

(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  
2011年9月29日(29.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/118800 A1

- (51) 国際特許分類:  
B32B 5/18 (2006.01) C08J 9/42 (2006.01)  
A61N 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057420
- (22) 国際出願日: 2011年3月25日(25.03.2011)
- (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 2010-073820 2010年3月26日(26.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西澤 松彦 (NISHIZAWA Matsuhiko) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 関根 宗一郎 (SEKINE Soichiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人

東北大学内 Miyagi (JP). 井門 裕一郎 (IDO Yuichiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

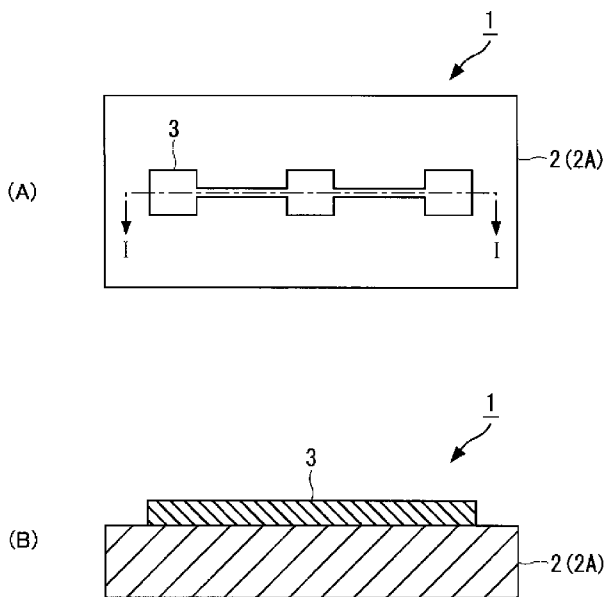
- (74) 代理人: 平山 一幸, 外 (HIRAYAMA Kazuyuki et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿2丁目3-10 新宿御苑ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, 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, TH, 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, LR, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: POROUS STRUCTURE PROVIDED WITH PATTERN THAT IS COMPOSED OF CONDUCTIVE POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a porous structure which is provided with a pattern that is composed of a conductive polymer; and a method for producing the porous structure. Specifically disclosed is a porous structure (1) provided with a pattern that is composed of a conductive polymer, which comprises a porous body (2) and a pattern (3) that is composed of a conductive polymer and arranged on the porous body (2). The porous body (2) is preferably a gel, and a dopant may be added to the pattern (3) that is composed of a conductive polymer. If an agarose gel is used as the gel (2) and a PEDOT electrode (3A) is used as the pattern (3) that is composed of a conductive polymer in the porous structure (1) which is provided with the pattern (3) that is composed of a conductive polymer, the porous structure (1) can be used as an electrode for cell stimulation. The porous structure (1) provided with the pattern (3) that is composed of a conductive polymer can be produced by an electropolymerization method.

(57) 要約: 導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体及びその製造方法を提供する。導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体1は、多孔質体2と多孔質体2上に配設される導電性高分子からなるパターン3とを備えている。多孔質体2は好ましくはゲルであり、導電性高分子からなるパターン3にはドーパントが添加されていてもよい。

い。導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1において、ゲル2として例えばアガロースゲルを、導電性高分子からなるパターン3としてPEDOT電極3Aを用いた場合、細胞刺激用の電極として使用することができる。導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1は、電解重合法を用いて製造することができる。

WO 2011/118800 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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:  
— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は導電性高分子からなるパターンとして、例えば電極を多孔質体上に形成した多孔質構造体及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、体内埋め込み型の医療器具や神経刺激用電極のように、生体システムを直接制御するデバイスの研究が盛んに行われている。しかし、人工デバイスと生体システムの界面は、その構成材料の違いや物理特性や化学特性の大幅な違いにより様々な問題を抱えている。例えば、金属電極を用いて細胞に電気刺激を与える場合、溶出した金属イオンの毒性や電気分解で生じる気泡によって、細胞に損傷を与えてしまう。

[0003] このような問題を軽減するために、効率的な情報伝達が可能で、かつ、高い生体適合性を有している材料で界面、即ちバイオインターフェースを構築することが重要である。生体適合性を有する材料の一つとして、高い柔軟性と大きな界面容量を有した導電性高分子がある。例えば、細胞の電気刺激においては、生体適合性に優れた導電性高分子を金属表面に被覆することで効率的な細胞刺激が実現されている。

[0004] 筋肉細胞のような伸縮運動を行う細胞にとって、金属やガラスといった硬い材料は、その伸縮運動を制限するだけでなく、伸縮に伴って細胞の接着が困難になるという問題も生じる。

[0005] そのため、人工デバイスに使用される材料には、生体組織により近い柔軟な材料が求められている。この一例としてアガロースゲルやフィブリンゲル、コラーゲンゲルなどのハイドロゲルが挙げられる。これらハイドロゲルは

、固体状でありながら大量の水分を保持でき柔軟であることから、固体電解質として応用が進められている（特許文献1～3参照。）更にハイドロゲルの中には優れた生体適合性を有するものもあり、細胞培養基板やバイオリアクターなどに利用されている。

[0006] ハイドロゲルなど多孔質材料の表面や内部で導電性高分子を電解重合する技術としては、ミシガン大学で行われたポリピロールの電解重合法がある（非特許文献1参照）。非特許文献1では、ゲルで被覆した電極上で重合したポリピロールがゲルの繊維を足場として三次元的に成長していくことを確認し、神経刺激用電極としての性能が向上することが示されている。しかしながら、非特許文献1のゲルで被覆した電極、ゲル及び導電性高分子は一体の構成であり、伸縮性のある電極は得られていない。

[0007] 導電性高分子のパターニングには、レジストを用いたリソグラフィ法（特許文献4参照）、マイクロコンタクトプリント法（非特許文献2参照）、走査型電顕法（非特許文献3参照）、光化学反応法（非特許文献4参照）、スクリーン印刷法（非特許文献5参照）、インクジェット法（特許文献5、非特許文献6参照）、キャピラリー法（非特許文献7参照）、転写法（非特許文献8参照）、ディップ・ペン法（非特許文献9参照）など多くの方法が提案されている。これらの技術は、何れもガラス等の剛直な基板上に導電性高分子のパターニングを行う方法であるので、ゲルのような含水性多孔質材料には適用できない。

[0008] ここで、ゲルのような含水性多孔質材料で電解質を含む多孔質材料としては、アガロースゲルやフィブリンゲルなどのゲル素材が挙げられる。このような電解質のゲルは含水性が高いため、インクジェットプリンタによる分散液塗布などの既存の公知技術ではパターン印刷が困難である。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開平11-290286号公報

特許文献2：特開2001-406号公報

特許文献3：特開2003-346554号公報

特許文献4：特表2000-505249号公報

特許文献5：特表2007-534162号公報

### 非特許文献

[0010] 非特許文献1：Dong-Hwan Kim, David C. Martin, J, Biomed Mater Res, 2004

非特許文献2：U. Zschieschang, H. Klauk, Adv. Mater, 15, 1147, 2003

非特許文献3：W. Schuhmann, C. Kranz, Biosensors & Bioelectronics, 12, 1997

非特許文献4：J. Yu, Y. Abley, C. Yang, Chem. Commun, 1503, 1998

非特許文献5：Z. Bao, J. A. Rogers, H. E. Katz, J. Mater. Chem, 9, 1895, 1999

非特許文献6：B. Chen, T. Cui, Y. Liu, K. Varahrmany, Solid-state Electron., 47, 841, 2003

非特許文献7：W. S. Beh, I. T. Kim, D. Qin, Y. Xia, Adv. Mater, 11, 1038, 1999

非特許文献8：T. Granlund, T. Nyberg, L. S. Roman, M. Svensson, Adv. Mater, 12, 269, 2000

非特許文献9：B. W. Maynor, S. F. Filocamo, M. W. Grinstaff, J. Am. Chem. Soc, 124(4), 522, 2002

非特許文献10：普及版 ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, 2003

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0011] 従来の導電性高分子の既存のパターニング法は、ガラス等の乾燥した剛直な基板を対象としており、含水性の高い多孔質材料への電極形成等の機能を付与することができなかった。

[0012] 本発明は、上記課題に鑑み、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体及びその製造方法を提供することを目的としている。

## 課題を解決するための手段

[0013] 上記第1の目的を達成するため、本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体は、多孔質体とこの多孔質体上に配設される導電性高分子からなるパターンとを備えたことを特徴とする。

[0014] 上記構成において、多孔質体は好ましくはゲルである。ゲルの含水率は、好ましくは70～99%である。このゲルは、ハイドロゲルからなっていてよく、とくに好ましくはアガロースゲル、コラーゲン、グルコンマンナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート、ポリビニルピロリドンの何れかである。

導電性高分子は、PEDOT、ポリピロール、ポリアセチレンの何れであってもよく、導電性高分子には、好ましくはドーパントが添加されている。導電性高分子の導電率は、好ましくは10S/cm以上である。

[0015] 上記第2の目的を達成するため、本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法は、作用電極となる電極パターンを形成し、作用電極パターンを導電性高分子の原料を含有した電解質液中に挿入し、多孔質体を上記作用電極パターン上に載置し、所定時間電解重合を行うことによって多孔質体と電極パターンとの間に導電性高分子からなるパターンを析出させ、電極パターンから多孔質体を剥離することによって、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を得ることを特徴とする。

[0016] 上記構成において、導電性高分子の原料は、好ましくは導電性高分子のモノマーで成っていて、好ましくは、電解重合の後、作用電極に負及び正の電圧を交互に少なくとも1回以上印加する。

電解質液は、さらにドーパントを含有しており、このドーパントは $\text{KNO}_3$ であってよい。

導電性高分子からなるパターンの最小線幅は、作用電極となる電極パターンの最小線幅よりも $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 広く形成することが好ましい。

## 発明の効果

[0017] 本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体によれば、

柔らかいゲル等の多孔質体の表面に導電性高分子からなるパターンの形成を可能とする。

- [0018] 本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法によれば、電解重合によって柔らかいゲル等の多孔質体の表面に導電性高分子からなるパターンの形成を可能とする。電解重合及び導電性高分子へのドーパントのドーピングや脱ドーピングは電氣的に制御可能で、基板修飾や特別な装置を必要とせず、ゲル等の表面に柔軟な電極を容易に形成することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の第1の実施形態に係る導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の構造を示し、(A)は平面図、(B)は(A)のI-I線に沿った断面図である。
- [図2]導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法の一例を順次に示す概略図である。
- [図3]電解重合法に用いる電解重合装置の構成を示す模式図である。
- [図4]電解重合装置の電極構成を示す模式図である。
- [図5]ポテンシオスタットの作用電極(WE)の電極パターンの例を示し、それぞれ、(A)がラインパターンを、(B)が格子形状のパターンを示している。
- [図6]ゲル剥離用電源から作用電極に印加される電圧波形を示す図である。
- [図7]ゲル剥離用電源から作用電極に電圧が印加されたときの作用電極と導電性高分子からなるパターンとゲルの断面を示すもので、それぞれ(A)は正電圧が印加されたとき、(B)は負電圧が印加されたときを示す図である。
- [図8](A)は、電解重合後に正負電圧印加を3周期行って形成した実施例1の導電性高分子からなるラインパターンを備えた多孔質構造体1の光学像を示し、(B)はその模式的な説明図である。
- [図9](A)は図8の導電性高分子からなる格子状のラインパターンを拡大した光学像を示し、(B)はその模式的な説明図、(C)は(A)の拡大光学像である。

[図10] PSSをドーパントとして転写を行った結果を示す図である。

[図11] 導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を示す図であり、それぞれ（A）は電解重合時間が10分を、（B）は電解重合時間が60分の転写の様子を示す。

[図12] 電解重合時間と剥離工程の体積変化回数との関係を示す図である。

[図13] 筋管細胞ゲルシートの写真と転写された細胞のパターンを示す図である。

[図14] 導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を用いた筋管細胞の電気刺激を説明する模式図である。

[図15] 筋管細胞ゲルシートの電気刺激を光学顕微鏡で観察した様子を示す図であり、それぞれ（A）は筋管細胞ゲルシートを、（B）は筋管細胞ゲルシートと、PEDOT電極との接触部を示している。

[図16] （A）は実施例2の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の光学像を示し、（B）はその模式的な説明図である。

[図17] （A）は実施例3の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の光学像を示し、（B）はその模式的な説明図である。

[図18] （A）は実施例4の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の光学像を示し、（B）はその模式的な説明図である。

## 符号の説明

- [0020] 1 : 導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体  
2 : 多孔質体  
3 : 導電性高分子からなるパターン  
3A : PEDOT電極  
10 : 電解重合装置  
11 : 電解質液  
11A : 電解質水溶液  
12 : 容器  
13 : 作用電極



- 14 : 対極
- 15 : 参照電極
- 17 : ポテンシオスタット
- 19 : 基板
- 21 : 電流計
- 22 : 直流電源
- 23 : 電圧計
- 25 : 作用電極の電極パターン
- 27 : ゲル剥離用電源
- 30 : 筋管細胞ゲルシート
- 32 : アクリル板
- 33 : Pt 電極
- 34 : 電気刺激装置

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照しながら本発明の実施形態を具体的に説明する。

(第1の実施形態)

第1の実施形態として、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体について説明する。

図1は、本発明の第1の実施形態に係る導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1の構造を示すもので、(A)は平面図、(B)は(A)のI-I線に沿った断面図である。

図1(A)に示すように、本発明の導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1は、多孔質体2とこの多孔質体2上に配置された導電性高分子からなるパターン3とから構成されている。

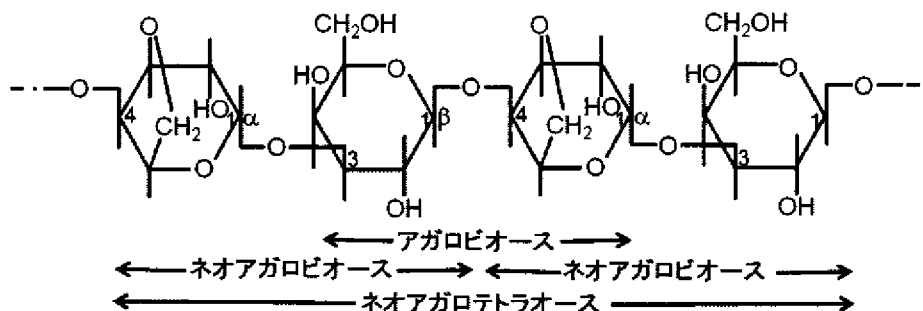
ここで、多孔質体2は多孔質材料からなり、ゲルやハイドロゲル等が挙げられる。

[0022] ゲル2Aとは、「あらゆる溶媒に不溶な三次元網目構造を持つ高分子及びその膨潤体」と定義されており、温度やpHの変化により形成される網目が

溶媒の流出を抑えることで、内部に多量の溶媒を保持することができる物質形態である（非特許文献 10 参照）。この溶媒として水を保持したものをハイドロゲル 2 A と呼び、非常に優れた吸水性を示す。現在存在している多くの天然物質や合成されたゲル 2、即ち合成ゲルは水を包含していることから、通常、ゲル 2 といった場合には水媒体であるハイドロゲル 2 A を示すことが多い。また、我々人間の体も 60% 以上が水分ということで、広義のハイドロゲル 2 A と考えることもできる。このため、ハイドロゲル 2 A は生体適合性に優れた材料として認識されている。実際、ハイドロゲル 2 A には生物由来のものが多い。例えば、海藻由来の寒天培地は、100 年以上の歴史を有している。

[0023] 多孔質体 2 に用いるハイドロゲルとしては、下記の化学式 (1) で表されるアガロースゲルなどが挙げられる。このような多孔質材料の含水率は例えば 70~99% とすることができる。このような多孔質材料の含水率が 70% 以下では、導電性高分子の原料やドーパントの拡散が阻害されるため好ましくない。逆に、多孔質材料の含水率は高いほど生体との適合性が高まり望ましいが、99% 以上では構造の保持が困難になる。

[化1]



アガロースゲル 2 A は寒天の主成分をなす非常にゲル化力の強い中性多糖であり、化学式 (1) に示されるように、D-ガラクトースと 3, 6-アンヒドロ-L-ガラクトースの繰り返し構造からなる。

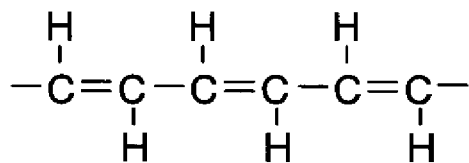
[0024] アガロースゲル 2 A は、イオン交換水にアガロース粉末を加え、所定濃度のアガロース溶液を作製し、アガロース溶液が沸騰するまで加熱してゾル状

態とし、このゾル状溶液を型に流し、静置してゲル化するまで冷却する。例えば室温まで冷却すれば、容易に作製することができる。

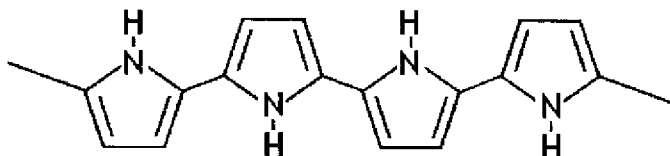
[0025] 多孔質体 2 に用いるゲルとしては、アガロースゲル 2 A 以外の材料として、コラーゲン、グルコンマンナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールやソフトコンタクトレンズ用ゲル等を用いることができる。ソフトコンタクトレンズ用ゲルとしては、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート (Poly-HEMA)、ポリビニルピロリドンが挙げられる。

[0026] 導電性高分子からなるパターン 3 に用いる導電性高分子としては、下記化学式 (2) で表されるポリアセチレン、下記化学式 (3) で表されるポリピロール、下記化学式 (4) で表されるポリエチレンジオキシチオフェン (poly(ethylenedioxy)thiophene、以下 PEDOT と呼ぶ。) 等を使用することができる。この他にも導電性高分子として、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナフトチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリアニリン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレンスルフィドなどを用いることができる。

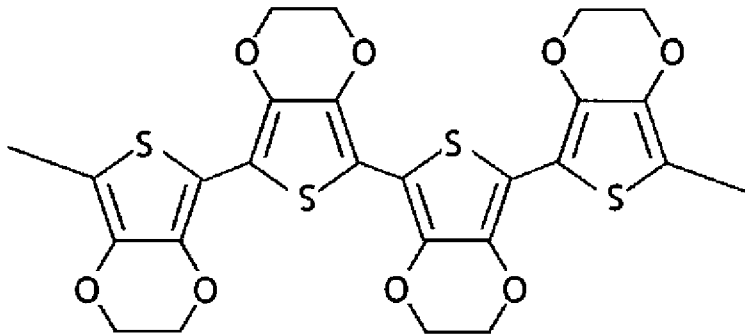
[化2]



[化3]

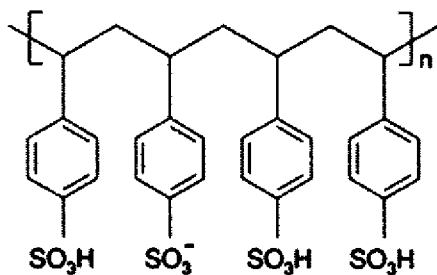


[化4]



[0027] 導電性高分子には、導電性高分子の導電率や導電型を制御するためにさらに、不純物（以下、ドーパントと呼ぶ。）が添加されてもよい。このようなドーパントとしては、下記化学式（5）で表されるポリスチレンスルホン酸（PSS、(poly(styrene sulfonic acid)、以下PSSと呼ぶ。）や硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ )を用いることができる。他にもドーパントとしてハロゲン類（Br、I、Clなど）、ルイス酸（ $\text{BF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ など）、プロトン酸（ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ など）、遷移金属ハライド（ $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{MoCl}_5$ など）、アルカリ金属（Li、Naなど）、有機物質（アミノ酸、核酸、界面活性剤、色素、アルキルアンモニウムイオン、クロラニル、テトラシアノエチレン、7.7.8.8.-テトラシアノキノジメタンなど）などがある。

[化5]



[0028] 導電性高分子からなるパターン3は、線状や二次元あるいは3次元のパターンとすることができる。導電性高分子としては、パターン3の抵抗の所望値に応じて導電率が $10\text{ S} / \text{cm}$ 以上の導電性高分子を使用することができる。

導電性高分子の導電率が $10\text{ S} / \text{cm}$ 以下では、導電性高分子からなるパ

ターン3の抵抗が大きくなるので好ましくない。逆に、導電性高分子の導電率は、パターン3の抵抗が小さくなるので高くても差し支えはない。

[0029] 本発明の導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1は、有機物のみで構成されたゲルのような多孔質体2上に導電性高分子からなるパターン3が配設されている。導電性高分子からなるパターン3は、電極として機能させることができる。つまり、ゲル2の表面に導電性高分子からなるパターン3を形成した場合には、生体適合性の高いフレキシブルな電極を提供できる。

[0030] さらに、本発明の導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1は、バイオ医療分野における各種デバイスの生体インターフェース部にも利用することができる。材料の生体適合性や可逆な生化学ドーピングを生かした応用としては、電極パッド、細胞培養足場、バイオセンサーや高分子アクチュエータ、細胞や組織と同期して伸縮可能な細胞刺激システムへ適用することができる。導電性高分子からなるパターン3は、生体適合性のある電極パッドとして、例えば脳波や心電図測定用の電極等に使用することができる。この電極パッド1は極めて微細なパターンとすることができるので、例えば脳波測定の分解能を向上させることができる。また、導電性高分子の特徴である大きな界面容量や柔軟性を生かしたメタルフリーの有機エレクトロニクス分野や、各種の電池や燃料電池の作製技術にも転用可能である。

[0031] (第2の実施形態)

第2の実施形態として、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1の製造方法について説明する。

図2は、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1の製造方法の一例を順次に示す概略図であり、図3は、電解重合法に用いる電解重合装置10の構成を示す模式図、図4は、電解重合装置10の電極構成を示す模式図である。

図2(A)に示すように、容器12に導電性高分子を含む電解質液11を入れる。電解質液11中の導電性高分子としては、導電性高分子の原料を使

用することができる。導電性高分子の原料としては、導電性高分子のモノマーを使用できる。モノマーは単量体とも呼ばれ、導電性高分子の基本構造の構成単位である。電解質液 11 は、例えば電解質水溶液 11 A である。導電性高分子を含む電解質液 11 には、導電性高分子にドーピングを行うための不純物（ドーパントと呼ぶ。）を添加してもよい。この電解質液 11 は、所謂三つの電極を用いたポテンシオスタット 17 により電解質液 11 に電圧が印加されるように構成されている。以下の説明では、電解質液 11 を電解質水溶液 11 A として説明する。

[0032] 図 3 に示すように、電解重合装置 10 は、電解質水溶液 11 を収容する容器 12 と、電解質水溶液 11 に挿入される作用電極（WE）13、対極（CE）14 及び参照電極（RE）15 と、これらの作用電極 13、対極 14 及び参照電極 15 に電圧を印加するためのポテンシオスタット 17 とを含んで構成されている。容器 12 は、作用電極 13 が形成される基板 19 上に配置されてもよい。

[0033] 図 4 に示すように、電解重合装置 10 において、作用電極 13 と対極 14 とは、電流計 21 を介して直流電源 22 が接続され、電解質水溶液 11 A に電解電圧が印加される。図示の場合、作用電極 13 には正電圧が印加され、対極 14 には負電圧が印加される。参照電極 15 は、電圧計 23 を介して対極 14 に接続されている。つまり、参照電極 15 がポテンシオスタット 17 に接続され、参照電極 15 を基準に作用電極 13 の電位が制御される。このときに作用電極 13 を流れる電流が電流計 21 によって測定される。この電流が電解質水溶液 11 A を流れる電解電流である。

[0034] 作用電極 15 の電極パターン 25 には、ゲル 2 に形成する所定のパターンが形成されている。図 5 は、ポテンシオスタットの作用電極 13 の電極パターン 25 の例を示す図であり、それぞれ、（A）がラインパターンを、（B）が格子形状のパターンを示している。

[0035] 次に、図 2（A）に示す工程に続いて、図 2（B）に示すように電解質水溶液 11 A に多孔質体 2 としてゲルを挿入する。

そして、図2(C)に示すように電解質水溶液11Aに電圧を印加して、電解重合を行い、多孔質体2と作用電極13との間に導電性高分子からなるパターン3を形成する。電解重合時間が所定時間経過した後、つまり、導電性高分子からなるパターン3が所定の厚さになったときに電解質水溶液11Aへの電圧印加を停止する。この状態で、ゲル2を作用電極13から剥離することによって、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1を製造することができる。つまり、作用電極13の電極パターン25は、導電性高分子からなるパターン3としてゲル2の表面に転写される。

[0036] 本発明の導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1には、作用電極13の電極パターン25が転写されるので、原理的には作用電極13の電極パターン25の最小線幅（最小ライン幅とも呼ぶ。）が導電性高分子からなるパターン3の最小線幅となる。作用電極13の電極パターン25の最小線幅は、電子線露光等を用いて作製した場合には10nm程度となる。このため、作用電極13の電極パターン25によってパターンニングされる導電性高分子のパターン3のライン幅を制御できることも、電解重合法を用いた特徴の一つである。パターンニングされた導電性高分子3の線幅つまりライン幅は、作用電極13の電極パターン25の最小線幅が10 $\mu$ mの場合には、10 $\mu$ m以上の任意の値とすることができる。

[0037] 作用電極13の電極パターン25がゲル2の表面に転写される場合、この転写パターン即ち導電性高分子からなるパターン3のライン幅は、基板19上に形成された作用電極13の電極パターン25のライン幅よりも1 $\mu$ m～10 $\mu$ m程度大きく、つまり幅の広いパターンとすることができる。導電性高分子からなるパターン3のライン幅が1 $\mu$ m以下では、導電性高分子からなるパターン3の厚さが薄くなるので好ましくない。逆に、導電性高分子からなるパターン3のライン幅が10 $\mu$ m以上では導電性高分子からなるパターン3が厚くなり柔軟性が低下するので好ましくない。

[0038] 電解重合法を用いてゲル2上に形成される導電性高分子からなるパターン3の膜厚は、電流計21を流れる電解電流(I)と、この電解電流を流して

いる時間 (t) との積 ( $I \times t$ ) で求まる電荷量 (単位クーロン) で制御することができる。つまり、電解重合では、導電性高分子からなるパターン 3 の膜厚は電氣的に制御可能という特徴がある。また、作用電極 13 上にのみ選択的に成膜できるため、特に被覆に有用な方法である。

[0039] 図 2 (C) に示す電解重合の終了後において、電解重合された導電性高分子はゲル 2 の内部にも析出しているため、ゲル 2 が電解重合で析出した導電性高分子からなるパターン 3 を介して作用電極 13 の基板 19 と強固に接着している場合がある。この際、ゲル 2 の内部にまで導電性高分子からなるパターン 3 が形成され、ゲル 2 を剥離するとゲル 2 が部分的に作用電極 13 に残る場合がある。つまり、ゲル 2 が完全に作用電極 13 から剥離できなくなる。

なお、電解重合された導電性高分子からなるパターン 3 は、ゲル 2 の内部にも析出しているので、図 2 (C) では、その状態を誇張して図示している。

[0040] ゲル 2 を作用電極 13 から容易に剥離するためには、図 2 (D) に示すように、作用電極 13 と対極 14 との間に所定時間で正と負の電圧を交互に発生することができるゲル剥離用電源 27 を印加して剥離することができる。

[0041] 図 6 は、ゲル剥離用電源 27 から作用電極 13 に印加される電圧波形を示す図である。図 6 の横軸は時間、縦軸は作用電極 13 に印加される電圧であり、電圧の正負は参照電極 15 を基準としている。図 6 に示すように、正と負の電圧を一回流す時間を 1 周期として、所定周期数で交流電圧を作用電極 13 に印加することができる。

[0042] 次に、作用電極 13 に正と負の電圧を交互に印加することによって、ゲル 2 を作用電極 13 から完全に剥離できる機構について説明する。

図 7 は、ゲル剥離用電源 27 から作用電極 13 に電圧が印加されたときの作用電極 13 と導電性高分子からなるパターン 3 とゲルの断面を示す図であり、それぞれ (A) は正電圧が印加されたとき、(B) は負電圧が印加されたときを示す。



図7 (A) に示すように、導電性高分子からなるパターン3は、電解質水溶液11A中の陰イオンがドーピングされた状態で製膜される。この状態では、導電性高分子からなるパターン3は膨張している。

一方、電解重合後に作用電極13に負の電圧を印加すると、図7 (B) に示すように脱ドーピングが起こり導電性高分子からなるパターン3は収縮する。逆に、正の電圧を印加すると再び陰イオンがドーピングされ、導電性高分子からなるパターン3は膨張する(図7 (A) 参照)。

[0043] さらに、ゲル2は柔軟性を有しているため、作用電極13上の導電性高分子からなるパターン3の収縮運動に伴って収縮することができる。この一連の収縮運動により、導電性高分子からなるパターン3と作用電極13との間に力が生じ、作用電極13の表面からのみ導電性高分子からなるパターン3が完全に剥離される。これにより、ゲル2の表面へ導電性高分子からなるパターン3を転写することができる。

[0044] 図2 (D) 及び図7に示したゲル2の剥離方法は、導電性高分子に含有されたドーパントのドーピング又は脱ドーピング反応による体積変化を用いたものである。上記したゲル2の剥離方法は、ゲル2に形成された導電性高分子からなるパターン3に作用電極13を介して適切な電圧を印加することによって制御可能な可逆反応である。ゲル2の剥離は、電解質液11に用いるドーパントの種類、電解重合時の電解電流、電流の印加時間、電解重合後のゲル剥離用電源27による電圧印加の回数等で制御することができる。

[0045] 本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体1の製造方法によれば、電解重合法と、電解重合法に用いる作用電極13に形成した電極パターン25とを用いてゲル2上に導電性高分子の薄膜からなるパターン3を形成することができる。電解重合法を用いるので、ゲル2上に作用電極13に形成した電極パターン25から転写された導電性高分子からなるパターン3の厚さの形態制御を電氣的に制御することができる。導電性高分子の電解重合とドーピングや脱ドーピングという電氣的に制御可能な簡便法で、高含水率の柔らかいゲル2の表面などにも、導電性高分子パターン3を形成すること

ができる。この製造法によれば、作用電極 13 上にのみ導電性高分子からなるパターン 3 を選択的に成膜することができる。このため、特にゲル 2 上に導電性高分子を被覆するとしても有用な方法である。

## 実施例 1

[0046] 以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明する。

最初に、図 3 及び図 4 に示す電解重合装置 10 に用いた作用電極 13、対極 14、参照電極 15 について説明する。

(作用電極)

作用電極 13 は、スライドガラスを基板 19 とし、この基板 19 上に白金 (Pt) からなる電極パターン 25 を、以下に示す一連の半導体微細加工技術を用いて作製した。

図 5 に示した電極パターン 25 は、エマルジョンマスク (2 インチ、コニカミノルタ製) を、レーザー描画装置 (Heidelberg Instruments 製) を用いてマスクを作製した。ここで、電極パターン 25 は、図形作成ソフト (AutoCAD2009、Autodesk 製) を用いて作成し、レーザー描画装置のデータとした。

[0047] 基板 19 にポジ型フォトリソグレイ (AZ1500、38cp、AZエレクトロニックマテリアルズ製) をスピンコート (4000rpm、30sec) で被覆し、被覆したポジ型フォトリソグレイをプリベーク (100°C、10min) した。

次に、ポジ型フォトリソグレイで被覆されたスライドガラス 19 を、上記マスクを使用して紫外線露光装置によって露光した。

次に、露光したポジ型フォトリソグレイを現像液で処理し、蒸留水で洗浄 (30sec × 2) した後、100°C でポストベークを 10 分間行い、ポジ型フォトリソグレイパターンを形成した。

ここで、レジストパターン作製後にスライドガラス 19 上のレジストパターンを形成しない領域にレジストの残渣が生じる場合がある。このような場合には、プラズマアッシャー (LTA101、Yanaco 製) を用いて酸素プラズマ処理 (100W、2分) を行い、基板 19 の表面に残留した余剰のレジストを取り除

いた。

次に、ポジ型フォトレジストパターンが形成された基板 19 上にスパッタ蒸着装置 (L-350S-C、アネルバ製) を用いて、チタン (Ti) を 5 nm、Pt を 50~300 nm の順に蒸着して電極層を形成した。

最後に、電極層が蒸着された基板 19 を、アセトン、86%エタノール、イソプロピルアルコール、蒸留水の順で 15 分間超音波洗浄して、フォトレジストをリフトオフし、ポジ型フォトレジストパターン上に蒸着された金属層を除去した。これにより、基板 19 の表面に Pt からなる電極パターン 25 が形成された作用電極 13 を作製した。

[0048] (対極)

対極 14 としては、Pt からなる平板電極を用いた。

[0049] (参照電極)

参照電極 15 として、電位の再現性が良く、製作も取り扱いも容易でコンパクトな形態で利用できる銀/塩化銀電極を用いた。銀/塩化銀電極は、銀線の表面に塩化銀を析出させて形成した。この参照電極 15 を、Ag/AgCl と表記する。

[0050] (容器及びアガロースゲルの作製)

最初に、作用電極 13 の基板 19 上に厚さ 2 mm のシリコンシートで作製した容器 12 を固定した。この容器 12 には底がない。

[0051] 次に、イオン交換水に電気泳動用アガロース粉末 (和光純薬製) を加え、2.8 重量% (wt%) のアガロース溶液を作製した。電子レンジ (500W) を用いて、アガロース溶液が沸騰するまで加熱してゾル状態とし、ゾル状態の溶液をシリコンシートで作製した容器 12 に注ぎ込み、室温になるまで静置し、ゾル状態の溶液をゲル化した。これにより、所定の形状のアガロースゲル 2A を作製した。

[0052] (電解質水溶液 11A と電解重合)

電解質水溶液 11A としては、50 mM (ミリモル) の 3,4 エチレンジオキシチオフェン (3,4-ethylenedioxythiophen、EDOT と呼ぶ。Sigma

社製)と、ドーパントとして100mMの硝酸カリウム( $\text{KNO}_3$ 、和光純薬製)とからなる混合液を用いた。

[0053] 電解重合の電位として、参照電極15を基準として、1.0Vの電圧を電解質水溶液11Aに印加した。参照電極15が上記したようにAg/AgClであって、かつ電解重合の電位が1.0Vの場合を、+1.0V Ag/AgClと表記する。電解重合時間は、10~60分の範囲で行った。

[0054] (導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1)

上記の電解重合の後、下記の剥離を施し、種々の導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1を製作した。

電解重合の後、-0.5V Ag/AgClを1分間印加し、次に+0.5V Ag/AgClを1分間印加した。この操作を数回繰り返す。電解重合溶液を捨てて蒸留水で軽くすすいだ。最後にチャンバーを取り外し、ピンセットを使ってアガロースゲル2Aを作用電極13の基板19から剥がした。

[0055] 図8(A)は、電解重合後に正負電圧印加を3周期行って形成した実施例1の導電性高分子からなるラインパターンを備えた多孔質構造体1の光学像を示し、(B)はその模式的な説明図である。図8から明らかなように、黒いPEDOTのパターン部分が崩れることなくアガロースゲル2Aへ転写されており、大面積のPEDOTからなるパターン部分が、アガロースゲル2Aに転写されていることが分かる。以下、PEDOTのパターン部分をPEDOT電極3Aと呼ぶ。

図9(A)は、図8の導電性高分子からなる格子状のラインパターンを拡大した光学像を示し、(B)はその模式的な説明図であり、(C)は(A)の拡大光学像である。図9から明らかなように、ライン幅25 $\mu\text{m}$ の格子状パターンが崩れることなくアガロースゲル2Aへ転写されており、線幅が狭くかつ線密度の高い、つまり高密度のPEDOT電極3Aのパターンが、アガロースゲル2Aに転写されていることが分かる。

[0056] (PEDOTへ添加するドーパント依存性)

作用電極13の電極パターン25をアガロースゲル2Aに転写する際、電

解重合溶液に用いるドーパントの種類、電解重合時間、電解重合後の電圧印加の回数によって転写の成功率に変化が見られた。

[0057] (PSSを添加した電解質水溶液 1 1 A)

ドーパントの比較をするために、PEDOTの分散液のドーパントに用いられているポリスチレンスルホン酸ナトリウム (NaPSS) を用いて、50 mMのEDOTと2 mMのNaPSSからなる電解質水溶液 1 1 Aを用意した。電解重合電位は+1 V Ag/AgClで、電解重合時間は60分である。電解重合の後に剥離のために、-0.5 Vと+0.5 Vを1分間交互に3回ずつ印加した。

[0058] PSSは、化学的安定性が高い、PSSが添加されて重合したPEDOT膜の電気伝導性がKNO<sub>3</sub>をドーパントとした場合と比較して低い、そして分子量が7万と非常に大きい、といった特徴がある。

しかしながら、PSSをドーパントとして転写を行った結果は図10に示すように、KNO<sub>3</sub>と同じ条件で電解重合をしても、PEDOT電極3Aが作用電極13から剥がれずにアガロースゲル2Aが崩れてしまった。これはPSSの分子量が非常に大きいため、重合時にドーブされた状態から脱ドーブすることができず十分な体積変化が得られなかったことに起因すると考えられる。

[0059] 次に、電解重合時間と、電解重合後の体積変化の回数による比較を行った。この時ドーパントは100 mMのKNO<sub>3</sub>を用い1.0 Vで電解重合を行った。このとき、電解重合時間を10、15、20、30、60分間の5つの場合で、電解重合後の電圧印加の回数をそれぞれ1~3回ずつと変化させることで転写の様子を確認した。

[0060] 図11は、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1を示す図であり、それぞれ、(A)は電解重合時間が10分を、(B)は電解重合時間が60分の転写の様子を示す。図11から明らかのように、電解重合時間が10分では完全な転写ができず、電解重合時間が60分で完全な転写ができたことが分かる。

[0061] 図12は、電解重合時間と剥離工程の体積変化回数との関係を示す図である。図12の横軸は電解重合時間（分）である。図12から明らかのように、電解重合時間が30分以上の場合は、体積変化の回数に関係なく転写が成功していることが分かる。電解重合時間が長いということは、電解重合されるPEDOT電極3Aの量が多いということであり、その分ドープ時や脱ドープ時の体積変化量が大きいと考えられる。以上のことからPEDOT電極3Aを作用電極13のパターン25から剥離させるためには、伸縮運動の回数よりも、伸縮の大きさが重要であることが分かった。

[0062] (PEDOT電極3Aによる細胞の電気刺激)

導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1を使用し、筋管細胞の電気刺激を行った。

(筋管細胞ゲルシート)

導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1と組み合わせるための筋管細胞ゲルシートを作製した。この筋管細胞ゲルシートは、筋管細胞の収縮運動及びパターン構造を長期間維持するために筋管細胞のパターンをフィブリンゲルへ転写したものである。フィブリンゲルは血栓の主成分であり、フィブリノーゲンが重合してできるフィブリンで構成されるハイドロゲル2Aである。フィブリンゲルはフィブリノーゲンに架橋材のトロンビンを混ぜることで容易に作製できる。フィブリンゲルは化学架橋によるハイドロゲル2Aであり、網目構造を有している。図13は、筋管細胞ゲルシートの写真と転写された細胞のパターンを示す図である。

[0063] 図14は、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1を用いた筋管細胞の電気刺激を説明する模式図である。

図14に示すように、導電性高分子からなるパターン3を備えた多孔質構造体1はアクリル板32上に配置され、アガロースゲル2Aに形成されたPEDOT電極3Aに筋管細胞ゲルシート30が載置されている。PEDOT電極3Aの間隔は400 $\mu$ mである。Pt電極33は、電気刺激装置34とPEDOT電極3Aとの電氣的接触つまりコンタクトをとるために使用した

。この際、筋管細胞ゲルシート30が直接Pt電極33に触れないように設置した。

ここで、PEDOT電極3Aの筋管細胞ゲルシート30と接触しない左右端部上には、アクリル板32が載置されている。つまり、導電性高分子からなるパターン3とPt電極33とは、Pt電極上部のアクリル板32と導電性高分子からなるパターン3が載置されるアクリル板32とで挟み込まれることによって、電氣的接触が保持されている。

[0064] 電気刺激装置(SEN-7203、日本光電製)34とアイソレータ(SS-202J、日本光電製)とを用いて、筋管細胞ゲルシート30の電気刺激を行った。印加した電圧は6V、印加時間600msec、インターバル1secの条件でパルスによる電気刺激を行った。

[0065] (比較例)

アガロースゲル2AにPEDOT電極3Aを介在させずに、直接Pt電極33を接触させたものを比較例とした。

[0066] 図15は、筋管細胞ゲルシート30の電気刺激を光学顕微鏡で観察した様子を示す図であり、それぞれ(A)は筋管細胞ゲルシート30を、(B)は筋管細胞ゲルシート30とPEDOT電極3Aとの接触部を示している。

図15(A)から明らかのように、電圧印加に伴って、囲った部分の筋管細胞ゲルシート30が収縮運動していることが観察でき、ゲル2上に形成したPEDOT電極3Aを用いて筋管細胞ゲルシート30を電気刺激出来ることが確認できた。

図15(B)のPEDOT電極3A付近の拡大から明らかなように、筋管細胞ゲルシート30の収縮運動と共にPEDOT電極3A自体も収縮していることが確認できた。これはPEDOT電極3Aが柔軟性の高いアガロースゲル2AとPEDOT3Aのみで構成されているためであり、従来の電極基板では不可能である。

[0067] さらに比較例として、アガロースゲル2Aのみでの電気刺激の場合には、僅かな収縮運動が観察された。これはコンタクト用のPt電極33によるア

ガロースゲル 2 A 全体への電場形成が原因と考えられる。しかしこの収縮は非常に小さく PEDOT 電極 3 A を転写したアガロースゲル 2 A の場合とは明らかに異なるものであった。さらに、コンタクト用の Pt 電極 3 3 だけでは界面容量が小さいため、Pt 電極 3 3 とアガロースゲル 2 A とのコンタクト部分で電気分解が起こり、気泡が発生してしまった。観察を続けると、発生した気泡が筋管細胞ゲルシート 3 0 を押し上げていることが確認できた。

[0068] PEDOT 電極 3 A を転写したアガロースゲル 2 A と筋管細胞ゲルシート 3 0 を組み合わせることで筋管細胞ゲルシート 3 0 の電気刺激ができることがわかる。筋管細胞ゲルシート 3 0 は電気刺激に応じて繰り返し収縮運動をしており、その時、PEDOT 電極 3 A 自体も筋管細胞ゲルシート 3 0 と同期して収縮していることが確認できた。

一方、PEDOT 電極 3 A を転写していないアガロースゲル 2 A は電気分解が起こり、気泡が発生した。実施例 1 の PEDOT 電極 3 A と筋管細胞ゲルシート 3 0 では、このような気泡の発生は見られず、筋管細胞ゲルシート 3 0 の電気刺激に優れた電極であることが判明した。

## 実施例 2

[0069] アガロースゲル 2 A をコラーゲンとした以外は、実施例 1 と同様に実施例 2 の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体 1 を作製した。導電性高分子からなるパターン 3 として PEDOT 電極 3 A を用い、実施例 1 と同様に筋管細胞の電気刺激を行うことができた。

[0070] 図 1 6 (A) は、実施例 2 の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体 1 の光学像を示し、(B) はその模式的な説明図である。図 1 6 から明らかなように、黒い PEDOT のパターン部分からなる PEDOT 電極 3 A が崩れることなくコラーゲンへ転写されていることが分かる。

## 実施例 3

[0071] アガロースゲル 2 A をグルコマンナンとした以外は、実施例 1 と同様に実施例 3 の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を作製した。導電性高分子からなるパターン 3 として PEDOT 電極 3 A を用い、実施例



1と同様に筋管細胞の電気刺激を行うことができた。

- [0072] 図17(A)は、実施例3の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体1の光学像を示し、(B)はその模式的な説明図である。図17から明らかなように、黒いPEDOTのパターン部分からなるPEDOT電極3Aが崩れることなくグルコマンナンへ転写されていることが分かる。

#### 実施例 4

- [0073] アガロースゲル2Aをポリアクリルアミドとした以外は、実施例1と同様に実施例4の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を作製した。導電性高分子からなるパターン3としてPEDOT電極3Aを用い、実施例1と同様に筋管細胞の電気刺激を行うことができた。

- [0074] 図18(A)は、実施例4の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体1の光学像を示し、(B)はその模式的な説明図である。

図18から明らかなように、黒いPEDOTのパターン部分からなるPEDOT電極3Aが崩れることなくポリアクリルアミドへ転写されていることが分かる。

- [0075] 本発明は、上記実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれることはいうまでもない。

#### 産業上の利用可能性

- [0076] 本発明の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体は、生体適合性に優れており、柔軟な電極パッドとして、バイオ医療分野における細胞培養足場、細胞や組織と同期して伸縮可能な細胞刺激システム、バイオセンサー、高分子アクチュエータ等の分野へ適用することができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 多孔質体と、該多孔質体上に配設される導電性高分子からなるパターンと、を備えたことを特徴とする、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項2] 前記多孔質体はゲルであることを特徴とする、請求項1に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項3] 前記ゲルの含水率が70～99%であることを特徴とする、請求項2に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項4] 前記ゲルは、ハイドロゲルからなることを特徴とする、請求項2又は3に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項5] 前記ハイドロゲルは、アガロースゲル、コラーゲン、グルコンマンナン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリヒドロキシエチルメタアクリレート、ポリビニルピロリドンの何れかであることを特徴とする、請求項4に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項6] 前記導電性高分子は、PEDOT、ポリピロール、ポリアセチレンの何れかであることを特徴とする、請求項1に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項7] 前記導電性高分子にはドーパントが添加されていることを特徴とする、請求項1又は6に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項8] 前記導電性高分子の導電率は、10S/cm以上であることを特徴とする、請求項1、6、7の何れかに記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体。
- [請求項9] 作用電極となる電極パターンを形成し、  
上記作用電極パターンを導電性高分子の原料を含有した電解質液中に挿入し、  
多孔質体を上記作用電極パターン上に載置し、

所定時間電解重合を行うことによって、上記多孔質体上と上記電極パターンとの間に導電性高分子からなるパターンを析出し、

上記電極パターンから上記多孔質体を剥離することによって、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体を得ることを特徴とする、導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

[請求項10] 前記導電性高分子の原料は、該導電性高分子のモノマーであることを特徴とする、請求項9に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

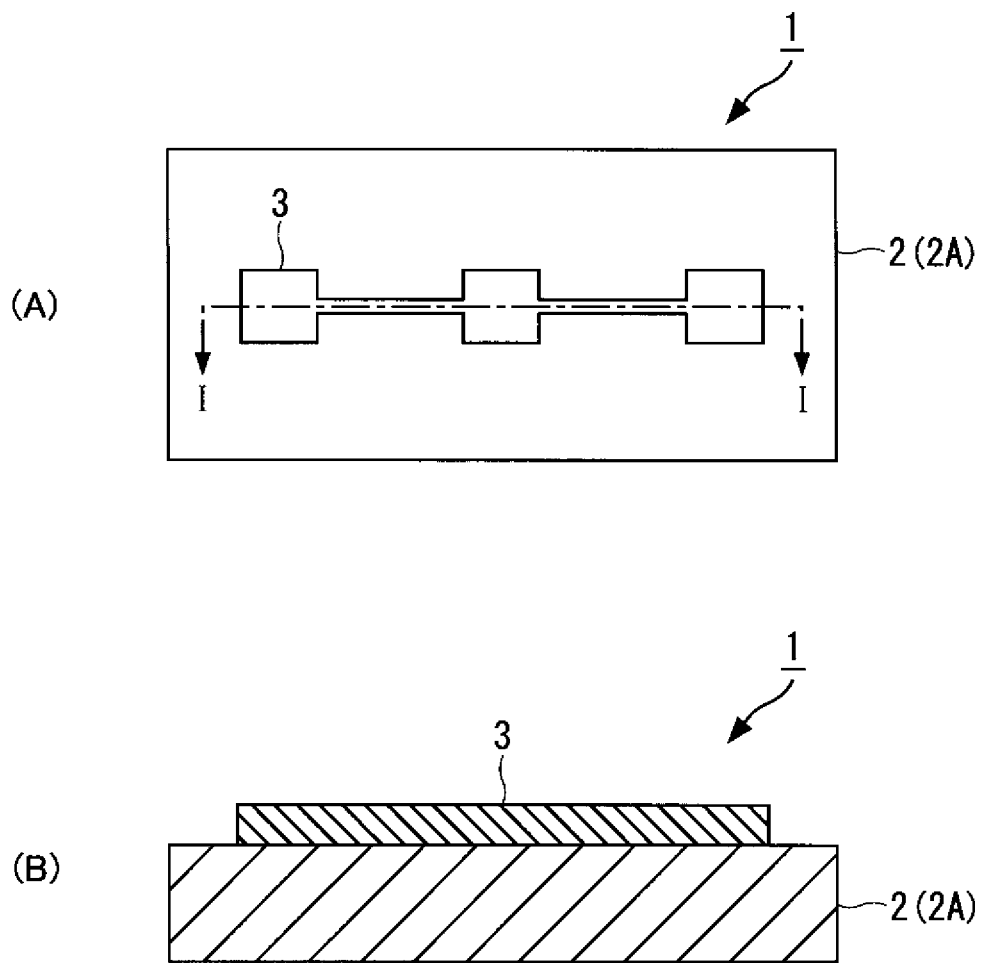
[請求項11] 前記電解重合の後、前記作用電極に負及び正の電圧を交互に少なくとも1回以上印加することを特徴とする、請求項9又は10に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

[請求項12] 前記電解質液に、さらにドーパントを含有させることを特徴とする、請求項9～11の何れかに記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

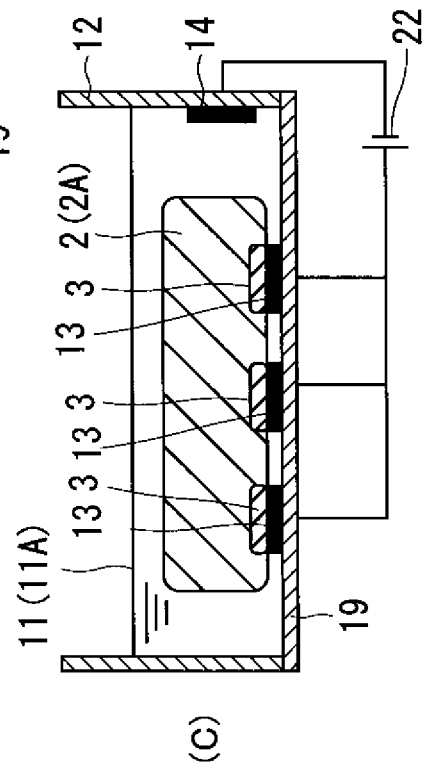
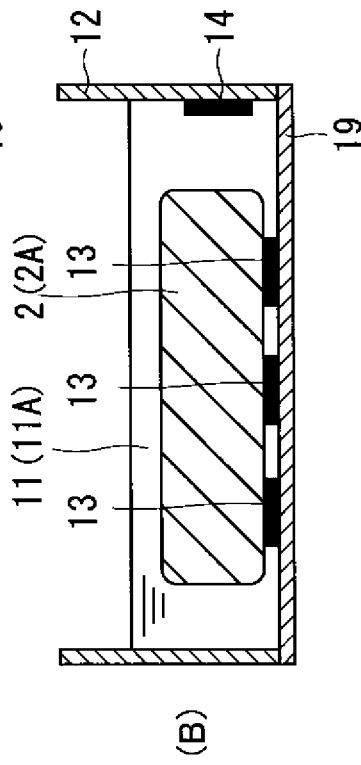
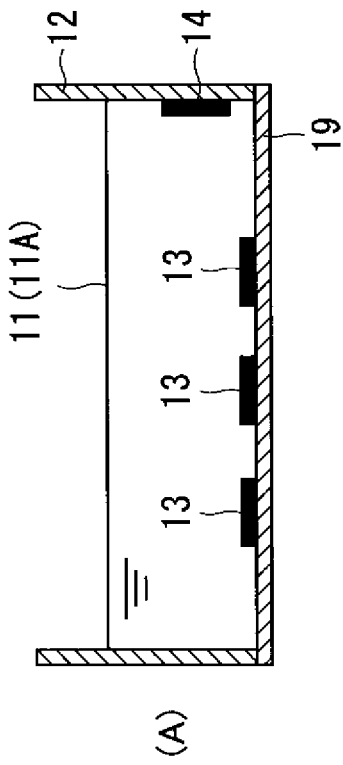
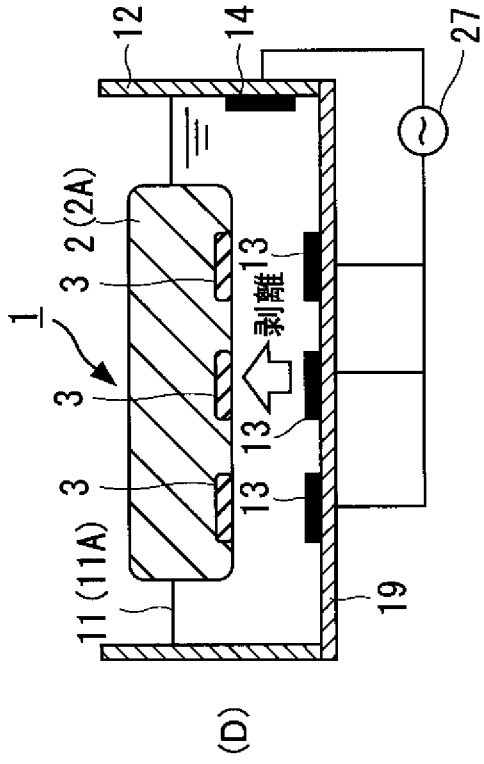
[請求項13] 前記ドーパントとして $\text{KNO}_3$ を用いることを特徴とする、請求項12に記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

[請求項14] 前記導電性高分子からなるパターンの最小線幅を、前記作用電極となる電極パターンの最小線幅よりも $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 広く形成することを特徴とする、請求項9～13の何れかに記載の導電性高分子からなるパターンを備えた多孔質構造体の製造方法。

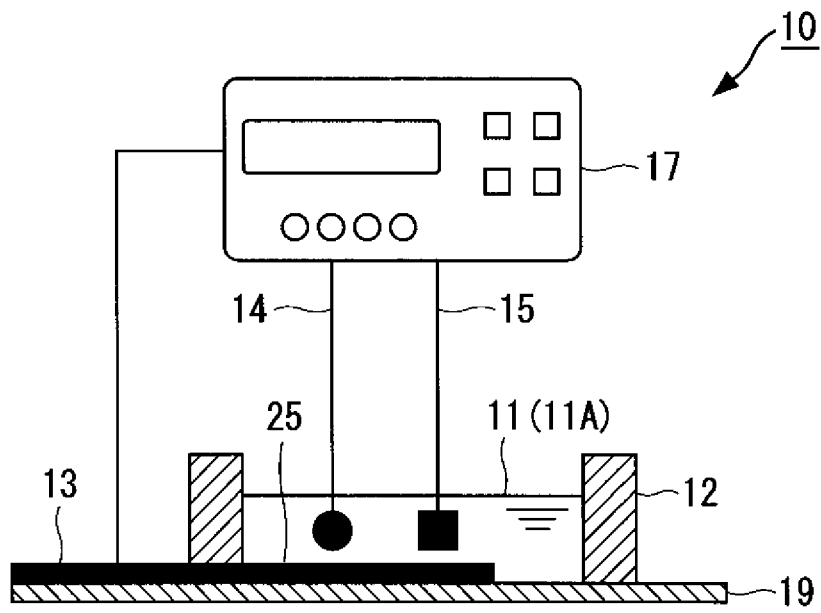
[図1]



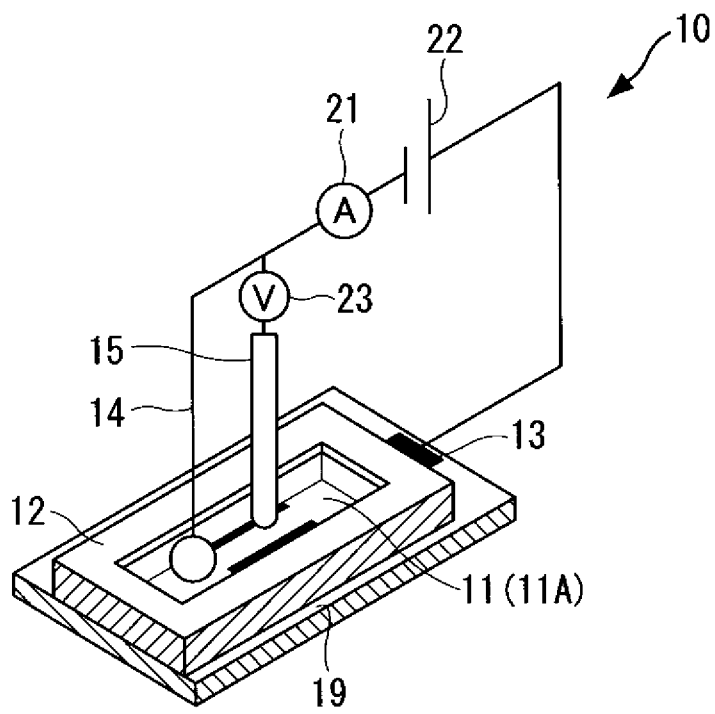
[図2]



[図3]

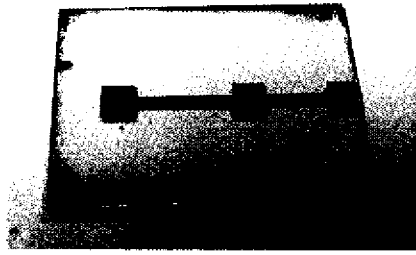


[図4]

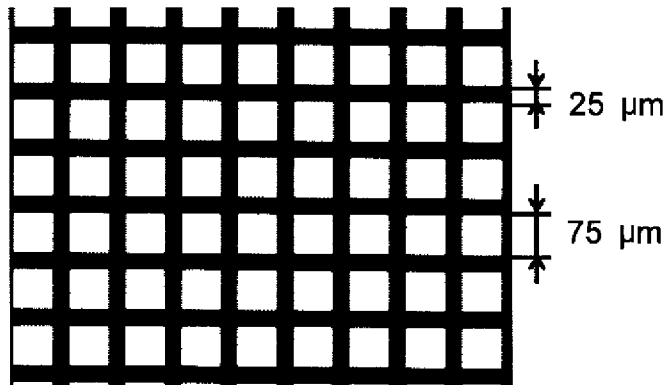


[図5]

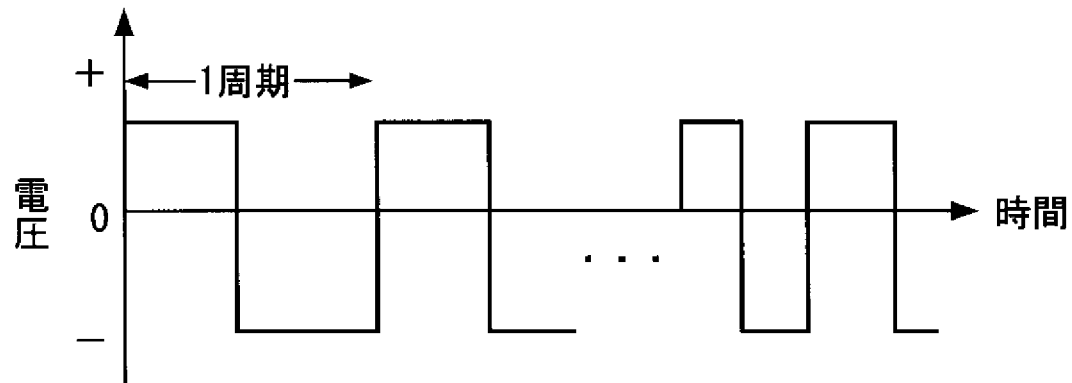
(A)



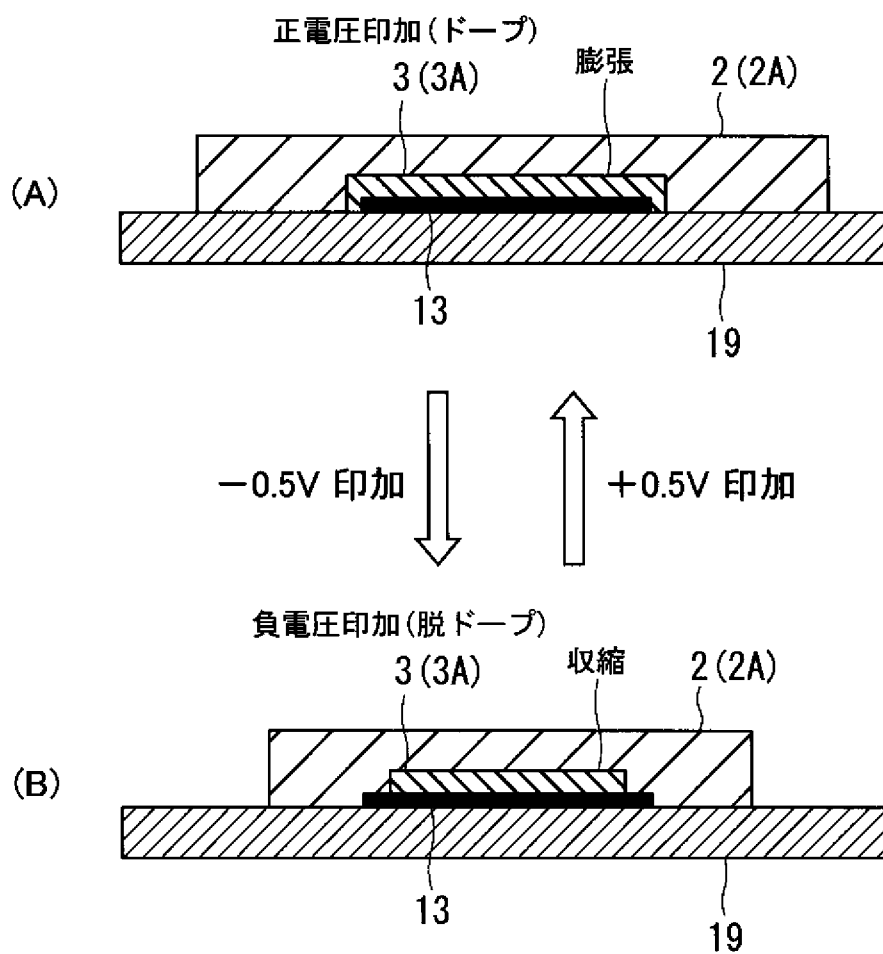
(B)



[図6]



[図7]



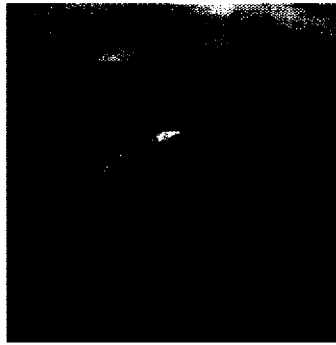
[図8]



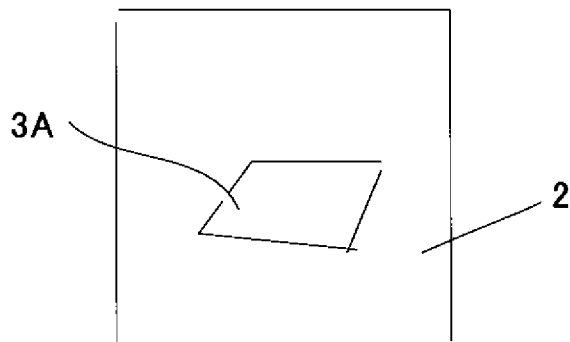


[図9]

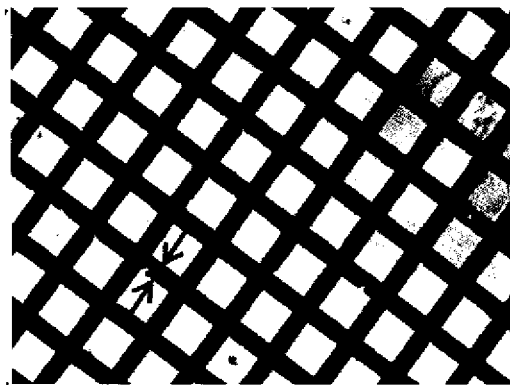
(A)



(B)

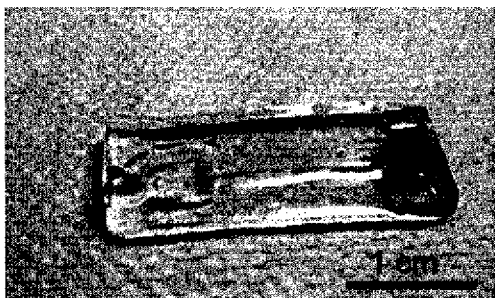


(C)



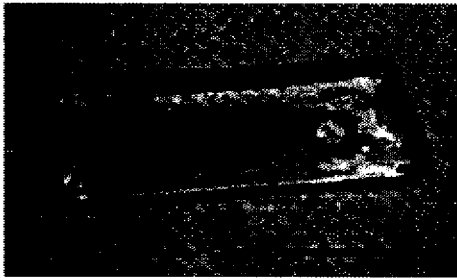
ライン幅 25  $\mu$ m

[図10]

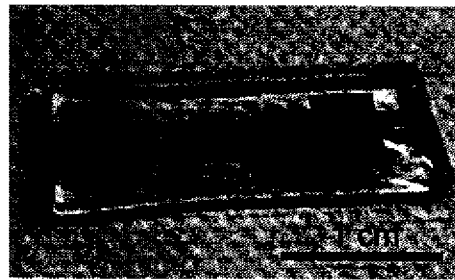


[図11]

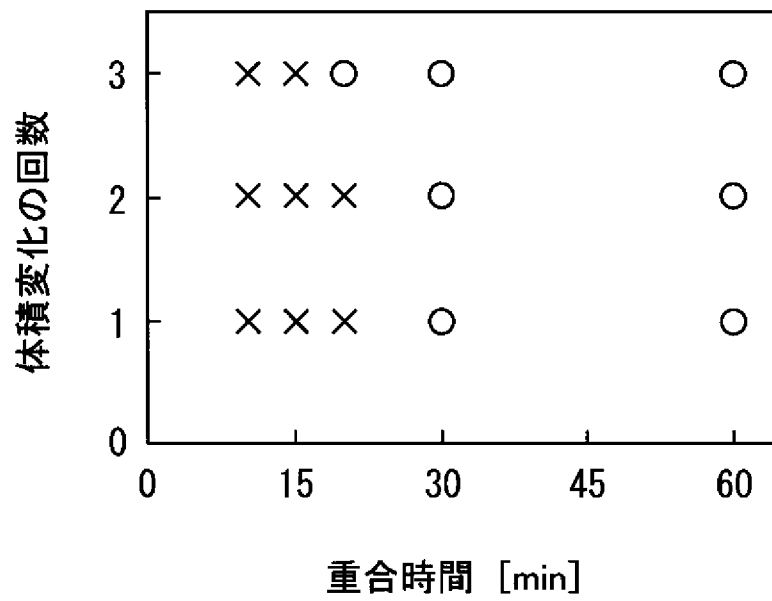
(A)



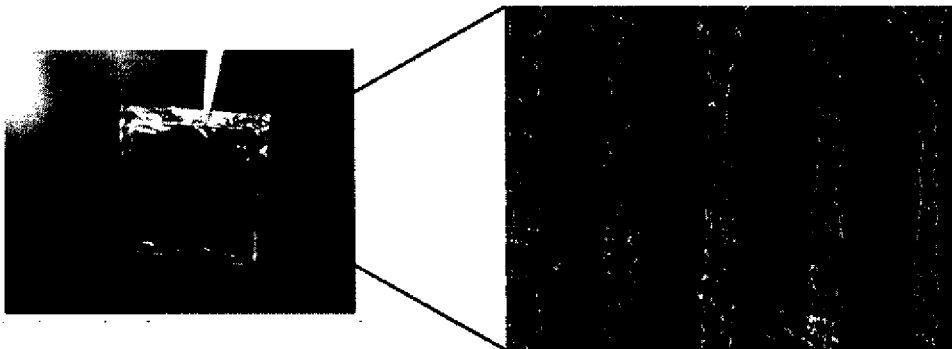
(B)



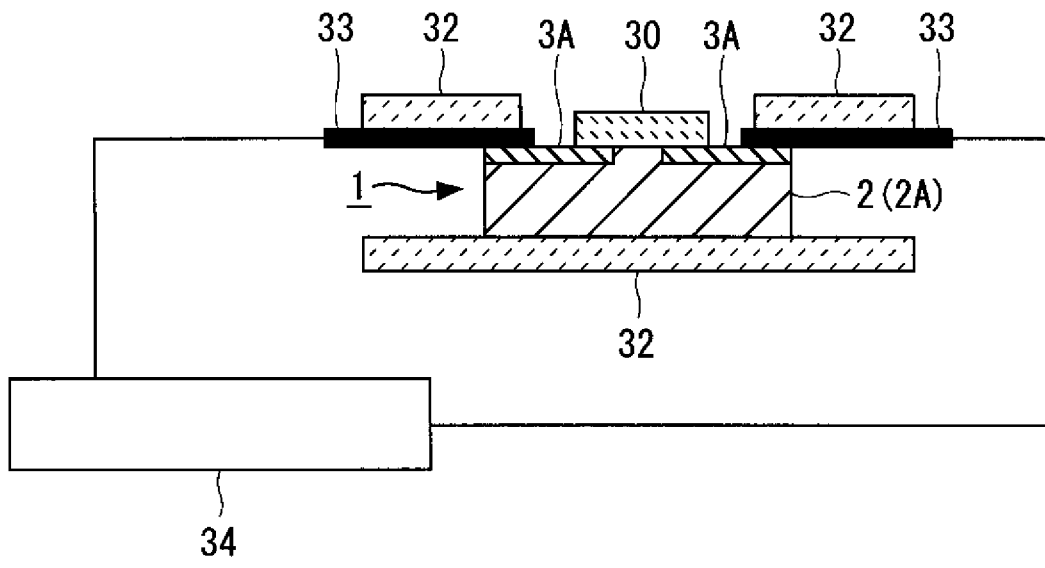
[図12]



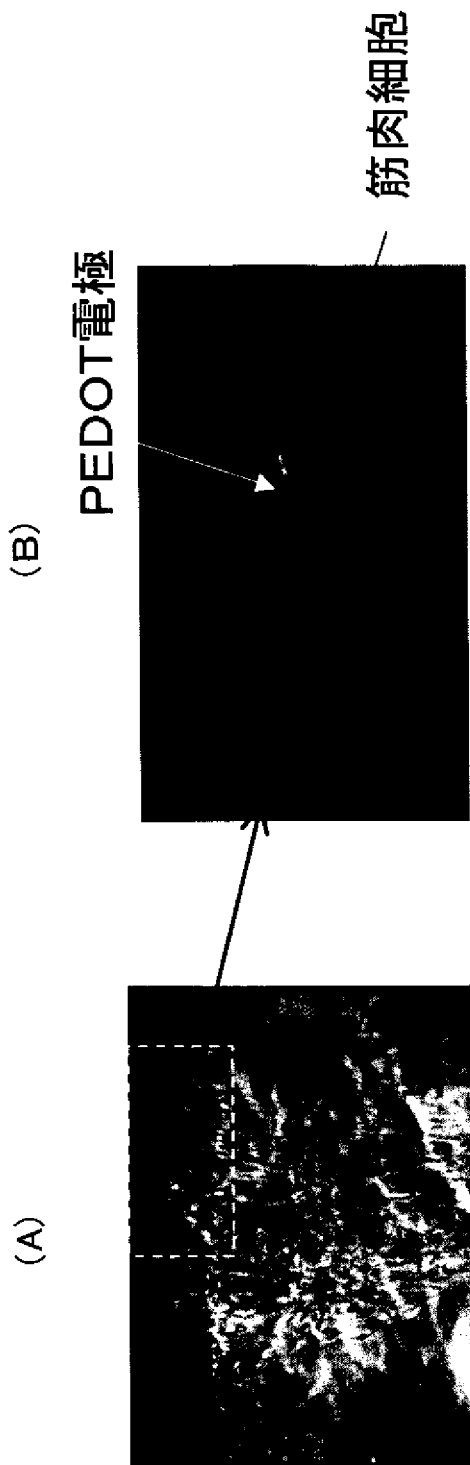
[図13]



[図14]



[図15]

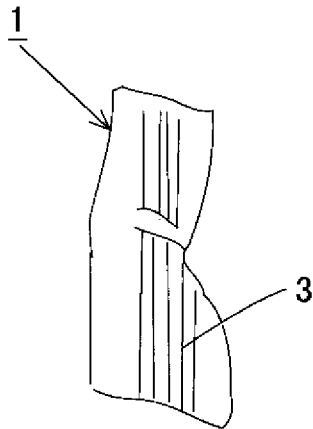


[図16]

( A )

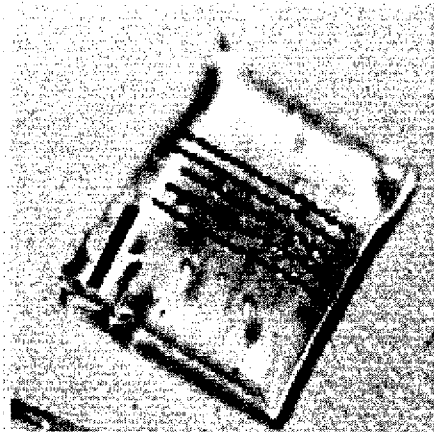


( B )

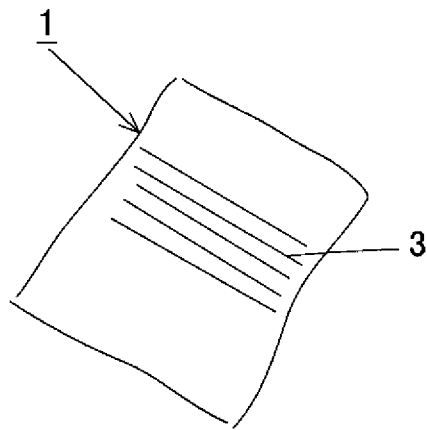


[圖17]

( A )

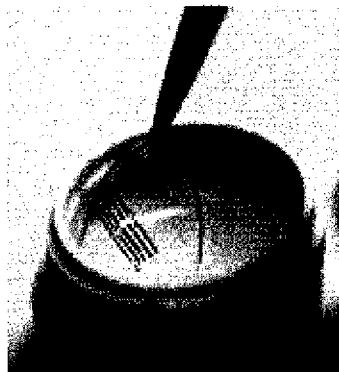


( B )

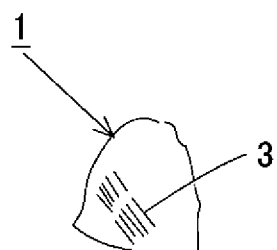


[圖18]

( A )



( B )



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/057420

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B32B5/18(2006.01) i, A61N1/04(2006.01) i, C08J9/42(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, A61N1/04, C08J9/00-9/42, B25J1/00-21/02

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 | 1996-2011 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2011 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2011 |

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.          |
|-----------|--|--------------------------------|
| X<br>A    | JP 2001-160318 A (Ube Industries, Ltd.),<br>12 June 2001 (12.06.2001),<br>claims 1, 3, 4; paragraphs [0010], [0013],<br>[0032], [0033], [0035], [0037], [0047], [0049]<br>(Family: none) | 1, 6-10, 12<br>2-5, 11, 13, 14 |
| A         | JP 2009-506836 A (The Regents of the<br>University of Michigan),<br>19 February 2009 (19.02.2009),<br>entire text<br>& US 2007/0060815 A1 & EP 1931248 A2<br>& WO 2007/028003 A2         | 1-14                           |
| A         | JP 2005-304212 A (Sony Corp.),<br>27 October 2005 (27.10.2005),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-14                           |

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  
01 June, 2011 (01.06.11)

Date of mailing of the international search report  
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057420

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | Takashi KAMIYA, Takahiro KITAZUME, Hirokazu KAJI, Takashi ABE, Matsuhiko NISHIZAWA et al., "Dodensei Kobunshi to Hydrogel o Mochiita Saibo Shigeki Denkyoku no Kento", The Society for Chemistry and Micro-Nano Systems Koen Yokoshu, 29 October 2007 (29.10.2007), vol.16th, page 39 | 1-14                  |
| P,A       | JP 2010-148691 A (Osaka University),<br>08 July 2010 (08.07.2010),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-14                  |



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. B32B5/18(2006.01)i, A61N1/04(2006.01)i, C08J9/42(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, A61N1/04, C08J9/00-9/42, B25J1/00-21/02

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 1971-2011年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2011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<br>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<br>請求項の番号                 |
|-----------------|---|--------------------------------|
| X<br>A          | JP 2001-160318 A (宇部興産株式会社) 2001.06.12, 請求項 1, 3, 4, 【0010】, 【0013】, 【0032】, 【0033】, 【0035】, 【0037】, 【0047】, 【0049】 (ファミリーなし) | 1, 6-10, 12<br>2-5, 11, 13, 14 |
| A               | JP 2009-506836 A (ザ リージェンツ オブ ザ ユニバーシティ オブ ミシガン) 2009.02.19, 全文 & US 2007/0060815 A1 & EP 1931248 A2 & WO 2007/028003 A2      | 1-14                           |
| A               | JP 2005-304212 A (ソニー株式会社) 2005.10.27, 全文 (ファミリーなし)   | 1-14                           |

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   | の日の後に公表された文献  |
| 「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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |   |

|   |  |
|---|--|
| 国際調査を完了した日<br>01.06.2011  | 国際調査報告の発送日<br>14.06.2011                               |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/J P)<br>郵便番号100-8915<br>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)<br>家城 雅美<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3474 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|                       | 一なし)   |                |
| A                     | 神谷崇志、北爪貴洋、梶弘和、安部隆、西沢松彦等，導電性高分子とハイドロゲルを用いた細胞刺激電極の検討，化学とマイクロ／ナノシステム研究会講演予稿集，2007.10.29，Vol.16th，39 ページ | 1-14           |
| P, A                  | JP 2010-148691 A (国立大学法人大阪大学) 2010.07.08，全文 (ファミリーなし)  | 1-14           |