

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5187689号
(P5187689)

(45) 発行日 平成25年4月24日(2013.4.24)

(24) 登録日 平成25年2月1日(2013.2.1)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 21/3205	(2006.01)	HO 1 L 21/88	A
HO 1 L 21/768	(2006.01)	B 8 2 B 1/00	
HO 1 L 23/522	(2006.01)	B 8 2 B 3/00	
B 8 2 B 1/00	(2006.01)	HO 1 L 21/88	M
B 8 2 B 3/00	(2006.01)	HO 1 L 21/288	E

請求項の数 12 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-205198 (P2008-205198)	(73) 特許権者	399030060
(22) 出願日	平成20年8月8日(2008.8.8)		学校法人 関西大学
(65) 公開番号	特開2010-40965 (P2010-40965A)		大阪府吹田市山手町3丁目3番35号
(43) 公開日	平成22年2月18日(2010.2.18)	(74) 代理人	100101454
審査請求日	平成22年6月3日(2010.6.3)		弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100081422
			弁理士 田中 光雄
		(74) 代理人	100112911
			弁理士 中野 晴夫
		(72) 発明者	新宮原 正三
			大阪府箕面市石丸3丁目7番D104
		(72) 発明者	大矢 裕一
			大阪府摂津市千里丘2丁目6-2
		審査官	大嶋 洋一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノワイヤ構造体、ナノワイヤ結合体、およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

微細配線に用いるナノワイヤ構造体であって、
金を含まない金属材料、および半導体材料から選択される材料からなり、両端に端面を備えたナノワイヤと、

該端面に形成された金属と、

該金属にチオール基を介して接続されたDNAと、

を含むことを特徴とするナノワイヤ構造体。

【請求項2】

上記ナノワイヤの両端の金属に接続された上記DNAが、互いに異なる塩基配列のDNAであることを特徴とする請求項1に記載のナノワイヤ構造体。 10

【請求項3】

上記ナノワイヤの両端の金属に接続された上記DNAが、互いに相補的な塩基配列のDNAであることを特徴とする請求項1に記載のナノワイヤ構造体。

【請求項4】

上記DNAは、一本鎖のDNAであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のナノワイヤ構造体。

【請求項5】

上記ナノワイヤが円柱形状からなり、該円柱の直径が5nm～100nmであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のナノワイヤ構造体。 20

【請求項 6】

上記金属の膜厚が、 $2\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 ~ 4のいずれか 1 項に記載のナノワイヤ構造体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5のいずれか 1 項に記載された、少なくとも 2 つのナノワイヤ構造体を、それぞれのナノワイヤ構造体が含む DNA 同士との結合により直鎖状に接続させたことを特徴とするナノワイヤ結合体。

【請求項 8】

微細配線に用いるナノワイヤ構造体の製造方法であって、

導電性の基板を準備し、その上にアルミニウム層を形成し、周期的突起を有するモールドを該アルミニウム層の表面に押し付けて、ナノインプリント法により該アルミニウム層の表面に周期的な凹部を形成し、該アルミニウム層を陽極酸化してナノホールを形成し、ナノホールを有する鋳型を形成する工程と、

該ナノホール内に、金属、金を含まない金属材料および半導体材料から選択される材料からなるナノワイヤ、金属を順次形成する工程と、

該基板および該鋳型を除去する除去工程と、
を含むことを特徴とするナノワイヤ構造体の製造方法。

【請求項 9】

更に、上記金属に、チオール化 DNA を接続する修飾工程を含むことを特徴とする請求項 8に記載の製造方法。

【請求項 10】

上記修飾工程は、上記金属を両端部に有する上記ナノワイヤを、上記チオール化 DNA を含む水溶液に浸漬させ、該金属上に該チオール化 DNA を選択的に接続させる工程であることを特徴とする請求項 9に記載の製造方法。

【請求項 11】

上記除去工程は、上記基板を除去した後に、上記鋳型の少なくとも片面に、上記金属を覆うように保護膜を形成する工程と、該鋳型を溶解して除去する工程とを含み、

更に、該保護膜で覆われていない該金属を、第 1 塩基配列の DNA を含むチオール化 DNA で修飾する工程と、

該保護膜を除去した後に、該保護膜で覆われていた金属を、第 2 塩基配列の DNA を含むチオール化 DNA で修飾する工程と、を含むことを特徴とする請求項 8に記載の製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 6のいずれか 1 項に記載されたナノワイヤ構造体を準備する工程と、

該ナノワイヤ構造体を、該ナノワイヤ構造体に含まれる相補的な塩基配列の DNA 同士を結合させて直鎖状に接続する工程とを含むことを特徴とするナノワイヤ結合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細配線用のナノワイヤ構造体、ナノワイヤ結合体およびその製造方法に関し、特に、金属および半導体ナノワイヤ構造体、金属および半導体ナノワイヤ結合体、並びに、自己集積形成法を用いた金属および半導体ナノワイヤ結合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

LSI 回路配線の微細化に伴い、LSI 微細回路配線の作製に、ナノテクノロジー技術が応用されつつある。ナノテクノロジー技術のうち、フォトリソグラフィ技術等を応用したトップダウン法では、配線幅が 30 nm 以下の配線を作製することは困難である。そこで、より微細な構造が作製可能な、自己集積形成法等のボトムアップ法を用いることが検討されている。例えば、DeVriesらは、チオール系分子 (Self Assembled Monolayer) を

10

20

30

40

50

介して金ナノ粒子を直鎖状に接続し、微細配線構造を作製している（例えば、「非特許文献1」参照）。

【非特許文献1】G.A. DeVries et al, Science 315, 358-361 (2007)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、複数の金ナノ粒子を直鎖状に接合して微細配線構造とした場合、接合部分を構成するチオール系分子の導電性が極めて小さいため、LSI微細回路配線に必要な低抵抗の配線構造を得ることは困難であった。

【0004】

これに対し、発明者らは、導電性のナノワイヤを直鎖状に接続して接続部分を少なくし、低抵抗の配線構造を得ることを考えたが、一方で、ナノワイヤでは、ナノワイヤの両端部だけでなく側面にもチオール系分子が吸着し、ナノワイヤを直鎖状に接合することが困難であった。

また、自己集積形成法で微細配線構造を形成する場合、単にナノワイヤを直鎖状に接続するだけでなく、特定のナノワイヤ同士やナノワイヤと電極を、所望の配列で接続する制御性も必要となる。

【0005】

そこで、本発明は、自己集積形成法を用いて、ナノワイヤを所望の配列で接続した微細配線構造を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、微細配線に用いるナノワイヤ構造体であって、金を含まない金属材料、および半導体材料から選択される材料からなり、両端に端面を備えたナノワイヤと、端面に形成された金属層を含むことを特徴とするナノワイヤ構造体である。更に、本発明は、金属層にチオール基を介して接続されたDNAを含むことを特徴とするナノワイヤ構造体でもある。

【0007】

また、本発明は、微細配線に用いるナノワイヤ構造体の製造方法であって、導電性の基板と、基板上に形成された鑄型であって基板表面が露出するように貫通したナノホールを有する鑄型とを準備する工程と、ナノホール内に、金属層、金を含まない金属材料および半導体材料から選択される材料からなるナノワイヤ、金属層を順次形成する工程と、基板および鑄型を除去する除去工程とを含むことを特徴とするナノワイヤ構造体の製造方法でもある。更に、本発明は、金属層に、チオール化DNAを接続する修飾工程を含むことを特徴とする製造方法でもある。

【発明の効果】

【0008】

以上の説明から明らかなように、本発明にかかるナノワイヤ構造体を用いることにより、低抵抗の配線構造を得ることができる。

【0009】

また、本発明にかかる製造方法を用いることにより、自己集積形成法により、ナノワイヤを所望の配列で接続した配線構造を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

図1は、全体が100で表される、本発明の実施の形態にかかるナノワイヤ構造体の概略図である。ナノワイヤ構造体100は、配線構造の単位ユニットとなる。

ナノワイヤ構造体100は、金を含まない金属材料、および半導体材料から選択される材料からなるナノワイヤ1を有する。ナノワイヤ1は、例えば、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Pd、Ag、Ta、W、Ir、Pt等の金属やこれらの合金や、Si、Ge、SiC、GaAs、GaN、In

10

20

30

40

50

N、InP、ZnO、ZnSe、GaP、AlGaAs、InGaAs等の半導体材料からなる。半導体材料は、例えば超格子構造としても良い。

【0011】

ナノワイヤ1は、一般には円柱形状であるが、角柱から形成することも可能である。ナノワイヤ1は、その両端に、ナノワイヤ1の中心軸1に垂直な端面を有し、その上に金属2が形成されている。

【0012】

ナノワイヤ1の長さaは、例えば50nm~10μmで、好適には100nm~500nmであり、ナノワイヤ1の直径bは、例えば5nm~100nmで、好適には10nm~20nmである。また、金属2の膜厚cは、例えば2nm~20nmで、好適には5nm~10nmである。

10

【0013】

ナノワイヤ構造体100は、更に、アルカンチオール等のチオール基とこれに結合した一本鎖のDNA塩基配列(以下、「チオール化DNA」という。)3、4を含む。チオール化DNA3、4は、チオール基により、ナノワイヤ1の両端部に設けられた金属2に、それぞれ接続されている。

【0014】

ここで、チオール化DNA3のDNA塩基とチオール化DNA4のDNA塩基とは、同じ塩基配列であっても良いが、互いに異なった塩基配列とすることも可能である。

【0015】

図2は、2つの電極50の間に、3つのナノワイヤ構造体100を直鎖状に接続して形成したナノワイヤ接合体200の概略図である。

20

【0016】

ナノワイヤ接合体200では、ナノワイヤ構造体100同士を接合するチオール化DNAのDNA塩基の配列は、互いに相補的なものとなっている。例えば、一方のチオール化DNAの塩基配列が^{5'}AATGCTTGA^{3'}であり、他方のチオール化DNAの塩基配列が、^{5'}TCAAGCATT^{3'}の場合に、これらは相補的となる。DNA塩基は、5'から3'の方向に方向性を持っているため、かかる構造を有することで、2本の一本鎖DNAが逆向きに結合して二本鎖DNAを形成する。なお、A、T、G、Cはそれぞれアデニン、チミン、グアニン、シトシンであり、AとT、GとCがそれぞれ互いに相補的

30

【0017】

一般には、チオール化DNAの塩基配列が異なる数種類~数十種類のナノワイヤ構造体100を準備し、これらのナノワイヤ構造体100の、相補的な塩基配列同士が自己集合的に結合して二本鎖DNAを形成することにより、図2のような直鎖状のナノワイヤ接合体200を得ることができる。

即ち、互いに相補的な一本鎖のチオール化DNAを有するナノワイヤ構造体100を数種類~数十種類準備し、適切な温度の塩溶液中に放置すると、相補的なDNA塩基同士が自己集合的に結合して二本鎖を形成する。この結果、複数のナノワイヤ構造体100が直鎖状に接続されたナノワイヤ接合体200が形成される。同様に、電極50にもDNA塩基を接合しておくことにより、ナノワイヤ構造体100と電極50との間も、二本鎖のDNAで接合される。

40

【0018】

このように、ナノワイヤ構造体100を用いることにより、リソグラフィーやエッチング技術を使用することなく、ナノスケールの微細配線を自己集積的に形成できる。なお、図2の電極50は、従来通り、リソグラフィーとエッチングにより形成する。

【0019】

ここでは、1つのナノワイヤ構造体100に含まれるチオール化DNA3、4のDNAの塩基配列が互いに異なるナノワイヤ構造体100について説明したが、チオール化DNA3、4は同じ塩基配列のDNAであってもよい。

50

【 0 0 2 0 】

次に、図 3 を用いて、チオール化 DNA 3、4 が同じ塩基配列の DNA を含むナノワイヤ構造体 1 0 0 の製造方法について説明する。かかる工程は、以下の工程 1 ~ 6 を含む。図 3 中、図 1、2 と同一符号は、同一または相当箇所を示す。

【 0 0 2 1 】

工程 1 : 図 3 (a) に示すように、低抵抗のシリコン基板 2 0 を準備し、その上にアルミニウム層 3 0 を形成する。次に、周期的突起を有するモールド 2 5 をアルミニウム層 3 0 の表面に押し付けて、ナノインプリント法によりアルミニウム層 3 0 の表面に周期的な凹部を形成する。続いて、アルミニウム層 3 0 を陽極酸化し、ナノホール二次元配列を形成する。ナノホールはシリコン基板 2 0 の直上まで成長させ、その後ナノホール底部のアルミナバリア層をエッチング除去する。ナノホールの直径は、酸化電位や酸化種により制御でき、ナノホールの深さはアルミニウム層の膜厚で制御できる。ナノホールは、例えば直径が 2 0 nm、深さが 1 0 0 nm である。これにより、陽極酸化アルミナ (A A O : Anodic Aluminum Oxide) からなるナノワイヤ構造体用の A A O 鑄型 3 5 が完成する。

10

【 0 0 2 2 】

工程 2 : 図 3 (b) に示すように、A A O 鑄型 3 5 のナノホールの底部に、金属 2 を形成する。金属 2 の形成は、例えば塩化金酸と沸酸との混合溶液を用いた無電解メッキ (置換メッキ) で行うが、電解メッキを用いてもかまわない。

【 0 0 2 3 】

工程 3 : 図 3 (c) に示すように、ナノホール内に、例えばニッケルからなるナノワイヤ 1 を電解メッキで形成する。続いて、ナノワイヤ 1 の上に、金属 2 を、例えばパルス電解メッキで形成する。金属 2 の膜厚は、いずれも例えば 1 0 nm である。

20

【 0 0 2 4 】

工程 4 : 図 3 (d) に示すように、例えば 4 メチル水酸化アンモニウム (T M A H) 水溶液でシリコン基板 2 0 を除去する。

【 0 0 2 5 】

工程 5 : 例えばリン酸水溶液を用いて A A O 鑄型 3 5 を溶解して除去し、両端部に金属 2 を有する、ニッケルからなるナノワイヤ 1 を得る。

なお、ナノワイヤ 1 の側面を絶縁したい場合は、例えばニッケル酸化膜やアルカンチオール膜のような保護膜を側面に形成しても構わない。

30

【 0 0 2 6 】

工程 6 : ナノワイヤ 1 を、アルカンチオール等のチオール基を有する DNA (チオール化 DNA) の水溶液中に浸漬する。この状態で保持すると、ナノワイヤ 1 の端部の金属 2 にチオール基が結合する。この結果、図 1 に示すような、両端が一本鎖の DNA で修飾されたナノワイヤ構造体 1 0 0 が得られる。

【 0 0 2 7 】

このように、ナノワイヤ 1 を金以外の材料から形成し、その両端に例えば 1 0 nm のような所定膜厚の金属 2 を形成することにより、ナノワイヤ 1 の側面にはチオール化 DNA が接続されず、金属 2 にのみチオール化 DNA を選択的に接続することができる。

なお、DNA は、二本鎖の形で修飾させた後、昇温することにより一本鎖にしても構わない。そのようにすることで、金属 2 に結合した DNA が、相補的關係にある他の DNA と自己組織的に二本鎖を形成する空間的自由度が確保される。

40

【 0 0 2 8 】

以上の工程で、同じ塩基配列の DNA を含むチオール化 DNA で両端部が修飾されたナノワイヤ構造体を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

同様の製造方法で、かかる DNA 配列と相補的な DNA を含むチオール化 DNA で両端部が修飾されたナノワイヤ構造体を別途作製する。次に、これら 2 種類のナノワイヤ構造体を水溶液の中に入れて保持すると、DNA 自己組織能により相補的な DNA 同士が二本鎖を形成し、ナノワイヤ構造体が直鎖状に接続されたナノワイヤ接合体が自己集合的に形成

50

される。

なお、電極をチオール化DNAで修飾することにより、図3に示すように、電極とナノワイヤ構造体とを、自己集合的に接続することができる。

【0030】

次に、図4を用いて、チオール化DNA 3、4が互いに異なる塩基配列のDNAを有するナノワイヤ構造体100の製造方法について説明する。かかる工程は、以下の工程1～9を含む。図4中、図3と同一符号は、同一または相当箇所を示す。

【0031】

工程1～3：図4(a)～(c)に記載のように、上述の図3(a)～(d)と同様の工程で、AAO鑄型35のナノホール中に、両端部に金属2が形成されたナノワイヤ1を形成する。ここでは、ナノワイヤ1の材料に銀を用いる。

10

【0032】

工程4：図4(d)に示すように、AAO鑄型35の表面と裏面を、互いに異なる保護ポリマー40で覆う。これにより、金属2も保護ポリマー40で被覆される。保護ポリマー40としては、ポリイミド等の市販の材料を用いることができる。AAO鑄型35の表面と裏面を覆う保護ポリマー40は、異なる溶剤で除去できるものを選択する。

【0033】

工程5：図4(e)に示すように、例えばリン酸水溶液を用いてAAO鑄型35を除去する。これにより、両端部に形成された金属2が保護ポリマー40で覆われたナノワイヤ1を得ることができる。

20

【0034】

工程6：図4(f)に示すように、ナノワイヤ1の側面の絶縁が必要な場合は、側面上に、例えば酸化銀やアルカンチオールのような保護皮膜45を形成する。

【0035】

工程7：図4(g)に示すように、一方の金属2を覆う保護ポリマー40を除去する。続いて、アルカンチオール等のチオール基を有するDNA(チオール化DNA)13の水溶液中に浸漬する。この状態で保持すると、ナノワイヤ1の端部の金属2は、二本鎖のチオール化DNA13に修飾される。

【0036】

工程8：図4(h)に示すように、他方の金属2を覆う保護ポリマー40を除去する。続いて、他のチオール化DNA14の水溶液中に浸漬する。この状態で保持すると、ナノワイヤ1の端部の金属2は、二本鎖のチオール化DNA14に修飾される。

30

【0037】

工程9：加熱洗浄することにより、二本鎖のチオール化DNA13、14を解離させ一本鎖のチオール化DNA3、4を形成する。

この結果、図1に示すような、両端が、互いに塩基配列が異なる一本鎖のDNAで修飾されたナノワイヤ構造体100が得られる。

なお、チオール化DNA3、4は、互いに異なる塩基配列のDNAを含むが、これらは互いに相補的であっても、また無くても良い。相補的か否かは、最終的に作製するナノワイヤ結合体の構造に依存して適宜決定される。

40

【0038】

また、工程4(図4(d))では、AAO鑄型35の両面に保護ポリマー40を形成したが、一方のみを覆うように保護ポリマー40を形成しても構わない。

【0039】

本実施の形態では、ナノワイヤ1の材料として、主にニッケルと銀を用いる場合について説明したが、アルミニウムやチタンのような金以外の金属材料やシリコン等の半導体材料を用いることも可能である。

【0040】

半導体材料からなるナノワイヤの作製には、VLS(Vapor Liquid Solid)技術等の選択成長技術が用いられる。また、異なる材料からなる薄い半導体層を積層形成することに

50

より、超格子構造を形成することも可能である。

【産業上の利用可能性】

【0041】

本発明は、ポストCMOSLSIに必要とされる超集積回路技術、DNAチップ技術、生体適合性電子素子技術などに応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明の実施の形態にかかるナノワイヤ構造体の概略図である。

【図2】本発明の実施の形態にかかるナノワイヤ結合体の概略図である。

【図3】本発明の実施の形態にかかるナノワイヤ構造体の製造工程図である。

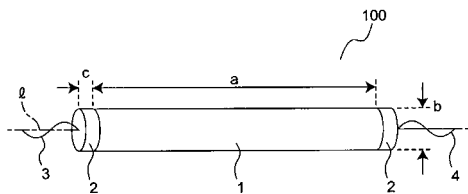
【図4】本発明の実施の形態にかかるナノワイヤ構造体の他の製造工程図である。

【符号の説明】

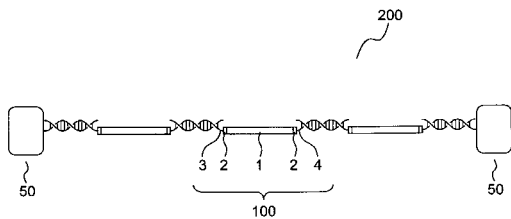
【0043】

1 ナノワイヤ、2 金属、3、4 チオール化DNA、100 ナノワイヤ構造体。

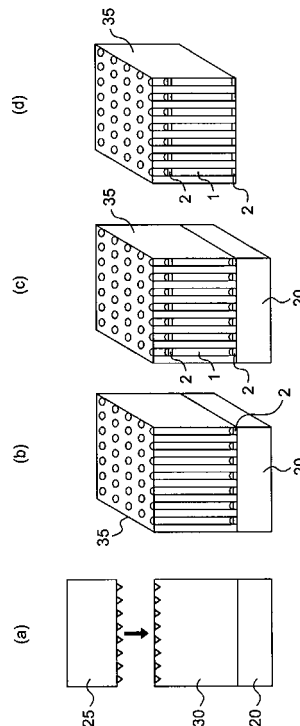
【図1】



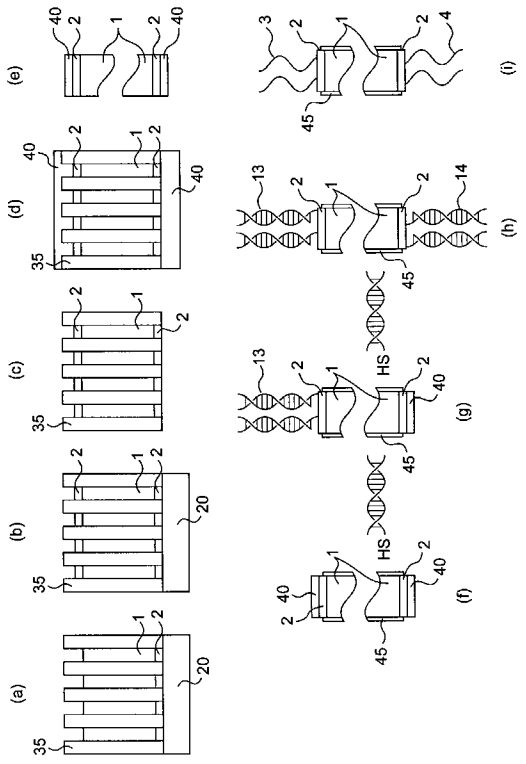
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/532 (2006.01)

H 0 1 L 21/288 (2006.01)

(56)参考文献 国際公開第2008/051316(WO,A1)

国際公開第2007/003826(WO,A1)

特開2006-205302(JP,A)

特表2004-531875(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H 0 1 L 2 1 / 3 2 0 5

B 8 2 B 1 / 0 0

B 8 2 B 3 / 0 0

H 0 1 L 2 1 / 2 8 8

H 0 1 L 2 1 / 7 6 8

H 0 1 L 2 3 / 5 2 2

H 0 1 L 2 3 / 5 3 2