

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4126693号  
(P4126693)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月23日(2008.5.23)

(51) Int. Cl.

F I

GO 1 N 27/333 (2006.01)  
GO 1 N 27/30 (2006.01)

GO 1 N 27/30 3 3 1 M  
GO 1 N 27/30 3 3 1 A  
GO 1 N 27/30 3 3 1 Z  
GO 1 N 27/30 3 3 1 F  
GO 1 N 27/30 3 3 1 C

請求項の数 6 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-241068 (P2002-241068)  
(22) 出願日 平成14年8月21日(2002.8.21)  
(65) 公開番号 特開2004-77394 (P2004-77394A)  
(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)  
審査請求日 平成17年8月3日(2005.8.3)

(73) 特許権者 592254526  
学校法人五島育英会  
東京都渋谷区道玄坂1丁目10番7号  
(74) 代理人 100095407  
弁理士 木村 満  
(72) 発明者 秋谷 昌宏  
東京都世田谷区玉堤1-28-1 武蔵工業大学内  
  
審査官 榎本 吉孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バイオセンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

絶縁基板と、該絶縁基板上に薄膜堆積法で形成された金属電極と、該金属電極上に形成された感応膜と、を備え、

前記絶縁基板は、その表面の凸凹のピーク間隔が10nm以下の平坦さを有し、

前記金属電極は、前記絶縁基板の平坦面上に直接形成されており、

前記感応膜は、前記金属電極上に直接形成されており、単分子膜から構成され、

前記金属電極は、前記感応膜が形成された面の凸凹のピーク間隔が10nm以下で、且つ、前記感応膜を構成する分子の分子間隔と等しいかより小さい、

ことを特徴とするバイオセンサ。

【請求項2】

前記薄膜堆積法は、真空蒸着法、スパッタリング、有機金属化学的気相成長法のいずれかを含む、ことを特徴とする請求項1に記載のバイオセンサ。

【請求項3】

絶縁基板と、該絶縁基板上に電気メッキで形成された金属電極と、該金属電極上に形成された感応膜と、を備え、

前記絶縁基板は、その表面の凸凹のピーク間隔が10nm以下の平坦さを有し、

前記金属電極は、前記絶縁基板の平坦面上に直接形成されており、

前記感応膜は、前記金属電極上に直接形成されており、単分子膜から構成され、

前記金属電極は、前記感応膜が形成された面の凸凹のピーク間隔が10nm以下で、且

つ、前記感応膜を構成する分子の分子間隔と等しいかより小さい、  
ことを特徴とするバイオセンサ。

【請求項 4】

前記金属電極は、1 nm乃至100 μmの厚さを有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のバイオセンサ。

【請求項 5】

前記感応膜は、ラングミュア・ブロジェット法を用いて作られた膜から構成されている、ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のバイオセンサ。

【請求項 6】

前記金属電極はチタンを含み、前記感応膜は、Di Octadecyldimethyl Ammonium Bromideを含む、ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のバイオセンサ。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、味覚センサ、臭いセンサなどの化学センサ或いはバイオセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、化学センサとして、PH（ペーハ）センサ、イオンセンサ、酵素センサなどが知られている。これらは高選択性であるが、多数の物質で構成された味覚や臭覚に対して広範囲にわたり十分な感度を得ることは難しい。 20

これに対し、LB膜（ラングミュア・ブロジェット法を用いて作られた膜）や人工脂質膜などを用いた味覚センサは、化学センサに比べれば選択性は低い但種々の味覚に対し応答を示す。特に、LB膜は単分子膜を常温、常圧の環境下で高い秩序で配列、配向制御が可能であり、人体の舌の構造に類似しているため、センサの膜物質として有望視されている。LB膜に用いられる有機膜としては、種々のものが考えられるが、単体の膜で広範囲の味覚に同程度に感度良く応答を示すものは現在のところ存在しない。そこで、限られた味覚の範囲で感度の良い特性を示すいくつかのLB膜を組み合わせて広い範囲の味覚の認識を得る方法が最適である。

【0003】

図7は、従来のLB膜を用いた味覚センサの構造を示す。 30

図示するように、絶縁性の基板1の上には、センサを構成する電極3が配置されている。電極3の上には、LB膜4が堆積されている。エポキシ樹脂などの絶縁性樹脂5で電極3と基板1とが固着され且つ電氣的に分離されている。また、電極3からは、リード線6が引き出されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

味覚センサの電極3の材質としては、感度の観点から、主に金、銀、白金、パラジウムなどの貴金属、特に、銀又は塩化銀が使用されている。しかし、貴金属は、他の金属に比べて高価であり、センサ自体の価格を上昇させるという問題がある。

貴金属のなかでも、電極として最も特性に優れた銀は、他の金属に比べて加工が困難である。このため、従来、味覚センサを構成するために1mm程度の厚さの銀板を用意し、これを基板1に絶縁性樹脂5などで貼り付けている。しかし、このような構成の味覚センサは量産に適しておらず、また、加工精度が低く、素子間で性能のばらつきが大きいという問題がある。 40

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係るバイオセンサは、絶縁基板と、該絶縁基板上に薄膜堆積法で形成された金属電極と、該金属電極上に形成された感応膜と、を備え、前記絶縁基板は、その表面の凸凹のピーク間隔が10 nm以下の平坦さを有し、前記金属電極は、前記絶縁基板の平坦面上に直接形成されており、前記感応膜は、前記金 50

属電極上に直接形成されており、単分子膜から構成され、前記金属電極は、前記感応膜が形成された面の凸凹のピーク間隔が10nm以下で、且つ、前記感応膜を構成する分子の分子間隔と等しいかより小さい。上記の薄膜堆積法は、真空蒸着法、スパッタリング、有機金属化学的気相成長法等である。

【0006】

上記目的を達成するため、本発明の第2の観点に係るバイオセンサは、絶縁基板と、該絶縁基板上に電気メッキで形成された金属電極と、該金属電極上に形成された感応膜と、を備え、前記絶縁基板は、その表面の凸凹のピーク間隔が10nm以下の平坦さを有し、前記金属電極は、前記絶縁基板の平坦面上に直接形成されており、前記感応膜は、前記金属電極上に直接形成されており、単分子膜から構成され、前記金属電極は、前記感応膜が形成された面の凸凹のピーク間隔が10nm以下で、且つ、前記感応膜を構成する分子の分子間隔と等しいかより小さい。

10

【0007】

上述の金属電極は、例えば、1nm乃至100 $\mu$ mの厚さを有する。

【0009】

前記感応膜は、例えば、LB膜(ラングミュア・プロジェクト法を用いて作られた膜)から構成される。

【0010】

例えば、前記金属電極はチタンから構成され、前記感応膜は、Di Octadecyldimethyl Ammonium Bromideから構成される。

20

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態に係るバイオセンサを、バイオメテックセンサの一種である味覚センサを例に図面を参照して説明する。

【0012】

図1(a)と(b)は、この発明の実施の形態に係る味覚センサの正面図と側面図である。

図1(a)、(b)に示すように、味覚センサは、絶縁基板11と、該絶縁基板11上に直接形成された金属電極13及び引出電極15と、金属電極13上に配置されたLB膜17とから構成されている。

30

【0013】

絶縁基板11は、ガラス基板又は高抵抗シリコン基板から構成される。

【0014】

金属電極13及び引出電極15とは、チタン(Ti)、クロム(Cr)等の高融点金属、金(Au)、白金(Pt)等の貴金属、アルミニウム(Al)、銅(Cu)等から構成され、薄膜堆積法、具体的には、真空蒸着などのPVD(Physical Vapor Deposition)により堆積・形成されている。金属電極13は、例えば、縦横5~10mm、厚さ1nm~100 $\mu$ m程度のサイズで、その表面の粗さ(金属電極13の表面の凸凹のピーク間隔)は、図2に拡大して示すように、10nm以下に設定されている。

【0015】

LB膜(Langmuir-Blodgett film)17は、ラングミュア・プロジェクト法を用いて作られた、単分子膜を配向配置させた膜であり、分子間隔が10nm程度の分子構造を有する。図2に拡大して模式的に示すように、金属電極13の表面の平均粗さは、LB膜17の分子間隔と等しいかより小さい値を有する。

40

【0016】

次に、上記構成の味覚センサの製造方法を説明する。

まず、複数の絶縁基板11を形成可能なサイズの前板を用意する。この前板の表面粗さは、最終的に要求される金属電極13の表面粗さよりも小さい10nm程度以下が望ましい。

【0017】

50

続いて、図3(a)に示すような、金属電極13及び引出電極15に対応する開口114がマトリクス状に形成されたマスク113を、図3(b)に示すように原板111上に載置する。

【0018】

次に、前述の高融点金属、アルミニウム(AI)、貴金属等の蒸発源115を備える真空蒸着装置のチャンバ119内に、図3(c)に示すように、マスク113が装着された原板111をセットする。続いて、減圧下で、蒸発源115をヒータ117により加熱・蒸発させ、蒸発源115から蒸発した金属を原板111上に1 $\mu$ m程度付着・堆積させ、マトリクス状に配置された金属電極13と引出電極15とを形成する。

【0019】

次に、Langmuir-Blodgett film(LB)法により、水面などに展開された単分子膜をマトリクス状に形成された各金属電極13上に、所定層数移し取ることにより、マトリクス状に形成された金属電極13それぞれの上に、LB膜17を一括して堆積する。

次に、原板111を、各絶縁基板11に切り出して、個々の味覚センサを完成する。

【0020】

この製造方法によれば、真空蒸着法により、高品質で、表面が平坦で且つ薄い金属電極13及び引出電極15とを絶縁基板11上に直接形成することができる。このため、金属電極13とLB膜17との間の親和性に優れ、感度(最大膜電位と応答速度)の良好な味覚センサを製造することが可能である。また、金属電極13の材料として貴金属を使用する場合でも、従来に比して薄い膜が形成可能であり、電極13のコストを抑え、ひいては、センサ全体のコストを抑えることが可能となる。さらに、1回の製造プロセスで、原板に複数の味覚センサを形成することができる。

【0021】

(第2の実施の形態)

前記第1の実施の形態においては、薄膜堆積法により金属電極13を製造するためのPVDの一例として、真空蒸着を用いる例を説明した。真空蒸着に代えて、スパッタリングを使用することにより、より高感度の味覚センサを製造可能である。スパッタリングにより形成する電極としては、上記のチタン(Ti)、クロム(Cr)、アルミニウム(AI)、金(Au)、白金(Pt)等の金属の他、銅(Cu)、タングステン(W)、タンタル(Ta)等の電極を形成することができる。このスパッタリング、例えば、これらの材料から形成されるターゲットに電子線を照射することにより、これらの原子を堆積することによっても、表面粗さが小さく高品質の電極13の形成が可能である。これにより、より一層、LB膜17との親和性に優れ、高感度(高最大膜電位と高応答速度)のセンサを大量生産することが可能である。この例の場合も、電極13の膜厚は、10nm~100 $\mu$ mで、その平坦度は10nm以下であることが望ましい。

【0022】

(第3の実施の形態)

前記第1及び第2の実施の形態においては、金属電極13を製造するためにPVDを使用する例を示したが、例えば、CVD(Chemical Vapor Deposition)を使用することも可能である。CVDは、タングステン(W)、タンタル(Ta)等の電極を形成する場合に優れている。このCVDによっても、従来の銀板電極に比べて、表面粗さが小さく高品質の金属電極13の形成が可能であり、LB膜17との親和性に優れ、高感度のセンサを製造することが可能である。この例の場合も、電極13の膜厚は、10nm~100 $\mu$ mで、その平坦度は10nm以下であることが望ましい。

【0023】

(第4の実施の形態)

金属電極13を製造するためにMOCVD(Metal Organic Chemical Vapor Deposition)を使用することも可能である。この場合も、上記のいずれの金属を形成することも可能である。

【0024】

10

20

30

40

50

(第5の実施の形態)

金属電極13を製造するために電気メッキを使用することも可能である。この場合、シード層を蒸着法を使用して形成し、このシード層に電圧を印加しつつ金属電極13形成領域をメッキ槽に浸し、電気メッキを行う。このメッキ法により形成する電極の材料としては、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、銀(Ag)が優れている。

【0025】

(第6の実施の形態)

上記実施の形態においては、感応膜としてLB膜を使用する例を示したが、ポリ塩化ビニール(PVC)、人工脂質膜などを使用することも可能である。これらの感応膜を使用する場合にも、感応膜を構成する分子の分子間隔と金属電極13の表面粗さとは、表面粗さが分子間隔とほぼ等しいかより小さいことが望ましい。

【0026】

【実施例】

(実施例1)

以下、この発明の第1の実施の実施の形態に基づく実施例を説明する。

まず、ガラスからなる絶縁基板11上に、真空蒸着法により、金属電極13を、引出電極15と一体に、厚さ1 $\mu$ m、10mm $\times$ 10mmに形成した。

【0027】

一方、膜物質として、Di Octadecyldimethyl Ammonium Bromide(以下、DOABr)を使用し、また、ポリイオンコンプレックス法で使用する下層の高分子としてPotassium Poly-vinyl Sulfate(以下、PVSK)を使用して、10層に堆積したLB膜17を生成した。

【0028】

一方、測定系としては、味覚センサ及び参照電極間に発生する電位差を測定する静止膜電位測定法に基づき、図4に示す測定系を使用した。

まず、基準溶液(10mM KCl溶液)における膜電位差の測定を行い、次に、安定状態(膜電位1mV/5min)に移行後、呈味物質として酸味物質である酢酸溶液(25において、10mM KCl溶液に酢酸を飽和させたもの)をシリンジなどで滴下し、再び安定状態に移行した後、測定を終了とした。また、センサは、純水に20分間浸漬して、これを洗浄した。センサの応答例を図5に示す。図より滴下時からのピーク値を最大膜電位、ピーク値を取るまでの時間を応答時間とし、2つのパラメータを使用した応答評価を行った。

【0029】

図6に、チタン電極と金電極を用いたセンサの膜電位と応答時間と、滴下量との関係を示す。また、比較例として、従来の厚さ1mmの銀板電極をエポキシ樹脂を用いて基板に固定したタイプのセンサの膜電位と応答時間とを示す。

図示するように、本実施例のセンサは、金属電極の材質が、チタン電極の場合も金電極の場合も、従来のセンサに対して優れた膜電位と高速応答時間を示す。特に、チタン電極は、高い膜電位を示し、濃度に依存しない比較的高速な応答特性を示すことが確認された。

【0030】

(実施例2)

以下、この発明の第1の実施の実施の形態に基づく実施例を説明する。

センサの形状は、第1の実施例のセンサと同一とし、チタン(Ti)と金(Au)の金属電極13を、電子線照射によるスパッタリングにより形成した。一方、LB膜17の構成は、第1の実施例と同一である。

この実施例では、金属電極13がチタンの場合も金の場合も、第1の実施例よりも、高い最大膜電位と速い応答速度を得ることができた。

【0031】

第1及び第2の実施例により、薄膜成長法、特に、スパッタリングによる電極形成とLB膜との組み合わせにより、高感度で、高速応答性を有する味覚センサを得ることが確認された。

【0032】

10

20

30

40

50

従来、味覚センサの最大膜電位については注目されていたが、応答速度についての検討はあまりなされていなかった。実用に値する応答速度は、0.5秒程度と解釈されるが、本発明のセンサによりこの要求が充足されることが確認された。

【0033】

なお、この発明は、上記実施の形態及び実施例に限定されず、種々の変形及び応用が可能である。例えば、上記金属電極の製造方法を臭覚センサの金属電極の形成、例えば、水晶振動子の表面電極の形成に使用することも可能である。

【0034】

また、LB膜の材質なども任意であり、例えば、ポリイオンコンプレックス法で使用する下層の高分子として、PVSKに代えて、或いは、PVSKと共にChondroitin Sulfate A sodium Salt (Chondroitin)を使用すること等も可能である。

10

【0035】

【発明の効果】

この発明によれば、高感度で高速応答性を有するバイオセンサを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る味覚センサの構成を示す図である。

【図2】金属電極とLB膜との関係を示す図である。

【図3】味覚センサの製造工程を説明するための図である。

【図4】測定系を説明するための図である。

【図5】応答特性の例を示す図である。

20

【図6】実施例に係るセンサの感度と応答速度を示す図である。

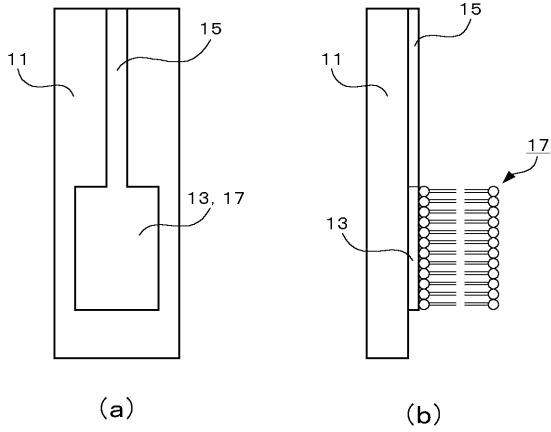
【図7】従来のも味覚センサの構成を示す図である。

【符号の説明】

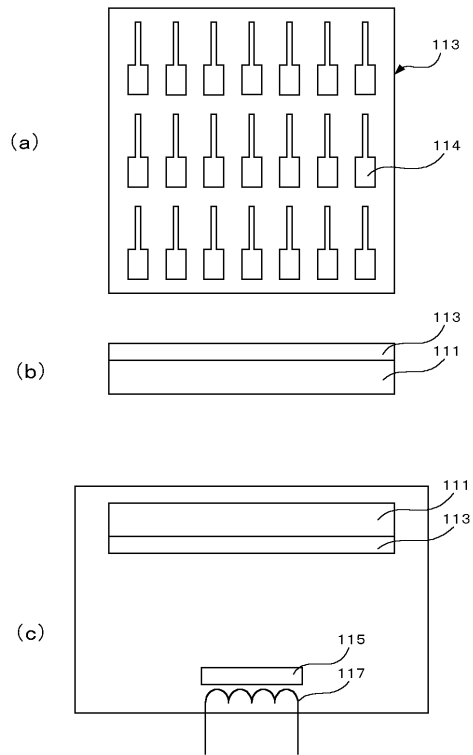
- 1 1 絶縁基板
- 1 3 金属電極
- 1 5 引出電極
- 1 7 LB膜
- 1 1 1 原板
- 1 1 3 マスク
- 1 1 4 開口
- 1 1 5 蒸発源
- 1 1 7 ヒータ
- 1 1 9 チャンバ

30

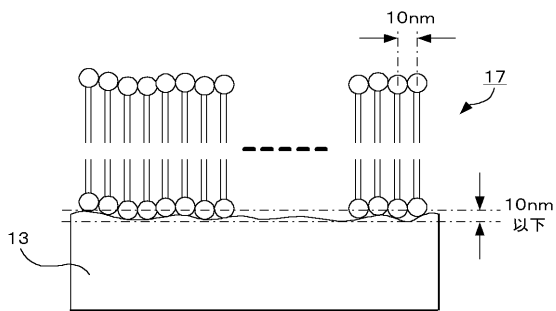
【図1】



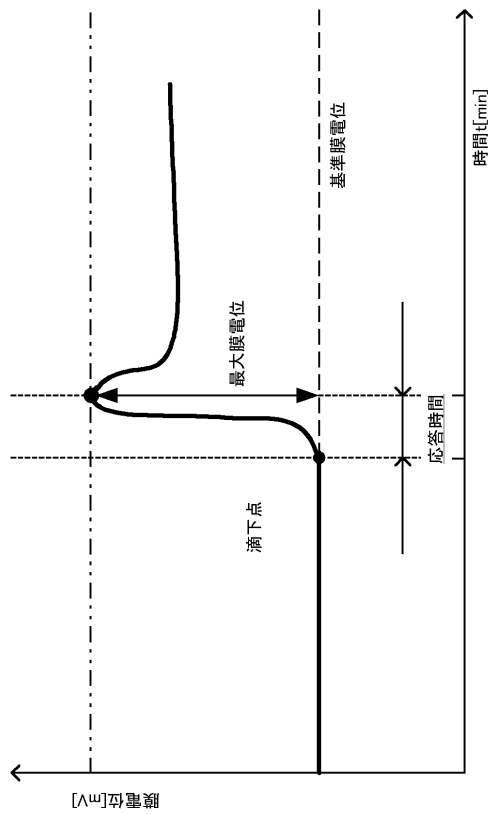
【図3】



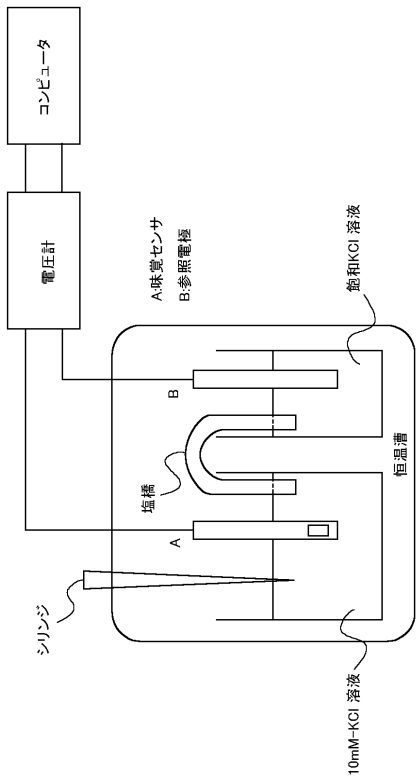
【図2】



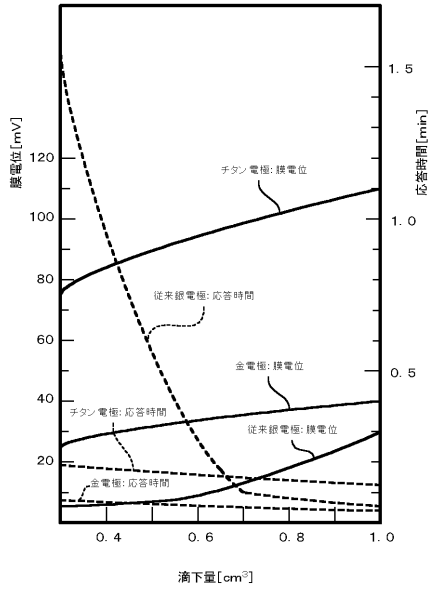
【図5】



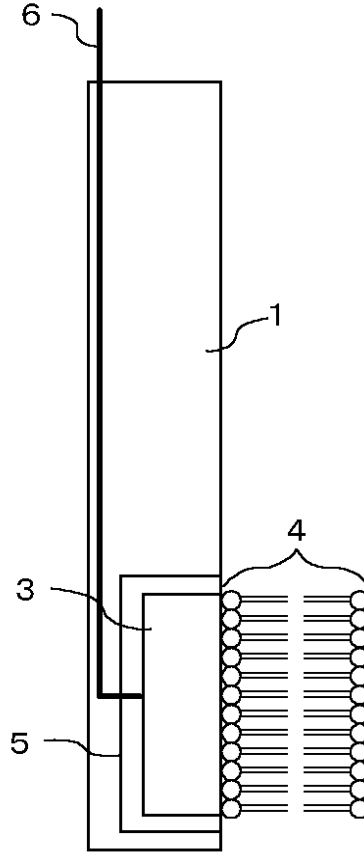
【図4】



【図6】



【図7】





---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

G 0 1 N 27/30

B

(56)参考文献 特開平08-327584(JP,A)  
特開平04-215052(JP,A)  
特開昭59-137851(JP,A)  
特開2001-099800(JP,A)  
特表平09-509740(JP,A)  
特表2002-506205(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 27/26 - 27/49