

(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2004-161832

(P2004-161832A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 85/00</b>	CO8G 85/00	4J031
<b>CO8G 61/02</b>	CO8G 61/02	4J032
<b>CO8G 61/12</b>	CO8G 61/12	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2002-327376 (P2002-327376)	(71) 出願人	502407912 千葉 史子 東京都杉並区下井草2-28-3
(22) 出願日	平成14年11月11日 (2002.11.11)	(71) 出願人	502407923 前田 裕子 東京都日野市多摩平3-16-5
特許法第30条第1項適用申請有り 平成14年5月10日 社団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集51巻 第4号」に発表		(71) 出願人	502408252 戸谷 健朗 東京都小金井市東町4-33-4 グレース武蔵野105
		(71) 出願人	598102993 渡邊 敏行 神奈川県相模原市星が丘1-1-12-801

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子微粒子およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本発明は、形状が均一な高分子微粒子の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の高分子微粒子の製造方法においては、最初に、アルミニウムを陽極酸化してポーラスアルミナを作製する。つぎに、このポーラスアルミナをテンプレートとして使用し、電解重合法により高分子微粒子をポーラスアルミナの孔内に作製する。つぎに、電解重合に使用したテンプレートを、酸性水溶液あるいはアルカリ性水溶液にて溶解させる。この結果、高分子微粒子のみをとりだすことができる。導電性を有する高分子微粒子を得ることができる。この高分子微粒子は、形状が均一な棒状の高分子微粒子である。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

棒状の高分子微粒子。

**【請求項 2】**

平均直径が、2 ~ 200 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 1 記載の高分子微粒子。

**【請求項 3】**

平均長さが、10 ~ 200000 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 2 記載の高分子微粒子。

**【請求項 4】**

導電性高分子化合物からなることを特徴とする請求項 2 記載の高分子微粒子。

**【請求項 5】**

ポリパラフェニレンビニレンからなることを特徴とする請求項 2 記載の高分子微粒子。

**【請求項 6】**

ポリピロールからなることを特徴とする請求項 2 記載の高分子微粒子。

**【請求項 7】**

電解重合法により高分子微粒子を作製するに際し、アルミニウムを陽極酸化してえられるポラスアルミナをテンプレートとして使用する、高分子微粒子の製造方法。

**【請求項 8】**

電解重合に使用したテンプレートを、酸性水溶液あるいはアルカリ性水溶液にて溶解させることにより高分子微粒子をとりだすことを特徴とする、請求項 7 の高分子微粒子の製造方法。

**【請求項 9】**

棒状の高分子微粒子であることを特徴とする請求項 8 の高分子微粒子の製造方法。

**【請求項 10】**

平均直径が、2 ~ 200 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 9 記載の高分子微粒子の製造方法。

**【請求項 11】**

平均長さが、10 ~ 200000 nm の範囲にあることを特徴とする請求項 10 記載の高分子微粒子の製造方法。

**【請求項 12】**

高分子微粒子が導電性高分子化合物からなることを特徴とする請求項 10 記載の高分子微粒子の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、高分子微粒子、特に棒状の高分子微粒子、およびその高分子微粒子を効率よく、均一性高く製造する方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

近年のマイクロエレクトロニクス of 進歩により、従来のバルクまたは分子サイズの間領域を構成するナノメートル (nm) スケールの超微粒子の材料に対する要求が急増している。上記の微粒子は、特異な表面構造に基づく触媒効果、サイズ効果による光物性、非線形光学特性等の極めて興味深い様々な性質を発現する。これまで、エレクトロニクス、触媒および非線形光学への分野への適用を意図して、無機半導体、金属およびセラミックスの微粒子の作製方法が検討されてきた。

**【0003】**

10

20

30

40

50

無機材料の微粒子は、一般に電気炉法、プラズマ法等の気相法またはフリーズドライ法、スプレードライ法等の液相法で調整されてきた。しかし、より高機能が期待される有機材料の微粒子は、無機材料に比べて例が少なく、不活性ガス中で蒸発させる気相法等が挙げられる。例えば、アントラセン、ピレン、フタロシアニン等の低分子量有機化合物、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン等の高分子微粒子の気相成長法が記載されている（例えば、非特許文献1参照。）。また、ステアリン酸カルシウムの気相法による微粒子作製の記載がある（例えば、非特許文献2参照。）。

【0004】

しかし、気相成長法には、(1)高温を要すること、(2)分子量10,000以下程度の低分子化合物に限られること、等の本質的な制約がある。一般に有機材料は耐熱性が低く劣化し易いため、この方法の適用には限度があり、また、粒径、結晶化度、分子量等を特定の範囲に規定することが難しく、応用する上で問題を生じやすい。そのため、より効果的な作製法が望まれていた。

10

【0005】

一方、有機物を含め各種材料の微粒子の作製方法としては、科学的凝縮法が知られており、例えば、イオウを無水アルコールに溶解後、水中に注ぎ入れる方法、カロチンをアセトンに溶解同様に水中に注ぐ方法等が開示されている（例えば、非特許文献3参照。）。しかし、有機物を含め各種材料の微粒子の作製方法としては、上述の程度で、事実上、有意義な機能性有機材料の微粒子についてはほとんど例がない。

【0006】

また、高分子微粒子を界面活性剤の存在下で重合して得る乳化重合法については、アクリル樹脂、スチレン樹脂等汎用高分子類に限定され、同時に製造時の制約から少量の乳化剤の内部への混入が避けられず、均一良質の微粒子は得られなかった。

20

【0007】

上記の種々の作製方法はすべて、作製される微粒子の大きさや粒径分布の制御が困難であったり、また棒状の微粒子を得られにくいという欠点が指摘されている。

【0008】

他方、棒状微粒子の典型であるカーボンナノチューブは、特異な電気的性質を示す期待からその研究、開発が盛んであるが、その作製法であるアーク放電法、レーザー照射法、化学気相重合法も、長さやアスペクト比の制御はやはり困難である。

30

【0009】

また、益田らは、陽極酸化されたアルミナをアルミニウムからはがし、イオンビーム照射により選択的にバリア層を破り貫通細孔を作製した。その貫通細孔中にポリチオフェン溶液を滴下し、注入し乾燥させた。この手法は、粒子を取り出す事を目的としていない（非特許文献4参照。）。

【0010】

なお、本発明に関連する技術内容が開示されている（例えば、非特許文献5,6参照。）。

【0011】

【非特許文献1】

豊玉著、機能材料 第7巻 6号 44~49頁(1987年6月号)

40

【非特許文献2】

八瀬ほか著、表面科学 第8巻 5号 434~439頁(1987年)

【非特許文献3】

B. ヤーゲンスほか著、玉虫訳「コロイド化学」20頁および256頁(1967年倍風館出版)

【非特許文献4】

第48回応用物理学関係連合講演会 講演予稿集(2001.3)29a-ZH-9

【非特許文献5】

高分子学会予稿集 Vol. 51, No. 4, p. 785

50

## 【非特許文献6】

高分子学会予稿集 Vol. 51, No. 12, p. 3151

## 【0012】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上述の益田らによって開発された手法では、アルミナテンプレートもポリマー溶液が付着しているため、細孔中だけでなく、表面にもポリマーが生成し、粒子として取り出そうとすると棒状微粒子が高分子薄膜上に林立した構造しか得られない。また、選択的に狙ったところしかポリマー溶液を注入しないため、粒子として取り出そうとする場合、粒子の数が極端に少ないという問題点がある。

## 【0013】

本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、形状が均一な高分子微粒子およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0014】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の高分子微粒子は、棒状の高分子微粒子である。

ここで、高分子微粒子の平均直径は、2 ~ 200 nmの範囲にあることが好ましい。また、高分子微粒子の平均長さは、10 ~ 20000 nmの範囲にあることが好ましい。また、高分子微粒子は導電性高分子化合物からなることが好ましい。また、高分子微粒子は、ポリパラフェニレンビニレンからなることが好ましい。また、高分子微粒子は、ポリピロールからなることが好ましい。

## 【0015】

本発明の高分子微粒子の製造方法は、電解重合法により高分子微粒子を作製するに際し、アルミニウムを陽極酸化してえられるポーラスアルミナをテンプレートとして使用方法である。

## 【0016】

ここで、上述の高分子微粒子の製造方法は、電解重合に使用したテンプレートを、酸性水溶液あるいはアルカリ性水溶液にて溶解させることにより高分子微粒子をとりだすことが好ましい。また、高分子微粒子は、棒状の高分子微粒子であることが好ましい。また、高分子微粒子の平均直径は、2 ~ 200 nmの範囲にあることが好ましい。また、高分子微粒子の平均長さは、10 ~ 20000 nmの範囲にあることが好ましい。また、高分子微粒子は、導電性高分子化合物からなることが好ましい。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

まず、高分子微粒子の製造方法について説明する。

この製造方法は、陽極酸化して得られるポーラスアルミナをテンプレートとして、高分子微粒子の電解重合を行い、さらに、アルミテンプレートを溶解することにより高分子微粒子を単体で取り出す方法である。

## 【0018】

アルミニウムを陽極酸化して得られるポーラスアルミナについて説明する。本発明に使用するポーラスアルミナとしては、例えば、アルミニウムを酸性電解液中あるいはアルカリ電解液中で陽極酸化することによりアルミニウムの表面に形成される多孔性のアルミナ膜であり、膜面に垂直な細孔が自己規制化的に形成され、細孔径の均一性が比較的良好であるという特徴を有しているものが採用される。

## 【0019】

アルミニウム陽極酸化皮膜を用いる方法をさらに詳細に説明する。本発明で用いるアルミニウム上の微細孔を有するアルミニウム陽極酸化皮膜は、硫酸、蔞酸、あるいはリン酸等の水溶液中でアルミニウムを陽極酸化することにより容易に得られる。陽極酸化皮膜内に形成される細孔は、微小均一で、実質的に互いに平行で、ほぼ等間隔に分布している。細孔の孔径、長さ、間隔等は、使用する電解液、対極間電圧、液温等の電解条件により制御さ

10

20

30

40

50

れる。電解条件を制御することによって、例えば5～500nmの孔径、0.05～500μmの孔の長さ、および0.05～0.5μmの孔間隔を有する孔径および孔間隔の揃ったアルミニウム陽極酸化皮膜を得ることが可能である。

【0020】

つぎに、電解重合について説明する。

電解重合法により高分子微粒子を作製するに際し、陽極に上述のポーラスアルミナをテンプレートとして用いることにより、その細孔中に本発明の高分子微粒子を生成することができる。

【0021】

本発明に係る高分子微粒子の電解重合は、支持電解質の存在下で行われる。支持電解質としては、テトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸テトラn-ブチルアンモニウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラメチルアンモニウム、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、過塩素酸テトラn-ブチルアンモニウム、過塩素酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸テトラメチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸テトラn-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロヒ素酸テトラn-ブチルアンモニウム、ヘキサフルオロヒ素酸ナトリウム、硫酸、硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラn-ブチルアンモニウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、p-トルエンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、p-トルエンスルホン酸テトラn-ブチルアンモニウムなどが挙げられる。

10

20

【0022】

電解重合で使用される極性溶媒としては、特に限定されず、水、アセトニトリル、DMF、ニトロベンゼン、クロロホルム、テトラヒドロフランなどを用いることができる。

【0023】

本発明における陽極としては、上述したポーラスアルミナが用いられ、陰極としては、鉄、カーボン、アルミニウム、金、白金、導電性ガラスなどから成る電極が用いられる。

【0024】

本発明で用いられる電解重合法は、定電圧法や定電流法が使用でき、あるいは電圧、電流のいずれか一方を段階的に、パルスのまたはサイクリック的に変化させる方法も採用できる。電圧値、電流値、電気量、重合度、重合雰囲気等の重合条件は、製造すべき導電性高分子膜の種類、特性、膜厚等に応じて適宜選定することができる。

30

【0025】

本発明で使用する、高分子微粒子を生成させる材料としてはピロール、チオフェン、フラン、*1,2,3,4*-tetra bromo - p - xylene、アニリン、アセチレンなどが挙げられる。

【0026】

高分子微粒子としては、ポリピロール、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリチオフェン等の導電性高分子化合物が好ましい。

【0027】

つぎに、テンプレートの溶解について説明する。

電解重合に使用したテンプレートを、酸性水溶液あるいはアルカリ性水溶液にて溶解させることにより高分子微粒子のみをとりだすことができる。

40

【0028】

テンプレートを溶解する方法としては、アルミニウムを溶解させる為の通常的手法、例えば、超音波、攪拌、溶解液温の上昇等種々の方法を挙げることができる。

超音波を用いた場合、1.25MのNaOH水溶液中に約4分間浸漬することでテンプレートを溶解することができる。

【0029】

テンプレートを溶解する溶解液について説明する。酸化アルミを溶かす溶液は酸性水溶液

50

またはアルカリ性水溶液である。具体的には、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  などの酸性水溶液、または $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$  などのアルカリ性水溶液を挙げることができる。

【0030】

つぎに、溶液の透析について説明する。

高分子微粒子が分散したアルカリ性水溶液に酸性水溶液を加え酸性にし攪拌した後、この酸性の溶液を透析処理することができる。透析処理することにより、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$  を除去することができる。

【0031】

透析膜としては、セルロースなどを使用できる。

10

なお、この透析処理は他のイオンとの共存が許されるならば省略してもかまわない。

【0032】

つぎに、上述の方法により製造された高分子微粒子について説明する。

高分子微粒子の形状は、棒状である。棒形状の断面はほぼ円形である。棒形状の長手方向はほぼ均一な太さである。

【0033】

高分子微粒子は、平均直径が $2 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲にあるものを製造することができる。ここで、平均直径とは、電子顕微鏡観察により、20個の高分子微粒子の直径を計測し、平均した値である。

【0034】

高分子微粒子の平均直径はつぎの方法により制御できる。すなわち、テンプレートを陽極酸化法により作製する際の印加電圧を制御することにより平均直径を変化させることができる。

20

【0035】

高分子微粒子は、平均長さが、 $10 \sim 200000 \text{ nm}$ の範囲にあるものを製造することができる。ここで、平均長さとは、電子顕微鏡観察により、20個の高分子微粒子の長さを計測し、平均した値である。

【0036】

高分子微粒子の平均長さはつぎの方法により制御できる。すなわち、高分子微粒子の長さは、電解重合の際の電解重合時間(クーロン量)により制御できる。電解重合時間に比例して粒子長は長くなる。

30

【0037】

高分子微粒子の応用例について説明する。高分子微粒子は、ナノコンポジットの添加物として、または単電子トランジスタ、光素子(非線形光学素子)などとして利用することができる。以下に具体的に説明する。

【0038】

ナノコンポジット

ポリマーなどの材料の中に高分子微粒子を混ぜる(ドーピング)。高分子微粒子を混ぜたポリマーなどを溶融させ、フィルム状(たとえば)にする。そうすることにより、導電性・強度の増大が期待できる。なぜなら、高分子微粒子の材料は導電性高分子であり、導電性を持つため、ドーピングすると導電性を付与できる。また、高分子微粒子のサイズ・静電性に起因してドーピングすると強度が増大するのである。

40

【0039】

単電子トランジスタ

従来のトランジスタとは異なり、媒体荷電粒子をひとつの電子という量子的極限にまで小さくすることができる。この電子一個というオーダーは、最小のものとなる。これによりトランジスタに必要なエネルギーは最小にとどまり、大きさだけでなく、消費エネルギー最小のトランジスタとなる。

【0040】

単電子トランジスタは、クーロンブロックを代表とする量子的現象を利用している

50

。従来ではナノサイズの無機物半導体を利用するものであるが、われわれは高分子微粒子（導電性高分子）を用いる。単電子トランジスタを作成するには、高分子微粒子のサイズを量子効果が現れるナノサイズまで小さくすることが必要になる。サイズをナノレベルにまですれば、光子や電子の波動性に起因した量子効果が現れ、エネルギーバンドの離散化が起こる。エネルギー順位が離散化した状態では、たとえばクーロンブロックードのように高分子微粒子にひとつの電子が帯電した状態とそうでない状態とでは、エネルギー順位に有限なギャップができる。このギャップを、電位を介して利用すれば、高分子微粒子に一電子が帯電した状態をデジタル的に識別することが可能となる。こうした識別は、粒子の最小化に伴い、エネルギー順位が離散化、すなわち量子化することで可能となる技術である。

10

## 【0041】

高分子微粒子が、一電子をトラップし帯電することにより電子によるポテンシャルの変化が起こり、エネルギー固有値に変化が生じる。トランジスタのようにゲート、エミッター、コレクターによる産電極を用いて、エネルギー固有値の変化によってエミッター - コレクター間のトンネル電流が大きく変化するように組み合わせれば、高分子微粒子を用いた単電子トランジスタを実現することが可能となる。

## 【0042】

## 光学素子

光の増幅や変調、光メモリー動作に必要な光学非線形性。ナノサイズの粒子は、粒子中で光のエネルギーを受け取った電子が複数個同時に存在すると、電子同士が互いに影響を及ぼしあい非線形性が生じる。したがって、ナノサイズの粒子は非線形光学デバイスとして有望な材料だといえる。

20

## 【0043】

以上のことから、本実施の形態によれば、アルミニウムを陽極酸化してえられるポーラスアルミナをテンプレートとして使用し、このテンプレートを溶解させることにより高分子微粒子をとりだすので、形状が均一な高分子微粒子を得ることができる。すなわち、高度に制御された平均直径および平均長さの高分子微粒子を得ることができる。また、この高分子微粒子は各種エレクトロニクス等広範な分野の材料として利用可能である。

## 【0044】

なお、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

30

## 【0045】

## 【実施例】

つぎに、本発明にかかる実施例について具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

## 【0046】

## [実施例1]

電解研磨済みのAl板（厚さ = 0.5 mm）に陽極酸化反応処理を施し、テンプレートとなるアルミナ（ $Al_2O_3$ ）を作製する。このときの反応は、15質量%の硫酸水溶液（18）中で陽極Al板と陰極Cとの間に約15Vの電位差を30～35分間かけて行なわれる。この条件で陽極酸化反応することにより直径約20nm、深さ約10μmの孔が垂直に配列したアルミナを得ることができる。

40

## 【0047】

つぎに、作用電極のアルミナに約 - 1.5 V vs 飽和カロメル電極（SCE）の電位かけることにより、電解重合反応を行なう。この時の反応は、0.05Mのモノマーである  $Br_4C_6H_4$  - tetrabromo - p - xylene、0.1Mの電解質（tetraethylammonium tetrafluoroborate）、0.2質量%の $H_2O$ の入ったDMF溶液（室温）中で行なわれた。対電極としては、Pt板を用いた。この重合により、アルミナの孔内にポリパラフェニレンビニレン（poly（p - phenylenevinylene））が生成する。

50

## 【0048】

その後、高分子微粒子の分散液を得るため、孔内にポリマーが重合されたテンプレート ( $Al_2O_3$ ) を 1.25 M の NaOH 水溶液中に約 4 分間つけながら、超音波洗浄をかけ、テンプレートを溶解した。この操作により NaOH 水溶液中に高分子微粒子が分散した。

## 【0049】

一連の操作により、平均直径 20 nm の poly(p-phenylenevinylene) を得ることができた。poly(p-phenylenevinylene) の確認は、透過電子顕微鏡観察により行なった。

## 【0050】

高分子微粒子の直径の測定は、透過型電子顕微鏡観察による計測により行った。

## 【0051】

平均直径とは、電子顕微鏡観察により、20 個の高分子微粒子の直径を計測し、平均した値である。

## 【0052】

## [実施例 2]

電解研磨済みの Al 板 (厚さ = 0.5 mm) に陽極酸化反応処理を施し、テンプレートとなるアルミナ ( $Al_2O_3$ ) を作製する。このときの反応は、15 質量% の硫酸水溶液 (18) 中で陽極 Al 板と陰極 C との間に約 15 V の電位差を 30 ~ 35 分間かけて行なわれる。この条件で陽極酸化反応することにより直径約 20 nm、深さ約 10  $\mu$ m の孔が垂直に配列したアルミナを得ることができる。

## 【0053】

つぎに、作用電極のアルミナに約 1.0 V vs 飽和カロメル電極 (SCE) の電位かけることにより、電解重合反応を行なう。この時の反応は、0.05 M のモノマーであるピロール、0.1 M の電解質 (過塩素酸リチウム) の入ったアセトニトリル溶液 (室温) 中で行なわれた。対電極としては、Pt 板を用いた。この重合により、アルミナの孔内にポリマー (polypyrrole) が生成する。

## 【0054】

その後、テンプレートであるアルミナを 1.25 M · NaOH 水溶液により溶解し、ポリマーのみを溶液中に分散させる。

## 【0055】

一連の操作により、平均直径 20 nm、平均長さ 6  $\mu$ m のポリピロールを得ることができた。ポリピロールの確認は、透過電子顕微鏡により行なった。

高分子微粒子の長さの測定は、透過型電子顕微鏡観察による計測により行った。

平均長さとは、電子顕微鏡観察により、20 個の高分子微粒子の長さを計測し、平均した値である。

なお、高分子微粒子の直径の測定方法と平均直径の定義は、実施例 1 と同様である。

## 【0056】

## [実施例 3]

電解研磨済みの Al 板 (厚さ = 0.5 mm) に陽極酸化反応処理を施し、テンプレートとなるアルミナ ( $Al_2O_3$ ) を作製する。このときの反応は、15 質量% の硫酸水溶液 (18) 中で陽極 Al 板と陰極 C との間に約 10 V の電位差を 30 ~ 35 分間かけて行なわれる。この条件で陽極酸化反応することにより直径約 13 nm、深さ約 10  $\mu$ m の孔が垂直に配列したアルミナを得ることができる。

## 【0057】

つぎに、作用電極のアルミナに約 1.0 V vs 飽和カロメル電極 (SCE) の電位かけることにより、電解重合反応を行なう。この時の反応は、0.05 M のモノマーであるピロール、0.1 M の電解質 (過塩素酸リチウム) の入ったアセトニトリル溶液中 (室温) で行なわれた。対電極としては、Pt 板を用いた。この重合により、アルミナの孔内にポリマーが生成する。

10

20

30

40

50

## 【0058】

その後、テンプレートであるアルミナを1.25 M・NaOH水溶液により溶解し、ポリマーのみを溶液中に分散させる。

## 【0059】

一連の操作により、平均直径13 nmのポリピロールを得ることができた。ポリピロールの確認は、透過電子顕微鏡により行なった。なお、高分子微粒子の直径の測定方法と平均直径の定義は、実施例1と同様である。

## 【0060】

## [実施例4]

電解研磨済みのAl板(厚さ=0.5 mm)に陽極酸化反応処理を施し、テンプレートとなるアルミナ( $Al_2O_3$ )を作製する。このときの反応は、15質量%の硫酸水溶液(18)中で陽極Al板と陰極Cとの間に約15 Vの電位差を30~35分間かけて行なわれる。この条件で陽極酸化反応することにより直径約20 nm、深さ約10  $\mu$ mの孔が垂直に配列したアルミナを得ることができる。

10

## 【0061】

つぎに、作用電極のアルミナに約1.0 V vs 飽和カロメル電極(SCE)の電位かけることにより、電解重合反応を行なう。この時の反応は、0.05 Mのモノマーであるピロール、0.1 Mの電解質(過塩素酸リチウム)の入ったアセトニトリル溶液(室温)中に行なわれた。対電極としては、Pt板を用いた。この重合により、アルミナの孔内にポリマー(poly pyrrole)が生成する。

20

## 【0062】

その後、高分子微粒子の分散液を得るため、孔内にポリマーが重合されたテンプレート( $Al_2O_3$ )を1.25 MのNaOH水溶液中に約4分間つけながら、超音波洗浄をかけ、テンプレートを溶解した。この操作によりNaOH水溶液中に高分子微粒子が分散した。

## 【0063】

つぎに、高分子微粒子が分散した1.25 MのNaOH水溶液に1.25 MのHCl水溶液を約2、3倍加え酸性にし、攪拌した。ある程度透明になったら、この酸性の溶液を透析処理し、 $Na^+$ 、 $Al^{3+}$ を除去した。

30

## 【0064】

透析処理は、透析膜にその酸性の溶液を入れて、透析膜の端を結び、純水が入ったビーカーに透析膜を浸して行なった。この透析処理は、溶液が中性になるまで行なった。使用した透析膜は、光和機材(株)製で穴径が24オングストロームのもので洗浄処理を施してから、透析処理に利用した。

## 【0065】

透析処理をすることにより次のような効果が得られる。透析処理をすることによりNaOH水溶液中ではなく、純粋な水中に高分子微粒子のみを存在させることができる。

## 【0066】

したがって、NaOH水溶液中では、テンプレートのアルミナの溶解の際に出てくるAlイオンが沈殿物や錯体を作る可能性があるが、透析処理をすることにより水中で保存できるのでこれらの沈殿物や錯体を作る可能性がなくなる。

40

## 【0067】

また、水中に高分子微粒子のみが分散している系なので、高分子微粒子の分散液の性質を測る際や、粒子の観察を行なう際に、他の邪魔なものがないために粒子特有の性質の測定や形状の観察・測定が容易になる。

## 【0068】

一連の操作により、平均直径20 nmのポリピロールを得ることができた。ポリピロールの確認は、透過電子顕微鏡により行なった。なお、高分子微粒子の直径の測定方法と平均直径の定義は、実施例1と同様である。

## 【0069】

50

以上のことから、本実施例によれば、アルミニウムを陽極酸化してえられるポーラスアルミナをテンプレートとして使用し、このテンプレートを溶解させることにより高分子微粒子のみをとりだすので、形状が均一な高分子微粒子を得ることができる。すなわち、高度に制御された平均直径および平均長さの高分子微粒子を得ることができる。

【 0 0 7 0 】

【 発 明 の 効 果 】

アルミニウムを陽極酸化してえられるポーラスアルミナをテンプレートとして使用し、このテンプレートを溶解させることにより高分子微粒子をとりだすので、形状が均一な高分子微粒子を得ることができる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100122884

弁理士 角田 芳末

(74)代理人 100113516

弁理士 磯山 弘信

(72)発明者 千葉 史子

東京都杉並区下井草 2 - 2 8 - 3

(72)発明者 前田 裕子

東京都日野市多摩平 3 - 1 6 - 5

(72)発明者 戸谷 健朗

東京都小金井市東町 4 - 3 3 - 4 グレース武蔵野 1 0 5

(72)発明者 渡邊 敏行

神奈川県相模原市星が丘 1 - 1 - 1 2 - 8 0 1

Fターム(参考) 4J031 CA02 CA07 CA90 CE01 CE06 CG35

4J032 BA13 BB01 BC21 BC24 BC29 CA04 CB01 CE09 CE20 CG01