

纳米技术——21世纪的基础工艺技术

张志健

(国家自然科学基金委员会 北京 100083)

摘要 本文概述了纳米技术的国际发展动态,并以国家自然科学基金八五期间支持的一个重大基金和一个重点基金项目所取得的成果为主,叙述了国内在纳米技术领域的研究现状,特别介绍了中国科学院真空物理实验室在单原子操作方面所作的杰出的工作,并对今后这一领域的发展提出了一些粗浅的看法。

关键词 纳米技术,生物分子电子学,单原子操纵技术

1 纳米技术在科学技术上的意义和作用

80年代前后,多个不同的技术领域,如微电子技术、表面和薄膜技术、光电子学、电子显微技术以及物理、化学和生物学领域中的新工艺技术,甚至精密机械加工等,在它们所处理对象的尺度上都先后进入了纳米级、分子或原子级的超细微领域。纳米技术一般作为所有这类新的工艺技术的通称,凡是与检测、生成、控制、加工以及应用尺度在纳米量级、分子和原子级以至单原子的各种技术,如超细微测量技术、超微粒子的生成和应用技术、有序分子膜的生成技术、分子和分子簇的组装技术、单个原子控制技术以及微机械加工等,一般都列入纳米技术这一广泛通称之内。世界各国的科学家为纳米技术的出现和它的每一个新的突破而激动不已,把它称作科学技术上的一次革命,这可能是由于下面几个原因造成的:

(1) 纳米技术的出现打破了宏观与微观世界之间的严格的难以逾越的障碍。根据经典的物理学的定义:宏观物体是指不必考虑它的原子结构、而且尺度大到通过一定的工具,肉眼就能够直接看到的物体;而微观世界则不能不考虑各个原子核、电子、基本粒子之间的相互作用,微观粒子表现为波动与粒子的二象性,人们可以通过一定的手段(如粒子间的相互作用)来间接地认识它,确知它的存在,认识它的各种特性,但似乎不能通过一定的手段来直接的“看”到它。纳米技术使科学家们终于走近了宏观世界与微观的世界这一“界线”上。实现对单个原子和分子的直接观测和控制技术就意味着人类掌握了开启自然界又一层次的大门钥匙,在微观世界与宏观世界的交界线上,有多少新的现象等待着科学家去探索。这怎能不引起物理学家们的强烈兴趣呢?

(2) 从人类第一次学会使用和制造工具,直到80年代微米技术的出现,尽管人类加

1994-09-26收到,1995-04-04定稿

张志健 男,1936年生,高级工程师。国家自然科学基金委员会信息科学部电子学科主任。

工的对象、手段和加工对象的尺度上发生了多么巨大的变化,但有一个基本点却没有改变:人类的加工技术基本上是在对加工对象进行分割、挤压等“暴力”手段的基础上。这一点与大自然的造化之功却好相反:任何一个生物体或生物体的各个器官(它们都具有各种神奇的功能)都是通过从小到大的生长或“分子组装”的过程而形成的。纳米技术的一个重要内容就是研究这种从小到大的生长技术,或称原子、原子团、分子以及分子簇的有序组装技术(或可控组装技术)。这样,科学家们终于接近了人类制造工具能力与自然界多少亿年进化而来的生物体的生长功能之间的“界线”,有可能第一次巧夺造化之功,像生物体那样生长出各种极其细微、极其精巧的功能元器件。生物体生长的秘密将进一步得到揭示,并用于人类的各种制造技术中。从化学的角度来看,以前化学家只能通过控制各种宏观的条件,来控制化学反应,而纳米技术为化学家提供了制造“单个”分子的手段。所以纳米技术也成为生物学家和化学家关注的焦点之一。

(3)当然更重要的是纳米技术在许多技术领域上所显露出来的巨大的应用前景。信息、新材料和(分子)生物科学技术被称之为“二十一世纪的科学技术”,信息科学技术首当其冲。美国 NIST 国家实验室 92 年研究计划中指出:“下一次技术革命需要解决的主要问题就是研究实现单个原子和分子作为电子学和光学装置的基本组件”^[4]。而纳米技术正是“下一次技术革命需要解决的主要问题”,为这些“二十一世纪的科学技术”提供了一种二十一世纪的基础工艺技术。借助于这一技术,在信息科学上有可能使集成密度和运算速度再一次出现一个飞跃,从而为超高速的光计算机和真正具有神经网络功能的智能计算机的实现创造了条件。也为各种新材料和(分子)生物科学技术的研究提供了一种非常有力的手段。

正是由于上述原因,纳米技术受到了世界各国也包括我国科技界的高度重视,各个领域的科学家,物理、化学、生物、材料,特别是信息科学的专家都以巨大热情进行着这一技术领域的探索工作或关注着这一领域的每一进展,成为世界科技发展史上又一个具有历史意义的令人振奋的热点。

2 国际纳米技术的研究动态

正像前面所指出的纳米技术是一个相当广泛而又模糊的科学技术范畴,凡是与检测、生成、控制、加工以及应用尺度在纳米量级、分子和原子级以至单原子的各种技术,一般都可列入纳米技术这一广泛的通称之内。因而,如何确定它的研究范围并加以合理的分类也是一件众说纷云的事。

从处理对象的尺度来看,一般可分为:超微粒子、分子和超分子以及单个原子控制技术这三个层次。这也不仅是尺度上的层次,它同样反映了纳米技术发展过程中的不同阶段。而结构检测和物化性能的特征则是共同的必要手段。

2.1 超微粒子技术

超微粒子一般指直径在 1—100 nm 之间的粒子。在纳米技术范畴中,它是研究开展的最早,基础技术和理论都比较成熟,因而也是最具有现实应用前景的技术。

早在 60 年代,随着分子束外延技术的发展,已有可能获得厚度达 2 nm 左右的超微

粒子薄膜外延层。利用这样薄的层间的量子效应,一系列量子电子器件已经研制成功并获得了广泛的应用。尽管从传统的观点,这种只在一个方向上可控的薄层技术,并不列入纳米技术的范畴,但我们不妨把它看作纳米技术的先导。然而 85 年以来,由于纳米刻蚀技术的发展,为横向量子型器件的发展创造了条件。80 年代末,美、日、英各国都进行了大量这类两方向上都为纳米量级的电子器件的模型和物理机理的研究^[2,3]。这一研究,导致了人们对纳米级的超微粒子的各种物理和化学性质的新认识。当粒子尺度进入纳米量级后,由于其粒径是这样的小,以至于大部分原子暴露于超微粒子的表面。国外有文献报道,有 20 个原子组成的超微粒子,只有一个原子处于体相内部。显然,它的各种物理和化学性质将既不同于宏观的小粒子,也不同于微观粒子。物质的这种介于宏观与微观之间的状态是化学家和凝聚态物理学家共同关注的前沿课题,一般把这一尺度称为介观尺度。在这一尺度内,粒子间的相互作用性质发生显著的改变,它不仅与其微观的激子(电子-空穴对)波函数的尺度有关,还与超微粒子颗粒尺度有关。它所表现出来的各种物理学的,特别是电子学的特性,为各种功能器件的研制提供了十分诱人的前景。

超微粒子是在真空或纯净气体中制造的。80 年代化学家为制备纳米尺度的功能材料完成了若干十分有意义的探索, E. Matijevic 所发展的合成窄粒径分布的超细微粒的单分散技术为纳米粒子的制备提供了重要的手段。用微波等离子体技术来制备纳米粒子也具有十分诱人的前景。

随着超微粒子材料制备技术和薄膜技术的不断完善,应用纳米粒子制成各种信息薄膜,以具有极高密度的光存储容量或可实现快速光计算,已是一个很现实的目标。它在信息、材料、能源等领域获得普遍实际应用也已为时不远了。

2.2 分子电子学和分子电子器件.

国际上,1967 年西德的 H. Kuhn 较完整地提出了“分子工程学”的概念,差不多同时 Westinghouse 提出了“分子电子学”的概念。1978 年 F. L. Carter^[4] 提出研制分子电子器件的建议。80 年代这一领域获得了蓬勃的发展^[5],1981、1982、1986 年召开了三次分子器件“国际讨论会”;1982 年起召开了五届国际 LB 膜会议;1991 年成立了分子电子学和生物计算机国际学会。至今分子电子学已在世界范围被确认为重要的前沿科学领域。

分子电子器件是指应用有机材料(包括生物材料)在分子或超分子尺度范围内构成的有序系统。这些系统通过分子层次上的化学和物理作用,完成信息的检测、处理、传输和存储。实际上分子层次的尺度与前面的超微粒子的尺度并没有严格的界线,只是分子电子学中,更强调的是有序的成膜和可控的组装技术,以获得具有信息处理功能的系统。

有机分子的有序成膜技术也就是有机分子晶体化技术,它的重要性有如微电子技术中的晶体生长技术;分子的可控组装技术有如集成电路技术。它们是形成各种信息功能的基础。LB 膜技术无疑是有机分子的有序成膜技术中最重要的一种技术^[6-8]。LB 膜技术是利用某类分子两端的亲水和憎水的特性来形成有序的单分子膜和多层的厚膜。LB 膜的分子组装技术就是将功能分子根据功能器件设计的需要有序地、可控地组装到 LB 膜的三维有序体系中去。LB 膜技术中的形成和表征已获得实质性的进展^[9-13],现在的研究重点已转向稳定的三维有序分子体系的组装,如解决 LB 膜层间对准,提高聚合物 LB

膜的有序性,运用自组装过程获得单晶结构,发展有机外延生长技术等,以实现分子层次上的可控特性,进而为实现分子器件和分子计算机模型创造条件。

有机材料与无机材料相比,其重大的缺点是耐热性差和力学强度不足。要利用合成耐高温有机功能化合物,分子组合体内聚合以及与无机材料的超微复合等方法来克服这一缺点。除了 LB 膜技术外,还有许多形成有序分子组合体的方法,如自组合技术,有机分子束外延,脂质体(Liposome)和微囊(Vesicle)等。总之,探索分子和超分子系的各种化学和物理组装方法,仍是科学家所关注的问题^[14,15]。

分子电子学的另一个重要的研究内容是分子器件的设计,把器件、电路、甚至网络和系统的设计一开始就与基本的功能材料和组装工艺的基础研究结合在一起是分子电子学发展过程中的一个特点。目前的重点还是放在器件原型、神经元和神经网络模型这样一些较小规模的功能块上。器件原型、神经元及其互连结构的研究能验证分子和超分子组装的基础研究的结果,反过来又为基础研究提出新的课题。

2.3 单个原子控制技术

开展单个原子、分子测控研究工作只有几年的历史。五年前,美国 AT&T 贝尔实验室首次报道用扫描隧道显微镜(STM)作为工具把单个锗原子从针尖上转移到锗单晶衬底上^[2]。此后,这项研究发展极为迅速。三年前,IBM 公司实验室在 Ni(110)表面上逐个移动氩原子排出“IBM”字样,每个字的高度仅 $5 \times 10^{-9} \text{ m}$ (5nm)。随后不久,IBM 在加州的实验室移动一氧化碳分子,拼出一个人的图形;另外一组研究人员同时证实硅单晶表面上同样可以移去或加上单个原子。并且利用单个氩原子构成了世界上最小的原子开关元件。日本的研究人员也在这方面做了大量的研究。他们同样分别实现了从 WSe_2 和 MoS_2 表面移走单个 Se 原子和 S 原子。1992 年秋美、日、德三国的 IBM,东芝和西门子三公司刚刚宣布联合投资数十亿美元研究开发 256 Mbit 芯片,仅三个月,1992 年 12 月,日本富士通公司宣布已试制功 256 Mbit 的动态随机存取存储器,现已可批量生产。计划在 1996 年实现商品化。1993 年春,设在英国剑桥的日立公司实验室和剑桥大学联合研制成功一种微型电子存储元件。这种目前体积最小的存贮器可以只用一个电子来存贮信息,用它来制造一枚硬币大小的芯片可存贮 10^{13} bit 数据,是现有存贮器存贮容量的 6×10^4 多倍。英国也宣布研制出世界上速度最快的光学开关(10 ps,即 10^{-11} s)。从上述报道可见,这一领域发展之迅速,竞争之激烈^[3]。

由于单个原子控制技术是最近几年才发展起来的一种技术,它的出现给纳米技术的发展带来了新的活力,也提出了新的问题。把这一崭新的技术与微电子技术或分子电子学技术结合起来,成为众所关注的问题。国内外都竞相开展:用 STM 在单晶基底上进行纳米级的刻蚀,用 STM 来修饰有机分子或生物分子 LB 膜,以及把 STM 技术与无机的纳米超微粒子薄膜结合起来等方面的研究工作。

2.4 纳米结构的检测和物理化学性能表征

就象显微镜的出现推动了生物学的发展一样,纳米结构的检测及其物理化学性能表征对分子电子器件的发展具有不可估量的影响。在一定意义上说,正是超细微检测技术的发展,才有纳米技术的发展。用各种光谱能谱等近代物理化学方法,尤其是扫描隧道显微镜、原子力显微镜、弹导电子发射显微镜、同步辐射等手段,从分子和原子水平上研究

分子组合体的结构,是纳米技术发展的不可缺少的手段。其中 STM 无疑占有最重要的位置。STM 的出现以一个空前高的分辨率为我们揭示了一个直观可见的原子、分子世界。而现在 STM 不仅是一种观测的手段,同时成了单个原子控制技术的工具。

有序化的分子组合体具有特定的功能。这些功能可通过宏观上的光、电、磁、热,化学和生物效应以及分子趋向、排列和分子间的耦合等来表征。利用 STM 等手段进行结构的直接检测外,电或光的方法,特别是利用短时分辨 ($<10^{-12}$ — 10^{-15} s) 的光谱手段研究快速光电响应过程中的各种机理,利用微弱信号检测手段来测定 $<10^{-13}$ A 光电流,来研究分子组合体的物理化学性能表征也是一个重要的研究方向。

在对超微粒子薄膜形成过程中,进行各种物理化学表征的在位测量尤其受到各国科学家的重视。

3 国内研究现状和发展方向

国际上纳米技术的出现和快速的发展,一开始就受到我国科学家的关注,我国在与纳米技术相关的科学技术上也已有很好的基础。早在 30 年前,中国科学院化学研究所等单位,已经开始了有机半导体方面的工作,1977 年化学研究所正式成立有机固体研究室,对有机半导体、有机导体、导体高分子和器件进行了深入研究;嗣后,应用化学研究所在王佛松领导下,也开展了导体高分子的工作。十几年来,取得了一批国际公认的研究成果。80 年代初,我国感光化学所等单位,就开展了 LB 膜的研究工作。这些工作为纳米技术的研究打下了一定的技术基础。1983 年开始,东南大学在韦钰领导下,开始跟踪国际上分子电子学的发展动向,1985 年在东南大学建立了分子电子学实验室。在国家自然科学基金委员会支持下,东南大学、吉林大学、中国科学院真空物理实验室、感光化学研究所、化学研究所等单位开始了有关分子电子学的预研工作和 LB 膜的研究工作。1977 年,中国科学院组织感光化学研究所、化学研究所、上海有机化学研究所、长春应用化学研究所等单位开展了“分子器件基本问题”的院“七五”重大项目。经过这些准备,国内已经形成一支有一定实力的、从有机分子、生物分子材料,制膜技术,微细观测技术,分子组装技术到分子电子学基础理论研究的队伍。

1989 年,在韦钰教授的主持下,联合中国科学院真空物理实验室、生物物理研究所、感光化学研究所、化学研究所、半导体研究所,吉林大学、清华大学等单位,开始实施“分子器件基础研究”国家自然科学基金重大项目。该重大项目经四年的研究,在分子器件原型的理论和基本分析方法、有机与生物功能分子材料的合成技术、LB 膜诱导液晶分子的定向排列以及分子器件的组装技术等方面都取得了世界先进水平的成果^[6-15];与世界各先进国家都建立了合作关系;韦钰当选为国际分子电子学和生物计算机协会常务理事。我国的分子器件的基础研究工作,已被国际同行视为该领域的一支重要的有影响的研究力量。

1991 年由复旦大学和中国科学院真空物理实验室联合实施了“信息薄膜微观结构实时分析的理论 and 处理方法的研究”的国家自然科学基金重点项目,通过两年的研究工作取得了重大的成果:中国科学院真空物理实验室庞世瑾教授领导下的实验小组用微波等离

子体化学气相沉积方法制备用于 STM 的金刚石针尖,这一方法是国际上的首创。用该项技术现已制得了具有高硬度和高稳定度的金刚石针尖,它既用来获得高分辨率(原子级)的 STM 图象,又用来进行纳米级表面加工和平面修饰。这种金刚石针尖目前已应用于各种金属膜、单晶和多晶表面的机械抛光(纳米级),取得了突破性的进展。特别是他们研究了一种新的表面原子操纵方法,成功地在室温条件下,在硅单晶原子排列的表面上直接提走硅原子形成平均宽度为 2 nm (3—4 个硅原子)的线条。从 STM 获得的照片上可以清晰地看到用这些线条形成的字体“100”的字样和硅原子晶格排列整齐的背景。这是迄今为止世界上在硅表面上写出的最小字体。不仅如此,他们还可以在硅表面上沿一直线方向取出原子后再将这些原子堆成另一直线,实现了可提、可植一条线硅原子的技术。他们还首先实现了在硅表面上原子沿晶格排列的方向整齐地移走相同的原子形成一条直线,开拓了他们称之为“有序移植”的领域。这三个方面的突破是我国科学家在原子操作和加工这一被公认为 21 世纪高技术领域取得的重大进展,引起国内外科技界的高度评价和普遍关注^[15]-20]。

我们认为纳米技术是一项有重大战略意义的基础研究工作。在八五所取得的成绩的基础上,九五期间应继续并进一步加强对这一领域的支持。纳米技术是一个多层次、多学科的综合性的研究领域。从学科领域来说,在纳米技术这一总的范畴下,既有主要属于化学和材料科学的有机和无机纳米级超微粒子的制造技术,有属于物理学科的研究纳米粒子的物理特性的介观物理的研究,有属于真空和表面物理的信息薄膜的制造、检测和分析,有与生物技术密切相关的生物分子的成膜、组装和活性的研究,还有属于微电子技术的纳米级的刻蚀,当然更有属于电子学领域的器件模型和系统设计等方面的研究工作。从应用前景来说,也有各种不同的层次:如超微粒子在材料科学方面的应用已不仅是具有应用前景的问题,而是已经有了重大的现实的应用价值;用超微粒子的信息薄膜制造高密度的光或电的存储或快速的处理也接近实际应用;而用 STM 进行纳米级的刻蚀技术方面,在 256 Mbit 的动态随机存取存储器在实验室研制成功后,世界各先进国家正在全力以赴实现商品化;当然还有像通过有机分子或生物分子的自组装以实现模拟人脑的智能计算机以及通过单个原子的控制技术来制造新的基于单电子作用的功能材料等仍是有巨大的科学意义和潜在应用价值的基础研究。基于纳米技术的这一特点,国家对这一领域的研究工作的支持,也应该是多层次、多方面的。对于已有现实应用价值,并趋向商品化的一些领域,不能限于基础和应用基础研究方面的支持,而应同时进行更高强度的高技术跟踪的支持,以便尽快在我国设立相应的工程技术中心,培养科研和技术骨干队伍,建立技术基础为参与国际上的竞争准备条件;在基础和应用基础研究方面,应该继续设立重大项目,以促进各交叉学科间的相互配合和支撑,共同解决一些综合性的重大的科学技术关键问题;但也不应囿于一个重大项目,而还应该有不同的学科,不同层次的支持,以对各个相对独立的科技问题进行深入的研究。

致谢 本文的主要资料来源于中国科学院王佛松副院长和国家教委韦钰副主任为国家自然科学基金委员会信息科学部所写的材料,他们并在百忙中对本文进行了审阅,在此表示衷心的感谢。此外本文还引用了吉林大学沈家聪院士、李铁津教授,中国科学院真空物

理实验室庞世瑾研究员,清华大学陈颀延教授、张礼教授的材料,在此一并表示感谢。

参 考 文 献

- [1] "RESEACH, SEVICE, FACILITES", National Institute of Standards & Technology (NIST), U. S. A. 1992, 47.
- [2] Becker R S, *et al.* Nature, 1987, 325:419-421.
- [3] Lyo I W, Avouris P. Science, 1991, 23:173.
- [4] Carter F L. Molecular Electronic Devices, New York & Bassel: Marcet Dekker, Inc., 1982.
- [5] Adey W R, Lawrence A F. Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems, New York and London: Plenum Press, 1984.
- [6] 韦钰,方际宇. Mol. Cryst. Liq. Cryst, 1992, 210: 4963-4965.
- [7] 方际宇,陆祖宏,闵光伟,等. Phys., Rev. A, 1992, 46(6):4963-4965.
- [8] 方际宇,陆祖宏,王 林,等. Phys., Lett. A, 1992, 166: 373-376.
- [9] 游效曾,巢启荣,生龙根. 化学通报, 1989,(11): 7.
- [10] 李村,彭 新,巢启荣,等. Synthesis and Reactivity in Inorganic & Metal-Organic Chemistry, 1990, 20(9):1231.
- [11] 胡坤生,王敖金,谈曼其,等. 科学通报, 1990, 15(36): 1182.
- [12] Keming Chen, Guohua Li, Huiyun Lu, *et al.* Influence of Total Hydrogen Content in Silicon Nitride Sensitive Film on Performances of ISFET. Senair and ActusItors B. 1992. 1(12):23-27
- [13] Jiang L, Hoening D, Moebius D. Chinese Chemical Letters, 1992. 3(3):219-222.
- [14] 王少鹏,隋森芳. 生物物理学报, 1991, 3(7): 328.
- [15] Jun Guo, Yu Xu, Daoben Zhu, *et al.* Chemical Physics Letters, 1992, 5/6(195):625.
- [16] Liu N, Ma Z, Chu X, *et al.* Diamond Tips and Their Applications, Received by STM'93, International Conference on Scanning Tunneling Microscopy, Aug. 3-13, 1993, Beijing China.
- [17] Xing Chu, Zili Ma, Ning Liu, *et al.* Appl. Phys. Lett., 1993, 25(63):3446.
- [18] Zhipeng Chang, Zili Ma, Jian Shun, Xing Chu, *et al.* Applid Surface Science, 1993, (70/71): 407-412.
- [19] Zili Ma, Qianjun Gu, Ning Liu, *et al.* Nanometer Scale Directly Written on (111) 7 × 7 Suface Using STM. Reported in the First Asian Workshop on Scanning Tunneling Microscopy, Japan: 1994.
- [20] Ning Liu, Qianjun Gu, Xiang Ge, *et al.* Observation of secer types of domain boundaries on Si(111) 7 × 7 surface by STM. Reported in the first Asian Workshop on Scanning Tunneling Microscopy, Japan: 1994.

NANOTECHNOLOGY—AN ESSENTIAL TECHNOLOGY IN THE 21-TH CENTURY

Zhang Zhijian

(Department of Injormation, NSFC, Beijing 100083)

Abstract The international trends of the development in the nanotechnology field is introduced. On the basis of the research works of a major project and a key project supported by the NSFC during the period of 1990—1995, the recent development on the field of nanotechnology is described briefly, especially at the outstanding work on single-atom-operation by the Open Laboratory of Vacuum Physics, Academia Sinica.

Key words Nanometer technology, Biomolecular electronics, Single atom control technology