

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 11 月 20 日 (20.11.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/095193 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 9/00**, C01G 23/04, C01F 7/02, C01B 33/113
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/05819
- (22) 国際出願日: 2003 年 5 月 9 日 (09.05.2003)
- (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2002-134314 2002 年 5 月 9 日 (09.05.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 理化学研究所 (RIKEN) [JP/JP]; 〒351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2 番 1 号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 橋詰 峰雄 (HASHIZUME, Mineo) [JP/JP]; 〒630-0101 奈良県 生駒市 高山町 8 9 1 6-5 大学宿舎 A-5 0 5 Nara (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒104-0031 東京都 中央区 京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 および
(72) 発明者: 国武 豊喜 (KUNITAKE, Toyoki) [JP/JP]; 〒811-2201 福岡県 粕屋郡 志免町 桜丘 1-1 9-3 Fukuoka (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THIN FILM MATERIAL AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 薄膜材料およびその製造方法

(57) Abstract: A thin film material which comprises a polymer thin film layer having a hydroxyl group or a carboxyl group on the surface thereof and a metal oxide thin film layer or an organic/metal oxide composite thin film layer which is bonded with the polymer thin film layer through said hydroxyl group or carboxyl group by a coordinate bond or a covalent bond, and has a whole thickness of 300 nm or less. The thin film material is suitable for general use, can have a structure precisely designed, can be prepared with ease and simplicity, has high strength and exhibits self-supporting property.

(57) 要約: 汎用性があり、精密かつ構造設計が可能で簡単に製造することができ、高強度で自己支持性を有する薄膜材料が、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する高分子の薄膜層と、該水酸基またはカルボキシル基を利用して高分子の薄膜層と配位結合または共有結合している金属酸化物薄膜層または有機/金属酸化物複合薄膜層から構成され、全体の厚みが 300 nm 以下である薄膜材料により提供される。



WO 03/095193 A1

明細書

薄膜材料およびその製造方法

技術分野

本発明は、新しい薄膜材料とその製造方法に関する。詳しくは、高分子薄膜層上に金属酸化物薄膜層または有機／金属酸化物複合薄膜層を有する薄膜材料に関し、また、このような薄膜材料を厚み精度良く、且つ確実に形成し得る製造方法に関する。

技術背景

有機化合物と金属酸化物から構成される複合材料には、それぞれの材料にはない力学的、物理的、化学的特性が期待でき、その開発が様々な分野で強く要求されている。実際、高分子化合物と金属酸化物からなる複合材料は、高分子の強靱さと酸化物の剛直さを合わせた力学的特性を有することから、今日の重要な構造材料の一つとして位置づけられている。また、高分子化合物と金属酸化物の複合材料は、弾性や耐摩耗性、化学的安定性に優れており、将来のタイヤやシールド材等として期待されている。有機分子を含有する金属酸化物は、汎用材料の着色から新規な光学素子に至るまで広範囲の応用が模索されている。さらに分子、原子レベルで混合した複合材料は、これまでには無い全く新しい特性を示す物質群となり得る。

このような複合材料の特性は、薄膜となって初めて実用的な意味を持つものが多い。たとえば、今日の半導体産業では、電子デバイスの一層の高集積化が重要な技術目標となっているが、このためには、ナノレベルで膜厚が制御された安定な絶縁薄膜が必要不可欠である。また、ハードディスク等の機械的摩擦を生じる精密電子機器においては、適度な柔らかさと耐摩耗性という一見相反する特性を有する薄膜が必要とされる。

また、今後実用化が期待されているオプトエレクトロニクス分野においては、反射効率のよい薄膜コーティング技術が模索されており、ナノレベルで精密かつ均一な積層型薄膜製造プロセスの開発が重要な技術課題となっている。特に光ファイバーや光導波路の製造においては、微細かつ複雑な形状の基盤への薄膜コーティング技術の確立が急務とされている。色素などの分極率が大きい有機分子が規則配向した複合薄膜は、SHG素子を製造する上での大きなターゲットとなっている。

金属酸化物薄膜と有機化合物とから形成される有機／金属酸化物複合薄膜には、構造材料あるいは汎用製品の物理、化学的特性を改質する手段としても、多くの注目を集めている。透明性が必要なプラスチック製品への薄膜コーティングによる熱的、化学的、力学的安定性の付与は、眼鏡から自動車のフロントガラスに至るまで高分子材料の広範囲な適用を可能にするものと考えられている。もちろん、これらを社会的に広く普及させるためには、安価な薄膜製造プロセスの開発が重要なブレークスルーと考えられている。

また、有機化合物と金属酸化物との複合材料から片方の成分を取り除くことにより、取り除かれた成分の形状に応じた空孔を持つ、多孔性の材料を製造することができる。特に有機物と金属酸化物が分子クラスター、あるいは分子の単位で混合した複合材料から抽出、焼成、または酸素プラズマ処理などにより有機化合物を取り除くと、その分子形状に応じた空孔を持つ、いわゆるナノ多孔質材料が得られる。このような多孔性の材料は塊状、粉体状、微粒子状などに成型することにより吸着剤などに応用できる。またこれらの材料を薄膜化することによりナノメートルサイズの空孔を持つ多孔性薄膜が得られ、イオン交換膜や選択透過膜としての応用が可能となる。

これらの多くの技術分野において、上記のような複合薄膜の製造プロセスに共通する必要条件は、組成や構造がナノレベルで制御された薄膜をより安価にかつ温和な条件下で製造することである。同時に、求められる力学的、光学的、化学的、熱的、電子的特性を任意に設計することが可能な薄膜製造プロセスであるこ

とが必要とされている。

従来、有機／金属酸化物複合薄膜を製造する方法としては、以下のような手法が知られている。例えば、ゾルーゲル法では、シリコンやアルミニウムなどの金属のアルコキシド化合物と、界面活性剤などの有機分子の混合溶液に必要な応じて水や有機溶媒を添加して、この溶液をディップあるいはスピンコーティングすることで、数 μm の厚みの薄膜が得られる。さらにこれらの複合薄膜から有機化合物を抽出や焼成により取り除くことで、有機化合物の構造に応じた空孔を持つ多孔質性の薄膜が得られる。しかしながら、この場合、ゲルコーティング膜の膜厚が、ゾル溶液の粘度や密度等の流体力学的な物理量によって決定されるため、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の均一な薄膜を製造することが非常に困難である。

発明者の一人はこれまで金属酸化物薄膜および有機／金属酸化物複合薄膜の製造方法について出願している（特開平9-241008号公報および特開平10-249985号公報）。本手法により金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が厚み精度良く且つ確実に形成される。

また上記手法により有機低分子を用いて調製した有機／金属酸化物複合薄膜から、アンモニア水処理などの穏やかな条件で有機分子を取り除くと、その分子の構造に応じた空孔を持った金属酸化物薄膜が得られ、このような薄膜は光学異性体の分離、検出に利用できる（特開2000-254462号公報）。

さらに上記手法により有機化合物を用いて調製した有機／金属酸化物複合薄膜から有機化合物を酸素プラズマ処理により取り除くと、アモルファス状の金属酸化物薄膜が得られ、このような薄膜は優れた超低誘電特性が期待でき、 $10\sim 20\text{nm}$ サイズでパターン化された回路の絶縁材料などに利用できる。

以上に挙げたような薄膜材料は基板上に形成されるものであるが、より幅広い応用のためには基板から取り外した状態でも薄膜の形態を保っていることが望ましい。即ち薄膜が自己支持性であることが望ましい。自己支持性の薄膜は様々な形状に加工可能となる。包装や各種コーティングに用いるフィルムなどとして、有機／金属酸化物複合薄膜を利用することができる。

本明細書でいう「自己支持性」とは、支持体を取り除いた後に金属酸化物薄膜層または有機／金属酸化物複合薄膜層が前記支持体を取り除く前と同じ3次元的な形態を保つことに限られず、前記支持体を取り除いた後に前記薄膜が塊状に不可逆的な凝集を起こさないで、且つ得られた前記薄膜の表面積が膜厚に対して十分大きい値で存在する性質をいう。例えば、固体基板を取り除いて得られた金属酸化物薄膜層または有機／無機酸化物複合薄膜層が、固体基板を取り除く前の薄膜の形態を保っている場合である。ここに、薄膜の形態を保つとは、より具体的には、例えば膜厚20 nmの薄膜の場合、該薄膜の表面積が100 μm^2 以上であること、を意味する。自己支持性の有無については、後述の試験例に示す判定法により判断することができる。

いわゆるフィルムと呼ばれる膜厚が数 μm 以上の自己支持性の有機／金属酸化物複合膜材料はこれまで数多く製造、利用されてきた。しかしながら厚みが数百nm以下であるような自己支持性複合薄膜材料の製造法は世界的に見ても数例があるに過ぎず、実用的な手法は確立されていないのが現状である。

たとえば種々の化学物質の分離膜や海水脱塩に使用される逆浸透膜等においては、表面の超薄層の構造がその性能に大きな影響を及ぼすことが知られている。この場合、薄膜構造の分子・原子的な構造制御を如何に実現するかが重要な課題となっている。多孔質支持体上に分離のための超薄膜層を持つような分離膜に関しては、例えば、多孔質支持体上に、分離のための超薄膜層を界面重合や電解重合、または蒸着などにより直接形成する製造法がある。しかしながらこれらの方法では、高分子または金属酸化物どちらか単独成分からなる薄膜の製造にしか適しておらず、更に得られる薄膜の表面超薄層を厳密に制御する製造法は確立されていない。膜構造を分子、原子レベルで厳密に制御した自己支持性の薄膜材料を多孔質支持体に固定化した膜材料は、このような現状を打開するのに最適な材料となることが期待される。

サブミクロン厚みの自己支持性複合薄膜材料の製造法として、たとえば固体基板上に、いわゆる交互吸着法 (Layer-by-Layer Adsorption) により層状構造を持

つ複合フィルムを作製し、その後基板から複合フィルムを取り外す方法が提案されている（国際公開WO 01/72878 A 1号公報）。この方法では、吸着順序や吸着回数を選択することで、薄膜構造の自在な制御が可能である。しかしながら、使用できる膜成分に限りがあり、現時点では、広く一般的な方法となり得ていない。特に、先に挙げたような金属酸化物と有機化合物との複合薄膜の積層には適していない。

また、本発明者らは、基板上に下地層となる高分子層を吸着させ、その上に交互的な表面ゾルゲル法により層状構造を持つ有機／金属酸化物複合薄膜層を作製し、その後下地層を溶解することで自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜を得る方法を開発している（M. Hashizume and T. Kunitake, RIKEN Review 38, 36-39 (2001)）。この方法では、ナノレベルで厚み制御された有機／金属酸化物薄膜層を穏和な条件で作製することができる。しかしながら、得られた自己支持性有機／金属酸化物薄膜の大きさがせいぜい 15 mm^2 であり、薄膜材料の製造方法としてはさらなる改良を必要としていた。

以上のとおり、ナノレベルで膜厚や組成を制御することが可能な、実用的な自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜の製造プロセスは、現時点では見あたらない。従来の薄膜製造プロセスの問題点を考慮すると新しい薄膜製造プロセスに必要とされる条件は、一般性のある前駆体から、ナノレベルの精密さで薄膜を生産性よく製造することであり、さらに、様々な薄膜特性の要求に随時対応できるよう、その製造プロセス自身が薄膜構造を設計可能な製造プロセスであることである。

そこで、本発明は、汎用性があり、精密かつ構造設計が可能で簡便に製造することができ、高強度で好ましくは自己支持性を有する薄膜材料およびその製造方法を提供することを目的としている。

発明の要約

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を行った。その結果、固体基板上に中間層として表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子の

薄膜を形成させ、その上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させ、その後基板を取り除くことによって目的の金属酸化物薄膜または複合薄膜が得られることを見出した。また上記手法の改良法として、固体基板にはじめに高分子下地層を形成し、その上に中間層として表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する高分子の薄膜を形成させ、その上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させ、その後基板から下地層を取り除くことによっても目的の金属酸化物薄膜または複合薄膜が精度良く得られることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

すなわち、本発明は、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する高分子の薄膜層と、該水酸基またはカルボキシル基を利用して高分子の薄膜層と配位結合または共有結合している金属酸化物薄膜層または有機／金属酸化物複合薄膜層から構成され、全体の厚みが300 nm以下である薄膜材料を提供する。また、これらの条件を満たす自己支持性を持つ薄膜材料も提供する。さらに、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する液体上に形成された厚みが300 nm以下の自己支持性を持つ薄膜材料であって、該水酸基またはカルボキシル基を利用して液体と配位結合または共有結合している金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜から構成される薄膜材料も提供する。さらに、金属酸化物薄膜層から構成され、全体の厚みが300 nm以下である、自己支持性を持つ薄膜材料も提供する。

これらの本発明の薄膜材料を構成する有機／金属酸化物複合薄膜層は、有機化合物が金属酸化物中に分散している部分を有するか、有機金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分を有するか、有機化合物が金属酸化物中に分散している部分と、有機金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分からなることが好ましい。また、有機／金属酸化物複合薄膜層中に含まれている有機化合物、あるいは高分子薄膜層の少なくとも一部が除去された構造を有することも好ましい。このような有機化合物または高分子薄膜層の除去は、抽出、焼成および酸素プラズマ処理から選択される1以上の処理

により行われることが好ましい。さらに、有機化合物および／または高分子薄膜層の除去により得られた構造体は、少なくとも一種の金属酸化物からなる薄膜層（好ましくは酸化チタン薄膜層、シリカ薄膜層またはアルミナシリケート薄膜層）を有することが好ましい。

本発明によれば、例えば上記条件を満たす面積が 25 mm^2 以上の薄膜材料や厚みが $2\sim300\text{ nm}$ である薄膜材料が提供される。

本発明は、以下の薄膜材料の製造方法も提供する。

(1) 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 300 nm 以下の薄膜材料を分離する工程を含む、薄膜材料の製造方法。

(2) 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に水酸基またはカルボキシル基を表面に提示する高分子の薄膜を形成する工程、形成した高分子の薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 300 nm 以下の薄膜材料を分離する工程を含む、薄膜材料の製造方法。

(3) 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に下地層を形成する工程、形成した下地層上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 300 nm 以下の薄膜材料を分離する工程を含む、薄膜材料の製造方法。

(4) 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に下地層を形成する工程、形成した下地層上に水酸基またはカルボキシル基を表面に提示する高分子の薄膜を形成する工程、形成した高分子の薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 300 nm 以下の薄膜材料を分離する工程を含む、薄膜材料の製造方法。

上記(1)または(2)の製造方法では、固体基板を溶解することにより金属

酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む薄膜材料を分離することができる。また、上記（３）または（４）の製造方法では、下地層を溶解することにより金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む薄膜材料を分離することができる。このとき、下地層として有機溶媒に可溶な高分子を用いることが好ましく、そのような高分子は例えばスピコート法により製膜することができる。

上記（１）～（４）の製造方法において、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程では、下記（ａ）の過程を１回以上行うことが好ましい。また、下記（ａ）および（ｂ）の過程をそれぞれ１回以上行うことも好ましい。（ａ）の過程と（ｂ）の過程は例えば交互に行うことができる。

（ａ）薄膜形成面に存在する水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を薄膜形成面に吸着させ、次いで、表面に存在する金属化合物を加水分解する過程

（ｂ）薄膜形成面に化学吸着し吸着後の表面に水酸基またはカルボキシル基を提示し得る有機化合物またはカチオン性高分子化合物を薄膜形成面に接触させ、有機化合物薄膜を形成する過程

上記（ａ）の過程は、例えば複数種の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を用いて複数回行ってもよい。また、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程では、最後に下記（ｃ）の過程を行うことができる。

（ｃ）薄膜形成面に吸着し吸着後の表面に水酸基またはカルボキシル基を提示しない有機化合物を薄膜形成面に接触させ、有機化合物薄膜を形成する過程

上記（１）～（４）の製造方法において、有機／金属酸化物複合薄膜中に含まれている有機化合物、あるいは高分子薄膜層の少なくとも一部を除去する工程を有することが好ましい。さらに、有機化合物および／または高分子薄膜層の除去は、抽出、焼成および酸素プラズマ処理から選択される１以上の処理により行われることが好ましい。

上記（１）～（４）の製造方法では、本発明の条件を満たす薄膜材料を提供することが可能である。また、上記（１）～（４）の製造方法により製造された薄膜材料は、多孔質固体基板上に移し取って薄膜付き多孔質固体基板にすることもできる。

本発明の方法においては、以上の操作により、ナノレベルで膜厚が制御された自己支持性薄膜材料を形成することができる。このような薄膜が形成されるのは、以下のような原理に基づくものと推定される。ここでは、固体基板上に下地層を設け、その上に高分子の薄膜を形成し、さらに有機／金属酸化物複合薄膜層を形成した後に薄膜材料を分離する態様を例にとって説明する。

本発明のこのような一実施態様では、先ず固体基板、あるいは固体基板上に形成した高分子下地層に対して、中間層として表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子の超薄膜をスピコート法により形成させる。この操作により表面に全域に均等に水酸基またはカルボキシル基が提示された表面が形成される。即ち、中間層表面の全域に均等に金属化合物の反応点が提示され、結果として中間層表面に均質な有機／金属酸化物複合薄膜層を形成させることができる。またこの中間層は上部の有機／金属酸化物複合薄膜層の裏打ち膜としての役割を果たしている。

続いて上記方法によって形成された表面の水酸基またはカルボキシル基に対して、アルコキシル基を有する金属化合物、金属アルコキシドゲルの微粒子、固体（上記方法によって形成された中間層を含む。以下同じ。）表面の水酸基と化学吸着可能な金属錯体等の金属化合物、またそれら金属化合物と有機化合物との複合体の溶液を接触させると、該金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）が固体表面に吸着される。その際、金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）は、固体表面と強く吸着するのみならず、弱い吸着種として過剰に吸着する。これを適当な時間および温度で洗浄すると、過剰に吸着した金属酸化物または（金属化合物＋有機化合物）だけが洗浄され、固体表面には強く吸着した金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の薄膜が形成される。また、スピコート法など

を用いれば、吸着層の厚みを常に一定に保つことができるので、吸着層を洗浄せずに膜構成成分として利用することも可能である。次に、この固体を適当な温度の水の中に適当な時間浸漬する、あるいは水蒸気を含んだ空気中に曝すと、表面に吸着した金属化合物の分子が加水分解し、互いに縮合することで金属酸化物薄膜または金属酸化物と有機化合物とからなる有機／金属酸化物複合薄膜が形成され、同時に、その表面には新たな水酸基が形成される。なお、加水分解と同時に金属化合物の金属原子が空気酸化され金属酸化物を形成する反応も同時に起こる場合もある。

また、このようにして形成された金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を、該薄膜表面に化学吸着し得る官能基を有する有機化合物の溶液に浸漬させると、該有機化合物が金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜表面と結合して強く吸着される。これを適当な時間および温度で洗浄すると、弱い吸着種のみが洗浄され、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜表面には強く吸着した有機化合物の薄膜が形成される。また、上記薄膜形成を、水酸基やカルボキシル基を複数有する有機化合物等を用いて実施した場合には、形成される上記有機化合物薄膜の表面に、水酸基やカルボキシル基を存在させることができる。こうした場合には、再度、この有機化合物薄膜表面の水酸基やカルボキシル基を利用して、その上に前記金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させることが可能になる。

このような操作を繰り返すことにより、固体基板上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させることができる。

続いて金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を固体基板から取り外す。方法としては固体基板を適当な溶液に浸漬することにより固体基板を溶解させる、または固体基板と表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子の超薄膜層との相互作用を弱めることで金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を基板から取り外し、自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を得ることができる。また、固体基板上にはじめに高分子

下地層を形成する場合では、基板を溶液に浸漬することで高分子下地層を溶解し、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を基板から取り外し、自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を得ることができる。得られた自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜において、中間層である表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子の超薄膜層は、その上に形成された金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の裏打ち膜の役割を果たし、複合薄膜の機械的強度を増加させている。

上記のような操作により得られた自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜は、多孔質固体基板上に移し取ることができ、透過膜などに利用することができる。さらに、該複合薄膜中の有機化合物を抽出、焼成などの処理により取り除けば、その有機化合物の分子形状に応じた空孔を有する金属酸化物薄膜を生成でき、分子構造選択的な透過膜として利用することができる。

また、上記の操作により得られた自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜に対して酸素プラズマ処理などを施すことにより、薄膜中の有機成分の全部または一部が取り除かれた、アモルファス状の自己支持性を持つ有機／金属酸化物複合薄膜を得ることができる。

さらに、高分子の薄膜層の全部または一部を抽出、焼成、酸素プラズマなどの処理により除去すれば、高分子の薄膜層が除去された自己支持性金属酸化物薄膜または一部に高分子の薄膜層を有する自己支持性金属酸化物薄膜を得ることができる。

以上のような操作により、本発明では、自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を厚み精度よく、且つ確実に形成することができる。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の複合薄膜が溶液中に浮遊している写真である。

第2図は、実施例1の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第3図は、実施例1の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

- 第4図は、実施例2の複合薄膜の写真である。
- 第5図は、実施例2の複合薄膜が溶液中に浮遊している写真である。
- 第6図は、実施例2の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第7図は、実施例2の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第8図は、実施例3の複合薄膜の写真である。
- 第9図は、実施例3の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。
- 第10図は、実施例3の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第11図は、実施例3の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第12図は、実施例4の複合薄膜の写真である。
- 第13図は、実施例4の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。
- 第14図は、実施例4の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第15図は、実施例4の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第16図は、実施例5の複合薄膜の写真である。
- 第17図は、実施例5の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。
- 第18図は、実施例5の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第19図は、実施例5の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第20図は、実施例5の複合薄膜の紫外可視吸収スペクトルの変化を示す図である。
- 第21図は、実施例5の複合薄膜の330nmにおける吸収の変化を示す図である。
- 第22図は、実施例5の複合薄膜を透過させた溶液の吸収極大の変化を示す図である。
- 第23図は、実施例5の複合薄膜にアンモニア水処理を施した後の該薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第24図は、実施例5の複合薄膜にアンモニア水処理を施した後の該薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。
- 第25図は、実施例5の複合薄膜に酸素プラズマ処理を施した後の該薄膜表面

の走査型電子顕微鏡像である。

第26図は、実施例5の複合薄膜に酸素プラズマ処理を施した後の該薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第27図は、実施例6の複合薄膜の写真である。

第28図は、実施例6の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。

第29図は、実施例6の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第30図は、実施例6の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第31図は、実施例7の複合薄膜の写真である。

第32図は、実施例7の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第33図は、実施例7の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第34図は、実施例8の複合薄膜の写真である。

第35図は、実施例8の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。

第36図は、実施例8の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第37図は、実施例8の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第38図は、実施例9の複合薄膜の写真である。

第39図は、実施例9の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。

第40図は、実施例9の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第41図は、実施例9の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第42図は、実施例10の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。

第43図は、実施例11の複合薄膜の写真である。

第44図は、実施例11の複合薄膜の溶液中に浮遊している写真である。

第45図は、実施例11の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第46図は、実施例11の複合薄膜断面の走査型電子顕微鏡像である。

第47図は、実施例11の複合薄膜に酸素プラズマ処理を施した後の該複合薄膜の透過型電子顕微鏡像である。

第48図は、実施例12の複合薄膜の写真である。

第49図は、実施例12の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第50図は、実施例12の複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像である。

第51図は、実施例13の複合薄膜表面の低分解能および高分解能走査電子顕微鏡である。

第52図は、実施例13の複合薄膜をプラズマ処理した後の薄膜の走査電子顕微鏡である。

第53図は、実施例13の複合薄膜を焼成処理した後の薄膜の走査電子顕微鏡である。

発明を実施するための形態

以下において本発明の薄膜材料およびその製造方法について詳細に説明する。なお、本明細書において「～」は、そ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意味で使用される。

本発明の薄膜材料は、上述のように固体基板上に薄膜を形成し、形成した薄膜を分離することにより得ることができる。

本発明で用いる固体基板は、平滑な基板であれば、その材質や表面性状は特に制限されない。平滑な基板という形状は一見大きな制約のように思えるが、有機／金属酸化物複合薄膜は最終的には基板から取り外した形で得られるので、いかなる形状にも加工可能となり、形状の制限は事実上受けないのと同じである。具体的には、シリコンやアルミニウムなどの金属、ガラス、酸化チタン、シリカなどの無機物よりなる固体、アクリル板、ポリスチレン、セルロース、セルロースアセテート、フェノール樹脂などの有機物よりなる固体などが代表的である。

また、本発明で用いる固体基板は、表面に水酸基またはカルボキシル基を有しない固体基板、例えば、硫化カドミウム、ポリアニリン、金等からなる固体基板であっても、該基板の表面に新たに水酸基またはカルボキシル基を有する膜を形成することにより本発明の固体基板として用いることができる。基材表面への水酸基またはカルボキシル基の形成方法は、公知の水酸基またはカルボキシル基の形成方法を採用することができる。例えば、金属の固体基板表面にメルカプトエ

タノールなどを吸着させることにより、水酸基を形成することができる。

固体基板または固体基板上に形成された膜上には、直接、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子からなる中間層を形成してもよいし、さらに中間層の下に高分子下地層を形成してもよい。

高分子下地層を形成する場合、下地層となる高分子としては、引き続いて行われる中間層の製膜に用いる溶媒に易溶ではないが、他の溶媒には易溶であるものを選択することが望ましい。例えば、中間層の製膜に用いる溶媒が水であるときには、水には不溶であるがエタノールには易溶であるポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール系のフォトレジスト用高分子、アセトンなどに可溶であるポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、あるいはクロロホルムなどに可溶なポリスチレンなどが適している。高分子下地層は溶液として固体基板上にスピコート法などを用いて積層することができる。

固体基板上、固体基板上に形成された膜上または固体基板上に形成された下地層上には、中間層を形成することができる。中間層には、表面に水酸基やカルボキシル基を提示するような高分子を用いる。そのような高分子としては、具体的にはポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)、あるいはポリグルタミン酸、ポリセリン、アミロース、コロミン酸などが代表的である。中間層は、引き続いて積層される有機／金属酸化物複合薄膜層の裏打ち膜の役割も果たすため、低分子化合物よりも上述のような高分子化合物を選択する方が望ましい。

これらの高分子は、溶液としてスピコート法により固体基板上に積層することができる。該固体表面に存在させる水酸基またはカルボキシル基の量は、形成される金属酸化物薄膜の密度に影響を及ぼす。良好な金属薄膜を形成しようとする場合、一般には、 $5.0 \times 10^{13} \sim 5.0 \times 10^{14}$ 当量/cm²、好ましくは $1.0 \times 10^{14} \sim 2.0 \times 10^{14}$ 当量/cm² の範囲が適当である。

本発明において、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の形成に用

いる金属化合物としては、固体表面の水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する公知の化合物を特に制限なく使用することができる。代表的な金属化合物を例示すれば、チタンブトキシド ($\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$)、ジルコニウムプロポキシド ($\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$)、アルミニウムブトキシド ($\text{Al}(\text{O}^n\text{Bu})_3$)、ニオブブトキシド ($\text{Nb}(\text{O}^n\text{Bu})_5$) 等の金属アルコキシド化合物；メチルトリメトキシシラン ($\text{MeSi}(\text{OMe})_3$)、ジエチルジエトキシシラン ($\text{Et}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$) 等の2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド；アセチルアセトン等の配位子を有し2個以上のアルコキシル基を有する金属アルコキシド； $\text{BaTi}(\text{OR})_x$ などのダブルアルコキシド化合物；などの金属アルコキシド類が挙げられる。

また、本発明では、上記金属アルコキシド類の他に、該金属アルコキシドに少量の水を添加し、部分的に加水分解、縮合させて得られるアルコキシドゲルの微粒子、チタンブトキシドテトラマー (${}^n\text{BuO}[\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_2\text{O}]_4{}^n\text{Bu}$) 等の、複数個あるいは複数種の金属元素を有する二核或いはクラスター型のアルコキシド化合物、珪酸ナトリウムなど酸素原子を介して架橋された金属アルコキシド化合物に基づく高分子、メタ珪酸ナトリウム (Na_2SiO_3) 及び硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) など2種以上の金属化合物を含む溶液などを使用することも可能である。

さらに、本発明では、固体表面の水酸基と化学吸着し、加水分解等によって表面に新たな水酸基を生じるような金属錯体をも、前記金属化合物として使用することが可能である。上記金属錯体としては、具体的には、塩化コバルト (CoCl_2) 等の金属ハロゲン化物、チタニウムオキソアセチルアセテート ($\text{TiO}(\text{AcAc})_2$)、ペンタカルボニル鉄 ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) 等の金属カルボニル化合物、ならびにこれらの多核クラスターも使用することができる。

本発明では、必要に応じて二種以上の金属化合物を組み合わせ使用することにより、固体表面に複合酸化物薄膜を形成することも可能である。例えば、前述の Na_2SiO_3 及び $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ など2種以上の金属化合物を組み合わせ使用

用することができる。

また、本発明においては、上記金属化合物と有機化合物を用いて、固体表面に有機／金属酸化物複合薄膜を形成することも可能である。

本発明において使用可能な有機化合物は、有機／金属酸化物複合薄膜または後述する有機化合物薄膜を形成する際に使用する溶媒に溶解するものであれば、特に制限は受けない。ここでいう溶解とは、有機化合物単独で溶解する場合に限らず、4-フェニルアゾ安息香酸の様に、金属アルコキシドとの複合化によりクロロホルムなどの溶媒に溶解する場合も含まれる。有機化合物の分子量についても特に制限は受けない。

本発明において、金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）と固体との接触は、該金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を飽和吸着量で該固体表面に吸着させる接触方法が特に制限なく採用される。一般には、金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を有機溶媒に溶解させた溶液に、固体を浸漬するか、該溶液をスピコート等の方法により固体表面に塗布する方法が好適である。上記溶媒は、特に制限されない。例えば、金属アルコキシド類の場合、一般に、メタノール、エタノール、プロパノール、トルエン、四塩化炭素、クロロホルム、シクロヘキサン、ベンゼン等を単独で或いはこれらを混合して使用することができる。ただし、上述した中間層、即ち表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子薄膜層を容易に溶解する溶媒は避けるべきである。したがって非極性溶媒が用いられる場合が多い。

また、上記溶液中の金属化合物の濃度は、10～100 mM程度が好適である。

さらに、接触時間及び温度は、用いる金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の吸着活性によって異なり、一概に限定することはできないが、一般には、1～20分の時間で、室温～50℃の範囲内で決定すればよい。

さらにまた、上記化学吸着の際、酸や塩基などの触媒を用いることで、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

上記操作により、固体表面には、その表面の水酸基またはカルボキシル基に対

して、飽和吸着量の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）と物理吸着による過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）とが存在する。

本発明において、重要な要件は、上記過剰に吸着する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を除去することにある。即ち、過剰に存在する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を除去することにより、固体表面に化学吸着する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の層により金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が形成されるため、該金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の存在量に基づいて、極めて精度良く、且つ高い再現性で金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成することができる。

上記過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の除去方法は、該金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を選択的に除去する方法であれば特に制限されない。例えば、前記有機溶媒により洗浄する方法が好適である。洗浄は、該有機溶媒に、浸漬洗浄する方法、スプレー洗浄する方法、蒸気洗浄する方法等が好適に採用される。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

本発明において、上記の過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の洗浄後、加水分解を行う。かかる加水分解により、該金属化合物が縮合し、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜が形成される。

しかしながら、スピコート法による場合のように溶媒がほぼ全て除去された形で形成された金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の過剰の吸着層は、膜表面全体に均質であるので、除去をせずにそのまま膜構成成分として利用することができる。即ち過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の洗浄を行わずに加水分解を行うことができる。この場合の金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の厚みは、スピコートに用いる金属化合物溶液または（金属化合物＋有機化合物）溶液の濃度やスピン速度やスピン時間を変化させることにより、（金属化合物＋有機化合物）の過剰の吸着層の厚みを変化させることで、ナノレベルで任意の厚みに制御可能である。

上記加水分解には、公知の方法が特に制限なく採用される。例えば、金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を吸着させた固体を水に浸漬する操作が最も一般的である。該水としては、不純物等の混入を防止し、高純度の金属酸化物を生成するために、超純水またはイオン交換水を採用することが好ましい。また、加水分解において、酸や塩基などの触媒を用いることにより、これらの工程に必要な時間を大幅に短縮することも可能である。

但し、水との反応性が高い金属化合物を用いた場合は、空気中の水蒸気と反応させることによって加水分解を行うこともできる。

加水分解後、必要により、窒素ガス等の乾燥用ガスにより表面を乾燥させて金属酸化物薄膜または有機／金属化合物複合薄膜が得られる。

本発明において、形成される金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の膜厚の調整は、以上の一連の操作を1回以上繰り返して施すことにより、ナノレベルで行うことが可能である。

即ち、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の膜厚の調整は、加水分解によって形成された薄膜表面の水酸基を利用して金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を化学吸着させ、過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を除去し、加水分解するという一連の操作を1回以上繰り返して行うことによって行うことができる。

また、本発明では、以上の操作により形成された金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の表面に、さらに該薄膜表面と化学吸着し得る有機化合物を接触させてもよい。上記化学吸着は、配位結合や共有結合等の化学結合に基づくものであり、それにより有機化合物は、前記した過剰の金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の除去方法と同様の操作に供しても金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜から除去されずに強固に吸着する。こうした吸着の種類は、特に制限されるものではなく、例えば水酸基やカルボキシル基等の酸素原子が金属酸化物の金属原子に配位結合することにより生じる吸着や金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜に存在する水酸基と縮合反応して生じる吸着

などが挙げられる。

本発明において使用可能な有機化合物は、上述のとおり限定されるものではないが、吸着がより強固に生じる観点からは、複数個の水酸基またはカルボキシル基を有し、また、室温下（25℃）において固体の性状にあるものを用いることが好ましい。このような有機化合物として、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルフェノール、ポリメタクリル酸、ポリグルタミン酸等の水酸基やカルボキシル基を有する高分子化合物；デンプン、グリコゲン、コロミン酸等の多糖類；グルコース、マンノースなどの二糖類、単糖類、；末端に水酸基やカルボキシル基を持つポルフィリン化合物やデンドリマーなどが好ましく使用される。

また、有機化合物としてカチオン性高分子化合物も好ましく用いることができる。金属アルコキシドや金属酸化物は、カチオン性高分子化合物のカチオンに対してアニオンのように相互作用することができるため、強固な吸着を実現することができる。本発明において好ましく用いられるカチオン性高分子化合物の具体例として、PDDA（ポリジメチルジアリルアンモニウムクロライド）、ポリエチレンイミン、ポリリジン、キトサン、末端にアミノ基を持つデンドリマーなどを挙げることができる。

これらの有機化合物は単に機械的強度の強い薄膜を形成させるための構成成分としてだけではなく、得られる薄膜材料に機能を付与するための機能性部位として、あるいは製膜後取り除いてその分子形状に応じた空孔を薄膜中に形成させるための鑄型成分としての役割を果たすことも可能である。

本発明において、上記有機化合物と、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜との接触は、前記した金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）と固体との接触方法と同様の方法が制限なく採用できる。一般には、有機化合物の溶液に、固体を浸漬する方法が好適である。また、上記溶液中の有機化合物の濃度は、1～10mg/ml程度が好適である。さらに、接触時間及び温度は、一般には、5～20分の時間で、室温～50℃の範囲内で決定すればよい。

そして、本発明では、前記した金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）

の接触の場合と同様に、過剰の有機化合物を除去することが好ましい。それにより、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜表面に化学吸着する有機化合物の層により有機化合物薄膜が形成される。これによって、該有機化合物の存在量に基づいて、極めて精度良く、且つ高い再現性で有機化合物薄膜を形成することができる。その際の有機化合物の除去方法は、前記した金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）の除去方法と同様の方法が制限なく採用できる。特に前記した有機化合物の溶媒により洗浄する方法が好適である。また、洗浄温度は、前記接触操作における温度が好適に採用される。

以上により、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜と有機化合物薄膜とが積層された複合薄膜を固体表面に形成させることができる。ここで、有機化合物として上記に示した化合物のような水酸基やカルボキシル基を複数有するものなどを使用した場合、かかる有機化合物薄膜を形成した後においても、この薄膜表面に、依然水酸基やカルボキシル基を存在させることができる。従って、こうした場合、本発明では、かかる有機化合物薄膜表面の水酸基やカルボキシル基を利用して、さらに前記と同様な操作により、その表面に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成させることができる。そして、さらに、その表面上に、有機化合物薄膜を形成させることも可能であり、このような操作を繰り返すことにより、ナノレベルにおいて種々の種類や厚みの金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜と有機化合物薄膜とからなる多層構造の有機／金属酸化物複合薄膜を逐次形成させることができる。特に、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜と有機化合物薄膜とが各々一層ずつ交互に形成されるように実施することにより、得られる複合薄膜は、強度が極めて優れたものになり好ましい。

このような工程の繰り返しにより、本発明では、数ナノメートルから数十ナノメートルの複合薄膜を精度良く形成できる。ここで、金属酸化物薄膜の形成にチタンブトキシドなどの一個の金属原子を有する金属アルコキシドを用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を逐次積層化することができ

る。一方、アルコキシドゲルの微粒子などを用いると、1サイクルあたり、60ナノメートル程度の厚みの薄膜を積層化することもできる。またスピコート法により金属酸化物層を形成させる場合は、用いる溶媒やアルコキシドの濃度、スピ速度などを変えることにより、膜厚を数ナノメートルから200ナノメートル程度まで任意に制御することができる。一方、有機化合物としてポリアクリル酸を用いた場合、吸着条件により、数オングストロームの厚みの薄膜を形成することができる。本発明では、上記金属酸化物薄膜層または有機／金属酸化物複合薄膜層と有機化合物薄膜層との逐次積層の程度により、上記厚みの精度の薄膜を適宜製造することができる。

また、その際、使用する金属化合物や有機化合物の種類を変えることにより、ハイブリッドな層構成で、複合薄膜の積層体を得ることが可能である。

以上述べたように、本発明では、固体基板上に直接、あるいは高分子の薄膜層を介して金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を精度良く形成できる。続いて本発明では、目的の金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を有する薄膜材料を固体基板から分離する。

本発明において、固体基板上に直接金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する場合、固体基板としてアクリル板など有機溶媒に可溶な高分子を用いれば、薄膜形成後の固体基板を溶媒に浸漬し、固体基板部分を溶解することで本発明の薄膜材料を得ることができる。また固体基板としてガラスなどを用いた場合には、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成後の基板を弱塩基溶液に浸漬し、基板と薄膜との間の物理吸着の相互作用を弱めることで固体基板から本発明の薄膜材料を得ることができる。または、中間層、すなわち表面に水酸基またはカルボキシル基を提示するような高分子薄膜層の基板と接触している界面近傍を溶解することで基板から本発明の薄膜材料を得ることもできる。

本発明において、固体基板上に高分子下地層を形成し、その上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成した場合は、薄膜形成後の基板を高分

子下地層が溶解するような溶媒に浸漬し、下地層部分を溶解することにより本発明の薄膜材料を得ることができる。固体基板上に直接金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する場合よりも、固体基板上に高分子下地層を形成し、その上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する場合の方が、より穏やかな条件で精度良く基板から薄膜材料を取り外すことができる。

上記の操作において、中間層、すなわち表面に水酸基またはカルボキシル基を持つ高分子の薄膜層は、その全部または大部分は分離される薄膜材料中に依然として含まれており、金属酸化物薄膜や有機／金属酸化物複合薄膜の機械的強度を保つための裏打ち膜としての役割を果たしている。

一方、本発明の薄膜材料は、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する液体上に形成されたものであってもよい。すなわち、表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する液体上に、上記のように金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を適用して加水分解することにより、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成し、さらに必要に応じて金属酸化物薄膜、有機／金属酸化物複合薄膜および有機化合物薄膜を適宜形成して複合薄膜を形成することができる。このようにして液体上に形成される薄膜材料の厚みは300nm以下に制御する。得られる薄膜材料は、自己支持性を維持したまま液体から容易に取り出すことができる。表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する液体の具体例としては、水酸基やカルボキシル基を持つ液体の化合物（例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどアルコール類；酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類）、水酸基やカルボキシル基を持つ液体を含んだ液体混合物（例えば、水－アセトニトリル、水－THF、クロロホルム－メタノール、トルエン－エタノール）、水酸基やカルボキシル基を持つ有機化合物（高分子）の溶液（例えば、ポリアクリル酸のDMF溶液、ポリ（2－ヒドロキシエチルメタクリレート）のメチルセロソルブ溶液、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレータのメチルエチルケトン溶液、ポリビニルフェノールのTHF溶液）などを例示することができる。

以上述べたように、本発明の薄膜材料は上記の方法によって精度良く製造することができる。

このようにして製造された本発明の薄膜材料は、石英やシリコンなどの固体基板に限らず、ガラスフィルター、メンブレンフィルターやアルミナ多孔質膜などの多孔質支持体上に公知の方法により移し取ることができる。このようにして溶液から取り出された薄膜材料に対して、抽出または焼成などの処理を施すことにより、該薄膜材料中から有機化合物が取り除かれ、その有機化合物の分子形状に応じた空孔を持った層を形成することができる。特に多孔質支持体上に固定化された薄膜材料の有機／金属酸化物複合薄膜層から有機化合物を取り除くことにより得られた材料は、分子形状選択的な透過膜として利用することができる。また、溶液から取り出された有機／金属酸化物複合薄膜に対して、酸素プラズマなどの処理を施すことにより、該薄膜中の有機物の全部または一部が取り除かれた、アモルファス状の有機／金属酸化物複合薄膜を製造することができる。

さらに、上記の有機化合物の除去の場合と同様に、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の裏打ち膜として機能する高分子の薄膜層の全部または一部を抽出、焼成、酸素プラズマなどの処理を施すことにより、金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜から取り除くことができる。これにより有機化合物および高分子化合物を完全に除去した金属酸化物薄膜を形成することもできる。

上記の抽出、焼成、酸素プラズマなどの処理方法は、本発明に用いられる金属酸化物、有機化合物、高分子の性質に応じて適宜決定することができる。

例えば、酸素プラズマ処理時の時間、圧力、出力及び温度は、酸素プラズマ処理する金属酸化物薄膜、有機／金属酸化物複合薄膜を構成する金属化合物、有機化合物の種類、大きさ、プラズマ源などに応じて適宜決定することができる。具体的には、酸素プラズマ処理時の圧力については、 $1.33 \sim 66.5 \text{ Pa}$ (10～50 mtorr)、好ましくは $13.3 \sim 26.6 \text{ Pa}$ (100～200 mtorr) であることが適当である。また、酸素プラズマ処理時のプラズマ出力については、5～500 W、好ましくは10～500 Wであることが適当である。また、酸素プラズマ処

理時の処理時間は、5分～数時間、好ましくは5～60分であることが適当である。また、酸素プラズマ処理の温度は、低温であり、好ましくは $-30\sim 300^{\circ}\text{C}$ であり、さらに好ましくは $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ であり、最も好ましくは室温($5\sim 40^{\circ}\text{C}$)である。酸素プラズマ処理に用いるプラズマ装置は、特に限定されず、例えば、サウスベイ社製 (South Bay Technology, USA) の PE-2000 プラズマエッチャー (Plasma etcher) などを用いることができる。

さらに、例えば、焼成処理の条件として、大気雰囲気中で $100\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ で、30秒～1時間、好ましくは1～20分間であることが好ましい。

以上、詳しく説明したように、本発明によれば、ナノメートル厚みの自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を、温和な条件且つ簡単な操作で製造することができる。また、本発明によれば、多様な積層構造を有する安定な自己支持性を持つ金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を製造でき、その生産性も極めて高い。他に類のないこれらの特徴を有する本発明の方法は、次世代の高集積化デバイスを担う重要な基盤技術として、汎用製品の様々なコーティング材料として、新しい電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を有する薄膜材料を製造する手段として、固体表面の物理化学的特性を改質する材料として、高効率の触媒システムを構築する手段として、様々な分離機能膜を設計、製造する手段として、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜材料を設計、製造する手段として、各種の分野に応用されることが期待できる。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明の特徴を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

(実施例1)

アクリル板（厚さ0.3 mm）を固体基板として用いた。アクリル板を約1.5 cm×2.5 cmにカットし、表面をエタノールで洗浄し、窒素気流により乾燥した。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量7800以下）を水溶液（5 mg/ml）から3000回転×2分間の条件でスピコートした。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にチタニウムブトキシド（ $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ）のクロロホルム溶液（100 mM）を3000回転×2分間の条件でスピコートした。続いて空气中的水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で12時間放置した。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をサンプル管中でアセトンに浸漬したところ、アクリル板の膨潤および溶解が始まり、約12時間後にはポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜が基板から取り外された状態で得られた。

第1図には直径35 mmのサンプル管中に浮遊したポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜の写真を示した。また得られたポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第2図にポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。また該薄膜は電子線のある程度透過するため、該薄膜下のアルミナ支持体の多孔質構造も観察された。第3図にはポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜の厚み方向の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約20～40 nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

（実施例2）

シリコンウェハー（直径20 cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500 nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3 cm×4 cmにカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および

埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（分子量78000以下）の水溶液（5 mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空気中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にチタニウムブトキシドのクロロホルム溶液（10 mM）をスピコートした（3000回転×2分）。続いて空気中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空気中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1 mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜の剥離が始まった。

第4図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜を、第5図には該薄膜をエタノールを満たした直径27 mmのサンプル瓶に移したものそれぞれ示した。シリコンウェハーの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第6図にポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。第7図にはポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約20 nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

（実施例3）

シリコンウェハー（直径20 cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUD R-P015 PM）が500 nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3 cm×4 cmにカットし、表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および

埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にアルミニウムブトキシド（ $\text{Al}(\text{O}^n\text{Bu})_3$ ）のクロロホルム溶液（100mM）をスピコートした（3000回転×2分）。続いて空气中的水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜の剥離が始まった。

第8図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜を、第9図には該薄膜をエタノールを満たした直径27mmのサンプル瓶に移したものをそれぞれ示した。シリコンウェハーの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第10図にポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。第11図にはポリビニルアルコール／酸化アルミニウム複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約50～100nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

（実施例4）

シリコンウェハー（直径20cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。

該基板を約 3 cm×4 cm にカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量 78000 以下）の水溶液（5 mg/ml）をスピコートした（3000 回転×2 分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にテトラメトキシシラン（Si(OMe)₄）のクロロホルム溶液（100 mM）をスピコートした（3000 回転×2 分）。続いて空气中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で 10 時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から 1 mm 程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜の剥離が始まった。

第 12 図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜を、第 13 図には該薄膜をエタノールを満たした直径 27 mm サンプル瓶に移したものそれぞれ示した。シリコンウェハーの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径 100 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第 14 図にポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。第 15 図にはポリビニルアルコール／シリコンオキシド複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約 20 nm の複合薄膜が得られることが明らかとなった。

得られた複合薄膜の膜厚は用いる金属アルコキシドの種類により異なることが明らかになった。上記の製膜条件において、各種金属アルコキシドの 100 mM クロロホルム溶液を用いて得られたポリビニルアルコール／金属酸化物複合薄膜

の膜厚は以下の通りである。アルミニウムブトキシド：約50～100nm、テトラメトキシシラン：約20nm、チタニウムブトキシド：約120～180nm、ニオブアルコキシド：約40～60nm、ジルコニウムブトキシド：約50nm。

(実施例5)

シリコンウェハー（直径20cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3cm×4cmにカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空気中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。4-フェニルアゾ安息香酸のクロロホルム懸濁液（20mM）にチタンブトキシドを100mMになるように添加した。チタンブトキシドの添加により4-フェニルアゾ安息香酸が溶解し、均一溶液となった。該溶液を室温で8時間攪拌した後、前述の基板表面上にスピコートした（3000回転×2分）。続いて空気中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空気中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜の剥離が始まった。

第16図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜を、第17図には該薄膜をエタノールを満たした直径27mmサンプル瓶に移したものをそれぞれ示した。シリコンウェハーの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／（4-フェ

ニルアゾ安息香酸+酸化チタン) 複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール/(4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン) 複合薄膜をアルミナ多孔質膜(孔径100nmまたは200nm) 上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第18図にポリビニルアルコール/(4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン) 複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。図19にはポリビニルアルコール/(4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン) 複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約140nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

この他有機分子として4-フェニルアゾ安息香酸以外にも3-メチルサリチル酸、カルボベンジルオキシ-L-フェニルアラニン、4-(2-ピリジルアゾ)-レゾルシノールなどの芳香族置換基を持つ化合物や、グルコース、ポリアクリル酸、など複数の水酸基またはカルボキシル基を持つ有機分子を用いても同様の複合薄膜が得られることが確認された。またスピンコート溶媒としてシクロヘキサンを用いても同様の結果が得られた。またアルミニウムブトキシドやジルコニウムブトキシドなど他の金属アルコキシドを用いても同様の複合薄膜の形成が確認された。

上記のようにして得られたポリビニルアルコール/(4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン) 複合薄膜を、石英基板に移し取った。はじめに該基板の紫外可視吸収スペクトルを測定した。続いて該基板を1%アンモニア水に1時間、室温で穏やかに攪拌しながら浸漬し、エタノール、超純水で洗浄後、窒素气流を吹き付けて乾燥したのち紫外可視吸収スペクトルを測定した。つづいて該基板を4-フェニルアゾ安息香酸のテトラヒドロフラン(THF) 溶液(10mM) に1時間、室温で穏やかに攪拌しながら浸漬し、THF、エタノールで洗浄後、窒素气流を吹き付けて乾燥したのち紫外可視吸収スペクトルを測定した。

第20図には上記で示した浸漬操作を2回ずつ繰り返した際の紫外可視吸収スペクトルの変化を示した。また第20図における330nmでの吸光度の変化を

第21図に示した。これらの結果より、得られた複合薄膜中には色素4-フェニルアゾ安息香酸分子が含まれていること、その色素分子は該薄膜をアンモニア水に浸漬することにより該薄膜中から速やかに取り除かれること、また色素分子が取り除かれた後の薄膜を該色素分子の溶液に浸漬することにより色素分子が該薄膜に再び吸着すること、および以上の該薄膜に対しての色素の脱着および再吸着現象は可逆的であることが示された。すなわちアンモニア水による抽出操作では、該薄膜中に4-フェニルアゾ安息香酸分子の形状に応じた空孔が生成および構造保持されていることが示された。

また、上記のようにして得られたポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜を、アルミナ多孔質板に、表面全面を覆い隠すように移し取った。続いて該基板を1%アンモニア水に2時間、室温で静置して浸漬し、エタノール、超純水で洗浄後、窒素气流を吹き付けて乾燥した。この膜試料をフィルターカートリッジユニットに取り付けた。この試料に対して、以下の溶液を透過させたときの、溶液の吸収スペクトルの変化を追跡した。

第22図には上記で示した膜試料に対して、安息香酸（100 mM）、アゾベンゼン（1 mM）、そして4-フェニルアゾ安息香酸（1 mM）それぞれのTHF溶液を2回透過させたときの、それぞれの溶液の色素由来による吸収極大値の変化（透過前を100%とした時の相対値）を示した。吸収強度の減少は、色素分子が膜試料上の該複合薄膜中に吸着保持されたことを示すものである。これらの結果より、得られた複合薄膜からアンモニア水による抽出により色素分子を取り除いた薄膜は、4-フェニルアゾ安息香酸分子の形状に応じた空孔を持ち、安息香酸やアゾベンゼンのような色素分子よりも鑄型であった4-フェニルアゾ安息香酸を選択的に薄膜中に吸着保持し得ることが示された。

また、上記のようにして得られたポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜を、アルミナ多孔質板に複数枚に移し取った。それら試料のうち一部を1%アンモニア水に2時間、室温で静置して浸漬し、エタノール、超純水で洗浄後、窒素气流を吹き付けて乾燥した。また別の試料に対

しては高周波出力30Wで30分間酸素プラズマ処理を行い、薄膜中の4-フェニルアゾ安息香酸の除去を行った。これら処理後の試料の走査型電子顕微鏡観察を行い、アンモニア水処理や酸素プラズマ処理が複合薄膜の形態に及ぼす影響を評価した。

第23図にはポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜にアンモニア水処理を施した後の該薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、第24図には該薄膜の断面図をそれぞれ示した。第18図および第19図の結果との比較から、該複合薄膜はアンモニア水処理によってはその形態は走査型電子顕微鏡レベルの解像度においてはほとんど変化しないことが明らかとなった。また第25図にはポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜に酸素プラズマ処理を施した後の該薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、図26には該薄膜の断面図をそれぞれ示した。第18図および第19図の結果との比較から、該複合薄膜は酸素プラズマ処理によってもその形態は走査型電子顕微鏡レベルの解像度においてはほとんど変化しないことが明らかとなった。

（実施例6）

シリコンウェハー（直径20cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3cm×4cmにカットし、表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。ポリメタクリル酸メチル（数平均分子量69000）のクロロホルム溶液（モノマー換算0.5mM）にチタンブトキシドを10mMになるように添加した。該溶液を室温で8時間攪拌した後、前述の基板表面上にスピコートした（3000回転×2分）。続いて空气中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやす

くするために基板の外周部縁から1 mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜の剥離が始まった。

第27図にはシリコンウェハから取り外された後のポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜を、第28図には該薄膜をエタノールを満たした直径27 mmサンプル瓶に移したものをそれぞれ示した。シリコンウェハの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第29図にポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜は平滑な表面であるが、膜表面全域にナノレベルの亀裂が観察された。このような亀裂は以上に示した複合薄膜においては観察されなかった。ポリメタクリル酸メチルと酸化チタンとの間には共有結合的な結合が存在しないため、（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）層内部の架橋構造が十分発達していないことが推定された。第30図にはポリビニルアルコール／（ポリメタクリル酸メチル＋酸化チタン）複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約20～50 nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

（実施例7）

シリコンウェハ（直径20 cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500 nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3 cm×4 cmにカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および

埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5 mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。4-フェニルアゾ安息香酸のクロロホルム懸濁液（20 mM）にチタンブトキシドを100 mMになるように添加した。チタンブトキシドの添加により4-フェニルアゾ安息香酸が溶解させ、該溶液を室温で8時間攪拌した。前述の基板を水平方向から30℃に傾け、基板上部から基板表面に対して該溶液を流した（フローキャスト法）。1分後基板表面をクロロホルムで洗浄した。続いて空气中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1 mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜の剥離が始まった。

第31図にはシリコンウェハから取り外された後のポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜を示した。シリコンウェハの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第32図にポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、第33図には該複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。ポリビニルアルコール／（4-フェニルアゾ安息香酸+酸化チタン）複合薄膜は平滑な表面を持ち、この作製条件では膜厚は約20～50 nmであることが明らかとなった。以上の結果よりフローキャスト法によっても目的の複合薄膜が得られることが確認された。また第18図およ

び第19図との比較から、フローキャスト法はスピncコート法に比べてより薄い複合薄膜が得られることが明らかとなったが、膜表面が不均一になりやすいという欠点も観察された。

(実施例8)

シリコンウェハーを約3 cm×4 cmにカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルフェノール（平均分子量8000）のエタノール溶液（50 mg/ml）をスピncコートした。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いて該基板表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5 mg/ml）をスピncコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にチタニウムブトキシドのクロロホルム溶液（100 mM）をスピncコートした（3000回転×2分）。続いて空气中的水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1 mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にポリビニルフェノールの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜の剥離が始まった。

第34図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜を、第35図には該薄膜をエタノールを満たした直径27 mmサンプル瓶に移したものそれぞれ示した。シリコンウェハーの面積に相当する薄膜が数枚に細片化された状態でポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール/酸化チタン複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100 nm）上に移し取り、その形態を走査型

電子顕微鏡により観察した。第36図にポリビニルアルコール／酸化チタン複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。第37図にはポリビニルアルコール／酸化チタン複合薄膜の断面の走査型電子顕微鏡像を示した。この作製条件では膜厚約200nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。以上の結果より高分子下地層として市販の試薬として購入できる高分子化合物を用いても、本発明の手法により目的の複合薄膜が得られることが確認された。

(実施例9)

シリコンウェハー（直径20cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUDR-P015 PM）が500nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3cm×4cmにカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にチタニウムブトキシドのクロロホルム溶液（10mM）をスピコートした（3000回転×2分）。続いて空气中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で2時間放置し、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いてこの表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。基板を空气中で2時間放置して表面を乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。このポリビニルアルコール溶液とチタニウムブトキシド溶液のスピコートを交互にそれぞれ合計3回ずつ行った。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内に

フォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分から（ポリビニルアルコール／酸化チタン）₃複合薄膜の剥離が始まった。

第38図にはシリコンウェハから取り外された後のポリビニルアルコール／酸化チタン複合薄膜を、第39図には該薄膜をエタノールを満たした直径27mmサンプル瓶に移したものをそれぞれ示した。シリコンウェハの面積に相当する薄膜が数枚に細片化された状態で（ポリビニルアルコール／酸化チタン）₃複合薄膜が得られることが明らかとなった。該複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第40図に（ポリビニルアルコール／酸化チタン）₃複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、図41には断面の走査型電子顕微鏡像を示した。ポリビニルアルコール／酸化チタン複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であり、本作製条件では膜厚約40～200nmの複合薄膜が得られることが明らかとなった。

（実施例10）

アクリル板（厚さ0.3mm）を固体基板として用いた。アクリル板を約20cm×2.5cmにカットし、表面をエタノールで洗浄し、窒素気流により乾燥した。

この基板をポリアクリル酸（数平均分子量11700）のエタノール溶液（モノマー換算10mM）に30分間浸漬し、エタノールでリンスした後、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いて基板をチタニウムブトキシド（ $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_4$ ）のエタノール溶液（100mM）に10分間浸漬し、エタノールでリンスして、水によりアルコキシドを加水分解後、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いて該基板を上述のポリアクリル酸溶液に10分間浸漬し、エタノールでリンスした後、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。続いて基板を再びチタニウムブトキシドのエタノール溶液に浸漬した。これらチタニウムブトキシドとポリアクリル酸との吸着操作をそれぞれ10回ずつ繰り返した。最後のポリアクリル酸層の形成後、基

板を70℃の超純水中で90分間エージングを行い、表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をサンプル管中でアセトンに浸漬したところ、アクリル板の膨潤および溶解が始まり、約6時間後にはポリアクリル酸／（酸化チタン／ポリアクリル酸）₁₀複合薄膜が基板から取り外された状態で得られた。

第42図には直径35mmのサンプル管中に浮遊したポリアクリル酸／（酸化チタン／ポリアクリル酸）₁₀複合薄膜の写真を示した。フィルムは数mm四方の小片として得られた。

（実施例11）

シリコンウェハー（直径20cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUD R-P015 PM）が500nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3cm×4cmにカットし、表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量78000以下）の水溶液（5mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。ポリアクリル酸（数平均分子量1070）（モノマー換算0.5mM）とチタンブトキシド（10mM）のクロロホルム／エタノール（9/1=v/v）溶液を調製し、室温で8時間攪拌した後、前述の基板表面上にスピコートした（3000回転×2分）。続いて空气中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で10時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸+酸化チタン）複合薄膜の剥離が始まった。

第43図にはシリコンウェハから取り外された後のポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜を、第44図には該薄膜をエタノールを満たした直径27mmサンプル瓶に移したものそれぞれ示した。シリコンウェハの面積にほぼ等しい大きさのポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径100nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第45図にポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、第46図には断面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であり、膜厚は約40nm～100nmであった。

また、得られたポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜を透過型電子顕微鏡用銅グリッド（支持膜無し、直径3.0mm、メッシュ孔117 μ m×117 μ m、グリッド幅50 μ m）に移し取り、高周波出力30W、30分間酸素プラズマ処理を施し、処理後の該複合薄膜の形態を透過型電子顕微鏡により観察した。第47図に酸素プラズマ処理後のポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜表面の透過型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜中には無数のnmサイズの空孔が存在することが確認された。ポリアクリル酸を混合しないで調製したポリビニルアルコール／酸化チタン複合薄膜に対して酸素プラズマ処理を施した場合にはこのようなnmサイズの空孔は観察されなかった。これらの結果から、酸素プラズマ処理後のポリビニルアルコール／（ポリアクリル酸＋酸化チタン）複合薄膜において観察された空孔は、酸素プラズマ処理により該薄膜中から取り除かれたポリアクリル酸分子によって生成したことが示された。空孔のサイズはポリアクリル酸一分子のサイズより大きいことから、空孔は該薄膜中におけるポリアクリル酸分子のドメインの形状を反映したものであることが示された。

（実施例12）

シリコンウェハー（直径20 cm）上にフォトレジスト（東京応化工業TUD R-P015 PM）が500 nmの膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約3 cm×4 cmにカットし、表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリアクリル酸（数平均分子量11700）の水溶液（5 mg/ml）をスピコートした（3000回転×2分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素气流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。4-フェニルアゾ安息香酸のクロロホルム懸濁液（20 mM）にチタンブトキシドを100 mMになるように添加した。チタンブトキシドの添加により4-フェニルアゾ安息香酸が溶解し、均一溶液となった。該溶液を室温で8時間攪拌した後、前述の基板表面上にスピコートした（3000回転×2分）。続いて空気中の水蒸気によりアルコキシドの加水分解を行うため、基板を空气中で20時間放置した。続いて溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から1 mm程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素气流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリアクリル酸／（4-フェニルアゾ安息香酸＋酸化チタン）複合薄膜の剥離が始まった。

第48図にはシリコンウェハーから取り外された後のポリアクリル酸／酸化チタン複合薄膜を、基板の面積の約半分程度の大きさを保持したポリアクリル酸／（4-フェニルアゾ安息香酸＋酸化チタン）複合薄膜が得られることが明らかとなった。得られたポリアクリル酸／（4-フェニルアゾ安息香酸＋酸化チタン）複合薄膜をアルミナ多孔質膜（孔径200 nm）上に移し取り、その形態を走査型電子顕微鏡により観察した。第49図にポリアクリル酸／（4-フェニルアゾ安息香酸＋酸化チタン）複合薄膜表面の走査型電子顕微鏡像を、第50図には断面の走査型電子顕微鏡像を示した。該複合薄膜はナノレベルで平滑な表面であり、膜厚は約50 nm～120 nmであった。

(実施例 13)

シリコンウェハー（直径 20 cm）上にフォトレジスト（東京応化工業 TUD R-P015 PM）が 500 nm の膜厚で製膜されたものを基板として用いた。該基板を約 3 cm × 3 cm にカットし、表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この表面にポリビニルアルコール（ポリサイエンス社、分子量 78000 以下）の水溶液（5 mg/ml）をスピコートした（3000 回転 × 2 分）。空气中で表面を十分乾燥後、表面に窒素気流吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。メタケイ酸ナトリウム（ Na_2SiO_3 ）（10 mM）および硝酸アルミニウム（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ）（0.1 mM）を添加した水溶液を室温で 8 時間攪拌して均一に調製した後、該溶液の 0.3 ml を前述の基板表面上にスピコートした（3000 回転 × 3 分）。続いて基板を空气中で 10 時間放置した後、溶媒を浸透しやすくするために基板の外周部縁から 1 mm 程度にニードル状のもので傷を付けた。表面に窒素気流を吹き付け、乾燥および埃の除去を行った。この基板をシャーレ上に静置し、基板の周囲から静かにエタノールを基板が十分浸漬される量だけシャーレに注いだ。数分以内にフォトレジストの溶解が始まり、基板上傷を付けた部分からポリビニルアルコール／アルミナシリケート複合薄膜の剥離が始まった。

上記のようにして得られたポリビニルアルコール／アルミナシリケート複合薄膜を、ワットマン社製のアルミナ濾過膜（ANODISC25, 0.1 μm ）上に、表面全面を覆い隠すように移し取った。次いで、それら試料の一部を圧力 180 mTorr、高周波出力 30 W で 20 分間酸素プラズマ処理を行い、複合薄膜中のポリビニルアルコールの除去を行った。さらに他の試料に対しては空气中 600 °C で 3 時間、昇温速度 3 °C/分 で焼成処理を行った。これらの処理後の試料の走査型電子顕微鏡観察を行い、酸素プラズマ処理や焼成処理が複合薄膜の形態に及ぼす影響を評価した。

第 51 図に処理前のビニルアルコール／アルミナシリケート複合薄膜をアルミナ多孔質膜上に移し取り、その形態を低分解能および高分解能走査電子顕微鏡に

より観察した写真を示した。さらに、第52図に前記複合薄膜を酸素プラズマ処理した後の写真を、さらに第53図に前記薄膜を焼成処理した後の写真をそれぞれ示した。第51図より、アルミナシリケートの場合も、酸化チタンと同様、得られた薄膜はナノレベルで平滑な表面であることが確認された。また、第52図より酸素プラズマ処理後には20nmの膜厚を有するアルミナシリケート薄膜が得られることが明らかとなった。また第53図より焼成処理後には約20nmの膜厚を有するアルミナシリケート薄膜が得られることが明らかとなった。

(試験例)

本試験例において、自己支持性の有無を判定した。ここでは、薄膜材料を移し取る基板として、アルミナ多孔質基板であるワットマン社製アノディスク (ANODISC™ 25 または 13) を用いた。

上記実施例に示した方法により、薄膜材料を基板から分離して溶液中に浮遊させ、上記基板を溶液に浸漬し、浮遊した薄膜の下部に配置した。続いて基板を液表面の法線方向に対して約75度に傾けた。基板を傾けたまま、ゆっくりと液中から空気中へと引き上げた。その際、薄膜の端の一部を基板とともにピンセットでつまみ、基板の引き上げによる溶液の切れを利用して、薄膜の端を基板に接触させた。そのままゆっくりと基板を引き上げていくことで、その接点から薄膜は基板に密着しながら移し取られる。気-液界面で溶液が基板から離れていくのに伴って、その溶液界面まで移動してきた該薄膜が基板上に移し取られるのを確認しながら、基板をゆっくりと大気中に引き上げた。該薄膜を移し取った基板は、大気中で穏やかに自然乾燥した。溶液の性質に応じて、基板の薄膜の載っていない面を濾紙に接触させ、基板から大部分の溶液を取り除いたのち、大気中で自然乾燥した。以上のような操作により、該薄膜をアノディスク上に移し取った。なお、このような基板への移し取りは、石英版など他の基板を用いても同様に行うことができる。

作製した試料を、走査型電子顕微鏡により観察した。欠陥のない一枚の薄膜が

基板の孔の部分をすべて覆っている状態が観察された場合、該薄膜は自己支持性を保持していると判定した。すなわち、使用した基板の孔径は20 nm以上であるため、少なくとも孔径20 nmの空孔を完全に覆うことができ、なおかつ大気中に取り出しても欠陥や亀裂が生じず、その形態を保持し続けるものを自己支持性を持つものと判定した。

上記実施例にて得られた薄膜材料は、上記判定法によりすべて自己支持性を有していることが確認された。

産業上の利用可能性

上記の方法より製造された金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜の主な特徴ならびに産業上の用途は、次の通りである。

本発明によれば、ナノメートル領域の厚みを持つ自己支持性薄膜材料を極めて均一に製造することができるため、本発明は次世代の高集積化デバイスをにう重要な基盤技術となる。具体的には、エレクトロニクス分野での高精度の絶縁薄膜の製造技術、オプトエレクトロニクス分野での効率よい反射膜の製造技術として利用することができ、微小磁気記憶素子等の製造にも応用されることが期待できる。

本発明によれば、穏和な条件下かつ簡単な操作で、自己支持性薄膜材料を製造できる。得られた自己支持性薄膜材料は、あらゆる形状にも裁断加工が可能である。また生産性が高いため、汎用製品のコーティングフィルムとして広く普及することが期待できる。具体的には、様々なプラスチック製品の表面保護膜、医療や食品関連製品の抗菌コート、衣服や電気製品の静電気防止膜、複雑な形状を持つ機器の酸化防止膜、構造材料への科学的、力学的安定性の付与などに用いることができる。

本発明の製造方法によれば、固体を金属化合物と有機化合物に接触させるという、極めて簡便な手法で短時間に有機／金属酸化物複合薄膜層が製造できるため、スピンコーターのような単純な機器以外には特別な設備を必要とせず、高い生産

性が期待できる。

また、本発明において、固体基板を金属酸化物または有機化合物の溶液に浸漬する方法を用いた場合には、吸着は固体表面での飽和吸着に基づいており、金属化合物や有機化合物の濃度、洗浄、加水分解での温度、時間等を厳密に設定しなくても十分に精密な有機／金属酸化物薄膜層を製造することが可能である。一方、スピンコート法を用いる場合には、スピンコートする溶液中の金属化合物の濃度、スピン速度および時間を変化させることで任意の厚みの吸着層を形成することが可能である。

また、本発明の方法は、固体基板上に形成した有機／金属酸化物複合薄膜を穏和な条件で基板から取り外すことが可能である。このことは有機／金属酸化物複合薄膜層に様々な性状の金属化合物または有機化合物を組み込むことが可能であることを意味する。特に酵素などのタンパク質を組み込んだ生体機能材料、医用材料としての幅広い応用が期待される。

また、本発明の方法は、ナノメートルの精度で多様な有機／金属酸化物複合薄膜層を積層化し、自己支持性薄膜として得ることができるので、それ自身、新しい、電気、電子的特性、磁気的特性、光機能特性を設計することができる。具体的には、半導体超格子材料の製造、高効率な光化学反応や電気化学反応の設計に用いることができる。また、本発明は、自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜の製造コストが他の手法と比較して著しく低いため、太陽電池等の光エネルギー変換システム等の実用的な基盤技術となり得る。

また、本発明により得られる自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜は、布の様なしなやかさを持つので、ビーズや微粒子、微結晶などを3次元的に包み込む事が可能であり、それらの力学的、物理化学的な特性を大きく変化させることが可能となる。また本発明の自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜を多孔質支持体に移し取った材料は、ナノメートル厚みの分離層を持つ透過膜として用いることができる。更に、有機／金属酸化物複合薄膜層を形成後、アンモニア水処理などによる抽出あるいは焼成などの処理により、組み込んだ有機化合物を薄膜中から穏

和な条件で取り除くことができ、結果として薄膜層中には該有機化合物の分子形状に応じた空孔が生成する。このような薄膜層を多孔支持体上に移し取った材料は、分子構造選択的な透過膜として利用できる。

さらに、本発明の方法によれば、自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜の組成や積層構造を設計できるため、様々な物質の分離膜や逆浸透膜の製造に用いることができる。また、2種類以上の金属化合物の積層比率を段階的に変化させることで、様々な傾斜機能材料を製造することが可能となる。また、従来から多数提案されている有機化合物の逐次吸着法と組み合わせることで、様々なタイプの有機・無機複合超薄膜の設計も可能になり、新しい光、電子、化学的機能を有する超薄膜を製造することができる。

さらに、本発明により得られる自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜に酸素プラズマなどの処理を施すことにより、該薄膜層中の有機化合物または高分子化合物の全部または一部が取り除かれた、アモルファス状の自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜または金属酸化物薄膜を製造することが可能である。このような薄膜材料は通常の金属酸化物よりも低い密度を持ち、超低誘電率薄膜材料としての利用や各種センサーの製造などに応用されることが期待でき、特に10～20 nmサイズでパターン化された回路や凹凸のある電子回路の絶縁材料として、あるいは固体表面で超微細加工を施す際のマスキングまたはコーティングフィルムとしても有望である。

また、アモルファス状の自己支持性有機／金属酸化物複合薄膜は、極めて多くの分子的なサイズの空孔を有する。従って触媒の担持やイオンの取り込みを利用した新しい物質合成にも利用できる。また、各種材料のコーティングフィルムとして利用することで、材料表面に異なる化学的・力学的・光学的特性を付与することができ、光触媒や超親水性表面として応用も期待できる。

請 求 の 範 囲

1. 表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する高分子の薄膜層と、該水酸基またはカルボキシル基を利用して高分子の薄膜層と配位結合または共有結合している金属酸化物薄膜層または有機／金属酸化物複合薄膜層から構成され、全体の厚みが300nm以下である薄膜材料。
2. 自己支持性を持つ請求の範囲第1項に記載の薄膜材料。
3. 表面に水酸基またはカルボキシル基を提示する液体上に形成された厚みが300nm以下の自己支持性を持つ薄膜材料であって、該水酸基またはカルボキシル基を利用して液体と配位結合または共有結合している金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜から構成される薄膜材料。
4. 前記有機／金属酸化物複合薄膜層が、有機化合物を金属酸化物中に分散している部分を有する請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の薄膜材料。
5. 前記有機／金属酸化物複合薄膜層が、有機金属酸化物と有機化合物とが厚み方向に層状構造を形成している部分を有する請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の薄膜材料。
6. 前記有機／金属酸化物複合薄膜層が、有機化合物を金属酸化物中に分散している部分と、有機金属酸化物および有機化合物が厚み方向に層状構造を形成している部分とからなる請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の薄膜材料。
7. 前記有機／金属酸化物複合薄膜層中に含まれている有機化合物の少なくとも一部が除去された構造を有する請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の薄膜材料。
8. 前記高分子薄層の少なくとも一部が除去された構造を有する請求の範囲第1、2および4～7項のいずれかに記載の薄膜材料。
9. 前記有機化合物および／または高分子薄層の除去が、抽出、焼成および酸素プラズマ処理から選択される1以上の処理により行われた請求の範囲第7

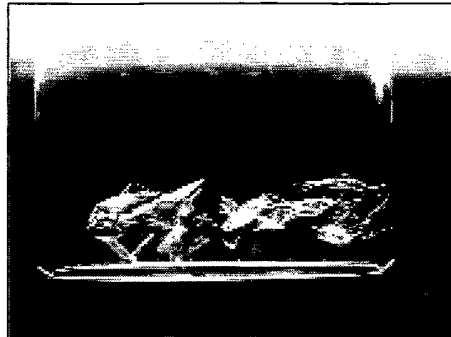
または 8 項に記載の薄膜材料。

- 1 0. 金属酸化物薄膜層から構成され、全体の厚みが 3 0 0 n m 以下である、自己支持性を持つ薄膜材料。
- 1 1. 面積が 2 5 m m ² 以上である請求の範囲第 1 ～ 1 0 項のいずれかに記載の薄膜材料。
- 1 2. 厚みが 2 ～ 3 0 0 n m である請求の範囲第 1 ～ 1 1 項のいずれかに記載の薄膜材料。
- 1 3. 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 3 0 0 n m 以下の薄膜材料を分離する工程とを含む、薄膜材料の製造方法。
- 1 4. 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に水酸基またはカルボキシル基を表面に提示する高分子の薄膜を形成する工程と、形成した高分子の薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 3 0 0 n m 以下の薄膜材料を分離する工程とを含む、薄膜材料の製造方法。
- 1 5. 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に下地層を形成する工程と、形成した下地層上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 3 0 0 n m 以下の薄膜材料を分離する工程とを含む、薄膜材料の製造方法。
- 1 6. 固体基板上または固体基板上に形成された膜上に下地層を形成する工程と、形成した下地層上に水酸基またはカルボキシル基を表面に提示する高分子の薄膜を形成する工程と、形成した高分子の薄膜上に金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程と、その金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む厚みが 3 0 0 n m 以下の薄膜材料を分離する工程とを含む、薄膜材料の製造方法。

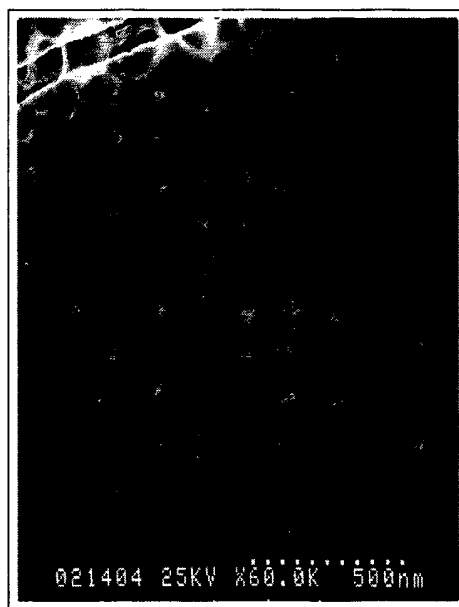
17. 固体基板を溶解することにより金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む薄膜材料を分離する請求の範囲第13または14項に記載の薄膜材料の製造方法。
18. 下地層を溶解することにより金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を含む薄膜材料を分離する請求の範囲第15または16項に記載の薄膜材料の製造方法。
19. 下地層として有機溶媒に可溶な高分子を用いる請求の範囲第18項に記載の薄膜材料の製造方法。
20. 前記高分子をスピコート法により製膜する請求の範囲第14、16または19項に記載の薄膜材料の製造方法。
21. 金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、下記(a)の過程を1回以上行う、請求の範囲第13～16項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
 - (a) 薄膜形成面に存在する水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を薄膜形成面に吸着させ、次いで、表面に存在する金属化合物を加水分解する過程
22. 金属酸化物薄膜または有機／金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、下記(a)および(b)の過程をそれぞれ1回以上行う、請求の範囲第13～16項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
 - (a) 薄膜形成面に存在する水酸基またはカルボキシル基と縮合反応し且つ加水分解により水酸基を生成し得る基を有する金属化合物または（金属化合物＋有機化合物）を薄膜形成面に吸着させ、次いで、表面に存在する金属化合物を加水分解する過程
 - (b) 薄膜形成面に化学吸着し吸着後の表面に水酸基またはカルボキシル基を提示し得る有機化合物またはカチオン性高分子化合物を薄膜形成面に接触させ、有機化合物薄膜を形成する過程

23. 前記(a)の過程と(b)の過程を交互に行う、請求の範囲第22項に記載の薄膜材料の製造方法。
24. 複数種の金属化合物または(金属化合物+有機化合物)を用いて、前記(a)の過程を複数回行う、請求の範囲第21～23項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
25. 金属化合物薄膜または有機/金属酸化物複合薄膜を形成する工程において、最後に下記(c)の過程を行う、請求の範囲第21～24項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
- (c) 薄膜形成面に吸着し、吸着後の表面に水酸基またはカルボキシル基を提示しない有機化合物を薄膜形成面に接触させ、有機化合物薄膜を形成する過程
26. 前記有機/金属酸化物複合薄膜中に含まれている有機化合物の少なくとも一部を除去する工程を有する請求の範囲13～25項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
27. 前記高分子薄層の少なくとも一部を除去する工程を有する請求の範囲第14、16～26項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
28. 前記有機化合物および/または高分子薄層の除去が、抽出、焼成および酸素プラズマ処理から選択される1以上の処理により行われる請求の範囲第26または27項に記載の薄膜材料の製造方法。
29. 製造される薄膜材料が請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の薄膜材料である、請求の範囲第13～28項のいずれかに記載の薄膜材料の製造方法。
30. 請求の範囲第13～29項のいずれかの製造方法により製造された薄膜材料を、多孔質固体基板上に移し取る工程を含む、薄膜付き多孔質固体基板の製造方法。

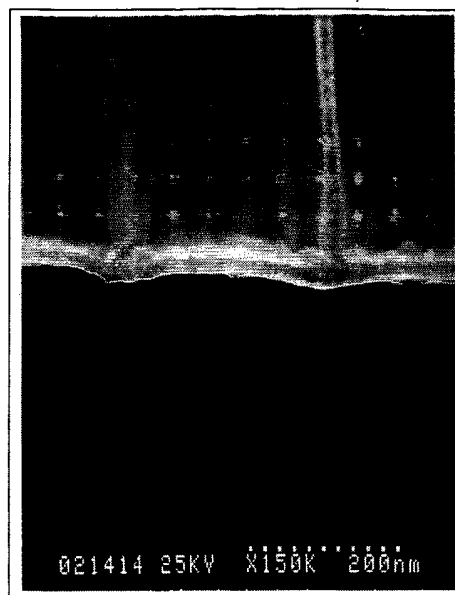
第1図



第2図



第3図



アルミナ多孔質基板

複合薄膜

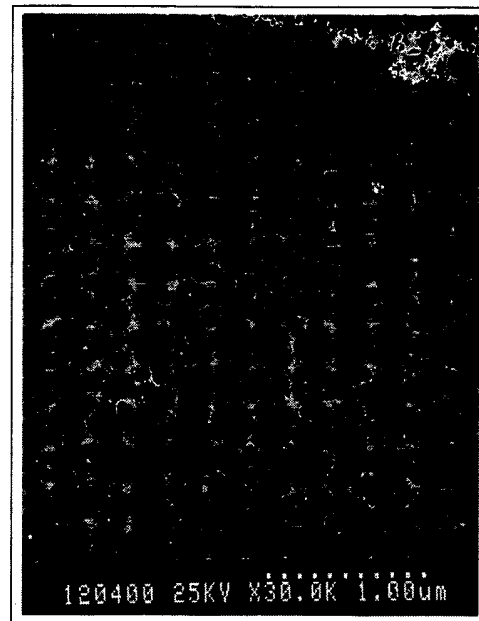
第4図



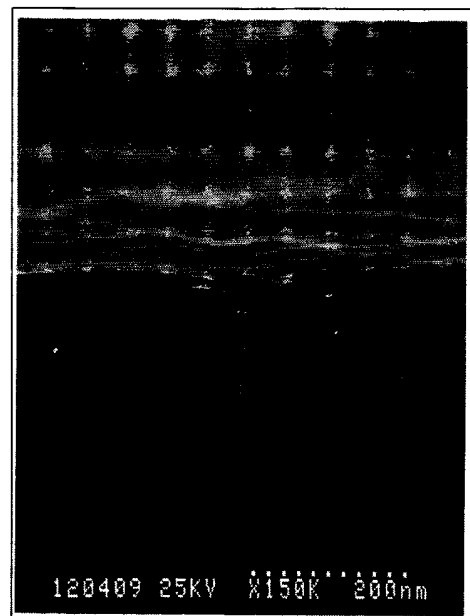
第5図



第6図



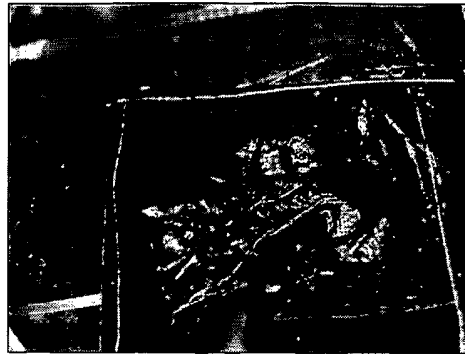
第7図



複合薄膜

アルミナ多孔質基板

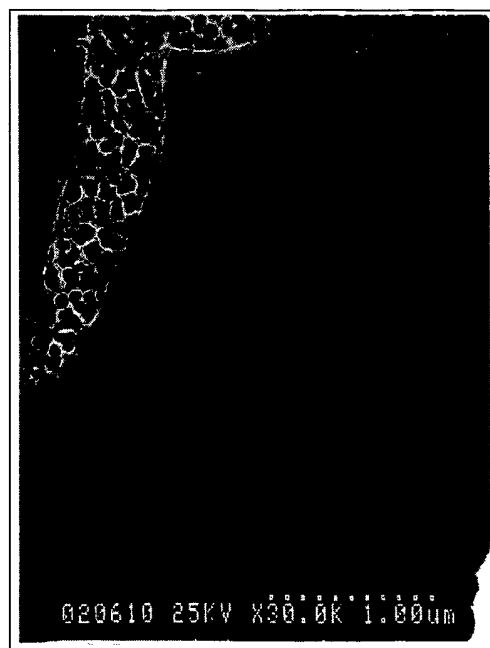
第8図



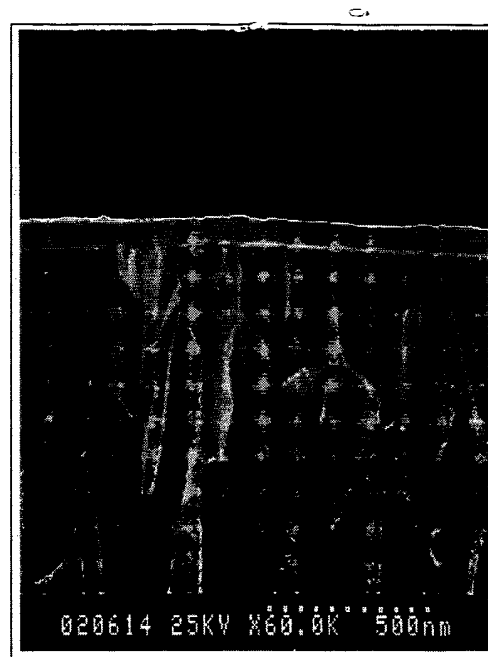
第9図



第10図



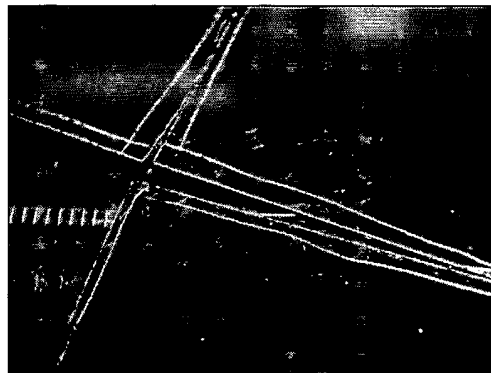
第11図



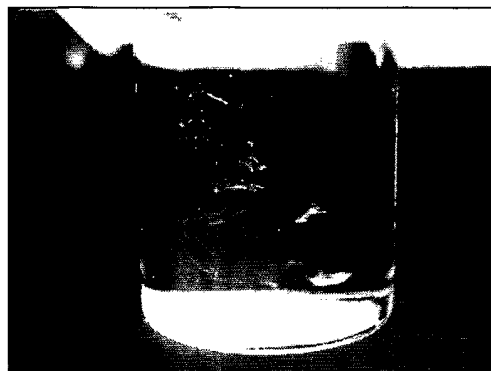
複合薄膜

アルミナ多孔質基板

第12図



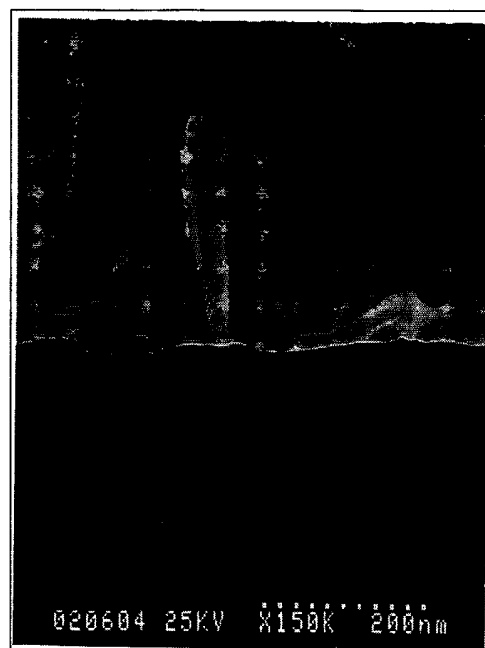
第13図



第14図



第15図



アルミナ多孔質基板

複合薄膜

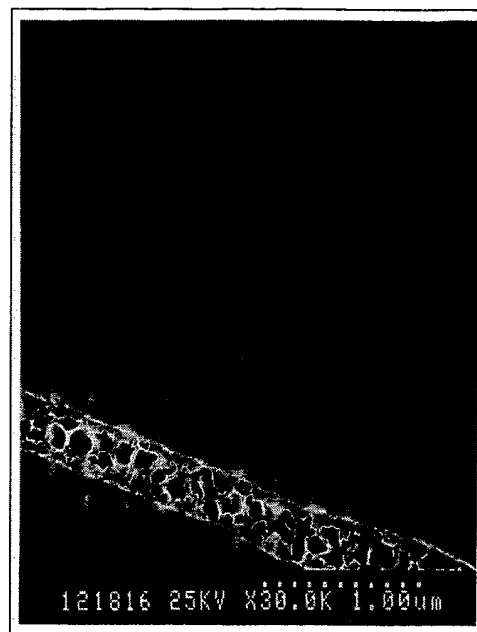
第16図



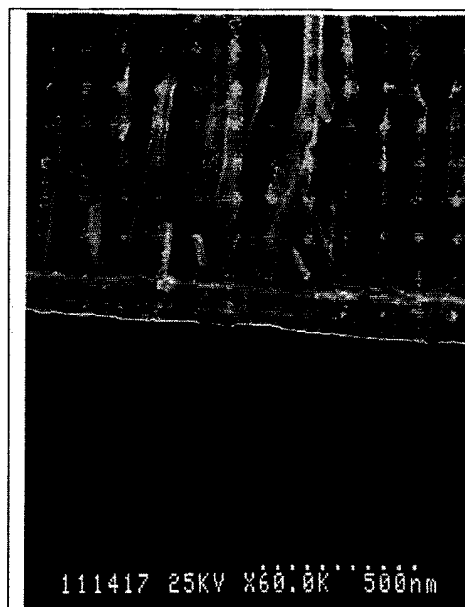
第17図



第18図



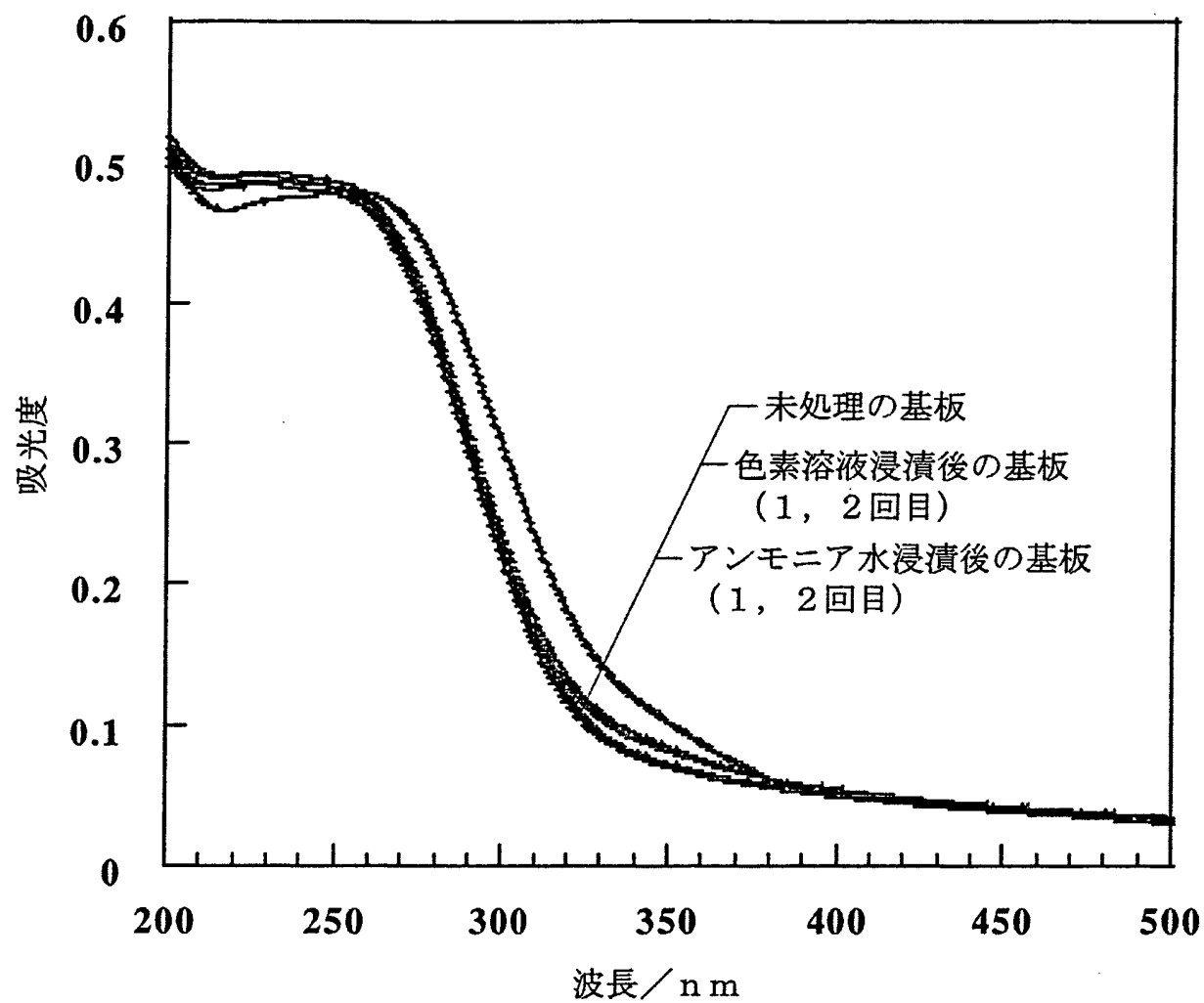
第19図



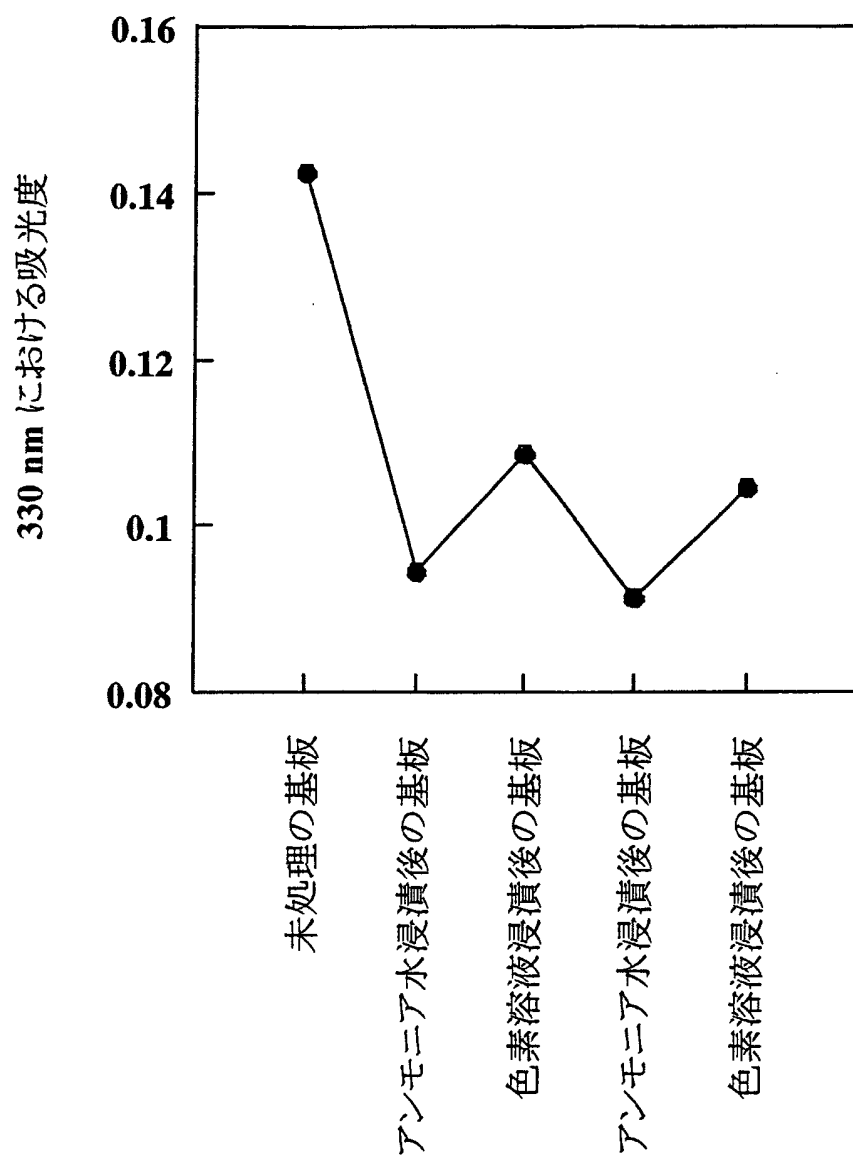
アルミナ多孔質基板

複合薄膜

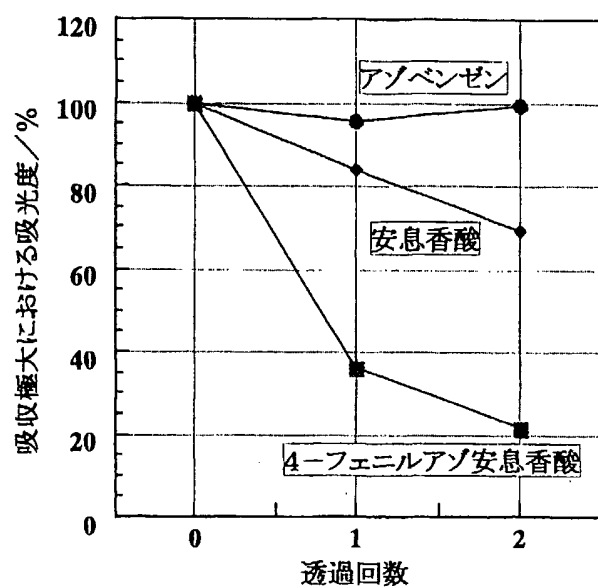
第20図



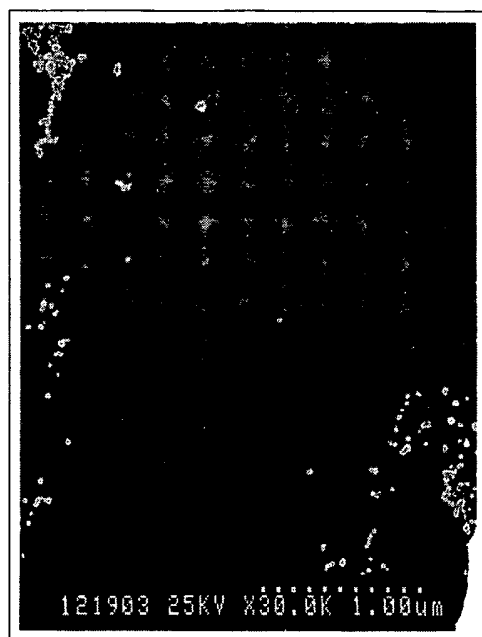
第21図



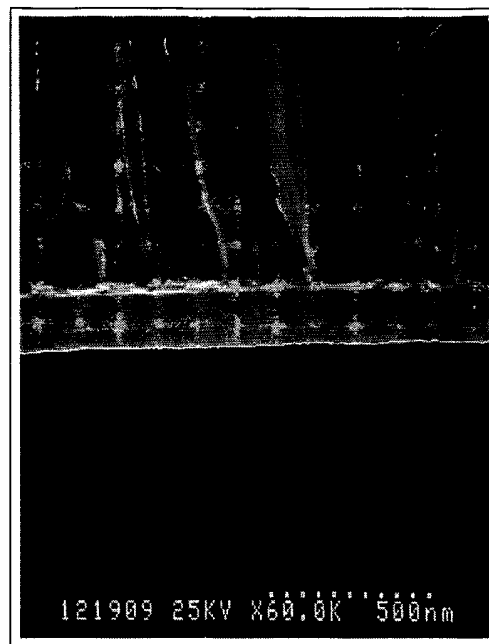
第 2 2 図



第 2 3 図



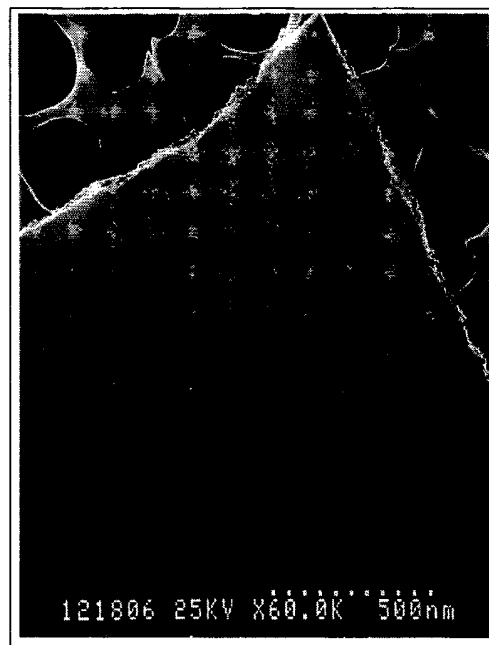
第24図



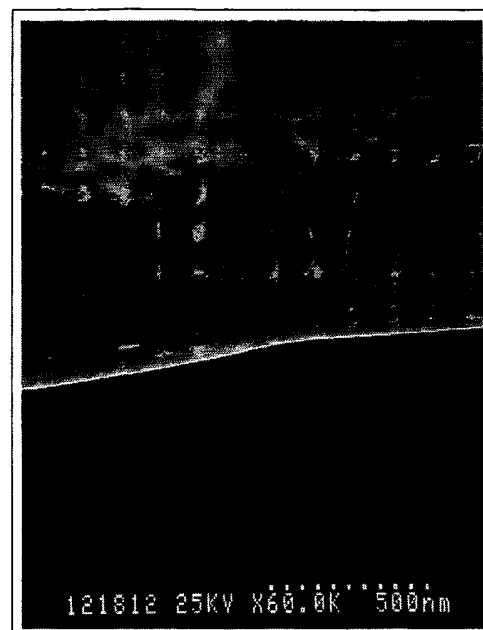
アルミナ多孔質基板

複合薄膜

第25図



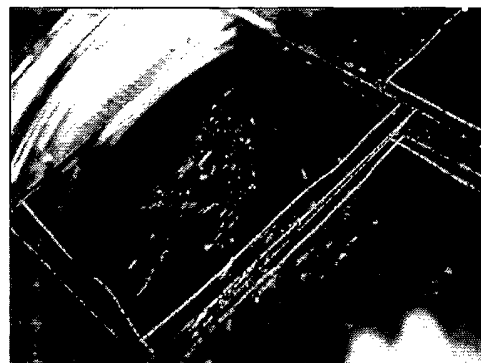
第26図



アルミナ多孔質基板

複合薄膜

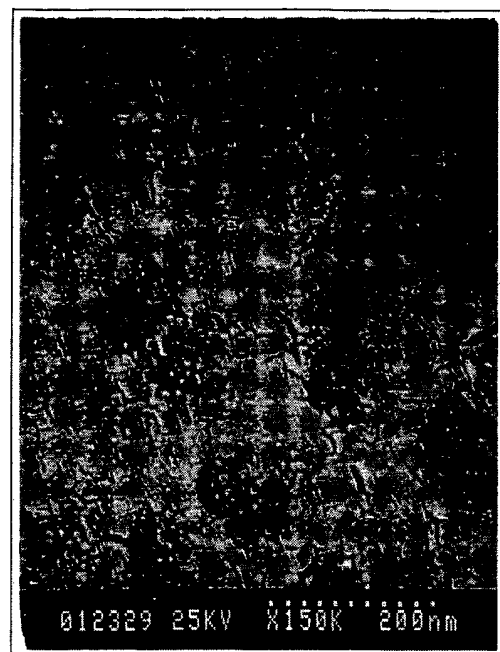
第27図



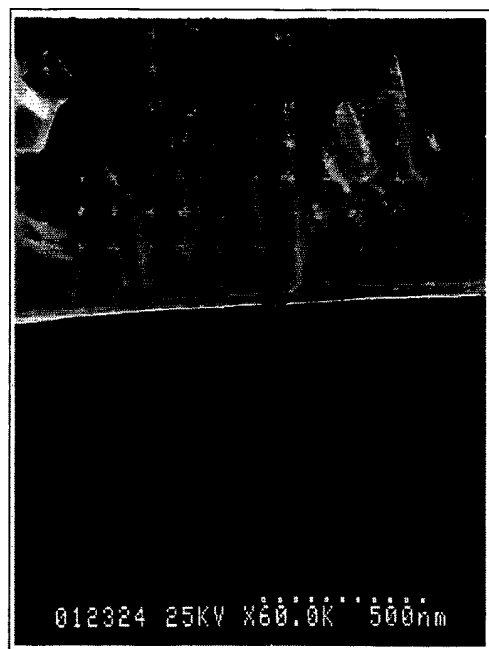
第28図



第29図



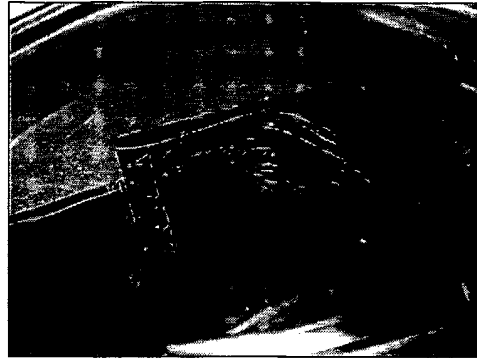
第30図



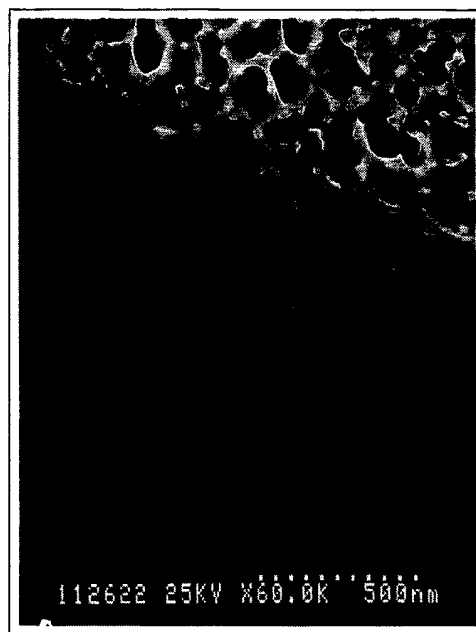
アルミナ多孔質基板

複合薄膜

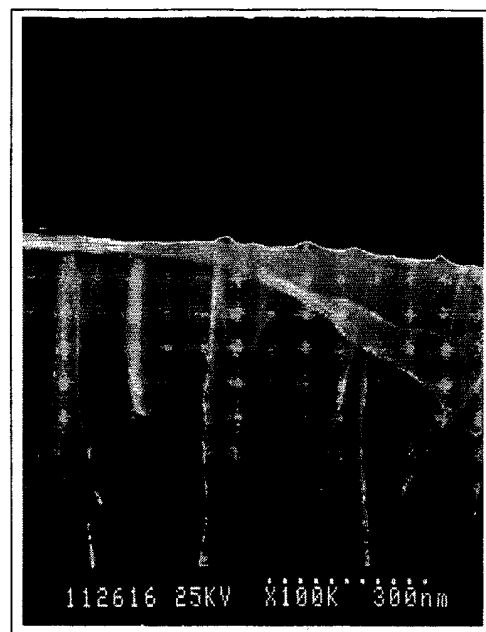
第31図



第32図



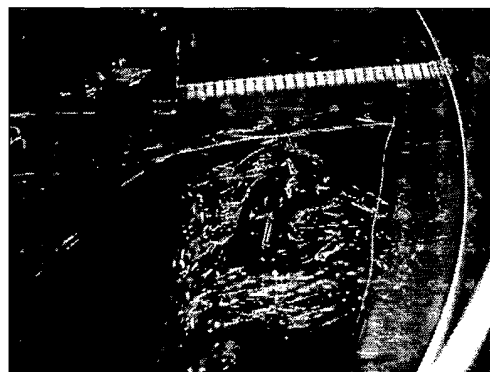
第33図



複合薄膜

アルミナ多孔質基板

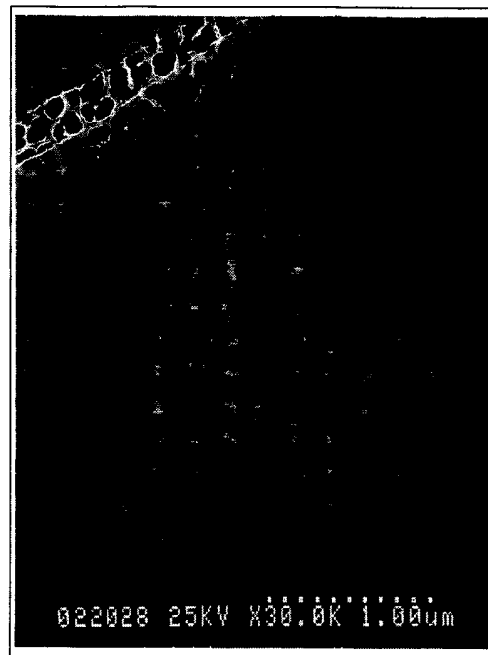
第34図



第35図



第36図



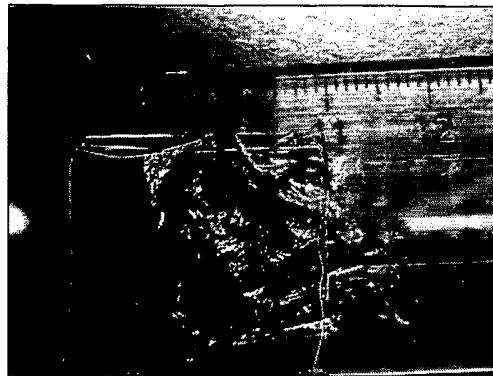
第37図



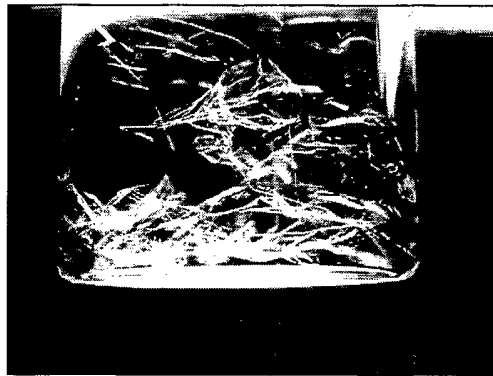
複合薄膜

アルミナ多孔質基板

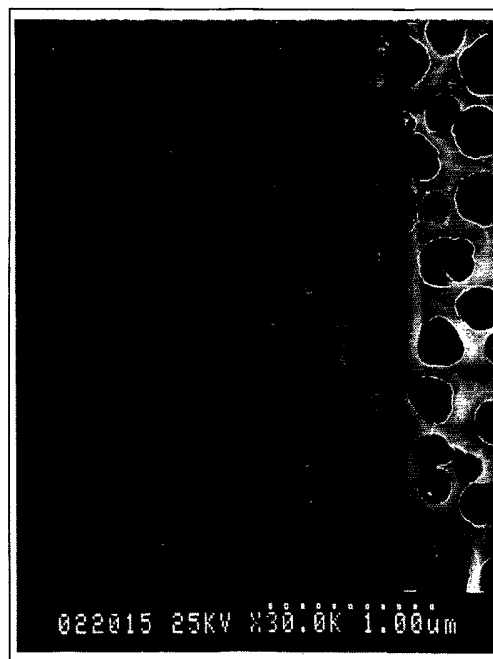
第38図



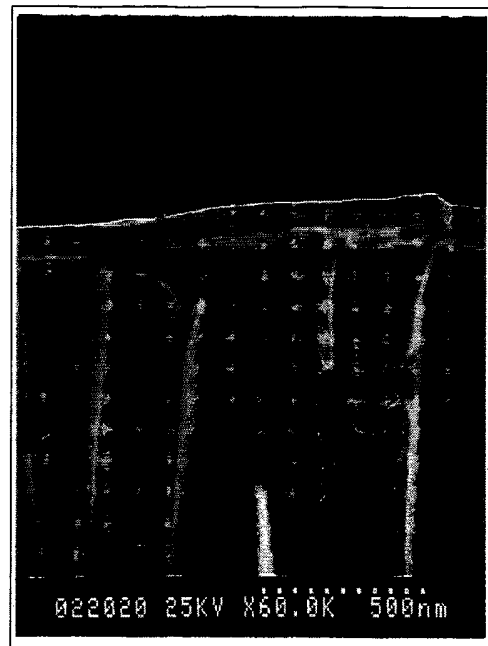
第39図



第40図



第41図



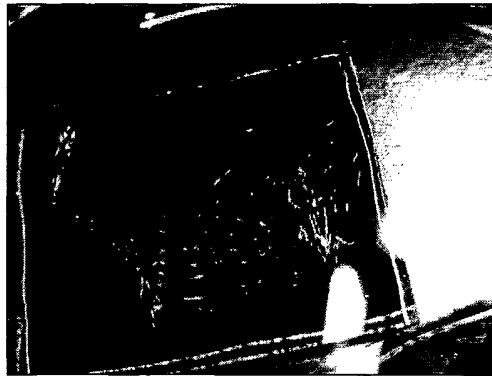
複合薄膜

アルミナ多孔質基板

第42図



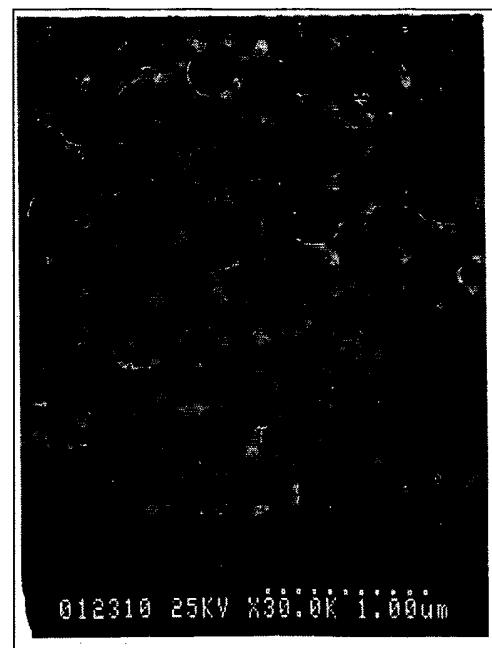
第43図



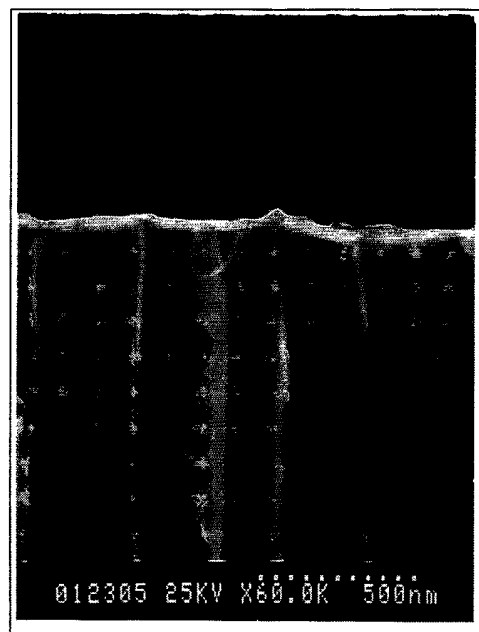
第44図



第45図



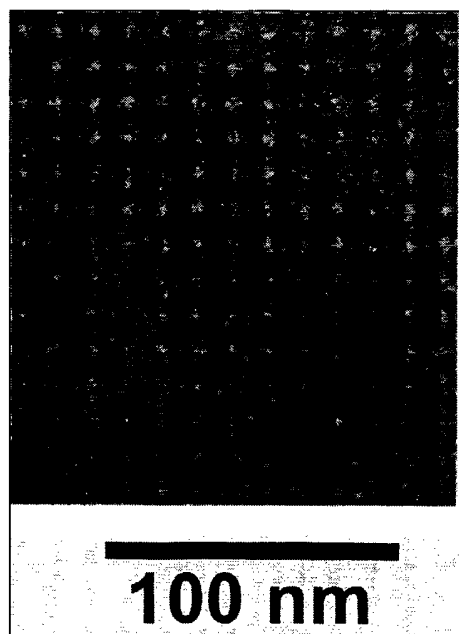
第46図



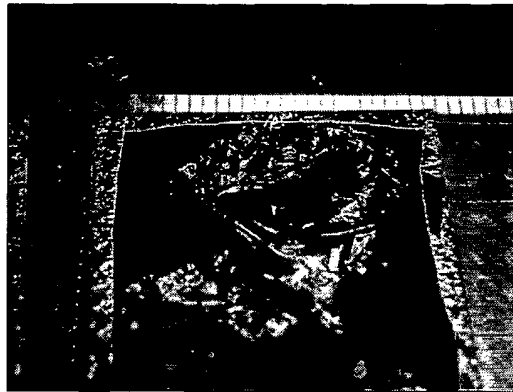
複合薄膜

アルミナ多孔質基板

第47図



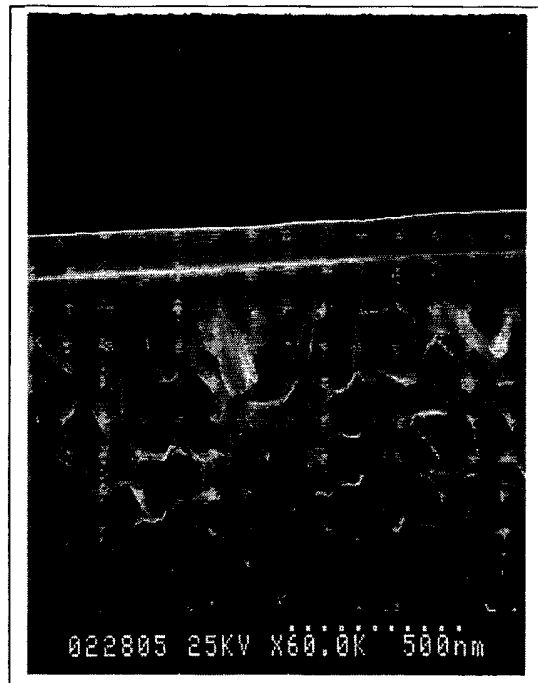
第48図



第49図



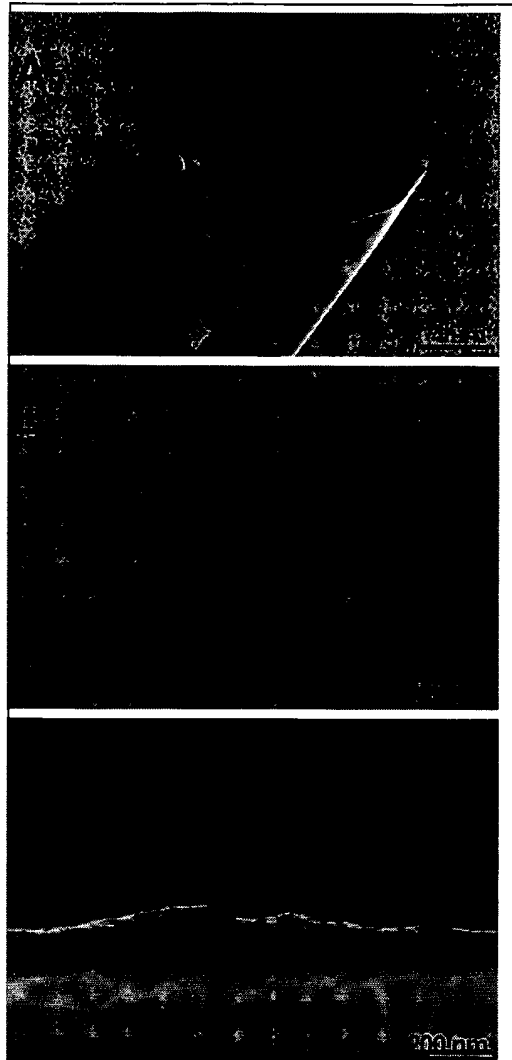
第50図



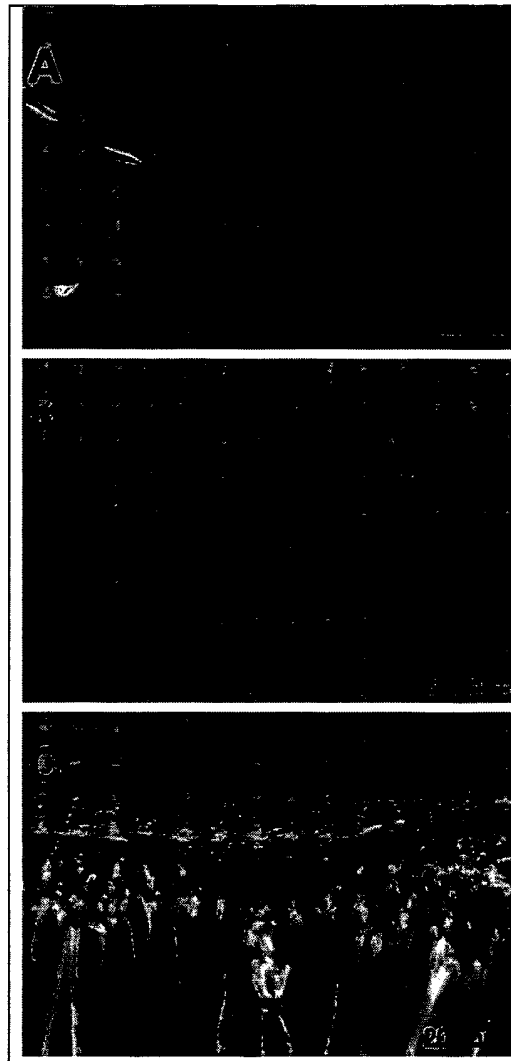
複合薄膜

アルミナ多孔質基板

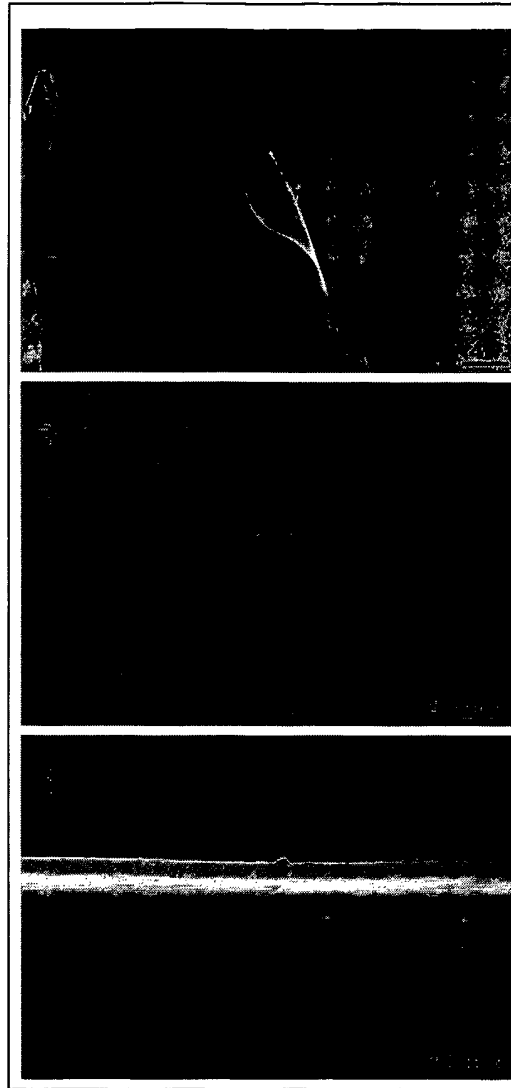
第51図



第52図



第53図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05819

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B9/00, C01G23/04, C01F7/02, C01B33/113

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B1/00-35/00, C01G1/00-57/00, C01F7/00-7/06,
C01B33/00-33/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-249985 A (Tokuyama Corp.), 22 September, 1998 (22.09.98), All references (Family: none)	1 2-30
A	JP 9-241008 A (Tokuyama Corp.), 16 September, 1997 (16.09.97), All references (Family: none)	1-30
A	JP 2000-254462 A (Toyohisa KOKUBU), 19 September, 2000 (19.09.00), All references (Family: none)	1-30

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
06 August, 2003 (06.08.03)

Date of mailing of the international search report
19 August, 2003 (19.08.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05819

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/72878 A1 (THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY), 04 October, 2001 (04.10.01), All references & US 2001/0046564 A1	1-30
A	JP 2001-270022 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 02 October, 2001 (02.10.01), All references (Family: none)	1-30
A	JP 10-167707 A (Japan Science and Technology Corp., Mitsui Chemicals, Inc.), 23 June, 1998 (23.06.98), All references (Family: none)	1-30
A	JP 5-58604 A (Research Development Corp. of Japan, Nobuo TSUTSUMI, Kanji SAKATA), 09 March, 1993 (09.03.93), All references (Family: none)	1-30
A	JP 4-182309 A (Research Development Corp. of Japan, Kanji SAKATA), 29 June, 1992 (29.06.92), All references (Family: none)	1-30
P,X P,A	JP 2002-338211 A (The Institute of Physical and Chemical Research), 27 November, 2002 (27.11.02), All references (Family: none)	1,10-12 2-9,13-30
P,A	JP 2002-361767 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 18 December, 2002 (18.12.02), All references (Family: none)	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl ⁷ B32B 9/00, C01G 23/04, C01F 7/02, C01B 33/113		
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)) Int.Cl ⁷ B32B 1/00-35/00, C01G 1/00-57/00, C01F 7/00-7/06, C01B 33/00-33/46		
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 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003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 請求の範囲の番号
X A	JP 10-249985 A (株式会社トクヤマ), 1998.09.22, 全文献 (ファミリーなし)	1 2-30
A	JP 9-241008 A (株式会社トクヤマ), 1997.09.16, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 2000-254462 A (国武豊喜), 2000.09.19, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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矛盾するものではなく、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 06.08.03	国際調査報告の発送日 19.08.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中田とし子 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	WO 01/72878 A1 (THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY) , 2001. 10. 04, 全文献 &US 2001/0046564 A1	1-30
A	JP 2001-270022 A (独立行政法人物質・材料研究 機構) , 2001. 10. 02, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 10-167707 A (科学技術振興事業団, 三井化学株 式会社) , 1998. 06. 23, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 5-58604 A (新技術事業団, 堤信夫, 坂田勘治) , 1993. 03. 09, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
A	JP 4-182309 A (新技術事業団, 坂田勘治) , 1992. 06. 29, 全文献 (ファミリーなし)	1-30
PX PA	JP 2002-338211 A (理化学研究所) , 2002. 11. 27, 全文献 (ファミリーなし)	1, 10-12 2-9, 13-30
PA	JP 2002-361767 A (大日本印刷株式会社) , 2002. 12. 18, 全文献 (ファミリーなし)	1-30