

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年3月2日 (02.03.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/022341 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 9/28 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01)  
B29C 41/12 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)  
B29C 41/24 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/015456
- (22) 国際出願日: 2005年8月25日 (25.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2004-247852 2004年8月27日 (27.08.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 下村 政嗣 (SHI-MOMURA, Masatsugu). 藪 浩 (YABU, Hiroshi).
- (74) 代理人: 佐伯 憲生, 外 (SAEKI, Norio et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋三丁目15番8号アミノ酸会館ビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF SUBMICROHONEYCOMB STRUCTURES

(54) 発明の名称: サブミクロンハニカム構造の製造法

(57) Abstract: A process for the production of a honeycomb-like porous body of 10 to 1000nm in thickness which is made of a water-insoluble polymer and has pores having diameters of 10 to 100nm, which comprises the following steps: (1) the step of dissolving a water-insoluble polymer in a water-incompatible organic solvent having a surface tension ( $\gamma_L$ ) of 50dyn/cm or below to prepare a solution of the polymer in the organic solvent, (2) the step of applying the solution prepared in the step (1) to the surface of a substrate with the proviso that the surface tension ( $\gamma_S$ ) of the substrate, the surface tension ( $\gamma_L$ ) of the organic solvent, and the surface tension ( $\gamma_{SL}$ ) between the substrate and the solvent satisfy the relationship:  $\gamma_S - \gamma_{SL} > \gamma_L$ , and (3) the step of bringing the solution applied on the substrate into contact with air having a relative humidity of 30% or above to evaporate the organic solvent at such a rate that the coating thickness at applying the solution to the surface of the substrate is reduced by a factor of 5 within one second.

(57) 要約:

本発明は、以下の工程を含む、直径10~100nmの細孔を有する、非水溶性ポリマーからなる厚さ10~1000nmのハニカム状多孔質体の製造方法に関する。

1) 50dyn/cm 以下の表面張力  $\gamma_L$  を有する水不和合性有機溶媒に非水溶性ポリマーを溶解して非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を調製する工程;

2) 工程1)で調製される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板の表面に塗布する工程、ここで該基板の表面張力  $\gamma_S$  は塗布される水不和合性有機溶媒の表面張力  $\gamma_L$  ならびに該基板と該溶媒との間の表面張力  $\gamma_{SL}$  に対して  $\gamma_S - \gamma_{SL} > \gamma_L$  の関係を満たす;

3) 工程2)で基板上に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液に相対湿度30%以上の空気を接触させて水不和合性有機溶媒を蒸発させる工程、ここで水不和合性有機溶媒の蒸発速度は非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の基板表面への塗布時の液膜厚が1秒以内に1/5にまで減少する速度である。

WO 2006/022341 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### サブミクロンハニカム構造の製造法

#### 技術分野

- [0001] 微細な周期構造を持つ薄膜は、様々な分野において有用な材料である。電子材料の分野では、電界トランジスタのチャンネルの微細化が求められており、実際に100nm以下の作製プロセスが実用化されている(ゲルジンゲら、IEEEスペクトラム(IEEE Spectrum)1989年、第89巻、第43頁)。光学材料の分野では、回折格子やフォトニック結晶などが、次世代の光機能素子として注目されている(ノダら、ネイチャー(Nature)、2000年、第407巻、第608頁)。また光の波長以下の周期構造は可視光領域で透明であり、光の散乱などを防止する効果が期待できる。また、近年再生医療分野においても、表面の微細構造が培養細胞に影響を与えるなどの報告がなされている(チェンら、サイエンス(Science)、1997年、第276巻、1425頁)。

#### 背景技術

- [0002] 従来、サブミクロンサイズの高ニカム状構造体を作製する技術としては、フォトリソグラフィやソフトリソグラフィ(ホワイトサイドら、Angew. Chem. Int. Ed., 1998年、第37巻、第550-575頁)などが知られている。このように物質を細かく切断することにより作製する微細化プロセスは、トップダウン型の作製プロセスと呼ばれる。一般的に、トップダウン型の作製プロセスは分子間の結合を切断することに基づいているため、本質的に高エネルギーが必要である。そのため、これらの方法は多段階で高コストのプロセスであり、また回折限界などの問題から、単純な周期構造を作製する方法としては解決すべき問題が多い。
- [0003] これに対して、材料を分子レベルから積み上げることで微細周期構造を作製する試みがなされている。例えば、10nmスケールの微細構造作製プロセスとして、ブロックコポリマーの相分離が知られている(アルブレヒトら、マクロモレキュール(Macromolecules)、2002年、第35巻、第8106-8110頁)。また、フランソワら(Nature、1994年、第369巻、第387頁)はポリスチレン-ポリパラフェニレン(PS-PPP)ブロックコポリマーからなる規則的な形態を有する構造体の調製を報告している。相溶性の

異なる高分子の末端を共有結合でつなげたブロックコポリマーは、相溶性と各セグメントの長さによって、相分離構造の周期を可変できる。しかしながらこの方法も複雑な有機合成プロセスが必要であり、合成できるブロックコポリマーも限られている。

[0004] さらに、サブミクロンのコロイド微粒子を集積することで、2次元、3次元の周期構造が作製する方法(グラ、ラングミュア(Langmuir)、第17巻)、これを鋳型にすることでインバースドオパール構造を作製する方法(カルソラ、ラングミュア(Langmuir)、1999年、第15巻、第8276-8281頁)が報告されているが、いずれも、単一粒径の微粒子を調製しなくてはならず、また、型を取った後に鋳型を分解しなくてはならないなど、様々なプロセス上の問題がある。

[0005] これらの方法とは異なる原理に基づくものとして、水滴を鋳型として簡便にハニカム状多孔質体を作製する方法が報告されている(特開平8-311231)。具体的には、高分子の非水性有機溶媒溶液表面上に水滴を結露させ、該水滴を鋳型としてハニカム状の多孔質体を調製するものである。また、特開2001-157574にはポリL-乳酸のクロロホルム溶液をガラス基板にキャストしたのち、徐々に溶媒を飛ばすことでハニカム状多孔質体を製造する方法が開示されている。ここでハニカム状多孔質体とは、高分子(ポリマー)からなる薄膜構造体であって、膜の垂直方向に向けられた微小な孔あるいは窪みが構造体の平面方向に蜂の巣状に設けられているものを意味する。本発明におけるハニカム状多孔質体も同じである。

[0006] 特許文献1:特開平8-311231

特許文献2:特開2001-157574

非特許文献1:ゲルジンゲら、IEEEスペクトラム(IEEE Spectrum)1989年、第89巻、第43頁

非特許文献2:ノダら、ネイチャー(Nature)、2000年、第407巻、第608頁

非特許文献3:チェンら、サイエンス(Science)、1997年、第276巻、1425頁

非特許文献4:ホワイトサイドら、Angew. Chem. Int. Ed., 1998年、第37巻、第550-575頁

非特許文献5:アルブレヒトら、マクロモレキュール(Macromolecules)、2002年、第35巻、第8106-8110頁

非特許文献6:フランソワら、Nature、1994年、第369巻、第387頁

非特許文献7:グラ、ラングミュア(Langmuir)、第17巻

非特許文献8:カルソら、ラングミュア(Langmuir)、1999年、第15巻、第8276-8281頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、この水滴を鋳型とする方法では、 $0.2\mu\text{m}$ 以下のサイズの孔径を有するハニカム状多孔質体は製造できないと報告されている。本発明の目的は、水滴を鋳型とする方法において、 $200\text{nm}$ 以下の周期を持つハニカム状多孔質体とその製造法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、水滴を鋳型とするハニカム状多孔質体の作製方法において、溶媒の蒸発時間を制御すること、具体的にはより短時間で溶媒を蒸発させることで、多孔質体の孔径を $10\sim 200\text{nm}$ というレベルで制御できることを見出し、下記の本発明を完成した。

[0009] 本発明の方法は、水滴を鋳型とする従来のハニカム状多孔質体の製造法において、基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液から溶媒を蒸発させる時間を制御することで、鋳型となる水滴のサイズを調節し、孔径を $200\text{nm}$ 以下に制御するものである。

[0010] 具体的には、本発明は以下のa)～e)に関する。

[0011] a)以下の工程を含む、直径 $10\sim 200\text{nm}$ の細孔を有する、非水溶性ポリマーからなる厚さ $10\sim 1000\text{nm}$ のハニカム状多孔質体の製造方法。

[0012] 1)  $50\text{dyn/cm}$ 以下の表面張力 $\gamma_L$ を有する水不和合性有機溶媒に非水溶性ポリマーを溶解して非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を調製する工程；  
2) 工程1)で調製される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板の表面に塗布する工程、ここで該基板の表面張力 $\gamma_S$ は塗布される水不和合性有機溶媒の表面張力 $\gamma_L$ ならびに該基板と該溶媒との間の表面張力 $\gamma_{SL}$ に対して $\gamma_S - \gamma_{SL} > \gamma_L$ の関係を満たす；

3) 工程2) で基板上に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液に相対湿度30%以上の空気を接触させて水不和合性有機溶媒を蒸発させる工程、ここで水不和合性有機溶媒の蒸発速度は非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の基板表面への塗布時の液膜厚が1秒以内に1/5にまで減少する速度である。

- [0013] b) 工程2) において基板に塗布される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜厚が $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ である、a) に記載の製造方法。
- [0014] c) 工程2) が基板を一軸方向に移動させながら非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板の表面に塗布することにより行われる、a) に記載の製造方法。
- [0015] d) 基板がガラス板もしくは金属板である、a) に記載の方法。
- [0016] e) 工程3) が基板の表面に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液ポリマー溶液を相対湿度30%以上の湿度を有する流速 $10\sim 100\text{L}/\text{分}$ の気流に接触させる工程である、a) に記載の製造方法。

#### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1] 図1は本発明のハニカム状多孔質体(孔径 $100\text{nm}$ )の拡大図である。
- [図2] 図2は本発明のハニカム状多孔質体の一部(孔径 $20\text{nm}$ )の拡大図である。
- [図3] 図3は本発明のハニカム状多孔質体を連続的に製造する装置を示す。
- [図4] 図4は本発明のハニカム状多孔質体の拡大図である。
- [図5] 図5は本発明のハニカム状多孔質体(孔径 $150\text{nm}$ )の拡大図である。
- [図6] 図6は本発明のハニカム状多孔質体(孔径 $200\text{nm}$ )の拡大図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0018] 本発明の好適な態様としては、ガラス製または金属製の基板の表面に非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を塗布して液膜を調製し、この液膜に相対湿度30%以上の湿度を有する空気を流速 $10\sim 100\text{L}/\text{分}$ の範囲で接触させることにより水不和合性有機溶媒を急速に蒸発させ、水滴の成長を $200\text{nm}$ 以下とすることによりハニカム状多孔質体の孔の径を $200\text{nm}$ 以下に制御するものである。
- [0019] 本発明の製造方法を構成する工程1) は、 $50\text{dyn}/\text{cm}$ 以下の表面張力 $\gamma\text{L}$ を有する水不和合性有機溶媒に非水溶性ポリマーを溶解して非水溶性ポリマーの水不和合

性有機溶媒溶液を調製する工程である。

- [0020] 本発明で利用することのできる水不和合性有機溶媒としては、50dyn/cm以下の表面張力を有し、かつ該溶液表面に結露した水滴を保持し得る程度の水不和合性と、大気圧下の沸点が0~150℃、好ましくは10~50℃であれば、何れも利用可能である。具体的には、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルイソブチルケトン等の非水溶性のケトン類、二硫化炭素などを挙げることができる。
- [0021] これらの中から、具体的に使用する非水溶性ポリマーに対する溶解性を考慮して、適宜選択して使用することができる。
- [0022] また、フッ素化アルキルを側鎖に持つポリアクリレートやメタクリレートの側鎖の水素をフッ素に置換したフッ素系ポリマーを用いてハニカム状多孔質体を製造する際には、フッ素系の有機溶媒(AK-225等)の使用も良好な結果を与える。
- [0023] 本発明で使用する非水溶性ポリマーは、水に不溶性でかつ上記の水不和合性有機溶媒に可溶な、あるいは適当な界面活性剤の存在下で水不和合性有機溶媒に溶解し得るポリマーであれば特別の制限はなく、製造されるハニカム状多孔質体に期待される機能、特性を与え得る非水溶性ポリマーを適宜選択して使用することができる。
- [0024] 例えば、ポリ乳酸やポリヒドロキシ酪酸のような生分解性ポリマー、脂肪族ポリカーボネート、両親媒性ポリマー、光機能性ポリマー、電子機能性ポリマーなどを挙げることができる。
- [0025] 上記の水不和合性有機溶媒と非水溶性ポリマーとの具体的な組み合わせの例としては、例えばポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアルキルシロキサン、ポリメタクリル酸メチルなどのポリアルキルメタクリレートまたはポリアルキルアクリレート、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ乳酸、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリアルキルアクリルアミド、およびこれらの共重合体よりなる群から選ばれるポリマーに対しては、四塩化炭素、ジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン、トルエン、キシレン、二硫化炭素などの有機溶媒を組み合

わせて使用することができる。また、フッ素化アルキルを側鎖に持つアクリレート、メタクリレートおよびこれらの共重合体よりなる群から選ばれるポリマーに対しては、AK-225(旭硝子株式会社製)などのフッ化炭素溶媒、トリフルオロベンゼン、フルオロエーテル類などの使用も良好な結果を与える。

[0026] 本発明では、水不和合性有機溶媒に溶解し得る非水溶性ポリマーを、同溶媒に対して0.1g/L~10g/Lに溶解して使用することが好ましい。ここで、溶液中の非水溶性ポリマー濃度は、製造されるハニカム状多孔質体に求める特性、物性並びに使用する水不和合性有機溶媒に応じて、適宜定めることができる。

[0027] 本発明を構成する別の工程は、上記工程1)で調製される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板表面に塗布する工程である。ここで該基板表面の表面張力 $\gamma S$ は、塗布される水不和合性有機溶媒の表面張力 $\gamma L$ ならびに該基板と該溶媒との間の表面張力 $\gamma SL$ に対して、 $\gamma S - \gamma SL > \gamma L$ の関係を満たす。ここで $\gamma S$ は基板表面の表面張力を表し、 $\gamma SL$ は基板と該溶媒との間の表面張力を表す。

[0028] 本発明の場合、非水溶性ポリマー溶液の水不和合性有機溶媒溶液を塗布する基板自体の、用いられる水不和合性有機溶媒に対する濡れ性が、基板上に形成される液膜の厚みに影響を与え得る。そのため、基板には、塗布される非水溶性ポリマー溶液の水不和合性有機溶媒溶液との親和性が高いものであることが好ましく、具体的には、水不和合性有機溶媒の表面張力 $\gamma L$ を指標にして上記式で表すことのできる表面張力を示す表面を有する基板を利用すればよい。そのような基板の好適な例としては、ガラス板、シリコン製板あるいは金属板などを挙げることができる。

[0029] また、水不和合性有機溶媒溶液との親和性を高めることのできる加工を表面に施した基板の使用も可能である。この様な基板表面の濡れ性の改良は、基板と使用する水不和合性有機溶媒に合わせて、自体公知の方法、例えばガラス製や金属製の基板に対してはそれぞれシランカップリング処理やチオール化合物による単分子膜形成処理方法などを利用することができる。

[0030] 例えば、クロロホルムなどの疎水性有機溶媒を水不和合性有機溶媒として用いる場合の基板としては、十分に洗浄されたSi基板や、アルキルシランカップリング剤などで表面を修飾したガラス基板などの使用が好ましい。また、フッ素系溶媒を用いる場

合は、テフロン(登録商標)基板、あるいはフッ素化アルキルシランカップリング剤などで修飾したガラス基板などの使用が好ましい。

- [0031] 本発明では、上記に例示したような非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板に塗付して、同溶液の液膜を形成させるが、その際の液膜厚としては $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 、好ましくは $30\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。
- [0032] 基板に非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を塗付する方法としては、基板に同溶液を滴下する方法の他、バーコート、ディップコート、スピコート法などを挙げることができ、バッチ式、連続式の何れも利用することができる。
- [0033] 本発明では、微細孔を有するハニカム状多孔質体を製造するという観点から、移動可能な基板に非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を塗付して液膜を調製する方法が好ましい。例えば、概ね図3に示すような構造を有する装置を利用することで、かかる方法を実施し得る。図3の装置は、所定の速度で図の右から左方向に移動可能な基板1と、基板1上に設けた金属板2と、所定の相対湿度を有する空気を吹き付けるノズル3を有している。ここで、金属板2は、所望の液膜厚に相当する間隙を伴って基板1の上に設置される。
- [0034] この装置では、非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を塗付した基板1を金属板の下側をくぐらせることで、基板1に塗付された液膜の厚さを基板1と金属板2との間隙とほぼ等しい厚みへと調整することができる。また、金属板2と基板との間隙を調節して基板上の液膜の厚みを変化させることによっても、ハニカム状多孔質体に形成させる孔の径を制御することも可能である。基板1の移動速度は、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $10\text{mm}/\text{秒}$ 、特に $1\sim 5\text{mm}/\text{秒}$ へと調節することが望ましい。
- [0035] この方法を用いると、基板上に形成されるハニカム状多孔質体を連続的に基板から回収することができるので、本発明のハニカム状多孔質体の工業的生産方法としても有利である。
- [0036] 本発明を構成する工程の一つは、前記工程2)で基板表面に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を相対湿度30%以上の空気に接触させて水不和合性有機溶媒を蒸発させる工程である。ここで溶媒の蒸発速度は非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の基板表面への塗布時の液膜厚が1秒以内に $1/$

5にまで減少する速度である。

- [0037] 従来法のように、非水溶性ポリマーの有機溶媒溶液を相対湿度の高い環境中に放置して、該溶媒表面への結露と有機溶媒の蒸発を待つのでは、水滴の径を200nm以下に制御することはできず、その結果、200nm以下、特に10~100nmの細孔を有するハニカム状多孔質体を製造することはできない。
- [0038] 本発明では、基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を相対湿度が30%以上である空気に接触させて水不和合性有機溶媒溶液を速やかに蒸発させるとともに、溶液表面で結露する水滴の成長を抑制して、ハニカム状多孔質体に200nmより小さい孔、好ましくは10~100nmの孔を設けるものである。
- [0039] これを実施する方法としては、基板上に塗布した非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜の面方向に対してほぼ平行ないし上方向に10L(リットル)/分以上の空気層の流れを形成して水不和合性有機溶媒を蒸発させる方法、不和合性有機溶媒の沸点未満かつ液膜に接触する空気の露点未満で非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液が塗布された基板を加熱(例えばベルチェ素子を用いて加熱)して水不和合性有機溶媒を蒸発させる方法、あるいは不和合性有機溶媒の沸点ならびに液膜に接触する空気の露点を超えないような減圧下に基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液において水不和合性有機溶媒を蒸発させる方法、等を挙げることができる。ここで、露点とは、ある温度におかれた空気の中に含まれている水蒸気が飽和に達して凝結する温度をいい、相対湿度と絶対温度に対して定まる値である。
- [0040] 本発明の好適な例としては、基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜に対してほぼ平行ないし上方向に相対湿度30%以上の湿度を有する流速10~100L/分の気流を発生させることである。気流の流速は、用いる水不和合性有機溶媒の揮発度や基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜の厚さに応じて適宜調製すればよいが、概ね10L~100L/分、好ましくは10L~50L/分とすればよい。また気流は、基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜に対して斜め上方向から、あるいは垂直方向から気流を当たるような配置では、気流による風圧によって液膜に歪みや亀

裂が発生することもあり得る。その様な場合には、気流は基板に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜に平行に、あるいは上方向に生じさせることが好ましい。この場合、気流はその上流からの陽圧あるいは下流からの負圧の何れによって発生させても構わない。例えば、基板に向けて設置したノズルから所定の空気を噴射しても、基板上部の空気を一方向から吸引しても、何れでも良い。

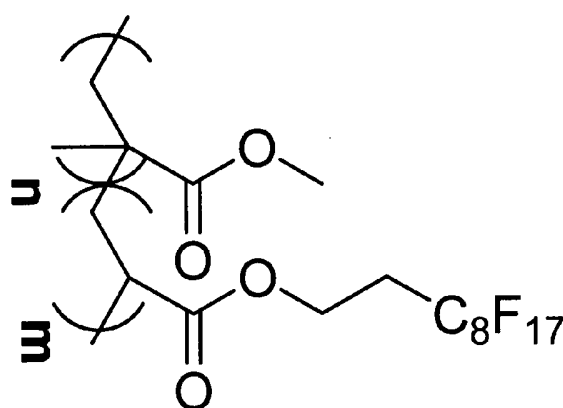
[0041] 以下に実施例を示し、本発明の詳細を説明する。ただし、これらの実施例は何ら本発明を限定するものではない。

### 実施例 1

[0042] フッ素樹脂化合物である下記式1の化合物(特開2000-143726号)のAK-225溶液を1.0g/Lの濃度で調製した。この溶液30 $\mu$ Lをガラス基板上に滴下し、これを相対湿度40%を有する空気(流速10L/分)に対して平行に置いた。

[0043] 溶媒は瞬時に(1秒以内に)蒸発し、垂直方向から目視観察して透明な薄膜を与えた。この作製された薄膜中に形成された構造を走査型電子顕微鏡で観察を行った結果、孔径100nm以下のハニカム構造が形成されていることが観察された(図1)。さらに、エッジ部分では最小20nm程度の孔も観察された(図2)。

[0044] [化1]



### 実施例 2

[0045] 100nm以下の孔径の細孔を有するハニカム状多孔質体の薄膜を連続製造するために、図3に示す装置を組み立てた。図3の装置において、基板1は、フッ素化アルキルシランカップリング剤である1H, 1H, 2H, 2H, パーフルオロオクチルトリクロロ

シラン(アズマックス社)によって処理し、フッ素コート化した洗浄済みガラス基板を用いた。また、金属板2を、基板1上に50  $\mu$  mの間隙を伴って設置した。

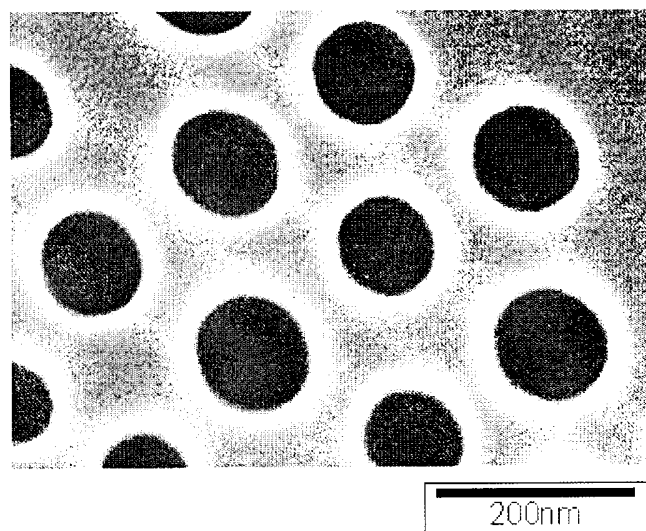
[0046] 実施例1と同じ有機溶媒溶液を塗付した基板1を図の右から左に向けて2mm/秒の速度で移動させ、基板上の薄膜の厚みを50  $\mu$  mに調整した後、ノズル3から相対湿度40%を有する空気(流速10L/分)を供給した。この方法により、100nm以下の孔径を有するハニカム状多孔質体が連続的に製造された(図4)。

[0047] また、上記の方法において金属板2の位置を調整して液膜を75  $\mu$  mあるいは100  $\mu$  mとするこゝで、150nmの孔径(図5)ならびに200nmの孔径(図6)を有するハニカム状多孔質体を得た。

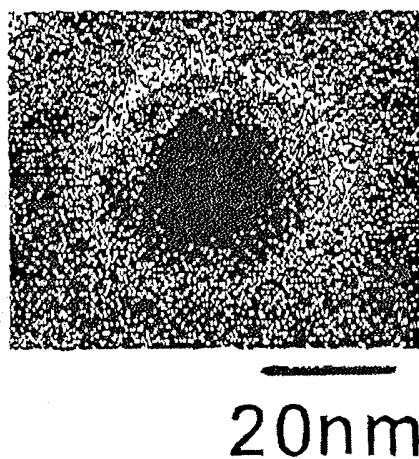
## 請求の範囲

- [1] 以下の工程を含む、直径10～200nmの細孔を有する、非水溶性ポリマーからなる厚さ10～1000nmのハニカム状多孔質体の製造方法。
- 1) 50dyn/cm以下の表面張力 $\gamma L$ を有する水不和合性有機溶媒に非水溶性ポリマーを溶解して非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を調製する工程；
  - 2) 工程1)で調製される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板の表面に塗布する工程、ここで該基板の表面張力 $\gamma S$ は塗布される水不和合性有機溶媒の表面張力 $\gamma L$ ならびに該基板と該溶媒との間の表面張力 $\gamma SL$ に対して $\gamma S - \gamma SL > \gamma L$ の関係を満たす；
  - 3) 工程2)で基板上に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液に相対湿度30%以上の空気を接触させて水不和合性有機溶媒を蒸発させる工程、ここで水不和合性有機溶媒の蒸発速度は非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の基板表面への塗布時の液膜厚が1秒以内に1/5にまで減少する速度である。
- [2] 工程2)において基板に塗布される非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液の液膜厚が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ である、請求項1に記載の製造方法。
- [3] 工程2)が基板を一軸方向に移動させながら非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液を基板の表面に塗布することにより行われる、請求項1に記載の製造方法。
- [4] 基板がガラス板もしくは金属板である、請求項1に記載の方法。
- [5] 工程3)が基板の表面に塗布された非水溶性ポリマーの水不和合性有機溶媒溶液ポリマー溶液を相対湿度30%以上の湿度を有する流速10～100L/分の気流に接触させる工程である、請求項1に記載の製造方法。

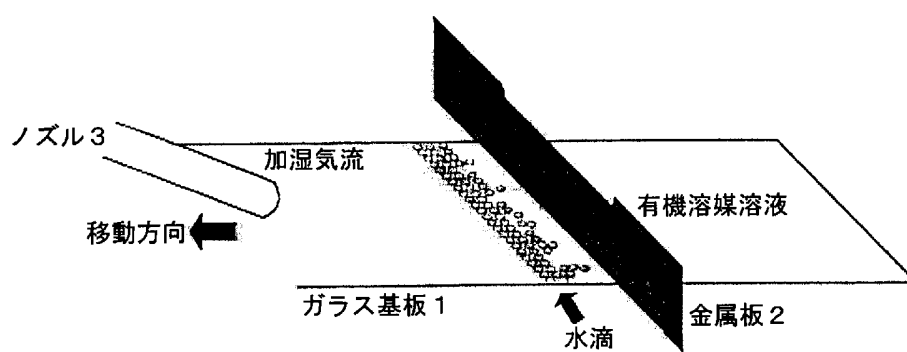
[図1]



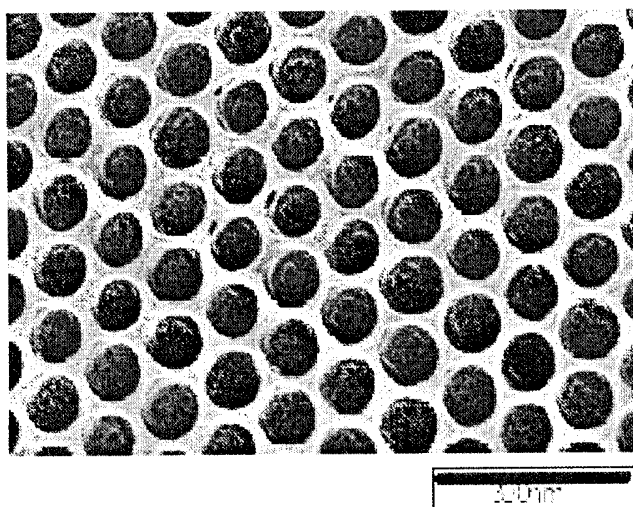
[図2]



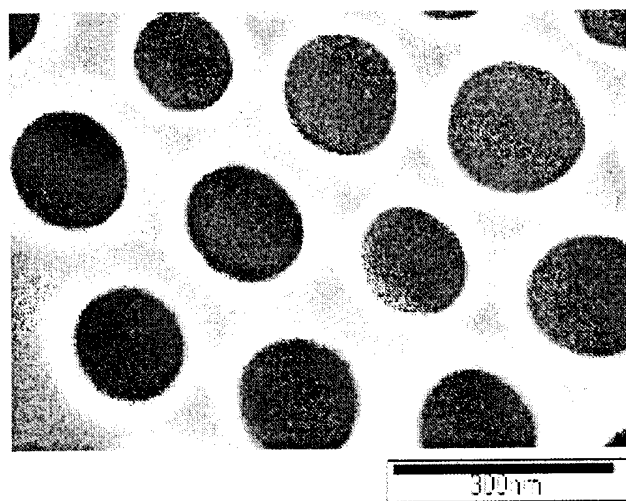
[図3]



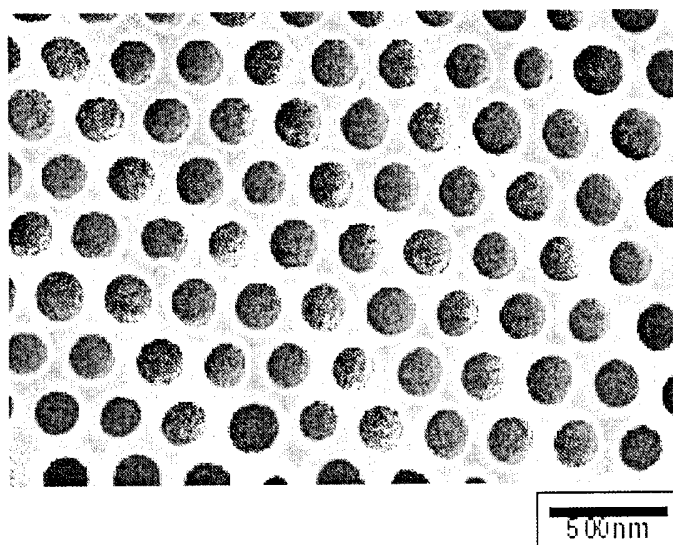
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/015456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J9/28</i> (2006.01), <i>B29C41/12</i> (2006.01), <i>B29C41/24</i> (2006.01), <i>B82B3/00</i> (2006.01), <i>C08L101/00</i> (2006.01), <i>B29L7/00</i> (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08J9/28</i> (2006.01), <i>B29C41/12</i> (2006.01), <i>B29C41/24</i> (2006.01), <i>B82B3/00</i> (2006.01), <i>C08L101/00</i> (2006.01), <i>B29L7/00</i> (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-157574 A (Terumo Corp.), 12 June, 2001 (12.06.01), Claims; Par. Nos. [0010] to [0014] (Family: none)	1-5
A	JP 2003-294905 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims; Par. Nos. [0013] to [0028], [0031]; Claim 1 (Family: none)	1-5
E,A	JP 2005-232238 A (Japan Science and Technology Agency), 02 September, 2005 (02.09.05), Claims; Par. Nos. [0013] to [0026] (Family: none)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 November, 2005 (02.11.05)		Date of mailing of the international search report 15 November, 2005 (15.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> **C08J9/28** (2006.01), **B29C41/12** (2006.01), **B29C41/24** (2006.01), **B82B3/00** (2006.01), **C08L101/00** (2006.01), **B29L7/00** (2006.01)

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl.<sup>7</sup> **C08J9/28** (2006.01), **B29C41/12** (2006.01), **B29C41/24** (2006.01), **B82B3/00** (2006.01), **C08L101/00** (2006.01), **B29L7/00** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-157574 A (テルモ株式会社) 2001.06.12, 特許請求の範囲, 【0010】～【0014】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-294905 A (富士写真フイルム株式会社) 2003.10.15, 特許請求の範囲, 【0013】～【0028】, 【0031】, 実施例1 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.11.2005	国際調査報告の発送日 15.11.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 内田 靖恵 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP 2005-232238 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.09.02, 特許請求の範囲, 【0013】～【0026】 (ファミリーなし)	1-5