

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
H01L 21/20 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580021904.1

[43] 公开日 2007年8月1日

[11] 公开号 CN 101010780A

[22] 申请日 2005.4.29

[21] 申请号 200580021904.1

[30] 优先权

[32] 2004.4.30 [33] US [31] 60/566,602

[32] 2004.7.16 [33] US [31] 60/588,363

[86] 国际申请 PCT/US2005/014923 2005.4.29

[87] 国际公布 WO2005/119753 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.29

[71] 申请人 纳米系统公司

地址 美国加利福尼亚州

[72] 发明人 潘尧令 段镶锋 B·杜布罗

J·戈德曼 S·莫斯特拉谢

牛春明 L·T·罗马诺

D·斯顿博

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 王旭

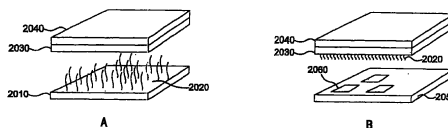
权利要求书 11 页 说明书 41 页 附图 24 页

[54] 发明名称

纳米线生长和获取的体系和方法

[57] 摘要

本发明涉及纳米线生长和获取的体系和方法。在一个实施方案中，提供纳米线生长和掺杂的方法，包括使用硅前体的组合的用于外延取向纳米线生长的方法。在本发明的又一个方面中，提供通过牺牲生长层的使用提高纳米线质量的方法。在本发明的另一个方面中，提供用于将纳米线从一个衬底转移到另一个衬底的方法。



1. 一种用于制备纳米线的方法，该方法包括：
- 5 (a)在衬底材料上沉积一个或多个成核颗粒；  
(b)将所述成核颗粒加热至第一温度；  
(c)使所述成核颗粒与第一前体气体混合物接触以产生液体合金小滴，从而引发纳米线生长；  
(d)将所述合金小滴加热至第二温度；和  
10 (e)使所述合金小滴与第二前体气体混合物接触，  
由此在所述合金小滴的位置生长纳米线。
2. 权利要求1所述的方法，其中所述衬底材料是晶体的。
- 15 3. 权利要求2所述的方法，其中所述衬底材料包含硅。
4. 权利要求1所述的方法，其中所述衬底材料是非晶的。
5. 权利要求4所述的方法，其中所述衬底材料包含SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>或氧化  
20 铝。
6. 权利要求2所述的方法，其中所述生长是外延发生的。
7. 权利要求1所述的方法，其中所述生长在所述衬底材料的平面以外。
- 25 8. 权利要求1所述的方法，其中所述纳米线能够传输电荷。
9. 权利要求1所述的方法，其中所述第一温度高于所述第二温度。
- 30 10. 权利要求9所述的方法，其中所述第一温度超出所述第二温度至少

50°C。

11. 权利要求1所述的方法，其中所述成核颗粒包含如下金属，所述金属既与所述第一前体气体混合物又与所述第二前体气体混合物反应以形成Si从中析出的低共熔体。

12. 权利要求11所述的方法，其中所述成核颗粒包含Au、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni或Sn。

13. 权利要求1所述的方法，其中所述成核颗粒包含Au胶体或Au膜。

14. 权利要求1所述的方法，其中所述第一前体气体混合物包含SiH<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，并且还包含B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、POCl<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>。

15. 权利要求1所述的方法，其中所述第二前体气体混合物包含SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，并且还包含B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、POCl<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>。

16. 权利要求1所述的方法，其中所述(c)或(e)中的接触是通过等离子体增强溅射沉积发生的。

17. 权利要求1所述的方法，该方法还包括：

(f)使正在生长的纳米线与一种或多种另外的前体气体混合物接触以使所述纳米线生长至需要的长度，所述另外的前体气体混合物包含SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>并且还包含B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、POCl<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>。

18. 权利要求17所述的方法，其中所述(f)中的接触是通过等离子体增强溅射沉积发生的。

19. 一种用于制备纳米线的方法，该方法包括：

(a)在衬底材料上沉积一个或多个成核颗粒；

(b)将所述成核颗粒加热至第一前体气体与所述成核颗粒具有低共熔相的第一温度；

(c)使所述成核颗粒与包含所述第一前体气体的第一前体气体混合物接触以引发纳米线生长，其中所述第一前体气体混合物包含帮助纳米线取向的至少一种原子物种；

(d)使所述成核颗粒与包含第二前体气体的第二前体气体混合物接触，所述第二前体气体与所述成核颗粒在低于所述第一温度的第二温度具有低共熔相；和

(e)将所述成核颗粒加热至所述第二温度。

10

20. 权利要求19所述的方法，其中所述第一前体气体混合物包含 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。

15

21. 权利要求19所述的方法，其中所述第二前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 。

22. 权利要求19所述的方法，其中所述第一温度超过 $800^\circ\text{C}$ 。

23. 权利要求19所述的方法，其中所述第二温度在 $300^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 之间。

20

24. 权利要求19所述的方法，其中所述成核颗粒与第二前体气体混合物的接触是在所述加热至第二温度之前进行的。

25

25. 权利要求19所述的方法，其中所述第一和第二前体气体混合物各自包含一种或多种掺杂剂气体。

26. 权利要求19所述的方法，其中所述将成核颗粒加热至第一温度是在使所述成核颗粒与所述第一前体气体混合物接触之前进行的。

30

27. 一种用于制备纳米线的方法，该方法包括：

- (a)使衬底材料羟基化;
- (b)使所述衬底材料与第一前体气体混合物接触;
- (c)在所述衬底材料的表面上形成一个或多个核;
- (d)使所述核与第二前体气体混合物接触; 和
- 5 (e)使纳米线在所述一个或多个核的位置生长。
28. 权利要求27所述的方法, 其中所述衬底材料是晶体的。
29. 权利要求28所述的方法, 其中所述衬底材料包含硅。
- 10 30. 权利要求27所述的方法, 其中所述衬底材料是非晶的。
31. 权利要求30所述的方法, 其中所述衬底材料包含 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 或氧化铝。
- 15 32. 权利要求27所述的方法, 其中所述第一前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 并且还包含 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 或 $\text{PH}_3$ 。
33. 权利要求27所述的方法, 其中所述第二前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 、
- 20  $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 并且还包含 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 或 $\text{PH}_3$ 。
34. 权利要求28所述的方法, 其中所述生长是外延的。
35. 权利要求27所述的方法, 其中所述生长在所述衬底材料的平面以
- 25 外。
36. 权利要求27所述的方法, 其中所述所述纳米线能够传输电荷。
37. 权利要求27所述的方法, 其中所述(c)或(e)中的接触是通过等离子
- 30 体增强溅射沉积发生的。

38. 权利要求27所述的方法，该方法还包括：

(f)使正在生长的纳米线与一种或多种另外的前体气体混合物接触以使所述纳米线生长至需要的长度，所述另外的前体气体混合物包含SiH<sub>4</sub>、  
5 Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>，并且还包含B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、POCl<sub>3</sub>或PH<sub>3</sub>。

39. 权利要求38所述的方法，其中所述(f)中的接触是通过等离子增强溅射沉积发生的。

10 40. 通过权利要求1的方法制备的纳米线。

41. 通过权利要求19的方法制备的纳米线。

42. 通过权利要求27的方法制备的纳米线。

15

43. 一种电子电路，其包含通过权利要求1的方法制备的纳米线。

44. 一种电子电路，其包含通过权利要求19的方法制备的纳米线。

20

45. 一种电子电路，其包含通过权利要求27的方法制备的纳米线。

46. 一种用于制备纳米线的方法，该方法包括：

(a)在反应室中提供具有在其上沉积的一个或多个成核颗粒的衬底材料；

25

(b)引入一种前体气体混合物，所述前体气体混合物包含至少一种帮助纳米线生长的原子物种和至少一种帮助正在生长的纳米线取向的原子物种；和

(c)使纳米线在所述成核颗粒的位置生长。

30

47. 权利要求50所述的方法，其中所述前体气体混合物包含SiH<sub>4</sub>或

Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。

48. 权利要求50所述的方法，其中所述前体气体混合物包含SiCl<sub>4</sub>或Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>。

5

49. 权利要求50所述的方法，其中所述引入发生在低于800℃的温度。

50. 权利要求50所述的方法，其中所述帮助正在生长的纳米线取向的原子物种是氯。

10

51. 权利要求52所述的方法，其中所述前体气体混合物包含来自独立的氯气来源的氯气，该氯气来源与SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>气的来源分开。

15

52. 权利要求50所述的方法，其中所述前体气体混合物还包含一种或多种掺杂剂气体。

53. 权利要求55所述的方法，其中在等离子体中独立地控制来自SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的Si活性物种和来自独立氯气来源的氯活性物种以促进取向的纳米线生长。

20

54. 通过权利要求50的方法制备的纳米线。

55. 一种电子电路，其包含通过权利要求50的方法制备的纳米线。

25

56. 一种用于纳米线合成的方法，该方法包括：

- (a)将一种粒状纳米线前体材料定位在处于第一温度的容器的一端；
- (b)将催化剂颗粒定位在处于第二温度的所述容器的相对一端；
- (c)将材料从所述容器的一端传输到所述容器的另一端；和
- (d)使传输试剂与所述粒状纳米线前体材料反应以形成纳米线。

30

57. 权利要求56所述的方法，其中使用热蒸发传输所述粒状纳米线前体材料。

58. 权利要求56所述的方法，其中使用化学蒸气传输试剂传输所述粒  
5 状纳米线前体材料。

59. 权利要求58所述的方法，其中所述化学蒸气传输试剂是氯、碘和  
溴中的一种。

10 60. 权利要求56所述的方法，其中所述粒状纳米线前体材料是Si、CdS、  
GaN和Cd中的一种。

61. 权利要求56所述的方法，其中所述催化剂颗粒是Au颗粒并且所述  
粒状纳米线前体材料是Si。

15

62. 权利要求56所述的方法，其中所述催化剂颗粒是Ni颗粒并且所述  
粒状纳米线前体材料是GaN。

63. 一种减少在纳米线结构上的悬空键表面状态的方法，该方法包括：

20

- (a)形成纳米线结构；
- (b)在所述纳米线结构上沉积牺牲层；
- (c)使具有所述牺牲层的纳米线结构钝化；和
- (d)用化学方法除去所述牺牲层。

25

64. 权利要求63所述的方法，其中所述牺牲层是SiN或SiO<sub>2</sub>。

65. 权利要求63所述的方法，其中所述纳米线结构是纳米线。

30 66. 权利要求63所述的方法，其中所述纳米线结构是在衬底上形成的  
具有电介质和栅极的纳米线。



67. 权利要求63所述的方法，其中所述电介质是SiN或SiO<sub>2</sub>电介质。

68. 权利要求63所述的方法，其中所述栅极是掺杂的非晶Si栅极。

5

69. 权利要求63所述的方法，其中所述衬底是Si衬底。

70. 一种获取纳米线的方法，该方法包括如下步骤：

(a)使纳米线的需要部分生长；

10 (b)使所述纳米线的牺牲部分生长，所述牺牲部分具有不同于所述纳米线的需要部分的性能；

(c)有差别地除去所述纳米线的牺牲部分；和

(d)从所述纳米线的需要部分除去生长残根。

15 71. 权利要求70所述的方法，其中有差别地掺杂所述纳米线的牺牲部分和所述纳米线的需要部分。

72. 权利要求71所述的方法，其中有差别地掺杂所述纳米线的牺牲部分和所述纳米线的需要部分。

20

73. 权利要求91所述的方法，其中有差别地除去所述纳米线的牺牲部分包括使用湿蚀刻剂以基于在所述纳米线的牺牲部分中使用的掺杂类型选择性除去所述纳米线的牺牲部分。

25 74. 权利要求71所述的方法，其中所述纳米线的牺牲部分是n-掺杂的并且所述纳米线的需要部分是p-掺杂的。

75. 权利要求71所述的方法，其中所述纳米线的牺牲部分是p-掺杂的并且所述纳米线的需要部分是n-掺杂的。

30

76. 权利要求75所述的方法，其中使用硼NWS作为掺杂剂以生长所述纳米线的牺牲部分。

77. 权利要求76所述的方法，其中有差别地除去所述纳米线的牺牲部分包括使用氢氧化钾(KOH)、氢氧化四甲基铵(TMAH)或乙二胺/邻苯二酚/水(EDP)。

78. 权利要求71所述的方法，其中不掺杂所述纳米线的牺牲部分并且所述纳米线的需要部分是p-掺杂的。

10

79. 权利要求71所述的方法，其中不掺杂所述纳米线的牺牲部分并且所述纳米线的需要部分是n-掺杂的。

80. 权利要求71所述的方法，其中所述纳米线的需要部分包含Si或Ge。

15

81. 一种用于将纳米线从第一衬底转移到第二衬底上的方法，该方法包括：

(a)使用不粘涂层涂覆转移表面；

(b)将具有不粘涂层的转移表面压在包含纳米线的第一衬底上；

20

(c)将具有不粘涂层的转移表面定位在第二衬底上；和

(d)从具有不粘涂层的转移表面上移走所述纳米线以将其放置在所述第二衬底上。

82. 权利要求81所述的方法，其中所述不粘涂层是TEFLON或TEFLON类。

25

83. 权利要求81所述的方法，其中所述第一衬底是纳米线生长衬底。

84. 权利要求81所述的方法，其中所述第二衬底是器件衬底。

30

85. 权利要求81所述的方法，其中从具有不粘涂层的转移表面上移走所述纳米线以将其放置在所述第二衬底上包括将压力施加到所述转移表面的背面上。

5        86. 权利要求85所述的方法，其中以图案方式施加压力以将所述纳米线放置在所述第二衬底上的特定位置。

87. 权利要求85所述的方法，其中使用不粘表面涂覆所述转移表面是基于特定位置形成图案的，所述特定位置对应于要将纳米线放置在所述第  
10        二衬底上的地方。

88. 一种用于获取纳米线的方法，该方法包括：

(a)提供具有粘附到顶面上的一根或多根纳米线的衬底材料；

(b)提供在所述衬底的顶面上取向的转移衬底；

15        (c)将压力施加到所述转移衬底上，使得所述转移衬底与所述一根或多根纳米线接触；

(d)将所述一根或多根纳米线从所述衬底转移到所述转移衬底上；和

(e)除去所述转移衬底。

20        89. 权利要求88所述的方法，其中所述转移衬底是挠性聚合物。

90. 权利要求88所述的方法，其中所述转移衬底包含在所述转移衬底的底面上的粘合层。

25        91. 权利要求88所述的方法，其中(c)包括通过使用探针接触所述转移表面的顶面将压力施加到所述转移衬底上。

92. 权利要求91所述的方法，该方法还包括在(c)之前和/或在(c)过程中加热所述探针。

30

93. 权利要求91所述的方法，该方法还包括在(c)之前和/或在(c)过程中加热所述衬底。

94. 权利要求91所述的方法，其中(c)包括通过使用所述探针接触所述转移表面的顶面两次或两次以上将压力施加到所述转移衬底上。

95. 权利要求88所述的方法，其中(c)包括将基本上均匀的压力施加到所述转移衬底上。

96. 权利要求95所述的方法，其中(c)包括通过在所述转移衬底和所述衬底之间形成真空将基本上均匀的压力施加到所述转移衬底上。

97. 权利要求95所述的方法，该方法还包括在(c)之前或在(c)过程中加热所述衬底。

98. 权利要求88所述的方法，该方法还包括在(b)之前排列所述一根或多根纳米线。

99. 权利要求98所述的方法，所述排列包括使用电场排列所述一根或多根纳米线。

100. 权利要求88所述的方法，其中所述转移衬底包含一个或多个器件接触。

101. 权利要求88所述的方法，该方法还包括在获取的纳米线上沉积一个或多个器件接触。

## 纳米线生长和获取的体系和方法

5

### 发明背景

#### 技术领域

本发明涉及纳米线，更具体而言，涉及纳米线生长和获取。

10

#### 发明背景

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。基于纳米结构的这种新一代电子器件的主要阻碍在于使具有一致特性的纳米线和其它纳米结构有效生长并将其获取的能力。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特性。

15

需要使具有一致特性的纳米线生长并将其获取的体系和方法。

### 发明内容

本发明提供用于制备纳米线的方法，该方法包括：在衬底材料上沉积一个或多个成核颗粒；将所述成核颗粒加热至第一温度；使所述成核颗粒与第一前体气体混合物接触以生成液体合金小滴并引发纳米线生长；将合金小滴加热至第二温度并使所述合金小滴与第二前体气体混合物接触；由此使纳米线在所述合金小滴的位置生长。在本发明的方法中使用的衬底材料可以是晶体或非晶的。适宜地，衬底材料包含多晶或单晶的晶体硅。在其它实施方案中，衬底可以是非晶 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 或氧化铝。

25

在另一个实施方案中，本发明提供用于制备纳米线(例如Si纳米线)的方法，该方法包括：在衬底材料(或在衬底表面上的成核颗粒(例如通过加热表面上的金膜涂覆层))上沉积一个或多个成核颗粒(例如金属催化剂如金纳米颗粒)；将所述成核颗粒加热至第一前体气体和所述成核颗粒具有低共熔相的第一温度；使所述成核颗粒与第一前体气体混合物接触，其中第

30

一前体气体混合物包含第一前体气体, 所述第一前体气体包含帮助正在生长的纳米线取向(例如通过以下更详细描述刻蚀)的至少一种原子物种(例如Cl); 在引发纳米线生长之后使成核颗粒与第二前体气体混合物接触, 其中第二前体气体混合物包含一种前体气体, 所述前体气体在低于第一温度的第二温度与所述成核颗粒具有低共熔相; 和将所述成核颗粒加热至第二温度。

可以反向进行上述方法: 在较低温度使用前体气体引发纳米线生长过程, 然后在较高温度使用第二前体气体(例如含有帮助纳米线取向的活性蚀刻剂物种如氯的气体)继续进行纳米线生长。使用的第二前体气体优选为在第一温度离解的包含Si和Cl原子的 $\text{SiCl}_4$  或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。当在晶体衬底上生长时, 作为刻蚀硅衬底上的天然氧化物层的结果, Si原子供应纳米线生长并且Cl原子允许纳米线在 $\langle 111 \rangle$ 取向上生长。一旦引发纳米线生长, 可以引入包含一种前体气体如 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 的第二前体气体混合物, 所述前体气体和所述成核颗粒在低于第一前体气体的温度具有低共熔相。在第二温度从 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 离解的Si原子继续使Si纳米线生长。因此, 在低于引发纳米线生长的温度的温度使用游离的Si原子可以继续进行纳米线生长, 例如允许取向线生长至适宜的长度, 同时使金属催化剂向正在生长的纳米线中的扩散最小化。

在这些方法中使用的衬底材料可以是晶体或非晶的。适宜地, 衬底材料包含多晶或单晶的晶体硅。在其它实施方案中, 衬底可以是非晶 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 或氧化铝。

在使用晶体衬底的实施方案中, 在衬底材料上生长的线可以优选在外延取向上生长。根据本发明的方法制备的纳米线长到衬底材料的平面以外并且能够传输电荷。

在本发明的方法的某些适宜实施方案中, 将成核颗粒加热所达到的第一温度高于将合金小滴加热所达到的第二温度。适宜地, 第一温度高于第二温度至少约 $50^\circ\text{C}$ 。在本发明的实践中使用的成核颗粒可以适宜为金属催化剂并且可以包含一种金属, 所述金属与第一前体气体混合物和第二前体气体混合物都反应以形成Si可以从中析出的低共熔体。适宜的金属催化剂包括Au、Pt、Fe、Ti、Ga、Ni或Sn, 并且在某些实施方案中可以是Au胶

体或Au膜。

在本发明的方法中使用的第一前体气体混合物和第二前体气体混合物可以适宜地包含 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 并且还可以包含 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 或 $\text{PH}_3$ (例如作为掺杂剂材料)。本发明方法的另外的实施方案还可以包括使正在生长的纳米线与一种或多种另外的前体气体混合物接触以使纳米线生长至适宜的长度,所述一种或多种另外的前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 并且还包含 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 或 $\text{PH}_3$ 。可以通过等离子体增强溅射沉积适宜地引入在本发明的方法中使用的前体气体。

在本发明的另一个实施方案中,通过使用等离子体增强溅射沉积(或等离子体增强化学气相沉积(PECVD))使纳米线在较低温度(例如低于约 $800^\circ\text{C}$ )生长,可以避免使纳米线在不同温度生长的需要。在该实施方案中,使成核颗粒与一种前体气体混合物接触,所述前体气体混合物优选包含一种前体气体如 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ,所述前体气体包含帮助正在生长的纳米线取向的活性物种(例如Cl)。备选地,所述前体气体混合物可以包含来自分开的独立来源的氯气(或等离子体),所述氯气(或等离子体)可以与上述前体气体(例如 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )的一种或多种组合提供。在前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 时, $\text{SiH}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 在载气(例如 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Ar}$ )的存在下离解成Si和Cl,从而形成HCl。如下文更详细论述,这导致在用HCl刻蚀和从Si蒸气生长之间的竞争。氯帮助除去Si衬底上的界面氧化物,从而导致取向纳米线的生长。加入独立来源的氯气具有这样的优点,即在需要时,允许在等离子体中独立控制活性物种Si和Cl以增强或抑制刻蚀,从而促进纳米线生长。可以通过本领域普通技术人员已知的任何方法,例如二极管、射频频率和直流沉积,实现溅射沉积。

本发明还提供用于制备不包含金属催化剂的纳米线的方法,该方法包括:例如,使衬底材料羟基化;使所述衬底材料与第一前体气体混合物接触;在所述衬底材料的表面上形成一个或多个核(例如纳米颗粒);使所述核与第二前体气体混合物接触;和使纳米线在所述一个或多个核的位置生长。

在本发明的另一个方面中,提供用于纳米线合成的另外方法。在一个实施方案中,用于纳米线合成的方法包括将粒状前体材料定位在处于一个

温度的容器一端，并且将催化剂颗粒定位在处于另一个温度的该容器的相对一端。然后将材料从容器的一端转移到另外一端。传输试剂与粒状纳米线前体材料反应以形成纳米线。在备选的实施方法中，提供类似方法以掺杂纳米线。

5           在本发明的另一个方面中，提供在制备过程中提高纳米线质量的方法。特别是，提供减少在纳米线结构上的悬空键表面状态的方法。在一个实施方案中，该方法包括：形成纳米线结构；在所述纳米线结构上沉积牺牲层；使具有牺牲层的纳米线结构钝化；和用化学方法除去牺牲层以释放纳米线。

10           在另一个实施方案中，公开了用于制备纳米线器件的方法，该方法包括：提供具有在垂直取向上附着在表面上的纳米线的衬底；在所述纳米线的表面上沉积电介质层；在所述纳米线上沉积一个或多个纳米线接触；在所述纳米线上沉积一种材料以形成纳米线复合材料；和从所述衬底上分离所述纳米线复合材料。

15           还提供一系列方法以获取纳米线。在一个实施方案中，其方法包括使具有需要部分和牺牲部分的纳米线生长。需要部分具有与牺牲部分不同的性质。在一个实施例中，牺牲部分是合金并且需要部分不是合金。在另一个实施方案中，以不同于需要部分的方式掺杂牺牲部分。使用湿蚀刻剂有差别地除去纳米线的牺牲部分。实例湿蚀刻剂以远大于需要部分的速率刻  
20           蚀掉纳米线的牺牲部分。结果，可以制备具有一致长度的纳米线。

          在另一个实施方案中，使硅纳米线在硅衬底上生长，其中在纳米线中硅的取向与在该衬底中硅的取向不同。例如，在硅纳米线中的原子可以具有111的米勒指数，而在衬底中的硅原子可以具有100的米勒指数。如在前述情况下，可以使用湿蚀刻剂有差别地除去硅衬底的部分以释放纳米线。

25           在本发明的另一个方面中，提供用于将纳米线从一个衬底转移到另一个衬底的方法。使用所述方法可以例如，将纳米线从纳米线生长衬底转移到器件衬底上。在一个实施方案中，该方法包括使用不粘涂层如TEFLON涂覆转移表面。然后，可以将转移表面压在附着在纳米线生长衬底上的纳米线上。所述纳米线粘住具有不粘涂层的转移表面。然后，将所述转移表面  
30           定位在器件衬底上，并且向所述转移表面的背面施加压力以将纳米线释



放到器件表面上。在备选的实施方式中，可以使用不粘涂层将转移表面形成图案，以与器件衬底上将要放置纳米线的区域匹配。在类似的备选实施方式中，不粘涂层可以分布在整个转移表面上，并且可以以图案方式将压力置于转移表面的背面上以将纳米线释放到器件衬底的特定区域上。

5 在另外的实施方式中，公开了用于获取并转移纳米线的方法，该方法包括：提供如下衬底材料，所述衬底材料具有附着到顶面上的一根或多根纳米线；提供在所述衬底的顶面上取向的转移衬底；将压力施加到所述转移衬底上以使该转移衬底与所述一根或多根纳米线接触；将所述一根或多根纳米线从所述衬底转移到所述转移衬底上；和除去所述转移衬底。在该  
10 实施方式中，转移衬底可以是挠性聚合物并且可以使用探针施加压力。在实施方式中，可以加热探针或者可以加热衬底。

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

#### 15 附图简述

参考附图描述本发明。在附图中，类似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标记中最左边的数字表示。

图1A是单晶半导体纳米线图。

图1B是根据芯-壳结构掺杂的纳米线图。

20 图2是根据本发明的实施方式，使用Si前体的组合制备纳米线的方法的流程图。

图3是根据本发明的实施方式，使用Si前体的组合制备纳米线的方法的流程图。

图4是根据本发明的实施方式用于纳米线合成的方法的流程图。

25 图4A是根据本发明的实施方案的纳米线合成容器的图。

图5是根据本发明的实施方式用于掺杂纳米线的方法的流程图。

图6是根据本发明的实施方式用于减少在纳米结构上的悬空键表面状态的方法的流程图。

图7是根据本发明的实施方式涂覆有牺牲层的纳米线图。

30 图8是显示根据本发明的一个实施方案的纳米线处理图。

图9是显示根据本发明的一个实施方案在转移之后的纳米线处理图。

图10是根据本发明的实施方案,使用牺牲部分获取纳米线的方法的流程图。

图11是根据本发明的实施方案具有牺牲部分的纳米线图。

5 图12是根据本发明的实施方案,通过PN结的监测获取纳米线的方法的流程图。

图13是根据本发明的实施方案,在纳米线生长衬底上使用牺牲金属层获取纳米线的方法。

10 图14是根据本发明的实施方案,在纳米线生长衬底上的牺牲金属层上生长的纳米线图。

图15是根据本发明的实施方案,在使用非Si衬底时获取Si纳米线的方法的流程图。

图16是根据本发明的实施方案,当使用具有不同取向的纳米线生长衬底时获取具有一个取向的纳米线的方法的流程图。

15 图17是根据本发明的实施方案,在具有不同取向的纳米线生长衬底上生长的具有一个取向的纳米线图。

图18是根据本发明的实施方案,用于将纳米线从第一衬底转移到第二衬底上的方法的流程图。

20 图19是根据本发明的实施方案,用于将纳米线从具有图案式涂层的第一衬底转移到第二衬底上的方法的流程图。

图20A是根据本发明的实施方案,具有纳米线的第一衬底和转移衬底的图。

图20B是根据本发明的实施方案,器件衬底和转移纳米线的转移衬底的图。

25 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图示。

图22是根据本发明的一个实施方案的整体纳米线转移的图示。

图23A是显示根据本发明的实施方案,在转移之前具有电场取向的纳米线的衬底的透射电子显微照片。

30 图23B是显示根据本发明的实施方案,在转移之后保留在衬底上的纳米线的透射电子显微照片。

图23C是显示根据本发明的实施方案，在转移之后的转移衬底上的纳米线的透射电子显微照片。

### 发明详述

5 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。

10 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。

15 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，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(其法线)该长轴的横截面的直径。

20 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于例如纳米线长轴、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

25 米结构而言以被认为是异质结构。例如，特征在于一种材料的芯被小岛状第二材料覆盖的纳米晶体是异质结构。在其它实施方案中，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一种基体材料。

30 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该是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、纳米颗粒、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某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、非晶的或它们的组合。在一个方面中,纳米结构三维的每一个具有小于约500nm的尺寸,例如小于约200nm、小于100nm、小于约50nm或甚至小于约20nm。

如在此所用,术语“纳米线”通常指任何伸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)。

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、多晶或非晶的。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限制。根据该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。

这些纳米线的实施例包含如在出版的国际专利申请号WO 02/17362、WO 02/48701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伸长的导电或半导体结构,这些通过参考结合在此。

如在此所用,术语“纳米棒”指类似纳米线但具有小于纳米线的长宽比(长度:宽度)的任何伸长的导电或半导体材料(或在此描述的其它材料)。应

指出可以将两根或两根以上纳米棒沿着其纵轴连接在一起，使得连接的纳米棒横跨电极之间的全部路程。备选地，可以将两根或两根以上纳米棒沿着其纵轴基本上排成直线但是不连接在一起，使得在所述两根或两根以上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，从一根纳米棒流到另一根上。所述两根或两根以上纳米棒可以基本上排列成直线，使其形成通道，通过该通道电子可以在电极之间移动。

可以使用多种纳米线、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和两种或两种以上这些半导体的适当组合：  
Si、Ge、Sn、Se、Te、B、C(包括钻石)、P、B-C、B-P(BP<sub>6</sub>)、B-Si、Si-C、Si-Ge、Si-Sn 和 Ge-Sn、SiC、BN/BP/BAs、AlN/AIP/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、BeSiN<sub>2</sub>、CaCN<sub>2</sub>、ZnGeP<sub>2</sub>、CdSnAs<sub>2</sub>、ZnSnSb<sub>2</sub>、CuGeP<sub>3</sub>、CuSi<sub>2</sub>P<sub>3</sub>、(Cu,Ag)(Al,Ga,In,Ti,Fe)(S,Se,Te)<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、(Al, Ga, In)<sub>2</sub>(S, Se, Te)<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>CO。

还可以从其它材料如金属如金、镍、钯、铯(iradium)、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。可以使用其它目前已知或以后开发的导电或半导体材料。

在某些方面中，半导体可以包含来自下列的掺杂剂：来自周期表的III族的p型掺杂剂；来自周期表的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。

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。

在此，尽管为了说明目的在此说明书通篇提到术语“纳米线”，但是意图在于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。

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。

### 纳米线的种类及其合成

图1说明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。可以以完全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。

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, 包括只是纳米线110表面上的分子单层。

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。

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) “Shape Control of CdSe Nanocrystals”

Nature 404, 59-61; Puntès等,(2001) “Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt” Science 291, 2115-2117; Alivisatos等的USPN 6,306,736(2001年10月23日), 题目:“Process for forming shaped group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process”; Alivisatos等  
5 的USPN 6,225,198(2001年5月1日), 题目:“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:“Preparation of III-V semiconductor nanocrystals”; Alivisatos等的USPN 5,751,018(1998年5月12日), 题目:“Semiconductor nanocrystals covalently bound to solid inorganic  
10 surfaces using self-assembled monolayers”; Gallagher等的USPN 6,048,616 (2000年4月11日), 题目:“Encapsulated quantum sized doped semiconductor particles and method of manufacturing same”; 和Weiss等的USPN 5,990,479 (1999年11月23日), 题目:“Organoluminescent semiconductor nanocrystal probes for biological applications and process for making and using such  
15 probes”。

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: Gudixsen等, (2000)“Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires” J. Am. Chem. Soc. 122, 8801-8802; Cui等, (2001) “Diameter-controlled synthesis of single-crystal silicon nanowires” Appl. Phys. Lett. 78, 2214-2216; Gudixsen等, (2001) “Synthetic control of the diameter and length of single crystal semiconductor nanowires” J. Phys. Chem. B 105, 4062-4064; Morales等, (1998)“A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires” Science 279, 208-211; Duan等, (2000) “General synthesis of compound semiconductor nanowires” Adv.Mater. 12, 298-302; Cui等, (2000) “Doping and electrical transport in silicon nanowires” J.Phys.Chem.B 104, 5213-5216; Peng等, (2000)“Shape control of CdSe nanocrystals” Nature 404, 59-61; Puntès等, (2001) “Colloidal nanocrystal shape and size control: The case of cobalt” Science 291, 2115-2117; Alivisatos等的USPN 6,306,736(2001年10月23日), 题目: “Process for forming shaped  
20 group III-V semiconductor nanocrystals, and product formed using process”;  
25  
30

Alivisatos等的USPN 6,225,198(2001年5月1日), 题目:“Process for forming shaped group II-VI semiconductor nanocrystals, and product formed using process”; Lieber等的USPN 6,036,774 (2000年5月14日), 题目:“Method of producing metal oxide nanorods”; Lieber等的USPN 5,897,945(1999年4月27日), 题目:“Metal oxide nanorods”; Lieber等的USPN 5,997,832(1999年12月7日)“Preparation of carbide nanorods”; Urbau等, (2002) “Synthesis of single-crystalline perovskite nanowires composed of barium titanate and strontium titanate” J.Am.Chem.Soc., 124, 1186; 和 Yun 等, (2002) “Ferroelectric Properties of Individual Barium Titanate Nanowires Investigated by Scanned Probe Microscopy” Nanoletters 2, 447。

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)“Controlled synthesis of multi-armed CdS nanorod architectures using monosurfactant system” J.Am.Chem.Soc. 123, 5150-5151; 和Manna等, (2000) “Synthesis of Soluble and Processable Rod-, Arrow-, Teardrop-, and Tetrapod-Shaped CdSe Nanocrystals” J.Am.Chem.Soc. 122, 12700-12706。

在例如下列文献中描述了纳米颗粒的合成: Clark Jr.等的USPN 5,690,807(1997年11月25日), 题目:“Method for producing semiconductor particles”; El-Shall等的USPN 6,136,156(2000年10月24日), 题目: “Nanoparticles of silicon oxide alloys”; Ying等的USPN 6,413,489(2002年7月2日), 题目:“Synthesis of nanometer-sized particles by reverse micelle mediated techniques”; 和Liu等, (2001)“Sol-Gel Synthesis of Free-Standing Ferroelectric Lead Zirconate Titanate Nanoparticles” 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颗粒的合成, 其中生成的纳米结构具有小于约1.5的长宽比。

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) “Epitaxial growth of highly luminescent CdSe/CdS core/shell nanocrystals with photostability and electronic accessibility” J.Am.Chem.Soc. 119, 7019-7029; Dabbousi等, (1997) “(CdSe)ZnS core-shell quantum dots: Synthesis and characterization of



a size series of highly luminescent nanocrystallites” J.Phys.Chem.B 101, 9463-9475; Manna等, (2002) “Epitaxial growth and photochemical annealing of graded CdS/ZnS shells on colloidal CdSe nanorods” J.Am.Chem.Soc. 124, 7136-7145; 和Cao等, (2000) “Growth and properties of semiconductor core/shell nanocrystals with InAs cores” 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。

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) “Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics” Nature 415, 617-620; Bjork等, (2002) “One-dimensional steeplechase for electrons realized” Nano Letters 2, 86-90; Wu等, (2002) “Block-by-block growth of single-crystalline Si/SiGe superlattice nanowires” 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:“Nanowire heterostructures for encoding information”。类似方法可适用于其它异质结构的生长。

#### 使用硅前体的组合的外延取向的纳米线生长

图2是根据本发明的一个实施方案, 使用硅前体的组合制备纳米线的方法200的流程图。方法200始于步骤202。在步骤202中, 将适宜为金属催化剂的一个或多个成核颗粒沉积在衬底材料上, 生成用于纳米线生长的成核位置。如步骤204中所示, 将成核颗粒加热至第一温度并且使成核颗粒与第一前体气体混合物接触, 生成液体合金小滴并且引发纳米线生长(由标注206表示)。在步骤208中, 将合金小滴加热至第二温度并且使合金小滴与第二前体气体混合物接触, 使纳米线在合金小滴位置生长(由标注210表示)直至如步骤214中所示, 它们达到适宜的尺寸和取向。

在适宜的实施方案中, 纳米线在其上生长的衬底材料为晶体衬底。术语“晶体衬底”包括任何如下衬底材料, 所述衬底材料包含以大的原子距离, 典型等于或大于10埃(Å)的数量级, 位于重复或周期性阵列中的原子。这种晶体衬底可以是多晶或可以包含单晶。适宜地, 在本发明的方法中使用的晶体衬底是硅(Si)。其它适宜的晶体材料包括但不限于: 锗(Ge)、砷化

镓(GaAs)、氮化镓(GaN)、蓝宝石、石英、锗化硅(SiGe)。在本发明的其它实施方案中,衬底材料可以包括非晶材料。可在本发明的实践中使用的适宜的非晶衬底材料包括但不限于SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和氧化铝。

如图2中概述,在某些实施方案中,本发明的方法包括首先在衬底材料上沉积成核颗粒。可在本发明的实践中使用的成核颗粒包括金属催化剂并且可以是任何如下金属,所述金属既与第一前体气体混合物又与第二前体气体混合物反应以形成低共熔相。这种混合物具有所有组分均处于溶液状态的最低熔点。通过加入前体气体分子(例如硅),达到低共熔相图上的饱和点,使得半导体颗粒(例如Si)开始从金属溶液中析出,从而生成生长的纳米线。可以继续前体气体的连续加入以使低共熔体饱和,从而产生另外的纳米线生长材料。

在适宜的实施方案中,成核颗粒可以是金属催化剂并且可以包含来自周期表的过渡金属的任何一种,包括但不限于:铜、银、金、镍、钯、铂、钴、铈、铀、铁、钨、锡、钨、锰、铬、钼、钨、钒、铌、钽、钛、锆和镓,包括这些金属的一种或多种的混合物。在本发明的优选实施方案中,金属催化剂可以包含金(Au)胶体(例如Au纳米颗粒)或Au膜。在某些这种实施方案中,可以使用60纳米(nm)直径的金胶体。目的是实现具有2-4个颗粒/平方微米( $\mu\text{m}^2$ )之间的密度的金纳米颗粒的均匀沉积。关键是使金纳米颗粒团簇的形成最小化。团簇可导致不适宜的更大直径的纳米线生长。旋涂和自组装法可以用于沉积(见例如,通过参考将其全部内容结合在此的2003年9月30日提交的美国专利申请号10/674,060)。

旋涂法是相当直接的方法。通过改变前体胶体中的金颗粒浓度、硅晶片的表面化学处理和改变旋转速度可以控制沉积密度。旋涂的缺点可能是金胶体溶液的低利用效率。如果得到授权,在生产阶段中可以使用循环方法。

自组装涉及一些已经建立好的化学方法的使用。使用(3-氨基丙基)-三甲氧基硅烷(APTMS)或者(3-巯基丙基)-三甲氧基硅烷(MPTMS)将4英寸氧化硅涂覆晶片的表面功能化,然后将其与60nm的金胶体溶液接触。金颗粒在表面上组装。比较两种不同化学方法之间的差别,以及可以利用通过控制接触时间和接触溶液中的金颗粒浓度控制金颗粒密度的可能性。

还可以通过加热表面上的金膜涂覆层在衬底表面上形成用于实践本发明的成核颗粒。

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至如下温度,在此温度,1)气体离解成游离的组分原子,并且2)成核颗粒(例如金属催化剂)熔融成液体。然后,游离的气体分子可以扩散到金属催化剂中以形成液体合金小滴。作为化学气相沉积(CVD),该方法对本领域普通技术人员是普遍已知的。

在本发明的适宜的实施方案中,第一前体气体可以包含如下气体,所述气体包含促进纳米线生长的至少一种原子物种(例如Si)以及帮助纳米线在其生长过程中取向的原子物种(例如Cl原子)。例如,第一前体气体可以选自但不限于 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 气体,优选 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。

将这些Si前体气体加热到热能足以使气体分子之间的键断开的温度以上产生游离的Si原子。(例如Si-H键: 93kcal/mole, Si-Cl键: 110 kcal/mole, Si-Si键: 77kcal/mole, 见 M.T.Swihart 和 R.W.Carr, *J.Phys.Chem.A* 102: 1542-1549 (1998))。假如该温度还足够高至使金属催化剂液化,则游离的Si原子可以扩散到金属中并且产生低共熔相。 $\text{SiH}_4$ 和 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 以及 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 气体的离解温度分别在约 $300^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 之间(对于 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 和 $\text{SiH}_4$ )和超过约 $800^\circ\text{C}$ (对于 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )。在 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 的情况下,还可以产生氯原子。 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 在载气(例如 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{Ar}$ )的存在下离解成Si和Cl,从而形成HCl。

如下面更详细地论述,这导致用HCl刻蚀和从Si蒸气生长之间的竞争。氯帮助除去Si衬底上的界面氧化物,从而导致取向NW生长。然而,因为在较高温度(例如约 $800^\circ\text{C}$ 以上)发生 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 离解成Si和Cl,如果长时间地将温度保持在约 $800^\circ\text{C}$ 以上,则更可能发生金属催化剂向生长的纳米线中的金属扩散。

此外,在更高温度,由于催化剂的熔融增加,更可能发生金属催化剂的损失,从而留下更少的(或者没有)催化剂可用于促进纳米线生长,从而限制纳米线可以生长的长度。因此,在用 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 引发纳米线生长和取向之后,优选引入另一种前体气体混合物(包含例如 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 或 $\text{SiH}_4$ )以接触金属催化剂,所述气体混合物包含在低于第一前体气体的温度(但在足够

高的温度以与金属催化剂形成低共熔相)分解为Si原子的前体气体。

在本发明的所有实施方案中,在纳米线生长过程的任一个的过程中使用的前体气体混合物还可以包含一种或多种掺杂气体。可在本发明的实践中使用的合适的掺杂气体实例包括但不限于 $B_2H_6$ 、 $POCl_3$ 和 $PH_3$ 。

5 在本发明的一个实施方案中,第一前体气体可以包含 $SiCl_4$ 和适宜的载气如He、Ar或其它惰性气体。将该气体混合物加热至足够高的温度例如约 $800^\circ C$ 以上,生成游离的Si和Cl原子。在适宜的这种实施方案中,第一前体气体可以包含选自本申请通篇描述那些的一种或多种掺杂剂气体。在将成核颗粒加热至约 $800^\circ C$ 的温度的同时,在约20至约50Torr之间的总压力,第  
10 一前体气体混合物在衬底材料上沉积的适宜为金属催化剂颗粒(例如金纳米颗粒)的成核颗粒上方通过。在本发明的其它实施方案中,可以增加或降低气体压力,从而需要改变离解前体气体混合物所需的温度。

例如,当加热至适当温度时, $SiCl_4$ 可以离解成游离的Si和Cl原子。当前体气体混合物中存在 $B_2H_6$ 时,还可以生成B原子。Si和B可以扩散到金属  
15 催化剂中并且生成液体合金小滴。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这种低共熔相可以继续存在。一旦达到过饱和, Si/B原子可以析出并且引发纳米线生长。为了继续使纳米线生长,需要连续供应Si前体气体和掺杂气体。然而,长时间地将温度保持在约 $800^\circ C$ 以上可能导致金属催化剂扩散到生长的纳米线中,从而生成阱态并且降低  
20 可以得到的整根纳米线的直径和长度。

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  
 $SiH_2Cl_2$ ),可以换成第二前体气体(例如 $SiH_4$ )并且继续使纳米线生长。本领域技术人员可以凭经验确定将第二前体气体引入到体系中的点。在本发明的其它实施方案中,可以使用 $SiH_4$ 引发纳米线生长,随后使用 $SiCl_4$ 或  
25  $SiH_2Cl_2$ 作为第二前体气体,从而允许Cl刻蚀。在某些这种实施方案中,只要使用的温度足够高至允许气体离解以及Si和掺杂剂扩散到液体金属催化剂中,加入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继续纳米线生长的第二温度可以相同。在其它实施方案中,为引发纳米线生长使用的第一温度可以高于为继续纳米线生长使用的  
30 第二温度。只要使用的温度足够高至允许气体离解以及Si和掺杂剂扩散到

液体金属催化剂中,这些温度可以相差任意度(例如约几摄氏度到几十摄氏度再到几百摄氏度)。

在本发明的某些实施方案中,一旦适宜地使用约800°C的温度并且使用SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>作为第一前体气体引发纳米线生长,可以换成第二前体气体并且改变温度以继续纳米线生长。本领域技术人员可以凭经验确定将第二前体气体引入到体系中的点。在某些这种实施方案中,引发纳米线生长的第一温度可以高于继续纳米线生长的温度。在适宜的实施方案中,第二前体气体可以包含SiH<sub>4</sub>并且可以在约300°C至约500°C的温度继续生长。在某些实施方案中,第一温度可以超过第二温度至少约50°C。在更低温度继续纳米线生长降低了金属催化剂可能扩散到生长的纳米线中的可能性。

本发明包括在使纳米线生长的过程中使用多种前体气体。例如,使用包含SiCl<sub>4</sub>的第一前体气体,适宜在约800°C的温度可以引发纳米线生长,然后使用包含SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的第二前体气体,适宜在约750°C的温度继续使纳米线生长。在其它实施方案中,可以使用SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>作为第一前体气体。然后,适宜在约300-500°C的温度,使线与包含例如SiH<sub>4</sub>或Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>的第三前体气体接触。如图2步骤212中所示,在本发明的其它实施方案中,可以在引发和生长过程中将多种前体气体引入到纳米线中直至纳米线达到在步骤214中显示的适宜尺寸和取向。倘若只要前体气体接触金属催化剂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需要的温度,随着Si(或如通篇所述的其它适宜的半导体材料)和掺杂剂继续从金属催化剂酌留小滴中析出,线可以继续生长。

在某些实施方案中,可以使用SiH<sub>4</sub>或Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>引发纳米线生长,然后使用SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>继续纳米线生长,以允许Cl刻蚀在衬底表面上的不适宜位置和取向上生长的Si。然后,在需要时可以将前体气体混合物换回为SiH<sub>4</sub>或Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。在某些这种实施方案中,只要允许游离的Si原子与液化的金属催化剂混合,可以将三种气体的温度保持相同或者在需要时可以改变。在本发明的其它实施方案中,在需要时可以将游离的Si、Cl或H原子供应到生长的纳米线上以帮助生长(例如Si)、刻蚀(例如Cl)或气体离解(例如H)。

如通篇所述,在本发明的方法中使用的前体气体混合物还可以包含掺杂剂。在本发明的适宜的实施方案中,在前体气体混合物的每一种中可以

使用相同的掺杂气体使纳米线生长。在这种实施方案中，根据掺杂剂的选择，整根生成的线可以是p-型或n-型。在本发明的其它实施方案中，可以在整个方法引入不同的掺杂气体作为不同的前体气体的组分。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，然后使用采用p型掺杂剂(例如B、Al或In)的前体气体继续纳米线生长。在其它实施方案中，在引发过程中可以使用p型掺杂气体，然后在生长过程中可以使用n型掺杂气体。

在其它实施方案中，当改变前体气体时，可以在整个生长过程中多次改变掺杂气体的种类。因此，生成的纳米线在其整个长度上可以包含几个不同的掺杂剂部分。例如，通过本发明制备的纳米线可以包含n-型底部、p-型中间部分和n-型顶部或本领域普通技术人员预见的任何适当组合。本发明的这种实施方案可允许n-型线在p-型衬底上生长，反之亦然。

连续供应第二前体气体混合物(和第三、第四、第五等)可以允许纳米线继续生长直至希望终止或局部条件变化导致停止。纳米线的质量依赖于金纳米颗粒的质量、金纳米颗粒在衬底上分布的控制和生长条件，包括温度、掺杂剂与前体气体的比率、前体气体分压和前体气体在反应器中的停留时间。在本发明的适宜的实施方案中，可以使用计算机控制的8"半导体炉实现本发明的方法。

在适宜的实施方案中，可以通过等离子体增强溅射沉积(或等离子体增强化学气相沉积(PECVD))和在更低温度进行的方法引入在本发明的方法的任何一种中引入的各种前体气体混合物。(见Hofmann等, "Gold Catalyzed Growth of Silicon Nanowires by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," *J.Appl.Phys.*94:6005-6012 (2003))。SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>在载气(例如H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Ar)的存在下离解成Si和Cl，从而形成HCl。这导致用HCl刻蚀和从Si蒸气生长之间的竞争。氯帮助除去Si衬底上的界面氧化物，从而导致取向NW生长。通过刻蚀或者可以形成的AuCl的热蒸发，可能发生金属催化剂(例如Au)的损失。在需要促进纳米线生长时，在从SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>加入氯和/或从不同于SiCl<sub>4</sub>或SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>来源的来源加入氯气的情况下，使用PEVCD使NW在低于约800°C的温度生长，可以在等离子体中独立控制Si和Cl活性物种以提高或抑制刻蚀。可以通过本领域普通技术人员已知的任

何方法例如二极管、射频频率和直流沉积实现溅射沉积。

由成核颗粒例如金属(适宜为金)纳米颗粒的直径分布确定本发明的某些实施方案的硅纳米线的直径分布。可商购的60nm的金胶体可以具有±10%的直径分布。在纳米线中可以得到相同分布。金纳米颗粒可以分裂成更小的颗粒，从而根据生长条件，导致更小直径的纳米线。可以优化生长条件以将这种情况减至最低。在给定的生长条件下，可以通过改变生长时间控制纳米线的长度。硅纳米线的结晶度和掺杂剂浓度也依赖于生长条件。可以将它们与其它重要的纳米线特性一起优化和控制。

根据本发明的方法的任一种制备的纳米线可以适宜地生长到衬底材料的平面以外。这种生长包括以相对于衬底的任何角度从衬底材料的平面伸出的纳米线。例如，纳米线可以相对于衬底材料的平面以约1至90°的角度和在这些值之间的任何角度生长。通过在此描述的方法制备的纳米线必须从衬底的平面伸出是本发明的要求。即，通过本发明的方法制备的纳米线必须从衬底材料的平面延伸至大于单个分子的尺寸的距离。由此，根据本发明制备的纳米线区别于如薄膜和量子点的如下结构，所述结构在衬底材料的表面上伸展，而不是以如下方式生长：从衬底材料的平面伸出超过例如单个Si分子的原子直径的距离。

适宜地，根据本发明的方法的任一种制备的纳米线可以从衬底材料的平面伸出，达到约100nm至小于1 $\mu$ m的最终长度。在适宜的这种实施方案中，根据本发明制备的纳米线可以达到几百nm的最终长度。本发明的纳米线的直径可以适宜为至少1nm至小于1 $\mu$ m。为了在电子器件中使用，本发明的纳米线可以具有约几个纳米至几百nm的直径，以适宜通过将线置于塑料衬底中充当导电介质，允许在电子器件中将其获取和使用(见在2003年8月4日提交的美国申请号60/491,979，为描述纳米线的获取，通过参考将其结合在此)。

在本发明的适宜的方案中，当在晶体衬底(无论是多晶还是单晶)上生长时，纳米线可以优选在外延取向上生长。然而，本发明还包括其中纳米线不在外延取向上生长的在晶体衬底上的生长。如在此所用，在其涉及纳米线生长时，术语外延指纳米线具有与在其上生长的衬底材料相同的晶体特性。例如，衬底材料的取向可以是本领域普通技术人员已知的任何晶体

取向，包括但不限于<111>、<110>、<100>和<211>。于是，在适宜的实施方案中，通过本发明的方法制备的纳米线可以在任何晶体取向上并且适宜在与衬底材料相同的取向上，包括通篇描述和本领域普通技术人员已知的这些取向上生长。

5 如通篇所述，可以在本发明的方法中使用的适宜的前体气体包含 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。这些气体的离解生成在气相中的游离氯离子(Cl)。这些氯离子和/或从单独来源的氯气源引入的另外的氯离子在优先为<111>取向的取向上对生长的Si纳米线产生刻蚀作用。

10 在本发明的其它适宜的实施方案中，衬底材料的晶体平面可以偏离 $0^\circ$ 水平面的轴。在这种衬底材料的表面上生长的纳米线可以以如下角度从衬底材料伸出：线可与晶体平面正交(即与晶体平面成 $90^\circ$ )或者可以偏离相对晶体平面的轴使其可以与 $0^\circ$ 水平面正交。

15 在使用非晶衬底的本发明的实施方案中，因为非晶材料不包含晶体取向，根据本发明的方法制备的纳米线可以不外延生长。然而，如上所指出，在这种衬底上生长的纳米线可以以相对水平面的任何角度从该衬底伸出。

本发明的方法制备可在空间中的两点之间传输电子的纳米线，从而产生转移电荷的作用。以这种方式，本发明的纳米线还区别于纳米点，并且在其尺寸和取向上区别于半导体膜。

20 在另一个实施方案中，如图3中所概述，本发明提供无需初始金属催化剂的制备纳米线的方法。图3是根据本发明的一个实施方案，无需初始金属催化剂，使用Si前体的组合制备纳米线的方法的流程图。

25 方法300始于步骤302。在步骤302中，使衬底材料羟基化以产生成核位置。在步骤304中，使衬底材料与第一前体气体混合物接触，在该衬底材料表面上生成一个或多个核(由标注306表示)。在步骤308中，使核与第二前体气体混合物接触，使得纳米线在所述一个或多个核的位置生长(由标注310表示)直至达到适宜尺寸和取向(由步骤314表示)。

30 本发明的方法无需使用金属催化剂提供纳米线成核位置，从而消除由于金属扩散到生长的纳米线中造成的问题和担心。De Salvo等描述了用于制备纳米点形式的纳米晶体的类似方法(“How far will Silicon nanocrystals push the scaling limits of NVMs technologies?,” *IEEE Proceeding, Session 26,*



第1页(2003)), 但是该方法没有扩展到如本发明中的纳米线的制备。

如通篇所述, 任何适宜的衬底材料可以用于本发明的方法。适宜地, 衬底材料可以是晶体, 包含多晶和单晶衬底。在某些实施方案中, 在本发明的实施方案中使用的衬底材料可以包含硅。在本发明的其它适宜的实施方案中, 衬底材料可以是非晶材料, 包括但不限于 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 或氧化铝。

通过本领域普通技术人员已知的任何适宜的方法, 可以产生本发明的这些实施方案中的衬底材料的羟基化。例如, 通过使用稀释HF溶液化学处理衬底材料可以产生本发明的衬底材料的羟基化。在衬底材料表面上产生羟基, 生成Si或其它半导体材料的成核点以沉积并引发纳米线生长。

在羟基化之后, 使衬底材料与一种或多种前体气体混合物接触以允许成核和引发纳米线生长。本领域普通技术人员已知的任何前体气体混合物都可以用在本发明的方法中, 并且可适宜地包含掺杂剂。在本发明的实践中使用的前体气体实例包括但不限于使衬底表面上颗粒成核的 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 和 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 优选 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ , 并且在适宜的实施方案中, 还可以包含掺杂剂例如但不限于 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 和 $\text{PH}_3$ 。纳米线的离解和成核的温度依赖于如通篇所述的前体气体混合物的离解温度。在适宜的实施方案中, 该温度至少是约 $300^\circ\text{C}$ , 但基于如通篇所述的前体气体混合物的离解温度将其优化。在某些实施方案中, 第一前体气体混合物可以包含 $\text{SiH}_4$ 。

在成核和引发生长之后, 使衬底材料与如通篇所述的一种或多种第二前体气体混合物接触, 所述第二前体气体混合物可适宜地包含 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 优选 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , 并且还可以包含 $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{POCl}_3$ 或 $\text{PH}_3$ 。在某些实施方案中, 第二前体气体混合物可以包含 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。在晶体衬底上生长时, 作为由如上所述离解的Cl刻蚀的结果, 使用这些前体气体可允许在 $\langle 111 \rangle$ 取向上生长。在本发明的其它实施方案中, 如图3的步骤312所示, 只要前体气体的一种或多种能够使衬底表面上的颗粒成核, 并且一种或多种前体气体帮助纳米线在生长过程中取向(例如通过刻蚀), 在引发和生长过程中可将若干前体气体引入纳米线。还假如只要线接触金属催化剂的温度高于气体混合物的离解温度, 线可以继续生长。在其它实施方案中, 如通篇所述, 可以将游离的H、Cl或Si原子加入到生长的纳米线中。如通篇所述, 可以使用本发明的方法制备包含各种掺杂剂和和在纳米线整个

长度上这些掺杂剂的不同区域的纳米线。

尽管本发明还包括晶体衬底上的生长不是外延的实施方案，但是在使用晶体衬底的本发明的实施方案中，制备的纳米线优选在外延取向上生长。如通篇所述，本发明的方法制备从衬底材料的平面生长且伸出的纳米  
5 线。由此，本发明的纳米线不同于纳米点，所述纳米点不在这种取向上生长而是留在衬底材料的平面内。通过提供从衬底材料的平面伸出的Si结构，本发明允许如通篇所述可用于传输电荷的纳米线的制备。

在一个实施方案中，用于制备纳米线的方法包括：使衬底材料羟基化；使所述衬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  
10 含能够在所述衬底材料的表面上形成一个或多个成核颗粒的第一前体气体；使所述一个或多个成核颗粒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帮助生长的纳米线取向的至少一种原子物种；和使纳米线在所述一个或多个成核颗粒的位置生长。在该实施方案的一个方面中，第一前体气体混合物包含 $\text{SiH}_4$ 或 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 。在该实施方案的另一个方面中，第  
15 二前体气体混合物包含 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 。在该实施方案的另一个方面中，第二前体气体混合物包含来自不同于 $\text{SiCl}_4$ 或 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 气源的独立的氯气来源的氯气。根据该方法可以制备纳米线。还可以制备包含通过该方法制备的纳米线的电子电路。

本发明还提供通过本发明的方法的任一种制备的纳米线。如通篇所  
20 述，通过本发明的方法制备的纳米线可以适宜地具有至少约100nm的长度和至少约1nm至小于约1 $\mu\text{m}$ 的直径，并且可以在其整个长度上包含各种掺杂剂(即，p-和n-型区域)。

本发明还提供包含根据本发明的方法的任一种制备的纳米线的电子  
25 电路。适宜地，根据本发明的方法制备的纳米线集合是可用于高性能电子仪器的砌块。在基本上相同方向上取向的纳米线集合可以具有高迁移率值。此外，可以将纳米线在溶液中柔韧地处理以允许低廉的制备。可以容易地使纳米线集合从溶液中组装在任何类型的衬底上以得到纳米线薄膜。例如，可以形成在半导体器件中使用的纳米线薄膜，使其包含2、5、10、100根和在这些数量之间或大于这些数量的任何其它数量的纳米线，以在  
30 高性能电子仪器中使用。

当与可柔韧地旋涂在任何类型的衬底材料上的聚合物/材料如有机半导体材料组合时,本发明的纳米线还可以用于制备高性能复合材料。纳米线/聚合物复合材料可以提供优于纯聚合物材料的性能。下面提供关于纳米线/聚合物复合材料的更多细节。

5 可以将本发明的纳米线集合或薄膜排列成相互基本上平行,或者可以任其不排列成行或随机。非排列的纳米线集合或薄膜提供与多晶硅材料相当或更优的电子学性能,所述多晶硅材料典型地具有在 $1-10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 的范围内的迁移率值。

10 可以以各种方式获得本发明的排列的纳米线薄膜。例如,可以通过如下技术制备排列的纳米线薄膜:(a)Langmuir-Blodgett膜排列;(b)流体流动法,例如2002年9月10日提交且通过参考将其全部内容结合在此的美国序列号10/239,000(律师备案号01-000540)中所述;和(c)施加机械剪切力。例如,可以通过以下方法使用机械剪切力:将纳米线放置在第一和第二表面之间,然后在相反方向上移动第一和第二表面以排列纳米线。使用这些技  
15 术,随后将适宜的聚合物旋涂在生成的纳米线薄膜上,可以得到排列的纳米线/聚合物复合材料薄膜。例如,可以以液体聚合物溶液的形式沉积纳米线,然后可以根据这些或其它排列方法中的一种进行排列,然后将排列的纳米线固化(例如UV固化、交联等)。还可以通过机械拉伸任意取向的纳米线/聚合物复合材料薄膜得到排列的纳米线/聚合物复合材料薄膜。

20 可以单独制备通过本发明的方法制备的p-掺杂纳米线和n-掺杂纳米线,并将其以均匀的混合物形式沉积在表面如宏观电子衬底上。在宏观水平上,生成的材料显得包含高浓度的n-和p-掺杂剂。通过生成p-和n-掺杂纳米线的这种混合物,可以制造作出既像n-掺杂又像p-掺杂的响应的宏观电子器件。例如,生成的包含n-掺杂和p-掺杂纳米线的纳米线薄膜可以既具  
25 有n-掺杂又具有p-掺杂纳米线的特性。例如,可以制造二极管、晶体管和其它已知电子器件使其包含p-掺杂纳米线和n-掺杂纳米线的组合。

使用在此所述的纳米线异质结构,通过本发明的方法制备的纳米线还可以用于制造电子器件如p-n二极管、晶体管和其它电子器件类型。纳米线异质结构包含沿纳米线的长度的多个p-n结且可以包含被不同掺杂的沿其  
30 长度的交替部分或片段。

### 用于纳米线合成的方法

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。如图4A中所述，方法400提供使用合成容器455的纳米线合成方法。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  
5 限于管、移液管等。可以改变合成容器455的尺寸满足用户具体的生产需要。在实验室级的操作中，合成容器455的尺寸，就长度而言，典型地在6至18英寸的范围内变化，并且就直径而言，在0.5至1英寸的范围内变化。方法400始于步骤410。在步骤410中，粒状前体材料位于温度T1的合成容  
10 器一端。例如，参考图4A，前体材料470位于合成容器455的端部460。粒状前体材料实例可以包括但不限于Si、CdS和GaN。T1可以与粒状前体材料类型有关。例如，如果粒状前体材料是CdS，则T1可以在约800至950°C的范围内。在该实施例中，如相关领域技术人员基于在此的教导可以知道，T2应该小于T1约50°C，其中基于传输机制和传输试剂具有一些变化。

15 在步骤420中，衬底承载的催化剂颗粒位于温度T2的合成容器的另一端。例如，参考图4A，衬底470承载的催化剂颗粒位于合成容器455的端部465。在实施例的实施方案中，催化剂颗粒在Si用作粒状前体材料时可以包含Au，并且在GaN用作粒状前体材料时可以包含Ni。

20 在步骤430中，将材料从合成容器的一端传输到另一端。在一个实施方案中，使用热蒸发将粒状前体材料如粒状前体材料470传输到容器的另一端。在另一个实施方案中，可以使用化学蒸气传输试剂传输粒状前体材料。化学蒸气传输试剂可以包括但不限于氯、碘和溴。

25 在步骤440中，传输试剂与粒状前体材料反应以形成纳米线。特别是，传输试剂与T1的粒状前体材料反应以形成挥发性化合物，所述挥发性化合物可以扩散到催化剂颗粒表面并分解以使纳米线在T2生长。同时，传输试剂重新生成并且准备另一个循环以制备更多纳米线。生长循环可以继续直至该过程终止。

### 用于纳米线掺杂的方法

30 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，不同之处在于使用与方法400类似的步骤掺杂纳米线，代替如方法400中所实施的纳米线合成。方法500始于步骤510。在步骤510中，掺杂剂前体材料位于温度T1的合成容器一端。掺杂剂前体材料实例可以包括但不限于Mg、B和PO<sub>4</sub>。

5 在步骤520中，纳米线位于温度T2的合成容器的另一端。纳米线实例可以包括但不限于GaN纳米线和Si纳米线。在步骤530中，将材料从合成容器一端传输到另一端。在一个实施方案中，使用热蒸发将掺杂剂前体材料传输到容器的另一端。在另一个实施方案中，可以使用化学蒸气传输试剂传输掺杂剂前体材料。化学蒸气传输试剂可以包括但不限于氯和溴。当使用磷酸盐作为前体掺杂剂材料时，该磷酸盐还可以充当化学蒸气传输试剂。

10 在步骤540中，传输试剂与粒状前体材料反应以形成纳米线。特别是，传输试剂与T1的粒状前体材料反应以形成挥发性化合物，所述挥发性化合物可以扩散到纳米线表面并分解以使纳米线在T2生长。同时，传输试剂重新生成并且准备另一个循环以掺杂更多纳米线。生长循环可以继续直至该过程终止。

可以将上述方法概括为用于掺杂纳米线的方法，该方法包括：将粒状掺杂剂前体材料定位在第一温度的合成容器一端；将纳米线定位在第二温度的容器的相对一端；将粒状掺杂剂前体材料从容器一端传输到容器的另一端；并且使掺杂剂前体材料与纳米线反应以形成掺杂纳米线。可以使用热蒸发传输粒状前体材料。可以使用化学蒸气传输试剂传输粒状前体材料。化学蒸气传输试剂可以是氯、碘和溴中的一种。粒状前体材料可以是Mg并且纳米线可以是GaN。纳米线可以是Si，并且粒状掺杂剂前体材料可以是B。

25

#### 提高纳米线质量的方法

图6是根据本发明的一个实施方案，减少在纳米线结构上的悬空键的表面状态的方法600的流程图。在纳米线如Si纳米线的生长中，常常在Si纳米线和电介质之间的界面形成悬空Si键，从而抑制纳米线性能。为了解决该问题，在Si纳米线处理中常常使用氢钝化以减少悬空键的表面状态。

30

然而，在处理过程中氢等离子体可导致表面损伤。方法600描述了在使用钝化减少悬空键的表面状态的同时，使用牺牲层保护纳米线的方法。

方法600始于步骤610。在步骤610中，形成纳米线结构。在步骤620中，在纳米线结构上沉积牺牲层。例如，图7是根据本发明的一个实施方案涂覆有牺牲层的纳米线结构的图。该纳米线结构包含纳米线710、电介质720、栅极730和牺牲层740。电介质720涂覆纳米线710，而栅极730涂覆电介质720。牺牲层740涂覆栅极730。在衬底750上形成整个纳米线结构。在备选的实施方案中，纳米线可以只包含纳米线如在衬底750上形成的纳米线710。牺牲层740可以包含但不限于SiO<sub>2</sub>或SiN。电介质720可以包含但不限于SiO<sub>2</sub>或SiN。栅极730可以包含掺杂的非晶Si但不限于掺杂的非晶Si。此外，衬底750可以包含Si但不限于Si。

在步骤630中，将具有牺牲层如牺牲层640的纳米线结构钝化。在一个实施方案中，可以使用氢钝化。在步骤640中，用化学方法除去牺牲层。在一个实施方案中，如相关领域的技术人员基于在此的教导可以知道，可以使用采用湿蚀刻剂的选择性刻蚀用化学方法除去牺牲层。可以基于在牺牲层中包含的具体材料和纳米线的类型选择使用的具体的湿蚀刻剂。

#### 用于直接在制造器件的衬底上修饰纳米线的方法

在另一个实施方案中，本发明提供可以直接在用于制造器件的衬底上修饰纳米线的方法。优选在这些方法中使用的纳米线可以是基本上垂直的纳米线。垂直纳米线包括基本上垂直在其上生长或沉积的衬底表面的纳米线。适宜地，可以将垂直纳米线取向，使其相对于衬底的水平面在约45°C至约90°C之间，并且相对于衬底的水平面，更适宜在60°C至90°C，最适宜在约80°C至约90°C。使用本领域中已知的任何适宜的纳米线生长法，包括在此公开的那些，可以制备这种纳米线。尽管可以使用在此公开的任何适宜的材料作为纳米线生长平台，但是适宜地，衬底材料可以是单晶或多晶，使得从衬底上的生长可以生成取向的、直的、单晶维度的纳米线(适宜为外延取向的纳米线)。在其它实施方案中，纳米线可以是水平的，如通过参考将其全部公开内容结合在此的2004年12月2日提交的美国临时专利申请号60/632,337中所公开的。在另外的实施方案中，在生长衬底上处理纳米线

之后，可以通过以下方法从衬底上取下纳米线：使用聚合物涂覆纳米线形成复合材料，然后从衬底上取下纳米线。

在一个实施方案中，本发明提供用于制造纳米线器件的方法，该方法包括：提供具有以垂直取向附着在表面上的纳米线的衬底；在纳米线的表面上沉积电介质层；在纳米线上沉积一个或多个纳米线接触；在纳米线上沉积一种材料形成纳米线复合材料；并且从衬底上分离纳米线复合材料。然后将纳米线复合材料转移到第二衬底，在此可以将纳米线镀金属。

可以对基本上垂直的纳米线进行本领域技术人员已知或需要的任何衬底上的处理。通过提供分开的、取向的和垂直的纳米线，简化并改进线的器件处理。在某些实施方案中，可以直接在线上使电介质层生长或将其沉积。通过氧化纳米线可以形成电介质层，或另外形成电介质层。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、聚苯并咪唑等。本发明中使用的电介质包括 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和类似材料。氮化物电介质包括 $\text{AlN}$ 和 $\text{SiN}$ 。因为线是基本上分开的，每根线可以完全涂覆有电介质材料而不用顾虑交迭线的部分不接纳涂层。另外，另外的处理可以包括纳米线的氧化或氮化。使用与在纳米线的氧化中使用的那些类似的方法可以实现纳米线的氮化。通过化学气相沉积(CVD)、溶液相外敷或者通过将适当的前体旋涂在衬底上，可以将这些材料涂覆到纳米线上。可以使用其它已知技术例如溅射等。

在其它实施方案中，可将一种植入体如栅电极加入到纳米线中。使用例如标准光刻法、喷墨打印或微接触打印法或者通过通篇所述的其它方法，可以在衬底上将包括例如源极、漏极和栅极的纳米线接触形成图案。

图8是显示根据本发明的一个实施方案的纳米线处理的图。如图8所示，基本上垂直的纳米线804可以具有例如电介质层812和/或在其上沉积的金属接触808。然后，可以将纳米线封装到聚合物806中，从而制备包含聚合物和纳米线的复合材料。通过覆盖全部或部分纳米线，可以制备包含各种密度的纳米线的复合材料。由于生长时间和条件的控制，垂直生长的纳米线可以适宜地具有相同的总长度。另外，纳米线的另外的排列可以是不必要的，因为垂直的纳米线在生长时，特别是在从多晶或单晶衬底802上生长时就已经是基本上排列和取向的。形成聚合物复合材料允许将几根纳

米线一起取下，随后转移至第二、第三、第四等衬底材料，在此可以加入金属接触或可以进行另外的处理。

用于形成纳米线复合材料的适宜的聚合物包括但不限于弹性体、热塑性塑料和热固性树脂。有用的聚合物包括：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、十二聚体；支化、超支化、树枝状和其它非线性结构形式的聚合物；预聚物如苯氧和环氧预聚物；网状聚合物如互穿和半互穿网状聚合物；均聚物、共聚物、三元共聚物和包括无规、统计、交替、嵌段和接枝共聚物的其它共聚物，以及两种或两种以上的不同聚合物的混合物。用于纳米线复合材料的聚合物的具体实例包括但不限于聚烷烃、聚卤代烷烃、聚烯烃、聚炔烃、聚酮、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚亚芳基、聚芳基亚乙烯基，聚杂亚芳基、聚杂芳基亚乙烯基、聚酯、聚醚、聚氨酯、聚苯并咪唑、聚硫醚、聚硅氧烷、聚砷、多糖、多肽、含磷氮链聚合物、缩聚磷酸盐、酚和苯酚-甲醛树脂、环氧和苯氧树脂和脲-和蜜胺-甲醛树脂。在通过参考将其全部内容结合在此的2004年8月4日提交的美国专利申请号10/910,800中公开了这些复合材料及其制备方法。

在适宜的实施方案中，聚合物复合材料可以包含至少两种或两种以上聚合物的混合物，并且在某些实施方案中包含至少两种环氧聚合物的混合物。

通过任何适宜的方法，包括机械分离(例如，从衬底上用刀片切下或撕下纳米线)、包括湿法或干法刻蚀的化学分离或化学机械抛光，可以实现聚合物-纳米线复合材料810从衬底802上的除去。适宜的蚀刻剂包括但不限于KOH、XeF<sub>2</sub>和氢氟酸，并且可以与氧化剂如HNO<sub>3</sub>或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>组合。在本发明的其它实施方案中，可去层可以将纳米线和衬底材料分开。在生成聚合物-纳米线复合材料之后，可以除去可去层。例如，通过可以溶解可去层但是不溶解聚合物-纳米线复合材料或可去层下面的衬底的溶剂，可以溶解可去层。在其它实施方案中，可去层可以是光除去层，其中使用紫外线或其它适宜波长的光除去可去层，从而允许聚合物-纳米线复合材料从衬底上分离。光除去层的一个实例是在紫外光的存在下分解并且碎裂的物质。适宜地，在从衬底上除去纳米线之前，可以将用以封装纳米线的复合材料硬化。



在除去聚合物-纳米线复合材料之后,可以将复合材料转移到可进行进一步处理的第二衬底。例如,可以选择这种第二衬底使其耐高温,以能够进行纳米线的掺杂。掺杂纳米线的方法在本领域中是熟知的并且可以用于掺杂本发明的纳米线和聚合物-纳米线复合材料。

5 图9是显示根据本发明的一个实施方案在转移之后的纳米线处理的图。如图9所示,可随后将聚合物-纳米线810转移到另外的衬底902,在此,可将纳米线镀金属904以产生器件区的导电性(例如栅极、源极、漏极)。在这些实施方案中,可在栅极电极910的一部分上将纳米线804连接在源电极906和漏电极908之间。在其它实施方案中,可以增加源电极和漏电极并且  
10 在纳米线上产生欧姆接触。当线被金属接触进一步“锚定”时,可以使用本领域中已知的栅极绝缘和金属处理步骤完成纳米线制备。这种处理允许在同一底衬底上可以包含多个半导体器件的晶片。在其它实施方案中,这种处理可以直接在衬底802上进行,随后除去纳米线复合材料,以在最初的生长衬底802上准备所有或基本上所有的纳米线处理。

15 根据本发明制备的半导体器件可以具有为提供导电性而形成的多个接触区域。例如,可以用二极管或其它两端子器件形成阳极和阴极电极。其它半导体器件可以具有更多或更少的形成的接触区域。在通过参考将其全部内容结合在此的2003年9月30日提交的美国专利申请号10/674,060中公开了使用本发明的方法和纳米线制备半导体器件的适宜的方法。

20 根据本发明可以形成各种接触区域类型。接触区域可以是欧姆和非欧姆的。例如,可以使用非欧姆肖特基二极管势垒接触作为电极。当难以制备高质量的栅极电介质时,肖特基二极管势垒接触通常用于III-V半导体材料。源电极、栅电极和漏电极由导电材料如金属、合金、硅化物、多晶硅等形成,包括对本领域普通技术人员应该是明显的它们的组合。应指出可以  
25 以改变将栅极、源极和漏极形成图案的顺序。例如,可以将栅极、源极和漏极相互同时或在不同时间形成图案。

由于小的接触区域和复杂的界面状态,难以制备与纳米线的可靠的欧姆接触。在金属接触和硅之间的界面化学和物理是涉及欧姆接触的重要的技术领域。成功的关键是镀金属法和在镀金属之前的表面清洁处理的精准  
30 控制。适宜的镀金属方案包括通过电子束(e-beam)蒸发Ti-Au、Ni和Al。在

将源极-漏极电极镀金属之前，可以使用各种另外的处理，包括离子枪清洁或HF刻蚀，以除去表面电介质。

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：提供具有纳米线的衬底，所述纳米线以相对于所述衬底垂直的取向粘附到表面上；在所述纳米线的表面上沉积电介质层；在所述纳米线上沉积一个或多个纳米线接触；在所述纳米线上沉积一种材料以形成纳米线复合材料；和从所述衬底上分离所述纳米线复合材料。该方法还可以包括将纳米线复合材料转移到第二衬底上。该方法还可以包括将纳米线镀金属。在该方法中，衬底可以是晶体或多晶。在该方法中，所述材料可以是包括弹性体、热塑性或热固性树脂的聚合物。在该方法中，所述材料可以包含至少两种或两种以上不同的聚合物的混合物。在该方法中，所述材料可以包含至少两种环氧聚合物的混合物。在该方法中，在纳米线上沉积一种材料以形成纳米线复合材料之后且从衬底上分离所述纳米线复合材料之前，可使所述材料硬化。在该方法中，从衬底上分离纳米线复合材料包括使用刀片或者从衬底上用化学方法刻蚀纳米线复合材料。

#### 获取纳米线的方法

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。使用催化剂胶体引发纳米线生长，在衬底上生长纳米线。限制一致生长和获取高质量纳米线的能力的难点在于，在不导致纳米线的物理损伤如断裂的情况下从衬底上除去纳米线的能力。通用的清除方法包括使用超生波和机械剪切。然而，这些方法中的每一个具有的问题是，它们造成纳米线的任意断裂，从而导致纳米线长度的不均匀分布。

下面提供的方法1000、1200、1300、1500和1600描述了解决该问题的方法。特别是，方法1000包括使用纳米线的牺牲部分以提供纳米线的更有效的清除。

方法1000始于步骤1010。在步骤1010中，使纳米线的需要部分生长。在一个实施方案中，使用Au胶体使纳米线的需要部分生长。在步骤1020中，使纳米线的牺牲部分生长以具有与需要部分不同的性能。图11说明了根据本发明的一个实施方案的具有纳米线的需要和牺牲部分的纳米线。特

别是，图11显示了下面描述的在衬底1140上生长的纳米线，所述纳米线包含三个部分-牺牲部分1110、需要部分1120和残根1130。

在一个实施方案中，不同的性能可以是因为不同的合金用于纳米线的牺牲和需要部分。例如，牺牲部分可以是SiGe并且需要部分可以是Si。

5 在另一个实施方案中，对于纳米线的牺牲和需要部分，掺杂可以变化。例如，牺牲部分可以是n-掺杂的并且需要部分可以是p-掺杂的。备选地，牺牲部分可以是p-掺杂并且需要部分可以是n-掺杂的。类似地，牺牲部分可以没有掺杂并且需要可以是p-掺杂或n-掺杂的。

在不同合金用于纳米线的需要和牺牲部分的实施方案中，可以使用Au  
10 合金生长纳米线的牺牲部分。当Si纳米线生长并将其获取时，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含SiGe并且需要部分可以包含Si。例如，在该实施方案中，可以在步骤1010中使用Au并且可以在步骤1020中使用AuGe以刺激纳米线生长。

在纳米线的牺牲部分是p-掺杂且该纳米线的需要部分是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。  
15

在步骤1030中，保护纳米线的需要部分。在一个实施例中，可以将光致抗蚀剂涂覆到纳米线的需要部分上以保护纳米线。在备选的实施方案中，不保护纳米线的需要部分。

在步骤1040中，有差别地除去纳米线的牺牲部分。通过使用湿蚀刻剂，  
20 其中对纳米线的牺牲部分中的材料的刻蚀速率明显高于对纳米线的需要部分中的材料的刻蚀速率，可以有差别地除去纳米线的牺牲部分。例如，当需要部分是Si时，可以使用氟化氢过氧化物乙酸(1HF:2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:3CH<sub>3</sub>COOH)除去包含SiGe的牺牲层。当使用这种蚀刻剂时，该蚀刻剂除去SiGe合金并且有效地终止在需要部分的Si表面上。如相关领域技术人员基于  
25 于此的教导可以知道，可以使用其它蚀刻剂。

在备选的实施方案中，其中使用硼NWS作为掺杂剂的纳米线的牺牲部分是p-掺杂并且该纳米线的需要部分是n-掺杂的，蚀刻剂实例可以包括但不限于氢氧化钾(KOH)、氢氧化四甲基铵(TMAH)、乙二胺/邻苯二酚/水(EDP)。例如，当使用Si纳米线时，这些蚀刻剂以相对需要部分的刻蚀速率  
30 率在从27:1至大于500:1的范围内的速率刻蚀纳米线的牺牲部分。如本领域

技术人员可以知道，该范围依赖于具体蚀刻剂和温度。

在步骤1050中，除去在纳米线顶端的残根。典型地，该残根可以是用以引发纳米线生长的催化剂的残留和合需要的副产物。相关领域技术人员可以知道除去的方法。方法1000止于步骤1060。

5 图12是根据本发明的一个实施方案的用于获取纳米线同时监测PN结的方法1200的流程图。方法1200类似于方法1000描述的涉及不同掺杂度的实施方案。然而，在方法1200中，监测在纳米线的牺牲和需要部分之间形成的穿过PN结的漏电流以确定成功刻蚀掉牺牲部分的时间。

方法1200始于步骤1210。在步骤1210中，使纳米线的需要部分生长。  
10 在步骤1220中，使纳米线的牺牲部分生长。使需要部分生长使得对需要部分进行不同于牺牲部分的掺杂。在步骤1230中，保护纳米线的需要部分。在一个实施方案中，可以将光致抗蚀剂涂覆到纳米线的需要部分。在步骤1240中，以类似于方法1000的步骤1040所述的方式，有差别地刻蚀纳米线的牺牲部分。在步骤1250中，监测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同时进行。在步骤1260中，  
15 当漏电流突然增加，从而表明已成功刻蚀掉牺牲部分时，停止刻蚀。方法1200止于步骤1270。

图13是根据本发明的一个实施方案，在纳米线生长衬底上使用牺牲金属层获取纳米线的方法1300的流程图。图14说明了例如纳米线的生长，如  
20 在牺牲金属层1430上的纳米线1410的生长。将牺牲金属层1430在氧化硅层之上成层。

方法1300始于步骤1310。在步骤1310中，选择纳米线生长衬底。在步骤1320中，将氧化层或氮化层如氧化硅层1320置于纳米线生长衬底上。在步骤1330中，将金属层如金属层1430置于氮化层或氧化层上。所述金属层  
25 可以包括但不限于Au、Al、Ti、或Cr。

在步骤1340中，如相关领域技术人员基于在此的教导可以知道，使纳米线生长在金属层的表面上。在步骤1350中，除去金属层。在一个实施方案中，使用除去金属层但不影响纳米线的金属蚀刻剂。在步骤1360中，除去氮化层或氧化层。类似于除去金属层的情况，使用在不影响纳米线的情况  
30 下除去氮化层或氧化层的蚀刻剂。通过除去该层，纳米线得到释放并且

可以获取。方法1300止于步骤1370。

图15是根据本发明的一个实施方案，当使用非Si衬底使Si纳米线生长时用于获取Si纳米线的方法1500的流程图。方法1500始于步骤1505。在步骤1505中，选择非Si衬底。可以用作非Si衬底的材料实例包括高温金属、Ge和石英。在步骤1510中使Si纳米线在非Si衬底上生长。在步骤1520中保护Si纳米线。在一个实施方案中，使用光致抗蚀剂涂覆Si纳米线。在备选5 的实施方案中不保护Si纳米线。在步骤1530中，将非Si衬底进行选择性湿法刻蚀以释放Si纳米线。方法1500止于步骤1540。

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衬底时，获取具有一个取向的纳米线的方法1600的流程图。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衬底1710上生长的具有一个取向的纳米线1720的图。图17显示了纳米线生长衬底1710的部分1730，该部分将被刻蚀掉以释放纳米线1720。在一个实施方案中，纳米线1720可以是Si，其具有取向的原子使得米勒指数为<111>。纳米线生长衬底还可以是具有取向的原子使得米勒指数为<100>的Si。在备选的实施方案中，在纳米线1710中的Si原子可以具有<111>的米勒指数，并且在Si 15 纳米线生长衬底中的Si原子的米勒指数可以是<110>。

方法1600始于步骤1610。在步骤1610中选择具有第一取向的纳米线生长衬底。例如，可以使用具有<100>或<110>取向的纳米线生长衬底1710。在步骤1620中使纳米线在所述纳米线生长衬底上生长。在步骤1620中长成的纳米线具有与纳米线生长衬底的取向不同的取向。例如，可以长出具有<111>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，将光致抗蚀剂涂覆到纳米线如纳米线1720上。在步骤1640中有差别地刻蚀纳米线生长衬底以释放纳米线。例如，在一个实施方案中，可以使用包括 25 但不限于KOH或TMAH的湿蚀刻剂有差别地刻蚀纳米线生长衬底1610。方法1600止于步骤1650。

在本发明的另一个实施方案中，获取纳米线的方法包括：使纳米线的需要部分生长；使纳米线的牺牲部分生长，所述牺牲部分具有不同于纳米线的需要部分的性能；有差别地除去纳米线的牺牲部分；和从纳米线的需要部分除去生长残根。该方法还可以包括保护纳米线的需要部分。在该方法 30

中，可以使用例如Au合金如AuGe或AuSiGe生长纳米线的牺牲部分。在该方法中，纳米线的牺牲部分可以包含SiGe并且需要部分可以包含Si。在该实施方案中，有差别地除去纳米线的牺牲部分还可以包括使用湿蚀刻剂选择性地用化学方法刻蚀以除去纳米线的牺牲部分。在一个实施方案中，湿蚀刻剂可以是氟化氢过氧化物乙酸(1HF:2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:3 CH<sub>3</sub>OOH)。

在本发明的另一个实施方案中，获取纳米线的方法包括：使n-或p-掺杂的纳米线的牺牲部分生长；使纳米线的需要部分生长，所述需要部分没有掺杂或与纳米线的牺牲部分掺杂相反，由此在纳米线中，在纳米线的牺牲部分和纳米线的需要部分之间的接合处形成PN结；有差别地刻蚀纳米线的牺牲部分；监测在PN结的漏电流，所述PN结在纳米线的牺牲部分和纳米线的需要部分之间；和当发生穿过PN结的漏电流的突然增加时停止刻蚀。

在本发明的一个实施方案中，用于获取纳米线的方法包括：建立纳米线生长衬底；在纳米线生长衬底上形成氮化层或氧化层；在氧化层或氮化层之上形成金属层；使纳米线生长；除去金属层；和除去氧化层或氮化层以释放纳米线。在该方法中，可以使用Au、Al、Ti或Cr形成金属层。在该方法中使用不刻蚀纳米线的金属蚀刻剂。在该方法中，当除去氧化层或氮化层时使用不刻蚀纳米线的蚀刻剂。

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：建立第二材料的衬底；在第二材料的衬底上形成第一材料的纳米线；保护第一材料的纳米线；和选择性湿法刻蚀第二材料的衬底以移走第一材料的纳米线。在该方法中，第一材料可以是Si并且第二材料可以是高温金属。在该方法中第二材料可以是镓。在该方法中纳米线可以是Si，并且在生长引发时形成SiGe残根以在刻蚀之后控制纳米线的长度。在该方法中第二材料可以是石英。

在本发明的一个实施方案中，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衬底；使具有第一取向的第一材料的纳米线在具有第二取向的第二材料的衬底上生长；保护具有第一取向的第一材料的纳米线；和基于取向选择性地湿法刻蚀具有第二取向的第二材料的衬底以释放具有第一取向的第一材料的纳米线。在该方法中第一材料可以是Si并且第二材料可以是Si，第一晶体取向是<111>并且第二取向

是<100>。在该方法中，选择性湿法刻蚀具有第二取向的第二材料的衬底包括使用氢氧化钾(KOH)或氢氧化四甲基铵(TMAH)。

使用Teflon类涂覆表面将纳米线从第一衬底转移到第二衬底的方法

5 图18是根据本发明的一个实施方案的用于将纳米线从第一衬底转移到第二衬底的方法1800的流程图。在描述方法1800的过程中可以参考图20A和20B。图20A是根据本发明的一个实施方案，具有纳米线2020的第一衬底2010和具有不粘涂层2030的转移衬底2040的图。图20B是根据本发明的一个实施方案，器件衬底2050和用于转移纳米线2020的具有不粘涂层  
10 2030的转移衬底2040的图。器件衬底2050包含纳米线将位于该处的纳米线放置区域如纳米线放置区域2060。在其它实施方案中，可以在器件衬底2050的整个上面放置纳米线。

参考图18，方法1800始于步骤1810。在步骤1810中，使用不粘涂层如TEFLON涂覆转移表面。例如，使用不粘涂层2030涂覆转移表面2040。在  
15 其它实施方案中，可以使用具有不粘表面的TEFLON类。

在步骤1820中，将具有不粘涂层的转移表面压在附于第一衬底上的纳米线上。施加足够压力以将纳米线附到不粘涂层上并且从第一衬底上将其移走。例如，可以将具有不粘涂层2030的转移表面2040压纳米线生长衬底2010上以移走纳米线2020。

20 在步骤1830中将转移表面定位于第二衬底上方。例如，参考图20B，具有包含纳米线2020的不粘涂层2030的转移衬底2040位于器件衬底2050上方。在步骤1840中，将压力施加到转移表面的背面上以释放纳米线。在一个实施方案中，将压力均匀地施加到转移表面如转移衬底2040的背面上。在另一个实施方案中，可以以与将要在第二衬底上放置纳米线的区域  
25 相匹配的图案方式施加压力。例如，可以将压力施加到仅仅在纳米线放置区域2060上方的转移衬底2040的背面上以释放纳米线，然后可以将纳米线定位于这些区域内。方法1800止于步骤1850。

图19是根据本发明的一个实施方案，用于将纳米线从具有形成图案的涂层的第一衬底转移到第二衬底的方法1900的流程图。方法1900与方法  
30 1800类似，不同之处在于将不粘涂层只涂覆到转移衬底上的某些区域，该

区域对应将要转移纳米线的第二衬底上的纳米线放置区域。

方法1900始于步骤1910。在步骤1910中，使用不粘涂层如TEFLON或TEFLON类材料将转移表面形成图案。如上所述，图案式区域可对应将要沉积纳米线的第二衬底上的纳米线放置区域。

5 在步骤1920中，将转移表面压在附于纳米线生长衬底上的纳米线上。在步骤1930中，将转移表面定位于第二衬底上方。在步骤1940中，将压力均匀地施加到转移表面的背面以释放纳米线。在备选的实施方法中，可以只将压力施加到转移表面的形成图案的区域上。方法1900止于步骤1950。

#### 10 使用热压技术将纳米线从第一衬底转移到第二衬底的方法

在另一个实施方法中，本发明提供用于将纳米线从生长衬底转移到转移衬底的方法。例如，这些实施方法用于将纳米线转移到适宜为柔性聚合物材料的转移衬底上。如通篇所指出，希望纳米线处理生成基本上取向的、分开的纳米线，随后可将其进一步处理以作为电子器件使用。在该实施方法中，可以使纳米线在转移过程中各自取向或者可以使纳米线在转移之前取向，然后作为整体转移以使器件处理更容易。

图21是根据本发明的一个实施方法的探针纳米线转移方案的图示。在图21说明的一个实施方法中，本发明提供例如，如转移方案2100中所示，使用通过探针2108施加的压力将纳米线从生长衬底2102转移到第二衬底2106的方法。可以使用本领域中已知的任何适宜方法，包括在此处所述的那些，使纳米线生长。如图21所示，纳米线2104生长在衬底2102上。除衬底2102以外，用于纳米线生长的装置还可以在衬底2102和纳米线2104之间包含可去层或者附加的隔离层。通过使用探针2108施加压力，将纳米线2104从衬底2102的表面转移到转移衬底2106上。在本发明的实践中可以使用任何转移衬底。适宜地，转移衬底2106可以是柔性聚合物片或聚合物膜如聚对苯二甲酸乙二醇(PET)膜。可用作转移衬底2106的另外的聚合物包括但不限于热塑性塑料如聚乙烯、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。转移衬底2106的柔韧性可以在有点硬但是可变形的材料和高延展性材料之间变化。将纳米线转移到转移衬底所需的热量(见下文)和压力的大小依赖于转移彻底的选择。例如，如果选择延



展性转移衬底，可以只需要适中的热量以使转移衬底表面变粘。然而，如果选择更硬的转移衬底，则可能需要更高的热量以不但使转移表面变粘，而且允许它是可充分延展的，使其可以变形并且使衬底和纳米线在需要的区域接触。

5 尽管可以使用任何适宜的形状，但是探针2108在探针头2110的直径应该适宜为毫米级至厘米级，并且通常可以具有圆锥形或针状的形状。探针2108和探针头2110可以由可承受施加压力(和在需要时的热量)的任何适宜的材料，包括聚合物、塑料和金属制成。在某些实施方案中，在探针头2110施加的压力足以将纳米线2104从衬底2102转移到转移衬底2106上。在其它  
10 实施方案中，可以将粘合剂涂覆到转移衬底2106的表面上使得在通过探针2108施加压力之后，纳米线2104可以粘附到转移衬底2106上并且保持粘附。可以用以涂覆转移衬底的适宜的粘合剂包括但不限于聚酰亚胺、环氧化物和其它聚合物粘合剂。

在另外的实施方案中，可以将探针2108和探针头2110加热使得转移衬  
15 底2106的表面可以稍微熔融，从而变粘或粘稠以产生类似粘合剂的作用。在这些实施方案中，探针2108和探针头2110适宜由可以承受施加的热量的金属制成。加热探针2108所需的温度依赖于转移衬底2106变粘或粘稠的温度，但是不应高到使转移衬底2106过度变形或者在施加的压力下流动。适宜地，根据选择作为转移衬底2106的材料，该温度可以是约40°C至100°C。  
20 适宜地，当使用PET作为转移衬底时，使用的温度可以是约60°C。施加到探针2108和探针头2110上的压力的大小主要依赖于转移衬底2106的柔韧性和稳定性。压力应该是这样的，即，使衬底与纳米线2104只在需要纳米线转移的区域接触。在适宜的实施方案中，施加到探针2108和探针头2110上的压力可以是约几十磅/平方英寸(psi)。

25 将压力施加到纳米线2104上，结合加热的探针头2110，允许将纳米线2106从衬底2102转移到转移衬底2106上并且当降低压力和/或热量时保持在那里。使用本发明的方法，通过在一根纳米线或一组纳米线之上施加热量和/或压力使得这些纳米线转移到转移衬底2106上，而也许以另一个方向取向的另外的纳米线没有被接触并且不转移，可将纳米线单独排列在转移  
30 衬底2106上。在使用加热探针的实施方案中，当转移衬底冷却时，纳米线

可以保持粘贴在转移衬底上和/或埋入转移衬底中。在粘合剂涂覆转移衬底的表面的实施方案中，在除去探针2108施加的压力时，通过纳米线和粘合剂之间的粘附，纳米线可以保持粘贴在转移衬底上。

在本发明的其它实施方案中，可以加热衬底2102，而不加热探针2108和探针头2110，或者除加热探针2108和探针头2110以外，还可以加热衬底2102。在这些实施方案中，衬底2102可以充当转移方案2100的热产生部分，并且通过探针2108施加的压力允许转移衬底2106的导热，使得可以转移纳米线2104并且保持其粘贴到转移衬底2106上。

可以使用本发明的方法将纳米线转移到转移衬底2106的选择区域。仅将纳米线转移到在转移衬底2106和纳米线2104之间进行接触的区域。本发明的这些实施方案在此称为纳米线转移的“轻敲”方法。在这些实施方案中，可以在转移衬底周围移动探针头，“轻敲”下面的纳米线以促进从衬底2102转移到转移衬底2106上。在其它实施方案中，可以将探针保持不动并且衬底和转移衬底在其下面移动以控制纳米线转移发生的地点和纳米线在转移衬底上的取向。如上所述，在这些实施方案中，可以加热衬底2102和探针2108/探针头2110中的任一个或两个。通过使用在此所述的这些方法(例如LB、电场、外延生长、水平生长等)选择性转移已经在衬底2102上取向的线，本发明的这些实施方案可使纳米线直接在转移衬底2106上取向，或者还可以通过以下方法实现线在转移衬底2106上的取向：转移单根线或分组线并且在将其转移时定位(旋转)转移衬底2106以使所述线在转移衬底上取向。

图22是根据本发明的一个实施方案的整体纳米线转移的图示。在本发明的其它实施方案中，如图22中所说明，通过采用例如具有大面积的压缩器件2202或者真空，在衬底的较大区域上施加基本上均匀的压力，可以实现从衬底2102到转移衬底2106的纳米线转移。如在此所用，基本上均匀的压力表示施加到大于转移衬底2106总面积的约50%上的压力相同。适宜地，转移衬底2106总面积的约90-100%可以具有施加到上面的相同压力。在某些这样的实施方案中，转移衬底2106的表面可以包含粘合剂层使得与粘合剂层接触的纳米线可以粘贴并且保持粘贴。在本发明的其它实施方案中，可以加热衬底2102，从而将转移衬底2106传导加热，帮助将纳米线2104转

移到刚发粘或粘稠的转移衬底2106上。在这些实施方案中，发生从衬底2102到转移衬底2106的纳米线2104的整体转移，并且将纳米线的基本部分转移到转移衬底上。

5 在需要纳米线的整体转移的本发明的实施方案中，通过使用真空可以在衬底2102和转移衬底2106之间施加压力。在这些实施方案中，可以在转移衬底2106和衬底2102之间产生真空使得在整个转移衬底2106上具有基本上均匀的压力，从而允许在转移衬底2106和衬底2102之间基本上所有的接触点的纳米线转移。适宜的真空压力可以由本领域技术人员容易地确定，并且通常应该在几十psi，适宜在约40psi至约100psi的范围内。

10 在使用这种整体转移技术的本发明的实施方案中，在转移到转移衬底2106之前，首先可以将纳米线2104预排列在衬底2102上。可以使用任何适宜的纳米线排列方法。在某些实施方案中，可以使用电场(e-场)排列将纳米线预排列在衬底2102上。图23A-C说明了e-场排列的纳米线的转移。图23A说明了在转移之前纳米线的e-场排列。图23B说明了在整体转移之后保留在衬底2102上的纳米线2104。图23C说明了转移到转移衬底2106上的纳米线。上述整体转移技术和探针技术的一个另外的优点是，在将生长在其表面上的纳米线转移到转移衬底上之后，可以将衬底2102重复用于纳米线生长和转移。

20 在本发明的任一个实施方案中使用的转移衬底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接触。例如，如在此所述，可以将源极、漏极和栅极电极加到转移衬底2106上，然后使用在此所述的探针转移方法2100或者整体转移方法2200将纳米线转移到转移衬底2106的特定区域。在使用整体转移方法的实施方案中，可以在转移之前适宜地排列线使得可以直接在转移衬底上组装器件。

25

本发明的纳米线在示例性器件和应用中的使用

许多电子器件和系统可以将通过本发明的方法制备的纳米线薄膜与半导体或其它类型的器件结合。为了说明性目的而非限制，在下面或别处描述了本发明的一些应用实例。在此描述的应用可以包括排列或非排列的  
30 纳米线的薄膜，并且可以包含纳米线复合材料或非复合材料的薄膜。

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形成整体。可以在大的衬底上形成半导体器件,随后将该衬底分成或切成更小的衬底。此外,在大的衬底(即,基本上大于常规半导体晶片的衬底)上,可以将在其上形成的半导体器件互相连接。

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衬底。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。

通过本发明的方法制备的纳米线还可适用于数字和类似的电路应用。特别是,通过本发明的方法制备的纳米线可用于需要在大面积衬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类似电路中实施。

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,使用明显导电的衬底提高特定光电器件的光电性能。例如,这种明显导电的衬底可以用作氧化锡铟(ITO)等的柔性、大面积替代者。衬底可以涂覆有如下纳米线的薄膜,所述纳米线形成以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上形成的光电器件的活性材料取齐的HOMO或LUMO带。明显导电的导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带取齐的HOMO并且另一种具有与光电材料的LUMO带取齐的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,可以少量掺杂纳米线以降低纳米线薄膜的电阻,同时使衬底保持大部分不吸收。

因此,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。

5

### 结论

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方案。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。

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。

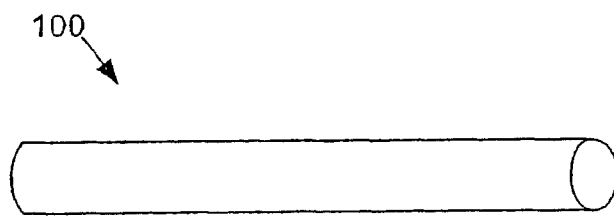


图 1A

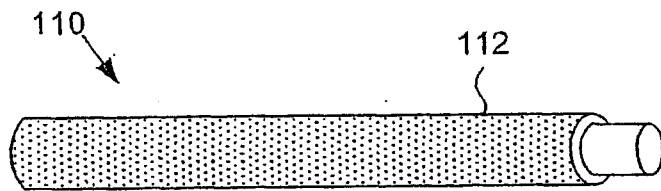


图 1B

**200**

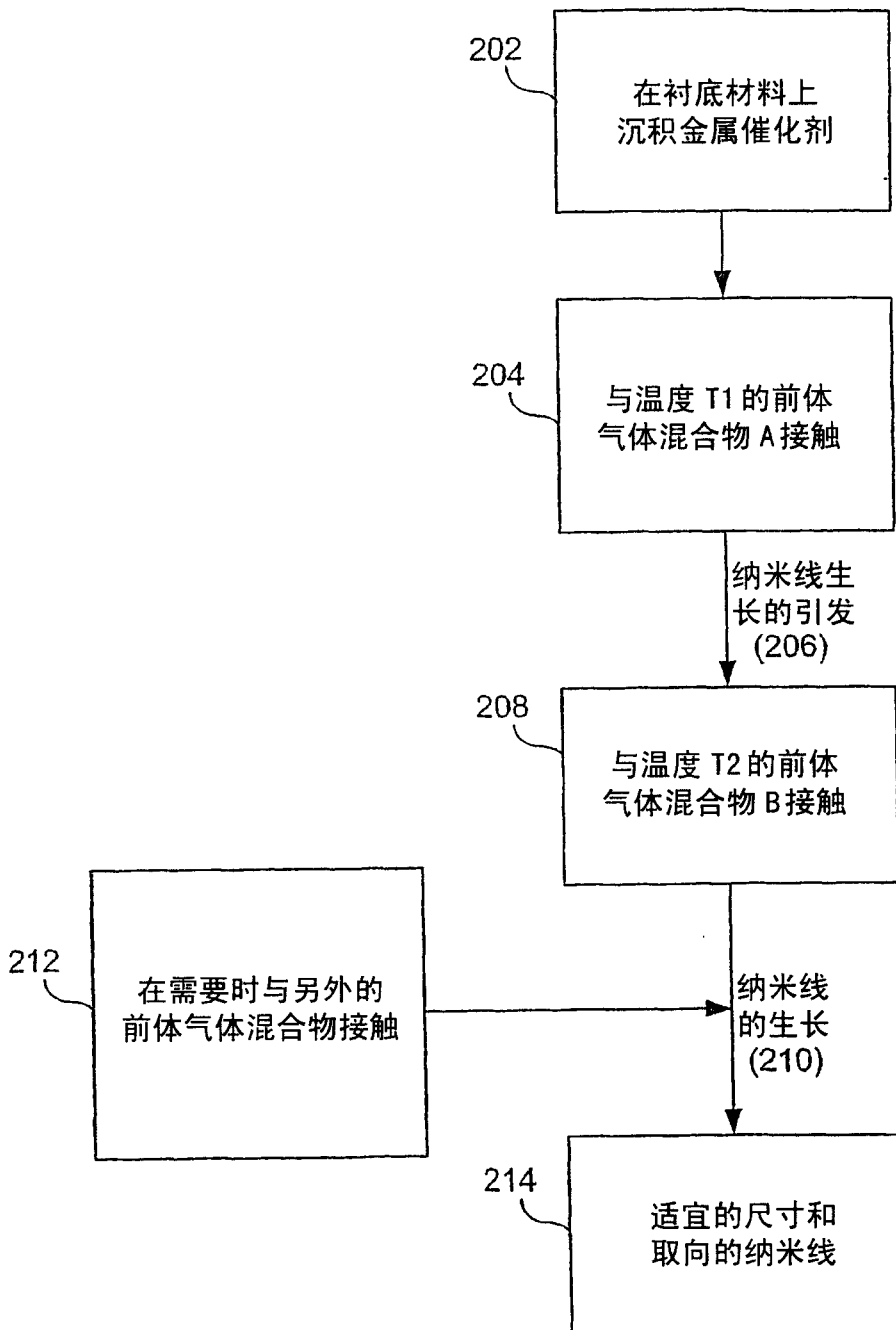


图 2

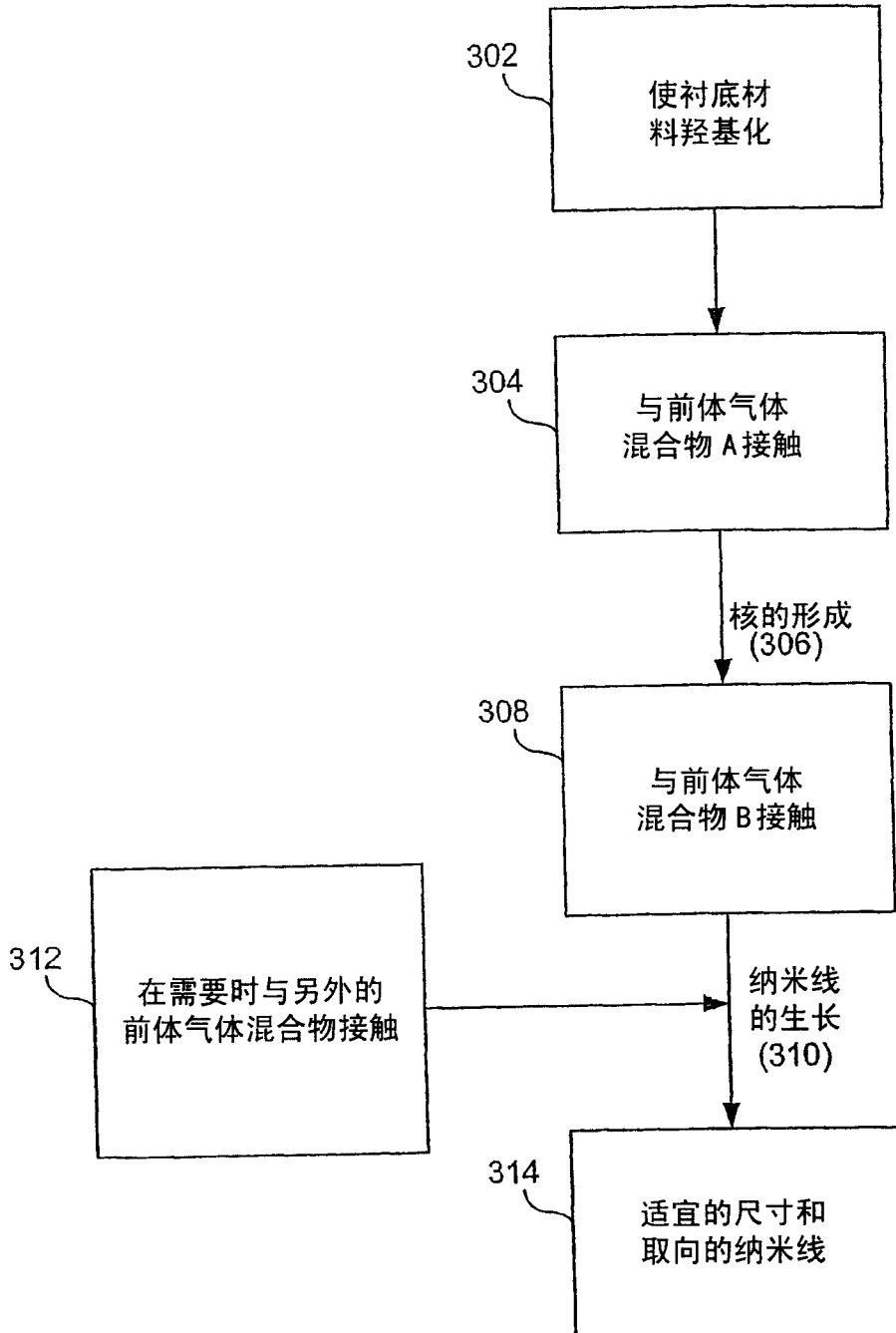


图 3



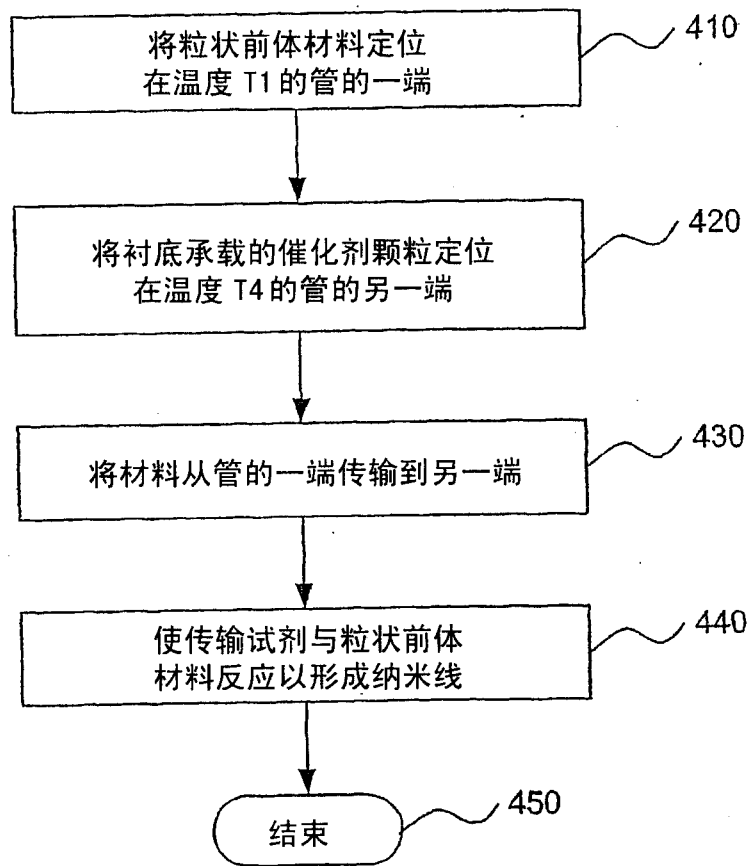


图 4

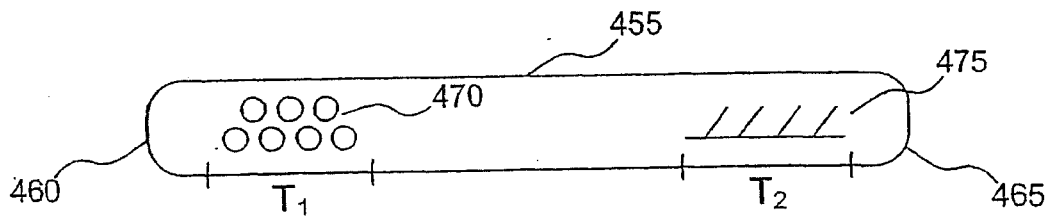


图 4A

500

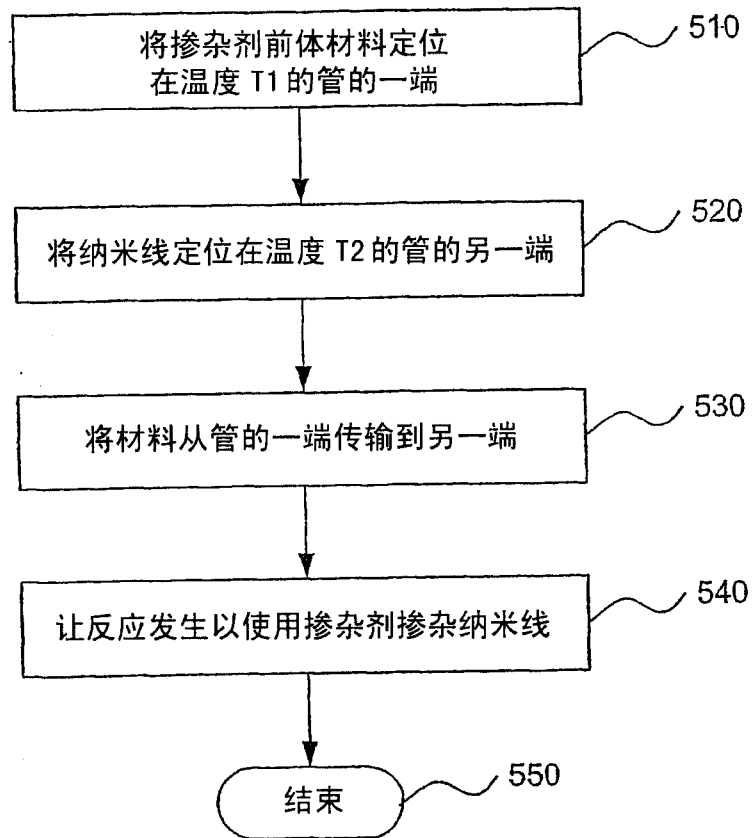


图 5

600

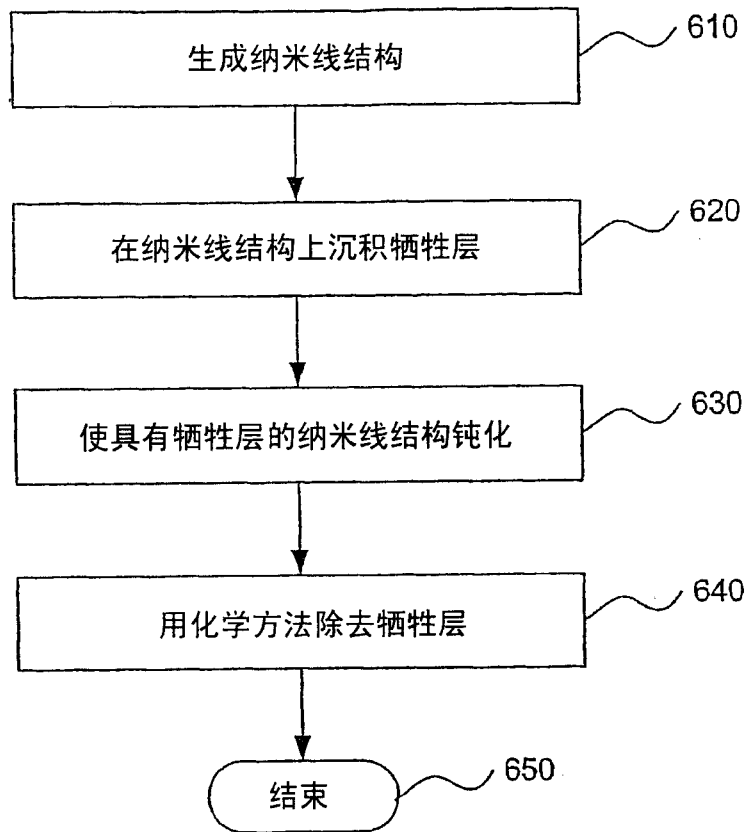


图 6

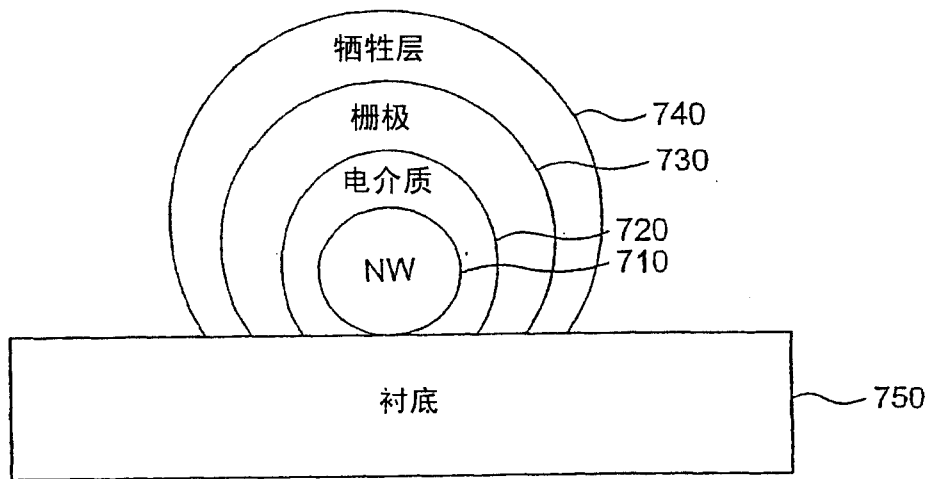


图 7

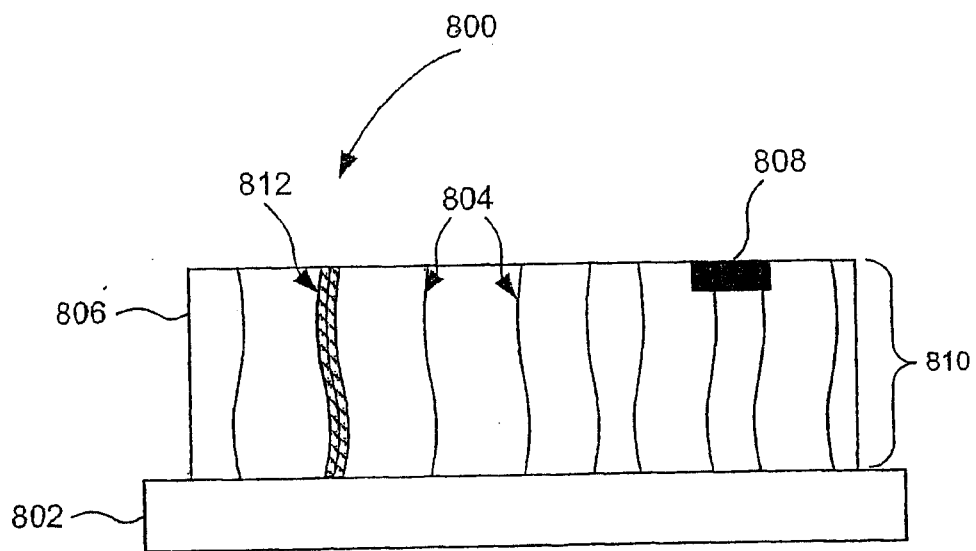


图 8

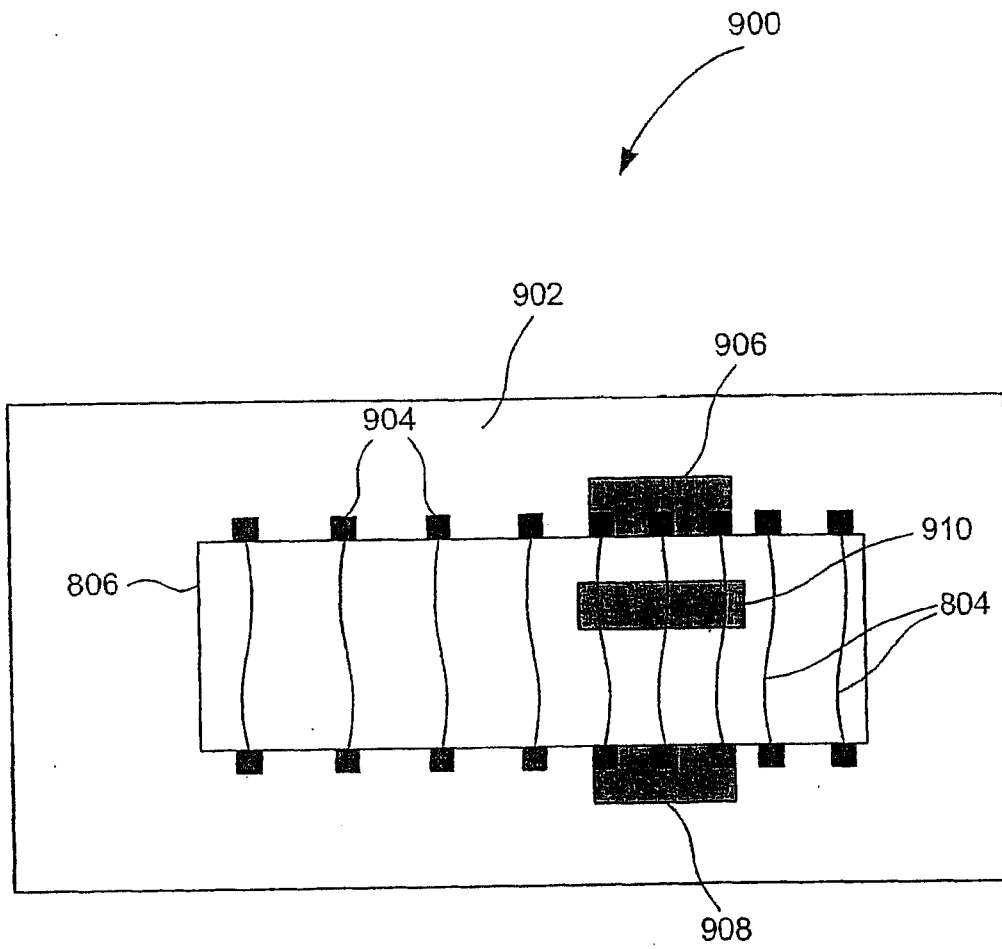


图 9

1000

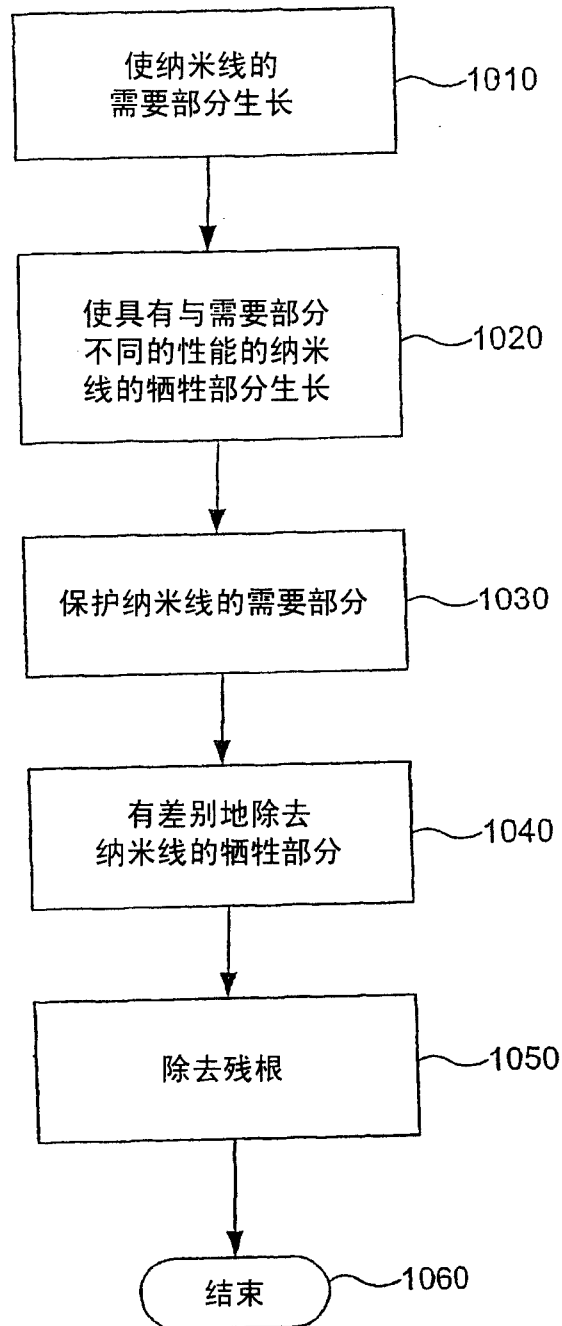


图 10



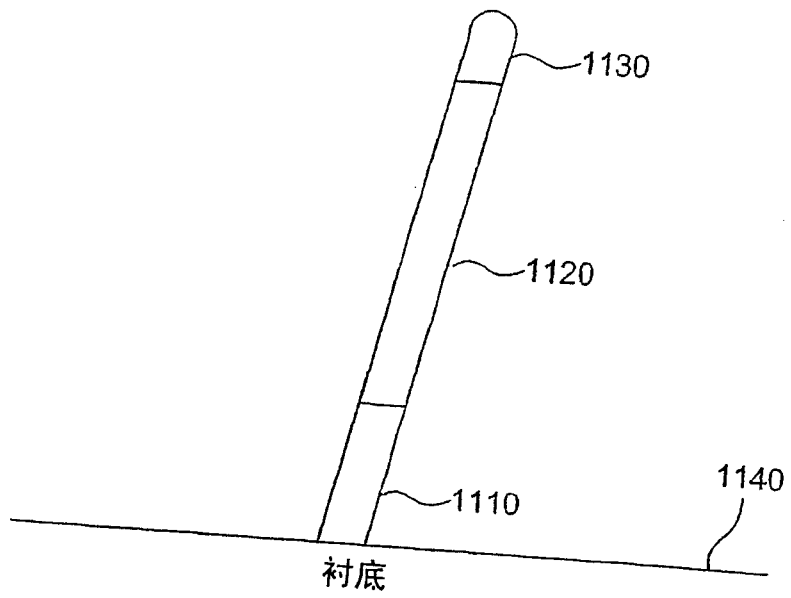


图 11

1200

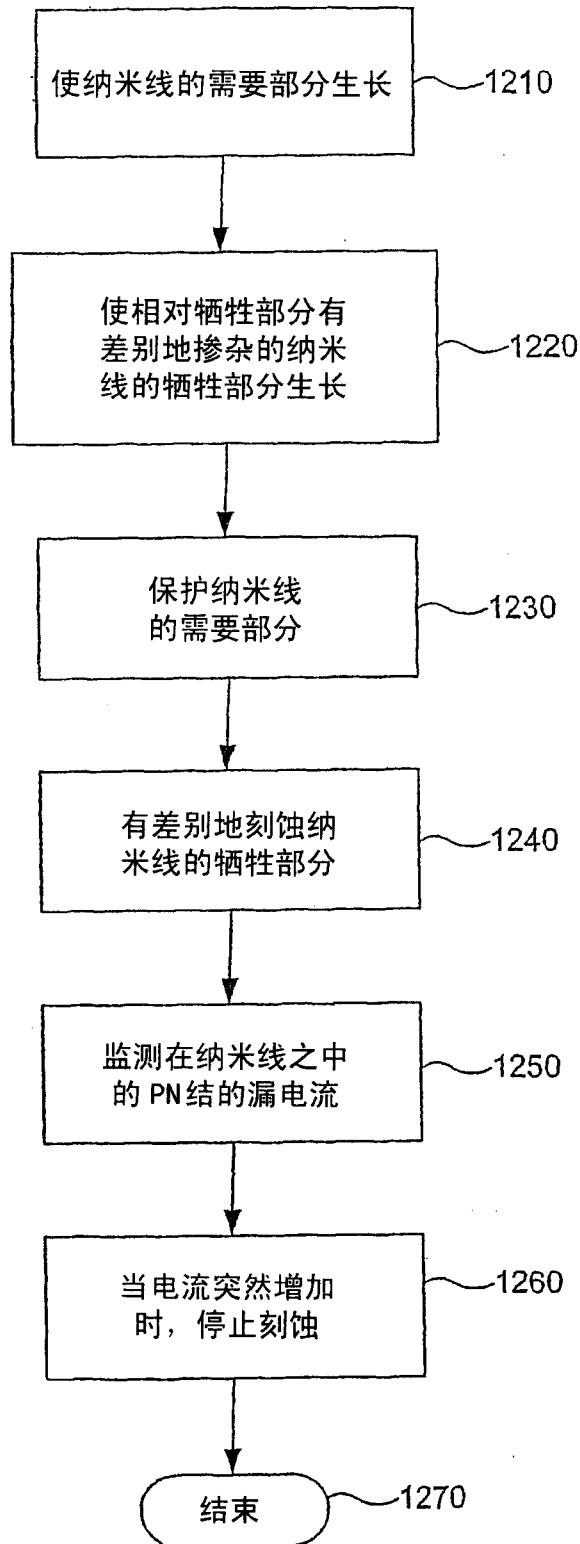


图 12

**1300**

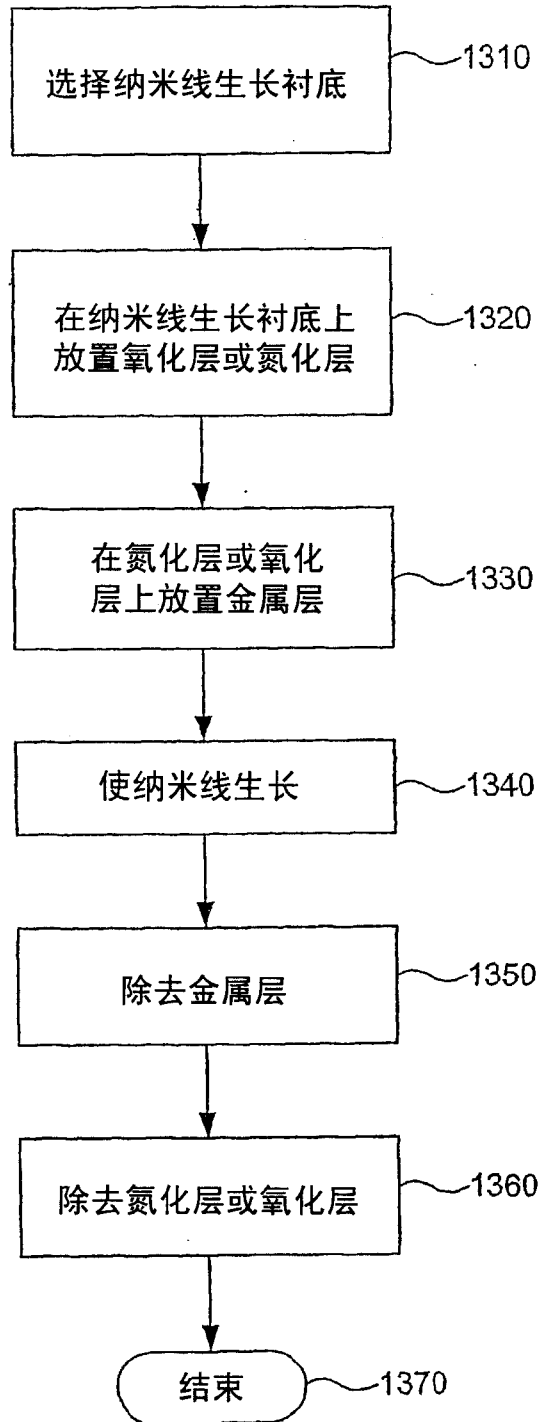


图 13

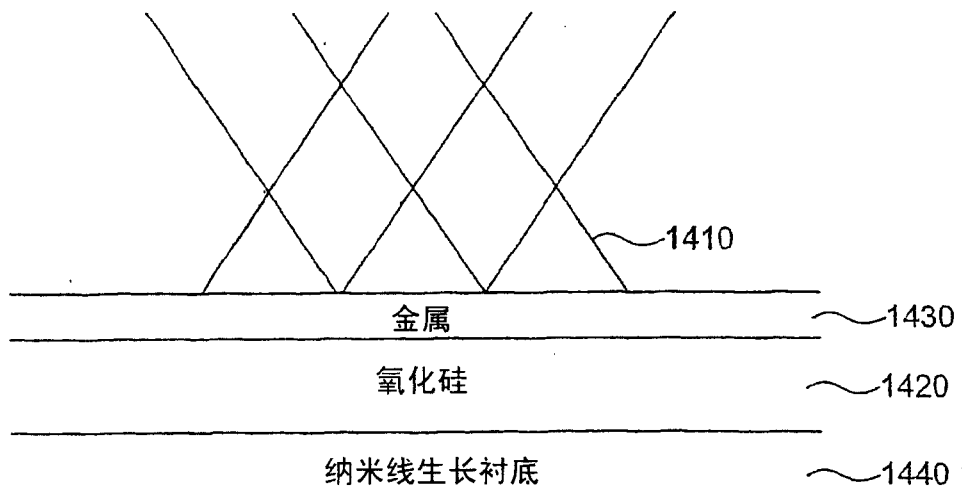


图 14

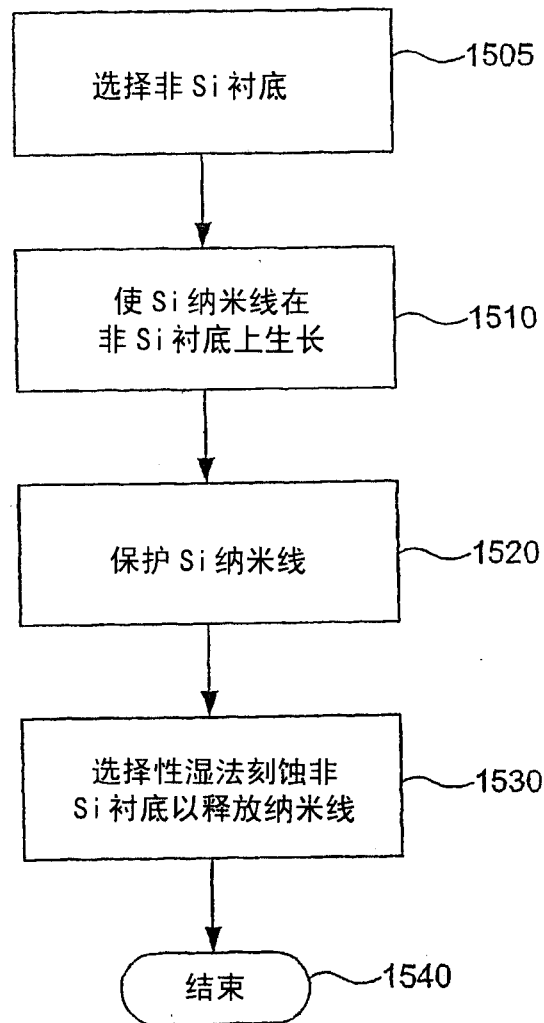


图 15

1600

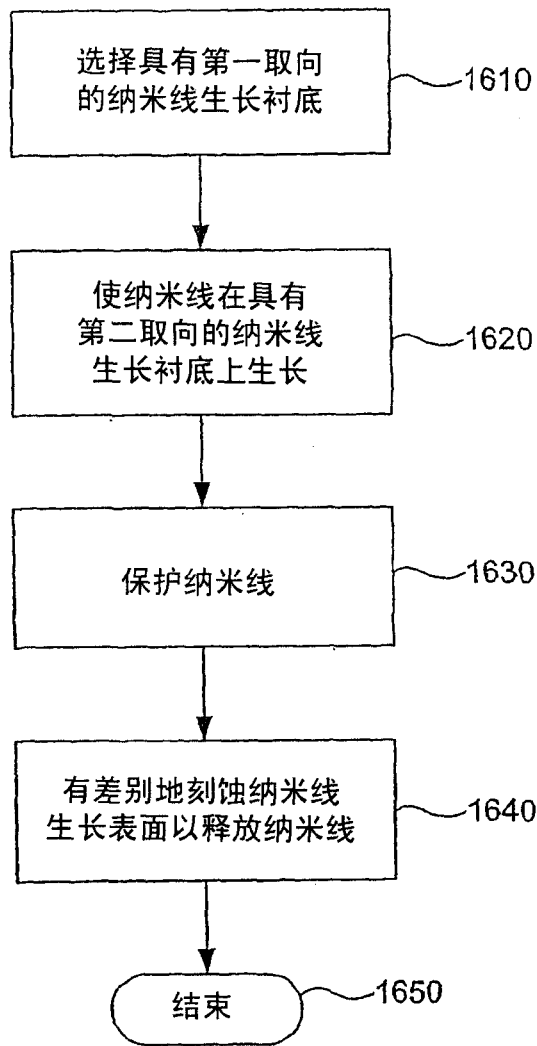


图 16

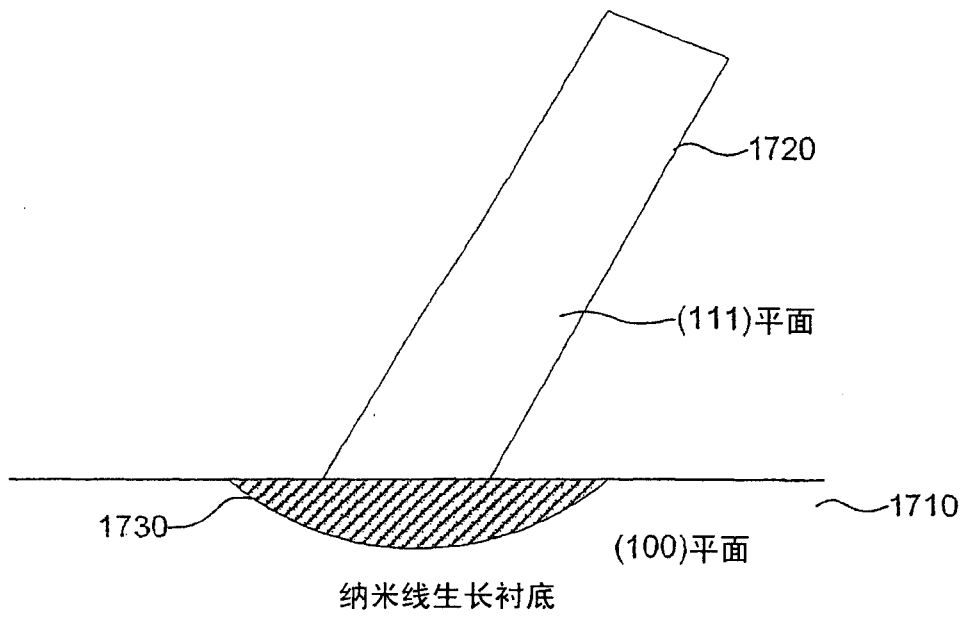


图 17

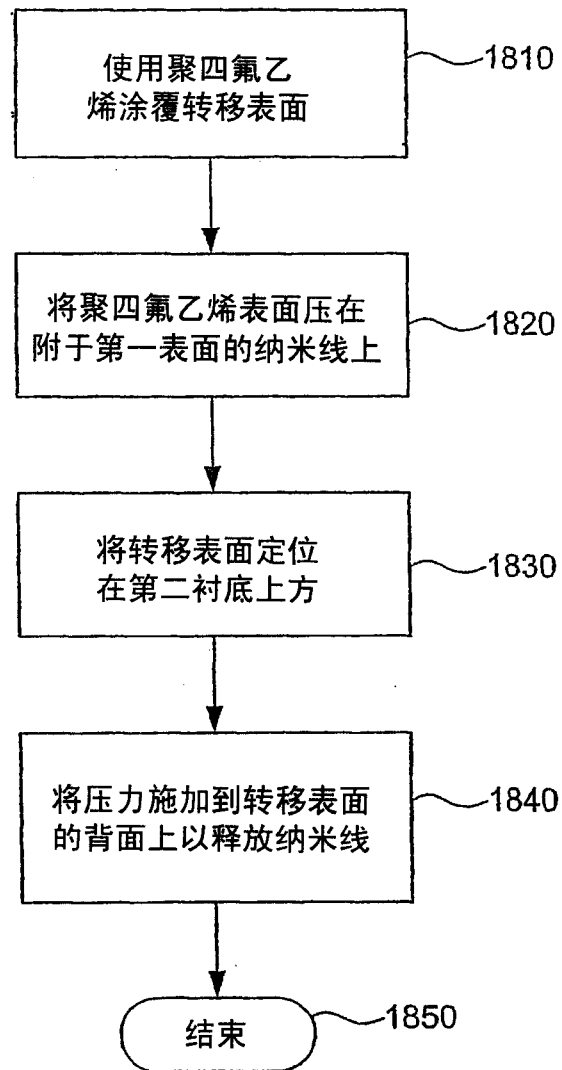


图 18



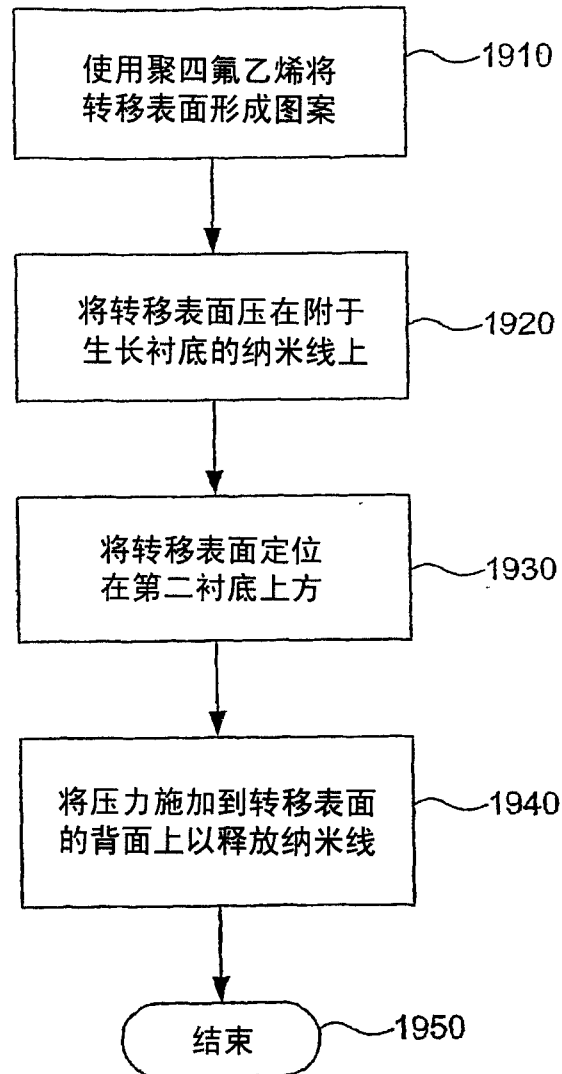


图 19

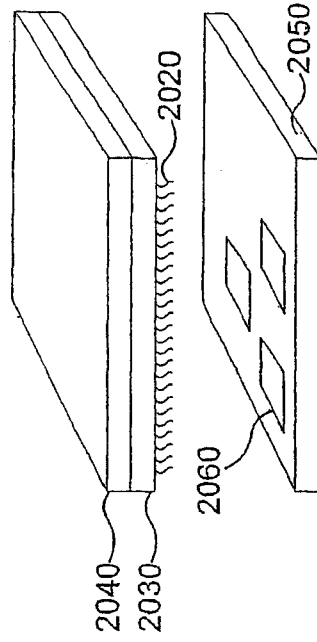


图 20A

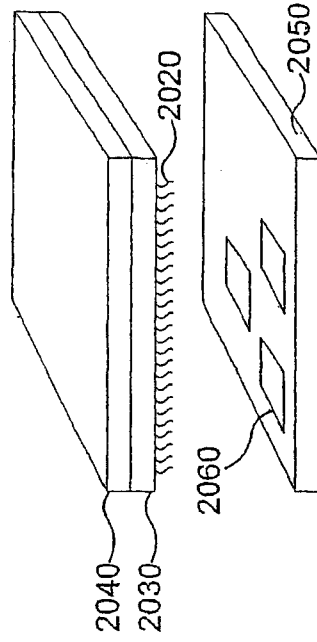


图 20B

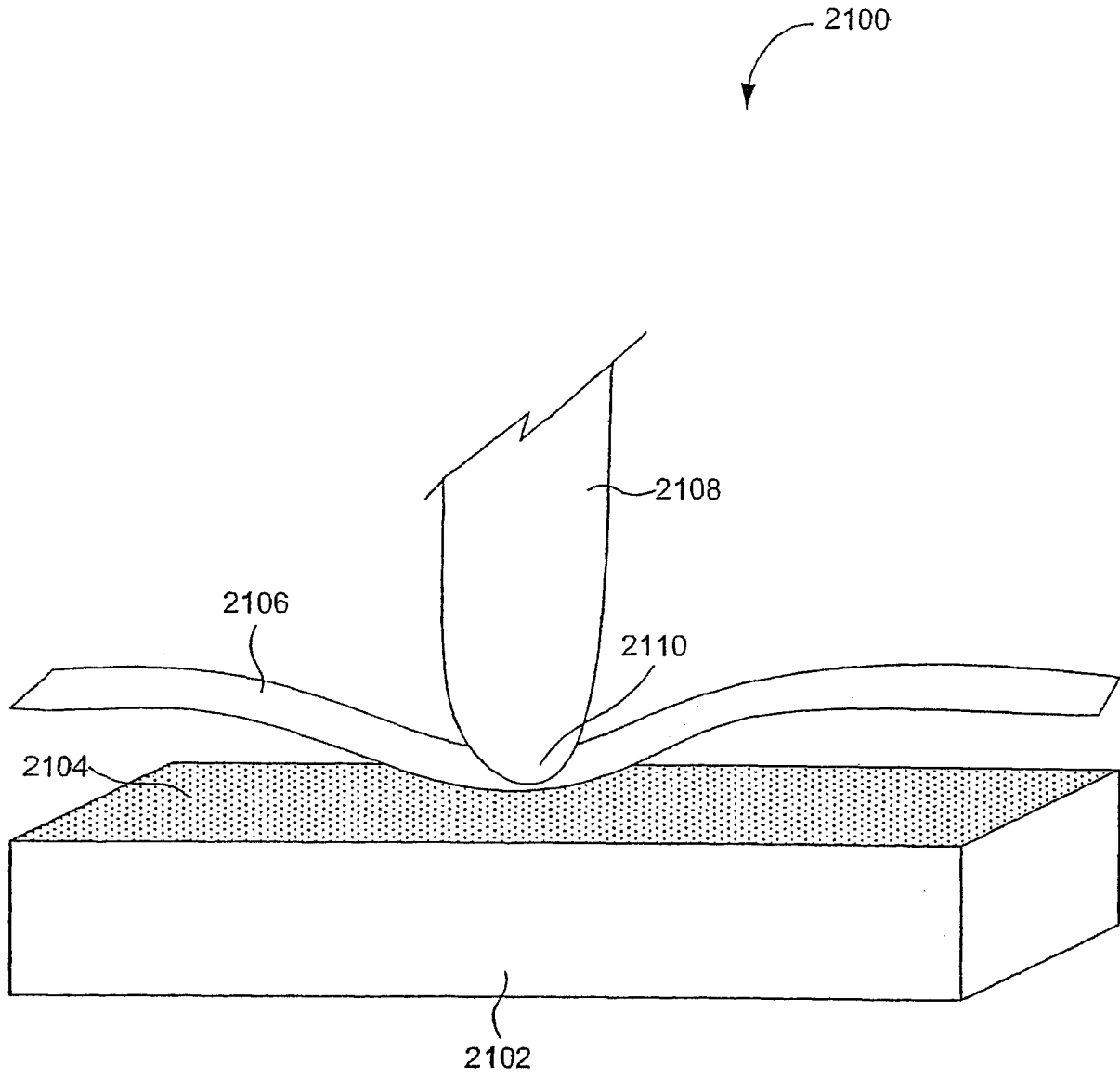


图 21

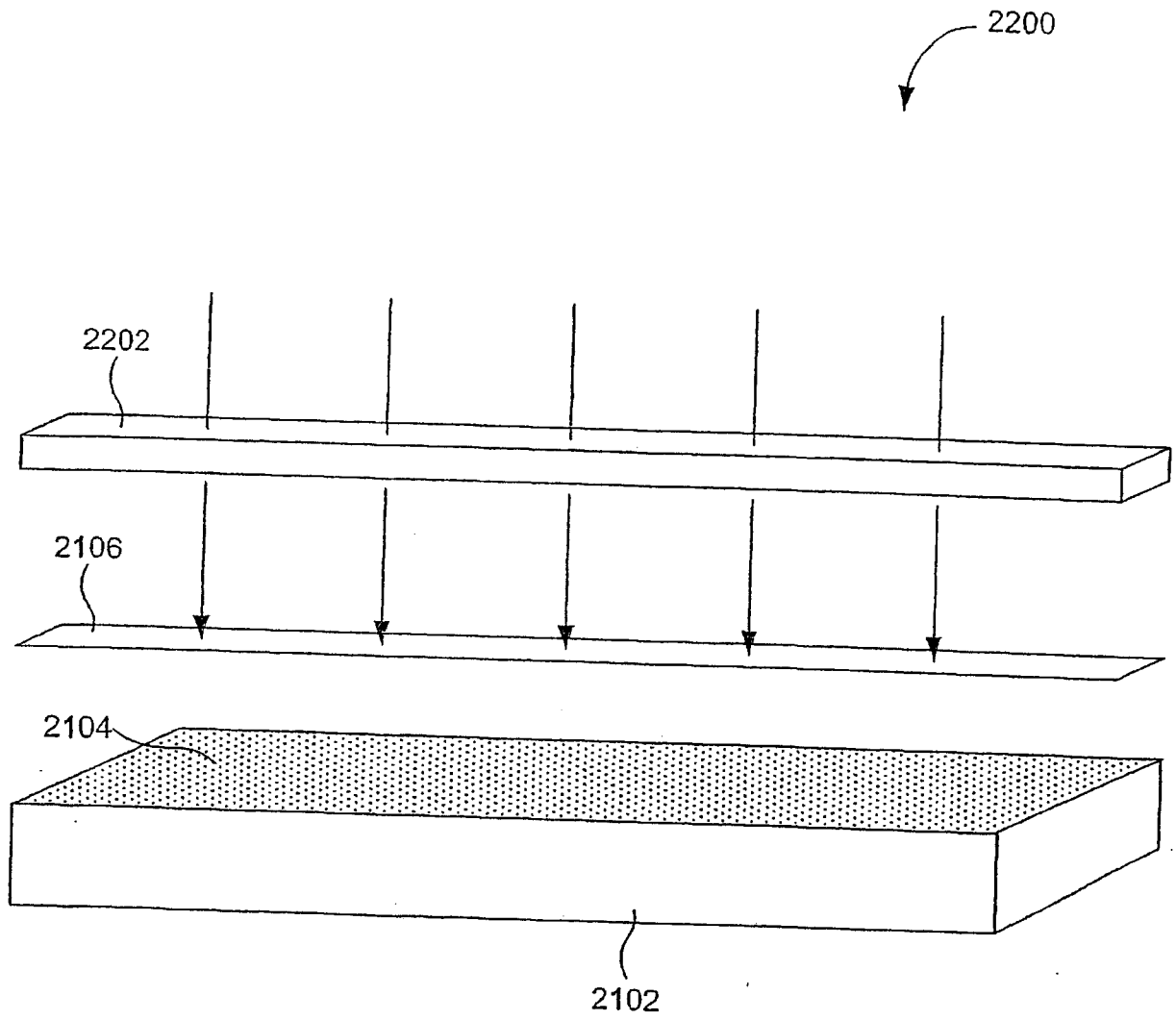
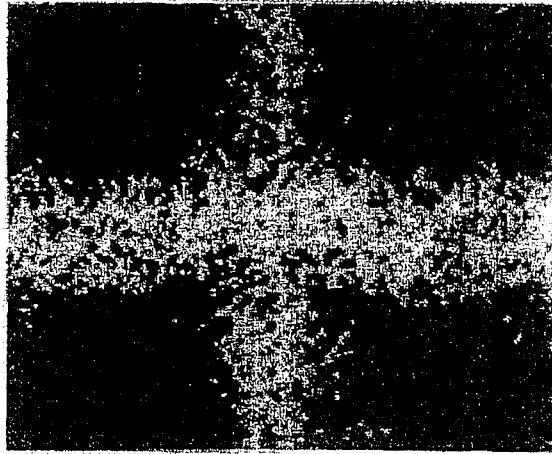
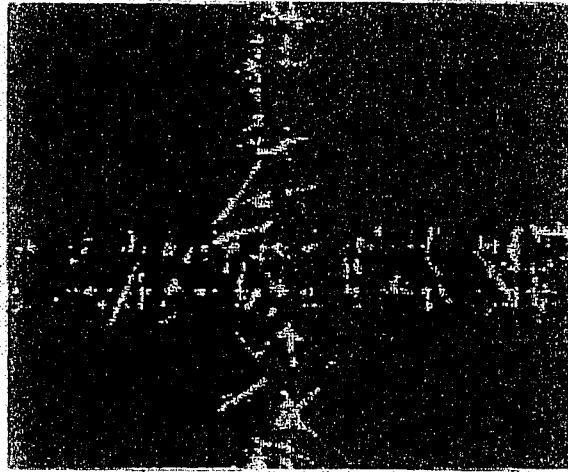


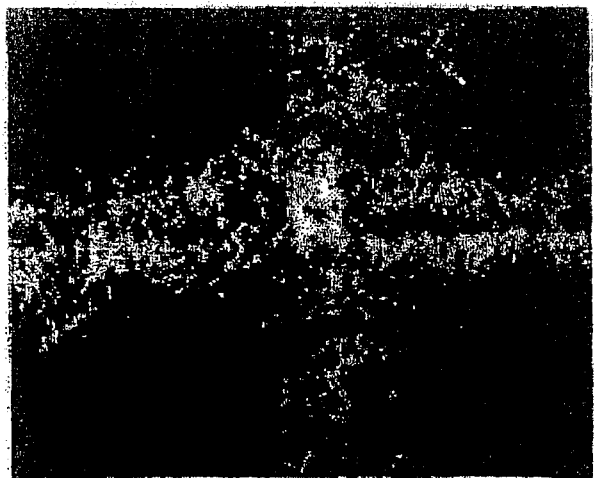
图 22



A



B



C

图 23