

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7547074号
(P7547074)

(45)発行日 令和6年9月9日(2024.9.9)

(24)登録日 令和6年8月30日(2024.8.30)

(51)国際特許分類 F I
 G 0 1 N 27/30 (2006.01) G 0 1 N 27/30 B
 G 0 1 N 27/416 (2006.01) G 0 1 N 27/416 3 3 6 G

請求項の数 10 (全25頁)

(21)出願番号	特願2020-76878(P2020-76878)	(73)特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(22)出願日	令和2年4月23日(2020.4.23)	(74)代理人	100145872 弁理士 福岡 昌浩
(65)公開番号	特開2021-173608(P2021-173608 A)	(74)代理人	100187632 弁理士 橘高 英郎
(43)公開日	令和3年11月1日(2021.11.1)	(72)発明者	栗原 香 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会 社サイオクス内
審査請求日	令和5年3月2日(2023.3.2)	(72)発明者	乙木 洋平 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会 社サイオクス内
		(72)発明者	中村 浩二 茨城県日立市砂沢町880番地 株式会 社サイオクス内 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電気化学センサおよび電気化学センサの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

作用電極と、
対電極と、

前記作用電極および前記対電極を支持する基材と、を備え、

前記作用電極は、該作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、シリコン単体又はシリコンの化合物で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極であり、

前記支持体の側面には、絶縁性の被膜が形成されており、

前記作用電極は、前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、前記支持体の前記側面の少なくとも一部が露出した状態で前記基材上に取り付けられ、被験試料が供給された際には露出している前記支持体の前記側面にも前記被験試料が付着するように構成されている電気化学センサ。

【請求項2】

作用電極と、
対電極と、

前記作用電極および前記対電極を支持する基材と、を備え、

前記作用電極は、該作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、シリコンの単体又

はシリコンの化合物で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極であり、

前記支持体の側面には、絶縁性の被膜が形成されており、

前記作用電極は、前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、前記支持体の前記側面の少なくとも一部が露出した状態（但し、前記支持体の露出側面に前記被験試料が接触しないように、前記電極に筒状部材の一端が接続され、前記支持体の前記露出側面が前記筒状部材で覆われている状態を除く）で前記基材上に取り付けられている電気化学センサ。

【請求項 3】

前記作用電極は、該作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に、前記ダイヤモンド膜の表面では酸化還元反応を生じさせ、前記支持体の前記側面では酸化還元反応を生じさせないように構成されている請求項 1 又は 2 に記載の電気化学センサ。

10

【請求項 4】

前記被験試料として尿酸を含む液を前記作用電極および前記対電極に供給し、前記ダイヤモンド膜の表面で前記液中の尿酸の酸化還元反応を生じさせる請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の電気化学センサ。

【請求項 5】

前記支持体は、比抵抗が 0.04 cm 以下である導電性の材料からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の電気化学センサ。

【請求項 6】

前記支持体の厚さが $350 \text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の電気化学センサ。

20

【請求項 7】

前記作用電極の平面積が 25 mm^2 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学センサ。

【請求項 8】

前記作用電極は、導電性接着剤を介して前記基材に取り付けられている請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電気化学センサ。

【請求項 9】

作用電極と、対電極と、前記作用電極及び前記対電極を支持する基材と、を有する電気化学センサの製造方法であって、

30

前記作用電極として、前記作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、シリコンの単体又はシリコンの化合物で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極を作成する工程と、

前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、被験試料が供給された際に前記支持体の側面にも前記被験試料が付着するように前記支持体の前記側面の少なくとも一部を露出させて前記作用電極を前記基材に設ける工程と、

前記支持体の前記側面に絶縁性の被膜を形成する工程と、

を有する、電気化学センサの製造方法。

40

【請求項 10】

前記絶縁性の被膜を形成する工程では、前記作用電極を前記基材上に設ける工程を行った後、前記支持体の前記側面を不活性化することで、前記絶縁性の被膜を形成する請求項 9 に記載の電気化学センサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電気化学センサおよび電気化学センサの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

近年、電気化学センサの作用電極として、ダイヤモンド膜を有する電極を用いることが提案されている（例えば特許文献1，2等参照）。導電性を有するダイヤモンドは、電位窓が広く、バックグラウンド電流も小さいことから、尿酸等の種々の物質の電気化学的検出を高感度で行うことができる。このため、導電性を有するダイヤモンドは、作用電極の形成材料として注目を集めている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開2007-292717号公報

【文献】特開2013-208259号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、簡素な構造であっても正確なセンシングが可能な、ダイヤモンド膜を有する作用電極を備える電気化学センサを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

作用電極と、

対電極と、

前記作用電極および前記対電極を支持する基材と、を備え、

20

前記作用電極は、

該作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、ダイヤモンド以外の材料で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極であり、

前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、前記支持体の側面の少なくとも一部が露出した状態で前記基材上に取り付けられている電気化学センサおよびその関連技術が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、簡素な構造であっても正確なセンシングが可能な、ダイヤモンド膜を有する作用電極を備える電気化学センサを提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】本発明の一実施形態にかかる電気化学センサの斜視図の一例を示す図である。

【図2】本発明の一実施形態にかかる電気化学センサの概略構成を図1のA-A線断面図で示す図である。

【図3】(a)は、高アスペクト比の作用電極に拡散層が形成される様子を模式的に示す図であり、(b)は、低アスペクト比の作用電極に拡散層が形成される様子を模式的に示す図である。

【図4】ダイヤモンド膜を成長させる際に用いられる気相成長装置の概略図である。

40

【図5】(a)はダイヤモンド膜と基板との積層体の断面構造を示す図であり、(b)は図5(a)に示す積層体の裏面に凹状溝を形成した様子を示す断面図であり、(c)は凹状溝に沿ってダイヤモンド膜を破断して作用電極を取得する様子を示す模式図である。

【図6】(a)は、サンプル1で尿酸濃度を測定した際に得られたサイクリックボルタモグラムを示し、(b)は、サンプル2で尿酸濃度を測定した際に得られたサイクリックボルタモグラムを示し、(c)は、サンプル3で尿酸濃度を測定した際に得られたサイクリックボルタモグラムを示す。

【図7】(a)は、サンプル1の作用電極の周辺部の様子を模式的に示す図であり、(b)は、サンプル2の作用電極の周辺部の様子を模式的に示す図であり、(c)は、サンプル3の作用電極の周辺部の様子を模式的に示す図である。

50

【図 8】不活性化処理を充分に行った作用電極を用いたサンプルおよび不活性化処理が不十分である作用電極を用いたサンプルのサイクリックボルタモグラムを示す。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明の実施形態の説明に先立ち、本願発明者等が得た知見について説明する。

【0009】

電気化学測定に用いられる電気化学センサの作用電極としてシリコン (Si) のような導電性の材料からなる支持体とダイヤモンド膜との積層体を用いることが提案されている。ここで、導電性の材料とは、ダイヤモンド膜と作用電極回路との間に介在して両者を電氣的に接続することを可能にする材料という意味である。このような電気化学センサは、被験試料 (例えば、尿等の尿酸を含む液) がダイヤモンド膜の表面に付着している状態で作用電極と対電極との間に所定の電圧を印加することによりダイヤモンド膜の表面で被験試料中の所定成分 (尿酸等) の酸化還元反応 (電気化学反応) を生じさせ、この酸化還元反応によって流れた電流値を測定することにより、被験試料中の所定成分の濃度を測定するように構成されている。このような電気化学センサは、支持体の側面に被験試料が付着しないように作用電極を設けることが一般的である。例えば、作用電極を設ける際、支持体の側面が露出しないように絶縁性 (防水性) を有する材料で支持体の側面を覆うことが一般的である。というのも、ダイヤモンド膜の表面で被験試料中の所定成分の酸化還元反応を生じさせる際、被験試料が支持体の側面に付着していると、導電性の材料からなる支持体の側面でも酸化還元反応が生じてしまう。この場合、測定した電流値が、ダイヤモンド膜の表面で生じた酸化還元反応に起因する電流値と支持体の側面で生じた酸化還元反応に起因する電流値とを含むこととなるため、被験試料中の所定成分の濃度を正確に測定できないことがある。すなわち、電気化学センサの感度が低下する場合がある。

【0010】

しかしながら、本願発明者等は、支持体であるシリコン基板の側面が露出している電気化学センサであっても、被験試料中の尿酸濃度を測定する際にダイヤモンド膜を有する作用電極と対電極との間に印加する電圧範囲 (0 ボルト (V) 超 1 ボルト (V) 以下、好ましくは 0.5 V 以上 0.7 V 以下の電圧範囲) では、センサの感度が一律に悪くなるのではなく、感度に大きなばらつきが生じていることを見出した。そこで、感度にばらつきの生じた電気化学センサの作用電極を詳細に調べた結果、支持体の側面上で生じる酸化還元反応の程度にばらつきがあること、センサ感度の低下が少ない作用電極は、支持体側面の多くの部分が不活性化していて、酸化還元反応が抑制されていること、上述の不活性化している部分には、絶縁性のシリコン酸化被膜が形成されていたことを見出した。これらのことは、本願発明者等の鋭意検討の結果、初めて見出された事項である。

【0011】

これらの結果から、本願発明者等は、作用電極としてダイヤモンド膜と導電性の支持体とを有する積層体を用い、かつ、作用電極と対電極との間に印加する電圧が上記の電圧範囲内であるとき、支持体の側面全面を酸化被膜などの絶縁膜で被覆して不活性化していれば、特に絶縁性を有する別の材料で支持体の側面を覆うことなく、即ち支持体が露出した状態でも、支持体上では尿酸等の酸化還元反応が生じないことを見出した。

【0012】

本発明は、本願発明者等により見出された上記知見に基づいてなされたものである。

【0013】

< 本発明の一実施形態 >

以下、本発明の一実施形態として、液状の被験試料 (電解液) 中の所定成分の濃度を三電極法により測定する電気化学センサについて、図 1 ~ 図 5 を参照しながら説明する。本実施形態では、例えば尿等の尿酸を含む液中の尿酸の濃度を三電極法により測定する電気化学センサを例に説明する。

【0014】

(1) 電気化学センサの構成

図 1 に示すように、本実施形態にかかる電気化学センサ 100（以下、「センサ 100」とも称する）は、基材 10 と、基材 10 に支持される作用電極 21、対電極（対向電極）22、および参照電極 23 で構成される電極群 20 と、作用電極 21、対電極 22、および参照電極 23 にそれぞれ接続された配線 31～33 と、を備えて構成されている。

【0015】

基材 10 は、作用電極 21、対電極 22、および参照電極 23、すなわち電極群 20 を支持するように構成されている。基材 10 は、シート状（板状）部材として構成されている。基材 10 の平面形状は例えば長方形状とすることができる。基材 10 は、センサ 100 として使用することができる物理的（機械的）強度、例えば被験試料が付着した場合であっても折れ曲がったり、破損したりすることがない強度を有している。基材 10 は、例えば絶縁性を有する複合樹脂、セラミック、ガラス、プラスチック、可燃性材料、生分解性材料、不織布または紙等の絶縁性材料で形成することができる。基材 10 はフレキシブル基材であることが好ましい。基材 10 としては、例えばガラスエポキシ樹脂やポリエチレンテレフタレート（PET）で形成された基材を好適に用いることができる。また、基材 10 としては、電極群 20 を支持する面が絶縁性を有するように構成された半導体基材や金属基材を用いることもできる。

10

【0016】

基材 10 が有する 2 つの主面のうちいずれか一方の主面上には、作用電極 21 が設けられている。作用電極 21 は、基材 10 の長手方向における一方の端部付近に設けられている。作用電極 21 は、ダイヤモンド膜 211 と、ダイヤモンド膜 211 を支持する支持体 212 と、を有する積層体として構成されている（図 2 参照）。作用電極 21 は、支持体 212 が基材 10 側に位置するように基材 10 上に配置されている。ダイヤモンド膜 211 を有する作用電極 21 を備えるセンサ 100 をダイヤモンドセンサとも称する。なお、作用電極 21 の構成の詳細については、後述する。

20

【0017】

以下では、基材 10 が有する 2 つの主面のうち作用電極 21 が設けられている面を「基材 10 の上面」とも称する。

【0018】

作用電極 21 は、導電性接着剤 14 を介して基材 10 に取り付けられている（接着されている）。導電性接着剤 14 としては、例えば、はんだ、銀（Ag）ペースト、銅（Cu）ペースト等の導電性ペーストや、異方性導電ペースト、あるいは、ACF フィルム等の異方性導電フィルムを用いることができる。また、導電性接着剤 14 が露出することがないように、導電性接着剤 14 は絶縁性（防水性）を有する材料等（以下、絶縁材料 15 とも称する）で覆われている。絶縁材料 15 は、導電性接着剤 14 を露出させることなく、かつ、支持体 212 の側面の少なくとも一部を露出させるように設けられている。すなわち、作用電極 21 は、支持体 212 が基材 10 側に位置し、かつ、支持体 212 の側面の少なくとも一部が絶縁材料 15 で覆われることなく露出した状態で基材 10 上に取り付けられている。

30

【0019】

上述のように、本願発明者等の鋭意検討の結果、尿酸濃度を測定する際に印加する電圧範囲（0V 超 1V 以下、好ましくは 0.5V 以上 0.7V 以下の電圧範囲）では、支持体 212 の表面（側面を含む表面）が不活性化されていれば、尿酸等に対して酸化還元反応が生じないことが分かっている。このため、支持体 212 の側面の少なくとも一部が露出した状態で作用電極 21 が基材 10 上に設けられていても、ダイヤモンドセンサを用いて尿酸濃度を正確に測定することができる。

40

【0020】

また、基材 10 の上面には、対電極 22 および参照電極 23 が設けられている。対電極 22 および参照電極 23 は、作用電極 21 の近傍に設けられている。

【0021】

対電極 22 は、作用電極 21 および参照電極 23 を取り囲むように設けられている。対

50

電極 2 2 としては、白金 (P t)、金 (A u)、銅 (C u)、パラジウム (P d)、ニッケル (N i)、銀 (A g) 等の金属で形成された電極やカーボン電極等を用いることができる。対電極 2 2 は、セミアディティブ法、サブトラクティブ法等の公知の手法により形成することができる。

【 0 0 2 2 】

作用電極 2 1 および対電極 2 2 に被験試料を付着させた状態で、例えば後述の電圧印加部を有する計測機構を用いて作用電極 2 1 と対電極 2 2 との間に所定の電圧を印加することで、作用電極 2 1 および対電極 2 2 で、被験試料中の所定成分 (所定の反応種、例えば尿酸) の酸化還元反応が起こり、これにより、作用電極 2 1 と対電極 2 2 との間に電流が流れることとなる。以下では、「被験試料を付着させた状態で、後述の電圧印加部を有する計測機構を用いて作用電極 2 1 と対電極 2 2 との間に所定の電圧を印加する」ことを、単に「所定の電圧を印加する」とも記載する。

10

【 0 0 2 3 】

参照電極 2 3 は、作用電極 2 1 の電位を決定する際の基準となる電極である。参照電極 2 3 としては例えば銀 / 塩化銀 (A g / A g C l) 電極等を用いることができる。また、参照電極 2 3 としては、標準水素電極、可逆水素電極、パラジウム・水素電極、飽和カロメル電極、カーボン電極等を用いることもできる。また、参照電極 2 3 として、P t、A u、C u、P d、N i、A g 等の金属で形成された電極等を用いることもできる。参照電極 2 3 は、例えば、ディスペンス、スクリーン印刷等の公知の手法により形成することができる。

20

【 0 0 2 4 】

作用電極 2 1 には配線 (導体配線) 3 1 の一端部が接続され、対電極 2 2 には配線 (導体配線) 3 2 の一端部が接続され、参照電極 2 3 には配線 (導体配線) 3 3 の一端部が接続されている。配線 3 1 ~ 3 3 は、それぞれ、基材 1 0 の上面に設けられている。すなわち、配線 3 1 ~ 3 3 は、基材 1 0 上にそれぞれ支持されている。

【 0 0 2 5 】

配線 3 1 は、導電性を有する材料を用い、作用電極 2 1 とは別体に形成されている。配線 3 1 は、例えば C u を用いて形成することができる。配線 3 1 は、C u 以外に、A u、P t、A g、または、P d 等の各種貴金属、アルミニウム (A l)、鉄 (F e)、N i、クロム (C r)、チタン (T i) 等の各種金属、これらの貴金属または金属を主成分とする合金、上記貴金属や合金の酸化物、金属酸化物等を用いて形成することもできる。また、配線 3 1 は、カーボンを用いて形成することもできる。配線 3 1 は、導電性接着剤 1 4 を介して作用電極 2 1 に電氣的に接続されている (図 2 参照)。導電性接着剤 1 4 及び配線 3 1 は、上述の絶縁材料 1 5 で覆われていることが好ましい (図 2 参照)。

30

【 0 0 2 6 】

配線 3 2 は、対電極 2 2 と同一の材料、同一の材料を含む材料、または対電極 2 2 の形成材料とは異なる材料であって導電性を有する材料を用いて形成することができる。例えば、配線 3 2 は、配線 3 1 で例示した上述の材料と同様の材料を用いて形成することができる。配線 3 2 は、対電極 2 2 と一体にまたは別体に形成することができる。配線 3 2 が対電極 2 2 と別体に形成されている場合、配線 3 2 は、導電性接着剤 1 4 と同様の接着剤を用いて対電極 2 2 に電氣的に接続することができる。

40

【 0 0 2 7 】

配線 3 3 は、参照電極 2 3 と同一の材料、同一の材料を含む材料、または参照電極 2 3 の形成材料とは異なる材料であって導電性を有する材料を用いて形成することができる。例えば、配線 3 3 は、配線 3 1 で例示した上述の材料と同様の材料を用いて形成することができる。配線 3 3 は、参照電極 2 3 と一体にまたは別体に形成することができる。配線 3 3 が参照電極 2 3 と別体に形成されている場合、配線 3 3 は、導電性接着剤 1 4 と同様の接着剤を用いて参照電極 2 3 に電氣的に接続することができる。

【 0 0 2 8 】

配線 3 1 ~ 3 3 は、サブトラクティブ法、セミアディティブ法等により形成した導体パ

50

ターン上に例えばAuメッキやAgメッキ等を施して形成することもできる。また、配線31～33は、サブトラクティブ法等の他、例えば、スクリーン印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷等の印刷法や、蒸着法等により形成することもできる。

【0029】

配線31～33は、同一の構成を有していてもよいし、互いに異なる構成を有していてもよい。例えば、配線31～33は、同一の材料で形成されていてもよいし、互いに異なる材料で形成されていてもよい。

【0030】

(2) 作用電極の構成

以下、本実施形態にかかる作用電極21の構成について、主に図2および図3を参照しながら説明する。

10

【0031】

図2に示すように、作用電極21は、被験試料(電解液)が付着した状態で例えば後述の電圧印加部を有する計測機構を用いて作用電極21と対電極22との間に所定の電圧を印加した際に、表面で被験試料中の所定成分(所定の反応種、例えば尿酸)の酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜211と、ダイヤモンド膜211を支持する支持体212と、を有する積層体として構成されている。上述のように、作用電極21は、支持体212が基材10側に位置するように基材10上に配置されている。

【0032】

ダイヤモンド膜211は多結晶膜である。ダイヤモンド膜211は、ダイヤモンド・ライク・カーボン(DLC)膜であってもよい。本明細書で「ダイヤモンド膜211」という文言を用いる場合は、多結晶ダイヤモンド膜を意味する場合、DLC膜を意味する場合、これらの両方を意味する場合を含む。ダイヤモンド膜211はp型であることが好ましい。p型のダイヤモンド膜211とするために、ダイヤモンド膜211は、ホウ素(B)等の元素を例えば $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度で含むことが好ましい。ダイヤモンド膜211中のB濃度は例えば二次イオン質量分析法(SIMS)で測定することができる。ダイヤモンド膜211は、熱フィラメント(ホットフィラメント)CVD法、プラズマCVD法等の化学気相成長(Chemical Vapor Deposition: CVD)法、イオンビーム法やイオン化蒸着法等の物理蒸着(Physical Vapor Deposition: PVD法)等を用いて成長させる(合成)ことができる。熱フィラメントCVD法を用いてダイヤモンド膜211を成長させる場合、フィラメントとして例えばタングステンフィラメントを用いることができる。ダイヤモンド膜211の厚さは例えば $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2 \mu\text{m}$ 以上 $4 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。

20

30

【0033】

支持体212は、ダイヤモンド以外の材料(異種材料)を用いて形成されている。支持体212は、導電性の材料からなることが好ましい。支持体212は、例えば、シリコン(Si)単体又はシリコンの化合物からなることが好ましい。すなわち、支持体212はシリコン基板からなることが好ましい。具体的には、支持体212は、単結晶Si基板、多結晶Si基板、炭化シリコン基板(SiC基板)のいずれかからなることが好ましい。

40

【0034】

支持体212は、比抵抗が低い基板からなることが好ましい。支持体212は、比抵抗が 0.04 cm 以下である材料からなること、すなわち、支持体212の比抵抗が 0.04 cm 以下であることが好ましい。

【0035】

というのも、上述の尿酸の酸化還元反応により生じた電流(以下、「反応電流」とも称する)は、作用電極21の表面、すなわちダイヤモンド膜211から支持体212を経て配線31に流れる。このような反応電流の流路において、外部抵抗はできるだけ低いことが好ましい。

【0036】

50

外部抵抗の成分としては、例えば、(1)作用電極21と参照電極23との間の電解液の抵抗、(2)作用電極21(ダイヤモンド膜211)と支持体212の表面との間の界面の抵抗、(3)支持体212自体の抵抗、(4)支持体212の裏面と導電性接着剤14(導電性接着剤14中の金属成分(金属フィラー))との間の接続抵抗(接触抵抗)、(5)導電性接着剤14と配線31との間の接続抵抗、及び(6)配線抵抗があげられる。(1)の抵抗は、作用電極21と参照電極23との間の距離を5mm以下にすることで十分に低くすることができる。(4)~(6)の抵抗は、通常無視できるほど低い。(2)および(3)の抵抗は、支持体212として、比抵抗が低い基板を用いることで、無視できるほど十分に低くすることができる。具体的には、支持体212の比抵抗が 0.04 cm 以下であることで、(2)および(3)の抵抗を十分に低くすることが可能となる。これにより、上述の反応電流の流路において、外部抵抗を低くすることができ、外部抵抗に起因する反応電流の値の変動を小さくすることが可能となる。その結果、被験試料中の尿酸の濃度をより正確に測定することが可能となる。

10

【0037】

また、外部抵抗、特に上記(4)の抵抗は、尿酸の酸化還元反応(尿酸の酸化反応)に伴う作用電極21の表面における液-界面での電子授受による抵抗(以下、「液-界面抵抗」とも称する)に対して例えば10%以下であることが好ましい。これにより、外部抵抗に起因する反応電流の値の変動を確実に小さくすることができる。その結果、被験試料中の尿酸濃度をより正確に測定することができる。上記(4)の抵抗が液-界面抵抗に対して10%を超えると、例えば後述するサイクリックボルタンメトリーにより得たサイクリックボルタモグラム上の反応電流(酸化還元電流)プロファイルに外部抵抗成分が付加されてしまい、ピーク電流値が小さくなる場合がある。このため、被験試料中の尿酸濃度を正確に測定できない場合がある。

20

【0038】

(4)の抵抗を液-界面抵抗の10%以下とする観点からも、比抵抗が例えば 0.04 cm 以下である支持体212を用いることが好ましい。

【0039】

ここで、ダイヤモンド膜211を有する作用電極21の場合、液-界面抵抗は、測定条件等に応じて多少変動するが通常約 120 cm^2 である。したがって、本実施形態では、(4)の抵抗が 12 cm^2 以下であることが好ましい。なお、作用電極21の平面積が 4 mm^2 である場合(2mmのチップ形状の作用電極21である場合)、液-界面抵抗は、測定条件等に応じて多少変動するが約3kである。

30

【0040】

(4)の抵抗を 12 cm^2 以下とするためには、支持体212中のキャリア濃度を例えば $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以上とすればよい。支持体212中のキャリア濃度を例えば $1 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 以上にすれば、支持体212の比抵抗を例えば 0.04 cm 以下にすることができ、その結果、上述の通り(4)の抵抗を 12 cm^2 以下にすることが可能となる。また、支持体212中のキャリア濃度を $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以上にすることが好ましい。支持体212中のキャリア濃度を $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以上にすれば、支持体212の比抵抗を 0.009 cm 以下にすることができ、その結果、(4)の抵抗をより低くすることができる。また、支持体212中のキャリア濃度を $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以上にすることがさらに好ましい。支持体212中のキャリア濃度を $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ 以上にすれば、支持体212の比抵抗を 0.003 cm 以下にすることができ、その結果、(4)の抵抗を十分に低くすることができる。

40

【0041】

なお、本願発明者等は、支持体212として、比抵抗が例えば 10 cm であるシリコン基板(すなわち、高比抵抗のシリコン基板)を用いた場合、(4)の抵抗が高くなり、その結果、(4)の抵抗を液-界面抵抗の10%以下とすることが難しい場合があることを確認済みである。

【0042】

50

支持体 2 1 2 の比抵抗の下限値は例えば 0.001 cm とすることができる。というのも、支持体 2 1 2 には、ダイヤモンド膜 2 1 1 と同じように支持体 2 1 2 を p 型にする不純物として、ホウ素 (B) がドーピングされていることが好ましい。支持体 2 1 2 の比抵抗を 0.001 cm 未満にしようとする、支持体 2 1 2 (シリコン基板) 中にドーパント (B) を $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 超ドーピングすることになる。このようにドーパントを高濃度で含む支持体 2 1 2 は、結晶自体の製造歩留が低下しやすだけでなく、結晶中にドーパントの析出物などの結晶欠陥が発生して、支持体 2 1 2 としての性能が劣化する恐れが出てくる。このため、支持体 2 1 2 の比抵抗は 0.001 cm 以上であることが望ましい。

【0043】

支持体 2 1 2 中に B がドーピングされていることで、支持体 2 1 2 の比抵抗を確実に低くすることが可能となる。支持体 2 1 2 は、B を例えば $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度で含むことが好ましく、 $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度で含むことがより好ましい。支持体 2 1 2 中の B 濃度が $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることで、支持体 2 1 2 の比抵抗を 0.04 cm 以下に確実にすることができる。支持体 2 1 2 中の B 濃度が $1.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることで、支持体 2 1 2 の比抵抗を 0.001 cm 程度にしつつ、支持体 2 1 2 の製造歩留の低下や性能劣化を抑制することができる。支持体 2 1 2 中の B 濃度が $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下の濃度であることで、支持体 2 1 2 の比抵抗を 0.001 cm 程度にしつつ、支持体 2 1 2 の製造歩留の低下や性能劣化を確実に抑制することができる。

【0044】

支持体 2 1 2 の側面は、所定電圧印加時に側面上で尿酸の電気分解 (尿酸の酸化還元反応) が生じないように構成されていることが好ましい。例えば、支持体 2 1 2 の側面は不活性化されていることが好ましい。ここで、「支持体 2 1 2 の側面が不活性化されている」とは、所定電圧印加時に、支持体 2 1 2 の側面で尿酸の酸化還元反応が生じることが抑制されるような処理 (不活性化処理) が支持体 2 1 2 の側面に対してなされている状態を指す。支持体 2 1 2 の側面の少なくとも表層部が不活性化されていればよい。支持体 2 1 2 の側面の不活性化は、支持体 2 1 2 の側面に絶縁性の被膜 (絶縁被膜) 2 1 3 を形成することでなされている。

【0045】

例えば、支持体 2 1 2 の側面を酸化または窒化することで、支持体 2 1 2 の側面を不活性化することができる。この場合、絶縁被膜 2 1 3 は、例えば、Si を含有する支持体 2 1 2 が酸化されてシリコン酸化物となった箇所 (SiO₂ 部) や、Si を含有する支持体 2 1 2 が窒化されてシリコン窒化物等となった箇所 (SiN 部) である。

【0046】

絶縁被膜 2 1 3 は連続膜であり、支持体 2 1 2 の側面全面を覆っている。これにより、支持体 2 1 2 の側面の少なくとも一部が露出した状態で作用電極 2 1 が基材 1 0 上に設けられていても、所定の電圧を印加した際に支持体 2 1 2 の側面で尿酸の酸化還元反応が生じることを確実に抑制することが可能となる。

【0047】

絶縁被膜 2 1 3 の厚さ (例えば酸化または窒化された支持体 2 1 2 の側面の表層部の厚さ) は、例えば 1 nm 以上、好ましくは 2 nm 以上とすることができる。絶縁被膜 2 1 3 の厚さが 1 nm 以上であれば、絶縁被膜 2 1 3 を連続膜とすることができ、支持体 2 1 2 の側面全面を露出させることなく覆うことができる。その結果、所定電圧印加時に支持体 2 1 2 の側面で尿酸の酸化還元反応が生じることを抑制する効果を得ることができる。絶縁被膜 2 1 3 の厚さが 2 nm 以上であることで、絶縁被膜 2 1 3 をより確実に連続膜とすることができ、上述の尿酸の酸化還元反応抑制効果を確実に得ることができる。なお、絶縁被膜 2 1 3 の厚さが極端に厚くなると、支持体 2 1 2 の導電性領域が少なくなる。このため、絶縁被膜 2 1 3 の厚さは、上述の尿酸の酸化還元反応抑制効果が得られる厚さであって、できるだけ薄い厚さであることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

支持体 2 1 2 の厚さは例えば 3 5 0 μm 以上とすることができる。これにより、電気化学測定のスensing感度（以下、単に「スensing感度」とも称する）を高めることが可能となる。

【 0 0 4 9 】

というのも、作用電極 2 1 の平面積が一定である場合、支持体 2 1 2 が厚いほど、作用電極 2 1 はアスペクト比（＝高さ／幅）が高い電極（高アスペクト比の電極）となり、支持体 2 1 2 が薄いほど、作用電極 2 1 はアスペクト比が低い電極（低アスペクト比の電極）となる。作用電極 2 1 への電圧の印加開始とともに反応種である尿酸が拡散し、尿酸の拡散層（反応種の拡散層）2 1 4 が作用電極 2 1（ダイヤモンド膜 2 1 1）上に形成される。このとき、高アスペクト比の電極では、尿酸が円筒拡散状態や球状拡散状態等の二次元拡散や三次元拡散とみなせるような拡散を示すことから、拡散層 2 1 4 は球状に近い形状となり（図 3（a）参照）、低アスペクト比の電極では、尿酸の拡散が一次元拡散（線形拡散）を示すことから、拡散層 2 1 4 は半長円形状（半オーバル形状）になる（図 3（b）参照）。なお、図 3（a）および図 3（b）中の矢印は、所定の電圧の印加により起こる尿酸の拡散を模式的に示している。このように高アスペクト比の電極では、線形拡散よりも球状拡散（二次元拡散や三次元拡散）が優勢となることから、電極表面での尿酸の酸化還元反応により生じる電流の密度（作用電極 2 1 の単位面積当たりの電流）が低アスペクト比の電極よりも高くなる。また、高アスペクト比の電極では、IRドロップの影響が低アスペクト比の電極よりも小さくなる。IRドロップとは、作用電極 2 1 と参照電極 2 3 との間の溶液抵抗に起因して、作用電極 2 1 と対電極 2 2 との間に流れる電流が作る電圧降下をいう。高アスペクト比の電極では、電極と液界面との間の抵抗が増大することにより、系全体の抵抗における溶液抵抗の比率が小さくなる。その結果、IRドロップの影響が小さくなるのである。作用電極 2 1 が高アスペクト比の電極であるほど、上述の電流密度が高くなるとともにIRドロップの影響を低くでき、その結果、スensing感度が高くなる。

【 0 0 5 0 】

支持体 2 1 2 の厚さが例えば 3 5 0 μm 以上であることで、作用電極 2 1 は所定の電圧を印加した際に尿酸が球状拡散とみなせるように拡散する電極となる。すなわち、作用電極 2 1 は高アスペクト比の電極となる。その結果、スensing感度を高めることが可能となる。なお、作用電極 2 1 を高アスペクト比の電極とする観点から、支持体 2 1 2 の厚さはできるだけ厚い方が好ましい。現在一般的に市場に流通しているシリコン基板の厚さは、1 2 インチの単結晶 Si 基板で 7 7 5 μm 程度であることから、支持体 2 1 2 の厚さの最大値は 7 7 5 μm 程度となる。

【 0 0 5 1 】

作用電極 2 1 は平面視で矩形状、例えば正形状に形成されている。すなわち、作用電極 2 1 はチップ形状に形成されている。作用電極 2 1 の平面積は例えば 2 5 mm^2 以下とすることができる。これにより、高アスペクト比の作用電極 2 1 を容易に得ることが可能となる。支持体 2 1 2 の厚さが一定である場合、作用電極 2 1 の平面積が小さいほど、作用電極 2 1 は高アスペクト比の電極となる。このため、高アスペクト比の作用電極 2 1 を得る観点からは、作用電極 2 1 の平面積はできるだけ小さいことが好ましい。また、作用電極 2 1 の平面積が小さいほど、電極と液界面との間の抵抗がより増大し、系全体の抵抗における溶液抵抗の比率をより小さくすることが可能となる。その結果、IRドロップの影響を確実に小さくすることも可能となる。しかしながら、チップ形状の作用電極 2 1 を作製する観点から、作用電極 2 1 の平面積は例えば 1 mm^2 以上であることが好ましい。平面積が 1 mm^2 以上の作用電極 2 1 であれば、後述の破断を用いた手法により精度よく安定して容易に作製することが可能である。また、作用電極 2 1 の平面積が 1 mm^2 以上であることで、作用電極 2 1 のハンドリング性の低下および実装安定性の低下を抑制することも可能となる。

【 0 0 5 2 】

(3) 電気化学センサの製造方法

本実施形態にかかるセンサ100の製造方法について、主に図4および図5を参照しながら説明する。

【0053】

本実施形態にかかるセンサ100の製造方法では、作用電極21を作製するステップ(ステップA)と、作用電極21を基材10上に設けるステップ(ステップB)と、を行う。

【0054】

なお、ステップAでは、作用電極21として、作用電極21と対電極22との間に所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜211と、ダイヤモンド以外の材料で形成され、ダイヤモンド膜211を支持する支持体212と、を有するチップ形状の電極を作成する。

10

【0055】

また、ステップBでは、支持体212が基材10側に位置するように作用電極21を基材10上に配置し、支持体212の側面の少なくとも一部が露出するように作用電極21を基材10に取り付ける。

【0056】

さらにまた、ステップBを行った後、支持体212の側面を不活性化するステップ(ステップC)を行う。ステップCでは、例えば、作用電極21等が設けられた基材10を酸素(O)含有雰囲気又は窒素(N)含有雰囲気中でアニールするか、作用電極21等が設けられた基材10に対してO含有雰囲気中で紫外光を照射し、支持体212の側面を不活性化する。ステップCでは、作用電極21等が設けられた基材10を清浄な大気中に放置し、支持体212の側面を不活性化してもよい。

20

【0057】

(ステップA)

このステップでは、ダイヤモンド膜211と支持体212とを有する作用電極21を作製する。

【0058】

具体的には、まず、ダイヤモンド以外の材料で形成された支持体212を用意する。例えば、平面視で円形の外形を有し、シリコン(Si)を含有する導電性の支持体、好ましくは導電性を有し、かつ、低抵抗の支持体(例えばシリコン基板)212を用意する。そして、支持体212が有する2つの主面のうちいずれか一方の主面に、種付け(シーディング)処理や、傷付け(スクラッチ)処理等を行う。以下では、支持体212が有する2つの主面のうち、種付け処理や傷付け処理等を行う面、すなわちダイヤモンド膜211を成長させる面を「支持体212の上面」とも称する。ここで、種付け処理とは、例えば数nm~数十μm程度のダイヤモンド粒子(好ましくはダイヤモンドナノ粒子)を分散させた溶液(分散液)を支持体212の上面に塗布したり、分散液中に支持体212を浸漬したりすることにより、ダイヤモンド粒子を支持体212の上面に付着させる処理をいう。傷付け処理とは、数μm程度のダイヤモンド砥粒(ダイヤモンドパウダー)等を用いて支持体212の上面に引っかき傷(スクラッチ)を付ける処理をいう。これにより、支持体212の上面にダイヤモンド膜211を成長させることができるようになる。

30

40

【0059】

支持体212に対して種付け処理や傷付け処理等を行った後、例えばタングステンフィラメントを用いた熱フィラメントCVD法により、支持体212の上面にダイヤモンド膜211を成長させる。

【0060】

ダイヤモンド膜211の成長は、例えば図4に示すような熱フィラメントCVD装置300を用いて行うことができる。熱フィラメントCVD装置300は、石英等の耐熱性材料からなり、成長室301が内部に構成された気密容器303を備えている。成長室301内には、支持体212を保持するサセプタ308が設けられている。気密容器303の

50

側壁には、成長室301内へ窒素(N₂)ガスを供給するガス供給管332aと、水素(H₂)ガスを供給するガス供給管332bと、炭素(C)含有ガスとしてのメタン(CH₄)ガス又はエタン(C₂H₆)ガスを供給するガス供給管332cと、ホウ素(B)含有ガスとしてのトリメチルボロン(B(CH₃)₃)、略称:TMB)ガス、トリメチルボレート(B(OCH₃)₃)ガス、トリエチルボレート(B(C₂H₅O)₃)ガス、又はジボラン(B₂H₆)ガスを供給するガス供給管332dと、が接続されている。ガス供給管332a~332dには、ガス流の上流側から順に、流量制御器341a~341d、バルブ343a~343dがそれぞれ設けられている。ガス供給管332a~332dの下流端には、ガス供給管332a~332dから供給された各ガスを成長室301内に供給するノズル349a~349dがそれぞれ接続されている。気密容器303の他の側壁には、成長室301内を排気する排気管330が設けられている。排気管330にはポンプ331が設けられている。気密容器303内には、成長室301内の温度を測定する温度センサ309が設けられている。また、気密容器303内にはタングステンフィラメント310と、タングステンフィラメント310を加熱する一対の電極(例えばモリブデン(Mo)電極)311a, 311bとが、それぞれ設けられている。熱フィラメントCVD装置300が備える各部材は、コンピュータとして構成されたコントローラ380に接続されており、コントローラ380上で実行されるプログラムによって後述する処理手順や処理条件が制御されるように構成されている。

10

【0061】

ダイヤモンド膜211の成長は、上述の熱フィラメントCVD装置を用い、例えば以下の処理手順で実施することができる。まず、支持体212を、気密容器303内へ投入(搬入)し、サセプタ308上に保持する。そして、成長室301内の排気を実施しながら、成長室301内へH₂ガスを供給する。また、電極311a, 311b間に電流を流してタングステンフィラメント310の加熱を開始する。タングステンフィラメント310が加熱されることで、サセプタ308上に保持した支持体212も加熱されることとなる。タングステンフィラメント310が所望の温度となり、成長室301内が所望の成長圧力に到達し、また成長室301内の雰囲気(例えばCH₄ガス)、B含有ガス(例えばTMBガス)を供給する。成長室301内に供給されたCH₄ガス、TMBガスが、高温に加熱されたタングステンフィラメント310を通過する際に分解(熱分解)されて、メチルラジカル(CH₃^{*})等の活性種が生成される。この活性種等が支持体212上に供給されてダイヤモンド膜が成長する。

20

【0062】

ダイヤモンド膜211を成長させる際の条件としては、下記の条件が例示される。なお、ダイヤモンド膜211の成長時間は、ダイヤモンド膜211の厚さに応じて適宜調整する。

基板温度: 600 以上1000 以下、好ましくは650 以上800 以下

フィラメント温度: 1800 以上2500 以下、好ましくは2000 以上2200 以下

成長室内圧力: 5 Torr 以上50 Torr 以下、好ましくは10 Torr 以上35 Torr 以下

40

CH₄ガスに対するTMBガスの分圧の比率(TMB/CH₄): 0.003%以上0.8%以下

H₂ガスに対するCH₄ガスの比率(CH₄/H₂): 2%以上5%以下

【0063】

これにより、図5(a)に断面概略図で示すような支持体212とダイヤモンド膜211との積層体220が作製される。なお、ダイヤモンド以外の材料で形成された支持体212上にダイヤモンド膜211を成長させることから、成長させたダイヤモンド膜211は多結晶ダイヤモンド膜又はDLC膜となる。また、上述の条件下でダイヤモンド膜211を成長させることで、ダイヤモンド膜211中のB濃度は例えば1×10¹⁹cm⁻³以

50

上 $1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 以下となる。

【0064】

ダイヤモンド膜 211 の成長が完了したら、図 5 (b) に示すように、積層体 220 の裏面 (支持体 212 の上面とは反対側の面) から凹状溝 221 (例えばスクライブ溝) を形成する。凹状溝 221 は、例えば、レーザスクライブやレーザダイシング等のレーザ加工法、機械加工法、エッチングのような公知の手法を用いて形成することができる。凹状溝 221 は、支持体 212 を厚さ方向に貫くことがないように、すなわちダイヤモンド膜 211 まで達しないように形成することが好ましい。凹状溝 221 は、支持体 212 の最薄部の厚さが例えば $10 \mu\text{m}$ 以上 $80 \mu\text{m}$ 以下となるように形成することが好ましい。このように凹状溝 221 を設けることで、ダイヤモンド膜 211 の破断制御性の低下を抑制しつつ、ダイヤモンド膜 211 の変質を抑制することが可能となる。ダイヤモンド膜 211 の変質を抑制することにより、センシング感度の低下を抑制することが可能となる。なお、ダイヤモンド膜 211 の変質とは、例えばダイヤモンド膜 211 中の sp^3 結合が sp^2 結合に変わってしまう、すなわち黒鉛化 (グラファイト化) してしまうこと等を意味する。

10

【0065】

続いて、図 5 (c) に示すように、凹状溝 221 に沿ってダイヤモンド膜 211 を破断する。このとき、凹状溝 221 に沿ってダイヤモンド膜 211 を外方に折り曲げて破断することが好ましい。これにより、ダイヤモンド膜 211 と支持体 212 とを有するチップ形状の作用電極 21 が得られる。

20

【0066】

なお、積層体 220 の表面側 (ダイヤモンド膜 211 の側) から凹状溝 221 を形成することも考えられる。しかしながら、ダイヤモンド膜 211 は非常に硬い (高硬度である) ため、ダイヤモンド膜 211 の側からレーザ加工法や機械加工法等により凹状溝 221 を形成することは難しい。

【0067】

また、積層体 220 をドライエッチング等により所定形状に成形して作用電極 21 を得ることも考えられる。しかしながら、高硬度のダイヤモンド膜 211 を有する積層体 220 をドライエッチング等により所定形状に成形することは非常に難しい。また、ドライエッチングを行うとダイヤモンド膜 211 に変質領域が生じる場合がある。

30

【0068】

これに対し、上述のように、支持体 212 の裏面側から凹状溝 221 を形成し、凹状溝 221 に沿ってダイヤモンド膜 211 等を破断することにより、高硬度のダイヤモンド膜 211 を有する場合であっても、所定形状 (チップ形状) の作用電極 21 を容易に作製することができる。また、エッチング等を行わないことから、ダイヤモンド膜 211 に変質領域が生じることがなく、ダイヤモンド膜 211 の品質の低下を抑制し、センサ 100 のセンサ性能の低下を抑制することができる。

【0069】

凹状溝 221 を形成し、凹状溝 221 に沿ってダイヤモンド膜 211 を破断する手法で得られた作用電極 21 の支持体 212 の側面には、凹状溝 221 を形成することで生じたスクライブ面又はエッチング面の少なくともいずれかと、破断の際に生じた破断面と、が形成され、ダイヤモンド膜 211 の側面には、破断の際に生じた破断面が形成されることとなる。ここでいう「スクライブ面」とは、例えばレーザスクライブ (レーザ加工) を行うことで形成された融解面 (レーザ加工面) や、ダイヤモンドスクライバ等を用いたスクライブ (機械加工) を行うことで形成された切削面 (機械加工面) を含む面のことである。また、ここでいう「エッチング面」とは、ウェットエッチング或いはプラズマやイオンビームを用いたエッチングにより形成された面のことである。また、ここでいう「破断面」は、劈開面を含む場合がある。

40

【0070】

(ステップ B)

50

ステップ A が終了した後、ステップ B を行う。

【 0 0 7 1 】

このステップでは、まず、基材 1 0 を用意し、基材 1 0 の上面に例えば A u からなる配線 3 1 ~ 3 3 を形成する。例えば、いずれかの主面上に予め金膜 (A u 膜) が貼られた基材 1 0 を用意し、この A u 膜上に所定パターンのレジストを形成し、その後、エッチング等によりレジストで覆われていない箇所の A u 膜 (すなわち A u 膜の不要な部分) を除去する。これにより、基材 1 0 上に配線 3 1 ~ 3 3 となる所定の導体パターンが形成される。なお、配線 3 1 ~ 3 3 は、A u の他、上述のように C u 、 P t 、 A g 、または P d 等の各種貴金属、A l 、 F e 、 N i 、 C r 、 T i 等の各種金属、これらの貴金属または金属を主成分とする合金、上記貴金属や合金の酸化物、金属酸化物等を用いて形成してもよい。

10

【 0 0 7 2 】

続いて、参照電極 2 3 としての A g / A g C l 電極を形成する。例えば、A u からなる配線 3 3 の所定位置に銀線や銀板を配置し、この銀線や銀板上に溶解した A g C l を塗布して A g / A g C l 電極を形成する。なお、予め作製した配線 3 3 とは別体の A g / A g C l 電極等の参照電極 2 3 を、導電性接着剤 1 4 と同様の導電性接着剤を介して基材 1 0 の上面に設けてもよい。この場合、導電性接着剤を介して参照電極 2 3 と配線 3 3 とが電氣的に接続されるように、所定量の導電性接着剤を塗布する。なお、A g / A g C l 電極を形成することなく、配線 3 3 の A u 露出部をそのまま参照電極 2 3 として使用してもよい。

20

【 0 0 7 3 】

次に、作用電極 2 1 を、支持体 2 1 2 が基材 1 0 側に位置するように、導電性接着剤 1 4 を介して基材 1 0 の上面に設ける (取り付ける) 。このとき、導電性接着剤 1 4 を介して作用電極 2 1 と配線 3 1 とが電氣的に接続されるように、所定量の導電性接着剤 1 4 を塗布する。そして、導電性接着剤 1 4 を固化させる (キュア工程) 。

【 0 0 7 4 】

次に、露出している配線 3 1 及び導電性接着剤 1 4 を絶縁材料 1 5 で覆う。絶縁材料 1 5 は、配線 3 1 と導電性接着剤 1 4 とを露出させることなく、かつ、作用電極 2 1 (支持体 2 1 2) の側面の少なくとも一部を露出させるように設ける。このとき、参照電極 2 3 と配線 3 3 とを電氣的に接続する導電性接着剤、配線 3 2 , 3 3 も露出することがないように、絶縁材料 1 5 で覆うことが好ましい。

30

【 0 0 7 5 】

(ステップ C)

ステップ B が終了した後、ステップ C を行う。

【 0 0 7 6 】

このステップでは、支持体 2 1 2 の側面の少なくとも一部が露出した状態で、作用電極 2 1 等が設けられた基材 1 0 を O 含有雰囲気又は N 含有雰囲気アニールする。

【 0 0 7 7 】

アニール条件としては、下記の条件が例示される。

アニール雰囲気 : O₂ ガス、大気、または N₂ ガス

アニール温度 : 60 以上 200 以下、好ましくは 70 以上 140 以下

アニール時間 : 5 分以上 180 分以下、好ましくは 60 分以上 120 分以下

40

【 0 0 7 8 】

上述の条件下でアニールを行うことで、支持体 2 1 2 の側面全面に絶縁被膜 2 1 3 としての熱酸化膜 (S i O_x 膜) 又は窒化膜 (S i N 膜) を形成でき、支持体 2 1 2 の側面 (すなわちスクライブ面又はエッチング面、および破断面) の少なくとも表層部を不活性化することができる。

【 0 0 7 9 】

このステップでは、上述のアニールに替えて、支持体 2 1 2 の側面の少なくとも一部が露出した状態で、作用電極 2 1 等が設けられた基材 1 0 に対して、例えば水銀ランプを用

50

いてO含有雰囲気中で紫外光を照射してもよい。

【0080】

紫外光を照射する際の条件としては、下記の条件が例示される。

照射雰囲気：O₂ガスまたは大気

照射温度：室温（25～28、例えば27）

照射時間：5分以上30分以下、好ましくは10分以上20分以下

【0081】

上述の条件下で紫外光の照射を行うことでも、支持体212の側面全面に絶縁被膜213としてのオゾン酸化膜を形成でき、支持体212の側面の表層部を不活性化することができる。

10

【0082】

また、このステップでは、上述のアニールまたは紫外光照射に替えて、支持体212の側面の少なくとも一部が露出した状態で、作用電極21等が設けられた基材10に対して、クリーンベンチ内などの清浄な大気中に放置して自然酸化膜を形成してもよい。

【0083】

自然酸化膜を形成する際の条件としては、下記の条件が例示される。

自然酸化膜形成雰囲気：湿度50%以上の大気

自然酸化膜形成温度：室温（25）以上

自然酸化膜形成時間：1000分以上

【0084】

上述の条件下で作用電極21等が設けられた基材10を大気中に放置することによって、支持体212の側面全面に絶縁被膜213としての自然酸化膜を形成し、支持体212の側面を不活性化することができる。しかしながら、上述のアニールまたは紫外光照射の方が、絶縁被膜213を確実に連続膜とし、支持体212の側面全面を絶縁被膜213で確実に覆うことができる等の観点から好ましい。

20

【0085】

なお、上述の条件下で支持体212の側面を不活性化することで、配線31～33が酸化されたり窒化されたりすることとなる。しかしながら、本ステップにおけるアニール条件、紫外光照射条件、自然酸化膜形成条件では、配線31～33の表面（表層）しか酸化されたり窒化されたりしないことから、配線31～33の導電性には殆ど影響を与えない。

30

【0086】

また、ステップBが終了した後、具体的には導電性接着剤14を介して作用電極21と配線31とを電氣的に接続した後に本ステップ（ステップC）を行うことで、意図しない箇所がアニール等により酸化等されて作用電極21と配線31との電氣的接続が遮断されてしまうことを確実に抑制することができる。

【0087】

なお、ステップCを故意に行わなくても、支持体212の側面には自然酸化膜が形成されている。しかしながら、この自然酸化膜は連続膜ではない場合が多いことから、ステップCを行わない場合、支持体212の側面の不活性化が不十分である。ステップCを行うことで、支持体212の側面全面を十分に不活性化することができ、支持体212の側面全面を絶縁被膜213で覆うことが可能となる。

40

【0088】

（4）電気化学センサを用いた尿酸濃度の測定方法

上述のセンサ100を用い、電気化学測定を行って尿中の尿酸濃度を測定する方法について説明する。

【0089】

センサ100を用いた尿酸濃度測定方法では、

センサ100に計測機構を接続するステップ（ステップ1）と、

センサ100に被験試料を供給して、電極群20に被験試料を供給する（付着させる）ステップ（ステップ2）と、

50

電極群 20 の表面に被験試料が接触した状態で、作用電極 21 と対電極 22 との間に電圧を印加して作用電極 21 が有するダイヤモンド膜 211 の表面で尿酸の酸化還元反応を生じさせ、尿酸の酸化還元反応によって流れる電流値を測定するステップ（ステップ 3）と、

電極群 20 の表面に被験試料が接触した状態で、作用電極 21 と参照電極 23 との間の電位差（電圧の差）を測定するステップ（ステップ 4）と、

測定した電流値および電位差に基づいて尿酸濃度を定量するステップ（ステップ 5）と、を実施する。

【0090】

（ステップ 1）

本ステップでは、センサ 100 に計測機構を接続する。具体的には、センサ 100 が有する配線 31 ~ 33 のうち、作用電極 21、対電極 22、参照電極 23 が接続されている側とは反対側の各端部を露出させ、この露出端部に計測機構の接続部を接続する。計測機構としては、公知のポテンショスタット、またはそれに類似する電気回路を用いることができる。計測機構は、例えば、電圧印加部、電流測定部、電位差測定部、電位調整部を有している。電圧印加部は、接続部が配線 31 ~ 33 に接続されて所定の回路が形成されたら、作用電極 21 と対電極 22 との間に電圧を印加するように構成されている。電流測定部は、尿酸の酸化還元反応により生じた電流を測定するように構成されている。電位差測定部は、作用電極 21 と参照電極 23 との間の電位差を測定するように構成されている。電位調整部は、電位差測定部により測定した電位差に基づき、参照電極 23 の電位を基準として作用電極 21 の電位を一定に維持するように構成されている。

【0091】

（ステップ 2）

センサ 100 に計測機構を接続したら、センサ 100 に被験試料を供給し、電極群 20 に被験試料を付着させる。

【0092】

（ステップ 3）

電極群 20 の表面に被験試料が付着した状態で、計測機構の電圧印加部により作用電極 21 と対電極 22 との間に所定の電圧を印加することで、作用電極 21 が有するダイヤモンド膜 211 の表面上で尿酸の酸化還元反応が生じる。尿酸の酸化還元反応が生じることにより、作用電極 21 内を電流（反応電流）が流れる。この反応電流の値を、計測機構を用いて例えばサイクリックボルタンメトリーにより測定する。サイクリックボルタンメトリー条件としては、電圧範囲：0 V 以上 1 V 以下を含む範囲、掃引速度：0.1 V / s 以上 1 V / s 以下が例示される。反応電流の値は、スクエアウェーブボルタンメトリー（矩形波ボルタンメトリー）、微分パルスボルタンメトリー、ノーマルパルスボルタンメトリー、交流ボルタンメトリー等の手法を用いて測定してもよい。

【0093】

（ステップ 4）

電極群 20 の表面に被験試料が接触した状態で、計測機構の電位差測定部により作用電極 21 と参照電極 23 との間の電位差を測定する。

【0094】

（ステップ 5）

ステップ 3 で測定した反応電流の値から、例えばサイクリックボルタモグラムを作成し、酸化ピークの電流値を取得する。取得した酸化ピーク電流値およびステップ 4 で測定した電位差の値に基づいて、被験試料中の尿酸濃度を算出する（定量する）。反応電流の値は、尿中の尿酸濃度と相関関係にあることを本願発明者等は確認済みである。したがって、反応電流の値と尿酸濃度との関係を予め求めておけば、測定した反応電流の値に基づいて尿酸濃度を定量することができる。

【0095】

（5）本実施形態により得られる効果

10

20

30

40

50

本実施形態によれば、以下に示す1つまたは複数の効果が得られる。

【0096】

(a) 本実施形態では、作用電極21が支持体212の側面の少なくとも一部が露出した状態で基材10上に取り付けられている。センサ100は支持体212の側面の少なくとも一部を露出させた状態で作用電極21を基材10上に取り付けた簡素な構造であっても、被験試料中の尿酸濃度を正確に測定することができる。すなわち、センサ100では、このような簡素な構造であっても、正確にセンシングを行うことができる。

【0097】

本願発明者等は、支持体212の側面の少なくとも一部が露出した状態であっても、尿酸を含む被験試料中の尿酸濃度を正確に測定できることを確認済みである。例えば図6(a)~(c)に示すサイクリックボルタモグラムに示すように、尿酸の酸化電流ピーク(酸化ピーク)をはっきりと観察できることを確認済みである。また、本願発明者等は、尿酸濃度が予め分かっている溶液(所定量の尿酸を水に溶解させた水溶液)を用い、センサ100を用いて、この水溶液中の尿酸濃度をサイクリックボルタンメトリーにより測定したところ、センサ100を用いて測定した尿酸濃度は、水溶液中の尿酸濃度と一致することを確認した。

10

【0098】

(b) 作用電極21が支持体212の側面を露出させた状態で基材10上に取り付けられていることで、センシング感度を高めることが可能となる。また、支持体212の側面の露出領域を多くすることで、センサ100のセンシング感度をより高めることができる。

20

【0099】

ここで、図6(a)に示すサンプル1、図6(b)に示すサンプル2、図6(c)に示すサンプル3は、それぞれ、支持体212の側面の露出領域が異なっている。サンプル1では、図7(a)に示すように、支持体212の側面の多くの領域が絶縁材料15で覆われている、すなわち、支持体212の側面の露出領域が少なくなっている。サンプル2では、図7(b)に示すように、支持体の側面の露出領域がサンプル1よりも多くなっている。サンプル3では、図7(c)に示すように、支持体212の側面の露出領域が、サンプル1, 2よりも多くなっている。すなわち、サンプル3、サンプル2、サンプル1の順に、支持体212の側面の露出領域が多くなっている。図6(a)~(c)を比較すると、支持体212の側面の露出領域が多くなるほど、サイクリックボルタモグラムにおいて印加電圧0.5V付近にみられる酸化ピークの電流値が高いことが分かる。これにより、支持体212の側面の露出領域が多いほど、センシング感度が高くなることが分かる。

30

【0100】

なお、作用電極21が支持体212の側面が露出した状態で取り付けられていない場合、すなわち、支持体212の側面全面を絶縁材料15で覆った場合、センシング感度が低下する場合がある。というのも、ダイヤモンド膜211の厚さが支持体212の厚さに比べて非常に薄いことから、支持体212の側面全面が露出しないように支持体212の側面全面を覆うように絶縁材料15を設けようとする、多くの場合、絶縁材料15がダイヤモンド膜211の表面(上面)にはみ出てしまう。このため、センシングに寄与するダイヤモンド膜211の面積が少なくなり、その結果、センシング感度が低下する場合がある。また、支持体212の側面全面を絶縁材料15で覆った場合、作用電極21を高アスペクト比の電極とする効果が低減してしまう場合がある。すなわち、球状拡散とみなせる拡散が少なくなる場合がある。また、IRドロップの影響を低くする効果が得られにくくなる場合もある。これらの結果、センシング感度が低下する場合がある。

40

【0101】

(c) 支持体212の側面を不活性化処理を行うことで、絶縁被膜213を確実に連続膜とし、支持体212の側面全面を絶縁被膜213で確実に覆うことが可能となる。すなわち、支持体212の側面を十分に不活性化することが可能となる。これにより、支持体212の側面に被験試料が付着した場合であっても、所定の電圧を印加した際に支持体212の側面で尿酸の酸化還元反応が生じることを確実に抑制することができる。すな

50

わち、所定の電圧を印加した際に、ダイヤモンド膜 2 1 1 の表面では酸化還元反応を生じさせ、支持体 2 1 2 の側面では酸化還元反応を生じさせない作用電極 2 1 を得ることが可能となる。これにより、被験試料中の尿酸の濃度をより正確に測定することが可能となる。

【 0 1 0 2 】

図 8 に、不活性化処理を充分に行ったサンプルと不活性化処理が不十分であるサンプルとのサイクリックボルタモグラムを示す。図 8 に示すように、不活性化処理が不十分である場合、不活性化処理を充分に行った場合よりも酸化ピークの電流値が低くなり、酸化ピークがはっきり現れない場合がある。

【 0 1 0 3 】

(d) 作用電極 2 1 はチップ形状であることから、基材 1 0 上に載置しやすい。このため、高硬度のダイヤモンド膜 2 1 1 を有する作用電極 2 1 を用いたセンサ 1 0 0 の量産性を向上させることができる。

10

【 0 1 0 4 】

(e) 支持体 2 1 2 の比抵抗が 0.04 cm 以下であることで、反応電流の流路において、外部抵抗を低くすることができ、外部抵抗に起因する反応電流の値の変動を小さくすることが可能となる。その結果、被験試料中の尿酸の濃度をより正確に測定することが可能となる。

【 0 1 0 5 】

(f) 支持体 2 1 2 の比抵抗が 0.04 cm 以下であることで、支持体 2 1 2 中のキャリア濃度を例えば $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上にすることができる。これにより、支持体 2 1 2 の裏面と導電性接着剤 1 4 中の金属成分との間の接続抵抗を、液 - 界面抵抗の 1 0 % 以下にすることが可能となる。このため、外部抵抗に起因する反応電流の値の変動を確実に小さくすることができる。また、サイクリックボルタンメトリーにより得たサイクリックボルタモグラム上の反応電流プロファイルに外部抵抗成分が付加されてしまい、ピーク電流値が小さくなることを抑制することができる。これらの結果、被験試料中の尿酸の濃度をより正確に測定することが可能となる。

20

【 0 1 0 6 】

(g) 支持体 2 1 2 の厚さが $350 \mu\text{m}$ 以上であることで、作用電極 2 1 を、所定の電圧を印加した際に尿酸が球状拡散とみなせるように拡散する電極、すなわち高アスペクト比の電極とすることができる。これにより、作用電極 2 1 の表面での尿酸の酸化還元反応により生じる電流密度を高くすることができるとともに I R ドロップの影響を小さくすることができ、センシング感度を高めることができる。

30

【 0 1 0 7 】

(h) 支持体 2 1 2 の厚さが $350 \mu\text{m}$ 以上であることで、6 インチや 8 インチの市販の単結晶 Si 基板や多結晶 Si 基板等を、バックラップ (back rap) して厚さ調整することなく、支持体 2 1 2 としてそのまま用いることが可能となる。その結果、作用電極 2 1 の生産性を高め、製造コストを低減することが可能となる。

【 0 1 0 8 】

(i) 作用電極 2 1 の平面積が 25 mm^2 以下であることで、高アスペクト比の作用電極 2 1 をより容易に得ることが可能となる。その結果、センシング感度を確実に高めることが可能となる。

40

【 0 1 0 9 】

(j) 作用電極 2 1 を、従来のようにワイヤボンディング等を用いることなく、導電性接着剤 1 4 を介して配線 3 1 と電気的に接続することで、作用電極 2 1 の平面積が小さくても、作用電極 2 1 と配線 3 1 とを電気的に接続させることが容易になる。また、ワイヤボンディング等を用いて接続する場合に比べてセンサ 1 0 0 の量産性を高めることも可能となる。

【 0 1 1 0 】

ここで、参考までに、従来のダイヤモンド膜を有する作用電極について説明する。従来のダイヤモンド膜を有する作用電極として、例えば、開口部が設けられた基材 (回路基板

50

)を用意し、基材の裏面側から開口部を塞ぐようにダイヤモンド膜を貼り付けることにより作製した作用電極が提案されている。このような作用電極では、開口部の平面積よりも大きな平面積を有するダイヤモンド膜を用いる必要がある。このような作用電極では、電気化学測定(センシング)に寄与する領域(開口部から露出する領域)以外に、センシングに寄与しない余分なダイヤモンド膜も必要となることから、製造コストが高くなる場合がある。また、作用電極を小型にすることができず、電気化学センサを小型にすることが難しい場合もある。なお、このような作用電極を小型にした場合、開口部の面積に対して基材の厚さが相対的に厚くなりすぎるために、尿酸の拡散が線形拡散を示すこととなる。

【0111】

また、ダイヤモンド膜を有する小型の作用電極として、ダイヤモンドを用いて形成した針状電極が提案されている。針状電極は、金属針の先端にダイヤモンド膜を蒸着することにより作製することができる。また、ダイヤモンド基材を用意し、酸素ガスによるドライエッチング等によってダイヤモンド基材の表面に針状突起配列構造を形成することによっても、針状電極を作製することができる。しかしながら、これらの作用電極は、本発明のようなダイヤモンド膜を有するチップ形状の作用電極に比べて、その作製工程が複雑である。また、ダイヤモンド基材に対してドライエッチングを行うと、ドライエッチングの処理領域およびその周辺領域のダイヤモンド基材が変質してしまうことがある。なお、レーザ照射、プラズマ照射、イオンビーム照射等によってダイヤモンド基材の表面を処理した場合も、ドライエッチングによりダイヤモンド基材の表面を処理した場合と同様に、ダイヤモンド基材が変質してしまうことがある。このような変質領域を有するダイヤモンド基材を用いた作用電極では、電気化学測定の測定精度が低下することがある。

【0112】

<他の実施形態>

以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。但し、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能である。

【0113】

上述の実施形態では、ステップCにおいて、上述のアニール、紫外光照射、清浄な大気中に放置のいずれかを行い、支持体212の側面を不活性化する例について説明したが、これに限定されない。すなわち、支持体212の側面を不活性化することができれば、他の種々の手法を用いて、不活性化処理を行ってもよい。例えば、上述のアニール、紫外光照射、または清浄な大気中に替えて、各種酸、過酸化水素水、水等を用いて支持体212の側面を不活性化してもよい。このような手法として、酸素を含有する純水や酸化剤を含む溶液に浸漬してケミカルエッチングを行い、支持体212の側面を不活性化する手法が考えられる。

【0114】

上述の実施形態や他の実施形態では、ステップCにおいて、上述のアニール、紫外光照射、清浄な大気中に放置、ケミカルエッチングのいずれかを行い、支持体212の側面を不活性化する例について説明したが、これに限定されない。支持体212の側面を不活性化する上述の手法のうち、複数の手法を適宜組み合わせることもよい。

【0115】

上述の実施形態では、基材10の上面に作用電極21、対電極22、参照電極23、および配線31~33を設けた後にステップCを行う例について説明したが、これに限定されない。基材10の上面に作用電極21および配線31が設けられ、導電性接着剤14を介して作用電極21と配線31とが電氣的に接続された後であれば、対電極22、参照電極23、および配線32, 33が基材10の上面に設けられる前に上述のステップCを行ってもよい。この場合であっても、支持体212の側面(全面)を絶縁被膜213で覆うことができ、支持体212の側面を十分に不活性化することができる。その結果、上述の尿酸の酸化還元反応抑制効果を得ることができる。

【0116】

上述の実施形態では、導電性接着剤14及び配線31等を絶縁材料15で露出させるこ

10

20

30

40

50

となく覆う例について説明したが、これに限定されない。導電性接着剤 1 4 及び配線 3 1 等の露出を抑える他の手段が講じられていれば、導電性接着剤 1 4 及び配線 3 1 等は必ずしも絶縁材料 1 5 で覆われている必要はない。すなわち、このような場合、絶縁材料 1 5 は設けられていなくてもよい。

【 0 1 1 7 】

上述の実施形態では、尿酸を含む液状の被験試料である中の尿酸濃度を測定する例について説明したが、これに限定されない。尿酸を含む液状の被験試料として、人や動物等の尿以外に、人や動物の血液、涙、鼻水、唾液、汗等を用いることができる。また、検出成分は、尿酸以外の他の成分であってもよい。作用電極 2 1 と対電極 2 2 との間に印加する電圧範囲が所定範囲内であれば、サイクリックボルタムメトリーの条件を適宜変更することで、液状の被験試料中の種々の成分（物質）の濃度を測定することができる。

10

【 0 1 1 8 】

ダイヤモンド膜 2 1 1 上に検出成分に応じた所定の酵素を塗布し、尿酸等の検出成分と酵素とを電気化学反応させて検出成分の濃度を算出するようにしてもよい。

【 0 1 1 9 】

上述の実施形態では、三電極法により液状の被験試料中の所定成分の濃度を測定する例について説明したが、これに限定されない。例えば、液状の被験試料中の所定成分の濃度を二電極法により測定してもよい。この場合、センサ 1 0 0 において、参照電極 2 3 および配線 3 3 を設けないことを除くその他の点は、上述の実施形態と同様の構造とすることができる。

20

【 0 1 2 0 】

上述の実施形態では、センサ 1 0 0 が 1 つの電極群 2 0 を有する例について説明したが、センサ 1 0 0 は複数の電極群 2 0 を有していてもよい。複数の電極群 2 0 を有する場合、各電極に配線 3 1 ~ 3 3 がそれぞれ接続されている。

【 0 1 2 1 】

< 本発明の好ましい態様 >

以下、本発明の好ましい態様について付記する。

【 0 1 2 2 】

(付記 1)

本発明の一態様によれば、

作用電極と、

対電極と、

前記作用電極および前記対電極を支持する基材と、を備え、

前記作用電極は、

該作用電極と前記対電極との間に被験試料（電解液）が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、ダイヤモンド以外の材料で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極であり、

前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、前記支持体の側面の少なくとも一部が露出した状態で前記基材上に取り付けられている電気化学センサが提供される。

30

【 0 1 2 3 】

(付記 2)

付記 1 に記載のセンサであって、好ましくは、前記作用電極は、該作用電極と前記対電極との間に被験試料が存在する状態で所定の電圧を印加した際に、前記ダイヤモンド膜の表面では酸化還元反応を生じさせ、前記支持体の側面では酸化還元反応を生じさせないように構成されている。すなわち、前記支持体の側面が不活性化されている。

40

【 0 1 2 4 】

(付記 3)

付記 1 または 2 に記載のセンサであって、好ましくは、

前記支持体の側面に絶縁性の被膜が形成されている。すなわち、前記支持体の側面の不活性化は、前記支持体の側面に絶縁性の被膜を形成することでなされている。

50

【 0 1 2 5 】

(付記 4)

付記 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、被験試料として尿酸を含む液を前記作用電極および前記対電極に供給し（付着させ）、前記ダイヤモンド膜の表面で前記液中の尿酸の酸化還元反応を生じさせる。

【 0 1 2 6 】

(付記 5)

付記 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記支持体は、比抵抗が 0.04 cm 以下の材料からなる。

【 0 1 2 7 】

(付記 6)

付記 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記支持体は、シリコンの単体又はシリコンの化合物からなる。

【 0 1 2 8 】

(付記 7)

付記 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記支持体は、単結晶シリコン基板、多結晶シリコン基板、炭化シリコン基板のいずれかからなる。

【 0 1 2 9 】

(付記 8)

付記 3 ~ 7 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記絶縁性の被膜は、厚さ 1 nm 以上の連続膜であり、前記支持体の側面全面を覆っている。

【 0 1 3 0 】

(付記 9)

付記 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記支持体の厚さが $350 \text{ }\mu\text{m}$ 以上である。

【 0 1 3 1 】

(付記 10)

付記 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記作用電極の平面積が 25 mm^2 以下である。

【 0 1 3 2 】

(付記 11)

付記 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記作用電極は、導電性接着剤を介して前記基材に取り付けられ（接着され）ている。

【 0 1 3 3 】

(付記 12)

付記 1 ~ 11 のいずれか 1 つに記載のセンサであって、好ましくは、前記作用電極に接続される配線をさらに備え、前記配線は、前記基材上に支持されており、前記作用電極と前記配線とは、導電性接着剤を介して電氣的に接続されている。

【 0 1 3 4 】

(付記 13)

本発明の他の態様によれば、作用電極を作製する工程と、前記作用電極を基材上に設ける工程と、を有し、前記作用電極を作成する工程では、前記作用電極として、前記作用電極と前記基材上に設けられる対電極との間に被験試料（電解液）が存在する状態で所定の電圧を印加した際に表面で酸化還元反応を生じさせるダイヤモンド膜と、ダイヤモンド以外の材料で形成され、前記ダイヤモンド膜を支持する支持体と、を有するチップ形状の電極を作成し、

10

20

30

40

50

前記作用電極を前記基材上に設ける工程では、前記支持体が前記基材側に位置し、かつ、前記支持体の側面の少なくとも一部が露出するように前記作用電極を前記基材に取り付ける電気化学センサの製造方法が提供される。

【0135】

(付記14)

付記13に記載の方法であって、好ましくは、

前記作用電極を前記基材上に設ける工程を行った後、前記支持体の側面を不活性化する工程をさらに有する。

【0136】

(付記15)

付記13に記載の方法であって、好ましくは、

前記支持体の側面を不活性化する工程では、前記作用電極が設けられた前記基材に対して酸素含有雰囲気又は窒素含有雰囲気で行う。

【0137】

(付記16)

付記13に記載の方法であって、好ましくは、

前記支持体の側面を不活性化する工程では、前記作用電極が設けられた前記基材に対して酸素含有雰囲気紫外光を照射する。

【0138】

(付記17)

付記13に記載の方法であって、好ましくは、

前記支持体の側面を不活性化する工程では、前記作用電極が設けられた前記基材を大気中で所定の温度下で、所定の時間放置する。

【0139】

(付記18)

付記13～17のいずれか1つに記載の方法であって、好ましくは、

前記作用電極を前記基材上に設ける工程では、導電性接着剤を介して前記作用電極を前記基材に取り付ける。

【符号の説明】

【0140】

- 100 電気化学センサ
- 10 基材
- 21 作用電極
- 211 ダイヤモンド膜
- 212 支持体
- 22 対電極

10

20

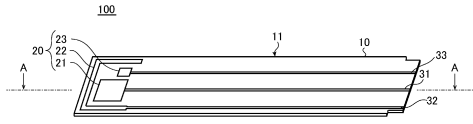
30

40

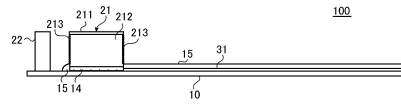
50

【図面】

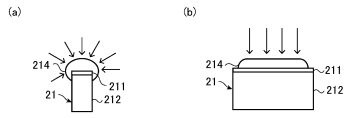
【図 1】



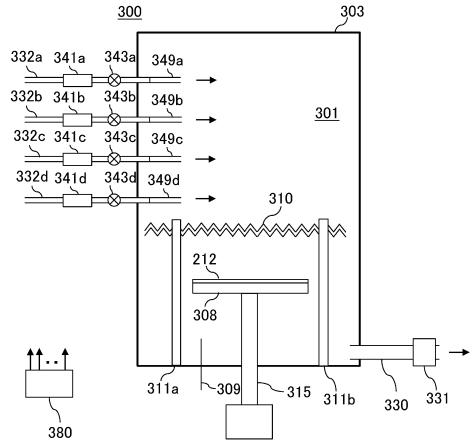
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

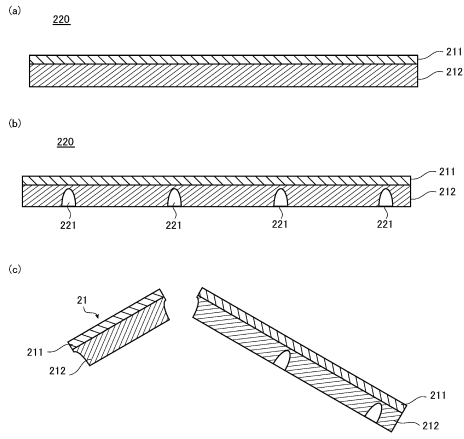
20

30

40

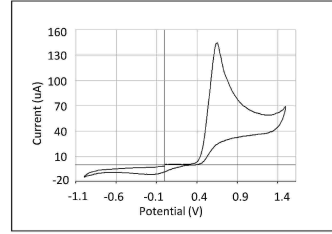
50

【 5 】

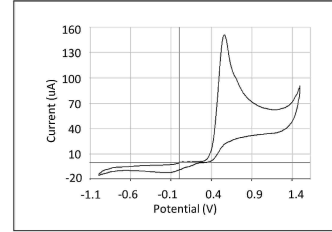


【 6 】

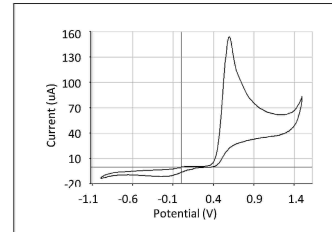
(a)



(b)



(c)

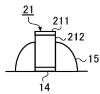


10

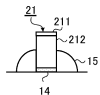
20

【 7 】

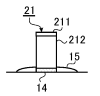
(a)



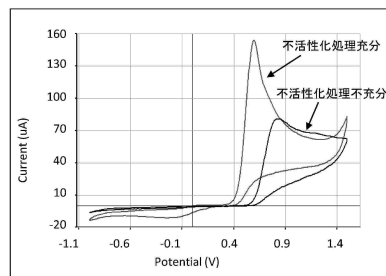
(b)



(c)



【 8 】



30

40

50

フロントページの続き

- 社サイオクス内
(72)発明者 鯉淵 裕一
茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 株式会社サイオクス内
- (72)発明者 佐藤 篤志
茨城県日立市砂沢町 8 8 0 番地 株式会社サイオクス内
- 審査官 黒田 浩一
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 0 0 4 4 4 1 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 1 9 0 2 1 2 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 8 6 0 4 9 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 4 7 2 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 0 9 5 1 1 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 9 0 0 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 2 1 / 0 1 5 0 6 7 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 1 N 2 7 / 2 6 - 2 7 / 4 9