

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010年4月1日(01.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/035799 A1

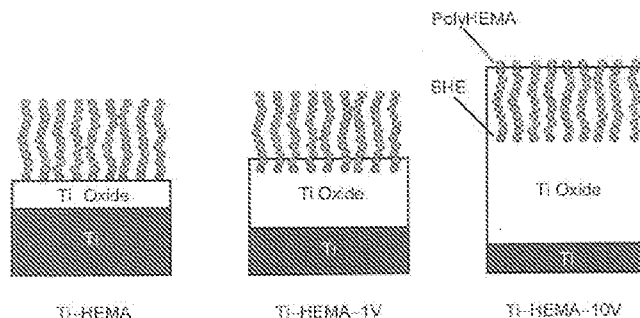
- (51) 国際特許分類:
B32B 15/04 (2006.01) *H01L 21/312* (2006.01)
A61L 27/00 (2006.01) *H01L 21/316* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/066680
- (22) 国際出願日: 2009年9月25日(25.09.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-247361 2008年9月26日(26.09.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東京医科歯科大学(National University Corporation Tokyo Medical and Dental University) [JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 Tokyo (JP). 独立行政法人物質・材料研究機構(National Institute for Materials Science) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 埴 隆夫(HANAWA, Takao) [JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP). 堤 祐介(TSUTSUMI, Yusuke) [JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP). 南 広祐(NAM, Kwangwoo) [KR/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP). 岸田 晶夫(KISHIDA, Akio) [JP/JP]; 〒1138510 東京都文京区湯島一丁目5番45号 国立大学法人東京医科歯科大学内 Tokyo (JP). 小林 尚俊(KOBAYASHI, Hisatoshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 吉川 千晶(YOSHIKAWA, Chiaki) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号

[続葉有]

(54) Title: POLYMER BRUSH COMPOSITE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 高分子ブラシ複合体およびその製造方法

[図2]



(57) Abstract: A polymer brush composite comprising a base, a solid substance layer arranged on the base and containing at least one of a metal and a metal oxide, and a plurality of polymer chains which penetrate the solid substance layer in such a manner that one end of each polymer chain is arranged on the upper side of the base and the other end thereof is exposed in a surface of the solid substance layer, said surface being on the reverse side of the base-side surface thereof. The polymer brush composite is a composite material which has a surface wherein an organic polymer compound and an inorganic substance are uniformly present, and exhibits good adhesion to organic polymer compounds and inorganic substances.

(57) 要約: 基材と、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含み前記基材上に配置された固体層と、一方の末端が前記基材の上側に配置され、他方の末端が前記固体層の基材とは反対側の面に露出するように前記固体層を貫通している複数の高分子鎖と、を備えた高分子ブラシ複合体は、有機高分子化合物と無機物との接着性が良好で、有機高分子化合物と無機物とが均一に混在する表面を有する複合材料である。



WO 2010/035799 A1



H K新宿ビル7階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 高分子ブラシ複合体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、高分子ブラシ複合体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 有機高分子化合物と金属等の無機物とからなる複合材料として、様々なものが提案されている。例えば、金属等の基材とその表面に片末端が固定された高分子化合物とからなる複合材料が提案されている（例えば、特開2006-177914号公報参照）。また、金属等の基材と生体適合材料層とをバインダー層を介して接合した複合材料が提案されている（例えば、特開2007-260247号公報参照）。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0003] しかしながら、特開2006-177914号公報または特開2007-260247号公報に記載の複合材料では、無機物上に有機高分子化合物が、有機高分子化合物の一端のみで固定化されているものであり、有機高分子化合物と無機物との結合性が不十分であり、また、無機物中に有機高分子化合物が方向性を持って均一に混在する複合材料表面を形成することはできなかった。

本発明は、有機高分子化合物と無機物との結合性が良好で、有機高分子化合物の全体あるいはその一部が無機物中に方向性を持って均一に混在する表面を有する複合材料およびその製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0004] 本発明の第1の態様は、基材と、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含み前記基材上に配置された固体層と、一方の末端が前記基材の上側に配置されると共に他方の末端が前記固体層の基材とは反対側の面に露出するように前記固体層を貫通している複数の高分子鎖と、を備えた高分子ブラシ複

合体である。

[0005] また前記高分子鎖は、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) が 1.0 以上 1.5 以下であることが好ましい。

[0006] 本発明の第 2 の態様は、基材上に、一方の末端が前記基材上に配置された複数の高分子鎖を形成する高分子ブラシ形成工程と、媒体中で、前記基材に電圧を印加して、前記基材上の前記高分子鎖が形成されている面上の前記高分子鎖が固定されていない領域に、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を形成する固体層形成工程と、を備える高分子ブラシ複合体の製造方法である。

[0007] 前記高分子ブラシ形成工程は、前記基材上に複数の重合開始点を形成する工程と、前記複数の重合開始点を起点として重合性単量体を重合させる工程とを備えることが好ましい。

さらに前記固体層形成工程は、陽極酸化によって金属酸化物層を形成することが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、有機高分子化合物と無機物との結合性が良好で、有機高分子化合物の全体あるいはその一部が無機物中に方向性を持って均一に混在する表面を有する複合材料およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 本発明の実施例にかかる基材上に高分子鎖を形成する方法の一例を模式的に示す概略図である。

[図2] 本発明の実施例にかかる高分子ブラシおよび高分子ブラシ複合体の構造の一例を示す概略断面図である。

[図3] 本発明の実施例にかかる XPS の結果を示す図であり、上段は陽極酸化処理前、下段は陽極酸化処理後の結果を示す。

[図4] 本発明の実施例にかかる AES の結果を示す図であり、左側は陽極酸化処理前、右側は陽極酸化処理後の結果を示す。

[図5] 本発明の実施例にかかる細胞接着性の評価結果を示す蛍光顕微鏡写真で

ある。

発明を実施するための最良の形態

[0010] 本発明の高分子ブラシ複合体は、基材と、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含み前記基材上に配置された固体層と、一方の末端が前記基材の上側に配置され、他方の末端が前記固体層の基材に対向している面とは反対側の面に露出するように伸長した状態で、前記固体層を貫通している複数の高分子鎖とを備える。

かかる構成であることにより、各高分子鎖の一方の末端側が前記固体層内に埋没した状態となり、有機高分子鎖と無機物（固体層）との結合性が良好で、有機高分子化合物が無機物中に方向性を持って均一に混在する表面を有する複合材料とすることができる。

[0011] 前記基材としては、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を配置可能で、高分子鎖の片末端を配置可能なものであれば特に制限はないが、導電性を有するものであることが好ましい。また、少なくとも高分子鎖が配置される面は、平滑であることが好ましい。前記基材としては、例えば、金属、金属酸化物、合金、半導体等を挙げることができる。

[0012] また前記金属としては、例えば、金、銀、銅、白金、チタン、アルミニウム、ニッケル、ジルコニウム等を挙げることができる。また前記金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化クロム、酸化アルミニウム等を挙げることができる。また前記合金としては、チタン合金、コバルトクロム合金、ステンレス鋼、金合金等を挙げることができる。さらに前記半導体としては、シリコン等を挙げることができる。

[0013] 本発明における基材は、高分子ブラシ複合体の目的に応じて適宜選択することができるが、例えば生体適合性の観点から、チタン、ジルコニウム、コバルトクロム合金、ステンレス鋼、金合金から選ばれることが好ましく、チタン、ジルコニウム、金から選ばれることがより好ましい。

[0014] また前記固体層は、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む。固体層における金属および金属酸化物としては、例えば、チタン、ジルコニウム

等の金属とそれらの酸化物を挙げることができる。

本発明において固体層における金属および金属酸化物は、高分子ブラシ複合体の目的に応じて適宜選択することができるが、固体層の形成性の観点から、前記基材が含む金属の少なくとも1種と同一の金属またはその酸化物であることが好ましい。

[0015] また前記高分子鎖を構成するポリマーとしては、その片末端が前記基材上に配置可能であれば特に制限はなく、付加重合系ポリマーであっても、縮合重合系ポリマーであってもよい。具体的には、ビニル系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマーで、ポリカーボネート系ポリマー、ポリウレア系ポリマー、ポリエーテル系ポリマー、およびポリイミド系ポリマー等を挙げることができ、ビニル系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、またはポリエーテル系ポリマーであることが好ましい。

本発明において前記高分子鎖は、高分子ブラシ複合体の目的に応じて適宜選択することができる。

[0016] 本発明において前記高分子鎖を構成するポリマーは、通常用いられるモノマーを用いて合成することができる。例えば、付加重合系ポリマーを構成するためのモノマーとしては、アクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリル酸エステル、メタクリルアミド、ビニルエステル、ビニルエーテル、オレフィン等を挙げることができる。またポリウレタン系ポリマーは、ジオール化合物とジイソシアネート化合物の重合によって得ることができる。またポリエステル系ポリマーは、ジオール化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合、ラクトン類の開環重合によって得ることができる。さらにポリアミド系ポリマーは、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物の縮合重合、アミノカルボン酸化合物の縮合重合、ラクタム類の開環重合によって得ることができる。

尚、本発明におけるポリマー合成条件は、使用するモノマーに応じて適宜選択することができる。

[0017] 本発明における高分子鎖を構成するポリマーとしては、汎用性の観点から、ビニル系ポリマーであることが好ましい。

また前記ビニル系ポリマーを合成する方法としては、リビングラジカル重合法、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合等を挙げることができる。本発明においては、産業化、簡便さの観点から、リビングラジカル重合法であることが好ましい。

[0018] 本発明における前記高分子鎖の重量平均分子量については、特に制限はなく、例えば、400～1000万とすることができ、1万～20万であることが好ましい。

また本発明において前記高分子鎖は、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) が1.0～1.5であることが好ましく、1.0～1.3であることがより好ましい。 M_w/M_n が前記範囲内であると、それぞれの高分子鎖の長さの差が小さくなり、高分子ブラシ複合体の表面が、高分子化合物と無機物とがより均一に混在する表面状態となる。

[0019] また前記高分子鎖は、前記固体層を貫通している。複数の高分子鎖が固体層を貫通して、基材の上側に配置されていない側の末端が固体層表面（固体層の基材に対向している面とは反対の面）に露出していることで、無機物を含む固体層の表面に無機物と有機高分子化合物とが均一に混在した状態となる。

高分子鎖が固体層を貫通する態様に特に制限はないが、無機物と有機高分子化合物の混在状態の均一性の観点から、高分子鎖が伸長した状態で固体層を貫通していることが好ましい。ここで伸長した状態とは、高分子鎖が凝集状態を形成していないことを意味し、完全に伸長した状態のみならず、熱力学的な揺らぎを持って伸長している状態を含むものである。

さらに、高分子鎖の一方の末端が固体層表面に露出するように固体層を貫通しているとは、高分子鎖の一方の末端側が固体層内に埋没し、他方の末端側の少なくとも一部が固体層の基材に対向している面とは反対の面から突出

している状態を意味する。

[0020] 本発明において前記高分子鎖は、基材上に高分子鎖を形成する高分子ブラシ形成工程で、その一方の末端が基材上に固定される。固定の態様としては、共有結合による固定、イオン結合による固定、疎水性相互作用による固定、電着による固定等を挙げることができるが、高分子化合物の接着性の観点から、共有結合であることが好ましい。

[0021] また前記高分子鎖の基材上における固定密度としては、例えば、1つの高分子鎖の慣性半径内に他の高分子鎖が存在し、互いに排斥する力が働き始める固定密度以上で、高分子鎖が完全に延伸された状態で最密充填された状態となる固定密度以下であることが好ましい。

具体的には、0.001～1.0本/nm²であることが好ましく、0.05～0.8本/nm²であることがより好ましい。高分子鎖が基材上に前記範囲のような高密度で固定されていると、高分子鎖間の相互作用により、高分子鎖が伸長した状態を取りやすくなり、固体層の表面における無機物と有機高分子化合物の混在状態がより均一なものとなる。

[0022] 本発明の高分子ブラシ複合体は、従来知られていない新規な構造を有しており、さらに無機物（固体層）表面に有機高分子化合物が方向性を持って均一に混在した状態となっている。そのため、無機物と有機化合物のそれぞれ単独では成し得ない新たな特性を示すことができる。また、半導体的な特性を有するものである。

本発明の高分子ブラシ複合体は、固体層を構成する金属または金属酸化物の種類と、高分子鎖を構成するポリマーの種類とを適宜組合せることによって、様々な用途に応用することができる。例えば、高分子官能基と金属との高速電子交換に応用することが可能となる。また高感度センサーを開発することができる。

さらにまた、高分子ブラシ複合体表面におけるタンパク質吸着抑制効果、細胞非接着性に注目し、生体内で幅広く用いられている金属材料と複合化することにより、生体適合性を有する材料として特に好ましく用いられる。

[0023] 以下、本発明の高分子ブラシ複合体の製造方法について詳細に説明する。

本発明の高分子ブラシ複合体の製造方法は、基材上に一方の末端が前記基材上に配置された複数の高分子鎖を形成する高分子ブラシ形成工程と、媒体中で、前記基材に電圧を印加して、前記基材上の前記高分子鎖が形成されている面上に、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を形成する固体層形成工程と、を備える。

かかる構成であることにより、効率的に前記高分子ブラシ複合体を製造することができる。

[0024] 前記基材および高分子鎖は、既述の高分子ブラシ複合体における基材および高分子鎖と同義であり、好ましい態様も同様である。

本発明において高分子鎖の一方の末端を基材上に配置する方法には特に制限はない。例えば、基材表面に有機化合物と結合可能な官能基を複数配置し、該官能基とポリマー分子とを結合する方法や、基材上に複数の重合開始点を形成し、該重合開始点を起点としてポリマーを重合する方法等を挙げることができる。

[0025] 前記基材表面に有機化合物と結合可能な官能基、または重合開始点を配置する方法としては、例えば、基材表面を有機材料と反応結合可能な官能基および無機材料と反応結合可能な官能基を分子内に有している化合物（カップリング剤）で処理する方法を挙げることができる。

[0026] 前記カップリング剤としては、有機材料と反応結合可能な官能基および無機材料と反応結合可能な官能基を分子内に有している化合物であれば、特に制限なく用いることができる。前記無機材料と反応可能な官能基としては、例えば、トリアルコキシシリル基、トリハロゲノシリル基、アジド基、ピリジニウム基等を挙げることができる。また前記有機材料と反応結合可能な官能基としては、ハロアルキル基、アミノ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基、チオール基、アビジン-ビオチン反応を含む特異的反応等を挙げることができる。さらに前記カップリング剤は、無機材料と反応可能な官能基と有機材料と反応結合可能な官能基とを連結する連結基を有してい

てもよい。

本発明において前記カップリング剤は、基材との反応性の観点から、シランカップリング剤であることが好ましい。

[0027] 前記シランカップリング剤として、具体的には、6-(2-Bromo-2-isobutyryloxy) hexyl triethoxy silane (BHTE)、6-(2-Bromo-2-isobutyryloxy) hexyl diethoxy silane (BHDE)、6-(2-Bromo-2-isobutyryloxy) hexyl monoethoxy silane (BHME)等を挙げることができる。

[0028] 本発明において高分子ブラシ形成工程は、基材上に複数の重合開始点を形成する工程と、前記複数の重合開始点を起点として重合性単量体を重合させる工程を備えることが好ましい。これにより、より効率的に高分子ブラシを形成することができる。

[0029] ここで基材上に複数の重合開始点を形成する工程は、上述したカップリング剤で基材表面を処理する方法を好適に適用することができる。

また、複数の重合開始点を起点として重合性単量体を重合させる工程は、重合開始点の種類、および使用する重合性単量体に応じて適宜選択される条件で行うことができる。

[0030] また本発明においては、前記高分子ブラシ形成工程で、高分子鎖の一方の末端が基材上に固定化されるが、高分子鎖の基材上における固定密度は、0.001~1.0本/nm²であることが好ましく、0.05~0.8本/nm²であることがより好ましい。高分子鎖の固定密度が前記範囲内であると、隣接する高分子鎖の相互作用により、高分子鎖が伸長した状態を取りやすくなり、高分子ブラシ複合体をより効率的に製造することができる。

高分子鎖の基材上における固定密度は、例えば、前記カップリング剤による基材の表面処理条件を適宜選択することで制御することができる。

[0031] 本発明における固体層形成工程においては、媒体中で、前記基材に電圧を印加して、前記基材上の前記高分子鎖が形成されている面上（特に、高分子鎖が固定されていない領域）に、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を形成する。これにより一方の末端が基材上に配置された高分子

鎖が貫通した状態で固体層を形成することができる。

[0032] 前記媒体としては水を含む水性媒体であることが好ましい。水性媒体としては水を含む媒体であれば特に制限はなく、必要に応じて有機溶剤、無機塩等とをさらに含んで構成することができる。

[0033] 本発明においては基材に電圧を印加して、少なくとも前記基材上の前記高分子鎖が形成されている面上に、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を形成する。

印加する電圧および印加方法は固体層を形成する金属および金属酸化物に応じて適宜選択することができる。例えば、1～20Vの電圧を一定の電圧となるように印加することができる。

[0034] 本発明において基材上に金属酸化物を含む固体層を形成する場合、前記基材を陽極とする陽極酸化により、基材を構成する金属に由来する金属酸化物を基材上に配置することができる。このとき金属酸化物は主に高分子鎖が固定されていない領域に配置されるので、高分子鎖が金属酸化物層を貫通した状態になるように固体層が形成される。

[0035] また、本発明において基材上に金属を含む固体層を形成する場合、水性媒体中に金属イオンを存在させ、前記基材を陰極とすることにより、水性媒体中の金属イオンに由来する金属を基材上に配置することができる。このとき金属は主に高分子鎖が固定されていない領域に配置されるので、高分子鎖が金属層を貫通した状態になるように固体層が形成される。

[0036] 本発明において前記固体層形成工程は、前記高分子ブラシ形成工程で基材上に固定された高分子鎖の非固定末端が、固体層の基材とは反対側の面に露出した状態となるように行うことが好ましい。これにより固体層表面に無機物と有機高分子化合物とが均一に混在した状態を形成することができる。

固体層形成工程は、基材上に固定された高分子鎖に応じて、基材に印加する電圧および印加方法等を適宜選択することで、高分子鎖の非固定末端が固体層の基材とは反対側の面に露出した状態となるように行うことができる。

[0037] 日本出願2008-247361号の開示はその全体を本明細書に援用す

る。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書に参照により取り込まれる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「%」は質量基準である。

[0039] (実施例 1)

1%アンモニア水と、1% 6-(2-Bromo-2-isobutyryloxy) hexyl triethoxy silane (BHE) とを含む THF 溶液中に、基材としての金属チタン板を室温で 12 時間浸漬した後、THF とメタノールで洗浄し、BHE で表面処理された基材を得た。

25 mM の Cu (I) Br と 63 mM のピリジンを含むメタノール溶液を 30 分間攪拌し、Cu (I) Br を完全に溶解させた。このメタノール溶液に 4.5 M の 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) と 22.5 mM のエチル 2-ブロモイソブチレート (EBIB) を加えて混合した。得られた溶液を BHE で表面処理されたチタン板をいれたガラス管に封入した。封印したガラス管を 40 °C の水浴中で 90 分間振とうして、重合反応を行い、表面に HEMA に由来する高分子鎖 (Poly HEMA) が形成された基材 (高分子ブラシ) を得た。

図 1 に、一方の末端がチタン板上に固定された HEMA に由来する高分子鎖 (Poly HEMA) が、チタン板上に形成される様子を模式的に示した。

[0040] 上記重合反応で得られたポリマー溶液を DMF で希釈して、GPC によって重量平均分子量を測定したところ、 $M_w = 20300$ であった。また多分散指数 (PDI、 M_w / M_n) を算出したところ、 $M_w / M_n = 1.28$ であった。

尚、GPCはCCP&8020シリーズ高速液体クロマトグラフ（トースー（株）製）を用いて、ポリエチレングリコールを標準物質として行った。

[0041] また、上記で得られた高分子鎖が形成された基材について、自動エリプソメーター（DVA-36L3、（株）溝尻光学工業所製）を用いて表面状態を観察した結果を表1に示した。表1から、チタン表面に均一に高分子鎖が形成されていることが分かる。

[0042] [表1]

高分子鎖の層厚 (nm)	密度 (chain/nm ²)	高分子鎖間の平均距離 (nm)
16.4	0.56	1.4

[0043] 次に上記で得られた高分子鎖が形成された基材について、ポテンシオスタット（HA-501G、北斗電工（株）製）を用いて、陽極酸化処理を行って基材上に酸化チタンを電析して高分子ブラシ複合体を作製した。

尚、参照電極として飽和カロメル電極（SCE）を、また対電極として白金黒付白金電極を用い、0.1M硫酸ナトリウム溶液中で、電圧をそれぞれ1、5、10V_{SCE}として30秒間、陽極酸化処理を実施した。

図2左側に、陽極酸化処理をする前の高分子鎖が形成された基材（Ti-HEMA）の予想される構造の一例を概略断面図として示した。

また図2中央に、印加した電圧が1V_{SCE}である高分子ブラシ複合体（Ti-HEMA-1V）の、図2右側に、印加した電圧が10V_{SCE}である高分子ブラシ複合体（Ti-HEMA-10V）の予想される構造の一例をそれぞれ概略断面図として示した。

[0044] 印加した電圧が1、5、10V_{SCE}の高分子ブラシ複合体（Ti-HEMA-1V、Ti-HEMA-5V、Ti-HEMA-10V）のそれぞれについて、接触角計を用いて、水の接触角を測定した。また、高分子鎖を形成していない金属チタン板について、上記と同様にして陽極酸化処理を行った比較サンプル（Ti-1V、Ti-5V、Ti-10V）と、陽極酸化処理をする前の高分子鎖が形成された基材（Ti-HEMA）とについて、それぞ

れ水の接触角を測定した。結果を表2に示した。

[0045] [表2]

試料	接触角(°)
Ti-1V	83
Ti-5V	86
Ti-10V	87
Ti-HEMA	47
Ti-HEMA-1V	67
Ti-HEMA-5V	62
Ti-HEMA-10V	63

[0046] 表2から、本発明の高分子ブラシ複合体は有機化合物と無機物の中間的な性質を示したことが分かる。また、1V、5V、10Vのいずれの電圧を印加した場合にも同様の表面状態であったことがわかる。

[0047] 高分子ブラシ複合体について、X線光電子分光分析(XPS)を行った結果を図3に、オージェ電子分光分析(AES)を行った結果を図4に示した。尚、XPSはSSX100(SSI社製)を用い、AESはJAMP-7100(日本電子社製)を用いて、それぞれ常法により行った。

[0048] 図3上段のスペクトルから陽極酸化処理を行う前は、基材表面にはチタンが観測されず、表面が有機高分子鎖で覆われていることが分かる。また図3下段のスペクトルから陽極酸化処理により、高分子ブラシ複合体の表面には有機高分子化合物とチタンが混在していることが分かる。

また、図4左側のチャートから陽極酸化処理を行う前は、基材表面が有機高分子鎖で覆われていることが分かる。また図4右側のチャートから陽極酸化処理により、高分子ブラシ複合体の表面には有機高分子化合物と酸化チタンが混在していることが分かる。またスパッタリングが進行すると有機高分子化合物量が減少することから、高分子鎖が酸化チタン層に埋没していることが分かる。

すなわち、本発明の高分子ブラシ複合体においては、高分子鎖が酸化チタン層(固体層)を貫通して一方の末端が固体層表面に露出した状態であることがわかる。

[0049] 次に、本発明の高分子ブラシ複合体の細胞接着性を評価した。上記で得られた高分子ブラシ複合体の高分子鎖が露出した面上で、通常の培養条件（培地：10% FCS 添加 DMEM、37°C、5% CO₂）で、HeLa 細胞を6時間培養した。蛍光顕微鏡を用いて観察したところ、図5右側に示すように高分子ブラシ複合体の表面には、HeLa 細胞がほとんど接着していなかった。尚、上段は倍率40倍の観察結果、下段は倍率200倍の観察結果を示す。

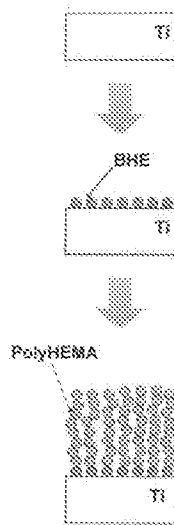
一方、通常の培養シャーレ、チタン基材に陽極酸化処理した比較サンプルを用いて、同様の条件でHeLa 細胞を6時間培養した後、それぞれ蛍光顕微鏡を用いて観察した。図5左側に培養シャーレの結果を、図5中央に比較サンプルの結果をそれぞれ示す。図5左側の写真および図5中央の写真から分かるように、培養シャーレおよび比較サンプル共にHeLa 細胞が接着していることが分かる。

[0050] 以上から、本発明の高分子ブラシ複合体においては、有機高分子化合物と無機物との接着性が良好で、有機高分子化合物と無機物とが均一に混在する表面を有する複合材料であることがわかる。また、本発明の高分子ブラシ複合体の表面は、細胞非接着性であることがわかる。

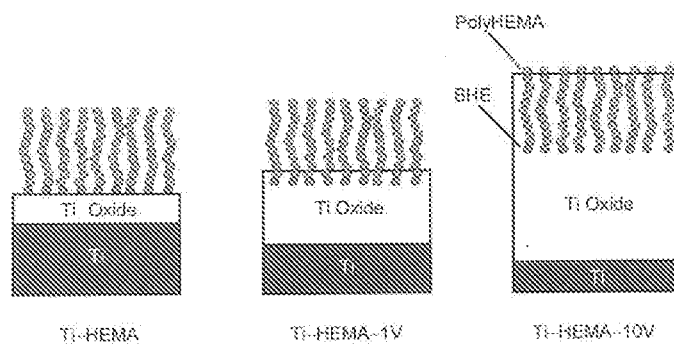
請求の範囲

- [請求項1] 基材と、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含み前記基材上に配置された固体層と、一方の末端が前記基材の上側に配置されると共に他方の末端が前記固体層の基材とは反対側の面に露出するように前記固体層を貫通している複数の高分子鎖と、を備えた高分子ブラシ複合体。
- [請求項2] 前記高分子鎖は、数平均分子量 (M_n) に対する重量平均分子量 (M_w) の比 (M_w/M_n) が 1.0 以上 1.5 以下である請求項 1 に記載の高分子ブラシ複合体。
- [請求項3] 基材上に、一方の末端が前記基材上に配置された複数の高分子鎖を形成する高分子ブラシ形成工程と、
媒体中で、前記基材に電圧を印加して、前記基材上の前記高分子鎖が形成されている面上に、金属および金属酸化物の少なくとも一方を含む固体層を形成する固体層形成工程と、を備える高分子ブラシ複合体の製造方法。
- [請求項4] 前記高分子ブラシ形成工程は、前記基材上に複数の重合開始点を形成する工程と、前記複数の重合開始点を起点として重合性単量体を重合させる工程とを備える請求項 3 に記載の高分子ブラシ複合体の製造方法。
- [請求項5] 前記固体層形成工程は、陽極酸化によって金属酸化物層を形成する請求項 3 または請求項 4 に記載の高分子ブラシ複合体の製造方法。

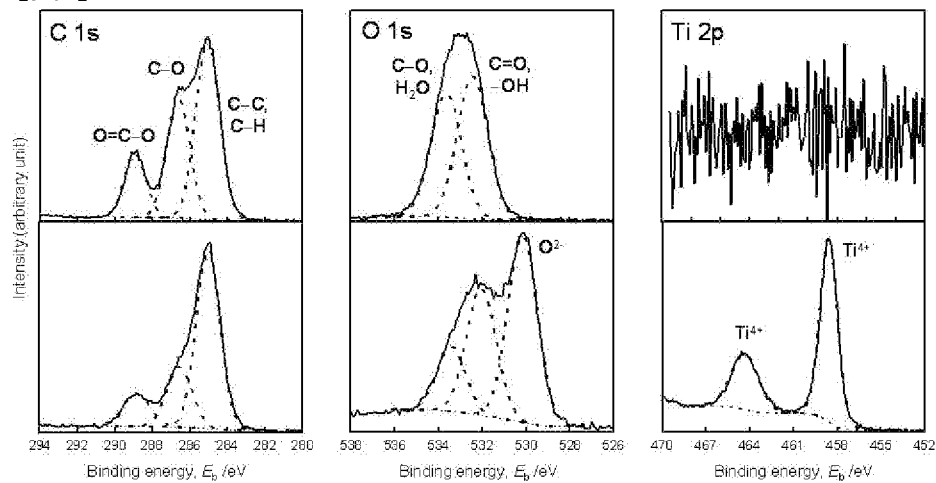
[圖1]



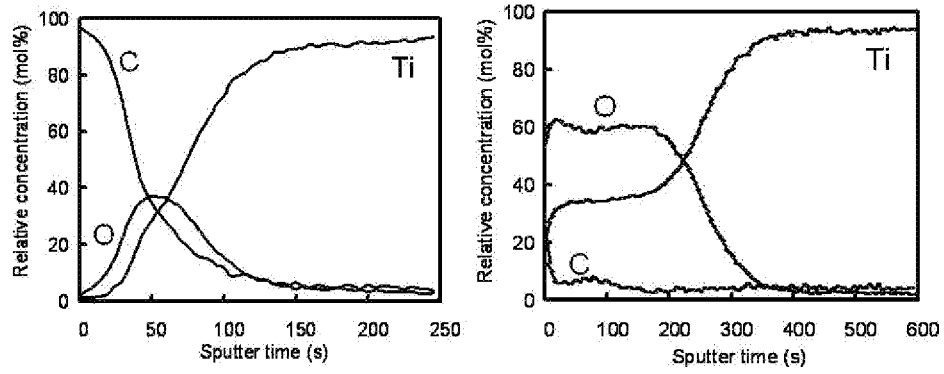
[圖2]



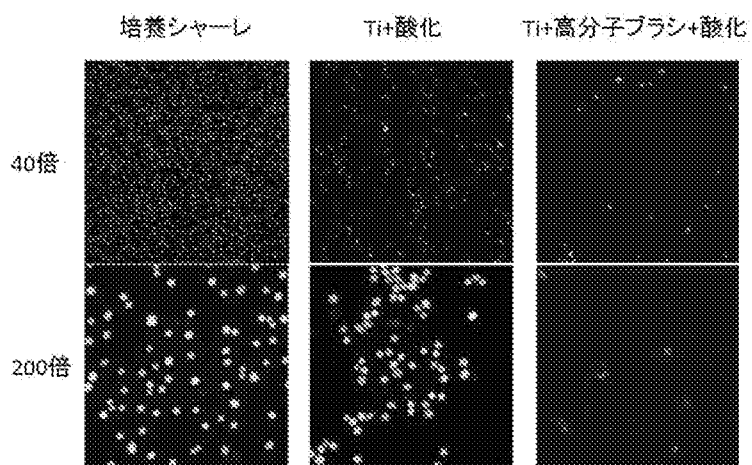
[圖3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/04(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01L21/312
(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, A61L15/00-33/18, H01L21/312, H01L21/316

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-177283 A (Sharp Corp.), 31 July 2008 (31.07.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2006-255811 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 28 September 2006 (28.09.2006), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2005-319679 A (Japan Science and Technology Agency), 17 November 2005 (17.11.2005), entire text (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 November, 2009 (19.11.09)

Date of mailing of the international search report
01 December, 2009 (01.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/066680

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-527605 A (Cambridge University Technical Services Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text & US 2007/0169814 A1 & EP 1616359 A	1-5
A	JP 2003-168682 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 13 June 2003 (13.06.2003), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 8-244155 A (Canon Inc.), 24 September 1996 (24.09.1996), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/04(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H01L21/316(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B1/00-43/00, A61L15/00-33/18, H01L21/312, H01L21/316

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-177283 A (シャープ株式会社) 2008.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2006-255811 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2006.09.28, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2005-319679 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.11.17, 全文 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.11.2009

国際調査報告の発送日

01.12.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

家城 雅美

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4170

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-527605 A (ケンブリッジ・ユニバーシティ・テクニカル・サービスズ・リミテッド) 2007.09.27, 全文 & US 2007/0169814 A1 & EP 1616359 A	1-5
A	JP 2003-168682 A (関西ティー・エル・オー株式会社) 2003.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-244155 A (キヤノン株式会社) 1996.09.24, 全文 (ファミリーなし)	1-5