

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5207467号
(P5207467)

(45) 発行日 平成25年6月12日 (2013. 6. 12)

(24) 登録日 平成25年3月1日 (2013. 3. 1)

(51) Int. Cl. F I
B 2 9 C 41/12 (2006. 01) B 2 9 C 41/12
 B 2 9 K 35/00 (2006. 01) B 2 9 K 35:00
 B 2 9 K 61/04 (2006. 01) B 2 9 K 61:04
 B 2 9 K 63/00 (2006. 01) B 2 9 K 63:00
 B 2 9 K 75/00 (2006. 01) B 2 9 K 75:00

請求項の数 9 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-512004 (P2008-512004)	(73) 特許権者	503359821
(86) (22) 出願日	平成19年3月8日 (2007. 3. 8)		独立行政法人理化学研究所
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/054559		埼玉県和光市広沢 2 番 1 号
(87) 国際公開番号	W02007/122884	(74) 代理人	110000338
(87) 国際公開日	平成19年11月1日 (2007. 11. 1)		特許業務法人原謙三国際特許事務所
審査請求日	平成21年12月14日 (2009. 12. 14)	(72) 発明者	国武 豊喜
(31) 優先権主張番号	特願2006-118134 (P2006-118134)		日本国埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内
(32) 優先日	平成18年4月21日 (2006. 4. 21)	(72) 発明者	渡邊 宏臣
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日本国埼玉県和光市広沢 2 番 1 号 独立行政法人理化学研究所内
		審査官	増田 亮子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー薄膜の製造方法およびポリマー薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体の表面に、犠牲層を設け、該犠牲層の表面に熱架橋性樹脂組成物を層状に設け、
 該層状に設けた熱架橋性樹脂組成物中の熱架橋性樹脂を架橋させた後、前記犠牲層を除去
 することにより、前記支持体と前記熱架橋性樹脂組成物を分離させることを含むポリマー
 薄膜の製造方法。

【請求項 2】

前記犠牲層の除去は、該犠牲層を溶解することにより行う、請求項 1 に記載のポリマー
 薄膜の製造方法。

【請求項 3】

前記犠牲層は、架橋性ポリマーを含む、請求項 1 または 2 に記載のポリマー薄膜の製造
 方法。

【請求項 4】

前記犠牲層は、熱架橋性－光分解性ポリマーまたは光架橋性－熱分解性ポリマーを含む
 、請求項 1 または 2 に記載のポリマー薄膜の製造方法。

【請求項 5】

前記熱架橋性樹脂組成物は、スピンコーティング法またはディップコーティング法によ
 り、前記支持体上に層状に設ける、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー薄膜の
 製造方法。

【請求項 6】

10

20

前記熱架橋性樹脂を、60～120℃で、1～120分間加熱して架橋させることを含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

【請求項7】

前記熱架橋性樹脂は、該樹脂を25℃の雰囲気下に置いたとき、30℃以上加熱することにより架橋が進行する樹脂である、請求項1～6のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

【請求項8】

前記熱架橋性樹脂の少なくとも1種は、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはウレタン樹脂である、請求項1～7のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

10

【請求項9】

前記熱架橋性樹脂組成物は、色素、顔料、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機微粒子、有機低分子、有機ポリマー、デンドリマー、生体分子、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンブラック、および粘土鉱物から選択される少なくとも1種を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー薄膜の製造方法および該製造方法により得られるポリマー薄膜に関する。

20

【背景技術】

【0002】

従来から、自己支持性を有する薄膜の製造方法が種々検討されており、水面キャスト法、シランカップリング剤を用いた界面反応法等が知られている。しかし、これらの方法により得られる薄膜は、通常、機械的な強度に乏しく、また得られる薄膜の精度にも限界がある。

一方、生体脂質の薄膜は、分子自体が持つ自己組織化能によって製膜における精度は極めて高いが、機能性薄膜として使用するには機械的な強度が不足している。そのため、生体脂質の薄膜は、多層の膜からなる構造とする必要があり、一般的な実用性に優れていない。

30

また、薄膜形成方法として知られている、ラングミュア・ブロッジェット法(Langmuir Blodgett, LB)法やlayer-by-layer法(LbL積層法)は、作製操作が煩雑であり、また、多くの欠陥を含む微結晶ドメインの集合体となることも多く、その実用性は高くない。すなわち、これらの方法では、表面積が大きく、かつ、強度の高い膜を得ることは困難である。

【0003】

一般に、薄膜、特に、自己支持性を有する薄膜は、その表面積が大きくなるにつれ、膜表面に欠陥が生じやすくなる。また、自己支持性膜と言われているものの中には、多孔質の支持体等を基板として有するものが多い。

ここで、非特許文献1には、カルボキシル基とメチル基を表面に有する自己支持性膜(Self-assembled monolayer)の表面にポリエチレンイミンをイオン吸着させ、架橋させることにより、薄膜を形成する方法が記載されている。しかしながら、該方法は、自己支持性膜と、その表面に吸着させたポリエチレンイミン層を架橋させる方法である。すなわち、層同士が架橋する構成である。

40

【0004】

すなわち、支持体等なしに薄膜単独で自己支持性を有し、膜厚が100nm以下でありながらアスペクト比が 10^6 以上であり、また強度も10MPa以上であるポリマー薄膜は知られていない。

【0005】

【非特許文献1】Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, No.6

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、上記課題を解決することを目的としたものであって、従来の方法では得られなかった、高い強度、柔軟性および精度を有し、かつ、表面積が大きいポリマー薄膜を製造することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題のもと、発明者が鋭意検討を行った結果、下記手段により、上記課題を解決しうることを見出した。

10

(1) 支持体上に熱架橋性樹脂組成物を層状に設け、該層状に設けた熱架橋性樹脂組成物中の熱架橋性樹脂を架橋させた後、前記支持体と前記熱架橋性樹脂組成物を分離させることを含むポリマー薄膜の製造方法。

(2) 支持体の表面に、犠牲層を設け、該犠牲層の表面に熱架橋性樹脂組成物を層状に設け、該層状に設けた熱架橋性樹脂組成物中の熱架橋性樹脂を架橋させた後、前記犠牲層を除去することにより、前記支持体と前記熱架橋性樹脂組成物を分離させることを含むポリマー薄膜の製造方法。

(3) 前記犠牲層の除去は、該犠牲層を溶解することにより行う、(2)に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(4) 前記犠牲層は、架橋性ポリマーを含む、(2)または(3)に記載のポリマー薄膜の製造方法。

20

(5) 前記犠牲層は、熱架橋性—光分解性ポリマーまたは光架橋性—熱分解性ポリマーを含む、(2)または(3)に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(6) 前記熱架橋性樹脂組成物は、スピンコーティング法またはディップコーティング法により、前記支持体上に層状に設ける、(1)～(5)のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(7) 前記熱架橋性樹脂を、60～120℃で、1～120分間加熱して架橋させることを含む、(1)～(6)のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(8) 前記熱架橋性樹脂は、該樹脂を25℃の雰囲気下に置いたとき、30℃以上加熱することにより架橋が進行する樹脂である、(1)～(7)のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

30

(9) 前記熱架橋性樹脂の少なくとも1種は、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂またはウレタン樹脂である、(1)～(8)のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(10) 前記熱架橋性樹脂組成物は、色素、顔料、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機微粒子、有機低分子、有機ポリマー、 dendromer、生体分子、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンブラック、および粘土鉱物から選択される少なくとも1種を含む、(1)～(9)のいずれか1項に記載のポリマー薄膜の製造方法。

(11) (1)～(10)のいずれか1項に記載の製造方法により得られるポリマー薄膜であって、厚さを100nm以下としても自己支持性を有するポリマー薄膜。

40

(12) 強度が、10MPa以上である、(11)に記載のポリマー薄膜。

(13) アスペクト比が 10^6 以上である、(11)または(12)に記載のポリマー薄膜。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、高い強度、柔軟性および精度を有するポリマー薄膜を得ることが可能になった。さらに、これらの特性を有しつつ、表面積が大きく、膜厚が薄いポリマー薄膜を得ることが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【0009】

50

【図 1】本発明の実施例におけるポリマー薄膜の製造方法のスキームを示す。

【図 2】実施例 2 で測定した I R スペクトルを示す。

【図 3】実施例 2 における S E M 観察の結果を示す。

【図 4】実施例 3 における S E M 観察の結果を示す。

【図 5】実施例 5 で測定した U V スペクトルを示す。

【図 6】実施例 6 における S E M 観察の結果を示す。

【図 7】実施例 7 で測定した U V スペクトルを示す。

【図 8】実施例 8 で作製した膜を示す。

【図 9】実施例 1 0 における S E M 観察の結果を示す。

【図 1 0】実施例 1 2 で作製した薄膜を示す。

10

【図 1 1】実施例 1 4 で作製した、表面に白金層を設けたポリマー薄膜を示す。

【図 1 2】実施例 1 5 で作製した、色素を付与したポリマー薄膜を示す。

【符号の説明】

【0 0 1 0】

- 1 支持体
- 2 犠牲層
- 3 架橋製樹脂組成物
- 4 ポリマー薄膜

【発明を実施するための最良の形態】

【0 0 1 1】

20

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」と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。

【0 0 1 2】

本発明のポリマー薄膜の製造方法においては、支持体上に熱架橋性樹脂組成物を層状に設け、熱架橋性樹脂を架橋させた後、支持体を、熱架橋性樹脂組成物から分離することを含むものである。

【0 0 1 3】

ここで、架橋条件は本発明の趣旨を逸脱しない範囲において特に定めるものではないが、例えば、6 0 ～ 1 2 0 ℃で、1 ～ 1 2 0 分、さらには、1 0 0 ～ 1 2 0 ℃で、5 ～ 1 0 分である。

30

【0 0 1 4】

熱架橋性樹脂組成物に含まれる樹脂としては、例えば、該樹脂を 2 5 ℃の雰囲気下に置いたとき、3 0 ℃以上加熱することにより架橋が進行する樹脂であり、具体的には、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ウレタン樹脂が挙げられ、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂がより好ましく、エポキシ樹脂がさらに好ましい。特に、エポキシ樹脂は、硬化収縮が少なく寸法安定性に優れ、また高い可撓性を有し、さらには各種の充填剤を多量に添加でき、電気特性にも優れるという観点から好ましい。

エポキシ樹脂は、ビスフェノール型、ノボラック型、エチレングリコール型のいずれも好ましく採用することができる。

40

【0 0 1 5】

本発明で用いる熱架橋性樹脂組成物に含まれる樹脂の分子量 (Mw) は、エポキシ成分としては 1 0 0 ～ 1 0 0 万であり、アミン成分としては 5 0 ～ 1 0 0 万であることが好ましい。このような分子量の範囲とすることにより、幅広い組成物の利用が可能となり、硬化樹脂の物性も必要に応じた設計が実現できるという利点がある。また、アミン成分は、多官能アミンであることが好ましい。

熱架橋性樹脂組成物には、より製膜しやすくするために、反応性、あるいは非反応性希釈剤や、他の添加物等を、従来の厚膜でのエポキシ樹脂作製法と同様に含めてもよい。

本発明の熱架橋性樹脂組成物には、架橋構造形成に関与しない他の物質を含んでいてもよい。このような物質を含めることにより、膜に更なる機能を持たせることができ好ましい

50

。このような他の物質は、有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、色素、顔料、金属微粒子、金属酸化物微粒子、有機微粒子、有機低分子、有機ポリマー、 dendroliマー、生体分子、カーボンナノチューブ、フラーレン、カーボンブラック、および粘土鉱物から選択される少なくとも1種が例示される。色素としては、ローダミンやピレン、ポルフィリンなどに代表される一般的な蛍光性色素の他、アゾベンゼンやスピロピランのような一般的な機能性色素なども用いることができる。顔料としては、アゾ顔料やフタロシアニンブルーなどの多環式系顔料、あるいはニッケルチタンエローのような無機顔料が、金属微粒子としては、金超微粒子や銀超微粒子、プラチナ微粒子にタングステン微粒子などが挙げられる。金属酸化物微粒子としては、酸化アルミニウムや酸化チタン、酸化珪素に酸化スズなどが挙げられる。有機微粒子としては、ポリスチレンラテックスやアクリルアミド粒子、ジビニルベンゼンで架橋したポリスチレン微粒子などが挙げられる。有機低分子としては、カルバゾール誘導体やTTF(tetrathiafulvalene)誘導体、キノン類誘導体、チオフェンやピロール誘導体などの各種機能性分子が挙げられる。有機ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミドなどの結晶性ポリマーや、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホンなどのアモルファスポリマーが挙げられる。生体分子としては、DNAやタンパク質、リン酸質にグルコース、ATPなどが挙げられる。粘土鉱物としては、ゼオライトやカオリナイト、モンモリロナイトにクロライト等が挙げられる。 dendroliマーとしては、PMMA型 dendroliマーやチオフェン型 dendroliマー、ポリ(アミドアミン) dendroliマーが上げられる。これらの物質は、熱架橋性樹脂組成物の0.01～80重量%の範囲で用いられる。また、これらの物質は、得られるポリマー薄膜の0.1～40重量%の範囲で含まれていることが好ましい。このように、本発明の製造方法では、種々の物質を含んだ薄膜として用いることができる。例えば、色素を含んだポリマー薄膜は、光学材料に用いることができる。また、金属酸化物を含んだポリマー薄膜は、層間絶縁膜に用いることができる。また、熱架橋性樹脂組成物は、通常、溶媒中に、樹脂や他の物質等を添加して調整する。ここで用いる溶媒は、特に定めるものではないが、例えば、クロロフォルム、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、乳酸エチル等を用いることができる。熱架橋性樹脂組成物中において、熱架橋性樹脂が全体の0.001～30重量%を占めることが好ましい。

【0016】

本発明では、熱架橋性樹脂組成物を、支持体上に層状に設けている。架橋構造を形成する樹脂組成物を1つの層状にし、該層状にした熱架橋性樹脂組成物を架橋させることにより、1つの層内で架橋構造を形成させることができる。このような手段を採用することにより、従来に比して著しく強度が高く、かつ、自己支持性を有し、さらに、表面積の大きなポリマー薄膜の製造が可能になる。

ここで、熱架橋性樹脂組成物は、支持体上に直接に設けてもよいし、後述する犠牲層等、何らかの層を設けた上に設けてもよい。

また、熱架橋性樹脂組成物を設ける面の表面は洗浄しておくことが好ましい。洗浄は、酸含有液、好ましくは、ピラニア溶液で洗浄しておくことよい。このような操作を含むことにより、架橋した樹脂組成物（本発明のポリマー薄膜）を支持体から分離することがより容易にできる。

層状に設ける方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法等の薄層を設ける方法が広く採用できる。

スピンコーティング法を採用する場合、回転数600～8000rpmで行うことが好ましい。

また、本発明における膜厚は、熱架橋性樹脂組成物中における樹脂の濃度やスピンコーティングの条件等により調整することができる。

【0017】

本発明では、熱架橋性樹脂組成物を架橋させた後、支持体から分離する工程を有する。ここで、架橋した熱架橋性樹脂組成物と、支持体とを分離する方法は公知の方法を採用することができる。

好ましくは、支持体の表面に犠牲層を設け該犠牲層を除去することにより行うことができる。犠牲層を設ける方法および除去する方法は、本発明のポリマー薄膜に損傷を与えない方法であれば、いかなる方法であってもよい。好ましくは、熱架橋性樹脂組成物からなる層、すなわち、ポリマー薄膜が溶解せずに犠牲層のみを溶解する溶媒に浸漬して該犠牲層を溶解する方法である。この方法を採用する場合、犠牲層とポリマー薄膜の間に切り込みを入れておくことが好ましい。このような手段を採用することにより、溶媒がより浸透しやすくなり好ましい。

特に、本発明では、犠牲層として、外的な刺激によって溶媒への溶解度が不溶から可溶へと変化するポリマーを好ましく用いることができる。このようなポリマーは、好ましくは架橋性ポリマーであり、より好ましくは熱架橋性－光分解性ポリマーまたは光架橋性－熱分解性ポリマーである。熱架橋性－光分解性ポリマーとしては、例えば、ビニルエーテルと、水酸基または酸性ポリマーと、光酸発生剤との組み合わせからなるものが挙げられる。具体的には、例えば、特開平9-274320号公報や特開2004-117878号公報に記載のものが挙げられる。一方、光架橋性－熱分解性ポリマーとしては、例えば、側鎖にエポキシ基を有するポリマーが挙げられる。具体的には、Chem. Mater. 2002, 14, 334-340に記載のものが挙げられる。このような熱架橋性－光分解性ポリマーまたは光架橋性－熱分解性ポリマーを採用することにより、熱架橋性樹脂組成物を犠牲層上に設ける際に、ほとんどすべての溶媒を使用することができるという利点がある。

【0018】

ここで、支持体としては、ガラス、シリコンウェハー、マイカ、金基板等を採用できる。また、犠牲層としては、ポリヒドロキシシスチレン、ポリスチレンスルフォネート、半導体用レジスト材料、熱架橋性のポリマー等を採用できる。犠牲層の作製に用いる溶媒としては、本発明のポリマー薄膜に損傷を与えない溶媒であることが好ましい。但し、溶媒が完全に揮発した後に熱架橋性樹脂組成物を層状に設ける場合等、本発明の趣旨を逸脱しない限り、この要件は必須ではない。

【0019】

本発明の方法により得られるポリマー薄膜は、従来の方法では得られなかった優位な特性を有している。

まず、本発明の製造方法を採用することにより、自己支持性を有するポリマー薄膜が得られる。ここで自己支持性とは、基板を取り除いても該ポリマー薄膜層が薄膜の形態を保つことをいう。

さらに、以下の性質を有するポリマー薄膜を製造することができる。

(1) 膜の厚さが、例えば100nm以下、さらには30nm以下としても自己支持性を有するポリマー薄膜

(2) 表面積が100mm²以上のポリマー薄膜

(3) アスペクト比（厚さに対する面積比）が10⁶以上、特には10⁷以上のポリマー薄膜

(4) 支持体に対し、1%以下の寸法精度を有する、寸法安定性に優れたポリマー薄膜

(5) 例えば1MPa以上、さらには10MPa以上の強度を有するポリマー薄膜

(6) 半永久的（例えば、1年以上）自己支持性を維持させることができるポリマー薄膜

(7) 例えば、0.1%以上の極限伸縮張率を有する、柔軟性に優れたポリマー薄膜

(8) 得られるポリマー薄膜中、熱架橋性樹脂が20～99.9重量%を占めるポリマー薄膜

さらに、本発明の製造方法により得られるポリマー薄膜は、架橋していない直鎖ポリマー薄膜や、2層の間で架橋構造を形成させてなるポリマー薄膜では決して得られなかった十分な機械的強度を有している。

【0020】

本発明のポリマー薄膜の厚さは、用いる用途に応じて適宜定めることができるが、例えば3nm～100nmであり、好ましくは10nm～50nmとすることができる。このような膜厚とすることにより、厚膜では達成できなかった柔軟さを持たせることができ、

物質透過性を高めることができ、さらに、緻密な保護膜として使用することができる。

【0021】

本発明のポリマー薄膜は、上述のとおり、該ポリマー薄膜自身に機能性を持たせても良いが、該ポリマー薄膜の表面に機能性層を設けることにより、また、機能性材料を付着させることにより、機能性を持たせることもできる。このような機能性層としては、金属層やポリマー層、金属酸化物層が挙げられる。また、機能性材料としては、色素（特に、ローダミンイソチオシアネート、フルオレスカミン、ダンシルクロリド、ダブシルクロリドのような、官能基を有した色素）、顔料、液晶分子や金属微粒子、さらには半導体微粒子や酸化物微粒子が挙げられる。

【実施例】

10

【0022】

以下に実施例を挙げて本発明をさら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限定されるものではない。

【0023】

実施例1

図1に示す手順（A）～（D）に従って、ポリマー薄膜を製造した。

（A）支持体1であるシリコンウェハは、ピラニア溶液を用いて洗浄した。該シリコンウェハ上に、ポリヒドロキシスチレン（PHS）の5重量％エタノール溶液100 μ lを支持体上に滴下し、スピコート法により塗布した（3000rpm、60秒間）。この結果、厚さ約0.1 μ mのPHS層（犠牲層2）が得られた。

20

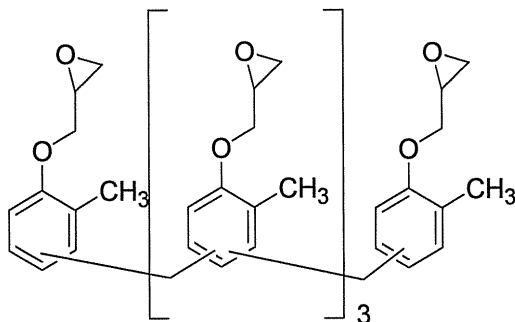
【0024】

（B）次に、クロロフォルムに、下記に示すノボラック系のエポキシオリゴマー（PCGF: Poly[(o-cresol glycidyl ether)-co-formaldehyde]; Mw=ca 800)とポリエチレンイミン（PEI; Mw=25000)の1:1（重量比）の混合物（反応性アミンの量はエポキシに対して2.7eq）を添加し、エポキシ樹脂組成物（エポキシ樹脂成分：0.1重量％）を調整した。該エポキシ樹脂組成物（熱架橋性樹脂組成物3）を、上記PHS層の上にスピコーティング法により層状に塗布した（8000rpm、60秒間）。

PCGF

【化1】

30



【0025】

40

（C）前記（B）で得られたサンプルをホットプレートで120℃、5分間加熱して、架橋させた。ここで、架橋したものがポリマー薄膜4に相当する。

【0026】

（D）前記（C）で得られたサンプルを空气中に放置して室温まで冷却したのち、エタノール中に浸漬させた。この際、サンプルの端にデザインナイフで切り込みを入れておいた。暫く放置すると、PHS層がエタノール中に溶出され、エポキシポリマー薄膜4が支持体1から剥離された。その後、溶媒を除去・乾燥工程して、エポキシポリマー薄膜4を分取した。

【0027】

実施例2

50

実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜の赤外線スペクトル（IR スペクトル）を測定した。また、実施例 1 における加熱前の層状に塗布したエポキシ樹脂組成物の IR スペクトルも同様に測定した。その結果を図 2 に示した。ここで、エポキシ環の —C—O— 伸縮振動に起因する 910 cm^{-1} のピークが加熱後にほとんど消失していることが確認された。また、加熱後には、アミンの面外伸縮振動（ 860 cm^{-1} ）が高波数側へと移行していることが確認された。以上より、熱架橋反応が十分に進行していることが示唆された。

【0028】

実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜を、アルミナメンブレン上に移植し、走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。その結果を図 3 に示した。図 3 中、（a）は断面写真を、（b）は表面写真を示している。これらの結果より、実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜の膜厚は、約 20 nm であることが確認された。また、該エポキシポリマー薄膜のうち超薄膜領域は、アルミナメンブレンの凹凸に合わせて、薄膜がたわんでいるのが確認された。このことから、実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜は、十分な柔軟性を有していることが確認された。

また、図 3（b）から、クラックのないエポキシポリマー薄膜が得られていることが確認できた。

さらにまた、実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜の機械的強度が、 30 MPa であることが確認された。また、アスペクト比は、 0.8×10^5 であった。

以上より、実施例 1 で得られたエポキシポリマー薄膜は、自己支持性を有し、かつ、機械的強度と柔軟性という相反する特性を有することが確認された。

【0029】

実施例 3

実施例 1 において、エポキシ樹脂組成物中におけるエポキシ樹脂成分の含量およびスピコンートの回転数を表 1 のように変更し、他は同様に行ってエポキシポリマー薄膜を得た。得られたエポキシポリマー薄膜の膜厚も表 1 に示した。

【表 1】

サンプル名	エポキシ樹脂成分の含量（重量％）	回転数（rpm）	強度（MPa）	極限伸縮張率（％）	膜厚（nm）
ポリマー薄膜（a）	1.0	4000	47.0	0.61	180
ポリマー薄膜（b）	0.5	8000	53.5	0.60	80
ポリマー薄膜（c）	0.1	8000	30.4	0.30	30
ポリマー薄膜（d）	0.05	8000	8.3	0.24	20

【0030】

これらのポリマー薄膜は、いずれも、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

また、ポリマー薄膜（a）～（c）の SEM 写真を図 4 に示した。図 4 中の（a）～（c）は、それぞれ、表 1 におけるポリマー薄膜（a）～（c）の断面写真である。

【0031】

実施例 4

実施例 1 において、PEI と PCGF の割合を変化させ、他は同様に行い、ポリマー薄膜を製造した。少なくとも、 $\text{PCGF}:\text{PEI}=1:0.2 \sim 1:1.5$ の範囲の範囲において、表面にクラックがなく、強度に優れ、かつ、柔軟な自己支持製膜が得られることが確認された。

【0032】

実施例 5

実施例 1 の（B）において、エポキシ樹脂組成物に、エポキシ樹脂に対して 1 重量部の割合で、ローダミン色素を包含させ、他は同様に行った。この結果、ローダミン含有ポリ

マー薄膜が得られた。該ローダミン含有ポリマー薄膜（a）および比較対象として、石英基板上に犠牲層を設けず、直接ローダミン色素包含のエポキシ薄膜を塗布したほかもの（b）について紫外線スペクトル（UVスペクトル）を測定した。図5に示すように、ローダミン含有ポリマー薄膜（a）においては、ローダミン色素由来の発光が570nm付近に観察され、（b）と遜色のない結果となった。

ローダミン色素含有薄膜（a）は架橋構造を形成しているため、膜自体の密度が高く、従ってゲスト分子の捕捉が効率よく行われているものと考えられた。また、ローダミン色素含有薄膜（a）は高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

【0033】

10

実施例6

実施例1の（B）に代えて、ディップコーティング法でエポキシ樹脂組成物層を設けた他は、実施例1と同様に行いエポキシポリマー薄膜を得た。

すなわち、まず、実施例1の（A）を行った。次に、トルエンに、PCGFとPEIを添加し、エポキシ樹脂組成物を作製した。該エポキシ樹脂組成物中に、犠牲層を設けた支持体（実施例1の（A）で得られたもの）を3分間浸漬し、その後、洗浄・乾燥させた。この浸漬・洗浄・乾燥の各操作を、5回～10回程度繰り返した。その後、実施例1の（C）および（D）の工程を行った。

得られたエポキシポリマー薄膜のSEM写真を図6に示した。図6中、（a）は浸漬・洗浄・乾燥の各操作を5回繰り返したものを、（b）は10回繰り返したものである。

20

これらのエポキシポリマー薄膜も、強度および柔軟性に優れた自己支持性薄膜であった。

【0034】

実施例7

実施例6において、エポキシ樹脂組成物にZrO₂前駆体を添加した他は、実施例6と同様に行った。得られたエポキシポリマー薄膜についてUVスペクトルを測定した。その結果を図7に示した。図7中、波長200nmにおける吸収（Absorption）が高いものから順に、エポキシ樹脂組成物中のエポキシ樹脂に対するZrO₂の比（モル比）が、1：0、1：1、2：1、2：2、3：2、3：3、4：3、4：4である。

これらの結果から、本発明のポリマー薄膜には金属酸化物を含有させることが可能であることが確認された。尚、これらのポリマー薄膜についても、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

30

【0035】

実施例8

実施例1において、エポキシ樹脂を、下記表2に記載のものに変えたほかは同様に行いポリマー薄膜（a）、（b）、比較サンプルを得た。

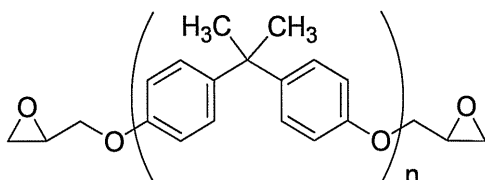
【表2】

	樹脂の種類
ポリマー薄膜（a）	EPON828（ビスフェノール型）
ポリマー薄膜（b）	DER736（エチレングリコール型）
比較サンプル	シクロヘキセンオキシド（単官能グリシジル）

40

EPON828

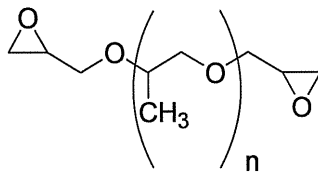
【化2】



50

DER 7 3 6

【化 3】



【0036】

得られたポリマー薄膜（a）、（b）のデジタルカメラによる撮影写真を図8に示す。ポリマー薄膜（a）、（b）のいずれも、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

10

一方、単官能グリシジルを用いた比較サンプルに関しては、架橋構造を取らず十分な強度を有さないため、薄膜を得ることはできなかった。

【0037】

実施例 9

実施例1において、PEIを、ヘキシルアミン（単官能アミン）、または、ヘキサメレンジアミン（二官能アミン）に変えた他は、同様に行い薄膜を得た。実施例1で得られたポリマー薄膜よりは強度が劣るものの、従来のポリマー薄膜に比して、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜が得られた。

【0038】

20

実施例 10

実施例1において、エポキシ樹脂組成物に変えて、メラミン樹脂組成物を用いた。メラミン樹脂組成物の調製に関しては、実験化学講座に準じた（28巻，p431）。具体的には、50mlの反応容器中にメラミン3.78g（0.03mol）と10%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.5に調整した37%ホルムアルデヒド水溶液19.5g（0.24mol）を仕込み、かきまぜながら混合物が完全に溶解するまで湯浴で加熱（60～70℃）した。さらに10分間加熱したのち反応を止め冷却した。作製した沈殿物を吸引濾過し、エタノールで充分洗浄した。その後、このエタノール溶液をエポキシ樹脂の場合と同様に、基板上にスピコートをした。そして80℃でベークすることによりヘキサメチロールメラミン（メラミン樹脂）が得られた。

30

得られたメラミンポリマー薄膜についてSEM観察を行った。その結果を図9に示した。図9中、（a）は断面写真を、（b）は表面写真をそれぞれ示している。本実施例で得られたメラミンポリマー薄膜も、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

【0039】

実施例 11

実施例1において、エポキシ樹脂組成物に変えて、フェノール樹脂組成物を用いた。フェノール樹脂組成物の作製に関しては、実験化学講座に準じた（28巻，p428）。具体的には、100mlの三口フラスコ中にサリチルアルデヒド12.2g（0.1mol）、フェノール37.6g（0.4mol）とp-トルエンスルホン酸0.38gを仕込み、90～100℃で2時間、さらに120～150℃で2時間反応させた。反応系を70℃に冷却した後、メチルイソブチルケトン500mlを加え、この溶液を洗浄した水が中性になるまで水洗した。得られた有機層を適当に希釈を行い、エポキシ樹脂の場合と同様に、基板上にスピコートした。これにより得られたノボラック系フェノール樹脂は、室温で固化した。本実施例で得られたフェノールポリマー薄膜も、高い強度および柔軟性を有する自己支持性薄膜であることが確認された。

40

【0040】

実施例1において、手順（A）および（D）を下記のように変えたほかは同様に行ってエポキシポリマー薄膜を得た。

すなわち、実施例1の手順（A）と同様に表面処理したシリコンウェハー上に、下図に

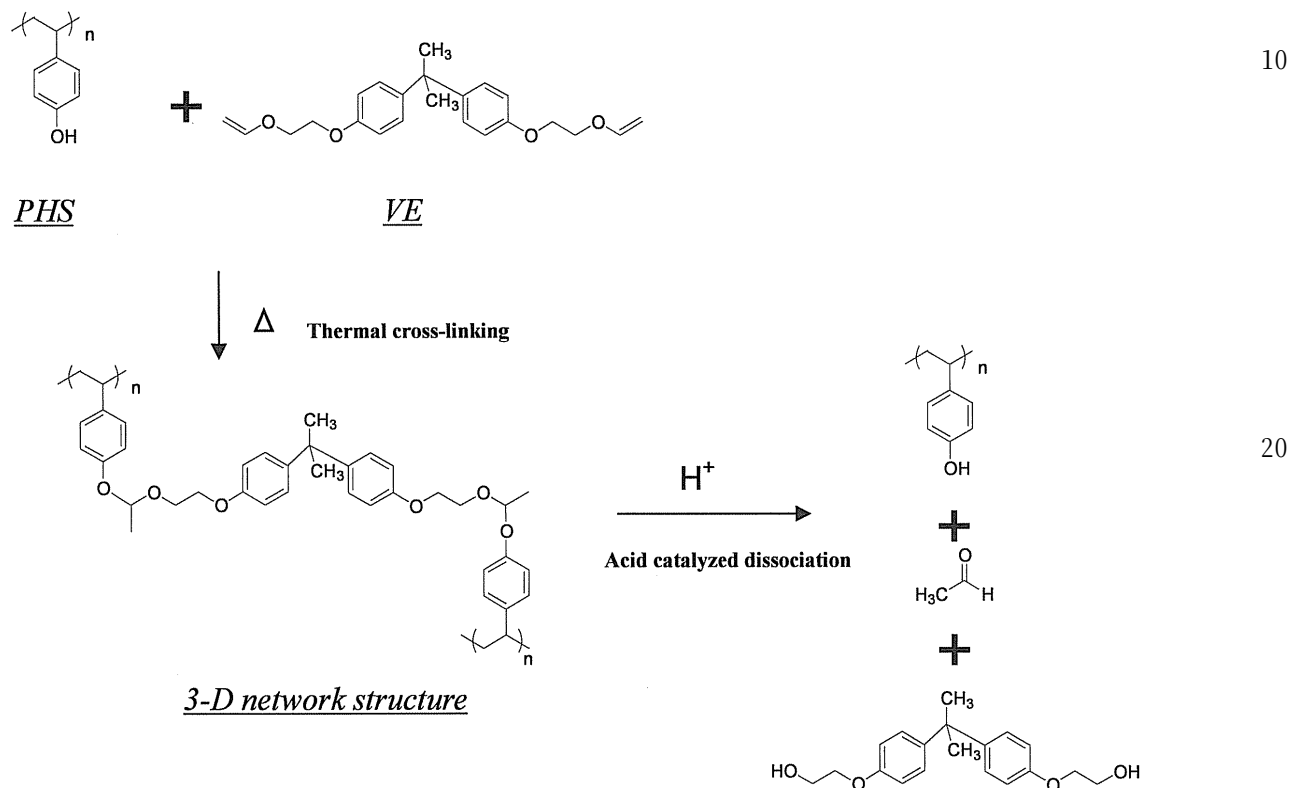
50

示すようにPHSに20mol%のビニルエーテル化合物を添加したものを滴下し、スピンコート法により塗布した(3000rpm、60秒間)。塗布後、120℃で5分間加熱を行った。これによりビニルエーテル部位がPHSの水酸基と反応し、三次元的に架橋した犠牲層を得た。

また、実施例1の手順(D)において、得られたサンプルをエタノールに代えて、1mMのHCl/エタノールに浸漬し、他は同様に行った。

この結果、実施例1で得られたポリマーと遜色の無いポリマーが得られた。

【化4】



【0041】

実施例12

実施例1において、エポキシ樹脂組成物に、カーボンブラックを添加し、他は同様にして薄膜を作製した。その結果、カーボンブラックを含むポリマー薄膜が形成されていることを確認した。形成した膜のデジタルカメラ写真を図10に示した。図10では、カーボンブラックの含量が、エポキシ樹脂組成物中に、0重量%、4.8重量%、9.1重量%、20重量%、33重量%、50重量%としたときの写真を掲載している。これらの結果より、本発明では、カーボンブラックを50重量%添加してもポリマー薄膜とすることができを確認した。

また、上記において、カーボンブラックをクレイまたはカーボンナノチューブに変えた場合も同様に薄膜化できることを確認した。

さらに、上記各ポリマー薄膜について、UVスペクトルを測定した結果、カーボンブラックの含量に従って、カーボンブラックに起因する吸収ピークが単調に増加していることが確認された。これらの結果より、カーボンブラックは、添加量どおりに薄膜にコンポジットされていることが確認された。

【0042】

実施例13

実施例1の(A)および(D)を下記のとおりに変えて、他は同様に行っても、実施例1と同様の良好なエポキシポリマー薄膜が得られる。

すなわち、実施例1の手順(A)と同様に表面処理したシリコンウェハー上に、グリシジル基を有するメタクリレートおよび光酸発生剤を添加したものを滴下し、スピンコー

ト法により塗布する（3000rpm、60秒間）。塗布後、光照射を行い、40℃で5分間加熱を行う。これによりグリシジル基がカチオン重合反応を起こし、三次元的に架橋し、溶媒に不溶な犠牲層を得られる。

また、実施例1の手順（C）において、さらに120℃で10分間の加熱を行うことにより、犠牲層の架橋構造が壊れ、再び溶媒に可溶となり、除去できる。

【0043】

実施例14

実施例1で得られたポリマー薄膜の表面にイオンスパッター（HITACHI E1030）を用いて、白金を蒸着した。その結果、ポリマー薄膜の上に白金層が蒸着された機能性多層薄膜を得た。その結果を図11に示した。図11中、（a）はエタノール中の状態を、（b）はガラス基板に移し替えた後の状態を、（c）は曲面に貼り付けた後の状態を示している。これらの結果より、白金層は、移し替えた後もポリマー薄膜層上に形成されていることが確認された。

10

【0044】

実施例15

実施例1で作製したポリマー薄膜を、ローダミンチオイソシアネートを含むエタノール溶液中（1mM）に10分間浸漬して、色素分子をポリマー薄膜表面に付着させた。その後、エタノールにて十分に洗浄した後の結果を図12に示した。図12中、（a）は蛍光灯下で、（b）はブラックライト照射下におけるデジタルカメラ写真である。図から明らかとなおり、色素由来の発光がくっきりと観察された。

20

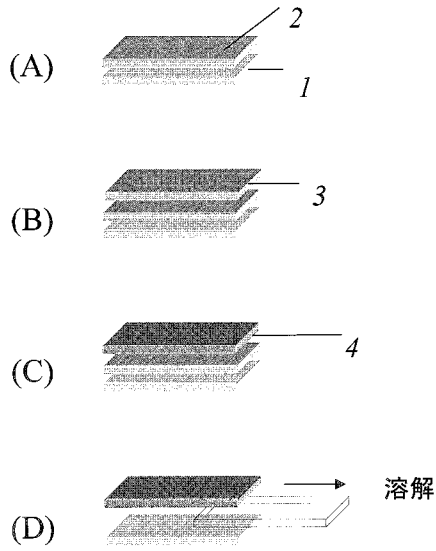
また、ローダミンチオイソシアネートに代えて、フルオレスカミンを用いて同様に行ったところ、同様の結果が得られた。

【産業上の利用可能性】

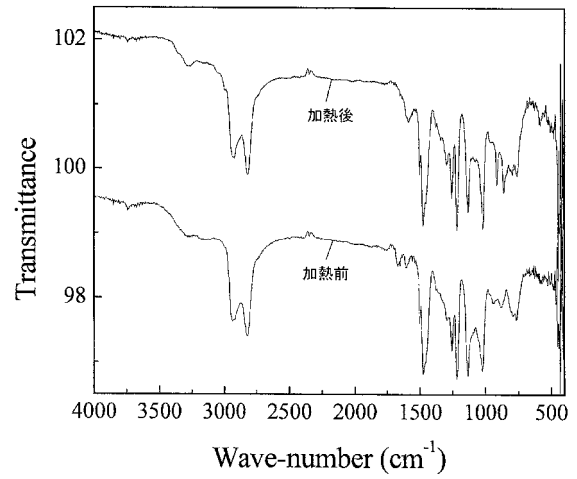
【0045】

本発明におけるポリマー薄膜を用いる様々な用途に広く用いることができる。特に、本発明のポリマー薄膜は、種々の物質を含んだ薄膜として用いることができるため、機能性薄膜として用いることができる。

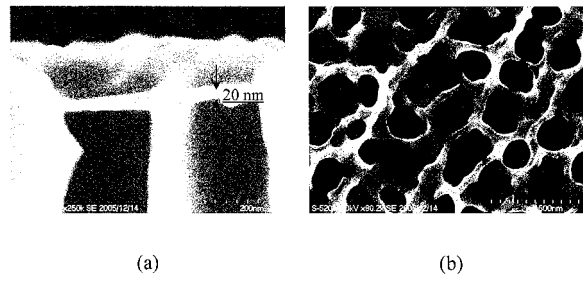
【図 1】



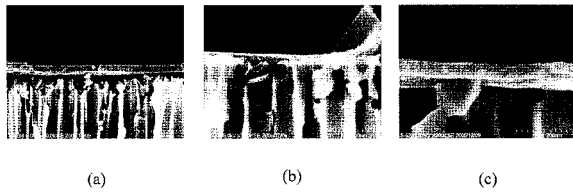
【図 2】



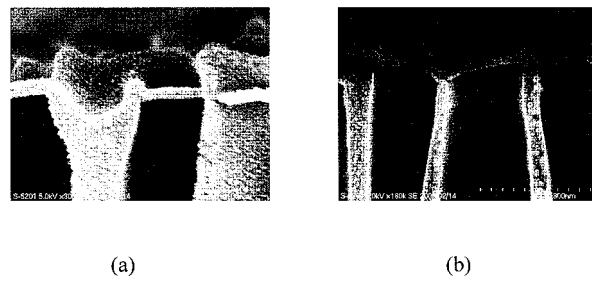
【図 3】



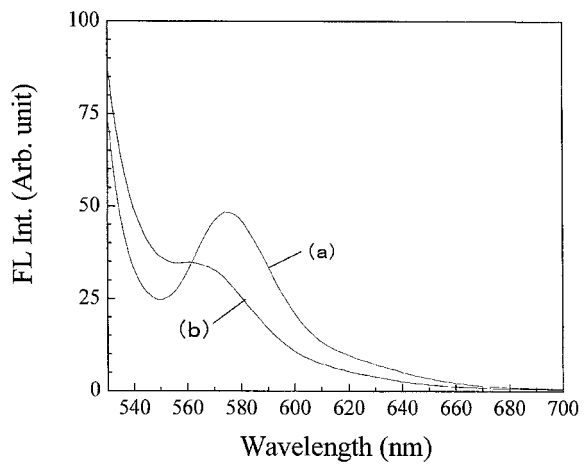
【図 4】



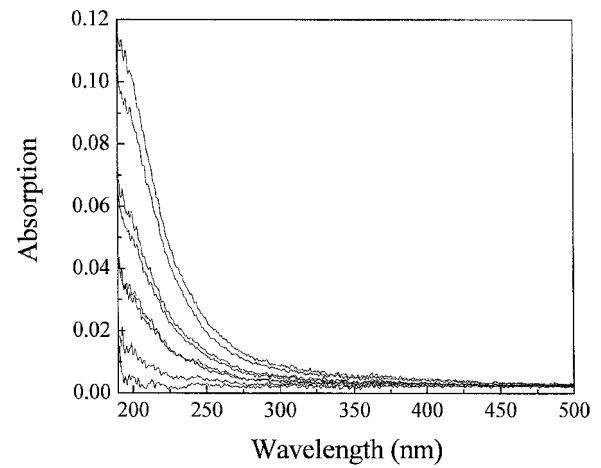
【図 6】



【図 5】



【図 7】



【図 8】

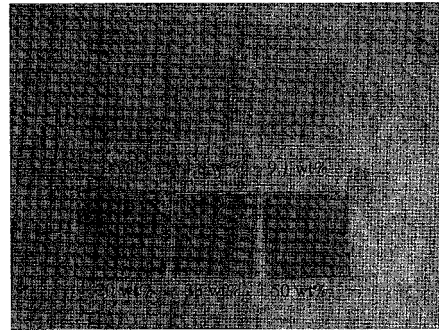


(a)



(b)

【図 10】



【図 9】

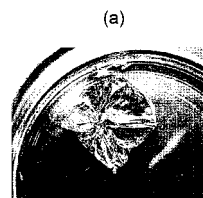


(a)

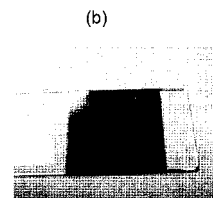


(b)

【図 11】



(a)



(b)

(c)



【図 12】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 9 K 79/00 (2006.01) B 2 9 K 79:00
B 2 9 L 7/00 (2006.01) B 2 9 L 7:00

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 2 0 3 9 3 3 (J P, A)
特開平 0 5 - 3 0 1 9 7 4 (J P, A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 8 0 3 6 2 (W O, A 1)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 9 6 4 9 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)
B 2 9 C 4 1 / 0 0 - 4 1 / 5 2
C 0 8 J 5 / 1 8