

明 細 書

発明の名称：多孔質膜、及び多孔質膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質膜、及び多孔質膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、種々の多孔質膜が、ガス又は液体の分離用膜であるフィルタ等の用途で使用されている。また、近年、多孔質膜は、リチウム電池等の二次電池用のセパレータ用途への応用も進んでいる。

[0003] 例えば、ポリイミドの多孔質膜の製造方法として、ポリアミド酸やポリイミドの溶液中にシリカ粒子を分散させたワニスを基板上に塗布した後、必要に応じて塗布膜を加熱してシリカ粒子を含むポリイミド膜を得、次いで、ポリイミド膜中のシリカをフッ化水素水で溶出除去し、多孔質化させる方法が知られている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第5605566号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述した多孔質膜として、孔径が小さい多孔質膜が要求されている。

例えば、半導体の製造において、洗浄液や塗布液等に含まれる異物を除去するためのフィルタとして、多孔質膜が用いられている。半導体の微細化が進むにつれて、欠陥の要因となる異物の大きさも小さくなる。小さい異物を捕集するために、孔径が小さい多孔質膜が要求されている。なお、孔径が小さい多孔質膜は、粒径が小さいシリカ等の微粒子を含む多孔質膜製造用組成物（ワニス）を用いることで製造することができる。

しかしながら、多孔質膜の孔径を小さくすると、多孔質膜の透過性（通液性や通気性）が低下し、多孔質膜を透過する液体やガスの流量が低下すると

いう問題が生じる。

- [0006] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、孔径を小さくし且つ流量を向上することができる多孔質膜、及び多孔質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

- [0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた。その結果、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホンからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂成分（A）と溶剤（S）とを含む多孔質膜であって、溶剤（S）が、大気圧下での沸点が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を含み、多孔質膜における含窒素極性溶剤（S1）の含有量が10ppm以上2000ppm以下である多孔質膜とすることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

- [0008] [1] ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホンからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂成分（A）と、溶剤（S）とを含む多孔質膜であって、

前記溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を含み、

前記多孔質膜における、前記含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、10ppm以上2000ppm以下である、多孔質膜。

- [0009] [2] 前記含窒素極性溶剤（S1）は、置換基を有してもよい含窒素複素環化合物、及び含窒素基で置換された芳香族炭化水素よりなる群から選択される少なくとも1つである、上記[1]に記載の多孔質膜。

- [0010] [3] 前記含窒素極性溶剤（S1）は、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、及びニトロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1つである、上記[2]に記載の多孔質膜。

- [0011] [4] 前記溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃未満の有機溶剤（

S 2)を含む、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の多孔質膜。

[0012] [5] 前記有機溶剤(S 2)は、脂肪族アミド系溶剤である、上記[4]に記載の多孔質膜。

[0013] [6] 前記有機溶剤(S 2)は、ジメチルアセトアミドである、上記[5]に記載の多孔質膜。

[0014] [7] 前記多孔質膜における、前記溶剤(S)の含有量は、10ppm以上2100ppm以下である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の多孔質膜。

[0015] [8] 上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の多孔質膜の製造方法であって、

ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及びポリエーテルスルホンよりなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分と、微粒子(B)と、溶剤(S)とを含む多孔質膜製造用組成物からなる複合膜を基板上に形成する複合膜形成工程と、

前記複合膜を加熱する加熱工程と、

前記加熱工程後の複合膜から前記微粒子(B)を取り除く微粒子除去工程と、を含み、

前記溶剤(S)は、前記含窒素極性溶剤(S 1)を含み、

前記加熱工程では、製造される多孔質膜における、前記含窒素極性溶剤(S 1)の含有量が、10ppm以上2000ppm以下になるように、前記複合膜から前記溶剤(S)の一部を除去する、多孔質膜の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、孔径を小さくし且つ流量を向上することができる多孔質膜、及び多孔質膜の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態様に何ら限定されず、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0018] 《多孔質膜》

多孔質膜は、ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホンからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂成分（A）と、溶剤（S）とを含む。多孔質膜が含む溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を含む。多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、10ppm以上2000ppm以下である。

[0019] 多孔質膜が含む樹脂成分（A）としての、ポリイミド、ポリアミドイミドや、ポリエーテルスルホンは、特に限定されず、多孔質膜の用途に応じて、適宜選択することができる。

[0020] 多孔質膜が含む溶剤（S）は、大気圧下での沸点（以下、単に「沸点」とも記載する。）が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を含む。

含窒素極性溶剤（S1）の沸点は、200℃以上であればよく、210℃以上でもよく、220℃以上でもよい。

含窒素極性溶剤（S1）としては、置換基を有してもよい含窒素複素環化合物や、含窒素基で置換された芳香族炭化水素が挙げられる。

含窒素極性溶剤（S1）としての置換基を有してもよい含窒素複素環化合物としては、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（沸点220℃）、N-メチルピロリドン（沸点202℃）や、N-エチル-2-ピロリドン（沸点218℃）が挙げられる。

含窒素基としては、ニトロ基が挙げられる。

含窒素極性溶剤（S1）としての含窒素基で置換された芳香族炭化水素としては、ニトロベンゼン（210℃）が挙げられる。

含窒素極性溶剤（S1）は、1種でも、2種以上でもよい。

[0021] そして、多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、10ppm以上2000ppm以下である。

このように、多孔質膜が、沸点が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を10ppm以上2000ppm以下含むことにより、後述する実施例に示されるように、多孔質膜の孔径を小さくし且つ流量を向上（増加）する

ことができる。

[0022] 一方、含窒素極性溶剤（S1）の含有量が10ppm未満の場合は、流量が少なくなる。また、含窒素極性溶剤（S1）の含有量が2000ppm超の場合は、多孔質膜の孔が大きくなる。

[0023] 多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、10ppm以上1500ppm以下であることが好ましく、150ppm以上1000ppm以下がより好ましい。

[0024] 多孔質膜が含む溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃未満の有機溶剤（S2）を含んでいてもよい。

有機溶剤（S2）の沸点は、200℃未満であればよいが、180℃以下が好ましく、170℃以下がより好ましい。有機溶剤（S2）の沸点は、100℃以上が好ましく、120℃以上がより好ましい。

有機溶剤（S2）としては、脂肪族アミド系溶剤が挙げられる。有機溶剤（S2）としての脂肪族アミド系溶剤としては、ジメチルアセトアミド（沸点165℃）が挙げられる。

有機溶剤（S2）は、1種でも、2種以上でもよい。

[0025] 多孔質膜における溶剤（S）の含有量は、特に限定されないが、10ppm以上2100ppm以下であることが好ましく、550ppm以上2000ppm以下であることがより好ましい。

[0026] 多孔質膜は、後述する〔IPA フローレート（FR）〕に記載された方法で測定されるIPA フローレートが、例えば、0.06mL／（min・cm²）以上であり、0.22mL／（min・cm²）以上とすることもできる。

また、多孔質膜は、後述する〔バブルポイント（BP）〕に記載された方法で測定されるバブルポイントが、例えば、90psi以上であり、95psi以上とすることもできる。なお、バブルポイントは連通孔の孔径の指標であり、バブルポイントが高いほど、孔径は小さくなる。

また、製造される多孔質膜は、後述する〔引張強度〕に記載された方法で

測定される引張強度が、例えば、27MPa以上であり、29MPa以上とすることもできる。

[0027] なお、多孔質膜は、球状孔が相互に連通した構造（以下、連通孔と略称する）を含む。多孔質膜における開口部とは、多孔質膜の表面において上記の連通孔が開く部分である。

[0028] 孔の形状に関する球状は、真球状を含む概念であるが、必ずしも真球のみに限定されない。球状とは、実質的に真球状であればよく、孔部の拡大像を目視により確認した場合に略真球状と認識できる形状も、球状に含まれる。

具体的には球状孔では、孔部を規定する面が曲面であり、当該曲面により真球状又は略真球上の空孔が規定されていればよい。

[0029] 個々の球状孔は、典型的には、詳しくは後述する多孔質膜の製造方法において、複合膜（樹脂－微粒子複合膜）中に存在する個々の微粒子（B）が、後工程である微粒子除去工程で除去されることにより形成される孔である。また、連通孔は、多孔質膜の製造方法において、樹脂－微粒子複合膜中にそれぞれ接して存在する複数の微粒子（B）が、後工程である微粒子除去工程で除去されることにより形成される。連通孔における球状孔が連通する箇所は、除去される前の複数の微粒子（B）が互いに接触する箇所に由来する。

[0030] 多孔質膜の開口部の直径は、例えば、100nm以上5000nm以下の範囲で、多孔質膜の使用用途に応じ適宜変更すればよい。

開口部の直径は、連通孔を構成する球状孔の直径と同等又は略同等である。かかる直径の球状孔が連なって構成される連通孔は、多孔質膜内において、流体を良好に通過させる。

多孔質膜は、多孔質膜を厚さ方向に貫通する、連通孔を流体の流路として内部に有する。これにより流体は、多孔質膜の一方の主面から、他方の主面へと透過できる。

また、積層体をフィルタとして用いる場合、流体は個々の球状孔を規定する曲面に接触しながら多孔質膜の内部を通過する。多孔質膜の内部における流体の接触面積は、球状孔からなる連通孔を備えることに起因してかなり広

い。このため、流体を多孔質膜を含む積層体を通過させると、多孔質膜内の球状孔に、流体内に存在する微小な物質が吸着しやすいと考えられる。

[0031] 《多孔質膜の製造方法》

上述の多孔質膜は、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及びポリエーテルスルホンよりなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分と、微粒子（B）と、溶剤（S）とを含む多孔質膜製造用組成物からなる複合膜を基板上に形成する複合膜形成工程と、複合膜を加熱する加熱工程と、

加熱工程後の複合膜から微粒子（B）を取り除く微粒子除去工程と、を含み、

溶剤（S）は、含窒素極性溶剤（S1）を含み、

加熱工程では、製造される多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下になるように、複合膜から前記溶剤（S）の一部を除去する、多孔質膜の製造方法により製造することができる。

また、多孔質膜の製造方法は、多孔質膜製造用組成物が含む樹脂成分が、ポリアミド酸及びポリアミドイミド前駆体の少なくとも一方を含み、加熱工程の際、又は加熱工程の後であって微粒子除去工程の前に、複合膜を焼成する焼成工程を含んでいてもよい。

各工程について、以下に説明する。

[0032] [複合膜形成工程（未焼成複合膜の製造）]

複合膜形成工程では、多孔質膜製造用組成物からなる複合膜を基板上に形成する。

多孔質膜製造用組成物（以下、「ワニス」とも記載する。）は、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及びポリエーテルスルホンよりなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分（a）と、微粒子（B）と、溶剤（S）とを含む。そして、溶剤（S）は、上述の含窒素極性溶剤（S1）を含み、上述の有機溶剤（S2）を含んでいること

が好ましい。

[0033] 〔樹脂成分（a）〕

前述の通り、多孔質膜製造用組成物は、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及びポリエーテルスルホンからなる群より選択される少なくとも1種の樹脂成分（a）を含む。多孔質膜製造用組成物が、ポリアミド酸やポリイミドを含む場合、多孔質膜は、上述の樹脂成分（A）としてポリイミドを含む。多孔質膜製造用組成物が、ポリアミドイミド前駆体やポリアミドイミドを含む場合、多孔質膜は、上述の樹脂成分（A）としてポリアミドイミドを含む。多孔質膜製造用組成物が、ポリエーテルスルホンを含む場合、多孔質膜は、上述の樹脂成分（A）としてポリエーテルスルホンを含む。

以下、これらの樹脂成分（a）について説明する。

[0034] <ポリアミド酸>

ポリアミド酸としては、任意のテトラカルボン酸二無水物とジアミンとを重合して得られる生成物が、特に限定されることなく使用できる。テトラカルボン酸二無水物及びジアミンの使用量は特に限定されないが、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、ジアミンを0.50～1.50モル用いるのが好ましく、0.60～1.30モル用いるのがより好ましく、0.70～1.20モル用いるのが特に好ましい。

[0035] テトラカルボン酸二無水物は、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているテトラカルボン酸二無水物から適宜選択することができる。テトラカルボン酸二無水物は、芳香族テトラカルボン酸二無水物であっても、脂肪族テトラカルボン酸二無水物であってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族テトラカルボン酸二無水物を使用することが好ましい。テトラカルボン酸二無水物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0036] 芳香族テトラカルボン酸二無水物の好適な具体例としては、ピロメリット酸二無水物、1,1-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エタン二無水

物、ビス（2，3－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）メタン二無水物、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，3，3'，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2，6，6－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2，2－ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2，2－ビス（2，3－ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2，2－ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）－1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロプロパン二無水物、2，2－ビス（2，3－ジカルボキシフェニル）－1，1，1，3，3，3－ヘキサフルオロプロパン二無水物、3，3'，4，4'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス（3，4－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（2，3－ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、2，2'，3，3'－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4，4－（p－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、4，4－（m－フェニレンジオキシ）ジフタル酸二無水物、1，2，5，6－ナフタレンテトラカルボン二無水物、1，4，5，8－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1，2，3，4－ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3，4，9，10－ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2，3，6，7－アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1，2，7，8－フェナントレンテトラカルボン酸二無水物、9，9－ビス無水フタル酸フルオレン、3，3'，4，4'－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、エチレンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1，2，4，5－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1，2，3，4－シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。これらの中では、価格、入手容易性等から、3，3'，4，4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及びピロメリット酸二無水物が好ましい。また、これらのテトラカルボン酸二無水

物は1種類を単独で又は二種以上混合して用いることもできる。

- [0037] ジアミンは、従来からポリアミド酸の合成原料として使用されているジアミンから適宜選択することができる。ジアミンは、芳香族ジアミンであっても、脂肪族ジアミンであってもよいが、得られるポリイミド樹脂の耐熱性の点から、芳香族ジアミンが好ましい。これらのジアミンは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0038] 芳香族ジアミンとしては、フェニル基が1個あるいは2～10個程度が結合したジアミノ化合物を挙げることができる。具体的には、フェニレンジアミン及びその誘導体、ジアミノビフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノジフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノトリフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノナフタレン及びその誘導体、アミノフェニルアミノインダン及びその誘導体、ジアミノテトラフェニル化合物及びその誘導体、ジアミノヘキサフェニル化合物及びその誘導体、カルド型フルオレンジアミン誘導体である。
- [0039] フェニレンジアミンは、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン等であり、フェニレンジアミン誘導体としては、メチル基、エチル基等のアルキル基が結合したジアミン、例えば、2,4-ジアミノトルエン、2,4-トリフェニレンジアミン等である。
- [0040] ジアミノビフェニル化合物では、2つのアミノフェニル基同士が結合している。例えば、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等である。
- [0041] ジアミノジフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基が他の基を介してフェニル基同士で結合した化合物である。結合はエーテル結合、スルホニル結合、チオエーテル結合、アルキレン又はその誘導体基による結合、イミノ結合、アゾ結合、ホスフィンオキシド結合、アミド結合、ウレイレン結合等である。アルキレン結合の炭素原子数は1～6程度である。アルキレン基の誘導体基は、1以上のハロゲン原子等で置換されたアルキレン基である。
- [0042] ジアミノジフェニル化合物の例としては、3,3'-ジアミノジフェニル

エーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(p-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4-メチル-2, 4-ビス(p-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2, 4-ビス(p-アミノフェニル)-2-ペンテン、イミノジアニリン、4-メチル-2, 4-ビス(p-アミノフェニル)ペンタン、ビス(p-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、4, 4'-ジアミノアゾベンゼン、4, 4'-ジアミノジフェニル尿素、4, 4'-ジアミノジフェニルアミド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。

[0043] これらの中では、価格、入手容易性等から、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、及び4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが好ましい。

[0044] ジアミノトリフェニル化合物は、2つのアミノフェニル基と1つのフェニレン基がいずれも他の基を介して結合した化合物である。他の基は、ジアミノジフェニル化合物と同様の基が選ばれる。ジアミノトリフェニル化合物の例としては、1, 3-ビス(m-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(p-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(p-アミノフェノキ

シ) ベンゼン等を挙げることができる。

- [0045] ジアミノナフタレンの例としては、1, 5-ジアミノナフタレン及び2, 6-ジアミノナフタレンを挙げることができる。
- [0046] アミノフェニルアミノインダンの例としては、5又は6-アミノ-1-(p-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダンを挙げることができる。
- [0047] ジアミノテトラフェニル化合物の例としては、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[p-(p'-アミノフェノキシ)ビフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[p-(m-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン等を挙げることができる。
- [0048] カルド型フルオレンジアミン誘導体は、9, 9-ビスアニリンフルオレン等が挙げられる。
- [0049] 脂肪族ジアミンの炭素原子数は、例えば、2～15程度がよい。脂肪族ジアミンの具体例としては、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン等が挙げられる。
- [0050] なお、これらのジアミンの水素原子がハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、フェニル基等の群より選択される少なくとも1種の置換基により置換された化合物であってもよい。
- [0051] ポリアミド酸を製造する手段に特に制限はなく、例えば、溶剤中で酸、ジアミン成分を反応させる方法等の公知の手法を用いることができる。
- [0052] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応は、通常、溶剤中で行われる。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に使用される溶剤は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを溶解させることができ、テトラカルボン酸二無水物及びジアミンと反応しない溶剤であれば特に限定されない。溶剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0053] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に用いる溶剤の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-

ジエチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N－メチルカプロラクタム、N，N，N’，N’－テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤； β －プロピオラクトン、 γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、 δ －バレロラクトン、 γ －カプロラクトン、 ϵ －カプロラクトン等のラクトン系極性溶剤；ジメチルスルホキシド；アセトニトリル；乳酸エチル、乳酸ブチル等の脂肪酸エステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート等のエーテル類；クレゾール類、キシレン系混合溶媒等のフェノール系溶剤が挙げられる。

これらの溶剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶剤の使用量に特に制限はないが、生成するポリアミド酸の含有量が5～50質量%とするのが望ましい。

[0054] テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に用いる溶剤として、ワニスが含まする溶剤（S）、具体的には、含窒素極性溶剤（S1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S2）を用いることが好ましい。なお、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応に用いる溶剤として、ワニスが含まする含窒素極性溶剤（S1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S2）を用いない場合は、反応後に、溶剤を含窒素極性溶剤（S1）や、有機溶剤（S2）に置換すればよい。

[0055] 重合温度は一般的には $-10\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は使用する原料組成により異なるが、通常は3～24Hr（時間）である。

ポリアミド酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0056] <ポリイミド>

ポリイミドは、その構造や分子量が限定されることはなく、公知のものが使用できる。ポリイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能

基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。また、ワニスが含有する含窒素極性溶剤（S 1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S 2）に溶解可能な可溶性ポリイミドが好ましい。

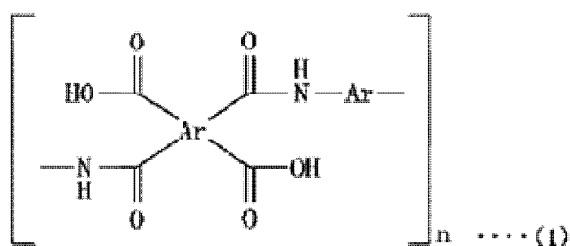
[0057] 含窒素極性溶剤（S 1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S 2）に可溶なポリイミドとするために、主鎖に柔軟な屈曲構造を導入するためのモノマーの使用、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン等の脂肪族ジアミン；2-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド等の芳香族ジアミン；ポリオキシエチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシブチレンジアミン等のポリオキシアルキレンジアミン；ポリシロキサンジアミン；2, 3, 3', 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4, 3', 4'-オキシジフタル酸無水物、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物等の使用が有効である。また、溶剤への溶解性を向上する官能基を有するモノマーの使用、例えば、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）-4, 4'-ジアミノビフェニル、2-トリフルオロメチル-1, 4-フェニレンジアミン等のフッ素化ジアミンを使用することも有効である。さらに、上記ポリイミドの溶解性を向上するためのモノマーに加えて、溶解性を阻害しない範囲で、上記ポリアミド酸の欄に記したモノマーと同じモノマーを併用することもできる。

ポリイミド及びそのモノマーの各々は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

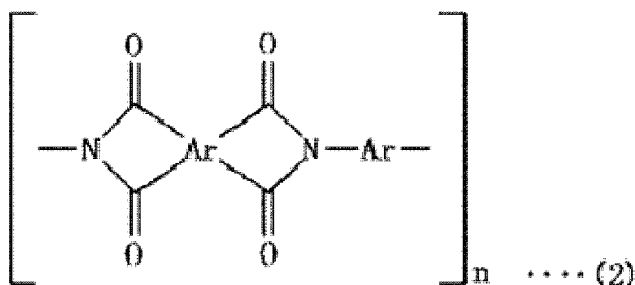
[0058] ポリイミドを製造する手段に特に制限はない。例えば、ポリアミド酸を化学イミド化又は加熱イミド化させる方法等の公知の手法を用いることができる。そのようなポリイミドとしては、脂肪族ポリイミド（全脂肪族ポリイミド）、芳香族ポリイミド等を挙げることができ、芳香族ポリイミドが好まし

い。芳香族ポリイミドとしては、式（１）で示す繰り返し単位を有するポリイミド酸を熱又は化学的手段で閉環反応させることによって取得したもの、若しくは式（２）で示す繰り返し単位を有するポリイミド等が挙げられる。式中、Arはアリール基を示す。これらのポリイミドは、次いで、使用する含窒素極性溶剤（S 1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S 2）に溶解させるとよい。

[化1]



[化2]



[0059] <ポリアミドイミド及びポリアミドイミド前駆体>

ポリアミドイミドは、その構造や分子量に限定されることなく、公知のものが使用できる。ポリアミドイミドについて、側鎖にカルボキシ基等の縮合可能な官能基又は焼成時に架橋反応等を促進させる官能基を有していてもよい。また、ワニスが含有する含窒素極性溶剤（S 1）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（S 2）に溶解可能な可溶性ポリアミドイミドが好ましい。

[0060] ポリアミドイミドは、通常、（i）無水トリメリット酸等の1分子中にカルボキシル基と酸無水物基とを有する酸とジイソシアネートとを反応させて

得られる樹脂、(ii) 無水トリメリット酸クロライド等の上記酸の反応性誘導体とジアミンとの反応により得られる前駆体ポリマー（ポリアミドイミド前駆体）をイミド化して得られる樹脂等を特に限定されることなく使用できる。

- [0061] 上記酸又はその反応性誘導体としては、例えば、無水トリメリット酸、無水トリメリット酸クロライド等の無水トリメリット酸ハロゲン化物、無水トリメリット酸エステル等が挙げられる。
- [0062] 上記任意のジアミンとしては、前述のポリアミド酸の説明において例示したジアミンが挙げられる。また、ジアミノピリジン系化合物も用いることができる。
- [0063] 上記任意のジイソシアネートとしては、特に限定されず、例えば、上記任意のジアミンに対応するジイソシアネート化合物等が挙げられ、具体的には、メタフェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-オキシビス（フェニルイソシアネート）、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルメタン、ビス[4-（4-イソシアネートフェノキシ）フェニル]スルホン、2, 2'-ビス[4-（4-イソシアネートフェノキシ）フェニル]プロパン、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等が挙げられる。
- [0064] ポリアミドイミドの原料モノマーとしては、上記以外にも、特開昭63-283705号公報、特開平2-198619号公報に一般式として記載されている化合物を使用することもできる。また、上記(ii)の方法におけ

るイミド化は熱イミド化及び化学イミド化のいずれであってもよい。化学イミド化としては、ポリアミドイミド前駆体等を含むワニスを用いて形成した複合膜（未焼成複合膜）を、無水酢酸、あるいは無水酢酸とイソキノリンの混合溶媒に浸す等の方法を用いることができる。なお、ポリアミドイミド前駆体は、イミド化前の前駆体という観点では、ポリイミド前駆体ともいえる。

[0065] ワニスに含有させるポリアミドイミドとしては、上述の（１）無水トリメリット酸等の酸とジイソシアネートとを反応させて得られるポリマー、（２）無水トリメリット酸クロライド等の上記酸の反応性誘導体とジアミンとの反応により得られる前駆体ポリマーをイミド化して得られるポリマー等であってもよい。本明細書及び本特許請求の範囲において、「ポリアミドイミド前駆体」は、イミド化前のポリマー（前駆体ポリマー）を意味する。

ポリアミドイミド及びポリアミドイミド前駆体の各々は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。また、ポリアミドイミドについて、上記ポリマー、原料モノマー、及びオリゴマーの各々は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0066] ＜ポリエーテルスルホン＞

ポリエーテルスルホンとしては、ワニスに用いられる含窒素極性溶剤（Ｓ１）や、必要に応じて含有させる有機溶剤（Ｓ２）に可溶なものであれば特に限定されない。ポリエーテルスルホンとしては、製造する多孔質膜の用途に応じて適宜選択することができ、親水性でも疎水性であってもよい。また脂肪族ポリエーテルスルホンであっても芳香族ポリエーテルスルホンであってもよい。質量平均分子量は、例えば、５０００～１，０００，０００であり、好ましくは１０，０００～３００，０００である。

[0067] [微粒子（Ｂ）]

微粒子（Ｂ）の材質は、ワニスに含まれる溶剤（Ｓ）に不溶で、後に複合膜（樹脂－微粒子複合膜）から除去可能であれば、特に限定されることなく公知の材質を採用可能である。

例えば、無機材料としては、シリカ（二酸化珪素）、酸化チタン、アルミナ（ Al_2O_3 ）等の金属酸化物、有機材料としては、高分子量オレフィン（ポリプロピレン、ポリエチレン等）、ポリスチレン、エポキシ樹脂、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリエステル、ポリエーテル等の有機高分子微粒子が挙げられる。

[0068] 具体的に微粒子（B）としては、例えば、コロイダルシリカが挙げられる。中でも単分散球状シリカ粒子を選択する場合、均一な孔を形成できるために好ましい。

[0069] また、微粒子（B）について、真球率が高く、粒径分布指数が小さいのが好ましい。これらの条件を備えた微粒子（B）は、ワニス中での分散性に優れ、互いに凝集しない状態で使用することができる。

使用する微粒子（B）の平均粒径は、例えば、10 nm以上500 nm以下であることが好ましく、50 nm以上300 nm以下であることがより好ましく、70 nm以上150 nm以下がさらに好ましい。

本明細書において、微粒子（B）の平均粒径は、D50であり、レーザー回折・散乱法によって求めた体積基準の粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。

なお、多孔質膜内に形成される、微粒子（B）に由来する孔のサイズは、微粒子（B）の平均粒径と同一であるか近い。

微粒子（B）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] [溶剤（S）]

ワニスを含む溶剤（S）は、上述の含窒素極性溶剤（S1）を含む。ワニスを含む溶剤（S）は、上述の有機溶剤（S2）を含んでいることが好ましい。含窒素極性溶剤（S1）及び有機溶剤（S2）の沸点や具体例等については、上記《多孔質膜》で説明したとおりである。

[0071] なお、多孔質膜を形成するため、ワニスが含有する、溶剤（S）、含窒素極性溶剤（S1）や、有機溶剤（S2）は、ワニスが含有する、ポリアミド

酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及び／又はポリエーテルスルホンからなる樹脂成分（a）を溶解することができ、微粒子（B）を溶解しない溶剤である。

[0072] ワニスにおいて、溶剤（S）が含窒素極性溶剤（S1）と、有機溶剤（S2）等の含窒素極性溶剤（S1）以外の溶剤とを含有する場合、溶剤（S）の質量に対する、含窒素極性溶剤（S1）の質量の比率は、1質量%以上95質量%以下であることが好ましく、5質量%以上90質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。

また、ワニス中の含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、樹脂成分（a）100質量部に対して100質量部以上900質量部以下であることが好ましく、200質量部以上800質量部以下であることがより好ましく、300質量部以上700質量部以下であることがさらに好ましい。

[0073] [分散剤]

ワニス中の微粒子（B）を均一に分散することを目的に、微粒子（B）とともにさらに分散剤を添加してもよい。分散剤を添加することにより、微粒子（B）をワニス中に一層均一に混合でき、さらには、ワニスを成膜した膜中で、微粒子（B）を均一に分布させることができる。その結果、最終的に得られる多孔質膜の表面に稠密な開口を設け、且つ、表裏面を効率よく連通させることが可能となり、多孔質膜の透気度が向上する。さらに、分散剤を添加することにより、ワニスの乾燥性が向上しやすく、また、形成された未焼成複合膜の基板等からの剥離性が向上しやすい。

[0074] 分散剤は、特に限定されることなく、公知のものを使用することができる。例えば、やし脂肪酸塩、ヒマシ硫酸化油塩、ラウリルサルフェート塩、ポリオキシアルキレンアリルフェニルエーテルサルフェート塩、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホサクシネート塩、イソプロピルホスフェート、ポリオキシエチレンアルキル

エーテルホスフェート塩、ポリオキシエチレンアリルフェニルエーテルホスフェート塩等のアニオン界面活性剤；オレイルアミン酢酸塩、ラウリルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤；ヤシアルキルジメチルアミンオキサライド、脂肪酸アミドプロピルジメチルアミンオキサライド、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アミドベタイン型活性剤、アラニン型活性剤、ラウリルイミノジプロピオン酸等の両性界面活性剤；ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシアルキレンポリスチリルフェニルエーテル等、ポリオキシアルキレン一級アルキルエーテル又はポリオキシアルキレン二級アルキルエーテルのノニオン界面活性剤、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレン化ヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ソルビタンラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリン酸エステル、脂肪酸ジエタノールアミド等のその他のポリオキアルキレン系のノニオン界面活性剤；オクチルステアレート、トリメチロールプロパントリデカノエート等の脂肪酸アルキルエステル；ポリオキシアルキレンブチルエーテル、ポリオキシアルキレンオレイルエーテル、トリメチロールプロパントリス（ポリオキシアルキレン）エーテル等のポリエーテルポリオールが挙げられるが、これらに限定されない。また、上記分散剤は、2種以上を混合して使用することもできる。

- [0075] ワニスにおいて、分散剤の含有量は、例えば、成膜性の点で、上記微粒子（B）の質量に対し0.01質量%以上5質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以上1質量%以下であることがより好ましく、0.1質量%以上0.5質量%以下であることがさらに好ましい。

[0076] 前述の多孔質膜製造用組成物（ワニス）の製造方法は特に限定されない。

ワニスは、典型的には、微粒子（B）を溶剤に分散させる、微粒子分散液調製工程と、樹脂成分（a）を含む樹脂溶液を調製する工程と、これら微粒子分散液と樹脂溶液とを合わせて混練し濃度調製を行う混練工程とにより製造される。

[0077] ワニスについて、25℃における粘度は0.1～3Pa・s以上であることが好ましく、固形分濃度は10質量%以上50質量%以下であることが好ましい。ワニスは、好ましくは2分以上10時間以下、より好ましくは2分以上60分以下混練して製造される。

なお、ワニスの粘度はE型粘度計により測定される。

ワニスの混練には、自転・公転ミキサー（商品名：あわとり鍊太郎、（株）シンキー製）、プラネタリミキサー、ビーズミル等を用いることができる。

また、混練工程では、断面積 $1960\mu\text{m}^2$ 以上 $785000\mu\text{m}^2$ 以下の流路を備える分散装置を用い、50MPa以上に加圧された状態の、微粒子分散液及び樹脂溶液を含む混合液（スラリー）を、当該流路に通過させる分散処理を行うようにしてもよい。このような流路を通過させる分散処理を行う方法としては、特開2020-104105号公報に記載された方法が挙げられる。

[0078] 複合膜（以下、「未焼成複合膜」とも記載する。）は、基板上に直接形成（成膜）してもよいし、上記未焼成複合膜とは異なる下層膜上に形成（成膜）してもよい。また、前述のワニス（多孔質膜製造用組成物）を用いて、未焼成複合膜を成膜した後に、さらに上層に上記未焼成複合膜とは異なる上層膜を成膜してもよい。なお、本出願において、基板上に下層膜を設ける方法も、前述のワニスを用いて、未焼成複合膜を成膜した後に、さらに上層に上記未焼成複合膜とは異なる上層膜を成膜する方法も、基板上に未焼成複合膜を形成する方法に含める。ただし、前述のワニスに含まれる樹脂成分（a）が、ポリアミド酸又はポリアミドイミド前駆体であって、上層膜に焼成工程

不要の材料を用いる場合は、焼成後の樹脂－微粒子複合膜に対し、上層膜を形成してもよい。

前述のワニスからなる複合膜（未焼成複合膜）は、基板上に単層の膜として形成されることが好ましい。

基板としては、例えば、PETフィルム、SUS基板、ガラス基板等が挙げられる。

[0079] 上記下層膜（又は上層膜）としては、例えば、ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及び／又はポリエーテルスルホンからなる樹脂成分と、微粒子と、溶剤とを含有し、上記微粒子の含有量が上記樹脂成分と上記微粒子との合計に対して40体積％超81体積％以下である下層（又は上層）膜用ワニスを用いて成膜した下層（又は上層）未焼成複合膜が挙げられる。下層（又は上層）未焼成複合膜は、基板上に形成されたものであってもよい。上記微粒子の含有量が40体積％超であると、粒子が均一に分散し、また、上記微粒子の含有量が81体積％以下であると、粒子同士が凝集することもなく分散するため、多孔質膜において孔を均一に形成することができる。また、上記微粒子の含有量が上記範囲内であれば、下層（又は上層）未焼成複合膜を基板上に形成する場合、上記基板に予め離型層を設けていなくても、成膜後の離型性を確保しやすい。

[0080] なお、下層（又は上層）膜用ワニスに用いる微粒子と、前述のワニスに用いる微粒子（B）とは、同じであってもよいし、互いに異なってもよい。下層（又は上層）未焼成複合膜における孔をより稠密にするには、下層（又は上層）膜用ワニスに用いる微粒子は、前述のワニスに用いる微粒子（B）よりも粒径分布指数が小さいか同じであることが好ましい。あるいは、下層（又は上層）膜用ワニスに用いる微粒子は、前述のワニスに用いる微粒子（B）よりも真球率が小さいか同じであることが好ましい。

[0081] また、下層（又は上層）膜用ワニスに用いる微粒子の平均粒径は、前述のワニスの微粒子（B）の平均粒径と同じであってもよいし、異なってもよい。平均粒径は、10nm以上5000nm以下の範囲で用途に応じ、適

宜設定すればよい。下層（又は上層）膜用ワニスを用いる場合、前述のワニスを上層とし、微粒子の平均粒径又は粒径分布指数等の異なる下層膜用ワニスを組み合わせて用いることが好ましい。

[0082] また、下層（又は上層）膜形成用ワニスにおける微粒子の含有量は、前述のワニスよりも多くてもよいし少なくともよい。下層（又は上層）膜形成用ワニスに含まれる、樹脂成分、微粒子、及び溶剤等の成分の好適な例は、前述のワニスと同様である。下層（又は上層）膜形成用ワニスは、前述のワニスと同様の方法により調製することができる。下層未焼成複合膜は、例えば、基板上に、上記下層膜形成用ワニスを塗布し、常圧又は真空下で0～100℃、好ましくは常圧10～100℃で乾燥することにより、形成することができる。上層未焼成複合膜の成膜条件も同様である。

[0083] また、上記下層（又は上層）膜としては、例えば、セルロース系樹脂、不織布（例えば、ポリイミド製不織布等。繊維径は、例えば、約50nm～約3000nmである。）等の繊維系材料からなる下層膜や、ポリイミドフィルムも挙げられる。

[0084] さらに、上記未焼成複合膜又は上記未焼成複合膜と上記下層（又は上層）膜との積層膜を焼成してポリイミド微粒子複合膜を得る焼成工程に入る。上記未焼成複合膜又は上記下層未焼成複合膜を基板上に成膜した場合、そのまま焼成してもよいし、焼成工程に入る前に上記未焼成複合膜又は上記未焼成複合膜と上記下層未焼成複合膜との積層膜を基板から剥離してもよい。

[0085] なお、積層膜における上記下層（又は上層）膜が、下層（又は上層）膜用ワニスを用いて成膜した下層（又は上層）未焼成複合膜であり、且つ、下層（又は上層）膜用ワニスの組成が、前述のワニスの組成と同じである場合は、上記複合膜（未焼成複合膜）と上記下層（又は上層）膜との積層膜は実質1層（単層）となるが、本明細書においては積層膜と言う。

[0086] 複合膜（未焼成複合膜）又は未焼成複合膜と下層（又は上層）未焼成複合膜との積層膜を基板から剥離する場合、膜の剥離性をさらに高めるために、予め離型層を設けた基板を使用することもできる。基板に予め離型層を設け

る場合は、ワニスの塗布の前に、基板上に離型剤を塗布して乾燥あるいは焼き付けを行う。ここで使用される離型剤は、アルキルリン酸アンモニウム塩系、フッ素系又はシリコン等の公知の離型剤が特に制限なく使用可能である。上記未焼成複合膜を基板から剥離する際、未焼成複合膜の剥離面にわずかながら離型剤が残存するため、焼成中の変色や電気特性への悪影響の原因ともなるので、極力取り除くことが好ましい。離型剤を取り除くことを目的として、基板より剥離した未焼成複合膜又は未焼成複合膜と下層未焼成複合膜との積層膜を、有機溶剤を用いて洗浄する洗浄工程を導入してもよい。

[0087] 一方、未焼成複合膜又は下層未焼成複合膜の成膜に、離型層を設けず基板をそのまま使用する場合は、上記離型層形成の工程や上記洗浄工程を省くことができる。また、未焼成複合膜の製造において、後述の焼成工程の前に、水を含む溶剤への浸漬工程、プレス工程、当該浸漬工程後の乾燥工程をそれぞれ任意の工程として設けてもよい。

[0088] [加熱工程]

加熱工程では、複合膜（未焼成複合膜）を加熱して、製造される多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下になるように、複合膜から溶剤（S）の一部を除去する。なお、溶媒を除去するので、加熱工程は、乾燥工程ともいえる。

ワニスの含有成分やその量等に応じて、加熱工程の条件を調整することにより、製造される多孔質膜における、含窒素極性溶剤（S1）の含有量を、10ppm以上2000ppm以下にすることができる。

加熱温度は、例えば、好ましくは40℃以上170℃以下、より好ましくは60℃以上145℃以下である。加熱工程は、常圧、減圧下、真空下のいずれでもよい。

[0089] [焼成工程（樹脂－微粒子複合膜の製造）]

焼成工程は、加熱工程の際、又は加熱工程の後であって、微粒子除去工程の前に、複合膜を焼成する工程である。

焼成工程は、加熱工程（乾燥工程）の後に行ってもよいが、加熱工程の際

に行ってもよい、すなわち、焼成工程での加熱が、加熱工程での加熱（乾燥）を兼ねていてもよい。

[0090] ワニスに含まれる樹脂成分（a）が、ポリアミド酸及び／又はポリアミドイミド前駆体を含む場合、複合膜（未焼成複合膜）に対して、焼成工程を行うことで、ポリイミド及び／又はポリアミドイミドからなる樹脂と、微粒子（B）と、からなる複合膜（樹脂－微粒子複合膜）が形成される。

なお、ワニスに含まれる樹脂成分（a）が、ポリイミド、ポリアミドイミド又はポリエーテルスルホンである場合は、焼成工程を有していてもよいが、焼成工程を省いてもよい。

[0091] 上記複合膜形成工程において、上記未焼成複合膜とは異なる下層膜上に上記未焼成複合膜を成膜した場合には、焼成工程において、上記未焼成複合膜とともに上記下層膜も焼成する。

[0092] 焼成工程における焼成温度は、複合膜及び下層膜の構造や縮合剤の有無によっても異なるが、120℃以上450℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは150℃以上420℃以下である。また、微粒子（B）に、有機材料を使用するときは、その熱分解温度よりも低い温度に設定する必要がある。

ワニスに含まれる樹脂成分（a）が、ポリアミド酸の場合、焼成工程においてはイミド化を完結させることが好ましい。

[0093] 焼成条件は、例えば、室温以上400℃以下までを3時間で昇温させた後、400℃で20分間保持させる方法や、室温から50℃刻みで段階的に400℃まで昇温（各ステップ20分保持）し、最終的に400℃で20分保持させる等の段階的な乾燥－熱イミド化法を用いることもできる。基板上に未焼成複合膜を成膜し、上記基板から上記未焼成複合膜を一旦剥離する場合は、未焼成複合膜の端部をSUS製の型枠等に固定し変形を防ぐ方法を採用することもできる。

[0094] できあがった樹脂－微粒子複合膜の膜厚は、例えばマイクロメータ等で複数の箇所の厚さを測定し平均することで求めることができる。どのような平

均膜厚が好ましいかは、多孔質膜の用途によって異なるが、例えば、セパレータ等に使用する場合は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。フィルタ等に使用する場合は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $150\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0095] [微粒子除去工程（樹脂－微粒子複合膜の多孔化）]

微粒子除去工程では、加熱工程後の複合膜（焼成工程を行った場合は、焼成工程後の複合膜（樹脂－微粒子複合膜））から、微粒子（B）を取り除く。微粒子（B）を適切な方法を選択して除去することにより、多孔質膜を再現性よく製造することができる。

[0096] 微粒子（B）の材質として、例えば、シリカを採用した場合、樹脂－微粒子複合膜を低濃度のフッ化水素水等により処理して、シリカを溶解除去することが可能である。

[0097] 微粒子（B）の材質として、有機材料を選択することもできる。有機材料としては、樹脂－微粒子複合膜に含まれる樹脂よりも低温で分解するものであれば、特に限定されることなく使用できる。例えば、線状ポリマーや公知の解重合性ポリマーからなる樹脂微粒子を挙げることができる。通常の線状ポリマーは、熱分解時にポリマーの分子鎖がランダムに切断され、解重合性ポリマーは、熱分解時にポリマーが単量体に分解するポリマーである。いずれも、低分子量体、あるいは、 CO_2 まで分解することによって、多孔質膜内から消失する。使用される樹脂微粒子の分解温度は、 230°C 以上 320°C 以下であることが好ましい。

[0098] 多孔質膜の全体の膜厚は特に限定されるものではないが、例えば、セパレータ等に使用する場合は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。フィルタ等に使用する場合は、 5

μm 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。上記の膜厚は、樹脂－微粒子複合膜の測定時と同様、例えばマイクロメータ等で複数の箇所の厚さを測定し平均することで求めることができる。

[0099] 多孔質膜が、2種以上の多孔質膜製造用組成物から形成される場合等において、各多孔質膜製造用組成物により形成される領域の厚さ方向の比率は、多孔質膜の用途に応じて適宜設定すればよい。多孔質膜製造用組成物による層（I）と、他の多孔質膜製造用組成物による層（II）の2つの領域を有する多孔質膜の場合、各領域の厚み方向の比率（（I）：（II））は、例えば、1：99～99：1であり、好ましくは5：95～95：5の範囲で調製すればよい。各層の厚さは、多孔質膜断面の複数箇所を、走査型電子顕微鏡（SEM）等により観察して平均して算出することができる。

[0100] [樹脂除去工程]

多孔質膜の製造方法は、微粒子除去工程前に、樹脂－微粒子複合膜の樹脂部分の少なくとも一部を除去するか、又は、微粒子除去工程後に多孔質膜の少なくとも一部を除去する樹脂除去工程を有していてもよい。樹脂－微粒子複合膜の樹脂部分の少なくとも一部又は多孔質膜の少なくとも一部を除去することにより、除去しない場合と比べて、最終製品の多孔質膜の開孔率を向上させることが可能となる。

[0101] 上記の樹脂部分の少なくとも一部を除去する工程、あるいは、多孔質膜の少なくとも一部を除去する工程は、通常のケミカルエッチング法若しくは物理的除去方法、又は、これらを組み合わせた方法により行うことができる。

[0102] ケミカルエッチング法としては、無機アルカリ溶液又は有機アルカリ溶液等のケミカルエッチング液による処理が挙げられる。無機アルカリ溶液が好ましい。無機アルカリ溶液として、例えば、ヒドラジンヒドレートとエチレンジアミンを含むヒドラジン溶液、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属

水酸化物の溶液、アンモニア溶液、水酸化アルカリとヒドラジンと1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを主成分とするエッチング液等が挙げられる。有機アルカリ溶液としては、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性溶液が挙げられる。

- [0103] 上記の各溶液の溶媒については、純水、アルコール類を適宜選択できる。また界面活性剤を適量添加したものを使用することもできる。アルカリ濃度は、例えば0.01～20質量%である。
- [0104] また、物理的な方法としては、例えば、プラズマ（酸素、アルゴン等）、コロナ放電等によるドライエッチング、研磨剤（例えば、アルミナ（硬度9）等）を液体に分散し、これを膜の表面に30～100 m/sの速度で照射することで表面処理する方法等が使用できる。
- [0105] 上記した方法は、微粒子除去工程前又は微粒子除去工程後のいずれの樹脂除去工程にも適用可能であるので好ましい。
- [0106] 一方、微粒子除去工程後に行う樹脂除去工程にのみ適用可能な物理的方法として、対象表面を液体で濡らした台紙フィルム（例えばPETフィルム等のポリエステルフィルム）に圧着後、乾燥しないで又は乾燥した後、多孔質膜を台紙フィルムから引きはがす方法を採用することもできる。液体の表面張力あるいは静電付着力に起因して、多孔質膜の表面層のみが台紙フィルム上に残された状態で、多孔質膜が台紙フィルムから引きはがされる。
- [0107] 以上説明した多孔質膜の製造方法によれば、多孔質膜を透過する流体（液体やガス）の流量を向上（増加）することができる。このため、小孔径化と流量の向上とを、両立することができる。したがって、孔径が小さく且つ流量の多い多孔質膜を製造することができる。

実施例

[0108] 以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の範囲は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0109] [実施例 1～20 及び比較例 1～8]

ポリアミド酸溶液に、ポリアミド酸（樹脂成分（a））の質量とシリカ（微粒子（B））の質量との合計に対して、ポリアミド酸の量が 30 質量%であり、シリカの質量が 70 質量%であるように、シリカ分散液（表 1 に記載する種類のシリカに対し 0.5 質量%の分散剤を含む）を添加した。さらに、溶剤（S）として、含窒素極性溶剤（S1）、有機溶剤（S2）、及び／又は、含窒素極性溶剤（S1）、有機溶剤（S2）に該当しない有機溶剤（S'）を、最終組成物（多孔質膜製造用組成物（ワニス））全体における溶剤（S）の組成が、表 1 に記載する質量%となるようにそれぞれ追加した。

得られた混合液を容量 1000 mL の容器中で、攪拌羽により 4000 rpm で 30 分攪拌して分散させた。その後、吉田機械興業株式会社製の直径 60 μm （断面積 2826 μm^2 ）の流路を備える分散装置を用いて、200 MPa で混合液を流路を通過させる分散処理を 10 回行い、固形分濃度 30 質量%の多孔質膜製造用組成物（ワニス）を調製した。なお、得られたワニスにおけるポリアミド酸とシリカとの比率（ポリアミド酸：シリカ）は体積比として 38：62、質量比として 30：70 であった。

なお、以下に示すポリアミド酸溶液、有機溶剤、分散剤、及び微粒子を用いた。

- ・ポリアミド酸溶液：ピロメリット酸二無水物と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとの反応物（固形分 20 質量%（有機溶剤：N,N-ジメチルアセトアミド））

- ・含窒素極性溶剤（S1）：N-メチルピロリドン（NMP）又は 1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（DMI）

- ・有機溶剤（S2）：N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）

- ・有機溶剤（S'）：ガンマブチロラクトン（GBL）

- ・分散剤：ポリオキシエチレン二級アルキルエーテル系分散剤
- ・微粒子（B）：平均粒径100nmのシリカ、平均粒径80nmのシリカ、又は平均粒径50nmのシリカ

[0110] 得られた多孔質膜製造用組成物を、基板であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上にアプリケーションャーを用いて塗布することにより、複合膜を基板上に形成した（複合膜形成工程）。次いで、複合膜（未焼成複合膜）を90℃で5分間加熱して、溶剤（S）の一部を除去した（加熱工程）。加熱工程後の複合膜をオーブンの中に入れ、380℃で15分間焼成して、イミド化を完結させて樹脂-微粒子複合膜を得た（焼成工程）。その後、基板からこの樹脂-微粒子複合膜を剥離した。剥離した樹脂-微粒子複合膜をフッ化水素（HF）中に10分間浸漬することで、膜中に含まれるシリカ微粒子を除去した（微粒子除去工程）。その後、水洗・乾燥して、それぞれ膜厚40μmである、実施例1～20及び比較例1～8のポリイミド多孔質膜を得た。

[0111] 得られた実施例及び比較例のポリイミド多孔質膜について、含窒素極性溶剤（S1）の含有量、IPA フローレート（FR）、バブルポイント（BPP）、及び引張強度を、以下の方法に従って、測定した。結果を表2に示す。

[0112] [含窒素極性溶剤（S1）の含有量]

ポリイミド多孔質膜0.1gにアセトン10gを加え、3時間攪拌した後、ポリイミド多孔質膜を除去し、測定液を調製した。この測定液を、GC-MS（Agilent製、GC：7820A、MS：5977E）で測定し、含窒素極性溶剤（S1）の含有量を求めた。

[0113] [IPA フローレート（FR）]

各ポリイミド多孔質膜を直径47mmメンブレンフィルターサイズに切り出し、インラインフィルターホルダーに装着した。次いで、一次側（多孔質膜の流路の上流側）よりイソプロピルアルコール（IPA）を0.1MPaの空気で加圧してろ過を行い、その流量を測定した。測定は、25℃で実施

した。表2において、 1 cm^2 当たり毎分のmL数で表示する。

[0114] [バブルポイント (BP)]

バブルポイント (BP) を、ASTM F316-86、JIS K 3832に準拠して測定した。具体的には、各ポリイミド多孔質膜を直径47mmメンブレンフィルターサイズに切り出し、バブルポイント用の測定ホルダーに装着した。膜の二次側（多孔質膜の流路の下流側）をフッ素系溶剤（Novac 7200、3M社製、ハイドロフルオロエーテル）で湿潤させ、一次側から空気で徐々に加圧し、二次側に気泡が発生する圧力を測定した。測定は、常温（25℃）で実施した。

[0115] [引張強度]

各ポリイミド多孔質膜をダンベル状6号形に切り出して試験片を作製した。試験機として、小型卓上試験機 EZ Test EZ-SX（株式会社島津製作所製）を用い、JIS K 7127に準拠して、25℃、5mm/minの測定条件で、試験片の破断時の応力（引張強度 (MPa)）を測定した。

[0116]

[表1]

	多孔質膜製造用組成物				
	微粒子 (B)	溶剤 (S)			
	シリカ	含窒素極性溶剤 (S1)	有機溶剤 (S2)	有機溶剤 (S')	
		DMI	NMP	DMAc	GBL
	平均粒径	質量%	質量%	質量%	質量%
実施例1	100nm	70	0	30	0
実施例2	100nm	60	0	40	0
実施例3	100nm	50	0	50	0
実施例4	100nm	40	0	60	0
実施例5	100nm	30	0	70	0
実施例6	100nm	20	0	80	0
実施例7	100nm	10	0	90	0
実施例8	100nm	0	70	30	0
実施例9	100nm	0	50	50	0
実施例10	100nm	0	10	90	0
実施例11	100nm	40	20	40	0
実施例12	100nm	30	20	50	0
実施例13	100nm	20	20	60	0
実施例14	100nm	10	20	70	0
実施例15	100nm	20	40	40	0
実施例16	100nm	20	30	50	0
実施例17	100nm	20	20	60	0
実施例18	100nm	20	10	70	0
実施例19	80nm	20	20	60	0
実施例20	50nm	20	20	60	0
比較例1	100nm	80	0	20	0
比較例2	100nm	5	0	95	0
比較例3	100nm	0	5	95	0
比較例4	100nm	4	4	92	0
比較例5	100nm	0	0	100	0
比較例6	100nm	0	0	90	10
比較例7	80nm	0	0	100	0
比較例8	50nm	0	0	100	0

[0117]

[表2]

	多孔質膜における含有量				評価結果		
	含窒素極性溶剤 (S1)		有機溶剤 (S2)	有機溶剤 (S')	IPA FR (mL/(min・cm ²))	BP (psi)	膜強度 (MPa)
	DMI	NMP	DMAc	GBL			
	質量ppm	質量ppm	質量ppm	質量ppm			
実施例1	2000	0	100	0	0.28	90	33
実施例2	1500	0	200	0	0.27	95	32
実施例3	1000	0	400	0	0.26	100	31
実施例4	500	0	900	0	0.25	100	30
実施例5	300	0	1400	0	0.24	100	29
実施例6	100	0	1400	0	0.23	100	28
実施例7	20	0	1400	0	0.22	100	27
実施例8	0	1000	900	0	0.25	95	31
実施例9	0	500	1200	0	0.24	100	30
実施例10	0	10	1400	0	0.22	100	27
実施例11	500	50	200	0	0.27	95	38
実施例12	300	50	400	0	0.24	100	31
実施例13	100	50	900	0	0.23	100	29
実施例14	20	50	1400	0	0.22	100	27
実施例15	100	250	200	0	0.26	95	38
実施例16	100	150	400	0	0.24	100	31
実施例17	100	50	900	0	0.23	100	29
実施例18	100	10	1400	0	0.22	100	27
実施例19	100	50	900	0	0.12	150	40
実施例20	100	50	900	0	0.06	200	50
比較例1	2100	0	100	0	0.30	85	40
比較例2	5	0	1400	0	0.20	100	25
比較例3	0	5	1400	0	0.20	100	25
比較例4	4	4	920	0	0.20	100	25
比較例5	0	0	900	0	0.20	100	25
比較例6	0	0	900	100	0.20	100	25
比較例7	0	0	900	0	0.06	150	45
比較例8	0	0	900	0	0.03	200	55

[0118] 表1及び2に示すように、平均粒径が100nmである微粒子(B)を用いて製造され、多孔質膜における含窒素極性溶剤(S1)の含有量が、10ppm以上2000ppm以下の範囲内である実施例1〜18は、平均粒径が100nmである微粒子(B)を用いて製造され、多孔質膜が含窒素極性溶剤(S1)を含まない比較例5と、同程度のバブルポイントであった。すなわち、実施例1〜18は、含窒素極性溶剤(S1)を含まない比較例5と同程度の孔径が小さい多孔質膜であるといえる。

また、実施例1～18は、比較例5よりも、IPA フローレート（FR）が高く、流量が多かった。

これらから、実施例1～18の多孔質膜は、孔径が小さく且つ流量が向上したといえる。なお、実施例1～18は、比較例5よりも膜強度も高かった。

一方、平均粒径が100nmである微粒子（B）を用いて製造され、多孔質膜における含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下の範囲外である比較例1～4の多孔質膜は、流量が少ないか、又は孔径が大きいことが分かる。

また、平均粒径が80nmである微粒子（B）を用いて製造され、多孔質膜における含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下の範囲内である実施例19は、平均粒径が80nmである微粒子（B）を用いて製造され、多孔質膜が含窒素極性溶剤（S1）を含まない比較例7と、同程度のバブルポイントであった。すなわち、実施例19は、含窒素極性溶剤（S1）を含まない比較例7と同程度の孔径が小さい多孔質膜であるといえる。

また、実施例19は、比較例7よりも、IPA フローレート（FR）が高く、流量が多かった。

これらから、実施例19の多孔質膜は、孔径が小さく且つ流量が向上したといえる。

[0119] また、平均粒径が50nmである微粒子（B）を用いて製造され、多孔質膜における含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下の範囲内である実施例20は、平均粒径が50nmである微粒子（B）を用いて製造され、多孔質膜が含窒素極性溶剤（S1）を含まない比較例8と、同程度のバブルポイントであった。すなわち、実施例20は、含窒素極性溶剤（S1）を含まない比較例8と同程度の孔径が小さい多孔質膜であるといえる。

また、実施例20は、比較例8よりも、IPA フローレート（FR）が

高く、流量が多かった。

これらから、実施例 20 の多孔質膜は、孔径が小さく且つ流量が向上したといえる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイミド、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホンからなる群より選択される少なくとも1つの樹脂成分（A）と、溶剤（S）とを含む多孔質膜であって、
- 前記溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃以上である含窒素極性溶剤（S1）を含み、
- 前記多孔質膜における、前記含窒素極性溶剤（S1）の含有量は、10ppm以上2000ppm以下である、多孔質膜。
- [請求項2] 前記含窒素極性溶剤（S1）は、置換基を有してもよい含窒素複素環化合物、及び含窒素基で置換された芳香族炭化水素よりなる群から選択される少なくとも1つである、請求項1に記載の多孔質膜。
- [請求項3] 前記含窒素極性溶剤（S1）は、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-メチルピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、及びニトロベンゼンよりなる群から選択される少なくとも1つである、請求項2に記載の多孔質膜。
- [請求項4] 前記溶剤（S）は、大気圧下での沸点が200℃未満の有機溶剤（S2）を含む、請求項1に記載の、多孔質膜。
- [請求項5] 前記有機溶剤（S2）は、脂肪族アミド系溶剤である、請求項4に記載の多孔質膜。
- [請求項6] 前記有機溶剤（S2）は、ジメチルアセトアミドである、請求項5に記載の多孔質膜。
- [請求項7] 前記多孔質膜における、前記溶剤（S）の含有量は、10ppm以上2100ppm以下である、請求項1に記載の多孔質膜。
- [請求項8] 請求項1～7いずれか1項に記載の多孔質膜の製造方法であって、
- ポリアミド酸、ポリイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミドイミド及びポリエーテルスルホンよりなる群から選択される少なくとも1つの樹脂成分と、微粒子（B）と、溶剤（S）とを含む多孔質膜製造用組成物からなる複合膜を基板上に形成する複合膜形成工程と、

前記複合膜を加熱する加熱工程と、

前記加熱工程後の複合膜から前記微粒子（B）を取り除く微粒子除去工程と、を含み、

前記溶剤（S）は、前記含窒素極性溶剤（S1）を含み、

前記加熱工程では、製造される多孔質膜における、前記含窒素極性溶剤（S1）の含有量が、10ppm以上2000ppm以下になるように、前記複合膜から前記溶剤（S）の一部を除去する、多孔質膜の製造方法。