

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月11日(11.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/080182 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 7/12 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
B29C 65/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/041093
- (22) 国際出願日: 2022年11月2日(02.11.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-181507 2021年11月5日(05.11.2021) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 溝端 香(MIZOBATA Kaori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 鈴木 達也(SUZUKI

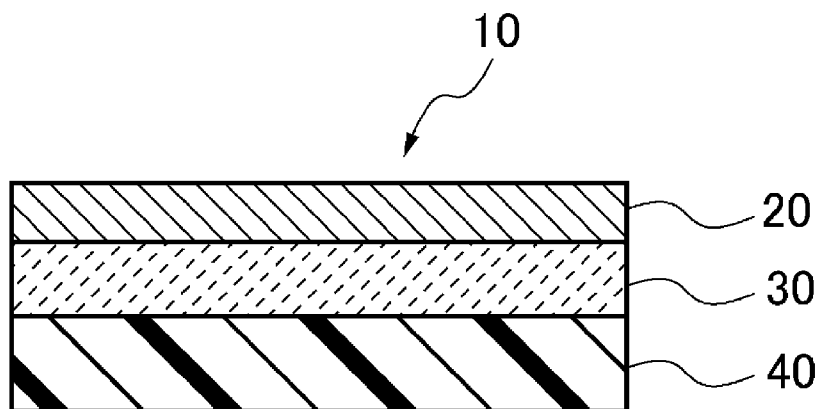
Tatsuya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 赤松 香織(AKAMATSU Kaori); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 本田 哲士(HONDA Satoshi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 石黒 繁樹(ISHIGURO Shigeki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山本 拳也(YAMAMOTO Kenya); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(54) Title: LAYERED BODY AND METHOD FOR PRODUCING LAYERED BODY

(54) 発明の名称: 積層体、及び積層体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention relates to a layered body having, in order, a substrate, a molecular bonding layer, and a thin film, wherein the thickness of the thin film is 10 μm or less, and the substrate and the thin film are joined by chemical bonding via the molecular bonding layer.

(57) 要約: 本発明は、基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体であって、前記薄膜の厚みが10 μm 以下であり、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された、積層体に関する。

[続葉有]



WO 2023/080182 A1

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 積層体、及び積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、積層体、及び積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、鉄道車両、航空機、船舶、自動車等の輸送機器、電子機器、住宅設備等の部材には、様々な材料が用いられている。例えば、樹脂、ゴム、金属、ガラス、セラミックス等の異種の材料を組み合わせた複合材料が検討されている。

そして、これらの複合材料には、高い水準の接合強度が求められる。

[0003] このため、異種の材料や難接着材料を用いて、積層体を形成する場合、熱プレス等により熱と圧力で一方の材料を溶融させ、もう一方の材料の粗化処理部や絶縁樹脂材料の粗化部および空孔部分に食い込ませて、アンカー効果による強固な接着を実現させる方法が用いられていた。

また、異種材料の接着にはプライマー溶液の塗布や、プライマー溶液の塗布に先立ち、下処理としてサンドブラスト処理、コロナ処理、プラズマ処理などの各種表面処理が必要となる。

[0004] 例えば、十分な接着強度を得るための手段として、樹脂部材の表面を改質するために適切なプライマー溶液を塗布する技術があるが、耐溶剤性の高い樹脂の場合、十分な接着強度を発現できないという問題がある。そして、このような表面処理方法においては、表面処理工程および乾燥工程を設けなければならない、工程が増え、生産性が低下するためコスト面にも問題がある。

[0005] このように、異種材料を接合する際には、様々な接合技術が用いられているが、強固に接合するのは困難であった。

[0006] そこで、分子接着化合物を用いた化学結合による接合が検討されている。例えば、特許文献1には、接着し難い樹脂製やゴム製の固体の接着基材表面を処理して異種で固体の被接着基材と接着して簡易に一体化し、汎用性の高

い接着体を提供することを目的として、接着基材の表面の活性基を介してグラフト共重合された分子接着剤の分子と、被接着基材の表面に有する官能性基とによる共有結合によって、接着基材と被接着基材とを接着して一体化する技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2018-168218号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、薄膜を他の部材に接合させる場合、薄膜が熔融するほど加熱すると薄膜に破れが生じる等アンカー効果を得るのは難しい。また、特許文献1に記載の技術においては分子接着剤を用いて加熱プレスすることによる接着技術が記載されているが、薄膜の積層については検討がされていない。

[0009] このように、従来の技術では、薄膜を他の部材に接合させるのは難しく、十分な接合強度や密着性が得られないという課題があった。さらに、薄膜は厚みが非常に薄い場合は薄膜単体として存在できないため、加熱プレスを用いた接着による積層はできず、他の部材上に成膜することにより積層する必要がある。

[0010] 以上のような問題を鑑みて、本発明は、薄膜と基材とが分子接合により接合した、接合強度に優れ、密着性の高い積層体、及び積層体の製造方法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

[0011] 前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

[1]

基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体であって、前記薄膜の厚みが10 μ m以下であり、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を

介して化学結合により接合された、積層体。

〔2〕

前記薄膜がハードコート層、金属スパッタ層、又は金属めっき層から選択される少なくとも1種である、〔1〕に記載の積層体。

〔3〕

前記薄膜が、アクリル、ウレタン、シリコーン、エポキシ、銅、銀、金、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、及びこれらの金属の合金から選択される少なくとも1種を含有する、〔1〕に記載の積層体。

〔4〕

前記基材がフッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1種を含有する樹脂基材である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の積層体。

〔5〕

前記分子接合層を形成する分子接合剤が、反応性基Aと、反応性基Bとを有する分子接合化合物を含有し、反応性基Aがアミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも1種であり、反応性基Bがシラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基から選択される少なくとも1種である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の積層体。

〔6〕

全光線透過率が80%以上である、〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の積層体。

〔7〕

基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体の製造方法であって、前記積層体は、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された積層体であり、前記基材の表面を、表面処理により活性化する第一の工程、活性化した前記基材の表面に、分子接合組成物を塗布することにより前記分子接合層を形成する第二の工程、前記分子接合層上に、

前記薄膜を形成する第三の工程を含む、積層体の製造方法。

発明の効果

[0012] 本発明の実施形態によれば、薄膜と基材とが分子接合により強固に接合した、接合強度に優れ、密着性の高い積層体、及び積層体の製造方法の提供が可能である。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明の実施形態に係る積層体の一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。

[0015] <積層体>

本発明の実施形態に係る積層体は、基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体であって、前記薄膜の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された、積層体である。

[0016] 図1は、本発明の実施形態に係る積層体10を示す概略断面図である。図1に示すように、本実施形態に係る積層体10は、基材40と、分子接合層30と、薄膜20とをこの順に有する。

[0017] このように構成された本発明の実施形態に係る積層体の詳細については後述するが、本発明の実施形態に係る積層体は、基材と薄膜とが、接着剤による分子間力で接着されたものではなく、分子接合層を介して化学結合により接合されたものであるため、基材と薄膜とが化学的に結合する。そのため、基材と薄膜とが異種材料であったり、難接着材料であっても、接合強度に優れ、密着性の高い積層体を形成することができる。また、薄膜の厚みを $10\mu\text{m}$ 以下とすることにより、厚みの薄い積層体を得ることができる。さらに、分子接合層は、分子接合層を構成する化合物を単分子とすることができ、理論上は1分子の厚みで強固に接着が可能のため、極めて薄い厚みで基材と薄膜とを強固に接合することが可能である。

ここで、化学結合とは、共有結合、イオン結合、水素結合、配位結合をいう。

[0018] 〔基材〕

本発明の実施形態に係る積層体において、基材に用いる材料に特に制限はなく、樹脂、ゴム、金属、ガラス、セラミックス等が挙げられ、用途に応じて選択が可能である。

[0019] 例えば、電子技術の発達により、高周波帯域を使用するコンピュータや移動通信機器等の電子機器が増加しつつある。本発明の実施形態に係る積層体をこのような電子機器に用いる場合、基材に用いる材料は、樹脂（樹脂材料）であることが好ましい。中でも、電子機器に用いられる高周波用配線基板や多層配線基板には、一般的に低比誘電率材料が求められるため、低比誘電率の樹脂材料を用いることが好ましい。

[0020] 樹脂材料としては、例えば、硬化性樹脂（例えば、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等）、熱可塑性樹脂などの樹脂が挙げられる。

[0021] 硬化性樹脂としては、例えば、ポリカーボネート樹脂、熱硬化性ポリイミド樹脂、熱硬化性フッ化ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、フッ素樹脂（含フッ素オレフィンの重合体（具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）など））、液晶ポリマー（LCP）などが挙げられる。これらは、単独使用または2種以上併用することができる。

[0022] 熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂やポリプロピレン樹脂等のオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、マレイミド樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、熱可塑

性ポリイミド樹脂、熱可塑性フッ化ポリイミド樹脂、熱可塑性ウレタン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、セルロース樹脂、液晶ポリマー、アイオノマーなどが挙げられる。これらは、単独使用または2種以上併用することができる。

[0023] 本発明の実施形態に係る積層体において、基材がフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1種を含有する樹脂基材であることが好ましい。

[0024] 樹脂材料としては、硬化性樹脂が好ましく、熱硬化性ポリイミド樹脂、熱硬化性フッ化ポリイミド樹脂、フッ素樹脂がより好ましく、フッ素樹脂が更に好ましい。

フッ素系樹脂は、低比誘電率の樹脂材料であり、低誘電損失の材料でもあるため、高周波通信アンテナ基板の用途に適している。

しかしながら、硬化性樹脂は難接着樹脂であり、他の材料とのなじみが悪く、薄膜との積層が困難であった。例えば、フッ素系樹脂は表面自由エネルギーが小さいため他の材料との接合が難しく、フッ素系樹脂を含有する樹脂基材に他の材料を積層しても剥がれが生じやすく、密着性に優れた積層体を得るのは困難であった。

[0025] ここでフッ素系樹脂は、フッ素系モノマーを繰り返し単位として含むポリマーであり、フッ素樹脂と他の樹脂とをブレンドした樹脂組成物であってもよく、フッ素系モノマーと共重合可能な他のモノマーを重合して得られる共重合体であってもよい。

[0026] フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（ETFE）、及びポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）等が挙げられ、中でも、PTFE、PFAがより好ましい。

[0027] フッ素樹脂が、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオ

ロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（E T F E）、及びポリクロトリフルオロエチレンからなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0028] フッ素系モノマーとしては、例えば、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのフッ素系エチレンモノマー等が挙げられる。

[0029] フッ素系樹脂は、フッ素樹脂以外の成分を含んでいなくてもよいし、フッ素樹脂以外の成分を実質的に含まなくてもよい。本明細書において「実質的に含まない」とは、含有率が０．１質量％未満、好ましくは０．０１質量％未満であることを意味する。

[0030] 基材の形状は、特に限定はなく、例えば、平面を有する板状、曲面を有する板状、シート状、フィルム状、基材に用いる材料の成型体等であってもよい。

[0031] 〔薄膜〕

本発明の実施形態に係る積層体において、薄膜としては、例えば、塗膜、ハードコート層、金属めっき層、金属スパッタ層、金属箔、及びこれらの組み合わせ等が挙げられ、ハードコート層、金属スパッタ層、又は金属めっき層から選択される少なくとも１種であることが好ましい。

本発明の実施形態に係る薄膜は、複数の層であってもよく、１種の層を複数設けてもよく、２種以上の層を複数設けてもよい。

また、薄膜の材料に特に制限はなく、樹脂、ゴム、金属、ガラス、セラミックス等が挙げられ、用途に応じて選択が可能である。

[0032] 塗膜は、例えば、塗料により形成される。塗料の塗装方法に特に制限はなく、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法を用いることができ、その塗布量は特に限定されるものではない。また、塗料を加熱する時間や温度等も、用いる塗料、塗布量等によって適宜

決定することができる。

[0033] 塗膜としては、特に制限されず、例えば、エポキシ系、ポリエステル・メラミン系、アルキド・メラミン系、アクリル・メラミン系、アクリル・ウレタン系、アクリル・多酸硬化剤系などの各種塗膜が挙げられる。

塗膜の厚みは、特に制限は無く、好ましくは $0.001 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $0.01 \sim 8 \mu\text{m}$ である。

[0034] 塗膜の塗装方法に特に制限は無く、刷毛塗り、ローラー塗装、スプレー塗装、各種コーター塗装などの一般的な方法を用いることができ、その塗布量は特に限定されるものではない。また、塗膜を加熱する時間や温度等も、用いる塗料、塗布量等によって適宜決定することができる。

[0035] ハードコート層は、例えば、ハードコート層形成用組成物から形成され得る。具体的には、例えば、基材上の分子接合層を設けた面にハードコート層形成用組成物を塗布して、必要に応じて硬化処理（例えば、紫外線照射や加熱処理など）を行い、ハードコート層を形成することができる。なお、ハードコート層を形成した後に、該ハードコート層にコロナ処理、プラズマ処理等の表面処理を施してもよい。

[0036] ハードコート層形成用組成物の塗布方法としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な方法を採用し得る。このような塗布方法としては、例えば、バーコート法、グラビアロールコート法、ダイコート法、ロッドコート法、スロットオリフィスコート法、カーテンコート法、ファウンテンコート法、コンマコート法などが挙げられる。

[0037] ハードコート層形成用組成物の塗布によって形成される塗布層の加熱温度は、ハードコート層形成用組成物の組成に応じて、任意の適切な温度に設定され得る。このような加熱温度は、好ましくは、基材層に含まれる樹脂のガラス転移温度以下に設定される。基材層に含まれる樹脂のガラス転移温度以下の温度で加熱すれば、加熱による変形が抑制されたハードコート層付の積層体を得ることができる。

加熱温度は、好ましくは、 $60^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ であり、より好ましくは 60

℃～100℃である。このような範囲で加熱することにより、基材層との密着性に優れるハードコート層を形成することができる。

[0038] 硬化処理としては、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な硬化処理を採用され得る。硬化処理としては、代表的には、紫外線照射、加熱処理などが挙げられる。紫外線照射の積算光量は、好ましくは200mJ～400mJである。

[0039] ハードコート層形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切なモノマーや樹脂（オリゴマー、プレポリマー、ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種）を含み得る。1つの実施形態においては、ハードコート層形成用組成物は、熱硬化型または光硬化型の硬化性化合物を含む。硬化性化合物は、例えば、モノマー、樹脂（オリゴマー、プレポリマー、ポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種）からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0040] 硬化性化合物としては、好ましくは、多官能モノマーおよびオリゴマーからなる群から選ばれる少なくとも1種を採用し得る。このような硬化性化合物としては、2個以上の（メタ）アクリロイル基を有するモノマーまたはオリゴマー、ウレタン（メタ）アクリレートまたはウレタン（メタ）アクリレートのオリゴマー、エポキシ系モノマーまたはオリゴマー、シリコーン系モノマーまたはオリゴマー、などが挙げられ、これらの中でも、本発明の効果をより発現させ得る点で、硬化性化合物としては、好ましくは、ウレタン（メタ）アクリレートまたはウレタン（メタ）アクリレートのオリゴマーである。

[0041] ハードコート層形成用組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、任意の適切な添加剤を含み得る。このような添加剤としては、例えば、重合開始剤、レベリング剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤などが挙げられる。このような添加剤は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ハードコート層形成用組成物に含み

得る添加剤の種類、組み合わせ、含有量などは、目的や所望の特性に応じて適切に設定され得る。

[0042] ハードコート層形成用組成物は、添加剤として、微粒子を含んでいてもよい。微粒子を含むハードコート層形成用組成物を用いれば、アンチグレア機能を付与し得る。微粒子としては、無機微粒子であってもよいし、有機微粒子であってもよい。

無機微粒子としては、例えば、酸化ケイ素微粒子、酸化チタン微粒子、酸化アルミニウム微粒子、酸化亜鉛微粒子、酸化錫微粒子、炭酸カルシウム微粒子、硫酸バリウム微粒子、タルク微粒子、カオリン微粒子、硫酸カルシウム微粒子などが挙げられる。

有機微粒子としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル樹脂粉末（PMM A微粒子）、シリコーン樹脂粉末、ポリスチレン樹脂粉末、ポリカーボネート樹脂粉末、アクリルスチレン樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、メラミン樹脂粉末、ポリオレフィン樹脂粉末、ポリエステル樹脂粉末、ポリアミド樹脂粉末、ポリイミド樹脂粉末、ポリフッ化エチレン樹脂粉末などが挙げられる。

ハードコート層形成用組成物に含み得る微粒子は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ハードコート層形成用組成物に含み得る微粒子の種類、組み合わせ、含有量などは、目的や所望の特性に応じて適切に設定され得る。

[0043] ハードコート層形成用組成物は、溶媒を含んでいてもよい。溶媒としては、例えば、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、プロピレンオキシド、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,3,5-トリオキサン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン（CPN）、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、蟻酸n-ペンチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸n-ペンチ

ル、アセチルアセトン、ジアセトンアルコール、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-2-ブタノール、シクロヘキサノール、イソプロピルアルコール（IPA）、酢酸イソブチル、メチルイソブチルケトン（MIBK）、2-オクタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

ハードコート層形成用組成物に含み得る溶媒は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。ハードコート層形成用組成物に含み得る溶媒の種類、組み合わせ、含有量などは、目的や所望の特性に応じて適切に設定され得る。

[0044] 金属めっき層は、めっき法により形成した金属含有層である。

金属めっき層に含有し得る金属としては、例えば、周期表第8族～第15族かつIUPAC周期表の第4周期～第6周期に属する金属（鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、亜鉛、カドニウム、水銀、ガリウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス）、クロム、及びマンガンが挙げられ、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、金、カドニウム、インジウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマスが好ましく、電気抵抗が低く及びコスト抑制の観点から銅がより好ましい。

[0045] 金属スパッタ層は、スパッタリング法により形成した金属含有層である。

金属スパッタ層に用い得る材料としては、例えば、周期表第11族、かつ、IUPAC周期表の第4周期および第5周期に属する金属を用いるのが好ましい。

金属箔は、金属材料からなる箔（薄膜）である。金属材料としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、鉄、チタン、これらのうちの1以上を含む合金等より選択される金属を含む材料が挙げられる。これらの中でも、銅、又はクロムを含む材料が好ましく、銅を含む材料が好ましい。

[0046] 薄膜は、アクリル、ウレタン、シリコン、エポキシ、銅、銀、金、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、及びこれらの金属の合金から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0047] 薄膜20は、単層および複層のいずれの層からなってもよい。

[0048] 薄膜の厚みは、特に制限は無く、均一で安定した薄膜を形成し易くする観点から0.01 μm 以上であることが好ましく、0.1 μm 以上であることがより好ましく、0.5 μm 以上であることがさらに好ましい。また、部材の軽量化及び低コスト化の観点から10 μm 以下であることが好ましく、8 μm 以下であることがより好ましく、5 μm 以下であることがさらに好ましい。薄膜の厚みは、例えば、膜厚計（ダイヤルゲージ）を用いて測定することができる。

[0049] [分子接合層]

本発明の実施形態に係る積層体における分子接合層は、基材と薄膜とを分子接合層を介して化学結合により接合する層である。

基材と薄膜とを接合する層が接着剤による分子間力で接着されたものではなく、分子接合層を介して化学結合により接合されたものであることにより、基材と薄膜とが化学的に結合する。このため、基材と薄膜とが異種材料であったり、難接着材料であっても、接合強度に優れ、密着性の高い積層体を形成することができる。

[0050] 本発明の実施形態に係る積層体において、分子接合層は分子接合剤により形成することができる。

本発明の実施形態に係る分子接合層を形成する分子接合剤は、分子接合層を介して基材と薄膜とを化学的に結合させるため、基材と化学的に結合する反応性基、及び薄膜と化学的に結合する反応性基を有する化合物を含有する

ことが好ましい。

すなわち、本発明の実施形態に係る分子接合層を形成する分子接合剤は、基材と化学的に結合する反応性基、及び薄膜と化学的に結合する反応性基を有する化合物を含有することが好ましい。

[0051] 基材と化学的に結合する反応性基は、基材を構成する材料に応じて適宜選択することができる。また、薄膜と化学的に結合する反応性基は、薄膜を構成する材料に応じて適宜選択することができる。

[0052] 例えば、本発明の実施形態に係る基材が、熱硬化性ポリイミド樹脂、熱硬化性フッ化ポリイミド樹脂、フッ素樹脂等の熱硬化性樹脂である場合、分子接合剤が含む化合物における、基材と化学的に結合する反応性基としては、例えば、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基等が好ましい。基材として表面にヒドロキシ基等の反応性基が存在する樹脂材料等を用いる場合は、洗浄処理又は表面処理をすることなく、分子接合層の反応性基と反応させることができる。ただし、後述するように基材の表面に対し表面処理等を実施すると、基材表面のヒドロキシ基を増加させることができるため、分子接合剤が有する反応性基と反応しやすくなり、接合力をより一層向上させることができる。

[0053] また、例えば、本発明の実施形態に係る薄膜が塗膜、ハードコート層、金属めっき層、金属スパッタ層、金属箔、及びこれらの組み合わせから選択される少なくとも1種である場合、薄膜と化学的に結合する反応性基としては、例えば、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基等が好ましい。

[0054] 本発明の実施形態に係る分子接合剤は、例えば、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも1種の反応性基Aと、シラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基からなる群から選択された少なくとも1種の反応性基Bを有する化合物を含有することが好ましい。

[0055] 薄膜を構成する材料に含まれる化合物が、上記反応性基Aと強固に化学結

合する部分構造を有していると、分子接合層 30 と薄膜 20 とが化学結合により強固に分子接合される。

基材を構成する材料に含まれる化合物が、上記反応性基 B と強固に化学結合する部分構造を有していると、分子接合層 30 と基材 40 とが化学結合により強固に分子接合される。

そして、積層体における基材 40 と薄膜 20 とが分子接合層 30 を介して化学結合により接合される。

[0056] 上記反応性基 A と反応性基 B を有する化合物としては、例えば、下記式 (1) で表される化合物が挙げられる。

[0057] $R^A - Z - R^B$ (1)

[0058] (式 (1) 中、 R^A は反応性基 A 又は反応性基 A を 1 以上有する 1 価の置換基を表し、 R^B は反応性基 B を表し、Z は 2 価の有機基を表す。)

[0059] 式 (1) における Z で表される 2 価の有機基としては、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 20 のアルケニレン基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 20 のアルキニレン基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基；等が挙げられる。

[0060] Z で表される炭素数 1 ～ 20 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等が挙げられ、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

Z で表される炭素数 2 ～ 20 のアルケニレン基としては、ビニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基、ペンテニレン基等が挙げられる。

Z で表される炭素数 2 ～ 20 のアルキニレン基としては、エチニレン基、プロピニレン基等が挙げられる。

Z で表される炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基、2, 6-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基等が挙げられる。

[0061] 上記アルキレン基、アルケニレン基、及びアルキニレン基が有していてもよい置換基としては、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；等が挙げられる。

[0062] 上記アリーレン基が有していてもよい置換基としては、シアノ基；ニトロ基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基；等が挙げられる。

これらの置換基は、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基及びアリーレン基等の基において任意の位置に結合していればよく、同一の元素又は互いに異なる元素に複数個の置換基が結合していてもよい。

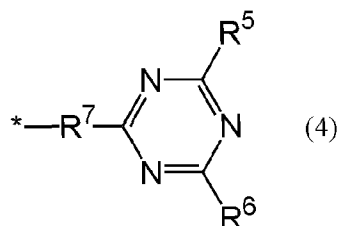
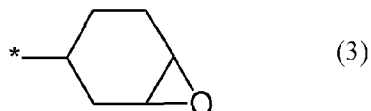
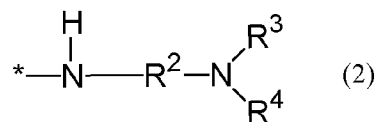
[0063] 式（１）における R^A が表す反応性基 A は、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基、エポキシ基、チオール基、及び下記式（２）における R^3 及び R^4 が水素原子である基からなる群から選ばれる少なくとも１種を表し、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基及び下記式（２）における R^3 及び R^4 が水素原子である基からなる群から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、アミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも１種であることが更に好ましく、アミノ基又はアジド基であることがより更に好ましい。

特に、薄膜がハードコート層等の有機物である場合、式（１）における R^A が表す反応性基 A がアミノ基又はアジド基であると、分子接合層と薄膜とがより強固に接合されるため好ましい。

[0064] 式（１）における R^A が表す「反応性基 A を１以上有する１価の基」としては、例えば、下記式（２）～（４）で表される基が挙げられる。

[0065]

[化1]



[0066] (式(2)～(4)中、*は、式(1)におけるZとの結合手を表す。R²は、炭素数1～10の2価の炭化水素基を表す。R³、R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。R⁵、R⁶は、それぞれ独立に、反応性基A又は上記式(2)で示される基(この場合、式(2)中、*は、式(4)におけるトリアジン環を構成する炭素原子との結合手を表す)を表す。R⁷は、単結合、又は、-N(R⁸)-で表される2価の基を表す。R⁸は、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。

[0067] 式(2)中、R²が表す炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、炭素数2～6の2価の炭化水素基が好ましい。R²としては、例えば、炭素数1～10のアルキレン基、又はアリーレン基が挙げられ、具体的には、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基等のアリーレン基；が挙げられる。

[0068] 式(2)中、R³、R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、水素原子、又は炭素数1～10の炭化水素基が好ましい。

R^3 、 R^4 が表す炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアリール基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等のアルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等のアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基、ブチニル基等のアルキニル基；フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基；等が挙げられる。

[0069] 式(4)中、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、反応性基A又は上記式(2)で示される基(この場合、式(2)中、*は、芳香環を構成する炭素原子との結合手を表す。)を表す。 R^5 及び R^6 は同一の反応性基Aであることが好ましい。

[0070] 式(4)中、 R^7 は、単結合、又は、 $-N(R^8)-$ で表される2価の基を表す。 R^8 は、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。 R^8 の炭化水素基としては、上記 R^3 、 R^4 の炭化水素基として示したものと同様のものが挙げられる。

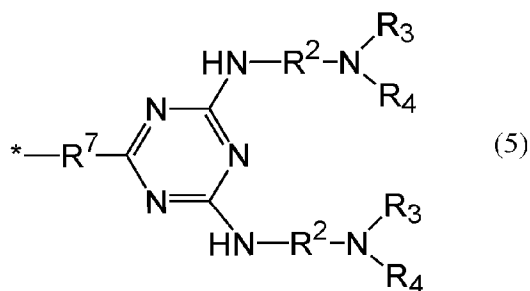
式(4)中、 R^7 は、 $-NH-$ を表すことが好ましい。

[0071] 式(1)における R^A は、上記式(2)～(4)で表される基のうち、式(4)で表される基であることが好ましく、式(4)で表される基であって、 R^5 、又は R^6 がアジド基、又は上記式(2)で示される基を表すことが好ましい。

[0072] R^A が、式(4)で表される基であり、 R^5 、又は R^6 が式(2)で示される基を表す場合、 R^A としては、例えば、下記式(5)で表される基が挙げられる。

[0073]

[化2]

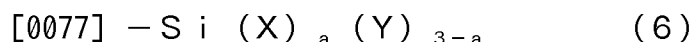


[0074] (式(5)中、*は、式(1)におけるZとの結合手を表す。R⁷は、単結合、又は、-N(R⁸)-で表される2価の基を表す。R⁸は、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表す。R²は、それぞれ独立に、炭素数1～10の2価の炭化水素基を表す。R³、R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数1～20の炭化水素基を表し、R²、R³、及びR⁴はそれぞれ同一でも異なるものでもよい。)

[0075] R⁷としては、式(4)で示したものと同様のものが挙げられる。

R²、R³、及びR⁴としては、式(2)におけるR²、R³、及びR⁴と同様のものが挙げられる。

[0076] R^Bが表す反応性基Bは、シラノール基又は加水分解反応によりシラノール基を生成させる基であり、例えば、下記式(6)で表される基であってもよい。



[0078] (式(6)中、Xは、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基を表し、Yは、炭素数1～20の炭化水素基を表す。aは、1～3の整数を表す。)

[0079] 式(6)中、Xで表される炭素数1～10のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられ、エトキシ基が好ましい。

式(6)中、Yで表される炭素数1～20の炭化水素基としては、式(2)におけるR³、R⁴の炭化水素基として示したものと同様のものが挙げられる。

[0080] 式(6)中、Xがヒドロキシ基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、aが3を表すものが好ましく、Xがヒドロキシ基、又はエトキシ基を表し、aが3を表すものがより好ましい。

[0081] 本発明の実施形態に係る積層体において、分子接合層を形成する分子接合剤が、反応性基Aと、反応性基Bとを有する分子接合化合物を含有し、反応性基Aがアミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも1種であり、反応性基Bがシラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

[0082] 反応性基Aと反応性基Bを有する化合物として、より具体的には、下記の化合物を例示することができる。

[0083] R^Aがアミノ基である分子接合化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、[3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、[3-(フェニルアミノ)プロピル]トリメトキシシラン、トリメチル[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド、トリメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0084] R^Aがアジド基である分子接合化合物としては、(11-アジドウンデシル)トリメトキシシラン、(11-アジドウンデシル)トリエトキシシラン等が挙げられる。

[0085] R^Aがメルカプト基である分子接合化合物としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン等が挙げられる。

[0086] R^Aがイソシアネート基である分子接合化合物としては、3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネート、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート等が挙げられる。

[0087] R^Aがウレイド基である分子接合化合物としては、3-ウレイドプロピルト

リメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

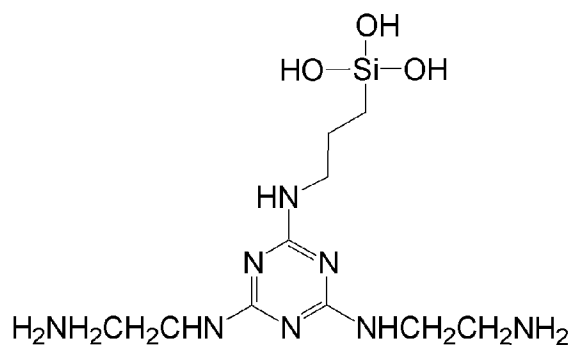
[0088] R^Aがエポキシ基である分子接合化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0089] R^Aが反応性基Aを1以上有する1価の基である化合物としては、例えば、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルジメトキシメチルシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、下記(11)~(19)の化合物が挙げられる。

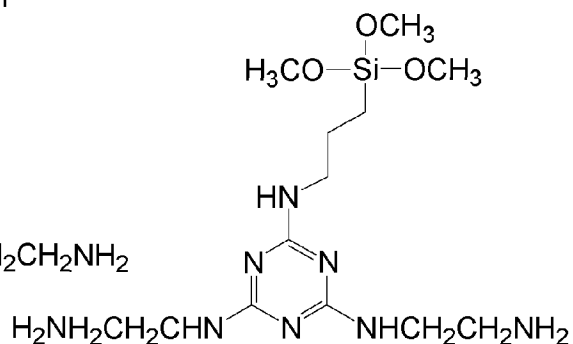
[0090] (11) : N, N'-ビス(2-アミノエチル)-6-(3-トリヒドロキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(12) : N, N'-ビス(2-アミノエチル)-6-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(13) : N, N'-ビス(2-アミノエチル)-6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(14) : N, N'-ビス(2-アミノメチル)-6-(3-トリヒドロキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(15) : N, N'-ビス(2-アミノメチル)-6-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(16) : N, N'-ビス(2-アミノメチル)-6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアミン
(17) : 6-(3-トリヒドロキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアジド
(18) : 6-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジアジド

(19) : 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1,3,5-
トリアジン-2,4-ジアジド

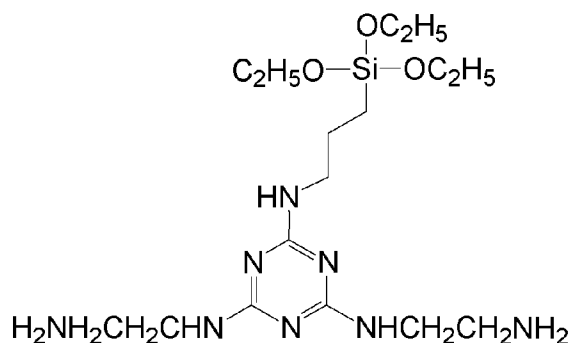
[0091] [化3]



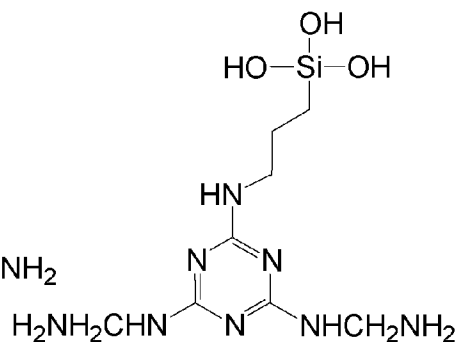
(11)



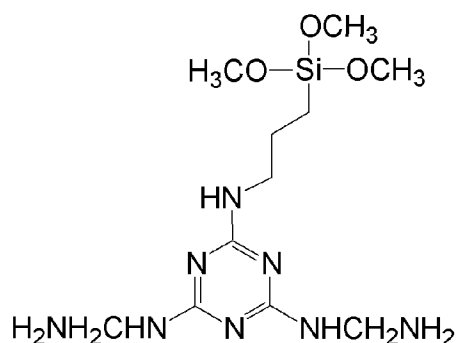
(12)



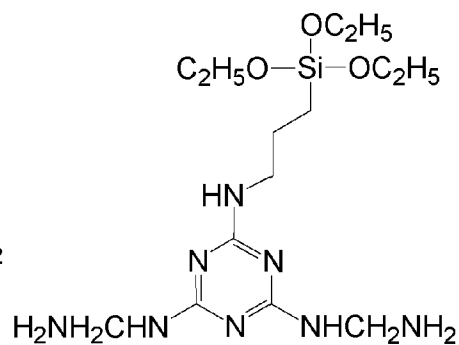
(13)



(14)



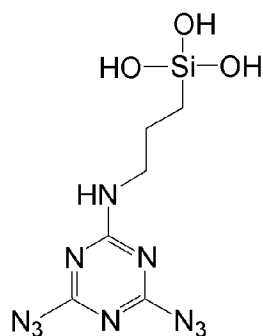
(15)



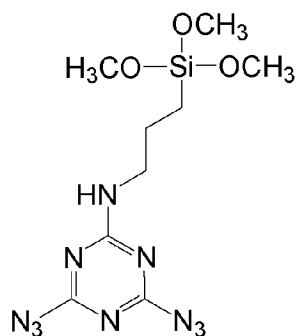
(16)

[0092]

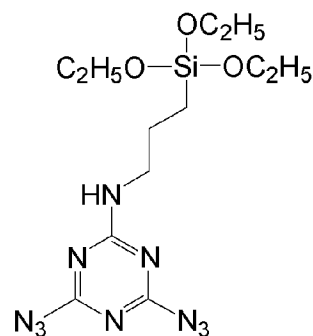
[化4]



(17)



(18)



(19)

[0093] 反応性基Aと反応性基Bを有する分子接合化合物としては、上記(11)～(19)の化合物が好ましく、その中でも、(11) N, N' -ビス(2-アミノエチル)-6-(3-トリヒドロキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアミン又は(19) 6-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアジドの化合物が好ましい。

[0094] なお、本発明の実施形態においては、分子接合層を構成する化合物を単分子とすることができるため、分子接合層の厚さは、一般的な接着剤を利用する場合の接着剤層と比較して、極めて薄く形成することができる。したがって、本発明の実施形態に係る積層体においては、基材上に積層する薄膜を極めて薄い分子接合層により強固に接合することができる。

分子接合層の厚さは、例えば、安定した接合力を発揮するためには5 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、30 nm以上であることがさらに好ましい。また、厚くなりすぎることによる接合力の低下を抑制する観点から300 nm以下であることが好ましく、200 nm以下であることがより好ましく、100 nm以下であることがさらに好ましい。

[0095] (積層体の全光線透過率)

本発明の実施形態に係る積層体の全光線透過率は、使用目的や使用態様に

応じて設定され得るので、特定の範囲に限定されるものではないが、上記全光線透過率は、外観特性の観点から70%以上であることが好ましく、75%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらに好ましく、85%以上であることがよりさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましい。

このような光透過性を有する積層体は、例えば積層体を用いた部材の外観ムラの抑制など、積層体越しに外観を調整することができる。また、光透過性が適度に制限された意匠性を付与することができる。

[0096] 本発明の実施形態に係る積層体の全光線透過率は、ヘイズメータを用いて、JIS K 7136に準じて測定することができる。具体的には、後述の実施例に記載の方法で測定することができる。積層体の全光線透過率は、基材、及び薄膜を構成する材料及び添加剤の種類や使用量（例えば顔料等の粒子の種類や使用量）等によって調節することができる。

[0097] <積層体の製造方法>

上記積層体の製造方法に特に限定はないが、例えば、下記に示す本発明の実施形態に係る製造方法により製造することができる。

[0098] 本発明の実施形態に係る製造方法は、基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体の製造方法であって、前記積層体は、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された積層体であり、前記基材の表面を、表面処理により活性化する第一の工程、活性化した前記基材の表面に、分子接合剤を塗布することにより前記分子接合層を形成する第二の工程、前記分子接合層上に、前記薄膜を形成する第三の工程を含む。

[0099] 第一の工程は、基材40の表面を、表面処理により活性化する工程である。

第一の工程においては、まず、基材40を準備し、第二の工程の前に基材40の表面を、表面処理により活性化する。

表面処理としては、例えば、Na処理、コロナ処理、スパッタエッチング処理、プラズマ処理等が挙げられる。

第一の工程により薄膜と、強固な接合が要求される基材40との接着力を更に向上させることができる。

[0100] 例えば、基材40として、フッ素系樹脂を含有するPTFEやPFAを用いた場合には、PTFEやPFAの表面には反応性基が存在しない、又は少ないため、分子接合層と化学結合させることが難しい。

[0101] このように、基材の表面に反応性基が存在しない、又は少ない材質の場合には、表面処理等の第一の工程により反応性基を生成させることにより、分子接合層30と化学結合させることができる。

[0102] Na処理は、金属ナトリウムを含む処理液を用いた表面処理（以下、「Na処理」と記載する）である。

基材40に対するNa処理は、例えば、積層体10としたときに薄膜と接合させる面に対して実施すればよい。Na処理による表面の改質により反応性基が生じ、基材と分子接合層とが化学結合により強固に接合される。

[0103] Na処理は、例えば、金属ナトリウムを含む処理液に基材を浸漬することで実施できる。

[0104] Na処理に使用する処理液は、例えば、金属ナトリウムのアンモニア溶液、金属ナトリウム・ナフタレン錯体のテトラヒドロフラン溶液である。処理液として、市販の処理液（例えば、テクノス製フロロボンダー（登録商標））を使用することもできる。

[0105] コロナ処理としては、例えば、コロナ処理機により常圧空气中で放電する方式が挙げられる。例えば、コロナ処理は、高周波電源のコロナ表面処理装置を用いて、基材の表面に放電照射することにより実施される。放電出力強度は、好ましくは0.5kW以上であり、より好ましくは0.8kW以上であり、さらに好ましくは0.10kW以上である。

[0106] スパッタエッチング処理は、例えば、ガスに由来するエネルギー粒子を基材の表面に衝突させる。基材における当該粒子が衝突した部分において、基材の表面に存在する原子または分子が放出されて反応性基が形成され、これにより接着性が向上する。

スパッタエッチング処理は、例えば、基材をチャンバーに収容し、次いでチャンバー内を減圧した後、雰囲気ガスを導入しながら高周波電圧を印加することによって実施できる。

雰囲気ガスは、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン等の希ガス、窒素ガスおよび酸素ガスからなる群より選ばれる少なくとも1種である。

印加する高周波電圧の周波数は、例えば1～100MHz、好ましくは5～50MHzである。

高周波電圧を印加する際のチャンバー内の圧力は、例えば0.05～200Pa、好ましくは1～100Paである。スパッタエッチングのエネルギー（処理時間と印加した電力との積）は、例えば1～1000J/cm²、望ましくは2～200J/cm²である。

[0107] プラズマ処理は、例えば、プラズマ放電機により常圧空气中で放電する方式が挙げられる。基材をプラズマ装置内にセットし、所定のガスでプラズマ照射することにより行われ得る。

プラズマ処理の条件は、本発明の効果が得られる限りにおいて、任意の適切な条件に設定され得る。

上記プラズマ処理は、大気圧下で行われるプラズマ処理であってもよく、減圧下で行われるプラズマ処理であってもよい。プラズマ処理時の圧力（真空度）は、例えば0.05Pa～200Paであり、好ましくは0.5Pa～100Paである。

[0108] プラズマ処理に用いる高周波電源の周波数は、例えば1MHz～100MHzであり、好ましくは5MHz～50MHzである。

プラズマ処理時のエネルギー量は、好ましくは0.1J/cm²～100J/cm²であり、より好ましくは1J/cm²～20J/cm²である。

プラズマ処理時間は、好ましくは1秒～5分であり、より好ましくは5秒～3分である。

プラズマ処理時のガス供給量は、好ましくは1sccm～150sccm

であり、より好ましくは10sccm～100sccmである。

[0109] 上記プラズマ処理に用いる反応ガスとしては、例えば、水蒸気、空気、酸素、窒素、水素、アンモニア、アルコール（例えば、エタノール、メタノール、イソプロピルアルコール）等のガスが挙げられる。このような反応ガスを用いれば、基材と薄膜とが分子接合層により強固に接合された接合体を得ることができる。また、反応ガスと併用して、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の不活性ガスが用いられ得る。

[0110] 表面処理の種類は、基材を構成する材料に応じて適宜選択することができる。また、表面処理済みの市販のフィルム基材等を基材として使用することもできる。

[0111] （第二の工程）

第二の工程は、活性化した前記基材の表面に、分子接合剤を塗布することにより前記分子接合層を形成する工程である。

分子接合剤は、分子接合化合物を含有し、例えば、分子接合化合物（好ましくは、反応性基Aと、反応性基Bとを有する化合物）を溶媒に溶解することにより調製することができる。次に、塗布した分子接合剤を乾燥させることにより、分子接合層30を形成することができる。

[0112] なお、塗布した溶解液がアジド基を有する化合物を含有する場合には、紫外線（UV：ultraviolet）を照射することが好ましい。また、溶解液がアミノ基を有する化合物を含有する場合には、例えば、40～150℃の温度で加熱することが好ましい。加熱の温度は、シランカップリングの水素結合を生成しやすくする観点から60℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましく、80℃以上であることがさらに好ましい。また、反応性基失活を抑制する観点から150℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましく、90℃以下であることがさらに好ましい。

[0113] さらに、アジド基を有する化合物を含有する分子接合剤、又はアミノ基を有する化合物を含有する分子接合剤を、塗布し、乾燥させる工程を複数回繰

り返してもよい。これにより、分子接合層 30 における反応性基 A 及び反応性基 B の濃度を高めることができる。

また、異なる種類の分子接合剤（分子接合化合物）を用いることもできる。例えば、アジド基を有する化合物を含有する分子接合剤を 1 回又は複数回塗布・乾燥した後、アミノ基を有する化合物を含有する分子接合剤を 1 回又は複数回塗布・乾燥することもできる。

このように、同一の、又は互いに異なる分子接合化合物を含有する分子接合剤を積層し、反応性基 A 及び反応性基 B の濃度を高めると、分子接合層と基材との間、及び分子接合層と薄膜との間の接着力をより一層向上させることができる。

[0114] （第三の工程）

第三の工程は、前記分子接合層上に、前記薄膜を形成する工程である。

薄膜としては、上述したとおり、例えば、塗膜、ハードコート層、金属めっき層、金属スパッタ層、金属箔、及びこれらの組み合わせ等が挙げられ、ハードコート層、金属めっき層、金属スパッタ層であることが好ましい。

薄膜については、上述の説明をそのまま援用し得る。

[0115] 本発明の実施形態に係る積層体は、その製造方法に特に限定はなく、上記本発明の実施形態に係る積層体の製造方法によっても製造することができるが、本発明の実施形態に係る積層体の製造方法以外の方法により製造してもよい。

例えば、基材 40 として、表面に分子接合層と反応し得る反応性基を有する基材を用いる場合は、上記第一の工程による表面処理を実施しなくても、本発明の実施形態に係る積層体を製造することが可能である。

[0116] たとえば、基材 40 として、金属材料を用いる場合に、洗浄処理又は分子接合処理等の第一の工程を実施しなくても、表面にヒドロキシ基が存在する場合は、分子接合層 30 の反応性基と反応させることができる。ただし、基材の表面を洗浄により清浄化し、アルカリ脱脂処理を実施することにより、表面に現れるヒドロキシ基を増加させることができるため、分子接合層 30 の

反応性基と反応しやすくなり、接合力をより一層向上させることができる。

[0117] また、基材40として、表面にヒドロキシ基等の反応性基が存在する樹脂材料等を用いる場合は、洗浄処理又は表面処理をすることなく、分子接合層の反応性基と反応させることができる。ただし、表面処理等の第一の工程を実施すると、表面に現れるヒドロキシ基を増加させることができるため、分子接合層30の反応性基と反応しやすくなり、接合力をより一層向上させることができる。

[0118] 以上説明したように、本明細書には次の事項が開示されている。

[1]

基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体であって、前記薄膜の厚みが10 μ m以下であり、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された、積層体。

[2]

前記薄膜がハードコート層、金属スパッタ層、又は金属めっき層から選択される少なくとも1種である、[1]に記載の積層体。

[3]

前記薄膜が、アクリル、ウレタン、シリコーン、エポキシ、銅、銀、金、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、及びこれらの金属の合金から選択される少なくとも1種を含有する、[1]に記載の積層体。

[4]

前記基材がフッ素系樹脂、シリコーン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1種を含有する樹脂基材である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の積層体。

[5]

前記分子接合層を形成する分子接合剤が、反応性基Aと、反応性基Bとを有する分子接合化合物を含有し、反応性基Aがアミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも1種であり、反応性基Bがシラノール基、及び加水分解反

応によりシラノール基を生成させる基から選択される少なくとも1種である、〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の積層体。

〔6〕

全光線透過率が80%以上である、〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の積層体。

〔7〕

基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体の製造方法であって、前記積層体は、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された積層体であり、前記基材の表面を、表面処理により活性化する第一の工程、活性化した前記基材の表面に、分子接合組成物を塗布することにより前記分子接合層を形成する第二の工程、前記分子接合層上に、前記薄膜を形成する第三の工程を含む、積層体の製造方法。

実施例

[0119] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例になんら限定されるものではない。

[0120] <基材>

- ・スパッタエッチング処理品：日東電工（株）製 片面スパッタエッチング処理品 No. 901W（厚み0.05mm）を使用
- ・コロナ処理品：日東電工（株）製 PTFE No. 900UL（厚み0.05mm）について、KASUGA製コロナ処理機AGF-0121を使用し、0.18kW、20m/minの条件でコロナ処理を行った
- ・Na処理品：日東電工（株）製 Na処理品 No. 901UL（厚み0.05mm）を使用

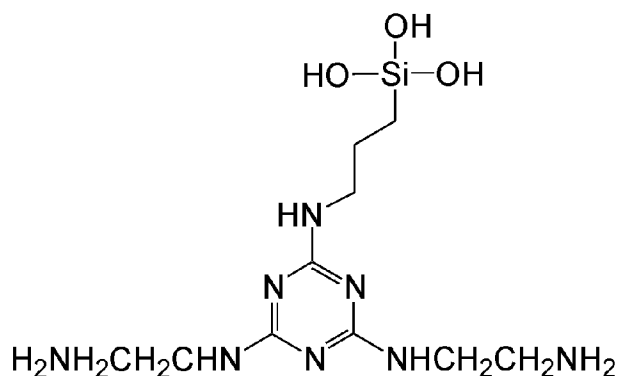
[0121] <分子接合剤の調製>

（分子接合剤A）

下記分子接合化合物（11）N，N'－ビス（2－アミノエチル）－6－（3－トリヒドロキシシリルプロピル）アミノ－1，3，5－トリアジン－2，4－ジアミン（株式会社いおう化学研究所製）0.5質量%の水溶液を

分子接合剤Aとした。

[0122] [化5]

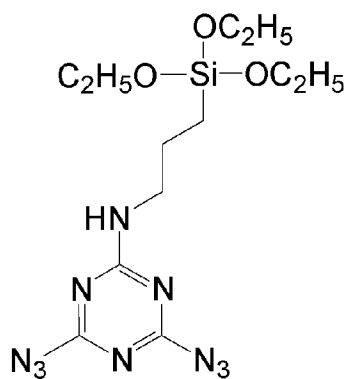


(11)

[0123] (分子接合剤B)

下記分子接合化合物 (19) 6-(3-トリエトキシシリルプロピル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジアジド (株式会社いおう化学研究所製) 0.1 質量%のエタノール溶液を分子接合剤Bとした。

[0124] [化6]



(19)

[0125] [実施例1]

上記で調製した分子接合剤Aを、PTFEフィルム (基材: 日東電工 (株) 製 フッ素系樹脂フィルム No. 901W (厚み0.05mm、片面スパッタエッチング処理品)) のスパッタエッチング処理面にワイヤーバー #14 を用いて塗工し、120℃のオーブンで10分乾燥し、厚み30nmの

分子接合層を形成した。

[0126] P T F E フィルムのスパッタエッチング処理面に作製した分子接合層上に、ウレタン系ハードコート試薬を、ワイヤーバー # 4 を使用して塗工し、80℃で60秒乾燥、UV照射し(350~400 m J)、厚み1 μ mのハードコート層(HC)を形成し、ハードコート層(薄膜)とフッ素系樹脂フィルム(基材)が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例1の積層体を得た。

[0127] [実施例2]

上記で調製した分子接合剤Bを、P T F E フィルム(基材:日東電工(株)製 No. 901W(厚み0.05 mm、片面スパッタエッチング処理品))のスパッタエッチング処理面にワイヤーバー # 14 を用いて塗工し、乾燥後(乾燥条件:80℃3分)、UV照射した(UV照射条件:254 nm、100 m J)。その後、再びワイヤーバー # 14 を用いて、分子接合剤Bを塗工し、乾燥後(乾燥条件:80℃3分) UV照射した(UV照射条件:254 nm、100 m J)。上記の操作により基材のスパッタエッチング処理面に厚み30 nmの分子接合層を形成した。

[0128] 基材のスパッタエッチング処理面に形成した分子接合層上に、実施例1と同様の操作により厚み1 μ mのハードコート層(HC)を形成し、ハードコート層(薄膜)とフッ素系樹脂フィルム(基材)が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例2の積層体を得た。

[0129] [実施例3]

実施例1と同様に、上記で調製した分子接合剤Aを用いて、P T F E フィルムのスパッタエッチング処理面に厚み30 nmの分子接合層を形成した。

[0130] 基材のスパッタエッチング処理面に形成した分子接合層上に、コロイド法(プレディップ/キャタリスト/アクセラレーター)によりローム&ハース株式会社製のPd-Sn触媒を使用し触媒担持を行った。

触媒担持の処理としては、分子接合層を塗布したP T F E に対して、プレディップ25℃で1分間浸漬し、キャタリスト50℃で1分間浸漬し、イオン

交換水で洗浄後、アクセレータ 25℃で3分間浸漬を行った。その後、イオン交換水で洗浄することでPd-Sn触媒担持体を得た。

[0131] その後、上村工業（株）製スルカップPEA（銅めっき液）を無電解めっき浴として、そのまま使用し、Pd-Sn触媒担持体を30℃で5分間浸漬することで厚み10μm以下の銅めっき層を形成し、銅めっき層（薄膜）とフッ素系樹脂フィルム（基材）が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例3の積層体（銅めっきフッ素フィルム）が得られた。

[0132] [実施例4]

実施例3と同様に、上記で調製した分子接合剤Aを用いて、PTFEフィルムのスパッタエッチング処理面に厚み30nmの分子接合層を形成し、Pd-Sn触媒担持体を得た。

[0133] その後、クペライト（日本化学産業（株）製）を光沢剤とする硫酸銅めっき浴として使用し、Pd-Sn触媒担持体を30℃で5分間浸漬することで銅めっき層を形成し銅メッキフィルムを得た。更に、得られた銅めっきフィルムを150℃、20min加熱後、電気めっき浴に浸し、1.14A/dm²の電流密度で20℃にて3時間処理することで、厚み10μm以下の銅めっき層（薄膜）とフッ素系樹脂フィルム（基材）が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例4の積層体（銅めっきフッ素フィルム）が得られた。

[0134] [実施例5]

PTFEフィルム（基材：日東電工（株）製 フッ素系樹脂フィルム No. 900UL（厚み0.05mm）について、KASUGA製コロナ処理機AGF-0121を使用し、0.18kW、20m/minの条件でコロナ処理を行った。

上記で調製した分子接合剤Bを、PTFEフィルムのコロナ処理面にワイヤーバー#14を用いて塗工し、乾燥後（乾燥条件：80℃3分間）、UV照射した（UV照射条件：254nm、100mJ）。その後、再びワイヤーバー#14を用いて、分子接合剤Bを塗工し、乾燥後（乾燥条件：80℃

3分間) UV照射した(UV照射条件: 254nm, 100mJ)。上記の操作により基材のコロナ処理面に厚み30nmの分子接合層を形成した。

[0135] PTFEフィルムのコロナ処理面に形成した分子接合層上に、ウレタン系ハードコート試薬を、ワイヤーバー#4を使用して塗工し、80℃で60秒乾燥、UV照射し(350~400mJ)、厚み1μmのハードコート層(HC)を形成し、ハードコート層(薄膜)とフッ素系樹脂フィルム(基材)が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例5の積層体を得た。

[0136] [実施例6]

上記で調製した分子接合剤Bを、PTFEフィルム(基材: 日東電工(株)製 フッ素系樹脂フィルム No. 901UL(厚み0.05mm、Na処理品))のNa処理面にワイヤーバー#14を用いて塗工し、乾燥後(乾燥条件: 80℃3分間)、UV照射した(UV照射条件: 254nm, 100mJ)。その後、再びワイヤーバー#14を用いて、分子接合剤Bを塗工し、乾燥後(乾燥条件: 80℃3分間) UV照射した(UV照射条件: 254nm, 100mJ)。上記の操作により基材のNa処理面に厚み30nmの分子接合層を形成した。

[0137] PTFEフィルムのNa処理面に作製した分子接合層上に、ウレタン系ハードコート試薬を、ワイヤーバー#4を使用して塗工し、80℃で60秒乾燥、UV照射し(350~400mJ)、厚み1μmのハードコート層(HC)を形成し、ハードコート層(薄膜)とフッ素系樹脂フィルム(基材)が分子接合層を介して化学結合により接合された実施例6の積層体を得た。

[0138] [比較例1]

基材を、前処理を未処理のPTFEフィルム(基材: 日東電工(株)製 フッ素系樹脂フィルム No. 900UL(厚み0.05mm))に変更した以外は実施例1と同様にして、ハードコート層(薄膜: 厚み1μm)とフッ素系樹脂フィルム(基材)が分子接合層(厚み30nm)で接合された比較例1の積層体を得た。

比較例1の積層体においては、PTFEフィルムに前処理を施していない

ためP T F Eフィルムの表面に反応性基が励起されず、基材と薄膜とが分子接合層を介して化学結合により接合されなかった。

[0139] 〔比較例2〕

P T F Eフィルム（基材：日東電工（株）製 フッ素系樹脂フィルム N o. 9 0 0 U L（厚み0. 0 5 m m）について、K A S U G A製コロナ処理機A G F - 0 1 2 1を使用し、0. 1 8 k W、2 0 m / m i nの条件でコロナ処理を行った。

[0140] P T F Eフィルムのコロナ処理面に、ウレタン系ハードコート試薬を、ワイヤーバー# 4を使用して塗工し、8 0 ° Cで6 0 秒乾燥、U V照射し（3 5 0 ~ 4 0 0 m J）、厚み1 μ mのハードコート層（H C）を形成し、ハードコート層（薄膜）とフッ素系樹脂フィルム（基材）が積層された比較例2の積層体を得た。

[0141] <基盤目試験>

実施例及び比較例で作製した積層体を、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6記載のクロスカット法に準じて下記の条件にて基盤目試験を実施し、薄膜のハガレ枚数をカウントし、ハガレ面積を算出し、下記に示す判定基準に従い評価した。

（条件）

- ・ カットの間隔：2 m m
- ・ クロスカット個数：1 0 0 マス
- ・ 剥離テープ：（ニチバン）セロハンテープ（登録商標）2 4 m m幅

（判定基準）

J I S A S T M

- | | | |
|---|-----|-----------------------------------|
| 0 | 5 B | カットの縁がなめらかで、剥がれない |
| 1 | 4 B | 剥がれ面積が5 %以下、又は剥がれないがカットの縁がなめらかでない |
| 2 | 3 B | 剥がれ面積が5 %超～1 5 % |
| 3 | 2 B | 剥がれ面積が1 5 %超～3 5 % |

4 1 B 剥がれ面積が35%超～65%

5 0 B 剥がれ面積が65%より大きい

[0142] 実施例及び比較例について、以下の表1に示す。

[0143] [表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
基材	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE	PTFE
	901W	901W	901W	901W	900UL	901UL	900UL	900UL
前処理	スパッタ	スパッタ	スパッタ	スパッタ	コロナ	Na 処理	未処理	コロナ
分子接合剤	A	B	A	A	B	B	A	無
薄膜	HC	HC	銅メッキ (無電解 メッキ処 理)	銅メッキ (電気 メッキ アップ)	HC	HC	HC	HC
基盤目試験	5 B	4 B	5 B	5 B	4 B	5 B	0 B	0 B

[0144] <実施例 7>

PFA（テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）シート（厚さ0.05mm）をスパッタエッチング処理装置内にセットし、装置内を 10^{-6} Torrまで減圧したのち、アルゴンガスを導入し、この流通下 8×10^{-3} Torrに調整保持し、13.56MHz、400Wの高周波電力を与えグロー放電を発生させ、シートを1分間スパッタエッチング処理した。

実施例 1 に記載の方法で分子接合剤A、ハードコート層（HC）を形成した。

形成した積層体をSUGA TEST INSTRUMENTS製のヘイズメーターHz-1を用いて全光線透過率（%）を測定した。

[0145]

[表2]

表 2

	実施例 7
フッ素樹脂	P F A
前処理	スパッタエッチング
分子接合剤	A
薄膜	H C
全光線透過率 (%)	8 8

産業上の利用可能性

[0146] 薄膜と基材とが分子接合により強固に接合した、接合強度に優れ、密着性の高い積層体、及び積層体の製造方法が提供できる。

[0147] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2021年11月5日出願の日本特許出願（特願2021-181507）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

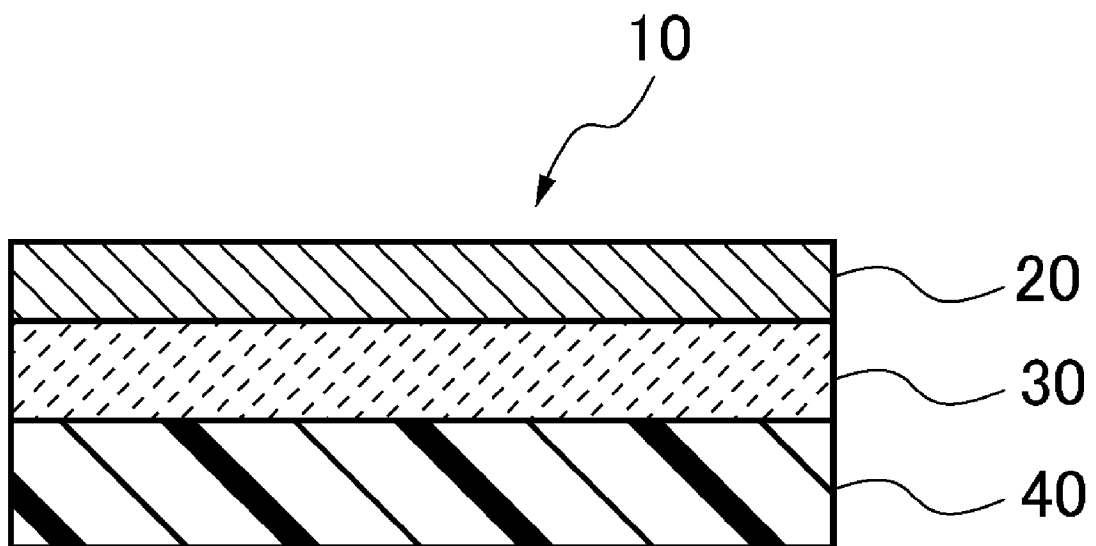
- [0148] 10 積層体
20 薄膜
30 分子接合層
40 基材

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体であって、前記薄膜の厚みが $10\mu\text{m}$ 以下であり、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された、積層体。
- [請求項2] 前記薄膜がハードコート層、金属スパッタ層、又は金属めっき層から選択される少なくとも1種である、請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記薄膜が、アクリル、ウレタン、シリコン、エポキシ、銅、銀、金、クロム、ニッケル、パラジウム、白金、及びこれらの金属の合金から選択される少なくとも1種を含有する、請求項1に記載の積層体。
- [請求項4] 前記基材がフッ素系樹脂、シリコン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂から選択される少なくとも1種を含有する樹脂基材である、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記分子接合層を形成する分子接合剤が、反応性基Aと、反応性基Bとを有する分子接合化合物を含有し、反応性基Aがアミノ基、アジド基、メルカプト基、イソシアネート基、ウレイド基及びエポキシ基からなる群から選択された少なくとも1種であり、反応性基Bがシラノール基、及び加水分解反応によりシラノール基を生成させる基から選択される少なくとも1種である、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項6] 全光線透過率が80%以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載の積層体。
- [請求項7] 基材と、分子接合層と、薄膜とをこの順に有する積層体の製造方法であって、前記積層体は、前記基材と前記薄膜とが前記分子接合層を介して化学結合により接合された積層体であり、前記基材の表面を、表面処理により活性化する第一の工程、活性化した前記基材の表面に、分子接合組成物を塗布することにより前記分子接合層を形成する第二の工程、前記分子接合層上に、前記薄膜を形成する第三の工程を含

む、積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 7/12**(2006.01)i; **B29C 65/48**(2006.01)i; **B32B 15/08**(2006.01)i

FI: B32B7/12; B29C65/48; B32B15/08 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)

B32B1/00-43/00; B29C65/48; H05K3/38

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-54357 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 23 February 2006 (2006-02-23) claims, paragraphs [0012]-[0047]	1-3, 5, 7
Y		1-7
X	JP 2019-161054 A (TOSHIBA CORP) 19 September 2019 (2019-09-19) claims, paragraphs [0008]-[0039], fig. 1	1-3, 5
Y		7
X	JP 2018-126922 A (TOYO BOSEKI) 16 August 2018 (2018-08-16) claims, paragraphs [0001]-[0105]	1-5, 7
Y		
X	US 2019/0198421 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 27 June 2019 (2019-06-27) claims, paragraphs [0027]-[0038], [0070]-[0083]	1-3, 5, 7
Y		1-7
X	JP 2013-74193 A (FUJIFILM CORP) 22 April 2013 (2013-04-22) claims, paragraphs [0001]-[0057], [0080]-[0084], fig. 1(A)	1-4
Y		5, 7

☒ 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

19 December 2022

Date of mailing of the international search report

27 December 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/041093**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-13287 A (ASAHI FR R&D CO LTD) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, paragraphs [0001]-[0123]	1-7
P, X	WO 2022/181380 A1 (JSR CORP) 01 September 2022 (2022-09-01) claims, paragraphs [0001]-[0271], fig. 1	1-7
P, X	JP 2022-141112 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD) 29 September 2022 (2022-09-29) claims, paragraphs [0024]-[0083], fig. 1B	1-3, 6, 7
P, X	WO 2022/172755 A1 (OKURA INDUSTRIAL CO LTD) 18 August 2022 (2022-08-18) claims, paragraphs [0014]-[0049], [0057], fig. 1	1, 4
A	US 5368942 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF COMMERCE) 29 November 1994 (1994-11-29) entire text	1-7
A	JP 2017-1119 A (ASAHI FR R&D CO LTD) 05 January 2017 (2017-01-05) entire text	1-7
A	JP 2009-98465 A (SEIKO EPSON CORP) 07 May 2009 (2009-05-07) entire text	1-7
A	KR 10-2020-0049085 A (DOOSAN CORPORATION) 08 May 2020 (2020-05-08) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/041093

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-54357	A	23 February 2006	(Family: none)	
JP	2019-161054	A	19 September 2019	(Family: none)	
JP	2018-126922	A	16 August 2018	(Family: none)	
US	2019/0198421	A1	27 June 2019	(Family: none)	
JP	2013-74193	A	22 April 2013	(Family: none)	
JP	2017-13287	A	19 January 2017	(Family: none)	
WO	2022/181380	A1	01 September 2022	(Family: none)	
JP	2022-141112	A	29 September 2022	(Family: none)	
WO	2022/172755	A1	18 August 2022	(Family: none)	
US	5368942	A	29 November 1994	(Family: none)	
JP	2017-1119	A	05 January 2017	(Family: none)	
JP	2009-98465	A	07 May 2009	(Family: none)	
KR	10-2020-0049085	A	08 May 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 7/12(2006.01)i; B29C 65/48(2006.01)i; B32B 15/08(2006.01)i FI: B32B7/12; B29C65/48; B32B15/08 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）） B32B1/00-43/00; B29C65/48; H05K3/38 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2006-54357 A（新日鐵化学株式会社）23.02.2006（2006-02-23） 特許請求の範囲,段落[0012]-[0047]	1-3, 5, 7
Y		1-7
X	JP 2019-161054 A（株式会社東芝）19.09.2019（2019-09-19） 特許請求の範囲,段落[0008]-[0039], 図1	1-3, 5
Y		7
X	JP 2018-126922 A（東洋紡株式会社）16.08.2018（2018-08-16） 特許請求の範囲,段落[0001]-[0105]	1-5, 7
X	US 2019/0198421 A1（KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA）27.06.2019（2019-06-27） claims,段落[0027]-[0038], [0070]-[0083]	1-3, 5, 7
Y		1-7
X	JP 2013-74193 A（富士フイルム株式会社）22.04.2013（2013-04-22） 特許請求の範囲,段落[0001]-[0057], [0080]-[0084], 図1 (A)	1-4
Y		5, 7
☒ 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、一般的技术水準を示すもの “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 19.12.2022		国際調査報告の発送日 27.12.2022
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） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
Y	JP 2017-13287 A (株式会社朝日 F R 研究所) 19.01.2017 (2017 - 01 - 19) 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0123]	1-7
P, X	WO 2022/181380 A1 (J S R 株式会社) 01.09.2022 (2022 - 09 - 01) 請求の範囲, 段落[0001]-[0271], 図1	1-7
P, X	JP 2022-141112 A (大日本印刷株式会社) 29.09.2022 (2022 - 09 - 29) 特許請求の範囲, 段落[0024]-[0083], 図1B	1-3, 6, 7
P, X	WO 2022/172755 A1 (大倉工業株式会社) 18.08.2022 (2022 - 08 - 18) 請求の範囲, 段落[0014]-[0049], [0057], 図1	1, 4
A	US 5368942 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF COMMERCE) 29.11.1994 (1994 - 11 - 29) 全文	1-7
A	JP 2017-1119 A (株式会社朝日 F R 研究所) 05.01.2017 (2017 - 01 - 05) 全文	1-7
A	JP 2009-98465 A (セイコーエプソン株式会社) 07.05.2009 (2009 - 05 - 07) 全文	1-7
A	KR 10-2020-0049085 A (DOOSAN CORPORATION) 08.05.2020 (2020 - 05 - 08) 全文	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/041093

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2006-54357	A	23.02.2006	(ファミリーなし)	
JP	2019-161054	A	19.09.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-126922	A	16.08.2018	(ファミリーなし)	
US	2019/0198421	A1	27.06.2019	(ファミリーなし)	
JP	2013-74193	A	22.04.2013	(ファミリーなし)	
JP	2017-13287	A	19.01.2017	(ファミリーなし)	
WO	2022/181380	A1	01.09.2022	(ファミリーなし)	
JP	2022-141112	A	29.09.2022	(ファミリーなし)	
WO	2022/172755	A1	18.08.2022	(ファミリーなし)	
US	5368942	A	29.11.1994	(ファミリーなし)	
JP	2017-11119	A	05.01.2017	(ファミリーなし)	
JP	2009-98465	A	07.05.2009	(ファミリーなし)	
KR	10-2020-0049085	A	08.05.2020	(ファミリーなし)	