

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-290170

(P2005-290170A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C08J 9/12</b>	C08J 9/12 CER	4D006
<b>B01D 71/32</b>	C08J 9/12 CEZ	4F074
<b>B01D 71/40</b>	B01D 71/32	
<b>B01D 71/70</b>	B01D 71/40	
<b>B01D 71/80</b>	B01D 71/70 500	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-106257 (P2004-106257)	(71) 出願人	301021533 独立行政法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(72) 発明者	横山 英明 東京都江東区青海2-4-1-6 独立行政 法人産業技術総合研究所臨海副都心センタ ー内
		(72) 発明者	リ レイ 東京都江東区青海2-4-1-6 独立行政 法人産業技術総合研究所臨海副都心センタ ー内
		Fターム(参考)	4D006 GA41 MA22 MA31 MC24X MC37X MC79X MC88 NA10 NA54 NA61 PA05 PB17 PC41 4F074 AA33B AA48 AB01 BA32 CA29 CC05X CC10X DA23 DA43

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルム及び多孔質フィルム製造方法に関するものである。

## (57) 【要約】

【課題】直径5nm以上80nm以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが100nm以下で高分子化合物により形成されている新規なフィルムシート及びその製造方法の提供。

【解決手段】超臨界二酸化炭素に溶解性をする1つのブロック成分Aと、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない1つのブロック成分Bからなり、厚さが100nm以下である高分子化合物フィルムシートと超臨界の二酸化炭素を接触させて、前記高分子化合物のフィルムシートを、ブロック成分Bを構成するポリマー鎖の二酸化炭素含浸した状態でガラス転移温度よりも低温に冷却した後、前記高分子化合物のフィルムシートに含浸されている二酸化炭素を気化させることにより得られる直径5nm以上80nm以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが100nm以下で高分子化合物により形成されているフィルムシート及びその製造法。

【選択図】なし。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

直径 5 nm 以上 80 nm 以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが 100 nm 以下で高分子化合物により形成されていることを特徴とするフィルムシート。

## 【請求項 2】

前記高分子化合物が、超臨界二酸化炭素に溶解性をする 1 つのブロック成分 A と、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない 1 つのブロック成分 B から構成されることを特徴とする請求項 1 記載のフィルムシート。

## 【請求項 3】

前記ブロック成分 A が、含フッ素ポリマー鎖又は炭化水素基を有するポリシロキサン鎖からなる請求項 2 に記載のフィルムシート。

10

## 【請求項 4】

超臨界二酸化炭素に溶解性をする 1 つのブロック成分 A と、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない 1 つのブロック成分 B からなり、厚さが 100 nm 以下である高分子化合物フィルムシートと超臨界の二酸化炭素を接触させて、前記高分子化合物のフィルムシートを、ブロック成分 B を構成するポリマー鎖の二酸化炭素含浸した状態でガラス転移温度よりも低温に冷却した後、前記高分子化合物のフィルムシートに含浸されている二酸化炭素を気化させることを特徴とする直径 5 nm 以上 80 nm 以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが 100 nm 以下で高分子化合物により形成されているフィルムシートの製造方法。

## 【請求項 5】

前記フィルムシートがフィルター用であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか記載のフィルムシート。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多孔質フィルム及び多孔質フィルム製造方法

## 【背景技術】

## 【0002】

超臨界の二酸化炭素を用いたプラスチック発泡技術は、積極的に開発されている。樹脂にガス状又は超臨界状の二酸化炭素を含浸させ樹脂を発泡させる方法により、セルサイズが 1.8 から 5 μm 程度の発泡体を得ている（特許文献 1）。その後、ポリスチレンの発泡の研究として、非特許文献 1 など多数の文献が発表されている。その他のポリマーについても、同様の研究例が存在している。

30

これまでの技術の概要は、以下のものである。ポリマーに超臨界二酸化炭素を含有させ飽和状態にする。その後、急激な圧力の低下・温度の上昇等で、二酸化炭素の過飽和状態を作り出し、過飽和の二酸化炭素が発泡化するのを利用するものである。このような従来技術では、発泡の径は 1 ミクロン程度までしか低下させることができないとされている。例えば、特許文献 2 においては、2 種類以上のモノマー共重合体よりなるミクロ相分離構造の樹脂に高圧ガスを接触させて、セルのサイズを小さくすることが提案されているが、その実施例にあるように、従来法よりも小さなセルサイズが得られるものの、0.5 μm（500 nm）程度までのものが得られていると記載されているにとどまっている。また、二酸化炭素雰囲気下の圧力容器中で、（共）重合体成形物中に、5 ~ 50 MPa の圧力、かつ 10 から 400 の温度で二酸化炭素を溶解させる工程、この圧力から 0.02 から 30 MPa / sec の割合で 2 MPa 以上減圧し、多孔体を製造する方法により、0.1 μm の結果を得ている（特許文献 3）。また、非結晶樹脂を用いる場合に含浸工程を高い温度で、又発泡工程の温度を低くして、かつガラス転移点以上の温度で行い、同様な発泡粒径の多孔体を得ている（特許文献 4）。

40

## 【0003】

試料の表面付近では二酸化炭素の拡散・蒸発により表面から二酸化炭素が放出されるため、発泡を生じない領域が存在していた。このために、薄いフィルムなどに応用すること

50

はできなかつた。

これは、二酸化炭素の過飽和・発泡のプロセスを用いる場合に不可避な現象である。

【0004】

高分子に微細な空孔を作るその他の技術としては、ブロック共重合体のドメインをオゾンによって分解する方法、生分解による方法、熱による分解を用いる方法などが知られているが、分解物の除去などに問題があった。例えば、特許文献5においては、ブロックあるいはグラフト共重合体に親水性重合体を含有させ、溶媒等で除去することにより微細多孔質膜を得ることが提案されているが、セルが独立している場合などには応用できないことは容易に想像できる。

【0005】

多孔体を形成する場合には、高分子にナノサイズの空孔を作ることによって、その空孔をドライエッチングによって基板に転写することができることが知られている。しかしながら、従来のフォトリソグラフィでは、100nmの大きさで、大きな面積に規則的なパターンを作るとは困難である。

【0006】

【特許文献1】特開平10-36547号公報

【特許文献2】特開2001-151924号公報

【特許文献3】特開2003-96229号公報

【特許文献4】特開2004-51961号公報

【特許文献5】特開平2-127400号公報

【非特許文献1】Macromolecules 31, 4614 (1998)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、直径5nm以上80nm以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが100nm以下で高分子化合物により形成されている新規なフィルムシート及びその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは鋭意研究し、以下の事柄を見出して、本発明を完成させた。

超臨界二酸化炭素に溶解性をする1つのブロック成分Aと、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない1つのブロック成分Bからなり、厚さが100nm以下である高分子化合物フィルムシートを、超臨界の二酸化炭素と接触させると、超臨界二酸化炭素はブロック成分A中に選択的に含浸された状態となり、次に、前記高分子化合物のフィルムシートを、ブロック成分Bを構成するポリマー鎖の二酸化炭素含浸した状態でガラス転移温度よりも低温に冷却すると、ブロック成分Bはガラス質となり、二酸化炭素とブロック共重合体からなる構造は凍結される。次に、冷却された共重合体に含まれる二酸化炭素を気化させることにより、直径5nm以上80nm以下の孔が多孔で単層で有し、厚さが100nm以下である高分子化合物であるフィルムシートが得られることを見出した。

【0009】

(1) 直径5nm以上80nm以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが100nm以下で高分子化合物により形成されていることを特徴とするフィルムシート。

(2) 前記高分子化合物が、超臨界二酸化炭素に溶解性をする1つのブロック成分Aと、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない1つのブロック成分Bから構成されることを特徴とする(1)記載のフィルムシート。

(3) 前記ブロック成分Aが、含フッ素ポリマー鎖又は炭化水素基を有するポリシロキサン鎖からなる(2)に記載のフィルムシート。

(4) 超臨界二酸化炭素に溶解性をする1つのブロック成分Aと、超臨界二酸化炭素に溶解性を有しない1つのブロック成分Bからなり、厚さが100nm以下である高分子化合物フィルムシートと超臨界の二酸化炭素を接触させて、前記高分子化合物のフィルムシート

10

20

30

40

50

を、ブロック成分 B を構成するポリマー鎖の二酸化炭素含浸した状態でガラス転移温度よりも低温に冷却した後、前記高分子化合物のフィルムシートに含浸されている二酸化炭素を気化させることを特徴とする直径 5 nm 以上 80 nm 以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが 100 nm 以下で高分子化合物により形成されているフィルムシートの製造方法。(5) 前記フィルムシートがフィルター用であることを特徴とする (1) 乃至 (3) いずれか記載のフィルムシート。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、直径 5 nm 以上 80 nm 以下の孔が多孔で単層で構成され、厚さが 100 nm 以下で高分子化合物により形成されている新規なフィルムシート及びその製造方法

10

が得られる。このフィルムシートはフィルター用、マスク用として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の多孔質体は、単層のフィルム中で、直径 80 nm 以下、5 nm 以上の空孔を有する高分子化合物からなるシートである。この多孔質体は共重合体からなるものである。

この共重合体の一方の成分 A は、超臨界の二酸化炭素に溶解性を有する特性を有するものであり、他方の共重合体のブロック成分 B は、超臨界の二酸化炭素に溶解性を有しない特性を有するものである。

この場合、前記 CO<sub>2</sub> 溶解性ブロック成分 A は、3000 psi の圧力下、温度 35 の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が 0.1 重量% 以上、好ましくは 1 重量% 以上溶解するブロック成分であることを意味する。その溶解度の上限值は、特に制約されないが、通常、10 重量% 程度である。

20

一方、前記 CO<sub>2</sub> 非溶解性ブロック成分 B は、3000 psi の圧力下、温度 35 の超臨界二酸化炭素に対する溶解度が 0.1 重量% 未満のブロック成分であることを意味する。

【0012】

共重合体を形成するブロック成分 A のポリマー鎖の分子量は、数平均分子量で、1,000 ~ 10,000, 000、好ましくは、5,000 ~ 500,000 である。

一方、共重合体を形成するブロック成分 B のポリマー鎖の分子量は、数平均分子量で、1,000 ~ 10,000, 000、好ましくは、5,000 ~ 500,000 である。

30

共重合体中において、ブロック成分 A の体積分率は、0.01 ~ 0.7、好ましくは、0.05 ~ 0.5 である。残余は、ブロック成分 B である。

【0013】

ブロック成分 A は、フッ素原子を含むポリマー鎖、炭化水素基を有するポリシロキサン鎖等から選ばれるものである。さらに、フッ素原子を含むポリマー鎖としては、含フッ素アルキル基を側鎖に持つポリマー鎖（フルオロメタクリレートポリマー鎖、フルオロアルキル基をグラフトしたポリマー鎖等）が挙げられる。又、炭化水素基を有するポリシロキサン鎖としては、ポリジメチルシロキサン鎖を挙げることができる。

40

ブロック成分 B は、ブロック成分 A と共重合体を形成することができる高分子物であれば、使用することができる。ブロック成分 B は、具体的には、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、

塩化ビニル、スチレンとイソプレン、ブタジエン、イソブテン、アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン共重合体、エチレンとメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレートとの共重合体、プロピレンとメチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレートとの共重合体、メチルメタクリレートとブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、スチレンとの共重合体、ポリプロピレンオキシド - ポリブタジエン共重合体、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン - プロピレンコポリマー、エチレ

50

ン・ブテンコポリマー、プロピレン・ブテンコポリマー、エチレン・メタクリル酸コポリマー、エチレン・アクリル酸コポリマー、エチレン・酢酸ビニルコポリマー、エチレン・アクリル酸エチルコポリマー、アイオノマー樹脂（例えばエチレン・メタクリル酸コポリマー・アイオノマー樹脂等）、ポリプロピレン、ポリブテン、4-メチルペンテン-1樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、エチレン・スチレンコポリマー、スチレン系樹脂（ポリスチレン、ブタジエン・スチレンコポリマー（HIPS）、アクリロニトリル・スチレンコポリマー（AS樹脂）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレンコポリマー（ABS樹脂）、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル・アクリル酸メチルコポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンオキシド、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、酢酸セルロース、ポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等）、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、液晶ポリマー、熱可塑性エラストマー、生分解性ポリマー（例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸等のようなヒドロキシカルボン酸縮合物、ポリブチレンサクシネートのようなジオールとカルボン酸の縮合物等）、ポリウレタン（熱可塑性ポリウレタンも含む）、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の重合体の1種以上からなる共重合体が挙げられる。

10

## 【0014】

ブロック共重合体を構成する好ましい具体例としては、ビニルモノマー（スチレン、オレフィン等）とパーフルオロアルキル基を有するアクリル系モノマー（メタクリレート及び/又はアクリレート）とのブロック共重合体を示すことができる。共重合を形成することが可能であれば、特に成分の化合物は、限定されない。

20

また、本発明で好ましく用いられるブロック共重合体は、Mcrromol . Symp . 191, 135 (2002) に記載の方法により、アニオン重合で合成された、Poly[styrene-b-4-(3-perfluorooctyl)propoxystyrene]や、Poly[styrene-b-2-(perfluorooctyl)ethylmethacrylate]、その他のフッ素含有ブロックコポリマー、例えば、Perfluoropropyl、Perfluoropentyl、Perfluorohexyl、Perfluoroheptylなどのパーフルオロアルキル基を側鎖に持つ、ポリマー（ポリアクリレートやポリメタクリレート、ポリシロキサン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等）をブロック成分として持つブロック共重合体等が挙げられる。

30

## 【0015】

本発明の多孔質体を製造するには、前記共重合体からなるフィルムである。通常、この膜の厚さは、径の大きさにより決定される。孔の径にもよるが、直径80nmの空孔であれば、100nm程度の厚さに調整される。60nm程度の厚さの場合には、20nm空孔の大きさに用いることができる。

前記共重合体を超臨界二酸化炭素と接触させて、二酸化炭素を共重合体該材料に含浸させる。これにより、二酸化炭素は、ブロック共重合体のブロック成分A中に選択的に含浸される。一方、ブロック成分B中には二酸化炭素は含浸されない結果となる。

40

この二酸化炭素含浸時間としては、通常、1分～10時間、好ましくは、100分～2時間が必要となる。

## 【0016】

次に、前記二酸化炭素含浸処理された共重合体を、共重合体を構成するブロック成分Bのポリマー鎖の二酸化炭素中でのガラス転移温度(Tg)より低い温度、好ましくは、該Tgより10～50程度低い温度に冷却する。

例えば、ブロック成分Bのポリマー鎖がポリスチレンからなる場合、ポリスチレンの二酸化炭素中におけるガラス転移温度は、30MPaにおいて40程度であるので、それよりも低い温度を必要とする。例えば、0程度に冷却するのが好ましい。

50

## 【0017】

前記冷却操作により、ブロック成分Bはガラス質となり、二酸化炭素とブロック共重合体からなる構造は凍結される。次に、冷却された共重合体に含まれる二酸化炭素を気化させるときに、以下のような利点を得られる。

- (1) 二酸化炭素の開放に伴い、ミクロン以上の大きな孔が形成するのを防止する。
- (2) ブロック共重合体のドメインサイズに近いサイズの孔を形成できる。
- (3) 冷却温度、及び/または、二酸化炭素圧力を調整することにより、孔の大きさを調整することを可能にする。

## 【0018】

前記冷却処理後には、冷却された共重合体に含まれる二酸化炭素を気化させる。この操作は、徐々に圧力を減圧にすることにより行われる。この場合の条件は、液体状の二酸化炭素が気化する条件であればよい。例えば、該材料の雰囲気圧を、大気圧以下にすればよい。

10

## 【0019】

前記のようにして、該100nm以下のフィルムシートは単層で多孔質化されるが、この場合の多孔質フィルムシートは、材料を構成するブロック共重合体のブロック成分A中に含まれる二酸化炭素の気化により達成される。即ち、この多孔質化は、ブロック成分Aにおいてのみ起り、共重合体のブロック成分Aの部分が選択的に多孔質化される。

このように、本発明では、ブロック共重合体のブロック成分Aの部分のみが選択的に多孔質化されることから、そのブロック成分Aの部分に形成される多孔質体の空孔は非常に微細なものであり、その空孔径は100nm以下となる。本発明では、ブロック共重合体の種類や多孔質化条件等を適宜選定することにより、該空孔の寸法を、2~80nm、特に5~50nmの範囲に調整することができる。

20

前記フィルムシートは、微粒子の成分を取り除く各種のフィルター用として用いることができる。或いは、マスク用などにも使用することができる。除去する手段のほか、分別するために使用することができる。

## 【0020】

次に、本発明を実施例によりさらに詳述する。本発明は、これに限定されるものではない。

## 【実施例1】

30

## 【0021】

Poly[styrene-b-2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate] (数平均分子量30000、フッ素含有ブロックAの重量分率35%)を使用した。ブロック共重合体は、トルエン溶液からスピンキャストにより60nmのフィルムがされた後、60、10MPaで1時間保持され、二酸化炭素を十分に材料の内部に浸透させた。その後、0、10MPaに等圧条件で急冷した。その後、毎分0.5MPaの速度で圧力を開放した。得られた多孔質フィルムは、15%厚さが増加していることがエリブソメトリー(日本分光M-220)により確認された。25nm程度リアクティブエッチング(SAMCO MA-1)により取り除かれた後、原子間力顕微鏡(AFM)(Seiko Instrument 300HV)により表面の凹凸を観察した。その結果を示す。単層で20nm程度の穴が面内に配列したフィルターやマスクとして有用であるフィルムになっていることが確認された。

40

## 【実施例2】

## 【0022】

Poly[styrene-b-2-(perfluorooctyl)ethyl methacrylate] (数平均分子量30,000、フッ素含有ブロックAの重量分率35%)を使用した。ブロック共重合体は、トルエン溶液からスピンキャストにより60nmのフィルムがされた後、60、25MPaで1時間保持され、二酸化炭素を十分に材料の内部に浸透させた。その後、0、25MPaに等圧条件で急冷した。その後、毎分0.5MPaの速度で圧力を開放した。得られた多孔質フィルムは、25%厚さが増

50

加していることがエリプソメトリー（日本分光 M - 2 2 3 0 ）により確認された。25 nm 程度リアクティブエッチング（SAMCO MA - 1 ）により取り除かれた後、原子間力微鏡（AFM）（Seiko Instrument 300HV）により表面の凹凸を観察した。その結果を示す。単層で30 nm程度の穴が面内に配列したフィルターやマスクとして有用であるフィルムになっていることが確認された。

#### 【0023】

##### 比較例 1

Poly[styrene - b - 2 - (perfluorooctyl)ethyl methacrylate]（数平均分子量30,000、フッ素含有ブロックAの重量分率35%）を使用した。ブロック共重合体は、トルエン溶液からスピンキャストにより60 nmのフィルムがされた後、60、10 MPaで1時間保持され、二酸化炭素を十分に材料の内部に浸透させた。その後、急冷することなく、60にて毎分0.5 MPaの速度で圧力を開放した。得られたフィルムは、エリプソメトリーによって測定した厚さが処理前と変わらなかった。また、リアクティブイオンエッチング後の表面には特徴的な凹凸は現れなかった。

10

#### 【0024】

##### 比較例 2

Polystyrene（PS）分子量100,000を使用した。このPSは、トルエン溶液からスピンキャストにより60 nmのフィルムがされた後、60、10 MPaで1時間保持し、二酸化炭素を十分に材料の内部に浸透させた。その後、0、10 MPaに等圧条件で急冷した。その後、毎分0.5 MPaの速度で圧力を開放した。得られたフィルムは、エリプソメトリーによって測定した厚さが処理前と変わらなかった。また、リアクティブイオンエッチング後の表面には特徴的な凹凸は現れなかった。

20

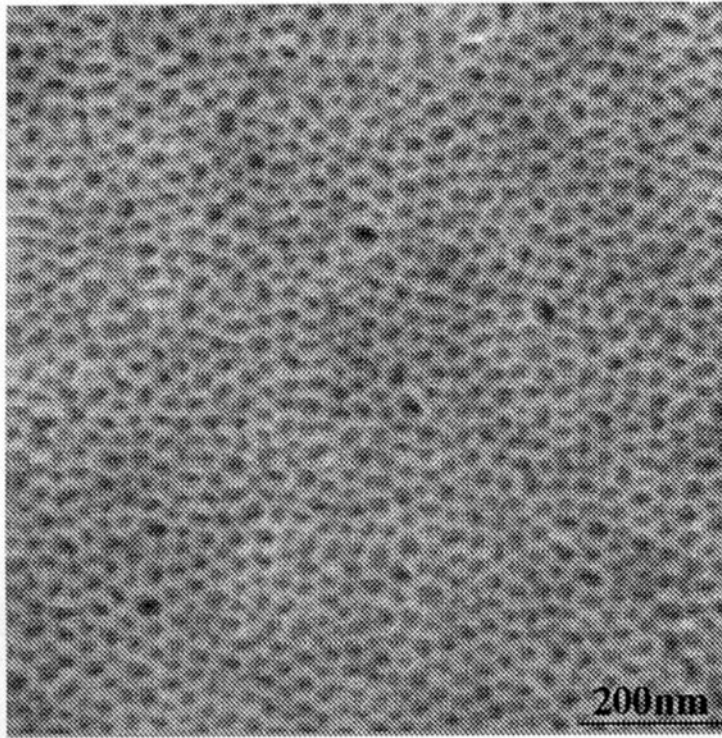
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0025】

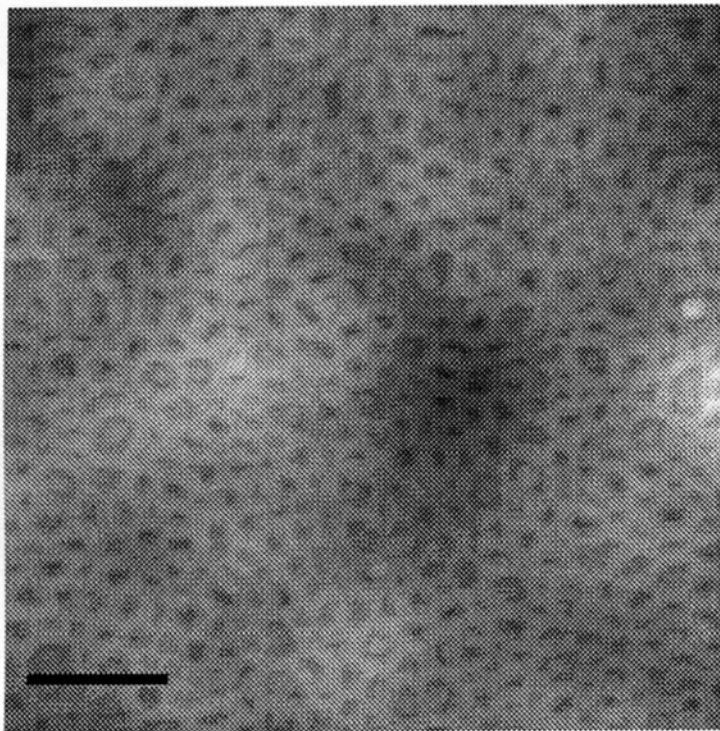
【図1】実施例1で得られた多孔質体の25 nmエッチング後のAFMによる像を示す図（30 nmフルスケール）。バーは200 nmを示す。

【図2】実施例2で得られた多孔質体の25 nmエッチング後のAFMによる像を示す図（30 nmフルスケール）。バーは200 nmを示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// C 0 8 L 53:00

F I

B 0 1 D 71/80

C 0 8 L 53:00

テーマコード(参考)