

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3953921号
(P3953921)

(45) 発行日 平成19年8月8日(2007.8.8)

(24) 登録日 平成19年5月11日(2007.5.11)

(51) Int. Cl. F I
GO 1 N 5/00 (2006.01) GO 1 N 5/00 A
C 3 O B 29/04 (2006.01) C 3 O B 29/04 E
 C 3 O B 29/04 W

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-264829 (P2002-264829)	(73) 特許権者	597113457
(22) 出願日	平成14年9月10日(2002.9.10)		日本プレーテック株式会社
(65) 公開番号	特開2004-101390 (P2004-101390A)		栃木県那須郡西那須野町西三島7丁目33
(43) 公開日	平成16年4月2日(2004.4.2)		4番地
審査請求日	平成16年6月21日(2004.6.21)	(73) 特許権者	500498017
特許法第30条第1項適用 日本化学学会第81春季年会2002年(平成14年3月26~29日)において文書をもって発表			吉原 佐知雄 栃木県宇都宮市下川俣町83番地
		(74) 代理人	100095739
			弁理士 平山 俊夫
		(72) 発明者	吉原 佐知雄 栃木県宇都宮市御幸ヶ原131-12
		(72) 発明者	朝比奈 俊輔 栃木県宇都宮市峰3-10-15

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンドQCMの作製方法及びそのダイヤモンドQCM

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド薄膜を成長させ、該薄膜の成長中にボロンをドーピングして導電性ダイヤモンド薄膜を形成し、
 該導電性ダイヤモンド薄膜に貴金属を蒸着し、
 一方水晶振動子に白金-チタン合金を蒸着すると共にその上に電気めっきで錫-銀はんだ層を形成し、
 それらを加熱下で圧着することによって薄膜に接合してダイヤモンド電極と水晶振動子とを一体化することを特徴とするダイヤモンドQCMの作製方法。

【請求項2】

マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド薄膜をシリコン単結晶基板上に成長させ、該薄膜の成長中に、ボロンをドーピングして導電性ダイヤモンド薄膜を形成した後、該シリコン単結晶基板をHF⁺HNO₃溶液で溶解除去し、ダイヤモンド薄膜をフリースタンディングとした請求項1記載のダイヤモンドQCMの作製方法。

【請求項3】

該導電性ダイヤモンド薄膜に貴金属を蒸着し、一方において水晶振動子に白金-チタン合金を蒸着し、その上に電気量5~7クーロンを印加して電気めっきで錫-銀層を形成し、次いで170℃で5分間、270℃で7分間の階段状にオープン加熱して、ダイヤモンド電極と水晶振動子とを一体化する請求項1又は2記載のダイヤモンドQCMの作製方法。

【請求項4】

マイクロ波プラズマCVD法によりボロンをドーピングして導電性に形成すると共にその上に貴金属を蒸着したダイヤモンド薄膜と、表面に白金-チタン合金を蒸着すると共にその上に電気めっきで錫-銀はんだ層を形成した水晶振動子とを、加熱下で圧着することによって共振可能な薄膜に接合して成るダイヤモンドQCM。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性ダイヤモンドを電極とし、水晶振動子との間に電極側から順に、貴金属蒸着、錫-銀はんだめっきおよび白金-チタン合金蒸着の各層を配置して、水晶振動子の共振を阻害しない接合方法によるダイヤモンドQCMの作製方法及びそのダイヤモンドQCMに関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、ダイヤモンド電極の作製には、CVD法によりメタンと水素をプラズマで分解してシリコン基板上でダイヤモンドを成長させて薄膜電極とする方法が一般的であり、該電極にジボランガスを使用して半導体薄膜を作製する事例や BNTiB_2 を不純物源電極としてプラズマCVD法を使用して半導体薄膜を作製する事例がある。

しかし、CVD法により水晶面上にダイヤモンドを直接成膜する方法は高温(800以上)という条件が必要であり、接合対象である水晶は130で共振に影響が出始めるので、水晶面上に直接成膜することはできない。相転移温度573以上では水晶は共振しなくなってしまうという矛盾が生じる。

20

そこで本発明者らは、上記ダイヤモンドのシリコン基板への直接的成長という従来方法から脱して、成膜した後で水晶に貼りつけて水晶振動子微量天秤法QCMとして利用する方法を着想した。

ところが、貼りつけによる接合方法には、ペーストによる接着やテープによる接着法があるが、該接着層は最小粒子径が20 μm と大きく、電極と水晶のが厚すぎることになり、共振しないという問題に達着した。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

30

そこで本発明は、ダイヤモンド薄膜をCVD法にてフリースタANDINGで成膜する一方で、該成膜されたダイヤモンドと水晶振動子とを共振を阻害しないよう接合するダイヤモンドQCMの作製方法を模索したものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド薄膜を成長させ、該薄膜の成長中にボロンをドーピングして導電性ダイヤモンド薄膜を形成し、該導電性ダイヤモンド薄膜に貴金属を蒸着し、一方水晶振動子に白金-チタン合金を蒸着すると共にその上に電気めっきで錫-銀はんだ層を形成し、それらを加熱下で圧着することによって薄膜に接合してダイヤモンド電極と水晶振動子とを一体化することを特徴として構成される。

40

【0005】

請求項2に記載の発明は、請求項1記載のダイヤモンドQCMの作製方法にあって、マイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド薄膜をシリコン単結晶基板上に成長させ、該薄膜の成長中に、ボロンをドーピングして導電性ダイヤモンド薄膜を形成した後、該シリコン単結晶基板を HF^+HNO_3 溶液で溶解除去し、ダイヤモンド薄膜をフリースタANDINGとして構成される。

【0006】

請求項3記載の発明は、請求項1又は2記載のダイヤモンドQCMの作製方法にあって、該導電性ダイヤモンド薄膜に貴金属を蒸着し、一方において水晶振動子に白金-チタン合

50

金を蒸着し、その上に電気量 5 ~ 7 クーロンを印加して電気めっきで錫 - 銀層を形成し、次いで 170 で 5 分間、270 で 7 分間の階段状にオープン加熱して、ダイヤモンド電極と水晶振動子とを一体化して構成される。

【0007】

請求項 4 記載のダイヤモンド QCM の発明は、マイクロ波プラズマ CVD 法によりボロンをドーピングして導電性に形成すると共にその上に貴金属を蒸着したダイヤモンド薄膜と、表面に白金 - チタン合金を蒸着すると共にその上に電気めっきで錫 - 銀はんだ層を形成した水晶振動子とを、加熱下で圧着することによって共振可能な薄膜に接合して構成される。

【0008】

10

【実施例】

本発明においては、フリースタANDINGでダイヤモンドを成膜し、しかる後に該成膜されたダイヤモンドと水晶振動子とを共振を阻害しないように接合する。その製法について以下の通り説明する。

【0009】

この発明のダイヤモンド薄膜は、アセトンとメタノール及び酸化ボロンを原料とし、プラズマで分解してマイクロ波 CVD 法によりシリコン基板上に成長させた。ボロンが基板上で成長中のダイヤモンドに混入して、低抵抗の導電性ダイヤモンド薄膜を作製した。なお成膜速度は 0.7 $\mu\text{m}/1$ 時間とし、24 時間で約 20 μm を成膜した。

【0010】

20

以上の方法で作製したシリコン単結晶基板上の導電性ダイヤモンド薄膜を、 $\text{HF}^+ \text{HNO}_3$ 溶液で溶解除去し、フリースタANDINGな薄膜とした。

このとき、基板上に該薄膜を成膜させたままでは、シリコン基板が水晶振動子の共振を阻害し、共振しない。そこで、上記の方法で作製した電極を、水晶の共振を阻害しないように接合するには、薄くて均一に接着できる材料の選択とその加工法の設定が必要となるが、ペーストによる接着やテープによる接着法では、該接着層は最小粒子径が 20 μm と大きく、電極と水晶の間が厚すぎて共振しないという問題点があることは前述した通りである。

そこでダイヤモンド電極と水晶との間隙を加及的に薄くするために、薄くて均一に且つ低温で接合できる材料として、電気めっきによるはんだめっきを着想した。更に、該はんだめっきは環境への汚染のない材料とし、鉛フリーの錫 - 銀合金を選定した。

30

【0011】

ところが該錫 - 銀合金は、ダイヤモンド電極および水晶振動子への直接的な接着剤にはなり得なかった。該はんだめっきは錫 - 銀合金だけでなく、ダイヤモンド電極および水晶振動子いずれに対しても濡れ性が悪いと判明したからである。

そこでダイヤモンド電極に 100 ~ 150 の金膜を真空蒸着したことにより、はんだめっきは金膜を介してダイヤモンド電極と強力に接着することができた。金膜は、はんだとの濡れ性が良く、且つそれ自体で酸化物を作り難いという特徴により接着することが可能となった。このはんだめっきに接着する材料には、金以外に銀、銅、白金などの貴金属の選定が可能である。

40

一方、水晶振動子に対して濡れ性が良く、且つ水晶振動子の低温特性を勘案して、白金 - チタン合金を該水晶振動子面に蒸着した。次に該白金 - チタン合金の面に錫 - 銀合金のはんだをめっきし、フラックスを塗布した。白金 - チタン合金は、はんだとの濡れ性が良く、且つそれ自体で酸化物を作り難いという特徴により、ダイヤモンド電極と同様に接着することが可能となった。

【0012】

上述の通り、該導電性ダイヤモンド薄膜の金膜面と該水晶振動子の白金 - チタン合金膜面の両者間を錫 - 銀はんだめっきにて接合接着したが、その接合条件について、以下説明する。

該ダイヤモンド薄膜の金膜面と、水晶振動子の白金 - チタン合金膜面の上に電気量 5 ~ 7

50

クーロンを印加して電気めっき法で錫-銀はんだを薄膜化したものとを、孔が付設してなるジュラルミンプレート2枚で挟みこみ、熱の通りを良くして、クリップで固定して加圧する。次いでオープン加熱法にて、170 で5分間の予備加熱を行ってはんだを溶かした後、270 で7分間のオープン加熱して、該錫-銀はんだを薄膜化接合した。電気および加熱によってダイヤモンド電極と水晶振動子を一体化した。

【0013】

上記方法によって、マイクロ波プラズマCVD法によりボロンをドーピングして導電性に形成すると共にその上に貴金属を蒸着したダイヤモンド薄膜と、表面に白金-チタン合金を蒸着すると共にその上に電気めっきで錫-銀はんだ層を形成した水晶振動子とを、加熱下で圧着することによって共振可能な薄膜に接合して成るダイヤモンドQCMを得ることができた。

10

【0014】

さて次に、当該ダイヤモンドQCMの共振可能性を確認するため共振周波数を測定した。本発明で得たダイヤモンドQCMを、計測器にかけて測定したところ、はんだめっき前に5MHzで共振していたQCMがめっき後では4.8MHzで共振し、更にダイヤモンドを付けると4.7MHzに共振周波数が移動した。該ダイヤモンドをはがして測定すると再度4.8MHzに共振周波数が戻った。これによって、共振が可能であることが確認された。

【0015】

又、対極は白金-チタンとし、参照極にSCEを用い、溶液は1M塩酸水溶液として、掃引速度10mV/sec、掃引範囲を0V VS SCEから-3V VS SCEで観測を行ったところ、水素ガスの発生と共に共振の確認ができた(図3参照)。また掃引範囲を+1V VS SCEから+3V VS SCEで観測でき、同様に酸素ガスの発生と共に共振の確認ができ、水溶液中でも共振することが確認された。

20

【0016】

上記方法にて作製したダイヤモンドとダイヤモンドQCMは、そのラマンスペクトル結果より、良質な電極であることが判明した。

即ち、その膜質はダイヤモンド、ダイヤモンドQCM共に約 1327cm^{-1} にあることをラマンスペクトルにより確認した(図2参照)。また、ラマンスペクトルで、ダイヤモンドQCM作製時にはダイヤモンドに影響はないということがわかった。

【0017】

30

【発明の効果】

以上の如き構成に基づく本発明は、フリースタANDINGでダイヤモンドを成膜し、該成膜したダイヤモンド電極をQCMに後乗せするので、水晶発振子が熱などで犯されることなく、確実な作動が可能なダイヤモンドQCMが製作され得る。

同時に、該ダイヤモンド電極と水晶発振子の接合に電気めっきによるはんだ層を形成するので、薄くて均一に且つ低温で接合でき、一体化してQCMとしての共振が可能となる。加えて、ダイヤモンドは寸法安定性に優れると共に、特異なQCM特性を有するので、環境ホルモン物質の分析や、汚染物質の特定への応用等が期待される等従来にない効果をもたらす優れた発明である。

【図面の簡単な説明】

40

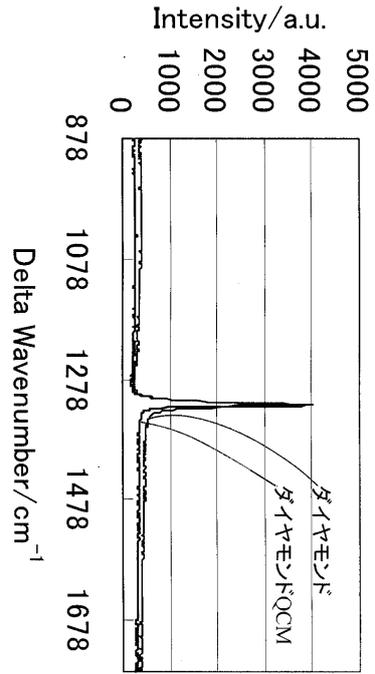
【図1】本発明の導電性ダイヤモンドQCMの作り方を示す斜視図。

【図2】ダイヤモンドQCMのラマン測定結果を示すグラフ。

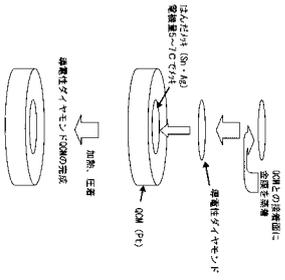
【図3】(A)、(B)はダイヤモンドQCMの水素発生を示すグラフ。

(5)

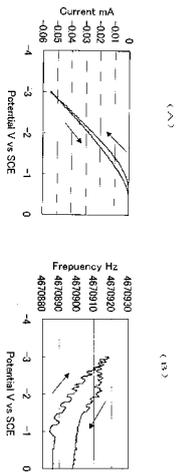
【 2 】



【 1 】



【 3 】



フロントページの続き

- (72)発明者 張 延栄
栃木県宇都宮市石井町3010-46-202
- (72)発明者 白樫 高史
栃木県宇都宮市陽東7-17-6

審査官 秋田 将行

- (56)参考文献 特開昭52-122490(JP,A)
特開昭63-285195(JP,A)
特開平2-197183(JP,A)
特開平6-262406(JP,A)
特開平7-86860(JP,A)
特開平8-8686(JP,A)
特開平8-222402(JP,A)
特開平10-297931(JP,A)
特開2000-262391(JP,A)
特開2001-50924(JP,A)
特開2001-156582(JP,A)
特開2001-267884(JP,A)
特開2002-344279(JP,A)
特開2002-374145(JP,A)
特表2003-256780(JP,A)
特表2005-523450(JP,A)
国際公開第00/076066(WO,A1)
国際公開第03/106743(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N 5/00-5/04

H03H 9/00-9/17