

# 纳米阵列结构功能材料的制备、性质及应用

左 娟, 孙 岚, 林昌健

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 综述了用径迹蚀刻膜模板和多孔阳极氧化铝模板等制备纳米阵列结构功能材料的方法, 介绍了金属、半导体纳米阵列结构功能材料、碳纳米管阵列结构功能材料及纳米阵列复合材料的性质和应用实例, 并探讨了其应用前景。

关键词: 纳米阵列结构功能材料; 制备; 性质; 应用

中图分类号: TM2 文献标识码: A 文章编号: 1001-2028 (2003) 12-0032-04

## Functional Nano-array Materials: Fabrication, Properties and Applications

ZUO Juan, SUN Lan, LIN Chang-jian

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** A comprehensive review is given of templates fabrication methods such as porous track etch membranes and anodic aluminum oxide membranes. The properties and current research activities regarding metals, semiconductors functional nano-array materials, carbon nanotubes array materials and nano-array composite materials and the future applications are discussed.

**Key words:** functional nano-array materials; fabrication; properties; applications

高度取向的纳米阵列是以纳米颗粒、纳米线、纳米管为基本单元, 采用物理和化学等方法在二维或三维空间构筑的纳米体系。高度取向的纳米阵列结构除具有一般纳米材料的性质外, 它的量子效应突出, 具有比无序的纳米材料更加优异的性能。纳米阵列结构很容易通过电、磁、光等外场实现对其性能的控制, 从而使其成为设计纳米超微型器件的基础。目前, 有序纳米结构材料已经在垂直磁记录、微电极束、光电元件、润滑、传感器、化学电源、多相催化等许多领域开始得到应用。笔者对纳米阵列结构功能材料的最新研究进展进行了综述和讨论。

### 1 纳米阵列结构功能材料的制备

在诸多制取纳米阵列材料的方法中, 模板法最为普遍。人们通过合成所需尺寸和结构的模板并以此作为主体 (host), 在其中生成作为客体 (guest) 的纳米材料, 可以获得所期望的尺寸大小可控、排列有序、易实现掺杂、反应易控制的纳米阵列结构功能材料。

在制备纳米阵列结构的过程中, 物质通过物理、化学或电化学的方法沉积在模板的纳米孔洞中, 通过控制模板孔洞的尺寸和几何构性、化学和电化学沉积等工艺参数可以得到纳米纤维、纳米线、纳米管、纳米棒等的阵列结构。

目前, 用以制备纳米阵列结构的模板主要有两种, 一种是径迹蚀刻膜 (track etch membranes) 模板, 另一种是多孔阳极氧化铝模板 (porous anodic aluminum oxide, AAO)。其它的模板法还有碳纳米管模板法, 聚合物膜模板法, 生命分子模板法, 多孔硅模板法, 介孔沸石模板法, 金属模板法等。

#### 1.1 径迹蚀刻膜 (track etch membranes) 模板

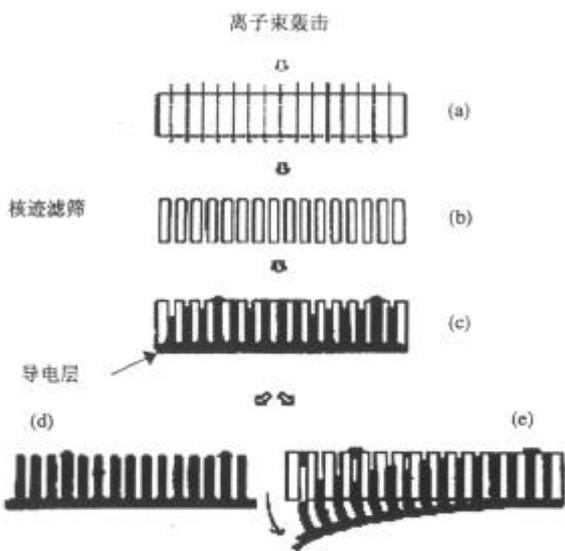
径迹蚀刻膜模板法是基于早期采用电复制 (galvanic replication) 制备细金属线的工作而提出的, 这实际上是电解质溶液中的金属离子在模板阴极上还原为金属态的电化学过程 (见图 1<sup>[1]</sup>)。膜内孔洞的尺寸和分布由许多因素控制, 诸如沉积粒子的性质、刻蚀条件 (温度、蚀刻剂的性质等) 等。核迹滤筛 (nuclear

收稿日期: 2003-06-20 修回日期: 2003-07-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (1130-K16002, 20127302)

作者简介: 左娟 (1980-), 湖南常德市人, 硕士生, 研究方向为电化学。Tel: (0592)2189354; E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

track filters, NTFs), 主要包括聚合物薄板, 云母和玻璃等。现在商业上定做的 NTFs 可以提供不同的孔洞尺寸和孔径率。



(a)离子束刻蚀 SSNTD(solid state nuclear track detectors)箔片;(b)扩孔、通孔;(c)电复制(金属基体作为阴极);(d)化学溶解主体 NTF 膜;(e)物理剥离  
 图1 制备径迹刻蚀膜及模板合成纳米功能材料步骤示意图  
 Fig.1 Schematic diagram showing various steps of production of track etch membranes(here an NTF)and its use in the template synthesis of nano-array functional materials

Messer 等人<sup>[2]</sup>采用微流辅助模板法成功地将一维纳米材料组装成平行阵列。Huang 等人进一步发展了这种方法<sup>[3]</sup>, 通过改变高分子模板孔道的方向和纳米

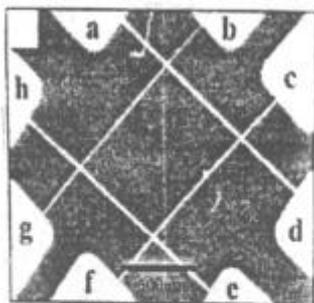


图2 n-型 InP 纳米线顺序正交流过自组装而成的 2x2 交叉阵列的 SEM 图  
 Fig.2 SEM image of a typical 2 by 2 cross array made by sequential assembly of n-type InP NWs with orthogonal flows.

线悬浮液的流过方向制得了 GaP、InP、Si 的纳米线交叉结构, 通过对纳米线网络输运性能的测量证明的确形成了导电性的功能网络; 同时对单独的纳米线和纳米线-纳米线结(NW-NW junction)的电学性质进行测量, 发现 4 个交叉结(如图 2 的 ab、cd、ef、

gf)的 I-V 曲线呈线性或近乎线性, 正符合 n-n 型结的特点。由于通过这种方法合成的单个 NW-NW 的 p-n 结表现出发光二极管(LEDs)的行为, 因此作者相信这种方法将在制作高密度的纳米-LEDs 和一些更为复杂的纳米器件上具有重要的应用前景。

### 1.2 多孔阳极氧化铝膜(AAO)模板

阳极氧化铝膜具有独特的多孔结构, 可作为各种纳米功能材料的模板。该模板的结构特点是, 孔洞为六角柱形并且垂直膜面呈有序平行排列, 孔径在 4 至 200 nm 范围内可调, 孔密度可高达  $10^{11}$  个/cm<sup>2</sup>。由于

均匀和近似平行的多孔结构, 使其成为制备各向异性、列式的纳米阵列的理想模板(如图 3)。

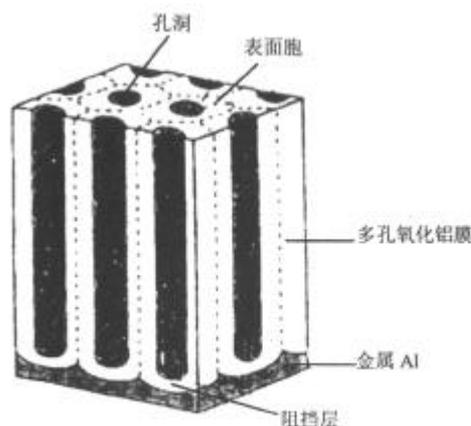


图3 多孔氧化铝模板示意图  
 Fig.3 Schematic diagram of a porous anodic film on aluminum

目前在美国、日本等已出现了商品化的多孔阳极氧化铝模板, 最小尺寸可达 5 nm, 这无疑会大大加快以多孔阳极氧化铝为模板的纳米阵列结构功能材料的研究与开发。

通常多孔阳极氧化铝模板是将高纯铝(>99.99%)在酸性电解液(硫酸、草酸、磷酸等)中经过一步(一般采用恒电压阳极氧化)或两步阳极氧化<sup>[4]</sup>而获得的。将纳米结构基元组装到多孔阳极氧化铝模板孔洞中通常采用的方法有电化学沉积、无电合成、化学聚合、溶胶-凝胶和化学气相沉积法。目前研究较多的是电化学直流电沉积和交流电沉积<sup>[5,6]</sup>。

有些研究者甚至以多孔阳极氧化铝为原始模板(即芯膜), 通过物理或化学的方法复制出金属、聚合物、半导体等多种具有相同结构而材质不同的模板, 复制的模板可避免氧化铝模板在水溶液体系中易水解而使膜孔封闭的弊端, 应用前景更为广阔。

## 2 纳米阵列结构材料的性质和应用

### 2.1 金属材料

光学性质——在氧化铝模板中改变所沉积的 Au 纳米微粒的尺寸, 可以使 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的颜色呈红色、紫色、深蓝色。由于氧化铝膜在可见光区是透明的, 因而复合材料的颜色变化完全取决于膜中沉积的不同尺寸的金对光的吸收性能<sup>[7]</sup>, 这就为设计纳米光过滤器提供了依据。高度有序的纳米阵列体系在光学中的另外一个应用是利用氧化铝模板中这些材料对光的偏光特性所产生的不同影响, 开发出各种用途的偏光子、光位相板以及光通讯的光学元件<sup>[8]</sup>。

磁性质——采用纳米压印平板印刷术制备的纳米阵列结构磁盘克服了一般磁存储元件超顺磁性的限制, 这种量子棒阵列使得磁盘的尺寸缩小了 1 000 倍, 磁存储密度大大提高<sup>[9]</sup>。这方面的研究现在主要集中

在多孔阳极氧化铝模板中填充 Fe、Co、Ni 等磁性金属及合金，用来制作各种磁卡、磁带、磁盘等。现在日本在磁性功能纳米材料方面已开发了一些专利。

电化学性质——与一般的圆盘形微电极（直径 1 mm 量级）相比，纳米阵列电极（Nanoelectrode ensembles, NEE）直径很小（10 nm 左右），因而在电化学测量中表现出更强的选择性和更高的灵敏度，特别适合在高电阻性介质中进行电化学研究以及氧化还原过程动力学研究。有人采用真空沉积或电化学沉积的方法将 Au、Pt 等金属填充到孔洞中（如图 4 的 1d）得到冷阴极场发射微尖阵列（cold cathode field emission microtip array），用作束状微电极具有很好的应用前景<sup>[10]</sup>。1 μm<sup>2</sup> 有 300~600 nm 金属线露头点的有序阵列体系还可以作为大规模集成线路的接头。

离子选择性——Nishizawade 等人发现由模板合成的金纳米管的内径可以控制在 3.4~34 nm，通过控制纳米管的内径及在膜上的带电极性可决定选择阳离子、阴离子或两性离子透过，因此这种纳米结构有可能在分离分子方面具有实际应用价值<sup>[11]</sup>。

2.2 半导体功能材料

当模板孔洞中沉积的半导体纳米材料直径与其激子波尔半径相近时，随着直径尺寸的减小，量子效应更加明显，呈现出一系列奇异的力学、电学、磁学、热学、光学及化学特性，在许多领域都具有重要的应用价值。有人在多孔氧化铝模板上采用电沉积的方法制得 GaAs 的纳米线，实验发现直径为 15~40 nm 的 GaAs 纳米线具有非线性 I-V 行为，其  $I \propto V^{1.5}$ <sup>[12]</sup>，这使其在非线性光学器件等方面具有广泛的应用前景。Cheng 等人<sup>[13]</sup>以多孔氧化铝为模板，利用 Ga<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 发生气相反应合成出高度有序的多晶 GaN 纳米粒子。研究发现，这种纳米阵列体系在可见光区有很强的光致发光特性，可作为良好的光功能材料。

2.3 碳纳米管及碳纳米复合材料

在众多的制备碳纳米管的方法（热解法、激光烧蚀法、过滤法等）中，人们发现用化学气相沉积法在模板内合成是制备大面积纳米碳管阵列的首选方法。在纳米碳管所具有的诸多优异的性能中（力学性能、储氢能力、电学性能、化学稳定性等），在电子器件领域它的场发射效应尤其受到人们的关注。人们发现无论是具有高度取向的纳米碳管阵列体系还是呈杂乱分布的纳米碳管薄膜，都具有优异的场发射效应。但从 Küttel<sup>[14]</sup>等的研究观点来看，场发射效应是源于从膜突出的尖端，尖端数量越多，则场发射性能越好。而对于高度取向的纳米碳管阵列而言，几乎所有纳米碳管都在场发射中发挥作用，因此纳米碳管阵列的场发

射性能应该优于杂乱分布的纳米碳管薄膜。通过化学气相沉积或电化学交流沉积的方法还可以在模板合成的碳纳米管中填充具有电催化作用的金属或合金（如 Pt、Ru、Pt/Ru 等），从而制得相应的碳纳米复合材料，这些材料可用于烃的气相催化裂解，对氧的还原及甲醇的氧化也具有电催化作用，用于燃料电池中，能有效提高电池的效率。

2.4 纳米阵列结构复合材料

在模板的孔洞中分别沉积上金属、半导体，得到金属/半导体的纳米异质结，可以用来作 p-n 和肖特基二极管以及单电子隧穿二极管和晶体管。此外，在纳米孔洞中交替填充磁性金属可用来做巨磁电阻传感器。例如，在具有纳米孔洞的聚碳酸酯的衬底上通过交替蒸发 Cu 和 Co，并用电子束进行轰击，在同聚碳酸酯多层薄膜孔洞中由 Cu、Co 交替填充形成几微米的纳米丝（线），其巨磁电阻达到 15%，这样的巨磁电阻阵列体系饱和磁场很低，可以用来探测 10<sup>-11</sup> 特斯拉的磁通密度<sup>[15]</sup>。

2.5 其它纳米阵列结构材料

除了上述应用外，人们还充分利用模板本身所具有的特性，对模板进行处理，得到更多性质和用途的纳米阵列结构材料（见图 4）。如图 4 的 1a-1d 所示，

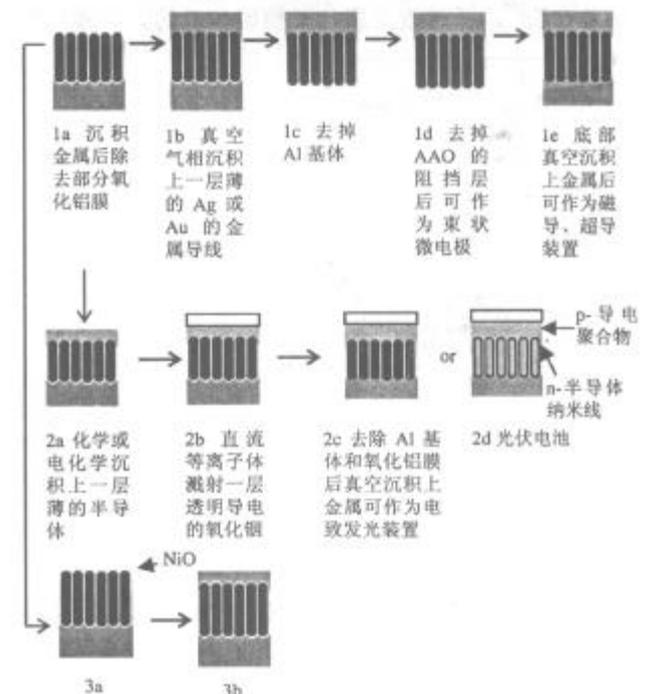


图 4 纳米线阵列和其装置制作示意图  
Fig.4 Processing steps in the fabrication of nano-array and device prototypes.

部分溶去氧化铝膜不仅可以为后续处理做准备，还可以方便地对单根一维纳米材料进行直接的物性测量，研究一维（或零维）纳米材料的本质特性。目前国内虽

然在一维纳米材料的制备领域取得一些进展，但是对单根一维纳米材料的性能测量方面的研究几乎还是空白，所以利用模板对一维纳米材料的直接物性测量具有重要的意义。

Routkevitch 等人认为只要在纳米线和透明的接触层间放置一薄层合适的半导体，一个加在纳米线和接触层间的高电场就能产生一个足够强的电致发光<sup>[9]</sup>（如图 4 的 2c）。他们还尝试在平均 10 nm 的氧化铝膜孔洞中沉积金属 Ni，将上端的 Ni 部分氧化，溅射上一层 Au 或 Ag 作为接触导线，制成一个基于单电子隧穿的有两个终端的装置，上面的结为 Ni 的氧化物薄层，下面的结为氧化铝的阻挡层（如图 4 的 3a、3b）。

### 3 前景展望

基于以上纳米阵列结构功能材料的优异性能，它们在磁性材料、电子材料、光学材料以及功能复合材料等方面具有广阔的潜在应用前景。量子效应的影响导致微电子器件存在一个极限线宽，一般认为是 70nm，这样量子效应起主导影响的芯片将需要按新的原理设计，人们必须寻找新方法突破极限，所以制备更小直径和更高长径比的纳米阵列体系及更多优异性能的新型复合纳米结构体系，探索量子效应和尺寸效应对材料性质的影响以及材料自身的构性关系，研制实用性的纳米功能器件是今后纳米阵列材料研究的重要方向。

（上接第 31 页）

相同，由通孔和内锥面组成。区别主要在于劈刀外侧改为由四段圆弧组成。其中左右两侧凹入以避免与相邻焊盘和引线干涉，前后部分凸出以增大劈刀在受力方向上的强度，从而在劈刀质量不明显增加的情况下满足了尺寸和强度两方面的要求。由于该劈刀是不全对称结构，因此当焊盘位于芯片角上或相邻两焊点走线方向夹角较大（特别是相邻焊盘不在芯片的同一边）时劈刀应相应旋转一个角度以使劈刀与相邻焊盘始终保持如图 4 所示的位置关系。由于高密度引线键合中引线的数目一般较多，这种由于劈刀旋转所带来的时间消耗也是可以接受的。

### 5 总结与展望

当焊盘间距在 60 μm 以下时，对焊盘间距的每一次微小的减小都会引起一些意想不到的问题并给开发适用于大规模生产的球键合工艺带来很大的困难。传统的通过提高劈刀和引线的制造精度以及提高机械系

### 参考文献：

- [1] Chakarvarti S K, Vetter J. Template synthesis-A membrane based technology for generation of nano-/micro materials: A review [J]. *Radiat Meas*, 1998, 29(2): 149-159.
- [2] Messer B, Song J H, Yang P D. Microchannel networks for nanowire patterning [J]. *Am Chem Soc*, 2000, 122(4): 10232-10233.
- [3] Huang Y, Duan X F, Lieber C M, *et al.* Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks [J]. *Science*, 2001, 291: 630-633.
- [4] Masuda H, Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina [J]. *Science*, 1995, 268(9): 1446-1468.
- [5] 王为, 高建平, 交、直流铝阳极氧化铝多孔膜的组成及结构比较 [J]. *天津大学学报*, 2000, 33(4): 124-126.
- [6] Cao H Q, Zheng X. Template synthesis and magnetic behavior of an array of cobalt nanowires encapsulated in polyaniline nanotubules [J]. *Adv Mater*, 2001, 13(2): 121-123.
- [7] Pan S L, Chen M, Li H L. Aqueous gold sols of rod-shaped particles prepared by the template method [J]. *Colloids Surf A*, 2001, 180(1-2): 55-62.
- [8] 孙伯勤. 铝阳极氧化膜的多功能作用 [J]. *轻金属*, 1995, 6: 60-63
- [9] Chou S Y, Krauss P R, Zhang W, *et al.* Sub-10 nm imprint lithography and applications [J]. *J Vac Sci Technol B*, 1997, 15 (6): 2897-2904.
- [10] Dmitri Routkevitch, Tager A A. Nonlithographic nano-wire arrays: fabrication, physics, and device application [J]. *IEEE Trans Electron Devices*, 1996, 43(10): 1646-1658.
- [11] Martin C R, Nishizawa M. Investigations of the transport properties of gold nanotubule membranes [J]. *J Phys Chem*, 2001, B105: 1925-1934.
- [12] Katsuyama T, Hiruma K, Haraguchi K, *et al.* *Novel Mater Des Prop [M]. Int Symp Novel Mater*, 1998.
- [13] Cheng G S, Zhang L D. Synthesis of orderly nanostructure of crystalline GaN nanoparticles on anodic porous alumina membrane [J]. *Nanostruct Mater*, 1999, 11(3): 421-426.
- [14] Küttel O M, Groening O. Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/ hydrogen plasma [J]. *Appl Phys Lett*, 1998, 73(15): 2113-2115.
- [15] 严东生, 冯端. *材料新星 - 纳米材料科学 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社*, 1997.

（编辑：尚木）

统的运动精度来满足键合工艺要求变得越来越困难，因此采用一些新工艺和新方法就十分必要，也取得了较好的效果。在可行性得到论证几年之后，50 μm 的引线键合工艺已趋向成熟，被应用到大规模生产中。而 35 μm 的键合工艺也在实验室条件下取得成功，正在进行车间生产模拟阶段。因此，通过对现有工艺的改进并采用一些新工艺新方法使引线键合工艺有了更强的生命力。作为一种历史最长且最为成熟的封装技术，引线键合在以后的若干年间将仍然能满足 IC 封装的需要。

### 参考文献：

- [1] Bob Chylak, Suresh Kumar, Gil Perlberg. Optimizing the Wire Bonding Process for 35 μm Ultra\_Fine\_Pitch Package [Z]. *SEMICON Singapore*, 2001.
- [2] Dr Han Handar, Yair Alcobi, John Beleran. Thicker Wires in Fine Pitch Application An Innovation Approach to Bonding Tool and Process Design [Z]. *SEMICON Singapore*, 2002.
- [3] Stephen Babinetz, James Loftin. Looping Challenge in Next Generation Packing [Z]. *SEMICON Singapore*, 2001.

（编辑：尚木）