

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6254608号
(P6254608)

(45) 発行日 平成29年12月27日(2017.12.27)

(24) 登録日 平成29年12月8日(2017.12.8)

(51) Int.Cl.

F 1

HO1L 29/06	(2006.01)	HO1L 29/06	601N
HO1L 31/0352	(2006.01)	HO1L 31/04	342B
HO1L 31/068	(2012.01)	HO1L 31/06	300
HO1L 33/18	(2010.01)	HO1L 33/18	
HO1L 33/38	(2010.01)	HO1L 33/38	

請求項の数 13 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-548787 (P2015-548787)
(86) (22) 出願日	平成25年12月6日 (2013.12.6)
(65) 公表番号	特表2016-510943 (P2016-510943A)
(43) 公表日	平成28年4月11日 (2016.4.11)
(86) 國際出願番号	PCT/IB2013/003176
(87) 國際公開番号	W02014/096962
(87) 國際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)
審査請求日	平成28年12月2日 (2016.12.2)

(73) 特許権者	511249246 ソル ヴォルテイックス エーピー S O L V O L T A I C S A B スウェーデン国 ルンド エス-223 63, スケーレヴェーゲン 22
(74) 代理人	100076428 弁理士 大塚 康徳
(74) 代理人	100112508 弁理士 高柳 司郎
(74) 代理人	100115071 弁理士 大塚 康弘
(74) 代理人	100116894 弁理士 木村 秀二
(74) 代理人	100130409 弁理士 下山 治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】半導体ナノワイヤへの凹んだコンタクト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

半導体ナノワイヤデバイスであって、
下面及び上面を有する少なくとも1つの半導体ナノワイヤと、
前記半導体ナノワイヤを囲む絶縁材料と、
前記半導体ナノワイヤの前記上面にオーミック接触する電極と、を備え、
前記半導体ナノワイヤの半導体材料への前記電極の接触は、前記半導体ナノワイヤの前記上面への接觸によって支配され、

前記絶縁材料は、前記絶縁材料の側壁と前記半導体ナノワイヤの前記上面との間に凹部を形成するように、前記半導体ナノワイヤの前記上面よりも上に延び、

前記電極は、前記凹部を埋め、前記半導体ナノワイヤの側壁に接觸することなく、前記半導体ナノワイヤの前記上面だけに接觸することを特徴とする半導体ナノワイヤデバイス。

【請求項 2】

複数の半導体ナノワイヤと、隣接する半導体ナノワイヤの間に位置する誘電材料とを更に有し、

前記複数の半導体ナノワイヤの一部は、前記絶縁材料と前記半導体ナノワイヤの前記上面との間に凹部を有しないことを特徴とする請求項1に記載された半導体ナノワイヤデバイス。

【請求項 3】

10

20

前記半導体ナノワイヤは、シリコン又は III-V 半導体を含み、
前記半導体ナノワイヤは、その下面で支持体上に配置されるか、下面支持なしに絶縁マ
トリクスに組み込まれる
ことを特徴とする請求項1に記載された半導体ナノワイヤデバイス。

【請求項4】

前記半導体ナノワイヤは、第1導電型を有する第1層が、反対の第2導電型を有する第
2層の上にあるpn接合を有する軸状ナノワイヤを含む
ことを特徴とする請求項1に記載された半導体ナノワイヤデバイス。

【請求項5】

前記pn接合は前記半導体ナノワイヤの軸に直交する方向に延び、前記pn接合は前記
半導体ナノワイヤの前記上面の300nm以内に位置する
ことを特徴とする請求項4に記載された半導体ナノワイヤデバイス。 10

【請求項6】

前記半導体ナノワイヤは、前記上面の上に位置する触媒粒子を有しない
ことを特徴とする請求項1に記載された半導体ナノワイヤデバイス。

【請求項7】

前記半導体ナノワイヤデバイスは、発光ダイオードデバイス、光電気デバイス又は光起
電デバイスである
ことを特徴とする請求項1に記載された半導体ナノワイヤデバイス。 20

【請求項8】

半導体ナノワイヤデバイスを製造する方法であって、
少なくとも1つの半導体ナノワイヤを形成する工程であって、前記半導体ナノワイヤは
、前記半導体ナノワイヤの上面の上に触媒粒子を有するか、前記上面を含む犠牲部分を有
する、工程と、
前記半導体ナノワイヤの周りに絶縁材料を形成する工程と、
前記絶縁材料の上面よりも下に前記半導体ナノワイヤの前記上面を凹ませるように前記
触媒粒子又は前記犠牲部分を除去する工程と、
前記半導体ナノワイヤの前記上面にオーム接觸する電極を形成する工程と、
を有することを特徴とする方法。 30

【請求項9】

前記絶縁材料は、前記触媒粒子又は前記犠牲部分を除去する工程の前に形成され、前記
絶縁材料を形成する工程の結果として、前記絶縁材料が前記触媒粒子又は前記犠牲部分を
覆う

ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記触媒粒子又は前記犠牲部分を覆う前記絶縁材料を除去する工程を更に有する
ことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項11】

複数の半導体ナノワイヤと、隣接する半導体ナノワイヤの間に位置する誘電材料とを形
成する工程を更に有する 40

ことを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項12】

前記複数の半導体ナノワイヤの一部は、前記絶縁材料と前記半導体ナノワイヤの前記上
面との間に凹部を有しない

ことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記少なくとも1つの半導体ナノワイヤを形成する工程は、前記触媒粒子を用いて支持
体に前記半導体ナノワイヤを成長させることを含み、

前記除去する工程は、前記触媒粒子を除去することを含む
ことを特徴とする請求項8に記載の方法。 50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

<関連出願への相互参照>

本願は、2012年12月21日に出願された米国非仮出願第13/723,413号の利益を主張し、この出願は参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

【0002】

<分野>

本発明は半導体デバイスに関し、特にナノワイヤ半導体デバイスに関する。

【背景技術】

10

【0003】

従来、軸状ナノワイヤデバイスのための電気コンタクトは、ナノワイヤを絶縁体に封入し、その後に各ワイヤの上端を露出するように絶縁体をエッチングすることによって作られる。その後、ナノワイヤへの電気コンタクトを作るために導電材料が堆積される。

【0004】

本願発明者らは、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の先行技術のInPナノワイヤ太陽電池が、理想的なInP太陽電池に期待されるもの(900mV)よりも遙かに低い(500~700mV)平均開回路電圧 V_{OC} を有することを見出した。ナノワイヤ太陽電池の低い平均 V_{OC} に加えて、 V_{OC} の広がりは典型的に大きく、数百mVの標準偏差を有する。よって、高い開回路電圧と、開回路電圧における小さな広がりとを有するナノワイヤ太陽電池が望まれる。

20

【発明の概要】**【0005】**

ある実施形態は、半導体ナノワイヤデバイスであって、下面及び上面を有する少なくとも1つの半導体ナノワイヤと、前記半導体ナノワイヤを囲む絶縁材料と、前記半導体ナノワイヤの前記上面にオーミック接触する電極と、を備える半導体ナノワイヤデバイスに関する。前記半導体ナノワイヤの前記半導体材料への前記電極の接触は、前記半導体ナノワイヤの前記上面への接触によって支配される。

【0006】

別の実施形態は、半導体ナノワイヤデバイスであって、下面及び上面を有する少なくとも1つの半導体ナノワイヤと、前記半導体ナノワイヤを囲む絶縁材料であって、前記絶縁材料の側壁と前記ナノワイヤの前記上面との間に凹部を形成するように、前記ナノワイヤの前記上面よりも上に延びる絶縁材料と、前記凹部を埋め、前記ナノワイヤの前記上面にオーミック接触する電極と、を備える半導体ナノワイヤデバイスに関する。

30

【0007】

別の実施形態は、半導体ナノワイヤデバイスを製造する方法であって、少なくとも1つの半導体ナノワイヤを形成する工程であって、前記半導体ナノワイヤは、前記半導体ナノワイヤの上面の上に触媒粒子を有するか、前記上面を含む犠牲部分を有する、工程と、前記半導体ナノワイヤの周りに絶縁材料を形成する工程と、前記絶縁材料の上面よりも下に前記ナノワイヤの前記上面を凹ませるように前記触媒粒子又は前記犠牲部分を除去する工程と、前記ナノワイヤの前記上面にオーミック接触する電極を形成する工程と、を有する方法に関する。

40

【図面の簡単な説明】**【0008】**

【図1a】触媒粒子を上端に有し、絶縁体で部分的に覆われ、透明電極で全体的に覆われた先行技術のナノワイヤを説明する概略図。

【図1b】触媒粒子を上端に有さず、絶縁体で部分的に覆われ、透明電極で全体的に覆われたナノワイヤを説明する概略図。

【図1c】触媒粒子を上端に有し、ナノワイヤの全長及び触媒粒子の一部が絶縁体で部分的に覆われるとともに透明電極で全体的に覆われた先行技術のナノワイヤを説明する概略図。

50

【図1d】触媒粒子を上端に有さず、絶縁体がナノワイヤの上端を超えて延び、透明電極で全体的に覆われたナノワイヤを説明する概略図。

【0009】

【図2a】低バイアス／低照度条件の下での図1aのナノワイヤの空乏領域を説明する概略図。

【図2b】高バイアス／高照度条件の下での図1aのナノワイヤの空乏領域を説明する概略図。

【0010】

【図3a】図1b又は図1dのナノワイヤが並列に接続されたナノワイヤデバイスの回路図。10

【図3b】図3aの回路の電流対電圧図。

【図3c】図1a又は図1cのナノワイヤが並列に接続されたナノワイヤデバイスの回路図。

【図3d】図3cの回路の電流対電圧図。

【0011】

【図4a】従来のナノワイヤデバイスに対する実施形態の効率の向上を説明する図。

【図4b】従来のナノワイヤデバイスに対する実施形態の曲線因子の向上を説明する図。

【図4c】従来のナノワイヤデバイスに対する実施形態の開回路電圧の向上を説明する図。20

【図4d】従来のナノワイヤデバイスに対する実施形態の電流密度の向上を説明する図。

【0012】

【図5a】、

【図5b】、

【図5c】、

【図5d】、

【図5e】、

【図5f】、

【図5g】ある実施形態によりナノワイヤデバイスを製造する方法を説明する概略図。

【0013】

【図5h】、

【図5i】代替の実施形態によって製造されたナノワイヤデバイスを説明する概略垂直断面図。30

【0014】

【図6a】触媒粒子が上端にあるナノワイヤのアレイの走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

【図6b】触媒粒子が除去され、ナノワイヤの上端に凹部が残されたナノワイヤのアレイの走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

【0015】

【図7】ナノワイヤの上端に金触媒粒子を有するナノワイヤと有しないナノワイヤとを比較する波長の関数とした反射率の図。40

【0016】

【図8a】、

【図8b】代替の実施形態によってナノワイヤデバイスを製造する方法を説明する概略図。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本願の目的について、ナノワイヤは、1マイクロメートル未満、例えば2～500nmや100～300nmである直径（円柱状ナノワイヤについて）又は幅（自身の軸に直交する平面における六角形断面形状を有するナノワイヤのような非円柱状ナノワイヤについて）を有するナノスケール構造である。しかし、長さは、少なくとも0.5マイクロメートル未満である。

トル、例えば0.5~3マイクロメートルや1~2マイクロメートルであってもよい。

【0018】

Si、InP及びGaAsのようなものであるがこれらに限定されないIV族又はII-V族の材料から作られる効率的な太陽電池は、上面の非常に近くにpn接合を有する。好適には、pn接合は、面の上端からたった数百nmのオーダーにある。これはまた、半導体ナノワイヤデバイスについても真である。最も効率的な半導体ナノワイヤ太陽電池が少なくとも180nmのワイヤ直径を有することをモデリング及び実験の両方が示す。よって、コンタクトの観点から、半導体ナノワイヤは平坦な材料の小片として見られうる。

【0019】

LED又は太陽電池のような光電気デバイスを半導体ナノワイヤのアレイから作るために、上部コンタクトは好適には透明導電性酸化物(TCO)を包含する。TCOとアクティブデバイスとの間のコンタクトは好適には可能な限り低い抵抗を有し、好適にはオームックである。太陽電池の場合に、コンタクト自体が光学的にアクティブでないこと、すなわちコンタクトがデバイスの開回路電圧(V_{OC})から減算すべきでないことも好適である。

【0020】

Auのような金属触媒から成長した半導体ナノワイヤの場合に、従来の知見では、Au種粒子はナノワイヤへのオームックコンタクトを形成するのに有利である。従って、特に除去に追加の処理ステップが必要となるので、Au粒子は典型的に除去されない。しかし、金属触媒種粒子は、光シェーディングのせいで効率性を低減することが知られている。光シェーディングに加え、従来の知見に反して、統合された金属粒子はまた、質の悪い電気コンタクトを与える。Auは、III-V半導体にショットキー型コンタクトを作ることが発見されている。ショットキー型コンタクトは、半導体ナノワイヤに存在しうる任意のダイオードに加えて逆ダイオード(reverse diode)として電流電圧特性に現れる。従って、デバイス全体は典型的に、図1aに説明され、以下でより詳細に説明されるように、逆ショットキーダイオードに直列の半導体ナノワイヤダイオードを含む。

【0021】

図1a及び図1bはそれぞれ、先行技術のナノワイヤデバイス及び本発明の第1実施形態のナノワイヤデバイスを説明する。図1aに説明されるように、先行技術の半導体ナノワイヤ101は、第1導電型(例えば、p型又はn型)を有する第1部分102と、第1導電型とは異なる第2導電型(例えば、n型又はp型)を有する第2部分104とを含む軸状ナノワイヤである。半導体ナノワイヤ101の第1部分102と第2部分104との間にpn接合103が形成される。pn接合103は、図面にダイオード記号120で示されるようにダイオードの電気特性を有する。必要ならば、ナノワイヤは、接合領域103が真性半導体を含むか、又は領域102及び104よりも少なくとも桁が小さなドーパント濃度を有する第1導電型又は第2導電型の半導体を含むpin接合デバイスを備えてもよい。

【0022】

さらに、半導体ナノワイヤ101の側壁の少なくとも一部を絶縁層又は誘電層が囲み、それによって、半導体ナノワイヤ101の周りに絶縁シェル108を形成する。ある実施形態では、絶縁シェル108は、SiO₂のような透明材料で作られる。半導体ナノワイヤ101がVLSプロセスによって成長されるか、(クナノ・アーベーに譲渡され、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる国際公開第11/142,717号(717公報)に記載されるような)エアロタクシー(Aerotaxy)プロセスのような金属触媒粒子を用いる別のプロセスによって成長されるならば、金属触媒粒子106は、半導体ナノワイヤ101の第2部分104の上端の上に位置する。

【0023】

上述のように、金属触媒粒子106と半導体ナノワイヤ101の第2部分104との間に逆ショットキーダイオード122が形成されうる。TCO電極110は、絶縁シェル1

10

20

30

40

50

08を含めて半導体ナノワイヤ101を封入する。半導体ナノワイヤ101のうち絶縁シェル108によって覆われない部分において、TCO電極101と半導体ナノワイヤ101との間に直接コンタクトが作られうる。このコンタクトは、典型的に、シンボル124で説明されるようにオーミックである。シンボル126で示されるように、金属触媒粒子106とTCO電極110との間に追加のオーミックコンタクトが形成されうる。オーミックコンタクト接続124は、金粒子ナノワイヤショットキー接続112に並列である。これに代えて、このコンタクトは、ダイオード120又は逆ショットキーダイオード122とは異なる電気特性を有する別のショットキーダイオードを形成しうる。

【0024】

図2a及び図2bは、低バイアス／低照度条件の下での図1aのナノワイヤの空乏領域140、142（図2a）と、高バイアス／高照度条件の下での図1aのナノワイヤの空乏領域（図2b）とを概説する。図2aに説明されるように、半導体ナノワイヤ101のpn接合103において第1空乏領域140が形成される。逆ショットキーダイオード122に起因して第2空乏領域142が形成される。すなわち、逆ショットキーダイオード122は、半導体ナノワイヤ101の上側部分に空乏領域142を誘発する。さらに、図2bに説明されるように、空乏領域140、142の厚さは、印加される電圧及び／又は照度によって異なる。よって、逆ショットキーダイオードは、ナノワイヤ側のコンタクトに影響を与え、コンタクトをプロセス変動（例えば、 h_1 ）だけでなく場合によつては外力にも依存させうる。

【0025】

図1bは、TCO電極110を堆積する前に金属触媒粒子106が除去される実施形態を説明する。この実施形態では、図1aに説明された半導体ナノワイヤ101に形成された逆ショットキーダイオード122ではなく、半導体ナノワイヤ101の上面とTCO電極101との間にオーミットコンタクト128が形成される。絶縁シェル108の上端と半導体ナノワイヤ101の上面101aとの間の高さは h_1 であり、 h_1 はナノワイヤ先端の露出長の長さについての典型的なプロセス変動を示す。

【0026】

第1実施形態の1つの側面では、半導体ナノワイヤ101は直径または幅を有しており、TCO電極101は、側部101bの長さ h_1 が半導体ナノワイヤ101の直径／幅101cよりも小さくなるように、上面101aの下で半導体ナノワイヤ101の側部101bに接触している。例えば、直径／幅101cは、側部101bの長さ h_1 よりも10%～500%大きく、例えば50%～100%大きい。第1実施形態の別の側面では、 h_1 はゼロであり、ナノワイヤの側部はシェル108によって露出されておらず、その結果として、ナノワイヤ及びシェルは、ほぼ同じ高さを有する。この構成では、電極110は、ナノワイヤの上面101aだけに（排他的に）接触し、ナノワイヤの側部101bに接触しない。

【0027】

よって、第1実施形態では、ナノワイヤの半導体材料への電極110の接触は、上面101aへの接触によって支配され、 h_1 はナノワイヤ101の上面101aの直径又は幅101cよりも小さい（すなわち、第1実施形態では、 $h_1 = 0$ 又は $0 < h_1 < 101c$ ）。

【0028】

不均一なナノワイヤ高さを含むプロセス変動を考慮するために、一部のナノワイヤが偶然に接触されないままにならぬよう、ナノワイヤの側部101bが別段では必要なものよりも長く露出される。よって、上部電極コンタクト／電極110が形成される場合に、ナノワイヤ先端の変動部分が電極101に接触する。すなわち、短いナノワイヤよりも長いナノワイヤにおいて、より長い側部101bにそって上部電極110が形成される（短いナノワイヤでは h_1 はゼロに等しくてもよく、電極110は上面101aだけに接触する。）。長いナノワイヤと短いナノワイヤとの間の電極110への接触面積の差は、同一のデバイス内の様々なナノワイヤ間での出力及び性能に望まれない不均一性をもたらす。

10

20

30

40

50

す。

【0029】

図1c及び図1dはそれぞれ、先行技術のナノワイヤデバイス及び第2実施形態のナノワイヤデバイスを説明する。第2実施形態のデバイスは、図1bに説明された第1実施形態のデバイスと同様である。しかし、第2実施形態では、絶縁シェル108が半導体ナノワイヤ101の側壁を完全に覆う。さらに、絶縁シェル108の高さは、典型的に、高さ h_2 だけ半導体ナノワイヤ101の長さを超える。 h_2 は半導体ナノワイヤ101の上面から絶縁シェル108の上面までの距離である。第1実施形態とは反対に、上部電極110はナノワイヤの上面101aだけに接触し、よって、ナノワイヤ面と上部電極との間の接触面積は、様々なナノワイヤ間のナノワイヤ高さ又は h_2 の変動にかかわらず、同一の支持体(例えば、以下でより詳細に説明されるような成長基板又は別の支持体)上のすべてのナノワイヤについて略同一である(例えば、ナノワイヤの断面における変動に本質的に依存し、40%未満、20%未満、10%未満、5%未満で異なる)。図1dに説明されるように、触媒ナノ粒子106が半導体ナノワイヤ101の上端から除去された場合に、ナノワイヤ103よりも上にある余分な絶縁シェル108は、ナノワイヤ103よりも上に凹部130を形成する。TCO電極110が形成される際に、凹部は電極110TCO材料で充填される。

【0030】

よって、上述のように、ナノワイヤ101との電極コンタクトは、好適には、各半導体ナノワイヤ101の上面のみに作られるか、半導体ナノワイヤ101の側面にできるだけ少ない接触を有する。さらに、最終的なデバイス構造において半導体ナノワイヤ101の上端よりも上に絶縁シェル108が延びることを可能にすることの利点は、ナノワイヤ長の変動又は他のプロセス変動の何れかに起因するプロセス変動の影響を低減する。図1dに説明される構造は、金属触媒粒子106を組み込み、これが処理中に削除されることによって実現される。別の実施形態では、半導体ナノワイヤ101の上端よりも上に延びる絶縁シェル108は、コアシェルナノワイヤにも用いられる。

【0031】

図3a～図3dに説明されるように、光電気デバイス、例えば発光ダイオード(LED)又は太陽電池のようなナノワイヤデバイスを形成するために複数のナノワイヤ101が並列に接続されてもよい。特に、図3aは、図1b/図1dの実施形態の触媒粒子106なしのナノワイヤ101を有するデバイスの回路図150を説明する。図3cは、図1a/図1cの触媒粒子106を有するナノワイヤ101を含む先行技術のデバイスの回路図154を説明する。図3bは、図3aの回路のシミュレーションされた電流対電圧特性を説明し、図3dは図3cの回路のシミュレーションされた電流対電圧特性を説明する。

【0032】

特に、図3bは、ダイオード(例えば、LED)151及び太陽電池152として動作する回路150のI-V特性を説明する。図3dは、ダイオード155及び太陽電池156として動作する回路154のI-V特性を説明する。図3cに説明されるように、逆ショットキーダイオード122は、結果として、回路154の触媒ナノ粒子106を有する各半導体ナノワイヤ101について電圧降下 V_{sh} (照射で生成される逆電圧)を生成する。さらに、図3dに説明されるように、電圧 V_{sh} は、デバイス150に対してデバイス154のI-V特性を歪め、結果として開回路電圧 V_{oc} (負荷が与えられていない照射で生成される電圧)と電圧 V_{sh} との間の差がゼロになる場所で交わるI-V曲線155、156を生じる。すなわち、電圧 V_{sh} は、開回路電圧 V_{oc} を低減する。対照的に、図3a及び図3bに示される本発明の実施形態の回路150の曲線151、152は、向上したデバイス挙動及び V_{oc} を示す。

【0033】

$1 \times 1 \text{ mm}^2$ InPナノワイヤ太陽電池の実験結果は、ナノワイヤ101にAu触媒粒子106が存在する場合に、平均 V_{oc} が、標準的な平面InP太陽電池の平均 V_{oc} (880mV)よりも大幅に低い(500~700mV)ことを示す。低い平均 V_{oc} に加えて、

V_{OC} の広がりが典型的に大きく、数百mVの標準偏差を有する。

【0034】

図4a～図4dは、ナノワイヤ101の上端の上に金属触媒ナノ粒子を有するナノワイヤデバイスと有しないナノワイヤデバイスとを比較した実験結果を説明する。図4aは、半導体ナノワイヤ101から金属ナノ粒子106が除去されたナノワイヤデバイスの効率の増加（例えば、67%向上のような、60%超）を説明する。図4bは、曲線因子における向上（2%）を説明する。図4cは、開回路電圧における向上（例えば、42%向上のような40%超）を説明する。図4dは、従来のナノワイヤデバイスに対する実施形態の電流密度の向上（例えば、16%向上のような10%超）を説明する。図4a～図4dは、それぞれがシリコン酸化物シェルを有する400万個のナノワイヤを含む個別のデバイスに関する測定を示す。Au粒子除去ステップを除いて、デバイスは同じように処理された。左側3つのサンプルはAu粒子を残したままであり、右側2つはAu粒子を有しない。

【0035】

効率の向上への主な貢献は、高い V_{OC} に起因すると信じられており、実施形態のデバイスは、 V_{OC} の小さな広がりも呈し、より均質なコンタクトを示す。向上の第2の源は、短絡電流 J_{SC} の向上である。この向上は、図7に説明されるように、デバイスの低いシェーディング及び反射性に起因すると予測される。図7に説明されるように、触媒粒子106が除去されたナノワイヤは、370～1170nmの波長帯の反射をほとんど又は全く呈しない。対照的に、ナノ粒子106が除去されていないナノワイヤ101は、ほぼ全波長帯にわたって5%～20%の反射を呈する。

【0036】

図5a～図5gは、実施形態によるナノワイヤデバイスの作り方を説明する。図5aに説明されるように、ナノワイヤ101d、101eは、後述されるような基板又は別の支持体のような支持体100に成長又は堆積される。例えば、ナノワイヤは、VLS法及び触媒ナノ粒子を用いて半導体基板100に成長されうる。

【0037】

これに代えて、以下に示すように、アズグロウン(as-grown)のナノワイヤが支持体に堆積されてもよい。（上記の国際公開第11/142,717号に記載されるように）エアロタクシープロセスによって触媒ナノ粒子を用いて気相又は蒸気相においてナノワイヤが成長される。その後、収集されたナノワイヤが、半導体基板、導電（例えば、金属）基板又は絶縁（例えば、ガラス、セラミック又はプラスチック）基板のような支持体100上に配置される。ナノワイヤは、それらの軸が下地の支持体の上面に略直交するように任意の適切な方法によって整列されてもよい。

【0038】

例えば、ナノワイヤは、選択的化学官能化によって整列されてもよい。特に、この方法は、荷電有機官能化化合物でナノワイヤ101の一部（例えば、第1部分102）を選択的に官能化することと、複数のナノワイヤを極性溶媒又は半極性溶媒に分散することと、ナノワイヤの長手軸が支持体の正面に略直交する方向を向くようにナノワイヤ101を支持体100上に整列することとを含む。支持体100の正面はまた、典型的に共有結合を形成することによって官能化化合物と結合対を形成する有機連結リガントで官能化されてもよい。すなわち、官能化化合物は、複数のナノワイヤを支持体に固定するように連結リガントに共有結合する。

【0039】

これに代えて、2011年6月30日に発行された国際公開第11/078,780号及びその米国移行出願第13/518,259号に記載されるように、ナノワイヤの群に電界を与える、それによってナノワイヤの電気分極が自身を電界に沿って整列させることによって、ナノワイヤが整列されてもよい。これらの文献は参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。好適には、ナノワイヤは、支持体上に準備し、整列する工程中に、液体（気体又は液体）に分散される。電界でナノワイヤを整列させるための分極に加えて、

更なる方向性を与えるため、及びナノワイヤの整列を向上するために、整列中に放射線（例えば、可視光）をナノワイヤに照射することによって、p n 接合を含むナノワイヤにオプションの電気双極子が誘発されてもよく、ナノワイヤの端と端との間に開回路フォト電圧を効率的に誘発する。

【0040】

好適には、ナノワイヤ101d、101eは、第1導電型（例えば、p型）を有する第1部分102と、第2導電型（例えば、n型）を有する第2部分104とを含む。必要ならば、各部分は、2つ以上の部分領域を含んでもよい。例えば、第2部分は、高ドープ上側部分領域（例えば、n+）と、p n 接合103に隣接する低ドープ下側部分領域（例えば、n又はn-）とを含んでもよい。各部分領域は、長さにおいて（すなわち、ナノワイヤの軸に平行な方向において）75～150nmであってもよい。10

【0041】

下側部分領域が真正であるならば、デバイスはp n 接合103の代わりにp i n 接合を含む。p n 接合103は、好適には、支持体（例えば、基板）100の正面に平行に、且つナノワイヤ軸に直交する方向に延びる。p n 接合は、好適には、半導体ナノワイヤ101d、101eの上面の300nm以内に位置する。

【0042】

図5aに説明されるように、ナノワイヤ101d、101eは、金属触媒粒子106bで形成される。さらに、図5aに説明されるように、ナノワイヤ101d、101eは、様々な長さを有し、実際のナノワイヤデバイスにおけるナノワイヤ長の多様性を示す。ナノワイヤは、IV族ナノワイヤ（例えば、シリコン）であってもよいし、III-V族ナノワイヤ（例えば、InPまたはGaAs）であってもよい。また、ナノワイヤ101d又は101eは、ワイヤの様々な軸部分又は放射部分において複数の材料で構成されてもよい。例えば、ワイヤは、パッシベーションを目的として、AlGaAs又はInGaPのアロイのシェル層を有するGaAsであってもよい。20

【0043】

次に、図5bに説明されるように、ナノ粒子106を含んで、ナノワイヤ101d、101eの上面の上に絶縁シェル108が形成される。絶縁シェル108は、シリコン酸化物又はシリコン窒化物のような酸化物又は窒化物のような任意の適切な絶縁材料で作られる。さらに、絶縁シェル108は、原子層堆積(ALD)のような任意の適切な方法で形成されうる。隣接するナノワイヤ101d、101eを互いに電気的に絶縁することに加えて、絶縁シェル108はまた、好適には、ナノワイヤ101d、101eの表面をパッシベーションする。30

【0044】

絶縁シェル108を形成するためにALDプロセスが用いられ、絶縁シェル108がSiO₂で作られるならば、ALD堆積のための前駆体は、トリス(tert-ブトキシ)シラノール(TTBS)及びトリメチルアルミニウム(TMA1)であってもよい。TTBS及びTMA1は、ナノワイヤデバイスを含む反応チャンバにパルスされてもよい。好適には、反応チャンバは加熱される。TTBS及びTMA1は、加熱されたナノワイヤ101d、101eに化学吸着され、SiO₂の薄いコンフォーマル層を形成する。余分な前駆体及びリガンド／分子は、チャンバをN₂でバージすることによって除去されうる。ある実施形態では、反応チャンバ内のベース圧力は2mTorrであり、温度は255である。ある実施形態では、ALDのSiO₂プロセスは、TTBSの3パルスと、その後のTMA1の1パルスとを実行することによって行われる。このプロセスは、所望の層厚さを実現するために所望の回数、繰り返されうる。例えば、プロセスは、NWの周りに所望の厚さである50nmのSiO₂を得るために20～24回、繰り返されうる。より厚い又はより薄い絶縁シェル108を生成するためにパルス数が増加又は減少されてもよい。40

【0045】

ALDプロセスに加えて、スピノンガラス、プラズマ強化化学気相成長(PECVD)50

) 又は低圧化学気相成長 (LPCVD)、オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) の硬化及びスパッタリングのような、ナノワイヤを被覆 / パッシベーションする他の方法が用いられてもよい。 SiO_2 に加えて、他の適切な絶縁 / パッシベーション材料は、ベンゾシクロブテン (BCB)、 Al_2O_3 、 HfO_x のようなポリマーを含む。

【0046】

次に、図 5c に説明されるように、ナノワイヤ 101d、101e の上及び間にオプションの犠牲層 502 が堆積される。犠牲層 502 は、ポリマー又はフォトレジスト層のような任意の適切な材料であってもよく、スピンドル堆積 (spin deposition) のような任意の適切な方法で形成されてもよい。

【0047】

次に、図 5d に示されるように、犠牲層 502 は、ナノワイヤ 101d、101e の先端を露出するように、エッチング又は研磨によって平坦化される。図 5d に説明されるように、ある実施形態では、背の高い方のナノワイヤ 101d 上で金属触媒粒子 106 が完全に露出するようにエッチングが実行される。すなわち、犠牲層 502 及び絶縁シェル 108 が背の高い方の半導体ナノワイヤ 101d の上面よりも低くなるまでエッチングが実行される。このレベルにおいて、犠牲層 502 と絶縁シェル 108 との両方が短い方のナノワイヤ 101e の上面より上にある。

【0048】

コンタクト形成のためにナノワイヤ先端を開いて露出するために、反応性イオンエッチング (RIE) のような任意の適切なエッチング技術が用いられる。ある実施形態では、 CF_4 、 CHF_3 、Ar の混合ガスを、5 ~ 50 sccm の流量で、例えばそれぞれ 20 sccm、20 sccm、10 sccm で RIE が実行される。ある実施形態では、200 ~ 300 W、例えば 250 W の RF プラズマ電力で、200 ~ 400 mTorr、例えば 300 mTorr の圧力で RIE が実行されてもよい。RIE の高い異方性は、結果として、ナノワイヤ 101d、101e の上端の上の絶縁シェル 108 の優先的なエッチングを生じる。RIE パラメータは所望により異なってもよい。代替の実施形態では、RIE の代わりにウェットエッチングが用いられる。エッチングレート及び犠牲層 502 の厚さを制御することによって、ウェットエッチングが用いられてもよい。

【0049】

次に、図 5e に示されるように、ナノワイヤ 101d、101e から金属触媒粒子 106 が除去される。短い方のナノワイヤ 101e について、金属触媒粒子 106 が除去される際に、ナノワイヤ 101e の上端の上に、絶縁シェル 108 によって囲まれる凹部 130 が形成される。ある実施形態では、ヨウ素ベースのエッチングのような選択エッチングによって金属触媒粒子 106 が除去される。 InP ナノワイヤから金粒子をエッチングする際にヨウ素エッチングが有利であると認められている。ある実施形態では、ヨウ素エッチングは以下のステップを含む。

ステップ 1 : 10 秒間、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2.5$ に浸す。

ステップ 2 : 10 秒間、 H_2O に浸す。

ステップ 3 : 10 秒間、 $\text{KI} : \text{I}_2 : \text{H}_2\text{O} = 4\text{ g} : 1\text{ g} : 40\text{ ml}$

ステップ 4 : 10 秒間、DI 水を含む 4 番目のビーカでゆすぐ。

ステップ 4 : 2 分間、DI 水を含む 5 番目のビーカでゆすぐ。

ステップ 5 : N_2 ガンでサンプルを乾かす。

ステップ 6 : 触媒粒子が除去されるまでステップ 1 ~ 5 を繰り返す。

GaAs ナノワイヤについて、触媒粒子 106 を除去するためにシアノ化物ベースのエッチングが用いられてもよい。ある実施形態では、シアノ化物エッチングは以下のステップを含む。

ステップ 1 : 10 分間、事前混合された Zn 及びシアノ化カリウム (例えば、TFAc 金エッチング) : $\text{H}_2\text{O} = 6 : 1\text{ g} : 100\text{ ml}$

ステップ 2 : 30 秒間、 H_2O に浸す。

ステップ 3 : 10 分間、 H_2O でゆすぐ。

10

20

30

40

50

ステップ4：N₂ガスでサンプルを乾かす。

Au以外の種粒子（例えば、Cu、Ag、Al、Fe、Ni、In、Ga及び、Auとのアロイを含むこれらのアロイ）から成長されたナノワイヤについて、他のエッティング化学が用いられてもよい。

【0050】

図5fに説明されるように、ナノワイヤ101d、101eから金属触媒粒子106が除去された後、残りの犠牲層502が除去される。犠牲材料がポリマーであるならば、リムーバ1165のような有機溶媒にデバイスを浸すことによって犠牲材料が除去されてもよい。好適には、その後、任意の有機残留物を除去するために、例えばO₂ RIEプラズマでナノワイヤ101d、101eが洗浄される。ある実施形態では、40～60W、10例えば50Wの電力、200～300mTorr、例えば250mTorrの圧力及び40～60sccm、例えば50sccmのO₂の酸素流量でRIEが実行される。

【0051】

次に、図5gに説明されるように、ナノワイヤ101d、101eの上に上部電極101が形成される。好適には、上部電極110は、透明導電性酸化物(TCO)のような透明材料から作られる。ある実施形態では、TCO層は、室温でスパッタリングされたインジウムスズ酸化物(ITO)である。代替の実施形態では、TCO層は、スパッタリング又はALDによって形成されたAlドープ亜鉛酸化物(AZO)である。

【0052】

図5hに示される代替の実施形態では、絶縁シェル108が省略される。言い換えると、図5bに示されるシェル堆積ステップ108が省略される。図5cに説明されるオプションの犠牲層502の代わりに、図5hに示される常設バルク絶縁材料層502がナノワイヤ101d、101eの上及び間に形成される。絶縁材料602は、ポリマー材料、シリコン酸化物、シリコン窒化物及び他の適切な材料のような任意の適切な絶縁材料を備えてもよい。

【0053】

その後、図5d及び図5eに関して上述されたプロセスが進み、ナノワイヤ101d、101eの先端を露出するようにエッティング又は研磨によって絶縁層602が平坦化される。その後、上述のように金属粒子106が除去され、図5hに示されるように、露出したナノワイヤ101d、101e及び絶縁層602の上に上部電極110が形成される。よって、絶縁層602は最終的なデバイスに留まり、図5fに示される除去ステップにおける犠牲層502のようには除去されない。図5hのように絶縁層602を残すことによる更なる利点は、後続の透明導電層がpn接合の周りを包むことはなく、このことは所定の構成においてワイヤへの不要なゲート電界効果を誘発しうる。

【0054】

図5iは、別の代替の実施形態を説明する。この実施形態では、ナノワイヤ101は支持体100の上に位置しない（すなわち、ナノワイヤの下の支持体が省略される）。その代わりに、成長されたナノワイヤ101が絶縁マトリクス702に組み込まれる。例えば、ナノワイヤ101は、エアロタクシープロセスを用いて成長され、その後に収集され、ポリマーマトリクスのような絶縁マトリクス702に組み込まれる。

【0055】

オプションとして、上部電極110と下部電極510との両方のナノワイヤ101へのコンタクトが、図5b～図5gに関して上述された方法を用いて作られてもよい。よって、図5iに示されるように、絶縁マトリクス702の上面及び下面の両方においてナノワイヤが露出される。ナノワイヤ101の少なくとも一部は、ナノワイヤ101の一部の上及び下に凹部130を形成するように、個別のシェル108の上面及び/又は下面に関して凹んでいる。その後、上部電極110及び下部電極510は、ナノワイヤ101の露出した上面及び下面に接触するように、絶縁マトリクス702のそれぞれの上面及び下面に堆積される。下部電極510は、金属基板、反射ミラー（例えば、反射金属層）又は透明コンタクト（例えば、TCO）を備えうる。必要ならば、図5hに関して上述された方法

10

20

30

40

50

と同様にこの実施形態においてシェル 108 も省略されてもよい。

【0056】

図 6 a 及び図 6 b は、Au 粒子の除去前 (a) 及び除去後 (b) のナノワイヤ 101 の SEM 画像を示す。図 6 b のワイヤの周りの明るい縁は、図 1 d に概説されたナノワイヤのように、ワイヤのほとんどが先端に凹部 130 を有することを示す。

【0057】

図 8 a ~ 図 8 b は、半導体ナノワイヤ 101 が成長する代替の第 3 実施形態を説明する。ナノワイヤは VLS を通じて触媒粒子で成長されてもよいし、図 8 a ~ 図 8 b に示されるように、選択成長を通じたもののように、触媒なしに成長されてもよい。この実施形態では、半導体ナノワイヤ 101 の第 2 部分 104 の上側部分に犠牲部分 116 が与えられてもよい。例えば、半導体ナノワイヤ 101 が GaAs で作られるならば、半導体ナノワイヤ 101 の上側部分は Si、InAs、InAsP、InP A1GaAs 又は AlA で作られてもよく、これらは GaAs に関して選択的にエッチングされうる。10

【0058】

図 8 a に示されるように、本方法は、基板 105 の上に成長マスク 111 を与えることによって始まる。基板は GaAs 又はシリコンのような任意の基板であってもよく、成長マスクは SiN_x 又は SiO_x のような誘電体であってもよい。

【0059】

その後、成長マスク 111 に開口 113 が形成される。開口は、好適には、それらの直径及びそれらの相対位置に関して十分に制御される。電子ビームリソグラフィー (EBL)、ナノインプリントリソグラフィー、光リソグラフィーのようなリソグラフィーと、その後の反応性イオンエッティング (RIE) 又はウェット化学エッティング方法のようなエッティングとを含むがこれらに限定されない、当該分野で知られているいくつかの技術が本手順のために用いられうる。好適には、開口は、ナノワイヤ 101 の直径 101c (例えば、500 nm 以下) とほぼ同じ直径を有し、0.5 ~ 5 μm 間隔のピッチを有する。開口は、生成されるナノワイヤ 101 の位置及び直径 101c を規定する。20

【0060】

その後、図 8 b に示されるように、前駆体ソースフローが好適には連続的である CVD ベースプロセスによってナノワイヤ成長が進む。成長ゾーンにおける低過飽和を実現するために前駆体ソース流量が調整される。V/I II 比は 1 ~ 100 の範囲にあるべきであり、好適には 1 ~ 50 の範囲にあり、さらにより好適には 5 ~ 50 の範囲にある。この V/I II 比は、フィルム成長に用いられる比よりも著しく低いことに留意されたい。ナノワイヤ 101 の上端に犠牲領域 116 を形成するために、成長中に前駆体が変更される。例えば、AlGaAs 又は AlAs 犠牲半導体領域 116 の成長とベース GaAs ナノワイヤ領域 102、104 の成長とを切り替えるために、MOCVD ナノワイヤ成長中に、Al 又は Al + Ga 前駆体 (例えば、TMA1 又は TMG) は、Ga 前駆体について切り替えられる。Si、InP 又は他の半導体材料ナノワイヤ及び犠牲領域について同様のステップが用いられうる。金属有機前駆体を用いる MOCVD によって、又はシラン又はジシランのような水素化物ソースを用いる従来の CVD によってシリコンナノワイヤが成長されうる。30

【0061】

その後、第 3 実施形態のプロセスは、触媒粒子 106 の代わりに犠牲領域 116 がナノワイヤ 101 の上に位置する点を除いて図 5 a ~ 図 5 g と同様に続く。よって、犠牲領域 116 を使用・除去することによって、触媒粒子 106 を使用・除去するとの同様の効果が得られる。よって、図 1 d のナノワイヤは、図 5 a ~ 図 5 g の後に図 8 a ~ 図 8 b の方法を用いて形成されうる。40

【0062】

別の実施形態では、半導体ナノワイヤは、上述の方法のうちの 1 つを用いて触媒粒子を用いて成長され、ナノワイヤの犠牲部分 (例えば、犠牲領域) 116 と触媒粒子との両方が後で除去される。この実施形態の非限定的な側面では、軸状 GaAs ナノワイヤコア及50

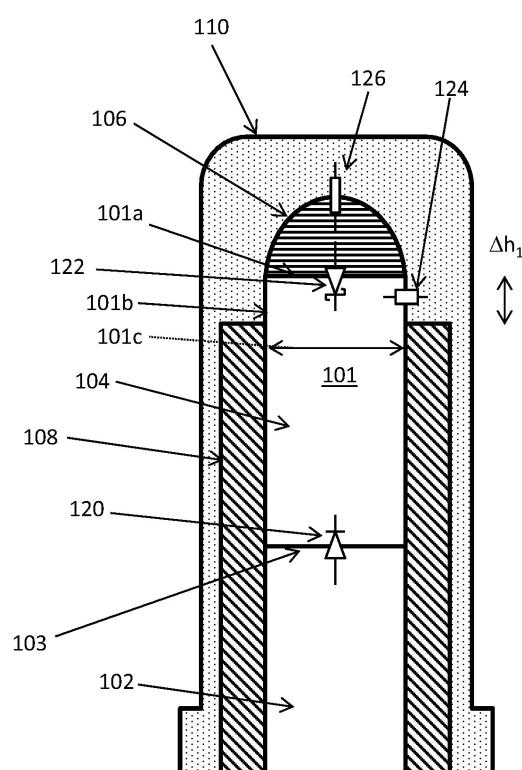
び放射状 AlGaAs クラッド層(群)で構成される GaAs コア シェルナノワイヤが触媒粒子を用いて成長される。この後に、犠牲 Si、InP 又は InAs 領域 116 が成長される。その後、上述のように、触媒粒子と犠牲領域との両方が除去される。犠牲領域は、単に触媒粒子だけを除去した場合よりも深い凹部を与えるように、InP について HCl、InAs について NH₄OH、Si について KOH のような任意の適切なエッティング媒体を用いて、プロセスの後段において選択的に除去されてもよい。

【0063】

上記は特定の好適な実施形態を参照したが、本発明はこれらに限定されないことが理解されるだろう。開示された実施形態に様々な変形がなされてもよく、このような変形が本発明の範囲内であることが意図されることが当業者に思い当たるだろう。本明細書で引用される公報、特許出願及び特許のすべては、参照によりその全体が本明細書に組み込まれる。

10

【図 1 a】



【図 1 b】

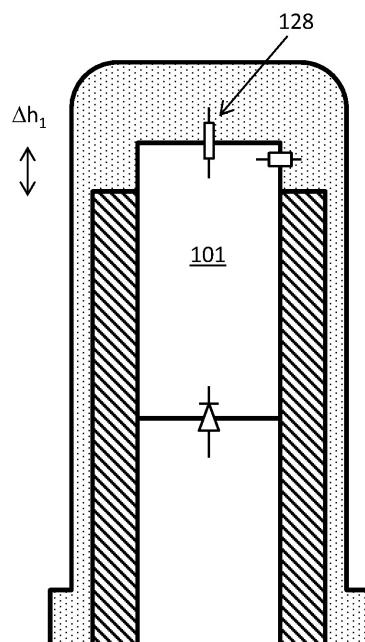
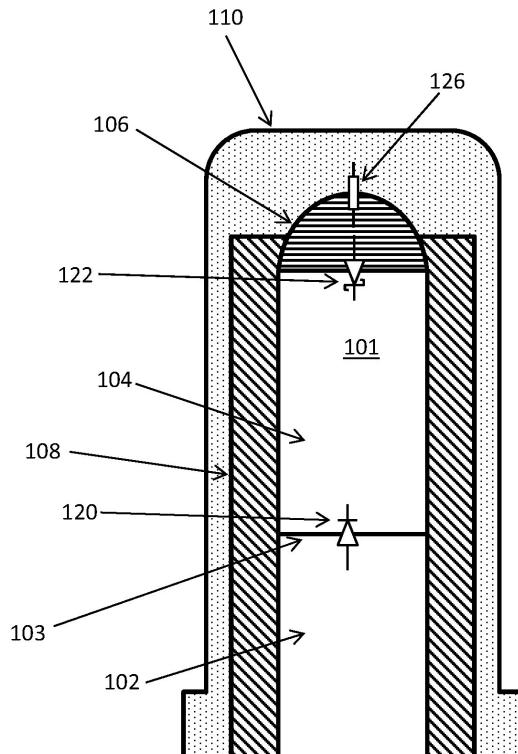


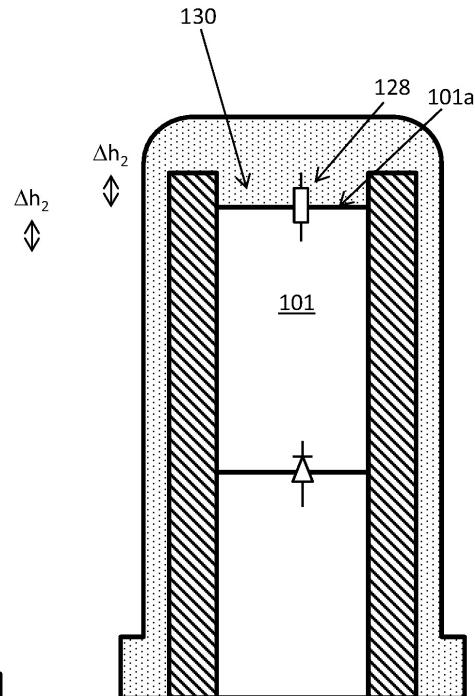
Fig. 1b

Fig. 1a
先行技術

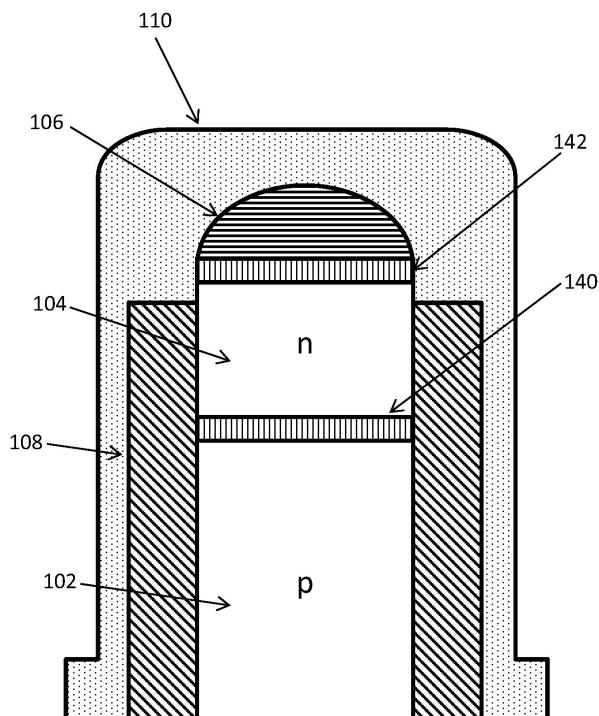
【図 1 c】



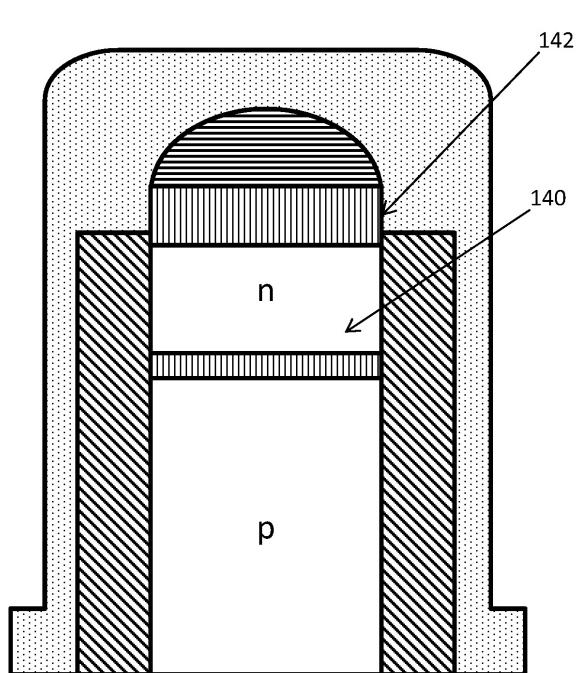
【図 1 d】



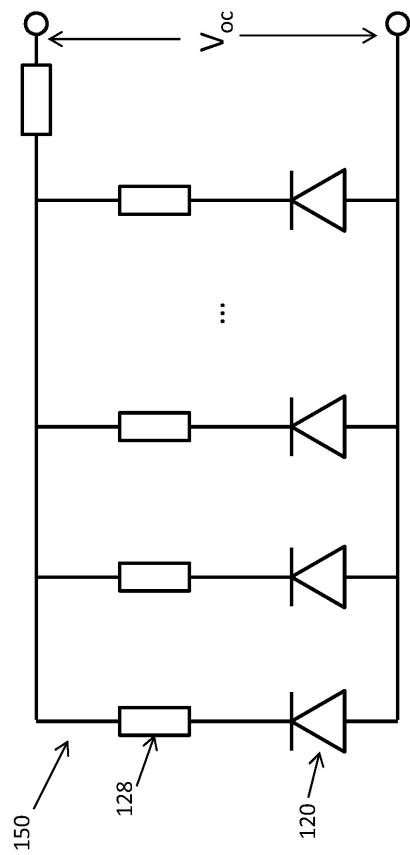
【図 2 a】



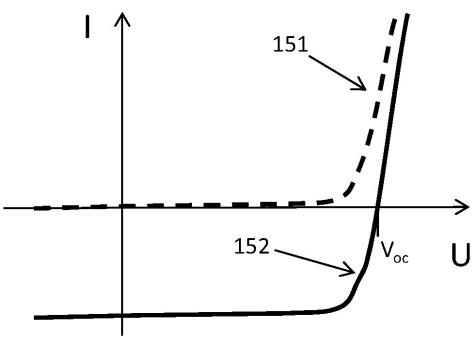
【図 2 b】



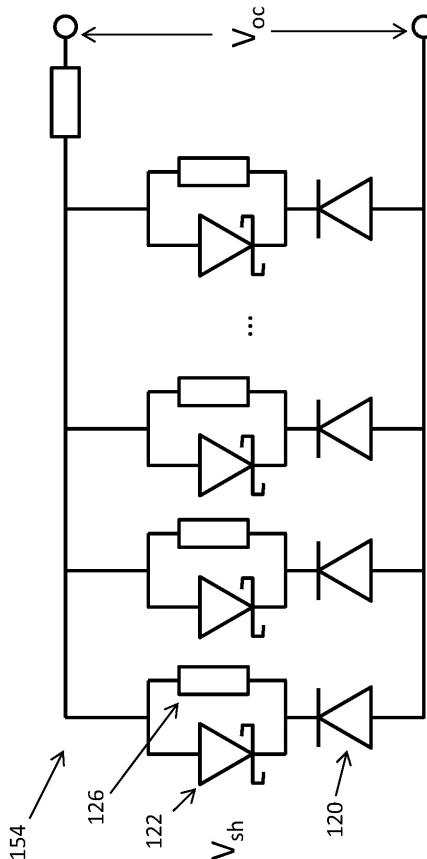
【図 3 a】



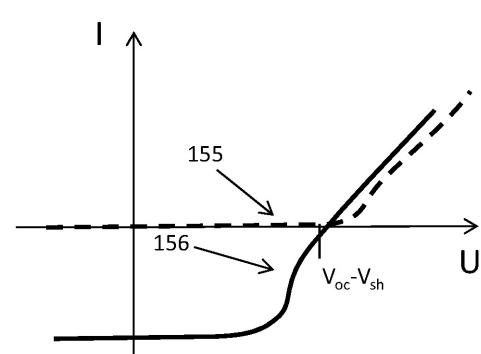
【図 3 b】



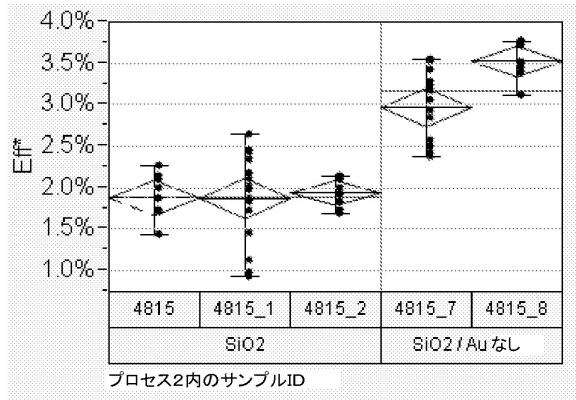
【図 3 c】



【図 3 d】



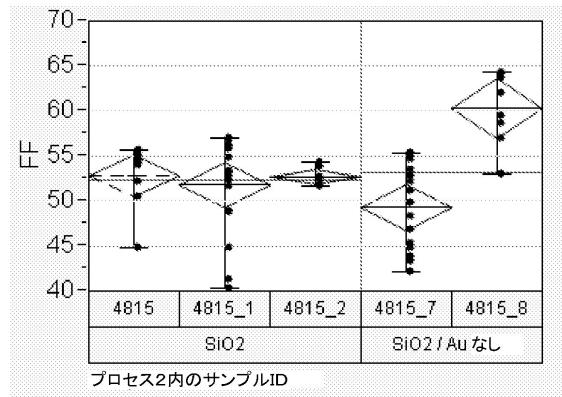
【図 4 a】



効率 67 % 向上

Fig. 4a

【図 4 b】



曲線因子 2 % 向上

Fig. 4b

【図 4 c】

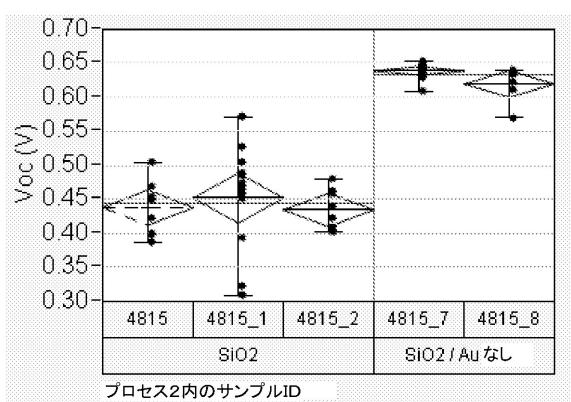
 V_{oc} 42 % 向上

Fig. 4c

【図 4 d】

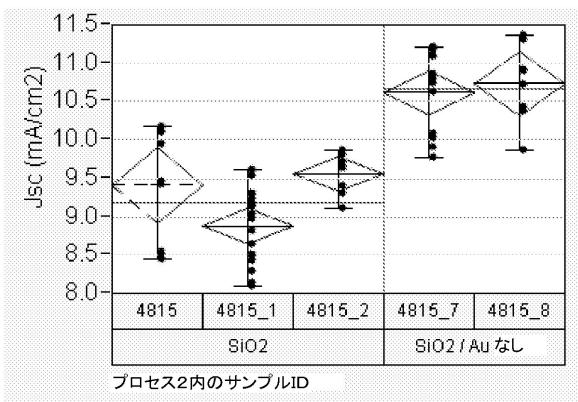
 J_{sc} 16 % 向上

Fig. 4d

【図 5 a】

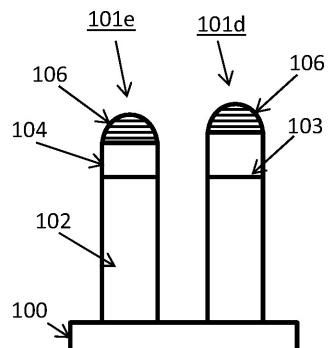


Fig. 5a

【図 5 b】

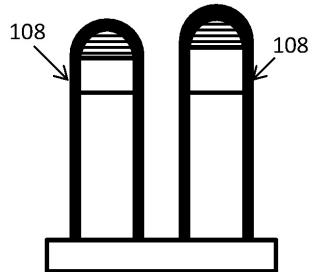


Fig. 5b

【図 5 c】

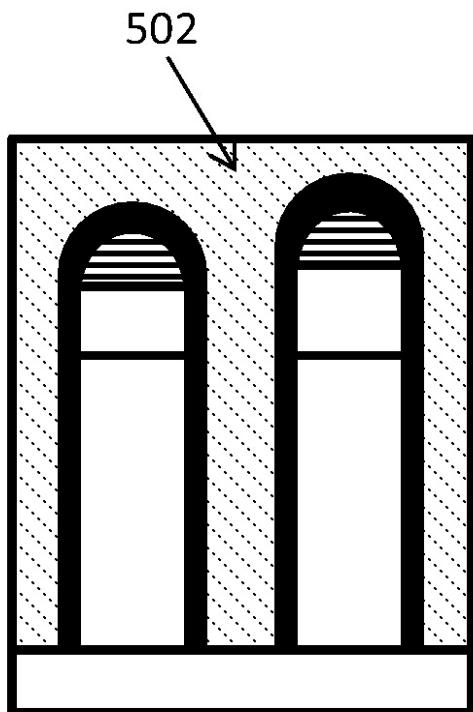


Fig. 5c

【図 5 d】

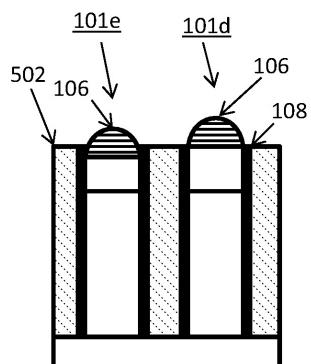


Fig. 5d

【図 5 f】

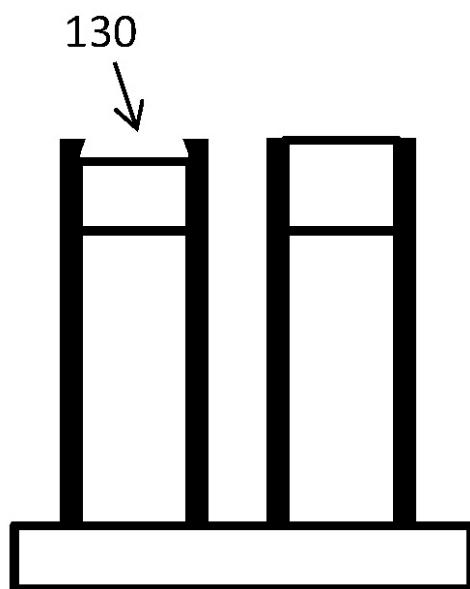


Fig. 5f

【図 5 e】

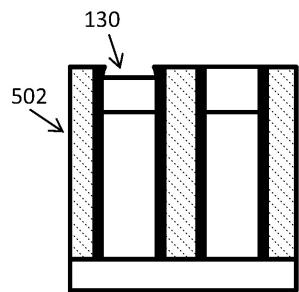


Fig. 5e

【図 5 g】

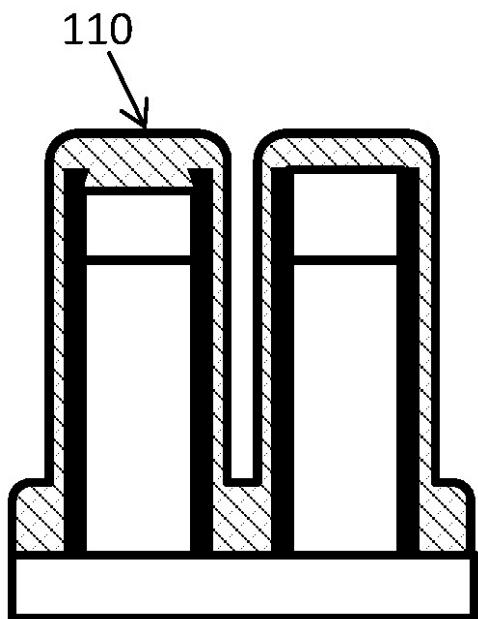


Fig. 5g

【図 5 h】

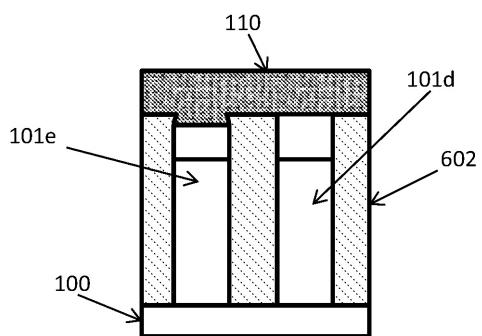


Fig. 5h

【図 5 i】

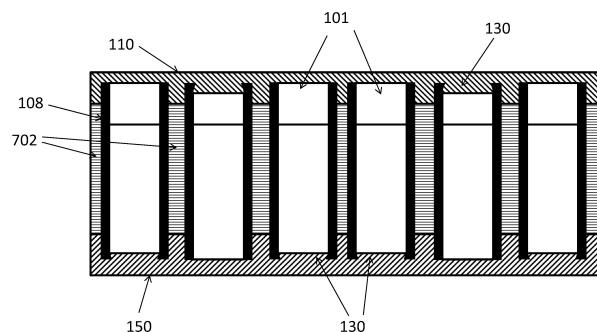


Fig. 5i

【図 6 a】

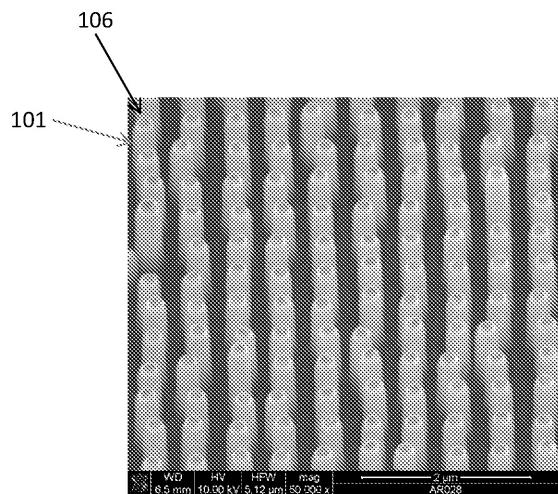


Fig. 6a

【図 6 b】

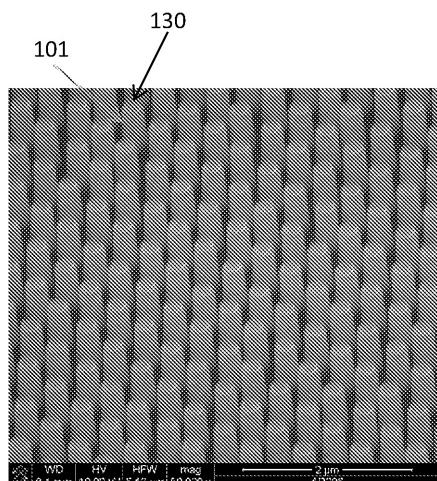


Fig. 6b

【図7】

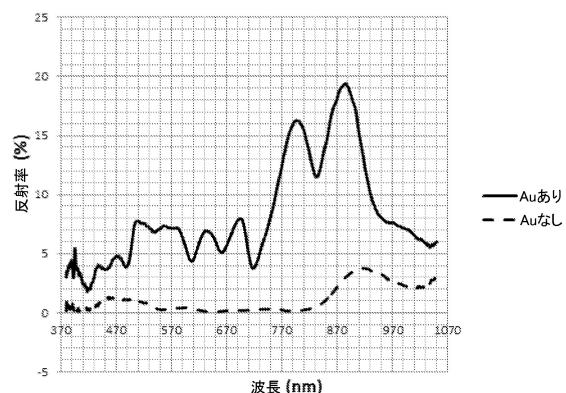


Fig. 7

【図8 b】

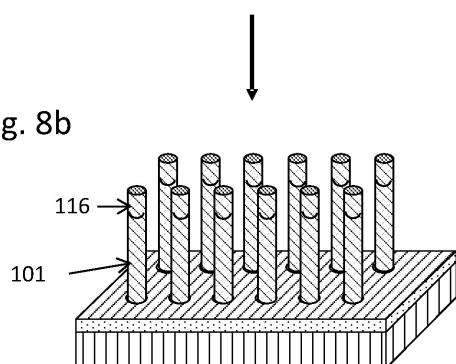
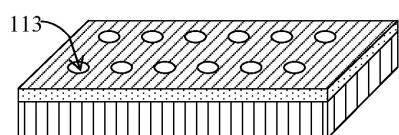


Fig. 8b

【図8 a】

Fig. 8a



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 33/30 (2010.01) H 01 L 33/30

- (72)発明者 オベーリ , イングヴァル
スウェーデン国 ルンド エス-226 57, スケーレヴェーゲン 17, イデオン サイ
エンス パーク, ソル ヴォルテイックス エーピー内
- (72)発明者 マグヌスソン , マルティン
スウェーデン国 ルンド エス-226 57, スケーレヴェーゲン 17, イデオン サイ
エンス パーク, ソル ヴォルテイックス エーピー内
- (72)発明者 アソリ , ダミル
スウェーデン国 ルンド エス-226 57, スケーレヴェーゲン 17, イデオン サイ
エンス パーク, ソル ヴォルテイックス エーピー内
- (72)発明者 サミュエルソン , ラース イヴァル
スウェーデン国 ルンド エス-226 57, スケーレヴェーゲン 17, イデオン サイ
エンス パーク, ソル ヴォルテイックス エーピー内
- (72)発明者 オールソン , ヨナス
スウェーデン国 ルンド エス-226 57, スケーレヴェーゲン 17, イデオン サイ
エンス パーク, ソル ヴォルテイックス エーピー内

審査官 棚田 一也

(56)参考文献 国際公開第2011/040012 (WO, A1)
特開平10-135444 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 01 L 29 / 06
H 01 L 31 / 0352
H 01 L 31 / 068