

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4685089号  
(P4685089)

(45) 発行日 平成23年5月18日 (2011.5.18)

(24) 登録日 平成23年2月18日 (2011.2.18)

(51) Int.Cl. F I  
GO 1 N 27/30 (2006.01) GO 1 N 27/30 B

請求項の数 9 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2007-502429 (P2007-502429)	(73) 特許権者	505343848
(86) (22) 出願日	平成17年3月9日 (2005.3.9)		エレメント シックス ベスローテン フ
(65) 公表番号	特表2007-528495 (P2007-528495A)		エンノートシャップ
(43) 公表日	平成19年10月11日 (2007.10.11)		オランダ国 クユイク、ペフェルセシュト
(86) 国際出願番号	PCT/IB2005/000591		ラート 20
(87) 国際公開番号	W02005/090954	(74) 代理人	100066692
(87) 国際公開日	平成17年9月29日 (2005.9.29)		弁理士 浅村 皓
審査請求日	平成20年3月3日 (2008.3.3)	(74) 代理人	100072040
(31) 優先権主張番号	2004/1908		弁理士 浅村 肇
(32) 優先日	平成16年3月9日 (2004.3.9)	(74) 代理人	100107504
(33) 優先権主張国	南アフリカ (ZA)		弁理士 安藤 克則
		(74) 代理人	100102897
			弁理士 池田 幸弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド粒子を含有する電気化学的センサー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基体と、該基体の上に堆積又は形成された 1 個の電極とを有するセンサーであって、前記電極が、結合剤と一緒に混合されて、前記基体に施用される、 $10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup> を超え  $10^{21}$  原子/cm<sup>3</sup> 未満の濃度でホウ素ドーパされた 1.5 を超えるアスペクト比を有するダイヤモンド粒子を含有する導電性材料とを含有している、上記センサー。

【請求項 2】

前記ダイヤモンド粒子が、CVDダイヤモンド合成によって製造されている、請求項 1 に記載のセンサー。

【請求項 3】

前記ダイヤモンドの少なくとも 30 体積%が、{111} 成長分域から形成されている、請求項 1 又は 2 に記載のセンサー。

【請求項 4】

前記ダイヤモンド粒子が、表面終端化のために修飾されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のセンサー。

【請求項 5】

前記ダイヤモンド粒子の粒度分布が、双峰性又は多峰性である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のセンサー。

【請求項 6】

前記基体上に形成された前記電極が、30 体積%を超えるダイヤモンド濃度を有してい

る、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のセンサー。

【請求項 7】

前記基体が、前記電極に電気接続を形成する導電性トラックであってその上に前記電極を形成することができる該トラックを有している、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のセンサー。

【請求項 8】

センサーを製造する方法において、

- 結合剤と、 $10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup> を超え  $10^{21}$  原子/cm<sup>3</sup> 未満の濃度でホウ素ドーピングされた 1.5 を超えるアスペクト比を有するダイヤモンド粒子を含有する十分な導電性の粉末とを混合して、乾燥時又は硬化時に導電性であるペーストを形成する工程と、

- 基体上に前記ペーストを印刷するか、さもなければ基体上に該ペーストを形成して、該基体の表面に 1 個以上の電極を定める工程と、

- 前記ペーストを乾燥させるか又は硬化させる工程と、  
を包含する、上記方法。

【請求項 9】

基体と、該基体上に堆積された複数の電極、又は該基体上に形成された複数の電極とを有するセンサーであって、それら電極は、結合剤と、 $10^{19}$  原子/cm<sup>3</sup> を超え  $10^{21}$  原子/cm<sup>3</sup> 未満の濃度でホウ素ドーピングされた 1.5 を超えるアスペクト比を有するダイヤモンド粒子を含有する導電性材料とを含有しており、しかも、各々の電極の組成又は製造工程を変化させることによって、第 1 の電極の機能が、第 2 の電極と比較して区別される、上記センサー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔発明の背景〕

本発明は、ダイヤモンド粒子を含有する電気化学的センサーと、そのようなセンサーの製法とに関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学的センサーは、関心のある検体の酸化又は還元を、その検体の存在及び/又は濃度を決定するのに使用される電気信号に変換するデバイスである。その酸化又は還元は、作用電極の表面において、又は作用電極の近辺において生じ、そしてその電位が参照電極及び/又は対向電極(counter electrode)の電位と比較して制御される。

電気的活性な検体の酸化又は還元は、電極表面で直接的に生じることがある。他の検体の酸化還元反応は、酵素、抗体又は他の適切な触媒を用いれば、触媒作用を受けることがあり、作用電極まで又は作用電極から 1 個以上の電子が移動する場合、その信号は、電子伝達機構(electron transfer mechanism)として作用するメディエータ(mediator)の媒介で移動する。

メディエータの選定は、その系の電気化学によって決定され、それらメディエータは、完全なセンサー装置の、関心ある検体に対する選択性を改善するように選ばれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

基体であってその上に電極がスクリーン印刷された基体を有する、低コスト電気化学的センサーは、多数の医療技術及び実験技術において使用される。この種の既知センサーにおける電極は典型的には、(典型的には、導電性黒鉛系炭素粉末で作られた)インクと有機結合剤と酸化還元触媒とメディエータとを有する。しかし、そのようなセンサーで使用される黒鉛系炭素粉末は、電気化学的ノイズが存在し、背景電流(background currents)が高く、しかも、それら黒鉛系炭素粉末自体、電気化学的に活性である。このことによって、それら黒鉛系炭素粉末の用途や、それらの感度も限定される。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0004】

## 〔発明の概要〕

本発明によると、基体(substrate)と、該基体の上に形成された1個の電極とを有するセンサーであって、前記電極が、結合剤と、ドーブされたダイヤモンド粒子を含有する導電性材料とを含有している、上記センサーが提供される。最終形態の前記電極のバルク導電性(bulk electrical conductivity)は、実質的に前記のドーブされたダイヤモンドによって提供されていることが好ましく、また、前記のドーブされたダイヤモンドは、電極のこのバルク導電性に著しく寄与する唯一の材料であることが更に好ましい。

前記結合剤は、例えば、印刷プロセスを使用することによって、好ましくはスクリーン印刷プロセスによって、該結合剤と前記ダイヤモンド粒子との混合物が前記基体上に形成されるか又は堆積されるのを可能にするのに適した特性を有する非導電性材料であることが好ましい。

## 【0005】

例えば、前記結合剤は、ポリ酢酸ビニルを含有することができる。他の典型的な結合剤には、エチルセルロース、酢酸セルロース、フルオロシリコーン、ポリスチロール及びポリエステルが包含される。

前記の非導電性基体は、1個以上の電極に電気的接続を形成する導電性トラック(electrically conducting tracks)であってその上にそれら電極を印刷することのできる導電性トラックでパターン化することができる。それらトラックは、金属トラックであることが好ましい。

## 【0006】

前記ダイヤモンド粒子は、粒度が好ましくは100 $\mu\text{m}$ 未満であり、粒度が更に好ましくは10 $\mu\text{m}$ 未満であり、粒度がなお更に好ましくは1 $\mu\text{m}$ 未満である。

前記のダイヤモンド材料は、 $10^{19}$ 原子/cm<sup>3</sup>を超えるホウ素濃度で、更に好ましくは $10^{19}$  ~  $10^{21}$ 原子/cm<sup>3</sup>の間のホウ素濃度でホウ素ドーピングされていることが好ましい。

## 【0007】

前記電極は、1種以上の酸化還元触媒及び/若しくは1種以上のメディエータを含有するか、又はそれらで更に被覆されて、所望の検体のために必要な感度と特異性(specifity)とを前記センサーに与えることができる。

前記の1種以上の酸化還元触媒及び/若しくは1種以上のメディエータは、前記の結合剤及びダイヤモンド粒子と混合することができるか、又は、前記基体上に前記電極を堆積した後、該電極に施用することができる。

## 【0008】

代替的に、前記ダイヤモンド粒子は、前記結合剤と混合される前、前記の1種以上の酸化還元触媒及び/若しくは1種以上のメディエータで処理することができる。

前記電極は、非多孔質であり、概ね平坦な表面を提供することができ；又は、該電極は、有効な表面空隙(surface cavities)を有することができ；又は、該電極は、多孔質である場合があり；その表面は、電気化学に関与することのできる、該電極の有効表面積を増大させる表面空隙若しくは表面細孔を示す。更なる変形において、電極は、十分多孔質であるので、流体は該電極を通して流れることが可能である。

## 【0009】

更に、本発明によると、センサーを製造する方法において、結合剤と、ドーブされたダイヤモンド粒子を含有する十分に導電性の粉末とを混合して、乾燥時又は硬化時に導電性であるペーストを形成する工程と、

基体上に前記ペーストを印刷するか、さもなければ基体上に該ペーストを形成する別の手段によって、該基体の表面に1個以上の電極を定める工程と、

前記ペーストを乾燥させるか又は硬化させる工程と、を包含する、上記方法が提供される。

10

20

30

40

50

前記ペーストは、スクリーン印刷法によって、前記基体に施用することが好ましい。

【0010】

代替的に、空隙化された(cavitated)電極又は多孔質電極を提供するための方法は、結合剤と、細孔形成剤と、ドーブされたダイヤモンド粒子を含有する十分に導電性の粉末とを混合して、乾燥時又は硬化時に導電性であるペーストを形成する工程と、

基体上に前記ペーストを印刷するか、さもなければ基体上に該ペーストを形成して、該基体の表面に1個以上の電極を定める工程と、

前記ペーストの結合剤要素を乾燥させるか又は硬化させる工程と、

例えば、(好ましくは高い温度で)昇華を行うことによって；又は、化学反応によって；又は、他の手段によって；前記細孔形成剤を除去する工程と、  
を包含することができる。

10

【0011】

前記ドーブされたダイヤモンド粒子は、適切な形態であることが好ましい。

前記ペーストは、スクリーン印刷によって、前記基体に施用することが好ましい。

前記方法は、予め選定された検体と反応させるように選ばれた、酵素、抗体又は化学物質のような1種以上の酸化還元触媒及び/又は1種以上のメディエータの化学種を、前記の混合物に添加する工程を包含することができる。

代替的に、前記方法は、前記ダイヤモンド粒子を前記結合剤と混合する前、該ダイヤモンド粒子を前記の1種以上の酸化還元触媒及び/又は1種以上のメディエータで処理する工程を包含することができる。

20

【0012】

本発明は更に、基体と、該基体上に堆積された複数の電極、さもなければ該基体上に形成された複数の電極とを有するセンサーであって、それら電極は、結合剤と、ドーブされたダイヤモンド粒子を含有する導電性材料とを含有しており、しかも、該電極の組成又は製造工程を変化させることによって、第1の電極の機能が、第2の電極と比較して区別される、上記センサーを提供する。とりわけ、第1の電極は、第2の電極及び、もし存在すれば、選定された更なる電極と比較すると、検出されるべき異なる作用物質又は化学物質に対して異なる感度を有することができる。そのような区別化(differentiation)は、異なる触媒又はメディエータを使用することによって提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

30

【0013】

(具体例の記述)

電気化学的センサーは、関心ある検体の酸化又は還元を電気信号に変換することによって作動する。そのようなセンサーは通常、非導電性基体上に導電性電極をスクリーン印刷することによって製造される。それらの電極はしばしば、導電性材料としての黒鉛系炭素粉末と、物理的完全性(physical integrity)を得るための有機結合剤と、測定されている物質と反応して、その物質に電子を与えるか又はその物質から電子を受け取る酸化還元触媒と、それら電子を電極に運ぶか又はそれら電子を電極から運ぶメディエータとから成る炭素ペーストを有する。酸化還元触媒は、酵素、抗体、無機イオン、又は他の化学物質である場合がある。

40

【0014】

結合剤と導電性媒体とを含有するペーストから形成された電極は、ノズルからの押し出し、スクリーン印刷、射出、又は衝撃手段(ballistic means)を包含する多数の手段によって、基体(substrate)の表面に形成することができる。本明細書では、スクリーン印刷の好ましい溶液が概して言及されている。しかし、当業者は、それらの電極を形成する手段が、当該技術分野で知られている手段のいずれでも良く、また、電極を形成するために使用される溶液が、用途及び形状(geometry)に左右されることがあることを理解するであろう。

【0015】

スクリーン印刷された電極の中には、金属粉末及び無機結合剤相を使用しているものが

50

ある。電極は、様々な基体又は保持材料の上に印刷することができ、唯一の条件は、基体と電極との間に電気活性も電気化学的プロセスも存在しないような場合に、基体それ自体は、電気絶縁性であるか又は絶縁性コーティングが施されていることである。スクリーン印刷された電極はしばしば、バルク用途、低コスト用途、又は使い捨て用途として使用される。また、技術的要求事項ではないが、それら基体が比較的安価であることも好ましい。典型的な基体には、ガラスと、非導電性プラスチックと、セラミックと、サファイア等の材料のような結晶質材料とが包含される。

#### 【0016】

電気特性及び電気化学特性が改善されたセンサーを提供するために、本発明は、導電性ダイヤモンド粒子であって結合剤と混合されるように適切に巧みに処理されて、基体上にスクリーン印刷することができるか、さもなければ基体上に堆積することのできるペースト又は「インク(ink)」にされる該導電性ダイヤモンド粒子を含有する導電性粉末を利用して製造される電極を開示する。ダイヤモンド粗粒子の適切で巧みな処理には、ダイヤモンド粗粒子(diamond grit)の粒度及び粒度分布と、ダイヤモンド粗粒子として使用されるダイヤモンドの種類であって、単結晶及び多結晶質のHPHT(高圧高温法)合成ダイヤモンド、並びに、多結晶質と単結晶との両方のCVD(化学蒸着)合成ダイヤモンドを包含する種類とを制御することが包含される。それらダイヤモンド粗粒子の適切で巧みな処理には、ダイヤモンド源から粗粒子を形成する方法；ダイヤモンド粗粒子の形状及びアスペクト比、並びに、これを結晶形態に関連付ける方法；ダイヤモンド中のホウ素及び他の不純物の濃度；並びに、ダイヤモンドの表面を終端化すること；も包含される。これらのパラメータのいずれの組合せも、使用されるメディア又は触媒の種類を最も有利に提供するためには、更なる修飾を必要とすることがある。もし必要とすることがあるとすれば、メディア又は触媒を結合する方法と、ペーストを形成する方法と、電極を硬化させる最終方法とである。導電性成分及び活性電極表面としてダイヤモンド粗粒子を使用することの利点には、ダイヤモンドが非常に不活性であり、電極をより強靱にすること、及び、電気化学プロセスにおけるダイヤモンドの電位窓(potential window)が非常に広いことが包含される。

#### 【0017】

多くの公知技術は、本発明で使用されるダイヤモンド粗粒子を得るのに適したダイヤモンド基礎材料を提供するのに利用することができる。例えば、ダイヤモンド材料は、ホウ素含有化学種を気相に添加して、基体上に多結晶質のホウ素がドーブされたダイヤモンド材料を製造する低圧化学蒸着(CVD)技術を用いて製造することができる。そのようなダイヤモンド材料は、多結晶質CVDダイヤモンドと称される。CVD成長プロセスを制御することによって、主な成長形態や成長分域(growth sector)、並びにダイヤモンドを粉砕して粗粒子にする方法であって最終の粗粒子形状に影響を与える方法を変えることができる。様々な成長分域の意義については、後で解説する。十分には相互成長せず、化学エッチング及び粉砕のような方法によって分離することのできる柱状結晶粒(columnar grains)を、ある成長条件の下、高成長速度で形成することは可能である。そのようなダイヤモンド粗粒子は、慎重に製造することによって、典型的には1.2を超え、更に典型的には1.5を超え、なお更に典型的には2.0を超え、最も典型的には3.0を超えるアスペクト比を有する粒子を形成することができるという点で異例である。非常に大きいアスペクト比を有する粗粒子も形成することができる。加えて、平坦な基体の上にCVD成長プロセスを行う場合、ユニークな成長方向が存在するため、多結晶質ダイヤモンド層の中に生成される個々のCVDダイヤモンド微結晶の内部成長形態(internal growth morphology)のために、それら微結晶は、粉砕が行われる間、等軸晶粒子形態(equiaxed particle morphologies)には変化し難い。場合によっては、粉砕が行われる間の破砕は、材料のより大きいアスペクト比を保持するか又は増大させながら、初期のCVD成長方向を含んでいるか又はその成長方向に類似している平面で生じるのが好ましい。このように、CVD多結晶質ダイヤモンドを粉砕して、比較的大きいアスペクト比を有し、且つ、比較的鋭利な形(features)を有するダイヤモンド粗粒子を形成することができる。

10

20

30

40

50

## 【0018】

代替的に、CVDダイヤモンド成長プロセスにおける基体は、ダイヤモンド基体である場合があり、ダイヤモンドは、ホモエピタキシャル成長によって形成されて単結晶を形成する。単結晶CVDダイヤモンドは、特性がより小さい空間変動(spatial variation)を示し、粉碎されて、より標準的な粗粒子になる。成長分域は、存在するならば、より大きくなる傾向があり、従って、この方法によって形成された個々の粗粒子よりも優位を占める傾向がある。

CVDダイヤモンドの第3の形態は、ヘテロエピタキシャル成長であり、そのダイヤモンドは、ケイ素のような格子整合する基体の上で高度に配向する(oriented: 特定方向に優先的に配列する)ようなやり方で核を成す。この格子技術は、精確な成長過程の詳細を考慮することによって少なくとも部分的に選択することのできる異なる主な成長分域と、多結晶質ダイヤモンドに対する異なる形状の形態とをダイヤモンドに提供し; しかも、粉碎工程において異なる特性を有し、大きいアスペクト比を有するユニークな形状の粗粒子を形成するか、又は、初期の層の厚さが典型的な核形成間空間(inter-nucleation spacing)より小さい場合は小さいアスペクト比であるが、多結晶質ダイヤモンドの幾つかの形態と比べて比較的塊状の形態を有するユニークな形状の粗粒子を形成する。

## 【0019】

CVD技術によって粗粒子を生成する第4の方法は、流動床での流動懸濁粒子(flow suspended particle)技術又は粒子落下成長(particle fall growth)技術であって、存在するより小さい粒子を被覆するか若しくは成長させることがあるか、又は、核形成及び粗粒子又は粉末の成長を可能にすることがある技術である。

代替的に、ダイヤモンド粗粒子は、HPHT(高压高温法)技術によって製造することができる。ダイヤモンド粗粒子のHPHT合成は、任意的に、制御された粉碎プロセスと組み合わせて使用されるが、制御されて、様々な形態及び異なる成長分域の粒子を形成することもできる。HPHT合成ダイヤモンド粗粒子の大部分は単結晶粗粒子であるが、適切な作業条件を使用して、双晶粒子又は多結晶質粒子を形成することが可能であり、本発明で用いることができる。

## 【0020】

ダイヤモンドを電気伝導体として機能させるために、ダイヤモンドは、ホウ素で、典型的には $10^{19} \sim 10^{21}$ 原子/cm<sup>3</sup>(cc)の間のホウ素濃度でドーピングすることができる。0.1%(原子%)ホウ素濃度でのダイヤモンドの抵抗率は、典型的には $1 \times 10^{-3}$  mである。合成が行われる間のダイヤモンドによるホウ素の吸収量は、幾分、その材料の成長分域に依存する。例えば、{111}成長分域は、{100}成長分域よりも、5以上の係数を超えることがある量であるが、その量自体プロセスに依存する量だけ、多くのホウ素を吸収する。結果的に、最終ダイヤモンド中の成長分域の分布は、ホウ素濃度の分布に大きく影響を与え、従って、抵抗率に大きく影響を与える。従って、表示されているホウ素濃度は、材料の体積全体に渡って平均化されたものである; 平均化する精確な方法は、考えられるダイヤモンドの精確な形態に左右されるが、その原理は明確であり、当該分野で周知の方法である。

## 【0021】

用途に適した、ダイヤモンド中のホウ素濃度の下限値は、関心ある精確な電気化学に影響を与えるその濃度に左右されることがある。更に一般的に言えば、その下限値は、完成された電極に十分な導電性を提供するための必要性によって設定される。従って、とりわけ、好ましいホウ素濃度は、 $1 \times 10^{19}$ 原子/ccを超え、更に好ましくは $5 \times 10^{19}$ 原子/ccを超え、更に好ましくは $1 \times 10^{20}$ 原子/ccを超え、最も好ましくは $5 \times 10^{20}$ 原子/ccを超える。

ホウ素濃度の上限値は、いっそう典型的には、結晶構造を崩壊することなく、ホウ素を組み入れる能力と、存在する様々な成長分域の分布とによって設定される。従って、材料中における有益なホウ素濃度の上限値は、決定することが困難であるが、典型的な実践的  
上限値は、約 $1 \times 10^{21}$ 原子/ccである。

10

20

30

40

50

## 【0022】

標準的な多結晶質CVDダイヤモンド成長のための様々な成長分域は非常に小さく、{111}成長分域は、全体積のかなりの部分を提供する。とは言え、精確な分級物は、テクチャー及び成長条件を制御することによって変化することがある。対照的に、続いて粉碎される単結晶のCVD又はHPHT（高圧高温法）ダイヤモンドにおいて、個々の成長分域は、いっそう大きくなるか、又は粗粒子全体を支配する傾向がある。HPHT合成において、B（ホウ素）がドーピングされた材料は一般に、{111}晶癖(habit)を有しており、その結果、材料の大部分は{111}成長分域である。これに対して、CVD単結晶ダイヤモンドは、より一般的には、主として{100}表面で成長し、結果的に、主として{100}分域成長となる。ヘテロエピタキシャルCVDダイヤモンド成長は、主として{100}成長又は{111}成長となる。とは言え、ホウ素の存在下で{111}成長は、より一般的である。本発明のために使用される粗粒子では、次の事項：

a) 使用される粗粒子の体積の好ましくは少なくとも30%、更に好ましくは40%、更に好ましくは50%、更に好ましくは少なくとも60%、最も好ましくは少なくとも70%が、{111}成長分域の材料であるべきであること、

b) ダイヤモンド粗粒子の好ましくは少なくとも60%、更に好ましくは少なくとも80%は、{111}成長分域で形成された少なくとも幾らかの材料を含有すべきであること、

の一つ以上を適用すべきであることが分かった。

## 【0023】

結果として、制御条件下で成長したCVD多結晶質ダイヤモンド粗粒子、又はHPHT粗粒子は一般に、単結晶CVDダイヤモンド粗粒子よりも、又は、{100}成長分域の形成を助長する他のCVDプロセスで形成された粗粒子よりも好ましい。

上記の諸プロセスのいずれかの変形において、ダイヤモンド粉末が製造された後、高温で、また、恐らく高圧でも、ホウ素をダイヤモンド粉末の中に拡散させることができるであろう。とは言え、これは一般に、好ましい方法ではない。なぜなら、適切な高濃度のB（ホウ素）ドーピングを達成することは、より困難である場合があるからである。

## 【0024】

許容できる粒子間導電性(inter-particle conduction)を有するダイヤモンド粒子を得るためには、ダイヤモンド材料の表面が、水素終端化されていることが好ましい。それは、ダイヤモンド材料を、水素含有雰囲気中、高温で処理するか若しくは製造することによるか、又は、水素含有プラズマで処理することによって達成することができる。他の特殊な用途のためには、ある種の他の表面終端（例えば、酸素終端）の少なくとも一部分を、とりわけ、ある種のメデイエータ、触媒と組み合わせたものは、有益である場合がある。これらは、酸化剤への浸漬、又は酸素プラズマ処理のような他の処理法を用いることによって達成することができる。しかし、ダイヤモンドの表面は、少なくとも主として水素終端化されることが好ましい。ダイヤモンド粗粒子を粉碎するか、さもなければ、製造して、最終粒度分布にした後、ダイヤモンド粗粒子の表面終端を修飾するか又は制御する処理を施用することが最も好ましい。

## 【0025】

更に、ダイヤモンド粗粒子は、窒素濃度が低くなる必要がある。なぜなら、主として、窒素はホウ素を相殺して、材料の導電性を低下させるからである。とは言え、窒素は、電気化学プロセスにおいて、ある役割があることもある。HPHT（高圧高温法）粗粒子を製造する場合、この製造には一般に、窒素ゲッターを使用する必要がある。CVDダイヤモンドプロセスにおいて、原料ガスにおける窒素の気相濃度を制御することによって、窒素を所要濃度まで制御することは可能である。固体中の[ホウ素濃度]対[窒素濃度]比は、好ましくは10を超え、更に好ましくは30を超え、なお更に好ましくは100を超え、なお更に好ましくは300を超え、最も好ましくは1000を超えることが望ましい。

## 【0026】

合成方法によって、適切な寸法と形態とが提供されるならば、合成されたままの寸法と形状とを有するダイヤモンドを使用することができる。また、そのような粗粒子は一般に、かなり標準的で塊状であり、鋭利性(sharpness)が低く、立方体、八面体及び十二面体の形状を包む典型的な標準形態を有する。しかし、その粗粒子は、より典型的には、粉砕によって更に処理される。当該技術分野では、多くの粉砕方法が知られており、粉砕する精確な方法は、得られる結果より重要ではない。粗粒子の3種の形状特性は、とりわけ重要である。これらは、粒度、アスペクト比、及び鋭利性である。これらの特性は一般に、使用される原料物質と、粉砕方法と、篩い分け方法又は分粒方法との組合せによって制御される。粉砕を行った後、粗粒子に対して、化学的丸み付け(chemical rounding)又は化学研磨のような更なる処理を行うことができる。そのような化学的形狀処理には、ダイヤモンドの表面終端を制御することが包含される場合がある。

10

#### 【0027】

超硬粗粒子の分粒又は分離と、それらの特徴的粒度の特徴付けとは、当該技術分野において周知である。分離は典型的には、沈降技術によって達成される。とは言え、(沈降に類似するが、上向きに流れる液状媒体が使用される)アルトリエーション(alutriation)又は(典型的には、衝撃特性(ballistic properties)を使用する)空気分級技術も使用される。

粒度及び形状の分布の特徴付けは典型的には、当該粗粒子粒度で、(例えば、英国、モルヴァン・プロダクツ(Malvern Products)からのマスター・サイザー・シリーズの計器(MasterSizer series of instruments)を使用する)レーザー散乱技術を使用することによって達成される。

20

#### 【0028】

寸法に関して、重要な必要条件は、ポリ酢酸ビニル等の適切な非導電性結合剤と混合された場合、スクリーン印刷することのできるペーストを作り出すが、硬化させることによって、機械的に安定で且つ導電性の電極を形成するのに十分小さい粒度と適切な粒度分布とを有する粒子を提供することである。ダイヤモンド粗粒子は、様々な粒度の範囲で製造することができる。例えば、ナノダイヤモンド(nano-diamond)は、典型的には5~100nmの範囲の粒度で入手することができるが、爆発合成(explosion synthesis)、レーザー合成等の技術によって形成することができる。より大きい粒度には、0.1 $\mu$ m~1 $\mu$ mの範囲のサブミクロン粗粒子が包含され、それらは、粉砕等によって製造することができる。例えば、50nmの粒度分布(size spread)と、1 $\mu$ m~20 $\mu$ m以上の範囲に渡るミクロンサイズ粗粒子とを有する。

30

#### 【0029】

最終の硬化されたスクリーン印刷済み電極の重要なパラメータは、ダイヤモンド粒子間の導電性であり、従って、ある程度、ダイヤモンドによって占有される空間体積である。この空間体積は、スクリーン印刷プロセスを可能にするのに十分な、最終ペーストの作業性を保持すること；及び、その空間体積が最終の硬化電極の完全性(integrity:無欠性)に及ぼすことのある衝撃；とバランスが取られていなければならない。ダイヤモンド粗粒子の全体積含有量及び/又は導電性を増大させる、とりわけ有用な方法は、双峰性、三峰性、又は他の多峰性の粒度分布を使用することである。例えば、双峰性粒度分布において、より大きい粒度の粒子の間の隙間は、より小さい粒度を有する粒子で実質的に充填され得る。三峰性分布において、最も小さい粒度の粒子は、残存している隙間を充填することができる。典型的には三峰性粒度分布において(或いは、双峰性において同等であるが)、様々な粗粒子の粒度は、約10の係数だけ変動する；例えば、4 $\mu$ m、0.4 $\mu$ m及び40nmを含む。多峰性粒度分布を使用すれば、80体積%を超える粗粒子含有率を達成することが可能である。とは言え、このことは、装置の機械的凝集力(mechanical cohesion)、又は印刷中のペーストの作業性に影響を及ぼすことがある。

40

#### 【0030】

ダイヤモンド粉末粒子の最大粒度は、100 $\mu$ m未満、好ましくは10 $\mu$ m未満、更に好ましくは1 $\mu$ m未満であるのが望ましい。多峰性粒度分布において、この限界は、使用

50

される最大粒度に関係する。

【0031】

更に詳しくは、電極と、電極を形成するペーストと、電極の導電性要素を形成するダイヤモンド粗粒子とは、次の特徴の一つ以上を示すことが好ましい：

1．ペーストは、100  $\mu\text{m}$  ~ 1 mmの範囲、好ましくは200  $\mu\text{m}$  ~ 500  $\mu\text{m}$ の範囲の厚さで硬化された後、安定した電極を形成することができる。従って、硬化後の電極の厚さは、好ましくは100  $\mu\text{m}$ より大きく、更に好ましくは200  $\mu\text{m}$ より大きい。また、その厚さは、好ましくは1 mm未満であり、更に好ましくは500  $\mu\text{m}$ 未満である；

2．硬化後に形成された電極は、全濃度で30体積%を超える濃度、好ましくは40体積%を超える濃度、更に好ましくは50体積%を超える濃度、更に好ましくは60体積%を超える濃度、最も好ましくは70体積%を超える濃度のダイヤモンド粗粒子を含有する；

3．その複合材料を形成する前の平均直径によって特徴付けられるダイヤモンド粗粒子の粒度は大きさが、好ましくは60  $\mu\text{m}$ 未満、更に好ましくは30  $\mu\text{m}$ 未満、なお更に好ましくは20  $\mu\text{m}$ 未満、なお更に好ましくは15  $\mu\text{m}$ 未満、最も好ましくは10  $\mu\text{m}$ 未満である（多峰性粒度分布において、この限界は、使用される最大粒度に関係する）；

4．平均直径によって特徴付けられるダイヤモンド粗粒子の粒度は、好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ より大きく、更に好ましくは0.2  $\mu\text{m}$ より大きく、最も好ましくは0.5  $\mu\text{m}$ より大きい（多峰性粒度分布において、この限界は、使用される最大粒度に関係する）；

5．[電極を形成する前の平均直径によって特徴付けられる粒度]対[形成された電極の最終厚さ]の比は、好ましくは0.5未満であり、更に好ましくは0.2未満であり、最も好ましくは0.1未満である（多峰性粒度分布において、この限界は、使用される最大粒度に関係する）；

6．[複合材料を形成する前の平均直径によって特徴付けられる粒度]対[形成された電極の最終厚さ]の比は、好ましくは0.001より大きく、更に好ましくは0.005より大きく、なお更に好ましくは0.01より大きく、最も好ましくは0.05より大きい（多峰性粒度分布において、この限界は、使用される最大粒度に関係する）。

【0032】

一旦ダイヤモンド粗粒子が製造されると、これが使用される場合にダイヤモンドの表面終端を修飾する段階を含めて、必要な電気化学的特性を電極に与えるために、ダイヤモンド粗粒子は、結合剤と一緒に1種以上の酸化還元触媒及び/若しくは1種以上のメディエータと混合することができるか、又は、ダイヤモンド粉末は、結合剤と混合される前、1種以上の酸化還元触媒及び/若しくは1種以上のメディエータで直接処理することができる。酸化還元触媒は、酵素、抗体、又は他の化学物質であってもよいかもしれない。一例として、血糖監視装置は、酸化還元触媒としてブドウ糖酸化酵素(enzyme glucose oxidase)を利用し、この監視装置は、スクリーン印刷された材料と組み合わせられて、血糖値を測定する。非常に広範囲に渡る結合剤と触媒とを利用することができ、本発明で使用するのに適していることを、当業者は理解するであろう。

【0033】

電極は、あらゆる既知手段によって形成することができるが、ノズル押し出し(nozzle extrusion)及びスクリーン印刷は好ましい方法であり、スクリーン印刷は最も好ましい方法である。電極は、例えば、金属トラック(metal tracks)による電氣的相互接続を提供する単一の基体又は複数の基体の上に形成するか、又は、例えば、電極の反応の解釈(interpretation)と関連する活性デバイスを担持する複合基体の上に形成することができる。複数の電極は、個々に使用することができるか、又は、類似若しくは非類似の群として使用することができるか、又は、共同で単一機能を提供する群として使用することができる。

【0034】

黒鉛系炭素粉末を含有する既知のスクリーン印刷電極と比べて、本発明に係る電極は、多数の利点を有する。まず、ダイヤモンドは、化学的に不活性であり、あらゆる固体に不溶であり、450以下でガスを発生するので、厳しい化学的環境において使用すること

ができる。

ダイヤモンドは、生体内で使用されるとき、生体適合性であり、体部から強い反応を受けない。ダイヤモンドはまた、有用な電気化学特性を有する。とりわけ、ダイヤモンドは、水溶液中で非常に広い電位窓(potential window)を有しており、それによって、ダイヤモンドを使用しなければ水の分解によって遮蔽される(masked)であろう電気化学反応へのアクセス(access：接近)が可能となる。ダイヤモンドは、電気化学的背景ノイズ(electrochemical background noise)が低く、汚損が本質的に少ない。ダイヤモンド表面は、検出機能又は触媒機能を得るために生化学物質、金属及び金属酸化物で修飾することができる。従って、気体及び気体汚染物質の分析、液体及び液体汚染物質の分析、湿潤生体試料の分析、皮膚ベース検出器(skin based detectors)、生体内検出器(in vivo detectors)、生体流体の分析、食品の分析、「ラボ・オン・チップ(lab-on-chip)」デバイス、並びに、化学物質(金属、有機物及び無機物)センサーを包含する、これらの電極のための非常に様々な用途が予想される。特殊な有用性は、ワンタイム(one time)センサー又は使い捨てセンサーにあり、とりわけ、一つの共通する基体の上に印刷された多数の異なる電極を使用して、同時に複数の異なる分析を必要とするそれらセンサーにある。最終電極の性能を改善するために、本発明の好ましい方法は、粒度、形状又は表面末端の少なくとも一つによって巧みに処理されているホウ素がドーブされたダイヤモンド粒子を含む。

【0035】

次の非制限的実施例を用いることによって、本発明の有用性を更に例示する。

【実施例1】

【0036】

ジボランガスの存在下、CVD多結晶質ダイヤモンド合成のプロセスを行い、次いで、粉碎し篩い分けすることによって、 $10^{20}$ 原子/ccの体積平均ホウ素濃度を有するCVDダイヤモンド粗粒子を製造した。このダイヤモンドの窒素濃度を測定した結果、0.1ppm未満であった。粉碎/篩い分けのプロセスを用いて、平均直径 $1.4\mu\text{m}$ の標準粒度と、粗粒子の約90質量%が $0.45\mu\text{m}$ を超え、且つ、粗粒子の90質量%が $2.7\mu\text{m}$ 未満であるような粒度分布とを有する粗粒子を供給した。次いで、この粗粒子をポリ酢酸ビニルの結合剤と混合した。硬化の後、ダイヤモンドは、電極の全体積の約45%を構成した。次いで、標準スクリーン印刷技術を含む多くの手段によって、このペーストを複数の電極に形成し、次いで、ノズル堆積法(nozzle deposition)を使用して製造した。次いで、これらの電極は、硬化させて、電気化学溶液(electrochemical solution)の中に浸漬して調製した。

その装置の導電性に関する試験によって、これらの電極は、目的を達成するのに十分であること、及び、その電気化学応答は、固体ダイヤモンド電極の電気化学応答に十分類似して、有効な電気化学的機能を提供することが実証された。

【実施例2】

【0037】

様々な異なる材料源(テクスチャー(texture：表面組織)が制御された多結晶質ダイヤモンド、ホモエピタキシャル(homoepitaxial)ダイヤモンド、ヘテロエピタキシャル(heteroepitaxial)ダイヤモンド)を用いて、多数のCVDダイヤモンド粗粒子を製造した。一般的に言って、ダイヤモンド中に $10^{19}$ 原子/ccより有意に大きいホウ素濃度を得るためには、好ましくはダイヤモンドの少なくとも30体積%の、ダイヤモンド粗粒子の{111}成長領域の実質的な体積分率を使用する必要があることが分かった。 $10^{19}$ 原子/cc未満のホウ素を含有するダイヤモンドは、大部分の電気化学的用途に不十分な導電性を提供することが分かった。 $10^{19}$ 原子/ccに近いが、又は $10^{19}$ 原子/ccより僅かに大きいホウ素を含有するダイヤモンドを有するペーストの挙動は、他の多数の因子に対して高感度であることが分かった。とりわけ、約 $2.5\mu\text{m}$ 及び $0.25\mu\text{m}$ に粒度の中心が置かれ、2つの成分の体積比が1：1である双峰性(bi-modal)粗粒子は、単峰性(monomodal)粗粒子よりも優れた導電性を提供した。なぜなら、とりわけ、硬化済み最終電極の中にダイヤモンドのより大きい全体積が提供されるからである。代替的に、ア

10

20

30

40

50

スペクト比の高い粗粒子、又は鋭く尖った粗粒子は、硬化済み電極でより高い導電性を有した。更に、表面終端化(surface termination)を制御することは、 $10^{19}$ 原子/cc付近のB(ホウ素)濃度を有するこれらの粗粒子において非常に重要であり、(適切な化学処理法又は水素プラズマ処理法によって作り出された)水素終端化表面は、電極の遥かに高い導電性を提供し、更に一般的に言えば、制御されなかった表面又は慎重に酸素終端化された表面を有する粗粒子に比べて目的にかなっていることが分かった。 $10^{20}$ 原子/cc付近又は $10^{20}$ 原子/ccより大きい体積平均ホウ素濃度(volume averaged boron concentration)を有する粗粒子、典型的には少なくとも50体積%の{111}成長分域を有する粗粒子は、これらの他の変量の幾つかの影響を受け難いことが分かり、結果的にこれらのより高いホウ素濃度及び{111}成長分域濃度は、好ましかった。

10

**【実施例3】****【0038】**

反例として、 $10^{18}$ 原子/ccの体積平均ホウ素濃度を有する、高圧高温法(HPHT)によるダイヤモンド粗粒子を、そのカプセルにホウ素源を添加することによって製造した。更に、窒素ゲッターを使用して、ダイヤモンド中の窒素濃度を1ppm未満に減少させた。次いで、粉碎/篩い分けプロセスを使用して、平均直径 $1.4\mu\text{m}$ の標準粒度と、粗粒子の約90質量%が $0.45\mu\text{m}$ を超え、且つ、粗粒子の90質量%が $2.7\mu\text{m}$ 未満であるような粒度分布とを有する粗粒子を供給した。次いで、この粗粒子をポリ酢酸ビニルの結合剤と混合した。ダイヤモンドは、全混合物の約45%を構成した。次いで、

20

実施例1の操作に従う多くの手段によって、このペーストを複数の電極に形成した。

その装置の導電性に関する試験によって、その電極の導電性は、電気化学的目的を達成するためには不十分であった。

**【実施例4】****【0039】**

水素プラズマ手段によって、HPHT粗粒子を表面処理し、水素終端化表面を生じさせたことを除き、実施例3の方法を使用した。最終電極の導電性は改善されたが、その導電性は、目的を達成するには概して不十分であった。

実施例3の方法は、続いてダイヤモンド表面を水素終端化した場合と、水素終端化しなかった場合とにおいて、次いで、HPHT粗粒子に $5 \times 10^{18}$ 原子/cc及び $1 \times 10^{19}$ 原子/ccの体積平均ホウ素濃度を与えた。

30

表面を水素終端化しなかった場合、 $5 \times 10^{18}$ 原子/ccのホウ素を有する粗粒子は、十分には作動しなかったが、 $1 \times 10^{19}$ 原子/ccのホウ素を有する粗粒子は、限定された範囲の用途に対しては十分に作動した。粗粒子の表面を水素終端化することによって、両方の粗粒子から形成性された電極の性能は改善された。とりわけ、 $1 \times 10^{19}$ 原子/ccのホウ素を有する粗粒子からは、非常に広範囲に渡る用途に適した電極が形成された。

## フロントページの続き

- (72)発明者 ホール、クライブ、エドワード  
オランダ国、ナイメーヘン、シュタリングシュトラート 1 - ベー
- (72)発明者 スカースブルック、ジェフリー、アラン  
イギリス国、アスコット パークシャー、サニングヒル、 キャベンデッシュ ミード 40

審査官 土岐 和雅

- (56)参考文献 特開2003 - 139737 (JP, A)  
特開2001 - 192874 (JP, A)  
特開2001 - 332167 (JP, A)  
国際公開第2004 / 005585 (WO, A1)  
国際公開第2003 / 066930 (WO, A1)  
特開平09 - 013188 (JP, A)  
米国特許出願公開第2003 / 0046980 (US, A1)  
特開2005 - 089789 (JP, A)  
特開2004 - 035908 (JP, A)  
特開2002 - 286692 (JP, A)  
Raluca-loana Stefan, Semere Ghebru Bairu, Jacobus Frederick van Staden, Diamond paste-based electrodes for determination of Cr(3) in Pharamaceutical compounds, Anal Bioanal Chem, 2003年, Vol.376, 844-847  
STEFAN R-I, BAIRU S G, Monocrystalline Diamond Paste-Based Electrodes and Their Applications for the Determination of Fe(II) in Vitamins, Anal Chem, 米国, 2003年10月15日, Vol.75 No.20, 5394-5398

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G01N27/26 ~ 27/49  
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)