



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I480224 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：101103447

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : **B82B3/00 (2006.01)****B82Y40/00 (2011.01)**

(71)申請人：國立清華大學(中華民國) NATIONAL TSING HUA UNIVERSITY (TW)

新竹市光復路2段101號

(72)發明人：段興宇 TUAN, HSING YU (TW)；袁芳偉 YUAN, FANG WEI (TW)

(74)代理人：林育雅

(56)參考文獻：

CN 1995488A

CN 102092677A

審查人員：于若天

申請專利範圍項數：6項 圖式數：4 共 20 頁

(54)名稱

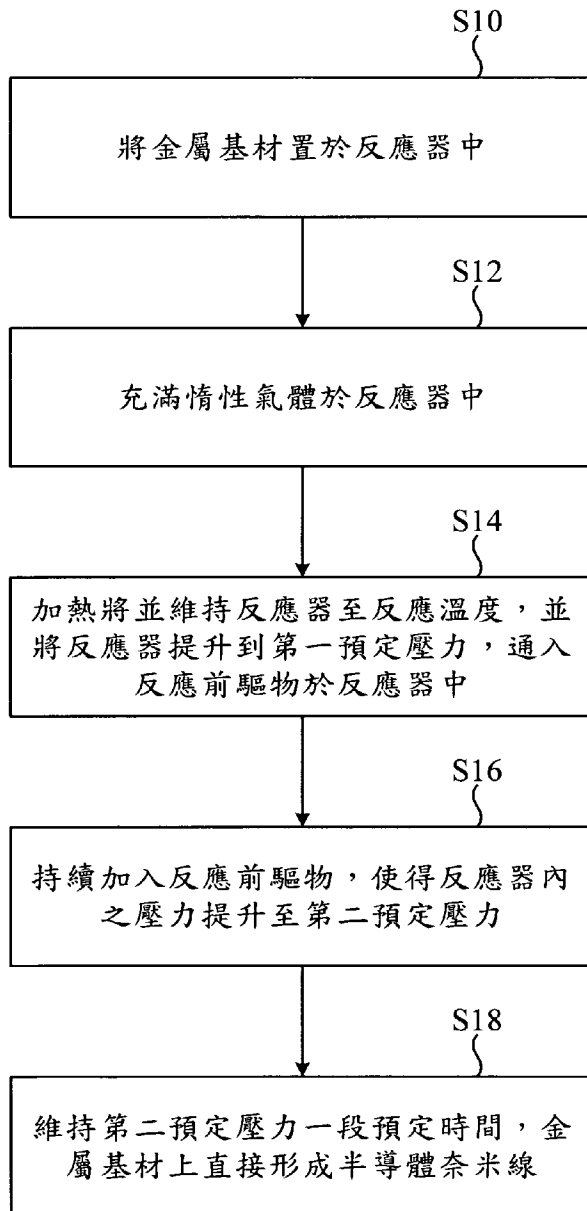
半導體奈米線製作方法與半導體奈米結構

METHOD FOR FABRICATING SEMICONDUCTOR NANOWIRE AND SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURE

(57)摘要

本發明揭露一種半導體奈米線製作方法，其係包含下列步驟：將金屬基材置於反應器中；令惰性氣體充滿於反應器內；加熱反應器至反應溫度，且維持此反應溫度，並將反應器內之壓力提升到第一預定壓力，接著通入反應前驅物於反應器中；持續通入反應前驅物以將反應器內之壓力提升至第二預定壓力；維持此第二預定壓力一段預定時間，以於金屬基材上形成半導體奈米線。藉由上述步驟，本發明之半導體奈米線製作方法可於金屬基材上直接成長半導體奈米線，進而簡化半導體奈米線之製程。

A method for fabricating semiconductor nanowire includes the following steps: providing a metal substrate in a reactor; filling the reactor with an inert gas; heating and maintaining the reactor in a reaction temperature, raising the pressure in the reactor to a first predetermined pressure, and then passing a reacting precursor into the reactor; keeping passing the reacting precursor to raising the pressure of the reactor to a second predetermined pressure; and, maintaining the second predetermined pressure for a predetermined duration, so as to form semiconductor nanowires on the metal bulk. Accordingly, the method of the invention is capable of forming semiconductor nanowires on bulk metal, so that the processes for fabricating semiconductor nanowires can be simplified.



圖一

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101107447

※申請日：101.2.03

※IPC 分類：

B82B 3/00 (2006.01)

B82Y 40/100 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

半導體奈米線製作方法與半導體奈米結構 / METHOD FOR
FABRICATING SEMICONDUCTOR NANOWIRE AND
SEMICONDUCTOR NANOSTRUCTURE

二、中文發明摘要：

本發明揭露一種半導體奈米線製作方法，其係包含下列步驟：將金屬基材置於反應器中；令惰性氣體充滿於反應器內；加熱反應器至反應溫度，且維持此反應溫度，並將反應器內之壓力提升到第一預定壓力，接著通入反應前驅物於反應器中；持續通入反應前驅物以將反應器內之壓力提升至第二預定壓力；維持此第二預定壓力一段預定時間，以於金屬基材上形成半導體奈米線。藉由上述步驟，本發明之半導體奈米線製作方法可於金屬基材上直接成長半導體奈米線，進而簡化半導體奈米線之製程。

三、英文發明摘要：

A method for fabricating semiconductor nanowire includes the following steps: providing a metal substrate in a reactor; filling the reactor with an inert gas; heating and maintaining the reactor in a reaction temperature, raising the pressure in the reactor to a first predetermined pressure, and then passing a reacting precursor into the

reactor; keeping passing the reacting precursor to raising the pressure of the reactor to a second predetermined pressure; and, maintaining the second predetermined pressure for a predetermined duration, so as to form semiconductor nanowires on the metal bulk. Accordingly, the method of the invention is capable of forming semiconductor nanowires on bulk metal, so that the processes for fabricating semiconductor nanowires can be simplified.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 一 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S10~S18：流程步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種半導體奈米線製作方法，並且特別地，關於一種可直接於金屬基材上成長半導體奈米線之半導體奈米線製作方法。

【先前技術】

由於半導體奈米線，例如矽奈米線，具有獨特的光、電及機械性質，並且具有可於液相溶劑中分散之特性，可應用於廣泛的領域而引起科學界的重視。其應用領域舉例而言，結合了半導體製造技術，半導體奈米線可做為各種奈米元件的基礎材料，例如場發射電晶體、光伏元件、生物感測器或化學感測器等。

目前合成半導體奈米線之方法相繼被提出，而常見且有效率的製作方法係以金屬奈米粒子做為催化劑，在一定的溫度及壓力條件下，通入反應前驅物於反應器中，使得置於反應器內的矽基板上形成半導體奈米線。一般而言，先前技術中半導體奈米線的通常是在 1000°C 或高於 1000°C 之溫度環境下成長。以成長矽奈米線為例，在上述溫度環境下，矽反應前驅物中的矽原子會擴散進金屬奈米粒子中而形成液體合金。當矽元素持續擴散進入液體合金時，會造成液體合金過飽和的狀態，進而由單一相變成兩相。相較於二次成核所需的能量，過飽和的矽原子沉積於液體金屬之液固界面所需的能量較低，故矽原子會沉積在已形成的液固界面進而成長矽奈米線。以先前技術之成長方法

所成長出的半導體奈米線，其一端或外側均有可能會殘留有金屬奈米粒子，而這些金屬奈米粒子可能會對半導體奈米線造成汙染，進而影響半導體奈米線的良率。

基於上述的成長機制，可知先前技術中之半導體奈米線的成長係由金屬奈米粒子催化成長，因此在成長半導體奈米線前必須先合成金屬奈米粒子，然而，金屬奈米粒子的合成步驟相當繁瑣，導致其影響了半導體奈米線製程的複雜度以及成本。

舉例而言，一般常用來製備金屬奈米粒子的方法係沉積金屬薄膜於一特性基材上，接著藉由高溫燒結方法使金屬薄膜在特性基材上形成金屬奈米粒子，形成金屬奈米粒子後則可直接以此特性基板進行半導體奈米線製程。上述製備金屬奈米粒子的製程需要用到價格高昂的設備，而增加了額外的成本。另一方面，為了避免燒結過程中金屬薄膜與基材產生反應而影響到金屬奈米粒子的形成，必須選用特定基板來避免此問題。一般而言，通常是選用氧化矽或者是矽晶圓來作為基板。

除了上述利用金屬薄膜成長金屬奈米粒子外，也可使用化學合成方法直接合成金屬奈米粒子，接著將其固定於基板表面。然而，此方法需使用活性劑對金屬奈米粒子改質，或是使用表面改質後的矽基板以固定金屬奈米粒子於其表面。此外，合成金屬奈米粒子的反應乃為較複雜的化學反應，合成時的粒子大小難以控制並且純化步驟也相當繁瑣。

不論是使用沉積法或是化學合成法製備金屬奈米粒子，都要經過複雜的製程導致半導體奈米線製程之複雜度及生產成本的提高。同時，先前技術之方法中，成長半導體奈米線僅限制在特定基材如氧化矽或是矽晶圓上，若要進行半導體奈米線的電性量測，必須在基板上另外設置電極或是將半導體奈米線自基板上取下。此外，由於矽基材的不可撓性以及易脆性質，即便半導體奈米線生長於其上，也限制了後續的應用以及方便性。

【發明內容】

因此，本發明之一範疇在於提供一種半導體奈米線製作方法，以解決先前技術之問題。

根據一具體實施例，本發明之半導體奈米線製作方法包含下列步驟：將金屬基材置於反應器中；令惰性氣體充滿反應器；接著，將反應器加熱至反應溫度並維持於此反應溫度，此外，將反應器內之壓力提升到第一預定壓力，再通入反應前驅物至反應器中；持續加入反應前驅物，而將反應器內之壓力進一步提升到第二預定壓力；將反應器維持於第二預定壓力經過一段預定時間後，金屬基材上可直接形成半導體奈米線。

本發明之另一範疇在於提供一種半導體奈米結構，以解決先前技術之問題。

根據一具體實施例，本發明之半導體奈米結構包含有半導體奈米線，其係直接由金屬基材上成長出來。用來製

作本具體實施例之半導體奈米線的方法包含有下列步驟：將金屬基材置於反應器中；令惰性氣體充滿反應器；接著，將反應器加熱至反應溫度並維持於此反應溫度，此外，將反應器內之壓力提升到第一預定壓力，再通入反應前驅物至反應器中；持續加入反應前驅物，而將反應器內之壓力進一步提升到第二預定壓力；將反應器維持於第二預定壓力經過一段預定時間後，金屬基材上可直接形成半導體奈米線。

關於本發明之優點與精神可以藉由以下的發明詳述及所附圖式得到進一步的瞭解。

【實施方式】

請參閱圖一，圖一係繪示根據本發明之一具體實施例之半導體奈米線製作方法的步驟流程圖。

如圖一所示，本具體實施例之半導體奈米線製作方法包含有下列步驟：於步驟 S10，將金屬基材置於反應器中；於步驟 S12，充滿惰性氣體於反應器中；於步驟 S14，將反應器加熱至反應溫度並維持此反應溫度，並且將反應器內的壓力提升到第一預定壓力，在此溫度以及壓力環境下通入反應前驅物於反應器中；於步驟 S16，持續加入反應前驅物，使得反應器內之壓力提升至第二預定壓力；以及，於步驟 S18，維持第二預定壓力一段預定時間後，金屬基材上可直接形成半導體奈米線。

於本具體實施例之步驟 S10 及 S12 中，金屬基材可為

任意形態金屬之塊材，並且成長半導體奈米線所使用的反應器可為，但不受限於，鈦反應器。實務中，反應器可先置入手套箱，並在手套箱中通入惰性氣體至反應器，使反應器內部成為無水無氧的環境，避免金屬塊材與半導體奈米線在成長過程中受到水氣與氧氣的影響而變質。

於步驟 S14 中，反應器可藉加熱器加熱，使內部溫度到達 400°C 以上的反應溫度，並且，藉由壓力控制器將反應器內部壓力提升到 5.5MPa 的第一預定壓力。請注意，上述反應溫度與第一預定壓力係根據金屬塊材、反應器種類或尺寸以及反應前驅物等因素所影響，故於實務中反應溫度與第一預定壓力可根據上述因素調整，而不限於本具體實施例所列舉之數值。

在上述反應溫度以及第一預定壓力的環境下，將用來成長半導體奈米線的反應前驅物通入反應器中，並在持續通入反應前驅物的狀況下使反應器中的壓力提升到 10.3MPa 的第二預定壓力。同樣地，第二預定壓力也可根據前述因素進行調整。於本具體實施例中，反應前驅物可由 Monophenylsilane(MPS)添加至無水苯中以稀釋之，於實務中，MPS 可於無水苯中稀釋至 0.5M 至 1M，然而本發明並不以此為限。MPS 為一種矽前驅物，可在高於 400°C 以上之溫度環境分解而提供半導體奈米線成長過程所需的矽原子，因此，本具體實施例所成長出的半導體奈米線為矽奈米線。於實務中，反應前驅物可根據所要獲得的半導體奈米線種類或金屬塊材的種類而有所不同，並不限定於上述反應前驅物。舉例而言，若要生長鍍奈米線，可將鍍前

驅物配合類似上述無水苯等溶劑形成反應前驅物，再輔以適當參數(反應溫度、第一預定壓力、第二預定壓力以及預定時間)來進行鍺奈米線的成長製程。

當上述 MPS 添加於無水苯中而形成的反應前驅物持續通入而達到第二預定壓力後，即停止通入反應前驅物使反應器內維持第二預定壓力。控制反應前驅物通入至反應器方式舉例而言，可在反應器上連接不鏽鋼高壓管，而高壓管另一端連接用來作為反應前驅物注入環的六向閥，並且高壓液相分析泵連接此六向閥。上述配製好的反應前驅物可注入六向閥中，再藉由高壓液相分析泵將反應前驅物推入反應器。當反應器內的壓力達到第二預定壓力時，隨即關閉高壓液相分析泵，使反應器維持於第二預定壓力。

如同步驟 S18 所述，反應器內之壓力維持於第二預定壓力一段預定時間，此預定時間可為 5 分鐘，然而本發明對此並不加以限制，而可根據使用者或設計者需求而定。在第二預定壓力以及反應溫度之環境下，反應前驅物在反應器中形成超臨界流體狀態，MPS 則在超臨界流體狀態下受到金屬塊材的催化，而於金屬塊材表面成長矽奈米線。於預定時間後，將反應器自反應溫度降至室溫，再將金屬塊材連同成長於金屬塊材上的矽奈米線一併取出。

藉由本具體實施例之半導體奈米線製作方法，可於金屬塊材上直接成長半導體奈米線，而不限制半導體奈米線僅能於矽基材上成長，此外，此方法可省略製備金屬奈米粒子的過程，而大幅降低半導體奈米線製程的複雜度與生產成本。所選用的金屬塊材，實務中可包含銀、鋁、銅、

鐵、鎳、鈦或是鉛的金屬塊材。由於金屬塊材可直接購得，僅需進行簡單的表面加工即可直接置入反應器進行反應，例如以磨砂紙去除金屬塊材表面氧化層、利用甲苯與丙酮將金屬塊材清潔乾淨以及裁切成適當大小，故能進一步降低製程複雜度。請注意，若選用的金屬塊材為鉛，則可先承載於矽晶圓上，再連同矽晶圓一併置入反應器中進行反應。

上述各種金屬塊材，與矽之間的相圖可分成三種類，以下針對此三種類分別詳述如下。

鉛屬於第一種類之金屬。由於鉛的熔點為 327.5°C ，較反應溫度低約 100°C ，因此鉛應是以液相存在以做為催化粒子，而在合成過程中，鉛將與矽形成過飽和液態合金進而促進矽奈米線成長。請注意，與鉛具有類似相圖的金屬亦可以半導體奈米線製作方法直接成長矽奈米線，例如，鋅、銻、錫、鎳或鎘等金屬塊材。

銀以及鋁屬於第二種類之金屬，由於銀/矽及鋁/矽的共熔溫度分別為 835°C 與 577°C ，均高於反應溫度，因此鋁及銀係於固態狀態下與矽形成過飽和合金，進而促使矽奈米線成長。

鐵、鎳、鈦及銅均屬於第三種類之金屬，各金屬與矽的共熔點都超過 800°C ，因此此類型金屬係於固態狀態下促使矽奈米線成長。由於此類金屬擁有較高的金屬/矽溶解度，故即使反應溫度較低，例如小於 500°C ，仍然容易形成金屬矽化物。接著，金屬矽化物在不斷的原子的擴散下

形成奈米尺寸，並進一步成長出矽奈米線。

請參閱圖二，圖二係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。請注意，本具體實施例係以鉛金屬塊材，亦即，上述第一種類之金屬，進行圖一之半導體奈米線製作方法製作出半導體奈米結構，因此圖二為經過前述方法加工後，鉛金屬塊材表面的 SEM 照片。如圖二所示，鉛金屬塊材表面成長出長度長且密度高的矽奈米線 20。實務中，以穿透式電子顯微鏡觀測矽奈米線 20，可發現其尾端包含鉛奈米粒子。

請參閱圖三，圖三係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。本具體實施例係以鋁金屬塊材，亦即，第二種類之金屬，進行圖一之半導體奈米線製作方法製作出半導體奈米結構，而圖三係鋁金屬塊材表面的 SEM 照片。如圖三所示，鋁金屬塊材表面成長出長度長且密度高的矽奈米線 30。

請參閱圖四，圖四係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。本具體實施例係以銅金屬塊材，亦即，第三種類之金屬，進行圖一之半導體奈米線製作方法製作出半導體奈米結構，而圖四係銅金屬塊材表面的 SEM 照片。如圖四所示，銅金屬塊材表面可成長出一層高密度的矽奈米線 40。

上述各具體實施例中，矽奈米線乃直接成長於金屬塊材之表面上，故兩者之間具有很強的黏合力，以場發射效能為例，此結構可提供良好的電子傳遞環境而提升了場發

射效能。另外，由於矽奈米線是直接成長在金屬塊材上，故可直接應用於各個領域如生化生醫領域、光電領域，以及做為電子元件。舉例而言，矽奈米線可直接成長於導電性基材上，以做為電池之電極材料、場發射電極與光電元件。另一方面，可利用 in-situ 方式觀察矽奈米線進行金屬與矽奈米線間之反應。

藉由上述具體實施例在金屬塊材上成長出的矽奈米線可自塊材上取下進行利用，移除矽奈米線後之金屬塊材則可再重複圖一所示之半導體奈米線製作方法而製作出一批新的矽奈米線，故金屬塊材可重複利用。此外，用於半導體奈米線製作方法之金屬基材除了可具有金屬塊材之形態外，也可應用其他形態使半導體奈米線成長於其上，而所使用之金屬形態不受侷限。例如，銅線、銀線、鐵線、鋁箔、銅柱或銅網等任意形態之金屬，進一步地增加半導體奈米線的應用領域。

綜上所述，本發明之半導體奈米線製作方法可於金屬基材上直接成長半導體奈米線，能省去事先製作金屬奈米粒子的繁雜步驟，降低半導體奈米線製程的複雜度與生產成本。另一方面，半導體奈米線直接成長於金屬基材表面，可得到良好的電性並且不受限於特定基材，進而增加半導體奈米線的應用領域。

藉由以上較佳具體實施例之詳述，係希望能更加清楚描述本發明之特徵與精神，而並非以上述所揭露的較佳具體實施例來對本發明之範疇加以限制。相反地，其目的是希望能涵蓋各種改變及具相等性的安排於本發明所欲申請

之專利範圍的範疇內。因此，本發明所申請之專利範圍的範疇應該根據上述的說明作最寬廣的解釋，以致使其涵蓋所有可能的改變以及具相等性的安排。

【圖式簡單說明】

圖一係繪示根據本發明之一具體實施例之半導體奈米線製作方法的步驟流程圖。

圖二係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。

圖三係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。

圖四係繪示根據本發明之另一具體實施例之半導體奈米結構的 SEM 圖。

【主要元件符號說明】

S10~S18：流程步驟

20：矽奈米線

30：矽奈米線

40：矽奈米線

七、申請專利範圍：

1、一種半導體奈米線製作方法，包含下列步驟：

將一金屬基材置於一反應器中，其中該反應器係一鈦反應器；

令一惰性氣體充滿於該反應器中；

加熱並維持該反應器於一反應溫度，並將該反應器內之壓力提升至一第一預定壓力，接著通入一反應前驅物至該反應器中；

持續加入該反應前驅物以將該反應器內之壓力提升至一第二預定壓力，該第二預定壓力係大於該第一預定壓力；以及

維持該第二預定壓力以一預定時間，以於該金屬基材上形成至少一半導體奈米線。

2、如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該反應溫度係大於400°C。

3、如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該第一預定壓力係5.5MPa，並且該第二預定壓力係10.3MPa。

4、如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該金屬基材包含選自由銀、鋁、銅、鐵、鎳、鈦以及鉛所組成群組中之至少一者。

5、如申請專利範圍第4項所述之方法，其中該金屬基材係一鉛基材，該方法進一步包含下列步驟：

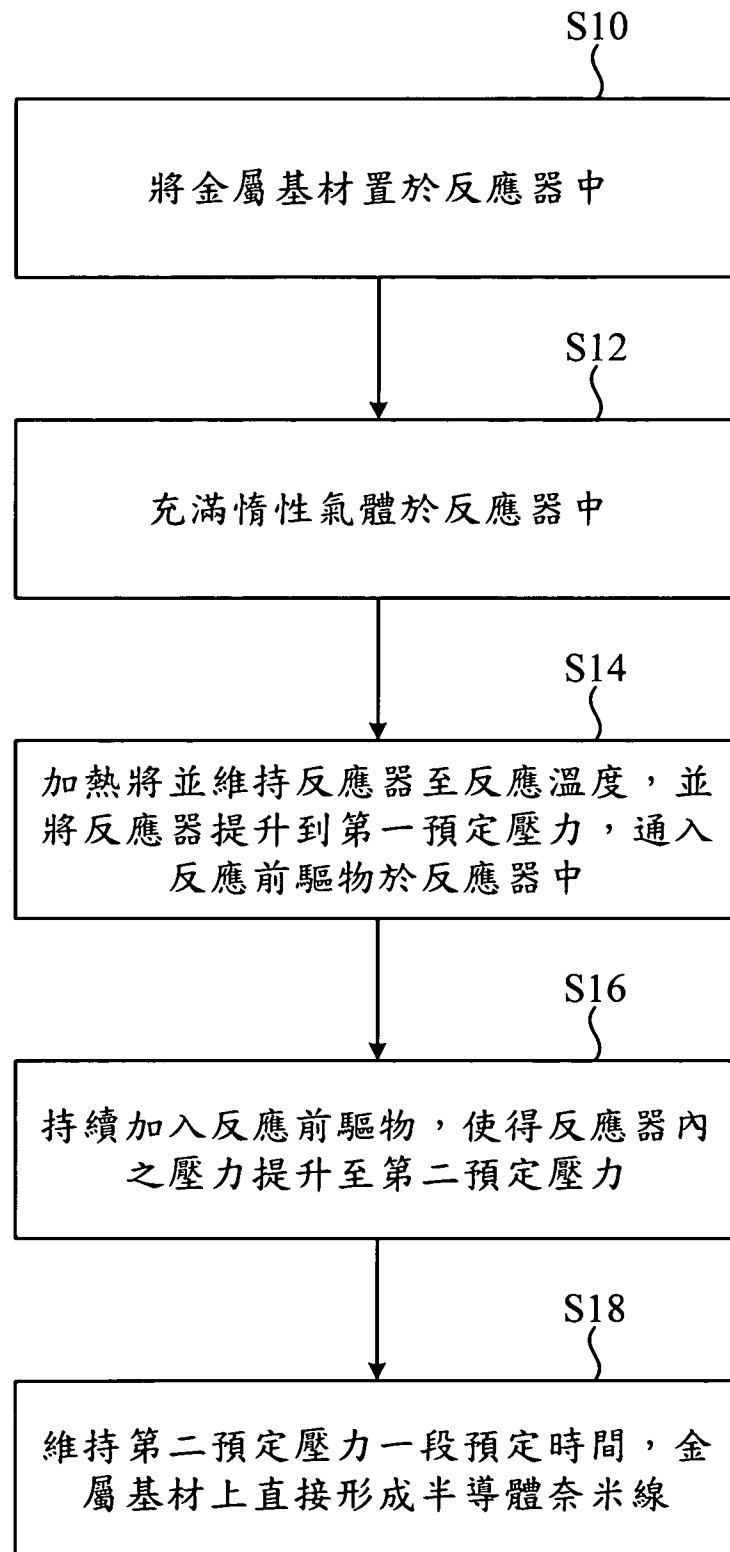
將該鉛基材置放於一矽晶圓上，並將該鉛基材與該矽晶圓一併放入該反應器中。

103年9月10日修正替換頁

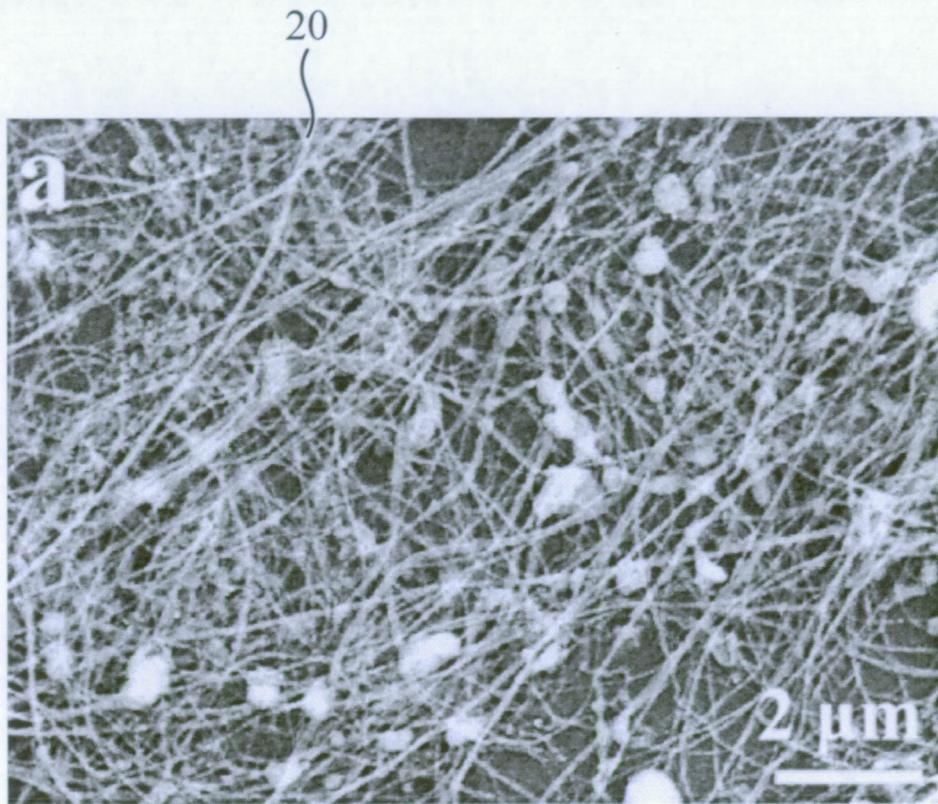
103年9月10日修正替換頁

- 6、如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該反應前驅物係以 Monophenylsilane 添加於無水苯中而形成，並且 Monophenylsilane 的濃度範圍係介於0.5至1M。

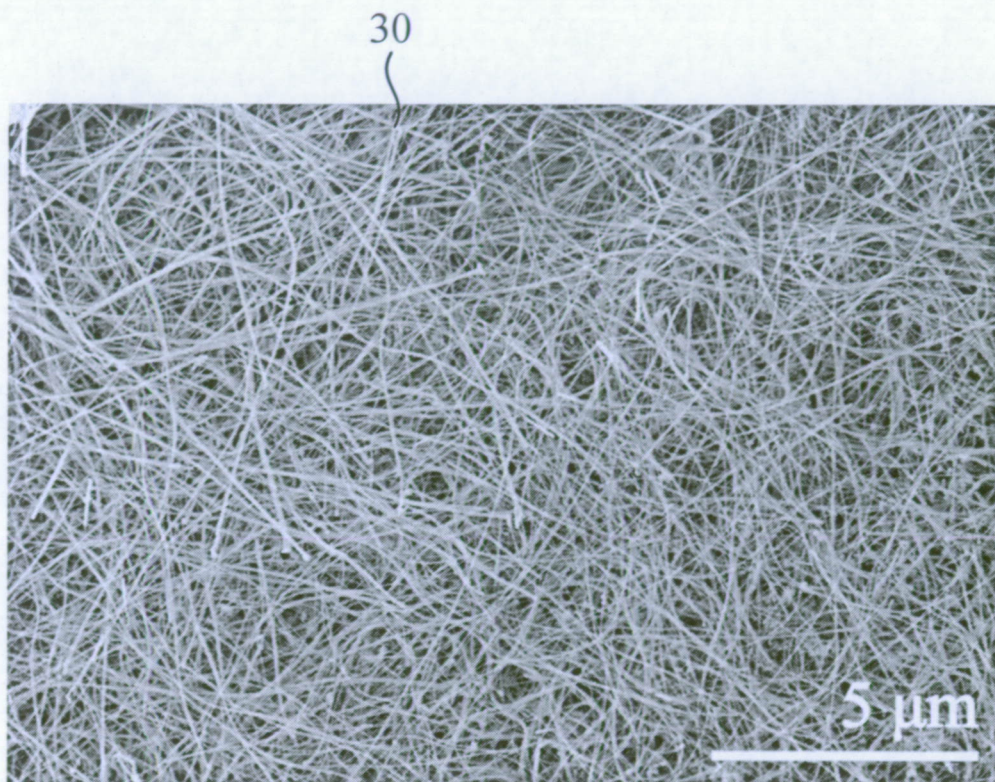
八、圖式：



圖一

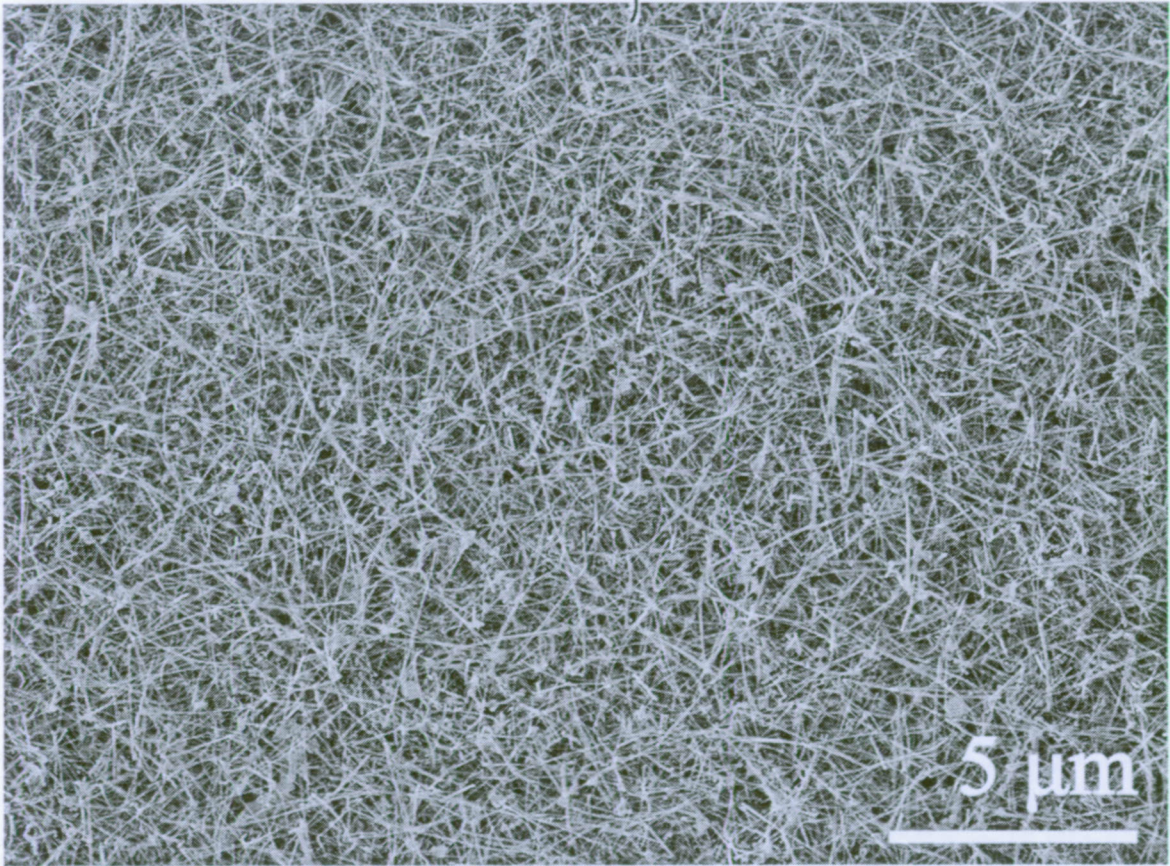


圖二



圖三

40



圖四