

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6044895号
(P6044895)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.			F I		
C O 8 J	9/36	(2006.01)	C O 8 J	9/36	C E R
G 2 1 K	5/04	(2006.01)	G 2 1 K	5/04	A
G 2 1 K	5/00	(2006.01)	G 2 1 K	5/00	W
G 2 1 K	5/10	(2006.01)	G 2 1 K	5/00	B
C O 8 J	9/00	(2006.01)	G 2 1 K	5/10	S

請求項の数 12 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-67306 (P2013-67306)
 (22) 出願日 平成25年3月27日(2013.3.27)
 (65) 公開番号 特開2013-227548 (P2013-227548A)
 (43) 公開日 平成25年11月7日(2013.11.7)
 審査請求日 平成27年10月20日(2015.10.20)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-81758 (P2012-81758)
 (32) 優先日 平成24年3月30日(2012.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
 (73) 特許権者 505374783
 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
 茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
 1
 (74) 代理人 100107641
 弁理士 鎌田 耕一
 (72) 発明者 古山 了
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内
 (72) 発明者 森山 順一
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
 電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔性高分子フィルムの製造方法および多孔性高分子フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

加速させたイオンから構成されるイオンビームを高分子フィルムに照射して、前記ビーム中のイオンが衝突した高分子フィルムを形成する工程(I)と、

前記形成した高分子フィルムを化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に対応する開口および/または貫通孔を前記高分子フィルムに形成する工程(II)と、を含み、

前記工程(I)において、

圧力100Pa以上の雰囲気の前記高分子フィルムを配置し、

前記イオンビームを、前記雰囲気よりも低い圧力に保たれたビームラインならびに前記ビームラインの末端に配置された、前記ビームラインと前記雰囲気とを分離する圧力隔壁シートを通過させて、前記雰囲気にある前記高分子フィルムに照射する、多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記圧力隔壁シートが、チタンシートである請求項1に記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項3】

前記チタンシートの厚さが10~50μmである請求項2に記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項4】

前記圧力隔壁シートが、厚さ13~53μmのアルミニウムシートである請求項1に記

載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 5】

前記雰囲気圧力が大気圧である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 6】

前記ビームラインの圧力が $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 7】

前記イオンが、ネオンより質量数が大きいイオンである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

10

【請求項 8】

前記圧力 100 Pa 以上の雰囲気がヘリウムを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 9】

前記工程 (I) において、前記圧力隔壁シートと前記高分子フィルムとの間における前記イオンビームが通過する領域にヘリウムが存在した状態で、前記イオンビームを前記高分子フィルムに照射する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 10】

前記工程 (I) において、ヘリウムを含む雰囲気にあるチャンパー内に前記高分子フィルムを収容した状態で、前記イオンビームを前記高分子フィルムに照射する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

20

【請求項 11】

帯状の前記高分子フィルムが巻回された送り出しロールと、前記イオンを衝突させた前記高分子フィルムを巻回する巻き取りロールとがチャンパー内に収容されており、

前記工程 (I) において、チャンパー内部を前記雰囲気とし、前記送り出しロールから前記高分子フィルムを送り出しながら、前記送り出された高分子フィルムに前記イオンビームを照射し、前記照射により前記イオンが衝突した前記高分子フィルムを前記巻き取りロールに巻き取ることで、前記イオンが衝突したロール状の前記高分子フィルムを得る、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

30

【請求項 12】

前記工程 (I) において前記高分子フィルムに照射するイオンビームが、サイクロトロンで加速されたイオンから構成される原ビームであって、ビームの進行方向に垂直な断面の強度分布について、ビーム中心を最大強度とし、当該中心から離れるにしたがってビーム強度が連続的に低下するプロファイルを有する原ビームの裾部を、非線形集束法によってビーム中心方向に折り畳んだイオンビームである、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の多孔性高分子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、イオンビームの照射を用いた多孔性高分子フィルムの製造方法、および多孔性高分子フィルムに関する。

40

【背景技術】

【0002】

イオンビームの照射とその後の化学エッチングとにより多孔性高分子フィルムを製造する方法が知られている (例えば、特許文献 1 ~ 3)。高分子フィルムにイオンビームを照射すると、当該フィルムにおけるイオンが通過した部分において、高分子フィルムを構成するポリマー鎖にイオンとの衝突による損傷が生じる。損傷が生じたポリマー鎖は、他の部分よりも化学エッチングされやすい。このため、イオンビームを照射した後の高分子フィルムを化学エッチングすることにより、イオンの衝突の軌跡に対応する細孔が形成され

50

た多孔性高分子フィルムが形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特公昭52-3987号公報

【特許文献2】特開昭54-11971号公報

【特許文献3】特開昭59-117546号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

特許文献1～3に開示されている方法は、多孔性高分子フィルムの工業的な生産について十分に考慮されていない。本発明は、工業的な生産に適した、多孔性高分子フィルム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】

【0005】

本発明の製造方法は、加速させたイオンから構成されるイオンビームを高分子フィルムに照射して、前記ビーム中のイオンが衝突した高分子フィルムを形成する工程(I)と、前記形成した高分子フィルムを化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に対応する開口および/または貫通孔を前記高分子フィルムに形成する工程(II)と、を含む。本発明の製造方法では、前記工程(I)において、圧力100Pa以上の雰囲気中に前記高分子フィルムを配置し、イオン源からの前記イオンを(イオンビームを)、前記雰囲気よりも低い圧力に保たれたビームラインならびに前記ビームラインの末端に配置された、前記ビームラインと前記雰囲気とを分離する圧力隔壁シートを通過させて、前記雰囲気にある前記高分子フィルムに照射する。

【0006】

本発明の多孔性高分子フィルムは、本発明の製造方法により得た多孔性高分子フィルムである。

【発明の効果】

【0007】

本発明の製造方法は、多孔性高分子フィルムの工業的な生産に適している。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の製造方法における工程(I)を説明するための模式図である。

【図2】本発明の製造方法における工程(II)を説明するための模式図である。

【図3】本発明の製造方法における工程(I)の実施形態の一例を示す模式図である。

【図4】本発明の製造方法における工程(I)の実施形態の別の一例を示す模式図である。

【図5】本発明の製造方法における工程(I)の実施形態のまた別の一例を示す模式図である。

【図6A】サイクロトロンで加速されたイオンから構成されるビーム(原ビーム)の一例について、その進行方向に垂直な断面を説明するための模式図である。

【図6B】図6Aに示す断面におけるx軸方向の強度分布(イオンビームの強度分布)を示す模式図である。

【図7A】非線形集束法によって原ビームの裾部を折り畳むために当該ビームに加える非線形磁場の一例を説明するための図である。

【図7B】非線形集束法によって原ビームの裾部を折り畳む一例を示す模式図である。

【図8】裾部の折り畳みを経たイオンビームの一例の断面を示す模式図である。

【図9】実施例1において作製した多孔性高分子フィルム表面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察像を示す図である。

【図10】実施例1において作製した多孔性高分子フィルム表面のSEM観察像を示す図

10

20

30

40

50

である。

【図 1 1】実施例 1 において作製した多孔性高分子フィルム表面の S E M 観察像を示す図である。

【図 1 2】実施例 1 において作製した多孔性高分子フィルム表面の S E M 観察像を示す図である。

【図 1 3】実施例 2 において作製した多孔性高分子フィルム表面の S E M 観察像を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の製造方法では、加速させたイオンから構成されるイオンビームを高分子フィルムに照射して、当該ビーム中のイオンが衝突した高分子フィルムを形成する（工程（I））。イオンビームを高分子フィルム 1 に照射すると、図 1 に示すように、ビーム中のイオン 2 が高分子フィルム 1 に衝突し、衝突したイオン 2 は当該フィルム 1 の内部に軌跡 3 を残す。イオン 2 が高分子フィルム 1 を貫通すれば当該フィルム 1 を貫通するように軌跡 3 が形成され（軌跡 3 a）、イオン 2 が高分子フィルム 1 を貫通しなければ当該フィルム 1 内で軌跡 3 が途切れる（軌跡 3 b）。イオン 2 が高分子フィルム 1 を貫通するか否かは、イオン 2 の種類（イオン種）、イオン 2 のエネルギー、高分子フィルム 1 の厚さ、高分子フィルム 1 を構成するポリマーの種類（ポリマー種）などにより決定される。

【0010】

本発明の製造方法では、工程（I）の後に、イオン 2 が衝突した高分子フィルム 1 を化学エッチングしてイオン 2 の衝突の軌跡 3 に対応する細孔を高分子フィルム 1 に形成し、多孔性高分子フィルムを得る（工程（II））。高分子フィルム 1 におけるイオン 2 の軌跡 3 では、当該フィルム 1 を構成するポリマー鎖に、イオンとの衝突による損傷が生じている。損傷が生じたポリマー鎖は化学エッチングにより、イオン 2 と衝突していないポリマー鎖よりも分解、除去されやすい。このため化学エッチングにより、高分子フィルム 1 における軌跡 3 の部分が選択的に除去され、図 2 に示すような、軌跡 3 に対応する細孔 4 が形成された多孔性高分子フィルム 2 1 が得られる。高分子フィルム 1 を貫通する軌跡 3 a に対応する細孔は、貫通孔 4 a となる。高分子フィルム 1 内で途切れた軌跡 3 b に対応する細孔 4 は、多孔性高分子フィルム 2 1 の一方の面（イオン照射面）に開口 4 b を有する凹部となる。多孔性高分子フィルム 2 1 では、軌跡 3 に対応する開口 4 b および / または貫通孔 4 a が形成されている。本明細書における「多孔性」とは、このような開口および / または貫通孔が複数形成されていることをいう。多孔性高分子フィルム 2 1 における開口 4 b および貫通孔 4 a 以外の部分は、フィルムの状態を変化させる工程をさらに実施しない限り、基本的に工程（I）に使用した高分子フィルム 1 と同一である。当該部分は、例えば無孔でありうる。

【0011】

被照射物である高分子フィルム 1 のサイズスケールで見ると、通常、イオン 2 はほぼ直線状に高分子フィルム 1 と衝突し、直線状に伸びた軌跡 3 を当該フィルム 1 に残す。このため開口 4 b を有する凹部および貫通孔 4 a は、通常、直線状に伸びた形状を有する。ただし、この場合において直線状に伸びているのは凹部および貫通孔 4 a の中心線であり、その壁面の形状は、照射したイオン 2 の種類および高分子フィルム 1 を構成するポリマーの種類によって異なる。両者の間の相互作用の状態が、イオン種およびポリマー種によって異なるからである。例として、伸長方向（高分子フィルム 1 の厚さ方向）に径がほぼ変化しない直管状の貫通孔または凹部が形成されることがあるし、伸長方向に径が一度小さくなった後に再び拡大する、いわゆる砂時計状の貫通孔または凹部が形成されることがある。

【0012】

[工程（I）]

工程（I）は、圧力 100 Pa 以上の雰囲気中に高分子フィルムを配置して実施される。その際、図 3 に示すように、イオン源からのイオン 2 を（イオンビーム 6 1 を）、高分子

10

20

30

40

50

フィルム 1 が配置されている雰囲気よりも低い圧力に保たれたイオンビームの経路（ビームライン）11と、当該ビームライン11の末端に配置された圧力隔壁シート12とを通過させて、上記雰囲気に配置された高分子フィルム1に照射、衝突させる。圧力隔壁シート12はビームライン11と上記雰囲気とを分離し、両者の圧力差を保つシートである。圧力隔壁シート12は、工程（II）において化学エッチングにより細孔4が形成される程度にイオン2を透過する。なお、図3および以降の図に示す符号13は、高分子フィルム1を貫通したイオン2を捕捉するストッパー13であり、例えばファラデーカップに代表される電流測定用の金属板により構成される。

【0013】

これにより、本発明の製造方法は多孔性高分子フィルムの工業的な生産に適する。高分子フィルムに衝突するまでのイオンエネルギーの減衰を抑えるために、従来、高分子フィルムはビームラインと同程度の高真空雰囲気に保たれたチャンパー内に配置される。しかし、この方法では、高分子フィルムの交換の度にチャンパーの気密を破り、交換後、再度高真空にする工程が必須となるために、高分子フィルムの交換に非常に時間を要する。交換に要する時間は、高分子フィルムのサイズが大きいほどチャンパーの内容積も大きくなるために増大する。工業的に生産されるサイズの高分子フィルムを用いる場合、6時間以上の交換時間が必要になることもある。また、多孔性高分子フィルムを工業的に生産する際には、帯状の高分子フィルムを巻回したロールが使用されることも多いが、この場合、ロールからアウトガスが発生するために、高真空を達成するために著しく時間を要したり、安定した高真空状態を保つこと自体が困難になることがある。本発明の製造方法では、

【0014】

高分子フィルム1に照射、衝突させるイオン2の種類は限定されないが、高分子フィルム1を構成するポリマーとの化学的な反応が抑制されることから、ネオンより質量数が大きいイオン、具体的にはアルゴンイオン、クリプトンイオンおよびキセノンイオンから選ばれる少なくとも1種が好ましい。高分子フィルム1に形成される軌跡3の形状は当該フィルムに照射したイオン2の種類およびエネルギーによって変化するが、アルゴンイオン、クリプトンイオンおよびキセノンイオンでは、同じエネルギーの場合、原子番号が小さい原子のイオンほど、高分子フィルム1に形成される軌跡3の長さが長くなる。イオン種の変化およびイオンのエネルギーの変化に伴う軌跡3の形状の変化は、工程（II）において形成される細孔4の形状の変化となる。このため、多孔性高分子フィルム21として必要な細孔4の形状に応じて、イオン種およびそのエネルギーを選択できる。

【0015】

イオン2がアルゴンイオンである場合、そのエネルギーは、典型的には100～1000 MeVである。厚さ10～200 μm程度のポリエチレンテレフタレートフィルムを高分子フィルム1として使用し、当該フィルムに貫通孔を形成する場合、イオン2のエネルギーは100～600 MeVが好ましい。高分子フィルム1に照射するイオンのエネルギーは、イオン種および高分子フィルム1を構成するポリマー種に応じて調整しうる。また、圧力隔壁シート12と高分子フィルム1との間の距離および両者の間におけるイオンビームが通過する領域の雰囲気に応じて調整しうる。

【0016】

イオン2のイオン源は限定されない。イオン源から放出されたイオン2は、例えば、イオン加速器により加速された後にビームライン11に投入される。イオン加速器は、例えばサイクロトロン、より具体的な例はAVFサイクロトロンである。

【0017】

ビームライン11の圧力は、ビームライン11におけるイオン2のエネルギー減衰を抑

10

20

30

40

50

制する観点から、 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Pa 程度の高真空が好ましい。

【0018】

高分子フィルム1が配置される雰囲気は100 Pa以上である。当該圧力は、1 k Pa以上であっても、10 k Pa以上であっても、大気圧であってもよい。圧力の上限は特に限定されないが、加圧雰囲気において工程(I)を実施する何らかの理由が無い限り、通常、大気圧である。当該圧力が大気圧である場合、高分子フィルム1の交換が特に容易となるとともに高分子フィルムのロールを使用する場合にもアウトガスの影響が小さく事実上無視できる。また、イオンビーム照射後の高分子フィルム1をロールに巻き取る場合、後に当該ロールから高分子フィルム1を送り出す際に、当該フィルム1の送り出しがスムーズとなる。

10

【0019】

圧力隔壁シート12の構成は、高分子フィルム1を配置する雰囲気とビームライン11との圧力差に耐えられるだけの機械的強度と、工程(II)で細孔4が形成されるのに十分なイオン2が高分子フィルム1に照射され、衝突するイオン透過性とを有する限り、限定されない。

【0020】

圧力隔壁シート12は、例えば金属シートである。圧力隔壁シート12は、チタンシートが好ましい。チタンシートは、機械的強度およびイオンビーム透過性、特に希ガスイオンから構成されるイオンビーム透過性のバランスに優れており、高分子フィルム1が配置される雰囲気の圧力が大気圧である場合にも圧力隔壁シート12として十分に機能しうる。

20

【0021】

圧力隔壁シート12は、厚さ13~53 μm のアルミニウムシートであってもよい。アルミニウムシートは、チタンシートに比べて機械的強度とイオンビーム透過性とのバランスに劣る(特に機械的強度に劣る)。また、イオンビームの照射に対する圧力隔壁シートとしての耐久性にも劣る。しかし、イオンビーム透過性はチタンシートよりも優れている。イオンビーム透過性を重視する場合、厚さ13~53 μm のアルミニウムシートを圧力隔壁シート12として使用しうる。

【0022】

圧力隔壁シート12はビームライン11の末端に配置される。ビームライン11の末端とは、ビームライン11を通過したイオンビーム中のイオン2が高分子フィルム1の配置された雰囲気に進入する、ビームライン11と当該雰囲気との境界を意味する。高分子フィルム1が当該雰囲気に保たれたチャンバー内に配置されている場合は、ビームライン11と当該チャンバーとの境界がこれに相当する。

30

【0023】

高分子フィルム1を構成するポリマーは特に限定されない。ポリマーは、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などのポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデンである。

【0024】

高分子フィルム1の厚さは、例えば10~200 μm である。

40

【0025】

高分子フィルム1は帯状であってもよく、この場合、帯状の高分子フィルムが巻回された送り出しロールから連続的または断続的に高分子フィルムを送り出し、送り出した高分子フィルム1に対してイオンビームを照射してもよい。この方法によれば、工程(I)を効率よく実施できる。さらに、イオンビームを照射した高分子フィルム1を巻き取りロールに巻き取ることで、照射によりイオン2が衝突したロール状の高分子フィルムを得てもよい。この方法によれば、多孔性高分子フィルムの生産がより効率的になる。

【0026】

高分子フィルム1を配置する雰囲気(高分子フィルム1にイオンビームを照射する雰

50

気)が空気であり、その圧力が大気圧である場合、高分子フィルム1は密閉された空間(例えば、チャンパー内)に配置されていなくてもよく、開放空間に配置されていてもよい。送り出しロールおよび巻き取りロールについても同様である。もちろん、この場合においても、高分子フィルム1は密閉された空間に配置されていてもよい。

【0027】

高分子フィルム1を配置する雰囲気は空気と異なる場合またはその圧力が大気圧未満である場合、高分子フィルム1は密閉された空間、例えばチャンパー内に収容されていることが好ましい。送り出しロールおよび巻き取りロールについても同様である。すなわち、本発明の製造方法では、帯状の高分子フィルム1が巻回された送り出しロールと、イオン2を衝突させた高分子フィルム1を巻回する巻き取りロールとがチャンパー内に配置されてお

10

【0028】

高分子フィルム1を配置する雰囲気は空気であってもよいし、空気と異なってもよい。空気と異なる雰囲気は、例えば不活性ガス雰囲気であり、この場合、イオン照射による二次的な化学反応が抑制される。当該雰囲気はヘリウムを含んでいてもよい。ヘリウムは、高分子フィルム1へのイオンビーム照射を安定させ、二次的な化学反応を抑制する効果が高い。当該雰囲気に含まれる気体分子の放射化も抑制できる。また、空気よりも質量が軽いヘリウムの存在によって、イオンビームのエネルギー減衰を抑えることができ、例えば、圧力隔壁シート12と高分子フィルム1との距離を長くとることができる。

20

【0029】

ヘリウムによる効果は、圧力隔壁シート12と高分子フィルム1との間におけるイオンビーム(イオン2)が通過する領域にヘリウムが存在した状態で、イオンビームを高分子フィルム1に照射することにより得られる。このために、例えば工程(I)において、圧力隔壁シート2と高分子フィルム1との間におけるイオンビームが通過する領域にヘリウムガスを吹き付ける方法が考えられる。また、工程(I)において、ヘリウムを含む雰囲気にあるチャンパー内に高分子フィルム1を収容した状態でイオンビームを高分子フィルム1に照射する方法が考えられる。チャンパーをヘリウムにより充填すると、上述した効果がより強かつ確実となるし、圧力隔壁シート12と高分子フィルム1との間におけるエネルギー減衰が小さくなるだけでなく、その減衰の状態がより均一かつ一定となるため、ばらつきの小さいイオン照射が可能となるといった効果がさらに得られる。

30

【0030】

高分子フィルム1は、例えば、圧力隔壁シート12から5mm~500mm離れた位置に配置される。高分子フィルム1を配置する雰囲気およびその圧力によって具体的な距離は異なるが、高分子フィルム1と圧力隔壁シート12との間の距離が過大になると、圧力隔壁シート12を通過したイオンビームが高分子フィルム1に到達するまでにエネルギー減衰して、多孔性高分子フィルム21が得られなくなることがある。

【0031】

高分子フィルム1は、圧力隔壁シート12からの距離が可変となるように配置してもよい。そのための機構は、公知の手段を用いて適宜構築できる。

40

【0032】

工程(I)においてイオンビームは、例えば、高分子フィルム1の主面に垂直な方向から当該フィルム1に照射される。図1に示す例では、このような照射が行われている。この場合、工程(II)により、主面に垂直な方向に伸びる細孔4が形成された多孔性高分子フィルム21が得られる。工程(I)においてイオンビームを、高分子フィルム1の主面に対して斜めの方向から当該フィルム1に照射してもよい。この場合、工程(II)により、主面に対して斜めの方向に伸びる細孔4が形成された多孔性高分子フィルム21が得られる。高分子フィルム1に対してイオンビームを照射する方向は、公知の手段により制御

50

可能である。

【 0 0 3 3 】

工程 (I) においてイオンビームは、例えば、複数のイオン 2 の飛跡が互いに平行となるように当該フィルム 1 に照射される。図 1 に示す例では、このような照射が行われている。この場合、工程 (II) により、互いに平行に伸びる複数の細孔 4 が形成された多孔性高分子フィルム 2 1 が得られる。工程 (I) においてイオンビームを、複数のイオン 2 の飛跡が互いに非平行 (例えば互いにランダム) となるように当該フィルム 1 に照射してもよい。照射するイオン 2 の飛跡は、公知の手段により制御可能である。

【 0 0 3 4 】

工程 (I) においてイオンビームは、2 以上のビームラインおよびその末端に配置された 2 以上の圧力隔壁シート 1 2 を通過させて高分子フィルム 1 に照射してもよい。

10

【 0 0 3 5 】

その他、工程 (I) を実施するために必要な機構およびその制御には、公知の方法を応用できる。

【 0 0 3 6 】

工程 (I) の具体的な実施形態を図 3 ~ 6 に示す。

【 0 0 3 7 】

図 3 に示す例では、高分子フィルム 1 が空気中に配置されており、当該雰囲気は大気圧である。ビームライン 1 1 の末端には圧力隔壁シート 1 2 が配置されている。イオンビーム 6 1 (イオン 2) は、ビームライン 1 1 および圧力隔壁シート 2 を通過し、その後、ビームライン 1 1 および圧力隔壁シート 1 2 間の空気を通過して、高分子フィルム 1 に衝突する。高分子フィルム 1 を貫通したイオン 2 は、ストッパー 1 3 によって捕捉される。

20

【 0 0 3 8 】

図 4 に示す例は、高分子フィルム 1 がチャンバー 1 4 内に收容されている以外、図 3 に示す例と同様である。ただし、チャンバー 1 4 内は 1 0 0 P a 以上の圧力雰囲気にある。ビームライン 1 1 の末端である、ビームライン 1 1 とチャンバー 1 4 との接合部には、圧力隔壁シート 1 2 が配置されている。イオンビーム 6 1 (イオン 2) は、ビームライン 1 1 および圧力隔壁シート 1 2 を通過し、その後、チャンバー 1 4 内の雰囲気を通過して高分子フィルム 1 と衝突する。高分子フィルム 1 を貫通したイオン 2 は、ストッパー 1 3 によって捕捉される。

30

【 0 0 3 9 】

図 5 に示す例は、帯状の高分子フィルム 1 が巻回された送り出しロール 3 1 およびイオン 2 が衝突した高分子フィルム 1 を巻回する巻き取りロール 3 2 がチャンバー 1 4 内に收容されており、送り出しロール 3 1 から高分子フィルム 1 を連続的に送り出しながら、送り出された高分子フィルム 1 にイオンビーム 6 1 を照射し、照射によりイオンビーム 6 1 中のイオン 2 が衝突した高分子フィルム 1 を連続的に巻き取りロール 3 2 に巻き取っている以外は、図 4 に示す例と同様である。イオンビーム 6 1 (イオン 2) は、ビームライン 1 1 および圧力隔壁シート 1 2 を通過し、その後、チャンバー 1 4 内の雰囲気を通過して高分子フィルム 1 と衝突する。高分子フィルム 1 を貫通したイオン 2 は、ストッパー 1 3 によって捕捉される。送り出しロール 3 1 から高分子フィルム 1 の送り出しおよび巻き取りロール 3 2 への高分子フィルム 1 の巻き取りは、断続的であってもよい。

40

【 0 0 4 0 】

サイクロトロンにより加速されたイオン 2 から構成されるイオンビーム 6 1 を用いる場合、サイクロトロンの具体的な構成、イオン源で発生させたイオンをサイクロトロンで加速する方法は、特に限定されない。本発明の効果が得られる限り、加速後のイオンから構成されるイオンビームに対して任意の処理を行ってもよい。

【 0 0 4 1 】

例えば、工程 (I) において高分子フィルムに照射するイオンビーム 6 1 が、サイクロトロンで加速されたイオンから構成されるイオンビームを原ビームとして、当該原ビーム

50

の裾部 (tail) を、非線形集束法 (nonlinear focusing) によってビーム中心方向に折り畳んだ (folded) イオンビームであってもよい。

【0042】

サイクロトロンで加速されたイオンから構成されるイオンビームの強度分布 (ビーム中にイオン粒子が存在する確率分布ともいえる) はビーム全体にわたって均一とは限らない。通常、当該イオンビームは、ビームの進行方向に垂直な断面 (以下、単に「断面」ともいう) の強度分布について、ビーム中心を最大強度とし、当該中心から離れるにしたがってビーム強度が連続的に低下するプロファイル (断面ビームプロファイル) を有している (図6A, 図6B参照)。図6Aは、このようなイオンビームの一例51の断面を示しており、当該断面におけるイオンビームの強度分布は、ビーム中心52を通過する当該断面上のx軸 (点E - 点C - 点E) を考えたときに、図6Bに示すようになる。図6Bの縦軸は、規格化されたイオンビームの強度Iであり、イオンビーム51がビーム中心52 (点C) において最大強度となっていることがわかる。図6Bにおいて強度がほぼゼロとなる点Eが、図6Aにおいて破線で示されるイオンビーム51の縁53となる。なお、図6A, 図6Bに示すイオンビーム51では、その断面の形状 (縁53の形状) は円形であり、ビーム中心52から離れるにしたがってビーム強度が連続的かつ等方的に減少している。「等方的」とは、イオンビームの断面においてビーム中心を通過する任意の軸を考えたときに、いずれの軸においても同様のビーム強度分布 (例えば、図6Bに示す分布) が得られることを意味する。図6Bに示すように、イオンビーム51は、ビーム中心52を最大強度とする正規分布に基づく強度分布を有する。すなわち、ビーム断面の強度分布について、ビーム中心を最大強度とする正規分布のプロファイルを有している。このようなイオンビームは、例えば、サイクロトロンで加速したイオンを、金属薄膜などにより構成される散乱体 (scatterer) を通過させて得ることができる。

【0043】

一方、このようなイオンビーム51を原ビームとし、当該原ビームに対して非線形集束法 (nonlinear focusing) によるプロファイルの変更 (裾部の折り畳み) を行ったイオンビームを高分子フィルム1に照射することとする。具体的に、サイクロトロンで加速されたイオンから構成される原ビームであって、ビームの進行方向に垂直な断面の強度分布について、ビーム中心を最大強度とし、当該中心から離れるにしたがってビーム強度が連続的に低下するプロファイルを有する原ビームの裾部を、非線形集束法によってビーム中心方向に折り畳んだイオンビームを高分子フィルム1に照射することとする。これにより、断面の強度分布について上記プロファイルを有する原イオンビーム51に比べて、断面におけるビーム強度の均一度が高いイオンビーム61を高分子フィルム1に照射できる。これにより、例えば、開口および/または貫通孔の分布が一定な多孔性高分子フィルムを連続して得ることが容易となる。

【0044】

また、このようなイオンビーム61の照射は、高分子フィルム1を当該フィルムがイオンビームを横切るように搬送させることとの親和性が非常に高く、両者の組み合わせによって、多孔度の均一性が高い多孔性高分子フィルムの生産性が著しく向上する。また、イオンビーム61は、原ビーム51と同様、サイクロトロンで加速されたイオンから構成されているため、高分子フィルム1に対する連続的な高加速・高密度のイオン照射が可能であることに基づく効果を得ることができる。

【0045】

原ビームに対する非線形集束法による裾部の折り畳みは、例えば、イオンビームの経路に配置した多重極 (multi-pole) 電磁石を用いた当該ビームに対する非線形磁場の印加により実現可能である。具体的な例は、Yosuke Yuri et al., "Uniformization of the transverse beam profile by means of nonlinear focusing method", Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, vol. 10, 104001 (2007)に開示がある。

【0046】

非線形集束法による原ビームの裾部の折り畳みの一例を、図7A, 図7Bに示す。非線

10

20

30

40

50

形集束法とは、非線形に制御された磁場をイオンビームに加えて、当該ビームを集束させる（focusing）手法である。例えば、ビーム断面の強度分布について、ビーム中心を最大強度とする正規分布のプロファイルを有するイオンビーム 5 1（図 6 B 参照）に対して図 7 A に示す非線形磁場 B を加えると、図 7 B に示すように、破線で示した原ビーム 5 1 の強度分布における裾部がビーム中心側に折り畳まれて実線の強度分布を示すイオンビーム 6 1 になる。図 7 B から理解できるように、この折り畳みによって、イオンビーム 6 1 の断面における強度分布の均一性が原ビーム 5 1 よりも増す。

【 0 0 4 7 】

非線形集束法により折り畳んだイオンビーム 6 1 の強度分布のプロファイルは、特に限定されない。当該プロファイルは、例えば、図 7 B に示すように、ビームの断面に設定した一軸方向のプロファイルにして、略台形状である。高分子フィルム 1 に対するイオンの衝突密度の均一性を向上させるためには、当該台形の上辺に相当する部分のイオン強度ができるだけ一定となるように折り畳みを実施することが好ましい。なお、イオンビーム 6 1 は、原ビーム 5 1 の裾部が折り畳まれたビームであるため、ビーム中心 6 2 における最大強度は、原ビーム 5 1 のビーム中心 5 2 における最大強度からそれほど変化しない場合が多く、ほぼ同等となりうる。これは、サイクロトロン制御によって、原ビーム 5 1 だけでなく折り畳み後のイオンビーム 6 1 の最大強度を精度よくコントロールできることを意味する。

10

【 0 0 4 8 】

図 8 に示すように、非線形集束法により折り畳んだイオンビーム 6 1 の断面の形状が略矩形であることが好ましい。この場合、帯状の高分子フィルム 1 に対して、効率かつ均一性が高いビーム照射が可能となる。矩形は、正方形であっても長方形であってもよい。ただし、ビームの折り畳みは、必ずしも直線的に行われることができるとは限らないため、得られたイオンビーム 6 1 の断面の形状（図 6 3 の形状）は、若干「樽型」あるいは「糸巻き型」となることがある。「略矩形」は、このような断面形状も含む。断面の形状が略矩形であるイオンビーム 6 1 は、例えば、原ビーム 5 1 の断面に対して互いに直交する 2 つの軸（x 軸、y 軸）を設定し、x 軸方向および y 軸方向の各々の方向に対して非線形集束法による折り畳みを実施することで実現できる。各軸方向に対する折り畳みは、個別に行っても同時に行ってもよい。

20

【 0 0 4 9 】

工程（I）を実施するための装置は、例えば、イオンガス源、ガスをイオン化させるイオン源装置、イオンのビームを偏向させる電磁石、イオンを加速させる加速装置（例えば、サイクロトロン）、加速装置で加速されたイオンのビームラインを内包するビームダクト、イオンビームを集束・成形する多重極電磁石、イオンビームの経路を所定の真空度に保つための真空ポンプ、高分子フィルムを配置するチャンバー、高分子フィルムの搬送機構、チャンバー内の雰囲気所定の状態に保つ装置、などを備える。

30

【 0 0 5 0 】

[工程（II）]

工程（II）では、工程（I）においてイオン 2 が衝突した高分子フィルム 1 を化学エッチングして、イオン 2 の衝突の軌跡 3 に対応する開口 4 b および / または貫通孔 4 a を高分子フィルム 1 に形成し、多孔性高分子フィルム 2 1 を得る。

40

【 0 0 5 1 】

化学エッチングのエッチング剤には、例えば、酸またはアルカリを使用できる。具体的な化学エッチングの方法は、公知の方法に従えばよい。

【 0 0 5 2 】

開口 4 b を有する細孔 4 または貫通孔 4 a である細孔 4 の細孔径は、工程（I）において用いたイオン種およびそのエネルギーにより異なるが、例えば、0.01 ~ 10 μm である。当該細孔は、通常、直線状に伸びる。

【 0 0 5 3 】

細孔 4 が伸びる方向は、多孔性高分子フィルム 2 1 の主面に垂直な方向でありうる。

50

【0054】

得られた多孔性高分子フィルム21における細孔4の密度は、工程(I)において用いたイオン種、そのエネルギーおよびその衝突密度(照射密度)により制御できる。

【0055】

本発明の効果が得られる限り、本発明の製造方法は工程(I)、(II)以外の任意の工程、例えばエッチング促進工程を含んでいてもよい。

【0056】

本発明の製造方法によって生産した多孔性高分子フィルムは、従来の多孔性高分子フィルムと同様の様々な用途に使用できる。当該用途は、例えば、防水通気フィルタ、防水通音膜、多孔性電極シート、物品吸着用シートである。

【実施例】

【0057】

(実施例1)

高分子フィルムとして、無孔のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(Kolon社製ASTROLL FQ0025、厚さ25 μ m)を準備した。次に、準備したPETフィルムを、AVFサイクロトロンに接続されたビームラインからアルゴンイオン(エネルギー520 MeV)ビームが照射される位置に配置した。ビームラインの圧力は 10^{-5} Paに保持し、PETフィルムを配置する雰囲気は大気中とした。ビームラインの末端には、圧力隔壁シートとして厚さ30 μ mのチタンシートを配置した。

【0058】

次に、アルゴンイオンビームをPETフィルムの主面に垂直な方向から当該フィルムに照射した。アルゴンイオンの照射密度は、 1.0×10^7 個/cm²とした。アルゴンイオンビームの照射は、PETフィルムを交換しながら、交換した各PETフィルムに対して圧力隔壁シートとPETフィルムとの間の距離を25mm~101.8mmの間で変化させて行った。

【0059】

次に、アルゴンイオンビームを照射した後のPETフィルムを化学エッチングした。化学エッチングには、濃度3モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液(溶媒のうち10重量%はエタノール)を用いた。エッチング温度は80 $^{\circ}$ C、エッチング時間は15分とした。化学エッチングを完了した後、PETフィルムをエッチング溶液から取り出し、水洗、乾燥して、その表面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。観察結果を図9~12に示す。図9~12は、それぞれ、圧力隔壁シートとPETフィルムとの距離を25mm、67.8mm、91.8mmおよび101.8mmとしたときの多孔性高分子フィルムの表面観察像である。それぞれ、フィルムの主面に垂直な方向に伸びる細孔が形成されていることが確認された。なお、図9~12における黒色の部分が細孔である。

【0060】

(実施例2)

高分子フィルムとして、無孔のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(Kolon社製ASTROLL FQ0025、厚さ25 μ m)を準備した。次に、準備したPETフィルムを、AVFサイクロトロンに接続されたビームラインからアルゴンイオン(エネルギー520 MeV)ビームが照射される位置に配置した。ビームラインの圧力は 10^{-5} Paに保持し、PETフィルムを配置する雰囲気は、大気圧のヘリウムガスで満たされた雰囲気とした。ビームラインの末端には、圧力隔壁シートとして厚さ30 μ mのチタンシートを配置した。

【0061】

次に、アルゴンイオンビームをPETフィルムの主面に垂直な方向から当該フィルムに照射した。アルゴンイオンの照射密度は、 1.0×10^7 個/cm²とした。アルゴンイオンビームの照射は、PETフィルムを交換しながら、交換した各PETフィルムに対して圧力隔壁シートとPETフィルムとの間の距離を101.8mmとして行った。

【0062】

次に、アルゴンイオンビームを照射した後のPETフィルムを化学エッチングした。化学エッチングには、濃度3モル/Lの水酸化ナトリウム水溶液（溶媒のうち10重量%はエタノール）を用いた。エッチング温度は80℃、エッチング時間は15分とした。化学エッチングを完了した後、PETフィルムをエッチング溶液から取り出し、水洗、乾燥して、その表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した。観察結果を図13に示す。図13に示すように、フィルムの主面に垂直な方向に伸びる細孔が形成されていることが確認された。なお、図13における黒色の部分が細孔である。

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の製造方法により製造した多孔性高分子フィルムは、従来の多孔性高分子フィルムと同様の用途、例えば、防水通気フィルタ、防水通音膜、多孔性電極シート、物品吸着用シートなどの用途に使用できる。

10

【符号の説明】

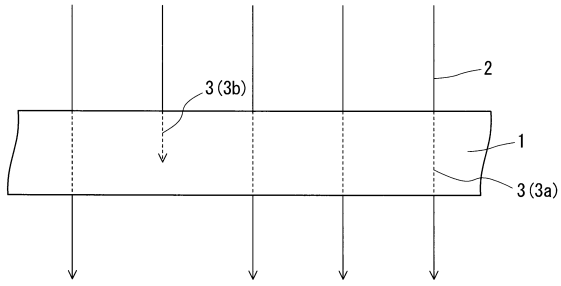
【0064】

- 1 高分子フィルム
- 2 イオン
- 3、3 a、3 b （高分子フィルム1におけるイオン2の）軌跡
- 4 細孔
- 4 a 貫通孔
- 4 b 開口
- 1 1 イオンビームの経路（ビームライン）
- 1 2、1 2 a、1 2 b 圧力隔壁シート
- 1 3 ストッパー
- 1 4 チャンバー
- 2 1 多孔性高分子フィルム
- 3 1 送り出しロール
- 3 2 巻き取りロール
- 5 1 イオンビーム（原ビーム）
- 5 2 （原ビーム5 1の）ビーム中心
- 5 3 （原ビーム5 1の）縁
- 6 1 イオンビーム
- 6 2 （イオンビーム6 1の）ビーム中心
- 6 3 （イオンビーム6 1の）縁

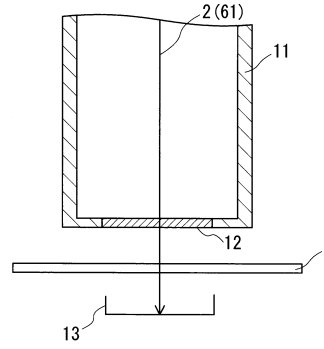
20

30

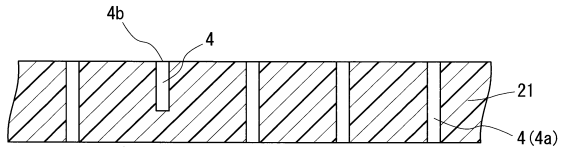
【図 1】



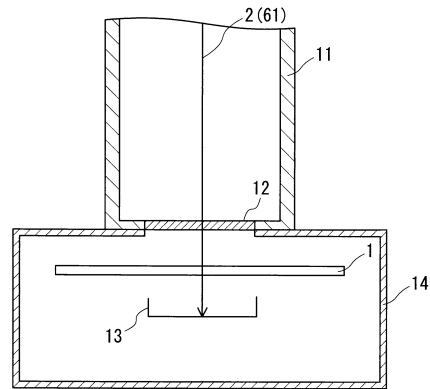
【図 3】



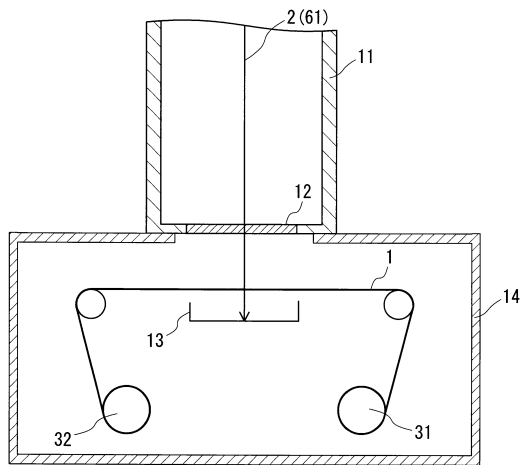
【図 2】



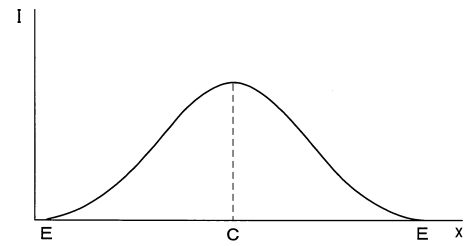
【図 4】



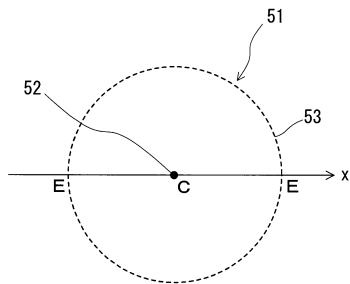
【図 5】



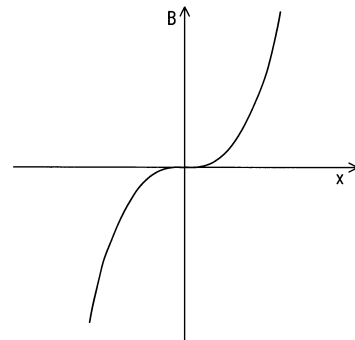
【図 6 B】



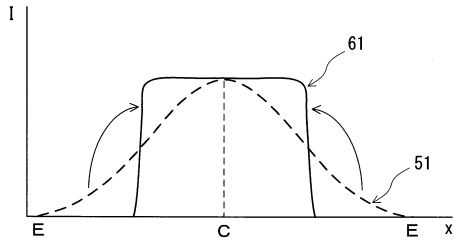
【図 6 A】



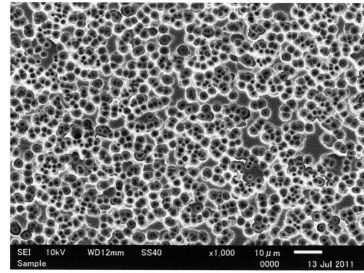
【図 7 A】



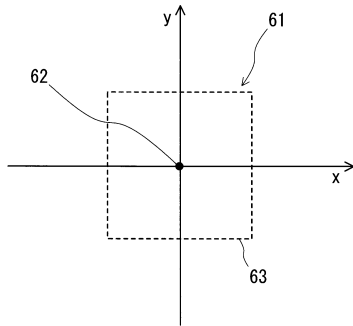
【 7 B 】



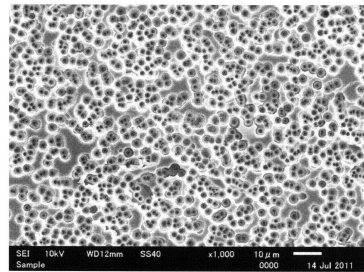
【 9 】



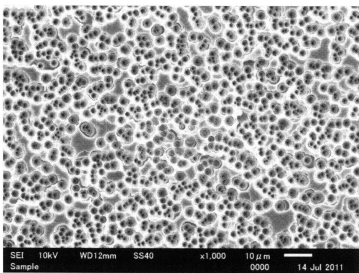
【 8 】



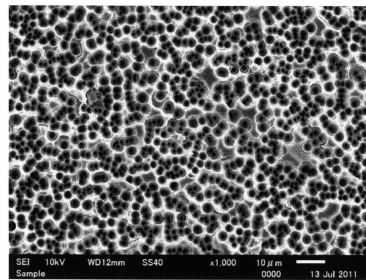
【 1 0 】



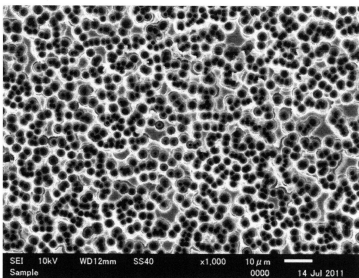
【 1 1 】



【 1 3 】



【 1 2 】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
 G 2 1 K 5/04 S
 C 0 8 J 9/00 C E Z Z
- (72)発明者 長井 陽三
 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
- (72)発明者 百合 庸介
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 石堀 郁夫
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 湯山 貴裕
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 石坂 知久
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 奥村 進
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 前川 康成
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 越川 博
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 八巻 徹也
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内
- (72)発明者 浅野 雅春
 群馬県高崎市綿貫町1233番地 独立行政法人日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内

審査官 大村 博一

- (56)参考文献 特公昭46-005680(JP,B1)
 特表平01-500577(JP,A)
 特開2002-341097(JP,A)
 特開2008-068275(JP,A)
 特開2009-142871(JP,A)
 米国特許第04956219(US,A)
 米国特許第03612871(US,A)
 特開平05-051479(JP,A)
 特開2005-305444(JP,A)
 特開2011-184626(JP,A)
 特開2004-058415(JP,A)
 特開昭63-154750(JP,A)
 米国特許第04832997(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
 G 2 1 K 1 / 0 0 - 3 / 0 0 ; 5 / 0 0 - 7 / 0 0
 B 2 6 F 1 / 0 0 - 3 / 1 6
 B 2 3 K 1 5 / 0 0 - 1 5 / 1 0
 B 2 9 C 5 9 / 0 0 , 6 7 / 2 0