

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5501250号
(P5501250)

(45) 発行日 平成26年5月21日 (2014. 5. 21)

(24) 登録日 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)

| | | |
|---------------|------------|--------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| GO 1 Q 70/16 | (2010. 01) | GO 1 Q 70/16 |
| B 8 2 B 3/00 | (2006. 01) | B 8 2 B 3/00 |
| B 8 2 B 1/00 | (2006. 01) | B 8 2 B 1/00 |

請求項の数 11 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-541027 (P2010-541027) | (73) 特許権者 | 510187347 |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年12月22日 (2008. 12. 22) | | ユニフェルジテイト・トウェンテ |
| (65) 公表番号 | 特表2011-511270 (P2011-511270A) | | オランダ国, エヌエル-7500 アーエ |
| (43) 公表日 | 平成23年4月7日 (2011. 4. 7) | | ー エンスヘーデ, ポストブス 217 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2008/011107 | (74) 代理人 | 100099623 |
| (87) 国際公開番号 | W02009/086915 | | 弁理士 奥山 尚一 |
| (87) 国際公開日 | 平成21年7月16日 (2009. 7. 16) | (74) 代理人 | 100096769 |
| 審査請求日 | 平成23年12月6日 (2011. 12. 6) | | 弁理士 有原 幸一 |
| (31) 優先権主張番号 | 08000094.6 | (74) 代理人 | 100107319 |
| (32) 優先日 | 平成20年1月6日 (2008. 1. 6) | | 弁理士 松島 鉄男 |
| (33) 優先権主張国 | 欧州特許庁 (EP) | (74) 代理人 | 100114591 |
| | | | 弁理士 河村 英文 |
| | | (74) 代理人 | 100118407 |
| | | | 弁理士 吉田 尚美 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を製作するための方法、および、この方法によって得ることのできる金属先端を有する絶縁角錐、ナノ開口を有する角錐、および、水平および/または垂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

i) 少なくとも1つの鋭い凹形コーナーを有する金型を提供するステップと、
 ii) 少なくとも1つの構造材料を前記少なくとも1つの鋭い凹形コーナーに共形的に成膜するステップと、
 iii) 前記ステップ ii) において成膜された前記構造材料の一部を等方的に除去するステップであって、少なくとも第2の部分が前記金型に残される、ステップと、
 iv) 少なくとも1つのさらなる構造材料を成膜するステップと、
 v) 前記ステップ ii) および/または前記ステップ iv) において成膜された前記構造材料の一部を除去するステップであって、少なくとも第3の部分が前記金型内に残される、ステップと、
 vi) 前記第3の部分を用いて前記ナノサブ構造を形成するステップと、
 vii) 前記金型を除去するステップであって、前記ナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を提供する、ステップと、
 を含み、
前記ステップ ii) において、2つ以上の異なる構造材料が成膜され、好ましくは、3つの異なる構造材料が成膜され、
前記3つの異なる構造材料が成膜され、前記ステップ v) において、最初に成膜された構造材料が、等方性エッチングによって除去されるナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を製作する方法。

10

20

【請求項 2】

前記金型が角錐金型である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ステップ i v) において、他の構造材料が、シリコン金型の局所的酸化によって、および/または、ポリシリコンなどのこれまでに成膜された構造材料の酸化によって成膜される請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ナノサブ構造を形成するステップ v i) が、金属、プラスチック、多孔質材料またはそれらの混合物などのさらなる材料を成膜することを含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 5】

前記材料成膜が、金属先端を有する絶縁角錐を形成する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ナノサブ構造を形成するステップ v i) が、前記ステップ i i) において成膜された 2 つ以上の異なる構造材料の中の少なくとも 1 つを時間調節して除去することを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記ステップ v i) が、ナノ開口を有する角錐を形成する請求項 1 または 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記ナノ開口が、例えば金属成膜のためのマスクの役割をなす請求項 7 に記載の方法。

20

【請求項 9】

請求項 5 に記載の方法によって得ることのできる中空または材料を充填された先端を有する絶縁角錐。

【請求項 10】

前記ナノ開口が、前記先端の近くにおいて、前記角錐の壁に生成された請求項 7 に記載の方法によって得ることのできるナノ開口を有する角錐。

【請求項 11】

前記ナノ開口の高さ が、制御されたエッチングによって材料を除去することによって、調整されてもよい請求項 10 に記載の絶縁角錐。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナノサブ構造を有する 3 次元ナノ構造を製作するための方法に関する。特に、金属先端を有する絶縁角錐、ナノ開口を有する角錐、および、水平および/または垂直なナノワイヤを有する角錐などの、ナノサブ構造を有する 3 次元ナノ構造を製作するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノ技術においては、「ナノ」という用語は、関連する寸法が 100 nm よりも小さいことを意味する。これは、3 次元ナノ構造および 3 次元サブ構造は、典型的には、数ミクロンの大きさであるが、それよりもかなり小さくてもよいことを含意する。本明細書においては、「ナノ」という用語は、また、最大で 100 ミクロン、好ましくは、最大で 50 ミクロンまたは最大で 10 ミクロンの関連する寸法を備えた構造を包含する。下限は、約 1 nm であり、好ましくは、約 5 nm または 10 nm である。

40

【0003】

ナノリソグラフィーを必要とせずにサブミクロン特徴を画定するために、いくつかの加工戦略が開発されてきた。これらの加工戦略には、2 次元の局限されたナノチャンネルおよびナノリッジを生成するためのエッジリソグラフィーが含まれる (N . R . T a s , J . W . B e r e n s c h o t , P . M e l a , H . V . J a n s e n ,

50

M. Elwenspoek, A. van den Berg, 「2D-Confined Nanochannels Fabricated by Conventional Micromachining」, Nano. Lett., 2 (2002), pp. 1031-1032、および、J. Haneveld, E. Berenschot, P. Maury, H. Jansen, 「Nano-ridge fabrication by local oxidation of silicon edges with silicon nitride as a mask」, J. Micromech. Microeng., 16 (2006), pp. S24-S28を参照)。さらなる加工ストラテジーには、ナノ開口を生成するために、コーナーにおける酸化物成長の応力誘導遅延を使用すること (A. Vollkopf, O. Rudow, M. Muller-Wiegand, G. Georgiew, E. Oesterschulze, 「Influence of the oxidation temperature on the fabrication process of silicon dioxide aperture tips」, Appl. Phys. A, 76 (2003), p. 923-926を参照)、および、角錐先端の頂点に開口を生成するための低温酸化および選択エッチング (LOSE) (P. N. Minh, T. Ono, and M. Esashi, 「Non-uniform silicon oxidation and application for the fabrication of aperture for near-field scanning optical microscopy」, Appl. Phys. Lett., 75 (1999), pp. 4076-4078を参照) が含まれる。

10

20

【0004】

ナノワイヤ角錐を生成するため、コーナーリソグラフィーが、導入および使用された (E. Sarajlic, E. Berenschot, G. Krijnen, M. Elwenspoek, 「Fabrication of 3D Nanowire Frames by Conventional Micromachining Technology」, Transducers 05 (Digest of Techn. Papers 13th Int. Conf. on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems), pp. 27-29を参照)。

30

【0005】

コーナーリソグラフィーは、共形的成膜 (conformal deposition) および等方性エッチングの後に、鋭い凹形コーナー内に残された材料に基づくものである。t が、成膜された層の厚さであり、 θ が、鋭い凹形コーナーの角度であり、そして、R が、等方的な薄化距離である場合、残された材料は、

$$t - R = t / \sin(\theta / 2) - R$$

によって与えられる厚さ $t - R$ を有する。コーナーに残された材料は、集積回路製作において、「ストリンガー (stringer)」と呼ばれ、通常、望ましくないものであると考えられている。コーナーリソグラフィーにおいては、ストリンガーは、ワイヤ構造および先端の構造材料を構成し、または、その後の加工ステップにおけるマスク材料として使用される。一般的な加工方法は、いくつかの基本的ステップ、すなわち、(1) 金型加工、(2) 構造材料の共形的成膜、(3) 構造層の等方的な薄化、ナノワイヤが鋭い凹形コーナーに残る、(4) 金型の除去、からなる。

40

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の目的は、少なくとも1つのナノサブ構造を有する3次元ナノ構造、および/または、少なくとも1つの水平および/または垂直なナノワイヤを有する3次元ナノ構造を製作するための方法を提供することである。本発明は、コーナーリソグラフィーを用いることによって、ナノリソグラフィーを必要とせずそのようなナノサブ構造およびナノワ

50

イヤを生成することができるという認識に基づくものである。この限りにおいて、共形的成膜およびそれに続く鋭い凹形コーナーにおける薄膜の等方的な薄化の後に残る構造材料は、マスクとして使用され、または直接構造材料として使用される。提供される実施形態から、いくつかのステップが、例えば、反転マスク (inversion mask) を生成するために、追加されてもよいことが明らかとなる。以下で説明されるように、本発明による方法は、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) において使用されるものとして、角錐先端をナノパターン化するための強力な技術である。

【0007】

さらに、開口とともに提供される角錐は、液体メニスカスを操作するのに使用されてもよい。3次元に配置されたワイヤは、液滴を操作するのに使用されてもよい。さらに、3次元に配置されるため、これらのナノワイヤは、高度な測定に使用されてもよく、ここで、ナノワイヤに特有な効果は、3次元モードで決定されてもよい。材料を適切に選択することによって、3次元流体 (気体/液体) チャンネルが、製作されてもよい (2次元流体チャンネルに関しては、N. R. Tas, J. W. Berenschot, P. Mela, H. V. Jansen, M. Elwenspoek, A. yan den Berg, 「2D-Confined Nanochannels Fabricated by Conventional Micromachining」, Nano Lett., 2 (2002), pp. 1031-1032を参照)。

10

【0008】

最後に、ナノワイヤ (または、ナノチャンネル) の3次元結合は、走査型プローブ顕微鏡において、測定データの新しい組み合わせを提供する。

20

【0009】

したがって、上述した目的および要望に鑑みて、本発明は、ナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を製作するための方法を提供し、この方法は、i) 少なくとも1つの鋭い凹形コーナーを備えた金型を提供するステップと、ii) 少なくとも1つの構造材料を少なくとも鋭い凹形コーナーに共形的に成膜するステップと、iii) 構造材料を等方的に除去するステップと、iv) 少なくとも1つのさらなる構造材料を成膜するステップと、v) 以前に成膜された構造材料を除去するステップと、vi) ナノサブ構造を形成するステップと、vii) 金型を除去し、ナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を提供するステップとを備える。

30

【0010】

鋭い凹形コーナーは、原理的に0°よりも大きく180°よりも小さい角度を有する。より詳細には、角度は、約10°から約170°までの範囲に存在する。実際に、シリコン金型 (シリコン結晶からなる) の場合、結晶角度 (crystal angle) は、約70°、約90°、および、約110°である。その他の結晶構造を金型に使用することにより、異なる角度の使用が可能になる。さらに、マイクロマシニングのために重要な (シリコン) エッチング法は、いわゆる深堀反応性イオンエッチング (DRIE) である。DRIEは、(シリコン) 基板にほぼ垂直にエッチングする。これは、角度が約90°ほどであることを意味する。さらに、180°に近い角度においては、材料を選択的に除去するための差別的オーバーエッチングは、より難しいものになる。したがって、角度は、例えば50°~140°などの30°~150°の範囲、または、60°~120°の範囲に存在する。

40

【0011】

好ましい実施形態によれば、3次元ナノ構造は、角錐のような形状を有し、そして、共形的成膜が、少なくとも角錐の頂点および/またはリッジに実行される。しかしながら、三角形底面または多角形底面を備えた円錐および角錐などのその他の3次元構造を考へることもできる。

【0012】

様々な材料が構造材料として使用されてもよい。例としては、ポリシリコン、窒化ケイ素、および、酸化ケイ素が挙げられる。好ましい材料は、様々な方法を用いて共形的に成

50

膜することができ、かつ、成膜された他の材料に悪影響を与えない条件を用いて、様々な方法によって（等方的に）除去することのできる材料である。好ましい実施形態によれば、ステップ i v) において、他の構造材料は、シリコン金型の局所的酸化によって、および/または、それまでに成膜されたポリシリコンなどの構造材料の酸化によって、成膜される。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施形態によれば、構造材料は、直接にまたは等方的な（部分的な）除去の後に、ナノ構造のための空間を画定するのに使用される。この限りにおいて、ナノサブ構造を形成するステップ v i) は、金属、プラスチック、多孔質材料、または、それらの混合物などのさらなる材料を成膜することを備えてもよい。より好ましくは、金属成膜は、その結果として、金属先端を有する絶縁角錐を形成する。そのような金属先端は、例えばカーボンナノチューブ（カーボンナノファイバー）成長のための触媒として、電気的または電気化学的な測定および刺激のための局所的電極として、または、表面増感ラマン分光法（SERS）に、使用されてもよい。

10

【 0 0 1 4 】

さらに、頂点に存在するただ1つのホールは、ドーピングマスクとして使用されてもよい。単結晶シリコン（または、ポリシリコン）が、ホウ素をドーピングされてもよい。したがって、ホウ素をドーピングされた p + + シリコンナノドットまたは p + + シリコンナノ線路を形成することができる。そのような構造は、電気を良好に伝導する。さらに、この層は、金型がエッチングによって除去されるとき、維持されてもよい。これは、その結果として、p + + ナノドットまたは p + + ナノ線路を形成する。金属接点で、上面に提供されてもよい。導電性表面上においてこの構造をプローブとして使用すれば、先端構造を介して測定することができる。

20

【 0 0 1 5 】

さらなる実施形態によれば、ステップ i i) において、2つ以上の異なる構造材料が成膜され、また、好ましくは、3つの異なる構造材料が成膜される。これは、多層ナノ構造および/または複数のナノサブ構造を有するナノ構造を生成する可能性を考慮したものである。これらの条件下において、ナノサブ構造を形成するステップ v i) が、ステップ i i) において成膜された2つ以上の異なる構造材料の少なくとも1つを時間調節して除去することを備えることは有益なことである。これは、除去の期間によって調節されてもよい形状または形態を有するナノサブ構造を形成することを可能にする。最も好ましくは、異なる3つの構造材料が成膜され、そして、ステップ v) において、最初に成膜された構造材料が等方的に除去される方法である。したがって、ステップ v i) は、その結果として、ナノ開口を有する角錐を生成することが可能である。

30

【 0 0 1 6 】

ナノ開口を有するそのような角錐は、角錐構造の一部分である金属表面を形成することになるその後の金属成膜のためのサブ金型として使用されてもよい。開口に関しては、調整可能な金属開口の先端と比較した寸法と位置とは、類似するものである。

【 0 0 1 7 】

本発明のさらなる実施形態によれば、3次元に配置されたナノワイヤの形で、好ましくは、水平および/または垂直なナノワイヤの形でナノサブ構造を有する3次元ナノ構造が提供され、本方法は、i) 少なくとも1つの水平および/または垂直な鋭い凹形コーナーを備えた金型を提供するステップと、i i) 少なくとも1つの構造材料を少なくとも鋭い凹形コーナーに共形的に成膜するステップと、i i i) 構造材料を等方的に除去し、それによって、水平および/または垂直なナノワイヤを形成するステップとを備える。必要であれば、ナノサブ構造は、水平なワイヤおよび垂直なワイヤの両方を備えてもよい。これに関しては、架設された水平なワイヤを提供してもよい。

40

【 0 0 1 8 】

材料に関しては、間にナノワイヤ構造を備えた2つの層からなる構造材料（酸化物または窒化物など）によって取り囲まれた犠牲材料（ポリシリコンなど）を使用する場合、角

50

錐構造および3次元に配置された(垂直および/または水平な)ナノワイヤ構造であれば、3次元空間にナノチャンネルを生成することが可能であることに注意されたい。

【0019】

最後に、本発明のさらなる態様は、金属先端を有する絶縁角錐、ナノ開口を有する角錐、また、水平および/または垂直なナノワイヤなどのナノサブ構造を備えた3次元ナノ構造に関する。

【0020】

本発明による方法および3次元ナノ構造のこれまでに説明された特徴およびその他の特徴が、ただ単に説明のために提供されかつ何らかの範囲に本発明を限定しようとするものではないいくつかの実施形態によってさらに説明される。これらの実施形態に関しては、添付の図面を参照する。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】ナノサブ構造をナノスケール金属先端の形で含む酸化ケイ素角錐のための加工方式を示す図である。

【図2】例1において生成されるようなクロム先端を含む酸化ケイ素角錐を示す図である。

【図3】ナノ開口を備えた窒化ケイ素角錐のための加工方式を可視化した図である。

【図4】例2において生成されるような開口を4つの側壁のすべてに備えた窒化ケイ素角錐を示す図である。

【図5】垂直ナノワイヤのための金型加工を示す図である。(a)シリコンピラーの形成および酸化。(b)コーナーの先鋭化を示す断面図。(c)酸化ケイ素の異方性エッチング。(d)金型構造のくり抜き。

【図6】(上側)コーナーリソグラフィによって生成された垂直ナノワイヤを含むナノ構造である。ワイヤは金型の凹形コーナーにだけ形成されていることに注意されたい。(下側)例3において生成されるような垂直ナノワイヤのいくつかの拡大図である。

【図7】垂直ナノワイヤによって架設された水平ナノワイヤのための金型加工を示す図である。(a)シリコンエッチング。(b)窒化ケイ素マスク層のアンダーカット。(c)窒化ケイ素の薄化、および、それに続くLOCOSステップ。(d)中空金型構造を形成するためのシリコンの等方性エッチング。

【図8】酸化ケイ素金型を示す図である。張り出した「屋根」に注意されたい。

【図9】例3に基づいたコーナーリソグラフィによって生成された架設窒化ケイ素ナノワイヤを示す図である。

【図10】金型加工：異方性ウェットエッチングによって生成された単結晶シリコンにおける逆角錐を示す図である。

【図11】3つの層、すなわち、LPCVD-SiN、LPCVD-ポリSi、LPCVD-SiNの共形的成膜を示す図である。

【図12】最後に成膜されたLPCVD-SiN層を等方的に除去することを示す図である。

【図13】逆角錐の4つの傾斜リブにおいてLPCVD-SiNを除去するための1.23倍のオーバーエッチングを示す図である。

【図14】残留LPCVD-SiNを反転マスクとして用いたLPCVD-ポリSiの部分的な酸化を示す図である(LPCVD-ポリSiの局所的酸化：LOCOS)。

【図15】残留LPCVD-SiNを剥ぎ取ることを示す図である。

【図16】LOCOS酸化物をマスク材料として用いたポリSiのウェットエッチングを示す図である。長さAは、エッチング時間によって調整されてもよい。

【図17】LOCOS酸化物を剥ぎ取ることを示す図である。

【図18】ポリシリコンをエッチングマスクとして用いた、最初に成膜されたLPCVD-SiN層の等方性エッチングを示す図である。

【図19】ポリシリコン層を剥ぎ取ることを示す図である。

10

20

30

40

50

【図20】LPCVD - ポリSi (犠牲層) の共形的成膜を示す図である。

【図21】LPCVD - SiN (液体/気体チャンネルのキャッピング層) の共形的成膜を示す図である。

【図22】LPCVD - ポリSi層の犠牲エッチングを示す図であり、液体/気体供給のためのチャンネルが残る。

【図23】シリコン金型を除去することを示す図であり、ナノ開口を備えた液体/気体供給チャンネルを含む自由懸垂逆角錐が残る。

【図24】平面図であり、最終的な構造、すなわち、調整可能なナノ開口を備えたSiN角錐万年筆の平面図を示す。断面1-1は、図23を表す。図24-2)および図24-3)は、異なる断面を示す。

【図25】(左側)従来技術によるナノ万年筆の断面図である。液体(赤)が、容器から埋め込まれたナノチャンネルを通過して角錐先端へ輸送される。(右側)スパッタリングされた金の上に自己組織化された単分子層(ODT)の書き込み直線パターンである。典型的な線幅は、1 μmである。

【図26】(左側)局所的に「湿った」環境において、比較的に大きいメニスカス(μmの寸法)を先端の周囲に形成することができる。(右側)角錐の側面に存在する開口がメニスカスを先端頂点に限定するのを助けることが期待される。

【発明を実施するための形態】

【0022】

例において、通常、構造材料またはマスク材料として使用される材料は、ポリシリコン(減圧化学気相成長:LPCVD)、酸化ケイ素(熱酸化)、および、低応力(シリコンリッチ)窒化ケイ素(LPCVD)である。表1は、例において使用されるエッチャント中におけるこれらの材料のエッチング速度を要約したものである。TMAHは、70の水における水酸化テトラメチルアンモニウムの5wt%溶液を意味する。50%のHF溶液によるエッチングが、攪拌することなく、室温において実行される。H₃PO₄は、180における85vol%溶液を意味する。

【0023】

【表1】

エッチング速度(単位:nm/分)

| エッチャント | 材料 | | |
|--------------------------------|----------|---------|---------|
| | ポリシリコン | 窒化シリコン | 酸化シリコン |
| TMAH | 4-7e+02* | 1e-02 | 7e-02 |
| HF 50% | 4e-02 | 3.3e+00 | 2e+03 |
| H ₃ PO ₄ | 3e-01 | 4.3e+00 | 2.5e-01 |

*:より小さい値は、局限(confinement)における横方向エッチング速度に対するものであり、とりわけ、その下に提供される条件に対するものである。より大きい値は、何も無い膜(blank film)に対するものである。

【0024】

例1 金属ナノ先端を備えた角錐

この例の目的は、金属先端とともに絶縁マイクロ角錐を生成することである。最終的に、この種の構造は、例えば、局所的な電氣的または電気化学的な測定のために、高度なSPMにおいて使用されてもよい。図1は、ナノサブ構造金属先端を支持する酸化物角錐のための加工方式を示す。加工は、金型加工によって、この場合には、<111>面によって境界を画定される角錐ホールを生成するための<100>シリコンウェーハにおけるK

OHエッチングによって開始した。次に、窒化ケイ素(220 nm)が、LPCVDによって成膜され(共形的成膜)、そして、50%のHFによって等方的に除去された(室温において84分間)。これは、時間調節されたエッチングステップであり、角錐ホールの4つの傾斜リブ($=109.4^\circ$)における窒化ケイ素を除去するために、1.23倍のオーバーエッチングを必要とし、かつ、先端に窒化ケイ素をほんの少しだけ残すことを必要とした。エッチング速度を較正するために、同じ厚さの窒化ケイ素を含むダミーウェーハが、並行してエッチングされた。角錐のための酸化ケイ素構造材料が、残留窒化ケイ素を反転マスクとして用いて、シリコンの局所的酸化(LOCOS)(J. A. Appels, E. Kooi, M. M. Paffen, J. J. H. Schatorje, W. Verkuylen, 「Local oxidation of silicon and its applications in semiconductor-device technology」, Philips Res., 25(1970), pp. 118-132を参照)によって形成された。LOCOSステップは、1000において35分間だけ実行されたウェット酸化であり、270 nmの層をもたらした。次に、先端の窒化ケイ素が、高温の H_3PO_4 中において除去され(180において30分間)、そして、金属先端を生成するために、30 nmのクロムが、スパッタリングによって成膜された。最後に、シリコン金型が、TMAH中において除去された。TMAHは、酸化ケイ素と比較して、シリコンに対する高い選択性を有する。(表1)[7]、TMAHは、このステップに適したエッチャントである。図2は、寸法が300 nmよりも小さいクロム先端を有する加工された酸化ケイ素角錐を示す。

【0025】

角錐ワイヤの材料に依存して、角錐は、独特な利用分野を有してもよい。p++シリコンナノドットまたはp++シリコンナノ線路などのピエゾ抵抗材料から製作されたワイヤとともに、角錐は、(接触)力を測定するのに使用されてもよい。温度依存性電気抵抗を有する材料から製作されたワイヤとともに、角錐は、局所的な温度測定に使用されてもよい。電力を放散するワイヤは、局所的加熱に使用されてもよい。

【0026】

例2 ナノ開口を備えた角錐

この例の目的は、先端の近くに調整可能なナノサブ構造開口を備えた角錐を生成することである。加工は、 $\langle 100 \rangle$ シリコンウェーハにおける角錐金型のKOHエッチングによって開始した。次に、500 nmのLPCVD窒化ケイ素構造材料が、共形的に成膜され、それに続いて、330 nmのLPCVDポリシリコンが成膜された。このポリシリコン層は、その後のステップにおけるエッチングマスクの役割をなした。第2の窒化ケイ素の層(120 nm)が成膜され、そして、先端に存在するわずかな残留物を除いてすべての窒化ケイ素を除去するために、50%のHF中において等方的にエッチングされた(図3a)。この残留物は、ポリシリコンのLOCOSステップ(900において10分間のウェット酸化)において反転マスクとして使用された(図3b)。窒化ケイ素残留物を除去した後、ポリシリコンの時間調節されたエッチングが、それに続き、これは、角錐の頂点から開始し、そして、角錐の側面に沿って移動した(図3c)。このステップの期間は、形成されるべきナノ開口の高さを決定する。典型的には、330 nmのポリシリコンからなる局限された層は、100 nmよりも小さい酸化ケイ素ピンホールを介して供給された5 wt%のTMAH溶液中において 4.2×10^{-2} nm/分の速度で横方向にエッチングされる。次に、酸化ケイ素が、除去され、そして、第1の窒化ケイ素が、50%のHF中においてエッチングされた。このステップは、窒化ケイ素ナノワイヤおよび先端を残さなければならないので(図3d)、これは、同様に、時間調節されたエッチングステップである。図4は、寸法が約1 μ mの開口を備えた典型的な加工結果を示す。開口の寸法および位置は、特に窒化ケイ素層の厚さによって、および、ポリシリコンエッチング時間によって、調整されてもよい。

【0027】

例3 ナノフェンシング(nano fencing): 架設ナノワイヤ(suspe

10

20

30

40

50

nded nanowire)

この例においては、垂直ナノワイヤおよび架設された水平窒化ケイ素ナノワイヤが、酸化ケイ素金型の鋭い凹形コーナーに生成された。この架設ナノワイヤは、コーナーリソグラフィを用いて、比較的長く、細く、かつ、かなり複雑な3次元構造を生成できることを例示するものである。

【0028】

垂直ナノワイヤを生成するため、適切かつ鋭い凹形コーナーを含む酸化ケイ素金型が製作された。プロセスが例示され、それに続いて、四角形金型のコーナーに生成された4つの垂直ワイヤを有する構造が例示される。最初に、四角形シリコンピラーが、マスク材料としてフォトリソグラフィを備えた深堀反応性イオンエッチング(DRIE)によって、エッチングされる。次に、レジストが剥ぎ取られ、ウェーハを酸化させ(950におけるウェット酸化)、酸化ケイ素金型(約400nmの厚さ)を形成する(図5a)。これらの条件下において、シリコンの凹形コーナーが、断面図によって例示されるように(図5b)先鋭化される(R. B. Marcus, T. T. Sheng, 「The oxidation of shaped silicon surfaces」, J. Electrochem. Soc., 129(1982), pp. 1278-1282を参照)。最後に、酸化ケイ素がマスクレス指向性RIEステップによって、上部から除去され(図5c)、そして、金型がSF₆プラズマ中における等方性RIEによってくり抜かれる(図5d)。これによって、金型加工が完了する。垂直ワイヤを生成するために、350nmの窒化ケイ素層がLPCVDによって成膜され、そして、高温のH₃PO₄中において83分間だけエッチバックされ、ワイヤが、凹形コーナーに残された。最後に、酸化ケイ素金型がBHF中において除去され、垂直ナノワイヤが、残った(図6)。垂直ナノワイヤは、金型の凹形コーナーにしか形成されず、したがって、それらのナノワイヤは、金型を除去した後に、支持構造の凹形コーナーにしか存在しないことに注意されたい。

【0029】

水平な架設ナノワイヤを付加するため、張り出した「屋根(roof)」が、金型に付加され、水平に走る凹形コーナーが生成される。金型の加工は、図7に示される。最初に、シリコンピラーが、酸化ケイ素および窒化ケイ素からなる2層をマスクとして使用して、DRIE(Boschプロセス)によってエッチングされる。次に、酸化ケイ素がBHF中においてエッチングされ、窒化ケイ素薄膜をアンダーカットする。そして、窒化ケイ素は、その窒化ケイ素が酸化ケイ素の上部にしか残らなくなるまで、高温のH₃PO₄中において薄化される。残されたマスク材料を用いて、LOCOSステップが実行される。窒化ケイ素を剥ぎ取り、かつ、酸化ケイ素を薄化した後、シリコンが、酸化ケイ素の窓を介して、SF₆プラズマ中において等方的にエッチングされる。図8は、典型的な金型構造のSEM写真を示す。その隣に示される断面図は、金型の凹形コーナーに存在する水平ナノワイヤの位置を示す。図9は、窒化ケイ素を共形的に成膜し(LPCVDによって350nmの厚さを有する)、それに続いて、この層を高温のH₃PO₄中において83分間だけ等方的に薄化し、そして、BHF中において金型を除去した後に形成された、結果的に得られる架設ナノワイヤ構造を示す。

【0030】

例4：調整可能なナノ開口を備えた窒化ケイ素(SiN)角錐万年筆を製作するための方法。

例2の場合と同様に、最初に、調整可能なナノ開口を備えたSiN角錐が生成される。それに続いて、構造材料をさらに2回だけ共形的に成膜することによって、かつ、これまでに成膜された構造層を犠牲エッチングすることによって、液体または気体のためのチャンネルが形成される。最後に、シリコン金型を除去した後、ナノ開口を備えた液体/気体供給チャンネルを含む自由懸垂逆角錐(free hanging inverted pyramid)が残る。

【0031】

図10~図24を参照すると、窒化ケイ素角錐万年筆を製作するための方法がさらに説

10

20

30

40

50

明される。

【0032】

図10：金型加工：単結晶シリコンにおける逆角錐が、異方性ウェットエッチングによって生成された。

【0033】

図11は、3つの層、すなわち、LPCVD-SiN、LPCVD-ポリSi、LPCVD-SiNの共形的成膜を示す。

【0034】

図12は、最後に成膜されたLPCVD-SiN層を等方的に除去することを示す。

【0035】

図13は、逆角錐の4つの傾斜リブにおいてLPCVD-SiNを除去するための1.23倍のオーバーエッチングを示す。

【0036】

図14は、残留LPCVD-SiNを反転マスクとして用いたLPCVD-ポリSiの部分的な酸化を示す(LPCVD-ポリSiの局所的酸化：LOCOS)。

【0037】

図15は、残留LPCVD-SiNを剥ぎ取るとを示す。

【0038】

図16は、LOCOS酸化物をマスク材料として用いたポリSiのウェットエッチングを示す。長さAは、エッチング時間によって調整されてもよい。

【0039】

図17は、LOCOS酸化物の剥ぎ取りを示す。

【0040】

図18は、ポリシリコンをエッチングマスクとして用いた、最初に成膜されたLPCVD-SiN層の等方性エッチングを示す。

【0041】

図19は、ポリシリコン層を剥ぎ取るとを示す。

【0042】

図20は、LPCVD-ポリSi(犠牲層)の共形的成膜を示す。

【0043】

図21は、LPCVD-SiN(液体/気体チャンネルのキャッピング層)の共形的成膜を示す。

【0044】

図22は、LPCVD-ポリSi層の犠牲エッチングを示し、液体/気体供給のためのチャンネルが残る。

【0045】

図23は、シリコン金型を除去することを示し、ナノ開口を備えた液体/気体供給チャンネルを含む自由懸垂逆角錐が残る。

【0046】

図24は、平面図であり、最終的な構造、すなわち、調整可能なナノ開口を備えたSiN角錐万年筆の平面図を示す。断面1-1は、図23を表す。図24-2)および図24-3)は、異なる断面を示す。

【0047】

NADIS(ナノスケール分配システム(nanoscale dispensing system))と比較した万年筆アプローチの利点は、多種多様なインク(また、より揮発性の高いインク)を使用することができること、および、最終的に複雑な流体給配システムを製作することができることである。一般的なつけペン技術と比較すれば、万年筆技術の考えられるいくつかの利点は、より多くの量のインクが利用可能であること、書き込み処理の相対湿度に対する依存性がより小さいこと、複数のインクが先端において混合されてもよいこと、インクが、場合によっては、書き込み中に交換されてもよいこと、

10

20

30

40

50

そして、例えば金属などの電気化学的成膜が可能であることである。従来技術によるプローブの断面図が、金の上に自己組織化された単分子層（ODT）の書き込み直線パターンとともに、図25に示される。図25からわかるように、書き込まれた特徴寸法は、依然として1μm程度である。これに関する説明は、おそらく局所的な「湿った」環境が、先端の近傍に生成されることであり、これは、Kelvin式によって説明されるように、比較的大きい曲率半径を備えたメニスカスをもたらす。基板および先端材料に対するインク接触角に依存して、これは、容易に、かなり大きなスポットを基板上にもたらし得る（図26（左側）は、このことを例示する）。メニスカスを局限することに基づいたストラテジーは、角錐の4つの側面上に存在する開口を使用することである。メニスカスは、図26（右側）に例示されるように、先端頂点に局限されることが予想される。液体は、角錐の内側から供給される。第2のアプローチは、ワイヤ角錐構造のワイヤ内に、または、ワイヤに沿って、液体を案内することである。この提案の範囲における最終的な目的は、線幅を1/10に減少させることであり、それによって、典型的には、サブ100nmの解像度を得ることである。本出願人は、現在、ナノ万年筆の応用に関して、Biophysical Engineering Group of prof. Subramaniam、および、Molecular Nanofabrication group of prof. Huskens（いずれも、Twente大学に存在する）と共同研究をしており、そのために、検査されるべき様々なインクおよび基板に関する知識が、このプロジェクトに利用可能である。

10

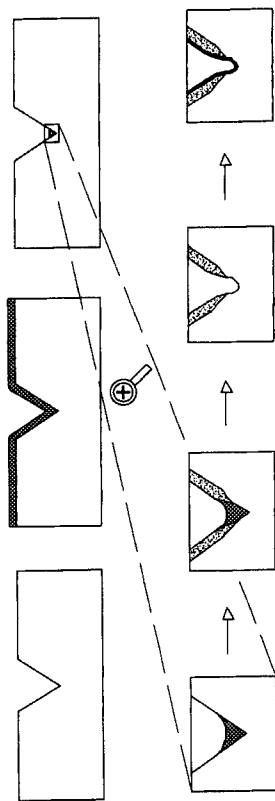
【0048】

20

上述した例においては、ナノリソグラフィーを必要としないナノサブ構造を備えた3次元ナノ構造のために加工プロセスが示された。本発明による方法は、また、ナノワイヤ（垂直な、また、水平に架設された）を生成することができ、また、走査型プローブ顕微鏡法に使用されるような角錐先端を改良するのに有効であることが示された。これは、バッチ式プロセスであるので、比較的安価である。

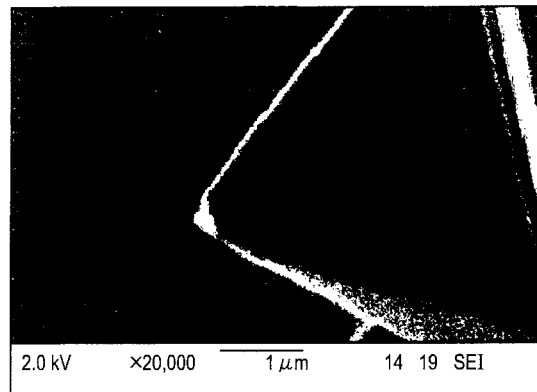
【図1】

【図2】



ナノスケール金属先端を含む酸化ケイ素角錐のための加工方式。

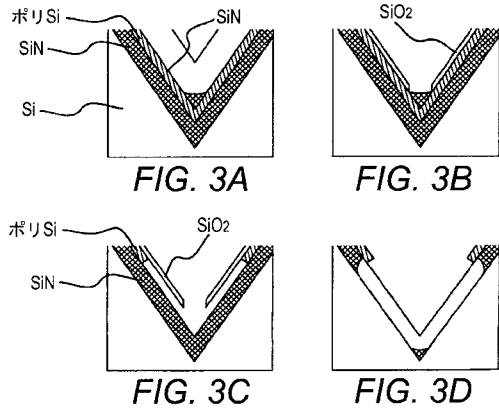
FIG. 1



クロム先端を含む酸化ケイ素角錐。

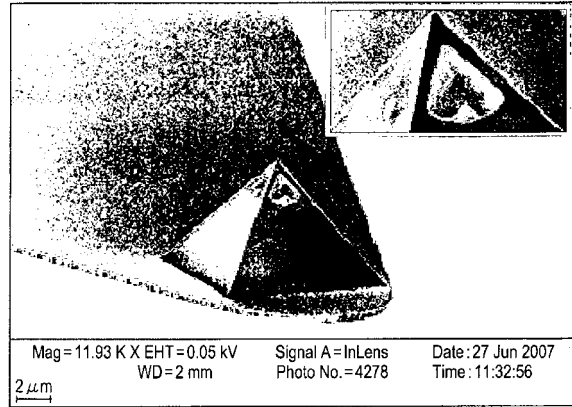
FIG. 2

【 図 3 】



ナノ開口を備えた窒化ケイ素角錐のための加工方式を可視化した図。

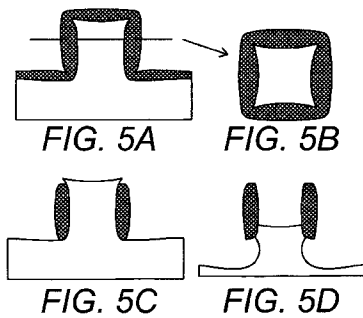
【 図 4 】



4つの側壁のすべてに開口を備えた窒化ケイ素角錐。

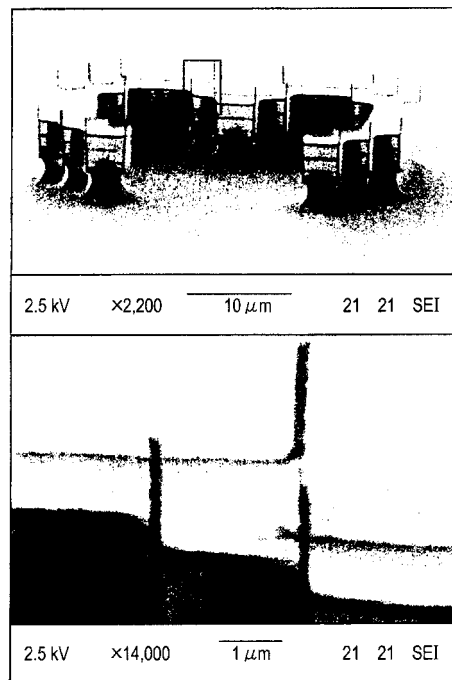
FIG. 4

【 図 5 】



垂直ナノワイヤのための金型加工。(a) シリコンピラーの形成および酸化。(b) コーナーの先鋭化を示す断面図。(c) 酸化ケイ素の異方性エッチング。(d) 金型構造のくり抜き。

【 図 6 】



(上側) コーナーリソグラフィーによって生成された垂直ナノワイヤを含む構造。ワイヤは金型の凹形コーナーにだけ形成されていることに注意されたい。(下側) いくつかの垂直ナノワイヤの拡大図。

FIG. 6

【図7】

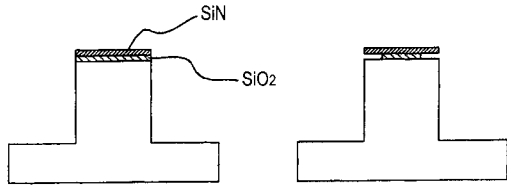


FIG. 7A

FIG. 7B

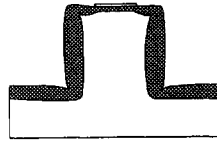


FIG. 7C

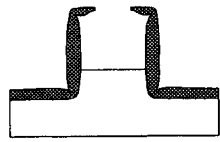
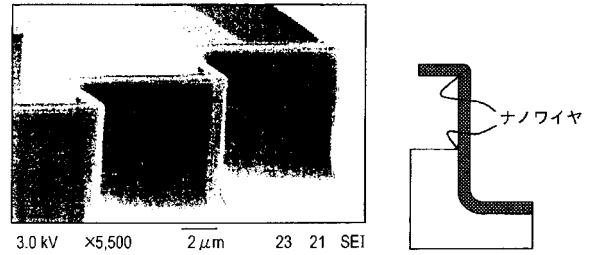


FIG. 7D

垂直ナノワイヤによって架設された水平ナノワイヤのための
 金型加工を示す図である。(a) シリコンエッチング。
 (b) 窒化ケイ素マスク層のアンダーカット。
 (c) 窒化ケイ素の薄化、および、それに続くLOCOSステップ。
 (d) 中空金型構造を形成するためのシリコンの等方性エッチング。

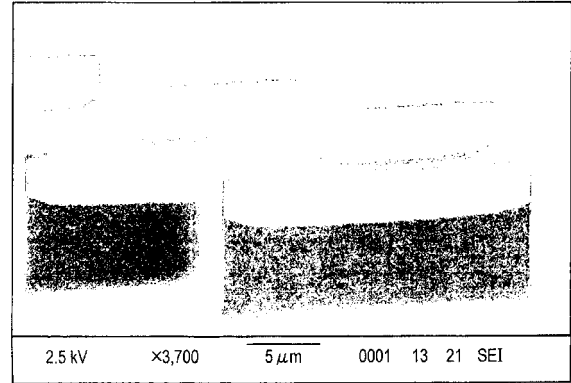
【図8】



3.0 kV ×5,500 2 μm 23 21 SEI
 酸化ケイ素金型。張り出した「屋根」に注意されたい。

FIG. 8

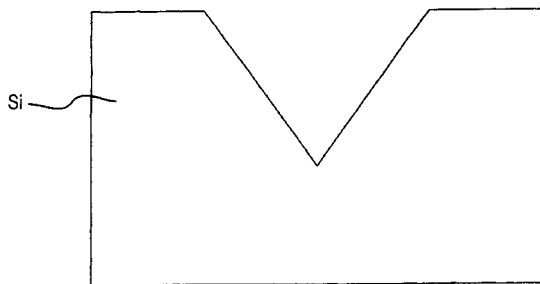
【図9】



コーナーリングラフィーによって生成された架設窒化ケイ素ナノワイヤ。

FIG. 9

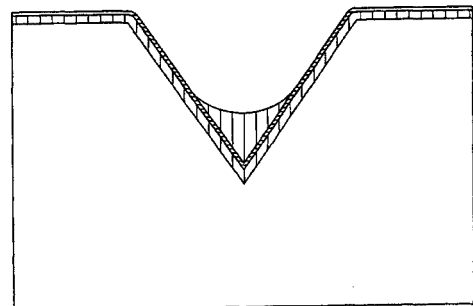
【図10】



金型加工：異方性ウェットエッチングによって
 生成された単結晶シリコンにおける逆角錐。

FIG. 10

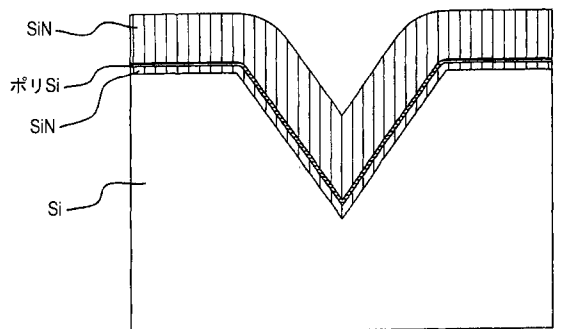
【図12】



最後に成膜されたLPCVD-SiN層の等方的な除去。

FIG. 12

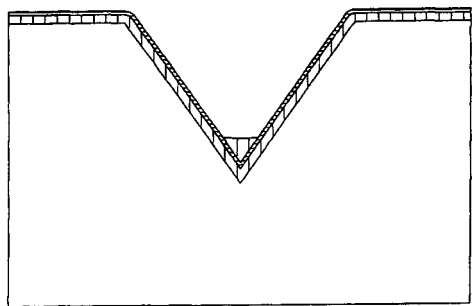
【図11】



3つの層、すなわち、LPCVD-SiN、
 LPCVD-ポリSi、LPCVD-SiNの共形的成膜。

FIG. 11

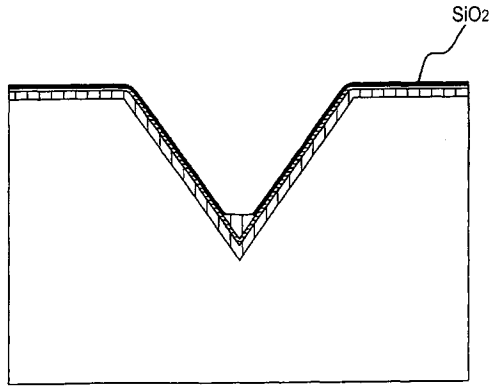
【図13】



逆角錐の4つの傾斜リブにおいてLPCVD-SiNを
 除去するための1.23倍のオーバーエッチング。

FIG. 13

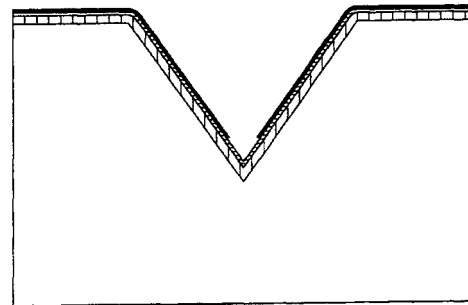
【図14】



残留LPCVD-SiNを反転マスクとして用いた
LPCVD-ポリSiの部分的な酸化
(LPCVD-ポリSiの局所的酸化: LOCOS)。

FIG. 14

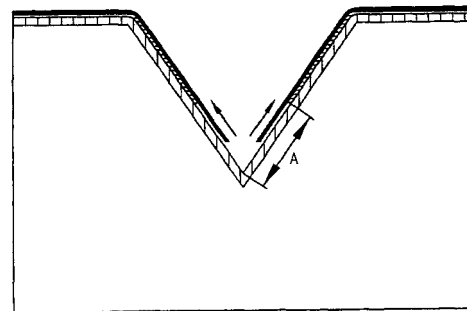
【図15】



残留LPCVD-SiNの剥ぎ取り。

FIG. 15

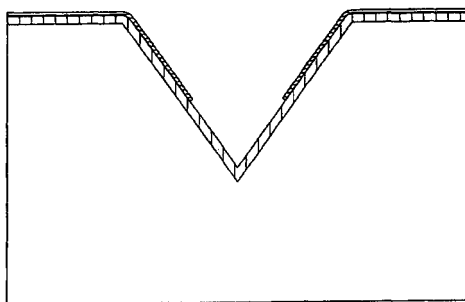
【図16】



LOCOS酸化物をマスク材料として用いたポリSiの
ウェットエッチング。長さAはエッチング時間によって
調整されてもよい。

FIG. 16

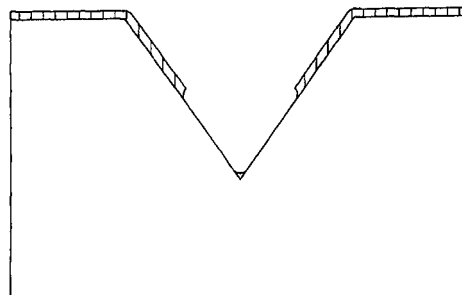
【図17】



LOCOS酸化物の剥ぎ取り。

FIG. 17

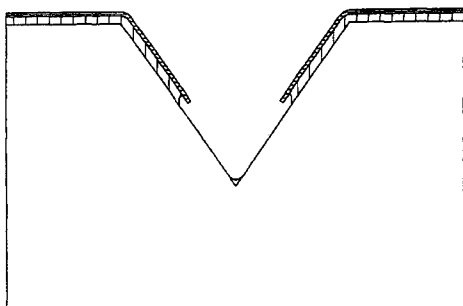
【図19】



LPCVDポリSi層の剥ぎ取り。

FIG. 19

【図18】



ポリシリコンをエッチングマスクとして用いた、
最初に成膜されたLPCVD-SiN層の等方性エッチング。

FIG. 18

【図20】

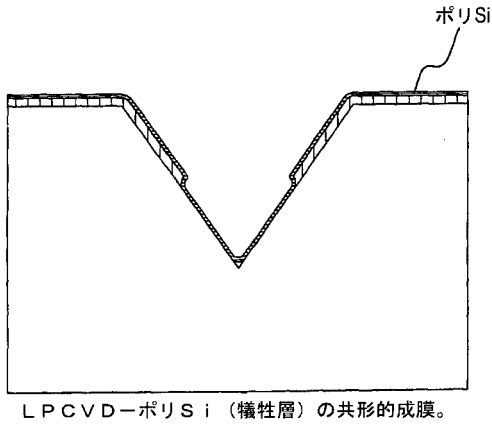


FIG. 20

【図21】

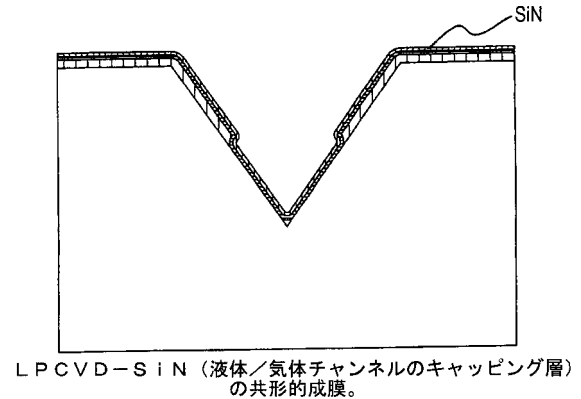


FIG. 21

【図22】

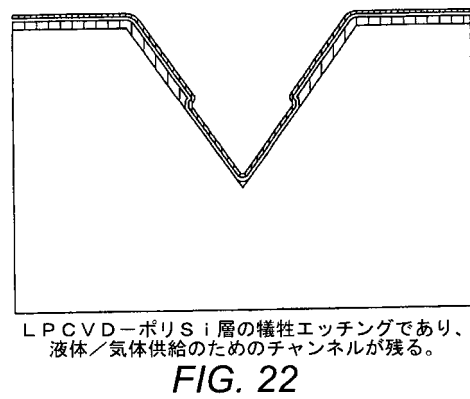


FIG. 22

【図23】

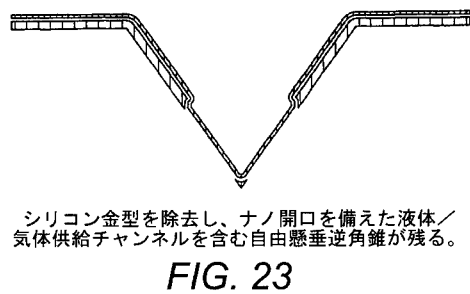
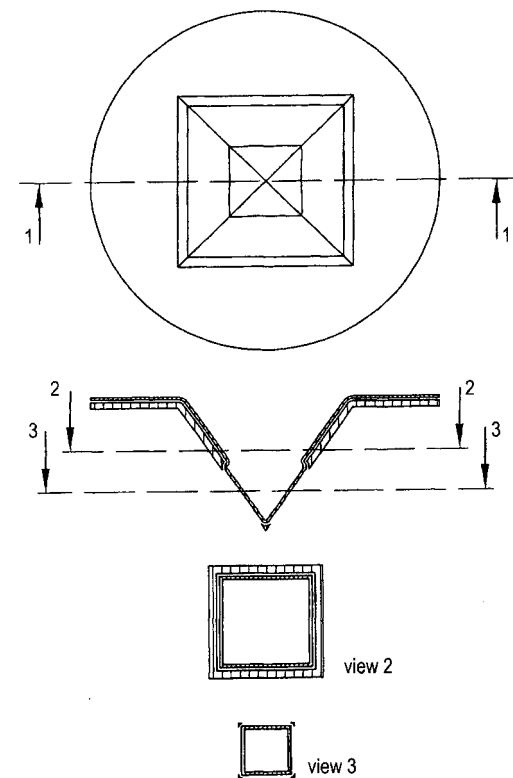


FIG. 23

【図24】



最終的な構造、すなわち、調整可能なナノ開口を備えたSiN角錐万年筆を示す平面図である。断面1-1は、図23のプロセスであるステップ14を示す。図24-2) および図24-3) は、異なる断面を示す。

FIG. 24

【図 25】

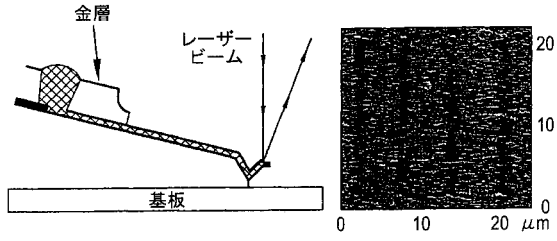


FIG. 25

【図 26】

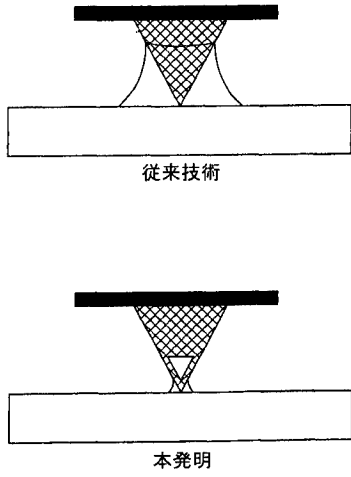


FIG. 26

フロントページの続き

- (74)代理人 100125380
弁理士 中村 綾子
- (74)代理人 100125036
弁理士 深川 英里
- (74)代理人 100142996
弁理士 森本 聡二
- (74)代理人 100154298
弁理士 角田 恭子
- (74)代理人 100162330
弁理士 広瀬 幹規
- (72)発明者 ベレンスコット, ヨハン・ウィレム
オランダ国, エヌエル 7 1 0 6 セーカー ウィンテルスワイク, イレベルフディーク 3
- (72)発明者 タス, ニールス・ルーロフ
オランダ国, エヌエル 7 5 1 3 ベーエル エンスヘーデ, ワルデックストラート 2 7

審査官 阿部 知

- (56)参考文献 特開2001-062791(JP, A)
特開平11-066650(JP, A)
特開2001-116678(JP, A)
特開2004-239704(JP, A)
特開平06-267403(JP, A)
特開平06-117849(JP, A)
SARAJLIC E, FABRICATION OF 3D NANOWIRE FRAMES BY CONVENTIONAL MICROMACHINING TECHNOLOGY, INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOLID-STATE SENSORS, ACTUATORS AND MICROSYSTEMS, 米国, IEEE, 2005年 6月 5日, V1, P27-30

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 1 Q 1 0 / 0 0 - 9 0 / 0 0

- (54)【発明の名称】ナノサブ構造を有する3次元ナノ構造を製作するための方法、および、この方法によって得ることのできる金属先端を有する絶縁角錐、ナノ開口を有する角錐、および、水平および/または垂直なナノワイヤを有する角錐