



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105820286 A

(43) 申请公布日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201510964311. 4

C08F 112/08(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 12. 18

C08F 2/34(2006. 01)

C08F 2/01(2006. 01)

(30) 优先权数据

2015-011858 2015. 01. 23 JP

2015-011859 2015. 01. 23 JP

(71) 申请人 FLOSFIA 株式会社

地址 日本京都府京都市西京区御陵大原 1  
番 3 6 号京大桂创业大厦北馆

(72) 发明人 佐佐木贵博 织田真也 人罗俊实  
衣斐豊佑

(74) 专利代理机构 深圳瑞天谨诚知识产权代理  
有限公司 44340

代理人 温青玲

(51) Int. Cl.

C08F 220/14(2006. 01)

C08F 212/08(2006. 01)

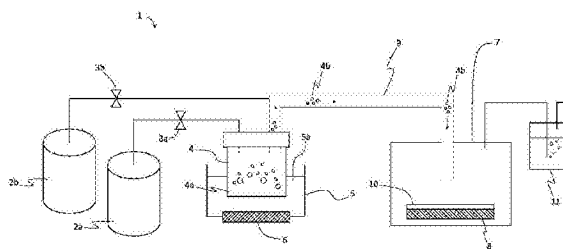
权利要求书2页 说明书10页 附图9页

(54) 发明名称

聚合物的制造方法及制造装置和有机膜的制  
造方法及制造装置

(57) 摘要

提供一种反应性的控制容易, 简单且膜厚控制优良的新的聚合物的制造方法以及制造装置和有机膜的制造方法以及制造装置。例如使用制造装置, 通过由载气将对含有单体等有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体, 接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应, 从而使聚合物等有机膜。所述制造装置包含: 第 1 单元, 对含有有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化; 第 2 单元, 通过载气使雾或液滴输送到基体, 以及第 3 单元, 在基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。



1. 一种聚合物的制造方法,其特征在于,在由单体通过聚合来制造聚合物的方法中,对含有所述单体的原料溶液进行雾化或液滴化,通过载气将所述雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,接着在所述基体上通过加热使所述雾或所述液滴进行热反应。
2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述聚合是自由基聚合。
3. 根据权利要求2所述的制造方法,其中,所述单体是乙烯单体。
4. 根据权利要求2或3所述的制造方法,其中,所述原料溶液含有自由基聚合引发剂。
5. 根据权利要求1~4的任意一项中所述的制造方法,其中,所述原料溶液含有水。
6. 根据权利要求1~4的任意一项中所述的制造方法,其中,所述原料溶液含有有机溶剂。
7. 根据权利要求1~4的任意一项中所述的制造方法,其中,所述原料溶液不包含溶剂。
8. 根据权利要求1~7的任意一项中所述的制造方法,其中,以120℃~600℃来进行所述的加热。
9. 根据权利要求1~7的任意一项中所述的制造方法,其中,以80℃~120℃来进行所述的加热。
10. 一种聚合物,其中,通过权利要求1~9的任意一项中所述的制造方法来制造。
11. 一种聚合物的制造装置,其特征在于,具备:  
第1单元,对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送到基体;以及第3单元,在基体上通过加热使所述雾或所述液滴进行热反应。
12. 根据权利要求11所述的制造装置,其中,所述第1单元的雾化或液滴化通过超声波振动来进行。
13. 根据权利要求11所述的制造装置,其中,所述载气是非活性气体。
14. 根据权利要求11~13的任意一项中所述的制造装置,其中,以120℃~600℃来进行所述的加热。
15. 根据权利要求11~13的任意一项中所述的制造装置,其中,以80℃~120℃来进行所述的加热。
16. 根据权利要求11~15的任意一项中所述的制造装置,其中,所述单体是乙烯单体。
17. 根据权利要求16所述的制造装置,其中,所述原料溶液含有自由基聚合引发剂。
18. 根据权利要求17所述的制造装置,其中,还具备:捕获单元,所述捕获单元捕捉自由基聚合引发剂。
19. 一种有机膜的制造方法,其特征在于,在使有机化合物进行反应来制造有机膜的方法中,  
对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化,  
通过载气将所述雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,  
接着在所述基体上通过加热来使所述雾或所述液滴进行热反应。
20. 根据权利要求19所述的制造方法,其中,所述原料溶液含有水。
21. 根据权利要求19所述的制造方法,其中,所述原料溶液含有有机溶剂。
22. 根据权利要求19所述的制造方法,其中,所述原料溶液不包含溶剂。
23. 根据权利要求19~22的任意一项中所述的制造方法,其中,以120℃~600℃来进行

所述的加热。

24. 根据权利要求19~22的任意一项中所述的制造方法, 其中, 以80℃~120℃来进行所述的加热。

25. 一种有机膜的制造装置, 其特征在于, 包含:

第1单元, 对含有有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化; 第2单元, 通过载气将雾或液滴输送到基体; 以及第3单元, 在所述基体上通过加热使所述雾或所述液滴进行热反应。

## 聚合物的制造方法及制造装置和有机膜的制造方法及制造装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及新的聚合物的制造方法及制造装置和有机膜的制造方法及制造装置。

### 背景技术

[0002] 以往,作为高分子薄膜的形成方法之一,有真空沉积聚合法(例如,专利文献1等)。真空沉积聚合法通过使两种以上的单体的蒸汽气化,真空中,例如在基板中进行聚合,从而形成高分子薄膜。通过这样的真空沉积聚合法形成的高分子薄膜可以进行纳米级的膜厚控制。

[0003] 然而,真空沉积法可以使用的原料被限定,当使用有多种原料时,存在难以控制反应性的问题。另外,还存在需要真空设备,或者聚合反应时的管理变得负载的问题,不一定得到满足。

另外,存在真空沉积聚合法所使用的聚合装置需要真空设备,聚合反应时的管理变得负载等问题。因此,一种管理容易,可以进行纳米级的膜厚控制的、代替真空沉积聚合装置的聚合装置为人们所期待。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1:日本特开昭61-78463号公报

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于,提供一种易于控制反应性,简单且膜厚控制优良的聚合物的制造方法以及聚合物的制造装置和有机膜的制造方法以及制造装置。

[0006] 本发明人为了实现所述目的深刻讨论的结果,如果使用雾化CVD法,发生聚合反应,则令人吃惊的是,发现容易地得到高分子薄膜、膜厚控制容易、以及反应性的控制容易等,另外,成功创造了聚合物的制造装置,该制造装置包含:第1单元,对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送至基体,以及第3单元,在基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应来进行聚合。如果使用该雾化CVD法产生聚合反应,则令人吃惊的是,还发现容易地得到高分子薄膜、膜厚控制容易、以及反应性的控制容易等,发现这样的聚合物的制造方法和制造装置可以一举解决所述的以往的问题。

[0007] 另外,本发明人得到所述见解之后,进一步进行研究,完成本发明。

[0008] 即,本发明涉及以下的发明。

[1]一种由单体通过聚合来制造聚合物的方法,其特征在于,通过载气将对包含所述单体的原料溶液进行雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[2]所述[1]所记载的制造方法,其中,聚合是自由基聚合。

[3]所述[2]所记载的制造方法,其中,单体是乙烯单体。

[4]所述[2]或[3]所记载的制造方法,其中,原料溶液包含自由基聚合引发剂。

[5]所述[1]~[4]的任意一项中所记载的制造方法,其中,原料溶液含有水。

[6]所述[1]~[4]的任意一项中所记载的制造方法,其中,原料溶液包含有机溶剂。

[7]所述[1]~[4]的任意一项中所记载的制造方法,其中,原料溶液不包含溶剂。

[8]所述[1]~[7]的任意一项中所记载的制造方法其中,以120℃~600℃进行所述的加热。

[9]所述[1]~[7]的任意一项中所记载的制造方法,其中,以80℃~120℃进行所述的加热。

[10]通过所述[1]~[9]的任意一项中所记载的制造方法制造的聚合物。

[11]一种聚合物的制造装置,其特征在于,包含:第1单元,使含有单体的原料溶液雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送到基体;以及第3单元,通过加热在基体上使该雾或该液滴进行热反应。

[12]所述[11]所记载的制造装置,其中,通过超声波振动来进行第1单元的雾化或液滴化。

[13]所述[11]所记载的制造装置,其中,载气是非活性气体。

[14]一种所述[11]~[13]的任意一项中所记载的制造装置,其中,以120℃~600℃进行加热。

[15]所述[11]~[13]的任意一项中所记载的制造装置,以80℃~120℃来进行加热。

[16]所述[11]~[15]的任意一项中所记载的制造装置,其中,单体是乙烯单体。

[17]所述[16]所记载的制造装置,其中,原料溶液含有自由基聚合引发剂。

[18]所述[17]所记载的制造装置,其中,还包含捕获单元,该捕获单元捕获自由基聚合引发剂。

[19]一种使有机化合物进行反应来制造有机膜的方法,其特在于,通过载气将对含有所述有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[20]所述[19]所记载的制造方法,其中,原料溶液含有水。

[21]所述[19]所记载的制造方法,其中,原料溶液含有有机溶剂。

[22]所述[19]所记载的制造方法,其中,原料溶液不含有溶剂。

[23]所述[19]~[22]的任意一项中所记载的制造方法,其中,以120℃~600℃来进行所述的加热。

[24]所述[19]~[22]的任意一项中所记载的制造方法,其中,以80℃~120℃来进行所述的加热。

[25]一种有机膜的制造装置,其中,包含:第1单元,使含有有机化合物的原料溶液雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送到基体;以及第3单元,在基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[0009] 本发明的聚合物的制造方法以及制造装置和有机膜的制造方法以及制造装置容易地控制反应性,简单且膜厚控制优良。

## 附图说明

[0010] 图1是表示本发明的制造装置的一个例子的结构图。

图2是说明本发明所使用的第1单元的一方式的图。

图3是表示图2中的超声波振子的一方式的图。

图4是表示本发明所使用的第3单元的一方式的图。

图5是表示在本发明中优选使用的捕获单元的一方式的图。

图6是表示实施1例中的GPC测定结果的一部分的图。

图7是表示实施2例中的GPC图表的图。

图8是表示实施例3中的GPC图表的图。

图9是表示实施例4中的GPC图表的图。

## 具体实施方式

[0011] 本发明的聚合物的制造方法的特征在于,通过载气将对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[0012] 所述聚合可以是公知的聚合反应,作为这样的聚合反应,例如有逐步聚合(例如,缩聚或逐步加成聚合等)或连锁聚合(例如,附加聚合或开环聚合等),但在本发明中,所述聚合优选是自由基聚合。

[0013] 所述原料溶液包含有所述单体,只要可以进行雾化或液滴化就没有特别地限定。只要不会妨碍本发明的目的,溶剂也没有特别地限定。溶液也可以无溶剂。作为所述溶剂,例如有公知的无机溶剂或有机溶剂等,具体而言,例如可以适当地选择水;甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、戊醇、己醇、环己醇、甲基环己醇、苯甲醇等一元醇;乙二醇、丙二醇、乙二醇二乙酸酯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、二甘醇、二乙二醇二乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙三醇等多元醇以其衍生物;二甲基甲酰胺等酰胺类;二乙醚、二氧六环等乙醚类、丙酮、甲基乙基酮、二异丁基甲酮、二异丙基酮、二乙基甲酮、环己酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂;三氯甲烷、二氯甲烷、四氯化碳等卤素化合物类;乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类溶剂、苯、甲苯、二甲苯、环己烷等碳氢化合物类溶剂等有机溶剂的一种或两种以上。

[0014] 在本发明中、所述原料溶液优选含有水,更优选为将单体溶液分散在水中的水分散体。作为所述水,更具体而言,例如有纯水、超纯水、自来水、井水、矿泉水、矿水、温泉水、泉水、淡水、海水等,例如还包含对这些水进行纯化、加热、杀菌、过滤、离子交换、电解、渗透压的调整、缓冲等处理的水(例如,臭氧水、纯化水、热水、离子交换水、生理盐水、磷酸缓冲液、磷酸缓冲生理盐水等)。

[0015] 另外,在本发明中,优选所述原料溶液含有有机溶剂,还优选所述原料溶液不含有溶剂。另外,在本发明中,如果在原料溶液中使用水或有机溶剂进行成膜,则除了易于控制反应性和膜厚之外,还可以容易地得到粘附性优良的聚合物薄膜。另外,在本发明中,如果由无溶剂来成膜,则除了可以得到粘附性优良的聚合物薄膜之外,还可以在短时间内得到高分子量的聚合物膜。

[0016] 如果是可以聚合的单体,所述单体就没有特别地限定,也可以是公知的单体。例

如,当所述原料溶液是水分散体时,所述单体优选是疏水性单体。

[0017] 作为所述单体,例如有在分子内至少具有一个包含从氮原子、氧原子、硫原子、卤素原子以及金属原子中选择出的至少一种的官能团和也可以进行置换的烯基的聚合性的化合物等。作为所述官能团,例如有异氰酸酯基、硫代异氰酸酯基(thio isocyanate)、氨基、亚氨基、砷基、羟基、羧基、硫代羧基、羰基、硫代羰基、甲酰基、硫代甲酰基、硅醇基、烃氧基(hydrocarbyl oxy group)、腈基、吡啶基、酰胺基、酰亚胺基、咪唑基、铵基、伸腈基、偶氮基、重氮基、酮亚胺基、环氧基、硫代环氧基、氧羰基(酯键)、羰硫基(硫酯键)、氧基(醚键)、丙氧基(Glycidoxy group)、硫醚基(硫醚键)、二硫基、巯基、炔硫基、磺酰基、亚磺酰基、亚胺残基、其他的含氮杂环基、含氧杂环基、含硫杂环基、烃氧甲硅烷基(hydrocarbyloxy silyl group)、有机锡基、氯原子以及溴原子等。这些官能团在单体中可以只包含一种,也可以包含两种以上。

[0018] 在本发明中,所述单体优选是含有也可以置换的乙烯基的乙烯单体。只要是含有一个或两个以上也可以置换的乙烯基的单体,所述乙烯单体就没有特别地限定。所述乙烯基在可聚合的范围内并且在化学上允许的范围内也可以具有置换基,作为所述置换基,例如有卤素原子、C1-6烷氧基、C2-6烯氧基、C2-6炔氧基、C1-6烷硫基(alkylthio group)、C2-6烯硫基(alkenyl-thio group)、C2-6炔基(alkynyl-thio group)、C1-6卤代烷氧基(halo alkoxy group)、C2-6卤代烯氧基、C1-6烷硫基、C2-6烯基、硝基、羟基、巯基、氰基、环氧基或缩水甘油基。另外、如果是可以置换的数量、则置换基的数量没有特别地限定,优选1至6,更优选1至3。

[0019] 作为所述乙烯单体,例如有苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等芳香族乙烯单体、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等丙烯酸酯类、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等甲基丙烯酸酯类、丙烯酸、甲基丙烯酸等具有羧基的乙烯单体、氯乙烯、溴乙烯、偏二氯乙烯等乙烯基卤代物以及偏卤化物类、醋酸乙烯、丙酸乙烯等乙烯基酯类、丙烯腈、甲基丙烯腈等腈类、丁二烯、类异戊二烯等共轭双烯类等。这些单体可以单独地聚合、也可以并用两种以上进行共聚合。在本发明中、所述乙烯单体优选是从芳香族乙烯单体、丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类以及具有羧基的乙烯单体选择的一种或两种以上。

[0020] 所述自由基聚合引发剂可以使用以往在氯乙烯类的聚合中使用的引发剂,具体而言,可以单独地使用一种或组合两种以上使用过氧化新癸酸叔丁酯(t-Butyl Peroxy Neodecanoate)、过氧化特戊酸特丁酯(t-Butyl peroxy pivalate)、过氧化新癸酸叔己酯(t-hexyl peroxy neodecanoate)、新己酸叔己酯、新己酸叔己酯、过氧化新戊酸叔己酯、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧-2-新癸酸等过酸酯化合物、过氧化二碳酸二异丙酯、二-2-乙氧基乙基过氧二碳酸酯(Di-2-ethoxyethyl peroxy dicarbonate)、过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯(Di-(2-ethylhexyl)peroxydicarbonate)、过氧化二碳酸二甲氧基二异丙酯、过氧化二碳酸二乙氧基乙酯等碳酸化合物、过氧化癸酰、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过氧化环己酮、过氧化二(2,4-二氯苯甲酰)、过氧化氢对孟烷、过氧化异丁酰、乙酰基过氧化环己基磺酰、2,4,4-三甲基戊基-2-过氧化苯氧乙酸酯(Peroxy phenoxyacetate)、过氧化3,5,5-三甲基己酰、过氧化月桂酰、二叔丁基过氧化物、过氧化苯甲酸叔丁酯等过氧化物、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -偶氮二异丁腈、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -偶氮双(2,4-二甲基戊腈)(Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile))、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -偶氮(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等油溶性的聚合引发剂,另外,还可

以与过硫酸钾、过硫酸铵、过氧化氢等水溶性聚合引发剂并用。

[0021] 另外,在本发明中,也可以使用分散剂或链转移剂等。作为所述分散剂,例如有公知的分散剂等,具体而言,例如有聚乙烯醇(PVA)或改性PVA树脂、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素等水溶性纤维素醚、聚乙烯吡咯烷酮、明胶等水溶性聚合物、山梨醇酐月桂酸酯、脱水山梨糖醇三油酸酯、三硬脂酸甘油酯(Glycerol tristearate)、环氧乙烷环氧丙烷环氧丙烷嵌段共聚物(ethylene oxide/propylene oxide block copolymer)等油性乳化剂、聚氧乙烯甘油油酸酯(polyoxyethylene glycerin oleate)、月桂酸钠等水溶性乳化剂等。这些其他的分散剂可以使用这些中的一种,也可以同时使用两种以上。

[0022] 另外,作为链转移剂,具体而言,使用2-巯基-2-二氢噻唑、2-巯基乙醇等硫醇类、9,10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧等有机磷化合物等。能够将其其他的聚合条件设为通常的条件,例如,为了使单体的聚合体成分分散而使用的水性介质的进料量与单体的进料比(水/单体)按照重量比通常为1~1000左右,优选为5~500左右,更优选为10~100左右。另外,除了可以在聚合的过程中追加水之外,还可任意地添加聚合调节剂、pH调节剂、胶化改良剂、带电防止剂、交联剂、稳定剂、填充剂、抗氧化剂、缓冲剂、防水垢剂等。

[0023] 只要没有妨碍本发明的目的,所述基体就没有特别地限定。作为所述基体的形状,例如有平板或圆板等板状、纤维状、杆状、圆柱状、角柱状、筒状、螺旋状、球状、环状等。另外,作为所述基体的种类,例如有半导体材料、玻璃板、玻璃布、玻璃片、金属板等膜状、多层体状、板状或片状的无机材料、高质量纸,中等质量纸、涂层纸等纸、合成纸、布、木材、或聚酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、醋酸纤维素、聚碳酸酯或聚酰亚胺等塑料薄膜或薄片、薄膜复合纸或织物板、或半导体装置等,并不限于此。

[0024] 在本发明中,对含有所述单体的原料溶液进行雾化或液滴化生成雾或液滴(雾化·液滴化工序),通过载气输送到基体(雾化输送工序),接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应(热反应工序)。

[0025] 所述雾化·液滴化工序配制原料溶液,对所述原料溶液进行雾化或液滴化产生雾或液滴。只要可以对所述原料溶液进行雾化或液滴化,雾化或液滴化装置就没有特别地限定,可以是公知的雾化装置或液滴化装置,在本发明中,优选是使用超声波的雾化装置或液滴化装置。

[0026] 在所述雾化输送工序中,使用载气将所述雾或所述液滴输送到基体。作为载气的种类,只要没有妨碍本发明的目的就没有特别地限定,例如,作为优选的例子,例如有氧气、臭氧、氮气或氩气等非活性气体、或氢气和混合气体等还原气体等。另外,载气的种类可以是一种,也可以是两种以上,还可以将使载气浓度变化的稀释气体(例如,10倍稀释气体等)等作为第2载气来使用。另外,载气的供给处除了是一处以外,还可以是两处以上。载气的流量没有特别地限定,例如在30mm角基板上成膜时,优选是0.01~20L/分钟,更优选是1~10L/分钟。

[0027] 在所述热反应工序中,使所述雾或所述液滴进行热反应,在所述基体表面的一部分或全部上成膜。如果是由所述雾或所述液滴形成膜的反应,则所述反应就没有特别地限定,在本发明中,优选基于加热的热反应。所述热反应通过加热使所述雾或所述液滴进行反应即可,只要没有妨碍本发明的目的,反应条件等也没有特别地限定。在本工序中,针对进行热反应时的条件等没有特别地限定,通常,加热温度为80℃~600℃,但所述原料溶液含



有水时,优选是120~600℃的范围,更优选是120℃~350℃的范围,最优选是130℃~300℃的范围。另外,当在所述原料溶液中含有有机溶剂时或当在所述原料溶液中不包含溶剂时,所述加热温度优选80℃~150℃,更优选80℃~120℃。另外,只要不妨碍本发明的目的,热反应就可以在真空下、非氧气气氛下、还原气体气氛下以及氧气气氛下的任意的的气氛下进行,另外,还可以在大气压力下、加压下以及减压下的任意的条件下进行,在本发明中,优选在大气压力下进行。另外,热反应通常伴随着聚合反应,在本发明中,并没有特别地限定,可以在基体上发生聚合反应,也可以在雾或液滴内发生聚合反应。

[0028] 如所述的那样,通过进行聚合,可以得到与基体的粘附性优良的聚合物,另外,通过调节反应时间,可以以纳米级来控制聚合物的膜厚。另外,根据本发明,对以往,难以进行薄膜化的高分子薄膜复合材料的薄膜化也有用,例如,当作为基体使用半导体装置时,还可以用于设备包装。

[0029] 另外,本发明的聚合物的制造装置的特征在于,包含:第1单元,对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送到基体,以及第3单元,在基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[0030] 以下,针对本发明的制造装置,使用附图进行说明,但本发明并不限于这些附图。

[0031] 图1表示本发明的制造装置的一个例子。制造装置1具备:载气源2a,供给载气;流量调节阀3a,用于调节从载气源2a送出的载气的流量;稀释载气源2b,供给稀释载气;流量调节阀3b,用于调节从稀释载气源2b送出的稀释载气的流量;雾化发生源4,收容原料溶液4a;容器5,装入水5a;超声波振子6,安装于容器5的底面;成膜室7;供给管9,连结从雾化发生源4到成膜室7;加热板8,设置在成膜室7内;以及捕获槽11。在加热板8上设置有基板10。

[0032] 本发明的制造装置1包含对含有单体的原料溶液进行雾化或液滴化的第1单元。图2表示第1单元的一方式。由收容有原料溶液4a的容器构成的雾化发生源4在收容有水5a的容器5中,使用支承体(未图示)来收容。在容器5的底部,安装有超声波振子6,连接超声波振子6和振荡器16。并且,构成为如果使振荡器16进行动作,则超声波振子6进行振动,经由水5a,向雾化发生源4内传播超声波,原料溶液4a进行雾化或液滴化。

[0033] 图3表示图2所示的超声波振子6的一方式。图2的超声波振子构成为在支承体6e上的圆筒形的弹性体6d内,安装有圆板形的压电体元件6b,在压电体元件6b的两面设置有电极6a,6c。并且,如果使振荡器16与电极6a,6c连接变更振荡频率,则产生具有压电体元件6b的厚度方向的共振频率以及直径方向的共振频率的超声波。

[0034] 如所述的那样,在第1单元中,调整原料溶液,对所述原料溶液进行雾化或液滴化产生雾或液滴。如果可以使所述原料溶液雾化或液滴化,则雾化或液滴化装置就没有特别地限定,可以是公知的雾化装置或液滴化装置,但在本发明中,优选为通过超声波振动进行的雾化装置或液滴化装置。

[0035] 在第2单元中,使用载气将所述雾或所述液滴输送到基体。作为载气的种类,只要不妨碍本发明的目的就没有特别地限定,作为优选的例子例如有氧气、臭氧、氮气、氩等非活性气体、或氢气或混合气体等还原气体等。另外,载气的种类也可以是一种,也可以是两种以上,还可以将使载气浓度变化的稀释气体(例如,10倍稀释气体等)等作为第2载气来使用。另外,载气的供给处除了一处之外,也可以是两处以上。载气的流量并没有特别地限定,

例如,当在30mm角基板上成膜时,优选0.01~20L/分钟,更优选1~10L/分钟。在本发明中,优选所述载气为非活性气体,更优选是氮气。

[0036] 在第3单元中,使所述雾或所述液滴进行热反应,在所述基体表面的一部分或全部上成膜。只要是由所述雾或所述液滴形成膜的反应,所述反应就没有特别地限定,在本发明中,优选基于加热的热反应。所述热反应通过加热使所述雾或所述液滴进行反应即可,只要不妨碍本发明的目的,反应条件等也没有特别地限定。在本工序中,针对进行热反应时的条件等没有特别地限制,通常,加热温度为80℃~600℃,当所述原料溶液含有水时,优选120~600℃的范围,更优选120℃~350℃的范围,最优选是130℃~300℃的范围。另外,当在所述原料溶液含有有机溶剂时或在所述原料溶液中不含有溶剂时,所述加热温度优选80℃~150℃,更优选80℃~120℃。另外,只要没有妨碍本发明的目的,热反应可以在真空下、非氧气气氛下、还原气体气氛下以及氧气气氛下的任意的的气氛下进行,另外,也可以在大气压力下、加压下以及减压下的任意的条件下进行,但在本发明中,优选在大气压力下进行。另外,热反应通常伴随着聚合反应,在本发明中,没有特别地限定,可以在基体上发生聚合反应,也可以在雾或液滴内发生聚合反应。另外,聚合优选在非氧气气氛下进行,更优选在非活性气体气氛下进行,最优选在氮气气氛下进行。

[0037] 图4表示第3单元的一方式。图4的成膜室7是圆筒形,设置在加热板8上。并且,成膜室7构成为经由供给管9与雾化发生源4连接,由雾化发生源4产生的雾或液滴4b由载气通过供给管9流入成膜室7内,在载置于加热板8上的基板10上,进行热反应。另外,成膜室7构成为还与排气管19a连接,热反应后的雾、液滴或气体向排气管19a运送。在本发明中,为了对热反应后的雾、液滴或气体进行捕获处理,优选还具备捕获单元。

[0038] 图5表示所述捕获单元的一方式。图5的捕获槽11构成为例如与图4的排气管19a连接,热反应后的雾、液滴或气体流入捕获槽11内。捕获槽11构成为收容有捕获液(例如,溶解对象物质的溶剂等),流入捕获槽11内的热反应后的雾、液滴或气体等与捕获液接触,捕捉对象物质,残部流入排气管19b。通过这样的结构,可以实现雾化内的更安全简单的聚合。

[0039] 以下,使用图1,说明本发明的制造装置的使用方式。

首先,将含有单体的原料溶液4a收容在雾化发生源4内中,将基板10设置在加热板8上,使加热板8进行动作。接着,打开流量调节阀3(3a,3b)从载气源2(2a,2b)向成膜室7内供给载气,由载气充分地置换成膜室7的气氛之后,分别调节载气的流量和载气(稀释)的流量。接着,使超声波振子6进行振动,使该振动通过水5a传播至原料溶液4a,从而使原料溶液4a雾化或液滴化生成雾或液滴4b。接着,雾或液滴4b通过载气被导入成膜室7内,在成膜室7内由加热板8通过加热来进行热反应,在基板10上形成聚合物。另外,形成聚合物之后,热反应后或未反应的雾、液滴或气体等被输送到装入有规定的溶剂的捕获槽11,捕捉聚合引发剂等化学物质(例如,在空气中可能引起火灾爆炸的化学物质等),接着,进行排气处理。

[0040] 如所述的那样,通过使用本发明的制造装置,可以得到与基体的粘附性优良的聚合物,另外,通过调节反应时间,从而可以以纳米级来控制聚合物的膜厚。另外,根据本发明,以往,对于难以进行薄膜化的高分子薄膜复合材料的薄膜化也有用,例如当作为基体用于半导体装置是,还可以用于设备包装。

[0041] 另外,在本发明中,除了聚合物之外,还可以适用于聚合物以外的有机膜,这样适用于有机膜的有机膜的制造方法和制造装置也包含在本发明中。即,本发明的有机膜的制

造方法的特征在于,在使有机化合物进行反应制造有机膜的方法中,通过载气将对含有所述有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化而生成的雾或液滴输送到基体,接着在该基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。另外,本发明的有机膜的制造装置的特征在于,包含:第1单元,对含有有机化合物的原料溶液进行雾化或液滴化;第2单元,通过载气将雾或液滴输送到基体,以及第3单元,在基体上通过加热使该雾或该液滴进行热反应。

[0042] 只要不妨碍本发明的目的,所述有机化合物以及所述有机膜就没有分别特别地限定,可以是公知的。可以是低分子的,也可以是低聚物的。另外,在本发明的有机膜的制造方法中使用的装置等也可以与所述的聚合物的制造方法相同。在本发明中,粘附性提高原料溶液如果含有水或有机溶剂,则可以提高粘附性。另外,无溶剂的情况下也相同。

#### 【实施例】

[0043] 以下,说明了本发明的实施例,但本发明并不限于此。

#### [0044] (实施例1)

##### 1. 制造装置

首先,使用图1,说明在本实施例中使用的制造装置1。制造装置1具备:载气源2a,供给载气;流量调节阀3a,用于调节从载气源2a送出的载气的流量;载气(稀释)源2b,供给载气(稀释);流量调节阀3b,用于调节从载气(稀释)源2b送出的载气(稀释)的流量;雾化发生源4,收容原料溶液4a;容器5,装入水5a;超声波振子6,安装在容器5的底面;成膜室7;供给管9,连接从雾化发生源4到成膜室7;加热板8,设置在成膜室7内;以及醇捕获槽11。在加热板8上,设置有基板10。

##### [0045] 2. 原料溶液的制作

如下述表1所示的那样将各成分混合,将其作为原料溶液。

#### [0046] 【表1】

|              |            |
|--------------|------------|
| 苯乙烯          | 300 重量份    |
| 甲基丙烯酸甲酯      | 700 重量份    |
| 聚乙烯吡咯烷酮(分散剂) | 50 重量份     |
| 偶氮二异丁腈(AIBN) | 10 重量份     |
| 水            | 15,000 重量份 |

##### [0047] 3. 成膜准备

将由所述2.得到的原料溶液4a收容在雾化发生源4内。接着,作为基板10,将一边为10mm的正方形的玻璃板设置在加热板8上,使加热板8进行动作将成膜室7内的温度升温到150℃。接着,打开流量调节阀3(3a,3b)从载气源2(2a,2b)向成膜室7内供给载气,由载气充分地置换成膜室7的气氛之后,分别调节为载气的流量为5L/min,载气(稀释)的流量为0.5L/min。另外,作为载气使用氮气。

##### [0048] 4. 单层膜形成

接着,通过使超声波振子6以2.4MHz进行振动,并使该振动通过水5a向原料溶液4a传播,从而使原料溶液4a微粒子化生成原料微粒子4b。该原料微粒子4b通过载气导入成膜室7内,在大气压下,150℃,在成膜室7内进行反应,在基板10上形成薄膜。另外,成膜时间为一

小时。

#### [0049] 5.评价

针对由所述4.得到的聚合物膜,测定膜厚的结果为50nm。另外,将聚合物膜在90℃的热水中浸泡30分钟之后,取出观察表面,没有发生任何剥离等。另外,使用刮擦试验机,一边对针尖施加荷重200g一边以300mm/min对膜表面进行刮擦,没有发生剥离等,粘附性优异。

另外,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定在所述4.中得到的聚合物膜的重量平均分子量的结果,重量平均分子量为17500。另外,图6表示GPC测定结果的一部分。

#### [0050] (实施例2)

作为原料溶液,除了使用混合表2所示的各成分而得到的溶液、设载气的流量为3L/min以及设成膜温度为80℃以外,与实施例1相同,获得聚合物膜。

#### [0051] 【表2】

|              |         |
|--------------|---------|
| 苯乙烯          | 100 重量份 |
| 偶氮二异丁腈(AIBN) | 1 重量份   |
| 甲苯           | 100 重量份 |

[0052] 另外,与实施例1相同地进行评估的结果,可以得到与实施例1的聚合物膜相同的良好的膜,在该实施例2中得到的聚合物膜的重量平均分子量为18411。另外,图7表示GPC图表。

#### [0053] (实施例3)

设成膜温度为100℃以外,与实施例2相同,得到聚合物膜。另外,与实施例1相同地进行评估的结果,得到与实施例1的聚合物膜相同的良好的膜,在该实施例3中得到的聚合物膜的重量平均分子量为17287。另外,图8表示GPC图表。

#### [0054] (实施例4)

作为原料溶液,不使用溶剂,而使用对甲基丙烯酸甲酯100重量份混合AIBN1重量份而得到的溶液的以外,与实施例3相同,得到聚合物膜。另外,与实施例1相同地进行评估的结果,得到与实施例1的聚合物膜相同的良好的膜,在该实施例4中得到的聚合物膜的重量平均分子量为153574。另外,图9表示GPC图表。在此,由实施例4得到的聚合物膜的重量平均分子量是使用GPC系统(东曹株式会社制“HLC-8220”、溶剂:三氯甲烷),通过标准聚苯乙烯换算求出的值。

根据实施例4很明显地知道,如果不使用溶剂进行成膜,则可以在短时间内得到高分子量的聚合物膜。

另外,在本发明中,使薄膜均可以容易地成膜,另外,粘附性也优良。

#### [0055] 产业上的利用可能性

本发明的聚合物的制造方法可以用于所有的聚合物的成膜领域,在工业上有用。特别地,在高分子行业中,当使高分子薄膜成膜时,可以优选地利用本发明的制造方法以及制造装置。

#### 符号说明

#### [0056] 1 聚合物的制造装置

- 2a 载气源
- 2b 载气(稀释)源
- 3a 流量调节阀
- 3b 流量调节阀
- 4 雾化发生源
- 4a 原料溶液
- 4b 原料微粒子
- 5 容器
- 5a 水
- 6 超声波振子
- 6a 电极
- 6b 压电体元件
- 6c 电极
- 6d 弹性体
- 6e 支承体
- 7 成膜室
- 8 加热板
- 9 供给管
- 10 基板
- 11 捕获槽
- 11a 捕获液
- 16 振荡器
- 19a 排气管
- 19b 排气管

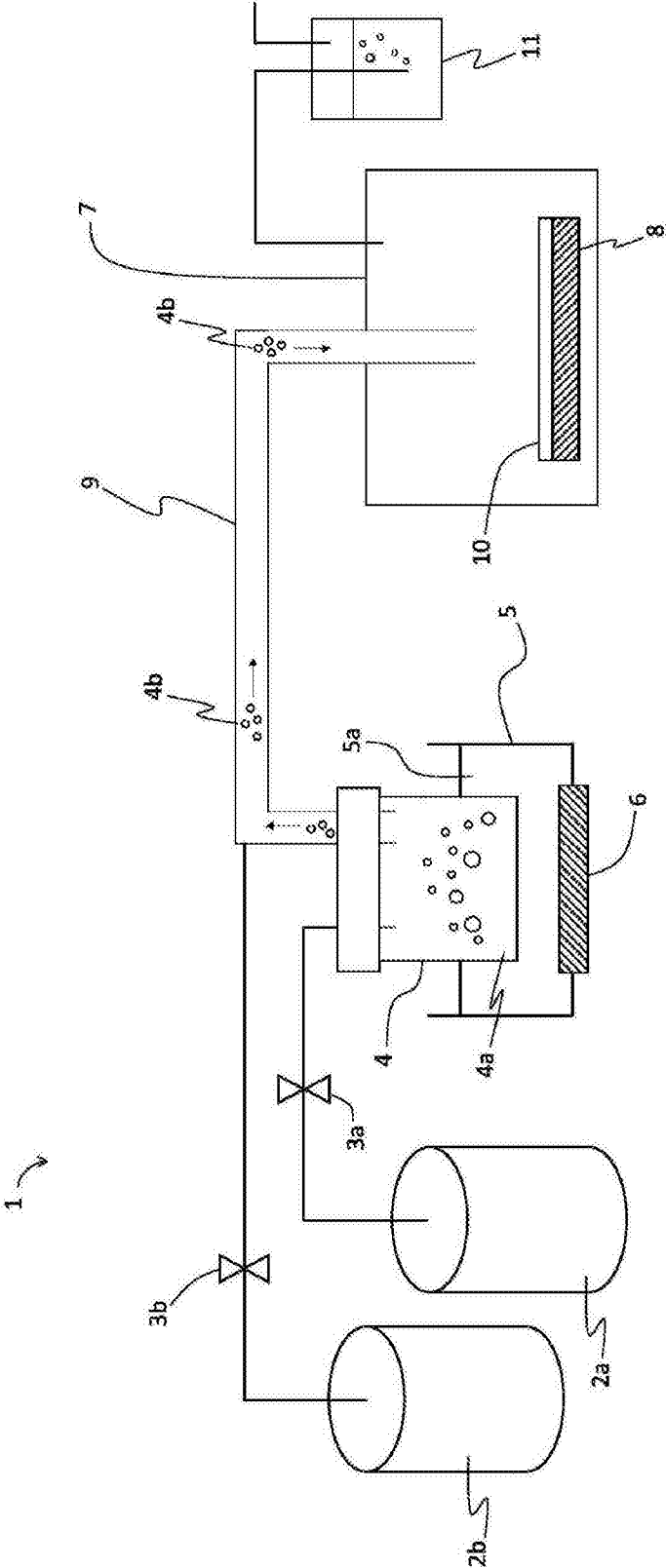


图1

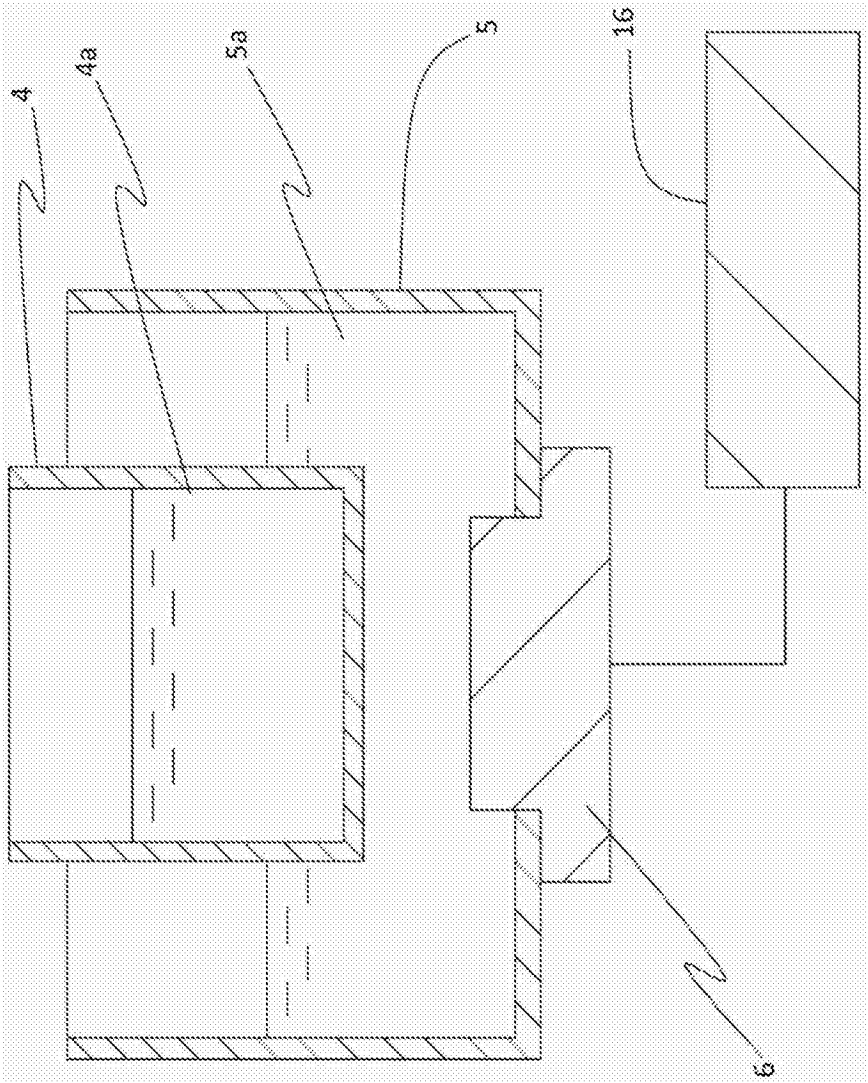


图2

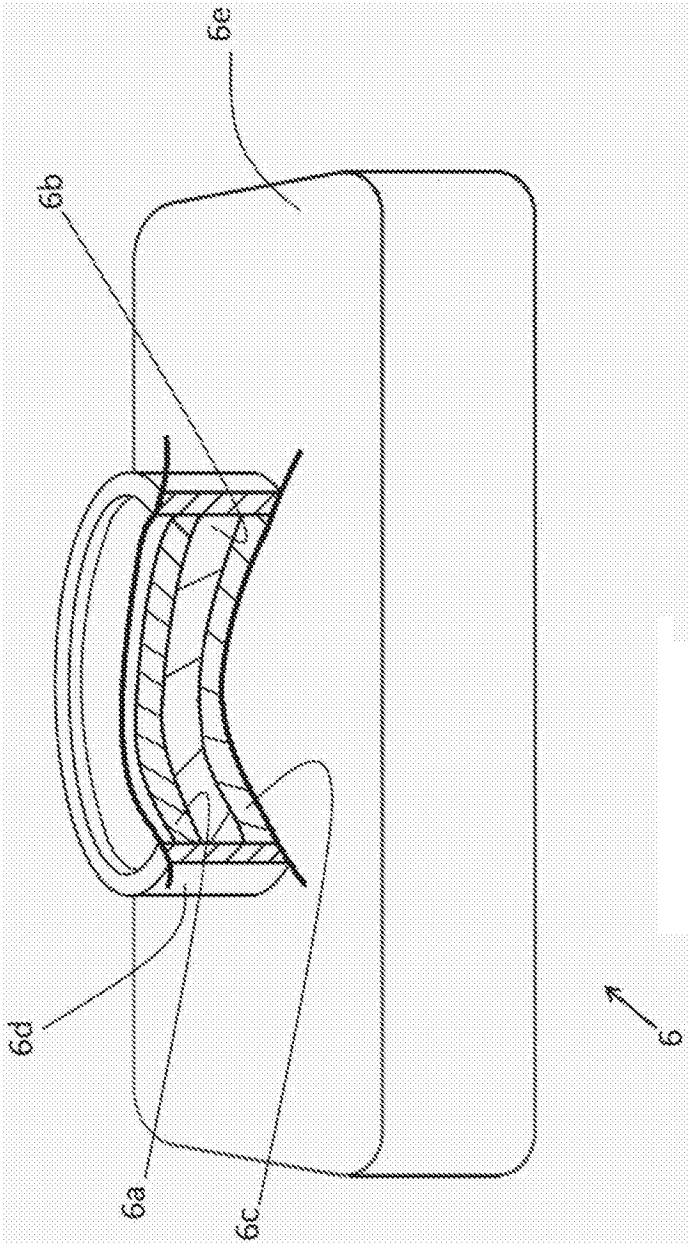


图3



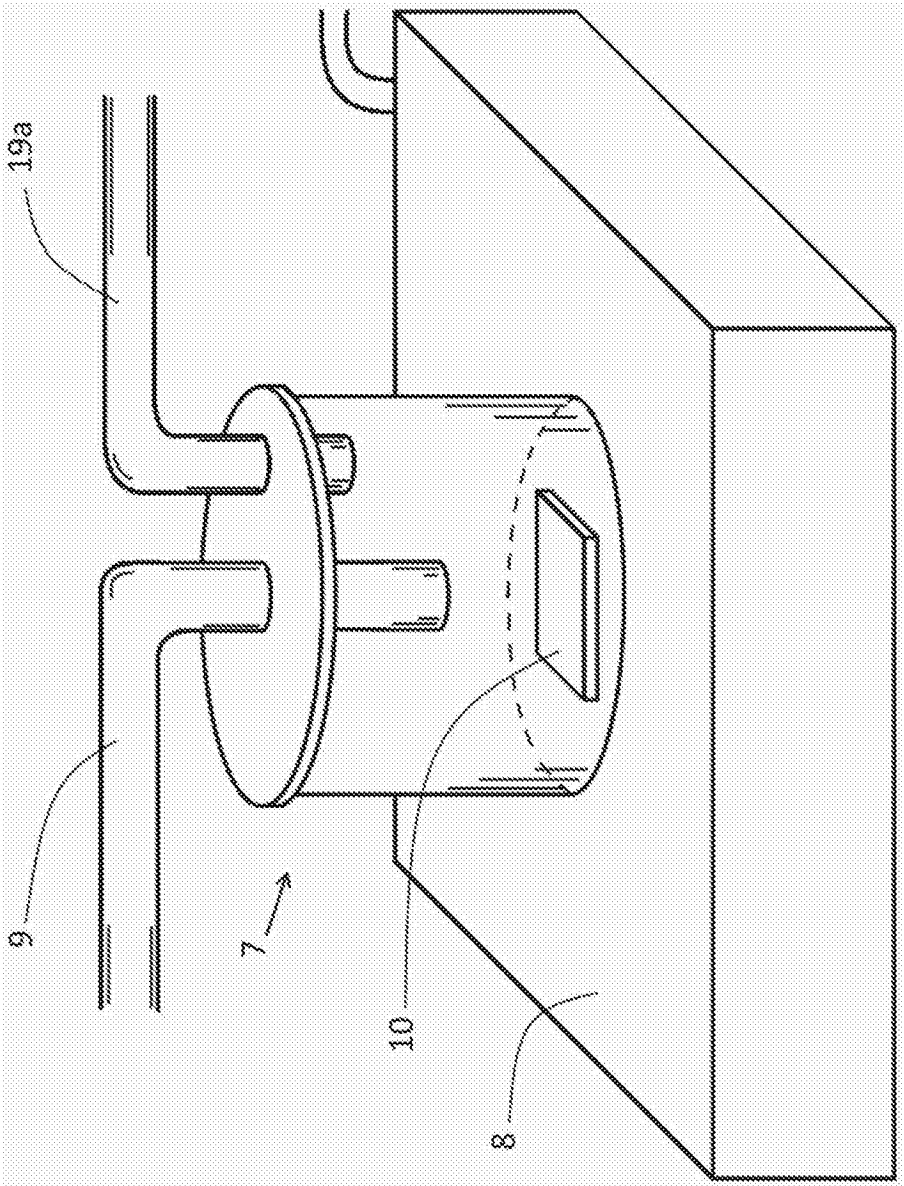


图4

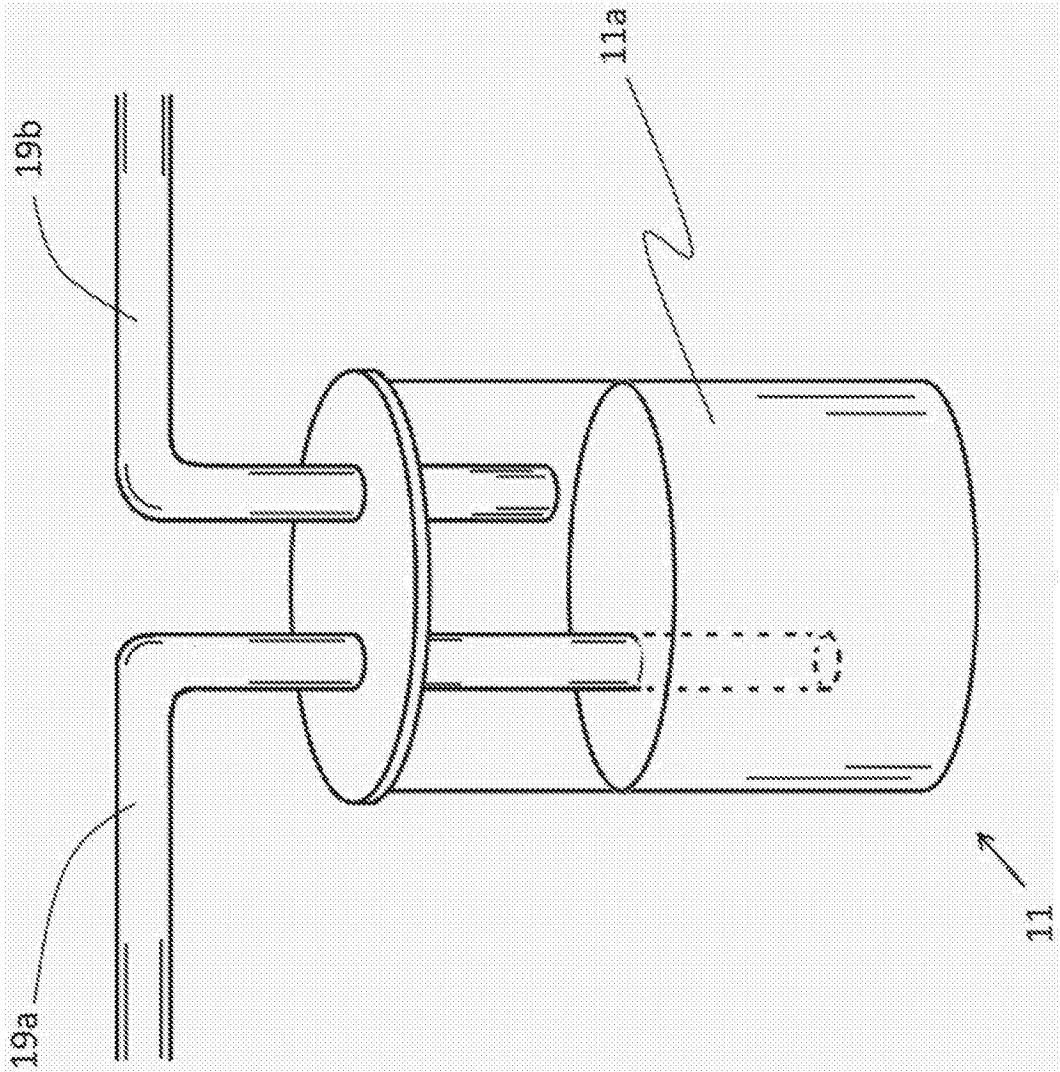


图5

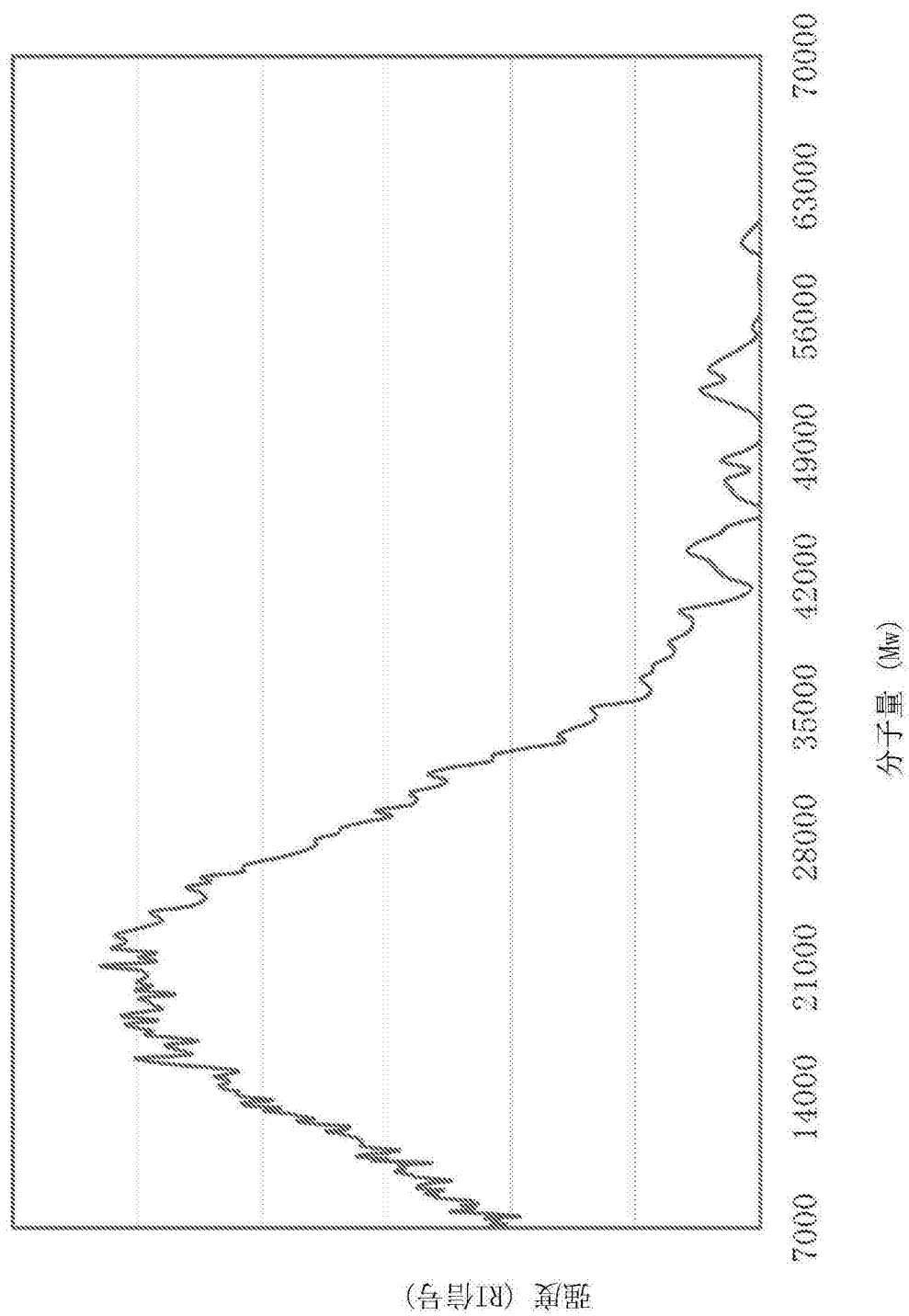


图6

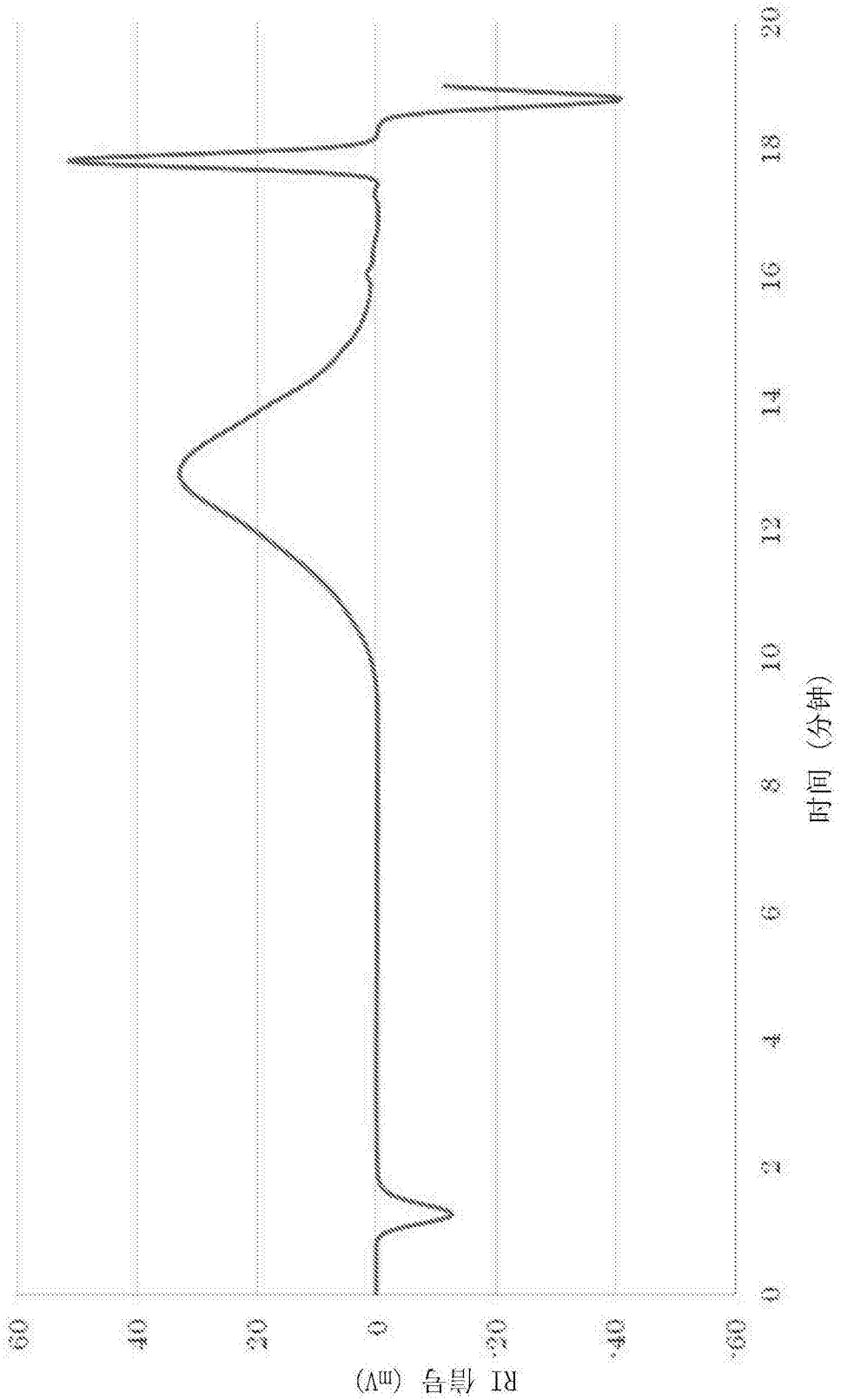


图7

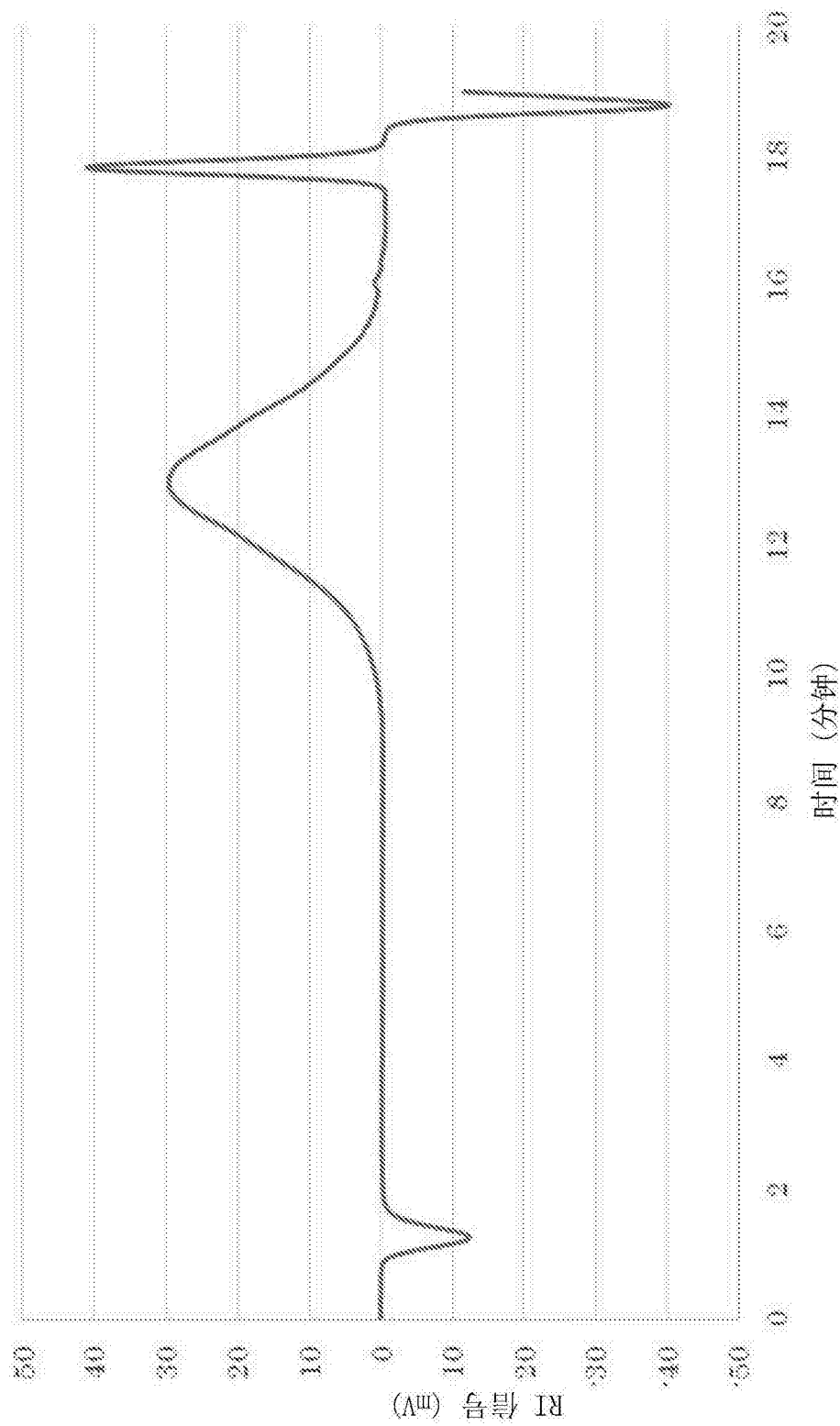


图8

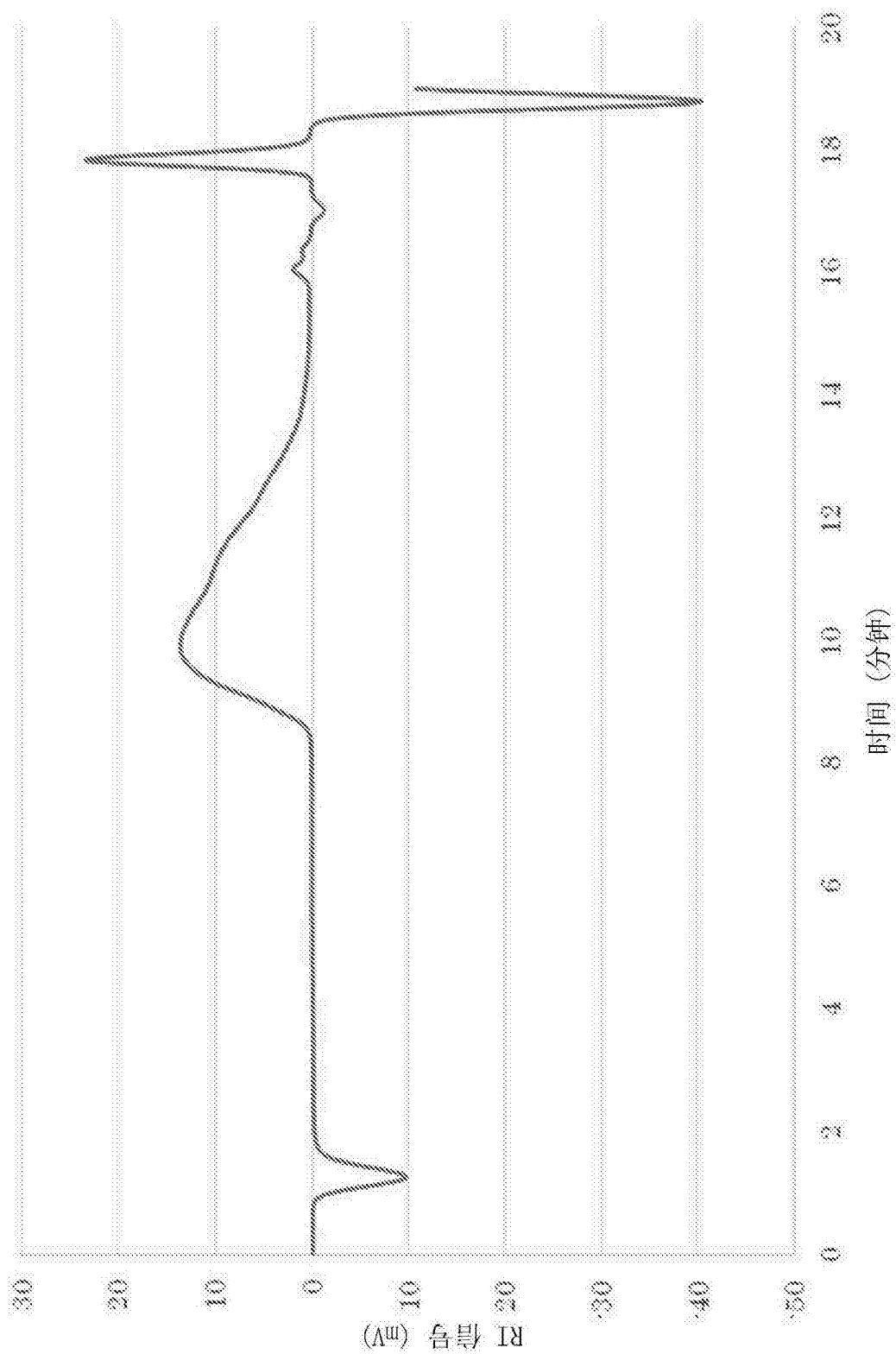


图9