

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3677238号
(P3677238)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int. Cl.⁷

G O 1 N 29/18

F I

G O 1 N 29/18

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-532094 (P2001-532094)	(73) 特許権者	591004618
(86) (22) 出願日	平成12年9月15日 (2000.9.15)		フォルシュングスツェントルム カールス
(65) 公表番号	特表2003-512621 (P2003-512621A)		ルーエ ゲゼルシャフト ミット ベシュ
(43) 公表日	平成15年4月2日 (2003.4.2)		レンクテル ハフツング
(86) 国際出願番号	PCT/EP2000/009008		ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ヴェ
(87) 国際公開番号	W02001/029553		ーバーシュトラーセ 5
(87) 国際公開日	平成13年4月26日 (2001.4.26)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成14年4月15日 (2002.4.15)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	199 49 738.9	(74) 代理人	100094798
(32) 優先日	平成11年10月15日 (1999.10.15)		弁理士 山崎 利臣
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100114890
			弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面弾性波センサの製造方法および表面弾性波センサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面弾性波構成素子をベースにした、パリレンコーティングを備えた表面弾性波センサの製造方法において、

a) 気相からの堆積により、20～200nmの間の厚さを有する高分子パリレン膜を表面弾性波構成素子の表面上に被着させ、これによってそれ自体親水性のセンサ表面を疎水化し、

b) パリレン膜をプラズマ活性化によって親水化した後で、前記パリレン膜上にスプレーコーティングまたはドリップコーティングにより親水性の吸着ポリマー膜を被着させるようにしたことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記パリレン膜の厚さを、20nm～50nmの間にするようにした、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

パリレン膜の被着前に単分子層としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面弾性波構成素子の表面をシラン処理する、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

表面弾性波構成素子をベースにした表面弾性波センサにおいて、

表面弾性波構成素子の表面上に20～200nmの間の厚さを有した高分子パリレン膜を有しており、該高分子パリレン膜は、気相からの堆積によって被着されたものであり、

パリレン膜をプラズマ活性化によって親水化した後で、前記パリレン膜上にスプレーコーティングまたはドリップコーティングにより親水性の吸着ポリマー層を被着させることを特徴とする表面弾性波センサ。

【請求項 5】

前記パリレン膜の厚さは、20 nm～50 nmの間である、請求項 4 記載の表面弾性波センサ。

【請求項 6】

前記表面弾性波構成素子の表面は、パリレン膜の被着前に、単分子層として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いてシラン処理されている、請求項 4 または 5 記載の表面弾性波センサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、表面弾性波構成素子をベースにした、表面弾性波センサの製造方法及び表面弾性波センサに関する。

【0002】

ガスセンサとして表面弾性波構成素子を用いることは、1979年に出版された“Wohltjen, H.”や“Dessy, R”らによる公知文献“Surface acoustic wave probe for chemical analysis; Anal. Chem. 51(1979) P1458-1464”に開示されており、彼らはこの測定技術を用いて1979年から研究している。この最小化された高周波フィルタとして開発されたSAW構成素子は、次第に化学的及び生化学的センサとしても重要性が見いだされてきている（例えば公知文献“Rapp, M.; Barie, N.; Stier, S.; Ache, H.J.; , Optimization of an analytical SAW microsystem for organic gas detection; Proc. IEEE Ultrason. Symp. (1995) P477-480”参照）。センサの特性としては、量に感応するそのような構成部材の特性が利用されており、この場合は検出すべき成分に対して選ばれたコーティングが被着され、当該構成部分が発振器振動回路の周波数決定素子を形成する。

【0003】

SAW構成素子のもとでは、当該構成素子の圧電基板の上にインターデジタルトランスデューサが設けられている。高周波の交流電圧の印加によって、送信側トランスデューサに振動を励起させる。それによって生じた表面波は、基板を介しさらに受信側トランスデューサの圧電効果によって再び交番電界に変換される。この電気信号は、増幅器を介して（これは音響波の減衰によって生じたロスを補償する）再び送信側トランスデューサに給電される。それにより、振動回路において固有の共振周波数の振動が引き起こされる。これは音響波と電磁波から結果的に生じるもので、この周波数は、測定信号として回路から出力結合される。

【0004】

表面波の伝播速度は、表面の特性に依存する。圧電基板が薄い選択性のコーティングを塗布されている場合には、これが音速の変化に作用しそれに伴って発振器回路の共振周波数にも影響する。

【0005】

コーティングされた構成素子の検体を用いた検査のもとでは、層において検体の吸着がもたらされ、それに伴って構成素子がさらに多く覆われるものとなる。このことも音速の変化に作用し、これは発振器周波数の測定可能な変化の中で現れる。なぜなら周波数は非常に正確な測定が可能なので、そのようにして表面弾性波構成素子の負荷の非常に僅かな変化が既に検出可能である。

【0006】

粘性の吸着ポリマーによる表面弾性波センサのコーティングの際には、吸着ポリマーによるセンサ表面の架橋が頻繁に生じる。このことは基板上で不均質な吸着ポリマー層につながり、そのことに起因する過度な減衰によってセンサ感度の低下が著しくなる。

【0007】

本発明の課題は、均質な吸着ポリマー層の形成を可能にする方法の提供と、均質な吸着ポ

10

20

30

40

50

リマー層を備えたセンサを提供することである。

【0008】

前記課題は本発明により、気相からの堆積により、20～200nmの間の厚さを有する高分子パリレン膜を表面弾性波構成素子の表面上に被着させ、これによってそれ自体親水性のセンサ表面を疎水化し、パリレン膜をプラズマ活性化によって親水化した後で、前記パリレン膜上にスプレーコーティングまたはドリップコーティングにより親水性の吸着ポリマー膜を被着させるようにして解決される。

本発明の有利な実施例によれば、パリレン膜の被着前に単分子層としてγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いて表面弾性波構成素子の表面がシラン処理される。本発明の別の有利な実施例は従属請求項に記載されている。

10

【0009】

本発明は、次のような特別な利点を有している。すなわち、吸着ポリマーによるセンサ表面の良好な湿りに基づいて、比較的簡単なコーティング技法、例えばスプレーコーティングやドリップコーティングなどが使用可能となることである。このような湿り易さの向上は、結果的に吸着ポリマーの均質な堆積に結び付き、これによって、吸着ポリマーの不均質な被着に起因する減衰も僅かになる。これにより、センサの感度も吸着ポリマー層の厚さの増加を介して限界まで高められる。この湿り具合の改善によって、センサの経年変化もプラスに影響させられる。

【0010】

本発明は、図面を用いた実施例に基づいて以下の明細書で詳細に説明する。それらの図面中、

20

図1は、パリレンでコーティングされたセンサと、コーティングされていないセンサとの間濡れ特性が示されており、

図2および図3は、それぞれパリレン中間層を有しているケースと有していないケースでの2つの異なる吸着ポリマー層を備えたセンサの位相特性曲線を示した図である。

【0011】

実施例

約20～50nmの厚さのパリレン膜のSAW表面上への堆積によって、被着させるべき吸着ポリマー（大抵は疎水性）への表面張力のマッチングのための高分子インターフェース層がSAW構成素子の僅かな減衰のもとで得られる（50nmの層厚さのもとで約1dB）。極性で親水性の吸着ポリマーの湿りの促進のために、インターフェース層は、短時間（<5min）のプラズマ処理を用いて親水化される。このプラズマ処理は、ポリマー膜の表面にしか作用しないので、このポリマー膜の疎水性のバリエーションは維持されたままである。

30

【0012】

50～200nmの間の厚さを有するパリレン膜の使用によって、酸性/攻撃性のポリマーの使用も可能なる。これらはパリレン膜のバリエーションによってセンサ表面やエネルギーの入出力結合に必要なインターデジタルトランスデューサの腐食をもはや引き起こすことはない。

【0013】

疎水性の吸着ポリマーは、例えばポリイソブチレン、ポリジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンなどであり、親水性の吸着ポリマーは、例えばPEG（ポリエチレングリコール）やPVA（ポリビニルアルコール）などである。

40

【0014】

非腐食性の吸着ポリマーの使用の際、または不活性媒体における測定の際には、パリレン膜の厚さは、20～30nmの間にされる。

【0015】

層材料としてパリレンを使用することは、2つの所定の目的を充足する。すなわち1つは、表面張力が低くて薄く均質なポリマー膜が、基板と吸着ポリマーの間の粘着性の向上した中間層をなし、非架橋作用を防ぐ。

50

【0016】

パリレン膜は、そのバリア特性に基づいてSAW構成素子を、酸性ないし塩基性の吸着ポリマーかまたは攻撃性の検体ないし雰囲気による腐食の影響から保護する。

【0017】

パリレンは、重要な特性と多岐に亘る適用の可能性を有しており、線状で部分的結晶性および非架橋性のポリマー系を形成する。

【0018】

最も簡単な代表は、パリレン-N (p-キシレン) である (これは1,4エチレン架橋フェニル環を有する線状重合体鎖からなる)。

【0019】

また広く市場で使われているものの中では、パリレン-Nの他にもその低減された透過性に基づいて塩素化された変種のパリレン-Cやパリレン-Dが挙げられる。

【0020】

パリレンからなる薄膜を用いた基板のコーティングに対しては、専用の真空装置が必要である。この装置は、異なる温度及び圧力条件を備えた順次連続して相互に結合された3つのチャンバからなっている。

【0021】

蒸発チャンバでは、二量体の正味重量が提示され、装置が排気され、抽出物が160℃で1mbarの圧力下で昇華される。生成された蒸気は、熱分解炉に達し、そこにおいて二量体が690℃の熱で反応性モノマーに分解される。これらの単量体分子は、第3のチャンバにおいて室温のもとで全ての表面上で均一に縮合され、その際それらは迅速に透過性で空隙のない膜が重合される。

【0022】

企業において一般的に使用されている、パリレン層厚が3~15μmで堆積される方法とは異なって、当該コーティング方法がこのケースで著しく低減される20~200nmの層厚さに対して最適化される。

【0023】

パリレン膜をSAWセンサ系に用いる理由の1つに、センサの表面エネルギーの吸着ポリマーへの適合化が挙げられる。堆積された膜は、中間層として理想的な手法で基板への良好な粘着性を有し、かつビスコースポリマーの架橋特性の向上のために表面エネルギーも比較的低い。

【0024】

パリレン薄膜を備えているセンサ上の吸着ポリマーの架橋特性の検査に対しては、未コーティングのセンサとの相応の比較試験が行われる。

【0025】

これに対しては、多数の未コーティングセンサとパリレンコーティングセンサ上で同じ重合体溶液の滴 (1.5μl) が一滴ずつ表面におかれ、乾燥される。コーティングによって引き起こされた位相特性曲線の変化の比較に対しては、構成素子がコーティングの前後においてネットワーク分析装置を用いて特徴付けられる。

【0026】

図1には、吸着ポリマー1がドリップコーティングされた2つのSAWセンサの顕微鏡写真が示されている。左側の図にはパリレンコーティングされたセンサの良好な架橋特性が示されており、それに対して右側の図には、未処理のために問題を抱えているセンサの特性が示されている。

【0027】

パリレンによって予め処理されているセンサのケースでは、センサ表面と吸着ポリマーとの間で非常に優れた架橋結合が認められる。それに比べて未処理のセンサの架橋特性は著しく低下している。そのため図1の右側の図では、次のようなことが明らかに認められる。すなわちポリマーの堆積がSAWセンサの活性化構造部の縁部に集中し、その間にある介在面の架橋結合は生じていない。

10

20

30

40

50

【0028】

図2には、吸着ポリマー1を用いたドリップコーティングによる位相特性曲線の変化が示されている。ここでは左側のダイヤグラムに、パリレンー中間層を有したセンサの位相特性曲線が示されており、右側のダイヤグラムには中間層なしのセンサの位相特性曲線が示されている。パリレンコーティングされていないセンサ表面の吸着ポリマーによる架橋結合により、これが有利にはアクティブなインターデジタル構造部の近傍において、センサの測定感度が最大となる箇所に集中する。但しここにおいて、実際に得られるものよりも大きな層厚さでシミュレートすれば、これは位相特性曲線の低い周波数へのさらにおおきなシフトで表わされる（図2参照）。

【0029】

10

図2の2つのダイヤグラムの比較は、パリレンで前処理されたSAWセンサの位相特性が著しく改善されることを表わしている。ドリップコーティングの後では残された位相余裕度（＝位相極小値と発振器エレクトロニクスとの間の差分）が著しく増大する。コーティングされたポリマー量が同じである条件のもとでは、コーティングによる比較的僅かな周波数シフトが、センサ表面上でのその均一な分布によって説明できる。図1のドリップコーティングされた2つのセンサの顕微鏡写真の比較は、図2において表われているセンサ特性の違いを表わす。

【0030】

図3は、吸着ポリマー2を用いたドリップコーティングによる位相特性曲線の変化を表わしている。左側のダイヤグラムは、パリレンー中間層を有したセンサの位相特性曲線を示しており、右側のダイヤグラムは中間層なしのセンサの位相特性曲線を示している。

20

【0031】

図2によるセンサの位相特性曲線と比較すれば、未処理のセンサでの吸着ポリマーを用いたドリップのもとでは、もはや利用に適さないセンサが認められる。それに対してパリレン処理されたセンサでのポリマーを用いたドリップコーティングの後では、かなりの位相余裕度が残されている。このケースにおいても、顕微鏡を用いたセンサの検査では、処理されたセンサの方が均一なコーティングを有していることが明らかにされている。しかしながら未処理のセンサでは、2つのアクティブなインターデジタル構造部の間の面の架橋が示され、これはこのセンサ位相特性を表わしている。

【0032】

30

吸着ポリマー1は、ブチルアクリレートーエチルアクリレートーコポリマーであり、吸着ポリマー2は、ポリウレタンであり、直鎖状に架橋されている。

【0033】

2つの層の厚さに対する特に有利な例によれば、ポリウレタンが、できるだけ薄く（カップリング、約20～50nm）または許容できる限り厚く（腐食保護、200nmまで）される。

【0034】

特に適切なSAW構成素子：

コーティングは、とりわけ：380MHzのリチウム－タンタル酸塩からなるS波構成素子と、433.92MHzのレイリー構成素子（両方とも石英からなる）で検査される。パリレンによる保護作用と架橋要求は、一般的なものであって、所定の構成素子に対して限定されない。この場合の違いは、様々な構成素子に対するパリレンの最大限被着可能な層の厚さであり、それによって種々異なる挿入減衰が実現される。

40

【0035】

中間薄膜層としてのパリレンの使用によって得られる結果は、以下にまとめる。

【0036】

中間層は、無機の基板表面と吸着ポリマーの間のカップリングとして作用し、そこにおいてはセンサの表面エネルギーが低減される。それにより、一方では架橋特性がそして他方ではセンサのエージング特性が決定的に向上する。ここにおいては、非架橋作用を恐れることなく任意の吸着ポリマーが利用できる。

50

【0037】

パリレン膜の被着によって、腐食物質に対する拡散隔壁層が形成される。これは外界からの攻撃的な影響からセンサを守る。同時に、様々な極性の検体による検査のもとでは不都合な信号反転の作用も防がれる。なぜなら相応の検体は、もはやセンサ基板の表面に到達できないからである。

【0038】

パリレン中間層によって向上される架橋特性に基づいて、事前処理されたセンサは、簡単なドリップ手法を用いてコーティング可能である。

【0039】

パリレンコーティングされたセンサの吸着ポリマーを用いた良好な架橋結合は、臨界的な位相余裕度までのセンサのコーティングを可能にし、それによって、それぞれのセンサの最大感度が達成される。

10

【図面の簡単な説明】

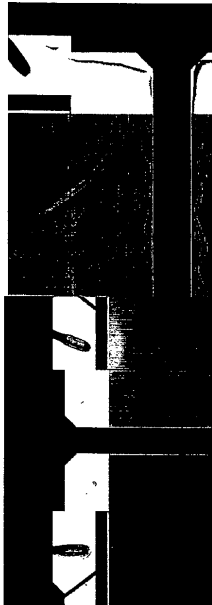
【図1】 吸着ポリマー1がドリップコーティングされた2つのSAWセンサの顕微鏡写真を示した図である。

【図2】 吸着ポリマー1を用いたドリップコーティングによる位相特性曲線の変化を示した図である。

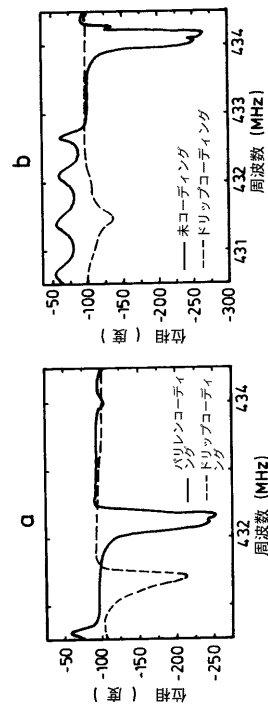
【図3】 吸着ポリマー2を用いたドリップコーティングによる位相特性曲線の変化を示した図である。

【図1】

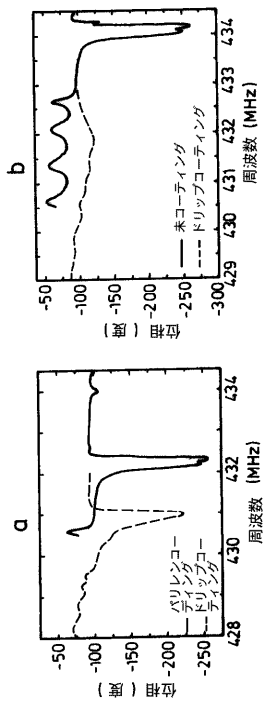
Fig. 1



【図2】



【図 3】



フロントページの続き

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 ミヒャエル ラップ

ドイツ連邦共和国 エッペルハイム コンラートーアデナウアーリング 26

(72)発明者 ウルリヒ シュタール

ドイツ連邦共和国 カールスルーエ エルンストーヴェルテンベルガーシュトラッセ 12

審査官 横井 亜矢子

(56)参考文献 特開平02-166909 (JP, A)

国際公開第91/02975 (WO, A1)

特開平06-308127 (JP, A)

特開平05-240762 (JP, A)

特開平02-147861 (JP, A)

特開平10-290138 (JP, A)

特開平07-222286 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G01N 29/00-29/28

G01N 5/02, 9/00

H03H 3/10, 9/42

H01L 41/08, 41/18, 41/22