

(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
2025年6月5日(05.06.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/115877 A1

(51) 国際特許分類:

C09J 183/04 (2006.01) C08G 73/10 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09J 179/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/041882

(22) 国際出願日: 2024年11月26日(26.11.2024)

(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 2023-203350 2023年11月30日(30.11.2023) JP

(71) 出願人: 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目2番1号 (JP).

(72) 発明者: 四釜 拓生 (SHIKAMA, Takuo); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 (JP). 田村 佳保里 (TAMURA, Kahori); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 (JP). 茅場 靖剛 (KAYABA, Yasuhisa); 〒2990265 千葉県袖ケ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 接着剤用組成物及び積層体

—O—Si—O— (a) (57) Abstract: Provided is an adhesive composition that contains: a compound (A) having an Si-O bond and a cationic functional group including at least one of a primary nitrogen atom and a secondary nitrogen atom; a crosslinking agent (B) which has a weight average molecular weight of 200-600 and has three or more -C(=O)OX groups in the molecule, where X denotes a hydrogen atom or an alkyl group having 1-6 carbon atoms, and one to six of the three or more -C(=O)OX groups is a -C(=O)OH group; and an additive (D) having a structure represented by formula (a) and a structure represented by formula (b). Also provided is a laminate.

-C-O-C-

(57) 要約: 1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含むカチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基を3つ以上有し、Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、下記式(a)で表される構造及び式(b)で表される構造を有する添加剤(D)と、を含む、接着剤用組成物及び積層体。



WO 2025/115877 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤用組成物及び積層体

技術分野

[0001] 本開示は、接着剤用組成物及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の小型軽量化、高性能化が進行するに伴い、基板に電極が配置された半導体チップ等の高集積化が求められている。しかし、回路の微細化を行うのみでは高集積化の要求に十分に応えることは困難である。そこで、近年、複数枚の半導体基板を積層し、多層の三次元構造とすることにより高集積化する方法が提案されている。

基板（ウェハ）、チップ等（以後、「基板等」と称する場合がある）を積層する方法としては、基板同士を直接接合する方法（フュージョンボンディング）、接着剤を用いて基板同士を接着する方法等が提案されている。

たとえば、特許文献１（特開２０１６－４７８９５号公報）には半導体チップ等の積層作業時には接着性を示さず、加熱により軟化して接着性を発現し、その後速やかに硬化する接着剤が記載されている。

[0003] 特許文献１：特開２０１６－４７８９５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１の実施例では、接着剤を用いてガラス板とシリコン板とを接合してなる積層体が作製されているが、無機材料と有機材料との接合に接着剤を用いた事例は記載されていない。

さらに、近年は半導体チップの高集積化がいっそう進行する傾向がある。基板として、無機材料からなる基板に加え、熱硬化性樹脂等の有機材料からなる基板（以下、有機基板とも称する）の使用が検討されている。

無機基板を用いる場合、接着剤の濡れ性を改良するために、基板を、有機溶剤等を用いて表面処理する、接着剤用組成物に所謂レベリング剤を添加す

る等行うことがある。

一方で、有機基板に有機溶剤等による表面処理を行う場合、樹脂基板の表面を損傷する懸念があり好ましくない。さらに、接着剤層に加える公知のレベリング材では有機基板への十分な濡れ性が得られず、特に厚みの薄い樹脂層を形成する場合、均一な塗膜が得られず、塗膜表面に異物が発生することがある。

本開示の一実施形態は、有機基板を用いた場合にも、均一な塗膜の形成が可能な接着剤用組成物、及びこの接着剤用組成物を用いた積層体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

[0005] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の態様を含む。

<1> 1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含むカチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物(A)と、分子内に-C(=O)OX基を3つ以上有し、Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、下記式(a)で表される構造及び下記式(b)で表される構造を有する添加剤(D)と、を含む、接着剤用組成物。

[0006] [化1]



[0007] [化2]



[0008] <2> 前記添加剤(D)の含有量が、前記化合物(A)及び前記架橋剤(B)の合計含有量100質量部に対して、0.1質量部以上7質量部以下である、<1>に記載の接着剤用組成物。

<3> 極性溶媒(C)を更に含む、<1>又は<2>に記載の接着剤用組成物。

<4> 前記極性溶媒(C)が、少なくとも水を含有する、<3>に記載の

接着剤用組成物。

<5> 前記添加剤（D）の含有量が、前記化合物（A）、前記架橋剤（B）、及び前記極性溶媒（C）の合計含有量100質量部に対して0.01質量部以上0.8質量部以下である、<3>又は<4>に記載の接着剤用組成物。

[0009] <6> 無機材料層、有機材料層、及び、前記無機材料層と前記有機材料層との間に配置され、前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する接着剤層を有し、前記接着剤層が、請求項1又は請求項2に記載の接着剤用組成物を含む、積層体。

<7> 無機材料層、有機材料層、及び、前記無機材料層と前記有機材料層との間に配置され、前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する接着剤層、を有し、前記接着剤層が、1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含むカチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物（A）と、分子内に-C(=O)OX基（Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である）を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤（B）と、の反応生成物、並びに、下記式（a）で表される構造及び下記式（b）で表される構造を有する添加剤（D）を含む、積層体。

[0010] [化3]



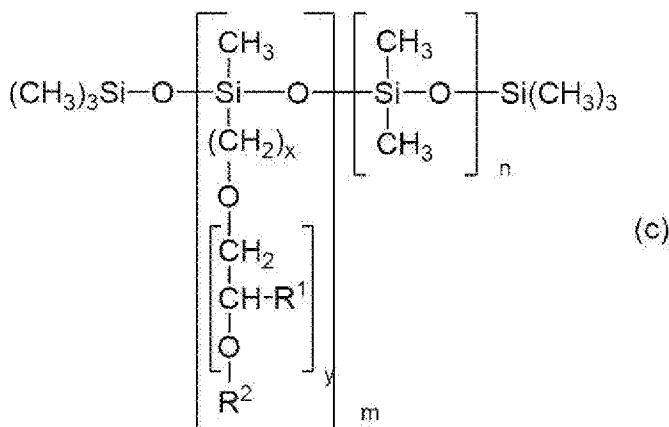
[0011] [化4]



[0012] <8> 前記添加剤（D）が、下記式（c）で表される構造を有する、<1>～<5>のいずれか1つに記載の接着剤用組成物。

[0013]

[化5]



[0014] 式(c)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の有機基を表す。

n は1～40の整数を表し、 m は1～30の整数を表し、 x は1～300の整数を表し、 y は1～100の整数を表す。

発明の効果

[0015] 本開示の一実施形態によれば、有機基板を用いた場合でも、均一な塗膜の形成が可能な接着剤用組成物、及びこの接着剤用組成物を用いた積層体が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において「積層体」とは、無機材料層、接着剤層及び有機材料層がこの順に配置され、無機材料層と有機材料層とが接着剤層を介して接合した状態の構造体を意味する。

[0017] <接着剤用組成物>

本開示の接着剤用組成物は、1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含むカチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物（A）と、分子内に-C(=O)OX基を3つ以上有し、Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤（B）と、下記式（a）で表される構造及び下記式（b）で表される構造を有する添加剤（D）と、を含む。

[0018] [化6]



[0019] [化7]



[0020] 接着剤用組成物は、化合物（A）、架橋剤（B）を含むことで無機基板との接着性、及び加熱後の接着強度が向上する。

さらに、接着剤用組成物が上記添加剤（D）を含むことにより、接着剤用組成物の樹脂基板への親和性が向上する。

樹脂基板への親和性が向上する作用機構は明らかではないが、以下のように推定される。

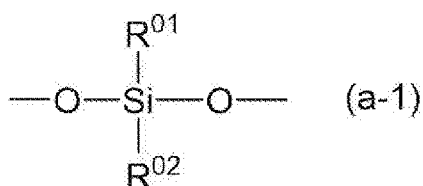
添加剤（D）が、式（a）で表されるシロキサン結合を部分構造として含むことで、無機材料及び有機材料との接着性が良好となり、さらに、式（b）で表されるエーテル結合を有することで、接着剤用組成物においてエーテル結合が有機基板側に偏在し、有機基板との親和性が良好になり、例えば、接着剤用組成物が極性溶媒を含む場合であっても、有機基板へ塗布した場合の接着剤用組成物のハジキが抑制され、均一な塗膜の形成が可能になると考えている。

本開示の好ましい態様では、式（b）で表される部分構造を、添加剤（D）の側鎖に有することで、エーテル結合の運動性がより良好となり、樹脂基板への親和性がより向上し、塗布性がより優れたものとなると推定される。

[0021] 式（a）で表される構造の一例として、下記式（a-1）で表される構造

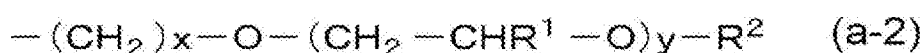
が挙げられる。

[0022] [化8]



[0023] 式 (a-1) 中、 R^{01} 及び R^{02} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基、又は、下記式 (a-2) で表される基を表す。

[0024] [化9]



[0025] 式 (a-2) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 の有機基を表す。

式 (a-2) 中、 R^1 及び R^2 が炭素数 1 ～ 10 の有機基を表す場合の有機基としては、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基が挙げられ、脂肪族炭化水素基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

式 (a-2) 中、 x は 1 ～ 300 整数を表し、1 ～ 280 が好ましく、1 ～ 100 がより好ましく、1 ～ 50 が更に好ましい。

y は 1 ～ 100 の整数を表し、1 ～ 90 が好ましく、1 ～ 50 がより好ましく、1 ～ 20 が更に好ましい。

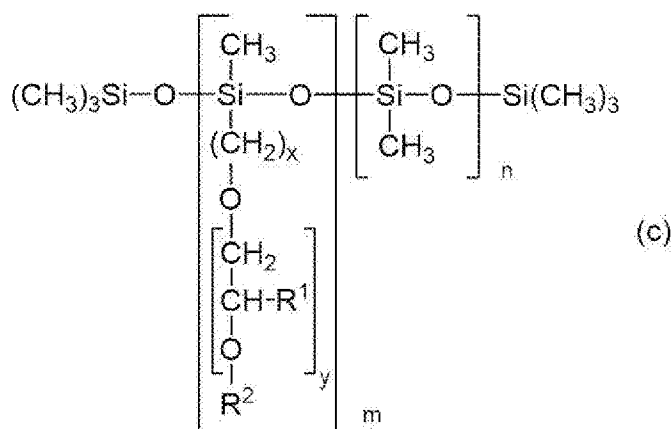
[0026] 式 (a-1) 中、 R^{01} 及び R^{02} が炭素数 1 ～ 10 の有機基を表す場合の有機基としては、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 の芳香族炭化水素基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数 1 ～ 5 のアルキル基等が挙げられ、脂肪族炭化水素基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

[0027] なかでも、添加剤 (D) は、下記式 (c) で表される構造を有する化合物であってもよい。

式 (c) によれば、上記式 (a) で表されるシロキサン結合を主鎖とし、

式（b）で表されるエーテル結合を側鎖に有することで、有機基板に対する接着剤用組成物の均一な塗膜の形成性がより良好となる。

[0028] [化10]



[0029] 式（c）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の有機基を表す。

R^1 及び R^2 が炭素数1～10の有機基を表す場合の有機基としては、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数1～10の芳香族炭化水素基等が挙げられる。炭化水素基のより具体的な例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基等が挙げられる。

なかでも、有機基板との親和性向上の観点からは、式（c）中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 が、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

同様の観点から、式（c）において、 n は1～40の整数を表し、1～38が好ましく、1～10がより好ましい。

m は1～30の整数を表し、1～29が好ましく、1～10がより好ましい。

x は1～300の整数を表し、1～280が好ましく、1～100がより好ましく、1～50が更に好ましい。

y は1～100の整数を表し、1～90が好ましく、1～50がより好ましく、1～20が更に好ましい。

[0030] 添加剤（D）の重量平均分子量は、500～5000の範囲とすることが

でき、700～3000が好ましく、800～2000がより好ましく、800～1000が更に好ましい。添加剤（D）の重量平均分子量が500以上であることで、樹脂基板への親和性が良好となり、5000以下であることで、接着剤用組成物の調製時における溶解性、溶液内での均一性が良好となる。

[0031] なお、本開示において、重量平均分子量は、モノマー以外について、GPC（Gel Permeation Chromatography）法によって測定される、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を指す。

具体的には、重量平均分子量は、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用い、分析装置Shodex DET RI-101及び分析カラム（アジレント・テクノロジー社製 2x PLgel 5μ MIXED-D、7.5×300mm／40℃）を用いて流速1.0mL／minで屈折率を検出し、ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイドを標準品として解析される。

[0032] 以下に、式（c）における各部分構造を規定することで、添加剤（D）の例示化合物及びその重量平均分子量を挙げるが、本開示の添加剤（D）はこれに限定されない。

下記式（c）中、R¹は、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、R²は、炭素数1～10の有機基を表す。

[0033]

への均一な塗膜の形成性がより良好となる。なかでも、化合物（A）及び架橋剤（B）の合計含有量〔以下、（A+B）とも称する〕100質量部に対して、0.1質量部以上7質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下であることがより好ましく、1質量部以上3質量部以下であることがより好ましい。

[0036] 本開示の接着剤用組成物は、極性溶媒（C）を更に含むことができる。

本開示の接着剤用組成物が極性溶媒（C）を含むことで、環境負荷が低く、組成物の調製がより容易となる。

極性溶媒（C）としては、少なくとも水を含有することが好ましい。

一般に、接着剤用組成物が水等の極性溶媒（C）を含むと、有機基板への親和性が低下し、樹脂基板へ塗布したときにハジキが生じやすくなるが、接着剤用組成物が、上記添加剤（D）を含むことで、ハジキの発生が抑制され、樹脂基板への均一塗布性がより良好となる。従って、本開示の接着剤用組成物は、溶媒として極性溶媒（C）を含む態様において、その効果が著しいと考えている。

極性溶媒（C）については以下に詳述する。

[0037] 本開示の接着剤用組成物が、化合物（A）と、架橋剤（B）と、添加剤（D）とに加え、さらに極性溶媒（C）を含有する場合、添加剤（D）の含有量は、化合物（A）、架橋剤（B）、及び極性溶媒（C）の合計含有量100質量部に対して0.01質量部以上0.8質量部以下であることが好ましい。

添加剤（D）の含有量が上記範囲において、接着剤用組成物は、極性溶媒（C）を含む場合においても、樹脂基板への均一な塗膜の形成性がより良好となる。

なかでも、化合物（A）、架橋剤（B）及び極性溶媒（C）の合計含有量〔以下、（A+B+C）とも称する〕100質量部に対して、0.1質量部以上0.6質量部以下であることがより好ましく、0.1質量部以上0.5質量部以下であることがより好ましい。

[0038] 本開示の接着剤用組成物は、添加剤（D）を1種のみ含んでもよく、2種以上含んでもよい。

接着剤用組成物全質量に対する添加剤（D）の含有量は、0.1質量%～0.6質量%であることが好ましく、0.1質量%～0.5質量%であることがより好ましい。

[0039] 本開示の接着剤用組成物が適用される無機材料層（無機基板）、有機材料層（有機基板）について説明する。

[0040] （無機材料層）

本開示の接着剤用組成物は、無機材料層と有機材料層との間に配置され、無機材料層と有機材料層とを接合するために用いられる。

本開示の接着剤用組成物が適用される無機材料層を構成する無機材料の種類は特に制限されない。

無機材料として具体的には、Si、InP、GaN、GaAs、InGaAs、InGaAlAs、SiGe、SiC等の半導体；ホウ素珪酸ガラス（パイレックス（登録商標））、石英ガラス（SiO₂）、サファイア（Al₂O₃）、ZrO₂、Si₃N₄、SiCN、AlN、MgAl₂O₄、等の酸化物、炭化物又は窒化物；BaTiO₃、LiNbO₃、SrTiO₃、LiTaO₃、等の圧電体又は誘電体；ダイヤモンド；Al、Ti、Fe、Cu、Ag、Au、Pt、Pd、Ta、Nb等の金属；カーボン等が挙げられる。

上述した無機材料の中でも、Si、SiO₂、SiC及びSiCNが好ましい。

[0041] 無機材料層は、それ自体が自立可能な物体であっても、別の物体の表面に層状に形成された状態であってもよい。無機材料層が別の物体の表面に層状に形成された状態である場合、別の物体の種類は特に制限されず、無機材料であっても有機材料であってもよい。

無機材料層は、有機材料層と対向する面に電極を有していてもよい。

[0042] （有機材料層）

本開示の接着剤用組成物が適用される有機基板（有機材料層）を構成する

有機材料の種類は特に制限されない。

有機材料として具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリベンゾオキサゾール等が挙げられる。

[0043] 有機材料層は、それ自体が自立可能な物体であっても、別の物体の表面に層状に形成された状態であってもよい。有機材料層が別の物体の表面に層状に形成された状態である場合、別の物体の種類は特に制限されず、無機材料であっても有機材料であってもよい。

有機材料層は、無機材料層と対向する面に電極を有していてもよい。

[0044] 本開示の接着剤用組成物は、上記添加剤（D）に加え、少なくとも下記の化合物（A）及び架橋剤（B）を含み、所望により、さらに、極性溶媒（C）を含んでいてもよい。

化合物（A）：1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基とS i - O結合とを有する化合物

架橋剤（B）：分子内に-C（=O）OX基（Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である）を3つ以上有し、3つ以上の-C（=O）OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C（=O）OH基である化合物

[0045] -化合物（A）-

化合物（A）は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有する。カチオン性官能基としては、正電荷を帯びることができ、かつ1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含む官能基であれば特に限定されない。

化合物（A）は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてもよい。

化合物（A）が有するS i - O結合の数は、2つ又は3つであることが好ましい。

[0046] 本開示において、「1級窒素原子」とは、水素原子2つ及び水素原子以外の原子1つのみに結合している窒素原子（例えば、1級アミノ基（-NH₂基

）に含まれる窒素原子）、又は、水素原子 3 つ及び水素原子以外の原子 1 つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

「2 級窒素原子」とは、水素原子 1 つ及び水素原子以外の原子 2 つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式（a 1）で表される官能基に含まれる窒素原子）、又は、水素原子 2 つ及び水素原子以外の原子 2 つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

「3 級窒素原子」とは、水素原子以外の原子 3 つのみに結合している窒素原子（即ち、下記式（b 1）で表される官能基である窒素原子）、又は、水素原子 1 つ及び水素原子以外の原子 3 つのみに結合している窒素原子（カチオン）を指す。

[0047] [化12]



[0048] 式（a 1）及び式（b 1）において、*は、水素原子以外の原子との結合位置を示す。

式（a 1）で表される官能基は、2 級アミノ基（ $-\text{NHR}^a$ 基；ここで、 R^a はアルキル基を表す）の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる 2 価の連結基であってもよい。

式（b 1）で表される官能基（即ち、3 級窒素原子）は、3 級アミノ基（ $-\text{NR}^b\text{R}^c$ 基；ここで、 R^b 及び R^c は、それぞれ独立に、アルキル基を表す）の一部を構成する官能基であってもよいし、ポリマーの骨格中に含まれる 3 価の連結基であってもよい。

[0049] 化合物（A）の重量平均分子量は、130 以上 10000 以下であることが好ましく、130 以上 5000 以下であることがより好ましく、130 以上 2000 以下であることが更に好ましい。

[0050] 本開示において、化合物の重量平均分子量は、GPC（Gel Permeation Chromatography）で測定される。

eat ion Chromatography) 法によって測定された、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を指す。

具体的には、化合物の重量平均分子量は、展開溶媒として硝酸ナトリウム濃度 0.1 mol/L の水溶液を用い、分析装置 Shodex DET RI-101 及び2種類の分析カラム（東ソー製 TSK gel G6000 PWXL-CP 及び TSK gel G3000 PWXL-CP）を用いて流速 1.0 mL/min で屈折率を検出し、ポリエチレングリコール／ポリエチレンオキサイドを標準品として解析ソフト（Waters 製 Empower 3）にて算出される。

[0051] 化合物（A）は、必要に応じて、アニオン性官能基、ノニオン性官能基等をさらに有していてもよい。

ノニオン性官能基は、水素結合受容基であっても、水素結合供与基であってもよい。ノニオン性官能基としては、例えば、ヒドロキシ基、カルボニル基、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）等を挙げることができる。

アニオン性官能基は、負電荷を帯びることができる官能基であれば特に制限はない。アニオン性官能基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸基等を挙げることができる。

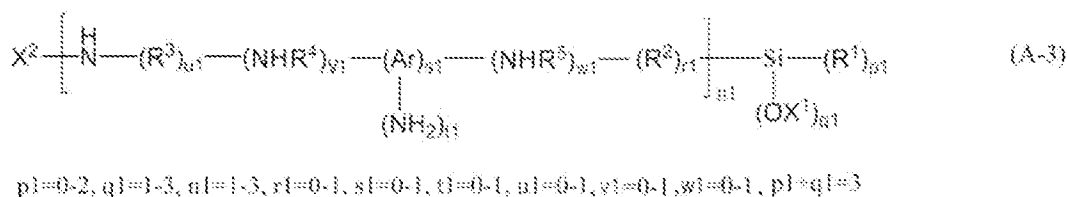
[0052] 化合物（A）は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合とアミノ基とを有する化合物であってもよい。

$\text{Si}-\text{O}$ 結合とアミノ基とを有する化合物としては、例えば、シロキサンジアミン、アミノ基を有するシランカップリング剤、シロキサン重合体等が挙げられる。

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、下記式（A-3）で表される化合物が挙げられる。

[0053]

[化13]



[0054] 式(A-3)中、R¹は置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基を表す。R²及びR³は、それぞれ独立に、置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1～12のアルキレン基、エーテル基又はカルボニル基を表す。R⁴及びR⁵は、それぞれ独立に、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキレン基又は単結合を表す。A_rは2価又は3価の芳香環を表す。X¹は水素又は置換されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を表す。X²は水素、シクロアルキル基、ヘテロ環基、アリアル基又は置換(骨格にカルボニル基、エーテル基等を含んでもよい)されていてもよい炭素数1～5のアルキル基を表す。複数のR¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹は同じであっても異なってもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、X¹、X²におけるアルキル基及びアルキレン基の置換基としては、それぞれ独立に、アミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、ハロゲン等が挙げられる。

A^rにおける2価又は3価の芳香環としては、例えば、2価又は3価のベンゼン環が挙げられる。X²におけるアリール基としては、例えば、フェニル基、メチルベンジル基、ビニルベンジル基等が挙げられる。

[0055] 式(A-3)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、例えば、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルジメチルメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-1,1-アミノウンデシルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキ

シシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシシラン、(アミノエチルアミノエチル)フェニルトリエトキシシシラン、メチルベンジルアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシシラン、ベンジルアミノエチルアミノプロピルトリエトキシシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシシラン、(アミノエチルアミノエチル)フェネチルトリメトキシシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシシラン、N-[2-[3-(トリメトキシシリル)プロピルアミノ]エチル]エチレンジアミン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシシラン、トリメトキシ[2-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル]シシラン、ジアミノメチルメチルジエトキシシシラン、メチルアミノメチルメチルジエトキシシシラン、p-アミノフェニルトリメトキシシシラン、N-メチルアミノプロピルトリエトキシシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジエトキシシシラン、(フェニルアミノメチル)メチルジエトキシシシラン、アセトアミドプロピルトリメトキシシシラン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。

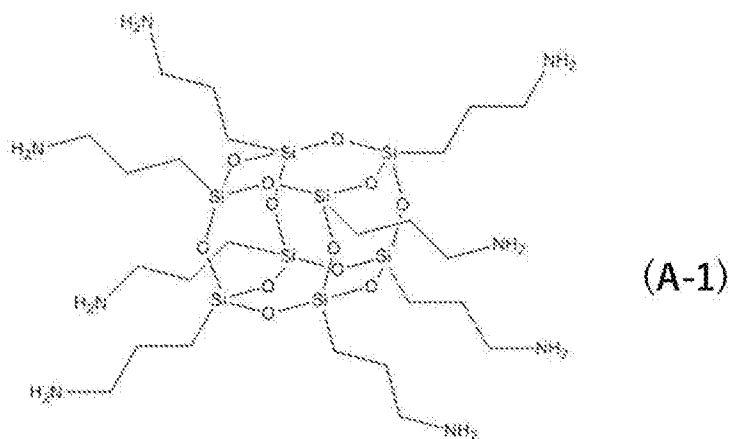
[0056] 式(A-3)以外のアミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、N,N-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N,N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、ビス[(3-トリエトキシシリル)プロピル]アミン、ピペラジニルプロピルメチルジメトキシシシラン、ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ウレア、ビス(メチルジエトキシシリルプロピル)アミン、2,2-ジメトキシ-1,6-ジアザ-2-シラシクロオクタン、3,5-ジアミノ-N-(4-(メトキシジメチルシリル)フェニル)ベンズアミド、3,5-ジアミノ-N-(4-(トリエトキシシリル)フェニル)ベンズアミド、5-(エトキシジメチルシリル)ベンゼン-1,3-ジアミン、及びこれらの加水分解物が挙げられる。

[0057] 前述のアミノ基を有するシランカップリング剤は、1種を単独で用いても

よく、2種以上を組み合わせてもよい。また、アミノ基を有するシランカップリング剤と、アミノ基を有しないシランカップリング剤とを組み合わせてもよい。例えば、金属との密着性改善のためメルカプト基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。

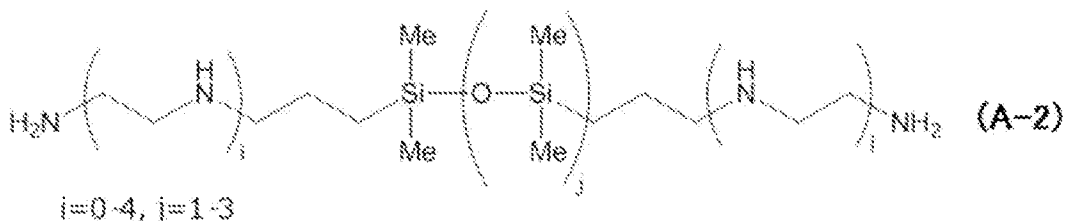
[0058] 化合物(A)は、上述したシランカップリング剤から、シロキサン結合($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$)を介して形成される重合体(シロキサン重合体)であってもよい。例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシランの加水分解物からは、線形シロキサン構造を有する重合体、分岐状シロキサン構造を有する重合体、環状シロキサン構造を有する重合体、かご状シロキサン構造を有する重合体等が得られる。かご状シロキサン構造は、例えば、下記式(A-1)で表される。

[0059] [化14]



[0060] シロキサンジアミンとしては、例えば、下記式(A-2)で表される化合物が挙げられる。なお、式(A-2)中、 i は0~4の整数、 j は1~3の整数、Meはメチル基である。

[0061] [化15]



- [0062] シロキサンジアミンとしては、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(式(A-2)において、 $i=0$ 、 $j=1$)、1, 3-ビス(2-アミノエチルアミノ)プロピルテトラメチルジシロキサン(式(A-2)において、 $i=1$ 、 $j=1$)が挙げられる。
- [0063] 化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有するため、無機材料層及び／又は有機材料層の表面に存在し得る水酸基、エポキシ基、カルボキシ基、アミノ基、メルカプト基等の官能基との静電相互作用により、又は、前記官能基との共有結合を形成することにより、無機材料層及び／又は有機材料層の表面と強く接着することができる。
- [0064] 化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子の少なくとも1つを含むカチオン性官能基を有するため、極性溶媒(C)に容易に溶解する。極性溶媒(C)に容易に溶解する化合物(A)を用いることで、無機材料層又は有機材料層の表面が親水性である場合に、これらの表面との親和性が高くなる。このため、平滑な接着剤層を形成することができる。
- [0065] 化合物(A)は、分子中のSi元素と、Si元素に結合するメチル基等の非架橋性基とのモル比(非架橋性基／Si元素)が2未満である(非架橋性基／Si元素<2の関係を満たす)ことが好ましい。この条件を満たすことにより、形成される膜の架橋(Si-O-Si結合とアミド結合、イミド結合等との架橋)密度が向上し、優れた接合強度が得られると考えられる。
- [0066] 化合物(A)が1級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める1級窒素原子の割合が20モル%以上であることが好ましく、25モル%以上であることがより好ましく、30モル%以上であることが更に好ましい。また、化合物(A)は、1級窒素原子を含み、かつ1級窒素原子以外の窒素原子(例えば、2級窒素原子、3級窒素原子)を含まないカチオン性官能基を有していてもよい。
- [0067] 化合物(A)が2級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める2級窒素原子の割合が5モル%以上50モル%以下であること

が好ましく、10モル%以上45モル%以下であることがより好ましい。

[0068] 化合物(A)は、1級窒素原子及び2級窒素原子のほかに、3級窒素原子を含んでいてよく、化合物(A)が3級窒素原子を含む場合には、化合物(A)中の全窒素原子中に占める3級窒素原子の割合が20モル%以上50モル%以下であることが好ましく、25モル%以上45モル%以下であることが好ましい。

[0069] 組成物中における化合物(A)の含有量は、特に制限されないが、例えば、組成物全体に対して0.001質量%以上20質量%以下とすることができ、0.01質量%以上20質量%以下であることが好ましく、0.04質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0070] ー架橋剤(B)ー

架橋剤(B)は、分子内に —C(=O)OX 基(Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である。)を3つ以上有する化合物であり、好ましくは、分子内に —C(=O)OX 基を3つ以上6つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に —C(=O)OX 基を3つ又は4つ有する化合物である。

[0071] 架橋剤(B)において、 —C(=O)OX 基中のXとしては、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基が挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基、又はプロピル基が好ましい。なお、 —C(=O)OX 基中のXは互いに同一であってもよく、異なってもよい。

[0072] 架橋剤(B)は、分子内にXが水素原子である —C(=O)OH 基を1つ以上6つ以下有する化合物であり、好ましくは、分子内に —C(=O)OH 基を1つ以上4つ以下有する化合物であり、より好ましくは、分子内に —C(=O)OH 基を2つ以上4つ以下有する化合物であり、更に好ましくは、分子内に —C(=O)OH 基を2つ又は3つ有する化合物である。

[0073] 化合物(B)の重量平均分子量は、特に制限されない。例えば、化合物(B)の重量平均分子量は200以上600以下であってもよく、200以上500以下であってもよく、200以上450以下であってもよく、200

以上400以下であってもよい。

化合物（B）の重量平均分子量が上記範囲内であると、組成物中での溶解性が向上する。

[0074] 架橋剤（B）は、分子内に環構造を有することが好ましい。環構造としては、脂環構造、芳香環構造等が挙げられる。また、架橋剤（B）は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、複数の環構造は、同じであっても異なってもよい。化合物（B）が分子内に環構造を有していると、接着剤層の耐熱性が向上する。

[0075] 脂環構造としては、例えば、炭素数3以上8以下の脂環構造、好ましくは炭素数4以上6以下の脂環構造が挙げられ、環構造内は飽和であっても不飽和であってもよい。より具体的には、脂環構造としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等の飽和脂環構造；シクロプロペン環、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロヘプテン環、シクロオクテン環等の不飽和脂環構造が挙げられる。

[0076] 芳香環構造としては、芳香族性を示す環構造であれば特に限定されず、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ペリレン環等のベンゼン系芳香環、ピリジン環、チオフェン環等の芳香族複素環、インデン環、アズレン環等の非ベンゼン系芳香環等が挙げられる。

[0077] 架橋剤（B）が分子内に有する環構造としては、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、ベンゼン環及びナフタレン環からなる群より選択される少なくとも1つが好ましく、接着剤層の耐熱性をより高める点から、ベンゼン環及びナフタレン環の少なくとも一方がより好ましい。

[0078] 前述したように、架橋剤（B）は、分子内に複数の環構造を有していてもよく、環構造がベンゼンの場合、ビフェニル構造、ベンゾフェノン構造、ジフェニルエーテル構造等を有してもよい。

[0079] 架橋剤（B）は、分子内にフッ素原子を有していてもよい。例えば、分子内に1つ以上6つ以下のフッ素原子を有していてもよく、分子内に3つ以上

6つ以下のフッ素原子を有していてもよい。例えば、化合物（B）は、分子内にフルオロアルキル基を有していてもよく、具体的には、トリフルオロアルキル基又はヘキサフルオロイソプロピル基を有していてもよい。架橋剤（B）が分子内にフッ素原子を有していると、接着剤層の吸水性が低下する。

[0080] 架橋剤（B）の例としては、脂環カルボン酸、ベンゼンカルボン酸、ナフタレンカルボン酸、ジフタル酸、フッ化芳香環カルボン酸等のカルボン酸化合物、及び、脂環カルボン酸エステル、ベンゼンカルボン酸エステル、ナフタレンカルボン酸エステル、ジフタル酸エステル、フッ化芳香環カルボン酸エステル等のカルボン酸エステル化合物が挙げられる。

[0081] カルボン酸エステル化合物は、分子内にカルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基）を有し、かつ、3つ以上の $-\text{C}(=\text{O})\text{OX}$ 基において、少なくとも一つのXが炭素数1以上6以下のアルキル基（すなわち、エステル結合を有する）である化合物である。

接着剤に含まれる架橋剤（B）がカルボン酸エステル化合物であると、組成物中における化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集が抑制され、硬化物中の凝集体及びピットが低減する。その結果、平滑性がより高い接着剤層が得られ、接着剤層の厚みの調整が容易となる。

[0082] 前記カルボン酸化合物としては、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基を4つ以下含む4価以下のカルボン酸化合物であることが好ましく、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基を3つ又は4つ含む3価又は4価のカルボン酸化合物であることがより好ましい。

[0083] 前記カルボン酸エステル化合物としては、分子内にカルボキシ基（ $-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ 基）を3つ以下含み、かつエステル結合を3つ以下含む化合物であることが好ましく、分子内にカルボキシ基を2つ以下含み、かつエステル結合を2つ以下含む化合物であることがより好ましい。

[0084] 前記カルボン酸エステル化合物において、3つ以上の $-\text{C}(=\text{O})\text{OX}$ 基におけるXが炭素数1以上6以下のアルキル基である場合、Xは、メチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であることが好ましく、組成物中における化合物（A）と架橋剤（B）との会合による凝集をより抑制する点から

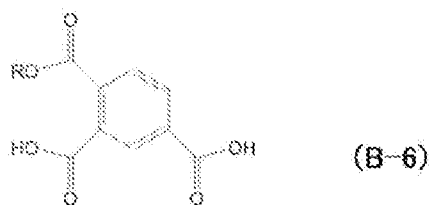
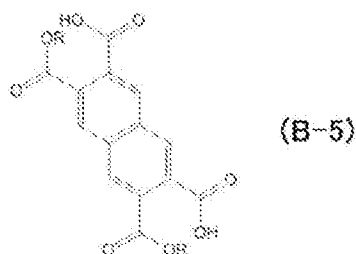
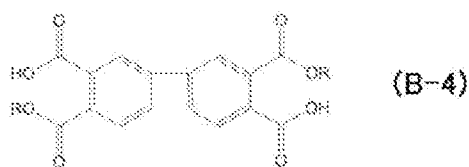
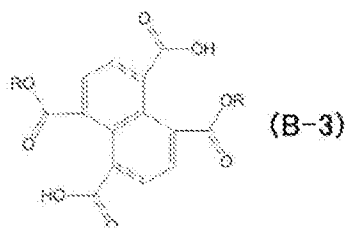
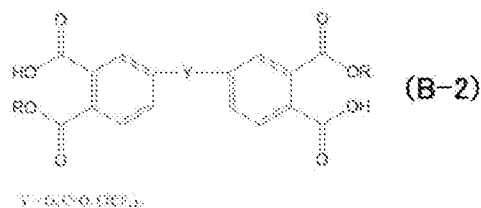
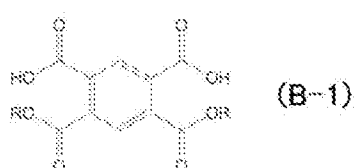
、Xはエチル基又はプロピル基であることが好ましい。

[0085] 前記カルボン酸化合物の具体例としては、これらに限定されないが、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4, 5, 6-シクロヘキサンヘキサカルボン酸等の脂環カルボン酸；1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸等のベンゼンカルボン酸；1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸等のナフタレンカルボン酸；3, 3', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン、ビフェニル-3, 3', 5, 5'-テトラカルボン酸、ビフェニル-3, 4', 5-トリカルボン酸、ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、ベンゾフェノン-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、3, 4'-オキシジフタル酸、1, 3-ビス（フタル酸）テトラメチルジシロキサン、4, 4'-（エチン-1, 2-ジニル）ジフタル酸（4, 4'-（Ethyne-1, 2-diyl）diphthalic acid）、4, 4'-（1, 4-フェニレンビス（オキシ））ジフタル酸（4, 4'-（1, 4-phenylenebis（oxy））diphthalic acid）、4, 4'-（[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジルビス（オキシ））ジフタル酸（4, 4'-（[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diylbis（oxy））diphthalic acid）、4, 4'-（（オキシビス（4, 1-フェニレン））ビス（オキシ））ジフタル酸（4, 4'-（（oxybis（4, 1-phenylene））bis（oxy））diphthalic acid）等のジフタル酸；ペリレン-3, 4, 9, 10-テトラカルボン酸等のペリレンカルボン酸；アントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸等のアントラセンカルボン酸；4, 4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタ

ル酸、9, 9-ビス(トリフルオロメチル)-9H-キサンテン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、1, 4-ジトリフルオロメチルピロメリット酸等のフッ化芳香環カルボン酸が挙げられる。

[0086] 前記カルボン酸エステル化合物の具体例としては、前述のカルボン酸化合物の具体例における少なくとも1つのカルボキシ基がエステル基に置換された化合物が挙げられる。カルボン酸エステル化合物としては、例えば、下記式(B-1)～(B-6)で表されるハーフエステル化された化合物が挙げられる。

[0087] [化16]



[0088] 式(B-1)～(B-6)におけるRは、炭素数1以上6以下のアルキル基であり、中でもメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基が好ましく、エチル基又はプロピル基がより好ましい。

式 (B-2) 中の Y は、O、C=O 又は C (CF₃)₂ である。

[0089] ハーフエステル化された化合物は、例えば、前述のカルボン酸化合物の無水物であるカルボン酸無水物を、アルコール溶媒に混合し、カルボン酸無水物を開環させて生成することが可能である。

[0090] 組成物における架橋剤 (B) の含有量は、例えば、化合物 (A) 中の全窒素原子の数に対する架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) の比が 0.1 以上 3.0 以下となる量であることが好ましく、0.3 以上 2.5 以下となる量であることがより好ましく、0.4 以上 2.2 以下となる量であることがさらに好ましい。COOH/N が 0.1 以上 3.0 以下である組成物を用いることで、加熱処理後に化合物 (A) と架橋剤 (B) との間にアミド結合、イミド結合等の架橋構造が十分に形成され、耐熱性及び絶縁性により優れた接着剤層が形成される。

[0091] 組成物が化合物 (A) 及び架橋剤 (B) 以外の成分としてアミン化合物を含む場合、これらに含まれる全窒素原子及び化合物 (A) に含まれる全窒素原子の合計数に対する、架橋剤 (B) 中のカルボキシ基の数の比率 (COOH/N) は、0.1 以上 3.0 以下であることが好ましい。

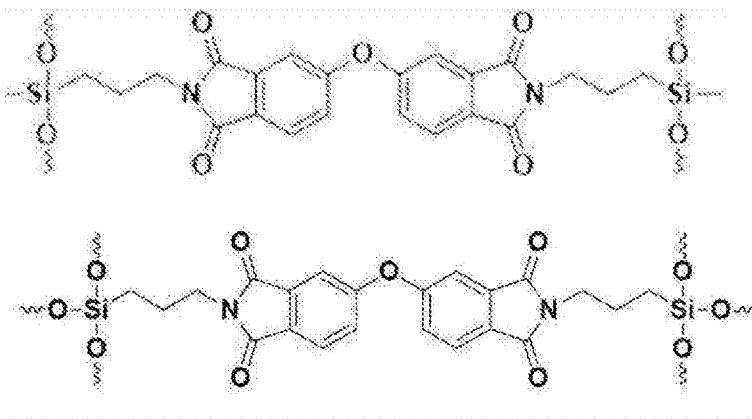
[0092] 組成物における化合物 (A) と架橋剤 (B) との含有比率 (仕込み比率) は、未反応の架橋剤 (B) の残存が少ないという観点から、化合物 (A) : 架橋剤 (B) はモル比で 2 : 0.9 ~ 2 : 1.1 であることが好ましく、モル比で 2 : 1 であることがより好ましい。

組成物中の化合物 (A) と架橋剤 (B) は、極性溶媒 (C) 中で、化合物 (A) のアミノ基と架橋剤 (B) のカルボキシ基とが塩形成をした状態の混合物として存在すると考えられる。

化合物 (A) と架橋剤 (B) とを含む組成物を加熱して得られる硬化物は、以下に例示されるような化合物 (A) と架橋剤 (B) との反応生成物を構造単位として含むと考えられる。

[0093]

[化17]



[0094] 一極性溶媒（C）－

本開示の接着剤用組成物は、さらに、極性溶媒（C）を含むことができる。

本開示において「極性溶媒」とは、室温（25℃）における比誘電率が5以上である溶媒を指す。

組成物が極性溶媒（C）を含んでいると、組成物中の各成分の溶解性が向上する。

極性溶媒（C）は、1種のみを単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。

[0095] 極性溶媒（C）として、具体的には、水、重水等のプロトン性溶媒；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、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、ベンジルアルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類；フルフラール、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のアルデヒド・ケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアルデヒド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリド

ン、ヘキサメチルリン酸アミド等の酸誘導体；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；及びニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物；ジメチルスルホキシド等の硫黄化合物が挙げられる。

極性溶媒（C）としては、プロトン性溶媒を含むことが好ましく、水を含むことがより好ましく、水としての超純水を含むことがさらに好ましい。

[0096] 組成物における極性溶媒（C）の含有量は特に限定されず、例えば、組成物全体に対して1.0質量%以上99.99896質量%以下であってもよく、40質量%以上99.99896質量%以下であってもよい。

[0097] 組成物の加熱により極性溶媒（C）を揮発させ、組成物中の残溶媒の量を少なくするという観点から、極性溶媒（C）の沸点は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましい。

[0098] ーその他の成分ー

組成物は、上記添加剤（D）以外の、公知の添加剤（その他の添加剤とも称する）を含むことができる。

その他の添加剤としては、カルボキシ基を有する重量平均分子量46以上195以下の酸、及び窒素原子を有する重量平均分子量17以上120以下の環構造を有しない塩基、極性溶媒（C）以外の溶媒等が挙げられる。

[0099] 組成物は、極性溶媒（C）以外の溶媒を含んでいてもよい。極性溶媒以外の溶媒としては、ノルマルヘキサン等が挙げられる。

[0100] 組成物は、例えば銅の腐食を抑制するため、ベンゾトリアゾール又はその誘導体を含んでいてもよい。

[0101] 組成物のpHは特に限定されないが、2.0以上12.0以下であることが好ましい。

組成物のpHが2.0以上12.0以下であると、組成物による基板へのダメージが抑制される。

組成物は、ナトリウム及びカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10質量ppb以下であることが好ましい。ナトリウム又はカリウムの含有量がそれぞれ元素基準で10質量ppb以下であれば、トランジスタの動作不良等

半導体装置の電気特性に不都合が発生することを抑制できる。

[0102] 組成物が化合物（A）、架橋剤（B）、及び添加剤（D）以外の成分を含む場合、化合物（A）と架橋剤（B）との合計含有量は、組成物中の不揮発分の合計質量の50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。本開示において「不揮発分」とは、組成物が硬化物になる際に除去される成分（溶媒等）以外の成分をいう。

[0103] ー組成物の製造方法ー

組成物の製造方法は特に制限されず、公知の方法で実施できる。

例えば、組成物は下記工程（a）、工程（b）及び工程（c）を含む方法で製造することができる。

工程（a）：化合物（A）と水とを混合し、化合物（A）の加水分解物を含む溶液Aを得る工程

工程（b）：架橋剤（B）の前駆体にアルコールを加えて加熱し、還流させることで、架橋剤（B）のハーフエステル化合物を含む溶液Bを調製する工程

工程（c）：溶液A、溶液B、添加剤（D）、及び所望により極性溶媒（C）を配合する工程

[0104] 組成物は、加熱により硬化させて、接着剤層を形成することができる。

組成物を硬化させるための加熱温度は、150℃～450℃であることが好ましく、150℃～400℃であることがより好ましく、180℃～400℃であることがさらに好ましい。前述の温度は、組成物の表面の温度を指す。

[0105] 組成物の加熱時間は特に制限されず、例えば、3時間以下又は1時間以下であってもよい。加熱の時間の下限は特に制限されず、例えば5分間以上であってもよい。

加熱時間を短縮させる目的で、組成物に紫外線（UV）を照射してもよい。

[0106] 加熱後の組成物が硬化しているかどうかは、例えば、特定の結合及び構造のピーク強度をFTIR（フーリエ変換赤外分光法）で測定して確認できる。特定の結合及び構造としては、架橋反応により発生する結合及び構造等が挙げられる。

例えば、組成物中にアミド結合、イミド結合等が形成されている場合に、組成物が硬化していると判断できる。

アミド結合の有無は、約 1650 cm^{-1} 及び約 1520 cm^{-1} の振動ピークの有無で確認することができる。

イミド結合の有無は、約 1770 cm^{-1} 及び約 1720 cm^{-1} の振動ピークの有無で確認することができる。

[0107] <積層体>

本開示の積層体の第一の実施形態は、無機材料層、有機材料層、及び、無機材料層と有機材料層との間に配置され、無機材料層と有機材料層とを接合する接着剤層を有し、接着剤層は、既述の本開示の接着剤用組成物を含む。

[0108] 本開示の積層体は、無機材料層と有機材料層とが、上記本開示の接着剤用組成物により形成された接着剤層を介して接合された状態であり、接着剤用繋性組成物の機能により、接着剤層は、無機材料層と有機材料層の双方に対して優れた接着性を発現する。

[0109] 本開示の積層体の第二の実施形態は、無機材料層、有機材料層、及び、前記無機材料層と前記有機材料層との間に配置され、前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する接着剤層、を有し、前記接着剤層が、1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含むカチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物（A）と、分子内に-C(=O)OX基（Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基である）を3つ以上有し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤（B）と、の反応生成物、並びに、下記式（a）で表される構造及び下記式（b）で表される構造を有する添加剤（D）を含む。

[0110] [化18]



[0111] [化19]



[0112] 無機材料層及び有機材料層に対する十分な接合強度を確保する観点からは、無機材料層と有機材料層とのダイシエア強度 X (MPa)と接着剤層の厚み Y (μm)との比 (X/Y) は、1.2以上であることが好ましく、1.5以上であることがより好ましく、2.0以上であることがさらに好ましい。

無機材料層と有機材料層とのダイシエア強度 X (MPa)と接着剤層の厚み Y (μm)との比 (X/Y) の上限は特に制限されないが、例えば、10以下、8以下、又は6以下であってもよい。

[0113] 本開示において、無機材料層と有機材料層とのダイシエア強度は実施例に記載した方法で測定される。

[0114] 無機材料層及び有機材料層に対する十分な接合強度を確保する観点からは、接着剤層の厚み Y は、0.2 μm 以上であることが好ましく、0.5 μm 以上であることが好ましく、1.0 μm 以上であることがさらに好ましい。

十分な放熱性を確保する観点からは、接着剤層の厚み Y は、10 μm 以下であることが好ましく、7.5 μm 以下であることが好ましく、5.0 μm 以下であることがさらに好ましく、3.0 μm 以下であることが一層好ましい。

[0115] 本開示において、接着剤層の厚みは実施例に記載した方法で測定される。

[0116] 無機材料層及び有機材料層に対する十分な接合強度を確保する観点からは、無機材料層と有機材料層とのダイシエア強度 X は、3 MPa以上であることが好ましく、4 MPa以上であることがより好ましく、5 MPa以上であることがさらに好ましい。

[0117] 無機材料層と有機材料層とのダイシエア強度 X の上限は特に制限されないが、例えば、10 MPa以下、8 MPa以下、又は6 MPa以下であっても

よい。

[0118] 接着剤層は、接着剤の硬化物を含むことが好ましい。接着剤層が接着剤の硬化物を含んでいると、接着剤層が十分に硬く、無機材料層と有機材料層とを接合する際の位置ずれを効果的に抑制することができる。無機材料層と有機材料層とを接合する際の接着剤層は、完全に硬化した状態であっても、完全に硬化していない状態であってもよい。

[0119] 接着剤層の硬化率は、アウトガスによるボイドの発生を抑制する観点から、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがさらに好ましく、90%以上であることが特に好ましく、93%以上であることがより一層好ましい。また、接着剤層の硬化率は、100%であってもよく、99%以下であってもよく、95%以下であってもよく、90%以下であってもよい。

[0120] 接着剤層の硬化率は、例えば、測定対象とする接着剤層、及び、当該接着剤層を完全に硬化させて得られる完全硬化接着剤層にて、特定の結合及び構造のピーク強度（イミド、アミド等のように複数のピークを有する場合はそれらピーク強度の合計）をFTIR（フーリエ変換赤外分光法）で測定し、ピーク強度の増加率又は減少率を求めて確認してもよい。なお、シロキサン結合等の様にピーク分離が困難な帯状のピークを有する場合、最大のピーク強度を採用すればよい。

[0121] 具体的には、硬化反応により特定の結合及び構造が発生する場合、ピーク強度の増加率を以下の式により算出し、その算出した値を接着剤層の硬化率としてもよい。

ピーク強度の増加率（接着剤層の硬化率）＝〔（測定対象とする接着剤層の特定の結合及び構造のピーク強度）／（測定対象とする接着剤層を300℃1時間加熱して得られる完全硬化接着剤層の特定の結合及び構造のピーク強度）〕×100

なお、バックグラウンド信号除去については通常の方法により行えばよい。また、必要に応じてFTIR測定は透過法又は反射法により行うことが

できる。

[0122] 前述のピーク強度の増加率では、ピーク強度の増加により生じる結合及び構造が複数存在する場合、ピーク強度を複数のピーク強度の合計強度と読み替えてもよい。

[0123] <積層体の製造方法>

本開示の積層体の製造方法には、特に制限はない。

例えば、有機材料層及び無機材料層の少なくとも一方の表面に本開示の接着剤用組成物を付与して接着剤用組成物層を形成する工程と、

前記接着剤用組成物層を介して前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する工程と、

を含む、方法により製造することができる。

[0124] 上記方法において、有機材料層及び無機材料層の少なくとも一方の表面に接着剤用組成物を塗布する方法は特に制限されず、公知の方法で実施できる。

例えば、スピンコーティング法、インクジェット法、スクリーン印刷法等により実施してもよい。

[0125] 有機材料層の表面に接着剤用組成物を塗布して接着剤用組成物層を形成する場合、有機材料層の接着剤用組成物層が形成される面はプラズマ処理が施された状態であってもよい。プラズマ処理を施すことで、例えば、有機材料層に対する接着剤の濡れ性がより向上する。

[0126] 上記方法において、接着剤層を介して無機材料層と有機材料層とを接合する方法は、特に制限されない。

例えば、有機材料層と無機材料層との間に配置された状態の接着剤層を加熱しながら加圧する方法が挙げられる。

接着剤層を加熱する際の温度は特に制限されず、接着剤の種類に応じて選択できる。接着剤を加熱する際の温度は、例えば、150℃以上であってもよく、200℃以上であってもよく、また、400℃以下であってもよく、300℃以下であってもよい。

接着剤層を加圧する際の圧力は特に制限されず、接着剤の種類に応じて選択できる。

[0127] 上記方法において、接着剤層を形成する工程は、接着剤を硬化させる工程を含んでもよい。すなわち、接着剤層は無機材料層と有機材料層とを接合する際に接着剤の硬化物を含む状態であってもよい。接着剤を硬化させる工程では、接着剤を完全に硬化させても完全に硬化させなくてもよい。

無機材料層と有機材料層とを接合する際に、接着剤層が接着剤の硬化物を含んだ状態であると、無機材料層と有機材料層とを接合する際の位置ずれを効果的に抑制できる。さらに、無機材料層と有機材料層とを接合する際の接着剤層の粘着性が低く、接合作業を効率的に行うことができる。

[0128] 接着剤を硬化させる方法は特に制限されず、接着剤用組成物の組成に応じて選択できる。

例えば、接着剤用組成物を加熱により硬化して接着剤層を形成する場合の加熱温度は、特に限定されないが、例えば、150℃以上350℃以下とすることができる。

本開示の積層体は、有機材料層である有機基板に対する均一塗布性が良好であり、このため、有機基板と、無機材料層である無機基板との接着を確実に行うことができ、種々の用途に適用することができる。

実施例

[0129] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

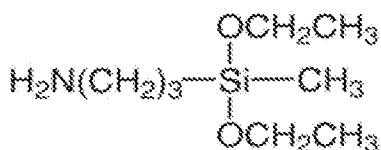
[0130] <実施例1>

(1) 接着剤用組成物の調製

3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン(3APDES:下記構造:化合物(A))50質量%と水(極性溶媒(c))50質量%とを配合し、3APDESの加水分解物を含む溶液Aを得た。

[0131]

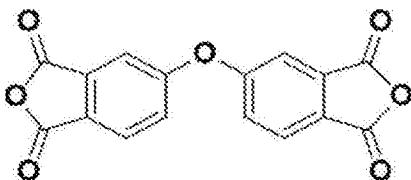
[化20]



[0132] オキシジフタル酸エチルハーフエステル（e h e O D P A：架橋剤（B））70質量%とエタノール30質量%とを含む溶液Bを得た。

e h e O D P Aは、エタノールにオキシジフタル酸無水物（O D P A：下記構造）を加えて、90℃に加熱したオイルバスで5時間還流し、原料粉末を完全に溶解させることにより製造した。プロトンNMRにより、製造されたe h e O D P Aにエステル基が形成されていることを確認した。

[0133] [化21]



[0134] 得られた溶液A（24g）、溶液B（15.6g）、1-プロパノール（20g）、水（40.4g）、及び添加剤（D-1）（添加剤（D））を配合し、接着剤用組成物を調製した。添加剤（D-1）は上記例示化合物（D-1）を用いた。

[0135] <実施例2～5、比較例1～2>

接着剤用組成物の組成を、下記表1に示すものに変えた以外は、実施例1と同様にして接着剤用組成物を調製した。

[0136] （2）有機基板への接着剤層の形成

ナガセケムテックス株式会社製のエポキシ樹脂組成物（R4121-2C）を以下の条件で成形し、エポキシ樹脂基板を得た。

モールド：125℃×400秒

ポストモールドキュア：150℃×30分

[0137] 上記（1）で調製した接着剤用組成物を、エポキシ樹脂基板の上にスピンコーティング法で塗布し、150℃で1分乾燥した。その後、窒素雰囲気下

、200℃で1時間加熱することで、接着剤層を形成した。

接着剤用組成物は、エポキシ樹脂基板全面に隙間なく濡れ広がっており、未塗工欠陥が無いことから、有機基板（エポキシ樹脂基板）上に均一な塗膜（接着剤層）が形成されているものと判断した。

[0138] <有機基板に対する塗工性の評価基準>

目視の観察により、接着剤用組成物がエポキシ樹脂基板（有機基板）全面に隙間なく濡れ広がっており、未塗工欠陥が無く、均一な塗膜が形成されているものをA、エポキシ樹脂基板（有機基板）の一部に接着剤用組成物が濡れ広がっていない箇所（即ち、ハジキ）が発生し、均一な塗膜が形成されなかったものをBと評価した。

結果を、表2に記載した。

[0139] （2）無機基板への接着剤層の形成

上記（1）で調製した接着剤用組成物を、4インチφシリコン基板（無機基板）の上にスピンコーティング法で塗布し、150℃で1分乾燥した。その後、窒素雰囲気下、200℃で1時間加熱することで、接着剤層を形成した。

接着剤用組成物は、4インチφシリコン基板全面に隙間なく濡れ広がっており、未塗工欠陥が無いことから、無機基板（4インチ基板）上に均一な塗膜（接着剤層）が形成されているものと判断した。

[0140] <無機基板に対する塗工性の評価基準>

目視の観察により、接着剤用組成物が4インチφシリコン基板（無機基板）全面に隙間なく濡れ広がっており、未塗工欠陥が無く、均一な塗膜が形成されているものをA、4インチφシリコン基板（無機基板）の一部に接着剤用組成物が濡れ広がっていない箇所（即ち、ハジキ）が発生し、均一な塗膜が形成されなかったものをBと評価した。

結果を、表2に記載した。

[0141] （3）接合強度評価用の基板積層体の作製

第1の基板として4インチφシリコン基板を準備した。シリコン基板をU

Vオゾンで5分処理した後、上記（1）で調製した組成物をスピン塗布した。

150℃で1分乾燥後、窒素雰囲気下、200℃で1時間加熱することで、イミド架橋シロキサンを含む膜（接着剤層）を形成した。

上記で得た接着剤層側に、第2の基板であるシリコン基板を室温で貼り合わせて仮固定した。仮固定とは、室温〔25℃〕雰囲気下における仮接合である。

[0142] <室温仮接合における接合強度の評価基準>

上記における室温仮接合の際、貼り合わせたシリコン基板同士が固定されている場合はA、貼り合わせたシリコン基板同士が固定されていない場合をBと評価した。

結果を、表2に記載した。

[0143] 上記の室温仮接合の後、イナートオープン中で、200℃で1時間加熱することで、第1の基板／接着剤層／第2の基板からなる基板積層体を製造した。

非特許文献（M. P. Maszara, G. Goetz, A. Cavigila, and J. B. Mckitterick, Journal of Applied Physics, 64 (1988) 4943-4950.）の手法に従って、基板積層体の接合界面の表面エネルギー（接合強度）をブレード挿入試験で測定した。

基板積層体の接合界面に、厚さ0.1mm～0.3mmのブレードを挿入し、赤外線光源と赤外線カメラにて、ブレード刃先から基板積層体が剥離した距離を測定し、その後、以下に式に基づいて表面エネルギーを測定した。

$$\gamma = 3 \times 10^9 \times t_b^2 \times E^2 \times t^6 / (32 \times L^4 \times E \times t^3)$$

ここで、 γ は表面エネルギー（J/m²）、 t_b はブレード厚さ（m）、Eは第1の基板積層体及び第2の基板等に含まれるシリコン基板等の基板のヤング率（GPa）、tは第1の基板積層体における基板及び第2の基板等における基板の厚さ（m）、Lはブレード刃先からの積層体剥離距離（m）を

表す。

[0144] <加熱（バーク）後の接合強度の評価基準>

上記で測定した表面エネルギーが2.5 J/m²以上である場合はA、表面エネルギーが2.5 J/m²未満である場合はBと評価した。

結果を、表2に記載した。

[0145] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
溶液(A)	3-アミノプロピルジエトキシメチルシランの50wt%加水分解物	6	—	12	6	—	12	—
	3-アミノプロピルトリエトキシシランの50wt%加水分解物	—	6	—	—	6	—	6
架橋剤(B)	4,4'-オキシジフタル酸エチルハーフエステル	6.3	7.2	12.6	6.3	7.2	12.6	7.2
極性溶媒(C)	水	72.7	71.8	60.4	72.7	71.8	60.4	66.8
	1-プロパノール	15	15	15	15	15	15	20
添加剤(D)	(D-1)	0.3	0.3	—	—	1.0	—	—
	(D-2)	—	—	0.3	1.0	—	—	—
(A+B) 100部に対する(D)の含有量 [質量部]		2.44	2.26	1.22	8.13	7.58	0	0
(A+B+C) 100部に対する(D)の含有量 [質量部]		0.3	0.3	0.3	1.0	1.0	0	0

[0146]

[表2]

	接着剤用組成物							性能評価			
	化合物 (D)			式 (c) の構造				無機基板に対する塗工性	有機基板に対する塗工性	接合強度	
	種類	配合量	数平均分子量	n	m	x	y			室温接合	加熱（ベーク）後
実施例 1	{D-1}	0.3wt%	970	1~5	1~5	1~41	1~13	A	A	A	A
実施例 2	{D-1}	0.3wt%	970	1~6	1~5	1~41	1~13	A	A	A	A
実施例 3	{D-2}	0.3wt%	840	1~5	1~4	1~32	1~10	A	A	A	A
実施例 4	{D-1}	1wt%	970	1~6	1~5	1~41	1~13	A	A	B	A
実施例 5	{D-2}	1wt%	840	1~5	1~4	1~32	1~10	A	A	B	A
比較例 1	-	-	-	-	-	-	-	A	B	A	A
比較例 2	-	-	-	-	-	-	-	A	B	A	A

[0147] 表 2 に示すように、本開示の接着剤用組成物を用いた実施例 1 ～実施例 5 では、無機基板への塗工性に加え、有機基板への塗工性が良好であり、無機基板及び有機基板への均一な塗膜の形成が可能であった。

他方、添加剤（D）を含まない比較例１及び比較例２では、有機基板に付与した際に、ハジキが発生し、均一な塗膜が形成できなかった。

[0148] ２０２３年１１月３０日に出願された日本国特許出願２０２３－２０３３５０の開示は参照により本開示に取り込まれる。

本開示に記載された全ての文献、特許出願、及び技術規格は、個々の文献、特許出願、及び技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記載された場合と同程度に、本開示中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 1級窒素原子及び2級窒素原子から選ばれる少なくとも1つを含む

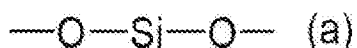
カチオン性官能基及びSi-O結合を有する化合物(A)と、

分子内に-C(=O)OX基を3つ以上有し、Xは、水素原子又は炭素数1以上6以下のアルキル基を表し、3つ以上の-C(=O)OX基のうち、1つ以上6つ以下が-C(=O)OH基であり、重量平均分子量が200以上600以下である架橋剤(B)と、

下記式(a)で表される構造及び下記式(b)で表される構造を有する添加剤(D)と、を含む、

接着剤用組成物。

[化1]



[化2]



[請求項2] 前記添加剤(D)の含有量が、前記化合物(A)及び前記架橋剤(B)の合計含有量100質量部に対して、0.1質量部以上7質量部以下である、請求項1に記載の接着剤用組成物。

[請求項3] 極性溶媒(C)を更に含む、請求項1に記載の接着剤用組成物。

[請求項4] 前記極性溶媒(C)が、少なくとも水を含有する、請求項3に記載の接着剤用組成物。

[請求項5] 前記添加剤(D)の含有量が、前記化合物(A)、前記架橋剤(B)、及び前記極性溶媒(C)の合計含有量100質量部に対して0.01質量部以上0.8質量部以下である、請求項3に記載の接着剤用組成物。

[請求項6] 無機材料層、有機材料層、及び、前記無機材料層と前記有機材料層

との間に配置され、前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する接着剤層を有し、

前記接着剤層が、請求項 1 又は請求項 2 に記載の接着剤用組成物を含む、積層体。

[請求項7]

無機材料層、有機材料層、及び、前記無機材料層と前記有機材料層との間に配置され、前記無機材料層と前記有機材料層とを接合する接着剤層、を有し、

前記接着剤層が、

1 級窒素原子及び 2 級窒素原子から選ばれる少なくとも 1 つを含むカチオン性官能基及び Si-O 結合を有する化合物 (A) と、分子内に $-C(=O)OX$ 基 (X は、水素原子又は炭素数 1 以上 6 以下のアルキル基である) を 3 つ以上有し、3 つ以上の $-C(=O)OX$ 基のうち、1 つ以上 6 つ以下が $-C(=O)OH$ 基であり、重量平均分子量が 200 以上 600 以下である架橋剤 (B) と、の反応生成物、並びに、

下記式 (a) で表される構造及び下記式 (b) で表される構造を有する添加剤 (D) を含む、積層体。

[化3]



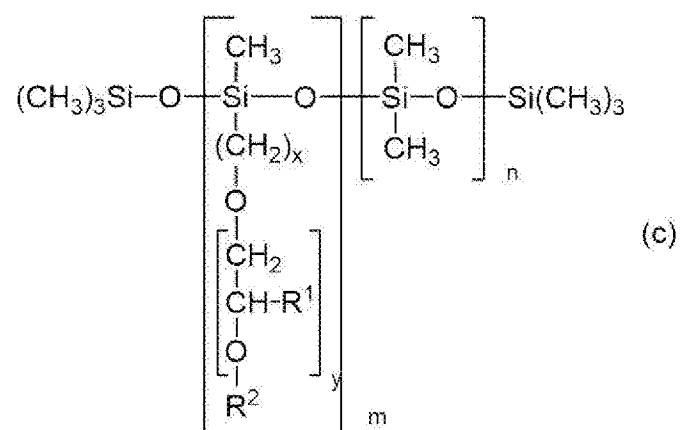
[化4]



[請求項8]

前記添加剤 (D) が、下記式 (c) で表される構造を有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載の接着剤用組成物。

[化5]



式(c)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の有機基を表す。 n は1～40の整数を表し、 m は1～30の整数を表し、 x は1～300の整数を表し、 y は1～100の整数を表す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/041882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J 183/04</i> (2006.01)i; <i>B32B 7/12</i> (2006.01)i; <i>B32B 27/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/06</i> (2006.01)i; <i>C09J 179/02</i> (2006.01)i FI: C09J183/04; B32B7/12; B32B27/00 D; C08G73/10; C09J11/06; C09J179/02 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) C09J1/00-201/10; B32B1/00-43/00; C08G73/00-73/26; C08G77/00-77/62 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 1971-2025 Registered utility model specifications of Japan 1996-2025 Published registered utility model applications of Japan 1994-2025 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.
Y	WO 2018/199117 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 01 November 2018 (2018-11-01) claims, paragraphs [0012], [0042]-[0043], [0073], [0087]-[0105], [0161], examples	1-8
Y	WO 2023/032923 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 March 2023 (2023-03-09) claims, paragraphs [0050], [0060], [0067], [0088], [0104]-[0114], [0155], examples	1-8
Y	WO 2023/032924 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 09 March 2023 (2023-03-09) claims, paragraphs [0062], [0072], [0079], [0093], [0110]-[0119], [0160], examples	1-8
Y	JP 2017-008146 A (DAICEL CORP.) 12 January 2017 (2017-01-12) claim 15, paragraphs [0165], [0244]	1-8
Y	JP 2018-070863 A (DAICEL CORP.) 10 May 2018 (2018-05-10) claim 12, paragraphs [0201]-[0214]	1-8
Y	WO 2019/026458 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 February 2019 (2019-02-07) claim 7, paragraph [0077]	1-8
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 February 2025		Date of mailing of the international search report 10 February 2025
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-095053 A (NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) 22 May 2014 (2014-05-22) paragraphs [0009]-[0011]	8
A	WO 2018/079245 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 03 May 2018 (2018-05-03) paragraphs [0031]-[0038]	8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/041882

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/199117	A1	01 November 2018	US 2020/0048515 A1 claims, paragraphs [0058], [0104]-[0105], [0136]-[0139], [0156]-[0190], [0341]-[0343], examples EP 3616903 A1 CN 110545997 A KR 10-2019-0136059 A TW 201838810 A	
WO	2023/032923	A1	09 March 2023	EP 4391024 A1 claims, paragraphs [0070], [0080], [0088], [0121]-[0123], [0140]-[0158], [0213]-[0214], examples CN 117941037 A KR 10-2024-0050367 A TW 202323491 A	
WO	2023/032924	A1	09 March 2023	US 2024/0371713 A1 claims, paragraphs [0109], [0119], [0128], [0150]-[0152], [0171]-[0187], [0242]-[0251], examples EP 4391025 A1 CN 117897799 A KR 10-2024-0050368 A TW 202317732 A	
JP	2017-008146	A	12 January 2017	(Family: none)	
JP	2018-070863	A	10 May 2018	US 2016/0297933 A1 claim 12, paragraphs [0257]- [0284] WO 2015/087686 A1 TW 201529736 A KR 10-2016-0063421 A CN 106459370 A	
WO	2019/026458	A1	07 February 2019	US 2021/0095124 A1 claim 7, paragraph [0078] CN 110662805 A KR 10-2020-0035372 A TW 201910368 A	
JP	2014-095053	A	22 May 2014	(Family: none)	
WO	2018/079245	A1	03 May 2018	US 2019/0235672 A1 paragraphs [0111]-[0119] CN 109937396 A TW 201816572 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C09J 183/04(2006.01)i; B32B 7/12(2006.01)i; B32B 27/00(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i;
C09J 11/06(2006.01)i; C09J 179/02(2006.01)i
FI: C09J183/04; B32B7/12; B32B27/00 D; C08G73/10; C09J11/06; C09J179/02

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））

C09J1/00-201/10; B32B1/00-43/00; C08G73/00-73/26; C08G77/00-77/62

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 1971-2025年
日本国実用新案登録公報 1996-2025年
日本国登録実用新案公報 1994-2025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
Y	WO 2018/199117 A1（三井化学株式会社）01.11.2018（2018-11-01） 請求の範囲，[0012]，[0042]-[0043]，[0073]，[0087]-[0105]，[0161]，実施例	1-8
Y	WO 2023/032923 A1（三井化学株式会社）09.03.2023（2023-03-09） 請求の範囲，[0050]，[0060]，[0067]，[0088]，[0104]-[0114]，[0155]，実施 例	1-8
Y	WO 2023/032924 A1（三井化学株式会社）09.03.2023（2023-03-09） 請求の範囲，[0062]，[0072]，[0079]，[0093]，[0110]-[0119]，[0160]，実施 例	1-8
Y	JP 2017-008146 A（株式会社ダイセル）12.01.2017（2017-01-12） 請求項15，[0165]，[0244]	1-8
Y	JP 2018-070863 A（株式会社ダイセル）10.05.2018（2018-05-10） 請求項12，[0201]-[0214]	1-8

☒ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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
03.02.2025

国際調査報告の発送日
10.02.2025

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）

深谷 陽子 4F 4516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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	WO 2019/026458 A1 (東レ株式会社) 07.02.2019 (2019 - 02 - 07) 請求項7, [0077]	1-8
A	JP 2014-095053 A (日本化薬株式会社) 22.05.2014 (2014 - 05 - 22) [0009]-[0011]	8
A	WO 2018/079245 A1 (富士フイルム株式会社) 03.05.2018 (2018 - 05 - 03) [0031]-[0038]	8

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/JP2024/041882

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/199117	A1	01.11.2018	US	2020/0048515	A1	
				請求の範囲, [0058], [0104]-[0105], [0136]- [0139], [0156]-[0190], [0341]-[0343], 実施例			
				EP	3616903	A1	
				CN	110545997	A	
				KR	10-2019-0136059	A	
				TW	201838810	A	

WO	2023/032923	A1	09.03.2023	EP	4391024	A1	
				請求の範囲, [0070], [0080], [0088], [0121]- [0123], [0140]-[0158], [0213]-[0214], 実施例			
				CN	117941037	A	
				KR	10-2024-0050367	A	
				TW	202323491	A	

WO	2023/032924	A1	09.03.2023	US	2024/0371713	A1	
				請求の範囲, [0109], [0119], [0128], [0150]- [0152], [0171]-[0187], [0242]-[0251], 実施例			
				EP	4391025	A1	
				CN	117897799	A	
				KR	10-2024-0050368	A	
				TW	202317732	A	

JP	2017-008146	A	12.01.2017	(ファミリーなし)			

JP	2018-070863	A	10.05.2018	US	2016/0297933	A1	
				請求項12, [0257]-[0284]			
				WO	2015/087686	A1	
				TW	201529736	A	
				KR	10-2016-0063421	A	
				CN	106459370	A	

WO	2019/026458	A1	07.02.2019	US	2021/0095124	A1	
				請求項7, [0078]			
				CN	110662805	A	
				KR	10-2020-0035372	A	
				TW	201910368	A	

JP	2014-095053	A	22.05.2014	(ファミリーなし)			

WO	2018/079245	A1	03.05.2018	US	2019/0235672	A1	
				[0111]-[0119]			
				CN	109937396	A	
				TW	201816572	A	
