

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/013270 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/365 (2006.01) *H01L 21/3065* (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 51/40* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063102
- (22) 国際出願日: 2015年5月1日(01.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-150833 2014年7月24日(24.07.2014) JP
- (71) 出願人: 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 布瀬 暁志(FUSE Takashi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 松尾 智仁(MAT-SUO Tomohito); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650 東京エレクトロン株式会社内 Yamanashi (JP). 木下 秀俊(KINOSHITA Hidetoshi); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地 東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP). 深澤 辰哉(FUKASAWA Tatsuya); 〒4070192 山梨県韮崎市穂坂町三ツ沢650番地

東京エレクトロン山梨株式会社内 Yamanashi (JP).

- (74) 代理人: 高山 宏志(TAKAYAMA Hiroshi); 〒2240003 神奈川県横浜市都筑区中川中央1-21-1 パルコ・プレチオーゾ202 Kanagawa (JP).

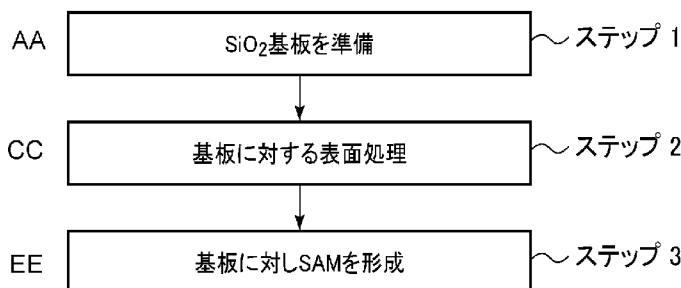
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING ORGANIC MONOMOLECULAR FILM AND SURFACE TREATMENT METHOD

(54) 発明の名称: 有機単分子膜形成方法および表面処理方法



- AA Prepare SiO₂ substrate
- BB Step 1
- CC Surface treatment on substrate
- DD Step 2
- EE Form SAM on substrate
- FF Step 3

(57) Abstract: When an organic monomolecular film is formed on the surface of an object to be processed, at least the surface portion of which has a network structure of Si and O, the object to be processed is subjected to a surface treatment so that the surface thereof is in a state where binding sites for an organic monomolecular film material to be used are present at a high density, and then the organic monomolecular film material is supplied to the object after the surface treatment, thereby forming an organic monomolecular film on the surface of the object.

(57) 要約: 少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成するにあたり、被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行い、次いで表面処理後の被処理体には有機単分子膜材料を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成する。

WO 2016/013270 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：有機単分子膜形成方法および表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、自己組織化単分子膜に代表される有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法、および有機単分子膜を形成するための表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、種々の分野で有機化合物からなる有機薄膜が用いられている。例えば、有機トランジスタのような有機半導体に用いられる有機半導体膜等が例示される。

[0003] このような有機化合物からなる有機薄膜としては、自己組織的に形成される高い秩序性を有する有機単分子膜である自己組織化単分子膜(Self-Assembled Monolayer: SAM)が知られている。

[0004] 自己組織化単分子膜とは、所定の基板に対し、所定の化学結合を形成する官能基を末端基として有する有機分子を用いることにより、その基板の表面に対して、化学結合を形成させ、アンカリングされた有機分子が基板表面からの規制および有機分子間の相互作用によって、秩序的に配列した状態となり、単分子膜となったものをいう。

[0005] このような自己組織化単分子膜は、有機半導体膜自体としてばかりでなく、物質表面の改質に有効であり、例えば有機トランジスタの基板表面を改質（濡れ性・親油性を制御）して有機トランジスタの電気特性を向上させる用途等への利用が考えられている。

[0006] 特許文献1には、シランカップリング剤を用いた自己組織化単分子膜をSiO₂系の基板上に形成して表面を改質することが記載されている。シランカップリング剤を用いた自己組織化単分子膜は、アルキル基や、フッ化アルキル基を有機官能基として有し、基板表面を撥水性に改質する用途に用いることができる。

[0007] また、特許文献 1 には、シランカップリング剤を用いた自己組織化単分子膜が、基板をシランカップリング剤の蒸気に暴露する方法、基板をシランカップリング剤溶液に浸漬する方法、基板にシランカップリング剤を塗布する方法等の極めて簡便な方法で形成できることが記載されている。

[0008] 一方、特許文献 2 には、ポリシリコン層の表面を水素終端化させ、水素終端化された表面に、末端に炭素の二重結合を持つ有機分子を供給し、Si と反応させて、自己組織化単分子膜を形成する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2005-86147 号公報

特許文献2：特開 2009-259855 号公報

発明の概要

[0010] ところで、このような有機単分子膜は、種々の用途への適用が検討されており、例えば、防汚膜のように、有機単分子膜を高密度で形成することが要求される用途もある。

[0011] しかし、特許文献 1 の手法で、SiO₂上にSAMを形成するためには、気体や液体のシランカップリング剤を基板表面に吸着させた後に基板のSiとシランカップリング反応を生じさせるが、この際の反応は空気中の水分の存在下で極めて緩慢に進行するものであり、膜形成の制御性が悪く、SAMを高密度で形成することが困難である。

[0012] また、特許文献 2 の手法では、水素終端化されたSiの表面に比較的高密度で膜形成することができるものの、SiO₂のようにSiとOのネットワーク構造を有する被処理体の表面では反応が生じ難く、SAMを形成することは極めて困難である。

[0013] したがって、本発明の目的は、少なくとも表面部分がSiとOのネットワーク構造を有する被処理体の表面に有機単分子膜を高密度で形成することができる有機単分子膜形成方法、およびこのような有機単分子膜を形成するための表面処理方法を提供することにある。

[0014] すなわち、本発明の第1の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行うことと、前記表面処理後の被処理体に前記有機単分子膜材料を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することとを有する有機単分子膜形成方法が提供される。

[0015] 本発明の第2の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、被処理体の表面にS i -H結合を形成する表面処理を行うことと、前記表面処理後の被処理体に、末端にCの二重結合を有する化合物を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することとを有する有機単分子膜形成方法が提供される。

[0016] 本発明の第3の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、被処理体の表面にO-H結合およびS i -H結合を形成する表面処理を行うことと、前記表面処理後の被処理体に、シランカップリング剤を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することとを有する有機単分子膜形成方法が提供される。

[0017] 本発明の第4の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行う表面処理方法が提供される。

[0018] 本発明の第5の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料として末端にCの二重結合を有する化合物を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、被処理体の表面にS i -H結合を形成する表面処理を行う表面処理方法が提供され

る。

[0019] 本発明の第6の観点によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料としてシランカップリング剤を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、被処理体を表面処理する表面処理方法であって、被処理体の表面にO-H結合およびS i-H結合を形成する表面処理を行う表面処理方法を提供する。

[0020] 本発明によれば、少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成するにあたり、被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行うので、被処理体に対して高密度で有機単分子膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の一実施形態に係る有機単分子膜形成装置の一例を示す平面図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る有機単分子膜形成装置に用いる表面処理部の一例を示す断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る有機単分子膜形成装置に用いる有機単分子膜形成部の一例を示す断面図である。

[図4]有機単分子膜形成方法を示すフローチャートである。

[図5]S i とOとのネットワーク構造を有する表面をA r/H₂ガスのプラズマにて表面処理（エッチング）した際の状態を説明するための模式図である。

[図6]S i とOとのネットワーク構造を有する表面をA r/H₂ガスのプラズマにて表面処理（エッチング）した後の表面状態を説明するための模式図である。

[図7]S i とOとのネットワーク構造を有する表面をA r/H₂/O₂ガスのプラズマにて表面処理（エッチング）した際の状態を説明するための模式図である。

[図8] Si と O とのネットワーク構造を有する表面を Ar/H₂/O₂ ガスのプラズマにて表面処理（エッチング）した後の表面状態を説明するための模式図である。

[図9] SiO₂ 基板に対する Ar/H₂ ガスのプラズマによる処理の有無による表面状態を TOF-SIMS マススペクトルにて確認した際における TOF-SIMS マススペクトルのマスナンバー 30 付近を示す図である。

[図10] 実験例 2 におけるサンプル A、B に対する、摩耗耐久性試験（SW テスト）の結果を示す図である。

[図11] 実験例 4 におけるサンプル I、J、K に対する、摩耗耐久性試験（SW テスト）の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、添付図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

<有機単分子膜形成装置>

最初に、本発明の一実施形態に係る有機単分子膜の形成方法を実施するための有機単分子膜形成装置の一例について説明する。

[0023] 本実施形態に係る有機単分子膜形成装置は、少なくとも表面部分が Si と O のネットワーク構造を有する被処理体の表面に有機単分子膜である自己組織化単分子膜（SAM）を形成するものである。このような被処理体として SiO₂（ガラス）製の基板を用いる。図 1 は、そのような基板に有機単分子膜である SAM を形成する有機単分子膜形成装置を示すブロック図、図 2 は表面処理部 200 の一例を示す断面図、図 3 は有機単分子膜形成部 300 の一例を示す断面図である。

[0024] 図 1 に示すように、有機単分子膜形成装置 100 は、基板の表面処理を行う表面処理部 200 と、表面処理した後の基板上に有機単分子膜を形成するための有機単分子膜形成部 300 と、表面処理部 200 および有機単分子膜形成部 300 に対する基板の搬送を行う基板搬送部 400 と、基板の搬入出を行う基板搬入出部 500 と、有機単分子膜形成装置 100 の各構成部を制御する制御部 600 とを有する。この有機単分子膜形成装置 100 は、マル

チチャンバ型の装置として構成される。基板搬送部４００は、真空中に保持される搬送室と、搬送室内に設けられた基板搬送機構とを有している。基板搬入部５００は、基板保持部とロードロック室とを有し、基板保持部の基板をロードロック室へ搬送し、ロードロック室を介して基板の搬入出を行う。

[0025] 表面処理部２００は、ＳＡＭを形成する基板の表面状態が、用いるＳＡＭ材料（有機単分子膜材料）により高密度のＳＡＭが形成される状態となるように、基板の表面処理を行うものであり、本例では基板Ｓの表面部分のＯとＨの量を制御するプラズマ処理装置として構成される。

[0026] この表面処理部２００は、図２に示すように、チャンバ２０１と、チャンバ２０１内で基板Ｓを保持する基板ホルダ２０２と、プラズマを生成してチャンバ２０１内にプラズマを供給するプラズマ生成部２０３と、チャンバ２０１内を真空排気するための排気機構２０４とを有する。

[0027] チャンバ２０１の側壁には、搬送室に連通する、基板Ｓを搬入出するための搬入出口２１１が設けられており、搬入出口２１１はゲートバルブ２１２により開閉可能となっている。

[0028] プラズマ生成部２０３は、水素ガスを含む処理ガスが供給され、マイクロ波プラズマ、誘導結合プラズマ、容量結合プラズマ等の適宜の手法で水素を含むプラズマを生成してチャンバ２０１内に供給する。

[0029] 排気機構２０４は、チャンバ２０１の下部に接続された排気管２１３と、排気管２１３に設けられた圧力調整バルブ２１４と、排気管２１３を介してチャンバ２０１内を排気する真空ポンプ２１５とを有している。

[0030] そして、基板Ｓを基板ホルダ２０２上に保持させ、チャンバ２０１内を所定の真空圧力に保持し、その状態でプラズマ生成部２０３から水素を含むプラズマをチャンバ２０１内に供給することにより、基板Ｓの表面がプラズマにより処理される。

[0031] なお、プラズマ生成部２０３を設ける代わりに、チャンバ２０１内に平行平板電極を設けて容量結合プラズマを生成する等、チャンバ２０１内でプラズマを生成してもよい。

- [0032] 有機単分子膜形成部300は、図3に示すように、その中で基板S上に有機単分子膜を形成するチャンバ301と、チャンバ301内で基板を保持する基板ホルダ302と、チャンバ301内にSAM材料を供給するためのSAM材料供給系303と、チャンバ301内を排気する排気系304とを有する。
- [0033] チャンバ301の側壁には、搬送室に連通する、基板Sを搬入出するための搬入出口311が設けられており、搬入出口311はゲートバルブ312により開閉可能となっている。
- [0034] 基板ホルダ302は、チャンバ301内の上部に設けられ、基板Sを、その膜形成面が下方に向くように保持するようになっている。基板ホルダ302は基板Sを加熱する機構を有していてもよい。加熱されない場合には、基板Sは室温に保持される。
- [0035] SAM材料供給系303は、ガス生成容器313と、ガス生成容器313内に設けられたSAM材料収容容器314と、ガス生成容器313内にキャリアガスを導入するキャリアガス導入管315と、ガス生成容器313内で生成されたSAM材料ガス（有機単分子膜材料ガス）をチャンバ301内に供給するSAM材料ガス供給管316とを有する。SAM材料ガス供給管316は、その先端からSAM材料ガスが基板Sに向けて吐出されるように設けられている。そして、SAM材料収容容器314内の液体状のSAM材料Lから気化したSAM材料ガスをキャリアガスにより搬送し、SAM材料を含むガスを、SAM材料ガス供給管316を経てチャンバ301内の基板S近傍に供給する。気化が不十分な場合や、SAM材料が常温で固体の場合には、SAM材料収容容器314にヒーターを設けてもよい。
- [0036] 排気系304は、チャンバ301の下部に接続された排気管318と、排気管318に設けられた圧力調整バルブ319と、排気管318を介してチャンバ301内を排気する真空ポンプ320とを有している。
- [0037] そして、表面処理部200により表面処理された基板Sを基板ホルダ302上に保持させ、チャンバ301内を所定の真空圧力に保持し、その状態で

SAM材料供給系303からSAM材料ガスを基板Sの近傍に供給することにより、基板Sの表面に有機単分子膜としてSAMが形成される。

[0038] 制御部600は、装置100の各構成部を制御するマイクロプロセッサ（コンピュータ）を備えたコントローラを有している。コントローラは、例えば表面処理部200の出力、ガス流量、真空度、有機単分子膜形成部300のキャリアガスの流量、真空度等を制御するようになっている。コントローラには、オペレータが装置100を管理するためにコマンドの入力操作等を行うキーボードや、装置100の稼働状況を可視化して表示するディスプレイ等を有するユーザーインターフェースが接続されている。また、コントローラには、装置100で実行される膜形成処理における所定の操作をコントローラの制御にて実現するための制御プログラムや処理条件に応じて装置100の各構成部に所定の処理を実行させるための制御プログラムである処理レシピや、各種データベース等が格納された記憶部が接続されている。処理レシピは記憶部の中の適宜の記憶媒体に記憶されている。そして、必要に応じて、任意の処理レシピを記憶部から呼び出してコントローラに実行させることで、コントローラの制御下で、装置100での所望の処理が行われる。

[0039] <有機単分子膜形成方法>

次に、上記有機単分子膜形成装置を用いた有機単分子膜形成方法について説明する。図4は、本実施形態に係る有機単分子膜形成方法を示すフローチャートである。

[0040] 本実施形態は、上述したように、少なくとも表面部分がSiとOのネットワーク構造を有する被処理体の表面に有機単分子膜である自己組織化単分子膜（SAM）を形成するものであり、このような被処理体としてSiO₂（ガラス）製の基板を準備する（ステップ1）。

[0041] そして、このような基板Sに対し表面処理を行う（ステップ2）。表面処理に際しては、まず、基板Sを基板搬入出部500のロードロック室から基板搬送部400の基板搬送機構により、図2に示す表面処理部200へ搬送する。この際に、ゲートバルブ212を開けて搬入出口211を介して基板

Sをチャンバ201内に搬入し、基板ホルダ202上に載置する。この状態で、排気機構204による排気量を調整してチャンバ201内の圧力を制御しつつ、プラズマ生成部203において生成された水素を含むプラズマをチャンバ201内に供給し、基板Sの表面をプラズマ処理（プラズマエッチング）する。

[0042] この表面処理は、基板Sの表面状態が、有機単分子膜形成部300において用いる有機単分子膜材料であるSAM材料により高密度のSAMが得られる状態となるようにするためのものである。

[0043] この処理の後、表面処理が施された基板Sに対し、SAMを形成する（ステップ3）。SAMの形成に際しては、基板搬送部400の基板搬送機構により、表面処理された基板Sをチャンバ201から搬出し、有機単分子形成部300へ搬送する。この際に、ゲートバルブ312を開けて搬入出口311を介して基板Sをチャンバ301内に搬入し、基板ホルダ302上に保持させる。この状態で、排気機構304による排気量を調整してチャンバ301内の圧力を制御しつつ、SAM材料供給系303によりSAM材料Lから気化したSAM材料ガス（有機単分子膜材料ガス）をキャリアガスにより搬送し、チャンバ301内の基板S近傍に供給する。これにより、基板Sの表面に有機単分子膜であるSAMを高密度で形成することができる。

[0044] この後、基板搬送部400の基板搬送機構により、SAMが形成された基板Sをチャンバ301から搬出し、基板搬入出部500のロードロック室を経て基板保持部へ搬送する。

[0045] <基板の表面処理>

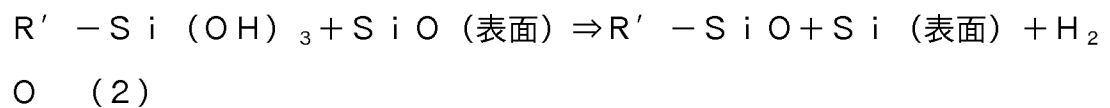
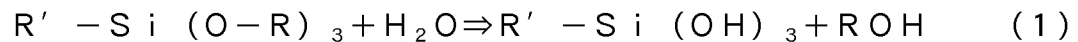
次に、上記有機単分子膜形成方法の中で特に重要な基板の表面処理について詳細に説明する。

SAMを形成するに当たっては、SAM材料として、基板の表面と化学結合を形成する結合サイトを有する有機分子からなるものを用いる。

[0046] 典型的な例として、一般式 $R' - Si(O-R)_3$ で表される有機分子からなる物質（シランカップリング剤）を挙げることができる。ここで、 R' は

アルキル基等の官能基であり、 $O-R$ は、加水分解可能な官能基、例えばメトキシ基、エトキシ基である。この $O-R$ が、結合サイトとして機能する。このようなシランカップリング剤としては、例えばオクタメチルトリメトキシシラン（OTS）を挙げることができる。

[0047] シランカップリング剤を用いたSAMの形成においては、SiとOとのネットワーク構造を有する表面、典型的には SiO_2 （ガラス）基板の表面で、シランカップリングと呼ばれる次の（１）、（２）の反応を生じさせる。

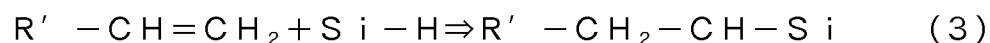


[0048] この反応により、 SiO_2 表面に単分子のアルキル基等の官能基（ R' ）が付着し、表面物性が変化する。上記一連の反応は、一段階目の（１）の反応でSAM材料を加水分解し、二段階目の（２）の反応で基板と縮重合するという２段階の反応である。

[0049] 上記（１）、（２）の反応は、基板をSAM材料の蒸気に暴露したり、SAM材料溶液に浸漬したり、基板にSAM材料溶液を塗布したりして、SAM材料を基板上に付着させ、大気中に放置することにより進行させることができる。

[0050] これらの方法は、材料を基板に付着させておけば反応が進行するため、コスト的には有利であるが、反応が極めて遅く、また、大気中の水分を使うため、膜形成の際の制御性が悪い。このため、基板上に高密度でSAMを形成することが困難である。

[0051] また、SAM材料の他の例として、一般式 $R' - CH=CH_2$ で表される有機分子からなる、末端がCの二重結合を有する化合物を挙げることができる。 R' は、アルキル基等の官能基である。このような末端にCの二重結合を有するSAM材料は、以下の（３）により基板表面で二重結合が開裂してその末端がSiと結合する。



- [0052] この反応は水を介在させないため制御性が良く、高密度化も可能である。しかし、この反応を生じさせるためには、基板表面に Si-H 結合が形成されていることが必要であるため、 SiO_2 基板の表面のような Si と O とのネットワーク構造を有する表面に直接膜形成することは困難である。
- [0053] このように、従来は、一般的なSAM材料を用いて、 Si と O とのネットワーク構造を有する表面に高密度でSAMを形成することは困難であった。
- [0054] そこで、一般的なSAM材料を用いて制御性良く高密度のSAMを形成する方法を検討した結果、表面部分が Si と O とのネットワーク構造を有する基板に対し、その表面状態が、用いるSAM材料ガスとの結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行うことが有効であるという知見が得られた。このような結合サイトが高密度で存在する表面状態は、すなわち高密度のSAMが得られる表面状態である。
- [0055] 基板表面処理として、本実施形態の水素を含むプラズマによる処理（プラズマエッチング）を行うことにより、基板表面の安定な Si と O とのネットワーク構造を崩して、表面の H の量および O の量を調整することができ、所定のSAM材料が反応しやすい表面とすることができる。
- [0056] 例えば、水素を含むプラズマとして、 H_2 ガス+希ガス（ Ar ガス）によるプラズマ、または H_2 ガス単独のプラズマのように、水素を含み酸素を含まないプラズマを用いる場合には、図5に示すように、 Si と O とのネットワーク構造を有する表面の Si がプラズマ中の水素ラジカルによりエッチングされ、それにとまって O の離脱も生じ、水素ラジカルは最表面のみならず内部にも侵入する。このため、結果的に、図6に示すように表面部分が Si-H 結合の多い状態となる。 Si-H 結合は、末端に C の二重結合を有する化合物の結合サイトとして機能する。すなわち、 Si-H 結合が存在する部分で上述の（3）式の反応が進行して末端に C の二重結合を有する化合物が結合する。そして、 Si-H 結合は最表面のみならず表面から1、2層内部にも存在するので、内部でも（3）式の反応が生じ、末端に C の二重結合を有するSAM材料を用いて高密度のSAMを形成することができる。

[0057] 一方、 H_2 ガス+希ガス（Arガス）のプラズマ、または H_2 ガス単独のプラズマを用いてプラズマ処理（プラズマエッチング）を行った場合の図6に示す表面状態は、プラズマにより表面がSiとOとのネットワーク構造から多くのOが脱落した状態であり、SAM材料としてシランカップリング剤を用いた場合には、結合サイトの密度が十分ではない。

[0058] これに対して、水素を含むプラズマとして、 H_2 ガス+ O_2 ガス+希ガス（Arガス）によるプラズマ、または H_2 ガス+ O_2 ガスによるプラズマのように、水素および酸素を含むプラズマを用いると、図7に示すように、水素ラジカルにより表面のSiがエッチングされ、Oの離脱も生じるものの、プラズマ中の酸素ラジカルにより表面にOが供給される。このため、図8に示すように、最表面および表面から1、2層内部にはSi-H結合の他にO-H結合が多く存在し、SAM材料としてシランカップリング剤を用いる場合の結合サイトを高密度で形成することができる。すなわち、O-H結合（O-H末端）の部分は、従来のシランカップリング反応が生じる結合サイトとして機能し、さらにSi-H結合もシランカップリング剤の結合サイトとして機能するから、シランカップリング剤の結合サイトを高密度で存在させることができ、従来よりも著しく高密度のSAMを形成することができる。ただし、図8の状態では、表面に存在するOの量が多くなり、上記（3）の反応が生じるサイトが少なくなるため、SAM材料として末端がCの二重結合を有する化合物を用いた場合には、高密度のSAMは得難い。

[0059] このように、基板Sに表面処理を施して、SiとOとのネットワーク構造を有する表面部分のH量およびO量を適切に制御することにより、表面状態をSAM材料に応じてSAM材料の結合サイトが高密度で形成された状態とすることができ、SiとOとのネットワーク構造を有する表面に高密度でSAMを形成することが可能となる。

[0060] なお、基板の表面処理にプラズマ処理を用いる場合には、プラズマによる表面洗浄効果が得られるため、その効果によってもSAM材料を反応しやすくすることができる。例えば、SAM材料としてシランカップリング剤を用

いた場合に、ArガスのプラズマやH₂ガスのプラズマを用いても表面のパーティクルを除去できるので、無処理の場合よりもSAMの密度を多少上げることができる。ただし、SAM材料としてシランカップリング剤を用いて高密度のSAMを形成するためには、上述のように、H₂ガスとO₂ガスによるプラズマであることが必要である。

[0061] 以上の例では、表面処理としてプラズマ処理（プラズマエッチング）を用いたが、ウェット処理（ウェットエッチング）を用いてもよい。ウェット処理の場合には、処理液を適切に選択することにより、表面のHの量とOの量とを制御することができる。

[0062] SAM材として末端がCの二重結合を有する化合物を用いた場合には、SiとOとのネットワーク構造を有する表面にSi-H結合が形成することができればよいので、表面処理として、以上のようなプラズマ処理やウェット処理の他に、以下に説明する水素原子処理、または水素雰囲気中の加熱処理を用いることもできる。

[0063] ・水素原子処理

超高真空（ 1×10^{-6} Pa以下）の真空チャンバに水素ガスを 1×10^{-4} Pa程度供給し、熱電子あるいはプラズマで水素分子を水素原子に解離させて水素原子を基板表面に吸着させる。

[0064] ・水素雰囲気中の加熱処理

真空引きの際に、水素をキャリアガスとして流すことでチャンバの大気を水素ガスに置換して水素雰囲気中の真空状態を作成し、この雰囲気中で基板を400℃程度に加熱し、水素を基板表面に吸着させる。

[0065] なお、より高密度のSAMを形成する観点から、ステップ2の表面処理工程とステップ3のSAM形成工程を複数回繰り返してもよい。これにより、1回目のSAM形成工程の際にSAMが形成されなかった領域においても、2回目以降のSAM形成工程によりSAMが形成され、より高密度のSAMを形成することができる。ただし、2回目以降の表面処理の際にプラズマを用いると1回目に形成されたSAMが損傷するおそれがあるので、2回目以

降の表面処理にはウエット処理が好ましい。

[0066] また、表面処理により、第1のSAM材料の結合サイトが高密度で存在する領域と第2のSAM材料の結合サイトが高密度で存在する領域とが形成される場合には、表面処理の後、第1のSAM材料を供給して1回目のSAM形成工程を行い、引き続き第2のSAM材料を供給して2回目のSAM形成工程を行ってもよい。例えば、1回目のSAM形成工程でSAM材料としてシランカップリング剤を用いてSAMを形成した後、2回目のSAM形成工程で末端にCの二重結合を有する化合物を用いてSAMを形成するようにしてもよい。これにより、1回目のSAM形成工程でシランカップリング剤によるSAMを所定領域に形成した後、2回目のSAM形成工程でCの二重結合を有する化合物によるSAMを他の領域に形成することができ、高密度のSAMを得ることができる。また、第1のSAM材料と第2のSAM材料を一度に供給して、それぞれに対応する表面状態の領域にSAMを形成するようにしてもよい。例えば、SAM材料としてシランカップリング剤および末端にCの二重結合を有する化合物の両方を一度に供給して、それぞれ異なる領域にSAMを形成するようにしてもよい。これによっても、より高密度のSAMを形成することができる。

[0067] 以上のように、本実施形態によれば、SiとOとのネットワーク構造を有する表面にSAMを高密度で形成することができるので、防汚膜のような耐摩耗性が要求される用途にも適用することができる。

[0068] <実験例>

次に、実験例について説明する。

[0069] [実験例1]

ここでは、少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造を有する基板としてSiO₂基板（ガラス基板）を準備し、このSiO₂基板に、Ar/H₂ガスのプラズマを照射して基板の表面処理を行った。このプラズマ処理の有無による表面状態をTOF-SIMSマススペクトルにて確認した。図9は、その際のTOF-SIMSマススペクトルのマスナンバー30付近を

示す図であり、(a)は未処理のもの、(b)はプラズマ処理を行ったものである。(a)のように未処理では、Siの同位体である ^{30}Si のピークだけが見られるが、(b)のようにプラズマ処理後では ^{30}Si の他に SiH_2 (29.99 amu)の信号が見られる。これらのスペクトルから、水素を含むプラズマを照射することにより、基板表面部分にSi-H結合が形成されたことがわかる。

[0070] [実験例2]

次に、実験例1の表面処理を施した基板に、SAM材料として、末端にCの二重結合を有する化合物である $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ を用いてSAMを形成した(サンプルA)。 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ はパーフルオロエーテル(PFE)であり、防汚膜として利用されるものである。比較のため、プラズマ処理を行わずに、希フッ酸(DHF)洗浄を行っただけの SiO_2 基板に、SAM材料として、シランカップリング剤である $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ を用いてSAMを形成した(サンプルB)。 $(\text{OCH}_3)_3\text{Si}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ は、分子中にPFEを含み、防汚膜形成用として従来から用いられているものである。

[0071] サンプルAについては、 SiO_2 基板の表面にSi-H結合が形成されているため、膜形成が可能であった。また、サンプルBについては、水を介在させた長時間の反応によりSAMが形成された。

[0072] 次に、サンプルA、Bについて、摩耗耐久性試験を行った。摩耗耐久性試験は、サンプルに対し、重りを載せたスチールウールを接触させた状態でスライドさせるSWテストにより行った。膜が摩耗すると水の接触角(以下単に接触角と記す)が低下していくため、スライド回数と接触角との関係により摩耗耐久性を評価した。その結果を図10に示す。この図に示すように、サンプルBでは、スライド回数が100回未満で接触角が 100° 以下となり膜の摩耗耐久性が低いものとなった。これは、シランカップリング剤と SiO_2 との反応が水を介在させた制御性の低いものであり、膜の密度が低かったためと考えられる。これに対し、サンプルAでは、スライド回数が3

500回を超えても接触角 100deg 以上を維持しており、膜の摩耗耐久性がサンプルBよりも著しく高いことが確認された。これは、 SiO_2 基板の表面をプラズマ処理して Si-H 結合を形成させることにより、その Si-H と、末端にCの二重結合を有する化合物である $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_n$ とが反応し、サンプルBよりも膜密度の高いSAMが形成されたことを示唆するものである。

[0073] [実験例3]

ここでは、種々の表面処理を行った SiO_2 基板に対し、SAM材料として、シランカップリング剤であるダイキン工業株式会社製のオプツール（登録商標）を用いてSAMを形成し、サンプルC～Hを作製した。サンプルC～Hの作製に用いた基板は以下のとおりである。

サンプルC：表面をDHF洗浄した SiO_2 基板

サンプルD：Arガスのみで生成されたプラズマにより表面処理した SiO_2 基板

サンプルE：Arガスと H_2 ガスを用いて生成されたプラズマにより表面処理した SiO_2 基板

サンプルF：Arガスと O_2 ガスを用いて生成されたプラズマにより表面処理した SiO_2 基板

サンプルG：Arガスと H_2 ガスと O_2 ガスを用いて生成されたプラズマにより表面処理した SiO_2 基板

サンプルH：Arガスと H_2 ガスと O_2 ガスを用いて生成されたプラズマにより表面処理した SiO_2 基板（サンプルGよりも O_2 ガス流量を増加）

[0074] 表1に、サンプルC～Hにおける、基板の表面処理、イニシャルの接触角、および摩耗耐久性試験であるSWテストの結果をまとめて示す。

[0075] 表1に示すように、基板表面をDHF洗浄したのみでプラズマ処理を行わなかったサンプルCでは、イニシャルの接触角が 20deg であり、SAMがわずかしき形成されていないことが確認された。また、表面処理をArガスのみのプラズマで行ったサンプルDでは、イニシャルの接触角が 115deg

e g であり膜形成はされていたが、SWテストで接触角 100 deg 以上を維持できるスライド回数（以下、耐摩耗スライド回数という）が 100 回と摩耗耐久性が低いものであり、形成されたSAMの膜密度が低いことを示唆している。表面処理をArガスと H_2 ガスによるプラズマで行ったサンプルEでは、イニシャルの接触角が 115 deg であり、SWテストでの耐摩耗スライド回数はサンプルDよりは多いものの 1000 回と少なく、形成されたSAMの膜密度が未だ十分とはいえない。また、表面処理をArガスと O_2 ガスによるプラズマで行ったサンプルFでは、SWテストにおける耐摩耗スライド回数が 100 回とサンプルDと同程度であった。これらに対して、表面処理をArガスと H_2 ガスと O_2 ガスによるプラズマで行ったサンプルG、Hは、SWテストにおける耐摩耗スライド回数で接触角が 100 deg 以下となる回数が 10000 回以上と摩耗耐久性が高く、膜密度の高いSAMが形成されていることが示唆されている。これらの中でも、 O_2 ガス流量をサンプルGよりも増加させたサンプルHでは、SWテストにおける耐摩耗スライド回数が 20000 回となり、膜密度が特に高いことが示唆されている。

[0076] [表1]

	基板の表面処理	イニシャル接触角 (deg)	SWテスト (回)
サンプルC	DHFによる洗浄のみ	20	0
サンプルD	Arのみによるプラズマ	115	100
サンプルE	Ar/ H_2 によるプラズマ	115	1000
サンプルF	Ar/ O_2 によるプラズマ	115	100
サンプルG	Ar/ H_2 / O_2 によるプラズマ	115	10000
サンプルH	Ar/ H_2 / O_2 によるプラズマ (サンプルGよりも O_2 流量増加)	115	20000

[0077] [実験例4]

次に、 SiO_2 基板にDHF洗浄のみを行ってプラズマ処理を行わずに、S

AM材料として、シランカップリング剤であるダイキン工業株式会社製のオプツール（登録商標）を用いてSAMを形成したサンプル（サンプルI）と、 SiO_2 基板にArガスと H_2 ガスと O_2 ガスを用いてチャンバ内圧力を6.7 Paとした条件でプラズマ処理（処理A）した後、同様にSAMを形成したサンプル（サンプルJ）と、 SiO_2 基板にArガスと H_2 ガスと O_2 ガスを用いて処理Aとは異なり、チャンバ内圧力を100 Paとした条件でプラズマ処理（処理B）した後、同様にSAMを形成したサンプル（サンプルK）とについて、上記SWテストにより摩耗耐久性試験を行った。その結果を図11に示す。この図に示すように、未処理のサンプルIでは、イニシャルの接触角が70 degと不十分であったのに対し、Arガスと H_2 ガスと O_2 ガスによるプラズマ処理を施したサンプルJ、Kは、摩耗耐久性が極めて高いことが把握され、高密度のSAMが得られていることを示唆している。

[0078] <他の適用>

なお、本発明は上記実施形態に限定されることなく種々変形可能である。例えば、上記実施形態では、基板の表面処理として主に水素を含むプラズマ処理を用い、膜形成材料としてシランカップリング剤および末端に炭素の二重結合を有する化合物を用いた例について説明したが、基板の表面処理および膜形成材料は、基板の表面状態が、用いる膜形成材料との結合サイトが高密度で存在するような状態となるものであれば、特に限定されない。

[0079] また、上記実施形態では、有機単分子膜であるSAMを SiO_2 基板上に形成する例を示したが、SiとOのネットワーク構造を有する表面が存在するものであれば、被処理体は SiO_2 基板に限らない。また、被処理体の形態についても、基板に限らず、例えば、容器状の被処理体に本発明を適用することにより、表面が改質された容器を製造することができる。

符号の説明

- [0080] 100 ; 有機単分子膜形成装置
200 ; 表面処理部
201 ; チャンバ

2 0 2 ; 基板ホルダ
2 0 3 ; プラズマ生成部
2 0 4 ; 排気機構
3 0 0 ; 有機単分子膜形成部
3 0 1 ; チャンバ
3 0 2 ; 基板ホルダ
3 0 3 ; S A M材料供給系
3 0 4 ; 排気系
4 0 0 ; 基板搬送部
5 0 0 ; 基板搬入出部
6 0 0 ; 制御部
S ; 基板

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、
被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行うことと、
前記表面処理後の被処理体に前記有機単分子膜材料を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することと
を有する有機単分子膜形成方法。
- [請求項2] 前記有機単分子膜は、自己組織化単分子膜である、請求項1に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項3] 前記表面処理は、水素を含むプラズマにより、用いようとする有機単分子膜材料に応じて被処理体表面のHの量およびOの量を制御する、請求項2に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項4] 前記有機単分子膜材料は、末端にCの二重結合を有する化合物であり、前記表面処理は、水素を含み酸素を含まないプラズマを用いて行われ、このプラズマにより、被処理体表面に、前記末端にCの二重結合を有する化合物の結合サイトとして機能するSi-H結合が形成される、請求項3に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項5] 前記有機単分子膜材料は、シランカップリング剤であり、前記表面処理は、水素および酸素を含むプラズマを用いて行われ、このプラズマにより、被処理体表面にシランカップリング剤の結合サイトとして機能するSi-H結合およびO-H結合が形成される、請求項3に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項6] 前記表面処理と、前記有機単分子膜の形成とを複数回繰り返す、請求項1に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項7] 前記表面処理の2回目以降は、ウェット処理により行う、請求項6に記載の有機単分子膜形成方法。

- [請求項8] 前記表面処理により、被処理体に、第1の有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する領域と第2の有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する領域とが形成され、前記有機単分子膜の形成する際に、前記第1の有機単分子膜材料を供給して1回目の有機単分子膜を形成し、引き続き第2の有機単分子膜材料を供給して2回目の有機単分子膜を形成する、請求項1に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項9] 前記表面処理により、被処理体に、第1の有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する領域と第2の有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する領域とが形成され、前記有機単分子膜を形成する際に、前記第1の有機単分子膜材料と前記第2の有機単分子膜材料を一度に供給して有機単分子膜を形成する、請求項1に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項10] 少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、
被処理体の表面にSi-H結合を形成する表面処理を行うことと、
前記表面処理後の被処理体に、末端にCの二重結合を有する化合物を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することと
を有する有機単分子膜形成方法。
- [請求項11] 前記表面処理は、水素を含み酸素を含まないプラズマにより行う、請求項10に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項12] 前記表面処理は、水素ガスおよび希ガスによるプラズマ、または水素ガス単独のプラズマにより行う、請求項11に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項13] 前記表面処理は、真空中に保持されたチャンバに水素ガスを供給し、熱電子あるいはプラズマにより、水素分子を水素原子に解離させ、その水素原子を前記チャンバ内の被処理体の表面に吸着させる、請求項10に記載の有機単分子膜形成方法。
- [請求項14] 前記表面処理は、チャンバ内を水素雰囲気中の真空状態とし、前記チ

ャンバ内で被処理体を加熱して水素を被処理体表面に吸着させる、請求項 10 に記載の有機単分子膜形成方法。

[請求項15] 少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜を形成する有機単分子膜形成方法であって、
被処理体の表面にO-H結合およびSi-H結合を形成する表面処理を行うことと、

前記表面処理後の被処理体に、シランカップリング剤を供給して被処理体の表面に有機単分子膜を形成することと
を有する有機単分子膜形成方法。

[請求項16] 前記表面処理は、水素および酸素を含むプラズマにより行う、請求項 15 に記載の有機単分子膜形成方法。

[請求項17] 前記表面処理は、水素ガスおよび酸素ガスおよび希ガスによるプラズマ、または水素ガスおよび酸素ガスのプラズマにより行う、請求項 16 に記載の有機単分子膜形成方法。

[請求項18] 少なくとも表面部分がSiとOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、

被処理体に対し、その表面状態が、用いようとする有機単分子膜材料の結合サイトが高密度で存在する状態となるような表面処理を行う、表面処理方法。

[請求項19] 前記有機単分子膜は、自己組織化単分子膜である、請求項 18 に記載の表面処理方法。

[請求項20] 前記表面処理は、水素を含むプラズマにより、用いようとする有機単分子膜材料に応じて被処理体表面のHの量およびOの量を制御する、請求項 19 に記載の表面処理方法。

[請求項21] 前記有機単分子膜材料は、末端にCの二重結合を有する化合物であり、前記表面処理は、水素を含み酸素を含まないプラズマを用いて行われ、このプラズマにより、被処理体表面に、前記末端にCの二重結

合を有する化合物の結合サイトとして機能するS i - H結合が形成される、請求項20に記載の表面処理方法。

[請求項22] 前記有機単分子膜材料は、シランカップリング剤であり、前記表面処理は、水素および酸素を含むプラズマを用いて行われ、このプラズマにより、被処理体表面にシランカップリング剤の結合サイトとして機能するS i - H結合およびO - H結合が形成される、請求項20に記載の表面処理方法。

[請求項23] 少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料として末端にCの二重結合を有する化合物を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、
被処理体の表面にS i - H結合を形成する表面処理を行う、表面処理方法。

[請求項24] 前記表面処理は、水素を含み酸素を含まないプラズマにより行う、請求項23に記載の表面処理方法。

[請求項25] 前記表面処理は、水素ガスおよび希ガスによるプラズマ、または水素ガス単独のプラズマにより行う、請求項24に記載の表面処理方法。

[請求項26] 前記表面処理は、真空中に保持されたチャンバに水素ガスを供給し、熱電子あるいはプラズマにより、水素分子を水素原子に解離させ、その水素原子を前記チャンバ内の被処理体の表面に吸着させることにより行われる、請求項23に記載の表面処理方法。

[請求項27] 前記表面処理は、チャンバ内を水素雰囲気中の真空状態とし、前記チャンバ内で被処理体を加熱して水素を被処理体表面に吸着させることにより行われる、請求項23に記載の表面処理方法。

[請求項28] 少なくとも表面部分がS i とOとのネットワーク構造である被処理体の表面に有機単分子膜材料としてシランカップリング剤を供給して有機単分子膜を形成するに先立って、

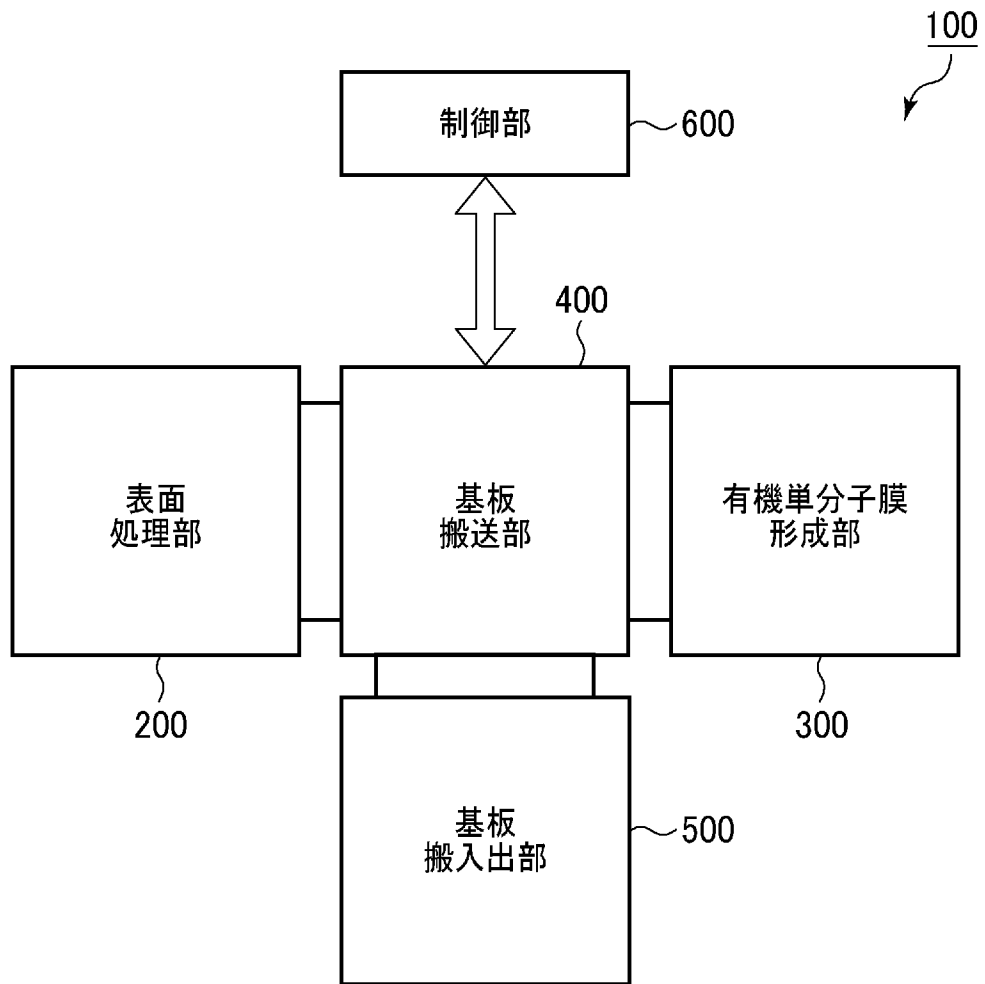
被処理体の表面にO - H結合およびS i - H結合を形成する表面処

理を行う、表面処理方法。

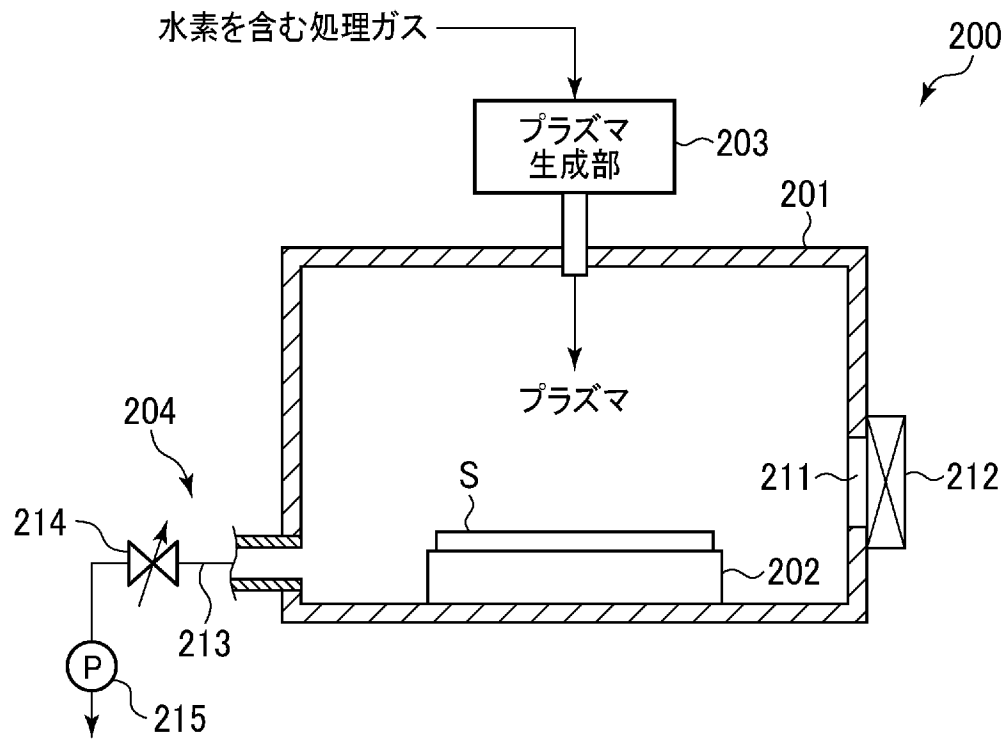
[請求項29] 前記表面処理は、水素および酸素を含むプラズマにより行う、請求項28に記載の表面処理方法。

[請求項30] 前記表面処理は、水素ガスおよび酸素ガスおよび希ガスによるプラズマ、または水素ガスおよび酸素ガスのプラズマにより行う、請求項29に記載の表面処理方法。

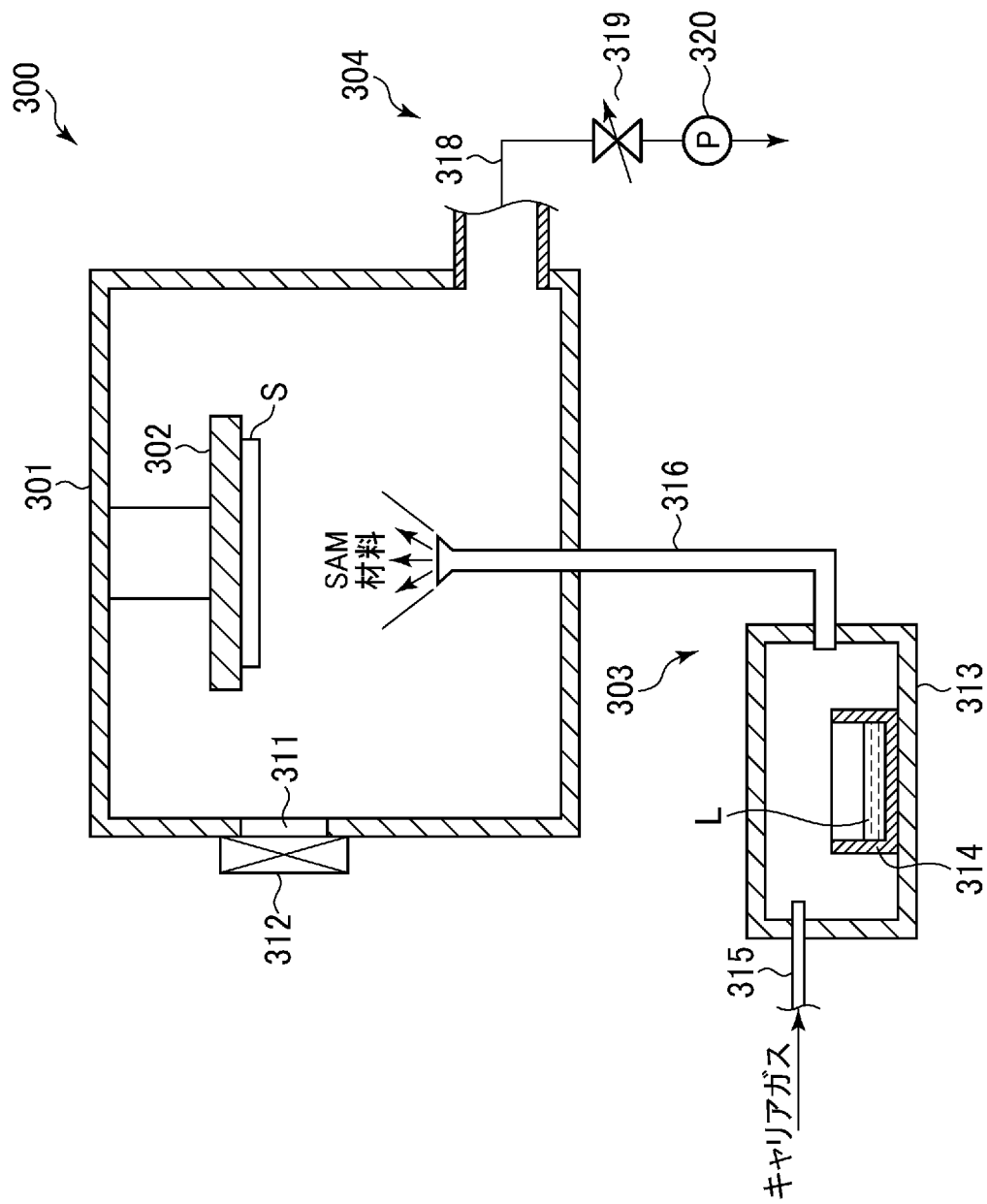
[図1]



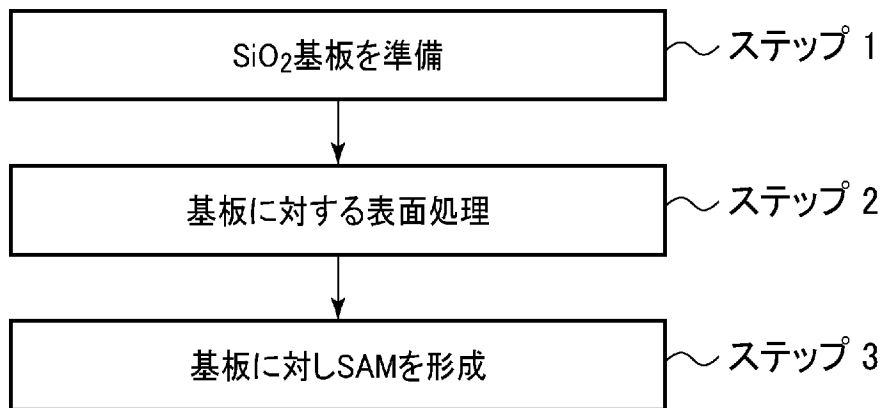
[図2]



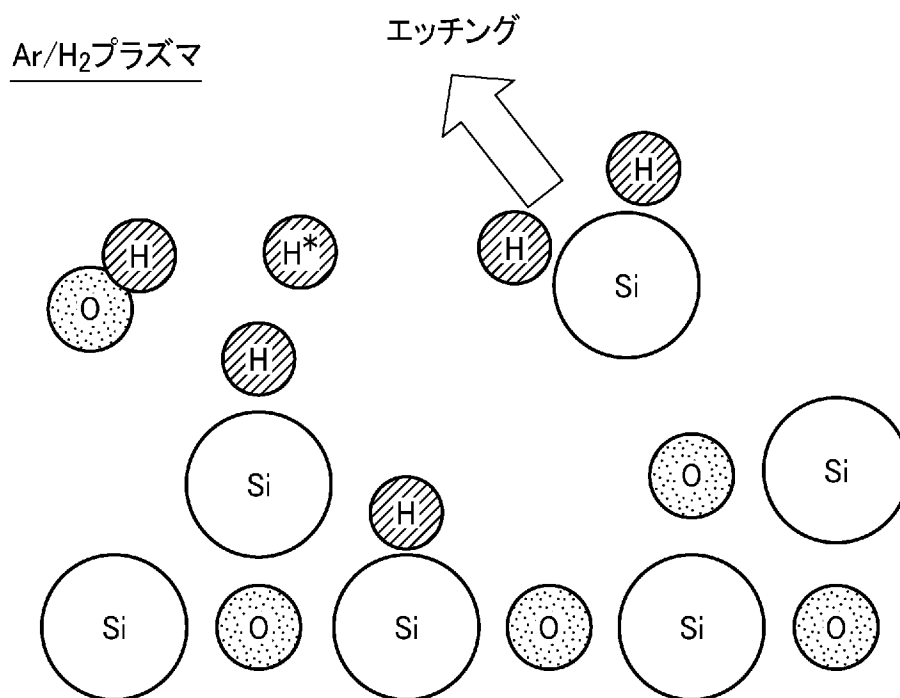
[図3]



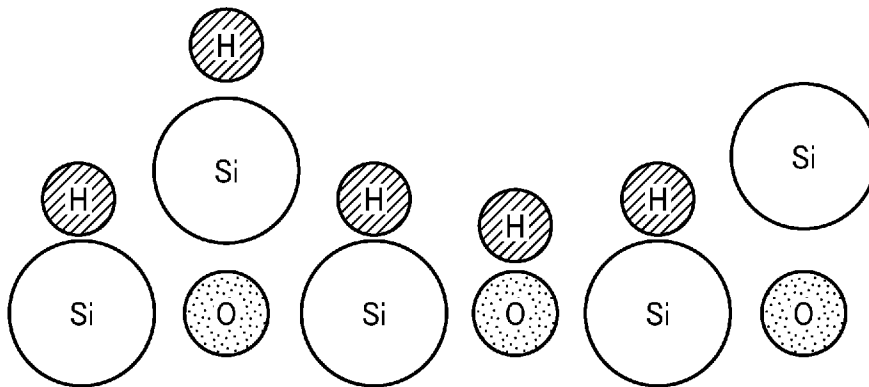
[図4]



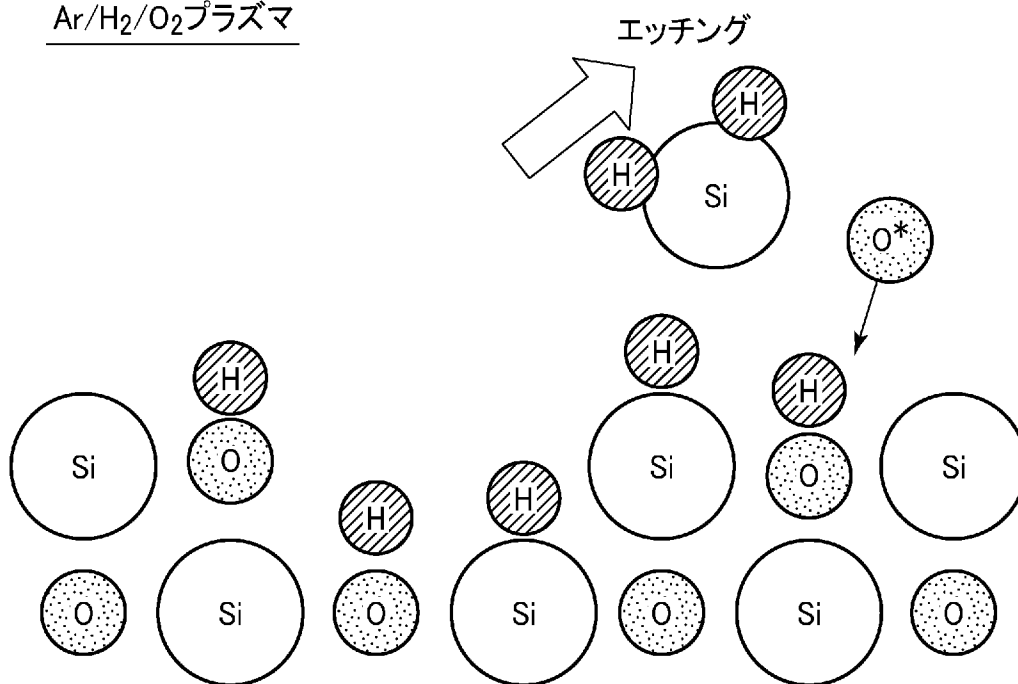
[図5]



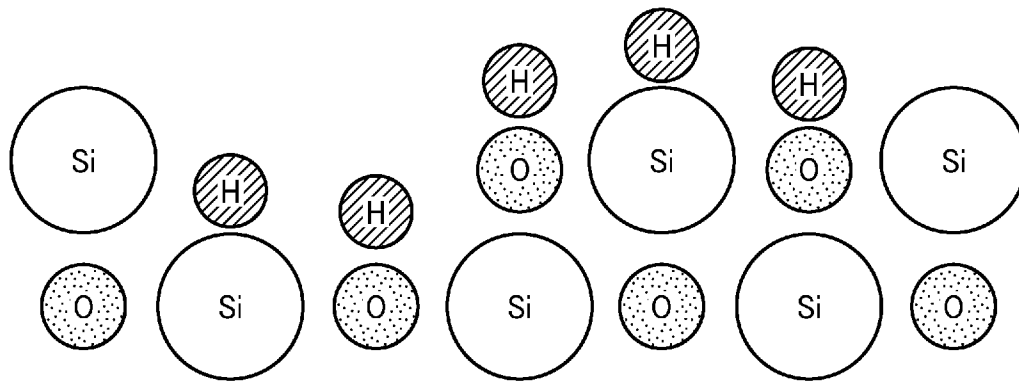
[図6]



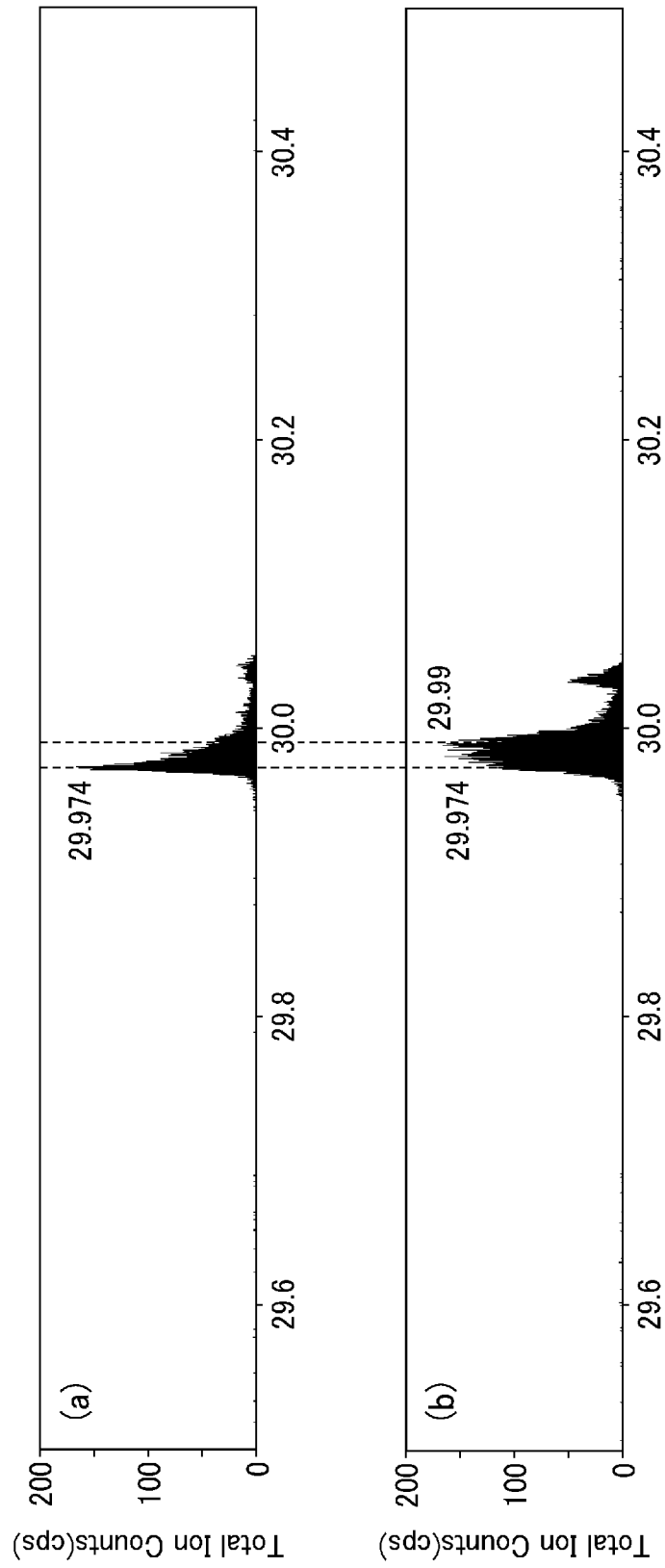
[図7]

Ar/H₂/O₂プラズマ

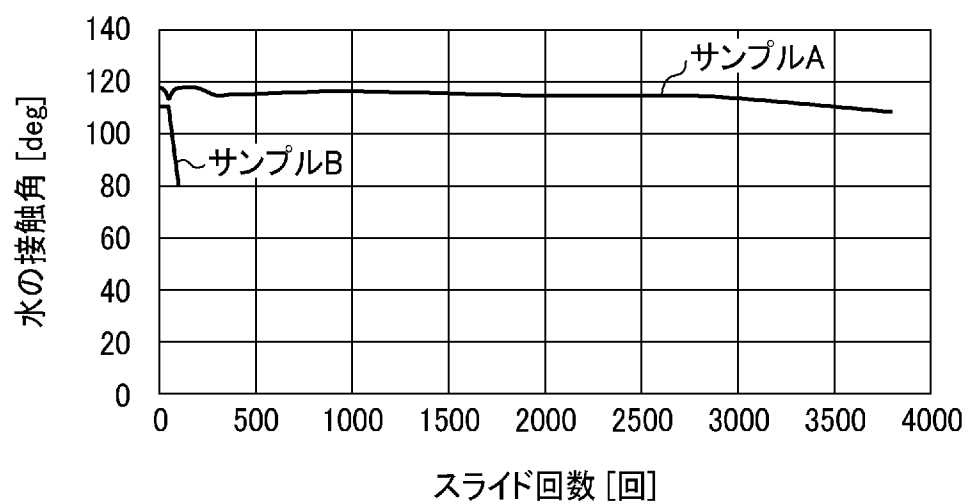
[図8]



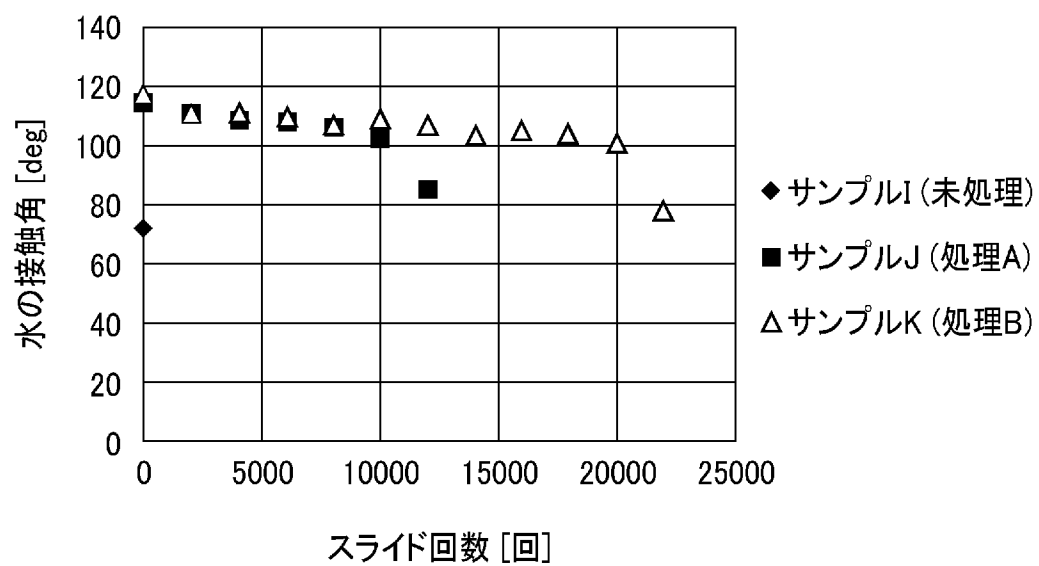
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/063102

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/365(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i,
H01L21/3065(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/365, B01J19/08, B32B9/00, H01L21/3065, H01L51/05, H01L51/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-123354 A (Sony Corp.), 12 May 2005 (12.05.2005), paragraphs [0008] to [0067]; fig. 1 to 13 (Family: none)	1, 2, 18, 19 3-7, 10-17, 20-30 8, 9
Y A	JP 2013-520028 A (ASM America Inc.), 30 May 2013 (30.05.2013), paragraphs [0013] to [0090]; fig. 1 to 8 & US 2011/0198736 A1 & WO 2011/103062 A2 & KR 10-2013-0005262 A	3-7, 10-17, 20-30 8, 9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 July 2015 (24.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/365(2006.01)i, B01J19/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01L21/3065(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/365, B01J19/08, B32B9/00, H01L21/3065, H01L51/05, H01L51/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2005-123354 A（ソニー株式会社）2005.05.12, [0008] - [0067] 及び第1-13図（ファミリーなし）	1, 2, 18, 19 3-7, 10-17, 20 -30 8, 9
Y A	JP 2013-520028 A（エーエスエム アメリカ インコーポレイテッド）2013.05.30, [0013] - [0090] 及び第1-8図 & US 2011/0198736 A1 & WO 2011/103062 A2 & KR 10-2013-0005262 A	3-7, 10-17, 20 -30 8, 9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 4 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

50

3654

境 周一

電話番号 03-3581-1101 内線 3559