



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331590 B

(45) 授权公告日 2011. 04. 20

(21) 申请号 200680045385. 7

(22) 申请日 2006. 12. 20

(30) 优先权数据

60/754, 519 2005. 12. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/048457 2006. 12. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02007/133271 EN 2007. 11. 22

(73) 专利权人 纳米系统公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 弗吉尼亚·罗宾斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 21/20 (2006. 01)

B05D 3/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 6882051 B2, 2005. 04. 19, 说明书第 6 栏第 52-67 行, 第 9 栏第 54 行, 第 11 栏第 62-63 行, 第 29 栏第 48-49 行.

US 2004147098 A1, 2004. 07. 29, 说明书第 [0019]、[0032]、[0037] 段.

US 2005176228 A1, 2005. 08. 11, 说明书第 [0006]–[0007] 段.

WANG ET AL.. Deterministic One-to-One Synthesis of Germanium Nanowires and Individual Gold Nanoseed Patterning for Aligned Nanowire Arrays. 《ANGEW. CHEM. INT. ED. 》. 2005, 第 44 卷 (第 19 期), 2-5.

审查员 王欣

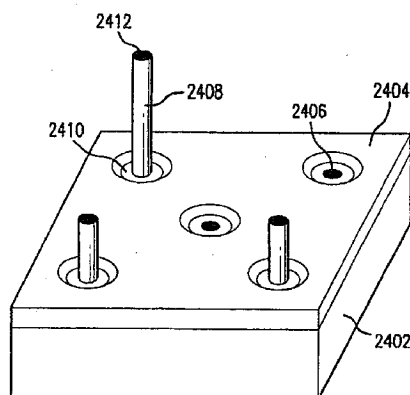
权利要求书 2 页 说明书 35 页 附图 23 页

(54) 发明名称

用于在有图案基底上取向生长纳米线的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于纳米线生长和获取的系统和方法。在一个实施方案中, 提供用于纳米线生长和掺杂的方法, 包括使用硅前体的组合以及使用有图案基底以生长取向纳米线, 从而进行外延取向纳米线生长的方法。摘要附图显示了根据本发明的一个实施方案, 使用形成图案的基底的取向纳米线生长的图。在本发明的其它方面, 提供通过使用牺牲生长层而提高纳米线质量的方法。在本发明的另外方面, 提供将纳米线从一个基底转移到另一个基底上的方法。



1. 一种用于制备纳米线的方法，所述方法包括：
 - (a) 在基底材料上的催化剂排斥材料中产生或生成至少一个空隙；
 - (b) 将金属膜沉积在所述催化剂排斥材料和在所述至少一个空隙的位置上的所述基底材料上；
 - (c) 加热至其中金属膜熔融的温度，由此产生一个以上的金属成核粒子，其中所述成核粒子迁移到所述至少一个空隙的位置并且沉积在所述基底上；
 - (d) 将所述成核粒子加热到大于 400℃ 的温度；和
 - (e) 将所述成核粒子与前体气体混合物在大于 0.5 托的压力下接触，以产生合金液滴，
由此在所述合金液滴的位置上生长纳米线。
2. 权利要求 1 的方法，其中在 (a) 中的所述产生或生成包括使催化剂排斥材料在晶体基底材料上形成层。
3. 权利要求 2 的方法，其中在 (a) 中的所述产生或生成包括使催化剂排斥材料在硅上形成层。
4. 权利要求 1 的方法，其中在 (a) 中的所述产生或生成包括使含有 SiO₂ 或阳极氧化铝的催化剂排斥材料形成层。
5. 权利要求 2 的方法，其中所述生长外延进行。
6. 权利要求 1 的方法，其中所述生长在所述基底材料的平面外。
7. 权利要求 1 的方法，其中在 (d) 中所述加热是到 450℃ 至 700℃ 的温度。
8. 权利要求 1 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括：沉积金属膜，所述金属膜与所述前体气体混合物反应，以形成沉淀出 Si 的共晶。
9. 权利要求 8 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括：沉积 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In 膜。
10. 权利要求 9 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括：沉积 Au 或 Al 膜。
11. 权利要求 1 的方法，其中所述与前体气体混合物的接触包括：与包含 SiH₄、Si₂H₆、SiCl₄ 或 SiH₂Cl₂ 的气体混合物的接触。
12. 权利要求 1 的方法，其中所述接触包括：进行等离子体增强的溅射沉积。
13. 权利要求 1 的方法，其中所述接触在 5 至 200 托的压力下进行。
14. 权利要求 13 的方法，其中所述接触在 45 托进行。
15. 权利要求 1 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积和在 (e) 中的所述接触在分开的反应室中进行。
16. 权利要求 1 的方法，其中在 (a) 中的所述产生或生成包括在取向图案中产生或生成空隙。
17. 权利要求 1 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括沉积 3-50nm 厚的金属膜。
18. 权利要求 1 的方法，其中在 (c) 中的所述加热包括在 5×10^{-8} 至 10^{-7} 托的压力下加热到 500℃ 至 900℃ 的温度。
19. 一种用于制备纳米线的方法，所述方法包括：
 - (a) 在硅基底上的催化剂排斥材料上产生或生成至少一个空隙；
 - (b) 将金属膜沉积在催化剂排斥材料和在所述至少一个空隙的位置上的硅基底上，其

中金属膜形成沉淀出 Si 的共晶；

(c) 加热至其中金属膜熔融的温度，由此产生一个以上的金属成核粒子，其中所述成核粒子迁移到所述至少一个空隙的位置并且沉积在所述硅基底上；

(d) 将所述金属成核粒子加热到大于 400℃ 的温度；

(e) 在大于 0.5 托的压力下，将所述金属成核粒子与前体气体混合物接触，以产生合金液滴，

由此在所述合金液滴的位置上生长纳米线。

20. 权利要求 19 的方法，其中 (a) 中的所述产生或生成包括：将包含 SiO₂ 或阳极氧化铝的催化剂排斥材料形成层。

21. 权利要求 19 的方法，其中所述生长外延进行。

22. 权利要求 19 的方法，其中所述生长在所述硅基底的平面外。

23. 权利要求 19 的方法，其中在 (d) 中的所述加热是到 450℃ 至 700℃ 的温度。

24. 权利要求 19 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括：沉积 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In 膜。

25. 权利要求 24 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括：沉积 Au 或 Al 膜。

26. 权利要求 19 的方法，其中所述与前体气体混合物的接触包括：与 SiH₄、Si₂H₆、SiCl₄ 或 SiH₂Cl₂ 的接触。

27. 权利要求 19 的方法，其中所述接触包括：进行等离子体增强的溅射沉积。

28. 权利要求 19 的方法，其中所述接触在 5 至 200 托的压力下进行。

29. 权利要求 28 的方法，其中所述接触在 45 托进行。

30. 权利要求 19 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积和在 (e) 的所述接触在分开的反应室中进行。

31. 权利要求 19 的方法，其中在 (a) 中的所述产生或生成包括在取向图案中产生或生成空隙。

32. 权利要求 19 的方法，其中在 (b) 中的所述沉积包括沉积 3-50nm 厚的金属膜。

33. 权利要求 19 的方法，其中在 (c) 中的所述加热包括在 5×10^{-8} 至 10^{-7} 托的压力下加热到 500℃ 至 900℃ 的温度。

用于在有图案基底上取向生长纳米线的方法

[0001] 关于联邦政府资助研究的声明

[0002] 在来自国家自然科学基金拨款号 IIP-0620589 的拨款下，在美国政府的支持下，本发明的一些部分得以完成。同样地，美国政府可以拥有在这个发明中的某些权利。

[0003] 发明背景

技术领域

[0004] 本发明涉及纳米线，更具体而言，涉及纳米线的生长和获取。

背景技术

[0005] 纳米结构，特别是纳米线具有推动全新一代电子器件的潜力。对于这种新一代基于纳米结构的电子器件出现的主要障碍是有效地生长并获取具有一致特性的纳米线和其它纳米结构的能力。生长和获取纳米线的现有方法不便于大规模生产，并且不产生一致的纳米线性能特性。

[0006] 所需要的是，生长和获取具有一致性能特性的纳米线的系统和方法。

发明内容

[0007] 本发明提供用于制备纳米线的方法。在一个实施方案中，将一种或多种成核粒子沉积在基底材料上。然后，将成核粒子加热到第一温度，然后与第一前体气体混合物接触，以产生液体合金液滴和引发纳米线生长。然后，将合金液滴加热到第二温度，然后与第二前体气体混合物接触，由此在合金液滴的部位上生长纳米线。在本发明的工艺中使用的基底材料可以是结晶或无定形的。合适地，基底材料包括晶体硅，该晶体硅为多晶或单晶。在其它一些实施方案中，基底可以是无定形 SiO_2 、 Si_3N_4 或氧化铝。

[0008] 本发明还提供用于制备纳米线（例如，Si 纳米线）的其它方法。例如，这些方法包括将一种或多种成核粒子（例如，金属催化剂如金纳米粒子）沉积在基底材料上（或将成核纳米粒子沉积在基底表面上（例如，通过加热在表面上的金膜涂层））。然后，将成核粒子加热到第一温度，第一前体气体在所述第一温度分解，从而与成核粒子形成低共熔相，然后该成核粒子与第一前体气体混合物接触，其中第一前体气体混合物包含至少一种原子物种（例如，Cl）的第一前体气体，所述至少一种原子物种有助于生长的纳米线的取向（例如，通过下面更详细描述蚀刻）。然后在纳米线生长开始之后，将该成核粒子与第二前体气体混合物接触，其中所述第二前体气体混合物包括在比第一温度低的第二温度下分解以与成核粒子形成低共熔相的前体气体，并且将所述成核粒子加热到第二温度。

[0009] 上述方法可以颠倒，以使纳米线生长的工艺用在更低温度的前体气体开始，然后使用第二前体气体（例如，具有有助于纳米线取向的反应性蚀刻剂物种的气体，比如氯）在更高的温度下继续进行纳米线的生长。所使用的第一前体气体优选为在第一温度解离时包含 Si 和 Cl 原子的 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 。作为蚀刻在硅基底上本身的氧化层的结果，

当在晶体基底上生长时，Si 原子提供纳米线生长，而 Cl 原子允许所述线在 $\langle 111 \rangle$ 取向上生长。纳米线生长一旦开始，则可以引入包含前体气体如 SiH_4 或 Si_2H_6 的第二前体气体混合物，该气体混合物在比第一前体气体低的温度下分解并与成核粒子形成低共熔相。在第二温度，来自 SiH_4 或 Si_2H_6 的解离 Si 原子继续 Si 纳米线的生长。因此，在比纳米线生长开始时的温度低的温度下，纳米线生长可以利用自由 Si 原子继续进行，例如，在使金属催化剂进入到生长纳米线内的扩散最小的同时，允许取向纳米线生长到所需长度。

[0010] 在这些方法中使用的基底材料可以是结晶或无定形的。合适地，基底材料包含晶体硅，所述晶体硅是多晶或单晶。在其它一些实施方案中，基底可以是无定形 SiO_2 、 Si_3N_4 或氧化铝。

[0011] 在利用晶体基底的实施方案中，在基底材料上生长的线可以优选以外延取向生长。根据本发明的工艺生产的纳米线从基底材料的平面长出，并且能够传输电荷。

[0012] 在本发明方法的某些合适实施方案中，成核粒子被加热到的第一温度高于合金液滴被加热到的第二温度。合适地，第一温度至少比第二温度高约 50°C 。在本发明的实践中使用的成核粒子将合适地为金属催化剂，并且将包含金属，所述金属与第一前体气体混合物和第二前体气体混合物这两者反应（即，分解第一和第二前体气体混合物），形成可以沉淀出 Si 的低共熔体。合适的金属催化剂包含 Au、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In，并且在某些这样的实施方案中，可以为 Au 胶体或 Au 膜。

[0013] 在本发明的工艺中使用的第一前体气体混合物和第二前体气体混合物将合适地包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 ，并且还可以进一步包含 B_2H_6 、三甲基硼 (TMB)、 POCl_3 或 PH_3 （例如，作为掺杂剂材料）。本发明工艺的其它实施方案可以进一步包括生长的纳米线与一种或多种其它前体气体混合物接触，以使纳米线生长到所需的长度，所述其它前体气体混合物包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 ，并且进一步包含 B_2H_6 、TMB、 POCl_3 或 PH_3 。在本发明的工艺中使用的前体气体还可以合适地通过等离子体增强的溅射沉积而被引入。

[0014] 在本发明的另一个实施方案中，通过使用等离子体增强的溅射沉积（或等离子体增强的化学气相沉积 (PECVD)）在较低温度（例如，低于约 800°C ）生长纳米线，可以避免在不同温度生长纳米线的需要。在这个实施方案中，成核粒子与前体气体混合物接触，该前体气体混合物优选包含含有有助于生长纳米线取向的反应性物种（例如，Cl）的前体气体如 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 。备选地，前体气体混合物可以包含来自分开的独立源的氯气（或等离子体），所述分开的独立源可以与上述一种或多种前体气体（例如， SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 ）组合提供。在前体气体混合物包含 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的情况下， SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 在载气（例如， H_2 、 H_2Ar ）的存在下到 Si 和 Cl 的分解形成了 HCl。如下面更详细论述，这样在用 HCl 的蚀刻和从 Si 蒸汽的生长之间产生了竞争。氯有助于移除在 Si 基底上的界面氧化物，从而导致取向纳米线的生长。添加氯气的独立源的有利之处在于：反应性物种 Si 和 Cl 可以在等离子体中根据需要被独立地控制为提高或抑制蚀刻，从而促进纳米线的生长。通过本领域普通技术人员已知的任何方法，例如，二极管，无线电频率和直接电流沉积，可以完成溅射沉积。

[0015] 本发明还提供用于制备不涉及金属催化剂的纳米线方法，所述方法包括例如：将基底材料羟基化，基底材料与第一前体气体混合物接触，在基底材料的表面上形成一

种或多种核（例如，纳米粒子），将该核与第二前体气体混合物接触，以及在一种或多种核的部位上生长纳米线。

[0016] 在本发明的另一个方面，提供用于纳米线合成的其它方法。在一个实施方案中，用于纳米线合成的方法包括：在一个温度下，将粒状前体材料放置在容器的一端，在另一个温度下，将催化剂粒子放置在容器的相对端上。然后，将材料从容器的一端转移到另一端。传输试剂与粒状纳米线前体材料反应，形成纳米线。在一个备选实施方案中，提供类似方法以掺杂纳米线。

[0017] 在本发明的再一个方面，提供在制备过程中改进纳米线质量的方法，具体是，提供从在纳米线结构体上的悬空键降低表面态的方法。在一个实施方案中，所述方法包括产生纳米线结构体、在纳米线结构体上沉积牺牲层、用牺牲层钝化纳米线结构体以及化学移除牺牲层以放出纳米线。

[0018] 在另一个实施方案中，公开了一种用于制备纳米线设备的方法，该方法包括：提供具有纳米线的基底，所述纳米线以垂直取向附着于表面上；在纳米线的表面上沉积介电层；在纳米线上沉积一个或多个纳米线触点；在整个纳米线上沉积材料，以形成纳米线复合物；以及将纳米线复合物与基底分离。

[0019] 还提供一系列用于获取纳米线的方法。在一个实施方案中，该方法包括生长具有需要部分和牺牲部分的纳米线。需要部分的性质不同于牺牲部分的性质。在一个实例中，牺牲部分是合金，而需要部分不是合金。在另一个实例中，牺牲部分的掺杂不同于需要部分。采用湿蚀刻剂差速移除纳米线的牺牲部分。实例的湿蚀刻剂以比需要部分大得多的速率将纳米线的牺牲部分蚀刻掉。结果，可以产生一致长度的多个纳米线。

[0020] 在另一个实施方案中，硅纳米线生长在硅基底上，其中硅在纳米线中的取向不同于硅在基底中的取向。例如，在硅纳米线中的原子的米勒指数可以为 111，而在基底中的硅原子的米勒指数可以为 100。如在先前的情况下，可以使用湿蚀刻剂，差速地移除硅基底的部分，以放出纳米线。

[0021] 在本发明的另一个方面中，提供用于将纳米线从一个基底转移到另一个基底的方法。该方法可以被用于例如将纳米线从一个纳米线生长基底转移到器件基底上。在一个实施方案中，该方法包括用非-粘性涂层如聚四氟乙烯涂布转移表面。然后，可以将转移表面对被固定于纳米线生长基底上的纳米线进行按压。纳米线变成粘附到具有非粘性涂层的转移表面。然后，将转移表面放置在器件基底上，并且对转移表面的背部施加压力，以将纳米线释放到设备的基底上。在备选实施方案中，用非粘性涂层在转移表面上形成与在器件基底上放置纳米线的区域相匹配的图案。在类似的备选实施方案中，可以将非粘性涂层分布到整个转移表面上，并且可以将压力施加在具有图案形式的转移表面的背侧，以将纳米线释放到器件基底的特定区域上。

[0022] 在其它实施方案中，公开了用于获取和转移纳米线的方法，该方法包括提供具有一根或多根附着于顶面的纳米线的基底材料。然后，在基底的顶表面上方安置、定向转移基底。对转移基底施加压力，使得转移基底与一根或多根纳米线接触。然后，将一根或多根纳米线从基底转移到转移基底上，然后移除转移基底。在这个实施方案中，转移基底可以是挠性聚合物，并且可以使用探针施加压力。在一些实施方案中，探针可以被加热或基底可以被加热。

[0023] 在进一步的实施方案中，本发明提供用于在形成有图案的基底上制备纳米线的方法。在合适的实施方案中，该方法包括将催化剂排斥材料在基底材料上形成层，以至少部分地覆盖基底材料。然后，可以将一种或多种成核粒子沉积在基底材料上。然后，将成核粒子加热到第一温度，并且与第一前体气体混合物接触，以产生液体合金液滴，从而开始纳米线的生长。然后将合金液滴加热到第二温度，然后将合金液滴与第二前体气体混合物接触，由此在合金液滴的部位上生长纳米线。合适地，基底材料将包含结晶材料如 Si，而成核粒子将包含金属膜或胶体，如含有 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In 的膜或胶体。催化剂排斥材料的实例包括但不限于 SiO_2 和阳极氧化铝。如本申请中提及的，温度和前体气体在整个生长工艺中可以变化，适当地，最初以较高的温度开始，然后使用较低的温度继续纳米线的生长。在本发明的方法中使用的前体气体混合物的实例包括但不限于 SiH_4 、 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 。本发明还提供通过本发明的方法制备的纳米线以及含有这样的纳米线的电子器件。

[0024] 还提供用于在形成有图案的基底上制备纳米线的其它方法。合适地，将催化剂排斥材料施用在基底材料上，以至少部分地覆盖基底材料。然后，将一种或多种成核粒子施用在基底材料上。然后，加热成核粒子（例如，加热到高于约 400°C 的温度），然后与前体气体混合物（例如，在高于约 0.5 托的压力下）接触，以产生合金液滴，由此在合金液滴的部位上生长纳米线。合适地，催化剂排斥材料（例如， SiO_2 或阳极氧化铝）包含至少一个没有覆盖基底材料（例如，硅或其它晶体基底）的空隙。在示例性实施方案中，将成核粒子沉积在催化剂排斥材料上（例如，以膜或胶体的形式，然后进行加热），其中将成核粒子沉积在至少一个空隙部位的基底材料上。

[0025] 在示例性实施方案中，本发明的方法包括在约 5 至约 200 托的压力下，合适地在约 45 托的压力下，加热到约 450°C 至约 700°C 的温度。示例性的成核粒子包括在本申请中公开的那些，比如包括 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In 的金属。示例性的前体气体混合物包括在本申请中公开的那些，比如包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的气体混合物。

[0026] 本发明还提供用于制备纳米线的其它方法。例如，可以将一种或多种成核粒子（例如，金属胶体或膜）施用在基底材料上。然后，将成核粒子加热到大于约 400°C 的温度（合适地，在约 450°C 至约 700°C 之间），并且在大于约 0.5 托的压力（合适地，在约 5 至约 200 托之间，更合适地在约 45 托）下与前体气体混合物接触，以产生液体合金液滴，由此在合金液滴的部位上生长纳米线。

[0027] 示例性的成核粒子包括在本申请中公开的那些，如包括 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In 的金属。示例性的前体气体混合物包括在本申请中公开的那些，如包含 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的气体混合物。

[0028] 下面参考附图详细描述本发明另外的实施方案、特征和优点以及本发明的各种实施方案的结构和操作。

附图说明

[0029] 参考附图描述本发明。在附图中，类似附图标记表示相同或功能类似的元件。其中元件首次出现的附图由相应附图标记中最左边的数字表示。

- [0030] 图 1A 是单晶半导体纳米线的图。
- [0031] 图 1B 是根据芯 - 壳结构掺杂的纳米线的图。
- [0032] 图 2 是根据本发明的一个实施方案, 使用 Si 前体组合制备纳米线的方法的流程图。
- [0033] 图 3 是根据本发明的一个实施方案, 使用 Si 前体组合制备纳米线的方法的流程图。
- [0034] 图 4 是根据本发明的一个实施方案, 用于纳米线合成的方法的流程图。
- [0035] 图 4A 是根据本发明的一个实施方案的纳米线合成容器的图。
- [0036] 图 5 是根据本发明的一个实施方案, 用于掺杂纳米线的方法的流程图。
- [0037] 图 6 是根据本发明的一个实施方案, 从在纳米线结构体上的悬空键降低表面态的方法的流程图。
- [0038] 图 7 是根据本发明的一个实施方案, 涂布有牺牲层的纳米线的图。
- [0039] 图 8 是显示根据本发明一个实施方案的纳米线加工的图。
- [0040] 图 9 是根据本发明的一个实施方案, 显示转移之后的纳米线加工的图。
- [0041] 图 10 是根据本发明的一个实施方案, 使用牺牲部分获取纳米线的方法的流程图。
- [0042] 图 11 是根据本发明的一个实施方案, 具有牺牲部分的纳米线的图。
- [0043] 图 12 是根据本发明的一个实施方案, 通过监控 PN 结获取纳米线的方法的流程图。
- [0044] 图 13 是根据本发明的一个实施方案, 在纳米线生长基底上使用牺牲金属层获取纳米线的方法的流程图。
- [0045] 图 14 是根据本发明的一个实施方案, 生长在纳米线生长基底上牺牲金属层上的纳米线的图。
- [0046] 图 15 是根据本发明的一个实施方案, 当使用非 -Si 基底时, 获取 Si 纳米线的方法的流程图。
- [0047] 图 16 是根据本发明的一个实施方案, 当使用具有不同取向的纳米线生长基底时, 获取具有一种取向的纳米线的方法的流程图。
- [0048] 图 17 是根据本发明的一个实施方案, 生长在具有不同取向的纳米线生长基底上的具有一种取向的纳米线的图。
- [0049] 图 18 是根据本发明的一个实施方案, 将纳米线从第一基底转移到第二基底的方法的流程图。
- [0050] 图 19 是根据本发明的一个实施方案, 将纳米线从具有形成图案的涂层的第一基底转移到第二基底的方法的流程图。
- [0051] 图 20A 是根据本发明的一个实施方案, 具有纳米线的第一基底和转移基底的图。
- [0052] 图 20B 是根据本发明的一个实施方案, 器件基底和转移纳米线的转移基底的图。
- [0053] 图 21 是根据本发明一个实施方案的探针纳米线转移方案的代表。
- [0054] 图 22 是根据本发明一个实施方案的球状纳米线转移的代表。

[0055] 图 23A 是根据本发明的一个实施方案的透射电子显微照片，其显示转移之前具有 e⁻ 场取向纳米线的基底。

[0056] 图 23B 是根据本发明的一个实施方案的透射电子显微照片，其显示转移之后，残留在基底上的纳米线。

[0057] 图 23C 是根据本发明的一个实施方案的透射电子显微照片，其显示转移之后，在转移基底上的纳米线。

[0058] 图 24 是根据本发明的一个实施方案的图，其显示使用形成图案的基底的取向纳米线生长。

[0059] 图 25 是根据本发明的一个实施方案，在形成有图案的基底上制备纳米线的方法的流程图。

[0060] 图 26 是根据本发明的一个实施方案，用于制备纳米线的方法的流程图。

具体实施方式

[0061] 应该理解在此显示和描述的具体实施是本发明的实施例并且不意在以任何方式另外限制本发明的范围。当然，为简短起见，在此不会详细描述常规电子仪器、制备、半导体器件和纳米线 (NW)、纳米棒、纳米管和纳米带技术以及所述系统的其它功能方面 (和系统的各个工作元件的元件)。此外，为简短起见，在此将本发明频繁地描述为涉及纳米线。

[0062] 应该理解尽管频繁地提到纳米线，但是在此描述的技术还适用于其它纳米结构如纳米棒、纳米管、纳米四角锥体、纳米带和 / 或它们的组合。还应该理解在此描述的制备技术可以用于形成任何半导体器件类型和其它电子元件类型。此外，所述技术可适于在电气系统、光学系统、消费电子仪器、工业电子仪器、无线系统中的应用、空间应用或任何其它应用。

[0063] 如在此所用，“长宽比”是纳米结构的第一轴的长度除以该纳米结构的第二轴和第三轴的长度的平均值得到的值，其中第二轴和第三轴是长度彼此几乎完全相等的两根轴。例如，理想棒的长宽比应该是其长轴长度除以垂直 (正交) 该长轴的横截面的直径。

[0064] 当涉及纳米结构而使用时，术语“异质结构”指其特征在于至少两种不同和 / 或可区别的材料类型的纳米结构。典型地，纳米结构的一个区域包含第一材料类型，而该纳米结构的第二区域包含第二材料类型。在某些实施方案中，纳米结构包含第一材料的芯和至少一层第二 (或第三等) 材料的壳，其中不同材料类型径向分布在纳米线长轴、枝状纳米晶体的臂的长轴或纳米晶体中心的周围。壳不必完全覆盖相邻材料以被认为是壳或者对纳米结构而言被认为是异质结构。例如，特征在于一种材料的芯被第二材料小岛覆盖的纳米晶体是异质结构。在其它一些实施方案中，不同材料类型分布于纳米结构中的不同位置。例如，材料类型可以沿着纳米线的主 (长) 轴或者沿着枝状纳米晶体的臂的长轴分布。在异质结构中的不同区域可以包含完全不同的材料，或者不同区域可以包含底基材料。

[0065] 如在此所用，“纳米结构”是具有至少一个区域或特征尺寸的结构，所述至少一个区域或特征尺寸具有小于约 500nm 的尺寸，例如小于约 200nm、小于约 100nm、小

于约 50nm 或甚至小于约 20nm。典型地,所述区域或特征尺寸应沿着所述结构的最小轴。这些结构的实例包括纳米线、纳米棒、纳米管、枝状纳米晶体、纳米四角锥体、三角架、二角架、纳米晶体、纳米点、量子点、纳米粒子、枝状四角锥体(例如无机树枝状聚合物)等。纳米结构的材料性能可以是基本上均一的或者在一些实施方案中可以是不均一的(例如异质结构)。纳米结构可以是,例如基本上晶体、基本上单晶、多晶、无定形的或它们的组合。在一个方面中,纳米结构三维的每一个都具有小于约 500nm 的尺寸,例如小于约 200nm、小于约 100nm、小于约 50nm 或甚至小于约 20nm。

[0066] 如在此所用,术语“纳米线”通常指任何细长的导电或半导体材料(或在此描述的其它材料),其包含小于 500nm 且优选小于 100nm 的至少一个横截面尺寸,并且具有大于 10,优选大于 50 且更优选大于 100 的长宽比(长度:宽度)。

[0067] 本发明的纳米线的材料性能可以是基本上均一的或者在某些实施方案中可以是不均一的(例如纳米线异质结构)。纳米线可以从基本上任何常规材料制备且可以是例如基本上晶体、基本上单晶、多晶或无定形的。纳米线可以具有可变直径或可以具有基本上均一的直径,即在最大变化的区域和至少 5nm(例如至少 10nm、至少 20nm 或至少 50nm)的线性尺寸内,直径的方差小于约 20%(例如小于约 10%、小于约 5%或小于约 1%)。典型地,远离纳米线端部(例如在纳米线中央的 20%、40%、50%、或 80%)评估直径。在其长轴的整个长度或其一部分内,纳米线可以是直的或可以是例如曲线形或弯曲的。在某些实施方案中,纳米线或其部分可以具有二或三维量子约束。根据本发明的纳米线可以确切排除碳纳米管,并且在某些实施方案中排除“须”或“纳米须”,特别是具有大于 100nm 或大于约 200nm 的直径的须。

[0068] 这些纳米线的实例包含如在公布的国际专利申请 WO 02/17362、WO02/48701 和 WO 01/03208 中所述的半导体纳米线,碳纳米管和其它类似尺寸的细长的导电或半导体结构,这些通过引用而结合在此。

[0069] 如在此所用,术语“纳米棒”通常是指类似纳米线但具有小于纳米线的长宽比(长度:宽度)的任何细长的导电或半导体材料(或在此描述的其它材料)。应指出可以将两根以上的纳米棒沿着它们的纵轴连接在一起,使得连接的纳米棒横跨电极之间的全部路程。备选地,可以将两根以上的纳米棒沿着它们的纵轴基本上对齐但是不连接在一起,使得在所述两根以上的纳米棒的端部之间存在小间隙。在此情况下,电子可以通过从一根纳米棒跳跃到另一根以横渡小间隙,从而从一根纳米棒流到另一根上。所述两根以上的纳米棒可以基本上对齐,使它们形成通道,通过该通道电子可以在电极之间移动。

[0070] 可以使用很多种纳米线、纳米棒、纳米管和纳米带材料,包括选自例如选自下列各项的半导体材料:Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括金刚石)、P、B-C、B-P(BP₆)、B-Si、Si-C、Si-Ge、Si-Sn 和 Ge-Sn、SiC、BN/BP/BAs、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、GeS、GeSe、GeTe、SnS、SnSe、SnTe、PbO、PbS、PbSe、PbTe、CuF、CuCl、CuBr、CuI、AgF、AgCl、AgBr、AgI、BeSiN₂、CaCN₂、ZnGeP₂、CdSnAs₂、ZnSnSb₂、CuGeP₃、CuSi₂P₃、(Cu、Ag)(Al、Ga、In、Tl、Fe)(S、Se、Te)₂、Si₃N₄、Ge₃N₄、

Al_2O_3 、 $(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})_3$ 、 Al_2CO ，以及两种以上的这些半导体的适当组合。

[0071] 还可以从其它材料如金属如金、镍、钯、铟、钴、铬、铝、钛、锡等，金属合金，聚合物，导电聚合物，陶瓷和 / 或它们的组合形成纳米线。可以使用其它目前已知或以后开发的导电或半导体材料。

[0072] 在一些方面中，半导体可以包含来自下列的掺杂剂：来自周期表的第 III 族的 p- 型掺杂剂；来自周期表的第 V 族的 n- 型掺杂剂；选自 B、Al 和 In 的 p- 型掺杂剂；选自 P、As 和 Sb 的 n- 型掺杂剂；来自周期表的第 II 族的 p- 型掺杂剂；选自 Mg、Zn、Cd 和 Hg 的 p- 型掺杂剂；来自周期表的第 IV 族的 p- 型掺杂剂；选自 C 和 Si 的 p- 型掺杂剂；或者选自 Si、Ge、Sn、S、Se 和 Te 的 n- 型掺杂剂。可以使用其它目前已知或以后开发的掺杂剂材料。

[0073] 另外，所述纳米线或纳米带可以包括碳纳米管或由导电或半导电的有机聚合物材料（例如并五苯和过渡金属氧化物）形成的纳米管。

[0074] 在此，尽管为了说明目的在此说明书通篇提到术语“纳米线”，但是在此说明书还包括纳米管（例如具有在其轴向上穿过形成的中空管的纳米线状结构）的使用。可以与在此描述纳米线一样以纳米管的组合 / 薄膜的形式，单独或与纳米线组合形成纳米管以提供在此描述的性能和优点。

[0075] 应该理解在此进行的空间描述（例如“上面”、“下面”、“向上”、“向下”、“顶部”、“底部”等）只是为了说明性目的，并且可以以任何取向或方式在空间上安置本发明的器件。此外，还可以插入在这样的器件中存在的层或材料，以促进加工。

[0076] 纳米线的种类和它们的合成

[0077] 图 1A 图示了单晶半导体纳米线芯（此后称为“纳米线”）100。图 1A 显示了纳米线 100，即均匀掺杂的单晶纳米线。可以以相当可控的方式将这种单晶纳米线掺杂成 p- 或 n- 型半导体。掺杂的纳米线如纳米线 100 具有提高的电子学性能。例如，可以掺杂这种纳米线使其具有可与块体单晶材料相比的载流子迁移率水平。

[0078] 图 1B 显示了根据芯 - 壳结构掺杂的纳米线 110。如图 1B 中所示，纳米线 110 具有掺杂表面层 112，掺杂表面层 112 可以具有变化的厚度水平，包括只是纳米线 110 表面上的分子单层。

[0079] 对于 p- 型掺杂线，绝缘壳的价带可低于芯的价带，或者对于 n- 型掺杂线，壳的导带可高于芯。通常，芯纳米结构可以由任何金属或半导体材料制成，并且壳可以由相同或不同材料制成。例如，第一芯材料可以包含第一半导体，所述第一半导体选自 II-VI 族半导体、III-V 族半导体、IV 族半导体和它们的合金。类似地，壳的第二材料可以包含与第一半导体相同或不同的第二半导体，例如所述第二半导体选自 II-VI 族半导体、III-V 族半导体、IV 族半导体和它们的合金。半导体实例包括但不限于，CdSe、CdTe、InP、InAs、CdS、ZnS、ZnSe、ZnTe、HgTe、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InSb、Si、Ge、AlAs、AlSb、PbSe、PbS 和 PbTe。如上指出，金属材料如金、铬、锡、镍、铝等及其合金可以用作芯材料，并且可以使用适宜的壳材料如二氧化硅或其它绝缘材料外涂覆金属芯。

[0080] 采用可适合不同材料的多种便利方法中的任何一种方法，可以制备纳米结构并

且可以控制其尺寸。例如，在例如下列文献中描述了各种组成的纳米晶体的合成：Peng 等，(2000) “CdSe 纳米晶体的形状控制 (ShapeControl of CdSe Nanocrystals)” 自然 (Nature) 404, 59-61；Puntes 等，(2001) “胶体纳米晶体的形状和尺寸控制：钴的情况下 (Colloidal nanocrystal shapeand size control：The case of cobalt)” 科学 (Science) 291, 2115-2117；Alivisatos 等的 USPN 6,306,736 (2001 年 10 月 23 日)，题目：“用于使第 III-V 族半导体纳米晶体成型的方法以及使用该方法形成的产物 (Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process)”；Alivisatos 等的 USPN 6,225,198 (2001 年 5 月 1 日)，题目：“用于使第 II-VI 族半导体纳米晶体成型的方法以及使用该方法形成的产物 (Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process)”；Alivisatos 等的 USPN 5,505,928 (1996 年 4 月 9 日)，题目：“III-V 族半导体纳米晶体的制备 (Preparation of III-V semiconductor nanocrystals)”；Alivisatos 等的 USPN 5,751,018 (1998 年 5 月 12 日)，题目：“使用自组装单层将半导体纳米晶体共价结合到固体无机表面上 (Semiconductor nanocrystals covalently bound to solid inorganic surfaces using self-assembled monolayers)”；Gallagher 等的 USPN 6,048,616 (2000 年 4 月 11 日)，题目：“封装的量子尺寸掺杂半导体粒子和制备该粒子的方法 (Encapsulated quantum sized doped semiconductor particles and methods of manufacturing same)”；和 Weiss 等的 USPN 5,990,479 (1999 年 11 月 23 日)，题目：“用于生物应用的有机发光半导体纳米晶体探针和用于制备和使用这样的探针的方法 (Organoluminescent semiconductor nanocrystal probes for biological applications and process for making and using such probes)”。

[0081] 在例如下列文献中描述了具有各种长宽比的纳米线，包括具有可控直径的纳米线的生长：Gudiksen 等，(2000) “半导体纳米线的直径选择性合成 (Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 122, 8801-8802；Cui 等，(2001) “单晶硅纳米线的直径控制的合成 (Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires)” 应用物理快报 (Appl.Phys.Lett.) 78, 2214-2216；Gudiksen 等，(2001) “单晶半导体纳米线的直径和长度的合成控制 (Synthetic control of the diameter and length of single crystal semiconductor nanowires)” 物理化学期刊 B (J.Phys.Chem.B) 105, 4062-4064；Morales 等，(1998) “用于合成晶体半导体纳米线的激光烧蚀法 (A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires)” 科学 (Science) 279, 208-211；Duan 等，(2000) “复合半导体纳米线的一般合成 (General synthesis of compound semiconductor nanowires)” 先进材料 (Adv.Mater.) 12, 298-302；Cui 等，(2000) “在硅纳米线中的掺杂和电传输 (Doping and electrical transport in silicon nanowires)” 物理化学期刊 B (J.Phys.Chem.B) 104, 5213-5216；Peng 等，(2000) “CdSe 纳米晶体的形状控制 (Shape control of CdSe nanocrystals)” 自然 (Nature) 404, 59-61；Puntes 等，(2001) “胶体纳米晶体的形状和尺寸的控制：钴的情况下 (Colloidal nanocrystal shape and size control：The case of cobalt)” 科学 (Science) 291, 2115-2117；Alivisatos 等的 USPN 6,306,736 (2001 年 10 月 23 日)，题目：“用于使第 III-V 族半导体纳米晶体成型的方法以及使用该方法形成的产物 (Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process)”；Alivisatos 等

的 USPN 6,225, 198(2001 年 5 月 1 日), 题目: “用于使第 II-VI 族半导体纳米晶体成型的方法以及使用该方法形成的产物 (Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process)” ; Lieber 等的 USPN 6,036,774(2000 年 3 月 14 日), 题目: “制备金属氧化物纳米棒的方法 (Method of producing metal oxide nanorods)” ; Lieber 等的 USPN 5,897,945(1999 年 4 月 27 日), 题目: “金属氧化物纳米棒 (Metal oxide nanorods)” ; Lieber 等的 USPN 5,997,832(1999 年 12 月 7 日) “碳化物纳米棒的制备 (Preparation of carbide nanorods)” ; Urbau 等, (2002) “由钛酸钡和钛酸锶构成的单晶钙钛矿纳米线的合成 (Synthesis of single-crystalline perovskite nanowires composed of barium titanate and strontium titanate)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.), 124, 1186 ; 和 Yun 等, (2002) “通过扫描探针显微术研究单个钛酸钡纳米线的铁电性 (Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy)” 纳米通讯 (Nanoletters) 2, 447。

[0082] 在例如下列文献中描述了枝状纳米线 (例如纳米四角锥体、三角架、二角架和枝状四角锥体) 的生长: Jun 等, (2001) “使用单表面活性剂体系控制合成多臂 CdS 纳米棒结构 (Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 123, 5150-5151 ; 和 Manna 等, (2000) “可溶和可加工的棒-、箭头-、泪滴-和四角锥-状的 CdSe 纳米晶体的合成 (Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 122, 12700-12706。

[0083] 在例如下列文献中描述了纳米粒子的合成: Clark Jr. 等的 USPN 5,690,807(1997 年 11 月 25 日), 题目: “用于制备半导体粒子的方法 (Method for producing semiconductor particles)” ; El-Shall 等的 USPN 6,136,156(2000 年 10 月 24 日), 题目: “氧化硅合金的纳米粒子 (Nanoparticles of silicon oxide alloys)” ; Ying 等的 USPN 6,413,489(2002 年 7 月 2 日), 题目: “通过反相胶束介质化技术合成纳米尺度的粒子 (Synthesis of nanometer-sized particles by reverse micelle mediated techniques)” ; 和 Liu 等, (2001) “自支撑的铁电钛酸锆铅纳米粒子的溶胶-凝胶合成 (Sol-Gel Synthesis of Free-standing Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Nanoparticles)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 123, 4344。在上述关于纳米晶体、纳米线和枝状纳米线的生长的引用中还描述了纳米粒子的合成, 其中生成的纳米结构体具有小于约 1.5 的长宽比。

[0084] 在例如下列文献中描述了芯-壳纳米结构的异质结构, 即纳米晶体和纳米线 (例如纳米棒) 芯-壳异质结构的合成: Peng 等, (1997) “具有光稳定性和电可达性的高发光的 CdSe/CdS 芯/壳纳米晶体的外延生长 (Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 119, 7019-7029 ; Dabbousi 等, (1997) “(CdSe)ZnS 芯-壳量子点: 一系列尺寸的高发光纳米晶体的合成和特性 ((CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites)” 物理化学期刊 B (J. Phys.Chem.B) 101, 9463-9475 ; Manna 等, (2002) “在胶体 CdSe 纳米棒上的分级的 CdS/ZnS 壳的外延生长和光化学退火 (Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 124,

7136-7145 ; 和 Cao 等, (2000) “具有 InAs 芯的半导体芯 / 壳纳米晶体的生长和性质 (Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores)” 美国化学会期刊 (J.Am.Chem.Soc.) 122, 9692-9702。类似方法可适用于其它芯 - 壳纳米结构的生长。

[0085] 在例如下列文献中描述了不同材料沿纳米线的长轴分布于不同位置的纳米线异质结构的生长: Gudiksen 等, (2002) “用于纳米尺度光子学和电子学的纳米线超晶格结构的生长 (Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics)” 自然 (Nature) 415, 617-620 ; Bjork 等, (2002) “实现电子的一维障碍赛 (One-dimensional steepchase forelectrons realized)” 纳米通讯 (Nano Letters) 2, 86-90 ; Wu 等, (2002) “单晶 Si/SiGe 超晶格纳米线的区 - 到 - 区生长 (Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires)” 纳米通讯 (Nano Letters) 2, 83-86 ; 和 Empedocles 的美国专利申请 60/370,095 (2002 年 4 月 2 日), 题目: “用于编码信息的纳米线异质结构 (Nanowire heterostructures for encoding information)”。类似方法可适用于其它异质结构的生长。

[0086] 使用硅前体组合的外延取向纳米线生长

[0087] 图 2 是根据本发明的一个实施方案, 使用 Si 前体的组合制备纳米线的方法 200 的流程图。方法 200 开始于步骤 202。在步骤 202 中, 将一种或多种成核粒子、适当地金属催化剂沉积在基底材料上, 以产生用于纳米线生长的成核位置。如步骤 204 中所示, 将成核粒子加热到第一温度, 并且成核粒子与第一前体气体混合物的接触产生了液体合金液滴和引发了纳米线生长, 这由附图标记 206 指出。在步骤 208 中, 将合金液滴加热到第二温度, 并且合金液滴与第二前体气体混合物的接触允许纳米线在合金液滴的位置上生长, 这由附图标记 210 指出, 如步骤 214 所示, 直到它们达到所需尺寸和取向。

[0088] 在合适的实施方案中, 其上生长纳米线的基底材料是晶体基底。术语“晶体基底”包括包含位于在大的原子距离上的重复或周期阵列中的原子的任何基底材料, 所述大的原子距离典型地为约 10 个埃(Å)以上。这样的晶体基底可以是多晶, 或可以包含单晶。合适地, 在本发明的方法中使用的晶体基底是硅 (Si)。其它合适的结晶材料包括但不限于锗 (Ge)、砷化镓 (GaAs)、氮化镓 (GaN)、蓝宝石、石英和锗化硅 (SiGe)。在本发明的其它实施方案中, 基底材料可以包含无定形材料。可以在本发明的实践中使用的合适无定形基底材料包括但不限于 SiO₂、Si₃N₄ 和氧化铝。在其它实施方案中, 基底材料由多个层, 比如在绝缘体 (SOI) 表面上的硅构成。

[0089] 如图 2 所概述的, 在某些实施方案中, 本发明的方法包括在基底材料上的第一沉积成核粒子。可以在本发明的实践中使用的成核粒子包括金属催化剂, 并且可以是与第一前体气体混合物和第二前体气体混合物 (即, 第一和第二前体气体混合物的分解形式) 这两者反应的任何金属, 以形成共晶相。这样的混合物在所有组分都处于溶液中时具有最小的熔点。在前体气体分子 (例如, 硅) 添加和分解时, 就达到了在共晶相图上的饱和点, 因而半导体粒子 (例如, Si) 开始从金属溶液中沉淀出来, 因而引起生长纳米线。随着它的分解, 继续添加前体气体, 将继续使共晶饱和, 从而产生用于纳米线生长的其它材料。

[0090] 在合适的实施方案中, 成核粒子将是金属催化剂, 并且可以包括元素周期表中

的任一种过渡金属，包括但不限于铜、银、铝、金、镍、钯、铂、钴、铈、铈、铁、钇、锡、钨、钼、铬、钨、钒、铌、钽、钛、锆和镓，包括这些金属中一种以上的混合物。 在本发明的优选实施方案中，金属催化剂可以包括金 (Au) 胶体 (即，Au 纳米粒子) 或 Au 膜。 在某些这样的实施方案中，可以使用 60 纳米 (nm) 直径的金胶体。 目标是实现金纳米粒子的均匀沉积，密度在每平方微米 (μm) 为 2-4 个粒子。 关键是使金属粒子簇形成最小化。 簇可以产生所需更大直径的纳米线生长。 可以开发旋涂和自组合法用于沉积 (参见，例如美国专利申请 10/674,060，在 2003 年 9 月 30 日提交，该专利通过引用将其全部内容结合在此)。

[0091] 旋涂是相当直接的方式。通过改变在前体胶体中的金粒子浓度、操纵硅晶片的表面化学性质以及改变旋涂速度，可以控制沉积密度。旋涂的缺陷可能是金胶体溶液的使用效率低。如果许可，可以使用在生产阶段中的再循环工艺。

[0092] 自组装涉及使用有序组建化学 (well established chemistry) 的一些用途。表面涂布 4 英寸氧化硅的晶片使用 (3-氨基丙基)-三甲氧基硅烷 (APTMS) 或 (3-巯基丙基)-三甲氧基硅烷 (MPTMS) 进行功能化, 然后涂布上 60nm 的金胶体溶液。金粒子组装在表面上。比较两种不同化学之间的差异, 并且可以使用通过控制接触时间和在接触溶液中的金粒子浓度来控制金粒子的密度的可能性。

[0093] 通过加热在表面上的金膜涂层，还可以将用于实践本发明的成核粒子形成在基底表面上。

[0094] 在一个实施方案中，本发明包括将第一前体气体混合物加热到这样的温度：在该温度下，1) 气体被离解成它的自由组分原子；以及 2) 成核粒子（例如，金属催化剂）熔融成液体。然后，自由气体分子可以扩散进入到金属催化剂中，形成液体合金液滴。对于本领域中的普通技术人员，这种过程通常被称作化学气相沉积（CVD）。

[0095] 在本发明的合适实施方案中，第一前体气体可以包括气体，所述气体含有至少一种促进纳米线（例如，Si）的生长的原子物种以及有助于在纳米线的生长过程中的纳米线取向的原子物种（例如，Cl原子）。例如，第一前体气体可以选自但不限于 Si_2H_6 、 SiH_4 、 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 气体，优选 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 。在高于热能足以破坏气态分子之间的键能的温度，加热这些 Si 前体气体，产生游离 Si 原子（例如，Si-H 键：93 千卡/摩尔、Si-Cl 键：110 千卡/摩尔、Si-Si 键：77 千卡/摩尔，参见 M.T.Swihart 和 R.W.Carr，物理化学期刊 A (J.Phys Chem A) 102：1542-1549 (1998)。条件是温度对于液化该金属催化剂也足够高，游离 Si 原子将扩散进入到金属中，并且产生共晶相。对于 SiH_4 和 Si_2H_6 以及 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 气体之间的离解温度分别在约 300℃ 至 500℃（对于 Si_2H_6 和 SiH_4 ）和高于约 800℃（对于 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 ）。在 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的情况下，也产生 Cl 原子。在载气（例如， H_2 、 H_2Ar ）的存在下， SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 分解成 Si 和 Cl，形成 HCl。

[0096] 如下面更详细的论述，这样在用 HCl 蚀刻和由 Si 蒸汽生长之间形成竞争。氯有助于在 Si 基底上的界面氧化物的移除，从而导致取向 NW 的生长。然而，由于 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 分解成 Si 和 Cl 在较高温度（例如，高于约 800°C ）发生，因此对于拉长的时间周期，如果温度保持在高于约 800°C ，则更可能发生金属催化剂到生长纳米线中的金属扩散。

[0097] 而且, 在更高的温度, 由于催化剂熔融增加, 导致更可能发生金属催化剂的消

失，因而留下更少可获得的催化剂（或没有）来促进纳米线的生长，因而限制了纳米线可以生长到的长度。因此，用 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 进行纳米线生长开始并且取向之后，优选引入另一种前体气体混合物（包括，例如， Si_2H_6 或 SiH_4 ），以接触金属催化剂，该气体混合物包含在比第一前体气体低的温度分解成 Si 原子的前体气体（但是在对于与金属催化剂形成共晶相足够高的温度下）。

[0098] 在本发明的所有实施方案中，在任何纳米线生长处理过程中使用的前体气体混合物可以进一步包含一种以上的掺杂气体。可以在本发明的实践中使用的合适掺杂气体的实例包括但不限于 B_2H_6 、三甲基硼（TMB）、 POCl_3 和 PH_3 。

[0099] 在本发明的一个实施方案中，第一前体气体可以包含 SiCl_4 和合适的载气，比如 He、Ar 或其它惰性气体。将这种气体混合物加热到足够高的温度，例如，高于约 800°C ，产生游离的 Si 和 Cl 原子。在合适的这些实施方案中，第一前体气体可以包含选自本文中描述的那些中的一种以上的掺杂气体。在约 20 至约 50 托之间的总压力下，第一前体气体混合物在沉积于基底材料上的成核粒子上通过，所述成核粒子适当地为金属催化剂粒子（例如，金纳米粒子），同时成核粒子被加热到约 800°C 的温度。在本发明的其它实施方案中，可以增加或降低气体压力，因而在离解前体气体混合物所需要的温度中，需要改变。

[0100] 例如，当加热到合适温度时， SiCl_4 将分解成游离的 Si 和 Cl 原子。当前体气体混合物中存在 B_2H_6 时，还将产生 B 原子。Si 和 B 将扩散到金属催化剂中，并且产生液体合金液滴。当前体气体在金属催化剂中被溶剂化时，金属催化剂和前体气体的共晶相将继续存在。一旦达到过饱和，Si/B 原子将沉淀出，并且引发纳米线生长。为了继续纳米线生长，需要持续供应 Si 前体气体和掺杂气体。然而，延长时期保持高于约 800°C 的温度，可以导致金属催化剂扩散进入到生长的纳米线中，从而产生诱捕状态，并且降低了可以获得的全部纳米线的直径和长度。

[0101] 在本发明的某些实施方案中，一旦引发纳米线生长（例如，使用 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 ），就可以代替第二前体气体（例如， SiH_4 ），并且继续纳米线生长。将第二前体气体引入到系统中的点可以由技术人员进行经验性确定。在本发明的其它实施方案中，纳米线生长可以使用 SiH_4 引发，然后使用 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 作为第二前体气体，由此允许 Cl 蚀刻。在某些这样的实施方案中，添加第一前体气体混合物以引发纳米线生长的第一温度和使用第二前体气体混合物使纳米线生长继续的第二温度可以相同，只要所使用的温度足够高，从而允许气体离解并且 Si 和掺杂剂扩散进入到液体金属催化剂中即可。在其它一些实施方案中，用于引发纳米线生长的第一温度将比用于使纳米线生长继续的第二温度高。这些温度可以相差任何温度（例如，约几 $^\circ\text{C}$ 到几十 $^\circ\text{C}$ 到几百 $^\circ\text{C}$ ），只要所使用的温度足够高以允许气体的离解并且使 Si 和掺杂剂扩散进入到液体金属催化剂中。

[0102] 在本发明的某些实施方案中，适当地使用约 800°C 的温度并且使用 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 作为第一前体气体，一旦纳米线生长被引发，就可以替代第二前体气体，并且改变温度以继续纳米线的生长。本领域的技术人员可以经验性地确定将第二前体气体引入到系统中的点。在某些这样的实施方案中，纳米线生长被引发时的第一温度比纳米线生长继续时的第二温度高。在合适的实施方案中，第二前体气体将包含 SiH_4 ，并且在约 300°C 至约 500°C 的温度下继续生长。在某些实施方案中，第一温度将高于第二温度至少

约 50℃。 纳米线在较低温度继续生长降低了金属催化剂可能扩散到生长纳米线中的可能性。

[0103] 在生长纳米线的过程中，本发明包括使用任意数量的前体气体。 例如，可以使用包含 SiCl_4 的第一前体气体，合适地在约 800℃ 的温度，引发纳米线生长，然后使用含有 SiH_2Cl_2 的第二前体气体，合适地在约 750℃ 的温度，继续纳米线生长。 在其它一些实施方案中，可以使用 SiH_2Cl_2 作为第一前体气体。 然后，适当地在约 300–500℃ 的温度，可以将纳米线与包含例如 SiH_4 或 Si_2H_6 的第三前体气体接触。 如图 2 所示，在步骤 212 中，在本发明的其它实施方案中，可以在引发和生长工序过程中，将任何数量的前体气体引入到纳米线中，直到纳米线达到所需大小和取向，这在步骤 214 中示出。 条件是，只要前体气体接触金属催化剂时的温度高于气体混合物的离解温度并且高于使金属催化剂液化所需要的温度，纳米线就将随着 Si（或如本文中论述的其它合适半导体材料）和掺杂剂将继续从金属催化剂允许液滴中沉淀，而继续生长。

[0104] 在某些实施方案中，可以使用 SiH_4 或 Si_2H_6 引发纳米线生长，然后使用 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 继续生长，从而允许将在不适宜位置上的 Si 生长被 Cl 蚀刻并且在基底表面上取向。 然后，如果需要，可以将前体气体混合物切换回 SiH_4 或 Si_2H_6 。 在某些这样的实施方案中，在三种气体时的温度可以被保持相同，或可以根据需要进行改变，只要可以游离 Si 原子可以与液化金属催化剂混合即可。 在本发明的其它实施方案中，必要时，可以将游离 Si、Cl 或 H 原子供应到生长纳米线中，以帮助生长（例如，Si），或帮助蚀刻（例如，Cl）或气体离解（例如，H）。

[0105] 如本文中所论述的，在本发明的方法中使用的前体气体混合物可以进一步包含掺杂剂。 在本发明的合适实施方案中，可以使用与各种前体气体混合物中的掺杂气体相同的掺杂气体进行纳米线的生长。 在这样的实施方案中，根据掺杂剂的选择，全部所得的纳米线将是 p- 型或 n- 型的。 在本发明的其它实施方案中，在整个工艺中，都可以引入不同的掺杂气体，作为不同前体气体的组分。 例如，可以使用包含 n- 型掺杂剂（例如，P、As 或 Sb）的前体气体引发纳米线生长，然后利用使用 p- 型掺杂剂（例如，B、Al 或 In）的前体气体继续纳米线的生长。 在其它实施方案中，在引发过程中将使用 p- 型掺杂气体，然后在生长过程中使用 n- 型掺杂气体。

[0106] 在其它实施方案中，由于前体气体被转换时，因此掺杂气体的类型可以在整个生长工艺中被转换多次。 因此，所得纳米线在它们的整个长度上可以包含几种不同的掺杂剂部分。 例如，通过本发明产生的纳米线可以包括 n- 型底基、p- 型中间部分和 n- 型顶端，或如本领域中普通技术人员预见的任何合适的组合。 本发明的这些实施方案将允许 n- 型纳米线生长在 p- 型基底上，并且反之亦然。

[0107] 连续供应第二前体气体混合物（以及第三、第四、第五等）将允许纳米线继续生长，直到所需的终止或由局部条件改变而引起的停止。 纳米线的质量取决于金纳米粒子的质量，在基底上的金纳米粒子分布的控制和生长条件，所述生长条件包括温度、掺杂剂与前体气体的比率、前体气体的分压和前体气体在反应器中的停留时间。 在本发明的合适实施方案中，使用计算机控制的 8" 半导体炉，可以完成本发明的工艺。

[0108] 在合适的实施方案中，在本发明的任何工序中引入的各种前体气体混合物可以通过等离子体增强的溅射沉积（或等离子体增强的化学气相沉积（PECVD））和在低温进

行的方法引入。(参见, Hofmann 等, 通过等离子体增强的化学气相沉积的硅纳米线的金催化生长" Gold Catalyzed Growth of Silicon Nanowires by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, " J. Appl. Phys. 94 : 6005-6012 (2003)。) SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 在载气(例如, H_2 、 H_2Ar)的存在下分解成 Si 和 Cl, 形成 HCl。这样在用 HCl 蚀刻和由 Si 蒸汽生长之间产生竞争。氯有助于在 Si 基底上的界面氧化物的移除, 从而导致取向 NW 的生长。金属催化剂(例如, Au)的消失可以通过蚀刻或可以形成的 AuCl 的热蒸发而发生。在添加来自 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的氯气和 / 或添加来自与 SiCl_4 或 SiH_2Cl_2 的源分开的源的氯气的情况下, 在低于约 800°C , 使用 PECVD 生长 NW, Si 和 Cl 的反应性物种可以在等离子体中独立地被控制, 以根据需提高或抑制蚀刻, 从而促进纳米线的生长。溅射沉积可以通过普通技术人员已知的任何方法实现, 例如, 通过二极管、无线电频率和直接电流沉积。

[0109] 本发明的这些确定实施方案中的硅纳米线的直径分布通过成核粒子, 例如, 金属(适当地为金)纳米粒子的直径而确定。商购的 60 纳米的金胶体的直径分布为 $\pm 10\%$ 。在纳米线中可以实现同样的分布。金纳米粒子可以根据生长条件而分开成更小的粒子, 产生更小直径的纳米线。生长条件可以最佳化, 以使这种情况最小化。在给定生长条件下, 可以通过改变生长的持续时间, 控制纳米线的长度。硅纳米线的结晶和掺杂剂浓度也是依赖生长条件的。它们可以与其它重要的纳米线特征一起被最优选和控制。

[0110] 根据本发明的任何方法产生的纳米线将合适地从基底材料的平面内生长出。这样的生长包括以相对于基底的任何角度从基底材料的平面突出的纳米线。例如, 纳米线可以以相对于基底材料的平面为约 1° 至约 90° 的角度以及介于这些值之间的任何角度进行生长。本发明的必要条件是, 由本申请描述的方法所产生的纳米线必需从基底的平面突出。即, 通过本发明的方法产生的纳米线必需从基底材料的平面延伸大于单个分子尺寸的距离。同样地, 根据本发明所产生的纳米线不同于比如铺展在基底材料的表面上的薄膜和量子点的结构, 而是以使得它们从基底的平面突出超过例如单个 Si 分子的原子直径的距离的方式生长。

[0111] 合适地, 根据本发明的任何方法所产生的纳米线将从基底材料的平面突出, 以使实现最终长度为约 100nm 至小于约 $1\mu\text{m}$ 。在合适的这样的实施方案中, 根据本发明所产生的纳米线可以实现最终长度为几个 100nm。本发明的纳米线的直径将合适地为至少约 1nm 至小于约 $1\mu\text{m}$ 。对于在电子器件中的使用, 本发明的纳米线的直径将是约几个 nm 至几百个纳米, 以允许获取它们, 并且适当地通过将纳米线放入在塑料基底中以充当导电介质, 以在电子器件中进行使用。(对于纳米线获取的描述, 参见, 美国申请 60/491,979, 在 2003 年 8 月 4 日提交, 该申请通过引用结合在此。)

[0112] 在本发明的合适实施方案中, 在晶体基底上生长时的纳米线(无论是多晶或单晶)将优选以外延取向进行生长。然而, 本发明还将包括其中纳米线不以外延取向生长的在晶体基底上的生长。如此处使用的, 涉及纳米线生长的术语外延是指纳米线具有与它们在其上生长的基底材料相同的一种或多种结晶学特性。例如, 基底材料的取向可以是本领域技术人员已知的任何结晶取向, 包括但不限于 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 和 $\langle 211 \rangle$ 。在然后的合适实施方案中, 通过本发明的方法生产的纳米线可以以任何晶体取向生长, 并且合适地以与基底材料相同的取向生长, 所述任何晶体取向包括在本文中所论

述的并且普通技术人员所知的那些取向。

[0113] 如在本申请中所论述的，可以在本发明的方法中使用的合适前体气体包括 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 。这些气体的离解产生气相形式的游离氯离子 (Cl)。这些 Cl 离子和 / 或其它氯离子从单独的氯气体源引入，扮演以优选为 $\langle 111 \rangle$ 取向的取向蚀刻生长的 Si 纳米线。

[0114] 在本发明的其它合适实施方案中，基底材料的晶体平面可以偏离 0° 水平面的轴。在这样的基底材料的表面上生长的纳米线可以以一个角度从基底材料上突出，以使纳米线可与晶体平面正交（即，相对于晶体平面为 90° ）或可以相对于晶体平面偏离轴，使得它们可以与 0° 水平面正交。

[0115] 在本发明的使用无定形基底的实施方案中，根据本发明的方法生产的纳米线将没有外延生长，因为无定形材料不包括晶体取向。然而，如上述提及，在这样的基底上生长的纳米线可以以相对于水平平面任意的角度从基底平面上突出。

[0116] 本发明的方法产生可以在相隔的两个点之间携带电子，因而起着传递电荷作用的纳米线。这样，本发明的纳米线将进一步不同于纳米点，并且在它们的尺寸和取向上，不同于半导体膜。

[0117] 在另一个实施方案中，如图 3 所概况的，本发明提供制备纳米线的方法，该方法不需要起始金属催化剂。图 3 是根据本发明的一个实施方案的使用 Si 前体组合制备纳米线的方法的流程图，该方法不需要起始金属催化剂。

[0118] 方法 300 开始于步骤 302。在步骤 302 中，基底材料被羟基化，从而产生成核位置。在步骤 304 中，基底材料与第一前体气体混合物接触，在基底材料的表面上产生 1 个以上的核，这如附图标记 306 所示。在步骤 308 中，核与第二前体气体混合物接触，可以使纳米线在 1 个以上的核的位置上生长，这如附图标记 310 所示，直到它们达到所需的尺寸和取向，这如步骤 314 所示。

[0119] 本发明的这种方法不需要使用金属催化剂来给纳米线提供成核位置，因此消除了由于扩散到正生长的纳米线内的金属所引起的问题和影响。DeSalvo 等描述了类似的方法，用于生产纳米点形式的纳米晶体（“硅纳米晶体将 NVM 技术的标度界限推动多远？（How far will Silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies？）”，IEEE 进展 (IEEE Proceeding)，第 26 部分，第 1 页 (2003))，但是它没有延及到在本发明中的纳米线的制备。

[0120] 如本文中所论述的，可以将任何合适的基底材料用于本发明的方法。合适地，基底材料是晶体，包括多晶和单晶基底。在某些实施方案中，在本发明的这个实施方案中使用的基底材料将包括硅。在本发明的其它合适实施方案中，基底材料将是无定形材料，包括但不限于 SiO_2 、 Si_3N_4 或氧化铝。基底材料在本发明的这些实施方案中的羟基化可以通过普通技术人员已知的任何合适方法产生。例如，本发明的基底材料的羟基化可以通过用稀 HF 溶液对基底材料的化学处理而产生。羟基在基底材料表面上的产生形成了用于 Si 或其它半导体材料沉积并且引发纳米线生长的成核点。

[0121] 羟基化之后，然后将基底材料与一种以上的前体气体混合物接触，以允许成核并且引发纳米线的生长。普通技术人员已知的任何前体气体混合物都可以在本发明的方法中使用，并且合适地可以包括掺杂剂。有利于本发明实践的前体气体的实例包括但不限于 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 ，优选在基底的表面上形成成核粒子的 SiH_4 或 Si_2H_6 ，

并且在合适的实施方案中，可以进一步包括掺杂剂，比如但不限于 B_2H_6 、TMB、 $POCl_3$ 和 PH_3 。用于纳米线离解和成核的温度取决于如本文中论述的前体气体混合物的离解温度。在合适的实施方案中，这个温度至少为约 $300^\circ C$ ，但是基于本文中所论述的前体气体混合物的离解温度而被最佳化。在某些这样的实施方案中，第一前体气体混合物将包含 SiH_4 。

[0122] 在成核并且引发生长之后，然后将基底材料与一种以上的如在本文中描述的的第二前体气体混合物接触，并且适当地可以包括 SiH_4 、 Si_2H_6 、 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 ，优选 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 ，并且可以进一步包括 B_2H_6 、TMB、 $POCl_3$ 或 PH_3 。在某些实施方案中，第二前体气体混合物将包括 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 。作为如上所述的用离解 Cl 蚀刻的结果，当在晶体基底上生长时，使用这样的前体气体将允许在 $\langle 111 \rangle$ 取向上生长。在本发明的其它实施方案中，如图 3 的步骤 312 中所示，可以在引发和生长处理过程中，将任何数量的前体气体引入到纳米线中，只要一种以上的的前体气体能够在基底表面上形成成核粒子，并且一种以上的的前体气体在生长处理过程中有助于使纳米线取向（例如，通过蚀刻）即可。进一步的条件是，只要纳米线与金属催化剂接触时的温度高于气体混合物的离解温度，纳米线将继续生长。在其它实施方案中，如本文中所论述的，可以将游离 H、Cl 或 Si 原子添加到生长的纳米线中。如本文中所论述的，本发明的方法可以用于生产包括各种掺杂剂的纳米线并且这些掺杂剂在纳米线的整个长度上的不同区域中。

[0123] 在本发明的使用晶体基底的实施方案中，所产生的纳米线将优选以外延取向生长，尽管本发明也包括其中在晶体基底上的生长不是外延的实施方案。如本文中所论述的，本发明的方法产生从基底材料平面生长并且突出的纳米线。同样地，本发明的纳米线不同于纳米点，所述纳米点不是以这样的取向生长，而是保持在基底材料的平面内。通过提供从基底材料的平面突出的 Si 结构，本发明允许制备如本文中所论述的可以用于输送电荷的纳米线。

[0124] 在一个实施方案中，用于制备纳米线的方法包括：将基底材料羟基化；将基底材料与第一前体气体混合物接触，所述第一前体气体混合物包含能在基底材料的表面上形成一种以上的成核粒子的第一前体气体；将 1 种以上的成核粒子与第二前体气体混合物接触，所述第二前体气体混合物包含一种以上的有助于生长纳米线取向的原子物种；以及在一种以上的成核粒子的位置上生长纳米线。在本实施方案的一个方面，第一前体气体混合物包含 SiH_4 或 Si_2H_6 。在本实施方案的另一方面，第二前体气体混合物包含 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 。在本实施方案的另一方面，第二前体气体混合物包含来自独立的氯气源的氯气，该氯气源与 $SiCl_4$ 或 SiH_2Cl_2 气体的源分离。通过这种方法可以制备纳米线。还可以制备包含由这种方法所制备的纳米线的电子电路。

[0125] 本发明还提供通过本发明的任何方法所制备的纳米线。如本文中所论述的，由本发明的方法所制备的纳米线合适地长度至少为约 100nm 并且直径至少为约 1nm 至小于约 $1\mu m$ ，并且在它们的整个长度上可以包含各种掺杂剂（即，p- 和 n- 型区域）。

[0126] 本发明也提供包含由本发明任何方法所制备的纳米线的电子电路。根据本发明的方法制备的纳米线的合适收集物有利于建造用于高性能电子的块。以基本上相同方向取向的纳米线的收集物将具有高的迁移率值。而且，纳米线可以在溶液中进行灵活加工，从而可以廉价生产。纳米线的收集物可以被容易地从溶液中组装到任何类型的基底

上,以获得纳米线的薄膜。例如,为用于高性能的电子中,在半导体器件中使用的纳米线薄膜可以被形成包含 2、5、10、100 根以及任何在这些数量之间或大于这些数量的数量的纳米线。

[0127] 当与聚合物/材料比如有机半导体材料结合时,本发明的纳米线还可以用于制备高性能的复合材料,该复合材料可以被灵活地旋涂到任何类型的基底上。纳米线/聚合物复合物可以提供优于纯聚合物材料的性质。下面提供关于纳米线/聚合物复合物的进一步的细节。

[0128] 本发明纳米线的收集物或薄膜可以被取向为彼此基本上平行,或可以非取向或无规的。纳米线的非取向收集物或薄膜提供可以与多晶硅材料相媲美或优于多晶硅材料的电子性质,所述多晶硅材料的迁移率值典型地在 $1\text{--}10\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 。

[0129] 本发明的纳米线的取向薄膜可以以各种方式获得。例如,纳米线的取向薄膜可以通过使用下列技术制备:(a)Langmuir-Blodgett 膜取向;(b)流体流动法,比如在 2002 年 9 月 10 日提交的美国系列号 10/239,000 (AttorneyDocket No.01-000540) 中描述的方法,并且该美国系列 10/239,000 通过引用将其全部内容结合在此;和 (c) 机械剪切力的应用。例如,通过将纳米线放置在第一和第二表面之间,可以使用机械剪切力,然后将与取向纳米线相反方向的第一和第二表面移动。使用这些技术可以获得纳米线/聚合物复合物的取向薄膜,之后将所需聚合物旋涂到所形成的纳米线薄膜上。例如,纳米线可以在液体聚合物溶液中沉积,然后可以根据这些或其它取向方法进行取向,然后将取向的纳米线固化(例如,UV 固化、交联等)。通过机械拉伸纳米线/聚合物复合物的无规取向薄膜,也可以获得纳米线/聚合物复合物的取向薄膜。

[0130] 通过本发明的方法制备的 P- 掺杂纳米线和 n- 掺杂纳米线可以分开制备,并且以均匀混合物沉积到表面,比如宏观电子器件基底上。在宏观水平上,所得材料呈现出包含高浓度的 n- 和 p- 掺杂剂这两者。通过产生 p- 和 n- 掺杂纳米线的这种混合物,可以制备出响应的宏观电子器件,就好像它们既是 n- 掺杂又是 p- 掺杂。例如,包含 n- 掺杂和 p- 掺杂纳米线的纳米线的所得薄膜可以表现出 n- 掺杂和 p- 掺杂纳米线这两者的特性。例如,可以制备出包含 p- 掺杂纳米线和 n- 掺杂纳米线的组合的二极管、晶体管和其它已知电子器件。

[0131] 由本发明的方法生产的纳米线还可以用于制备使用本申请中描述的纳米线异质结构的电子器件,比如 p-n 二极管、晶体管和其它电子器件类型。

[0132] 纳米线异质结构包括多个沿纳米线长度的 p-n 结,并且可以包括沿它们的长度的被不同掺杂的交替部分或片段。

[0133] 用于纳米线合成的方法

[0134] 图 4 是根据本发明的一个实施方案,用于纳米线合成的方法 400 的流程图。方法 400 提供一种使用如图 4A 所示的合成容器 455 的合成纳米线的方法。在一个实施方案中,合成容器 455 是密封的石英管。合成容器 455 可以是但不限于管、移液管等。合成容器 455 的尺寸可以改变为满足用户的特殊生产需要。在研究规模的操作中,合成容器 455 的尺寸典型地为 6 到 18 英寸范围的长度和 1.5 英寸至 1 英寸的直径。方法 400 开始于步骤 410。在步骤 410 中,将粒状前体材料安置在温度为 T1 的合成容器的一端。例如,参考图 4A,将前体材料 470 安置在合成容器 455 的末端 460 上。实例的粒状前体材

料可以包括但不限于 Si、CdS 和 GaN。T1 将是粒状前体材料的种类的函数。例如，如果粒状前体材料是 CdS，则 T1 可能在约 800 至 950℃ 的范围内。在这个实施例中，在基于传输机构和传输试剂的种类的一些变化的情况下，T2 将比 T1 低接近 50 度，基于此处的教导，这对于相关领域中的个别技术人员将是已知的。

[0135] 在步骤 420 中，将由基底负载的催化剂粒子安置在合成容器的另一端，在这一端的温度为 T2。例如，参考图 4A，由基底 470 负载的催化剂粒子位于合成容器 455 的末端 465 上。在示例性的实施方案中，当采用 Si 作为粒状前体材料时，催化剂粒子可以包含 Au，并且当采用 GaN 作为粒状前体材料时，可以包含 Ni。

[0136] 在步骤 430 中，材料从合成容器的一端输送到另一端。在一个实施方案中，使用热汽化将粒状前体材料比如粒状前体材料 470 输送到容器的另一端。在另一个实施方案中，可以使用化学蒸汽传输试剂输送粒状前体材料。化学蒸汽传输试剂可以包括但不限于氯、碘和溴。

[0137] 在步骤 440 中，转移试剂与粒状前体材料反应，形成纳米线。具体地，转移试剂与粒状前体材料在 T1 反应，形成挥发性化合物，该挥发性化合物将扩散到催化剂粒子的表面上，并且在 T2 分解以生长纳米线。同时，使传输试剂再生，并且准备用于另一个制备更多纳米线的循环。生长循环将继续，直到该工艺终止。

[0138] 用于纳米线掺杂的方法

[0139] 图 5 是根据本发明的一个实施方案，用于掺杂纳米线的方法 500 的流程图。方法 500 类似于方法 400，不同之处在于，代替在方法 400 中进行的合成纳米线的是，采用与方法 400 中的该步骤类似的步骤掺杂纳米线。方法 500 开始于步骤 510。在步骤 510 中，掺杂剂前体材料位于合成容器的一端，该端的温度为 T1。实例的掺杂剂前体材料可以包括但不限于 Mg、B 和 PO_4 。

[0140] 在步骤 520 中，纳米线位于合成容器的另一端，该端的温度为 T2。实例纳米线可以包括但不限于 GaN 纳米线和 Si 纳米线。在步骤 530 中，材料从合成容器的一端输送到另一端。在一个实施方案中，使用热汽化将掺杂剂前体材料输送到容器的另一端。在另一个实施方案中，可以使用化学蒸汽传输试剂输送掺杂剂前体材料。化学蒸汽传输试剂可以包括但不限于氯和溴。当采用磷酸盐作为前体掺杂剂材料时，磷酸盐还可以用作化学蒸汽传输试剂。

[0141] 在步骤 540 中，转移试剂与粒状前体材料反应，形成纳米线。具体地，转移试剂与粒状前体材料在 T1 反应，形成挥发性化合物，该挥发性化合物将扩散到纳米线的表面上，并且在 T2 分解以生长纳米线。同时，使传输试剂再生，并且准备用于另一个掺杂更多纳米线的循环。生长循环将继续，直到该工艺终止。

[0142] 上述方法可以被归纳为用于掺杂纳米线的方法，所述方法包括：在第一温度，将粒状掺杂剂前体材料放置在容器的一端；在第二温度，将纳米线放置在容器的相对端上；将粒状掺杂剂前体材料从容器的一端传输到容器的另一端；以及，粒状掺杂剂前体材料与纳米线反应，形成掺杂纳米线。可以使用热汽化输送粒状纳米线前体材料。可以使用化学蒸汽传输试剂传输粒状纳米线前体材料。化学蒸汽传输试剂可以是氯、碘和溴之一。粒状掺杂剂前体材料可以是 Mg，而纳米线可以是 GaN。纳米线可以是 Si，并且粒状掺杂剂前体材料可以是 B。

[0143] 提高纳米线质量的方法

[0144] 图 6 是根据本发明的一个实施方案的方法 600 的流程图，该方法降低了来自在纳米线结构体上的悬空键的表面态。在纳米线比如 Si 纳米线的生长中，悬空 Si 键通常在 Si 纳米线和抑制纳米线性能的电介质之间的界面上形成。通常在 Si 纳米线处理中使用氢钝化，以降低来自悬空键的表面态，从而解决这个问题。然而，氢等离子体在处理过程中可以引导表面损伤。方法 600 描述了一种使用牺牲层以保护纳米线的方法，同时使用钝化以降低悬空键的表面状态。

[0145] 方法 600 开始于步骤 610。在步骤 610 中，产生纳米线结构体。在步骤 620 中，将牺牲层沉积在纳米线结构体上。例如，图 7 是根据本发明的一个实施方案的涂布有牺牲层的纳米线结构体的图。纳米线结构体包括纳米线 710、电介质 720、栅极 730 和牺牲层 740。电介质 720 覆盖纳米线 710，而栅极 730 涂覆电介质 720。牺牲层 740 涂覆栅极 730。整个纳米线结构体形成在基底 750 上。在备选的实施方案中，纳米线结构体可以只包含纳米线，比如形成在基底 750 上的纳米线 710。牺牲层 740 可以包括但不限于 SiO_2 或 SiN 。电介质 720 可以包含但不限于 SiO_2 或 SiN 。栅极 730 可以包括掺杂的无定形 Si，但是不限于掺杂的无定形 Si。而且，基底 750 可以包括 Si，但不限于 Si。

[0146] 在步骤 630 中，具有牺牲层的纳米线结构体比如牺牲层 640 被钝化。在一个实施方案中，可以使用氢钝化。在步骤 640 中，将牺牲层化学移除。在一个实施方案中，可以采用使用湿蚀刻剂的选择性蚀刻，以化学移除牺牲层，基于此处的教导，这对于相关领域中的各个技术人员将是已知的。基于包含在牺牲层内的具体材料和纳米线的种类，将选择使用具体的湿蚀刻剂。

[0147] 用于将直接在器件制备用基底上的纳米线进行改性的方法

[0148] 在另一个实施方案中，本发明提供可以使纳米线直接在器件制备用基底上进行改性的方法。优选地，在这些方法中使用的纳米线将基本上是垂直的纳米线。垂直纳米线包括基本上与它们在上面生长或沉积的基底表面垂直的纳米线。合适地，垂直纳米线将被取向，使得它们相对于基底的水平平面在约 45° - 约 90° 之间，更适当地为约 60° 至约 90° ，并且最适当地相对于基底的水平平面为约 80° 至约 90° 。这样的纳米线可以使用本领域中已知的任何合适纳米线生长方法进行制备，包括使用在本申请中公开的方法。尽管本申请中所公开的任何基底材料都可以被用作纳米线生长平台，但是，合适地，基底材料将是单晶或多晶，使得从基底的生长将产生取向的、直的、单晶尺寸纳米线（合适地外延取向纳米线）。在其它一些实施方案中，纳米线可以是水平的，比如在 2004 年 12 月 2 日提交的美国临时专利申请 60/632,337 中所公开的，该专利申请的公开通过引用将其整体结合在此。在进一步的实施方案中，在生长基底上的纳米线经过处理之后，可以通过如下步骤将该纳米线从基底上移出：通过用聚合物涂布该纳米线以形成复合物，之后将该纳米线从基底上移出。

[0149] 在一个实施方案中，本发明提供用于制备纳米线器件的方法，包括：提供具有以垂直取向粘附到表面上的纳米线的基底；将介电层沉积在纳米线的表面上；在纳米线上沉积一个以上的纳米线触点；将材料沉积在纳米线上以形成纳米线复合物；和将纳米线复合物与基底分离。然后，可以将纳米线复合物转移到第二基底，在此，纳米线可以用金属处理。

[0150] 在本领域的技术人员已知或需要的任何在基底上的处理可以在基本上垂直的纳米线上进行。通过提供分离、取向和垂直的纳米线，纳米线的器件加工被简化和提高。在某些实施方案中，介电层可以直接在纳米线上生长或沉积。介电层可以通过氧化纳米线而形成，或者以其它方式形成介电层。在本发明中使用的聚合物电介质包括例如聚酰亚胺、氟化聚酰亚胺、聚苯并咪唑 (polybenzimidazole) 和其它。在本发明中使用的电介质包括 SiO_2 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 、 Al_2O_3 和类似材料。氮化物电介质包括 AlN 和 SiN 。由于纳米线基本上被分离，因此每一根纳米线都可以被充分地涂敷上电介质材料，不用担心重叠纳米线的部分没有获得涂层。此外，进一步的加工可以包括纳米线的氧化或氮化。纳米线的氮化可以用与在纳米线的氧化中使用的方法类似的方法完成。这些材料可以通过如下方式被涂敷到纳米线上：化学气相沉积 (CVD)、溶液相上涂布，或者通过将合适前体旋涂到基底上。可以使用其它已知的技术，例如溅射等。

[0151] 在其它一些实施方案中，可以将植入物比如栅极电极添加到纳米线中。例如，可以使用例如标准光刻术、喷墨印刷或微接触印刷法，或通过如本文中所描述的其它方法，使纳米线触点在基底上形成图案，所述纳米线触点包括源极、漏极和栅极。

[0152] 图 8 是显示根据本发明一个实施方案的纳米线加工的图。如图 8 所示，基本上垂直的纳米线 804 可以具有例如被沉积到它们上面的介电层 812 和 / 或金属触点 808。然后，可以将纳米线封装在聚合物 806 中，由此产生包含聚合物和纳米线的复合物。通过覆盖全部或部分的纳米线，可以制备出含有各种密度的纳米线的复合物。由于生长时间和条件的控制，垂直生长的纳米线将适当地具有相等的总长。此外，纳米线的进一步的排列可能不是必须的，因为生长时，垂直纳米线已经基本上被排列和取向，尤其是当它们从多晶或单晶基底 802 上生长时。产生聚合复合物允许若干纳米线被一起移出，并且随后被转移到第二、第三、第四等的基底材料上，在此，可以添加金属触点或可以发生另外的加工。

[0153] 在形成纳米线复合物中使用的合适聚合物包括但不限于弹性体、热塑性塑料和热固性树脂。有利的聚合物包括低聚物，该低聚物包括但不限于单体、二聚体、三聚体、四聚体、五聚体、六聚体、七聚体、八聚体、九聚体、十聚体、十一聚体和十二聚体；枝化、高枝化、树枝状和其它非线性结构形式的聚合物；预聚物，比如苯氧基预聚物和环氧预聚物；网络状的聚合物，比如互穿和半互穿网络聚合物；均聚物、共聚物、三元共聚物和其它共聚物，包括无规 (random)、统计 (statistical)、交替、嵌段和接枝共聚物以及两种以上的不同聚合物的共混物。在纳米线复合物中使用的聚合物的特别实例包括但不限于聚烷烃、聚卤代烷烃、聚烯烃、聚炔、聚酮、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚芳烯、聚芳基乙烯、聚杂芳烯、聚杂芳基乙烯、聚酯、聚醚、聚氨酯、聚苯并咪唑、聚硫化物、聚硅氧烷、聚砷、多糖、多肽、聚磷腈、聚磷酸酯、苯酚和酚醛树脂、环氧和苯氧基树脂以及脲 - 和三聚氰胺 - 甲醛树脂。这些复合物以及制备它们的方法在美国专利申请 10/910,800 中有公开，该专利申请在 2004 年 8 月 4 日提交，并且通过引用将其整体结合在此。

[0154] 在合适的实施方案中，聚合物复合物将包括至少两种以上的不同聚合物的混合物，并且在某些实施方案中，包括至少两种环氧聚合物的混合物。

[0155] 将聚合物 - 纳米线复合物 810 从基底 802 移出可以通过任何合适的方法实现，包

括机械分离（例如，用刀切割或将纳米线从基底上撕开）、化学分离，包括湿或干蚀刻，或化学机械抛光。合适的蚀刻剂包括但不限于 KOH、XeF₂ 和氢氟酸，并且可以与氧化剂比如 HNO₃ 或 H₂SO₄ 结合。在本发明的其它实施方案中，可移动层可以分离纳米线和基底材料。在产生聚合物-纳米线复合物之后，可以将可移动层移除。例如，可以通过这样的溶剂将可移动层溶解，所述溶剂将溶解可移动层，但是不溶解聚合物-纳米线复合物或在可移动层下面的基底。在其它一些实施方案中，可移动层可以是可光移动层，其中使用紫外线或其它合适波长的光以移除可移动层，由此允许聚合物-纳米线复合物和基底分离。可光移动层的一个实例是在紫外光存在下断裂和分解的物质。合适地，用于封装纳米线的复合物材料将在纳米线从基底上移除之前硬化。

[0156] 在移出聚合物-纳米线复合物之后，然后可以将该复合物转移到第二基底，在此可以进行进一步的加工。例如，可以选择忍受高温的这种第二基底，使得可以进行纳米线的掺杂。掺杂纳米线的方法是在本领域中熟知的，并且可以用于掺杂本发明的纳米线和聚合物-纳米线复合物。

[0157] 图 9 是显示根据本发明一个实施方案，在转移之后的纳米线加工的图。如图 9 所示，聚合物-纳米线复合物 810 可以接着被转移到其它基底 902，在此，纳米线可以进行金属处理 904，从而使器件区（例如，漏极、源极、栅极）形成导电性。在这些实施方案中，可以在栅极电极 910 的一部分上在源极电极 906 和漏极电极 908 之间将纳米线 804 耦合。在其它一些实施方案中，可以增加源极和漏极电极，并且可以在纳米线上产生欧姆接触。由于纳米线进一步被金属触点“固定”，可以使用在本领域中已知的栅极分离和金属加工步骤，以完成纳米线的制备。这样的加工考虑了可以包含多个在相同底基基底上的半导体器件的晶片。在其它一些实施方案中，这样的加工可以在生长基底 802 上直接发生，之后移出纳米线复合物，使得全部或基本上全部的纳米线加工都在初始生长基底 802 上被准备好。

[0158] 根据本发明制备的半导体器件可以形成有任何数量的接触区，以提供导电性。例如，阳极和阴极电极可以使用二极管或其它两端子器件形成。其它半导体器件可以形成有更大或更少数量的接触区。使用本发明的方法和纳米线制备半导体器件的合适方法公开于美国专利申请 10/674,060 中，该专利申请在 2003 年 9 月 30 日提交，并且通过引用将该专利整体结合在此。

[0159] 根据本发明可以形成各种接触区的类型。接触区可以是欧姆和非-欧姆的。例如，可以采用非-欧姆肖特基二极管势垒触点作为电极。当 III-V 族半导体材料难于制备高质量的栅极电介质时，肖特基二极管势垒触点通常被用于该材料。源极电极、栅极电极和漏极电极由导电材料形成，所述导电材料比如金属、合金、硅化物、多晶硅等，包括这些的组合，这些导电材料对于本领域普通技术人员都是明显的。注意，栅极、源极和漏极形成图案的顺序可以变化。例如，可以将栅极、源极和漏极彼此同时进行或不同时间进行图案的形成。

[0160] 由于小的接触区和复杂的界面状态，使用纳米线制备可靠的欧姆触点是困难的。在金属触点和硅之间的界面化学和物理是涉及欧姆接触的重要技术领域。成功的关键是精确控制金属化处理和在金属化处理之前的表面清洁处理。合适的金属化方案包括通过电子束（e⁻束）蒸发 Ti-Au、Ni 和 Al。各种进一步的处理，包括离子枪清洁或

HF 蚀刻，都可以被使用，以在进行源极 - 漏极电极的金属化处理之前移除表面电介质。

[0161] 在本发明的一个实施方案中，用于制备纳米线器件的方法包括：提供具有以相对于基底的垂直取向附着于表面上的纳米线的基底；将介电层沉积在纳米线的表面上；将 1 个以上的纳米线触点沉积在纳米线上；将材料沉积在纳米线上，以形成纳米线复合物；以及将该纳米线复合物与基底分离。这种方法可以进一步包括将纳米线复合物转移到第二基底。这个方法可以进一步包括使纳米线进行金属化。在这个方法中，基底可以是晶体或多晶体。在这个方法中，材料可以是聚合物，该聚合物可以包括弹性体、热塑性树脂或热固性树脂。在这个方法中，材料可以包括至少两种以上的不同聚合物的混合物。在这个方法中，材料可以包括至少两种环氧聚合物的混合物。在这个方法中，在将材料沉积在纳米线上以形成纳米线复合物之后，并且在将该纳米线复合物与基底分离之前，可以将材料硬化。在这个方法中，纳米线复合物与基底的分离包括使用刀或从基底上化学蚀刻纳米线复合物。

[0162] 获取纳米线的方法

[0163] 图 10 是根据本发明的一个实施方案，使用牺牲部分获取纳米线的方法 1000 的流程图。目前，使用催化剂胶体在基底上生长纳米线，以引发纳米线生长。限制一致地生长和获取高质量纳米线的能力的难点是在对纳米线不发生物理损伤比如破裂的情况下，将纳米线从基底上移出的能力。电流移出法包括使用超声和机械剪切。然而，这些方法各自的问题是它们引起纳米线中的随机断裂，因而导致纳米线长度分布的不均匀性。

[0164] 下面描述的方法所提供的方法 1000、1200、1300、1500 和 1600 解决了这个问题。具体地，方法 1000 涉及使用纳米线的牺牲部分以提供纳米线的更有效的移出。

[0165] 方法 1000 开始于步骤 1010。在步骤 1010 中，生长纳米线的需要部分。在一个实施方案中，使用 Au 胶体生长纳米线的需要部分。在步骤 1020 中，生长纳米线的牺牲部分，该牺牲部分具有不同于需要部分的性质。图 11 示出了根据本发明的一个实施方案的纳米线，该纳米线具有纳米线的所需要部分和牺牲部分。具体地，图 11 显示了已经生长在基底 1140 上的包括如下三部分的纳米线：牺牲部分 1110、需要部分 1120 和残根 1130，残根 1130 将在下面描述。

[0166] 在一个实施方案中，纳米线的牺牲部分和需要部分使用不同的合金，因而性质可以是不同的。例如，牺牲部分可以是 SiGe，而需要部分可以是 Si。

[0167] 在另一个实施方案中，对于纳米线的牺牲和需要部分的掺杂可以不同。例如，牺牲部分可以是 n- 掺杂，而需要部分可以是 p- 掺杂。备选地，牺牲部分可以是 p- 掺杂，而需要部分可以是 n- 掺杂。类似地，牺牲部分可以没有掺杂，而需要部分可以是 p- 掺杂或 n- 掺杂。

[0168] 在纳米线的需要和牺牲部分使用不同合金的实施方案中，可以使用 Au 合金以生长纳米线的牺牲部分。当 Si 纳米线正在生长并获取时，Au 合金可以包括但不限于 AuGe 或 AuSiGe。在一个实施方案中，纳米线的牺牲部分可以包括 SiGe，并且需要部分可以包括 Si。在这个实施方案中，例如，Au 将在步骤 1010 中使用，而 AuGe 将在步骤 1020 中使用，以促进纳米线的生长。

[0169] 在纳米线的牺牲部分为 p- 掺杂并且纳米线的需要部分为 n- 掺杂的实施方案中，在纳米线的牺牲部分的生长过程中，可以使用硼 NWS 作为掺杂剂。

[0170] 在步骤 1030 中, 保护纳米线的需要部分。在一个实例中, 可以将光致抗蚀剂应用到纳米线的需要部分, 以保护纳米线。在一个备选实施方案中, 纳米线的需要部分没有被保护。

[0171] 在步骤 1040 中, 纳米线的牺牲部分被差速移除。通过使用湿蚀刻剂, 该湿蚀刻剂对于纳米线的牺牲部分内材料的蚀刻速率比对于在需要部分内的材料的蚀刻速率明显更高, 可以将纳米线的牺牲部分进行差速移除。例如, 当需要部分是 Si 时, 可以使用氟化氢过氧化物乙酸 ($1\text{HF} : 2\text{H}_2\text{O}_2 : 3\text{CH}_3\text{COOH}$) 以移除含有 SiGe 的牺牲部分。当使用这种蚀刻剂时, 蚀刻剂移除 SiGe 合金并且有效地停止在需要部分的 Si 表面上。基于本申请的教导, 相关领域的技术人员将知道, 可以使用其它蚀刻剂。

[0172] 在一个备选实施方案中, 其中纳米线的牺牲部分是使用硼 NWS 作为掺杂剂的 p- 掺杂, 而纳米线的需要部分是 n- 掺杂, 示例性蚀刻剂可以包括但不限于氢氧化钾 (KOH)、氢氧化四甲基铵 (TMAH) 和乙二胺/焦儿茶酚 (pyrocatechol)/水 (EDP)。例如, 当使用 Si 纳米线时, 这些蚀刻剂以相比于需要部分的蚀刻速率为在 27 : 1 至大于 500 : 1 的范围的速率蚀刻纳米线的牺牲部分。如本领域中各个技术人员都已知的, 该范围取决于牺牲蚀刻剂和温度。

[0173] 在步骤 1050 中, 移除在纳米线顶端的残根。典型地, 这种残根将是用于引发纳米线生长的催化剂的残留和不适宜的副产物。移除的方法是相关领域的各个技术人员都已知的。在步骤 1060 中, 方法 1000 结束。

[0174] 图 12 是根据本发明的一个实施方案, 用于获取纳米线同时监测 PN 结的方法 1200 的流程图。方法 1200 类似于相对于方法 1000 描述的涉及不同掺杂水平的实施方案。然而, 在方法 1200 中, 监测在纳米线的牺牲部分和需要部分之间产生的横跨 PN 结的漏电流, 以确定什么时候将牺牲部分成功地蚀刻掉。

[0175] 方法 1200 开始于步骤 1210。在步骤 1210 中, 生长纳米线的需要部分。在步骤 1220 中, 生长纳米线的牺牲部分。生长需要部分, 使得需要部分的掺杂不同于牺牲部分。在步骤 1230 中, 保护纳米线的需要部分。在一个实施方案中, 可以对纳米线的需要部分应用光致抗蚀剂。在步骤 1240 中, 以类似于关于方法 1000 的步骤 1040 所描述的方式, 对纳米线的牺牲部分进行差速蚀刻。在步骤 1250 中, 监测在 PN 结之间的漏电流, 所述 PN 结在纳米线的需要部分和牺牲部分之间。步骤 1240 和 1250 同时发生。在步骤 1260 中, 当漏电流突然增加时, 即, 表示牺牲部分已经被成功地蚀刻掉时, 停止蚀刻。在步骤 1270 中, 方法 1200 结束。

[0176] 图 13 是根据本发明的一个实施方案的方法 1300 的流程图, 该方法 1300 使用在纳米线生长基底上的牺牲金属层获取纳米线。图 14 示出例如在牺牲金属层 1430 上生长纳米线比如纳米线 1410。牺牲金属层 1430 层压在氧化硅层 1420 之上。

[0177] 方法 1300 开始于步骤 1310。在步骤 1310 中, 选择纳米线生长基底。在步骤 1320 中, 将氧化物或氮化物层比如氧化硅层 1320 放置在纳米线生长基底上。在步骤 1330 中, 将金属层比如金属层 1430 放置在氮化物或氧化物层上。金属层可以包括但不限于 Au、Al、Ti 或 Cr。

[0178] 在步骤 1340 中, 纳米线生长在金属层的表面上, 这对于相关领域的各个技术人员基于本申请的教导将是已知的。在步骤 1350 中, 移除金属层。在一个实施方案中,

使用移除金属层但是不影响纳米线的金属蚀刻剂。在步骤 1360 中, 移除氮化物或氧化物层。类似于移除金属层的情况, 使用移除氮化物或氧化物层但是不影响纳米线的蚀刻剂。通过移除这个层, 纳米线被剥离并且可以被获取。在步骤 1370, 方法 1300 结束。

[0179] 图 15 是根据本发明的一个实施方案的方法 1500 的流程图, 方法 1500 是当使用非-Si 基底生长 Si 纳米线时, 用于获取 Si 纳米线。方法 1500 开始于步骤 1505。在步骤 1505 中, 选择非-Si 基底。可以用作非-Si 基底的实例材料包括高温金属、Ge 和石英。在步骤 1510 中, Si 纳米线生长在非-Si 基底上。在步骤 1520 中, 保护 Si 纳米线。在一个实施方案中, Si 纳米线上涂布有光致抗蚀剂。在备选实施方案中, Si 纳米线没有被保护。在步骤 1530 中, 将非-Si 基底进行选择性湿蚀刻, 以剥离 Si 纳米线。在步骤 1540 中, 方法 1500 结束。

[0180] 图 16 是根据本发明的一个实施方案的方法 1600 的流程图, 该方法 1600 是在当使用具有不同取向的纳米线生长基底时, 用于获取具有一种取向的纳米线。图 17 提供根据本发明的一个实施方案, 在具有不同取向的纳米线生长基底 1710 上生长的具有一种取向的纳米线 1720 的图。图 17 显示纳米线生长基底 1710 的被蚀刻掉以使纳米线 1720 自由的部分 1730。在一个实施方案中, 纳米线 1720 可以是原子被取向使得米勒指数为 $\langle 111 \rangle$ 的 Si。纳米线生长基底还可以是原子被取向使得米勒指数为 $\langle 100 \rangle$ 的 Si。在一个备选实施方案中, 在纳米线 1710 内, Si 原子可以具有 $\langle 111 \rangle$ 的米勒指数, 而在 Si 纳米线生长基底内的 Si 原子的米勒指数可以为 $\langle 110 \rangle$ 。

[0181] 方法 1600 开始于步骤 1610。在步骤 1610 中, 选择具有第一取向的纳米线生长基底。例如, 可以使用具有 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 110 \rangle$ 取向的纳米线生长基底 1710。在步骤 1620 中, 在纳米线生长基底上生长纳米线。在步骤 1620 中生长的纳米线具有不同于纳米线生长基底的取向的取向。例如, 可以生长具有 $\langle 111 \rangle$ 取向的纳米线 1720。在步骤 1630 中, 保护纳米线。在一个实施方案中, 可以将光致抗蚀剂应用到纳米线, 比如纳米线 1720 上。在步骤 1640 中, 将纳米线生长基底进行差速蚀刻, 以释放纳米线。例如, 在一个实施方案中, 可以使用包括但不限于 KOH 或 TMAH 的湿蚀刻剂, 以差速蚀刻纳米线生长基底 1610。在步骤 1650 中, 方法 1600 结束。

[0182] 在本发明的另一个实施方案中, 获取纳米线的方法包括生长纳米线的需要部分; 生长纳米线的牺牲部分, 并且牺牲部分性质不同于纳米线的需要部分; 差速移除纳米线的牺牲部分; 以及将生长的残根从纳米线的需要部分上移除。这种方法可以进一步包括保护纳米线的需要部分。在这个方法中, 可以使用 Au 合金, 比如例如 AuGe 或 AuSiGe, 以生长纳米线的牺牲部分。在这种方法中, 纳米线的牺牲部分可以包括 SiGe, 并且需要部分可以包括 Si。在这种方法中, 差速移除纳米线的牺牲部分可以进一步包括使用选择性化学蚀刻的湿蚀刻剂, 以移除纳米线的牺牲部分。在一个实施方案中, 湿蚀刻剂可以是氢氟酸过氧化物乙酸 ($1\text{HF} : 2\text{H}_2\text{O}_2 : 3\text{CH}_3\text{OOH}$)。

[0183] 在本发明的另一个实施方案中, 获取纳米线的方法包括: 生长纳米线的牺牲部分, 该牺牲部分是 n- 或 p- 掺杂; 生长纳米线的需要部分, 该需要部分是没有掺杂或与纳米线的牺牲部分的掺杂相反, 由此在纳米线内以在纳米线的牺牲部分和纳米线的需要部分之间的结形成 PN 结; 差速蚀刻纳米线的牺牲部分; 监测在纳米线的牺牲部分和纳米线的需要部分之间的 PN 结上的漏电流; 以及当横跨 PN 结的漏电流发生突然增加时, 停

止蚀刻。

[0184] 在本发明的一个实施方案中，用于获取纳米线的方法包括：建立纳米线生长基底；在纳米线生长基底上形成氮化物或氧化物层；在氧化物或氮化物层的顶端形成金属层；生长纳米线；移除金属层；以及移除氧化物或氮化物层，以释放纳米线。在这个方法中，可以使用 Au、Al、Ti 或 Cr 形成金属层。在这个方法中，使用不蚀刻纳米线的金属蚀刻剂。在这个方法中，当氧化物或氮化物层被移除时，使用不蚀刻纳米线的蚀刻剂。

[0185] 在本发明的一个实施方案中，获取第一材料的纳米线的方法包括：建立第二材料的基底；在第二材料的基底上形成第一材料的纳米线；保护第一材料的纳米线；以及，选择性湿蚀刻第二材料的基底，以移除第一材料的纳米线。在这个方法中，第一材料可以是 Si，而第二材料可以是高温金属。在这个方法中，第二材料可以是锗。在这个方法中，纳米线可以是 Si，并且在生长引发时形成 SiGe 残根，以控制蚀刻之后的纳米线的长度。在这种方法中，第二材料可以是石英。

[0186] 在本发明的实施方案中，获取具有第一取向的第一材料的纳米线的方法包括：建立具有第二取向的第二材料的基底；在具有第二取向的第二材料的基底上，生长具有第一取向的第一材料的纳米线；保护具有第一取向的第一材料的纳米线；以及，基于具有第二取向的第二材料的基底的取向，进行选择湿蚀刻，以释放具有第一取向的第一材料的纳米线。在这个方法中，第一材料可以是 Si，而第二材料可以是 Si，并且第一晶体取向是 <111>，而第二取向是 <100>。在该方法中，选择性湿蚀刻具有第二取向的第二材料的基底的方法包括：使用氢氧化钾 (KOH) 或氢氧化四甲基铵 (TMAH)。

[0187] 使用四氟乙烯 (Teflon) 类似物的涂布表面，将纳米线从第一基底转移到第二基底的方法

[0188] 图 18 是根据本发明的一个实施方案的方法 1800 的流程图，该方法 1800 用于将纳米线从第一基底转移到第二基底。图 20A 和 20B 将在方法 1800 的描述过程中被参考。图 20A 是根据本发明的一个实施方案的具有纳米线 2020 的第一基底 2010 和具有非粘性涂层 2030 的转移基底 2040 的图。图 20B 是根据本发明的一个实施方案的器件基底 2050 和用于转移纳米线 2020 的具有非粘性涂层 2030 的转移基底 2040 的图。器件基底 2050 包含纳米线放置区，比如将纳米线布置其中的纳米线放置区 2060。在其它一些实施方案中，可以将纳米线放置在器件基底 2050 上。

[0189] 再参考图 18，方法 1800 开始于步骤 1810。在步骤 1810 中，转移表面上涂布有非粘性涂层，比如聚四氟乙烯。例如，转移基底 2040 可以涂布上非粘性涂层 2030。在其它一些实施方案中，可以使用具有非粘性表面的聚四氟乙烯类似物。

[0190] 在步骤 1820 中，将具有非粘性涂层的转移表面按压于被贴于第一基底的纳米线。施加足够的压力，以使纳米线被贴到非粘性涂层上，并且将它们从第一基底上移出。例如，可以将具有非粘性涂层 2030 的转移基底 2040 按压纳米线生长基底 2010，以移出纳米线 2020。

[0191] 在步骤 1830 中，将转移基底安置在第二基底之上。例如，参考图 20B，将包含纳米线 2020 并且具有非粘性涂层 2030 的转移基底 2040 放置在器件基底 2050 的上方。在步骤 1840 中，对转移表面的背侧施加压力，以释放纳米线。在一个实施方案中，将压力均匀地施加在转移表面比如转移基底 2040 的背侧上。在另一个实施方案中，以与纳米线

被放置在第二基底上的区域相匹配的图案方式，施加压力。例如，可以将压力施加到转移基底 2040 的只在纳米线放置区 2060 上方的背侧，以释放纳米线，然后这些纳米线将放置在这些区中。在步骤 1850 中，方法 1800 结束。

[0192] 图 19 是根据本发明的一个实施方案的方法 1900 的流程图，该方法 1900 用于将纳米线从具有带图案涂层的第一基底转移到第二基底上。方法 1900 类似于方法 1800，除了非粘性涂层只被应用于在转移基底上的某些区域，所述某些区域将相应于被转移纳米线的第二基底的纳米线放置区。

[0193] 方法 1900 开始于步骤 1910。在步骤 1910 中，使用非粘性涂层比如聚四氟乙烯或聚四氟乙烯类似物材料，使转移表面形成图案。如上面所述，形成图案区可以相应于待用来沉积纳米线的第二基底上的纳米线放置区。

[0194] 在步骤 1920 中，将转移表面按压于被贴到纳米线生长基底的纳米线。在步骤 1930 中，将转移表面放置在第二基底上方。在步骤 1940 中，将压力均匀地施加到转移表面的背侧，以释放纳米线。在备选实施方案中，可以将压力只施加到转移表面的有图案区。在步骤 1950 中，方法 1900 结束。

[0195] 使用热压技术，将纳米线从第一基底转移到第二基底的方法

[0196] 在另一个实施方案中，本发明提供用于将纳米线从生长基底转移到转移基底的方法。例如，这些实施方案有利于将纳米线转移到适当地为挠性聚合物材料的转移基底。如本文所提及的，纳米线加工需要产生基本上取向的分离纳米线，然后这些纳米线被进一步加工以用作电子器件。在这个实施方案中，纳米线在转移过程中可以是单独地被取向的，或者可以在转移之前被取向，然后作为整体被转移，以允许更容易的器件加工。

[0197] 图 21 是根据本发明的一个实施方案的探针纳米线转移方案的代表。在如图 21 所示的一个实施方案中，本发明提供例如如在转移方案 2100 中所示的那样，在使用通过探针 2108 施加的压力的情况下，将纳米线从生长基底 2102 转移到第二基底 2106 的方法。纳米线可以使用本领域中已知的任何合适方法，包括在本申请中描述的那些方法，进行生长。如在图 21 中所示，纳米线 2104 生长在基底 2102 上。除基底 2102 之外，用于纳米线生长的装置还可以进一步包括在基底 2102 和纳米线 2104 之间的可移动层或其它分离层。通过使用探针 2108 施加压力，纳米线 2104 从基底 2102 的表面转移到转移基底 2106。任何转移基底都可以在本发明的实践中使用。合适地，转移基底 2106 是挠性聚合物片材或聚合物膜比如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的膜。可以用作转移基底 2106 的其它聚合物包括但不限于热塑性塑料，比如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚砜、聚酰胺、聚碳酸酯、热固性树脂、弹性体等。转移基底 2106 的挠性可以在较硬但可变形材料和高度可延展材料之间变化。将纳米线转移到转移基底所需要的热量（参见如下）和压力取决于转移基底的选择。例如，如果选择可延展转移基底，则可能需要只有中等量的热以使转移基底的表面有粘性。然而，如果选择更刚性的转移基底，则可能需要大量的热，以不仅使基底表面粘性，而且使其成为充分可延展，以使它可以变形并且可以接触在所需区中的基底和纳米线。

[0198] 探针 2108 在探针尖端 2110 的直径将适当地为约毫米到约厘米的数量级，并且通常将是圆锥或针状的形状，尽管它可以使用任何合适形状。探针 2108 和探针尖端 2110

可以由任何合适的将忍受所施加压力（以及必要时的热）的材料制成，所述材料包括聚合物、塑料和金属。在某些实施方案中，对探针尖端 2110 施加足够的压力，从而将纳米线 2104 从基底 2102 转移到转移基底 2106。在其它一些实施方案中，可以对转移基底 2106 的表面施加粘合剂，以使在通过探针 2108 施加压力之后，将纳米线 2104 粘合到并且保持粘合到转移基底 2106 上。可以用于涂布转移基底的合适粘合剂包括但不限于聚酰亚胺、环氧树脂和其它聚合物粘合剂。

[0199] 在其它实施方案中，探针 2108 和探针尖端 2110 可以被加热，以使转移基底 2106 的表面被稍微熔融，由此变成粘的或粘性的，比如起着类似粘合剂的作用。在这些实施方案中，探针 2108 和探针尖端 2110 将适当地由可以忍受所施加热的金属制成。加热探针 2108 所需要的温度取决于转移基底 2106 变成粘的或粘性时的温度，但是应当不会高至使转移基底 2106 在所施加压力下过度变形或流动。合适地，该温度取决于被选择作为转移基底 2106 的材料为约 40℃ 至约 100℃。合适地，当使用 PET 作为转移基底时，所使用的温度将为约 60℃。施加到探针 2108 和探针尖端 2110 的压力的量极大地取决于转移基底 2106 的挠性和稳定性。该压力应当使得基底与只在纳米线转移所需要的区域中的纳米线 2104 接触。在合适的实施方案中，施加到探针 2108 和探针尖端 2110 的压力将是约几十磅 / 平方英寸 (psi) 的数量级。

[0200] 对纳米线 2104 施加压力和加热探针尖端 2110 一起允许当压力和 / 或热降低时，纳米线 2104 从基底 2102 转移到转移基底 2106，并且保持在那里。使用本发明的方法，通过将热和 / 或压力选择性施加在单根纳米线或纳米线组的顶端，可以使纳米线在转移基底 2106 上单独地被取向，因而这些纳米线被转移到转移基底 2106 上，但是可能在另外方向上取向的其它纳米线没有接触并且不转移。在使用加热探针的实施方案中，当转移基底冷却时，纳米线保持附着于和 / 或嵌入在转移基底中。在粘合剂涂布转移基底表面的实施方案中，当由探针 2108 所施加的压力一旦被移除，纳米线就通过纳米线和粘合剂之间的粘合力保持附着于转移基底上。

[0201] 在本发明的其它实施方案中，基底 2102 可以进行加热，而不是探针 2108 和探针尖端 2110 被加热，或者除基底 2102 可以进行加热之外，探针 2108 和探针尖端 2110 也被加热。在这样的实施方案中，基底 2102 可以用作转移方案 2100 的产热部分，并且探针 2108 所施加的压力可以使转移基底 2106 的热被传导，因而纳米线 2104 将被转移并且保持附着于转移基底 2106 上。

[0202] 本发明的方法可以用于将纳米线转移到转移基底 2106 的选择区。只有在转移基底 2106 和纳米线 2104 之间形成接触的区中，纳米线才将被转移。本发明的这些实施方案在本申请中被称作纳米线转移的“轻敲 (tapping)”法。在这样的实施方案中，探针尖端可以在转移基底周围移动，“轻敲”下面的纳米线以帮助从基底 2102 转移到转移基底 2106。在其它一些实施方案中，探针可以保持静止，基底和转移基底在其下面移动，以控制在此发生纳米线转移，以及纳米线在转移基底上的取向。如上面所论述，在这样的实施方案中，可以加热基底 2102 和探针 2108 / 探针尖端 2110 中的一者或两者。本发明的这些实施方案允许使用在本申请中描述的这些方法（例如，Langmuir Blodgett、e- 场、外延生长、水平生长等），通过选择性转移已经在基底 2102 上被取向的线，使直接在转移基底 2106 上的纳米线取向，或者使纳米线在转移基底 2106 上的取向还可以通过这样实

现：将单根线转移或将线分组，并且将转移基底 2106 布置（例如，旋转），使得当线被转移时在转移基底上取向。

[0203] 图 22 是根据本发明一个实施方案的球形纳米线转移的代表。在本发明的其它实施方案中，如图 22 所示，纳米线从基底 2102 转移到转移基底 2106 可以通过这样实现：将压力基本上均匀地施加在基底的较大区域上，比如具有大面积的压缩器件 2202 或真空。如此处使用的，基本上均匀的压力是指施加到大于转移基底 2106 的约 50% 的总面积的压力是相同的。合适地，转移基底 2106 的约 90-100% 的总面积将具有与其全面施加的压力相同的压力。在某些这样的实施方案中，转移基底 2106 的表面可以包括粘合剂层，使得与粘合剂层接触的纳米线将粘附并且保持粘附。在本发明的其它实施方案中，可以加热基底 2102，由此传导加热转移基底 2106，这有助于将纳米线 2104 转移到现在的粘的或粘性的转移基底 2106 上。在这样的实施方案中，发生了纳米线 2104 从基底 2102 被球形 (global) 转移到转移基底 2106，并且纳米线的实质部分被转移到转移基底。

[0204] 在需要纳米线的球形转移的本发明实施方案中，可以通过施加真空，而可以将压力施加在基底 2102 和转移基底 2106 之间。在这样的实施方案中，在转移基底 2106 和基底 2102 之间可以产生真空，使得在整个转移基底 2106 上的压力基本上均匀，允许在转移基底 2106 和纳米线 2104 之间的基本上全部的接触点上的纳米线转移。本领域的技术人员可以容易地确定合适的真空压力，并且该合适的真空压力通常在几十个 psi 的范围，适当地为约 40psi 至约 100psi。

[0205] 在使用这种球形转移技术的本发明实施方案中，可以将纳米线 2104 首先在基底 2102 上预取向，之后转移到转移基底 2106。任何合适的纳米线取向方法都可以使用。在某些实施方案中，使用电场 (e- 场) 取向，将纳米线在基底 2102 上预取向。图 23A-C 示出了 e- 场取向纳米线的转移。图 23A 示出了纳米线在转移之前的 e- 场取向。图 23B 显示了在球形转移之后，残留在基底 2102 上的纳米线 2104。图 23C 示出了转移到转移基底 2106 上的纳米线。球形转移技术和上述探针技术的一种另外优点是，基底 2102 在其表面上生长的纳米线已经被转移到转移基底之后，可以被反复用于纳米线的生长和转移。

[0206] 在本发明的任何实施方案中使用的转移基底 2106 还可以具有在纳米线转移之前或之后沉积在其表面上的各种器件触点。例如，如本申请中所示，可以将源极，漏极和栅极 (gate) 电极添加到转移基底 2106，然后使用在本申请中描述的探针转移法 2100 或球形转移法 2200，将纳米线转移到转移基底 2106 的特定区域。在使用球形转移法的实施方案中，纳米线在转移之前被适当地取向，使得可以将器件直接组装在转移基底上。

[0207] 本发明的纳米线在示例性器件和应用中的使用

[0208] 许多电子器件和系统可以结合具有通过本发明的方法制备的纳米线薄膜的半导体或其它类型的器件。为了说明性目的而非限制，在下面或本文其它地方描述了本发明的一些应用实例。此处描述的应用可以包括纳米线的取向或非取向薄膜，并且可以包括纳米线的复合或非复合薄膜。

[0209] 可以将半导体器件（或其它类型器件）与其它电子电路的信号耦合和 / 或可以将其与其它电子电路集成。可以在大的基底上形成半导体器件，随后将该基底分成或切成更小的基底。此外，在大的基底（即，基本上大于常规半导体晶片的基底）上，可以将在其上形成的半导体器件互相连接。

[0210] 还可以将通过本发明的方法制备的纳米线结合到在需要单个半导体器件的应用中和多个半导体器件中。例如，通过本发明的方法制备的纳米线特别适用于在其上形成多个半导体器件的大面积宏观电子基底。这种电子器件可以包括用于有源矩阵液晶显示器(LCD)、有机LED显示器、场发射显示器的显示驱动电路。其它有源显示器可以由纳米线-聚合物、量子点-聚合物复合材料(该复合材料可以同时起着发射器和有源驱动矩阵的作用)形成。通过本发明的方法制备的纳米线还可适用于智能图书馆、信用卡、大面积阵列传感器、射频频率识别(RFID)标签，包括智能卡、智能清单标签等。

[0211] 通过本发明的方法制备的纳米线还可适用于数字和模拟电路应用。特别是，通过本发明的方法制备的纳米线可有利于需要在大面积基底上超大规模集成的应用。例如，通过本发明的方法制备的纳米线薄膜可以在逻辑电路、存储电路、处理器、放大器和其它数字及模拟电路中实施。

[0212] 通过本发明的方法制备的纳米线可以适用于光电应用。在这些应用中，使用透明导电的基底提高特定光电器件的光电性能。例如，这种透明导电的基底可以用作氧化锡铟(ITO)等的柔性、大面积替代者。基底可以涂布有如下形成的纳米线的薄膜，形成所述纳米线具有大的带隙即大于可见光使其不吸收，但是可以形成以具有与可在其顶端上形成的光电器件的活性材料对齐的HOMO或LUMO带。透明导电体可以位于吸收性光电材料的两侧以运走来自光电器件的电流。可以选择两种不同的纳米线材料，一种具有与光电材料的HOMO带对齐的HOMO并且另一种具有与光电材料的LUMO带对齐的LUMO。可以选择两种纳米线材料的带隙，使其远大于光电材料的带隙。根据该实施方案，可以轻微掺杂纳米线以降低纳米线薄膜的电阻，同时使基底保持大部分不吸收。

[0213] 因此，很多种军事用品和消费品可以结合通过本发明的方法制备的纳米线。例如，这些商品可以包括个人电脑、工作站、服务器、网络器件、手持电子器件如PDA和掌上导航仪、电话(例如蜂窝式和普通的)、无线电设备、电视、电子游戏和游戏系统、住宅安全系统、汽车、飞行器、船只、其它家用和商务设备等。

[0214] 纳米线在有图案基底上的取向生长

[0215] 在另一个实施方案中，本发明提供了在有图案基底上制备纳米线的方法。图24显示了根据本发明的一个实施方案，使用有图案基底，取向纳米线生长的图。应当指出，图24是不成比例的，只不过是提供显示根据本发明这个实施方案，在有图案基底上的取向纳米线生长的某些方面。图25显示根据本发明的一个实施方案的流程图2500，该流程图2500描述了使用有图案基底制备纳米线的方法。

[0216] 如图24所示，提供基底材料2402，合适地为晶体基底，比如硅或其它半导体材料。在流程图2500的步骤2502中，将催化剂排斥材料2404涂敷在基底材料2402上，以至少部分覆盖基底材料2402。如此处使用的，术语“涂敷”或“被涂敷的”是指用于制备在基底材料2402上的催化剂排斥材料2404的任何合适方法，包括形成层的沉积、喷射、涂布等。如此处使用的，短语“至少部分地覆盖基底材料”是指催化剂排斥材料2404覆盖基底材料2402的表面积的至少1%。合适地，催化剂排斥材料2404将覆盖基底材料2402的表面积的至少约10%、至少约20%、至少约30%、至少约40%、至少约50%、至少约60%、至少约70%、至少约75%、至少约80%、至少约90%或至少约95%。

[0217] 如此处使用的，术语“催化剂排斥材料”包括不允许催化剂材料与其显著结合、粘贴、相互作用或附着的任何材料。在本发明中使用的催化剂排斥材料合适地不允许成核催化剂粒子结合或附着于它们的表面上，因而产生排斥作用，由此成核粒子没有或不能附着，并且因而被驱动到基底材料的没有被催化剂排斥材料所覆盖的区域中。在其它一些实施方案中，例如，在催化剂材料的涂敷（蒸发）或加热的过程中，成核催化剂粒子受到催化剂排斥材料的驱动或离开。催化剂排斥材料的实例包括但不限于 SiO_2 和阳极氧化铝。如图 24 所示，在合适的实施方案中，催化剂排斥材料 2404 将被形成图案，或以其它方式准备，使得该材料至少部分覆盖基底材料 2402。

[0218] 在合适的实施方案中，催化剂排斥材料 2404 包含在该材料中的空隙 2410，以使在下面的基底材料 2402 露出。此处使用的术语“空隙”包括在持续至少部分覆盖基底材料 2402 的同时，暴露基底材料 2402 的一些部分的孔、开口、裂缝或其它形式。合适地，空隙 2410 空间穿过催化剂排斥材料 2404，以使当纳米线在空隙的位置上生长时，它们彼此分隔足够远，以使它们不接触或不打搅其它生长的纳米线。可以使用任何合适取向的空隙 2410。此外，空隙 2410 可以是任何适宜的形状，例如，圆形、方形、无规等。在合适的实施方案中，空隙 2410 在整个催化剂排斥材料 2404 上被无规地隔开，以形成各种形状和间隔。在其它一些实施方案中，空隙 2410 可以均匀地分隔，或以取向图案遍布催化剂排斥材料 2404，例如以棋盘或其它应用的特定图案形式。空隙 2410 可以在催化剂排斥材料 2404 中形成，这可以简单地通过在初始涂敷过程中形成它们（即，通过在空隙开口或“模”周围形成它们），或者它们可以例如如在图 25 的流程图 2500 中的步骤 2514 所示那样产生。例如，空隙 2410 可以在步骤 2514 中产生，即，通过以任何合适的方法，例如，通过蚀刻、切割、刮、钻孔或类似方法，将催化剂排斥材料 2404 移除以露出基底材料 2402 而产生。催化剂排斥材料 2404 可以是防止成核粒子在需要被覆盖的区中接触基底表面的任何合适厚度。合适地，催化剂排斥材料 2404 的厚度将是几个纳米至几个微米的数量级，但是也可以使用更厚的材料。

[0219] 在流程图 2500 的步骤 2504 中，随后将一种以上的成核粒子 2406 涂敷到基底材料 2402 上。当成核粒子 2406 接触催化剂排斥材料 2404 时，该粒子被排斥，并且移动到使基底材料 2402 被暴露的开口空隙 2410 中，或一起离开基底（例如，在蒸发沉积处理的过程中）。在涂敷之后，最初与基底材料接触（即，在空隙位置接触）的成核粒子残留在基底材料上。如此处描述，成核粒子合适地为金属催化剂，它与分解的前体气体混合物反应，形成共晶，由该共晶沉淀出 Si，比如在本文所述。例如，可以沉积 Au、Al、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni、Sn 或 In。成核粒子 2406 可以以胶体液滴直接沉积在基底表面 2404 的表面上。在其它实施方案中，胶体液滴可以沉积在催化剂排斥材料 2404 上，此时，假定它们处于液态，它们将移动返回到溶液中，并且可以随后从催化剂排斥材料迁移到将接触基底材料 2402 的空隙 2410 中。

[0220] 在其它实施方案中，成核粒子包括金属膜，比如金 (Au)、铝 (Al) 或本申请中任何其它地方描述的其它金属膜。将金属膜沉积在催化剂排斥材料 2404 上，引起金属催化剂迁移到在材料中的开口空隙 2410，由此它进入空隙，然后接触基底材料 2402，或一起离开基底（例如，在蒸发沉积处理的过程中）。在涂敷之后，最初与基底材料接触（即，在空隙位置接触）的成核粒子残留在基底材料上。在金属胶体和金属膜这两种的

情况下，催化剂材料迁移到形成图案的催化剂排斥材料 2404 的开口区，或离开催化剂排斥材料，假定该催化剂处于液态。催化剂材料可以以液态沉积，或可以以固态沉积，然后，如流程图 2500 的步骤 2512 中所示，被加热到使其熔融并且可以流动 / 迁移或离开 / 蒸发的温度。在这种高温下，与催化剂排斥材料 2404 接触的金属催化剂可以迁移到开口空隙 2410 并且接触基底材料 2402。备选地，在该高温下，与催化剂排斥材料接触的金属催化剂离开（例如，蒸发），与下面基底接触的金属催化剂（即，在空隙中）聚结成金属粒子，该金属粒子可以与基底进行合金化。成核粒子的迁移和 / 或聚结可以刚好在纳米线生长处理之前或纳米线生长处理开始时发生。

[0221] 在合适的实施方案中，通过将金属膜（例如，Al、Au 或其它合适材料）蒸发到基底上，将成核粒子 2406 涂敷 / 沉积到催化剂排斥材料 2404 和基底材料 2402 上。

[0222] 合适地，成核粒子的涂敷（例如，通过蒸发金属膜）在室温（例如，约 20-28℃）和在减压（即，压力为低于约 10^{-7} 托、例如，在约 5×10^{-8} 至约 10^{-7} 托之间的真空）下进行。在另外的实施方案中，成核粒子的涂敷（例如，通过膜蒸发）可以在高温和减压下进行。例如，膜可以在例如大于约 600℃，大于约 650℃、大于约 700℃、大于约 750℃、大于约 760℃、大于约 770℃、约 775℃、约 780℃、约 790℃或约 800℃的温度进行蒸发。

[0223] 沉积在催化剂排斥材料 2404 和基底 2402 上的金属膜的厚度适当地为几个纳米至几十个纳米厚的数量级，例如，约 3-50nm 厚，合适地为约 5-10nm 厚。在膜涂敷（例如，蒸发以形成金属膜）之后，膜进行加热（例如，流程图 2500 中的步骤 2512），以通过蒸发，和 / 或通过流入到催化剂排斥材料 2404 的空隙中，使其从催化剂排斥材料 2404 上移除，由此允许成核粒子聚结并且与基底 2402 合金化。合适地，膜加热到约 500℃至约 900℃之间，以使它流入到空隙 2410 中。例如，膜被适当地加热到在约 600℃至约 800℃之间，在约 650℃至约 800℃之间，在约 700℃至约 800℃之间，约 725℃、约 750℃、约 760℃、约 770℃、约 775℃、约 780℃、约 790℃或约 800℃。在合适的实施方案中，加热步骤 2512 在减压下进行，例如，在约 5×10^{-8} 至约 10^{-7} 托之间进行。膜加热之后，然后将基底适当地冷却，然后被转移到 CVD 反应器或其它合适的装置中，以生长纳米线。通常地，成核粒子的涂敷（例如，纳米粒子的沉积或催化剂膜的蒸发，之后接着加热）和纳米线与前体气体混合物的接触（即，生长）在单独的反应室中进行，但是它们可以在相同的室中进行。合适地，成核粒子的涂敷在高真空室中进行，同时在单独的 CVD 反应器中进行生长。

[0224] 一旦成核粒子 2406 被沉积在基底材料 2402 上，从催化剂排斥材料上蒸发之后直接地，或者从催化剂排斥材料 2404 迁移之后，成核粒子 2406 在流程图 2500 的步骤 2506 中加热，并且在步骤 2508 中与前体气体混合物接触（例如，在 CVD 反应器中），以产生液体合金液滴 2412，由此在步骤 2510 中，在液体合金液滴的位置上发生纳米线 2408 的生长。此处描述合适的生长条件，包括温度和时间。合适的前体气体包括在此处描述的那些，并且包括含有但不限于 SiH_4 、 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 的气体。催化剂排斥材料 2404 的使用，除了有助于成核粒子的沉积之外，还有助于阻止成核粒子 2406 在纳米线生长过程中的迁移。如果成核粒子 2406 在没有催化剂排斥材料 2404 时被加热，则它们可以通常在基底材料 2402 上迁移，并且聚结成更大的成核粒子。这可以损害纳米线直径和结构。除聚结的问题之外，催化剂排斥材料 2404 还有助于保持成核粒子 2406 和生长纳米线 2408

的适当间隔和取向，从而减少缠结和其它混乱。

[0225] 如在图 25 的流程图 2500 所示，使用单一前体气体生长纳米线。如在本文所述，在其它实施方案中，可以使用第二前体气体。例如，在与第一前体气体接触之后，可以将合金液滴 2412 加热到第二温度，并且与第二前体气体混合物接触，从而在合金液滴的位置上继续纳米线的生长。用作第二前体气体的合适气体包括在本申请中描述的那些，包括但不限于 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiCl_4 和 SiH_2Cl_2 。在其它实施方案中，可以提供第三、第四、第五等的前体气体混合物，以继续一种或多种纳米线的生长。在这样的实施方案中，生长纳米线 2408 和合金液滴 2412 的温度被保持在合适的温度，以允许前体气体离解和纳米线生长。因此，在合适的实施方案中，本发明提供连续变化生长工艺，在该工艺中，纳米线生长和所使用的前体气体的温度可以在整个生长工艺中连续改变，直到实现最终的纳米线组成和特性（即，长度，直径）。合适地，在纳米线生长方法中使用的第一温度将比第二温度高，例如高约 50°C 。任何合适的方法都可以被用于引入纳米线生长工艺用的气体。例如，可以使用等离子体增强的溅射沉积，以引入前体气体混合物。所述室和基底室的快速控制可以通过本领域中已知的任何方法实现。例如，可以使用在超高真空（UHV）反应器中的冷壁。

[0226] 在使用单一前体气体混合物（以及使用两种以上的前体气体混合物）生长纳米线的实施方案中，接触 / 生长条件的压力和温度将合适地为大于约 400°C ，例如，在约 450°C 至约 700°C 之间，以及大于约 0.5 托，例如在约 5 托至约 200 托之间。例如，在本发明的实践中使用的合适生长温度为在约 475°C 至约 675°C 、在约 500°C 至约 650°C 、约 550°C 至约 650°C 、约 575°C 至约 625°C 之间，或者为约 580°C 、约 590°C 、约 600°C 、约 610°C 或约 620°C 。在本发明的实践中使用的合适前体气体混合物的压力为在约 5 托至约 175 托、约 10 托至约 150 托、约 20 托至约 150 托、约 40 托至约 150 托之间、约 45 托、约 50 托、约 55 托、约 60 托、约 65 托、约 70 托、约 75 托、约 80 托、约 85 托、约 90 托、约 95 托、约 100 托、约 105 托、约 110 托、约 115 托或约 120 托。

[0227] 如本文中所述，本发明还提供通过本发明的这样的方法制备的纳米线，以及含有这样的纳米线的电子电路。

[0228] 通过结合有图案的基底，并且在合适的实施方案中，改变温度 / 前体气体生长条件，根据本发明方法制备的纳米线基本上是垂直取向的纳米线。合适地，该方法产生基本上与基底材料的平面垂直生长的外延取向纳米线。通过控制成核粒子的沉积，由此控制它们在基底材料上的迁移，控制纳米线的厚度。使用单一前体气体混合物（例如，单一温度和压力）以及使用变化的生长条件（在不同温度和压力的两种以上的前体气体混合物），基本上有助于生产在它们的长度上不表现锥度而是整体上显示基本均匀的纳米线。合适地，使用本发明的各种方法制备的纳米线表现出的锥度小于约 0.1nm 锥度 / μm 纳米线长度。在其它实施方案中，通过在纳米线生长之前、过程中或之后，将蚀刻剂气体引入到反应中，还可以控制、消除或基本上消除纳米线锥度。例如，如在 2006 年 11 月 7 日提交的美国临时专利申请 60/857,450 所公开（其公开内容通过引入整体结合在此），可以引入 HCl ，以控制、消除或基本上消除在生长过程中的纳米线锥度化。

[0229] 在其它实施方案中，本发明提供用于制备纳米线的方法。合适地，将催化剂排斥材料涂敷在硅基底上，以至少部分低覆盖硅基底，其中催化剂排斥材料包含至少一个

不覆盖所述硅基底的空隙。然后将一种以上的金属成核粒子涂敷在催化剂排斥材料上，其中通过从催化剂排斥材料上的选择性蒸发和/或迁移到至少1个空隙，金属成核粒子沉积并且聚结在硅基底上。然后将金属成核粒子加热到第一温度并且与第一前体气体混合物接触，以产生液体合金液滴，从而引发纳米线的生长。然后将合金液滴加热到第二温度并且与第二前体气体混合物接触，由此在合金液滴的位置上生长纳米线。合适地，成核粒子将是金属催化剂，比如金属膜或胶体（例如，Au或Al膜或胶体）。晶体基底比如Si<111>基底（以及其它晶体取向和基底材料）的使用允许具有基本上恒定的直径和小锥度的基本取向（合适地外延取向）的垂直纳米线。如在本申请描述，适当地，催化剂排斥材料包含SiO₂或阳极氧化铝。前体气体的实例包含本申请描述的那些，比如SiH₄、SiCl₄和SiH₂Cl₂。在其它实施方案中，可以使用另外的前体气体组成和条件，以连续地改变生长工艺。

[0230] 还提供用于制备纳米线的其它方法。例如，在其它实施方案中，将催化剂排斥材料涂敷在硅基底上，以至少部分地覆盖硅基底，其中该催化剂排斥材料包含至少1个没有覆盖硅基底的空隙。然后，将一种以上的金属成核粒子涂敷在催化剂排斥材料上，其中通过从催化剂排斥材料上的选择性蒸发和/或迁移到至少1个空隙，金属成核粒子沉积并且聚结在硅基底上。然后加热金属成核粒子（例如，加热到大于约400℃的温度）。然后，将金属成核粒子与前体气体混合物接触（例如，在大于约0.5托的压力下），以产生合金液滴，由此在合金液滴的位置上生长纳米线。

[0231] 本文描述了用于涂敷成核粒子的合适条件，包括温度和压力条件。例如，涂敷工艺可以包括在室温（例如，约20℃-28℃）或在高温（例如，大于约600℃）、在减压下，例如在约5*10⁻⁸至约10⁻⁷托之间，蒸发金属膜。合适地，成核粒子的涂敷和与前体气体混合物的接触在不同的反应室中进行。

[0232] 本文描述了示例性的催化剂排斥材料、成核粒子和前体气体混合物。合适地，加热到约450℃至约700℃的温度，并且压力在约5托和约200托之间，合适地为约45托。在合适的实施方案中，涂敷成核粒子的步骤进一步包括加热到其中金属膜熔融的温度（例如，约450-900℃），由此在催化剂排斥材料上产生更多的金属成核粒子，其中通过从催化剂排斥材料上的选择性蒸发和/或迁移到至少1个空隙，金属成核粒子沉积并且聚结在基底上。

[0233] 在又另外的实施方案中，本发明提供使用单一前体气体混合物制备纳米线的方法。例如，如图26的流程图2600中所示，在步骤2602中，将一种以上的成核粒子涂敷在基底材料上。在步骤2604中，然后将成核粒子加热到大于约550℃的温度。在步骤2606中，然后，在大于约0.5托的压力下，成核粒子与前体气体混合物接触，以产生液体合金液滴，由此在步骤2608中，纳米线在合金液滴的位置上生长纳米线。

[0234] 本文描述了示例性基底材料（例如，Si）、成核粒子（例如，Au或Al）和前体气体混合物（例如，SiH₄）。合适地，成核粒子被加热到约600℃至约700℃，例如，约600℃的温度，然后在约5托至约200托之间，合适地在约45托下，与前体气体混合物接触。如本文中所论述，本申请的方法可以包括：在室温（例如，约20℃-28℃）或在高温（例如，大于约600℃）和在减压，例如在约5*10⁻⁸至约10⁻⁷托之间，蒸发金属膜。合适地，成核粒子的涂敷和与前体气体混合物的接触在不同的反应室中进行。

[0235] 结论

[0236] 已经描述了本发明的示例性实施方案。本发明不限于这些实施例。在此为说明性而不是限制性目的描述这些实施例。基于在此包含的教导，替换（包括在此描述的那些实施方案的等价、扩充、改变、偏离等）对于相关领域的技术人员应该是明显的。这些替换落入本发明的范围和精神之中。

[0237] 在本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请是本发明所属技术领域中的技术人员的技术水平的陈述，并且通过引用结合在此，如同具体且独立地陈述每一份独立的出版物、专利或专利申请。

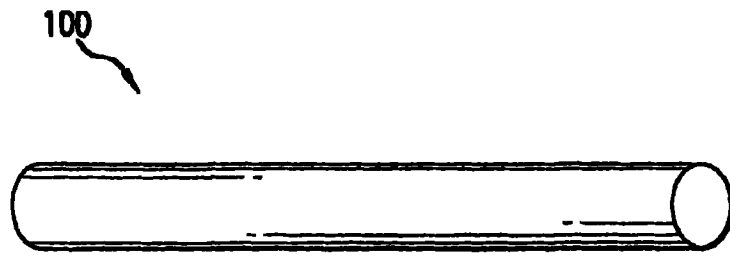


图 1A

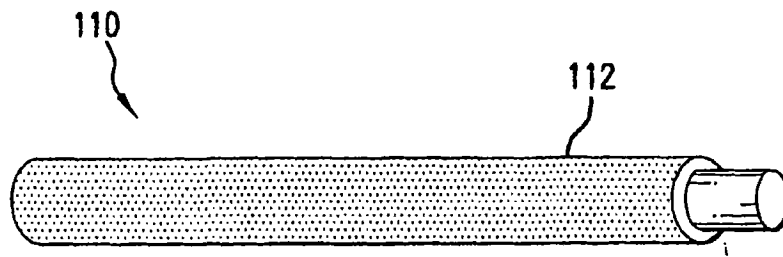


图 1B

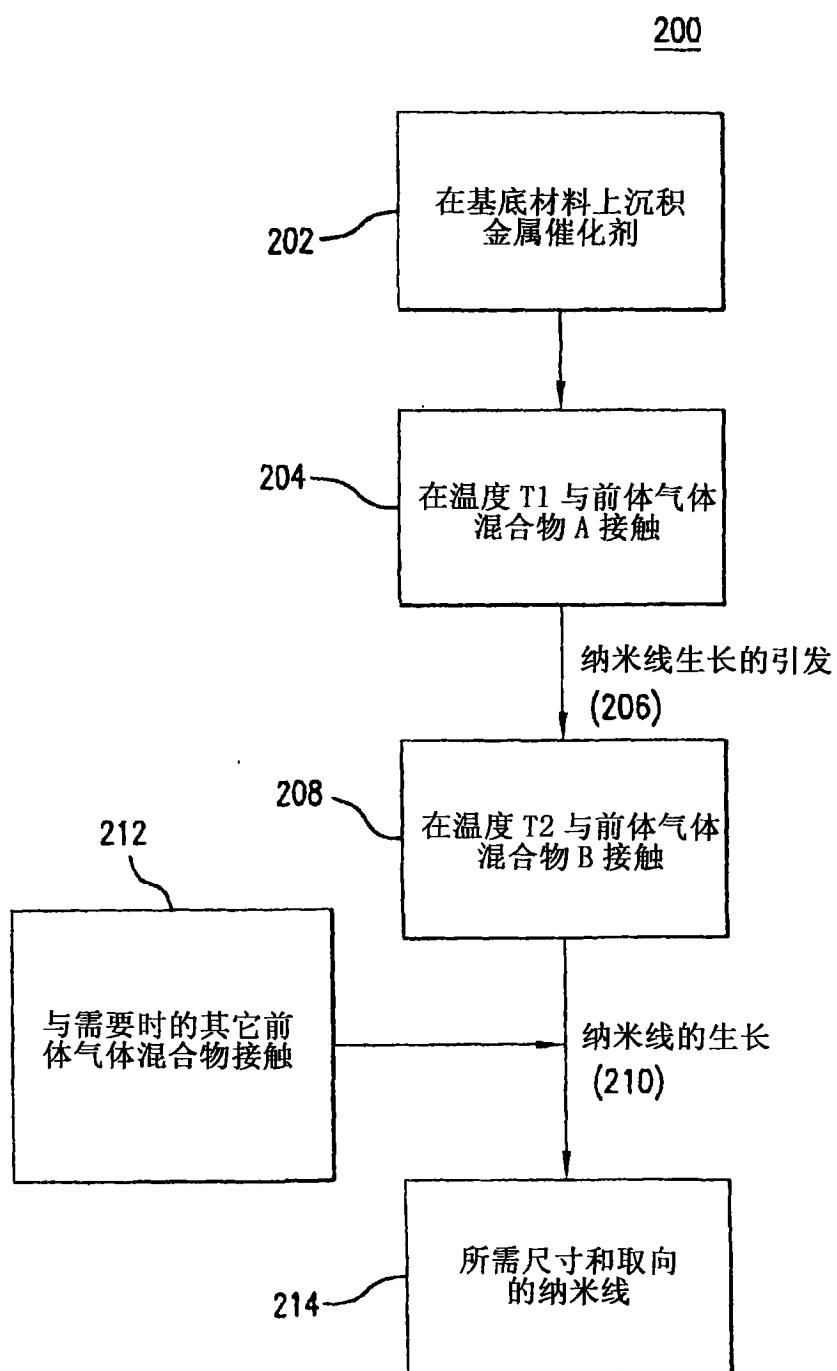


图 2

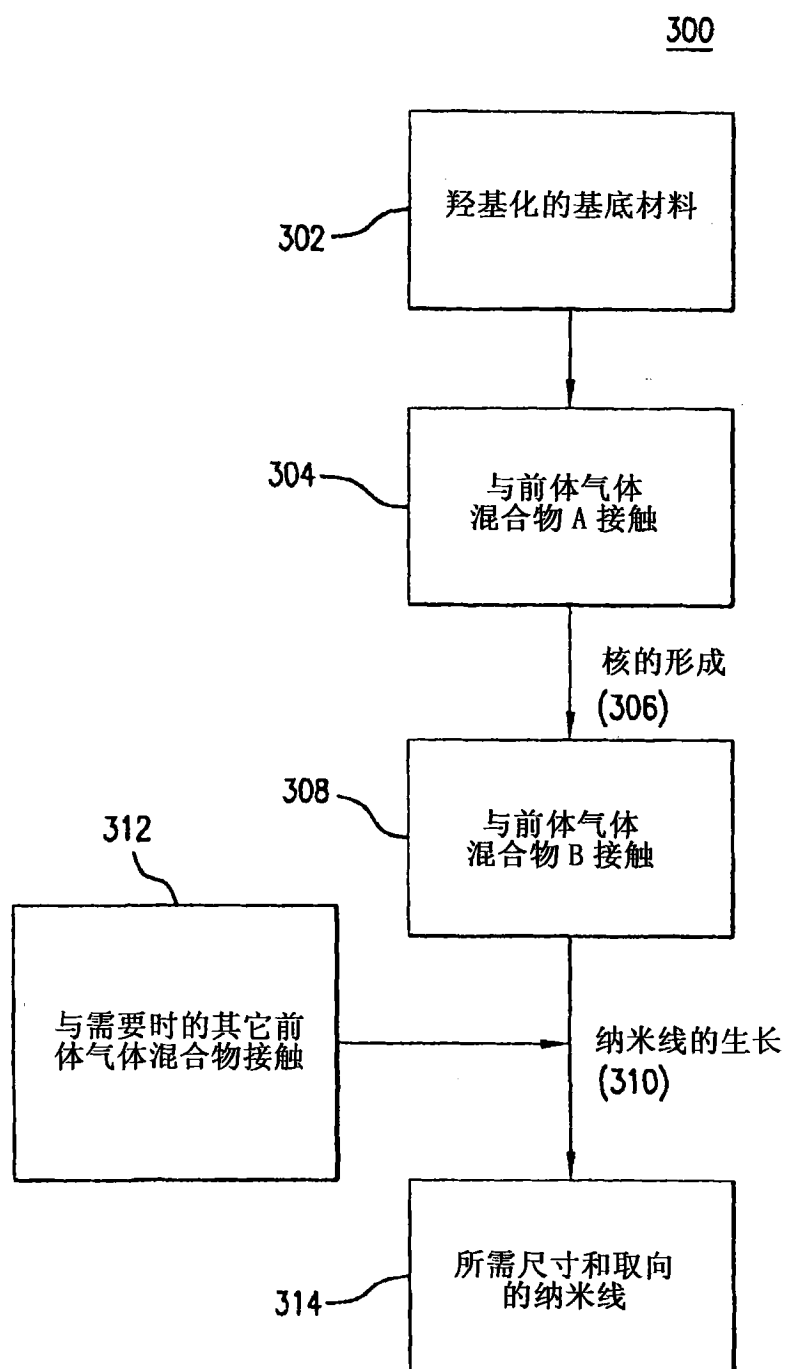


图 3

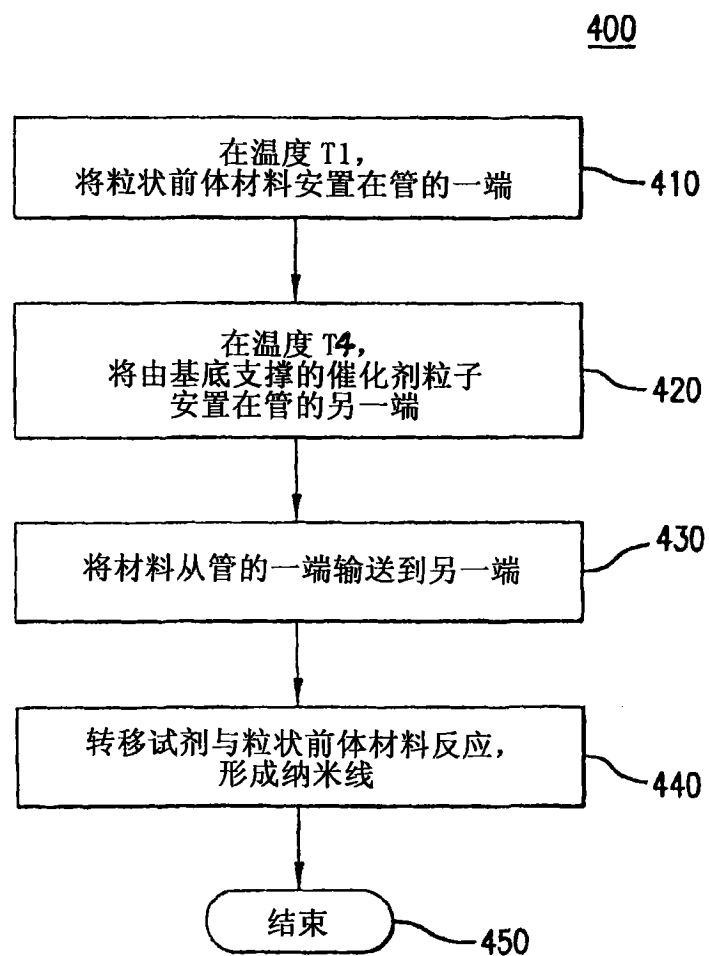


图 4

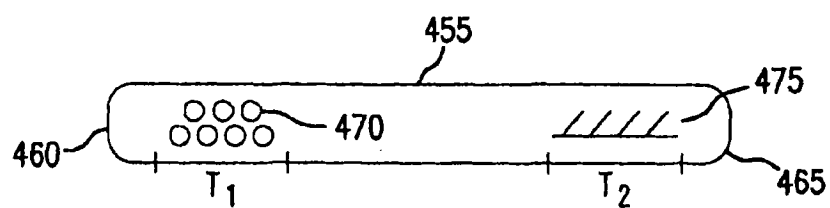


图 4A

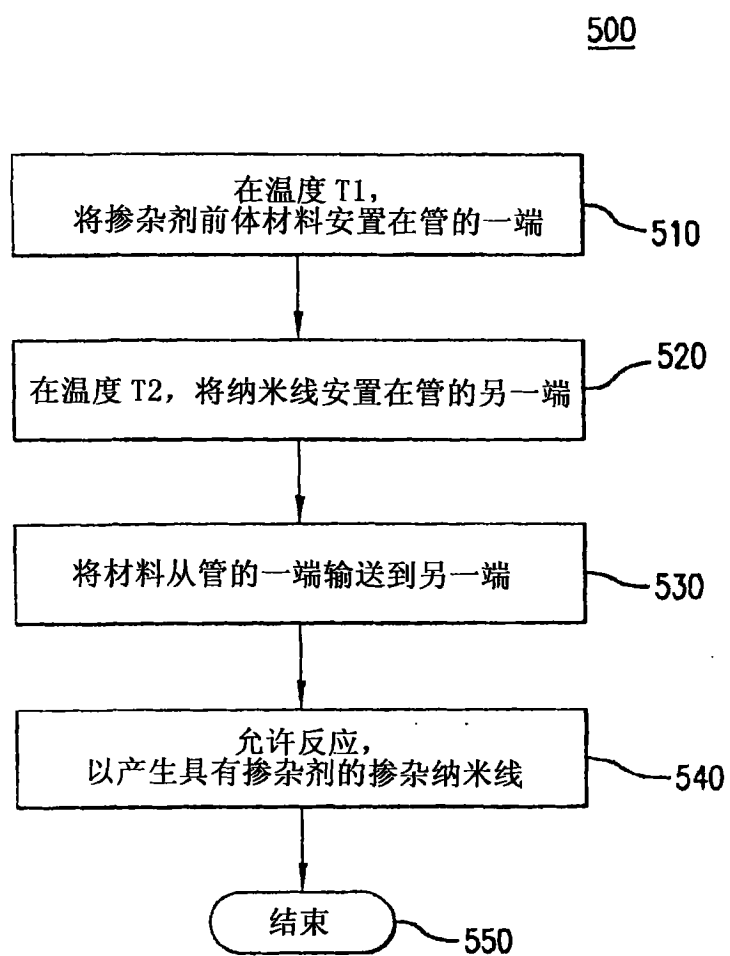


图 5

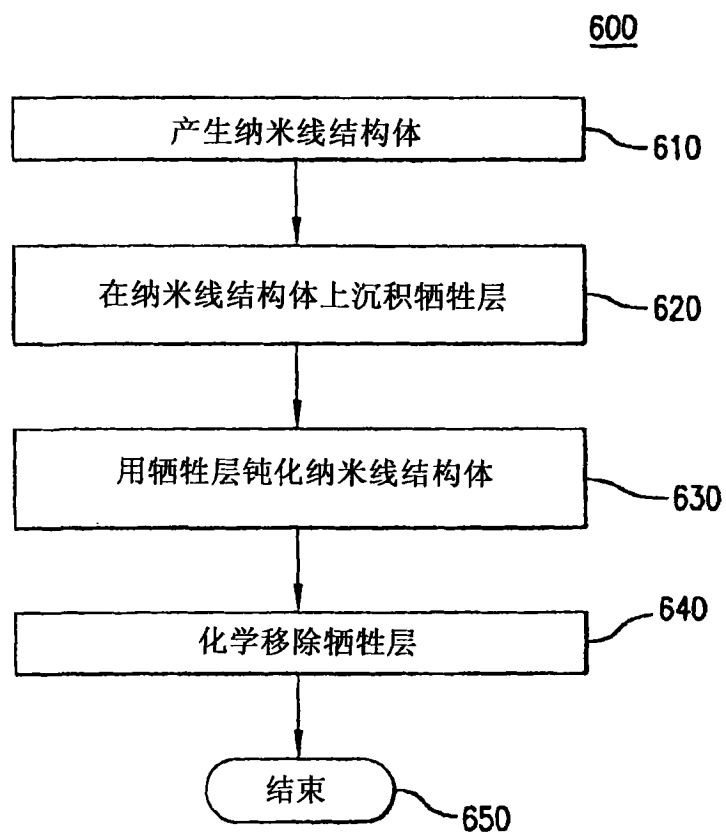


图 6

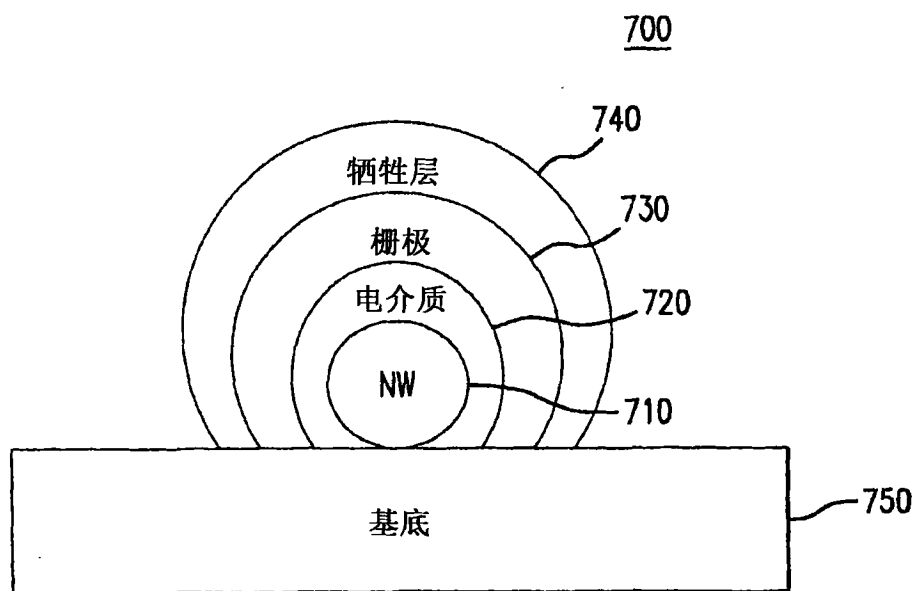


图 7

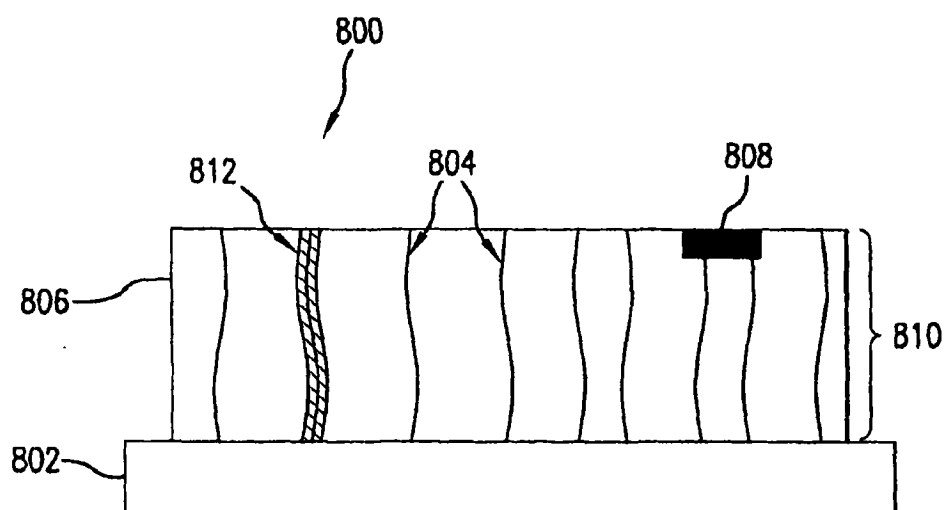


图 8

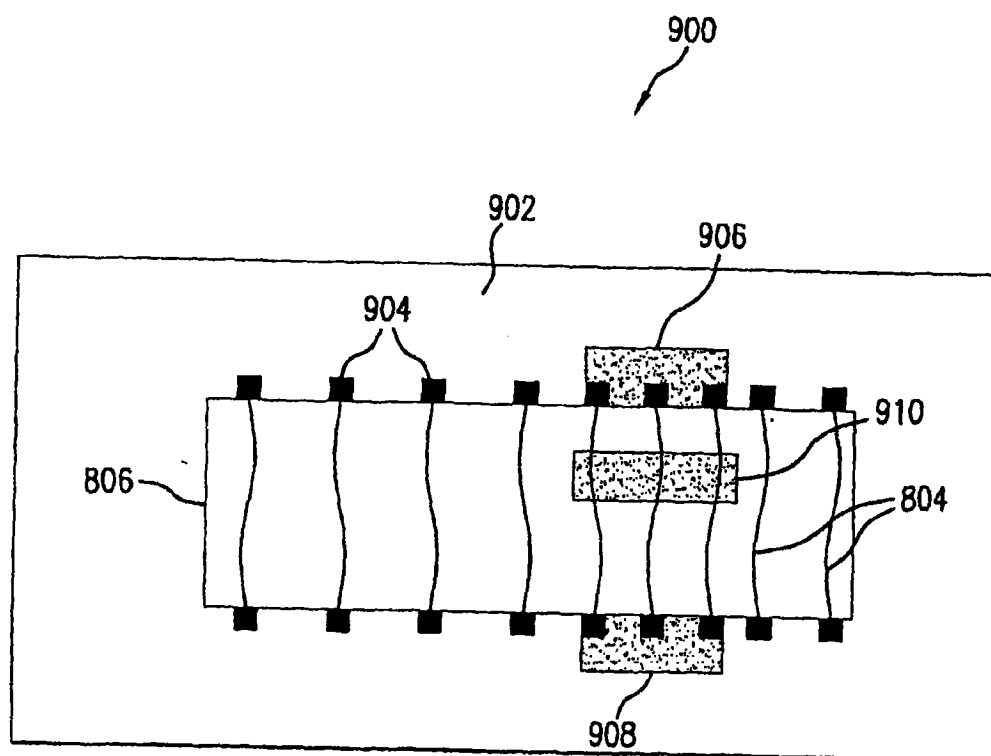


图 9

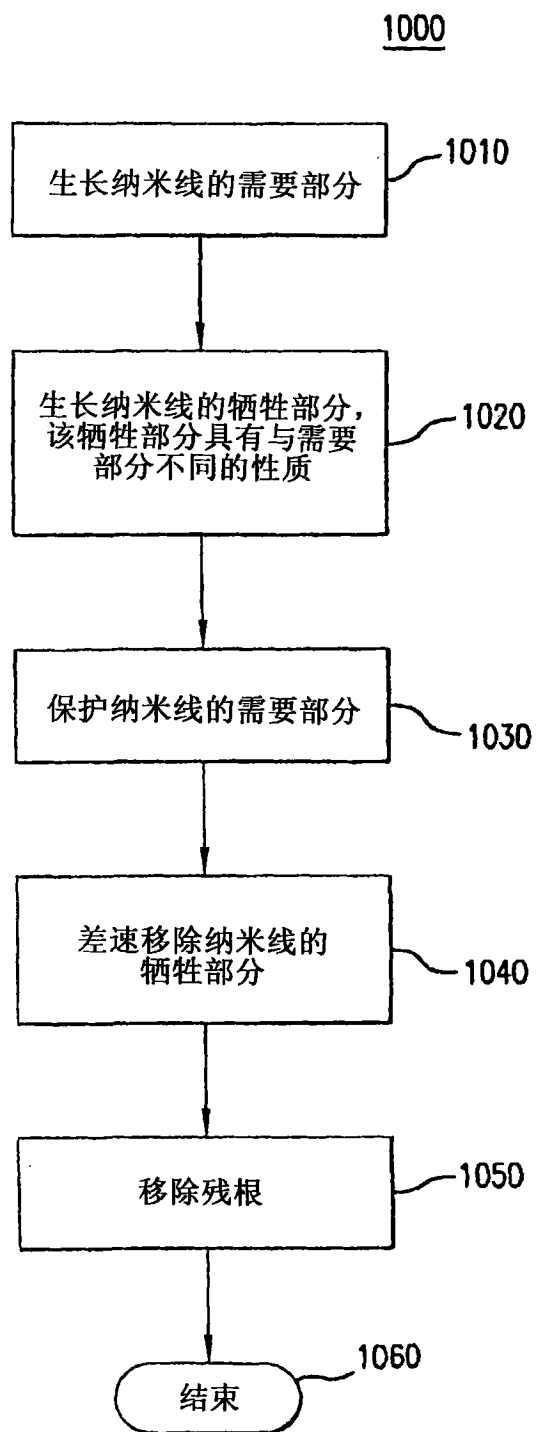


图 10

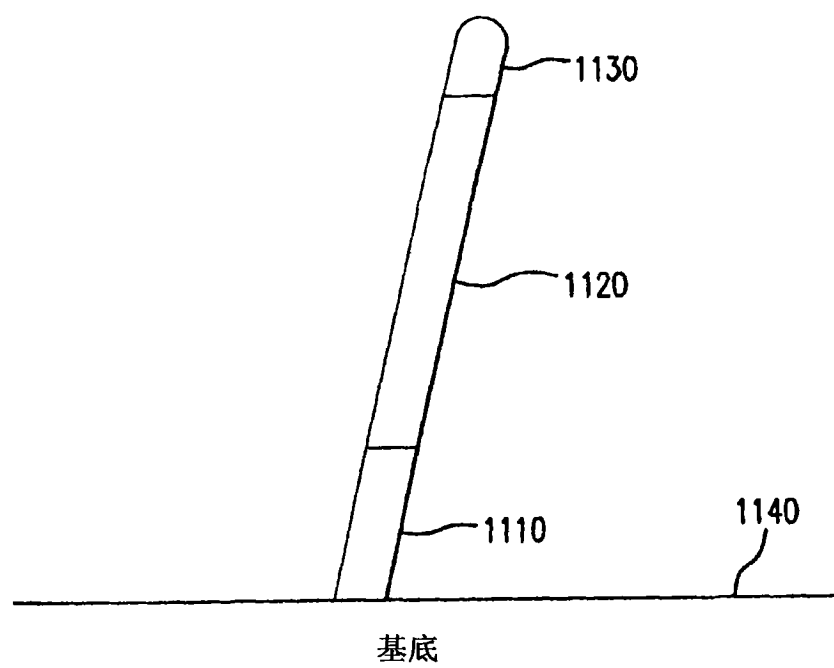


图 11

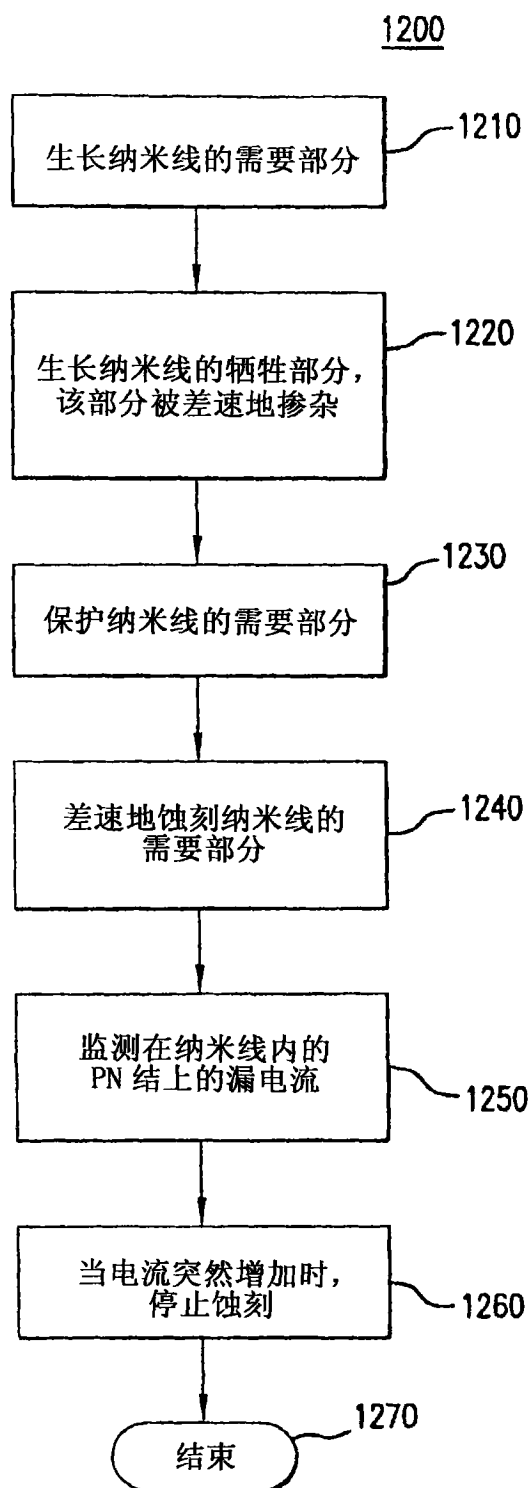


图 12

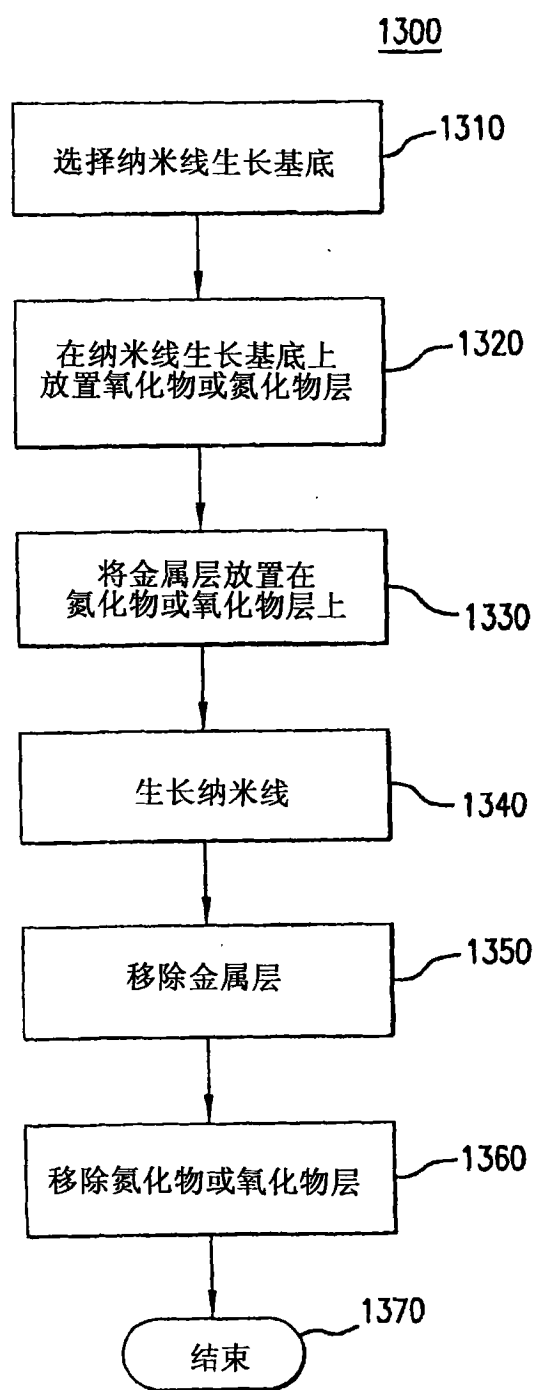


图 13

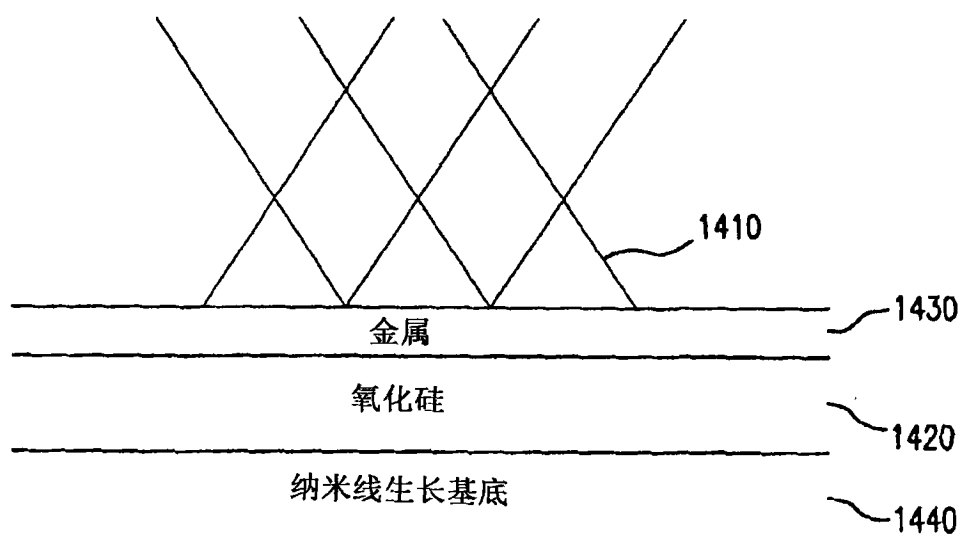


图 14

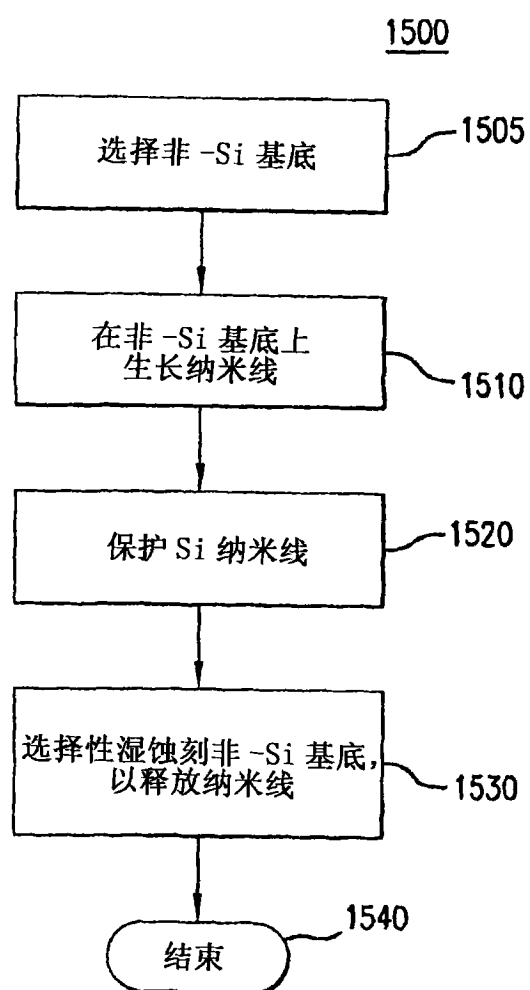


图 15

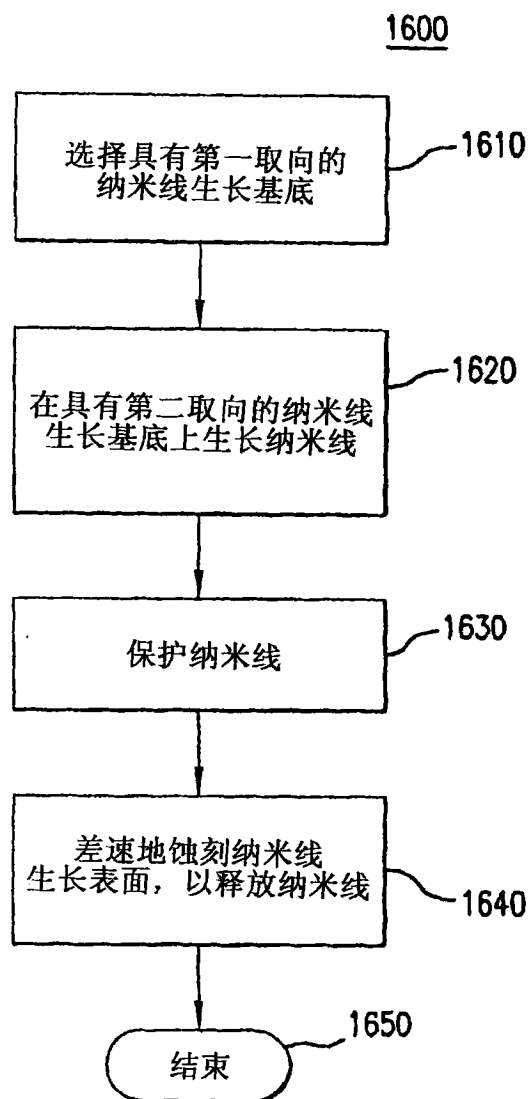


图 16

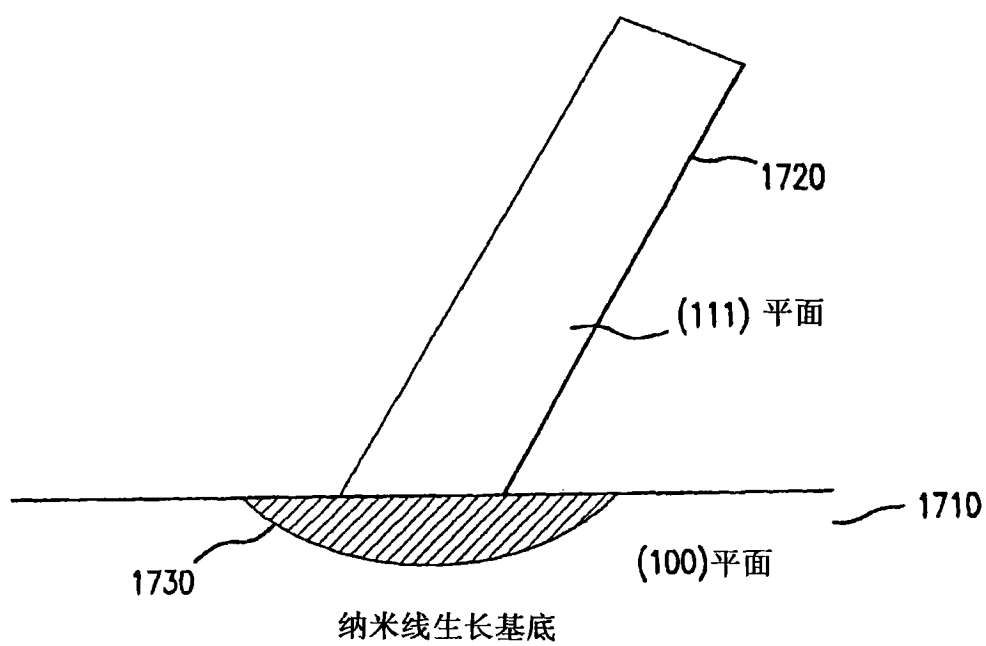


图 17

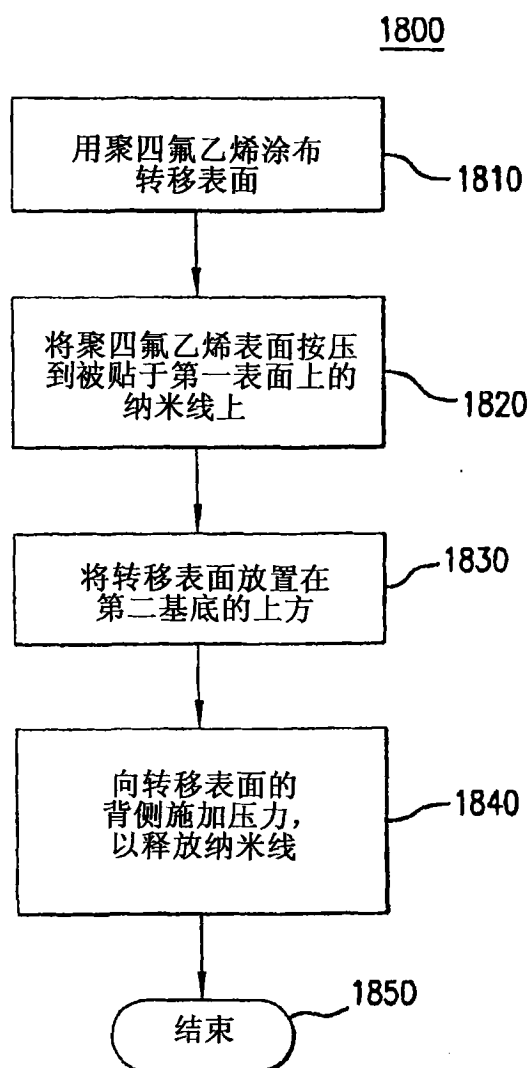


图 18

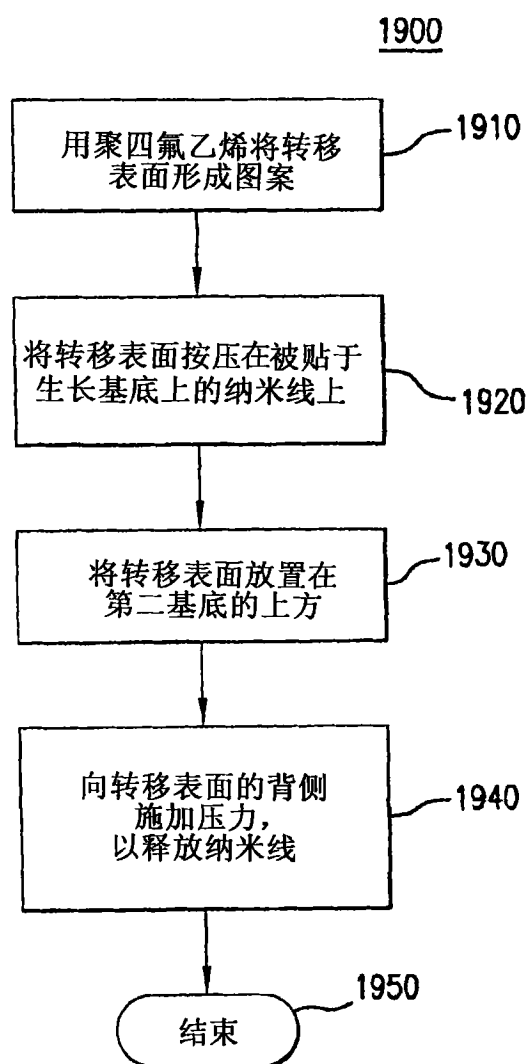


图 19

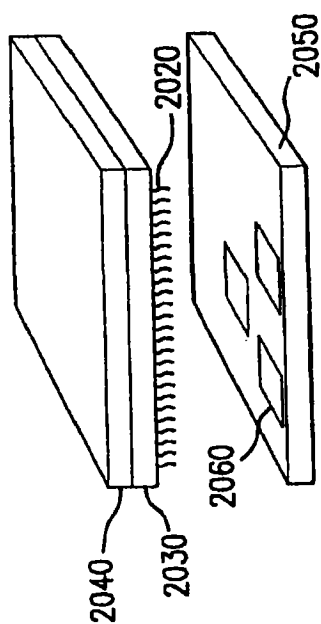


图 20B

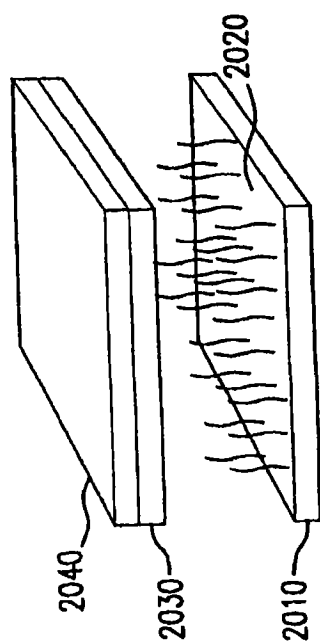


图 20A

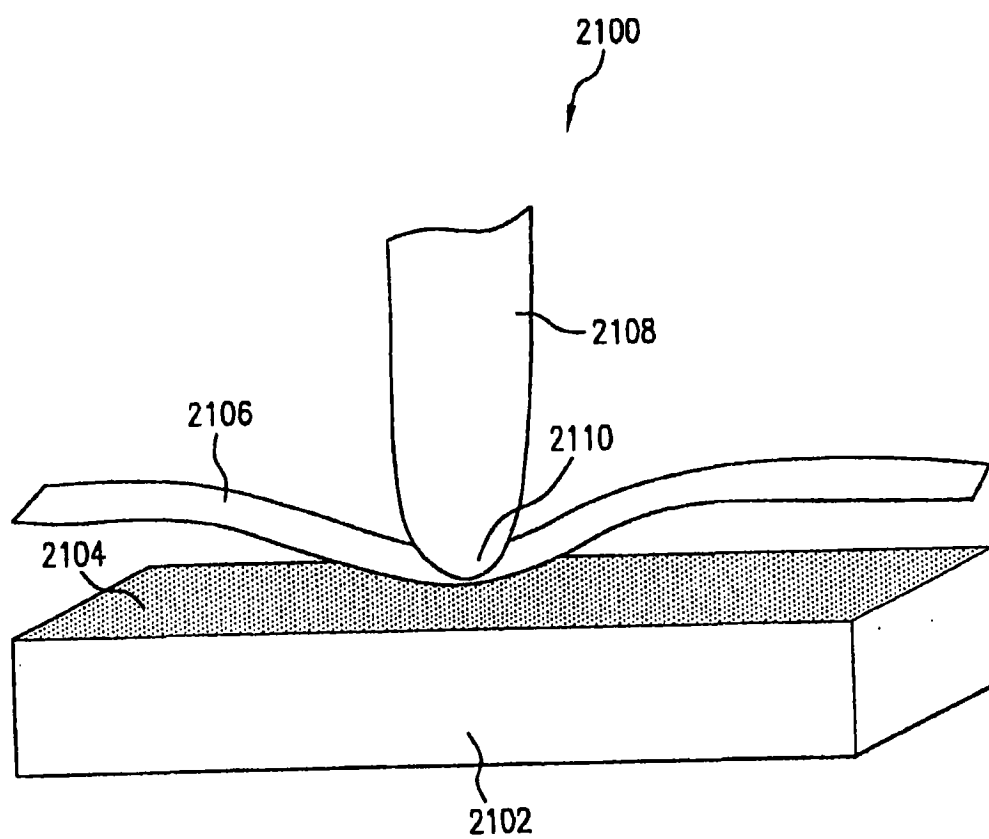


图 21

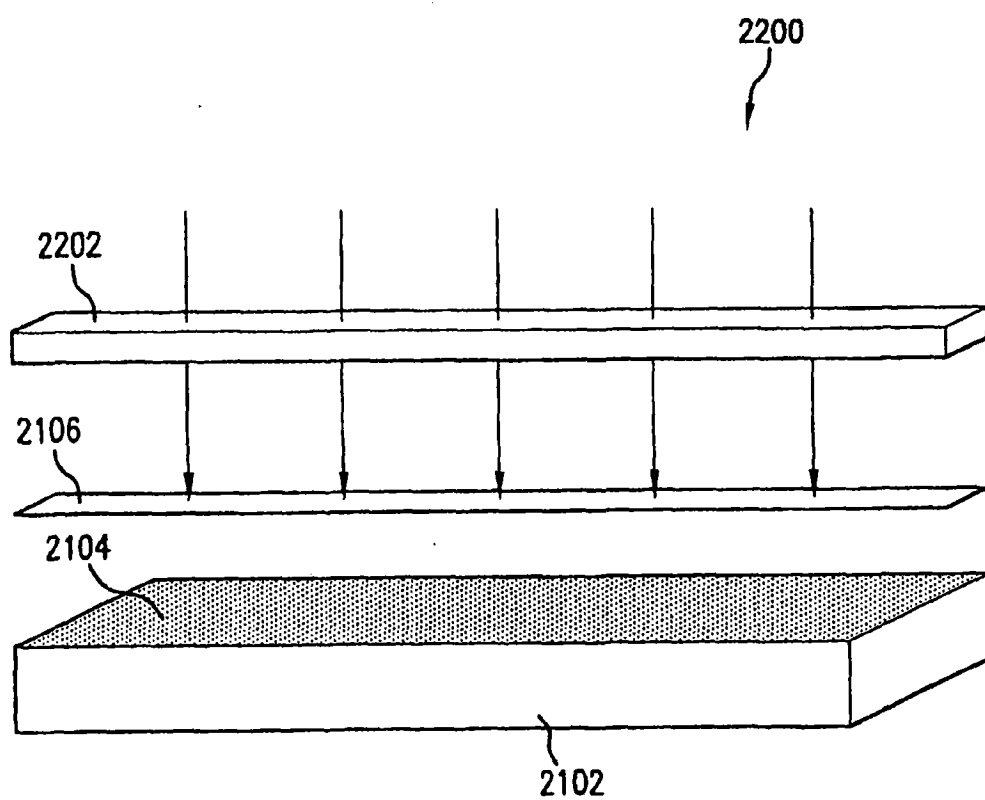


图 22



图 23A

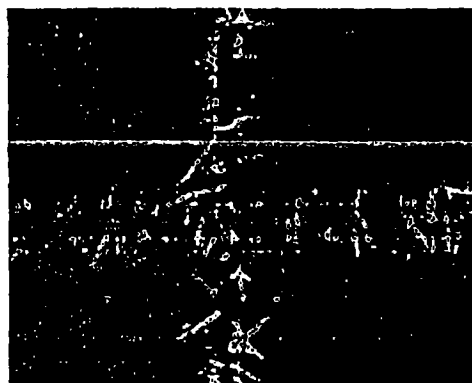


图 23B

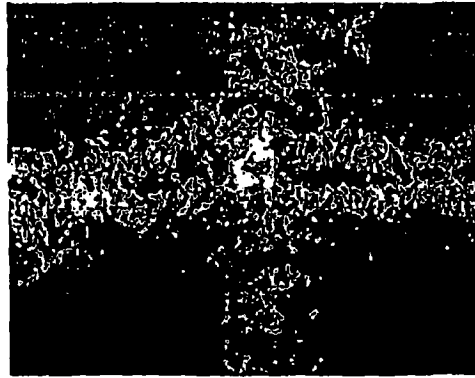


图 23C

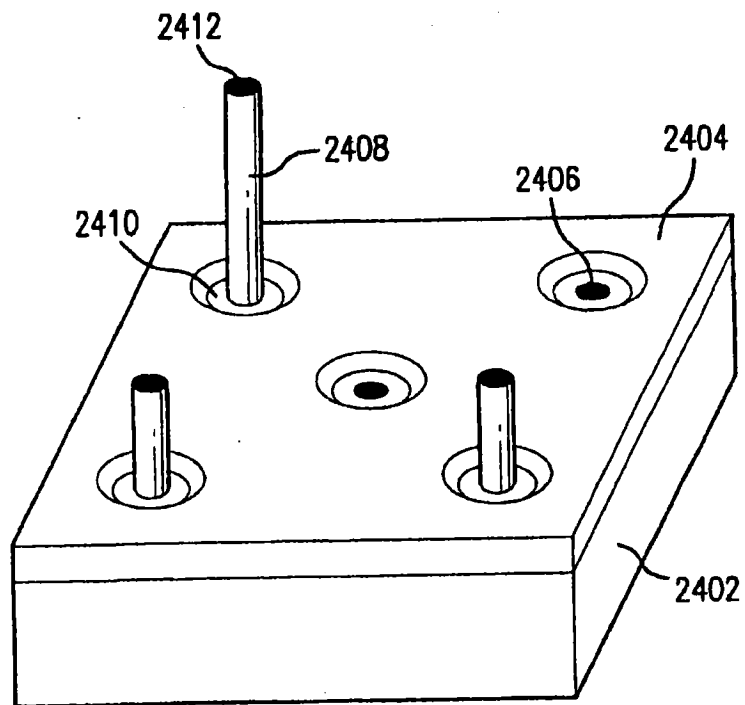


图 24

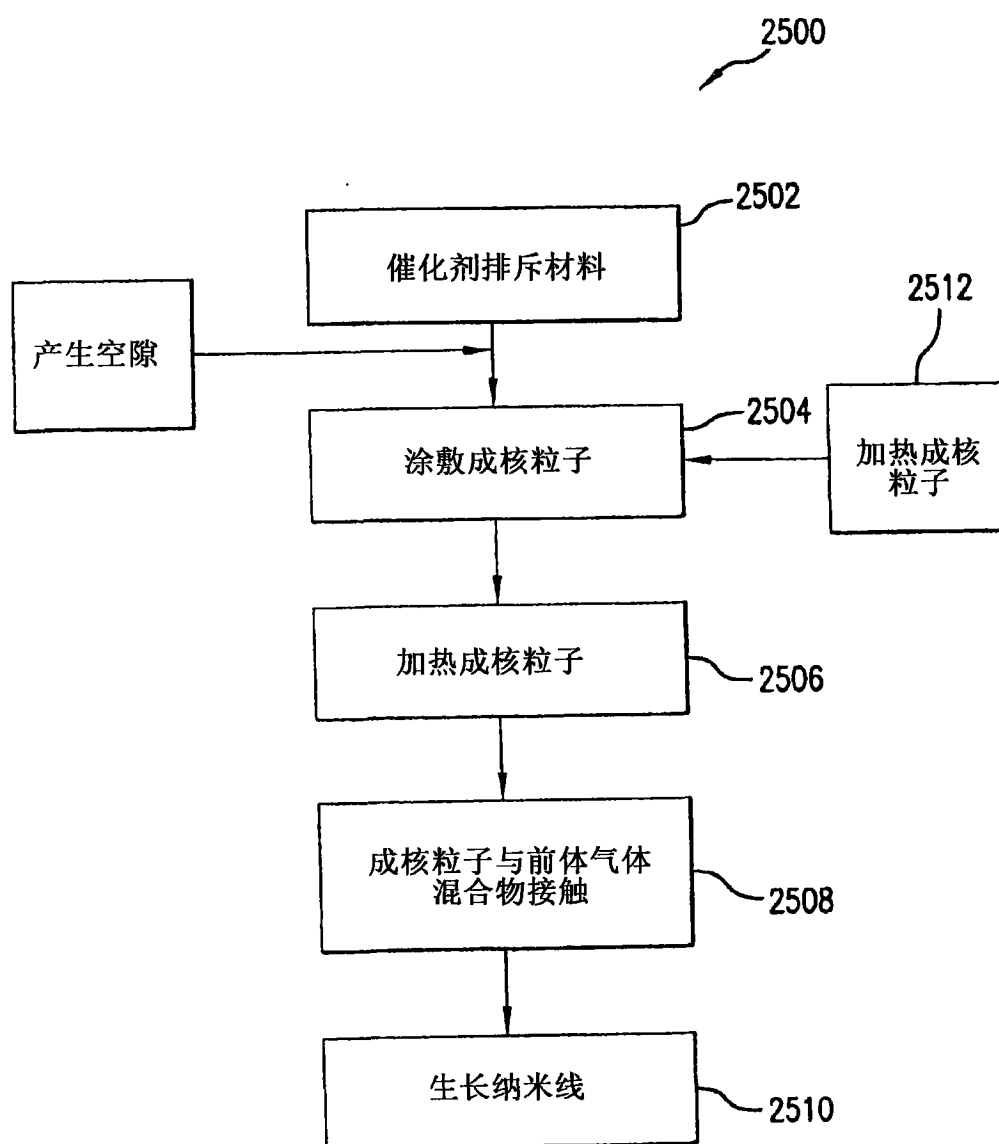


图 25

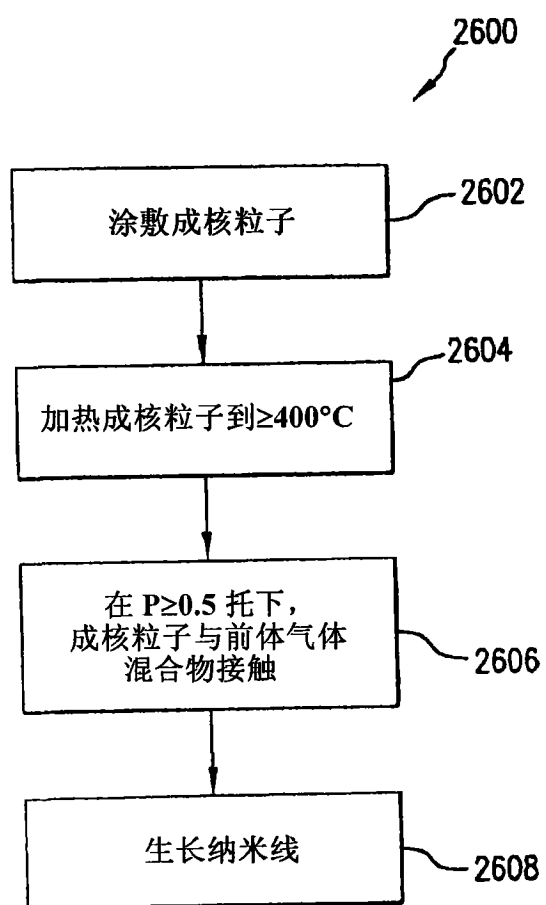


图 26