

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 9313P>65

※ 申請日期： 93.12.17

※IPC 分類：H01L

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製造一組半導體奈米線及包含一組奈米線之電氣裝置

FABRICATING A SET OF SEMICONDUCTING NANOWIRES, AND  
ELECTRIC DEVICE COMPRISING A SET OF NANOWIRES

## 二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商皇家飛利浦電子股份有限公司

KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.

代表人：(中文/英文)

J L 凡 德 渥

VAN DER VEER, J. L.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭愛因和文市格羅尼渥街1號

GROENEWOUDSEWEG 1, 5621 BA EINDHOVEN, THE  
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 愛瑞克 佩托司 安東尼 瑪莉亞 貝克  
BAKKERS, ERIK PETRUS ANTONIUS MARIA
2. 路易斯 菲利司 芬得  
FEINER, LOUIS FELIX
3. 阿巴拉罕 魯道夫 貝肯迪  
BALKENENDE, ABRAHAM RUDOLF

國 籍：(中文/英文)

- 1.-3.均荷蘭 THE NETHERLANDS

#### 四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003年12月22日；03104900.0

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種製造一組具有一要求線徑之半導體奈米線的方法及裝置。

本發明另關於一種包含一組奈米線之電氣裝置。

### 【先前技術】

US-A1-2002/0,130,311美國專利申請案揭露一種製造一組具有一要求線徑之半導體奈米線的方法實施例。奈米線為類似一維之導體或半導體。其沿著一縱軸線延伸且沿著此縱軸線具有數百奈米以下至數微米以上之線長度。在垂直於縱軸線方向，奈米線具有一線徑，其可導致文後所述之光子侷限效應且典型上小於數百奈米。線徑可在100 nm以下，且例如可在2與20或50 nm間之範圍。由於在垂直於縱軸線方向有較小尺寸，電子及電洞等電荷載體即被侷限在垂直於縱軸線方向，亦即放射方向。結果電荷載體有不連續之量子機械能階，此係由線徑決定。對比之下，由於沿著縱軸線有較大尺寸，電荷載體不會被侷限在不連續之量子機械能階，此即線長度之功能。

在習知方法中，鎵磷奈米線係由一雷射催化生長(LCG)過程生長，亦即鎵與磷反應物係藉由一固態鎵磷目標物之雷射燒蝕產生。鎵磷目標物包含較少量金，以作為奈米線生長用之催化劑。所得之奈米線直徑則界定不良。或者，目標物可能無催化劑，而反應物則因為奈米群催化而導致一奈米結構。就此而言，其可以使用由二氧化矽基板支撐

之催化劑奈米群，亦稱之為奈米點。反應物與金奈米點透過一氣-液-固態(VLS)生長機構而產生奈米線。為了生長具有要求直徑之奈米線，可以使用具有一相似於要求線徑尺寸之奈米點。依此方式生長之奈米線具有一平均線徑，其係由奈米點之平均尺寸決定。

習知方法之缺點在於線徑未能被妥善控制，亦即經常有至少一奈米線未具有要求直徑。在習知方法中，其要求奈米點具有一相似於要求線徑且由一基板支撐之尺寸。當錯誤地使用一或多個具有錯誤直徑之奈米點時，則得到一或多條具有不同於要求線徑之線徑的奈米線。再者，在要求較高溫度之VLS生長期間可能發生一或多個奈米點脫離基板且與一或多個其他奈米點群集。由產生之奈米點群生長出一奈米線，其線徑係由奈米點群之尺寸決定，而非單一奈米點群，且所產生之奈米線徑較大於該要求線徑。為了減少且最理想是能避免此不必要之群集，催化劑奈米粒子以及奈米線之密度應該較低。

### 【發明內容】

本發明之一目的在提供一種製造一組半導體奈米線的方法，其中線徑可以較妥善控制。

本發明係由獨立之請求項界定。附屬之請求項則界定優異之實施例。

依本發明所示，此目的之達成係在於該方法包含以下步驟：提供一組預製半導體奈米線，至少一預製半導體奈米線具有一大於該要求線徑的線徑；及藉由蝕刻以減小該至

少一預製奈米線之線徑，蝕刻係由該至少一預製奈米線所吸收之電磁光線誘導，該電磁光線之一最小波長係經選擇，使得當該至少一預製奈米線達到該要求線徑時，該至少一預製奈米線之吸收即大幅減少。

為了減小具有一線徑且較大於要求線徑之至少一預製半導體奈米線之線徑，該組預製半導體奈米線即進行一由電磁光線誘導之蝕刻處理。由電磁光線誘導之蝕刻處理方法中，例如可自US-4,518,456美國專利案得知，一欲蝕刻之半導體物件被放置於例如一 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 或 $\text{HCl}$ 水溶液中。儘管物件接觸於溶液，但是欲蝕刻之物件部分係由電磁光線予以照射。電磁光線可為或不可為人眼看見，而在本申請案之其他地方皆簡稱為"光線"。光線至少一部分由欲蝕刻之物件吸收，藉此產生電子及電洞。產生電荷載體亦即電子及電洞之諸光線隨後擴散，且在物件與溶液之間之界面誘導出化學反應。在化學反應過程中，在此技藝中亦稱之為光蝕刻，奈米線之原子可以離子化及溶解於溶液內。諸原子之離子化可由產生電荷載體之光線誘導，例如電洞。將所產生之離子溶解之過程牽涉到諸離子與溶液內離子之組合。後者離子可由產生電荷載體之光線誘導，例如電子。針對在一含有溶液之氟內之銦磷，六個電洞可自銦磷形成 $\text{In}^{3+}$ 及 $\text{P}^{3+}$ 離子。諸正離子可結合於負氟離子 $\text{F}^-$ ，其可由一產生 $2\text{F}^-$ 之 $\text{F}_2+2$ 電子之反應形成。習知技術中之類似過程可用於其他奈米線組合。

在本申請案中，"半導體性"一詞說明可由用於誘導蝕刻

之光線而產生電子電洞之材料類別，即如上所述之方式。若非另有說明，在本申請案之其他地方中"奈米線"一詞即指一半導體奈米線。

如上所述，蝕刻要求由預製奈米線吸收光線。由於量子機械拘限，可用於由光線所生電子及電洞之量子機械能階係取決於線徑。隨著線徑減小，能階之間之隙，亦即導通帶與價帶之間之隙，也稱之為帶隙，其即隨之增大，相對應地，其需要較大能量以產生一電子電洞對。

當使用一具有既定波長 $\lambda$ 之光線時，在光子能量不足以產生一電子-電洞對時會出現一特定線徑。因此蝕刻效率即大幅降低。蝕刻製程實際上停止，亦即，蝕刻處理自行終止。藉由選擇光線之光譜，特別是最短波長，文內其他地方適當稱之為光譜之最短波長，其達成當至少一預製奈米線具有要求線徑時，蝕刻處理即自行終止。由於此自行終止，線徑可在所得之該組半導體奈米線中有較佳控制。本方法具有其他優點，即線徑並非取決於習知方法控制線徑時所用之奈米點之尺寸。因此，在依本發明蝕刻奈米線後，奈米點之尺寸即不重要，且奈米點之意外群集不會發生於線徑較大於要求線徑之奈米線內。

各要求線徑係對應於一特定波長，其值則取決於奈米線之化學成分。大體上其保持針對一較小線徑時需要一較短之光線波長。除了具有單一波長之光線，含有多數個光分量且各有不同波長之光線亦可使用，假設最短波長對應於要求線徑。易言之，光線之光譜係經選擇，使得當該至少

一預製奈米線達到要求線徑時，該至少一預製奈米線之吸收大幅減少。

對於奈米線而言，可用於由光線所生電子及電洞之量子機械能階不取決於線長度，如上所述。因此，本發明方法可用於所有奈米線，而無關於其線長度。

從文獻 "Etching of colloidal InP nanocrystals with fluorides: photochemical nature of the process resulting in high photoluminescence efficiency "by D. Talapin et al., Journal of Physical Chemistry B, 2002, volume 106, page 12659-12663中，可知具有5.2 nm以下尺寸之奈米點即可被蝕刻。依此文獻所示，蝕刻係由奈米點所吸收之光線誘導。光線之光譜係經選擇，使得當奈米點達到要求尺寸時，奈米點之吸收即大幅減少。

對於奈米點而言，可用於由光線所生電子及電洞之量子機械能階係取決於奈米點之尺寸，即所有三個方向中之度量。對比之下，本發明方法無關於三個度量中之一者，即線長度。因此，Talapin文獻中之方法無法用於所有奈米線，而無關於其線長度。

所提供之預製奈米線可由用於製造奈米線之任意習知方法取得，例如LCG或VLS方法。或者，奈米線例如可藉由自單一晶體蝕刻而取得。

預製奈米線可以接附於一基板，其可散布於一溶液內，或其可鬆散地鋪於一基板上。

該組奈米線可包含一或多奈米線。



要求線徑可為直徑，或者當該組奈米線包含一條以上之奈米線時，其可為各奈米線之多倍線徑。

該組奈米線可包含選擇奈米線在一基板上或一溶液內。

奈米線可為一同質組合物，即其可具有相同化學成分，以作為線徑及線長之函數。或者，一些或所有奈米線可為一異質組合物，即其可具有一作為線徑及/或線長函數之化學成分。化學成分可以因為半導體奈米線之摻雜而改變，此取決於線徑及/或線長。

在本申請案中"奈米線"一詞說明具有固體芯部及具有中空芯部等二種奈米線。後者亦被稱為此技藝中之奈米管。同樣在後一類奈米線中，電荷載體例如電子及電洞係拘限在垂直於縱軸線之方向中，亦即放射方向，此歸因於垂直於縱軸線之方向中有較小度量。因此電荷載體有不連續之量子機械能階，此主要由界定此類奈米線之芯部之厚度所決定。由於沿著縱軸線有較大度量，電荷載體並未拘限在不連續之量子機械能階中，以作為線長之函數，相似於具有一固體芯部之奈米線。當奈米線具有一中空芯部時，線徑可被視為芯部之厚度。芯部之厚度係外線徑與內線徑之間之差異，即中空部分之直徑。

在一實施例中，其使用一光源，其放射電磁光線以誘導蝕刻，此外，電磁光線具有一較短於該最小波長之波長。由該光源放射之電磁光線係經濾光，以供實質上減少該具有一較短於該最小波長之波長的電磁光線。具有一較短於最小波長之波長的電磁光線可以誘導具有要求線徑之預製

半導體奈米線之蝕刻，亦即其波長較短於蝕刻過程終止於要求線徑時之波長。在將電磁光線導向預製奈米線上之前，由光源放射之電磁光線係經濾光，以供實質上減少該具有一較短於該最小波長之波長的電磁光線。依此方式，具有要求線徑之預製半導體奈米線之蝕刻實質上減少，且較佳為實際上避免之。在本申請案中"光源"一詞係作為"輻射源"之同義字。"光源"一詞不限於放射可見電磁光線之輻射源，亦可包括放射人眼不可見電磁光線之輻射源。

在一實施例中，在減小線徑之步驟前，實質上所有預製半導體奈米線具有一大於或等於該要求線徑之直徑。在減小線徑之步驟期間，具有一線徑大於該要求線徑之預製奈米線被蝕刻，直到其具有要求線徑。依此方式可取得一組奈米線，其實質上具有相同之要求線徑，且其係由光譜內之最短波長決定。由於奈米線之帶隙係直接相關於光線誘導式蝕刻之終止，實質上該組之所有奈米線皆有相同帶隙，且其係由光譜內之最短波長決定。

該用於誘導蝕刻處理之光線可沿著一軸線而呈線性偏光。大體上，利用一半導體奈米線之光線吸收係選擇性偏光。平行於一奈米線之縱軸線而偏光之光線係比垂直於此軸線而偏光之光線更有效率地由奈米線吸收。當半導體奈米線周圍之介質具有一介電常數，且不同於半導體奈米線者時，此差異尤其大。藉由使用線性偏光線，蝕刻效率即取決於奈米線之方位：平行於軸線之奈米線係較有效率地蝕刻，而垂直於軸線之奈米線則較無效率地蝕刻。具有其

縱軸線方位之中間奈米線，亦即非平行或非垂直於偏光軸線者，其係以一中間蝕刻效率蝕刻，此為縱軸線與偏光軸線之間角度之函數。依此方式即可取得一組具有取決於線徑之方位的奈米線。

用於誘導蝕刻處理之光線具有一沿著一第一軸線而呈線性偏光之第一分量，及一沿著一第二軸線而呈線性偏光之第二分量，第二軸線與第一軸線形成一大於零之角度。依此方式可將平行於第一軸線之奈米線蝕刻，其方式不同於平行於第二軸線之奈米線者。第一軸線可垂直於第二軸線。就此而言，二分量之光譜性質及/或強度可作調整。第一分量及第二分量可以同時或依序提供，即一前一後。或者，其可以一部分同時提供，即針對一特定時間週期可以一併提供該二分量，另一時間週期則提供其中一分量。

當第一分量具有一第一最小波長之第一光譜，及第二分量具有一不同於第一最小波長之第二最小波長的第二光譜時，平行於第一軸線之奈米線被蝕刻至一由第一最小波長決定之線徑，而平行於第二軸線之奈米線被蝕刻至一由第二最小波長決定之線徑。因此可以取得一組化學性同質之奈米線，其依據方位而有不同線徑。易言之，其取得一組具有同質化學成分之奈米線，具有一非等向性之帶隙。

在該組奈米線內取得一非等向性帶隙分布之另一方式係根據蝕刻率對吸收性及對光線強度之依存性。在一實施例中，第一分量具有一第一強度及第二分量具有一不同於第一強度之第二強度。結果，例如一組無定向之奈米線即依

方位而蝕刻。主要平行於第一軸線之奈米線係比主要平行於第二軸線之奈米線更有效率地蝕刻。在一實施例中，第二強度實質上為零，且平行於第二軸線之奈米線完全未蝕刻。結果，可以取得一組具有要求線徑之奈米線，該組之所有奈米線具有一平行於第二軸線之縱向。

依本發明之另一觀點所示，要求線徑可包含零，亦即至少一預製奈米線係藉由光線誘導之蝕刻，實際上自該組預製奈米線去除。本發明人已看出具有一線徑且小於一特定臨限值之奈米線不再呈穩定，即其會脫離且實際上被蝕除。該臨限值大體上取決於奈米線之化學成分，且可低至3 nm以下，例如大約1 nm。

具有一線徑且小於或等於該臨限值之奈米線之不穩定性可用於自該組預製奈米線去除某一奈米線。就此而言，可使用一包含一波長之光線，其係由一具有一線徑且小於或等於該臨限值之奈米線吸收。此光線誘導奈米線之蝕刻至一可令奈米線脫離且消失之減小線徑。

當該用於誘導蝕刻具有一零要求線徑之奈米線的光線係呈線性偏光時，則可去除以其縱軸線平行於光線偏光方向之奈米線，而以其縱軸線垂直於光線偏光方向之奈米線則極低效率地蝕刻。依此方式，實質上所有平行於偏光方向之奈米線皆可去除。當光線被施加更久時，實質上所有不垂直於偏光方向之奈米線皆可去除，且取得一組沿著一垂直於偏光方向之軸線而定向之奈米線。由於其餘奈米線尚未有效率地蝕刻，故其具有一實質上不變之線徑分布。

預製之奈米線可以分布於一表面上或一容積內，且該用於誘導蝕刻具有一零要求線徑之奈米線的光線可供給至表面或容積之一部分。因此奈米線可自該表面或容積之受照射部分去除，但是不自該表面或容積之其餘部分去除。受照射之部分可以藉由將光線聚焦於該部分上而照射。另者或此外，光線可以一部分由一遮罩遮蔽，例如一微影遮罩。

依本發明之另一觀點所示，預製半導體奈米線可由一基板支撐。預製半導體奈米線可以放置於表面上，可以接附於表面，及/或可以化學性粘接於表面。如上所述，用於誘導蝕刻處理之光線係因奈米線內之電荷載體之量子拘限而自行終止。本發明人已看出當奈米線係由一基板支撐時，此量子拘限並未受到嚴重干擾。令人驚喜的是基板附近大體上改變了電荷載體可用之量子機械能階。惟，本發明人觀察到量子機械能階之此一變化較小，且蝕刻係在相同線徑時自行終止。甚至當基板為一電導體且預製半導體奈米線係導電性連接於基板時，仍發生此效應。具有奈米線附著之此一基板為製造一含有此奈米線之電氣裝置的極佳啟始點。

該基板具有一表面，係由一用於支撐該預製半導體奈米線之部分及另一分離於該部分之部分構成，至少該另一部分係耐蝕刻性。耐蝕刻性一詞意指誘導蝕刻之光線並未或實質上未改變該表面。依此方式基板之表面並未在奈米線蝕刻期間被蝕刻。其實質上仍呈原有形狀。此在由基板支撐之奈米線接附於基板時特別有利，否則奈米線可能在蝕

刻處理期間脫離，而使奈米線例如在一電氣裝置內之使用更形複雜。

基板可為一耐蝕刻性之同質組合物。在另一實施例中，該基板包含一非耐蝕刻性之第一層及一耐蝕刻性之第二層，第二層構成該表面。第一層及第二層之組合即可取得所需之耐蝕刻表面，而無法由第二層單獨提供之基板之其他要求性質則可由第一層提供。例如第一層可呈機械性堅實，而不含第一層時之單獨第二層並未呈機械性堅實。第一層可呈導電性，單獨第二層時則呈絕緣。若第二層係以一耐蝕刻之化學性粘接於第一層時，通常較為有利，亦即其不受蝕刻處理破壞。此舉確保第一層可在蝕刻處理期間受到第二層之良好保護，蝕刻後即產生一完整基板。

若第二層係由選自烷基三乙氧基矽氧烷及烷基三甲氧基矽氧烷之一或多材料組成時較為有利。諸材料可形成一層以有效保護第一層，其可由一或多元素組成，且選自矽、氧化矽、氧化鋁、金屬例如鉑、或聚合物。用於第二層之上述材料優點在於例如單層之較薄層可產生第一層之有效保護。這點特別有利，因為奈米線係一部分由第二層圍繞，受圍繞之部分亦免於蝕刻。此形成一未蝕刻或其受基板支撐處實際上甚少蝕刻之奈米線。藉由使用一較薄之第二層，未蝕刻或實際上甚少蝕刻之奈米線部分仍較小。

當提供預製半導體奈米線之步驟包含以下子步驟：提供該基板，該基板之一表面係可蝕刻，及在該基板之表面上生長該半導體奈米線，所生長之半導體奈米線即該預製半

導體奈米線，若在提供該預製半導體奈米線之步驟後且在藉由蝕刻以減小該至少一預製奈米線線徑之步驟前，該基板之曝露表面係由一耐蝕刻層覆蓋，則較為有利。易言之，耐蝕刻層係在生長奈米線後才提供。例如利用VLS生長法生長奈米線即需要較高溫度。藉由在生長奈米線後提供耐蝕刻層，可以確保該耐蝕刻層不會承受比較高溫度。因此可以使用一由無法承受此溫度之材料組成之耐蝕刻層。

在多項實施例中，預製半導體奈米線分布於該表面之一表面區域上。其優點在以一第一光線強度照射該表面區域之一部分，而另一分離於該表面部分之部分則由一較小於第一光線強度之第二光線強度照射。依此方式該表面部分內之預製半導體奈米線之較有效率蝕刻即可被誘導，而該表面另一部分內之預製半導體奈米線則較低效率地蝕刻，因為蝕刻效率係與光線強度成比例。依此方式可取得一基板，其具有在該部分及另一部分內呈不同線徑之奈米線。就此而言，該照射可在該表面部分內之奈米線徑不再因為蝕刻製程自行終止而改變時停止。當將此二部分整合於一發光裝置內時，可以取得對應於二不同線徑之二種不同顏色。在一實施例中，第二光線強度實質上為零，亦即，該表面之另一部分上之奈米線實質上並未蝕刻。

在另一實施例中，預製半導體奈米線分布於該表面之一表面區域上，該表面區域之一第一部分係由具有一第一最小波長之光線予以照射，該表面之一第二部分則由具有一不同於第一最小波長之第二最小波長的光線予以照射。同

樣在此例子中可取得一基板，其具有在該部分及另一部分內呈不同線徑之奈米線。當奈米線被蝕刻直到蝕刻自行終止時，線徑即分別由第一最小波長及第二最小波長決定。此優點在於線徑之控制比上述實施例者穩定。

本發明之電氣裝置可包含一組半導體奈米線，該組包含一第一次組奈米線且各具有一第一線徑，及一第二次組奈米線且各具有一不同於第一線徑之第二線徑，第一次組奈米線接附於一基板第一部分，第二次組奈米線接附於與第一部分分離之一基板第二部分。此一電氣裝置例如可為一發光裝置，其中不同波長之光線可以分別由第一及第二次組奈米線放射。電氣裝置例如可為一積體電路，其中奈米線作為半導體元件，其電力動作則取決於帶隙及線徑。電晶體之實例有金氧半導體場效電晶體(MOSFET)且奈米線構成半導體基板，以及雙極式電晶體。MOSFET之臨限電壓取決於奈米線之帶隙。因此可在相同之電氣裝置中取得具有不同臨限電壓之電晶體。另者或此外，半導體元件可包含一二極體。

第一次組奈米線可電連接於一導體，第二次組奈米線則電連接於另一導體，該導體係電絕緣於另一導體。依此方式，第一次組奈米線可以藉由電流，以獨立於第二次組奈米線而定址。

奈米線包含一p摻雜部分及一n摻雜部分，以形成一p-n接面。此p-n接面構成一二極體，而其電力特徵取決於線徑。電氣裝置可包含不同特徵之電力二極體。二極體可作為發



光二極體。n摻雜部分及p摻雜部分至少一者可為一直接半導體。

n摻雜部分可電連接於一與該p-n接面相距一第一距離之第一導體，p摻雜部分則電連接於一與p-n接面相距一第二距離之第二導體，第二距離小於第一距離。大體上p摻雜部分之電導係較低於n摻雜部分者。因此，當p摻雜部分較短於n摻雜部分時，電流較高。

n摻雜部分具有一線徑，其較大於p摻雜部分之一線徑。p摻雜部分中之大部分電荷載體之遷移率，亦即電洞，係較低於n摻雜部分中之大部分電荷載體者，亦即電子。因此，重組即主要發生在p摻雜部分中。當一電子及一電洞重組時，所放射之光線之波長主要由發生重組處之線徑決定，亦即p摻雜部分之線徑。p摻雜部分之線徑及波長可利用本發明方法控制。當n摻雜部分之線徑較大於p摻雜部分者時，n摻雜部分之電阻減小且導致一較高電流，而所放射之光線之波長主要由p摻雜部分之線徑決定。依此方式可取得一放射較短波長且有較高亮度之發光二極體。

### 【實施方式】

在本發明製造一組具有所需線徑之半導體奈米線之方法中，首先提供一組預製半導體奈米線10。奈米線10可依以下方式取得：

一基板20(例如，可具有一天然氧化物之矽晶圓或如鎵砷等III-V族半導體之晶圓，或一(例如)氧化鋁或氧化矽之絕緣板)具有一例如4埃之金屬(例如金、銀、鉑、銅、鐵、

鎳或鈷)，且放置於一烤箱下游端之一絕緣板固定座上，例如氧化鋁、氧化矽、陶瓷或石墨。基板溫度係利用熱電偶而在基板下方1 mm處量測。當備有金屬膜之基板加熱到大約500°C時，即自金屬膜形成奈米粒子，該等奈米粒子可以作為奈米線10生長所用之催化劑。金屬膜之厚度(例如)可在2與60埃之間。金屬膜越厚，奈米粒子之線徑越大。以470°C加熱一由5埃厚度之金構成之金屬膜，即可取得40 nm直徑之奈米線。

一以 $\lambda = 193$  nm波長、100 mJ/pulse及1-10 Hz重複頻率操作之脈衝式準分子雷射係聚焦於一目標物上，該目標物位於一烤箱之石英管上游端之烤箱外3-4 cm處。目標物可為銻磷目標物。或者，目標物可包含(例如)選自矽、鍺、銻、銻磷及銻磷之一或多個目標物。大體上，材料可為IV、III-V或II-VI族半導體材料之任一者。

目標物材料係在基板20上汽化及輸送。此導致奈米線10在自金屬膜形成之奈米粒子催化下生長。當基板溫度在450-500°C範圍內時，銻磷奈米線即生長。溫度越高則所生長之奈米線徑越大。在500°C以上之溫度時，可以形成銻磷奈米管，即一空芯之奈米線。生長期間之壓力係在100-200毫巴範圍內，且施加一在100-300 sccm之間之氫氣流。當施加15000雷射脈衝時，奈米線之長度(例如)可為2-10微米。可以分別藉由較少及較多之雷射脈衝取得較短及較長之奈米線。產生之線徑係由金屬膜之厚度及生長期間之基板溫度予以決定。例如，可以0.001-1.0莫耳%濃度添加入摻雜

物，以取得n型及/或p型銻磷奈米線。n型摻雜物(例如)包含硫、硒及碲，p型摻雜物(例如)包含鋅。摻雜物可添加至由準分子雷射照射之目標物，或者其可作為提供至烤箱之氣體，而無關於目標物之照射。奈米線內之主動型摻雜物之產生濃度為 $10^{17}$ - $10^{20}$  atom/cm<sup>3</sup>。例如，藉由在生長製程期間將雷射束移至另一目標物，例如選自上述之其中一目標物，一接面即建立於線內，即一p-n接面及/或異質接面。

所得之預製半導體奈米線10係由基板20支撐，如圖1A所示。至少一預製半導體奈米線10'具有一線徑d'，其較大於所需之線徑d。線徑d'可能歸因於在奈米線10之生長期間二或多個奈米粒子集聚，及/或歸因於一過厚金屬膜沉積及/或歸因於在奈米線10之合成期間過高溫度。

基板20可為一電導體，例如一p型摻雜或n型摻雜之矽晶圓。預製半導體奈米線10可以電連接於基板20。就此而言，金屬膜可以沉積於一基板20上，其並無天然氧化物膜。當使用作為催化劑之奈米粒子及奈米線10形成於一無氧環境內時，奈米線10可以電連接於基板20。

隨後，至少一預製半導體奈米線10'之線徑d'係藉由蝕刻而減小。就此而言，一蝕刻液係藉由將0.1-20體積%氫氟酸例如2.5體積%及20-200 g/l磷化氧三辛酯(TOPO)例如62.5 g/l，添加於一醇樣品而製備，例如1-丁醇、戊醇、丙醇或乙醇。替代性或者除了TOPO，亦可使用磷化物三辛酯(TOP)。TOP及TOPO之總量可在20-200 g/l之間。例如蝕刻液21之20  $\mu$ l滴粒滴流至含有預製半導體奈米線10之基板

20上。一玻璃或鐵氟龍塗佈板22，如圖2所示，其可放置於滴粒頂面上，以避免蝕刻液蒸發。板22可由圖中未示之支撐結構支撐，以取得蝕刻滴粒21之一理想界定厚度。

奈米線10係藉由將接觸於蝕刻液之奈米線10曝光而蝕刻。奈米線10之蝕刻係由其所吸收之光線誘導。光線之光譜係經選擇，使得當至少一預製奈米線10'達到要求線徑d時，至少一預製奈米線10'之吸收係大幅減少。針對一銅磷奈米線之6、10、30、44及60 nm要求線徑d，最小波長分別為大約760、820、870、890及905 nm。整體銅磷之放射係在 $\lambda=920$  nm時。

光線誘導式蝕刻之此項自行終結係歸因於量子拘限，其限制了光線在上述特定線徑以下之吸收。揭示於圖1B中之此蝕刻處理後之結果為預製奈米線10'具有要求線徑d。

在一實施例中，在減小線徑之步驟前，實質上所有預製奈米線10'具有一較大於或等於要求線徑之線徑d'。就此而言，用於形成催化劑奈米粒子之金屬膜可以較厚，使實質上所有預製奈米線具有一較大於要求線徑之線徑。執行蝕刻處理後，實質上所有預製奈米線具有要求之線徑d。"實質上所有預製奈米線"及"實質上所有奈米線"等詞意指，奈米線10'之預製係被設計用於產生具有一直徑d'且較大於要求直徑d之奈米線。由於一或少數個小奈米粒子意外且不必要地自金屬膜形成，因此一或少數個小奈米粒子具有一線徑d'，其令人意外地較小於要求線徑d。

針對光線誘導式蝕刻，可使用如圖2所示之一設備29。該

設備包含一光源30，例如可為一銀氙燈，以供照射預製奈米線10。光源之光線可為非偏光性。具有預製奈米線10之基板20之大面積可以同時蝕刻。光源30放射出可誘導蝕刻之光譜。當蝕刻銻磷奈米線且目標為10 nm之要求線徑時，光譜具有一820 nm之最小波長。光源尚放射出一在820與254 nm之間之波長。具有另一波長之光線可以誘導蝕刻具有要求線徑d之預製半導體奈米線10。為了大幅減少蝕刻具有要求線徑d之奈米線10，由光源30放射之光線係由一濾光片31濾光，以利於誘導蝕刻之前實質上減少具有其他波長之光線。一長通濾光片、一帶通濾光片例如干涉濾光片及/或一單色鏡可用於實質上防止蝕刻具有要求線徑之奈米線。藉由施加一適當濾光片，奈米線係選擇尺寸地光蝕刻至要求線徑。蝕刻過程通常花費2-10小時。或者，一雷射可以被使用作為一光源30。雷射束可呈線性偏光，因此誘導蝕刻處理之光線即沿著一軸線而呈線性偏光。雷射可為一可調制式雷射，例如二極體雷射或鈦藍寶石雷射。

光源30之光線可由一物鏡33聚焦於具有預製奈米線10之基板20上。誘導蝕刻之光線能量密度取決於所用物鏡之倍率。倍率例如可在50與1000x之間。在457 nm波長時能量密度可在0.5與10 kW/cm<sup>2</sup>之間。偏光向量例如可由一偏光菱形晶體旋轉。以一銻磷奈米線取得之最大激勵偏光比為0.95。電磁螢光內之藍位變及/或強度增大通常是在光蝕刻3-120分鐘後觀察。所得放射強度之最大增量為因數1300。

在將預製奈米線送到蝕刻液之前，奈米線可先送到20體

積%之氫氟酸水溶液，以去除奈米線外表面處之氧化物。此一處理可減少利用光誘導式蝕刻處理縮小線徑所需之處理時間。

在蝕刻過程期間奈米線例如可因為電磁螢光而放射出一光線信號，其表示線徑。放射強度以及放射波長可由一監視器單元35監視，監視器單元提供一關於電磁螢光強度之信號及/或一關於電磁螢光波長之信號。光源30可以依據由監視器單元35提供之一或二信號而被控制。例如，光源可以在監視器單元35提供一信號以指出電磁螢光有一預先界定光分量時被阻斷。當使用光線誘導式蝕刻製程之自行終結時，此可在奈米線具有要求線徑後，用於減少及較佳為避免不必要之曝光及製程時間。就此而言，監視器單元35及光源30可連接於一系統控制單元36，例如電腦。在圖2所示之實施例中，由監視器單元35偵測到之光線係由物鏡33集收及由一分光器37分離於供誘導蝕刻之光線。分光器37可為二向分光鏡，其對於電磁螢光之波長反射，而對於誘導蝕刻之光線波長呈透明。

在一實施例中，誘導蝕刻之光線中止之事實並非光線因為量子拘限而不再被吸收。取而代之的是，當誘導蝕刻之光線仍被吸收時奈米線具有一要求線徑 $d$ ，則蝕刻即中止。為了在蝕刻期間控制線徑 $d$ ，由奈米線10放射之光線受到監視，例如利用監視器單元35，且依據由奈米線10放射光線之光分量及/或強度，誘導蝕刻之光線則中止。就此而言，光源30可以切斷，或由圖中未示之一快門阻斷。

本方法根據以下觀察，亦即在光線誘導蝕刻期間由奈米線10放射之光線可指出欲蝕刻之奈米線組之線徑 $d$ 。奈米線10越薄，由奈米線放射光線之藍位變越大。因此，藉由監視蝕刻期間由奈米線10放射光線之波長，即可決定需停止施加光線以取得要求線徑之時間。

在一實施例中，提供一組無定向之預製奈米線10。此組例如可由以下多數方式之一者取得：奈米線10可生長於一具有紋飾表面之基板20上，一部分紋飾表面呈無定向。此造成無定向之奈米線10。或者，奈米線10可以分離於基板20，及可利用超音波分散於一溶劑內，或利用機械式刷除奈米線10。奈米線10可溶解於一例如任意烷或烷醇 $C_2-C_{12}$ 之溶劑內。奈米線可依本發明方法藉由照射一容器而蝕刻，該容器包含浸在一溶液內之奈米線。容器及溶劑係對於誘導蝕刻之光線呈部分透明。容器可具有一含有玻璃或石英之壁面。

一含有奈米線10之溶液可藉由滴流而沉積於一基板20上。奈米線可藉由使用流動組合或電場對準而呈至少部分定向。

在一實施例中，提供一組如圖3A所示無定向之預製奈米線10。預製奈米線10'之至少一者具有一較大於要求線徑 $d$ 之線徑 $d'$ 。當提供該組時，該組可包含一或多條具有要求線徑 $d$ 之奈米線10。在一實施例中，圖3A所示蝕刻處理前之該組預製奈米線具有一較寬之線徑分布。或者，蝕刻處理前之該組預製奈米線具有一較窄之線徑分布，如圖4A所示。

圖3A所示之該組預製奈米線10係使用例如一氬氫燈之非偏光光線，而以光線誘導式蝕刻處理。用於誘導蝕刻之光線之光譜具有一最小波長 $\lambda$ ，其係經選擇以使光線誘導式蝕刻處理可在要求線徑 $d$ 時自行中止。或者，可以使用具有波長較短於 $\lambda$ 之光線，且當用於線徑之光線信號指出該組奈米線具有要求線徑時，蝕刻製程即可中止。圖3B簡示由最小波長 $\lambda$ 光線所誘導之蝕刻結果，該波長係經選擇以使光線誘導式蝕刻處理可在要求線徑 $d$ 時自行中止。在光線誘導式蝕刻處理後，該組奈米線具有一較窄之線徑分布。實質上所有奈米線10皆有要求線徑 $d$ ，其無關於奈米線10之方位。

用於誘導蝕刻之光線可呈線性偏光，例如沿著圖4A、4B、4C之間簡示之一軸線。在一實施例中，圖4A所示蝕刻處理前提供之該組預製奈米線10具有一較窄之線徑分布。或者，蝕刻處理前提供之該組預製奈米線具有圖3A所示一較寬之線徑分布。圖4A所示之該組預製奈米線10利用線性偏光之光線以進行一光線誘導式蝕刻處理，光線可在此偏光狀態中由一光源放射，例如雷射，或者可利用一放射出非線性偏光光線之光源，例如一氬氫燈之非偏光光線，且在此例子中為一線性偏光片39。設備29可包含如圖2所示之一偏光片39，即使是光源30放射偏光光線時，例如因為光源30之偏光方向不同於且不垂直於要求之偏光方向，及/或因為光源30之偏光比較低。偏光片39可位於光源30與如果存在之濾光片31之間，如圖2所示。或者，偏光片39及濾光



片31可以互換，此為其優點，例如當濾光片31之透射係取決於偏光方向時。用於誘導蝕刻之光線之偏光方向可以利用圖2所示或習知技術之一光學元件38而旋轉，以取得沿著軸線40之要求偏光，習知技術即如半 $\lambda$ 板或相互傾斜面鏡組合。

奈米線10對於線性偏光光線之吸收係取決於其方位：以其縱軸線平行於供光線沿著而偏光之軸線40的奈米線10係較有效率地吸收光線，而以其縱軸線垂直於供光線沿著而偏光之軸線40的奈米線10則較無效率地吸收光線。蝕刻效率取決於光線之吸收。被吸收之光子越多，蝕刻越有效率。因此，由線性偏光光線誘導之蝕刻為非等向性，亦即，以其縱軸線平行於軸線40之奈米線10可以較有效率地蝕刻，而以其縱軸線垂直於軸線40之奈米線10則較無效率地蝕刻。

在光線誘導式蝕刻處理後，以其縱軸線平行於軸線40之諸奈米線10a具有要求線徑 $d$ ，而以其縱軸線垂直於軸線40之諸奈米線10b較無效率地蝕刻，亦即，在蝕刻處理後，其線徑 $d_b$ 實質上相同於蝕刻處理前者，如圖4B。對於其縱軸線既不平行亦不垂直於軸線40之奈米線，如參考編號10c、10d所示，吸收效率係在此二極端之間。大體上吸收效率係與奈米線10縱軸線及軸線40之間角度之三角函數成比例。結果，位於中間位置之諸奈米線之線徑係在蝕刻期間減小，請比較圖4B中之初始線徑 $d_c'$ 、 $d_d'$ 對線徑 $d_c$ 、 $d_d$ 。線徑減小係依據與軸線40相關之縱軸線方位。光線誘導式蝕刻

可在平行於軸線40之奈米線10a具有要求線徑d時停止。在停止之瞬間，蝕刻處理可以藉由監視線徑之光線信號指示而決定。當此光線信號包含一指示出要求線徑之分量時，蝕刻處理即可停止。

在光線誘導式蝕刻處理後，圖4B所示之該組奈米線10具有一較寬之線徑分布，而在光線誘導式蝕刻處理前，圖4A所示之該組奈米線10具有一較小之線徑分布。奈米線10之線徑取決於奈米線10之方位。

用於誘導蝕刻之線性偏光光譜可具有一最小波長 $\lambda$ ，其係經選擇以令光線誘導式蝕刻處理在要求線徑d下結束。或者，可以使用具有波長較短於 $\lambda$ 之光線，且蝕刻過程可以在線徑之光線信號指示出至少一些奈米線組具有要求線徑d時結束。

當光線誘導式蝕刻處理具有一選定之最小波長 $\lambda$ ，以令光線誘導式蝕刻處理在要求線徑d下結束時，光線誘導式蝕刻處理可以在達到圖4B所示之狀態時繼續。由於平行於軸線40之奈米線10a具有要求線徑d，故其完全無法有效率地吸收該誘導蝕刻之光線。結果其實質上較無效率地蝕刻。實際上其可能完全無蝕刻。由於垂直於軸線40之奈米線10b亦未較有效率地吸收該誘導蝕刻之光線，故其亦較無效率地蝕刻。實際上其可能完全無蝕刻。具有中間方位之奈米線10c、10d可以較有效率地蝕刻，直到其到達要求線徑d，此時誘導蝕刻之光線之吸收及蝕刻效率即大大地減少。所得之奈米線組係簡示於圖4C中。

除了上述線性偏光及第一分量，該組無定向之預製奈米線可由誘導蝕刻之光線之一第二分量照射。第二分量可以沿著一垂直於第一軸線之第二軸線而呈線性偏光，例如圖4A-4C所示平行於奈米線10b之縱軸線。此第二分量可以誘導出無法由第一分量有效率地蝕刻之奈米線10b之有效率地蝕刻。第一分量可具有一第一最小波長 $\lambda_1$ 之第一光譜，而第二分量可具有一第二最小波長 $\lambda_2$ 之第二光譜，且第二最小波長不同於第一最小波長 $\lambda_1$ 。第一最小波長 $\lambda_1$ 及第二最小波長 $\lambda_2$ 可以分別對應於例如1.6及2.0 eV能量。平行於第二軸線且在此例子中具有小於2.0 eV帶隙之奈米線係吸收第二分量且因而蝕刻，直到其具有2.0 eV帶隙。依此方式，垂直於軸線40之奈米線可以有效率地蝕刻至一要求線徑，此不同於由第一最小波長 $\lambda_1$ 決定之要求線徑d。

第一分量及第二分量可以被同時、依序或一部分同時且一部分依序施加。

當第二最小波長 $\lambda_2$ 不同於第一最小波長 $\lambda_1$ 時，調性可由線徑超過最大要求線徑之奈米線開始。

第一分量可具有一第一強度，而第二分量可具有一不同於第一強度之第二強度。因為蝕刻處理之效率取決於欲蝕刻之奈米線所吸收之光線量，且因為欲將此光線量偏光係取決於奈米線之方位，因此奈米線可呈非等向性蝕刻，亦即取決於其方位。此可在第二最小波長 $\lambda_2$ 不同於第一最小波長 $\lambda_1$ 時達成，但是其相等時亦可。

本發明之方法可用於自預製之奈米線組去除一或多奈米

線。在此例子中，各別奈米線之要求線徑包含零。就此而言，具有大約2.4 eV光子能量之光線可用於鈿磷。用於將具有零要求線徑之奈米線誘導蝕刻之光線可做線性偏光。

圖5A所示蝕刻處理前所提供之預製奈米線組包含實質上呈水平之奈米線10h、實質上呈垂直之奈米線10v、及呈中間狀態之奈米線10i，亦即其既非實質上呈水平亦非實質上呈垂直。當此組係由較短波長之光線予以照射，使光線被奈米線吸收直到其分離時，奈米線可自該組去除。

在圖5A、5B之例子中，光線係沿著軸線40而呈線性偏光，亦即沿垂直方向偏光。在此例子中，實質上平行於軸線40之奈米線10v較有效率地吸收光線且可自該組去除，然而實質上垂直於軸線40之奈米線10h較無效率地吸收光線。因此其並未自該組去除。無論如何，呈中間狀態之奈米線10i，亦即其既非實質上呈水平亦非實質上呈垂直，其自該組去除時係取決於照射之持續時間。當該照射係在去除最後一實質上呈垂直之奈米線10v後直接結束，奈米線10i仍存在。當該照射持續，則其亦去除。在此例子中照射持續越久，其餘奈米線10h之方位界定越佳。

在圖5A、5C之例子中，光線係沿著垂直於軸線40之軸線41而呈線性偏光，亦即沿水平方向偏光。在此例子中，實質上平行於軸線41之奈米線10h較有效率地吸收光線且可自該組去除，然而實質上垂直於軸線41之奈米線10v較無效率地吸收光線。因此其並未自該組去除。無論如何，呈中間狀態之奈米線10i，亦即其既非實質上呈水平亦非實質上

呈垂直，其自該組去除時係取決於照射之持續時間。當該照射係在去除最後一實質上呈垂直之奈米線10v後直接結束，奈米線10i仍存在。當該照射持續，則其亦去除。在此例子中照射持續越久，其餘奈米線10v之方位界定越佳。

當預製奈米線10係由一基板20支撐時，在蝕刻處理期間基板20可具有一由用於支撐預製半導體奈米線10之組件23a及另一分離於組件23a之組件23b構成，至少有另一組件23b。基板20可呈均質且完全由一耐蝕刻性材料構成，例如鐵氟龍(Teflon)。基板20可包含一非耐蝕刻性之第一層24，例如一矽晶圓上之天然氧化物層，及一耐蝕刻性之第二層25，如圖6所示，第二層25構成表面23之另一組件23b。第二層25可利用化學性粘接於第一層24，造成二層之間之較強互連及第一層24之一較有效率保護。第二層25可由一或多種材料組成，其選自烷基三乙氧基矽氧烷及烷基三甲氧基矽氧烷，例如胺基丙基三氧基矽氧烷(APTES)。烷基可為丙基(C3)、丁基(C4)、戊基(C5)直到C12。胺基族可由巰基或羧基族取代。

在一實施例中，一具有由層24所構成非耐蝕刻性表面之基板20，例如一具有天然氧化物之矽晶圓，其備有一金屬膜以產生奈米粒子，可作為上述奈米線生長用之催化劑。奈米線10生長後，具有奈米線之基板20之表面23備有層25，其係APTES。用於支撐預製奈米線之基板浸入乙醇內0.5% APTES之溶液中10分鐘。第二層25選擇性黏結，亦即其與構成第一層24之氧化物黏結，而不與由錳磷或矽以外

之任意其他半導體構成之奈米線10黏結圖6繪示所得之結構。

在此實施例中，提供預製半導體奈米線之步驟包含提供具有一第一層24之基板20之子步驟。至少一部分基板20為非耐蝕刻性。半導體奈米線10生長於基板20之一表面23a上。所生長之半導體奈米線為預製半導體奈米線10。在提供預製半導體奈米線10之步驟後且藉由例如上述蝕刻以減少至少一預製奈米線10線徑之步驟前，基板20表面23之部分23b係由一耐蝕刻層25覆蓋。

在另一實施例中，一基板20係藉由提供一具有天然氧化物之矽晶圓作為第一層24而形成。隨後第一層24備有第二層25，其可由APTES組成。隨後，預製奈米線10藉由滴流一含有上述奈米線10之溶液而提供。

當預製奈米線10係由基板20之一表面23支撐及分配時，該表面之一第一部分18可由誘導蝕刻處理之光線予以照射，而分離於第一部分18之該表面之一第二部分19未受照射。依此，第二部分19內之奈米線並未蝕刻，而第一部分18內者則被蝕刻。結果表面23內之第一部分18即在蝕刻處理後具有要求線徑，而第二部分19內者仍為最初之線徑。第一部分18內之奈米線10可利用由光線誘導之蝕刻去除。

在一實施例中，表面23之第一部分18係由一第一光線強度予以照射，且第二部分19係由一較小於第一光線強度之第二光線強度予以照射。結果第一部分18內之奈米線係比第二部分19內者更有效率地予以蝕刻。當誘導蝕刻處理之光線停止時，例如藉由遮蔽光源30，則在第二部分19內之

奈米線蝕刻自行結束前，第一部分18內之奈米線10已取得一比第二部分19內者小之線徑。

第一部分18內之奈米線蝕刻可以自行結束，或是在達到使蝕刻自行結束之線徑前停止。在後一例子中，光源30可以依據線徑之光線信號指示而遮蔽。

可由第二強度照射或不照射之第一部分18及第二部分19可以由一遮罩予以界定。遮罩可為設備29之一分離部分。遮罩可以整合於濾光片31及/或板22內。當部分19未受照射時，遮罩遮蔽朝向第二部分19之光線。當部分19係由較小於第一強度之第二強度予以照射時，遮罩局部遮蔽朝向第二部分19之光線。遮罩可為耐蝕刻性且可以在提供蝕刻液之前先直接提供於第二部分19。除了遮罩，光線另可提供作為一聚焦之光點，且掃描於表面23。掃描速度可經調整以改變有效強度，亦即掃描速度較低之區域為較有效率地蝕刻，而掃描速度較高之區域為較無效率地蝕刻。另者或此外，光線可在掃描期間調整強度及/或最小波長，以作為位置之函數。就此而言，該裝置可包含一掃描單元，其係由系統控制單元予以控制。

在一實施例中，表面23之第一部分18可由一具有一第一最小波長之光線予以照射，分離於表面23之第一部分18的第二部分19則可由一具有一第二最小波長且不同於第一最小波長之光線予以照射。依此，第一部分18及第二部分19內之奈米線可以蝕刻至不同之要求線徑，其分別由第一最小波長及第二最小波長決定。

當以不同最小波長之光線照射於第一部分18及第二部分19時，第一部分18及第二部分19可以依序被照射。當分別蝕刻第二部分19及第一部分18時，一遮罩可用於將朝向第一部分18及第二部分19之光線遮蔽。該遮罩相似於上述用於照射第一部分18而不照射第二部分19之遮罩。另者，可以使用一圖案化濾光片31，其具有一第一區域供具有第一最小波長之光線透射，及一第二區域供具有第二最小波長之光線透射。第一區域及第二區域係經設計，使光線分別透射至第一部分18及第二部分19。

本發明製造一組奈米線之方法可用於製造一電氣裝置100之方法中。電氣裝置100可包含一組具有要求線徑之奈米線10，電氣裝置100可包含多數奈米線10，其各電連接於一第一導體110及一電絕緣於第一導體110之第二導體120。

電氣裝置100可包含一組奈米線10，該組包含一第一次組具有第一要求線徑 $d_a$ 之奈米線10a及一第二次組之奈米線10b具有第二要求線徑 $d_b$ 且不同於第一要求線徑 $d_a$ 之奈米線10a。第一次組奈米線10a可接附於基板20之一第一部分，其在圖8A-12B之例子中係由第一導體110a構成。第二次組奈米線10b可接附於基板20之一第二部分，其在圖8A-12B之例子中係由第一導體110b構成且分離於第一部分。

第一次組奈米線10a可以電連接於一導體，其在圖8A-12B之例子中係由第一導體110a構成。第二次組奈米線10b可以電連接於另一導體，其在圖8A-12B之例子中係由第一導體110b構成且電絕緣於另一導體。



該方法包含依據上述方法實施例而製造一組具有要求線徑之半導體奈米線10，及將該組奈米線10電接觸於一第一導體110及一第二導體120之步驟。該方法之連續性步驟係說明於圖8A-12B中。

在一第一步驟中，一基板20可為一矽晶圓，其備有一可為圖8A、8B所示淺渠溝隔離(STI)區之隔離區102，及一電接觸於稍後欲形成之奈米線10的第一導體110。第一導體110可以藉由摻雜STI區外之基板區域而形成。另者或此外，一導體可沉積以形成第一導體110。基板20可為一絕緣體，例如一石英基板。在此例子中，可以不需要隔離區102。在圖8A-12B之實施例中，其提供三個平行且相互隔絕之第一導體110。惟，本發明不限於三個相互隔絕之第一導體110。或者，第一導體110可以導電性地連接於該組之所有奈米線10，或其可包含N個相互電隔離之導體，其中N為大於1之整數。在此及在文後"相互電隔離"一詞係指導體並非直接電連接。其不排除導體間接地電連接，亦即經由一或多個其他元件，例如奈米線10及/或第二導體120。基板20係對於可見光呈透明。

在第一導體110上，可以提供由一金屬組成之奈米粒子111，例如金，其可作為供生長奈米線10之催化劑，如上所述。奈米線10生長於各奈米粒子111之所在位置。如圖9A、9B所示，所取得之至少一預製奈米線10'之線徑d'可以較大於要求線徑d。欲減小較大於要求線徑d之諸奈米線10'之線徑d'，奈米線可進行本發明之光線誘導式蝕刻處理。在生長

奈米線 10' 後且提供蝕刻液前，預製之電氣裝置 100 可備有一耐蝕刻層，例如 APTES，以保護如有存在之 STI 區及/或基板。

為了誘導圖 10A、10B 所示接附於第一導體 110a 之奈米線 10a 之蝕刻處理，具有第一最小波長之光線可用於產生一要求線徑  $d_a$ 。在接附於第一導體 110a 之奈米線 10a 之此蝕刻處理期間，接附於第一導體 110b、110c 之奈米線 10b、10c 之蝕刻例如可以分別利用一遮罩避免之。隨後，圖 10A、10B 所示接附於第一導體 110c 之奈米線 10c 可由具有第二最小波長之光線蝕刻，以產生一要求線徑  $d_c$ 。在接附於第一導體 110c 之奈米線 10c 之此蝕刻處理期間，接附於第一導體 110a、110b 之奈米線 10a、10b 之蝕刻例如可以分別利用一遮罩避免之。若有需要，接附於第一導體 110b 之奈米線 10b 可同樣被蝕刻，以取得一要求線徑  $d_b$ 。若有相關的話，奈米線 10a、10b、10c 之蝕刻可以自行終止，或是可以依據線徑之一光線信號指示而終止。

在此方法中取得一組奈米線 10a、10b、10c，其係由三個次組奈米線組成，各次組具有一線徑且不同於另二個次組奈米線之線徑。各次組連接於一特定之第一導體 110a、110b、110c。

隨後，圖 10A、10B 所示之預製電氣裝置 100 可備有一較佳呈透明之介電層 130，例如旋塗式玻璃 (SOG)，如圖 11A、11B 所示。所得預製電氣裝置 100 之上表面可備有一第二導體 120，供電接觸於奈米線 10 之上端部。

奈米線 10a、10b、10c 之上端部可以電連接於第二導體 120a、120b、120c，如圖 12A、12B 所示，諸第二導體互呈電絕緣。第一導體 110a、110b、110c 及第二導體 120a、120b、120c 互呈垂直，且在此例子呈每列三個。在圖 8A-12B 之實施例中，一奈米粒子 111 及一奈米線 10 被提供於由第一導體 110 及第二導體 120 界定之各相交區域，其在此例子界定出每列三個之長方形。本發明不限於此形狀或尺寸之陣列。本發明不限於每一相交區域僅有一奈米粒子 111 及一奈米線 10。可替代的是，一部分或全部相交區域可以具一個以上之奈米粒子 111 及奈米線 10。

第二導體 120a、120b、120c 可以對於可見光呈至少部分透明。其例如可由銦錫氧化物 (ITO) 構成。第一導體 110 及 / 或第二導體 120 可由鋅或鋅合金構成。

奈米線 10a、10b、10c 可以各包含一 p 摻雜部分 10p 及一 n 摻雜部分 10n，以形成一 p-n 接面，如圖 13 所示。當自第一導體 110 傳送一電流通過奈米線 10 至第二導體 120 時，電子及電洞係自各 n 摻雜部分 10n 及 p 摻雜部分 10p 注入。當諸電荷載體重組時，光線即放射出去。光線主要在接近於 p-n 接面處之 p 摻雜部分 10p 中放射，此歸因於電子比電洞更具遷移率。

在圖 12A、12B 所示之電氣裝置 100 中，奈米線 10a、10b、10c 可以各包含一 p-n 接面。由上述電洞及電子重組所放射之光線之波長係取決於帶隙，以及在重組位置之線徑。在圖 12A、12B 之實施例中，奈米線 10a、10b、10c 可以具有不

同線徑  $d_a$ 、 $d_b$ 、 $d_c$ ，因此其可放射不同波長之光線。奈米線可由銻磷構成，其具有由例如硫、硒及/或碲摻雜之  $n$  摻雜部分  $10n$ ，及由例如鋅或鎘摻雜之  $p$  摻雜部分  $10p$ 。摻雜物之濃度例如可在  $10^{17}$ - $10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  之間。

$p$ - $n$  接面可以使用作為一選擇裝置，亦即由第一導體 110 及第二導體 120 形成之一像素陣列可以藉由將各第一導體 110 及第二導體 120 偏壓而選擇。位於第一導體 110b 及第二導體 120b 相交處之奈米線 10bb 可以藉由將此二導體偏壓而選擇。在相交處，可以定位及選擇一個以上之奈米線 10bb。

或者，電氣裝置 100 可包含一選擇裝置陣列，例如可為薄膜電晶體且可以積合於基板內之電晶體。選擇裝置可由一用於選擇奈米線 10 基板之格子狀選擇線定址。

在圖 13 所示之實施例中， $n$  摻雜部分  $10n$  係電連接於一與  $p$ - $n$  接面相距一第一距離  $l_n$  之第一導體 110。 $p$  摻雜部分  $10p$  則電連接於一與  $p$ - $n$  接面相距一第二距離  $l_p$  之第二導體 120，第二距離小於第一距離  $l_n$ 。 $n$  摻雜部分  $10n$  具有一線徑  $d_n$ ，其較大於  $p$  摻雜部分  $10p$  之線徑  $d_p$ 。

由於接面之存在，因為誘導蝕刻之光線吸收而產生之電子-電洞對即分離，以致於電子流動至  $n$  摻雜部分  $10n$  而電洞流動至  $p$  摻雜部分  $10p$ 。電洞主要反應於誘導蝕刻之光線。 $p$  摻雜部分  $10p$  中之較高電洞濃度造成較有效率之蝕刻，且因而造成較小線徑  $d_p$ 。結果，奈米線具有二區域，即  $n$  摻雜部分  $10n$  及  $p$  摻雜部分  $10p$ ，其分別具有不同直徑  $d_n$ 、 $d_p$ 。 $n$  摻雜區可具有一相似於蝕刻前線徑之直徑。 $p$  摻雜部分  $10p$  之

線徑  $d_p$  可由用於誘導蝕刻之光線之最小波長預先決定。線徑之光線信號指示可在蝕刻具有一  $n$  摻雜部分  $10_n$  及一  $p$  摻雜部分  $10_p$  之奈米線 10 時被觀察發現。由於  $p$  摻雜部分  $10_p$  中之電子與電洞重組而放射出之光線係此部分之線徑  $d_p$  之指示。一旦光線信號指出已達到要求線徑  $d_p$ ，則用於誘導蝕刻之光線即可被遮蔽，以防止  $n$  摻雜部分之任意進一步蝕刻，否則可能造成  $n$  摻雜部分  $10_n$  之線徑  $d_n$  不必要地進一步減小。

應該注意的是上述實施例係用於說明而非侷限本發明，習於此技者皆可在不脫離文後請求項之精神下設計出許多變換實施例。在請求項中，括弧內之間之任意參考符號不應被解釋成拘限該請求項。"包含"一詞並不排除在一請求項內所列者以外另有其他元件或步驟。元件前之"一"或"一個"一詞並不排除有複數個此類元件。

製造一組具有要求線徑  $d$  之奈米線 10 之方法包含以下步驟：提供一組預製半導體奈米線  $10'$ 、至少一具有線徑  $d'$  且較大於要求線徑  $d$  之預製半導體奈米線、及藉由蝕刻以減少該至少一預製半導體奈米線  $10'$  之線徑，蝕刻係由該至少一預製半導體奈米線  $10'$  所吸收之光線誘導，光線之一光譜係經選擇，使得當該至少一預製半導體奈米線達到要求線徑  $d$  時，該至少一預製半導體奈米線之吸收即大幅減少。

電氣裝置 100 可包含一組具有要求線徑  $d$  之奈米線 10。設備 29 可用於執行本發明之方法。

### 【圖式簡單說明】

本發明製造一組半導體奈米線之方法之上述及其他觀點將參考圖式，以進一步闡釋及說明，其中：

圖1A、1B分別為蝕刻處理前及蝕刻處理後一基板與其所接附之預製奈米線之立體圖；

圖2係一用於執行本發明方法之設備之示意圖；

圖3A、3B分別為蝕刻處理前及由未偏光光線誘導之蝕刻處理後，一組預製奈米線之俯視圖；

圖4A、4B、4C分別為蝕刻處理前及由線性偏光光線誘導之蝕刻處理一第一時間週期與一大於第一時間週期之第二時間週期後，一組預製奈米線之俯視示意圖；

圖5A、5B、5C分別為蝕刻處理前及由線性偏光光線誘導之蝕刻處理後，沿著一第一軸線及沿著一垂直於第一軸線之第二軸線之一組預製奈米線之俯視示意圖；

圖6係一具有一耐蝕刻部分表面之基板之截面圖；

圖7係一支撐一組預製奈米線之基板之俯視示意圖；

圖8A、8B係一俯視示意圖及一沿圖8A之線VIII-VIII所取之一電氣裝置之截面示意圖，其包含在製程第一階段時之一組預製奈米線；

圖9A、9B係一俯視示意圖及一沿圖9A之線IX-IX所取之一電氣裝置之截面示意圖，其包含在製程第二階段時之一組預製奈米線；

圖10A、10B係一俯視示意圖及一沿圖10A之線X-X所取之一電氣裝置之截面示意圖，其包含在製程第三階段時之一組預製奈米線；

圖 11A、11B 係一俯視示意圖及一沿圖 11A 之線 XI-XI 所取之一電氣裝置之截面示意圖，其包含在製程第四階段時之一組預製奈米線；

圖 12A、12B 係一俯視示意圖及一沿圖 12A 之線 XII-XII 所取之一電氣裝置之截面示意圖，其包含在製程第五階段時之一組預製奈米線；及

圖 13 係另一電氣裝置之截面示意圖。

諸圖並未依比例繪示。大體上，相同組件係以相同參考編號表示。

#### 【主要元件符號說明】

|                     |        |
|---------------------|--------|
| 10、10'、10a-10d、10h、 | 奈米線    |
| 10i、10v             |        |
| 10n                 | n 摻雜部分 |
| 10p                 | p 摻雜部分 |
| 18                  | 第一部分   |
| 19                  | 第二部分   |
| 20                  | 基板     |
| 21                  | 蝕刻液    |
| 22                  | 板      |
| 23                  | 表面     |
| 23a、23b             | 組件     |
| 24                  | 第一層    |
| 25                  | 第二層    |
| 29                  | 設備     |

|               |        |
|---------------|--------|
| 30            | 光源     |
| 31            | 濾光片    |
| 33            | 物鏡     |
| 35            | 監視器單元  |
| 36            | 系統控制單元 |
| 37            | 分光器    |
| 38            | 光學元件   |
| 39            | 偏光片    |
| 40、41         | 軸線     |
| 100           | 電氣裝置   |
| 102           | 隔離區    |
| 110、110a-110c | 第一導體   |
| 111           | 奈米粒子   |
| 120、120a-120c | 第二導體   |
| 130           | 介電層    |



## 五、中文發明摘要：

一種製造一組具有要求線徑(d)之奈米線(10)之方法，包含以下步驟：提供一組預製半導體奈米線(10')，至少一預製半導體奈米線具有一大於該要求線徑(d)之線徑(d')；及藉由蝕刻以減少該至少一預製半導體奈米線(10')之線徑，蝕刻係由該至少一預製半導體奈米線(10')所吸收之光線予以誘導，光線之一光譜係經選擇，使得當該至少一預製半導體奈米線達到要求線徑(d)時，該至少一預製半導體奈米線之吸收即大幅減少。

電氣裝置(100)可包含一組具有要求線徑(d)之奈米線(10)。設備(29)可用於執行本發明之方法。

## 六、英文發明摘要：

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製造一組具有一要求線徑(d)之奈米線(10)之方法，該方法包含以下步驟：

提供一組預製半導體奈米線(10')，至少一預製半導體奈米線具有一大於該要求線徑(d)之線徑(d')，及

藉由蝕刻以減小該至少一預製奈米線(10')之線徑，蝕刻係由該至少一預製奈米線(10')所吸收之電磁光線予以誘導，該電磁光線之一最小波長係經選擇，使得當該至少一預製奈米線達到該要求線徑(d)時，該至少一預製奈米線之吸收即大幅減少。

2. 如請求項1之方法，其中：

使用一光源(30)，其放射電磁光線以誘導蝕刻，且電磁光線具有一較短於該最小波長之波長，及

由該光源(30)放射之電磁光線係經濾光，以供實質上減少該具有一較短於該最小波長之波長的電磁光線。

3. 如請求項1之方法，其中在減小線徑之步驟前，實質上所有預製半導體奈米線具有一大於或等於該要求線徑(d)之直徑(d')。

4. 如請求項1之方法，其中該用於誘導蝕刻處理之光線係沿著一軸線(40)而呈線性偏光。

5. 如請求項1之方法，其中該用於誘導蝕刻處理之光線具有一沿著一第一軸線(40)而呈線性偏光之第一分量，及一沿著一第二軸線(41)而呈線性偏光之第二分量，該第二軸線與該第一軸線(40)形成一大於零之角度。

6. 如請求項5之方法，該第一分量具有一第一最小波長之第一光譜，及該第二分量具有一不同於該第一最小波長之第二最小波長的第二光譜。
7. 如請求項5之方法，其中該第一分量具有一第一強度及該第二分量具有一不同於該第一強度之第二強度。
8. 如請求項1之方法，其中該要求線徑(d)包含零。
9. 如請求項8之方法，其中該用於誘導蝕刻具有一零要求線徑之奈米線的光線係呈線性偏光。
10. 如請求項1之方法，其中該預製半導體奈米線(10)係由一基板(20)支撐。
11. 如請求項10之方法，其中該基板(20)包含一電導體(110)，該預製半導體奈米線(10)係導電性連接於該電導體(110)。
12. 如請求項10之方法，其中該基板(20)具有一表面(23)，係由一用於支撐該預製半導體奈米線(10)之部分(23a)及另一分離於該部分(23a)之部分(23b)所構成，至少該另一部分(23b)係耐蝕刻性。
13. 如請求項12之方法，其中該基板(20)包含一非耐蝕刻性之第一層(24)及一耐蝕刻性之第二層(25)，該第二層(25)構成該表面(23)之另一部分。
14. 如請求項13之方法，其中該第二層(25)係以一化學性粘接於該第一層(24)。
15. 如請求項13之方法，其中該第二層(25)係由選自烷基三乙氧基矽氧烷及烷基三甲氧基矽氧烷之一或多材料所組成。

16. 如請求項10之方法，其中提供該預製半導體奈米線(10')之步驟包含以下子步驟：

提供該基板(20)，該基板之一表面係可蝕刻，及

在該基板之表面上生長該半導體奈米線(10')，所生長之半導體奈米線即該預製半導體奈米線，

及在提供該預製半導體奈米線之步驟後且在藉由蝕刻以減小該至少一預製奈米線線徑之步驟前，該基板之曝露表面係由一耐蝕刻層(25)所覆蓋。
17. 如請求項10之方法，其中該預製半導體奈米線(10)分布於該表面(23)上，該表面之一第一部分(18)係由該用於誘導蝕刻處理之光線予以照射，該表面之一第二部分(19)內之預製半導體奈米線(10)則免於蝕刻。
18. 如請求項10之方法，其中該預製半導體奈米線(10)分布於該表面上，該表面之一第一部分(18)係由一第一光線強度予以照射，一分離於該表面第一部分(18)之第二部分(19)則由一較小於第一光線強度之第二光線強度予以照射。
19. 如請求項10之方法，其中該預製半導體奈米線(10)分布於該表面上，該表面之一第一部分(18)係由具有一第一最小波長之光線予以照射，該表面之一第二部分(19)則由具有一不同於第一最小波長之第二最小波長的光線予以照射。
20. 一種製造一電氣裝置(100)之方法，該電氣裝置包含一組具有一要求線徑(d)之奈米線(10)，該組之各奈米線(10)係電連接於一第一導體(110)及一第二導體(120)，該方法

包含以下步驟：

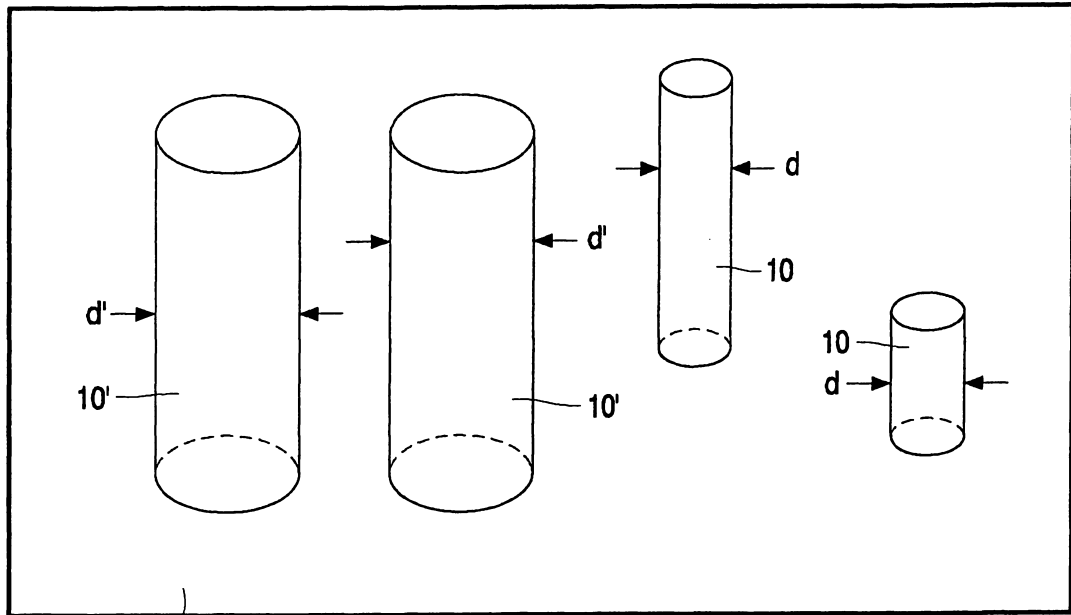
依據請求項1至19中任一項之方法而製造該組具有要求線徑之半導體奈米線，及

將該組奈米線電接觸於一第一導體(110)及一第二導體(120)。

21. 一種電氣裝置(100)，其包含一組半導體奈米線(10)，該組包含：一第一次組奈米線(10a)且各具有一第一線徑(da)；及一第二次組奈米線(10b)且各具有一不同於第一線徑(da)之第二線徑(db)，該第一次組奈米線(10a)接附於一基板之一第一部分(110a)，該第二次組奈米線(10b)接附於與該第一部分(110a)分離之一基板之一第二部分(110b)。
22. 如請求項21之電氣裝置(100)，其中該第一次組奈米線(10a)係電連接於一導體(110a)，該第二次組奈米線(10b)係電連接於另一導體(110b)，該導體(110a)係電絕緣於另一導體(110b)。
23. 如請求項21之電氣裝置(100)，其中該奈米線(10)包含一p摻雜部分(10p)及一n摻雜部分(10n)，以形成一p-n接面。
24. 如請求項23之電氣裝置(100)，其中該n摻雜部分(10n)係電連接於一與該p-n接面相距一第一距離(ln)之第一導體(110)，該p摻雜部分(10p)則電連接於一與該p-n接面相距一第二距離(lp)之第二導體(120)，該第二距離(lp)小於該第一距離(ln)。
25. 如請求項23或24之電氣裝置，其中該n摻雜部分(10n)具有一線徑(dn)，其較大於該p摻雜部分(10p)之一線徑(dp)。

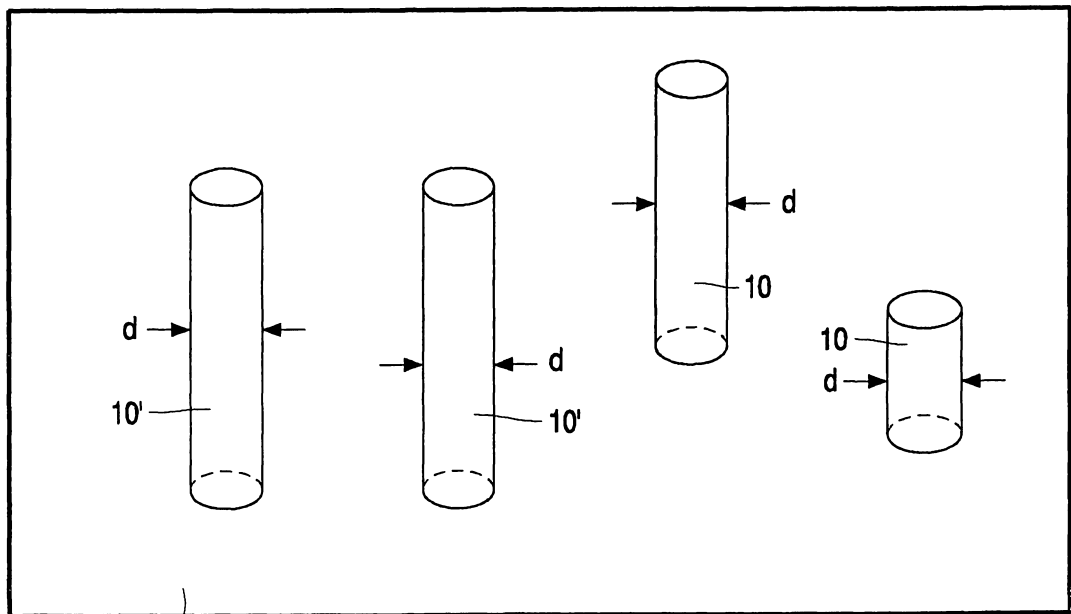
26. 一種用於奈米線(10)之光線誘導式蝕刻的設備(29)，包含：
- 一光源(30)，其放射光線以誘導該奈米線(10)蝕刻，及
  - 一監視器單元(35)，其用於在蝕刻期間監視一由該奈米線(10)放射之光線信號，該光線信號係用於該奈米線(10)線徑之指示。
27. 如請求項26之設備(29)，尚包含一系統控制單元(36)，其用於依據由該監視器單元(35)所監視之該光線信號而控制該光源(30)。
28. 如請求項26之設備(29)，尚包含一偏光片(39)，其用於將該誘導蝕刻之光線偏光。
29. 如請求項26之設備(29)，尚包含一光學元件(38)，其用於旋轉該誘導蝕刻之光線之偏光。

十一、圖式：



20

圖 1A



20

圖 1B

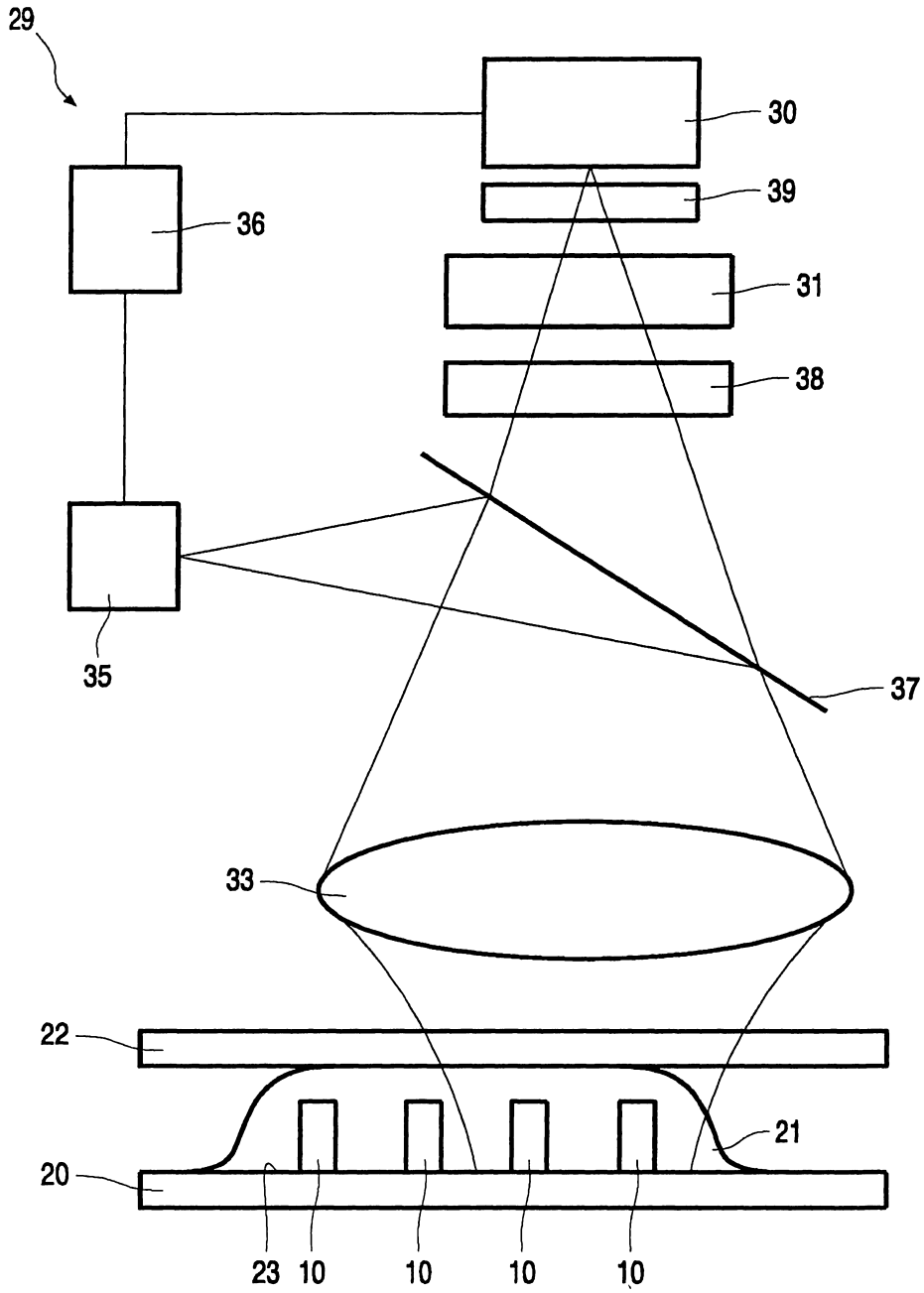
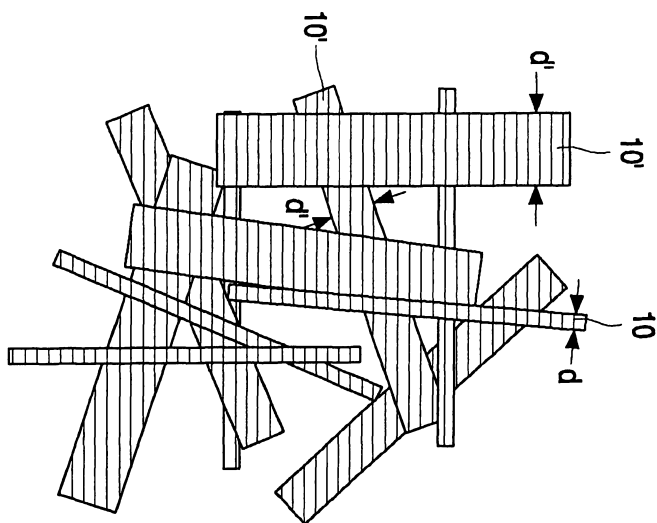


圖 2

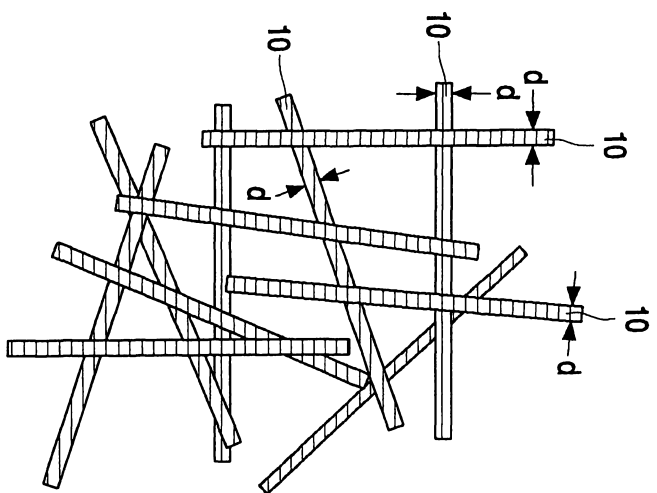


圖 3A



$\lambda$

圖 3B



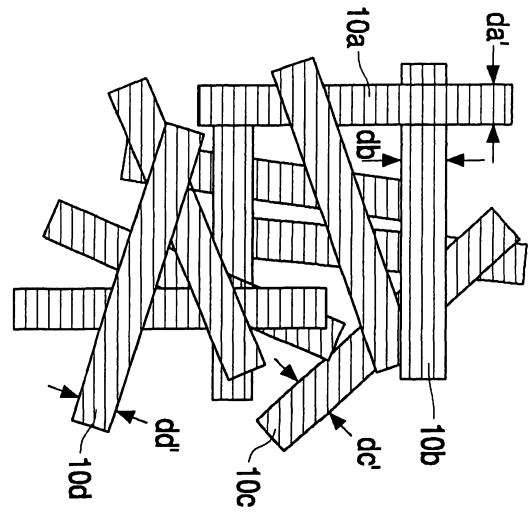


圖 4A

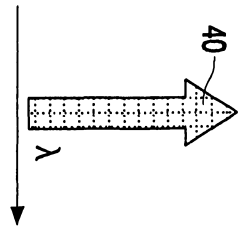


圖 4B

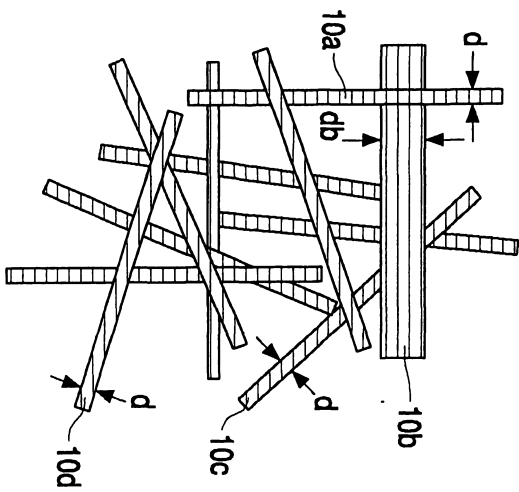


圖 4C

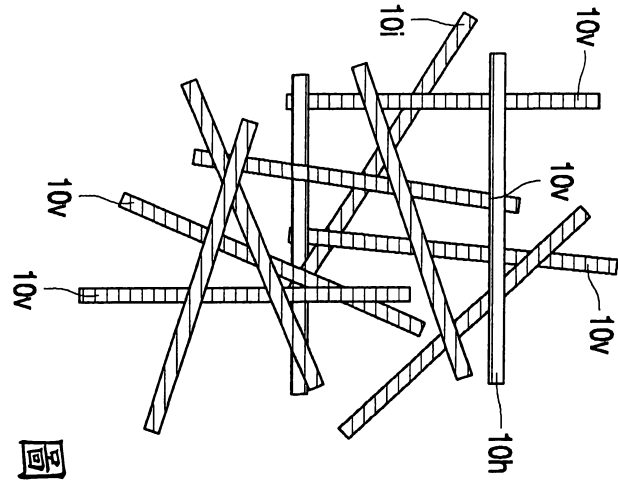


圖 5A

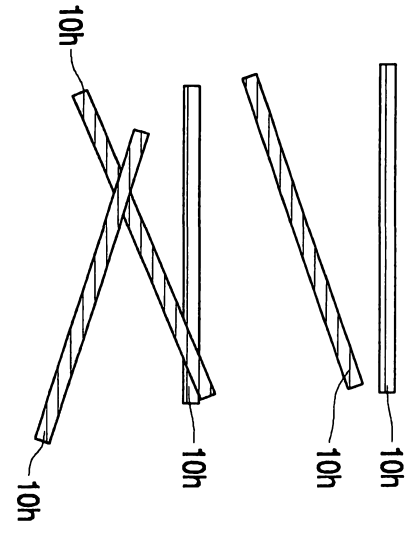
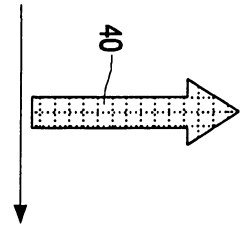


圖 5B

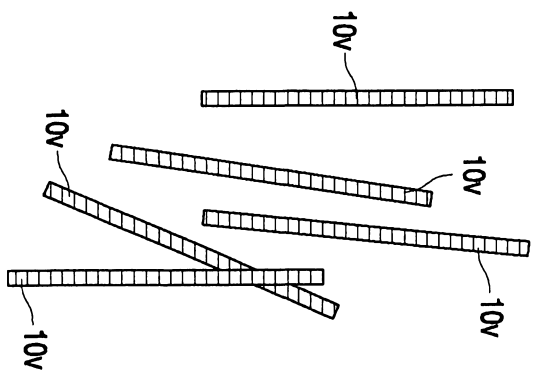
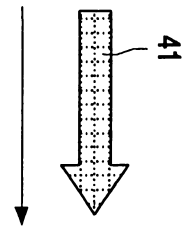


圖 5C

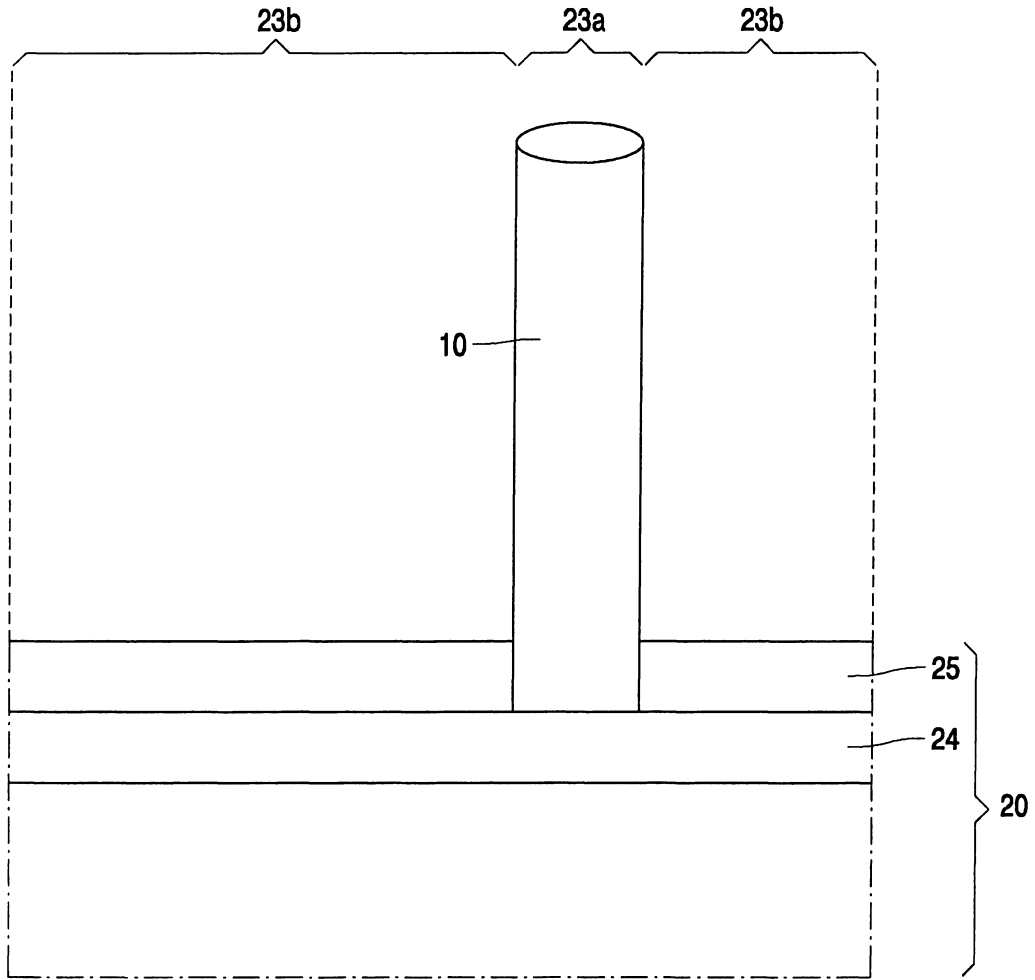


圖 6

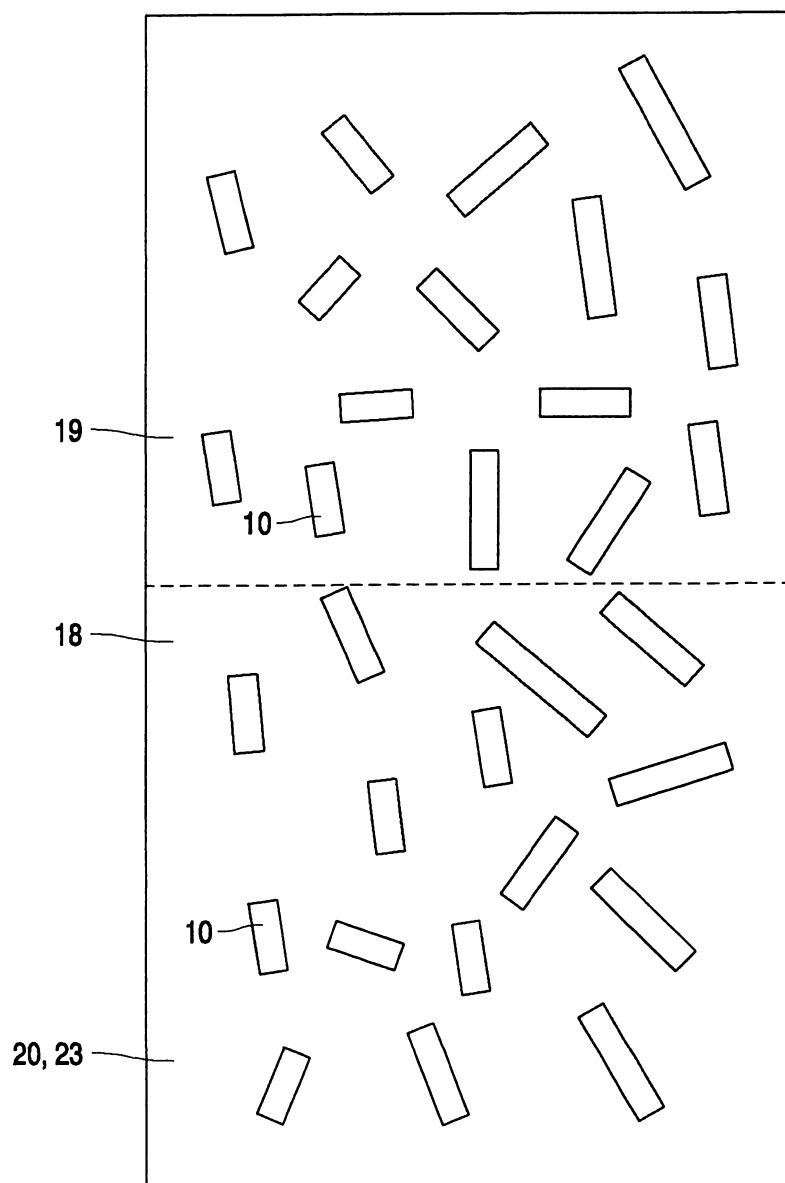


圖 7

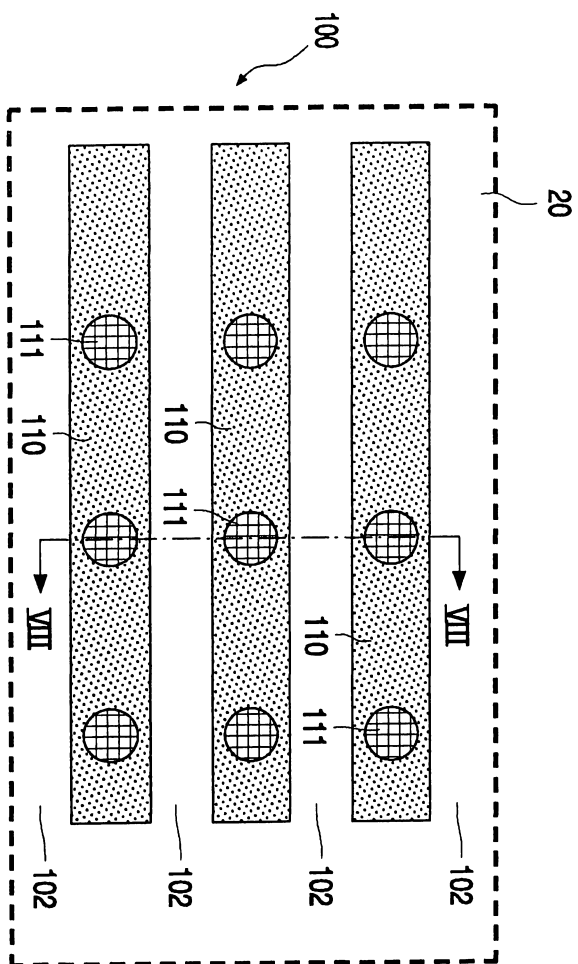


圖 8A

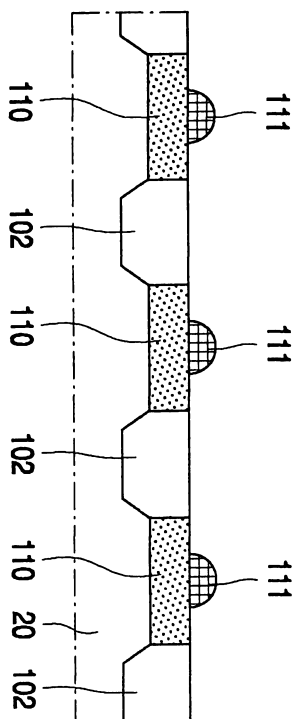


圖 8B

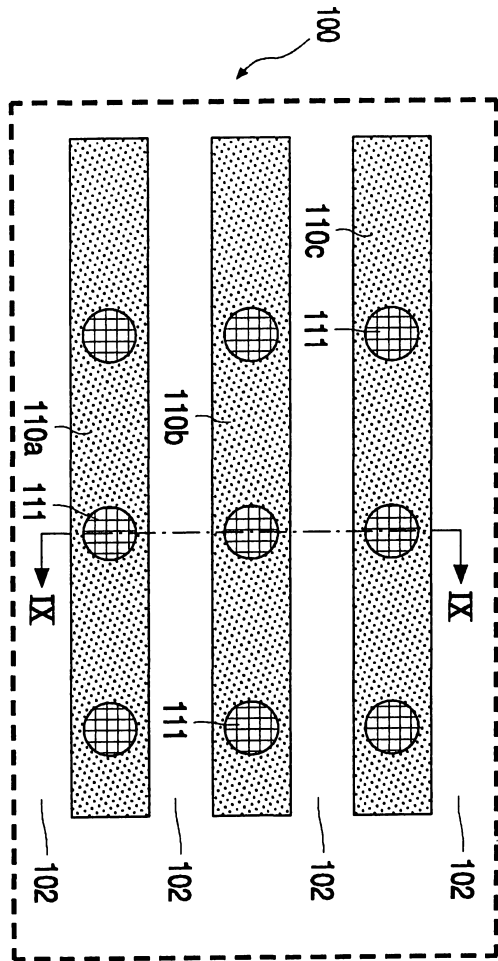


圖 9A

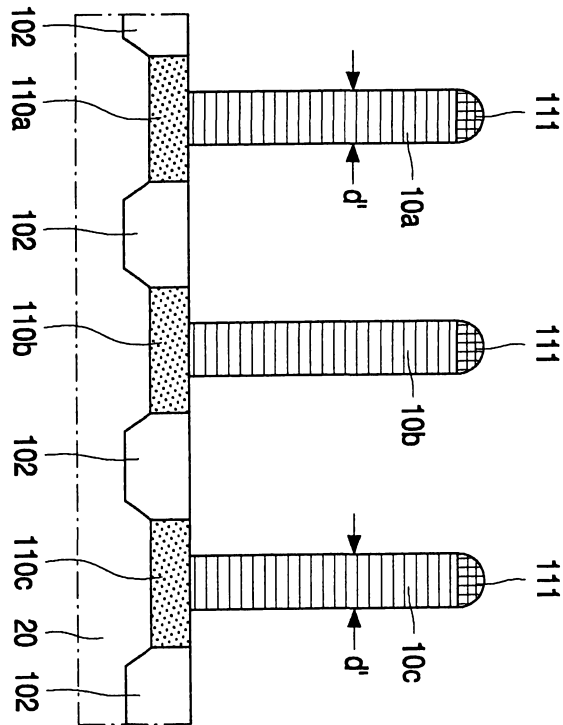


圖 9B

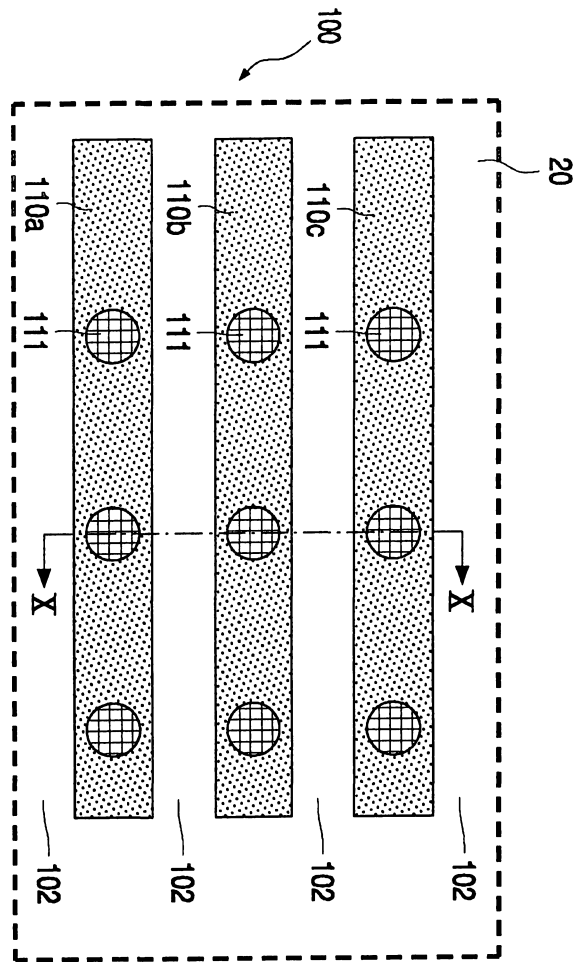


圖 10A

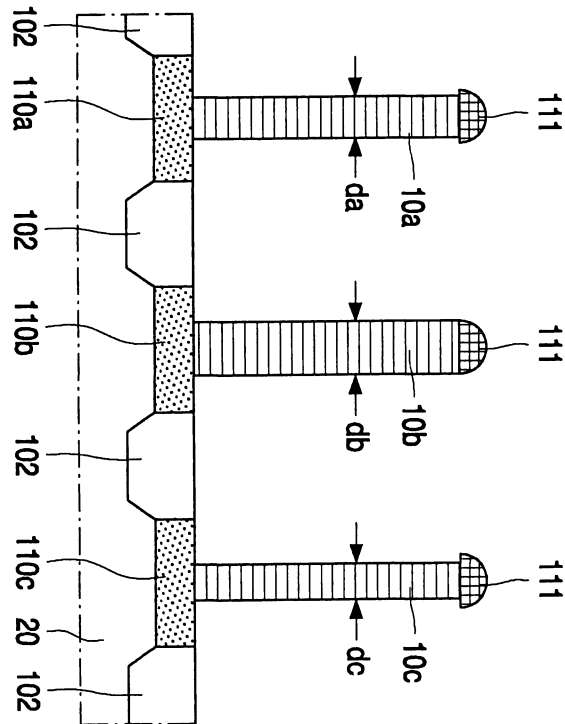


圖 10B



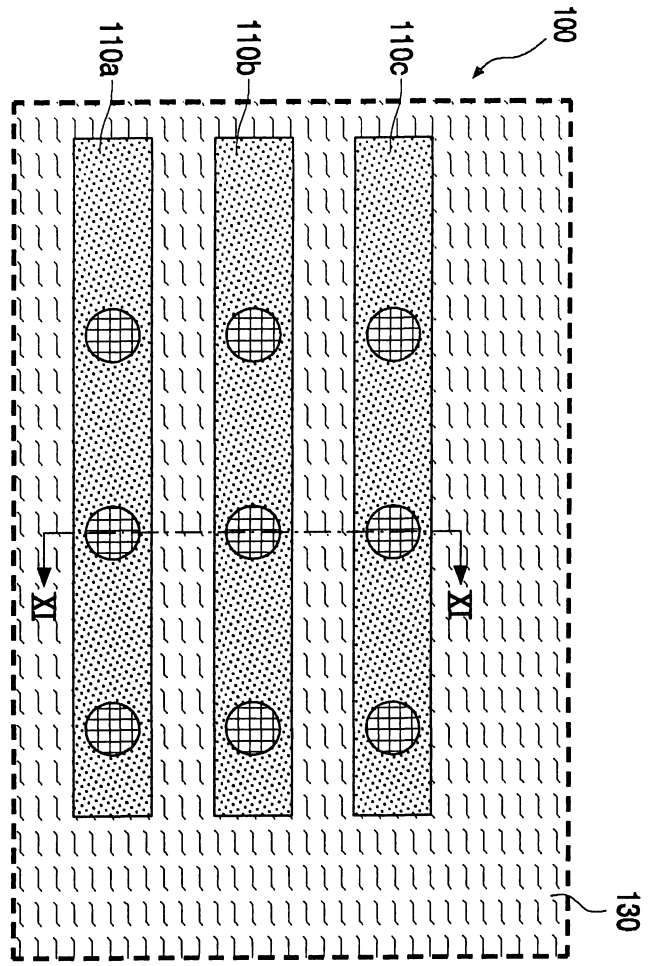


圖 11A

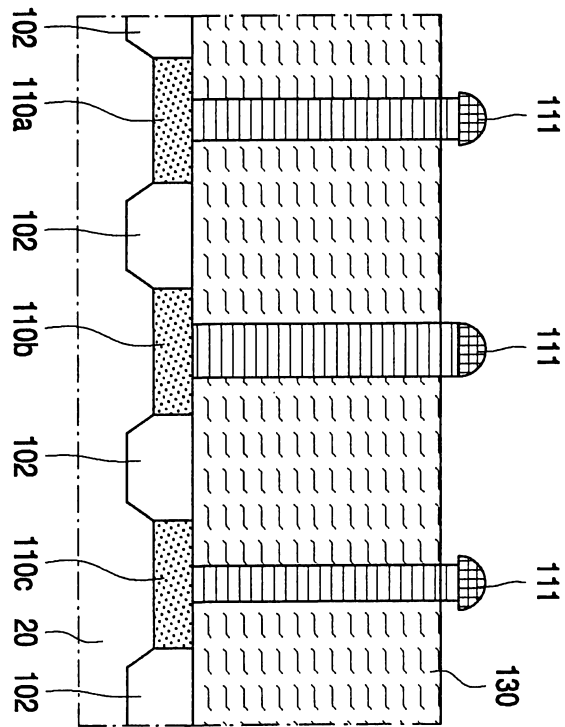


圖 11B

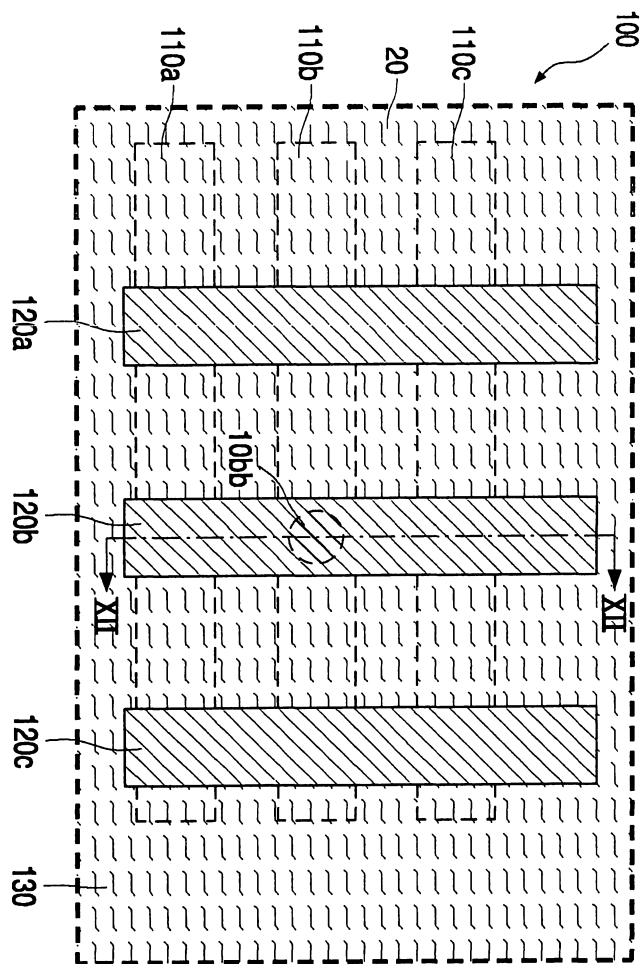


圖 12A

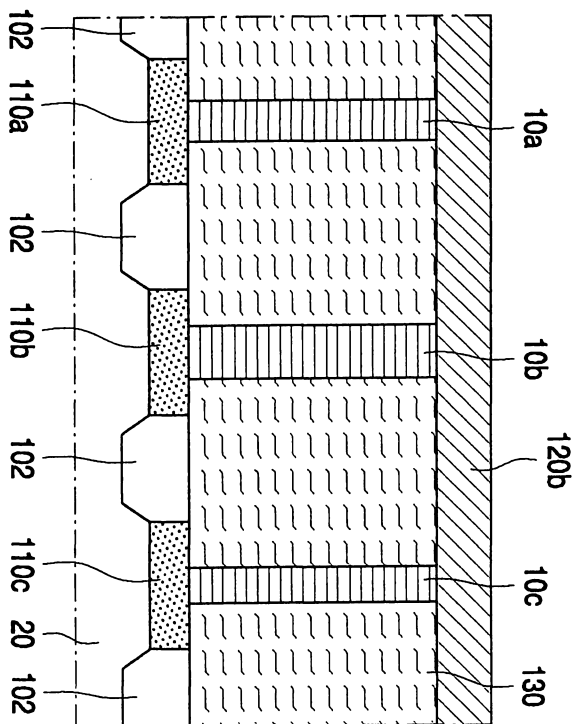


圖 12B

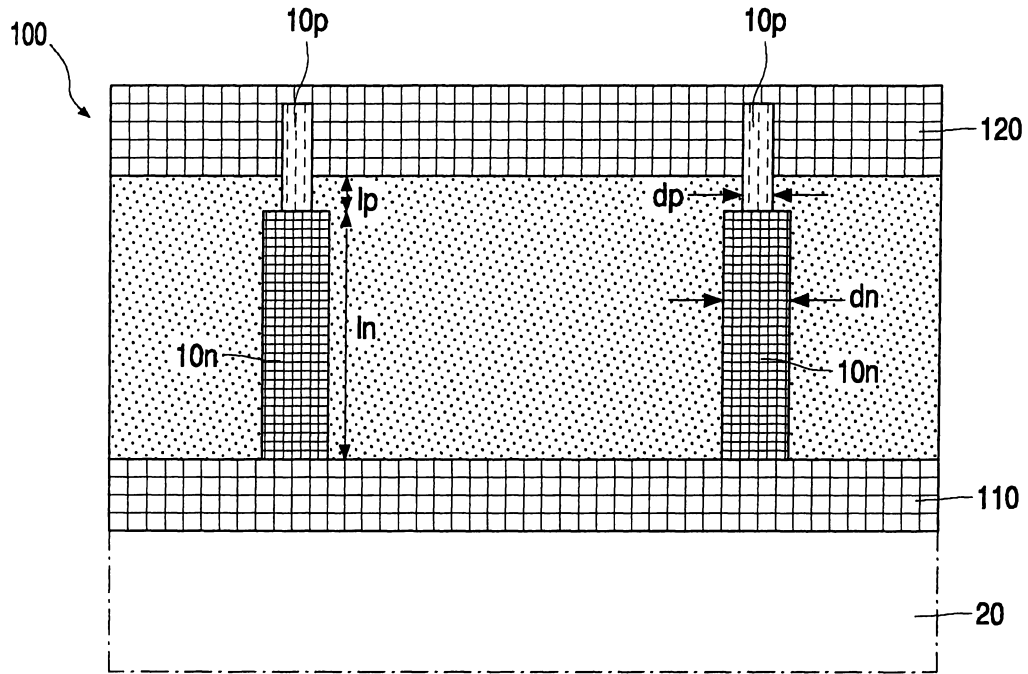


圖 13

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 10B ) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10a-10c：奈米線

20：基板

102：隔離區

110a-110c：第一導體

111：奈米粒子

**八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：**