

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 31/02 (2006.01)
H01B 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680050360.6

[43] 公开日 2009年1月21日

[11] 公开号 CN 101351405A

[22] 申请日 2006.12.5

[21] 申请号 200680050360.6

[30] 优先权

[32] 2006.1.3 [33] US [31] 11/324,441

[86] 国际申请 PCT/EP2006/069341 2006.12.5

[87] 国际公布 WO2007/077078 英 2007.7.12

[85] 进入国家阶段日期 2008.7.3

[71] 申请人 国际商业机器公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 阿利·阿夫扎利 - 阿达卡尼

克里斯琴·克林克 詹姆斯·汉农

费登·埃沃里斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉

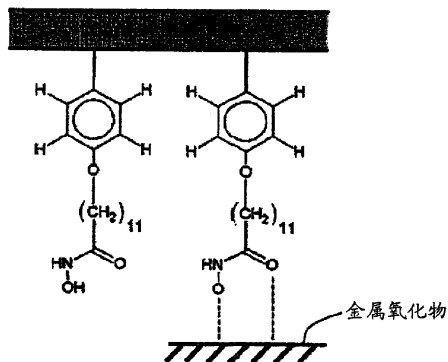
权利要求书4页 说明书14页 附图9页

[54] 发明名称

通过官能化选择性地布置碳纳米管

[57] 摘要

本发明提供一种通过使用官能化的碳纳米管而将碳纳米管选择性地布置在基材表面上的方法，所述官能化的碳纳米管具有以共价键方式结合到这种碳纳米管上的有机化合物。该有机化合物包含至少两种官能团，其中第一官能团能够与碳纳米管形成共价键，且第二官能团能够选择性地结合金属氧化物。这种官能化的碳纳米管与基材表面接触，该基材表面具有含有金属氧化物的至少一部分。该有机化合物的第二官能团选择性地结合到该金属氧化物上，以将该官能化的碳纳米管选择性地布置在包含该金属氧化物的该基材表面的该至少一部分上。



1. 一种在基材表面上选择性地布置碳纳米管的方法，包括：

使碳纳米管与包含至少第一和第二官能团的有机化合物接触以形成官能化的碳纳米管，其中该第一官能团能够与碳纳米管形成共价键，且其中该第二官能团能够选择性地结合到金属氧化物上，该官能化的碳纳米管具有经由该第一官能团以共价键方式结合到其上的所述有机化合物；和

使该官能化的碳纳米管与基材表面接触，且其中该基材表面的至少一部分包含金属氧化物，其中该有机化合物的第二官能团选择性地结合到该金属氧化物上，由此在包含该金属氧化物的该基材表面的该至少一部分上选择性地布置该官能化的碳纳米管。

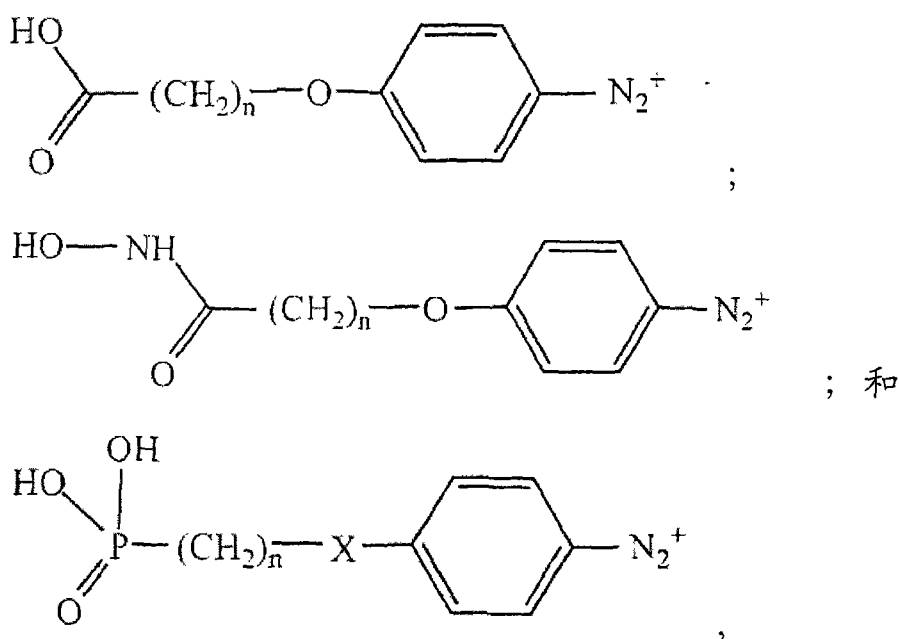
2. 权利要求 1 的方法，其中该第一官能团包含至少一个具有约 1 至约 12 个环的芳族或杂芳族官能部分，该芳族或杂芳族官能部分具有至少一个重氮盐取代基，具有或者没有其它的取代基，其中该第二官能团包含至少一个有机酸官能部分，且其中该第一和第二官能团通过单共价键或含有约 0 至约 20 个碳原子的连接物连接在一起。

3. 权利要求 2 的方法，其中该第一官能团包含芳基重氮盐官能部分或具有至少一个烷基取代基的取代的芳基重氮盐官能部分。

4. 权利要求 2 的方法，其中该至少一个有机酸官能部分选自羧酸、异羟肟酸和膦酸。

5. 权利要求 2 的方法，其中该第一和第二官能团通过选自以下的直链、支化或环状连接物连接在一起：-O-、-S-、-NH-、 C_1 - C_{20} 烷基、卤代或部分卤代的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_1 - C_{20} 烷基硫醇、 C_1 - C_{20} 烷基氨基、 C_1 - C_{20} 环烷基、 C_1 - C_{20} 环烷氧基、 C_1 - C_{20} 链烯基、卤代或部分卤代的 C_1 - C_{20} 链烯基、 C_1 - C_{20} 链烯氧基、 C_1 - C_{20} 链烯基硫醇、 C_1 - C_{20} 链烯基氨基、 C_1 - C_{20} 环烯基、 C_1 - C_{20} 环烯氧基、 C_1 - C_{20} 烷基和 C_1 - C_{20} 烷氧基。

6. 权利要求 1 的方法，其中该有机化合物具有选自以下的化学式：



其中 n 为约 0 至约 20，且其中 X 为单共价键或选自 O、S 和 NH。

7. 权利要求 1 的方法，其中该基材表面的该至少一部分覆盖有包含氧化铝和/或二氧化铪的金属氧化物层，所述金属氧化物层具有约 1 nm 至约 100 nm 的厚度。

8. 权利要求 1 的方法，其中该基材表面包含位置邻近于氧化硅区域或在氧化硅区域之上的图案化的氧化铝和/或二氧化铪区域。

9. 权利要求 1 的方法，其中将该官能化的碳纳米管分散在包含一种或多种含水溶剂或有机溶剂的溶剂体系中以形成分散体，随后使该分散体与该基材表面接触。

10. 权利要求 1 的方法，进一步包括在该基材表面已经与该官能化的碳纳米管接触之后，从该基材表面去除过量的官能化的碳纳米管。

11. 权利要求 10 的方法，其中通过用一种或多种纯净的溶剂洗涤该基材表面，或者通过在一种或多种纯净的溶剂中对所述基材表面进行超声处理，从而去除过量的官能化的碳纳米管。

12. 权利要求 10 的方法，进一步包括在去除所述过量的官能化的碳纳米管之后，对该基材表面进行退火，以去除该有机化合物和形成原始的碳纳米管，该原始的碳纳米管选择性地布置在包含该金属氧化物的该基材表面的该至少一部分上。

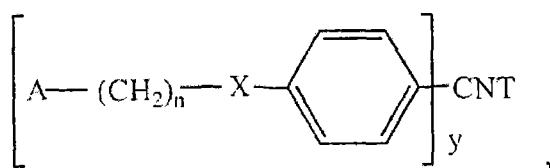
13. 权利要求 12 的方法, 其中在约 450°C 至约 650°C 的退火温度下, 在含有氮气的环境中, 实施该退火约 60 秒至约 120 分钟的时间。

14. 权利要求 12 的方法, 进一步包括在该基材表面上沉积源极和漏极接点, 其中该源极和漏极接点与该原始的碳纳米管接触, 由此形成包含碳纳米管沟道的场效应晶体管(FET)。

15. 权利要求 14 的方法, 其中该源极和漏极接点通过平版印刷方法沉积。

16. 一种包含一种或多种官能化的碳纳米管的组合物, 该官能化的碳纳米管具有以共价键方式结合到其上的有机化合物, 其中所述有机化合物包含至少第一和第二官能团, 其中该第一官能团能够与碳纳米管形成共价键, 且其中该第二官能团能够选择性地结合金属氧化物。

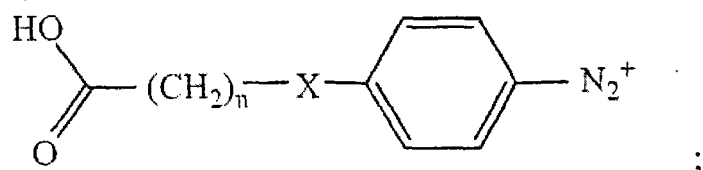
17. 权利要求 16 的组合物, 其中该官能化的碳纳米管具有以下化学式:

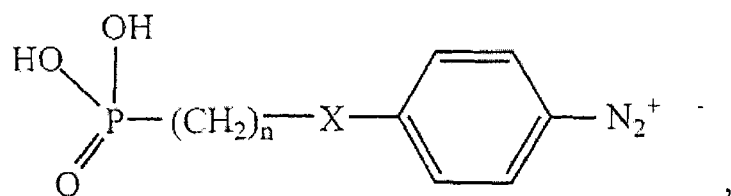
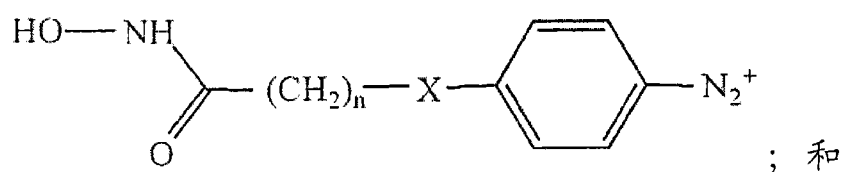


其中 A 为选自 -COOH、-C(O)NHOH 和 -PO(OH)₂ 的有机酸官能部分, 其中 n 为约 0 至约 20, 其中 y ≥ 1, 其中 X 为单共价键或选自 O、S 和 NH, 且其中 CNT 为碳纳米管。

18. 一种有机化合物, 其包含至少第一和第二官能团, 其中该第一官能团能够与碳纳米管形成共价键, 且其中该第二官能团能够选择性地结合金属氧化物。

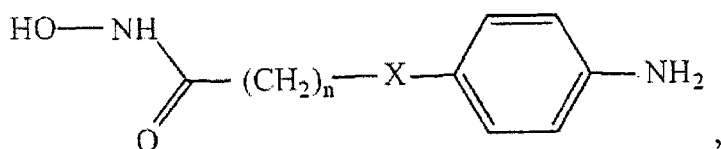
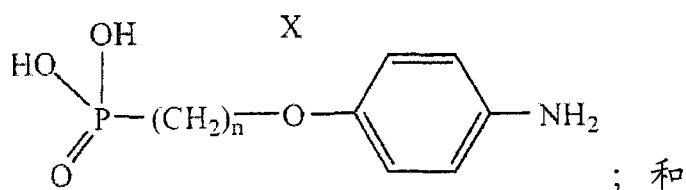
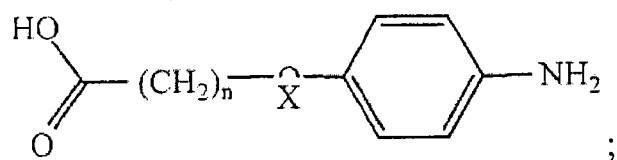
19. 权利要求 18 的有机化合物, 其中所述有机化合物具有选自以下的化学式:





其中 n 为约 0 至约 20, 且其中 X 为单共价键或选自 O、S 和 NH。

20. 一种有机前体化合物, 其具有选自以下的化学式:



其中 n 为约 0 至约 20, 且其中 X 为单共价键或选自 O、S 和 NH。

通过官能化选择性地布置碳纳米管

技术领域

本发明总体上涉及在特定表面上选择性地布置碳纳米管。更具体地，本发明提供一种方法，该方法使用能够选择性地结合到包含金属氧化物的表面上的官能化的碳纳米管。本发明还涉及含有这样的官能化的碳纳米管的组合物、以及可用于形成这样的官能化的碳纳米管的材料。

背景技术

在分子电子学领域中，几乎没有材料显示出像碳纳米管那样的前景，所述碳纳米管包括直径为几埃的中空石墨圆柱体。碳纳米管具有优异的电学性能，这使得它们在纳米技术中的应用中引人注目。

尤其是半导体碳纳米管，由于它们在电子装置如二极管和晶体管中有前景的性能，它们已经受到关注。例如，半导体碳纳米管可以用作场效应晶体管(FET)中的沟道。因此，半导体碳纳米管被认为是用于制造纳米尺度的半导体电路的最有前景的候选材料之一。

制造碳纳米管 FET 的最常用的现有技术方法以由液态悬浮液在氧化物薄膜上沉积碳纳米管开始。然后以平版印刷方式(lithographically)在纳米管上形成源极和漏极接点(source and drain contact)以形成 FET 装置。

示例性的现有技术碳纳米管 FET 装置 10 在图 1 中说明性地示出。具体地，本体 Si 基材 12 用作背栅(back gate)。其上沉积了碳纳米管 18 的用作栅极介电体氧化物薄膜 14。在碳纳米管 18 的两个末端，在栅极介电体 14 之上形成源极和漏极接点 16a 和 16b。以这种方式，碳纳米管 18 接通源极和漏极接点 16a 和 16b，因此它可以在 FET 装置 10 中起到沟道的作用。

在氧化物表面上沉积碳纳米管，随后以平版印刷方式将源极和漏极接点图案化，已经在现有技术中成功地用于构造单碳纳米管 FET。然而，由纳米管制造集成电路要求在表面上(例如跨越源极和漏极接点)精确地布置和排列大量的碳纳米管。E.Valentin 等人的“High-density selective placement methods for carbon nanotubes”，Microelectronic Engineering, 61-62 (2002), 第 491-496

页，公开了一种方法，其中使用氨基丙基三乙氧基硅烷(APTS)改进碳纳米管在 SiO_2 表面上的粘附力。在该现有技术中，采用 APTS 在 SiO_2 上形成硅烷化的表面，该表面随后用于选择性地布置碳纳米管。

如本领域技术人员已知的， SiO_2 和其它非金属氧化物是在与水结合时形成酸的酸性氧化物。已知这样的氧化物具有低的等电位点。术语“等电位点”在本申请中始终用来表示氧化物分子上的净电荷为零时的 pH。

在 E.Valentin 等人的文章中所公开的现有技术方法的缺点是三烷氧基硅烷在溶液中发生聚合，并且自组装必须在排除水的受控条件下进行。另外，在接触印刷中不能使用常规的聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)印模来印刷 APTS，因为用于 APTS 的溶剂可能溶胀和破坏这样的印模。

鉴于上述内容，存在对这样的方法的持续需求，在该方法中，可以将碳纳米管选择性地布置在基材表面上，同时避免其中采用 APTS 的上述现有技术布置方法的缺点。

发明内容

本发明提供一种方法，其中可以将碳纳米管选择性地布置在预定的基材表面上，同时避免与现有技术基于 APTS 布置方法有关的问题。具体地，本发明提供一种方法，其中将能够选择性地结合到金属氧化物上的官能化的碳纳米管用于在包含金属氧化物的预定基材表面上选择性地布置碳纳米管。本发明的方法不包括如在上述现有技术方法中的情况那样，形成用于布置碳纳米管的硅烷化的表面。作为替代，使用双官能有机化合物用于形成官能化的碳纳米管，随后在金属氧化物表面上选择性地布置该官能化的碳纳米管。

本发明的一个方面涉及一种在基材表面上选择性地布置碳纳米管的方法，包括：

使碳纳米管与包含至少第一和第二官能团的有机化合物接触以形成官能化的碳纳米管，其中该第一官能团能够与碳纳米管形成共价键，且其中该第二官能团能够选择性地结合到金属氧化物上，该官能化的碳纳米管具有经由该第一官能团以共价键方式结合到其上的该有机化合物；和

使该官能化的碳纳米管与基材表面接触，其中该基材表面的至少一部分包含金属氧化物，且其中该有机化合物的第二官能团选择性地结合到该金属氧化物上，由此在包含该金属氧化物的该基材表面的该至少一部分上选择性

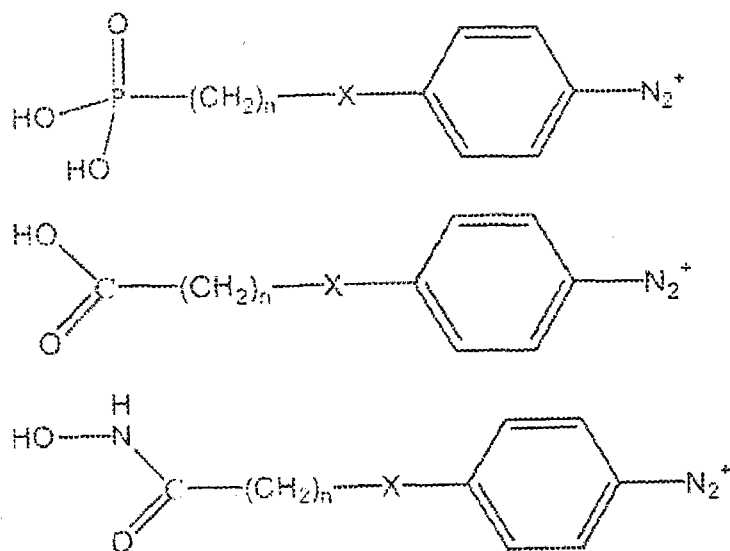
地布置该官能化的碳纳米管。

优选地，该有机化合物的第一官能团包含至少一个具有约 1 至约 12 个环且带有至少一个重氮($-N_2^+$)盐取代基的芳族或杂芳族官能部分。更优选地，该有机化合物的第一官能团含有苯重氮盐官能部分。

第二官能团优选包含至少一个可选择性地结合到金属氧化物上的有机酸官能部分。更优选地，有机酸官能部分选自羧酸、异羟肟酸和膦酸，最优选地，有机酸官能部分为 $-COOH$ 、 $-C(O)NHOH$ 或 $-PO(OH)_2$ 。

该有机化合物的第一和第二官能团可以任何合适的方式连接在一起。例如，这样的官能团可以经由单共价键连接在一起。在另一个实例中，这样的官能团可通过具有约 0 至约 20 个碳原子的连接物(linker)连接在一起。这样的连接物可具有任何合适的构型，例如，直链、支化或环状的。优选地，但并非必须地，第一和第二官能团由选自以下的连接物连接在一起： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 C_1-C_{20} 烷基、卤代或部分卤代的 C_1-C_{20} 烷基、 C_1-C_{20} 烷氧基、 C_1-C_{20} 烷基硫醇、 C_1-C_{20} 烷基氨基、 C_1-C_{20} 环烷基、 C_1-C_{20} 环烷氧基、 C_1-C_{20} 链烯基、卤代或部分卤代的 C_1-C_{20} 链烯基、 C_1-C_{20} 链烯氧基、 C_1-C_{20} 链烯基硫醇、 C_1-C_{20} 链烯基氨基、 C_1-C_{20} 环烯基、 C_1-C_{20} 环烯氧基、 C_1-C_{20} 烷基和 C_1-C_{20} 烷氧基。

在本发明的几种特别优选的实施方案中，用于形成官能化的碳纳米管的有机化合物选自：



其中 n 为约 0 至约 20，且其中 X 为单键或选自 O 、 S 和 NH 。

在本发明中使用的基材表面优选包含覆盖有含有氧化铝和/或二氧化钛的金属氧化物层的至少一部分，所述金属氧化物层具有约 1 nm 至约 100 nm

的厚度。具体地，基材表面可以包含位置邻近于 SiO₂ 区域或在该 SiO₂ 区域之上的未图案化的金属氧化物层或图案化的金属氧化物区域。

优选将本发明的官能化的碳纳米管分散在包括一种或多种含水溶剂或有机溶剂的溶剂体系中以首先形成分散体，然后使该分散剂与基材表面以任何合适的方式接触，以使官能化的碳纳米管与基材表面上的金属氧化物之间进行结合。

随后，可以通过任何合适的方法从基材表面去除未结合到金属氧化物上的过量的官能化的碳纳米管。例如，基材表面可以用一种或多种纯净的(clean)溶剂洗涤，或在一种或多种纯净的溶剂中进行超声处理(sonicate)。本文所使用的术语“纯净的”表示一种或多种基本上不含官能化的碳纳米管的溶剂。

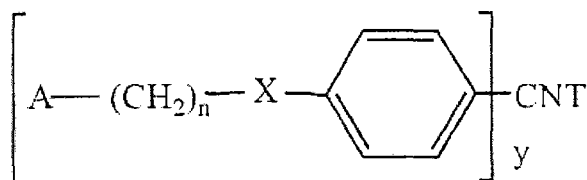
由于官能化的碳纳米管具有显著不同于原始的(pristine)碳纳米管的电学和物理性质，因此优选在将这样的碳纳米管用于形成纳米尺度的电子装置之前，实施额外的加工步骤以将选择性布置的碳纳米管“去官能化”并恢复它们的优良的电学和物理性质。

具体地，将基材表面在升高的温度下退火达适当的时间，以从官能化的碳纳米管去除有机化合物和形成原始的(即纯净的)碳纳米管。将如此形成的原始的碳纳米管选择性地布置在几乎没有或没有有机污染的含有金属氧化物的基材表面的至少一部分上。在例如含氮气的环境中进行退火，退火温度可以为约 450°C 至约 650°C。更优选地，退火温度为约 500°C 至约 600°C。退火可以实施约 60 秒至约 120 分钟，更优选约 120 秒至约 60 分钟。

在形成原始的碳纳米管之后，源极和漏极接点可以通过公知的方法容易地沉积在基材表面之上，以形成包含碳纳米管作为沟道的场效应晶体管。在本发明的特定实施方案中，源极和漏极接点通过平版印刷技术沉积。

在另一个方面，本发明涉及一种包含一种或多种官能化的碳纳米管的组合物。本发明的每种官能化的碳纳米管均具有以共价键方式结合到其上的有机化合物，其中有机化合物包含至少第一和第二官能团，其中第一官能团能够与碳纳米管形成共价键，且其中第二官能团能够选择性地结合金属氧化物。

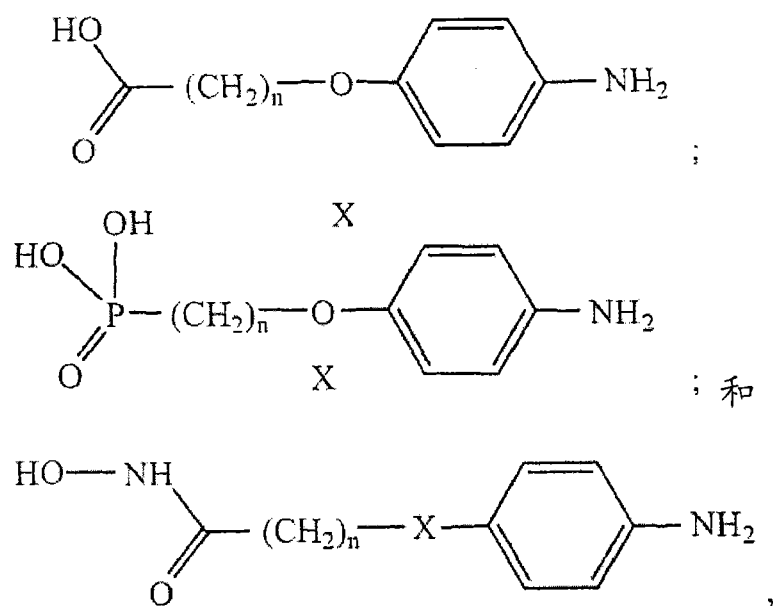
优选地，但并非必须地，官能化的碳纳米管具有以下化学式：



其中 A 为选自 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$ 和 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 的有机酸官能部分，其中 n 为约 0 至约 20，其中 $y \geq 1$ ，其中 X 为单键或选自 O、S 和 NH，且其中 CNT 为碳纳米管。

在进一步的方面，本发明涉及一种有机化合物，其包含至少第一和第二官能团，其中第一官能团能够与碳纳米管形成共价键，且其中第二官能团能够选择性地结合金属氧化物。

在更进一步的方面，本发明涉及一种具有选自以下的化学式的有机前体化合物：



其中 n 为约 0 至约 20，且其中 X 为单键或选自 O、S 和 NH。

这样的有机前体化合物可用于形成如上所述的有机化合物，其进而可以用来形成官能化的碳纳米管。

从随后的公开内容和所附权利要求，本发明的其它方面、特征和优点将更加全面地显现。

附图说明

图 1 为示例性的现有技术背栅场效应晶体管(FET)的横截面图。

图 2 显示根据本发明的一个实施方案的碳纳米管，其具有以共价键方式

结合到其上的 11-苯氧基-1-十一烷基异羟肟酸。

图 3 显示图 2 的官能化的碳纳米管选择性地结合到含有金属氧化物的基材表面上。

图 4(A)为显示选择性地结合到基材表面上的图案化的 Al_2O_3 区域的官能化的碳纳米管的扫描电子显微镜(SEM)照片。

图 4(B)为显示不仅选择性地结合到基材表面上的 Al_2O_3 薄条上,而且与该基材表面上的 Al_2O_3 薄条排成直线的官能化的碳纳米管的 SEM 照片。

图 5(A)为显示完整的官能化的碳纳米管的透射电子显微镜(TEM)照片。

图 5(B)为显示退火之后的官能化的碳纳米管的 TEM 照片。

图 6 显示在退火之前和之后的官能化的碳纳米管的吸收光谱。

图 7(A)-7(E)显示根据本发明的一个实施方案,通过使用官能化的碳纳米管形成具有碳纳米管沟道的 FET 的示例性加工步骤。

图 8 显示含有碳纳米管沟道和 Pd 引线(lead)的 FET 的 SEM 照片。

图 9 说明制备含有异羟肟酸部分和重氮部分的双官能有机化合物的合成方案。

图 10 显示制备含有膦酸部分和重氮部分的双官能有机化合物的合成方案。

具体实施方式

在以下说明书中描述许多具体的细节,例如特定的结构、组分、材料、尺寸、加工步骤和技术,以提供对本发明的彻底理解。然而,本领域普通技术人员应理解,本发明可以在没有这些细节的基础上实施。在其它情况中,并未详细描述公知的结构或加工步骤,以避免使本发明模糊不清。

应理解,当某元件例如层、区域或基材被称为“在”另一元件“上”或“之上”时,其可以直接在所述另一元件上或者也可以存在中间元件。相反,当某元件被称为“直接在”另一元件“上”或“直接在”另一元件“之上”时,则不存在中间元件。还应理解,当某元件被称为与另一元件“连接”或“结合”时,其可以直接与所述另一元件连接或结合,或者可以存在中间元件。相反,当某元件被称为与另一元件“直接连接”或“直接结合”时,则不存在中间元件。

本发明提供一种基于碳纳米管(CNT)的官能化,而不是基于对基材表面

的改性，而用于选择性地布置碳纳米管的方法。

贯穿本申请使用的术语“碳纳米管”包括一维纳米材料，其空腔具有纳米尺度的直径和长得多的长度。换言之，该碳纳米管具有高的长径比，并且对于这些体系，量子效应变得重要。可以用于本发明的纳米管为单壁或多壁纳米材料，其通常具有典型地为约 0.8 nm 至约 30 nm，更典型地为约 1.0 nm 至约 2.5 nm 的外径，以及典型地为约 5 nm 至约 100 μm ，更典型地为约 10 nm 至约 10 μm 的长度。除了具有外径之外，可以用于本发明的纳米管还具有通常为约 0.8 nm 至约 15 nm，更非常典型地为约 0.8 nm 至约 2.5 nm 的内径。可用于本发明中的纳米管的进一步特征在于具有高的长径比，通常为大约 5 或更大，典型的为约 5 至约 5000。

形成的纳米管包括具有卷起的六方晶格结构的基于 C 的纳米材料。

使用本领域技术人员公知的技术制造用于本发明的碳纳米管。例如，碳纳米管可以通过激光烧蚀、各种有机材料(例如一氧化碳、甲烷和乙醇)的化学气相沉积(CVD)、以及放电而形成。

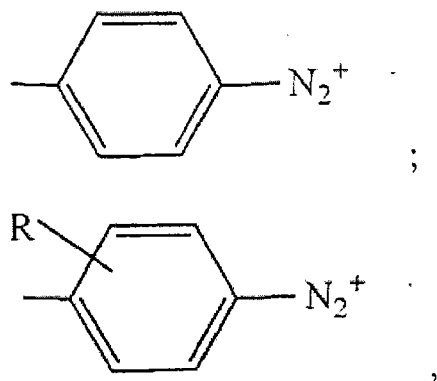
本发明的一个实施方案包括通过使用已经由本发明的发明人设计并合成的一组新的双官能有机化合物形成官能化的碳纳米管。具体地，这样的有机化合物中的每一种均含有至少两种官能团，其中第一官能团可以与碳纳米管形成共价键，且第二官能团可以选择性地结合到金属氧化物而非氧化硅上。经由其第一官能团以共价键方式结合到碳纳米管上之后，这样的双官能有机化合物用它们与金属氧化物结合的第二官能团有效地使这种碳纳米管官能化。因此，如此官能化的碳纳米管可以(经由有机化合物的第二官能团)选择性地结合到含有金属氧化物的基材表面上，而非结合到含有氧化硅的基材表面上。然后可以从基材表面去除未与金属氧化物形成选择性的键的过量的碳纳米管。

本发明的有机化合物的第一官能团可以包含具有至少一个重氮盐取代基的芳族或杂芳族官能部分，具有或者没有额外的取代基。第一官能团的芳族或杂芳族环可以借助于至少一个重氮盐取代基与碳纳米管形成碳-碳单键，由此以共价键方式将这种有机化合物结合到碳纳米管上。

优选地，芳族或杂芳族官能部分具有约 1 至约 12 个环。杂芳族官能部分可以包括以下杂原子之一：氮、硫、氧、或其组合。芳族或杂芳族官能部分含有重氮盐取代基($-\text{N}_2^+$)，其可以与碳纳米管反应以促进碳纳米管与芳族

或杂芳族环之间形成碳-碳单键。

更优选地，第一官能团可以包含芳基重氮官能部分(-Ar-N₂⁺)或取代的芳基重氮官能部分，具有一个或多个额外的取代基。最优选地，第一官能团包含如下的苯重氮部分或具有至少一个烷基取代基的取代苯重氮部分：



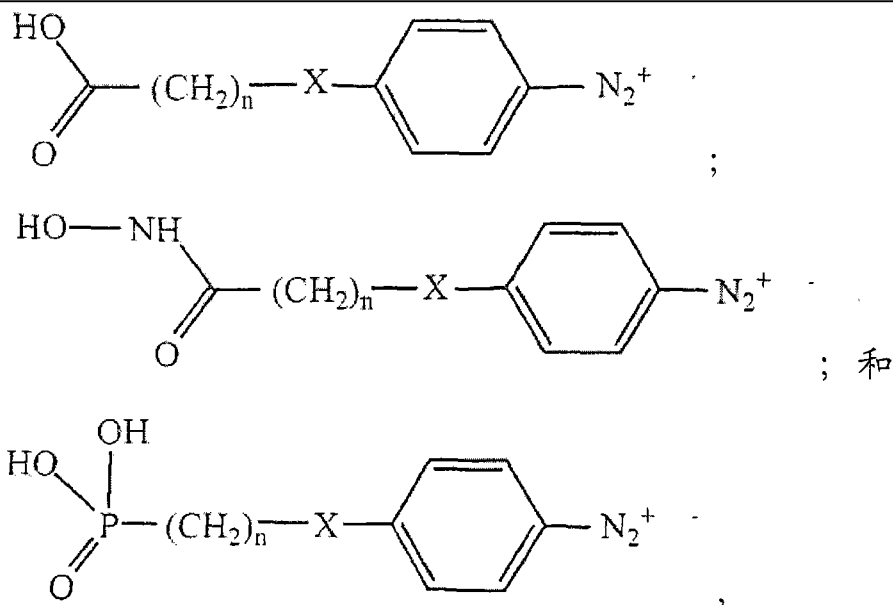
其中 R 为具有约 1 至约 12 个碳原子的烷基。

如上所述的芳基重氮官能部分可以使用前体有机化合物容易地形成，所述前体有机化合物含有氨基芳基官能部分(-Ar-NH₂)，其可以在乙腈中与四氟硼酸亚硝鎓(NO⁺BF₄⁻)反应形成相应的芳基重氮四氟硼酸盐(-Ar-N₂⁺BF₄⁻)官能团。

本发明的有机化合物的第二官能团可以包含可以结合到金属氧化物而非氧化硅上的任何合适的有机酸官能部分。优选地，但并非必须地，第二官能团包含选自羧酸、异羟肟酸和磷酸的官能部分。

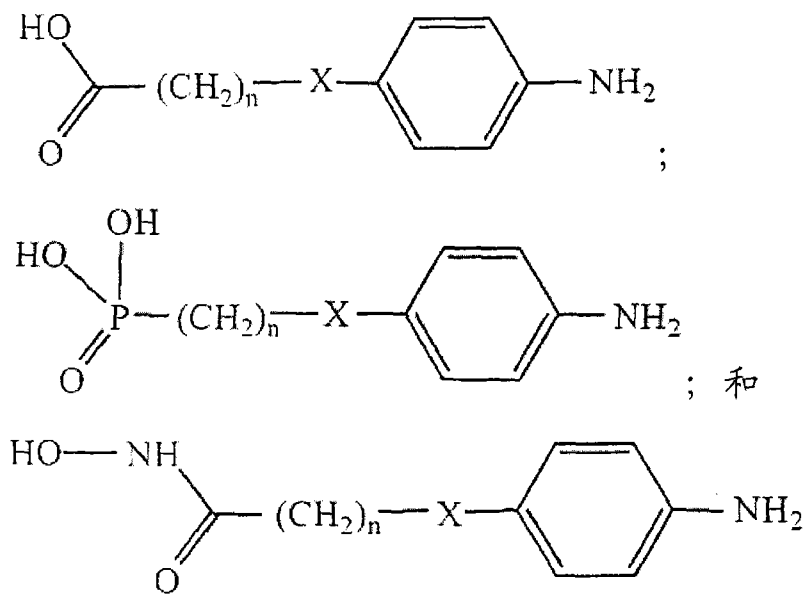
有机化合物的第一和第二官能团可以由单共价键直接连接在一起，或者由连接物连接在一起，该连接物可包含 0 至 20 个碳原子并且可以是直链、支化或环状的。优选地，有机化合物的第一和第二官能团通过选自以下的连接物连接在一起：-O-、-S-、-NH-、C₁-C₂₀ 烷基、卤代或部分卤代的 C₁-C₂₀ 烷基、C₁-C₂₀ 烷氧基、C₁-C₂₀ 烷基硫醇、C₁-C₂₀ 烷基氨基、C₁-C₂₀ 环烷基、C₁-C₂₀ 环烷氧基、C₁-C₂₀ 链烯基、卤代或部分卤代的 C₁-C₂₀ 链烯基、C₁-C₂₀ 链烯氧基、C₁-C₂₀ 链烯基硫醇、C₁-C₂₀ 链烯基氨基、C₁-C₂₀ 环烯基、C₁-C₂₀ 环烯氧基、C₁-C₂₀ 烷基和 C₁-C₂₀ 烷氧基。更优选地，该连接物为直链的 C₁-C₂₀ 烷氧基，并且最优选地，该键为十一烷氧基或十二烷氧基。

本发明的特别优选的有机化合物为：



其中 n 为约 0 至约 20, 且其中 X 为单键或选自 O、S 和 NH。

这些优选的有机化合物可以由以下前体化合物通过使所述前体化合物与四氟硼酸亚硝鎗(NO^+BF_4^-) 在乙腈中反应而容易地形成:



然后, 使如上所述的有机化合物与碳纳米管接触以形成具有以共价键方式结合到其上的有机化合物的官能化的碳纳米管。图 2 说明性地显示具有两个以共价键方式结合到其上的 11-苯氧基-1-十一烷基异羟肟酸的官能化的碳纳米管。

在本发明的特别优选的实施方案中, 将官能化的碳纳米管分散在一种或多种含水溶剂或有机溶剂中, 以形成碳纳米管的分散体。该分散体可以使用本领域公知的技术容易地制备。通常, 通过在有机溶剂(例如 C_1 - C_3 醇、二氯

乙烯、N-甲基吡咯烷酮或二氯甲烷)中或在含有约 0.1% 至约 1% 表面活性剂的水溶液中,对碳纳米管进行超声处理来制备分散体。可以用于制备碳纳米管的水分散体的表面活性剂的实例包括十二烷基苯磺酸钠(SDS)和聚(氧乙烯)取代的芳族化合物,例如 Triton N-100 或 Triton X-100。

然后,可以使该官能化的碳纳米管与包含含有金属氧化物的至少一部分的基材表面接触。当已经提供官能化的碳纳米管的分散体时,可以将基材表面简单地浸入这种分散体中达充足的时间,使得以共价键方式结合的有机化合物的第二官能团可以选择性地结合到金属氧化物上。以这种方式,官能化的纳米管被选择性地布置在基材表面的含金属氧化物的部分。图 3 说明性地显示图 2 的官能化的碳纳米管选择性地结合到含有金属氧化物的基材表面上。

本发明的金属氧化物包括来自元素周期表的 IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 或 IIA 族(CAS 版本)的至少一种金属。更优选地,本发明的金属氧化物选自 Al_2O_3 、 HfO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 或 ZrO_2 。金属氧化物 10 可以位于另一介电材料或半导体材料顶上。

基材表面可以包括邻近于 SiO_2 区域或在 SiO_2 区域之上的均匀的、未图案化的金属氧化物层、或图案化的金属氧化物区域。优选地,基材表面包括在其至少一部分之上的金属氧化物层,同时金属氧化物层包含氧化铝和/或二氧化铪并且具有约 1 nm 至约 100 nm 的厚度。

在选择性地布置官能化的碳纳米管之后,从基材表面去除还没有结合到金属氧化物上的过量的官能化的碳纳米管。可以通过任何合适的方法实施该去除。例如,基材表面可以用一种或多种纯净的溶剂洗涤,或者其可以在一种或多种纯净的溶剂中进行超声处理。

本发明提出的选择性布置方法不仅实现了官能化的碳纳米管与含金属氧化物表面区域的优异的位点-特定结合(site-specific bonding),而且可用于将官能化的碳纳米管沿狭窄的含金属氧化物的表面特征的轮廓排列。图 4(A)显示已经选择性地沉积在具有图案化的 Al_2O_3 表面区域的 SiO_2 基材上的官能化的纳米管(白色细线)的 SEM 照片。图案化的 Al_2O_3 区域具有致密的纳米管层,但是氧化硅基材的其它区域不含任何吸附的纳米管。图 4(B)显示其上具有 Al_2O_3 窄条,同时官能化的纳米管(由白色箭头指示)已经以基本上排成一行的方式选择性地布置在该 Al_2O_3 窄条上的 SiO_2 基材的 SEM 照片。

在选择性地布置官能化的碳纳米管之后，然后可以进行另外的加工步骤，以去除以共价键方式结合的有机化合物，由此使碳纳米管“去官能化”且恢复它们的优良的物理和电学性能。

本发明的一个重要优点是官能化的碳纳米管可以通过退火转化成原始的碳纳米管，而对它们的物理和电学性能几乎没有或没有影响。

图 5(A)显示均匀且完全官能化的碳纳米管的 TEM 照片，所述碳纳米管分散在覆盖有“多孔” SiO_2 的 TEM 栅格上的甲醇中。有机化合物的致密、无定形层覆盖着每个碳纳米管。

然而，在约 500°C 至约 600°C 的退火温度下在含氮气的环境中退火约 120 秒至约 60 分钟之后，无定形层消失，并且碳纳米管看起来非常纯净，几乎没有或没有缺陷。在退火步骤过程中纳米管保持结构完整性。

原子力显微镜(AFM)测量(在此未示出)进一步证实退火导致有机化合物的完全去除，在纳米管表面上几乎没有或没有残余污染物。在退火之前，平均管直径为约 1.8 nm，其在退火之后减小到约 1.0 nm。

因为碳纳米管的一维特性导致形成强烈束缚激发态的形成。在红外区中出现最低允许的激发子，其可以通过使用吸收光谱容易地检测。图 6 显示退火前后的官能化的碳纳米管的吸收光谱。所记录的退火之前的官能化的碳纳米管的光谱是无特征的，表示官能化的纳米管的能带结构非常不同于原始的(或纯净的)纳米管的能带结构。然而，退火之后，在大约 1650 nm 处出现宽的吸收带，这与第一偶极活性激子有关。吸收峰的宽形状是由于在试样中存在纳米管的分布，直径为约 0.8 nm 至约 1.2 nm。在退火后，这种带的出现表示纳米管恢复一维能带结构，很可能是因为纳米管和有机化合物之间的共价键由于退火而被破坏。所得到的退火后的官能化的碳纳米管的光谱与原始的纳米管试样得到的那些光谱相似。

取决于使用的碳纳米管的具体类型，实施本发明的具体的退火条件可以在很大程度上变化。对于平均管直径为约 0.8 nm 至约 1.2 nm (在官能化之前测定)的纳米管，退火温度可以为约 450°C 至约 650°C ，更优选约为 500°C 至约 600°C ，并且退火持续时间可以为约 60 秒至约 120 分钟，且更优选为约 120 秒至约 60 分钟。

然后，选择性布置的碳纳米管可以用于制造纳米尺度的 FET 或其它电子器件。例如，FET 源极和漏极接点可以通过平版印刷沉积到与碳纳米管直接

接触的基材表面之上，以形成具有碳纳米管沟道的 FET。

图 7(A)-7(E)显示根据本发明的一个实施方案，通过使用官能化的碳纳米管形成具有碳纳米管沟道的 FET 的示例性加工步骤。

具体地，提供如图 7(A)所示的 SiO_2 基材 22，然后约 40 nm 厚和 300 nm 宽的 Al 窄条(未示出)将 SiO_2 基材 22 图案化。然后，使基材 22 暴露于氧等离子中(例如在 600 mTorr 下 3 分钟)，以将 Al 窄条的表面氧化，从而形成如图 7(B)所示的 Al_2O_3 表面层 24。 Al_2O_3 表面层 24 保护下层 Al 材料免于被氧化，并将下面的金属与待沉积的碳纳米管分开。然后，根据本发明的官能化的碳纳米管 26 选择性地结合到 Al_2O_3 表面层 24 上，如图 7(C)所示。随后在 N_2 中的退火从官能化的碳纳米管 26 去除有机化合物，由此在 Al_2O_3 表面层 24 上形成原始的碳纳米管 26'，如图 7(D)所示。最后，实施平版印刷步骤而在与碳纳米管 26' 的两个末端直接接触的基材 24 之上沉积源极和漏极接点 28(a)和 28(b)。以这种方式，形成纳米尺度的 FET 器件，其中未反应的 Al 金属起到背栅的作用， Al_2O_3 表面层 24 起到栅极介电体的作用，且碳纳米管 26' 起到沟道的作用。

图 8 进一步显示通过由类似于上述的方法形成的真实 FET 的 SEM 照片。垂直引线为其上吸附有纳米管的 Al/ Al_2O_3 栅极结构，且水平引线为与碳纳米管直接接触的 Pd 接点。

由本发明的方法形成的 FET 的沟道的长度通常为约 50 nm 至约 1000 nm，更通常为约 100 nm 至约 500 nm，且最通常为约 350 nm 至约 450 nm。

提供以下实施例以说明用于碳纳米管的选择性布置的各种加工方案。

实施例 1

具有异羟肟酸官能部分和重氮官能部分的双官能有机化合物的制备

图 9 显示制备包含异羟肟酸部分和重氮部分的双官能化合物的合成方案。首先，将 11-溴-1-十一烷酸(9a)转化成相应的酰氯(9b)，然后将该酰氯与 O-苯甲基羟基胺反应形成 O-苯甲基-10-溴癸基异羟肟酸(9c)。9c 在碳酸钾的存在下与 4-硝基苯酚反应导致形成 O-苯甲基-10-(4-硝基苯氧基)癸基异羟肟酸(9d)。9d 的氢化形成 10-(4-氨基苯氧基)癸基异羟肟酸(9e)，其在乙腈中与四氟硼酸亚硝鎓反应形成化合物 9f，化合物 9f 在一端含有重氮盐部分且在另一端含有异羟肟酸部分。

在具体的实验中,将草酰氯(0.02 摩尔)加入到 0.01 摩尔 10-溴-1-癸酸(9a)的含有痕量 N,N-二甲基甲酰胺的二氯甲烷溶液中,并搅拌 4 小时。减压去除过量的草酰氯,并将剩余油状酰氯溶解在 50 mL 二氯甲烷中且加入到 O-苯甲基羟基胺在含有 0.01 摩尔三乙胺的二氯甲烷中的溶液中,并在室温下搅拌该混合物。用稀盐酸和盐水洗涤该混合物,用无水硫酸镁进行干燥,并减压去除溶剂,得到所需的被保护的异羟肟酸(即 9c 的 O-苯甲基-10-溴癸基异羟肟酸)。从乙醇结晶获得 9c 的纯净试样。

将碳酸钾(5.0 克)加入到 4-硝基苯酚(0.01 摩尔)和化合物 9c (0.01 摩尔)的 N,N-二甲基甲酰胺(10 mL)溶液中,并在氮气中在 110°C 下加热该混合物 18 小时。将该混合物冷却到室温。添加水(100mL),并用二乙醚萃取。用稀氢氧化钾溶液、盐水洗涤醚萃取物,并用无水硫酸镁进行干燥且减压蒸发。从甲苯结晶固体残余物,得到作为淡黄色晶体的化合物 9d (即, O-苯甲基-10-(4-硝基苯氧基)癸基异羟肟酸)。

在氮气下将碳载钯(palladium on carbon, 10%, 200 mg)加入到化合物 9d (0.01 摩尔)和甲酸铵(0.05 摩尔)的无水甲醇(50 mL)溶液中,并将该混合物加热回流 4 小时。过滤该溶液并去除溶剂,得到作为白色结晶化合物的化合物 9e (10-氨基苯氧基-1-癸基异羟肟酸)。

实施例 2

具有磷酸官能部分和重氮官能部分的双官能有机化合物的制备

图 10 显示制备包含磷酸部分和重氮部分的双官能化合物的合成方案。首先,用乙酰氯将 11-溴-1-十一醇(10a)酯化,然后与三乙基亚磷酸酯反应形成磷酸酯(10c)。在三苯膦和偶氮二羧酸二乙酯的存在下进行乙酰基的去保护和与 4-硝基苯酚的反应,导致形成 11-硝基苯氧基十一烷基磷酸酯(10d)。然后使硝基还原为胺以及使磷酸酯水解为磷酸形成 O-苯甲基-11-(4-硝基苯氧基)十一烷基磷酸(10e)。然后,10e 的氢化可以形成 11-(4-氨基苯氧基)十一烷基异羟肟酸(未示出),其进而在乙腈中与四氟硼酸亚硝鎓反应形成在一端含有重氮盐部分且在另一端含有磷酸部分的化合物(未示出)。

实施例 3

官能化的碳纳米管的分散体的制备

将化合物 9e (60 mg)的无水乙腈溶液加入到四氟硼酸亚硝鎓(18 mg)的无水乙腈冷溶液中,并在室温下搅拌该混合物。将该黄色溶液加入到在 1%的十二烷基磺酸钠水溶液中的碳纳米管的分散体中,并在室温下搅拌 18 小时。10-(4-氨基苯氧基)-1-癸基异羟肟酸的重氮盐通过在不破坏碳纳米管的晶格结构的情况下,经由苯环与碳纳米管形成共价碳-碳键而使碳纳米管官能化。

然后,通过添加大量丙酮,随后通过离心分离而将官能化的纳米管分离。丢弃上清液,然后将沉淀的碳纳米管分散在甲醇中,形成稳定的官能化的碳纳米管的分散体,该官能化的碳纳米管在分散体中保持是分离的达若干星期。

实施例 4

官能化的碳纳米管与具有金属氧化物的基材表面的选择性结合

通过首先在基材之上沉积图案化的 Al 膜,随后使用氧等离子氧化该 Al 膜,从而首先形成以 Al_2O_3 图案化的 SiO_2 基材。图案化的 Al_2O_3 层为约 4 nm 厚。然后将基材浸在如实施例 3 所述的在甲醇中的官能化的碳纳米管的分散体中,并加热到 50°C 。该基材从分散体中取出并在纯净的甲醇中进行超声处理,随后在氮气气流中干燥。得到仅在氧化铝表面上的官能化的碳纳米管的沉积物。

尽管已经就本发明的优选实施方式对本发明进行了具体介绍和描述,但是本领域技术人员应理解,在不脱离本发明的精神和范围的情形下,可以在形式和细节上进行上述和其它变化。因此想要本发明并不限于所描述和说明的精确形式和细节,而是落入所附权利要求的范围内。

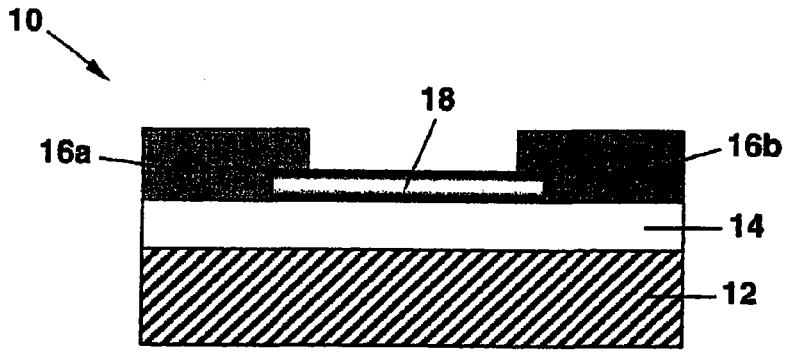


图 1 (现有技术)

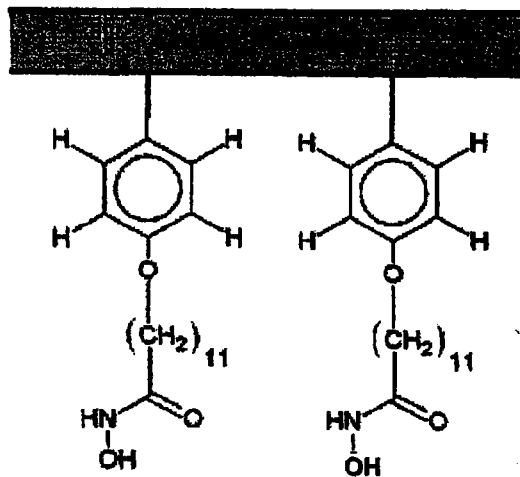


图 2

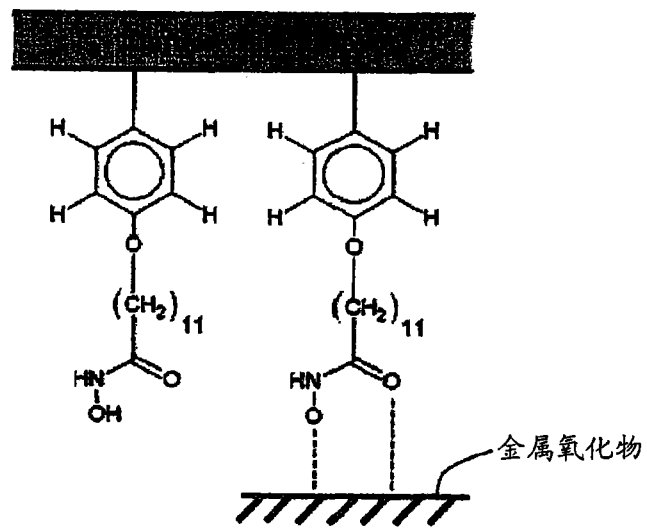


图 3

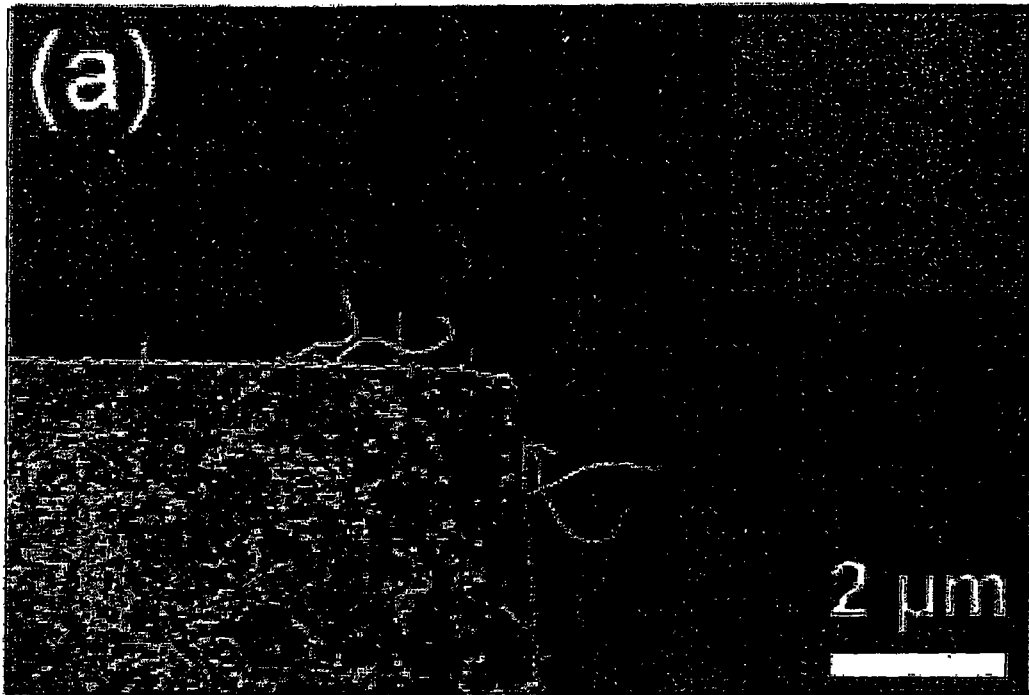


图 4A

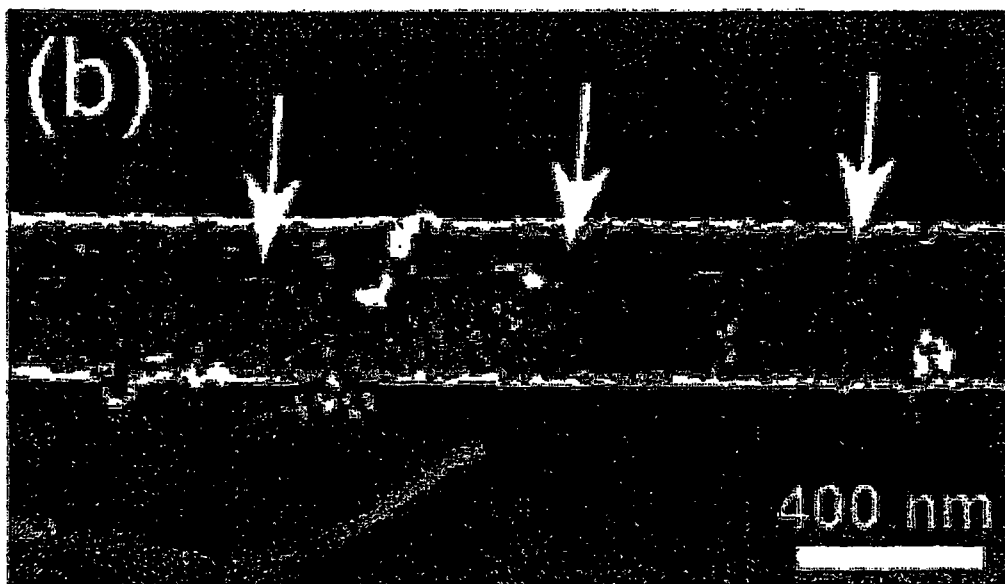


图 4B

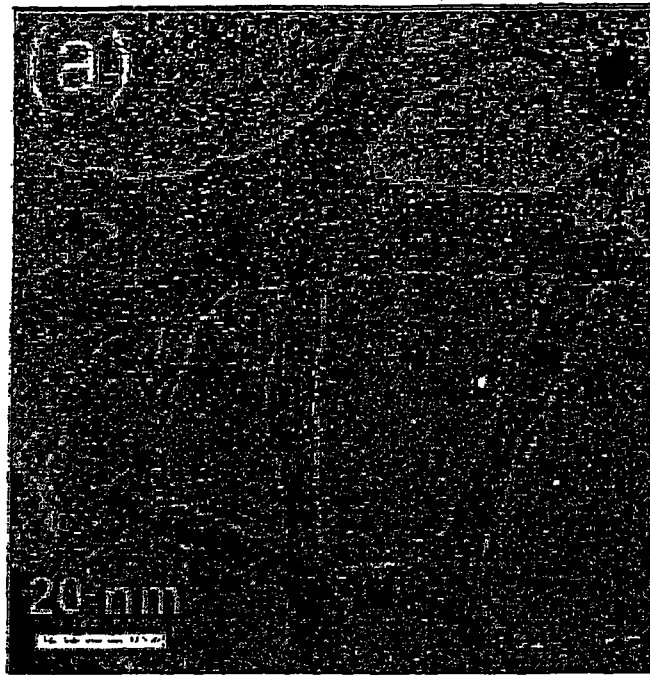


图 5A

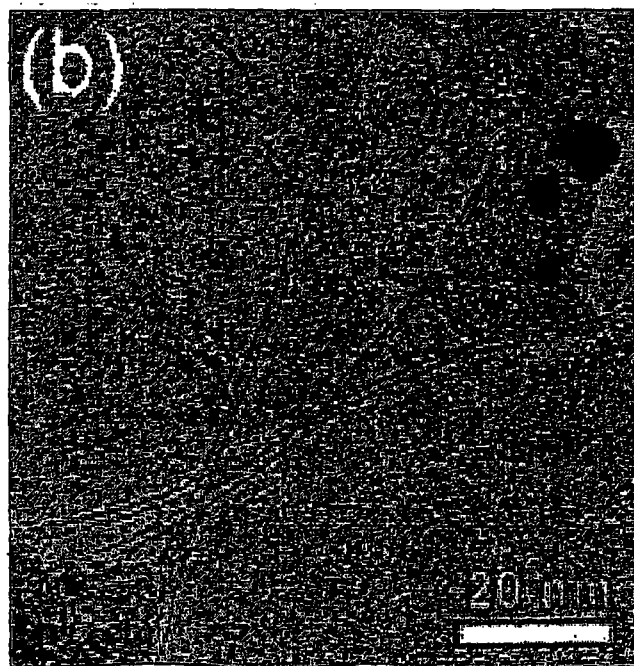


图 5B

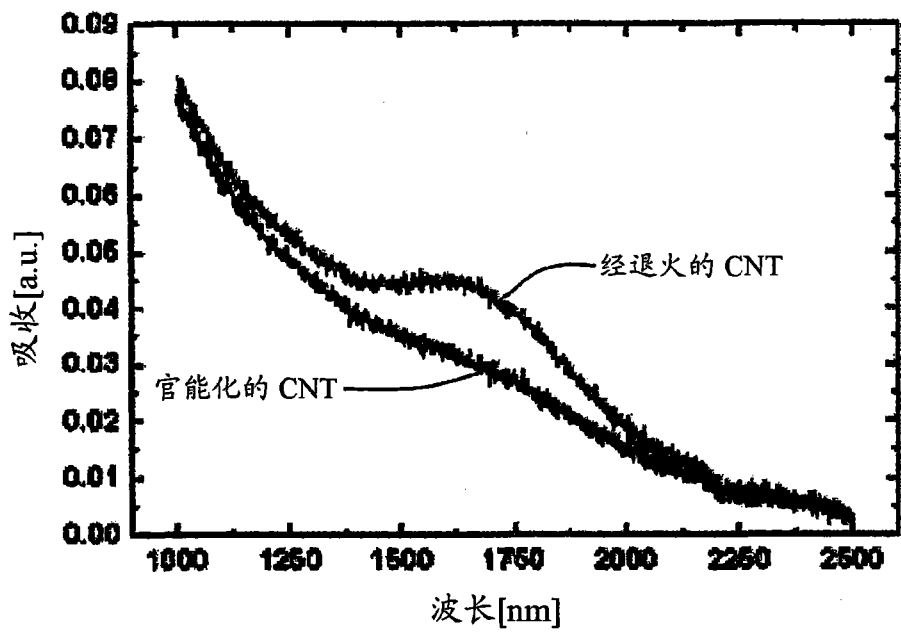


图 6

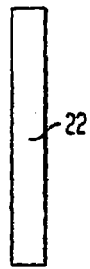


图 7A

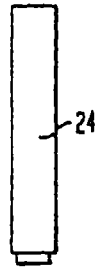


图 7B



图 7C

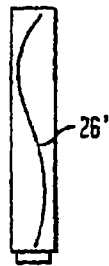


图 7D

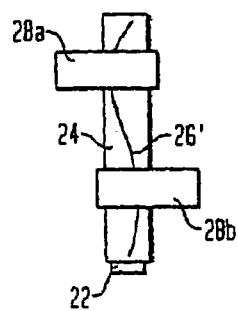


图 7E



图 8

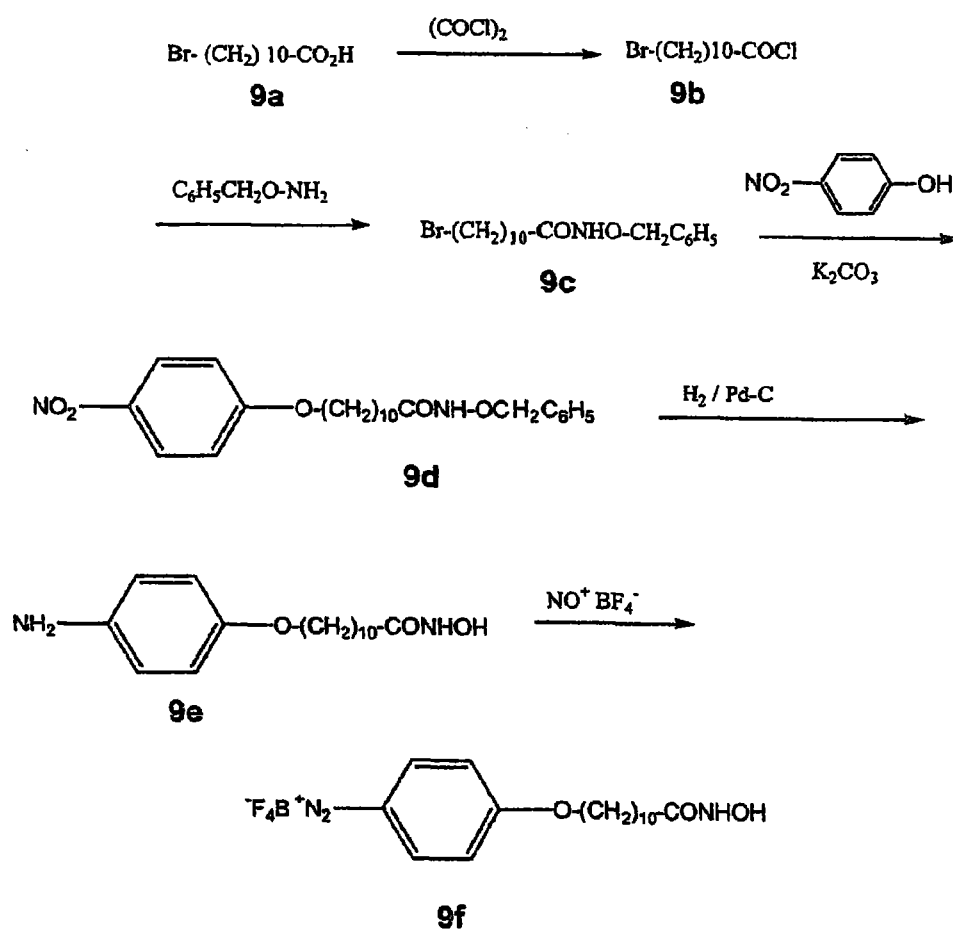


图 9

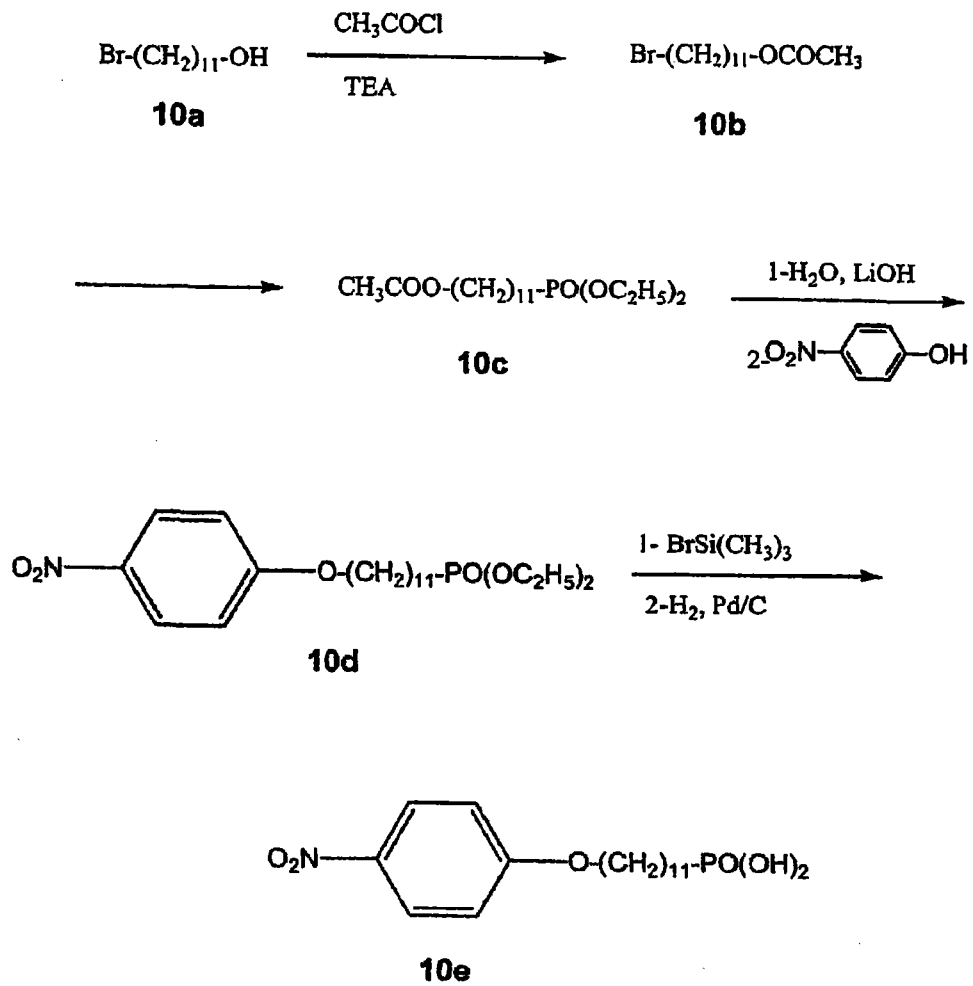


图 10