

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6478261号

(P6478261)

(45) 発行日 平成31年3月6日(2019.3.6)

(24) 登録日 平成31年2月15日(2019.2.15)

(51) Int. Cl.

C08J 9/00 (2006.01)

F I

C08J 9/00 C F D Z

C08J 9/00 C F G

請求項の数 11 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-194358 (P2014-194358)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成26年9月24日(2014.9.24)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2016-65140 (P2016-65140A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成28年4月28日(2016.4.28)	(73) 特許権者	301032942
審査請求日	平成29年5月22日(2017.5.22)		国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
			千葉県千葉市稲毛区穴川四丁目9番1号
		(74) 代理人	100107641
			弁理士 鎌田 耕一
		(72) 発明者	村木 勇三
			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

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】

イオンビームを高分子フィルムに照射する工程（I）と、
前記イオンビーム照射後の高分子フィルムにおけるイオンが衝突した部分の少なくとも一部を化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に沿って延びる貫通孔および／または非貫通孔を当該フィルムに形成する工程（II）と、を含み、

前記工程（II）において、

前記高分子フィルムの一方向の主面へのマスキング層の配置により、当該一方向の主面からの前記部分のエッチングに比べて、前記高分子フィルムの他方向の主面からの前記部分のエッチングの程度が大きい化学エッチングを実施し、

前記化学エッチングは、前記マスキング層を前記一方向の主面に剥離可能に配置した状態で実施する、

多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項2】

前記工程（II）において、

前記高分子フィルムの一方向の主面への、前記イオンが衝突した部分に比べて化学エッチングされ難い前記マスキング層の配置により、当該一方向の主面からの前記部分のエッチングを抑止しながら、前記他方向の主面からの前記部分のエッチングを進行させる化学エッチングを実施する、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】

前記工程 (II) において、前記高分子フィルムの膜厚方向に孔径が変化しており、前記高分子フィルムの一方の主面における開口径 a と他方の主面における開口径 b との比 a/b が 80 % 以下となる非対称な形状を有する、前記貫通孔を形成する、請求項 1 または 2 に記載の多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 4】

前記工程 (II) において、開口径 $10 \mu\text{m}$ 以下の前記貫通孔および／または非貫通孔を形成する請求項 1 ～ 3 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 5】

前記高分子フィルムが、アルカリ性溶液、酸性溶液、または酸化剤、有機溶剤および界面活性剤から選ばれる少なくとも 1 種を添加したアルカリ性溶液もしくは酸性溶液により分解する樹脂から構成される請求項 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】

前記高分子フィルムが、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリエチレンナフタレートから選ばれる少なくとも 1 種から構成される請求項 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 7】

前記マスキング層が、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールおよび金属箔から選ばれる少なくとも 1 種から構成される請求項 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。

【請求項 8】

前記工程 (II) において、前記マスキング層が粘着剤によって前記一方の主面に貼り合わされた状態で、前記化学エッチングを実施する、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 9】

前記一方の主面と前記他方の主面とを区別する目印として、前記マスキング層の少なくとも一部を前記一方の主面に残留させた前記多孔性高分子フィルムを形成する、請求項 1 ～ 8 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】

イオンビームを高分子フィルムに照射する工程 (I) と、
前記イオンビーム照射後の高分子フィルムにおけるイオンが衝突した部分の少なくとも一部を化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に沿って延びる貫通孔および／または非貫通孔を当該フィルムに形成する工程 (II) と、を含み、

前記工程 (II) において、前記高分子フィルムの一方の主面へのマスキング層の配置により、当該一方の主面からの前記部分のエッチングに比べて、前記高分子フィルムの他方の主面からの前記部分のエッチングの程度が大きい化学エッチングを実施し、

前記マスキング層を配置した前記化学エッチング後の前記高分子フィルムから前記マスキング層を剥離する工程をさらに含む、多孔性高分子フィルムの製造方法。

【請求項 11】

イオンビームを高分子フィルムに照射する工程 (I) と、
前記イオンビーム照射後の高分子フィルムにおけるイオンが衝突した部分の少なくとも一部を化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に沿って延びる貫通孔および／または非貫通孔を当該フィルムに形成する工程 (II) と、を含み、

前記工程 (II) において、前記高分子フィルムの一方の主面へのマスキング層の配置により、当該一方の主面からの前記部分のエッチングに比べて、前記高分子フィルムの他方の主面からの前記部分のエッチングの程度が大きい化学エッチングを実施し、

前記工程 (II) において、前記高分子フィルムの一方の主面に開口を有する第 1 の前記非貫通孔と、他方の主面に開口を有する第 2 の前記非貫通孔とを形成し、

前記第 1 の非貫通孔の前記開口の径 a と、前記第 2 の非貫通孔の前記開口の径 b との比 a/b が 80 % 以下である、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とその後の化学エッチングと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。

【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）。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、イオンが衝突していない他の部分のポリマー鎖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沿って伸びる細孔、典型的には貫通孔、が形成された多孔性高分子フィルムが得られる。

【0003】

この製造方法では、例えば、イオンビームを照射する高分子フィルムを無孔フィルムとすることにより、イオンビーム照射および化学エッチングにより形成した上記細孔以外の部分が無孔である多孔性高分子フィルムを形成できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】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】

【0005】

イオンビーム照射およびその後の化学エッチングを利用した従来の多孔性高分子フィルムの製造方法において、化学エッチングは、通常、イオンビームを照射した高分子フィルムをエッチング処理液に浸漬して実施される。

【0006】

イオンビーム照射後の高分子フィルムをエッチング処理液に浸漬すると、図8（a）に示すように、エッチング処理液に接する高分子フィルム51の双方の主面から、イオンの衝突の軌跡（イオントラック）52に沿って細孔53の形成が始まる。これは、フィルム51におけるイオンが衝突した部分その他の部分に比べてエッチングされやすいこと、換言すれば、イオントラック52の伸長方向に対して垂直な方向（上記その他の部分にエッチング領域が進入する方向）のエッチング速度 V_b よりもイオントラック52に沿った方向へのエッチング速度 V_t の方が大きいこと、に基づく。エッチング時間の経過に伴い、フィルム51の双方の主面から形成された細孔53はイオントラック52に沿ってさらに伸び（図8（b））、やがてフィルム51の厚さ方向に対称的に伸びた細孔53は当該厚さ方向の中心付近でつながって、イオントラック52に沿って伸びるスピンドル型あるいは砂時計型とも称される断面形状を有する貫通孔53aが形成される（図8（c））。さらにエッチングを進行させると、イオントラック52の伸長方向に対して垂直な方向のエッチングが進行し、より大きな孔径を有する貫通孔（穿孔）53bが形成される（図8（d））。その過程で貫通孔53bの形状は、見かけ上、円柱に近づく。なお、図8（a）～（d）では、説明を分かり易くするために、細孔53、53a、53bの幅（孔径）がその長さよりも誇張して描かれている。

【0007】

多孔性高分子フィルムを種々の用途に応用することを考慮すると、イオンビーム照射および化学エッチングにより形成される細孔の形状、典型的にはその断面形状、の制御の自由度が高い多孔性高分子フィルムの製造方法が望まれる。しかし、図8（a）～（d）に

示す例をはじめとする従来の多孔性高分子フィルムの製造方法では、高分子フィルムの双方の主面から当該フィルムの厚さ方向の中心付近まで延び、各主面における開口径がほぼ同等である非貫通孔、高分子フィルムの双方の主面にほぼ同等の開口径の開口を有し、当該フィルムの厚さ方向の中心付近に最小孔径を有するスピンドル型の断面形状を有する貫通孔、または孔径が全体としてほぼ一定であるストレート孔、である細孔しか形成できない。

【0008】

本発明の目的の一つは、イオンビーム照射およびその後の化学エッチングを利用した多孔性高分子フィルムの製造方法であって、形成する細孔の形状、典型的にはその断面形状、の制御の自由度が高い方法の提供である。

10

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の多孔性高分子フィルムの製造方法は、イオンビームを高分子フィルムに照射する工程（I）と、前記イオンビーム照射後の高分子フィルムにおけるイオンが衝突した部分の少なくとも一部を化学エッチングして、前記イオンの衝突の軌跡に沿って延びる貫通孔および／または非貫通孔を当該フィルムに形成する工程（II）と、を含む。そして前記工程（II）において、前記高分子フィルム的一方の主面へのマスキング層の配置により、当該一方の主面からの前記部分のエッチングに比べて、前記高分子フィルムの他方の主面からの前記部分のエッチングの程度が大きい化学エッチングを実施する。

【0010】

20

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】

【0011】

本発明の製造方法では、イオンビーム照射後の高分子フィルム的一方の主面にマスキング層を配置した化学エッチングを実施する。このため、マスキング層が配置された上記一方の主面からのイオントラック部のエッチングに比べて、高分子フィルムの他方の主面からのイオントラック部のエッチングの程度が大きくなる。このような、マスキング層の配置による非対称なエッチング、より具体的には、高分子フィルム的一方の主面からと他方の主面からとの間で非対称に進行するエッチング、を実施することにより、形成する細孔の形状、典型的にはその断面形状、の制御の自由度が高い多孔性高分子フィルムの製造方法を実現できる。

30

【0012】

このような製造方法により得た本発明の多孔性高分子フィルムは、当該フィルムが有する細孔の形状、典型的には断面形状、の制御の自由度が高く、その細孔の形状に基づき、従来になく幅広い種々の用途への応用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】イオンビーム照射およびその後の化学エッチングを用いた多孔性高分子フィルムの製造方法における、イオンビーム照射の概略を説明するための模式図である。

40

【図2】イオンビーム照射およびその後の化学エッチングを用いた多孔性高分子フィルムの製造方法における、化学エッチングによる細孔形成の概略を説明するための模式図である。

【図3】本発明の多孔性高分子フィルムの製造方法における工程（II）の一例を模式的に示す工程図である。

【図4】本発明の多孔性高分子フィルムの製造方法における工程（II）の一例を模式的に示す工程図である。

【図5】本発明の多孔性高分子フィルムの製造方法における工程（II）の一例を模式的に示す工程図である。

【図6】実施例1において作製した多孔性高分子フィルムの主面および断面の走査型電子

50

顕微鏡（SEM）による観察像を示す図である。

【図7】比較例1において作製した多孔性高分子フィルムの主面および断面のSEMによる観察像を示す図である。

【図8】従来の多孔性高分子フィルムの製造方法における化学エッチング工程の一例を模式的に示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

〔工程（I）〕

工程（I）では、イオンビームを高分子フィルムに照射する。イオンビームは、加速されたイオンにより構成される。イオンビームの照射により、当該ビーム中のイオンが衝突した高分子フィルムが形成される。本発明の製造方法では、形成されたイオンビーム照射後の高分子フィルムに対して、工程（II）で化学エッチングを実施する。

【0015】

イオンビームを高分子フィルムに照射すると、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（このようなイオンの衝突の軌跡を「イオントラック」ともいう）を残す。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と衝突するため、直線状に延びた軌跡3が当該フィルム1に形成される。イオン2は、通常、高分子フィルム1を貫通する。

【0016】

高分子フィルム1にイオンビームを照射する方法は限定されない。例えば、高分子フィルム1をチャンバーに収容し、チャンバー内の圧力を低くした後（例えば、照射するイオン2のエネルギーの減衰を抑制するために高真空雰囲気とした後）、ビームラインからイオン2を高分子フィルム1に照射する。チャンバー内に特定の気体を加えてもよいし、高分子フィルム1をチャンバーに収容するが当該チャンバー内の圧力を減圧せず、例えば大気圧でイオンビームの照射を実施してもよい。

【0017】

帯状の高分子フィルム1が巻回されたロールを準備し、当該ロールから高分子フィルム1を送り出しながら、連続的に高分子フィルム1にイオンビームを照射してもよい。これにより、多孔性高分子フィルムを効率的に製造できる。上述したチャンバー内に上記ロール（送り出しロール）と、イオンビーム照射後の高分子フィルム1を巻き取る巻き取りロールとを配置し、減圧、高真空などの任意の雰囲気としたチャンバー内において送り出しロールから帯状の高分子フィルム1を送り出しながら連続的に当該フィルムにイオンビームを照射し、ビーム照射後の高分子フィルム1を巻き取りロールに巻き取ってもよい。

【0018】

高分子フィルム1を構成する樹脂は、工程（I）および（II）を経て多孔性高分子フィルムが形成される限り限定されず、少なくとも、イオン2が衝突した部分の化学エッチングを工程（II）で実施できる樹脂である。高分子フィルム1は、例えば、アルカリ性溶液、酸性溶液、または酸化剤、有機溶剤および界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を添加したアルカリ性溶液もしくは酸性溶液により分解する樹脂から構成される。これらの溶液はエッチング処理液である。

【0019】

高分子フィルム1は、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリイミドおよびポリエチレンナフタレートから選ばれる少なくとも1種から構成されてもよい。これらの樹脂から構成される高分子フィルム1は、イオン2が衝突した部分の化学エッチングがスムーズに進行しながらも、その他の部分の化学エッチングが進行し難い特徴を有しており、高分子フィルム1における軌跡3に対応する部分の化学エッチングの制御が容易となる。このため、このような高分子フィルム1の使用により、例えば、多孔性高分子フィルムとしての細孔の形状の制御の自由度をより高くできる。

【0020】

10

20

30

40

50

高分子フィルム 1 は 2 種以上の樹脂から構成されていてもよく、工程 (I) および (II) を経て多孔性高分子フィルムが形成される限り、樹脂以外の材料を含んでいてもよい。当該材料は、例えば、光安定剤、酸化防止剤などの添加剤、樹脂原料に由来するオリゴマー成分、金属酸化物（例えば白色顔料：アルミナ、酸化チタンなど）である。

【0021】

高分子フィルム 1 の厚さは、例えば $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である。工程 (I) でのイオンビーム照射の前後によって、通常、高分子フィルム 1 の厚さは変化しない。

【0022】

イオンビームを照射する高分子フィルム 1 は、例えば、無孔のフィルムである。この場合、工程 (I) および (II) 以外に当該フィルムに孔を設けるさらなる工程を実施しない限り、工程 (I) および (II) により形成された細孔以外の部分が無孔である多孔性高分子フィルムを得ることができる。上記さらなる工程を実施した場合、工程 (I) および (II) により形成された細孔と、上記さらなる工程により形成された孔とを有する多孔性高分子フィルムが得られる。

【0023】

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 を構成する樹脂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 種のイオンが好ましい。

【0024】

ビーム照射後の高分子フィルム 1 に形成される軌跡 3 の状態は、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も変化する。例えば、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 の状態の変化は、工程 (II) の化学エッチング後に形成される細孔の形状に影響を与える。このため、イオン種およびそのエネルギーの選択を併用することにより、多孔性高分子フィルムとしての細孔の形状の制御の自由度をより高くできる。

【0025】

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 $100 \sim 1000 \text{ MeV}$ である。イオン 2 がクリプトンイオンである場合、そのエネルギーは、典型的には $100 \sim 1000 \text{ MeV}$ である。イオン 2 がキセノンイオンである場合、そのエネルギーは、典型的には $100 \sim 1000 \text{ MeV}$ である。厚さ $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度のポリエステルフィルムを高分子フィルム 1 として使用する場合、イオン 2 のエネルギーは $100 \sim 600 \text{ MeV}$ が好ましい。高分子フィルム 1 に照射するイオン 2 のエネルギーは、イオン種および高分子フィルムを構成する樹脂の種類に応じて調整しうる。

【0026】

高分子フィルム 1 に照射するイオン 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を経て高分子フィルム 1 に照射される。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 A V F サイクロトロンである。

【0027】

イオン 2 の経路となるビームラインの圧力は、ビームラインにおけるイオン 2 のエネルギー減衰を抑制する観点から、 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ Pa}$ 程度の高真空が好ましい。イオン 2 を照射する高分子フィルム 1 が収容されるチャンバーの圧力が高真空に達していない場合は、イオン 2 を透過する隔壁によって、ビームラインとチャンバーとの圧力差を保持してもよい。隔壁は、例えば、チタン膜あるいはアルミニウム膜から構成される。

【0028】

イオン 2 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、軌跡 3 がフィルム

1の主面に垂直に延びるため、後の化学エッチングにより、フィルム1の主面に垂直な方向に延びる細孔が形成された多孔性高分子フィルムが得られる。イオン2は、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に照射してもよい。この場合、後の化学エッチングにより、フィルム1の主面に対して斜めの方向に延びる細孔が形成された多孔性高分子フィルムが得られる。高分子フィルム1に対してイオン2を照射する方向は、公知の手段により制御できる。

【0029】

イオン2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、後の化学エッチングにより、互いに平行に延びる複数の細孔が形成された多孔性高分子フィルムが得られる。イオン2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。

【0030】

イオン2は、2以上のビームラインから高分子フィルム1に照射してもよい。

【0031】

工程(I)は、高分子フィルム1の主面、例えば上記一方の主面、にマスキング層が配置された状態で実施してもよい。

【0032】

〔工程(II)〕

工程(II)では、工程(I)においてイオンビームを照射した後の高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分の少なくとも一部を化学エッチングして、イオン2の衝突の軌跡3に沿って延びる細孔を当該フィルム1に形成する。

【0033】

イオンビームを照射した後の高分子フィルム1には衝突の軌跡(イオントラック)3が残存している。軌跡3では、高分子フィルム1を構成するポリマー鎖に、イオン2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、イオン2と衝突していないポリマー鎖に比べて、化学エッチングにより分解、除去されやすい。このためイオンビーム照射後の高分子フィルム1を化学エッチングすることにより、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、イオン2の衝突の軌跡3に沿って延びる細孔が形成された多孔性高分子フィルムが得られる。図1に示すように軌跡3は直線状に延びているため、直線状に延びる、より具体的にはその中心軸が直線状に延びる、細孔4が形成される(図2参照;ただし、図2は、イオンビーム照射後の化学エッチングによる細孔の形成を説明するための模式図であり、工程(II)を反映していない)。

【0034】

化学エッチングは、ビーム照射後の高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分の少なくとも一部に対して実施する。イオン2は、通常、高分子フィルム1を貫通する。このため、当該部分の全てを化学エッチングすることにより細孔として貫通孔が、当該部分の一部を化学エッチングすることにより細孔として非貫通孔が、それぞれ形成される。なお、本明細書における「非貫通孔」とは、高分子フィルム1をその厚さ方向に貫通していない細孔のことである。また、本明細書における「多孔性」とは、このような細孔(貫通孔、非貫通孔)が複数形成されていることをいう。得られた多孔性高分子フィルムにおける細孔以外の部分は、フィルム1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、イオンビーム照射前の高分子フィルム1と同じである。当該細孔以外の部分は、例えば無孔でありうる。

【0035】

工程(II)では、高分子フィルム1の一方の主面にマスキング層を配置した状態で化学エッチングを実施する。このため、この化学エッチングでは、高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分のエッチングについて、マスキング層を配置した上記一方主面からのエッチングに比べて、他方の主面からのエッチングの程度が大きくなる。すなわち、工程(II)では、高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分のエッチングについ

て、当該フィルムの双方の主面からのエッチングが非対称的に進行する化学エッチングを実施する（以下、単に「非対称エッチング」ともいう）。一方、従来の多孔性高分子フィルムの製造方法では、当該部分のエッチングについて、あくまでも高分子フィルムの双方の主面からのエッチングが均等に（対称的に）進行する（以下、単に「対称エッチング」ともいう）。なお、「エッチングの程度が大きい」とは、より具体的には、例えば、上記部分について単位時間あたりのエッチング量が大きいこと、すなわち上記部分についてエッチング速度が大きいことを意味する。

【0036】

工程（II）では、高分子フィルム1の一方の主面への、高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分に比べて化学エッチングされ難いマスキング層の配置により、当該一方の主面からの上記部分のエッチングを抑止しながら、高分子フィルム1の他方の主面からの上記部分のエッチングを進行させる化学エッチングを（非対称エッチングを）実施してもよい。このようなエッチングは、例えば、マスキング層の種類および厚さの選択、マスキング層の配置、エッチング条件の選択などにより、実施できる。

【0037】

マスキング層の種類は特に限定されないが、高分子フィルム1におけるイオン2が衝突した部分に比べて化学エッチングされ難い材料から構成される層であることが好ましい。「エッチングされ難い」とは、より具体的には、例えば、単位時間あたりにエッチングされる量が小さいこと、すなわち、被エッチング速度が小さいことを意味する。化学エッチングされ難いか否かは、工程（II）において実際に実施する非対称エッチングの条件（エッチング処理液の種類、エッチング温度、エッチング時間など）に基づいて判断できる。後述のように工程（II）において複数回の非対称エッチングを、マスキング層の種類および／または配置面を変えながら実施する場合、各エッチングの条件に基づいてそれぞれのエッチングについて判断すればよい。

【0038】

マスキング層は、高分子フィルム1におけるイオン2が衝突していない部分との対比では、当該部分よりも化学エッチングされ易くても、され難くても、いずれでもよいが、され難いことが好ましい。され難い場合、例えば、非対称エッチングの実施に必要なマスキング層の厚さを薄くすることができる。

【0039】

工程（I）において、マスキング層を配置した高分子フィルム1にイオンビームを照射した場合、当該マスキング層にもイオントラックが形成される。これを考慮すると、マスキング層を構成する材料は、イオンビームの照射によってもそのポリマー鎖が損傷を受け難い材料であることが好ましい。

【0040】

マスキング層は、例えば、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールおよび金属箔から選ばれる少なくとも1種から構成される。これらの樹脂は、化学エッチングされ難いとともに、イオンビームの照射によっても損傷を受け難い。

【0041】

マスキング層は、非対称エッチングを実施する領域に相当する、高分子フィルム1の一方の主面の少なくとも一部に配置すればよい。もちろん必要に応じて、高分子フィルム1の一方の主面の全体に配置できる。

【0042】

高分子フィルム1の主面へのマスキング層の配置方法は、非対称エッチングを実施する間、マスキング層が当該主面から剥離しない限り限定されない。マスキング層は、例えば、粘着剤により高分子フィルム1の主面に配置される。すなわち工程（II）において、マスキング層が粘着剤によって上記一方の主面に貼り合わされた状態で、上記化学エッチングを（非対称エッチングを）実施してもよい。粘着剤によるマスキング層の配置は、比較的容易に行うことができる。また、粘着剤の種類を選択することにより、非対称エッチング後の高分子フィルム1からのマスキング層の剥離が容易となる。

【0043】

工程（II）では、非対称エッチングを複数回実施してもよい。また、少なくとも一回の非対称エッチングを実施する限り、対称エッチングを実施してもよい。例えば、エッチングの途中でマスク層を高分子フィルム1から剥離することにより、非対称エッチングから対称エッチングの進行に切り替えてもよい。

【0044】

非対称エッチングを複数回実施する場合、各回のエッチングにおいて、マスク層を配置する高分子フィルム1の主面を入れかえてもよい。より具体的には、例えば、一方の主面にマスク層を配置した状態で第一の非対称エッチングを実施した後、当該一方の主面を露出させるとともに他方の主面にマスク層を配置した状態で第二の非対称エッチングを実施してもよい。第二の非対称エッチングでは、第一の非対称エッチングにおける他方の主面が、マスク層が配置された「一方の主面」となる。

【0045】

非対称エッチングを複数回実施する場合、各回のエッチングにおいてエッチング条件を変化させてもよい。

【0046】

工程（II）において非対称エッチングを複数回実施することにより、形成する細孔の形状、典型的にはその断面形状、の制御の自由度がより高くなる。また、マスク層を配置する主面の入れ替え、および／またはエッチング条件の変化を併用することにより、形成する細孔の形状の制御の自由度がさらに高くなる。

【0047】

図3～5に、工程（II）の例と、当該例において形成される細孔の形状（断面形状）を示す。

【0048】

図3に示す例では、イオンビーム照射後の高分子フィルム1の一方の主面にマスク層4を配置し（図3（a））、この状態で化学エッチングを実施している。これにより、マスク層が配置されていない他方の面から、イオンビームの照射により形成された軌跡3に沿ってエッチングが進行し、当該軌跡3に沿って延びる非貫通孔が細孔5として形成される（図3（b））。図3（b）に示すように、マスク層4が配置されている主面からは、エッチングが進行せず、細孔が形成されない。形成された非貫通孔の断面は、軌跡3に沿う方向のエッチング速度 V_t と、軌跡3の延びる方向に垂直な方向のエッチング速度 V_b との関係 $V_t \gg V_b$ により、円錐状の形状を有している。すなわち、図3に示す例では、高分子フィルム1の一方の主面から延びる、円錐状の断面形状を有する非貫通孔5が形成された多孔性高分子フィルム6を得ている（図3（c））。

【0049】

このように本発明の製造方法では、非貫通孔の中心軸の中心点（高分子フィルム1の一方の主面に形成された非貫通孔の開口と、当該非貫通孔の先端との間の中心点）を通るとともに非貫通孔の延びる方向に垂直に当該非貫通孔を切断する面を対称面として、当該対称面に対して非対称な形状、典型的には断面形状、を有する非貫通孔を形成できる。非貫通孔の中心軸は、通常、軌跡3に沿っている。

【0050】

なお、別の側面から見ると、図3に示す例では、高分子フィルム1の厚さ方向に非対称に非貫通孔が形成された多孔性高分子フィルム6を得ている。

【0051】

図4に示す例は、図3に示す例においてさらに化学エッチングを進行させる例である。図4に示す例では、イオンビーム照射後の高分子フィルム1の一方の主面にマスク層4を配置し（図4（a））、この状態で化学エッチングを実施している。これにより、マスク層が配置されていない他方の面から、イオンビームの照射により形成された軌跡3に沿ってエッチングが進行し、当該軌跡3に沿って延びる貫通孔が細孔5として形成される（図4（b））。図4（b）に示すように、マスク層4が配置されている主面か

らは、エッチングが進行せず、細孔が形成されない。図3に示す例と同様、 V_t と V_b の関係により、形成された貫通孔の断面は円錐状の形状を有するとともに、エッチングのさらなる進行により、その先端がフィルム1の上記一方の主面に開口している。そして、当該貫通孔の上記一方の主面における開口径と、他方の主面における開口径とは互いに異なり、エッチングの基点となった上記他方の主面における開口径の方が大きい。すなわち、図4に示す例では、円錐状の断面形状を有する貫通孔であって、その開口径が高分子フィルム1の双方の主面間で異なる貫通孔が形成された多孔性高分子フィルム6を得ている（図4(c)）。上記一方の主面における貫通孔の開口径 a と、上記他方の主面における貫通孔の開口径 b との比 a/b は、例えば、80%以下であり、工程(II)におけるエッチングの条件により、この比をさらに小さい値とすることもできる。

10

【0052】

このように本発明の製造方法では、工程(II)において、高分子フィルムの膜厚方向に孔径が変化している貫通孔であって、高分子フィルム的一方の主面における開口径 a と他方の主面における開口径 b との比 a/b が80%以下となる非対称な形状を有する貫通孔（以下、単に「非対称貫通孔」ともいう）を形成できる。貫通孔の中心軸は、通常、軌跡3に沿っている。

【0053】

なお、別の側面から見ると、図4に示す例では、高分子フィルム1の厚さ方向に非対称に貫通孔が形成された（厚さ方向に非対称な形状を有する貫通孔が形成された）多孔性高分子フィルム6を得ている。

20

【0054】

図4に示す例では既に一回の非対称エッチングを実施しているため、図4(c)に示すマスキング層4が剥離された状態からさらに化学エッチングを進行させてもよい。これにより、例えば、貫通孔5の開口径、あるいは高分子フィルム1の一方の主面における貫通孔5の開口径と、他方の主面における貫通孔5の開口径との比を制御できる。

【0055】

図5に示す例は、複数回（二回）の非対称エッチングを実施する例である。図5に示す例では、イオンビーム照射後の高分子フィルム1の一方の主面にマスキング層4を配置し（図5(a)）、この状態で化学エッチングを実施する。これにより、マスキング層が配置されていない他方の主面から、イオンビームの照射により形成された軌跡3に沿ってエッチングが進行し、当該他方の主面に開口を有し、当該軌跡3に沿って延びる非貫通孔（第1の非貫通孔）が細孔5として形成される（図5(b)）。次に、高分子フィルム1においてマスキング層4を配置する主面を入れ替え、先程のエッチング時にマスキング層を配置していた主面を露出させ、露出していた主面を新たな一方の主面としてマスキング層4を配置する（図5(c)）。そして、この状態で化学エッチングを実施する。これにより、マスキング層が配置されていない主面から軌跡3に沿ってエッチングが進行し、当該主面に開口を有し、当該軌跡3に沿って延びる非貫通孔（第2の非貫通孔）が細孔5として形成される（図5(d)）。第1の非貫通孔と第2の非貫通孔とは、同一の軌跡に沿って延びている。各回のエッチング時間を制御することにより、第1の非貫通孔の開口径 a と第2の非貫通孔の開口径 b との比 a/b を制御できる。比 a/b は、例えば、80%以下であり、さらに小さい値とすることもできる。

30

40

【0056】

このように本発明の製造方法では、工程(II)において、高分子フィルム的一方の主面に開口を有する第1の非貫通孔と、他方の主面に開口を有する第2の非貫通孔であって、第1の非貫通孔の開口径 a と第2の非貫通孔の開口径 b との比 a/b が80%以下である非貫通孔を形成できる。

【0057】

図5(d)に示す状態からさらに化学エッチングを進行させると、第1の非貫通孔と第2の非貫通孔とは互いにつながって貫通孔となる（図5(e)）。これにより、非対称貫通孔が形成された多孔性高分子フィルム6が得られる（図5(f)）。

50

【0058】

図5に示す例では、1回目の化学エッチングに比べて2回目の化学エッチングのエッチング時間が長いため、2回目の化学エッチングにより高分子フィルム1の主面に形成された開口径の方が、1回目の化学エッチングにより形成された開口径よりも大きい。すなわち、図5に示す例では、その開口径が高分子フィルム1の双方の主面間で異なる貫通孔が形成された多孔性高分子フィルム6を得ている。

【0059】

図5に示す例によれば、複数回の非対称エッチングを各エッチングの条件を制御しながら実施することにより、種々の断面形状を有する貫通孔または非貫通孔を形成できることが容易に理解できる。

10

【0060】

図3～5に示すような多孔性孔高分子フィルム6、特に、開口径が高分子フィルム1の双方の主面間で異なる貫通孔が形成された多孔性高分子フィルム6、は、従来の多孔性高分子フィルムの製造方法では得ることができない。

【0061】

なお、図3～5では、説明を分かり易くするために、細孔5の幅（孔径）がその長さよりも誇張して描かれている。

【0062】

工程(II)で形成する貫通孔および／または非貫通孔の開口径は特に限定されないが、例えば、開口径 $10\mu\text{m}$ 以下の貫通孔および／または非貫通孔を形成する。開口径は、例えば、エッチング温度、エッチング時間、エッチング処理液の組成などのエッチング条件により制御できる。開口径の下限は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ である。

20

【0063】

工程(I)においてイオンビーム照射を実施する高分子フィルム1が無孔である場合などには、全ての貫通孔および／または非貫通孔の開口径が $10\mu\text{m}$ 以下である多孔性高分子フィルム6とすることもできる。あるいは、開口径の平均（平均開口径）が $10\mu\text{m}$ 以下である多孔性高分子フィルム6とすることもできる。

【0064】

工程(I)および(II)で形成する貫通孔および／または非貫通孔の密度（多孔性高分子フィルムにおける孔密度）は特に限定されないが、例えば、孔密度が $10\text{個}/\text{cm}^2\sim 1\times 10^8\text{個}/\text{cm}^2$ となるように貫通孔／非貫通孔を形成する。孔密度は、例えば、イオンビームの照射条件（イオン種、イオンのエネルギー、イオンの衝突密度（照射密度）など）により制御できる。

30

【0065】

化学エッチングに使用するエッチング処理液は特に限定されない。エッチング処理液は、例えば、アルカリ性溶液、酸性溶液、または酸化剤、有機溶剤および界面活性剤から選ばれる少なくとも1種を添加したアルカリ性溶液もしくは酸性溶液である。アルカリ性溶液は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのような塩基を含む溶液（典型的には水溶液）である。酸性溶液は、例えば、硝酸、硫酸のような酸を含む溶液（典型的には水溶液）である。酸化剤は、例えば、重クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウムである。有機溶剤は、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、アミノアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドである。界面活性剤は、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸塩である。

40

【0066】

マスキング層を用いた非対称エッチングとすることを除き、具体的なエッチングの手法は公知の手法に従えばよい。例えば、エッチング処理液に、マスキング層を配置したビーム照射後の高分子フィルムを所定の温度かつ所定の時間、浸漬すればよい。

【0067】

エッチングの温度は、例えば、 $40\sim 150^\circ\text{C}$ であり、エッチングの時間は、例えば、

50

10秒～60分である。

【0068】

多孔性高分子フィルムの厚さは、例えば、10～200 μ mである。

【0069】

多孔性高分子フィルムにおいて、貫通孔および／または非貫通孔の延びる方向（中心軸の方向）は、当該フィルムの主面に対して垂直な方向でも、傾いた方向でもありうる。垂直を含めその角度は、高分子フィルムに対するイオンビームの照射角度により制御できる。

【0070】

工程（II）の後、マスキング層は、必要に応じてその一部または全部を高分子フィルムに残留させることができる。残留させたマスキング層は、例えば、高分子フィルムにおける上記一方の主面（マスキング層を配置した主面）と上記他方の主面とを区別する目印として用いることができる。すなわち、本発明の製造方法では、上記一方の主面と上記他方の主面とを区別する目印として、マスキング層の少なくとも一部を当該一方の主面に残留させた多孔性高分子フィルムを形成してもよい。

【0071】

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）以外の任意の工程を含んでいてもよい。

【0072】

本発明の製造方法により得た多孔性高分子フィルムは、様々な用途に使用できる。本発明の製造方法により得た多孔性高分子フィルムは、当該フィルムが有する細孔の形状、典型的には断面形状、の制御の自由度が高く、その細孔の形状に基づき、従来になく幅広い種々の用途への応用が期待される。

【実施例】

【0073】

（製造例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フィルムに、AVFサイクロトロンに接続されたビームラインからキセノンイオン（エネルギー460MeV）を、入射角が当該フィルムの主面に垂直な方向となるように照射した。キセノンイオンの照射密度は、 1.5×10^7 個／ cm^2 とした。このようにして、イオンが照射されたPETフィルムを得た。

【0074】

（実施例1）

製造例1で形成したビーム照射PETフィルム的一方の主面に、マスキング層としてポリエチレンフィルム（厚さ55 μ m）をアクリル系粘着剤により貼付した。これを70℃に保持したエッチング処理液（エタノール濃度40質量％、水酸化カリウム濃度14.5質量％の水溶液）に135秒浸漬し、図4に示す化学エッチングを実施した。エッチング終了後、エッチング処理液から上記PETフィルムを取り出し、これを60℃のRO水（逆浸透膜濾過水）に10分浸漬して洗浄した後、40℃の乾燥オーブンに30分収容して乾燥させた。その後、マスキング層を剥離し、非対称貫通孔が形成された多孔性高分子フィルムを得た。

【0075】

得られた多孔性高分子フィルムの表面および断面の状態（走査型電子顕微鏡（SEM）による観察像）を図6に示す。図6（a）はマスキング層を配置しなかった主面を、図6（b）はマスキング層を配置した主面を、図6（c）はフィルム断面を、それぞれ示す。図6に示すように、実施例1で得られたフィルムは、非対称貫通孔が形成され、当該貫通孔の開口径が主面間で異なる多孔性高分子フィルムであることが確認された。また、当該SEM像から求めた各主面における貫通孔の開口径の平均値は、マスキング層を配置しなかった主面について2.3 μ m、マスキング層を配置した主面について0.3 μ mであつ

た。

【0076】

(比較例1)

マスキング層を配置しなかった以外は実施例1と同様に化学エッチングを実施して、多孔性高分子フィルムを得た。

【0077】

得られた多孔性高分子フィルムの表面および断面の状態 (SEM観察像) を図7に示す。図7 (a) は当該フィルムの一方の主面を、図7 (b) は他方の主面を、図7 (c) はフィルム断面を、それぞれ示す。図7に示すように、比較例1で得られたフィルムは、矩形状の断面形状を有する、フィルムの厚さ方向に孔径がほぼ均一なストレート孔が形成された多孔性高分子フィルムであることが確認された。また、当該SEM像から求めた各主面における貫通孔の開口径の平均値は、双方の主面ともに $2.3 \mu\text{m}$ であった。なお、図7 (c) において、多孔性高分子フィルムの厚さ方向に貫通孔の径の変動が多少観察されるが、この変動は、貫通孔の延びる方向に完全に一致する観察面とすることが困難であること、ミクロトームによる切断によって観察面を露出させる際に、多孔性高分子フィルムの構成ポリマーがその切断方向に多少流れてしまうこと、によるものである。

10

【産業上の利用可能性】

【0078】

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、種々の用途に使用できる。

【符号の説明】

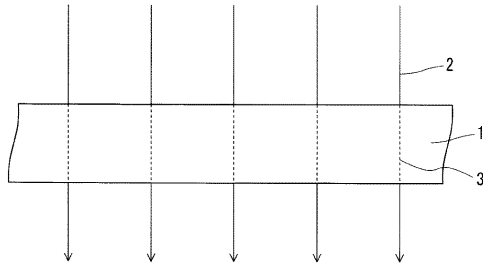
20

【0079】

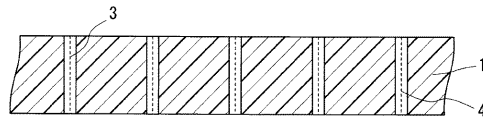
- 1 高分子フィルム
- 2 イオン
- 3 (高分子フィルム1におけるイオン2の衝突の) 軌跡
- 4 マスキング層
- 5 細孔 (貫通孔、非貫通孔)
- 6 多孔性高分子フィルム
- 51 高分子フィルム
- 52 (高分子フィルム51におけるイオンの衝突の) 軌跡
- 53 細孔

30

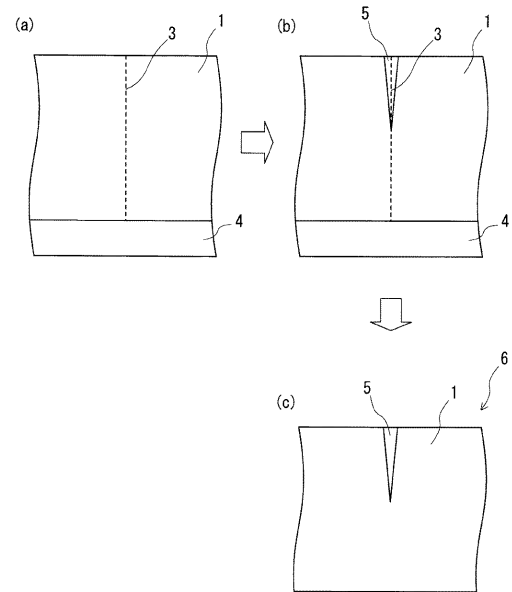
【図 1】



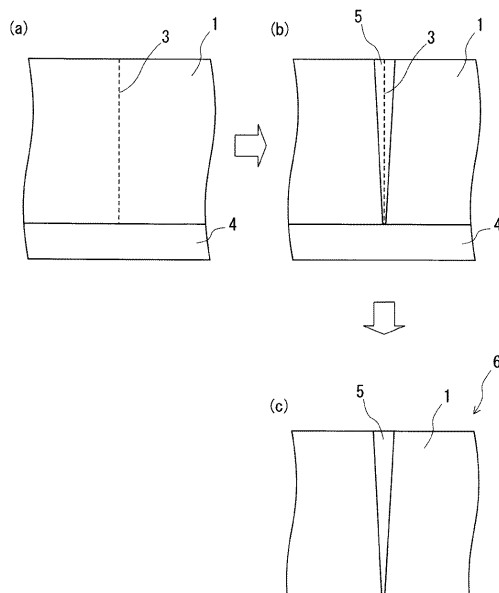
【図 2】



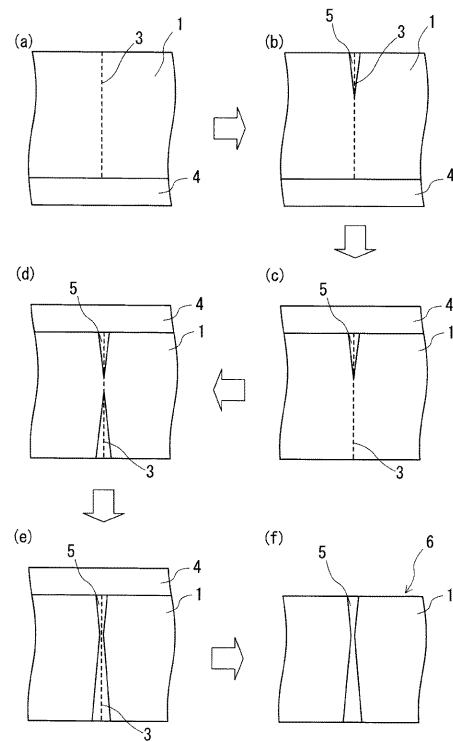
【図 3】



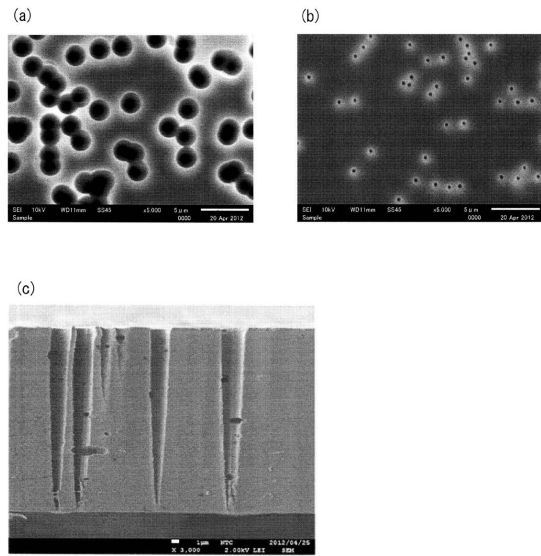
【図 4】



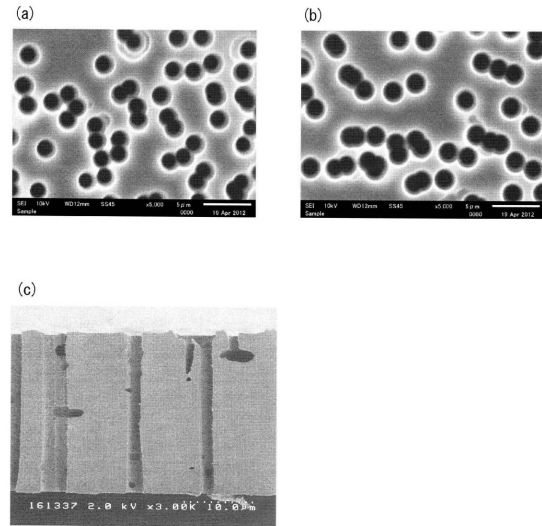
【図 5】



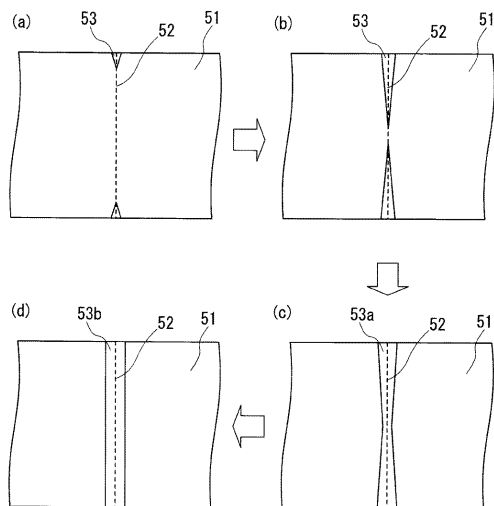
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 越川 博
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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1 2 3 3 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1 2 3 3 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 百合 庸介
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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1 2 3 3 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1 2 3 3 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1 2 3 3 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 吉田 健一
群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 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 加賀 直人

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 8 / 0 6 3 1 2 5 (WO, A 1)
特表平0 9 - 5 0 4 9 0 0 (JP, A)
特開2 0 1 0 - 2 8 3 2 3 1 (JP, A)
DMITRIEV et al, A high-frequency plasma-discharge effect on poly(ethylene) terephthalate films exposed to heavy ions, Beam Interactions with Materials and Atoms, 2 0 0 3 年4 月 1 日, 171/4/2000, 448-454
HERMSDORF et al, Supported particle track etched polyimide membranes: a grazing incidence small-angle X-ray scattering study, Langmuir, 米国, 2 0 0 4 年1 0 月1 3 日, 20, 10303-10310
APEL et al, Diode-like single-ion track membrane prepared by electro-stopping, Beam Interactions with Materials and Atoms, 2 0 0 1 年1 1 月1 6 日, 184/3, 337-346

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 J 9 / 0 0