

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年5月11日 (11.05.2006)

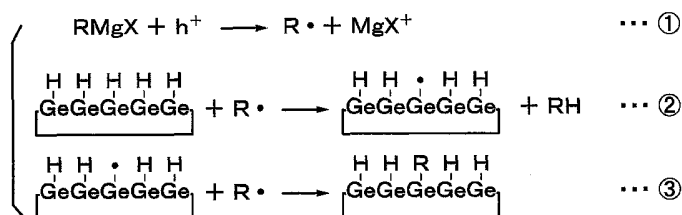
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/049189 A1

- (51) 国際特許分類:
B82B 3/00 (2006.01) *H01L 21/368* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *H01L 51/05* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/020153
- (22) 国際出願日: 2005年10月27日 (27.10.2005)
- (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2004-319487 2004年11月2日 (02.11.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人 北海道大学 (NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目8番地 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 魚崎 浩平 (UOSAKI, Kohei). 高草木 達 (TAKAKUSAGI, Satoru).
- (74) 代理人: 森 幸一 (MORI, Koh-ichi); 〒1710021 東京都豊島区西池袋2丁目3番1号 ソフトタウン池袋 9階 910号 Tokyo (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 — 国際調査報告書
 — 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR ORGANIC MONOMOLECULAR LAYER FORMATION AND PROCESS FOR PRODUCING FUNCTIONAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機単分子層の形成方法および機能素子の製造方法



(57) Abstract: A hydrogen terminating n-type semiconductor substrate, which comprises at least one element selected from the group consisting of Si, Ge, and C and has a diamond structure, is used as a working electrode. While selectively applying light having a higher photon energy than the energy gap of the hydrogen terminating n-type semiconductor substrate to the surface of the hydrogen terminating n-type semiconductor substrate, an electrode reaction is allowed to proceed in a solution containing a Grignard reagent to form a predetermined pattern of an organic monomolecular layer on the surface of the hydrogen terminating n-type semiconductor substrate.

(57) 要約: Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、その水素終端化n型半導体基板の表面に水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を所定のパターンに形成する。



WO 2006/049189 A1

明 細 書

有機単分子層の形成方法および機能素子の製造方法

5 技術分野

この発明は、有機単分子層の形成方法および機能素子の製造方法に関し、例えば、水素終端化 Si 基板上への有機単分子層の形成に適用して好適なものである。

10 背景技術

水素終端化 Si 表面上へ Si-C 結合を介して構築した有機単分子層は、配向性および安定性に優れていることから、新しい機能性分子デバイス構築への応用が期待される。現在までに報告されている有機単分子層の形成方法には、熱反応（例えば、M. E. Quayum, T. Kondo, S. Nihonyanagi, D. Miyamoto and K. Uosaki, Chem. Lett., 2(2002) 208(文献 1))、光反応、電気化学的手法などがある。

このうちグリニャール (Grignard) 試薬を用いた有機単分子層の電気化学的形成は、他の手法では溶液プロセスでの導入が難しい炭素鎖長の短い分子層を構築することができるため、近年いくつかの報告例がある（例えば、S. Fellah, A. Teyssot, F. Ozanam, J.-N. Chazalviel, J. Vigneron and A. Etcheberry, Langmuir, 18(2002)5851 (文献 2))。

また、ジアゾニウム塩の電気化学的還元により水素終端化 Si (111) 表面上にフェニル分子層を形成する報告例がある (P. Allongue, C. Henry de Villeneuve, G. Cherouvrier, R. Cortes, M.-C. Bernard, Journal of Electroanalytical Chemistry 550-551(2003)16

1-174(文献3))。

しかしながら、上記文献2、3で報告された有機単分子層の形成方法は、詳細については不明な点が多く、実用化には程遠いと考えられる。

- 5 そこで、この発明が解決しようとする課題は、有機単分子層をSi基板に代表される半導体基板上に容易にしかも高い配向性で形成することができる有機単分子層の形成方法および機能素子の製造方法を提供することである。

10 発明の開示

上記課題を解決するために、第1の発明は、

- GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行
15 わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第2の発明は、

- 20 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行
25 わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方

法である。

第3の発明は、

5 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終
端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
10 する光を選択的に照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電
極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面
に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴と
する有機単分子層の形成方法である。

第4の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、また
は、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元
15 素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基
板を作用電極に用い、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行
わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記有機
単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第5の発明は、

20 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終
端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
25 する光を照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を
行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単

分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第6の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

5 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終
端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を選択的に照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電
極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面
10 に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴と
するものである。

第7の発明は、

GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、また
は、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元
15 素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基
板を作用電極に用い、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わ
せることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層
を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法であ
る。

20 第8の発明は、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
25 する光を照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行
わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子

層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第 9 の発明は、

5 Si、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 p 型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化 p 型半導体基板の表面に上記水素終
端化 p 型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を選択的に照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反
10 応を行わせることにより、上記水素終端化 p 型半導体基板の表面に所
定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする
有機単分子層の形成方法である。

第 10 の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、また
15 は、Si と Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元
素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 n 型半導体基
板を作用電極に用い、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせ
ることにより、上記水素終端化 n 型半導体基板の表面に上記有機単分
子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

20 第 11 の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 p 型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化 p 型半導体基板の表面に上記水素終
25 端化 p 型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わ

せることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第12の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

- 5 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を選択的に照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反
10 応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に所
定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする
ものである。

第13の発明は、

- 15 GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、また
は、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元
素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基
板を作用電極に用い、酸化反応により活性種が生成される有機化合物
を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型
半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴と
20 する有機単分子層の形成方法である。

第14の発明は、

- 25 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終
端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合

物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第15の発明は、

- 5 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、酸化反応により活性種が生成される
- 10 有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第16の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

- 15 GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型
- 20 半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第17の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

- 25 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終

端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第18の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第19の発明は、

GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第20の発明は、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を

作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第21の発明は、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法である。

第22の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とするものである。

第23の発明は、

有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
5 する光を照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合
物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p
型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴
とするものである。

第24の発明は、

10 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
15 する光を選択的に照射しながら、還元反応により活性種が生成される
有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素
終端化p型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成
するようにしたことを特徴とするものである。

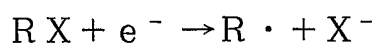
第1～第24の発明において、GeおよびCからなる群より選ばれ
20 た少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群よ
り選ばれた少なくとも一種の元素とからなる半導体基板は、具体的
には、Ge基板、C（ダイヤモンド）基板、SiC基板、 $Si_{1-x}Ge_x$
基板（ただし、 $0 < x < 1$ ）などである。また、Si、GeおよびC
からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなる半導体基板は、
25 具体的には、Si基板、Ge基板、C（ダイヤモンド）基板、SiC
基板、 $Si_{1-x}Ge_x$ 基板（ただし、 $0 < x < 1$ ）などである。この

半導体基板としては、好ましくは単結晶のものが用いられる。p型またはn型半導体基板の表面を水素終端化（H-）しているのは、表面のダングリングボンドを不活性化し、酸化などを防止するためである。この半導体基板の面方位は必要に応じて選ばれるが、好適には（1 1 1）面方位のものが用いられる。水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板を作用電極として用いる場合、対極および参照電極は、必要に応じて最適なものが選ばれる。水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光としては、各種のランプ光源やレーザ光源などによる光を用いることができる。この光の照射により、水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板中に電子-正孔対が生成される。この光を水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板の表面に選択的に照射するためには、この光を透過しない物質からなるマスクを用いてもよいし、レーザ光を走査してもよい。マスクを回折格子状に構成し、単色性の光をこのマスクに照射することにより、回折パターンの形状に光を照射することができ、結果として、この回折パターンの形状に有機単分子層を形成することができる。回折格子として種々のものを用いることにより、種々のパターン形状の有機単分子層を形成することができる。

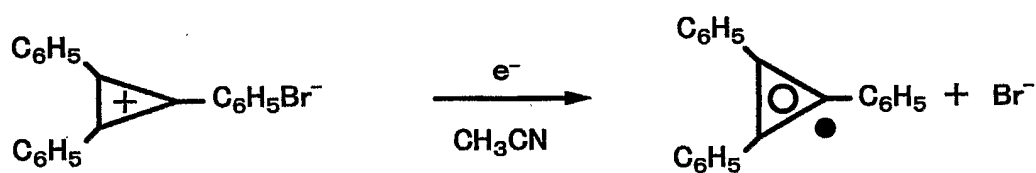
第1～第6の発明において、グリニャール試薬は、 RMgX （Rは炭化水素基、Xはハロゲン）型有機マグネシウム化合物の総称であり、Rが脂肪族の場合はXがCl、Br、Iのもの、Rが芳香族の場合はXがBrかIのものが一般的である。

第7～第12の発明において、ジアゾ化合物は、ジアゾ基 $=\text{N}_2$ を有する一般式 RCHN_2 または R_2CN_2 型の化合物であり、芳香族アミンから誘導されるジアゾニウム塩と関連化合物も含む。

第 1 3 ～ 第 2 4 の発明において、酸化反応により活性種（ラジカル
 など）が生成される有機化合物または還元反応により活性種（ラジカ
 ルなど）が生成される有機化合物としては種々のものを用いることが
 でき、上記のグリニャール試薬またはジアゾ化合物はその代表例であ
 5 る。この有機化合物の他の例としては、ハロゲン化アルキル（alkyl
 halide） RX （ R はアルキル基、 X はハロゲン）やシクロプロペニウ
 ム（cyclopropenium）が挙げられる。ハロゲン化アルキルを用いた場
 合には



10 によりラジカル $R \cdot$ が発生する。シクロプロペニウムを用いた場合に
 は



15 によりラジカルが発生する。

第 4 ～ 第 6、第 1 0 ～ 第 1 2、第 1 6 ～ 第 1 8 および第 2 2 ～ 第 2
 4 の発明において、機能素子は、最も広義に解釈するものとし、およ
 そ有機単分子層を用いるものであれば、どのようなものであってもよ
 20 く、機能および用途とも問わないが、具体的には各種の分子エレクト
 ロニクス素子、太陽電池、水素発生装置、分子認識装置、DNAチッ
 プなどのほか、例えばマイクロコンタクトプリンティング用スタンプ
 の鋳型（マスター）なども含まれる。例えば、有機単分子層の他端に
 官能基（ $-NH_2$ 、 $=COOH$ など）を導入することにより、機能性
 25 構造体（ナノ粒子、金属錯体、生体分子など）を制御性よく基板表面
 に固定することができる。

この発明によれば、水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、水素終端化n型半導体基板を用いる場合にはさらに光を照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、一端がSi、GeまたはCと共有結合した有機単分子層を電気化学的または光電気化学的に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

また、この発明によれば、水素終端化n型半導体基板または水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、水素終端化p型半導体基板を用いる場合にはさらに光を照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、一端がSi、GeまたはCと共有結合した有機単分子層を電気化学的または光電気化学的に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

また、この発明によれば、水素終端化p型半導体基板または水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、水素終端化n型半導体基板を用いる場合にはさらに光を照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、一端がSi、GeまたはCと共有結合した有機単分子層を電気化学的または光電気化学的に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

また、この発明によれば、水素終端化n型半導体基板または水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、水素終端化p型半導体基板を用いる場合にはさらに光を照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、一端がSi、GeまたはCと共有結合した有機単分子層を電気化学的または光電気化学的に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、この発明の第 1 の実施形態による有機単分子層の形成方法における反応機構を示す略線図、第 2 図は、この発明の第 1 の実施形態による有機単分子層の形成方法に用いる装置を示す略線図、第 3 図は、第 2 図に示す装置において用いるマスクの一例を示す略線図、第 4 図は、この発明の第 2 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 2 における電流電位曲線を示す略線図、第 5 図は、この発明の第 3 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 3 において得られた試料の S E M 像を示す写真、第 6 図は、この発明の第 3 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 4 において得られた試料の S E M 像を示す写真、第 7 図は、この発明の第 3 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 5 において得られた試料の S E M 像を示す写真、第 8 図は、この発明の第 4 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 6 における電流電位曲線を示す略線図、第 9 図は、この発明の第 4 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 6 において得られた試料の S E M 像を示す写真、第 10 図および第 11 図は、この発明の第 4 の実施形態による有機単分子層の形成方法の実施例 6 において得られた試料の高分解能 S E M 像を示す写真、第 12 図は、この発明の第 5 の実施形態による有機単分子層の形成方法における反応機構を示す略線図、第 13 図は、この発明の第 6 の実施形態によるマイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターの製造方法を示す略線図である。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。

まず、この発明の第 1 の実施形態による有機単分子層の形成方法について説明する。

この第 1 の実施形態においては、p 型 H-半導体基板を作用電極に用いる。この p 型 H-半導体基板は、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、Si と Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。電解液として、グリニャール試薬を含む溶液を用いる。そして、この電解液に作用電極として p 型 H-半導体基板を接触させ、さらにこの電解液中に所定の対極および参照電極を浸漬し、参照電極に対して p 型 H-半導体基板を所定の電位に設定することにより、電極反応を行わせる。この結果、p 型 H-半導体基板の表面の Ge、C などに、使用するグリニャール試薬に含まれる R の末端の C が共有結合する。このとき、p 型 H-半導体基板の表面の原子配列に従い、高い配向性で有機単分子層が形成される。

第 1 図に p 型 H-半導体基板の表面に有機単分子層が形成されるとききの反応機構を示す。ただし、半導体基板は Ge 基板とする。反応機構は以下の通りである。(1) 初期段階としてグリニャール試薬が陽極酸化され、ラジカル ($R\cdot$) が発生する。(2) $R\cdot$ が Ge 基板表面の終端水素を引き抜き、Ge ラジカルが発生する。(3) Ge ラジカルと $R\cdot$ とが反応し、Ge-C 結合を介して R が Ge 基板表面に固定される。これは半導体基板が Si 基板である場合と同様である(文献 2 参照)。

第 2 図に上記の反応に用いる装置の一例を模式的に示す。第 2 図に示すように、この装置においては、反応槽 1 の側面に円筒 2 が取り付けられている。この円筒 2 の底面には開口 3 が設けられており、この開口 3 を通じて反応槽 1 の内部と連通している。反応槽 1 の内部には、

グリニャール試薬またはジアゾ化合物を含む溶液 4 が入れられている。この第 1 の実施形態においては、グリニャール試薬を含む溶液 4 を用いる。円筒 2 の内部には基板 5 が O リング 6 によりシールされた状態で取り付けられており、その表面が溶液 4 と接触している。この第 1 の実施形態においては、基板 5 は p 型 H-半導体基板である。基板 5 の裏面にはオーミックコンタクト 7 が形成されており、このオーミックコンタクト 7 が作用電極 8 に接続されている。溶液 4 には対極 9 および参照電極 10 が浸漬されている。反応槽 1 の側面の、基板 5 と対向する部位には透明窓 11 が取り付けられている。そして、反応槽 1 の外部に設けられた光源 12 からの光 13 をこの透明窓 11 を通して基板 5 の表面に照射することができるようになっている。光源 12 としては、ランプ光源やレーザ光源が用いられる。透明窓 11 には、必要に応じてマスク 14 が設けられる。マスク 14 の一例としてメッシュを第 3 図に示す。

15 〈実施例 1〉

実施例 1 では、作用電極である基板 5 に p 型 H-Ge (111) 単結晶基板 (B ドープ、抵抗率 $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、オーミックコンタクト (In-Zn))、参照電極 10 に Ag 線、対極 9 に Pt 板を用いた。溶液 4 には、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl} / \text{THF}$ (テトラヒドロフラン) 溶液を用いた。電気化学反応により、Ge (111) 表面に Ge-C 結合を介してオクタデシル ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) 単分子層が結合した。電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

この第 1 の実施形態によれば、オクタデシル単分子層などの有機単分子層を p 型 Ge 基板などの p 型半導体基板上に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

次に、この発明の第 2 の実施形態による有機単分子層の形成方法に

ついて説明する。

この第2の実施形態においては、n型H-半導体基板を作用電極に用いる。このn型H-半導体基板は、Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。電解液として、グリニャール試薬を含む溶液を用いる。そして、この電解液に作用電極としてn型H-半導体基板を接触させ、さらにこの電解液中に所定の対極および参照電極を浸漬し、このn型H-半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光をこのn型H-半導体基板に照射しながら参照電極に対してn型H-半導体基板を所定の電位に設定することにより、電極反応を行わせる。この結果、n型H-半導体基板の表面のSi、GeまたはCに、使用するグリニャール試薬に含まれるRの末端のCが共有結合する。このとき、n型H-半導体基板の表面の原子配列に従い、高い配向性で有機単分子層が形成される。

15 〈実施例2〉

実施例2では、作用電極である基板5にn型H-Si(111)単結晶基板(Pドープ、抵抗率 $1-10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、オーミックコンタクト(In-Ga))、参照電極10にAg線、対極9にPt板を用いた。溶液4には、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl}/\text{THF}$ 溶液を用いた。このn型H-Si(111)単結晶基板に照射する光の光源には、400nm以下の波長をカットしたキセノンランプ(200mW)を用いた。光電気化学反応により、オクタデシル単分子層がSi-C結合を介してSi(111)表面に結合した。光電気化学反応は、高純度Ar雰囲気下グローブボックス内で行った。

25 第4図は $0.5\ \text{M}\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl}/\text{THF}$ 溶液を用いた場合に得られた電流電位曲線である。

この第2の実施形態によれば、オクタデシル単分子層などの有機単分子層をn型Si基板などのn型半導体基板上に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

次に、この発明の第3の実施形態による有機単分子層の形成方法について説明する。

この第3の実施形態においては、n型H-半導体基板を作用電極に用いる。このn型H-半導体基板は、Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。電解液として、グリニャール試薬を含む溶液を用いる。そして、この電解液に作用電極としてn型H-半導体基板を接触させ、さらにこの電解液中に所定の対極および参照電極を浸漬し、このn型H-半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光をマスクを用いてこのn型H-半導体基板に選択的に照射しながら参照電極に対してn型H-半導体基板を所定の電位に設定することにより、電極反応を行わせる。この結果、光が照射された領域のn型H-半導体基板の表面のSi、GeまたはCに、使用するグリニャール試薬に含まれるRの末端のCが共有結合する。このとき、n型H-半導体基板の表面の原子配列に従い、高い配向性で有機単分子層が選択的に形成される。

20 〈実施例3〉

実施例3では、作用電極である基板5にn型H-Si(111)単結晶基板(Pドープ、抵抗率 $1-10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、オーミックコンタクト(In-Ga))、参照電極10にAg線、対極9にPt板を用いた。溶液4には、 $0.5\ \text{M}\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl}/\text{THF}$ 溶液を用いた。このn型H-Si(111)単結晶基板に照射する光の光源には、Nd:YAGレーザー(10Hz、532nm、300mW)を用いた。

マスク 14 としては、マイクロメートルスケールの周期的なホールおよびバーを持つ透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用 Cu グリッド (50 メッシュ (ピッチ 500 μm 、ホール寸法 450 μm 、バー寸法 50 μm)) を n 型 H-Si (111) 単結晶基板の前面に置いた。光電気化学反応により、n 型 H-Si (111) 単結晶基板の光が照射された領域において、オクタデシル単分子層が Si-C 結合を介して Si (111) 表面に結合した。光電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

このときの電流電位曲線は第 4 図と同じである。

第 5 図は、上記のようにして光電気化学反応を行った n 型 H-Si (111) 単結晶基板の表面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。ただし、n 型 H-Si (111) 単結晶基板は参照電極 10 に対して +2.0 V の電位に設定し、300 秒間保持した。第 5 図より、n 型 H-Si (111) 単結晶基板上の、マスク 14 により光が照射されなかった領域 (メッシュのバーに対応する領域) にはオクタデシル単分子層は形成されておらず、光が照射された領域 (メッシュのホールに対応する領域) にのみオクタデシル単分子層が形成されていることがわかる。

〈実施例 4〉

実施例 4 では、作用電極である基板 5 に n 型 H-Si (111) 単結晶基板 (P ドープ、抵抗率 1-10 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、オーミックコンタクト (In-Ga))、参照電極 10 に Ag 線、対極 9 に Pt 板を用いた。溶液 4 には、0.5 M $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl}$ / THF 溶液を用いた。この n 型 H-Si (111) 単結晶基板に照射する光の光源には、Nd : YAG レーザー (10 Hz、532 nm、300 mW) を用いた。マスク 14 としては、マイクロメートルスケールの周期的なホールお

よびバーを持つTEM観察用Cuグリッド(400メッシュ(ピッチ
63 μm、ホール寸法30 μm、バー寸法33 μm))をn型H-Si
(111)単結晶基板の前面に置いた。光電気化学反応により、n型
H-Si(111)単結晶基板の光が照射された領域において、オク
5 タデシル単分子層がSi-C結合を介してSi(111)表面に結合
した。光電気化学反応は、高純度Ar雰囲気下グローブボックス内で
行った。

このときの電流電位曲線は第4図と同じである。

第6図は、上記のようにして光電気化学反応を行ったn型H-Si
10 (111)単結晶基板の表面のSEM像を示す。ただし、n型H-Si
(111)単結晶基板は参照電極10に対して+2.0Vの電位に
設定し、300秒間保持した。第6図より、n型H-Si(111)
単結晶基板上の、マスク14により光が照射されなかった領域(メッ
シュのバーに対応する領域)にはオクタデシル単分子層は形成されて
15 おらず、光が照射された領域(メッシュのホールに対応する領域)に
のみオクタデシル単分子層が形成されていることがわかる。

〈実施例5〉

実施例5では、作用電極である基板5にn型H-Si(111)単
結晶基板(Pドープ、抵抗率1-10 Ω·cm、オーミックコンタク
20 ト(In-Ga))、参照電極10にAg線、対極9にPt板を用いた。
溶液4には、0.5M C₁₈H₃₇MgCl/THF溶液を用いた。こ
のn型H-Si(111)単結晶基板に照射する光の光源には、Nd
:YAGレーザー(10Hz、532nm、300mW)を用いた。
マスク14としては、直径1.0mmの単孔のTEM観察用Cuグリ
25 ッドをn型H-Si(111)単結晶基板の前面に置いた。光電気化
学反応により、n型H-Si(111)単結晶基板の光が照射された

領域において、オクタデシル単分子層が Si-C 結合を介して Si (111) 表面に結合した。光電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

このときの電流電位曲線は第 4 図と同じである。

- 5 第 7 図は、上記のようにして光電気化学反応を行った n 型 H-Si (111) 単結晶基板の表面の SEM 像を示す。ただし、作用電極は参照電極に対して +2.0 V の電位に設定し、300 秒間保持した。

次に、この発明の第 4 の実施形態による有機単分子層の形成方法について説明する。

- 10 この第 4 の実施形態においては、n 型 H-半導体基板を作用電極に用いる。この n 型 H-半導体基板は、Si、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。電解液として、グリニャール試薬を含む溶液を用いる。そして、この電解液に作用電極として n 型 H-半導体基板を接触させ、さらにこの電解液中に所定の対極および参照電極を浸漬し、この n 型 H-半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光をマスクを用いてこの n 型 H-半導体基板に選択的に照射しながら、参照電極に対する n 型 H-半導体基板の電位を変化させることにより、電極反応を行わせる。この結果、光が照射された領域の n 型 H-半導体基板の表面の Si、Ge または C に、使用するグリニャール試薬に含まれる R の末端の C が共有結合する。このとき、n 型 H-半導体基板の表面の原子配列に従い、高い配向性で有機単分子層が選択的に形成される。これと同時に、光が照射されなかった領域の n 型 H-半導体基板の表面に Mg が堆積する。

25 〈実施例 6〉

実施例 6 では、作用電極である基板 5 に n 型 H-Si (111) 単

結晶基板（Pドーピング、抵抗率 $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、オーミックコンタクト（In-Ga））、参照電極 10 に Ag 線、対極 9 に Pt 板を用いた。溶液 4 には、 $0.5 \text{ M } \text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{MgCl} / \text{THF}$ 溶液を用いた。この n 型 H-Si (111) 単結晶基板に照射する光の光源には、Nd : YAG レーザー（10 Hz、532 nm、300 mW）を用いた。

5 マスク 14 としては、マイクロメートルスケールの周期的なホールおよびバーを持つ TEM 観察用 Cu グリッド（50 メッシュ（ピッチ $500 \mu\text{m}$ 、ホール寸法 $450 \mu\text{m}$ 、バー寸法 $50 \mu\text{m}$ ））を n 型 H-Si (111) 単結晶基板の前面に置いた。光電気化学反応により、n

10 型 H-Si (111) 単結晶基板の光が照射された領域において、オクタデシル単分子層が Si-C 結合を介して Si (111) 表面に結合した。また、n 型 H-Si (111) 単結晶基板の光が照射されなかった領域において、Mg 層が Si (111) 表面に結合した。光電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

15 このときの電流電位曲線を第 8 図に示す。

第 9 図は、第 8 図に示す電位操作により光電気化学反応を行った n 型 H-Si (111) 単結晶基板の表面の SEM 像を示す。第 9 図より、n 型 H-Si (111) 単結晶基板上に、マスク 14 の周期構造を反映してオクタデシル単分子層および Mg 層が交互に形成されていることがわかる。第 10 図は第 9 図の Mg 層の部分の高分解能 SEM 像を示す。また、第 11 図は第 9 図のオクタデシル単分子層の部分の高分解能 SEM 像を示す。

20

この第 4 の実施形態によれば、オクタデシル単分子層などの有機単分子層を n 型 Si 基板などの n 型半導体基板上に容易にしかも高い配向性で、所望のパターンに選択的に形成することができるとともに、

25 これらの有機単分子層の間の領域に Mg 層を形成することができる。

次に、この発明の第 5 の実施形態による有機単分子層の形成方法について説明する。

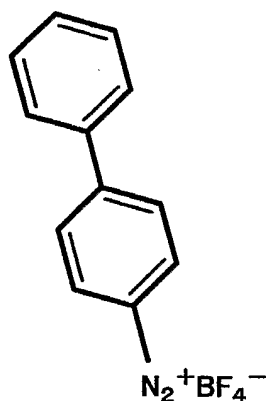
この第 5 の実施形態においては、n 型 H-半導体基板を作用電極に用いる。この n 型 H-半導体基板は、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、Si と Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。電解液として、ジアゾ化合物を含む溶液を用いる。そして、この電解液に作用電極として n 型 H-半導体基板を接触させ、さらにこの電解液中に所定の対極および参照電極を浸漬し、参照電極に対して n 型 H-半導体基板を所定の電位に設定することにより、電極反応を行わせる。この結果、n 型 H-半導体基板の表面の Ge、C などに、使用するジアゾ化合物に含まれる R の末端の C が共有結合する。このとき、n 型 H-半導体基板の表面の原子配列に従い、高い配向性で有機単分子層が形成される。

第 12 図に n 型 H-半導体基板の表面に有機単分子層が形成されるときの反応機構を示す。ただし、半導体基板は Ge 基板とする。反応機構は以下の通りである。(1) 1 電子還元反応によりジアゾ化合物がラジカル ($R\cdot$) を形成する。(2) $R\cdot$ が Ge 基板表面の終端水素を引き抜き、Ge ラジカルが発生する。(3) Ge ラジカルと $R\cdot$ とが反応し、Ge-C 結合を介して R が Ge 基板表面に固定される。

〈実施例 7〉

実施例 7 では、作用電極である基板 5 に n 型 H-Ge (111) 単結晶基板 (P ドープ、抵抗率 $1-10\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、オーミックコンタクト (In-Ga))、参照電極 10 に Ag 線、対極 9 に Pt 板を用いた。溶液 4 には、 $0.05\ \text{M}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ と $1\ \text{mM}$ の

5



10 との水溶液を用いた。電気化学反応により、Ge (111) 表面に Ge-C 結合を介してジアゾベンゼン単分子層が結合した。電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

この第 5 の実施形態によれば、ジアゾベンゼン単分子層などの有機単分子層を n 型 Ge 基板などの n 型半導体基板上に容易にしかも高い配向性で形成することができる。

15 次に、この発明の第 6 の実施形態について説明する。この第 6 の実施形態においては、機能素子の一例として、マイクロコンタクトプリンティング法（例えば、A. Kumar, G. M. Whiteside et al., Langmuir, 10(1994)1498）に用いられるスタンプのマスターの製造方法について説明する。

20 この第 6 の実施形態においては、マイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターの基板として p 型 H-半導体基板を用いる。この p 型 H-半導体基板は、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、Si と Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する。

25 まず、この p 型 H-半導体基板の表面の所定領域にのみ、親水性の有機単分子層を形成し、あるいは、親水基を有する有機単分子層をそ

の親水基を外側に向けて形成する。

- 次に、この親水性の有機単分子層あるいは親水基を有する有機単分子層が形成されていない領域にのみ、第1の実施形態と同様にして疎水性の有機単分子層を形成し、あるいは、疎水基を有する有機単分子層をその疎水基を外側に向けて形成する。

次に、p型半導体基板の表面の、親水性の有機単分子層あるいは親水基を有する有機単分子層が形成された領域にのみ、親水性の光硬化性ポリマーを形成する。

- 次に、この光硬化性ポリマーが形成されたp型半導体基板の表面に光を照射することにより、この光硬化性ポリマーを硬化させる。

以上のようにして、マイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターが製造される。

次に、このマイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターの使用方法の一例について説明する。

- 15 上述のようにして製造されたマイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターのパターンを例えばポリジメチルシロキサン（PDMS）などのスタンプ材に写し取ることでスタンプを作製する。このスタンプに自己組織化膜を作る分子（例えば、チオール、アミノシランなど）の溶液を塗布し、これをプリンティングを行う基板に押し付ける。こうすることで、マスターのパターンに従って基板上に自己組織化膜が形成される。具体例を挙げると、例えばアミノシランがスタンプされた基板表面は正の電荷を持つので、負電荷を持つDNAを引き付ける。そこで、この基板表面にDNA溶液を塗布すると、DNAがアミノシラン膜の上にだけ吸着し、DNAのパターンが形成される。

〈実施例8〉

実施例 8 では、作用電極である基板 5 に p 型 H-Ge (111) 単結晶基板 (B ドープ、抵抗率 $1-10 \Omega \cdot \text{cm}$ 、オーミックコンタクト (In-Zn))、参照電極 10 に Ag 線、対極 9 に Pt 板を用いた。この p 型 H-Ge (111) 単結晶基板を用い、第 13 図に示す手順でマイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターを製造した。

まず、溶液 4 として、親水基 X (OH、NH₂、NO₂ など) を有するベンゼンジアゾニウム塩の溶液を用いる。この溶液 4 に p 型 H-Ge (111) 単結晶基板を浸漬し、この p 型 H-Ge (111) 単結晶基板の電位を負にして、この p 型 H-Ge (111) 単結晶基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光をマスクを用いてこの p 型 H-Ge (111) 単結晶基板に選択的に照射する。こうして、ベンゼン誘導体単分子層が親水基 X を外側に向けて所定のパターンで結合した。電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

次に、溶液 4 として第 13 図に示すグリニャール試薬を用い、この溶液 4 に、上記のベンゼン誘導体単分子層が形成された p 型 H-Ge (111) 単結晶基板を浸漬し、この p 型 H-Ge (111) 単結晶基板の電位を正にして電気化学反応を行う。こうして、親水基 X を有するベンゼン誘導体単分子層で覆われていない部分の Ge (111) 表面に Ge-C 結合を介して疎水性のベンゼン単分子層が結合した。電気化学反応は、高純度 Ar 雰囲気下グローブボックス内で行った。

次に、上記のようにして有機単分子層が形成された p 型 Ge (111) 単結晶基板の上に親水性の光硬化性ポリマーを形成した後、これに光を照射して硬化させ、ポリマーパターンを形成する。親水性の光硬化性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレングリコールジメタク

リレートを用いる。

以上により、マイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターが製造された。

- この第6の実施形態によれば、マイクロコンタクトプリンティング用スタンプのマスターをp型Ge基板などのp型半導体基板を用いて容易に製造することができる。

以上、この発明の実施形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

- 例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた数値、材料、条件、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、材料、条件、プロセスなどを用いてもよい。

請 求 の 範 囲

1. Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、Si と Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の
5 元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 p 型半導体基板を作用電極に用い、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化 p 型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。
- 10 2. Si、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 n 型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化 n 型半導体基板の表面に上記水素終端化 n 型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応
15 を行わせることにより、上記水素終端化 n 型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。
- 20 3. Si、Ge および C からなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化 n 型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化 n 型半導体基板の表面に上記水素終端化 n 型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化 n 型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴
25 とする有機単分子層の形成方法。
4. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行
5 わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

5. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
10 からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電極反応を行
15 わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

6. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
20 からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、グリニャール試薬を含む溶液中で電
極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

7. GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、ま
25 たは、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体

基板を作用電極に用い、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

5 8. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

10 9. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

15 10. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

25 11. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
5 する光を照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反応を行わ
せることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子
層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

12. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
10 からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を選択的に照射しながら、ジアゾ化合物を含む溶液中で電極反
応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に所
15 定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする
機能素子の製造方法。

13. GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、
または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種
の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導
20 体基板を作用電極に用い、酸化反応により活性種が生成される有機化
合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化
p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特
徴とする有機単分子層の形成方法。

14. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の
25 元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基
板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水

素末端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素末端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

15 15. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素末端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素末端化n型半導体基板の表面に上記水素末端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素末端化n型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

16. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、
15 GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素末端化p型半導体基板を作用電極に用い、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素末端化p型半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

17. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、
25 Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素末端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素末端化n型半導体基板の表面に上記水素末端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有

する光を照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

5 18. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記水素終端化n型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、酸化反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

19. GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

20. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端

化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

21. Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を選択的に照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする有機単分子層の形成方法。

22. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、
GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素、または、SiとGeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素とからなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化n型半導体基板を作用電極に用い、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化n型半導体基板の表面に上記有機単分子層を形成するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

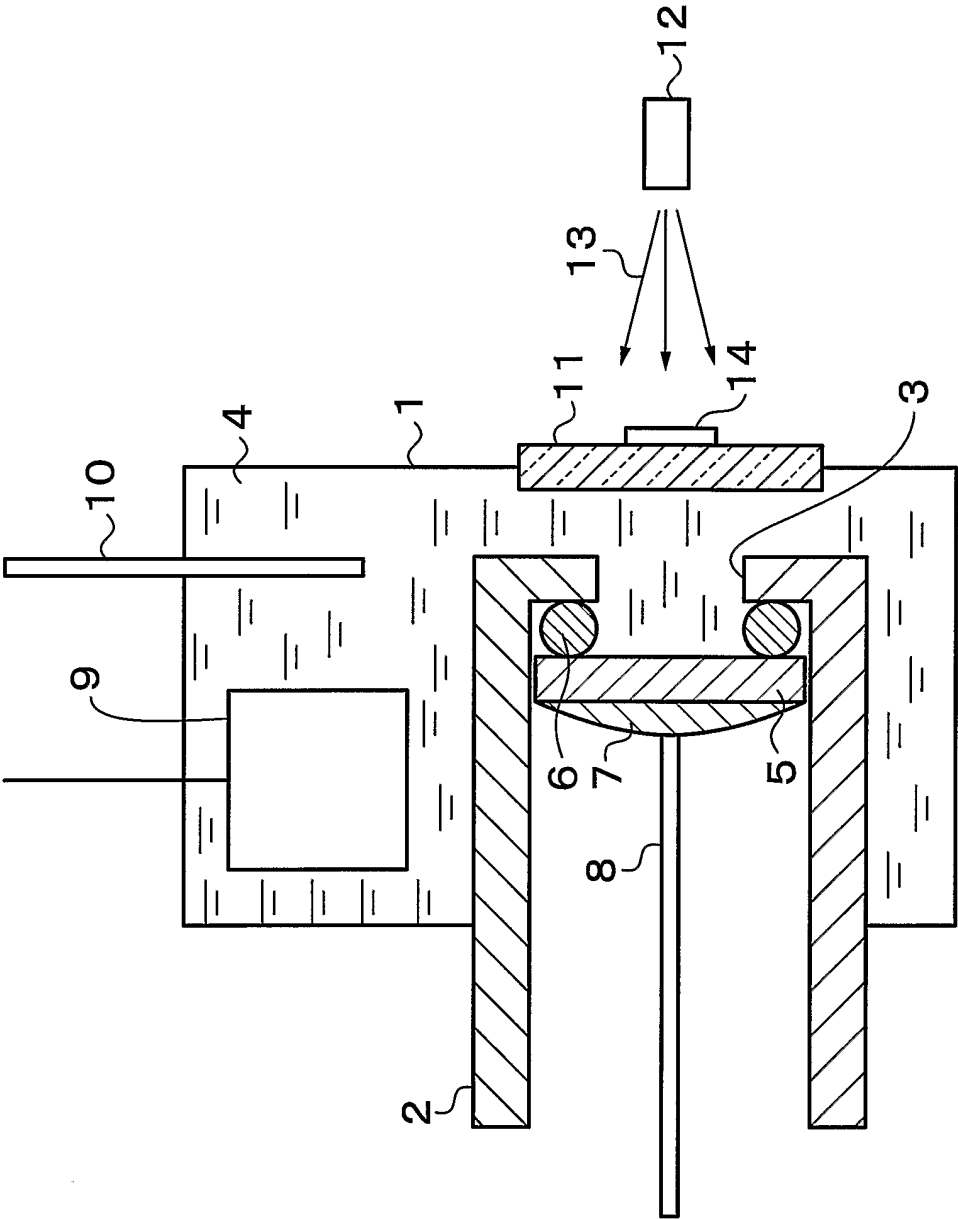
23. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、
Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有する光を照射しながら、還元反応により活性種が生成される有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素終端化p型半導体基板の表面に有機単分子層を形成するようにしたことを特徴

とする機能素子の製造方法。

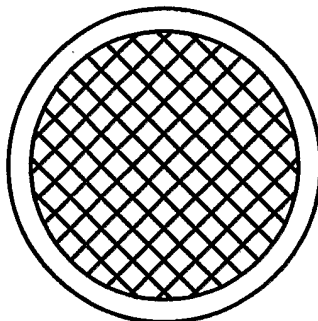
24. 有機単分子層を用いる機能素子の製造方法において、

Si、GeおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素
からなり、ダイヤモンド型構造を有する水素終端化p型半導体基板を
5 作用電極に用い、上記水素終端化p型半導体基板の表面に上記水素終
端化p型半導体基板のエネルギーギャップ以上の光子エネルギーを有
する光を選択的に照射しながら、還元反応により活性種が生成される
有機化合物を含む溶液中で電極反応を行わせることにより、上記水素
終端化p型半導体基板の表面に所定のパターンの有機単分子層を形成
10 するようにしたことを特徴とする機能素子の製造方法。

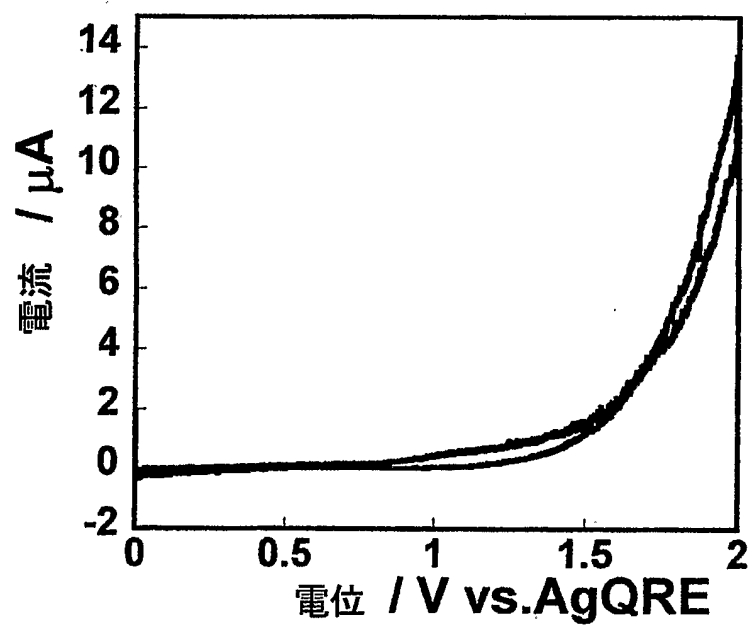
第2図



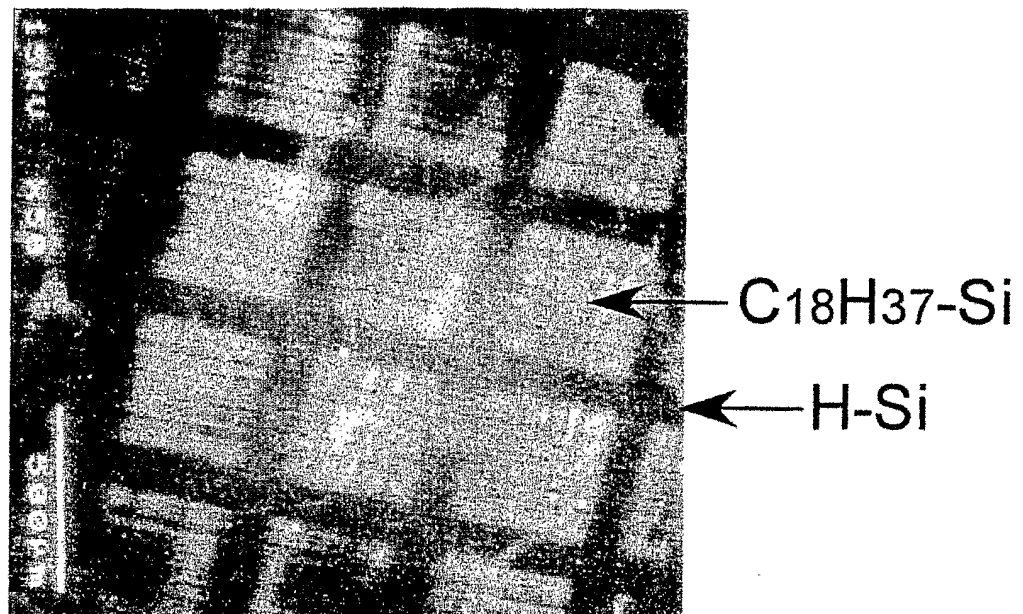
第3図



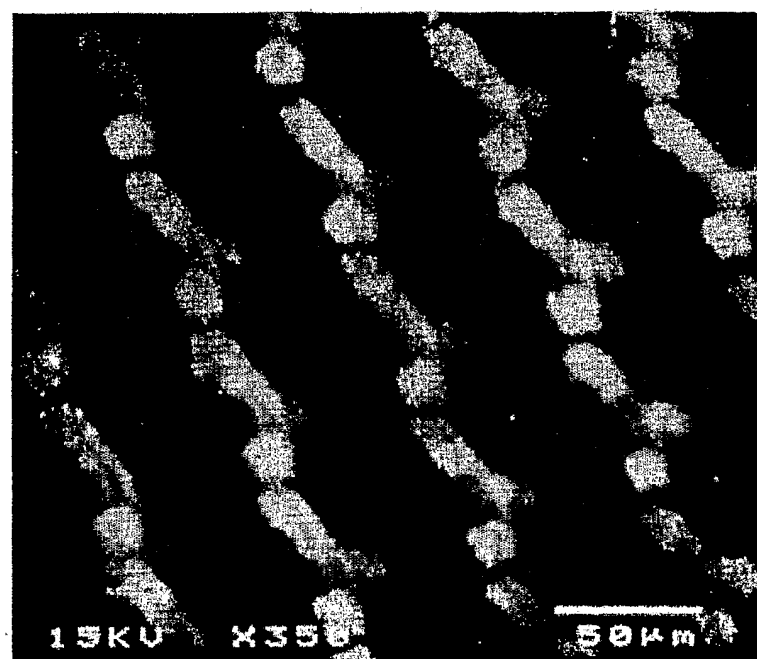
第4図



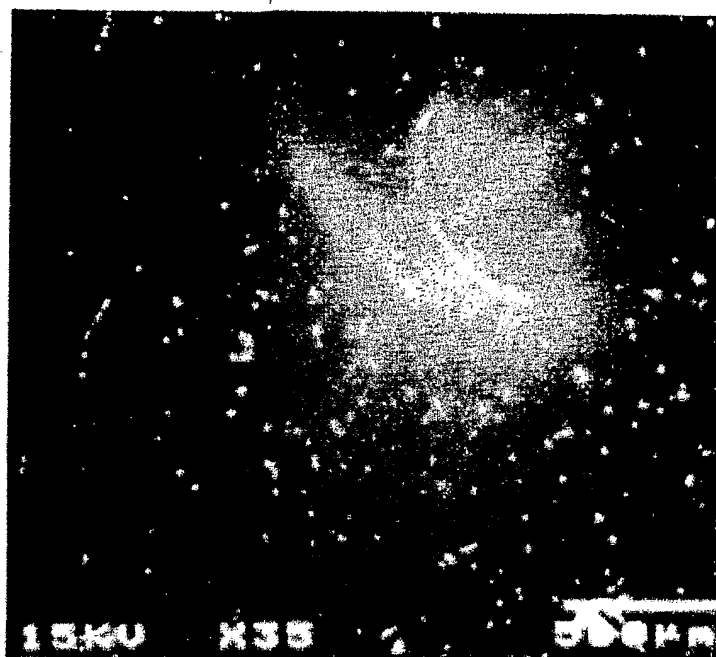
第5図



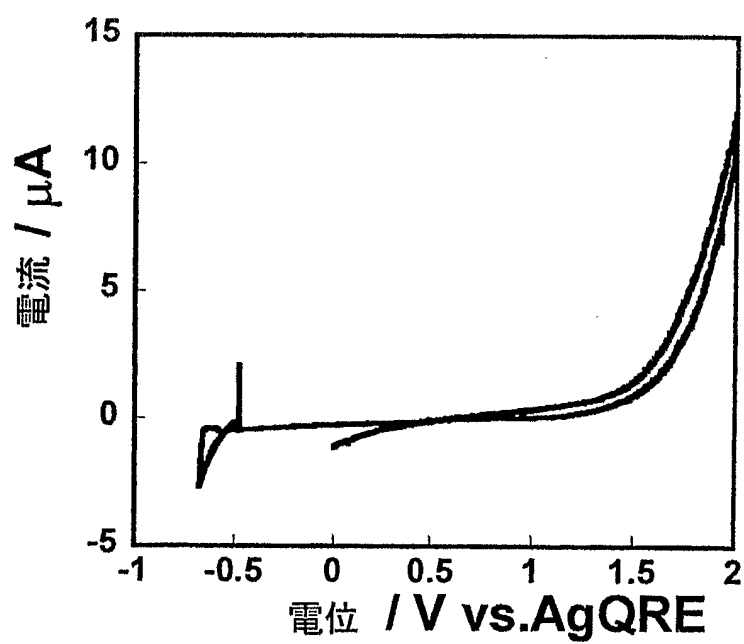
第6図



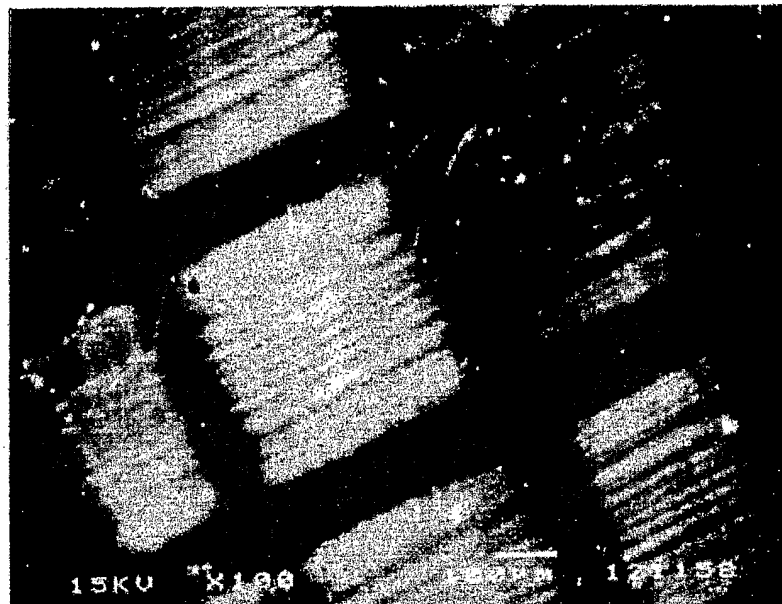
第7図



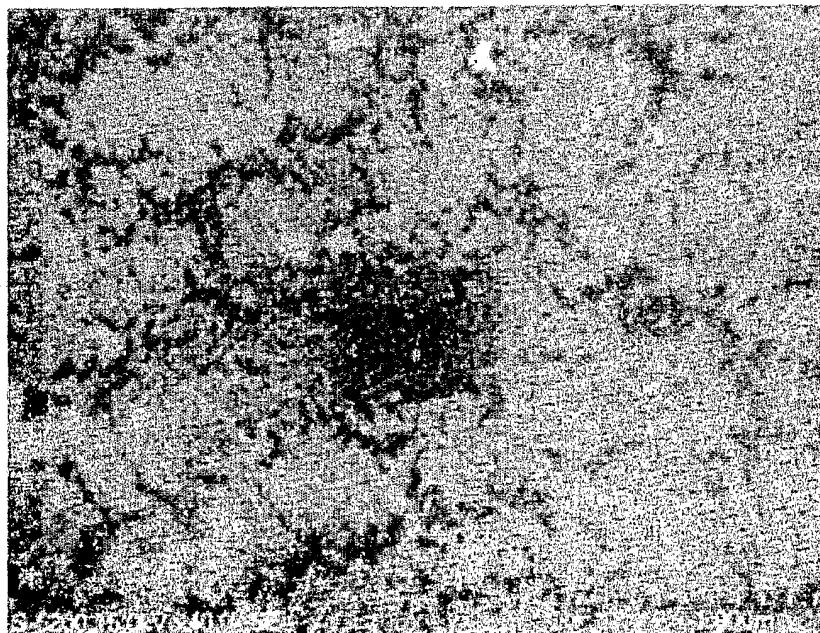
第8図



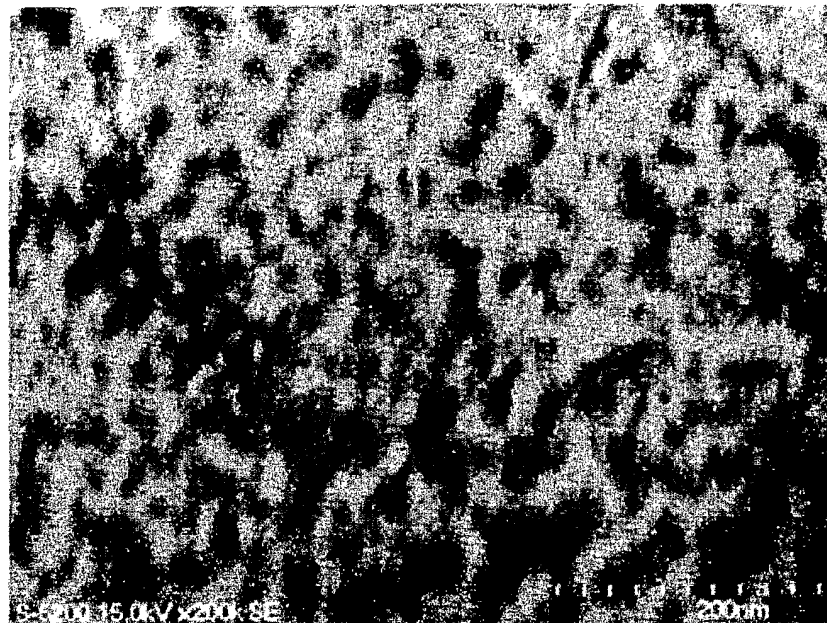
第 9 図



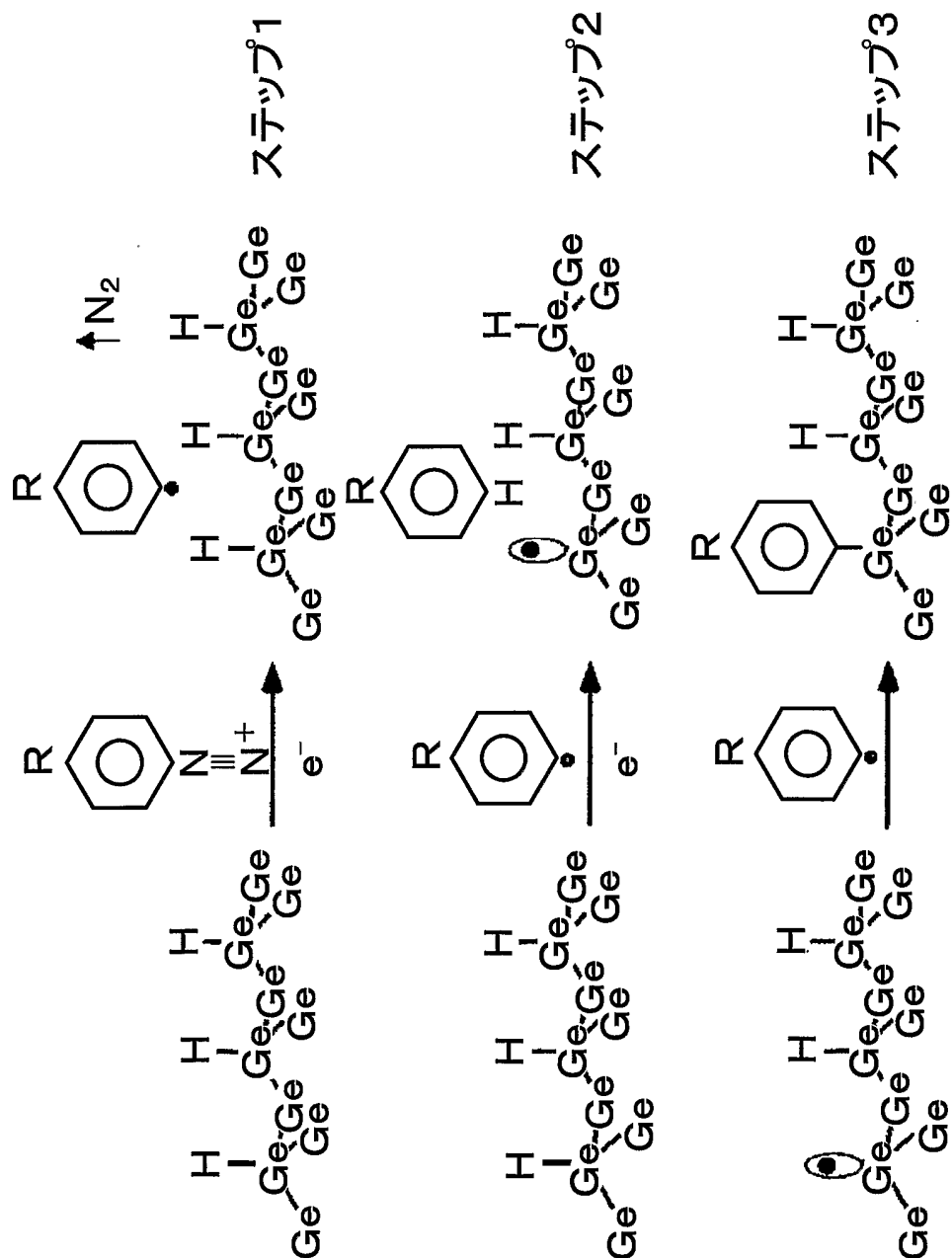
第 10 図



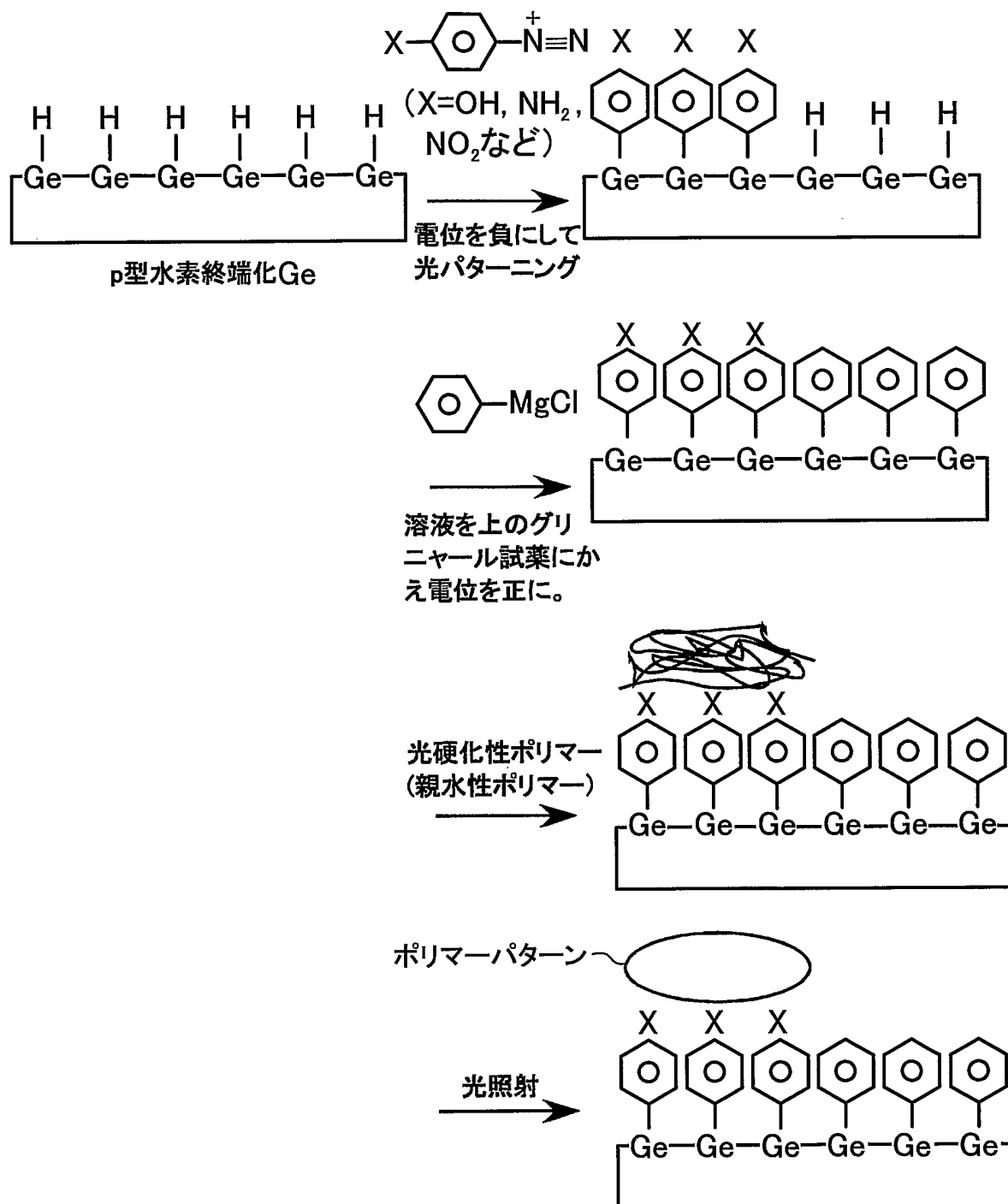
第 1 1 図



第12図



第 1 3 図



符号の説明

1	反応槽
2	円筒
3	開口
4	溶液
5	基板
8	作用電極
9	対極
1 0	参照電極
1 2	光源
1 3	光
1 4	マスク

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B82B3/00 (2006.01), **B05D7/24** (2006.01), **H01L21/368** (2006.01), **H01L51/05** (2006.01)

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)

B82B1/00-3/00, B05D7/24, H01L21/368, H01L51/05

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2002/0197389 A1 (Jillian M. Burlak), 26 December, 2002 (26.12.02), Full text; all drawings & US 6485986 B1 & US 2005/106401 A1	1-24
Y	Traro YAMADA, Nao TAKANO, Keiko YAMADA, Shuhei YOSHITOMI, Tomoyuki INOUE, Tetsuya OSAKA, "Evaluation of Organic Monolayers Formed on Si(111)]: Exploring the Possibilities for Application in Electron Beam Nanoscale Patterning", Japanese Journal of Applied Physics. Part 1, The Institute of Pure and Applied Physics, 15 August, 2001 (15.08.01), Vol.40, No. 8, pages 4845 to 4853	1-24

☒ 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
10 February, 2006 (10.02.06)

Date of mailing of the international search report
28 February, 2006 (28.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MASUDA T., UOSAKI K., "Construction of Organic Monolayers with Electron Transfer Function on a Hydrogen Terminated Si(111) Surface via Silicon-Carbon Bond and Their Electrochemical Characteristics in Dark and Under Illumination", Chemistry Letters, CSJ: The Chemical Society of Japan, 05 July, 2004 (05.07.04), Vol.33, No.7, pages 788 to 789	1-24
A	Kohei UOSAKI, Yukari SATO, Toshiaki KONDO, "Jiko Soshikika Tanbunshiso Shushoku Denkyoku ni okeru Denshi Ido Hanno", Kagaku Kogyo, Kagaku Kogyosha, 01 December, 1993 (01.12.93), Vol.45, No.12, pages 9 to 15	1-24
A	Taro YAMADA, Nao TAKANO, Tetsuya OSAKA, "Electron beam nanometer-scale Fabrication of Si(111) using alkyl monolayers", RIKEN Review, RIKEN, March 2002, No.45, pages 9 to 21	1-24
A	R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D.D. Wayner, "New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface", Langmuir, The American Chemical Society, 25 May, 1999, Vol.15, No.11, page 3831 to 3835	1-24
A	US 6284317 B1 (Paul E. Laibinis), 04 September, 2001 (04.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
A	US 2003/0021967 A1 (Jacob Sagiv), 30 January, 2003 (30.01.03), Full text; all drawings & WO 2001/61330 A2	1-24
A	JP 2003-309061 A (Japan Science and Technology Corp.), 31 October, 2003 (31.10.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
P,A	JP 2005-79410 A (Japan Science and Technology Agency), 24 March, 2005 (24.03.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-24
P,A	JP 2005-161266 A (Japan Science and Technology Agency), 23 June, 2005 (23.06.05), Full text; all drawings (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B82B3/00 (2006.01), B05D7/24 (2006.01), H01L21/368 (2006.01), H01L51/05 (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. B82B 1/00-3/00, B05D 7/24, H01L 21/368, H01L 51/05

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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)

JSTPlus (JOIS)

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 請求の範囲の番号
Y	US 2002/0197389 A1 (Jillian M. Burlak) 2002.12.26 全文、全図 & US 6485986 B1 & US 2005/106401 A1	1-24

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

10.02.2006

国際調査報告の発送日

28.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

山口 剛

2G

9806

電話番号 03-3581-1101 内線 3226

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
Y	Traro YAMADA, Nao TAKANO, Keiko YAMADA, Shuhei YOSHITOMI, Tomoyuki INOUE, Tetsuya OSAKA, "Evaluation of Organic Monolayers Formed on Si(111)]: Exploring the Possibilities for Application in Electron Beam Nanoscale Patterning", Japanese Journal of Applied Physics. Part 1, The Institute of Pure and Applied Physics, 2001.08.15, Vol.40, No.8, pp.4845-4853	1-24
Y	MASUDA T, UOSAKI K, "Construction of Organic Monolayers with Electron Transfer Function on a Hydrogen Terminated Si(111) Surface via Silicon-Carbon Bond and Their Electrochemical Characteristics in Dark and Under Illumination", Chemistry Letters, 日本化学会, 2004年7月5日, Vol.33, No.7, pp.788-789	1-24
A	魚崎浩平、佐藤縁、近藤敏啓, "自己組織化単分子層修飾電極における電子移動反応", 化学工業, 化学工業社, 平成5年12月1日, 第45巻, 第12号, pp.9-15	1-24
A	Taro Yamada, Nao Takano, Tetsuya Osaka, "Electron beam nanometer-scale Fabrication of Si(111) using alkyl monolayers", RIKEN Review, RIKEN, March 2002, No.45, pp.9-21	1-24
A	R. Boukherroub, S. Morin, F. Bensebaa, D. D. Wayner, "New Synthetic Routes to Alkyl Monolayers on the Si(111) Surface", Langmuir, The American Chemical Society, May 25 1999, Vol.15, No.11, pp.3831-3835	1-24
A	US 6284317 B1 (Paul E. Laibinis) 2001.09.04 全文、全図 (ファミリーなし)	1-24
A	US 2003/0021967 A1 (Jacob Sagiv) 2003.01.30 全文、全図 & WO 2001/61330 A2	1-24
A	J P 2003-309061 A (科学技術振興事業団) 2003.10.31 全文、全図 (ファミリーなし)	1-24

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
P, A	JP 2005-79410 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.03.24 全文、全図 (ファミリーなし)	1-24
P, A	JP 2005-161266 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005.06.23 全文、全図 (ファミリーなし)	1-24