

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-135234
(P2016-135234A)

(43) 公開日 平成28年7月28日(2016.7.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 L 2/02 (2006.01)	A 6 1 L 2/02	4 C 0 5 8
C 2 5 D 11/04 (2006.01)	C 2 5 D 11/04 3 0 2	
C 2 5 D 11/12 (2006.01)	C 2 5 D 11/12 Z	
C 2 5 D 11/24 (2006.01)	C 2 5 D 11/24 3 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2015-234832 (P2015-234832)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社
(22) 出願日	平成27年12月1日 (2015. 12. 1)		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(62) 分割の表示	特願2015-536685 (P2015-536685) の分割	(74) 代理人	100101683 弁理士 奥田 誠司
原出願日	平成27年3月12日 (2015. 3. 12)		
(31) 優先権主張番号	特願2014-93185 (P2014-93185)	(74) 代理人	100155000 弁理士 喜多 修市
(32) 優先日	平成26年4月28日 (2014. 4. 28)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100139930 弁理士 山下 亮司
(31) 優先権主張番号	特願2014-170692 (P2014-170692)	(74) 代理人	100125922 弁理士 三宅 章子
(32) 優先日	平成26年8月25日 (2014. 8. 25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100135703 弁理士 岡部 英隆
		(74) 代理人	100184985 弁理士 田中 悠

最終頁に続く

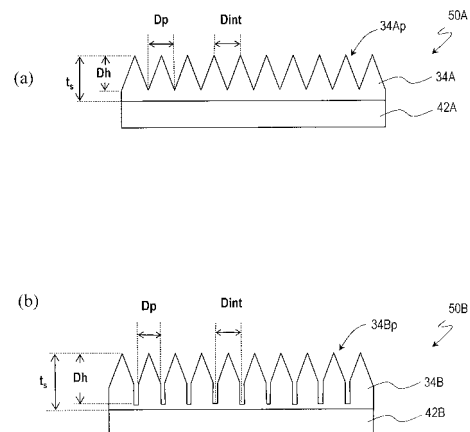
(54) 【発明の名称】 殺菌作用を有するフィルターおよび容器

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜を用いた殺菌フィルター又は容器の提供。

【解決手段】 殺菌フィルターは、法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第1の凸部34Ap、34Bpを有する表面を備える合成高分子膜34A、34Bを有し、合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、予め決められた形状の配置において、上記表面の法線の傾きは、上記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、上記表面の反対側の面の法線の傾きは、反対側の面上の位置に依存して変化しており、上記表面の少なくとも一部は、気体又は液体に接するように構成されている殺菌フィルター。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

法線方向から見たときの 2 次元的な大きさが 20 nm 超 500 nm 未満である複数の第 1 の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、

前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、

前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、

前記表面の少なくとも一部は、気体または液体に接するように構成されている、殺菌フィルター。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、殺菌作用を有するフィルターおよび容器に関する。本発明はまた殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜、合成高分子膜の表面を用いた殺菌方法、合成高分子膜を製造するための型および型の製造方法に関する。ここでいう「型」は、種々の加工方法（スタンピングやキャストイング）に用いられる型を包含し、スタンパということもある。また、印刷（ナノプリントを含む）にも用いられ得る。

【背景技術】**【0002】**

最近、ブラックシリコン、セミヤトンボの羽が有するナノ表面構造が殺菌作用を有することが発表された（非特許文献 1）。例えば、ブラックシリコンは、高さが 500 nm のナノピラーを有し、このナノピラーの物理的な構造が、殺菌作用を発現するとされている。セミヤトンボの羽は、高さが 240 nm のナノピラーを有している。

20

【0003】

非特許文献 1 によると、グラム陰性菌に対する殺菌作用は、ブラックシリコンが最も強く、トンボの羽、セミの羽の順に弱くなる。また、これらの表面の水に対する静的接触角（以下、単に「接触角」という。）は、ブラックシリコンが 80° であるのに対し、トンボの羽は 153°、セミの羽は 159° である。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0004】**

【特許文献 1】特許第 4265729 号公報

【特許文献 2】特開 2009 - 166502 号公報

【特許文献 3】国際公開第 2011 / 125486 号

【特許文献 4】国際公開第 2013 / 183576 号

【非特許文献】**【0005】**

【非特許文献 1】Ivanova, E. P. et al., "Bactericidal activity of black silicon", Nat. Commun. 4:2838 doi: 10.1038/ncomms3838(2013).

40

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

非特許文献 1 に記載の結果からは、ナノピラーによって細菌が殺されるメカニズムは明らかではない。さらに、ブラックシリコンがトンボやセミの羽よりも強い殺菌作用を有する理由が、ナノピラーの高さや形状の違いにあるのか、表面自由エネルギー（接触角で評価され得る）の違いにあるのか、不明である。

【0007】

また、ブラックシリコンの殺菌作用を利用するにしても、ブラックシリコンは、量産性に乏しく、また、硬く脆いので、形状加工性が低いという問題がある。

50

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、その主な目的は、殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜、合成高分子膜の表面を用いた殺菌方法、合成高分子膜を製造するための型および型の製造方法を提供すること、ならびに、殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜を用いたフィルターまたは容器を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の実施形態による合成高分子膜は、複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜であって、前記合成高分子膜の法線方向から見たとき、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさは20nm超500nm未満の範囲内にあり、前記表面が殺菌効果を有する。

10

【0010】

ある実施形態において、前記表面のヘキサデカンに対する静的接触角が 51° 以下である。

【0011】

ある実施形態において、前記複数の第1の凸部の隣接間距離は20nm超1000nm以下である。

【0012】

ある実施形態において、前記複数の第1の凸部の高さは、50nm以上500nm未満である。前記複数の第1の凸部の高さは、150nm以下であってもよい。

20

【0013】

ある実施形態において前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。

【0014】

ある実施形態において、前記複数の第2の凸部は略円錐形の部分を含む。

【0015】

ある実施形態において、前記複数の第2の凸部の高さは、20nm超100nm以下である。

【0016】

本発明の実施形態による気体または液体を殺菌する方法は、上記のいずれかの合成高分子膜の前記表面に、気体または液体を接触させる。

30

【0017】

本発明の実施形態による型は、複数の第1の凹部と、前記複数の第1の凹部に形成された複数の第2の凹部とを有する表面を備える型であって、前記型の前記表面の法線方向から見たとき、前記複数の第1の凹部の2次元的な大きさは20nm超500nm未満の範囲内にあり、前記複数の第2の凹部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凹部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。

【0018】

本発明の実施形態による型の製造方法は、上記の型を製造する方法であって、(a)アルミニウム基材または支持体の上に堆積されたアルミニウム膜を用意する工程と、(b)前記アルミニウム基材または前記アルミニウム膜の表面を電解液に接触させた状態で、第1のレベルの電圧を印加することによって、第1の凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する陽極酸化工程と、(c)前記工程(b)の後に、前記ポーラスアルミナ層をエッチング液に接触させることによって、前記第1の凹部を拡大させるエッチング工程と、(d)前記工程(c)の後に、前記ポーラスアルミナ層を電解液に接触させた状態で、前記第1のレベルよりも低い第2のレベルの電圧を印加することによって、前記第1の凹部に、第2の凹部を形成する工程とを包含する。

40

【0019】

ある実施形態において、前記第1のレベルは、40V超であり、前記第2のレベルは、

50

20V以下である。

【0020】

ある実施形態において、前記電解液は稀酸水溶液である。

【0021】

本発明による実施形態の殺菌フィルターおよび容器は、上記のいずれかの合成高分子膜を有する。

【0022】

本発明の実施形態による殺菌フィルターは、法線方向から見たときの直径が20nm超500μm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、前記表面の少なくとも一部は、気体または液体に接するように構成されている。

10

【0023】

ある実施形態において、前記予め決められた形状の配置において、前記合成高分子膜の断面は、少なくとも1つの環を形成する。

【0024】

ある実施形態において前記予め決められた形状の配置において、前記合成高分子膜の断面は渦巻きを形成する。

【0025】

ある実施形態において、前記予め決められた形状は、蛇腹状である。

20

【0026】

ある実施形態において、前記表面は、複数のスペーサ部をさらに有する。

【0027】

ある実施形態において、前記複数のスペーサ部の高さは、1μm以上である。

【0028】

ある実施形態において、前記複数のスペーサ部は、柱状である。

【0029】

ある実施形態において、前記殺菌フィルターは、スペーサをさらに有し、前記スペーサは、前記合成高分子膜の前記表面上に空間を形成するように配置されている。

30

【0030】

ある実施形態において、前記スペーサは、糸状である。

【0031】

ある実施形態において、前記殺菌フィルターは、前記合成高分子膜に接触された少なくとも1つの電極をさらに有する。

【0032】

ある実施形態において、前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部は、正に帯電している。

【0033】

ある実施形態において、前記合成高分子膜の前記表面の反対側の面の少なくとも一部は、負に帯電している。

40

【0034】

ある実施形態において、前記予め決められた形状は円筒状であり、前記合成高分子膜は円筒を画定し、前記円筒の内側に、複数の合成高分子膜片であって、それぞれが、前記複数の第1の凸部を有する表面を備える複数の合成高分子膜片をさらに有する。

【0035】

ある実施形態において、前記円筒の内容積1cm³あたりの、前記合成高分子膜の前記表面の面積と前記複数の合成高分子膜片の前記表面の面積との和が4.4cm²以上である。

【0036】

50

ある実施形態において、前記合成高分子膜は、前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。

【0037】

本発明のある実施形態による容器は、法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満の複数の第1の凸部を表面に有する合成高分子膜を、内壁の少なくとも一部に有する。前記容器は、前記合成高分子膜を底面に有してもよい。

【発明の効果】

【0038】

本発明の実施形態によると殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜、合成高分子膜の表面を用いた殺菌方法、合成高分子膜を製造するための型および型の製造方法が提供される。また、本発明の他の実施形態によると、殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜を用いたフィルターまたは容器が提供される。

10

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】(a)および(b)は、それぞれ本発明の実施形態による合成高分子膜34Aおよび34Bの模式的な断面図である。

【図2A】(a)~(e)は、モスアイ用型100Aの製造方法およびモスアイ用型100Aの構造を説明するための図である。

【図2B】(a)~(c)は、モスアイ用型100Bの製造方法およびモスアイ用型100Bの構造を説明するための図である。

20

【図3】モスアイ用型100を用いた合成高分子膜の製造方法を説明するための図である。

【図4】(a)および(b)は、試料フィルムNo.1~4の殺菌性の評価結果を説明するための図であり、緑膿菌を培養した寒天培地の表面の光学像を示す図であって、(a)の上段は試料フィルムNo.1(放置時間:0時間(5分)、3時間)、下段は試料フィルムNo.2(放置時間:0時間(5分)、3時間)の評価結果を示し、(b)の上段は試料フィルムNo.3(放置時間:0時間(5分)、3時間)、下段は試料フィルムNo.4(放置時間:0時間(5分)、3時間)の評価結果を示す。

【図5】(a)~(d)は、モスアイ構造を有する表面で死に至った緑膿菌をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察したSEM像を示す図である。

30

【図6】モスアイ構造による殺菌作用を確認した実験の結果を説明するための図であり、(a)は試料フィルムNo.1のカバーあり、(b)は比較例1のカバーあり、(c)は比較例2のカバーありの試料の状態を示し、(d)は試料フィルムNo.1のカバーなし、(e)は比較例1のカバーなし、(f)は比較例2のカバーなしの試料の状態を示す。

【図7】(a)にアルミニウム基材の表面のSEM像を示し、(b)にアルミニウム膜の表面のSEM像を示し、(c)にアルミニウム膜の断面のSEM像を示す。

【図8】(a)は型のポラスアルミナ層の模式的な平面図であり、(b)は模式的な断面図であり、(c)は試作した型のSEM像を示す図である。

【図9】(a)~(d)は、本発明の実施形態による容器を示す模式的な斜視図である。

40

【図10】(a)は、本発明の実施形態による殺菌フィルターに用いられるフィルムを示す模式図であり、(b)は、殺菌フィルターを示す模式図であり、(c)は、フィルムを形成するための型に用いられるアルミニウム基材を示す模式図である。

【図11】(a)~(g)は、本発明の実施形態による殺菌フィルターに用いられる他のフィルムを示す模式図である。

【図12】(a)および(b)は、本発明の実施形態による他の殺菌フィルターを示す模式図である。

【図13】(a)~(c)は、本発明の実施形態によるさらに他の殺菌フィルターを示す模式図である。

【図14】(a)は、本発明の実施形態による、電気泳動を利用した殺菌フィルターを示

50

す模式図であり、(b)は、本実施形態による電気泳動を利用した殺菌作用付き容器を示す模式図である。

【図15】(a)～(e)は、実施例1の殺菌フィルター81の構造を説明するための模式図である。

【図16】実験系を説明するための模式図である。

【図17】(a)～(c)は、実施例2の殺菌フィルター82の構造を説明するための模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0040】

以下、図面を参照して、本発明の実施形態による、表面が殺菌効果を有する合成高分子膜および合成高分子膜の表面を用いた殺菌方法、さらには、合成高分子膜を製造するための型および型の製造方法を説明する。

【0041】

なお、本明細書においては、以下の用語を用いることにする。

【0042】

「殺菌(sterilization(microbicidal))」は、物体や液体といった対象物や、限られた空間に含まれる、増殖可能な微生物(microorganism)の数を、有効数減少させることをいう。

【0043】

「微生物」は、ウイルス、細菌(バクテリア)、真菌(カビ)を包含する。

【0044】

「抗菌(antimicrobial)」は、微生物の繁殖を抑制・防止することを広く含み、微生物に起因する黒ずみやぬめりを抑制することを含む。

【0045】

本出願人は、陽極酸化ポーラスアルミナ層を用いて、モスアイ構造を有する反射防止膜(反射防止表面)を製造する方法を開発した。陽極酸化ポーラスアルミナ層を用いることによって、反転されたモスアイ構造を有する型を高い量産性で製造することができる(例えば、特許文献1～4)。参考のために、特許文献1～4の開示内容のすべてを本明細書に援用する。なお、これまでに、本出願人が製造販売している液晶テレビの表面に配置されている反射防止膜は、親水性を有している。これは、モスアイ構造に付着した指紋などの油脂を拭き取りやすくするためである。モスアイ構造が親水性でないと、水系の洗浄液が、モスアイ構造の凸部の間に効果的に侵入できず、油脂を拭き取ることができない。

【0046】

本発明者は、上記の技術を応用することによって、表面が殺菌効果を有する合成高分子膜を開発するに至った。

【0047】

図1(a)および(b)を参照して、本発明の実施形態による合成高分子膜の構造を説明する。

【0048】

図1(a)および(b)は、本発明の実施形態による合成高分子膜34Aおよび34Bの模式的な断面図をそれぞれ示す。ここで例示する合成高分子膜34Aおよび34Bは、いずれもベースフィルム42Aおよび42B上にそれぞれ形成されているが、もちろんこれに限られない。合成高分子膜34Aおよび34Bは、任意の物体の表面に直接形成され得る。

【0049】

図1(a)に示すフィルム50Aは、ベースフィルム42Aと、ベースフィルム42A上に形成された合成高分子膜34Aとを有している。合成高分子膜34Aは、表面に複数の凸部34Apを有しており、複数の凸部34Apは、モスアイ構造を構成している。合成高分子膜34Aの法線方向から見たとき、凸部34Apの2次元的な大きさDpは20nm超500nm未満の範囲内にある。ここで、凸部34Apの「2次元的な大きさ」と

10

20

30

40

50

は、表面の法線方向から見たときの凸部 3 4 A p の面積円相当径を指す。例えば、凸部 3 4 A p が円錐形の場合、凸部 3 4 A p の 2 次元的な大きさは、円錐の底面の直径に相当する。また、凸部 3 4 A p の典型的な隣接間距離 D_{int} は 20 nm 超 1000 nm 以下である。図 1 (a) に例示するように、凸部 3 4 A p が密に配列されており、隣接する凸部 3 4 A p 間に空隙が存在しない (例えば、円錐の底面が部分的に重なる) 場合には、凸部 3 4 A p の 2 次元的な大きさ D_p は隣接間距離 D_{int} と等しい。凸部 3 4 A p の典型的な高さ D_h は、50 nm 以上 500 nm 未満である。後に実験例を示すように、凸部 3 4 A p の高さ D_h が 150 nm 以下であっても殺菌作用を発現する。合成高分子膜 3 4 A の厚さ t_s に特に制限はなく、凸部 3 4 A p の高さ D_h より大きければよい。

【 0 0 5 0 】

合成高分子膜 3 4 A の表面は、殺菌性を有している。後に、図 5 (a) ~ (d) に例示するように、凸部 3 4 A p が、例えばグラム陰性菌の一種である緑膿菌の細胞壁を破壊することによって、死に至らしめる。

【 0 0 5 1 】

図 1 (a) に示した合成高分子膜 3 4 A は、特許文献 1 ~ 4 に記載されている反射防止膜と同様のモスアイ構造を有している。反射防止機能を発現させるためには、表面に平坦な部分がなく、凸部 3 4 A p が密に配列されていることが好ましい。また、凸部 3 4 A p は、空気側からベースフィルム 4 2 A 側に向かって、断面積 (入射光線に直交する面に平行な断面、例えばベースフィルム 4 2 A の面に平行な断面) が増加する形状、例えば、円錐形であることが好ましい。また、光の干渉を抑制するために、凸部 3 4 A p を規則性がないように、好ましくはランダムに、配列することが好ましい。しかしながら、合成高分子膜 3 4 A の殺菌作用をもっぱら利用する場合には、これらの特徴は必要ではない。例えば、凸部 3 4 A p は密に配列される必要はなく、また、規則的に配列されてもよい。ただし、凸部 3 4 A p の形状や配置は、微生物に効果的に作用するように選択されることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

図 1 (b) に示すフィルム 5 0 B は、ベースフィルム 4 2 B と、ベースフィルム 4 2 B 上に形成された合成高分子膜 3 4 B とを有している。合成高分子膜 3 4 B は、表面に複数の凸部 3 4 B p を有しており、複数の凸部 3 4 B p は、モスアイ構造を構成している。フィルム 5 0 B は、合成高分子膜 3 4 B が有する凸部 3 4 B p の構造が、フィルム 5 0 A の合成高分子膜 3 4 A が有する凸部 3 4 A p の構造と異なっている。フィルム 5 0 A と共通の特徴については説明を省略することがある。

【 0 0 5 3 】

合成高分子膜 3 4 B の法線方向から見たとき、凸部 3 4 B p の 2 次元的な大きさ D_p は 20 nm 超 500 nm 未満の範囲内にある。また、凸部 3 4 B p の典型的な隣接間距離 D_{int} は 20 nm 超 1000 nm 以下であり、かつ、 $D_p < D_{int}$ である。すなわち、合成高分子膜 3 4 B では、隣接する凸部 3 4 B p の間に平坦部が存在する。凸部 3 4 B p は、空気側に円錐形の部分を有する円柱状であり、凸部 3 4 B p の典型的な高さ D_h は、50 nm 以上 500 nm 未満である。また、凸部 3 4 B p は、規則的に配列されていてもよいし、不規則に配列されていてもよい。凸部 3 4 B p が規則的に配列されている場合、 D_{int} は配列の周期をも表すことになる。このことは、当然ながら、合成高分子膜 3 4 A についても同じである。

【 0 0 5 4 】

なお、本明細書において、「モスアイ構造」は、図 1 (a) に示した合成高分子膜 3 4 A の凸部 3 4 A p の様に、断面積 (膜面に平行な断面) が増加する形状の凸部で構成される、優れた反射機能を有するナノ表面構造だけでなく、図 1 (b) に示した合成高分子膜 3 4 B の凸部 3 4 B p の様に、断面積 (膜面に平行な断面) が一定の部分有する凸部で構成されるナノ表面構造も包含する。なお、微生物の細胞壁および/または細胞膜を破壊するためには、円錐形の部分を有することが好ましい。ただし、円錐形の先端は、ナノ表面構造である必要は必ずしもなく、セミの羽が有するナノ表面構造を構成するナノピラー

10

20

30

40

50

程度の丸み（約60nm）を有していてもよい。

【0055】

合成高分子膜34Aおよび34Bの表面は、必要に応じて、処理されていてもよい。例えば、表面張力（または表面自由エネルギー）を調整するために、離型剤や表面処理剤を付与してもよい。離型剤や表面処理剤の種類によっては、合成高分子膜34Aおよび34Bの表面に薄い高分子膜が形成される。また、合成高分子膜34Aおよび34Bの表面をプラズマなどを用いて改質してもよい。例えば、フッ素を含むガスを用いたプラズマ処理によって、合成高分子膜34Aおよび34Bの表面に親油性を付与することができる。合成高分子膜34Aおよび34Bの表面が親油性を有すると、相対的に強い殺菌作用を有し得る。

10

【0056】

図1(a)および(b)に例示したようなモスアイ構造を表面に形成するための型（以下、「モスアイ用型」という。）は、モスアイ構造を反転させた、反転されたモスアイ構造を有する。反転されたモスアイ構造を有する陽極酸化ポーラスアルミナ層をそのまま型として利用すると、モスアイ構造を安価に製造することができる。特に、円筒状のモスアイ用型を用いると、ロール・ツー・ロール方式によりモスアイ構造を効率良く製造することができる。このようなモスアイ用型は、特許文献2～4に記載されている方法で製造することができる。

【0057】

図2A(a)～(e)を参照して、合成高分子膜34Aを形成するための、モスアイ用型100Aの製造方法を説明する。

20

【0058】

まず、図2A(a)に示すように、型基材として、アルミニウム基材12と、アルミニウム基材12の表面に形成された無機材料層16と、無機材料層16の上に堆積されたアルミニウム膜18とを有する型基材10を用意する。

【0059】

アルミニウム基材12としては、アルミニウムの純度が99.50mass%以上99.99mass%未満である比較的剛性の高いアルミニウム基材を用いる。アルミニウム基材12に含まれる不純物としては、鉄(Fe)、ケイ素(Si)、銅(Cu)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、鉛(Pb)、スズ(Sn)およびマグネシウム(Mg)からなる群から選択された少なくとも1つの元素を含むことが好ましく、特にMgが好ましい。エッチング工程におけるピット（窪み）が形成されるメカニズムは、局所的な電池反応であるので、理想的にはアルミニウムよりも貴な元素を全く含まず、卑な金属であるMg（標準電極電位が-2.36V）を不純物元素として含むアルミニウム基材12を用いることが好ましい。アルミニウムよりも貴な元素の含有率が10ppm以下であれば、電気化学的な観点からは、当該元素を実質的に含んでいないと言える。Mgの含有率は、全体の0.1mass%以上であることが好ましく、約3.0mass%以下の範囲であることがさらに好ましい。Mgの含有率が0.1mass%未満では十分な剛性が得られない。一方、含有率が大きくなると、Mgの偏析が起こり易くなる。モスアイ用型を形成する表面付近に偏析が生じても電気化学的には問題とならないが、Mgはアルミニウムとは異なる形態の陽極酸化膜を形成するので、不良の原因となる。不純物元素の含有率は、アルミニウム基材12の形状、厚さおよび大きさに応じて、必要とされる剛性に応じて適宜設定すればよい。例えば圧延加工によって板状のアルミニウム基材12を作製する場合には、Mgの含有率は約3.0mass%が適当であるし、押出加工によって円筒などの立体構造を有するアルミニウム基材12を作製する場合には、Mgの含有率は2.0mass%以下であることが好ましい。Mgの含有率が2.0mass%を超えると、一般に押出加工性が低下する。

30

40

【0060】

アルミニウム基材12として、例えば、JIS A1050、Al-Mg系合金（例えばJIS A5052）、またはAl-Mg-Si系合金（例えばJIS A6063）

50

で形成された円筒状のアルミニウム管を用いる。

【0061】

アルミニウム基材12の表面は、バイト切削が施されていることが好ましい。アルミニウム基材12の表面に、例えば砥粒が残っていると、砥粒が存在する部分において、アルミニウム膜18とアルミニウム基材12との間で導通しやすくなる。砥粒以外にも、凹凸が存在するところでは、アルミニウム膜18とアルミニウム基材12との間で局所的に導通しやすくなる。アルミニウム膜18とアルミニウム基材12との間で局所的に導通すると、アルミニウム基材12内の不純物とアルミニウム膜18との間で局所的に電池反応が起こる可能性がある。

【0062】

無機材料層16の材料としては、例えば酸化タンタル(Ta_2O_5)または二酸化シリコン(SiO_2)を用いることができる。無機材料層16は、例えばスパッタ法により形成することができる。無機材料層16として、酸化タンタル層を用いる場合、酸化タンタル層の厚さは、例えば、200nmである。

【0063】

無機材料層16の厚さは、100nm以上500nm未満であることが好ましい。無機材料層16の厚さが100nm未満であると、アルミニウム膜18に欠陥(主にポイド、すなわち結晶粒間の間隙)が生じることがある。また、無機材料層16の厚さが500nm以上であると、アルミニウム基材12の表面状態によって、アルミニウム基材12とアルミニウム膜18との間が絶縁されやすくなる。アルミニウム基材12側からアルミニウム膜18に電流を供給することによってアルミニウム膜18の陽極酸化を行うためには、アルミニウム基材12とアルミニウム膜18との間に電流が流れる必要がある。円筒状のアルミニウム基材12の内面から電流を供給する構成を採用すると、アルミニウム膜18に電極を設ける必要がないので、アルミニウム膜18を全面にわたって陽極酸化できるとともに、陽極酸化の進行に伴って電流が供給され難くなるという問題も起こらず、アルミニウム膜18を全面にわたって均一に陽極酸化することができる。

【0064】

また、厚い無機材料層16を形成するためには、一般的には成膜時間を長くする必要がある。成膜時間が長くなると、アルミニウム基材12の表面温度が不必要に上昇し、その結果、アルミニウム膜18の膜質が悪化し、欠陥(主にポイド)が生じることがある。無機材料層16の厚さが500nm未満であれば、このような不具合の発生を抑制することもできる。

【0065】

アルミニウム膜18は、例えば、特許文献3に記載されているように、純度が99.99mass%以上のアルミニウムで形成された膜(以下、「高純度アルミニウム膜」ということがある。)である。アルミニウム膜18は、例えば、真空蒸着法またはスパッタ法を用いて形成される。アルミニウム膜18の厚さは、約500nm以上約1500nm以下の範囲にあることが好ましく、例えば、約1 μ mである。

【0066】

また、アルミニウム膜18として、高純度アルミニウム膜に代えて、特許文献4に記載されている、アルミニウム合金膜を用いてもよい。特許文献4に記載のアルミニウム合金膜は、アルミニウムと、アルミニウム以外の金属元素と、窒素とを含む。本明細書において、「アルミニウム膜」は、高純度アルミニウム膜だけでなく、特許文献4に記載のアルミニウム合金膜を含むものとする。

【0067】

上記アルミニウム合金膜を用いると、反射率が80%以上の鏡面を得ることができる。アルミニウム合金膜を構成する結晶粒の、アルミニウム合金膜の法線方向から見たときの平均粒径は、例えば、100nm以下であり、アルミニウム合金膜の最大表面粗さ R_{max} は60nm以下である。アルミニウム合金膜に含まれる窒素の含有率は、例えば、0.5mass%以上5.7mass%以下である。アルミニウム合金膜に含まれるアルミニ

10

20

30

40

50

ウム以外の金属元素の標準電極電位とアルミニウムの標準電極電位との差の絶対値は0.64V以下であり、アルミニウム合金膜中の金属元素の含有率は、1.0mass%以上1.9mass%以下であることが好ましい。金属元素は、例えば、TiまたはNdである。但し、金属元素はこれに限られず、金属元素の標準電極電位とアルミニウムの標準電極電位との差の絶対値が0.64V以下である他の金属元素（例えば、Mn、Mg、Zr、VおよびPb）であってもよい。さらに、金属元素は、Mo、NbまたはHfであってもよい。アルミニウム合金膜は、これらの金属元素を2種類以上含んでもよい。アルミニウム合金膜は、例えば、DCマグネトロンスパッタ法で形成される。アルミニウム合金膜の厚さも約500nm以上約1500nm以下の範囲にあることが好ましく、例えば、約1μmである。

10

【0068】

次に、図2A(b)に示すように、アルミニウム膜18の表面18sを陽極酸化することによって、複数の凹部（細孔）14pを有するポーラスアルミナ層14を形成する。ポーラスアルミナ層14は、凹部14pを有するポーラス層と、バリア層（凹部（細孔）14pの底部）とを有している。隣接する凹部14pの間隔（中心間距離）は、バリア層の厚さのほぼ2倍に相当し、陽極酸化時の電圧にほぼ比例することが知られている。この関係は、図2A(e)に示す最終的なポーラスアルミナ層14についても成立する。

【0069】

ポーラスアルミナ層14は、例えば、酸性の電解液中で表面18sを陽極酸化することによって形成される。ポーラスアルミナ層14を形成する工程で用いられる電解液は、例えば、蔞酸、酒石酸、燐酸、硫酸、クロム酸、クエン酸およびリンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液である。例えば、アルミニウム膜18の表面18sを、蔞酸水溶液（濃度0.3mass%、液温10℃）を用いて、印加電圧80Vで55秒間陽極酸化を行うことにより、ポーラスアルミナ層14を形成する。

20

【0070】

次に、図2A(c)に示すように、ポーラスアルミナ層14をアルミナのエッチャントに接触させることによって所定の量だけエッチングすることにより凹部14pの開口部を拡大する。エッチング液の種類・濃度、およびエッチング時間を調整することによって、エッチング量（すなわち、凹部14pの大きさおよび深さ）を制御することができる。エッチング液としては、例えば10mass%の燐酸や、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸や硫酸の水溶液やクロム酸燐酸混合水溶液を用いることができる。例えば、燐酸水溶液（10mass%、30℃）を用いて20分間エッチングを行う。

30

【0071】

次に、図2A(d)に示すように、再び、アルミニウム膜18を部分的に陽極酸化することにより、凹部14pを深さ方向に成長させるとともにポーラスアルミナ層14を厚くする。ここで凹部14pの成長は、既に形成されている凹部14pの底部から始まるので、凹部14pの側面は階段状になる。

【0072】

さらにこの後、必要に応じて、ポーラスアルミナ層14をアルミナのエッチャントに接触させることによってさらにエッチングすることにより凹部14pの孔径をさらに拡大する。エッチング液としては、ここでも上述したエッチング液を用いることが好ましく、現実的には、同じエッチング浴を用いればよい。

40

【0073】

このように、上述した陽極酸化工程およびエッチング工程を交互に複数回（例えば5回：陽極酸化を5回とエッチングを4回）繰り返すことによって、図2A(e)に示すように、反転されたモスアイ構造を有するポーラスアルミナ層14を有するモスアイ用型100Aが得られる。陽極酸化工程で終わることによって、凹部14pの底部を点にできる。すなわち、先端が尖った凸部を形成することができる型が得られる。

【0074】

図2A(e)に示すポーラスアルミナ層14（厚さ t_p ）は、ポーラス層（厚さは凹部

50

14pの深さDdに相当)とバリア層(厚さ t_b)とを有する。ポーラスアルミナ層14は、合成高分子膜34Aが有するモスアイ構造を反転した構造を有するので、その大きさを特徴づける対応するパラメータに同じ記号を用いることがある。

【0075】

ポーラスアルミナ層14が有する凹部14pは、例えば円錐形であり、階段状の側面を有してもよい。凹部14pの二次元的な大きさ(表面の法線方向から見たときの凹部の面積円相当径)Dpは20nm超500nm未満で、深さDdは50nm以上1000nm(1 μ m)未満程度であることが好ましい。また、凹部14pの底部は尖っている(最底部は点になっている)ことが好ましい。凹部14pは密に充填されている場合、ポーラスアルミナ層14の法線方向から見たときの凹部14pの形状を円と仮定すると、隣接する円は互いに重なり合い、隣接する凹部14pの間に鞍部が形成される。なお、略円錐形の凹部14pが鞍部を形成するように隣接しているときは、凹部14pの二次元的な大きさDpは隣接間距離Dintと等しい。ポーラスアルミナ層14の厚さ t_p は、例えば、約1 μ m以下である。

10

【0076】

なお、図2A(e)に示すポーラスアルミナ層14の下には、アルミニウム膜18のうち、陽極酸化されなかったアルミニウム残存層18rが存在している。必要に応じて、アルミニウム残存層18rが存在しないように、アルミニウム膜18を実質的に完全に陽極酸化してもよい。例えば、無機材料層16が薄い場合には、アルミニウム基材12側から容易に電流を供給することができる。

20

【0077】

ここで例示したモスアイ用型の製造方法は、特許文献2~4に記載の反射防止膜を作製するための型を製造することができる。高精細な表示パネルに用いられる反射防止膜には、高い均一性が要求されるので、上記のようにアルミニウム基材の材料の選択、アルミニウム基材の鏡面加工、アルミニウム膜の純度や成分の制御を行うことが好ましいが、殺菌作用に高い均一性は求められないので、上記の型の製造方法を簡略化することができる。例えば、アルミニウム基材の表面を直接、陽極酸化してもよい。また、このときアルミニウム基材に含まれる不純物の影響でピットが形成されても、最終的に得られる合成高分子膜34Aのモスアイ構造に局所的な構造の乱れが生じるだけで、殺菌作用に与える影響はほとんどないと考えられる。

30

【0078】

また、上述の型の製造方法によると、反射防止膜の作製に好適な、凹部の配列の規則性が低い型を製造することができる。モスアイ構造の殺菌性を利用する場合には、凸部の配列の規則性は影響しないと考えられる。規則的に配列された凸部を有するモスアイ構造を形成するための型は、例えば、以下のようにして製造することができる。

【0079】

例えば厚さが約10 μ mのポーラスアルミナ層を形成した後、生成されたポーラスアルミナ層をエッチングにより除去してから、上述のポーラスアルミナ層を生成する条件で陽極酸化を行えばよい。厚さが10 μ mのポーラスアルミナ層は、陽極酸化時間を長くすることによって形成される。このように比較的厚いポーラスアルミナ層を生成し、このポーラスアルミナ層を除去すると、アルミニウム膜またはアルミニウム基材の表面に存在するグレインによる凹凸や加工ひずみの影響を受けることなく、規則的に配列された凹部を有するポーラスアルミナ層を形成することができる。なお、ポーラスアルミナ層の除去には、クロム酸と燐酸との混合液を用いることが好ましい。長時間にわたるエッチングを行うとガルバニック腐食が発生することがあるが、クロム酸と燐酸との混合液はガルバニック腐食を抑制する効果がある。

40

【0080】

図1(b)に示した合成高分子膜34Bを形成するためのモスアイ用型も、基本的に、上述した陽極酸化工程とエッチング工程とを組み合わせることによって製造することができる。図2B(a)~(c)を参照して、合成高分子膜34Bを形成するための、モスア

50

イ用型 100B の製造方法を説明する。

【0081】

まず、図 2A (a) および (b) を参照して説明したのと同様に、型基材 10 を用意し、アルミニウム膜 18 の表面 18s を陽極酸化することによって、複数の凹部 (細孔) 14p を有するポーラスアルミナ層 14 を形成する。

【0082】

次に、図 2B (a) に示すように、ポーラスアルミナ層 14 をアルミナのエッチャントに接触させることによって所定の量だけエッチングすることにより凹部 14p の開口部を拡大する。このとき、図 2A (c) を参照して説明したエッチング工程よりも、エッチング量を少なくする。すなわち、凹部 14p の開口部の大きさを小さくする。例えば、リン酸水溶液 (10 mass %、30) を用いて 10 分間エッチングを行う。

【0083】

次に、図 2B (b) に示すように、再び、アルミニウム膜 18 を部分的に陽極酸化することにより、凹部 14p を深さ方向に成長させるとともにポーラスアルミナ層 14 を厚くする。このとき、図 2A (d) を参照して説明した陽極酸化工程よりも、凹部 14p を深く成長させる。例えば、蔞酸水溶液 (濃度 0.3 mass %、液温 10) を用いて、印加電圧 80V で 165 秒間陽極酸化を行う (図 2A (d) では 55 秒間)。

【0084】

その後、図 2A (e) を参照して説明したのと同様に、エッチング工程および陽極酸化工程を交互に複数回繰り返す。例えば、エッチング工程を 3 回、陽極酸化工程を 3 回、交互に繰り返すことによって、図 2B (c) に示すように、反転されたモスアイ構造を有するポーラスアルミナ層 14 を有するモスアイ用型 100B が得られる。このとき、凹部 14p の二次元的な大きさ D_p は隣接間距離 D_{int} より小さい ($D_p < D_{int}$)。

【0085】

続いて、図 3 を参照して、モスアイ用型 100 を用いた合成高分子膜の製造方法を説明する。図 3 は、ロール・ツー・ロール方式により合成高分子膜を製造する方法を説明するための模式的な断面図である。

【0086】

まず、円筒状のモスアイ用型 100 を用意する。なお、円筒状のモスアイ用型 100 は、例えば図 2A を参照して説明した製造方法で製造される。

【0087】

図 3 に示すように、紫外線硬化樹脂 34' が表面に付与されたベースフィルム 42 を、モスアイ用型 100 に押し付けた状態で、紫外線硬化樹脂 34' に紫外線 (UV) を照射することによって紫外線硬化樹脂 34' を硬化する。紫外線硬化樹脂 34' としては、例えばアクリル系樹脂を用いることができる。ベースフィルム 42 は、例えば、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムまたは TAC (トリアセチルセルロース) フィルムである。ベースフィルム 42 は、図示しない巻き出しローラから巻き出され、その後、表面に、例えばスリットコート等により紫外線硬化樹脂 34' が付与される。ベースフィルム 42 は、図 3 に示すように、支持ローラ 46 および 48 によって支持されている。支持ローラ 46 および 48 は、回転機構を有し、ベースフィルム 42 を搬送する。また、円筒状のモスアイ用型 100 は、ベースフィルム 42 の搬送速度に対応する回転速度で、図 3 に矢印で示す方向に回転される。

【0088】

その後、ベースフィルム 42 からモスアイ用型 100 を分離することによって、モスアイ用型 100 の反転されたモスアイ構造が転写された合成高分子膜 34 がベースフィルム 42 の表面に形成される。表面に合成高分子膜 34 が形成されたベースフィルム 42 は、図示しない巻き取りローラにより巻き取られる。

【0089】

合成高分子膜 34 の表面は、モスアイ用型 100 のナノ表面構造を反転したモスアイ構造を有する。用いるモスアイ用型 100 のナノ表面構造に応じて、図 1 (a) および (b)

10

20

30

40

50

) に示した合成高分子膜 3 4 A および 3 4 B を作製することができる。合成高分子膜 3 4 を形成する材料は、紫外線硬化性樹脂に限られず、可視光で硬化可能な光硬化性樹脂を用いることもできるし、熱硬化性樹脂を用いることもできる。

【 0 0 9 0 】

以下に、実験例を示して、上述のモスアイ構造を有する表面を備える合成高分子膜が殺菌性を有することを説明する。

【 0 0 9 1 】

上述の型の製造方法に従って作製した型を用いて、図 1 (a) に示したフィルム 5 0 A の凸部 3 4 A p のような円錐形の凸部を有する合成高分子膜を作製した。殺菌作用の評価に供した試料フィルムにおける Dp は約 2 0 0 n m 、 D i n t は約 2 0 0 n m 、 D h は約 1 5 0 n m であった (例えば図 5 参照) 。細胞壁に局所的な変形を生じさせるためには、隣接する凸部は離れていることが好ましく、 D p と D i n t との差は、例えば、 D p の 0 倍 ~ 2 倍が好ましく、 0 . 5 倍 ~ 2 倍がより好ましい。ここで、 D p 、 D i n t 、 および D h は S E M 像から求めた平均値を指す。 S E M 像の撮影には、電界放出型走査電子顕微鏡 (日立製作所製の S - 4 7 0 0) を用いた。

10

【 0 0 9 2 】

合成高分子膜を形成する樹脂材料としては、2種類の紫外線硬化性樹脂 (樹脂 A および B という。) を用いた。樹脂 A は、フッ素含有アクリル樹脂であり、樹脂 B は、ウレタンアクリレート含有アクリル樹脂である。また、各合成高分子膜の表面に離型剤を付与することによって、表面自由エネルギーが異なる表面を有する合成高分子膜を得た。離型剤としては、フッ素系の離型剤 (ダイキン工業株式会社製、オプツール D S X) を用いた。離型剤は、合成高分子膜の表面の全体に広がるように散布し、室温、大気中で自然乾燥させた。

20

【 0 0 9 3 】

各試料フィルムの表面張力を接触角計 (協和界面科学社製、 P C A - 1) を用いて、各試料フィルムに対する、2 2 における水およびヘキサデカンの接触角を測定した。5 回測定した接触角の平均値を下記の表 1 に示す。

【 0 0 9 4 】

【表 1】

No.	合成高分子樹脂層 (ベースフィルムは PET)	水の接触角 (°)	ヘキサデカンの 接触角(°)	殺菌性
1	フッ素含有アクリル樹脂	131.2	30.7	○
2	フッ素含有アクリル樹脂 + 離型剤(0.1mass%)	126.2	50.9	△
3	ウレタンアクリレート含有アクリル樹脂	12.0	4.8	○
4	ウレタンアクリレート含有アクリル樹脂 + 離型剤(0.01 mass%)	73.3	9.4	○

30

40

【 0 0 9 5 】

殺菌性の評価は、以下の手順で行った。

【 0 0 9 6 】

- 1 . 冷凍保存された緑膿菌付きのビーズ (独立行政法人 製品評価技術基盤機構から購入) を 3 7 の培養液中に 2 4 時間浸漬することによって解凍
- 2 . 遠心分離 (3 0 0 0 r p m 、 1 0 分間)
- 3 . 培養液の上澄み液を捨てる
- 4 . 滅菌水を入れて攪拌した後、再び遠心分離
- 5 . 上記 2 ~ 4 の操作を 3 回繰り返すことによって菌原液 (菌数 1 E + 0 8 C F U / m

50

L)を得る

6. 1 / 5 0 0 N B 培地および菌希釈液 A (菌数 $1 E + 0 6 C F U / m L$) を調製

1 / 5 0 0 N B 培地 : N B 培地 (栄研化学株式会社製、普通ブイヨン培地 E - M C 3 5) を滅菌水で 5 0 0 倍に希釈

菌希釈液 A : 菌原液 5 0 0 μL + 培養液 1 0 0 μL + 滅菌水 4 9 . 4 m L

7. 菌希釈液 A に、栄養源として 1 / 5 0 0 N B 培地を添加した菌希釈液 B を調製 (J I S Z 2 8 0 1 の 5 . 4 a) に準拠)

8. 黒アクリル板に配置した各試料フィルムに、1 0 c m 程度離れた距離から、菌希釈液 B を 2 回噴霧 (1 回の噴霧量 : 約 1 5 0 μL)

9. 菌希釈液 B が噴霧された各試料フィルムを密閉樹脂容器 (3 7 、 相対湿度 1 0 0 %) 内で所定時間放置

1 0 . その後、試料フィルム表面をぺたんチェック (栄研化学株式会社製、登録商標、製品名 : P T 1 0 2 5) でスタンプすることによって、試料フィルム表面の菌を標準寒天培地に付着

1 1 . 標準寒天培地に付着した菌を、3 7 で 2 4 時間培養した後、コロニーの有無を確認

上記の試料フィルム No . 1 ~ 4 のそれぞれについて、上記 9 . における放置時間を 0 時間 (5 分) と 3 時間としたものについて、ぺたんチェック (登録商標) によって標準寒天培地で培養した結果を図 4 (a) および (b) に示す。図 4 (a) の上段は試料フィルム No . 1 (放置時間 : 0 時間 (5 分) 、 3 時間) 、下段は試料フィルム No . 2 (放置時間 : 0 時間 (5 分) 、 3 時間) の評価結果を示す。図 4 (b) の上段は試料フィルム No . 3 (放置時間 : 0 時間 (5 分) 、 3 時間) 、下段は試料フィルム No . 4 (放置時間 : 0 時間 (5 分) 、 3 時間) の評価結果を示す。

【 0 0 9 7 】

図 4 (a) および (b) を参照する。試料フィルム No . 1 ~ 4 について、左 (放置時間が 0 時間 (5 分)) では菌が培地のほぼ全面にまで増殖しているのに対して、試料フィルム No . 1 、 3 および 4 の右 (放置時間が 3 時間) では菌の増殖は認められない。試料フィルム No . 2 の右 (放置時間 3 時間) については、菌の増殖が認められるものの、その数は、左 (放置時間 0 時間 (5 分)) に比べて明らかに少ない。

【 0 0 9 8 】

このことから、試料フィルム No . 1 ~ 4 のいずれも殺菌作用を有していることがわかる。試料フィルム No . 2 の殺菌作用が、試料フィルム No . 1 よりも弱い理由として、表面自由エネルギーの違いが考えられる。表 1 に示したように、試料フィルム No . 2 のヘキサデカンに対する接触角は 5 0 . 9 ° であり、試料フィルム No . 1 の 3 0 . 7 ° に比べて、約 2 0 ° も大きい。すなわち、試料フィルム No . 2 の表面は、試料フィルム No . 1 の表面に比べて、親油性が劣っているために、殺菌性が弱いと考えられる。

【 0 0 9 9 】

図 5 (a) ~ (d) に、試料フィルム No . 1 のモスアイ構造を有する表面で死に至った緑膿菌を S E M (走査型電子顕微鏡) で観察した例を示す。図 5 (a) および (b) の S E M 像中のフルスケールは 1 μm であり、図 5 (c) および (d) は、それぞれ図 5 (a) および図 5 (b) を拡大したもので、S E M 像中のフルスケールは 5 0 0 n m である。

【 0 1 0 0 】

これらの S E M 像を見ると、凸部の先端部分が緑膿菌の細胞壁 (外膜) 内に侵入している様子が見て取れる。また、図 5 (c) および (d) を見ると、凸部が細胞壁を突き破ったように見え、凸部が細胞壁に取り込まれたかのように見える。これは、非特許文献 1 の Supplemental Information において示唆されているメカニズムで説明されるかもしれない。すなわち、グラム陰性菌の外膜 (脂質二重膜) が凸部と近接して変形することによって、脂質二重膜が局所的に 1 次の相転移に似た転移 (自発的な再配向) を起こし、凸部に近接する部分に開口が形成され、この開口に凸部が侵入したのかもしれない。

【0101】

上記のメカニズムの妥当性は別にして、上記の実験結果から、合成高分子膜の表面が適度な親油性（ヘキサデカンに対する接触角で 50.9° 以下が好ましい。）を有すると、水溶液中のグラム陰性菌が合成高分子膜の凸部に近接し、相互作用する結果、グラム陰性菌の外膜（脂質二重膜）内に凸部が侵入し、細胞壁が破壊されると考えられる。このときグラム陰性菌の外膜に作用する力は、外膜の表面の自由エネルギー、凸部の表面の自由エネルギーおよびこれらの表面に接触する水の自由エネルギーに依存しており、凸部が親油性であると、外膜に作用する力が大きくなると考えられる。表1の結果から、合成高分子膜の表面のヘキサデカンに対する接触角は 51° 以下であることが好ましく、 31° 以下であることがさらに好ましく、接触角が小さいほど殺菌作用が強くなると言える。また、表1の結果からわかるように、合成高分子膜の表面に対する水の接触角は、 12.0° から 131.2° の範囲にわたっており、水の接触角で評価される合成高分子膜の表面の親水性（あるいは逆に疎水性）の程度は、直接的には、殺菌作用に関係していないことがわかる。

10

【0102】

次に、図6(a)～(f)を参照して、試料フィルムNo.1のモスアイ構造による殺菌作用を確認した実験の結果を説明する。モスアイ構造を有する合成高分子膜である試料フィルムNo.1の参照として、試料フィルムNo.1と同じ樹脂材料を用いて作製したモスアイ構造のない平坦な合成高分子膜（比較例1）と、試料フィルムNo.1の裏面のPETフィルム（比較例2）とについて、下記の手順で殺菌性を評価した。

20

【0103】

1. 上記の菌希釈液A（菌数 $1E+06CFU/mL$ ）を各試料フィルム上に $400\mu L$ を滴下し、菌希釈液A上にカバー（例えばカバーガラス）を配置し、単位面積当たりの菌希釈液Aの量を調整（約 $0.4mL/cm^2$ ）

このとき、菌希釈液A上にカバーを配置しない試料も作製

2. 一定時間 37° 、相対湿度 100% の環境で放置した後、菌希釈液Aが付いた試料フィルム全体と滅菌水 $10mL$ とを濾過袋に入れる

3. 濾過袋の上から手で揉んで、試料フィルムの菌を十分に洗い流す（洗い出し液（菌希釈液B'）ということがある）：菌数 $1E+04CFU/mL$ ）

4. 洗い流した液 $1mL$ をリン酸緩衝液 $9mL$ に入れて希釈し、菌希釈液C（菌数 $1E+03CFU/mL$ ）を調製

5. 菌希釈液C $1mL$ をリン酸緩衝液 $9mL$ に入れて希釈し、菌希釈液D（菌数 $1E+02CFU/mL$ ）を調製し、さらに、菌希釈液D $1mL$ をリン酸緩衝液 $9mL$ に入れて希釈し、菌希釈液E（菌数 $1E+01CFU/mL$ ）を調製

6. 菌希釈液C～Eをペトリフィルム（登録商標）培地（3M社製、製品名：生菌数測定用ACプレート）に $1mL$ を滴下して、 37° 、相対湿度 100% で培養して 48 時間後に菌希釈液B'中の菌数をカウントする。

30

【0104】

結果を下記の表2に示す。また、図6(a)に試料フィルムNo.1のカバーあり、図6(b)に比較例1のカバーあり、図6(c)に比較例2のカバーありの試料の状態を示し、図6(d)に試料フィルムNo.1のカバーなし、図6(e)に比較例1のカバーなし、図6(f)に比較例2のカバーなしの試料の状態を示す。

40

【0105】

【表2】

	試料フィルム No.1	比較例1	比較例2
カバーあり	0	$7.10E+05$	$1.14E+06$
カバーなし	$2.73E+05$	$2.50E+05$	$8.10E+05$

【0106】

50

表2の結果から明らかなように、試料フィルムNo. 1についてのみ殺菌作用が認められ、合成高分子膜を形成する樹脂材料の種類に関係なく、モスアイ構造によって殺菌作用が発現している。

【0107】

なお、試料フィルムNo. 1についても菌希釈液上にカバーを配置しなかった場合に殺菌作用が認められなかったのは、モスアイ構造を有する表面で殺されなかった菌の数が多く、これらの菌が増殖したためだと考えられる。

【0108】

本発明の実施形態による合成高分子膜は、例えば、水に接触する表面のぬめりの発生を抑制する用途に好適に用いられる。例えば、加湿器や製氷機に用いられる水用の容器の内壁に合成高分子膜を貼り付けることによって、容器の内壁にぬめりが発生することを抑制できる。ぬめりは、内壁等に付着した細菌が分泌する細胞外多糖(EPS)によって形成されるバイオフィルムに起因している。したがって、内壁等へ付着した細菌を殺すことによって、ぬめりの発生を抑制することができる。

10

【0109】

上述したように、本発明の実施形態による合成高分子膜の表面に液体を接触させることによって、液体を殺菌することができる。同様に、合成高分子膜の表面に気体を接触させることによって、気体を殺菌することもできる。微生物は一般に栄養源である有機物と接触する確率を増やすために、物体の表面に付着しやすい表面構造を有している。したがって、本発明の実施形態による合成高分子膜の殺菌性を有する表面に、微生物を含む気体や液体を接触させると、微生物は合成高分子膜の表面に付着しようとするので、その際に、殺菌作用を受けることになる。

20

【0110】

ここでは、グラム陰性菌である緑膿菌について、本発明の実施形態による合成高分子膜の殺菌作用を説明したが、グラム陰性菌に限られず、グラム陽性菌や他の微生物に対しても殺菌作用を有すると考えられる。グラム陰性菌は、外膜を含む細胞壁を有する点に1つの特徴を有するが、グラム陽性菌や他の微生物(細胞壁を有しないものを含む)も細胞膜を有し、細胞膜もグラム陰性菌の外膜と同様に脂質二重膜で構成されている。したがって、本発明の実施形態による合成高分子膜の表面の凸部と細胞膜との相互作用は、基本的には、外膜との相互作用と同様であると考えられる。

30

【0111】

ただし、微生物の大きさはその種類によって異なる。ここで例示した緑膿菌の大きさは約1 μ mであるが、細菌には、数100nm~約5 μ mの大きさのものがあり、真菌は数 μ m以上である。上記で例示した合成高分子膜が有する凸部(2次元的な大きさが約200nm)は、約0.5 μ m以上の大きさの微生物に対しては殺菌作用を有すると考えられるが、数100nmの大きさの細菌に対しては、凸部が大きすぎるために十分な殺菌作用を発現しない可能性がある。また、ウイルスの大きさは数10nm~数100nmであり、100nm以下のものも多い。なお、ウイルスは細胞膜を有しないが、ウイルス核酸を取り囲むカプシドと呼ばれるタンパク質の殻を有しており、この殻に対して凸部が同様に作用すると考えられる。

40

【0112】

そこで、数100nm以下の微生物に対しても殺菌作用を発現し得る凸部を有する合成高分子膜の構造およびその製造方法を以下に説明する。

【0113】

以下では、上記で例示した合成高分子膜が有する、2次元的な大きさが20nm超500nm未満の範囲にある凸部を第1の凸部という。また、第1の凸部に重畳して形成された凸部を第2の凸部といい、第2の凸部の2次元的な大きさは、第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。なお、第1の凸部の2次元的な大きさが100nm未満、特に50nm未満の場合には、第2の凸部を設ける必要はない。また、第1の凸部に対応する型の凹部を第1の凹部といい、第2の凸部に対応する型の凹部

50

を第 2 の凹部という。

【 0 1 1 4 】

上述の陽極酸化工程とエッチング工程とを交互に行うことによって、所定の大きさおよび形状の第 1 の凹部を形成する方法をそのまま適用しても、第 2 の凹部を形成することができない。

【 0 1 1 5 】

図 7 (a) にアルミニウム基材 (図 2 A 中の参照符号 1 2) の表面の S E M 像を示し、図 7 (b) にアルミニウム膜 (図 2 A 中の参照符号 1 8) の表面の S E M 像を示し、図 7 (c) にアルミニウム膜 (図 2 A 中の参照符号 1 8) の断面の S E M 像を示す。これらの S E M 像からわかるように、アルミニウム基材の表面およびアルミニウム膜の表面に、グレイン (結晶粒) が存在している。アルミニウム膜のグレインは、アルミニウム膜の表面に凹凸を形成している。この表面の凹凸は、陽極酸化時の凹部の形成に影響を与えるので、 D_p または D_{int} が 100 nm よりも小さい第 2 の凹部の形成を妨げる。

10

【 0 1 1 6 】

そこで、本発明の実施形態による型の製造方法は、(a) アルミニウム基材または支持体の上に堆積されたアルミニウム膜を用意する工程と、(b) アルミニウム基材またはアルミニウム膜の表面を電解液に接触させた状態で、第 1 のレベルの電圧を印加することによって、第 1 の凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する陽極酸化工程と、(c) 工程 (b) の後に、ポーラスアルミナ層をエッチング液に接触させることによって、第 1 の凹部を拡大させるエッチング工程と、(d) 工程 (c) の後に、ポーラスアルミナ層を電解液に接触させた状態で、第 1 のレベルよりも低い第 2 のレベルの電圧を印加することによって、第 1 の凹部内に、第 2 の凹部を形成する工程とを包含する。例えば、第 1 のレベルは、 40 V 超であり、第 2 のレベルは、 20 V 以下である。

20

【 0 1 1 7 】

すなわち、第 1 のレベルの電圧での陽極酸化工程で、アルミニウム基材またはアルミニウム膜のグレインの影響を受けない大きさを有する第 1 の凹部を形成し、その後、エッチングによってバリア層の厚さを小さくしてから、第 1 のレベルよりも低い第 2 のレベルの電圧での陽極酸化工程で、第 1 の凹部内に第 2 の凹部を形成する。このような方法で、第 2 の凹部を形成すると、グレインによる影響が排除される。

【 0 1 1 8 】

図 8 を参照して、第 1 の凹部 14 p a と、第 1 の凹部 14 p a 内に形成された第 2 の凹部 14 p b とを有する型を説明する。図 8 (a) は型のポーラスアルミナ層の模式的な平面図であり、図 8 (b) は模式的な断面図であり、図 8 (c) は試作した型の S E M 像を示す。

30

【 0 1 1 9 】

図 8 (a) および (b) に示すように、本実施形態による型の表面は、2 次元的な大きさは 20 nm 超 $500\text{ }\mu\text{ m}$ 未満の範囲内にある複数の第 1 の凹部 14 p a と、複数の第 1 の凹部 14 p a に重畳して形成された複数の第 2 の凹部 14 p b をさらに有している。複数の第 2 の凹部 14 p b の 2 次元的な大きさは、複数の第 1 の凹部 14 p a の 2 次元的な大きさよりも小さく、かつ、 100 nm を超えない。第 2 の凹部 14 p b の高さは、例えば、 20 nm 超 100 nm 以下である。第 2 の凹部 14 p b も、第 1 の凹部 14 p a と同様に、略円錐形の部分を含むことが好ましい。

40

【 0 1 2 0 】

図 8 (c) に示すポーラスアルミナ層は、以下の様にして製造した。

【 0 1 2 1 】

アルミニウム膜として、 Ti を 1 mass \% 含むアルミニウム膜を用いた。陽極酸化液には稀酸水溶液 (濃度 0.3 mass \% 、温度 10) を使用して、エッチング液には、リン酸水溶液 (濃度 10 mass \% 、温度 30) を使用した。電圧 80 V における陽極酸化を 52 秒間行った後、エッチングを 25 分間、続いて、電圧 80 V における陽極酸化を 52 秒間、エッチング 25 分間を行った。この後、 20 V における陽極酸化を 52 秒間、

50

エッチングを5分間、さらに、20Vにおける陽極酸化を52秒間行った。

【0122】

図8(c)からわかるように、Dpが約200nmの第1の凹部の中に、Dpが約50nmの第2の凹部が形成されている。上記の製造方法において、第1のレベルの電圧を80Vから45Vに変更して、ポーラスアルミナ層を形成したところ、Dpが約100nmの第1の凹部の中に、Dpが約50nmの第2の凹部が形成された。

【0123】

このような型を用いて合成高分子膜を作製すると、図8(a)および(b)に示した第1の凹部14paおよび第2の凹部14pbの構造を反転した凸部を有する合成高分子膜が得られる。すなわち、複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有する合成高分子膜が得られる。

10

【0124】

このように第1の凸部と、第1の凸部に重畳して形成された第2の凸部を有する合成高分子膜は、100nm程度の比較的小さな微生物から、5μm以上の比較的大きな微生物に対して殺菌作用を有し得る。

【0125】

もちろん、対象とする微生物の大きさに応じて、2次元的な大きさが20nm超100nm未満の範囲内にある凹部だけを形成してもよい。このような凸部を形成するための型は、例えば、以下の様にして作製することができる。

【0126】

酒石酸アンモニウム水溶液などの中性塩水溶液(ホウ酸アンモニウム、クエン酸アンモニウムなど)や、イオン解離度の小さい有機酸(マレイン酸、マロン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸など)を用いて陽極酸化を行い、バリア型陽極酸化膜を形成し、バリア型陽極酸化膜をエッチングによって除去した後、所定の電圧(上記の第2のレベルの電圧)で陽極酸化することによって、2次元的な大きさが20nm超100nm未満の範囲内にある凹部を形成することができる。

20

【0127】

例えば、アルミニウム膜として、Tiを1mass%含むアルミニウム膜を用い、酒石酸水溶液(濃度0.1mol/l、温度23℃)を用いて、100Vにおいて2分間、陽極酸化を行うことによってバリア型陽極酸化膜を形成する。この後、燐酸水溶液(濃度10mass%、温度30℃)を用いて25分間、エッチングすることによって、バリア型陽極酸化膜を除去する。その後、上記と同様に、陽極酸化液には蔞酸水溶液(濃度0.3mass%、温度10℃)を使用し、20Vにおける陽極酸化を52秒間、上記エッチング液を用いたエッチングを5分間、交互に、陽極酸化を5回、エッチングを4回繰り返すことによって、2次元的な大きさが約50nmの凹部を均一に形成することができる。

30

【0128】

次に、図9~図14を参照して、上述の殺菌作用を備えた表面を有する合成高分子膜の応用例を説明する。

【0129】

図9(a)~(d)は、本発明の実施形態による容器を示す模式的な斜視図である。図9(a)~(d)に示す容器60A~60Dは、例えば、水を入れる容器である。これらの容器は、上述の殺菌作用を備えた表面(すなわち、モスアイ構造を有する表面)を有する合成高分子膜34を内壁の少なくとも一部に有する。合成高分子膜34は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満の複数の第1の凸部を表面に有する。第1の凸部は、例えば、図1(a)に示した凸部34Apや図1(b)に示した凸部34Bpである。合成高分子膜34は、さらに、複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有してもよい。複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。

40

【0130】

50

図9(a)に示す容器60Aは、容器の内壁および底面の実質的に全てが合成高分子膜34で覆われている。図9(b)に示す容器60Bのように、容器の内壁の一部だけを合成高分子膜34で覆ってもよい。また、図9(c)に示す容器60Cや図9(d)に示す容器60Dのように、底面に合成高分子膜34を設けない構成を採用することができる。

【0131】

これらの容器60A~60Dは、例えば、加湿器や製氷機に用いられる水用の容器として用いられ得る。容器60A~60Dの本体は、例えば、プラスチックで形成されているが、他の材料(金属や無機材料)で形成されたものも用いることができる。また、容器の形状は、例示したものに限られず任意の形状であってよい。容器の少なくとも内壁に合成高分子膜34を貼り付けることによって、容器の内壁にぬめりが発生することを抑制できる。ぬめりは、内壁等に付着した細菌が分泌する細胞外多糖(EPS)によって形成されるバイオフィームに起因しているため、内壁等へ付着した細菌を殺すことによって、ぬめりの発生を抑制することができる。細菌は、水と空気との境界付近で繁殖しやすいので、少なくとも内壁のそのような領域に合成高分子膜34を設けることが好ましい。

10

【0132】

本発明の実施形態による殺菌フィルターは、合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面の殺菌作用を利用するので、単位体積当たりの、殺菌作用を有する表面の総面積が大きいことが好ましい。そのために、フィルターにおいて、合成高分子膜34は予め決められた形状に配置されており、その形状の配置において、合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面の法線の傾きは、その表面上の位置に依存して変化しており、かつ、モスアイ構造を有する表面の反対側の面の法線の傾きは、その面上の位置に依存して変化している。すなわち、合成高分子膜34は、例えば、曲げられており、あるいは、折り畳まれている。合成高分子膜34のモスアイ構造を有する面の少なくとも一部が、気体または液体に接するように構成される。フィルターは、複数の合成高分子膜34を有し、複数の合成高分子膜34は互いに重ね合わされてもよい。このときも、複数の合成高分子膜34は、曲げられていてもよいし、折り畳まれていてもよい。フィルターは、表面にモスアイ構造を有する、複数の合成高分子膜片をさらに有してもよい。本発明の実施形態による殺菌フィルターは、以下に例示するものに限られず、任意の形状および/または構造を有してよい。

20

【0133】

図10(a)に、本発明の実施形態による殺菌フィルターに用いられるフィルム70の模式図を示す。フィルム70が有する合成高分子膜34は、モスアイ構造を有する表面に複数のスペーサ部34Sを有している。フィルム70は、例えば、図1(a)および(b)に示したフィルム50A、50Bのベースフィルム42A、42Bのようなベースフィルム(不図示)を有する。

30

【0134】

フィルム70は、例えば、図10(b)に示すように、芯62の周囲に渦巻き状に配置され、殺菌フィルター80を構成する。すなわち、殺菌フィルター80において、フィルム70の断面は渦巻きを形成している。なお、殺菌フィルター80は、フィルム70の他の部材を有してもよい。例えば、殺菌フィルター80は、フィルム70を所定の形状に保持するための保持部材(ケース)を有してもよい。

40

【0135】

フィルム70のスペーサ部34Sは、渦巻き状に配置されたフィルム70の裏面が合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面に密着または近接することを防止し、モスアイ構造上に空間を形成する。この空間内は、液体または気体の流路となり、合成高分子膜34のモスアイ構造に微生物が接触する確率が増大させられる。複数のスペーサ部34Sは、例えば、図10(a)に示したように、互いに平行に延びる直方体である。スペーサ部34Sの高さ(膜法線方向の高さ)は、例えば、1 μ m以上であり、適宜、設定される。スペーサ部34Sの幅は、例えば、1mm以上であり、適宜設定される。

【0136】

50

ここでは、フィルム70を渦巻き状に配置した例を示したが、複数の環状（例えば円筒状や角筒）のフィルム70を同心円状に配置してもよい。このとき、フィルム70の断面は、少なくとも1つの環（円）を形成する。このように、フィルム70（すなわち合成高分子膜34）の断面が、渦巻きまたは環を形成する配置では、モスアイ構造を有する表面がすべての方向を向いているので、任意の方向から接近する微生物に対して殺菌作用を発揮する。なお、フィルム70に貫通孔を設け、フィルム70の膜面に垂直な方向の成分を有する流れを形成するようにしてもよい。

【0137】

スペーサ部34Sを有する合成高分子膜34は、例えば、図10(c)に示すように、スペーサ部34Sに対応する溝12gが形成されたアルミニウム基材12Aを用いて、図2を参照して説明した製造方法に従って製造されたモスアイ用型を用いて製造され得る。アルミニウム基材12に溝12gを形成する方法としては、例えば、バイト加工を挙げることができる。

10

【0138】

スペーサ部34Sの形状や配置は、種々に変更できる。例えば、図11(a)~(g)に示すフィルム70A~70Gのスペーサ部34Sa~34Sgを設けてもよい。

【0139】

図11(a)に示すフィルム70Aのように、直方体の柱状（ドット状）のスペーサ部34Saをマトリクス状に配列してもよいし、図11(b)に示すフィルム70Bのように、直方体の柱状のスペーサ部34Sbを破線状に配列してもよい。また、柱状スペーサの形状は特に限定されない。例えば、図11(c)に示すフィルム70Cが有するスペーサ部34Scのようにリング状であってもよいし、図11(d)に示すフィルム70Dが有するスペーサ部34Sdのように円盤状であってもよい。この他、多角形や他の任意の形状であってもよい。

20

【0140】

また、図11(e)に示すフィルム70Eのように、波線状のスペーサ部34Seであってもよいし、図11(f)に示すフィルム70Fのように、ジグザグのスペーサ部34Sfであってもよい。さらに、図11(g)に示すフィルム70Gのように、格子状のスペーサ部34Sgであってもよい。

【0141】

このようなスペーサ部34Sa~34Sgは、図10(a)に示したスペーサ部34Sと同様に、合成高分子膜34を形成するための型に用いられるアルミニウム基材の表面に、スペーサ部34Sa~34Sgに対応する凹部を形成することによって形成され得る。また、形状や配置に規則性を有しない柱状（ドット状）のスペーサは、アルミニウム基材の表面梨地処理を行うことによって形成することができる。梨地処理は、サンドブラスタ法などの機械加工によって行ってもよいし、化学的に行ってもよいし、これらを併用してもよい。化学的な梨地処理は、例えばフッ化水素アンモニウム水溶液やフッ化アンモニウム水溶液を用いて行うことができる。例えば、フッ化アンモニウム1.67%、硫酸アンモニウム0.67%、リン酸二水素アンモニウム0.67%、残りは水、を混ぜ合わせた液体でアルミニウム基材を25で15分処理することによって、表面粗さが1μm以上の深さを有する凹部を形成することができる。

30

40

【0142】

なお、上記では、スペーサ部34Sが合成高分子膜34の一部として形成された例を説明したが、合成高分子膜34とは別に形成されてもよい。合成高分子膜34と別に形成されたものを「スペーサ」と呼ぶことにする。なお、参照符号は、スペーサ部とスペーサとを区別しない。すなわち、上記のスペーサ部34Sは、合成高分子膜34と別にスペーサ34Sとして形成されてもよい。

【0143】

合成高分子膜34と別にスペーサ34Sを形成する方法は、種々あり得る。例えば、モスアイ構造を有する合成高分子膜34を形成した後、例えば、スクリーン印刷などの方法

50

で、合成高分子膜 34 の表面上に任意のパターンでスペーサ 34 を形成することができる。なお、スペーサ部 34 またはスペーサ 34 を形成した領域は、殺菌作用を有しないので、スペーサ部 34 またはスペーサ 34 の面積は小さい方が好ましい。したがって、図 11 (a) ~ (d) に示したスペーサ部 34 Sa ~ 34 Sd のような柱状のスペーサ部またはスペーサを離散的に配置することが好ましい。

【0144】

もちろん、スペーサを合成高分子膜 34 上に形成する必要は必ずしもなく、独立した部材（着脱可能または移動可能）として、合成高分子膜 34 のモスアイ構造を有する表面が、合成高分子膜 34 の他の部分や他の部材と接触することを防止するように配置されてもよい。このようなスペーサとしては、例えば、種々の形状のプラスチック片や糸などを用いることができる。

10

【0145】

図 12 (a) および (b) に、本発明の実施形態による他の殺菌フィルター 80 A および 80 B の模式図を示す。

【0146】

図 12 (a) に示す殺菌フィルター 80 A は、ベースフィルム（不図示）の両側に合成高分子膜 34 を有するフィルム 72 A を蛇腹状に折り畳んだ構造を有している。殺菌フィルター 80 A は、フィルム 72 A の他の部材、例えば、フィルム 72 A を蛇腹状に折り畳んだ状態に保持するための保持部材（ケース）を有してもよい。殺菌フィルター 80 A のように折り畳んだ状態に保持すると、スペーサ（スペーサ部）を省略しても、合成高分子膜 34 の表面に、液体や気体が接触するための空間を確保することができる。

20

【0147】

図 12 (b) に示す殺菌フィルター 80 B は、蛇腹状に折り畳んだ、合成高分子膜 34 を有するフィルム 72 B を有している。フィルム 72 B の折り目の部分は、接着剤等で固定されており、折り目部分に例えば木綿糸 64 が引っ掛けられており、木綿糸 64 にテンション F を掛けた状態で固定されている。木綿糸 64 にテンション F が掛けられていることによって、隣接する合成高分子膜 34 の間隔が保持されている。もちろん木綿糸に代えて、針金や釣り糸やピアノ線を用いることもできるし、糸に代えて棒を用いることもできる。

30

【0148】

殺菌フィルター 80 A や 80 B は、合成高分子膜 34 の表面に比較的広い空間を有しているので、例えば、空気清浄器用のフィルターとして好適に用いることができる。合成高分子膜 34 の表面に確保された広い空間に、空気を効率よく流すことによって、空気中の微生物を効率よく殺菌することができる。

【0149】

図 13 (a) ~ (c) に、本発明の実施形態によるさらに他の殺菌フィルターの模式図を示す。

【0150】

図 13 (a) に示す殺菌フィルター 80 C は、円筒状に固定された、合成高分子膜 34 を有するフィルム 50 を有している。円筒の内側の空間に、液体または気体を通過させることによって、これらの中の微生物を効率よく殺菌することができる。もちろん、円筒の外側にも合成高分子膜 34 を配置してもよい。円筒の直径は、例えば、1 mm 以上である。

40

【0151】

また、図 13 (b) に示す殺菌フィルター 80 D の様に、複数の円筒状のフィルム 50 を束ねてもよいし、さらに、図 13 (c) に示す殺菌フィルター 80 E のように、円筒 82 の中に複数の円筒状のフィルム 50 を収容してもよい。これらの殺菌フィルター 80 C ~ 80 E は、チューブ状の殺菌フィルターとして用いることができる。

【0152】

図 14 (a) に、本発明の実施形態による、電気泳動を利用した殺菌フィルター 90 A

50

の模式図を示し、図14(b)に、本実施形態による、電気泳動を利用した殺菌作用付き容器90Bの模式図を示す。

【0153】

殺菌フィルター90Aは、少なくとも内周面に合成高分子膜34を有する筒状に加工されたフィルム70と、筒状のフィルム70内に離間して配置された筒状体92とを有している。ここでは、円筒状に加工されたフィルム70と、円筒体92とを例示するが、これらの形状は特に制限されない。円筒状のフィルム70に代えて、断面形状を多角形や楕円形の筒状に加工したフィルムを用いることもできる。円筒体92に代えて、円柱体を用いてもよいし、また、断面形状は、多角形や楕円形であってもよい。ただし、円筒体92または円柱体92を用いると、これらの外周面と円筒状のフィルム70の内周面との距離 r を一定にできるという利点を得られる。距離 r は、フィルム70と円筒体92との間に液体が流れるように、適宜設定され得る。例えば、距離 r は1mm以上である。

10

【0154】

円筒状のフィルム70の内周面は合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面であり、直流電源95から正電圧が供給される。円筒体92の外周面には、直流電源95から負電圧が供給される。微生物 m は負に帯電しているものが多く、正電圧が供給されている合成高分子膜34の表面に引き寄せられる。一方、タンパク質 p は正に帯電しているものが多く、円筒体92の外周面に引き寄せられる。また、ナトリウムなどの陽イオンも円筒体92の外周面に引き寄せられる。すなわち、電気泳動によって、負に帯電している微生物 m は合成高分子膜34の表面に引き寄せられ、より効率的に殺菌作用を受ける。一方、正に帯電しているタンパク質 p やナトリウムイオンは、微生物 m とは反対に、円筒体92の外周面に引き寄せられるので、微生物 m は、栄養源から引き離されることになり、増殖が抑制されるという効果も得られる。円筒体92の外周面はモスアイ構造を有してもよいし、有していなくてもよい。

20

【0155】

合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面に正電圧を供給するために、例えば、電極94pを合成高分子膜34の表面上に形成する。電極94pは、例えば、ITO薄膜を堆積することによって形成され得る。あるいは、合成高分子膜34に導電性を付与し、電極94pとして利用することもできる。円筒状のフィルム70の外周面にも合成高分子膜34を設けてもよい。この合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面にも、上記同様にして、正電圧を供給する。円筒体92の外周面に負電圧を供給するために、例えば、電極94nが設けられる。

30

【0156】

殺菌フィルター90Aは、例えば、貯水容器内に配置される。殺菌フィルター90Aは、容易に交換できるように、例えばカートリッジタイプに構成することが好ましい。カートリッジは例えば、複数の殺菌フィルター90Aを備えてもよい。必要に応じて、円筒体92だけを交換することもできる。

【0157】

フィルム70は、例えば、図1に示したように、ベースフィルムを有してもよい。フィルム70に導電性を付与してもよい。例えば、ベースフィルムと合成高分子膜との間に例えばITO層を形成してもよい。あるいは、金属で形成された円筒の表面にフィルム70を設けてもよい。さらに、合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面に、水中でゼータ電位が正となる金属層を形成してもよい。このような構成を採用すると、外部から電圧を印加しなくても、合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面に、微生物を引き寄せることができるので、消費電力を低減させることができる。

40

【0158】

電気泳動を利用する殺菌フィルターは、上記の例に限られず、図12~図13を参照して説明した殺菌フィルターなどを利用して、種々に改変され得る。例えば、合成高分子膜を有するフィルムを多重に巻いてもよく、また、折り畳んだり、重ねたりしてもよい。このとき、モスアイ構造上に十分な空間を確保できるように、スペーサ部を形成したり、ス

50

ペーサを別途配置することが好ましい。

【0159】

図14(a)に示した殺菌フィルター90Aと同様に、電気泳動を利用することによって、殺菌作用を有する容器を作製することもできる。

【0160】

図14(b)に示す容器90Bは、本体の内壁の少なくとも一部に合成高分子膜34を有する。容器本体の中央部に配置された筒状体92を有している。ここでは、直方体の容器本体と、円筒体92とを例示するが、これらの形状は特に制限されない。容器本体の内壁に設けられた合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面に正電圧が供給され、円筒体92の外周面に負電圧が供給される。そうすると、電気泳動によって、負に帯電している微生物mは合成高分子膜34の表面に引き寄せられ、より効率的に殺菌作用を受ける。一方、正に帯電しているタンパク質pやナトリウムイオンは、微生物mとは反対に、円筒体92の外周面に引き寄せられるので、微生物mは、栄養源から引き離されることになり、増殖が抑制されるという効果も得られる。

10

【0161】

なお、図14(a)および(b)に例示したのとは逆に、フィルム70の内周面または容器本体の内周面に負電圧を供給し、円筒体92の外周面に正電圧を供給するように構成してもよい。このとき、少なくとも円筒体92の外周面に合成高分子膜34のモスアイ構造を有する表面を配置する。

【0162】

以下に、実験例を示して、本発明の実施形態による殺菌フィルターが気体に対して殺菌性を有することを説明する。

20

【0163】

図15(a)~(e)を参照して、実施例1の殺菌フィルター81を説明する。図15(a)~(e)は、殺菌フィルター81の構造を説明するための模式図である。

【0164】

図15(a)に示す殺菌フィルター81は、以下のように作製した。

【0165】

まず、図15(b)に示すように、内径5.5cm、長さ23cmの透明な円筒85を用意した。

30

【0166】

次に、円筒85の内側の全面に、フィルム71を付与した。すなわち、図15(c)に示すように、殺菌フィルター81において、フィルム71は直径5.5cm、長さ23cmの円筒状に配置される。フィルム71は、円筒の内側に合成高分子膜34を有する。合成高分子膜34は、例えば、ベースフィルム(不図示)上に形成されている。

【0167】

次に、円筒85およびフィルム71の内側に、図15(d)に示すフィルム72およびフィルム73を配置した。フィルム72およびフィルム73は、ベースフィルム(不図示)の両側に合成高分子膜34を有する。フィルム72は、4cm×15cmまたは5cm×15cmのフィルムを円筒状にしたものである。フィルム72を、図15(d)に示すように、円筒の底面に垂直な方向に沿って並べて配置した。隣接するフィルム72の間には、直径5.2cmの円形のフィルム73を、円筒の底面とほぼ平行に配置した。図15(e)に示すように、フィルム73には、針で貫通孔をあけた。フィルム71、フィルム72およびフィルム73の合成高分子膜34は、上述した試料フィルムNo.3と同じ樹脂材料を用いて作製されたものである。

40

【0168】

殺菌フィルター81において、フィルム71が有する合成高分子膜34が画定する円筒の内容積(すなわち円筒85の内容積)は $(5.5/2) \times (5.5/2) \times \times 23$ (cm³)である。当該円筒内のフィルム71、フィルム72、およびフィルム73のモスアイ構造を有する表面の面積は、それぞれ以下の通りである。フィルム71は5.5×

50

$\times 23$ (cm^2)、フィルム72は $15 \times 23 \times 2$ (cm^2)、フィルム73は $(5.2 / 2) \times (5.2 / 2) \times 4 \times 2$ (cm^2)である。ここで、フィルム72およびフィルム73は、上述したように、両面にモスアイ構造を有する。殺菌フィルター81の内容積 1 cm^3 あたりの、モスアイ構造を有する表面の面積は、 2.3 cm^2 である。

【0169】

殺菌フィルター81を図16に示す実験系に設置し、殺菌性について以下のように調べた。図16は、実験系を模式的に示す図である。図16中の矢印は、気体の流れを表す。

【0170】

菌希釈液Fを用意した。菌希釈液Fには、枯草菌 (*Bacillus* 属) が $1.5 \text{ E} + 05 \text{ CFU/mL}$ 含まれる。菌希釈液Fに栄養源は付加していない。枯草菌は、グラム陽性桿菌であり、芽胞を有するので、乾燥および熱に強いという特徴を持つ。乾燥による菌の死滅の可能性を低減させるために、乾燥に強い枯草菌を用いた。

10

【0171】

ネブライザー101と殺菌フィルター81との間に設置された容器102に菌希釈液F 5 mL を入れた。菌希釈液Fは、ネブライザー101によって、ロート103を介して殺菌フィルター81内に噴霧される。殺菌フィルター81を通過した気体を、インピンジャー104内の滅菌水 (リン酸緩衝生理食塩水 (PBS)) 50 mL にバブリングさせることにより、気体内の菌を捕集した。噴霧および捕集は、風量 10 L/min で15分間行った。噴霧および捕集は、温度 20 、湿度 42% において行った。インピンジャー104による菌の捕集率は、約 20% だった。

20

【0172】

インピンジャー104には、吸湿タンク105が接続されている。吸湿タンク105によって、気体内の水分を吸収する。吸湿タンク105は、吸湿タンク105内の温度を 10 以下に保つために、氷浴105iを有する。吸湿タンク105には、吸引ポンプ106が接続されている。

【0173】

殺菌フィルター81は、容器108の中に設置され、メンブレンフィルター107を介して、空気のやり取りが行われる。実験系は、ネブライザー101および吸引ポンプ106を除いて、容器109の中に設置されている。気体に含まれる菌が容器109の外に排出されることを防ぐために、容器109はHEPAフィルター (不図示) を有する。

30

【0174】

捕集された菌を含むインピンジャー104中の滅菌水 $150 \mu\text{L}$ を、滅菌水で10倍に希釈し、菌希釈液Gを調製した。菌希釈液G $150 \mu\text{L}$ を、滅菌水で10倍に希釈し、菌希釈液Hを調製した。菌希釈液G 1 mL および菌希釈液H 1 mL を、それぞれ、ペトリフィルム (登録商標) 培地 (3M社製、製品名: 生菌数測定用ACプレート) に広げて、 37 の恒温槽で培養し、17時間後に菌数をカウントした。サンプリングは2回ずつ行い、菌数は2回の平均値とした。

【0175】

上述の噴霧および捕集の後、殺菌フィルター81内に残留した菌も、PBS 200 mL を用いて洗い出すことにより、回収した。このうち 1 mL を、上記のペトリフィルム (登録商標) 培地に広げ、上記と同様の条件で培養およびカウントを行った。

40

【0176】

殺菌フィルター81の代わりに、比較例1の殺菌フィルター181を用いて同様の実験を行った。比較例1の殺菌フィルター181は、殺菌フィルター81におけるフィルム71、フィルム72、およびフィルム73を、PETで形成した同じ形状のフィルムに置き換えたものである。得られた結果を下記表3に比較して示す。

【0177】

【表 3】

生菌数(CFU)	実施例1	比較例1
噴霧前 生菌数	490500	490500
噴霧・捕集後(インピンジャーで捕集)	125000	177500
噴霧・捕集後(殺菌フィルターに付着)	102000	40000
噴霧・捕集後 生菌数合計	227000	217500

【0178】

噴霧および捕集の後、容器102中に菌希釈液Fが1.73mL残っていたので、噴霧前の生菌数は、3.27mLの菌希釈液F中の生菌数とした。実施例1における噴霧および捕集後の生菌数は、比較例1における噴霧および捕集後の生菌数の104.4%だった。

10

【0179】

次に、図17(a)に示す実施例2の殺菌フィルター82を用いて、上記実施例1と同様の実験を行った。実施例2の殺菌フィルター82は、実施例1の殺菌フィルター81と比較して、単位体積当たりの、殺菌作用を有する表面の総面積が大きい。

【0180】

図17(a)~(c)を参照して、実施例2の殺菌フィルター82を説明する。図17(a)~(c)は、殺菌フィルター82の構造を説明するための模式図である。

20

【0181】

図17(a)に示す殺菌フィルター82は、以下のように作製した。

【0182】

まず、実施例1の殺菌フィルター81と同様に、図17(b)に示すような内径5.5cm、長さ23cmの透明な円筒85を用意し、円筒85の内側の全面に、フィルム71を付与した。すなわち、図17(c)に示すように、殺菌フィルター82において、フィルム71は直径5.5cm、長さ23cmの円筒状に配置される。フィルム71は、円筒の内側に合成高分子膜34を有する。合成高分子膜34は、例えば、ベースフィルム(不図示)上に形成されている。

【0183】

次に、円筒85およびフィルム71の内側に、図17(c)に示すように、40枚のフィルム片74を配置する。フィルム片74のそれぞれは、1cm×25cmの短冊状であり、ベースフィルム(不図示)の両側に合成高分子膜34を有する構造である。フィルム71およびフィルム片74の合成高分子膜34は、上述した試料フィルムNo.3と同じ樹脂材料を用いて作製されたものである。

30

【0184】

殺菌フィルター82において、フィルム71が有する合成高分子膜34が画定する円筒内のフィルム71およびフィルム片74のモスアイ構造を有する表面の面積は、それぞれ以下の通りである。フィルム71は 5.5×23 (cm²)、フィルム片74は $1 \times 25 \times 40 \times 2$ (cm²)である。ここで、フィルム片74は、上述したように、両面にモスアイ構造を有する。殺菌フィルター82の内容積1cm³あたりの、モスアイ構造を有する表面の面積は、4.4cm²である。

40

【0185】

実施例2の殺菌フィルター82および比較例2の殺菌フィルター182を用いて、上記実施例1と同様の条件で実験を行った。ただし、以下の点において実施例1と異なる。容器102に入れた菌希釈液F中の菌数は、 $3.0E+06$ CFU/mLである。捕集された菌を含むインピンジャー104中の滅菌水100μLを、滅菌水で10倍に希釈し、菌希釈液Gを調製した。菌希釈液G100μLを、滅菌水で10倍に希釈し、菌希釈液Hを調製した。菌希釈液G100μLおよび菌希釈液H100μLを、それぞれ、寒天平板培地に広げて、37の恒温槽で培養し、17時間後に菌数をカウントした。菌数のカウ

50

トにおいて、サンプリングは3回ずつ行い、菌数は3回の平均値とした。また、殺菌フィルター82内に残留した菌の洗い出しは行わなかった。比較例2の殺菌フィルター182は、殺菌フィルター82におけるフィルム71をPETで形成した同一の形状のフィルムに置き換え、殺菌フィルター82におけるフィルム片74をPETで形成した1cm×12.5cmの短冊状のフィルム片80枚に置き換えたものである。

【0186】

得られた結果を表4に示す。

【0187】

【表4】

生菌数(CFU/mL)	実施例2	比較例2
噴霧・捕集後	2.5E+04	3.9E+04

10

【0188】

実施例2における噴霧および捕集後の生菌数は、比較例2における噴霧および捕集後の生菌数の64%まで減少した。実施例2の殺菌フィルターは、気体中に含まれる枯草菌に対して殺菌性を有することが分かった。

【0189】

実施例1と実施例2との差異は、単位体積当たりの、殺菌作用を有する表面の面積である。実施例1と実施例2とを比較した結果を表5に示す。

20

【0190】

【表5】

	体積1cm ³ あたりの表面積(cm ²)	比較例に対する生菌数(%)
実施例1	2.3	104.4
実施例2	4.4	64

【0191】

表5から、本発明の実施形態による殺菌フィルターは、気体に対して用いられる場合、単位体積1cm³当たりの、殺菌作用を有する表面の面積が例えば4.4cm²以上であることが好ましいことが分かる。

30

【産業上の利用可能性】

【0192】

本発明の実施形態による殺菌性表面を有する合成高分子膜およびそのような合成高分子膜を用いたフィルターまたは容器は、例えば、水回りの表面を殺菌する用途など、種々の用途に用いられ得る。本発明の実施形態による殺菌性表面を有する合成高分子膜、フィルターおよび容器は、安価に製造され得る。

【符号の説明】

【0193】

34A、34B 合成高分子膜

34Ap、34Bp 凸部

42A、42B ベースフィルム

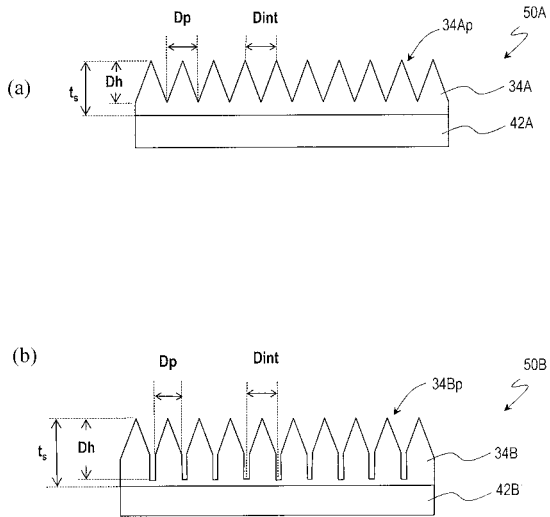
50A、50B、70、70A~70G、72A、72B フィルム

60A~60D、90B 容器

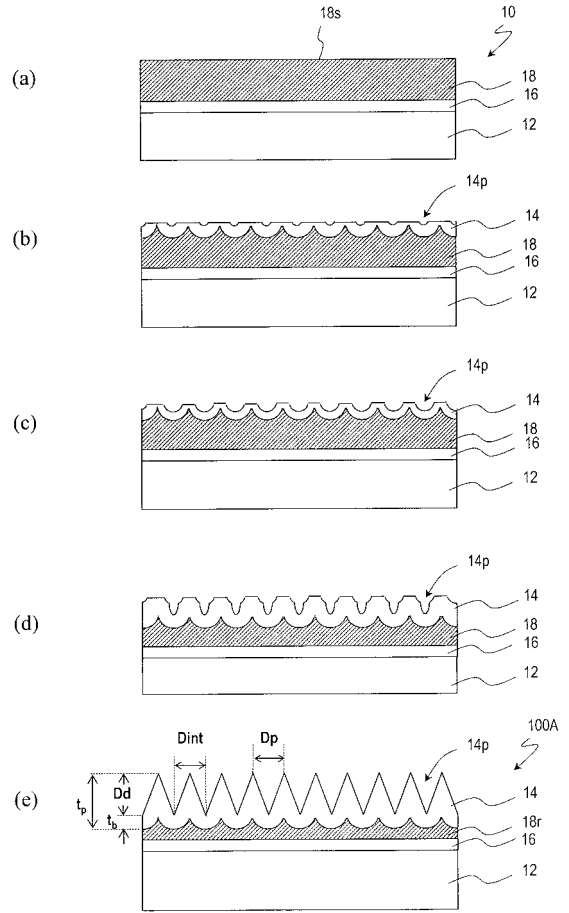
80A~80E、90A 殺菌フィルター

40

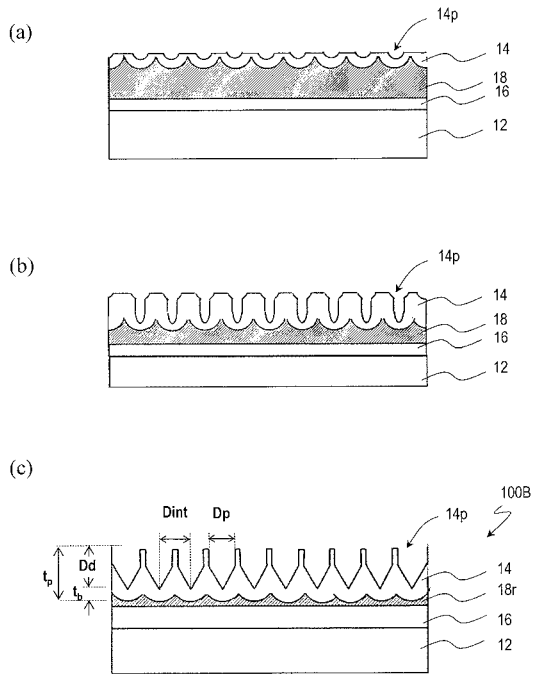
【 図 1 】



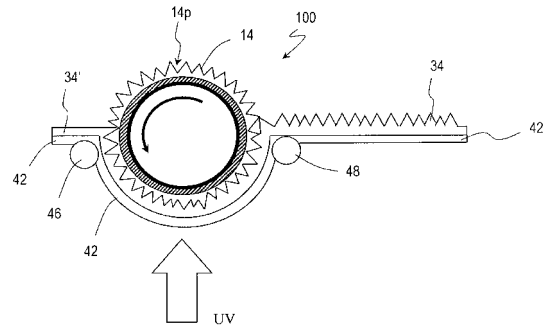
【 図 2 A 】



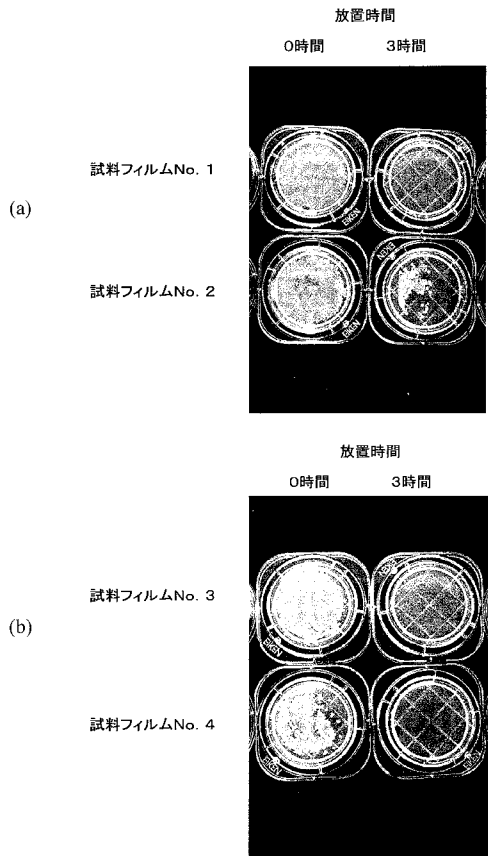
【 図 2 B 】



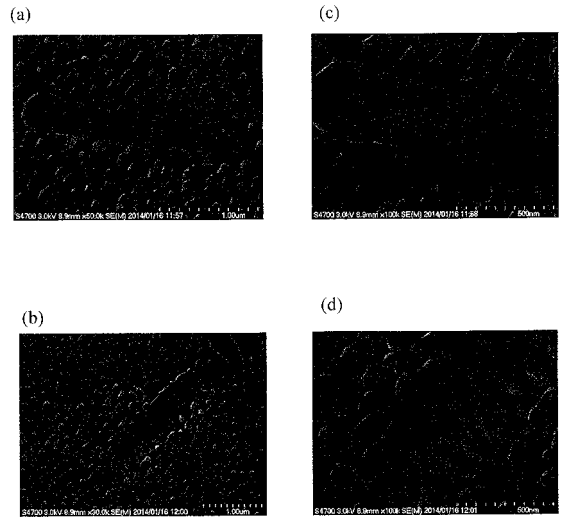
【 図 3 】



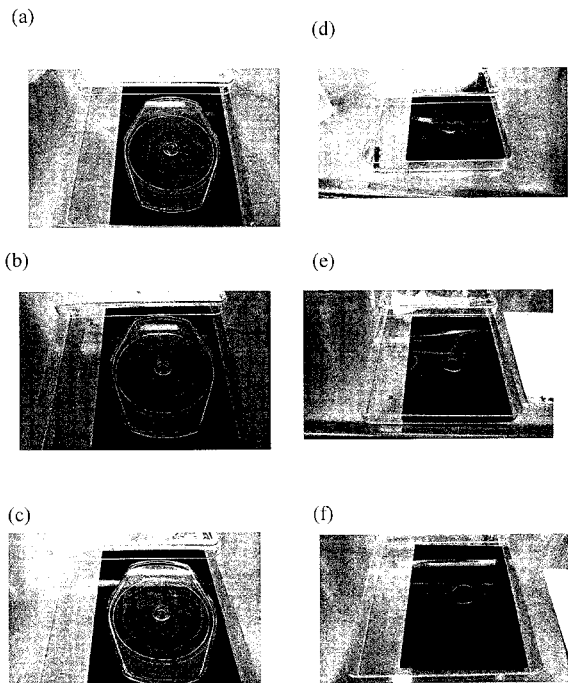
【 図 4 】



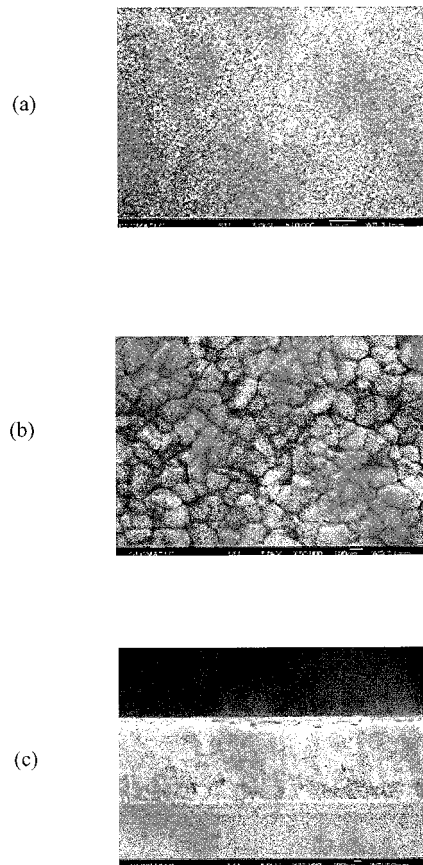
【 図 5 】



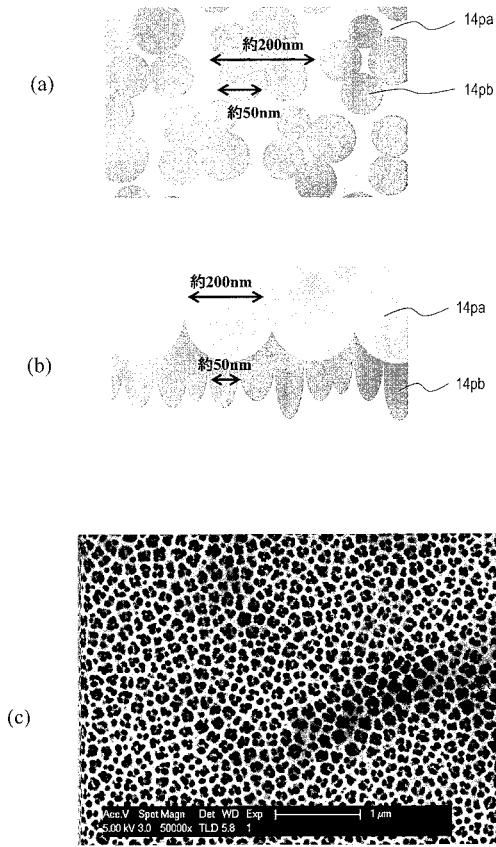
【 図 6 】



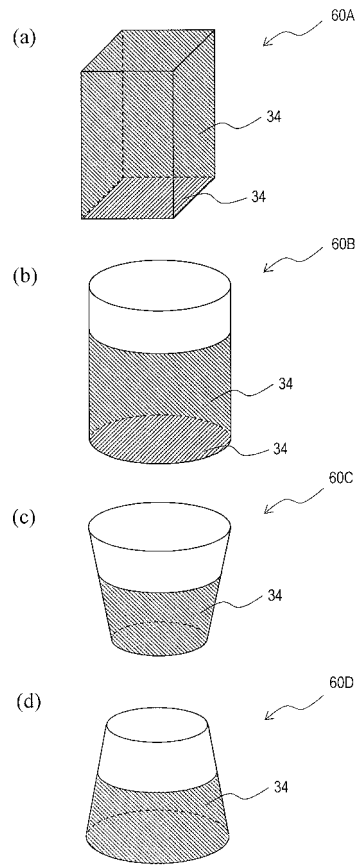
【 図 7 】



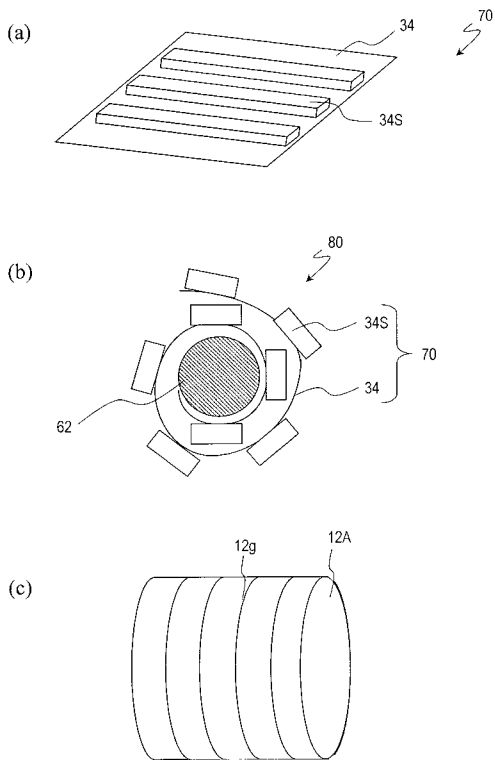
【 図 8 】



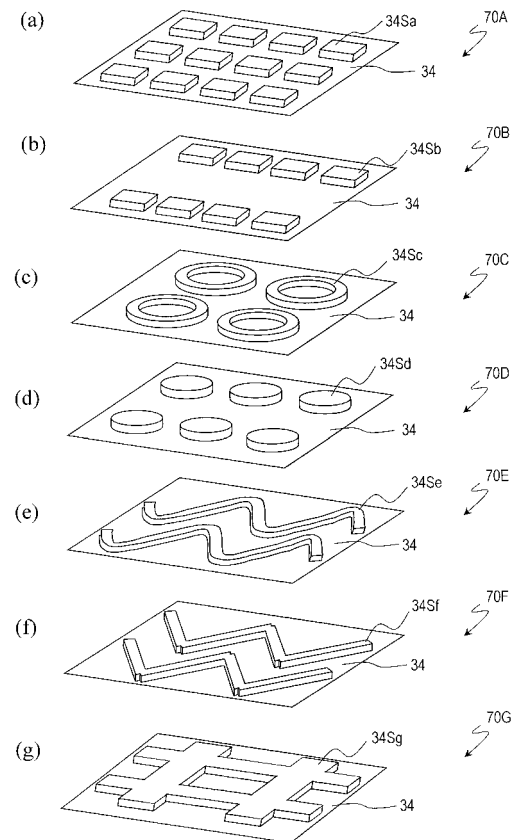
【 図 9 】



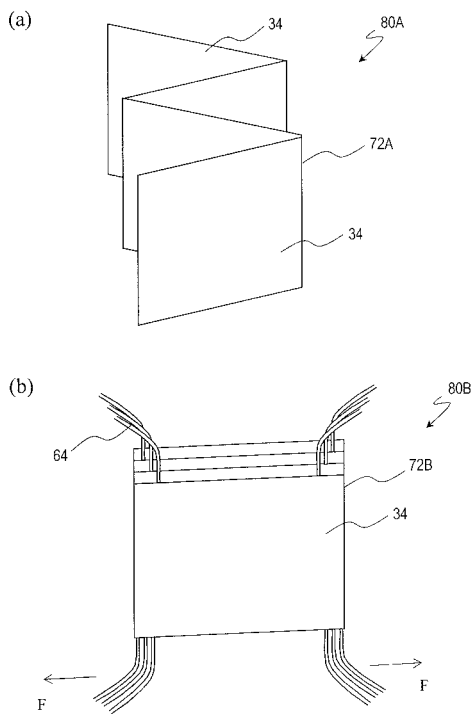
【 図 1 0 】



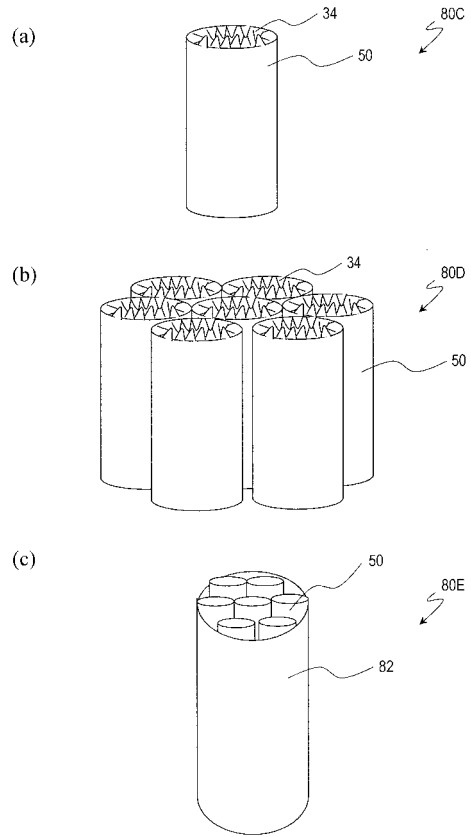
【 図 1 1 】



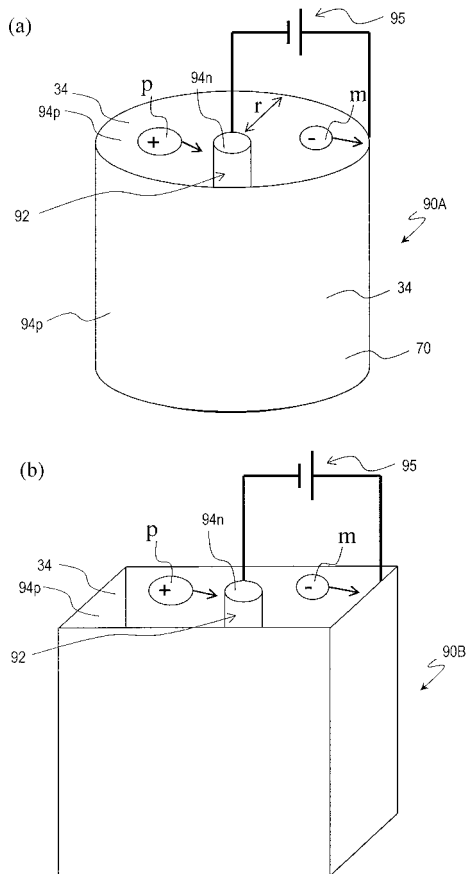
【 図 1 2 】



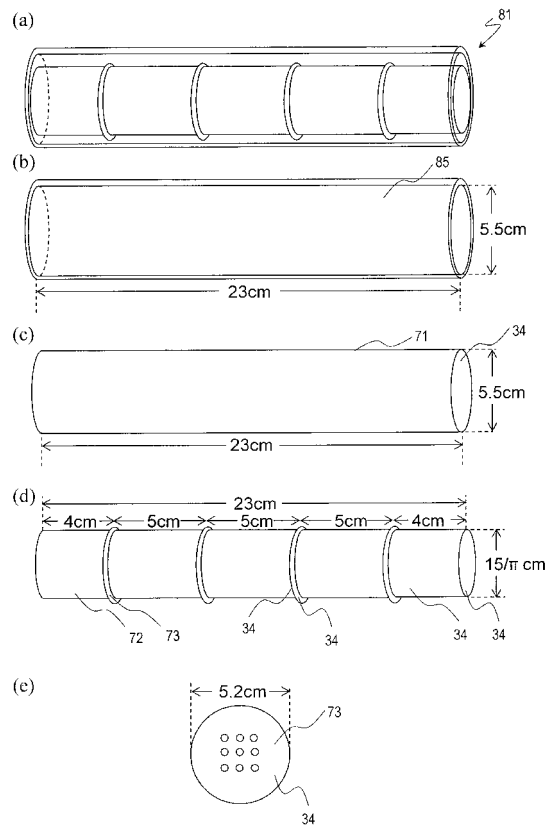
【 図 1 3 】



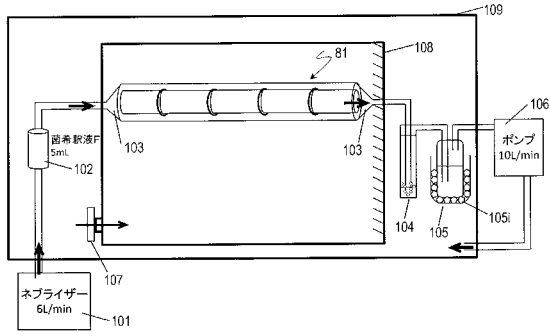
【 図 1 4 】



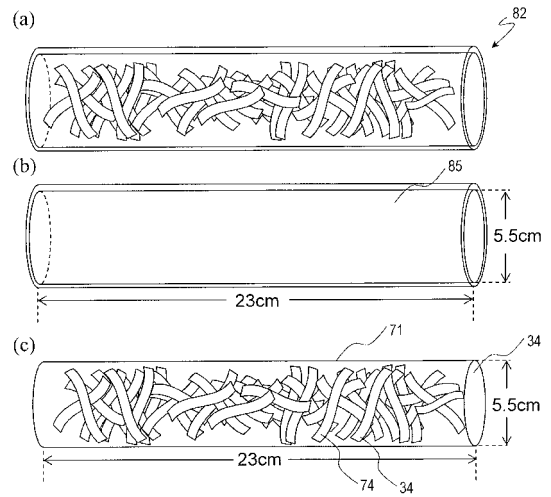
【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100202197
弁理士 村瀬 成康
- (74)代理人 100202142
弁理士 北 倫子
- (72)発明者 中原 隆裕
大阪府大阪市阿倍野区長池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 山田 美穂
大阪府大阪市阿倍野区長池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 箕浦 潔
大阪府大阪市阿倍野区長池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 高見 星司
大阪府大阪市阿倍野区長池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- Fターム(参考) 4C058 AA30 BB02 JJ03 JJ30

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第1部門第2区分

【発行日】平成30年4月19日(2018.4.19)

【公開番号】特開2016-135234(P2016-135234A)

【公開日】平成28年7月28日(2016.7.28)

【年通号数】公開・登録公報2016-045

【出願番号】特願2015-234832(P2015-234832)

【国際特許分類】

A 6 1 L 2/02 (2006.01)

C 2 5 D 11/04 (2006.01)

C 2 5 D 11/12 (2006.01)

C 2 5 D 11/24 (2006.01)

【F I】

A 6 1 L 2/02

C 2 5 D 11/04 3 0 2

C 2 5 D 11/12 Z

C 2 5 D 11/24 3 0 2

【手続補正書】

【提出日】平成30年3月8日(2018.3.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

空気または水を殺菌する方法であって、

法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、前記表面は、複数のスペーサ部をさらに有し、前記複数のスペーサ部は、前記合成高分子膜の前記表面上に空間を形成するように設けられている、殺菌フィルターを用意する工程と、

前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部に、前記空気または前記水を接触させる工程と

を包含する、殺菌方法。

【請求項2】

前記複数のスペーサ部の高さは、1μm以上である、請求項1に記載の殺菌方法。

【請求項3】

前記複数のスペーサ部は、柱状である、請求項1または2に記載の殺菌方法。

【請求項4】

前記殺菌フィルターは、スペーサをさらに有し、前記スペーサは、前記合成高分子膜の前記表面上に空間を形成するように配置されている、請求項1から3のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項5】

前記スペーサは、糸状である、請求項4に記載の殺菌方法。

【請求項6】

前記合成高分子膜は、前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない、請求項1から5のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項7】

空気または水を殺菌する方法であって、

法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、スペーサをさらに有し、前記スペーサは、前記合成高分子膜の前記表面上に空間を形成するように配置されている、殺菌フィルターを用意する工程と、

前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部に、前記空気または前記水を接触させる工程と
を包含する、殺菌方法。

【請求項8】

前記スペーサは、糸状である、請求項7に記載の殺菌方法。

【請求項9】

前記合成高分子膜は、前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない、請求項7または8に記載の殺菌方法。

【請求項10】

空気または水を殺菌する方法であって、

法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、前記合成高分子膜は、前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない、殺菌フィルターを用意する工程と、

前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部に、前記空気または前記水を接触させる工程と
を包含する、殺菌方法。

【請求項11】

前記予め決められた形状の配置において、前記合成高分子膜の断面は、少なくとも1つの環を形成する、請求項1から10のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項12】

前記予め決められた形状の配置において、前記合成高分子膜の断面は渦巻きを形成する、請求項1から10のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項13】

前記予め決められた形状は、蛇腹状である、請求項1から10のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項14】

前記殺菌フィルターは、前記合成高分子膜に接触された少なくとも1つの電極をさらに有する、請求項1から13のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項15】

前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部は、正に帯電している、請求項1から1

4のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項16】

前記合成高分子膜の前記表面の反対側の面の少なくとも一部は、負に帯電している、請求項1から15のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項17】

空気または水を殺菌する方法であって、

法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、前記予め決められた形状は円筒状であり、前記合成高分子膜は円筒を画定し、前記円筒の内側に、複数の合成高分子膜の薄片であって、それぞれが、法線方向から見たときの2次元的な大きさが20nm超500nm未満である複数の第3の凸部を有する表面を備える複数の合成高分子膜の薄片をさらに有する、殺菌フィルターを用意する工程と、

前記合成高分子膜の前記表面の少なくとも一部に、前記空気または前記水を接触させる工程と

を包含する、殺菌方法。

【請求項18】

前記円筒の内容積 1cm^3 あたりの、前記合成高分子膜の前記表面の面積と前記複数の合成高分子膜の薄片の前記表面の面積との和が 4.4cm^2 以上である、請求項17に記載の殺菌方法。

【請求項19】

前記合成高分子膜は、前記複数の第1の凸部に重畳して形成された複数の第2の凸部をさらに有し、前記複数の第2の凸部の2次元的な大きさは、前記複数の第1の凸部の2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない、請求項17または18に記載の殺菌方法。

【請求項20】

前記合成高分子膜の前記表面のヘキサデカンに対する静的接触角が 51° 以下である、請求項1から19のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項21】

前記合成高分子膜の前記表面のヘキサデカンに対する静的接触角が 31° 以下である、請求項1から20のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項22】

前記合成高分子膜の前記表面の水に対する静的接触角が 122.0° 以上 131.2° 以下である、請求項1から21のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項23】

前記合成高分子膜は、貫通孔を有する、請求項1から22のいずれかに記載の殺菌方法。

【請求項24】

前記複数の第1の凸部は略円錐形の部分を含む、請求項1から23のいずれかに記載の殺菌方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】殺菌作用を有するフィルターを用いた殺菌方法

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

本発明の実施形態による殺菌フィルターは、法線方向から見たときの直径が20nm超500nm未満である複数の第1の凸部を有する表面を備える合成高分子膜を有し、前記合成高分子膜は予め決められた形状に配置されており、前記予め決められた形状の配置において、前記表面の法線の傾きは、前記表面上の位置に依存して変化しており、かつ、前記表面の反対側の面の法線の傾きは、前記反対側の面上の位置に依存して変化しており、前記表面の少なくとも一部は、気体または液体に接するように構成されている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0119】

図8(a)および(b)に示すように、本実施形態による型の表面は、2次元的な大きさは20nm超500nm未満の範囲内にある複数の第1の凹部14paと、複数の第1の凹部14paに重畳して形成された複数の第2の凹部14pbをさらに有している。複数の第2の凹部14pbの2次元的な大きさは、複数の第1の凹部14paの2次元的な大きさよりも小さく、かつ、100nmを超えない。第2の凹部14pbの高さは、例えば、20nm超100nm以下である。第2の凹部14pbも、第1の凹部14paと同様に、略円錐形の部分を含むことが好ましい。