

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6368564号
(P6368564)

(45) 発行日 平成30年8月1日 (2018. 8. 1)

(24) 登録日 平成30年7月13日 (2018. 7. 13)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006. 01)	C O 8 J 5/18 C F C
B 3 2 B 37/26 (2006. 01)	B 3 2 B 37/26
B 2 9 C 41/12 (2006. 01)	B 2 9 C 41/12
B 2 9 L 7/00 (2006. 01)	B 2 9 L 7:00
B 2 9 L 9/00 (2006. 01)	B 2 9 L 9:00

請求項の数 13 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2014-139143 (P2014-139143)	(73) 特許権者	000220239
(22) 出願日	平成26年7月4日 (2014. 7. 4)		東京応化工業株式会社
(65) 公開番号	特開2015-34288 (P2015-34288A)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(43) 公開日	平成27年2月19日 (2015. 2. 19)	(74) 代理人	110000338
審査請求日	平成29年4月12日 (2017. 4. 12)		特許業務法人HARAKENZO WOR LD PATENT & TRADEMA R K
(31) 優先権主張番号	特願2013-144852 (P2013-144852)	(72) 発明者	緒方 寿幸
(32) 優先日	平成25年7月10日 (2013. 7. 10)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	野口 拓也
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
			東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜製造方法及び積層体製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自立性を有する支持フィルム上に、少なくとも一つの膜を形成する膜形成工程と、
上記膜形成工程の後、上記支持フィルムを除去する支持フィルム除去工程と、を包含し

、
上記支持フィルムの厚さが1 μm以上、100 μm以下であり、
上記支持フィルムは、液体に溶解する材料からなり、
上記支持フィルム除去工程では、上記液体を用いて、上記支持フィルムを溶解させ、
上記膜形成工程にて形成される少なくとも一つの膜は、或る物質を含む混合物から当該
物質を分離する分離機能を備える膜であり、

上記膜形成工程にて形成される少なくとも一つの膜は、(i)エポキシ基を有する有機化
合物、(ii)アミノ基を有する有機化合物、並びに(iii)エポキシ基を有する有機化合物及
び光酸発生剤を含む材料からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料を硬化した膜
である

ことを特徴とする膜製造方法。

【請求項 2】

上記液体は、水又は水溶液であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜製造方法。

【請求項 3】

上記液体は、有機溶媒であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜製造方法。

【請求項 4】

上記膜形成工程にて形成される上記膜の個々の厚さは、10 nm以上、1 μm以下であることを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の膜製造方法。

【請求項5】

上記膜形成工程にて形成される少なくとも一つの膜は、PCGF（（o-クレシルグリシジルエーテル）-ホルムアルデヒド共重合体）及びPEI（ポリエチレンイミン）を含む材料からなり、PCGFとPEIとの比率は、重量比で10：90から90：10であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の膜製造方法。

【請求項6】

自立性を有する支持フィルム上に、少なくとも一つの膜を形成する膜形成工程と、
上記膜形成工程の後、上記支持フィルムを除去する支持フィルム除去工程と、を包含し

10

、
上記膜形成工程にて形成される少なくとも一つの膜は、金属アルコキシドを含む材料を硬化した膜である

ことを特徴とする膜製造方法。

【請求項7】

上記支持フィルムの厚さが1 μm以上、100 μm以下であることを特徴とする請求項6に記載の膜製造方法。

【請求項8】

上記支持フィルムは、液体に溶解する材料からなり、

上記支持フィルム除去工程では、上記液体を用いて、上記支持フィルムを溶解させることを特徴とする請求項6又は7に記載の膜製造方法。

20

【請求項9】

上記液体は、水又は水溶液であることを特徴とする請求項8に記載の膜製造方法。

【請求項10】

上記液体は、有機溶媒であることを特徴とする請求項8に記載の膜製造方法。

【請求項11】

上記膜形成工程にて形成される上記膜の個々の厚さは、10 nm以上、1 μm以下であることを特徴とする請求項6から10のいずれか1項に記載の膜製造方法。

【請求項12】

請求項1から11のいずれか1項に記載の膜製造方法により製造される少なくとも一つの膜における最外側の膜に支持体を積層してなる積層体を製造する積層体製造方法であって、

30

上記膜形成工程の後に、上記最外側の膜に上記支持体を積層する支持体積層工程をさらに包含することを特徴とする積層体製造方法。

【請求項13】

上記支持体積層工程では、上記支持フィルム除去工程にて上記支持フィルムを除去している間に、上記支持フィルムが形成されている側とは異なる最外側の膜に上記支持体を積層することを特徴とする請求項12に記載の積層体製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、膜製造方法及び積層体製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、表面積が大きく、ナノオーダーの厚みを有する自立性薄膜が、選択透過膜、マイクロセンサ、薬物送達用のフィルム等として用いることができるとして注目されている。そのため、自立性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。

【0003】

50

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、一般的な実用性には優れていない。

【 0 0 0 4 】

また、薄膜形成方法として知られている、ラングミュア・ブロッジエット法 (Langmuir Blodgett, LB) 法やレイヤーバイレイヤー法 (layer-by-layer, LbL) 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。

10

【 0 0 0 5 】

特許文献 1 には、厚さを 100 nm 以下としても自己支持性を有するポリマー薄膜及び当該ポリマー薄膜を製造する製造方法が開示されている。より詳細には、支持体の表面に犠牲層を設け、当該犠牲層の表面にて組成物中の重合性化合物を連鎖重合させた後、前記犠牲層を除去することにより、前記支持体と前記重合させた組成物とを分離させてポリマー薄膜を製造する。

【 0 0 0 6 】

また、自立性を有する薄膜を直接製造することは困難であるため、転写法を利用して、物体表面に薄膜を製造する方法が検討されている。例えば、特許文献 2 には、仮支持体と、その少なくとも一つの表面に形成されている微粒子積層膜とを備える薄膜転写材が開示されている。さらに、特許文献 2 には、成形体の表面に薄膜転写材の微粒子積層膜を転写することにより、前記成形体表面に前記微粒子積層膜を埋没させて薄膜付き成形体を製造する方法、及び、前記成形体表面に前記微粒子積層膜を埋没させた後に、薄膜付き成形体から仮支持膜を剥離することが開示されている。

20

【 0 0 0 7 】

また、ポリマー薄膜の構造単位として利用できる単量体の範囲を広めるという観点から、連鎖重合によって、硬化する組成物を用いて硬化型ポリマー薄膜を得る方法が検討されている。例えば、特許文献 3 には、多官能ビニル芳香族共重合体 (A) を含む組成物を連鎖重合、特に、ラジカル重合によって硬化することにより得られる硬化型ポリマー薄膜が開示されている。

30

【 0 0 0 8 】

さらに、表面積が大きく、強度の強い高分子薄膜を製造する方法が検討されている。例えば、特許文献 4 には、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体からなる自立性高分子薄膜であって、上記自立性高分子薄膜がその膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリマー成分が架橋している自立性高分子薄膜が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

40

【 特許文献 1 】 特開 2008 - 285617 号公報 (2008 年 11 月 27 日公開)

【 特許文献 2 】 特開 2012 - 86477 号公報 (2012 年 5 月 10 日公開)

【 特許文献 3 】 特開 2009 - 126904 号公報 (2009 年 6 月 11 日公開)

【 特許文献 4 】 特開 2010 - 275349 号公報 (2010 年 12 月 9 日公開)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

しかしながら、特許文献 1、3 及び 4 では、犠牲層を除去する際に、当該犠牲層の除去に時間がかかってしまい、また、犠牲層の表面に設けた薄膜を大型化することが困難であるという課題がある。

50

【 0 0 1 1 】

特許文献 2 では、成形体表面に薄膜転写材の前記微粒子積層膜を埋没させた後に、薄膜付き成形体から仮支持体を剥離する必要がある。そのため、薄膜転写材から仮支持体を直接除去することができず、単独で微粒子積層膜を得ることができないという課題がある。

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、短時間で効率良く膜及び積層体を製造する方法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】

【 0 0 1 3 】

本発明に係る膜製造方法は、上記の課題を解決するために、自立性を有する支持フィルム上に、少なくとも一つの膜を形成する膜形成工程と、上記膜形成工程の後、上記支持フィルムを除去する支持フィルム除去工程と、を包含することを特徴としている。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明に係る膜製造方法及び積層体製造方法は、短時間で効率よく膜及び積層体を製造することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 5 】

【図 1】本発明の一実施形態に係る膜製造方法の各工程を示す図である。

【図 2】本発明の一実施形態に係る積層体製造方法の各工程を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施の形態の一例について、図 1 を用いて詳細に説明する。図 1 は、本発明の一実施形態に係る膜製造方法の各工程を示す図である。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る膜製造方法は、自立性を有する支持フィルム上に、少なくとも一つの膜を形成する膜形成工程と、上記膜形成工程の後、上記支持フィルムを除去する支持フィルム除去工程と、を包含することを特徴としている。本実施形態に係る膜製造方法では、膜 1 と支持フィルム 2 とからなる複合層材料 10 にて、支持フィルム 2 を除去することにより、膜 1 を製造している。まず、膜 1 及び支持フィルム 2 の構成について以下に詳述する。

30

【 0 0 1 8 】

(支持フィルム 2)

支持フィルム 2 は、自立性を有し、その表面上に膜 1 を形成するために用いられるフィルムである。

【 0 0 1 9 】

本明細書において、「自立性を有する」とは、自己支持性を有し、他の支持体等に保持されていなくても支持フィルム単独で形状を維持でき、かつ、当該支持フィルムが塊状に不可逆な凝集を起こさないことをいう。

【 0 0 2 0 】

支持フィルム 2 は、液体に溶解する材料からなるフィルムである。これにより、支持フィルム 2 を液体に浸漬させることにより、あるいは、支持フィルム 2 に液体を噴射、滴下、塗布等することにより、支持フィルム 2 を複合層材料 10 から好適に除去することができる。

40

【 0 0 2 1 】

支持フィルム 2 を溶解する液体としては、例えば、水又は水溶液が挙げられる。水溶液としては、例えば、酸性水溶液、アルカリ水溶液、有機溶剤水溶液（アルコール水溶液）等が挙げられる。

【 0 0 2 2 】

また、支持フィルム 2 の形成に用いられ、かつ、水又は水溶液に溶解する材料としては、例えば、ポリビニルアルコール樹脂、デキストリン、ゼラチン、にかわ、カゼイン、セ

50

ラック、アラビアゴム、澱粉、蛋白質、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルメチルエーテル、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸との共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸との共重合体、ポリビニルピロリドン、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。これら水又は水溶液に溶解する材料は、単独で用いられてもよいし、2種以上が混合されて用いられていてもよい。なお、支持フィルム2には、マンナン、キサンタンガム、グアーガム等のゴム成分が添加されていてもよい。

【0023】

支持フィルム2としては、特に生産安定性と水又は水溶液に対する溶解性及び経済性の点から、ポリビニルアルコール(PVA)系樹脂フィルムが好ましい。なお、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、PVA以外に、澱粉やゴム等の添加剤を含有していてもよい。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ポリビニルアルコールの重合度、ケン化度、及び澱粉やゴム等の添加剤の配合量等を変えることにより、支持フィルム2に対して膜1を形成する際に必要な機械的強度、取り扱い中の耐湿性、吸水による柔軟化の速度、水中での延展又は拡散に要する時間等を適宜調節することができる。

【0024】

ポリビニルアルコール系樹脂フィルムからなる支持フィルムとして好適なものは、特開昭54-92406号公報に説明されているようなものであり、例えば、PVA樹脂80質量%、高分子水溶性樹脂15質量%、澱粉5質量%の混合組成からなり、平衡水分3%程度のもものが好適である。また、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは水溶性ではあるが、水に溶解する前段階では水に膨潤して軟化しつつもフィルムとして存続することが好ましい。

【0025】

また、支持フィルム2を溶解する液体としては、例えば、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒としては、支持フィルム2を溶解することができれば特に限定されないが、ラクトン類、ケトン類、多価アルコール類、環式エーテル類及びエステル類の有機溶媒、芳香族系有機溶媒、アルコール系溶媒、テルペン系溶媒、炭化水素系溶媒、石油系溶媒等が挙げられる。これら有機溶媒は、一種類のみを用いてもよく、複数種類を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

ラクトン類の有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられ、ケトン類の有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘプタノン、シクロヘキサノン、メチル-n-ペンチルケトン、メチルイソペンチルケトン、又は2-ヘプタノンなどが挙げられ、多価アルコール類の有機溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、またはジプロピレングリコールなどが挙げられる。

【0027】

また、多価アルコール類の有機溶媒としては、多価アルコールの誘導体であってもよく、例えば、エステル結合(エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、またはジプロピレングリコールモノアセテートなど)を有する化合物、またはエーテル結合(上記多価アルコール類または上記エステル結合を有する化合物のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、またはモノブチルエーテルなどのモノアルキルエーテルまたはモノフェニルエーテル)を有する化合物などが挙げられ、これらのうちプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)が好ましい。

【0028】

また、環式エーテル類の有機溶媒としては、ジオキサンなどが挙げられ、エステル類の有機溶媒としては、乳酸メチル、乳酸エチル(EL)、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、又はエトキ

10

20

30

40

50

シプロピオン酸エチルなどが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

また、芳香族系有機溶媒としては、アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、ペンチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、トルエン、キシレン、シメン、又はメシチレンなどが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

また、アルコール系溶媒としては、支持フィルム 2 を溶解することができれば特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール等が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

また、テルペン系溶媒としては、例えば、ゲラニオール、ネロール、リナロール、シトラール、シトロネロール、メントール、イソメントール、ネオメントール、 α -テルピネオール、 β -テルピネオール、 γ -テルピネオール、テルピネン-1-オール、テルピネン-4-オール、ジヒドロターピニルアセテート、1,4-シネオール、1,8-シネオール、ボルネオール、カルボン、ヨノン、ツヨン、カンファー等が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

また、炭化水素系溶媒としては、直鎖状、分岐状または環状の炭化水素が挙げられる。当該炭化水素系溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン等の炭素数 3 から 15 の直鎖状の炭化水素；メチルオクタン等の炭素数 4 から 15 の分岐状の炭化水素；p-メンタン、o-メンタン、m-メンタン、ジフェニルメンタン、1,4-テルピン、1,8-テルピン、ボルナン、ノルボルナン、ピナン、ツジャン、カラン、ロンギホレン、 α -テルピネン、 β -テルピネン、 γ -テルピネン、 α -ピネン、 β -ピネン、 α -ツジョン、 β -ツジョン等の環状の炭化水素が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

また、石油系溶媒としては、例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ナフタレン、デカヒドロナフタレン（デカリン）、テトラヒドロナフタレン（テトラリン）等が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ここで、支持フィルム 2 の形成に用いられ、かつ、有機溶媒に溶解する材料としては、例えば、炭化水素樹脂、スチレン系樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 5 】

また、炭化水素樹脂としては、炭化水素骨格を有し、単量体組成物を重合してなる樹脂であれば限定されず、例えば、シクロオレフィン系ポリマーなどが挙げられる。シクロオレフィン系ポリマーとしては、具体的には、シクロオレフィン系モノマーを含む単量体成分の開環（共）重合体、シクロオレフィン系モノマーを含む単量体成分を付加（共）重合させた樹脂などが挙げられる。

【 0 0 3 6 】

前記シクロオレフィン系モノマーとしては、例えば、ノルボルネン、ノルボルナジエンなどの二環体、ジシクロペンタジエン、ジヒドロキシペンタジエンなどの三環体、テトラシクロドデセンなどの四環体、シクロペンタジエン三量体などの五環体、テトラシクロペンタジエンなどの七環体、又はこれら多環体のアルキル（メチル、エチル、プロピル、ブチルなど）置換体、アルケニル（ビニルなど）置換体、アルキリデン（エチリデンなど）置換体、アリール（フェニル、トリル、ナフチルなど）置換体等が挙げられる。これらの中でも特に、ノルボルネン、テトラシクロドデセン、又はこれらのアルキル置換体からなる群より選ばれるノルボルネン系モノマーがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

炭化水素樹脂を構成する単量体成分は、上述したシクロオレフィン系モノマーと共重合可能な他のモノマーを含有していてもよく、例えば、アルケンモノマーを含有することが好ましい。アルケンモノマーとしては、炭素数 2 ～ 10 のアルケンモノマーが挙げられ、

10

20

30

40

50

例えば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン、1 - ヘキセン等の α - オレフィンが挙げられる。アルケンモノマーは、直鎖状であってもよいし、分岐鎖状であってもよい。

【0038】

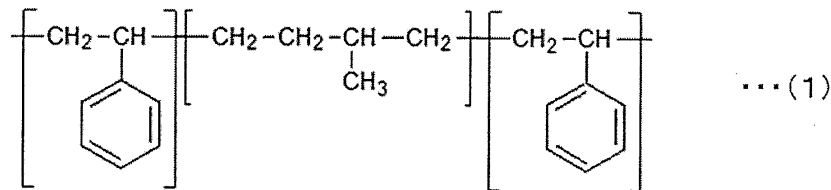
また、スチレン系樹脂としては、スチレン骨格を有し、単量体組成物を重合してなる樹脂であれば限定されず、例えば、スチレン、スチレンの芳香族環にある水素原子がヒドロキシ基又はアルコキシ基によって置換された、ヒドロキシスチレン、アルコキシスチレンなどのモノマーを含む単量体成分を付加（共）重合させた樹脂、及びスチレン系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【0039】

これらスチレン系樹脂のうち、スチレン系熱可塑性エラストマーを用いることがより好ましい。スチレン系熱可塑性エラストマーは、下記一般式（1）に示すスチレン構成単位と、オレフィン構成単位との共重合体であり、平均分子量（Mw）は10000以上、300000以下である。

【0040】

【化1】



【0041】

さらに、支持フィルム2の厚さとしては、100 μm 以下であることが好ましく、80 μm 以下であることがより好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましい。支持フィルム2の厚さが100 μm 以下であることにより、支持フィルム2を溶解する液体を用いて支持フィルム2を容易に溶解することができる。

【0042】

また、本実施形態に係る複合層材料10において、支持フィルム2は自立性を有しているため、支持フィルム2をガラス等の基板に固定した状態で処理する必要がない。さらに、支持フィルム2を溶解させる液体を用いてガラス等に固定された支持フィルム2を溶解する場合と比較して、本実施形態に係る複合層材料10における支持フィルム2は容易に液体に溶解する。

【0043】

以上により、本実施形態に係る複合層材料10では、支持フィルム2をガラス等に固定した状態で支持フィルム2を液体に溶解させるよりも、より短時間で支持フィルム2を溶解させることができる。したがって、複合層材料10から支持フィルム2を除去した膜1をより効率的に製造することができる。さらに、従来よりも支持フィルム2の除去が容易であり、ガラス等の支持体、塗布方法等による制約を受けにくいため、膜1の大型化が可能である。

【0044】

なお、本発明に係る複合層材料を構成する支持フィルムは、自立性を有していれば限定されず、例えば、紫外線等の光、電子線等を照射することで変質し、分解される支持フィルムを用いてもよい。当該支持フィルムを変質させることで、本発明に係る複合層材料から支持フィルムを短時間で容易に除去することができる。

【0045】

（膜1）

膜1は、膜形成工程にて、支持フィルム2上に形成される膜である。膜1としては、以下に限定されないが、例えば、ハードコート膜、ガスバリア膜、透明蒸着膜、ハイブリッド膜、光反射膜、光反射防止膜、導電膜、帯電防止膜、制電膜、透明導電膜、電磁波遮蔽膜、印刷用紙用薄膜、磁気テープ用フェライト膜、光触媒・親水・防汚・防曇・撥水膜、

10

20

30

40

50

光触媒膜、親水親油性膜、撥水性膜、農業用防曇膜、遮断膜、近赤外線遮断膜、紫外線防御膜、透明断熱膜、抗菌・防臭膜等の機能を有する膜、炭素系薄膜、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状炭素膜等の素材膜、医療用膜生体骨用膜、人工血管膜、人工臓器用膜などの医療用途膜、多孔質膜等が挙げられる。

【0046】

また、複合層材料10が二つ以上の膜を含んでいる場合、上記機能が互いに異なる膜を組み合わせることで複合層材料10を形成してもよい。

【0047】

また、膜1の厚さとしては、10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがより好ましく、50nm以上であることがさらに好ましい。膜1の厚さが10nm以上であることにより、膜1を支持する支持フィルム2が除去された場合であっても、膜1はその形態を好適に維持することができる。

10

【0048】

さらに、膜1の厚さとしては、1μm以下であることが好ましく、800nm以下であることがより好ましく、500nm以下であることがさらに好ましい。膜1の厚さが1μm以下であることにより、膜1に柔軟性をもたせることができ、かつ、その物質透過性、緻密性等を高めることができる。

【0049】

膜1は、或る物質を含む混合物から当該物質を分離する分離機能を備える多孔質膜であることが特に好ましい。分離対象となる或る物質が当該分離機能を備える膜1を通過する、あるいは、分離対象となる或る物質以外の物質が当該分離機能を備える膜1を通過し、分離対象となる或る物質が膜1を通過しないことにより、分離対象となる当該物質を混合物から分離することができる。

20

【0050】

薄膜である膜1が混合物から分離することができる物質としては、特に限定されず、気体、液体、固体が挙げられる。気体としては、混合気体に含まれる水素、窒素、二酸化炭素等が挙げられ、固体としては、溶液中に含まれる不純物、微粒子等が挙げられる。

【0051】

膜1を構成する材料としては、特に限定されないが、ビニル基、(メタ)アクリル基、エポキシ基、ビニルエーテル基、アミノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、メルカプト基、アルキルハライド基、イソ(チオ)シアナート基、酸ハライド基、ホスホノ基、及びアルコキシホスホノ基から選択される官能基を有する有機化合物を含む材料、又は、当該有機化合物のうち、少なくとも二種を含む材料であることが好ましい。

30

【0052】

また、膜1を構成する材料としては、エポキシ基を有する有機化合物及びアミノ基を有する有機化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む材料であることがより好ましい。

【0053】

エポキシ基を有する有機化合物としては、例えば、PCGF((o-クレシルグリシジルエーテル)-ホルムアルデヒド共重合体)、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル(CAS66072-38-6、mp48~50)、ポリ(ビスフェノールA-co-エピクロロヒドリン)、グリシジル末端封止(CAS25036-25-3)等が挙げられる。また、アミノ基を有する有機化合物としては、例えば、ポリエチレンジアミン(PEI)、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ポリブチルアミン、ポリリシン等が挙げられる。

40

【0054】

さらに、膜1を構成する材料としては、エポキシ基を有する有機化合物であるPCGF((o-クレシルグリシジルエーテル)-ホルムアルデヒド共重合体)、かつ、アミノ基を有する有機化合物であるPEI(ポリエチレンジアミン)を含む材料であることがさらに

50

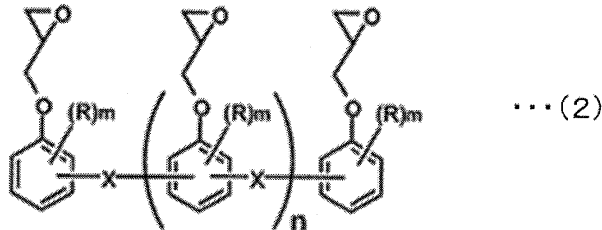
好ましい。PCGF及びPEIを含む材料から構成される膜1は、混合気体に含まれる二酸化炭素、水素等を分離する薄膜として、好適に用いることができる。

【0055】

PCGF（（*o*-クレシルグリシジルエーテル）-ホルムアルデヒド共重合体）としては、下記一般式（2）により表されるものがより好ましく、ここで、Rは、メチル基または水素であり、Xは、メチレンであり、nは1以上、50以下の整数である。

【0056】

【化2】

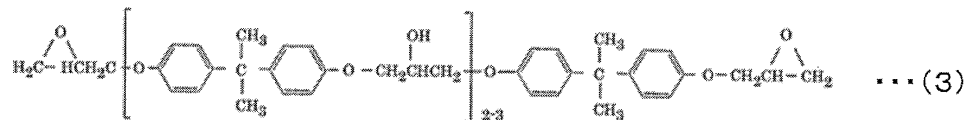


【0057】

また、エポキシ基を有する有機化合物には、下記一般式（3）で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂も好適に用いることができる。

【0058】

【化3】

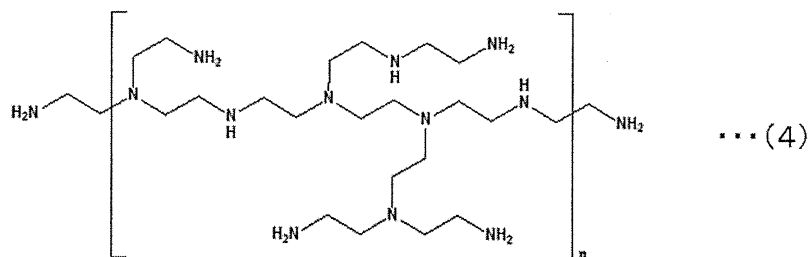


【0059】

また、ポリエチレンイミン（PEI）は、以下の一般式（4）で表されるものがより好ましく、分子量が300～70000の範囲である。

【0060】

【化4】



【0061】

このとき、PCGF又はビスフェノールA型エポキシ樹脂とPEIとの比率は、重量比で10：90から90：10の範囲であることが好ましい。

【0062】

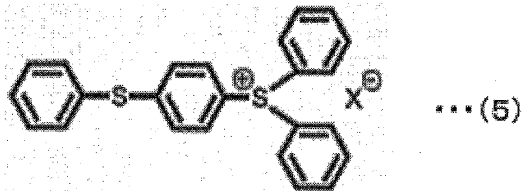
また、一実施形態に係る膜製造方法により製造される複合層材料では、膜1は、上述のエポキシ基を有する有機化合物と、光を照射することによってプロトンを発生する光酸発生剤とを含んでいてもよい。当該構成によっても、例えば、紫外線等の光を照射することによって、膜1を好適に支持フィルム2上に形成することができる。

【0063】

光酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウム系光酸発生剤、ジフェニルヨードニウム系光酸発生剤などを挙げることができ、トリフェニルスルホニウム系光酸発生剤としては、下記一般式（5）によって表されるものを挙げることができ、ここで、Xは、アンチモンイオン、及びヘキサフルオロリン酸イオン等を挙げることができる。

【0064】

【化 5】



【 0 0 6 5 】

また、一実施形態に係る膜製造方法により製造される複合層材料では、膜 1 は、金属アルコキシド等を含む材料により構成してもよい。金属アルコキシドとしては、例えば、テトラアルキルアルコキシシラン等、並びに、それらのオリゴマー等の反応性のオルガノシランを挙げることができる。この場合、テトラアルキルアルコキシシランなどの金属アルコキシドを重合させるために、酸、及びアルカリなどと、水とを添加剤として用いるとよい。

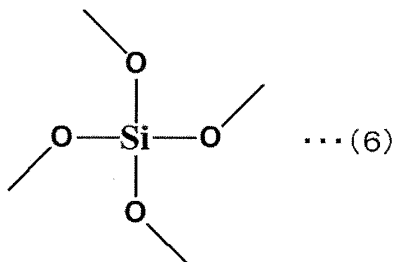
10

【 0 0 6 6 】

なお、テトラアルキルアルコキシシランとしては、下記一般式 (6) によって表されるテトラメトキシシランを用いることができる。

【 0 0 6 7 】

【化 6】



20

【 0 0 6 8 】

膜 1 は、膜 1 を構成する材料を含む組成物を塗布し、かつ、塗布した組成物を乾燥加熱することによって、支持フィルム 2 上に形成される。当該組成物は、溶媒中に、膜 1 を構成する材料等を添加して調製する。ここで用いる溶媒としては、これらに限定されないが、例えば、エタノール、クロロホルム、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、乳酸エチル等が挙げられる。

30

【 0 0 6 9 】

上記組成物は、膜 1 に特定の機能を持たせるための物質を含んでいてもよい。このような物質としては、有機化合物、無機化合物のいずれでもよく、色素、顔料、無機微粒子等が挙げられる。

【 0 0 7 0 】

なお、上述した膜 1 の厚さ、膜 1 を構成する材料の組成、膜 1 の機能及び膜 1 の製法等の説明は、支持フィルム 2 上に直接形成される膜 1 だけに限定されない。つまり、複合層材料が三つ以上の層を積層してなる場合の他の層、例えば、膜 1 上に形成される層についても援用される。

40

【 0 0 7 1 】

〔膜 1 の製造工程〕

以下、本発明の一実施形態に係る膜製造方法の各工程について説明する。なお、本発明に係る膜製造方法では、基板上に支持フィルムを設置した状態で、当該支持フィルム上に膜を形成し、その後基板から支持フィルムを剥離し、膜を製造する構成に限定されず、予め準備した単独の支持フィルム上に膜を形成して製造してもよい。

【 0 0 7 2 】

まず、図 1 の (a) 及び (b) に示すように、基板 3 上に支持フィルム 2 を形成する。支持フィルム 2 を基板 3 に貼り付けて、基板 3 上に支持フィルム 2 を形成してもよく、支持フィルム 2 を形成する溶液を基板 3 に塗布して、基板 3 上に支持フィルム 2 を形成して

50

もよい。

【0073】

（膜形成工程）

次に、図1の(c)に示すように、自立性を有する支持フィルム2上に膜1を形成する（膜形成工程）。膜1を支持フィルム2上に形成する方法としては、スピンコーティング法、ディップコーティング法、スプレー塗布等の薄層を形成する方法を採用することができる。スピンコーティング法を採用する場合、回転数600rpm以上、8000rpm以下で行うことが好ましい。また、膜1の厚さは、本発明で用いる組成物中における材料の濃度、又は、スピンコート条件等により調整することができる。

【0074】

次に、図1の(d)に示すように、基板3から支持フィルム2を剥がすことにより、膜1と支持フィルム2とからなる複合層材料10を形成する。

【0075】

（支持フィルム除去工程）

複合層材料10を形成した後、複合層材料10から支持フィルム2を除去する（支持フィルム除去工程）。本実施形態では、図1の(e)に示すように、複合層材料10を、支持フィルム2を溶解させる液体を貯留した液槽4に浸漬することにより、支持フィルム2を複合層材料10から好適に除去することができる。支持フィルム2を液体に溶解するため、液槽4に貯留した液体に複合層材料10を浸漬する時間は、1分間以上、30分間以下であることが好ましく、5分間以上、10分間以下であることがより好ましい。

【0076】

以上のようにして、図1の(f)に示すように、膜1を製造することができる。

【0077】

複合層材料10において、支持フィルム2は自立性を有しているため、支持フィルム2を基板3に固定したまま処理する必要はない。さらに、基板3に固定された支持フィルム2を、支持フィルム2を溶解させる液体に浸漬させた場合と比較して、本実施形態に係る複合層材料10における支持フィルム2は容易に液体に溶解する。

【0078】

以上により、本実施形態に係る膜製造方法では、支持フィルム2を基板3に固定した状態で支持フィルム2を液体に溶解させるよりも、より短時間で支持フィルム2を溶解させることができる。したがって、複合層材料10から支持フィルム2を除去した膜1をより効率的に製造することができる。さらに、従来よりも支持フィルム2の除去が容易であり、ガラス等の支持体、塗布方法等による制約を受けにくいいため、膜1の大型化が可能である。

【0079】

基板3としては、その表面上に支持フィルム2を形成することができれば限定されないが、形成した支持フィルム2を容易に剥離できることが好ましい。具体的な基板3としては、これらに限定されないが、ガラス基板、シリコン基板、PETフィルム等が挙げられる。基板3に形成された支持フィルム2を容易に剥離する観点から、支持フィルム2が形成される基板3の表面には、公知の離型処理がなされていてもよい。

【0080】

本発明に係る膜製造方法では、上記のように基板を用い、当該基板に支持フィルムを形成する工程を経て膜を製造する方法に限定されず、ロールトゥロール等により連続的に膜を製造してもよい。例えば、支持フィルムを搬送しながら、当該支持フィルムの表面上にスプレー塗布等で膜を構成する材料を含む組成物を塗布して支持フィルム上に膜を形成してもよい。これにより、加工コスト、生産性に優れたロール状の複合層材料を製造することができる。

【0081】

〔積層体製造方法〕

以下に、図2を用いて、本実施形態に係る積層体製造方法の各工程について説明する。

図 2 は、本発明の一実施形態に係る積層体製造方法の各工程を示す図である。まず、本実施形態に係る積層体製造方法にて製造される積層体 20 について説明する。

【0082】

(積層体 20)

積層体 20 は、膜 1 に支持体 5 を積層することにより製造される。なお、本発明に係る積層体は、複数の膜に支持体を積層して製造してもよい。

【0083】

積層体を構成する支持体としては、シリコンウエハ、ニッケルなどの金属板等が挙げられる。支持体における、最外側の膜を支持する表面は、表面処理、表面加工等がされていてもよい。

【0084】

(支持体積層工程)

まず、膜形成工程の後に、膜 1 に支持体 5 を積層する(支持体積層工程)。一形態として、図 2 の (a) 及び (b) に示すように、液体を貯留した液槽 4 にて、複合層材料 10 における膜 1 の表面に支持体 5 を押圧することにより、膜 1 に支持体 5 を積層してもよい。液槽 4 に貯留した液体が、支持フィルム 2 を溶解する場合、支持フィルム 2 を除去している間に、膜 1 における支持フィルム 2 が形成されている側とは異なる側に支持体 5 を積層することができる。以上のようにして、支持フィルム除去工程と支持体積層工程とを並行して行うことができ、図 2 の (c) に示す膜 1 と支持体 5 とが積層してなる積層体 20 を短時間で製造することができる。

【0085】

本実施形態に係る積層体製造方法の支持体積層工程では、液体を貯留した液槽 4 に複合層材料 10 及び支持体 5 を浸漬させ、かつ、複合層材料 10 における膜 1 の表面を支持体 5 で押圧している。そのため、複合層材料 10 を支持体 5 で押圧しているときに、押圧方向とは逆向き、つまり、膜 1 から支持体 5 の方向に、液槽 4 に貯留した液体の圧力がかかる。これにより、膜 1 と支持体 5 とを強固に接着することができる。なお、本実施形態では、支持体 5 を介して複合層材料 10 を押圧しているが、これに限定されず、液体を貯留した液槽 4 に支持体 5 を先に浸漬させ、その後、膜 1 と支持体 5 とが対面するように複合層材料 10 を浸漬させて押圧してもよい。

【0086】

ロールトゥロール等によりロール状の複合層材料を製造した場合、ロール状の複合層材料を構成するシート状の複合層材料における膜を支持体で押圧することにより、膜と支持体とを積層させてもよい。このとき、シート状の複合層材料の下に支持フィルムを溶解させる液体を貯留した液槽を設け、当該液槽に向けて膜を支持体で押圧してもよい。これにより、支持フィルムを除去している間に、膜と支持体とを強固に接着させることができる。また、支持フィルムを搬送しながら、当該支持フィルムの表面上に膜を形成し、その後、当該膜が形成された支持フィルムをさらに搬送し、支持体で膜に押圧してもよい。これにより、支持フィルムへの膜の形成及び支持体と膜との接着を連続して行なうことができる。

【0087】

さらに、ロール状の複合層材料を用いているため、連続的に膜を支持体に積層することができ、膜と支持体とが積層してなる積層体をより短時間で効率よく製造することができる。

【0088】

なお、膜と支持体とを積層してなる積層体を製造する方法は、本実施形態に限定されない。そのため、支持フィルム除去工程にて支持フィルムを除去した後、支持体積層工程にて膜に支持体を積層してもよく、支持体積層工程にて膜に支持体を積層した後、支持フィルム除去工程にて支持フィルムを除去してもよい。

【0089】

以下に実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、

10

20

30

40

50

本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。また、本明細書中に記載された文献の全てが参考として援用される。

【実施例】

【００９０】

[実験１：支持フィルムの溶解性]

[実施例１]

(膜組成物の調製)

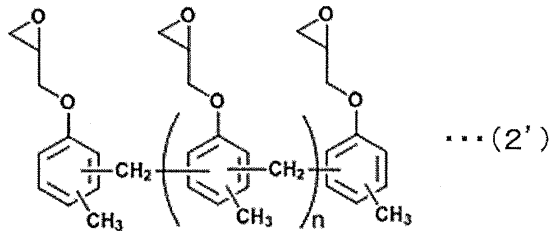
膜組成物を調製するために用いた樹脂Ａ及び樹脂Ｂは以下に示す通りである。

【００９１】

樹脂Ａは、下記一般式（２'）で表されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（分子量２０００）である。

【００９２】

【化７】

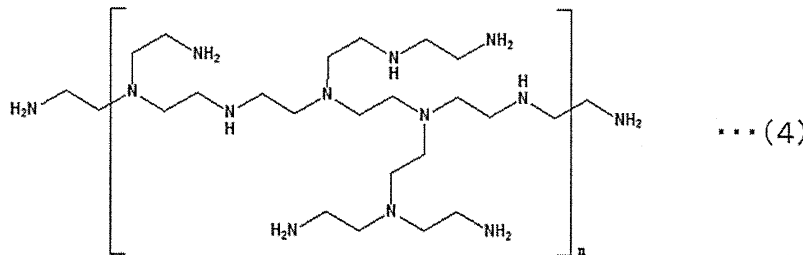


【００９３】

また、樹脂Ｂは、下記一般式（４）で表されるポリエチレンジイミン（分子量１００００）である。

【００９４】

【化８】



【００９５】

５０重量部の樹脂Ａと、５０重量部の樹脂Ｂとを４９００重量部の乳酸エチル（ＥＬ）に溶解して膜組成物（膜を構成する材料を含む組成物）を得た。

【００９６】

(複合層材料の形成)

次に、ポリビニルアルコールを原料とした水溶性フィルム（日本合成化学工業株式会社製、「ハイセロンＣ－２００」、厚さ５０μｍ）と、上記膜組成物とを用い、複合層材料の形成を行なった。

【００９７】

６インチシリコン基板にハイセロンＣ－２００を貼り付け、８０℃において加熱し、３ｋｇｆ／ｃｍ^２、０．４ｍ／分の条件でローラにより押圧することでラミネートした。

【００９８】

次に、当該支持フィルムの片面に上記膜組成物を、スピンナーを用いて塗布した。そして、乾燥炉にて１２０℃で３００秒間乾燥させることにより、厚さ１００ｎｍの膜を支持フィルム上に形成した。

【 0 0 9 9 】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をガラス基板から剥離した。

【 0 1 0 0 】

（支持フィルムの溶解）

次に、上記複合層材料を水に浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、10分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は、良好であった。

【 0 1 0 1 】

（積層体の作製）

支持フィルムを水に溶解させた後、膜を水中に浮遊させた状態で、多孔性メンブレンフィルター（ADVANTEC株式会社製、ポリカーボネートタイプ、寸法（直径25mm）、孔径0.2μm、厚さ10μm）を当該膜に密着させた。これにより、多孔性メンブレンフィルター及び膜からなる積層体を作製した。

10

【 0 1 0 2 】

〔実施例2〕

（膜組成物の調製）

50重量部の上記樹脂Aと、50重量部の上記樹脂Bとを4900重量部の乳酸エチル（EL）に溶解して膜組成物を得た。

【 0 1 0 3 】

（複合層材料の形成）

20

まず、6インチシリコン基板にハイセロンC-200を貼り付け、80において加熱し、3kgf/cm²、0.4m/分の条件でローラにより押圧することでラミネートした。これによって、膜厚50μmの支持フィルムをシリコン基板上に形成した。

【 0 1 0 4 】

次に、シリコン基板上に形成した支持フィルムの表面上に上記膜組成物をスプレー塗布装置（Sono-Tek社__Exacta Coat）を用いて塗布した。乾燥炉にて120で300秒間乾燥させることにより、厚さ100nmの膜を支持フィルム上に形成した。

【 0 1 0 5 】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥離した。

30

【 0 1 0 6 】

（支持フィルムの溶解）

次に、上記複合層材料を水に浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、実施例1と同じく10分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は、良好であった。

【 0 1 0 7 】

〔実施例3〕

（膜組成物の調製）

50重量部の上記樹脂Aと、50重量部の上記樹脂Bとを4900重量部の乳酸エチル（EL）に溶解して膜組成物を得た。

40

【 0 1 0 8 】

（複合層材料の形成）

まず、ハイセロンC-200（厚さ50μm）を支持フィルムとして用いた。

【 0 1 0 9 】

上記支持フィルムの表面上に上記膜組成物をスプレー塗布装置（Sono-Tek社__Exacta Coat）を用いて塗布した。乾燥炉にて120で300秒間乾燥させることにより、厚さ100nmの膜を支持フィルム上に形成した。これにより、膜と支持フィルムとからなる複合層材料を得た。

【 0 1 1 0 】

（支持フィルムの溶解）

50

次に、上記複合層材料を水に浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、実施例 1 と同じく 10 分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は、良好であった。

【0111】

〔実施例 4〕

（膜組成物の調製）

50 重量部の上記樹脂 A と、50 重量部の上記樹脂 B とを 4900 重量部の乳酸エチル（EL）に溶解して膜組成物を得た。

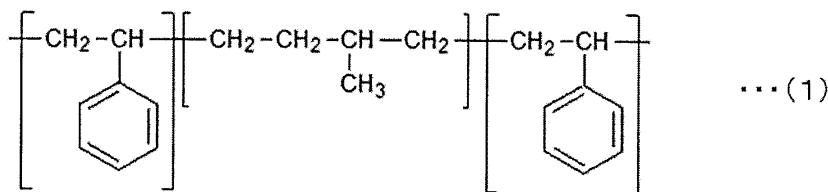
【0112】

（複合層材料の形成）

まず、以下の一般式（1）に示すスチレン系熱可塑性エラストマー（ $M_w = 70000$ ）である樹脂 C を用いて支持フィルムを形成した。

【0113】

【化 9】



【0114】

樹脂 C をデカヒドロナフタリンに 25 質量% になるように溶解し、支持フィルム用組成物（支持フィルムを構成する材料を含む組成物）を得た。当該支持フィルム用組成物をロールコートにより PET 基材（厚さ $100 \mu\text{m}$ ）に塗布した。次に、基板としての貫通孔を有するガラス基板（6 インチ、孔径 $300 \mu\text{m}$ ）に、支持フィルム用組成物を介して上記 PET 基材を貼り付け、80 において加熱し、 3 kgf/cm^2 、 0.4 m/分 の条件でローラにより押圧することでラミネートした。その後、PET 基材を剥がすことによって、膜厚 $50 \mu\text{m}$ の支持フィルムをガラス基板上に形成した。

【0115】

次に、スピンナーを用い、上記支持フィルムの PET 基材と接していた面に上記膜組成物を塗布した。そして、乾燥炉にて 120°C で 300 秒間乾燥させることにより、厚さ 100 nm の膜を支持フィルム上に形成した。

【0116】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をガラス基板から剥離した。

【0117】

（支持フィルムの溶解）

次に、上記複合層材料を p - メンタンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、10 分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

【0118】

〔実施例 5〕

（膜組成物の調製）

100 重量部の上記樹脂 A を 1300 重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解し、下記一般式（5）によって表される光酸発生剤 A を 3 重量部添加することによって膜組成物（膜を構成する材料を含む組成物）を得た。

【0119】

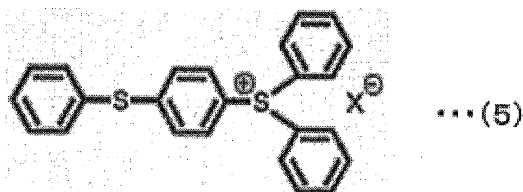
10

20

30

40

【化 10】



【0120】

なお、一般式(5)中、Xはヘキサフルオロリン酸イオン(PF₆)である。

【0121】

(複合層材料の形成)

まず、実施例4と同じ手順で調製した上記樹脂Cを含む支持フィルム用組成物をロールコートによりPET基材(厚さ100μm)に塗布した。

【0122】

次に、基板としての貫通孔を有するガラス基板(6インチ、孔径300μm)に、支持フィルム用組成物を介して上記PET基材を貼り付け、80℃において加熱し、3kgf/cm²、0.4m/分の条件でローラにより押圧することでラミネートした。その後、PET基材を剥がすことによって、膜厚50μmの支持フィルムをガラス基板上に形成した。

【0123】

次に、スピンナーを用い、上記支持フィルムのPET基材と接していた面に上記膜組成物を塗布した。そして、乾燥炉にて90℃で180秒間乾燥させ、続いて、平行光露光装置(伯東株式会社製MAT-2501)を用いて、100mJの条件で露光し、120℃で180秒間加熱することにより、厚さ100nmの膜を支持フィルム上に形成した。

【0124】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をガラス基板から剥離した。

【0125】

(支持フィルムの溶解)

次に、上記複合層材料をp-メンタンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離(遊離)に要した時間は、10分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は良好であった。

【0126】

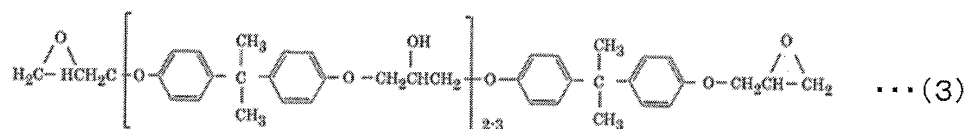
(実施例6)

(膜組成物の調製)

まず、下記一般式(3)で表されるビスフェノールA型エポキシ樹脂である樹脂Dを用いて膜組成物を調製した。

【0127】

【化 11】



【0128】

100重量部の上記樹脂Dを1600重量部のPGMEAに溶解し、上記光酸発生剤Aを3重量部添加することによって膜組成物(膜を構成する材料を含む組成物)を得た。

【0129】

(複合層材料の形成)

実施例4と同じ手順で調製した上記樹脂Cを含む支持フィルム用組成物をロールコートによりPET基材(厚さ100μm)に塗布した。

【0130】

次に、基板としての貫通孔を有するガラス基板(6インチ、孔径300μm)に、支持

10

20

30

40

50

フィルム用組成物を介して上記PET基材を貼り付け、80において加熱し、 3 kg f / cm^2 、0.4 m / 分の条件でローラにより押圧することでラミネートした。その後、PET基材を剥がすことによって、膜厚50 μm の支持フィルムをガラス基板上に形成した。

【0131】

次に、当該支持フィルムのPET基材と接していた面に上記膜組成物を、スピナーを用いて塗布した。そして、乾燥炉にて90で180秒間乾燥させ、続いて、平行光露光装置（伯東株式会社製 MAT-2501）を用いて、100 mJの条件で露光し、120で180秒間加熱することにより、厚さ100 nmの膜を支持フィルム上に形成した。

10

【0132】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をガラス基板から剥離した。

【0133】

（支持フィルムの溶解）

次に、上記複合層材料をp-メンタンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、10分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は良好であった。

【0134】

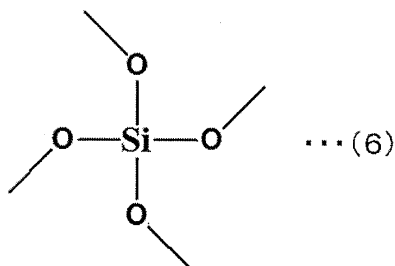
〔実施例7〕

（膜組成物の調製）

まず、以下の一般式（6）によって表されるテトラメトキシシランを用いて膜組成物を調製した。

【0135】

【化12】



20

30

【0136】

100重量部のテトラメトキシシランを1150重量部のエタノールに溶解し、100重量部の水と、0.2重量部の硝酸とを添加することによって膜組成物を得た。

【0137】

（複合層材料の形成）

6インチシリコン基板にハイセロンC-200を貼り付け、80において加熱し、 3 kg f / cm^2 の条件で押圧することでラミネートした。これによって、膜厚50 μm の支持フィルムをシリコン基板上に形成した。

【0138】

次に、上記支持フィルムの片面に上記膜組成物を、スピナーを用いて塗布した。そして、乾燥炉にて90で180秒間乾燥させることにより、厚さ200 nmの膜を支持フィルム上に形成した。

40

【0139】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥離した。

【0140】

（支持フィルムの溶解）

次に、上記複合層材料を水に浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、10分間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は良好であった。

50

【 0 1 4 1 】

実施例 1 ～ 7 の複合層材料の形成条件、及び評価結果について、以下の表 1 にまとめる。

【 0 1 4 2 】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
膜	樹脂 1	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (100 部)	樹脂 D (100 部)	テトラメト キシシラン (100 部)
	樹脂 2	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	—	—	—
	主溶剤	乳酸エチル (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	PGMEA (1300 部)	PGMEA (1600 部)	エタノール (1150 部)
	添加剤	—	—	—	—	光酸発生剤 A	光酸発生剤 A	硝酸・水
	膜厚 (nm)	100	100	100	100	100	100	200
	製膜 条件	塗布方法	スピン コート	スプレー 塗布	スピン コート	スピン コート	スピン コート	スピン コート
		加熱条件	120℃ 5 min	120℃ 5 min	120℃ 5 min	90℃ 3 min	90℃ 3 min	90℃ 3 min
		露光量 (mJ)	—	—	—	100	100	—
		露光後 加熱	—	—	—	120℃ 3 min	120℃ 3 min	—
支持フ ィルム	樹脂	ハイセロン	ハイセロン	ハイセロン	樹脂 C	樹脂 C	樹脂 C	ハイセロン
	主溶剤	—	—	—	デカヒドロ ナフタリン	デカヒドロ ナフタリン	デカヒドロ ナフタリン	—
	膜厚 (μm)	50	50	50	50	50	50	50
	製膜 条件	塗布方法	ラミネート	ラミネート	—	ラミネート	ラミネート	ラミネート
		塗布条件	3kgf/cm ² 0.4m/min	3kgf/cm ² 0.4m/min	—	3kgf/cm ² 0.4m/min	3kgf/cm ² 0.4m/min	3kgf/cm ² 0.4m/min
		加熱条件	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
基板	基板の種類	シリコン 基板	シリコン 基板	無し	穴有ガラス 基板	穴有ガラス 基板	穴有ガラス 基板	シリコン 基板
	溶解時の支持体の 有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	剥離液	水	水	水	p-メンタン	p-メンタン	p-メンタン	水
	剥離時間	10 分	10 分	10 分	10 分	10 分	10 分	10 分

【 0 1 4 3 】

〔 比較例 1 〕

(膜組成物の調製)

50 重量部の上記樹脂 A と、50 重量部の上記樹脂 B とを 4900 重量部のクロロホルムに溶解して膜組成物を得た。

【 0 1 4 4 】

(複合層材料の形成)

まず、ポリヒドロキシシスチレン (P H S) を原料とし、支持フィルム用組成物を調製した。

【 0 1 4 5 】

6 インチシリコン基板上に、スピンナーを用いて P H S 溶液を塗布し、乾燥炉にて 120 で 60 秒間乾燥させることにより支持フィルム (膜厚 1 μm) を作成した。次いで、当該支持フィルムの片面に上記膜組成物を、スピンナーを用いて塗布した。そして、乾燥炉にて 120 で 300 秒間乾燥させることにより、厚さ 100 nm の膜を支持フィルム上に形成した。

【 0 1 4 6 】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥がすことなく、つまり、シリコン基板に複合層材料を接着させた状態で、下記の通り支持フィルムを溶解させた。

【 0 1 4 7 】

(支持フィルムの溶解)

次に、シリコン基板と接着した複合層材料をエタノールに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、5時間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

【0148】

〔比較例2〕

（膜組成物の調製）

50重量部の上記樹脂Aと、50重量部の上記樹脂Bとを4900重量部の乳酸エチル（EL）に溶解して膜組成物を得た。

【0149】

（複合層材料の形成）

まず、ポリヒドロキシスチレン（PHS）を原料とし、支持フィルム用組成物を調製した。

【0150】

6インチシリコン基板の上に、PHS溶液を塗布し、乾燥炉にて120℃で60秒間乾燥させることにより支持フィルムを作成し、当該支持フィルムの片面に上記膜組成物を、スピナーを用いて塗布したが、支持フィルム上に膜組成物を均一に塗布することができなかった。

【0151】

〔比較例3〕

（膜組成物の調製）

50重量部の樹脂Aと、50重量部の樹脂Bとを4900重量部の乳酸エチル（EL）に溶解して膜組成物を得た。

【0152】

（複合層材料の形成）

まず、実施例4と同じ手順で調製した上記樹脂Cを含む支持フィルム用組成物をロールコートによりPET基材（厚さ100μm）に塗布した。次に、基板として6インチシリコン基板の上に、支持フィルム用組成物を介してPET基材を貼り付け、80℃において加熱し、3kgf/cm²、0.4m/分の条件でローラにより押圧することでラミネートした。その後、PET基材を剥がすことによって、膜厚50μmの支持フィルムをシリコン基板上に形成した。

【0153】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥がすことなく、つまり、シリコン基板を複合層材料に接着させた状態で、下記の通り支持フィルムを溶解させた。

【0154】

（支持フィルムの溶解）

次に、シリコン基板と接着した複合層材料をp-メンタンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、120時間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

【0155】

〔比較例4〕

実施例1と同様の条件で6インチシリコン基板の表面に複合層材料を形成した。

【0156】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥がすことなく、つまり、シリコン基板を複合層材料に接着させた状態で、下記の通り支持フィルムを溶解させた。

【0157】

（支持フィルムの溶解）

次に、シリコン基板と接着した複合層材料を水に浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、1時間であった。また、支

10

20

30

40

50

持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

【0158】

〔比較例5〕

（複合層材料の形成）

樹脂Cをデカヒドロナフタリンに10質量%になるように溶解し、支持フィルム用組成物を調製した。

【0159】

次に、スピナーを用いて、6インチシリコン基板に支持フィルム用組成物を塗布し、120、180秒の条件で乾燥させた。これによって、膜厚1.5μmの支持フィルムをシリコン基板上に形成した。

10

【0160】

次に、実施例5と同様の膜組成物を調製し、実施例5と同じ条件で、支持フィルム上に膜組成物を塗布し、複合層材料を形成した。

【0161】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥がすことなく、つまり、シリコン基板を複合層材料に接着させた状態で、下記の通り支持フィルムを溶解させた。

【0162】

（支持フィルムの溶解）

次に、シリコン基板と接着した複合層材料をp-メントンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、5時間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

20

【0163】

〔比較例6〕

比較例5と同様に支持フィルム用組成物を調製した。

【0164】

次に、スピナーを用いて、6インチシリコン基板に支持フィルム用組成物を塗布し、120、180秒の条件で乾燥させた。これによって、膜厚1.5μmの支持フィルムをシリコン基板上に形成した。

【0165】

次に、実施例6と同様の膜組成物を調製し、実施例6と同じ条件で、支持フィルム上に膜組成物を塗布し、複合層材料を形成した。

30

【0166】

その後、膜と支持フィルムとからなる複合層材料をシリコン基板から剥がすことなく、つまり、シリコン基板を複合層材料に接着させた状態で、下記の通り支持フィルムを溶解させた。

【0167】

（支持フィルムの溶解）

次に、シリコン基板と接着した複合層材料をp-メントンに浸すことにより、支持フィルムを溶解させた。複合層材料からの膜の剥離（遊離）に要した時間は、5時間であった。また、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態に異常はなかった。

40

【0168】

比較例1～6複合層材料の形成条件、及び評価結果について、以下の表2にまとめる。

【0169】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
膜	樹脂 1	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (50 部)	樹脂 A (100 部)	樹脂 D (100 部)
	樹脂 2	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	樹脂 B (50 部)	—	—
	主溶剤	クロロホルム (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	乳酸エチル (4900 部)	PGMEA (1300 部)	PGMEA (1600 部)
	添加物	—	—	—	—	光酸発生剤 A	光酸発生剤 A
	膜厚 (nm)	100	100	100	100	100	100
	製膜 条件	塗布方法	スピンコート	スピンコート	スピンコート	スピンコート	スピンコート
		加熱条件	120℃・5 min	120℃・5 min	120℃・5 min	90℃・3 min	90℃・3 min
		露光量 (mJ)	—	—	—	100	100
		露光後 加熱	—	—	—	120℃・3 min	120℃・3 min
支持フ ィルム	樹脂	PHS	PHS	樹脂 C	ハイセロン	樹脂 C	樹脂 C
	主溶剤	—	—	—	—	デカヒドロ ナフタリン	デカヒドロ ナフタリン
	膜厚 (μm)	1	1	50	50	1.5	1.5
	製膜 条件	塗布方法	スピンコート	スピンコート	ラミネート	スピンコート	スピンコート
		塗布条件			3kgf/cm2 0.4m/min		
		加熱条件			80℃	120℃・3 min	120℃・3 min
基板	支持体の種類	シリコン 基板	シリコン 基板	シリコン 基板	シリコン 基板	シリコン 基板	シリコン 基板
	溶解時の支持体の 有無	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	剥離液	エタノール	エタノール	p-メンタン	水	p-メンタン	p-メンタン
	剥離時間	5 時間	塗布不可能	120 時間	1 時間	5 時間	5 時間

【 0 1 7 0 】

(まとめ)

形成した複合層材料を基板から剥がした後で、支持フィルムを水又は p - メンタンに溶解させた実施例 1 から実施例 7 では、より短い時間で複合層材料から膜を剥離することができた。一方、作成した複合層材料を基板から剥がすことなく、支持フィルムを水、p - メンタン又はエタノールに溶解させた比較例 1 及び比較例 3 から比較例 6 では、複合層材料から膜を剥離するために、より長い時間が必要であった。また、比較例 2 は、PHS を用いて形成した支持フィルム上に膜を形成することができなかった。

【 0 1 7 1 】

さらに、支持フィルムとしてハイセロンを用いた実施例 1 から実施例 3 では、支持フィルムを溶解させた後の膜の状態は良好（非常にきれい）であった。これに対して、実施例 1 から実施例 3 と同じく支持フィルムとしてハイセロンを用いた比較例 4 では、支持フィルムを溶解させた後の膜に多少しわが観察されたが、異常はなかった。これら実施例 1 から実施例 3 と比較例 4 とにおける支持フィルム溶解後の膜の状態から、膜の剥離時間を短縮することにより、よりきれいな膜を得られることが分かった。また、実施例 5 および実施例 6 と、比較例 5 及び比較例 6 との評価結果から、エポキシ基を有する有機化合物と光酸発生剤 A とを用いて膜を形成する場合においても、剥離時間を短縮することができ、よりきれいな膜の形成ができることを確認した。また、実施例 7 から、エポキシ基を有する有機化合物を含む膜以外の膜を備えた複合層材料の形成も可能であることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 2 】

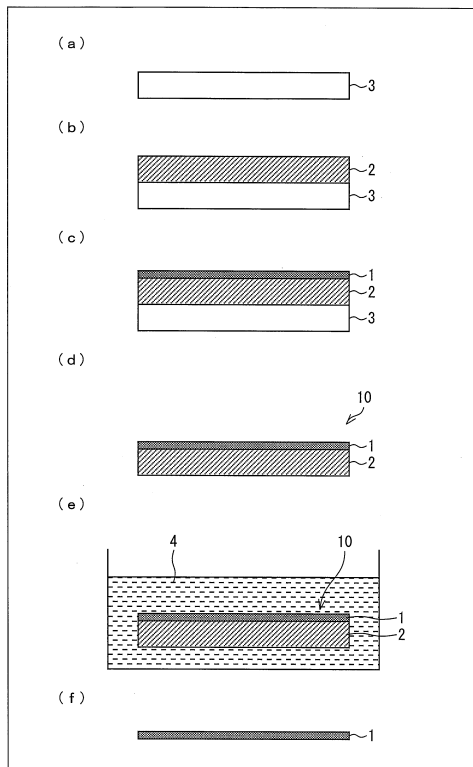
本発明は、所望の機能を有する膜の製造に利用することができる。

【符号の説明】

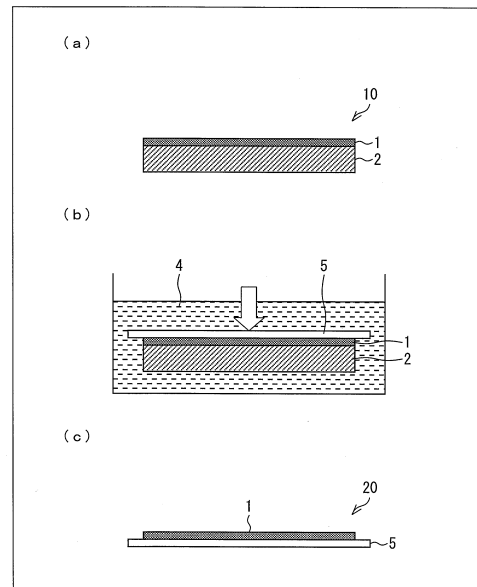
【 0 1 7 3 】

- 1 膜
- 2 支持フィルム
- 3 基板
- 4 液槽
- 5 支持体
- 10 複合層材料
- 20 積層体

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 藤村 悟史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 大村 博一

(56)参考文献 特開2013-000897(JP,A)

特開2009-241613(JP,A)

特開2005-246960(JP,A)

特表2003-528755(JP,A)

特開2013-081938(JP,A)

国際公開第2007/122884(WO,A1)

国際公開第2014/024739(WO,A1)

国際公開第2009/001803(WO,A1)

特開平08-029765(JP,A)

特開2012-144040(JP,A)

特開2009-190328(JP,A)

Arif A. Mamedov, Free-Standing Layer-by-Layer Assembled Films of Magnetic Nanoparticles [online], Langmuir, 米国, American Chemical Society, 2000年 5月27日, 2000, 16, p.5530-5533, [平成30年4月13日検索], インターネット, URL, <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la000560b>

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00 - 5/02; 5/12 - 5/22

B01D 53/22; 61/00 - 71/82

C02F 1/44

B29C 41/00 - 41/52

B32B 1/00 - 43/00