



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104591081 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201410816641. 4

H01M 10/0525(2010. 01)

(22) 申请日 2010. 06. 29

(30) 优先权数据

12/459, 339 2009. 06. 30 US

(62) 分案原申请数据

201010218079. 7 2010. 06. 29

(71) 申请人 诺基亚公司

地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 A·科利 P·希拉拉尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 杨晓光 于静

(51) Int. Cl.

B82B 3/00(2006. 01)

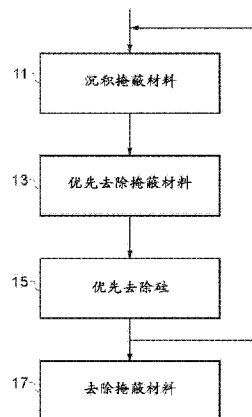
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

用于创建纳米线的方法和装置

(57) 摘要

本公开提供了用于创建纳米线的方法和装置。所述方法包括 :a) 在包括硅的基底上沉积掩蔽材料 ;b) 通过使用第一过程去除掩蔽材料, 相比于硅第一过程优先去除掩蔽材料, 并且被配置用于部分地去除掩蔽材料 ;c) 通过使用第二过程去除硅, 相比于掩蔽材料第二过程优先去除硅 ; d) 重复步骤序列 a)、b) 和 c), 直到对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复被停止为止, 其中对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复创建纳米线, 并且其中纳米线是通过进一步蚀刻已经通过步骤 c) 蚀刻在基底中的凹槽的底部来创建的, 并且纳米线的顶部处于在基底的顶部之下的表面。



1. 一种用于在包含硅的基底中创建凹陷的纳米线的方法,包括:
 - a) 在包括硅的基底上沉积掩蔽材料;
 - b) 通过使用第一过程去除所述掩蔽材料,相比于硅所述第一过程优先去除所述掩蔽材料,并且被配置用于部分地去除掩蔽材料;
 - c) 通过使用第二过程去除硅,相比于掩蔽材料所述第二过程优先去除硅;
 - d) 重复步骤序列 a)、b) 和 c),直到对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复被停止为止,其中对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复创建纳米线,并且其中所述纳米线是通过进一步蚀刻已经通过步骤 c) 蚀刻在所述基底中的凹槽的底部来创建的,并且所述纳米线的顶部处于在所述基底的顶部之下的表面。
2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a)、b) 和 c) 是短持续时间过程。
3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中步骤 a)、b) 和 c) 是这样的过程,其每一个具有以秒为量级的持续时间,并且步骤序列 a)、b) 和 c) 被重复超过十遍。
4. 根据任一前述权利要求所述的方法,进一步包括:
 - f) 去除任意其余的掩蔽材料。
5. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述基底是 [100] 硅基底。
6. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述第一过程的持续时间被控制,从而控制所述纳米线的平均间距。
7. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中针对所述第一过程使用氧等离子体。
8. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述掩蔽材料包括聚合物。
9. 根据权利要求 8 所述的方法,其中所述聚合物是聚四氟乙烯。
10. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述掩蔽材料通过使用 C_4F_8 创建。
11. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中针对所述第二过程使用 SF_6 。
12. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述掩蔽材料通过使用 C_4F_8 创建,其中所述第一过程持续时间受控并且使用氧等离子体,并且其中所述第二过程使用 SF_6 。
13. 根据任一前述权利要求所述的方法,其中所述硅基底的表面在所述硅基底的凹槽中提供。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,包括:用电解液充满所述凹槽,以及用提供与电解液电接触的金属层。
15. 一种装置,包括由权利要求 1-14 中任一项所述的方法形成的纳米线。
16. 根据权利要求 15 所述的装置,其中所述装置包括电池。
17. 一种装置,包括:
 - 金属层;
 - 包括凹陷的纳米线的硅基底,其中所述纳米线的顶部处于在所述基底的顶部之下的表面;以及
 - 与所述凹陷的纳米线和所述金属层接触的电解液,
 - 其中所述凹陷的纳米线是通过进一步蚀刻已经蚀刻在所述硅基底中的凹槽的底部来创建的,所述纳米线和所述凹槽是用同一过程蚀刻的。
18. 根据权利要求 17 所述的装置,其中所述金属层覆盖所述纳米线凹陷于其中的凹槽,并且所述硅基底位于所述金属层和另一金属层之间。

19. 根据权利要求 17 至 15 中任一项所述的装置,其中所述金属层包括锂,并且电荷通过锂离子的移动而在所述金属层和所述纳米线之间转移。

20. 根据权利要求 19 所述的装置,其中当锂离子转移到所述纳米线时,所述纳米线之间的间隔减少,并且从所述纳米线反射的光改变颜色。

用于创建纳米线的方法和装置

[0001] 本申请是分案申请,原申请的申请号为 201010218079.7,申请日为 2010 年 6 月 29 日,发明名称为“用于创建纳米线的方法和装置”。

技术领域

[0002] 本发明的实施例涉及一种方法和装置。具体而言,它们涉及一种用于创建硅纳米线 (nanowire) 的方法。

背景技术

[0003] 纳米线是直径非常小的线缆。纳米线的直径通常是纳米量级。纳米线的长度可以改变,但是通常在长度上至少为数十或数百纳米。纳米线可以通过诸如硅的材料制成。

[0004] 硅纳米线提供了使得能够高效电荷传输的一维电子通道。这使得对于需要高效电荷传输的多种不同应用,硅纳米线很有用。例如,硅纳米线可以被用作作为电池中的电触点。

[0005] 能够通过使用一种简单和廉价的方法来创建纳米线会很有用。

发明内容

[0006] 根据本发明的多种(但不一定是所有的)实施例,提供了一种方法,包括:a) 在包括硅的基底上沉积掩蔽材料;b) 通过使用第一过程去除所述掩蔽材料,相比于硅所述第一过程优先去除所述掩蔽材料,并且被配置用于部分地去除掩蔽材料;c) 通过使用第二过程去除硅,相比于掩蔽材料所述第二过程优先去除硅;d) 重复步骤序列 a)、b) 和 c),直到对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复被停止为止,其中对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复创建了纳米线。

[0007] 根据本发明的多种(但不一定是所有的)实施例,提供了一种装置,包括:金属层;包括凹陷的纳米线的硅基底;以及与所述凹陷的纳米线和所述金属层接触的电解液。

[0008] 所述装置可以用于存储电能。例如,所述装置可以是电池。

附图说明

[0009] 为了更好地理解本发明的实施例的多种示例,现在将通过示例仅对附图进行参考,在附图中:

[0010] 图 1 是示出了根据本发明实施例的一种方法的框图;

[0011] 图 2A 至 2E 示意性示出对纳米线的创建;以及

[0012] 图 3A 至 3E 示意性示出根据本发明实施例的一种用于创建包括硅纳米线的装置的方法。

具体实施方式

[0013] 附图示出了一种方法,包括:

[0014] a) 在包括硅的基底 21 上沉积 (deposit) 11 掩蔽材料 25;

[0015] b) 通过使用第一过程去除 13 所述掩蔽材料 25, 相比于硅所述第一过程优先去除掩蔽材料, 并且被配置用于部分地去除掩蔽材料;

[0016] c) 通过使用第二过程从基底 21 去除 15 硅, 相比于掩蔽材料 25 所述第二过程优先去除硅;

[0017] d) 重复步骤序列 a)、b) 和 c), 直到对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复被停止为止,

[0018] 其中对步骤序列 a)、b) 和 c) 的重复创建了纳米线。

[0019] 步骤 a)、b) 和 c) 可以是短持续时间过程 (量级 1 秒), 并且步骤序列 a)、b) 和 c) 可以重复 N 次, 以便创建纳米线 35, 其中 $M1 < N < M2$, 并且其中 $M2 > M1$, 并且 M1 是范围在 2 至 10000 之间的任意自然数, 并且 M2 是范围在 3 至 10001 之间的任意自然数。

[0020] 图 1 是示出了根据本发明的某些实施例的一种方法的框图。所述方法可用于在硅基底 21 的表面上创建纳米线 35。[100] 硅晶片可被用作为基底 21。硅基底 21 可以是重掺杂的。

[0021] 在框 11, 掩蔽材料 25 被沉积在包括硅的基底 21 上。

[0022] 掩蔽材料 25 可以使用钝化气 (passivating gas) 来创建。钝化气可以包括构成材料层的任意气体, 所述材料层随后保护底层基底 21 不被蚀刻。

[0023] 在本发明的某些实施例中, 掩蔽材料 25 可以包括聚合物。例如, 钝化气可以包括 C_4F_8 , 其构成了包括聚四氟乙烯 (PTFE) 的掩蔽材料 25。

[0024] 在框 13, 通过使用第一过程去除掩蔽材料 25, 相比于硅所述第一过程优先去除掩蔽材料 25。

[0025] 第一过程可以使用任意适当过程。例如, 第一过程可以是化学蚀刻过程。例如, 第一过程可以使用氧等离子体。

[0026] 在框 15, 通过使用第二过程从基底 21 去除硅, 相比于掩蔽材料 25 所述第二过程优先去除硅。

[0027] 第二过程可以使用化学蚀刻剂。例如, 第二过程可以使用 SF_6 。

[0028] 在框 15 之后, 所述过程返回框 11, 并且重复框 11、13、15 的循环。在框 11, 掩蔽材料 25 被沉积在包括硅的基底 21 上。现在, 基底除了具有硅之外, 还具有来自框 11、13、15 的第一循环的掩蔽材料的残存物。接下来, 在框 13, 通过使用第一过程去除掩蔽材料 25, 相比于硅所述第一过程优先去除掩蔽材料 25。接着, 在框 15, 通过使用第二过程从基底 21 去除硅, 相比于掩蔽材料 25 所述第二过程优先去除硅。接着, 再次重复框 11、13、15 的循环。

[0029] 框 11、13、15 的序列被持续重复, 直到所述重复停止为止。重复的次数可以被用于控制由所述方法形成的纳米线 35 的长度。作为示例, 纳米线可以直径为几纳米, 并且长度为数百纳米。

[0030] 在停止对框 11、13、15 的序列的持续重复之后, 所述方法可以移动到框 17。在框 17, 可以去除剩余的掩蔽材料 25。这可以通过在较长时段内应用第一过程来实现。相比于硅第一过程优先去除掩蔽材料 25。

[0031] 在本发明的某些实施例中, 在框 13 处的第一过程的持续时间可以受到控制。相对于硅, 第一过程优先去除掩蔽材料。增加第一过程的持续时间减少了所形成的纳米线的数量, 例如, 其增加了随机分布的纳米线 35 之间的平均间距。增加纳米线 35 之间的间距改变了纳米线集合的光学属性, 尤其是光散射属性。随着平均间距的改变, 从纳米线集合反射的

光的颜色可以改变。

[0032] 假定增加第一过程的持续时间减少了掩蔽材料 25 的有效残存物 27 的“生存率”。假定这些有效残存物 27 可以在第二过程（框 15）的期间掩蔽硅 21（其最终构成纳米线 35）不被蚀刻。

[0033] 在本发明的某些实施例中，所述方法可以在感应耦合等离子体（ICP）系统中执行。在所述实施例中，硅基底 21 被放置于 ICP 系统的容器（chamber）内。可以提供氦气，以便当正在执行所述方法时冷却硅基底 21。提供等离子体的线圈可以连接于 13.56MHz 的射频电源。所使用的钝化气可以包括 C_4F_8 。 C_4F_8 的流动速率可以是 200sccm（标准立方厘米每分钟）。第一过程可以使用氧等离子体。氧等离子体的流动速率可以是 100sccm。第二过程可以使用 SF_6 。 SF_6 的流动速率可以是 250sccm。压力可以保持为大约 5×10^{-2} mbar。所使用的主要电感器功率可以是 600W，并且基底功率可以是 50W。钝化（框 11）的持续时间可以被固定为 1.5s，并且第二蚀刻过程（框 15）的持续时间可以被固定为 0.8s。第一过程（框 13）的持续时间可以在 0.5 至 1.5s 之间变化。已经发现第一过程的持续时间上的变化使得硅纳米线 35 的密度能够如上所述地进行变化。

[0034] 改变该过程并实现满意结果可以是可能的。三个关键参数在于：控制掩蔽材料的沉积的参数、影响优先去除掩蔽材料的第一过程的参数、以及影响优先去除硅的第二过程的参数。

[0035] 通过使用钝化气可以实现对掩蔽材料 25 的沉积。一个示例是 C_4F_8 。 C_4F_8 的流动速率可以被固定在 100 和 300sccm（标准立方厘米每分钟）之间，但是优选值是 200sccm。此步骤的持续时间可以被固定在 1 和 3 秒之间，但是优选持续时间是 1.5s。

[0036] 第一过程可以使用氧等离子体。氧等离子体的流动速率可以被固定在 50 和 150sccm 之间，但是优选值是 100sccm。此步骤的持续时间可以在 0.5 和 2.0 秒之间变化，以控制纳米线的间距。

[0037] 第二过程可以使用 SF_6 。 SF_6 的流动速率可以被固定在 100 和 400sccm 之间，但是优选值是 250sccm。此步骤的持续时间可以被固定在 0.5 和 1.5 秒之间，但是优选持续时间是 0.8s。

[0038] 针对掩蔽材料的优选沉积速率（200sccm）、用于第一过程的蚀刻剂的优选沉积速率（100sccm）、以及用于第二过程的蚀刻剂的优选沉积速率（250sccm）的比率是 4 : 2 : 5，其大致为 2 : 1 : 2。

[0039] 针对掩蔽材料沉积的优选处理时间（1.5s）、第一过程的优选处理时间（0.5 至 1.5s）、以及第二过程的优选处理时间（0.8s）的比率在 15 : 5 : 8 至 15 : 15 : 8 之间变化。

[0040] 第一过程的持续时间可以小于掩蔽材料沉积的持续时间。

[0041] 第一过程的持续时间可以小于第二过程的持续时间。

[0042] 第一过程的持续时间可以大于第二过程的持续时间。

[0043] 图 2A 至 2E 示意性示出在参考图 1 描述的方法期间，基底 21 如何可以根据当前以及尚未证明的假设来进行发展。

[0044] 当前相信，作为框 11 和 13 的结果，掩蔽材料 25 的残存物 27 初始被留在硅基底 21 的表面 23 上。这在图 2A 中示意性示出。

[0045] 在框 11 处沉积的掩蔽材料 25 的量以及在框 13 处的第一过程的长度可以受到控

制,从而使得掩蔽材料 25 的随机分布的残存物 27 平均具有理想间距。

[0046] 在框 15 的第二过程可以去除某些残存物材料,但是其主要去除硅(图 2B)。将第二过程的持续时间保持很短可以防止残存物 27 被第二过程完全去除。将第二过程的持续时间保持很短可以防止如果第二过程不是完全非均质的则在残存物 27 下面的硅基底 21 被破坏。

[0047] 当前相信,作为框 11 和 13 的重复的结果,掩蔽材料的某些残存物 27 被保留在硅基底 21 上。在框 15 的第二过程主要去除硅,其中硅被暴露在掩蔽材料的残存物 27 之间。处于残存物 27 之下的硅不会被去除,从而开始纳米线 35 的形成。这在图 2B 中示意性示出。

[0048] 通过对框 11、13、15 的循环的持续重复,可以相信,平均来说残存物 27 按它们初始被形成的样子被保留(图 2C),并且重复地从其它地方去除硅(图 2D)最终形成纳米线(图 2E)。相信纳米线 35 被创建在掩蔽材料的残存物 27 之下,通过每次循环增长一点点。

[0049] 本发明的实施例提供下述优点,即,它们提供了一种创建硅纳米线 35 的简单方法。所述方法可以在室温下执行,其使得该方法较容易,并减少成本。

[0050] 本发明的实施例还提供下述优点,即,它们可以在硅基底 21 的任意表面上执行。这使得该方法在创建包括硅纳米线 35 的装置时是有用的,因为纳米线可以在所述装置内被创建。

[0051] 图 3A 至 3E 示意性示出根据本发明实施例的一种用于创建包括硅纳米线的装置的方法。在所示实施例中,所述装置是电池。可以理解,在本发明其它实施例中,其它类型的装置可以被创建。

[0052] 在图 3A 中,提供了硅基底 21。硅基底的大小可以由将被创建的电池的大小来确定。

[0053] 在硅基底 21 的下表面 42 上提供金属层 41。金属例如可以是铝(Al)、铬(Cr)、钛(Ti)、金(Au)、或镍(Ni)。

[0054] 在硅基底 21 的上表面上提供 SiO_2 层 45。硅基底可以是 [100] 晶片。 SiO_2 层 45 保护由 SiO_2 层 45 覆盖的硅基底 21 的部分免受所执行的蚀刻过程。

[0055] 例如由受掩蔽的蚀刻在 SiO_2 层 45 中提供间隙。间隙将硅基底 21 的部分 47 保持暴露,从而蚀刻过程可以在硅基底 21 上所暴露的部分 47 上执行。其余的 SiO_2 层 45 构成用于随后的蚀刻过程的掩蔽。

[0056] 在图 3B 中,硅基底 21 的所暴露部分 47 已经被蚀刻。蚀刻去除了硅基底 21 的所暴露部分 47 下面的至少部分硅基底 21。由于由 SiO_2 层 45 覆盖的硅基底 21 的部分被保护不被蚀刻,因此在 SiO_2 层 45 之下的硅基底 21 没有被去除。因此,蚀刻在硅基底 21 中创建了凹槽 43。凹槽 43 具有深度 d。深度 d 可以是 10 至 300 毫米量级。凹槽的深度可以通过控制执行刻蚀的时间量来控制。在所示示例中,蚀刻是非均质的,并且凹槽具有与 SiO_2 掩膜 45 的边缘叠合的、基本直立的侧壁。

[0057] 用于创建 SiO_2 掩膜 45 以及蚀刻凹槽 43 的适当过程是半导体工程中已知的。

[0058] 在图 3C 中,已经在凹槽 43 的底部创建纳米线 35。纳米线 35 可以使用以上结合图 1 描述的方法来创建。纳米线的间距可以通过改变在框 13 的第一过程的持续时间来控制,所述第一过程优先去除掩蔽材料 25。

[0059] 由于纳米线已经在凹槽 43 的底部从表面 23 向下构成,因此它们不会到达凹槽顶

部。这保护纳米线 35 不受到机械伤害。

[0060] 在图 3D 中,电解液 49 已经被添加到凹槽 43。在图 3D 所示的实施例中,电解液 49 完全覆盖纳米线 35,并且充满了凹槽 43。

[0061] 电解液 49 可以包括使得能够导电的任意溶液。电解液 49 可以包括液体或凝胶。例如,电解液 49 可以包括以碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯 1:1 混合的 1M LiPF_6 。

[0062] 在图 3E 中,另一金属层 51 被置为与电解液 49 电接触。在图 3E 所示的实施例中,另一金属层 51 包括边缘部分 50 和中间部分 52。金属层 51 的边缘部分 50 被置为覆盖 SiO_2 层 45 的某些部分。 SiO_2 层 45 使得金属层 51 的边缘部分 50 与硅基底 21 隔离。

[0063] 金属层 51 的中间部分 52 在凹槽 43 上延伸,并且与电解液 49 电接触,从而电解液 49 使能在硅纳米线 35 和金属层 51 之间的电荷传输。

[0064] 金属层 51 可以包括锂。例如,金属层 51 可以包括 LiFePO_4 。

[0065] 金属层 51 可以完全覆盖凹槽 43,从而凹槽 43 被密封。金属层 51 可以防止电解液 49 在使用期间从凹槽 43 泄露。

[0066] 图 3E 所示的装置可以被用作作为电池。硅纳米线 35 充当阳极,而金属层 51 充当阴极。当在所述装置中施加电位差时,电解液 49 使得锂离子能够在金属层 51 和硅纳米线 35 之间转移。

[0067] 锂离子向硅纳米线 35 的转移使得锂离子被纳米线 35 吸收。这减少了纳米线之间的间距,其导致纳米线集合的光学属性的改变。当电池充电时,纳米线集合可以改变颜色,并且纳米线 35 的集合的颜色可以提供对于电池中存储的电荷量的指示。在本发明的某些实施例中,可以提供透明部分,以使得用户能够查看纳米线 35 的集合。例如,透明部分可以在金属层 51 中提供。

[0068] 因此,本发明的实施例提供了一种用于创建自封装电池的方法。本发明的实施例可以被用于在凹槽 43 底部就地创建硅纳米线 35。凹槽 43 接着可以被用作用于存储电解液的腔体,所述电解液由阴极密封。

[0069] 在本发明的某些实施例中,除了由上述方法创建的电池之外,硅基底 21 可以包括其它装置,诸如电路。

[0070] 对于图中的框的特定顺序的图示不是必然地意味着针对这些框存在所需或优选的顺序,并且这些框的顺序和安排可以变化。此外,某些步骤可以被省略。

[0071] 尽管已经在前文段落中参考多种示例描述了本发明的实施例,但是应该理解,在不脱离所要求保护的发明的范围的情况下,可以做出对所给出示例的修改。

[0072] 前文描述所述的特征可以通过除了明确描述的组合之外的组合而使用。

[0073] 尽管已经参考某些特征描述了功能,但是这些功能是可以由其它特征执行的,不管这些特征已描述还是未描述。

[0074] 尽管已经参考某些实施例描述了特征,但是这些特征也可以在其它实施例中呈现,不管这些实施例已描述还是未描述。

[0075] 当在前述说明书中试图注意到被确认为具有特定重要性的那些特征时,应该理解,申请者要求对关于在前引用和 / 或在附图中示出的任意可取得专利的特征或者特征结合的保护,而不管是否对于其进行了特定的强调。

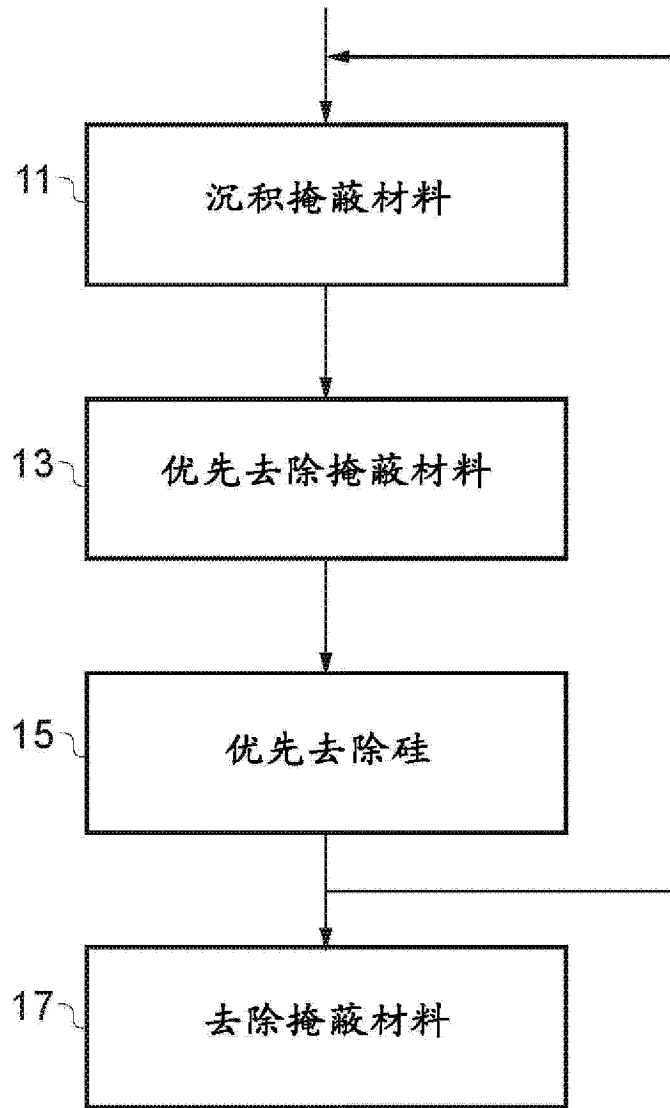


图 1

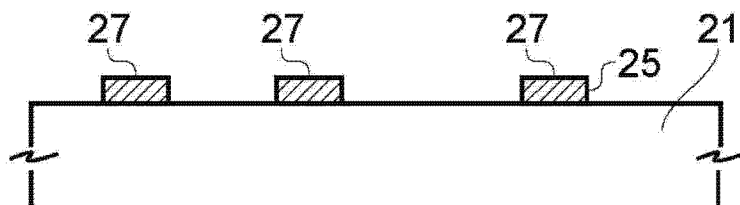


图 2A

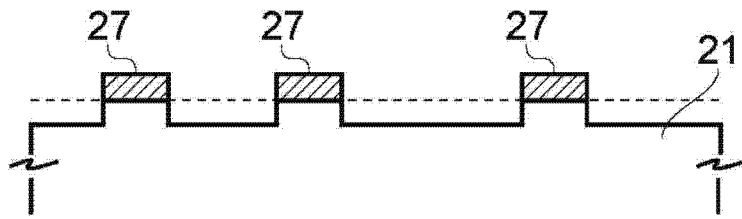


图 2B

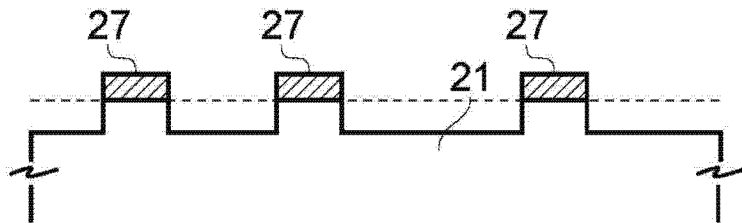


图 2C

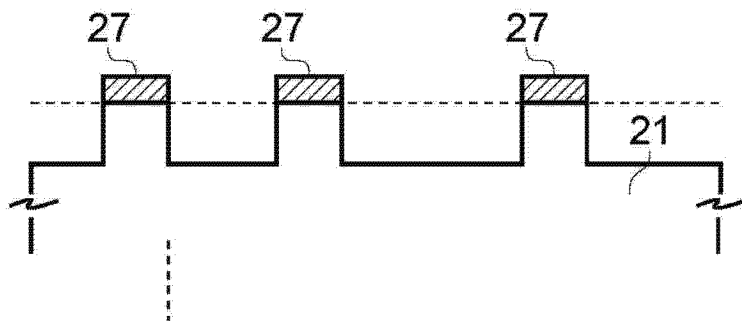


图 2D

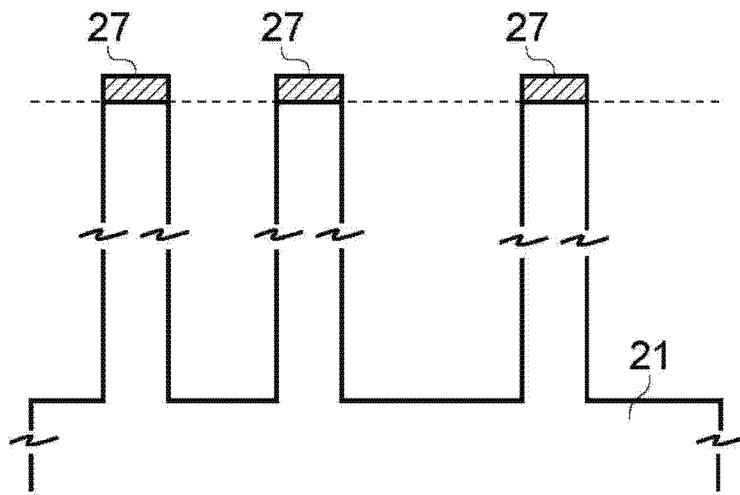


图 2E

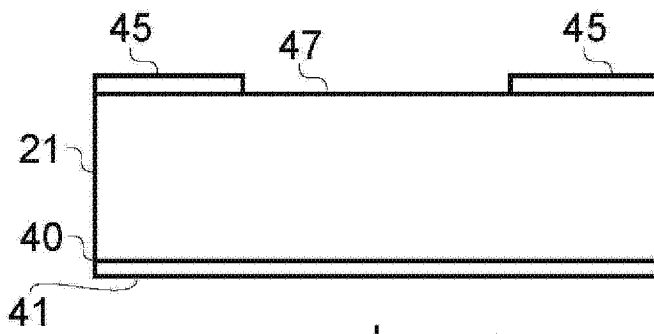


图 3A

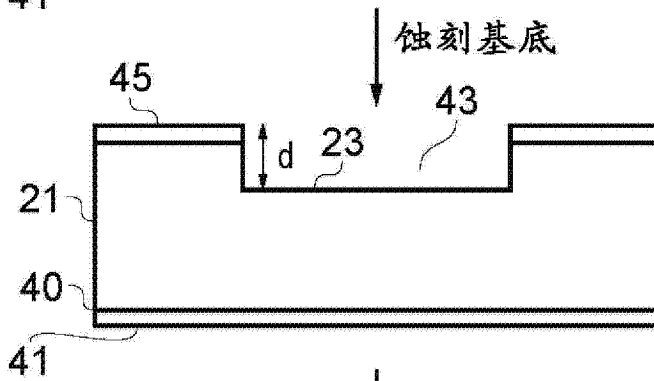


图 3B

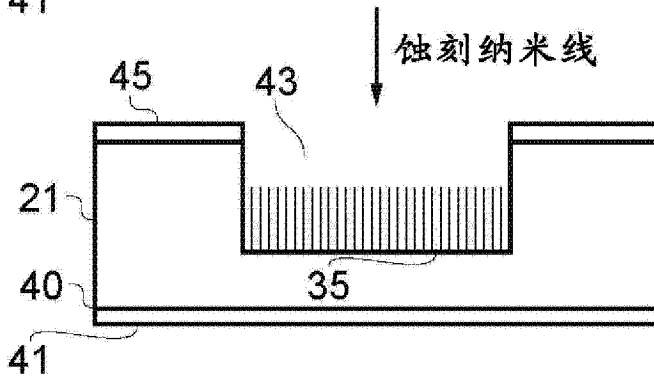


图 3C

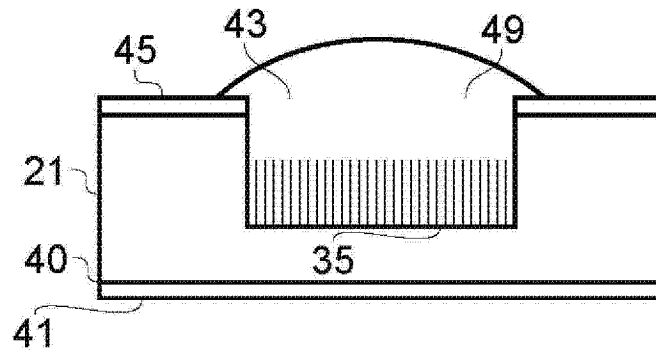


图 3D

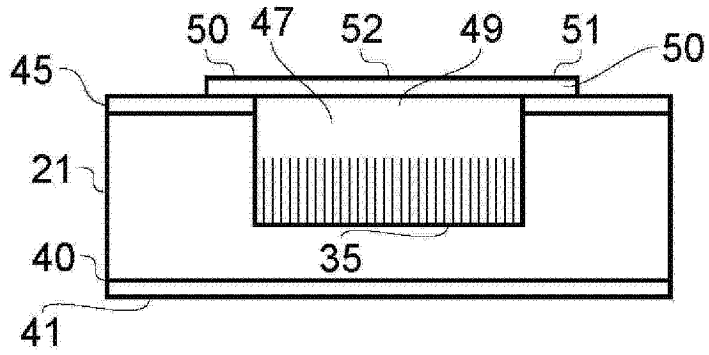


图 3E