

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37184

(P2010-37184A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 33/00 (2006.01)	C O 1 B 33/00	4 G O 7 2
B 8 2 B 1/00 (2006.01)	B 8 2 B 1/00	5 F O 4 1
B 8 2 B 3/00 (2006.01)	B 8 2 B 3/00	5 F O 4 9
H O 1 L 29/06 (2006.01)	H O 1 L 29/06 6 O 1 N	5 F O 5 1
H O 1 L 33/34 (2010.01)	H O 1 L 29/06 6 O 1 D	5 F 1 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-89485 (P2009-89485)
 (22) 出願日 平成21年4月1日(2009.4.1)
 (31) 優先権主張番号 10-2008-0076325
 (32) 優先日 平成20年8月5日(2008.8.5)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 SAMSUNG ELECTRONICS
 CO., LTD.
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416
 416, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si,
 Gyeonggi-do 442-742
 (KR)

(74) 代理人 110000671

八田国際特許業務法人

(72) 発明者 李 銀 京
 大韓民国443-798京畿道水原市靈通
 区梅灘3洞 宇南ファーストビルアパート
 202棟502号

最終頁に続く

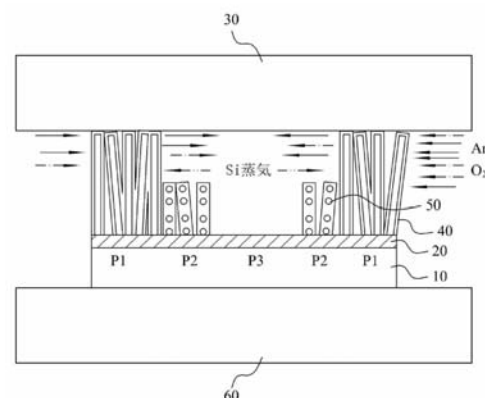
(54) 【発明の名称】 シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーおよびその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた導電性および光特性を有するナノワイヤーを提供する。

【解決手段】コア部とシェル部とからなるシリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーであって、コア部は、結晶性または非晶性のシリコンリッチ酸化物を含み、前記シェル部は、シリカを含む。また、ナノワイヤーの縦軸に沿って、コア部は一列に整列した複数の金属(金、ニッケル、鉄、銀、アルミニウムおよびパラジウムからなる群より選択される少なくとも1種の金属)ナノドットを含み、シェル部はシリコン量子ドットを含む。また、シリコン基板上に金属触媒をコーティングする工程、チャンバーまたはマイクロチャンバーを準備する工程、および前記チャンバーまたは前記マイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱して、前記シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤー源を用いてナノワイヤーを形成させる工程、を含む。

【選択図】図2 a



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤー。

【請求項 2】

前記ナノワイヤーは、コア部とシェル部とからなり、前記コア部は、結晶性または非晶性のシリコンリッチ酸化物を含み、前記シェル部は、シリカを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のナノワイヤー。

【請求項 3】

前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金属ナノドットを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のナノワイヤー。

10

【請求項 4】

前記コア部は、前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金属ナノドットを含むことを特徴とする、請求項 2 に記載のナノワイヤー。

【請求項 5】

内部にシリコン量子ドットを含むことを特徴とする、請求項 1 または 3 に記載のナノワイヤー。

【請求項 6】

前記シェル部は、シリコン量子ドットを含むことを特徴とする、請求項 2 または 4 に記載のナノワイヤー。

【請求項 7】

前記金属ナノドットは、金、ニッケル、鉄、銀、アルミニウムおよびパラジウムからなる群より選択される少なくとも 1 種の金属から形成されることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載のナノワイヤー。

20

【請求項 8】

シリコン基板上に金属触媒をコーティングする工程；
チャンバーまたはマイクロチャンバーを準備する工程；および
前記チャンバーまたはマイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱して、前記シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤー源を用いてナノワイヤーを形成させる工程、
を含むシリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーの製造方法。

30

【請求項 9】

前記マイクロチャンバーを準備する工程は、コーティングされたシリコン基板をサセプタ上に載せ、その上にリッドをかぶせることにより行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記マイクロチャンバーを準備する工程は、コーティングされたシリコン基板をサセプタと向かい合うように置くことにより行われることを特徴とする、請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 11】

前記マイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱する際、前記シリコン基板上の前記金属触媒のコーティング層に含まれる金属がナノワイヤーの成長の際に内部に含まれることを特徴とする、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のナノワイヤーの製造方法。

40

【請求項 12】

前記ナノワイヤーを形成する工程での加熱は、 $1.33 \times 10^4 \sim 1.013 \times 10^5$ Pa の圧力で $400 \sim 1300$ の温度で行われることを特徴とする、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 13】

形成されたナノワイヤーに熱を加えるか、またはレーザーを照射してナノワイヤーの内部にシリコン量子ドットを形成させる工程をさらに含むことを特徴とする、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載のナノワイヤーの製造方法。

50

【請求項 14】

前記ナノワイヤーの内部にシリコン量子ドットを形成させる工程の際の加熱は、800～1300の温度で10～1500分間行われることを特徴とする、請求項13に記載のナノワイヤーの製造方法。

【請求項 15】

前記金属触媒は、金、ニッケル、鉄、銀、アルミニウムおよびパラジウムからなる群より選択される少なくとも1種であり、かつナノ粒子の形態または薄膜の形態で前記シリコン基板上にコーティングされることを特徴とする、請求項8～14のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 16】

前記ナノワイヤーを形成させる工程における前記チャンバー内に気体を注入する段階は、アルゴン、窒素、ヘリウムおよび水素からなる群より選択される少なくとも1種の気体とともに、前記チャンバー内の酸素分圧が $2.67 \times 10^{-4} \sim 2.67 \text{ Pa}$ になるように酸素を注入することを特徴とする、請求項8～15のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記ナノワイヤーを形成させる工程における前記マイクロチャンバー内に気体を注入する段階は、アルゴン、窒素、ヘリウムおよび水素からなる群より選択される少なくとも1種の気体を0.001～10slmの流量で注入することを特徴とする、請求項8～15のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項 18】

前記マイクロチャンバー内でナノワイヤーを形成させる工程において、前記シリコン基板の端部では第1ナノワイヤーが形成され、前記第1ナノワイヤーにより囲まれた前記シリコン基板の内部では、前記シリコン基板から気化したシリコン蒸気をナノワイヤー源として使用されて第2ナノワイヤーが形成されることを特徴とする、請求項8～17のいずれか1項に記載のシリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーの製造方法。

【請求項 19】

請求項1～7のいずれか1項に記載のナノワイヤー、または請求項8～18のいずれか1項に記載の製造方法により得られるナノワイヤーを含む電子素子。

【請求項 20】

太陽電池、センサー、光検出素子、発光ダイオード、レーザダイオード、エレクトロルミネッセンス素子、フォトルミネッセンス素子、カソードルミネッセンス素子、電界効果トランジスタ、チャージ・トラップ・フラッシュ、表面プラズモン導波路またはMOSキャパシタであることを特徴とする、請求項19に記載の電子素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーおよびその製造方法に関し、さらに詳細には、シリコンリッチ酸化物を含むことにより優れた導電性および光特性を有するナノワイヤー、ならびに前記ナノワイヤーを容易に形成できる製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ナノワイヤーは、直径がナノメートルの範囲であり、長さが数百ナノメートル、数百マイクロメートル、または数百ミリメートルを有する線形材料である。このようなナノワイヤーの物性は、それらが有する直径と長さなどに依存する。数ナノメートルの大きさを有するナノワイヤーは、量子閉じ込め（quantum confinement）効果により、バルク形態の物質とは異なる電気的・光学的特性を有する。そのため、ナノワイヤーは、各種の電子素子および光学素子へ応用される次世代技術として、多くの注目を浴びている。特に、蓄積されたシリコン半導体技術が利用可能なシリコンナノワイヤーは、現在の数十ナノメートルの大きさのデザインルールの限界を克服できる代替技術として多くの関心と注目を集めており、活発に研究されている（例えば、特許文献4～6参照）。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

現在は、半導体の集積度向上および速度増加のための垂直型構造のシリコンナノワイヤー電界効果トランジスタ (F E T : F i e l d E f f e c t T r a n s i s t o r) が実現されている。シリコンナノワイヤーは、F E T 以外にも各種の電子素子、例えば、センサー、光検出素子 (p h o t o d e t e c t o r) 、シリコンオプトエレクトロニクス集積回路 (S i O p t o e l e c t r o n i c I n t e g r a t e d C i r c u i t) などに応用することができる。

【 0 0 0 4 】

また、最近では、シリコンナノ結晶 (s i l i c o n n a n o c r y s t a l) の電荷捕獲特性を用いたメモリ素子が、次世代メモリ分野で良好な評価を受けている。したがって、電気的特性および光特性が改良された新しいナノワイヤーが求められており、より容易にナノワイヤーを製造できる方法もまた求められている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 大韓民国特許出願公開第 1 0 - 2 0 0 6 - 0 0 9 4 8 6 2 号明細書

【 特許文献 2 】 大韓民国特許出願公開第 1 0 - 2 0 0 6 - 0 0 9 8 9 5 9 号明細書

【 特許文献 3 】 大韓民国特許出願公開第 1 0 - 2 0 0 7 - 0 0 4 8 9 4 3 号明細書

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 2 - 1 5 4 8 1 9 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 7 - 0 5 5 8 4 0 号公報

20

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 7 - 3 1 9 9 8 8 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 F l o r i a n M . K o l b e t a l . , A p p l . P h y s . l e t t . 8 9 (2 0 0 6) , 1 7 3 1 1 1

【 非特許文献 2 】 Z h e n r u i Y u e t a l . , T h i n s o l i d f i l m 4 7 3 (2 0 0 5) , 1 4 5 - 1 5 0

【 非特許文献 3 】 Z h i h o n g L i u e t a l . , N a n o t e c h n o l o g y 1 9 (2 0 0 8) , 1 6 5 6 0 1

30

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた導電性および光特性を有するナノワイヤーを提供することにある。

【 0 0 0 8 】

本発明の他の目的は、基板の位置に応じて構造の異なるナノワイヤーを容易に製造できるナノワイヤーの製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の別の目的は、優れた導電性および光特性を有する前記ナノワイヤーを含む電子素子を提供することにある。

40

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

上記目的を達成するため、本発明は、シリコンリッチ酸化物 (s i l i c o n r i c h o x i d e) を含むナノワイヤーを提供する。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、シリコン基板上に金属触媒をコーティングする工程；チャンバーまたはマイクロチャンバーを準備する工程；および前記チャンバーまたは前記マイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱して、前記シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤー源を用いてナノワイヤーを形成させる工程、を含むナノワイヤーの製造方法を提供する。

50

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明は、前記ナノワイヤーを含む電子素子を提供する。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 3 】

本発明のナノワイヤーは、優れた導電性および光特性を有するため、太陽電池、センサー、光検出素子、発光ダイオード、レーザダイオード、ＥＬ素子、ＰＬ素子、ＣＬ素子、ＦＥＴ、ＣＴＦ、表面プラズモン導波路、ＭＯＳキャパシタなどの様々な分野で効果的に使用することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 4 】

10

【 図 1 】 本発明の実施形態のナノワイヤーの概略斜視図である。

【 図 2 a 】 本発明の一実施形態によるナノワイヤーの製造方法を示す断面概略図である。

【 図 2 b 】 本発明の他の実施形態によるナノワイヤーの製造方法を示す断面概略図である。

。

【 図 3 】 製造例 1 により製造された第 1 ナノワイヤーの透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）による写真である。

【 図 4 a 】 製造例 1 により製造された第 1 ナノワイヤーの ＥＥＬＳ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｅｎｅｒｇｙ Ｌｏｓｓ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）による分析結果を示すグラフである。

【 図 4 b 】 製造例 1 により製造された第 1 ナノワイヤーの ＥＤＳ（Ｅｎｅｒｇｙ Ｄｉｓｐｅｒｓｉｖｅ Ｓｐｅｃｔｒｏｓｃｏｐｙ）による分析結果を示すグラフである。

20

【 図 5 】 製造例 1 により製造された第 2 ナノワイヤーの ＴＥＭ写真である。

【 図 6 a 】 製造例 1 により製造された第 2 ナノワイヤーの ＴＥＭ写真である。

【 図 6 b 】 製造例 1 により製造された第 2 ナノワイヤーの ＴＥＭ写真である。

【 図 6 c 】 製造例 1 により製造された第 2 ナノワイヤーの ＥＥＬＳによる分析結果を示すグラフである。

【 図 7 】 製造例 2 により製造されたナノワイヤーの ＴＥＭ写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明を、添付した図面を参照しながらより詳細に説明する。

30

【 0 0 1 6 】

本発明の一実施形態によるナノワイヤーは、シリコンリッチ酸化物を含む。シリコンリッチ酸化物は、シリコン（Ｓｉ）が多い SiO_x （ただし、 $0 < x < 2$ ）の形態で存在する。ナノワイヤーの内部にシリコン含量の高いシリコンリッチ酸化物を含む場合、一般的なシリカナノワイヤーよりも優れた導電性および光特性を有するため、シリカまたはシリコンナノワイヤーの制限的な応用を克服することができる。

【 0 0 1 7 】

図 1 は、本発明の一実施形態によるナノワイヤーの概略斜視図である。図 1 の（ a ）を参照すると、本発明の一実施形態のナノワイヤー 100 は、ナノワイヤー自体がシリコンリッチ酸化物を含む。図 1 の（ b ）を参照すると、本発明の他の実施形態によるナノワイヤーは、コア部 1 とシェル部 2 とからなり、前記コア部 1 は、結晶性または非晶性のシリコンリッチ酸化物を含み、前記シェル部 2 は、シリカを含むことができる。この際、前記シェル部 2 のシリカは、ナノワイヤー形成工程の際にまたは大気中の酸素により、シリコンが酸化して生成されうる。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の他の実施形態によるナノワイヤーは、図 1 の（ c ）に示したように、シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤー 100 の内部に、前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金属ナノドット 3 を含む構造である。なお、本明細書において、「ナノワイヤーの縦軸」とは、ナノワイヤーの長軸を意味する。

【 0 0 1 9 】

50

また、本発明の他の実施形態によるナノワイヤーは、図 1 の (d) に示すように、コア部 1 とシェル部 2 とからなり、前記コア部 1 に前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金属ナノドット 3 を含むことができる。このように、本発明の他の実施形態によるナノワイヤーは、金属ナノドット 3 の列が、ナノワイヤーの中央に前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列しているため、電子素子または光特性を利用した素子を実現するのに容易である。この際、ナノワイヤーに含まれるコア部 1 は、複数の前記金属ナノドット 3 を連結する機能を有する。

【 0 0 2 0 】

前記金属ナノドット 3 としては、ナノワイヤーの成長に触媒として使用できる金属を用いることができ、具体的には、例えば、金 (A u) 、ニッケル (N i) 、鉄 (F e) 、銀 (A g) 、アルミニウム (A l) および鉛 (P b) からなる群より選択される少なくとも 1 種から形成されることが好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

この際、前記金属ナノドット 3 の直径は、特に制限されないが、形成されたナノワイヤーの直径と同じ直径かまたはそれより小さい直径を有することが好ましく、具体的には、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。前記金属ナノドット 3 は、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の間隔で配列される。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の実施形態によると、前記ナノワイヤーは、図 1 の (e) に示すように、ナノワイヤー 100 の内部に、シリコン量子ドット 4 を含む。

20

【 0 0 2 3 】

また、本発明の別の実施形態によると、前記ナノワイヤーは、図 1 の (f) に示すように、コア部 1 とシェル部 2 とからなり、前記シェル部 2 の内部にはシリコン量子ドット 4 が分布している。

【 0 0 2 4 】

さらに、本発明の別の実施形態によると、前記ナノワイヤーは、図 1 の (g) に示すように、ナノワイヤー 100 の縦軸に沿って、一列に整列した複数の金属ナノドット 3 を含み、前記ナノワイヤー 100 の内部にシリコン量子ドット 4 を含む構造である。

【 0 0 2 5 】

また、本発明の別の実施形態によると、前記ナノワイヤーは、図 1 の (h) に示すように、コア部 1 とシェル部 2 とからなり、前記コア部 1 の内部には金属ナノドット 3 の列が形成され、前記シェル部 2 の内部にはシリコン量子ドット 4 が分布している。

30

【 0 0 2 6 】

このようなシリコン量子ドットにより、既存のバルク形態のシリコンでは得られなかったような光特性を示して、発光素子、受光素子、またはメモリ素子に利用することができる。すなわち、シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーを 1000 以上の高温で熱処理するか、またはレーザーを照射することによって、余分のシリコンがシリコン核を形成し、数ナノメートルの大きさのシリコン量子ドット (s i l i c o n q u a n t u m d o t) を形成させることができる。図 1 の (f) および (h) のナノワイヤーの場合には、コア部 1 のシリコンリッチ酸化物の余分のシリコンにより、シェル部 2 にシリコン量子ドット 4 が形成される。このようなシリコン量子ドット 4 は、バルク形態のシリコンでは得られなかったような光特性を示し、可視光領域の発光または受光が可能という特徴を有する。

40

【 0 0 2 7 】

図 1 の (a) ~ (h) に示す形態の中でも、シリコンリッチ酸化物から形成され複数のシリコン量子ドットが存在している形態である、図 1 の (e) 、 (f) 、 (g) 、および (h) に示す形態のナノワイヤーが好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、本発明は、上記のような構造を有するナノワイヤーの製造方法に関する。

【 0 0 2 9 】

50

本発明の一実施形態によるナノワイヤーの製造方法は、シリコン基板上に金属触媒をコーティングする工程；チャンバーまたはマイクロチャンバー（micro chamber）を準備する工程；および前記チャンバーまたはマイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱して、前記シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤー源を用いてナノワイヤーを形成させる工程を含む。

【0030】

一般的に、ナノワイヤーを成長させる方法の例としては、VLS（vapor-liquid-solid）工程またはSLS（solid-liquid-solid）工程が挙げられる。

【0031】

具体的には、前記VLS（vapor-liquid-solid）工程は、シリコン基板上に金、コバルト、ニッケルなどの触媒金属をコーティングした後、高温の反応炉に入れ、シリコン供給源（例えば、 SiH_4 ）を外部から気相に注入すると、気相のシリコン含有種が、金、コバルト、ニッケルなどの溶融している金属触媒の表面上で凝縮して結晶化することにより、シリコンナノワイヤーに成長する方法である。

【0032】

これに対し、SLS（solid-liquid-solid）工程は、別途のシリコン蒸気を供給せずに、固体基板（すなわち、金属触媒がコートされたシリコン基板）から拡散したシリコンが、溶融している金属触媒の表面上で凝縮して結晶化することにより、シリコンナノワイヤーに成長する方法である。

【0033】

本発明の一実施形態によるナノワイヤーは、特徴的にVLS（vapor-liquid-solid）類似工程、またはSLS（solid-liquid-solid）工程により製造されうる。以下、各工程別に詳細に説明する。

【0034】

（a）シリコン基板上に金属触媒をコーティングする工程

本発明の一実施形態によるナノワイヤーの製造方法は、図2aおよび図2bに示すように、まず、シリコン基板10の上に金属触媒、例えば、Au金属触媒を基板上にコーティングして金属触媒のコーティング層20を形成する。この際、不純物を除去するために、通常の方法で基板をあらかじめ洗浄することができる。

【0035】

前記シリコン基板10は、ナノワイヤー源としての機能を果たす基板であれば特に制限されず、例えば、シリコン基板以外にも、ガラス上またはプラスチック上にシリコンをコーティングした基板などを使用することができる。

【0036】

また、前記シリコン基板上にコーティングされる金属触媒は、ナノワイヤーを成長させることができる金属触媒であれば特に制限されず、例えば、金（Au）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、銀（Ag）、アルミニウム（Al）またはパラジウム（Pd）を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

本発明において、前記金属触媒は、ナノ粒子の形態または薄膜の形態で基板にコーティングされうる。基板上にコーティングされる金属触媒のコーティング層20の厚さは、50nm以下であることが好ましく、1～30nmであることがより好ましい。

【0038】

前記金属触媒を基板にコーティングする方法としては、本発明の目的を損なわない限り特に制限されず、当該技術分野で一般的に用いられるコーティング方法、例えば、化学気相蒸着（CVD）法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スピンコーティング法、またはディッピング法で行われうる。この際、スピンコーティング法およびディッピング法に使用される溶媒としては、エタノールなどのアルコール類、水など通常の溶媒を使用することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

本発明のナノワイヤーの直径は、金属触媒の直径に応じて異なるため、金属触媒の直径を調節することにより制御することができる。

【 0 0 4 0 】

(b) チャンバーまたはマイクロチャンバーを準備する工程

次いで、チャンバーまたはマイクロチャンバーを準備する。この際、前記チャンバーとしては、ナノワイヤーが成長できる大きさの通常のチャンバーを使用することができ、前記チャンバー内にシリコン基板を位置させる。この後、Arなどの気体と酸素とを注入してナノワイヤーを成長させることができるが、これに関しては、下記の(c)工程でより詳しく説明する。

10

【 0 0 4 1 】

一方、マイクロチャンバーを準備する工程は、図2aに示したように、前記(a)工程により金属触媒がコーティングされたシリコン基板10をサセプタ(s u s c e p t o r)の上に載せ、前記シリコン基板10の上にリッド(ふた) 30をかぶせてマイクロチャンバーを形成することができる。この際、前記リッド(ふた) 30と基板10との間隙は、10 ~ 100 μm であることが好ましいが、これに制限されるものではない。また、リッド(ふた) 30の材料としては、石英、SiCなどの耐熱性のよい材料を使用することができるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 2 】

前記マイクロチャンバーは、ナノワイヤーを成長させるための反応炉として使用される。よって、図2bに示すように、前記(a)の工程により得られる金属触媒がコーティングされたシリコン基板10を、サセプタ60と向かい合うように置けば、シリコン基板10とサセプタ60との間に好ましくは10 nm ~ 100 μm の間隙が生じて、マイクロチャンバーを形成させることもできる。

20

【 0 0 4 3 】

(c) チャンバーまたはマイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱して、シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤーを用いてナノワイヤーを形成させる段階

本工程では、別途の気相のナノワイヤー源を供給せずに、シリコン基板から拡散または気化したナノワイヤー源を使用してナノワイヤーを形成させる。

【 0 0 4 4 】

チャンバー内でナノワイヤーを形成させる場合、アルゴン(Ar)、窒素(N_2)、ヘリウム(He) および水素(H_2) からなる群より選択される少なくとも1種の気体とともに、前記チャンバー内の酸素分圧が好ましくは $2.67 \times 10^{-4} \sim 26.67 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) になるように、より好ましくは前記チャンバー内の酸素分圧が $2.67 \times 10^{-4} \sim 2.67 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$) になるように酸素を注入する。この場合、マイクロチャンバー内の極少量の酸素が、シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーの成長に重要な役割を果たす。すなわち、酸素分圧が、好ましくは $2.67 \times 10^{-4} \sim 2.67 \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) になるように外部から酸素を注入しながらナノワイヤーを成長させた場合、 SiO_x ($0 < x < 2$) 形態のシリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーを形成させることができる。この際、前記酸素分圧が 26.67 Pa ($2 \times 10^{-1} \text{ Torr}$) より大きい場合、シリカ(SiO_2) ナノワイヤーが形成される場合がある。一方、前記酸素分圧が $2.67 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$) より小さい場合にはシリコン(Si) ナノワイヤーが形成される場合がある。

30

40

【 0 0 4 5 】

一方、マイクロチャンバー内でナノワイヤーを形成させる場合は、図2aおよび図2bに示すように、シリコン基板10に金属触媒のコーティング層20が形成されると、前記コーティング層20が形成されたシリコン基板10上にリッド(ふた) 30をかぶせるか(図2a参照)、または前記コーティング層20が形成されたシリコン基板10をサセプタ60と向かい合うように置くなどして(図2b参照)、形成されたマイクロチャンバー

50

内に気体を注入しながら加熱して、前記シリコン基板 10 から拡散または気化したナノワイヤー源を用いてナノワイヤーを形成させることができる。

【0046】

具体的には、前記マイクロチャンバー内でナノワイヤーを形成させる場合、使用される気体の例としては、Ar、N₂、He、またはH₂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。前記気体は、好ましくは0.001~10slmの流量で注入することができるが、工程に応じて変更することができる。マイクロチャンバー内へ注入されるガスの量または工程温度に応じてナノワイヤー内に存在するAuの形態が変わり、内部圧力に応じて注入される残留ガスの酸素量に変更されるため、ナノワイヤーのシリコンの量に変更されることになる。すなわち、上記の条件のうち、最も上限を適用すると、シリコンが豊富ではない、すなわち、ほとんど酸化物であるナノワイヤーが成長されます。

10

【0047】

前記チャンバーまたは前記マイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱する段階は、好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.013 \times 10^{-5}$ Pa (10~760 Torr)の圧力で、好ましくは400~1300、より好ましくは800~1200の温度で、好ましくは1分~2時間行われる。前記圧力、前記加熱温度および前記加熱時間も、工程に応じて変更することができる。

【0048】

マイクロチャンバー内へ注入されるガスの量または工程温度に応じてナノワイヤー内に存在するAuの形態が変わり、内部圧力に応じて注入される残留ガスの酸素量が変わる。よって、ナノワイヤーのシリコンの量が変わりうる。すなわち、上記の条件のうち、上限値を適用すると、シリコンが豊富ではない、すなわち、ほとんどシリコン酸化物であるナノワイヤーが成長する。

20

【0049】

また、前記マイクロチャンバー内に気体を注入しながら加熱すれば、前記シリコン基板上の金属触媒のコーティング層に含まれる金属が、ナノワイヤーの成長の際に内部に含まれるようにすることができる。

【0050】

この際、ナノワイヤーの成長は、シリコンが金属触媒とともに液状で存在していて、析出されるときに金属がともに巻き込まれる原理で説明できるが、例えば、電場もしくは機械的な力を加えて金属ナノドットの間隔を制御するか、またはシリコンリッチ酸化物の含量を調節することにより、多様な物性を有するナノワイヤーを製造することができる。

30

【0051】

上記のように、金属ナノドットがナノワイヤーに含まれる場合には、金属ナノドットがナノワイヤーの成長の際に、金属ドットの形態でナノワイヤーの内部に存在するため、その個数は、初期のシリコン基板上にコーティングされた金属触媒の量に依存する。

【0052】

上記のような方法により、前記マイクロチャンバー内でナノワイヤーを形成する際、シリコン基板の端部および中心部では、機械的物性が異なるナノワイヤーが形成されうる。すなわち、前記シリコン基板の端部では、第1ナノワイヤーが形成され、前記第1ナノワイヤーにより囲まれた前記シリコン基板の内部では、前記シリコン基板から気化したシリコン蒸気がナノワイヤー源として使用されて第2ナノワイヤーが形成されうる。

40

【0053】

ナノワイヤーの形成工程をより具体的に説明すると、図2aおよび図2bに示したようになる。すなわち、シリコン基板10の端部P1では、SLS(solid-liquid-solid)工程により、前記シリコン基板10のシリコン原子を供給源として、前記シリコン基板10から第1ナノワイヤー40が形成される。こうして形成された第1ナノワイヤー40は、コア部とシェル部とからなり、前記コア部は結晶性または非晶性のシリコンリッチ酸化物を含み、前記シェル部は、シリカを含みうる。

【0054】

50

一方、前記第1ナノワイヤー40により囲まれた前記シリコン基板10の内部P2では、外部からナノワイヤー源を直接注入する代わりに、前記シリコン基板10から気化したシリコン蒸気をナノワイヤー源として使用することにより、VLS(vapor-liquid-solid)類似工程で、前記シリコン基板10から第2ナノワイヤー50が形成される。すなわち、VLS(vapor-liquid-solid)工程によれば、外部から気相のナノワイヤー源を注入しなければならないが、本発明では、基板の内部に第1ナノワイヤーにより囲まれた領域が形成され、加熱により内部の温度が上昇することによってシリコン基板から気化したシリコン蒸気が発生して内部空間を占め、このようなシリコン基板から気化したシリコン蒸気をナノワイヤー源として使用することによりナノワイヤーを成長させる。したがって、本明細書では、これを「VLS(vapor-liquid-solid)類似工程」と表現している。

10

【0055】

この際、前記第2ナノワイヤーは、ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金属ナノドットを含むことができる。

【0056】

この際、シリコン基板から気化するナノワイヤー源は、基板の表面積に依存し、基板の表面積が広いほど気化するナノワイヤーソースの含量も多くなり、ナノワイヤーの形成速度も速くなる。

【0057】

また、前記ナノワイヤーの成長の長さは、加熱温度および加熱時間を調節することにより制御することができ、自然冷却させるか、または窒素などの気体を数sccm～数リットルずつ流しながら冷却させて700程度に降温させることにより、ナノワイヤーの成長を終了させることができる。

20

【0058】

さらに、ナノワイヤーの直径を調節するために酸化工程を行うことができる。すなわち、ナノワイヤーを形成させた後、酸化工程を行うと、ナノワイヤーの側部にシリコン酸化層の形成が促進されてナノワイヤーの幅を調節することが可能となる。

【0059】

(d) 形成されたナノワイヤーにシリコン量子ドットを形成させる工程

本発明の製造方法では、前記(c)の工程以降に、形成されたナノワイヤーに熱を加えるか、またはレーザーを照射してシリコン量子ドットを形成させる工程をさらに含んでもよい。加熱する際の条件は、好ましくは800～1300の温度で、好ましくは10～1500分間行われるが、工程条件に応じて変更することができる。

30

【0060】

上記のように、シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーを高温で熱処理するかまたはレーザーを照射して、余分のシリコンによりシリコン核を形成し、数ナノメートルの大きさのシリコン量子ドットを形成させる。このようなシリコン量子ドットが、ナノワイヤーの内部に分布することになる。

【0061】

一方、本発明の他の実施形態は、前記シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーを含む電子素子に関し、前記素子は、優れた導電性および光特性を有するため、太陽電池、センサー、光検出素子(photodetector)、発光ダイオード(Light Emitting Diode)、レーザダイオード(Laser Diode)、エレクトロルミネッセンス(EL: electroluminescence)素子、フォトルミネッセンス(PL: photoluminescence)素子、カソードルミネッセンス(CL: Cathodoluminescence)素子、電界効果トランジスタ(FET: Field Effect Transistor)、チャージ・トラップ・フラッシュ(CTF: Charge Trap Flash)、表面プラズモン導波路(Surface plasmon waveguide)、MOSキャパシタなどに使用されることができるが、これらに限定されるものではない。

40

50

【実施例】

【0062】

以下、実施例を挙げてより詳しく本発明を説明するが、これら実施例は、説明を目的としたものに過ぎず、本発明の技術的範囲を制限するものと解釈してはならない。

【0063】

（製造例1：ナノワイヤーの製造）

図2aは、ナノワイヤーの製造方法を示す断面概略図であり、これを参照しながら説明する。

【0064】

シリコン基板10から有機物による洗浄およびフッ酸を用いた洗浄により自然酸化膜を除去した後、前記シリコン基板10の上に、日本ペイント株式会社製の金ナノ粒子を30nmの厚さにスピンコートした。その後、金ナノ粒子のコーティング層20が形成されたシリコン基板10をサセプタ上に載せ、前記シリコン基板上にリッド30をかぶせてマイクロチャンバーを形成した。次いで、マイクロチャンバーが装着されたチャンバーの内部を真空状態にし、工程圧力が $6.67 \times 10^4 \text{ Pa}$ (500 Torr)になるまで、アルゴンガスを70 sccmの流量で流しながら1000 に加熱し、前記シリコン基板10の端部P1に第1ナノワイヤー40を製造した。

【0065】

工程温度が1000 に到達した後、この温度を30分間維持させた。そして、前記第1ナノワイヤー40により囲まれた前記シリコン基板10の内部P2で、前記シリコン基板10から気化したシリコン蒸気をナノワイヤー源として用いることにより、ナノワイヤーの内部に金属ナノドットを有する第2ナノワイヤー50が成長するようにした。次いで、700 程度までゆっくり自然冷却させてナノワイヤーの成長を終了させた。

【0066】

その後、得られた第1ナノワイヤーの透過型電子顕微鏡 (TEM) で撮影した写真を図3の(a)～(c)に示した。図3の(a)は、図2aのシリコン基板10の端部P1で成長した第1ナノワイヤーの写真である。図3の(a)を参照すると、ナノワイヤーがコア/シェル構造であって、生成されたコア部は結晶性であり、シェル部は非晶質相を有することを確認することができる。図3の(b)を参照すると、コア部ははっきりした結晶格子面を有していることがわかる。図3の(c)に示すように、原子相のTEM写真にも双晶のような欠陥が見られるが、結晶相であることを確認することができる。

【0067】

また、第1ナノワイヤーに対する電子エネルギー損失分光法 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) およびエネルギー分散型X線分光法 (EDS: Energy Dispersive Spectroscopy) による分析結果を、それぞれ図4aおよび図4bに示した。図4aを参照すると、第1ナノワイヤーのコア部に該当するA1のグラフと第1ナノワイヤーのシェル部に該当するA2のグラフとの違いが示されている。このことは、第1ナノワイヤーのコア部とシェル部とが同じ成分からなっているが、異なる組成または異なる相を有することが確認できる。

【0068】

また、図4bを参照すると、SiとOとの含有比率 (単位: %、Si:O) が、グラフA1では47:53であり、グラフA2では33:67である。このことは、コア部はシリコンリッチ酸化物からなり、シェル部はシリカからなることを示している。

【0069】

図5は、図2aのシリコン基板10の内部P2で成長した第2ナノワイヤーのTEM写真である。図5を参照すると、ナノワイヤーがシリコンリッチ酸化物からなり、その内部に前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金 (Au) ナノドットを含む構造であることが確認できる。

【0070】

図6aおよび6bは、図2aのシリコン基板10の内部P2で成長した第2ナノワイヤ

10

20

30

40

50

一のTEM写真である。図6aを参照すると、ナノワイヤーがコア部とシェル部とからなり、前記コア部は前記ナノワイヤーの縦軸に沿って一列に整列した複数の金(Au)ナノドットを含む構造であることが確認できる。図6bは、図6aのシリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤーのQで示す領域を拡大した写真である。図6bを参照すると、ナノワイヤーが、複数の金(Au)ナノドットを連結する部分であるコア部Q1と、前記金(Au)ナノドットを囲む部分であるシェル部Q2とからなることが明確に確認できる。これらのコア部およびシェル部を構成する物質に対するEELSによる分析結果を図6cに示した。図6cを参照すると、図6cのSi-L₁およびSi-L_{2,3}は、シリコンの原子軌道による差により生じるピークの位置を示しており、このことは、シェル部Q2はシリカを含み、複数の金(Au)ナノドットを連結するコア部Q1は結晶性のシリコンリッチ酸化物を含むことが確認できる。

10

【0071】

一方、図2aのP3、すなわちシリコン基板10の中心部へ向かうほどナノワイヤーは成長せず、たとえ成長しても長さが1μm以下の短いナノワイヤーがまれに見られることを確認することができた。すなわち、マイクロチャンバー内の基板の位置に応じて、形状の異なるナノワイヤーが成長する。

【0072】

(製造例2：ナノワイヤーの製造)

前記製造例1で得られたナノワイヤーを、1100℃で360分間加熱してナノワイヤーを製造した。製造されたナノワイヤーのTEM写真を図7に示した。図7を参照すると、ナノワイヤーの内部にシリコン量子ドットが形成されていることが確認できる。

20

【0073】

以上、好適な実施例を参照して本発明を詳細に説明したが、これらの実施例は例示的なものに過ぎず、当業者であれば、各種の変更例または均等な他の実施例に想到し得ることは明らかである。したがって、本発明の真の保護範囲は、特許請求の範囲の技術的思想によって定められるべきである。

【符号の説明】

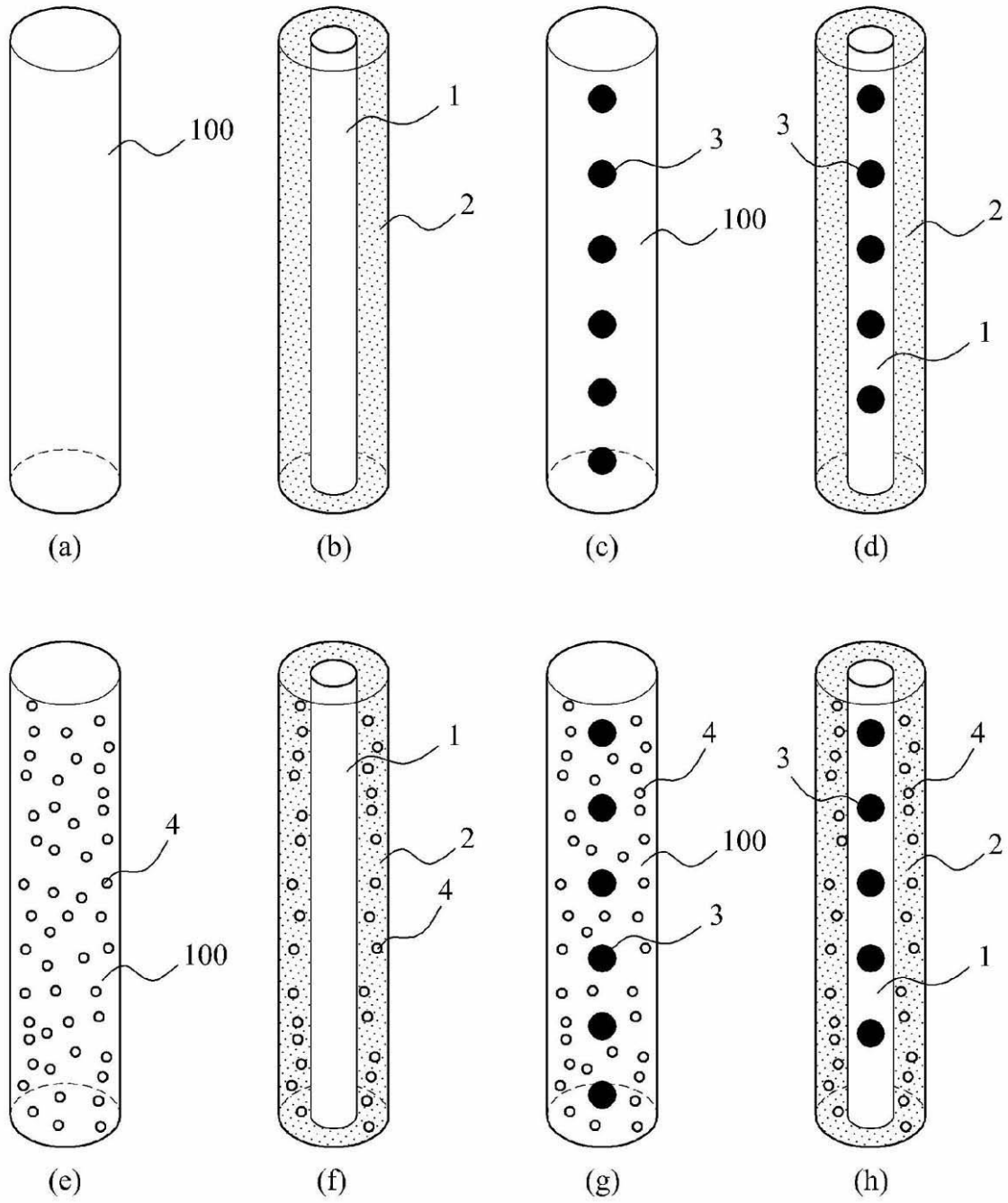
【0074】

- 1、Q1 コア部、
- 2、Q2 シェル部、
- 3 金属ナノドット、
- 4 シリコン量子ドット、
- 10 基板、
- 20 金属触媒層、
- 30 リッド、
- 40 第1ナノワイヤー、
- 50 第2ナノワイヤー、
- 60 サセプタ、
- 100 シリコンリッチ酸化物を含むナノワイヤー、
- P1 シリコン基板の端部、
- P2 シリコン基板の内部、
- P3 シリコン基板の中心部。

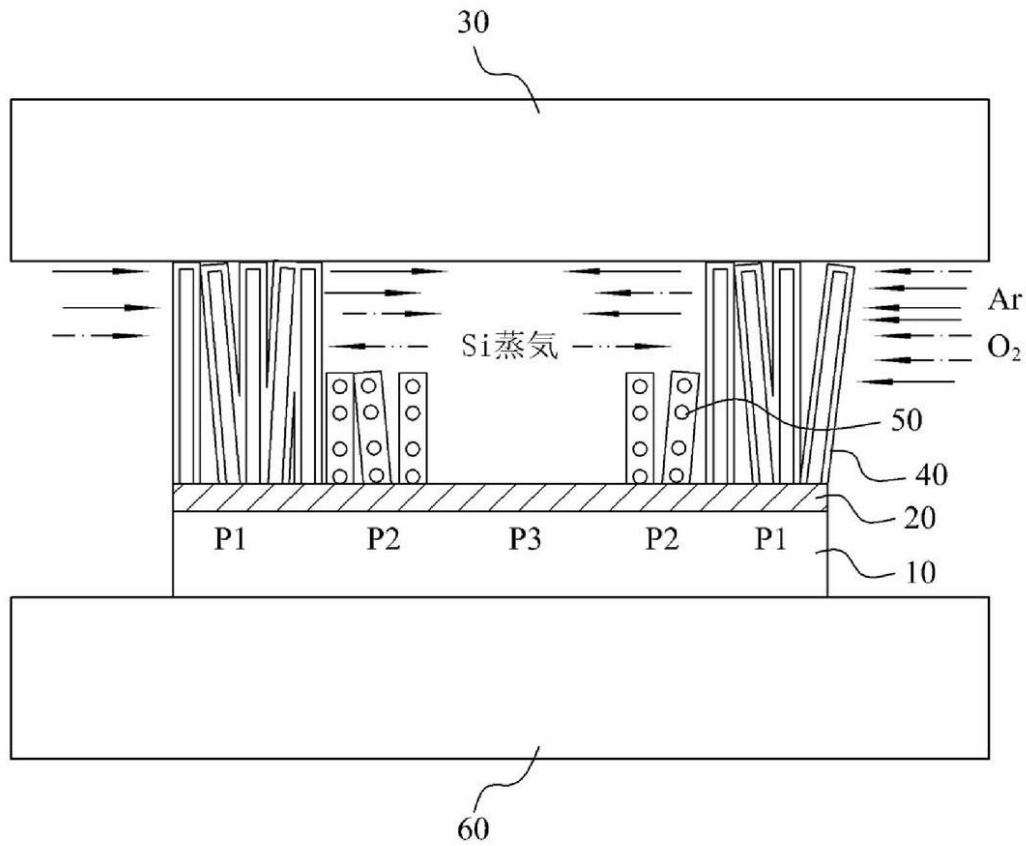
30

40

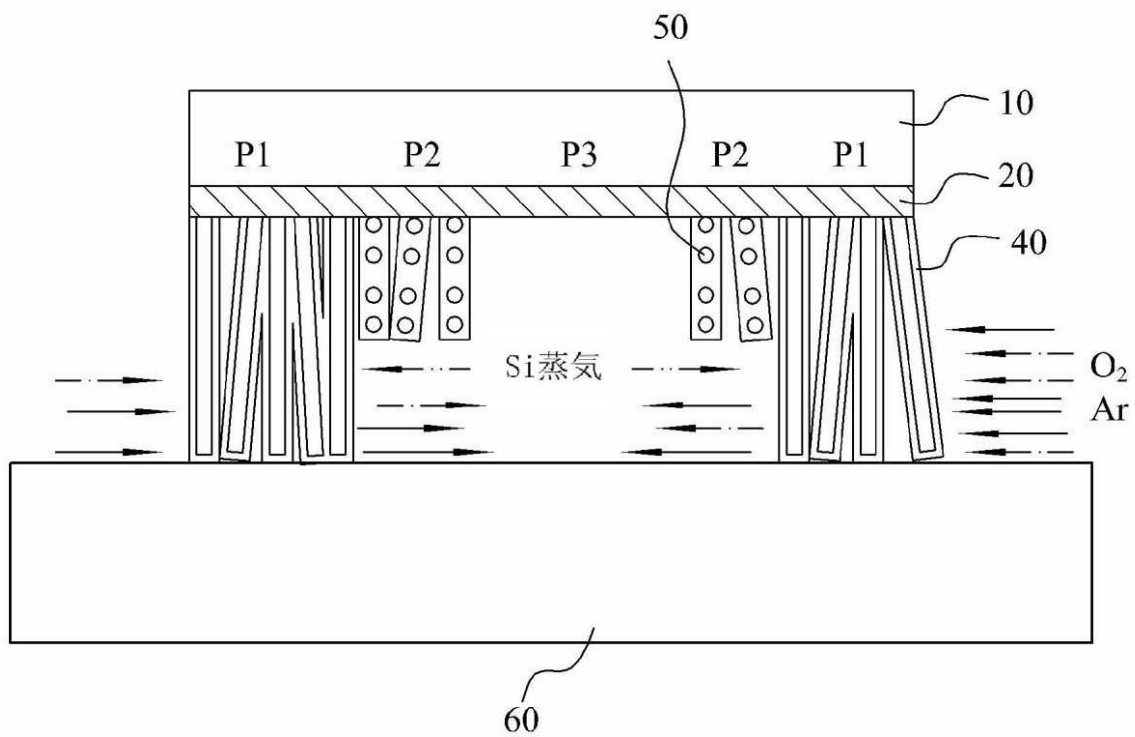
【図 1】



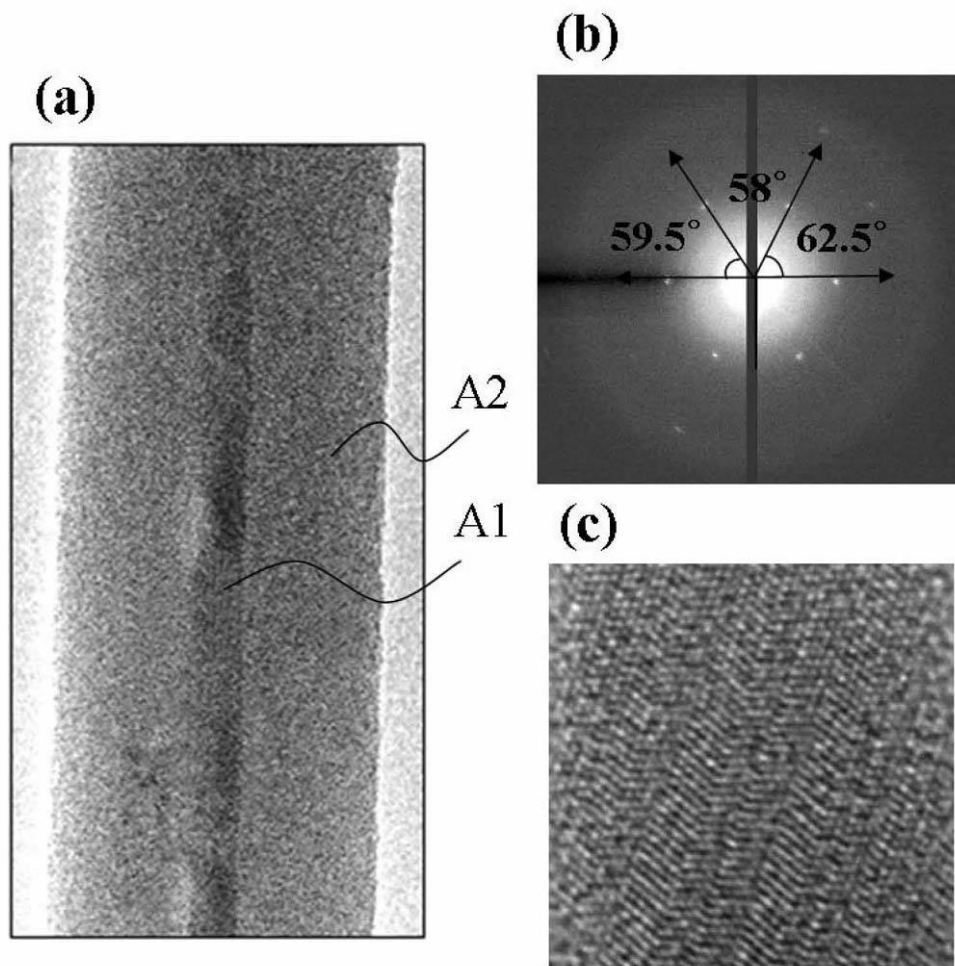
【図 2 a】



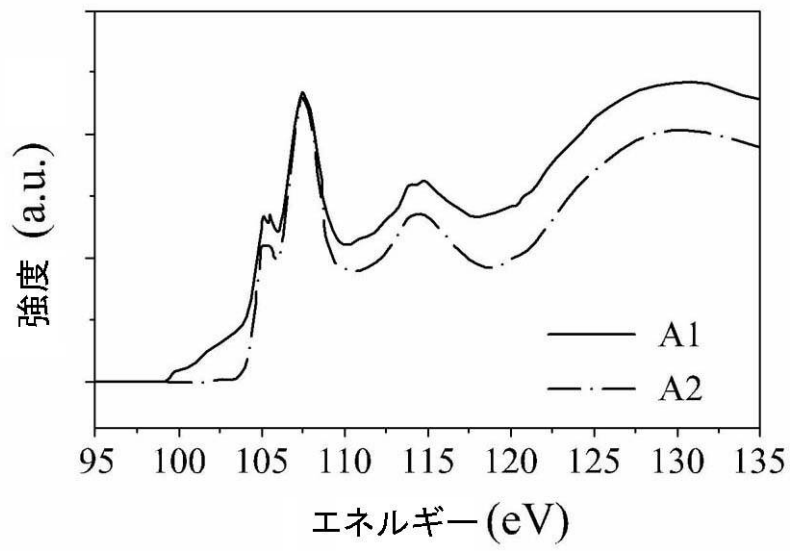
【図 2 b】



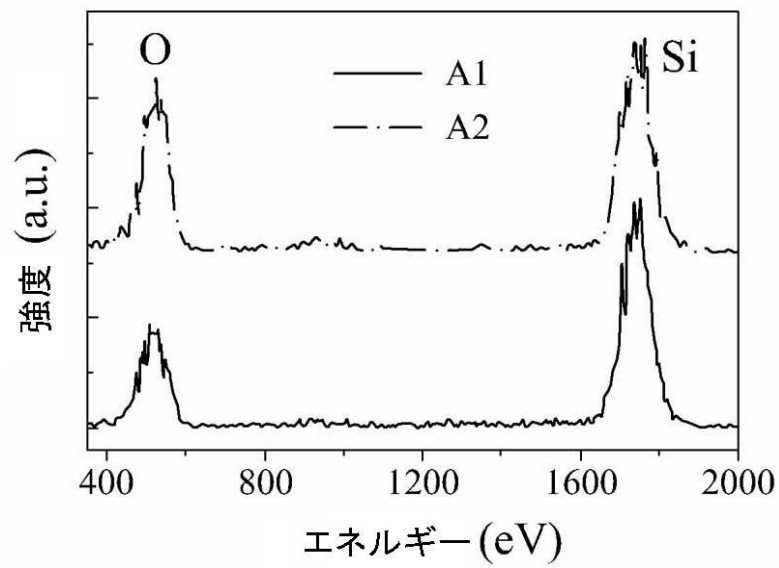
【 図 3 】



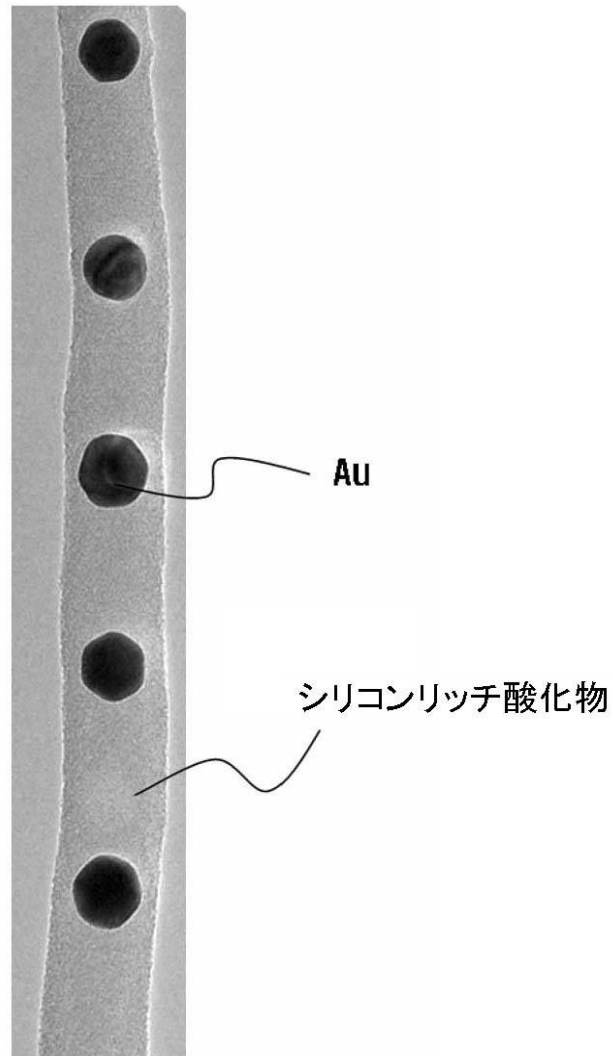
【図 4 a】



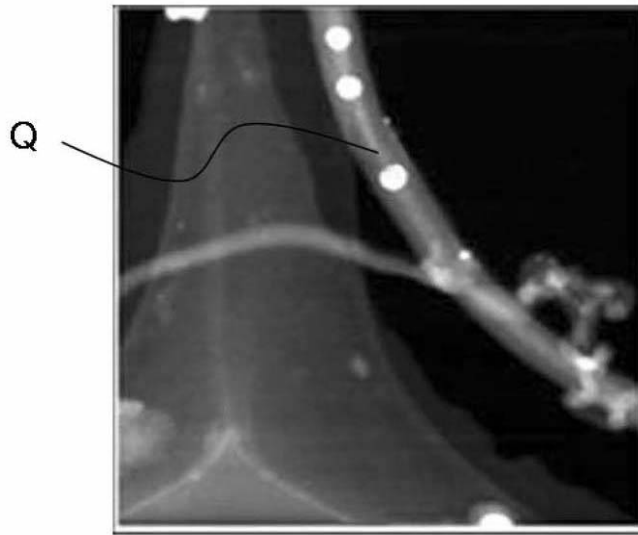
【図 4 b】



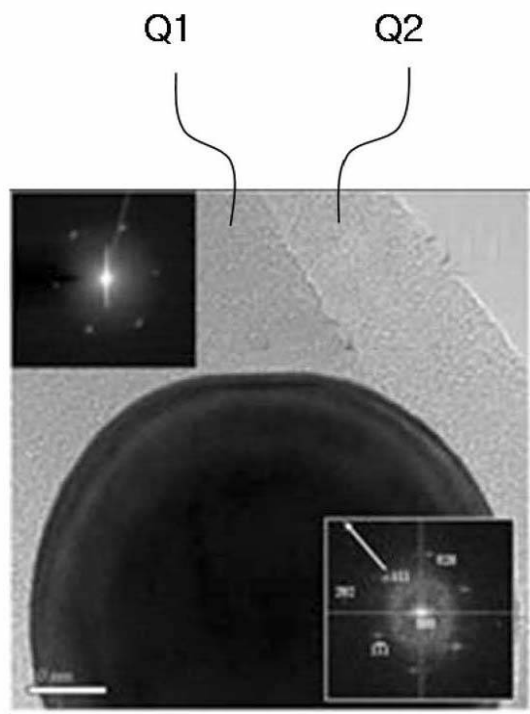
【図 5】



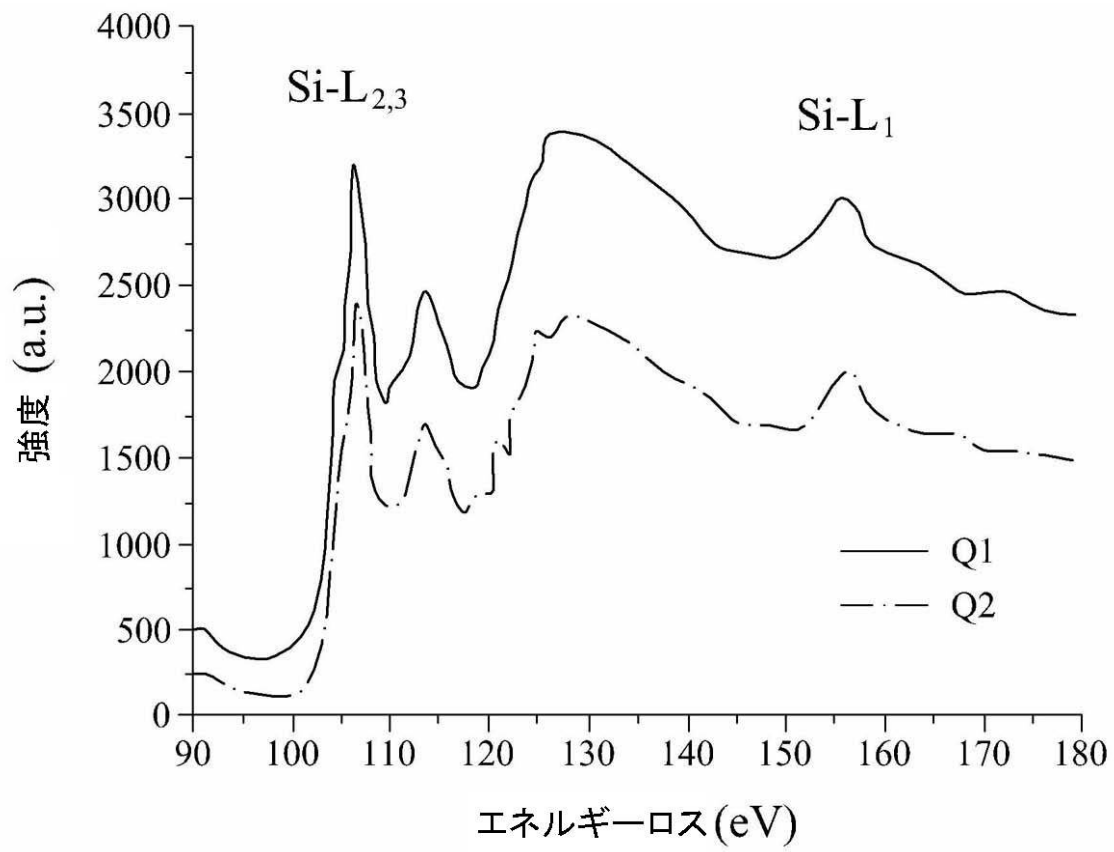
【図 6 a】



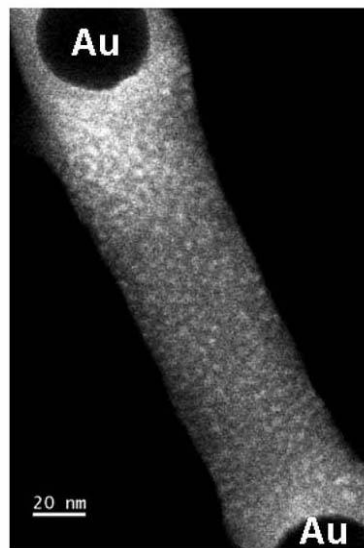
【図 6 b】



【図 6 c】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
H 0 1 L 31/10 (2006.01)		H 0 1 L 33/00	1 8 8	
H 0 1 L 31/04 (2006.01)		H 0 1 L 31/10	Z	
		H 0 1 L 31/04	A	

(72)発明者 崔 秉 龍
大韓民国 1 3 7 - 0 6 3 ソウル特別市瑞草区方背3洞 5 9 3 - 9 4 番地 新星ビル G a 棟 1 0 3 号

(72)発明者 朴 京 洙
大韓民国 4 4 0 - 3 0 0 京畿道水原市長安区亭子洞蓮花村 豊林アパート 4 1 5 棟 1 9 0 1 号

(72)発明者 韓 在 鎔
大韓民国 4 4 3 - 4 7 0 京畿道水原市靈通区靈通洞 信元アパート 6 4 5 棟 1 2 0 2 号

F ターム(参考) 4G072 AA38 BB04 GG01 GG03 HH01 NN18 UU02 UU03
5F041 AA03 CA21 CA33 CA54 CA67 CB36
5F049 MB02 NA01 PA01
5F051 AA01 CB01 CB30 GA04
5F151 AA01 CB01 CB30 GA04