

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7384178号
(P7384178)

(45)発行日 令和5年11月21日(2023.11.21)

(24)登録日 令和5年11月13日(2023.11.13)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	27/16 (2006.01)	C 0 8 L	27/16
C 0 8 K	5/17 (2006.01)	C 0 8 K	5/17
C 0 8 K	5/42 (2006.01)	C 0 8 K	5/42

請求項の数 5 (全12頁)

(21)出願番号	特願2020-569598(P2020-569598)	(73)特許権者	000003986 日産化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和2年1月27日(2020.1.27)	(74)代理人	110002240 弁理士法人英明国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/002654	(72)発明者	長 濱 宅磨 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産 化学株式会社 材料科学研究所内
(87)国際公開番号	WO2020/158635	(72)発明者	前田 真一 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地 6 日産 化学株式会社 材料科学研究所内
(87)国際公開日	令和2年8月6日(2020.8.6)	審査官	山口 俊樹
審査請求日	令和4年12月6日(2022.12.6)		
(31)優先権主張番号	特願2019-15190(P2019-15190)		
(32)優先日	平成31年1月31日(2019.1.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

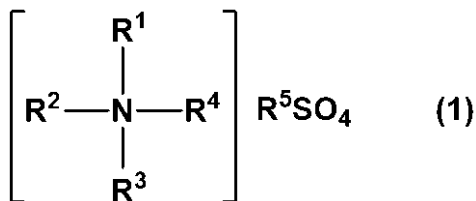
(54)【発明の名称】 ポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

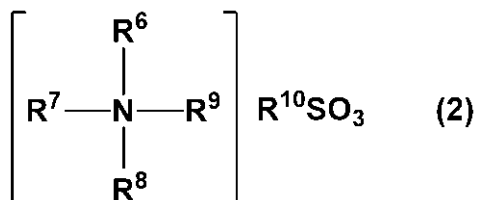
ポリフッ化ビニリデンと、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤及び第4級アンモニウム塩型界面活性剤から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤(ただし、下記式(1)で表されるアルキル四級アンモニウム硫酸塩及び下記(2)で表されるアルキル四級アンモニウム亜硫酸塩を除く。)と、溶媒とを含むポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物から得られるポリフッ化ビニリデン膜であって、
型結晶構造を含むものであるポリフッ化ビニリデン膜。

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^5 は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である。)

【化 2】



(式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^9$ は、互いに同一または相異なるアルキル基であり、 R^{10} は、アルキル基、フルオロアルキル基、または水素原子である。)

【請求項 2】

前記界面活性剤が、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 記載のポリフッ化ビニリデン膜。

【請求項 3】

前記界面活性剤の配合量が、ポリフッ化ビニリデン 100 質量部に対し 0.001 ~ 20 質量部である請求項 1 又は 2 記載のポリフッ化ビニリデン膜。

【請求項 4】

前記ポリフッ化ビニリデンの α 型結晶化率が、70 質量%以上である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載のポリフッ化ビニリデン膜。

【請求項 5】

前記ポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物を用いて請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載のポリフッ化ビニリデン膜を成膜する際に、55 ~ 105 °C で熱処理することを含むポリフッ化ビニリデン膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) には、 β 型、 γ 型及び δ 型の 3 種類の結晶構造が存在する。これらの PVDF の結晶多形の中でも、 β 型の結晶 (β 晶) は、単位格子当たり最大の自発分極を有し、高い強誘電性及び圧電特性を示すことが知られている (特許文献 1)。

【0003】

硝酸アルミニウム 9 水和物や硝酸マグネシウム 6 水和物を含む PVDF 溶液を用いて基板上に PVDF 膜を形成することで、PVDF の β 型結晶化率 (β 晶化率) が向上することが示されている (特許文献 1) が、 β 晶化率の向上により強誘電性及び圧電特性の向上が期待されるため、さらなる改善が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2010 - 45059 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、高い β 晶化率を有する PVDF 膜を与える PVDF 膜形成用組成物及び該組成物から得られる PVDF 膜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】

【0006】

10

20

30

40

50

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、P V D Fと、所定の界面活性剤と、溶媒とを含む組成物が、高い 晶化率を有するP V D F膜を与えることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明は、下記のポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物及びポリフッ化ビニリデン膜を提供する。

1. ポリフッ化ビニリデンと、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤及び第4級アンモニウム塩型界面活性剤から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤と、溶媒とを含むポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物。

2. 前記界面活性剤が、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルトリメチルアンモニウム塩から選ばれる少なくとも一種である1のポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物。

3. 前記界面活性剤の配合量が、ポリフッ化ビニリデン100質量部に対し0.001~20質量部である1又は2のポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物。

4. 1~3のいずれかのポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物から得られるポリフッ化ビニリデン膜。

5. 前記ポリフッ化ビニリデン膜が、型結晶構造を含むものである4のポリフッ化ビニリデン膜。

6. 前記ポリフッ化ビニリデンの型結晶化率が、70質量%以上である5のポリフッ化ビニリデン膜。

7. 1~3のいずれかのポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物を用いてポリフッ化ビニリデン膜を成膜する際に、55~105℃で熱処理することを含むポリフッ化ビニリデン膜の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明のP V D F膜形成用組成物は、高い 晶化率を有するP V D F膜を与えるものである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のP V D F膜形成用組成物は、P V D Fと、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤及び第4級アンモニウム塩型界面活性剤から選ばれる少なくとも一種の界面活性剤と、溶媒とを含むものである。

【0010】

本発明において、前記P V D Fとしては、所定の粘度を有していることが好ましく、例えば、以下の粘度を有するものが挙げられる。

(1) A S T M D 3 8 3 5に準拠して測定される、熔融温度232℃、せん断速度100sec⁻¹における熔融粘度が、好ましくは2.0~60.0Kpoise、より好ましくは4.0~55Kpoiseであるもの

(2) I S O 1 0 6 0 - 1に準拠して測定される固有粘度が、好ましくは0.5~4.0dl/g、より好ましくは0.7~1.5dl/gであるもの

【0011】

前記界面活性剤としては、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤及び第4級アンモニウム塩型界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を含むが、本発明では、硫酸系界面活性剤及びスルホン酸系界面活性剤から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

【0012】

硫酸系界面活性剤としては、アルキル硫酸塩等が挙げられる。これらの界面活性剤に含まれるアルキル基の炭素数は、8~20が好ましく、10~18がより好ましい。具体例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム等が挙げられる。

【0013】

10

20

30

40

50

スルホン酸系界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。これらの界面活性剤に含まれるアルキル基の炭素数は、8～20が好ましく、10～18がより好ましい。具体例としては、1-デカンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0014】

第4級アンモニウム塩型界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等が挙げられる。これらの界面活性剤に含まれるアルキル基の炭素数は、8～20が好ましく、10～18がより好ましい。具体例としては、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

【0015】

前記界面活性剤の配合量は、P V D F 100質量部に対し0.001～20質量部が好ましく、0.1～15質量部がより好ましく、1～10質量部より一層好ましい。界面活性剤の配合量を前記範囲とすることで、高い晶化率を有するP V D F膜が得られる。

【0016】

前記溶媒としては、P V D F及び界面活性剤を溶解できるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、トリエチルホスファート、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル、 γ - ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3 - メチルシクロヘキサノン、イソホロン、メントン、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、トリクロロエタン、クロロジフルオロメタン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、アセトニトリル、N, N - ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、テトラメチルウレア、酢酸エチル、酢酸、ピリジン、酢酸ブチル、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート、スルホラン、1, 4 - ジオキサン等が挙げられる。これらのうち、DMF、アセトン、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、メチルエチルケトンが好ましく、DMF及びアセトンがより好ましく、DMF及びアセトンの混合溶媒がより一層好ましい。前記溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0017】

前記溶媒の使用量は、成膜性および溶解度の観点から、P V D F 100質量部に対し400～99, 900質量部が好ましく、900～19, 900質量部がより好ましく、900～9, 900質量部より一層好ましい。

【0018】

本発明のP V D F膜形成用組成物を用いて得られるP V D F膜の結晶化度は、全P V D F中、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましく、50質量%以上がより一層好ましい。結晶化度が50質量%以上であれば、より優れた強誘電性及び圧電特性が期待される。なお、結晶化度の上限は100質量%であるが、通常60質量%程度である。

【0019】

前記P V D F膜におけるP V D Fの晶化率は、結晶化したP V D F中、50質量%以上が好ましく、65質量%以上がより好ましく、75質量%以上がより一層好ましい。晶化率が75質量%以上であれば、より優れた強誘電性及び圧電特性が期待される。なお、晶化率の上限は100質量%であるが、通常90質量%程度である。

【0020】

本発明の組成物を用いてP V D F膜を形成する場合、公知の方法を採用することができ、溶媒キャスト法、ドクターブレード法、スピンコート法、エレクトロスピンニング法、スリットコーター、ロールコーター、インクジェット、ディップコート及びスクリーン印刷等が挙げられる。

【0021】

P V D F膜を成膜する際には、必要に応じて乾燥及び結晶化を促進するために熱処理を施してもよい。このときの加熱温度は、55～105が好ましく、60～100がよ

10

20

30

40

50

り好ましい。また、加熱時間は、1～240分間が好ましく、5～30分間がより好ましい。この加熱処理によって、晶化率を高めることができる。

【0022】

前記熱処理で加熱に用いる器具としては、例えば、ホットプレート、オープン等が挙げられる。加熱雰囲気は、空気下であっても不活性ガス下であってもよく、また、常圧下であっても減圧下であってもよい。

【0023】

PVDF膜の厚さは、通常50nm～50μm程度、好ましくは100nm～20μm程度、より好ましくは1～10μm程度である。膜厚は、組成物の濃度や成膜条件などを調整することにより、調整することができる。

なお、前記膜厚は、マイクロメーターや段差計（微細形状測定機）等により測定することができる。

【実施例】

【0024】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、下記実施例に限定されない。なお、使用した装置及びPVDFは、以下のとおりである。

【0025】

[装置]

- (1) 示差走査熱量測定(DSC)：パーキンエルマー社製、「Diamond DSC」
- (2) フーリエ変換赤外分光光度計1：(株)島津製作所製、「IR Prestige-21」、試料室一体型1回反射型全反射測定装置：MIRacle 10
- (3) フーリエ変換赤外分光光度計2：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製、「Nicolet iS5」

【0026】

[PVDF]

- (1) PVDF1：アルケマ社製、「kynar 721」、ASTM D3835に準拠して測定される、熔融温度232、剪断速度100sec⁻¹における熔融粘度4.0～8.0Kpoise
- (2) PVDF2：クレハ(株)製、「KFポリマー850」、ISO 1060-1に準拠して測定される固有粘度0.85dl/g

【0027】

[1] PVDF膜形成用組成物の調製

[実施例1-1] 組成物A1の調製

PVDF1 100質量部をDMF(純正化学(株)製)450質量部とアセトン(純正化学(株)製)450質量部との混合溶媒に溶解させた後、ドデシル硫酸ナトリウム(東京化成工業(株)製、C₁₂H₂₅SO₄Na)10質量部を添加し、均一になるまで攪拌して溶解させた。次いで、得られた溶液をシリンジフィルター(5μm)によりろ過して組成物A1を得た。

【0028】

[実施例1-2] 組成物B1の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を7質量部に変更した以外は、実施例1-1と同様の方法で組成物B1を調製した。

【0029】

[実施例1-3] 組成物C1の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を5質量部に変更した以外は、実施例1-1と同様の方法で組成物C1を調製した。

【0030】

[実施例1-4] 組成物D1の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を3質量部に変更した以外は、実施例1-1と同様の方法で組成物D1を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 1 】

[実施例 1 - 5] 組成物 E 1 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 1 質量部に変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様の方法で組成物 E 1 を調製した。

【 0 0 3 2 】

[比較例 1 - 1] 組成物 F 1 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムを無配合とした以外は、実施例 1 - 1 と同様の方法で組成物 F 1 を調製した。

【 0 0 3 3 】

[実施例 1 - 6] 組成物 A 2 の調製

P V D F 2 1 0 0 質量部を D M F 9 5 0 質量部とアセトン 9 5 0 質量部との混合溶媒に溶解させた後、ドデシル硫酸ナトリウム 1 0 質量部を添加し、均一になるまで攪拌して溶解させた。次いで、得られた溶液をシリンジフィルター (5 μ m) によりろ過して組成物 A 2 を得た。

10

【 0 0 3 4 】

[実施例 1 - 7] 組成物 B 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 7 質量部に変更した以外は、実施例 1 - 6 と同様の方法で組成物 B 2 を調製した。

【 0 0 3 5 】

[実施例 1 - 8] 組成物 C 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 5 質量部に変更した以外は、実施例 1 - 6 と同様の方法で組成物 C 2 を調製した。

20

【 0 0 3 6 】

[実施例 1 - 9] 組成物 D 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 3 質量部に変更した以外は、実施例 1 - 6 と同様の方法で組成物 D 2 を調製した。

【 0 0 3 7 】

[実施例 1 - 1 0] 組成物 E 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 0 . 0 2 g に変更した以外は、実施例 1 - 6 と同様の方法で組成物 E 2 を調製した。

30

【 0 0 3 8 】

[比較例 1 - 2] 組成物 F 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムを無配合とした以外は、実施例 1 - 6 と同様の方法で組成物 F 2 を調製した。

【 0 0 3 9 】

[実施例 1 - 1 1] 組成物 G の調製

P V D F 2 1 0 0 質量部を D M F 9 5 0 質量部とアセトン 9 5 0 質量部との混合溶媒に溶解させた後、テトラデシル硫酸ナトリウム (富士フイルム和光純薬 (株) 製、 $C_{14}H_{29}SO_4Na$) 1 0 質量部を添加し、均一になるまで攪拌して溶解させた。次いで、得られた溶液をシリンジフィルター (5 μ m) によりろ過して組成物 G を得た。

40

【 0 0 4 0 】

[実施例 1 - 1 2] 組成物 H の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをヘキサデシル硫酸ナトリウム (富士フイルム和光純薬 (株) 製、 $C_{16}H_{33}SO_4Na$) に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 H を調製した。

【 0 0 4 1 】

[実施例 1 - 1 3] 組成物 I の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをオクタデシル硫酸ナトリウム (富士フイルム和光純薬 (株) 製、 $C_{18}H_{37}SO_4Na$) に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 I を調製した。

50

【 0 0 4 2 】

[実施例 1 - 1 4] 組成物 J の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをドデシル硫酸リチウム（富士フイルム和光純薬（株）製、 $C_{12}H_{25}SO_4Li$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 J を調製した。

【 0 0 4 3 】

[実施例 1 - 1 5] 組成物 K の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムを 1 - デカンスルホン酸ナトリウム（東京化成工業（株）製、 $C_{10}H_{21}SO_3Na$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 K を調製した。

10

【 0 0 4 4 】

[実施例 1 - 1 6] 組成物 L の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド（富士フイルム和光純薬（株）製、 $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 L を調製した。

【 0 0 4 5 】

[比較例 1 - 3] 組成物 M の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをラウリン酸ナトリウム（東京化成工業（株）製、 $C_{11}H_{23}COONa$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 M を調製した。

【 0 0 4 6 】

[比較例 1 - 4] 組成物 N の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムを N - ドデカノイルサルコシン酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬（株）製、 $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 N を調製した。

20

【 0 0 4 7 】

[比較例 1 - 5] 組成物 O の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをリン酸モノドデシルナトリウム（東京化成工業（株）製、 $C_{12}H_{25}PO_4Na_2$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 O を調製した。

【 0 0 4 8 】

[比較例 1 - 6] 組成物 P の調製

テトラデシル硫酸ナトリウムをドデシルジメチル（3 - スルホプロピル）アンモニウムヒドロキシド分子内塩（東京化成工業（株）製、 $C_{17}H_{37}NO_3S$ ）に変更した以外は、実施例 1 - 1 3 と同様の方法で組成物 P を調製した。

30

【 0 0 4 9 】

[2] P V D F 膜の製造

[実施例 2 - 1]

実施例 1 - 1 で得られた組成物 A 1 をシャーレ（ 35 mm ）上に $300\ \mu\text{L}$ 滴下して、溶液を均一に広げた。次に、シャーレを 80°C に加熱したホットプレート上で 5 分間の熱処理をすることにより、乾燥と結晶化を行い P V D F からなる膜厚およそ $10\ \mu\text{m}$ の自立可能な膜 a 1 を得た。

40

【 0 0 5 0 】

[実施例 2 - 2 ~ 2 - 4、比較例 2 - 1]

組成物 A 1 の代わりに、それぞれ実施例 1 - 3 ~ 1 - 5 で得られた組成物 C 1、D 1 及び E 1、ならびに比較例 1 - 1 で得られた F 1 を用いた以外は、実施例 2 - 1 と同様の方法で P V D F からなる膜厚およそ $10\ \mu\text{m}$ の自立可能な膜 c 1、d 1、e 1 及び f 1 を得た。

【 0 0 5 1 】

[実施例 3 - 1]

実施例 1 - 6 で得られた組成物 A 2 をガラス基板（ 100 mm 角）上に滴下して、ドク

50

ターブレード（液厚 $100\mu\text{m}$ ）を用いて塗膜を形成した。次に、得られた塗膜を 80 に加熱したホットプレート上で 10 分間の熱処理をすることにより、乾燥と結晶化を行いP V D Fからなる膜厚およそ $3\mu\text{m}$ の自立可能な膜a 2を得た。

【0052】

[実施例3-2~3-4、比較例3-1]

組成物A 2の代わりに、それぞれ実施例1-7~1-9で得られた組成物B 2、C 2及びD 2、ならびに比較例1-2で得られたF 2を用いた以外は、実施例3-1と同様の方法でP V D Fからなる膜厚およそ $3\mu\text{m}$ の自立可能な膜b 2、c 2、d 2及びf 2を得た。

【0053】

[実施例4-1]

実施例1-6で得られた組成物A 2をシリコン基板上に滴下して、スピンコート法（ 990rpm 、 20sec ）により塗膜を形成した。次に、得られた塗膜を 80 に加熱したホットプレート上で 10 分間の熱処理をすることにより、乾燥と結晶化を行いP V D Fからなる膜厚 500nm の膜a 3を得た。

【0054】

[実施例4-2~4-4、比較例4-1]

組成物A 2の代わりに、それぞれ実施例1-7~1-9で得られた組成物B 2、C 2及びD 2、ならびに比較例1-2で得られたF 2を用いた以外は、実施例4-1と同様の方法でP V D Fからなる膜厚 500nm の膜b 3、c 3、d 3及びf 3を得た。

【0055】

[実施例5-1]

実施例1-11で得られた組成物Gをシャーレ（ 35mm ）上に $300\mu\text{L}$ 滴下して、溶液を均一に広げた。シャーレを 80 に加熱したホットプレート上で 5 分間の熱処理をすることにより、乾燥と結晶化を行いP V D Fからなる膜厚およそ $10\mu\text{m}$ の自立可能な膜gを得た。

【0056】

[実施例5-2~5-6、比較例5-1~5-4]

組成物Gの代わりに、それぞれ実施例1-12~1-16で得られた組成物H、I、J、K及びL、ならびに比較例1-3~1-6で得られた組成物M、N、O及びPを用いた以外は、実施例5-1と同様の方法でP V D Fからなる膜厚およそ $10\mu\text{m}$ の自立可能な膜h、i、j、k、l、m、n、o及びpを得た。

【0057】

[実施例6-1]

実施例1-6で得られた組成物A 2をシャーレ（ 35mm ）上に $300\mu\text{L}$ 滴下して、溶液を均一に広げた。シャーレを 60 に加熱したホットプレート上で 5 分間の熱処理をすることにより、乾燥と結晶化を行いP V D Fからなる膜厚およそ $10\mu\text{m}$ の自立可能な膜a 4を得た。

【0058】

[実施例6-2~6-5、比較例6-1~6-4]

熱処理の温度を、それぞれ 70 、 80 、 90 、 100 、 110 、 120 、 130 及び 140 に変更した以外は、実施例6-1と同様の方法でP V D Fからなる膜厚およそ $10\mu\text{m}$ の自立可能な膜a 5~a 12を得た。

【0059】

[3] P V D F膜の評価

(1) P V D Fの結晶化度の評価

P V D Fの結晶化度は、膜を約 5mg になるように切り出し、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製、「Diamond DSC」）を用い、温度範囲： $30\sim 200$ 、昇温速度： $10/\text{min}$ 、空気雰囲気下で行った。測定結果の吸熱ピークより測定対象物のエンタルピー変化 H を算出し、次の式を用い結晶化度を求めた。ここで、純粋なP V D F結晶の融解エンタルピー： $H^* = 104.7\text{J/g}$ を用いた。

10

20

30

40

50

$$\text{結晶化度} = H / H^* \times 100 [\%]$$

【0060】

(2) P V D F の 晶化率の評価

P V D F の 晶化率は、キャスト法及びドクターブレード法により得られた膜については、フーリエ変換赤外分光光度計 1 ((株) 島津製作所製、「I R P r e s t i g e - 2 1」) を用い、測定範囲：700 - 950 cm^{-1} 、スキャン回数：16回、分解能：1 cm^{-1} の条件下で測定対象物の厚み方向の吸光度を測定し、次の式を用いて 晶化率 (F ()) を求めた。ここで、

A : 761 cm^{-1} での吸光度A : 840 cm^{-1} での吸光度K : 761 cm^{-1} での吸光係数 ($6.1 \times 10^4 \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)K : 840 cm^{-1} での吸光係数 ($7.7 \times 10^4 \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)

を用いた。

【数1】

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{(K_\beta/K_\alpha)A_\alpha + A_\beta}$$

【0061】

スピコート法により得られた膜については、膜をシリコン基板から剥がすことなく、フーリエ変換赤外分光光度計 2 (サーモフィッシャーサイエンティフィック (株) 製、「N i c o l e t i S 5」) を用い、測定範囲：700 - 4000 cm^{-1} 、スキャン回数：32回、分解能：8 cm^{-1} の条件下で測定対象物の厚み方向の吸光度を測定した。計算式は上式を用いた。

【0062】

結果を表 1 ~ 5 に示す。

【0063】

【表 1】

	組成物	膜 (溶媒キャスト)		界面活性剤		熱処理 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μm)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 2-1	A1	a1	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	80	50.3	86
実施例 2-2	C1	c1	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	5	80	54.7	85
実施例 2-3	D1	d1	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	3	80	49.0	76
実施例 2-4	E1	e1	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	1	80	44.8	59
比較例 2-1	F1	f1	10	-	0	80	45.0	39

【0064】

表 1 の結果より、ドデシル硫酸ナトリウムを添加することにより、ドデシル硫酸ナトリウムが無添加の場合に比較して高い 晶化率を有する P V D F 膜が得られることが確認された。

【0065】

10

20

30

40

50

【表 2】

	組成物	膜 (トクタープレート)		界面活性剤		熱処理 (°C)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μm)	種類	含有量 (質量部)		
実施例 3-1	A2	a2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	89
実施例 3-2	B2	b2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	7	80	90
実施例 3-3	C2	c2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	5	80	85
実施例 3-4	D2	d2	3	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	3	80	77
比較例 3-1	F2	f2	3	-	0	80	31

10

【0066】

表 2 の結果より、ドデシル硫酸ナトリウムを添加することにより、ドデシル硫酸ナトリウムが無添加の場合に比較して高い 晶化率を有する P V D F 膜が得られることが確認された。

【0067】

【表 3】

	組成物	膜 (スリット)		界面活性剤		熱処理 (°C)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (nm)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 4-1	A2	a3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	38.9	100
実施例 4-2	B2	b3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	7	80	38.7	100
実施例 4-3	C2	c3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	5	80	34.0	82
実施例 4-4	D2	d3	500	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	3	80	37.5	64
比較例 4-1	F2	f3	500		0	80	31.4	23

20

30

【0068】

表 3 の結果より、ドデシル硫酸ナトリウムを添加することにより、ドデシル硫酸ナトリウムが無添加の場合に比較して高い 晶化率を有する P V D F 膜が得られることが確認された。

【0069】

40

50

【表 4】

	組成物	膜 (溶媒キャスト)		界面活性剤		熱処理 (°C)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 5-1	G	g	10	C ₁₄ H ₂₉ SO ₄ Na	10	80	52.5	80
実施例 5-2	H	h	10	C ₁₆ H ₃₃ SO ₄ Na	10	80	60.6	79
実施例 5-3	I	i	10	C ₁₈ H ₃₇ SO ₄ Na	10	80	58.7	80
実施例 5-4	J	j	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Li	10	80	46.3	85
実施例 5-5	K	k	10	C ₁₀ H ₂₁ SO ₃ Na	10	80	53.8	82
実施例 5-6	L	l	10	[C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃]Br	10	80	59.7	89
比較例 5-1	M	m	10	C ₁₁ H ₂₃ COONa	10	80	52.4	36
比較例 5-2	N	n	10	C ₁₁ H ₂₃ CON(CH ₃)CH ₂ COONa	10	80	51.2	32
比較例 5-3	O	o	10	C ₁₂ H ₂₅ PO ₄ Na ₂	10	80	51.4	32
比較例 5-4	P	p	10	C ₁₇ H ₃₇ NO ₃ S	10	80	48.7	34

10

【0070】

表 4 の結果より、硫酸系界面活性剤、スルホン酸系界面活性剤及び第 4 級アンモニウム塩型界面活性剤から選ばれる界面活性剤を添加することにより、高い 晶化率を有する P V D F 膜が得られることが確認された。

【0071】

【表 5】

	組成物	膜 (溶媒キャスト)		界面活性剤		熱処理 (°C)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μ m)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 6-1	A2	a4	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	60	61.9	81
実施例 6-2	A2	a5	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	70	58.6	82
実施例 6-3	A2	a6	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	80	55.9	81
実施例 6-4	A2	a7	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	90	48.3	80
実施例 6-5	A2	a8	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	100	52.7	80
比較例 6-1	A2	a9	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	110	52.9	63
比較例 6-2	A2	a10	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	120	50.5	58
比較例 6-3	A2	a11	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	130	52.1	56
比較例 6-4	A2	a12	10	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	10	140	49.9	55

30

40

【0072】

表 5 の結果より、熱処理の温度を本発明で規定する範囲とすることにより、高い 晶化率を有する P V D F 膜が得られることが確認された。

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 2 3 0 5 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 5 0 6 2 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 1 3 5 9 5 (J P , A)
特開 2 0 1 9 - 1 7 2 7 8 7 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 7 2 8 7 6 (W O , A 1)
CHINYA, Ipsita et al. , Improved dielectric and touch sensing performance of surface modified zinc ferrite (ZF)/Polyvinylide , Sensors and Actuators A , 2017年 , 267 , 301-309 , DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.031
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C A p l u s (S T N)
R E G I S T R Y (S T N)