

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-76216

(P2018-76216A)

(43) 公開日 平成30年5月17日(2018.5.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 32/25 (2017.01)	C O 1 B 31/06	4 G 1 4 6
G O 1 N 27/30 (2006.01)	G O 1 N 27/30	B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2016-221016 (P2016-221016)	(71) 出願人	000125370
(22) 出願日	平成28年11月11日 (2016.11.11)		学校法人東京理科大学
			東京都新宿区神楽坂一丁目3番地
		(71) 出願人	000006747
			株式会社リコー
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号
		(74) 代理人	100107515
			弁理士 廣田 浩一
		(72) 発明者	近藤 剛史
			東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
		(72) 発明者	中嶋 啓人
			東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内

最終頁に続く

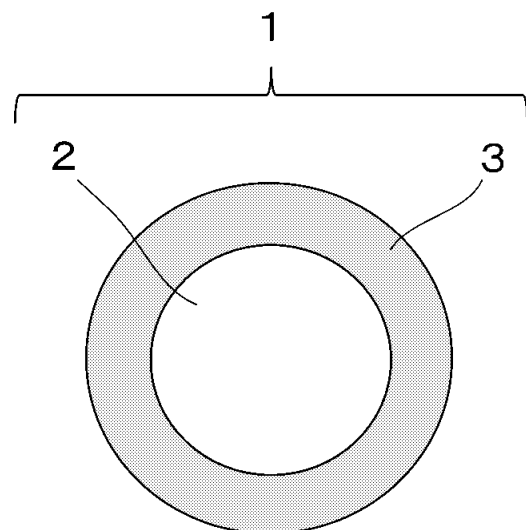
(54) 【発明の名称】 導電性ダイヤモンド粒子、導電性ダイヤモンド電極、及び検査装置

(57) 【要約】

【課題】高い結晶品質を有し、化学的安定性及び検出感度に優れた導電性ダイヤモンド電極及び検査装置を作製できる導電性ダイヤモンド粒子等の提供。

【解決手段】粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有する導電性ダイヤモンド粒子であって、前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定（励起波長： $532\mu\text{m}$ ）により求めた強度比（ $1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$ ）が 0.090 未満である導電性ダイヤモンド粒子である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有する導電性ダイヤモンド粒子であって、

前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定（励起波長： $532\text{ }\mu\text{m}$ ）により求めた強度比（ $1,580\text{ cm}^{-1} / 1,332\text{ cm}^{-1}$ ）が 0.090 未満であることを特徴とする導電性ダイヤモンド粒子。

【請求項 2】

前記粒子状基材が、天然ダイヤモンド粒子及び合成ダイヤモンド粒子の少なくともいずれかを含む請求項 1 に記載の導電性ダイヤモンド粒子。

10

【請求項 3】

前記粒子状基材の平均粒子径が $0.4\text{ }\mu\text{m}$ を超える請求項 1 から 2 のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子。

【請求項 4】

前記ボロンドープダイヤモンド膜が化学気相成長法によって成膜されている請求項 1 から 3 のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子。

【請求項 5】

集電体と、前記集電体上に配置され、前記集電体と電気的に接続される導電性ダイヤモンド粒子と、を有する導電性ダイヤモンド電極であって、

20

前記導電性ダイヤモンド粒子が、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子であることを特徴とする導電性ダイヤモンド電極。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の導電性ダイヤモンド電極を有することを特徴とする検査装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性ダイヤモンド粒子、及びこれを含む導電性ダイヤモンド電極、並びにこれを用いた検査装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

ボロンドープダイヤモンドは、一般に、化学気相成長法（CVD法：Chemical Vapor Deposition）により、シリコンウエハ等の平板状基材上に薄膜状に形成される。前記成膜方法は反応空間を高真空にする必要があるため、装置の大型化が困難である。そのため、大面積のボロンドープダイヤモンド電極を得ることは従来困難であった。また、得られたボロンドープダイヤモンド薄膜は非常に硬いため、電気化学用電極として用いる上で必要な加工も困難であるという課題がある。

【0003】

40

これらの課題を解決するため、近年、ボロンドープダイヤモンドを粒子状にした上で、電極として加工する試みがなされている（例えば、特許文献 1～3 参照）。例えば、粒子状ボロンドープダイヤモンドは結合剤と共に混合し、塗工したり、導電性基材に対して付着もしくは埋設すること等が可能であり、これらの方法により、任意のサイズ、形態の電極を容易に作製することができる。

【0004】

前記ボロンドープダイヤモンド粒子の作製方法としては、平板状基材上に製膜したボロンドープダイヤモンド薄膜を剥がした後、粉碎・分級する方法と、粒子状基材の周囲にボロンドープダイヤモンド膜を形成する方法などが挙げられる（例えば、特許文献 4 及び非特許文献 1～2 参照）。

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高い結晶品質を有し、化学的安定性及び検出感度に優れた導電性ダイヤモンド電極及び検査装置を作製できる導電性ダイヤモンド粒子を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段としての本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有する導電性ダイヤモンド粒子であって、

前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定（励起波長： $532\mu\text{m}$ ）により求めた強度比（ $1,580\text{cm}^{-1}/1,332\text{cm}^{-1}$ ）が 0.090 未満である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、高い結晶品質を有し、化学的安定性及び検出感度に優れた導電性ダイヤモンド電極及び検査装置を作製できる導電性ダイヤモンド粒子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、本発明の導電性ダイヤモンド粒子の一例を示す概略断面である。

【図2A】図2Aは、本発明の導電性ダイヤモンド電極の一例を示す斜視図である。

【図2B】図2Bは、本発明の導電性ダイヤモンド電極の一例を示す分解斜視図である。

【図3A】図3Aは、本発明で用いられるBDDインクの乾燥前の状態の一例を示す模式図である。

【図3B】図3Bは、本発明で用いられるBDDインクの乾燥後の状態の一例を示す模式図である。

【図4】図4は、ホウ素ドープダイヤモンド粒子（BDP）を製造するためのMPCVD装置の一例を示す概略図である。

【図5A】図5Aは、DPの走査型電子顕微鏡像である。

【図5B】図5Bは、BDDPの走査型電子顕微鏡像である。

【図6A】図6Aは、実施例1で作製したBDDPのラマンスペクトルである。

【図6B】図6Bは、比較例1で作製したBDDPのラマンスペクトルである。

【図7】図7は、BDDインクの調製方法を説明するフロー図である。

【図8】図8は、導電性ダイヤモンド電極の作製工程を説明するフロー図である。

【図9】図9は、実施例6の導電性ダイヤモンド電極の塩化ヘキサアンミンルテニウム（III）（ 1.0mmol/L ）-過塩素酸水溶液（ 0.1mol/L ）中でのCV図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

（導電性ダイヤモンド粒子）

本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有し、

前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定（励起波長： $532\mu\text{m}$ ）により求めた強度比（ $1,580\text{cm}^{-1}/1,332\text{cm}^{-1}$ ）が 0.090 未満である。

【0010】

本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、平板状基材上に製膜したボロンドープダイヤモンド薄膜を剥がした後、粉碎・分級する方法では、得られるボロンドープダイヤモンド粒子

10

20

30

40

50

の品質についてはボロンドープダイヤモンド薄膜のそれと全く差がないが、剥離工程、粉碎工程、及び分級工程に多大な手間と時間を要する。また、大面積の薄膜を得ることが困難であるという課題も依然として残るため、生産性は一層悪くなるという知見に基づくものである。

また、本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、従来の粒子状基材の表面にボロンドープダイヤモンド膜を形成する方法では、本発明者らの検討の結果、ボロンドープダイヤモンド膜中に sp^2 炭素が混入し、結晶品質が低下する場合があることを知見した。ダイヤモンドは sp^3 炭素のみから構成されるが、粒子状基材表面に形成されたボロンドープダイヤモンド膜には sp^2 炭素を含むグラファイト性成分も同時に発生し、混入する。このような sp^2 炭素の混入量が多い合成ダイヤモンドは結晶品質が低く、望ましいものではないという知見に基づくものである。

10

【0011】

前記課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討した結果、粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有する導電性ダイヤモンド粒子を得る際に、好ましくは前記粒子状基材として平均粒子径が $0.4\ \mu m$ を超える基材を用い、得られる導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\ \mu m$ を超えるようにボロンドープダイヤモンド膜を形成することにより、ボロンドープダイヤモンド膜に混入する sp^2 炭素を著しく低減させることができ、高い結晶品質を有する導電性ダイヤモンド粒子が得られることを知見した。

20

【0012】

したがって、本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜とを有し、前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が $0.5\ \mu m$ を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定における強度比 ($1,580\ cm^{-1} / 1,332\ cm^{-1}$) が 0.090 未満であることを特徴とする。

【0013】

< 導電性ダイヤモンド粒子 >

前記導電性ダイヤモンド粒子は、粒子状基材と、前記粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜を有しており、前記粒子状基材表面の一部にボロンドープダイヤモンド膜を被覆してもよく、前記粒子状基材表面のすべてをボロンドープダイヤモンド膜で被覆していてもよい。

30

ここで、前記導電性ダイヤモンド粒子における導電性とは、粉体導電率が $0.01\ S/cm$ 以上であることを意味する。

前記粒子状基材に用いる材料としては、ボロンドープダイヤモンド膜の成膜時に加わる熱によって溶融・変形するものでなければ特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、砥粒として市販されている絶縁性のダイヤモンド粒子等の天然もしくは合成されたダイヤモンド粒子、シリコンやモリブデン等の金属微粒子、窒化ホウ素等の金属合金微粒子、石英やアルミナ等の金属酸化物微粒子などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、天然ダイヤモンド粒子及び合成ダイヤモンド粒子の少なくともいずれかが好ましい。

40

【0014】

前記粒子状基材の平均粒子径は、 $0.4\ \mu m$ を超えることが好ましく、 $1\ \mu m$ 以上であることがより好ましい。本発明者らが鋭意検討した結果、ボロンドープダイヤモンド膜の成膜手順が同一であるとき、膜成速度は粒子状基材の粒子径が大きければ大きいほど速くなり、これによって、ボロンドープダイヤモンド膜に対する sp^2 炭素の混入を抑制できることを知見した。前記粒子状基材の平均粒子径が、 $0.4\ \mu m$ 以下であると、 sp^2 炭素の混入抑制に必要なだけの膜成速度を得ることができないため、望ましくない。

ここで、前記粒子状基材の平均粒子径は、例えば、動的光散乱式測定装置 (DLS 測定、Nicomp 380、Particle Sizing Systems 社製) などにより測定することができる。

50

【0015】

前記粒子状基材の形状については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アスペクト比が1付近の真球状、立方体、多面体であってもよく、またアスペクト比が1を上回るものであってもよい。

【0016】

前記ボロンドープダイヤモンド膜の成膜方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱CVD法、プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法等の化学気相成長法(CVD法)、イオンビーム法やイオン化蒸着法等の物理蒸着法(PVD法)、高温高压法などが挙げられる。これらの中でも、プラズマCVD法が好ましい。

10

前記化学気相成長法において、ボロンドープダイヤモンド膜の原料となる炭素源並びにボロン源としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、炭素源としては、メタンやアセトンなどを用いることができる。また、ボロン源としては、ジボランやトリメチルボロン、トリメトキシボランなどを用いることができる。

【0017】

前記ボロンドープダイヤモンド膜において、ダイヤモンドにドープするホウ素の量は、ダイヤモンドを構成する炭素に対して、10ppm以上が好ましく、より好ましくは、1,000ppm以上、更に好ましくは、10,000ppm以上ドープすると(言い換えるなら、結晶中のホウ素濃度比が $10^{20}\text{cm}^{-3} \sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ とすると)十分な導電性を有する導電性ダイヤモンド粒子を得ることができる。

20

前記ダイヤモンドにドープするホウ素の量は、例えば、二次イオン質量分析法などにより測定することができる。

【0018】

前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径は、 $0.5\mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $8.0\mu\text{m}$ 未満がより好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 未満が更に好ましい。

前記平均粒子径が、 $0.5\mu\text{m}$ を超えるものを用いると、導電性ダイヤモンド電極中における導電性ダイヤモンド粒子群が形成されやすくなり、良好な導電性を有する電極が与えられるという利点がある。

前記平均粒子径は、例えば、動的光散乱式測定装置(DLS測定、Nicomp 380、Particle Sizing Systems社製)などにより測定することができる。

30

【0019】

前記導電性ダイヤモンド粒子は、ラマンスペクトル測定(励起波長: $532\mu\text{m}$)により求めた強度比($1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$)が0.090未満である。

前記ラマンスペクトルにおける $1,580\text{cm}^{-1}$ のピークは sp^2 炭素成分に対応する一方、 $1,332\text{cm}^{-1}$ のピークはダイヤモンド結晶に対応することが知られている(例えば、Y. C. Wang 他3名、"Resonant Raman scattering studies of Fano-type interference in boron doped diamond"、J. Appl. Phys.、2002年、Volume 92、p. 7253参照)。

40

したがって、前記強度比($1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$)は、ボロンドープダイヤモンド膜における sp^2 炭素成分の相対量に相関している。前記強度比($1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$)が、0.090未満であると、ボロンドープダイヤモンド膜に混入した sp^2 炭素の量が適切となり、好ましい。

前記ラマンスペクトルは、例えば、ラマン分光器(NSR-5100、JASCO社製)などにより測定することができる。

【0020】

ここで、図1は、本発明の導電性ダイヤモンド粒子の断面構造の模式図である。前記図1に示すように、導電性ダイヤモンド粒子1は、粒子状基材2の表面にボロンドープダイ

50

ヤモンド膜 3 が形成されている。

【 0 0 2 1 】

本発明の導電性ダイヤモンド粒子は、高い結晶品質を有しており、各種分野に好適に用いることができるが、以下に説明する導電性ダイヤモンド電極に好適に用いられる。

【 0 0 2 2 】

(導電性ダイヤモンド電極)

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、集電体と、前記集電体上に配置され、前記集電体と電氣的に接続される導電性ダイヤモンド粒子と、を有し、更に必要に応じてその他の部材を有する。

前記導電性ダイヤモンド粒子として、本発明の導電性ダイヤモンド粒子が用いられる。

10

【 0 0 2 3 】

< 集電体 >

前記集電体としては、その大きさ、形状、材質、構造などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の導電性ダイヤモンド電極において、前記導電性ダイヤモンド粒子と、絶縁性バインダと、溶剤とを混合したペースト（以後、BDD (B o r o n D o p e d D i a m o n d) インクと称することもある）を印刷する集電体としては、既知の集電体材料を用いればよく、集電体とリードとを一体に形成した形態としてもよい。

なお、同一基板上に、本発明の導電性ダイヤモンド電極（作用極）を対極、参照電極とともに印刷することで検出電極ユニットを製作したり、又は、本発明の導電性ダイヤモンド電極を作用極として用い、複数の作用極を同一基板上に形成したりすることも可能であり、いずれも本発明の効果をを得ることができる。

20

【 0 0 2 5 】

前記BDDインクに用いる絶縁性バインダとしては、集電体への密着性の観点から、多価カルボン酸（ジカルボン酸）とポリアルコール（ジオール）との縮重合体である各種ポリエステル樹脂が好ましい。

前記絶縁性バインダとしては、ポリエステル樹脂に限定されるものではなく、例えば、ウレタン変性ポリエステル樹脂、エポキシ変性ポリエステル樹脂、アクリル変性ポリエステル等の各種変性ポリエステル樹脂；ポリエーテルウレタン樹脂、ポリカーボネートウレタン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル重合体、マレイン化ポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂；塩化ビニル・酢酸ビニル重合体、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミドイミド；ニトロセルロース、セルロース・アセテート・ブチレート（CAB）、セルロース・アセテート・プロピオネート（CAP）等の変性セルロースなどを用いてもよい。

30

【 0 0 2 6 】

前記導電性ダイヤモンド粒子は、作製された状態に何ら表面処理を施すことなく用いてもよいし、何らかの表面処理を行った後に用いてもよい。例えば、水素終端化処理や、酸素終端化処理、ハロゲン化処理、フェロセン修飾処理、スルホ基修飾処理、四級アンモニウム基終端化処理、カルボン酸終端化処理（他の有機官能基修飾処理）などの化学修飾による処理、更には、熱的な処理を行ってもよい。また、導電性ダイヤモンド粒子に電気化学的特性を与えるために、導電性ダイヤモンド粒子と、1種類以上の酸化還元触媒、又は1種類以上のメディエータとを混合（又は、添加・結合処理）してもよい。前記酸化還元触媒としては、例えば、酵素、抗体、金属などの化学物質が挙げられる。

40

BDDインクに混合される導電性ダイヤモンド粒子は、前記絶縁性バインダの体積に対して導電性ダイヤモンド粒子の体積が20%以上90%以下となるように添加することが好ましい。

【 0 0 2 7 】

前記BDDインクに用いる溶剤は、絶縁性バインダを溶解でき、揮発性の低い既知の溶剤を用いることができる。即ち、前記溶剤としては、絶縁性バインダとの相溶性が良い溶

50

媒が使用され、１種類の溶媒からなる溶剤であっても、複数種類の溶媒を混合した溶剤であってもよい。前記溶剤の具体例としては、絶縁性バインダとしてポリエステル樹脂を用いる場合には、ポリエステル樹脂との相溶性が良いエチルカルビトールアセテート（沸点 217）とブチルセロソルブアセテート（沸点 188）を 75 / 25（質量比）で混合した溶媒と、沸点が 250 以上であるメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、ポリプロピレングリコールモノメチルエーテルや、トリメリット酸トリ（２－エチルヘキシル）などの高沸点溶媒をブレンドしたものをを用いることができる。

【0028】

前記導電性ダイヤモンド電極の印刷方法については、特に制限はなく、容易に膜厚の制御やパターン化が可能なスクリーン印刷が好ましいが、粉末散布被膜法、スプレーコート法、スピンコート法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、インクジェット印刷法などの通常の印刷方法を用いることができる。印刷により形成される BDD インクの膜厚は、特に限定されるものではない。

10

【0029】

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、S / B 比が高く、微量な物質の検出が可能であるので、残留塩素や環境ホルモン、ヒ素、重金属などの従来吸光光度法や比色法で検出されている物質を電気化学的な測定で検出するセンサの検出電極として用いることができる。

なお、前記 S / B 比は S / N 比と同義であり、この値が高いほど高精度で微量な物質の検出ができていることを表している。

20

【0030】

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、簡便にかつ大量に製造することができるので、使い捨ての電極として用いると、血液中や尿中のドーパミン、タンパク質（ガンマーカ）、シュウ酸、グルコース、インスリン、ヒスタミン等の検出を電気化学測定により高感度で迅速に行うことができるとともに、汚染や感染の危険を回避することができる。

【0031】

ここで、図 2 A は、本発明の導電性ダイヤモンド電極の一例を示す斜視図である。

前記図 2 A に示すように、本発明の導電性ダイヤモンド電極 11 は、導電性ダイヤモンド粒子 1 と絶縁性バインダとを混合したペースト（以後、BDD（Boron Doped Diamond）インク 16 と称することもある）により、銀ペースト 13 上をカーボンペースト 14 で被覆した集電体に堆積して構成される。

30

【0032】

図 2 B に導電性ダイヤモンド電極 11 の分解斜視図を示す。

前記図 2 B に示すように、導電性ダイヤモンド電極 11 を作製する際、ポリイミド基板 12 上に、銀ペースト 13 が印刷され、前記銀ペースト 13 上にカーボンペースト 14 が印刷される。更に、カーボンペースト 14 が印刷された銀ペースト 13 を覆うように、絶縁樹脂 15 が印刷される。このとき、絶縁樹脂 15 は、カーボンペースト 14 の少なくとも一部を覆わないようにして印刷される。つまり、カーボンペースト 14 のうち絶縁樹脂 15 で覆われない部分が集電体となり、この部分が見掛け上の電極面積となる。また、銀ペースト 13 の一端部に絶縁樹脂 15 で覆われない接続部 13 a を設けることで、接続部 13 a が導電性ダイヤモンド電極 11 とポテンショスタット等の測定装置（検出装置）との接続部分となる。そして、カーボンペースト 14 上には、BDD インク 16 が印刷される。BDD インク 16 に混合される導電性ダイヤモンド粒子 1 は、絶縁性バインダの体積に対して導電性ダイヤモンド粒子の体積が 20 % 以上 90 % 以下となるように添加することが好ましい。

40

【0033】

図 3 A に示すように、絶縁性バインダの体積に対して導電性ダイヤモンド粒子の体積が 90 % 以下となるように導電性ダイヤモンド粒子 1 を添加した BDD インク 16 をカーボンペースト 14 に印刷した際、導電性ダイヤモンド粒子 1 は凝集して導電性ダイヤモンド粒子群 1 a を形成する。一般に、カーボンブラック等の導電性粒子は、その多くは凝集して塊となっているものが多いことが知られており、本発明の導電性ダイヤモンド粒子 1 も

50

同様に凝集体を形成しているものと考えられる。このＢＤＤインク１６を乾燥させると、図３Ｂに示すように、ＢＤＤインク１６から溶媒が揮発することにより、ＢＤＤインク１６の膜厚が薄くなる。

その結果、導電性ダイヤモンド粒子１間におけるＢＤＤインク１６膜の垂直方向の距離が短くなるとともに、導電性ダイヤモンド粒子群１ａを構成する導電性ダイヤモンド粒子１同士が密に接触することで、ＢＤＤインク１６部の表面から露出している導電性ダイヤモンド粒子１と集電体１４とが導電性ダイヤモンド粒子１によって電氣的に接続した導電性ダイヤモンド粒子群１ａを形成するものと考えられる。なお、ＢＤＤ層の平面方向の導電性ダイヤモンド粒子群１ａ間には絶縁性バインダが存在するので、電極表面の形態は、絶縁性バインダに囲まれた導電性ダイヤモンド粒子群１ａが低密度に分散した形態（擬似微小電極）となる。

【００３４】

一方、絶縁性バインダの体積に対する導電性ダイヤモンド粒子１の体積が９０％を超えて導電性ダイヤモンド粒子１の体積比が高くなるにつれて、ＢＤＤインク１６を乾燥させて得られるＢＤＤ層において、導電性ダイヤモンド粒子群１ａ同士が電氣的に接続する傾向が高くなる。そのため、導電性ダイヤモンド電極１１表面に、カーボンペースト１４と電氣的に接続したダイヤモンド粒子群１ａが、低密度に存在する擬似微小電極としての形態とならない。また、絶縁性バインダの体積に対する導電性ダイヤモンド粒子１の体積が２０％よりも小さくなると、ＢＤＤ層において、絶縁性バインダに包囲されてカーボンペースト１４と電氣的に接続できない導電性ダイヤモンド粒子１の割合が増加し、導電性ダイヤモンド電極１１に流れるファラデー電流が減少する。

【００３５】

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、高い化学的安定性と高い検出感度を有するので、様々なセンサの検出電極として用いることができ、これを用いた検査装置を構築することができる。

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、簡便にかつ大量に製造することができることから、使い捨ての電極として用いることが可能である。従って、バイオセンシングにおける汚染や感染の危険を回避することができる。

【００３６】

（検査装置）

本発明の検査装置は、本発明の導電性ダイヤモンド電極を有し、更に必要に応じてその他の部材を有する。

前記検査装置としては、例えば、ブドウ糖酸化還元酵素を導電性ダイヤモンド粒子上に配置することで、血糖監視装置の検出電極などとして用いることができる。

【００３７】

また、ダイヤモンドは表面が不活性であることから、タンパク質の吸着が起こりにくい。従って、本発明の導電性ダイヤモンド電極は、タンパク質中のアミノ酸残基を電気化学的に直接酸化することができ、溶液中に存在するタンパク質を高感度で検出することが可能である。これにより、本発明の検査装置は、各種病理診断や感染症検査等において、高価な試薬や煩雑な工程を伴わない、簡便・低コストな検査に供することができる。

【実施例】

【００３８】

以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

【００３９】

（実施例１）

〔導電性ダイヤモンド粒子（ＢＤＤＰ）の作製方法〕

以下に述べる実施例では、粒子状基材に対してボロンドープダイヤモンド膜（ＢＤＤ膜）を形成する手段として、マイクロ波プラズマＣＶＤ装置２１（ＭＰＣＶＤ装置、ＡＳＴｅＸ社製）を用いた。図４にＭＰＣＶＤ装置２１の概略を示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

粒子状基材 2 として、粉碎人工ダイヤモンドパウダー（DP、Element Six 社製、Micron+MDA、メーカー公称粒子径 $3\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ ）を用いた。

【 0 0 4 1 】

まず、ダイヤモンドパウダーには、不純物として金属成分や各種 sp^2 カーボンが含まれており、これら不純物は最終生成物に悪影響を与える。そこで、これら不純物を除去するため、60 に加熱した王水で 30 分間、同様に、60 に加熱した 30% 過酸化水素水で 30 分間処理し、ダイヤモンドパウダーに含まれる不純物を除去した。洗浄したダイヤモンドパウダーは、超純水・2-プロパノール・アセトン中で超音波洗浄し、乾燥させた。

10

表面を洗浄したダイヤモンドパウダー 1.0 g を、MPCVD 装置 21 内の格納容器 22 に基材として格納し、ダイヤモンドパウダーの表層にボロンドープダイヤモンド膜を成長させた。

【 0 0 4 2 】

炭素源としては、ホウ素濃度比（B/C）が 20,000 ppm になるようにトリメトキシボラン（trimethoxyborane、 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ）を溶解させたアセトン・メタノール混合溶液を用いた。格納容器 22 に格納されたダイヤモンドパウダーに、石英窓からマイクロ波を照射した状態で、格納容器 22 にトリメトキシボラン及び水素を供給して、ダイヤモンドパウダーの表面にボロンドープダイヤモンド膜を成長させ、導電性ダイヤモンド粒子を得た。マイクロ波出力は 1,300 W で固定し、成長時間は 8 時間とした。詳細な反応条件については、表 1 に示した。

20

【 0 0 4 3 】

【表 1】

パラメータ	値
マイクロ波出力	1300 W
キャリアガス流量	400 sccm
バブリングガス流量	0.5 sccm
チャンバー内圧	50 Torr
ステージ温度	800 °C
成長時間	8 h

30

【 0 0 4 4 】

BDD 層成長後に、マッフル炉により空気中で 425 、5 時間の条件下で加熱し、BDD 層の成長時に生じたグラファイト不純物を除去した。その後、熱処理により酸化された表面に対して水素終端化処理を行った。水素終端化処理の処理条件は、水素流量 100 sccm、圧力 20 Torr、マイクロ波出力 500 W、ステージ温度 800 の条件で、1 時間水素プラズマ処理を行った。

40

【 0 0 4 5 】

[粒度分布の測定]

基材とした DP 及び BDD 層形成後の BDDP について、粒度分布を動的光散乱式測定装置（DLS 測定、Nicomp 380、Particle Sizing Systems 社製）で測定し、平均粒子径を算出した。その結果、DP 及び BDDP の平均粒子径は、それぞれ 2,649 nm、3,558 nm であった。

本結果より、基材上に形成された BDD 層の平均厚さは 455 nm と算出された。ただし、BDD 層の平均厚さ = (BDDP の平均粒子径 - DP の平均粒子径) ÷ 2 である。

また、本結果より BDDP に占める BDD 層の平均体積比を算出したところ、58.7

50

%であった。ただし、BDDPに占めるBDD層の平均体積比とは、BDD層形成前後の粒子径がそれぞれDPの平均粒子径、BDDPの平均粒子径と同一であるときの、BDDP体積に占めるBDD層体積である。

【0046】

[粉体導電率の測定]

内径1.0mmのガラスキャピラリー中にBDDPを充填し、その後、0.8mmの銅線をガラスキャピラリー両端から、それぞれ挿入した系を作製した。銅線とポテンショスタット(HZ-5000、北斗電工株式会社製)を接続し、BDDP充填層の電流-電圧測定を行った。印加電圧を-0.5V~0.5V、掃引速度を100mV/sの条件で測定し、電流-電圧曲線を得た。

得られた直線の傾きとガラスキャピラリー中のBDDPの水平方向長さ、ガラスキャピラリー内径を用いてBDDPの粉体導電率 σ を下記数式1から算出した。その結果、粉体導電率 σ は0.62S/cmであった。

$$\sigma = L / (RA) \cdots \text{数式 1}$$

ただし、前記数式1中、Rは抵抗(直線の傾き)、Aはキャピラリー断面積、LはBDDP層長さである。

【0047】

[電子顕微鏡による観察]

基材としたDP及びBDD層形成後のBDDPについて、それぞれの粒子表面を走査型電子顕微鏡(JSM-7600F、日本分光株式会社製、倍率4,500倍)で観察した。

図5Aは基材であるDPの表面、図5BはBDDPの表面像である。DPは絶縁体であるため、SEM観察時に「チャージアップ」と呼ばれる帯電現象が起こり、像の一部が白く見える。図5Aでは、前記チャージアップにより、粒子の端部が白い筋として観察されている。一方、図5BにおいてはDPが導電性のボロンドープダイヤモンド膜で被覆されたため、このような白い筋が見られない。即ち、BDDPが形成されていることを確認できる。また、図5Aに比べて図5Bでは粒子の端部形状が丸みを帯びており、このことからBDDPが形成されていることを確認できる。

【0048】

[ラマン測定]

ラマン分光器(NSR-5100、JASCO社製)を用いて、得られた導電性ダイヤモンド粒子のラマン測定を行った。実施例1の測定結果を図6Aに示した。

前記ラマン測定において、測定条件は、測定範囲: $1,000\text{ cm}^{-1} \sim 1,800\text{ cm}^{-1}$ 、レーザー波長: 532nm、積算回数: 5回で行った。

【0049】

(実施例2)

実施例1の導電性ダイヤモンド粒子の作製において、MPCVD装置によるボロンドープダイヤモンド膜の成長時間を4時間とした以外は、実施例1と同様にして、導電性ダイヤモンド粒子を作製し、同様にして評価を行った。

【0050】

(実施例3)

実施例1の導電性ダイヤモンド粒子の作製において、MPCVD装置によるボロンドープダイヤモンド膜の成長時間を12時間とした以外は、実施例1と同様にして、導電性ダイヤモンド粒子を作製し、同様にして評価を行った。

【0051】

(実施例4)

実施例1の導電性ダイヤモンド粒子の作製において、粒子状基材として粉碎人工ダイヤモンドパウダー(Element Six社製、Micron+MDA、メーカー公称粒子径0.5 $\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$)を用いた以外は、実施例1と同様にして、導電性ダイヤモンド粒子を作製し、同様にして評価を行った。

【 0 0 5 2 】

(実施例 5)

実施例 1 の導電性ダイヤモンド粒子の作製において、粒子状基材として粉碎人工ダイヤモンドパウダー (Element Six 社製、Micron + MDA、メーカー公称粒子径 $1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性ダイヤモンド粒子を作製し、同様にして評価を行った。

【 0 0 5 3 】

(比較例 1)

実施例 1 の導電性ダイヤモンド粒子の作製において、粒子状基材として粉碎人工ダイヤモンドパウダー (Element Six 社製、Micron + MDA、メーカー公称粒子径 $0 \sim 0.5\ \mu\text{m}$) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、導電性ダイヤモンド粒子を作製し、同様にして評価を行った。得られた導電性ダイヤモンド粒子のラマン測定を実施例 1 と同様に行った。比較例 1 の測定結果を図 6 B に示した。

【 0 0 5 4 】

次に、表 2 - 1 及び表 2 - 2 に、実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 のそれぞれの平均粒子径、粉体導電率、及びラマンスペクトル測定結果を示した。

【 0 0 5 5 】

【 表 2 - 1 】

	CVD時間 (時間)	粒子状基材の平均粒子径		BDD層の平均 厚み (nm)	BDD層の平均 体積比 (%)	粉体導電率 (S/cm)
		BDDコート前 (nm)	BDDコート後 (nm)			
実施例 1	8	2649	3558	454.5	58.7	0.62
実施例 2	4	2649	3043	197.0	34.0	0.42
実施例 3	12	2649	3946	648.5	69.7	1.7
実施例 4	8	436	647	105.5	69.4	0.35
実施例 5	8	1647	1974	163.5	41.9	0.83
比較例 1	8	301	366	32.5	44.4	0.34

【 0 0 5 6 】

【 表 2 - 2 】

	ラマンスペクトル		
	$1,580\text{cm}^{-1}$ のピーク強度 (a.u.)	$1,332\text{cm}^{-1}$ のピーク強度 (a.u.)	強度比 ($1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$)
実施例 1	30	5720	0.0052
実施例 2	38	8872	0.0043
実施例 3	27	1300	0.021
実施例 4	8	96	0.083
実施例 5	4	116	0.034
比較例 1	102	1112	0.092

【 0 0 5 7 】

表 2 - 1 及び表 2 - 2 の結果から、比較例 1 では、BDDコート後の導電性ダイヤモンドの平均粒子径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下であるため、ラマンスペクトルにおける強度比 ($1,580\text{cm}^{-1} / 1,332\text{cm}^{-1}$) が 0.090 を超えている。これは、ポロンドープ

ダイヤモンド膜に混入した sp^2 炭素が相対的に多く、ボロンドープダイヤモンド膜の結晶品質が低いことを表している。これに起因し、粉体導電率は $0.34 S/cm$ に留まっている。

一方、実施例 1～5 では、導電性ダイヤモンドの平均粒子径が $0.5 \mu m$ を超えているため、ボロンドープダイヤモンド膜の成膜速度が十分に速い。これに伴い、ラマンスペクトルにおける強度比 ($1,580 cm^{-1} / 1,332 cm^{-1}$) は、いずれも 0.090 を下回っている。このような結晶品質の高さは粉体導電率に反映されており、実施例 1～5 の粉体導電率は、いずれも $0.34 S/cm$ を上回る結果となっている。

【0058】

(実施例 6)

[スクリーン印刷電極の作製方法]

1. ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) インクの調製

図 7 に、BDD インク 6 の調製方法のフロー図を示す。この図 7 に基づいて BDD インク 6 の調製方法について説明する。

まず、ピーカーに絶縁性バインダとしてポリエステル樹脂 (商品名: バイロン GK-140、東洋紡株式会社製) を $40 mg$ 秤量した。

次に、ポリエステル樹脂 $40 mg$ に対して、メチルエチルケトンパスツールピペットで 5 滴 ($63.0 mg$)、イソホロンパスツールピペットで 5 滴 ($79.4 mg$) を加えてポリエステル樹脂を溶解させた。この時、メチルエチルケトンは揮発しやすいため、適宜追加した。ポリエステル樹脂を溶解させた後、実施例 1 で作製した BDDP を $100 mg$ 加えて、十分に分散させて、BDD インク 6 を調製した。

【0059】

2. スクリーン印刷

導電性ダイヤモンド電極 11 の作製は、スクリーン印刷機 (NEW LONG 社製、LS-150TV) を用いて行った。スクリーン印刷は、孔版印刷の一種で、版自体に穴を開け、そこからインクを擦りつける印刷法である。

【0060】

スクリーン印刷機による導電性ダイヤモンド電極の作製方法について、図 2A に示す導電性ダイヤモンド電極 11 の外観斜視図 (及び、図 2B に示す分解斜視図) と、図 8 に示す導電性ダイヤモンド電極 11 の作製フロー図を参照して説明する。

【0061】

まず、ポリイミド基板 12 (商品名: カプトンフィルム、東レ・デュボン株式会社製) に銀ペースト 13 (ECM-100 AF5000、太陽インキ株式会社製) を印刷した (ステップ S1)。

次に、印刷された銀ペースト 13 上に、カーボンペースト 14 (JELCON CH-10、十条ケミカル株式会社製) を印刷した (ステップ S2)。

更に、銀ペースト 13 を覆うように、レジストインキの一種である絶縁樹脂 15 (TF-200FR1、太陽インキ株式会社製) を印刷した (ステップ S3)。

この時、ステップ S2 で形成されたカーボンペースト 14 の少なくとも一部を被覆しないように絶縁樹脂 15 が印刷される。この絶縁樹脂 15 が印刷されないカーボンペースト 14 が導電性ダイヤモンド電極 11 の集電体として作用する。

そして、カーボンペースト 14 上に、BDD インク 6 を印刷した (ステップ S4)。

BDD インク 6 を印刷した後、 $120^\circ C$ で 30 分間加熱し、導電性ダイヤモンド電極 11 を作製した (ステップ S5)。

【0062】

[スクリーン印刷電極の評価]

- 塩化ヘキサアンミンルテニウム (III) ($[Ru(NH_3)_6]Cl_3$) 水溶液中での電気化学的特性 -

スクリーン印刷電極を用い、一般的な電気化学的特性の評価を行うために用いられる酸化還元種である塩化ヘキサアンミンルテニウム (III) を含有する硫酸ナトリウム水溶

10

20

30

40

50

液で、サイクリックボルタンメトリー（C V）測定を行った。

C V測定は、ポテンショスタット（H Z - 5 0 0 0、北斗電工株式会社製）を用い、3電極系により行った。測定装置の構成及び測定条件を以下に示す。

【0063】

- ・作用極：スクリーン印刷電極
- ・対極：白金線
- ・測定溶液：塩化ヘキサアンミンルテニウム（I I I）（1 . 0 m m o l / L）- 過塩素酸水溶液（0 . 1 m o l / L）
- ・参照電極：銀 / 塩化銀（A g / A g C l）飽和塩化カリウム電極
- ・掃引速度：5 0 m V / s

10

【0064】

図9にC V測定結果を示した。このとき、酸化電流がピークとなる電位と還元電流がピークとなる電位の差を ΔE_p と定義し、その値を算出したところ、137 m Vであった。

【0065】

3 . ウシ血清アルブミンの検出

前記スクリーン印刷電極によって、水溶液中に存在するタンパク質を高感度に検出可能かどうかを評価するため、ウシ血清アルブミン（B S A）を含有するリン酸緩衝生理食塩水（P B S）中でC V測定を行った。測定装置の構成及び測定条件を以下に示す。

- ・作用極：スクリーン印刷電極
- ・対極：白金線
- ・測定溶液：B S A（1 , 0 0 0 m g / L）を含むP B S（0 . 1 m o l / L、p H = 7 . 0）、又はP B Sのみ
- ・参照電極：銀 / 塩化銀（A g / A g C l）飽和塩化カリウム電極
- ・掃引速度：5 0 m V / s

20

【0066】

P B Sのみで測定したC V曲線をベースライン、B S Aを含むP B Sで測定したC V曲線をシグナルラインとした。これより、参照電極に対して+ 0 . 7 0 Vにおけるベースライン（B）、シグナルライン（S）の値を求め、その比をS / B比として算出した。

【0067】

（実施例7）

実施例5のスクリーン印刷電極の作製において、実施例2で作製したB D D Pを用いた以外は、実施例5と同様にして、電極を作製し、電気化学評価を行った。

30

【0068】

（実施例8）

実施例5のスクリーン印刷電極の作製において、実施例3で作製したB D D Pを用いた以外は、実施例5と同様にして、電極を作製し、電気化学評価を行った。

【0069】

（実施例9）

実施例5のスクリーン印刷電極の作製において、実施例4で作製したB D D Pを用いた以外は、実施例5と同様にして、電極を作製し、電気化学評価を行った。

40

【0070】

（実施例10）

実施例5のスクリーン印刷電極の作製において、実施例5で作製したB D D Pを用いた以外は、実施例5と同様にして、電極を作製し、電気化学評価を行った。

【0071】

（比較例2）

実施例5のスクリーン印刷電極の作製において、比較例1で作製したB D D Pを用いた以外は、実施例5と同様にして、電極を作製し、電気化学評価を行った。

【0072】

表3に、それぞれの電気化学測定より求められた ΔE_p を示した。同じく表3に、それ

50

それぞれの電気化学測定より求めた S / B 比を示した。前記 S / B 比は S / N 比と同義であり、この値が高いほど高精度でタンパク質の検出ができていていることを表している。

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

	BDDP	スクリーン印刷電極の評価			
		[Ru(NH ₃) ₆]C ₁₃	ウシ血清アルブミン		
		ΔEp (mV)	S(+0.70V) (μA/cm ²)	B(+0.70V) (μA/cm ²)	S/B比
実施例6	実施例1	137	1.11	1.05	1.06
実施例7	実施例2	127	1.88	1.59	1.18
実施例8	実施例3	118	0.71	0.98	0.72
実施例9	実施例4	148	1.93	3.77	0.51
実施例10	実施例5	97	3.04	1.94	1.57
比較例2	比較例1	168	0.031	0.085	0.36

10

【 0 0 7 4 】

20

表 2 - 1 及び表 2 - 2 の結果から、実施例 6 ~ 10 の導電性ダイヤモンド電極で用いた BDDP は、比較例 2 の導電性ダイヤモンド電極で用いた BDDP に比べて結晶品質が高く、粉体導電率が高かった。

一方、ΔEp は電極の導電性が不十分な場合に大きくなる傾向があることが知られており、この場合、ΔEp が小さいほど、電極の鉛直方向（電極表面からカーボンペースト集電極に向かう方向）の導電性は高い。

本評価の結果、表 3 に示すとおり、実施例 6 ~ 10 の ΔEp は全て比較例 2 の ΔEp よりも低くなった。即ち、粉体導電率の高い BDDP を用いることで、導電率の高い導電性ダイヤモンド電極を作製することができた。

また、実施例 6 ~ 10 の S / B 比は、全て比較例 2 の S / B 比よりも高くなった。即ち、本発明の導電性ダイヤモンド電極を用いた検査装置により、水溶液中の微量なタンパク質を高精度で検出することができた。

30

【 0 0 7 5 】

以上により、本発明によると、結晶品質の高い導電性ダイヤモンド粒子を簡便に得ることができた。また、前記導電性ダイヤモンド粒子と絶縁性バインダからなる BDD インクを作製し、集電体上に堆積させることで作製した導電性ダイヤモンド電極において、高精度の検査装置を構築することができた。

【 0 0 7 6 】

本発明の態様は、例えば、以下のとおりである。

< 1 > 粒子状基材表面の少なくとも一部にボロンドープダイヤモンド膜を被覆してなる導電性ダイヤモンド粒子であって、

40

前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が 0 . 5 μm を超え、かつ前記導電性ダイヤモンド粒子のラマンスペクトル測定（励起波長：532 μm）により求めた強度比（1 , 580 cm⁻¹ / 1,332 cm⁻¹）が 0 . 090 未満であることを特徴とする導電性ダイヤモンド粒子である。

< 2 > 前記導電性ダイヤモンド粒子の平均粒子径が、0 . 6 μm 以上 8 . 0 μm 未満である前記 < 1 > に記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 3 > 前記粒子状基材が、天然ダイヤモンド粒子及び合成ダイヤモンド粒子の少なくともいずれかを含む前記 < 1 > から < 2 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

50

< 4 > 前記粒子状基材の平均粒子径が $0.4 \mu\text{m}$ を超える前記 < 1 > から < 3 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 5 > 前記粒子状基材の平均粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上である前記 < 1 > から < 4 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 6 > 前記ボロンドープダイヤモンド膜が化学気相成長法によって成膜されている前記 < 1 > から < 5 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 7 > 前記ボロンドープダイヤモンド膜がプラズマ CVD 法によって成膜されている前記 < 1 > から < 6 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 8 > 前記ボロンドープダイヤモンド膜におけるダイヤモンドにドーブするホウ素の量が、ダイヤモンドを構成する炭素に対して 10 ppm 以上である前記 < 1 > から < 7 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子である。

< 9 > 集電体と、前記集電体上に配置され、前記集電体と電氣的に接続される導電性ダイヤモンド粒子と、を有する導電性ダイヤモンド電極であって、

前記導電性ダイヤモンド粒子が、前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子であることを特徴とする導電性ダイヤモンド電極である。

< 10 > 前記 < 9 > に記載の導電性ダイヤモンド電極を有することを特徴とする検査装置である。

【0077】

前記 < 1 > から < 8 > のいずれかに記載の導電性ダイヤモンド粒子、前記 < 9 > に記載の導電性ダイヤモンド電極、及び前記 < 10 > に記載の検査装置によると、従来における前記諸問題を解決し、前記本発明の目的を達成することができる。

【符号の説明】

【0078】

- 1 導電性ダイヤモンド粒子
- 1 a 導電性ダイヤモンド粒子群
- 2 粒子状基材
- 3 ボロンドープダイヤモンド膜
- 11 導電性ダイヤモンド電極
- 12 ポリイミド基板
- 13 銀ペースト
- 13 a 接続部
- 14 カーボンペースト（集電体）
- 15 絶縁樹脂
- 16 BDD インク
- 21 MPCVD 装置
- 22 格納容器

【先行技術文献】

【特許文献】

【0079】

【特許文献 1】特開 2005 - 089789 号公報

【特許文献 2】特表 2007 - 528495 号公報

【特許文献 3】特許第 4685089 号公報

【特許文献 4】特開 2013 - 076130 号公報

【非特許文献】

【0080】

【非特許文献 1】T. Kondo 他 6 名、" Screen - printed Modified Diamond Electrode for Glucose Detection "、Chem. Lett.、2013 年、Volume 42、p. 352 - 354

【非特許文献 2】D. Y. Kim 他 2 名、" Preparation and Cha

10

20

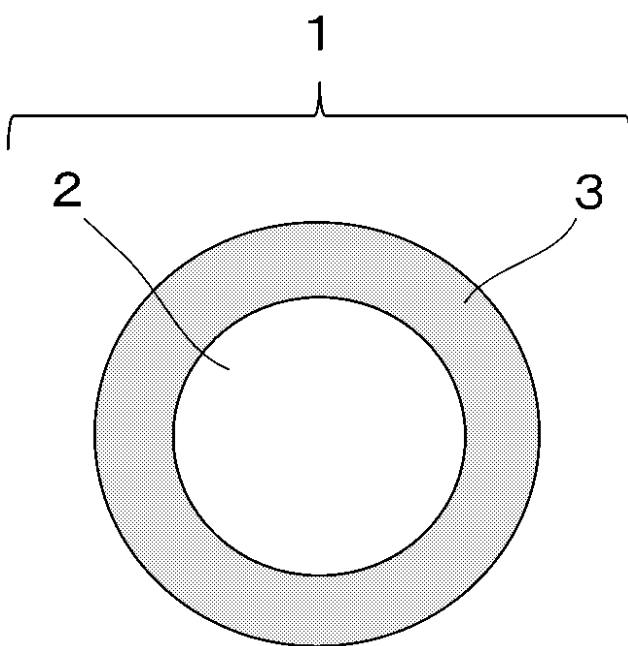
30

40

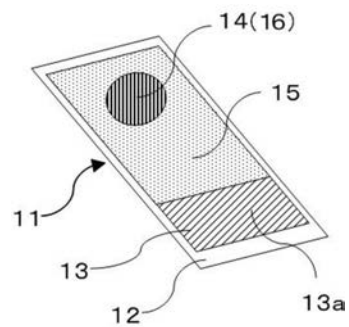
50

Characterization of Glassy Carbon Powder Modified with a Thin Layer of Boron-Doped Ultrananocrystalline Diamond (B-UNCD)”, Chem. Mater., 2009年、Volume 21、p. 2705 - 2713

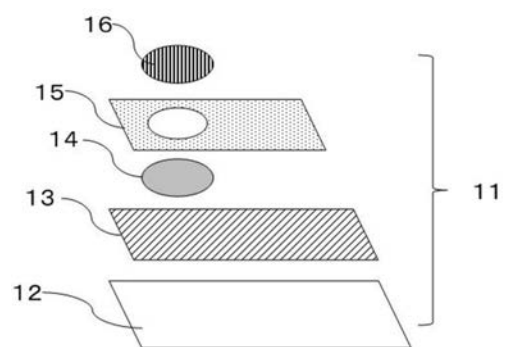
【図1】



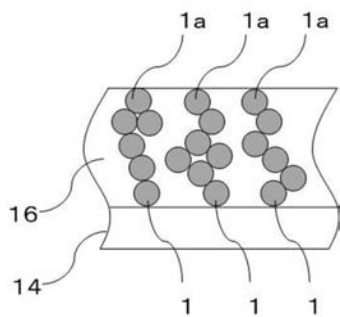
【図2A】



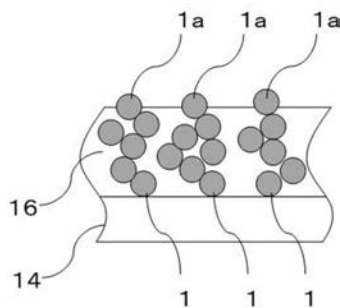
【図2B】



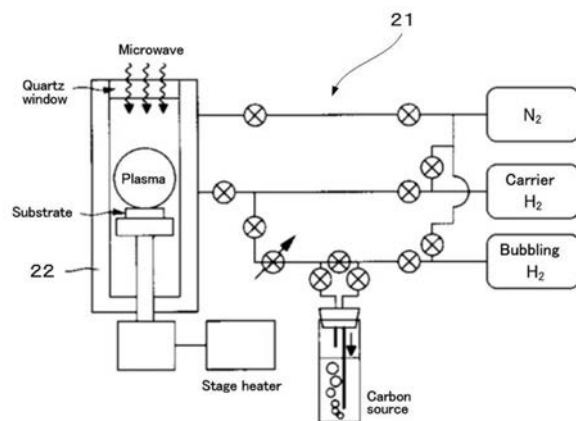
【図 3 A】



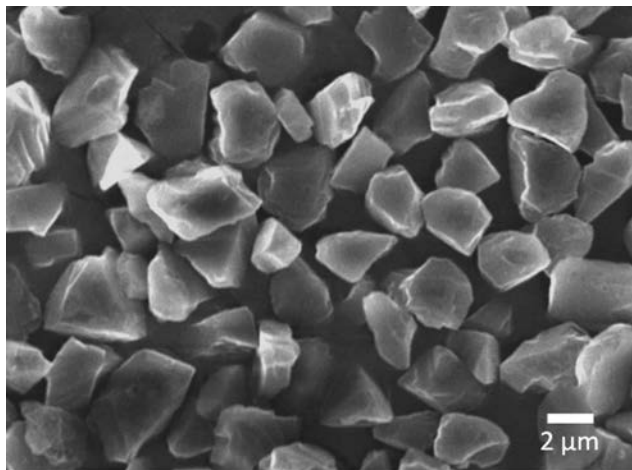
【図 3 B】



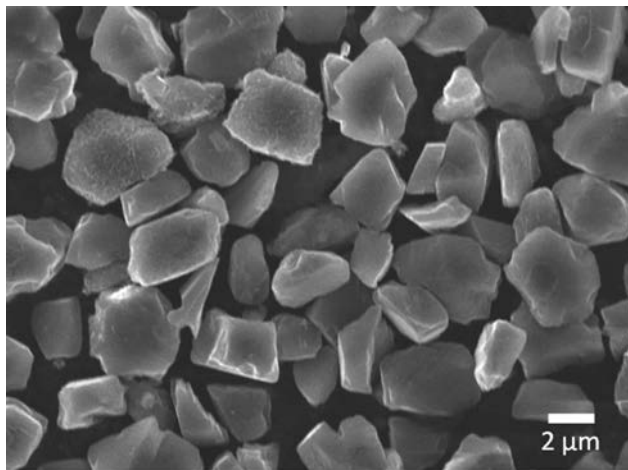
【図 4】



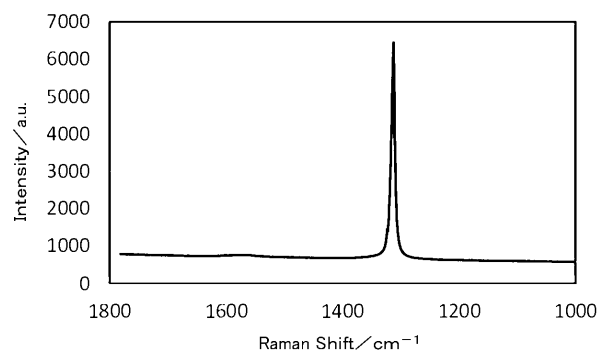
【図 5 A】



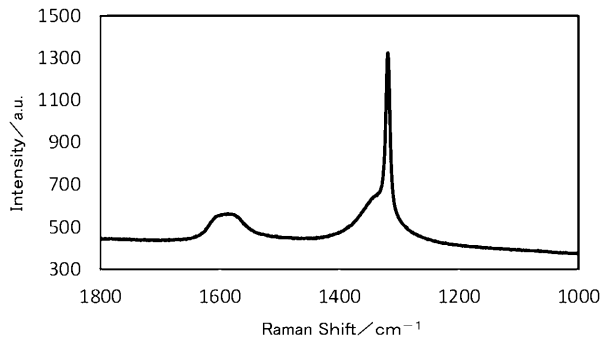
【図 5 B】



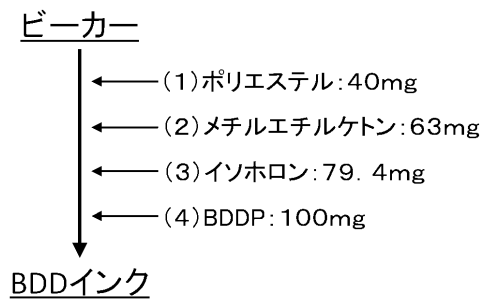
【図 6 A】



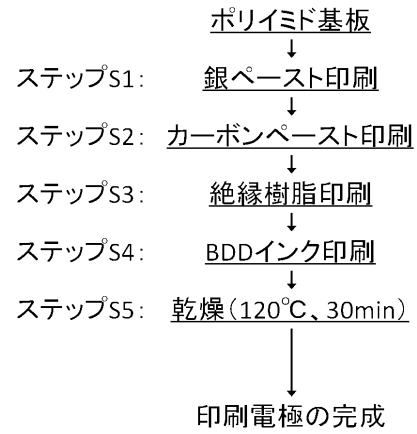
【図 6 B】



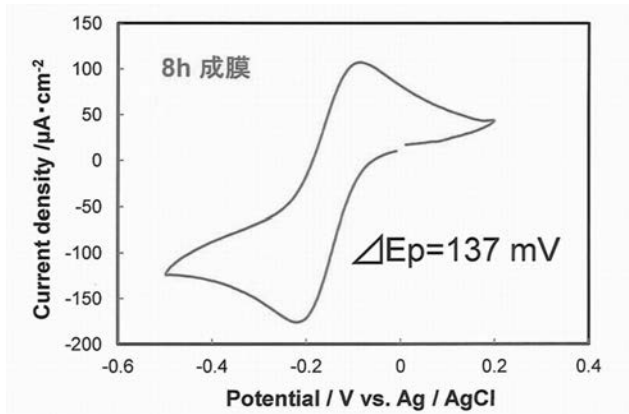
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 相川 達男
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
- (72)発明者 湯浅 真
東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内
- (72)発明者 大佐々 崇宏
東京都大田区中馬込一丁目3番6号 株式会社リコー内
- (72)発明者 小番 昭宏
東京都大田区中馬込一丁目3番6号 株式会社リコー内

Fターム(参考) 4G146 AA04 AA17 AB01 AC01B AC02A AC02B AC16A AC16B AC20B AD15
AD23 BA11 BA20 BA38 BB23 BC09 BC25 BC27 BC33B BC37B
BC45 CA03 CA08 CA17 CB11 CB13 CB16 CB19 CB22 CB26
CB32 CB35 DA03 DA16 DA40