

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7448013号

(P7448013)

(45)発行日 令和6年3月12日(2024.3.12)

(24)登録日 令和6年3月4日(2024.3.4)

(51)国際特許分類

F I

A 6 1 B 5/263(2021.01)

A 6 1 B 5/263

C 0 8 L 75/04 (2006.01)

C 0 8 L 75/04

C 0 8 K 3/14 (2006.01)

C 0 8 K 3/14

請求項の数 6 (全14頁)

(21)出願番号	特願2022-541536(P2022-541536)	(73)特許権者	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(86)(22)出願日	令和3年8月2日(2021.8.2)	(74)代理人	100145403 弁理士 山尾 憲人
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/028615	(74)代理人	100132252 弁理士 吉田 環
(87)国際公開番号	WO2022/030448	(74)代理人	100136777 弁理士 山田 純子
(87)国際公開日	令和4年2月10日(2022.2.10)	(72)発明者	杉浦 宏介 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内
審査請求日	令和5年1月31日(2023.1.31)	審査官	高 原 悠佑
(31)優先権主張番号	特願2020-131864(P2020-131864)		
(32)優先日	令和2年8月3日(2020.8.3)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生体信号センシング電極

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマーとを含む導電性複合材料を、被検体との接触面に少なくとも備えた生体信号センシング電極であって、

前記層が、 Ti_3C_2 で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T（Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である）とを含み、

前記ポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基であり、

前記ポリマーは、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンよりなる群から選択される1種類以上のポリマー、または、ウレタン結合を有するポリマーである、生体信号センシング電極。

【請求項2】

前記ウレタン結合を有するポリマーは、水溶性ポリウレタンである、請求項1に記載の生体信号センシング電極。

【請求項3】

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマーとを含む導電性複合材料を、被検体との接触面に少なくとも備えた生体信号センシング電極であって、

前記層が、 Ti_3C_2 で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T

10

20

(T は、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも 1 種である) とを含み、

前記ポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端 T と水素結合を形成する基であり、

前記層状材料の粒子の割合は、被検体との接触面に対して垂直な電極の断面における導電性複合材料の厚みの 1 / 2 位置と比較して、被検体との接触部分に近い側において高い、生体信号センシング電極。

【請求項 4】

前記層状材料の粒子の割合は、52 質量%以上、83 質量%以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の生体信号センシング電極。

10

【請求項 5】

前記層状材料の粒子の割合は、83 質量%超、94 質量%以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の生体信号センシング電極。

【請求項 6】

1 つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマーとを含む導電性複合材料を、被検体との接触面に少なくとも備えた生体信号センシング電極であって、

前記層が、Ti₃C₂で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端 T (T は、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも 1 種である) とを含み、

前記ポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端 T と水素結合を形成する基であり、

20

前記層状材料の粒子の割合が、被検体との接触部分は、83 質量%超、94 質量%以下であり、被検体との接触面に対して垂直な電極の断面における導電性複合材料の厚みの 1 / 2 位置は、52 質量%以上、83 質量%以下である、生体信号センシング電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生体信号センシング電極に関する。

【背景技術】

30

【0002】

被験者（患者）の例えば筋肉や心臓からの電気信号等の生体情報を、人体への苦痛等を伴うことなく検出する方法として、シート状の電極を被験者に接触させて測定する方法が挙げられる。近年は、上記電極として、ゲルや接着剤が必要なく、患者の皮膚にアレルギー反応を起こす可能性の極めて低い、ドライ電極が提案されている。例えば特許文献 1 には、心電図信号の非侵襲的な取得と、そこから胎児と母体の別々の心電図信号の抽出を可能にする装置として、妊娠中の被験者の胴体の周りに装着されたウェアラブルに埋め込まれるか、または取り付けられた複数のボタン型の電極を含む測定装置が示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0003】

【文献】米国特許第 9 5 7 9 0 5 5 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献 1 のドライ電極は、電極と皮膚の接触をよくするために、突起を設けているが、この突起が、患者に強い不快感を与える。また、ドライ電極は、高い導電率を示し、乾燥状態で感度が十分高いことが求められる。本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、被験者が不快を感じることなく、高い導電率を示して感度よく生体情報を検出することのできる、生体信号センシング電極を提供することにある。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の1つの要旨によれば、

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子と、ポリマーとを含む導電性複合材料を、被検体との接触面に少なくとも備えた生体信号センシング電極であって、

前記層が、 Ti_3C_2 で表される層本体と、該層本体の表面に存在する修飾または終端T（Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である）とを含み、

前記ポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基である、生体信号センシング電極が提供される。

10

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、所定の層状材料（本明細書において「MXene」とも言う）の粒子と、ポリマーとを含む導電性複合材料を、被検体との接触面に少なくとも備えた生体信号センシング電極であって、前記ポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基であり、これにより、被験者が不快を感じることなく、高い導電率を示して感度よく生体情報を検出することのできる、生体信号センシング電極が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

20

【図1】本発明の1つの実施形態における導電性複合材料を示す概略模式断面図である。

【図2】本発明の1つの実施形態における導電性複合材料に利用可能な層状材料である、MXeneを示す概略模式断面図である。

【図3】本発明の1つの実施形態における生体信号センシング電極を示す概略模式斜視図である。

【図4】本発明の1つの実施形態における生体信号センシング電極を示す概略模式断面図である。

【図5】本発明の別の実施形態における生体信号センシング電極を示す概略模式斜視図である。

【図6】本発明の別の実施形態における生体信号センシング電極を示す概略模式断面図である。

30

【図7】本発明の1つの実施形態における生体信号センシング電極の使用例を示す概略模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、本発明の実施形態における生体信号センシング電極および該電極に用いられる導電性複合材料について詳述するが、本発明はかかる実施形態に限定されるものではない。

【0009】

（導電性複合材料）

図1を参照して、本実施形態の生体信号センシング電極に用いられる導電性複合材料20は、所定の層状材料の粒子10と、ポリマー11とを含む。前記ポリマー11は、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基である。

40

【0010】

本実施形態における所定の層状材料の粒子は、次のように規定される。

1つまたは複数の層を含む層状材料の粒子であって、該層が、 Ti_3C_2 で表される層本体（該層本体は、各CがTiの八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し得る）と、該層本体の表面（より詳細には、該層本体の互いに対向する2つの表面の少なくとも一方）に存在する修飾または終端T（Tは、水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子からなる群より選択される少なくとも1種である）とを含む層状材料（これは層状

50

化合物として理解され得、「 $Ti_3C_2T_x$ 」とも表され、 x は任意の数であり、従来、 x に代えて s または z が使用されることもある)。以下、この層状材料を、「 $Ti_3C_2T_x$ 」または $MXene$ （粒子）ということがある。

【0011】

かかる $MXene$ は、 MAX 相から、 Al 、 Si 、 Sn 、 In などの A 原子（および場合により Ti 原子の一部）を選択的にエッチング（除去および場合により層分離）することにより合成することができる。 MAX 相は、 Ti_3AC_2 で表され、かつ、 Ti_3C_2 で表される2つの層（各 C が Ti の八面体アレイ内に位置する結晶格子を有し得る）の間に、 A 原子により構成される層が位置した結晶構造を有する。 MAX 相は、上記 Ti_3AC_2 の通り Ti の個数 = 炭素の個数 + 1の場合、3層の Ti 原子の層の各間に炭素原子の層が1層ずつ配置され（これらを合わせて「 Ti_3C_2 層」とも称する）、3番目の Ti 原子の層の次の層として A 原子の層（「 A 原子層」）が配置された繰り返し単位を有するが、これに限定されない。 MAX 相から A 原子（および場合により Ti 原子の一部）が選択的にエッチング（除去および場合により層分離）されることにより、 A 原子層（および場合により Ti 原子の一部）が除去されて、露出した Ti_3C_2 層の表面にエッチング液（通常、含フッ素酸の水溶液が使用されるがこれに限定されない）中に存在する水酸基、フッ素原子、塩素原子、酸素原子および水素原子等が修飾して、かかる表面を終端する。

【0012】

上記エッチングは、フッ素系樹脂容器を用いて、 HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 、硫酸、リン酸、硝酸等の酸でエッチング処理を行う。例えば、フッ化リチウムおよび塩酸の混合液を用いた方法や、フッ酸を用いた方法などであってよい。上記エッチング処理では、室温以上、40度以下の温度にて、おおよそ5時間以上、48時間以下の間、攪拌を行う。次いで洗浄工程として、エッチング処理後の液体を、例えば遠沈管に移し、純水を加えて攪拌し、遠心分離器で上澄みと沈殿を分離し、上澄みを捨てる作業を、5回以上、20回以下繰り返すことが挙げられる。その後、例えば、機械式振とう器、ボルテックスミキサー、ホモジナイザー、超音波バス等を用いて、所定時間デラミネーション処理を行う。次いで、遠心分離器で上澄みと沈殿を分離し、回収した上澄みを、単層化された Ti_3AC_2 （ $MXene$ ）分散液として用いることができる。

【0013】

なお、本発明において、 $MXene$ は、残留する A 原子を比較的少量、例えば元の A 原子に対して10質量%以下で含んでいてもよい。 A 原子の残留量は、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下であり得る。しかしながら、 A 原子の残留量は、10質量%を超えていたとしても、ペースト（およびそれによって得られる導電性フィルム）の用途や使用条件によっては問題がない場合もあり得る。

【0014】

このようにして合成される $MXene$ （粒子）10は、図2に模式的に示すように、1つまたは複数の $MXene$ 層7a、7bを含む層状材料（ $MXene$ （粒子）10の例として、図2（a）中に1つの層の $MXene$ 10aを、図2（b）中に2つの層の $MXene$ 10bを示しているが、これらの例に限定されない）であり得る。より詳細には、 $MXene$ 層7a、7bは、 Ti_3C_2 で表される層本体（ Ti_3C_2 層）1a、1bと、層本体1a、1bの表面（より詳細には、各層にて互いに対向する2つの表面の少なくとも一方）に存在する修飾または終端 $T3a$ 、 $5a$ 、 $3b$ 、 $5b$ とを有する。よって、 $MXene$ 層7a、7bは、「 $Ti_3C_2T_x$ 」とも表され、 x は任意の数である。 $MXene$ 10は、かかる $MXene$ 層が個々に分離されて1つの層で存在するもの（図2（a）に示す単層構造体、いわゆる単層 $MXene$ 10a）であっても、複数の $MXene$ 層が互いに離間して積層された積層体（図2（b）に示す多層構造体、いわゆる多層 $MXene$ 10b）であっても、それらの混合物であってもよい。 $MXene$ 10は、単層 $MXene$ 10aおよび/または多層 $MXene$ 10bから構成される集合体としての粒子（粉末またはフレークとも称され得る）であり得る。本実施形態において、 $MXene$ 10は、その大部分が単層 $MXene$ 10aから構成される粒子（ナノシートとも称され得る）であ

ることが好ましい。多層MXeneである場合、隣接する2つのMXene層（例えば7aと7b）は、必ずしも完全に離間していてもよく、部分的に接触していてもよい。

【0015】

本実施形態を限定するものではないが、MXeneの各層（上記のMXene層7a、7bに相当する）の厚さは、例えば0.8nm以上5nm以下、特に0.8nm以上3nm以下であり（主に、各層に含まれるTi原子層の数により異なり得る）、層に平行な平面（二次元シート面）内における最大寸法は、例えば0.1μm以上200μm以下、特に1μm以上40μm以下である。MXeneが積層体（多層MXene）である場合、個々の積層体について、層間距離（または空隙寸法、図2（b）中にdにて示す）は、例えば0.8nm以上10nm以下、特に0.8nm以上5nm以下、より特に約1nm

10

【0016】

本実施形態において上記層状材料の粒子と混合するポリマーは、極性基を有する親水性ポリマーであって、前記極性基は、前記層の修飾または終端Tと水素結合を形成する基である。

20

【0017】

前記ポリマーとして、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンよりなる群から選択される1種類以上のポリマーが好ましく用いられる。これらは、分子鎖中に-SO₃-、-CONH-、-COO-、-OH、-NH-を豊富に含むため、Ti₃C₂T_xとの親和性が高く、例えば水素結合が形成されやすい等により、得られる導電性複合材料は乱雑性が抑えられて導電性を高めることができる。その結果、感度の高いドライ電極を提供できる。

30

【0018】

これらの中でも、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、およびアルギン酸ナトリウムよりなる群から選択される1種類以上のポリマーがより好ましい。これらのポリマーは、水素結合を形成しうる官能基の中でも、特にTi₃C₂T_xとの水素結合に寄与する官能基を多く有しているため、Ti₃C₂T_xと水素結合を形成しやすく、感度の高い電極を提供できると考えられる。特に水溶性ポリウレタンは、水素結合ドナー性と水素結合アクセプター性の両方の性質を持つウレタン結合を豊富に含む。前記ポリビニルアルコールは、水素結合ドナー性を示すOH基を豊富に含む。また、前記アルギン酸ナトリウムは分子の平面性が高く、MXene、特にTi₃C₂T_xと水素結合できる官能基の数が実質的に多い。

40

【0019】

前記ポリマーとして、水素結合ドナー性と水素結合アクセプター性の両方の性質を持つウレタン結合を有するポリマーが好ましく、その観点から、前記水溶性ポリウレタンが特に好ましい。前記ウレタン結合を有するポリマーは、Ti₃C₂T_xとの水素結合に寄与する部分が多い。詳細には、Ti₃C₂T_xにおける前記修飾または終端Tが、水素アクセプターとしてフッ素原子、塩素原子、および酸素原子からなる群より選択される少なくとも1種を有する場合、ウレタン結合のNHのHが水素ドナーとして作用して水素結合が形成されうる。さらに、Ti₃C₂T_xにおける前記修飾または終端Tが、水素ドナーとして水酸基および/または水素原子を有する場合、ウレタン結合のCOのOが水素アクセプターとして作用して水素結合が形成されうる。

50

【 0 0 2 0 】

前記層状材料の粒子の割合、すなわち Ti_3C_2Tx の割合は、52質量%以上、83質量%以下であることが好ましい。前記層状材料の粒子の割合を、52質量%以上とすることで、生体信号を感度良く検知することができる。前記層状材料の粒子の割合は、より好ましくは61質量%以上である。複合材料のより高い柔軟性を確保する観点から、上記割合は、83質量%以下であることが好ましく、より好ましくは75質量%以下である。上記層状材料の粒子の割合は、導電性複合材料に占める割合をいう。本発明の導電性複合材料は、着色剤、酸化防止剤等の添加剤を含む場合もあるが、この場合、上記層状材料の粒子の割合は、上記添加剤を含めた導電性複合材料に占める割合をいう。

【 0 0 2 1 】

別の好ましい実施形態として、前記層状材料の粒子がより高濃度の導電性複合材料として、前記層状材料の粒子の割合が、83質量%超、94質量%以下であることが挙げられる。上記濃度を高めた導電性複合材料を用いれば、被検体の表面が、角質が固い等により生体信号を検知し難い場合であっても、上記角質をあらかじめ除去する等の前処理を行わずに測定できる。より高い感度で生体信号を検知する観点からは、上記層状材料の粒子の割合は、85質量%以上とすることがより好ましく、更に好ましくは89質量%以上である。なお、この場合であっても、複合材料の柔軟性を確保する観点から、上記層状材料の粒子の割合は、94質量%以下であることが好ましく、より好ましくは92質量%以下である。

【 0 0 2 2 】

後述する通り、1つの電極に、前記層状材料の粒子の割合が異なる2以上の複合材料を設けてもよい。この場合、導電性複合材料のうちの少なくとも一部が、上記層状材料の粒子の割合を満たすことが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

本実施形態の生体信号センシング電極における導電性複合材料は、該電極の、被検体との接触面に少なくとも備わっていればよく、具体的な形態まで限定されない。導電性複合材料は、固体状態のものから、フレキシブル性のある軟質状態のものまで挙げられる。該導電性複合材料がシート状の形態を有する場合、その厚みは、例えばマイクロメーターでの測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)、マイクロスコープ、またはレーザー顕微鏡などの方法による断面観察により測定することができる。

【 0 0 2 4 】

本実施形態の導電性複合材料は、後述する実施例に示す通り、例えば膜厚が5 μ mのシート状であるときに、好ましくは500 S/cm以上の導電率を維持する。前記導電率は好ましくは1000 S/cm以上、より好ましくは1800 S/cm以上、更に好ましくは2400 S/cm以上、より更に好ましくは2900 S/cm以上の導電率を維持できる。導電性膜の導電率について、上限は特に存在しないが、例えば20000 S/cm以下であり得る。導電率は次のようにして求めることができる。すなわち、表面抵抗率は4探針法により測定し、厚み [cm] と表面抵抗率 [Ω / cm] をかけた値が、体積抵抗率 [Ω / cm] となり、その逆数として、導電率 [S / cm] を求めることができる。

【 0 0 2 5 】

(生体信号センシング電極)

本実施形態の生体信号センシング電極は、前記導電性複合材料が、被検体との接触面に少なくとも備わっていればよく、具体的な形態まで限定されない。導電性複合材料は、前述の通り、固体状態のものから、フレキシブル性のある軟質状態のものまで考えられる。

【 0 0 2 6 】

生体信号センシング電極の一実施形態として、図3に、スナップ型電極の模式斜視図を例示する。図3は、被検体との接触面が凸状の曲面を有している電極30Aのスナップ部31Aにリード線32Aが接続している図である。図3の電極30Aの断面図を図4(a)、図4(b)および図4(c)に示す。また、生体信号センシング電極の別の実施形態として、図5に、被検体との接触面が平面である電極30Bのスナップ部31Bに、リー

10

20

30

40

50

ド線 3 2 B が接続した、スナップ型電極の模式斜視図を例示する。図 5 の電極 3 0 B の断面図を図 6 (a)、図 6 (b) および図 6 (c) に示す。

【 0 0 2 7 】

上記図 3 と図 5 の実施形態は、前記導電性複合材料を有しており、特許文献 1 の電極の様な突起を有さない。上記図 3 と図 5 の実施形態の違いは、被検体との接触面が曲面か平面かにある。よって、この違いを除き、図 4 (a) と図 6 (a)、図 4 (b) と図 6 (b)、図 4 (c) と図 6 (c) はそれぞれ同じ構造を有する。

【 0 0 2 8 】

図 4 (a) と図 6 (a) は、導電材料で形成された基材 2 3 A、2 3 B に前記導電性複合材料 2 1 A、2 1 B がそれぞれ形成されている。この様に、導電性複合材料 2 1 A、2 1 B が形成されていることで、感度の高い生体信号センシング電極を提供することができる。特に前記図 4 (a) の通り、被検体との接触面が曲面であることで、装着の不快感を低減できる。

10

【 0 0 2 9 】

前記基材 2 3 A、2 3 B を構成する導電材料として、金属材料である金、銀、銅、白金、ニッケル、チタン、スズ、鉄、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、タングステン、モリブデンと、導電性高分子とのうちの、少なくとも 1 つの材料が挙げられる。図 4 (a) と図 6 (a) における導電性複合材料 2 1 A、2 1 B として、例えば前記層状材料の粒子の割合が、5 2 質量%以上、8 3 質量%以下である導電性複合材料を用いることができる。これにより、導電性に優れ、かつ柔軟性にも優れて、装着の不快感をより低減できる電極を実現できる。

20

【 0 0 3 0 】

図 4 (b) と図 6 (b) は、導電材料で形成された基材 2 3 A、2 3 B に前記導電性複合材料 2 1 A、2 1 B がそれぞれ形成され、更に被検体との接触面に、前記導電性複合材料 2 1 A、2 1 B よりも Ti_3C_2Tx の割合が高い導電性複合材料 2 2 A、2 2 B がそれぞれ形成されている。この構成によれば、 Ti_3C_2Tx が高濃度の導電性複合材料 2 2 A、2 2 B が被検体との接触面にそれぞれ形成されているため、感度のより高い生体信号センシング電極を提供することができる。よって、例えば角質層の厚い患者を対象としたときのように、被検体の表面が、生体信号を検知し難い場合であっても、上記角質をあらかじめ除去する等の炎症を伴う前処理を行わずに測定できる。

30

【 0 0 3 1 】

前記図 4 (b) と図 6 (b) は、前記層状材料の粒子の割合が、被検体との非接触部分よりも被検体との接触部分の方が高い、生体信号センシング電極に相当する。特に、前記層状材料の粒子の割合が、被検体との接触面に対して垂直な電極の断面における導電性複合材料の厚みの 1 / 2 位置と比較して、被検体との接触部分に近い側において高い、例えば、接触面から前記厚みの約 1 / 3 までの領域で高い、生体信号センシング電極に相当する。前記図 4 (b) と図 6 (b) に示す通り、1 つの電極において、前記層状材料の粒子の割合が異なる導電性複合材料を 2 以上積層してもよい。または、導電材料で形成された基材 2 3 A、2 3 B から被検体との接触面に向けて、前記層状材料の粒子の割合が、段階的にまたは傾斜状に増加するよう導電性複合材料が設けられていてもよい。

40

【 0 0 3 2 】

前記層状材料の粒子の割合が、被検体との接触部分の方が、被検体との非接触部分よりも高くなる態様として、前記層状材料の粒子の割合が、被検体との接触部分は、8 3 質量%超、9 4 質量%以下であり、被検体との接触面に対して垂直な電極の断面における導電性複合材料の厚みの 1 / 2 位置は、5 2 質量%以上、8 3 質量%以下である、態様が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

図 4 (c) と図 6 (c) は、導電材料で形成された従来のスナップ型電極 2 4 A、2 4 B の、被検体との接触面に、 Ti_3C_2Tx が高濃度の導電性複合材料 2 2 A、2 2 B をそれぞれ設けた電極を示している。上記スナップ型電極 2 4 A、2 4 B を構成する導電材料

50

として、上記導電材料で形成された基材 23A、23Bと同様の材料を用いることができる。上記構成によれば、汎用性のある引き出し電極を用いるため、コストが安くかつ高感度な生体信号センシング電極を提供することが可能となる。

【0034】

図示していないが、図4(a)と図6(a)の導電性複合材料21A、21Bが、 $Ti_3C_2T_x$ が高濃度の導電性複合材料22A、22Bに置き換わったものであってもよい。

【0035】

上記の通り $Ti_3C_2T_x$ を含む導電性複合材料を用いると、従来の電極に比べて皮膚と電極の界面のインピーダンスが低下し、突起を設けなくても、必要な信号を検出することが可能となる。よって図7に示す通り、複数の本実施形態の生体信号センシング電極30を、被験者の腕の皮膚に張り付けて、例えば筋電を測定することが挙げられる。図7において、32はリード線、33はケーブル、34は分析システムである。

10

【0036】

上記の通り生成されたMXeneを用いて、本実施形態の導電性複合材料を備えた電極を製造する方法は特に限定されない。本実施形態の導電性複合材料がシート状の形態を有する場合、例えば次に例示する通り、前記層状材料とポリマーを混合し、塗膜を形成することができる。

【0037】

まず上記MXene粒子(層状材料の粒子)を溶媒中に存在させたMXene水分散体、MXene有機溶媒分散体、またはMXene粉末と、ポリマーとを混合すればよい。上記MXene水分散体の溶媒は、代表的には水であり、場合により、水に加えて他の液状物質を比較的少量(全体基準で例えば30質量%以下、好ましくは20質量%以下)で含んでいてもよい。

20

【0038】

上記MXene粒子とポリマーの攪拌は、ホモジナイザー、プロペラ攪拌機、薄膜旋回型攪拌機、プラネタリーミキサー、機械式振とう機、ボルテックスミキサーなどの分散装置を用いて行うことができる。

【0039】

上記MXene粒子とポリマーの混合物であるスラリーを、基材(例えば基板)に塗布すればよいが、塗布方法は限定されない。例えば、1流体ノズル、2流体ノズル、エアブラシ等のノズルを用いて、スプレー塗布を行う方法、テーブルコーター、コンマコーター、バーコーターを用いたスリットコート、スクリーン印刷、メタルマスク印刷等の方法、スピコート、浸漬、滴下による塗布方法が挙げられる。上記基材は、前述の通り、生体信号センシング電極に適した金属材料、樹脂等で形成された基板を適宜採用することができる。

30

【0040】

上記塗布および乾燥は、所望の厚みの膜が得られるまで、必要に応じて複数回繰り返し行ってもよい。乾燥および硬化は、例えば、常圧オープンあるいは真空オープンを用いて400度以下の温度で行ってもよい。

【0041】

以上、本発明の1つの実施形態における生体信号センシング電極について詳述したが、種々の改変が可能である。なお、本発明の生体信号センシング電極は、上述の実施形態における製造方法とは異なる方法によって製造されてもよいことに留意されたい。

40

【実施例】

【0042】

[実施例1]

・MAX粒子の調製

TiC 粉末、 Ti 粉末および Al 粉末(いずれも株式会社高純度化学研究所製)を2:1:1のモル比で、ジルコニアボールを入れたボールミルに投入して24時間混合した。得られた混合粉末を Ar 雰囲気下にて1350で2時間焼成した。これにより得られた

50

焼成体（ブロック状MAX）をエンドミルで最大寸法40 μm以下まで粉碎した。これにより、MAX粒子としてTi₃AlC₂粒子を得た。

【0043】

・MXene分散液の調製

上記方法で調製したTi₃AlC₂粒子（粉末）を1g秤量し、フッ素系樹脂容器を用いて、1gのLiFと共に9モル/Lの塩酸10mLに添加して35℃にてスターラーで24時間攪拌して、エッチング処理を行い、Ti₃AlC₂粉末に由来する固体成分を含む固液混合物（懸濁液）を得た。エッチングを終えた固液混合物（懸濁液）を遠沈管に移し、純水を加えて攪拌し、遠心分離器で上澄みと沈殿を分離し、上澄みを捨てた。これを10回繰り返し洗浄した。その後、機械式振とう器を用いて、所定時間処理を行い、デラミネーション処理を行った。その後、遠心分離で上澄みを回収し、上澄みをMXene分散液として用いた。

10

【0044】

Ti₃C₂T_xの割合（成膜乾燥後）が52質量%以上83質量%以下のMXene/ポリマー複合材料が得られるように、前記MXene分散液、純水、および表1に示した各ポリマーを配合し、プロペラ攪拌機で攪拌し、得られたスラリーを、2流体ノズルを用いて、PETフィルム上にスプレー塗布した。MXene/ポリマー複合材料の膜厚が5 μmとなるまで、上記スプレーの照射とドライヤーでの乾燥を15回行った。塗布終了後、常圧オープンにて80℃で30分ほど乾燥させて、MXene/ポリマー複合材料膜を得た。

20

【0045】

・MXene/ポリマー複合材料膜の導電率測定

上記MXene/ポリマー複合材料膜の導電率を求めた。導電率は、1サンプルにつき3箇所、表面抵抗率（Ω）および厚さ（μm）を測定した。厚み[cm]と表面抵抗率[Ω/cm]をかけた値が、体積抵抗率[Ω·cm]となり、その逆数として導電率[S/cm]を求めた。これにより得られた3つの導電率の算術平均値を採用した。表面抵抗率は4探針法により測定した。この表面抵抗率の測定には、低抵抗率計（株式会社三菱ケミカルアナリティック製、ロレスタAX MCP-T370）を用いた。また、厚さ測定には、マイクロメーター（株式会社ミットヨ製、MDH-25MB）を用いた。その結果を、表1に示す。なお、導電率の測定精度は有効数字2桁である（以下、表2についても同じ）。表1では、導電率が500 S/cm以上の場合を良い（○）と判断し、導電率が500 S/cm未満の場合を悪い（×）と判断した。

30

【0046】

【表1】

MXeneの種類	導電率 [S/cm]	判定
Ti ₃ C ₂ T _x	4000	○
Ti ₂ CT _x	100	×
Cr ₂ TiC ₂ T _x	200	×
Cr ₂ VC ₂ T _x	180	×

40

【0047】

表1の結果から、ポリマーと混合させるMXeneとして、Ti₂CT_x、Cr₂TiC₂T_x、およびCr₂VC₂T_xよりも、Ti₃C₂T_xが著しく高い導電率を示し、この導電率の高いTi₃C₂T_xを用いることによって、感度の高い電極を得ることができる。

【0048】

[実施例2]

MXeneの種類をTi₃C₂T_xとし、ポリマーとして、水溶性ポリウレタン以外に、表2に示す各ポリマーを用いた以外は実施例1と同様にして、MXene/ポリマー複合

50

材料膜を作製し、導電率を測定した。その結果を表 2 に示す。表 2 では、導電率が 2 9 0 0 S / c m 以上の場合を大変良い () と判断し、導電率が、2 9 0 0 S / c m 未満、5 0 0 S / c m 以上の場合を良い (O) と判断し、導電率が 5 0 0 S / c m 未満の場合を悪い (x) と判断した。

【 0 0 4 9 】

【表 2】

ポリマーの種類	導電率 [S/cm]	判定
有機系ポリウレタン	150	x
水溶性ポリウレタン	4000	◎
ポリビニルアルコール	3000	◎
アルギン酸ナトリウム	3500	◎
アクリル酸系水溶性ポリマー	1000	O
ポリアクリルアミド	950	O
ポリアニリンスルホン酸	900	O
ナイロン	700	O
パラフィン	100	x

10

【 0 0 5 0 】

表 2 の結果から、ポリマーとして有機系ポリウレタンとパラフィンを用いた場合には、複合材料の導電率が低かった。その理由として次のことが考えられる。まずパラフィン (炭化水素化合物の一種で、炭素元素の数が 2 0 以上のアルカンの総称) は、極性が低いため、T i 3 C 2 T x との親和性が低く、作製される複合材料は乱雑性が高くなることが、低い導電率の理由として考えられる。また有機系ポリウレタンは、若干残存している有機系溶媒と T i 3 C 2 T x との親和性が低く、作製される複合材料は乱雑性が高くなることが、低い導電率の理由として考えられる。

20

【 0 0 5 1 】

それに対して、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、アルギン酸ナトリウム、アクリル酸系水溶性ポリマー、ポリアクリルアミド、ポリアニリンスルホン酸、およびナイロンと、T i 3 C 2 T x との複合材料は、導電率が高く、感度の高いドライ電極を実現することができる。判定が O および ◎ であった複合材料を構成するポリマーは、前述の通り、分子鎖中に - S O 3 - 、 - C O N H - 、 - C O O - 、 - O H 、 - N H - を豊富に含み、T i 3 C 2 T x と水素結合を形成しやすいことが考えられる。これらの中でも、水溶性ポリウレタン、ポリビニルアルコール、およびアルギン酸ナトリウムと、T i 3 C 2 T x との複合材料は、3 0 0 0 S / c m 以上の十分に高い導電率を示した。その理由として、これらの判定が ◎ であった複合材料を構成するポリマーは、T i 3 C 2 T x との水素結合に寄与する官能基が多く存在していることが考えられる。

30

【 0 0 5 2 】

最も好ましくは T i 3 C 2 T x と水溶性ポリウレタンの複合材料である。水溶性ポリウレタンは、前述の通り T i 3 C 2 T x との水素結合に寄与する官能基が多く存在していることに加え、前記有機系ポリウレタンと異なり、水分を多く含む被検体との親和性が良好であり、この水溶性ポリウレタンが複合材料の最表面に存在する場合、被検体と接触したときに生体信号を検知しやすいと考えられる。

40

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 3 】

本発明の生体信号センシング電極は、被験者が不快を感じることなく、例えば筋肉や心臓からの電気信号等の生体情報を感度よく検出することのできる、例えば E E G (脳波)、E C G (心電図)、E M G (筋電図)、E I T (電気インピーダンストモグラフィ) を測定するための電極等として好ましく使用され得る。

【 0 0 5 4 】

50

本出願は、日本国特許出願である特願 2020 - 131864 号を基礎出願とする優先権主張を伴う。特願 2020 - 131864 号は参照することにより本明細書に取り込まれる。

【符号の説明】

【0055】

- 1 a、1 b 層本体 ($M_m \times n$ 層)
- 3 a、5 a、3 b、5 b 修飾または終端 T
- 7 a、7 b MXene 層
- 10、10 a、10 b MXene (層状材料)
- 11 ポリマー
- 20、21 A、21 B 導電性複合材料
- 22 A、22 B 高濃度 MXene 導電性複合材料
- 23 A、23 B 導電材料で形成された基材
- 24 A、24 B 従来のスナップ型電極
- 30、30 A、30 B 生体信号センシング電極
- 31 A、31 B 電極のスナップ部
- 32、32 A、32 B リード線
- 33 ケーブル
- 34 分析システム

10

20

30

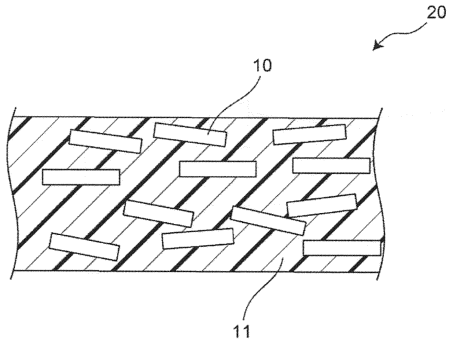
40

50

【図面】

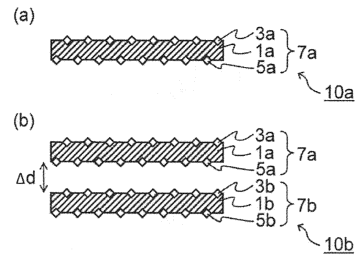
【図 1】

図 1



【図 2】

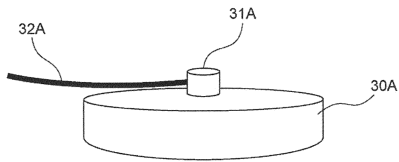
図 2



10

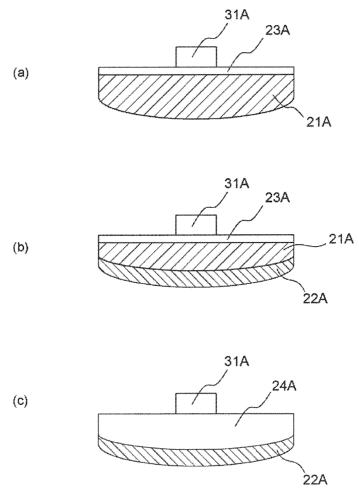
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



20

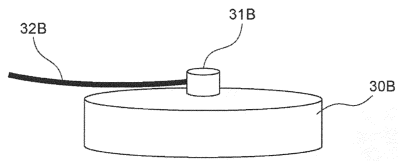
30

40

50

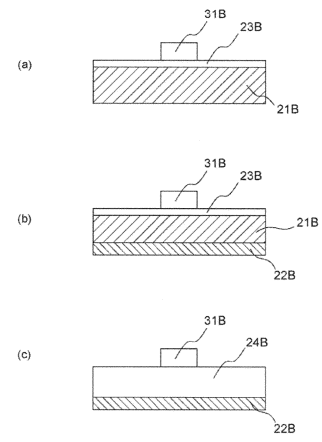
【図 5】

図 5



【図 6】

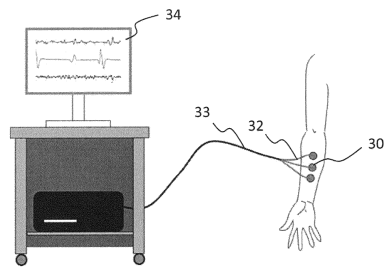
図 6



10

【図 7】

図 7



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 0 5 5 7 8 4 (W O , A 1)
SHARMA, Sudeep et al. , Wearable Capacitive Pressure Sensor Based on MXene Composite Nanofibrous Scaffolds for Reliable Human Physiological Signal Acquisition , ACS Applied Materials & Interfaces , 2020年05月13日 , Vol.12 , pp.22212-22224
LI, La et al. , Hydrophobic and Stable MXene-Polymer Pressure Sensors for Wearable Electronics , ACS Applied Materials & Interfaces , 2020年04月01日 , Vol.12, No.13 , pp.15362-15369 , doi: 10.1021/acscami.0c00255
LING, Zheng et al. , Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance , Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America , 2014年11月25日 , Vol.111, No.47 , pp.16676-16681, Supporting Information
DRISCOLL, Nicolette et al. , Two-Dimensional Ti3C2 MXene for High-Resolution Neural Interfaces , ACS Nano , 2018年10月23日 , Vol.12 , pp.10419-10429
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
A 6 1 B 5 / 2 5 - 5 / 2 7
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)
P u b M e d