



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월03일
(11) 등록번호 10-2072749
(24) 등록일자 2020년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/64 (2006.01) B01D 69/00 (2006.01)
B01D 71/70 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)
C08J 9/26 (2006.01) H01L 21/225 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/64 (2013.01)
B01D 69/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7016143
(22) 출원일자(국제) 2016년10월28일
심사청구일자 2018년06월07일
(85) 번역문제출일자 2018년06월07일
(65) 공개번호 10-2018-0081121
(43) 공개일자 2018년07월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2016/082140
(87) 국제공개번호 WO 2017/082088
국제공개일자 2017년05월18일
(30) 우선권주장
JP-P-2015-220512 2015년11월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2010270185 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
도쿄 오키 가부시카이가이사
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반지
(72) 발명자
사와다 요시히로
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반지 도쿄 오키 가부시카이가이사 내
스가와라 츠카사
일본 가나가와켄 가와사키시 나카하라쿠 나카마루
코 150반지 도쿄 오키 가부시카이가이사 내
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 오혜연

(54) 발명의 명칭 액체를 피정제물로 하는 정제 방법, 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법, 실릴 화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법, 필터 미디어, 및 필터 디바이스

(57) 요약

본 발명은 금속 등의 불순물 제거 성능이 뛰어난 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 이용하는 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법, 상기 정제 방법을 이용하는, 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법, 상기 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어 및 상기 다공질막을 포함하는 필터 디바이스를 제공하는 것이다. 액체를 피정제물로 하는 정제 방법으로서, 상기 액체의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고, 상기 액체가 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인 정제 방법이다.

(52) CPC특허분류

B01D 71/70 (2013.01)
C08G 73/06 (2013.01)
C08J 9/26 (2013.01)
H01L 21/225 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2015165009 A*
JP09057069 A*
W02013094528 A1*
W02014115687 A1*
JP2014094501 A*
US20130045355 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법으로서,

상기 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,

상기 규소 화합물 함유액이, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 정제 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

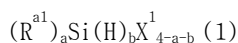
상기 규소 화합물 함유액이, 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인 정제 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 피정제물이 실릴화제 약액이며,

상기 규소 화합물이, 하기 일반식(1)로 표시되는 실릴화제인 정제 방법.



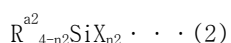
(식(1) 중, R^{a1} 은 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~18의 1가의 탄화수소기를 포함하는 1가의 유기기를 나타내고, X^1 은 각각 서로 독립하여, 규소 원자와 결합하는 원자가 질소인 1가의 관능기를 나타내고, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.)

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 피정제물이 막형성용 재료이며,

상기 규소 화합물이, 하기 일반식(2)로 표시되는 정제 방법.



(식(2) 중, R^{a2} 은 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. X는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기쇄상의 알콕시기, 이소시아네이트기, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. $n2$ 는 1~4의 정수이다.)

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 규소 화합물이, 하기 일반식(3)로 표시되는 정제 방법.



(식(3) 중, R^{a3} 은 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이며, $n3$ 은 2~4이다.)

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 피정제물이, 평탄화막, 절연막, 고굴절률막, 임프린트용 수지층 또는 에칭 마스크의 형성에 이용되는 정제 방법.

청구항 7

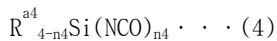
청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 피정제물이, 추가로 도펀트를 포함하고, 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인 정제 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 규소 화합물이, 하기 일반식(4)로 표시되는 화합물인 정제 방법.



(식(4) 중, R^{a4} 는 탄화수소기이며, $n4$ 는 3 또는 4의 정수이다.)

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 다공질막에 의해, 상기 피정제물에 함유되는 상온에서 고체인 원소를 포함하는 불순물의 일부 또는 전부가 상기 피정제물로부터 제거되는 정제 방법.

청구항 10

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 차압이, 유액압, 진공, 및 불활성 가스 혹은 비반응성 가스에 의한 양압으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 이용함으로써 가해지는 정제 방법.

청구항 11

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 연통공이, 평균 구경이 50~5000 nm이고, 진구도가 1 ± 0.3 이내인 구상공(球狀孔)이 서로 연통한 구조를 포함하는 정제 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 구상공이, 내면에 추가로 오목부를 가지고 있는 정제 방법.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 연통공이, 공경이 1~200 nm인 연통공을 포함하는 정제 방법.

청구항 14

청구항 1 또는 청구항 2의 정제 방법을 이용하는, 정제 액체의 제조 방법으로서,

상기 정제 액체가 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물인 정제 액체의 제조 방법.

청구항 15

규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법으로서,

상기 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막

으로 이루어지는 필터 미디어의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,
상기 규소 화합물 함유액이, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는, 정제 방법.

청구항 16

규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법으로서,

상기 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막을 포함하는 필터 디바이스의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,

상기 규소 화합물 함유액이, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는, 정제 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막을 이용하는 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법, 상기 정제 방법을 이용하는, 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법, 상기 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어 및 상기 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막을 포함하는 필터 디바이스에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 디바이스에서, 고성능·고기능화나 저소비 전력화의 요구가 높아지는 것에 따라, 회로 패턴의 미세화가 진행되고 있고, 거기에 따라 제조 수율의 저하를 일으키는 오염 금속의 제거의 요청이 매우 높아지고 있다. 그 때문에, 기판에 소수성을 부여하기 위한 보호막 형성용의 실릴화제 약액(예를 들면, 특허문헌 1 참조), 미세한 막을 형성하기 위한 재료(예를 들면, 특허문헌 2 참조), 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물 중에 철, 아연 등의 오염 금속이 포함되지 않는 것이 바람직하다.

[0003] 반도체 디바이스의 제조 공정에서 이용되는 이러한 약액 등은 미리 철, 아연 등의 오염 금속을 제거하기 위해, 필터 디바이스 등에 의해 청정화된다. 필터 디바이스는 통상 다공질막을 이용한 필터 미디어를 구비하고 있다.

[0004] 금속 이온 등의 불순물을 제거하기 위해, 다공질막으로서는 나노·파티클 등의 미소 물질도 제거 가능한 것이 바람직하다. 반도체 디바이스 등의 용도에 사용되는 약액이나 수지 재료로부터 불순물을 제거할 수 있는 필터막으로서, 나일론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PTFE 등이 일반적이고, 예를 들면 나일론 등의 필터막을 이용함으로써, 유기계의 불순물도 제거되는 것이 알려져 있다(예를 들면, 특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특개 2010-114414호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 2005-171067호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특허 제4637476호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나, 나일론으로 이루어지는 막은 내산성(耐酸性)이 약하기 때문에, 산으로 세정하는 것이 어렵고, 필터 자체에 혼입 또는 부착하는 불순물 제거가 어렵다는 문제가 있었다. 또 폴리에틸렌으로 이루어지는 막은 반도체 디바이스의 제조 공정에 이용되는 약액으로부터 제거되어야 할, 철, 아연 등의 불순물의 제거율이 낮다는 문제가 있었다.
- [0007] 필터 미디어에 이용되는 다공질막은 산업상, 어느 정도의 유속으로 처리할 수 있는 것이 요구되지만, 유속을 빠르게 하면, 금속 등의 불순물 제거 성능이 악화되는 경향이 있어, 유속과 불순물 제거 성능의 양립은 용이하지 않았다.
- [0008] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 금속 등의 불순물 제거 성능이 뛰어난 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 이용하는, 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법, 상기 정제 방법을 이용하는, 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법, 상기 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어 및 상기 다공질막을 포함하는 필터 디바이스를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막이, 그 다공질 구조에 의해 금속 등의 불순물 제거 성능이 뛰어난 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] 본 발명의 제1 태양은 액체를 피정제물로 하는 정제 방법으로서, 상기 액체의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,
- [0011] 상기 액체가, 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인, 액체를 피정제물로 하는 정제 방법이다.
- [0012] 본 발명의 제2 태양은 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법으로서, 상기 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를, 연통공(連通孔)을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,
- [0013] 상기 규소 화합물 함유액이, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는, 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법이다.
- [0014] 본 발명의 제3 태양은 본 발명의 제1 태양의 액체를 피정제물로 하는 정제 방법 또는 본 발명의 제2 태양의 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법을 이용하는, 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법이다.
- [0015] 본 발명의 제4 태양은 본 발명의 제1 태양의 액체를 피정제물로 하는 정제 방법 또는 본 발명의 제2 태양의 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에 이용되는 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어이다.
- [0016] 본 발명의 제5 태양은 본 발명의 제1 태양의 액체를 피정제물로 하는 정제 방법 또는 본 발명의 제2 태양의 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에 이용되는 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 포함하는, 필터 디바이스이다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 의하면, 금속 제거 성능이 뛰어난 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 이용하는 액체의 정제 방법, 상기 정제 방법을 이용하는 약액 또는 세정액의 제조 방법, 상기 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어 및 상기 다공질막을 포함하는 필터 디바이스를 제공할 수 있다.

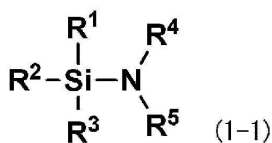
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시형태로 한정되는 것이 아니고,

본 발명의 목적의 범위 내에서, 적절히 변경을 가해 실시할 수 있다.

- [0019] [실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법]
- [0020] 제1 태양인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법은 상기 액체의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,
- [0021] 상기 액체가, 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물이다.
- [0022] 제1 태양인 액체를 피정제물로 하는 정제 방법은 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어, 또는 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 포함하는 필터 디바이스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0023] [가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법]
- [0024] 제2 태양인 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은, 상기 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를, 연통공을 가지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함하고,
- [0025] 상기 규소 화합물 함유액이, 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함한다.
- [0026] 제2 태양인 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어, 또는 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 포함하는 필터 디바이스를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 제2 태양인 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 상기 규소 화합물 함유액이, 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물인 것이 바람직하다.
- [0028] <실릴화제 약액>
- [0029] 피정제물인 상기 실릴화제 약액의 종류는 기판 표면의 성질을 소수화할 수 있는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 종래부터 여러 가지의 재료의 발수화 내지 소수화에 사용되고 있는 실릴화제 약액으로부터 적절히 선택해 사용된다. 본 명세서에서, 「소수화」란, 발수화를 포함하는 개념이다.
- [0030] 피정제물인 상기 실릴화제 약액은 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 규소 화합물이, 하기 일반식(1)로 표시되는 실릴화제인 것이 보다 바람직하다.
- [0031] $(R^{a1})_aSi(H)_bX^{1}_{4-a-b} \quad (1)$
- [0032] (식(1) 중, R^{a1} 는 각각 서로 독립하여, 일부 또는 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~18의 1가의 탄화수소기를 포함하는 1가의 유기기를 나타내고, X^1 은 각각 서로 독립하여, 규소 원자와 결합하는 원자가 질소인 1가의 관능기를 나타내고, a는 1~3의 정수, b는 0~2의 정수이며, a와 b의 합계는 1~3이다.)
- [0033] [실릴화제]
- [0034] 적합한 실릴화제로서는 이하의 일반식(1-1)~(1-8)로 표시되는 실릴화제나, 환상 실라잔 화합물도 들 수 있다. 이하, 일반식(1-1)~(1-8)로 표시되는 실릴화제와, 환상 실라잔 화합물에 대해서 순서대로 설명한다.
- [0035] (일반식(1-1)로 표시되는 실릴화제)

[0036] [화 1]



[0037]

[0038] 일반식(1-1) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 또는 유기기를 나타낸다. R^1 , R^2 및 R^3 의 탄소수의 합계는 1 이상이다. R^4 는 수소 원자, 또는 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기를 나타낸다. R^5 는 수소 원자, 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기, 또는 비방향족 복소환기를 나타낸다. R^4 및 R^5 는 서로 결합해 질소 원자를 가지는 비방향족 복소환을 형성해도 된다.

[0039] R^1 , R^2 및 R^3 이 할로젠 원자인 경우, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자, 및 불소 원자가 바람직하다.

[0040] R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우에, 유기기는 탄소 원자 외에, 헤테로 원자를 포함하고 있어도 된다. 유기기가 포함하고 있어도 되는 헤테로 원자의 종류는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 유기기가 포함하고 있어도 되는 헤테로 원자로서는 N, O, 및 S가 바람직하다. R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우에, 유기기에 포함되는 탄소 원자의 수와, 헤테로 원자의 수의 합계는 R^1 , R^2 및 R^3 의 탄소수의 합계가 1 이상인 한 특별히 한정되지 않는다. R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우에, 유기기에 포함되는 탄소 원자의 수와, 헤테로 원자의 수의 합계는 1~10이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우에, 유기기로서는 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기, 아랄킬기, 및 방향족 탄화수소기가 바람직하다. 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기의 적합한 예로서는, 메틸기, 에틸기, 비닐기, n-프로필기, 이소프로필기, 알릴기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 3-부테닐기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, 및 n-데실기 등을 들 수 있다. 이들 쇄상 탄화수소기 중에서는 메틸기, 에틸기, 비닐기, n-프로필기, 및 알릴기가 보다 바람직하며, 메틸기, 에틸기, 및 비닐기가 특히 바람직하다. 아랄킬기의 적합한 예로서는, 벤질기, 페닐에틸기, 페닐프로필기, α-나프틸메틸기, 및 β-나프틸메틸기를 들 수 있다. 방향족 탄화수소기의 적합한 예로서는, 페닐기, α-나프틸기, 및 β-나프틸기를 들 수 있다.

[0041] R^4 가 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기인 경우에, 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기의 탄소수는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^4 가 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기인 경우에, 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. R^4 가 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기인 경우의, 적합한 예는 R^1 , R^2 및 R^3 에 대해서, 적합한 기로서 들 수 있는 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기와 같다.

[0042] R^5 가 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기인 경우에, 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기는 R^4 와 같다. R^5 가 포화 또는 불포화의 환상 탄화수소기인 경우에, 포화 또는 불포화의 환상 탄화수소기의 탄소수는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^5 가 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기인 경우에, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기의 탄소수는 3~10이 바람직하고, 3~6이 보다 바람직하며, 5 또는 6이 특히 바람직하다. R^5 가 포화 또는 환상 탄화수소기인 경우의 적합한 예로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 및 시클로옥틸기를 들 수 있다. R^5 가 비방향족 복소환기인 경우에, 비방향족 복소환기에 포함되는 헤테로 원자는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^5 가 비방향족 복소환기인 경우에, 비방향족 복소환기에 포함되는 적합한 헤테로 원자로서는 N, O, 및 S를 들 수 있다. R^5 가 비방향족 복소환기인 경우에, 비방향족 복소환기에 포함되는 탄소 원자의 수와, 헤테로 원자의 수의 합계는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^5 가 비방향족 복소환기인 경우에, 비방향족 복소환기에 포함되는 탄소 원자의 수와, 헤테로 원자의 수의 합계는 3~10이 바람직하고,

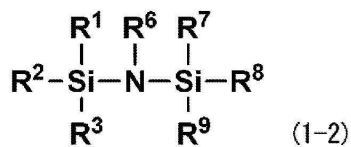
3-6이 보다 바람직하며, 5 또는 6이 특히 바람직하다. R^5 가 비방향족 복소환기인 경우의, 적합한 예로서는, 피롤리딘-1-일기, 피페리딘-1-일기, 피페라진-1-일기, 모르폴린-1-일기, 및 티오모르폴린-1-일기를 들 수 있다.

[0043] R^4 및 R^5 가 서로 결합해 형성되는 비방향족 복소환기에 포함되는 원자수는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^4 및 R^5 가 서로 결합해 형성되는 비방향족 복소환기는 3원환으로부터 10원환이 바람직하고, 5원환 또는 6원환이 보다 바람직하다. R^4 및 R^5 가 서로 결합해 형성되는 비방향족 복소환기에 포함되는 탄소 원자의 다른 헤테로 원자의 종류는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^4 및 R^5 가 서로 결합해 형성되는 비방향족 복소환기에 포함되는 적합한 헤테로 원자로서는 N, O, 및 S를 들 수 있다. R^4 및 R^5 가 서로 결합해 형성되는 비방향족 복소환의 적합한 예로서는, 피롤리딘, 피페리딘, 피페라진, 모르폴린, 및 티오모르폴린을 들 수 있다.

[0044] 일반식(1-1)로 표시되는 실릴화제의 구체예로서는, N,N-디메틸아미노트리메틸실란, N,N-디메틸아미노디메틸실란, N,N-디메틸아미노모노메틸실란, N,N-디메틸아미노트리메틸실란, t-부틸아미노트리메틸실란, 알릴아미노트리메틸실란, 트리메틸실릴아세타미드, N,N-디메틸아미노디메틸비닐실란, N,N-디메틸아미노디메틸프로필실란, N,N-디메틸아미노디메틸옥틸실란, N,N-디메틸아미노디메틸페닐에틸실란, N,N-디메틸아미노디메틸페닐실란, N,N-디메틸아미노디메틸-t-부틸실란, N,N-디메틸아미노트리에틸실란, 및 트리메틸실란아민 등을 들 수 있다.

[0045] (일반식(1-2)로 표시되는 실릴화제)

[0046] [화 2]



[0047]

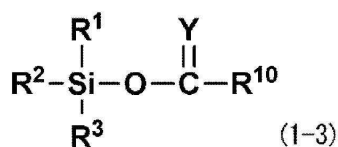
[0048] 일반식(1-2) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 일반식(1-1)과 같다. R^6 은 수소 원자, 메틸기, 트리메틸실릴기, 또는 디메틸실릴기를 나타낸다. R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다. R^7 , R^8 및 R^9 의 탄소 수의 합계는 1 이상이다.

[0049] R^7 , R^8 , 및 R^9 가 유기기인 경우, 유기기는 R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우의 유기기와 같다.

[0050] 일반식(1-2)로 표시되는 실릴화제의 구체예로서는, 헥사메틸디실라잔, N-메틸헥사메틸디실라잔, 1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-디메틸디실라잔, 1,3-디-n-옥틸-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 1,3-디비닐-1,1,3,3-테트라메틸디실라잔, 트리스(디메틸실릴)아민, 트리스(트리메틸실릴)아민, 1-에틸-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 1-비닐-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 1-프로필-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 1-페닐에틸-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 1-tert-부틸-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 1-페닐-1,1,3,3,3-펜타메틸디실라잔, 및 1,1,1-트리메틸-3,3,3-트리에틸디실라잔 등을 들 수 있다.

[0051] (일반식(1-3)로 표시되는 실릴화제)

[0052] [화 3]



[0053]

[0054] 일반식(1-3) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 일반식(1-1)과 같다. Y는 O, CHR^{11} , $CHOR^{11}$, $CR^{11}R^{11}$, 또는 NR^{12} 를 나타낸다. R^{10} 및 R^{11} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 알콕시기, 페닐기, 페닐에틸기, 또는 아세틸기를 나타낸다.

R^{12} 는 수소 원자, 알킬기, 또는 트리알킬실릴기를 나타낸다.

[0055] R^{10} 및 R^{11} 이, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기이거나, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기인 경우, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기와, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기는, 일반식(1-1)에서의 R^5 가, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기이거나, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기인 경우와 같다.

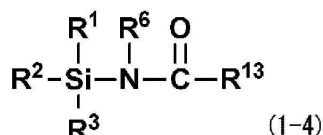
[0056] R^{10} 및 R^{11} 이, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 또는 알콕시기인 경우, 이들 기에 포함되는 알킬기의 탄소수는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 이들 기에 포함되는 알킬기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 이들 기에 포함되는 알킬기의 적합한 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, 및 n-데실기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는 메틸기, 에틸기, 및 n-프로필기가 보다 바람직하며, 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

[0057] R^{12} 가, 알킬기 또는 트리알킬실릴기인 경우, 알킬기 또는 트리알킬실릴기에 포함되는 알킬기의 탄소수는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. 알킬기 또는 트리알킬실릴기에 포함되는 알킬기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~8이 보다 바람직하며, 1~3이 특히 바람직하다. 알킬기 또는 트리알킬실릴기에 포함되는 알킬기의 적합한 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, sec-펜틸기, tert-펜틸기, n-헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, 및 n-데실기 등을 들 수 있다. 이들 알킬기 중에서는 메틸기, 에틸기, 및 n-프로필기가 보다 바람직하며, 메틸기 및 에틸기가 특히 바람직하다.

[0058] 일반식(1-3)로 표시되는 실릴화제의 구체예로서는, 트리메틸실릴아세테이트, 디메틸실릴아세테이트, 모노메틸실릴아세테이트, 트리메틸실릴프로피오네이트, 트리메틸실릴부틸레이트, 및 트리메틸실릴-2-부테노에이트 등을 들 수 있다.

[0059] (일반식(1-4)로 표시되는 실릴화제)

[화 4]



[0061]

[0062] 일반식(1-4) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 일반식(1-1)과 같다. R^6 은 상기 일반식(1-2)과 같다. R^{13} 은 수소 원자, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기, 트리플루오로메틸기, 또는 트리알킬실릴아미노기를 나타낸다.

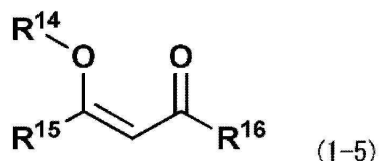
[0063] R^{13} 이, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기인 경우, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기는 일반식(1-1)에서의 R^4 가, 포화 또는 불포화의 쇠상 탄화수소기인 경우와 같다.

[0064] R^{13} 이 트리알킬실릴아미노기인 경우에, 트리알킬실릴아미노기에 포함되는 알킬기는 일반식(1-3)에서의 R^{10} 및 R^{11} 이, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 또는 알콕시기인 경우에, 이들 기에 포함되는 알킬기와 같다.

[0065] 일반식(1-4)로 표시되는 실릴화제의 구체예로서는, N,N'-비스(트리메틸실릴)요소, N-트리메틸실릴아세트아미드, N-메틸-N-트리메틸실릴트리플루오로아세트아미드, 및 N,N-비스(트리메틸실릴)트리플루오로아세트아미드 등을 들 수 있다.

[0066] (일반식(1-5)로 표시되는 실릴화제)

[0067] [화 5]



[0068]

[0069] 일반식(1-5) 중, R^{14} 는 트리알킬실릴기를 나타낸다. R^{15} 및 R^{16} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 유기기를 나타낸다.

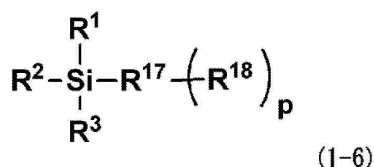
[0070] R^{14} 가 트리알킬실릴기인 경우에, 트리알킬실릴기에 포함되는 알킬기는 일반식(1-3)에서의 R^{10} 및 R^{11} 이, 트리알킬실릴기, 트리알킬실록시기, 또는 알콕시기인 경우에, 이들 기에 포함되는 알킬기와 같다.

[0071] R^{15} 및 R^{16} 이 유기기인 경우에, 유기기는 일반식(1-1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우의 유기기와 같다.

[0072] 일반식(1-5)로 표시되는 실릴화체의 구체예로서는, 2-트리메틸실록시펜탄-2-엔-4-온 등을 들 수 있다.

[0073] (일반식(1-6)로 표시되는 실릴화체)

[0074] [화 6]



[0075]

[0076] 일반식(1-6) 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 상기 일반식(1-1)과 같다. R^{17} 은 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기, 또는 비방향족 복소환기를 나타낸다. R^{18} 은, $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 을 나타낸다. p 는 0 또는 1이다.

[0077] p 가 0인 경우, R^{17} 로서의 포화 또는 불포화의 쇄상 탄화수소기, 포화 또는 불포화의 비방향족 환상 탄화수소기, 또는 비방향족 복소환기는 일반식(1-1)에서의 R^5 와 같다. p 가 1인 경우, R^{17} 로서의 유기기는 일반식(1-1)에서의 R^1 , R^2 및 R^3 이 유기기인 경우의 유기기로부터, 1개의 수소 원자가 제외된 2가기이다.

[0078] 일반식(1-6)로 표시되는 실릴화체의 구체예로서는, 1,2-비스(디메틸클로로실릴)에탄, 및 t -부틸디메틸클로로실란 등을 들 수 있다.

[0079] (일반식(1-7)로 표시되는 실릴화체)



[0081] 일반식(1-7) 중, R^{19} 는 각각 독립적으로, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소 수 1~18의 쇄상 탄화수소기이다. q 는 1 또는 2이다.

[0082] 일반식(1-7)에서, R^{19} 의 탄소수는 2~18이 바람직하고, 8~18이 보다 바람직하다.

[0083] R^{19} 가 불소 원자로 치환되어 있지 않은 쇄상 포화 탄화수소기인 경우의 예로서는, 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, 부틸기, sec -부틸기, tert -부틸기, 이소부틸기, 아밀기, 이소아밀기, tert -아밀기, 헥실기, 2-헥실기, 3-헥실기, 헵틸기, 2-헵틸기, 3-헵틸기, 이소헵틸기, tert -헵틸기, n -옥틸기, 이소옥틸기, tert -옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 이소노닐기, 데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 및 옥타데실기 등을 들 수 있다.

[0084] R^{19} 가 불소 원자로 치환되어 있지 않은 쇄상 불포화 탄화수소기인 경우의 예로서는, 비닐기, 1-프로페닐기, 알릴

기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 1-에틸비닐기, 1-메틸-1-프로페닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 4-펜테닐기, 1,3-펜타디에닐기, 2,4-펜타디에닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 5-헥세닐기, 2,4-헥사디에닐기, 6-헵테닐기, 7-옥테닐기, 8-노네닐기, 9-데세닐기, 10-운데세닐기, 11-도데세닐기, 12-트리데세닐기, 13-테트라데세닐기, 14-펜타데세닐기, 15-헥사데세닐기, 16-헵타데세닐기, 17-옥타데세닐기, 에틸닐기, 프로파르길기, 1-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 1-펜티닐기, 2-펜티닐기, 3-펜티닐기, 4-펜티닐기, 1-헥시닐기, 2-헥시닐기, 3-헥시닐기, 4-헥시닐기, 5-헥시닐기, 6-헵티닐기, 7-옥티닐기, 8-노니닐기, 9-데시닐기, 10-운데시닐기, 11-도데시닐기, 12-트리데시닐기, 13-테트라데시닐기, 14-펜타데시닐기, 15-헥사데시닐기, 16-헵타데시닐기, 및 17-옥타데시닐기 등을 들 수 있다.

[0085] R^{19} 가 불소 원자로 치환되어 있는 쇠상 탄화수소기인 경우, 불소 원자의 치환수, 및 치환 위치는 특별히 한정되지 않는다. 쇠상 탄화수소기에서의 불소 원자의 치환수는 쇠상 탄화수소기가 가지는 수소 원자의 수의 50% 이상이 바람직하고, 70% 이상이 보다 바람직하며, 80% 이상이 특히 바람직하다.

[0086] R^{19} 로서는 뛰어난 소수화의 효과를 얻기 쉬운 점으로부터, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~18의 직쇄 탄화수소기가 바람직하다. 또, R^{19} 로서는 실릴화제의 보존 안정성의 점에서, 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~18의 직쇄 포화 탄화수소기(탄소수 1~18의 알킬기)가 보다 바람직하다.

[0087] 일반식(1-7)에서 q는 1 또는 2이며, 1이 바람직하다.

[0088] (일반식(1-8)로 표시되는 실릴화제)

[0089] $R^{20}_r[N(CH_3)_2]_{3-r}Si-R^{22}-SiR^{21}_s[N(CH_3)_2]_{3-s} \cdots (1-8)$

[0090] 일반식(1-8) 중, R^{20} 및 R^{21} 은 각각 독립적으로, 수소 원자, 또는 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기이다. R^{22} 는 탄소수 1~16의 직쇄 또는 분기쇄 알킬렌기이다. r 및 s는 각각 독립적으로 0~2의 정수이다.

[0091] R^{20} 및 R^{21} 은 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. R^{20} 및 R^{21} 로서는 수소 원자, 또는 탄소수 1~3의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기가 바람직하고, 수소 원자, 또는 메틸기가 보다 바람직하며, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0092] R^{20} 및 R^{21} 이, 탄소수 1~4의 직쇄 또는 분기쇄 알킬기인 경우의 구체예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 및 이소부틸기를 들 수 있다.

[0093] 일반식(1-8)로 표시되는 화합물은 R^{22} 로서 탄소수 1~16의 직쇄 또는 분기쇄 알킬렌기를 포함한다. R^{22} 인 직쇄 또는 분기쇄 알킬렌기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하다. 또한 직쇄 알킬렌기란, 메틸렌기, 또는 α, ω -직쇄 알킬렌기이며, 분기쇄 알킬렌기는 메틸렌기, 및 α, ω -직쇄 알킬렌기 이외의 알킬렌기이다. R^{22} 는 직쇄 알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0094] R^{22} 가, 탄소수 1~16의 직쇄 또는 분기쇄 알킬렌기인 경우의 예로서는, 메틸렌기, 1,2-에틸렌기, 1,1-에틸렌기, 프로판-1,3-디일기, 프로판-1,2-디일기, 프로판-1,1-디일기, 프로판-2,2-디일기, 부탄-1,4-디일기, 부탄-1,3-디일기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,1-디일기, 부탄-2,2-디일기, 부탄-2,3-디일기, 펜탄-1,5-디일기, 펜탄-1,4-디일기, 헥산-1,6-디일기, 헵탄-1,7-디일기, 옥탄-1,8-디일기, 2-에틸헥산-1,6-디일기, 노난-1,9-디일기, 데칸-1,10-디일기, 운데칸-1,11-디일기, 도데칸-1,12-디일기, 트리데칸-1,13-디일기, 테트라데칸-1,14-디일기, 펜타데칸-1,15-디일기, 및 헥사데칸-1,16-디일기 등을 들 수 있다.

[0095] 일반식(1-8)로 표시되는 화합물에서, s 및 r은 각각 독립적으로 0~2의 정수이다. 식(1-8)로 표시되는 화합물에 대해서, 합성 및 입수가 용이한 점으로부터, s 및 r은 1 또는 2인 것이 바람직하고, 2인 것이 보다 바람직하다.

[0096] (환상 실라잔 화합물)

[0097] 실릴화제로서는 환상 실라잔 화합물도 바람직하다. 이하, 환상 실라잔 화합물에 대해 설명한다.

[0098] 환상 실라잔 화합물로서는 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄, 2,2,6,6-테트라메틸-2,6-디실라-1-아자시클로헥산 등의 환상 디실라잔 화합물; 2,2,4,4,6,6-헥사메틸시클로트리실라잔, 2,4,6-트리메틸-2,4,6-트리비닐시클로트리실라잔 등의 환상 트리실라잔 화합물; 2,2,4,4,6,6,8,8-옥타메틸시클로테트라실라잔

등의 환상 테트라실라잔 화합물; 등을 들 수 있다.

- [0099] 이들 중에서도, 환상 디실라잔 화합물이 바람직하고, 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄 및 2,2,6,6-테트라메틸-2,6-디실라-1-아자시클로헥산이 보다 바람직하다. 환상 디실라잔 화합물로서는 2,2,5,5-테트라메틸-2,5-디실라-1-아자시클로펜탄과 같은 5원환 구조인 것이나, 2,2,6,6-테트라메틸-2,6-디실라-1-아자시클로헥산과 같은 6원환 구조인 것이 있지만, 5원환 구조인 것이 보다 바람직하다.
- [0100] [실릴화제 약액에서의 그 밖의 성분]
- [0101] 본 발명에서 이용하는 실릴화제 약액은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 상술한 실릴화제 이외의 그 밖의 성분을 함유하는 것이어도 된다.
- [0102] 그 밖의 성분으로서 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 유기용제 등을 들 수 있고, 실릴화제가 액체가 아닌 경우에는 유기용제를 함유하는 것이 바람직하지만, 기판 표면에 실릴화제를 노출할 수 있다면 유기용제를 함유하지 않는 것이어도 된다.
- [0103] 실릴화제 약액에 함유시킬 수 있는 유기용제로서는 특별히 한정되지 않지만, 실릴화제와 반응하는 관능기를 가지지 않는 유기용제가 바람직하다. 유기용제는 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 이용해도 된다.
- [0104] 유기용제 중 바람직한 것으로서는 구체적으로는 디메틸술폰사이드 등의 술폰사이드류; 디메틸술폰, 디에틸술폰, 비스(2-히드록시에틸)술폰, 테트라메틸렌술폰 등의 술폰류; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드 등의 아미드류, N-메틸-2-피롤리돈, N-에틸-2-피롤리돈, N-프로필-2-피롤리돈, N-히드록시메틸-2-피롤리돈, N-히드록시에틸-2-피롤리돈 등의 락탐류; 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디에틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디이소프로필-2-이미다졸리디논 등의 이미다졸리디논류; 디메틸글리콜, 디메틸디글리콜, 디메틸트리글리콜, 메틸에틸디글리콜, 디에틸글리콜 등의 디알킬글리콜에테르류; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 디에틸렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-프로필에테르, 디프로필렌글리콜 모노-n-부틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 트리프로필렌글리콜 모노에틸에테르 등의 (폴리)알킬렌글리콜 모노알킬에테르류; 에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 모노에틸에테르아세테이트 등의 (폴리)알킬렌글리콜 모노알킬에테르아세테이트류; 디메틸에테르, 디에틸에테르, 메틸에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소아밀에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 메틸에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 테트라히드로푸란 등의 다른 에테르류; 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 2-헵타논, 3-헵타논 등의 케톤류; 2-히드록시프로피온산메틸, 2-히드록시프로피온산에틸 등의 락트산알킬에스테르류; 2-히드록시-2-메틸프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산메틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-에톡시프로피온산메틸, 3-에톡시프로피온산에틸, 에톡시아세트산메틸, 히드록시아세트산메틸, 2-히드록시-3-메틸부탄산메틸, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸프로피오네이트, 아세트산메틸, 아세트산-n-프로필, 아세트산-i-프로필, 아세트산-n-부틸, 아세트산-i-부틸, 포름산-n-펜틸, 아세트산-i-펜틸, 프로피온산-n-부틸, 부티르산메틸, 부티르산-n-프로필, 부티르산-i-프로필, 부티르산-n-부틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산-n-프로필, 아세토아세트산메틸, 아세토아세트산에틸, 2-옥소부탄산메틸 등의 다른 에스테르류; β-프로피오락톤, γ-부티로락톤, δ-펜티로락톤 등의 락톤류; n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, n-노난, 메틸옥탄, n-데칸, n-운데칸, n-도데칸, 2,2,4,6,6-펜타메틸헵탄, 2,2,4,4,6,8,8-헵타메틸노난, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상의 탄화수소류; 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌, 1,3,5-트리메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; p-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨, 테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난 등의 테르펜류; 등을 들 수 있다. 이들 용제는 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르아세테이트(PMEEA); 직쇄상, 분기쇄상, 또는 환상의 탄화수소류; p-멘탄, 디페닐멘탄, 리모넨, 테르피넨, 보르난, 노르보르난, 피난 등의 테르펜류가 바람직하다.
- [0105] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 실릴화제 약액(처리된 실릴화제 약액)은 상술한 바와 같이 금속 불순물의 농도를 저감할 수 있던 것이므로, 기판 표면 처리액으로서 적합하게

이용할 수 있고, 특히 반도체 디바이스 등의 제조에 이용되는 기판 표면 처리액으로서 적합하다.

[0106] <막형성용 재료>

[0107] 피정제물인 상기 막형성용 재료는 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 규소 화합물이, 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 표시되는 규소 화합물인 것이 보다 바람직하다. 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 표시되는 규소 화합물은 특히 가수분해에 대해서 고활성이며, 기판 표면에 피막을 형성할 때의 가열이나 소성에서, 종래의 막형성용 재료보다도 온도를 저감할 수 있고, 가열 처리를 실시하지 않고도 기판 표면에 막형성할 수 있다.

[0108] $R^{a2}_{4-n2}SiX_{n2} \cdots (2)$

[0109] (식(2) 중, R^{a2} 는 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. X는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기쇄상의 알콕시기, 이소시아네이트기, 및 할로젠 원자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기이다. $n2$ 는 1~4의 정수이다.)

[0110] 일반식(2)에서, X는 이소시아네이트기인 것이 바람직하고, $n2$ 는 4인 것이 바람직하다.

[0111] $R^{a3}_{4-n3}Si(NCO)_{n3} \cdots (3)$

[0112] (식(3) 중, R^{a3} 은 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이며, $n3$ 은 2~4이다.)

[0113] 상기 규소 화합물은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0114] 식(3) 중의 R^{a3} 은 수소 원자 또는 1가의 탄화수소기이다. R^{a3} 로서의 탄화수소기는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않고, 탄소 원자수 1~12의 지방족 탄화수소기가 바람직하다.

[0115] 탄소 원자수 1~12의 지방족 탄화수소기의 적합한 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-헵틸기, n-시클로헵틸기, n-옥틸기, n-시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 및 n-도데실기를 들 수 있다. 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~5의 지방족 탄화수소기이다.

[0116] 이상 설명한 탄화수소기 중에서는 메틸기, 에틸기가 더욱 바람직하고, 메틸기가 특히 바람직하다.

[0117] 일반식(3)로 표시되는 규소 화합물 중에서는 테트라이소시아네이트실란, 메틸트리이소시아네이트실란, 및 에틸트리이소시아네이트실란이 바람직하다.

[0118] 막형성용 재료 중의 상기 규소 화합물의 함유량은 균일하게 용해한 막형성용 재료를 조제할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 막형성용 재료 중의 상기 규소 화합물의 함유량은 0.01~50 질량%가 바람직하고, 0.01~10 질량%가 보다 바람직하며, 0.01~5 질량%가 더욱 바람직하고, 0.01~1 질량%가 특히 바람직하다. 이러한 함유량으로 상기 규소 화합물을 함유함으로써, 막으로서 보다 컴포멀하게 도막할 수 있는 경향이 있다.

[0119] 막형성용 재료는 피막 형성성의 관점으로부터, 임의의 금속 알콕시드를 함유하고 있어도 된다. 금속 알콕시드는 1종만이어도 되고, 복수종을 동시에 사용하는 것도 가능하다.

[0120] 금속 알콕시드의 함유량은 특별히 제한은 없고, 0.01~20 질량%가 바람직하고, 0.01~5 질량%가 보다 바람직하며, 0.01~1 질량%가 더욱 바람직하고, 0.1~0.5 질량%가 가장 바람직하다. 막형성용 재료가 이러한 함유량으로 금속 알콕시드를 함유함으로써, 형성되는 막의 강도가 향상되는 경향이 있다. 또, 금속 알콕시드를 함유시킴으로써, 여러 가지 특성을 갖게 할 수 있다. 예를 들어, 굴절률 등의 광학 특성, 산이나 염기 등에 대한 용해성을 변경시킬 수 있다.

[0121] (유기용제)

[0122] 상기 막형성용 재료는 추가로 유기용제를 포함하는 것이어도 된다. 용제의 구체예로서는, 실릴화제 약액에 함유시킬 수 있는 유기용제의 구체예 및 바람직한 예로서 전술한 유기용제를 들 수 있다. 유기용제는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0123] 막형성용 재료 중의 유기용제의 함유량은 통상 상기 규소 화합물의 함유량과, 상기 금속 알콕시드의 함유량과, 후술하는 그 밖의 성분의 함유량의 합계량에 대한 잔여의 양이다.

- [0124] [막형성용 재료 중의 그 밖의 성분]
- [0125] 막형성용 재료는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 상기 규소 화합물, 및 상기 금속 알콕시드와 함께 여러 가지의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 첨가제의 예로서는, 계면활성제, 점도 조정제, 소포제 등을 들 수 있다.
- [0126] 막형성용 재료는 이상 설명한 상기 규소 화합물과, 필요에 따라 그 밖의 성분을, 균일하게 혼합해 용해시킴으로써 조제된다.
- [0127] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 단분자막 형성용 재료인 것이 바람직하다.
- [0128] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료를 이용하면, 상기 규소 화합물의 가수분해 축합에 의해서, SiO_2 막과 같은 피막을 기판 표면에 용이하게 형성할 수 있다.
- [0129] 또, 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료를 이용하는 것의 부차적인 효과로서, 기판의 재질에 상관없이, 수산기를 풍부하게 가지는 금속 산화물의 피막을 형성할 수 있는 것을 들 수 있다. 예를 들면, 텅스텐 기판, 질화 티탄 기판, 질화 규소 기판, 구리 기판, 및 금 기판 등은 종래 알려진 방법으로는 실릴화제에 의한 표면 개질이 곤란한 경우가 있다. 그러나, 실릴화제에 의한 처리를 실시하기 전에, 본 발명에 관한 막형성용 재료를 이용해 기판 표면에 수산기를 풍부하게 가지는 금속 산화물의 피막을 형성하면, 피막의 표면에 노출하는 수산기와, 실릴화제를 양호하게 반응시킬 수 있다. 그렇다면, 실릴화제에 의한 표면 개질이 곤란한 기판이어도, 양호하게 표면 개질된다.
- [0130] <<피막 형성 방법>>
- [0131] 이상 설명한 막형성용 재료를 이용하여, 기판의 표면에 피막을 형성하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이하, 피막 형성 방법에 대해 설명한다.
- [0132] 피막을 형성하는 대상인 기판의 재질은 특별히 한정되지 않고, 여러 가지의 무기 기판 및 유기 기판으로부터 선택된다. 특히, 전술한 막형성용 재료를 이용해 기판 표면에 피막을 형성한 후에 실릴화제에 의한 표면 처리를 실시하면, 텅스텐 기판, 질화 티탄 기판, 질화 규소 기판, 구리 기판, 및 금 기판과 같은 종래 알려진 방법으로는 표면 개질이 곤란한 기판에 대해서도, 양호하게 표면 개질할 수 있다.
- [0133] 막형성용 재료를 이용해 기판의 표면에 피막을 형성하는 방법은 기판 표면에 막형성용 재료를 도포 가능하고, 기판 표면에서 상기 규소 화합물의 가수분해 반응을 일으키게 할 수 있는 방법이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0134] 막형성용 재료를 기판 표면에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 용액으로서 상기 규소 화합물을 이용하면, 기판 표면에 도포되는 상기 규소 화합물의 양을, 형성되는 도포막의 두께를 조정함으로써, 용이하게 조정할 수 있다.
- [0135] 막형성용 재료에 의한 기판 표면의 처리는 기판 표면에, 상기 규소 화합물끼리의 가수분해 축합에 의해서 피막이 형성되면 되지만, 전술한 피막이 형성될 때, 기판 표면이 미처리의 상태에 대해서 친수화되어 있는 것이 바람직하다. 기판 표면이 친수화되어 있는지 여부는 처리 전후의 기판 표면의 물의 접촉각을 측정하는 등 공지된 수법에 의해 기판 표면의 친수성의 정도를 측정하거나 함으로써 확인할 수 있다. 기판 표면이 친수화되어 있는 것을 확인함으로써, 기판의 표면에, 피막 형성에 의해서 수산기가 어느 정도 다량으로 도입된 것을 확인할 수 있다. 기판의 표면에 수산기가 다수 도입되어 있으면, 상기 규소 화합물이 축합하여 형성되는 피막의 표면에 실릴화제가 결합하기 쉽다.
- [0136] 또, 기판 표면에서의 무기산화물로 이루어지는 피막의 형성은, 예를 들면 원하는 재질의 기판상에 용액상의 막형성 재료를 스핀 도포함으로써 확인할 수 있다. 구체적으로는 대기 중에서 막형성용 재료를 기판상에 도포한 후, 막형성용 재료를 기판상에 균일하게 도포하기 위해서 기판을 회전시키고, 그 후 스핀 건조시켜 용제를 날림으로써 피막이 형성된다. 이때, 대기 중의 수분과 $\text{Si}(\text{NCO})_4$ 와 같은 상기 규소 화합물이 가수분해 반응을 하고, 그 후 중축합하여 무기산화물로 이루어지는 피막이 형성된다. 무기산화물로 이루어지는 피막의 두께는 상기 규소 화합물의 농도, 스핀 도포시의 회전수, 습도 등에 의존한다.
- [0137] 상기 방법으로 형성된 피막의 기판상에서의 유무나 막 두께는, 예를 들면 엘립소미터, 나노 스펙 등으로 확인할 수 있다.

- [0138] 기판 표면에 막형성용 재료를 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 주지의 도포 방법을 적용할 수 있다. 적합한 도포 방법의 예로서는, 스프레이법, 스핀 코트법, 딥 코트법, 롤 코트법 등을 들 수 있다.
- [0139] 또한 텅스텐 기판이나, 구리 기판과 같은 표면에 자연 산화막이 형성되는 기판에서는 막형성용 재료에 의한 처리 전에, 기판 표면의 자연 산화막을 제거해도 된다.
- [0140] 이상, 설명한 방법에 의해, 막형성용 재료를 이용해 기판 표면에 형성된 피막은 높은 에칭 내성이나, 실릴화제와 같은 표면 처리제와의 높은 반응성과 같은 여러 가지 뛰어난 성질을 갖는다.
- [0141] (평탄화막)
- [0142] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 평탄화막을 형성하기 위해서 이용할 수 있다. 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 자기 반응성을 가지는 상기 규소 화합물을 함유하기 때문에, 피막을 형성할 때의 소성 온도를 종래의 실리카계 피막 형성용 조성물보다도 낮게 할 수 있다. 이 때문에, 특히 고온 소성이 바람직하지 않은 용도에 이용하는 평탄화막을 형성하기 위한 막형성용 재료로서 적합하다.
- [0143] (절연막)
- [0144] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 상기 규소 화합물을 함유시킴으로써 절연막을 형성할 수 있다.
- [0145] (임프린트용 수지층)
- [0146] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 임프린트용 수지층으로서 이용할 수 있다. 또, 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 보다 미세한 패턴을 정밀도 높게 전사할 수 있고, 컨포멀한 미세 패턴을 형성할 수 있는 점으로부터, 실온 임프린트용 수지층의 형성에 이용할 수 있다.
- [0147] (에칭 마스크)
- [0148] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 에칭 마스크의 형성에 이용할 수 있다. 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 자기 반응성을 가지는 화합물을 가지고, 피막을 형성할 때의 소성 온도를 종래의 실리카계 조성물보다도 저온으로 할 수 있기 때문에, 에칭 마스크 형성용의 조성물로서 적합하게 이용할 수 있다.
- [0149] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료를, 잉크젯법이나 스크린 인쇄법 등의 인쇄법을 이용해 패턴 형성하고, 형성된 패턴을 에칭의 마스크로서 이용할 수 있다. 또, 레지스트 패턴 등의 패턴의 표면을 본 발명의 조성물로 피복한 패턴도, 에칭의 마스크로서 이용할 수 있다. 레지스트 패턴 등의 패턴 표면을 본 발명의 막형성용 재료로 피복하고, 패턴 상부를 에칭함으로써, 더블 패턴을 형성할 수도 있다.
- [0150] (고굴절률막)
- [0151] 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 고굴절률막의 형성에 이용할 수 있다. 광전 집적 회로, 광집적 회로, CCD 센서, CMOS 센서 등의 광학 소자에 미리 형성되어 있는 구부(溝部)나 혈부(穴部) 등에, 본 발명의 막형성용 재료를 매립하고, 표면을 에칭 등으로 가공함으로써, 고굴절률인 광도파로를 형성할 수 있다.
- [0152] 이와 같이, 제1 또는 제2 태양인 정제 방법, 또는 제3 태양인 제조 방법에 의해 얻어지는 막형성용 재료는 도포성이나 강도가 뛰어나기 때문에, 리소그래피에 의한 패턴 형성이나, 평탄화막, 절연막, 고굴절률막, 임프린트용 수지층 또는 에칭 마스크 등의 형성에 적합하게 이용할 수 있다.
- [0153] <반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물>
- [0154] 상기 확산제 조성물은 도펀트(불순물 확산 성분)를 포함하고, 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용된다.
- [0155] 피정제물인 상기 확산제 조성물은 상기 일반식(2)로 표시되는 가수분해에 의해 실라놀기를 생성할 수 있는 규소 화합물을 포함하는 것이 바람직하고, 상기 규소 화합물이, 하기 일반식(4)로 표시되는 규소 화합물인 것이 보다 바람직하다.

- [0156] 확산제 조성물을 반도체 기판에 도포해 박막을 형성하면, 상기 실란 화합물이 가수분해 축합하여, 도포막 내에 규소 산화물계의 극히 얇은 막이 형성된다. 도포막 내에, 규소 산화물계의 극히 얇은 막이 형성되는 경우, 도펀트의 기판 밖으로의 외부 확산이 억제되어 확산제 조성물로 이루어지는 막이 박막이어도, 양호하고 또한 균일하게 반도체 기판에 도펀트가 확산된다.
- [0157] $R^{a4}_{4-n4}Si(NCO)_{n4} \cdot \cdot \cdot (4)$
- [0158] (식(4) 중, R^{a4} 는 탄화수소기이며, $n4$ 는 3 또는 4의 정수이다.)
- [0159] 식(4) 중의 R^{a4} 로서의 탄화수소기는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서 특별히 한정되지 않는다. R^{a4} 로서는 탄소 원자수 1~12의 지방족 탄화수소기, 탄소 원자수 1~12의 방향족 탄화수소기, 탄소 원자수 1~12의 아랄킬기가 바람직하다.
- [0160] 탄소 원자수 1~12의 지방족 탄화수소기의 적합한 예로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 시클로펜틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, n-헵틸기, n-시클로헵틸기, n-옥틸기, n-시클로옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, 및 n-도데실기를 들 수 있다.
- [0161] 탄소 원자수 1~12의 방향족 탄화수소기의 적합한 예로서는, 페닐기, 2-메틸페닐기, 3-메틸페닐기, 4-메틸페닐기, 2-에틸페닐기, 3-에틸페닐기, 4-에틸페닐기, α -나프틸기, β -나프틸기, 및 비페닐기를 들 수 있다.
- [0162] 탄소 원자수 1~12의 아랄킬기의 적합한 예로서는, 벤질기, 페네틸기, α -나프틸메틸기, β -나프틸메틸기, 2- α -나프틸에틸기, 및 2- β -나프틸에틸기를 들 수 있다.
- [0163] 이상 설명한 탄화수소기 중에서는 메틸기, 에틸기가 바람직하고, 메틸기가 보다 바람직하다.
- [0164] 식(4)로 표시되는 화합물 중에서는 테트라이소시아네이트실란, 메틸트리이소시아네이트실란, 및 에틸트리이소시아네이트실란이 바람직하고, 테트라이소시아네이트실란이 보다 바람직하다.
- [0165] [도펀트]
- [0166] 도펀트(불순물 확산 성분)는 종래부터 반도체 기판에 대한 도핑에 이용되고 있는 성분이면 특별히 한정되지 않고, n형 도펀트이어도, p형 도펀트이어도 된다. n형 도펀트로서는 인, 비소, 및 안티몬 등의 단체, 및 이들 원소를 포함하는 화합물을 들 수 있다. p형 도펀트로서는 붕소, 갈륨, 인듐, 및 알루미늄 등의 단체, 및 이들 원소를 포함하는 화합물을 들 수 있다.
- [0167] 도펀트로서는 입수의 용이성이나 취급이 용이한 점으로부터, 인 화합물, 붕소 화합물, 또는 비소 화합물이 바람직하다. 바람직한 인 화합물로서는 인산, 아(亞)인산, 디아인산, 폴리인산, 및 오산화이인이나, 아인산에스테르류, 인산에스테르류, 아인산트리스(트리알킬실릴), 및 인산트리스(트리알킬실릴) 등을 들 수 있다. 바람직한 붕소 화합물로서는 붕산, 메타붕산, 보론산, 과붕산, 차(次)붕산, 및 삼산화이붕소나, 붕산트리알킬을 들 수 있다. 바람직한 비소 화합물로서는 비산, 및 비산트리알킬을 들 수 있다.
- [0168] 인 화합물로서는 아인산에스테르류, 인산에스테르류, 아인산트리스(트리알킬실릴), 및 인산트리스(트리알킬실릴)가 바람직하고, 그 중에서도 인산트리메틸, 인산트리에틸, 아인산트리메틸, 아인산트리에틸, 인산트리스(트리메톡시실릴), 및 아인산트리스(트리메톡시실릴)가 바람직하고, 인산트리메틸, 아인산트리메틸, 및 인산트리스(트리메틸실릴)가 보다 바람직하며, 인산트리메틸이 특히 바람직하다.
- [0169] 붕소 화합물로서는 트리메톡시붕소, 트리에톡시붕소, 트리메틸붕소, 및 트리에틸붕소가 바람직하다.
- [0170] 비소 화합물로서는 비산, 트리에톡시비소, 및 트리-n-부톡시비소가 바람직하다.
- [0171] 확산제 조성물 중의 도펀트의 함유량은 특별히 한정되지 않는다. 확산제 조성물 중의 도펀트의 함유량은 도펀트 중에 포함되는 인, 비소, 안티몬, 붕소, 갈륨, 인듐, 및 알루미늄 등의 반도체 기판 중에서 도펀트로서의 작용을 나타내는 원소의 양(몰)이, 상기 규소 화합물에 포함되는 Si의 몰수의 0.01~5배가 되는 양이 바람직하고, 0.05~3배가 되는 양이 보다 바람직하다.
- [0172] 확산제 조성물 중의 상기 규소 화합물의 함유량은 Si의 농도로서 0.001~3.0 질량%가 바람직하고, 0.01~1.0 질량%가 보다 바람직하다. 확산제 조성물이 이러한 농도로 상기 규소 화합물을 함유함으로써, 확산제 조성물을 이용

해 형성된 얇은 도포막으로부터의 도펀트의 외부 확산을 양호하게 억제해, 도펀트를 양호하고 또한 균일하게 반도체 기판에 확산시킬 수 있다.

[0173] 본 발명의 정제 방법의 제거 대상으로서의 불순물로서 도펀트가 제거되는 것을 방지하는 관점으로부터, 피정제 물에는 도펀트를 포함하지 않고, 본 발명의 정제 방법으로 정제된 후의 확산제 조성물에 도펀트를 함유시키는 것이 바람직하다.

[0174] (유기용제)

[0175] 확산제 조성물은 추가로 유기용제를 포함하는 것이어도 된다. 용제의 구체예로서는, 실릴화제 약액에 함유시킬 수 있는 유기용제의 구체예 및 바람직한 예로서 전술한 유기용제를 들 수 있다. 유기용제는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0176] 또, 확산제 조성물은 상기 규소 화합물을 포함하는 경우, 실질적으로 물을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 확산제 조성물이 실질적으로 물을 포함하지 않는 것은 상기 규소 화합물이 본 발명의 목적을 저해하는 정도까지 가수분해되어 버리는 양의 물을, 확산제 조성물이 함유하지 않는 것을 의미한다.

[0177] [그 밖의 성분]

[0178] 확산제 조성물은 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위에서, 계면활성제, 소포제, pH 조정제, 점도 조정제 등의 여러 가지의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또, 확산제 조성물은 도포성이나, 제막성을 개량하는 목적으로 바인더 수지를 포함하고 있어도 된다. 바인더 수지로서는 여러 가지의 수지를 이용할 수 있고, 아크릴 수지가 바람직하다.

[0179] <폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막>

[0180] 제1 태양에 관한 액체를 피정제물로 하는 정제 방법에서 이용하는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 연통공을 갖는다. 연통공은 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 다공질성을 부여하는 개개의 구멍(이하, 단순히 「구멍」이라고 약칭하는 경우가 있음)을 형성하고 있는 것이어도 되고, 이러한 구멍은 후술하는 내면에 곡면을 가지는 구멍인 것이 바람직하고, 후술하는 대략 구상공(球狀孔)인 것이 보다 바람직하다. 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에서는 이러한 개개의 구멍끼리가 인접하여 형성되는 부분이 연통공이 되어, 이러한 구멍이 서로 연통한 구조를 가지고, 통상 이러한 구멍이 복수 연결되어 전체적으로, 정제되는 액체의 유로를 형성하고 있는 것이 바람직하다. 「유로」는 통상 개개의 「구멍」 및/또는 「연통공」이 연속함으로써 형성되어 있다. 개개의 구멍은 후술하는 폴리이미드계 수지 다공질막의 제조 방법에서 폴리이미드계 수지-미립자 복합막 중에 존재하는 개개의 미립자가 후속 공정에서 제거됨으로써 형성되는 구멍이라고도 말할 수 있다. 또, 연통공은 후술하는 폴리이미드계 수지 다공질막의 제조 방법에서 폴리이미드계 수지-미립자 복합막 중에 존재하는 개개의 미립자끼리가 접하고 있던 부분에, 상기 미립자가 후속 공정에서 제거됨으로써 형성되는 인접하는 개개의 구멍끼리라고도 말할 수 있다.

[0181] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 바람직하게는 상기 다공질막의 외부 표면에 개구를 가지는 연통공이 상기 다공질막의 내부를 연통해 다공질막의 반대측(이측(裏側))의 외부 표면에도 개구를 가지도록, 상기 다공질막을 통과시키는 유체의 유로가 확보되는 연통공을 갖는다. 본 발명에서의 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막이 이러한 연통공을 가지는 것은, 예를 들면 걸리 투기도에 의해 나타낼 수 있고, 걸리 투기도로서는, 예를 들면 30~1000초로 할 수 있다.

[0182] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 걸리 투기도는, 예를 들면 1000초 이내로 할 수 있고, 600초 이내가 바람직하며, 500초 이내가 더욱 바람직하고, 300초 이내인 것이 가장 바람직하다. 낮을수록 바람직하기 때문에 하한은 특별히 설정되지 않지만, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 통과하는 유체의 유속을 어느 정도 높게 유지하면서 금속 제거 등의 처리를 효율적으로 실시하는 점에서, 예를 들면 30초 이상이 바람직하다. 걸리 투기도가 1000초 이내이면, 다공질의 정도가 충분히 높기 때문에, 본 발명에서 액체의 정제의 효과를 높일 수 있다.

[0183] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 공경(孔徑)이 1~200 nm인 연통공을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 연통공의 공경은 3~180 nm가 바람직하고, 5~150 nm가 보다 바람직하며, 10~130 nm가 더욱 바람직하다. 이러한 연통공의 공경은 연통공의 직경이다. 1개의 연통공은 후술하는 제조 방법으로부터, 통상 2개가 서로 이웃하는 입자로부터 형성되므로, 상기 직경은, 예를 들면 연통공을 구성하는 개개의 구멍이 2개 정도 연속하는 방향을 길이 방향으로 하면, 상기 길이 방향에 수직인 방향에서의 직경인 경우가 있다. 이러한 연통공의

공경은 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 다공질성을 부여하는 개개의 구멍의 공경의 분포가 브로드한 쪽이, 이러한 개개의 구멍끼리가 인접하여 형성되는 연통공 자체의 지름이 작아지는 경향이 있고, 또 연통공의 공경을 작게 하는 관점에서는 다공질막의 공극율이, 예를 들면 60~90%, 바람직하게는 60~80%, 보다 바람직하게는 70% 정도의 범위이다. 또, 후술하는 이미드 결합 개환 공정을 실시하지 않는 경우에도 연통공의 공경이 작아지는 경향이 있다.

[0184] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 연통공을 가지므로, 이러한 다공질막에 유체를 통과시키면, 유체가 다공질막의 내부를 통과할 수 있다. 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은, 바람직하게는 내면에 곡면을 가지는 개개의 구멍이 연통공에 의해 연속해서 이루어지는 유로를 내부에 가지므로, 유체가 다공질막의 내부를 통과할 수 있을 뿐만 아니라, 개개의 구멍의 곡면에 접촉하면서 통과함으로써, 구멍의 내면에 대한 접촉 면적이 증가하게 되어, 다공질막에서의 구멍에, 유체에 존재하는 금속 입자 등의 미소한 물질이 흡착하기 쉬운 것이라고 생각된다.

[0185] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 상기와 같이, 내면에 곡면을 가지는 구멍을 함유하는 다공질막인 것이 바람직하고, 다공질막에서의 구멍의 대부분(바람직하게는 실질적으로 전부)이 곡면에서 형성되어 있는 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서, 구멍에 대해서 「내면에 곡면을 갖는다」란 다공질을 초래하는 구멍의 적어도 내면이, 상기 내면의 적어도 일부에 곡면을 가지는 것을 의미한다.

[0186] 상기 다공질막에서의 구멍은 적어도 그 내면의 실질적으로 거의 전부가 곡면인 것이 바람직하고, 이러한 구멍을 이하, 「대략 구상공」이라고 하는 경우가 있다. 본 명세서에서 「대략 구상공」이란, 그 내면이 대략 구상인 공간을 형성하고 있는 구멍을 의미한다. 대략 구상공은 적합하게는 후술하는 폴리이미드계 수지 다공질막의 제조 방법에서 이용하는 미립자가 대략 구상인 경우에 형성되는 구멍이라고 할 수 있다. 본 명세서에서 「대략 구상」이란, 진구를 포함하는 개념이지만 반드시 진구에만 한정되지 않고, 실질적으로 구상인 것을 포함하는 개념이다. 본 명세서에서 「실질적으로 구상이다」란 입자의 장경을 단경으로 나눈 값으로 표시되는 진구도에 의해서 정의되는 진구도가 1 ± 0.3 이내인 것을 의미한다. 본 발명에서의 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막이 가지는 대략 구상공은 이러한 진구도가 1 ± 0.1 이내인 것이 바람직하고, 1 ± 0.05 이내인 것이 보다 바람직하다.

[0187] 다공질막에서의 구멍이 내면에 곡면을 가짐으로써, 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 유체를 통과시킬 때에 상기 유체가 다공질막에서의 구멍의 내부에 충분히 널리 퍼져, 구멍의 내면에 충분히 접촉할 수 있고, 경우에 따라서는 상기 내면의 곡면에 따라서 대류를 일으키고 있을 가능성도 생각된다. 이와 같이 하여, 본 발명에서의 다공질막에서의 구멍 내지 구멍의 내면에 존재할 수 있는 오목부에, 유체에 존재하는 금속 입자 등의 미소한 물질이 흡착하기 쉬운 것이라고 생각된다. 대략 구상공은 내면에 추가로 오목부를 가지고 있어도 된다. 상기 오목부는, 예를 들면 대략 구상공의 내면에 개구를 가지는, 상기 대략 구상공보다도 공경이 작은 구멍에 의해 형성되어 있는 경우가 있다.

[0188] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은, 예를 들면 평균 공경이 100~2000 nm인 다공질막이어도 되고, 평균 공경은 바람직하게는 200~1000 nm, 보다 바람직하게는 300~900 nm이다. 본 명세서에서, 평균 공경은 후술하는 케미컬 에칭 처리를 실시한 것은 포로 미터에 의해 평균의 연통공의 사이즈 변화량을 구하고, 그 값으로부터 실제의 평균 공경을 구하는 값이지만, 폴리아미드이미드와 같이 상술한 케미컬 에칭을 실시하지 않는 것은 다공질막의 제조에 사용한 미립자의 평균 입경을 평균 공경으로 할 수 있다.

[0189] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 평균 구경이 50~2000 nm인 대략 구상공이 서로 연통한 구조를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 대략 구상공의 평균 구경은 바람직하게는 100~1000 nm, 보다 바람직하게는 200~800 nm이다. 이러한 대략 구상공의 평균 구경은 상술한 다공질막에서의 평균 공경과 동일한 방법으로 구할 수 있다.

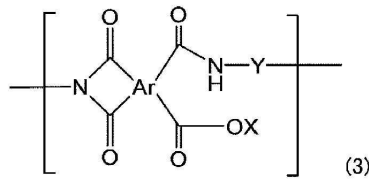
[0190] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 후술하는 방법에 의해 구하는 공극율이, 예를 들면 50~90 질량%, 바람직하게는 55~80 질량%인 다공질막이어도 된다.

[0191] 제1 태양에 관한 액체를 피정제물로 하는 정제 방법에서 이용하는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 수지를 함유하는 것이며, 실질적으로 수지만으로 이루어지는 것이어도 되고, 구체적으로는 95 질량% 이상, 바람직하게는 98 질량% 이상, 보다 바람직하게는 99 질량% 이상이 수지인 것이다. 본 발명에서의 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 함유되는 수지로서는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드가 바람직하고, 폴리이미드를 함유하는 수지가 보다 바람직하며, 폴리이미드만이어도 된다. 본 명세서에서, 폴리이미드 및/또는

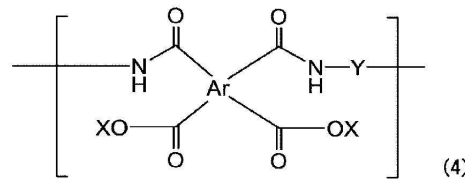
폴리아미드이미드를 「폴리이미드계 수지」라고 하는 경우가 있다.

- [0192] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막(이하, 「폴리이미드계 수지 다공질막」 또는 「다공질막」이라고 약칭하는 경우가 있음)에 함유되는 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 카르복시기, 염형 카르복시기 및 $-NH-$ 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지는 것이어도 된다. 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 카르복시기, 염형 카르복시기 및/또는 $-NH-$ 결합을, 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드의 주쇄 말단 이외에 가지는 것이 바람직하다.
- [0193] 본 명세서에서, 「염형 카르복시기」란, 카르복시기에서의 수소 원자가 양이온 성분으로 치환한 기를 의미한다. 본 명세서에서, 「양이온 성분」이란, 완전하게 이온화한 상태인 양이온 자체이어도 되고, $-COO^-$ 와 이온 결합해 사실상 전하가 없는 상태인 양이온 구성 요소이어도 되며, 이들 양자의 중간적인 상태인 부분 전하를 가지는 양이온 구성 요소이어도 된다. 「양이온 성분」이 n 개의 금속 M 으로 이루어지는 M 이온 성분인 경우, 양이온 자체로서는 M^{n+} 로 표시되고, 양이온 구성 요소로서는 「 $-COOM_{1/n}$ 」에서 「 M 」으로 표시되는 요소이다.
- [0194] 본 명세서에서 「양이온 성분」이란, 후술하는 케미컬 에칭액에 함유되는 화합물로서 든 화합물이 이온 해리한 경우의 양이온을 들 수 있고, 대표적으로는 이온 성분 또는 유기 알칼리 이온 성분을 들 수 있다. 예를 들면, 알칼리 금속 이온 성분이 나트륨 이온 성분인 경우, 양이온 자체로서는 나트륨 이온(Na^+)이며, 양이온 구성 요소로서는 「 $-COONa$ 」에서 「 Na 」로 표시되는 요소이며, 부분 전하를 가지는 양이온 구성 요소로서는 $Na^{\delta+}$ 이다. 본 발명에서 양이온 성분으로서는 특별히 한정되지 않고, 무기 성분, NH_4^+ , $N(CH_3)_4^+$ 등의 유기 성분의 어느 쪽이어도 된다. 무기 성분으로서는, 예를 들면 Li , Na , K 등의 알칼리 금속, Mg , Ca 등의 알칼리 토류 금속 등의 금속 원소를 들 수 있다. 유기 성분, 그 중에서도, 유기 알칼리 이온 성분으로서는 NH_4^+ , 예를 들면 NR_4^+ (4개의 R 은 각각 동일 또는 상이하고, 유기기를 나타낸다.)로 표시되는 제4급 암모늄 양이온 등을 들 수 있다. 상기 R 로서의 유기기로서는 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~6의 알킬기가 보다 바람직하다. 제4급 암모늄 양이온으로서는 $N(CH_3)_4^+$ 등을 들 수 있다.
- [0195] 본 명세서에서, 「염형 카르복시기」 및 「양이온 성분」이 어떠한 상태인가는 특별히 한정되지 않고, 통상 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드가 존재하는 환경, 예를 들면 수용액 중이거나, 유기용매 중이거나, 건조하고 있거나, 등에 의존해도 된다. 양이온 성분이 나트륨 이온 성분인 경우, 예를 들면 수용액 중이면, $-COO^-$ 와 Na^+ 로 해리하고 있을 가능성이 있고, 유기용매 중이거나 또는 건조하고 있으면, $-COONa$ 가 해리하고 있지 않을 가능성이 높다.
- [0196] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 카르복시기, 염형 카르복시기 및 $-NH-$ 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지는 것이어도 되지만, 이들 적어도 1개를 가지는 경우, 통상 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기와 $-NH-$ 결합을 모두 갖는다. 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기에 관하여 말하면, 카르복시기만을 가져도 되고, 염형 카르복시기만을 가져도 되며, 카르복시기 및 염형 카르복시기의 모두를 가져도 된다. 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드가 가지는 카르복시기와 염형 카르복시기의 비율은 동일한 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드이어도, 예를 들면 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드가 존재하는 환경에 따라 변동할 수 있고, 양이온 성분의 농도에도 영향을 받는다.
- [0197] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드가 가지는 카르복시기 및 염형 카르복시기의 합계 몰수는 폴리아미드의 경우에는 통상 $-NH-$ 결합과 등몰이며, 특히 후술하는 폴리아미드 다공질막의 제조 방법에서 폴리아미드에서의 이미드 결합의 일부로부터 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기를 형성하는 경우, 실질적으로 동시에 $-NH-$ 결합도 형성되고, 상기 형성되는 카르복시기 및 염형 카르복시기의 합계 몰수는 상기 형성되는 $-NH-$ 결합과 등몰이다. 폴리아미드이미드의 경우에는 폴리아미드이미드에서의 카르복시기 및 염형 카르복시기의 합계 몰수는, $-NH-$ 결합과 반드시 등몰이 아니고, 후술하는 케미컬 에칭 등의 이미드 결합 개환 공정의 조건에 달려있다.
- [0198] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 구체적으로는 하기 식(3)~(6)로 표시되는 구성 단위로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지는 것이어도 된다. 폴리아미드인 경우, 하기 식(3) 및/또는 (4)로 표시되는 구성 단위를 가지는 것이어도 되고, 폴리아미드이미드인 경우, 하기 식(5) 및/또는 (6)으로 표시되는 구성 단위를 가지는 것이어도 된다.

[0199] [화 7]



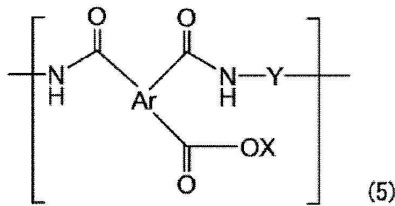
(3)



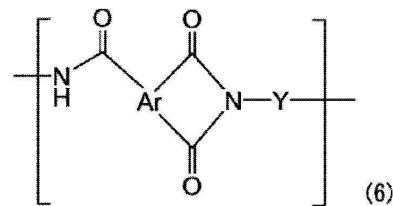
(4)

[0200]

[0201] [화 8]



(5)



(6)

[0202]

[0203] 상기 식 중, X는 동일 혹은 상이하고, 수소 원자 또는 양이온 성분이다. Ar은 아릴기이며, 후술하는 폴리아미드산을 구성하는 식(1)로 표시되는 반복 단위 또는 방향족 폴리아미드를 구성하는 식(2)로 나타내는 반복 단위에서 각각 카르보닐기가 결합하고 있는 Ar로 표시되는 아릴기와 동일해도 된다. Y는 디아민 화합물의 아미노기를 제외한 2가의 잔기이며, 후술하는 폴리아미드산을 구성하는 식(1)로 표시되는 반복 단위 또는 방향족 폴리아미드를 구성하는 식(2)로 나타내는 반복 단위에서 각각 N이 결합하고 있는 Ar로 표시되는 아릴기와 동일해도 된다.

[0204] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 일반적인 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드가 가지는 이미드 결합($[-C(=O)]_2-N-$)의 일부가 개환하고, 폴리아미드의 경우에는 상기 식(3) 및/또는 (4)로 표시되는 구성 단위, 폴리아미드이미드의 경우에는 상기 식(5)로 표시되는 구성 단위를 각각 가지게 된 것이어도 된다.

[0205] 무엇보다 폴리아미드이미드의 경우, 일반적인 폴리아미드이미드가 가지는 이미드 결합의 개환에 상관없이 원래 가지고 있는 아미드 결합($-NH-C(=O)-$)을 가지는 것에만 의해서도 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 것을 본 발명자들은 알아냈다. 그렇다고 하더라도 폴리아미드이미드에서도, 폴리아미드이미드가 본래 가지는 이미드 결합의 일부가 개환하여 상기(5)로 표시되는 구성 단위를 가지는 것이 바람직하다.

[0206] 상기 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드는 이미드 결합의 일부를 개환시킴으로써, 카르복시기, 염형 카르복시기 및 $-NH-$ 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지는 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막으로 하여도 된다. 이미드 결합의 일부를 개환시키는 경우의, 불변화율은 이하와 같이 구한다.

[0207] (1) 후술하는 이미드 결합 개환 공정을 실시하지 않는 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막(다만, 상기 다공질막을 제조하기 위한 바니스가 폴리아미드산을 포함하는 경우, 소성 공정에서, 실질적으로 이미드화 반응이 완결하고 있는 것으로 함)에 대해서, 푸리에 변환형 적외 분광(FT-IR) 장치에 의해 측정된 이미드 결합을 나타내는 피크의 면적을, 동일한 FT-IR 장치에 의해 측정된 벤젠을 나타내는 피크의 면적으로 나눈 값으로 표시되는 값(X1)을 구한다.

[0208] (2) 상기 값(X1)을 구한 다공질막과 동일한 폴리머(바니스)를 이용하여, 얻어진 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 대해, 후술하는 이미드 결합 개환 공정을 실시한 후의 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 대해서, 푸리에 변환형 적외 분광(FT-IR) 장치에 의해 측정된 이미드 결합을 나타내는 피크의 면적을, 동일한 FT-IR 장치에 의해 측정된 벤젠을 나타내는 피크의 면적으로 나눈 값으로 표시되는 값(X2)을 구한다.

[0209] (3) 불변화율($\%$) $= (X2) \div (X1) \times 100$

[0210] 본 발명에서의 폴리아미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에 대해서, 불변화율은 60% 이상인 것이 바람직하고, 70%~99.5%인 것이 보다 바람직하며, 80~99%인 것이 더욱 바람직하다.

[0211] 폴리아미드이미드를 포함하는 다공질막의 경우에는, $-NH-$ 결합을 포함하기 때문에 100%이어도 된다.

- [0212] 또, 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막이 폴리이미드 다공질막인 경우에는 푸리에 변환형 적외 분광(FT-IR) 장치에 의해 측정된 이미드 결합을 나타내는 피크의 면적을, 동일한 FT-IR 장치에 의해 측정된 벤젠을 나타내는 피크의 면적으로 나눈 값을 이미드화율로 하면, 폴리이미드의 경우에는 상기 설명에서의 (X2)가, 1.2 이상인 것이 바람직하고, 1.2~2인 것이 보다 바람직하며, 1.3~1.6인 것이 더욱 바람직하고, 1.30~1.55인 것이 보다 더 바람직하며, 1.35~1.5 미만인 것이 특히 바람직하다. 또, (X1)에 대한 이미드화율은 본 발명에서는 1.5 이상인 것을 이용하는 것이 바람직하다. 이미드화율은 상대적으로 숫자가 클수록, 이미드 결합의 수가 많은, 즉 상술한 개환한 이미드 결합이 적은 것을 나타낸다.
- [0213] <폴리이미드계 수지 다공질막의 제조 방법>
- [0214] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막은 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드에서의 이미드 결합의 일부로부터 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기를 형성하는 공정(이하, 「이미드 결합 개환 공정」이라고 하는 경우가 있음)을 포함하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 이미드 결합 개환 공정에서, 상술한 바와 같이, 이미드 결합의 일부로부터 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기를 형성하는 경우, 실질적으로 동시에, 이론상 이들 기와 등물의 -NH- 결합도 형성된다. 이미드 결합 개환 공정은 후술하는 케미컬 에칭에 의해 실시하는 것이 바람직하다.
- [0215] 무엇보다, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막이 함유하는 수지가 실질적으로 폴리아미드이미드로 이루어지는 경우, 이미드 결합 개환 공정을 실시하지 않아도 이미 -NH- 결합을 가지고 있어 양호한 흡착력을 가지고, 또 그 때문에 유체의 유속을 늦게 할 필요도 특별히 없는 점에서, 이미드 결합 개환 공정은 반드시 필요하지 않지만, 본 발명의 목적을 보다 효과적으로 달성하기 위해서는 이미드 결합 개환 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0216] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 제조 방법은 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드에서의 이미드 결합의 일부로부터 카르복시기 및/또는 염형 카르복시기를 형성하는 공정(이미드 결합 개환 공정)을 포함하는 것이어도 된다.
- [0217] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 제조 방법으로서, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드를 주성분으로 하는 성형막(이하, 「폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막」이라고 약칭하는 경우가 있음)을 제작한 후, 이미드 결합 개환 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 이미드 결합 개환 공정을 실시하는 대상인, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막으로서 다공질이어도 되고 비(非)다공질이어도 되며, 또 그 형상은 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에서의 다공질의 정도를 높일 수 있는 점에서, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막은 다공질인 것이 바람직하고, 및/또는 막 등의 얇은 형상인 것이 바람직하다.
- [0218] 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막은 상술한 바와 같이, 이미드 결합 개환 공정을 실시할 때에 비다공질이어도 되지만, 그 경우 이미드 결합 개환 공정 후에 다공질화하는 것이 바람직하다.
- [0219] 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막을 이미드 결합 개환 공정의 전이거나 후이거나에 관련없이 다공질화하는 방법으로서, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드와 미립자의 복합막(이하, 「폴리이미드계 수지-미립자 복합막」이라고 하는 경우가 있음)으로부터 상기 미립자를 제거하여 다공질화하는 미립자 제거 공정을 포함하는 방법이 바람직하다.
- [0220] 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 제조 방법으로서, (a) 미립자 제거 공정의 전에, 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드와 미립자의 복합막에 이미드 결합 개환 공정을 실시하여도 되고, 또는 (b) 미립자 제거 공정 후에, 상기 공정에 의해 다공질화한 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 성형막에 이미드 결합 개환 공정을 실시하여도 되지만, 얻어지는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막에서의 다공질의 정도를 높일 수 있는 점에서, 후자의 (b) 방법이 바람직하다.
- [0221] 이하에, 상기 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막의 제조 방법을, 바람직한 태양인 막(다공질막)의 형태를 취하는 경우를 주로 예를 들어 상술한다. 막은 바니스를 이용해 적합하게 제조할 수 있다.
- [0222] [바니스의 제조]
- [0223] 바니스의 제조는 미리 미립자가 분산한 유기용제와 폴리아미드산, 폴리이미드 또는 폴리아미드이미드를 임의의 비율로 혼합하거나, 미립자를 미리 분산한 유기용제 중에서 테트라카르복시산 2무수물 및 디아민을 중합하여 폴리아미드산으로 하거나, 더욱 이미드화하여 폴리이미드로 함으로써 제조할 수 있고, 최종적으로 그 점도를

300~2000 cP로 하는 것이 바람직하고, 400~1800 cP의 범위가 보다 바람직하다. 바니스의 점도가 이 범위 내이면, 균일하게 성막을 하는 것이 가능하다.

[0224] 상기 바니스에는 미립자를 소성(소성이 임의의 경우에는 건조)하여 폴리이미드계 수지-미립자 복합막으로 했을 때에 미립자/폴리이미드계 수지의 비율이 1~4(질량비)가 되도록 수지 미립자와 폴리아미드산 또는 폴리이미드 혹은 폴리아미드이미드를 혼합할 수 있고, 미립자/폴리이미드계 수지의 비율은 1.1~3.5(질량비)인 것이 바람직하다. 또한, 폴리이미드계 수지-미립자 복합막으로 했을 때에, 미립자/폴리이미드계 수지의 체적 비율이 1.1~5가 되도록, 미립자와 폴리아미드산 또는 폴리이미드 혹은 폴리아미드이미드를 혼합하면 된다. 또, 미립자/폴리이미드계 수지의 비율을 1.1~4.5(체적비)로 하는 것이, 더욱 바람직하다. 미립자/폴리이미드계 수지의 질량비 또는 체적비가 하한값 이상이면, 다공질막으로서 적절한 밀도의 구멍을 얻을 수 있고, 상한값 이하이면, 점도의 증가나 막 중의 균열 등의 문제를 일으키는 경우 없이 안정적으로 성막을 할 수 있다. 또한 본 명세서에서, 체적% 및 체적비는 25℃에서의 값이다.

[0225] <미립자>

[0226] 본 발명에서 이용되는 미립자의 재질은 바니스에 사용하는 유기용제에 불용이며, 성막 후 선택적으로 제거 가능한 것이라면, 특별히 한정되는 경우 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 무기 재료로서는 실리카(이산화규소), 산화티탄, 알루미늄(Al_2O_3), 탄산칼슘 등의 금속 산화물, 유기 재료로서는 고분자량 올레핀(폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등), 폴리스티렌, 아크릴계 수지(메타크릴산메틸, 메타크릴산이소부틸, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 등), 에폭시 수지, 셀룰로오스, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐부티랄, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리에틸렌 등의 유기 고분자 미립자(수지 미립자)를 들 수 있다.

[0227] 폴리이미드계 수지 다공질막의 제조시 사용하는 것의 바람직한 것으로서, 무기 재료에서는 콜로이달 실리카 등의 실리카 또는 유기 고분자 미립자의 PMMA 등을 들 수 있다. 그 중에서도 이들 구상 입자를 선택하는 것이, 내면에 곡면을 가지는 미소한 구멍을 형성하기 위해서는 바람직하다.

[0228] 상기 수지 미립자로서는, 예를 들면 통상의 선상 폴리머나 공지된 해중합성 폴리머로부터, 목적에 따라 특별히 한정되는 경우 없이 선택할 수 있다. 통상의 선상 폴리머는 열분해시에 폴리머의 분자쇄가 랜덤으로 절단되는 폴리머이며, 해중합성 폴리머는 열분해시에 폴리머가 단량체로 분해하는 폴리머이다. 어느 쪽도, 가열시에, 단량체, 저분자량체, 혹은 CO_2 까지 분해하는 것에 의해서, 폴리이미드계 수지막으로부터 제거 가능하다. 사용되는 수지 미립자의 분해 온도는 200~320℃인 것이 바람직하고, 230~260℃인 것이 더욱 바람직하다. 분해 온도가 200℃ 이상이면, 바니스에 고비점 용제를 사용한 경우에도 성막을 실시할 수 있고, 폴리이미드계 수지의 소성 조건의 선택의 폭이 넓어진다. 또, 분해 온도가 320℃ 이하이면, 폴리이미드계 수지에 열적인ダメージ를 부여하는 경우 없이 수지 미립자만을 소실시킬 수 있다.

[0229] 이들 해중합성 폴리머 중, 열분해 온도가 낮은 메타크릴산메틸 혹은 메타크릴산이소부틸의 단독(폴리메틸메타크릴레이트 혹은 폴리이소부틸메타크릴레이트), 혹은 이것을 주성분으로 하는 공중합 폴리머가 구멍 형성시의 취급상 바람직하다.

[0230] 상기 미립자는 형성되는 다공질막에서의 구멍의 내면에 곡면을 가지기 쉬운 점에서, 진구율이 높은 것이 바람직하다. 사용하는 미립자의 입경(평균 직경)으로서는, 예를 들면 50~2000 nm, 바람직하게는 200~1000 nm인 것을 이용할 수 있다. 미립자를 제거하여 얻어지는 폴리이미드계 수지 다공질막이, 분리재 또는 흡착재로서 유체를 통과시킬 때에 다공질막에서의 구멍의 내면에 유체를 남김없이 접촉시킬 수 있고, 유체에 포함되는 금속 입자 등의 미소 물질의 흡착을 효율적으로 실시할 수 있어 바람직하다. 또, 입경 분포 지수(d_{25}/d_{75})가 1~6이면 되고, 1.6~5가 바람직하며, 2~4의 범위가 보다 바람직하다. 하한값을 1.6 이상으로 함으로써, 막 내부에 입자를 효율적으로 충전시킬 수 있기 때문에, 유로를 형성하기 쉽고, 유속을 향상시키기 때문에 바람직하다. 또, 사이즈가 상이한 구멍이 되어, 대류의 방법이 변해 흡착물이 향상된다고 생각된다. 또한 d_{25} , d_{75} 는 입도 분포의 누적 도수가 각각 25%, 75%의 입자 지름의 값이며, 본 명세서에서는 d_{25} 가 입경이 큰 쪽이 된다.

[0231] 또, 후술하는 제조 방법에서, 미소성 복합막을 2층상의 미소성 복합막으로서 형성하는 경우, 제1 바니스에 이용하는 미립자(B1)와 제2 바니스에 이용하는 미립자(B2)는, 동일한 것을 이용해도 되고, 서로 상이한 것을 이용해도 된다. 기재에 접하는 측의 구멍을 보다 조밀하게 하려면, (B1)의 미립자는 (B2)의 미립자보다도 입경 분포 지수가 작거나 동일한 것이 바람직하다. 혹은 (B1)의 미립자는 (B2)의 미립자보다도 진구율이 작거나 동일한 것이 바람직하다. 또, (B1)의 미립자는 (B2)의 미립자보다도 미립자의 입경(평균 직경)이 작은 것이 바람직하고, 특히 (B1)이 100~1000 nm(보다 바람직하게는 100~600 nm), (B2)가 500~2000 nm(보다 바람직하게는 700~2000

nm)인 것을 이용하는 것이 바람직하다. (B1)의 미립자의 입경에 (B2)보다 작은 것을 이용함으로써, 얻어지는 다공질 폴리이미드계 수지 다공질막 표면의 구멍의 개구 비율을 높고 균일하게 할 수 있고, 또한 다공질 폴리이미드계 수지 다공질막 전체를 (B1)의 미립자의 입경으로 한 경우보다도 다공질막(막)의 강도를 높일 수 있다.

[0232] 본 발명에서는 바니스 중의 미립자를 균일하게 분산하는 것을 목적으로, 상기 미립자와 함께 추가로 분산제를 첨가해도 된다. 분산제를 첨가함으로써, 폴리아미드산, 폴리이미드 또는 폴리아미드이미드와 미립자를 한층 균일하게 혼합할 수 있고, 나아가서는 성형 또는 성막한 전구체 막 중의 미립자를 균일하게 분포시킬 수 있다. 그 결과, 최종적으로 얻어지는 폴리이미드계 수지 다공질막의 표면에 조밀한 개구를 마련하고, 또한 폴리이미드계 수지 다공질막의 투기도가 향상되도록, 상기 다공질막의 표리면을 효율적으로 연통시키는 연통공을 형성하는 것이 가능해진다.

[0233] 본 발명에서 이용되는 분산제는 특별히 한정되는 경우 없이, 공지된 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 야자 지방산염, 피마자 황산화유염, 라우릴술페이트염, 폴리옥시알킬렌알릴페닐에테르술페이트염, 알킬벤젠술포산염, 알킬디페닐에테르디술포산염, 알킬나프탈렌술포산염, 디알킬술포숙시네이트염, 이소프로필술포레이트, 폴리옥시에틸렌알킬에테르술포레이트염, 폴리옥시에틸렌알릴페닐에테르술포레이트염 등의 음이온 계면활성제; 올레일아민아세트산염, 라우릴피리디늄클로라이드, 세틸피리디늄클로라이드, 라우릴트리메틸암모늄클로라이드, 스테아릴트리메틸암모늄클로라이드, 베헤닐트리메틸암모늄클로라이드, 디데실디메틸암모늄클로라이드 등의 양이온 계면활성제; 야자 알킬디메틸아민옥사이드, 지방산아미드프로필디메틸아민옥사이드, 알킬폴리아미노에틸글리신염산염, 아미도베타인형 활성제, 알라닌형 활성제, 라우릴이미노디프로피온산 등의 양쪽성(兩性) 계면활성제; 폴리옥시에틸렌옥틸에테르, 폴리옥시에틸렌데실에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌라우릴아민, 폴리옥시에틸렌올레일아민, 폴리옥시에틸렌폴리스티릴페닐에테르, 폴리옥시알킬렌폴리스티릴페닐에테르 등, 폴리옥시알킬렌 1급 알킬에테르 또는 폴리옥시알킬렌 2급 알킬에테르의 비이온 계면활성제, 폴리옥시에틸렌 디라우레이트, 폴리옥시에틸렌라우레이트, 폴리옥시에틸렌화 피마자유, 폴리옥시에틸렌화 경화 피마자유, 소르비탄라우르산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄라우르산에스테르, 지방산 디에탄올아미드 등의 그 밖의 폴리옥시알킬렌계의 비이온 계면활성제; 옥틸스테아레이트, 트리메틸올프로판트리데카노에이트 등의 지방산 알킬에스테르; 폴리옥시알킬렌부틸에테르, 폴리옥시알킬렌올레일에테르, 트리메틸올프로판트리스(폴리옥시알킬렌)에테르 등의 폴리에테르폴리올을 들 수 있지만, 이들로 한정되지 않는다. 또, 상기 분산제는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0234] <폴리아미드산>

[0235] 본 발명에 이용하는 폴리아미드산은 임의의 테트라카르복시산 2무수물과 디아민을 중합하여 얻어지는 것을, 특별히 한정되는 경우 없이 사용할 수 있다. 테트라카르복시산 2무수물 및 디아민의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 테트라카르복시산 2무수물 1 몰에 대해서, 디아민을 0.50~1.50 몰 이용하는 것이 바람직하고, 0.60~1.30 몰 이용하는 것이 보다 바람직하며, 0.70~1.20 몰 이용하는 것이 특히 바람직하다.

[0236] 테트라카르복시산 2무수물은 종래부터 폴리아미드산의 합성 원료로서 사용되고 있는 테트라카르복시산 2무수물로부터 적절히 선택할 수 있다. 테트라카르복시산 2무수물은 방향족 테트라카르복시산 2무수물이어도, 지방족 테트라카르복시산 2무수물이어도 되지만, 얻어지는 폴리이미드 수지의 내열성의 점으로부터, 방향족 테트라카르복시산 2무수물을 사용하는 것이 바람직하다. 테트라카르복시산 2무수물은 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0237] 방향족 테트라카르복시산 2무수물의 적합한 구체예로서는, 피로멜리트산 2무수물, 1,1-비스(2,3-디카르복시페닐)에탄 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)메탄 2무수물, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 2무수물, 2,3,3',4'-비페닐테트라카르복시산 2무수물, 2,2,6,6-비페닐테트라카르복시산 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)프로판 2무수물, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 2무수물, 2,2-비스(2,3-디카르복시페닐)-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판 2무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복시산 2무수물, 비스(3,4-디카르복시페닐)에테르 2무수물, 비스(2,3-디카르복시페닐)에테르 2무수물, 2,2',3,3'-벤조페논테트라카르복시산 2무수물, 4,4-(p-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물, 4,4-(m-페닐렌디옥시)디프탈산 2무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복시산 2무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복시산 2무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복시산 2무수물, 1,2,3,4-벤젠테트라카르복시산 2무수물, 3,4,9,10-페릴렌테트라카르복시산 2무수물, 2,3,6,7-안트라센테트라카르복시산 2무수물, 1,2,7,8-페난트렌테트라카르복시산 2무수물, 9,9-비스 무수 프탈산플루오렌, 3,3',4,4'-디페닐술포테트라카르복시산 2무수물 등을 들 수 있다. 지방족 테트라카르복시산 2무수물로서는, 예를 들면 에틸렌테트라카르복시산 2무수물, 부탄테트라카르복시산 2무수물, 시클로헥산테트라카르복시산

2무수물, 시클로헥산테트라카르복시산 2무수물, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카르복시산 2무수물, 1,2,3,4-시클로헥산테트라카르복시산 2무수물 등을 들 수 있다. 이들 중에서는 가격, 입수 용이성 등으로부터, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복시산 2무수물 및 피로멜리트산 2무수물이 바람직하다. 또, 이들 테트라카르복시산 2무수물은 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 이용할 수도 있다.

[0238] 디아민은 종래부터 폴리아미드산의 합성 원료로서 사용되고 있는 디아민으로부터 적절히 선택할 수 있다. 이 디아민은 방향족 디아민이어도, 지방족 디아민이어도 되지만, 얻어지는 폴리이미드 수지의 내열성의 점으로부터, 방향족 디아민이 바람직하다. 이들 디아민은 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0239] 방향족 디아민으로서는 페닐기가 1개 혹은 2~10개 정도가 결합한 디아미노 화합물을 들 수 있다. 구체적으로는 페닐렌디아민 및 그 유도체, 디아미노비페닐 화합물 및 그 유도체, 디아미노디페닐 화합물 및 그 유도체, 디아미노트리페닐 화합물 및 그 유도체, 디아미노나프탈렌 및 그 유도체, 아미노페닐아미노인단 및 그 유도체, 디아미노테트라페닐 화합물 및 그 유도체, 디아미노헥사페닐 화합물 및 그 유도체, 카르도형 플루오렌디아민 유도체이다.

[0240] 페닐렌디아민은 m-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민 등이며, 페닐렌디아민 유도체로서는 메틸기, 에틸기 등의 알킬기가 결합한 디아민, 예를 들면 2,4-디아미노톨루엔, 2,4-트리페닐렌디아민 등이다.

[0241] 디아미노비페닐 화합물은 2개의 아미노페닐기가 페닐기끼리 결합한 것이다. 예를 들면, 4,4'-디아미노비페닐, 4,4'-디아미노-2,2'-비스(트리플루오로메틸)비페닐 등이다.

[0242] 디아미노디페닐 화합물은 2개의 아미노페닐기가 다른 기를 통해서 페닐기끼리 결합한 것이다. 결합은 에테르 결합, 술폰 결합, 티오에테르 결합, 알킬렌 또는 그 유도체기에 의한 결합, 이미노 결합, 아조 결합, 포스핀옥시드 결합, 아마이드 결합, 우레일렌 결합 등이다. 알킬렌 결합은 탄소수가 1~6 정도인 것이며, 그 유도체기는 알킬렌기의 수소 원자의 1 이상이 할로젠 원자 등으로 치환된 것이다.

[0243] 디아미노디페닐 화합물의 예로서는, 3,3'-디아미노디페닐에테르, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 3,3'-디아미노디페닐술폰, 3,4'-디아미노디페닐술폰, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐메탄, 3,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 4,4'-디아미노디페닐술폰, 3,3'-디아미노디페닐케톤, 3,4'-디아미노디페닐케톤, 2,2'-비스(p-아미노페닐)프로판, 2,2'-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 4-메틸-2,4-비스(p-아미노페닐)-1-펜텐, 4-메틸-2,4-비스(p-아미노페닐)-2-펜텐, 이미노디아닐린, 4-메틸-2,4-비스(p-아미노페닐)펜탄, 비스(p-아미노페닐)포스핀옥시드, 4,4'-디아미노아조벤젠, 4,4'-디아미노디페닐요소, 4,4'-디아미노디페닐아미드, 1,4-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(4-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(3-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(4-아미노페녹시)비페닐, 비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]술폰, 비스[4-(3-아미노페녹시)페닐]술폰, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등을 들 수 있다.

[0244] 이들 중에서는 가격, 입수 용이성 등으로부터, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 2,4-디아미노톨루엔, 및 4,4'-디아미노디페닐에테르가 바람직하다.

[0245] 디아미노트리페닐 화합물은 2개의 아미노페닐기와 1개의 페닐렌기가 모두 다른 기를 통해서 결합한 것이며, 다른 기는 디아미노디페닐 화합물과 동일한 것이 선택된다. 디아미노트리페닐 화합물의 예로서는, 1,3-비스(m-아미노페녹시)벤젠, 1,3-비스(p-아미노페녹시)벤젠, 1,4-비스(p-아미노페녹시)벤젠 등을 들 수 있다.

[0246] 디아미노나프탈렌의 예로서는, 1,5-디아미노나프탈렌 및 2,6-디아미노나프탈렌을 들 수 있다.

[0247] 아미노페닐아미노인단의 예로서는, 5 또는 6-아미노-1-(p-아미노페닐)-1,3,3-트리메틸인단을 들 수 있다.

[0248] 디아미노테트라페닐 화합물의 예로서는, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)비페닐, 2,2'-비스[p-(p'-아미노페녹시)페닐]프로판, 2,2'-비스[p-(p'-아미노페녹시)비페닐]프로판, 2,2'-비스[p-(m-아미노페녹시)페닐]벤조페논 등을 들 수 있다.

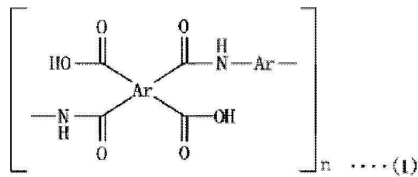
[0249] 카르도형 플루오렌디아민 유도체의 예로서는, 9,9-비스아닐린플루오렌 등을 들 수 있다.

[0250] 지방족 디아민은, 예를 들면 탄소수가 2~15 정도인 것이 좋고, 구체적으로는 펜타메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 헵타메틸렌디아민 등을 들 수 있다.

[0251] 또한 이들 디아민의 수소 원자가 할로젠 원자, 메틸기, 메톡시기, 시아노기, 페닐기 등의 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 치환기에 의해 치환된 화합물이어도 된다.

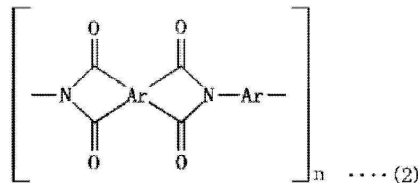
- [0252] 본 발명에서 사용되는 폴리아미드산을 제조하는 수단에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 유기용제 중에서 산, 디아민 성분을 반응시키는 방법 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다.
- [0253] 테트라카르복시산 2무수물과 디아민의 반응은 통상 유기용제 중에서 실시된다. 테트라카르복시산 2무수물과 디아민의 반응에 사용되는 유기용제는 테트라카르복시산 2무수물 및 디아민을 용해시킬 수 있고, 테트라카르복시산 2무수물 및 디아민과 반응하지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 유기용제는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다.
- [0254] 테트라카르복시산 2무수물과 디아민의 반응에 이용하는 유기용제의 예로서는, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸카프로락탐, N,N,N',N'-테트라메틸우레아 등의 합질소 극성 용제; β -프로피오락톤, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, δ -발레로락톤, γ -카프로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 락톤계 극성 용제; 디메틸술폰사이드; 아세토니트릴; 락트산에틸, 락트산부틸 등의 지방산 에스테르류; 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에테르류; 크레졸류 등의 페놀계 용제를 들 수 있다. 이들 유기용제는 단독 혹은 2종 이상을 혼합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도, 상기 합질소 극성 용제와 락톤계 극성 용제의 조합이 바람직하다. 유기용제의 사용량에 특별히 제한은 없지만, 생성되는 폴리아미드산의 함유량을 5~50 질량%로 하는 것이 바람직하다.
- [0255] 이들 유기용제 중에서는 생성하는 폴리아미드산의 용해성으로부터, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디에틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N-메틸카프로락탐, N,N,N',N'-테트라메틸우레아 등의 합질소 극성 용제가 바람직하다. 또, 성막성 등의 관점으로부터, γ -부티로락톤 등의 락톤계 극성 용제를 첨가한 혼합 용제로 하여도 되고, 유기용제 전체에 대해 1~20 질량% 첨가되어 있는 것이 바람직하며, 5~15 질량%가 보다 바람직하다.
- [0256] 중합 온도는 일반적으로는 -10~120℃, 바람직하게는 5~30℃이다. 중합 시간은 사용하는 원료 조성에 따라 상이하지만, 통상은 3~24 Hr(시간)이다. 또, 이러한 조건 하에서 얻어지는 폴리아미드산 용액의 고유 점도는 바람직하게는 1000~100000 cP(센티포아즈), 보다 한층 바람직하게는 5000~70000 cP의 범위이다.
- [0257] <폴리이미드>
- [0258] 본 발명에 이용하는 폴리이미드는 본 발명에 관한 바니스에 사용하는 유기용제에 용해 가능한 가용성 폴리이미드라면, 그 구조나 분자량으로 한정되는 경우 없이, 공지된 것을 사용할 수 있다. 폴리이미드에 대해서, 측쇄에 카르복시기 등의 축합 가능한 관능기 또는 소성시에 가교 반응 등을 촉진시키는 관능기를 가지고 있어도 된다.
- [0259] 유기용제에 가용인 폴리이미드로 하기 위해서, 주쇄에 유연한 굴곡 구조를 도입하기 위한 모노머의 사용, 예를 들면 에틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 1,4-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄 등의 지방족 디아민; 2-메틸-1,4-페닐렌디아민, o-톨리딘, m-톨리딘, 3,3'-디메톡시벤지딘, 4,4'-디아미노벤즈아닐리드 등의 방향족 디아민; 폴리옥시에틸렌디아민, 폴리옥시프로필렌디아민, 폴리옥시부틸렌디아민 등의 폴리옥시알킬렌디아민; 폴리실록산디아민; 2,3,3',4'-옥시디프탈산 무수물, 3,4,3',4'-옥시디프탈산 무수물, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판디벤조에이트-3,3',4,4'-테트라카르복시산 2무수물 등의 사용이 유효하다. 또, 유기용제에 대한 용해성을 향상시키는 관능기를 가지는 모노머의 사용, 예를 들면 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-디아미노비페닐, 2-트리플루오로메틸-1,4-페닐렌디아민 등의 불소화 디아민을 사용하는 것도 유효하다. 또한, 상기 폴리이미드의 용해성을 향상시키기 위한 모노머에 더하여, 용해성을 저해하지 않는 범위에서, 상기 폴리아미드산의 란에 적은 것과 동일한 모노머를 병용할 수도 있다.
- [0260] 본 발명에서 이용되는 유기용제에 용해 가능한 폴리이미드를 제조하는 수단에 특별히 제한은 없고, 예를 들면 폴리아미드산을 화학 이미드화 또는 가열 이미드화시켜, 유기용제에 용해시키는 방법 등의 공지된 수법을 이용할 수 있다. 이들 폴리이미드로서는 지방족 폴리이미드(전(全)지방족 폴리이미드), 방향족 폴리이미드 등을 들 수 있고, 방향족 폴리이미드가 바람직하다. 방향족 폴리이미드로서는 식(1)로 나타내는 반복 단위를 가지는 폴리아미드산을 열 또는 화학적으로 폐환 반응에 의해서 취득한 것, 혹은 식(2)로 나타내는 반복 단위를 가지는 폴리이미드를 용매에 용해한 것이면 된다. 식 중 Ar은 아릴기를 나타낸다.

[0261] [화 9]



[0262]

[0263] [화 10]



[0264]

[0265] <폴리아미드이미드>

[0266] 본 발명에 이용하는 폴리아미드이미드는 본 발명에 관한 바니스에 사용하는 유기용제에 용해 가능한 가용성 폴리아미드이미드라면, 그 구조나 분자량으로 한정되는 경우 없이, 공지된 것을 사용할 수 있다. 폴리아미드이미드에 대해서, 측쇄에 카르복시기 등의 축합 가능한 관능기 또는 소성시에 가교 반응 등을 촉진시키는 관능기를 가지고 있어도 된다.

[0267] 또, 본 발명에 이용하는 폴리아미드이미드는 임의의 무수 트리멜리트산과 디이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 것이나, 임의의 무수 트리멜리트산의 반응성 유도체와 디아민의 반응에 의해 얻어지는 전구체 폴리머를 이미드화하여 얻어지는 것을 특별히 한정되는 경우 없이 사용할 수 있다.

[0268] 상기 임의의 무수 트리멜리트산 또는 그 반응성 유도체로서는, 예를 들면 무수 트리멜리트산, 무수 트리멜리트산클로라이드 등의 무수 트리멜리트산할로젠화물, 무수 트리멜리트산에스테르 등을 들 수 있다.

[0269] 상기 임의의 디이소시아네이트로서는, 예를 들면 메타페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, o-톨리딘디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, m-페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-옥시비스(페닐이소시아네이트), 4,4'-디이소시아네이트디페닐메탄, 비스[4-(4-이소시아네이트페녹시)페닐]술폰, 2,2'-비스[4-(4-이소시아네이트페녹시)페닐]프로판, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 3,3'-디메틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 3,3'-디에틸디페닐-4,4'-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 4,4'-디시클로헥실메탄디이소시아네이트, m-크실렌디이소시아네이트, p-크실렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다.

[0270] 상기 임의의 디아민으로서 상기 폴리아미드산의 설명에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0271] <유기용제>

[0272] 바니스에 이용되는 유기용제로서는 폴리아미드산 및/또는 폴리아미드계 수지를 용해할 수 있고, 미립자를 용해하지 않는 것이면, 특별히 한정되지 않고, 테트라카르복시산 2무수물과 디아민의 반응에 이용하는 용제로서 예시한 것을 들 수 있다. 용제는 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0273] 바니스 중의 전체 성분 중, 혼합 용제(S)의 함유량은 바람직하게는 50~95 질량%, 보다 바람직하게는 60~85 질량%가 되는 양이다. 바니스에서의 고형분 농도가 바람직하게는 5~50 질량%, 보다 바람직하게는 15~40 질량%가 되는 양이다.

[0274] 또, 후술하는 제조 방법에서, 미소성 복합막을 2층상의 미소성 복합막으로서 형성하는 경우, 제1 바니스에서의 폴리아미드산, 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드(A1)와 미립자(B1)의 체적비를 19:81~45:65로 하는 것이 바람직하다. 미립자 체적이 전체를 100으로 한 경우에 65 이상이면, 입자가 균일하게 분산하고, 또 81 이내이면 입자끼리가 응집하는 경우에도 없이 분산하기 때문에, 폴리아미드계 수지 성형막의 기판 측면에 구멍을 균일하게 형성할 수 있다. 또, 제2 바니스에서의, 폴리아미드산, 폴리아미드 또는 폴리아미드이미드(A2)와 미립자(B2)의 체적비를 20:80~50:50으로 하는 것이 바람직하다. 미립자 체적이 전체를 100으로 한 경우에 50 이상이면, 입자

단체가 균일하게 분산하고, 또 80 이내이면 입자끼리가 응집하는 경우에도 없으며, 또 표면에 균열 등이 생기는 경우에도 없기 때문에, 안정하게 응력, 과단신도 등의 기계적 특성이 양호한 폴리이미드계 수지 다공질막을 형성할 수 있다.

- [0275] 상기의 체적비에 대해서는 제2 바니스는 상기 제1 바니스보다도 미립자 함유 비율이 낮은 것이 바람직하고, 상기 조건을 만족함으로써, 미립자가 폴리이미드산, 폴리이미드 또는 폴리이미드이미드 중에 고도로 충전되어 있어도, 미소성 복합막, 폴리이미드계 수지-미립자 복합막, 및 폴리이미드계 수지 다공질막의 강도나 유연성을 담보할 수 있다. 또, 미립자 함유 비율이 낮은 층을 마련함으로써, 제조 코스트의 저감을 도모할 수 있다.
- [0276] 상기한 성분 외에, 대전 방지, 난소성 부여, 저온 소성화, 이형성, 도포성 등을 목적으로, 대전 방지제, 난연제, 화학 이미드화제, 축합제, 이형제, 표면 조정제 등, 적절히 공지된 성분을 필요에 따라 함유시킬 수 있다.
- [0277] [미소성 복합막의 제조]
- [0278] 폴리이미드산 또는 폴리이미드계 수지와 미립자를 함유하는 미소성 복합막의 성형은 성막의 경우, 기관상에 상기의 바니스를 도포하고, 상압 또는 진공 하에서 0~120℃(바람직하게는 0~100℃), 보다 바람직하게는 상압 하 60~95℃(더욱 바람직하게는 65~90℃)에서 건조하여 실시한다. 도포 막 두께는, 예를 들면 1~500 μm이며, 5~200 μm가 바람직하고, 5~50 μm가 보다 바람직하다. 또한 기관상에는 필요에 따라 이형층을 마련해도 된다. 또, 미소성 복합막의 제조에서, 후술하는 폴리이미드계 수지-미립자 복합막의 제조(소성 공정) 전에, 물을 포함하는 용제로의 침지 공정, 프레스 공정, 상기 침지 공정 후의 건조 공정을 각각 임의의 공정으로서 마련해도 된다.
- [0279] 상기 이형층은 기관상에 이형제를 도포하고 건조 혹은 소부를 실시하여 제작할 수 있다. 여기서 사용되는 이형제는 알킬인산암모늄염계, 불소계 또는 실리콘 등의 공지된 이형제를 특별히 제한없이 사용 가능하다. 상기 건조한 폴리이미드산 또는 폴리이미드계 수지와 미립자를 함유하는 미소성 복합막을 기관으로부터 박리할 때, 미소성 복합막의 박리면에 조금 이형제가 잔존한다. 이 잔존한 이형제는 폴리이미드계 수지 다공질막 표면의 젖음성이나 불순물 혼입에 영향을 줄 수 있기 때문에, 이것을 제거하여 두는 것이 바람직하다.
- [0280] 여기서, 상기 기관으로부터 박리한 미소성 복합막을, 유기용제 등을 이용해 세정하는 것이 바람직하다. 세정의 방법으로서 세정액에 미소성 복합막을 침지한 후 취출하는 방법, 샤워 세정하는 방법 등의 공지된 방법으로부터 선택할 수 있다. 또한, 세정 후의 미소성 복합막을 건조하기 위해서, 세정 후의 미소성 복합막을 실온에서 풍건(風乾)하는, 항온조 중에서 적절한 설정 온도까지 가온하는 등, 공지된 방법을 제한되는 경우 없이 적용할 수 있다. 예를 들면, 미소성 복합막의 단부를 SUS제의 형틀 등에 고정해 변형을 막는 방법을 채택할 수도 있다.
- [0281] 한편, 미소성 복합막의 성막에, 이형층을 마련하지 않고 기관을 그대로 사용하는 경우에는 상기 이형층 형성의 공정이나 미소성 복합막의 세정 공정을 생략할 수 있다.
- [0282] 또, 2층상의 미소성 복합막으로서 형성하는 경우, 우선 유리 기관 등의 기관상에 그대로, 상기 제1 바니스를 도포하고, 상압 또는 진공 하에서 0~120℃(바람직하게는 0~90℃), 보다 바람직하게는 상압 10~100℃(더욱 바람직하게는 10~90℃)에서 건조하여, 막 두께 1~40 μm의 제1 미소성 복합막의 형성을 실시한다.
- [0283] 이어서, 형성한 제1 미소성 복합막상에, 상기 제2 바니스를 도포하고, 동일하게 하여, 0~80℃(바람직하게는 0~50℃), 보다 바람직하게는 상압 10~80℃(더욱 바람직하게는 10~30℃)에서 건조를 실시하고, 막 두께 5~150 μm의 제2 미소성 복합막의 형성을 실시하여, 2층상의 미소성 복합막을 얻는다.
- [0284] [폴리이미드계 수지-미립자 복합막의 제조(소성 공정)]
- [0285] 상기 건조 후의 미소성 복합막(또는 2층상의 미소성 복합막, 이하 동일)에 가열에 의한 후처리(소성)를 실시하여 폴리이미드계 수지와 미립자로 이루어지는 복합막(폴리이미드계 수지-미립자 복합막)으로 할 수 있다. 바니스에 폴리이미드산을 포함하는 경우, 소성 공정에서는 이미드화를 완결시키는 것이 바람직하다. 또한 소성 공정은 임의의 공정이다. 특히 바니스에 폴리이미드 또는 폴리이미드이미드가 이용되는 경우, 소성 공정은 실시되지 않아도 된다.
- [0286] 소성 온도는 미소성 복합막에 함유되는 폴리이미드산 또는 폴리이미드계 수지의 구조나 축합제의 유무에 따라 상이하지만, 120~400℃가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 150~375℃이다.
- [0287] 소성을 실시하려면, 반드시 건조 공정과 명확하게 공정을 나눌 필요는 없고, 예를 들면 375℃에서 소성을 실시하는 경우, 실온~375℃까지를 3시간 승온시킨 후, 375℃에서 20분간 유지시키는 방법이나 실온으로부터 50℃씩

으로 단계적으로 375℃까지 승온(각 스텝 20분 유지)하여, 최종적으로 375℃에서 20분 유지시키는 등의 단계적인 건조-열이미드화법을 이용할 수도 있다. 그때, 미소성 복합막의 단부를 SUS제의 형틀 등에 고정해 변형을 막는 방법을 채택해도 된다.

[0288] 완성된 폴리이미드계 수지-미립자 복합막의 두께는, 예를 들면 막의 경우, 마이크로 미터 등으로 복수의 개소의 두께를 측정해 평균함으로써 구할 수 있다. 어떠한 평균 두께가 바람직한가는 폴리이미드계 수지-미립자 복합막 또는 폴리이미드계 수지 다공질막의 용도에 따라서 상이하지만, 예를 들면 분리재, 흡착재 등에 사용하는 경우에는 얇은 것이 바람직하고, 예를 들면 1 μ m 이상이어도 되고, 5~500 μ m인 것이 바람직하고, 8~100 μ m인 것이 더욱 바람직하다.

[0289] [미립자 제거 공정(폴리이미드계 수지-미립자 복합막의 다공질화)]

[0290] 폴리이미드계 수지-미립자 복합막으로부터, 미립자를 적절한 방법을 선택하여 제거함으로써, 미세공을 가지는 폴리이미드계 수지 다공질막을 재현성 좋게 제조할 수 있다. 예를 들면, 미립자로서 실리카를 채용한 경우, 폴리이미드계 수지-미립자 복합막을 저농도의 불화 수소수(HF) 등에 의해 실리카를 용해 제거함으로써, 다공질로 하는 것이 가능하다. 또, 미립자가 수지 미립자인 경우에는 상술한 것과 같은 수지 미립자의 열분해 온도 이상으로, 폴리이미드계 수지의 열분해 온도 미만의 온도로 가열해, 수지 미립자를 분해시켜 이것을 제거할 수 있다.

[0291] [이미드 결합 개환 공정]

[0292] 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막의 제조 방법은 상술한 바와 같이 이미드 결합 개환 공정을 포함하는 것이어도 되지만, 구체적으로는 (a) 미립자 제거 공정의 전에, 폴리이미드계 수지-미립자 복합막에 이미드 결합 개환 공정을 실시하거나, 또는 (b) 미립자 제거 공정 후에, 상기 공정에 의해 다공질화한 폴리이미드계 수지 성형막에 이미드 결합 개환 공정을 실시하는 것을 포함하는 방법에 의해 실시할 수 있다. 상기 제조 방법으로서는 전자의 (a) 방법이어도, 폴리이미드계 수지 성형막의 외표면 및 그 근방에 존재하는 이미드 결합을 개환할 수 있고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있지만, 얻어지는 폴리이미드계 수지 다공질막에서의 다공질의 정도를 높일 수 있는 점에서, 후자의 (b) 쪽이 바람직하다.

[0293] 상기 이미드 결합 개환 공정은 케미컬 에칭법 혹은 물리적 제거 방법, 또는 이들을 조합한 방법에 의해 실시할 수 있다. 케미컬 에칭법으로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 종래 공지된 방법을 이용할 수 있다.

[0294] 케미컬 에칭법으로서는 무기 알칼리 용액 또는 유기 알칼리 용액 등의 케미컬 에칭액에 의한 처리를 들 수 있다. 무기 알칼리 용액이 바람직하다. 무기 알칼리 용액으로서, 예를 들면 히드라진하이드레이트와 에틸렌디아민을 포함하는 히드라진 용액, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨 등의 알칼리 금속 수산화물의 용액, 암모니아 용액, 수산화 알칼리와 히드라진과 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논을 주성분으로 하는 에칭액 등을 들 수 있다. 유기 알칼리 용액으로서는 에틸아민, n-프로필아민 등의 제1급 아민류; 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 제2급 아민류; 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3급 아민류; 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민류; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 제4급 암모늄염; 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 용액을 들 수 있다.

[0295] 상기의 각 용액의 용매에 대해서는 순수, 알코올류를 적절히 선택할 수 있다. 또 계면활성제를 적당량 첨가한 것을 사용할 수도 있다. 알칼리 농도는, 예를 들면 0.01~20 질량%이다.

[0296] 또, 물리적인 방법으로서는, 예를 들면 플라즈마(산소, 아르곤 등), 코로나 방전 등에 의한 드라이 에칭 등을 사용할 수 있다.

[0297] 상기한 방법은 미립자 제거 공정 전 또는 미립자 제거 공정 후의 어느 쪽의 이미드 결합 개환 공정에도 적용 가능하므로 바람직하다. 또한 미립자 제거 공정 후에 케미컬 에칭법을 실시하는 경우에는 폴리이미드계 수지 다공질막의 내부의 연통공을 형성하기 쉽고, 개공율을 향상시킬 수 있다.

[0298] 또, 이미드 결합 개환 공정으로서, 케미컬 에칭법을 실시하는 경우에는 잉여의 에칭액 성분을 제거하기 위해, 재차 폴리이미드계 수지 다공질막의 세정 공정을 실시하여도 된다.

[0299] 케미컬 에칭 후의 세정으로서도 수세 단독이어도 되지만, 산 세정 및/또는 수세를 조합시키는 것이 바람직하다.

[0300] 또, 폴리이미드계 수지 다공질막의 표면의 유기용매에 대한 젖음성 향상 및 잔존 유기물 제거를 위해, 폴리이미드계 수지 다공질막의 재차 소성 공정을 실시하여도 된다. 소성 조건은, [폴리이미드계 수지-미립자 복합막의

제조(소성 공정)]에서의 소성 조건과 같이, 적절히 설정하면 된다.

- [0301] [상기 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 구체적인 정제 방법]
- [0302] 제1 태양 및 제2 태양인 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 상기 액체의 일부 또는 전부를, 상술한 폴리이미드 및/또는 폴리이미드이미드 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 차압에 의해 투과시키는 것을 포함한다.
- [0303] 제1 태양 및 제2 태양인 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 상기 액체의 일부 또는 전부를, 상술한 폴리이미드계 수지 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 투과시키는 방법으로서, 통상 폴리이미드계 수지 다공질막을 분리재 내지 흡착재로서 이용하여, 상기 액체의 일부 또는 전부를 여과함으로써 실시할 수 있다. 분리재 내지 흡착재로서 이용되는 폴리이미드계 수지 다공질막은 후술하는 필터 디바이스에 포함되어 있어도 된다.
- [0304] 폴리이미드계 수지 다공질막을 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서 사용하는 형식에 대해서는, 평면상 또는 폴리이미드계 수지 다공질막의 상대적인 변을 겹친 파이프상을 들 수 있다. 파이프상의 폴리이미드계 수지 다공질막은 더욱 주름 형상으로 하는 것이 공급액과 접촉하는 면적이 증가하기 때문에 바람직하다. 폴리이미드계 수지 다공질막은 후술하는 바와 같이 공급액과 여액이 혼재하지 않게 적절히 봉지 처리가 실시된다.
- [0305] 액체 또는 규소 화합물 함유액의 정제는 상술한 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용하고, 차압 없이, 즉 중력에 의한 자연 여과에 의해서도 실시할 수 있지만, 차압에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 차압으로서는 폴리이미드계 수지 다공질막의 일방의 측과 다른쪽측의 사이에 압력차를 마련하는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 통상 폴리이미드계 수지 다공질막의 다른 일방의 측(공급액측)에 압력을 가하는 가압(양압), 폴리이미드계 수지 다공질막의 다른 일방의 측(여액측)을 부압으로 하는 감압(음압) 등을 들 수 있고, 가압이 바람직하다.
- [0306] 가압은 폴리이미드계 수지 다공질막을 투과시키기 전의 액체 또는 규소 화합물 함유액(본 명세서에서 「공급액」이라고 하는 경우가 있음)이 존재하는 폴리이미드계 수지 다공질막의 측(공급액측)에 압력을 가하는 것이며, 예를 들면 공급액의 순환 혹은 송액으로 생기는 유액압(流液壓)의 이용 또는 가스의 양압을 이용함으로써 압력을 가하는 것이 바람직하다. 유액압은, 예를 들면 펌프(송액 펌프, 순환 펌프 등) 등의 적극적인 유액압 부가 방법에 의해 발생시킬 수 있고, 구체적으로 로터리 펌프, 다이어프램 펌프, 정량 펌프, 케미컬 펌프, 플런저 펌프, 벨로스 펌프, 기어 펌프, 진공 펌프, 에어 펌프, 액체 펌프 등을 들 수 있다. 유액압으로서는, 예를 들면 중력만으로 폴리이미드계 수지 다공질막에 액체 또는 규소 화합물 함유액을 투과시킬 때에 상기 액체 또는 규소 화합물 함유액에 의해 폴리이미드계 수지 다공질막에 가해지는 압력이어도 되지만, 상기 적극적인 유액압 부가 방법에 의해 압력이 가해지는 것이 바람직하다. 가압에 이용하는 가스로서는 공급액에 대해 불활성 또는 비반응성의 가스가 바람직하고, 구체적으로는 질소, 또는 헬륨, 아르곤 등의 희(希)가스 등을 들 수 있다. 전자재료, 특히 반도체 등의 제조 분야에서는 가압이 바람직하고, 그 경우 폴리이미드계 수지 다공질막을 투과한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 모으는 측은 감압하지 않는 대기압으로 되고, 가압으로서는 가스에 의한 양압이 바람직하다. 또한 상기 가압 방법에서, 가압 밸브 또는 가압변(弁) 혹은 삼방변(三方弁) 등의 변(弁)을 통해서도 된다.
- [0307] 감압은 폴리이미드계 수지 다공질막을 투과한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 모으는 측(여액측)을 감압하는 것이며, 예를 들면 펌프에 의한 감압이어도 되지만, 진공으로까지 감압하는 것이 바람직하다.
- [0308] 펌프에 의한 공급액의 순환 혹은 송액을 실시하는 경우, 통상 펌프는 공급액조(또는 순환조)와 폴리이미드계 수지 다공질막의 사이에 배치된다.
- [0309] 가압은 유액압과 가스의 양압 모두를 이용하는 것이어도 된다. 또, 차압은 가압과 감압을 조합하여도 되고, 예를 들면 유액압과 감압의 모두를 이용하는 것, 가스의 양압과 감압 모두를 이용하는 것, 유액압 및 가스의 양압과 감압을 이용하는 것이어도 된다. 차압을 마련하는 방법을 조합하는 경우, 제조의 간편화 등의 점에서, 유액압과 가스의 양압의 조합, 유액압과 감압의 조합이 바람직하다. 본 발명에서는 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용하므로, 차압을 마련하는 방법으로서, 예를 들면 가스에 의한 양압 등의 하나의 방법이어도, 불순물 제거 성능이 뛰어난 정제를 실시할 수 있다.
- [0310] 차압을 마련함으로써 폴리이미드계 수지 다공질막의 전후에 부여되는 압력차는, 사용하는 폴리이미드계 수지 다공질막의 막 두께, 공극률 혹은 평균 공경, 또는 원하는 정제도, 유량, 유속, 또는 공급액의 농도 혹은 점도에 의해 적절히 설정하면 되지만, 예를 들면 이른바 크로스 플로우 방식(폴리이미드계 수지 다공질막에 대해서

평행하게 공급액을 흘림)의 경우에는, 예를 들면 3 MPa 이하이며, 이른바 데드 엔드 방식(폴리이미드계 수지 다공질막에 대해서 교차하도록 공급액을 흘림)의 경우, 예를 들면 1 MPa 이하이다. 하한값은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 10 Pa이다.

- [0311] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 액체 또는 규소 화합물 함유액의 일부 또는 전부를 폴리이미드계 수지 다공질막의 일방의 측으로부터 타방의 측으로 투과시킬 때, 액체 또는 규소 화합물 함유액이 용질을 포함하는 경우에는 회석액에 의해 공급액을 적절히 회석해도 된다.
- [0312] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 공급액을 투과시키기 전에, 폴리이미드계 수지 다공질막의 세정 또는 공급액에 대한 젖음성 향상 또는 폴리이미드계 수지 다공질막과 공급액의 표면 에너지 조절을 위해서 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올 또는 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤, 물, 공급액에 포함되는 용매 또는 이들 혼합물 등의 용액을, 폴리이미드계 수지 다공질막에 접촉시켜 통액시켜도 된다.
- [0313] 공급액을 투과시키기 전의 상기 용액과 폴리이미드계 수지 다공질막의 접촉에서는 상기 용액에 폴리이미드계 수지 다공질막을 함침 내지 침지시켜도 되고, 폴리이미드계 수지 다공질막을 용액과 접촉시킴으로써, 예를 들면 폴리이미드계 수지 다공질막의 내부의 구멍에도 용액을 침투시킬 수 있다. 공급액을 투과시키기 전의 상기 용액과 폴리이미드계 수지 다공질막의 접촉은 상술한 차압에 의해 실시해도 되고, 특히 폴리이미드계 수지 다공질막의 내부의 구멍에도 용액을 침투시키는 경우, 가압 하에 의해 실시해도 된다.
- [0314] 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막은 카르복시기, 염형 카르복시기 및 -NH- 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지고 있어도 되는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드를 주성분으로 하는 다공질막이며, 상술한 바와 같이 다공질의 정도가 높은 다공질막이므로, 분리재, 흡착재로서 적합하게 사용할 수 있다. 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막은 연통공을 가지는 다공질막이며, 상술한 바와 같이, 바람직하게는 내면에 곡면을 가지는 구멍이 형성하고 있는 연통공을 가지는 다공질막이며, 보다 바람직하게는 대략 구상공이 서로 연통한 구조를 포함하는 연통공을 가지는 다공질막이므로, 상기 다공질막에 액체를 투과시키면, 액체 또는 규소 화합물 함유액에 함유되는 상온에서 고체인 원소를 포함하는 불순물의 일부 또는 전부가 상기 액체 또는 규소 화합물 함유액으로부터 제거되는 것이 가능해진다.
- [0315] 본 명세서에서, 「상온에서 고체인 원소」란, 상온, 예를 들면 실온, 구체적으로는 20℃에서 고체인 단체를 구성하는 원소를 의미한다. 예를 들면, 원소가 Fe인 경우, Fe 원소의 단체인, 금속으로서의 철이 상온에서 고체이므로, 본 발명에서의 「상온에서 고체인 원소」에 해당한다. 「상온에서 고체인 원소」는 통상 금속 원소, 반금속 원소, 일부의 비금속 원소를 들 수 있다. 금속 원소로서는, 예를 들면 Li, Na, K 등의 알칼리 금속; Be, Mg, Ca, Ba 등의 알칼리 토류 금속; Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn 등의 주기율표의 3~11족에 속하는 전이 금속; Zn, Al, Ga, Sn 등의 주기율표의 12~15족에 속하는 금속 등을 들 수 있다. 반금속 원소로서는, 예를 들면 B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po 등을 들 수 있다. 일부의 비금속 원소로서는 C, P, S, I 등을 들 수 있다. 본 발명에서 「상온에서 고체인 원소」로서는 금속 원소, 반금속 원소가 바람직하고, 금속 원소가 보다 바람직하며, 철 및/또는 아연이 더욱 바람직하다.
- [0316] 본 명세서에서, 「상온에서 고체인 원소를 포함하는 불순물」이란, 상기 「상온에서 고체인 원소」를 포함하는 불순물을 의미하고, 상기 원소의 단체이어도 되고, 상기 원소를 포함하는 복수의 원소로 이루어지는 화합물이어도 된다.
- [0317] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은, 예를 들면 반도체 등의 전자재료의 제조 분야에서 실릴화제 약액 등으로부터 제거할 필요가 높은 점에서, 상기 불순물이 금속 원소를 포함하는 금속 불순물인 경우, 특히 적합하게 적용할 수 있다. 본 발명에서 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용함으로써, 처리 전의 액체 또는 규소 화합물 함유액에 존재하는 금속 입자 등의 미소한 물질이, 상기 다공질막이 가지는 구멍 및/또는 연통공에 흡착하기 쉬운 것이라고 생각된다. 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막은, 또 추가로 카르복시기, 염형 카르복시기 및 -NH- 결합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 가지는 것이어도 되고, 이들 기가 구비하는 전하 또는 쿨롱힘에 의해, 유체에 포함되는 금속 입자, 예를 들면 금속 이온이나 금속 응집체(예를 들면, 금속 산화물의 응집체, 금속과 유기물의 응집체)를 흡인하기 쉽고, 다공질막에서의 구멍 및/또는 다공질막에 대한 흡착을 조장할 수 있는 것이라고 생각되며, 또 이온 교환막으로서도 기능할 수 있는 것이라고 생각된다.
- [0318] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 폴리이미드계

수지 다공질막은 상기와 같이 다공질의 정도가 높고, 연통공을 가지는 다공질막이므로, 분리 및/또는 흡착에 의해, 상온에서 고체인 원소를 포함하는 불순물의 일부 또는 전부를 처리 전의 액체로부터 제거하는 것이라고 생각된다. 본 명세서에서, 「분리」란, 여과, 단리, 제거, 포착, 정제 및 체질(篩別)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1개를 포함하는 것이어도 되고, 예를 들면 배수 처리에도 이용 가능하다. 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 폴리이미드계 수지 다공질막이 가지는 구멍 및/또는 연통공 등에 미소 물질을 흡착함으로써, 상기 미소 물질을 함유하고 있던 액체로부터 상기 미소 물질을 분리하는 처리와 같이, 분리와 흡착 모두를 실시하게 되는 처리에도 적합하게 사용할 수 있다.

[0319] 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막은 상술한 바와 같이, 바람직하게는 수백 나노 미터 단위의 평균 공경을 가지는 구멍을 함유하는 다공질막이므로, 예를 들면 나노 미터 단위의 미소 물질도, 다공질막에서의 구멍 및/또는 연통공에 흡착 내지 포착할 수 있다. 그 때문에, 상기 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용하는 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 매우 정밀한 불순물 제거가 요구되는 전자재료, 특히 반도체 제조 분야에서도 적용할 수 있고, 예를 들면 반도체 제조에 이용되는 실릴 화제 약액 등의 각종 액체 또는 규소 화합물 함유액으로부터 불순물의 분리 및/또는 흡착을 실시하는 각종 정제 방법으로 적합하게 적용할 수 있다.

[0320] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 폴리이미드계 수지 다공질막은, 예를 들면 필터 미디어의 그 밖의 여재(濾材)로서 사용할 수 있고, 구체적으로는 단독으로 이용해도 되며, 여재로서 이용해 다른 기능층(멤브레인)을 부여해도 되고, 또 다른 여재에 조합시킨 멤브레인으로서 이용해도 되고, 예를 들면 필터 디바이스 등에 이용되는 멤브레인으로서 사용할 수도 있다. 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막과 조합하여 이용할 수 있는 기능층으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 나일론막, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 막, 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA) 막 또는 이들을 수식한 막 등의 화학적 또는 물리화학적 기능을 구비하는 것 등을 들 수 있다.

[0321] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서, 폴리이미드계 수지 다공질막은, 예를 들면 반도체 제조 분야에서 이용되는 금속 필터 등의 필터 미디어로서 사용할 수 있고, 또 상기 필터 미디어와 다른 여재를 포함하는 적층체로서도 사용할 수 있으며, 필터 디바이스로서도 사용할 수 있다. 필터 디바이스로서는 특별히 한정되지 않지만, 필터 디바이스에서, 폴리이미드계 수지 다공질막은 공급액과 여과액이 교차하도록 배치된다. 액체 유로와의 관계에서는 유로와 병행으로 배치해도 되고 교차하도록 배치해도 된다. 공급액이 여과액과 분리되도록, 폴리이미드계 수지 다공질막을 통액하는 전후의 영역은 적절히 실링된다. 예를 들면, 실링의 방법으로서 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막을, 필요에 따라 광(UV) 경화에 의한 접착 혹은 열에 의한 접착(앵커 효과에 의한 접착(열 용착 등)을 포함함), 혹은 접착제를 이용한 접착 등에 의해 가공해도 되고, 또는 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막과 다른 여재(필터)를 예를 들면 삽입법 등에 의해 접착해 이용할 수 있고, 이들 폴리이미드계 수지 다공질막을 추가로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체(PFA), 폴리에테르술폰(PES), 폴리이미드, 폴리이미드드라이미드 등의 열가소성 수지 등으로 이루어지는 외층 용기에 구비하여 이용할 수 있다.

[0322] 상술한, 제4 태양인 필터 미디어는 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에서 이용되는 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막으로 이루어지는 필터 미디어, 및 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드 다공질막을 포함하는 필터 디바이스도 또, 본 발명의 하나이다.

[0323] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 반도체 제조 분야에 이용되는 상술한 실릴화제 약액 등에 포함되는 금속을 제거하기 위해서 적합하게 사용할 수 있고, 금속으로서 특히 철, 아연의 제거율이 높고, 후술하는 메탈 제거율이 철에 대해서는, 예를 들면 90% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 97% 이상, 보다 더 바람직하게는 98% 이상으로 할 수 있고, 아연에 대해서는, 예를 들면 45% 이상, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 60% 이상으로 할 수 있지만, 순수에 함유되는 아연에 대해서는, 예를 들면 80% 이상, 바람직하게는 85% 이상, 보다 바람직하게는 90% 이상으로 할 수 있고, 이미드 결합 개환 공정을 거친 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용하는 경우, 예를 들면 95% 이상, 바람직하게는 98% 이상으로 할 수도 있다. 메탈 제거율의 상한은 높을수록 바람직하기 때문에 특별히 설정되지 않지만, 철에 대해서는, 예를 들면 100% 미만, 통상 액체가 유기용제인 경우에는 99.5% 이하, 액체가 순수인 경우에는 99% 이하로 할 수 있고, 아연에 대해서는, 예를 들면 100% 이하로 할 수 있고, 경우에 따라 99% 이하가 되기도 한다.

[0324] 또, 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은, 반도체 제조

분야에 이용되는 상술한 실릴화제 약액 등에 포함되는 금속 등의 불순물을 제거하기 위해서 사용하는 경우, 실릴화제 약액 등의 유체의 유속을 높게 유지해 불순물 제거를 실시할 수도 있고, 그 경우의 유속으로서는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 실온에서 0.08 MPa로 가압한 경우의 순수의 유속이 1 ml/분 이상이면 되고, 바람직하게는 3 ml/분 이상, 보다 바람직하게는 5 ml/분 이상, 특히 바람직하게는 10 ml/분 이상이다. 상한은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 50 ml/분 이하로 할 수 있다. 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 이와 같이 유속을 높게 유지하면서, 불순물의 제거율도 높게 유지할 수 있다.

[0325] 제1 태양 및 제2 태양에 관한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법은 폴리이미드 및/또는 폴리아미드이미드를 주성분으로 하는 폴리이미드계 수지 다공질막을 이용하므로, 약액 등의 유체의 유속을 높게 유지할 수 있고, 또 약액 등의 액체를 상시 순환하면서 폴리이미드계 수지 다공질막을 통과시키는 순환형의 정제에도 적합하게 적용할 수 있다. 본 발명에서의 폴리이미드계 수지 다공질막은 응력, 파단신도 등의 기계적 특성도 뛰어나고, 예를 들면 응력은, 예를 들면 10 MPa 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 MPa 이상, 더욱 바람직하게는 15~50 MPa로 할 수 있고, 또 파단신도는, 예를 들면 10% GL 이상, 바람직하게는 15% GL 이상으로 할 수 있다. 파단신도의 상한은, 예를 들면 50% GL, 바람직하게는 45% GL, 보다 바람직하게는 40% GL로 할 수 있지만, 공극율을 내리면, 파단신도가 높아지는 경향이 있다.

[0326] [실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물의 제조 방법]

[0327] 제3 태양인, 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물의 제조 방법은 제1 태양 및 제2 태양의 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법을 이용한다. 제1 태양 및 제2 태양의 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법이 상술한 바와 같이 정제 효과가 뛰어난 방법이므로, 이러한 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법을 이용하는, 제3 태양의 제조 방법은 불순물의 함유량이 저감된 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물을 제조할 수 있다.

[0328] 즉, 제3 태양에 관한 실릴화제 약액, 막형성용 재료, 또는 반도체 기판에 대한 도펀트 확산에 이용되는 확산제 조성물의 제조 방법은 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물의 제조 방법으로서, 상기 방법은 피정제물인 실릴화제 약액, 막형성용 재료 또는 확산제 조성물을 제1 태양 및 제2 태양의 액체 또는 규소 화합물 함유액을 피정제물로 하는 정제 방법에 의해 정제하는 것을 포함한다.

[0329] [실시예]

[0330] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명의 범위는 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0331] 실시예 및 비교예에서는 이하에 나타내는 테트라카르복시산 2무수물, 디아민, 폴리아미드산, 폴리아미드이미드, 유기용제, 분산제 및 미립자를 이용했다. 또한 실리카(1)의 입경 분포 지수는 약 3.3이며, 실리카(2)의 입경 분포 지수는 약 1.5이다.

[0332] · 테트라카르복시산 2무수물: 피로멜리트산 2무수물

[0333] · 디아민: 4,4'-디아미노디페닐에테르

[0334] · 폴리아미드산 용액: 피로멜리트산 2무수물과 4,4'-디아미노디페닐에테르와의 반응물(고형분 21.9 질량%(유기용제: N,N-디메틸아세트아미드))

[0335] · 유기용제(1): N,N-디메틸아세트아미드(DMAc)

[0336] · 유기용제(2): 감마 부티로락톤

[0337] · 분산제: 폴리옥시에틸렌 2급 알킬에테르계 분산제

[0338] · 미립자: 실리카(1): 평균 입경 700 nm의 실리카

[0339] 실리카(2): 평균 입경 300 nm의 실리카

[0340] · 에칭액(1): 메탄올:물(질량비 3:7)의 혼합액의 NaOH 1.1 질량% 용액

[0341] <실시예 1~4> 폴리이미드 다공질막

- [0342] [실리카 분산액의 조제]
- [0343] 유기용제(1) 23.1 질량부 및 분산제 0.1 질량부의 혼합물에, 표 1에 나타내는 평균 입경을 가지는 실리카(1) 또는 실리카(2)를 23.1 질량부 첨가하고, 교반하여 실리카 분산액을 조제했다.
- [0344] [바니스의 조제]
- [0345] 폴리아미드산 용액 41.1 질량부에, 실리카 분산액의 조제로 얻은 실리카 분산액을, 42.0 질량부 첨가하고, 추가로 유기용제(1) 및 (2)을 바니스 전체에서의 용제 조성이 유기용제(1):유기용제(2)=90:10이 되도록 각각 추가하고, 교반하여 바니스를 조제했다. 또한 얻어진 바니스에서의 폴리아미드산과 실리카의 체적비는 40:60(질량비는 30:70)이다.
- [0346] [미소성 복합막의 성막]
- [0347] 상기의 바니스를, 기재로서 PET 필름에 애플리케이션을 이용해 성막했다. 90℃에서 5분간 프리베이크하여, 막 두께 40 μm의 미소성 복합막을 제조했다. 물에 3분간 침지한 후, 2개의 롤 사이에 미소성 복합막을 통과시켜, 미소성 복합막을 프레스했다. 그때, 롤 억제압은 3.0kg/cm², 롤 온도는 80℃, 미소성 복합막의 이동 속도는 0.5m/min였다. 기재로부터 미소성 복합막을 박리하여 미소성 복합막을 얻었다.
- [0348] [미소성 복합막의 이미드화]
- [0349] 상기 미소성 복합막을 표 1에 기재한 온도에서 각 15분간 가열 처리(소성)를 실시함으로써, 이미드화시켜, 폴리이미드-미립자 복합막을 얻었다.
- [0350] [폴리이미드 다공질막의 형성]
- [0351] 상기에서 얻은 폴리이미드-미립자 복합막을, 10% HF 용액 중에 10분간 침지함으로써, 막 중에 포함되는 미립자를 제거한 후 수세 및 건조를 실시하여, 폴리이미드 다공질막을 얻었다.
- [0352] [케미컬 에칭]
- [0353] 실시예 1 및 2에서, 이미드 결합 개환 공정으로서, 폴리이미드 다공질막을 케미컬 에칭액(1)에 2분간 침지해 이미드 결합 개환 공정을 실시하여, 폴리이미드 다공질막을 얻었다. 그 후, 340℃ 15분 재소성을 실시했다.
- [0354] 실시예 3 및 4에서는 이미드 결합 개환 공정으로서의 케미컬 에칭 및 그 후의 재소성을 실시하지 않았다.
- [0355] <비교예 1> 다른 수지의 다공질막
- [0356] 비교예 1로서 폴리아미드(나일론)제 다공질막(구멍 사이즈: 약 10 nm 이하, 막 두께 약 75 μm)를 준비했다.
- [0357] <평가>
- [0358] 상기에 의해 준비한 각 다공질막에 대해 하기 평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0359] [메탈 제거율]
- [0360] 준비한 각 다공질막을 직경 47 mm의 원형으로 잘라낸 재료로서 이용하고, 하우스징 세팅한 후, 이소프로필알코올 200 mL, 아세트산부틸 200 mL를 차례로 통액시켰다. 그 후, 테트라이소시아네이트시안 0.2 질량% 아세트산부틸 용액에 철을 첨가해 조제한 금속 불순물 함유액을, 상기 액의 철의 함유량(A)을 측정한 후, 0.08 MPa로 질소 가압하면서 통액했다.
- [0361] 통액 후의 액의 철의 함유량(B)을 측정하고, 하기 식으로 표시되는 값을 메탈 제거율(%)로 하여, 이하의 기준으로 평가했다.
- [0362]
$$(A-B)/B \times 100$$
- [0363] 단, 폴리에틸렌제 다공질막은 0.08 MPa에서는 막이 찢어져 메탈 제거율을 계산할 수 없었다.

표 1

	수지	입자 (평균 입경 /nm)	막 두께	소성 (15 분)	CE	메탈 제거율
						Fe(%)
실시예 1	폴리 이미드	700	40 μ m	340℃	유	95% 이상
실시예 2		300	40 μ m	340℃	유	95% 이상
실시예 3		700	40 μ m	340℃	무	95% 이상
실시예 4		300	40 μ m	340℃	무	95% 이상
비교예 1	폴리 아미드	-	75 μ m	-	-	95% 이하

[0364]

[0365]

표 1로부터, 각 실시예는 대체로 메탈 제거율이 비교예보다도 뛰어나고, 특히 나일론제 다공질막을 이용한 비교예 1보다도 훨씬 더 뛰어난 것을 알 수 있었다. 각 실시예는 비교예보다도 얇은 막 두께이고, 높은 제거율을 가지고 있는 점으로부터, 필터 미디어 또는 필터 디바이스에 폴리아미드계 수지 다공질막을 사용할 때, 미디어의 박막화나 디바이스의 소형화가 가능하고, 폴리아미드계 수지 다공질막을 주름 형상으로 가공하는 경우에도 여러 겹으로도 주름화 할 수 있기 때문에, 보다 높은 제거 성능을 가지는 필터 디바이스를 제조하는 것이 가능해진다.

[0366]

실시예 1 및 실시예 2와 실시예 3 및 실시예 4로부터, 이미드 결합 개환 공정으로서의 케미컬 에칭을 실시하는 쪽이, 메탈 제거율이 향상되는 것을 알 수 있었다.

[0367]

나일론제 다공질막을 이용한 비교예 1에서는 메탈 제거율은 훨씬 더 낮은 것을 알 수 있었다.