

(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2007-100191

(P2007-100191A)

(43) 公開日 平成19年4月19日(2007.4.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C23C 14/12 (2006.01)	C23C 14/12 ZNM	4G077
C23C 16/455 (2006.01)	C23C 16/455	4K029
C23C 14/24 (2006.01)	C23C 14/24 S	4K030
C30B 29/68 (2006.01)	C30B 29/68	
B82B 3/00 (2006.01)	B82B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-294037 (P2005-294037)	(71) 出願人	000155023 株式会社堀場製作所 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地
(22) 出願日	平成17年10月6日 (2005.10.6)	(74) 代理人	100121441 弁理士 西村 電平
		(74) 代理人	100113468 弁理士 佐藤 明子
		(72) 発明者	富永 浩二 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内
		(72) 発明者	山岸 豊 京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 単分子膜形成装置及び単分子膜形成方法

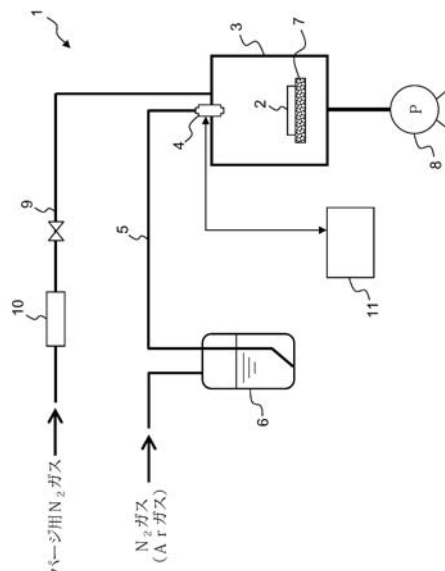
(57) 【要約】

【課題】均一かつ細密に充填したSAMを大面積の基板に形成することを可能とする装置及び方法を提供する。

【解決手段】自己組織化分子を含有する液体原料を気化し、基板上に自己組織化単分子膜を形成する装置であって、前記基板を内部に保持する成膜室と、前記液体原料を前記成膜室内に直接噴射する噴射弁を備えるようにした。

【選択図】

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

自己組織化分子を含有する液体原料を気化し、基板上に自己組織化単分子膜を形成する装置であって、

前記基板を内部に保持する成膜室と、前記液体原料を前記成膜室内に直接噴射する噴射弁を備えていることを特徴とする単分子膜形成装置。

【請求項 2】

前記基板を加熱するためのヒータと、前記成膜室内を減圧するためのポンプを備えている請求項 1 記載の単分子膜形成装置。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の単分子膜形成装置を用いて、基板上に自己組織化単分子膜を形成する方法であって、

前記成膜室内を減圧し、前記成膜室内に前記液体原料を噴射して、前記成膜室内を所定濃度の前記液体原料雰囲気で満たした後、前記成膜室内にパージ用ガスを導入し前記液体原料雰囲気を除去することを特徴とする単分子膜形成方法。

【請求項 4】

請求項 2 記載の単分子膜形成装置を用いて、基板上に自己組織化単分子膜を形成する方法であって、

前記成膜室内に前記液体原料を噴射して、前記成膜室内を所定濃度の前記液体原料雰囲気で満たした後、前記成膜室内を前記ポンプで吸引して前記液体原料雰囲気を除去することを特徴とする単分子膜形成方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、基板上に自己組織化単分子膜を形成する装置及び方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

原子、分子、微粒子等の微小要素は、自発的に集合し規則的な配列を形作ることがあるが、このような自己組織化現象は、微小要素を集積化して材料・デバイスを構築するボトムアップ・ナノテクノロジーにおいて重要な役割を果たすと考えられる。自己組織化を利用した材料プロセスのひとつに、有機分子の単層膜/多層膜形成がある。ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示すことは古くから知られていたが、近年の研究によって、吸着の過程で吸着分子同士の相互作用によって、自発的に集合体を形成し、吸着分子が緻密に集合しかつ配向が揃った分子膜が形成されることが明らかになってきた。

30

【0003】

特定の物質に対して親和性を有する有機分子の溶液に、その物質からなる基板を浸漬すると、有機分子が材料表面に化学吸着し有機薄膜が形成されるが、この吸着分子層が一層の場合、すなわち単分子膜が形成される場合には、当該有機薄膜は自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM) と呼ばれる。近時 SAM に関する研究が大きく進展し、基礎・応用の両面から注目されるようになっている。

40

【0004】

例えば、表面に酸化膜が形成されたシリコン基板に、気相法により有機シラン分子の SAM を形成するには、従来、図 4 に示すように、密閉システムによる方法が用いられている。この方法においては、オープン 12 中に、有機シランを入れた容器 6 とシリコン基板 2 を入れた密閉容器 13 を置き、オープン 12 を有機シランの沸点まで加熱する。すると、有機シランは気化し、シリコン基板 2 表面の OH 基と有機シランが反応し、SAM が

50

形成される。

【0005】

【特許文献1】特開平5-195222号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、このような方法では、密閉容器13内の有機シラン濃度が必要以上に高くなり、過剰な有機シランがシリコン基板2上に付着して、有機シランが次々に重合を起こすことがあり、シリコン基板2に結合した有機シラン分子の長さが不均一となり、歩留まりが悪かった。また、このような方法では大面積の基板にSAMを形成することは難しい。

10

【0007】

そこで本発明は、均一かつ細密に充填したSAMを大面積の基板に形成することを可能とする装置及び方法を提供すべく図ったものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

すなわち本発明に係る単分子膜形成装置は、自己組織化分子を含有する液体原料を気化し、基板上に自己組織化単分子膜を形成する装置であって、前記基板を内部に保持する成膜室と、前記液体原料を前記成膜室内に直接噴射する噴射弁を備えていることを特徴とする。

20

【0009】

このような構成を有する本発明によれば、自己組織化分子を含有する液体原料を噴射弁から前記成膜室内に直接噴射することにより、噴射弁の開口時間等を制御することにより、成膜室内の自己組織化分子濃度を調節することができる。このため、過剰な自己組織化分子が基板上に付着し、自己組織化分子同士が反応し重合して不均一に長鎖化するのを防ぐことができる。また、噴射弁で噴霧した液体原料を気化させ、均一かつ緻密に基板上に充填し、たとえ基板に段差がある場合でも確実に段差被覆を行うことができる。

【0010】

本発明に係る単分子膜形成装置は、更に前記基板を加熱するためのヒータと、前記成膜室内を減圧するためのポンプを備えていることが好ましい。基板上に自己組織化分子が単分子層を形成するように付着した後、前記ヒータで加熱して基板の温度を自己組織化分子の沸点より高くすることにより、自己組織化分子が過剰に基板に付着することを防止でき、自己組織化分子の重合が進行するのを防ぐことができる。また、ポンプにより成膜室内を減圧することにより自己組織化分子の沸点が下がるので、自己組織化分子の過剰な付着を防ぐためのヒータによる基板の加熱温度を下げることができ、基板上に形成されたSAMの熱分解が防止される。また、減圧した成膜室内に液体原料を噴霧するので、液体原料を減圧沸騰させ気化させることができる。従って、本発明によれば、液体原料を入れた容器を加熱してキャリアガスによりバブリングして液体原料を気化させるような従来の気化方法の問題、即ち液体原料の加熱によりその分解が生じることを可及的に防止することができる。

30

40

【0011】

このような単分子膜形成装置を用いて基板上に自己組織化単分子膜を形成するには、前記成膜室内を減圧し、前記成膜室内に前記液体原料を噴射して、前記成膜室内を所定濃度の前記液体原料雰囲気満たした後、前記成膜室内にパージ用ガスを導入し前記液体原料雰囲気を除去する方法によることができる。

【0012】

又は、前記成膜室内に前記液体原料を噴射して、前記成膜室内を所定濃度の前記液体原料雰囲気満たした後、前記成膜室内を前記ポンプで吸引して前記液体原料雰囲気を除去する方法によって、基板上に自己組織化単分子膜を形成してもよい。

【発明の効果】

50

【0013】

このように本発明によれば、均一かつ細密に充填した自己組織化単分子膜を大面積の基板上に形成することができる。これにより単分子膜を利用した各種デバイスやセンサを安価に作成することが可能となる。また、基板上を単分子膜で修飾することにより、基板表面（界面）を改質することも可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。

【0015】

本実施形態に係る単分子膜形成装置1は、図1に示すように、加工対象である基板2上にSAMを形成する装置であり、自己組織化分子を含有する液体原料を気化し、基板2上に自己組織化分子を付着させ単分子膜を形成するものである。具体的な主構成は、基板2を内部に保持する成膜室3と、前記液体原料を前記成膜室3内に直接噴射する噴射弁4と、噴射弁4に液体原料を供給する原料供給管5とからなる。

10

【0016】

本実施形態においては、液体原料は、例えばステンレス製の容器6に保存されている。そして、液体原料は当該容器6に圧入された加圧N₂ガス（又はArガス等の液体原料に対して不活性なガス）により原料供給管5を通り、後述する噴射弁4を介して成膜室3内部に霧状に供給される。更に、液体原料は、噴射弁4から成膜室3内に噴霧されると同時に、気化されて成膜室3内に充填される。

20

【0017】

成膜室3は、保持機構により内部に加工対象となる基板2を保持するものであり、更に基板2を加熱するための基板ヒータ7を有している。そして、成膜室3は、真空ポンプ8によって減圧可能に構成されている。また、成膜室3内に充填した気化した液体原料を成膜室3から除去するためのパージ用N₂ガスを供給するパージ用ガス供給管9も配設されている。このパージ用ガス供給管9は、マスフローコントローラ（MFC）10によりパージ用N₂ガスの供給流量を制御されている。なお、基板保持機構は、ごく一般的なものであるため、詳細な説明及び図示は省略する。

【0018】

噴射弁4は、液体原料を成膜室3内に直接噴射するものであり、成膜室3の上部に、基板2の面と対向するように設けられている。そして、噴射弁3の開閉を制御するための噴射弁コントローラ11により、開閉を制御される。

30

【0019】

次にこのように構成した単分子膜形成装置1を用いた単分子膜形成方法を説明する。

【0020】

液体原料の蒸気圧が大気圧より小さい場合は、まず、成膜室3内を真空ポンプ8によって減圧し、成膜室3に噴射された液体原料が気化するように、即ち成膜室3内の圧力が液体原料の蒸気圧より小さくなるように圧力調節する。次いで、噴射弁コントローラ11を操作して噴射弁4を開き、成膜室3内に液体原料を直接噴射して、成膜室3内を所定濃度の液体原料雰囲気満たす。ここで、成膜室3内の液体原料の濃度は、基板2上に自己組織化分子の単分子層が形成されるよう噴射弁4の開口時間を制御して調整する。次いで、パージ用ガス供給管9のバルブを開けて成膜室3内にパージ用N₂ガスを導入し、成膜室3内から液体原料雰囲気を除去し、基板2上への過剰な自己組織化分子の付着を防ぎ、自己組織化分子の重合反応が進行しないようにする。この際、パージ用N₂ガスの導入と合わせて真空ポンプ8で成膜室3内を吸引する。

40

【0021】

液体原料の蒸気圧が大気圧より大きい場合は、噴射弁コントローラ11を操作して噴射弁4を開き、成膜室3内に液体原料を直接噴射して、成膜室3内を所定濃度の液体原料雰囲気満たす。ここで、成膜室3内の液体原料の濃度は、基板2上に自己組織化分子の単分子層が形成されるよう噴射弁4の開口時間を制御して調整する。次いで、成膜室3内を

50

真空ポンプ 8 によって吸引して、成膜室 3 内から液体原料雰囲気除去し、基板 2 上への過剰な自己組織化分子の付着を防ぎ、自己組織化分子の重合反応が進行しないようにする。この際、パージ用ガス供給管 9 のバルブは開けておく。なお、この場合も予め成膜室 3 内を減圧雰囲気に圧力調節し、気化を促進させるようにしてもよい。

【 0 0 2 2 】

いずれの場合も、基板 2 上に SAM が形成されたあとは、基板 2 を基板ヒータ 7 により加熱して、基板 2 の温度をその際の成膜室 3 内の圧力下における自己組織化分子の沸点より高い温度にする。これにより基板 2 への過剰な自己組織化分子の付着及び自己組織化分子の重合反応を防ぐことができる。

【 0 0 2 3 】

本実施形態に適用可能な基板 2 と液体原料に含有される自己組織化分子は特に限定されないが、以下の表 1 に記載された組み合わせによることで、基板 2 上に SAM を形成することができる。

【 0 0 2 4 】

【表 1】

基板	自己組織化分子
金属、化合物半導体 Au,Ag,Cu,Pt,Pd,Hg,Fe,GaAs,InP	有機硫黄分子 アルキルチオール(R-SH) ジアルキルジスルフィド(RS-SR') チオイソシアニド(R-SCN)
金属 Pt,Pd,Au,Ag	ニトリル化合物 イソシアニド(R-CN)
金属 Au	モノアルキルシラン モノアルキルシラン(R-SiH ₃)
酸化物(酸化膜を含む) Al ₂ O ₃ ,AgO,CuO,Zr/Al ₂ O ₃ ,Oxide-NH ₂	カルボン酸 カルボン酸(R-COOH)
酸化物(酸化膜を含む) ZrO ₂ ,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,Ta ₂ O ₅ ,Zr/Al ₂ O ₃	ホスホン酸、リン酸エステル ホスホン酸(R-PO ₃ H ₂) リン酸二水素モノアルキルエステル(RO-PO ₃ H ₂)
酸化物(酸化膜を含む) ガラス、マイカ、SiO ₂ ,SnO ₂ ,GeO ₂ , ZrO ₂ ,TiO ₂ ,Al ₂ O ₃ ,ITO,SUS,PZT	有機シラン分子 有機シラン(R-SiX ₃ ,X=Cl,OCH ₃ ,OC ₂ H ₅)
水素終端化シリコン、ハロゲン化シリコン Si-H,Si-X(X=Cl,Br,I)	不飽和炭化水素、アルコール、アルデヒド アルケン(R-CH=CH ₂) アルキン(R-C≡CH) アルコール(R-OH) アルデヒド(R-CHO)
窒化シリコン Si ₃ N ₄ ,SiN _x	臭化アルキル 臭化アルキル(R-Br)
水素終端化ダイヤモンド C-H	不飽和炭化水素、ジアゾ化合物、ヨウ化アルキル アルケン(R-CH=CH ₂) アルキン(R-C≡CH) ジアゾ化合物(R-N=N-R') ヨウ化アルキル(R-I)

10

20

30

【0025】

表 1 に記載の組み合わせ以外であっても、基板にリンカーとして機能する第 1 の SAM を形成した後、目的の化合物を固定化したり、目的の化合物の末端を修飾することにより SAM を形成することができる。例えば、Dithiobis(succinimidyl undecanoate) を用いて金 (Au) 基板上に SAM を形成し、これをリンカーとしてタンパク質やペプチドを固定化することができる。また、DNA の末端をチオール化することにより金 (Au) 基板上に DNA 単分子膜を形成することができる。

40

【0026】

前記液体原料は有機溶媒中に自己組織化分子が溶解しているものであってもよく、このような有機溶媒としては、同じ温度において自己組織化分子よりも蒸気圧が大きい有機化合物が好ましい。自己組織化分子とそれよりも蒸気圧が大きい有機化合物を混合して液体原料とすることにより、液体原料の蒸気圧が上がり、液体原料が気化しやすくなる。

【0027】

50

このような本実施形態によれば、成膜室 3 に自己組織化分子を含有する液体原料を直接噴射することにより、成膜室 3 内の自己組織化分子の濃度の調整が容易となる。また、基板 2 上に SAM が形成された後、速やかに成膜室 3 内の残留自己組織化分子を除去すること、及び、基板 2 を自己組織化分子の沸点以上の温度に加熱することにより、基板 2 に過剰な自己組織化分子が付着し、自己組織化分子の重合反応が進行することを防ぐことができる。よって、歩留まりよく、基板 2 上に均一な単分子膜を形成することができる。

【0028】

なお、本発明は前記実施形態に限られるものではない。例えば、単分子膜形成装置 1 には、基板 2 に酸化膜を形成したり、基板 2 上にリンカーとなる第 1 の SAM を形成したり、基板 2 を洗浄したりするための前処理室が備わっていてもよい。

10

【0029】

また、図 2 に示すように、成膜室 3 内への液体原料の噴射と、パージ用 N₂ ガスの供給を交互に繰り返し、複数の基板 2 への SAM 形成処理を連続して行ってもよい。この場合に用いる単分子膜形成装置 1 は、図 3 に示すように、成膜室 3 とポンプ 8 との間のライン 14 に制御バルブ（閉止バルブ）12 を配設し、噴射弁 4 から原料噴射後一定時間（例えば、自己組織化分子の付着に必要な時間）は閉止バルブ 12 を閉じ（バルブ 13 も閉）、成膜室 3 内を密閉系に保つよう構成する。この構成により少量の液体原料で単分子膜を形成し、更に、そのバルブ 12 をバイパスし、ライン 14 より細い（断面積の小さい）ライン 15 を更に設け、そのライン 15 にもバルブ 13 を介装することで、バルブ 12 及びバルブ 13 の切換えでポンプ 8 に連通させるラインを切換え可能に構成してもよい。

20

【0030】

このように構成することで、ポンプ 8 により成膜室 3 から吸引排気する流量を変更可能にすることができる。例えば、液体原料を気化充満させた後の所定時間はライン 15 を連通させた小流量で吸引を行うとともに、その時間経過後には、ライン 14 を連通させ大流量で排気し、残留原料ガス雰囲気を迅速に除去するようにしてもよい。

【0031】

その他、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で種々の変形が可能であることは言うまでもない。

【産業上の利用可能性】

【0032】

本発明によって、例えば、電界効果型トランジスタ（FET）等のゲート部分に単分子膜を形成し、ある特定のイオン種に感度を有する又は不感応なイオン感応性電界効果型トランジスタ（ISFET）に応用することが可能である。また大面積の基板上に SAM を形成することも可能となる。

30

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図 1】本発明の実施形態に係る単分子膜形成装置の概略構成図。

【図 2】本発明の他の実施形態に係る単分子膜形成装置の制御方法を示す図。

【図 3】同実施形態に係る単分子膜形成装置の概略構成図。

【図 4】従来の気相法により基板上に SAM を形成する密閉系システムを示す概略構成図

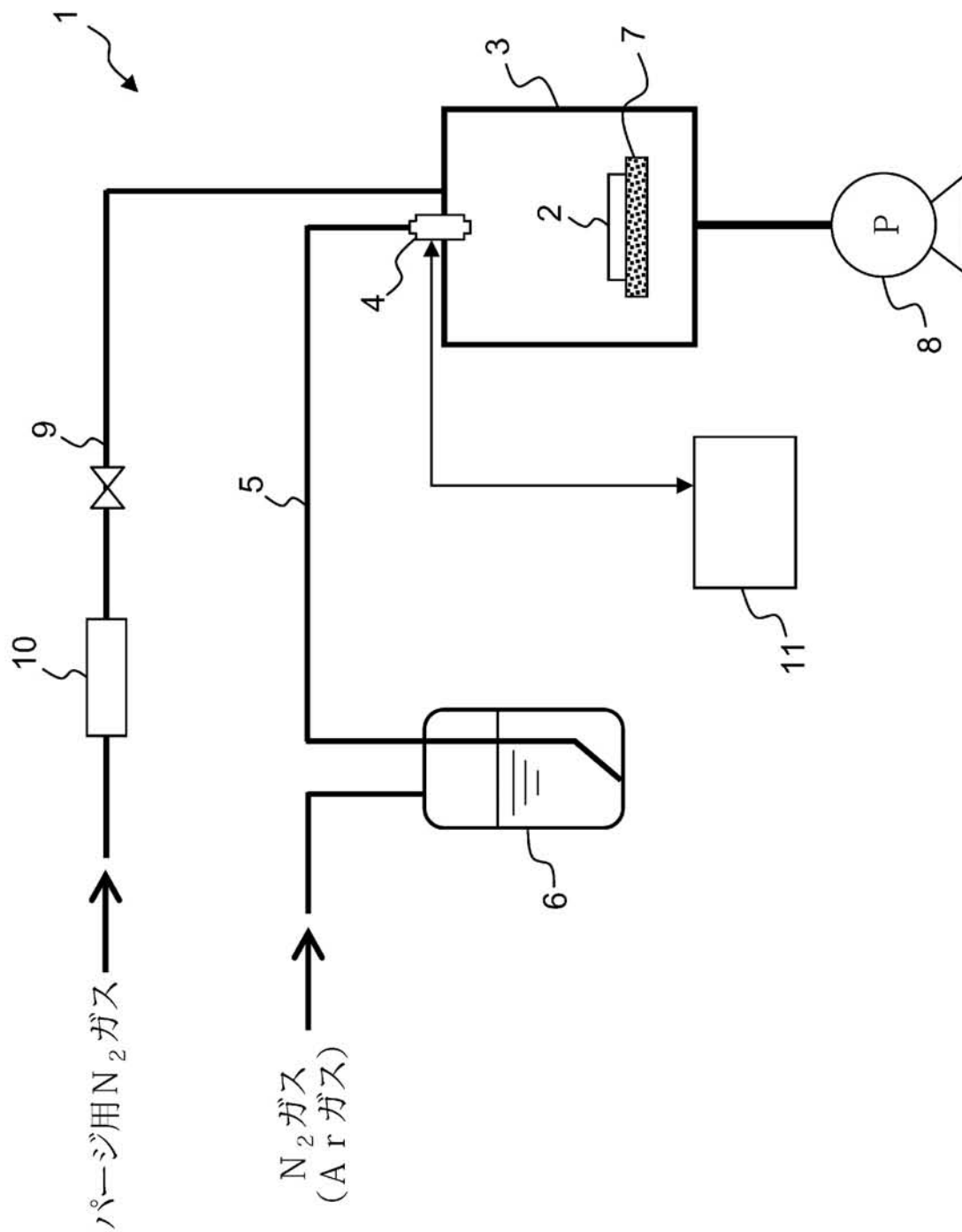
40

【符号の説明】

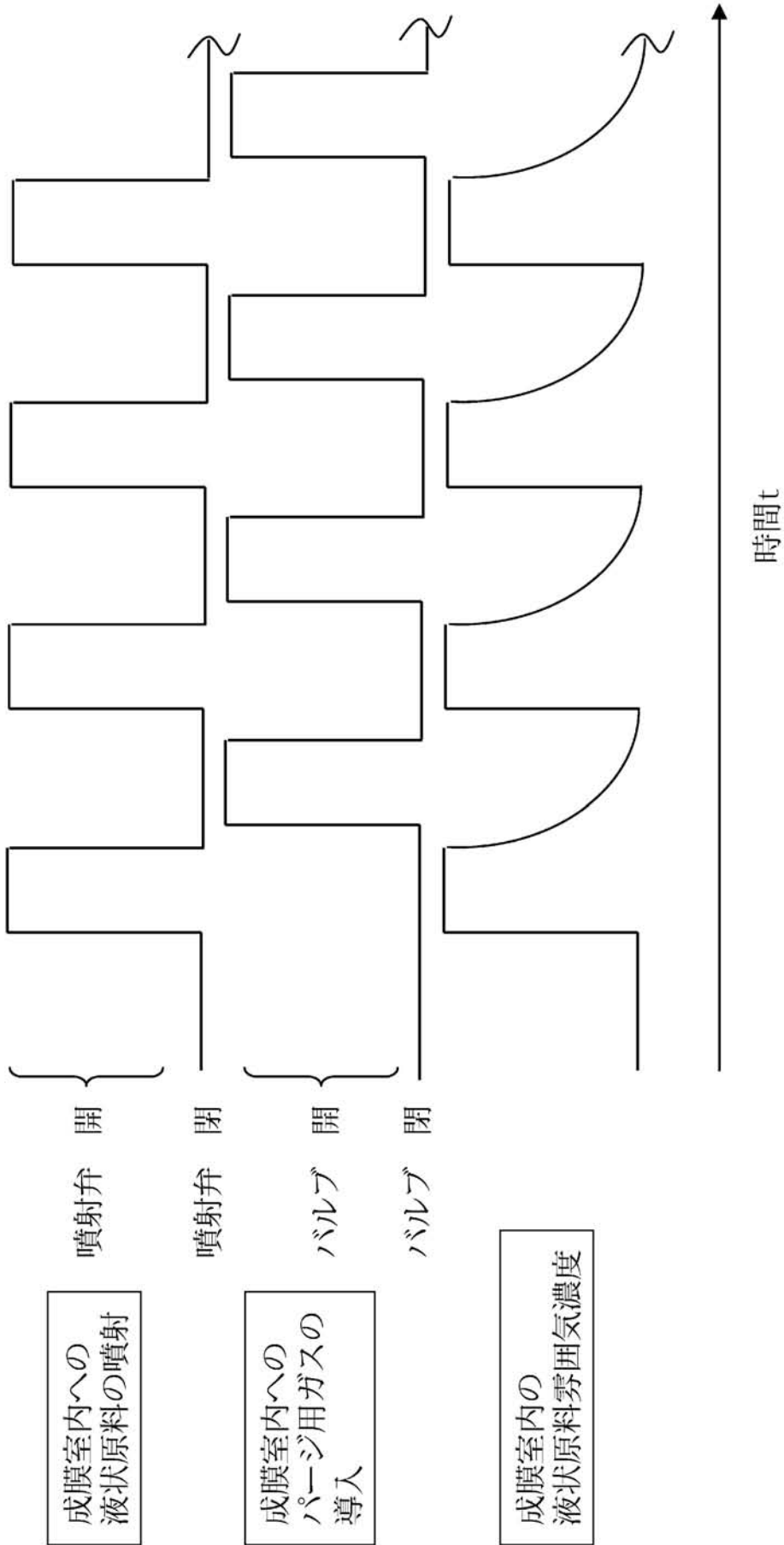
【0034】

- 1・・・単分子膜形成装置
- 2・・・基板
- 3・・・成膜室
- 4・・・噴射弁

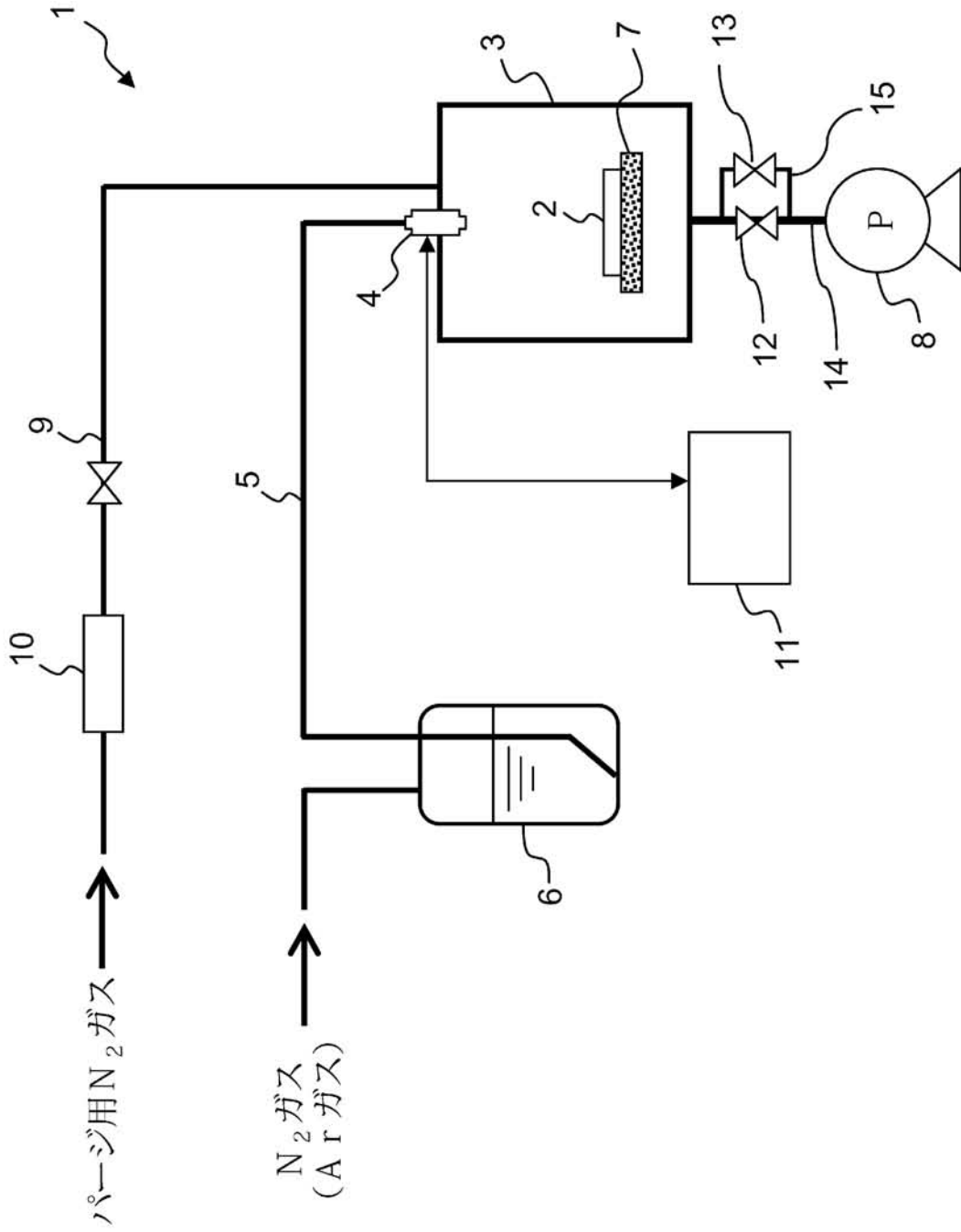
【図1】



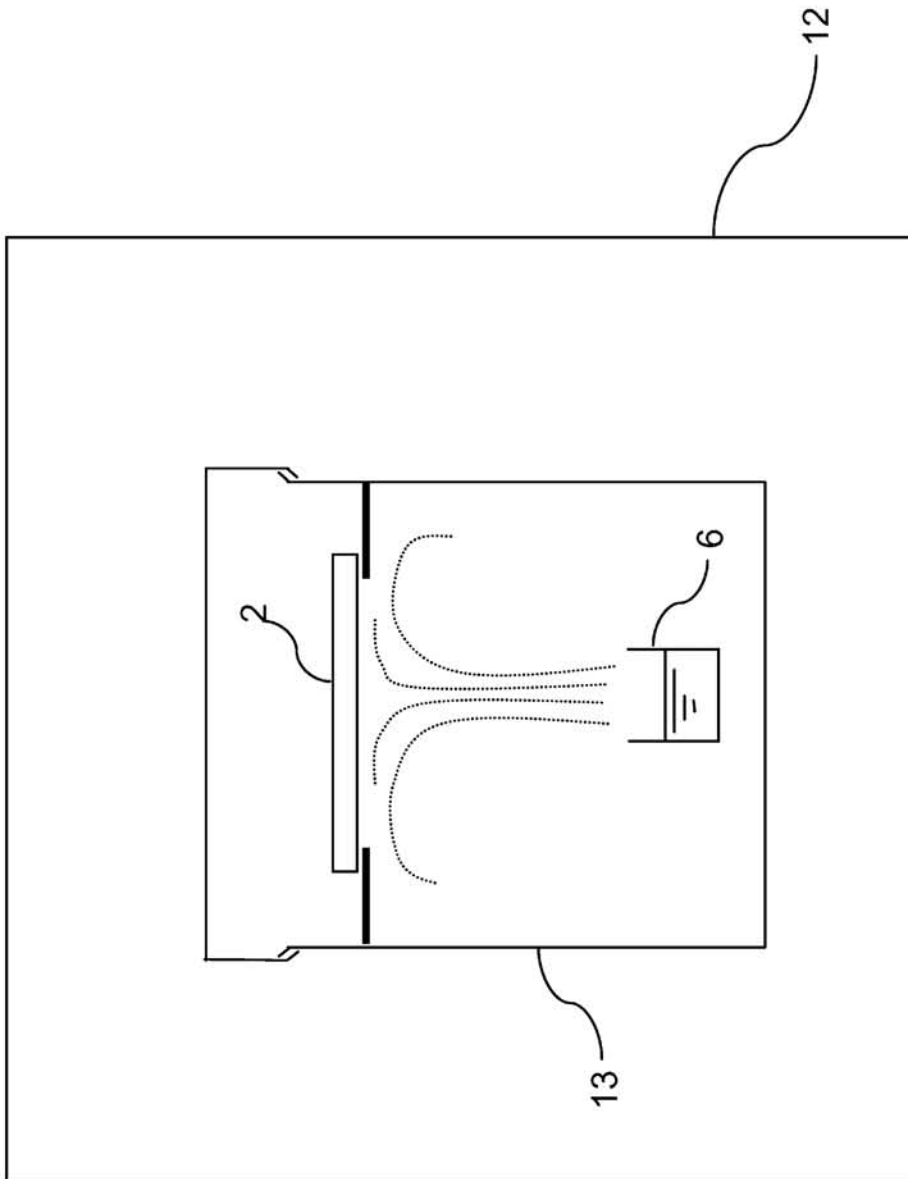
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 浩一

京都府京都市南区吉祥院宮の東町2番地 株式会社堀場製作所内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BF02 BF05 BF10 EA02 EA03 ED06 EG16
4K029 AA01 BA62 BB01 BB07 BB09 CA01 DA02 DA04 DA05 DA08
DB06 EA03 EA04 EA05
4K030 AA09 BA61 BB01 BB02 BB11 CA01 EA03 EA04 EA11 JA05
JA09 JA11 KA23