[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01B 13/00
H01L 21/60 H01L 51/40

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 02110773.4

[43]公开日 2002年8月14日

[11]公开号 CN 1363936A

[22]申请日 2002.2.5 [21]申请号 02110773.4

[71]申请人 复旦大学
地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号
[72]发明人 徐 伟 华中一

[74]专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司
代理人 陆 飞

权利要求书1页 说明书4页 附图页数3页

[54]发明名称 采用电诱导生长技术制作有机导线的方法

[57]摘要

本发明属于微电子学技术领域和有机集成电路技术领域,具体涉及一种用电诱导生 长技术和探针牵引技术来制作有机导线的方法。工作基质采用有机电双稳材料,或者采 用能够聚合成导电聚合物的有机单体和分子材料。利用探针顶端的强电场和通过的电流 诱导有机薄膜从绝缘体转变成导体,并通过牵引探针在水平方向移动来实现有机导线的 生长。本发明能够解决导线的连续性问题,还可以实时地测量导线的电特性。使用本发 明可以制作多种尺度的有机导线和导电图形,其中纳米尺度的有机导线可作为分子电子 器件和有机集成电路中的导电连线和布线,有重要的应用价值。

ISSN1008-4274

02.02.09

权 利 要 求 书

1、一种高可靠性有机导线的制作方法，采用电诱导技术和探针牵引技术来诱导有机导线的生长，其特征在于以有机薄膜为工作基质，有机薄膜的基底采用电绝缘的平整基板，基板上设有辅助电极，辅助电极和薄膜上方的探针分别同外电源连接；将探针和有机薄膜调到适当的距离，利用探针顶端附近的强电场和流过的电流来诱导有机薄膜从绝缘体转变成导体，通过移动探针来诱导有机导线的生长。

2、根据权利要求 1 所述有机导线的制作方法，其特征在于有机薄膜厚度小于 100 纳米。

3、根据权利要求 1 所述有机导线的制作方法，其特征在于有机薄膜为单分子层或几个分子。

4、根据权利要求 1 所述有机导线的制作方法，其特征在于探针和有机薄膜的距离可采用处于 STM 工作时的隧道距离，或者采用 AFM 工作时的距离，探针和电极之间的外加电压小于 20 伏。

5、根据权利要求 1～4 之一所述的有机导线的制作方法，其特征在于有机薄膜材料采用电双稳材料，这种电双稳材料在电场和电流的作用下能够从绝缘态转变成导电态，包括单一有机电双稳分子、电双稳有机络合物、电双稳大分子。

6、根据权利要求 1～4 之一所述的有机导线的制作方法，其特征在于有机薄膜材料采用能够聚合成导电聚合物的有机单体分子，具体为苯胺、噻吩、吡咯、乙炔类单体、二乙炔类单体以及它们的衍生物之一种。

7、根据权利要求 1 所述的有机导线的制作方法，其特征在于通过测量电路中的隧道电流实时地监测有机导线的连续性，还可以直接测量有机导线的导电能力和电特性数据。

8、根据权利要求 1 所述的有机导线的制作方法，其特征在于通过同时驱动多个探针来制作多根有机导线，提高导线的制作速度。

02.02.09

说　明　书

采用电诱导生长技术制作有机导线的方法

技术领域：

本发明属于微电子学技术领域和有机集成电路技术领域，具体涉及一种用电诱导生长技术和探针牵引技术来制作有机导线的方法。

技术背景：

分子电子器件和全有机集成电路的发展需要有与之相适应的有机导电布线（Conducting Interconnects）用于连接各个功能元器件。国际上已用印刷技术研制出有机导线，并研制了可编程编码的发生器[1]，但是要提高集成度还有许多工作要做。（[1] C. J. Drury, et al.. Low-cost All-polymer Integrated Circuits. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73(1):108-110）

自从扫描隧道显微镜（STM）发明以后，STM 已被广泛用于表面成像和表面加工，包括信息存贮[2]和表面聚合[3]等。STM 技术还可以用于研制有机导线，比如把有机电双稳薄膜从绝缘态转变成导电态来制作纳米导线[4]，或者诱导二乙炔衍生物聚合来制作共轭聚合物纳米线[5]。但是，利用 STM 电场来制作有机导线还有一些实际问题亟待解决，比如用电场诱导电双稳材料转变成导电态，看起来连续的导线实际上会有不明显的断点存在，不能保证导线都连续。此外，用 STM 技术制作纳米聚合物导线，通常需要一个导电基底，制得的有机导线很容易和基底连通，导线的长度也受到限制。这说明目前的导线制作方法存在局限性，还需要在加工方法和制作技术方面取得进一步的发展。（[2] K. Takimoto, *et al.*. Switching and Memory Phenomena in Langmuir-Biodgett Films with Scanning Tunneling Microscope. *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, **61**(25): 3032-3034；[3]华中一，徐伟，*发明专利*：ZL95111660.6；[4]华中一，*发明专利*：ZL96116467.0； [5] Y. Okawa, M. Aono, Nanoscale control of chain polymerization, *Nature*, **2001**, 409: 683.）

有机导线主要是用来传导电流的，能否有效地传输电流是有机导线性能好坏的主要标志。1999 年，Kumai 等人还发现电流可以诱导有机络合物从绝缘态转变成金属态（即导电态）[6]。这种用电流诱导的方法还可以进一步发展成一种制作有机导线的方法，并有很高的可靠性。（[6] R. Kumai, et al.. Current-Induced Insulator-Metal Transition and Pattern Formation in an Organic Charge-Transfer Complex. *Science,* **1999**, 284: 1645）

在本发明中，我们将电场诱导方法和电流诱导方法综合起来使用，发展成一种电诱导

生长方法。采用电绝缘的平整基板作为基底，在绝缘的基板上制作有机薄膜，采用电诱导技术（包括电场诱导和电流诱导）和探针牵引技术在有机薄膜上生长有机导线。

发明内容：

本发明的目的在于提出制作高可靠性的有机导线，特别是纳米宽度的有机导线的方法。其中的纳米有机导线可用作分子电子器件和有机集成电路中的导电连线或布线，有广泛的应用价值。

本发明提出有机导线的制作方法，基于电诱导生长技术和探针牵引技术。其原理是利用探针顶端的强电场以及通过的电流来诱导有机薄膜从绝缘体转变成导体，电场诱导效应和电流诱导效应同时起作用。作用机制是让有机电双稳材料从绝缘态转变成导电态，或者让有机分子聚合成导电聚合物，这两种转变统称为绝缘体到导体的转变。通过牵引探针在水平方向移动，使更多的绝缘薄膜转变成导电薄膜，并形成线状导体，即有机导线。有机导线随着探针的移动而生长，导线的形状可以是直线、曲线、折线以及各种图形，取决于探针的移动路线。

本发明的具体方法如下：以有机薄膜为工作基质，有机薄膜的基底采用电绝缘的平整基板，基板上设有辅助电极，辅助电极和薄膜上方的探针分别同外电源连接；将探针和有机薄膜调到适当的距离，利用探针顶端附近的强电场和流过的电流来诱导有机薄膜从绝缘体转变成导体，通过移动探针来诱导有机导线的生长。

本发明中，有机薄膜的制作过程见示意图 1。其中，基底采用电绝缘的平整基板，基底上表面的一端制作金属膜做辅助电极，在绝缘基底和辅助电极上面制作有机薄膜。有机薄膜的厚度通常小于 100 纳米，也可以是很薄的薄膜，比如单分子层或几个分子层厚度。薄膜材料采用有机电双稳材料，也可以采用能聚合成导电聚合物的有机单体和有机分子。辅助电极和探针与外加电源的两极连接。

本发明中，制作有机导线的操作步骤如下：将探针置于辅助电极的正上方，见图 2（a）。采用人工或者计算机自动操纵方法，让探针和有机薄膜尽可能靠近，比如隧道距离，见图 2（b）。此时探针和辅助电极之间的强电场和流过的隧道电流使两者之间的有机薄膜转变成导电态。然后，让探针水平移动（或者探针不动，基底移动），这样针尖扫过的区域在外加电场和电流的作用下继续转变成导电态，即诱导导线水平生长，见图 2（c）。生长出来的一段有机导线相当于辅助电极在延伸。继续移动探针，有机导线可以在原有的基础上继续生长，见图 2（d）。这一过程可以继续下去，按照这种方法就可以生长设定长度的有机导线。

本发明提出制作有机导线可以依靠扫描隧道显微镜（STM）技术和原子力显微镜

（AFM）技术进行工作。探针和有机薄膜的距离可以处于 STM 工作时的隧道距离，也可以采用 AFM 工作时的距离。探针和电极之间的外加电压一般不超过 20 伏，通常的工作电压为 0.5～10 伏。此时，可制作纳米宽度的有机导线。

本发明提出的有机导线制作方法还可以实时监测有机导线的连续性和导电能力。在制作有机导线时可以立即知道有机导线是否有间断，比如在移动针尖的过程中，如果在某处检测不到隧道电流，就可以提示此处的有机导线有断点，说明绝缘体到导体的转变不充分或者是由于针尖移动速度过快。解决的办法是让探针退后一段距离再重新制作导线，此时可以注意改变工艺条件，包括改变外加电压值、探针和基底的距离以及探针的移动速度等。在完成有机导线制作后，让探针和有机导线接触，构成电流回路，这样就可以直接测量导线的导电能力以及电特性数据等，见图 3。

本发明提出用于制作有机导线的材料有二种类型。第一类是有机电双稳材料，包括单一有机电双稳分子材料、电双稳络合物材料以及电双稳大分子材料，这类电双稳材料转变成导电态后要求不能返回到绝缘态，即要求绝缘态到导电态的转变是不可逆的。第二类是能够聚合成导电聚合物的有机单体或者有机分子材料，比如乙炔类单体、二乙炔类单体、苯胺、噻吩、吡咯以及它们的衍生物。

本发明还提出在实际制作有机导线时，可以采用多个探针同时进行加工制作，制作方法和工艺与前述相同。通过驱动多个探针，能够同时制作多根有机导线，这样可以节省加工时间。考虑到多根针尖之间的距离较大，制得的有机导线间隔也较大。可以采用下述办法解决：在完成一次制作后，让多探针装置在与导线垂直的方向平移一定距离（距离大小可以根据实际需要设定），再继续加工，通过这种方式可以制作间距很小的平行有机导线簇。图 4 以三个探针为例，来说明这种加工过程。通过驱动三个探针沿水平方向移动，可以同时制作 3 根平行的导线，见图 4（a）；然后，让三探针装置在与导线垂直的方向平移一定距离，再继续加工，又可以制得 3 根导线，总计 6 根平行导线，见图 4（b）；如果三探针装置按折线路径移动，还可以得到 3 根折线形的导线，见图 4（c）。

采用前述方法制得有机导线后，可以根据实际需要，将原先的金属辅助电极除去，也可以继续保留。在本发明中，由于基板是电绝缘的，因此制得的有机导线不会通过基底互相连通。由于采用了电流诱导技术，因此还可以实时地确定有机导线是否连续，有机导线的可靠性好。本发明可以制作多种尺度的有机导线和导电图形，还可以实时地测量它们的电特性数据。其中纳米尺度的有机导线可以作为分子电子器件和有机集成电路中的连线和布线，具有重要应用价值。

附图说明

图 1 为薄膜器件的制作过程和基本结构

图 2 为制作有机导线的工艺流程图

图 3 为有机导线的电特性测量图

图 4 为用三探针装置同时制作有机导线的示意图

图中标号：1 为绝缘基底，2 为有机薄膜，3 为辅助电极，4 为探针，5 为外接电路，6 为有机导线，7 为电流表，8 为串联电阻。

实施方式：

在绝缘的平整基板（比如：云母片和抛光的玻璃片）上表面靠近边缘的区域，用真空热蒸发方法蒸镀一条状的金属膜作为辅助电极，再在基板上面蒸镀有机电双稳薄膜（对于电双稳大分子或者有机单体，可以采用涂布吸附方法成膜）。有机薄膜将金属辅助电极覆盖一部分。将金属电极和探针（比如 STM 的针尖）分别和外加电源的二个电极连接，探针处于金属电极的正上方。然后，将探针与金属辅助电极调到很近的距离，比如隧道距离，此时探针与金属电极之间的有机薄膜转变成导体。保持距离不变，在水平方向上移动基底（相当于探针在有机薄膜表面上移动），这样有机导线就可以在生长出来。

探针材料采用 Pt-Ir 合金丝、钨丝或者碳纳米管之一种；

金属辅助电极采用 Ag、Au、Cu 等之一种；

有机薄膜的材料可以采用以下材料之一种，包括：

（1）电双稳材料（单一有机电双稳分子、电双稳有机络合物、电双稳大分子等），具体可采用：MC-TCNQ、BBDN-TCNQ、PAR、SCN 等。

（2）有机单体分子，比如苯胺、噻吩、吡咯、乙炔类单体、二乙炔类单体以及他们的衍生物。

说 明 书 附 图

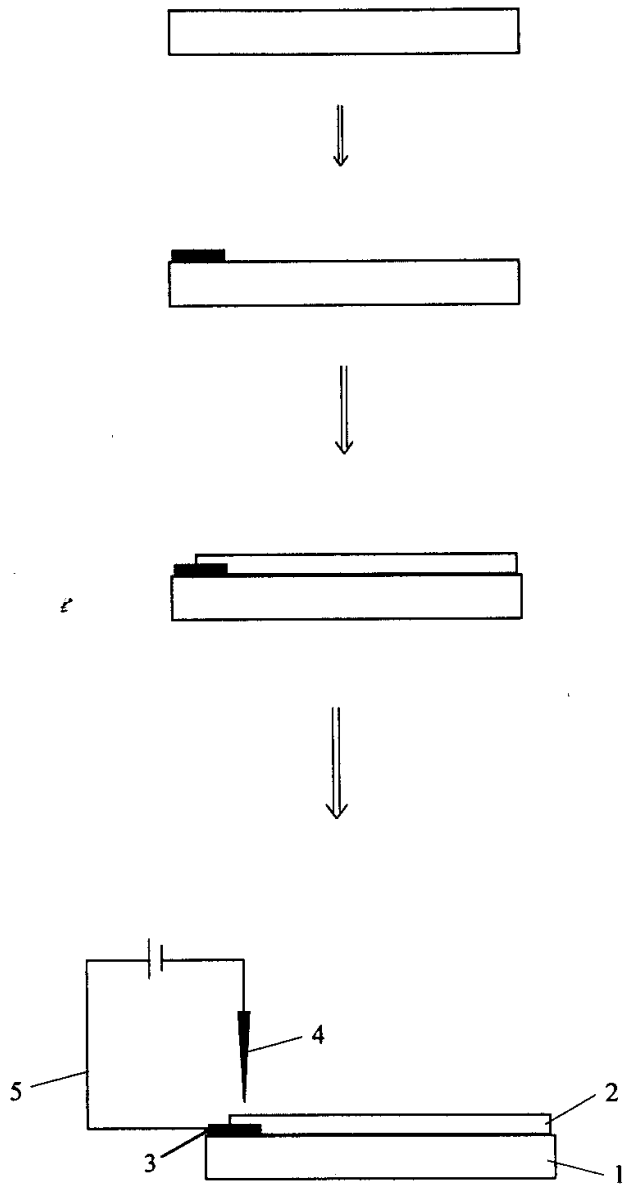


图 1

02.02.09

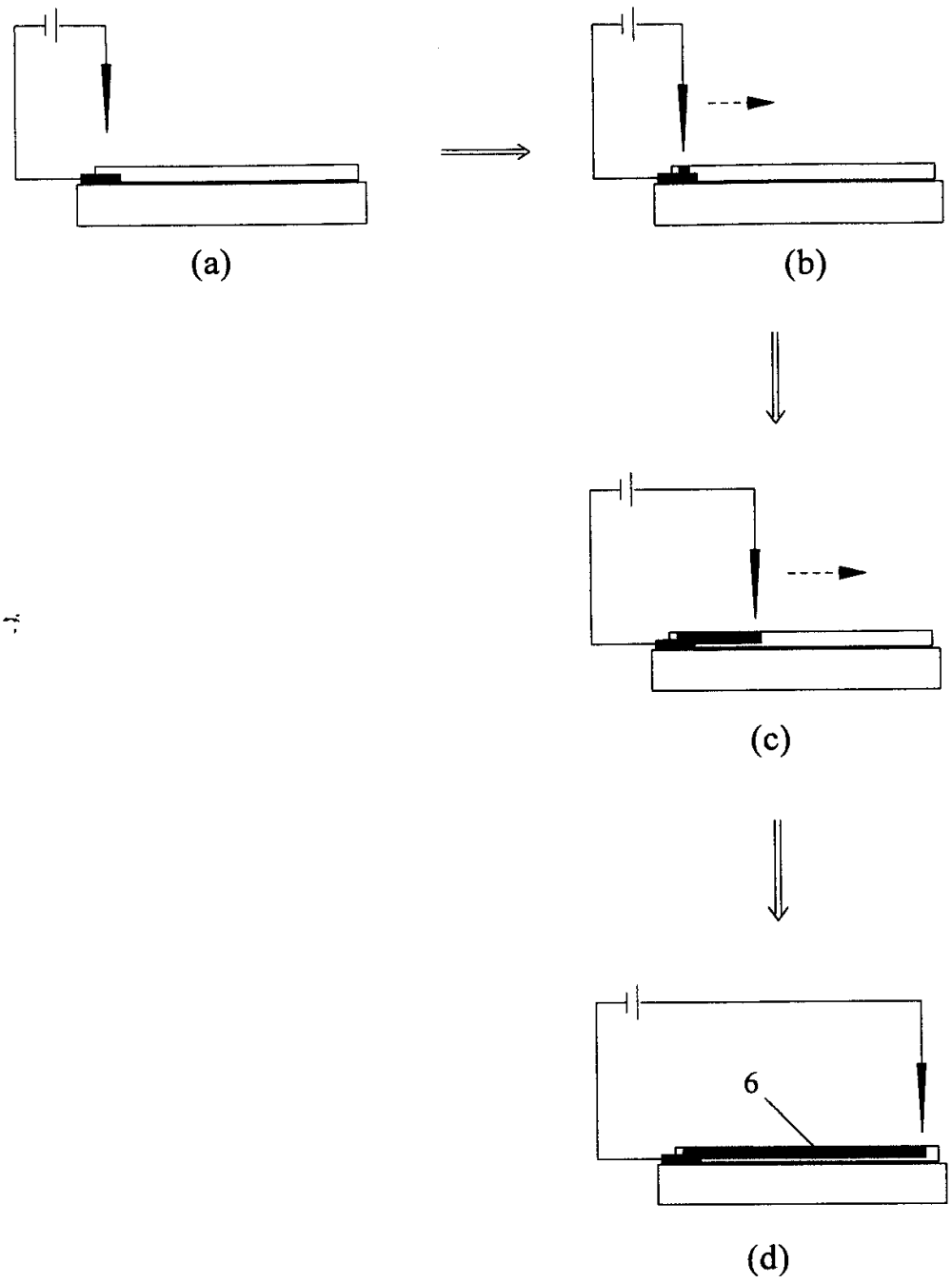


图 2

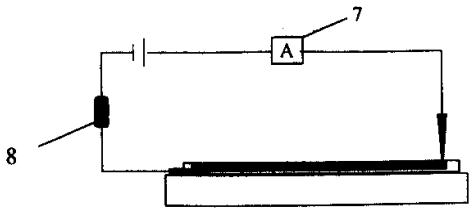


图 3

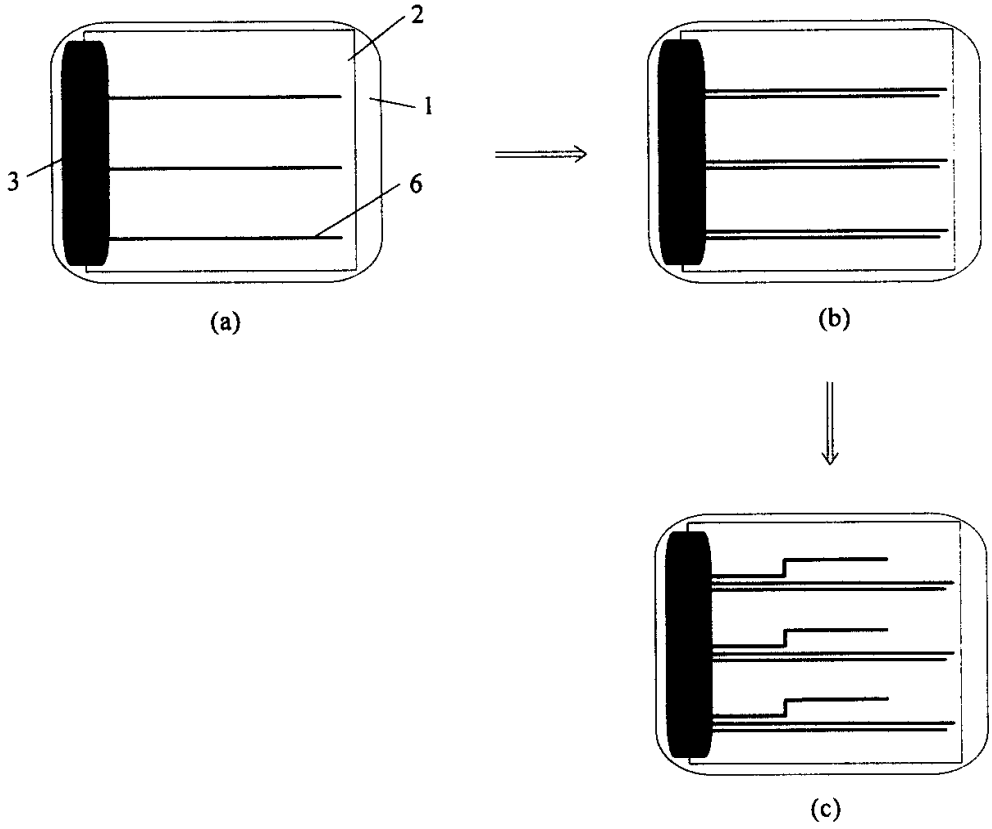


图 4