

(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2006-78375

(P2006-78375A)

(43) 公開日 平成18年3月23日(2006.3.23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G01N 27/30 (2006.01)</b>	G01N 27/30 B	4G077
<b>C23C 16/27 (2006.01)</b>	C23C 16/27	4K030
<b>C30B 29/04 (2006.01)</b>	C30B 29/04 Q	
	C30B 29/04 X	

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2004-263613 (P2004-263613)	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成16年9月10日 (2004.9.10)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355 弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667 弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	山田 修 愛媛県温泉郡川内町南方2131番地1 松下寿電子工業株式会社内
		(72) 発明者	猪本 秀夫 愛媛県温泉郡川内町南方2131番地1 松下寿電子工業株式会社内

最終頁に続く

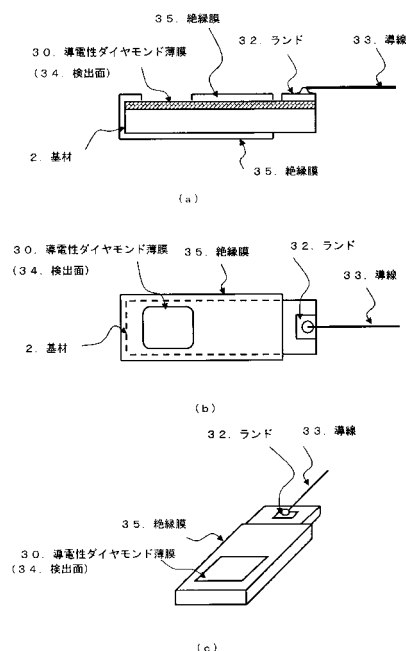
(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】ダイヤモンド薄膜の均一な薄膜の電極の成膜時間の短縮を図るとともに所望の電極形状を形成する。

【解決手段】平均粒子径が50nm以下のダイヤモンド微粒子16を分散させた溶液11を基材2表面に接触させてダイヤモンド微粒子16を基材2表面に定着させ、基材2上の定着したダイヤモンド微粒子を核として、気相成長法にて導電性ダイヤモンド薄膜30を成長させ電極を形成する導電性ダイヤモンド電極において、基材2を分散液11に接触させる際に分散液11と基材2のゼータ電位を制御して、基材2上にダイヤモンド薄膜30を定着させてダイヤモンド電極を形成する。

【選択図】 図8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平均粒子径が 50 nm 以下のダイヤモンド微粒子を分散させた溶液を基材表面に接触させて前記ダイヤモンド微粒子を基材表面に定着させ、前記基材上の定着したダイヤモンド微粒子を核として、気相成長法にてダイヤモンド薄膜を成長させ電極を形成する導電性ダイヤモンド電極において、

前記基材を前記分散液に接触させる際に前記分散液と前記基材のゼータ電位を制御して、前記基材上に導電性ダイヤモンド薄膜を定着させてダイヤモンド電極を形成する事を特徴とする導電性ダイヤモンド電極。

## 【請求項 2】

前記ダイヤモンド薄膜は、膜厚が 0.1 μm 以上で 5 μm 以下であり、かつ、かつ空隙状の欠陥の密度が  $1\text{ cm}^2$  あたり  $10^4$  個以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の導電性ダイヤモンド電極。

## 【請求項 3】

基材上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極において、

前記ダイヤモンド薄膜は、ダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが 0.01 μm から 5 μm であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が  $1\text{ cm}^2$  あたり  $10^4$  個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴とするダイヤモンド電極。

## 【請求項 4】

前記基材は、P 型シリコン基材であることを特徴とする請求項 3 に記載のダイヤモンド電極。

## 【請求項 5】

絶縁性の基材上に導電性薄膜の中間層を形成し、前記中間層の上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極において、

前記ダイヤモンド薄膜は、前記中間層に直流電位を印加してゼータ電位を所望の値に制御してダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが 0.01 μm から 5 μm であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が  $1\text{ cm}^2$  あたり  $10^4$  個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴とするダイヤモンド電極。

## 【請求項 6】

前記中間層を所望の形状に形成して、当該中間層上に導電性ダイヤモンド薄膜を積層することを特徴とする請求項 5 に記載のダイヤモンド電極。

## 【請求項 7】

前記中間層の厚みは、50 nm から 5 μm とすることを特徴とする請求項 6 に記載のダイヤモンド電極。

## 【請求項 8】

前記基材は、 $\text{SiO}_2$  基材あるいはノンドープ型シリコン基材のいずれかの基材であることを特徴とする請求項 5 に記載のダイヤモンド電極。

## 【請求項 9】

平均粒子径が 50 nm 以下のダイヤモンド微粒子を分散させた溶液を基材表面に接触させて前記ダイヤモンド微粒子を基材表面に定着させ、前記基材上の定着したダイヤモンド微粒子を核として、気相成長法にてダイヤモンド薄膜を成長させて被検査物を検出する検出面とするための電極を形成する導電性ダイヤモンド電極製造方法において、

前記基材を前記分散液に接触させる際に、前記基材上に形成される被検査物を検出する検出面部に相当する基材部のゼータ電位と前記分散液のゼータ電位を制御して、前記基材上にダイヤモンド薄膜を定着させてダイヤモンド電極を形成する事を特徴とする導電性ダ

10

20

30

40

50

イヤモンド電極製造方法。

【請求項 10】

分散液に所定の酸を印加して、前記分散液の pH 値を調節して前記ゼータ電位を制御することを特徴とする請求項 9 に記載のダイヤモンド電極製造方法。

【請求項 11】

前記基材は、P 型シリコン基材であることを特徴とする請求項 9 に記載のダイヤモンド電極製造方法。

【請求項 12】

絶縁性の基材上に導電性薄膜の中間層を形成し、前記中間層の上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極製造方法において

10

前記ダイヤモンド薄膜は、前記中間層に直流電位を印加してゼータ電位を所望の値に制御してダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが  $0.01 \mu\text{m}$  から  $5 \mu\text{m}$  であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が  $1 \text{cm}^2$  あたり  $10^4$  個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴とするダイヤモンド電極製造方法。

【請求項 13】

前記中間層を所望の形状に形成して、当該中間層上に導電性ダイヤモンド薄膜を積層することを特徴とする請求項 12 に記載のダイヤモンド電極製造方法。

20

【請求項 14】

前記中間層の厚みは、 $50 \text{nm}$  から  $5 \mu\text{m}$  とすることを特徴とする請求項 12 に記載のダイヤモンド電極製造方法。

【請求項 15】

前記基材は、 $\text{SiO}_2$  基材あるいはノンドープ型シリコン基材のいずれかの基材であることを特徴とする請求項 12 に記載のダイヤモンド電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド電極およびダイヤモンド電極の製造方法に関するものである。特に、導電性ダイヤモンド薄膜をダイヤモンド電極として用いるために、気相成長法を用いた導電性ダイヤモンド薄膜の成膜において、成膜前の活性化処理として、ダイヤモンド微粒子を用いた種付け処理を用いた工法と、その工法を用いることで、導電性ダイヤモンド膜の薄膜化と空隙状の欠陥の低下を両立させることができ、高品質な導電性ダイヤモンド薄膜の連続膜を短時間に成膜することを可能にする技術に関する。

30

【0002】

特に、電気化学測定法におけるダイヤモンド電極は、他の電極材料に比較して、電位窓が広く、感度が高く、また、バックグラウンド電流が低いといった特徴をもっている。すなわち、分析、計測、試験、電気分解等の分野に関するものである。

【背景技術】

40

【0003】

ダイヤモンドは、地球上に存在する物質中で、硬さやヤング率が最も大きく、熱伝導率の最も高い物質であり、耐熱性に優れている物質である。また、赤外から紫外までの広い範囲にわたって光を透過し、屈折率や反射率の大きい特徴を有する。さらに、化学的に安定で、耐磨耗性や耐溶着性および耐薬品性に優れている。また、電気的には絶縁性に優れている。このような、特性を有するため、例えば、機械工等へのハードコーティングや半導体素子のヒートシンクなどのサーモマネジメント、赤外線や放射線の窓材などの応用が考えられる。また、ダイヤモンドは不純物を添加することにより、禁制帯幅の大きい半導体としても利用できるため、ダイオードやトランジスタ等のエレクトロニクス分野の応用も考えられる。ダイヤモンドの禁制帯幅は、約  $5.5 \text{eV}$  であり、シリコンやゲルマニウム

50

等の禁制帯幅より大きく、半導体としては電子・正孔ともに  $2000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$  という高いキャリア移動度を示し、しかも絶縁破壊電界は、 $10^7 \text{ V/cm}$ 以上と極めて高いので高電圧のパワーデバイス材料として応用がある。また、飽和電子速度が  $2.7 \times 10^7 \text{ cm/s}$  とシリコンの2.7倍、比誘電率が5.7(1MHz)とシリコンの二分の一程度であるため、高速デバイスとしても可能性がある。

**【0004】**

更に、ダイヤモンドは、本来抵抗率が  $10^{13} \text{ cm}$ 程度の絶縁材料であるが、微量不純物のドーピングにより導電性を示すようになる。この導電性ダイヤモンドには、電気化学センサやDNA基材や電気分解用の電極としての利用が開発されている。

**【0005】**

導電性ダイヤモンドの電気化学用の電極として見ると、広い電位窓を有し、かつバックグラウンド電流が極めて小さいという優れた特徴を有する。さらに、物理的、化学的に安定であり、耐久性に優れるとの特徴も有する。導電性ダイヤモンドを有する電極は、ダイヤモンド電極と呼ばれている。

**【0006】**

ダイヤモンド薄膜を形成する方法については、種々の技術があるが、気相合成法(CVD: Chemical Vapor Deposition)が最も多く使用されている。主に用いられている方法をあげると、マイクロ波プラズマCVD法、熱フィラメント法、直流プラズマ法、プラズマジェットCVD法等がある。この中でも最もよく用いられているのはマイクロ波プラズマCVD法と熱フィラメント法である。しかし、いずれのCVD法も、初期成長時の核発生密度は  $10^4 / \text{cm}^2$ 程度と非常に小さいため、連続膜の形成が難しい。そのため、基材の成膜面に予め、核発生密度を向上させる活性処理や事前の種付け処理などを行うことが行われている。

**【0007】**

このような基材の成膜面の活性化処理方法として、ダイヤモンド粒子をアルコールやアセトンなどの溶液に分散させ、超音波処理などにより基材の成膜面に傷つけを行う処理など(例えば、特許文献1参照)がある。また、種付け処理としては、ダイヤモンドの微粒子を溶液中に分散させ、液体と基材を直接接触させることで、ダイヤモンド微粒子を基材の成膜面上に分散させる方法などがある(例えば、特許文献2参照)。

**【0008】**

一方、ダイヤモンド薄膜において膜厚を薄くして品質の高い連続膜を形成するためには、成膜初期に形成した結晶核の数が多く、結晶核の大きさと分布が均一なほど、より薄く欠陥が少なく、表面あらさの少ない、高品質な膜が成膜できることが知られており、核発生密度の向上のための活性化処理や傷つけ処理などの開発が継続的に行われてきた。

**【0009】**

傷つけ法における基材の活性化処理に向上の方法として、基材上にダイヤモンド薄膜を形成するための活性化処理にあたり、ダイヤモンド粒子を分散させた非含酸素有機溶剤を用い、この非含酸素有機溶剤を成膜面の接触させることで活性化処理をおこなっている。この理由として、非含酸素有機溶剤は、傷つけ処理中に基材を攻撃する酸素原子がなく、しかも極性が小さく水を溶解しにくいいため、基材上に形成された活性点が酸素等によるダメージを受けにくいいため、アセトンやアルコールを溶剤とした場合と比較して、結晶核の発生拠点となる活性点を多く発生できるとしている。非含酸素有機溶剤としては、特に、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの効果が大きいとしている。これにより、核発生密度は  $10^9$  から  $10^{11} / \text{cm}^2$ 程度であり、従来の技術と比較して大幅に向上しているとしている(例えば、特許文献3参照)。

**【0010】**

一方、種付け処理の方法として、表面を有機単分子で被覆したダイヤモンド微粒子を分散させた溶液中に、成膜面の水酸化処理を予め施した基材を浸漬させることで、ダイヤモンド微粒子を基材表面に定着させる方法がある。この方法を用いることで、ダイヤモンド微粒子同士が有機単分子を介してネットワーク状に結合させることで、それを基材表面に展

10

20

30

40

50

開できるとしている。これにより、核発生密度は  $3 \times 10^{11} / \text{cm}^2$  程度を達成したと  
している。従来の技術と比較して大幅に向上しているとしている。(例えば、特許文献4  
参照)

このように、ダイヤモンド微粒子を用いた種付け処理は、傷つけ処理に比較して、初期の  
核密度が高く、成長初期過程も明確であり優れた方法である。しかし、ダイヤモンド微粒  
子を高密度に種付けするためには、ダイヤモンド微粒子を臨界核径以上でできるだけ均一  
で小さなサイズが望ましい。さらに、それらのダイヤモンド微粒子を溶液に凝集を起こさ  
ずに、分散させることが要求される。これらの、ダイヤモンド微粒子の精製法や溶液への  
分散技術について開発が行われている。

【0011】

その一つは、5nm程度のダイヤモンド微粒子が凝集を起こし2次粒子を形成している  
クラスターダイヤモンドを用いる方法である。具体的には、濃硝酸および濃硫酸で加熱煮  
沸し、冷却後多量の水で酸を希釈して遠心分離機により分離し、さらに水洗後、乾燥させ  
ることでダイヤモンド微粒子を精製する。この方法で得られたダイヤモンド微粒子は、水  
溶液中に安定な形で懸濁、分散でき、種付け処理に用いることで、高い核発生密度を得る  
ことができるとしている(例えば、特許文献5)。

【0012】

さらに40nm以下のダイヤモンド微粒子のみのダイヤモンド微粒子懸濁液を得る方法  
も開発されている。爆薬の爆射による爆射式によりダイヤモンド-非ダイヤモンド混合物  
を製造し、該混合物を精製することで、5nm程度の粒子径が得られたとしている(例え  
ば、特許文献6)。

【0013】

このような臨界核径に近いダイヤモンド微粒子を基材上に均一に定着できれば、核発生  
密度が非常に高く、より薄膜化と低欠陥のダイヤモンドは薄膜を形成することが可能とな  
る。

【0014】

一方、導電性ダイヤモンド薄膜を用いた電気化学試験用の電極としては、以下のような  
ものがある。

【0015】

ダイヤモンド薄膜にアルゴンや酸素などのガスイオンや亜鉛などの金属イオンを注入す  
ることにより導電性を付加したダイヤモンドからなる電気化学的試験・分析用電極がある  
(例えば、特許文献7参照)。この電極を用いた分析の利点として、電解による水素発生  
および酸素発生(または金属の溶出)の生じない電位領域すなわち電位窓の広いこと。ま  
た、電位窓における残余電流(ノイズのみなされるベース電流)が低いので電気化学的試  
験・分析用指示電極として優れていることが示されている。

【0016】

また、酵素センサへの応用として、気相成長法においてドーパントガスを用いて、基体  
上に不純物混入の導電性ダイヤモンド類層を形成し、さらにエッチングを行い電極とする  
。さらに、電極に酵素含有導電性樹脂で被服して酵素センサを形成している(例えば、特  
許文献8参照)。さらに、複数物質の濃度を測定できる濃度センサとして、ダイヤモンド  
電極を用いることも可能である(例えば、特許文献9参照)。

【特許文献1】特開昭62-226889号公報(第2-3頁)

【特許文献2】特開昭63-166798号公報(第2-4頁)

【特許文献3】特開平07-196399号公報(第2-3頁)

【特許文献4】特開平11-180797号公報(第2-4頁)

【特許文献5】特許第2691884号公報(第4-5頁)

【特許文献6】特開2003-146637号公報(第26-37頁)

【特許文献7】特開昭58-160860号公報(第1-4頁)

【特許文献8】特許第2767124号公報

【特許文献9】特開平11-83799号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0017】

しかし、従来のダイヤモンド電極は、数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ 程度の薄膜で形成していた。これは、CVD法などにおいてダイヤモンド薄膜を形成する場合、初期の核発生密度が十分でないために、ダイヤモンド膜中に空隙状の欠陥できる。そのため、膜厚を十分に厚くして空隙状の欠陥を無くす必要があった。しかし、ダイヤモンド薄膜の1時間あたり成膜速度は、成膜速度が最も速いとされるマクロ波プラズマCVD装置を用いても、1 $\mu\text{m}$ から3 $\mu\text{m}$ 程度である。そのため、ダイヤモンド電極のダイヤモンド薄膜成膜時間は数時間から数十時間は必要となり、生産性が非常に悪い。また、膜厚が厚いために、ダイヤモンドの結晶粒子も大きくなり表面あらさが粗くなるという課題があった。

10

## 【0018】

そこで、ダイヤモンド薄膜の成膜において、核発生密度を高くするために、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子を用いて、基材上に高密度に定着させる方法に着目した。

## 【0019】

しかし、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子を種付け処理に用いるには、ダイヤモンド粒子を単一粒子に分散させて、さらに再凝集やフロキュレーションによる2次粒子の形成を防止する必要がある。また、種付けをするためには、ダイヤモンド微粒子を均一かつ高密度に定着させる必要があり、これは、溶液への分散性とは相反する性質が要求される。そして、再現性が確保できることが必要である。そこで、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子の分散性と基材への定着性を両立させるために、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位と、基材表面のゼータ電位や表面電位に着目し、これらの電位を最適化することで、ダイヤモンド微粒子の再凝集を防止し、且つ基材への高密度に定着させ、そのダイヤモンド微粒子を核として導電性のダイヤモンド薄膜を形成することを考案した。これにより、従来のダイヤモンド電極に用いる導電性ダイヤモンド薄膜に比較して大幅に薄膜化することが可能となり、成膜時間の大幅な短縮を図ることができる。

20

## 【0020】

そして、電気化学センサの電極として用いるためには、導電性ダイヤモンドの導電率は、ほかの電極材である白金(Pt)や金(Au)などの金属に比較すると非常に低い。そのため、導電性ダイヤモンド自身を薄膜化すると、測定時の導電性ダイヤモンド薄膜の抵抗値が無視できなくなり、ダイヤモンド電極表面に電位差が生じ測定誤差が増加するという問題があった。

30

## 【0021】

そこで、基材と導電性ダイヤモンド薄膜との間に中間層を形成することで、導電性ダイヤモンド薄膜の抵抗値の上昇を中間層で補うことで導電性ダイヤモンド表面の電位差を押さえ測定精度を保つことができる。さらに、この導電性の中間層を積極的に活用することで、電気化学センサに必要な作用極、対極、参照極などの複数の電極を、同一基材上に簡易に形成することも可能となる。必要な電極形状を基材表面の一部に独立した状態で形成することで、基材表面に対し、導電性の中間層の部分のみ選択的に導電性ダイヤモンド薄膜を形成させることも可能となる。

40

## 【課題を解決するための手段】

## 【0022】

前記従来の課題を解決するために、本発明のダイヤモンド電極は、平均粒子径が50nm以下のダイヤモンド微粒子を分散させた溶液を基材表面に接触させて前記ダイヤモンド微粒子を基材表面に定着させ、前記基材上の定着したダイヤモンド微粒子を核として、気相成長法にてダイヤモンド薄膜を成長させ電極を形成する導電性ダイヤモンド電極において、

前記基材を前記分散液に接触させる際に前記分散液と前記基材のゼータ電位を制御して、前記基材上に導電性ダイヤモンド薄膜を定着させてダイヤモンド電極を形成する事の特徴としたものである。

50

## 【0023】

また、本発明のダイヤモンド電極は、基材上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極において、前記ダイヤモンド薄膜は、ダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが $0.01\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が $1\text{cm}^2$ あたり $10^4$ 個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴としたものである。

## 【0024】

また、本発明のダイヤモンド電極は、絶縁性の基材上に導電性薄膜の中間層を形成し、前記中間層の上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極において、前記ダイヤモンド薄膜は、前記中間層に直流電位を印加してゼータ電位を所望の値に制御してダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが $0.01\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が $1\text{cm}^2$ あたり $10^4$ 個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴としたものである。

10

## 【0025】

また、本発明の導電性ダイヤモンド電極製造方法は、平均粒子径が $50\text{nm}$ 以下のダイヤモンド微粒子を分散させた溶液を基材表面に接触させて前記ダイヤモンド微粒子を基材表面に定着させ、前記基材上の定着したダイヤモンド微粒子を核として、気相成長法にてダイヤモンド薄膜を成長させて被検査物を検出する検出面とするための電極を形成する導電性ダイヤモンド電極製造方法において、

20

前記基材を前記分散液に接触させる際に、前記基材上に形成される被検査物を検出する検出面部に相当する基材部のゼータ電位と前記分散液のゼータ電位を制御して、前記基材上にダイヤモンド薄膜を定着させてダイヤモンド電極を形成する事を特徴としたものである。

## 【0026】

また、本発明の導電性ダイヤモンド電極製造方法は、絶縁性の基材上に導電性薄膜の中間層を形成し、前記中間層の上に導電性ダイヤモンド薄膜を、被検査物を検出する検出面として積層し、前記導電性ダイヤモンド薄膜の一端部に外部への引き出し線を有し、作用電極として動作するダイヤモンド電極製造方法において、前記ダイヤモンド薄膜は、前記中間層に直流電位を印加してゼータ電位を所望の値に制御してダイヤモンド微粒子を定着させた基材上に、厚さが $0.01\mu\text{m}$ から $5\mu\text{m}$ であり、かつ、前記ダイヤモンド薄膜の空隙状の欠陥の密度が $1\text{cm}^2$ あたり $10^4$ 個以下に形成され、前記作用電極として動作する検出面以外を絶縁膜の保護膜で覆うことを特徴としたものである。

30

## 【発明の効果】

## 【0027】

以上のように、臨界核径に近いダイヤモンド粒子を溶液中に分散させて、分散性を向上させることで再凝集やフロキュレーションによる2次粒子の形成を防止すると同時に、種付け工程におけるダイヤモンド微粒子の定着を、均一かつ高密度に行い、さらに、膜厚が $0.01\mu\text{m}$ 以上から $5\mu\text{m}$ 以下の導電性ダイヤモンド薄膜において、従来の技術に比較して、大幅な欠陥の減少と表面粗さの低減が可能となる。これにより、分析・試験・計測用等電極において、欠陥の少ない高品質な連続膜が短時間で形成できるため、生産性を大幅に向上させることが可能となった。

40

## 【0028】

また、導電性ダイヤモンド薄膜は、白金(Pt)や金(Au)などの金属に比較して、導電率が低い。そのため、電気化学センサに用いる場合、導電性ダイヤモンド薄膜の膜厚

50

を薄膜化すると、測定時の検出電流の影響で導電性ダイヤモンド薄膜の抵抗値が無視できなくなり導電性ダイヤモンド薄膜の表面に電位が生じ検出精度が低下する。その場合、導電性の中間層を基材と導電性ダイヤモンド薄膜の間に設けることで、導電性ダイヤモンド薄膜の抵抗値を補い、ダイヤモンド電極表面の電位差を押さえることができる。

【0029】

さらに、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位とダイヤモンド微粒子中の基材表面のゼータ電位と、基材の一部に所望の形状にて形成された導電性の中間層に印加した電位との相対関係を制御することで、ダイヤモンド微粒子を導電性の中間層の上のみに定着させ、そのダイヤモンド微粒子を核として導電性のダイヤモンド薄膜を選択的に形成することが可能となる。

10

【0030】

これにより、空隙状の欠陥が少ない導電性のダイヤモンド薄膜を、基材上の一部に形成された導電性の中間層の部分のみに選択的に短時間で形成することが可能となる。さらに、導電性の中間層により、導電性のダイヤモンド薄膜の抵抗の影響を低減することができる。これにより、同一基材上に、作用極、対極、参照極などの複数の導電性ダイヤモンド電極を簡易に形成することが可能となり、高精度な分析・試験・測定用のセンサを簡易に作成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

まず、最初に、ダイヤモンド電極に用いるためのダイヤモンド薄膜の生成に関して説明

20

【0032】

ダイヤモンド薄膜は、薄膜を基材の上に生成するが、その基材を活性化処理し、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子の分散液を作成し、当該分散液のpH値を調整することで、分散液のゼータ電位とその分散液に接触させるダイヤモンド微粒子を定着させる基材のゼータ電位を制御して最適化する。即ち、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位が低下することで微粒子間の分散性が弱くなり、ダイヤモンド微粒子同士が凝集した粒子が増加するので、最適な分散安定性が得られるように分散液のゼータ電位を制御するとともに、ダイヤモンド微粒子を効果的に定着させるために基材のゼータ電位を制御する。その後、それぞれ最適化されたゼータ電位下で、分散液と基材を接触させることで、基材表面にダ

30

【0033】

そして、基材上の所定の場所に所定の形状のダイヤモンド薄膜をダイヤモンド電極として形成するために、分散液と基材上の所定の部分のゼータ電位を制御することによって、所定の場所に所定の形状のダイヤモンド微粒子を定着させることができる。

【0034】

また、ゼータ電位を制御するために必要なら電位を印加して活性化処理を行った基板にダイヤモンド微粒子を定着させ、気相成長法を用いて導電性ダイヤモンド薄膜を形成することにより、成膜初期のダイヤモンドの核発生密度が $1\text{ cm}^2$ あたり $1 \times 10^{11}$ 個以上になり、膜厚が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下で空隙状の欠陥の密度が $1\text{ cm}^2$ あたり

40

【0035】

ここで、臨界核径とは、成膜初期に基材表面に発生するダイヤモンドの核が安定して成長できる最小の結晶サイズのことである。

【0036】

本発明のダイヤモンド電極に用いるダイヤモンド薄膜の生成は、ホウ素などがドーブされたP型シリコン基材のように、基材の等電点におけるpH値が、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位の等電点におけるpH値より高い場合に効果的な工法である。

【0037】

また、図15に示すように、 $\text{SiO}_2$  基材の等電点におけるpH値が、ダイヤモンド微

50



粒子の分散液のゼータ電位の等電点におけるpH値と同等で、また、pH値の変化に対してもゼータ電位の変化が同様な特性を示す場合には、SiO<sub>2</sub>基材に直流電位を印加して、分散液に対する最適なゼータ電位を実現して、良好なダイヤモンド薄膜を生成することができる工法を実現する。

【0038】

ゼータ電位は、分散された粒子の分散安定性の指標を示すものであり、本発明は、このゼータ電位に着目して、基材上にダイヤモンド薄膜を効果的に生成してダイヤモンド電極を生成するものである。

【実施例1】

【0039】

以下に、具体的に、導電性ダイヤモンド電極およびその製造方法について、ダイヤモンド電極用基材、ダイヤモンド微粒子の分散液の製作、ダイヤモンド微粒子の種付け処理、導電性ダイヤモンド薄膜の成膜方法、ダイヤモンド電極の構造、ダイヤモンド電極を用いた電気化学分析装置、電流-電位曲線の測定とともに、表および図面を用いて説明する。

(1)ダイヤモンド電極用基材

本発明のダイヤモンド電極は、基材上に導電性のダイヤモンド薄膜を成膜することで、作成する。基材に用いることができるものとして、まず、導電性を有するグループとしては、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、タリウム(Tl)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、ゲルマニウム(Ge)、白金(Pt)およびクロム(Cr)および、半導体としてP型シリコン(P-Si)、N型シリコン(N-Si)、等の単結晶や非晶質および微結晶を用いることができる。その中でも、高融点の基材が望ましく、タングステン(W)、白金(Pt)、モリブデン(Mo)およびシリコン(Si)系である。

【0040】

一方、導電性を有しない絶縁性のグループとしては、マンガン(Mn)、バナジウム(V)、タリウム(Tl)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、タングステン(W)、モリブデン(Mo)、ゲルマニウム(Ge)およびクロム(Cr)の金属酸化物、窒化物および炭化物、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe系、TiC-Ni系、TiC-Co系およびB<sub>4</sub>C-Fe系等のサーメット並びに各種セラミックなどを用いることができる。

【0041】

導電性の基材を用いる場合は、導電性ダイヤモンドと電源や計測との接続をするための導電体として用いることができる。また、絶縁性の基材を用いる場合は、後述する実施例2に記述する導電性の中間層を、基材とダイヤモンド電極との間の形成し導電性を形成してもよい。

【0042】

本実施例(実施例1)では、基材にP型のシリコン基材を用いた場合について、以下に説明する。

(2)ダイヤモンド微粒子の分散液の製作

本発明のダイヤモンド電極の作成においては、ダイヤモンド微粒子を基材上に定着させた後、一般的には熱CVDおよびマイクロ波プラズマCVDを用いて成膜するにあたり、成膜初期の核発生密度を高めるための活性化処理を特徴とする。

【0043】

ダイヤモンド薄膜の成膜前の基材の活性化処理として、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子の分散液を作成し、当該分散液のpH値を調整することで、分散液のゼータ電位と上記分散液に接触させるダイヤモンド微粒子を定着させる基材のゼータ電位を制御して最適化し、その後、それぞれ最適化されたゼータ電位下で、分散液と基材を接触させることで、基材表面にダイヤモンド微粒子を定着させる。さらに、ゼータ電位を制御するために必要なら電位を印加して活性化処理を行った基板に、気相成長法を用いてダイヤモンド薄膜を形成することにより、成膜初期のダイヤモンドの核発生密度が1cm<sup>2</sup>あたり1×10<sup>11</sup>個以上になり、膜厚が0.01μm以上かつ5μm以下で空隙状の欠陥の密度が1c

10

20

30

40

50

$m^2$  あたり  $10^4$  個以下である高品質なダイヤモンド薄膜が形成することが可能となる。

【0044】

そして、ダイヤモンド微粒子及びそのダイヤモンド微粒子を分散させた分散液の作成方法については、特許第2691884号公報に記載の方法とほぼ同等の方法を用いた。

【0045】

具体的には以下の工法にて行う。

【0046】

ダイヤモンド微粒子の製造は、爆発法で得られた、公称5nm以下の褐色のダイヤモンド粒子を用いる。この褐色のダイヤモンド微粒子は、単一粒子径が5nm以上のダイヤモンド微粒子が凝集しクラスターを形成したものである。その他には、爆発による製造法ゆ

10

えに多くの種類の不純物を含んでいる。そのため、ダイヤモンド微粒子の製造は、主にダイヤモンド微粒子から不純物を取り除く精製工程と、最適なダイヤモンド微粒子の粒子径の範囲に分類する水簸工程に分かれる。精製工程は、高温酸処理法を用いる。この処理はさらに3つの処理に分かれる。まず熱濃硫酸処理として、250 から350 の濃硝酸および濃硫酸の混合液で1時間から5時間程度洗浄する。次に希塩酸処理として、150 程度で約5時間から10時間程度洗浄する。最後に常温のフッ酸で1時間から24時間程度洗浄を行う。さらに、必要に応じて、純水で煮沸洗浄する。こうして得られた液を減圧乾燥し精製されたダイヤモンド微粒子を得る。

【0047】

20

本実施例では、熱硫酸処理が300 から320 で2時間、希塩酸処理が150 で1時間、フッ酸処理が1時間の処理を行った。

水簸工程は、前記精製工程を経て得られたダイヤモンド微粒子のコロイド化処理と2次粒子除去の遠心分離処理からなる。コロイド化処理は、精製されたダイヤモンド微粒子を質量で100から3000倍の純水に分散させ、さらに、純水と同量のアルコールを加えてさらにコロイド溶液とする。この状態では、5nmから50nmのダイヤモンドの微粒子以外に2次凝集を起こした微粒子も含まれている。そこで、2次凝集を起こした粒子を取り除くため、このダイヤモンドの微粒子を含むコロイド溶液を遠心分離処理する。遠心分離は、6000Gで3分から20分とする。遠心分離を行うことで、径の大きな粒子は沈降するが、上部に透明なダイヤモンド微粒子を含んだ透明なゾル状の分散液が残留する。

30

【0048】

このような工法を用いて、ダイヤモンド微粒子を精製、水簸することで5nmから15nm程度のダイヤモンド粒子を含むダイヤモンド粒子の分散液を得ることができる。

【0049】

この分散液中のダイヤモンド微粒子の粒子径の測定は、レーザー光を照射し、その粒子のブラウン運動に依存した散乱強度の時間的な揺らぎを観測し、粒子の大きさを求める手法、いわゆる動的法光散乱法を用いている。この測定により、粒子径が5nmから20nmの範囲であり、臨界核径に近いダイヤモンド微粒子からなる分散液であることを確認した。

40

【0050】

また、ダイヤモンド微粒子の分散液を得るその他の方法としては、特開2003-146637号公報に示された方法を用いることも可能である。この手法で得られたダイヤモンド微粒子を前述の手法と同様に、純水とエチルアルコールの溶液に分散させ、遠心分離により分散液を得た。この分散液中のダイヤモンド微粒子の粒子径を測定すると、粒子径が5から15nmの範囲で分布しており、前記手法と同様に、臨界核径に近い粒子径を有したダイヤモンド微粒子の分散液が得られたことを確認した。

【0051】

次に、これらの手法で得られたダイヤモンド微粒子の分散液にフッ酸水溶液を混入することにより分散液のpH値を調整した。このpH調整によりダイヤモンド微粒子の分散液

50

のゼータ電位と、ダイヤモンド微粒子の分散状態すなわち粒子径を調整することができる。

【0052】

ダイヤモンド微粒子の分散液は、フッ酸を加えることでpH値が2から6の範囲で、5種類作成した。これら5種類の分散液の粘度およびシリコン基材上での表面表力は、粘度が $0.7 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-3} \text{ P} \cdot \text{S}$ の範囲、また、表面張力は、シリコン基材上の分散液の濡れ角が $70^\circ$ 以下であった。ここでは、ダイヤモンド微粒子のpH値調整にフッ酸を用いているが、フッ酸以外に、硝酸、硫酸、塩酸など他の酸を用いることも可能である。

【0053】

上記手法で得られた、ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値とゼータ電位および分散液中のダイヤモンド粒子径の関係を図2、図3に示す。図3においてダイヤモンド粒子径の値は、ダイヤモンド粒子の粒度分布の最大値をとったものである。

【0054】

図2より、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は、pH値が6以上で約60mV程度である。分散液にフッ酸を加えてpH値を下げるとゼータ電位は上昇した。pH値が2付近でゼータ電位がほぼ0mV程度、すなわち等電点となった。

【0055】

図3より、ダイヤモンド微粒子の分散液の粒子径は、pHが6で約10nm程度であり、フッ酸を加えpH値を下げることで粒子径は大きくなっている。これは、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位が低下することで微粒子間の分散性が弱くなり、ダイヤモンド微粒子同士が凝集し粒子などが多く含まれているためと思われる。すなわち、分散液中のダイヤモンド微粒子を目標値である50nm以下(後述)の臨界核径に近い状態で安定させるためには、ダイヤモンド微粒子の分散液のpHを約2.5以上に調整することが必要である。その場合の当該分散液のゼータ電位は、-10mV以下となる。

【0056】

ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位およびダイヤモンド微粒子の粒子径は、以下のような方法で行った。ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は通常電気泳動法により測定することができる。電気泳動とは、溶液中に電場を印加した際に表面電荷をもつ粒子が移動する現象のことをいい、その粒子の移動速度を測定することによって、移動速度と比例関係である粒子のゼータ電位を求めることができる。

【0057】

本実施例においては、ゼータ電位および粒子径の測定は、大塚電子株式会社製のレーザーゼータ電位計(ELS-8000)を用いて測定を行った。

(3)ダイヤモンド微粒子の種付け処理

次に、目標とするダイヤモンド微粒子の最大の粒子径とダイヤモンド微粒子の定着密度について説明する。表1に、ダイヤモンド微粒子が細密配置された場合のダイヤモンド微粒子の配置密度すなわち定着密度と、ダイヤモンド微粒子間の中心間隔について計算上の数値を示す。

【0058】

10

20

30

40

【表 1】

定着密度 (個/cm <sup>2</sup> )	4.2×10 <sup>10</sup>	2.0×10 <sup>11</sup>	1.0×10 <sup>12</sup>	4.6×10 <sup>12</sup>	2.0×10 <sup>13</sup>
粒子間隔 (nm)	50	30	10	5	3

10

## 【0059】

(表1)より、ダイヤモンド粒子の中心間隔が50nmの場合におけるダイヤモンド微粒子の定着密度は $4.2 \times 10^{10}$ 個/cm<sup>2</sup>である。逆に言えば、粒子径が50nm以下のダイヤモンド微粒子を、基材表面に $4.2 \times 10^{10}$ 個/cm<sup>2</sup>以上の密度で定着させ、50nm程度成膜することで、ダイヤモンド微粒子間は成長したダイヤモンド粒子により結合され、膜厚が100nm程度のダイヤモンドの連続膜が形成できると予測することができる。

## 【0060】

そこで目標値として、ダイヤモンド微粒子の粒子径を50nm以下、核発生密度すなわち定着密度を $10^{11}$ 個/cm<sup>2</sup>以上とし、100nm程度の膜厚まで成膜することを目標とする。これにより完全な連続膜が形成と予測できる。

20

## 【0061】

次に、基材のゼータ電位について説明する。測定には、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位測定と同じ測定装置を用いた。

基材のゼータ電位の測定は、基材が絶縁性の場合においては、移動速度が既知のモニター粒子をもちいて、モニター粒子と基材表面との相互作用により生じる粒子の移動速度と基材表面が無い場合との比較から、基材表面のゼータ電位を逆算して求めた。

また、基材が導電性の場合、基材の内部に電流が流れモニター粒子の分散液に電場がかからず、モニター粒子は移動しないため、金属板金属板と分散液の間に絶縁性スペーサを挿入することにより、分散液に電場をかけゼータ電位を測定した。この測定方法は、特願2000-073625号公報と同様の方法である。

30

## 【0062】

具体的な方法について図20、図21を用いて説明する。

図20は、基材23が絶縁性の場合である。ゼータ電位が既知の帯電したモニター粒子22(例えばラテックスなど)を水溶液24に配して、基材23が接触していない水溶液24中と基材23が接触している水溶液24中での、モニター粒子22の移動速度の変化から、この移動速度の変化量に対応した基材表面のゼータ電位の量を測定する。

## 【0063】

また、基材が導電性の場合、図21に示す通り、導電性の基材23の水溶液接触側表面に、水溶液と接する窓26を有する絶縁性のスペーサ25を配置して、導電性の基材23の表面を部分的に絶縁する。絶縁性のスペーサ25が無い場合は、電極20と21の間に電位を印加しても、導電性の基材23に電流が流れ、モニター粒子22に十分な電場を加えることができない。しかし、絶縁性のスペーサ25により、電極20と21の間に電位を印加しても、導電性の基材23に電流が流れにくくなり、モニター粒子22に、測定に十分な電場を与えることが可能となる。そして、基材23が接触していない水溶液中と、基材23が接触している水溶液24中におけるモニター粒子22の移動速度の変化から、この窓26の部分における移動速度の変化量に対応した導電性の基材23表面のゼータ電位量を求めることができる。

40

## 【0064】

50

基材へのダイヤモンド微粒子の定着性は、静電的な相互作用の概念で考えることができる。ゼータ電位の符号が異なるか、同符号の場合、ゼータ電位の積の値が小さいほど静電気的は反発力が減少し、ダイヤモンド微粒子が基材表面に吸着しやすくなると考えられる。

#### 【0065】

次に、P型シリコンを基材に用いて、P型シリコン基材へのダイヤモンド微粒子を良好に定着させるための、ダイヤモンド微粒子のpH値の範囲について説明する。

#### 【0066】

図4にダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位(点線で示す)および、P型シリコン基材のゼータ電位(実線)の測定結果を示す。図4より、P型のシリコン基材のゼータ電位は、pH値が約5付近で等電点となっており、pH値がそれ以下の状態では、ゼータ電位が正電位の状態であり、pH値がそれ以上ではゼータ電位が負電位となっている。また、図2でも示したように、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は、pH値が約2で等電点であり、pH値がそれ以上では、負電位となっている。

#### 【0067】

これらの結果より、ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値を、2から5の間に調整することで、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は負電位となり、一方、P型のシリコン基材のゼータ電位は正電位となるために、お互いの電位の符号が逆となり、分散液中のダイヤモンド微粒子がP型シリコン基材へ良好に定着できると推定できる。

ところで、ノンドープのシリコン基材の等電点はpH値が2程度であることが知れており、P型のシリコン基材の等電点のpH値が高くなっているのは、基材中に形成された正孔がゼータ電位の上昇に寄与したためと思われる。

ダイヤモンドを被覆する基材は、3cm、厚み0.6mmのP型のシリコン基材を用いた。このシリコン基材の結晶軸は(111)であり、抵抗率は0.7cmであった。また、表面あらさをAFMで測定した結果、Raで10nm以下であった。Raとは、いわゆる中心線平均粗さである。

#### 【0068】

このシリコン基材の汚染物を除去するために、中性洗剤で洗浄後、イソプロピルアルコールを液で洗浄を行い、さらに、純水にて十分な洗浄を行った。これにより、基材表面の有機質等の汚染物を完全に除去した。洗浄を終えたシリコン基材は、常温にて完全に乾燥を行う。欠陥の少ないダイヤモンド薄膜を形成するためには重要な工程である。

#### 【0069】

次に、シリコン基材にダイヤモンド微粒子を定着させる工程について記載する。シリコン基材にダイヤモンド微粒子がより定着しやすくするために、基材およびダイヤモンド微粒子の分散液の温度の温度調整を行う。温度は、基材およびダイヤモンド微粒子の分散液ともに同じ温度で、20から50が望ましい。この温度を保持した状態でシリコン基材にダイヤモンド微粒子の分散液をスピンコート法にて塗布を行った。図6にスピンコート法を用いての種付け法、即ち、ダイヤモンド微粒子の分散液を塗布して定着させる手法を説明する。スピンコートの回転ディスク1上にシリコン基材2を取り付ける。回転ディスク1を回転させ所定の回転数に調整する。回転数は2000から4000rpm程度に調整した。ダイヤモンド微粒子の分散液を、液体供給部3より約10ccから50cc程度滴下させ、基材2上に一様に分散させる。基材2上の分散液の塗布状態が一様になった時点で、回転ディスク1の回転を停止させ、シリコン基材2をスピンコートから取り出した。その後、汚染物が付着しないように十分に注意を払い室温にて完全に乾燥させた。但し、乾燥条件はガス雰囲気を大気、乾燥温度が常温に規定されるものではなく、例えば、窒素雰囲気で50から100にして乾燥しても良い。また、空気や窒素ガスを吹付けて乾燥させても良い。

#### 【0070】

本実施例では、スピンコート法を用いているが、実施例2および3で記載しているディッピング法を用いることができる。さらには、ディスペンス法も用いることができる。

#### (4) 導電性ダイヤモンド薄膜の成膜方法

次にダイヤモンド微粒子を定着させた該シリコン基材をマイクロ波プラズマCVD装置に取り付けてしてダイヤモンド薄膜の成長を行う。

##### 【0071】

マイクロ波プラズマCVD装置の概要を図7に示す。装置は縦型装置であり、シリコン基材2は、成膜部7の基材ホルダ5に設置される。原料ガスは、水素99%、メタンガス1%であり、供給部A28および供給部B29を通して、成膜部7に供給される。供給部A28の原料ガスは、直接成膜部7に供給されるが、供給部B29の原料ガスは、ホウ素源27を通り、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )を含有した状態で成膜部7に供給される。ホウ素源2には、酸化ホウ素( $B_2O_3$ )を溶かした、体積比が9:1のアセトンとメタノール溶液があり、供給部29からの原料ガスはこの液中でバブリングされる。供給部A28および供給部B29の流量比は、通常、成膜部7に供給される原料ガス中の炭素原子とホウ素原子との比率が50:1から200:1程度になるように調整する。実施の形態1では、100:1とした。供給部AおよびBからの原料ガスは、基材ホルダ5を通過して、下方向に排気される。また、成膜部の圧力は原料ガスの供給量と排気量を調整し、成膜部7の圧力を $1.6 \times 10^4$  Paに調整した。また、発振装置より供給されたマイクロ波は、チューナ部6でマッチングを取り、成膜部7の内部に供給される。供給電力は3KWに調整した。また、対向部には、ショートプランジャ8が設けられている。成膜部7の内部に供給されたマイクロ波は、原料ガスであるメタン $CH_4$ 、水素 $H_2$ および酸化ホウ素 $B_2O_3$ ガスを励起しプラズマ状態9にする。

10

20

##### 【0072】

炭素源であるメタンガスから炭素ラジカル(イオン)が発生し、基板上のダイヤモンド微粒子を核としてダイヤモンドとなる $SP^3$ 結合およびグラファイトとなる $SP^2$ 結合をとりながら成長を始める。その際、グラファイトとなる $SP^2$ 結合は、水素ガスから発生した水素ラジカル(イオン)によりエッチングされて無くなる。また、同時に、酸化ホウ素 $B_2O_3$ ガスもラジカル(イオン)化され、ホウ素Bが不純物としてダイヤモンド中に含まれる。

##### 【0073】

従って、ダイヤモンドとなる $SP^3$ 結合のみが、ホウ素Bを含みながら成長し、ダイヤモンド表面が水素終端された状態で堆積されダイヤモンド薄膜が形成される。

30

##### 【0074】

成膜中のシリコン基材の温度は、約600から800程度とし、また成膜時間は20分間とした。

##### 【0075】

ダイヤモンド薄膜の分析としては、まずダイヤモンドが形成されていることを確認するために、X線分析装置を用いた。全ての条件において、X線分析の回折ピークの測定結果からダイヤモンド膜が形成されていることを確認した。また、ダイヤモンド薄膜の膜厚は、AFMにより測定を行い、100nmから150nmの膜厚で成膜されていることを確認した。また、同時にシリコン基材上のダイヤモンド薄膜の表面あらさを測定した結果、Raで50nm以下であった。また、これより厚い膜を形成する場合は、ダイヤモンドの粒子間が密着しているため、上方向に成長を始める。従って5 $\mu$ m以上成膜を行っても空隙状の欠陥が増加したりすることはない。

40

##### 【0076】

表2にpH値を2から6における5種類のダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位と、シリコン基材のゼータ電位と、成膜が完了した状態でのダイヤモンド薄膜の核発生密度と空隙状の欠陥の測定結果を示す。

##### 【0077】

欠陥密度は走査型電子顕微鏡を用いて、ダイヤモンド膜表面の空隙状の欠陥数を計測することにより求めた。図1に空隙状の欠陥を示す。空隙状の欠陥とは、ダイヤモンド薄膜にピンホール状の欠陥が発生し、基材表面がダイヤモンド薄膜の中に露出した状態で、空

50

隙の大きさが約50nm以上ものとしている。また、欠陥密度の算出法は、各条件の基材について、20 $\mu$ m四方における欠陥の数を合計500箇所について観察し、その欠陥数から欠陥密度を求めた。また、空隙状の欠陥を検出できなかった場合は、-を記入してある。

【0078】

【表2】

サンプル No.	1	2	3	4	5
pH	2	3	4	5	6
分散液 ゼータ電位 mV	5	-10	-25	-40	-45
基材 ゼータ電位 mV	75	40	20	10	-10
核形成密度 個/cm <sup>2</sup>	$1 \times 10^{10}$	$1 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{11}$
欠陥密度 個/cm <sup>2</sup>	$25 \times 10^4$	$1 \times 10^4$	-	-	$0.5 \times 10^4$
抵抗率 $\Omega$ cm					

10

20

【0079】

ダイヤモンド微粒子の分散液のpHを変化させると、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位および基材表面のゼータ電位が変化し、その条件下でダイヤモンド薄膜の核形成密度および欠陥密度が変化している。

30

【0080】

まずダイヤモンド微粒子の分散液のpH値を2に調整した場合は、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位が5mVで、基材のゼータ電位は75mVとなっている。この条件では、核発生密度は、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 程度と低く、欠陥密度も $25 \times 10^4 / \text{cm}^2$ 程度と非常に多くなる。これは、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位が低いため、ダイヤモンド微粒子の分散性が低下し、微粒子の平均サイズが大きくなっていると推定できる。また、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位と基材のゼータ電位が両方とも正電位であり、密着性も低下していると推定できる。結果的にも裏付けた形となっている。

40

【0081】

一方、pH値を6に設定すると、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は低く、微粒子の分散性は高いが、シリコン基材のゼータ電位が低下し、ダイヤモンド微粒子の分散液と同じ負電位となっているため、基材への定着性が低下すると予測できる。結果的にも、核発生密度がやや低く、欠陥密度もやや高くなっているが、目標とする核発生密度は達成できている。

【0082】

これらの結果より、ダイヤモンド微粒子の分散液中の微粒子を、シリコン基材に良好に

50

定着させるための、ダイヤモンド微粒子の分散液および基材のゼータ電位は以下の範囲が望ましい。

【0083】

ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は - 10 mV 以下が望ましく、さらに、 - 40 mV から - 10 mV の範囲が望ましい。さらに望ましくは、 - 40 mV から - 25 mV の範囲である。

【0084】

また、その範囲において、基材のゼータ電位は - 10 mV 以上であることが望ましく、さらに、10 mV 以上が望ましい。さらに好ましい範囲として、10 mV から 40 mV が望ましい。

【0085】

また、ダイヤモンド薄膜の導電性を確認した結果、これらすべての条件で導電性を有することを確認した。

(5) ダイヤモンド電極の構造

図8は、ダイヤモンド電極の構成を示すもので、図8(a)は、ダイヤモンド電極の断面図、図8(b)はダイヤモンド電極の上面図、図8(c)はダイヤモンド電極の斜視図を示す。

【0086】

図8(a)、(b)において、この電極は基材2(P型Si基材)上に形成された導電性ダイヤモンド薄膜30からなり、ダイヤモンド電極の周囲には、導電性ダイヤモンド薄膜以外の部分の絶縁を行うためのセラミック製の絶縁膜35が形成されている。但し、ダイヤモンド電極を作用させる検出面34の部分については、絶縁膜35を形成していない。また、このダイヤモンド薄膜には導線33のコンタクト用のランド32として、金(Au)の薄膜で形成されたランド32からなり、導線33が接続されている。

【0087】

導電性ダイヤモンド薄膜30の厚みは、0.1 μm から 100 μm 程度が好ましく、より好ましくは、生産性も考慮して0.1 μm から 5 μm 程度である。

また、導電性ダイヤモンドの抵抗率は  $1 \times 10^{-2}$  から  $10^{-6}$  cm 程度が望ましい。このような構造を有するダイヤモンド電極を用いて、各種分析装置の電極として使用する。

(6) ダイヤモンド電極を用いた電気化学分析装置

図9に示した分析装置は、溶液中に含まれた物質(例えば、金属)の分析に用いられる一般的な電気化学センサを用いた分析装置の概略構成図である。

【0088】

図9において、36は測定容器を示すものであり、その測定容器36には被分析対象(例えば、金属イオン)を含んだ電解液37が入っている。電極としては、作用極38であるダイヤモンド電極、対極39、参照極40を備えており、それら作用電極38と対電極39と参照極40が一定の距離を隔てて、測定容器36の電解液37中に浸されるように設けられる。

【0089】

作用極38、対電極39、参照極40の3電極すべてにダイヤモンド電極を用いてもよいが、参照極40や対極39の電極材料は、それ以外の材料として、単体金属または合金金属からなるグループ、金属酸化物からなるグループ、半導体からなるグループ、炭素系材料からなるグループ、および金属硫化物からなるグループに属する材料を使用することが可能である。

【0090】

単体金属あるいは合金からなるグループには、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb等の単体金属とそれらを組合せた組成の合金が具体的に挙げられる。金属酸化物からなるグループには、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、ペロブス

10

20

30

40

50



カイト酸化物、ブロンズ酸化物、スピネル酸化物、パイロクロール酸化物等が具体的に挙げられる。半導体からなるグループには、Si、Ge、ZnO、CdS、TiO<sub>2</sub>、GaAs等が具体的に挙げられる。炭素系材料からなるグループには、グラファイト、カーボンペースト、グラッシーカーボン、HOPG（高配向性熱分解グラファイト）等が具体的に挙げられる。金属硫化物からなるグループには、RuS<sub>2</sub>、PdS、PdS<sub>2</sub>、CdS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、OsS<sub>2</sub>、CoS<sub>2</sub>、PbS、NiS<sub>2</sub>、MoS<sub>2</sub>等が挙げられる。

#### 【0091】

参照極に使用される材料は、電位を安定にするものならば何を用いても良いが、好ましくは、例えば可逆水素電極、銀・塩化銀電極、飽和カロメル電極等が用いられる。また対極は白金、グラッシーカーボン、ダイヤモンド等、高耐食性の材料が通常用いられる。

10

#### 【0092】

符号41はポテンシオスタットを示すものであり、そのポテンシオスタット41には作電極38、対電極39、参照極40がそれぞれの配線を介して接続される。また、ポテンシオスタット41には、ポテンシャルスイーパー42、レコーダ43が接続される。

#### 【0093】

なお、本実施例では、参照電極40には、飽和カロメル電極（SCE）を用いて、対極には、Pt白金を用いた。以下に、図9で示した分析装置を用いた測定結果を示す。

#### (7) 電流 - 電位曲線の測定

図10は、図9で示した分析装置により電気化学反応を行ったときの、電解質として0.5M硫酸を用いた場合の水溶液中における各種電極材料のサイクリックボルタモグラムを示す。これは、いわゆる電位窓の広さおよび残余電流を測定するものである。

20

#### 【0094】

電位窓とは、水溶液中の水が分解しない電位範囲、即ち、この溶液において電気化学測定ができる範囲をさす。また、残余電流とは、分解電圧に達するまでの微小な電流をさす。これは、電解質を電気分解するとき、両極に析出電解生成物が溶解して逆に電流が流れ出すため外部から加えた電圧を一部打ち消す結果、起きる現象である。

図10中のダイヤモンド電極を表すD1は、本実施例1に用いる図8で示されるダイヤモンド電極を用いている。従来用いられている、Pt（白金）およびグラッシーカーボン（GC）のデータも記載する。これらのデータに比べ、本実施例1で使用するダイヤモンド薄膜の厚みが0.1μmから5μmの薄さのダイヤモンド電極は、水素発生電位および酸素発生過電圧が大きい。即ち電位窓が広く、従来の膜厚が数μm以上もあるダイヤモンド電極と同等の性能を確保できている。また、残余電流も従来のPt（白金）やAu（金）などの貴金属、およびグラッシーカーボン（GC）に比べ、非常に小さい。残余電流の特性も従来のダイヤモンド電極と同等の性能が確保できている。これらは、ダイヤモンド電極の最も重要な電気化学特性である。

30

#### 【0095】

一般に、電気化学分析では電極位置や電極上で流れた電流をシグナルとして検出する。特に、ボルタンメトリーでは、反応電流ピークのピーク電流により定性、ピーク電流値により定量を行う。すなわち、電気化学センサへの応用を考慮した場合、電位窓が広いことは検出に利用できる電位範囲が大きいこと、分析対象となる化学種が広範であることを示している。また、残余電流が少ないことは検出における信号電流に対するバックグラウンド電流が小さく、検出可能な量の下限がより小さいことを意味している。さらにダイヤモンドは、先に述べたように非常に硬度が高く、化学的にも安定であるので、過酷な条件や長期的な使用に対しても耐えうるなどの利点もあり、非常に良好な電気化学センサである。

40

また、本発明の導電性ダイヤモンド薄膜も同様の性質を受け継いでいると考えられる。

#### 【実施例2】

#### 【0096】

本実施例では、基材上に、導電性の中間層を形成し、さらにその上に導電性ダイヤモン

50

ド薄膜を形成して電極を構成する場合について説明する。

【0097】

導電性ダイヤモンドの抵抗率は、 $0.001 \text{ cm}$ から $0.01 \text{ cm}$ 程度であり、金属の抵抗率である $2 \times 10^{-6}$ から $100 \times 10^{-6} \text{ cm}$ と比較すると非常に高い。そのため、数十nmから数百nmの膜厚で導電性ダイヤモンド薄膜を形成した場合、検出時の電流の電極表面の位置により電位差が発生し、測定精度に影響を与える。そのため、基材に抵抗率の高い半導体や絶縁性の材料を用いる場合には、基材の上に導電性の中間層を形成し、その上に導電性のダイヤモンド薄膜を形成することが望ましい。

【0098】

以下に導電性の中間層を形成する場合について記載する。

10

(1) ダイヤモンド微粒子の分散液の製作

ダイヤモンド微粒子の分散液は、実施例1と同様の手法を用いて作成した。ダイヤモンド微粒子の精製と遠心分離による粒子径の選別をおこない、ダイヤモンド粒子径が5から20nm程度であり、実質的な最大粒子径が目標とする50nm以下であるゾルを得た。

【0099】

また、実施例1と同様に、その他の方法としては、特開2003-146637号公報に示された方法にてダイヤモンド微粒子を得て、その後、上記手法と同様に純水とエチルアルコールの溶液に分散させ、遠心分離により目標とする粒子径のダイヤモンド微粒子の分散液を得ることもできる。

【0100】

20

ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位を、実施例1と同様にフッ酸を加えpHを調整する。調整はダイヤモンド微粒子の分散性を考慮して、pH値が3とpH値が5の2種類とした。それぞれのダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は、それぞれ $-40 \text{ mV}$ および $-10 \text{ mV}$ であった。

(2) ダイヤモンド電極用基材と導電性中間層の形成

ダイヤモンドを被覆する基材として、 $3 \text{ cm}$ 、厚み $0.6 \text{ mm}$ の $\text{SiO}_2$ 基材を用いた。この $\text{SiO}_2$ 基材の表面あらさをAFMで測定した結果、Raで $10 \text{ nm}$ 以下であった。

【0101】

まず、シリコン基材の汚染物を除去するために、中性洗剤で洗浄後、イソプロピルアルコールを液で洗浄を行い、さらに、純水にて十分な洗浄を行った。洗浄を終えた $\text{SiO}_2$ 基材は、大気中で常温にて完全に乾燥を行う。これにより、基材表面の有機質等の汚染物を完全に除去した。洗浄工程は、中間層と基材との密着性や、中間層のピンホール等の欠陥、さらに、中間層の表面あらさ等に影響をあたえるため、十分に洗浄する必要がある。

30

【0102】

次にこの $\text{SiO}_2$ 基板上に導電性の中間層を形成する。中間層としては、ダイヤモンド薄膜の加熱温度においても安定な物質である高融点金属が望ましい。また、密着性の観点からは炭素化合物を形成する物質が望ましい。これらの条件より、望ましい物質としては、タングステン(W)、チタン(Ti)、マンガン(Mn)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、およびクロム(Cr)などが望ましい。また、他の金属としては白金(Pt)やシリコン(Si)を用いることも可能である。また、n型半導体としては、シリコン系非晶質半導体、微結晶シリコン、結晶シリコン、等が好ましい。

40

【0103】

導電性の中間層は、スクリーン印刷、メッキ、蒸着、スパッタ、イオンプレーティング、CVDなどにより層として形成できる工法であれば用いることができる。ここでは、スパッタ法によりタングステン(W)を導電性の中間層として用いた。中間層の厚みは $50 \text{ nm}$ から $5 \mu \text{ m}$ 程度が望ましい。

(3) ダイヤモンド微粒子の種付け処理

次に、 $\text{SiO}_2$ 基材上に形成された導電性の中間層にダイヤモンド微粒子を定着させる

50

工程について、図 12 を用いて説明する。

【0104】

ダイヤモンド微粒子の分散液は、 $\text{SiO}_2$  基材 2 をディッピングするためのシャーレ 10 に入れられる。この時、ダイヤモンド微粒子の分散液 11 は  $\text{SiO}_2$  基材 2 と同じ温度で、20 から 50 に保持することが望ましい。

【0105】

次に、 $\text{SiO}_2$  基材 2 の表面の形成された導電性の中間層を直流電源 12 の正極に接続する。また、直流電源 12 の陰極側は、シャーレ 10 中の陰極 13 に接続されている。ここで、直流電源 12 の印加電圧を、シャーレ 10 中のダイヤモンド微粒子分散液 11 中に浸漬した状態で基材 2 表面の電位が所定の電圧になるように、調整しておく。本実施例では、ダイヤモンド微粒子の分散液 11 中の  $\text{SiO}_2$  基材 2 の表面の電位が 50 mV および 200 mV になるように予め調整をしておいた。

10

【0106】

即ち、 $\text{SiO}_2$  基材 2 の場合のゼータ電位は、ダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位と同程度であるので、基材上に形成する導電性の中間層に電位を印加し、 $\text{SiO}_2$  基材 2 の表面の電位が 50 mV および 200 mV になるように予め調整して、ダイヤモンド微粒子の基材への定着性をよくするものである。

【0107】

次に、 $\text{SiO}_2$  基材 2 をシャーレ 10 中のダイヤモンド微粒子の分散液 11 にディッピングする。この時、シリコン基材 2 は、ダイヤモンド微粒子の分散液 11 を挟んで陰極 13 と対向するように配置される。ディッピング時間は、約 1 秒から 3 分程度が望ましく、さらに望ましくは、5 秒から 10 秒程度が望ましい。ディッピング後、基材 2 は汚染物が付着しないように十分に注意を払い、室温にて完全に乾燥させた。但し、乾燥条件はガス雰囲気大気、乾燥温度が常温に規定されるものではなく、例えば、窒素雰囲気 50 から 100 にかけて乾燥しても良い。また、空気や窒素ガスを吹付けて乾燥させても良い。

20

(4) 導電性ダイヤモンド薄膜の成膜

次にダイヤモンド微粒子を定着させた  $\text{SiO}_2$  基材をマイクロ波プラズマ CVD 装置に取り付けてして導電性ダイヤモンド薄膜を成膜する。導電性のダイヤモンド薄膜の形成は、実施例 1 と同じ、マイクロ波 CVD 装置を用いた。

30

【0108】

原料であるホウ素源は、体積比が 9 : 1 のアセトンとメタノール溶液中に参加ホウ素 (B203) を溶かしており、成膜中に供給される原料ガス中の炭素原子とホウ素原子との比率が 50 : 1 から 200 : 1 程度になるように、調整している。また、成膜条件としては、成膜時の圧力を  $1.6 \times 10^4 \text{ Pa}$  とし、成膜中の  $\text{SiO}_2$  基材の温度を、約 600 から 800 程度に保持し 20 分間成膜した。

【0109】

形成された導電性のダイヤモンド薄膜の確認も実施例 1 と同様の手法を用いた。

【0110】

まずダイヤモンドが形成されていることを確認するために、X線分析装置を用いた。全ての条件において、X線分析の回折ピークの測定結果からダイヤモンド膜が形成されていることを確認した。また、ダイヤモンド薄膜の膜厚は、AFMにより測定を行い、100 nm から 150 nm の膜厚で成膜されていることを確認した。また、同時にシリコン基材上のダイヤモンド薄膜の表面あらさを測定した結果、Raで 50 nm 以下であった。

40

【0111】

また、ダイヤモンド微粒子の核発生密度および空隙状の欠陥密度は、全ての条件において、 $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  以下で、欠陥密度も  $1 \times 10^4 / \text{cm}^2$  以下であることを確認した。

【0112】

これより厚い膜を形成する場合は、ダイヤモンドの粒子間が密着しているため、上方向

50

に成長を始める。従って5  $\mu\text{m}$ 以上成膜を行っても空隙状の欠陥が増加したりすることはない。

#### (5) ダイヤモンド電極の構造と特性

図11は、ダイヤモンド電極の構成を示すもので、図11(a)は、ダイヤモンド電極の断面図、図11(b)はダイヤモンド電極の上面図、図11(c)はダイヤモンド電極の斜視図を示す。

#### 【0113】

図11に示すダイヤモンド電極は、基材2上に、導電性の中間層31形成し、さらに導電性中間層31上形成された導電性ダイヤモンド薄膜30からなる。図11に示すダイヤモンド電極の周囲には、絶縁を行うためのセラミック製の絶縁膜35が形成されている。しかし、検出面34の部分は絶縁膜35を形成していない。また、このダイヤモンド薄膜には導線33のコンタクト用のランド32として、金(Au)の薄膜で形成されたランド32からなり、導線33が接続されている。

10

#### 【0114】

実施例1と同様の手段を用いて、電解質として0.5M硫酸を用いた場合の水溶液中における各種電極材料のサイクリックボルタモグラムし、電位窓および残余電流を測定した。その結果、実施例1と同様の結果が得られることを確認した。

#### 【実施例3】

#### 【0115】

本実施例では、電氣的に絶縁である基材上に、導電性の中間層を所望の形状に成膜し、その中間層の表面にのみダイヤモンド微粒子を選択的に定着させ、さらに、その部分のダイヤモンド微粒子を導電性ダイヤモンド薄膜の核として用いて、選択的に導電性ダイヤモンド薄膜を形成して電極を構成する方法について説明する。

20

#### 【0116】

この方法を用いると、例えば、導電性ダイヤモンドを用いた電気化学センサを作成する場合、同一の基材上に所望の形状に導電性ダイヤモンド薄膜を形成して、作用極や対極とすることが出来る。また参照極を用いる場合、通常は、可逆水素電極(RHE)、銀・塩化銀電極(Ag/AgCl)、飽和カロメル電極(SCE)等を用いるが、ダイヤモンド電極やその他の単体金属や合金、さらに、金属酸化物や半導体などを用いることができる。その場合は、作用極や対極と同様に、同一基材上に、参照極も簡易かつ精度良く形成することが可能となる。

30

#### (1) ダイヤモンド電極用基材

まず、選択的ダイヤモンド薄膜の成長を行うための基材について説明する。この基材に用いる材料は、ダイヤモンド微粒子の分散液中でダイヤモンド微粒子が定着せず、さらに、電氣的に絶縁であることが望ましい。具体的には、たとえばSiO<sub>2</sub>、ノンドープ型のSiなどがあげられる。ここでは、SiO<sub>2</sub>基板を用いた場合について説明する。

#### (2) ダイヤモンド微粒子の分散液の作成

ダイヤモンド微粒子の分散液は、実施例1と同様の手段を用いて作成する。図14に、ダイヤモンド微粒子の分散液とSiO<sub>2</sub>基材のpHとゼータ電位の関係を示す。図14より、ダイヤモンド微粒子の分散液とSiO<sub>2</sub>基材のゼータ電位は、pH=2からpH=8において、ほぼ同じ値となっている。即ち、ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値に対するゼータ電位の値と、SiO<sub>2</sub>基材のpH値に対するゼータ電位の値が、pH値に対してほぼ同じ値を示すので、ダイヤモンド微粒子がSiO<sub>2</sub>基材表面に定着しにくい。

40

#### 【0117】

さらに、SiO<sub>2</sub>基材表面に部分的に形成されている後述の導電性の中間層31上に選択的に導電性ダイヤモンド薄膜を形成するためには、ダイヤモンド微粒子の分散液pH調整は、用いる機材のゼータ電位とダイヤモンド微粒子のゼータ電位が同じ符号でかつ電位の絶対値が大きくなることが望ましい。

#### 【0118】

これは、ダイヤモンド微粒子の分散液中のダイヤモンド微粒子が基材表面に定着するの

50

を防止するためである。ダイヤモンド微粒子の分散液の等電点は、図14で示すように  $pH = 2$  程度であり、また、基材が  $SiO_2$  の場合の等電点も  $pH = 2$  であることがら、 $pH$  値は2以上、さらに望ましくは3以上、さらに望ましくは4以上である。ダイヤモンド微粒子の分散液の  $pH = 4$  程度に調整することで、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位は  $-40 mV$  となり、一方、 $SiO_2$  表面のゼータ電位も  $-40 mV$  程度なる。すなわち、 $SiO_2$  基材表面には、ダイヤモンド微粒子の分散液の  $pH$  値が4の場合ではダイヤモンド微粒子の分散液中のダイヤモンド微粒子は、 $SiO_2$  基板にはほとんど定着しなくなる。この性質を利用して選択的に導電性ダイヤモンド薄膜を成長させる。

### (3) 中間層の形成

ダイヤモンド微粒子を基材上に形成した導電性の中間層に選択的に定着させる手法について説明する。

10

#### 【0119】

導電性の中間層にダイヤモンド微粒子を選択的に定着するためには、ダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位とダイヤモンド微粒子を定着させるべき基材表面のゼータ電位と基材上に形成する導電性の中間層に電位を印加し、それぞれのゼータ電位の相対関係を利用してダイヤモンド微粒子を定着させるものである。

#### 【0120】

ダイヤモンド微粒子の分散液を、ダイヤモンド微粒子を定着させるべき基材表面に接触させた場合、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位と基材表面のゼータ電位の電気的符号が同じ場合は、ダイヤモンド微粒子は、基材表面と反発し定着できない。さらに、ダイヤモンド微粒子の分散液のゼータ電位と基材表面のゼータ電位の符号が同じ場合で、絶対値の積が大きくなると更に定着しにくくなる。一方、基材表面に導電性のパターンを形成し、その部分にダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位の符号と反対の符号の電位を印加させた場合は、その部分のみにダイヤモンド微粒子分散液中のダイヤモンド微粒子が基材に付着し、効果的にダイヤモンド微粒子を定着することができる。

20

#### 【0121】

このように、ダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位と基材表面のゼータ電位と基材表面に形成された導電性の中間層に印加した電位との相対関係を制御して、基材表面に形成する導電性の中間層表面に選択的にダイヤモンド微粒子を定着させることができる。

#### 【0122】

以下に、具体的手順について説明する。

30

#### 【0123】

まず、基材に必要とされる特性は、まず、絶縁性を有することが必要である。さらに、ダイヤモンド微粒子分散液に接触する基材表面のゼータ電位が、ダイヤモンド微粒子分散液のゼータ電位と等しいことが望ましい。また、定着後のダイヤモンド薄膜の形成時に、基材が溶融したり、ダイヤモンド薄膜に基材の成分が混入するなどの影響を与えないために、融点が  $900$  以上の高融点材料が望ましい。具体的には、ノンドープのシリコン基板や  $SiO_2$  基板などが良い。また、 $Al_2O_3$  などのセラミックも用いることもできる。

#### 【0124】

まず、基材上に選択的にダイヤモンド微粒子を定着させる部分に、基材上に形成する導電性の中間層形状を所望の形状にて形成する。

40

#### 【0125】

この中間層の材質等は、導体または半導体の性質を有し、ダイヤモンドの成膜時に影響をあたえない高融点の材料が望ましい。具体的には、実施例2で説明した、タングステン ( $W$ )、チタン ( $Ti$ )、マンガン ( $Mn$ )、モリブデン ( $Mo$ )、ニオブ ( $Nb$ )、タンタル ( $Ta$ )、アルミニウム ( $Al$ )、ゲルマニウム ( $Ge$ )、およびクロム ( $Cr$ ) などが望ましい。また、他の金属としては白金 ( $Pt$ ) を用いることも可能である。また、 $n$  型半導体としては、シリコン系非晶質半導体、微結晶シリコン、結晶シリコン、等が好ましい。

50

## 【0126】

中間層の形成には、蒸着、めっき、印刷など金属などの導体や半導体などを所望の形状にパターン形成できる工法を用いることができる。

## 【0127】

本実施例では、中間層にタングステン(W)を用い、蒸着法の一つであるスパッタリングにより中間層を所望の形状に形成する手法について説明する。

## 【0128】

まず、基材の汚染物を除去するために、中性洗剤で洗浄後、IPAイソプロピルアルコールで洗浄し、さらに、純水にて十分に行う。これらの洗浄工程は、中間層の密着性、ピンホールなどの欠陥、さらに、表面粗さ等に影響を与えるため、非常に重要である。

10

## 【0129】

図15において、2はSiO<sub>2</sub>基材、50はホルダ、51はメタルマスクを示す。

## 【0130】

基材2上に所望の形状に導電性の中間層を成膜するため、メタルマスク51を基材2上に取り付けた後、ホルダ50に固定する。そして、図16に示すスパッタ装置の試料台53に取り付ける。排気ポンプ54で真空槽55内のガスを排気した後、タングステン(W)のターゲット56を取り付けたスパッタ源57より、スパッタを行い、基板2上に所望のパターン形状に導電性の中間層31を形成する。

## 【0131】

導電性中間層の厚みとしては、50nmから5μm程度が望ましく、スパッタ時の電力およびスパッタ時間を調整することで、所定の厚みとする。

20

## (4) ダイヤモンド微粒子の種付け処理

次に、中間層の形成が完了したSiO<sub>2</sub>基材の洗浄を行う。

## 【0132】

洗浄は、中性洗剤で洗浄後、イソプロピルアルコールを液で洗浄を行い、さらに、純水にて十分に洗浄を行う。洗浄を終えたシリコン基材は、大気中で常温にて完全に乾燥を行う。これにより、基材表面の有機質等の汚染物を完全に除去した。欠陥のすくないダイヤモンド薄膜を形成するためには、重要な工程であり必要な膜の欠陥の密度以下まで汚染物の除去をすることが必要となる。

## 【0133】

次に、SiO<sub>2</sub>基材にダイヤモンド微粒子を定着させる工程について、図13を用いて説明する。

30

## 【0134】

ダイヤモンド微粒子の分散液は、SiO<sub>2</sub>基材2をディッピングするためのシャーレ10に入れられる。この時、ダイヤモンド微粒子の分散液11はSiO<sub>2</sub>基材2と同じ温度で、20 から50 に保持することが望ましい。

## 【0135】

次に、SiO<sub>2</sub>基材2の表面に形成された中間層31を直流電源12の正極に接続する。また、直流電源12の陰極側は、シャーレ10中の陰極13に接続されている。ここで、あらかじめ、直流電源12の印加電圧を、シャーレ10中のダイヤモンド微粒子分散液11中に浸漬した状態で基材2表面の電位が所定の電圧になるように調整しておく。本実施例では、ダイヤモンド微粒子の分散液11中のSiO<sub>2</sub>基材2の中間層表面の電位が50mVおよび200mVになるように予め調整をしておいた。次に、SiO<sub>2</sub>基材2の表面の中間層をシャーレ10中のダイヤモンド微粒子の分散液11にディッピングする。この時、SiO<sub>2</sub>基材2は、ダイヤモンド微粒子の分散液11を挟んで陰極13と対向するように配置される。ディッピング時間は、約1秒から3分程度が望ましく、さらに望ましくは、5秒から10秒程度が望ましい。ディッピング後、基材2は汚染物が付着しないように十分に注意を払い、窒素ガスを吹付けて乾燥させた。その後、室温にて完全に乾燥させた。

40

## (5) 導電性ダイヤモンド薄膜の成膜方法

50

次にダイヤモンド微粒子を定着させたSiO<sub>2</sub>基材をマイクロ波プラズマCVD装置に取り付けてしてダイヤモンド薄膜の成長を行う。

【0136】

用いる装置および方法は、実施例1の導電性ダイヤモンド薄膜の成膜方法と同じである。

【0137】

成膜条件は、シリコン基材の温度は、約600から800程度とし、また成膜時間は20分間とした。

【0138】

ダイヤモンド薄膜の分析としては、まず、中間層が形成されている部分にダイヤモンドが形成され、基材であるSiO<sub>2</sub>の部分にはダイヤモンド薄膜が形成されていないことを確認するために、X線分析装置を用いて確認を行った。まず、中間層が形成されている部分には、全ての条件において、X線分析の回折ピークの測定結果からダイヤモンド薄膜が形成されていることを確認した。また、基材であるSiO<sub>2</sub>の部分にはX線分析の回折ピークからダイヤモンド薄膜が形成されていないことを確認した。

【0139】

さらに、ダイヤモンド薄膜の膜厚は、AFMにより測定を行い、100nmから150nmの膜厚で成膜されていることを確認した。また、同時に中間層上のダイヤモンド薄膜の表面あらさを測定した結果、Raで50nm以下であった。また、これより厚い膜を形成する場合は、ダイヤモンドの粒子間が密着しているため、上方向に成長を始める。従って5μm以上成膜を行っても空隙状の欠陥が増加したりすることはない。

【0140】

欠陥密度は、実施例1と同様に走査型電子顕微鏡を用いて、ダイヤモンド膜表面の空隙状の欠陥数を計測することにより求めた。その結果、空隙状の欠陥の密度は1cm<sup>2</sup>あたり10<sup>4</sup>個以下であることを確認した。また、テスターにてダイヤモンド薄膜の導電性を確認した結果、導電性を有することを確認できた。

(6)電極ユニットの構造と作成方法

図17は、本発明のダイヤモンド電極における電極ユニットの構成を示す。電極ユニットの導電性部は、SiO<sub>2</sub>基材2の表面に、導電性中間層上に形成された導電性ダイヤモンド薄膜からなる作用極38、対極39を形成する。ここでは、作用極38および対極39のみ形成しているが、参照極も形成することも可能である。

【0141】

導電性ダイヤモンド薄膜30の厚みは、0.1μmから100μm程度が好ましく、より好ましくは、生産性も考慮して0.1μmから5μm程度である。また、導電性ダイヤモンドの抵抗率は1×10<sup>-2</sup>から10<sup>-6</sup>cm程度が望ましい。

【0142】

対極および参照極としては、ダイヤモンド電極以外にも、単体金属または合金金属からなるグループ、金属酸化物からなるグループ、半導体からなるグループ、炭素系材料からなるグループ、および金属硫化物からなるグループに属する材料を使用することが可能である。

【0143】

単体金属あるいは合金からなるグループには、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Nb、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Ta、W、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Pb等の単体金属とそれらを組合せた組成の合金が具体的に挙げられる。金属酸化物からなるグループには、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、PbO<sub>2</sub>、WO<sub>2</sub>、ペロブスカイト酸化物、ブロンズ酸化物、スピネル酸化物、パイロクロール酸化物等が具体的に挙げられる。半導体からなるグループには、Si、Ge、ZnO、CdS、TiO<sub>2</sub>、GaAs等が具体的に挙げられる。炭素系材料からなるグループには、グラファイト、カーボンペースト、グラッシーカーボン、HOPG(高配向性熱分解グラファイト)等が具体的に挙げられる。金属硫化物からなるグループには、RuS<sub>2</sub>、PdS、PdS<sub>2</sub>、CdS

、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、 $\text{OsS}_2$ 、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{NiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$  等が挙げられる。

#### 【0144】

参照極に使用される材料は、電位を安定にするものならば何を用いても良いが、好ましくは、例えば可逆水素電極、銀・塩化銀電極、飽和カロメル電極等が用いられる。また対極は白金、グラッシ-カーボン、ダイヤモンド等、高耐食性の材料が通常用いられる。

#### (7) 電極ユニットを用いた電気化学分析装置

図18に示す分析装置は、図17に示した電極ユニットを用い電気化学分析装置の概略構成図である。図18において、36は測定容器を示すものであり、その測定容器36には被分析対象(例えば、金属イオン)を含んだ電解液37が入っている。

10

#### 【0145】

電極としては、図17の電極ユニット、即ち、ダイヤモンド電極である作用極38、対極39、および飽和カロメル電極(SCE)からなる参照極40を備えており、測定容器36の電解液37中に浸されるように設けられる。符号41はポテンシオスタットを示すものであり、そのポテンシオスタット41には作用電極38、対電極39、参照極40がそれぞれの配線を介して接続される。また、ポテンシオスタット41には、ポテンシャルスイーパー42、レコーダ43が接続される。

#### (8) 電流-電位曲線の測定

図19は、図18に示す分析装置により電気化学反応を行ったときの、電解質として0.5M硫酸を用いた場合の水溶液中における各種電極材料のサイクリックボルタモグラムの示す。図中のD2は、実施例3のダイヤモンド電極からなる電極ユニットを用いた結果であり、比較のため作用極および対極に白金(Pt)を用いた場合も記載する。これらの結果より、実施例1と同様に、ダイヤモンド薄膜からなる電極ユニットは、電位窓が広く、従来の膜厚が数 $\mu\text{m}$ 以上もあるダイヤモンド電極と同等の性能を確保できた。

20

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0146】

以上のように実施例で説明した、導電性ダイヤモンド薄膜の工法を用いることで、空隙状の欠陥が非常に少ない導電性のダイヤモンド薄膜を短時間で形成することが可能となる。これにより、分析、計測、測定用の電気化学センサの電極として、この導電性のダイヤモンド薄膜を用いることで、他の物質に求めることが不可能な高感度かつ電位幅の非常に広い性能を、成膜時間の大幅な短縮により、低コスト化を可能とするものである。また、導電性ダイヤモンド薄膜を基材上に選択的に成膜できる本発明は、基材上に形成する電極を、所望の形状に簡易に形成することを可能とすることができる。これにより、電気化学センサの各電極を必要に応じて、導電性ダイヤモンド薄膜を用いて簡易かつ精密に基材上に所望の形状に形成することが可能となり、センサの小型化や低コスト化を可能とする。

30

#### 【0147】

また、本発明は、この電気化学センサの電極以外に電流検出型のDNAセンサの基板や電気分解用の電極としても用いることが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0148】

【図1】ダイヤモンド薄膜表面の空隙状欠陥を説明するための模式図

【図2】ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値とゼータ電位の関係を説明するための図

【図3】ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値と微粒子の実質的的最大粒子径の関係を説明するための図

【図4】ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値とシリコン基材のゼータ電位の関係を説明するための図

【図5】ダイヤモンド微粒子の分散液のpH値と $\text{SiO}_2$ 基材のゼータ電位の関係を説明するための図

【図6】スピンコート法による種付け法の概略図

【図7】マイクロ波プラズマCVD装置の概略図

40

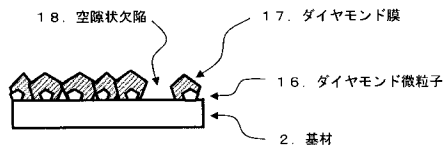
50



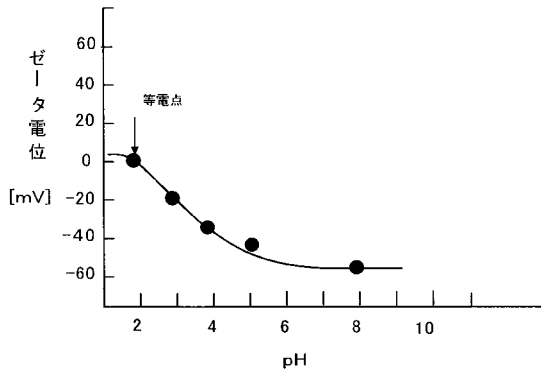
- 【図 8】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極の概略図
- 【図 9】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極を利用した分析装置の概略構成図
- 【図 10】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極のサイクリックボルタモグラムを示す図
- 【図 11】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極の概略図
- 【図 12】ディッピング法における電位印加によるダイヤモンド微粒子の種付け法を説明するための図
- 【図 13】ディッピング法における電位印加によるダイヤモンド微粒子の種付け法（中間層が所望の形状の場合）を説明するための図 10
- 【図 14】ダイヤモンド微粒子の分散液と  $\text{SiO}_2$  基材のゼータ電位の関係を説明するための図
- 【図 15】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極の所定の形状を形成するための基材とメタルマスクの関係を説明するための図
- 【図 16】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極のスパッタ装置の概略図
- 【図 17】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極の電極ユニットの作成のための概略図
- 【図 18】本発明の実施例 1 における導電性ダイヤモンド電極を使用した分析装置の概略構成図
- 【図 19】サイクリックボルタモグラムの比較図 20
- 【図 20】基材が絶縁性の場合の基材のゼータ電位の測定法を説明するための図
- 【図 21】基材が導電性の場合の基材のゼータ電位の測定法を説明するための図
- 【符号の説明】
- 【0149】
- 1 回転ディスク
  - 2 基材
  - 3 液体供給部
  - 5 基材ホルダ
  - 6 チューナ
  - 7 成膜部 30
  - 8 ショートブランジャ
  - 9 プラズマ
  - 10 シャーレ
  - 11 ダイヤモンド微粒子の分散液
  - 12 直流電源
  - 13 陰極
  - 14  $\text{SiO}_2$  基材
  - 15 カチオン性基
  - 16 ダイヤモンド微粒子
  - 17 ダイヤモンド膜 40
  - 18 空隙状欠陥
  - 20 正電極
  - 21 負電極
  - 22 モニター粒子
  - 23 基材
  - 24 水溶液
  - 25 スペーサ
  - 26 窓
  - 27 ホウ素源
  - 28 供給部 A 50

2 9	供給部 B	
3 0	導電性ダイヤモンド薄膜	
3 1	中間層	
3 2	ランド	
3 3	導線	
3 4	検出面	
3 5	絶縁膜	
3 6	測定容器	
3 7	電解液	
3 8	作用極	10
3 9	対電極	
4 0	参照極	
4 1	ポテンシオスタット	
4 2	ポテンシャルスイーパー	
4 3	レコーダ	
4 6	触媒金属	
5 0	ホルダ	
5 1	メタルマスク	
5 3	試料台	
5 4	排気ポンプ	20
5 5	真空槽	
5 6	タングステンターゲット	
5 7	スパッタ源	
5 8	流量調整バルブ	
5 9	A r ポンベ	
6 1	R F 電源	
6 5	バルブ	

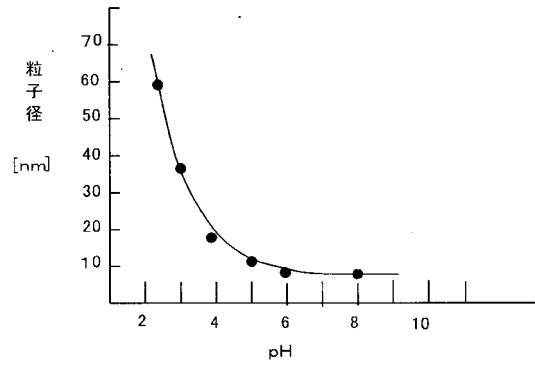
【図1】



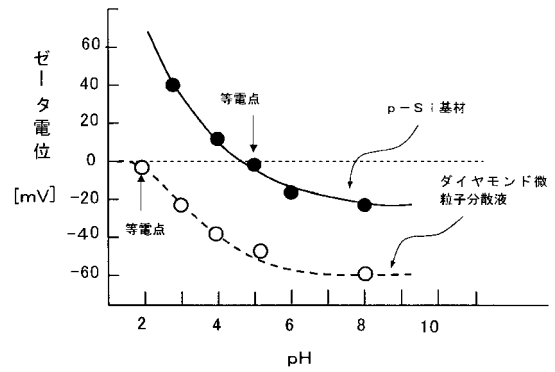
【図2】



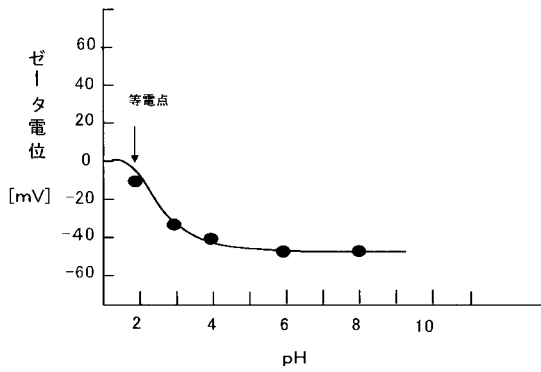
【図3】



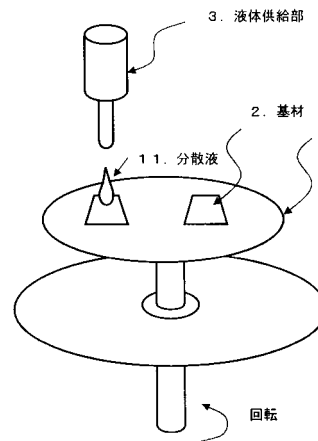
【図4】



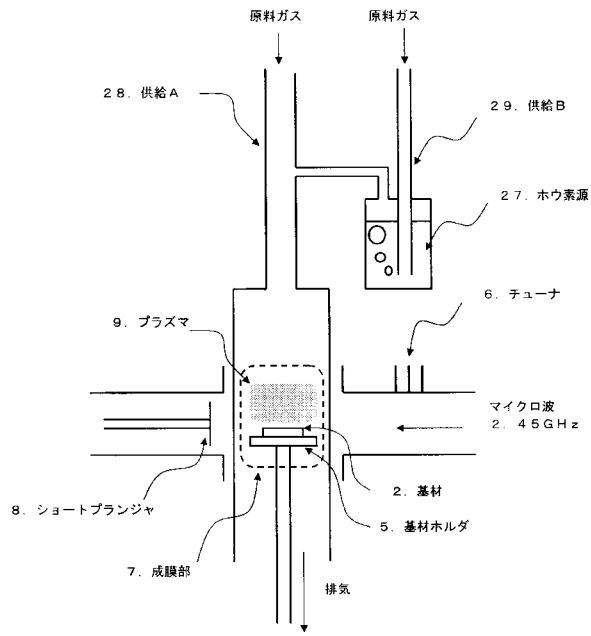
【図5】



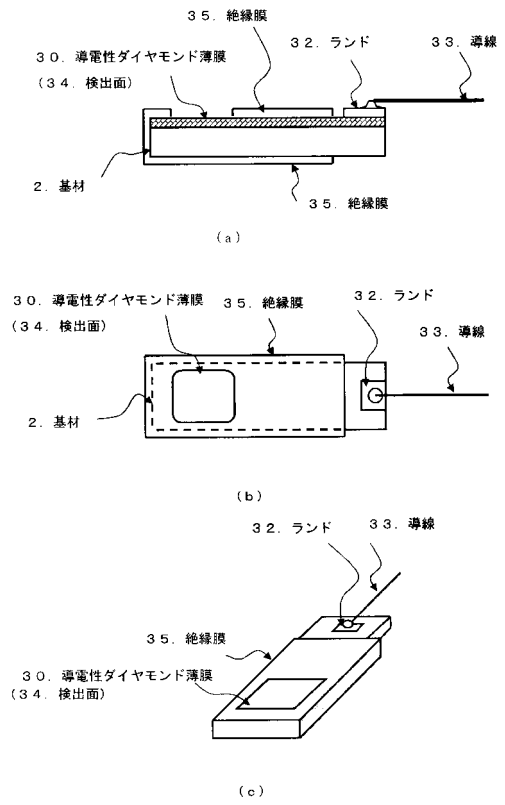
【図6】



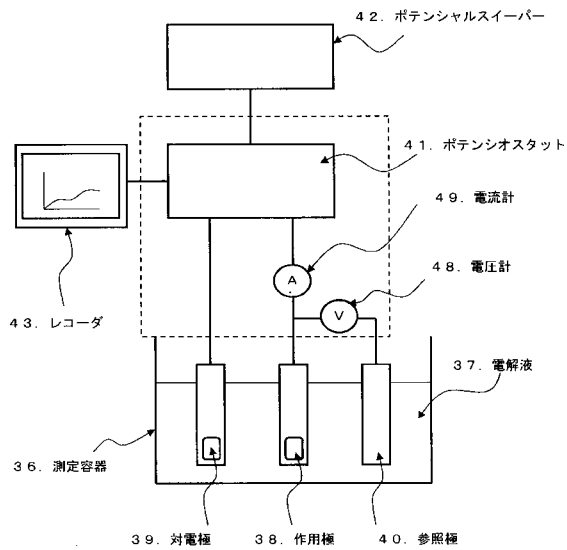
【 図 7 】



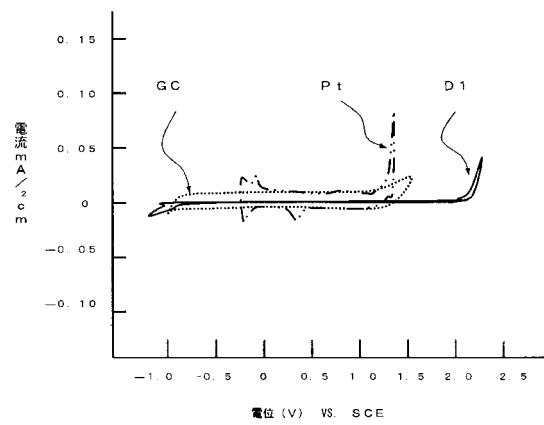
【 図 8 】



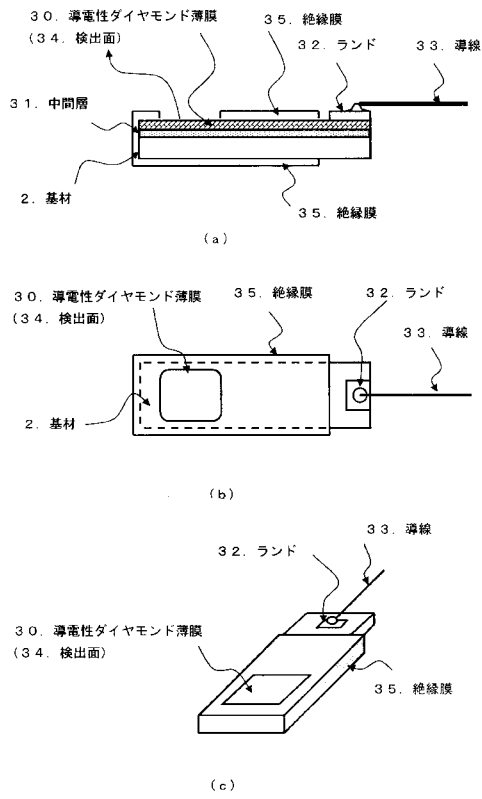
【 図 9 】



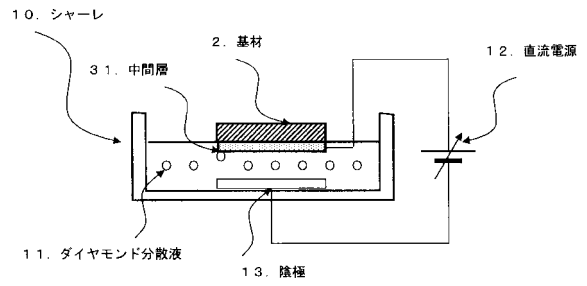
【 図 10 】



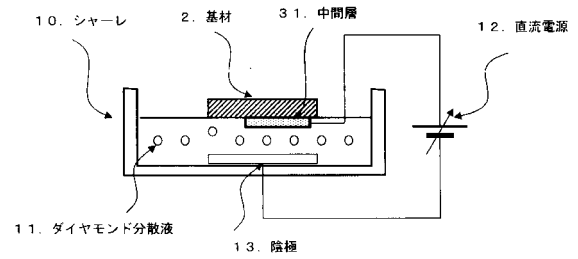
【図 1 1】



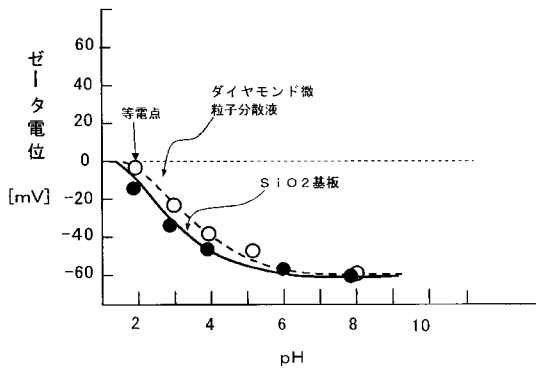
【図 1 2】



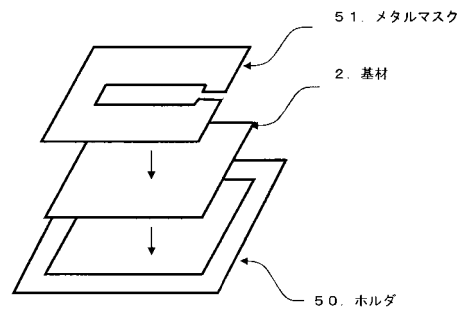
【図 1 3】



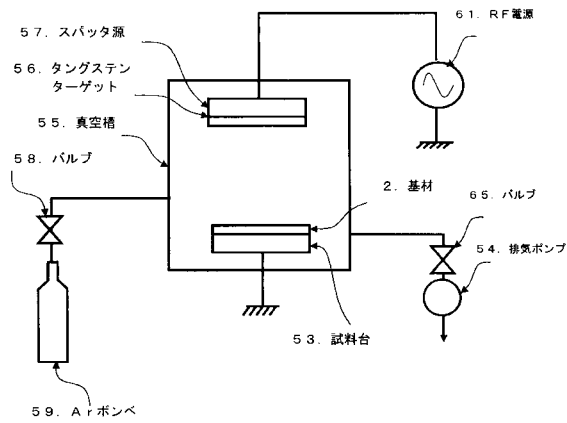
【図 1 4】



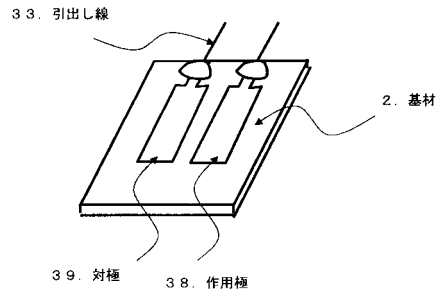
【図 1 5】



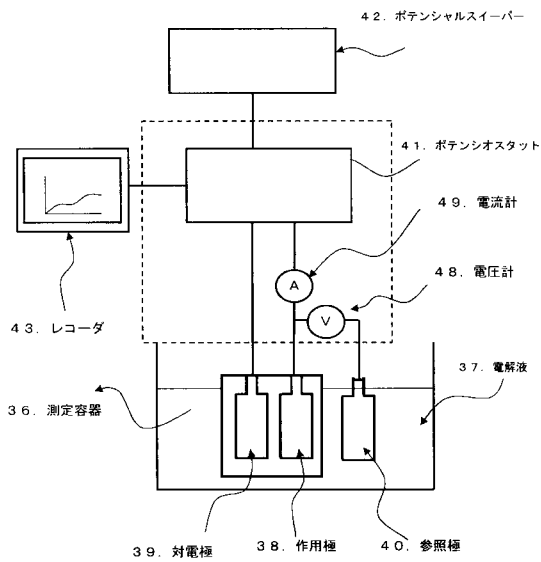
【図 16】



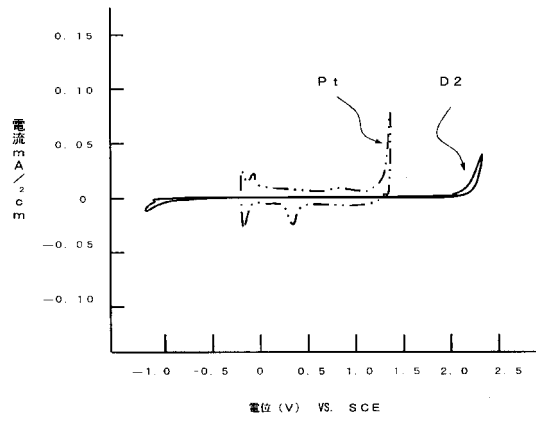
【図 17】



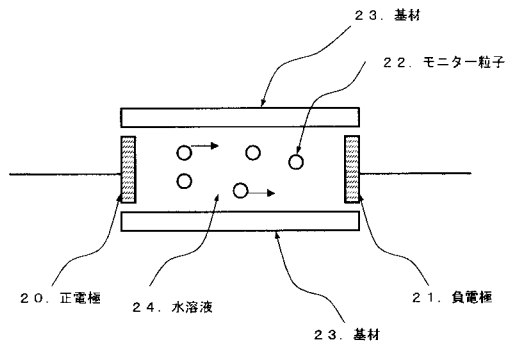
【図 18】



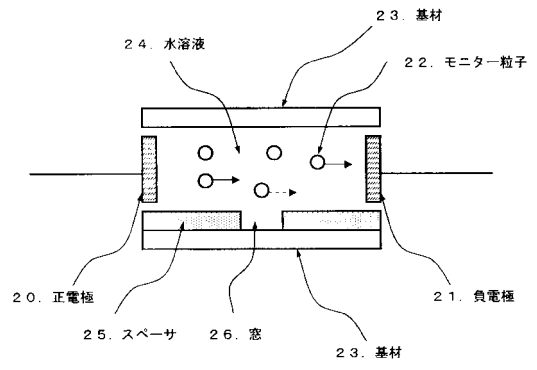
【図 19】



【図 20】



【図 21】



---

フロントページの続き

(72)発明者 畑山 健

愛媛県温泉郡川内町南方2 1 3 1番地1 松下寿電子工業株式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BA03 DB01 ED04 ED06 EE05 HA05 TA04 TK01 TK02  
TK08

4K030 AA09 AA17 BA28 CA04 DA02 FA01 JA01