

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101156228 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 200680011497. 0

(22) 申请日 2006. 09. 05

(30) 优先权数据

10-2005-0099585 2005. 10. 21 KR

10-2006-0072981 2006. 08. 02 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 10. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2006/003517 2006. 09. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02007/046582 EN 2007. 04. 26

(73) 专利权人 美可生物医学有限公司

地址 韩国大田广域市儒城区鱼隐洞 52 号韩国生命工学研究院生物创业大厦 201

(72) 发明人 郑凤铉 金常圭 朴惠贞

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 郑小粤

(51) Int. Cl.

H01L 21/302 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2005/069001 A1, 2005. 07. 28, 说明书第 40 页倒数第一段到第 45 页第 2 段, 第 47 页倒数第一段到第 49 页第 1 段、附图 3-10, 13.

审查员 闫东

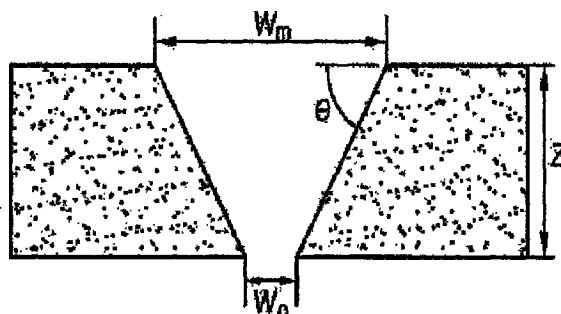
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 7 页

(54) 发明名称

一种制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法, 和用这种方法制作的纳米间隙和纳米间隙传感器。本发明涉及的这种制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法, 能够通过运用了半导体制造工艺的各向异性刻蚀实现。通过本发明中的方法, 纳米间隙和纳米间隙传感器能够被简单和廉价地大量生产。



$$W_m = W_o + 2Z \cot(\theta)$$

1. 一种制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,包括:

- (1) 在基片上沉积掩模材料;
- (2) 在所述沉积的掩模材料上施用光刻胶;
- (3) 使所施用的光刻胶显影;
- (4) 通过去除所述掩模材料,曝光所述基片要被刻蚀的部分;
- (5) 使用刻蚀剂各向异性地刻蚀所述基片的被曝光的部分,以在所述基片上形成 V 形截面,因此在所述基片上形成具有 V 形截面的纳米间隙;
- (6) 对所述纳米间隙进行氧化处理;
- (7) 在所述纳米间隙上沉积金属;和

(8) 通过光电操作在所述纳米间隙的两侧壁上形成电极,所述分析对象被附在所述电极上;

其中,利用下述等式 1,通过确定所述基片的厚度和所述掩模材料的图案的宽度来调节所述纳米间隙的大小:

[等式 1]

$$w_m = w_0 + 2 \cotan(\theta) \times z$$

其中 z 为所述基片的厚度, θ 为刻蚀角度, w_m 为所述掩模材料图案的宽度,并且 w_0 为所述纳米间隙的宽度。

2. 如权利要求 1 所述的制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,其中所述的金属是金、银、铬、钛、铂、铜、铝、钯或者其合金。

3. 如权利要求 1 所述的制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,其中所述的沉积金属利用电子束沉积完成。

4. 如权利要求 1 所述的制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,进一步包括:形成电极后的钝化处理。

5. 如权利要求 4 所述的制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,其中所述钝化处理是,在所述纳米间隙传感器的传感部分之外的其他部分上,沉积 Al_2O_3 或者 SiO_2 的过程。

6. 如权利要求 4 所述的制作用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器的方法,其中所述钝化处理利用电子束沉积来完成。

7. 如权利要求 1 所述的方法制作的用于检测分析对象的分子特性的纳米间隙传感器,其中所述分析对象被直接附着于纳米间隙中形成的电极的表面,或者所述分析对象通过联结体附着于纳米间隙中形成的电极的表面,所述分析对象为细胞、DNA、蛋白质、抗原或者抗体,或者酶或酶底物。

8. 如权利要求 7 所述的纳米间隙传感器,其中还包括附着在所述纳米间隙传感器的电极上的联结体,所述联结体位于所述分析对象和所述电极之间。

9. 如权利要求 7 所述的纳米间隙传感器,其中所述抗原为 PSA,一种前列腺癌症标志物。

10. 如权利要求 9 所述的纳米间隙传感器,其中还包括用来键合抗体的联结体,所述联结体被附着于所述传感器的所述电极的表面。

11. 如权利要求 10 所述的纳米间隙传感器,其中所述用来键合抗体的联结体是蛋白

质 -G, 所述蛋白质 -G 的一个 N- 末端被半胱氨酸标记, 或所述联结体是蛋白质 -G 的片段, 所述蛋白质 -G 的片段包括所述蛋白质 -G 的抗体键合区域。

12. 如权利要求 11 所述的纳米间隙传感器, 其中所述联结体是一个包括蛋白质 -G 的 B1 和 B2 区域的片段, 所述蛋白质 -G 的 N- 末端被三个半胱氨酸标记。

13. 如权利要求 10 所述的纳米间隙传感器, 所述抗体与所述用来键合抗体的联结体彼此键合在一起。

14. 如权利要求 10 所述的纳米间隙传感器, 其中所述电极由金制成。

一种制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法,尤其是一种利用半导体制造工艺,以低成本制作纳米间隙和纳米间隙传感器的简单方法,使纳米间隙的位置和宽度容易调整。

背景技术

[0002] 一般而言,纳米间隙可用于电极,由此纳米间隙可以被用来研究纳米级结构的电学特性,或者被用作传感器,以便测量化学材料或生物材料中的微量。尤其,在测量分子水平的电学特性变化时,必需使用纳米间隙。

[0003] 最近,一种利用电迁移现象在金属丝预定位置形成间隙的方法 (Appl. Phys. Lett 75, 301),一种利用电子束光刻制作纳米间隙的方法 (Appl. Phys. Lett 80, 865),一种先形成相对大的间隙,再利用电化学沉积方法缩小间隙的方法 (Appl. Phys. Lett 86, 123105),一种利用荫罩板制作纳米间隙的方法 (U. S. Patent No. 6, 897, 009) 等,已经被作为制作纳米间隙的方法提出。

[0004] 然而,在利用电迁移现象在金属丝预定位置形成间隙的方法中,准备具有几十到几百纳米线宽的金属丝,产生流经金属丝的电流,由此金属丝中的原子逐渐移动从而使金属丝的预定部分断开,由此形成具有几纳米宽度的间隙。要精确控制纳米间隙的位置和大小是困难的。

[0005] 还有,在采用电子束光刻制作纳米间隙的方法中,所述方法是利用电子束直接制作图案的方法,能够获得精确的纳米间隙,但是难以大量制作纳米间隙。

[0006] 还有,公开号为 10-2004-0082418 的韩国专利中公开了一种通过在第一电极的一侧放置间隔装置,形成第二电极,然后去除所述间隔装置以形成纳米间隙电极的方法。然而,这种方法的缺点在于处理过程复杂,调节纳米间隙宽度困难,并且,不可能同时形成大量的纳米间隙电极。

[0007] 还有,在采用在电化学沉积方法形成纳米间隙的方法中,金属电极被相对大的间隙彼此分开放置,形成于预定基片上,导电终端连接于金属电极图案,整个基片被浸入电解质溶液中,之后在其上施加电压,以便电极层沉积于金属电极图案的表面,结果电极层变厚以便逐渐减少间隙的宽度,从而在其中形成纳米间隙,此处理过程复杂,并且难于调节纳米间隙大小。

[0008] 还有,在采用荫罩板制作纳米间隙的方法中,放置如纳米管的纳米结构,其后在纳米结构上沉积金属材料,由此形成和纳米结构相同大小的纳米间隙,所形成的纳米间隙大小由纳米结构决定,并且难以在期望位置形成纳米间隙。

[0009] 因此,在考虑尝试利用传统的半导体制造工艺生产纳米间隙时,经济和有效的大量生产纳米间隙是困难的。由此,对例如单分子、纳米粒子,蛋白质和 DNA 等纳米级材料,使用纳米间隙对其电学特性的直接评估和分析等受到限制。然而,由于半导体制造工艺的持续进步,纳米级材料能够被用具有纳米间隙的电极处理。如果采用这一工艺,便能够测量单

分子或纳米粒子的物理和电学特性,比如电导率等。而且,通过控制流经分子的电流,已发展出纳米级的电子器件,例如纳米级整流器和纳米级晶体管。此外,对于生物技术研究,例如用于观察蛋白质、DNA 等在被置于具有纳米级间隙的电极之间并被施加药物时,其电学特性的变化的生物设备,已经在迅速的进步。这种在分子电子器件,生物设备等发展中的重要技术,是一种形成金属纳米间隙的技术,其中所述金属纳米间隙具有纳米级间隙,能够在期望位置固定纳米级材料。

[0010] 由此,在相关技术领域仍然存在的技术问题是,没有能方便、经济和有效的制作纳米间隙的方法。

[0011] 公开内容

[0012] 技术问题

[0013] 因此,本发明被用来解决上述问题,本发明的目的是提供一种利用半导体制造工艺,低成本方便地制作纳米间隙的方法。

[0014] 本发明的另一个目的是,利用上述方法所构造的纳米间隙,提供一种制作纳米间隙传感器的方法,用于研究纳米级材料的物理和化学特性。

[0015] 本发明更进一步的目的是,利用上述纳米间隙和制作纳米间隙传感器的方法,提供一种可以用来大量生产具有预定大小的纳米间隙传感器的方法。

[0016] 本发明还有另一个目的是利用通过上述方法制作的纳米间隙传感器,提供一种观察纳米级材料的电学和化学特性的方法。

[0017] 附图简述

[0018] 图 1 为流程示意图,显示了根据本发明的一个实施例,制作纳米间隙传感器的过程;

[0019] 图 2 为示意图,阐明了根据本发明的方法,基于硅厚度和掩模图案宽度进行数值计算来确定间隙大小(宽度),以制造纳米间隙传感器;

[0020] 图 3 为截面视图,显示了根据本发明的一个实施例,制作纳米间隙传感器的每一步处理过程;

[0021] 图 4 为示意图,阐明了氧化处理中,二氧化硅在纳米间隙上的形成;

[0022] 图 5 为示意图,显示了氧化处理后间隙尺寸减小;

[0023] 图 6 为通过本发明的制作纳米间隙的方法所获得的纳米间隙的电子显微照片;

[0024] 图 7 为显示了图 6 中纳米间隙的间隙大小的电子显微照片;

[0025] 图 8 为纳米间隙的电子显微照片,其中可以比较根据本发明的制作纳米间隙的方法所制作的纳米间隙中,氧化处理之前和氧化处理之后的间隙大小;

[0026] 图 9 为一种状态示意图,其中,通过将抗体附着到根据本发明所述方法制作的纳米间隙传感器上而检测抗原;

[0027] 图 10 为利用纳米间隙传感器后测得的实验结果图。

[0028] 附图要素描述

[0029] 10 :硅基片

[0030] 20 :掩模材料

[0031] 30 :光刻胶

[0032] 40 :埋层二氧化硅

[0033] 50 :电极材料

[0034] 60 :钝化材料

[0035] 最佳方式

[0036] 为完成上述目的,本发明一方面提供了一种制作纳米间隙的方法,包括各向异性地刻蚀基片。

[0037] 优选地,为了在基片上形成V形截面(V凹槽),基片的各向异性刻蚀包括干法刻蚀或者湿法刻蚀基片。更为优选地,基片的各向异性刻蚀包括使用能够实现各向异性刻蚀的蚀刻剂的湿法刻蚀。

[0038] 作为优选实施例,本发明公开了一种制作纳米间隙的方法,该方法使用能够实现各向异性刻蚀的蚀刻剂来进行湿法刻蚀硅基片,但是本发明并不局限于此。在各向异性刻蚀中,用来制作纳米间隙的基片可以是硅基片,氧化硅基片,玻璃基片,陶瓷基片或者金属基片。金属基片可由金,银,铬,钛,铂,铜,钯,ITO(铟锡氧化物),或者铝组成。如相关技术领域中所熟知,可以利用上述任意基片制作纳米间隙,并且,通过干法或者湿法各向异性刻蚀,能够在其上制作纳米间隙。尤其是,制作纳米间隙的方法是利用半导体制造工艺完成的。

[0039] 在半导体制造工艺中,通过化学刻蚀形成图案的方法,在硅基片上形成所需的电子线路,已经被广泛利用于相关技术领域。在这种情况下,依照刻蚀硅基片的方式不同,刻蚀被分为各向同性刻蚀或者各向异性刻蚀。各向同性刻蚀或者各向异性刻蚀可以根据硅基片的种类和用来刻蚀的蚀刻剂的种类进行调整。在本发明中实现了通过各向异性刻蚀方法制作纳米间隙的方法,以作为形成纳米间隙的方法。

[0040] 一般而言,在相关技术领域,术语“纳米间隙”是指具有范围在几纳米到几十或者几百纳米的宽度的“间隙”,但是其大小并未被限制到任何明确的范围中。如以下所详细描述,这样的纳米间隙一般被用作纳米间隙传感器,通过在纳米间隙上形成电极,利用生物器件来评估纳米级分子的特性或者分析细胞,DNA,蛋白质,或者抗原-抗体复合物。通过本发明,如以下所详细描述,根据分析对象,通过调节在硅基片上掩模图案的大小,纳米间隙期望宽度可以被容易并且多样地调节。

[0041] 根据本发明的优选实施例,如上所述,运用半导体制造工艺中的各向异性刻蚀方法,能够在低成本条件下容易地制作纳米间隙。而且,使大量生产纳米间隙成为可能。

[0042] 术语“各向异性刻蚀”指一种刻蚀方法,由于相较于基片的其它端面,基片的特定端面被刻蚀的更快,使刻蚀形状具有方向性,并且,本发明中使用的术语“各向异性刻蚀”指一种使基片具有V形截面的刻蚀方法。相对照地,术语“各向同性刻蚀”指一种刻蚀方法,其中由于基片在所有方向上都被以相同速度刻蚀,刻蚀基片所形成的纳米间隙的两边侧壁都和基片平面垂直。因此,在各向异性刻蚀情况下,被实际刻蚀在基片上的部分(间隙)宽度,相比于各向同性刻蚀情况下要窄很多,所以能够容易地形成纳米级间隙。

[0043] 硅具有两个属性,即各向同性刻蚀和各向异性刻蚀,各向同性刻蚀在所有晶向上具有相同速度,各向异性刻蚀根据晶向具有不同速度。所有种类的多晶硅和非晶硅展现为各向同性属性,但是单晶硅根据刻蚀溶液,能够展现不同的属性,如各向同性和各向异性。同时,<100>,<110>,<111>型硅基片作为普遍出售的硅基片,被熟知和频繁应用于相关技术领域。在此之中,本发明中所要求的,各向异性刻蚀能够形成V形截面的,是<100>型硅

基片。因此,依照本发明制作纳米间隙时,优选使用这种能够遵循各向异性刻蚀的硅基片。然而,在本发明的方法中,只要利用各向异性刻蚀能够使硅基片形成 V 形截面,任意种类的硅基片可以被应用,并不局限于<100>型硅基片。

[0044] 在相关技术中被普遍所知的各种蚀刻剂都可以被用作完成本发明的利用湿法刻蚀进行各向异性刻蚀基片的材料。这些蚀刻剂,是用来完成各向异性刻蚀的化合物,能够通过向异丙醇水溶液中添加 KOH(氢氧化钾)制造,并且,TMAH(四甲基氢氧化铵)和 EDP(乙二胺邻苯二酚)中的任意一个可以被用作蚀刻剂。在这些蚀刻剂以外,在相关技术领域,如半导体制造技术领域能够被用来完成各向异性刻蚀的任意蚀刻剂,可以被用来完成如本发明中的各向异性刻蚀。

[0045] 同时,特别的,被应用于本发明的,在硅基片上形成纳米间隙的传统半导体制造工艺可以包括以下步骤:在硅基片上沉积掩模材料;在沉积的掩模材料上应用光刻胶;通过进行紫外线曝光使所应用的光刻胶显影;通过去除掩模材料,曝光要被刻蚀的部分基片,并去除残留光刻胶;通过各向异性刻蚀硅基片得到 V 形截面(V 凹槽)来形成纳米间隙。

[0046] 在上述过程中,在硅基片上沉积掩模材料可为如下步骤:基于由硅基片厚度和期望纳米间隙大小(宽度)计算得到掩模图案大小(宽度),在硅基片上沉积掩模材料。即,在具有预定厚度(z)的硅基片上,期望纳米间隙即宽度(W_0)被确定后,在硅基片上沉积的掩模材料的图案宽度(W_m)由以下等式确定:

[0047] [等式 1]

$$[0048] \quad W_m = W_0 + 2 \cotan(\theta) \times z$$

[0049] 其中,根据硅基片,刻蚀角度(θ)被预先设置为一个预定值。

[0050] 利用上述等式通过调节硅基片的厚度(z)和掩模材料图案的宽度(W_0),能够容易地调节如本发明所述的,在硅基片上制作的纳米间隙的宽度。

[0051] 不能被例如 KOH, TMAH 或者 EDP 刻蚀剂刻蚀的用于上述硅基片各向异性刻蚀的材料优选用作沉积在硅基片上的掩模材料。氮化硅(Si_3N_4)可以被优选用作掩模材料。然而,掩模材料并不局限于此,相关技术领域中所熟知并使用的任何材料,例如 SiO_2 ,都可以被用作掩模材料。

[0052] 如相关技术领域中所熟知,使应用于掩模材料上的光刻胶显影的步骤,优选利用紫外线曝光完成。去除掩模材料的步骤,如相关技术领域中所熟知,利用 RIE(反应性离子刻蚀)方法完成,通过此方法,曝光要被刻蚀的部分。其后,通过光阻脱模处理,能够去除残留光刻胶。如在相关技术领域中所普遍使用,光阻脱模处理包括以下步骤:通过浸入丙酮中溶解光刻胶,用甲醇清洗,再用蒸馏水清除光刻胶。

[0053] 在去除掩模材料和残留光刻胶后,通过各向异性刻蚀硅基片,能够形成本发明所述的纳米间隙,其中优选使用能够使各向异性刻蚀具有 V 形截面(V 凹槽)的蚀刻剂。在此情况下,如上所述,本发明方法可以包括利用能够完成各向异性刻蚀的蚀刻剂刻蚀硅基片的步骤,但并不仅限于此。即,对于本领域的熟练技术人员显而易见的是,本发明所述的纳米间隙,能够利用相关技术领域中所熟知的方法,通过刻蚀硅基片来制作,以具有 V 形截面,例如利用 O_2 或者 CF_4 气体的干法刻蚀方法。因此,各种修改、增加和替换被包括在本发明的范围和精神中。在此情况下,用于本发明中的基片优选但不局限于<100>型硅基片。

[0054] 通过上述过程,在硅基片上的纳米间隙形成之后,本发明所述制作纳米间隙的方

法优选进一步包括从硅基片去除残留掩模材料的步骤。从硅基片去除残留掩模材料的步骤,优选通过使用 HF 的湿法刻蚀方法来完成,但并不仅限于此。通过利用任何普遍使用的湿法刻蚀或者干法刻蚀的方法,均可以去除残留掩模材料。同时,当所使用的硅基片为 SOI(绝缘体上硅结构)晶片时,作为优选,本发明所述制作纳米间隙的方法进一步包括,在形成纳米间隙之后,通过湿法或者干法刻蚀的方法,伴随着去除残留掩模材料的过程,去除埋层二氧化硅(SiO_2)的过程。在此情况下,残留材料和埋层二氧化硅可以通过使用 HF 的湿法刻蚀方法去除。

[0055] 优选地,本发明所述制作纳米间隙的方法进一步包括氧化处理的步骤,所述氧化处理是一种在从硅基片上去除残留掩模材料之后,缩小纳米间隙(宽度)的过程。如附图 5 所示,通过上述过程制作的纳米间隙宽度,通过氧化处理能够被进一步缩小。完成氧化处理后,如附图 4 所示,产生了在硅基片上形成二氧化硅(SiO_2)的效果,并由此缩小纳米间隙的宽度。氧化处理可以通过高温下炉内的干法氧化完成,例如,温度大约为 1000°C ,也可以通过湿法氧化完成,其中迅速形成大量二氧化硅,并由此缩小纳米间隙。湿法氧化处理需要的处理时间比干法氧化处理少。相对照地,干法氧化处理得到的纳米间隙密度比湿法氧化处理得到的纳米间隙密度高。在干法氧化处理中,通过注入氧气使硅原子(Si)和氧气(O_2)反应,形成二氧化硅(SiO_2)。相对照地,在湿法氧化过程中,利用水蒸气使硅原子(Si)和水分子(H_2O)反应,形成二氧化硅(SiO_2)和氢气(H_2)。

[0056] 在另一方面,本发明公开了一种利用通过本发明的纳米间隙制作方法所制造的纳米间隙,制作纳米间隙传感器的方法。尤其是,制作纳米间隙传感器的方法包括在基片上沉积绝缘材料的步骤,在所述基片上形成由以上方法制作的纳米间隙,并形成纳米间隙电极。

[0057] 如上所述,本发明所述纳米间隙可作为生物传感器应用,通过在纳米间隙之间放置实体生物样本或者未必是呈现出实体的生物样本,例如纳米级分子,纳米级细胞或者抗原-抗体,用以检测生物样本的分子特性。因此,通过在纳米间隙上形成作为传感器的电极和附加完成钝化过程的处理,实现本发明所述的纳米间隙传感器的功能。

[0058] 在纳米间隙上形成电极的方法中,通过沉积用作电极的金属和光电操作,能够形成电极。在此情况下,光电操作包括以下步骤,应用光刻胶,根据掩模图案利用紫外线曝光形成光刻胶显影,去除形成电极的金属,并去除光刻胶显影。用来形成电极的金属并不因此受到局限,只要其具有导电性,并且作为优选的是金,银,铬,钛,铂,铜,铝,钼,ITO 或者它们的合金。电子束沉积法是用作金属沉积处理的优选方法,其中的电子束具有长平均自由程。

[0059] 在金属沉积处理之后,还可以进一步利用如 Al_2O_3 或者 SiO_2 的材料,对纳米间隙传感器中用作传感器以外的其它部分进行钝化处理。钝化处理中,由于材料并不与在纳米间隙传感器中用作传感器部分以外的其他部分附着,在利用纳米间隙传感器测量时,小样本即已足够。甚至在钝化处理中,电子束沉积方法可以如在金属沉积处理中那样被应用,其中所述电子束具有长平均自由程。除上述材料以外,是绝缘材料并且用其能够实现电子束沉积的其他材料,均可以被用作钝化材料。

[0060] 再进一步而言,本发明提供了一种用上述方法制作的纳米间隙传感器。

[0061] 本发明所述纳米间隙传感器中,纳米间隙传感器包括电压-电流特性,并且能够为电学,化学,电化学或者生物分析,检测由对象浓度引起的电流变化,或者检测发生在被分析的纳米级对象和特定键结构之间的键合结果的情况,其中特定键结构能在电压-电流

特性上产生可检测到的变化。

[0062] 术语“纳米级分析对象”指细胞, DNA, 蛋白质, 抗原-抗体或者酶底复合物, 或类似物质。由此, 本发明所述纳米间隙传感器优选用作生物传感器。在此情况下, 纳米间隙传感器能够基于分析对象的不同而做各种修改。例如, 当分析 DNA 分子时可以采用纳米间隙传感器, 通过将两端带有巯基的 DNA 固定到电极上, 然后在其上固定一个金粒子等, 所述 DNA 可以被附着在其上以便分析。进一步地, 当分析蛋白质时, 纳米间隙传感器可以被应用, 通过在电极上覆盖玻璃, 聚合物, 或者陶瓷涂层, 将如半胱氨酸的联结体附着到电极的曝光部分, 并且由此附着蛋白质以分析。进一步地, 当分析抗原-抗体反应时, 纳米间隙传感器可以被应用, 通过键连特定抗体到上述联结体, 之后将特定抗原键连到其上。如此, 在本发明所述的纳米间隙传感器中, 基于分析对象, 本领域的熟练技术人员可以对纳米间隙传感器做各种修改, 这些修改包括在本发明的范围中。

[0063] 同时, 在本发明所述纳米间隙传感器中, 分析对象, 如抗体, 不论是否通过联结体, 都能够被直接附着于纳米间隙中形成的电极的表面。相形之下, 在传统纳米间隙传感器中, 应用的测量方法是, 将分析对象附着于组成纳米间隙传感器的两电极之间的底部。在本发明所述纳米间隙传感器中, 也可以将分析对象附着于组成纳米间隙传感器的两电极之间的底部。然而, 如前所述, 通过直接附着分析对象到电极上, 能够更容易地固定要测量的分子, 并且相比于传统纳米间隙传感器, 所需分析样本的数量减少。由此, 本发明所述的纳米间隙传感器, 具有分析对象能被直接附着于纳米间隙电极上的形式, 于传统纳米间隙传感器相比更为有用。

[0064] 再进一步而言, 本发明提供了一种利用纳米间隙传感器分析的方法, 分析纳米级材料的特性和它们的电学和化学属性, 所利用的纳米间隙传感器依照本发明的上述方法制作。

[0065] 在下文中, 将参考附图, 详细描述根据本发明的一个具体实施例的利用硅基片制作纳米间隙传感器的方法。

[0066] 图 1 为流程示意图, 示出了根据本发明的一个实施例, 制作纳米间隙传感器的处理过程, 图 2 为数值计算示意图, 显示了本发明中为制作纳米间隙传感器, 基于硅厚度和掩模图案宽度来确定间隙大小(宽度), 图 3 为截面示意图, 示出了根据本发明的一个实施例, 制作纳米间隙传感器的每一步处理过程, 图 4 为阐明了氧化过程中纳米间隙上二氧化硅形成的视图, 图 5 为显示了氧化过程后间隙尺寸减小的视图。

[0067] 首先, 如图 2 所示, 基于掩模图案的大小, 掩模材料 20 被沉积在硅基片 10 上, 其中掩模图案的大小由硅基片 10 的厚度和期望纳米间隙(S10)的大小计算得到(如图 3(a))。在纳米间隙传感器中, 硅基片的厚度并不受特殊的限制, 只要硅基片足够坚固能允许金属在其上沉积。如上所述, <100> 型硅基片能够被各向异性刻蚀, 优选使用其作为硅基片 10。

[0068] 如上所述, 优选氮化硅(Si_3N_4) 薄膜或者 SiO_2 , 它们不会被用于各向异性刻蚀的蚀刻剂(如 KOH, TMAH 或 EDP) 刻蚀, 被用作掩模材料 20 沉积于硅基片 10 上。

[0069] 通过步骤 10(S10) 掩模材料 20 被沉积于硅基片 10 上, 之后在沉积掩模材料 20(S20) 上应用光刻胶 30(如图 3(b))。通过完成紫外线(UV) 曝光(S30), 使应用于掩模材料 20 上的光刻胶 30 显影(如图 3(c))。通过利用 RIE(反应性离子刻蚀) 去除掩模材料 20, 曝光硅基片中需要被刻蚀的部分, 并且去除残留光刻胶 30(S40)(如图 3(d))。

[0070] 其后,利用蚀刻剂(S50),通过各向异性刻蚀硅基片 10,形成具有 V 形截面的纳米间隙(如图 3(e))。在此情况下,通过用硅基片 10 厚度除以刻蚀率,能够计算刻蚀所需时间。

[0071] 在通过各向异性刻蚀硅基片 10 形成纳米间隙之后,去除硅基片 10 上的残留掩模材料 20 和埋层二氧化硅 40(如图 3(f))。在此情况下,通过 HF 湿法刻蚀,是完成去除残留掩模材料 20 和埋层二氧化硅 40 的优选处理过程,但是并不局限于此。

[0072] 其后,进行氧化过程(S70)以缩小纳米间隙大小。图 5 为显示了通过氧化处理,纳米间隙缩小的状态视图。当完成氧化过程后,如图 4 所示,形成了二氧化硅(SiO_2)。为了通过迅速形成大量二氧化硅,来缩小纳米间隙,优选通过湿法氧化法完成。

[0073] 在完成纳米间隙之后,形成了作为传感器的电极,然后进行钝化过程。通过金属沉积形成电极,所述金属通过光电操作,被沉积在纳米间隙的两侧壁上。因为电子束沉积方法的平均自由程长,所以用所述方法作为沉积金属和沉积钝化材料的优选方法,在金属沉积完成后,沉积钝化材料也通过所述方法完成钝化过程。用于形成电极的金属并不局限于所述实施例,只要求金属具有导电性,同时,作为优选的金属是金,铂,铜或者它们的合金。

[0074] 在下文中,参考优选实施例,本发明将被详细描述。然而,本发明并不局限于下述实施例,并且所述实施例对于本领域的熟练技术人员是显而易见的,而且可能有各种修改,但均被包括在本发明的范围和精神中。

[0075] 发明方式

具体实施例

[0076] 具体实施例 1:纳米间隙的形成

[0077] 准备具有 $500\text{ }\mu\text{m}$ 厚度和 4 英寸大小的硅基片,和用作蚀刻剂的 KOH。如图 2 所示, θ 的值为大约 54.6° (理论值为 54.74°)。因此, θ 值和硅基片的厚度均已被确定,由此利用图 2 中的等式,光掩模的厚度被确定为 $714\text{ }\mu\text{m}$,所以准备具有以上厚度的长矩形光掩模。

[0078] 将只能被用作蚀刻剂的 KOH 轻微刻蚀的 Si_3N_4 ,沉积在准备好的硅基片上,沉积厚度为 200nm ,利用了 LPCVD(低压化学气相沉积法)。其后,在沉积的 Si_3N_4 上施加厚度为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的光刻胶(AZ5214E,由美国 Clariant 有限公司制造),其后通过进行紫外线曝光,使所应用的光刻胶显影。

[0079] 其后,去除具有矩形图案的光刻胶,并且通过反应性离子刻蚀去除 Si_3N_4 ,从而,通过 KOH 将基片中要被刻蚀的部分曝光。

[0080] 其后,去除和清洁残留光刻胶,为了获得均匀的刻蚀和高速的刻蚀速率,利用 20% 的 KOH 在 80°C 反应 6 小时完成各向异性刻蚀,由此形成纳米间隙。在此情况下,刻蚀速度为大约 $1.4\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ 。电子显微照片如图 7,如上所述,显示了利用 KOH,通过完成各向异性刻蚀形成的纳米间隙形状。

[0081] 其后,为了进一步缩小通过各向异性刻蚀形成的纳米间隙,利用 49% 的 HF,通过湿法刻蚀去除并清洁硅基片上残留的 Si_3N_4 ,之后在温度为 1000°C 的炉内完成干法氧化。电子显微照片如图 8 所示,显示了通过此干法氧化,纳米间隙被进一步缩小。

[0082] 具体实施例 2:纳米间隙传感器的制作

[0083] 准备<100>型硅基片和 KOH, 硅基片的大小为 4 英寸, 包括厚度为 $1\mu\text{m}$ 的顶层硅和大小为 375nm 的埋层二氧化硅。如图 2 所示, θ 的值被设置为大约 54.6° (理论值为 54.74°)。由此利用图 2 中的等式, 光掩模的厚度被确定为 $1.4\mu\text{m}$, 并且准备具有以上厚度的长矩形光掩模。

[0084] 将只能被用作蚀刻剂的 KOH 轻微刻蚀的 Si_3N_4 , 利用 LPCVD (低压化学气相沉积法), 沉积在准备好的硅基片上, 沉积厚度为 200nm。其后, 在沉积的 Si_3N_4 上施加厚度为 $2\mu\text{m}$ 的光刻胶 (AZ5214E, 由美国 Clariant 有限公司制造), 其后通过进行紫外线曝光, 使应用的光刻胶显影。其后, 去除具有矩形图案的光刻胶, 并且通过反应性离子刻蚀去除 Si_3N_4 , 从而, 通过 KOH 将基片中要被刻蚀的部分曝光。

[0085] 其后, 去除和清洁残留光刻胶, 为了获得均匀的刻蚀和高速的刻蚀速率, 利用 20% 的 KOH 在 80°C 反应 60-90 秒完成各向异性刻蚀, 由此形成纳米间隙。在此情况下, 刻蚀速度为大约 $1.4\mu\text{m}/\text{min}$ 。

[0086] 其后, 为了进一步缩小通过各向异性刻蚀形成的纳米间隙, 利用 49% 的 HF, 通过湿法刻蚀去除并清洁硅基片上残留的 Si_3N_4 , 之后在温度为 1000°C 的炉内完成干法氧化。

[0087] 纳米间隙的电子显微照片如图 6 所示, 此纳米间隙通过利用 KOH 各向异性刻蚀, 其后利用 HF 完成湿法刻蚀而形成。

[0088] 其后, 利用电子束沉积法沉积电极形成材料 Cr/Au, 并通过光电操作形成电极, 其后利用电子束沉积法, 通过沉积 Al_2O_3 , 将除传感部分以外的部分钝化, 由此制作了纳米间隙传感器。

[0089] 具体实施例 3: 利用纳米间隙传感器测量生物材料

[0090] 其后, 利用具体实施例 2 中制作的纳米间隙传感器, 测量生物材料。首先, 将能够稳定键合抗体的联结体附着在金电极部分, 此金电极部分显露于纳米间隙传感器外, 其后 anti-PSA (前列腺特异性抗原) 抗体在联结体上键合。在此情况下, 如韩国专利公开发表的第 2006-57140 号文件所公开的, N-末端被三个半胱氨酸标记的蛋白质 -G 联结体, 被作为联结体使用。存在多个实例, 其中, 蛋白质 -G 被修改, 并且被用于将抗体稳定键合到载体上。如在韩国专利公开发表的第 2006-57140 号文件所公开的情况下发现, 通过用 1-5 个半胱氨酸标记了蛋白质 -G 联结体的 N-末端, 抗体被稳定的固定。尤其是发现, 用 1-3 个半胱氨酸结合蛋白质 -G, 能够更稳定的固定抗体。在此情况下, 完整的蛋白质 -G 可以被应用。然而, 当只有 B1 和 B2 区域被选择, 并且其 N-末端被用 1-5 个半胱氨酸标记, 就能够获得相同的效果, 其中 B1 和 B2 区域为抗体结合部分。因此, 在本发明中, 采用了这样的联结体, 其中, 蛋白质 -G 的 B1 和 B2 区域的 N-末端用 1-5 个半胱氨酸标记。由于标记在联结体 N-末端的半胱氨酸与金具有亲和力, 它们能够容易地被吸附在本发明所述的纳米间隙传感器的金电极上。在本实施例中, anti-PSA 抗体被固定在具有联结体的纳米间隙传感器上, 之后在其中施加浓度为 10ng/ml, 1ng/ml 或者 100pg/ml 的 PSA, 从而测量纳米间隙传感器上的电流。

[0091] 图 9 显示了应用抗体和抗原于本发明所述的纳米间隙传感器上的状态示意视图。

[0092] 图 10 为显示了利用本发明所述纳米间隙传感器, 测量电流相对于 PSA 浓度变化的结果曲线图。

[0093] 尽管本发明中公开的优选实施例为了说明本发明的目的, 但本领域的熟练技术人

员将意识到在不脱离本发明所附权利要求所公开的范围和精神的条件下,可能有各种修改、增加和替换。

[0094] 工业适应性

[0095] 如上所述,依据制作纳米间隙和纳米间隙传感器的方法,利用半导体制造工艺,在不需要昂贵设备的基础上,纳米间隙和纳米间隙传感器能够简单的和容易的被大量生产。由此,根据本发明制造各种电极,测量各种材料的电学特性,并且将电极应用于各种传感器是可以实现的。

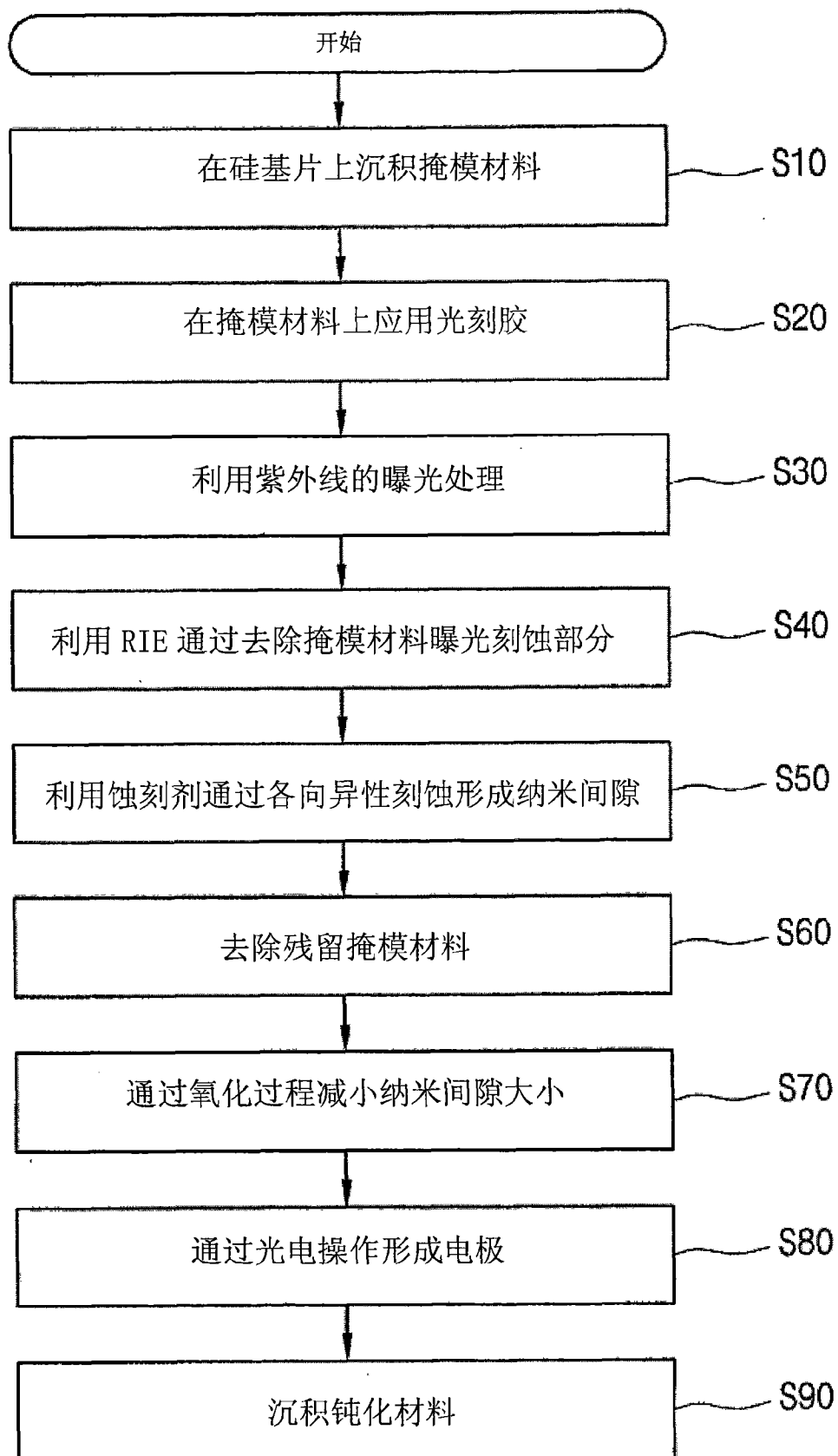
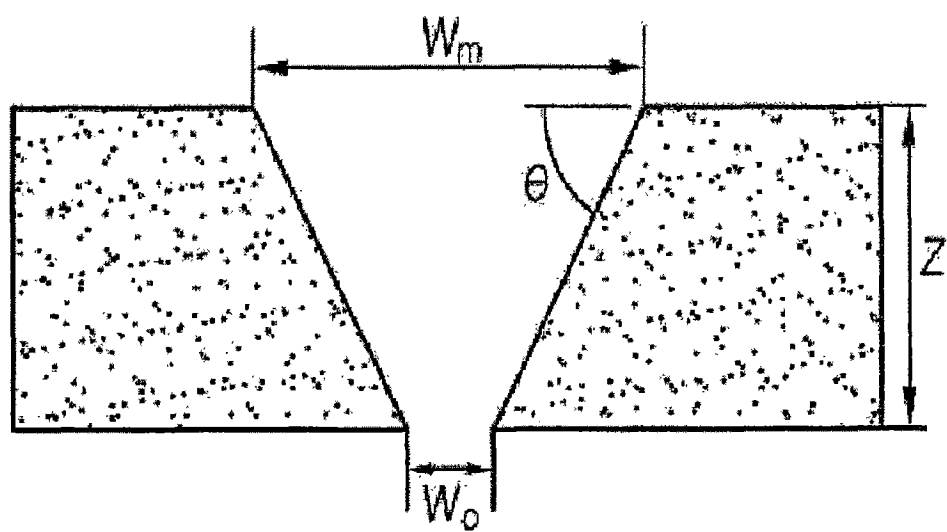


图 1



$$W_m = W_o + 2 \cotan(\theta) \times Z$$

图 2

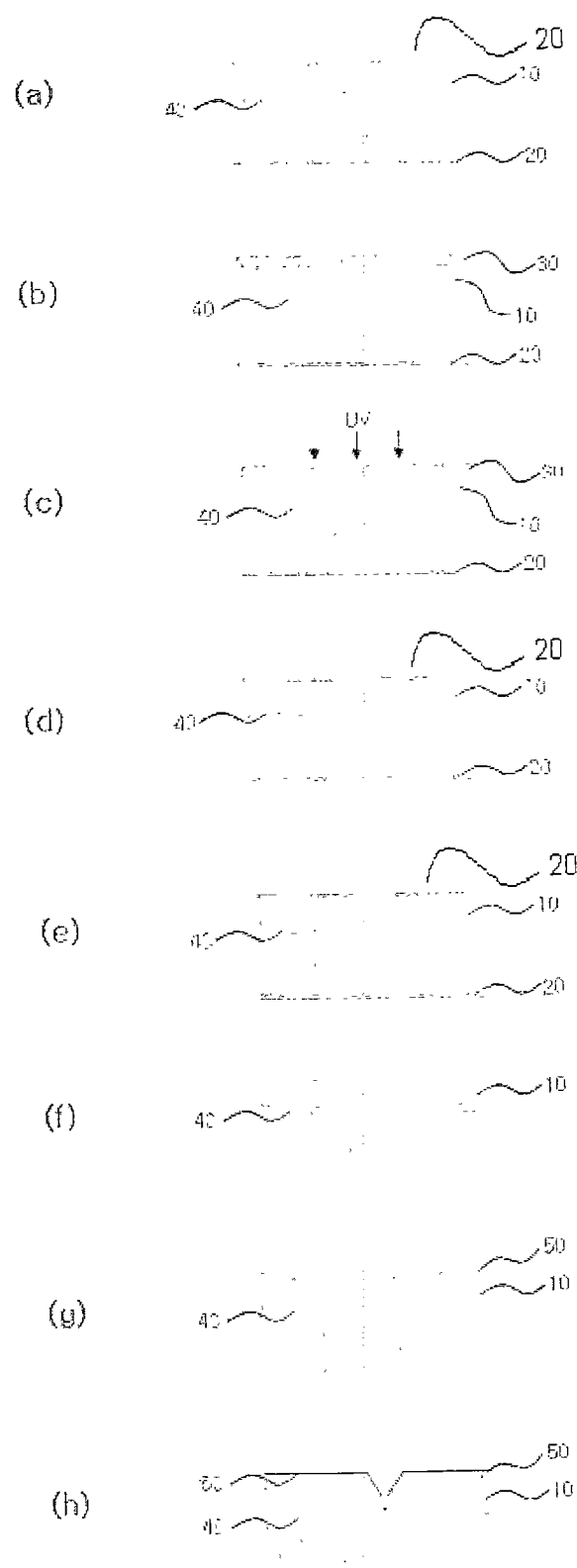


图 3

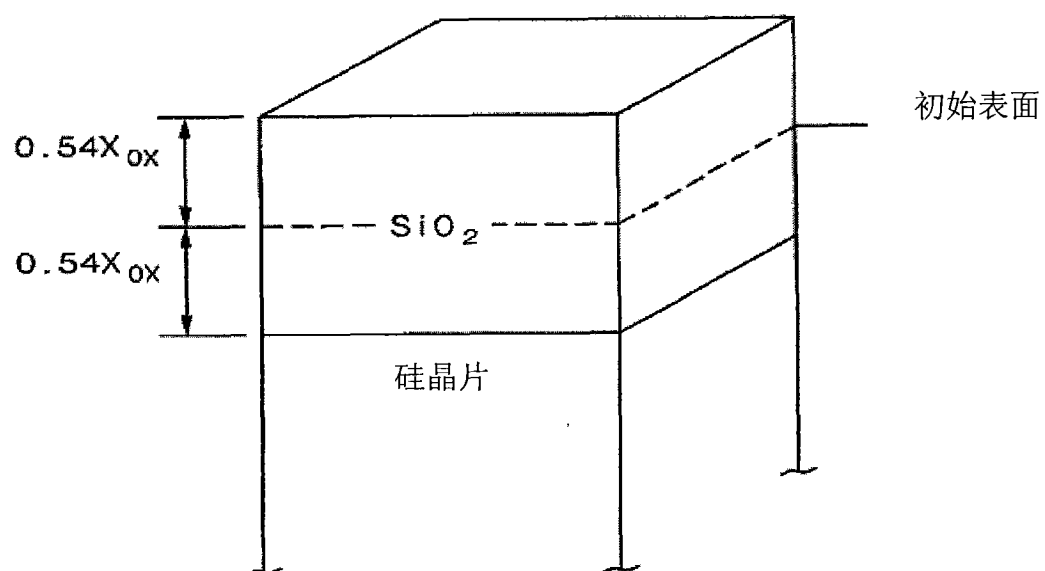


图 4

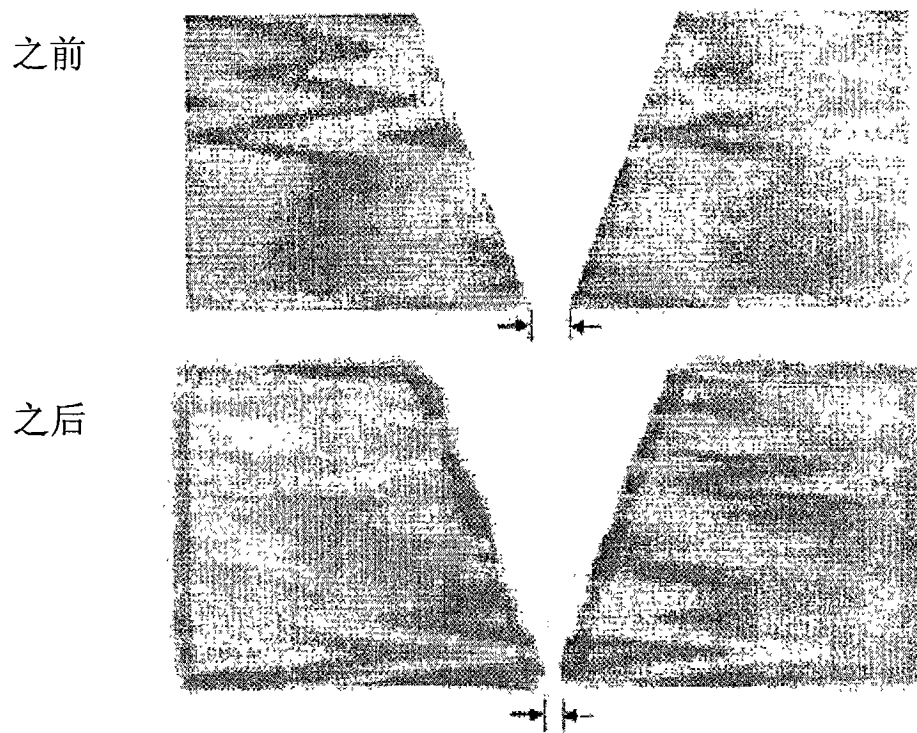


图 5

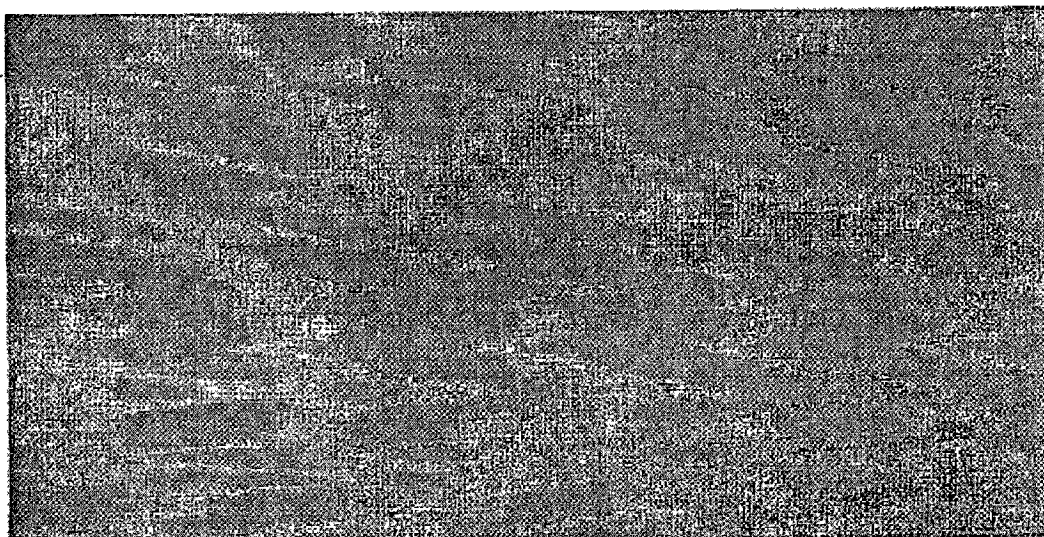


图 6

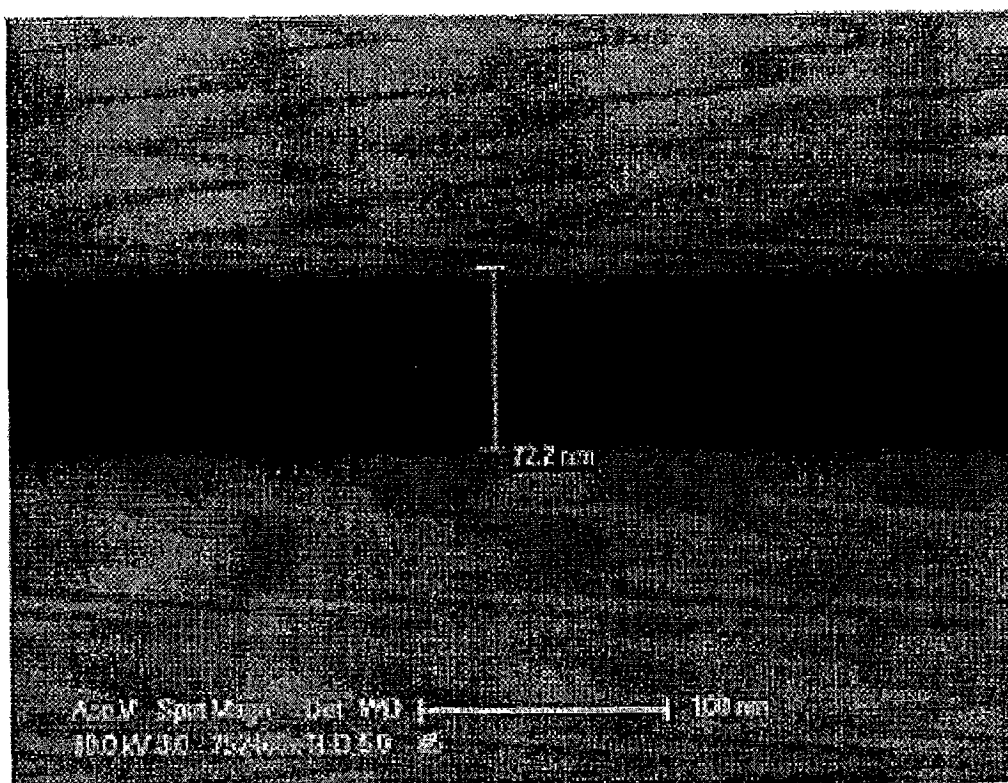
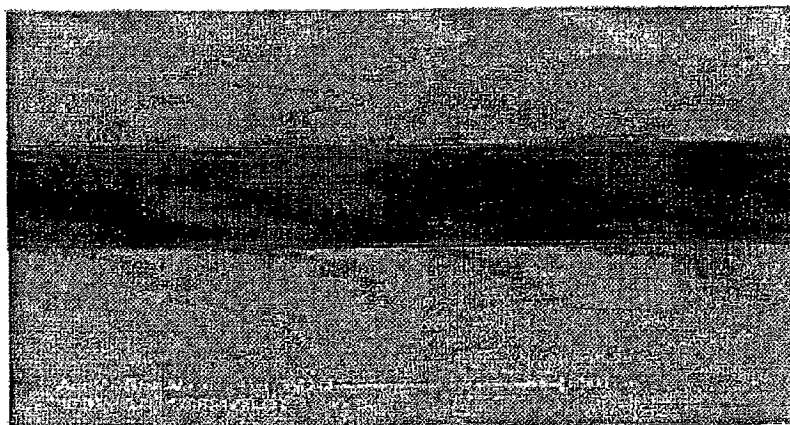


图 7

之前



之后

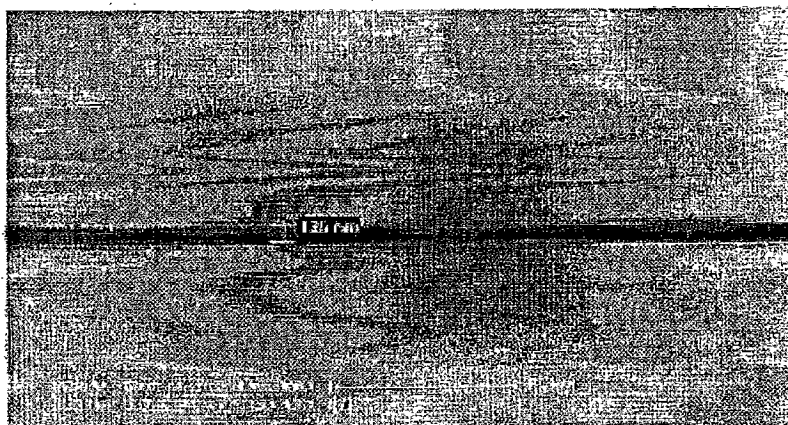


图 8

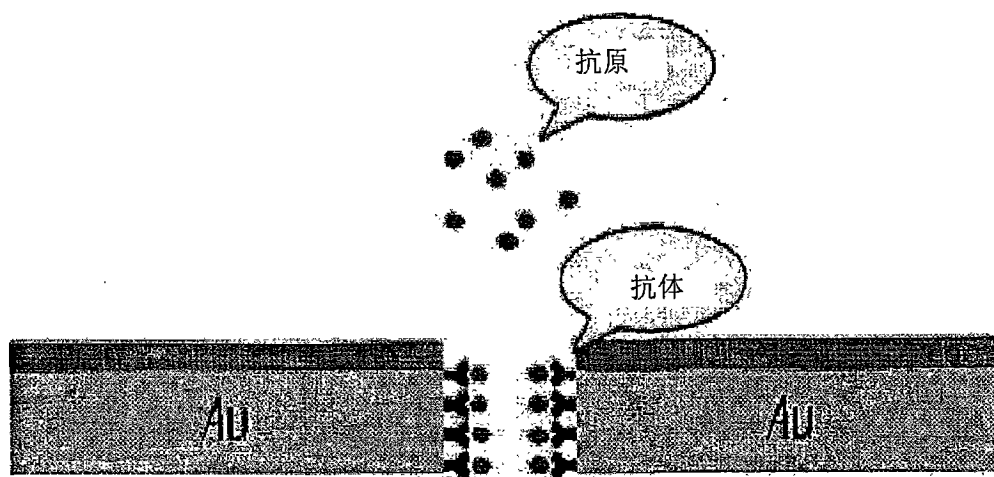


图 9

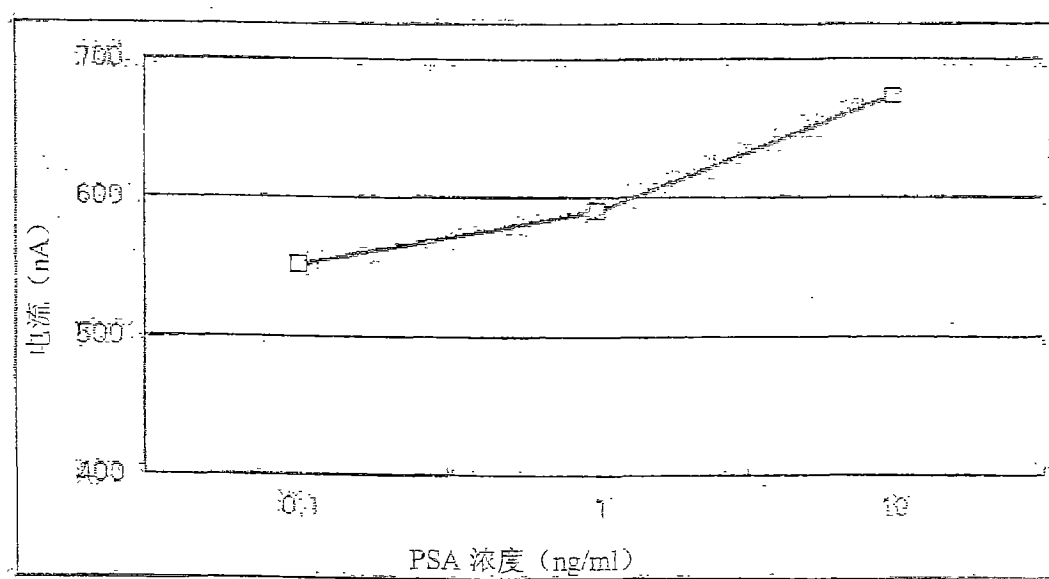


图 10