(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Februar 2005 (03.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/010973 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: H01L 21/316, B82B 3/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2004/001258

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Juni 2004 (17.06.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 32 725.8 18. Juli 2003 (18.07.2003) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH** [DE/DE]; Wilhem-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **POGHOSSIAN, Arshak** [DE/DE]; Liebigstr. 4, 40479 Düsseldorf (DE). **SCHÖNING, Michael, J.** [DE/DE]; Marconistr. 2, 52428 Jülich (DE).

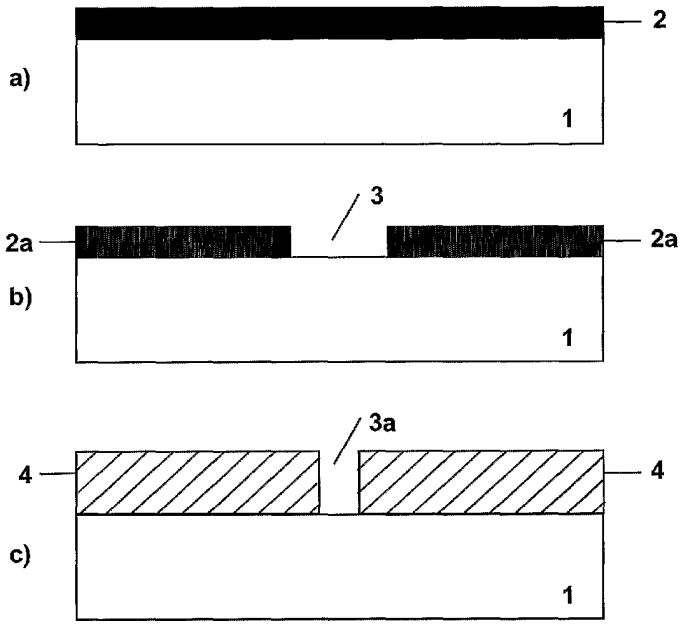
(74) Gemeinsamer Vertreter: **FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH**; Fachbereich Patente, 52425 Jülich (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR THE SELF-ADJUSTED REDUCTION IN SIZE OF STRUCTURES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR SELBSTJUSTIERENDEN VERKLEINERUNG VON STRUKTUREN



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for the self-adjusted reduction in size of structures in a layer sequence, whereby at least one metal layer is applied on a substrate, the structure to be reduced in size being limited by the at least one metal layer. Said method is characterized in that the metal layer is totally transformed by oxidation into a metal oxide. On the total oxidation of, for example, tantalum into tantalum pentoxide, a volume corresponding to 2-2.5 times the volume of the pure metal is obtained. Such factors enable the reduction in size of structures limited by the metal.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/010973 A1

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, 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).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selbstjustierenden Verkleinerung von Strukturen in einer Schichtenfolge, bei der zumindest eine Metallschicht auf einem Substrat angeordnet ist, wobei die zu verkleinernde Struktur durch, die mindestens eine Metallschicht begrenzt wird. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht durch Oxidation vollständig in ein Metalloxid umgewandelt wird. Bei der vollständigen Oxidation von z. B. Tantal zu Tantalpentoxid wird das 2 bis 2,5-fache Volumen des reinen Metalls gebildet. Über derartige Faktoren ist die Verkleinerung der vom Metall begrenzten Strukturen möglich.

B e s c h r e i b u n g

Verfahren zur selbstjustierenden Verkleinerung von Strukturen

Die Erfindung betrifft ein selbstjustierendes Verfahren zur Verkleinerung von Strukturen, insbesondere bei der Herstellung von Halbleiter-Bauelementen.

Die hochgenaue und dabei preiswerte Erzeugung von Strukturen im Nanometerbereich ist der Schlüssel zur Herstellung zukünftiger miniaturisierter optischer, mikroelektronischer und mikrosystemtechnischer Bauelemente und Komponenten. Die Realisierung derartiger Strukturen im Nanometermaßstab ist von verschiedenen Standpunkten her interessant, so z. B. für eine erhöhte Packungsdichte innerhalb von Bauelementen, für einen niedrigeren Leistungsverbrauch, für das Verständnis neuartiger physikalischer Phänomene und damit verknüpft, der Entwicklung neuartiger nanoelektronischer Devices, wie z. B. dem single-electron transistor, dem metal/insulator tunnel transistor und so weiter.

Chemische Chips und Biochips repräsentieren weitere Beispiele, die sich derzeit im schnellen Wandel befinden und von einem hohen Grad von Funktionalität und Integration profitieren.

Zur Herstellung von regelmäßigen Strukturen oberhalb von 100 Nanometern bilden optische Lithographieverfahren den Stand der Technik.

Nachteilig ist die dadurch bedingte Auflösung durch die Wellenlänge des Lichts begrenzt.

Zur Herstellung von Strukturen im Bereich kleiner als 100 Nanometer kommen die Elektronenstrahl-, die Ionenstrahl- oder auch die Röntgenlithographie in Frage. Strukturen kleiner als 50 Nanometer werden vor allem mittels Elektronenstrahllithographie hergestellt.

Nachteil derartiger Verfahren ist der generell hohe technische und zeitliche Aufwand. Die erforderlichen Geräte sind kostenintensiv in Anschaffung und Betrieb und arbeiten zum Teil wegen ihrer seriellen Betriebsart langsam.

Es wurden daher Techniken auf Basis der Photolithographie diskutiert, um Nanostrukturen unterhalb deren Auflösung herzustellen.

So ist aus JP 10092791 A ist ein Verfahren zur Nanostrukturierung bekannt, dass auf der Abscheidung eines schmalen Wolframfilms auf den Seiten von Siliziumstegen beruht. Dadurch wird eine Verkleinerung des Abstandes zwischen den Stegen erzielt.

Aus Hashioka et al. (Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 7063-7066) ist ein Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten metallischen Masken bekannt.
Während des Verfahrens werden örtlich aufgelöst, die Kanten von Metallfilmen anodisch oxidiert, um Gräben im Nanometerbereich zu realisieren.
Nachteilig ist diese Methode komplex, da die Maskenher-

stellungstechnik zahlreiche Prozesse umfasst, wie z. B. die zusätzliche Abscheidung weiterer Metallschichten, Lift-off-Prozesse, verschiedene Ätzungen und so weiter. Der gesamte Prozess ist teuer und die anodische Oxidation ist üblicherweise nicht prozesskompatibel zur CMOS-Technologie.

Aus Heidemeyer et al. (J. Appl. Phys., 87 (2000) 4580-4585) ist ein kontrollierbarer, größenreduzierender Prozess durch unvollständige Oxidation von Silizium bekannt.
Nachteilig ist eine Vorhersage der Verkleinerung nur unter hohem Aufwand und auf Grund vorher zu ermittelnder empirischer Daten möglich. Das Verfahren ist nicht selbstjustierend.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein selbstjustierendes Verfahren zur Verkleinerung von Strukturen bereit zu stellen, das den Herstellungsprozess vereinfacht, die Kosten senkt und dabei zu reproduzierbaren Resultaten führt.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Hauptanspruch gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den darauf jeweils rückbezogenen Patentansprüchen.

Das Verfahren zur selbstjustierenden Verkleinerung sieht vor, zumindest eine Metall-Schicht auf einem Substrat anzuordnen, wobei die zu verkleinernde Struktur durch die Metall-Schicht(en) begrenzt wird. Die Metall-Schicht(en) wird bzw. werden durch Oxidation vollstän-

dig in ein Metalloxid umgewandelt.
Auf Grund der Dicke und über die Materialeigenschaften der Metall-Schicht(en) bzw. des Metalloxids ist die zu erwartende Verkleinerung der Struktur definiert und vorhersehbar.

Es wird im Gegensatz zum Stand der Technik während der Oxidation keine Maske auf dem Metall belassen, da dies zusätzliche Verfahrensschritte, wie Lift-off, Abscheidung weiterer Metall-Schichten und so weiter nach sich ziehen würde. Statt dessen wird durch vollständige Oxidation des Metalls ein Metalloxid gebildet, das Strukturen unterhalb der Auflösung der Photolithographie aufweisen kann. Die gebildete Struktur kann selbst als Maske dienen.

Der Grad der Verkleinerung wird über die Ausdehnbarkeit des oxidierenden Metalls, sowie über die Gitterkonstante und/oder über die Kristallstruktur des gebildeten Oxids bestimmt. Weiterhin relevant ist die Stöchiometrie, das heißt in welchem Verhältnis Sauerstoffatome zu Metallatomen während der Oxidation eingebaut werden. Bedingungen während Verfahrens, wie z. B. die Oxidationsbedingungen können ebenfalls Einfluss auf die Verkleinerung haben.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Verkleinerung zeichnet sich durch seine Einfachheit und seine Reproduzierbarkeit aus, da immer eine vollständige Oxidation des Metalls herbeigeführt wird.

Als Substrat kommen vor allem Halbleiterschichten und

Isolatoren, aber auch metallhaltige Schichten in Betracht.

Es ist auch denkbar, das Verfahren außerhalb der Halbleitertechnologie einzusetzen.

Vorzugsweise wird das zu oxidierende Metall aus der Gruppe Tantal, Titan, Chrom, Aluminium oder Zirkonium ausgewählt.
Bei der vollständigen Oxidation einer reinen Tantal-Schicht zu einer Tantalpentoxid-Schicht (Ta_2O_5) auf einem Substrat dehnt sich diese Schicht um das 2 bis 2,5-fache der Dicke der Schicht aus.
Für die anderen genannten Metalle existieren ebenfalls derartige Faktoren. Zum Beispiel wird eine Titanschicht zu Titandioxid (TiO_2) oxidiert, wobei die Oxidschicht die 2,7-fache Dicke aufweist.

Bei der Oxidation erfolgt selbstverständlich die Ausdehnung auch lateral, so dass die selbstjustierende Verkleinerung einer angrenzenden Struktur auftritt.

Über die Dicke der Schicht und über diese Faktoren ist somit eine Verkleinerung von Strukturen, z. B. Gräben, die von reinen Metallschichten begrenzt werden in einem bisher nicht bekanntem Maße möglich. Es ist möglich Verkleinerungen derartiger Strukturen so vorzunehmen, dass reproduzierbar schmalste Strukturen, wie Gräben zwischen den gebildeten Stegen aus Metalloxid verbleiben. Diese können dann weiter prozessiert werden, z. B. aufgefüllt oder für Ätzungen verwendet werden.

Sofern die Metall-Schicht vor der Oxidation photolithographisch strukturiert wurde, wird die durch die Metallschicht begrenzte Struktur durch Oxidation derartig verkleinert, dass die Abmessungen der Struktur nach der Oxidation reproduzierbar unterhalb der photolithographischen Auflösung und damit kleiner als 130 Nanometer liegen.
Dies hat zur Folge, dass mit dem Verfahren Verkleinerungen von Strukturen in Bereichen vorgenommen werden können, die bisher aufwendigen Verfahren wie der Ionenstrahllithographie, der Röntgenlithographie und der Elektronenstrahllithographie vorbehalten waren.
Es ist zu beachten, dass das erfindungsgemäße Verfahren im Vergleich zu diesen Verfahren durch die bereits oben genannten Vorteile erhebliche Kosten einzusparen hilft, da es sich auch in der Serienherstellung einsetzen lässt.

Erfindungsgemäß ist es möglich eine photolithographisch strukturierte Metallmaske auf einem Substrat durch Oxidation vollständig in eine Metalloxidmaske umzuformen und für weitere Strukturierungen zu verwenden.
Dabei wird vorteilhaft bewirkt, dass über die Zunahme des Volumens der Metalloxidschicht die Größe der photolithographisch strukturierten Öffnungen reduziert wird. Demzufolge wird eine Metalloxidmaske mit selbstjustierenden Öffnungsgrößen, die von der Dicke und Ausdehnbarkeit des Metalls bei der Oxidation definiert wird, erzeugt. Vorteilhaft wird für das Verfahren konventionelle Photolithographie-Verfahren eingesetzt, um definierte Nanometerstrukturen zu erzeugen.

Die erzielte Metalloxidmaske kann in nachfolgenden Prozessschritten eingesetzt werden und der Erzeugung von Nano-Schlitzen, -Gräben, -Kanälen, -Elektroden, -Drähten, -Abständen (Gap) und anderweitigen Nanostrukturen, Nanoanordnungen und Nanobauelementen dienen. Dabei sind auch komplexe dreidimensionale Strukturen herstellbar, z. B. Nanoelektrodenarrays.

Für die Oxidation kommen vor allem die thermische Oxidation und die anodische Oxidation in Betracht.
Besonders vorteilhaft wird eine thermische Oxidation als Oxidation durchgeführt. Diese ist kompatibel zur CMOS-Technologie.

Die Technik kann vorteilhaft die konventionelle Photolithographie mit der Verringerung der minimalen Strukturgrößen kombinieren.
Auch damit lassen sich technologisch einfach und kostengünstig Nanometer-Strukturen sowohl im Labor- als auch Produktionsmaßstab realisieren.

Da Verfahren ist sehr gut reproduzierbar, da die Verkleinerung der Strukturen im wesentlichen über die Dicke der zu oxidierenden Metallschicht sowie über die Eigenschaften des Metalls selbstjustierend definiert ist.

Es ist auch möglich die Metallschicht teilweise thermisch zu oxidieren, und die Verkleinerung im wesentlichen über die Oxidationsdauer und / oder über die Oxidationstemperatur zu kontrollieren.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es z. B. mög-

lich, Abstände zwischen Metallelektroden auf kleiner 100 Nanometer (nano-Gap) einzustellen.
Es kann somit z. B. zunächst eine erste Metallschicht auf einem Isolator oder Halbleiter-Substrat oder auch auf einem mit einer Isolatorschicht bedeckten Substrat, und sodann eine zweite Metallschicht auf der ersten Metallschicht abgeschieden werden.
Die Strukturierung der zweiten Metallschicht kann sodann mittels konventioneller Photolithographie zur Ausbildung einer Metallmaske mit trennfugenförmiger Öffnungsgeometrie (slit) mit der für Photolithographie üblichen Auflösung erfolgen. Die Umwandlung der Metallmaske zu Metalloxid erfolgt mittels thermischer Oxidation bei Temperaturen, die zu keiner Oxidation der ersten Metallschicht führen. Damit lässt sich eine selbstjustierende Metalloxidmaske ausbilden mit reduzierten Öffnungen im Nanometerbereich.
Sodann wird die erste Metallschicht zur Realisierung eines Nano-Abstandes (Nano-Gap) geätzt.

Es können mit diesem Verfahren auch sogenannte Interdigitate-Elektroden mit einem Abstand (Gap) im Nanometerbereich hergestellt werden.

Weiterhin erlaubt das Verfahren die Herstellung von Nanoelektroden oder Nanoelektrodenarrays mittels konventioneller Photolithographie. Dabei wird beispielweise auf einem Isolator-Substrat eine erste Metallschicht abgeschieden und photolithographisch strukturiert. Die Verkleinerung der ersten Metallschicht erfolgt wiederum mit konventioneller Photolithographie zur Erzeugung der gewünschten Elektrodengeometrie. Danach erfolgt die Ab-

scheidung einer zweiten Metallschicht auf der ersten Metallschicht und deren Strukturierung mit konventioneller Photolithographie, um die Öffnungen für die Elektrodenkonfiguration (Kreis, Quadrat, Band, etc.) mit dieser Auflösung zu erzielen.
Sodann erfolgt die Umwandlung der kompletten zweiten Metallschicht zu Metalloxid mittels thermischer Oxidation bei einer Temperatur, bei der die erste Metallschicht nicht oxidiert. Damit bildet sich eine Metalloxidmaske mit reduzierten Öffnungen aus, die die Elektrodengrößen definieren. Damit lassen sich Metallelektroden und sogar Metallelektrodenarrays ausbilden, mit Elektrodengrößen im Nanometerbereich und mit geringeren Abständen als dies mittels Photolithographie möglich ist.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden zusätzliche elektrochemische Abscheidungen von Metallen in die Öffnungen derartiger Metalloxidmasken vorgenommen, um bestimmte Bauteile herzustellen.

Es kann auch eine zusätzliche Galvanisierung mit verschiedenen Metallen für solche Öffnungen vorgenommen werden.

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung werden die Kompartimente durch Ätzen des Substrats gebildet. Danach wird eine weitere organische oder inorganische Isolator-, Metall- oder Halbleiterschicht abgeschieden, um das Kompartiment in zwei Teile aufzutrennen und/oder zwei Nanometer-Kanäle auszubilden.

Es können auch zusätzliche elektrochemische Abscheidun-

gen von Metallen in die Öffnungen vorgenommen werden, um bestimmte Bauteile herzustellen.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wird ein selbstjustierendes Verfahren zur Herstellung von Nanometerbauelementen (Nanodevice) durchgeführt, wobei bei dem Verfahren eine derartig hergestellte Nanometerstruktur verwendet wird.

Als Bauelemente, die derartige erfindungsgemäß verkleinerte Strukturen umfassen, eignen sich vor allem Feldeffekttransistoren und Sensoren.

Derartige Bauelemente können z. B. mit Kanälen mit isolierten Seitenwänden versehen sein. Solche Kanäle lassen sich dann für fluidische Anwendungen oder andere Trennverfahren sowie sensorische Anwendungen nutzen.

Im weiteren wird die Erfindung an Hand von Ausführungsbeispielen und den beigefügten acht Figuren näher beschrieben.

Es zeigen:

Figuren 1a-c: Schematische Abfolge von Verfahrensschritten zur Herstellung einer Nanometer-Metalloxidmaske.

Figur 2: Aufsicht auf eine Nanometer-Trennfuge (slit).

Figur 3: Verfahren zur Herstellung eines Nanometer-Grabens (trench) im Querschnitt.

Figuren 4a-c: Verfahren zur Herstellung eines Nanometer-Kanals bzw. eines geschlossenen Raums (Kompartiment) im Nanometerbereich.

Figuren 5a-d: Verfahren zur Herstellung eines Nanometer-Abstands (Lücke, nano-gap).

Figur 6: Verfahren zur Herstellung eines Dünnschicht-Feldeffekttransistors bzw. eines organischen Feldeffekttransistors im Querschnitt.

Figuren 7a-c: Verfahren zur Herstellung einer Nano-Elektrode bzw. eines Nano-Elektrodenarrays.

Figur 8: Verfahren zur Herstellung einer Nanometer-Elektrode bzw. eines Nano-Elektrodenarrays.

Die Figuren 1a-c zeigen im Querschnitt die wesentlichen Schritte zur Herstellung einer Nanometer-Maske. Dabei wird zunächst auf ein Substrat 1 eine dünne Schicht 2 aus einem Metall mittels eines Beschichtungsverfahrens abgeschieden (Figur 1a).
Als Materialien für das Substrat sind Isolator- oder Halbleitermaterialien oder mit einer Isolatorschicht bedeckte Halbleiter und sogar Metalle oder mit einer Metallschicht bedeckte Isolatoren- bzw. Halbleitermaterialien oder auch Metall-Isolator-Halbleiter bzw. Metall-Isolator-Metall Strukturen geeignet. In Figur 1

ist das Substrat somit grob schematisch dargestellt. Als Materialien für die Metallschicht 2 sind insbesondere die mit der Silizium- bzw. Dünnschichttechnologie kompatiblen Metalle mit relativ niedriger Oxidationstemperatur und/oder mit relativ hoher Zunahme des Schichtvolumens bei der Umsetzung des Metalls zum Metalloxid geeignet (z. B. Ta, Ti, usw.). Die Dicke dieser Schicht 2 kann in der Größenordnung von einigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern betragen.

Danach wird die Metallschicht 2 mit der gewünschten Geometrie mittels konventioneller Photolithographie zu einer Metallmaske 2a strukturiert. In diesem Zustand ist die Öffnungsgröße 3 in der Metallmaske 2a durch die Auflösung der konventionellen Photolithographie bestimmt. Die Metallmaske 2a wird vollständig zu Metalloxid mittels thermischer Oxidation umgewandelt. Die Temperatur und Dauer der Oxidation hängt vom Metall selbst und von der Dicke der Metallschicht ab. Aufgrund der Volumenzunahme der Schicht 2a kommt es zu einer Reduzierung der Öffnung 3. Es bildet sich eine selbstjustierende Metalloxidmaske 4 mit Öffnungen 3a aus, die weit unterhalb der mittels Photolithographie gebildet Öffnungsgrößen 3 liegen kann. Aufgrund der definierte Auflösung der mittels Photolithographie strukturierte Metallmaske 2a, wird die Größe der Struktur 3a in der Metalloxidmaske 4 durch die Dicke der Metallschicht 2 sowie deren Ausdehnung aufgrund der Umwandlung von Metall zu Metalloxid, bestimmt.

Eine Tantal-Schicht 2a wächst beispielsweise um den Faktor 2 bis 2,5 bei der Umwandlung zu Ta_2O_5. Eine Ti-

tanschicht wächst bei der Oxidation etwa um den Faktor 2,7.

Der Graben 3 in Figur 1b hat beispielsweise eine Breite von 250 Nanometern. Die Schicht 2a sei auf beiden Seiten des Grabens 100 Nanometer dick und bestehe jeweils aus Tantal.
Durch Oxidation von Schicht 2a auf beiden Seiten der Öffnung 3 zu Tantalpentoxid, wird die Breite des Grabens 3a auf 50 Nanometer verkleinert.
Bei einer 120 Nanometer dicken Schicht aus Tantal verbleibt nach Oxidation ein Graben 3a von nur noch 10 Nanometer Breite. In beiden Beispielen wird als Berechnungsgrundlage ein Ausdehnungsfaktor 2 angenommen. Es wird deutlich, dass bei erfindungsgemäß vollständiger Oxidation des Tantals die Reproduzierbarkeit gegeben ist.

Auf ähnliche Weise lassen sich die Verkleinerungen bei Wahl anderer Metalle wie z. B. Titan vorab berechnen.

Unter Ausnutzung dieser Technik ist es möglich, die Strukturgrößen von konventioneller Photolithographie somit um bis zu mehrere Größenordnungen zu verkleinern. Die resultierende Metalloxidmaske 4 mit verbesserter struktureller Auflösung kann in nachfolgenden Prozessschritten eingesetzt werden, um Nano-Schlitze, -Gräben, -Öffnungen, - Abstände (Gap)-, Elektroden, -Drähte, -Kanäle oder anderweitige Nanostrukturen, Nanoanordnungen und Nanobauelemente zu realisieren.

Figur 2 zeigt eine Aufsicht auf erfindungsgemäß herge-

stellte Nanometer-Trennfugen (slit) 5. Es können in derselben Art und Weise aber auch Öffnungen und Strukturen anderer Anordnungen bzw. Geometrien (z. B. Kreise, Quadrate, Rechtecke usw.) im Nanometermaßstab mit einer entsprechenden Metalloxidmaske realisiert werden. Die übrigen Bezugszeichen entsprechen denen in Figur 1.

Figur 3 zeigt im Querschnitt ein weiteres Ausführungsbeispiel des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von Nanometer-Gräben (Trench) 6, welches bei anisotropem Ätzen des Substrats 1 unter Verwendung der trennfugen-(slit)-förmigen Metalloxidmaske 4 aus Figur 2 ausgebildet wurde.
Es können weitere Strukturen im Nanometermaßstab realisiert werden, wie z. B. Nanoporen, regelmäßige Nanoöffnungen und so weiter. Die erzeugten Nanostrukturen der Figuren 1 und 2 und 3 können mit unterschiedlichen chemisch und/oder biologisch sensitiven Materialien modifiziert werden, so dass eine Immobilisierung derselben auf oder in der Nanostruktur erfolgt (z. B. von Enzymen, Proteinen, DNA, etc.), um chemische oder biologische Sensoren im Nanomaßstab aufzubauen.

In Figur 4a-c sind die wesentlichen Schritte des Herstellungsverfahrens eines Nanometer-Kanals bzw. eines geschlossenen Raums (closed compartments) im Nanometer-Bereich gezeigt.
Nach Ausbildung einer Metalloxidmaske 4 aus einer Metallschicht mit der gewünschten Geometrie, z. B. mit einem Schlitz 5, wie in Figur 2 gezeigt, wird ein Kompartiment 7 im Substrat 1 mittels isotropem Ätzen ausgebildet. Danach wird eine Isolator- oder Metall- oder

eine Halbleiterschicht 8 auf der Struktur abgeschieden. Die Dicke der Schicht 8 ist genügend groß, um das Kompartiment in zwei Teile aufzutrennen und damit zwei Nanometer-Kanäle oder geschlossene Kompartimente 9 auszubilden.

Auf die gleiche Weise ist es möglich, Kanäle mit isolierten Seitenwänden herzustellen. Solche Kanäle lassen sich für fluidische Anwendungen oder andere Trennverfahren sowie sensorische Anwendungen nutzen.

Fig. 5a-d zeigt im Querschnitt die schematische Abfolge von Verfahrensschritten zur Herstellung eines Nano-Abstands (nano-gap) zwischen mindestens zwei metallischen Elektroden.

In diesem Fall umfasst das Substrat 1 einen Isolator bzw. einen Halbleiter 10, bedeckt mit einer Metallschicht 11. Zunächst erfolgt die Abscheidung einer zweiten Metallschicht 2 auf der ersten Metallschicht 11. Die Strukturierung der zweiten Metallschicht 2 zu einer Metallmaske 2a mit einer Strukturgröße 3, erfolgt durch Photolithographie. Die vollständige Umwandlung der Metallmaske 2a zu einer Metalloxidschicht erfolgt mittels thermischer Oxidation bei einer Temperatur, bei der die erste Metallschicht 11 (z. B. aus Pt, Pd, Au usw.) nicht oxidiert.

Die erste Metallschicht und die zweite Metallschicht unterscheiden sich also in diesem Punkt.

Es kommt zur Ausbildung einer selbstjustierenden Me-

talloxidmaske 4 mit reduzierter Breite 3a. Sodann wird die erste Metallschicht 11 unter Zuhilfenahme der Metalloxidmaske 4, zur Realisierung eines Abstandes 12 im Nanometerbereich zwischen den zwei Metallelektroden 11a, geätzt.

Auch hier kann der Nano-Abstand 12 mit unterschiedlichen chemisch und/oder biologisch sensitiven Materialien modifiziert werden, so dass eine Immobilisierung derselben auf oder in der Nanostruktur erfolgt (z. B. von Enzymen, Proteinen, DNA, etc.), um chemische oder biologische Sensoren im Nanometer-Maßstab aufzubauen.

Darüber hinaus kann eine solche Anordnung interessant sein für Grundlagenuntersuchungen von Molekülen, zur bioinformatischen Signalweiterleitung, zu Ladungstransportmessungen und zur direkten Messung von elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle.

Figur 6 zeigt im Querschnitt ein Ausführungsbeispiel zur Herstellung eines Dünnschicht Feldeffekttransistors bzw. eines organischen Feldeffekttransistors mit einem kurzen Kanal im Nanometerbereich.

In diesem Fall umfasst das Substrat 1 einen Metall-Isolator-Halbleiter bzw. eine Struktur aus einem Metall-Isolator-Metall. Nach Ausbildung eines Nanometer-Gaps zwischen zwei Metallelektroden 11a unter Zuhilfenahme der Metalloxidmaske 4 kann ein anorganischer (z. B. Si, CdS, PbS, CdSe, CdTe, etc.) oder organischer Halbleiter als Schicht 15 zur Erzeugung des jeweiligen Transistors abgeschieden werden. Das Halbleiter- oder

Metallsubstrat 13 dient gleichzeitig als Gatelektrode. Die Isolatorschicht 14 muss genügend dünn sein, um den Feldeffekt im Kanalbereich 15a der Schicht 15 zwischen zwei Metallelektroden 11a umsetzen zu können.

Eine zusätzliche Immobilisierung unterschiedlicher chemisch und/oder biologisch sensitiver Materialien (z. B. von Enzymen, Proteinen, DNA, etc.) ermöglicht die Realisierung von speziellen Chemo- und Biosensoren auf Basis der Dünnschicht-Feldeffekttransistoren bzw. der organischen Feldeffekttransistoren.

In Figur 7a-c ist im Querschnitt ein Verfahren zur Herstellung von Nano-Elektroden bzw. eines Nano-Elektrodenarrays 16 gezeigt.

Das Substrat umfasst einen Isolator 10, bedeckt mit einer mit konventioneller Photolithographie strukturierten Metallschicht 11a. Diese dient als Elektrodenschicht und besteht z. B. aus Platin, Palladium oder Gold (Au). Dann wird eine zweite Metallschicht 2 auf der gesamten Struktur abgeschieden und zu einer Metallmaske 2a mit Öffnungen 3 mit der photolithographisch limitierenden Auflösung und der gewünschten Elektrodengeometrie (z. B. Kreis, Quadrat, etc) strukturiert. Danach wird die Metallmaske 2a vollständig zu Metalloxidschicht mittels thermischer Oxidation umgewandelt, bei einer Temperatur, die zu keiner thermischen Oxidation der strukturierten Metallschicht 11a führt. Es kommt zur Ausbildung einer selbstjustierenden Metalloxidmaske 4 mit reduzierter Größe für die Öffnungen 3a, die die Strukturgröße von Elektroden bzw. Elektrodenarrays 16

definiert. Diese sind deutlich kleiner, als die, die mit optischer Lithographie erreicht werden können. Damit lassen sich Metallelektroden 16 oder eine Vielzahl hiervon für ein Metallelektrodenarray im Nanometerbereich ausbilden.

Eine zusätzliche Immobilisierung derartiger Nano-Elektroden bzw. des Nano-Elektrodenarrays mit unterschiedlichen chemisch und/oder biologisch sensitiven Materialien (z. B. von Enzymen, Proteinen, DNA, etc.) ermöglicht die Realisierung von speziellen Chemo- und Biosensoren.

Figur 8 zeigt im Querschnitt eine weitere Ausführungsform zur Herstellung von Nano-Elektroden 17 oder eines Nano-Elektrodenarrays, welches mittels elektrochemischer Metallabscheidung in den Öffnungen der Struktur, die in Figur 7c gezeigt sind, ausgebildet ist.

Ebenso können auf diese Art und Weise metallische Nano-Punkte (dots), elektrische Nano-Leitbahnen bzw. Nano-Drähte hergestellt werden. Es ist auch möglich, unterschiedliche Metalle selektiv abzuscheiden, um Nanoelektroden bzw. Nanoelektroden-Array auf unterschiedliche Art herzustellen. Die Nanoelektroden können wiederum entsprechend mit chemisch und/oder biologisch aktiven Molekülen für sensorische Anwendungen oder Grundlagenuntersuchungen modifiziert werden.

Neben den oben beschriebenen Möglichkeiten in den Ausführungsbeispielen biologische und / oder chemische Materialien an bzw. in die Nanostrukturen einzubringen,

sind alle Anordnungen, die man aus dem Bereich der Mikrostrukturierung kennt, auch im Nanometermaßstab übertragbar.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur selbstjustierenden Verkleinerung von Strukturen in einer Schichtenfolge, bei der zumindest eine Metall-Schicht auf einem Substrat angeordnet ist und die zu verkleinernde Struktur durch die mindestens eine Metall-Schicht begrenzt wird,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Metall-Schicht durch Oxidation vollständig in ein Metalloxid umgewandelt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Metall-Schicht vor der Oxidation photolithographisch strukturiert wurde.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die verkleinerten Strukturen Abmessungen im Bereich von 1 bis 130 Nanometer aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Metall Tantal, Titan, Chrom, Aluminium oder Zirkonium gewählt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
gekennzeichnet durch
ein Isolator- und/oder Halbleitermaterial als Substrat.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Oxidation thermisch oder anodisch erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das gebildete Metalloxid als Maske für weitere Strukturierungen verwendet wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Schichten abgeschieden werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Substrat gewählt wird, dass ein Metall umfasst.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestandteile des Substrats während der Oxidation nicht oxidieren.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass weitere Metallschichten angeordnet werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxidationsbedingungen so gewählt werden, dass verschiedene Metallschichten in unterschiedlichem Grad oxidieren.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat nach Verkleinerung der Struktur anisotrop oder isotrop geätzt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Metallelektroden hergestellt werden.

15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Elektroden mittels elektrochemischer Metallabscheidung gebildet werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Elektroden in den Öffnungen von Metallschichten und/oder Metalloxidschichten gebildet werden.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16,
dadurch gekennzeichnet, dass
Elektroden aus Platin oder Palladium oder Gold hergestellt werden.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
ein Elektrodenarray ausgebildet wird.

19. Feldeffekttransistor, umfassend eine Struktur, hergestellt nach einem der vorhergehenden Patentansprüche.

20. Sensor, umfassend eine Struktur, hergestellt durch
ein Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

21. Sensor nach vorhergehendem Anspruch,
gekennzeichnet durch
chemische und/oder biologische Erkennungselemente
wie Ionen, gas-sensitive Materialien, Enzyme, Proteine und/oder Nukleinsäuren.

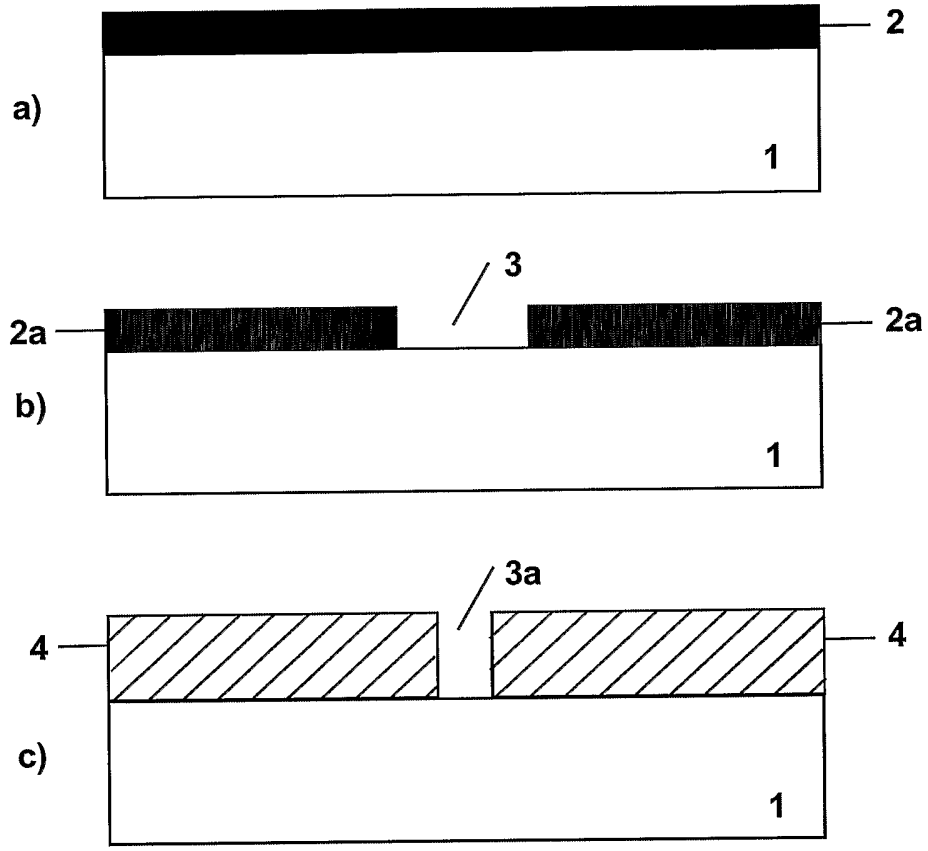


Abb. 1

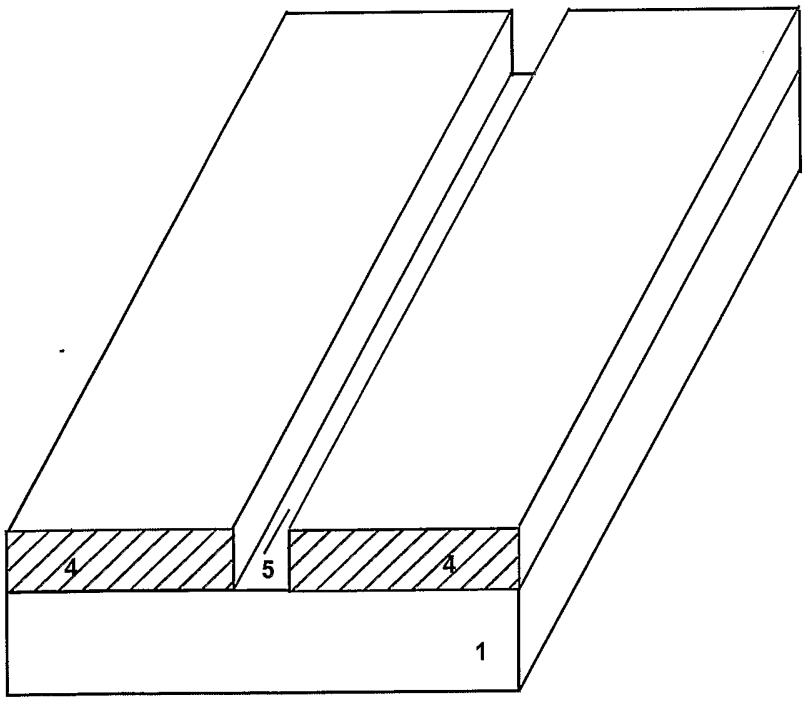


Abb. 2

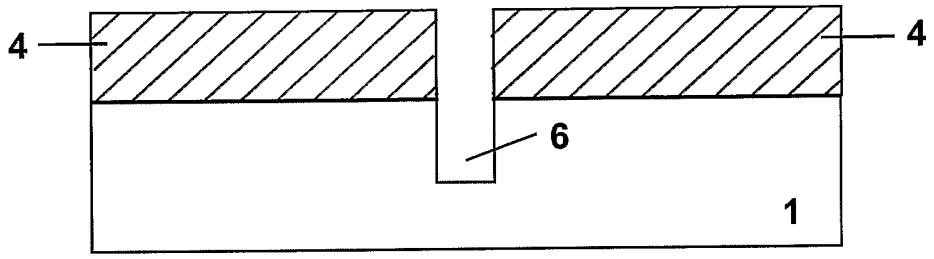


Abb. 3

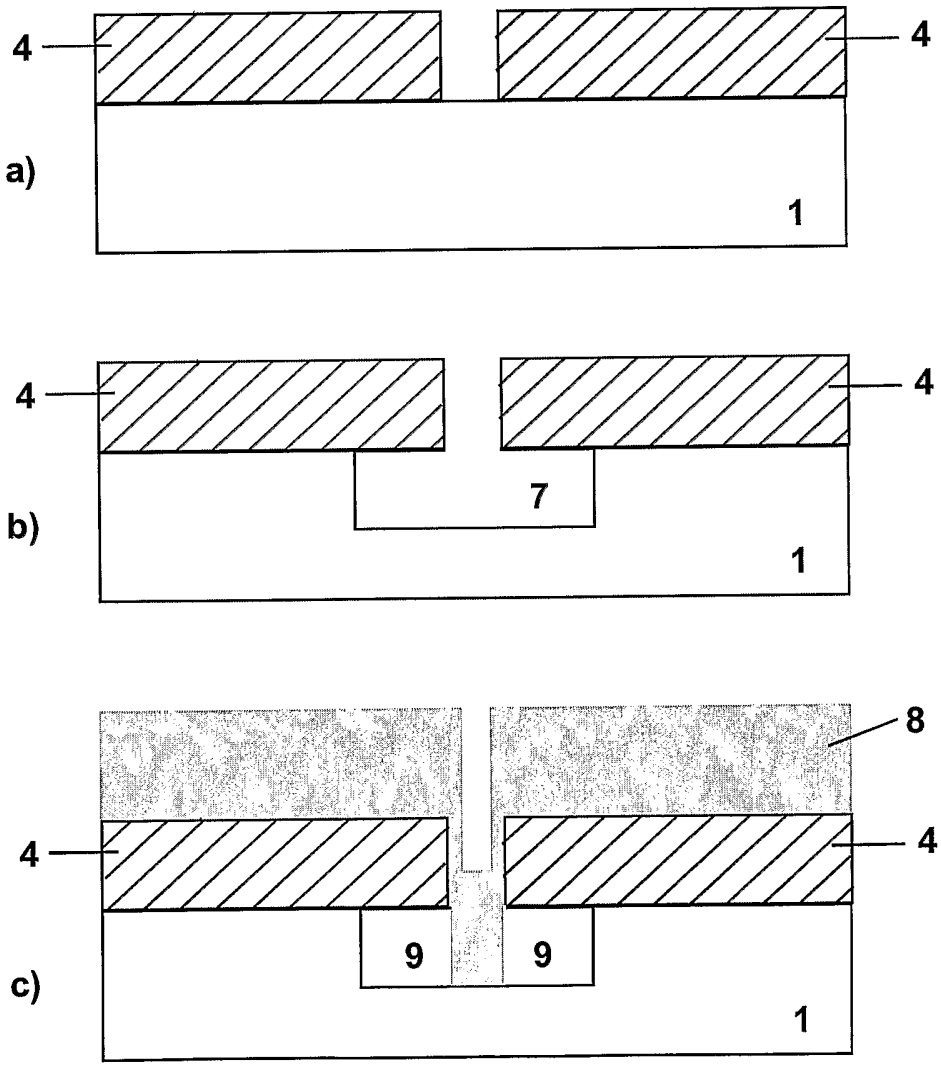


Abb. 4

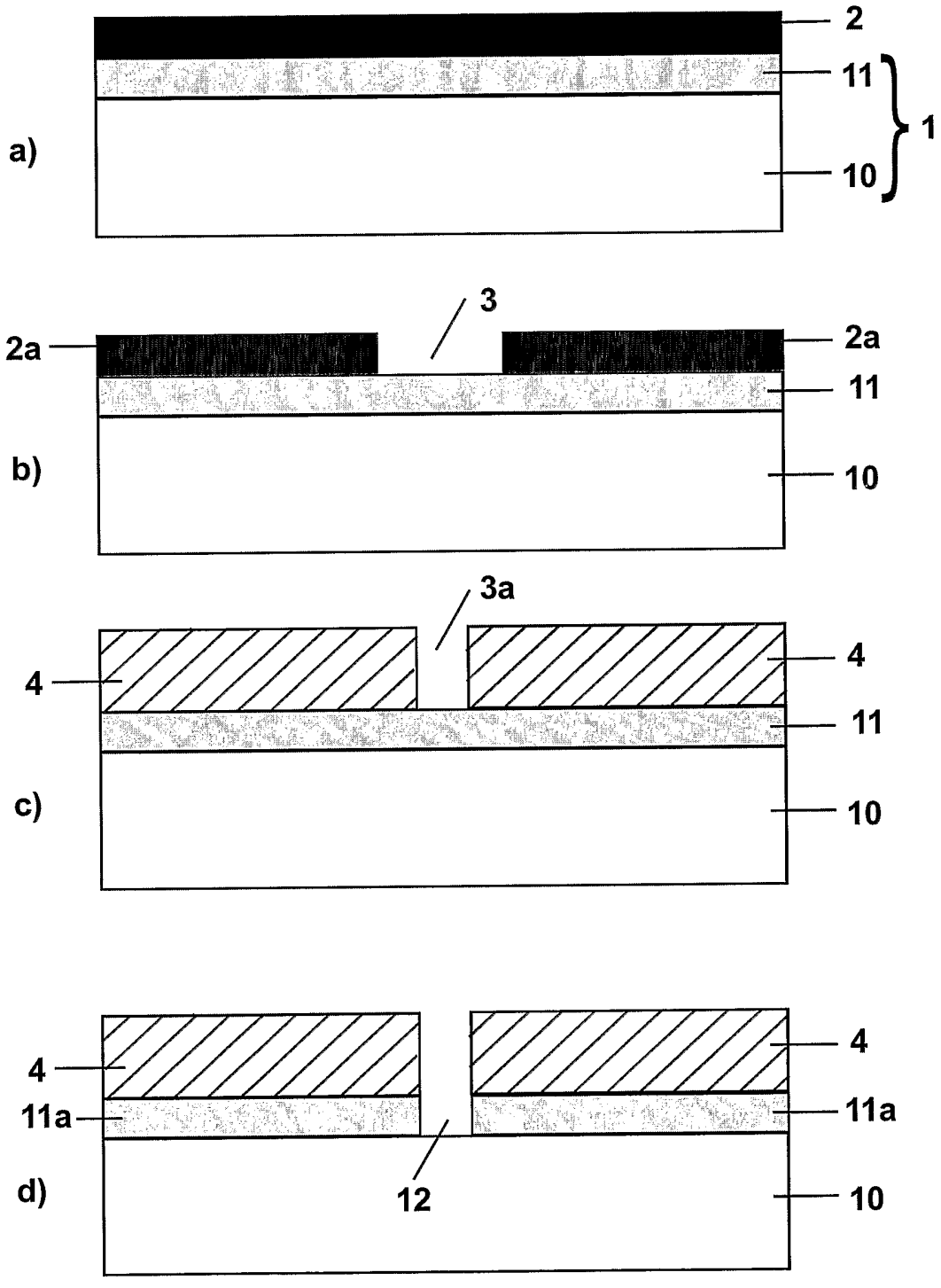


Abb. 5

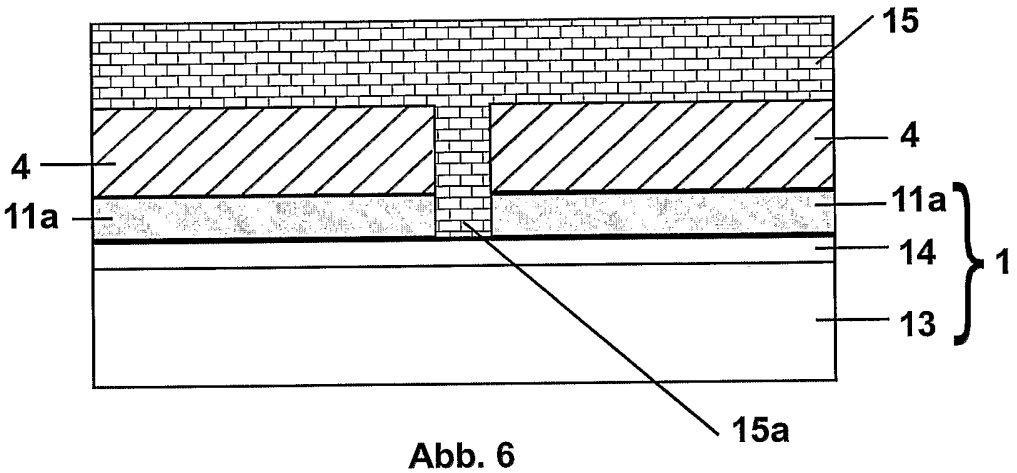

15
4
4
11a
11a
14
1
13
15a

Abb. 6

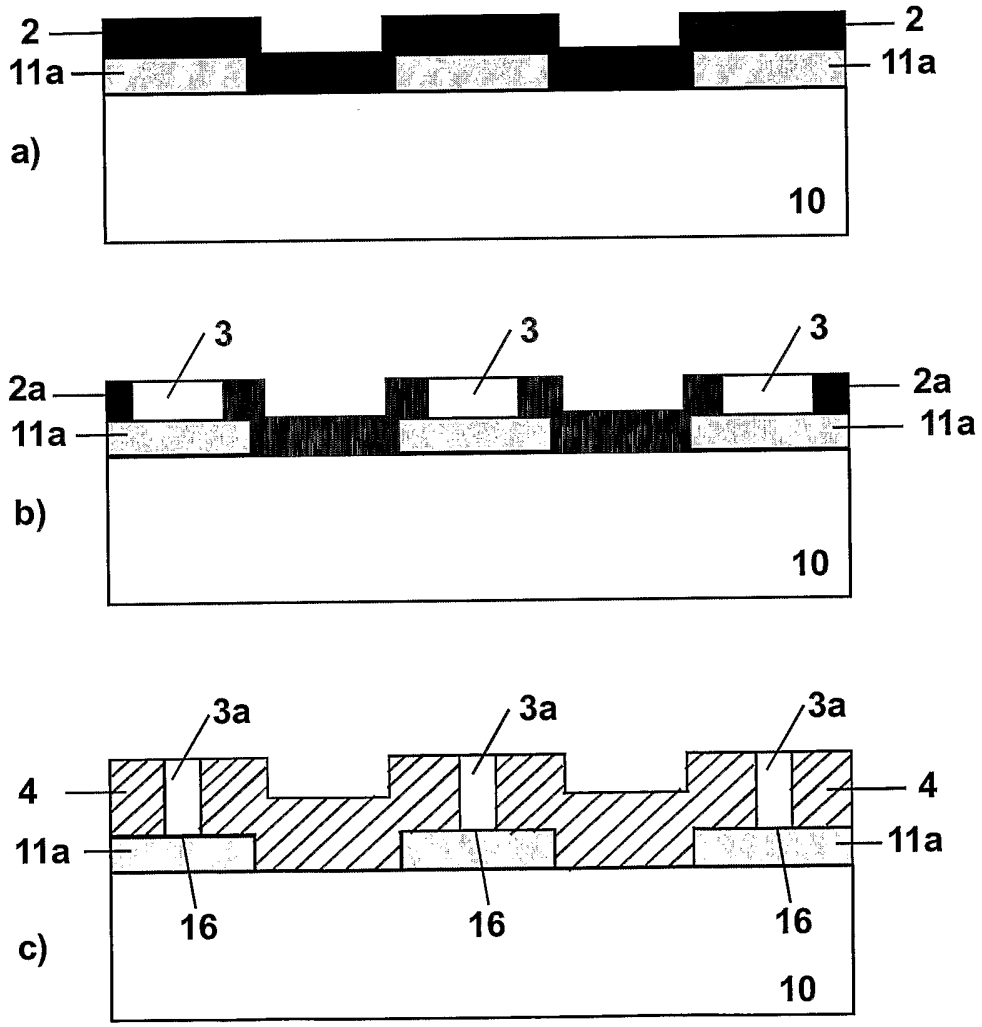

2
2
11a
11a
a)
10
3
3
3
2a
2a
11a
11a
b)
10
3a
3a
3a
4
4
11a
11a
16
16
16
c)
10

Abb. 7

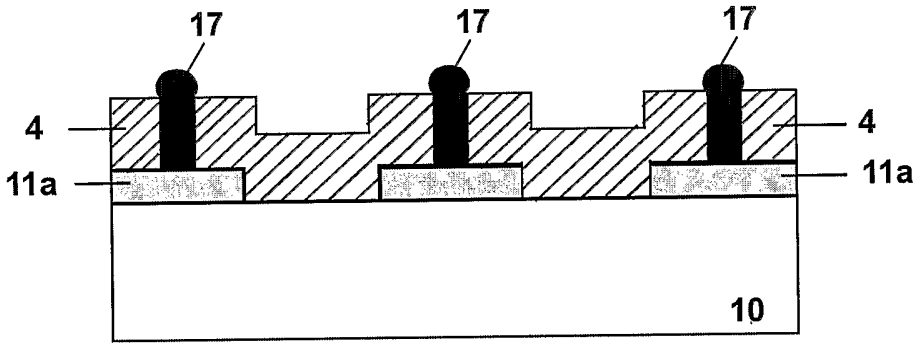


Abb. 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001258

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L21/316 B82B3/00

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)
IPC 7 H01L B82B

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 558 366 A (LEPSELTER MARTIN P) 26 January 1971 (1971-01-26) column 1, lines 53-67 column 2, lines 25-28 column 3, lines 45-48,65-72 column 4, lines 12-15,51-61; figures 1d,1e	1,4-6, 8-11,14, 16,19-21
Y		7
Y	US 3 681 147 A (DHAKA VIR A ET AL) 1 August 1972 (1972-08-01) abstract	7
A		1-6,8-21
A	EP 0 077 200 A (FUJITSU LTD) 20 April 1983 (1983-04-20) the whole document	1-21

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
16 November 2004	29/11/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Kenevey, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/001258

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JPN J APPL PHYS, vol. 39, no. 12b, December 2000 (2000-12), pages 7063-7066, XP002305663 the whole document -----	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/DE2004/001258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3558366 A	26-01-1971	NONE	
US 3681147 A	01-08-1972	DE 2100224 A1	29-07-1971
		FR 2077263 A5	22-10-1971
		GB 1270227 A	12-04-1972
		JP 54035075 B	31-10-1979
		US 3823349 A	09-07-1974
EP 0077200 A	20-04-1983	JP 1994344 C	22-11-1995
		JP 7022183 B	08-03-1995
		JP 58061634 A	12-04-1983
		DE 3279873 D1	14-09-1989
		EP 0077200 A2	20-04-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001258

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01L21/316 B82B3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01L B82B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 558 366 A (LEPSELTER MARTIN P) 26. Januar 1971 (1971-01-26) Spalte 1, Zeilen 53-67 Spalte 2, Zeilen 25-28 Spalte 3, Zeilen 45-48,65-72 Spalte 4, Zeilen 12-15,51-61; Abbildungen 1d,1e	1,4-6, 8-11,14, 16,19-21
Y	-----	7
Y	US 3 681 147 A (DHAKA VIR A ET AL) 1. August 1972 (1972-08-01) Zusammenfassung	7
A	-----	1-6,8-21
A	EP 0 077 200 A (FUJITSU LTD) 20. April 1983 (1983-04-20) das ganze Dokument	1-21

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. November 2004	29/11/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kenevey, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001258

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JPN J APPL PHYS, Bd. 39, Nr. 12b, Dezember 2000 (2000-12), Seiten 7063-7066, XP002305663 das ganze Dokument -----	1-21

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung[redacted] die zur selben Patentfamilie gehören

Interna[redacted]ales Aktenzeichen
PCT/DE2004/001258

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 3558366	A	26-01-1971	KEINE		
US 3681147	A	01-08-1972	DE	2100224 A1	29-07-1971
			FR	2077263 A5	22-10-1971
			GB	1270227 A	12-04-1972
			JP	54035075 B	31-10-1979
			US	3823349 A	09-07-1974
EP 0077200	A	20-04-1983	JP	1994344 C	22-11-1995
			JP	7022183 B	08-03-1995
			JP	58061634 A	12-04-1983
			DE	3279873 D1	14-09-1989
			EP	0077200 A2	20-04-1983