

后摩尔时代取代硅的微电子材料 ——碳纳米管和石墨烯

翟译晨¹ 翟冠杰²

摘要

在硅电子材料即将发展到顶峰时,碳纳米管及石墨烯以其优良的导体和半导体性质将成为延续硅材料的主流微电子材料.详述了碳纳米管和石墨烯的结构与电学性质,从而说明其作为微电子材料的优势,列举了在微电子器件构建中已经取得的成果及构建器件的方法,并简述了相应碳纳米管和石墨烯的制备方法.

关键词

微电子材料;碳纳米管;石墨烯;构建器件

中图分类号 TN495

文献标志码 A

0 引言

根据半导体产业界著名的摩尔定律“芯片的集成度每 18 个月至 2 年提高一倍,即加工线宽缩小一半”^[1],人们普遍认为,在这一定律描述下的时代还能延续 10 a. 提出该定律的摩尔本人也曾公开表示,10 a 之后,摩尔定律将很难继续有效,因为硅材料的加工极限一般认为是 10 nm 线宽,受物理原理的制约,小于 10 nm 后不太可能生产出性能稳定、集成度更高的产品.

可能的替代方案是使用电子迁移率更高、尺寸更小的碳纳米管及石墨烯.二者具有相似的性质,都可以用于制作性能优良的微电子器件,以延续微电子技术的发展.本文将进一步阐述碳纳米管和石墨烯的相关性质及构建器件的方法.

1 碳纳米管和石墨烯的结构及电学性质

1.1 碳纳米管的结构

1991 年日本 NEC 公司饭岛澄男在高分辨透射电镜下检验石墨电弧设备中产生的球状碳分子时,意外发现了由管状的同轴纳米管组成的碳分子,这就是现在被称作 Carbon nanotube 的碳纳米管,又名巴基管^[2-3].碳纳米管具有典型的层状中空结构特征,构成碳纳米管的层片之间存在一定的夹角,碳纳米管的管身是准圆管结构,并且大多数由五边形截面所组成.管身由六边形碳环微结构单元组成,端帽部分由含五边形的碳环组成的多边形结构,或者称为多边形多壁结构,是一种具有特殊结构(径向尺寸为 nm 量级,轴向尺寸为 μm 量级、管子两端基本上都封口)的一维量子材料.它主要由呈六边形排列的碳原子构成数层到数十层的同轴圆管,层与层之间保持固定的距离,约为 0.34 nm,直径一般为 2~20 nm.由于其独特的结构,碳纳米管的研究具有重大的理论意义和潜在的应用价值^[4].

1.2 碳纳米管的电学性质

碳纳米管具有良好的导电性能,由于碳纳米管的结构与石墨的片层结构相同,所以具有很好的电学性能.理论预测其导电性能取决于其管径和管壁的螺旋角.当碳纳米管管径大于 6 nm 时,导电性能下

收稿日期 2011-02-20

资助项目 国家自然科学基金(21046003)

作者简介

翟译晨,男,本科生,研究方向为微电子技术. zhaiyichen@foxmail.com

翟冠杰(通信作者),男,副教授,研究方向为无机非金属功能材料.

zhaiguanjie@yahoo.com.cn

1 长春理工大学 理学院,长春,130022

2 德州学院 化学系,德州,253023

降;当管径小于 6 nm 时,它可以被看成具有良好导电性能的一维量子导线. 有报道认为通过计算认为直径为 0.7 nm 的碳纳米管具有超导性,尽管其超导转变温度只有 1.5×10^{-4} K,但是预示着碳纳米管在超导领域的应用前景^[5].

常用矢量 C_h 表示碳纳米管上原子排列的方向,其中 $C_h = na_1 + ma_2$, 记为 (n, m) . a_1 和 a_2 分别表示两个基矢, (n, m) 与碳纳米管的导电性能密切相关. 对于一个给定 (n, m) 的纳米管,如果有 $m - n = 3p + q$ (p 为任意整数, q 为 $-1, 0, 1$), $q=0$, 则这个方向上表现出金属性,是良好的导体,如果 $q = -1$ 或 $q = 1$, 则表现为半导体(图 1), 图 1a 中 k 表示垂直或平行

于碳纳米管展开后纳米带方向的矢量,即与 C_h 平行或垂直. 对于 $n = m$ 的方向,碳纳米管表现出良好的导电性,电导率通常可达铜的 1 万倍(图 2)^[4].

碳纳米管的禁带宽度可从金属到半导体 ($0 \sim 1.1$ eV) 变化^[7],使其具有显著的场效应性(图 3). 图 2、3 中, V_{GS} 表示栅-源电压, I_{DS} 表示漏-源电流.

1.3 石墨烯的结构

石墨烯是从石墨材料中剥离出的单层碳原子薄膜,由单层六角元胞碳原子组成的蜂窝状二维晶体. 它是单原子层的石墨晶体薄膜,其晶格是由碳原子构成的二维蜂窝结构. 该石墨晶体薄膜的厚度是 0.335 nm, 具有一些新颖的物理特性. 石墨烯是一种

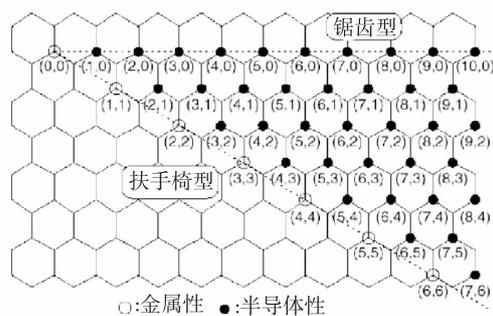
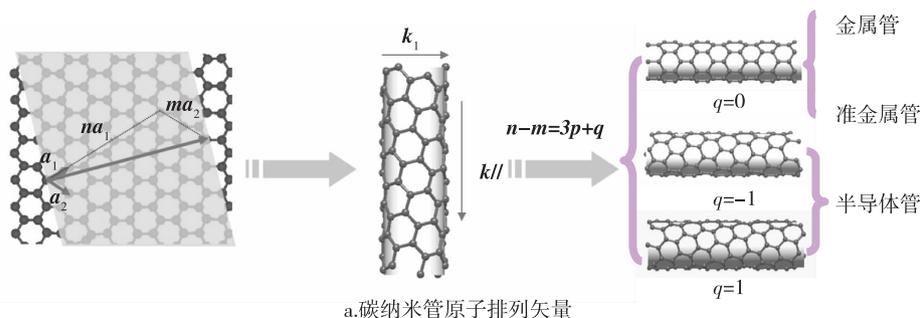


图 1 金属型和半导体型碳纳米管^[2-3]

Fig. 1 Metal and semi-conductor CNTs

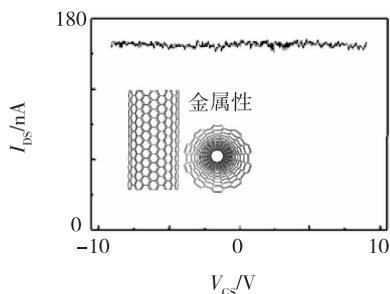


Fig. 2 Conductivity of metal CNTs

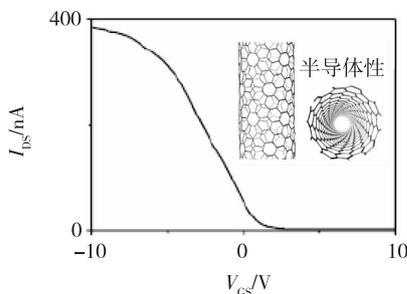


Fig. 3 Field-effect of semiconductor CNTs

零带隙半导体材料,具有远比硅高的载流子迁移率,并且理论上的电子迁移率等于空穴迁移率,因此其 n 型场效应晶体管和 p 型场效应晶体管是对称的. 又因为其具有零禁带特性,即使在室温下,载流子在石墨烯中的平均自由程和相干长度也可为 μm 级,所以它是一种性能优异的半导体材料. 此外,石墨烯还可用于制造复合材料、电池、超级电容、储氢材料、场发射材料以及超灵敏传感器等^[8].

1.4 石墨烯的电学性质

人们对石墨烯感兴趣的原因之一是受到碳纳米管功能的启发. 斯坦福大学戴宏杰小组对石墨烯纳米带进行了研究,首次证明其可作为半导体材料. 石墨烯很有可能会成为硅的替代品. 事实上,碳纳米管就是卷成柱面中的石墨烯微片,与碳纳米管一样,其具有优良的电子性能(图4显示了石墨烯的场效应性),可用来制成超高性能的电子产品. 图4中, I_{GS} 表示栅-源电流, V_{GS} 表示栅-源电压, I_{DS} 表示漏-源电流, V_{DS} 表示漏-源电压.

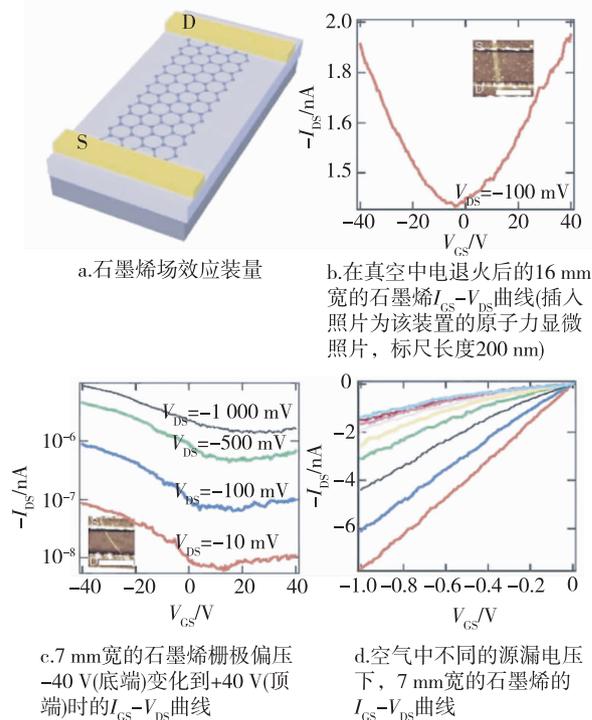


图4 石墨烯的场效应性^[1]

Fig. 4 Field-effect of Graphene nano-ribbons

石墨烯具有无与伦比的高电子迁移率. 2008年哥伦比亚大学 Kosynkin 等^[9]测量了单层石墨烯分子的电子迁移率,发现电荷在石墨烯中的迁移率高达 $250\,000\text{ cm}^2/\text{vs}$,超过单晶硅100倍以上. 相比之下,

现代晶体管的主要材料硅的电子迁移率不过 $1\,400\text{ cm}^2/\text{vs}$. 石墨烯在电子迁移率上另一个优异性质是它的迁移率大小几乎不随温度变化而变化. 电子迁移率之所以受温度影响,是因为电子在传递过程中受晶体晶格震动的散射作用,导致电子迁移率降低,而晶格震动的强度与温度成正比,即温度越高,电子迁移率越低,然而石墨烯的晶格震动对电子散射很少,几乎不受温度变化影响^[6].

石墨烯的超强导电性与它的特殊量子隧道效应有关. 量子隧道效应允许相对论的粒子有一定概率穿越比自身能量高的势垒,而在石墨烯中,量子隧道效应被发挥到极致. 科学家们在石墨烯晶体上施加一个电压(相当于一个势垒),然后测定石墨烯的电导率,一般认为,增加了额外的势垒,部分电子不能越过势垒,使得电导率下降,但事实并非如此,所有的粒子都发生了量子隧道效应,通过率达100%,这是石墨烯极高载流速率的来源^[2].

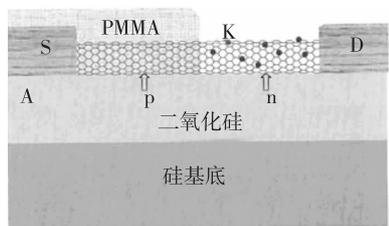
2 用碳纳米管和石墨烯构建的微电子器件

2.1 碳纳米管调制掺杂形成的 pn 结

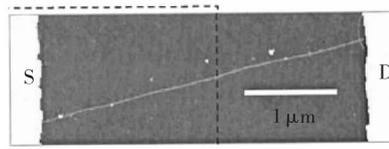
碳纳米管的一半涂上一层340 nm厚的光刻胶 PMMA (Polymethyl Methacrylate, 聚甲基丙烯酸甲酯),而另一半暴露. 在掺杂之前,碳纳米管表现为 p 型半导体. 在真空中通过对钾源电加热对单壁碳纳米管进行钾掺杂,碳纳米管没有被光刻胶覆盖的右半部分将钾原子吸收到其表面,钾贡献出的电子使这部分碳纳米管由 p 型变为 n 型^[2],如图5所示.

2.2 基于碳纳米管的 FET

1998年初, Cees Dekker 的小组报道了一种由单壁碳纳米管构成的,可以工作在室温的 FET(碳纳米管场效应晶体管),该 FET 包括一个半导体型单壁碳纳米管和与其相连的3个金属电极^[3]. 通过调整对栅极施加的电压,碳纳米管可以在导通状态和绝缘状态之间转变. 以前曾经有过工作在极低温度的金属型单壁碳纳米管的相似特性的报道,但这里的器件和原来不同,它是工作在室温下,因此具有更加实际的应用前景. 基于碳纳米管 FET 的成功构建使基于碳纳米管的电子学又向前走了一大步. 图6a给出了一个单壁碳纳米管和3个 Pt 电极相连的 AFM (Atomic Force Microscope, 原子力显微镜)图像. 半导体的 Si 衬底上用热方法生长了一层厚度为300 nm的 SO_2 , Si 衬底作为一个背面的栅极,如图6b所示^[7].



a.碳纳米管掺杂原理



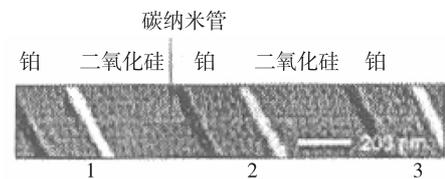
b.显微照片



c.碳纳米管pn结隧道效应能带

图5 碳纳米管调制掺杂^[3]

Fig. 5 Doping of CNTs



a.FET显微照片
碳纳米管



b.FET装置结构

图6 碳纳米管场效应管^[7]

Fig. 6 Field-effect tube of CNTs

图7中给出图6a所示样品 $I-V_{bias}$ (栅极偏压) 特性曲线. 在门极电压 $V_{gate} = 0$ 时, $I-V_{bias}$ 特性曲线出现了一些小的非线性; 当 V_{gate} 增加到正值时, 在 $V_{bias} = 0$ 附近出现明显的间隙状态非线性, 这些曲线呈现出幂函数的特性, 即 $I \propto (V_{bias})^\alpha$, α 在 1 ~ 12 之间; 当 V_{gate} 为负值时 $I-V_{bias}$ 特性曲线变为线性, 电阻饱和于 $1 \text{ M}\Omega$ 附近^[7].

图7中, $V_{bias} = 0$ 时该器件的电导关于栅极偏压 V_{gate} 的曲线说明了电导可以在很大范围内被调制, V_{gate} 改变 10 V 可以带来电导 6 个数量级的变化^[7].

2.3 基于碳纳米管的 RAM(随机存取存储器)

基于碳纳米管的 RAM 电路采用的是悬挂的十

字交叉单壁碳纳米管阵列, 如图 8a.

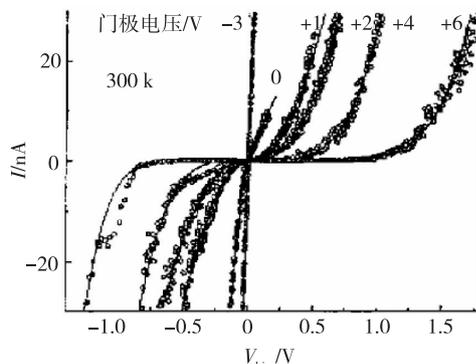
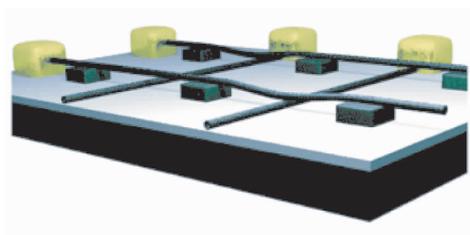
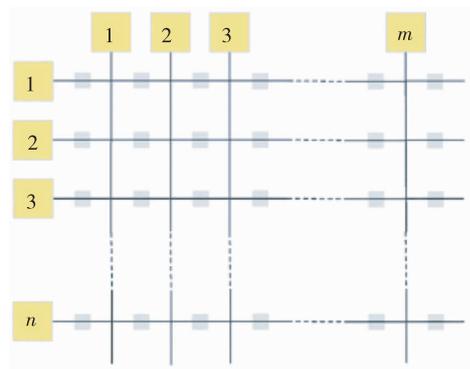


图7 碳纳米管场效应管的 $I-V_{bias}$ 特性曲线^[7]

Fig. 7 Characteristic curve of field-effect tube of CNTs



a.立体模拟图



b.碳纳米管阵列平面结构

图8 碳纳米管 RAM^[2]

Fig. 8 RAM based on CNTs

定性地, 可以认为当悬在上面的碳纳米管与下面的碳纳米管分开时, 结点的电阻非常高, 即 OFF 态; 而当悬在上面的碳纳米管与下面的碳纳米管在结点接触时, 结点的电阻会减小几个数量级, 即 ON 态. 通过瞬间地对碳纳米管充电, 可以使两个碳纳米管之间产生静电吸引或排斥力, 从而使这个结点双稳态器件开关于 ON 态和 OFF 态之间. 在集成系统中, 电极仅与上下两套碳纳米管的一端相连, 因此, 阵列中的每一个结点都可以用地址 (n, m) 标志出来, 如图 1 示. 可以通过测量结点的电阻来读出结点

处于的状态,并且可以通过对 (n,m) 2个相应的电极施以电压脉冲来控制结点 (n,m) 的开关,如图8b所示.以上这些提供了一种制造高集成度的快速的可寻址的非挥发性RAM的方法^[2].

2.4 其他碳纳米管微电子器件

在将碳纳米管用作晶体管的过程中,难题是人工制造的碳纳米管是金属特性和半导体特性的混合体.这2种属性的碳纳米管相互“粘连”成绳索状或束状,使得碳纳米管的用途大打折扣,因为只有半导体特性的纳米管才有晶体管性能,而且,当2种属性的碳纳米管“粘连”在一起时,它的金属特性比半导体特性还要强.

逐个处理碳纳米管的工作是缓慢而且繁琐的,但又没有更实际的方法将金属特性和半导体特性碳纳米管相互分离,这便成了把碳纳米管用作晶体管的一大障碍. IBM 的技术人员使用了一种可以称之为“建设性破坏”的新技术成功解决了这一难题,它使人们能够只生产出制造计算机芯片所需的半导体特性碳纳米管.

“建设性破坏”的基本原理是:为了建立密集的半导体特性纳米管,就必须将金属特性纳米管破坏掉,而使用电子冲击波就可以破坏掉金属特性纳米管,并将制造晶体管所需的半导体特性纳米管保留下来.因此,首先将“粘连”成绳索状的金属性和半导体性纳米管放在一个硅氧化物晶片上;然后将一个平板蒙片放在纳米管上,从而在纳米管上形成电极(金属垫),这些电极可以作为开关来控制半导体

性纳米管;同时,使用硅晶片作为一个电极将半导体性纳米管关闭,以完全阻止电流在其中通过,这样金属性纳米管就处于无保护状态.这时如果在晶片上接通合适的电压,就可以破坏掉金属性纳米管,而半导体性纳米管因处于绝缘状态所以不会受到影响.如此一来,排列紧凑、完好无损的半导体性纳米管晶体管就形成了,这种晶体管完全可用于制造计算机芯片上逻辑电路^[9].

通过碳纳米管晶体管,可以进而制成各种碳纳米管微电子器件(图9).

2.5 石墨烯器件

碳纳米管以其优异的物理化学性质成为纳米材料中最具应用前景的材料之一,然而,现有的制备方法生产出的碳纳米管均为各种手性和不同管径的混合,手性和管径的不同,直接导致导电性质的不同,这使得碳纳米管在大部分实际应用存在许多困难.石墨烯优于碳纳米管的是,在制作复杂电路时,石墨烯不需要十分复杂的筛选和定位,这相对于碳纳米管而言则要实用得多.

曼切斯特大学 Andre Geim 与 Kostya Novoselov 联合开发出的世界最小晶体管仅1个原子厚10个原子宽,所采用的材料是由单原子层构成的石墨烯^[7].石墨烯作为新型半导体材料,近年来获得科学界的广泛关注.英国采用标准的晶体管工艺,首先在单层石墨膜上用电子束刻出沟道,然后在所余下的被称为“岛”的中心部分封入电子,形成量子点.石墨烯晶体管栅极部分的结构为10 nm的量子点夹着几

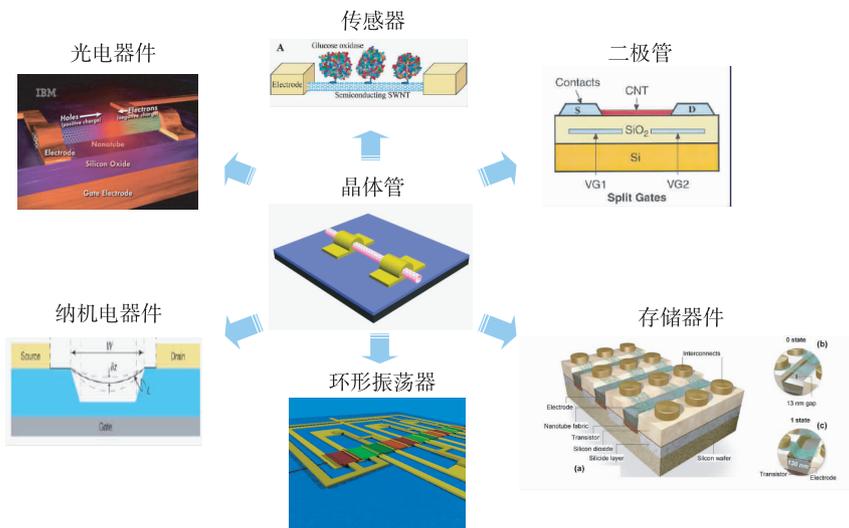


图9 碳纳米管微电子器件^[6]

Fig. 9 Micro-electronic pieces and devices made of CNTs

nm 的绝缘介质,这种量子点往往被称为“电荷岛”。由于施加电压后会改变该量子点的导电性,这样一来量子点如同于标准的场效应晶体管一样,可记忆晶体管的逻辑状态.另据报导,曼切斯特大学 Andre Geim 小组,除了已开发出了 10 nm 级可实际运行的石墨烯晶体管外,他们尚未公布的最新研究成果还有,已研制出长宽均为 1 个分子的更小的石墨烯晶体管,该石墨烯晶体管实际上是由单原子组成的晶体管^[8].

2008 年 IBM 公司的 Watson 研究中心在世界上率先制成低噪声石墨烯晶体管^[9].

普通的纳米器件随着尺寸的减小,被称做 $1/f$ 的噪声会越来越明显,使器件信噪比恶化,这种现象就是“豪格规则(Hooge's Law)^[2]”。石墨烯、碳纳米管以及硅材料都会产生该现象,因此,如何减小 $1/f$ 噪声成为实现纳米元件的关键问题之一. IBM 通过重叠 2 层石墨烯,试制成功了晶体管.由于 2 层石墨烯之间生成了强电子结合,从而控制了 $1/f$ 噪声. IBM 公司的 Ming-Yu Lin 的该发现证明,2 层石墨烯有望应用于各种各样的领域^[8].

2008 年 5 月美国乔治亚科技学院德希尔与麻省理工学院林肯实验室合作在单一芯片上生成的几百个石墨烯晶体管阵列^[9].

2008 年 6 月底日本东北大学电通信所未光真治^[2]在硅衬底上生成单层石墨膜,即石墨烯.它可在不缩小情况下实现器件高速度工作,例如可用于制作 1 012 Hz/s 级高频器件和超级微处理器.单层石墨膜很难制作,为厚度仅为一个碳原子的蜂窝状石墨结构.末光真治小组控制碳化硅形成时的结晶方向和硅衬底切割的结晶方向,得到 $100\ \mu\text{m} \times 150\ \mu\text{m}$ 的 2 层石墨膜,其晶格畸变率仅为 1.7%.其他科研团队利用传统方法的晶格畸变率为 20%,因而不能制成可实际应用的器件.末光的方法是将碳化硅衬底在真空条件下加热至 1 000 多度,除去硅而余下的碳,通过自组形式形成单层石墨膜^[8].

硅基的微计算机处理器在室温条件下每秒钟只能执行一定数量的操作,然而电子穿过石墨烯几乎没有任何阻力,所产生的热量也非常少.此外,石墨烯本身就是一个良好的导热体,可以很快地散发热量.由于具有优异的性能,由石墨烯制造电子产品运行的速度要快得多.文献^[8]指出:“硅的速度是有极限的,只能达到现在这个地步,无法再提高了.”目前,硅器件的工作速度已达到 10^6 kHz 的范围,而

石墨烯器件制成的计算机的运行速度可达到太赫兹,即 1×10^6 kHz 的 1 000 倍,如果能进一步开发,其意义不言而喻.

除了让计算机运行得更快,石墨烯器件还能用于需要高速工作的通信技术和成像技术.有关专家认为,石墨烯很可能首先应用于高频领域,如太赫兹波成像,用途之一是用来探测隐藏的武器.速度还不是石墨烯的唯一优点.硅不能分割成小于 10 nm 的小片,否则其将失去诱人的电子性能.与硅相比,石墨烯分割成 1 nm 小片时,其基本物理性能并不改变,而且其电子性能还有可能异常发挥^[8].

3 器件制备

3.1 基于表面可控生长的器件制备

CVD (Chemical Vapor Deposition, 化学气相沉积)法为制备碳纳米管的新兴方法,通过此方法可以进行碳纳米管的可控生长. CVD 法生长碳纳米管阵列的步骤为(图 10):

- 1) 采用电化学腐蚀的方法将硅表面腐蚀成多孔硅的模板;
- 2) 通过掩模版对多孔硅模板表面蒸镀一层铁;
- 3) 在经过前 2 步处理的衬底上采用 CVD 方法生长碳纳米管^[2].

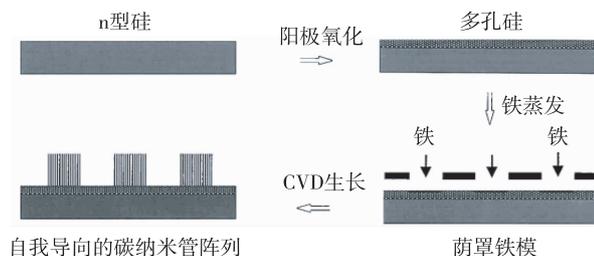


图 10 CVD 法生长碳纳米管阵列的步骤^[2]

Fig. 10 Process of CNTs arrays cultivated by CAD

利用 CVD 法制备碳纳米管器件的步骤如下(图 11):

- 1) 对涂有光刻胶的 Si 衬底进行光刻;
- 2) 将催化剂淀积在光刻好的图形中;
- 3) 对 Si 衬底进行腐蚀,留出了岛状的催化剂;
- 4) 用 CVD 方法生长碳纳米管,就可以得到生长在岛状催化剂之间的碳纳米管^[2].

研究发现碳纳米管生长在具有氨基的官能团表面,而不生长在有甲基官能团表面,基于这种特性,就又有了一种碳纳米管定域生长的方法(图 12).

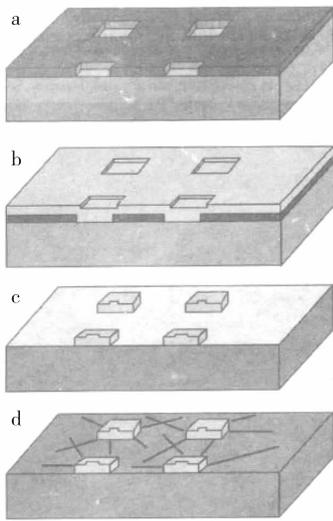


图 11 利用 CVD 法制备碳纳米管器件^[2]

Fig. 11 Manufacture of CNTs devices by CAD

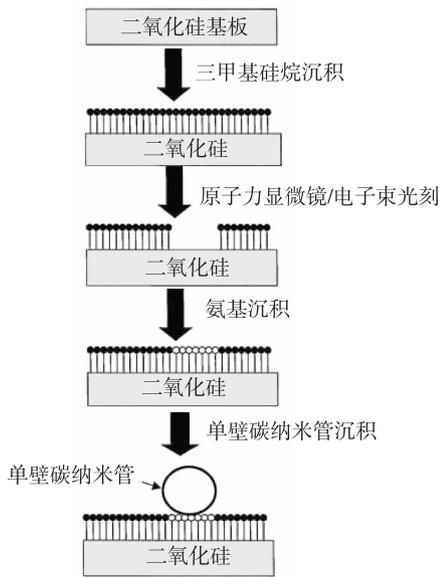


图 12 在氨基表面制备碳纳米管器件^[2]

Fig. 12 Manufacture of CNTs devices on an amino surface

- 1) 在 SiO_2 衬底上淀积一层 TMS (三甲基硅烷);
- 2) 对这层 TMS 进行光刻;
- 3) 在光刻好的图形内淀积上含有氨基的物质;
- 4) 进行碳纳米管的生长.

实验完成之后碳纳米管即定域生长在淀积着含氨基物质的图形上^[2].

3.2 基于组装技术的器件制备

介电泳是电中性的物体在非均匀电场中受力的

现象. 介电力大小与物体是否带电无关, 而与物体
的大小、电学性质、周围介质的电学性质以及外加电场的
场强、场强变化率、频率有关.

介电泳分为正负 2 种, 正介电泳是指物体所受的
介电力指向电场场强高的地方, 物体有向高场强
方向运动的趋势; 负介电泳是指物体所受的介电力
指向电场场强低的地方, 物体有向低场强方向运动的
趋势^[10].

由于介电泳成本低, 科学上正在研究用介电泳
来操作碳纳米管进行器件制备^[8] (图 13a).

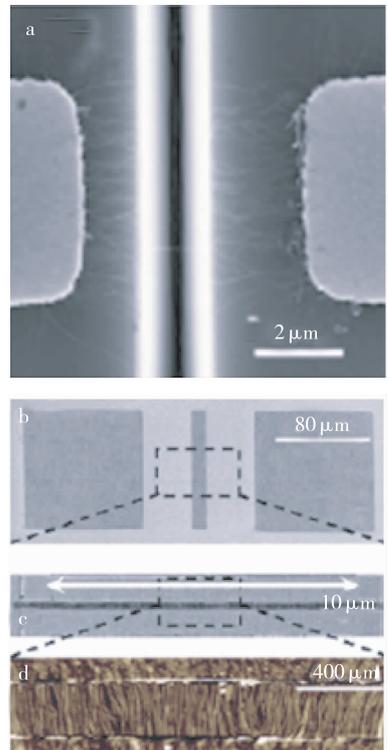


图 13 碳纳米管组装技术^[8-10]

Fig. 13 Assembly technology of CNTs

在适当的条件下, 不溶物单分子层可以通过特
定的方法转移到固体基底上, 并且基本保持其定向
排列的分子层结构. 这种技术是 20 世纪二三十年
代由美国科学家 Langmuir 及其学生 Blodgett 建立
的一种单分子膜制备技术, 它是将兼具亲水头和疏
水尾的两亲性分子分散在水面上, 经逐渐压缩其水
面上的占有面积, 使其排列成单分子层, 再将其转
移沉积到固体基底上所得的一种膜. 根据此技术首
创者的姓名, 将此技术称为 LB 膜技术^[10]. 习惯上
将漂浮在水面上的单分子层膜叫做 Langmuir 膜, 而
将转移沉积到基底上的膜叫做 Langmuir-Blodgett
膜, 简称为 LB 膜. LB 膜的研究提供了在分子水平
上依照一

定要求控制分子排布的方式和手段,对研制新型电子器件及仿生元件等有广泛的应用前景.通过 LB 技术可完成碳纳米管与基底或电极的组装^[6](图 13b-d).

3.3 可控生长与表面组装的优缺点

可控生长可以获得平行、定向的碳纳米管阵列,但是只适用于耐高温基底.表面组装可以对大量碳纳米管的位置、取向、形貌进行控制,但是溶液过程、管束、短管、碳纳米管化学修饰及组装模板的加工十分复杂^[6].

3.4 探索制备碳纳米管器件的非传统方法

1) 碳纳米管的有序排列

建立控制纳米结构基元的位置、取向、形貌的新技术.

2) 单个器件单元(晶体管)的制备

简化制备流程、提高可控性、尝试柔性晶体管的制备.

3) 器件单元的性能优化

关注碳纳米管-电极的接触界面,通过 AFM 操纵技术和化学修饰改变接触势垒.

4) 器件单元的集成

利用特定性质的单根碳纳米管构建简单电路^[6].

4 适用于器件的碳纳米管及石墨烯的制备

电弧放电法是生产碳纳米管的主要方法.1991 年饭岛澄男就是从电弧放电法生产的碳纤维中首次发现碳纳米管的^[9].电弧放电法的具体过程是:将石墨电极置于充满氦气或氩气的反应容器中,在两极之间激发出电弧,此时温度可以达到 4 000 °C 左右.该条件下,石墨蒸发,生成的产物有富勒烯(C60)、无定型碳和单壁或多壁的碳纳米管.通过控制催化剂和容器中的氢气含量,可以调节几种产物的相对产量.使用这一方法制备碳纳米管技术上比较简单,但是生成的碳纳米管与 C60 等产物混杂在一起,很难得到纯度较高的碳纳米管,并且得到的往往都是多层碳纳米管,而实际研究中人们往往需要的是单层的碳纳米管.此外,该方法反应消耗能量太大,而且将这种碳纳米管用于器件制备需要经过复杂的提纯过程.近年来有些研究人员发现,如果采用熔融的氯化锂作为阳极,可以有效地降低反应中消耗的能

量,产物纯化也比较容易.

碳纳米管可用 CVD 法进行可控生长,此方法在本文前面已作描述,在此不再赘述.这种方法突出的优点是残余反应物为气体,可以离开反应体系,得到纯度比较高的碳纳米管,同时温度亦不需要很高,相对而言节省了能量,但是制得的碳纳米管管径不整齐,形状不规则,并且在制备过程中必须要用到催化剂.这使得石墨烯在微电子器件制备中更引人注目.

石墨烯的合成方法主要有 2 种:机械方法和化学方法.机械方法包括微机械分离法、取向附生法和加热 SiC 的方法;化学方法是化学分散法.这些方法均存在尺寸、厚度不易控制及操作困难等问题^[5].

最近,美国两组科学家成功地使用圆柱状的碳纳米管制造出了几十纳米宽的石墨烯带^[9].其中斯坦福大学戴洪杰研究小组使用从半导体工业借鉴过来的蚀刻技术切开纳米管,将碳纳米管粘附到一个聚合物薄膜上,接着使用经过电离的氩气来蚀刻每个纳米管的每一个条带,得到的石墨烯带的宽度仅为 10 ~ 20 nm^[4],可以直接用于制备半导体器件.莱斯大学的詹姆斯研究小组则使用高锰酸钾和硫酸的混合物,沿着一个轴心打开纳米管,他们得到的丝带要宽一些,大约为 100 ~ 500 nm.这些丝带虽不是半导体,但更容易大规模制造^[2,9].

戴洪杰研究小组制备石墨烯纳米带的方法如下.为了在碳纳米管上移走一条纵向的碳原子带,首先把多壁碳纳米管(直径 4 ~ 18 nm)嵌入到一层 PMMA 膜中,作为刻蚀掩膜(图 14).用 1% 的表面活性剂短暂处理原始的电弧法制备的多壁碳纳米管使其分散,并通过短暂的超声波降解使碳纳米管沉积在硅基底上,一层 300 nm 厚的 PMMA 薄膜就覆盖在了多壁碳纳米管上(图 14b).烘干后,用 KOH 溶液处理,除去 PMMA 薄膜的上部一层(PMMA 膜底部覆盖在基底上被保护),碳纳米管壁的上部一条就暴露于薄膜外,然后将混合薄膜在 Ar 等离子束中暴露不同的次数(图 14c).由于 PMMA 膜的保护,上部的碳纳米管壁会被更快地刻蚀掉.决定于初始多壁碳纳米管的直径、层数和刻蚀次数,将制造出单层、双层、多层的石墨烯纳米带和石墨烯与内层的碳纳米管(图 14d-g).最后,用丙酮蒸汽除去 PMMA 膜,并在 300 °C 的条件下煅烧 10 min 以除去残留在目标基底上的聚合物,将单层的石墨烯纳米带从基底上取下^[4](图 14h).

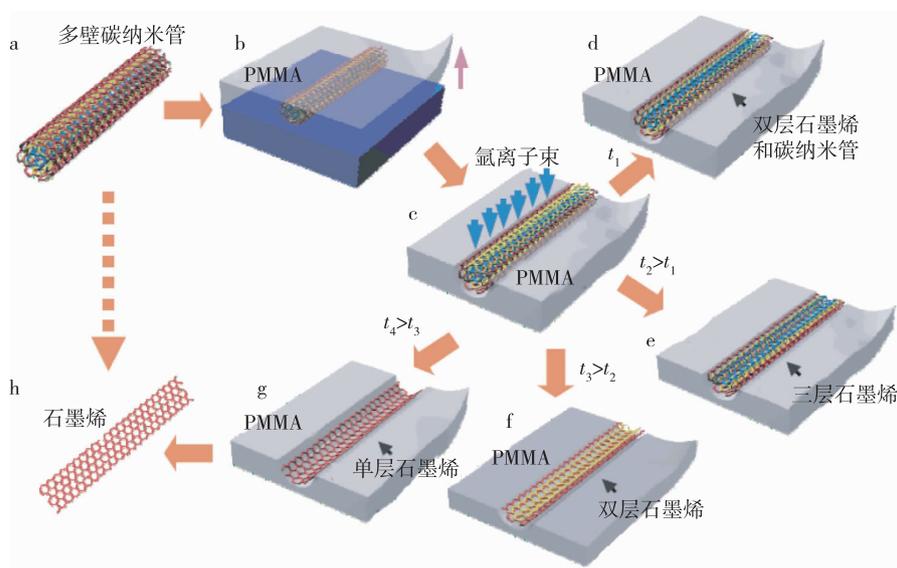
图 14 剖开多壁碳纳米管制备石墨烯的过程^[9]

Fig. 14 Process of manufacturing graphene nanoribbons by cleavage of multi-wall CNTs

5 结论^[3,5]

1) 硅电子材料的发展已接近顶峰,碳纳米管和石墨烯有比硅材料器件更小的尺寸和更优良的电学性质,很有可能在未来取代硅材料。

2) 碳纳米管性质优良而且发现较早,人们对其制取及构建器件的方法的研究比较深入,并取得了一些成果,足以证明碳纳米管有构建实用微电子器件的条件,但传统的构建器件的方法存在一些问题,而且对不同碳纳米管的分离是最大的挑战,实现碳纳米管集成电路仍需一定时间的探索。

3) 石墨烯与碳纳米管一样具有优良的性质,而且构建器件时不必经历复杂的分离过程,比碳纳米管实用性更强,在制备上也取得了一定的突破,但其发现较晚,在器件制备上还有待探索。在未来,二者可能共同成为构成集成电路的主导材料。

参考文献

References

- [1] 明天. 摩尔定律体现的创新精神永存: 纪念摩尔定律发表 40 周年[J]. 半导体技术, 2005, 30(6): 5-7
MING Tian. Everlasting innovation embodied by Moore law: In memory of the 40th anniversary of the publication of Moore law [J]. Semiconductor Technology, 2005, 30(6): 5-7
- [2] Westervelt R M. Graphene nanoelectronics [J]. Science, 2008, 320(5874): 324-325
- [3] 苏勋文. 碳纳米管技术发展概况 [J]. 南京工业职业技术学院学报, 2005, 5(2): 88-91

SU Xunwen. An outline of development of carbon nanotube technology [J]. Journal of Nanjing Institute of Industry Technology, 2005, 5(2): 88-91

- [4] Jiao L Y, Zhang L, WANG X R, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes [J]. Nature, 2009, 458: 877-880
- [5] 赵志伟, 张崇才. 碳纳米管及其应用研究进展 [J]. 四川工业学院学报, 2004, 23(增刊 1): 243-245
ZHAO Zhiwei, ZHANG Chongcai. Research development of carbon nanotube and its application [J]. Journal of Sichuan University of Science and Technology, 2004, 23(Sup1): 243-245
- [6] 黄桂荣, 陈建. 石墨烯的合成与应用 [J]. 炭素技术, 2009, 28(1): 35-39
HUANG Guirong, CHEN Jian. Synthesis and application of Graphene [J]. Carbon Techniques, 2009, 28(1): 35-39
- [7] 杨铮, 施毅, 顾书林, 等. 基于碳纳米管的电子器件 [J]. 固体电子学研究与进展, 2002, 22(2): 131-136
YANG Zheng, SHI Yi, GU Shulin, et al. Carbon nanotube-based electronic devices [J]. Research & Progress of Solid State Electronics, 2002, 22(2): 131-136
- [8] Chen Z, Tong L M, Wu Z Y, et al. Fabrication of electromechanical switch using interconnected single-walled carbon nanotubes [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(10): 103116-103119
- [9] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons [J]. Nature, 2009, 458: 872-876
- [10] Li X L, Zhang L, WANG X R, et al. Langmuir-Blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(16): 4890-4891

Microelectronic materials replacing silicon in later Moore era : Carbon nanotubes and graphene nanoribbons

ZHAI Yichen¹ ZHAI Guanjie²

1 School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022

2 Chemistry Department, Dezhou University, Dezhou 253023

Abstract In the era that electronic materials based on the silicon \soutis developing to the peak, carbon nanotubes (CNTs) and Graphene nanoribbons(GNRs) , which have excellent natures of conductor and semiconductor, will become the mainstream in replacing of silicon microelectronic materials. It is verified that CNTs and GNRs possess some advantages as microelectronic materials by a specification of their structure and electronic natures. The paper also listed several existing achievements and promising methods in the process of constructing microelectronic devices, as well as introduced the methods of preparation of corresponding CNTs and GNRs.

Key words microelectronic materials; Carbon nanotubes(CNTs) ; Graphene nanoribbons(GNRs) ; construction of device