

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4339253号
(P4339253)

(45) 発行日 平成21年10月7日 (2009. 10. 7)

(24) 登録日 平成21年7月10日 (2009. 7. 10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 5/12 (2006. 01)	C O 8 J 5/12 C E R
C O 9 J 5/02 (2006. 01)	C O 9 J 5/02
C O 9 J 157/00 (2006. 01)	C O 9 J 157/00
C O 9 J 201/00 (2006. 01)	C O 9 J 201/00

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-530315 (P2004-530315)	(73) 特許権者	590000514
(86) (22) 出願日	平成15年8月25日 (2003. 8. 25)		コミツサリア タ レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2005-536601 (P2005-536601A)		ク
(43) 公表日	平成17年12月2日 (2005. 12. 2)		フランス・75015・パリ・パティマン
(86) 国際出願番号	PCT/FR2003/050037		・” ル・ボナン・デー” ・リュ・ルブラン
(87) 国際公開番号	W02004/018548		・25
(87) 国際公開日	平成16年3月4日 (2004. 3. 4)	(73) 特許権者	305036171
審査請求日	平成18年6月9日 (2006. 6. 9)		アルシメール・エス・アー
(31) 優先権主張番号	02/10565		フランス・F-91400・オルセイ・リ
(32) 優先日	平成14年8月26日 (2002. 8. 26)		ュ・ジャン・ロスタン・2
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性表面または半導電性表面に対してポリマー表面を結合させるための方法ならびにその応用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つの対象物を互いに結合させるための方法であって、
一方の対象物が、ポリマー表面を備え、他方の対象物が、導電性表面または半導電性表面を備える場合において、

a) 前記導電性表面または半導電性表面上に、有機物フィルムを電氣的に懸架し、
b) このようにして電気懸架された前記導電性表面または半導電性表面に対して、前記ポリマー表面を結合させる、
ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の方法において、
前記有機物フィルムの前記電気懸架を、電氣的に開始される懸架とすることを特徴とする方法。

【請求項 3】

請求項 2 記載の方法において、
前記有機物フィルムを、ポリマーフィルムとすることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法において、
前記ポリマーフィルムを、ビニル基によって部分的にまたは全体的に機能付加されたモノマーまたはプレポリマーを原料として、得ることを特徴とする方法。

【請求項 5】

請求項 4 記載の方法において、

前記ポリマーフィルムを、アクリロニトリルと、メタクリロニトリルと、アクリレートと、メタクリレートと、アクリルアミドと、メタクリルアミドと、シアノアクリレートと、アクリル酸と、メタクリル酸と、スチレンと、ビニルハライドと、N-ビニルピロリドンと、4-ビニルピリジンと、ビニル基によって終端したテレケリック化合物と、からなるグループの中から選択されたビニルモノマーを原料として、得ることを特徴とする方法。

【請求項 6】

請求項 3 記載の方法において、

前記ポリマーフィルムを、求核攻撃または求電子攻撃によって開環可能な環状基によって部分的にまたは全体的に機能付加されたモノマーまたはプレポリマーを原料として、得ることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 2 記載の方法において、

前記有機物フィルムを、ジアゾニウム塩またはスルホニウム塩またはホスホニウム塩またはヨードニウム塩またはこれらの混合物を原料として、得ることを特徴とする方法。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法において、

前記結合を、ホットメルト結合または冷間結合またはこれらの組合せとすることを特徴とする方法。

【請求項 9】

請求項 8 記載の方法において、

前記冷間結合を、結合対象をなす前記ポリマー表面を、および、前記導電性表面または半導電性表面上に電気懸架された前記有機物フィルムを、溶解または膨潤させ得る物質を使用して行うことを特徴とする方法。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の方法において、

前記ポリマー表面をなす前記ポリマーを、ポリエチレンと、ポリプロピレンと、ポリスチレンと、ポリアクリロニトリルと、ポリシロキサンと、ポリエステルと、ポリオルソエステルと、ポリカプロラクトンと、ポリブチロラクトンと、ポリアクリル酸と、ポリメタクリル酸と、ポリアクリルアミドと、エポキシ樹脂と、これらのコポリマーおよびこれらの混合物と、からなるグループの中から選択されたものとすることを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の方法において、

前記ポリマー表面をなす前記ポリマーを、ホットメルト可能なポリマーとすることを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の方法において、

前記ポリマー表面をなす前記ポリマーを、導電性表面または半導電性表面を被覆するポリマーフィルムとすることを特徴とする方法。

【請求項 13】

2つの対象物からなる構造体であって、

一方の対象物が、導電性表面または半導電性表面を備え、他方の対象物が、ポリマー表面を備える場合において、

請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載された方法によって製造され、

前記双方の表面が、1 μm以下という厚さの前記有機物フィルムを介して、互いに結合されていることを特徴とする構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【0001】

本発明は、導電性表面または半導電性表面に対してポリマー表面を結合させるための方法に関するものであり、また、この方法の応用に関するものであり、さらに、本発明を実施することによって得られた構造に関するものである。

【0002】

『ポリマー表面』という用語は、ポリマーから形成された表面であって、このポリマーから形成することもまた1つまたは複数の他の材料から形成することもできる対象物の全部または一部に関し、その表面の少なくとも一部がそのポリマーから形成されている表面を意味するものとして理解されたい。特に、対象物は、導電性領域または半導電性領域を有しかつその表面がポリマーから構成されているような対象物とすることができる。

10

【0003】

『導電性表面または半導電性表面』という用語は、導電性材料または半導電性材料からなり、この導電性材料または半導電性材料から形成することもまた1つまたは複数の他の材料から形成することもできる対象物の全部または一部に関し、その表面の少なくとも一部がその導電性材料または半導電性材料から形成されている表面を意味するものとして理解されたい。

【0004】

本発明による方法は、当然のことながら、導電性表面または半導電性表面に対してポリマーを結合することが必要とされるすべての分野に応用することができ、特に、導電性表面または半導電性表面に対して熱可塑性ポリマーを結合することが必要とされるすべての分野に応用することができる。

20

【0005】

例えば、航空宇宙産業や飛行機産業や自動車産業において使用されるような複合材料の分野に言及することができる。このような場合、例えば、部材上の耐腐食性塗料やコーティングが剥がれ落ちるといったような問題を、本発明による方法によって解決することができる。さらに、バイオ医学の分野に言及することができる。この場合、本発明による方法は、例えば、管腔内プロテーゼ（あるいは、ステント）や動脈瘤ガイドやカテーテルガイドやペースメーカーや股関節プロテーゼや蝸牛インプラント電極や歯科インプラントやさらには電気生理学電極とさえいったような医療器具またはインプラント可能な手術器具を、生物学的に活性な物質を制御しつつ放出するのに適した生物学的材料によって、効果的に、コーティングすることができる。

30

【0006】

しかしながら、本発明による方法は、また、導電性領域または半導電性領域を有した2つの対象物を強力な機械的取付力によって固定することが必要とされているような分野に応用することができる。特に、そのような固定を、導電性領域または半導電性領域において行う場合に適用することができる。特に、本発明による方法は、技術的な理由（例えば、材料の熱感度）や経済的理由やあるいはフレキシブルリンクを介して固定を行おうとしている場合とかのために、直接的な熱接着を引き起こすのに必要な温度よりも低い温度において固定を行うことが望ましい場合に、非常に有効なものである。そのような制約は、例えばマイクロセンサといったようなマイクロシステムにおけるセンサ部材の取付に際して、特に、PFC（ポリマーフリップチップ）技術を使用した組立に際し、非常に一般的に存在している。

40

【背景技術】

【0007】

導電材料または半導電性材料に対しての有機物材料の結合においては、特に、導電材料または半導電性材料に対してのポリマーの結合においては、多くの困難性が存在する。

【0008】

それは、有機物材料が、局在化した表面状態を示すからである。すなわち、化学的な用語で言えば、有機物材料が、様々な官能基を有しているからである。この点において、官能基どうしを反応させこれにより有機化学的に獲得した経験を身につけるという限りにお

50

いては、ポリマー表面上において化学反応を引き起こすことは、『容易』である。しかしながら、導体材料または半導体材料の表面は、局在化していない電子状態から形成されている（表面欠陥は別として）。すなわち、化学的な用語で言えば、官能基という概念さえもが存在しておらず、有機化学的に獲得した経験は、導体材料または半導体材料の表面に対しては、適用することができない。

【0009】

よって、提案された手法においては、まず最初に、導電性材料または半導電性材料の表面に対して有機官能基を付与し、これにより、化学反応によって、その材料に対して有機物材料を結合させ得るようにする。

【0010】

これは、例えば、この表面上において、酸化物または水酸化物からなる層を形成することによって得ることができ、その後、酸化物層上または水酸化物層上において、相補的な官能基を反応させることができる。このような官能基は、例えば、イソシアン酸塩からなる基（欧州特許出願公開第1 110 946号明細書、参考文献[1]）や、シロキサン（国際公開第00/51732号パンフレット、参考文献[2]）や、酸塩化物（仏国特許出願公開第2 781 232号明細書、参考文献[3]）とされる。あるいは、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（E.P. Plueddmann, “Fundamentals of Adhesion”, L.H. Lee (Editor), p. 269, Plenum Press, New York, 1990、参考文献[4]）といったような二重機能的結合剤または化学付着促進剤を使用することができる。

【0011】

導体材料または半導体材料の表面は、また、前もって処理することができ、これにより、その表面上に、上記の酸化物や水酸化物の反応性よりも、より反応性の大きな官能基を形成することができる。これにより、ポリマー材料に対する反応を、より速いものとすることができる。これらは、特に、不安定な官能基とすることができ、化学的な手段または照射による表面の急激な酸化によって形成されたラジカルといったように、過渡的に形成することができる。

【0012】

例えば、米国特許第6, 022, 597号明細書（参考文献[5]）においては、表面を窒素形成基（例えば、アジド基）に対して露出させ、その後、この表面に対して粒子（イオン、電子、プロトン、等）を衝突させ、これにより、窒素形成基を、その後に多数の有機官能基と反応し得るようなニトレン基（nitrene groups）へと変換することが、提案されている。

【0013】

米国特許第6, 287, 687号明細書（参考文献[6]）においては、表面に対してプラズマ処理を適用することによって官能基を付加することが、提案されている。その場合、プラズマガスは、照射によって重合し得る他の化合物と重合または共重合し得るようなモノマーを含有している。

【0014】

米国特許第4, 421, 569号明細書（参考文献[7]）においては、水性懸濁液を適用することによって、表面に対して官能基を付加することが、提案されている。その場合、水性懸濁液は、ポリマー前駆体モノマーと、プレポリマーと、金属塩と、触媒と、を含有している。金属塩を使用することによって表面が酸化され、これにより、表面上に、モノマーとプレポリマーとの重合反応を開始させ得るようなラジカルを形成することができる。

【0015】

導体材料または半導体材料の表面は、また、重イオンの照射によって（米国特許第6, 306, 975号明細書、参考文献[8]）あるいは熱的手段によって（国際公開第98/49206号パンフレット、参考文献[9]）あるいは光化学的な手法によって（国際公開第99/16907号パンフレット、参考文献[10]）、官能基を付加することができる。

【0016】

これら方法のすべては、可能な限り最も強い化学結合を形成することを意図している。特に、有機物材料と、導体材料または半導体材料と、の界面のところに、価電子結合を形成することを意図している。一般に、これら方法は、複雑でありかつ高価であるような化学反応剤および／または活性化操作を必要とするという欠点と、等価な溶液内化学反応と比較して表面化学反応の速度が実質的に遅いことのために多くの場合長時間を要するような操作プロトコルを最適化する必要があるという欠点と、を有している。

【0017】

さらに、材料の表面から開始される重合反応を使用する方法は、反応の最後に、開始剤も反応しなかったある種のモノマーも、除去する必要がない。それら化合物の多くは、反応性が大きいことのために、有毒である。このため、このタイプの方法は、バイオ医学の分野での使用が不適切である。

10

【0018】

加えて、導電性材料または半導体材料の表面上に付与される官能基に対して取り付けられなければならない材料が、化学反応剤として作用する限りにおいては、多くの場合、そのような材料を化学的に修正することによって、表面上に存在している官能基と相補的な官能基を取り付ける必要がある。この場合にも、操作プロトコルに対して、少なくとも1つの追加的ステップが追加され、コストが実質的に増大することとなる。

【0019】

他のタイプの手法においては、有機物材料と導体材料または半導体材料との界面のところに化学結合を形成するのではなく、導体表面または半導体表面上に、多くの溶媒において不溶性であるような有機物材料の層を形成する。これは、界面が安定であれば、存在している物理的力によって、表面に対して有機物材料を十分に付着させ得るという推測に基づいている。

20

【0020】

これは、特に、導体材料または半導体材料の表面上への成膜時にまたは成膜後に有機物材料を架橋させることにより、得ることができる。この成膜は、スピンコーティングによってもまたディップコーティングによっても、実施することができる。

【0021】

このアプローチは、バイオ医学の分野において使用され、例えば、活性分子からなる重合リザーバによってステントがコーティングされ、その後、繊維素の架橋によって（欧州特許出願公開第0701802号明細書、参考文献[11]）あるいは化学的架橋剤の架橋によって（国際公開第98/32474号パンフレット、参考文献[12]）、安定化される。また、マイクロシステムの分野において使用され、PFC技術を介したマイクロ構造どうしの機械的アセンブリのために使用されるポリマーバンプが形成される。あるいは、マイクロシステムのカプセル化に使用される（米国特許第6,335,571号明細書、参考文献[13]）。

30

【0022】

しかしながら、このアプローチは、有機物材料と導体材料または半導体材料との界面のところに結合が存在しないことのために、接合の機械的強度が弱いという深刻な欠点を有している。特に、とりわけ有機物材料と導体材料または半導体材料との界面のところにいて、接合が、振動や捻れや同様のタイプの応力を受けた時には、接合の機械的強度が弱いという深刻な欠点を有している。

40

【0023】

PFC技術がかなり進歩したとしても、多くのアセンブリは、なおも、鉛およびインジウムをベースとした熔融可能金属バンプを使用する『インジウムバンプ接続またはフリップチップ接続』技術を使用して、形成されている（仏国特許出願公開第2780200号明細書、参考文献[14]）。一般に、このタイプのアセンブリは、高い結合温度を必要とするとともに、応力を受けた時に壊れやすいことにより機械的に弱い接合を形成する。

50

【0024】

最後に、マイクロ構造のアセンブリの場合には、上記方法のいずれもが、導電性領域または半導性領域における使用に適していないことを強調しておくべきである。それは、取付が、表面化学反応を経由するものであるにしろ、また、架橋ポリマーを経由するものであるにしろ、また、溶解可能なバンプを経由するものであるにしろ、すべての場合において、少なくとも1つのステップにおいては、適合的成膜プロセスを行う必要があるからである。そのような適合的成膜プロセスにおいては、成膜される材料が、導電性領域または半導性領域のトポロジーに適合させられる。それは、例えば、所望ポイントにポリマー溶液を配置し得るような分配ロボットを使用することによって、行われる。あるいは、表面上に一様に成膜されたポリマー層を除去し得るようなレーザーアブレーション操作を使用することによって、行われる。

10

【0025】

上述したように、実際に、導電性表面または半導電性表面に対してポリマー材料を堅固に固定し得る方法であって、そのような固定を行うに際して従来技術による様々な方法に関する欠点を有していないような方法が、要望されている。

【特許文献1】欧州特許出願公開第1 110 946号明細書（参考文献[1]）

【特許文献2】国際公開第00/51732号パンフレット（参考文献[2]）

【特許文献3】仏国特許出願公開第2 781 232号明細書（参考文献[3]）

【特許文献4】米国特許第6, 022, 597号明細書（参考文献[5]）

【特許文献5】米国特許第6, 287, 687号明細書（参考文献[6]）

20

【特許文献6】米国特許第4, 421, 569号明細書（参考文献[7]）

【特許文献7】米国特許第6, 306, 975号明細書（参考文献[8]）

【特許文献8】国際公開第98/49206号パンフレット（参考文献[9]）

【特許文献9】国際公開第99/16907号パンフレット（参考文献[10]）

【特許文献10】欧州特許出願公開第0 701 802号明細書（参考文献[11]）

【特許文献11】国際公開第98/32474号パンフレット（参考文献[12]）

【特許文献12】米国特許第6, 335, 571号明細書（参考文献[13]）

【特許文献13】仏国特許出願公開第2 780 200号明細書（参考文献[14]）

【非特許文献1】E.P. Plueddmann, "Fundamentals of Adhesion", L.H. Lee(Editor), p. 269, Plenum Press, New York, 1990（参考文献[4]）

30

【非特許文献2】M.B. Sintzel et al., Biomaterials, 19, 791, 1998（参考文献[15]）

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明においては、導電性表面または半導電性表面に対してポリマー表面を結合させるための方法であって、

a) 導電性表面または半導電性表面上に、有機物フィルムを電氣的に懸架し、

b) このようにして電氣懸架された導電性表面または半導電性表面に対して、ポリマー表面を結合させる、

40

ことを特徴とする方法を提供することにより、上記要求を満たすことができる。

【0027】

本発明の意味合いにおいては、『導電性表面または半導電性表面上に、有機物フィルムを電氣的に懸架する』という表現は、導電性表面または半導電性表面を、有機物フィルムの少なくとも1つの前駆体に対して接触させ、導電性表面または半導電性表面上に対して1回または複数回の電圧走査を印加することによってその前駆体を導電性表面または半導電性表面に対して価電子結合を介して固定し、これにより、有機物フィルムを形成することを意味するものとして理解される。

【0028】

導電性表面または半導電性表面上に対しての前駆体の固定は、前駆体の重合反応を伴う

50

ものとすることができる。この重合反応は、特に、有機物フィルムの厚さを増大させるという効果を有している。

【0029】

さらに、『導電性表面または半導電性表面に対して、ポリマー表面を結合させる』という表現は、これら2つの表面を互いに結合させ、これにより、分割できない物体を形成することを意味するものとして理解されたい。

【0030】

後述するように、この操作は、低温においても、高温においても、あるいは、これらの組合せにおいても、同等に行うことができる。低温の場合には、結合は、例えば、ポリマー表面を、および、導電性表面または半導電性表面上に電気懸架された有機物フィルムを、溶解または膨潤させ得る物質を使用して行うことができる。このタイプの操作は、以下においては、『冷間結合』と称される。高温の場合には、接触表面どうしを融解させ得るのに適切な熱エネルギーを供給する。このタイプの操作は、以下においては、『ホットメルトによる結合』と称される。

【0031】

この結合操作を実行する前に、本発明による方法においては、導電性表面または半導電性表面に対して、前処理を施す。この前処理においては、有機物フィルムの電気懸架を行う。このように電気懸架されたフィルムは、表面上における付着性が大きいという利点と、導電性表面または半導電性表面に対して結合されるべきポリマー表面と同じく有機物であるという利点と、を有している。

【0032】

よって、このフィルムの厚さは、一般に、薄いものまたは非常に薄いもの（すなわち、1 μm 以下、あるいは、500 nm以下のことさえあり得る）ではあるけれども、驚くべきことに、このフィルムが、結合の『種』として作用することができ、導電性表面または半導電性表面とポリマー表面との間において、単にポリマー表面を接触させるだけで、および、結合操作を適用することにより、結合を形成することができる。

【0033】

よって、通常であれば、性質の相違のためにすなわち融点や結合応力が相違すること等のために導電性表面または半導電性表面に対してはポリマー材料を直接的には結合させることはできないけれども、そのような結合が、本発明による方法においては、導電性表面または半導電性表面に対しての有機物フィルムの電気懸架という事前処理によって、可能とされる。

【0034】

本発明による方法においては、有機物フィルムは、導電性表面または半導電性表面上において、電氣的に開始される懸架、あるいは、電氣的に制御される成膜によって、電氣的に懸架することができる。この場合、有機物フィルムは、ポリマーフィルムとされる。

【0035】

電氣的に開始される懸架の場合には、懸架は、導電性表面または半導電性表面に対しての、電気化学的反応に基づく前駆体の固定とすることができる。すなわち、電圧の印加によって引き起こされる反応に基づく前駆体の固定とすることができる。前駆体の重合反応は、存在する場合には、純粋に化学的なものとされる、すなわち、電圧とは無関係に自律的なものとされる。

【0036】

しかしながら、電氣的に制御される成膜の場合には、前駆体の重合反応は、導電性表面または半導電性表面に対しての前駆体の固定と同様に、電気化学的なものとなる。したがって、電圧を維持することによって結合が維持される。電氣的に制御される成膜の例は、電解重合である。電解重合においては、前駆体として、例えばピロールやアニリンやチオフェンやEDOT（エチレンジオキシチオフェン）といったような導電性モノマーが使用される。

【0037】

本発明においては、ポリマー有機物フィルムの電気懸架が、電氣的に開始される懸架であることが好ましい。この理由は、本発明者らが、このタイプの電気懸架が以下のような利点を有していることを見出したことによる。(i) ポリマー有機物フィルムと、導電性表面または半導電性表面と、の間に価電子結合を形成するという利点。(ii) 仕事関数が与えられた選択領域上において非常に局所的にポリマーを成膜し得るという利点。(iii) 不均一性の大きな抵抗性電圧降下が発生するようなトポグラフィー（表面粗さ、アスペクト比の大きな表面、等）を有している場合においてさえも、厚さの一様性に関して非常に正確な制御が可能であるという利点。

【0038】

本発明による方法の好ましい第1の実施態様においては、有機物フィルムがポリマーフィルムとされる場合には、前駆体が、このポリマーフィルムのモノマーまたは前駆体プレポリマーまたは両方とされる。

【0039】

この好ましい実施態様においては、ポリマーフィルムの電気懸架は、導電性表面または半導電性表面に対してのこのポリマーフィルムの前駆体の固定とは別に、前駆体がなすチェーン内での重合反応を備えている。この重合反応は、電圧の効果によって表面に対して固定されたモノマーおよび／またはプレポリマーから引き起こされ、この表面からのポリマーチェーンの成長または『発生』をもたらす。このようにして形成された各ポリマーチェーンは、したがって、導電性表面または半導電性表面に対して価電子的に結合している。

【0040】

懸架が電氣的に開始されるものである場合には、有機物フィルムの前駆体モノマーおよびプレポリマーは、まず最初に、ビニル基を有した有機化合物の中から選択することができる。その場合、電氣的な開始は、それらモノマーおよび／またはプレポリマーの電氣的還元（あるいは、電氣的酸化）とされる。この場合には、重合反応を開始させるものは、アニオンのものとされた（あるいは、カチオンのものとされた）このような電氣的に還元された（あるいは、電氣的に酸化された）モノマーおよび／またはプレポリマーである。

【0041】

この目的のために使用し得るモノマー化合物またはプレポリマーは、ビニル基によって部分的にまたは全体的に機能付加されたものとされ、特に、例えば、アクリロニトリルや、メタクリロニトリルや、アクリレートおよびメタクリレート（メチルアクリレートおよびメチルメタクリレート、エチルアクリレートおよびエチルメタクリレート、プロピルアクリレートおよびプロピルメタクリレート、ブチルアクリレートおよびブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリジメチルシロキサンアクリレート、ポリジメチルシロキサンメタクリレート）や、アクリルアミドや、メタクリルアミドや、シアノアクリレートや、アクリル酸や、メタクリル酸や、スチレンや、ビニルハライドや、N-ビニルピロリドンや、2-ビニルピリジンや、4-ビニルピリジンや、ビニル基によって終端したテレケリック化合物、といったようなビニルモノマーとされる。

【0042】

懸架が電氣的に開始されるものである場合には、モノマーおよびプレポリマーは、また、求核攻撃または求電子攻撃によって劈開可能な環状基を含有した有機化合物の中から選択することができる。この場合、電気懸架は、上記と同様の原理によって引き起こされるものの、ポリマーチェーンの成長は、モノマーリングまたはプレポリマーリングの開環によるものとされる。

【0043】

この場合、求核攻撃または求電子攻撃によって劈開可能な環状基によって機能付加されたモノマーまたはプレポリマー化合物としては、特に、エポキシドや、 ϵ -カプロラクト

ンや、ブチロラクトンや、劈開可能な環状基を端部に有したテレケリック化合物を、使用することができる。

【0044】

本発明による方法の他の好ましい実施態様においては、有機物フィルムの前駆体は、特にアリルジアゾニウム塩のようなジアゾニウム塩や、スルホニウム塩や、ホスホニウムや、ヨードニウム塩や、これらの混合物、の中から選択される。これら塩は、好ましくは、ポリエチレンや他のポリオレフィンや酸化タイプのポリエチレンやより一般的には任意の熱可塑性オリゴマーまたはポリマーの、巨大分子的フラグメントによって機能付加される。

【0045】

これら塩は、還元されたときに導電性表面または半導電性表面上に吸着されポリマーチェーンの成長を引き起こさないようなラジカルを形成する点において、共通している。したがって、これは、電氣的に開始される懸架の特別の場合である。この場合、最も端的に表現すれば、単原子層に近いような、非常に薄い厚さのフィルムを形成することができる。

【0046】

本発明においては、上述した様々なタイプの前駆体の中から選択した複数の前駆体を使用することによって、有機物フィルムの電気懸架を、行うことができる。

【0047】

いずれにしても、有機物フィルムの電気懸架は、好ましくは、有機物フィルムに関する1種類のまたは複数種類の前駆体を含有した溶液内に導電性表面または半導電性表面を浸させ、この表面に対して定電圧源を接続し、これにより、この表面に対して1回または複数回にわたっての電圧走査を行うことによって、得られる。この場合、電圧走査は、可能であれば、連続的なものまたは不連続的なものとされ、また、正弦的なものまたはパルスのなものとされる。

【0048】

有機物フィルムが電気懸架された後に、導電性表面または半導電性表面に対しての、ポリマー表面の結合を、実行することができる。この結合は、ホットメルト結合、または、冷間結合、または、これらの組合せ、とすることができる。

【0049】

ホットメルト操作は、一方の表面を他方の表面に対して適用し、これによって得られたアセンブリに対して、押圧またはクランプを付加的に併用しつつ、熱エネルギーを供給することによって、行うことができる。熱エネルギーの供給は、例えば、2つの接触表面を融解させるに十分であるようにして、加熱を行うことにより、あるいは、電磁放射を印加することにより、行われる。これにより、それら表面は、互いに浸透することとなる。

【0050】

十分な熱エネルギーは、例えば、結合対象をなすポリマー表面と、導電性表面または半導電性表面上に電気懸架された有機フィルムと、の両者に関しての、高い方のガラス転移温度を超えるような温度に対応する。

【0051】

結合に関しては、結合剤として、例えば、結合対象をなすポリマー表面を、および、導電性表面または半導電性表面上に電気懸架された有機物フィルムを、溶解または膨潤させ得る物質を、使用することが好ましい。

【0052】

この結合は、最終的な使用目的に応じて、様々な手法で実施することができる。例えば、結合は、ポリマー表面と、導電性表面または半導電性表面と、の一方に対して、結合剤をコーティングし、その後、一方の表面を他方の表面に対して適用して、得られたアセンブリを乾燥させることにより、行うことができる。乾燥は、付加的に、減圧下で行ったり、および／または、押圧状態またはクランプ状態で行ったり、することができる。

【0053】

結合されるべきポリマー表面を構成するポリマーは、純粋な有機溶媒とすることも、また、混合物（すなわち、有機物と無機物との混合物）とすることも、できる。ポリマーは、熱硬化性のものとも、また、熱可塑性のものとも、することができる。ただし、熱可塑性ポリマーの場合には、電気懸架された有機物フィルムを形成する材料に対しての溶媒または膨潤剤ともなる物質によって、溶解または膨潤され得るものである必要がある。

【0054】

さらに、電気懸架される有機物自身がポリマーフィルムである場合には、結合されるべきポリマー表面を構成するポリマーは、この有機物フィルムを構成するポリマーと同じものとし得るだけでなく、それとは異なるポリマーとすることもできる。

【0055】

適切なポリマーは、特に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリシロキサン、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリオルソエステル、ポリカプロラクトン、ポリブチロラクトン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、エポキシ樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、過フッ化ポリエーテル、フェノール樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、これらのコポリマー、および、これらの混合物、である。

【0056】

本発明の意味合いにおいては、熱硬化性ポリマーを有効な候補とし得るにしても、ポリマー表面をなすポリマーとして、ホットメルト可能なポリマーすなわち熱可塑性ポリマーを使用することが好ましい。

【0057】

導電性表面または半導電性表面を形成し得る材料に関しては、この材料は、導電性または半導電性を有した任意の公知材料とすることができる。例えば、金属（貴金属、あるいは、他の金属）や、合金や、シリコンや、ゲルマニウムや、ガリウムヒ素とさえ、することができる。

【0058】

本発明による方法は、多くの利点を有している。

【0059】

より詳細には、まず最初に、導電性材料または半導電性材料に対して、すなわち、非常に高い融点を有して一般にポリマーを熱的に結合させ得るような範囲には融点がなくそのような融点ではほとんどのポリマーが分解してしまうような材料に対して、ポリマー材料を結合させ得る可能性があることである。

【0060】

また、電気懸架によってであるかまたは他の手法によってであるかは別として有機物品フィルムによってコーティングされた第1の導電性材料または半導電性材料を、有機物フィルムによってコーティングされていない第2の導電性材料または半導電性材料に対して結合させ得る可能性があることである。この場合、第2材料の表面を前処理するだけで十分である。これにより、第2材料の表面を、電気懸架された有機物フィルムによってコーティングすることができる。その後、上述したようにして、それら2つの導電性材料または半導電性材料の結合操作を行うことができる。一変形例においては、結合操作は、第2の導電性材料または半導電性材料の表面上に有機物フィルムを電気懸架した後に実施し得るだけでなく、2つの導電性材料または半導電性材料の表面を形成する有機物フィルムどうしの間に、ポリマーフィルムを挿入することによっても、実施することができる。したがって、第1の導電性材料または半導電性材料の表面を形成する有機物フィルム自体が電気懸架されたフィルムである場合には、本発明に基づいて2つの結合が形成される。

【0061】

すべての場合において、第1の導電性材料または半導電性材料の表面を形成する有機物フィルムが電気懸架フィルムである場合に、最良の結果が得られることが判明した。電気懸架は、表面上に有機物フィルムを形成するために現時点で利用可能であるような他の手法と比較して、より強い界面を有することを可能とする。

【0062】

上述したように、本発明による方法によれば、共にポリマーフィルムによってコーティングされていないような2つの導電性材料または半導電性材料を、互いに結合させることができる。

【0063】

特に、本発明による方法においては、非常に高い融点を有した2つの材料間に、特に金属やシリコンやゲルマニウムといったような2つの材料間に、そのような高融点に達するようなステップを実行する必要なく、結合を形成することができる。この利点は、ある領域が熱に過敏な領域とされているような個別で複雑な対象物をなす2つの導電性領域または半導電性領域を、互いに結合させなければならないような場合に、非常に有用なものとなる。本発明による方法は、また、実質的にエネルギー消費を節約することに寄与する。なぜなら、本発明による方法は、非常に高温で行われなければならなかった結合操作を、室温で行い得るような電気懸架操作によって、および、無機材料どうしの熱的結合よりもずっと低い温度しか必要とせず冷間操作とさえし得るような2つの有機材料間の熱的結合操作によって、代替し得るからである。

10

【0064】

上述したように、導電性表面または半導電性表面上に電気懸架された有機物フィルムは、この導電性表面または半導電性表面に対して結合させることを意図したポリマー表面を形成するポリマーと、同じポリマーとすることも、また、異なるポリマーとすることも、できる。

20

【0065】

ポリマーが互いに同じ場合には、本発明による方法によれば、導電性材料または半導電性材料上において、非常に容易に、厚いフィルムまたは非常に厚いフィルムを得ることができる。特に、巨視的なフィルム（すなわち、厚さが500 μm よりも大きなフィルム）は、粘着性が大きい。他方、電気懸架だけによっては、1 μm を超えないようなフィルムを形成する。このようにして得られたフィルムは、例えば、押出あるいは他の任意の手段によって形成されたプラスチックフィルムとすることができる。フィルムは、その後、同じ性質のフィルムが事前に電気懸架された導電性材料または半導電性材料に対して、結合される。

【0066】

30

ポリマーが互いに異なる場合には、本発明による方法は、導電性表面または半導電性表面上に、通常的な手法ではその表面上に電気懸架し得ないようなあるいは電気懸架することがすごく困難であるようなポリマーフィルムを得ることを、可能とする。これは、電気懸架が、すべての導電性表面または半導電性表面上において同じ効率でもってすべてのポリマーを懸架させ得ないような、複雑なプロセスであるからである。加えて、ある種のポリマーは、例えばモノマーの重縮合によって得られたポリマーは、電気懸架には適合していない。本発明による方法は、この問題に対する解決策を提供する。なぜなら、本発明による方法においては、必要とされることは、導電性表面または半導電性表面上において、この導電性表面または半導電性表面をコーティングすることを初期的に意図したポリマーに対して適合性を有しておりかつ電気懸架が容易であるようなポリマーを、電気懸架するだけで良いからである。

40

【0067】

すべての場合において、本発明による方法は、結合表面どうし間において非常に強い接着性結合を形成することを、可能とする。

【0068】

上記すべての利点に加えて、本発明による方法は、さらに、以下のようなさらなる利点を有している。

一結合しなければならないポリマー表面に関しては、事前的な処理を行う必要が一切なく、特に、事前的な機能付加を行う必要が一切なく、そのため、生体適合性ポリマーの場合には、生体適合性を失うというリスクを排除することができる。

50

—適切な場合には結合剤を使用するものの、電気懸架される有機物フィルムの前駆体以外には化学的化合物を使用しないことのために、バイオ医学の応用の場合には、毒性というリスクをかなり制限することができる。

—実施が容易であって、複雑で高価な操作プロトコルも、複雑で高価な設備も、必要としないこと。

【0069】

その結果、本発明による方法は、非常に多様な応用において使用することができる。言及するならば、航空宇宙産業、飛行機産業、自動車産業、バイオ医療産業、マイクロエレクトロニクス産業、および、マイクロシステム産業において、複合体の製造または修復に適用することができる。また、埋設可能な手術器具または医療器具の製造に適用することができ。さらに、マイクロシステムのセンサ部材の組立に際して、あるいは、マイクロシステムのパッケージングに際して、適用することができる。

10

【0070】

本発明の主題は、また、導電性表面または半導電性表面を備えてなる構造体であって、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下という厚さの有機物フィルムを介して、ポリマー表面に対して結合されているような構造体である。

【0071】

本発明のさらに他の主題は、導電性表面または半導電性表面を備えてなる構造体であって、有機物フィルムを介して、ポリマー表面に対して結合され、有機物フィルムが、価電子結合によって導電性表面または半導電性表面に対して結合されているような構造体である。

20

【0072】

そのような構造体は、例えば、ステントや動脈瘤ガイドやカテーテルガイドやペースメーカーや股関節プロテーゼや蝸牛インプラント電極や歯科インプラントやさらには電気生理学電極とさえいったような医療器具またはインプラント可能な手術器具とされ、また、例えばマイクロセンサといったようなマイクロシステムとされる。

【0073】

上記様々な見地とは別に、本発明による方法は、さらに他の見地を有している。本発明は、添付図面を参照しつつ、本発明を何ら制限するものではなく単なる例示としての、本発明による方法によって形成された結合に関してのいくつかの例示に関連する以下の詳細な説明を読むことにより、明瞭となるであろう。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0074】

[実験例1] 金製スライドに対しての金ワイヤのホットメルトによる結合

3電極型電解セル内において、テトラエチルアンモニウムパークロレート $5\times 10^{-2}\text{ mol/l}$ という濃度で含有したジメチルフォルムアミド(DMF)溶液中に、ブチルメタクリレート(BuMA)を 5 mol/l という濃度で溶解させた。

【0075】

次に、蒸着された金層によってコーティングされたガラスを、この溶液内に含浸させた。このスライドを、定電圧源の動作端子に対してし、動作電極とした作用させた。デバイスの2つの他の電極を、対向電極として機能する大面積の白金電極、および、参照電極として使用される銀ワイヤ、とした。

40

【0076】

次に、金製スライドに対して、 $-0.1\sim -2.6\text{ V/(Ag}^+/\text{Ag)}$ という電圧範囲でかつ 100 mV/s という走査速度でもって、ボルタメトリック条件下で、10回にわたっての電圧走査を印加した。スライドを、DMFによって濯ぎ、さらに、アセトンによって濯ぎ、最後に、アルゴン流の下で乾燥させた。これにより、厚さが約 50 nm というポリブチルメタクリレート(poly-BuMA)フィルムが得られた。

【0077】

同じ処理を、直径が $25\text{ }\mu\text{m}$ でありかつ長さが 3 cm である金ワイヤに対して適用した

50

。I R R A S 分光法を使用することによって、ワイヤが、実際に、p o l y - B u M A によってコーティングされたことを確認した。しかしながら、正確なコーティング厚さを決定するのは困難であった。

【0078】

その後、ワイヤを、スライド上に載置し、M o h r クリップを使用して所定位置に保持した。アセンブリ全体を、200℃にまで加熱したオープン内に、一晩中にわたって配置した。この温度は、金の融点（1064.43℃）よりも十分に低い温度である。

【0079】

冷却させてM o h r クリップを除去した後に、単にワイヤを保持することによって、金製スライドを持ち上げ得ることがわかった。このことは、このスライドとワイヤとの間に確立された結合が強いものであることを、意味している。

10

【0080】

図1は、ワイヤとスライドとの間においてホットメルト結合が形成された領域における2つの写真であって、写真（A）は、50倍という拡大率に対応しており、写真（B）は、100倍という拡大率に対応している。

【0081】

しかしながら、この図は、アンカー止めポイントの数が、全体的に少ないことを示している。これは、おそらく、ワイヤが直線的ではないことに起因するものであり、また、ホットメルト結合時にワイヤ全体にわたってスライドに対して接触し得なかったことに起因するものである。

20

【0082】

〔実験例2〕ステンレススチールストリップに対してのポリスチレンフィルムのホットメルトによる結合

長さが10cmでありかつ幅が1cmである316Lステンレススチールストリップを、4-ニトロフェニルジアゾニウムテトラフルオロボレートを 10^{-2} mol/lという濃度で含有しかつ硝酸ナトリウムを 2.5×10^{-2} mol/lという濃度で含有したジメチルフォルムアミド（DMF）溶液に対してメチルメタクリレート（MMA）を3.125mol/lという濃度で溶解させた溶液中に、含浸した。このストリップを、実験例1の場合に使用したのと同様の3電極型構成における動作電極とした機能させた。

【0083】

このストリップに対して、 $-0.1 \sim -3.0$ V / (A g⁺ / A g) という電圧範囲でかつ100mV/sという走査速度でもって、ボルタメトリック条件下で、50回にわたっての電圧走査を印加した。ストリップを、DMFによって濯ぎ、さらに、アセトンによって濯ぎ、最後に、窒素流の下で乾燥させた。これにより、厚さが約300nmというポリメチルメタクリレート（p o l y - M M A）フィルムが得られた。

30

【0084】

次に、長さが10cmであり幅が1cmであり厚さが75μmであるポリスチレンフィルムを、上記のようにして得られたストリップの全体に対して適用した。フィルムを、M o h r クリップを使用して一端においてストリップ上に押圧した。この際、押圧領域が、長さが約2cmでありかつ幅が1cmであることを測定した。アセンブリ全体を、200℃のオープン内に、2日間にわたって配置した。

40

【0085】

冷却させてM o h r クリップを除去した後に、ポリスチレンフィルムがステンレススチールストリップに対して結合していることが、判明した。特に、図2の写真A，Bに示すように、ポリスチレンフィルムの結合していない端部を単に保持することによって、ストリップを持ち上げ得ることがわかった。

【0086】

〔実験例3〕ステンレススチールストリップに対してのポリスチレンフィルムのホットメルトによる結合

実験例2と同じプロトコルを使用して、厚さが75μmのポリスチレンフィルムを、3

50

00～500 nmという厚さでもってポリメタクリロニトリル（PMAN）およびポリヒドロキシエチルメタクリレート（PHEMA）およびポリ-ε-カプロラク톤（PCL）のそれぞれからなるフィルムが電気懸架されてなる316Lステンレススチールストリップに対して、結合させた。

【0087】

実験例2と同様の結果が観測された。特に、ポリスチレンフィルムとストリップとの間の結合は、ポリスチレンフィルムの結合していない端部を単に保持することによってアセンブリ全体を持ち上げ得る程に強力なものであることがわかった。

【0088】

〔実験例4〕 2つの316Lステンレススチールストリップに対してのホットメルトによる結合

長さが10 cmでありかつ幅が1 cmである2つの316Lステンレススチールストリップを、同様にして、前処理した。この前処理においては、実験例2と同様のプロトコルを使用して、厚さが約300 nmのpoly-MMAフィルムを電気懸架した。

【0089】

これらストリップを互いに重ね合わせ、これらストリップの間に、一端において、長さが2 cmであり幅が1 cmであり厚さが75 μmであるポリスチレンフィルムを介装した。このようにして得られたサンドイッチ構造を、G型クランプを使用してクランプした。クランプ面積が、長さが約2 cmでありかつ幅が1 cmであることを測定した。

【0090】

アセンブリ全体を、200℃のオープン内に、2日間にわたって配置した。

【0091】

冷却させてG型クランプを除去した後に、2つのストリップが互いに結合されていることを観測した。アセンブリのエッジにおいて、2つの非結合端部を引き離した。この引き離しによって得られたスペース内にスペーサを挿入した。これにより、ストリップの非結合端部どうしの引き離し距離が、1 cmに維持された。図3は、このような応力を印加しても、結合が維持されることを示している。

【0092】

〔実験例5〕 316Lステンレススチールストリップに対してのポリ乳酸フィルムの冷間結合

この実験例においては、ポリ乳酸（PLA）フィルムと316Lステンレススチール表面との間において、本発明による方法を使用して得られた冷間結合の、界面における安定性に関しての、利点を検証する。

【0093】

この利点は、一方が20%という濃度（w/w）で他方が40%という濃度（w/w）でペントキシフィリン（pentoxifylline）が添加されている2つのPLAフィルムを、poly-BuMAフィルムを電気懸架するという前処理が施された2つの316Lステンレススチールストリップに対して、冷間結合させ、さらに、これらストリップを水性溶液内に数日間にわたって維持した際に放出されるペントキシフィリンの量を、20%という濃度（w/w）でペントキシフィリンが添加されているPLAフィルムであるとともにpoly-BuMAフィルムの電気懸架という前処理が施されていない316Lステンレススチールストリップ上に成膜されたPLAフィルムから放出される量と比較することにより、実証された。

【0094】

これを行うために、長さが10 cmでありかつ幅が1 cmである2つの316Lステンレススチールストリップ上に、実験例2と同じ操作プロトコルを使用することによって、厚さが約300 nmのpoly-BuMAフィルムを、電氣的に懸架した。

【0095】

さらに、PLAに対する溶媒としてクロロホルムを使用して、平均分子量が250,000 g/molであるようなポリ乳酸〔ポリ（2-ヒドロキシプロピオン酸）〕の10%

10

20

30

40

50

(w/w) 溶液を、調製した。この溶液から出発して、ペントキシフィリンがそれぞれ 20% および 40% という濃度 (w/w) で含有している 2 つの PLA 溶液を調製した。これら溶液を、2 時間にわたって攪拌し、その後、20% または 40% という濃度 (w/w) でペントキシフィリンが添加された PLA フィルムを、poly-BuMA が既に電気懸架によってコーティングされているステンレススチールストリップ上において、各溶液内にストリップを浸漬することによって、成膜した。このようにして得られたフィルムの厚さは、約 3 μm であった。poly-BuMA が電気懸架されていない 316 L ステンレススチールストリップも、同様に、20% という濃度 (w/w) でペントキシフィリンを含有した溶液内に含浸した。

【0096】

10

このようにして得られた各ストリップを、40°C のオーブン内に、4 h にわたって配置した。各ストリップを、pH が 7.4 という水性 PBS 緩衝溶液を含有した閉塞容器内に導入し、37°C の培養器内に攪拌しつつ配置した。

【0097】

各ストリップが含浸されている水性溶液から、定期的に試料を採取した。溶液が同時に補充された。各試料をクロロホルムによって抽出し、溶液内に存在するペントキシフィリンの濃度を、紫外光から可視にかけての分光法における 278 nm における透過率によって決定した。

【0098】

得られた結果が、図 4 に示されている。図 4 においては、X 軸が、時間 (単位: 時間) を表しており、Y 軸が、累積濃度 (単位: %) を表している。曲線 1, 2, 3 は、それぞれ、以下のものを表している。

20

— 曲線 1: 前処理無しのステンレススチールストリップ上に成膜されたものでありかつ 20% という濃度 (w/w) でペントキシフィリンが添加されている PLA フィルムに関する結果。

— 曲線 2: poly-BuMA フィルムの電気懸架という前処理が施された 2 つのステンレススチールストリップの一方に対して結合されたものでありかつ 20% という濃度 (w/w) でペントキシフィリンが添加されている PLA フィルムに関する結果。

— 曲線 3: poly-BuMA フィルムの電気懸架という前処理が施された 2 つのステンレススチールストリップの他方に対して結合されたものでありかつ 40% という濃度 (w/w) でペントキシフィリンが添加されている PLA フィルムに関する結果。

30

【0099】

この図は、前処理無しのステンレススチールストリップ上に成膜された PLA フィルムからのペントキシフィリンの放出が、速いことを示している。それは、8~10 日間の時点で平衡値に到達しており、この時点で放出が停止したことを示しているからである。このストリップの検査により、PLA フィルムがステンレススチール表面から剥がれてしまい、もはや表面上に付着していないことを、示した。

【0100】

曲線 2, 3 は、過剰のペントキシフィリンの拡散に基づく非常に急速な『大量の』放出の後には、poly-BuMA フィルムの電気懸架という前処理が施されたステンレススチールストリップに対して結合された PLA フィルムからのペントキシフィリンの放出特性が、直線的なものであって、ペントキシフィリンを安定的に放出していることを示している。これらのストリップの検査により、PLA フィルムの局所的劣化 (例えば、剥がれ) が一切存在しないことが示された。このことは、PLA と poly-BuMA との界面が、放出媒体に耐え得る程度に十分に強力なものであることを意味しており、放出が、水性溶液に対して接触している表面における PLA の漸次的な加水分解のみに基づくものであろうことを示唆している。

40

【0101】

さらに、この例は、本発明によれば、例えば PLA といったような生体適合性ポリマーフィルムを、このポリマーを前もって修正する必要なく、金属表面に対して堅固に固定し

50

得ることを、示している。これにより、そのポリマーの生体適合性を損なうというリスクを、排除することができる。加えて、このフィルム内に、例えばペントキシフィリンといったような熱および温度に対して非常に敏感な脆性分子を、導入し得ることを、示している。

【0102】

よって、本発明による方法は、手術用または医療用の器具に対して、特にインプラントに対して、生体適合性材料をコーティングするに際して、非常に有用なものとすることができる。特に、生物学的に活性な物質を成膜しつつ放出することを意図した材料コーティングに際して、非常に有用なものとすることができる。

【0103】

〔実験例6〕 316Lステンレススチールストリップに対してのポリオルソエステル（POE）の冷間結合

この実験例においては、また、ポリオルソエステル（POE）フィルムと316Lステンレススチール表面との間において、本発明による方法を使用して得られた冷間結合の、界面における安定性に関しての、利点を検証する。

【0104】

この利点は、POEフィルムを、poly-BuMAフィルムを電気懸架するという事前コーティングが施された316Lステンレススチールストリップに対して、冷間結合させ、さらに、37℃において9g/lという濃度の食塩水内に数日間にわたってこのストリップを含浸させた後のフィルムの腐食度合いを、poly-BuMAフィルムの電気懸架という前処理が施されていないステンレススチールストリップ上に成膜されたPOEフィルムの同様の腐食度合いと比較することにより、実証された。

【0105】

これを行うために、長さが10cmでありかつ幅が1cmである2つの316Lステンレススチールストリップ上に、実験例2と同じ操作プロトコルを使用することによって、厚さが約300nmのpoly-BuMAフィルムを、電氣的に懸架した。

【0106】

さらに、固体POEであるような、POE₉₅LA₅（M_w：60000、M_n：38000、T_g：-14℃）を、M.B. Sintzel氏他による記述（Biomaterials, 19, 791, 1998、参考文献[15]）に基づいて調製した。

【0107】

次に、テトラヒドロフラン（THF）内における5%（w/w）濃度のPOE溶液を、調製した。THFは、実際、POEに対する溶媒であって、poly-BuMAに対する膨潤剤である。厚さが約500nmとされたPOEフィルムを、poly-BuMAが既に電気懸架によってコーティングされているステンレススチールストリップ上において、および、poly-BuMAによる電気懸架という前処理が施されていないステンレススチールストリップ上において、成膜した。

【0108】

このようにして得られた各ストリップを、40℃のオーブン内で6hにわたって乾燥させた。各ストリップを、実験例5と同じプロトコルによって放置した。

【0109】

定期的に、各ストリップを取り出して、濯ぎ洗いで、アルゴン流中で乾燥させ、POEフィルムによってコーティングした各ストリップの腐食度合いを、測定した。この測定は、時間の関数として、IRRAS分光法によって測定されたPOEのカルボニル基に対応した1745cm⁻¹バンドにおける透過率の変化を観測することによって、行った。

【0110】

図5は、ステンレススチールストリップ上に成膜されかつ厚さが500nmとされた（すなわち、この実験例において使用されるPOEフィルムの初期厚さ）POEフィルムのIRRASスペクトルを示すグラフであって、1745cm⁻¹という波数に位置してい

10

20

30

40

50

る P O E のカルボニル基バンドを示している。この波数が、P O E フィルムの腐食度合いの観測に使用される。

【0111】

図6は、Y軸をカルボニル基バンドの透過率（単位：%）としかつX軸を時間（単位：日）としてプロットされたものであり、poly-BuMA フィルムの電気懸架によって前処理されたステンレススチールストリップに対して結合された P O E フィルムの腐食特性（曲線2）と、前処理無しのステンレススチールストリップに対して結合された P O E フィルムの腐食特性（曲線1）と、を示している。

【0112】

この図は、前処理無しのステンレススチールストリップ上に成膜された P O E フィルムが、このストリップの表面から非常に急速に放出されることを示している。これは、このフィルムが剥がれたという観測結果と一致する。

10

【0113】

これに対し、poly-BuMA フィルムの電気懸架によって前処理されたストリップに対して結合された P O E フィルムの劣化は、全く観測されなかった。水溶液に対して接触している部分の漸次的な加水分解が、観測されたのみである。

【0114】

この結果は、当然のことながら、実験例5において得られたことを、確認させる。

【図面の簡単な説明】

【0115】

20

【図1】異なる倍率（Aにおいては、50倍、Bにおいては、100倍）における光学顕微鏡による写真であって、本発明によるホットメルト結合によって互いに結合された金ワイヤと金製スライドとの間における接触領域を示している。

【図2】2つの写真であって、本発明によるホットメルト結合によって互いに結合されたポリスチレンフィルムとステンレススチールストリップとの間の結合領域を示している。

【図3】本発明によるホットメルト結合によって得られた接合の可能性を示す写真であって、2つのステンレススチールストリップとの間において結合が行われているとともに、これら2つのストリップを引き剥がそうとする力に耐え得る様子を示している。

【図4】本発明による結合によってステンレススチールストリップに対して結合されたものでありかつ20%という濃度（w/w）でベントキシフィリンが添加されているポリ乳酸（PLA）フィルムに関して得られたベントキシフィリン放出特性を示すグラフ（曲線2）と、本発明による結合によってステンレススチールストリップに対して結合されたものでありかつ40%という濃度（w/w）でベントキシフィリンが添加されているポリ乳酸（PLA）フィルムに関して得られたベントキシフィリン放出特性を示すグラフ（曲線3）と、ステンレススチールストリップ上に成膜されたものでありかつ20%という濃度（w/w）でベントキシフィリンが添加されているポリ乳酸（PLA）フィルムに関して得られたベントキシフィリン放出特性を示すグラフ（曲線1）と、を示している。

30

【図5】ステンレススチールストリップ上に成膜されかつ500nmという厚さを有したポリオルソエステル（POE）フィルムに関して、赤外反射吸収分光法（IRRAS）を使用して得られたスペクトルを示している。

40

【図6】本発明による結合によってステンレススチールストリップ上に結合した P O E フィルムに関し（曲線2）、および、ステンレススチールストリップ上に成膜された P O E フィルムに関し（曲線1）、腐食特性を示すグラフである。

【符号の説明】

【0116】

- 1 曲線
- 2 曲線
- 3 曲線

【図 1】

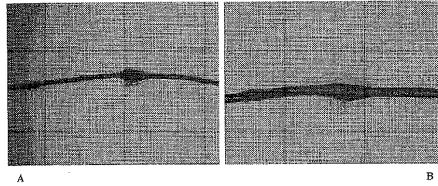


FIGURE 1

【図 2】

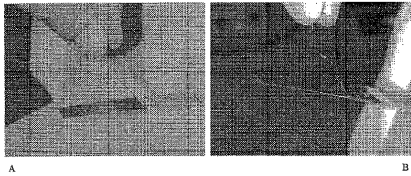


FIGURE 2

【図 3】

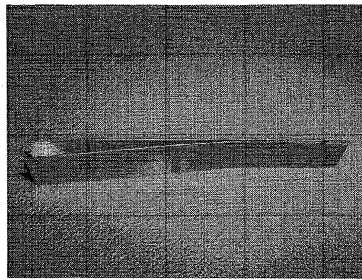


FIGURE 3

【図 5】

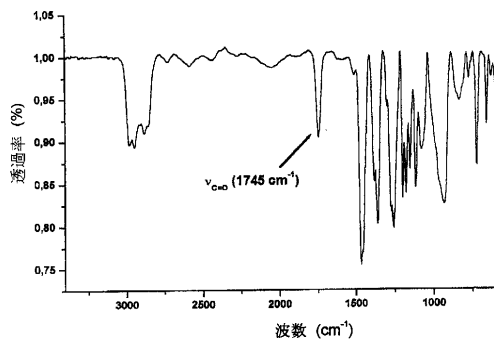


FIGURE 5

【図 6】

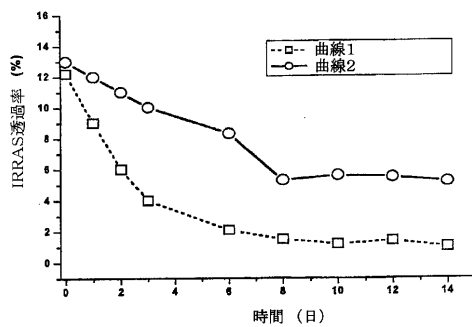


FIGURE 6

【図 4】

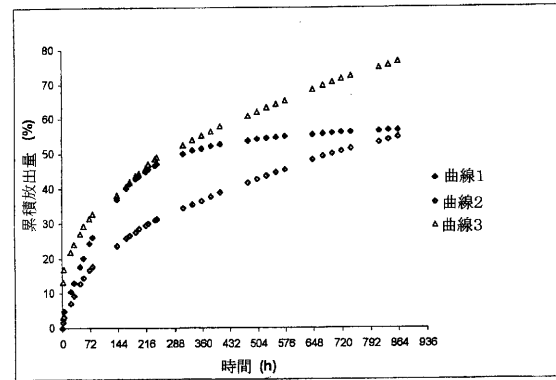


FIGURE 4

フロントページの続き

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 クリストフ・ビュロー

フランス・F-9 2 1 5 0・シュレーヌ・リュ・ドゥ・ラ・リベルテ・2 4

(72)発明者 ジュリアンヌ・シャリエ

フランス・F-9 1 1 9 0・ジフーシュルーイヴェット・レジダンス・レ・カンコンス・1 0

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平0 2-0 0 9 7 7 8 (J P, A)

特開平0 6-1 6 6 9 5 4 (J P, A)

特表2 0 0 4-5 3 8 1 3 2 (J P, A)

特開平0 5-0 5 1 7 9 5 (J P, A)

特開平0 9-1 8 4 0 8 9 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C08J 5/00- 5/24

C09J 1/00-201/10

C08J 7/04- 7/06