

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2011-523902

(P2011-523902A)

(43) 公表日 平成23年8月25日(2011.8.25)

| (51) Int.Cl.                    | F I                   | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|-----------------------|-------------|
| <b>B 8 2 B</b> 1/00 (2006.01)   | B 8 2 B 1/00          | 5 F 0 4 3   |
| <b>H 0 1 L</b> 29/06 (2006.01)  | H 0 1 L 29/06 6 O 1 N | 5 H 0 5 0   |
| <b>B 8 2 B</b> 3/00 (2006.01)   | B 8 2 B 3/00          |             |
| <b>H 0 1 L</b> 21/306 (2006.01) | H 0 1 L 21/306 B      |             |
| <b>H 0 1 M</b> 4/38 (2006.01)   | H 0 1 M 4/38          |             |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)    |                       |             |

(21) 出願番号 特願2011-505144 (P2011-505144)  
 (86) (22) 出願日 平成21年4月14日 (2009.4.14)  
 (85) 翻訳文提出日 平成22年11月25日 (2010.11.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2009/040552  
 (87) 国際公開番号 W02009/137241  
 (87) 国際公開日 平成21年11月12日 (2009.11.12)  
 (31) 優先権主張番号 61/141,082  
 (32) 優先日 平成20年12月29日 (2008.12.29)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/044,573  
 (32) 優先日 平成20年4月14日 (2008.4.14)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 510264992  
 バンドギャップ エンジニアリング, インコーポレイテッド  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 01801, ウォーバーン, ギル ストリート 6, スイート エイチ  
 (74) 代理人 100107489  
 弁理士 大塩 竹志  
 (72) 発明者 ブカイン, プレント エー.  
 アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02451, ウォルサム, メイン ストリート 1344

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノワイヤアレイを製造するためのプロセス

## (57) 【要約】

ナノワイヤアレイを形成するために、シリコン含有基板をエッチングするためのプロセスが提供される。このプロセスにおいて、ある者は、金属が、エッチングが所望される場所に存在してシリコンに触れ、それ以外の場所において、シリコンに触れることがブロックされ、または存在しないような態様で、基板上にナノ粒子および金属膜を堆積させる。ある者は、金属化された基板を、HFと酸化因子とを含むエッチング水溶液の中へ沈める。このような態様で、制御された直径および長さを有するナノワイヤのアレイが生産される。

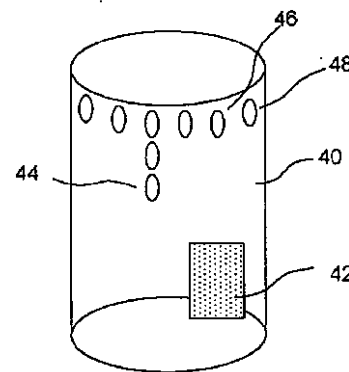


FIG. 3

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板の結晶シリコン表面で該基板に付着される、整列されるシリコンナノワイヤのアレイであって、

該ナノワイヤの大多数は、約 150 nm 以下の直径を有し、該基板に対して少なくともほぼ垂直に付着され、

該アレイが付着する該結晶シリコン表面は、(100)および(111)以外の配向における結晶面である、シリコンナノワイヤのアレイ。

## 【請求項 2】

前記シリコン表面の少なくとも一部分は銀で被覆されている、請求項 1 に記載のアレイ

10

## 【請求項 3】

前記ナノワイヤの大多数は、シリコン中の電子または正孔のコヒーレンス長未満の直径を有する、請求項 1 に記載のアレイ。

## 【請求項 4】

前記ナノワイヤの大多数は、シリコン中の電子または正孔のド・ブロイ波長未満の直径を有する、請求項 1 に記載のアレイ。

## 【請求項 5】

エッチングされたナノワイヤアレイであって、該ナノワイヤの少なくとも約 75% は約 150 nm 未満の直径を有する、ナノワイヤアレイ。

20

## 【請求項 6】

前記エッチングは、 $H_2O_2$  ほど反応的ではない酸化因子の存在下で実行される、請求項 5 に記載のナノワイヤアレイ。

## 【請求項 7】

多結晶シリコンを備えているナノワイヤアレイ。

## 【請求項 8】

前記アレイは、主に非結晶質シリコンまたは多結晶シリコンで構成されている基板をエッチングすることによって形成される、請求項 7 に記載のナノワイヤアレイ。

## 【請求項 9】

前記アレイにおける前記ナノワイヤの大多数は 150 nm 以下の直径を有する、請求項 8 に記載のナノワイヤアレイ。

30

## 【請求項 10】

構造を形成するためにシリコン含有基板をエッチングするためのプロセスであって、

(a) シリコン含有基板の表面上にナノ粒子を堆積させるステップと、

(b) エッチングが所望される場所において金属が存在してシリコンに触れ、それ以外の場所において、金属がシリコンに触れることがブロックされるか、または存在しないような状態で、該ナノ粒子およびシリコンの頂部上に金属を堆積させるステップと、

(c) 該金属化された基板を、約 2 重量百分率から約 49 重量百分率までの HF と酸化因子とを含むエッチング水溶液と接触させるステップと

を包含し、

40

該プロセスはナノワイヤアレイを結果として生じ、該ナノワイヤアレイにおいて該ナノワイヤの平均直径は約 125 nm 未満である、プロセス。

## 【請求項 11】

前記酸化因子は、前記エッチング水溶液を通してバブリングされる酸素ガスである、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 12】

前記ステップ (b) において堆積およびパターニングされる前記金属は銀である、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 13】

前記銀は約 50 nm 未満の厚さである、請求項 12 に記載のプロセス。

50

## 【請求項 14】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果はナノワイヤアレイであり、該ナノワイヤの平均直径は約 100 nm 未満である、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 15】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果はナノワイヤアレイであり、該ナノワイヤの直径は約 50 nm 未満である、請求項 14 に記載のプロセス。

## 【請求項 16】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果は先細りにされているナノワイヤアレイであり、該ナノワイヤの基部は先端よりも大きい、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 17】

前記シリコン含有基板の特定のエリアにおいて、前記金属が前記シリコンに触れることを防止するために、前記ナノ粒子は、該金属と該シリコン含有基板との間でバリアとして作用する、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 18】

前記ナノ粒子は、エッチングが所望されない場所において前記金属を除去し、前記シリコン表面を露出するために使用される、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 19】

前記金属の堆積前の前記シリコン含有基板はバルクシリコンウェハである、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 20】

前記金属の堆積前の前記シリコン含有基板は silicon-on-insulator ウェハである、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 21】

前記金属の堆積前の前記シリコン含有基板は、ポリシリコンまたは微結晶質シリコンを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 22】

前記金属の堆積前の前記シリコン含有基板は、エピタキシャル成長されたシリコンを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 23】

前記金属の堆積前の前記シリコン含有基板は、シリコン上のゲルマニウム、または、シリコン上の酸化物上のゲルマニウムを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 24】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果は、光電子デバイスを生産するためにさらに処理される、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 25】

前記光電子デバイスは発光ダイオードである、請求項 24 に記載のプロセス。

## 【請求項 26】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果は、光素子および / または導波管を生産するようにさらに処理される、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 27】

ステップ (a) ~ ステップ (c) の結果は、光起電力デバイスまたは太陽電池デバイスを生産するようにさらに処理される、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 28】

ステップ (a) ~ ステップ (c) によって生成されるパターンは、パターニングおよびエッチングされるシリコン含有基板の中の電子状態を混合させる、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 29】

前記シリコンは、あらゆる所望の結晶学的配向を有するように選定されることが可能である、請求項 10 に記載のプロセス。

## 【請求項 30】

10

20

30

40

50

リチウムイオン電池のリチウム吸収成分として、ステップ ( a ) ~ ステップ ( c ) によって生成されるパターンを採用するステップをさらに包含する、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 31】

ステップ ( b ) において堆積される前記金属は、膜の一部分が残りの部分から分離されたようになることを引き起こす破断または亀裂がないように連続的である、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 32】

金属で改良されたシリコンのエッチングによって作製されるシリコンナノワイヤを備えている、リチウムイオン吸収材料。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

( 関連出願の相互参照 )

本出願は、2008年4月14日出願の米国仮特許出願第61/044,573号および2008年12月29日出願の米国仮特許出願第61/141,082号の優先権を主張する。当該仮特許出願は本明細書において参照により援用される。

【0002】

( 技術分野 )

本出願は、ナノテクノロジーの分野に属する。

20

【背景技術】

【0003】

( 発明の背景 )

多くの用途のために、シリコンを構造化し、およびパターンニングする能力は重要である。ナノ構造を作製するためにシリコンをパターンニングすることに特別の関心が存在している。当業者に公知のシリコン製造プロセスに関する関連情報は、例えば、非特許文献1と、非特許文献1で引用されている参考文献において見出され得る。

【0004】

半導体ナノワイヤは、その興味深い物理的、化学的および生物学的特性に起因して、この10年間、研究の焦点になっている。シリコンは地球の地殻において最も豊富な材料のうちの1つであり、設計のベースである、多くの電子的、光電子的、電気化学的、電気機械的デバイスに対する礎石となっているので、シリコンナノワイヤを取り巻く特別の関心がある。

30

【0005】

今日、多くのナノシステムは、製造に関連した多大なコスト、および、ナノワイヤ合成の拡張性における制限に起因して、商業的に利用されていない。ナノワイヤは、分子線エピタキシ ( MBE )、有機金属化学蒸着法 ( MOCVD )、および物理蒸着法 ( PVD ) を使用して、ボトムアップ式に成長されている。ナノワイヤはまた、反応性イオンエッチング ( RIE ) および誘導結合プラズマ ( ICP ) のような技術を使用して、トップダウン式に製造されている。これらのシステムは、高コストに対して大いに原因となる、高温および/または低圧を必要とする。低コスト、設計の平易性および利用化の簡便さが付与された、大気条件において動作され得る溶液ベースの技術に向けた一押しが重要である。

40

【0006】

最近の研究は、金属塩および強酸 ( 典型的には  $\text{AgNO}_3$  および  $\text{HF}$  ) で組成された溶液を使用して、シリコンナノワイヤの製造を実証した。( 非特許文献2 ( 参考文献 ( a ) ) を参照 )。溶液中の各組成物の濃度を制御することによって、シリコンは、水面に対して垂直にエッチングされ得、150nmの平均直径および20nm~300nmの直径範囲を有する、垂直に整列したシリコンナノワイヤを形成する。銀が溶液から沈殿し、シリコンエッチングを触媒するような実現化を通して、この技術は、化学槽への  $\text{H}_2\text{O}_2$  の追加、および、シリコン上に直接堆積される Ag 金属を組み入れるように改変されている。

50

一様な寸法のポリスチレン球は、それをエッチングマスクとして使用し、ナノワイヤを規定するために、Agの堆積に先行して分散された。(非特許文献3(参考文献(e))参照)。結果として、均一の直径および長さを有するシリコンナノワイヤの、整然としたアレイが実証された。

#### 【0007】

この技術で達成される最終的な直径は制限されている。100nm未満の寸法を達成する能力は、様々な電子的、光電子的、電気化学的および電気機械的な用途に対して価値がある。例えば、シリコンが、バルクシリコンの特性から区別可能な新規の特性を実証し始めるのは、寸法が100nm未満の範囲内である。さらに、低ナノメートルスケールでの表面積の増大は価値がある。

10

#### 【先行技術文献】

#### 【非特許文献】

#### 【0008】

【非特許文献1】Sami Franssila, Introduction to Microfabrication (John Wiley & Sons, 2004)

【非特許文献2】K. Peng, Z. HuangおよびJ. Zhu, Adv. Mater. 16(1)(2004)73-76

【非特許文献3】Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, Adv. Fun. Mat. 19(2007)pg. 744

20

#### 【発明の概要】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

ナノワイヤアレイを形成するために、シリコン含有基板をエッチングするためのプロセスが提供される。このプロセスにおいて、ある者は、エッチングが所望される場所において、金属が存在してシリコンに触れ、それ以外の場所において、金属がシリコンに触れることがブロックされるか、または存在しないような態様で、基板上にナノ粒子および金属膜を堆積させる。ある者は、金属化された基板を、HFと酸化因子とを含むエッチング水溶液の中へ沈める。このようにして、制御された直径および長さを有するナノワイヤのアレイが生産される。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0010】

【図1】図1は、12nm~70nmの範囲に及ぶ直径を有するナノワイヤを取得するために、本発明の実施形態を使用した結果を描写する。

【図2】図2は、ナノワイヤを取得するために、パートBに後述される代替の実施形態を使用した結果を描写する。

【図3】図3は、酸化剤として酸素を使用した、本発明のプロセスを実践するためのセットアップを模式的に描写する。

【図4】図4は、シリコンウェハ上の微細構造を取得するために、金属で改良されたエッチングを使用した結果を描写する。溝の内部に意図しないワイヤが形成されていた。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0011】

#### (発明の詳細な説明)

本発明の一面において、ナノ構造を形成するために、シリコン含有基板をエッチングするためのプロセスが提供される。このプロセスにおいて、ある者は、エッチングが所望される場所において、金属が存在してシリコンに触れ、それ以外の場所において、金属がシリコンに触れることがブロックされるか、または存在しないような態様で、基板上に金属膜を堆積させパターニングする。ある者は、金属化された基板を、約4重量百分率から約49重量百分率のHFと酸化因子とを含むエッチング水溶液の中へ沈める。

#### 【0012】

上述されたようなプロセスにおいて、100nm未満のナノワイヤを達成するために、

50

ある者は、銀をシリコンからブロックするのに100nm未満のナノ粒子を使用し得る。ナノ粒子は、様々な基板、例えば、二酸化シリコン、酸化鉄、ポリマーなどで作製され得る。

#### 【実施例】

##### 【0013】

(A. 第1の例示的なプロセス)

例示的なプロセスは、イソプロパノール溶液中によく分散された $\text{SiO}_2$ ナノ粒子(IPA中で5wt%の $\text{SiO}_2$ )のスピンニングを利用し、この $\text{SiO}_2$ ナノ粒子は、4000RPMで12nm~30nmの粒子サイズの範囲に及ぶ。スピンコーティングに続いて、サンプルを高温で加熱し、溶剤蒸発という結果が生じた。サンプルを乾燥させて、素のシリコンの間の空間のみならず $\text{SiO}_2$ ナノ粒子を被覆するために、40nmのAgを頂部にスパッタ堆積した。サンプルを、10分の期間中、 $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液の中へ浸した。エッチング反応はAg/Si界面で開始し、ナノ粒子を、それによってナノ構造をマスクおよび規定するバリアとして作用させた。ナノ粒子の寸法を、所望の用途ごとに選択し、結果として生じる1次元のナノ構造の寸法および形状に影響を与える。いくつかの凝集が $\text{SiO}_2$ ナノ粒子間で発生し、およそ単一の凝集塊としてのワイヤ寸法となる結果を生じた。粒子を堆積/スピンコーティングするための方法のみならず、溶液中の粒子の濃度を選択することによって、凝集を制限することが可能であり、12~70nmの範囲に及ぶナノワイヤとなる結果を生じた。結果を図1に描写する。

10

##### 【0014】

(B. 第1の代替手段)

上述されたプロセスの一変形において、オレイン酸で前処理した表面を有し、クロロホルム中に分散させた、酸化鉄ナノ粒子(5nm~10nm)を使用する。この表面処理を、凝集を防止し、安定なナノ粒子の懸濁を維持するために行なった。この状況においては、スピンコーティングすることが必要ではなかった。シリコン基板上へのナノ粒子の堆積を、静的条件(スピンニングなし)下で表面に数滴の溶液を適用することにより達成した。室温での急速な蒸発は、殆ど凝集なく、シリコン基板上に酸化鉄粒子の単分散した層となる結果を生じた。理論によって裏付けされることは望まないが、単分散した層は、少なくとも部分的には、溶剤の、予め調整された表面張力特性および高い蒸気圧から生じた結果であると確信される。

20

30

##### 【0015】

この代替のプロセスにおいて、酸化鉄粒子およびその間の空間を被覆するために、Agを表面および基板の上にスパッタ堆積した。エッチング反応を開始し、ナノワイヤを形成するために、サンプルを、同様の $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液の中に浸した。その結果の例を図2に示す。乾燥プロセスに起因して発生する集束がいくつかあり、実際のナノワイヤ寸法を正確に決定することを困難にしている。しかしながら、すべての測定可能な構造は、30nmより小さい直径を有した。

##### 【0016】

(C. 第2の代替手段)

プロセスのさらなる変形において、他の酸化剤を、 $\text{H}_2\text{O}_2$ - $\text{HF}$ エッチング溶液中の $\text{H}_2\text{O}_2$ の代わりに使用し得る。酸化因子(オキシダントまたは酸化剤とも呼ばれる)は、酸化還元化学反応において、酸素原子を直ちに移送し、または、電子を獲得する傾向にある、物質である。このような酸化剤の1つは純粋な酸素であり、純粋な酸素は、 $\text{HF}$ を通して酸素をバブリングすることによって導入され得る。他の酸化剤は、オゾン、塩素、ヨウ素、過塩素酸アンモニウム、過マンガン酸アンモニウム、過酸化バリウム、臭素、塩化カルシウム、次亜塩素酸カルシウム、三フッ化塩素、クロム酸、三酸化クロム(無水クロム酸)、過氧化物(過酸化水素、過酸化マグネシウム、過酸化ジベンゾイル、過酸化ナトリウムなど)、三酸化二窒素、フッ素、過塩素酸、臭素酸カリウム、塩素酸カリウム、過酸化カリウム、硝酸プロピル、塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、および過塩素酸ナトリウムを含む。

40

50

## 【0017】

より反応性の低い代替の酸化剤を $H_2O_2$ の代わりに使用することが望ましくあり得る。金属（例えば銀）を堆積させたシリコンまたは二酸化シリコンに対する相対的反応性が、酸化剤の選択における関心事であり得る。反応性は、例えば、特定の期間中に反応が進む程度によって、または、物理化学および化学反応速度論についての書物において論述されているように反応速度を決定することによって、測定され得る。（例えば、Peter W. Atkins & Julio de Paula, Atkins' Physical Chemistry (8th ed., 2006)、特に22章および23章を参照）。測定は、エッチングプロセスにおける温度および圧力と同様の温度および圧力などの条件下で行なわれ得る。

10

## 【0018】

例示的なプロセスは以下のものである。

## 【0019】

(100)、(110)、(111)、または任意の利用可能な配向を有する表面を有し、20 ohm-cmより大きな抵抗率を有するシリコン材料を選択する。以下のプロセスを実行する場合、非結晶質および/または微結晶質の材料もまた、垂直に配向されたナノワイヤとなる結果を生じる。

## 【0020】

基板は、アセトン、メタノール、それからイソプロピルアルコール中のそれぞれにおいて3分間超音波処理することによって、一連の溶剤を使用して予め洗浄する。その後、基板を、溶剤洗浄から残ったあらゆる残留物を除去するために、流れる脱イオン水(DI)の廃棄タンク中で3分間すすぐ。あらゆる余分な有機物を除去し、親水性表面を生成するために、シリコンを、3の量の96%の $H_2SO_4$ および1の量の30wt%  $H_2O_2$ で組成されたピラニア溶液の中へ15分間置く。その後、基板を槽から除去し、あらゆる残留酸を除去するために、流れるDI水の廃棄タンクの中へ再び3分間置く。基板を除去し、窒素ガスで吹き乾かす。

20

## 【0021】

クロロホルム中の10nm酸化鉄ナノ粒子のコロイド懸濁は、Ocean Nanotechからの製品#SOR-10-0050を1mg/mLの濃度に希釈化することによって作成される。シリコンウェハは、クロロホルムが表面に広がるのを許容する縦の動きの方向に対して表面法線が垂直になるように、シリコンをコロイド懸濁の中へ浸し、それから基板を除去することによって、酸化鉄で被覆する。親水性表面とオレイン酸官能基化された酸化鉄ナノ粒子の性質との組合せは、凝集を制限し、粒子にいくらか適度な間隔を付与する、天然の自己集合をもたらす。その後、サンプルを80のホットプレート上で2分間ベーキングし、金属堆積に先行してインサイチュ $O_2$ プラズマを使用して洗浄する。

30

## 【0022】

酸化鉄ナノ粒子に加えて、100nmポリスチレン球もまた、このプロセスにおいて成功裏に使用されている。この状況において、親水性表面は、上述されたようにシリコン基板上に生成される。ポリスチレン球(Duke Scientific Corporationから購入)を1%の濃度に希釈化し、500RPMで5秒間に続いて40秒間で2000RPMまで徐々に上昇させて基板上でスピニングする。ポリスチレン球は、表面上に単一の単層を生成する。サンプルを金属堆積ツール(30W、200mTorr)の中へ挿入するのに先行して、プラズマストリップ内部のポリスチレン球のサイズおよび間隔を低減するために、 $O_2$ プラズマを使用する。サンプルはプラズマ洗浄の期間中に升温し、これにより、ポリスチレンの特性を変化(または融解)させ得、収縮プロセスを継続することを困難にする。これを解決するために、ポリスチレンは、短い1分間の間隔を使用してエッチングされ、次の1分間エッチングに先行して、基板をツールから除去し、それを室温に冷却させる。好ましくは、収縮プロセスは、Arまたは $O_2$ を使用した金属堆積に先行して、現場(金属堆積ツールの内部)で行なわれる。

40

## 【0023】

50

銀 ( A g ) は、スパッタ装置、熱蒸発器または電子ビーム蒸発器の内部で、物理蒸着を介して堆積される。膜の一部分が残りの部分から隔離されたようになることを引き起こす破断または亀裂がない、連続的な膜を結果として生じることが望ましい。H F 濃度が変更されるとき、最適な膜厚は変えられることが必要であり得る。

【 0 0 2 4 】

チップが適切な A g の膜で被覆された後、H F 溶液は、エッチング反応を開始する前にシーズニングされる。H F の濃度は、最強 ( 約 4 9 w t % ) から非常に僅かな濃度までの間にわたって変わり得る。初期観察は、H F 濃度が低減されるにつれて、結果として生じるナノ構造の長さが増大することを示した。2 w t % と低い、およびそれ以下の濃度が使用され得る。例えば、8 w t % の H F の溶液が使用され得る。

10

【 0 0 2 5 】

激しいパブリングを生成するために 1 0 分の期間中 O <sub>2</sub> ガスが槽の中へ流される。槽がシーズニングされた後、サンプルが沈められる。エッチングの完了時、サンプルが除去され、流れる D I 水の廃棄タンクの中へ置かれ、N <sub>2</sub> で吹き乾かされる。この時点で、表面上に残っている A g は銀エッチング剤で除去され得、銀エッチング剤は、例えば、T r a n s e n e C o r p o r a t i o n により供給されるエッチング剤である。

【 0 0 2 6 】

図 3 は、酸化剤として酸素ガスを使用するためのセットアップを描写する。H F エッチング剤 4 0 を保持する容器がある。容器の中に銀 / シリコン基板 4 2 がある。4 6 および 4 8 などの酸素気泡を産出する酸素供給源 4 4 がある。酸素供給源の入口は、基板のレベルより上に、または下に置かれ得る。このよりアグレッシブでない酸化剤により、すべてのワイヤは、表面の頂部上にスピニングされた意図的なナノ粒子マスクによって形成された。エッチングの期間中に金属膜中に形成された明白な欠陥はなかった。

20

【 0 0 2 7 】

代替の酸化剤を使用するプロセスの利点は、そのようなプロセスが、上述されたプロセスのいくつかの変形において形成される意図しないナノワイヤ ( 「グラス ( g r a s s ) 」 ) を削減できる一方、シリコンの触媒エッチングのために金属の薄い連続層を使用しつつ、所望の 1 0 0 n m 未満のナノワイヤをも生産することである。図 4 は、意図しないナノワイヤを描写する。これらの意図しないナノワイヤの回避は、それらを削減するために使用されるエッチング段階を省くと共に、このようなエッチング段階から結果として生じる、ナノ構造の角および縁の丸みも回避する。

30

【 0 0 2 8 】

理論によって裏づけされることを望んでいないが、本発明のこれらのプロセスにおいて使用される代替の酸化剤のいくつかは、金属を腐食せず、または、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> よりも遥かに小さい度合いで金属を腐食すると確信される。これが、代替の酸化剤を有するプロセスが意図しないナノワイヤの形成を回避することの理由であり得る。この理由により、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> が反応するほど直ちにではなく、またはより低い速度で、金属と反応することが既知の酸化剤を使用することが望ましくあり得る。

【 0 0 2 9 】

意図しないワイヤを回避するために、金属膜は、意図しない小さな穴もなく、酸素なしで清浄なシリコン表面上に堆積されることが望ましい。

40

【 0 0 3 0 】

本発明のプロセスのさらなる利点は、そのようなプロセスが、指定の結晶学的方向に拡張可能であることである。本発明の少なくともいくつかのプロセスでは、シリコン表面の結晶配向に関わらず、ナノワイヤは、シリコン表面に対して少なくともおおよそ垂直にエッチングされよう。これを達成するために、金属膜は、膜の一部が残りの部から隔離されたようになることを引き起こす破断または亀裂を有しないことが望ましい。金属膜は、また、十分な粘性を有し、清浄なシリコン表面上に堆積されることが望ましい。ナノワイヤの軸と基板に直角なベクトルとの間の望ましい角度は、例えば、約 0 . 2 5 度未満、約 0 . 5 度未満、約 1 度未満、または約 2 度未満であり得る。

50

## 【 0 0 3 1 】

本発明のプロセスでは、顕著な先細りを有するワイヤを作製することが可能であり、エッチングが進行するにつれてワイヤ直径が僅かに増大する結果を生じる。先細りはH F濃度とともに増大することが見出されている。いくつかの用途に対しては、先細りは望ましくないことがあり得る。しかしながら、光起電力の用途に対しては、先細りは有益であり得る。例えば、ほっそりとした先細りにおいて、ナノワイヤの中の自由キャリアはワイヤの縁を跳ね返り、ひいては基板の方へ下向きに伝搬する傾向にある。ナノワイヤの中よりも寧ろ基板の中に光起電力電池のp - n接合がある場合、基板に向かって増大されたこの拡散は、電池効率を増大させることが期待され得る。望ましい先細り角度は、例えば、約0 . 5度以下、約1度以下、約2度以下、または約4度以下、あるいは、約0 . 5度～約1度、約0 . 5度～約2度、または約0 . 5度～約4度の範囲にあり得る。

10

## 【 0 0 3 2 】

本発明のプロセスを使用して、平均で（例えば、平均値または中央値をとる）、約150nm以下、約125nm以下、約100nm以下、約70nm以下、または約50nm以下である、ナノワイヤ直径を達成することが可能である。ナノワイヤの小さなサイズがシリコンのバンド構造を変化させる場合など、小さなナノワイヤは、ある種の用途において重要である。例えば、ナノワイヤの大多数、あるいは、少なくとも約75%、または約90%、または約95%が、上述に指示された直径など、選択される直径よりも小さい直径を有することが所望され得る。

20

## 【 0 0 3 3 】

## D . 応用

本発明のプロセスは、光電子デバイスに対して、シリコンを構造化するために適用され得る（参考文献（i）を参照）。そのようなプロセスは、光電子または光起電力効果を利用するデバイスにおいて採用され得、そのようなデバイスは、例えば、太陽電池（例えば、参考文献（j）および（k）を参照）、光検出器、フォトダイオード（参考文献（a）を参照）、フォトトランジスタ、光電子増倍管および光集積回路である。このプロセスを介して製造される、シリコンナノワイヤアレイまたは個別のナノワイヤは、これらの各応用の範囲内で利用され得る。

## 【 0 0 3 4 】

本発明のプロセスは、多結晶シリコンで組成される、または多結晶シリコンを含むデバイスを生産するために採用され得る。本発明は、シリコンのいかなる結晶配向をも有して使用され得るプロセスを包含する。このようなプロセスは、ポリシリコン中のナノワイヤの表面にきめを付け、および/または、ナノワイヤを形成するために使用され得る。ポリシリコンは結晶シリコンよりも安価な材料であるが、結晶粒のランダムな配向に起因して、典型的に、単結晶シリコンよりも、きめを付け、および構造化することがより困難である。本発明のプロセスは、非結晶質シリコン中にナノワイヤを形成するためにも同様に使用され得る。

30

## 【 0 0 3 5 】

シリコンナノワイヤのアレイは、ナノ構造が応力または歪みを吸収および緩和することができる場合に、シリコンが応力または歪みにさらされる用途において使用され得る。例えば、ナノワイヤは、バルクシリコンと、それに格子整合していない頂部上に成長される別の材料との間の界面の層として作用し得る。

40

## 【 0 0 3 6 】

本発明のプロセスはまた、リチウムイオン電池技術へも適用可能である。シリコンは、リチウムイオン電池におけるアノード材料として、その低い放電ポテンシャルおよび高い充電容量に起因して、望ましい候補として理解されている。その適用は過去において、イオン挿入およびイオン抽出に関連する、堆積の大きな変化に起因して、制限されている。シリコン中に起こる大量の応力および歪みは、シリコン層の劣化となる結果を生じ、非常に短い性能寿命となる結果を生じる。ナノワイヤは、これらの応力および歪みに堪えるその能力に起因して、追求されている（参考文献（l）を参照）。本発明のプロセスによっ

50

て提供される、結果として生じる直径およびナノ構造間の空隙に対して多大な制御を有して、整然とした、および整列されたナノ構造を形成する能力は、リチウムイオン電池のアノードの作製において有利であろう。さらに、多孔質シリコン（ナノ細孔またはマイクロ細孔）もまた本発明のプロセスを介して製造され得るということは、リチウムイオン電池の用途に対して、イオン挿入／抽出の応力および歪みに堪えることができる、別のアノード形状の製造を可能にするであろう。

#### 【 0 0 3 7 】

特定の型のシリコン（仮に n 型）から多孔質のテンプレートまたはシリコンナノワイヤアレイを形成すること、および、p 型シリコンナノワイヤの細孔を埋めるための、気相、液相、固相（VLS）プロセスのような代替技術を利用し、多種多様な光電子的（LED、光起電力）および電子的（トランジスタ）応用において利用され得る新奇の n / p 接合構成となる結果を生じることが、さらに可能であろう。（VLS プロセスについてのいくつかの一般的情報については参考文献（p）を参照）。テンプレートを形成するためにシリコン基板のエッチングを触媒する Ag 粒子はまた、ワイヤを合成するために、細孔の基底においてワイヤ成長（例えば、VLS または VSS において）を触媒するためにも使用され得るから、このプロセスは特に好都合である。さらに、Ag 粒子はデバイスに対して電気的接触として働き得る。シリコンの他の多種多様な材料も同様に、テンプレート内部に形成され得る。数個の例は、Bi、Ge、Ga<sub>2</sub>N、ZnO、および GaAs である。

#### 【 0 0 3 8 】

本発明のプロセスは、シリコンを中間バンド光起電力材料（IBPV）へ作り換えるナノ構造を生成するために使用され得る。（参考文献（n）を参照）。特定の電子的トランジスタの強度が強化され得る場合に、シリコンは IBPV にとって優れたバンド構造を有する。これを実施する 1 つの態様は、参考文献（i）に記載されているように、ワイヤ直径、ドーピングおよび結晶学的配向に対して特定の制御を有して、シリコンナノワイヤの密集したアレイを形成することである。本発明のプロセスは、このようなナノワイヤアレイを製造するために使用され得る。

#### 【 0 0 3 9 】

下記の参考文献は、本出願に関連して関心がある。

#### 【 0 0 4 0 】

#### 【 表 1 】

(a) K.

Peng, Z. Huang, and J. Zhu, *Adv. Mater.* **16** (1) (2004) 73-76; (b) T. Qiu, X. L. Wu, X. Yang, G. S. Huang, and Z. Y. Zhang, *App. Phys. Lett.*, **84** (19) (2004) 3867; (c) H. Fang, Y. Wu, J. Zhao, and J. Zhu, *Nanotechnology* **17** (2006) 3768 and Y. Yang, P. Chu, Z. Wu, S. Pu, T. Hung, K. Huo, G. Qian, W. Zhang, X. Wu, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 3061 and X. Li and P. Bohn, *Appl. Phys. Lett.* **77** (16) (2000) 2572 and H. Asoh, F. Arai, S. Ono, *Electrochem. Comm.* **9** (2007) 535; (d) K. Peng, J. Hu, Y. Yan, Y. Wu, H. Fang, Y. Xu, S. Lee, and J. Zhu *Adv. Mat.* **16** (2006) 387; (e) Z. Huang, H. Fang, J. Zhu, *Adv. Fun. Mat.* **19** (2007) pg. 744; (f) K. Peng, M. Zhang, A. Lu, N. Wong, R. Zhang, S. Lee, *App. Phys. Lett.* **90** (2007) 163123; (g) 米国仮特許出願第 61/044,573 号, 2008 年 4 月 14 日出願; (h) 米国仮特許出願第 61/195,872 号, 2008 年 10 月 9 日出願; (i) 米国特許出願公開第 2007/0278476 号, 2007 年

#### 【 0 0 4 1 】

## 【表 2】

2月27日出願 ; (j) L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser et al. *App. Phys. Lett.* **91** (23) (2007) 233117; (k) M.D. Kelzenberg, D.B. Turner-Evans, B.M. Kayes et al., *Nano Lett.* **8** (2) (2008) 710-714; (l) C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, and Y. Cui *Nature Nanotech.* **3** (2008) 31-35; (m) 米 国 特 許 出 願 公 開 第2007/0190542号, 2006年10月3日出願 ; (n) A. Luque, A. Martí, *Phys. Rev. Lett.* **78** (26) (1997) 5014-5017; (o) Q. Shao, A.A. Balandin, *App. Phys. Lett.* **91** (2007) 163503; (p) Y. Cui et al., *App. Phys. Lett.* **78** (2001) 2214-2216.

10

本明細書において言及された、特許、特許出願、および刊行物のすべては、その全体が参照により援用される。しかしながら、特別の定義を含む、特許、特許出願、または刊行物が参照により援用されるとき、これらの特別の定義は、これらが見出される、援用される、特許、特許出願、または刊行物に適用し、本出願の文章の残りの部分、特に、本出願の特許請求の範囲には適用しないことを理解されるべきである。

【図 1】

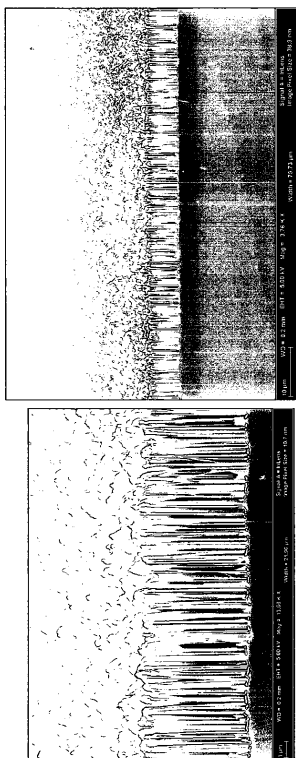


FIG. 1

【図 2】

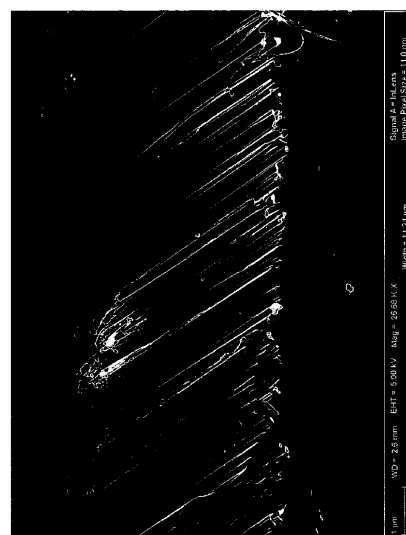


FIG. 2

【 図 3 】

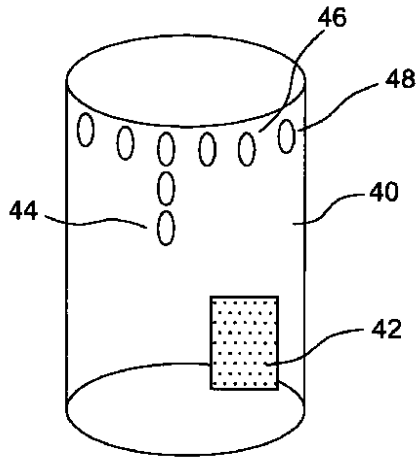


FIG. 3

【 図 4 】

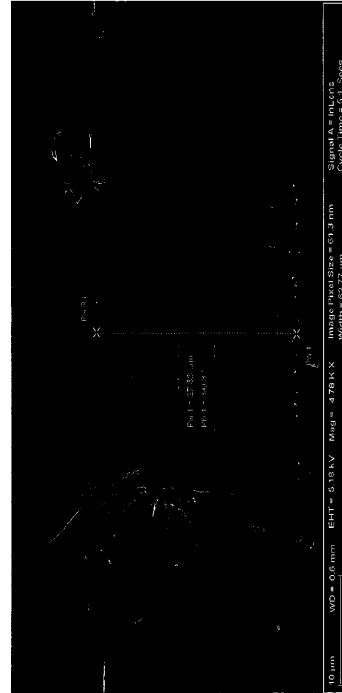


FIG. 4

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 09/40552

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>IPC(8) - G01N 33/53 (2009.01)</b><br><b>USPC - 436/524; 435/7.1</b><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC(8) - G01N 33/53 (2009.01); USPC - 436/524; 435/7.1                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>IPC(8) - 436/518                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>PubWEST (PGPB,USPT,EPAB,JPAB), GooglePatents Database, GoogleScholar Database (silicon, wafer, nanowire, array, align, crystalline, silver, oxygen, germanium, oxidize, amorphous, polycrystalline, hydrofluoric acid, etch, deposit, metal, insulate, peroxide, thickness)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Relevant to claim No.                                                                      |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 7,273,732 B2 (Pan, et al.) 25 Sep 2007 (25.09.2007) Pan Figure 8, Figure 11, Figure 14, column 1, line 33-38, line 51-55, column 2, line 24-27, column 3, line 15-22, column 4, line 1-8, column 6, line 26-29, column 7, line 38-42, line 58-61, column 9, line 12-20, column 10, line 55-60, column 11, line 14-17, line 26-30, line 44, line 60-65, column 12, line 4-8, line 40-48, column 15, line 42-48, column 16, line 10-13, line 34-37, line 43-50, column 22, line 20-22, column 24, line 6-8, column 25, line 14-18, column 26, line 15-18, line 54-57, column 27, line 40-43, column 34, line 5-8, line 25-29 | 1-2, 5-9<br>3-4, 10-32                                                                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2004/0245912 A1 (Thurk, et al.) 9 Dec 2004 (09.12.2004) paragraph 0025                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 3-4                                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2008/0038467 A1 (Jagannathan, et al.) 14 Feb 2008 (14.02.2008) paragraphs 0054, 0069, 0072, 0078                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 10-31                                                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2006/0216603 A1 (Choi) 28 Sep 2006 (28.09.2006) paragraphs 0036, 0049                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 30, 32                                                                                     |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br>24 Jun 2009 (24.06.2009)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Date of mailing of the international search report<br><b>14 JUL 2009</b>                   |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-3201                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Authorized officer:<br>Lee W. Young<br>PCT Helpdesk: 571-272-4300<br>PCT OSP: 571-272-7774 |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 モダワー, ファリス

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02451, ウォルサム, メイン ストリート 1344

(72)発明者 ブラック, マーシー アール.

アメリカ合衆国 マサチューセッツ 02451, ウォルサム, メイン ストリート 1344

Fターム(参考) 5F043 AA02 AA10 AA11 BB03 BB04 DD02 FF10

5H050 AA07 BA17 CB01 FA02 FA10 FA13 FA16 FA18