

(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2007-50500

(P2007-50500A)

(43) 公開日 平成19年3月1日(2007.3.1)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>B 8 2 B</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 8 2 B	1/00
<b>H 0 1 L</b>	<b>29/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 L	29/06 6 O 1 N
<b>B 8 2 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 8 2 B	3/00

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2006-197730 (P2006-197730)	(71) 出願人	399117121 アジレント・テクノロジーズ・インク AGILENT TECHNOLOGIES, INC. アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ページ・ミル・ロード 395 395 Page Mill Road Palo Alto, California U. S. A.
(22) 出願日	平成18年7月20日 (2006.7.20)	(74) 代理人	110000246 特許業務法人オカダ・フシミ・ヒラノ
(31) 優先権主張番号	11/203, 758	(72) 発明者	ティルマーラ・アール・ランガナス アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ページ・ミル・ロード 395 アジレント・テクノロジーズ・インク内 最終頁に続く
(32) 優先日	平成17年8月15日 (2005.8.15)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

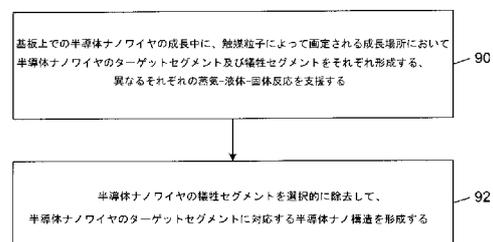
(54) 【発明の名称】 半導体ナノ構造及びそれを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 サイズを厳密に制御できる半導体ナノ構造およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体ナノ構造であって、基板上での半導体ナノワイヤの成長中に、触媒粒子によって画定される成長場所において、前記半導体ナノワイヤのターゲットセグメント及び犠牲セグメントをそれぞれ形成する、異なるそれぞれの蒸気 - 液体 - 固体反応を支援すること、前記半導体ナノワイヤの前記犠牲セグメントを選択的に除去して、前記半導体ナノワイヤの前記ターゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造を形成すること、を含む工程によって製造される、半導体ナノ構造。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

半導体ナノ構造であって、

基板上での半導体ナノワイヤの成長中に、触媒粒子によって画定される成長場所において、前記半導体ナノワイヤのタ-ゲットセグメント及び犠牲セグメントをそれぞれ形成する、異なるそれぞれの蒸気-液体-固体反応を支援することと、

前記半導体ナノワイヤの前記犠牲セグメントを選択的に除去して、前記半導体ナノワイヤの前記タ-ゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造を形成することと、

を含む工程によって製造される、半導体ナノ構造。

## 【請求項 2】

前記支援することは、

前記成長場所において液体-固体界面を過飽和状態にし、前記半導体ナノワイヤの前記タ-ゲットセグメントを沈降させる第 1 の蒸気相半導体成長材料を供給することと、

前記成長場所において液体-固体界面を過飽和状態にし、前記半導体ナノワイヤの前記犠牲セグメントを沈降させる第 2 の蒸気相半導体成長材料を供給することと、

を含む、請求項 1 に記載の半導体ナノ構造。

## 【請求項 3】

前記工程は、前記第 1 の蒸気相半導体成長材料を供給しながら、前記半導体ナノワイヤの成長パラメ-タを変更して、長手方向において組成が変化するタ-ゲットナノワイヤセグメントを形成することをさらに含む、請求項 2 に記載の半導体ナノ構造。

## 【請求項 4】

前記変更することは、少なくとも 3 つの構成半導体元素からなる半導体合金を含み、前記タ-ゲットナノワイヤセグメントに沿った、異なる個々の位置において異なる合金組成を有するタ-ゲットナノワイヤセグメントを形成するように選択された前記成長パラメ-タを有する前記第 1 の蒸気相半導体成長材料を供給することを含む、請求項 3 に記載の半導体ナノ構造。

## 【請求項 5】

前記工程はさらに、前記半導体ナノワイヤの前記タ-ゲットセグメント及び前記犠牲セグメントのうちの少なくとも一方を酸化することを含む、請求項 1 に記載の半導体ナノ構造。

## 【請求項 6】

半導体ナノ構造を製造する方法であって、

基板上での半導体ナノワイヤの成長中に、触媒粒子によって画定される成長場所において、前記半導体ナノワイヤのタ-ゲットセグメント及び犠牲セグメントをそれぞれ形成する異なるそれぞれの蒸気-液体-固体反応を支援することと、

前記半導体ナノワイヤの前記犠牲セグメントを選択的に除去して、前記半導体ナノワイヤの前記タ-ゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造を形成する、選択的に除去することと、

を含む、半導体ナノ構造を製造する方法。

## 【請求項 7】

1 nm から 100 nm の範囲の平均直径と、1 nm から 100 nm の範囲の平均長とを有し、分散し、結合されていないナノロッドの集団であって、該ナノロッドはそれぞれ、長手方向において半導体組成が変化する、ナノロッドの集団を備える、システム。

## 【請求項 8】

前記各ナノロッドは、2 つの異なる構成半導体材料間に形成されるヘテロ接合を備える、請求項 7 に記載のシステム。

## 【請求項 9】

前記各ナノロッドは、InPセグメントに隣接する  $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$  セグメント(ただし、 $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$ ) ; InPセグメントに隣接する  $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$  セグメント(ただし、 $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$ ) ; GaAsセ

10

20

30

40

50

グメントに隣接する  $In_xGa_{1-x}As$  セグメント (ただし、 $0 < x < 1$ ) ; 及び  $GaAs$  セグメントに隣接する  $Al_xGa_{1-x}As$  セグメント (ただし、 $0 < x < 1$ ) の隣接セグメントのタイプのうちの少なくとも1つを含む、請求項7に記載のシステム。

【請求項10】

前記各ナノロッドは、第2の半導体材料内に封入される第1の半導体材料を備える、請求項7に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ナノ構造及びそれを製造する方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

ナノ構造は、約1ナノメートル (nm) ~ 約100nmの範囲のサイズを有する構造である。ナノ構造は、ナノ粒子、ナノロッド及びナノワイヤを含む、多種多様な形態で存在する。

【0003】

ナノメートル範囲の寸法を有する半導体ナノ構造は、バルク半導体結晶の特性と半導体分子の特性との間にある中間に位置する物理的及び化学的特性を有する。例えば、このサイズ範囲では、半導体エネルギーバンドギャップは、ナノ構造のサイズが小さくなるのに 20  
 応じて大きくなる。半導体ナノ構造の固有の特性によって、半導体ナノ構造は、DNA、RNA、タンパク質等の生体分子の蛍光タギング、及び他のタイプの分子を含む、多種多様な応用形態において用いるために、具体的な仕様に応じて形成することができる。

【0004】

半導体ナノ粒子は、ある溶液の中で、構成成分の半導体元素 (例えば、Cd、並びにS、Se及びTeのうちの1つ) の液体前駆物質溶液を反応させることによって製造されてきた。半導体ナノ粒子及びナノロッドは、溶液-液体-固体成長機構によっても製造されており、それによれば、液体金属クラスタが反応物の溶解を触媒し、過飽和合金が形成され、その過飽和合金から半導体ナノワイヤが成長する。この過程では、ナノワイヤのサイズは、液体成長溶液の温度を急速に下げるか、又は液体成長溶液の組成を急速に変更する 30  
 かのいずれによって、成長過程を抑制することにより制御される。

【0005】

上記の手法によって製造される半導体ナノ構造のサイズは厳密に制御することはできない。結果として、これらの製造方法によって形成される半導体ナノ構造は、広いサイズ分布を示し、多くの応用分野 (例えば蛍光タギング) において有効性が低下する。サイズに基づいて半導体ナノ構造を分離するための方法が開発されているが、これらの方法は、実施困難であり、製造コストを増大し、単分散サイズ分布を生み出す能力に限界がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

半導体ナノ構造のサイズを厳密に制御できるようにする、半導体ナノ構造を製造するための手法が必要とされている。また、広い範囲の組成及び構造的な配列を有する半導体ナノ構造を自由に製造することができる半導体ナノ構造製造手法が必要とされている。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、基板上での半導体ナノワイヤの成長中に、触媒粒子によって画定される成長場所において、半導体ナノワイヤのタ-ゲットセグメント及び犠牲セグメントをそれぞれ形成する異なる個々の蒸気-液体-固体反応が支援される。半導体ナノワイヤの犠牲セグメントは選択的に除去されて、半導体ナノワイヤのタ-ゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造が形成される。

50

## 【0008】

本発明の他の特徴及び利点は、図面及び特許請求の範囲を含む、以下に記載される説明から明らかになるであろう。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0009】

以下の説明では、類似の参照符号が、類似の構成要素を特定するために用いられる。さらに、図面は、例示的な実施形態の主な特徴を概略的に示すことを意図している。図面は、実際の実施形態の全ての特徴を表すことも、図示される構成要素の相対的な寸法を表すことも意図していない。また図面は縮尺どおりに描かれていない。

## 【0010】

## [ I . 序論 ]

以下に詳細に説明される、本発明による実施形態は、サイズを厳密に制御でき、広い範囲の組成及び構造を有する半導体ナノ構造を製造することができる。これらの実施形態によれば、ターゲットセグメント及び犠牲セグメントを含む半導体ナノワイヤが形成される。その後、半導体ナノワイヤの犠牲セグメントを選択的に除去することにより、ターゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造が形成される。

## 【0011】

本明細書において用いられるときに、用語「ナノ構造」及び「ナノ粒子」は、1 nm ~ 100 nmの範囲内のサイズの少なくとも1つの断面寸法を有する物質からなる組成物を指している。用語「ナノワイヤ」又は「ナノロッド」は、1 nm ~ 100 nmの範囲内の、長手方向の（成長）軸に対して垂直な平均断面直径を有する物質からなる組成物を指している。ナノワイヤの長さは、1 nm ~ 1 マイクロメートル (µm) 又はそれよりも長い範囲を有することができる。ナノワイヤでは、長手方向の軸に対して垂直な断面が、円形、六角形及び矩形を含む、多種多様な形状のうちの任意の形状を有することができる。

## 【0012】

ナノワイヤの「セグメント」は、ナノワイヤの長手方向の一連の部分を指している。ナノワイヤの「ターゲットセグメント」は、そのナノワイヤから製造されることになるナノ構造に対応する、ナノワイヤのセグメントを指している。ナノワイヤの「犠牲セグメント」は、そのナノワイヤからナノ構造を製造する過程において消耗されるか、又は廃棄される、ナノワイヤのセグメントを指している。

## 【0013】

## [ II . 半導体ナノワイヤ製造の概要 ]

本発明による実施形態のうちのいくつかは、ナノワイヤのターゲットセグメントの直径、長さ及び組成を厳密に制御できるようにする蒸気 - 液体 - 固体成長機構によって半導体ナノワイヤを製造する。蒸気 - 液体 - 固体成長機構は、触媒を用いて、半導体結晶ナノワイヤの一次元の蒸気相成長 (vapor-phase growth) を促進する過飽和な液体 - 固体界面 (interface) を生成することを含む。図 1 A ~ 図 1 D は、蒸気 - 液体 - 固体成長機構によってナノワイヤを製造する1つの例示的な工程を示す。これらの半導体ナノワイヤは、標準的な金属有機化学気相成長 (MOCVD) 法によって製造することができる。

## 【0014】

図 1 A は、基板 12 上にある触媒粒子 10 を示す。一般的に、基板 12 には、半導体基板、ガラス基板、サファイア基板、酸化マグネシウム基板及びセラミック基板を含む、任意のタイプの支持構造を用いることができる。基板 12 は、1つ又は複数の層（半導体層又は絶縁層）を含むことができ、その上に触媒粒子 10 が形成される。触媒粒子は、半導体結晶ナノワイヤの一次元の蒸気相成長を促進する過飽和な液体 - 固体界面の形成を支援する任意の材料から形成することができる。触媒粒子の組成の選択は、少なくとも或る程度、製造されることになる半導体ナノ構造の組成に依存する。本発明によるいくつかの実施形態では、触媒粒子は、Au、Co、Ni、Fe、Al 及びそれらの合金から選択される材料から形成される。触媒粒子は典型的には、1 nm ~ 100 nmの範囲の平均サイズを有する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

触媒粒子 1 0 は、多種多様な方法の中から任意の方法で基板 1 2 上に形成することができる。例えば、触媒粒子 1 0 は、個別の島状部 (discrete islands) を形成するために、レザアプレシオンによって、あるいはパタニングされた、又はパタニングされていない金属薄膜を共融温度よりも高い温度まで加熱することによって形成することができる。本発明によるいくつかの実施形態では、触媒粒子 1 0 は核形成し、蒸気相内の表面 1 2 上で成長する。触媒粒子 1 0 は、ランダムに、又は 1 つのパタニングに従って、基板 1 2 の表面にわたって分布することができる。

## 【 0 0 1 6 】

図 1 B は、蒸気 - 液体 - 固体成長工程の 1 つの段階を示しており、その段階では、触媒粒子が、共融温度よりも高い温度まで加熱され、半導体成長材料 1 4 が、蒸気相内にある触媒粒子に供給される。本発明によるいくつかの実施形態では、半導体成長材料は、製造されることになるナノワイヤ内の構成成分半導体材料を形成するための 1 つ又は複数の前駆物質蒸気を含む。物理的な方法 (例えば、レザアプレシオン及び熱蒸着) 並びに化学的な方法 (例えば、化学気相成長) を用いて、蒸気相半導体成長材料 1 4 を生成することができる。

10

## 【 0 0 1 7 】

図 1 C に示されるように、半導体成長材料 1 4 の成分 1 6 が、触媒粒子 1 0 の表面において分解する。これらの成分 1 6 のうちの少なくともいくつかは、触媒粒子 1 0 の中に拡散し、共融液体合金 1 8 を形成する。

20

## 【 0 0 1 8 】

図 1 D は、蒸気 - 液体 - 固体成長工程の 1 つの段階を示しており、その段階では、液体合金 1 8 が過飽和状態になり (例えば、成長温度を下げることにによる)、半導体材料 2 0 が、触媒粒子によって画定される成長場所 2 2 において液体 - 固体界面から沈降 (precipitating) する。沈降する半導体材料 2 0 は、半導体ナノワイヤの形成を開始する。蒸気相半導体成長材料 1 4 は、液体合金 1 8 の過飽和状態を保持し、それにより、半導体ナノワイヤの一次元のエピタキシャル成長を助長する。

## 【 0 0 1 9 】

[ I I I . 半導体ナノワイヤの製造 ]

[ A . 概要 ]

図 2 は、本発明による半導体ナノ構造を製造するための一実施形態を示す。

30

## 【 0 0 2 0 】

この方法によれば、基板上での半導体ナノワイヤの成長中に、半導体ナノワイヤのターゲットセグメント及び犠牲セグメントをそれぞれ形成する個々の異なる蒸気 - 液体 - 固体反応が、触媒粒子によって画定される成長場所において支援される (ブロック 9 0 )。

## 【 0 0 2 1 】

各ナノワイヤは、1 つ又は複数のターゲットセグメント及び 1 つ又は複数の犠牲セグメントを含む。本発明によるいくつかの実施形態では、少なくとも 1 つの犠牲セグメントが、一連のターゲットセグメント間に配置される。各ナノワイヤ内の種々のターゲットセグメント及び犠牲セグメントの長さは同じ場合も、異なる場合もある。ナノワイヤの直径は、ナノワイヤを成長させるために用いられる触媒粒子のサイズによって決定され、各ナノワイヤセグメントの長さは、ナノワイヤセグメントの形成中の成長パラメータ (例えば、ナノ粒子触媒組成、前駆物質蒸気タイプ、前駆物質蒸気流量、前駆物質蒸気比、温度及び成長時間) を制御することにより厳密に制御することができる。

40

## 【 0 0 2 2 】

ターゲットセグメント及び犠牲セグメントはそれぞれ、元素半導体、I V 族半導体合金、I I I - V 族半導体、I I - V I 族半導体及び半導体酸化物から選択される半導体材料から形成される。ターゲットセグメント及び犠牲セグメントはそれぞれ、均一な長手方向組成又は変化する長手方向組成を有することができる。各ナノワイヤ内のターゲットセグメント及び犠牲セグメントのうち 1 つ又は複数が、個々の異なる半導体組成を有する異

50

なる長手方向領域を有することができる。これらの異なる領域間の接合部における半導体組成は急激に変化することができる（例えば、隣接する個々の領域が階段ヘテロ接合を形成することができる）か、又はそれらの組成は徐々に変化することができる（例えば、隣接する個々の領域が傾斜接合(graded junctions)を形成することができる）。

#### 【0023】

本発明によるいくつかの実施形態では、各ナノワイヤのタ-ゲット及び犠牲セグメントは、同じ半導体材料ファミリーから選択される材料から形成される。本明細書において用いられるとき、用語「半導体材料ファミリー」は、例えば、適合する隣接ナノワイヤセグメント上でエピタキシャル成長したナノワイヤセグメント(epitaxial nanowire segment)を形成することができる個別の1組の元素原子（例えば、1組のIII族元素原子及びV族元素原子）の2つ以上のメンバから構成される半導体材料のグループを指している。本発明によるいくつかの実施形態では、各半導体ナノワイヤは、以下のタイプの隣接するセグメントのうち少なくとも1つを含む： $InP$ セグメントに隣接する $In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y}$ セグメント（ただし、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 1$ ）； $InP$ セグメントに隣接する $Al_xGa_yIn_{1-x-y}As$ セグメント（ただし、 $0 < x < 1$ 及び $0 < y < 1$ ）； $GaAs$ セグメントに隣接する $In_xGa_{1-x}As$ セグメント（ただし、 $0 < x < 1$ ）；及び $GaAs$ セグメントに隣接する $Al_xGa_{1-x}As$ セグメント（ただし、 $0 < x < 1$ ）。

10

#### 【0024】

半導体ナノワイヤの犠牲セグメントが選択的に除去されて、半導体ナノワイヤのタ-ゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造が形成される（ブロック92）。犠牲セグメントは、種々の異なる方法で選択的に除去することができる。本発明によるいくつかの実施形態では、犠牲セグメントは、タ-ゲットセグメントの対応する特性とは十分に異なる化学的、光学的又は物理的特性を有し、それにより、犠牲セグメントをタ-ゲットセグメントから選択的に分離できるようにする。

20

#### 【0025】

本発明によるいくつかの実施形態では、犠牲セグメントは、タ-ゲットセグメントに対して選択的にエッチング可能である。これらの実施形態では、犠牲セグメントを選択的に消滅させるエッチング剤によって、タ-ゲットセグメントを概ね変更されないままにしておきながら、犠牲セグメントを除去することができる。2つの異なる材料に適用されるエッチング工程の選択性は、異なる材料のエッチング速度比によって測定することができる。本発明によるいくつかの実施形態では、タ-ゲットセグメントに対する犠牲セグメントのエッチング速度は少なくとも10:1である。選択的なエッチング工程において、エッチング剤は液相であっても、蒸気相であってもよい。

30

#### 【0026】

犠牲ナノワイヤセグメントを選択的に除去する過程において、又はその後、残りの半導体ナノワイヤを不動態化することができる。本発明によるいくつかの実施形態では、半導体ナノ構造は、それらの構造をトリ-n-オクチルホスフィン(TOP)及びトリ-n-オクチルホスフィン酸化物(TOPo)のような、1つ又は複数の有機化合物でコートリングすることにより不動態化される。本発明に従って形成される離散した個別のナノロッドの集団は、懸濁液又は分散媒の形態で保管することができる。個別のナノロッドは典型的には、1nm~100nmの範囲の平均直径と、1nm~100nmの範囲の平均長とを有する。

40

#### 【0027】

不動態化されたナノ構造は、多種多様な装置又はシステムに組み込むことができる。例えば、そのナノ構造は、蛍光タギングデバイス内に組み込まれるプラスチックフィルム内に分散させることができる。

#### 【0028】

[ B . 本発明による例示的な実施形態 ]

図2に示されるナノ構造製造方法の本発明による例示的な実施形態が以下に詳細に記述

50

される。

【実施例 1】

【0029】

図 3 は、図 2 に示される方法の一実施形態による、触媒粒子 10 のそれぞれの下の基板 12 上に形成されるナノワイヤ 94 を示す。ナノワイヤ 94 はそれぞれ、第 1 の半導体材料から形成される第 1 のセグメント 96 と、第 1 の半導体材料とは異なる第 2 の材料から形成される第 2 のセグメント 98 とを含む。第 1 のセグメント 96 の長手方向の長さは、第 2 のセグメント 98 の長手方向の長さとは異なる。各ナノワイヤ 94 の第 1 のセグメント 96 及び第 2 のセグメント 98 のうちの少なくとも一方が、他方のセグメントに対して選択的にエッチング可能である。

10

【0030】

図 4 は、ナノワイヤ 94 のタ-ゲットセグメント 98 に対応する半導体ナノ構造 104 を形成するために犠牲セグメント 96 を選択的に除去するエッチング液 102 を保持する容器 100 の概略図を示す。半導体ナノ構造 104 は、1 nm ~ 100 nm の範囲の平均直径と、1 nm ~ 100 nm の範囲の平均長とを有する分散したナノロッドの集団を形成し、各ナノロッドの半導体組成は長手方向において均一である。

【0031】

本発明によるいくつかの実施形態では、第 1 のセグメント 96 は InP から形成され、第 2 のセグメント 98 は  $In_xGa_{1-x}As$  から形成される。ただし、 $0 < x < 1$  である。本発明による他の実施形態では、第 2 のセグメント 98 が InP から形成され、第 1 のセグメント 96 が  $In_xGa_{1-x}As$  から形成される。ただし、 $0 < x < 1$  である。本発明によるこれらの実施形態を製造する 1 つの例示的な方法では、ナノワイヤ 94 は、シリコンウェ-ハ 12 上に形成される酸化シリコン層上に、金ナノ粒子 10 によって画定される成長場所において形成することができ、本発明によるいくつかの実施形態では、シリコンウェ-ハ 12 は製造システムの CVD チャンバ内に入れられる。

20

【0032】

InP セグメントは、CVD チャンバ内に、インジウムの有機金属化合物を含む前駆物質蒸気と、ホスフィンの前駆物質蒸気とを供給することにより形成される。蒸気相インジウム含有有機金属化合物内のインジウムは分解して、金ナノ粒子内に拡散し、各成長場所において液化した金-インジウム合金を形成する。液化した合金が飽和した後に、液化した合金の底面にある液体-固体界面からインジウムが沈降する。沈降するインジウムはホスフィン蒸気と反応し、液体-固体界面において InP が形成される。成長パラメ-タ（例えば、ナノ粒子触媒組成、前駆物質蒸気タイプ、前駆物質蒸気流量、前駆物質蒸気比、温度及び成長時間）を選択して、特定の長手方向の長さを有する InP ナノワイヤセグメントが製造される。

30

【0033】

$In_xGa_{1-x}As$  セグメントは、CVD チャンバ内に、インジウムの有機金属化合物を含む前駆物質蒸気と、ガリウムの有機金属化合物を含む前駆物質蒸気、アルシンの前駆物質蒸気とを供給することによって形成される。蒸気相インジウム含有有機金属化合物内のインジウム及び蒸気相ガリウム含有有機金属化合物内のガリウムは分解して、金ナノ粒子内に拡散し、各成長場所において液化した金-インジウム-ガリウム合金を形成する。液化した合金が飽和した後に、液化した合金の底面にある液体-固体界面からインジウム及びガリウムが沈降する。沈降するインジウム及びガリウムはアルシン蒸気と反応し、液体-固体界面において  $In_xGa_{1-x}As$  が形成される。成長パラメ-タ（例えば、ナノ粒子触媒組成、前駆物質蒸気タイプ、前駆物質蒸気流量、前駆物質蒸気比、温度及び成長時間）を選択して、特定の長手方向の長さを有する  $In_xGa_{1-x}As$  ナノワイヤセグメントが製造される。

40

【0034】

本発明によるいくつかの実施形態では、InP セグメントがタ-ゲットセグメントに指定され、 $In_xGa_{1-x}As$  セグメントが犠牲セグメントに指定される。これらの実施

50

形態では、 $In_xGa_{1-x}As$ 犠牲セグメントは、硫酸及び過酸化水素を含む水溶液（例えば、体積比で硫酸：過酸化水素：DI水が1：1：50の溶液）内でエッチングすることにより選択的に除去することができる。このエッチング工程によって、全ての犠牲 $In_xGa_{1-x}As$ セグメントが除去され、残りの $InP$ ナノ構造がエッチング溶液内に残されるであろう。

【0035】

本発明による他の実施形態では、 $In_xGa_{1-x}As$ セグメントがタ-ゲットセグメントであり、 $InP$ セグメントが犠牲セグメントである。これらの実施形態では、 $InP$ 犠牲セグメントは、塩酸を含む水溶液（例えば、体積比で塩酸：DI水が2：3の水溶液）においてエッチングすることにより選択的に除去することができる。このエッチング工程によって、全ての犠牲 $InP$ セグメントが除去され、残りの $In_xGa_{1-x}As$ ナノ構造がエッチング溶液内に残されるであろう。

10

【実施例2】

【0036】

図5は、図2に示される方法の一実施形態に従って、触媒粒子10のそれぞれの下の基板12上に形成されるナノワイヤ106を示す。各ナノワイヤ106は、第1の半導体材料から形成される1組の第1のセグメント108、110、112、114と、第1の半導体材料とは異なる第2の半導体材料から形成される1組の第2のセグメント116、118、120とを含む。第1のセグメント108～114はそれぞれ異なる長手方向の長さ $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$ 、 $S_4$ を有し、第2のセグメント116～120はそれぞれ異なる長手方向の長さ $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ を有する。本発明による他の実施形態では、一対又は複数対の第1及び第2のセグメント108～120は、同じ長手方向の長さを有することができる。

20

【0037】

本発明によるいくつかの実施形態では、第1のセグメント108～114は、第2のセグメント116～120に対して選択的にエッチング可能であるか、又は第2のセグメント116～120は第1のセグメント108～114に対して選択的にエッチング可能であるか、又は第1のセグメント108～114及び第2のセグメント116～120は互いに対して選択的にエッチング可能である。

【0038】

本発明によるいくつかの実施形態では、第1のセグメント108～114は $InP$ から形成され、第2のセグメント116～120は $In_xGa_{1-x}As$ から形成される。ただし、 $0 < x < 1$ である。本発明による他の実施形態では、第2のセグメント116～120が $InP$ から形成され、第1のセグメント108～114が $In_xGa_{1-x}As$ から形成される。ただし、 $0 < x < 1$ である。 $InP$ セグメント及び $In_xGa_{1-x}As$ セグメントは、実施例1に関連して先に説明された工程によって形成することができる。 $InP$ セグメントを形成するための蒸気相成長材料及び $In_xGa_{1-x}As$ セグメントを形成するための蒸気相成長材料がCVDチャンバに交互に供給され、ナノワイヤ106が形成される。

30

【0039】

$In_xGa_{1-x}As$ セグメントがタ-ゲットセグメントに指定される場合には、硫酸及び過酸化水素を含む水溶液（例えば、体積比で硫酸：過酸化水素：DI水が1：1：50の溶液）内で選択的にエッチングすることにより、 $InP$ 犠牲セグメントを除去することができる。 $InP$ セグメントがタ-ゲットセグメントに指定される場合には、塩酸を含む水溶液（例えば、体積比で塩酸：DI水が2：3の水溶液）において選択的にエッチングすることにより、 $In_xGa_{1-x}As$ 犠牲セグメントを除去することができる。

40

【実施例3】

【0040】

図6Aは、図2に示される方法の一実施形態に従って、触媒粒子10のそれぞれの下の基板12上に形成されるナノワイヤ122を示す。各ナノワイヤ122は、1組の犠牲セ

50

グメント 132、134、136、138、140 のそれぞれによって分離される 1 組の一連のタ - ゲットセグメント 124、126、128、130 を含む。図 6 A では、タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 はそれぞれ異なる長手方向の長さを有するのに対して、犠牲セグメント 132 ~ 140 は、同じ長手方向の長さを有する。本発明による他の実施形態では、一対又は複数対のタ - ゲットセグメント 124 ~ 130 は同じ長手方向の長さを有するのに対して、一対又は複数対の犠牲セグメント 132 ~ 140 はそれぞれ異なる長手方向の長さを有する。

#### 【0041】

各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 は、長手方向において組成が変化する。詳細には、各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 は 1 組の一連の長手方向の部分領域 142、144、146、148、150 を含み、これらの部分領域 142 ~ 150 の隣接する部分領域はそれぞれ異なる半導体組成を有する。本発明によるいくつかの実施形態では、各部分領域 142 ~ 150 は、同じ半導体ファミリ内の材料から形成され (例えば、 $In_x Ga_{1-x} As_y P_{1-y}$ 、ただし  $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$ ;  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} As$ 、ただし  $0 < x < 1$  及び  $0 < y < 1$ ;  $In_x Ga_{1-x} As$ 、ただし  $0 < x < 1$ ;  $Al_x Ga_{1-x} As$ 、ただし、 $0 < x < 1$ )、その場合に、合金組成は、タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 に沿って長手方向の位置とともに急峻に、又は徐々に変化する。本発明による他の実施形態では、部分領域 142 ~ 150 のうちの少なくとも 2 つが、異なる半導体ファミリからの個々の半導体材料から形成される。

10

#### 【0042】

本発明のいくつかの実施形態では、各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 の部分領域の組成及び構造的な配列は、単一又は多数の量子井戸ヘテロ構造を含む、多種多様な半導体ヘテロ構造から選択されるヘテロ構造を生み出すように構成される。例えば、図 6 A に示される一実施形態では、部分領域 146 は第 1 の半導体材料から形成される量子井戸部分領域であり、2 つの部分領域 144、148 は、第 1 の半導体材料よりも広いエネルギーバンドギャップを有する第 2 の半導体材料から形成される量子障壁部分領域である。部分領域 142、150 は、量子井戸部分領域 146 よりも低い屈折率を有するクラディング部分領域に対応し得る。

20

#### 【0043】

犠牲セグメント 132 ~ 140 は、タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 の構成成分に対して選択的にエッチング可能である。本発明による 1 つの例示的な実施形態では、各犠牲セグメント 132 ~ 140 は  $InP$  から形成され、各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 の部分領域 142 及び部分領域 150 は、 $In_{x_1} Ga_{1-x_1} As$  から形成され、各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 の部分領域 144 及び部分領域 148 は  $In_{x_2} Ga_{1-x_2} As$  から形成され、各タ - ゲットセグメント 124 ~ 130 の部分領域 146 は  $In_{x_3} Ga_{1-x_3} As$  から形成され、ただし  $0 < x_1 < x_2 < x_3 < 1$  である。 $InP$  セグメント及び  $In_x Ga_{1-x} As$  セグメントは、例 1 に関連して先に説明された工程に従って形成される。

30

#### 【0044】

$InP$  犠牲セグメント 132 ~ 140 は、硫酸及び過酸化水素を含む水溶液 (例えば、体積比で硫酸 : 過酸化水素 : DI 水が 1 : 1 : 50 の溶液) 内で選択的にエッチングすることにより除去することができる。

40

#### 【0045】

図 6 B は、 $InP$  犠牲セグメント 132 ~ 140 を選択的に除去して、ナノワイヤ 122 のタ - ゲットセグメント 124 ~ 130 に対応する半導体ナノ構造 151 を形成するエッチング液 149 を保持する容器 100 の概略図を示す。半導体ナノ構造 151 は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲の平均直径と、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の範囲の平均長とを有する離散したナノロッドの集団を形成する。ただし、各ナノロッドは、長手方向において半導体組成が変化する。

#### 【実施例 4】

50

## 【0046】

図7Aは、図2に示される方法の一実施形態による、触媒粒子10のそれぞれの下の基板12上に形成されるナノワイヤ152を示す。各ナノワイヤ152は、第1の半導体材料から形成される1組の第1のセグメント154、156、158、160と、第1の半導体材料とは異なる第2の半導体材料から形成される1組の第2のセグメント162、164、166とを含む。第1のセグメント154～160は、同じ又は異なる個々の長手方向の長さを有することができる。同様に、第2のセグメント162～166は、同じ又は異なる個々の長手方向の長さを有することができる。

## 【0047】

第1の半導体材料及び第2の半導体材料のうちの少なくとも一方は、原子又は分子反応種と反応し、第1の半導体材料及び第2の半導体材料の構成材料とは異なる複合半導体材料を形成することができる。第1の半導体材料及び第2の半導体材料には、例えば、酸素含有種と反応して半導体酸化物を形成することができ、また窒素含有種と反応して半導体窒化物を形成することができるIV族半導体を用いることができる。

## 【0048】

図7Bに示されるように、本発明によるいくつかの実施形態では、第1の半導体材料及び第2の半導体材料は1つ又は複数の反応種と反応して、第1のセグメント及び第2のセグメント（例えば、第1のセグメント158及び第2のセグメント164）の第1の半導体材料及び第2の半導体材料をそれぞれ封入する複合半導体殻168、170を形成する。本発明によるこれらの実施形態のうちのいくつかでは、複合半導体殻168、170の一方又は両方が、互いに対して選択的にエッチング可能である。複合半導体殻168、170の異なるエッチング特性を利用して、図7Cに示されるように、選択性エッチング剤174内にナノワイヤ152を浸漬することにより、指定された犠牲ナノワイヤセグメントを選択的に除去して、所望の半導体ナノ構造172を形成することができる。

## 【0049】

本発明による1つの例示的な実施形態では、第1の半導体材料及び第2の半導体材料のうちの一方はシリコンであり、第1の半導体材料及び第2の半導体材料のうちの他方はゲルマニウムである。この実施形態では、シリコンナノワイヤセグメント及びゲルマニウムナノワイヤセグメントを酸化して、それぞれ酸化シリコン（例えば $\text{SiO}_2$ ）及び酸化ゲルマニウム（例えば $\text{GeO}_2$ ）が形成される。封入されたシリコンナノワイヤセグメントが、ターゲットセグメントに指定される場合には、酸化シリコンよりも著しく速い速度で酸化ゲルマニウムをエッチングする水酸化アンモニウム（すなわち $\text{NH}_4\text{OH}$ ）を含む水溶液において選択的にエッチングすることにより、犠牲ゲルマニウムセグメントを除去することができる。封入されたゲルマニウムナノワイヤセグメントが、ターゲットセグメントに指定される場合には、酸化ゲルマニウムよりも著しく速い速度で酸化シリコンをエッチングするフッ化水素酸（すなわち $\text{HF}$ ）を含む水溶液において選択的にエッチングすることにより、犠牲シリコンセグメントを除去することができる。

## 【0050】

## [IV. 結論]

これまでに詳細に説明されてきた本発明による例示的な実施形態は、半導体ナノ構造を、サイズを厳密に制御しながら、広範な組成及び構造で製造することができる。本発明による実施形態では、ターゲットセグメント及び犠牲セグメントを含む半導体ナノワイヤが形成される。その後、半導体ナノワイヤの犠牲セグメントを選択的に除去することによりターゲットセグメントに対応する半導体ナノ構造が形成される。

## 【0051】

本発明による他の実施形態も特許請求の範囲の中にある。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0052】

【図1A】従来技術の蒸気-液体-固体成長機構による、基板上にある触媒粒子の概略図である。

【図 1 B】図 1 に示される触媒粒子のそれぞれの表面において構成成分に分解する蒸気相半導体成長材料の概略図である。

【図 1 C】液体触媒粒子を通して拡散する、図 1 B に示される分解された蒸気相半導体成長材料の成分の概略図である。

【図 1 D】過飽和液体触媒粒子で形成される液体 - 固体界面から沈殿する、図 1 C に示される拡散している半導体材料成分の概略図である。

【図 2】本発明による、半導体ナノ構造を製造する方法の一実施形態の流れ図である。

【図 3】本発明の一実施形態による、成長した半導体ナノワイヤの概略図である。

【図 4】本発明の一実施形態による、図 3 に示される半導体ナノワイヤから形成される半導体ナノ構造の概略図である。

10

【図 5】本発明の一実施形態による、成長した半導体ナノワイヤの概略図である。

【図 6 A】本発明の一実施形態による、成長した半導体ナノワイヤの概略図である。

【図 6 B】本発明の一実施形態による、図 6 A に示される半導体ナノワイヤから形成される半導体ナノ構造の概略図である。

【図 7 A】本発明の一実施形態による、成長した半導体ナノワイヤの概略図である。

【図 7 B】本発明の一実施形態による、酸化された後の図 7 A に示される半導体ナノワイヤの概略図である。

【図 7 C】本発明の一実施形態による、図 7 B に示される酸化された半導体ナノワイヤから形成される半導体ナノ構造の概略図である。

20

【符号の説明】

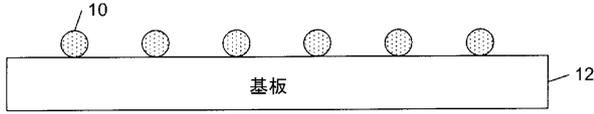
【 0 0 5 3 】

- 1 0 触媒粒子
- 1 2 基板
- 1 4 半導体成長材料
- 1 6 成分
- 1 8 共融液体合金
- 2 0 半導体材料
- 2 2 成長場所
- 9 4 ナノワイヤ
- 9 6 第 1 のセグメント
- 9 8 第 2 のセグメント
- 1 0 0 容器
- 1 0 2 エッチング液
- 1 0 4 半導体ナノ構造
- 1 0 6 ナノワイヤ
- 1 0 8、1 1 0、1 1 2、1 1 4 第 1 のセグメント
- 1 1 6、1 1 8、1 2 0 第 2 のセグメント
- 1 2 2 ナノワイヤ
- 1 2 4、1 2 6、1 2 8、1 3 0 ターゲットセグメント
- 1 3 2、1 3 4、1 3 6、1 3 8、1 4 0 犠牲セグメント
- 1 4 2、1 4 4、1 4 6、1 4 8、1 5 0 部分領域
- 1 4 9 エッチング液
- 1 5 1 半導体ナノ構造
- 1 5 2 ナノワイヤ
- 1 5 4、1 5 6、1 5 8、1 6 0 第 1 のセグメント
- 1 6 2、1 6 4、1 6 6 第 2 のセグメント
- 1 6 8、1 7 0 複合半導体殻
- 1 7 2 半導体ナノ構造
- 1 7 4 選択性エッチング剤

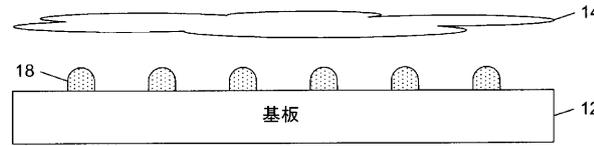
30

40

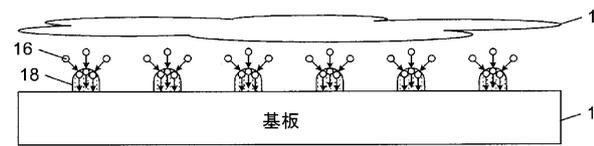
【図 1 A】



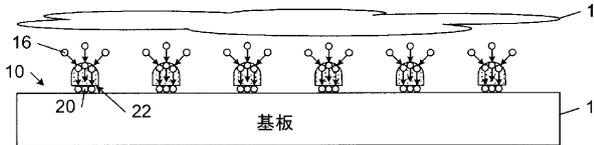
【図 1 B】



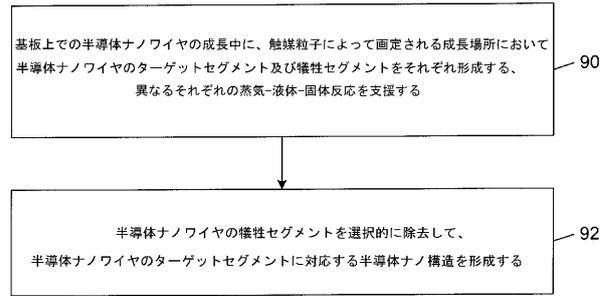
【図 1 C】



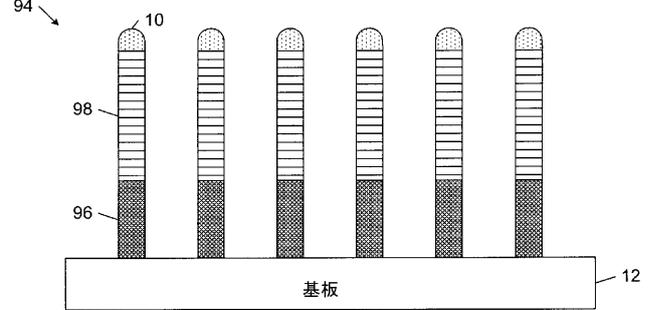
【図 1 D】



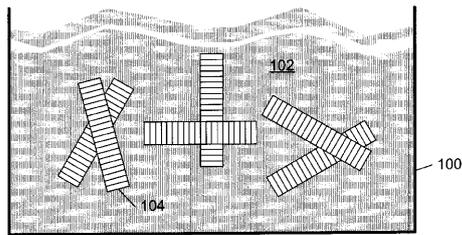
【図 2】



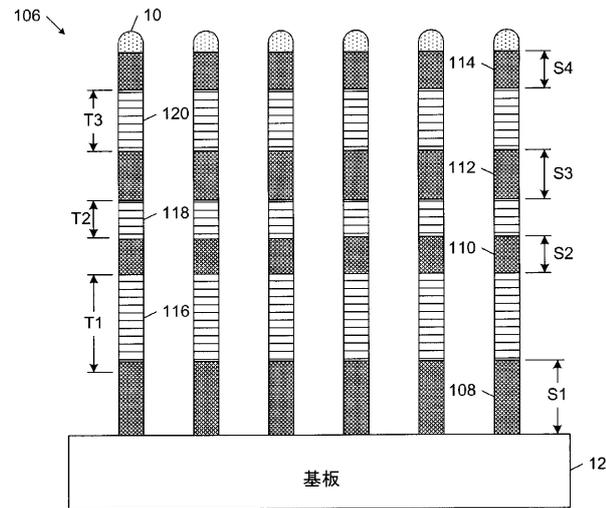
【図 3】



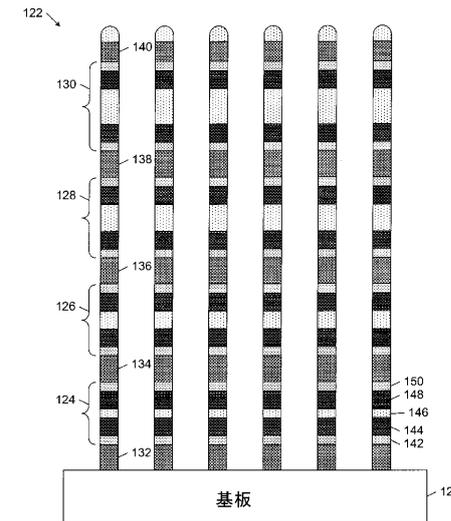
【図 4】



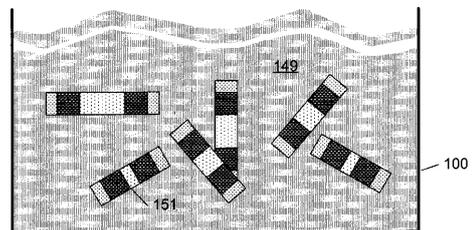
【図 5】



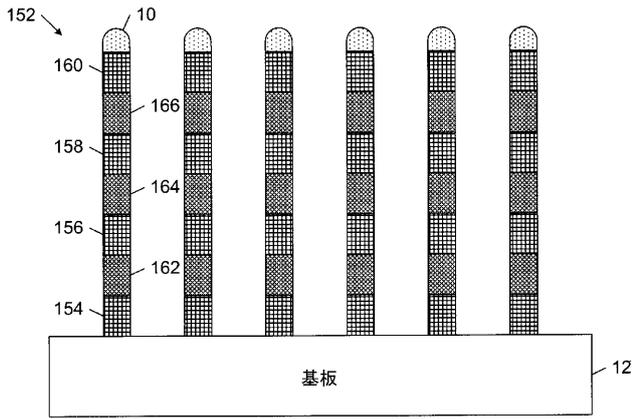
【図 6 A】



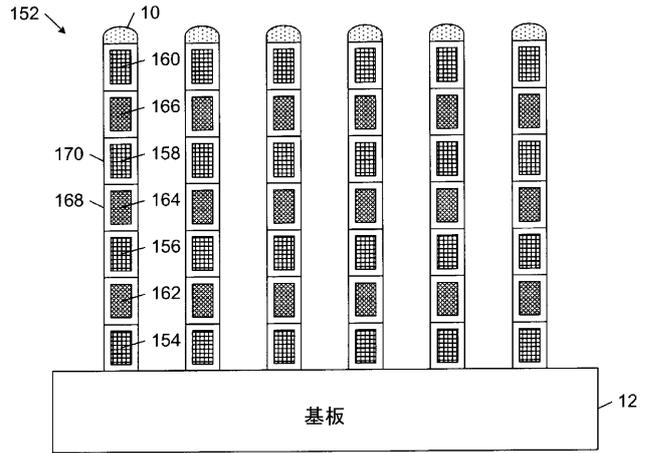
【図 6 B】



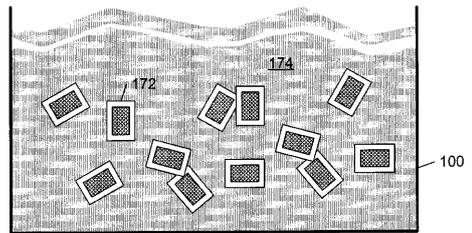
【 図 7 A 】



【 図 7 B 】



【 図 7 C 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 サングンソー・イー  
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ページ・ミル・ロード 395 アジレント・テク  
ノロジーズ・インク内
- (72)発明者 ウィリアム・エイチ・マッカリスター  
アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアルト ページ・ミル・ロード 395 アジレント・テク  
ノロジーズ・インク内