

(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  
2014年2月27日(27.02.2014)



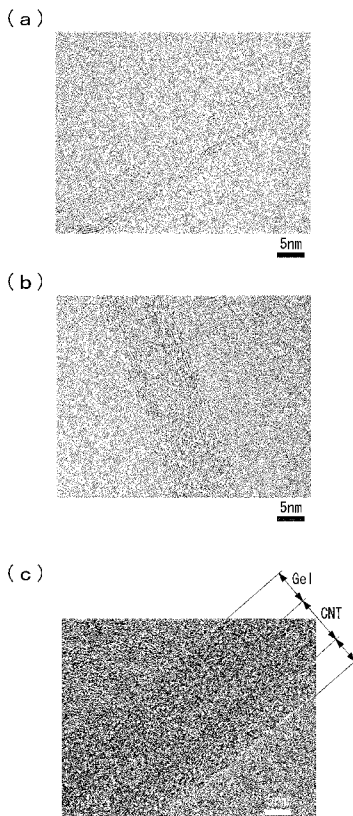
(10) 国際公開番号  
WO 2014/030556 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/02 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)  
A61L 27/00 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)  
A61N 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071689
- (22) 国際出願日: 2013年8月9日(09.08.2013)
- (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 2012-184492 2012年8月23日(23.08.2012) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 関谷 毅(SEKITANI Tsuyoshi); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 染谷 隆夫(SOMEYA Takao); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒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, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: CARBON NANOMATERIAL, COMPOSITION, CONDUCTIVE MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: カーボンナノ材料、組成物、導電性材料及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a composition, conductive material and manufacturing method for a composition which has good biocompatibility, which is able to be used for a long period of time inside a body, which has excellent conformability to, for example, the shape of wrinkles in organs, and which forms a good interface between, for example, organs. In the composition of the present invention, a carbon nanomaterial coated with molecules constituting a hydrophilic ionic liquid are dispersed in a water-soluble polymeric medium, and the carbon nanomaterial is double-coated with the molecules constituting the hydrophilic ionic liquid and a water-soluble polymer.

(57) 要約: 本願により、生体適合性を有し、生体内に長期間適用可能であり、臓器等のしわの形状に対する追従性に優れ、臓器等との間に極めて良好な界面を形成できる組成物、導電性材料及びその製造方法が提供される。本発明の組成物は、親水性のイオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散されてなり、前記カーボンナノ材料は前記イオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されていることを特徴とする。



WO 2014/030556 A1

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, 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:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

カーボンナノ材料、組成物、導電性材料及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノ材料、組成物、導電性材料及びその製造方法に関するものである。

本願は、2012年8月23日に、日本に出願された特願2012-184492号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 有機半導体で作るフレキシブルエレクトロニクスは、素材の柔らかさから、人体の表面や体内に装着し、細胞や組織から直接生体情報を得る手段として近年、注目されている。

従来、体内でエレクトロニクスを用いる場合、体内組織や細胞との電氣的接触にはPt、Au等の金属が用いられてきた（非特許文献1、2）。

[0003] しかしながら、Pt、Au等の金属が体内組織や細胞に直接接触すると、生体細胞の抗体反応により電極と組織との間に炎症反応が生じるため、長期的な生体情報観測を行うことができないという問題があった。

また、生体細胞にはしわ等の表面の起伏があるが、金属で形成された電極は一般に固く、表面形状への追従性に問題があった。このため、電極の接触が不安定となり、電気信号が不安定になるなどの問題があった。

[0004] このように、生体細胞と直接接触する電極材料として、生体適合性を有し、生体細胞の表面を十分に覆うことが可能な表面形状への追従性に優れた材料の開発が望まれていた。

[0005] ところで、カーボンナノチューブ（CNT）等のナノ材料はフレキシブルな導電材料として期待されている。

特許文献1には、カーボンナノチューブとイオン液体とのゲルからなり、柔軟性に富むアクチュエータ素子用導電体材料や、カーボンナノチューブと

イオン液体とポリマーとのゲル状組成物からなるアクチュエータ素子用電極層が開示されている。このゲル又はゲル状組成物の形成時にせん断力下における細分化処理を行うことにより、カーボンナノチューブの相互のからみ合いを減少させ、からみ合いの減少したカーボンナノチューブの表面に「カチオン- $\pi$ 」相互作用により結合したイオン液体の分子がイオン結合を介してカーボンナノチューブの束どうしを結びつけることにより、ゲル又はゲル状組成物が形成されるものと推測されている（特許文献2）。なお、「カチオン- $\pi$ 」相互作用は、水素結合（ファンデルワールス力の10倍程度）に匹敵する強さがある。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4038685号公報

特許文献2：特許第3676337号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：Jonathan Vienti et. Al., Nature Neuroscience, 2011, Vol. 14, No.12, 1599-1607

非特許文献2：Quan Qing et. al., PNAS, 2010, Vol.107, No.5, 1882-1887

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、カーボンナノチューブ（CNT）等のナノ材料は、生体を与える影響について十分に理解が進んでいないこともあり、人体の表面や体内に装着するデバイスの材料として使用する研究は進んでいない。実際、特許文献1及び2には、それらに開示された材料は人体の表面や体内に装着するデバイスの材料として使用することが想定されていないため、カーボンナノチューブを生体を与える影響がない状態で材料内に備える構成については何ら記載も示唆もない。

特許文献2には、カーボンナノチューブの表面にイオン液体の分子が結合

することが記載されているが、カーボンナノチューブの表面をイオン液体の分子で覆い、さらにそのイオン液体の分子の層の上を高分子で覆う構成については何ら記載も示唆もない。

また、特許文献1には、カーボンナノチューブとイオン液体とポリマーとのゲル状組成物からなる電極層が開示されているが、ポリマーは機械的な強度を保つために配合されるものである（段落0026等）。よって、カーボンナノチューブ及びイオン液体のゲルとポリマーとを加熱混合してそのゲル状組成物からなる電極層を形成する（実施例1等）という手法によって得られる、ゲル状組成物からなる電極層が開示されているに過ぎない。また、カーボンナノチューブを覆うイオン液体の分子を単層とするための濯ぎ工程や、カーボンナノチューブに結合していないイオン液体の分子を除去するための濯ぎ工程や、ポリマーを架橋する架橋工程については何ら記載も示唆もない。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、生体適合性を有し、生体内に長期間適用可能であり、臓器等のしわの形状に対して追従性に優れ、臓器等との間に極めて良好な界面を形成できるカーボンナノ材料、組成物、導電性材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、イオン液体の分子がカーボンナノチューブの表面に強く結合されるという事実に注目し、鋭意検討の結果、イオン液体の分子で覆われたカーボンナノチューブを、さらに高分子で覆うという画期的なアイデアに想到した。かかる材料によれば、カーボンナノチューブはイオン液体と高分子とにより二重に被覆され、カーボンナノチューブが材料表面から露出せず、生体内に埋め込んだとしてもカーボンナノチューブは生体細胞に触れることを回避できる。本発明者らはかかるアイデアに基づいて探索して見出した材料について、生体適合に関する国際標準規格ISO10993-6に則り、「コロニー形成法による細胞毒性試験」を実施して細胞毒性がないことを確認した。さらに、その規格による「ウサギ埋植試験」を実施して、従来

のAu電極と比べて生体の拒絶反応が小さいことを確認して、本発明を完成させたのである。

[0011] 上記の目的を達成するために、本発明は以下の手段を採用した。

[0012] 本発明の一態様に係るカーボンナノ材料は、親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されているものである。

イオン液体が生体に与える影響については十分に研究が進んでいない。しかし本発明の一態様に係るカーボンナノ材料は、カーボンナノ材料に結合されたイオン液体を構成する分子を水溶性高分子で覆う二重被覆の構成を採用している。そのため、この構成を生体に触れる態様で用いた場合であってもイオン液体を構成する分子が生体に触れることを回避できる。また、カーボンナノ材料本体（イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で覆われる前のカーボンナノ材料自体）は、イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で二重に覆われているので、この構成（二重被覆カーボンナノ材料）を生体に触れる態様で用いた場合であってもカーボンナノ材料本体が生体に触れることを回避できる。

[0013] 本発明の一態様に係る組成物は、親水性のイオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散されてなり、カーボンナノ材料はイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されている組成物である。

イオン液体が生体に与える影響については十分に研究が進んでいない。しかし本発明の一態様に係る組成物は、カーボンナノ材料に結合されたイオン液体を構成する分子を水溶性高分子で覆う二重被覆の構成を採用している。そのため、この構成の組成物を生体に触れる態様で用いた場合であってもイオン液体を構成する分子が生体に触れることを回避できる。また、カーボンナノ材料本体（イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で覆われる前のカーボンナノ材料自体）は、イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で二重に覆われているので、この構成の組成物を生体に触れる態様で用いた場合であってもカーボンナノ材料本体が生体に触れることを回避できる。

この組成物は、ゲル状（流動性を失ったもの）、又は、液状（流動性を有するもの）であってもよい。また、一部がゲル状であり、一部が液状であってもよい。

水溶性高分子媒体中に分散されているカーボンナノ材料は、カーボンナノチューブであってもよい。

また、「水溶性高分子媒体」をエネルギー付与（熱、光、電子線等）により硬化してもよい。

[0014] 本明細書において「二重に被覆」とは、イオン液体を構成する分子の層と、水溶性高分子の層とで被覆されていることをいう。本発明の組成物は、イオン液体分子の層で被覆されたカーボンナノ材料と水溶性高分子と水とを混合して、水溶性高分子を水に溶解した状態すなわち、水溶性高分子が小サイズとなって分散した状態でイオン液体分子の層を覆うために、水溶性高分子も層状となって覆われる。これに対して、特許文献1に記載されている“カーボンナノチューブとイオン液体とポリマーとのゲル状組成物からなる電極層”の場合、カーボンナノチューブ及びイオン液体のゲルとポリマーとを加熱混合して形成されたもの（実施例1等）なので、イオン液体分子がカーボンナノチューブを層状に覆っていたとしても、ポリマーは層状で（イオン液体分子を介して）カーボンナノチューブを覆ってはいない。

また、本発明の組成物では、イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子が層状でカーボンナノ材料を覆っているので、ほぼ均一な厚さのイオン液体を構成する分子の層と、ほぼ均一な厚さの水溶性高分子の層とでカーボンナノ材料が被覆されたものとすることができる。すなわち、特許文献1に記載されているゲル状組成物と比較して、カーボンナノチューブに代表されるカーボンナノ材料を、分子レベルで均一にコーティングすることができる。また、イオン液体の分子が、カーボンナノ材料にしっかり結合されるのでピンホールなくコーティングすることができる。

イオン液体を構成する分子の層の“ほぼ均一な厚さ”とは、70%以上、好ましくは90%以上のイオン液体を構成する分子の層が、単分子層である

ことをいう。

また、水溶性高分子の層の“ほぼ均一な厚さ”とは、70%以上、好ましくは90%以上の水溶性高分子の層において、厚さのばらつきが20nm以下、好ましくは10nm以下、より好ましくは5nm以下であることをいう。

[0015] 親水性のイオン液体の量を、全てのカーボンナノ材料を被覆できる量に調整することにより、カーボンナノ材料をまず、イオン液体の分子が完全に覆い、その上を水溶性高分子が覆う構成とすることができる。

カーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して被覆する水溶性高分子と、被覆されたカーボンナノ材料が分散する水溶性高分子（媒体）は同じ種類でもよいし、異なる種類としてもよい。かかる構成は例えば、イオン液体の分子で被覆されたカーボンナノ材料と水溶性高分子と水とを混合して、カーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して水溶性高分子で被覆し、次いで、イオン液体の分子を介して水溶性高分子で被覆されたカーボンナノ材料と、その水溶性高分子と同じ種類又は異なる種類の水溶性高分子と水とを混合することにより得ることができる。

[0016] 本発明の一態様に係る組成物は、上記組成物において、カーボンナノ材料が前記イオン液体を構成する分子の単分子膜で被覆されていてもよい。

カーボンナノ材料の表面にイオン液体の分子を結合させて覆い、カーボンナノ材料の表面に結合していないイオン液体の分子を濯いで（リンスして）除去することにより、カーボンナノ材料はイオン液体を構成する分子の単分子膜で被覆されたものとなる。

[0017] 本発明の一態様に係る生体適合性組成物は、上記のいずれかの態様の組成物からなるものである。

本明細書において「生体適合性」とは、細胞毒性がなく、かつ、Au電極と比べて生体の拒絶反応が小さいことを意味する。例えば、生体適合に関する国際標準規格ISO10993-6に則り、「コロニー形成法による細胞毒性試験」を実施して細胞毒性がなく、かつ、その規格による「ウサギ埋植



試験」を実施して、Au電極と比べて生体の拒絶反応が小さいことを「生体適合性」は意味する。

上述の通り、イオン液体が生体に与える影響については十分に研究が進んでいない。しかし本発明の一態様に係る生体適合性組成物は、カーボンナノ材料に結合されたイオン液体を構成する分子を水溶性高分子で覆う二重被覆の構成を採用している。そのため、この構成を生体に触れる態様で用いた場合であってもイオン液体を構成する分子が生体に触れることを回避できる。また、カーボンナノ材料本体（イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で覆われる前のカーボンナノ材料自体）は、イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で二重に覆われているので、この構成の生体適合性組成物を生体に触れる態様で用いた場合であってもカーボンナノ材料本体が生体に触れることを回避できる。

[0018] 本発明の一態様に係る導電性材料は、親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、その水溶性高分子が架橋されてなるものである。

親水性のイオン液体の量を、全てのカーボンナノ材料を被覆できる量に調整することにより、カーボンナノ材料をまず、イオン液体の分子が覆い、その上を水溶性高分子が覆う構成となる。

水溶性高分子媒体中に分散されているカーボンナノ材料は、カーボンナノチューブであってもよい。

[0019] 本発明の一態様に係る生体適合性導電性材料は、親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、その水溶性高分子が架橋されてなるものである。

上述の通り、イオン液体が生体に与える影響については十分に研究が進んでいない。しかし本発明の一態様に係る生体適合性導電性材料は、カーボンナノ材料に結合されたイオン液体を構成する分子を水溶性高分子で覆う二重被覆の構成を採用している。そのため、この構成を生体に触れる態様で用いた場合であってもイオン液体を構成する分子が生体に触れることを回避でき

る。また、カーボンナノ材料本体（イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で覆われる前のカーボンナノ材料自体）は、イオン液体を構成する分子及び水溶性高分子で二重に覆われているので、この構成の生体適合性導電性材料を生体に触れる態様で用いた場合であってもカーボンナノ材料本体が生体に触れることを回避できる。

[0020] 本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法は、親水性のイオン液体とカーボンナノ材料と水とを混合して、前記イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が分散する第1の分散系を得る第1の工程と、前記第1の分散系と水溶性高分子と水とを混合して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料と水溶性高分子とが分散する第2の分散系を得る第2の工程と、を備えることを特徴とする。

第2の分散系において、複数の種類の水溶性高分子を用いることにより、カーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して被覆する水溶性高分子と、被覆されたカーボンナノ材料が分散する水溶性高分子（媒体）を異なる種類することができる。あるいは、カーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して被覆する水溶性高分子を複数の種類とすることも可能になる。これにより、材料の硬さ調節や、導電性、光学特性等の制御も可能となる。

[0021] 本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法では、上記第1の工程において、カーボンナノ材料にせん断力を加えて細分化してもよい。

[0022] 本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法は、上記第2の工程の後に、水溶性高分子を架橋させて、カーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、その水溶性高分子が架橋されてなる組成物を作製する工程をさらに備えてもよい。

この架橋工程の後に、第2の工程で用いた水溶性高分子と異なる種類の水溶性高分子を混ぜ込んで架橋することにより、材料の硬さ調節や、導電性、光学特性等の制御も可能となる。

本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法は、カーボンナノ材料に結合していない前記イオン液体を構成する分子を除去するために濯ぎ工程をさら

に備えるものであってもよい。この濯ぎ工程は例えば、生理食塩水、エタノール、ゲルを破壊しない液体によって行うことができる。

上述の通り、イオン液体が生体に与える影響については十分に研究が進んでいない。しかし本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法は、この濯ぎ工程を備えることにより、カーボンナノ材料に結合されたイオン液体を構成する分子を水溶性高分子で覆う導電性材料を製造するものである。そのため、得られる導電性材料はイオン液体を構成する分子が生体細胞に触れることが回避される。

この濯ぎ工程はいずれの段階で行ってもよく、例えば、上記第1の工程の後、上記第2の工程の後、上記組成物を作製する工程の後に行うことができる。

濯ぎ工程を第1の工程の後に適切に行うことにより、カーボンナノ材料を覆うイオン液体の分子を確実に単層にすることが可能となる。また、濯ぎ工程を第2の工程の後や水溶性高分子を架橋した後等に適切に行うことにより、カーボンナノ材料に結合していないイオン液体の分子を除去することが可能となる。水溶性高分子の架橋後は水溶性高分子は濯ぎ工程に用いる液体に溶けないので、イオン液体の分子を除去しやすい。

[0023] 本発明の上記態様に係るカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料、生体適合性導電性材料及び導電性材料の製造方法は、特に生体への適用に制限するものでなく、その効果を発揮できるあらゆる分野に適用できることはいうまでもない。

## 発明の効果

[0024] 本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料によれば、含有するカーボンナノ材料がイオン液体の分子と水溶性高分子とによって二重に被覆された構成を採用したので、生体内に適用してもカーボンナノ材料自体が生体内の細胞に実質的に触れることがない（あるいは、細胞に触れる面積を著しく低下している）。また、高い柔軟性を有するので、生体内の臓器等の表面に対して追従性に優れ、臓器等

との間に極めて良好な界面を形成できる。さらにまた、カーボンナノ材料の含有量の調整等により、高い導電性を有するものとすることができる。また、カーボンナノ材料を被覆するイオン液体分子を単分子膜とすることにより、カーボンナノ材料間の導電性を高いものとすることができる。カーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して被覆する水溶性高分子と、被覆されたカーボンナノ材料が分散する水溶性高分子（媒体）とを異なる種類とすることにより、一方のみを硬化することが可能となる。

[0025] 従来、ペースメーカーの刺激電極等のように、生体内で臓器等に刺激を与える電極では生体内に長期間適用できるものはあるが、生体内の臓器等から出てくる電気信号を読み出す電極では生体内に長期間適用できるものはなかった。これは、従来の材料で作製された電極を生体内に入れると、まもなく電極と臓器等の組織との間に異物反応（炎症反応）が生じて、電気信号を検出することが困難になるからである。刺激を与える電極ではかかる異物反応を生じても刺激を与えるという目的を果たすことができるが、生体内の臓器等の信号を検出する電極では信号を検出するという目的を果たすことが困難である。

これに対して、本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料は生体内に長期間収めることができる。本発明の一態様に係る組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料は、生体内の臓器等から出てくる電気信号を、長期間安定的に読み出す電極等に用いることができる初めての材料である。

[0026] このように本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料は、長期間生体内に入れても抗体反応が小さく、信頼性の高い生体用電極の材料として用いることができる。また、本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料は、非常に柔らかいため、生体組織を傷つけることなく、生体組織の表面を覆うことができる。また、細胞組織は数100 $\mu$ m程度のものもあるが、本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導

電性材料又は生体適合性導電性材料は光架橋を可能とすることができるので、その細胞組織に適用可能な微細な電極を作製するのにも適している。

[0027] また、本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料によって作製された電極は生体内の臓器等に密着させて長期間安定的に臓器等の信号を読み出すことができるので、有機トランジスタ（例えば、NATURE MATERIALS, 9, 2010, 1015-1022）を用いて臓器の傍で臓器等からの信号を増幅することが可能となる。これにより、非常に微弱な信号を高精度で取り出すことが可能となる。すなわち、生体からの微弱な信号は増幅しないと検出は困難であるが、有機トランジスタを用いて作製した柔らかいアンプと、本発明のカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料によって作製された電極とを用いて、生体内でその臓器等の近傍で生体からの微弱な信号を増幅することにより、生体からの微弱な信号を検出することが可能となる。

[0028] また、臓器等の電気信号を容量結合で検出する際、その大きさは電極の表面積に比例する。本発明の一態様に係るカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料からなる電極を使って容量結合で電気信号を検出する場合、その電極は従来の金属電極に比べると格段に柔らかく、臓器等にぴったりと付着することができるために実質的な接触面積が大きくなる。そのため、電気信号を得るための実質的な容量の検出感度は従来の金属電極に比べて非常に高く、電極をより小型化することが可能となる。また、本発明の一態様に係るカーボンナノ材料、組成物、生体適合性組成物、導電性材料又は生体適合性導電性材料は、高い比表面積を有するカーボンナノ材料を含むもので、この点からも高い信号検出能力を有するものである。

[0029] 本発明の一態様に係る導電性材料の製造方法によれば、カーボンナノ材料の種類や含有量を調整することにより、所望の導電率を有する導電性材料を製造することができる。また、バンドルもしくは凝集が低減されたカーボンナノ材料をイオン液体の分子を介して水溶性高分子で覆うことにより、イオ

ン液体の分子なしで水溶性高分子で覆う場合よりも層厚がより均一な水溶性高分子で覆われた導電性材料を製造することができる。また、カーボンナノ材料の表面とイオン液体の分子との「カチオン- $\pi$ 」相互作用による結合力が、イオン液体の分子同士の間での結合力よりも大きいカーボンナノ材料とイオン液体との組み合わせを選択することにより、カーボンナノ材料を包み込むイオン液体の分子の層を単分子層とすることができる。さらに、水溶性高分子としてイオン液体の単分子層に薄く形成可能なものを選択することにより、カーボンナノ材料の密度を高めてより導電率の高い導電性材料を製造することができる。

### 図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の組成物又は導電性材料を示すものであって、(a)はDEMEBF<sub>4</sub>を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブがポリロタキサンに分散されてなる組成物を示す写真であり、(b)は(a)で示した組成物を光架橋して得られたシートの写真であり、(c)は図1(a)で示した組成物を光架橋すると共に、約50 $\mu$ m程度の線幅の微細構造をパターンニングしたものの光学顕微鏡写真である。

[図2]高分解断面透過電子顕微鏡像(TEM像)であり、(a)は本発明で用いることができるカーボンナノチューブのTEM像であり、(b)はイオン液体なしで、カーボンナノチューブとポリロタキサンとを水中で混合し、ジェットミルで細分化を行いながら攪拌して得られたポリロタキサンで覆われたカーボンナノチューブのTEM像であり、(c)は図1(a)で示した組成物の作製条件と同じ条件で得られたカーボンナノ材料あるいは組成物のTEM像である。

[図3]本発明の組成物(又は導電性材料)の面抵抗とそのカーボンナノチューブ含有量依存性を示すグラフである。

[図4]本発明の(又は導電性材料)の電気容量とその周波数依存性を示すグラフである。

[図5]本発明の導電性材料の製造方法を説明するためのフロー図である。

[図6]本発明の導電性材料の製造方法の応用例を示すフロー図である。

[図7]カーボンナノチューブの分散性を調べた結果を示す写真であり、(A)はカーボンナノチューブを脱イオン水に入れ、1週間攪拌した後の状態を示す写真であり、(B)は、カーボンナノチューブと $\text{DEMEBF}_4$ とを脱イオン水に入れ、同様に1週間攪拌した後の状態を示す写真であり、(C)はカーボンナノチューブを脱イオン水に入れ、同様に1週間攪拌し、その後、ジェットミルで処理した後の状態を示す写真であり、(D)はカーボンナノチューブと $\text{DEMEBF}_4$  60mgとを脱イオン水に入れ、同様に1週間攪拌し、その後、ジェットミルで処理した後の状態を示す写真であり、(E)はカーボンナノチューブと $\text{DEMEBF}_4$ とマイクロフィブリル化セルロースとを脱イオン水に入れ、同様に1週間攪拌して得られたペーストを、その後、ジェットミルで処理した後の状態を示す写真である。

### 発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

[0032] 本発明の一実施形態に係るカーボンナノ材料は、親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されているものである。

この二重被覆されたカーボンナノ材料を、例えば、紙に漉き込んで導電性の紙を作製することにより、カーボンナノ材料自体に直接接触することなく、この導電性の紙に触れることが可能となる。同様に、この二重被覆されたカーボンナノ材料を紙以外の物の材料に混ぜ込んでその物を作製することにより、カーボンナノ材料自体に直接接触することなく、その物に触れることが可能となる。

[0033] 本発明の一実施形態に係る組成物は、親水性のイオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散されてなり、カーボンナノ材料はイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されている。

上記カーボンナノ材料はイオン液体を構成する分子の単分子膜で被覆されていることが好ましい。

[0034] 本発明の一実施形態に係る導電性材料は、親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、その水溶性高分子が架橋されてなるものである。

[0035] 本明細書においてイオン液体とは、常温溶融塩または単に溶融塩などとも称されるものであり、常温を含む幅広い温度域で溶融状態を呈する塩である。

親水性のイオン液体としては、従来から知られている各種のイオン液体のうち、親水性のイオン液体を使用することができ、例えば、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム テトラフルオロボレート (DEMEBF<sub>4</sub>) を挙げることができる。

[0036] 本明細書においてカーボンナノ材料とは、カーボン原子で構成され、ナノメートルサイズで構造化している構成要素（例えば、1本のCNT）が通常、その構成要素のカーボン原子同士がファンデルワールス力で結合しているもの、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー（炭素繊維のうち、径が10nm以下のもの）、カーボンナノホーン、フラーレンをいう。径が10nm以下の微細なカーボンナノ材料であれば、水中で良好な分散性を発揮する。

[0037] カーボンナノ材料は同じ種類のものだけが用いられていてもよいし、複数の種類のものが用いられていてもよい。

[0038] カーボンナノチューブは、炭素原子が六角網目状に配列したグラフェンシートが単層で又は多層で円筒状に丸まった構造を有するものであるが（単層ナノチューブ (SWNT)、2層ナノチューブ (DWNT)、多層ナノチューブ (MWNT) と呼ばれる）、カーボンナノ材料として用いることができるカーボンナノチューブは特に制限はなく、SWNT、DWNT、MWNTのいずれでも構わない。また、カーボンナノチューブは一般にレーザーアブレーション法、アーク放電、熱CVD法、プラズマCVD法、気相法、燃焼法などで製造できるが、どのような方法で製造したカーボンナノチューブを用いても構わない。また、複数の種類のカーボンナノチューブを用いても構



わない。

[0039] カーボンナノチューブは、カーボンナノチューブ間のファンデルワールス力によって凝集しやすく、通常、複数本のカーボンナノチューブがバンドル（束）を形成したり、凝集体を形成して存在する。しかし、イオン液体の存在下で、そのバンドルもしくは凝集体にせん断力を加えて細分化する（カーボンナノチューブの絡み合いを低減する）ことができる。十分に細分化を行うことにより、カーボンナノチューブ同士を凝集しているファンデルワールス力を弱めて一本一本のカーボンナノチューブに分離すると共に、一本一本のカーボンナノチューブにイオン液体を吸着させることができる。その結果、イオン液体の分子が覆った単体のカーボンナノチューブを含む、カーボンナノチューブとイオン液体とからなる組成物を得ることができる。

なお、細分化工程において用いるせん断力を付与する手段は特に限定されるものではなく、ボールミル、ローラーミル、振動ミルなどのせん断力を付与することができる湿式粉碎装置を使用することができる。

[0040] カーボンナノチューブとイオン液体とを混ぜ、上記細分化工程を行うことにより、からみ合いが減少したカーボンナノチューブの表面に「カチオン- $\pi$ 」相互作用により結合したイオン液体の分子がイオン結合を介してカーボンナノチューブを結びつけることによりゲル状組成物になると考えられている（特許文献2）。後述するように、このゲル状組成物を、例えば、生理食塩水やエタノール等でリンスすることにより、カーボンナノチューブの表面に1層のイオン液体の分子の層を形成することができる。さらに、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブに水と水溶性高分子とを混ぜることにより、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブが水溶性高分子媒体中に分散されてなる組成物を作製することができる。

[0041] 本明細書において水溶性高分子（媒体）としては、水に溶解でき、あるいは、分散できる高分子であれば特に制限はなく、水中で架橋できるものであればより好ましい。例えば、以下の例を挙げるることができる。

## 1. 合成高分子

### (1) イオン性

ポリマクリル酸（アニオン性）

ポリスチレンスルホン酸（アニオン性）

ポリエチレンイミン（カチオン性）

MPCポリマー（両性イオン）

### (2) 非イオン性

ポリビニルピロリドン（PVP）

ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニル鹼化物）

ポリアクリルアミド（PAM）

ポリエチレンオキシド（PEO）

## 2. 天然系高分子（多くは多糖類）

デンプン

ゼラチン

ヒアルロン酸

アルギン酸

デキストラン

タンパク質（例えば水溶性コラーゲンなど）

## 3. 半合成高分子（例えばセルロースを可溶化したもの）

カルボキシメチルセルロース（CMC）

ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）

メチルセルロース（MC）、等のセルロース誘導体

水溶性キトサン（「2. 天然系高分子」に分類することもできる）

[0042] また、水溶性高分子の具体的な化合物としては、例えば、ポリロタキサンを挙げることができる。ポリロタキサンは、環状分子（回転子：rotator）の開口部が直鎖状分子（軸：axis）によって串刺し状に包接されてなる擬ポリロタキサンの両末端（直鎖状分子の両末端）に、環状分子が遊離しないように封鎖基を配置して成る。例えば、環状分子として $\alpha$ -シクロデキストリン

、直鎖状分子としてポリエチレングリコールを用いたポリロタキサンを用いることができる。

[0043] また、水溶性高分子媒体としては架橋剤と反応する基を有する化合物であれば、架橋により強固な膜を形成することから、より好ましい。

本発明の組成物又は導電性材料を用いて、微細な形状のパターンを形成するには、水溶性高分子が光架橋性であることが好ましい。

[0044] カーボンナノ材料を包み込むイオン液体の分子の層は単分子層であってもよい。カーボンナノ材料の表面とイオン液体の分子とは「カチオン- $\pi$ 」相互作用により結合する。そのため、イオン液体の分子同士の間での結合がその「カチオン- $\pi$ 」相互作用による結合よりも小さい、カーボンナノ材料とイオン液体との組み合わせを選択することにより、カーボンナノ材料を包み込むイオン液体の分子の層を単分子層とすることが可能となる。

例えば、カーボンナノ材料としてカーボンナノチューブ、イオン液体としてN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレート (DEMEBF<sub>4</sub>) を選択することにより、カーボンナノチューブを包み込むDEMEBF<sub>4</sub>の分子の層を単分子層とすることができる。さらに、水溶性高分子として例えば、ポリロタキサンを選択すると、DEMEBF<sub>4</sub>の単分子層の上に5 nm程度の薄いポリロタキサンの層を形成することができる。こうして得られる組成物はカーボンナノチューブの分散濃度を高密度とすることができ、導電性の高い材料とすることができる。かかる導電性材料で作製した電極等の導電部材では、薄いDEMEBF<sub>4</sub>分子層及びポリロタキサン層を介してカーボンナノチューブ間を電子が移動して電流が流れる。

[0045] 本発明の組成物又は導電性材料において、カーボンナノ材料の表面とイオン液体の分子とは「カチオン- $\pi$ 」相互作用によって強く結合しているために、カーボンナノ材料の表面と結合しているイオン液体の分子は水溶性高分子媒体の外に出てこない。なお、カーボンナノ材料の表面と結合していないイオン液体の分子は、例えば、生理食塩水やエタノールによる濯ぎによって

除去することができる。

[0046] 本発明の実施形態に係る組成物又は導電性材料によれば、含有するカーボンナノ材料がイオン液体の分子と水溶性高分子とによって二重に被覆されているので、生体内に適用してもカーボンナノ材料が生体内の細胞に実質的に触れることがない。また、高い柔軟性を有するので、生体内の臓器等の表面に対して追従性に優れ、臓器等との間に極めて良好な界面を形成できる。さらにまた、高い導電率を有するものとすることができる。

[0047] 本発明の一実施形態に係る導電性材料の製造方法は、親水性のイオン液体とカーボンナノ材料と水とを混合して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が分散する第1の分散系を得る第1の工程と、第1の分散系と水溶性高分子と水とを混合して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料と水溶性高分子とが分散する第2の分散系を得る第2の工程と、を備えることを特徴とする。

[0048] 第1の工程において、カーボンナノ材料にせん断力を加えて細分化してもよい。

これにより、カーボンナノ材料のバンドル又は凝集がより解けた状態で親水性のイオン液体でカーボンナノ材料を覆うことができる。

[0049] 第2の工程の後に、水溶性高分子を架橋させて、カーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、その水溶性高分子が架橋されてなる組成物を作製する工程をさらに備えてもよい。これにより、成形性や加工性が向上する。

カーボンナノ材料に結合していない前記イオン液体を構成する分子を除去するために濯ぎ工程をさらに備えてもよい。これにより、成形性や加工性が向上する。

この濯ぎ工程は例えば、生理食塩水、エタノール、ゲルを破壊しない液体によって行うことができる。この濯ぎ工程はいずれの段階で行ってもよい。

[0050] なお、本発明の組成物又は導電性材料は、本発明の効果を損なわない範囲で他の物質を含むことができる。また、本発明の導電性材料の製造方法は、

本発明の効果を損なわない範囲で他の工程を含むことができる。

[0051] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。但し、これらの実施例はあくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するためのものであって、本発明はこれによって限定されるものではない。

## 実施例

[0052] 図1(a)は、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレート (DEMEBF<sub>4</sub>) を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブがポリロタキサンに分散されてなる組成物であって、紫外線(UV)硬化前のものの状態を示す写真である。得られた組成物は、ゲル状であることがわかる(なお、本明細書において「ゲル状」とは、流動性を有する液状に対して、流動性を失った状態、もしくは、流動性をほぼ失っている状態を意味する)。

この組成物の作製は、市販のカーボンナノチューブ(MWNT、長さ10 μm、径5 nm) 30 mgと、親水性のイオン液体である、N, N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレート(DEMEBF<sub>4</sub>) 60 mgと混合し、磁気スターラーを用いて700 rpm以上の回転数で1週間、25℃で脱イオン水中で攪拌した。得られた懸濁液を、高圧ジェットミルホモジナイザー(60 MPa; Nano-jet pal, JN10, Jokoh)によって処理して、黒い物質を得た。得られたCNTゲルを含む溶液を生理食塩水で濯いだ後に、光架橋剤(Irgacure 2959、長瀬産業株式会社製) 1 mgと、ポリロタキサゲル(「光架橋性環動ゲル」、アドバンストソフトマテリアルズ株式会社製) 1000 mgとを混合し、上記組成物を作製した。

[0053] 図1(b)は、図1(a)で示した組成物を、5分間、紫外線(波長: 365 nm)を照射して硬化して得られたシートの写真である。

得られたシートのヤング率は10 kPaよりも低かった。シリコンのヤング率は100 GPa程度であり、従来のプラスチックフィルムのヤング率は1~5 GPaであるから、非常に柔らかいことがわかる。また、脳のヤング

率は1～2 kPaであり、心臓の筋肉細胞のヤング率は～100 kPaであるから、本発明の一実施形態の組成物又は導電性材料は、臓器と同程度あるいはそれ以上の高い柔らかさを有することがわかった。このため、臓器の表面に高い追従性を有し、臓器との間に極めて良好な界面を形成できる。

[0054] 図1(c)は、超微細デジタル型UV露光システム(「デジタル露光装置」、ピーエムティー株式会社製)を用いて、光架橋を行うと共に、約50 μm程度の線幅の微細構造をパターンニングしたものの光学顕微鏡写真である。本発明の一実施形態の組成物又は導電性材料は、このように、微細加工が可能な材料である。

光架橋材料の種類を変えることで様々な波長で架橋できるので、架橋手段はUVには限定されない。

[0055] 図2は、高分解断面透過電子顕微鏡像(TEM像)であり、(a)は本発明で用いることができるカーボンナノチューブ(MWNT、長さ10 μm、径5 nm)のTEM像、(b)はイオン液体なしで、カーボンナノチューブ(MWNT、長さ10 μm、径5 nm)30 mgと、ポリロタキサン(「光架橋性環動ゲル」、アドバンストソフトマテリアルズ株式会社製)100 mgとを水中で混合し、ジェットミルで細分化を行いながら攪拌して得られた、ポリロタキサンで覆われたカーボンナノチューブのTEM像、(c)は図1(a)で示した組成物の作製条件と同じ条件で得られた組成物のTEM像である。

高分解断面透過電子顕微鏡としては、HF-2000 Cold-Field TEM(80 kV、株式会社日立ハイテクノロジーズ製)を用いた。

[0056] 図2(a)に示すように、用いたカーボンナノチューブは3層又は4層からなっていたことがわかる。

図2(b)に示すように、単体のカーボンナノチューブにポリロタキサンが被覆しているが、その被覆層の層厚は不均一であることがわかる。これに対して、図2(c)に示すように、単体のカーボンナノチューブを被覆するポリロタキサン層の層厚が非常に均一であり、図2(b)に示すものとは明

確に異なることわかる。

この被覆層の層厚の均一性の違いは、後者がカーボンナノチューブを覆っていた親水性イオン液体DEMEBF<sub>4</sub>の分子が剥がされて、ポリロタキサンがカーボンナノチューブを覆い直したのではなく、カーボンナノチューブを覆っていた親水性イオン液体DEMEBF<sub>4</sub>の分子の層の上にポリロタキサンが覆ったものであることを示している。カーボンナノチューブを覆っていた親水性イオン液体DEMEBF<sub>4</sub>の分子が剥がされて、ポリロタキサンがカーボンナノチューブを覆ったのであれば、図2(c)も図2(b)と同様に被覆層の層厚は不均一になるはずである。また、カーボンナノチューブとDEMEBF<sub>4</sub>の分子との結合が水素結合にも匹敵する高いカチオン- $\pi$ 相互作用で結合しているため、カーボンナノチューブを覆っていた親水性イオン液体DEMEBF<sub>4</sub>の分子は上記の工程では剥がされないと考えられる。

[0057] 図2に示すように、本発明の導電性材料の製造方法によれば、カーボンナノチューブの表面をイオン液体の分子を介して均一に生体適合性材料で被覆することが可能となる。

[0058] 図3は、本発明の一実施形態である組成物(CNT-gel)の面抵抗、及び、面抵抗のカーボンナノチューブ含有量依存性を示すグラフである。比較のために、従来の生理食塩水を主成分とするゲル(Saline-based gel)の面抵抗についても点線で示した。

組成物(CNT-gel)は、図1(a)で示した組成物の作製条件と同じ条件で得られた組成物である。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。

生理食塩水を主成分とするゲル(Saline-based gel)は、300mgのロタキサゲルに1mgの光架橋剤を入れて、100mlの生理食塩水で溶かし、その後UVにより光架橋することにより得た。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。

図3に示すように、本発明の一実施形態である組成物の面抵抗は、従来の生理食塩水を主成分とするゲルに比べて、2桁～3桁以上低いことがわかつ

た。

[0059] 図4は、本発明の一実施形態である組成物（CNT-rotaxane gel）の電気容量、及び、電気容量の周波数依存性を示すグラフである。比較のために、ポリアクリルアミドゲル（Poly-acrylamide gel）、生理食塩水含有ポリアクリルアミドゲル（Saline poly-acrylamide gel）、生理食塩水含有ロタキサゲル（Saline-rotaxane gel）についても示した。

組成物（CNT-rotaxane gel）は、図1（a）で示した組成物の作製条件と同じ条件で得られた組成物である。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。

ポリアクリルアミドゲル（Poly-acrylamide gel）は、300mgのポリアクリルアミドに1mgの光架橋剤を入れて、100mlの脱イオン水で溶かし、その後にUVにより光架橋することにより得た。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。また、脱イオン水の代わりに生理食塩水100mlで溶かしてもよい。この場合、ゲルに含浸される水を生理食塩水で置換する手間を省いて生体に適用することができる。

生理食塩水含有ポリアクリルアミドゲル（Saline poly-acrylamide gel）は、300mgのポリアクリルアミドに1mgの光架橋剤を入れて、100mlの生理食塩水で溶かし、その後にUVにより光架橋することにより得た。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。

生理食塩水含有ロタキサゲル（Saline-rotaxane gel）は、300mgのロタキサゲルに1mgの光架橋剤を入れて、100mlの生理食塩水で溶かし、その後にUVにより光架橋することにより得た。大きさは1cm角、厚みは1mmであった。

図4に示すように、本発明の一実施形態である組成物の電気容量は、比較例のゲルよりも高いことがわかった。

[0060] 電気信号を容量結合で検出する際、その大きさは電極の表面積に比例する。本発明の組成物で電極を形成して、その電極を使って容量結合で電気信号



を検出する場合、本発明の組成物は従来の金属電極に比べると格段に柔らかく、電極は生体組織にぴったりと付着することができるために実質的な接触面積が大きくなる。そのため、電気信号を得るための実質的な容量の検出感度は従来の金属電極に比べて非常に高く、より小型の電極であっても高い検出能力を有するものとなる。

また、本発明の組成物又は導電性材料は、カーボンナノ材料を含むものであり、カーボンナノ材料、特に、カーボンナノチューブは高い比表面積を有するものなので、この点からも高い信号検出能力を有するものである。また、本発明の組成物又は導電性材料を用いて作製した電極の導電率は、Au電極の導電率より低いですが、信号を容量でとる場合には導電率ではなく、実効的な表面積が大きいことが重要である。

[0061] 以下では、カーボンナノ材料としてカーボンナノチューブを、イオン液体としてN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムテトラフルオロボレート(EMEBF<sub>4</sub>)を、また、水溶性高分子としてポリロタキサンを用いた場合を例にとって、本発明の一実施形態である導電性材料の製造方法について、図5を用いて説明する。

(1) 第1の工程

まず、カーボンナノチューブとEMEBF<sub>4</sub>と水とを混合し、攪拌して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブが分散する第1の分散系を得る。

第1の分散系を、生理食塩水、エタノール、ゲルを破壊しない液体等によって濯ぐ工程を行って、カーボンナノチューブに結合していないEMEBF<sub>4</sub>を除去してもよい。

この分散系においては、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブが水に分散されている。カーボンナノチューブとイオン液体の量に依存して、他に、イオン液体を構成する分子に十分に覆われていない又は全く覆われていないカーボンナノチューブ(バンドル化されているカーボンナノチューブも含む)やイオン液体を構成する分子が含有されている場合が

ある。

この工程において、ジェットミル等により、カーボンナノチューブにせん断力を加えて細分化するのが好ましい。この工程により、カーボンナノチューブは、ファンデルワールス力でバンドル化していた1本1本のカーボンナノチューブが解けて、バンドル化（凝集）の程度が低減し、1本1本のカーボンナノチューブにまで解くことも可能となるからである。

[0062] 図7は、カーボンナノチューブの分散性を調べた結果を示すものである。

(A)は、カーボンナノチューブ30mgを25℃の脱イオン水に入れ、磁気スターラーを用いて700rpm以上の回転数で1週間攪拌した後の状態、(B)は、カーボンナノチューブ30mgと、 $\text{DEMEBF}_4$ 60mgとを25℃の脱イオン水に入れ、同様にして1週間攪拌した後の状態、(C)は、カーボンナノチューブ30mgを25℃の脱イオン水に入れ、同様にして1週間攪拌し、その後、高圧ジェットミルホモジナイザー(60MPa; Nano-jet pal, JN10, Jokoh)で処理した後の状態、(D)は、カーボンナノチューブ30mgと、 $\text{DEMEBF}_4$ 60mgとを25℃の脱イオン水に入れ、同様にして1週間攪拌し、その後、高圧ジェットミルホモジナイザーで処理した後の状態、(E)カーボンナノチューブ30mgと、 $\text{DEMEBF}_4$ 60mgと、マイクロフィブリル化セルロース(10%セルロース含有の水溶液100mg、「セリッシュ(商品名)」、Daicel Chemical Industries社製)とを25℃の脱イオン水に入れ、同様にして1週間攪拌して得られたペーストを、その後、高圧ジェットミルホモジナイザーで処理した後の状態、を示すものであり、攪拌を終えてから1週間後に撮影した写真である。なお、「セリッシュ(商品名)」は、高度に精製した純植物繊維を原料とし、特殊な処理方法でマイクロフィブリル化したセルロースナノファイバーであり、原料の繊維はこの処理によって数万本に引き裂かれ、繊維の太さは0.1-0.01 $\mu\text{m}$ まで微細化されている。

[0063] (D)及び(E)は、水の中でカーボンナノチューブが高い分散性を示し

ていることがわかる。高い分散性を得るには、せん断力を加えてバンドル化されているカーボンナノチューブを細分化することが好ましいことがわかる。

[0064] (2) 第2の工程

次に、上記第1の分散系とポリロタキサン（「光架橋性環動ゲル」、アドバンストソフトマテリアルズ株式会社製）と水とを混合し、攪拌して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料と水溶性高分子とが分散する第2の分散系を得る。

第2の分散系を、生理食塩水、エタノール、ゲルを破壊しない液体等によって濯ぐ工程を行って、カーボンナノチューブに結合していないDEMEBF<sub>4</sub>を除去してもよい。

なお、図5に示すように、得られた組成物を架橋する場合には架橋剤も混合することができる。これによって、得られた第2の分散系は図5に示すようなゲル状の物質である。

[0065] (3) 架橋工程

次に、ポリロタキサンを架橋して、DEMEBF<sub>4</sub>を構成する分子に覆われたカーボンナノチューブがポリロタキサン媒体中に分散され、そのポリロタキサンが架橋されてなる組成物（導電性材料）を得る。

得られた組成物（導電性材料）を生理食塩水、エタノール、ゲルを破壊しない液体等によって濯ぐ工程を行って、カーボンナノチューブに結合していないDEMEBF<sub>4</sub>を除去してもよい。

[0066] 以上の工程により、本発明の一実施形態に係る組成物（導電性材料）を得ることができる。

[0067] 次に、上記第2の分散系を用いて、本発明の一実施形態に係る組成物（導電性材料）からなるシートや、本発明の一実施形態に係る組成物（導電性材料）からなる微細な線幅のラインを形成する工程の一例について説明する。

[0068] 図6(a)に示すように、上記第2の分散系をガラス基板にキャスト（流延）する。次いで、図6(b)に示すように、所望の厚さ（図の例では50

$\mu\text{m}$ ) のスペーサーシートを介してガラス基板上にカバーガラスを載せる。

[0069] 次に、シートを作製する場合は、図6(c)に示すように、例えば、紫外線(365nm)露光装置を用いて露光することにより、50 $\mu\text{m}$ 厚のシートを得ることができる。また、微細な線幅のラインを形成する場合は、図6(d)に示すように、例えば、デジタル型の紫外線(365nm)露光装置を用いて露光することにより、例えば、50 $\mu\text{m}$ 幅のラインを形成することができる。

### 産業上の利用可能性

[0070] 本発明によれば、十分な導電性と柔軟性を有するカーボンナノ材料、組成物、導電性材料を提供することができる。さらに、生体適合性をも有するカーボンナノ材料、組成物、導電性材料を提供することができる。そのため、本発明は産業上極めて有用である。

## 請求の範囲

- [請求項1] 親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されていることを特徴とするカーボンナノ材料。
- [請求項2] 親水性のイオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散されてなり、前記カーボンナノ材料は前記イオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されていることを特徴とする組成物。
- [請求項3] 前記カーボンナノ材料は前記イオン液体を構成する分子の単分子膜で被覆されていることを特徴とする請求項2に記載の組成物。
- [請求項4] 前記水溶性高分子が架橋されてなることを特徴とする請求項2又は3のいずれかに記載の組成物。
- [請求項5] ゲル状、又は、液状であることを特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記カーボンナノ材料がカーボンナノチューブであることを特徴とする請求項2～5のいずれか一項に記載の組成物。
- [請求項7] 請求項2～6のいずれか一項に記載の組成物からなることを特徴とする生体適合性組成物。
- [請求項8] 親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、前記水溶性高分子が架橋されてなることを特徴とする導電性材料。
- [請求項9] 親水性のイオン液体を構成する分子と水溶性高分子とで二重に被覆されたカーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、前記水溶性高分子が架橋されてなることを特徴とする生体適合性導電性材料。
- [請求項10] 親水性のイオン液体とカーボンナノ材料と水とを混合して、前記イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料が分散する第1の分散系を得る第1の工程と、  
前記第1の分散系と水溶性高分子と水とを混合して、イオン液体を構成する分子に覆われたカーボンナノ材料と水溶性高分子とが分散す

る第2の分散系を得る第2の工程と、を備えることを特徴とする導電性材料の製造方法。

[請求項11] 前記第1の工程において、カーボンナノ材料にせん断力を加えて細分化することを特徴とする請求項10に記載の導電性材料の製造方法。

[請求項12] 前記第2の工程の後に、水溶性高分子を架橋させて、カーボンナノ材料が水溶性高分子媒体中に分散され、前記水溶性高分子が架橋されてなる組成物を作製する工程をさらに備えることを特徴とする請求項10又は11のいずれかに記載の導電性材料の製造方法。

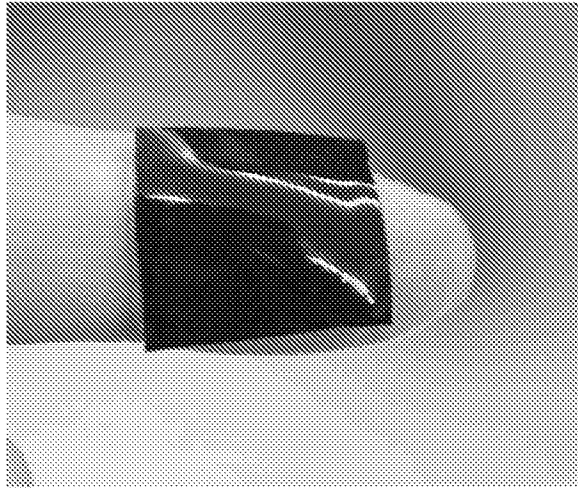
[請求項13] 前記カーボンナノ材料に結合していない前記イオン液体を構成する分子を除去するために濯ぎ工程をさらに備えることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載の導電性材料の製造方法。

[図1]

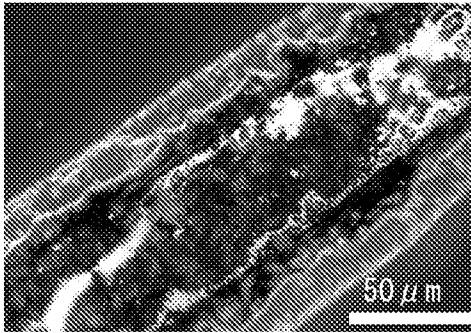
(a)



(b)

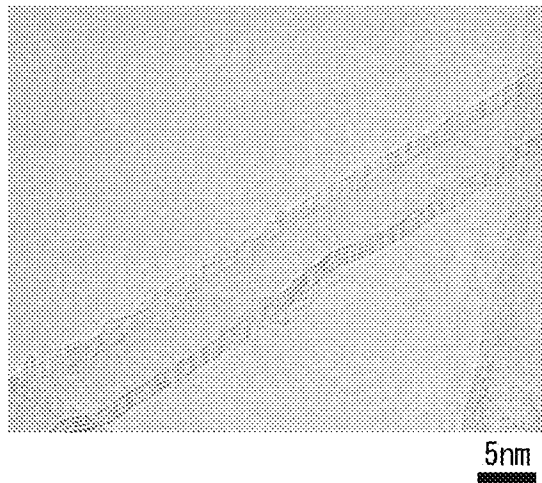


(c)

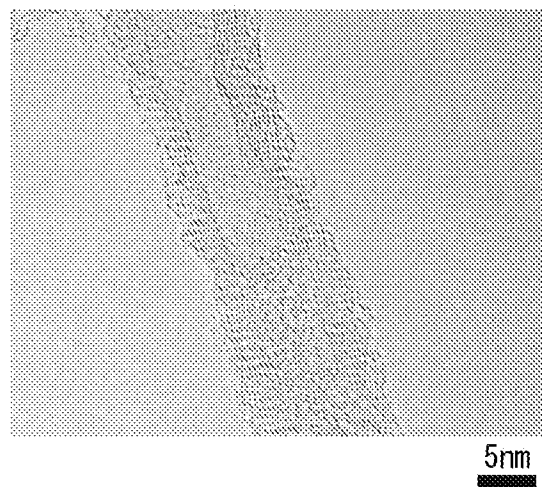


[図2]

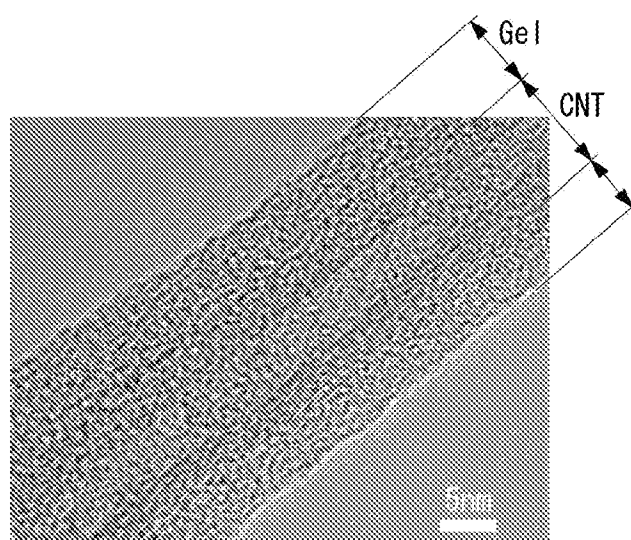
(a)



(b)

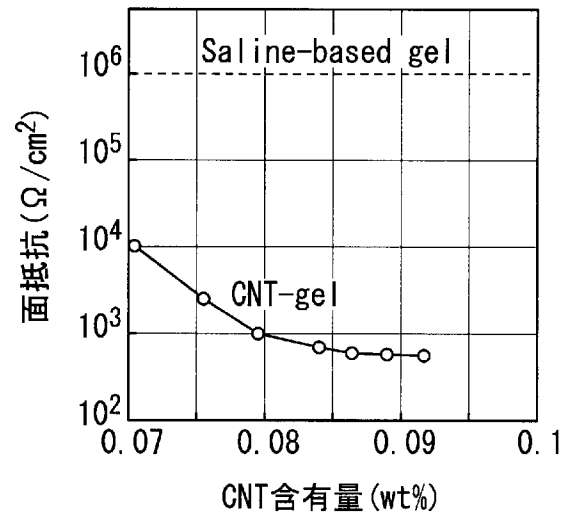


(c)

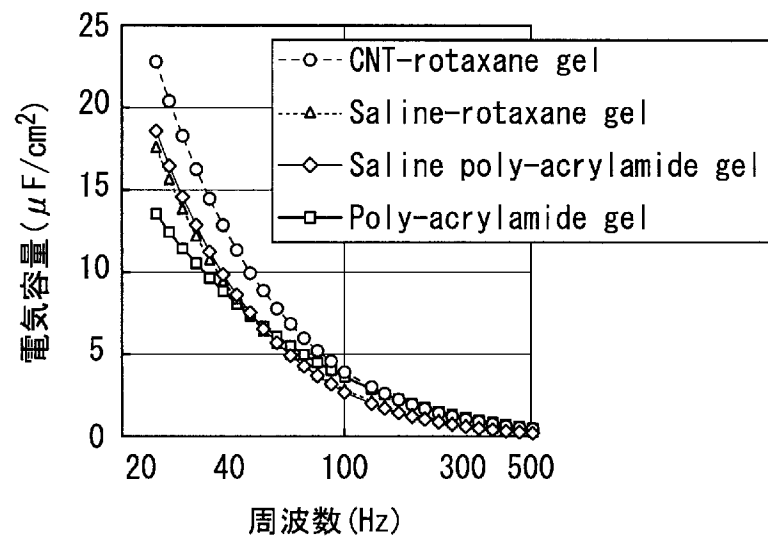




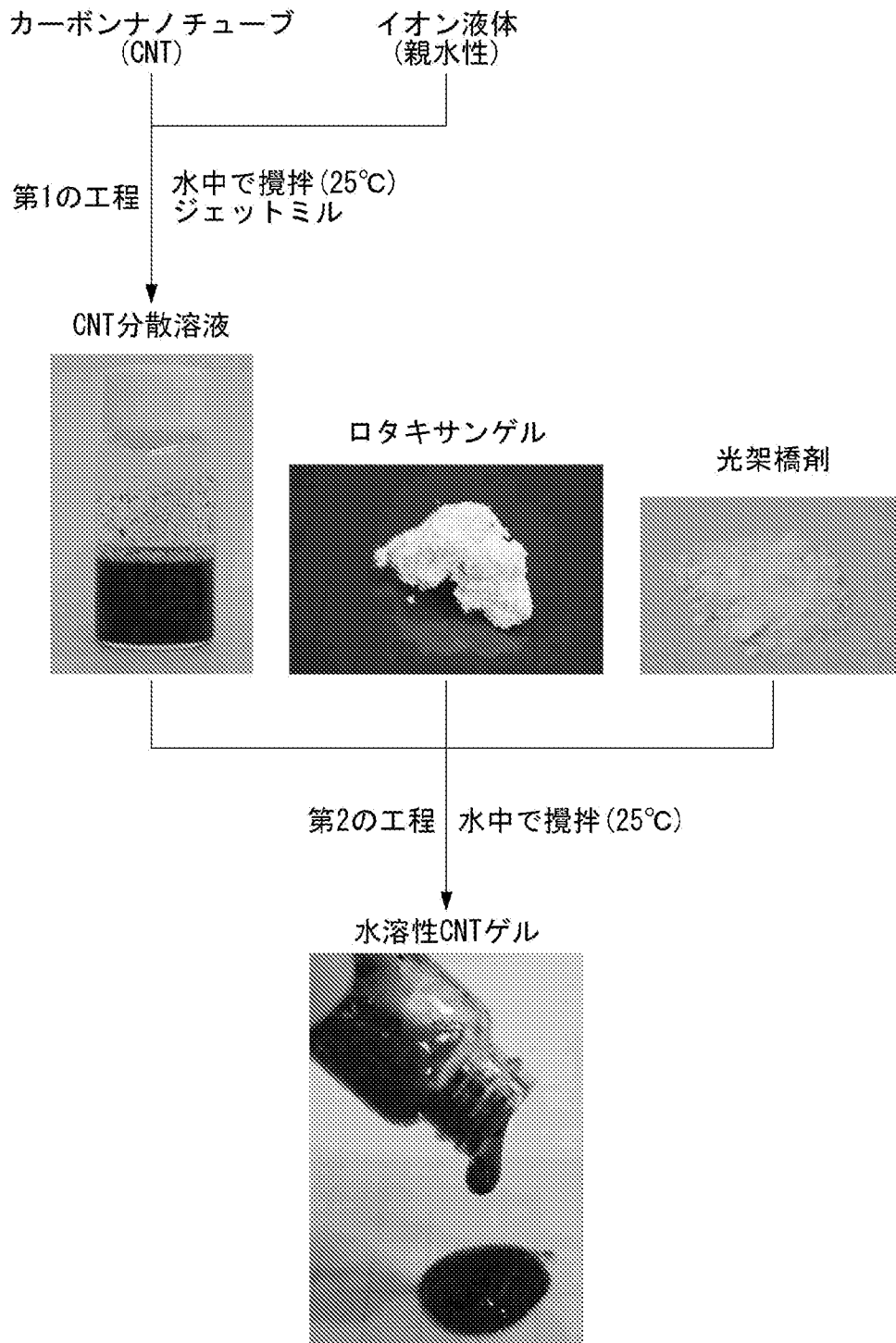
[図3]



[図4]

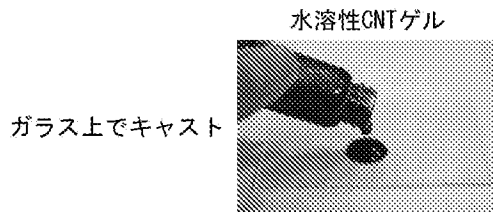


[図5]

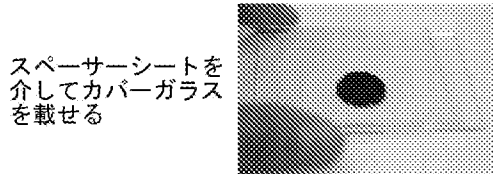


[図6]

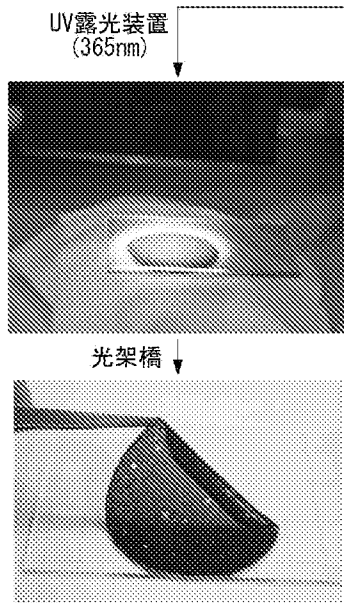
(a)



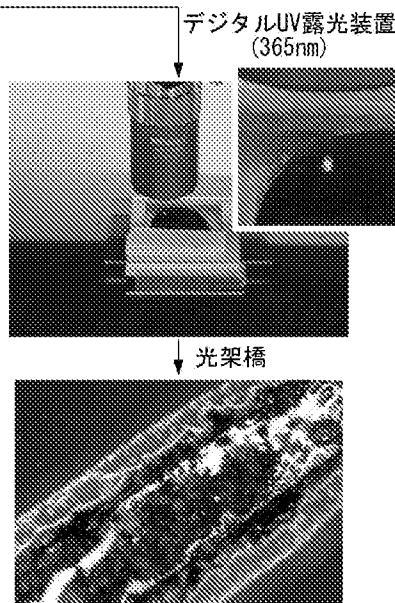
(b)



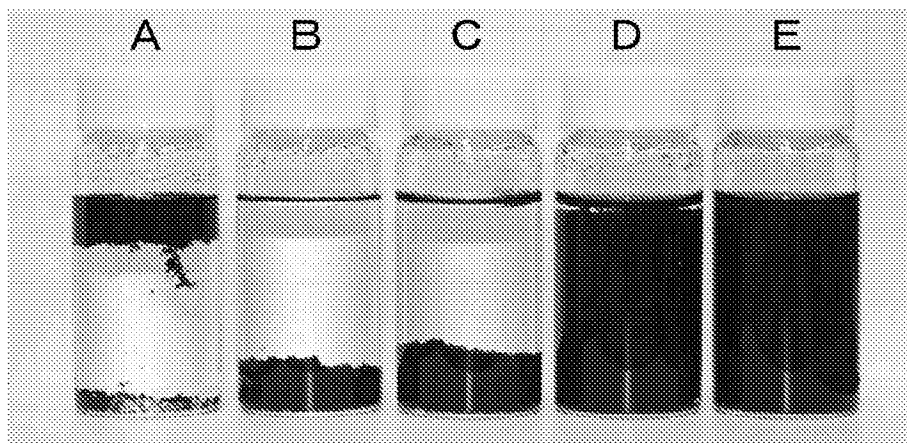
(c)



(d)



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2013/071689

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C01B31/02(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, A61N1/04(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/14(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)  
C01B31/00-31/36, A61L27/00, A61N1/04, C08K9/04, C08L101/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	WO 2009/101985 A1 (The University of Tokyo), 20 August 2009 (20.08.2009), paragraphs [0072], [0085] to [0089], [0118]	1-3, 5-7, 10, 11, 13
Y	& WO 2009/102077 A1	4, 8, 9, 12
Y	JP 2004-523665 A (BKI Holding Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), paragraph [0011] & US 2002/0090511 A1 & EP 1332259 A & WO 2002/038860 A2 & AU 3660002 A & CA 2428286 A & BR 115657 A & CN 1478164 A & MX PA03004124 A	4, 8, 9, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 22 October, 2013 (22.10.13)	Date of mailing of the international search report 29 October, 2013 (29.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071689

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-164419 A (Fuji Spinning Co., Ltd.), 19 June 2001 (19.06.2001), paragraphs [0003] to [0004] & US 2001/0004495 A1 & GB 2358830 A & DE 10062070 A & FR 2802217 A & CN 1300886 A & IT RM20000660 A & IT RM20000660 D0	4, 8, 9, 12
Y	JP 09-158054 A (Toray Industries, Inc.), 17 June 1997 (17.06.1997), paragraphs [0018] to [0019] (Family: none)	4, 8, 9, 12
A	WO 2009/102077 A1 (The University of Tokyo), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text & WO 2009/101985 A1	1-13
A	WO 2011/055776 A1 (Shibaura Institute of Technology), 12 May 2011 (12.05.2011), entire text & US 2012/0228558 A1 & KR 10-2012-0101675 A	1-13
A	JP 2005-176428 A (Japan Science and Technology Agency), 30 June 2005 (30.06.2005), entire text & US 2006/0266981 A1 & EP 1693950 A1 & WO 2005/057772 A1 & KR 10-2006-0052980 A & CN 1833352 A & AU 2004298164 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, A61L27/00(2006.01)i, A61N1/04(2006.01)i, C08K9/04(2006.01)i, C08L101/14(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. C01B31/00-31/36, A61L27/00, A61N1/04, C08K9/04, C08L101/14		
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 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013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	WO 2009/101985 A1 (国立大学法人東京大学) 2009.08.20, 段落[0072], [0085]-[0089], [0118]	1-3,5-7, 10,11,13
Y	& WO 2009/102077 A1	4,8,9,12
Y	JP 2004-523665 A (ビーケイアイ・ホールディング・コーポレーショ ン) 2004.08.05, 段落[0011] & US 2002/0090511 A1 & EP 1332259 A & WO 2002/038860 A2 & AU 3660002 A & CA 2428286 A & BR 115657 A & CN 1478164 A & MX PA03004124 A	4,8,9,12
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 22. 10. 2013	国際調査報告の発送日 29. 10. 2013	
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） 若土 雅之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3774

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
Y	JP 2001-164419 A (富士紡績株式会社) 2001.06.19, 段落[0003]-[0004] & US 2001/0004495 A1 & GB 2358830 A & DE 10062070 A & FR 2802217 A & CN 1300886 A & IT RM20000660 A & IT RM20000660 D0	4,8,9,12
Y	JP 09-158054 A (東レ株式会社) 1997.06.17, 段落[0018]-[0019] (ファミリーなし)	4,8,9,12
A	WO 2009/102077 A1 (国立大学法人東京大学) 2009.08.20, 全文 & WO 2009/101985 A1	1-13
A	WO 2011/055776 A1 (学校法人 芝浦工業大学) 2011.05.12, 全文 & US 2012/0228558 A1 & KR 10-2012-0101675 A	1-13
A	JP 2005-176428 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.06.30, 全文 & US 2006/0266981 A1 & EP 1693950 A1 & WO 2005/057772 A1 & KR 10-2006-0052980 A & CN 1833352 A & AU 2004298164 A	1-13