

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5679253号
(P5679253)

(45) 発行日 平成27年3月4日 (2015.3.4)

(24) 登録日 平成27年1月16日 (2015.1.16)

(51) Int.Cl.		F I		
C O 8 J	5/18	(2006.01)	C O 8 J	5/18
C O 8 F	293/00	(2006.01)	C O 8 F	293/00
B O 5 D	7/24	(2006.01)	B O 5 D	7/24
				C E Y
				3 O 2 E

請求項の数 4 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2009-126425 (P2009-126425)	(73) 特許権者	304021417
(22) 出願日	平成21年5月26日 (2009.5.26)		国立大学法人東京工業大学
(65) 公開番号	特開2010-275349 (P2010-275349A)		東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(43) 公開日	平成22年12月9日 (2010.12.9)	(73) 特許権者	504255685
審査請求日	平成24年5月24日 (2012.5.24)		国立大学法人京都工芸繊維大学
			京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
		(74) 代理人	100104684
			弁理士 関根 武
		(74) 代理人	100100413
			弁理士 渡部 温
		(72) 発明者	彌田 智一
			神奈川県横浜市緑区長津田町4259番地
			国立大学法人 東京工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自立性高分子薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、有機溶媒に溶解するポリマーを主成分とする犠牲層を形成し；

下記一般式（1）で表わされる、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体を、該ブロック共重合体が溶解可能な溶媒に溶解したブロック共重合体溶液を、前記犠牲層が形成された基板上に塗布し；

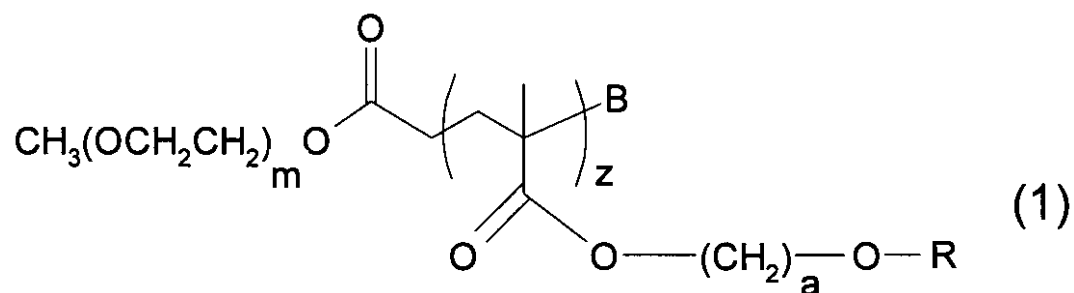
前記溶媒を蒸発させて前記ブロック共重合体のマイクロ相分離構造膜を形成し；

前記ブロック共重合体の疎水性ポリマー成分を光架橋させ；

前記犠牲層を有機溶媒により除去することにより得られる、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体からなる自立性高分子薄膜であって、

上記自立性高分子薄膜がその膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリマー成分が架橋している自立性高分子薄膜。

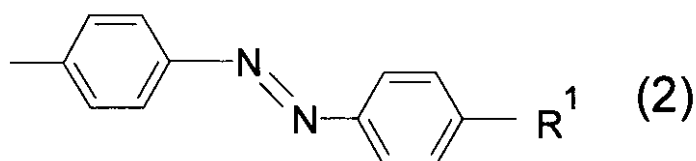
【化 1】



10

(式中、 m 及び z は、同一であっても異なってもよく、それぞれ5～500の整数を表し、 a は4～30の整数を表わし、 R は下記一般式(2)、(3)又は(4)で表わされる置換基である)

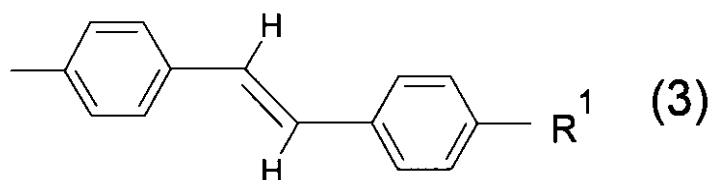
【化 2】



20

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。)

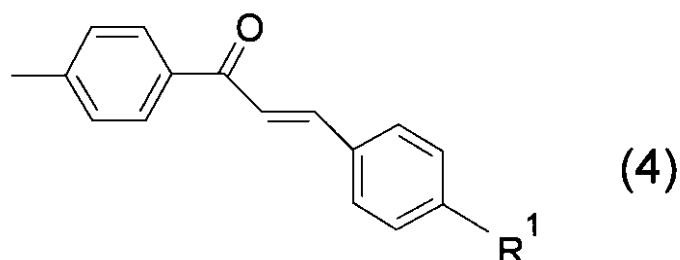
【化 3】



30

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。)

【化 4】



40

(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。)

【請求項 2】

前記シリンドーが前記自立性高分子薄膜の表面に対して略垂直方向に配向している、請求項1記載の自立性高分子薄膜。

【請求項 3】

前記シリンドーの直径が1～20nmであり、60nm以下の間隔で整列している、請求項1又は2記載の自立性高分子薄膜。

50

【請求項 4】

基板上に、有機溶媒に溶解するポリマーを主成分とする犠牲層を形成し；

下記一般式（１）で表わされる、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体を、該ブロック共重合体が溶解可能な溶媒に溶解したブロック共重合体溶液を、前記犠牲層が形成された基板上に塗布する工程；

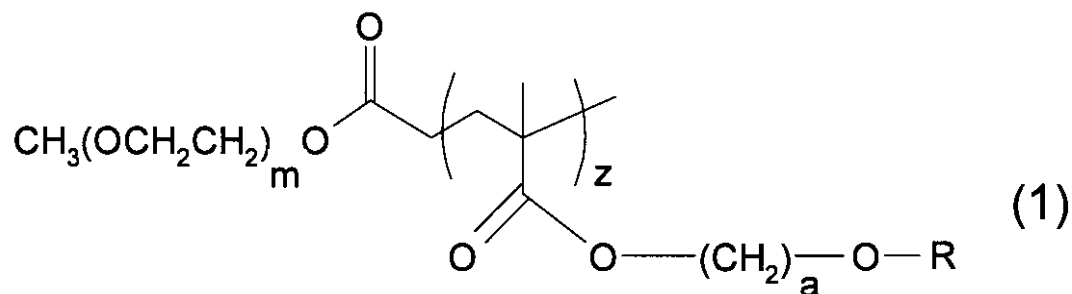
前記溶媒を蒸発させて前記ブロック共重合体のマイクロ相分離構造膜を形成する工程；

前記ブロック共重合体の疎水性ポリマー成分を光架橋させる工程；及び

前記犠牲層を除去する工程を有することを特徴とする、自立性高分子薄膜の製造方法。

【化 5】

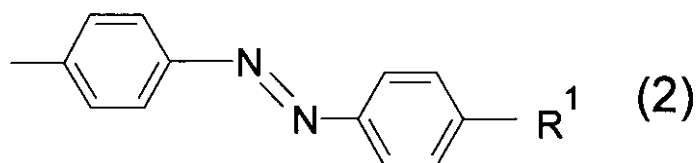
10



（式中、m及びzは、同一であっても異なってもよく、それぞれ5～500の整数を表し、aは4～30の整数を表わし、Rは下記一般式（２）、（３）又は（４）で表わされる置換基である）

20

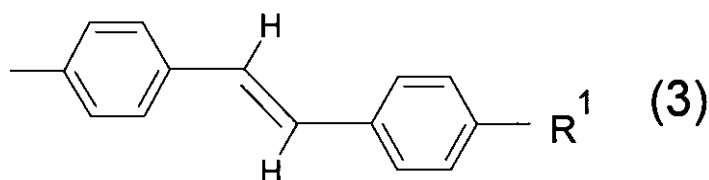
【化 6】



（式中、R¹は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。）

30

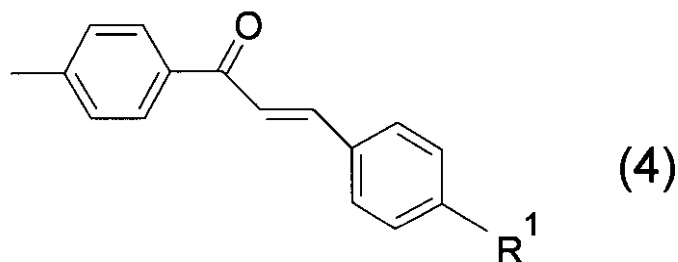
【化 7】



（式中、R¹は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。）

【化 8】

40



（式中、R¹は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。）

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、自立性高分子薄膜、及び自立性高分子薄膜の製造方法に関するものであり、更に詳細には、垂直配向シリンダー構造を有する自立性高分子薄膜、及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、表面積が大きく、ナノオーダーの厚みを有する自立性薄膜が、選択透過膜、マイクロセンサ、薬物送達用のフィルム等の用途として用いることができるとして注目されている。このような薄膜は、*layer-by-layer*法（*LbL*積層法）（非特許文献1）、ラングミュアープロジェクト法（*Langmuir Blodgett*, *LB*）法（非特許文献2）及びスピニング法（非特許文献3）のような方法で製造できることが報告されている。上記方法は、固体基板上に犠牲層を設け、この犠牲層上に目的とするフィルムを作製した後、溶媒を用いて犠牲層を除去するものである。このような方法によっても、自立性薄膜を製造することができるが、上記製造方法は作製操作が煩雑である。また、上記方法によっては、微結晶ドメインの集合体となる場合もあり、その実用性は高くない。

【0003】

また、非特許文献4及び非特許文献5は、ブロック共重合体を用いた自立膜の製造方法を開示している。非特許文献4及び非特許文献5においては、薄膜の支持体である固体基板を強酸で処理し、犠牲層を除去するという過酷なプロセスを経るため、強度の高い薄膜を得ることが困難であり、得られた自立膜の詳細な構造評価は行われていない。

【0004】

工業的プロセスにおいて、物質の分離及び精製のために透過膜が用いられている。このような透過膜として、限外ろ過膜及びトラック・エッチド膜が、費用効率及び製造の容易さのために広く用いられている。しかし、従来より用いられている透過膜は孔のサイズ分布が広く低密度なため、実用的な用途が制限されてしまっていた。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Z. Tang, N. A. Kotov, S. Magonov and B. Ozturk, *Nat. Mater.*, 2003, 2, 413.

【非特許文献2】H. Endo, M. Mitsuishi and T. Miyashita, *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 1302.

【非特許文献3】R. Vendamme, S. Onoue A. Nakao and T. Kunitake, *Nat. Mater.*, 2006, 5, 494.

【非特許文献4】Yang, S. Y. ; Ryu, I. ; Kim, H. Y. ; Kim, J. K. ; Jang, S. K. ; Russell, T. P. *Adv. Mater.* 2006, 18, 709.

【非特許文献5】Yang, S. Y. ; Park, J. ; Yoon, J. ; Ree, M. ; Jang, S. K. ; Kim, J. K. *Adv. Funct. Mater.* 2008, 18, 1371.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従って、本発明の目的は、表面積が大きく、強度の強い、垂直配向シリンダー構造を有する、自立性の高分子薄膜、及びその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有するブロック共重合体を用いることにより、上記目的を達成し得るという知見を得た。

【0008】

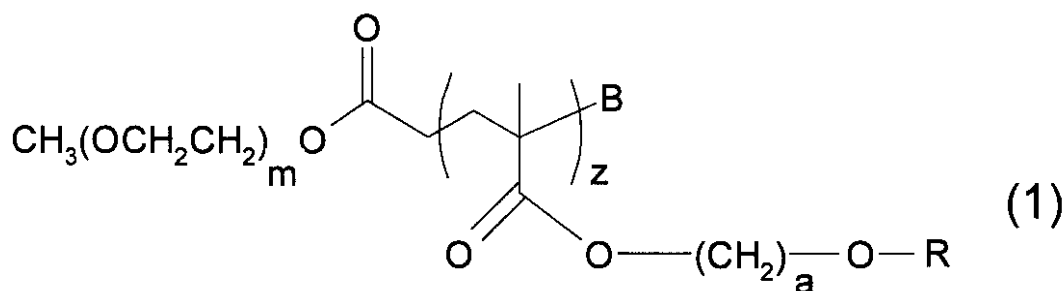
本発明は、上記知見に基づいてなされたものであり、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体からなる自立性高分子薄膜であって、上記自立性高分子薄膜がその膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリマー成分が架橋している自立性高分子薄膜を提供するものである。

【0009】

前記ブロック共重合体の親水性ポリマー成分としては、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（アクリルアミド）、又は親水性側鎖を有するポリ（アクリレート）、親水性側鎖を有するポリ（メタクリレート）であり、前記疎水性ポリマー成分がメソゲン側鎖を有するポリ（アクリレート）又はポリ（メタクリレート）、ポリ（スチレン）、又はビニルポリマーであるものが挙げられる。

前記共重合体としては、下記一般式（1）で表わされるものが挙げられる。

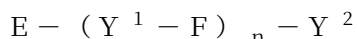
【化1】



（式中、m及びzは、同一であっても異なってもよく、それぞれ5～500の整数を表し、Bはハロゲン原子を表わし、aは4～30の整数を表わし、Rは液晶性メソゲン鎖を表わす）

【0010】

前記液晶性メソゲン鎖としては、

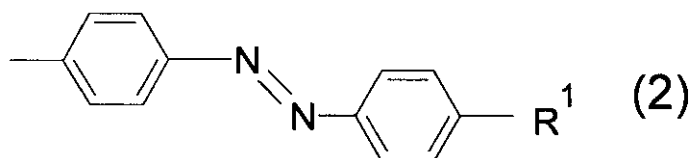


（式中、E及びFは同一であっても異なってもよく、それぞれ、置換基を有していてもよい2価の芳香族基又は複素環基を表わし、Y¹は単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ を表わし、nは、1～4の整数であり、Y²は水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、メルカプト基、ニトロ基又はアミノ基を表わす。）で表わされるものが挙げられる。

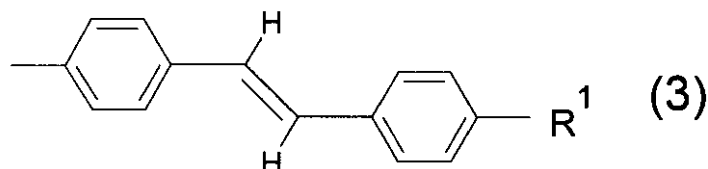
【0011】

一般式（1）におけるRとしては、下記一般式（2）、（3）又は（4）で表わされる置換基であるものが挙げられる。

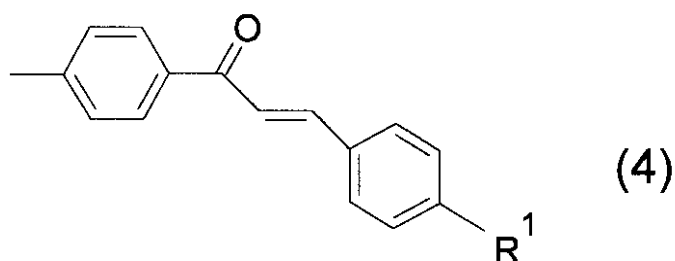
【化 2】

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基である。)

【化 3】

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基である。)

【化 4】

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基である。)

【0012】

本発明の自立性高分子薄膜においては、前記シリンダーが前記自立性高分子薄膜の表面に対して略垂直方向に配向していることが好ましい。また、前記シリンダーの直径は、好ましくは 1 ～ 20 nm であり、60 nm 以下の間隔で整列していることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、基板上に犠牲層を形成する工程；親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体を、該ブロック共重合体が溶解可能な溶媒に溶解したブロック共重合体溶液を、前記犠牲層が形成された基板上に塗布する工程；前記溶媒を蒸発させて前記ブロック共重合体のマイクロ相分離構造膜を形成する工程；前記ブロック共重合体の疎水性ポリマー成分を架橋させる工程；及び前記犠牲層を除去する工程を有することを特徴とする、自立性高分子薄膜の製造方法を提供する。

【0014】

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法において用いられるブロック共重合体としては、親水性ポリマー成分が、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（アクリルアミド）、又は親水性側鎖を有するポリ（アクリレート）、親水性側鎖を有するポリ（メタクリレート）であり、前記疎水性ポリマー成分がメソゲン側鎖を有するポリ（アクリレー

10

20

30

40

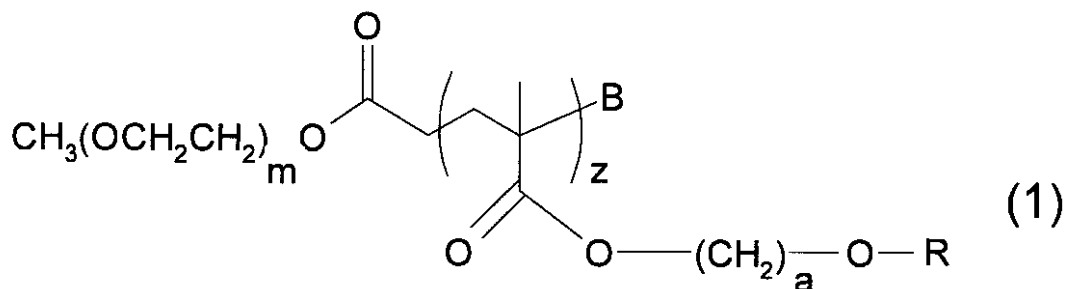
50

ト)又はポリ(メタクリレート)、ポリ(スチレン)、又はビニルポリマーであるものが挙げられる。

【0015】

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法において用いられるブロック共重合体としては、下記一般式(1)で表わされるものが挙げられる。

【化5】



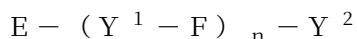
10

(式中、m及びzは、同一であっても異なってもよく、それぞれ5～500の整数を表し、Bはハロゲン原子を表わし、aは4～30の整数を表わし、Rは液晶性メソゲン鎖を表わす)

【0016】

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法において用いられるブロック共重合体としては、下記一般式(1)における液晶性メソゲン鎖が、

20



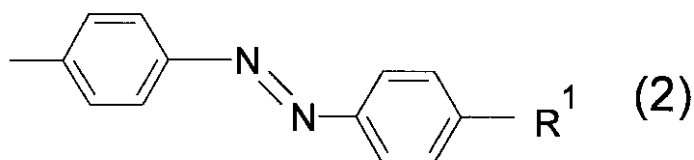
(式中、E及びFは同一であっても異なってもよく、それぞれ、置換基を有していてもよい2価の芳香族基又は複素環基を表わし、Y¹は単結合、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 又は $-\text{OC}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-$ を表わし、nは、1～4の整数であり、Y²は水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、メルカプト基、ニトロ基又はアミノ基を表わす。)で表わされるものが挙げられる。

30

【0017】

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法において用いられる一般式(1)における共重合体におけるRとしては、下記一般式(2)、(3)又は(4)で表わされるものが挙げられる。

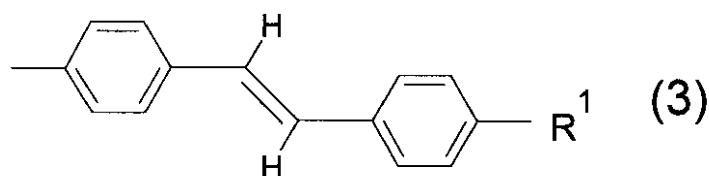
【化6】



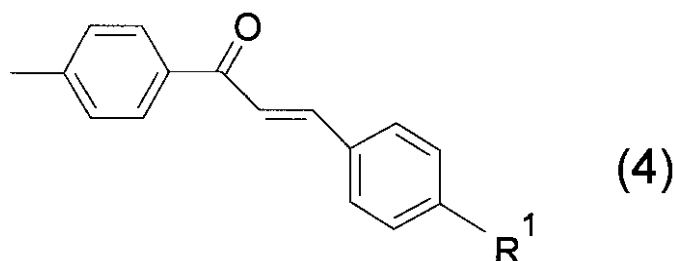
40

(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～22のアルキル基である。)

【化 7】

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基である。)

【化 8】

(式中、R¹ は水素原子又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基である。)

【0018】

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法においては、前記犠牲層が有機溶媒に溶解するポリマーを主成分とするものを用いることができ、有機溶媒により、前記犠牲層を除去することができる。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、表面積が大きく、強度の強い、垂直配向シリンダー構造を有する、自立性的高分子薄膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】AFMの結果を示す写真である。

【図 2】GI-SAXSの結果を示す写真である。

【図 3】AFMの結果を示す写真である。

【図 4】GI-SAXSの結果を示す写真である。

【図 5】AFMの結果を示す写真である。

【図 6】AFMの結果を示す写真である。

【図 7】GI-SAXSの結果を示す写真である。

【図 8】GI-SAXSの結果を示す写真である。

【図 9】自立性高分子の透過実験の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、まず、本発明の自立性高分子薄膜について説明する。

本明細書において、「自立性」とは、基板を取り除いても高分子薄膜層が薄膜の形態を維持することを意味する。

本発明の自立性高分子薄膜は、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体からなり、上記自立性高分子薄膜がその膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリマー成分が架橋している。

本発明の自立性高分子薄膜を構成するブロック共重合体は、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体である

10

20

30

40

50

。上記ブロック共重合体における親水性ポリマー成分及び疎水性ポリマー成分としては、互いに非相溶性であり、適当な溶媒に溶解した後、温度変化により相分離するような組み合わせであれば特に制限はない。また、上記ブロック共重合体は、疎水性ポリマー成分中に架橋可能な構造を有するものである。架橋可能な構造としては、特に制限はないが、例えば、後述するような、分子内にメソゲン鎖を有するポリマーが挙げられる。

【0022】

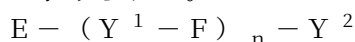
本発明の自立性高分子薄膜を構成するブロック共重合体の親水性ポリマー成分としては、例えば、ポリ（エチレンオキシド）、ポリ（プロピレンオキシド）、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（アクリル酸）、ポリ（メタクリル酸）、ポリ（アクリルアミド）、又は親水性側鎖を有するポリ（アクリレート）、親水性側鎖を有するポリ（メタクリレート）等が挙げられる。

10

また、疎水性ポリマー成分としては、上述したように、適当な溶媒に溶解した後、温度変化により相分離するような親水性ポリマー成分との組み合わせであれば、特に制限はないが、例えば、メソゲン側鎖を有するポリ（アクリレート）、ポリ（メタクリレート）、ポリ（スチレン）、又はビニルポリマー等が挙げられる。

【0023】

メソゲン側鎖とは、例えば、下記一般式で示されるような構造単位を1つ以上有するものが挙げられる。



上記式において、E及びFは同一であっても異なってもよく、それぞれ、置換基を有していてもよい2価の芳香族基又は複素環基を表わし、 Y^1 は単結合、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-OCH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH=CH-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=CH-C(=O)O-$ 又は $-OC(=O)-CH=CH-$ を表わし、nは、1～4の整数であり、 Y^2 は水素原子、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、メルカプト基、ニトロ基又はアミノ基を表わす。また、上記E及びFの芳香族基又は複素環基の具体例としては、例えば、1,4-フェニレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-シクロヘキセニレン、ナフタレン-2,6-ジイル、デカヒドロナフタレン-2,6-ジイル、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2,6-ジイル、1,4-ビスクロ[2.2.2]オクチレン、1,3-ジオキササン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、ピラジン-2,5-ジイル、ピリダジン-3,6-ジイル、ピリミジン-2,5-ジイル等が挙げられる。

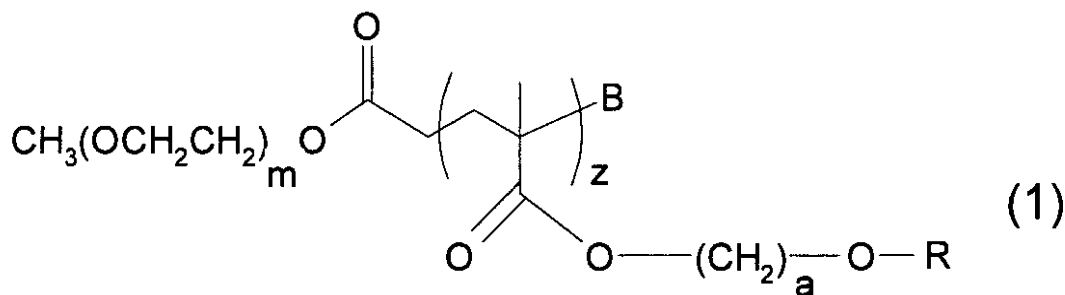
20

30

【0024】

本発明の自立性高分子薄膜を構成するブロック共重合体としては、例えば、下記一般式(1)で表わされる共重合体が好ましく用いられる。

【化9】



40

【0025】

上記式において、m及びzは、異なってもよく、それぞれ5～500の整数であり、好ましくは40～120の整数である。m及びzの割合を調整することによって、得られる自立性高分子薄膜のシリンドーの直径及び間隔を調整することができる。また、aは

50

4～30の整数であり、好ましくは6～12の整数である。また、Bはハロゲン原子を表わし、好ましくは塩素原子又は臭素原子である。

【0026】

上記ブロック共重合体中の親水性ポリマー成分の体積分率は10～90%であることが好ましく、10～50%であることが更に好ましい。本発明の自立性高分子薄膜は、垂直配向した六方最密充填のシリンダーアレイ型相分離構造となっている。このシリンダーアレイ型相分離構造膜においては、前述したように、親水性ポリマー成分がシリンダー部分となり、その他の部分は疎水性ポリマー成分からなっている。従って、親水性ポリマー成分の体積分率を変えることにより、シリンダー構造の部分の大きさ（直径）や間隔を変更することが可能である。すなわち、シリンダー構造の部分の大きさを小さくしたり、間隔を広くしたい場合には、親水性ポリマー成分の体積分率を低くし、シリンダー部分の大きさを大きくしたり、間隔を狭くしたいような場合には、親水性ポリマー成分の体積分率を高くすればよい。親水性ポリマー成分の体積分率は10～90%の範囲で変化させることが好ましい。親水性ポリマー成分の体積分率が10%未満であると、シリンダー部分の占める割合が小さくなるため、垂直配向させてシリンダーアレイ型相分離構造とするのが困難になる場合があり、一方、90%を超えると、シリンダー部分の占める割合が大きくなるため、垂直配向させてシリンダーアレイ型相分離構造の形成が困難になる場合がある。

【0027】

なお、前記シリンダー構造の大きさに特に制限はないが、例えば、シリンダーの直径は、好ましくは、直径が1～10nmであり、更に好ましくは1～3nmである。また、シリンダーと他のシリンダーとの間隔は、60nm以下であり、好ましくは10～50nmであり、更に好ましくは15～40nmである。

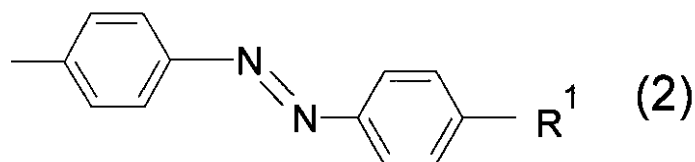
【0028】

親水性ポリマー成分の重合度は、好ましくは5～500であり、更に好ましくは40～120である。親水性ポリマー成分の重合度が5未満であるとマイクロ相分離構造が形成されないために、シリンダー構造を有しない高分子薄膜が得られたり、また形成されても疎水性ポリマー成分の重合度に強く依存する場合があり、一方、500を超えると、マイクロ相分離構造が形成されないために、シリンダー構造を有しない高分子薄膜が得られなかったり、また形成されても疎水性ポリマー成分の重合度に強く依存する場合があるので、親水性ポリマー成分の重合度は上記範囲内であることが好ましい。

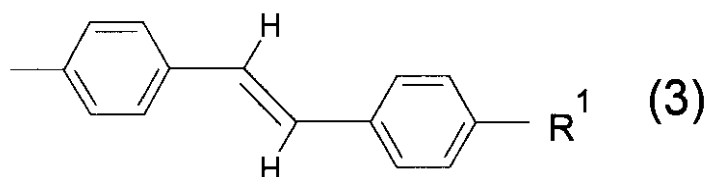
【0029】

一般式（1）において、Rとしては、下記一般式（2）、（3）又は（4）で表わされる置換基が挙げられる。

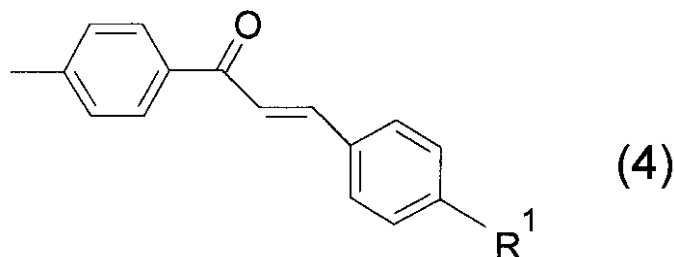
【化10】



【化11】



【化 1 2】



一般式（２）、（３）及び（４）において、 R^1 は水素又は炭素数 1 ～ 22 のアルキル基であり、好ましくは炭素数 4 ～ 12 のアルキル基である。

【0030】

一般式（１）で表わされるブロック共重合体としては、その分子量は、好ましくは 5,000 ～ 100,000、000、更に好ましくは 10,000 ～ 50,000 である。

また、本発明の自立性高分子薄膜を構成するブロック共重合体分子量分布（ M_w/M_n ）は 1.4 以下であることが好ましく、1.3 以下であることが更に好ましい。なお、本明細書において、分子量分布（ M_w/M_n ）はゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n より算出した値を意味する。

具体的な測定方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

すなわち、高速液体クロマトグラム装置に、東ソー（株）製、ゲル浸透クロマトグラフィー用カラム（商品名：TSK gel HXL-M）を装着し、溶離液としてテトラヒドロフランを用いて、分子量の測定を行う。まず、標準試料として、平均分子量が既知のポリスチレンについて測定を行う。上記ポリスチレンの溶出時間と、測定試料の溶出時間とを比較することによって、ポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w 及び数平均分子量 M_n を算出し、分子量分布を求める。

【0031】

本発明の自立性高分子薄膜を構成するブロック共重合体の製造方法に特に制限はないが、得られるブロック共重合体の分子量及び構造を制御できるという点からリビング重合法が好ましく、共重合体を容易に製造できるという点から、特に原子移動ラジカル重合法（ATRP）を用いて製造することが好ましい。

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、又はハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第 8 族、9 族、10 族、または 11 族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される。

【0032】

これらの方法によると、一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭いブロック共重合体を得ることができ、また、分子量は、用いるモノマーと開示剤の仕込み時の比率によって自由に制御することが可能である。

【0033】

また、ATRP 法においては、原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属 X の錯体としては、周期律表第 8 族、9 族、10 族、または 11 族の遷移金属を中心金属とする金属錯体を触媒として用いる。このうち、好ましいものとして、一価および 0 価の銅、二価のルテニウム、二価の鉄または二価のニッケルの錯体を挙げることができる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。一価の銅化合物としては、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアニ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅などがあげられる。その中でも塩化第一銅、臭化第一銅が、重合の制御の観点から好ましい。また、二価のルテニウムとしては、クメンジクロロルテニウムダイマーやトリスジクロライドトリフェニルフォスフィンルテニウム等が挙げられる。

【0034】

一価の銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために、トリオクチルアミン、トリエチルアミン、2, 2'-ビピリジル、その誘導体（例えば4, 4'-ジノリル-2, 2'-ビピリジル、4, 4'-ジ（5-ノリル）-2, 2'-ビピリジルなど）などの2, 2'-ビピリジル系化合物、1, 10-フェナントロリン、その誘導体（例えば4, 7-ジノリル-1, 10-フェナントロリン、5, 6-ジノリル-1, 10-フェナントロリンなど）などの1, 10-フェナントロリン系化合物、テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA）、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチル（2-アミノエチル）アミンなどのポリアミンなどを配位子として添加しても良い。

また、ATRP法は、無溶媒（塊状重合）又は、種々の溶媒中で行うことができる。溶媒としては、例えば、炭化水素系溶媒、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、ニトリル系溶媒、エステル系溶媒などをあげることができ、これらは単独で又は二種以上を混合して用いることができる。溶媒としては、ジクロロベンゼン、アニソール等を用いることが好ましい。

10

【0035】

また、ATRP法は、通常、室温20～120℃程度の温度で実施することができ、20～120℃程度の温度で実施することが好ましい。重合温度が上記温度よりも低いと、反応系の粘度が高くなり過ぎ反応速度が低くなりすぎる場合があり、上記温度を超えると、安価な重合溶媒を用いることができなくなる。

ATRP法によってブロック共重合体を製造する方法としては、単量体を逐次添加する方法、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として次のブロックを重合する方法、別々に重合した重合体を反応により結合する方法等が挙げられる。これらの方法は、目的に応じて使い分けることができるが、重合工程の簡便性の点から、あらかじめ合成した重合体を高分子開始剤として、次のブロックを重合する方法が好ましい。

20

【0036】

本発明の自立性高分子薄膜は、その膜中に一定方向に配向した上記親水性ポリマー成分からなるシリンダーを有しており、上記疎水性ポリマー成分が架橋している。

上記シリンダー構造は、自立性高分子薄膜の表面に対して略垂直方向に配向していることが好ましい。このように、シリンダー構造を自立性高分子薄膜の表面に対して略垂直方向に配向させる方法は、後述するが、上記ブロック共重合体を溶媒に溶解し、基板上で膜を形成すると、親水性ポリマー部分と、疎水性ポリマー部分との間の斥力的相互作用に基づいてマイクロ相分離構造を形成する。このマイクロ相分離構造は、親水性シリンダーが膜の表面に対して略垂直方向に配向した六方最密充填のシリンダーアレイ型相分離構造となる。このシリンダーアレイ型相分離構造膜においては、親水性ポリマー成分がシリンダー部分となり、その他の部分は疎水性ポリマー部分からなる。従って、親水性ポリマーと疎水性ポリマーとの体積分率を変えることにより、シリンダー部分の大きさや間隔を変更することができることは上述した通りである。

30

【0037】

また、本発明の自立性高分子薄膜においては、それを構成する共重合体の疎水性ポリマー部分が架橋している。架橋は、例えば、光二量化反応により架橋するものが挙げられる。ここで、光二量化反応とは、光照射によりラジカル重合反応が生じ、2分子が重合する反応を意味する。例えば、一般式（1）で表わされる共重合体はメソゲン部位を有しており、このメソゲン構造部位はface-to-faceの配向性を有しているため、紫外線、電子線、X線、α線、γ線等の電離放射線照射によって容易に光二量化反応が進行すると考えられる。光二量化反応の条件等については後述する。このように、共重合体中の疎水性ポリマー成分を架橋させることにより、後述する製造過程におけるマイクロ相分離構造が形状を維持したままの薄膜を得ることができ、自立性薄膜の製造が可能になった。

40

【0038】

次に、本発明の自立性高分子薄膜の製造方法について説明する。

本発明の自立性高分子薄膜の製造方法は、

50

基板上に犠牲層を形成する工程；

親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体を、該ブロック共重合体が溶解可能な溶媒に溶解したブロック共重合体溶液を、前記犠牲層が形成された基板上に塗布する工程；

前記溶媒を蒸発させて前記ブロック共重合体のマイクロ相分離構造膜を形成する工程；

前記ブロック共重合体の疎水性ポリマー成分を光架橋させる工程；及び

前記犠牲層を除去する工程を有する。

【0039】

基板としては、疎水性物質からなる基板や表面を疎水化処理した基板が好ましく用いられる。このような基板としては、例えばポリエステル、ポリイミド、雲母板、シリコンウエハ、石英板、ガラス板等の基板や、これらの基板表面をカーボン蒸着処理やシリル化処理等の疎水化処理を施した基板が好ましく用いられる。この時に用いられる基板の厚みには特に制限はない。

10

犠牲層を設ける方法は、本発明の自立性高分子薄膜に損傷を与えない方法であれば、いかなる方法であってもよいが、好ましくは、本発明の自立性高分子薄膜を溶解せずに、犠牲層のみが溶解されるように実施することが好ましい。ここで、犠牲層は、有機溶媒に溶解するポリマーを主成分とするものを用いることにより、犠牲層を有機溶媒で除去することができるので好ましい。本発明の自立性高分子薄膜は、上述したように架橋構造を有しており、有機溶媒には溶解せず、損傷しないので好ましい。

【0040】

20

犠牲層を形成するためのポリマーとしては、例えば、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリ（４－ビニルフェノール）、ポリスチレン等が用いられる。用いられるポリマーの分子量には特に制限はないが、通常は、ポリ酢酸セルロースを用いる場合は３０，０００程度、ポリビニルアルコールを用いる場合は２２０，０００程度、ポリアクリル酸を用いる場合は４５０，０００程度、ポリ（４－ビニルフェノール）を用いる場合は８，０００程度、ポリスチレンを用いる場合は２８０，０００程度のものが用いられる。犠牲層を形成するには、例えば、上記ポリマーを、該ポリマーを溶解し得る有機溶媒に溶解した溶液を基板上にスピンコートすることによって形成することができる。用いられる有機溶媒としては、例えば、アセトン、水、エタノール等が挙げられるが、犠牲層の主成分となるポリマーを溶解することができれば、いかなる有機溶媒を用いてもよく、有機溶媒としては、２種以上の混合物であってもよい。

30

犠牲層を形成するためのポリマー溶液を基板上にスピンコートした後、有機溶媒を蒸発させるため、加熱してもよい。加熱温度は、有機溶媒が蒸発する温度であればよく、特に制限はない。

【0041】

犠牲層を形成した後、親水性ポリマー成分と、架橋可能な構造を有する疎水性ポリマー成分とが共有結合してなるブロック共重合体を、該ブロック共重合体が溶解可能な溶媒に溶解したブロック共重合体溶液を、前記犠牲層が形成された基板上に塗布する。ここで用いられるブロック共重合体としては、例えば、上述したものが用いられる。

【0042】

40

前記ブロック共重合体溶液を調製するために用いられる、ブロック共重合体を溶解可能な溶媒としては、前記ブロック共重合体を溶解し得るものであれば特に制限なく用いることができ、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、四塩化炭素、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、二塩化エチレン、塩化メチル、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、溶液中のブロック共重合体の濃度は、０．１～５質量％程度とすることが好ましい。また、ブロック共重合体が溶解し難い場合には、攪拌、加熱等の操作を行ってもよい。

【0043】

ブロック共重合体溶液を犠牲層が形成された基板に塗布する方法としては、特に制限はないが、例えば、スピンコート、キャスト、ディップ及びバーコート等の方法によって実

50

施することができる。また、塗布量については、特に制限はないが、通常は、膜厚が約 30 nm～約 10 μm 程度になる量であり、基板 1 cm² 当たり 0.002～0.1 ml 程度が好ましい。

【0044】

次いで、上記溶媒を蒸発させてブロック共重合体のミクロ相分構造膜を形成する。溶媒を蒸発させる方法としては、例えば、基板を加熱する方法が挙げられる。基板を加熱する場合、加熱温度は、ブロック共重合体の液晶相転移温度よりも 10℃ 低い温度よりも高い温度が好ましい。また、加熱温度はブロック共重合体の分解温度よりも低くすることが好ましい。加熱温度を上記範囲とすることにより、相分離構造を形成するのに十分な高分子の流動性を確保できるので、加熱温度は上記範囲内であることが好ましい。

10

【0045】

配向処理のために、加温状態で $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^7$ V/m、好ましくは $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6$ V/m の電界を印加してもよい。上記ブロック共重合体は電界に沿って配向するため、所望の方向に電界をかければよい。例えば、微小な楕円電極を用いたり、微小な電極を高分子被覆した電極に近づけて電圧印加して、領域選択的に相分離構造の配向制御をすることが可能である。特に、基板にほぼ垂直に分子が配向したものは基板に垂直にシリンダー構造が形成されるため有用性が高い。従って、基板にほぼ垂直に電界を印加し、ブロック共重合体をほぼ垂直に配向させることが好ましい。

【0046】

また、電界は $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^7$ V/m の間の一定の電界をかけてもよく、その電界の方向（+/-）もいずれでもよい。また、電界の最高値を $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^7$ V/m とし、電界をその+方向もしくは-方向又はその両方向に交互に掃引（具体的には印加する電位を掃引）させてもよい。このように、電界の方向を切り替えて印加すると、より配向が明瞭になるため好ましい。

20

電界の印加方法については特に制限はなく、従来公知の方法で実施することができる。簡便な方法として、基板を電極として膜を形成し、その膜の上に電解液を塗布し、電極基板と電解液との間に所望の電圧を印加する方法が挙げられる。

【0047】

電極基板としては、電気伝導性のある電極材料であればよく、白金、ステンレス、金等の金属板、グラファイト、インジウムスズ酸化物を被覆したガラスやプラスチックフィルム、シリコンウェハ等を用いることができる。電解液としては、溶媒に水又はテトラヒドロフラン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒を用い、これに溶質として塩化カリウム、塩化ナトリウム、臭化カリウム、硫酸ナトリウム、過塩素酸ナトリウム、硝酸ナトリウム等の電解質を溶解させたものを用いることができる。

30

上述のようにして得られたミクロ相分離構造膜は、ナノメートル領域の周期的な分離構造である六方最密型のシリンダー構造を形成しており、親水性ポリマー鎖のドメインによって、シリンダー構造（親水性ポリマー成分からなる）が形成され、疎水性ポリマー鎖によってマトリックス（疎水性ポリマー成分からなる）を形成したものとなる。

【0048】

40

次いで、ブロック共重合体の疎水性ポリマー成分を架橋させる。ブロック共重合体を架橋する方法については特に制限はないが、好ましくは、エネルギー線を照射する方法が挙げられる。エネルギー線としては、紫外線、電子線、X線、α線、γ線等が挙げられ、好ましくは紫外線である。紫外線を照射する場合、紫外線の波長は 280～340 nm（又は 250～320 nm）程度であり、紫外線の量は $2.5 \sim 7.5$ mJ/cm² 程度である。

【0049】

次いで、前記犠牲層を除去し、自立性高分子薄膜を得る。犠牲層を除去する方法は、本発明の自立性高分子薄膜に損傷を与えない方法であれば、いかなる方法であってもよい。上述したように、犠牲層を溶解する溶媒を用いて犠牲層を除去することが好ましい。例えば、ポリ酢酸セルロースを主成分とするポリマーを用いて犠牲層を形成した場合には、ア

50

セトン、2-ブタノン等の溶媒中に浸漬することにより犠牲層を除去することができる。

【0050】

犠牲層が除去されると、基板から自立性高分子薄膜が剥離する。この自立性高分子薄膜は、基板への転写が可能である。例えば犠牲層が除去された後に、自立性高分子薄膜を例えば水のような溶媒に浸漬させると、自立性高分子薄膜は気-水界面に浮上する。この気-水界面に浮上した自立性高分子薄膜の下方、すなわち水側から基板を近づけ、自立性高分子薄膜をすくい取る方法により、基板へ転写することができる。また、気-水界面に存在する自立性高分子薄膜の上方、すなわち気相側から基板を近づける方法（Langmuir-Schaeffer法）により、自立性高分子薄膜を基板に転写することが可能である。

10

【0051】

実施例

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。

実施例1

ブロック共重合体を以下のようにして合成した。

液晶性メタクリル酸エステルモノマーMA（Stb）を以下のようにして合成した。

4-ブチル安息香酸（東京化成工業社製、特級）を三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体と水素化ホウ素ナトリウムにより還元し、4-ブチルベンジルアルコールを得た。4-ヒドロキシベンズアルデヒド（東京化成工業社製、特級）と11-ブロモ-1-ウンデカノール（和光純薬工業社製、特級）をWilliamson法により縮合させ、4-（11-ヒドロキシウンデシロキシ）ベンズアルデヒドを得た。得られた4-ブチルベンジルアルコールを臭化水素によって臭素化し、次いでトリフェニルホスフィン（和光純薬工業社製、特級）と反応させることにより、（4-ブチルベンジル）トリフェニルホスホニウムブロミドを得た。得られたホスホニウム塩にカリウムt-ブトキシドを反応させてイリドを生成し、これに4-（11-ヒドロキシウンデシロキシ）ベンズアルデヒドを加え、Wittig反応により11-（4-（（E）-4-ブチルスチリル）フェノキシ）ウンデカン-1-オールを得た。得られた11-（4-（（E）-4-ブチルスチリル）フェノキシ）ウンデカン-1-オールを塩化メタクリロイル（和光純薬工業社製、特級）とトリエチルアミン（和光純薬工業社製、特級）存在下、塩化メチレン中で反応させ、液晶性メタクリル酸エステルモノマー（MA（Stb））を得た。

20

30

【0052】

また、マクロ開始剤（PEO114-BMP）を以下のようにして合成した。

アニオン重合ポリエチレンオキシド（PEO114-OH、日本油脂社製、数平均分子量=5,000）とブロモイソ酪酸ブロミド（和光純薬工業社製、特級）をトリエチルアミン存在下、テトラヒドロフラン中で反応させ、PEO114-BMP（マクロ開始剤）を得た。

下記式で表されるブロック共重合体は以下のようにして合成した。

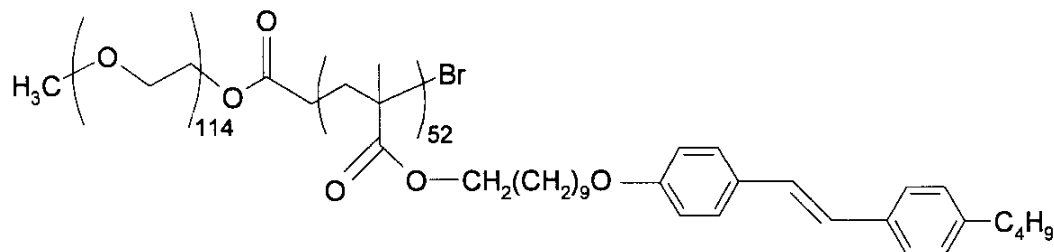
アルゴン雰囲気下、上記で製造したPEO114-BMPマクロ開始剤87mgと、上記で製造した液晶性メタクリル酸エステルモノマー492mg、塩化銅（I）（和光純薬工業社製、特級）17mg、1,1,4,7,10,10-ヘキサメチルトリエチレンテトラミン（アルドリッチ社製）50μLをアニソール1mLに溶解させ、80℃で22時間攪拌した。空気に暴露して銅錯体を失活させて反応を停止させ、室温まで冷却した後、反応溶液をクロロホルムで希釈し、塩基性アルミナカラムを通じて銅錯体を除去し、溶媒を留去した。生成物を熱ヘキサン中で固-液抽出することにより残留するモノマーを除き、得られた粗精製物を再びテトラヒドロフランに溶解させ、メタノール中に再沈殿させることにより精製を行った。数平均分子量（Mn）と多分散度（Mw/Mn）は、ポリスチレンを基準物質として用いたゲル浸透クロマトグラフィーにより決定した。Mw/Mnは1.18であった。

40

【0053】

50

【化 1 3】



【0054】

10

実施例 2

酢酸セルロース (Mw. 30,000) の 1 重量% アセトン溶液をシリコンウェハ上に 3,000 rpm, 60 秒間でスピコートすることにより、犠牲層を形成した。この薄膜を大気下にて 60℃ で 1 時間ほど加熱することによって薄膜中に残存しているアセトンを留去した。次いで、この犠牲層上に、実施例 1 で製造した共重合体の 4 重量% クロロホルム溶液を 2,000 rpm, 30 秒間でスピコートし、真空下にて 190℃、2 時間の加熱処理 (アニーリング処理) を行い、マイクロ相分離構造膜を得た。

【0055】

実施例 3

実施例 2 で得られた高分子薄膜のマイクロ相分離構造について、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、表面構造の観察を行った。AFM の結果を示す写真を図 1 に示す。図 1 から明らかなように、実施例 2 で得られた高分子薄膜の表面には、ポリエチレンオキシドブロック (親水性ポリマー成分) に由来する六方配列したドットパターンが見られた。

20

次いで、実施例 2 で得られた高分子薄膜について、斜入射 X 線小角散乱 (GISAXS) により、構造周期性の測定を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、実施例 2 で得られた高分子薄膜の膜中のポリエチレンオキシドブロック (親水性ポリマー成分) シリンダーは六方配列していることがわかる。AFM 及び GISAXS の結果から明らかなように、実施例 2 で得られた高分子薄膜は、ポリ酢酸セルロース上においてもマイクロ相分離構造を形成することが確認された。

【0056】

30

実施例 4

実施例 2 で得られた高分子薄膜のマイクロ相分離構造中において、疎水性ポリマー成分の部分は液晶層を形成しており、スチルベン部分は液晶層間で head-to-tail に配向している。従って、このような場合、紫外光照射に伴うスチルベン部分の光化学反応は、trans-to-cis 異性化を経たフェナントレンへの閉環反応よりも、シクロブタン環を形成する [2+2] 環化反応が効率的に進行する。実施例 2 で得られた高分子薄膜のマイクロ相分離薄膜に対して、紫外光照射 (313 nm, 5 mW cm⁻²) を行って光二量化反応を起こさせ、マイクロ相分離薄膜に対して光架橋を施した。スチルベン部分の光二量化反応を、紫外可視吸収 (UV-Vis) スペクトル及び赤外 (IR) スペクトルによって観察した。その結果、紫外線の照射時間に従い、UV-Vis スペクトルでは、会合しているスチルベン部分の長軸方向の π-π* 遷移に帰属される 280 nm 付近の吸収が減少した。一方、IR スペクトルにおいては、trans 体の炭素-炭素二重結合における CH 面外変角振動の吸収が減少した。これらは、紫外線照射 10 分間で定常状態に達することがわかった (結果は示さず)。

40

【0057】

上記のように、10 分間の紫外線照射により、架橋反応を行った高分子薄膜について、実施例 3 と同様に、AFM 及び GISAXS により構造の評価を行った。AFM の結果を図 3 に示す。図 3 から明らかなように、得られた高分子薄膜の表面構造には、ポリエチレンオキシドブロック (親水性ポリマー成分) に由来する六方配列したドットパターンが見られた。

50

次いで、高分子薄膜について、斜入射X線小角散乱（G I - S A X S）により、構造周期性の測定を行った。その結果を図4に示す。図4から明らかなように、得られた高分子薄膜の膜中のポリエチレンオキシドブロック（親水性ポリマー成分）シリンダーは六方配列していることがわかる。A F M及びG I - S A X Sの結果から明らかなように、得られた高分子薄膜は、光架橋後においてもマイクロ相分離構造を維持していることが確認された。

【0058】

実施例5

次いで、上記のようにして得られた高分子薄膜をアセトンに浸漬し、犠牲層である酢酸セルロース用の溶出を行い、犠牲層を除去した。浸漬後、数秒間でマイクロ相分離薄膜にシワ状の模様が目視で確認され、時間とともにそのシワを起点としてシリコンウェハからマイクロ相分離薄膜が剥離していく様子が観察された。数分間アセトンに浸漬後、マイクロ相分離薄膜がシリコンウェハから完全に剥離させないようゆっくりと取り出し、水へ浸漬させたところ、用いたシリコンウェハとほぼ同様のサイズの自立性高分子薄膜が気-水界面に浮上してきた。

【0059】

実施例6

実施例5で得られた自立性高分子薄膜を、下記の2通りの方法を用いて基板へ転写させた。第一の方法は、気-水界面に存在している自立性高分子薄膜の下方、すなわち水相側からシリコンウェハを近づけ、自立性高分子薄膜をすくい取る手法である。この場合、転写後の薄膜の最表面は、実施例3の段階におけるマイクロ相分離薄膜における空気側(表側)に相当する。

第二の方法は、気-水界面に存在している自立膜の上方、すなわち気相側からシリコンウェハを近づける方法であり、いわゆるLangmuir-Schaeffer法と呼ばれる手法である。この場合、転写後の薄膜最表面は、実施例3の段階におけるマイクロ相分離薄膜における犠牲層側(裏側)に相当する。

【0060】

上述のように、2通りの方法により得られた薄膜について、実施例2と同様に、A F M及びG I - S A X Sにより構造の評価を行った。A F Mの結果を図5及び図6に示す。図5は、上記第一の方法により薄膜を転写したもの、図6は、第二の方法により薄膜を転写したものの結果を示す。図5及び図6から明らかなように、得られた自立性高分子薄膜を基板（シリコンウェハ）に転写した場合であっても、六方配列したドットパターンが見られた。

次いで、高分子薄膜について、斜入射X線小角散乱（G I - S A X S）により、構造周期性の測定を行った。その結果を図7及び図8に示す。図7は、上記第一の方法により薄膜を転写したもの、図8は、第二の方法により薄膜を転写したものの結果を示す。図7及び図8から明らかなように、得られた高分子薄膜の膜中のポリエチレンオキシドブロック（親水性ポリマー成分）シリンダーは六方配列していることがわかる。A F M及びG I - S A X Sの結果から明らかなように、得られた自立性高分子薄膜は、他の基板に転写した後においてもマイクロ相分離構造を維持していることが確認された。

【0061】

実施例7

実施例5で得られた自立性高分子薄膜を、透過型電子顕微鏡（T E M）観察用のC u グリッドに転写し、可視部に強い吸収を有するメチレンブルー色素をプローブとして用いた透過実験を行った。透過実験は自立性高分子薄膜によって区切られた2個のセルを用い、始めにフィード側のセル、透過側のセルを純水で満たし、2時間ほど待つことで自立性高分子薄膜を膨潤させた。次いで、フィード側のセルをメチレンブルー水溶液の濃度が 1.0×10^{-4} Mとなるように調整した。このときの時間をゼロと設定し、透過側セルの水溶液を一定時間間隔にて採取後、そのU V - V i s スペクトルを測定し、時間に対するメチレンブルーの透過量をモル濃度に換算したプロットを作成した。結果を図9に示す。

【0062】

比較例 1

光架橋を実施しないこと以外は、上記実施例と同様にして薄膜を作製した。この場合、犠牲層であるポリ酢酸セルロース層を除去する際に、ミクロ相分離膜はその形状を維持することができず、自立性高分子薄膜を得ることはできなかった。

【0063】

比較例 2

アニーリング処理をしないこと以外は、上記実施例と同様にして薄膜を作製した。この薄膜について、実施例 7 と同様に透過実験を行った。結果を図 9 に示す。

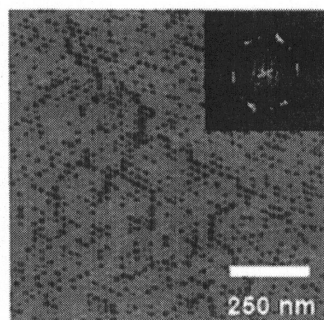
図 9 から明らかなように、実施例 7 の薄膜は、120 分で約 3.2 μM のメチレンブルーが透過したが、比較例 2 においては、透過したメチレンブルーはわずかであり、実施例のものに比べ、メチレンブルーの透過能は格段に低下した。

10

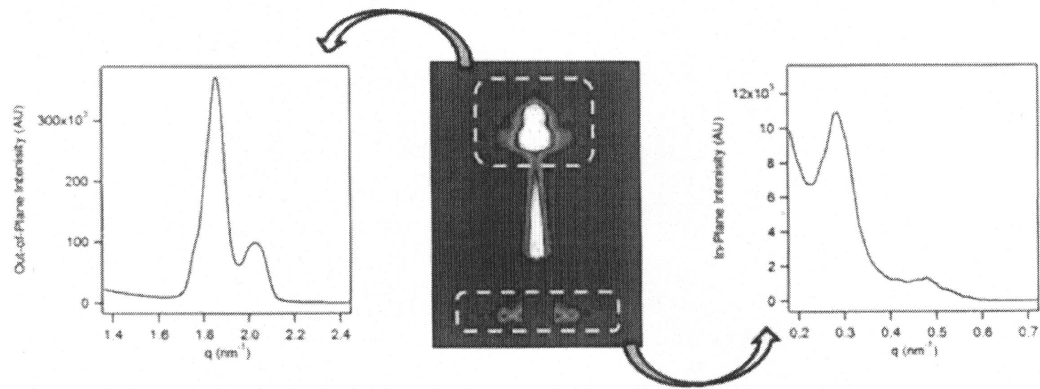
【0064】

本発明の自立性高分子薄膜は、物理的な孔を有していないが、物質が透過することができるものであり、種々の透過膜、限外ろ過膜、ナノリアクター等として利用することができる。

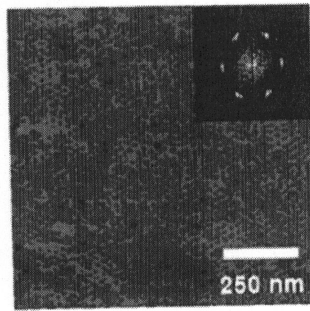
【図 1】



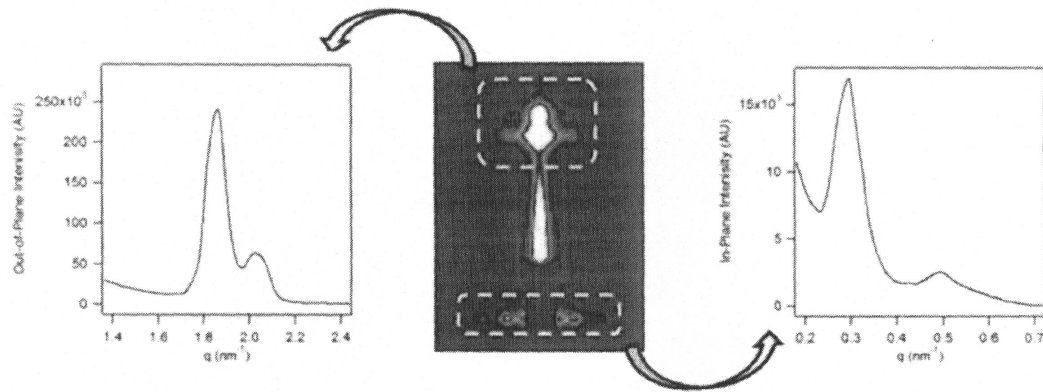
【図 2】



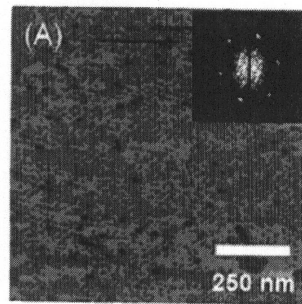
【図 3】



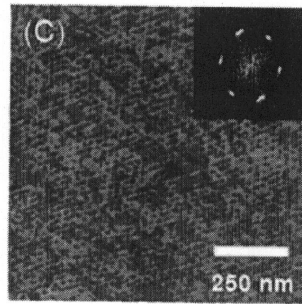
【図 4】



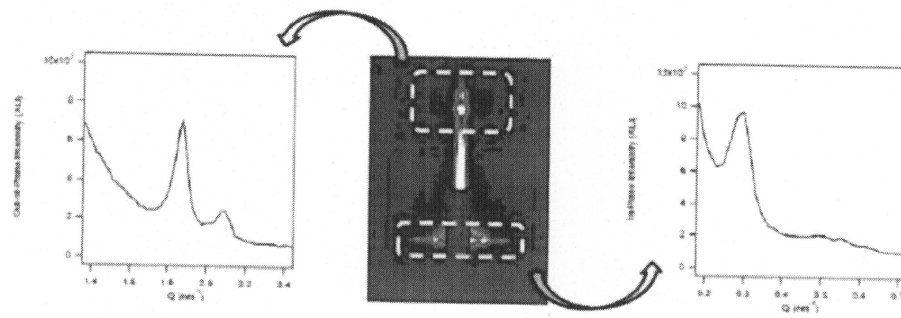
【図 5】



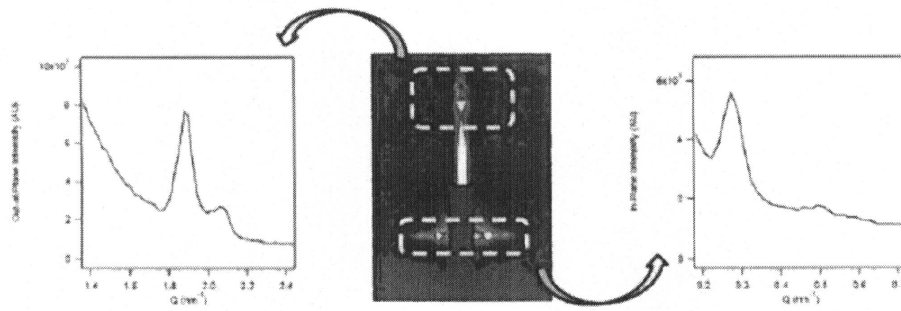
【図 6】



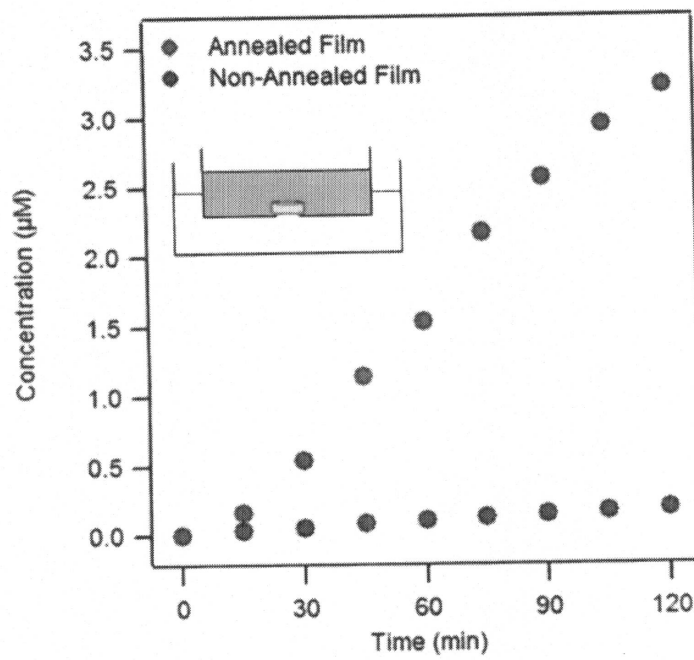
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 崇史

神奈川県横浜市港北区日吉 3-14-1 慶應義塾大学内

(72)発明者 浅岡 定幸

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地 国立大学法人 京都工芸繊維大学内

(72)発明者 泉谷 佑

京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町 1 番地 国立大学法人 京都工芸繊維大学内

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開 2004-124088 (JP, A)

国際公開第 2007/055371 (WO, A1)

国際公開第 2006/093257 (WO, A1)

特開 2009-57519 (JP, A)

国際公開第 2009/031676 (WO, A1)

YANG, S.Y. et al, Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2008年, Vol.18, No.9, p.1371-1377

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/18

C08F 20/00-20/70

C08F 120/00-120/70

C08F 220/00-220/70

C08F 293/00