

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4945281号  
(P4945281)

(45) 発行日 平成24年6月6日(2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl. F I  
**C O 8 J 9/26 (2006.01)**  
 C O 8 J 9/26 I O 1  
 C O 8 J 9/26 C E R  
 C O 8 J 9/26 C E Z

請求項の数 20 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-81832 (P2007-81832)	(73) 特許権者	504173471 国立大学法人北海道大学
(22) 出願日	平成19年3月27日 (2007.3.27)		北海道札幌市北区北8条西5丁目
(65) 公開番号	特開2007-291367 (P2007-291367A)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社
(43) 公開日	平成19年11月8日 (2007.11.8)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
審査請求日	平成21年11月5日 (2009.11.5)	(74) 代理人	100075281 弁理士 小林 和憲
(31) 優先権主張番号	特願2006-88613 (P2006-88613)	(74) 代理人	100095234 弁理士 飯嶋 茂
(32) 優先日	平成18年3月28日 (2006.3.28)	(74) 代理人	100117536 弁理士 小林 英了
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔フィルムの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機溶媒と親水基及び疎水基を有する両親媒性化合物とを含む溶液を支持体上にキャストしてキャスト膜を形成するキャスト工程と、

前記キャスト膜の周辺の露点をTD(単位; )、前記キャスト膜の表面温度をTS(単位; )、 $TD - TS$ をTとするとき、

第1加湿空気が供給され、前記Tが $3 < T < 30$ を満たすように前記露点TDと前記表面温度TSとの少なくともいずれか一方が制御された第1エリアで、前記キャスト膜上に結露させて水滴を形成する水滴形成工程と、

前記水滴形成工程の直後に、第2加湿空気が供給されて前記Tが $0 < T < 10$ を満たすように前記露点TDと前記表面温度TSとの少なくともいずれか一方が制御された第2エリアで、前記水滴を成長させ、前記有機溶媒を前記キャスト膜から蒸発させる水滴成長工程と、

前記水滴成長工程の後に、乾燥空気が供給され、 $TD < TS$ の条件を満たすように前記露点TDと前記表面温度TSとの少なくともいずれか一方が制御された第3エリアで、前記水滴を前記キャスト膜から蒸発させる水滴蒸発工程とを有することを特徴とする多孔フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記第1エリアにおける露点TDは前記第1加湿空気により、  
 前記第2エリアにおける露点TDは前記第2加湿空気により、

10

20

前記第3エリアにおける露点TDは前記乾燥空気により、それぞれ制御されることを特徴とする請求項1記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記第1エリアにおける前記表面温度TSは、前記支持体により制御され、前記第2エリアにおける前記表面温度TSは、前記支持体に対向して配された温度制御板により制御されることを特徴とする請求項1または2記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記水滴形成工程では、前記Tを大きな値から小さな値に変化させることを特徴とする請求項1ないし3いずれか1項記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項5】

前記第2エリアでは、前記露点TDと前記表面温度TSとが略同等にされていることを特徴とする請求項4記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項6】

前記水滴形成工程から前記水滴蒸発工程まで、前記支持体の温度を、0.005 /秒以上3 /秒以下の割合で上昇させることを特徴とする請求項1ないし5いずれか1項記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項7】

前記第1エリアと前記第2エリアと前記第3エリアとは互いに区画されていることを特徴とする請求項1ないし6いずれか1項記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項8】

前記第1エリアと前記第2エリアと前記第3エリアとは、外部空間と仕切られていることを特徴とする請求項7記載のフィルム製造方法。

【請求項9】

前記支持体を走行させて、前記支持体の走行方向に並んで設けられた第1エリア、第2エリア、第3エリアを通過させることにより、前記水滴形成工程と前記水滴成長工程と前記水滴蒸発工程とを順次行うことを特徴とする請求項1ないし8いずれか1項記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項10】

前記第1エリアと前記第2エリアとは、近接して設けられていることを特徴とする請求項9記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項11】

走行する支持体に前記溶液を連続または断続してキャストすることを特徴とする請求項9または10記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項12】

前記第1及び第2加湿空気の風速をベクトルWで示したときに、前記支持体に垂直かつ前記支持体の側縁を含む平面に前記ベクトルを正射影したベクトル $W \times y$  ( $W_x$ ,  $W_y$ )と前記支持体とのなす角 $\theta$ が $0^\circ < \theta < 90^\circ$ を満たすことを特徴とする請求項9ないし11いずれか1項記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項13】

前記ベクトルWに関して前記支持体の走行方向の成分ベクトル $W_y$ の大きさを $|W_y|$ とし、前記支持体の幅方向における前記ベクトルWの各 $|W_y|$ の平均値を $|W_y|_{avg}$ とするときに、前記各ベクトルWの $|W_y|$ の前記幅方向におけるばらつきは、 $|W_y|_{avg}$ に対して20%以内のばらつきとされていることを特徴とする請求項12記載の多孔フィルムの製造方法。

【請求項14】

前記ベクトルWに関して前記支持体の法線方向の成分ベクトル $W_x$ の大きさを $|W_x|$ とし、前記支持体の幅方向における前記ベクトルWの各 $|W_x|$ の平均値を $|W_x|_{avg}$ とするときに、前記各ベクトルWの $|W_x|$ の前記幅方向におけるばらつきは、 $|W_x|_{avg}$ に対して20%以内のばらつきとされていることを特徴とする請求項12または13記載の多孔フィルムの製造方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

前記支持体の走行方向と、前記風速を示すベクトル $W$ を前記支持体に正射影したベクトル $W_y z$  ( $W_y$ ,  $W_z$ ) とのなす角  $\theta$  が  $0^\circ$  よりも大きく  $10^\circ$  以下であることを特徴とする請求項 12 ないし 14 いずれか 1 項記載の多孔フィルムの製造方法。

## 【請求項 16】

前記溶液は高分子化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ないし 15 いずれか 1 項記載の多孔フィルムの製造方法。

## 【請求項 17】

前記両親媒性化合物は低分子化合物であり、

前記溶液は、疎水性の前記有機溶媒 100 重量部と、前記高分子化合物 0.02 重量部以上 20 重量部以下と、前記高分子化合物に対する重量比が 0.1% 以上 20% 以下である前記両親媒性化合物とを含むことを特徴とする請求項 1 ないし 16 いずれか 1 項記載の多孔フィルムの製造方法。

10

## 【請求項 18】

前記溶液の粘度は  $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $50 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 17 いずれか 1 項記載の多孔フィルムの製造方法。

## 【請求項 19】

前記両親媒性化合物は、(前記親水基の数) : (前記疎水基の数) が  $0.1 : 9.9 \sim 4.5 : 5.5$  の条件をみたすことを特徴とする請求項 17 または 18 記載の多孔フィルムの製造方法。

20

## 【請求項 20】

前記支持体の熱伝導率  $k$  と前記支持体の厚み  $L$  とが、 $100 \text{ W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}) < k / L < 10000 \text{ W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K})$  の条件を満たすことを特徴とする請求項 1 ないし 19 いずれか 1 項記載の多孔フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、多孔フィルムの製造方法に関し、より詳しくは微細なパターンを有する多孔フィルムの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

今日、光学分野や電子分野では、集積度の向上や情報量の高密度化、画像情報の高精細化といった要求がますます大きくなっている。そのため、それら分野に用いられるフィルムに対しては、より微細な構造(微細パターン構造)を形成すること(微細パターンニング)が強く求められている。また、再生医療分野の研究においては、表面に微細な構造を有する膜が、細胞培養の場となる材料として有効である(例えば、特許文献 1 参照)。

## 【0003】

フィルムの微細パターンニングには、マスクを用いた蒸着法、光化学反応ならびに重合反応を用いた光リソグラフィ技術、レーザーアブレーション技術など種々の方法が実用化されている。

40

## 【0004】

所定のポリマーの希薄溶液を高湿度下でキャストすることで、ミクロンスケールのハニカム構造をもつフィルムが得られることが知られている(例えば、特許文献 2 参照)。このような方法で製造されるフィルムは、その微細パターンの形成挙動から自己組織化膜と言われている。自己組織化膜の製造方法としては、他に特許文献 3, 4 に提案される方法もある。また、このようなハニカム構造を有するフィルムに機能性微粒子を含有させたものは光学及び電子材料として用いられる。例えば、フィルム中に発光材料体を含有させることで、このフィルムは表示デバイスとして用いられる(例えば、特許文献 5 参照)。そして、特許文献 6 には、均一な孔を多数もつフィルムを血液ろ過膜として利用する方法が提案されている。

50

## 【0005】

また、偏光板にも微細パターンが形成されているフィルムが用いられている。このようなフィルムとしては、例えば、モスアイ構造を有する反射防止機能を発現するフィルムがある。このフィルムは、サブミクロン～数十ミクロンサイズの規則正しい微細パターンが形成されている。その形成方法の中でも主流であるのは、光リソグラフィを中心としたマイクロ加工技術を用いた版を作成し、その版の構造をフィルムに転写する方法である。

【特許文献1】特開2001-157574号公報

【特許文献2】特開2002-335949号公報

【特許文献3】特開2003-151766号公報

【特許文献4】特開2002-347107号公報

【特許文献5】特開2003-128832号公報

【特許文献6】特開2003-149096号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1, 2, 4, 5に提案される方法のように、八ニカム構造をもつポリマーフィルムを製造する際に、単に高湿度下で支持体に高分子溶液を塗布するだけでは、結露による水滴の発生や成長を均一にすることは不可能であり、孔のサイズや孔の配列を均一にすることはできない。また、特許文献1, 2, 4, 5に提案される製造方法はバッチ式に限られており、大量生産のための具体的記載がなく、また示唆もない。そして、特許文献3には一軸方向に基板をスライドさせることによりパターンが形成された、つまり孔が形成されたフィルムを製造する方法を示しているが、雰囲気や支持体の温度の具体的制御方法等については記載されておらず、八ニカム構造を有するフィルムを大量に連続生産するための製造プロセスとしては不十分である。また、特許文献6に記載の方法はトップダウン方式と呼ばれ、この方法では上記のように、微細構造を決定する版を作製する。版の作製にはいくつもの工程が必要であり、その工程は複雑で製造コストが高くなる。また、この方法では、面積が大きな版の製造は困難である。

## 【0007】

そこで、本発明は、均一な八ニカム構造またはモスアイ構造のような多孔フィルムを安価に大面積でつくり、その孔の大きさや形状、孔の形成密度が均一であるフィルムを連続的または断続的に製造することができる多孔フィルム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】

## 【0008】

本発明のフィルムの製造方法は、有機溶媒と親水基及び疎水基を有する両親媒性化合物とを含む溶液を支持体上にキャストしてキャスト膜を形成するキャスト工程と、キャスト膜の周辺の露点を $T_D$  (単位; )、前記キャスト膜の表面温度を $T_S$  (単位; )、 $T_D - T_S$ を $T$ とするとき、第1加湿空気が供給され、前記 $T$ が $3 < T < 30$ を満たすように前記露点 $T_D$ と前記表面温度 $T_S$ との少なくともいずれか一方が制御された第1エリアで、キャスト膜上に結露させて水滴を形成する水滴形成工程と、水滴形成工程の直後に、第2加湿空気が供給されて前記 $T$ が $0 < T < 10$ を満たすように前記露点 $T_D$ と前記表面温度 $T_S$ との少なくともいずれか一方が制御された第2エリアで、水滴を成長させ、有機溶媒を前記キャスト膜から蒸発させる水滴成長工程と、水滴成長工程の後に、乾燥空気が供給され、 $T_D < T_S$ の条件を満たすように前記露点 $T_D$ と前記表面温度 $T_S$ との少なくともいずれか一方が制御された第3エリアで、水滴をキャスト膜から蒸発させる液滴蒸発工程とを有することを特徴として構成されている。

## 【0009】

前記第1エリアにおける露点 $T_D$ は前記第1加湿空気により、前記第2エリアにおける露点 $T_D$ は前記第2加湿空気により、前記第3エリアにおける露点 $T_D$ は前記乾燥空気により、それぞれ制御されることが好ましい。前記第1エリアにおける前記表面温度 $T_S$ は

10

20

30

40

50

、前記支持体により制御され、前記第2エリアにおける前記表面温度 $T_S$ は、前記支持体に対向して配された温度制御板により制御されることが好ましい。水滴形成工程では、 $T$ を高い値から低い値に変化させることが好ましい。前記第2エリアでは、前記露点 $T_D$ と前記表面温度 $T_S$ とが略同等にされていることが好ましい。前記水滴形成工程から前記水滴蒸発工程まで、支持体の温度を $0.005$  /秒以上 $3$  /秒以下の割合で上昇させることが好ましい。

【0010】

前記第1エリアと前記第2エリアと前記第3エリアとは互いに区画されていること画好ましく、前記第1エリアと前記第2エリアと前記第3エリアとは、外部空間と仕切られていることがより好ましい。

10

【0011】

前記支持体を走行させて、前記支持体の走行方向に並んで設けられた第1エリア、第2エリア、第3エリアを通過させることにより、前記水滴形成工程と前記水滴成長工程と前記水滴蒸発工程とを順次行うことが好ましく、前記第1エリアと前記第2エリアとは、近接して設けられていることがより好ましい。走行する支持体に前記溶液を連続または断続してキャストすることが好ましい。

【0012】

前記第1及び第2加湿空気の風速をベクトル $W$ で示したときに、前記支持体に垂直かつ前記支持体の側縁を含む平面に前記ベクトルを正射影したベクトル $W_x y$  ( $W_x, W_y$ )と前記支持体とのなす角 $\theta_1$ が $0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$ を満たすことが好ましい。前記ベクトル $W$ に関して前記支持体の走行方向の成分ベクトル $W_y$ の大きさを $|W_y|$ とし、前記支持体の幅方向における前記ベクトル $W$ の各 $|W_y|$ の平均値を $|W_y|_{avg}$ とするときに、前記各ベクトル $W$ の $|W_y|$ の前記幅方向におけるばらつきは、 $|W_y|_{avg}$ に対して $20\%$ 以内のばらつきとされていることが好ましい。前記ベクトル $W$ に関して前記支持体の法線方向の成分ベクトル $W_x$ の大きさを $|W_x|$ とし、前記支持体の幅方向における前記ベクトル $W$ の各 $|W_x|$ の平均値を $|W_x|_{avg}$ とするときに、前記各ベクトル $W$ の $|W_x|$ の前記幅方向におけるばらつきは、 $|W_x|_{avg}$ に対して $20\%$ 以内のばらつきとされていることが好ましい。前記支持体の走行方向と、前記風速を示すベクトル $W$ を前記支持体に正射影したベクトル $W_y z$  ( $W_y, W_z$ )とのなす角 $\theta_2$ が $0^\circ$ よりも大きく $10^\circ$ 以下であることが好ましい。

20

30

【0013】

前記溶液は高分子化合物を含むことが好ましい。前記両親媒性化合物は低分子化合物であり、前記溶液は、疎水性の前記有機溶媒 $100$ 重量部と、前記高分子化合物 $0.02$ 重量部以上 $20$ 重量部以下と、前記高分子化合物に対する重量比が $0.1\%$ 以上 $20\%$ 以下である前記両親媒性化合物とを含むことが好ましい。前記溶液の粘度は $0.1$  mPa·s以上 $50$  mPa·s以下であることが好ましい。前記両親媒性化合物は、(前記親水基数) : (前記疎水基数)が $0.1 : 9.9 \sim 4.5 : 5.5$ の条件をみたすことが好ましい。

【0014】

前記支持体の熱伝導率 $k$ と前記支持体の厚み $L$ とが、 $100 W / (m^2 \cdot K) < k / L < 10000 W / (m^2 \cdot K)$ の条件を満たすことが好ましい。

40

【発明の効果】

【0015】

本発明のフィルムの製造方法によれば、安価に大面積の多孔フィルムであって、孔が均一かつ密に形成された多孔フィルムを連続的または断続的に製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

図1は本発明に係る多孔フィルムの製造工程であり、図2は多孔フィルムができる過程をモデル的に図示した説明図である。フィルム製造工程10は、キャスト工程12と、水滴形成工程13と、水滴成長工程14と、水滴蒸発工程15とを有する。キャスト工程1

50

0では、後述の溶液を支持体21の上にキャスト（流延）し、キャスト膜を形成する。キャストは、静置した支持体上に溶液を載せて塗り広げ的方法と、走行する支持体上に溶液を流延ダイから流出する方法とがあり、本発明ではいずれの方法も用いることができる。前者は少ない生産量で多品種つくる場合、すなわち少量多品種生産の場合に一般には適し、後者は大量生産に一般には適する。なお、後者の方法では、連続的に溶液を流出すると長尺の多孔フィルムをつくることができるし、断続的に溶液を流出、つまり所定の時間で流延ダイからの流出のオン・オフを繰り返すと、所定長さの多孔フィルムを複数枚連続して製造することができる。

【0017】

水滴形成工程13では、図2の(a)及び(b)に示すようにキャスト膜22に結露させる。このとき生じた水滴25は、極めて小さく、肉眼で認めることができないような大きさである。次に、水滴成長工程14では、水滴25をゆっくり成長させる。この水滴成長工程14では、水滴形成工程13で発生した極めて小さな水滴を複数合体させて水滴を大きくすることを目的とするが、キャスト膜22の温度やキャスト膜22の周辺の条件次第では、水滴形成工程13で発生した極めて小さな各水滴が核となってそれぞれ大きくなる現象が見られる場合もある。この水滴成長の間と後との少なくともいずれか一方では、キャスト膜22に含まれている溶媒26を蒸発させる。これにより、水滴25は図2の(c)に示すようにキャスト膜22の中に入り込む。なお、水滴25に代えて、他の液滴としてもよい。

【0018】

そして、水滴25の状態が所望の状態となったところで、水滴蒸発工程15で図2の(d)に示すようにキャスト膜22中の水滴25を水蒸気27として蒸発させる。キャスト膜22の中に溶媒26が残留していた場合には、できるだけ多くの溶媒26を蒸発させた後に水滴25を蒸発させるような条件とする。このようにして、支持体21の上に多孔フィルム17を形成することができる。支持体21が使用するときには不要なものであれば、多孔フィルム17を形成後または形成中に剥がすとよい。

【0019】

図3は、多孔フィルムの概略図である。(A)は本発明により得られる多孔フィルムの平面図、(B)は(A)のb-b線に沿う断面図で、(C)は(A)のc-c線に沿う断面図である。また、(D)は、別の多孔フィルムの断面図であるが、これの平面図は(A)と同様であるので略す。支持体21(図2参照)から剥がした多孔フィルム17は、非常に多くの孔が密に形成されたフィルムである。孔31は、図3(A)に示すように八つの巣状に多孔フィルム17の内部に形成される。孔31は、略一定の形状及びサイズであり、規則的に配列する。そして、孔31は、図3(B)及び(C)に示すように、多孔フィルム17の両面を突き抜けるように形成される場合もあるし、(D)及び(E)の多孔フィルム33, 34のように片面側に窪み33a, 34aとして形成される場合もある。窪み33a, 34aが形成される場合には、(E)の多孔フィルム34のように、多孔フィルム34の表面の開孔径AP1が、表面と平行な任意の断面での孔の径AP2よりも小さい場合がある。多孔フィルム33, 34は、いずれも、窪み33a, 34aのひとつひとつが独立して形成されているが、この態様に本発明は限定されない。例えば、本発明では、窪みが連なるように、つまり、隣り合う窪みの中心間距離Dが開孔径AP1または径AP2よりも小さくされた多孔フィルム(図示なし)もつくることができる。孔31及び窪み33a, 34aの配列は、水滴の疎密の度合いや大きさ、形成する液滴の種類、乾燥速度、溶液の固形分濃度、水滴成長工程における水滴成長度合いに対する溶媒26の蒸発のタイミング等によって異なるものとなる。本発明により製造される多孔フィルム17, 33, 34の形態は特に限定されるものではないが、本発明は、例えば、厚みL1が0.05µm以上100µm以下の多孔フィルム17, 33, 34を製造する場合や、孔31の径D1が0.05µm以上100µm以下、隣りあう孔31の中心間距離L2が0.1µm以上120µm以下であるような多孔フィルム17を製造する場合に特に効果がある。

10

20

30

40

50

## 【0020】

以下、多孔フィルム17を製造する場合を本発明の一例として説明するが、多孔フィルム33, 34を製造する場合もこれと基本的に同じである。したがって、多孔フィルム33, 34の製造方法については、説明を略す。多孔フィルム17は高分子化合物と両親媒性化合物とを含む。両親媒性化合物は親水性をもつとともに親油性をもち、具体的には、親水基と疎水基をもつ化合物である。高分子化合物が両親媒性をもつものであるときには、高分子化合物と他の両親媒性化合物とを併用しなくてもよい。また、両親媒性をもつとはいえないような高分子化合物を用いる場合には、高分子化合物と両親媒性化合物とを併用することが好ましい。

## 【0021】

多孔フィルム17の主たる成分としての高分子化合物は、用途等に応じて決定することができるが、その数平均分子量(Mn)が10,000~10,000,000であるものが好ましく、50,000~1,000,000であるものがより好ましい。

## 【0022】

そして、両親媒性化合物と併用される場合の高分子化合物は、非水溶性溶媒つまり疎水性溶媒に溶解するものが好ましく、例えば、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ-3-ヒドロキシブチレート、アガロース、ポリ-2-ヒドロキシエチルアクリレート、ポリスルホンなどが好ましい。生分解性を必要とする場合や、あるいは、コストや入手の容易さなどを考慮すると、ポリ-ε-カプロラクトンが特に好ましい。

## 【0023】

両親媒性化合物と併用される場合の高分子化合物の他の例としては、ビニル重合ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロペン、ポリビニルエーテル、ポリビニルカルバゾール、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラフルオロエチレン等)、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸等)、ポリラクトン(例えばポリカプロラクトンなど)、ポリアミド又はポリイミド(例えば、ナイロンやポリアミド酸など)、ポリウレタン、ポリウレア、ポリカーボネート、ポリアロマティックス、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリシロキサン誘導体、などが挙げられる。これらは、溶解性、光学的物性、電気的物性、強度、弾性等の観点から、ホモポリマーであってもよいし、コポリマーやポリマーブレンド、ポリマーアロイとしてもよい。

## 【0024】

また、両親媒性をもつ高分子化合物の例としてはポリアクリルアミドがある。その他の両親媒性高分子化合物としては、ポリアクリルアミドを主鎖骨格とし、親油性側鎖としてドデシル基、親水性側鎖としてカルボキシル基を併せ持つもの、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、などが挙げられる。親油性側鎖は、アルキレン基、フェニレン基等の非極性直鎖状基であり、エステル基、アミド基等の連結基を除いて、末端まで極性基やイオン性解離基などの親水性基を分岐しない構造であることが好ましい。親油性側鎖は、例えば、アルキレン基を用いる場合には5つ以上のメチレンユニットからなることが好ましい。親水性側鎖は、アルキレン基等の連結部分を介して末端に極性基やイオン性解離基、又はオキシエチレン基などの親水性部分を有する構造であることが好ましい。

## 【0025】

高分子化合物と混合して用いられる両親媒性化合物としては、市販される多くの界面活性剤のような単量体の他に、二量体や三量体等のオリゴマー、高分子化合物を用いることができる。両親媒性化合物を高分子化合物と混合することにより、キャスト膜の露出面に水滴を形成しやすくなる。また、高分子化合物に対する分散状態を制御することにより、水滴が形成される位置をより容易に制御することができる。高分子化合物と両親媒性化合物とを混合して用いる場合には、高分子化合物の重量に対する両親媒性化合物の重量の割

10

20

30

40

50

合は0.1%以上20%以下の範囲とすると、形成される水滴の大きさが均一となりやすいので、孔が均一であるフィルムを得やすくなる。高分子化合物の重量に対する両親媒性化合物の重量の割合が0.1%未満であると、両親媒性化合物の添加効果がほとんどなく、形成される水滴が不安定で大きさが不均一となる場合がある。一方、高分子化合物の重量に対して低分子である両親媒性化合物の重量の割合を20%よりも大きくすると、多孔フィルムの強度が下がることがある。

【0026】

高分子化合物と混合される両親媒性化合物については、(親水基の数):(疎水基の数)が0.1:9.9~4.5:5.5であることが好ましい。これにより、より細かな水滴をより密に、キャスト膜22の上に形成することができる。(親水基の数):(疎水基の数)が上記範囲に含まれない場合には、孔の大きさが大きくばらつき、具体的には、{(孔の径の標準偏差)/(孔の平均値)}×100で示される孔径変動係数(単位;%)が10%以上になる場合がある。また、(親水基の数):(疎水基の数)が上記範囲に含まれない場合には、孔の配列の規則性が乱れる場合もある。

10

【0027】

互いに異なる2種以上の両親媒性化合物を用いると水滴の形成位置、水滴の大きさを制御することができるので好ましい。また、高分子化合物についても、互いに異なる2種以上の化合物を用いることにより同様の効果を得ることができる。

【0028】

溶液の溶媒となる溶剤は、疎水性かつ高分子化合物を溶解させるものであれば、特に限定されない。例としては、クロロホルム、ジクロロメタン、四塩化炭素、シクロヘキサン、酢酸メチルなどが挙げられる。

20

【0029】

溶剤として互いに異なる2種以上の化合物を用い、その割合を適宜代えて用いることにより、水滴の形成速度、及び水滴のキャスト膜22への入り込み深さ等を制御することができる。

【0030】

溶液については、有機溶媒100重量部に対し高分子化合物が0.02重量部以上20重量部以下とすることが好ましい。これにより、生産性良く高品質の多孔フィルムを製造することができる。有機溶媒100重量部に対し高分子化合物が0.02重量部未満であると、溶液における溶媒割合が大きすぎて蒸発に要する時間が長くなるので、フィルムの生産性が悪くなり、一方、20重量%を超えると、結露で発生した水滴がキャスト膜中の溶液を変形できず、そのため不均一な凹凸が形成された多孔フィルムになってしまうことがある。

30

【0031】

溶液については、その粘度を高くするほど結露で発生した水滴の移動性が悪くなり、低くするほど水滴同士が結合して合体してしまい、孔径が不均一になってしまう傾向がある。そして、この粘度を0.1mPa・s以上50mPa・s以下の範囲とすると、より均一な孔をもつ多孔フィルムを製造することができる。溶液の粘度が0.1mPa・s未満であると、任意の水滴が連結してしまい、開口径AP1や径AP2が不均一となってしまうことがあり、一方50mPa・sよりも大きいと、水滴の配列が乱れてしまい規則性がなくなることがある。

40

【0032】

図4は多孔フィルムの製造設備41の概略図であり、図5は製造工程における加湿空気の向き及び風速に関する説明図である。溶液42は、フィルム製造設備41に送られる前に、予めろ過されることが好ましい。これにより多孔フィルム17への異物混入を防止することができる。ろ過は複数回実施することが好ましい。例えばろ過を2回実施するときには、上流側のろ過装置(図示なし)には、多孔フィルム17の孔の径よりも大きな絶対ろ過精度(絶対ろ過孔径)をもつフィルタが備えられ、下流側のろ過装置(図示なし)には、多孔フィルム17の空隙よりも小さな絶対ろ過精度をもつフィルタが備えられること

50



が好ましい。

【 0 0 3 3 】

キャスト工程、水滴形成工程、水滴成長工程、水滴蒸発工程は、いずれも流延室 4 3 で実施される。流延室 4 3 で気体となった溶媒は、回収装置（図示せず）で回収された後に、流延室 4 3 の外に備えられる再生装置（図示せず）で再生されて再利用に供される。本実施形態では、キャストと水滴形成とを行うための第 1 エリア 4 6 と、水滴を成長させるための第 2 エリア 4 7 と、水滴を蒸発させる第 3 エリア 4 8 とが区画された一体型の流延室 4 3 を用いているが、それぞれのエリアを独立させてもよい。ただし、第 1 エリアと第 2 エリアとは互いにできるだけ近くに設けられることが好ましい。以上のような第 1 ~ 第 3 エリア 4 6 ~ 4 8 を経ることにより、キャスト膜 2 2 は自己組織化して所定の様態の空隙を有する多孔フィルム 1 7 となる。

10

【 0 0 3 4 】

支持体として用いる流延ベルト 2 1 はローラ 5 2 , 5 3 に掛け渡され、流延ダイ 5 6 は流延ベルト 2 1 の上方に備えられる。ローラ 5 2 , 5 3 のうち、少なくとも一方は図示しない駆動装置により回転し、これにより流延ベルト 2 1 は連続走行する。ローラ 5 2 , 5 3 は、温調機 5 4 により温度を調整され、これにより、ローラ 5 2 , 5 3 に接触する流延ベルト 2 1 が温度制御される。流延ベルト 2 1 は、熱伝導率  $k$  と厚み  $L$  とが、 $100W / (m^2 \cdot K)$   $k / L$   $100000W / (m^2 \cdot K)$  の条件を満たすものであることが好ましい。厚み  $L$  は  $0.05mm$  以上  $10mm$  以下であることが好ましい。これにより、より速く、より精緻な温度制御が可能になる。特に、キャスト膜 2 2 の周辺空気の条件制御を瞬時に変化させられない場合にはこのような流延ベルト 2 1 が有効である。 $k / L$  が  $100W / (m^2 \cdot K)$  よりも小さいと、熱伝導性が低いことから流延ベルト 2 1 の温度変化に対する応答性が悪くなり、結果的にキャスト膜 2 2 の温度制御性に乏しくなり、開口径や径を所定の値にすることができなくなってしまうことがあり、 $100000W / (m^2 \cdot K)$  よりも大きいと、温調機 5 4 の伝熱ムラ、つまり温度制御精度のばらつきがキャスト膜 2 2 に即座に伝わり、結果的に開口径や径が不規則になってしまうことがある。また、この流延ベルト 2 1 の上に、さらに第二の支持体としての平板部材もしくは可撓性のあるシート（フレキシブルシート）を配し、この第 2 の支持体の上にキャスト膜を形成してもよい。一方、流延ベルト 2 1 に代えて、平板部材やフレキシブルシートとし、これらがそれぞれペルチェモジュールを備えるものが好ましい。これらの平板部材やフレキシブルシートを、温度制御可能であって水平面をもつ部材上に配することにより、平板部材毎あるいはフレキシブルシート毎に高精度に温度を制御することができる。

20

30

【 0 0 3 5 】

第 1 エリア 4 6 では、流延ダイ 5 6 から溶液 4 2 が流出されると、流延ベルト 2 1 の上にキャスト膜 2 2 が形成される。キャスト膜 2 2 の走行路の上方には送風吸引ユニット 6 1 が設けられてある。送風吸引ユニット 6 1 は、加湿空気をキャスト膜 2 2 の近傍で流し出す送風口 6 1 a と、キャスト膜 2 2 の周辺気体を吸排気する吸気口 6 1 b とを有するとともに、送風系における風の温度、露点、湿度、風速、吸気系における吸引力を独立して制御する送風コントローラ（図示せず）を備える。送風口 6 1 a には、塵埃度、つまり加湿空気の清浄度を保つためのフィルタが備えられる。送風ユニット 6 1 a は流延ベルト 2 1 の走行方向に複数並べて設けられてもよい。

40

【 0 0 3 6 】

ここで、前記キャスト膜の周辺の露点を  $T_D$  とするとき、 $T_D - T_S$  で求められる値を  $T$  とする。 $T$  が下記の式 (1) を満たすように、表面温度  $T_S$  と露点  $T_D$  との少なくともいずれか一方を制御する。なお、キャスト膜 2 2 の表面温度  $T_S$  は、例えば、市販される赤外式温度計等の非接触式温度測定手段をキャスト膜 2 2 の近傍に設けて測定することができる。 $T$  が 3 未満であると、水滴が発生しにくく、一方  $T$  が 30 よりも大きいと水滴が急激に発生してしまい、水滴の大きさが不均一になったり、水滴が 2 次元、つまり平面に並ばずに 3 次元に重なってできてしまうことがある。なお、第 1 エリア 4 6 においては、 $T$  は大きな値から小さい値に変化させることが好ましい。これにより、水

50

滴の発生速度や発生する水滴の大きさをコントロールすることができ、2次元、つまりキャスト膜22の面方向に径が均一な水滴を形成することができる。

$$3 < T < 30 \dots (1)$$

【0037】

第1エリア46においては、キャスト膜22の表面温度TSは、流延ベルト21と、この流延ベルト21に対向して配された温度制御板(図示なし)とにより制御されるが、いずれか一方により制御されてもよい。また、露点TDについては、送風吸引ユニット61から出される加湿空気の条件を制御することにより制御される。

【0038】

第2エリア47には、2つの送風吸引ユニット63, 64がキャスト膜22の走行路に沿って順に配される。上流側の送風吸引ユニット63は、第1エリア46の送風吸引ユニット61のすぐ下流側とされる。これは第1エリア46で形成された水滴を、一様に成長させるためである。第1エリア46と第2エリア47とが互いに離れるほど、つまり水滴を形成してから第2エリア47に入るまでの時間が長くなるほど、成長し終えたときの水滴の大きさが不均一になってしまう。送風吸引ユニットの数は、本実施形態の数、つまり2に限定されず、1または3以上であってもよい。送風吸引ユニット63, 64は、送風吸引ユニット61と同じものとしているがこれに限定されない。

10

【0039】

第2エリア47では、Tが下記の式(2)を満たすように、表面温度TSと露点TDとの少なくともいずれか一方を制御する。表面温度TSの制御は、主に温度制御板(図示なし)によりなされる。この温度制御板は、第1エリアの温度制御板と基本的には同一の構造であり、流延ベルト21の走行方向に沿って温度を変化させることができる。また、露点TDの制御は送風口63aからの加湿空気の条件制御によりなされる。なお、この第2エリア47においては、キャスト膜22の表面温度TSは、上記と同様な温度測定手段をキャスト膜22の近傍に設けて測定することができる。第2エリア47の条件をこのように設定することにより、水滴をゆっくり成長させて毛管力により水滴の配列を促し、均一な水滴を密に形成することができる。Tが0以下の場合には、水滴の成長が不十分で密な状態に形成せず、孔の形状や大きさ及び多孔フィルムにおける孔の配列が不均一となることがある。また、Tが10よりも大きいと、水滴が局所的に多層化、つまり三次元的に形成され、孔の形状や大きさ及び多孔フィルムにおける孔の配列が不均一となる

20

30

$$0 < T < 10 \dots (2)$$

【0040】

第2エリア47においては、表面温度TSは露点温度TDと略同等であることが望ましい。

【0041】

水滴を成長させている間に、できるだけ多くの溶媒をキャスト膜22から蒸発させることが好ましい。第2エリア47における表面温度TSと露点TDとを上記範囲にすることにより、溶媒を十分に蒸発させるとともに、急激な蒸発を抑制することができる。また、水滴を蒸発させずに溶媒だけを選択的に蒸発させることが好ましい。したがって、溶媒としては、同温同圧下において水滴よりも蒸発速度が速いものが好ましい。これにより、溶媒の蒸発に伴い水滴がキャスト膜22の内部に入り込むことがより容易になる。

40

【0042】

第1, 第2エリア46, 47における加湿空気の風速をベクトルで示すとする。このベクトルを以下の説明において風速ベクトルWと称する。この風速ベクトルは、支持体が静置されている場合には、風の風速であるが、流延ベルト21のように走行する支持体の場合には、支持体の走行方向の成分の大きさは支持体の走行速度との相対的な値である。ベクトルの軸を、図5に示すように互いに直交するx軸、y軸、z軸とする。x軸は流延ベルト21の法線方向であり、かつ、溶液が流延される流延面側の外界から流延ベルト21に向いて+とする。y軸は流延ベルト21の長手方向であり、走行する向きを+とする。

50

z 軸は流延ベルト 2 1 の幅方向である。流延ベルト 2 1 に垂直かつ流延ベルト 2 1 の側縁を含む x y 平面に風速ベクトル W を正射影したベクトル  $W_{xy}$  ( $W_x, W_y$ ) と流延ベルト 2 1 とのなす角  $\theta_1$  が  $0^\circ < \theta_1 < 90^\circ$  を満たすことが好ましい。これにより、水滴の配列を規則的にすることができる。 $\theta_1 = 90^\circ$  の場合には、キャスト膜 2 2 に対して加湿空気の流れが垂直または向かい風になるために、風の吹き付けで水滴の並びが乱れて、配列が不規則になってしまうことがある。

#### 【0043】

流延ベルト 2 1 の走行方向と、風速ベクトル W を流延ベルト 2 1 に正射影したベクトル  $W_{yz}$  ( $W_y, W_z$ ) とが交差することが好ましい。これにより、水滴をより密に配列することができる。なお、風速ベクトル W が正射影された流延ベルト 2 1 は y z 平面ということになる。流延ベルト 2 1 の走行方向と、ベクトル  $W_{yz}$  ( $W_y, W_z$ ) とのなす角  $\theta_2$  が  $0^\circ$  より大きく  $10^\circ$  以下であることがより好ましい。 $\theta_2$  が  $10^\circ$  よりも大きいと、水滴が幅方向に不均一に形成されとなり、孔の規則性が悪くなる場合がある。

10

#### 【0044】

また、加湿空気の風向及び風速は、流延ベルト 2 1 の幅方向にわたりできるだけ一定であること、つまり風速ベクトル W は流延ベルト 2 1 の幅方向にわたり同じであることが好ましい。特に、流延ベルト 5 1 の幅方向の複数箇所て風向及び風速を測ったときに、各箇所での加湿空気のベクトル  $W_{xy}$  と流延ベルト 5 1 とのそれぞれのなす角  $\theta_1$  が、互いに同じであることが好ましい。また、加湿空気の風向及び風速を支持体の幅方向に渡り複数箇所て測ってみる。つまり幅方向に渡り、複数箇所の風速ベクトル W を求める。そして、各ベクトル W につき、流延ベルト 2 1 の法線方向における成分ベクトル  $W_x$  の大きさ  $|W_x|$  をそれぞれ求める。そして  $|W_x|$  の平均値 (以下、 $|W_x|_{avg}$  と表す) を求める。そして、いずれの風速ベクトル W の  $|W_x|$  も、 $|W_x|_{avg} \pm (|W_x|_{avg} \times 20\%)$  の範囲であることが好ましい。このばらつきはゼロであることが最も好ましい。幅方向における複数の風速ベクトル W につき、それぞれの y 方向の成分の大きさ  $|W_y|$  も同様に、支持体の幅方向でのばらつきが  $20\%$  以下であることが好ましく、ゼロであることが最も好ましい。これにより、キャスト膜 2 2 の幅方向における多孔構造の均一性を向上させることができる。

20

#### 【0045】

第 3 エリア 4 8 には、4 つの送風吸気ユニット 7 1 ~ 7 4 がキャスト膜 2 2 の走行路に沿って順に配される。送風吸気ユニットの数は、本実施形態の数、つまり 4 に限定されず、1 以上 3 以下または 5 以上であってもよい。送風吸気ユニット 7 1 ~ 7 4 は、送風吸気ユニット 6 1 と同じものとしているがこれに限定されない。

30

#### 【0046】

表面温度 T S と露点 T D とが下記の式 (3) を満たすように、表面温度 T S と露点 T D との少なくともいずれか一方を制御する。表面温度 T S の制御は、主に温度制御板 7 6 によりなされる。また、露点 T D 制御は送風口 6 3 a からの乾燥空気の条件制御によりなされる。なお、この第 3 エリア 4 8 においては、キャスト膜 2 2 の表面温度 T S は、上記と同様な温度測定手段をキャスト膜 2 2 の近傍に設けて測定することができる。第 3 エリア 4 8 の条件をこのように設定することにより、水滴の成長を止めて蒸発させ、均一な孔をもつ多孔フィルム 1 7 を製造することができる。T S = T D とすると、水滴の上にさらに結露して、形成された多孔構造を破壊してしまうことがある。

40

$$T S > T D \cdots (3)$$

#### 【0047】

第 3 エリア 4 8 では、水滴の蒸発を主たる目的としているが、第 3 エリア 4 8 に至るまでに蒸発しきれなかった溶媒も蒸発させる。

#### 【0048】

第 3 エリア 4 8 における水滴の蒸発工程では、送風吸引ユニット 7 1 ~ 7 4 に代えて減圧乾燥装置や、いわゆる 2 D ノズルを用いてもよい。減圧乾燥を行うことで、溶媒と水滴との蒸発速度をそれぞれ調整することがより容易になる。これにより、有機溶媒の蒸発と

50

水滴の蒸発とをより良好にし、水滴をより良好にキャスト膜 2 2 の内部に形成することができるので、前記水滴が存在する位置に、大きさ、形状が制御された孔 3 1 を形成することができる。なお、前記 2 D ノズルとは、風を出す給気ノズル部材と、キャスト膜 2 2 近傍の空気を吸い込む排気用ノズル部材とをもつものである。この 2 D ノズルとしては、キャスト面全幅に渡り、均一に給気と排気とを行えるものが好ましい。なお、流延バンド 2 1 の温度は、第 1 エリア 4 6 から第 3 エリア 4 8 まで徐々に上昇させることが好ましい。これにより、蒸発速度を制御して多孔構造を壊すことなく効率的に溶媒を蒸発させることができる。この温度上昇は、0.005 / 秒以上 3 / 秒以下の範囲で実施することが好ましい。

【0049】

フィルム製造設備 4 1 は、さらに、キャスト膜 2 2 を流延ベルト 2 1 から剥ぎ取る際に、流延ベルト 2 1 から剥離した多孔フィルム 1 7 を支持する剥取ローラ 5 7 を備え、多孔フィルムは次工程に送られる。次工程とは、例えば、多孔フィルム 1 7 に種々の機能を施すための機能付与工程や、多孔フィルム 1 7 をロール状に巻き取る巻取工程等である。

【0050】

本発明において、送風吸引ユニット 6 1 , 6 3 , 6 4 からの加湿空気の送風速度は、キャスト膜 2 2 の移動速度、つまり流延ベルト 2 1 の走行速度との相対速度が 0.05 m / 秒以上 20 m / 秒以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは 0.1 m / 秒以上 15 m / 秒以下の範囲であり、最も好ましくは 0.5 m / 秒以上 10 m / 秒以下の範囲である。前記相対速度が 0.05 m / 秒未満であると、水滴が細密に配列して形成されないうちに、キャスト膜 2 2 が第 3 エリア 4 8 ( 図 4 参照 ) に導入されてしまうことがある。一方、前記相対速度が 20 m / 秒を超えると、キャスト膜 2 2 の露出面が乱れたり、結露が十分に進行しなかったりするおそれがある。

【0051】

なお、支持体として各種機能材料からなるフィルムを用いて、多孔フィルムと機能材料からなるフィルムとを積層した多孔質複層フィルムを製造することができる。

【0052】

なお、本実施形態では、連続的に溶液 4 2 を流延することにより、長尺の多孔フィルム 1 7 を製造する場合を例示したが、本発明はこれに限定されない。例えば、溶液 4 2 を断続的に流延して、シート状の多孔フィルムを次々に製造する場合も含まれる。図 6 は、他の実施形態であるフィルム製造設備の要部概略図である。なお、図 4 と同じ作用の装置、部材については図 4 と同じ符号を付す。フィルム製造設備 1 0 1 は、シート状の多孔フィルムを製造する設備であり、溶液 4 2 を支持体 1 0 5 に流延して結露させる第 1 エリア 1 0 6 と、水滴を成長させて溶媒を蒸発させる第 2 エリア 1 0 7 と、水滴を蒸発させる第 3 エリア 1 0 8 とを有する。第 1 エリア 1 0 6 では、支持体 1 0 5 が搬送されながら流延ダイ 5 6 から溶液 4 2 が流延され、キャスト膜 1 1 1 が形成される。そして、キャスト膜 1 1 1 が形成された支持体 1 0 5 は搬送ベルト 1 1 2 により下流側に搬送されて、結露により水滴が形成される。その後、水滴が形成されたキャスト膜 1 1 1 は、支持体 1 0 5 とともに搬送ベルト 1 1 2 により第 2 エリア 1 0 7 に搬送される。第 2 エリアでは、水滴が成長する。その後、水滴が内部に入り込んだキャスト膜 1 1 1 は、第 3 エリア 1 0 8 に搬送されて、水滴の蒸発が行われる。このように、各エリアでの各処理を支持体単位で実施し、間欠的に支持体 3 0 2 を搬送することにより、シート状の多孔フィルムを製造することができる。

【0053】

なお、幅方向の長さが流延ダイ 5 6 よりも短い流延ダイを、支持体の幅方向に複数ならべて、幅が小さなキャスト膜を形成することもできる。さらに、流延工程における支持体の搬送を、より短い時間間隔で間欠的にすることにより、より小さなキャスト膜を支持体上に複数形成することもできる。また、流延ダイの溶液の流出口を幅方向で複数に仕切り、溶液 4 2 を断続的に流延することにより、短冊状の多孔フィルムを次々と製造することもできる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 4 】

以下、本発明の実施例を挙げるが本発明はこれに限定されるものではない。以下の各実施例 1, 2 においては、本発明に対する比較例を「比較実験 1」, 「比較実験 2」として記載した。実施例 1 の実験 1 と同じ条件については説明を略す。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 5 5 】

## [ 実験 1 ]

フィルムの面方向と厚み方向とに孔が貫通して面方向に配列した八ニカム構造をもつフィルムを製造した。高分子化合物としてのポリ-ε-カプトラクトン (PCL) と、両親媒性化合物であり高分子化合物としてのポリアルキルアクリルアミドと溶媒としてのジクロロメタンとを用意した。ポリアルキルアクリルアミドは、親水基数 / 疎水基数が 2.5 / 7.5 であるものを使用した。PCL 0.8 mg / ミリリットル、ポリアルキルアクリルアミド 0.08 mg / ミリリットルを溶媒に分散混合し、溶液をつくった。この溶液を流延バンド 21 の上にキャストした。なお、キャストに供した溶液の粘度は、1 mPa·s である。流延バンド 21 は、厚さが 0.1 mm の PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムであり、このフィルムの熱伝導率  $k$  を厚み  $L$  で除した値である  $k / L$  は 1400 W / (m<sup>2</sup> · K) である。

## 【 0 0 5 6 】

支持体 21 を走行させることによりキャスト膜 22 は第 1 エリア 46、第 2 エリア 47、第 3 エリア 48 を順次通過した。第 1 ~ 第 3 エリア 46 ~ 48 における各 T の条件をそれぞれ 10 T 20、0 < T 5、-30 T -0.5 とした。ただし、T は、上流側のエリアよりも下流側のエリアの方が小さくなるようにした。また、加湿空気の風速ベクトル  $W$  に関しては、 $\theta_1 = 2^\circ$ 、 $\theta_2 = 0^\circ$  とし、この  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  の各値が、キャスト膜 22 の幅方向におけるいずれの風速ベクトル  $W$  についても等しくなるようにした。本実施例 1 により、厚み方向に貫通した孔 31 のある多孔フィルム 17 を製造した。孔の径は 10 μm である、その孔径の変動係数は 3.5% であった。

## 【 0 0 5 7 】

## [ 実験 2 ]

実施例 1 の実験 1 のポリアルキルアクリルアミドに代えて、親水基数 / 疎水基数が 5 / 5 であるポリアルキルアクリルアミドを用いた以外は、実験 1 と同じ条件で多孔フィルム 17 を製造した。得られた多孔フィルム 17 の孔の径は 10 μm であったが、孔径の変動係数は 7.8% であった。このように実験 1 よりも孔の均一性に劣る多孔フィルム 17 が得られた。

## 【 0 0 5 8 】

## [ 比較実験 1 ]

第 1 ~ 第 3 エリア 46 ~ 48 における各 T の条件をそれぞれ 10 T 15、10 T 15、-30 T -0.5 とした。その他の条件は実験 1 と同じである。得られた多孔フィルムの孔径の変動係数は 1.1% であり、実験 1 よりも孔の均一性に劣る多孔フィルムが得られた。

## 【 実施例 2 】

## 【 0 0 5 9 】

## [ 実験 1 ]

厚み方向に孔が貫通しないような、つまり窪みが形成された多孔フィルム (図示なし) を製造した。溶液は、PCL 5.0 mg / ミリリットルとポリアルキルアクリルアミド 0.5 mg / ミリリットルとを溶媒に分散混合したものである。この他の条件は実施例 1 の実験 1 と同じである。本実施例 2 の実験 1 により、厚み方向に貫通しない孔、つまり窪みを形成したが、この窪みは、図 3 の窪み 33a、34a のようにひとつひとつが独立して形成されているのではなく、隣り合う窪み同士が連なるように形成されている。したがって、この多孔フィルムでは、互いに隣り合う窪みの中心間距離  $D$  は、各窪みの直径  $AP2$  よりも小さい。窪みの開孔径  $AP1$  は 8 μm であり、開口径  $AP1$  の変動係数、つまり開

10

20

30

40

50

口径 A P 1 のばらつき度合いは 3 . 8 % であった。

【 0 0 6 0 】

[ 実験 2 ]

実施例 2 の実験 1 の溶液に代えて、P C L 1 0 0 m g / ミリリットル、ポリアルキルアクリルアミド 1 0 m g / ミリリットルを溶媒に分散混合してつくった溶液を用いた。この溶液の粘度は 1 0 0 m P a ・ s である。これ以外の条件は、実施例 2 の実験 1 と同じである。得られた多孔フィルムは、窪みの開口径 A P 1 の変動係数が 9 . 5 % で、窪みの配列及び大きさの規則性が実施例 2 の実験 1 で得られた多孔フィルムには劣るものの実用可能なレベルであった。

【 0 0 6 1 】

[ 実験 3 ]

実施例 2 の実験 1 で使用した流延バンド 2 1 に代えてガラスを使用し、フィルム製造設備 1 0 1 により多孔フィルムを製造した。ガラスの厚みは 2 0 m m である。このガラスの熱伝導率 k を厚み L で除した値 k / L は 5 0 W / ( m <sup>2</sup> ・ K ) であった。流延ダイ 5 6 からの溶液の流出は、支持体 1 0 5 であるガラスの移動速度に合わせて間欠的に行った。その他の条件は実験 1 と同じである。得られた多孔フィルムでは、窪みの開口径 A P 1 の変動係数は、7 . 5 % であり、実施例 2 の実験 1 よりも窪みの配列及び大きさの均一性に劣るものの実用性有るレベルであった。

【 0 0 6 2 】

[ 実験 4 ]

実施例 2 の実験 1 における加湿空気の風速条件に関して、 $\theta_1 = 95^\circ$ 、 $\theta_2 = 12^\circ$  とした。この他の条件は実施例 2 の実験 1 と同じである。得られた多孔フィルムは、開口径 A P 1 の変動係数が 1 1 % で、実験 1 よりも窪みの配列及び大きさの規則性が劣るものの実用性有るレベルであった。

【 0 0 6 3 】

[ 比較実験 1 ]

以第 1 ~ 第 3 エリア 4 6 ~ 4 8 における各 T の条件をそれぞれ  $T = 10$ 、 $T = 15$ 、 $T = 30$  とした以外は、実施例 2 の実験 1 と同じ条件とした。得られた多孔フィルムの開口径 A P 1 変動係数は 1 2 % であった。このように、実施例 2 の比較実験 1 で得られた多孔フィルムは、実施例 2 の実験 1 で得られた多孔フィルム窪みの均一性に劣るものであった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 4 】

【 図 1 】 本発明に係るフィルムの製造方法を説明する工程図である。

【 図 2 】 本発明に係るフィルムが形成される状態の説明図である。

【 図 3 】 ( A ) は本発明に係るフィルムの平面図、( B ) は ( A ) の b - b 線に沿う断面図、( C ) は ( A ) の c - c 線に沿う断面図であり、( D ) は別の実施形態であるフィルムの断面図であり、( E ) はさらに別の実施形態であるフィルムの断面図である。

【 図 4 】 フィルム製造設備の概略図である。

【 図 5 】 加湿空気の向き及び風速に関する説明図である

【 図 6 】 別の実施形態としてのフィルム製造装置の概略図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 6 5 】

- 1 0 フィルム製造工程
- 1 2 キャスト工程
- 1 3 水滴形成工程
- 1 4 水滴成長工程
- 1 5 水滴蒸発工程
- 1 7 , 3 3 , 3 4 多孔フィルム
- 2 1 支持体

10

20

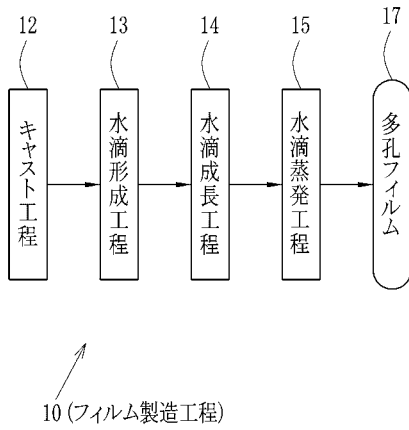
30

40

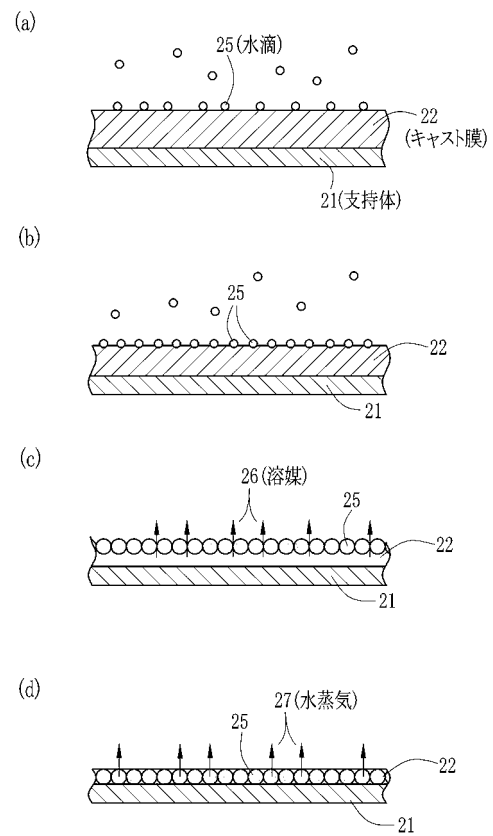
50

- 2 2 キャスト膜
- 2 5 水滴
- 2 6 溶媒
- 2 7 水蒸気
- 4 1 フィルム製造設備
- 4 2 溶液
- 4 6 ~ 4 8 第 1 ~ 第 3 エリア
- 6 1 , 6 3 , 6 4 , 7 1 ~ 7 4 送風吸引ユニット

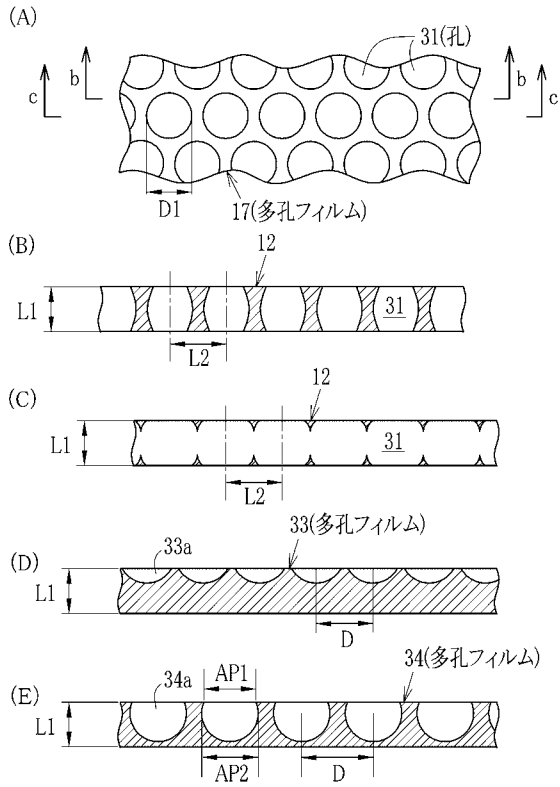
【図 1】



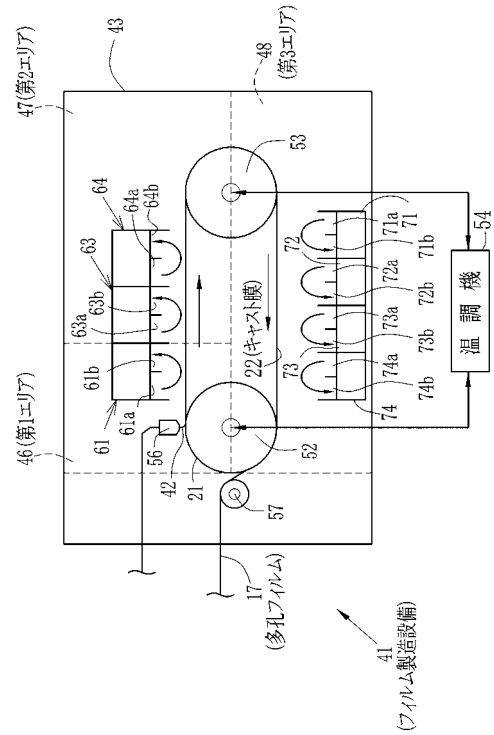
【図 2】



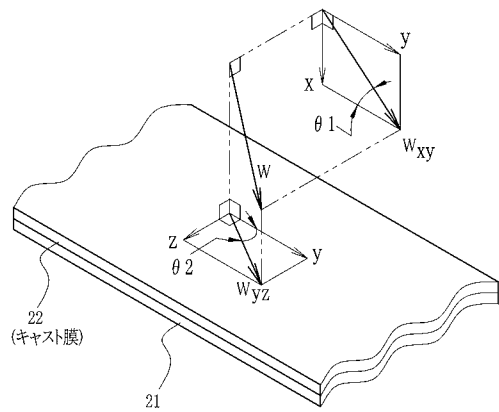
【図3】



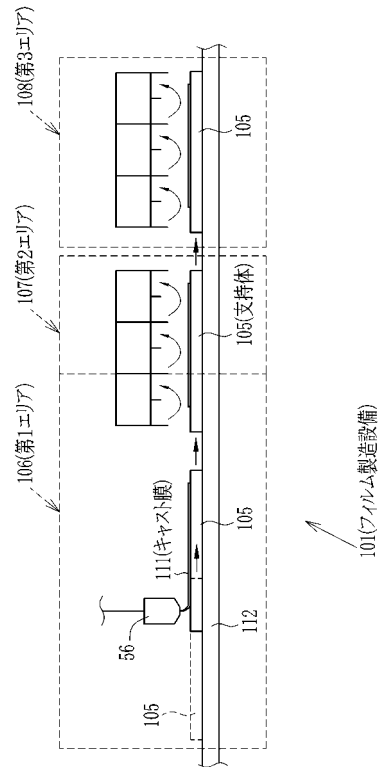
【図4】



【図5】



【図6】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 下村 政嗣  
札幌市北区北21条西10丁目 北海道大学電子科学研究所附属ナノテクノロジー研究センター内
- (72)発明者 藪 浩  
札幌市北区北21条西10丁目 北海道大学電子科学研究所附属ナノテクノロジー研究センター内
- (72)発明者 三木 康史  
札幌市北区北21条西10丁目 北海道大学電子科学研究所附属ナノテクノロジー研究センター内
- (72)発明者 山崎 英数  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 伊藤 晃寿  
神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2006-70254(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08J 9/26