(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/157550 A1

(51) 国際特許分類:
A61N 1/04 (2006.01) *C08J 9/42* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/058947

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 27 日(27.03.2014)

(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 2013-070450 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP

(71) 出願人: 国立大学法人東北大学(**TOHOKU UNIVERSITY**) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号 Miyagi (JP).

(72) 発明者: 西澤　松彦(**NISHIZAWA Matsuhiko**); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号　国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 森田　憲一, 外(**MORITA Kenichi** et al.); 〒1730004 東京都板橋区板橋二丁目６７番８号 板橋中央ビル５階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IR, 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.

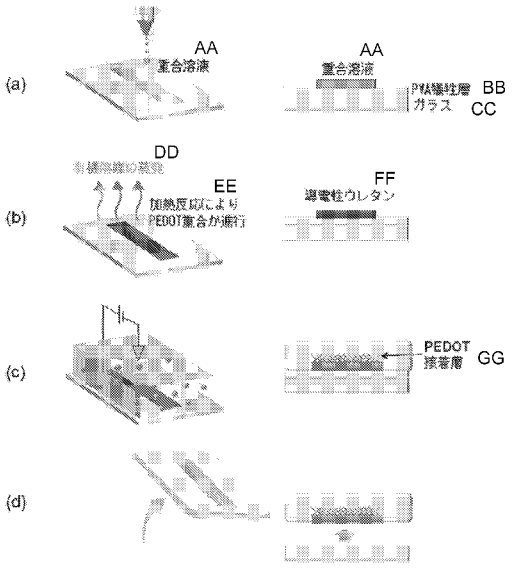
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) **Title**: POROUS SUBSTRATE ELECTRODE BODY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 多孔質基板電極体及びその製造方法

[図4]



AA Polymerization solution
BB PVA sacrificial layer
CC Glass
DD Evaporation of organic solvent
EE PEDOT polymerization proceeds by means of heating reaction
FF Conductive urethane
GG Adhesive layer

(57) **Abstract**: One purpose of the present invention is to provide an electrode body which uses a hydrogel as a substrate and is capable of generating a high voltage. Another purpose of the present invention is to provide an electrode body which is free from disconnection of wiring even if the hydrogel is deformed. The above-mentioned purposes can be achieved by a porous substrate electrode body which is obtained by bonding an electrode to a porous body by means of a conductive polymer adhesive layer, and which is characterized in that the electrode is selected from the group consisting of metal electrodes, stretchable electrodes and carbon electrodes.

(57) 要約:　本発明の目的は、ハイドロゲルを基板とする高電圧の発生が可能な電極体を提供することである。また、本発明の更なる目的は、ハイドロゲルの変形によっても、断線しない電極体を提供することである。　前記課題は、電極が、多孔質体に導電性高分子接着層によって接着している多孔質基板電極体であって、前記電極が、金属電極、伸縮性電極、及びカーボン電極からなる群から選択されることを特徴とする多孔質基板電極体によって解決することができる。

WO 2014/157550 A1

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 ： 多孔質基板電極体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、多孔質基板電極体及びその製造方法に関する。本発明の多孔質基板電極体は、高電圧のパルスを発生させることができる、生体親和性の高い柔軟な電極体である。

背景技術

[0002] 従来、電気刺激を用いた治療機器、又は電気刺激を用いた診断機器などでは、皮膚と直接接触する電極が用いられている。また、近年、体内埋め込み式の医療機器、又は神経に信号を入力するための神経インターフェースなどの開発が進められてきており、これらに用いる細胞（神経）神経刺激用電極などの開発も行われている。更に、生体組織（細胞）に遺伝子を、直接導入するエレクトロポレーションの機器も開発されている。前記の機器に用いられる電極は、生体の組織又は細胞に、直接接触する可能性が高く、生体適合性を有する材料であることが好ましい。

[0003] 本発明者らは、生体適合性を有する電極として、基板にハイドロゲルを用いた電極を開発した。ハイドロゲルは柔軟であり、含水性及び分子拡散性が高いものが多く、細胞又は組織などの生体親和性に優れている。しかしながら、ハイドロゲルなどの含水性の高い多孔質材料に、導電性の電極を直接形成することはできなかった。本発明者らは、電解重合により、ハイドロゲルを基板として、導電性高分子の電極パターンを形成させた電極を開発した（特許文献１、非特許文献２及び３）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０１１／１１８８００号

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「ジャーナル・オブ・ザ・アメリカン・ケミカル・ソサイエテ

ィー（Journal of the American Chemical Society）」（米国）２０１０年、第１３２巻、ｐ．１３１７４－１３１７５

非特許文献2：「エイシーエス・マクロ・レターズ（ACS Macro Letters）」（米国）２０１２年、第１巻、ｐ．４００－４０３

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本願発明者は、前記特許文献１及び非特許文献1及び２に記載のハイドロゲルを基板とする電極の検討を進めたところ、前記の電極は導電性高分子を電極配線材料として用いているため、抵抗が高く高電圧のパルスを発生させることが不可能であった。また、導電性高分子自体は伸縮性がなく、ハイドロゲルが変形することによって、断線してしまうことがあった。

従って、本発明の目的は、ハイドロゲルを基板とする高電圧の発生が可能な電極体を提供することである。また、本発明の更なる目的は、ハイドロゲルの変形によっても、断線しない電極体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、ハイドロゲルを基板とする高電圧の発生が可能な電極体について、鋭意研究した結果、驚くべきことに、金属電極又はカーボン電極を高分子導電体の重合により多孔質体と接着させることにより、高電圧のパルスを発生することができる電極体を製造できることを見出した。また、伸縮性電極を高分子導電体の重合により多孔質体と接着させることにより、伸縮可能で、電極の断線が発生しない電極体を製造できることを見出した。

本発明は、こうした知見に基づくものである。

従って、本発明は、

［１］電極が、多孔質体に導電性高分子接着層によって接着している多孔質基板電極体、

［２］前記電極が、金属電極、伸縮性電極、カーボン電極及びそれらの複合材料電極からなる群から選択される１つ以上であることを特徴とする多孔質基板電極体、

［３］前記電極が、金、グラファイト、又は導電性ウレタンである、［１］又は［２］に記載の多孔質基板電極体、

［４］電極が多孔質体上への配設、又は多孔質体内への埋設によって、接着している［１］～［３］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［５］前記電極の表面に、更に導電性高分子重合層を有する［１］～［４］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［６］前記導電性高分子が、ポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ－３－ヘキシルチオフェン、ポリアニオン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレスルフィドからなる群から選択される１つ以上の導電性高分子である、［１］～［５］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［７］前記多孔質体がゲルである［１］～［６］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［８］前記多孔質体がハイドロゲルである［１］～［７］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［９］前記多孔質体が、アガロースゲル、コラーゲンゲル、グルコマンナンゲル、ポリアクリルアミドゲル、ポリアクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、フィブリンゲル、ポリビニルアルコールゲル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートゲル、シリコーンハイドロゲル、ポリビニルピロリドンゲル、ポリエチレングリコールゲル、ポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ゲル、アルギン酸ゲル、カラギーナンゲル、キトサンゲル、ポリＮイソプロピルアクリルアミドゲル、アクリル酸ゲル、ポリスチレンスルホン酸ゲル及びそれらの２つ以上の複合ゲルからなる群から選択される１つ以上の多孔質体である、［１］～［８］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［１０］乾燥及び／又は滅菌された［１］～［９］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［１１］エレクトロポレーション用である、［１］～［１０］のいずれかに記載の多孔質基板電極体、

［１２］（１）電極形成用基材に、電極を形成する工程、（２）電極形成用基材に形成された電極に接触するように、多孔質体を形成する工程、（３）導電性高分子モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、電極から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、電極と多孔質体とを接着する工程、（４）電極形成用基材と、電極とを剥離する工程、を含む多孔質基板電極体の製造方法、

［１３］（５）電極の表面に、導電性高分子のモノマーを含む電解質液を接触させ、電解重合により、前記電極面に導電性高分子重合層を形成する工程、を更に含む［１２］に記載の多孔質基板電極体の製造方法、

［１４］前記電極形成用基材がガラス板であり、そして電極が金属電極、伸縮性電極、及びカーボン電極からなる群から選択される１つ以上である、［１２］又は［１３］に記載の多孔質基板電極体の製造方法、

［１５］前記電極形成用基材がガラス板であり、そして電極が金、グラファイト、又は導電性ウレタンである、［１２］～［１４］のいずれかに記載の多孔質基板電極体の製造方法、

［１６］前記電極形成工程（１）が、棒状の電極形成用基材の側周面に、電極を形成する工程であり、前記多孔質体の形成工程（２）が、前記電極が形成された棒状の電極形成用基材の周囲に多孔質体を形成する工程、または前記電極が形成された棒状の電極形成用基材を多孔質体に挿入する工程である、［１２］～［１５］のいずれかに記載の多孔質基板電極体の製造方法、

［１７］前記導電性高分子のモノマーが、３，４エチレンジオキシチオフェン、アセチレン、ピロール、チオフェン、ビチオフェン、イソチオフェン、ドデシルチオフェン、イソナイトチオフェン、３－ヘキシルチオフェン、アニオン、イソチアナフテン、チアジル、フェニレン、フルオレン、ジアセチ

レン、アセン、パラフェニレン、チエニレンビニレン、及びフェニレスルフィドからなる群から選択される１つ以上のモノマーである、［１２］～［１６］のいずれかに記載の多孔質基板電極体の製造方法、及び

［１８］前記多孔質体が、アガロースゲル、コラーゲンゲル、グルコマンナンゲル、ポリアクリルアミドゲル、ポリアクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、フィブリンゲル、ポリビニルアルコールゲル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートゲル、シリコーンハイドロゲル、ポリビニルピロリドンゲル、ポリエチレングリコールゲル、ポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ゲル、アルギン酸ゲル、カラギーナンゲル、キトサンゲル、ポリＮイソプロピルアクリルアミドゲル、アクリル酸ゲル、ポリスチレンスルホン酸ゲル、及びそれらの２つ以上の複合ゲルからなる群から選択される１つ以上の多孔質体である、［１２］～［１７］に記載の多孔質基板電極体の製造方法、

に関する。

発明の効果

[0008] 本発明の多孔質基板電極体は、高電圧のパルスを発生させることができる生体親和性の高い柔軟な電極体である。従って、本発明の多孔質基板電極体は、高電圧パルスを必要とする神経又は筋肉の電気刺激に用いることができる。また、細胞への遺伝子導入のためのエレクトロポレーションに用いることもできる。また、多孔質基板電極体は、更に、体内埋め込み式の神経又は筋肉の計測制御の電極としても用いることができる。

本発明の伸縮性電極を用いた多孔質基板電極体は、伸縮性を有しているため、電極の変形が発生する箇所で使用しても、電極の断線が発生しない。例えば、本発明の多孔質基板電極体は、体表に貼って用いる診断治療器具の電極としても適している。

更に、電極が多孔質体内に埋設されている本発明の多孔質基板電極体を用いると、神経細胞や筋肉細胞の３次元培養を電気刺激下で行うことができる。特に、伸縮性電極が多孔質体内に埋設されている多孔質基板電極体の場合

は、多孔質体及び電極が柔軟性を有しているため、電極の破断が生じず、前記の３次元培養を、力学刺激を加えながら行うことができる。また、体内に埋め込む圧力・ひずみセンサに用いられる可能性がある。

本発明の多孔質基板電極体を用いたエレクトロポレーションによれば、生存率を低下させることなく、付着性細胞に分子導入することができる。特に、電極表面に導電性高分子重合層を有する電極体を用いることにより、電極付近の気泡の発生及びｐＨの変化を防ぐことができ、細胞の生存率を上昇させることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の多孔質基板電極体の製造方法（特には金電極パターンの形成）を模式的に示した図である。

[図2]本発明の多孔質基板電極体の製造方法における接着工程（導電性高分子の重合）を模式的に示した図である。

[図3]本発明の多孔質基板電極体の製造方法における電極形成工程（ａ）、多孔質体形成工程（ｂ）、接着工程（ｃ）、剥離する工程（ｄ）を示す図である。

[図4]本発明の多孔質基板電極体の製造方法における、犠牲層（ＰＶＡ）上への導電性ウレタンの溶液塗布（ａ）、熱処理（ｂ）、多孔質体への接着工程（ｃ）、剥離する工程（ｄ）を示す図である。

[図5]実施例１で得られたポリアクリルアミドゲルと金電極による多孔質基板電極体（ａ）及び実施例２で得られたアガロースと金電極による多孔質基板電極体（ｂ）の写真である。

[図6]実施例３で得られたアガロースとカーボン電極による多孔質基板電極体の写真である。

[図7]実施例４で得られたウレタン（伸縮性電極）（Ａ）を用いた多孔質基板電極体（Ｂ）及び抵抗を測りながら行った連続伸縮試験の結果（Ｃ）である。

[図8]導電性高分子重合層を有する多孔質基板電極体の製造方法を模式的に示

した図である。

[図9]実施例５で得られた導電性高分子重合層を有する金電極による多孔質基板電極体の写真（Ａ）及びそれによる界面インピーダンスの低下のデータ（Ｂ）である。

[図10]ハイドロゲル内に電極を埋設して導電性高分子接着層で接着した多孔質基板電極体の製造方法を模式的に示した図である。

[図11]実施例５で得られたウレタン（伸縮性電極）を埋設した多孔質基板電極体の写真である。

[図12]多孔質基板電極体及び多孔質細胞保持体を用いるエレクトロポレーションの模式図（Ａ及びＢ）及び写真（Ｃ）、並びに電極間の細胞の拡大写真（Ｄ）、細胞内に取り込まれたＰＩの蛍光を示した写真（Ｅ）、及びＣａｌｃｅｉｎ－ＡＭを生細胞に取り込ませ、ＰＩ由来の赤色蛍光と、Ｃａｌｃｅｉｎ－ＡＭ由来の緑色蛍光を同時に観察した蛍光写真（Ｆ）である。

[図13]多孔質基板重合電極体を用いた多孔質細胞保持体を用いるエレクトロポレーションの模式図（Ａ及びＢ）、及び電極間の細胞の拡大写真（Ｃ）、細胞内に取り込まれたＰＩの蛍光を示した写真（Ｄ）、及びＣａｌｃｅｉｎ－ＡＭを生細胞に取り込ませ、ＰＩ由来の赤色蛍光と、Ｃａｌｃｅｉｎ－ＡＭ由来の緑色蛍光を同時に観察した蛍光写真（Ｅ）である。

[図14]スピンコーター及びカッティングプロッターを用いて作成した伸縮性電極を含む多孔質基板電極体の３つの配線パターン（Ａ、Ｂ、Ｃ）を示した写真である。

[図15]インクジェットプリンターを用いてガラス板状に作製した２つの配線パターンを示した写真である。

[図16]多孔質基板電極体を乾燥させ、それを水に浸漬させることによって、復元することを示した写真である。

[図17]高温高圧の飽和水蒸気滅菌を行った前（ａ）及び後（ｂ）の導電率を示した写真及びグラフ（ｃ）である。

[図18]多孔質基板電極体の表面で筋肉細胞（C2C12細胞）及び運動神経細胞（

NG108-15細胞）を培養した写真である。

[図19]多孔質基板電極体において、電極とハイドロゲルとが導電性高分子接着層により強固に結合していることを示す光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0010] ［１］多孔質基板電極体

本発明の多孔質基板電極体は、電極、好ましくは金属電極、カーボン電極、伸縮性電極、又はその組み合わせが、多孔質体に導電性高分子接着層によって接着しているものである。

多孔質基板電極体の導電体は、電極、好ましくは金属電極、カーボン電極、伸縮性電極、又はその組み合わせが多孔質体によってサポートされており、電極及び多孔質体が、導電性高分子接着層により強固に接着されているものである。導電性高分子接着層の高分子重合体は、多孔質体の分子と強固に絡まり結合している。また、高分子重合体は電極上に電解析出しておりその結合は強固である。

[0011] （電極）

本発明の多孔質基板電極体に用いられる電極（導電体）は、特に限定されるものではないが、金属電極、カーボン電極、伸縮性電極、又はそれらの複合材料電極を挙げることができる。複合材料電極としては、金属電極及びカーボン電極の組み合わせ、金属電極及び伸縮性電極の組み合わせ、又はカーボン電極及び伸縮性電極の組み合わせを挙げることができる。例えば、伸縮性電極の表面にカーボン電極であるカーボン微粒子を埋め込んだ複合材料電極を用いることができる。

[0012] （金属電極）

本発明の多孔質基板電極体に含まれる金属電極は、電極として用いることのできるものである限りにおいて、特に限定されるものではない。具体的には、金、白金、チタン、アルミニウム、又はタングステンを挙げることができるが、好ましくは、金、又は白金である。これらの金属は、安定で生体安全性に優れるからである。また、金はガラスを電極形成用基板として製造し

た場合、ガラス基板から剥離しやすい点で好ましい。

金属電極の導電率（σ（Ｓ／ｃｍ））は、限定されるものではないが、１０^{3}～１０^{6}σ（Ｓ／ｃｍ）が好ましい。

[0013]（カーボン電極）

本発明の多孔質基板電極体に含まれるカーボン電極は、電極として用いることのできるものである限りにおいて、特に限定されるものではない。具体的には、グラフェンシート、カーボンナノチューブの凝集体、カーボン微粒子の凝集体、又はカーボン布を挙げることができる。

[0014]（伸縮性電極）

本発明の多孔質基板電極体に含まれる伸縮性電極は、電極として用いることのできるエラストマーである限りにおいて、特に限定されるものではない。すなわち、エストラマーに導電性が付与されてものを用いることができる。具体的には、ウレタン、シリコーンゴム、フッ素ゴムを挙げることができるが、好ましくは、ウレタンである。ウレタンは、ポリチオフェンとの複合化によって１０^{2}σ（Ｓ／ｃｍ）程度の導電性を有するからである。

伸縮性電極の導電率（σ（Ｓ／ｃｍ））は、限定されるものではないが、１０^{0}～１０^{3}σ（Ｓ／ｃｍ）が好ましい。

[0015] 金属電極及び伸縮性電極の電極パターンは、特に限定されるものではなく、それぞれの電極の用途に応じて、適宜デザインすることができる。例えば、図５に示した電極パターンは、細胞に遺伝子を導入するエレクトロポレーション用の電極のパターンとして、好適に用いることができる。

また、図１１に示した電極は、キュービック状の多孔質体を中空状に貫通しているものである。本電極は、後述のように棒状の電極形成用基板の全面に電極パターンを形成することによって得ることができる。

[0016]（多孔質体）

本発明の多孔質基板電極体に含まれる多孔質体は、柔軟性を有するものである限りにおいて、限定されるものではないが、生体親和性に優れたものが好ましく、例えばゲルを挙げることができ、特にはハイドロゲルが好ましい

。

ハイドロゲルは、三次元網目構造中に溶媒として水を保持したゲルであり、非常に優れた吸水性を示す。天然又は合成を問わずゲルのほとんどが水を包含するので、通常ゲルといえばハイドロゲルを意味する。また、角膜、水晶体、硝子体、筋肉、血管、神経軸索、又は軟骨など、生体を構成する軟組織のほとんどは生体高分子の網目構造に６０～８０％の水分を含む典型的なハイドロゲルである。更に、骨や歯などの硬組織に関しても、それ自体はハイドロゲルではないが、無機物であるハイドロキシアパタイトの隙間にコラーゲンなどのゲル状物質が充填された構造をとっていることが多い。従って、ハイドロゲルには生体由来のものや生体適合性に優れたものが数多く存在する。

具体的には、ハイドロゲルとしては、アガロースゲル、コラーゲンゲル、グルコマンナンゲル、ポリアクリルアミドゲル、ポリアクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、フィブリンゲル、ポリビニルアルコールゲル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートゲル、シリコーンハイドロゲル、ポリビニルピロリドンゲル、ポリエチレングリコールゲル、ポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ゲル、アルギン酸ゲル、カラギーナンゲル、キトサンゲル、ポリＮイソプロピルアクリルアミドゲル、アクリル酸ゲル、ポリスチレンスルホン酸ゲル又はこれらの２つ以上の混合物（複合ゲル）を挙げることができる。例えば、ポリアクリルアミド及びポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸によるダブルネットワークゲルは強靭であるため大変形が可能である。

多孔質体は、本発明の効果が得られる限りにおいて、多孔質体を構成する材料以外の材料を含むことができる。具体的には、細胞、タンパク質（抗体、抗原、酵素、細胞成長因子など）、ＤＮＡやＲＮＡなどの核酸、ペプチド分子、マイクロ・ナノ粒子、蛍光・りん光分子、酸化還元剤、等が挙げられる。例えば、細胞、タンパク質、ペプチド分子、核酸を含む多孔質体は、それらを薬剤とした薬剤投与システムとして利用できる。マイクロ・ナノ粒子

は、それらを架橋点とすることで多孔質体を強靭化する。蛍光・りん光分子は、その化学応答性を利用し多孔質体にセンサ機能を付与するのに利用できる。また、酸化還元剤、酵素や抗体等のタンパク質は、その反応を利用した多孔質体の構造制御に利用できる。

多孔質体の含水率は、特に限定されるものではないが、６０～９９．５質量％が好ましく、より好ましくは７０～９９質量％であり、更に好ましくは８０～９９質量％である。

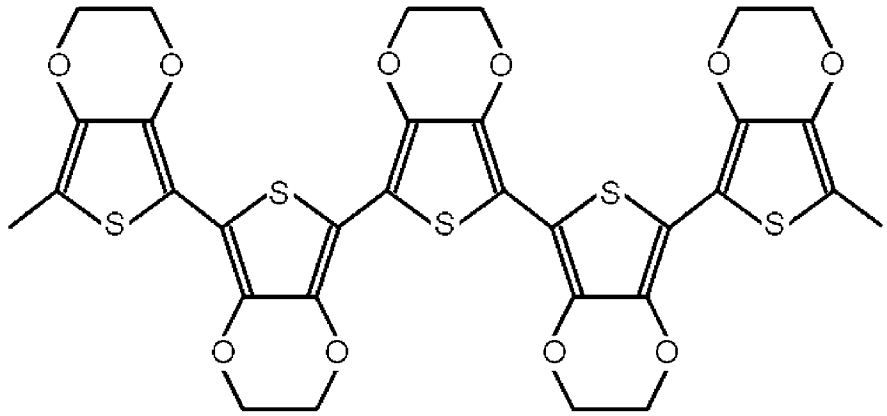
[0017]（導電性高分子接着層）

導電性高分子接着層は、前記金属電極、カーボン電極、又は伸縮性電極と、多孔質体とを結合させている層である。導電性高分子が電極から重合により多孔質体の内部に伸長することにより、前記電極と多孔質体とを強固に結合させている（図１９）。

導電性高分子接着層に含まれる導電性高分子は、特に限定されるものではないが、ポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）（以下、ＰＥＤＯＴと称することがある）、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ－３－ヘキシルチオフェン、ポリアニオン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレスルフィド、又はその２つ以上の混合物を挙げることができ、好ましくはポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）、ポリピロールである。

[0018] 例えば、前記ＰＥＤＯＴは、以下の式（１）で表される化合物である。

[化1]



(1)

ＰＥＤＯＴは、ｔｈｉｏｐｈｅｎｅの３位と４位に電子供与性のアルコキシ鎖が導入されたモノマーから構成される導電性高分子である。ＰＥＤＯＴの重合度はそれほど大きくなく５～１０くらいで、従って分子量も１０００～２０００程度である。しかし、導電性は重合度の高いポリアニリンやポリピロールと比較して高いと言う性質を有している。

[0019] （導電性高分子重合層）

本発明の多孔質基板電極体は、電極表面に導電性高分子重合層を含んでもよい。導電性高分子重合層を有することによって、電極の分極が起こり難くなり、電気分解によるガス発生などが細胞や組織を傷害することを防ぐことができる。

本明細書において「電極表面」とは、電極が導電性高分子で接着されている導電性高分子接着層の反対側の面を意味する。

導電性高分子重合層に用いる導電性高分子は、前記の導電性高分子接着層に用いるものを、同様に用いることができ、具体的には、限定されるものではないが、ポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ－３－ヘキシルチオフェン、ポリアニオン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレスルフィド、又はその２つ

以上の混合物を挙げることができ、好ましくはポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）、ポリピロール、又はポリアセチレンである。

[0020]（乾燥）

本発明の多孔質基板電極体は、乾燥させて体積を小さくし、それを水性液に浸漬することにより、元に体積に戻すことができる。特に、伸縮性電極を用いた多孔質基板電極体は、電極に伸縮性があるため、高い収縮率で収縮させ、そして復元させることが可能である。

[0021]（滅菌）

本発明の多孔質基板電極体は、滅菌して用いることができる。滅菌方法としては、特に限定されるものではないが、高温高圧の飽和水蒸気滅菌（オートクレーブ滅菌）、ガス滅菌、煮沸滅菌、又は薬剤（例えば、アルコール、又は次亜塩素）による滅菌、をあげることができる。これらの滅菌方法は、多孔質基板電極体の用途に応じて、適宜使い分けることができる。

実施例に示すように、オートクレーブによって滅菌した多孔質基板電極体を用いて、その表面で細胞を培養することが可能である。

[0022]［２］多孔質基板電極体の製造方法

本発明の多孔質基板電極体の製造方法は、（１）電極形成用基材に電極を形成する工程、（２）電極形成用基材に形成された電極に接触するように、多孔質体を形成する工程、（３）導電性モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、電極から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、電極と多孔質体とを接着する工程、（４）電極形成用基材と、電極とを剥離する工程、を含み、好ましくは（５）電極表面に、導電性モノマーを含む電解質液を接触させ、電解重合により、前記電極表面に導電性高分子重合層を形成する工程、を更に含む。

[0023]（１）電極形成工程

（電極形成用基板）

電極形成用基板は、金属電極、又は伸縮性電極パターンを形成することができる限りにおいて、限定されるものではない。

素材としては、例えばガラス、プラスチック、布、又は木材を挙げることができるが、平坦であり電極との密着性が低いという点でガラスが好ましい。

電極形成用基材の形状も、限定されるものではなく、板状の基材に電極パターンを形成してもよく、棒状の基材の表面に電極パターンを形成してもよい。

[0024] （金属電極）

金属電極の材料としては、前記「［１］多孔質基板電極体」の項に記載の金属電極材料を用いることができる。

[0025] 金属電極パターンの形成方法も、本技術分野における従来公知の方法を限定することなく、用いることができる。例えば、エッチング法による電極パターンの形成について、図１に従って説明する。

（ａ）スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％エタノール　ＩＰ、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄する。

（ｂ）スパッタ蒸着装置を用いて金属（例えば、Ａｕ）を成膜する。

（ｃ）金属を成膜したガラス基板に、ポジ型フォトレジストをスピンコート（例えば、４０００ｒｐｍ、３０ｓｅｃ）する。

（ｄ）ＣＡＤなどを用いて設計した電極パターンを、レーザー描画装置を用いてエマルジョンマスクに描画し、現像してフォトマスクを得る。ガラス基板とフォトマスクを重ね、高圧水銀灯で露光（例えば、５０ｍＪ　ｃｍ$^{-2}$）する。

（ｅ）現像液を用いて現像し、蒸留水で洗浄する。

（ｆ）ガラス基板をエッチング液（例えば、金エッチング液）に浸し、電極パターン以外の金属（Ａｕ）を除去する。

（ｇ）アセトンを用いて、フォトレジストを除去し、ガラス基板表面に電極パターンを形成する。

なお、スライドガラスとの結合力の強い金属電極の場合は、スライドグラスに予め、ポリビニルアルコールを塗布することにより、後述の剥離を容易

に行うことができる。

[0026] （カーボン電極）

カーボン電極の材料としては、前記「［１］多孔質基板電極体」の項に記載のカーボン電極の材料を用いることができる。

カーボン電極の形成方法は、特に限定されるものではないが、以下のように形成することができる。

（ａ）スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、２－プロパノール中に保管する。（ｂ）スライドガラスに１０重量％のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オーブンで基板を加熱し、溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成する。

（ｃ）スライドガラスに厚さ２ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置する。

（ｄ）グラファイト溶液を、１－メチル－２－ピロリドンに２５ｍｇ／ｍＬ　グラファイト粉末（粒径３μｍ）を添加し調製する。

（ｅ）グラファイト溶液を２００μＬ、前記の枠に流し込み、８０℃オーブンで１時間溶媒を蒸発させ、その後、枠を外し、グラファイト電極パターン基板を得る。

[0027] （伸縮性電極）

伸縮性電極の材料としては、前記「［１］多孔質基板電極体」の項に記載の伸縮性電極の材料を用いることができる。

伸縮性電極の形成方法は、特に限定されるものではない。例えば、ウレタンの形成方法は、図４のａ，ｂに記載の様にして形成することができる。

（ａ）スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、２－プロパノール中に保管する。（ｂ）スライドガラスに１０重量％のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オ

ーブンで基板を加熱し、溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成する。

（ｃ）重合溶液を、１－ブタノールを２ｍＬ、１Ｍ　ＥＤＯＴモノマー溶液を０．２２ｍＬ、４００ｍＭ　ｐ－トルエンスルホン酸鉄（III）含有１－ブタノール溶液を６．５ｍＬ（ＥＤＯＴ酸化剤、ドーパントイオン）、１０重量％ポリウレタン／テトラヒドロフラン溶液を２２．５ｍＬ、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を４．１７ｍＬ混合して調製する。

（ｄ）マイクロインジェクター（ＥｚＲＯＢＯ－Ａｃｅ　ＳＴ４０４０、岩下エンジニアリング）を用いてスライドガラスに上記の重合溶液をライン形状（幅５ｍｍ、長さ１０ｍｍ）に塗布し、６５℃のホットプレートで１０分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタンパターンを形成する。

[0028] （２）多孔質体形成工程

多孔質体形成工程において、多孔質体は、電極形成用基材に形成された電極に接触するように形成する。多孔質体の形成は、電極が多孔質体に配設されるように形成してもよく、電極が多孔質体埋設されるように形成してもよい。また、既に形成された多孔質体を電極に接触するように配置してもよい。

多孔質体としては、前記「［１］多孔質基板電極体」の項に記載の多孔質体の材料を用いることができる。

多孔質体の形成は、例えばスライドグラス上に電極パターンが形成されている場合は、その電極パターンを囲むように、シリコーンシートなどで作製した枠を設置する。その枠の中に多孔質体の材料となる化合物を含む液を流しこみ、ゲル化させることによって多孔質体を形成することができる。

ゲルの含水率はそれぞれの材料によって適宜決定することが可能であり、特に限定されるものではないが、例えば６０～９９．５質量％が好ましく、より好ましくは７０～９９質量％であり、更に好ましくは８０～９９質量％である。

[0029] 多孔質体のゲル化は、公知の方法に従って、行うことができる。すなわち、それぞれの材料のゲル化方法に従って行うことができる。以下に、代表的な材料のゲル化方法の例を示す。

[0030] （アガロース）

アガロースは、例えば１００℃で、２．８重量％程度の濃度で緩衝液に溶解し、得られたゾルを冷却することによって、４０℃程度でゲル化することができる。

[0031] （グルコマンナン）

グルコマンナンは、アルカリ溶液中でゲル化する。従って、例えばグルコマンナン粉末を１．５重量％程度で水に溶解させた後、１０重量％のNa_2CO_3水溶液を、４．５重量％添加し、素早くかき混ぜ、枠に流し込む。８５℃で２時間加熱することによって、グルコマンナンゲルを得ることができる。

[0032] （ポリビニルアルコール）

ポリビニルアルコール粉末を、加熱した蒸留水に加えて溶解し、１０重量％の水溶液とする。その水溶液に３重量％となるようにグルタルアルデヒドを加えて十分に撹拌する。１、５００ｒｐｍで３分間遠心し脱泡する。１ＭのＨＣｌ水溶液を１：５０の割合で加えて素早く撹拌し、枠に流しこみ、１２時間静置することによってゲル化することができる。

[0033] （ポリアクリルアミド）

蒸留水にアクリルアミドとＮ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドをそれぞれ５００ｍｇ／ｍＬ、２５ｍｇ／ｍＬになるように添加し、５０％（ｗ／ｖ）のモノマーストック溶液を調整する。ストック溶液を１０倍に希釈し、ＡＰＳ及びＴＥＭＥＤを、それぞれ０．４容量％及び０．１容量％になるように添加してよく混合する。枠に流し込み、室温で２時間静置することによりゲル化することができる。

[0034] （フィブリン）

フィブリノーゲンを任意の溶媒（水、培地、ＰＢＳ等）に加え、３０ｍｇ／ｍＬの溶液とする。トロンビンを任意の溶媒（水、培地、ＰＢＳ等）に加

え、２０Ｕｎｉｔｓ／ｍＬの溶液とする。枠に等量ずつ流し込み、３７℃で２～４時間インキュベートすることによって、ゲル化することができる。

[0035] （３）接着工程

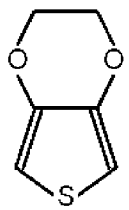
接着工程は、導電性モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、電極から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、電極と多孔質体とを接着する工程である。

[0036] （導電性高分子のモノマー）

導電性高分子のモノマーとしては、前記「［１］多孔質基板電極体」の項に記載の導電性高分子の原料となるモノマーを用いることができる。具体的には、３，４エチレンジオキシチオフェン（以下、ＥＤＯＴと称することがある）、アセチレン、ピロール、チオフェン、ビチオフェン、イソチオフェン、ドデシルチオフェン、イソナイトチオフェン、３－ヘキシルチオフェン、アニオン、イソチアナフテン、チアジル、フェニレン、フルオレン、ジアセチレン、アセン、パラフェニレン、チエニレンビニレン、フェニレスルフィド、又はその混合物を挙げることができる。

例えば、前記ＥＤＯＴは、下記式（２）で表される化合物である。

[化2]



(2)

[0037] 接着工程においては、モノマーを溶媒に溶解し、多孔質体のゲルに加え、図２に示すように電極に電位を印加することによって、導電性高分子を電解重合する。

溶媒中のモノマーの濃度は、適宜決定することができるが、例えば１～５００ｍＭで行うことができ、好ましくは１０～１００ｍＭである。

電解重合で印加する電位も、適宜決定することができるが、好ましくは０．５～１．５Ｖである。

[0038] 通常の電解酸化重合は溶液中で行い、作用電極に対して重合電位を印加した瞬間から重合が開始する。しかしながら、接着工程における電解重合は、ハイドロゲル内部を導電性高分子のモノマーが拡散し、作用電極表面に到達するまでに時間がかかるため、電位の印加と重合開始とにタイムラグが生じる。例えば、厚さ２ｍｍのアガロースを用いた場合は電位の印加から重合が開始するまでに約１０分を要する。この時間はゲルの厚みや種類によって異なるため、重合量の制御はクーロンメータを用いて行うことが好ましい。

重合量は、電極と多孔質体とが実質的に結合される限りにおいて、限定されるものではないが、例えば１００ｍＣ／ｃｍ^2～３００ｍＣ／ｃｍ^{2}が好ましい。

[0039] （４）剥離工程

剥離工程は、電極形成用基材から電極を剥離する工程である。

例えば、金属電極としてＡｕを用いて、ガラス基板にＡｕ電極パターンを形成した場合、前記接着工程におけるＡｕ電極と多孔質体との結合力が、Ａｕ電極とガラス基板の結合よりも強いため、ガラス基板から多孔質体を剥離することによって、多孔質基板電極体をガラス基板から剥離することができる。

[0040] また、ガラス基板との結合が強い金属電極、カーボン電極又は伸縮性電極を用いた場合は、ガラス基板に、例えばポリビニルアルコールを、予め塗布し、電極パターンを形成することによって、剥離を容易にすることができる。

[0041] （５）導電性高分子重合層形成工程

導電性高分子重合層形成工程は、電極表面に、導電性高分子のモノマーを含む電解質液を接触させ、電解重合により、前記電極表面に導電性高分子重合層を形成する工程である。

本工程では、モノマーを溶媒に溶解し、それを電極表面に接触させる。そして電極に電圧を印加することにより、電極表面に導電性高分子を重合させる。

モノマーの濃度は、適宜決定することができるが、例えば１～５００ｍＭで行うことができ、好ましくは１０～１００ｍＭである。用いる容量に対する溶媒量も適宜決定することができる。電解重合で印加する電位も、適宜決定することができるが、好ましくは０．５～１．５Ｖである。本工程で使用する導電性高分子のモノマーは、前記接着工程で用いた導電性高分子のモノマーを用いることができる。

実施例

[0042] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

《実施例１》

本実施例では、電極形成用基材としてスライドガラスを用い、多孔質体としてポリアクリルアミドを用い、そして電極材料として金を用いて多孔質基板電極体を作製した。

（１）電極パターンの形成（電極形成工程）

ＡｕｔｏＣＡＤ ２９９０（ＡｕｔｏＤｅｓｋ）を用いて電極パターンを設計した。レーザー描画装置（Ｈｅｉｄｅｌｂｅｒｇ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ）を用い、エマルジョンマスク（２ ｉｎｃｈ、ＦＵＪＩＦＩＬＭ）にパターンを描画し、現像してフォトマスクを得た。スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％エタノール 、イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、２－プロパノール中に保管した。スパッタ蒸着装置（Ｌ－３５０－Ｃ、ＡＮＥＬＶＡ）を用いて、Ａｕ（３００ｎｍ）を成膜した。Ａｕを成膜したガラス基板にポジ型フォトレジスト（ＡＺ １５００、３８ｃｐ、ＡＺ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）をスピンコート（４０００ｒｐｍ、３０ｓｅｃ）した、ガラス基板とフォトマスクを重ね、高圧水銀灯で露光（５０ ｍＪ ｃｍ$^{-2}$）した。専用現像液（ＡＺ ３００ＭＩＦ ｄｅｖｅｌｏｐｅｒ、ＡＺ Ｅｌｅｃｔｒｏｎｉｃ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ）で２分間現像した後、蒸留水で洗浄（３０ｓｅｃ×２）した。ガラス基板を金エッチング液（ＡＵＲＵＭ－３０２、関東化学株

式会社）に浸し、電極パターン以外のＡｕを除去した。アセトンに浸してフォトレジストを除去し、ガラス基板表面に電極パターンを得た。

[0043]（２）多孔質体形成工程

前記電極パターンを形成したガラス基板の上に、電極パターンを囲むように厚さ２ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置した。

一方、アクリルアミド溶液は、以下のように調製した。蒸留水にアクリルアミドを５００ｍｇ／ｍＬ、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドを２５ｍｇ／ｍＬになるように添加し、５０％（ｗ／ｖ）のモノマーストック溶液を調整した。ストック溶液を１０倍に希釈し、ＡＰＳとＴＥＭＥＤをそれぞれ０．４容量％、０．１容量％になるように添加してよく混合した。混合液を前記の枠に流し込み、室温で２時間静置することによって、アクリルアミドを重合させ、アクリルアミドゲルを形成させた。

[0044]（３）導電性高分子接着層の形成（接着工程）

蒸留水中に、ＥＤＯＴモノマー５０ｍＭ、及び$LiClO_4$（ドーパントイオン）１００ｍＭとなるように添加し、重合溶液を調整した。重合溶液を多孔質体に、０．２ｍＬ滴下し、Ａｕの電極と重合溶液とに、１．０Ｖ（ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ）の電位を印加して、重合量３００ｍＣ／ｃｍ^2、電解酸化重合を行った。

[0045]（４）剥離工程

ＰＥＤＯＴ重合の終了後に、アクリルアミドゲルを基板から剥離し、金がパターニングされたアクリルアミドゲル基板電極体を得た。

得られた多孔質基板電極体を図５（ａ）に示す。

[0046]《実施例２》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドグラスを用い、多孔質体としてアガロースを用い、そして電極材料として金を用いて多孔質基板電極体を作製した。

多孔質体として、アクリルアミドに代えてアガロースを用いてことを除いて、実施例１の操作を繰り返した。アガロース多孔質体形成工程は、以下の

通り行った。

[0047] （２）多孔質体形成工程

前記電極パターンを形成したガラス基板の上に、電極パターンを囲むように厚さ２ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置した。

一方、アガロース溶液は、以下のように調製した。蒸留水にアガロース粉末を２．８重量％になるように添加し、１００℃で加熱溶解し、アガロースのゾルを調整した。アガロースのゾルを前記の枠に流し込み、４０℃以下まで冷却することによって、アガロースゲルを形成させた。

得られた多孔質基板電極体を図５（ｂ）に示す。

[0048] 《実施例３》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドガラスを用い、多孔質体としてアガロースを用い、そして電極材料としてグラファイトを用いて多孔質基板電極体を作製した。

（１）電極パターンの形成（電極形成過程）

スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、２－プロパノール中に保管した。スライドガラスに１０重量％のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）した。７０℃オーブンで基板を加熱し、溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。

スライドガラスに厚さ２ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置した。グラファイト溶液は、１－メチル－２－ピロリドンに２５ｍｇ／ｍＬグラファイト粉末（粒径３μｍ）を添加し調製した。前記のグラファイト溶液を２００μＬ、前記の枠に流し込み、８０℃オーブンで１時間溶媒を蒸発させた。その後、枠を外し、グラファイト電極パターン基板を得た。

[0049] （２）多孔質体形成工程

スライドガラス上に、厚さ２ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置した。一方、アガロース溶液は、以下のように調製した。蒸留水にアガロース粉末を２．８重量％になるように添加し、１００℃で加熱溶解し

、アガロースのゾルを調製した。アガロースのゾルを前記の枠に流し込み、４０℃以下まで冷却することによって、アガロースゲルを形成した。

[0050] （３）導電性高分子接着層の形成

重合溶液は、蒸留水中にＥＤＯＴモノマーを５０ｍＭ、及びＬｉＣｌＯ４（ドーパントイオン）を１００ｍＭとなるように添加し、調製した。前記のアガロースゲルは適当なサイズに切り分け、重合溶液に３０分浸漬した。前記のアガロースゲルをグラファイト電極パターン上に貼り、重合溶液を０．２ｍＬ滴下した。グラファイトの電極と重合溶液とに１．２Ｖ（ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ）の電位を印加して、重合量３００ｍＣ／ｃｍ^2、電解酸化重合を行った。

[0051] （４）剥離工程

ＰＥＤＯＴ重合終了後、基板を室温の蒸留水に５分間浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させた。アガロースゲルを基板から剥離し、グラファイト電極がパターンされたアガロースゲル基板電極体を得た。

得られた多孔質基板電極体を図６に示す。

[0052] 《実施例４》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドガラスを用い、多孔質体としてポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（PAMPS）ゲルとポリアクリルアミドゲルから成るダブルネットワークゲルを用い、そして電極材料として導電性ウレタンを用いて多孔質基板電極体を作製した。

（１）電極パターンの形成（電極形成工程）

スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに１０重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オーブンを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。

重合溶液は、１－ブタノールを２ｍＬ、１Ｍ　ＥＤＯＴモノマー溶液を０

．２２ｍＬ、４００ｍＭ　ｐ－トルエンスルホン酸鉄（III）含有１－ブタノール溶液を６．５ｍＬ（ＥＤＯＴ酸化剤、ドーパントイオン）、１０重量％ポリウレタン／テトラヒドロフラン溶液を２２．５ｍＬ、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を４．１７ｍＬ混合して調製した。マイクロインジェクター（ＥｚＲＯＢＯ－Ａｃｅ　ＳＴ４０４０、岩下エンジニアリング）を用いてスライドガラスに上記の重合溶液をライン形状（幅５ｍｍ、長さ１０ｍｍ）に塗布した。６５℃のホットプレートで１０分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタンパターンを形成した。

[0053] （２）多孔質体形成工程

２種類のモノマー溶液は、以下のように調整した。モノマー溶液１は、蒸留水に２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸を１Ｍ、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドを４０ｍＭ、ＡＰＳを０．９ｍＭ、２－オキソグルタル酸（光重合開始剤）を２ｍＭになるように添加し、よく混合した。モノマー溶液２は、蒸留水にアクリルアミドを１Ｍ，Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミドを１ｍＭ、ＡＰＳを０．４ｍＭ、２－オキソグルタル酸を０．５ｍＭになるように添加し、よく混合した。

スライドガラスに厚さ０．５ｍｍのシリコーンシートで作製した四角形の枠を設置した。前記のモノマー溶液１を前記の枠に流し込み、スライドガラスで蓋をした状態で紫外線（波長２５６ｎｍ、出力８Ｗ）を室温で６時間照射しゲル化した。得られたゲルを前記のモノマー溶液２に浸漬し、遮光した状態で４℃で２４時間、モノマー溶液２をゲルに染み込ませた。その後、再度紫外線（波長２５６ｎｍ、出力８Ｗ）を室温で６時間照射し、モノマー溶液２を重合することでダブルネットワークゲルを得た。

[0054] （３）導電性高分子接着層の形成（接着工程）

ダブルネットワークゲルを前記の導電性ウレタンパターン基板に設置した。重合溶液は、蒸留水中に、ＥＤＯＴモノマーを５０ｍＭ、ＬｉＣｌＯ４（ドーパントイオン）を１００ｍＭとなるように添加して調製した。重合溶液を多孔質体に０．５　ｍＬ滴下し、導電性ウレタンと重合溶液に、１．２Ｖ

（ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ）の電位を印加して、重合量３００ｍＣ／ｃｍ^2、電解酸化重合を行った。

[0055] （４）剥離工程

ＰＥＤＯＴ重合後、基板を１００℃の蒸留水に３０分間浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させた。ダブルネットワークゲルを基板から剥離し、導電性ウレタンがパターニングされたダブルネットワークゲル基板電極体を得た。

得られた多孔質基板電極体を伸縮実験の結果を図７（ｂ）に示す。

[0056] 《実施例５》

本実施例では、金を電極材料とした多孔質基板電極体を用い、電極表面を導電性高分子ＰＥＤＯＴで被覆した。実施例１、あるいは実施例２の工程後に以下の操作を行った。

（１）導電性高分子重合層形成工程

重合溶液は、蒸留水中にＥＤＯＴモノマーを５０ｍＭ、及びＬｉＣｌＯ４（ドーパントイオン）を１００ｍＭ添加して調製した。重合溶液を多孔質基板電極体のＡｕ電極表面に１００μＬ滴下し、電極と重合溶液とに１．０Ｖ（ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ）の電位を印加して、重合量１５０ｍＣ／ｃｍ^2、電解酸化重合を行い、導電性高分子重合層を電極表面に形成した。

得られた多孔質基板重合電極体を図９（ａ）に示す。

[0057] （２）インピーダンス計測

前記の多孔質基板電極体のＡＣインピーダンススペクトルを、０．１ＭのＬｉＣｌＯ$_4$水溶液中で±５ｍＶの強度で測定した。結果を図９（ｂ）に示す。

[0058] 《実施例６》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドガラスと針を用い、多孔質体としてダブルネットワークゲルを用い、そして電極材料として導電性ウレタンを用いて多孔質基板電極体を作製した。

（１）電極パターンの形成（電極形成工程）

スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノー

ルーイソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに１０重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オーブンを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。

重合溶液は、実施例４（１）記載の溶液を使用した。マイクロインジェクター（ＥｚＲＯＢＯ－Ａｃｅ　ＳＴ４０４０、岩下エンジニアリング）を用いて前記のスライドガラスに重合溶液を１ｃｍ角の四角形に塗布した。６５℃のホットプレートで１０分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタンを得た。

基板を１００℃の蒸留水に３０分浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させ、導電性ウレタンを基板から剥離した。直径１．４ｍｍの針に５重量%のポリビニルアルコール溶液を犠牲層としてディップコートした後、前記の導電性ポリウレタンを巻き付け、針状導電性ポリウレタンを得た。

[0059] （２）導電性高分子接着層の形成（接着工程）

多孔質体は、実施例４（２）記載のダブルネットワークゲルを用いた。重合溶液は、蒸留水中に、ＥＤＯＴモノマー５０ｍＭ、及びＬｉＣｌＯ４（ドーパントイオン）１００ｍＭとなるように添加して調製した。前記の針状導電性ウレタンをダブルネットワークゲルに刺した状態で重合溶液に浸漬し、針と重合溶液とに、１．２Ｖ（ｖｓ．Ａｇ／ＡｇＣｌ）の電位を印加して、重合量３００ｍＣ／ｃｍ^2、電解酸化重合を行った。

[0060] （３）剥離工程

ＰＥＤＯＴ重合後、多孔質体を１００℃の蒸留水に３０分浸漬し、ポリビニルアルコール犠牲層を溶解させ、導電性ウレタンを針から剥離した。針を多孔質体から抜き、ダブルネットワークゲル基板電極体を得た。

得られたキュービック状の多孔質基板電極体の圧縮実験の結果を図１１に示す。

[0061] 《参考例１》

本参考例では、実施例１で得られた多孔質体基板電極体及び多孔質細胞保持体を用いて蛍光試薬Propidium Iodide（ＰＩ）をエレクトロポレーションで導入した。ＰＩは細胞膜不透過性の蛍光試薬である。

（１）細胞ゲルシートの作製（細胞保持体取得工程）

ＦＢＭ培地にフィブリノーゲンとアプロチニンをそれぞれ３０ｍｇ／ｍＬ及び１ｍｇ／ｍＬになるように添加し、フィブリノーゲン溶液を調整した。ＦＢＭ培地にトロンビンを２０Ｕｎｉｔｓ／ｍＬになるように添加し、トロンビン溶液を調整した。

正常ヒト皮膚線維芽細胞ＮＨＤＦ－Ｎｅｏ株を、培養用培地（ＦＢＭ培地（タカタバイオ株式会社）５００ｍＬに、ｈＦＧＦ－Ｂを０．５ｍＬ、ＦＢＳを１０ｍＬ、ＧＡ－１０００（５０ｍｇ／ｍＬゲンタマイシン及び５０μｇ／ｍＬアンホテリシンＢ）を０．５ｍＬ添加）を用いて、２４ウェルプレートで、コンフルエントになるまで培養した。細胞を傷つけないように注意しながらプレート内の培地を抜いた。ピペットを用いてＰＢＳ（－）を静かに注ぎ、細胞を洗浄した。ＰＢＳ（－）を抜いた後、細胞上に前記のフィブリノーゲン溶液及びトロンビン溶液を等量添加した。４時間、３７℃でインキュベートし、ゲル化およびゲル表面への細胞の付着を促した。細胞培養基板（２４ウェルプレート）からフィブリンゲルを剥離し、細胞が表面に固定化され多孔質細胞保持体（細胞ゲルシート）を得た。

[0062] （２）ＰＩの導入（導入工程）

ＰＩ溶液は、エレクトロポレーション用バッファ（Hyposmolar buffer、eppendorf）にＰＩを１．０ｍｇ／ｍＬになるように添加することによって作製した。得られたＰＩ溶液は、使用までアルミホイルで遮光して３７℃のウォーターバス内で保温した。

前記参考例１で得られた多孔質体基板電極体（ハイドロゲル基板電極）を、ＦＢＭ培地（タカラバイオ株式会社）に浸漬し、３７℃で２時間インキュベートした。多孔質体基板電極体上に、前記ＰＩ溶液を、数滴、滴下した。その上から、前記工程（１）で得られた多孔質細胞保持体（細胞ゲルシート

）の細胞面が、多孔質体基板電極体の電極面に密着するように貼り合わせた。エレクトロポレーター（ＣＵＹ２１ＥＤＩＴII、株式会社ベックス）電極体の金電極に接続し、８０Ｖ、０．１ｍｓｅｃ、及び３０パルス（１Ｈｚ周期）の条件で、電気パルスを印加した。

生細胞を染色するために、細胞ゲルシート上からＣａｌｃｅｉｎ－ＡＭ溶液を滴下し、インキュベータ内で１時間培養した。蛍光顕微鏡を用いて細胞の蛍光観察を行い、ＰＩの取り込みの評価と生細胞判定を行った。結果を図１２に示す。

[0063] 図１２（Ｅ）に示すように、電極間の細胞にＰＩ由来の赤色蛍光が観察され、ＰＩが細胞内に取り込まれたことが分かる。図１２（Ｆ）は、Ｃａｌｃｅｉｎ－ＡＭを生細胞に取り込ませ、ＰＩ由来の赤色蛍光と、Ｃａｌｃｅｉｎ－ＡＭ由来の緑色蛍光を同時に観察した蛍光写真である。電極と電極の中間に位置する細胞に、赤色蛍光及び緑色蛍光が確認され、生細胞にＰＩを導入されたことが分かる。

但し、電極付近の細胞、及び図１２（Ｄ）に見られる気泡に近い細胞は、緑色蛍光が弱く、死細胞であると考えられる。細胞の生存率は約５０％程度であった。

[0064] 《参考例２》

本参考例では、実施例５で製造した、多孔質基板重合電極体を用いて、付着細胞へのＰＩの導入を行った。

実施例１で製造された多孔質基板電極体に代えて、実施例５で製造された多孔質基板重合電極体を用いたこと、及びパルス条件を６０Ｖ、０．１ｍｓｅｃ、及び３０パルス（１Ｈｚ周期）としたことを除いては、参考例１の操作を繰り返した。結果を図１３に示す。

電極間の細胞にＰＩ由来の赤色蛍光が観察され、ＰＩが細胞内に取り込まれた。また図１３（Ｃ）の写真から分かるように電極付近での、気泡の発生がなかった。また、図１３（Ｅ）は、Ｃａｌｃｅｉｎ－ＡＭを生細胞に取り込ませ、ＰＩ由来の赤色蛍光とＣａｌｃｅｉｎ－ＡＭ由来の緑色蛍光を同時

に観察した蛍光写真である。ＰＩが導入された細胞のほとんどが生細胞であった。生存率は８０％を超えていた。すなわち、多孔質基板重合電極体を用いることにより、細胞の生存率を更に上昇させることができる。

[0065] 《実施例７》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドガラスを用い、多孔質体としてポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸（PAMPS）ゲルとポリアクリルアミドゲルから成るダブルネットワークゲルを用い、そして電極材料として導電性ウレタンを用いて多孔質基板電極体を作製した。電極パターンは、スピンコーター及びカッティングプロッターを用いて作製した。

（１）電極パターンの形成（電極形成工程）

スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに１０重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オーブンを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。

重合溶液（ＥＤＯＴ／ＰＵ溶液）は、１－ブタノールを２ｍＬ、１Ｍ　ＥＤＯＴモノマー溶液を０．２２ｍＬ、４００ｍＭ　ｐ－トルエンスルホン酸鉄（III）含有１－ブタノール溶液を６．５ｍＬ（ＥＤＯＴ酸化剤、ドーパントイオン）、１０重量%ポリウレタン／テトラヒドロフラン溶液を２２．５ｍＬ、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を４．１７ｍＬ混合して調製した。スピンコーターを用いてスライドガラスに上記の重合溶液を、７５０ｒｐｍ、３０秒で塗布した。１００℃のホットプレートで１０分間加熱し、溶媒の蒸発と重合反応の進行を促すことで導電性ウレタン（ＰＥＤＯＴ／ＰＵ）の薄膜を形成した。

カッティングプロッター（Craft ROBO Pro, Graphtec, Japan）で所望のパターンを切り出した。ＰＥＤＯＴ／ＰＵ薄膜の余分な部分は水中でピンセッ

トを用いて除去し、ＰＥＤＯＴ／ＰＵの配線パターンを得た。

[0066] 実施例４の「（２）多孔質体形成工程」、「（３）導電性高分子接着層の形成（接着工程）」、及び「（４）剥離工程」の操作を繰り返して、多孔質基板電極体を得た（図１４）。

[0067] 《実施例８》

本実施例では、電極形成用基板としてスライドガラスを用い、インクジェットプリンターを用いて電極パターンの作製を行った（図１５）。

（１）電極パターンの形成（電極形成工程）

スライドガラスを適当なサイズに切り分け、アセトン、８６％　エタノール－イソプロパノール、蒸留水の順で１５分ずつ超音波洗浄し、イソプロパノール中に保管した。スライドガラスに１０重量%のポリビニルアルコール水溶液をスピンコート（１０００ｒｐｍ、２０秒）し、７０℃オーブンを用いた基板の加熱により溶媒を蒸発させてポリビニルアルコール犠牲層を形成した。

重合溶液（ＥＤＯＴ／ＰＵ溶液）は、１－ブタノールを２ｍＬ、１Ｍ　ＥＤＯＴモノマー溶液を０．２２ｍＬ、４００ｍＭ　ｐ－トルエンスルホン酸鉄（III）含有１－ブタノール溶液を６．５ｍＬ（ＥＤＯＴ酸化剤、ドーパントイオン）、１０重量%ポリウレタン／テトラヒドロフラン溶液を２２．５ｍＬ、アニソール（溶媒の蒸発抑制用）を４．１７ｍＬ混合して調製した。インクジェットプリンター（SIJ Technology, PR150）にＥＤＯＴ／ＰＵ溶液を充填し、100℃のホットプレート上のスライドガラス上へ、配線パターンを描画し、ＰＥＤＯＴ／ＰＵの配線パターンを得た。

[0068] 《実施例９》

本実施例では、実施例７で得られた多孔質基板電極体の乾燥を行った。

多孔質基板電極体を２５℃の空気中で、１２時間放置して乾燥させた。多孔質基板電極体は１／４の体積に縮んだ。乾燥した多孔質基板電極体を水に浸漬することによって、５分で元の体積に回復した（図１６）。多孔質基板電極体の電極の剥離は起こらなかった。また、通電を行ったところ、抵抗の

上昇も見られなかった。

[0069] 《実施例１０》

本実施例では、実施例７で得られた多孔質基板電極体の滅菌を行った。

多孔質基板電極体を、高温高圧（１２１℃，２気圧）の飽和水蒸気で２０分間の加熱処理を行った。多孔質基板電極体の電極の剥離は起こらなかった。また、滅菌前の多孔質基板電極体（図１７ａ）及び滅菌前の多孔質基板電極体（図１７ｂ）で、導電率は変化しなかった（図１７ｃ）。

[0070] 《実施例１１》

本実施例では、実施例１０で滅菌した多孔質基板電極体上で、細胞培養を行った。

多孔質基板電極体の表面でＣ２Ｃ１２細胞（筋肉細胞）又はＮＧ１０８－１５細胞（運動神経細胞）の培養を行い、その電極表面への接着性を評価した。結果を図１８に示す。細胞吸着タンパク質や接着因子を用いていないにも拘らず、どちらの細胞もほぼ全く死滅することなく多孔質基板電極体の表面で接着及び増殖していた。また、この培養状態を数日間維持し続けても、死細胞の増加は観察されなかった。従って、本発明の多孔質基板電極体は、細胞に対して優れた生体適合性（非毒性）を有していた。図の矢印で示した通り、神経細胞の場合には隣接する細胞へ向かって神経突起を長く伸ばす様子も確認でき、多孔質基板電極体が細胞間相互作用に対しても非常に有利な基板として利用可能であることも同時に分かった。

[0071] 《導電性高分子接着層の撮影》

実施例７で得られた多孔質基板電極体の電極と、ハイドロゲルとの界面を光学顕微鏡で撮影した。図１９に示すように電極と、ハイドレオゲルとが、導電性高分子接着層によって、強固に接着していることがわかった。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の多孔質基板電極体は、エレクトロポレーション用の電極、体表に貼って用いる診断治療器具の電極、体内埋め込み式の神経又は筋肉の計測制御の電極、神経又は筋肉細胞の培養用の電極、又は体内に埋め込む圧力・ひ

ずみセンサの電極として用いることができる。

以上、本発明を特定の態様に沿って説明したが、当業者に自明の変形や改良は本発明の範囲に含まれる。

請求の範囲

[請求項1] 電極が、多孔質体に導電性高分子接着層によって接着している多孔質基板電極体。

[請求項2] 前記電極が、金属電極、伸縮性電極、カーボン電極及びそれらの複合材料電極からなる群から選択される１つ以上であることを特徴とする多孔質基板電極体。

[請求項3] 前記電極が、金、グラファイト、又は導電性ウレタンである、請求項１又は２に記載の多孔質基板電極体。

[請求項4] 電極が多孔質体上への配設、又は多孔質体内への埋設によって、接着している請求項１～３のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項5] 前記電極の表面に、更に導電性高分子重合層を有する請求項１～４のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項6] 前記導電性高分子が、ポリ（３，４エチレンジオキシチオフェン）、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリビチオフェン、ポリイソチオフェン、ポリドデシルチオフェン、ポリイソナイトチオフェン、ポリ－３－ヘキシルチオフェン、ポリアニオン、ポリイソチアナフテン、ポリチアジル、ポリフェニレン、ポリフルオレン、ポリジアセチレン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリフェニレスルフィドからなる群から選択される１つ以上の導電性高分子である、請求項１～５のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項7] 前記多孔質体がゲルである請求項１～６のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項8] 前記多孔質体がハイドロゲルである請求項１～７のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項9] 前記多孔質体が、アガロースゲル、コラーゲンゲル、グルコマンナンゲル、ポリアクリルアミドゲル、ポリアクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、フィブリンゲル、ポリビニルアルコールゲル、ポ

リヒドロキシエチルメタクリレートゲル、シリコーンハイドロゲル、ポリビニルピロリドンゲル、ポリエチレングリコールゲル、ポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ゲル、アルギン酸ゲル、カラギーナンゲル、キトサンゲル、ポリＮイソプロピルアクリルアミドゲル、アクリル酸ゲル、ポリスチレンスルホン酸ゲル、及びそれらの２つ以上の複合ゲルからなる群から選択される１つ以上の多孔質体である、請求項１～８のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項10] 乾燥及び／又は滅菌された請求項１～９のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項11] エレクトロポレーション用である、請求項１～１０のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体。

[請求項12] （１）電極形成用基材に、電極を形成する工程、

（２）電極形成用基材に形成された電極に接触するように、多孔質体を形成する工程、

（３）導電性高分子モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、電極から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、電極と多孔質体とを接着する工程、

（４）電極形成用基材と、電極とを剥離する工程、

を含む多孔質基板電極体の製造方法。

[請求項13] （５）電極の表面に、導電性高分子のモノマーを含む電解質液を接触させ、電解重合により、前記電極面に導電性高分子重合層を形成する工程、を更に含む請求項１２に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

[請求項14] 前記電極形成用基材がガラス板であり、そして電極が金属電極、伸縮性電極、及びカーボン電極からなる群から選択される１つ以上である、請求項１２又は１３に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

[請求項15] 前記電極形成用基材がガラス板であり、そして電極が金、グラファ

イト、又は導電性ウレタンである、請求項１２～１４のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

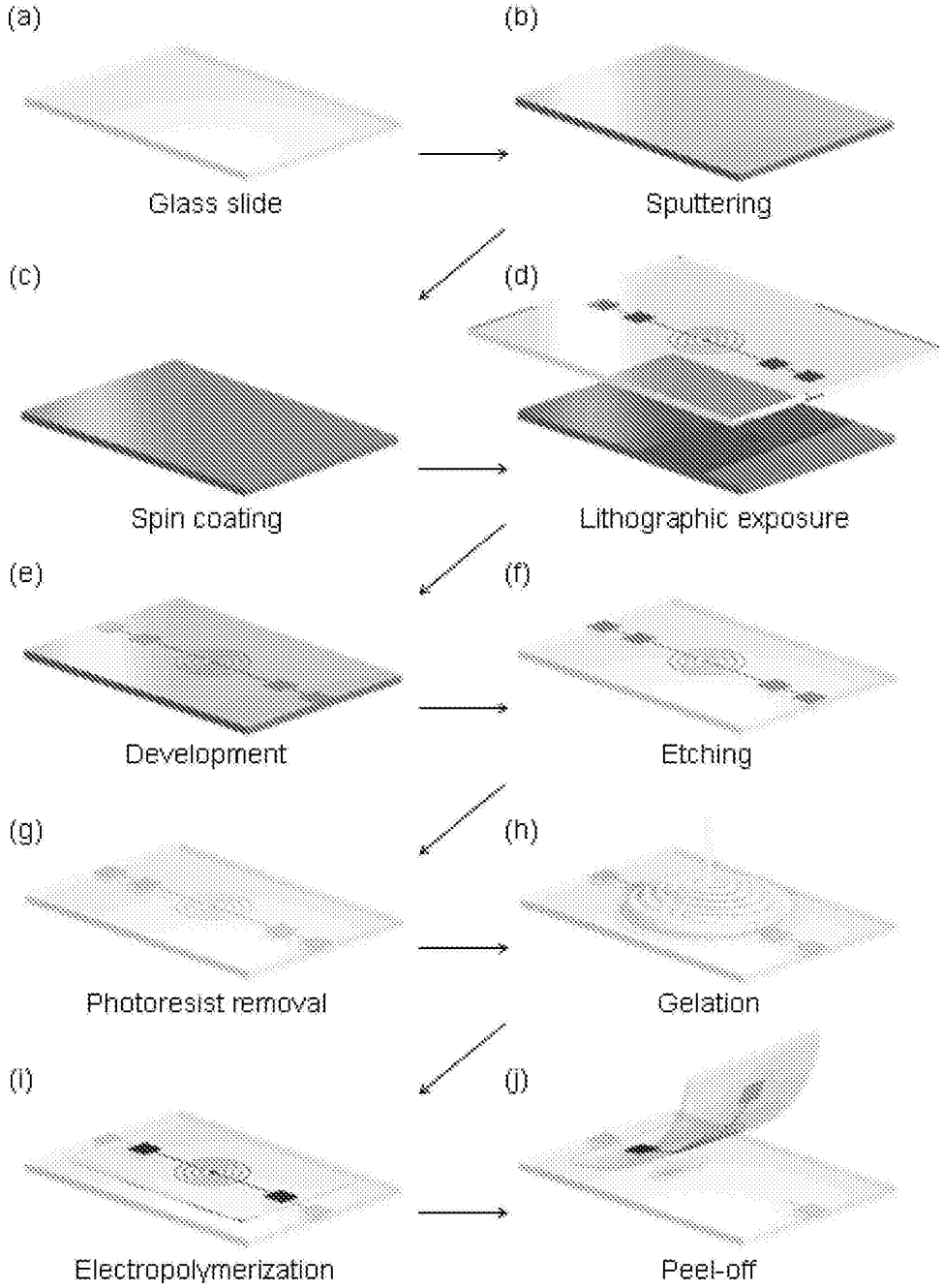
[請求項16] 前記電極形成工程（１）が、棒状の電極形成用基材の側周面に、電極を形成する工程であり、

前記多孔質体の形成工程（２）が、前記電極が形成された棒状の電極形成用基材の周囲に多孔質体を形成する工程、または前記電極が形成された棒状の電極形成用基材を多孔質体に挿入する工程である、請求項１２～１５のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

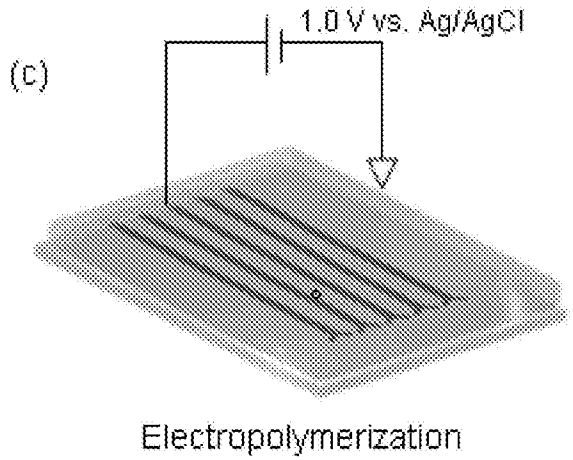
[請求項17] 前記導電性高分子のモノマーが、３，４エチレンジオキシチオフェン、アセチレン、ピロール、チオフェン、ビチオフェン、イソチオフェン、ドデシルチオフェン、イソナイトチオフェン、３－ヘキシルチオフェン、アニオン、イソチアナフテン、チアジル、フェニレン、フルオレン、ジアセチレン、アセン、パラフェニレン、チエニレンビニレン、及びフェニレスルフィドからなる群から選択される１つ以上のモノマーである、請求項１２～１６のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

[請求項18] 前記多孔質体が、アガロースゲル、コラーゲンゲル、グルコマンナンゲル、ポリアクリルアミドゲル、ポリアクリルアミド-２-メチルプロパンスルホン酸、フィブリンゲル、ポリビニルアルコールゲル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートゲル、シリコーンハイドロゲル、ポリビニルピロリドンゲル、ポリエチレングリコールゲル、ポリ２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ゲル、アルギン酸ゲル、カラギーナンゲル、キトサンゲル、ポリＮイソプロピルアクリルアミドゲル、アクリル酸ゲル、ポリスチレンスルホン酸ゲル、及びそれらの２つ以上の複合ゲルからなる群から選択される１つ以上の多孔質体である、請求項１２～１７のいずれか一項に記載の多孔質基板電極体の製造方法。

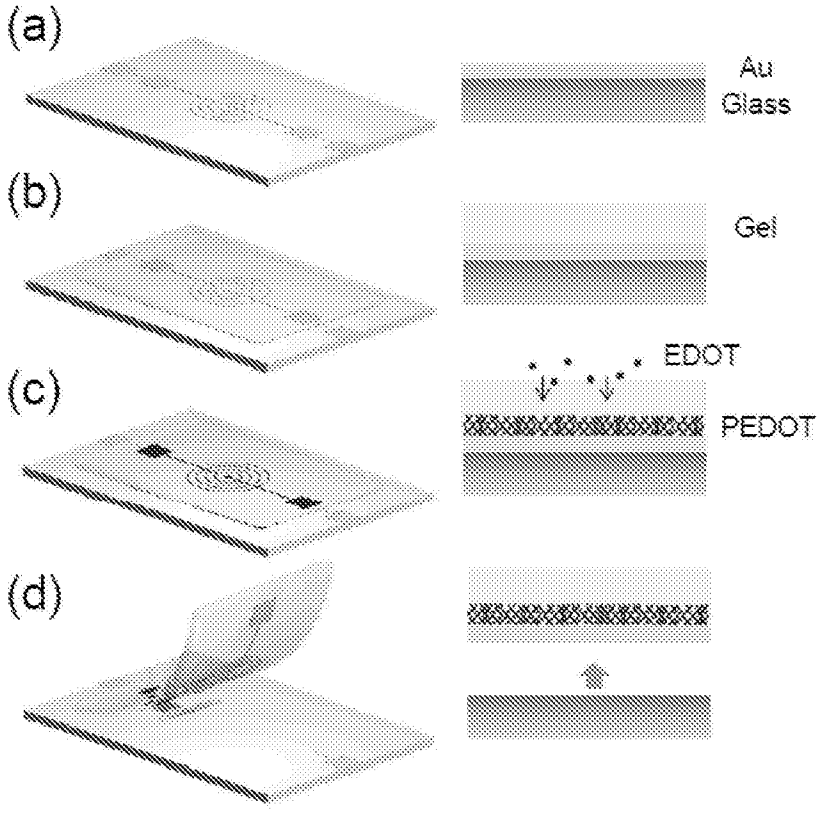
[図1]


(a)
Glass slide
(b)
Sputtering
(c)
Spin coating
(d)
Lithographic exposure
(e)
Development
(f)
Etching
(g)
Photoresist removal
(h)
Gelation
(i)
Electropolymerization
(j)
Peel-off

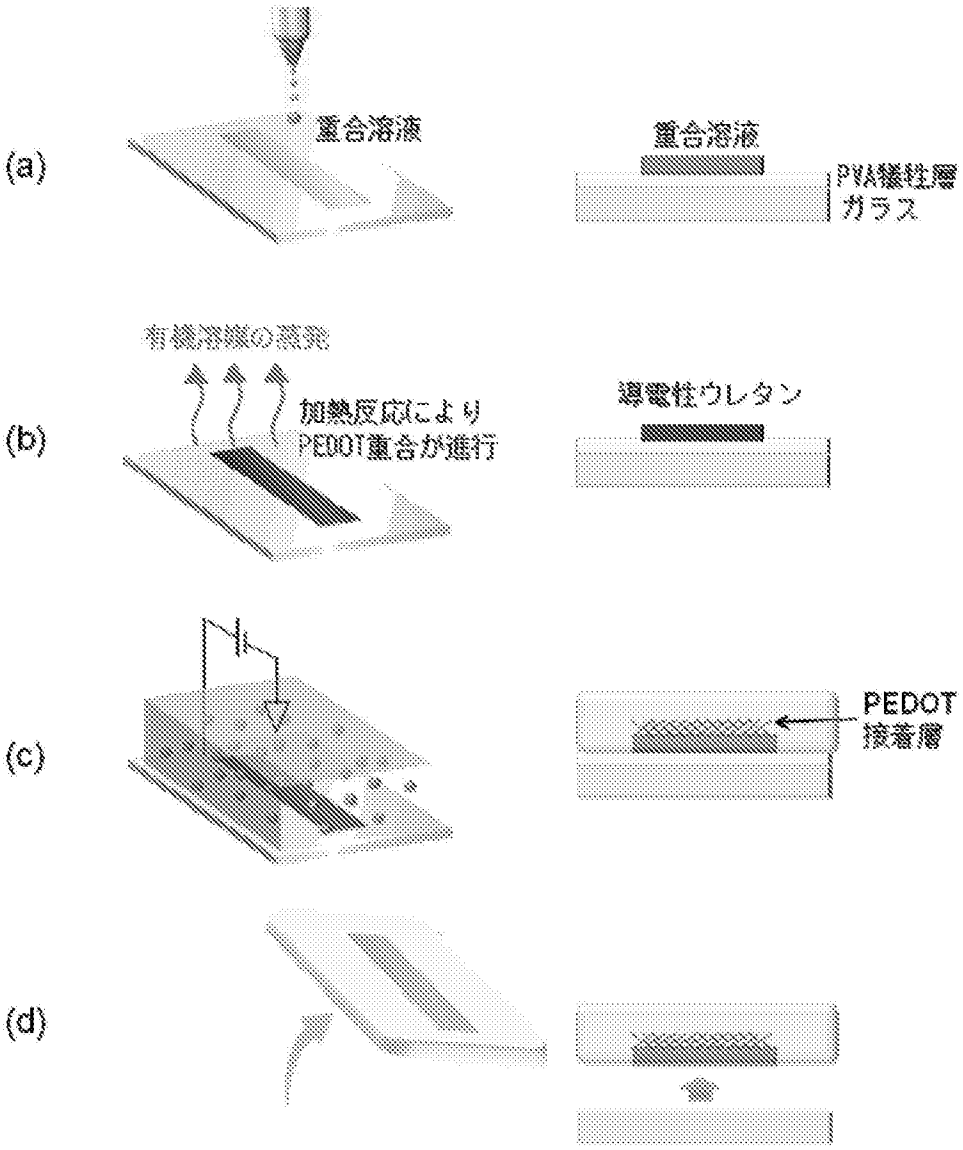
[図2]


1.0 V vs. Ag/AgCl
(c)
Electropolymerization

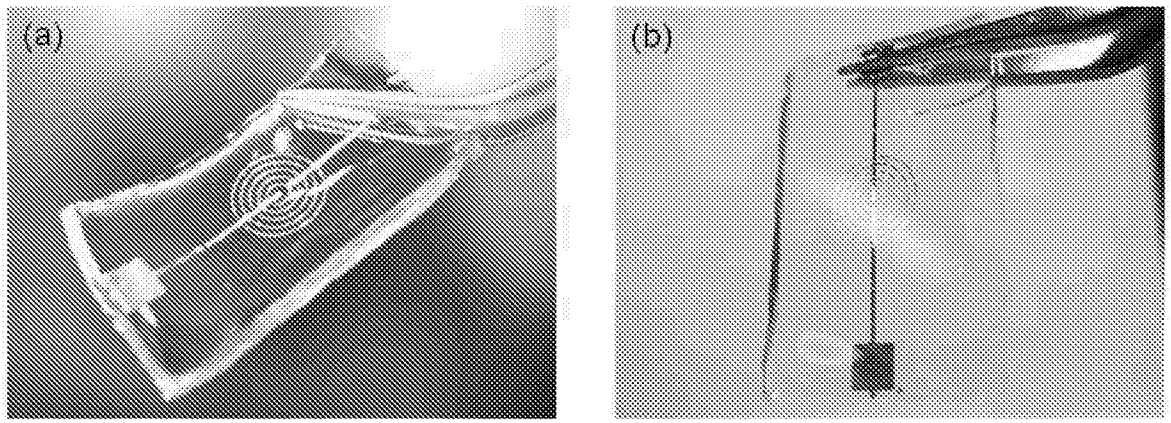
[図3]



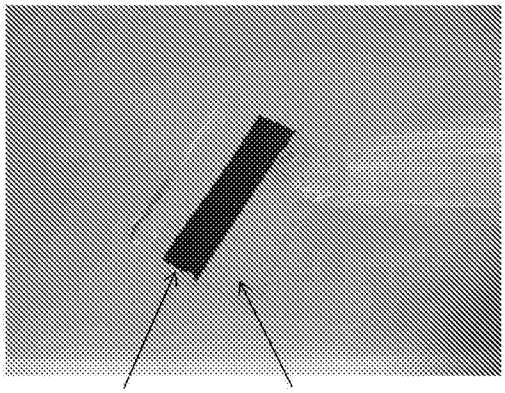
[図4]


(a)
重合溶液
重合溶液
PVA犠牲層
ガラス
有機溶媒の蒸発
(b)
加熱反応により
PEDOT重合が進行
導電性ウレタン
(c)
PEDOT
接着層
(d)

[図5]

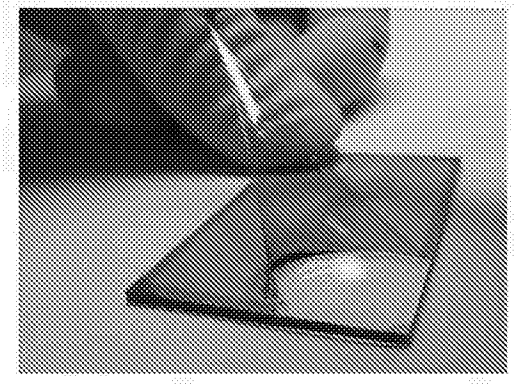

(a)
(b)

[図6]

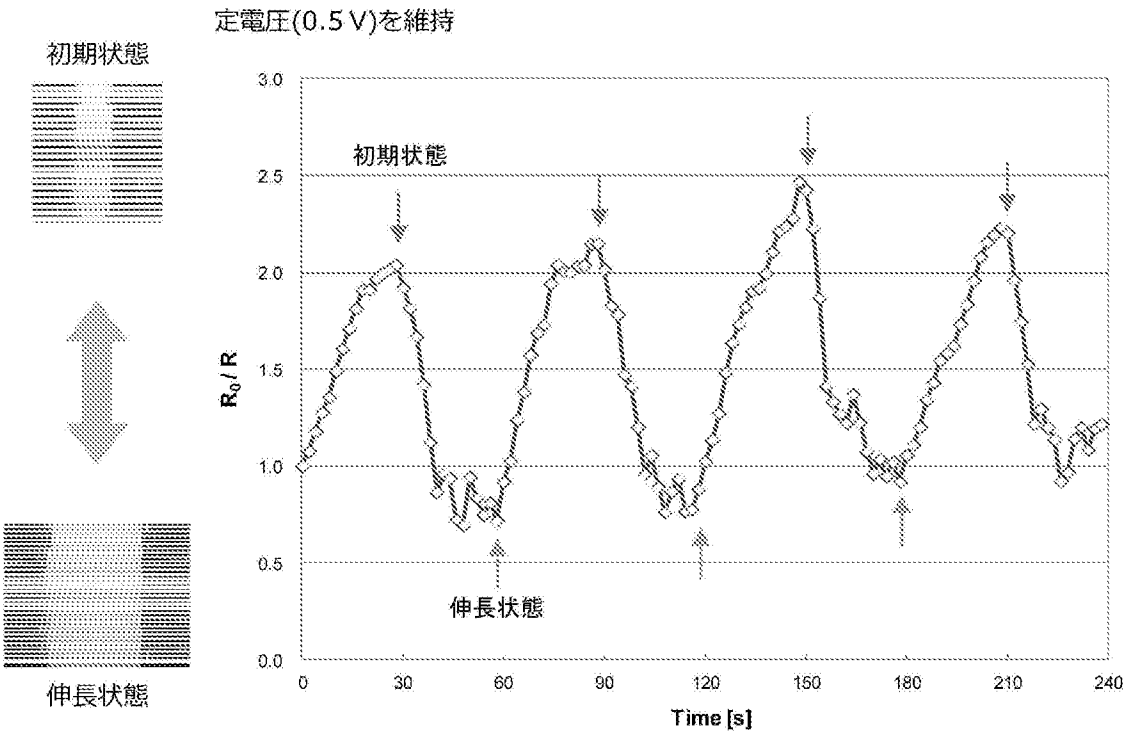

グラファイト電極
アガロースゲル

[図7]

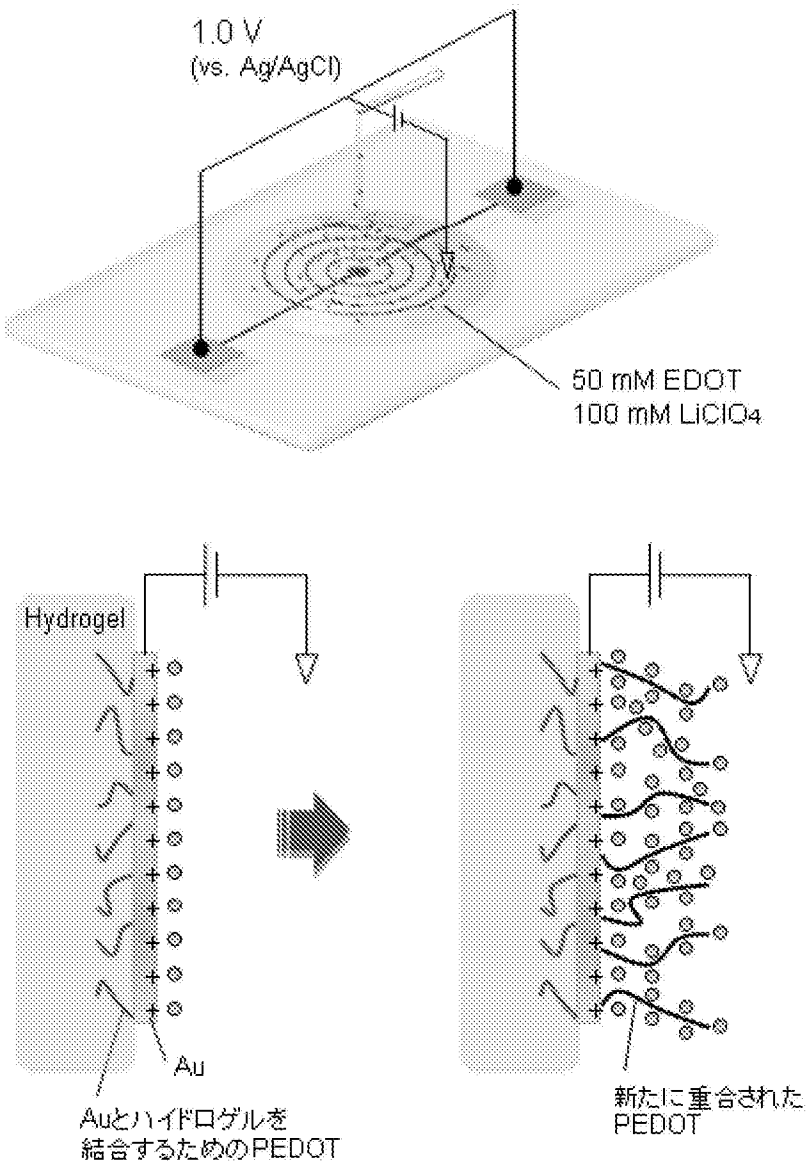
（A）



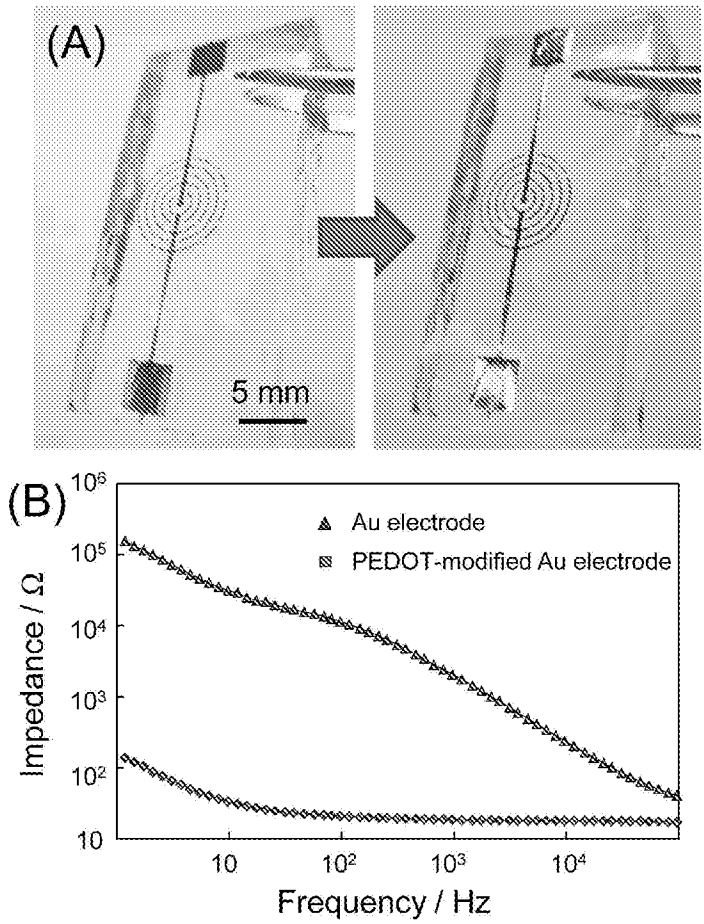
（B）


定電圧(0.5 V)を維持
初期状態
伸長状態
初期状態
伸長状態
R_0 / R
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
30
60
90
120
150
180
210
240
Time [s]

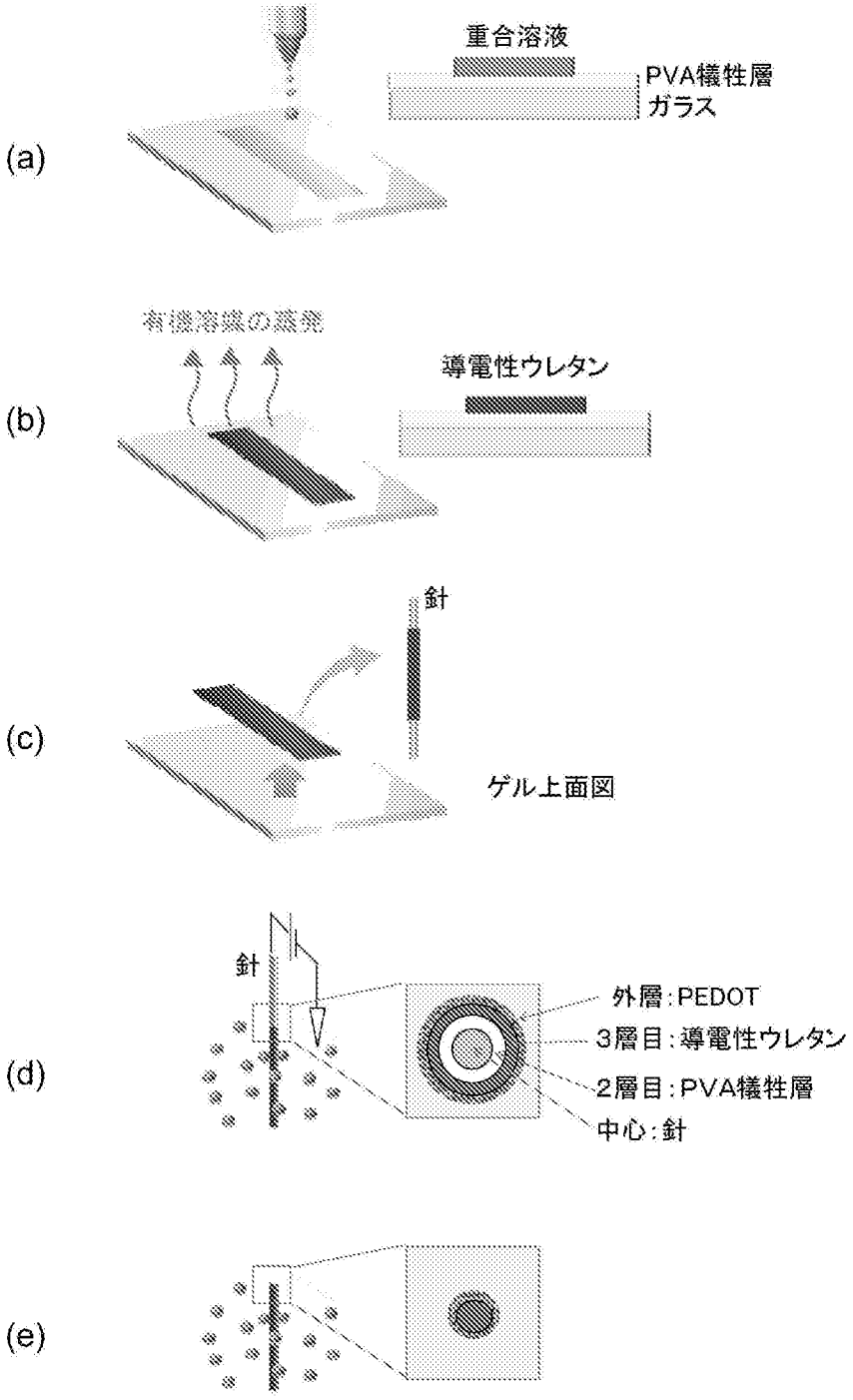
[図8]


1.0 V
(vs. Ag/AgCl)
50 mM EDOT
100 mM LiClO4
Hydrogel
Au
Auとハイドロゲルを
結合するためのPEDOT
新たに重合された
PEDOT

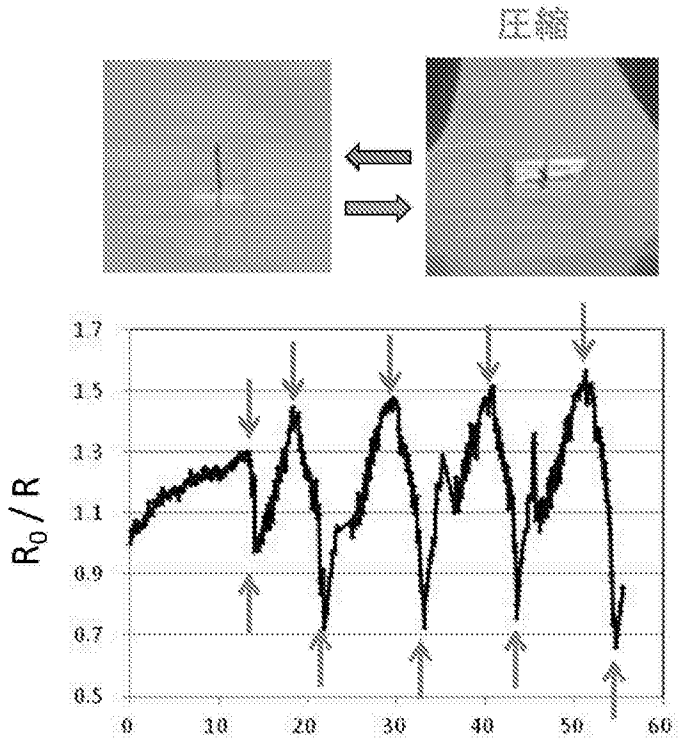
[図9]


(A)
5 mm
(B)
Au electrode
PEDOT-modified Au electrode
Impedance / Ω
Frequency / Hz
10⁶
10⁵
10⁴
10³
10²
10
10
10²
10³
10⁴

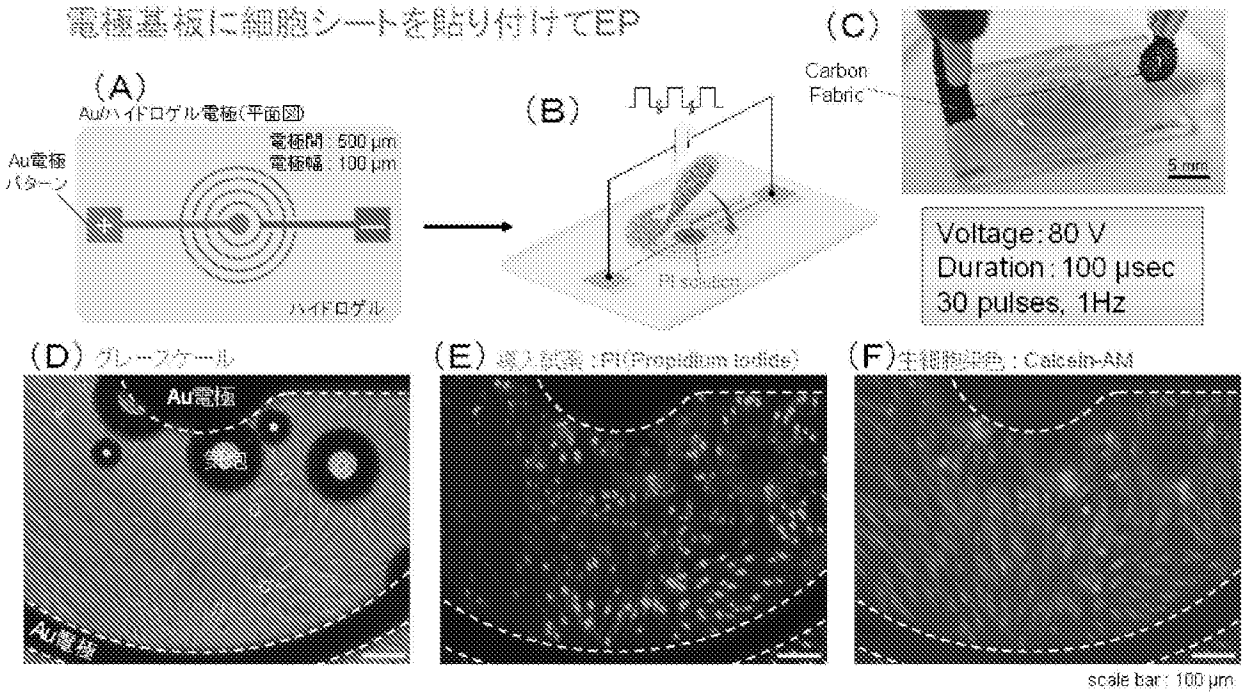
[図10]


(a)
重合溶液
PVA犠牲層
ガラス
(b)
有機溶媒の蒸発
導電性ウレタン
(c)
針
ゲル上面図
(d)
針
外層:PEDOT
3層目:導電性ウレタン
2層目:PVA犠牲層
中心:針
(e)

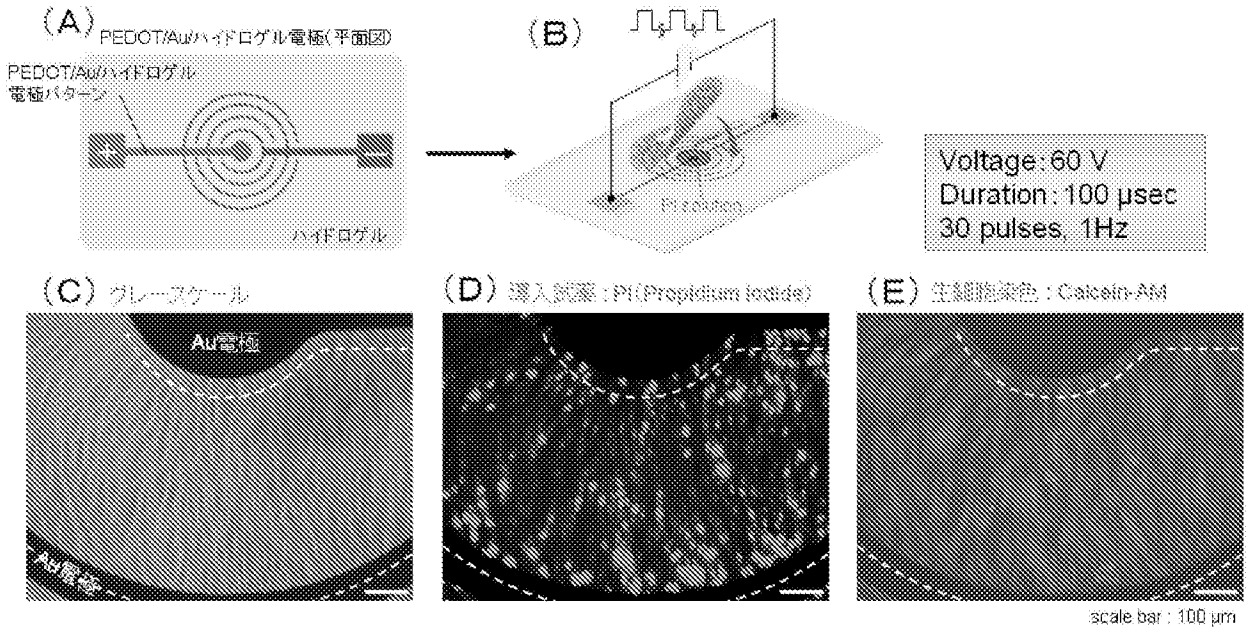
[図11]


圧縮
R_0 / R
1.7
1.5
1.3
1.1
0.9
0.7
0.5
0
10
20
30
40
50
60

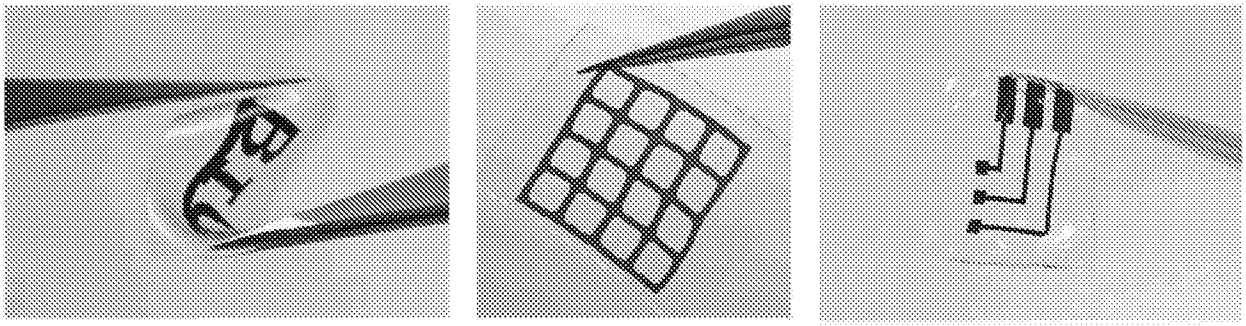
[図12]


電極基板に細胞シートを貼り付けてEP
(A)
Auハイドロゲル電極(平面図)
Au電極
パターン
電極間：500 μm
電極幅：100 μm
ハイドロゲル
(B)
PI solution
(C)
Carbon
Fabric
5 mm
Voltage: 80 V
Duration: 100 μsec
30 pulses, 1Hz
(D) グレーフケール
Au電極
Au電極
(E) 導入試薬：PI(Propidium iodide)
(F)生細胞染色：Calcein-AM
scale bar : 100 μm

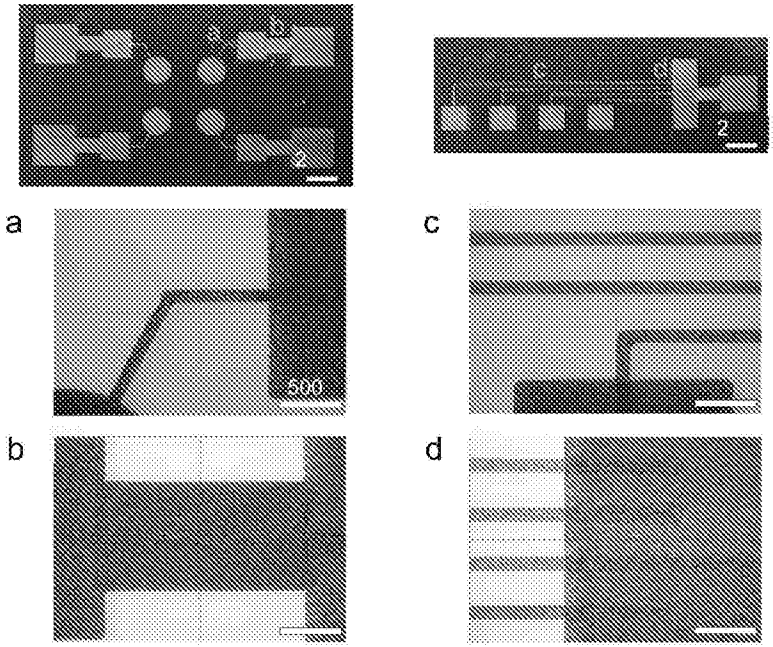
[図13]


(A) PEDOT/Auハイドロゲル電極(平面図)
PEDOT/Auハイドロゲル
電極パターン
ハイドロゲル
(B)
Pt electrode
Voltage: 60 V
Duration: 100 μsec
30 pulses, 1Hz
(C) グレースケール
Au電極
Au電極
(D) 導入試薬：PI(Propidium Iodide)
(E) 生細胞染色：Calcein-AM
scale bar : 100 μm

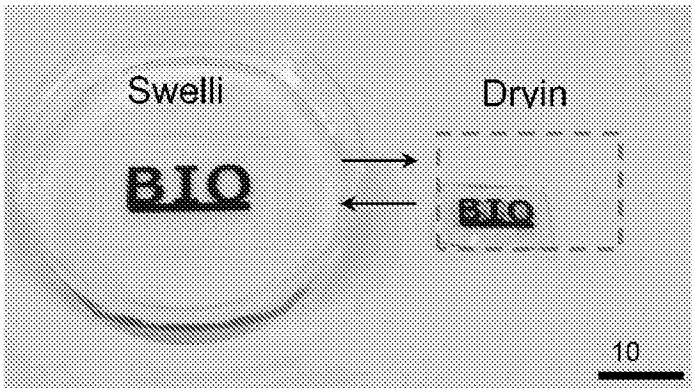
[図14]



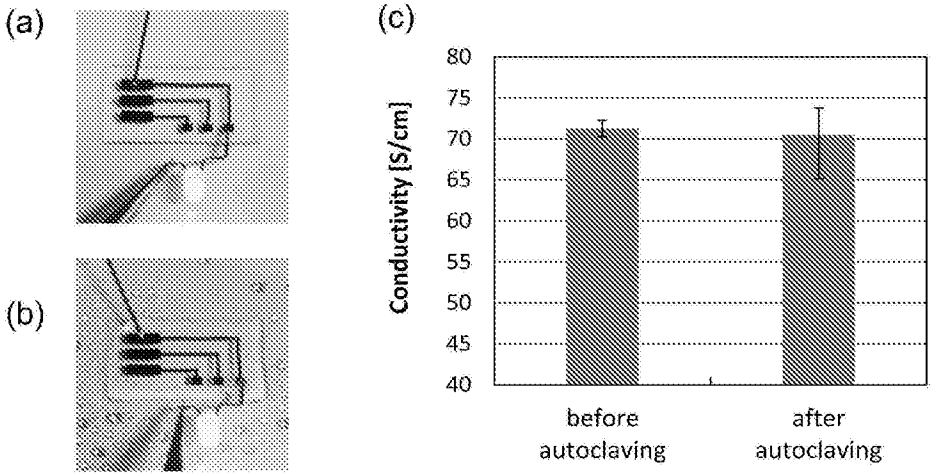
[図15]


a
c
b
d
500

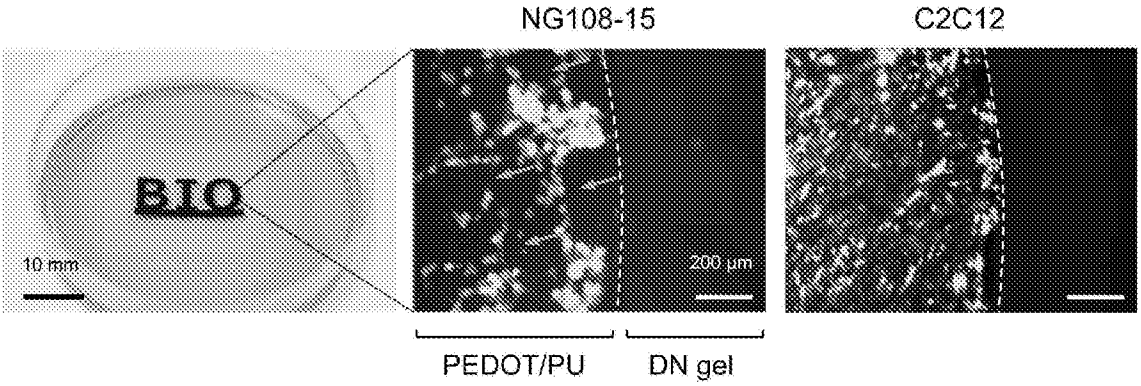
[図16]



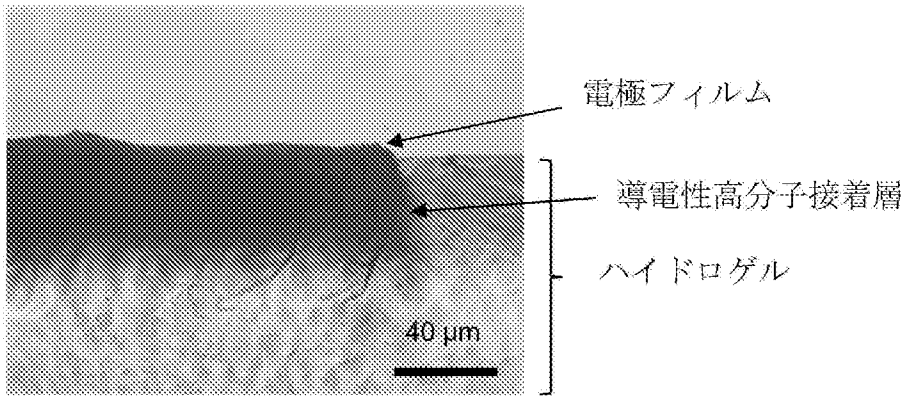
[図17]



[図18]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058947

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
A61N1/04(2006.01)i, *C08J9/42*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
A61N1/04, C08J9/42

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 Y A	WO 2012/124216 A1 (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0033], [0051], [0054]; fig. 2 (Family: none)	1-4,7-11 5 6,12-18
Y A	JP 2008-136684 A (Tohoku University), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraphs [0002], [0007], [0011] (Family: none)	5 1-4,6-18
A	WO 2008/096332 A1 (COMPEX MEDICAL S.A.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-18

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 June, 2014 (13.06.14)	24 June, 2014 (24.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058947

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/118800 A1 (Tohoku University), 29 September 2011 (29.09.2011), paragraphs [0021] to [0030]; fig. 1, 2 & US 2013/0126220 A1 & EP 2554365 A1	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/058947

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1 (WO 2012/124216 A1 (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0033], [0051], [0054], fig. 2) sets forth a porous substrate electrode body of the invention of claims 1-4 of this international application. Consequently, the invention of claims 1-4 does not have a special technical feature since it is not novel over document 1.

Next, a special technical feature was found in the invention of claim 5.

Accordingly, claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

Meanwhile, the inventions of claims 1-4 having no special technical feature are classified into Invention 1.

(Invention 1) claims 1-11:

A porous substrate electrode body wherein an electrode is bonded to a porous body by means of a conductive polymer adhesive layer and the surface of the electrode is provided with a conductive polymer polymerized layer.

(Invention 2) claims 12-18:

A method for producing a porous substrate electrode body, which comprises a step wherein an electrode and a porous body are bonded with each other by performing an electropolymerization in an electrolyte solution containing a monomer for a conductive polymer so that a conductive polymer adhesive layer is formed from the electrode into the porous body.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８９４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61N1/04(2006.01)i, C08J9/42(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　A61N1/04, C08J9/42

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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 Y A	WO 2012/124216 A1（積水化成品工業株式会社）2012.09.20, [0033], [0051], [0054], 第２図（ファミリーなし）	1-4, 7-11 5 6, 12-18
Y A	JP 2008-136684 A（国立大学法人東北大学）2008.06.19, 【0002】, 【0007】, 【0011】（ファミリーなし）	5 1-4, 6-18
A	WO 2008/096332 A1 (COMPEX MEDICAL S.A.) 2008.08.14, 全文, 全図（ファミリーなし）	1-18

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．０６．２０１４	２４．０６．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　３Ｉ　３７３５
佐藤　智弥
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３８６

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
A	WO 2011/118800 A1 (国立大学法人東北大学) 2011.09.29, [0021]-[0030], 第1, 2図 & US 2013/0126220 A1 & EP 2554365 A1	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５８９４７

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
（別紙参照）

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献１(WO 2012/124216 A1（積水化成品工業株式会社）2012.09.20, [0033], [0051], [0054], 第２図）には、請求項１乃至４に係る発明の多孔質基板電極体が記載されており、請求項１乃至４に係る発明は、文献１により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。次に、請求項５に係る発明に特別な技術的特徴が発見された。そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する２の発明に区分される。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項１乃至４に係る発明は、発明１に区分する。

（発明１）請求項1-11：電極が多孔質体に導電性高分子接着層によって接着し、電極の表面に導電性高分子重合層を有する多孔質基板電極体。

（発明２）請求項12-18：導電性高分子モノマーを含む電解質液中で電解重合を行い、電極から多孔質体中に導電性高分子接着層を形成させることによって、電極と多孔質体とを接着する工程を含む多孔質基板電極体の製造方法。