

(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
2024年10月24日(24.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/218855 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 37/02 (2006.01) **B32B 7/05** (2019.01)
B05D 1/32 (2006.01) **B32B 27/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/015453

(22) 国際出願日: 2023年4月18日(18.04.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 高橋 陸(TAKAHASHI Riku); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T

T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 田中 あや (TANAKA Aya); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP). 山口 真澄(YAMAGUCHI Masumi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-11 N T T 知的財産センタ内 Tokyo (JP).

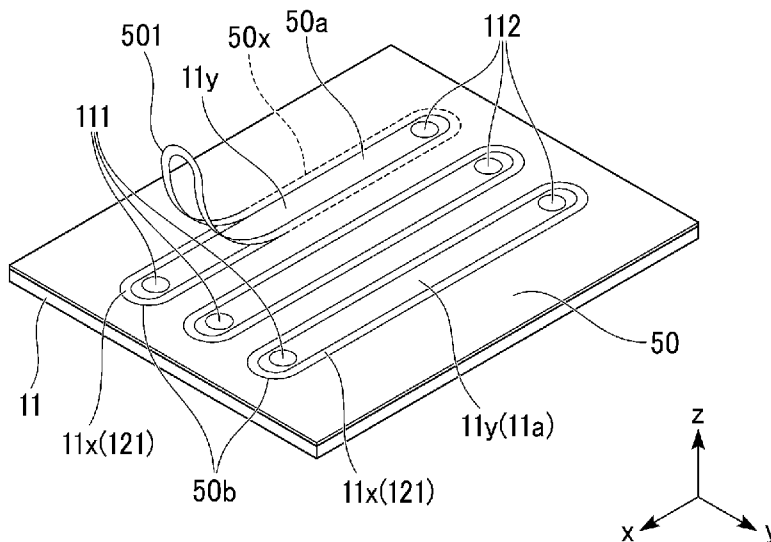
(74) 代理人: 弁理士法人志賀国際特許事務所 (SHIGA INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING LAMINATE AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体の製造方法及び積層体

[図8]



(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a laminate. The method comprises a step for forming a pattern of an adhesive functional group on one side of a substrate, a step for applying a precursor solution containing a hydrogel precursor to cover the pattern of the adhesive functional group, and a step for polymerizing the precursor. The precursor has an adhesive functional group and a polymerizable functional group. The step for forming the pattern includes a step for forming a surface treatment layer on one side using a silane coupling agent including the

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,
PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

adhesive functional group, a step for bonding a mask film having a first opening portion onto the surface treatment layer, a step for removing the surface treatment layer exposed through the first opening portion, and a step for removing a portion of the mask film in an annular pattern along the first opening portion to form a second opening portion in the mask film.

(57) 要約: 基材の一面に接着性官能基のパターンを形成する工程と、接着性官能基のパターンを覆って、ハイドロゲルの前駆体を含む前駆体溶液を塗布する工程と、前駆体を重合させる工程と、を含み、前駆体は、接着性官能基と重合可能な官能基を有し、パターンを形成する工程は、一面に、接着性官能基を有するシランカップリング剤を用いて表面処理層を形成する工程と、第1開口部を有するマスクフィルムを表面処理層上に貼合する工程と、第1開口部から露出する表面処理層を除去する工程と、マスクフィルムの一部を第1開口部に沿って環状に除去し、マスクフィルムに第2開口部を形成する工程と、を有する積層体の製造方法。

明 細 書

発明の名称： 積層体の製造方法及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体の製造方法及び積層体に関する。

背景技術

[0002] ハイドロゲルは、三次元網目構造を有する高分子材料を含み、体積の大部分に溶媒を含んで膨潤した物質である。ハイドロゲルが含む溶媒の代表は、水である。ハイドロゲルは、摩擦係数が低い、柔軟性が高い、内部に含む溶媒を介して物質を透過させることができる、といった性質を示すことが知られている。

[0003] ハイドロゲルが有する上述の性質は、生体組織の性質と類似している。そのため、ハイドロゲルは、生体に対する親和性が高い材料として注目されている。生体組織に近い立体形状や、外部刺激に応じて動的に形状が変化する構造体にハイドロゲルを加工できれば、医療、細胞培養、ロボット工学など幅広い分野での用途展開が期待できる。

[0004] なお、「生体組織に近い立体形状」としては、例えば、血管のような中空・流路状の形状や曲面形状を挙げることができる。また、「外部刺激に応じて動的に形状が変化する構造体」としては、例えば、含水量や浸透圧の変化に応じて形状が変化する構造体を挙げることができる。

[0005] 発明者らは、これまでハイドロゲルを形成材料とした中空・流路状の構造が得られる積層体を提案している（特許文献1参照）。特許文献1に示す積層体は、例えば、生体組織のモデルとして研究開発に用いられることが期待される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2020-062843号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に記載の構造体においては、ハイドロゲルを形成材料とする構造が破損しやすい。そのため、より取り扱いが容易な積層体が求められていた。また、そのような積層体を製造可能な製造方法が求められていた。

[0008] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、取り扱いが容易であり破損が抑制された新規な積層体を提供することを目的とする。また、このような積層体の製造方法を併せて提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、基材の一面に接着性官能基のパターンを形成する工程と、前記接着性官能基のパターンを覆って、ハイドロゲルの前駆体を含む前駆体溶液を塗布する工程と、前記前駆体を重合させる工程と、を含み、前記前駆体は、前記接着性官能基と重合可能な官能基を有し、前記パターンを形成する工程は、前記一面に、接着性官能基を有するシランカップリング剤を用いて表面処理層を形成する工程と、第 1 開口部を有するマスクフィルムを前記表面処理層上に貼合する工程と、前記第 1 開口部から露出する前記表面処理層を除去する工程と、前記マスクフィルムの一部を前記第 1 開口部に沿って環状に除去し、前記マスクフィルムに第 2 開口部を形成する工程と、を有する積層体の製造方法を提供する。

[0010] また、上記の課題を解決するため、本発明の一態様は、基材と、ハイドロゲルを形成材料とし前記基材の上面に設けられたゲル層と、を有し、前記基材は、前記基材の厚さ方向に貫通する第 1 貫通孔及び第 2 貫通孔を有し、前記基材と前記ゲル層との界面には、前記基材と前記ゲル層とが接着する接着領域と、平面視で前記接着領域に閉環状に囲まれ、前記基材と前記ゲル層とが接着しない非接着領域と、が形成され、前記第 1 貫通孔及び前記第 2 貫通孔は、それぞれ前記非接着領域に開口し、前記ゲル層の周囲には前記基材が露出している積層体を提供する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、取り扱いが容易であり破損が抑制された新規な積層体を

提供することができる。また、このような積層体の製造方法を併せて提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]図1は、本実施形態の積層体10の斜視図である。
- [図2]図2は、図1の線分I-Iにおける矢視断面図である。
- [図3]図3は、積層体10の概略斜視図である。
- [図4]図4は、図3の線分V-Vにおける矢視断面図である。
- [図5]図5は、図3の線分V-Vにおける流路デバイス1の矢視断面図である。
- [図6]図6は、積層体の製造方法を説明する工程図である。
- [図7]図7は、積層体の製造方法を説明する工程図である。
- [図8]図8は、積層体の製造方法を説明する工程図である。
- [図9]図9は、積層体の製造方法を説明する工程図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 以下、図1～図9を参照しながら、本実施形態に係る積層体、及び積層体の製造方法について説明する。なお、以下の全ての図面においては、図面を見やすくするため、各構成要素の寸法や比率などは適宜異ならせてある。
- [0014] 以下の説明においては、 x y z 直交座標系を設定し、この x y z 直交座標系を参照しつつ各部材の位置関係について説明する。ここでは、水平面内の所定方向を x 軸方向、水平面内において x 軸方向と直交する方向を y 軸方向、 x 軸方向及び y 軸方向のそれぞれと直交する方向（すなわち鉛直方向）を z 軸方向とする。
- [0015] また、「上」とは鉛直方向上方である $+z$ 方向とし、「下」とは鉛直方向下方である $-z$ 方向とする。
- [0016] 以下の説明において、「平面視」とは、対象物を鉛直方向上方（ $+z$ 側）から下向き（ $-z$ 向き）に見ることを指す。
- [0017] 《積層体》

図1は、本実施形態の積層体10の斜視図である。積層体10は、基材1

1 とゲル層 1 2 とを有する。

[0018] (基材)

基材 1 1 は、ゲル層 1 2 を支持する。基材 1 1 の剛性率は、ゲル層 1 2 の剛性率とは異なる。例えば、基材 1 1 の剛性率は、ゲル層 1 2 の剛性率よりも高い。

[0019] 基材 1 1 の形成材料としては、発明の効果を損なわない範囲において、有機材料、無機材料を問わず種々の材料を選択することができる。基材 1 1 は、光透過性を有していてもよく、光透過性を有していなくてもよい。

[0020] 基材 1 1 の形成材料である有機材料としては、高分子材料や、エラストマーを挙げることができる。高分子材料としては、例えば、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリ乳酸のような熱可塑性樹脂、ポリアミドやフェノール樹脂のような熱硬化性樹脂を挙げることができる。エラストマーとしては、ポリシリコンや合成ゴムなどを挙げることができる。

[0021] 基材 1 1 は、公知の微細加工技術によって、表面および内部の少なくとも一方に種々の加工を施してもよい。例えば、基材 1 1 は、表面に凹凸や溝を有していてもよい。

[0022] また、基材 1 1 は、基材 1 1 の厚さ方向（ z 軸方向）に貫通する第 1 貫通孔 1 1 1 と、第 2 貫通孔 1 1 2 とを有する。図 1 では、基材 1 1 が第 1 貫通孔 1 1 1 を 3 つ、第 2 貫通孔 1 1 2 を 3 つ有することとして示している。第 1 貫通孔 1 1 1、第 2 貫通孔 1 1 2 の数は、第 1 貫通孔 1 1 1 と第 2 貫通孔 1 1 2 とが同数であればこれに限らず、1 つずつであってもよく、3 以外の複数であってもよい。

[0023] 図 1 において、第 1 貫通孔 1 1 1 は、基材 1 1 の $+x$ 側において y 方向に等間隔に配列している。第 2 貫通孔 1 1 2 は、基材 1 1 の $-x$ 側において y 方向に等間隔に配列している。

[0024] (ゲル層)

ゲル層 1 2 は、ハイドロゲルを形成材料とし、基材 1 1 の一面 1 1 a に設けられている。ゲル層 1 2 は、 x 軸方向に並ぶ一組の第 1 貫通孔 1 1 1 と第

2貫通孔112とに重なって設けられ、ゲル層12の周囲には基材11の一面11aが露出している。すなわち、積層体10において、ゲル層12は、x軸方向に延びる帯状を呈し、3本形成されている。

[0025] ハイドロゲルを構成する高分子材料としては、ポリアクリルアミドやポリビニルアルコールなどの水溶性高分子、キトサンやアルギン酸などの多糖類、コラーゲンやアルブミンなどのタンパク質を挙げることができる。これらの材料は、三次元網目構造を有し、体積の大部分に溶媒を含んで膨潤する。ハイドロゲルを構成する高分子材料が膨潤する溶媒の代表は、水である。

[0026] また、ゲル層12の形成材料は、外部刺激に応答して膨潤度の調節が可能な刺激応答性ゲルを用いてもよい。

[0027] 例えば、熱に応答するゲル（熱応答性ゲル）として、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）やポリ（メチルビニルエーテル）から成るゲルが挙げられる。熱応答性ゲル内に光熱変換材料（金属ナノ材料、炭素ナノ材料、導電性高分子など）を分散させ、光照射による発熱をトリガーとして刺激応答させてもよい。

[0028] pHに応答するゲル（pH応答性ゲル）として、アニオンまたはカチオンモノマーから合成された高分子電解質から成るゲルが挙げられる。

[0029] 光に応答するゲル（光応答性ゲル）として、スピロピランまたはアゾベンゼンを骨格に有する高分子から成るゲルが挙げられる。光応答性ゲルは、アゾベンゼンとシクロデキストリンによる包接錯体を架橋点として、光刺激で膨潤度が変化する機構を導入してもよい。

[0030] その他、ゲル層12の形成材料は、ハイドロゲル骨格と結合した特定の分子をゲルネットワークの架橋点とした分子インプリントゲルが挙げられる。例えば、タンパク質応答性ゲルとして、生体分子複合体をゲルネットワークの架橋点とした生体分子架橋ゲルや、抗原抗体複合体をゲルの架橋点としてネットワークに導入した抗原応答性ゲルが挙げられる。

[0031] また、ゲル層12の形成材料は、これらの高分子材料を複数混合して、多刺激に応答するハイドロゲルとしてもよい。さらに、ゲル層12の形成材料

として、ダブルネットワークゲル、スライドラングゲル、Tetra-PEGゲル、ナノクレイゲルなどの強靱性ハイドロゲルを用いることもできる。

[0032] ハイドロゲルを構成する高分子材料の合成方法については、公知の種々の方法を採用することができる。例えば、ハイドロゲルを構成する高分子材料がアクリル系高分子材料である場合、アクリルモノマーを重合させる際にアクリル基を架橋させ、三次元網目構造を形成してもよい。

[0033] アクリルモノマーを重合させる際の重合反応の種類は特に限定されないが、例として、水溶性光重合開始剤を用いたラジカル重合が挙げられる。水溶性光開始剤としては、2-オキソグルタル酸、4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン（商品名：Irgacure 2959）、フェニル（2,4,6-トリメチルベンゾイル）ホスフィン酸リチウム（略称：LAP）、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]（商品名：VA-086）などが挙げられる。

[0034] ラジカル重合時には、酸素による重合阻害を防ぐため、反応系中に脱酸素剤を添加してもよい。脱酸素剤としては、グルコースおよびグルコースオキシダーゼの組み合わせを挙げることができる。また、ラジカル重合を、窒素またはアルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うこととしてもよい。

[0035] ハイドロゲルを構成する高分子材料が多糖類またはタンパク質の場合、多糖類またはタンパク質の物理結合により三次元網目構造を形成してもよく、架橋剤を用いて多糖類またはタンパク質を架橋し、三次元網目構造を形成してもよい。架橋剤としては、グルタルアルデヒドを挙げることができる。

[0036] ゲル層12の形状は特に限定されず、使用形態に応じた様々な形状を選択可能である。例えば、ゲル層12は、フィルム状、板状、ブロック状などであってもよい。中でも、ゲル層12の形状は、フィルム状が好ましい。

[0037] ゲル層12の厚みは特に限定されないが、自重でつぶれない程度の構造強度を示す厚みであることが好ましい。例えば、ゲル層12の形成材料として、ポリアクリルアミドを含むハイドロゲルを用いた場合、ゲル層12の厚み

は $50\ \mu\text{m} \sim 1000\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $120\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0038] ゲル層 12 の強度は、化学架橋、物理架橋によりハイドロゲルを構成する高分子材料の架橋を増やす、またはハイドロゲルを構成する高分子材料の濃度を挙げることにより向上させることができる。

[0039] 例えば、アクリルアミドのモノマー（前駆体）を重合させポリアクリルアミドを含むハイドロゲルを調整する場合、モノマー濃度としては $0.8\ \text{mol/L} \sim 8\ \text{mol/L}$ が好ましく、 $2\ \text{mol/L} \sim 4\ \text{mol/L}$ がより好ましい。

[0040] また、アクリルアミドのモノマーを重合させる場合の化学架橋剤として、メチレンビスアクリルアミドを用いた場合、架橋剤濃度は、モノマーに対して $0.01\ \text{mol}\% \sim 2.0\ \text{mol}\%$ が好ましく、 $0.03\ \text{mol}\% \sim 1\ \text{mol}\%$ がより好ましい。

[0041] ハイドロゲルは、種々の添加剤を含むことができる。添加剤の種類は、ハイドロゲル形成を阻害しなければ特に限定されない。添加材としては、例えば、生体親和性を向上させる生体分子、抗菌性を発現させるための銀ナノ粒子や界面活性剤、導電性を増加させるためのイオン液体や導電性高分子、磁場に反応させるための磁性ナノ粒子などを挙げることができる。ハイドロゲルにこれらの添加剤を添加することで、ハイドロゲルに任意の機能を付与することができる。

[0042] （界面構造）

図 2 は、図 1 の線分 11-11 における矢視断面図である。図 2 に示すように、積層体 10 は、基材 11 とゲル層 12 との界面に、基材 11 とゲル層 12 とが接着する接着領域 10a と、基材 11 とゲル層 12 とが接着しない非接着領域 10b と、が形成されている。

[0043] また、非接着領域 10b は、x 軸方向に延びる帯状に形成されており、平面視で接着領域 10a に閉環状に囲まれている。非接着領域 10b の形状は一例であり、設計に応じた種々の形状とすることができる。

- [0044] 接着領域 10a には、接着性官能基を有するシランカップリング剤の層 121 が形成されている。「接着性官能基」とは、上述したハイドロゲルを構成する高分子材料のモノマー（前駆体）と重合可能な官能基を指す。接着領域 10a において、ゲル層 12 は、層 121 の接着性官能基と結合している。
- [0045] 例えば、モノマーとしてアクリルモノマーを用いる場合、接着性官能基としては、（メタ）アクリル基を例示することができる。この場合、シランカップリング剤としては、例えば 3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシランを用いることができる。
- [0046] また、第 1 貫通孔 111 及び第 2 貫通孔 112 は、それぞれ非接着領域 10b に開口している。
- [0047] 図 3～5 においては、積層体 10 のゲル層 12 を膨潤させた様子を示している。図 3 は、積層体 10 の概略斜視図であり、図 1 に対応する図である。図 4 は、図 3 の線分 I-V-I' における矢視断面図であり、図 2 に対応する図である。図 5 は、図 3 の線分 V-V' における流路デバイス 1 の矢視断面図である。以下の説明では、膨潤後のゲル層を符号 15 で示している。
- [0048] 図 3～5 に示すように、ゲル層 15 は、非接着領域 10b において基材 11 に固定されていない。また、ゲル層 15 は、接着領域 10a において基材 11 に固定されている。そのため、ゲル層 15 のうち、非接着領域 10b と平面的に重なる部分は、膨潤による体積増加の際に、非接着領域 10b の延在方向や基材 11 から離れる方向へ自由に体積増加可能である。一方、非接着領域 10b と平面的に重なる部分は、非接着領域 10b の延在方向と交差する方向への体積増加が規制される。
- [0049] その結果、ゲル層 15 において非接着領域 10b と平面的に重なる部分は、体積増加による内部圧力の上昇を緩和するために、基材 11 から離れる方向に大きく膨らみ変形する。これにより、積層体 10 には、ゲル層 15 と基材 11 とで囲まれた管状の流路 10x が形成される。
- [0050] 流路 10x の形状は、接着領域 10a、非接着領域 10b のパターン形状

を制御することにより制御可能である。

[0051] また、流路10xの形状は、ゲル層15の種類、ゲル層15の剛性率、ゲル層15の厚みなどを調整することで制御することができる。ゲル層15の剛性率およびゲル層15の膨潤率は、ゲル層15を構成する高分子材料のモノマーの種類、用いる架橋剤の種類、量などを変更することで制御することができる。

[0052] 上述のような形状の変化は、膨潤前のゲル層12の膨潤率と、膨潤後のゲル層15の膨潤率の違いによって生じる。ゲル層12とゲル層15との間の変化は可逆である。そのため、流路デバイス1においては、ゲル層の膨潤率を制御することで、流路10xの形状を制御することができる。ゲル層の膨潤率は、ゲル層に水を接触させて膨潤させる、またはゲル層を乾燥させる、などの方法により制御することができる。

[0053] このような積層体10においては、流路10xに配管を接続する際、基材11の第1貫通孔111及び第2貫通孔112に配管を接続することにより、ハイドロゲル製の流路10xに配管を直接接続する必要が無い。そのため、流路10xの破損（ゲル層15の破損）を抑制できる。

[0054] 以上のような構成の積層体10によれば、取り扱いが容易であり破損が抑制された新規なデバイスを提供することができる。

[0055] 《積層体の製造方法》

図6～9は、積層体の製造方法を説明する工程図である。図6～8は、本発明の「パターンを形成する工程」の説明図であり、図9は、本発明の「前駆体溶液を塗布する工程」、及び「前駆体を重合させる工程」の説明図である。

[0056] まず、図6に示すように基材11の一面をシランカップリング剤Sで処理し、一面11aにシランカップリング剤の層（表面処理層）を形成する（表面処理層を形成する工程）。

[0057] 基材11は、基材11の厚さ方向に貫通する複数の（図では3つ）第1貫通孔111と、第1貫通孔111と同数の第2貫通孔112とを有する。

- [0058] シランカップリング剤としては、接着性官能基を有するシランカップリング剤を用いる。本明細書において「接着性官能基」とは、上述したハイドロゲルを構成する高分子材料のモノマー（前駆体）と重合可能な官能基を指す。
- [0059] 例えば、モノマーとしてアクリルモノマーを用いる場合、接着性官能基としては、（メタ）アクリル基を例示することができる。この場合、シランカップリング剤としては、例えば3-（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシランを用いることができる。
- [0060] 形成される表面処理層は、シランカップリング剤の単分子層である。表面処理層により、基材11の一面11aに接着性官能基が導入される。
- [0061] 次に、図7に示すように、第1開口部50aを有するマスクフィルム50を一面11aの表面処理層上に貼合する（貼合する工程）。
- [0062] マスクフィルム50は、第1貫通孔111と同数の第1開口部50aを有する。第1開口部50aは、x軸方向に延びる帯状を呈し、3箇所形成されている。また、マスクフィルム50は、第1開口部50aに沿って環状に形成された切り取り線50xが形成されている。
- [0063] 本工程では、複数の第1開口部50aからそれぞれ、第1貫通孔111及び第2貫通孔112を露出させてマスクフィルム50を貼合する。第1開口部50aからは、基材11の一面、詳細には一面に設けられた表面処理層が露出する。
- [0064] マスクフィルム50の材料としては、例えば、公知のバックグラインドテープを用いることができる。
- [0065] その後、第1開口部50aから露出する表面処理層を除去する（除去する工程）。具体的には、マスクフィルム50を介して第1開口部50aに露出した基材の一面（表面処理層）に酸素プラズマOを用いた酸素プラズマ処理を施す。これにより、第1開口部50aに露出した表面処理層（シランカップリング剤）が除去される。その他、表面処理層を除去する方法としては、オゾンと紫外線によって分解してアッシングする方法、フッ素系ガスを用い

てガラスを気相エッチングする方法が挙げられる。

[0066] 次いで、図8に示すように、マスクフィルム50の一部501を、第1開口部50aに沿って環状に除去し、マスクフィルム50に第2開口部50bを形成する（第2開口部を形成する工程）。

[0067] マスクフィルム50の一部501は、切り取り線50xに沿ってマスクフィルム50を切り離すことで形成される。これにより、第2開口部50bから露出する領域には、マスクフィルム50の一部501が重なっていた第1領域11xと、表面処理層が除去された第2領域11yの2種の領域が形成される。第1領域11xには表面処理層が残存している。第1領域11xに残存している表面処理層は、上述の層121に該当する。

[0068] 次いで、図9に示すように、基材11の底面（一面11aとは反対の面）に易剥離のテープ（不図示）を貼付して第1貫通孔111、第2貫通孔112を塞いだ後、第2開口部50bから露出する領域に、ハイドロゲルを構成する高分子材料のモノマー溶液を滴下する（前駆体溶液を塗布する工程）。モノマー溶液は、本発明における前駆体溶液に該当する。

[0069] モノマー溶液は、上述したハイドロゲルを構成する高分子材料のモノマーと、光重合開始剤と、必要に応じて有機溶媒と、を含む。モノマーは、層121に含まれる接着性官能基と重合可能な官能基を有するものを用いる。例えば、モノマー溶液20Aに含まれるモノマーとして、アクリル基を有するアクリルモノマーを用いることができる。

[0070] モノマー溶液に含んでもよい有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）、エチレンカーボネート（EC）を挙げることができる。

[0071] 次いで、マスクフィルム50の上から不図示のガラス基板を重ね合わせる。これにより、余剰のモノマー溶液が基材11上から排出され、基材11と、マスクフィルム50と、ガラス基板とに囲まれた空間にのみモノマー溶液が残る。

[0072] 次いで、モノマー溶液に紫外線を照射し、前駆体を重合させる（前駆体を

重合させる工程)。照射する紫外線のピーク波長は、モノマー溶液に含まれる光重合開始剤の吸収波長帯に含まれる。紫外線のピーク波長は、例えば365nmである。

[0073] 紫外線の照射により、モノマー溶液に含まれるモノマーが重合し、高分子材料が得られる。その際、モノマーが有する官能基と、第1領域11x(層121)のシランカップリング剤が有する接着性官能基とが重合することにより、層121と重なるモノマー溶液は基材11の一面11aに接着する。対して、基材11において層121が形成されていない第2領域11yでは、基材11に結合することなくモノマー溶液に含まれるモノマー間で重合する。

[0074] これにより、第2開口部50bに重なってゲル層12が形成される。ゲル層12の厚さは、基材11とガラス基板との間の隙間と同じ、すなわちマスクフィルム50の厚さと同じとなる。

必要に応じてマスクフィルム50を剥離してもよい(マスクフィルムを除去する工程)。

[0075] マスクフィルム50の剥離前、又は剥離後のいずれにおいても、モノマー溶液の重合体を大過剰量の純水に浸漬することで、未反応のモノマーを除去し、重合で生じる高分子材料に水を膨潤させる。これにより、高分子材料が水で膨潤したゲル層15が得られる。

[0076] また、ゲル層15において層121と重なる部分では接着領域10aとなり、ゲル層15において層121と重ならない部分では非接着領域10bとなる。上述したように、ゲル層15は、膨潤度に応じてハイドロゲル層の非接着領域10bと重なる部分が変形し、流路10xが形成される。

以上のようにして、積層体10が得られる。

[0077] 以上のような構成の積層体10によれば、取り扱いが容易であり破損が抑制された新規なデバイスを提供することができる。

[0078] また、以上のような積層体の製造方法によれば、上述の積層体を容易に製造することができる。

[0079] 以上、添付図面を参照しながら本発明に係る好適な実施の形態例について説明したが、本発明は係る例に限定されない。上述した例において示した各構成部材の諸形状や組み合わせ等は一例であって、本発明の主旨から逸脱しない範囲において設計、仕様等に基づき種々変更可能である。

符号の説明

[0080] 10…積層体、10a…接着領域、10b…非接着領域、11…基材、11a…一面、12, 15…ゲル層、50…マスクフィルム、50a…第1開口部、50b…第2開口部、111…第1貫通孔、112…第2貫通孔、121…層、O…酸素プラズマ、S…シランカップリング剤

請求の範囲

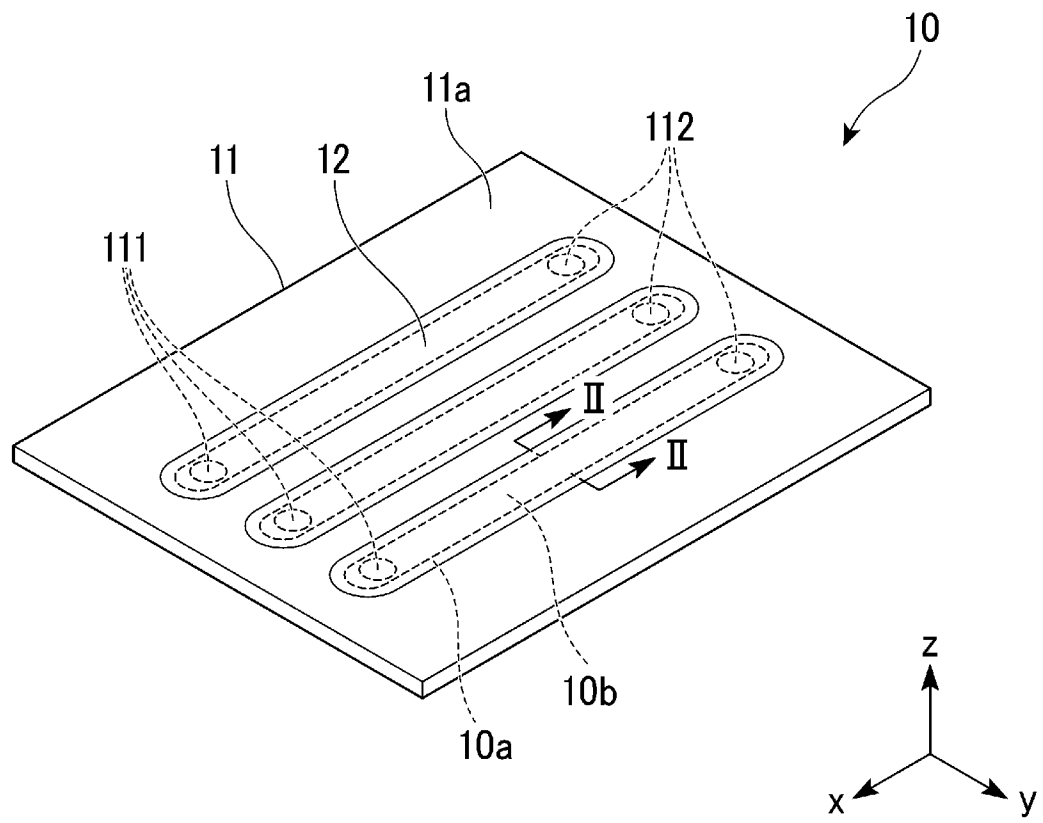
- [請求項1] 基材の一面に接着性官能基のパターンを形成する工程と、
 前記接着性官能基のパターンを覆って、ハイドロゲルの前駆体を含む前駆体溶液を塗布する工程と、
 前記前駆体を重合させる工程と、を含み、
 前記前駆体は、前記接着性官能基と重合可能な官能基を有し、
 前記パターンを形成する工程は、
 前記一面に、接着性官能基を有するシランカップリング剤を用いて表面処理層を形成する工程と、
 第1開口部を有するマスクフィルムを前記表面処理層上に貼合する工程と、
 前記第1開口部から露出する前記表面処理層を除去する工程と、
 前記マスクフィルムの一部を前記第1開口部に沿って環状に除去し、前記マスクフィルムに第2開口部を形成する工程と、を有する積層体の製造方法。
- [請求項2] 前記基材は、前記基材の厚さ方向に貫通する第1貫通孔及び第2貫通孔を有し、
 前記貼合する工程では、前記第1開口部から前記第1貫通孔及び前記第2貫通孔を露出させて前記マスクフィルムを貼合する請求項1に記載の積層体の製造方法。
- [請求項3] 複数の前記第1貫通孔と、
 前記第1貫通孔と同数の第2貫通孔と、を有し、
 前記マスクフィルムは、前記第1貫通孔と同数の前記第1開口部を有し、
 前記貼合する工程では、前記第1開口部のそれぞれにおいて前記第1貫通孔及び前記第2貫通孔を露出させて前記マスクフィルムを貼合する請求項2に記載の積層体の製造方法。
- [請求項4] 前記除去する工程では、前記マスクフィルムを介して前記基材の一

面に酸素プラズマ処理を行う請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

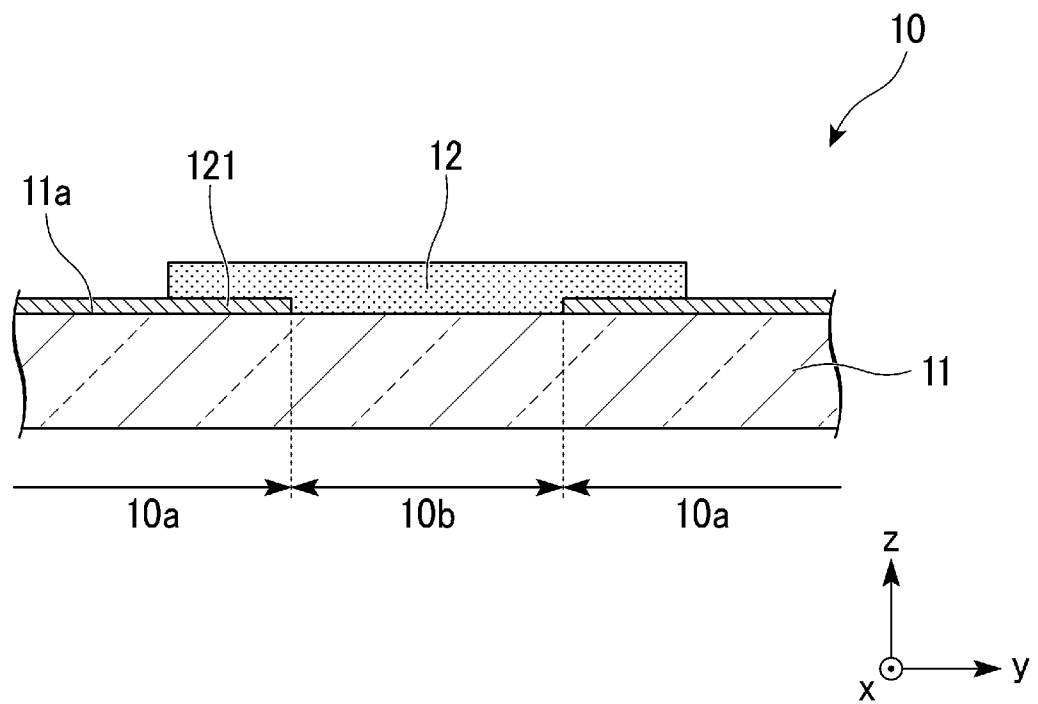
[請求項5] 前記重合させる工程の後に、前記マスクフィルムを除去する工程を有する請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の積層体の製造方法。

[請求項6] 基材と、
ハイドロゲルを形成材料とし前記基材の上面に設けられたゲル層と、
を有し、
前記基材は、前記基材の厚さ方向に貫通する第 1 貫通孔及び第 2 貫通孔を有し、
前記基材と前記ゲル層との界面には、前記基材と前記ゲル層とが接着する接着領域と、
平面視で前記接着領域に閉環状に囲まれ、前記基材と前記ゲル層とが接着しない非接着領域と、が形成され、
前記第 1 貫通孔及び前記第 2 貫通孔は、それぞれ前記非接着領域に開口し、
前記ゲル層の周囲には前記基材が露出している積層体。

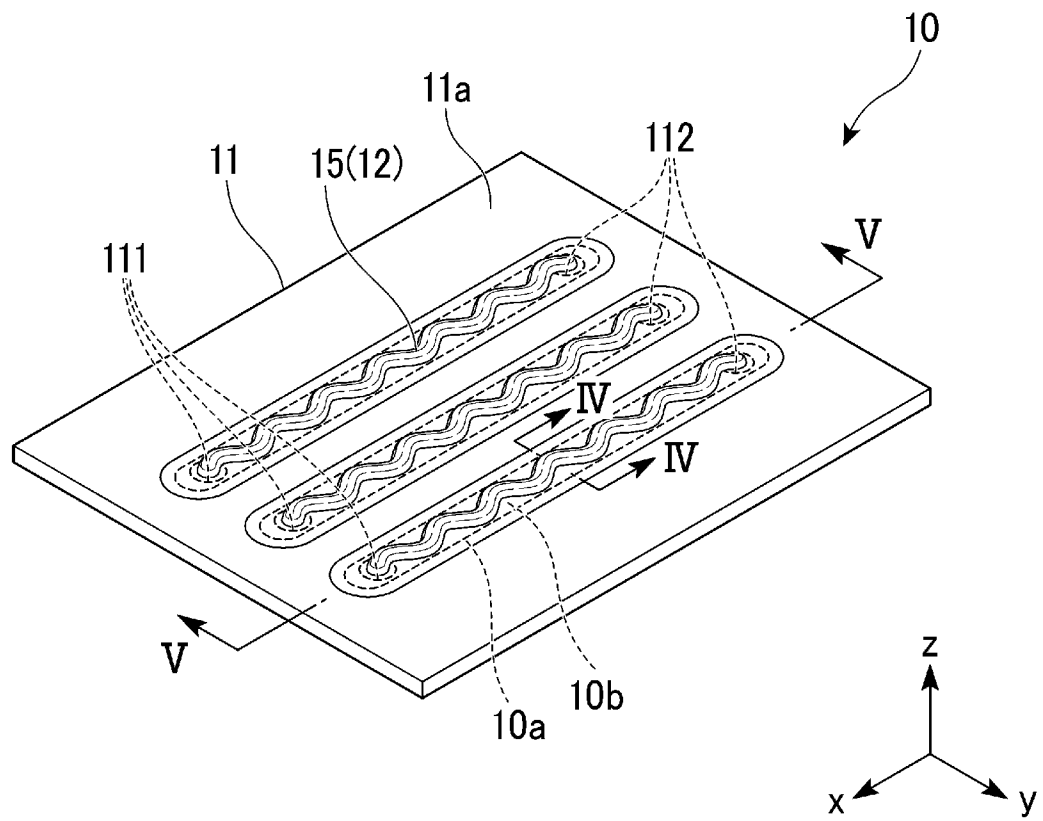
[図1]



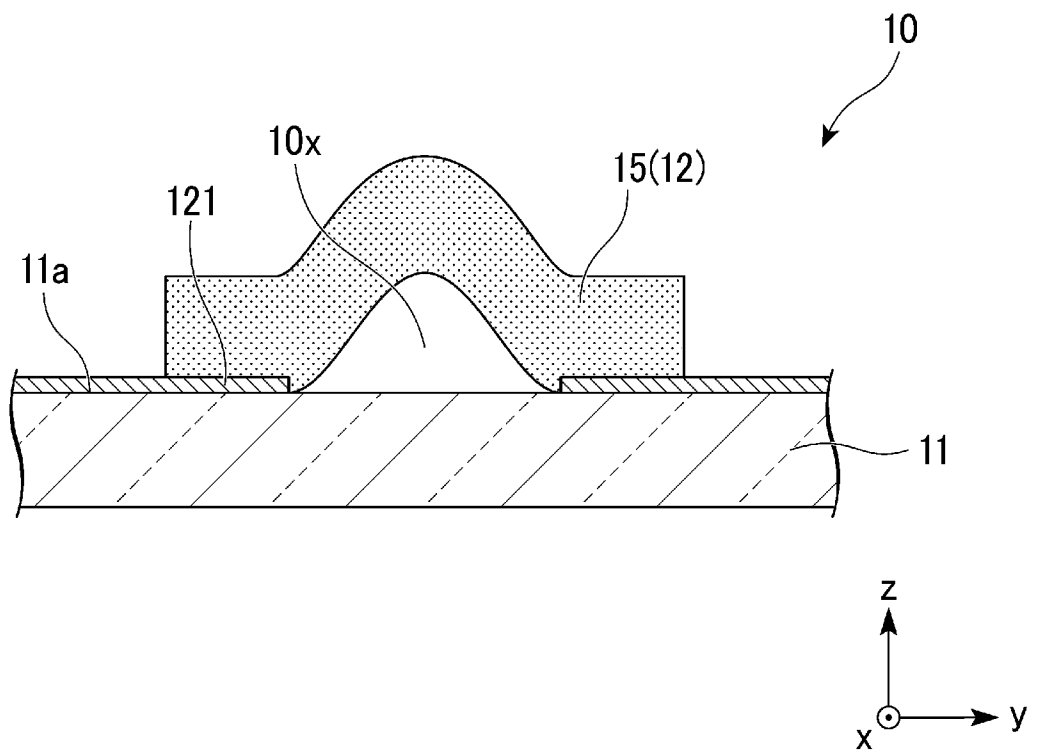
[図2]



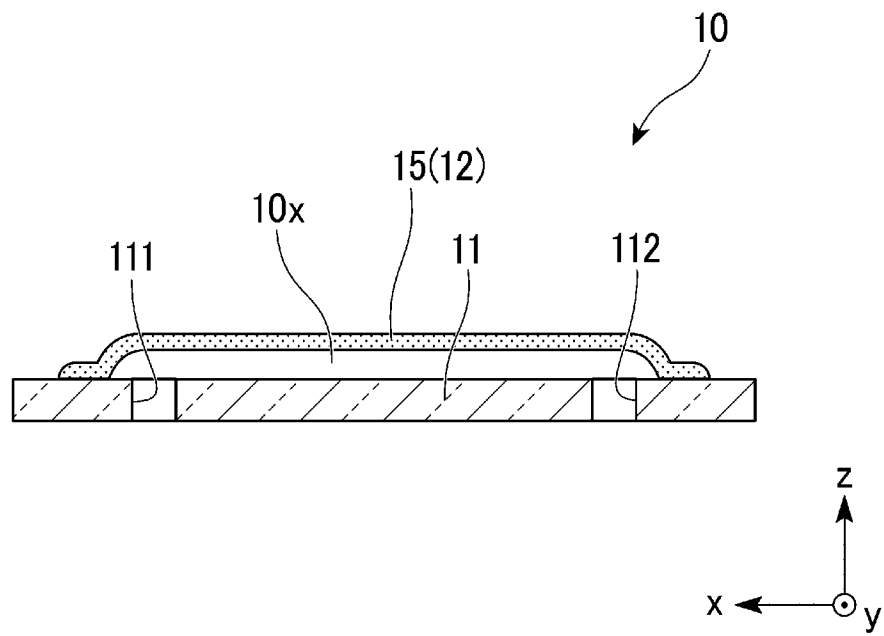
[図3]



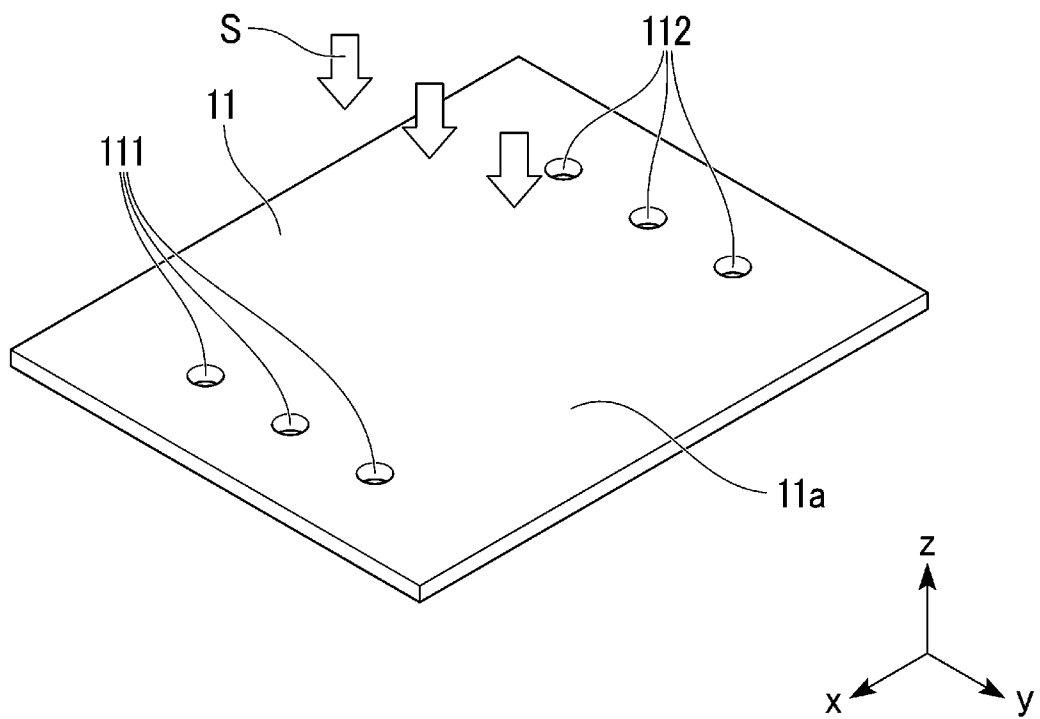
[図4]



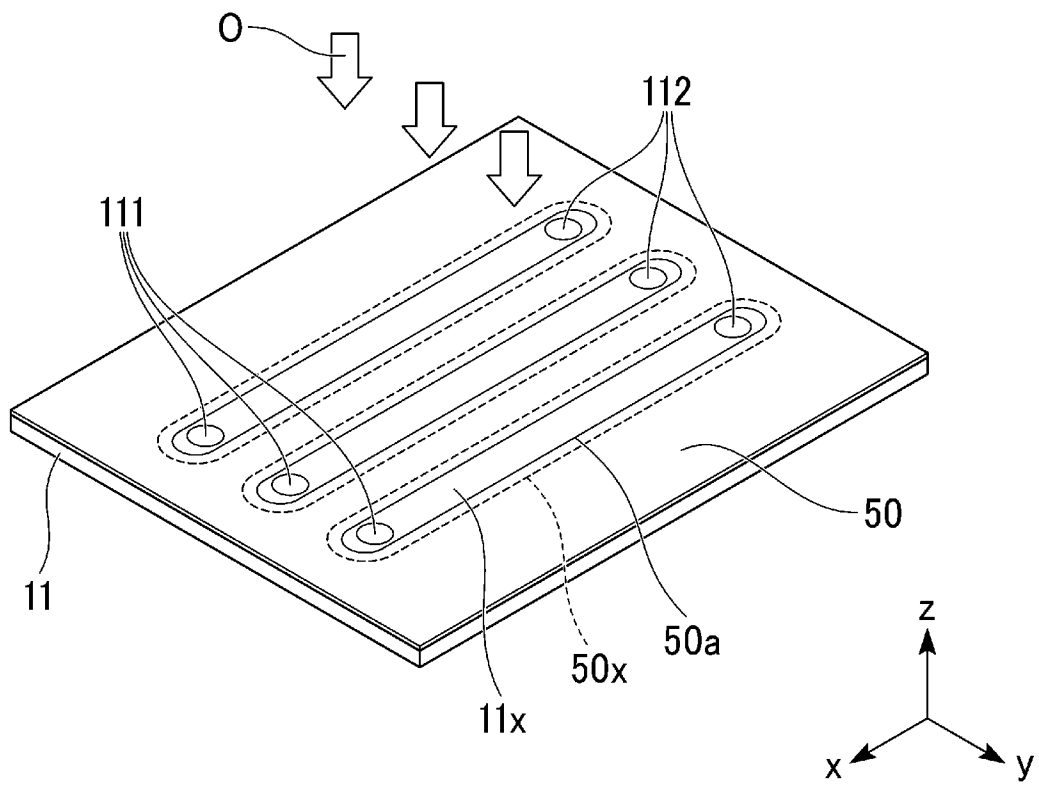
[図5]



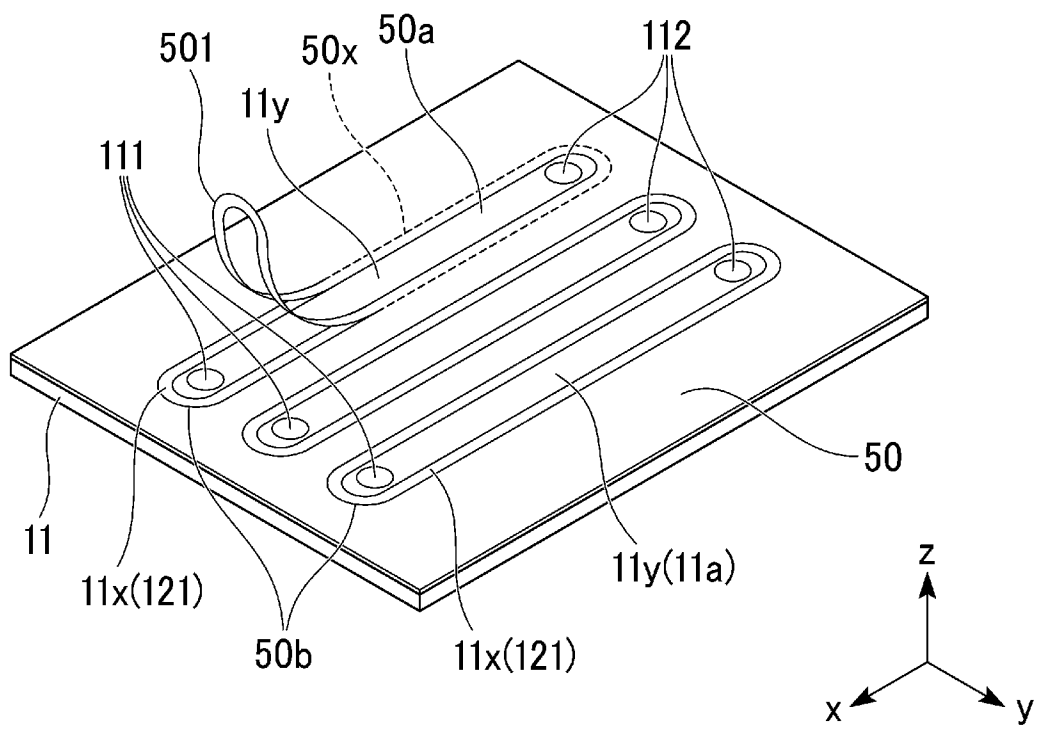
[図6]



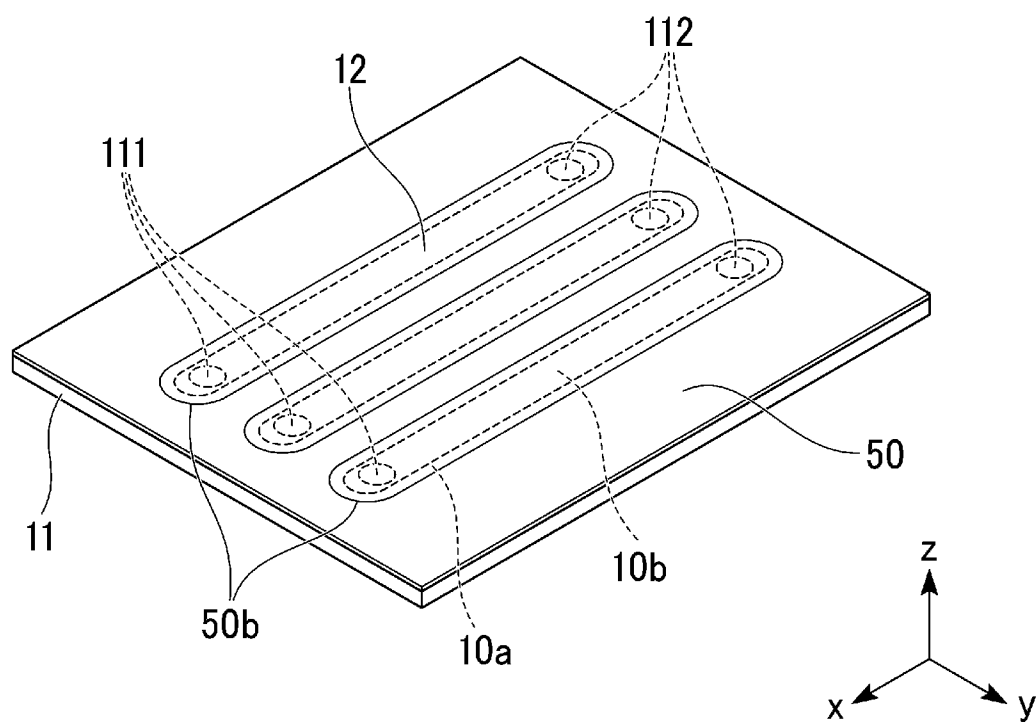
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015453

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B32B 37/02**(2006.01)i; **B05D 1/32**(2006.01)i; **B32B 7/05**(2019.01)i; **B32B 27/00**(2006.01)i

FI: B32B37/02; B32B7/05; B32B27/00 Z; B05D1/32

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)

B32B7/04-7/05; B32B27/00; B32B37/00-37/30; B05D1/32; B01J19/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-130676 A (UNIV TOYOHASHI TECHNOLOGY) 23 August 2018 (2018-08-23) claims, paragraphs [0027]-[0035], [0052]-[0078], fig. 1-13	6
A		1-5
A	WO 2021/079399 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 29 April 2021 (2021-04-29) entire text	1-6
A	WO 2020/080113 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) 23 April 2020 (2020-04-23) entire text	1-6
A	JP 2018-148918 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 27 September 2018 (2018-09-27) entire text	1-6
A	JP 2007-170469 A (KAWAMURA INST OF CHEM RES) 05 July 2007 (2007-07-05) entire text	1-6

☒ 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

06 June 2023

Date of mailing of the international search report

20 June 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/015453

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-511181 A (FONDS ESPCI GEORGES CHARPAK) 16 April 2015 (2015-04-16) entire text	1-6
A	TAKAHASHI, Riku et al. Dynamic Creation of 3D Hydrogel Architectures via Selective Swelling Programmed by Interfacial Bonding. ACS Applied Materials & Interfaces. 15 July 2019 entire text	1-6
A	US 2003/0006143 A1 (BANERJEE, Sukanta) 09 January 2003 (2003-01-09) entire text	1-6
A	CN 111061009 A (TENCENT TECH SHENZHEN CO., LTD.) 24 April 2020 (2020-04-24) entire text	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/015453

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2018-130676	A	23 August 2018	(Family: none)			
WO	2021/079399	A1	29 April 2021	(Family: none)			
WO	2020/080113	A1	23 April 2020	US	2021/0387425	A1	
				JP	2020-62843	A	
JP	2018-148918	A	27 September 2018	US	2018/0104940	A1	
				WO	2016/167342	A1	
JP	2007-170469	A	05 July 2007	(Family: none)			
JP	2015-511181	A	16 April 2015	US	2014/0373952	A1	
				WO	2013/124448	A1	
				EP	2817088	A1	
				FR	2987282	A	
				KR	10-2014-0134296	A	
				CN	104349836	A	
US	2003/0006143	A1	09 January 2003	US	2003/0138842	A1	
				US	2006/0068447	A1	
				US	2007/0248993	A1	
				US	2016/0369066	A1	
				WO	2003/079401	A2	
				CA	2449040	A	
				AU	2002367464	A	
CN	111061009	A	24 April 2020	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 37/02(2006.01)i; B05D 1/32(2006.01)i; B32B 7/05(2019.01)i; B32B 27/00(2006.01)i FI: B32B37/02; B32B7/05; B32B27/00 Z; B05D1/32		
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）） B32B7/04-7/05; B32B27/00; B32B37/00-37/30; B05D1/32; B01J19/00 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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）		
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
X	JP 2018-130676 A (国立大学法人豊橋技術科学大学) 23.08.2018 (2018 - 08 - 23) 特許請求の範囲, 段落[0027]-[0035], [0052]-[0078], 図1-13	6
A		1-5
A	WO 2021/079399 A1 (日本電信電話株式会社) 29.04.2021 (2021 - 04 - 29) 全文	1-6
A	WO 2020/080113 A1 (日本電信電話株式会社) 23.04.2020 (2020 - 04 - 23) 全文	1-6
A	JP 2018-148918 A (国立研究開発法人産業技術総合研究所) 27.09.2018 (2018 - 09 - 27) 全文	1-6
A	JP 2007-170469 A (財団法人川村理化学研究所) 05.07.2007 (2007 - 07 - 05) 全文	1-6
A	JP 2015-511181 A (フォonz エスピシ ジョルジュ シャルパク) 16.04.2015 (2015 - 04 - 16) 全文	1-6
☒ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 06.06.2023		国際調査報告の発送日 20.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 松岡 美和 4S 9617 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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	TAKAHASHI, Riku et al., Dynamic Creation of 3D Hydrogel Architectures via Selective Swelling Programmed by Interfacial Bonding, ACS Applied Materials & Interfaces, 2019.07.15 全文	1-6
A	US 2003/0006143 A1 (BANERJEE, Sukanta) 09.01.2003 (2003 - 01 - 09) 全文	1-6
A	CN 111061009 A (TENCENT TECH SHENZHEN CO LTD) 24.04.2020 (2020 - 04 - 24) 全文	1-6

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/015453

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2018-130676	A	23.08.2018	(ファミリーなし)	
WO	2021/079399	A1	29.04.2021	(ファミリーなし)	
WO	2020/080113	A1	23.04.2020	US	2021/0387425 A1
				JP	2020-62843 A
JP	2018-148918	A	27.09.2018	US	2018/0104940 A1
				WO	2016/167342 A1
JP	2007-170469	A	05.07.2007	(ファミリーなし)	
JP	2015-511181	A	16.04.2015	US	2014/0373952 A1
				WO	2013/124448 A1
				EP	2817088 A1
				FR	2987282 A
				KR	10-2014-0134296 A
				CN	104349836 A
US	2003/0006143	A1	09.01.2003	US	2003/0138842 A1
				US	2006/0068447 A1
				US	2007/0248993 A1
				US	2016/0369066 A1
				WO	2003/079401 A2
				CA	2449040 A
				AU	2002367464 A
CN	111061009	A	24.04.2020	(ファミリーなし)	