

(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2016-128818

(P2016-128818A)

(43) 公開日 平成28年7月14日(2016.7.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 27/30 (2006.01)</b>	GO 1 N 27/30	Z
<b>GO 1 N 27/416 (2006.01)</b>	GO 1 N 27/46	3 5 3 Z
	GO 1 N 27/30	B

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-2574 (P2016-2574)	(71) 出願人	596170170
(22) 出願日	平成28年1月8日 (2016.1.8)		ゼロックス コーポレーション
(31) 優先権主張番号	14/593, 111		XEROX CORPORATION
(32) 優先日	平成27年1月9日 (2015.1.9)		アメリカ合衆国、コネチカット州 068
(33) 優先権主張国	米国 (US)		56、ノーウォーク、ビーオーボックス
			4505、グローバー・アヴェニュー 4
			5
		(74) 代理人	110001210
			特許業務法人Y K I 国際特許事務所
		(72) 発明者	イリアン・ウー
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
			0シー6 オークビル テイラーウッド・
			ドライブ 2394

(54) 【発明の名称】 パラジウム電極内蔵センサー

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高感度、より短い応答時間、ならびに良好な可逆性および安定性を有するpHセンサーを提供する。

【解決手段】pHセンサーは、パラジウム感応電極101、電解質層104および対極105を含み、3つの別々の層を形成する。感応電極101および対極105は、両方とも電解質層104と電気接触しているが、互いには接触していない。アクセスホール102がパラジウム感応電極101中に存在し、アクセスホールは硬化後パラジウム膜に穴を作ることにより形成することができ、または、そこに穴が既に存在する層を形成するようにパラジウム前駆体組成物を堆積することによりできる。

【選択図】図1

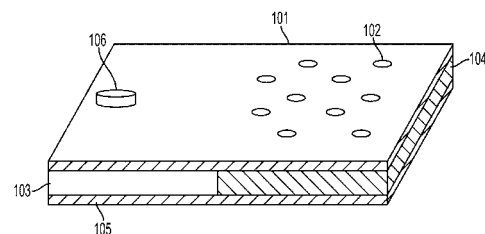


図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

pH センサーであって、

(a) 感応電極；

(b) 対極；および

(c) 電解質層を含み、

ここで、前記電解質層は前記感応電極と前記対極の間に位置し；

ここで、前記感応電極は、パラジウム前駆体組成物の熱分解によって形成されたパラジウムを含む pH センサー。

## 【請求項 2】

10

前記電解質層が、前記感応電極および前記対極と物理的に接触している、請求項 1 に記載の pH センサー。

## 【請求項 3】

前記対極が銀および塩化銀を含む、請求項 1 に記載の pH センサー。

## 【請求項 4】

少なくとも 40 mV / pH の感度を有する、請求項 1 に記載の pH センサー。

## 【請求項 5】

前記感応電極と前記電解質層の間に位置する金属酸化物層をさらに含む、請求項 1 に記載の pH センサー。

## 【請求項 6】

20

前記金属酸化物層が、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $WO_3$ 、 $SnO_2$ 、 $RuO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $PdO$  および  $IrO_2$  の 1 つである、請求項 5 に記載の pH センサー。

## 【請求項 7】

pH センサーを含む生物医学的デバイスであって、該 pH センサーが

(a) 感応電極；

(b) 対極；および

(c) 電解質層を含み、

ここで、前記電解質層が前記感応電極と前記対極の間に位置し；

ここで、前記感応電極がパラジウムおよび酸化パラジウムを含むデバイス。

## 【請求項 8】

30

前記感応電極が 50 at % を超える  $PdO$  を含む、請求項 7 に記載の生物医学的デバイス。

## 【請求項 9】

pH センサーを製作するプロセスであって、

パラジウム前駆体組成物で対象を溶液塗工して前記対象に非晶性被膜を形成する工程と；

前記非晶性被膜を加熱してパラジウム感応電極を形成する工程と；

前記感応電極を電解質層の一方の表面に固定する工程と；

対極を前記電解質層の他方の表面に固定する工程とを含むプロセス。

## 【請求項 10】

40

前記溶液塗工が、前記パラジウム前駆体組成物の基材へのスピンコーティング、浸漬塗工、吹付塗工、フレキソ印刷、オフセット印刷、エアゾールジェット印刷またはインクジェット印刷によって実施される、請求項 9 に記載のプロセス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、パラジウム電極内蔵 pH センサーおよびそのようなセンサーを製作するためのプロセスに関する。本発明者らは、生化学的および生物学的な技術分野と組み合わせた特定用途を見だし、特にそれを参照して記載される。pH センサーは着用可能な生物医

50

学的電子デバイスなどの用途での使用に適する。

【背景技術】

【0002】

着用可能な生物医学的電子デバイスは、最近、複雑な健康状態の連続監視による早期検診および治療を受けている患者の両方で極めて重要になり得るので、広く研究への注目を引きつけている。pH値は、人体の生化学的および生物学的プロセスの疾患診断、医療最適化および恒常的監視のための非常に有用な指標である。したがって、将来の着用可能な生物医学的電子デバイス用の非常に信頼できて融和性のあるpHセンサーの開発が望まれる。

【0003】

種々の携帯用pHセンサーが入手可能であるが、電力消費の速さ、構成および経費を考慮すると、それらは将来の着用可能な電子用途に適していない。将来有望な方向の1つは、pH感応によく知られ単純な電位差計法による金属または金属酸化物に基づく感応電極を使用することである。そのような金属または金属酸化物センサーは、単純な構造設計、低い製作費および小型化プロセスとの適合性および高感度という利点を提供する。

【0004】

金は、多くの場合、金属または金属酸化物系pHセンサー用の電極に使用される。金はそれ自体ある程度のpH感度（通常23 - 26 mV / pH）を示すが、TiO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、RuO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、PdOまたはIrO<sub>2</sub>などの金属酸化物が、多くの場合、感度を上げるために金電極に被覆される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

金に代わる低コスト金属でできた電極を有するが、しかしなお、金電極を有するセンサーと同等またはより良好なpH感度を示すpHセンサーを製造することが望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0006】

様々な実施形態において、パラジウム電極を含むpHセンサーが開示される。センサーは、感応電極、対極および感応電極と対極の間にはさまれた電解質層を含む。感応電極は溶液加工によって形成され、パラジウムを含む。

【0007】

様々な実施形態において、以下を含むpHセンサーが開示される：(a)感応電極；(b)対極；および(c)電解質層；ここで、電解質層は感応電極と対極の間に位置し；ここで、感応電極はパラジウムを含む。

【0008】

感応電極は、電解質層を露出するためにアクセスホールを有していてもよい。感応電極は、熱分解可能なパラジウム前駆体組成物から調製することができる。感応電極は、その表面に少なくとも50原子パーセントのパラジウム酸化物を含んでもよい。

【0009】

電解質層は、感応電極および対極と物理的に接触していてもよい。

【0010】

対極は銀および塩化銀を含んでもよい。

【0011】

pHセンサーは少なくとも40 mV / pHの感度があってもよい。他の実施形態において、pHセンサーは200秒以下の応答時間を有する。さらに他の実施形態において、pHセンサーは、2から12のpH範囲で少なくとも95%の直線性を有する。

【0012】

幾つかの実施形態において、pHセンサーは、電解質層に隣接して、感応電極と対極の間に位置する絶縁体をさらに含む。他において、pHセンサーは、感応電極と電解質層の間に位置する金属酸化物層をさらに含む。金属酸化物層は、TiO<sub>2</sub>、ZnO、WO<sub>3</sub>、

10

20

30

40

50

$\text{SnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PdO}$ または $\text{IrO}_2$ であってもよい。

【0013】

また、上記 pH センサーを含む生物医学的デバイスが開示される。そのようなデバイスは、例えば腕または脚に着用可能になり得る。

【0014】

また、pH センサーを製作するプロセスであって、パラジウム前駆体組成物で対象を溶液塗工して対象に非晶性被膜を形成する工程と；非晶性被膜を加熱してパラジウム感応電極を形成する工程と；感応電極を電解質層の一方の表面に固定する工程と；対極を電解質層の他方の表面に固定する工程とを含むプロセスが開示される。

【0015】

溶液塗工は、基材へパラジウム前駆体組成物をスピンコーティング、浸漬塗工、吹付塗工、フレキソ印刷、オフセット印刷、エアゾールジェット印刷またはインクジェット印刷することによって実施することができる。加熱は、摂氏約 195 度から約 300 度の温度で約 2 分から 48 時間の時間で実施することができる。

【0016】

パラジウム前駆体組成物は、摂氏 25 度で約 30 から約 32 cP の粘度を有していてもよい。対極は固体銀および塩化銀を含むことができる。

【0017】

本プロセスは、パラジウム感応電極にアクセスホールを作る工程をさらに含んでもよい。時には、本プロセスは、電解質層の隣で、感応電極と対極の間に絶縁体を配置する工程をさらに含む。本プロセスはまた、感応電極と電解質層の間に金属酸化物層を形成する工程をさらに含むことができる。加熱は、空气中または酸素雰囲気中で行うことができる。

【0018】

本開示のこれらおよび他の非限定的な特徴をより詳しく以下に開示する。

【0019】

以下は図面の簡略な記載であるが、本明細書に開示される例示の実施形態を例証する目的で提示され、これらを限定するためではない。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図 1】図 1 は、pH センサーの例示の実施形態の等角図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の pH センサーの断面側面図である。

【図 3】図 3 は、図 1 の pH センサーの上面図である。

【図 4】図 4 は、電極を pH 4、7 および 10 の緩衝溶液に浸漬した後の、金属酸化物層がないパラジウム感応電極の電気化学挙動のグラフである。

【図 5】図 5 は、種々の pH 値での、酸化チタン層を有するパラジウム感応電極の典型的な pH 応答のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本明細書において開示される構成要素、プロセスおよび装置のより完全な理解は、添付の図面への参照によって得ることができる。これらの図は、本開示を示すことの簡便さおよび容易さに基づく単なる模式図であり、したがって、デバイスまたはその構成要素の相対的な大きさおよび寸法を示すことおよび / または例示の実施形態の範囲を規定もしくは限定することを意図するものではない。

【0022】

明確にするために、特定の用語を以下の記載に使用するが、これらの用語は、図面での説明のために選択された実施形態の特定の構造のみを指すことを意図しており、本開示の範囲を規定または限定することを意図するものではない。図面および以下の記載において、同様の数字記号は、同様の機能の構成要素を指すものと理解すべきである。

【0023】

用語「室温」は、摂氏約 23 度の温度を指す。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

ある量と組み合わせで使用される「約」という修飾語は、示されている値を含み、その文脈によって示されている意味を有する（例えば、特定の量の測定に関連する程度の誤差を少なくとも含む）。ある範囲の文脈で使用される場合、修飾語「約」はまた、2つの終点の絶対値によって規定された範囲を開示していると考えられるべきである。例えば、「約2から約4」という範囲は、「2から4」という範囲も開示している。

## 【 0 0 2 5 】

単数用語「a」、「an」および「the」の使用は、文脈によって明確に他に示されない限り、複数の指示物も同様に含むと解釈されるべきである。言い換えると、これらの単数用語は「少なくとも1つ」と解釈されるべきである。

10

## 【 0 0 2 6 】

本開示は、2つの電極、およびその電極間に位置する電解質層を含むセンサー組立体に関する。少なくとも感応電極はパラジウムを含む。センサー組立体は液体のpH値を測定するために使用される。

## 【 0 0 2 7 】

pH値は、高い酸性度を示す値および高いアルカリ度を示す14の値を有する液体の酸性度またはアルカリ度を指す。人体内では、平衡を保つpH水準は、恒常性の指標である。極端なpH値（高低いずれも）は、酵素を変性するか、またはタンパク質を不安定にし、不規則な心拍数および神経の過熱を含む様々な健康問題を引き起こす恐れがある。他の変成疾患は、糖尿病、癌、心血管疾患および過度の全身的体重増加を含む。pHを求めることができるセンサーは有用である。

20

## 【 0 0 2 8 】

通常のpHセンサーは、3つの構成要素：pHセンサー（感応/測定電極、参照/対極および温度センサーを含む）、プリアンプ、および分析計または発信機で構成されている。水素イオンに感度がある感応電極は、測定されている溶液の水素濃度と直接関係する電位（電圧）を生じさせ、対極は、感応電極が比較することができる安定な電位を与える。

## 【 0 0 2 9 】

電位差計センサーにおいて、電流が流れていない場合、信号は感応電極と対極の間の電位差（電圧）として測定される。測定されている物質のみが、電極間を通過する必要がある。基本的に、対極の既知の電圧は、感応電極で変化する電圧との比較として使用される。2つの電極間の固体電解質化合物が、イオン導電体の形態の液体または気体が通り過ぎるときに電荷を得ると、この電圧変化が起こる。電荷の水準は、存在するイオンの量を求めるために使用される。フッ素またはヨウ素などの特定のイオンを検知することができるイオン選択性電極は、特に選択的であり、一般に、電位差計用途での使用のために利用可能である。

30

## 【 0 0 3 0 】

パラジウム電極の使用は、本開示において開示したように、より単純なpHセンサーの構造設計、より容易な小型化、改善された感度、パラジウムのより良好な接着性および機械的歪み耐性によるより良好な信頼性、ならびに低い原材料費および印刷によるより単純な製作プロセスによる低い製作費を可能にする。

40

## 【 0 0 3 1 】

図1、図2および図3は、pHセンサーの例示の実施形態を説明する。図1は透視図であり、図2は側面断面図であり、図3はセンサーの上面図（平面図）である。

## 【 0 0 3 2 】

pHセンサーは、パラジウム感応電極101、電解質層104および対極105を含み、3つの別々の層を形成する。感応電極101および対極105は、両方とも電解質層104と電気接触しているが、互いには接触していない。ここに例証されるように、感応電極101および対極105は、電解質層104の反対側にあり、または言い換えると、電解質層104が感応電極101と対極105の間にはさまれている。絶縁体103は電解質層104の片端に隣接して位置し、感応電極101と対極105の間にはさまれてもい

50

る。電解質層に隣接する感応電極の一部は、感応電極層を完全に通り返けるアクセスホール102を備えてよく、流体の電解質層104との直接接触を可能にする。ここに図示するように、アクセスホール102は感応電極層の片端にあり、他端はそのようなアクセスホールを含まない。電解質層はゲルまたは固体であってもよい。導電性リード線106は、電極の両端に電圧を印加し測定するために使用される。

#### 【0033】

所望の場合、金属酸化物層（図示せず）がまた、その感度を高めるためにパラジウム感応電極に被覆されてもよい。金属酸化物層は感応電極101と電解質層104の間に位置する。金属酸化物は、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{PdO}$ または $\text{IrO}_2$ であってもよい。

10

#### 【0034】

感応電極、および場合によって対極は、対象または基材にパラジウム層を作るために液体堆積プロセスを用いて使用することができる熱分解可能なパラジウム前駆体から調製される。パラジウム前駆体組成物はパラジウム塩および有機アミンを含み、水を実質的に含まない。他の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は、水を実質的に含まず、還元剤を実質的に含まない。幾つかの実施形態において、有機アミンは錯化剤および溶媒の両方として機能する。他の実施形態において、有機アミンは錯化剤のみとして機能し、パラジウム前駆体組成物は第2の有機溶媒をさらに含むことができる。特定の実施形態において、有機アミンは錯化剤のみとして機能し、パラジウム前駆体組成物は、水と混和しない第2の有機溶媒をさらに含むことができる。他の特定の実施形態において、有機アミンは錯化剤および溶媒の両方として機能し、パラジウム前駆体組成物は第2の有機溶媒をさらに含むことができる。これらの前駆体組成物は、高い導電率および良好な接着性を有するパラジウム層に低温で加工することができる。特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は、本質的に、パラジウム塩および少なくとも1種の有機アミンからなる。他の特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は、本質的に、パラジウム塩、少なくとも1種の有機アミン、および水と混和しない有機溶媒からなる。

20

#### 【0035】

パラジウム塩は、カルボン酸パラジウム、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、ヨウ化パラジウム、シアニ化パラジウム、エチレンジアミンパラジウムクロリド、テトラアミンパラジウムブロミド、ビス（アセチルアセトナト）パラジウム、ジアミンジニトロパラジウムまたはその混合物からなる群から選択されてもよい。特定の実施形態において、パラジウム塩は酢酸パラジウムである。

30

#### 【0036】

幾つかの実施形態において、パラジウム塩は、 $\text{Pd}(\text{OOCR}^1)_x(\text{OOCR}^2)_2-x$  [式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は、水素、1から11個の炭素原子を有するアルキル、2から約13個の炭素原子を有するアルケニル、および2から約13個の炭素原子を有するアルキニルから独立して選択される。]の一般構造を有するカルボン酸パラジウムである。 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ の水素原子は、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{OH}$ 、ハロゲンなどの別の官能基で置換されていてもよい。特定の実施形態において、カルボン酸パラジウムは、酢酸パラジウム $\text{Pd}(\text{O}-\text{COCH}_3)_2$ である。数 $x$ は、0から2、例えば、0、0.01、0.1、1、1.5、1.57、2.0などの任意の数であってもよい。好ましい実施形態において、パラジウム塩はカルボン酸パラジウムである。

40

#### 【0037】

用語「アルキル」は、全て炭素原子および水素原子で構成されたラジカルを指し、これは、完全に飽和し、式 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ のものである。アルキルラジカルは直鎖状、分岐または環式であってもよい。

#### 【0038】

用語「アルケニル」は、全て炭素原子および水素原子で構成されるラジカルを指し、これは、少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む。アルケニルラジカルは、直鎖状でも分岐していてもよい。芳香環はアルケニルとは考えられない。

50

## 【 0 0 3 9 】

用語「アルキニル」は、全て炭素原子および水素原子で構成されるラジカルを指し、これは、少なくとも 1 個の炭素 - 炭素三重結合を含む。

## 【 0 0 4 0 】

パラジウム塩が分子化合物であることは留意されるべきである。Pd - Pd 結合が分子化合物中に存在してもよい。しかし、パラジウム塩は、ナノ粒子または同様の物質であると考えられるべきでない。塩中のパラジウム原子はゼロ価ではないが、ナノ粒子形態においてはパラジウム原子はゼロ価である。

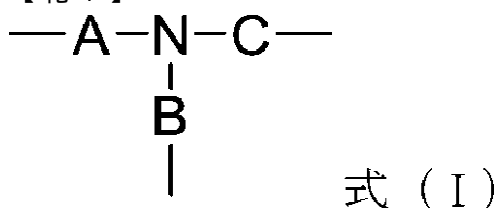
## 【 0 0 4 1 】

有機アミンは錯化剤として機能してもよい。一般に、有機アミンは任意の第一級、第二級または第三級アミンであってもよい。有機アミンはまたモノアミン、ジアミンまたはポリアミンであってもよい。複数の有機アミンの組み合わせも企図される。より具体的には、有機アミンは、式 (I) :

10

## 【 0 0 4 2 】

## 【 化 1 】



20

## 【 0 0 4 3 】

[ 式中、A、B および C は、水素および有機基から独立して選択され、少なくとも 1 つは有機基である。 ] の 1 個、2 個またはそれ以上のアミン基を含んでもよい。第三級アミンが複数のそのようなアミン基を含む場合、窒素原子は互いに直接結合していない。有機基は少なくとも 1 個の炭素原子を含む。例示の有機基は、アルキル、アリール、置換アルキルおよび置換アリールを含む。有機基 A、B および C の任意の 2 個は、環式構造を形成することができる。

## 【 0 0 4 4 】

用語「アリール」は、全て炭素原子および水素原子で構成される芳香族ラジカルを指す。アリールが炭素原子数の範囲に関して記載されるとき、置換芳香族ラジカルを含むと解釈されるべきでない。例えば、語句「6 から 10 個の炭素原子を含有するアリール」は、フェニル基 (6 個の炭素原子) またはナフチル基 (10 個の炭素原子) のみを指すと解釈されるべきであり、メチルフェニル基 (7 個の炭素原子) を含むと解釈されるべきでない。

30

## 【 0 0 4 5 】

用語「置換」は、指名されたラジカル上の少なくとも 1 個の水素原子がハロゲン、ヒドロキシル、メルカプト ( - SH )、- CN、- NO<sub>2</sub>、- COOH および - SO<sub>3</sub>H などの別の官能基で置換されていることを指す。例示の置換アルキル基はペルハロアルキル基であり、ここで、アルキル基の 1 個または複数の水素原子は、ハロゲン原子、例えばフッ素、塩素、ヨウ素および臭素で置き換えられている。前述の官能基の他に、またアリールまたはヘテロアリール基は、アルキルまたはアルコキシで置換されていてもよい。例示の置換アリール基はメチルフェニルおよびメトキシフェニルを含む。

40

## 【 0 0 4 6 】

有機アミンの幾つかの特定の例には、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ジアミノブタン、ジアミノペンタン、ジアミノヘキサン、ジアミノヘプタン、ジアミノオクタン、ジアミノノナン、ジアミノデカン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチ

50

ルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、プロピルブチルアミン、エチルブチルアミン、エチルペンチルアミン、プロピルペンチルアミンおよびブチルペンチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンおよびトリヘキシルアミンが含まれる。

#### 【 0 0 4 7 】

より限定された実施形態において、パラジウム前駆体組成物中に存在する有機アミン（複数可）は水に混和しない。一般に水と混和しない有機アミンは、アミン基当たり少なくとも 8 個の炭素原子を含む。特定の実施形態において、有機アミンはただ 1 個の窒素原子を有する（すなわちモノアミン）。例示の水と混和しない有機アミンは、式  $\text{NH}_2 - \text{R}^3$  [ 式中、 $\text{R}^3$  は 8 から約 18 個の炭素原子を有するアルキル、とりわけ  $\text{R}^3$  が直鎖状アルキル鎖であるものである。 ] の第一級脂肪族アミンを含む。また、式  $\text{NHR}^4\text{R}^5$  [ 式中、 $\text{R}^4$  および  $\text{R}^5$  は、独立して 4 から約 18 個の炭素原子を有するアルキルである。 ] のものなどの幾つかの第二級脂肪族アミンは、水と混和しない。また、式  $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$  [ 式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^8$  は、独立して 3 から約 18 個の炭素原子を有するアルキルである。 ] のものなどの幾つかの第三級脂肪族アミンは、水と混和しない。

10

#### 【 0 0 4 8 】

水と混和しない有機アミンの例には、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、プロピルペンチルアミン、ブチルペンチルアミン、トリブチルアミンおよびトリヘキシルアミンが含まれる。

20

#### 【 0 0 4 9 】

実施形態において、有機アミンは、また、パラジウム塩が有機アミンに「溶解」している溶媒として機能する。有機アミンは、このように液相中になければならない。様々な有機アミンの相異なる融点により、パラジウム前駆体組成物の温度は室温より高くてもよい。例えば、ドデシルアミンは 28 - 30 の融点を有する、ヘキサデシルアミンは 43 - 46 の融点を有する、オクタデシルアミンには 53 の融点を有する。幾つかの実施形態において、有機アミンは、室温未満の融点を含む 50 未満の融点、または 40 未満の融点を有する。言い換えれば、有機アミンは室温で液体である。室温で液体である有機アミンの幾つかの例は、オクチルアミン（ $\text{mp} = -1$  ）、ジアミノプロパン（ $\text{mp} = -12$  ）およびトリプロピルアミン（ $\text{mp} = -94$  ）を含む。液相 / 低融点は一様なパラジウム層を達成するために重要である。前駆体組成物を液体堆積させた後、低融点を有する有機アミンが使用されれば、非晶性層が形成される。他方では、高い融点を有する有機アミンは、前駆体組成物の堆積後に析出し、最終パラジウム層に激しい表面粗さおよび穴を引き起こす恐れがある。実施形態において、パラジウム前駆体組成物の温度は室温から約 80 であってもよい。この温度は、外部熱源なしで、例えば、パラジウム塩と有機アミンの間の発熱反応によって生じる場合がある。

30

#### 【 0 0 5 0 】

幾つかの実施形態において、有機アミンはアミノ酸化合物ではない。言い換えれば、式 ( I ) を参照すると、A、B または C のいずれも -COOH 基で置換されていない。他の幾つかの実施形態において、有機アミンはアミノ酸化合物であってもよい（すなわち、A、B および C の少なくとも 1 つは -COOH で置換されていてもよい。）。

40

#### 【 0 0 5 1 】

より限定された実施形態において、有機アミンは第一級モノアミン、すなわち式  $\text{NH}_2 - \text{R}^3$  [ 式中、 $\text{R}^3$  は、約 5 から約 14 個の炭素原子、または 8 から約 18 個の炭素原子を含む約 2 から約 18 個の炭素原子を有するアルキルである。 ] の化合物である。

#### 【 0 0 5 2 】

理論によって制約されないが、パラジウム塩および有機アミンは、パラジウムアミン錯体を形成すると考えられる。これは、通常、変色によって証明される。例えば、酢酸パラジウムはトルエン中で赤みがかった溶液であるが、しかしオクチルアミンなどの有機アミ

50



ンが加えられると、薄黄色に溶液は変化する。パラジウムアミン錯体は、パラジウム塩を溶解するのを助け、塩の高い装填率を可能にし、その結果、前駆体組成物中のパラジウム含有率を高める。実施形態において、パラジウムアミン錯体は溶解され、結果として得られた前駆体組成物は透明溶液である。組成物がまた、錯体形成しないパラジウム塩分子を含んでもよいことは留意されるべきである。特定の実施形態において、組成物は、パラジウムアミン錯体、および超過量の錯体形成しない形態の有機アミンを含む。

#### 【0053】

他の特定の実施形態において、パラジウムアミン錯体はモノアミンから形成される。詳細には、モノアミンは、式  $\text{NH}_2 - \text{R}^3$  [式中、 $\text{R}^3$  は少なくとも8個の炭素原子を有するアルキルである。] の第一級アルキルモノアミンであってもよい。

10

#### 【0054】

前駆体組成物中のパラジウムおよび有機アミンは錯体を形成する。パラジウムが時には有機合成において触媒として使用されることは留意されるべきである。有機合成反応が有機アミン試薬を含む場合、パラジウム有機アミン錯体は有機反応で形成されてもよい。これは幾つかの態様において本開示と異なる。第一に、合成反応においてパラジウムは触媒として機能するが、本前駆体組成物中のパラジウムはパラジウム層のための金属源を供給し、触媒としては働かない。第二に、合成反応において有機アミンは反応体として機能するが、前駆体組成物中の有機アミンは、錯化剤および/または溶媒として機能する。第三に、パラジウムはその合成反応において触媒量で使用されるが、パラジウム塩は、前駆体組成物の支配的成分の一つにすぎない。一般に、ここでは、前駆体組成物は非触媒組成物である。言い方を変えれば、パラジウムアミン錯体は、2種の反応体から生成物を形成するのに使用されるのではない。用語「非触媒」は、パラジウム前駆体組成物中のパラジウムが触媒として機能しないということを指す。これは、有機アミンが前駆体組成物中の第3の化合物の一部にならないことからわかる。言い換えれば、パラジウム前駆体組成物は、有機アミンに共有結合するようになる化合物を含まない。

20

#### 【0055】

実施形態において、有機アミンとパラジウム塩のモル比は約1:1から約10:1である。より限定された実施形態において、有機アミンとパラジウム塩のモル比は、約1:1から約5:1、または約2:1から約5:1、または約2:1から約3:1である。幾つかの実施形態において、有機アミンとパラジウム塩のモル比は、有機アミン中でのパラジウム塩の良好な溶解を保证するために少なくとも2:1である。

30

#### 【0056】

他の特定の実施形態において、パラジウム塩と有機アミンの特定の組み合わせが企図される。これらの組み合わせにおいて、パラジウム塩および有機アミン中の炭素原子の合計数が組み合わせられ、その合計は10以上である。例えば、パラジウム塩がカルボン酸パラジウム  $\text{Pd}(\text{OOCR}^1)_x(\text{OOCR}^2)_{2-x}$  であり、有機アミンがオクチルアミン  $\text{H}_2\text{N} - \text{R}^3$  である場合、炭素原子の合計数は、 $\text{R}^3$  中の炭素原子 +  $\text{R}^1$  中の炭素原子の  $X$  倍 +  $\text{R}^2$  中の炭素原子の  $(2 - X)$  倍 + 2 である。特定の例として、パラジウム塩が酢酸パラジウム  $\text{Pd}(\text{OCCOH}_3)_2$  であり、有機アミンがオクチルアミンである場合、炭素原子の合計数は12 (酢酸からの4および有機アミンからの8) である。合計数は、パラジウム塩および有機アミンの化学式に基づく。合計数は、パラジウム塩および有機アミンの相対量が違ってても変化せず、2種の原料のモル数または重量パーセントと関係がない。他の実施形態において、パラジウム塩および有機アミン中の炭素原子の合計数は、少なくとも10、または少なくとも11、または少なくとも12である。

40

#### 【0057】

実施形態において、水と混和しない別の有機溶媒が含まれてよく、または、言い換えれば、第2の水と混和しない有機溶媒を使用することができる。所与の有機溶媒がほぼ等しい体積量の水と混合されるとき、静置後相分離が検出されるなら (目視または光散乱もしくは屈折率などの機器のいずれかによって)、溶媒は水と混和しないと考えられる。パラジウム塩、有機アミンおよび結果として得られたパラジウムアミン錯体は、この第2の溶

50

媒中で可溶性でなければならない。例えば、第2の溶媒に加えられる所与の成分の少なくとも0.5重量%の量は、加えた量の少なくとも1重量%または少なくとも10重量%を含め、溶解しなければならない。非可溶性部分は、前駆体組成物から、例えば、濾過によって除去することができる。

【0058】

任意の適切な水と混和しない有機溶媒を、第2の溶媒に使用することができる。幾つかの実施形態において、第2の有機溶媒は、炭化水素溶媒、例えば置換炭化水素または芳香族炭化水素溶媒であってもよい。具体的には、炭化水素溶媒は、少なくとも6個の炭素原子、6から約25個の炭素原子を有する。例示の溶媒は、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、テトラヒドロナフタレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエンなどまたはその混合物を含む。他の実施形態において、第2の有機溶媒はケトン、エステル、エーテルなどである。例示の溶媒には、メチルイソブチルケトン、安息香酸メチル、安息香酸ベンジル、アニソール、シクロヘキサノン、アセトフェノンなどが含まれる。幾つかの実施形態において、第2の有機溶媒は、少なくとも100を含む少なくとも80の沸点を有する。幾つかの特定の実施形態において、第2の溶媒は少なくとも150の高い沸点を有する。

10

【0059】

特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は水を含んではならない。言い換えれば、パラジウム前駆体組成物は水を含まないか、または水を実質的に含まない。しかし、これらの語句が水の絶対的な欠如を必要としないことは留意されるべきである。ある程度の残留水は、様々な原料からの、または周囲/大気条件からの前駆体組成物中に存在してもよい。例えば、オクチルアミンは、通常、最大0.1重量%の含水率の規格で販売され、または、トリブチルアミンは、通常最大0.3重量%の含水率の規格で販売されている。水のこれらの量は残留と考えられるべきであり、そのような量の水を含有する前駆体組成物は、水を実質的に含まないと考えるべきである。

20

【0060】

他の幾つかの実施形態において、水および/または水混和性溶媒は、パラジウム前駆体組成物中に存在してもよい。しかし、水および/または水混和性溶媒の量(重量による)は、幾つかの実施形態において有機アミンの量より少ない。例示の水混和性溶媒には、メタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールなどのアルコール;グリコール、アセトン、テトラヒドロフラン(THF)、ジクロロメタン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、酢酸、アセトニトリルおよびジオキサンが含まれる。水および/または水混和性溶媒(複数可)の任意の適切な濃度が存在してもよい。

30

【0061】

パラジウム塩は、一般に前駆体組成物の約1から約50重量パーセント(wt%)を構成する。より限定された実施形態において、パラジウム塩は、前駆体組成物の約5重量%から約30重量%を構成する。

【0062】

前駆体組成物は、別の金属種、例えば銀(Ag)、金(Au)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、ロジウム(Rh)、コバルト(Co)、亜鉛(Zn)、白金(Pt)などをさらに含むことができる。他方の金属種は、別の出発原料として、例えば金属塩の形態で導入されてもよい。例えば、酢酸銀は、AgPd合金を形成するために酢酸パラジウムと組み合わせ使用することができる。組成物中の追加の金属塩は、例えば、前駆体組成物の約1重量%から約20重量%を含む約0.1重量%から約40重量%の量で存在することができる。しかし、追加の金属塩はパラジウム塩の量より少なくなくてはならない。

40

【0063】

パラジウム前駆体組成物は、30mN/m未満、28mN/m未満、または例えば約23mN/mから約30mN/mを含む33未満mN/mの表面張力を有する。この低い表

50

面張力によって、基材上に形成されるパラジウムの一様な被膜が可能になる。適切な有機アミンまたは第2の水と混和しない有機溶媒の選択によって、所望の表面張力が得られる。パラジウム前駆体組成物は、約0.8から約50cP、または約2から約35cPを含む約0.8から約100cPの粘度を有する。特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は、摂氏25度で約30から32センチポイズ(cP)の粘度を有する。

#### 【0064】

特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は還元剤を含まないか、または還元剤を実質的に含まない。そのような還元剤の幾つかの例は、ギ酸およびギ酸の塩またはエステル、次亜リン酸塩、ヒドラジン、アンモニウム化合物、アミンボラン化合物、アルカリ金属ボロヒドリド、シュウ酸、アルカリまたはアルカリ土類の亜硫酸塩などを含む。

10

#### 【0065】

パラジウム前駆体組成物は、溶液堆積によって感応電極101を形成するために使用することができる。「溶液堆積」および「溶液加工」は、液体を基材に堆積して構造を形成するプロセスを指す。これは真空堆積プロセスと対照的である。また、パラジウム構造を形成する本プロセスは、他の溶液系プロセス、例えば、溶液に浸したままでめっきを必要とし、まためっきで金属被膜を形成するために電流への曝露を必要とする電気めっきとは異なる。本プロセスにはまた、無電解めっきと比較して、幾つかの利点がある。無電解めっきにおいて、パラジウムの堆積は遅く、したがって全体のめっきプロセスは、本開示の溶液堆積プロセスよりはるかに長くなる。無電解めっきは、また溶液中に存在する残留金属により多くの廃棄物を生じる。無電解めっき浴または溶液は、また多くの場合還元剤を含む。さらに、本プロセスは、パラジウムが例えばインクジェット印刷によって堆積される場所の微調整を可能にする。言い換えれば、本プロセスを使用して、離散的な位置のパターン化パラジウム構造を形成することは容易である。対照的に、無電解めっきにおける金属堆積は、溶液中に浸される全ての表面で起こる。めっきすべきでない表面のマスキングは、複雑で時間のかかる処置である。しかしながら、必要なら本プロセスは電気めっきまたは無電解めっきと組み合わせて使用することができる。

20

#### 【0066】

例示の溶液堆積プロセスには、浸漬塗工、スピンコーティング、吹付塗工、フレキソ印刷、オフセット印刷、エアゾールジェット印刷またはインクジェット印刷（この場合、パラジウム前駆体組成物がインクジェットの印字ヘッドによって基材に放出される）が含まれる。ある種のプロセスは、基材に構造または膜を形成するためにパラジウム前駆体組成物を用いて基材を溶液堆積させる工程を伴う。実施形態において、その構造または膜は、約10ナノメートルから約30マイクロメートルまたは約50nmから約5マイクロメートル、または約80nmから約1マイクロメートルを含む約10nmから約50マイクロメートルの厚さを有する。例えば、パラジウム前駆体組成物が堆積される基材として電解質層104を使用することができる。

30

#### 【0067】

次いで、先に堆積したパラジウム前駆体組成物は加熱されて基材にパラジウム層を形成する。加熱によってパラジウムアミン錯体またはパラジウム塩を熱分解させて固体パラジウム層を形成する。対照的に、無電解めっきにおいては、パラジウム塩または錯体は化学的にパラジウムに還元される。加熱は約195から約300の温度で実施されてもよい。他の実施形態において、加熱は、約200から約280の温度で約2分から約24時間、または約200から約250で約2分から約12時間実施される。使用される基材に関係なく、加熱温度は、望ましくは先に堆積した層（複数可）または基材（単層基材も多層基材も）の特性の逆転を引き起こさない温度である。加熱は、パラジウム層の大きさおよび加熱法に応じて最大30分の時間実施されてもよく、0.1秒もの短い間であってもよい。加熱は、空气中、酸素雰囲気中、不活性雰囲気中（例えば窒素またはアルゴン下で）、または還元雰囲気（例えば1から約20体積パーセントの水素を含有する窒素下で）中で実施することができる。加熱はまた、常圧大気下で、または減圧下、例えば約1000ミリバールから約0.01ミリバールで実施することができる。加熱技法の例

40

50

は、熱による加熱（例えば、ホットプレート、オープンおよびバーナー）、赤外線（「IR」）放射、レーザー光線、フラッシュ光、マイクロ波放射、UV放射またはその組み合わせを含んでもよい。加熱を実施することができる雰囲気の種類は、金属酸化層がパラジウム感応電極上に所望されるか、どの種類の金属酸化物が使用されるかに依存し得る。パラジウムおよび酸化パラジウムを含む層については、空気または酸素の雰囲気を使用することができる。

#### 【0068】

図1において、アクセスホール102がパラジウム感応電極101中に存在することが注目される。これらの穴は硬化後パラジウム膜に穴を作ることにより形成することができる、または、そこに穴が既に存在する層を形成するようにパラジウム前駆体組成物を堆積することができる。

10

#### 【0069】

加熱中に、幾つかの実施形態においてはパラジウム有機アミン錯体の少なくとも一部は、まずパラジウムナノ粒子をインサイチューで形成する。これらのパラジウムナノ粒子は、続いて連続的で一様なパラジウム層へ融合する。パラジウムナノ粒子が形成されるこの中間段階は、最終パラジウム膜の均一性を高める。これは、パラジウム塩が中間ナノ粒子形態を通過せずに直接パラジウム層に堆積する従来の無電解めっきプロセスとは異なる。さらなる実施形態において、パラジウム有機アミン錯体の大半はインサイチューでパラジウムナノ粒子を形成する。パラジウムナノ粒子の形成は、堆積したパラジウム有機アミン錯体の加熱での変色によって証明される。黒色が、多くの場合、銀色の金属パラジウム層の形成前に観察されるが、これはパラジウムナノ粒子中間体が加熱段階中に形成されたことを示す。

20

#### 【0070】

パラジウム層を形成するためにパラジウム前駆体組成物が加熱されるときには、前駆体組成物の温度が溶液堆積中の前駆体組成物の温度を超えることは注目されるべきである。先に論じたように、前駆体組成物の温度は、有機アミンが溶液堆積中に液相中にあることを保証するために室温より高くてもよい。

#### 【0071】

本明細書において記載される堆積プロセスはまた、繰り返して感応電極101のためのより厚いパラジウム層を組み立てることができる。例えば、実施形態において、最終層の厚さはまた、約10ナノメートルから約50マイクロメートル、または約50ナノメートルから約30マイクロメートル、または約50nmから約5マイクロメートル、または約80nmから約1マイクロメートルであってもよい。この点に関しては、複数の溶液堆積段階を1つの連続加熱で実施して最終層を形成してもよい。代替として、溶液堆積および加熱の段階を複数回繰り返して幾つかのより薄い層から厚い層を構築することができる。

30

#### 【0072】

特に、本明細書において記載される堆積プロセスおよび組成物を使用して製造されたパラジウム層の表面粗さは、他のプロセスによって製造されたそれより小さいと考えられる（言い換えると、パラジウム層は高い表面平滑度を有する。）。実施形態において、結果として得られた、感応電極101のパラジウム層は、20ナノメートル（nm）以下の表面粗さまたは10nm以下の表面粗さを含む50nm以下の表面粗さを有する。代替として、パラジウム層の表面粗さと厚さの間の比は、1/10以下（すなわち0.1:1以下）または1/20以下（すなわち0.05:1以下）の範囲を含む1/5以下（すなわち0.2:1以下）の範囲であってもよい。表面粗さは二乗平均平方根（rms）法によって求められる。手短に言えば、表面粗さは層上の数点で測定される。報告された表面粗さは、測定値の平方の相加平均（アベレージ）の平方根である。

40

#### 【0073】

加熱前に、パラジウム塩またはパラジウムアミン錯体を含有する構造または膜は、電氣的に絶縁されてよく、または非常に低い電気伝導率を有していてもよい。加熱の結果、パラジウムの電気伝導性の層が生じる。加熱によって製造されたパラジウム層の導電率は、

50

例えば、約 100 シーメンス / センチメートル (「S / cm」) を超え、約 1000 S / cm を超え、約 2,000 S / cm を超え、約 5,000 S / cm を超え、または約 10,000 S / cm を超え、または 50,000 S / cm を超える。

【0074】

幾つかの実施形態において、還元剤は、感応電極として使用されるパラジウム層を調製し、得るために必要ではないことがある。そのため、そのような還元剤はパラジウム前駆体組成物中に存在せず、追加の加工段階として別々に加えられない。

【0075】

特定の実施形態において、パラジウム前駆体組成物は、本質的に 1 種または複数のパラジウム塩および 1 種または複数の有機アミンからなる。前駆体組成物は、溶液加工可能であることを基本的特徴とする。前駆体組成物は還元剤を含まない。特定の実施形態において、有機アミンは第一級モノアミンである。

【0076】

一実施形態において、感応電極は 50 原子パーセント (at %) を超える酸化パラジウムを含む。他の実施形態において、感応電極は、80 at % 超、または 90 at % 超いずれかの酸化パラジウムを含む。原子百分率は、互いの種類の原子の比である。酸化パラジウムは、溶液堆積したパラジウム前駆体組成物の熱分解中のパラジウムと一緒に形成されてもよい。

【0077】

pH センサーを作るために様々なプロセスが企図される。上記のように、パラジウム前駆体組成物で電解質層を溶液塗工し、次いで、加熱してパラジウムでできた感応電極を形成することによって感応電極を作ることができる。代替として、パラジウム膜を、シリコン、ガラスまたはプラスチックなどの基材に形成し、次いで基材から取り出し、電解質層にあてがうことができる。絶縁体層 103 は独立して接合することができ、または電解質層 104 と一緒に接合することができる。次いで、対極 105 を施して pH センサーを形成することができる。

【0078】

対極 105 もまたパラジウム電極であってもよい。代替として、対極は、他の電気伝導性材料からも作られてもよい。これらの材料は、例えば、薄い金属膜、導電高分子膜または導電インクもしくはペーストでできた導電膜であってもよい。電極材料の他の例は、アルミニウム、金、銀、クロム、亜鉛、インジウム、亜鉛ガリウム酸化物、インジウムスズ酸化物および酸化パラジウム、インジウムアンチモン酸化物などの導電性金属酸化物、ポリスチレンスルホナート - ドープポリ (3,4 - エチレンジオキシチオフェン (PSS - PEDOT) などの導電性高分子、およびカーボンブラック / グラファイトで構成された導電インク / ペーストを含むがこれらに限定されない。対極は、金属または導電性金属酸化物の真空蒸着スパッタ、従来のリソグラフィーおよびエッチング、化学気相成長、スピノコーティング、注型、印刷または他の堆積プロセスによって調製することができる。

【0079】

特定の実施形態において、パラジウム塩は酢酸パラジウムであり、前駆体組成物の約 5 重量 % から約 30 重量 % を含む。有機アミンはオクチルアミンまたはデシルアミンのいずれかである。

【0080】

パラジウムは、取得および製作の両方で金の安価な代替として役立ち、より良好な接着性および機械的歪み耐性を示す。その前駆体形態において、パラジウムはパターン化電極に印刷することができる。パラジウム電極はまた、金電極より改善された感度、良好な信頼性および短い応答時間を示す。

【0081】

電解質層 104 は、安定なイオン性組成物で飽和した固体またはゲルであってもよい。典型的な電解質層は KCl または AgCl<sub>2</sub> で飽和している。

【0082】

10

20

30

40

50

対極は、安定で明確な電気化学電位を有する。理想的には、対極はゼロインピーダンスを有するべきであり、対極の電位は、電解質組成物に関係なく一定であるべきである。基準水素電極の他に、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$  電極は、電解質に接した塩素化銀ワイヤーからなる、最もよく知られている参照電極である。対極の他の例は、カロメル（水銀系）、 $\text{SCE}$  および  $\text{Cu} / \text{CuSO}_4$  を含む。

#### 【0083】

結果として得られた pH センサーは幾つかの利点：1) 単純な構造設計；2) 小型化プロセスとの適合性；3) 改善された感度；4) Pd 金属のより良好な接着性および機械的歪み耐性によるより良好な信頼性；および 4) より安い材料費（Pd 対 Au）および印刷によるより単純な製作プロセスによる低い製作費を有する。

10

#### 【0084】

高感度、より短い応答時間、非常に良好な可逆性、安定性および再現性を示すデバイスが製作されている。実施形態において、本センサーは、少なくとも  $40 \text{ mV} / \text{pH}$  の感度および 200 秒以下の応答時間を有する。他の実施形態において、本センサーは、100 秒以下の、または 60 秒以下の応答時間を有する。より限定された実施形態において、本センサーは、少なくとも  $50 \text{ mV} / \text{pH}$ 、または少なくとも  $60 \text{ mV} / \text{pH}$ 、または少なくとも  $70 \text{ mV} / \text{pH}$  の感度を有する。さらなる実施形態において、本センサーは、2 から 12 の pH 範囲で少なくとも 95 % の直線性、または 2 から 12 の pH 範囲で少なくとも 99 % の直線性、または 2 から 12 の pH 範囲で少なくとも 99.9 % の直線性を有する。またさらなる実施形態において、本センサーは、4 から 10 の pH 範囲で少なくとも 99.99 % の直線性を有する。

20

#### 【0085】

デバイスの感度および直線性は、pH 値の関数として電位をプロットすることにより得られる。勾配は感度であり、より高い感度はより大きな絶対的勾配によって示される。線形の式にデータ点をあてはめると、直線性は  $r^2$  の値である。

#### 【0086】

pH センサーは、着用可能な医療デバイスの一部として複雑な健康状態および治療を受けている患者の連続監視に使用されてもよい。デバイスは、pH センサー、プリアンプおよび分析計 / 発信機を含んでもよい。他の機器はまた医療デバイスの一部であってもよい。

30

#### 【0087】

以下の実施例は本開示をさらに例証する目的のためである。実施例は単に例証であり、本開示に従って作られたデバイスを前述の材料、条件またはプロセスパラメーターに限定することを意図するものではない。

#### 【実施例 1】

#### 【0088】

パラジウム前駆体組成物を、6.0 グラムのオクチルアミンおよび 1.5 グラムのトルエンに 2.5 グラムの酢酸パラジウムを溶解することにより調製した。0.2  $\mu\text{m}$  注射器フィルターに通して濾過した後、組成物をスライドガラス上に被覆し、次いで、摂氏 195 度で約 2 から約 5 分間アニールして厚さが約 100 ナノメートル (nm) である導電性パラジウム膜を得た。空气中でアニールしたとき、少量の酸化パラジウムが形成し得ることは注目されるべきである。電極としてパラジウム膜を使用することができた。

40

#### 【0089】

イソプロパノール中の市販  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子分散液を使用し、500 - 1000 rpm でスピンコーティングすることによってパラジウム電極に金属酸化物層を形成した。 $\text{TiO}_2$  膜を乾燥し、摂氏 200 度で 2 時間焼成して層を凝縮した。

#### 【0090】

$\text{TiO}_2$  層を有するおよび有しない真空蒸着した Au 電極 (5 - 10 nm の Cr 接着層を有する) および銀電極 (市販銀ペーストから被覆) を調製し、パラジウム電極と比較するための対照として使用した。

50

## 【 0 0 9 1 】

電極は、 $\text{Ag} / \text{AgCl}$ を含む対向参照電極と一緒に  $\text{pH}$  緩衝溶液に浸した。感応電極と対極の間の電位（開放電圧）を、4、7および10の異なる  $\text{pH}$  値で測定した。結果は、以下の表1に提示する。

## 【 0 0 9 2 】

【表1】

試料	感度 ( $\text{mV} / \text{pH}$ )	直線性 (%)	反応
$\text{Ag}$	—	—	$\text{pH}$ 応答なし； $\text{pH}$ 4および $\text{pH}$ 10は同様の値を与え $\text{pH}$ 7は異なっていた。
$\text{Ag} + \text{TiO}_2$	2	91.19	非常に小さい応答
$\text{Au}$	23	99.31	文献結果と同等の応答 ( $26 \text{ mV} / \text{pH}$ )
$\text{Au} + \text{TiO}_2$	24	90.54	$\text{Au}$ 電極から $\text{TiO}_2$ 剥離
$\text{Pd}$	41.2	95.10	繰り返し精度を有する良好な可逆性；良好な安定性および再現性、 $\text{Au}$ より短い応答時間
$\text{Pd} + \text{TiO}_2$	45.6	99.10	改善された感度

10

## 【 0 0 9 3 】

銀を電極として使用したとき、 $\text{pH}$  応答は観察されなかった。金属酸化物層 ( $\text{TiO}_2$ ) を銀に被覆した後、小さい応答が得られた。金電極は銀よりはるかに良好な感度を示した。しかし、金は非常に柔らかく、基材に十分に接着せず、金属酸化物に十分に接着しない。驚いたことに、パラジウム電極は  $41 \text{ mV} / \text{pH}$  の高感度を有していた。デバイスはまた良好な可逆性を示し；酸性溶液から塩基性溶液、または逆に塩基性溶液から酸性溶液への多数の掃引サイクル中に変化はほとんどないし全く観察されなかった。

20

## 【 0 0 9 4 】

図4は、金属酸化物層がないパラジウム電極の電位対時間を示すグラフである。最大電位値の90%を達成するのに必要とする時間として定義される応答時間は、約200秒以下で、金電極（約400秒）のその2倍速い。標準偏差は  $10 \text{ mV}$  未満であった。 $\text{TiO}_2$  層の付加は感度をさらに高めた。

## 【実施例2】

30

## 【 0 0 9 5 】

実施例1のパラジウム前駆体組成物を、200および250度に異なるアニール時間：4分、24時間、48時間加熱したスライドガラスに被覆した。層の表面およびバルク中の  $\text{PdO}$  の量は  $\text{XPS}$  分析を使用して検出した。異なる電極の感度および直線性試験の結果を以下の表2に示す。

## 【 0 0 9 6 】

【表2】

記号	アニール温度	アニール時間	表面の $\text{PdO}$ (%)	バルク中の $\text{PdO}$ (%)	感度 ( $\text{mV} / \text{pH}$ )	直線性
A	200	4分	27.8	18.3	54.5	0.9988
B	200	24時間	82.1	46.9	70.3	0.9995
C	200	48時間	98.3	49.3	67.5	0.9994
D	250	4分	88.8	25.6	65.6	0.9995
E	250	24時間	96.6	49.3	58.8	0.9993
F	250	48時間	99.9	53.0	65.0	0.9996

40

## 【 0 0 9 7 】

表2に見られるように、 $\text{PdO}$  の量はアニール時間およびアニール温度の上昇とともに増加した。これらの電極を使用して  $\text{pH}$  センサーを作り測定もした。高い感度および直線

50

性が観察された。典型的な応答は、図 5 に示し、 $0.9999$  の優れた直線性を有する  $71\text{ mV} / \text{pH}$  の高感度を例証する。

【 図 1 】

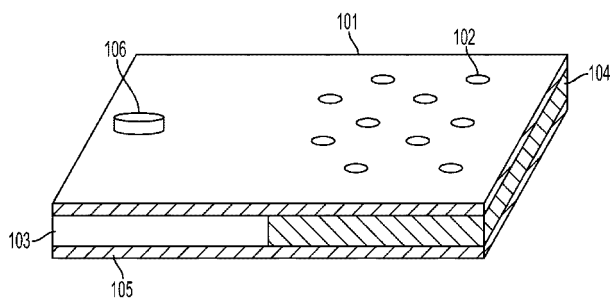


図 1

【 図 2 】

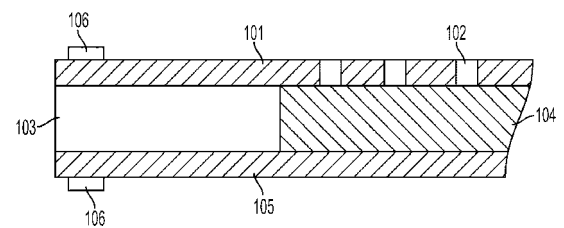


図 2

【 図 3 】

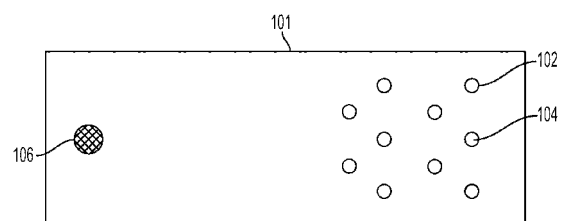


図 3



【 図 4 】

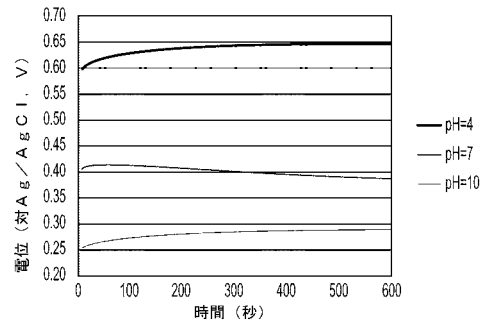


図 4

【 図 5 】

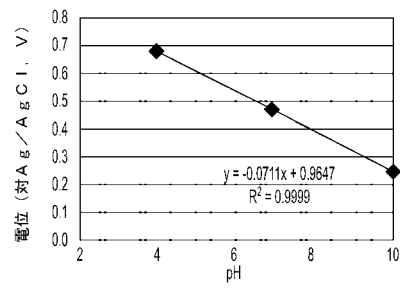


図 5