

# 自己組織化を用いたハニカムフィルムの作製と応用

岩永 宏\*, 白土 健太郎\*\*, 山崎 英数\*\*\*

## Fabrication and Application of Honeycomb Film

Hiroshi IWANAGA\*, Kentarou SHIRATSUCHI\*\*, and Hidekazu YAMAZAKI\*\*\*

### Abstract

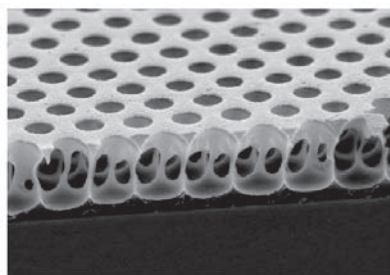
FUJIFILM has developed a unique polymer film production technology using self-organized process. The produced film has a honeycomb-like array of continuous micro-pores (from 5  $\mu\text{m}$  to 20  $\mu\text{m}$  in diameter) that generates unique film properties. We call the film, "Honeycomb film." We briefly introduce the technology behind the film production, the unique character of "Honeycomb film" and expected examples of applied products.

### 1. はじめに

富士フィルムは、ハチの巣状に配列した微細な孔を表面にもつ「ハニカムフィルム」の製造技術を開発し、2007年5月に同フィルムの試験販売を開始した。

ハニカムフィルムは、東北大学の下村政嗣教授（北海道大学名誉教授）のグループが自己組織化現象を利用して開発したもの<sup>1)</sup>で、当社は同技術の産学連携研究グループ活動に参加し、写真フィルムやフラットパネルディスプレイ材料などの開発・製造で培った製膜環境制御技術を活かして、独自にその製造技術を確立した<sup>2)</sup>。

本報では、そのハニカムフィルムの製造方法、構造・物性上の特徴、ならびにその特徴を活かした用途例について紹介する。



### 2. ハニカムフィルムの構造

ハニカムフィルムは、高分子フィルムの溶液製膜のプロセスで発生する均一径の凝結水滴を二次元方向に規則配列させ、それを鋳型として形成される細孔がハチの巣状に二次元に配置されたユニークな構造をもつ多孔質フィルムである (Fig. 1)<sup>1)</sup>。

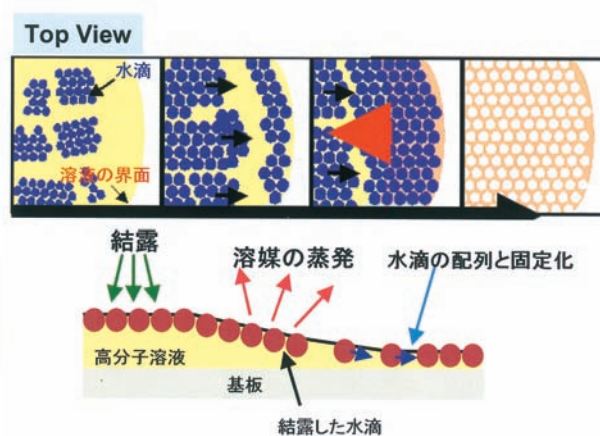


Fig. 1 Formative mechanism of "Honeycomb film".

本誌投稿論文（受理2008年11月26日）

\*富士フィルム（株）R&D統括本部  
先端コア技術研究所  
〒258-8577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577

\*\*Frontier Core-Technology Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation  
Ushijima, Kaisei-machi, Ashigarakami-gun, Kanagawa  
258-8577, Japan

\*\*富士フィルム（株）R&D統括本部  
有機合成化学研究所  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*Synthetic Organic Chemistry Laboratories  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

\*\*\*富士フィルム（株）R & D統括本部  
生産技術センター  
〒250-0193 神奈川県南足柄市中沼210

\*\*\*\*Production Engineering & Development Center  
Research & Development Management Headquarters  
FUJIFILM Corporation  
Nakanuma, Minamiashigara, Kanagawa 250-0193, Japan

ハニカムフィルムは、以下の構造上の特徴を有する。  
 (1) 均一径の細孔がヘキサゴナルに規則正しく並んでいる (Fig. 2)。

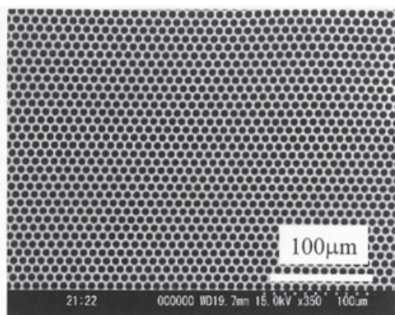


Fig. 2 Top view image of “Honeycomb film” by SEM.

(2) 面垂直方向に次のユニークな立体構造をもつ (Fig. 3)。

- ①球面状の内壁構造
- ②隣接セル同士が互いに連通した構造

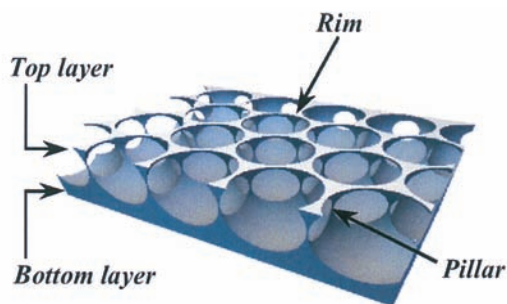


Fig. 3 Schematic diagram of “Honeycomb film”.

(3) 片面のみに孔をもつ非貫通膜や両面に孔のある貫通膜を作り分けることができる (Fig. 4)。

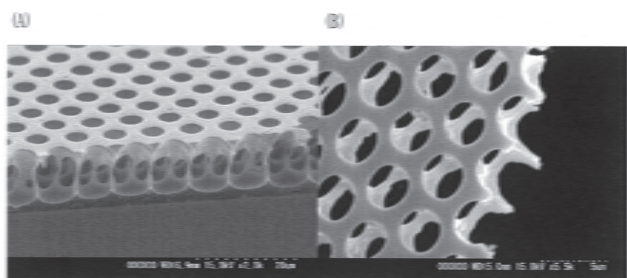


Fig. 4 Overview images for two types of “Honeycomb films”,  
 (A) Single-side open type; (B) Double-side open type.

なお、ハニカムフィルムの細孔径は $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 、膜厚は $5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ の範囲で制御することができる。細孔径やピッチの変動係数は5%未満であり、高い規則性を有する。

### 3. 製造方法

ハニカムフィルムの製造方法は、疎水性溶媒系の溶液キャスト製膜法に水蒸気の結露現象を組み合わせた単一工程であり、次の4つのプロセスから構成される (Fig. 1)<sup>1)</sup>。

- (1) 高分子溶液のキャスト
  - 高分子溶液をキャストすると、溶媒の蒸発に伴い、蒸発潜熱によって溶液表面温度が徐々に下がっていく。
- (2) 溶液表面付近での結露 (水滴核形成)
  - 高湿度下では、キャスト後の早い段階で水蒸気の結露 (凝結) により、溶液表面に水滴核が生成する。凝結水滴は、一般に不安定で合一しやすいが、あらかじめ高分子溶液中に微量の安定化剤 (界面活性剤) を加えておくことでこの合一を防ぐことができる。
- (3) 水滴の成長・配列
  - 溶液表面上の水滴は、成長しながら溶媒の蒸発とともに横毛細管力により六方最密充填構造にパッキングする。
- (4) 溶媒および水の蒸発
  - やがて、溶媒蒸発による濃縮で溶解度を超えた高分子が析出して上記構造が固定化され、さらに、同時、または遅れて水の蒸発を進めることによって、水滴を鋳型とする細孔が2次元に配列した多孔質フィルムが得られる。

富士フィルムでは、長年、品質要求の厳しい写真フィルムや液晶ディスプレイ用の光学フィルムなどの開発・製造を通じて高分子溶液製膜技術を築き上げてきた。その技術を応用し、上記のプロセスを精密に制御することでハニカムフィルムを均一かつ安定に製膜するプロセス技術の確立に成功した。

開発した製膜プロセスのイメージを Fig. 5 に示す。

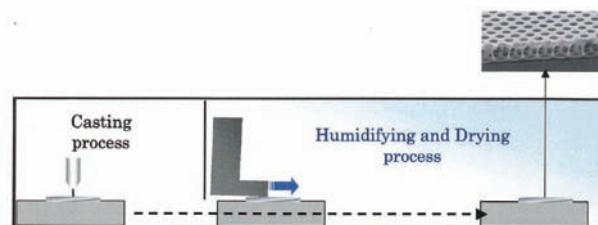


Fig. 5 Conceptual diagram of manufacturing process for “Honeycomb film”.

プロセスは、大きく分けて3つの工程 (塗布、結露、乾燥) から成る。各工程を行なうゾーンを試料ステージ

が移動していく方式である。各ゾーンの温湿度条件を制御し、さらに製膜面の温度を厳密に規定するための試料ステージの温度制御機構と特殊な空調ノズルを装備している。孔径や膜厚などハニカムフィルムの構造を制御する因子は、高分子溶液処方、ウェット膜厚、結露ゾーンの工程条件などがあり、これらの制御因子を、開発したプロセスを用いて適切に設定することでねらいとするハニカムフィルムを再現よく得ることができる (Fig. 6)。

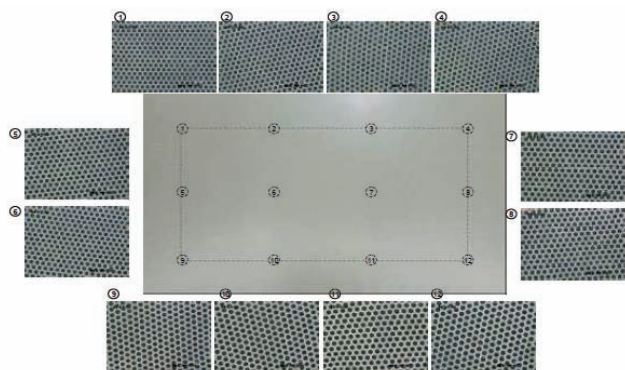


Fig. 6 Large size "Honeycomb film" manufactured with the developed process (200mmx300mm). Mean distance between the closest center of the pores is 14.8 $\mu$ m. Coefficient variance is 3.7%.

#### 4. 物性上の特徴

ハニカムフィルムのユニークさは、構造だけでなく物性面にも表れている。特筆すべき項目を実験データとともに紹介する。

##### (1) 水存在環境での付着力

ハニカムフィルムは、水の存在する環境において面接着が増す特性をもつ (Fig. 7)。これは、おのこの細孔に発生する毛管力に起因するものと推測される。

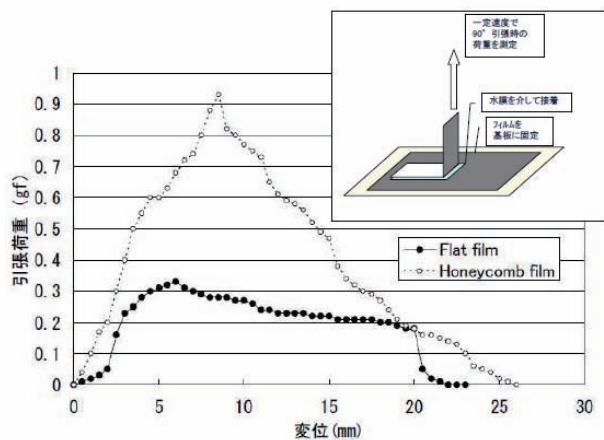


Fig. 7 Result of delamination load test. 5mm(W)x30mm(L) of sample film was delaminated in 10mm/min.

水が存在する環境としては、例えば、生体内が挙げられ、特に特殊な接着剤や粘着剤を用いることなく構造による物理的な吸着力を利用することが有効と考えられる。外科手術後の臓器癒着を防止するフィルムや外傷用特殊絆創膏、じゅくそう (床ずれ) 処置用のフィルムなどへの応用が考えられる。

##### (2) 撥水性・撥油性・低接触面積性

水を吸着する一方で、撥水作用も併せ持つのもハニカムフィルムの大きな特徴である。その性質は親水的な液体のみならず、親油的な液体に対しても発現する (Fig. 8, Table 1)。

(A) Flat film

(B) Honeycomb film



Fig. 8 Comparison of contact angle for polycaprolactone film to H<sub>2</sub>O, (A) Flat film ; (B) "Honeycomb film".

Table 1 Comparison of Contact Angle between "Honeycomb Film" and Flat Film. The Value is Average of N=3 Data at 25°C50%RH.

液体試料	構造式	Honeycomb film	Flat film
水	H <sub>2</sub> O	122.2°	87.0°
グリセリン	<chem>OCC(O)CO</chem>	133.6°	79.3°
エチレングリコール	<chem>OCCO</chem>	121.0°	70.2°
リン酸トリメチル	<chem>COP(=O)(OC)OC</chem>	109.2°	60.1°
ジブロヒレングリコール	<chem>OCC(O)OCC(O)C</chem>	85.4°	33.0°
トランスデカリン	<chem>C1=CCCCC=C1</chem>	46.9°	29.1°

(ポリカプロラクトンフィルム、孔径 3 $\mu$ m、非貫通製膜品)

表面に高さ数 $\mu$ mサイズの突起が並ぶハスの葉が撥水性を示すように、ハニカムフィルムの表面の立体構造がみかけの撥水・撥油性の性質を呈しているものと推定される。

一方で、その開孔構造ゆえに表面からの面接触に対して実質的な表面接触面積が小さいことも特徴といつてよい。これらの性質の応用先としては、撥水フィルム、防汚フィルム、指紋付着防止フィルムなどが考えられる。

##### (3) 水滴保持 (グリップ) 性

ハニカムフィルムは見かけの撥水性が高いだけでなく、

水滴を保持（グリップ）する性質ももつ（Fig. 9, 10）。水滴とフィルムの接触位置の孔による毛管力に起因するものと推定される。水滴をはじきながらもグリップするという、一見、矛盾するような性質を持っていることがユニーク（このような材料はほかにはない）である。

本物性を活用した応用先としては、防曇フィルム、冬場の窓ガラスや浴室内壁など、結露水の流出防止処理シート、液滴アレイ用基材（培養器、血液試験プレート、試験管代替等）などが考えられる。



Fig. 9 Image of H<sub>2</sub>O drop grip test for polycaprolactone film. Front side is “Honeycomb film”. Back side is a flat film. Drops are colored by dye for better understanding.

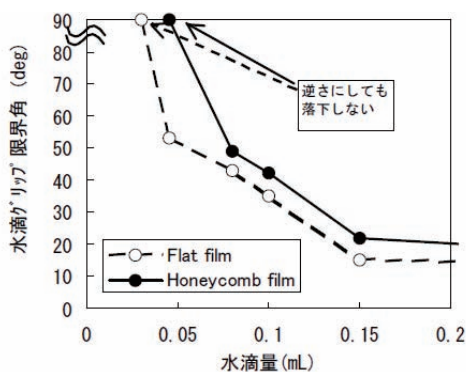


Fig. 10 Comparison of water drop gripping critical angle between flat film and “Honeycomb film”. That critical angle is defined as the minimum angle at which the H<sub>2</sub>O drop starts to slide down.

#### (4) 薄膜延伸性

薄膜延伸性が高いこともハニカムフィルムの特徴である。規則性の高さが均一な引っ張り荷重を分散し、同一素材のフラットフィルムに比べて低荷重で均一延伸することができる（Table 2）。

Table 2 Result of Tensile Tests of Various “Honeycomb Film”.

構造	孔中心間距離(μm)	孔深さ(μm)	下地厚(μm)	総膜厚(μm)	降伏荷重(gf)	破断伸度(%)	破断応力(gf)	備考
ハニカム(貫通)	10.2	4.2	0	4.2	<1.0	183	<1.0	
〃(非貫通)	6.8	4.7	2.4	7.1	28.0	152	9.0	
〃(非貫通)	8.5	6.2	3.8	10.0	4.3	141	4.3	
〃(非貫通)	16.3	11.1	4.3	15.4	9.2	178	12.5	
フラットフィルム	—	—	6.7	6.7	98.7	>473	—	破断せず

この特性を活かした応用先には、関節などの可動部や曲面を被覆する絆創膏等が考えられる。

## 5. 特徴を活かした応用例

以上の特性と、対応する応用例を Table 3 にまとめた。

Table 3 List of Specific Characters and Corresponding Expected Applications for “Honeycomb Film”.

	特性	対応する応用例	研究例
構造	①均一径の孔が規則的に並んでいる	精密フィルター (単分散・高開口率) 細胞培養足場材	細胞分裂膜 <sup>3)</sup> 肝実質細胞 <sup>4)</sup> 神経幹細胞 <sup>5)</sup> 血管内皮細胞 <sup>6)</sup>
	②縦貫通構造が作製可能 (横方向も貫通)	精密フィルター (①+) 3D構造で低圧損・長寿命	大気中微粒子サンプラー <sup>7)</sup>
	③光散乱性	スクリーン	
物性	①水存在環境で付着力大	癒着防止フィルム 湿潤性外傷用絆創膏	臓器癒着防止フィルム <sup>8)</sup>
	②撥水・撥油・低接触面積	指紋付着防止フィルム	
	③水滴保持能大	血液試験用プレート	
	④薄膜延伸性が高い	関節部用絆創膏	

ハニカムフィルム研究開発のリーダーである、東北大学 下村教授が率いる研究グループによる応用研究も盛んに行なわれている。詳細は参考文献を参照されたい。

疎水性溶媒に溶解する高分子であればよく、材料選択の自由度が高いことも本技術の特徴のひとつである。おのおのの応用先に適した材料を適用することができる。

また、本報ではハニカムフィルム固有の特性を紹介したが、表面修飾・切断・延伸・鋳型としての活用、別の材料との複合利用といった後加工を施すことで、そのアプリケーションの候補はさらに広がる（Fig. 11）<sup>9)</sup>。

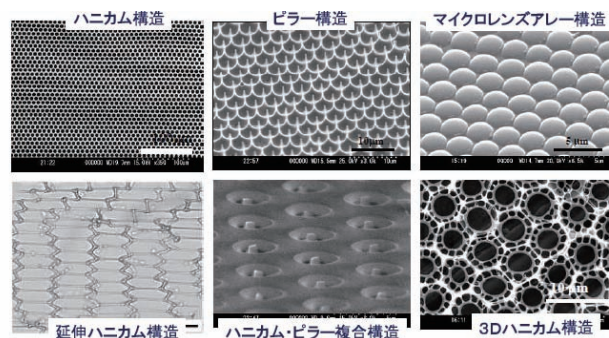


Fig. 11 Variation of fabricated “Honeycomb film”.

## 6. おわりに

高分子溶液製膜の温湿度環境を厳密に制御するプロセスにより、自己組織的に形成されるハニカムフィルムを安定して製造する技術を開発した。作製したハニカムフィルムは、トップダウン（微細加工）方式で作製したものとは異なったユニークな構造と物性を持ち、今後、これらを活かした応用展開が期待される。2007年5月より開始した試験販売を通じ、より多くのユーザー・研究者・技術者に触れて頂き、さらなる応用領域の拡大と実用化検討が進み、ハニカムフィルムの持つ多様な潜在力が広く世の中で活かされることを期待したい。

## 謝辞

本研究は、経済産業省の平成16-17年度地域新生コンソーシアム研究開発事業を起点とする研究チームの活動を通じて行なわれたものです。同事業の管理財団である北海道科学技術総合振興センターに感謝するとともに、ハニカムフィルム研究開発のリーダーである東北大学教授 下村政嗣教授（北海道大学名誉教授）をはじめとする、下村研究室のメンバーの皆様、同研究メンバーのシンセメック株式会社、株式会社ラボ、帝人株式会社、北海道大学、北海道立工業試験場の方々に厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) a) 下村政嗣, 西川雄大, 新井景子. 理化学研究所. ハニカム構造体フィルムを用いた細胞の三次元組織培養法. 特開2002-335949. 2002-11-26.
- b) N.Maruyama; T.Koito; J.Nishida; T.Sawadaishi, X.Cieren; K.Ijiri; O.Karthaus; M.Shimomura. Mesoscopic patterns of molecular aggregates on solid substrates. *Thin Solid Films*. **327-329**, 854-856 (1998).
- 2) 山崎英数, 伊藤晃寿, 下村政嗣, 田中賢, 藪浩. 富士フィルム(株). フィルムの製造方法. 特開2006-70254, 2006-3-16.
- 3) M.Tanaka; M.Takebayashi; M.Miyama; J.Nishida; M.Shimomura. Design of novel biointerfaces (II). *Bio-Med. Mater. Eng.* **14**, 439-446 (2004).
- 4) K.Sato; M.Tanaka; K.Hasebe; M.Takebayashi; K.Nishikawa; T.Kawai; M.Matsushita; S.Todo; M.Shimomura. Preparation of the honeycomb film of biodegradable polymer for tissue engineering scaffolds. *Intern. J. Nanosci.* **1** (5, 6), 689-693 (2002).
- 5) A.Tsuruma; M.Tanaka; N.Fukushima; M.Shimomura. *e-J. Surface Sci. Nanotech.* 3,159-16 (2005).
- 6) 田中賢, 鶴間章典, 角南寛, 山本貞明, 下村政嗣. ハニカムフィルムを用いた組織再生. *バイオマテリアル—生体材料—*. **24** (3), 152-161 (2006).
- 7) 松永直樹, 富永英作, 沢泰久, 野上敦嗣, 村田朋美, 田中賢, 下村政嗣. ハニカムポリマー膜を用いたSPMの個別捕集と迅速分析. 第22回エアロゾル化学・技術研究討論会. **22**, 129-130 (2005).
- 8) Y. Fukuhara; M. Ito; H. Kaneko; Y. Sumi; S. Yamamoto; M. Tanaka; M. Shimomura. Prevention of postoperative adhesions by a novel honeycomb-patterned poly (lactide) film in a rat experimental model. *J. Biomed. Mater. Res. Pt B Appl. Biomater.* **86** (2), 353-359 (2008).
- 9) a) H.Yabu ; M. Shimomura. Mesoscale pincushion, microrings, and microdots prepared by annealing and peeling of the self-organized honeycomb-patterned films deposited on a solid substrate. *Langmuir*. **22** (11), 4992-4997 (2006).
- b) H. Yabu ; K. Inoue ; M. Shimomura. Multiple-periodic structures of self-organized honeycomb-patterned films and polymer nanoparticles hybrids. *Colloids and Surfaces A*. **284-285**, 301-304 (2006).

(本報告中にある“FUJIFILM”は富士フィルム(株)の登録商標です。)