

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2007-508547
(P2007-508547A)

(43) 公表日 平成19年4月5日(2007.4.5)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
GO 1 N 27/30 (2006.01)		GO 1 N 27/30	3 1 1 Z	
GO 1 N 27/414 (2006.01)		GO 1 N 27/30	3 0 1 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

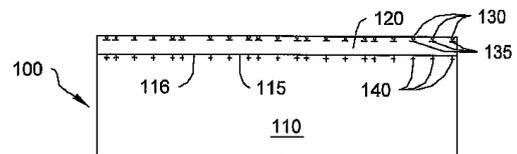
(21) 出願番号	特願2006-534316 (P2006-534316)	(71) 出願人	500575824 ハネウェル・インターナショナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国・07962-2245・ ニュージャージー・モーリスタウン・ピー オー・ボックス・2245・コロンビア・ ロード・101
(86) (22) 出願日	平成16年10月8日 (2004.10.8)	(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(85) 翻訳文提出日	平成18年5月10日 (2006.5.10)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/033016	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(87) 国際公開番号	W02005/036155	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 国際公開日	平成17年4月21日 (2005.4.21)		
(31) 優先権主張番号	10/681,440		
(32) 優先日	平成15年10月8日 (2003.10.8)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソリッドステート参照電極

(57) 【要約】

第1の表面を有する導電性支持体と、複数の非選択性イオン交換部位を有する、前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層とを含む参照電極。



- 【特許請求の範囲】
- 【請求項 1】
第1の表面を有する導電性支持体；および
複数の非選択性イオン交換部位を有する、前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層；
を含む参照電極。
- 【請求項 2】
イオン絶縁性の疎水性層がポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 3】 10
導電性支持体がケイ素である、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 4】
導電性支持体が金属を含む、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 5】
導電性支持体が、導電性層が上に設けられている非導電性支持体を含む、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 6】
イオン絶縁性の疎水性層が1ミクロン未満の厚さを有する、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 7】
導電性支持体とイオン絶縁性の疎水性層との間に配置された接着促進剤をさらに含む、 20
請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 8】
接着促進剤がシロキサンを含む、請求項7に記載の参照電極。
- 【請求項 9】
複数の非選択性イオン交換部位がゼオライトを含む、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 10】
導電性支持体が増幅器に電氣的に連結されている、請求項1に記載の参照電極。
- 【請求項 11】
導電性支持体が電界効果トランジスタに電氣的に連結されている、請求項1に記載の参 30
照電極。
- 【請求項 12】
第1の表面を有する導電性支持体；
前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層；および
前記イオン絶縁性の疎水性層の上もしくは中に配置された非選択性イオン交換層；
を含む参照電極。
- 【請求項 13】
イオン絶縁性の疎水性層がポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項10に記載の参照電極。
- 【請求項 14】 40
導電性支持体がケイ素である、請求項10に記載の参照電極。
- 【請求項 15】
導電性支持体が金属を含む、請求項10に記載の参照電極。
- 【請求項 16】
導電性支持体が、導電性層が上に設けられている非導電性支持体を含む、請求項10に
記載の参照電極。
- 【請求項 17】
イオン絶縁性の疎水性層が1ミクロン未満の厚さを有する、請求項10に記載の参照電極
。
- 【請求項 18】 50
導電性支持体とイオン絶縁性の疎水性層との間に配置された接着促進剤をさらに含む、

請求項10に記載の参照電極。

【請求項19】

接着促進剤がシロキサンを含む、請求項18に記載の参照電極。

【請求項20】

非選択性イオン交換層がゼオライトを含む、請求項10に記載の参照電極。

【請求項21】

導電性支持体が増幅器に電氣的に連結されている、請求項10に記載の参照電極。

【請求項22】

導電性支持体が電界効果トランジスタに電氣的に連結されている、請求項10に記載の参照電極。

10

【請求項23】

第1の表面を有する導電性支持体；

前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層；および

前記イオン絶縁性の疎水性層の上もしくは中に配置された非選択性イオン交換ゼオライト層；

を含む参照電極。

【請求項24】

イオン絶縁性の疎水性層がポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項23に記載の参照電極。

【請求項25】

導電性支持体がケイ素である、請求項23に記載の参照電極。

20

【請求項26】

イオン絶縁性の疎水性層が1ミクロン未満の厚さを有する、請求項23に記載の参照電極。

【請求項27】

導電性支持体とイオン絶縁性の疎水性層との間に配置された接着促進剤をさらに含む、請求項23に記載の参照電極。

【請求項28】

接着促進剤がシロキサンを含む、請求項27に記載の参照電極。

【請求項29】

導電性支持体が増幅器に電氣的に連結されている、請求項23に記載の参照電極。

30

【請求項30】

導電性支持体が電界効果トランジスタに電氣的に連結されている、請求項23に記載の参照電極。

【請求項31】

第1の表面を有する導電性支持体；

複数の非選択性イオン交換部位を有する、前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層；ならびに

ゲート、ソース、ドレイン、およびサブストレートを有する電界効果トランジスタ、前記導電性支持体が電界効果トランジスタのサブストレートに電氣的に連結されている；

40

【請求項32】

イオン絶縁性の疎水性層がポリテトラフルオロエチレンを含む、請求項31に記載の参照電極。

【請求項33】

導電性支持体がケイ素である、請求項31に記載の参照電極。

【請求項34】

導電性支持体が金属を含む、請求項31に記載の参照電極。

【請求項35】

導電性支持体が、導電性層が上に設けられている非導電性支持体を含む、請求項31に記

50

載の参照電極。

【請求項 36】

イオン絶縁性の疎水性層が1ミクロン未満の厚さを有する、請求項31に記載の参照電極。

【請求項 37】

導電性支持体とイオン絶縁性の疎水性層との間に配置された接着促進剤をさらに含む、請求項31に記載の参照電極。

【請求項 38】

接着促進剤がシロキサンを含む、請求項37に記載の参照電極。

【請求項 39】

イオン絶縁性の疎水性層がゼオライトを含む、請求項31に記載の参照電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にはソリッドステート参照電極の分野に関し、さらに詳細には電気化学的なソリッドステート参照電極(solid state electrochemical reference electrodes)に関する。

【背景技術】

【0002】

電気化学的な測定においては、化学的な“基準電位”を電気化学センサー(たとえばpHセンサー)と組み合わせて使用することが多い。基準電位は、電気回路における接地電位に類似している。ほとんどの場合、基準電位は、別個の対照セル(このとき対照セルは、試験溶液とイオン連通状態にある)中に浸漬される参照電極から得られる。参照電極は一般に、銀もしくは水銀金属と接触している不溶性の銀塩または水銀塩を介して基準電位を生じる。対照セルにおいては一般に、試験溶液とイオンの接触状態にある導電性のイオン溶液中に塩が含有されている。対照セルのイオン溶液と試験溶液との間のイオンの接触は一般に、イオンが対照セルから試験溶液に流れるのを、およびこの逆に流れるのを可能にするような多孔質層によってもたらされる。これらのシステムの多くがもつ1つの問題は、多孔質層を通過するイオン流量が少なすぎる場合は、測定値にドリフトが入り込むことがあるということ、そしてイオン流量が多すぎる場合は、イオン溶液が試験溶液に対する汚染源になることがあるということである(この逆の場合もある)。

【発明の開示】

【0003】

本発明は、一般には電気化学的なソリッドステート参照電極に関する。本発明による電気化学的なソリッドステート参照電極は、測定ドリフトを減少させるだけでなく、試験溶液に対する汚染も少なくすることがある。本発明の電気化学的なソリッドステート参照電極はさらに、よりコスト効率が良いかつ時宜にかなった方法で製造することができ、従来の多くの参照電極構造物より信頼性が高い場合がある。

【0004】

本発明の1つの実施態様においては、第1の表面を有する導電性支持体と、前記第1の表面に隣接したイオン絶縁性の疎水性層とを含む参照電極が提供される。イオン絶縁性の疎水性層は、その露出表面上に複数の非選択性イオン交換部位を有する。イオン絶縁性の疎水性層が試験溶液にさらされると、イオン交換部位のために、イオン絶縁性の疎水性層の表面上にイオン電荷が生じる。イオン絶縁性の疎水性層が導電性支持体に隣接して設けられているので、対応するミラー電荷が導電性支持体に生じ、したがって導電性支持体において対応する基準電位が得られる。幾つかの実施態様においては、露出したイオン交換部位の数を増やすために、したがって参照電極の感度を上げるために、イオン絶縁性の疎水性層の上もしくは中に非選択性イオン交換層がさらに設けられる。幾つかの実施態様においては、非選択性イオン交換層は非選択性イオン交換ゼオライト層である。しかしながら、用途に応じて、いかなる適切な非選択性イオン交換層も使用することができる。

10

20

30

40

50

【0005】

幾つかの実施態様においては、導電性支持体上に生成する基準電位を、電気回路(増幅器など)の高インピーダンスインプットに供給する。たとえば、基準電位を、電界効果トランジスタ(FET)のゲートに、または他のあらゆる適切な高インピーダンス回路に供給することができる。他の実施態様においては、基準電位をFETの支持体に供給することができる。このように供給するときに、FETのゲートを試験溶液中の電気化学センサーのアウトプットに接続することができる。支持体における基準電位は、電気化学センサーによってもたらされる所定のゲート電圧でのFETから供給される電流を相殺、補償するのに役立つことがある。このようなFET構造物は、電気変換器に良好な化学をもたらすのに役立つことがある。

10

【0006】

本発明は種々の変更態様や代替態様が可能であるけれども、特定の態様について、図面に示して詳細に説明する。しかしながら、理解しておかなければならないことは、こうした説明は、本発明を特定の実施態様に限定することを意図しているわけではない、という点である。これに反し、本発明は、本発明の精神と範囲内に含まれる全ての変更態様、同等態様、および代替態様を包含するものとする。

【0007】

以下に図面を参照しつつ説明する。別々の図面における同様の要素は、同様の仕方で番号付けされている。図面(必ずしもスケールどおりではない)は、選択された実施態様を示しており、本発明の範囲を限定することを意図したものではない。種々の要素に関して、種々の構造、寸法、および材料の例を示すことができるけれども、当業者であれば、提供される例の多くが、使用可能である適切な代替態様を有する、ということがわかるであろう。

20

【0008】

本発明は、一般には参照電極(たとえば電気化学的なソリッドステート参照電極)に関する。本発明は、必要に応じて、あらゆる電位差測定法、電流測定法、およびボルタンメトリー法での使用に対して適用可能である。本発明の種々の態様に対する理解が、下記の種々の実施態様と例についての説明によって得られる(但し、本発明がこれによって限定されることはない)。

【0009】

図1は、本発明の1つの実施態様による参照電極100の断面図である。参照電極100は、第1の表面115を有する導電性支持体110を含む。イオン絶縁性の疎水性層120が、導電性支持体110の第1の表面115に隣接して設けられている。イオン絶縁性の疎水性層120は、イオン絶縁性の疎水性層120の外側表面上もしくはその付近であってよい複数の非選択性イオン交換部位130を有する。

30

【0010】

導電性支持体110は、イメージ電荷140を形成することができるいかなる導電性材料であってもよい。幾つかの実施態様においては、導電性支持体110は、必要に応じていかなる金属材料もしくは半導体材料であってもよく、またいかなる適切なサイズであってもよい。これとは別に、あるいはこれに加えて、導電性支持体110は、導電性の層をその上に設けた非導電性支持体を含んでよい。

40

【0011】

イオン絶縁性の疎水性層120は、いかなるイオン絶縁性の疎水性材料であってもよい。1つの実施態様においては、イオン絶縁性の疎水性層120は、多孔性ではなく、非反応性であって、非水和性(non-hydrating)である。本実施態様のイオン絶縁性の疎水性層120はさらに、化学的に不活性であり、熱的に安定であり、機械的に安定であり、標準的なIC加工法(スピンコーティングやイオンミリング等)を使用して容易に加工することができ、1~14のpH範囲にわたって安定な基準電位を与え、低い干渉バックグラウンドのイオン強度をもたらす、および/または、長時間にわたって低い電位ドリフトを示す。

【0012】

50

幾つかの実施態様においては、イオン絶縁性の疎水性層120は、ポリマーまたは非晶質ポリマーであってよい。たとえば、イオン絶縁性の疎水性層120は、ポリテトラフルオロエチレン、非晶質ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、パリレン、またはこれらの混合物であってよい。有用なイオン絶縁性の疎水性層120材料の例としては、デュポン社から市販のテフロン(登録商標)AF(Teflon AF)、サイトロニクス社から市販のフルオロペル(FluoroPel)(商標)、または他のあらゆる好適なイオン絶縁性の疎水性層材料もしくは材料組成物などがある。

【0013】

イオン絶縁性の疎水性層120はいかなる厚さであってもよいが、イオン絶縁性の疎水性層120はできるだけ薄いのが好ましい(1ミクロン以下であるのが好ましいが、全ての実施態様において必要とされるわけではない)。幾つかの実施態様においては、イオン絶縁性の疎水性層120は、0.1ミクロン~10ミクロン、0.1ミクロン~5ミクロン、または0.5ミクロン~1ミクロンの厚さを有する。

10

【0014】

複数の非選択性イオン交換部位130は、イオン絶縁性の疎水性層120表面上の単純な不純物から形成させることができる。これとは別に、あるいはこれに加えて、複数の非選択性イオン交換部位130がゼオライト粒子を含んでもよい。非選択性イオン交換部位130は、サンプル液体からのバックグラウンドイオン(カチオンもしくはアニオン)のインターカレーションを可能にする。非選択性イオン交換部位130は、水和された周囲からイオン(たとえばカチオン)を奪って表面電荷135を形成させ、したがってこれに伴って、下側の導電性支持体110上にイメージ電荷が生じる。このイメージ電荷が、導電性支持体210上の基準電位を示す。

20

【0015】

電気化学的な測定においては、バックグラウンドイオンの濃度が、検体の濃度よりかなり大きいことがある。多くの場合、非選択性イオン交換部位130が疎水性層120上で使用されるときに使用可能な基準電位がもたらされる。非選択性イオン交換部位130の有用な粒子はゼオライトである。ゼオライト粒子は、所望のイオン交換部位密度を得るべく、いかなる有用な量においても疎水性層120上に配置することができる。有用なゼオライト粒子は、アンモニウムイオンのサイズ以上の孔径を有する。ゼオライト・インタナショナル社(ペンシルバニア州パレーフォージ)からCBV5524、CP814E、および単純なアルミナ($Al_2Si_2O_7$)の商品名でゼオライトが市販されている。

30

【0016】

導電性支持体110とイオン絶縁性の疎水性層120との間に接着促進剤116を配置することができるが、これは全ての実施態様に対して必要とされるわけではない。接着促進剤116は、イオン絶縁性の疎水性層120を参照電極100に連結させるのに役立つ材料であればいかなる材料であってもよい。幾つかの実施態様においては、接着促進剤116はシロキサン(たとえばヘキサメチルジシロキサン等)であってよい。

【0017】

図2は、本発明の他の実施態様による参照電極200の断面図である。参照電極200は、第1の表面215を有する導電性支持体210を含む。イオン絶縁性の疎水性層220が、導電性支持体210の第1の表面215に隣接して設けられている。イオン絶縁性の疎水性層220の上に非選択性イオン交換層225が配置されている。

40

【0018】

導電性支持体210と疎水性層220は、上記の場合とほぼ同じであってよい。本実施態様では、非選択性イオン交換層225が、所望のイオン交換部位密度を達成するのに十分な量の非選択性イオン交換部位を含む。幾つかの実施態様においては、層225を構成するのに十分な密度にて供給される非選択性イオン交換粒子によって非選択性イオン交換部位230がもたらされ、ゼオライト粒子を使用して形成させることができる。上記の場合と同様に、幾つかの実施態様においては、接着促進剤216を、導電性支持体210とイオン絶縁性の疎水

50

性層220との間に配置することができる。

【0019】

非選択性イオン交換部位330は、サンプル液体からのバックグラウンドイオン(カチオンもしくはアニオン)のインターカレーションを可能にする。非選択性イオン交換部位230は、水和された周囲からイオン(たとえばカチオン)を奪って、非選択性イオン交換層225上に表面電荷235を形成させ、このときこれに伴って、下側の導電性支持体210上もしくは導電性支持体210中にイメージ電荷240が生じる。このイメージ電荷が、導電性支持体210上もしくは導電性支持体210中に基準電位を生じる。

【0020】

図3は、電界効果トランジスタ(FET)のゲートに連結されている参照電極300の断面図である。図3の参照電極300は、図2の参照電極200とほぼ同じであってよい。しかしながら図3の実施態様においては、参照電極300の導電性支持体310が、FETデバイス350のゲートに電氣的に連結されている。図3ではFETデバイス350が示されているけれども、導電性支持体310は、必要に応じて、適切ないかなる電気デバイスもしくは電気回路にも連結することができる。導電性支持体310は、比較的高いインピーダンスインプットの電気デバイスもしくは電気回路に連結するのが好ましい。

10

【0021】

図4は、本発明のさらに他の実施態様による参照電極400の断面図である。参照電極400は導電性支持体410を含み、イオン絶縁性の疎水性層420が導電性支持体410に隣接して配置されている。非選択性イオン交換層425は、イオン絶縁性の疎水性層420上に配置された状態、あるいはイオン絶縁性の疎水性層420に隣接した状態で示されている。

20

【0022】

本実施態様においては、導電性支持体410が誘電体層460上に配置されている。誘電体層460は、集積回路基板480〔あらかじめその中に形成されている素子(electronics)450を含む〕上に配置された状態で示されている。素子450は、参照電極400の導電性支持体410に電氣的に相互連結すべく造られた1つ以上の導電性相互連結パッドを含んでよい。本実施態様においては、導電性支持体410と素子450の1つ以上の導電性相互連結パッドとを電氣的に接続するために、VIA470が誘電体層460を貫いて形成されている。これらの素子を使用して、導電性支持体410からもたらされる基準電位を処理することができる(好ましくは、試験溶液中に配置されている1つ以上の電気化学センサーからもたらされる1つ以上の電気信号と組み合わせる)。

30

【0023】

図5は、本発明のさらに他の実施態様による参照電極500の断面図である。参照電極500は導電性支持体510を含む。このケースでは、導電性支持体510は半導体ウエハーである。イオン絶縁性の疎水性層520が、導電性支持体510の第1の表面515に隣接して設けられている。非選択性イオン交換層525を、イオン絶縁性の疎水性層520上に配置することができる。本実施態様においては、イオン絶縁性の疎水性層520と非選択性イオン交換層525が半導体ウエハーの裏面上に設けられている。

【0024】

図示のように、素子(electronics)550を半導体ウエハーの手前側に作製することができる。本実施態様においては、素子550がFETデバイスを含む。図からわかるように、FETデバイス550の支持体が、参照電極500の導電性支持体510に相当する。したがって、導電性支持体510上の基準電位がFETデバイス550の支持体にもたらされる。このようにして基準電位がもたらされる場合は、FETデバイス550のゲートを、試験溶液中に存在する電気化学センサーのアウトプットに接続することができる。この基準電位が、電気化学センサーからもたらされる所定のゲート電圧に対してFETデバイス550が供給する電流を相殺もしくは調整するのに役立つ。このような構造物は、電気変換器に良好な化学をもたらすのに役立つことがある。

40

【実施例】

【0025】

50

実験のための集成体

以下の実施例は、試験装置を使用して試験した。この試験装置はpHセンサーであり、下記に説明するように設計・作製した。

【0026】

この試験装置においては、底部にOリングを取り付けたポリカーボネートチューブを、液密リザーバーを形成している標準的な3インチシリコンウエハーに突き当ててクランプ締めした。3インチシリコンウエハーを支持体として選択したのは、安価であり、入手が容易であり、市販の装置を使用して簡単に加工することができ、高度に制御された電気的特性と表面特性を有するからである。このウエハーをアルミニウム基板に当てて支持し、このときアルミニウム基板はさらに、ウエハーに対する電気接触を果たすための簡便な手段となった。調べようとするイオン絶縁性の疎水性材料をウエハーの上面にコーティングし、コーティングされた表面の電位を、標準的なpHプローブと二重連結のAg/AgCl基準プローブとに対して、オリオン(Orion)pHメーターによってモニターした。ストリップ・チャート・レコーダーによって出力を記録し、pHが4、6、8、および10の緩衝液を使用して安定性とドリフトをモニターした。

10

【0027】

材料の評価

本発明の方法を評価するために、パリレン(ポリ-p-キシレン)を含めた幾つかのサンプル材料を入手した。パリレンサンプル(“C”と“H”)は、パリレンの真空蒸着と他の絶縁保護コーティングを専門に扱っているスペシャルティ・コーティング・システムズ社(Specialty Coating Systems, Inc.)(ワイオミング州クリアレイク)から入手した。パリレン“C”(商用銘柄の標準的な材料)とパリレン“H”(吸水量がより少ないより高密度の材料)は、3インチシリコンウエハー(HTCから市販のウエハー)上の、ピンホールのない0.5 μ mフィルムとして得た。これらのフィルムを、パートIに記載の試験装置にて試験した。得られた結果を図6に示す。

20

【0028】

図6における初期の結果は極めて良好に見える〔ほぼネルンスト様レスポンス(Nernstian response)を示す〕けれども、フィルムは速やかに分解し始め、裸のシリコンのレスポンスに近づいていく。材料が極めて純粋な状態から真空蒸着されるので、ピンホールや連行不純物が欠陥を引き起こす恐れはないものと思われる。それどころか、これは、フィルムを通しての吸水とイオン電導の結果である。パリレンは、(全)吸水率の低い、周囲を被覆する厚いフィルムとして使用されるよう意図されている。この用途の場合、材料の最初の数ミクロンにおける水の侵入は取るに足りない量である。しかしながら我々のケースでは、全フィルム厚さは1 μ m未満であり、フィルム中へのごくわずかな吸水量が長期間にわたってある影響を及ぼす。グラフからわかるように、この影響は累積的であり、突然の不具合(たとえば、接着性の低下や表面からの剥がれ盛り上がり)よりむしろ、イオン伝導度が徐々に増大していることを示している。

30

【0029】

テフロン(登録商標)AF

評価したもう一つの材料はテフロン(登録商標)AF(ポリ-テトラフルオロエチレン)であった。テフロン(登録商標)AF(1601S)のサンプルは、デュポン・フルオロプロダクツ社(デラウェア州ウィルミントン)から入手した。この材料は、FC-75(3M社から市販の過フッ化炭化水素溶媒)中6重量%溶液として入手した。次いで、自然酸化物を含んだウエハーを300ORPMにて30~40秒スピンコーティングして、0.5~1ミクロンの被膜を得た。コーティング後、ウエハーを160で少なくとも10分ベーキングして、過剰の溶媒を取り除き、ポリマーフィルムをキュアーした。フィルムの偏光解析により、平均厚さは約0.6 μ mであることが示され、屈折率は12.3であった(メーカーの規格と調和している)。

40

【0030】

これらのフィルムは、フィルム面を横切るようにして指でこすることによって支持体から剥がすことができ、試験緩衝液と接触すると直ちに、余すところなく剥がれて盛り上が

50

った。そこで、幾つかの表面調製法を検討した。

【0031】

先ず、研磨したウエハーを160 で1時間プレベークし、次いでFC75で湿潤して表面汚染物と吸着水を除去した。この結果、指でこすっても機械的に安定なフィルムが得られたが、水と接触すると、24~48時間後にはまだ剥がれ盛り上がりが生じた。ビーズ・ブラスティング (bead blasting) によって、次いでベークとウェットングによって表面を機械的に粗くするように、我々は手順を変えた。ビーズ・ブラスティングしたウエハーは、機械的により安定であり、剥がれ盛り上がりによる不具合が起こる前に、数日間にわたって測定を行うことができた。

【0032】

我々はさらに、シロキサン〔ヘキサメチルジシロキサン (HMDS)〕を表面前処理剤として使用した。ビーズ・ブラスティングした(すなわち研磨した)ウエハーをHMDS蒸気に5分暴露し、次いで前述のように、直ちにFC-75で湿潤してスピコートした。これらのフィルムは、ビーズ・ブラスティングしたウエハーに対しても、そして研磨したウエハーに対してもよく接着し、水と接触しても安定であった。

【0033】

テフロン(登録商標)AF材料は極めて良好な基準レスポンス (reference response) を示す。表面前処理としてビーズ・ブラスティングだけを施したテフロン(登録商標)AFに対する典型的な結果を表7に示す。材料の初期レスポンスは極めて良好であり、直線性が強くほぼネルンスト様である、ということがわかる。我々のガラス電極は、標準的なAg/AgCl二重連結基準に対してネルンスト様であることが測定された。これに反して、シリコンだけがほぼフラットなレスポンスを示しており、ガラス電極の場合と同じ仕方でpHに応答しているという事実を表わしている。

【0034】

HMDSによる前処理を行って接着を促進させた場合の同じ材料を図8に示す。材料はほぼネルンスト様のレスポンスを示しており、21日間さらした後でも不具合の兆候は認められない。

【0035】

ゼオライトの改質

テフロン(登録商標)AF材料の表面イオン交換部位の密度を改良するために、ゼオライト・インタナショナル社(ペンシルバニア州バレーフォージ)から種々のゼオライトサンプルを入手した。CBV5524G(ロット番号1822-18)、CP814E(ロット番号1822-35)、CP814N、および単純なアルミナ($Al_2Si_2O_7$ と表示する)。ベーク前のまだ粘着性のあるテフロン(登録商標)上にゼオライト材料を振りかけ、これによって表面に機械的に埋め込むことによって、これらのゼオライト材料をテフロン(登録商標)表面に施した。ベーク後、蒸留水を穏やかに流して、過剰のゼオライトを除去した。表面上にゼオライトを含んだフィルムは、そのままのテフロン(登録商標)AFより大幅に改良された挙動を示した。図9からわかるように、CBVグレード品とアルミナグレード品はほぼ同じ挙動を示した。

【0036】

上記したそのままのテフロン(登録商標)と異なって、これらのフィルムは、新たに作製した場合でも、ややネルンスト様(sub-Nernstian)で非線形の挙動を明確に示す。数時間後、レスポンスは、“シリコン様”の挙動に向かって徐々に低下していく。この挙動は、自発的にプロトンと交換するアルミナやケイ酸塩の性質と矛盾しない。埋め込まれた材料は、フィルムの挙動に強い影響を及ぼす。このことは、ゼオライトを選択することで、フィルムの特性を造り上げることができる、ということを示している。

【0037】

ロット番号1822グレードの材料は、アルミナより優れた基準特性 (reference characteristics) を示す。CBV5524G(ロット番号1822-18)とCP814E(ロット番号1822-35)は、大きなアンモニウムイオンを収容するための内部キャビティを有するサイズ排除ゼオライト(size exclusion zeolites)である。より小さなイオンはいずれもキャビティと自発的に交換

10

20

30

40

50

され、化学的特性に対する優先傾向は認められない。これは、イオンの非特異性が重要となることがある参照電極に対するほぼ理想的なケースである。図10は、CP814E(ロット番号1822-35)に対する代表的な結果を示している。この場合も、テフロン(登録商標)AFだけの場合と同様に、レスポンスは極めて直線的である〔わずかに超ネルンスト様(super-Nernstian)ではあるが〕。

【0038】

ゼオライトCBV5524G(ロット番号1822-18)は、CP814E(ロット番号1822-35)よりやや小さい孔径を有する。したがって図11からわかるように、そのレスポンスはよりはっきりとややネルンスト様であり、孔径がより小さいことから、小さなイオンとプロトンの交換が幾らか優先的に起こっている。どちらの材料も、材料の接着が維持される限り、長期間(21日)にわたって極めて安定である。どちらの材料も、そのままのテフロン(登録商標)よりフィルムのレスポンス速度が大幅に向上し、イオン交換部位の密度が大きく増大することから、より小さなフィーチャー・サイズ(feature sizes)が可能となる。

10

【0039】

全イオン強度

試験溶液の全イオン強度に対するフィルムのレスポンスを調べるための実験を行った。フィルムが、試験溶液との非特異的なイオン交換の結果としてよりむしろ、表面の単純な空間電荷に基づいて“基準電位”を生成する場合、ゼロ点は、試験溶液の全イオン強度の変化と共に変わる。場合によっては、これは容認できない挙動となる。場の環境(field environment)のイオン強度が制御されていないからである。

20

【0040】

この挙動を調べるために、我々は、全イオン強度が 1×10^{-4} Mから1.0Mまで変化する溶液を試験した。試験溶液は KNO_3 の脱イオン水溶液(緩衝剤処理なし)であり、試験は室温で行った。ガラス電極のレスポンスと、標準的なAg/AgCl基準フィルムおよび試験フィルムとの関係を図12に示す。

【0041】

溶液は緩衝剤処理されていないので、試験溶液のpHは、 KNO_3 中の不純物や溶解 CO_2 などと共に変化する。最大1Mの濃度において、イオン対形成(ion pairing)やこれに類似の現象はまだ重要なものとはなっていない、と我々は考える。したがって、ガラス電極のレスポンスの絶対値が溶液のpHに応じて変化する。しかしながら、2つのレスポンス間の差は一定であり、4 decades のイオン強度に対して5mV以下だけ変化する(1M濃度にて)。この挙動のために、フィルムのレスポンスのメカニズムにおいて、イオン強度に基づく表面の空間電荷形成は起こりそうもなく、我々は実際のところ、表面上の幾つかの部分と真のイオン交換があるものと考えている。

30

【0042】

本発明は、上記の特定の実施例に限定されることはなく、添付の特許請求の範囲に記載の本発明の全ての態様を包含するものと理解しなければならない。本発明が適用可能な種々の改良形、同等のプロセス、および多くの構造物は、本明細書を見直せば当業者には明らかであろう。

【図面の簡単な説明】

40

【0043】

【図1】本発明の実施態様による参照電極の断面図である。

【図2】本発明の実施態様による参照電極の断面図である。

【図3】電界効果トランジスタに電氣的に連結された参照電極の断面図である。

【図4】本発明の実施態様による参照電極の断面図である。

【図5】本発明の実施態様による参照電極の断面図である。

【図6】パリレン“C”とパリレン“H”をイオン絶縁性の疎水性層とする本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

【図7】テフロン(登録商標)AFをイオン絶縁性の疎水性層とする本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

50

【図8】テフロン(登録商標)AFをイオン絶縁性の疎水性層とし、HMDSによる前処理を施した場合の本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

【図9】テフロン(登録商標)AFをイオン絶縁性の疎水性層とし、 $Al_2Si_2O_7$ ゼオライトを組み込んだ場合の本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

【図10】テフロン(登録商標)AFをイオン絶縁性の疎水性層とし、CP814E(ロット番号1822-35)ゼオライトを組み込んだ場合の本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

【図11】テフロン(登録商標)AFをイオン絶縁性の疎水性層とし、CBV5524G((ロット番号1822-18)ゼオライトを組み込んだ場合の本発明の参照電極を使用したpHメーターの、4~10のpH範囲に対するレスポンス(mV)のグラフである。

【図12】ガラス電極のレスポンス(mV)vs.Ag/Clフィルム、およびガラス電極のレスポンス(mV)vs.テフロン(登録商標)AFフィルムを全イオン強度の関数として示したグラフである。

【図1】

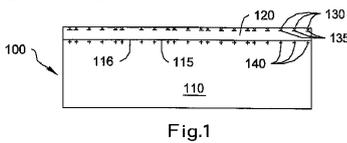


Fig.1

【図2】

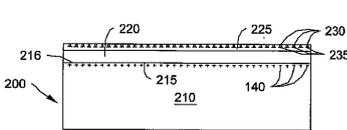


Fig.2

【図3】

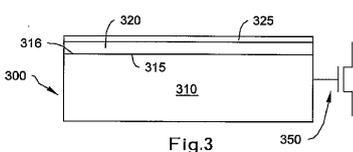


Fig.3

【図4】

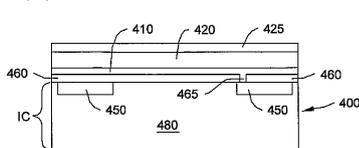


Fig.4

【図5】

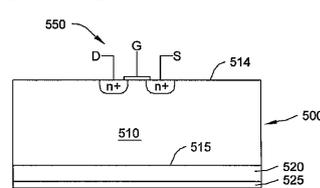
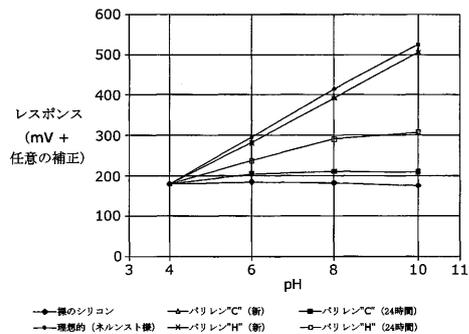


Fig.5

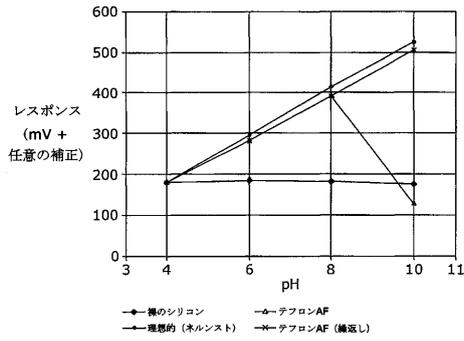
【図6】

バリレン"C"と"H"の結果



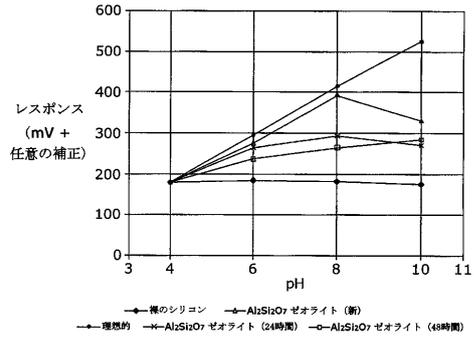
【 図 7 】

ガラス電極のレスポンス vs. テフロンAF
(ビーズ・プラスティングした支持体, HMDSによる前処理なし)



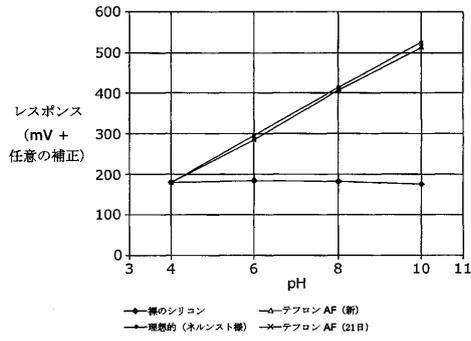
【 図 9 】

ガラス電極のレスポンス vs. ゼオライト $Al_2Si_2O_7$ を加えたテフロンAF
(ビーズ・プラスティングした支持体, HMDSによる前処理なし)



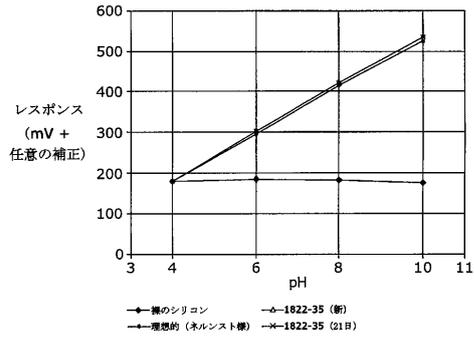
【 図 8 】

ガラス電極のレスポンス vs. テフロンAF
(研磨した支持体, HMDSによる前処理あり)



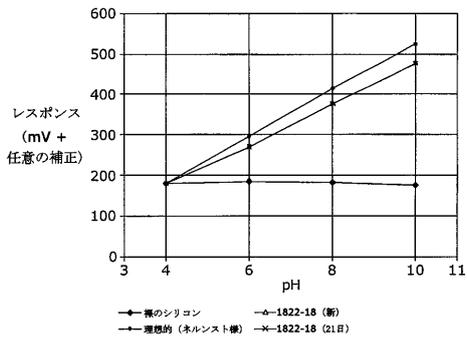
【 図 10 】

ガラス電極のレスポンス vs. ZI #1822-35を加えたテフロンAF
(研磨した支持体, HMDSによる前処理あり)

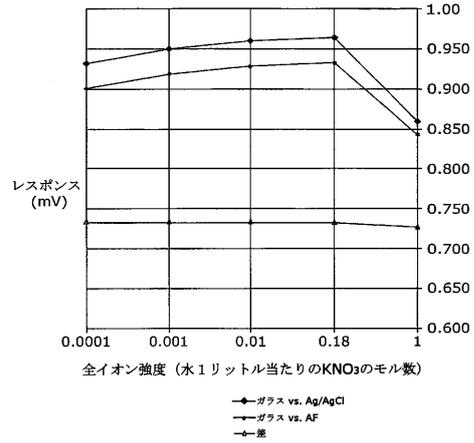


【 図 11 】

ガラス電極のレスポンス vs. ZI #1822-18を加えたテフロンAF
(研磨した支持体, HMDSによる前処理あり)



【 図 12 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US2004/033016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 G01N27/30 G01N27/414		
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) IPC 7 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96/35116 A (SINVENT AS ; NAGY KALMAN (NO); FOERLAND TORMOD (NO); EINE KRISTIN (NO)) 7 November 1996 (1996-11-07) page 5, line 15 - page 7, line 28; figure 1a	1-8, 12-19, 23-28, 31-38
X	US 4 269 682 A (YANO MAKOTO ET AL) 26 May 1981 (1981-05-26) column 8, line 45 - line 59; figure 1a -/--	1-3, 5-8, 10-14, 16-19, 21-33, 35-38
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 12 January 2005		Date of mailing of the international search report 21/01/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Purdie, D

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/033016

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 926 764 A (LAMB CARL GORAN ET AL) 16 December 1975 (1975-12-16)	1, 2, 4-8, 12, 13, 15-19, 23, 24, 26-28, 31, 32, 34-38
A	column 6, line 14 - line 56 & EP 0 155 068 A (INTEGRATED IONICS INC) 18 September 1985 (1985-09-18) page 8, line 9 - line 18 -----	9, 20, 39

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US2004/033016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9635116	A	07-11-1996	AU 5705096 A 21-11-1996
			EP 0827589 A1 11-03-1998
			JP 11508994 T 03-08-1999
			WO 9635116 A1 07-11-1996
US 4269682	A	26-05-1981	JP 1192206 C 29-02-1984
			JP 54081897 A 29-06-1979
			JP 58025221 B 26-05-1983
			GB 2017400 A , B 03-10-1979
US 3926764	A	16-12-1975	NONE
EP 0155068	A	18-09-1985	US 4613422 A 23-09-1986
			CA 1228895 A1 03-11-1987
			EP 0155068 A1 18-09-1985

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ロードス, マイケル・エル

アメリカ合衆国ミネソタ州 5 5 4 2 3 , ラッチフィールド, フィフィス・アベニュー・サウス 7
5 2 6