실시예 2 (평면 사진, 반사 전자상) (5,000배)

