(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月27日(27.08.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/170638 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
C09J 201/00 (2006.01) *C23C 24/08* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/000437

(22) 国際出願日： 2020年1月9日(09.01.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-029047 2019年2月21日(21.02.2019) JP

(71) 出願人: メック株式会社 (**MEC COMPANY LTD.**) [JP/JP]; 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目４番１号 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 林 知紀(**HAYASHI,Tomoki**); 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目４番１号 メック株式会社内 Hyogo (JP). 東松 逸朗(**TOMATSU,Itsuro**); 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目４番１号 メック株式会社内 Hyogo (JP). 秋山 大作(**AKIYAMA,Daisaku**); 〒6600822 兵庫県尼崎市杭瀬南新町三丁目４番１号 メック株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所(**UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE**); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島５丁目１３－９ 新大阪ＭＴビル１号館２階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2020/170638 A1

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED METAL MEMBER, AND METHOD FOR PRODUCING METAL-RESIN COMPOSITE BODY

(54) 発明の名称： 接着組成物、表面処理金属部材の製造方法、および金属－樹脂複合体の製造方法

(57) Abstract: An adhesive composition for forming an adhesive layer on the surface of a metal for adhesion with a resin that is a thermosetting resin. This composition is an aqueous solution which contains a low-molecular-weight organic compound that has two or more nitrogen atoms in each molecule and one or more kinds of metal ions that are selected from the group consisting of trivalent aluminum ions and trivalent chromium ions, and which has a pH of 12 or less; the concentration of the low-molecular-weight organic compound is 0.01-150 g/L; and the molar concentration of the metal ions is 0.005-100 mmol/L. This adhesive composition is able to improve adhesion between a resin and the surfaces of a plurality of metals.

(57) 要約：金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、前記樹脂は、硬化性樹脂であり、前記組成物は、１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、３価のアルミニウムイオン、および３価のクロムイオンからなる群より選ばれる１種以上の金属イオンを含み、かつｐＨが１２以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、０．０１～１５０ｇ／Ｌであり、前記金属イオンのモル濃度は、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌである接着組成物。当該接着組成物は、複数の金属の表面と、樹脂との接着性を向上できる。

明　細　書

発明の名称 ：

接着組成物、表面処理金属部材の製造方法、および金属－樹脂複合体の製造方法

技術分野

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

背景技術

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

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

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１７－２０３０７３号公報

特許文献2：特開２０１８－１１５３０６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

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

[0006] 本発明は、上記の実情に鑑みてなされたものであり、複数の金属の表面と、樹脂との接着性を向上できる接着組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、前記樹脂は、硬化性樹脂であり、前記組成物は、１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、３価のアルミニウムイオン、および３価のクロムイオンからなる群より選ばれる１種以上の金属イオンを含み、かつｐＨが１２以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、０．０１～１５０ｇ／Ｌであり、前記金属イオンのモル濃度は、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌであることを特徴とする接着組成物、に関する。

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

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

発明の効果

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

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

金属イオンを含み、かつｐＨが１２以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、０．０１～１５０ｇ／Ｌであり、前記金属イオンのモル濃度は、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌである。前記組成物は、特定量の前記低分子有機化合物と、特定量の前記金属イオンが、自己集積的なネットワークを構築することで密着に有利となる密な被膜を形成するため、複数の金属の表面と、樹脂との接着性を向上できると推定される。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の接着組成物は、金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、前記樹脂は、硬化性樹脂であり、前記組成物は、１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、３価のアルミニウムイオン、および３価のクロムイオンからなる群より選ばれる１種以上の金属イオンを含み、かつｐＨが１２以下の水溶液であり、前記低分子有機化合物の濃度は、０．０１～１５０ｇ／Ｌであり、前記金属イオン源のモル濃度は、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌである。

[0013] ＜金属＞

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

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

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

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

[0016] ＜樹脂＞

本発明の樹脂は、硬化性樹脂である。

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

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

[0019] ＜１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物＞

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

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

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

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

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

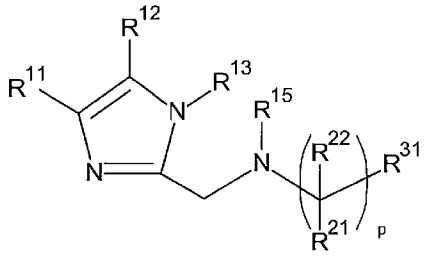
[0023] 前記含窒素複素環を有する化合物は、複素環が、単環でもよく、あるいは

縮合環でもよく、また、複素環に酸素原子やイオウ原子が含まれていてもよい。前記含窒素複素環を有する化合物としては、例えば、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、フラザン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ペンタジン、アゼピン、ジアゼピン、トリアゼピンなどの単環；インドール、イソインドール、チエノインドール、インダゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、ベンゾトリアゾールなどの縮合二環；カルバゾール、アクリジン、β－カルボリン、アクリドン、ペリミジン、フェナジン、フェナントリジン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェナントロリンなどの縮合三環；キンドリン、キニンドリンなどの縮合四環；アクリンドリンなどの縮合五環；などが挙げられる。これらの中でも、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ペンタジンなどの２個以上の窒素原子を含む含窒素複素環が好ましく、イミダゾール、トリアゾールおよびトリアジンが特に好ましい。

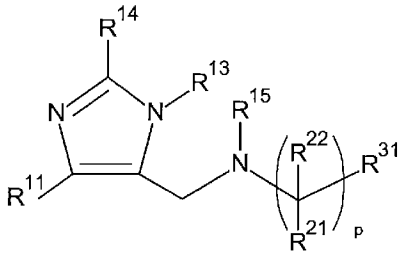
[0024] また、前記１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物としては、例えば、特開２０１７－２０３０７３号公報、特開２０１８－１１５３０６号公報に記載の下記の１分子中にアミノ基および含窒素複素環を有する化合物を使用できる。

[0025]

[化1]



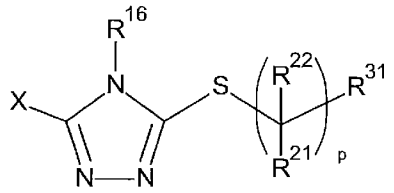
(I)



(II)

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

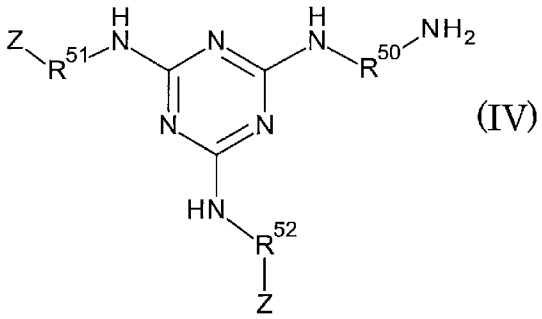
[0026] [化2]



(III)

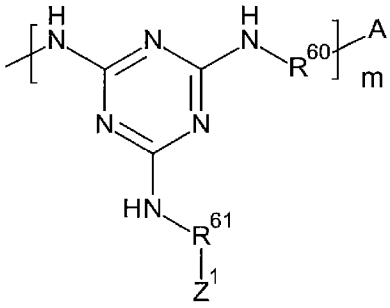
（一般式（ｌｌｌ）におけるR^{21}およびR^{22}、R^{31}ならびにｐは、上記一般式（ｌ）および（ｌｌ）と同様である。R^{16}は、水素原子、または炭素数１～２０のアルキル基、アリル基、ベンジル基もしくはアリール基である。Ｘは、水素原子、メチル基、$-NH_2$、－ＳＨまたは$-SCH_3$であり、$-NH_2$が特に好ましい。）

[0027] [化3]



(IV)

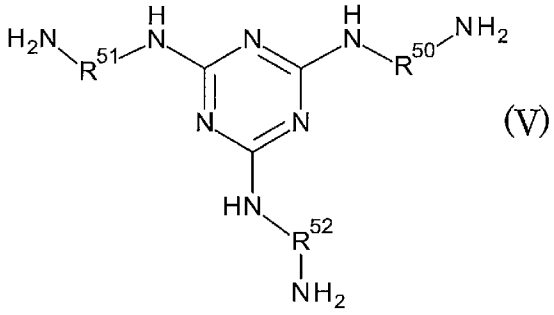
Z:



（一般式（ＩＶ）において、Ｒ^{50}、Ｒ^{51}、Ｒ^{52}、Ｒ^{60}およびＲ^{61}は、それぞれ独立に、任意の二価の基であり、例えば炭素数１～６の分岐を有していてもよい置換または無置換のアルキレン基である。アルキレン基は、末端や炭素－炭素間に、エーテル、カルボニル、カルボキシ、アミド、イミド、カルバミド、カルバメート等を含んでいてもよい。Ｚ^{1}はＺと同一の基である。ｍおよびｎは、それぞれ独立に、０～６の整数である。末端基Ａは、水素原子、第一級アミノ基（－ＮＨ$_2$）、または－Ｓｉ（ＯＲ^{41}）$_k$Ｒ^{42}$_{(3-k)}$で表されるアルコキシシリル基またはヒドロキシシリル基（ｋは１～３の整数、Ｒ^{41}およびＲ^{42}はそれぞれ独立に水素原子または炭素数１～６のアルキル基）である。）

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

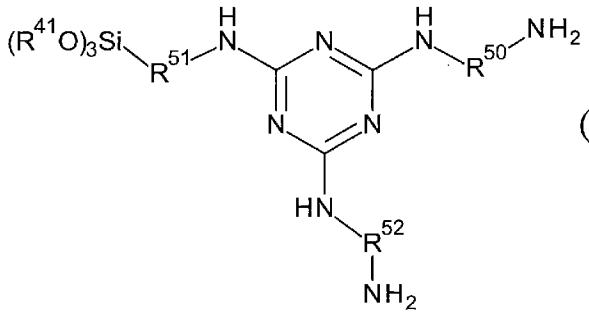
[化4]



(V)

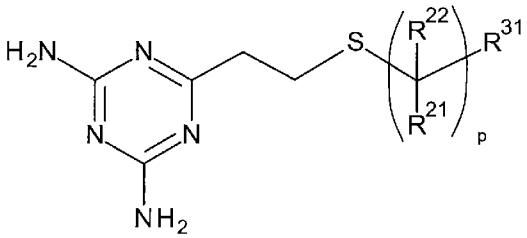
[0029] 前記一般式（ＩＶ）における２つのＺのうち、一方のＺがｍ＝０、末端基Ａがアミノ基であり、他方のＺがｍ＝０、末端基Ａがトリアルコキシシリル基である化合物は下記式（ＶＩ）で表される。

[化5]

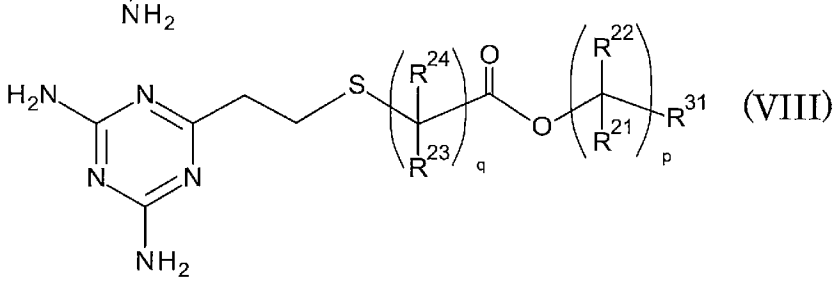


(VI)

[0030] [化6]



(VII)



(VIII)

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

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

[0031] ＜金属イオン＞

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

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

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

[0034] 前記低分子有機化合物の濃度は、前記接着組成物中、０．０１～１５０ｇ

／Ｌである。前記低分子有機化合物の濃度は、接着層の良好な成膜性の観点から、前記接着組成物中、１００ｇ／Ｌ以下であることが好ましく、５０ｇ／Ｌ以下であることがより好ましく、３５ｇ／Ｌ以下であることがさらに好ましく、そして、前記低分子有機化合物の濃度は、塗工後の接着層の膜厚を効率よく確保する観点から、前記接着組成物中、０．１ｇ／Ｌ以上であることが好ましく、０．８ｇ／Ｌ重量％以上であることがより好ましい。

[0035] 前記金属イオンのモル濃度は、前記接着組成物中、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌである。前記金属イオンのモル濃度は、塗工後に析出した金属塩が密着阻害することを防ぐ観点から、前記接着組成物中、５０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、２０ｍｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましく、そして、前記金属イオンのモル濃度は、自己集積的にネットワークを形成する観点から、前記接着組成物中、０．０１ｍｍｏｌ／Ｌ以上であることが好ましく、０．１ｍｍｏｌ／Ｌ以上であることがより好ましい。

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

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

[0038] ＜表面処理金属部材の製造方法＞

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

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

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

[0040] ＜金属－樹脂複合体の製造方法＞

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

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

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

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

実施例

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

[0045] ＜実施例１～３６、および比較例１～３４＞

＜接着組成物の調製＞

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

[0046] ＜表面処理金属部材、および金属－樹脂複合体の製造＞

上記で得られた溶液（接着組成物）を、エアブラシ（「スプレーワークＨＧシングルエアーブラシ」タミヤ社製）を用いて、表２または３に示す金属の表面に塗装後、ドライヤーで３０秒間乾燥して、当該金属の表面上に接着層を形成し、表面処理金属部材（合計２つ）を製造した。得られた表面処理金属部材の接着層面に、硬化性樹脂として、エポキシ樹脂（「Ｇ２エポキシ樹脂」、ＧＡＴＡＮ社製）を０．２ｍｍ厚で塗布した後、もう一方の表面処理金属部材の接着層面と貼り合わせ（接着面積：５０ｍｍ^2）、加温圧締（条件：１００℃、１０ｋＰａ、２時間）によって硬化性樹脂を硬化させて、金属－樹脂複合体を製造した。

[0047] ＜接合強度（接着強度）の評価＞

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

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

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

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

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

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

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

[表1]

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

[0048]

[表2]

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

[0049]

[表3]

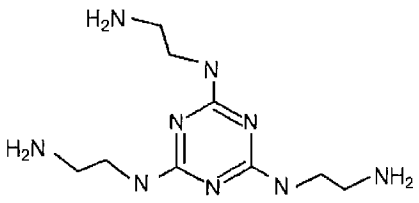
比較例	低分子有機化合物	金属イオン源	有機化合物量 (g/L)	金属イオン源量 (g/L)	金属イオン濃度 (mmol/L)	pH	金属の表面	接着強度 (MPa)	判定
1	トリアジン化合物a	塩基性酢酸第２鉄	4.6	0.40	1.97	7	Ni	8.2	×
2	トリアジン化合物a	硫酸チタン(IV)24%水溶液	30.0	0.05	0.05	6	Cu	7.1	×
3	トリアジン化合物b/クエン酸	臭化カリウム	13.0	3.00	12.50	7	Ag	8.0	×
4	トリアジン化合物b	硫酸銅(II)	0.4	0.08	0.30	5	Al	8.1	×
5	トリアジン化合物b	塩化亜鉛	0.05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

[0050] 表２および３中の各成分において、

トリアジン化合物ａは、１，３，５－トリアジン－２，４，６－トリチオール；

トリアジン化合物ｂは、

[化7]



で表される化合物；

トリアゾール化合物は、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール；

イミダゾール化合物は、２－（２，４－ジクロロベンジル）ベンゾイミダゾール；

チアゾール化合物は、アミノベンゾチアゾール；

オキサゾリン化合物は、２，２´－ビス（２－オキサゾリン）；

ジアミン化合物ａは、ジアミノ安息香酸；

ジアミン化合物ｂは、エチレンジアミン；

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

ジニトロ化合物は、２，４－ジニトロフルオロベンゼン；

ジアミド化合物は、マロンアミド；

アミン化合物ａは、３－アミノプロピルトリエトキシシラン；

アミン化合物ｂは、グリシン；を示す。

[0051] 表１～３中の金属において、

Ｎｉ（ニッケル）は、Ｃ１９４銅合金板にスルファミン酸光沢ニッケルめっき処理した板を、O_2プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；

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

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

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

Ｆｅ（鉄）は、ＳＵＳ３０４を、O_2プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸

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

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

Ａｕ（金）は、Ｃ１９４銅合金板にスルファミン酸光沢ニッケルめっき処理した板を、さらに、金めっき処理後、O_2プラズマ処理による洗浄処理、希硫酸浸漬による脱脂処理（１２０秒）、水洗処理（３０秒）、およびドライヤーによる乾燥処理（３０秒）したもの；

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

[0052] ＜実施例３７～４８＞

＜接着組成物の調製、表面処理金属部材、および金属－樹脂複合体の製造＞

各実施例において、表５に示す接着組成物を、エアブラシ（「スプレーワークＨＧシングルエアーブラシ」タミヤ社製）を用いて、表５に示す金属の表面に塗装後、ドライヤーで３０秒間乾燥して、当該金属の表面上に接着層を形成し、表面処理金属部材（合計２つ）を製造した。得られた表面処理金属部材の接着層面に、硬化性樹脂として、不飽和ポリエステル樹脂（「冷間埋込樹脂　Ｎｏ．１０５」、丸本ストルアス社製）、シアノアクリレート樹脂（「アロンアルファ一般用」、東亞合成社製）、シリコーン樹脂（「バスボンドＱ＃０４８８４」、コニシ社製）、またはポリウレタン樹脂（「シューズドクターＮ」、セメダイン社製）を０．２ｍｍ厚で塗布した後、もう一方の表面処理金属部材の接着層面と貼り合わせ（接着面積：５０ｍｍ^2）、加温圧締（条件：１００℃、１０ｋＰａ、２時間）によって硬化性樹脂を硬化させて、金属－樹脂複合体を製造した。

[0053] ＜接合強度（接着強度）の評価＞

接合強度（接着強度）は、上記で得られ金属－樹脂複合体について、オー

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

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

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

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

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

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

[表4]

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

[0054] [表5]

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

[0055] ＜実施例４９～５３＞

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

[0056]

[表6]

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

請求の範囲

[請求項1] 金属の表面に、樹脂との接着層を形成するための接着組成物であって、

前記樹脂は、硬化性樹脂であり、

前記組成物は、１分子中に２個以上の窒素原子を有する低分子有機化合物と、３価のアルミニウムイオン、および３価のクロムイオンからなる群より選ばれる１種以上の金属イオンを含み、かつｐＨが１２以下の水溶液であり、

前記低分子有機化合物の濃度は、０．０１～１５０ｇ／Ｌであり、

前記金属イオンのモル濃度は、０．００５～１００ｍｍｏｌ／Ｌであることを特徴とする接着組成物。

[請求項2] 前記低分子有機化合物は、芳香環を有する化合物であることを特徴とする請求項１記載の接着組成物。

[請求項3] 前記低分子有機化合物は、含窒素複素環を有する化合物であることを特徴とする請求項１または２記載の接着組成物。

[請求項4] 金属の表面を有する部材に、請求項１～３のいずれかに記載の接着組成物を接触させることにより、当該表面に接着層を形成する工程を含むことを特徴とする表面処理金属部材の製造方法。

[請求項5] 請求項４記載の表面処理金属部材の製造方法で得られた表面処理金属部材の接着層上に、樹脂部材を接合する工程を含むことを特徴とする金属－樹脂複合体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C09J11/06(2006.01)i, C09J201/00(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C23C24/08(2006.01)i
FI: C09J201/00, C09J11/06, B32B15/08 N, C23C24/08 A
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C09J11/06, C09J201/00, B32B15/08, C23C24/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2016-513755 A (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 16 May 2016, claim 1, paragraph [0037], examples, entire text	1, 4, 5 2, 3
A	JP 2018-188715 A (MEC CO., LTD.) 29 November 2018, entire text	1-5
A	JP 2018-115306 A (MEC CO., LTD.) 26 July 2018, entire text	1-5
A	JP 2017-203073 A (MEC CO., LTD.) 16 November 2017, entire text	1-5
A	JP 2005-23301 A (MEC CO., LTD.) 27 January 2005, entire text	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05.02.2020	25.02.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/000437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/032006 A1 (PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC.) 15 February 2018, entire text	1-5
A	JP 2013-30702 A (NITTO DENKO CORP.) 07 February 2013, entire text	1-5
A	JP 62-35843 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 16 February 1987, entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/000437

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2016-513755 A	16.05.2016	US 2014/0272441 A1 claim 1, paragraph [0064], examples WO 2014/140857 A2 EP 2971236 A2 CA 2906308 A KR 10-2015-0138254 A	
JP 2018-188715 A	29.11.2018	JP 6387543 B1 WO 2018/207443 A1 TW 201900925 A	
JP 2018-115306 A	26.07.2018	JP 6354086 B1 WO 2018/135203 A1 EP 3561151 A1 TW 201842227 A KR 10-2019-0080959 A CN 110177901 A	
JP 2017-203073 A	16.11.2017	US 2019/0127606 A1 WO 2017/195456 A1 EP 3438220 A1 TW 201806756 A KR 10-2018-0128499 A CN 109153879 A	
JP 2005-23301 A	27.01.2005	US 2004/0219377 A1 KR 10-0958994 B1 CN 1542073 A	
WO 2018/032006 A1	15.02.2018	JP 2019-525004 A US 2019/0169752 A1 EP 3497264 A1 CN 109563629 A KR 10-2019-0039558 A	
JP 2013-30702 A	07.02.2013	CN 102898967 A TW 201305311 A	
JP 62-35843 A	16.02.1987	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000437

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 11/06(2006.01)i; C09J 201/00(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i; C23C 24/08(2006.01)i
FI: C09J201/00; C09J11/06; B32B15/08 N; C23C24/08 A

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J11/06; C09J201/00; B32B15/08; C23C24/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2016-513755 A (日本パーカライジング株式会社) 16.05.2016 (2016-05-16) 請求項１，［００３７］，実施例	1,4,5
A	全文	2,3
A	JP 2018-188715 A (メック株式会社) 29.11.2018 (2018-11-29) 全文	1-5
A	JP 2018-115306 A (メック株式会社) 26.07.2018 (2018-07-26) 全文	1-5
A	JP 2017-203073 A (メック株式会社) 16.11.2017 (2017-11-16) 全文	1-5
A	JP 2005-23301 A (メック株式会社) 27.01.2005 (2005-01-27) 全文	1-5
A	WO 2018/032006 A1 (PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC.) 15.02.2018 (2018-02-15) 全文	1-5
A	JP 2013-30702 A (日東電工株式会社) 07.02.2013 (2013-02-07) 全文	1-5

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊ 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
05.02.2020	25.02.2020

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

井上　明子 4Z 3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/000437

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 62-35843 A (日立化成工業株式会社) 16.02.1987 (1987-02-16) 全文	1-5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/000437

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-513755 A	16.05.2016	US 2014/0272441 A1 請求項１，［００６４］，実施例 WO 2014/140857 A2 EP 2971236 A2 CA 2906308 A KR 10-2015-0138254 A	
JP 2018-188715 A	29.11.2018	JP 6387543 B1 WO 2018/207443 A1 TW 201900925 A	
JP 2018-115306 A	26.07.2018	JP 6354086 B1 WO 2018/135203 A1 EP 3561151 A1 TW 201842227 A KR 10-2019-0080959 A CN 110177901 A	
JP 2017-203073 A	16.11.2017	US 2019/0127606 A1 WO 2017/195456 A1 EP 3438220 A1 TW 201806756 A KR 10-2018-0128499 A CN 109153879 A	
JP 2005-23301 A	27.01.2005	US 2004/0219377 A1 KR 10-0958994 B1 CN 1542073 A	
WO 2018/032006 A1	15.02.2018	JP 2019-525004 A US 2019/0169752 A1 EP 3497264 A1 CN 109563629 A KR 10-2019-0039558 A	
JP 2013-30702 A	07.02.2013	CN 102898967 A TW 201305311 A	
JP 62-35843 A	16.02.1987	（ファミリーなし）	