

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-136636

(P2019-136636A)

(43) 公開日 令和1年8月22日(2019.8.22)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**B05D 1/04 (2006.01)** B05D 1/04 A 4D075

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2018-20507 (P2018-20507)	(71) 出願人	504132881 国立大学法人東京農工大学 東京都府中市晴見町3-8-1
(22) 出願日	平成30年2月7日(2018.2.7)	(71) 出願人	390018740 日本アエロジル株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目3番1号
		(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	ウレット レンゴロ 東京都府中市晴見町3-8-1 国立大学 法人東京農工大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 エレクトロスプレー法により得られる膜の物性を制御可能な膜の製造方法の提供。

【解決手段】 粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、選択した粒子を含む液体に選択した電圧を印加して液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した電圧を前記液体に印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

## 【請求項 2】

電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

## 【請求項 3】

粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に前記選択した電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

## 【請求項 4】

前記選択は得られる膜の物性の制御のために行われる、請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれか 1 項に記載の膜の製造方法。

## 【請求項 5】

前記物性は光学特性である、請求項 4 に記載の膜の製造方法。

## 【請求項 6】

前記粒子は無機物である、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか 1 項に記載の膜の製造方法。

## 【請求項 7】

前記無機物はシリカである、請求項 6 に記載の膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、膜の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

先端の尖った容器に高電圧を印加すると容器中の液体が噴霧される現象（エレクトロスプレー）を利用して、液体に含まれる材料を基板に付着させて膜を形成する技術が知られている。この方法では、噴霧される液体が静電反発力によってきわめて微細な液滴の状態となるため、塗布法等では実現できない特性を備える膜の形成が可能となる。

## 【0003】

エレクトロスプレー法により得られる膜の物性を改善する試みとして、たとえば、特許文献 1 では、噴霧される液滴の大きさを一定範囲に制限して膜の均一性を高めることが検討されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献 1】特開 2015 - 71124 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

エレクトロスプレー法による成膜技術の応用範囲の拡大が今後も期待される中、得られる膜の物性を光学特性などの多様な観点から制御する技術の開発が求められている。

本発明は上記事情に鑑み、エレクトロスプレー法により得られる膜の物性を制御可能な膜の製造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】

## 【0006】

10

20

30

40

50

上記課題を解決するための手段には、以下の実施態様が含まれる。

< 1 > 粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した電圧を前記液体に印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

< 2 > 電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

< 3 > 粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に前記選択した電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法。

< 4 > 前記選択は得られる膜の物性の制御のために行われる、< 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の膜の製造方法。

< 5 > 前記物性は光学特性である、< 4 > に記載の膜の製造方法。

< 6 > 前記粒子は無機物である、< 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の膜の製造方法。

< 7 > 前記無機物はシリカである、< 6 > に記載の膜の製造方法。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、エレクトロスプレー法により得られる膜の物性を制御可能な膜の製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】試験例1~4で作製した膜の分光スペクトルを示す図である。

【図2】試験例1~4で基板に付着した隣接する粒子間の距離の度数分布を示す図である。

【図3】試験例1~4で基板に付着した粒子の粒子径分布を示す図である。

【図4】試験例1~4で基板に付着した粒子の拡大画像である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下に本発明の実施形態の具体例を示すが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の目的が達成されれば、本用語に含まれる。また本明細書において「~」を用いて示された数値範囲は、「~」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

【0010】

< 膜の製造方法（第1実施形態） >

本実施形態の発明は、粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した電圧を前記液体に印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法である。

【0011】

本発明者らの検討により、粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧を選択した場合とマイナスの電圧を選択した場合とで、得られる膜が異なる物性を示すことがわかった。本実施形態の発明はこの知見に基づいてなされたものであり、液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択することで、得られる膜の物性を制御可能とするものである。

【0012】

液体に印加する電圧がプラスの電圧である場合とマイナスの電圧である場合とで生じる膜の物性の違いとしては、たとえば、膜による光の吸収波長（色調）の違いが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0013】

10

20

30

40

50

液体に印加する電圧がプラスの電圧である場合とマイナスの電圧である場合とで得られる膜の物性に違いが生じる原因は、必ずしも明らかではない。たとえば、基板に付着した粒子の状態（粒子径、粒子間距離等）が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0014】

本実施形態の製造方法で使用する粒子は、帯電していても帯電していなくてもよいが、液体中での分散性の観点からは帯電していることが好ましい。粒子が帯電している場合、プラスに帯電している粒子であってもマイナスに帯電している粒子であってもよい。

【0015】

上記方法において、液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程は、液体に電圧を印加する工程の前に実施してもよく、液体に電圧を印加する工程と並行して実施してもよい。

【0016】

本実施形態の製造方法により製造される膜は、全体が同じ物性であっても、物性の異なる複数の領域からなってもよい。物性の異なる複数の領域からなる膜は、液体にプラスの電圧を印加して形成した領域と、液体にマイナスの電圧を印加して形成した領域とからなるものであってもよい。

【0017】

<膜の製造方法（第2実施形態）>

本実施形態の発明は、電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法である。

【0018】

本発明者らの検討により、電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子を選択した場合とマイナスに帯電した粒子を選択した場合とで、得られる膜が異なる物性を示すことがわかった。本実施形態の発明はこの知見に基づいてなされたものであり、電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択することで、得られる膜の物性を制御可能とするものである。

【0019】

電圧を印加する液体に含まれる粒子としてプラスに帯電した粒子を選択した場合とマイナスに帯電した粒子を選択した場合とで生じる膜の物性の違いとしては、たとえば、膜による光の吸収波長（色調）の違いが挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0020】

電圧が印加される液体に含まれる粒子がプラスに帯電している場合とマイナスに帯電している場合とで得られる膜の物性に違いが生じる原因は、必ずしも明らかではない。たとえば、基板に付着した粒子の状態（粒子径、粒子間距離等）が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】

本実施形態の製造方法で液体に印加する電圧は、プラスであってもマイナスであってもよいが、安定性の観点からはプラスの電圧であることが好ましい。

【0022】

上記方法において、粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程は、液体に電圧を印加する工程の前に実施してもよく、液体に電圧を印加する工程と並行して実施してもよい。

【0023】

本実施形態の製造方法により製造される膜は、全体が同じ物性であっても、物性の異なる複数の領域からなってもよい。物性の異なる複数の領域からなる膜は、プラスに帯

10

20

30

40

50

電した粒子を含む液体に電圧を印加して形成した領域と、マイナスに帯電した粒子を含む液体に電圧を印加して形成した領域とからなるものであってもよい。

【0024】

< 膜の製造方法（第3実施形態） >

本実施形態の発明は、粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、前記粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程と、前記選択した粒子を含む前記液体に前記選択した電圧を印加して前記液体を基板に向けて噴霧する工程と、を備える膜の製造方法である。

【0025】

上記方法によれば、たとえば、4種の物性の異なる膜（すなわち、プラスに帯電した粒子を含む液体にプラスの電圧を印加して形成される膜と、プラスに帯電した粒子を含む液体にマイナスの電圧を印加して形成される膜と、マイナスに帯電した粒子を含む液体にプラスの電圧を印加して形成される膜と、マイナスに帯電した粒子を含む液体にマイナスの電圧を印加して形成される膜）を製造することができる。あるいは、たとえば、プラスに帯電した粒子を含む液体にプラスの電圧を印加して形成した領域と、プラスに帯電した粒子を含む液体にマイナスの電圧を印加して形成した領域と、マイナスに帯電した粒子を含む液体にプラスの電圧を印加して形成した領域と、マイナスに帯電した粒子を含む液体にマイナスの電圧を印加して形成した領域と、から選択される領域の組合せからなる膜を製造することができる。

【0026】

上記方法において、粒子を含む液体に印加する電圧としてプラスの電圧とマイナスの電圧のいずれを用いるかを選択する工程と、粒子としてプラスに帯電した粒子とマイナスに帯電した粒子のいずれを用いるかを選択する工程の順序は特に制限されず、いずれを先に実施してもよく、並行して実施してもよい。また、それぞれの工程は液体に電圧を印加する工程の前に実施してもよく、並行して実施してもよい。

【0027】

上記各実施形態の発明において、粒子を含む液体に電圧を印加して液体を基板に向けて噴霧する工程を実施する方法は、特に制限されない。たとえば、エレクトロスプレー法による成膜技術として公知の方法により実施してもよい。

【0028】

液体に含まれる粒子の材質は、特に制限されない。たとえば、シリカ、アルミナ、チタニア、カーボン、無機蛍光体等の無機物であっても、樹脂、有機蛍光体等の有機物であってもよい。また、何らかの処理を施して帯電の状態を変化させた粒子を用いてもよい。たとえば、シリカ粒子は一般にマイナスに帯電するが、表面処理によりプラスに帯電するように変化させたシリカ粒子を用いてもよい。液体に含まれる粒子は1種のみであっても、材質、帯電の状態等が異なる2種以上の組合せであってもよい。

【0029】

粒子の大きさは特に制限されないが、エレクトロスプレー法への適合性の観点からは10nm~1000nmの範囲であることが好ましい。粒子は複数の一次粒子が凝集した状態（二次粒子）であってもよい。

【0030】

粒子を含む液体としては、当該粒子が分散媒に分散した状態の分散液が挙げられる。分散媒の種類は特に制限されず、分散させる粒子の種類等に応じて選択できる。たとえば、水、有機溶媒、これらの組み合わせ等が挙げられる。有機溶媒としてはエタノール等のアルコール溶媒、エーテル溶媒、エステル溶媒、ケトン溶媒、アミド溶媒等が挙げられる。

【0031】

基板に向けて噴霧された液体中の分散媒は、基板に到達する前に揮発しても、基板への到達時に一部が残存していてもよく、得られる膜の所望の物性に応じて選択できる。

【0032】

10

20

30

40

50

液体中の粒子の含有率は特に制限されないが、エレクトロスプレー法への適合性の観点からは0.01質量%~10質量%の範囲であることが好ましい。

【0033】

液体に印加する電圧の大きさは特に制限されないが、エレクトロスプレー法への適合性の観点からは、絶対値が1kV~20kVの範囲であることが好ましい。また、液体に電圧を印加する電極と基板(対向電極)との電位差は、絶対値が1kV~20kVの範囲であることが好ましい。

【0034】

液体が噴霧される条件は特に制限されないが、エレクトロスプレー法への適合性の観点からは、たとえば、ノズル1つあたり0.01 $\mu$ L/分~1000 $\mu$ L/分の範囲であることが好ましい。ノズルの内径は、たとえば、0.01mm~1mmの範囲であることが好ましい。ノズルと基板の間の距離は、たとえば、10mm~300mmの範囲であることが好ましい。液体は1つのノズルから噴霧しても、複数のノズルから噴霧してもよい。

10

【0035】

液体が噴霧される基板の材質は、特に制限されない。たとえば、金属、半導体等の導電性の材質からなるものであっても、ガラス、樹脂等の非導電性の材質からなるものであってもよい。噴霧された液体に含まれる粒子は、静電気的作用により対向電極となっている基板に付着する。このため、基板が非導電性である場合は、噴霧された液体中の粒子を基板に付着しうる状態にする(たとえば、基板の液体が噴霧される面と逆側に電極を設ける)ことが好ましい。

20

【0036】

基板に付着した粒子から形成される膜の厚さは特に制限されず、膜の用途等に応じて選択できる。たとえば、10nm~500 $\mu$ mの範囲から選択してもよい。また、所望のパターン状に膜を形成してもよい。本明細書においては、基板の表面に隙間なく粒子が付着している状態と、基板の表面に粒子が付着した部分と基板の表面が露出した部分とが含まれる状態のいずれも「膜」に含まれるものとする。

【0037】

上記方法により製造される膜は、多様な用途に適用することができる。たとえば、膜に入射した光等の電磁波の一部を吸収又は反射する機能を有する膜として利用することができる。膜が果たしうる具体的な機能としては、波長変換、電磁波遮断、調光又は調色等が挙げられる。

30

【0038】

上記方法により製造される膜は、他の処理を施してもよい。たとえば、膜を保護するための層等をさらに形成してもよい。

【実施例】

【0039】

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、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例によって限定的に解釈されるべきものではない。

40

【0040】

<試験例1:N-N>

液中でマイナスに帯電するシリカ粒子(日本アエロジル株式会社、一次粒子径:20nm~30nm)をエタノールに分散させたコロイド液(シリカ粒子含有率:0.05質量%)を用いて、エレクトロスプレー法により膜を形成した。

【0041】

膜の形成は、金属製のキャピラリー管(内径0.42mm、外径0.65mm)を備える容器に高電圧直流電源を接続した装置を用いて行った。容器には、キャピラリー管への液体の供給を持続して行うためにシリンジポンプを取り付けた。

【0042】

50

上記装置を用いて、1気圧下、噴霧時間45分として膜の形成を実施した。具体的には、コロイド液にマイナスの電圧(-4.2kV)を印加して、アース接続された表面の平滑なシリコン基板に向けてキャピラリー管からコロイド液を噴霧した。キャピラリー管の先端とシリコン基板間の距離は、160mmとした。

【0043】

<試験例2：N - P>

シリカ粒子のコロイド液にプラスの電圧(4.2kV)を印加したこと以外は試験例1と同様にして、エレクトロスプレー法により膜を形成した。

【0044】

<試験例3：P - P>

液中でプラスに帯電するシリカ粒子(日本アエロジル株式会社、一次粒子径：20nm~30nm)をエタノールに分散させたコロイド液(シリカ粒子含有率：0.05質量%)にプラスの電圧(4.2kV)を印加したこと以外は試験例1と同様にして、エレクトロスプレー法により膜を形成した。

【0045】

<試験例4：P - N>

シリカ粒子のコロイド液にマイナスの電圧(4.2kV)を印加したこと以外は試験例3と同様にして、エレクトロスプレー法により膜を形成した。

【0046】

<評価>

試験例1~4で形成した膜を目視で観察したところ、色調がそれぞれ異なっていた。また、図1に示すように、紫外可視近赤外(UV-Vis-NIR)分光光度計を用いて得られた各試験例の分光スペクトル(測定波長：200nm~1000nm)の形状も異なっていた。

【0047】

試験例1~4において基板に付着した粒子の電界放出形走査電子顕微鏡(FE-SEM)画像から画像ソフト(ImageJ、NIH)を用いて測定した隣接する粒子間の距離(Nearest Distance)の度数分布を図2に示す。図2に示すように、試験例1~4で基板に付着した粒子には、隣接する粒子間の距離の分布が異なる傾向が見られた。

【0048】

試験例1~4において基板に付着した粒子のFE-SEM画像から画像ソフト(ImageJ、NIH)を用いて測定した粒子の粒子径分布を図3に示す。図3に示すように、マイナスに帯電した粒子にマイナスの電圧を印加した場合(試験例1)とプラスの電圧を印加した場合(試験例2)とを比較すると、試験例1の方が試験例2よりも粒度分布が狭い傾向が見られた。同様に、プラスに帯電した粒子にプラスの電圧を印加した場合(試験例3)とマイナスの電圧を印加した場合(試験例4)とを比較すると、試験例3の方が試験例4よりも粒度分布が狭い傾向が見られた。

【0049】

試験例1~4で基板に付着した粒子の拡大画像(5000倍及び50000倍)を図4に示す。図4に示すように、マイナスに帯電した粒子にマイナスの電圧を印加した場合(試験例1)とプラスの電圧を印加した場合(試験例2)とを比較すると、試験例1の方が試験例2よりも一次粒子の凝集の度合いが小さい傾向が見られた。同様に、プラスに帯電した粒子にプラスの電圧を印加した場合(試験例3)とマイナスの電圧を印加した場合(試験例4)とを比較すると、試験例3の方が試験例4よりも一次粒子の凝集の度合いが小さい傾向が見られた。

【0050】

以上の結果から、シリカ粒子の帯電の状態と印加する電圧の種類を変更することで光学特性の異なる膜が得られることがわかった。また、このような違いは基板に付着した粒子間の距離、個々の粒子の状態等が異なることに起因して生じることが示唆された。

10

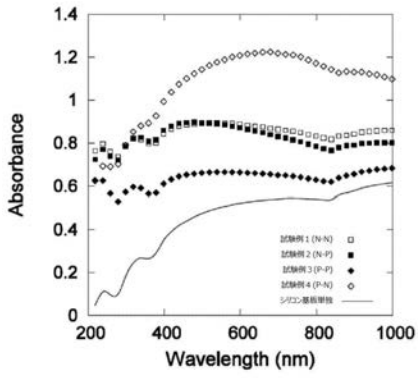
20

30

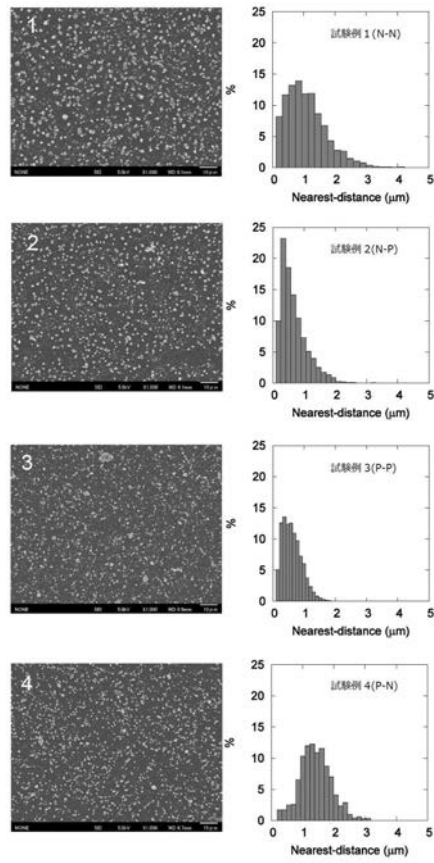
40

50

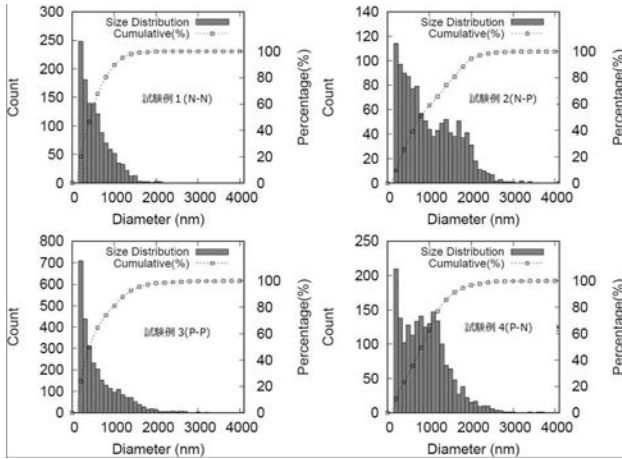
【 図 1 】



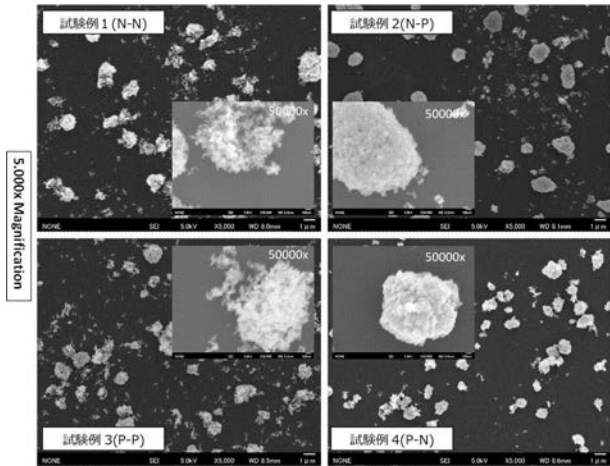
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

(72)発明者 フェリ ファイザル

東京都府中市晴見町 3 - 8 - 1 国立大学法人東京農工大学内

Fターム(参考) 4D075 AA09 AA81 BB81Y CA25 CB11 DA06 DB01 DB13 DB14 DB31  
DC24 EA07 EC01 EC02 EC03 EC53 EC54