

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年8月6日(06.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/158635 A1

(51) 国際特許分類:

C08K 5/17 (2006.01) *H01L 41/193* (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
C08L 27/16 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/002654

(22) 国際出願日: 2020年1月27日(27.01.2020)

(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 2019-015190 2019年1月31日(31.01.2019) JP

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

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 長▲濱▼ 宅磨(NAGAHAMA Takuma); 〒2740052 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 Chiba (JP). 前田 真一(MAEDA Shinichi); 〒2740052 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 Chiba (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所(PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

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

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING POLYVINYLIDENE FLUORIDE FILM

(54) 発明の名称: ポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物

(57) Abstract: The present invention provides a composition for forming a polyvinylidene fluoride film, which contains: a polyvinylidene fluoride; at least one surfactant that is selected from among sulfuric acid-based surfactants, sulfonic acid-based surfactants and quaternary ammonium salt type surfactants; and a solvent.

(57) 要約: 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を提供する。



WO 2020/158635 A1

明 細 書

発明の名称：ポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物

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（P V D F）には、 α 型、 β 型及び γ 型の3種類の結晶構造が存在する。これらのP V D F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P V D F溶液を用いて基板上にP V D F膜を形成することで、P V D F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] 特許文献1：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P V D F膜を与えるP V D F膜形成用組成物及び該組成物から得られるP V D F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] 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 β 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、 β 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 β 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 β 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) ASTM D3835に準拠して測定される、溶融温度232℃、せん断速度100 sec⁻¹における溶融粘度が、好ましくは2.0～60.0 Kpoise、より好ましくは4.0～55 Kpoiseであるもの

(2) ISO 1060-1に準拠して測定される固有粘度が、好ましくは0.5～4.0 dl/g、より好ましくは0.7～1.5 dl/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] 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、PVD 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β晶化率を有するPVD 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 1 0 0 質量部に対し4 0 0 ～9 9，9 0 0 質量部が好ましく、9 0 0 ～1 9，9 0 0 質量部がより好ましく、9 0 0 ～9，9 0 0 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、3 0 質量%以上が好ましく、4 0 質量%以上がより好ましく、5 0 質量%以上がより一層好ましい。結晶化度が5 0 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1 0 0 質量%であるが、通常6 0 質量%程度である。
- [0019] 前記P V D F 膜におけるP V D F のβ 晶化率は、結晶化したP V D F 中、5 0 質量%以上が好ましく、6 5 質量%以上がより好ましく、7 5 質量%以上がより一層好ましい。β 晶化率が7 5 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、β 晶化率の上限は1 0 0 質量%であるが、通常9 0 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、 β 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、オーブン等が挙げられる。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] P V D F膜の厚さは、通常50nm～50 μ m程度、好ましくは100nm～20 μ m程度、より好ましくは1～10 μ m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P V D F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] [P V D F]

(1) P V D F 1 : アルケマ社製、「kynar 721」、ASTM D 3835 に準拠して測定される、熔融温度 232°C 、剪断速度 100 sec^{-1} における熔融粘度 $4.0 \sim 8.0\text{ Kpoise}$

(2) P V D F 2 : 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 0.85 dl/g

[0027] [1] P V D F 膜形成用組成物の調製

[実施例 1-1] 組成物 A 1 の調製

P V D F 1 100 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、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ）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（ $5\text{ }\mu\text{m}$ ）によりろ過して組成物 A 1 を得た。

[0028] [実施例 1-2] 組成物 B 1 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 B 1 を調製した。

[0029] [実施例 1-3] 組成物 C 1 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 C 1 を調製した。

[0030] [実施例 1-4] 組成物 D 1 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 D 1 を調製した。

[0031] [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。

[0032] [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。

[0033] [実施例 1-6] 組成物 A 2 の調製

P V D F 2 100 質量部を DMF 950 質量部とアセトン 950 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 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（5 μ m）によりろ過して組成物 A 2 を得た。

[0034] [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。

[0035] [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。

[0036] [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。

[0037] [実施例 1-10] 組成物 E 2 の調製

ドデシル硫酸ナトリウムの配合量を 0.02 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。

[0038] [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。

[0039] [実施例 1-11] 組成物 G の調製

P V D F 2 100 質量部を DMF 950 質量部とアセトン 950 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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $C_{14}H_{29}SO_4Na$ ）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（5 μ m）によりろ過して組成物 G を得た。

[0040] [実施例 1-12] 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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $C_{16}H_{33}SO_4Na$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 H を調製した。

[0041] [実施例 1-13] 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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $C_{18}H_{37}SO_4Na$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 I を調製した。

[0042] [実施例 1-14] 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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $C_{12}H_{25}SO_4Li$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 J を調製した。

[0043] [実施例 1-15] 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 1-13 と同様の方法で組成物 K を調製した。

[0044] [実施例 1-16] 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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]Br$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 L を調製した。

[0045] [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 1-13 と同様の方法で組成物 M を調製した。

[0046] [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（富士フィルム和光純薬（株）製、 $C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 N を調製した。

[0047] [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、 $C_{12}H_{25}PO_4Na$ ）に変更した以外は、実施例 1-13 と同様の方法で組成物 O を調製した。

[0048] [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ッド分子内塩（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 1-13 と同様の方法で組成物 P を調製した。

[0049] [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（ $\phi 35\text{ mm}$ ）上に $300\text{ }\mu\text{L}$ 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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の自立可能な膜 a 1 を得た。

[0050] [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 $10\text{ }\mu\text{m}$ の自立可能な膜 c 1、d 1、e 1 及び f 1 を得た。

[0051] [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、ドクターブレード（液厚 $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて塗膜を形成した。次に、得られた塗膜を 80°C 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 $3\text{ }\mu\text{m}$ 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 $3\text{ }\mu\text{m}$ 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、スピコート法 (990 rpm、20 sec) 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 500 nm 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 500 nm 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 (φ 35 mm) 上に 300 μL 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 μm 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 μm 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 (φ 35 mm) 上に 300 μL 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 μm 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 μm の自立可能な膜 a 5 ~ a 1 2 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 5 mg 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：30~200℃、昇温速度：10℃/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 ΔH 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：ΔH* = 104.7 J/g を用いた。

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

[0060] (2) P V D F の β 晶化率の評価

P V D F の β 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、「IR Prestige-21」）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 β 晶化率（F（β））を求めた。ここで、

A_{α} : 761 cm⁻¹での吸光度

A_{β} : 840 cm⁻¹での吸光度

K_{α} : 761 cm⁻¹での吸光係数（ $6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ）

K_{β} : 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] スピン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、「Nicolet iS5」）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 β 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] [表2]

	組成物	膜 (ドクターフーコート)		界面活性剤		熱処理 ($^{\circ}\text{C}$)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μm)	種類	含有量 (質量部)		
実施例 3-1	A2	a2	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	80	89
実施例 3-2	B2	b2	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	7	80	90
実施例 3-3	C2	c2	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	5	80	85
実施例 3-4	D2	d2	3	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	3	80	77
比較例 3-1	F2	f2	3	–	0	80	31

[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 β 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 (スピンコート)		界面活性剤		熱処理 (℃)	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	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	10	80	38.9	100
実施例 4-2	B2	b3	500	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	7	80	38.7	100
実施例 4-3	C2	c3	500	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	5	80	34.0	82
実施例 4-4	D2	d3	500	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	3	80	37.5	64
比較例 4-1	F2	f3	500		0	80	31.4	23

[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 β 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] [表4]

	組成物	膜 (溶媒キャスト)		界面活性剤		熱処理 (℃)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μm)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 5-1	G	g	10	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	10	80	52.5	80
実施例 5-2	H	h	10	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	10	80	60.6	79
実施例 5-3	I	i	10	$C_{18}H_{37}SO_4Na$	10	80	58.7	80
実施例 5-4	J	j	10	$C_{12}H_{25}SO_4Li$	10	80	46.3	85
実施例 5-5	K	k	10	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	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	$C_{11}H_{23}CON(CH_3)CH_2COONa$	10	80	51.2	32
比較例 5-3	O	o	10	$C_{12}H_{25}PO_4Na_2$	10	80	51.4	32
比較例 5-4	P	p	10	$C_{17}H_{37}NO_3S$	10	80	48.7	34

[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 β 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 (℃)	結晶化度 (%)	β 晶化率 (%)
		No.	膜厚 (μm)	種類	含有量 (質量部)			
実施例 6-1	A2	a4	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	60	61.9	81
実施例 6-2	A2	a5	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	70	58.6	82
実施例 6-3	A2	a6	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	80	55.9	81
実施例 6-4	A2	a7	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	90	48.3	80
実施例 6-5	A2	a8	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	100	52.7	80
比較例 6-1	A2	a9	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	110	52.9	63
比較例 6-2	A2	a10	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	120	50.5	58
比較例 6-3	A2	a11	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	130	52.1	56
比較例 6-4	A2	a12	10	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	10	140	49.9	55

[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 β 晶化率を有するPVD F膜が得られることが確認された。

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と、溶媒とを含むポリフッ化ビニリデン膜形成用組成物。
- [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記載のフッ化ビニリデン膜形成用組成物。
- [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形成用組成物。
- [請求項4] 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形成用組成物から得られる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が、 β 型結晶構造を含むものである請求項4記載のポリフッ化ビニリデン膜。
- [請求項6] 前記ポリフッ化ビニリデンの β 型結晶化率が、70質量%以上である請求項5記載のポリフッ化ビニリデン膜。
- [請求項7] 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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/002654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08K5/17(2006.01)i, C05K5/42(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i,
H01L41/193(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i

FI: C08L27/16, H01L41/193, C08K5/42, C08K5/17, H01L21/312 A

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C08K5/17, C08K5/42, C08L27/16, H01L41/193, H01L21/312

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHINYA, Ipsita et al., Improved dielectric and touch sensing performance of surface modified zinc ferrite (ZF)/Polyvinylidene fluoride (PVDF) composite, Sensors and Actuators A, 2017, 267, 301-309, DOI:10.1016/j.sna.2017.10.031, fig. 7, 10, 11	1-4
X	JP 2005-350621 A (KUREHA CORP.) 22 December 2005,	1-4
A	claims, paragraph [0073], examples	5-7
X	JP 11-323052 A (KUREHA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 November 1999, claims, paragraph [0035], examples	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14.02.2020

Date of mailing of the international search report
25.02.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2020/002654

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 2012/172876 A1 (KUREHA CORP.) 20 December 2012, entire text	1-7
A	JP 2010-013595 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 21 January 2010, entire text	1-7
P, A	JP 2019-172787 A (MITSUBISHI CHEMICAL HOLDINGS CORP.) 10 October 2019, entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/002654

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2005-350621 A	22.12.2005	(Family: none)	
JP 11-323052 A	26.11.1999	US 6610766 B1	
		claims, column 8,	
		lines 28-35, examples	
		EP 942038 A1	
WO 2012/172876 A1	20.12.2012	US 2014/0102533 A1	
		entire text	
		EP 2722362 A1	
		CN 103582671 A	
		KR 10-2014-0026604 A	
JP 2010-013595 A	21.01.2010	(Family: none)	
JP 2019-172787 A	10.10.2019	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08K 5/17(2006.01)i; C08K 5/42(2006.01)i; C08L 27/16(2006.01)i; H01L 41/193(2006.01)i; H01L 21/312(2006.01)i FI: C08L27/16; H01L41/193; C08K5/42; C08K5/17; H01L21/312 A		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K5/17; C08K5/42; C08L27/16; H01L41/193; H01L21/312		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	CHINYA, Ipsita et al., Improved dielectric and touch sensing performance of surface modified zinc ferrite (ZF)/Polyvinylidene fluoride (PVDF) composite, Sensors and Actuators A, 2017, 267, 301-309, DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.031 Figures 7, 10, 11	1-4
X	JP 2005-350621 A (株式会社クレハ) 22.12.2005 (2005 - 12 - 22) 特許請求の範囲, [0073], 実施例	1-4
A		5-7
X	JP 11-323052 A (呉羽化学工業株式会社) 26.11.1999 (1999 - 11 - 26) 特許請求の範囲, [0035], 実施例	1-4
A	WO 2012/172876 A1 (株式会社クレハ) 20.12.2012 (2012 - 12 - 20) 全文	1-7
A	JP 2010-013595 A (ダイキン工業株式会社) 21.01.2010 (2010 - 01 - 21) 全文	1-7
P, A	JP 2019-172787 A (三菱ケミカル株式会社) 10.10.2019 (2019 - 10 - 10) 全文	1-7
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 14.02.2020		国際調査報告の発送日 25.02.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/002654

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2005-350621	A	22.12.2005	(ファミリーなし)	
JP	11-323052	A	26.11.1999	US 6610766 B1	
				特許請求の範囲, 第8欄28-35 行, 実施例	
				EP 942038 A1	
WO	2012/172876	A1	20.12.2012	US 2014/0102533 A1	
				全文	
				EP 2722362 A1	
				CN 103582671 A	
				KR 10-2014-0026604 A	
JP	2010-013595	A	21.01.2010	(ファミリーなし)	
JP	2019-172787	A	10.10.2019	(ファミリーなし)	