

# 碳纳米管与金属电极异质连接及其电学性能的研究进展

梅欢欢<sup>1,2,3</sup>, 崔健磊<sup>1,2\*</sup>, 程杨<sup>1,2</sup>, 何小桥<sup>3</sup>, 梅雪松<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 陕西 西安 710054;

<sup>2</sup>陕西省智能机器人重点实验室, 陕西 西安 710049;

<sup>3</sup>香港城市大学土木及建筑工程系, 香港 999077

**摘要** 随着半导体集成电路的高速发展, 不断减小的半导体器件的特征尺寸成为制约电子产业发展的主要瓶颈, 进而催生了对新型半导体材料越来越多的需求。碳纳米管因其独特的电学、力学、化学稳定性等成为了理想的下一代电导线材料。然而, 在碳纳米管与金属异质电极之间建立可靠且有效的连接较难实现, 这使碳纳米管的应用面临着巨大的挑战。针对这一问题, 详细概述了碳纳米管与金属电极之间的几何接触形式、界面接触行为、互连技术及其电学性能的最新研究进展。

**关键词** 材料; 激光; 半导体集成; 碳纳米管; 金属电极; 异质连接; 电学性能

中图分类号 TN249

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0802023

## 1 引言

从 18 世纪末以来, 人类经历了三次工业革命, 其代表分别是蒸汽机、电力、电子信息技术的应用, 每一次革命都带来了生产力的巨大提升。如今, 第四次工业革命悄然发生, 工业生产由机械化、自动化向信息化、智能化的方向迈进, 半导体集成产业已然成为第四次工业革命的重要载体<sup>[1]</sup>。目前半导体集成电路朝着高集成、高密度、高性能、低功耗的方向发展, 其制造工艺已经进入 5 nm 节点时代, 然而特征尺寸的减小导致以光刻为主的“自下而上”的发展模式面临巨大挑战, 制造工艺将严重制约 IC 电路的进一步发展与应用<sup>[2]</sup>。从电学性能的角度考虑, 特征尺寸的减小会导致 IC 电路内部导线承载的电流密度越来越高, 尤其是当制造工艺进入 32 nm 以后, 电路承载的电流密度已经达到  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>, 这已经超过了 IC 电路中主要导线材料——铜的电流密度 ( $10^6$  A/cm<sup>2</sup>)<sup>[3-5]</sup>。因此, 电路中出现电子迁移问题的可能性增加, 使得电路温度升高、影响电路的稳

定性, 这将会明显减小以半导体集成电路制成器件的寿命。最新的国际半导体技术路线图显示<sup>[6]</sup>, IC 电路的特征尺寸将逼近物理极限, 尺寸效应会极大地影响器件性能, 这将导致电子器件无法遵循传统半导体的物理原理进行工作。如何解决不断减小的 IC 电路的特征尺寸带来的尺寸效应问题, 成为了国内外学者研究的前沿与热点<sup>[7-11]</sup>。

碳纳米管 (CNTs) 作为新型碳基材料的代表, 具有高载流子迁移率、高热稳定性等特点, 引起了国内外学者的广泛关注<sup>[12-13]</sup>。CNTs 作为一种非常典型的一维纳米结构材料, 其电子只沿着轴向传播, 这极大地降低了电子输运过程中出现散射的概率, 使得 CNTs 能够承受的载流子迁移率比硅材料高出 70% 以上, 且使 CNTs 能承受的电流密度比铜线互连后所能承载的电流密度还高 1000 多倍<sup>[12, 14]</sup>。因此 CNTs 不仅可以同时取代铜导线与掺杂硅成为下一代半导体器件材料, 还可以实现半导体器件材料的统一<sup>[15-17]</sup>, 这将极大简化 IC 电路的制造工艺流程, 并大幅削减 IC 电路的制造成本。电接触是 IC

收稿日期: 2020-11-24; 修回日期: 2020-12-20; 录用日期: 2020-12-28

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFB1104900)、国家自然科学基金 (52022078, 51875450)

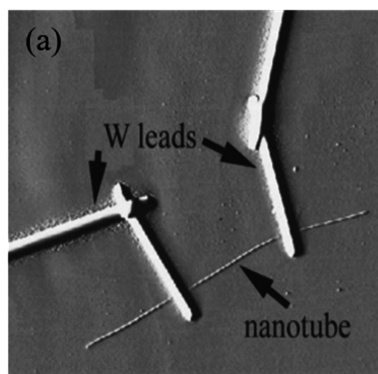
\*E-mail: cjlxjtu@mail.xjtu.edu.cn

电路中不可缺少的部分, CNTs 与金属电极接触的面积小, 使得 CNTs 与金属电极之间的电耦合非常困难。尽管 CNTs 本身具有很高的导电性, 但是其较大的界面接触电阻阻碍了其实际的电子应用。因此要实现 CNTs 在未来微纳电子领域的各种应用, 一个关键的前提是保证 CNTs 与微纳电极建立可靠且稳定的机械及电气连接<sup>[3,18]</sup>。本文介绍了碳纳米管与金属之间的界面接触行为以及碳纳米管与金属形成异质连接的相关技术及其电学性能, 这为后续制备高性能碳基 IC 电路、碳基微纳器件等提供有效的解决方案。

## 2 碳纳米管与金属界面结构

### 2.1 碳纳米管的概述

CNTs 是 1991 年由日本科学家 Iijima<sup>[12]</sup> 于高分辨率透射电镜 (HRTEM) 下发现的新型一维量子材料, 其可认为是由单层或多层石墨烯按照一定方向卷曲而成, 两端一般有富勒烯结构封闭的六边形网格状。按照卷曲的层数, CNTs 可以分为单壁碳纳米管 (SWCNTs) 和多壁碳纳米管 (MWCNTs)<sup>[19]</sup>。SWCNTs 管壁的直径一般为 0.6~2 nm, MWCNTs 相邻层之间的间隙与石墨层间距约为 0.34 nm, 其直径可以达到 20~50 nm。



相对于 MWCNTs, SWCNTs 管壁的直径大小的分布范围小, 制备过程中管壁上产生的缺陷少, 且 SWCNTs 具有更高的均匀一致性, 从而成为研究 CNTs 结构与性质的理想材料。CNTs 的手性指数  $(n, m)$  与其电学性能有直接的关系。当  $n - m = 3k$  ( $k$  为非零整数) 时 CNTs 呈现出金属性质; 当  $n - m = 3k \pm 1$  时, CNTs 表现为半导体特性, 而且其带隙与 CNTs 管径成正比<sup>[20]</sup>。当 CNTs 手性指数  $(n, m)$  唯一确定后, SWCNTs 直径  $d_t$  与螺旋角  $\theta$  的关系亦可以唯一确定。

CNTs 管壁上的碳原子以  $sp^2$  杂化为主,  $sp^2$  杂化使其每个碳原子都有一个未成对的电子垂直层片的  $\pi$  轨道, 因此 CNTs 具有良好的导电性能。金属型的 SWCNTs 为准一维导体, 具有电导量子化弹道运输特性, 理想情况下其电阻值约为 6.45 k $\Omega$ , 电子迁移率可高达  $10^5 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ <sup>[21]</sup>。单根 MWCNT 与钨金属组成的简单测试装置可在 250 °C 下承受  $10^{10} \text{ A/cm}^2$  的电流<sup>[22]</sup>, 这几乎是铜的 1000 多倍, 如图 1 所示。在整个测试过程中, MWCNTs 的形貌和电阻没有发生改变, 这就意味着 MWCNTs 外壁的  $sp^2$  在抗电子迁移过程中起主导作用, 这为后续实现 CNTs 与金属电极的有效可靠的连接提供了一个很好的启示。

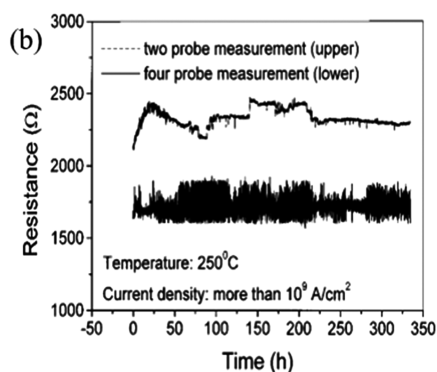


图 1 单根 MWCNT 可承受的电流测试结果<sup>[22]</sup>。(a) 在离子束作用下钨电极与单根 MWCNT 互连的原子力显微镜 (AFM) 图; (b) MWCNT 在 250 °C 温度下测量持续 334 h 的电阻稳定曲线图

Fig. 1 Results of tolerable current test for single MWCNT<sup>[22]</sup>. (a) AFM image showing tungsten leads connected to a single MWCNT under irradiation of ion beam; (b) resistance stability of MWCNT at ambient temperature of 250 °C after the measurement lasting about 334 h

### 2.2 碳纳米管与金属接触的几何结构和界面行为

对于金属-CNTs-金属互连结构而言, CNTs 的主要作用是形成能量传递的通道, 而与之连接的金属电极成为 CNTs 与外界通信的媒介。在 CNTs 器件中, 其界面几何接触结构及界面行为成为影响器件性能及可靠性的关键因素。CNTs 和金属的几何接触分为两种, 一种是端点接触 (end-contact), 一

种是边接触 (side-contact)。端点接触是指金属仅与一维 CNTs 的开口端接触的情况, 这种端点接触的结构较易在化学气相沉积法 (CVD) 催化生长的过程中获得, CNTs 垂直于催化金属颗粒, 形成的几何接触为端接触<sup>[23]</sup>, 如图 2(a) 所示。CNTs 端口的碳原子的活性较高且具有较强的吸附能力, 易与金属形成牢固的共价键<sup>[24-25]</sup>。边接触是指金属与 CNTs

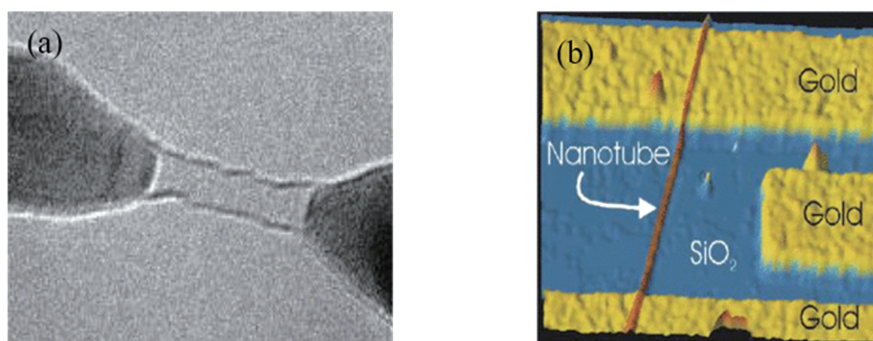


图 2 两种几何类型接触。(a)CNT 与 Co 尖端形成端点接触<sup>[23]</sup>;(b)CNT 与 Au 电极形成边接触<sup>[26]</sup>

Fig. 2 Two geometric types of contact. (a) End contact of CNT with Co tips<sup>[23]</sup>; (b) side contact of CNT with gold electrodes<sup>[26]</sup>

侧壁的接触,当这种接触几何发生时,CNTs 平铺在平面金属基板的表面<sup>[26]</sup>,如图 2(b)所示。理想情况下,CNTs 侧壁的碳原子以非常稳定的  $sp^2$  共价键排列成蜂窝状,碳的  $2P_z$  轨道垂直于侧壁延伸,其化学性质几乎是惰性的。因此接触几何为边接触的金属与 CNTs 之间的结合力较端点接触的弱,基本上依靠范德瓦耳斯力相互吸附<sup>[27]</sup>。金属与 CNTs 之间的结合力随着金属中未填充的 d 轨道的数目的增大而增大,CNTs 的侧壁上存在一定量的空位与缺陷时,可与金属产生较为牢靠的共价键连接<sup>[28-29]</sup>。

目前的研究主要从能量传递(电子输运)角度对上述两种几何接触类型的 CNTs 和金属的界面行为进行分析。CNTs-金属界面的电子输运主要是基于第一性原理,结合量子力学密度泛函和非平衡格林函数对不同金属与 CNTs 触点的界面行为进行研究<sup>[30-31]</sup>。CNTs 与不同金属形成接触时会表现出不同的肖特基势垒和电子运输规律<sup>[32-33]</sup>,这主要取决于 CNTs 自身的能带结构<sup>[34-35]</sup>、不同金属的功函数<sup>[36-38]</sup>及 CNTs 对不同金属原子的吸附能力和润湿性<sup>[39]</sup>。Nurbawono 等<sup>[40]</sup>基于第一性原理,模拟了脉冲激光下 SWCNT 与金属 Al 和 Pd 接触点的纳米焊接过程。仿真结果显示,当金属电极与

SWCNT 连接后,其 SWCNT-金属界面的肖特基势垒高度(SBH)大幅度减小,由 SWCNT 与金属连接后的界面组成的碳纳米管场效应晶体管(CNTFET)的导电性与未连接的相比也有很大的提高。在低焊接温度(1000 K)下,SBH 是影响其电学性能的主要因素,在 2000 K 的焊接温度下,杂质散射占主导地位。Matsuda 等<sup>[41]</sup>在研究了不同金属和 SWCNT 触点的界面结构及相应的电学性能后发现,金属电极中的电子与 SWCNT 中碳原子的 p 轨道电子的耦合作用对其接触的电阻起决定性作用。在理想情况下,这 5 种金属电极与 SWCNT 之间的接触电阻从大到小依次是 Ti、Pd、Pt、Cu、Au。因为 Ti 本身的高反应活性,其 3d 轨道上有空位,可与 SWCNT 管壁上的碳原子产生反应,形成较强的化学键(TiC)<sup>[42]</sup>,从而形成欧姆连接。当然,CNTs 与金属的界面的电子运输还取决于 CNTs 对金属原子的吸附及表面润湿<sup>[43]</sup>。Song 等<sup>[44]</sup>基于第一性原理并采用分子动力学(MD)的方法对不同温度 CNTs 与不同金属之间的连接机制进行了探索,仿真结果如图 3 所示。CNTs 与金属表面连接的过程主要包括金属表面的熔化、金属原子对 CNTs 表面的浸润。在其连接的界面,一部分金属原子进入

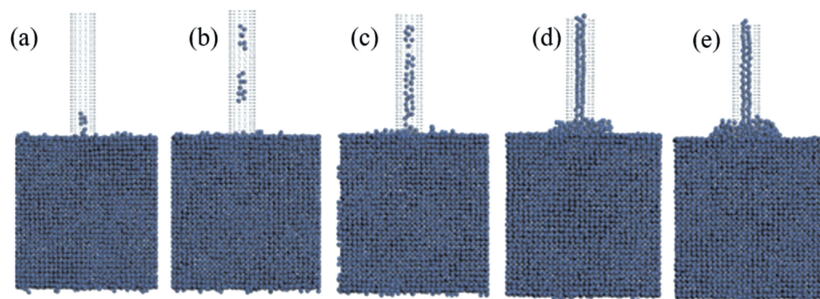


图 3 在 1400 K 温度下 Ni-(7,7)CNT 体系的瞬时结构<sup>[44]</sup>。(a)2 ps;(b)6 ps;(c)13 ps;(d)80 ps;(e)200 ps

Fig. 3 Snapshots for configurations of Ni-(7,7)CNT systems at 1400 K<sup>[44]</sup>. (a) 2 ps; (b) 6 ps; (c) 13ps; (d) 80 ps; (e) 200 ps

CNT 管内,形成管内纳米线,另一部分金属原子迁移到 CNT 外表面,与 CNT 形成包覆连接。随后,该实验现象也验证了上述的界面行为<sup>[45]</sup>。

本课题组在 CNTs 与金属界面行为方面也进行了探索,Cui 等<sup>[46]</sup>利用 MD 的方法对两根轴向 SWCNT 在焊料为银颗粒情况下的结构演化机制进行了分析。其结果表明 SWCNT 可以在低于本体焊

点熔点温度下进行纳米焊接,在焊料为银(Ag)颗粒的焊接过程中,Ag 原子很容易被 SWCNT 捕获并且拖入管中,并以纳米线的形式填充到两个 SWCNTs 之间,形成较为牢靠的 SWCNT-Ag 的连接点。与此同时,其余的 Ag 原子以“毛细管力”的机制为主,向 SWCNT 外壁扩散,通过增加其与 SWCNT 的接触长度来提高二者互连的可靠性及有效性,如图 4 所示。

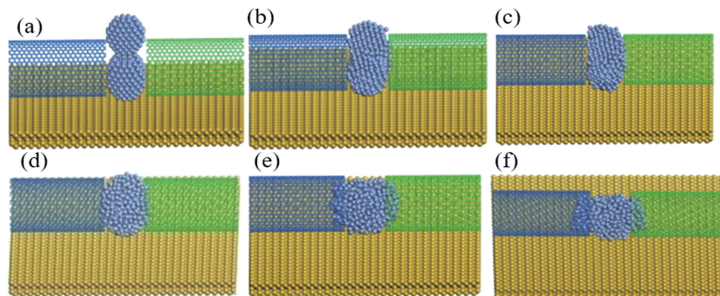


图 4 SWCNT 与 Ag 颗粒在不同温度下的原子构型<sup>[46]</sup>。(a)300 K;(b)400 K;(c)500 K;(d)650 K;(e)700 K;(f)800 K

Fig. 4 Atomic configurations of SWCNT and Ag particles at different temperatures<sup>[46]</sup>. (a) 300 K; (b) 400 K; (c) 500 K; (d) 650 K; (e) 700 K; (f) 800 K

Cui 等<sup>[47]</sup>在此基础上采用同样的方法对直径为 1.35 nm 的 SWCNT 基的纳米器件的界面接触行为进行分析,发现 SWCNT 在 Au/Ag/石墨电极表面容易发生剧烈塌陷,而在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底表面只发生轻微变形。而且,通过研究 SWCNT 与同质或异质纳米线(半导体纳米线、金属纳米线)的界面接触的行为过程<sup>[48-51]</sup>,发现 SWCNT 的中空管状结构很容易迅速坍塌变形,并在极短的时间内迅速扩散到整个 SWCNT 中,形成类似双层石墨烯结构的纳米带状结构。通过研究其系统的能量阈值变化发现 SWCNT 的坍塌主要是由范德瓦耳斯力在主导,与温度、尺寸效应等因素无关,如图 5 所示。这为设计和制备 SWCNT 与同质纳米线或者异质纳米线的

连接而成的先进复合材料、光电薄膜和微纳功能器件等提供了较为有价值的理论指导。

### 3 碳纳米管与金属异质连接技术及其电学性能

从对 CNTs 与金属接触的界面行为可以看出,CNTs 与金属存在两种接触方式,物理上的弱接触和化学上的强接触。实验和仿真结果均显示化学上的强接触不仅能够保证良好的机械连接强度,又能保证稳定、高效的能量传递。如何精准地施加能量源、使得 CNTs 与金属之间形成较为稳定的化学连接仍然是目前亟待解决的技术难题。由于 CNTs 为一维纳米材料,当前主要是从微观领域采用物理或者化学的方法实现 CNTs 与金属之间更为紧密的接触或连接。

#### 3.1 退火法

##### 1) 低温退火

退火法是在真空中或在稀有气体中对样品进行退火处理。Park 等<sup>[52]</sup>在制备 CNTFET 器件时采用了一个 Au/Al 金属层当作场效应晶体管(FET)的电极,在低温退火下实现了 MWCNT 与金属电极的焊接。实验结果显示,Au/Al 金属层在 250 °C 下发生融化,形成了 Au/Al 合金,MWCNT 与 Au/Al 合金形成稳固的连接。在此结构中,当金属电极为 Ni 或者 Co 时,其电极也会在低温(400~600 °C)退火下发生融化,从而包裹 CNTs,形成较好的金属连接<sup>[53]</sup>。仿真结果显示<sup>[44-45]</sup>,由低温退火引起的键合

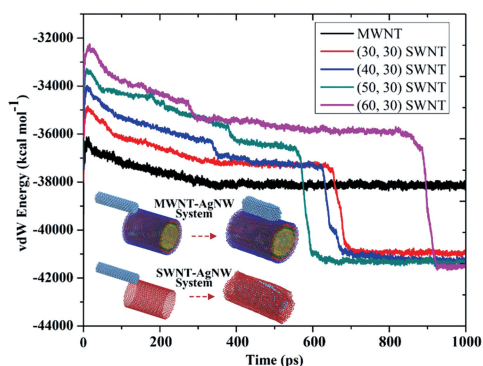


图 5 500 K 时 AgNW-MWCNT 和 AgNW-SWCNT 系统的范德瓦耳斯力和仿真时间的关系图<sup>[49]</sup>

Fig. 5 Relationship between van der Waals and simulation time in AgNW-MWCNT system and different AgNW-SWCNT systems at 500 K<sup>[49]</sup>

主要包括金属表面融化和金属原子对 CNTs 表面浸润。由此种键合方式形成的连接界面具有较高的机械强度及较好的电学性能。

为了探索液态金属 (EGaIn) 与 CNTs 的接触界面的电学性能, Andrews 等<sup>[54]</sup> 将气溶胶喷印技术和液态金属沉积技术 (真空微流道填充技术) 相结合, 制备了底栅控制的碳纳米管薄膜晶体管。当液态金属与基底接触时, 金属便会附着在基底上, 与 CNTs 薄膜产生紧密接触。测试结果显示, 在低温退火 (150 °C) 后由真空填充的微通道金属电极的接触电阻率从 117 MΩ · μm 降为 45.61 MΩ · μm。安立宝等<sup>[55]</sup> 先采用介电泳技术 (DEP) 将 CNTs 组装到 Au 电极上, 然后采用正交实验得出最佳改善界面电阻的退火组合 (退火温度为 300 °C、保温时间为 15 min、升温速率为 20 °C/min)。经过测试, 其 CNTs-Au 界面电阻从 52.44 kΩ 降低到 4.48 kΩ, 退火 100 h 后其界面电阻回升到 7.71 kΩ。Gangavarapu 等<sup>[56]</sup> 在评估以少层石墨烯作为接触电极的 CNTFET 的性能前, 也采取了低温退火 (350 °C) 的方法去除界面污染物或吸附物。上述低温退火的主要作用是稀释了 CNTs 与金属接触界面处的气体、水分子等物理吸附物, 使得 CNTs 与金属之间产生更为紧密的接触, 改善了界面处电子输运通道。但是由于物理吸附具有可逆性, 样件在退火后并放置一段时间后会电阻阻值回升的现象, 这种由

低温退火处理后的 CNTs 器件的电学性能稳定性不强, 不能满足高性能微纳器件的基本要求。

## 2) 高温退火

为了实现稳定的化学键连接, 固相反应 (solid-state reaction) 被应用到 CNTs 与金属电极的连接中来, 其中高温退火是实现固相反应最为关键的一步。目前已经证实了有 15 种金属能与 CNTs 在高温下发生固相反应, 生成稳定的金属碳化物<sup>[57]</sup>。Lee 等<sup>[58]</sup> 提出利用快速高温退火 (RTA) 的方式来改善 CNTs 与 Au/Ti 电极之间的连接性能, 在未处理之前, 其界面的接触电阻均大于 10 MΩ。而经过 RTA (600~800 °C 下退火 30 s) 后, 其接触电阻降到 0.5~50 kΩ。产生这样结果的原因有两个: 1) 高温退火去除了 CNTs 与金属界面之间吸附的有机物, 增加了有效接触面积; 2) CNTs 在高温的作用下与金属 Ti 产生化学反应, 产成了化学键 (TiC) 连接<sup>[59]</sup>。Huang 等<sup>[60]</sup> 在 700 °C 的温度下对 SWCNTs-Nb 组成的 FET 退火 1 h 后发现, SWCNTs 与 Nb 在温度的作用下发生了固相反应, 生成了 Nb<sub>2</sub>C。Nb<sub>2</sub>C/SWCNT 展现了一个较小的 SBH (~18 meV), 比 Nb/SWCNT 的 SBH (~98 meV) 降低了 81.6%。基于 Nb<sub>2</sub>C-SWCNT 的 FET 的开关比达到 10<sup>5</sup>, 亚阈值振幅达到 550 mV/dec, 具体的结果如图 6 所示, 图中 V<sub>DS</sub> 是源漏极电压, I<sub>DS</sub> 是源漏极间电流, V<sub>GS</sub> 是栅极电压。

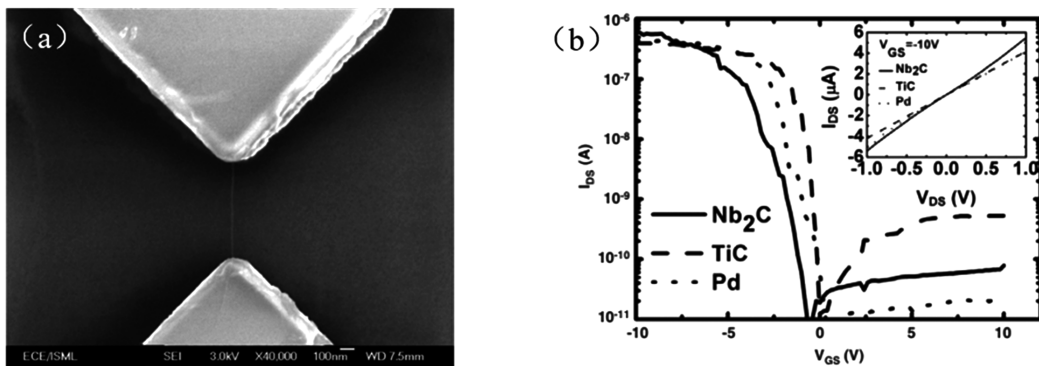


图 6 Nb-SWCNT 在高温退火后形成的 FET<sup>[60]</sup>。(a) 由 Nb-SWCNT 组成的 FET 的 SEM 图; (b) 当 V<sub>DS</sub> = 0.1 V 时由 Nb<sub>2</sub>C、TiC、Pd 电极和 SWCNT 组成的 FET 的 I<sub>DS</sub>-V<sub>GS</sub> 曲线图

Fig. 6 Nb-SWCNT FET formed after high temperature annealing<sup>[60]</sup>. (a) SEM image of FET based on Nb-SWCNT; (b) I<sub>DS</sub>-V<sub>GS</sub> curves for Nb<sub>2</sub>C-, TiC- and Pd-contacted SWCNT-FET when V<sub>DS</sub> = 0.1 V

Cao 等<sup>[61]</sup> 在制备高性能 CNTFET 时, 同样采用了高温退火对已经制备好的器件进行最后处理, 使得 SWCNT 与 Mo 电极在高温作用下产生固相转变, 在其界面处产生强的共价键 (Mo<sub>2</sub>C)。在真空度为 10<sup>-7</sup> Torr (1 Torr = 133.322 Pa)、850 °C 下退火

4 min, 退火温度在 ~10 °C/s 速率下降至室温。同时这一转变也促使了 SWCNT 与 Mo 的几何接触由边接触转为端点接触, 其有效接触长度小于 10 nm, 降低了由接触带来的接触电阻, 提高了 CNTFET 器件的整体性能。经过测试, 当接触长度

$L_c = 9 \text{ nm}$ 、 $V_{DS} = -0.5 \text{ V}$  时,其开启电流大于  $10 \mu\text{A}$ ,开关比高达  $10^4$ ,在低偏置条件下整个器件的电阻小于  $36 \text{ k}\Omega$ ,具体的测试结果如图 7 所示。虽然高温退火可以对样品进行批量处理,但是

CNTs 与金属之间产生固化反应这一过程的温度都比较高 ( $>800 \text{ }^\circ\text{C}$ ),限制了基底材料的选择。而且高温退火一般采取整体加热的方式,容易给基底上的 CNTs 造成塌陷损伤,影响电路的电热学性能。

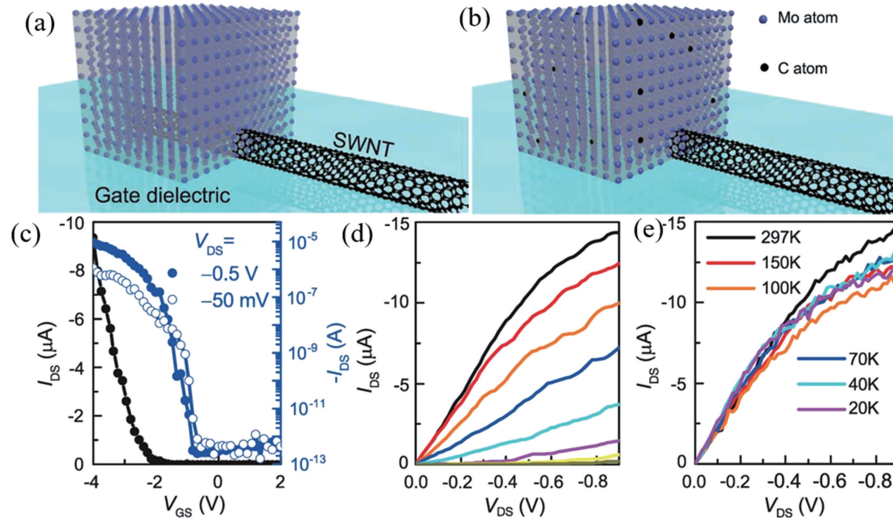


图 7 Mo-SWCNT 组成的 FET<sup>[61]</sup>。(a)Mo 与 SWCNT 的边接触示意图;(b)Mo<sub>2</sub>C 与 SWCNT 的端点接触的示意图;(c)FET 的转移特性曲线;(d)FET 在室温下的输出特性曲线;(e) $V_{GS} = -6 \text{ V}$  时,不同温度下 FET 的输出特性曲线

Fig. 7 FET formed by Mo-SWCNT<sup>[61]</sup>. (a) Schematic diagram of side-contact between Mo and SWCNT; (b) schematic diagram of end-contact between Mo<sub>2</sub>C and SWCNT; (c) transfer characteristic curves of FET; (d) output characteristic curves of FET at room temperature; (e) output characteristic curves for FET at  $V_{GS} = -6 \text{ V}$  for different temperatures

### 3.2 局部焦耳热法

局部焦耳热法与高温退火法类似,都是对 CNTs 与金属电极施加热源。与高温退火不同的是,局部焦耳热法只对 CNTs 与金属电极接触点施加热源。Karita 等<sup>[62]</sup>采用 DEP 将单根 MWCNT 组装到 Au 电极上,然后在电极两端加上直流电流。当通过的电流密度为  $2.0 \sim 3.6 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$  (平均电流密度为  $2.6 \times 10^8 \text{ A/cm}^2$ ) 时,MWCNT-Au 接触面附近的 Au 表面局部熔融,MWCNT 尖端在焦耳加热的作用下被嵌入到 Au 表面,其界面电阻从  $44 \text{ k}\Omega$  降到  $17 \text{ k}\Omega$ 。Dong 等<sup>[63]</sup>则是采用高频 ( $50 \sim 100 \text{ MHz}$ ) 交流电,由交流电产生的焦耳热能够很好地将 MWCNT 或 SWCNT 与金属 Pt 连接在一起,其 SWCNT-Pt、MWCNT-Pt 的界面接触电阻分别比未连接前降低了  $70.4\%$  和  $77.9\%$ 。但是当直流电流持续加载在电极两端,金属电极会在焦耳热的作用下完全熔化,从而破坏由 CNT 与金属电极组成的器件。高频交流电流的变化速率太快,电流分布不均匀导致连接质量参差不齐,需要多次加载电流以提高连接质量。为了避免出现上述问题,Woo 等<sup>[64]</sup>在 Pt-SWCNT-Pt 结构两端加载一次电脉冲,由电脉冲产生

的电感应焦耳热对 SWCNT/Pt 界面进行局部点退火,从而降低了 SWCNT-Pt 界面的 SBH。通过测试发现,经过脉冲退火后的界面接触电阻从  $324 \text{ k}\Omega$  降低到了  $66 \text{ k}\Omega$ ,如图 8 所示,图中  $V_{sd}$  是源漏极电压, $I_{sd}$  是源漏极间电流, $V_G$  是栅极电压。

上述在电极两端加载电流的方法基本上实现了单根 CNT 或者部分 CNTs 与金属电极的连接,Chen 等<sup>[65]</sup>在此基础上提出了 DEP 耦合高频感应加热,实现多根 CNTs 与金属电极的同时连接,如图 9 所示。高频感应加热技术是利用高频感应系统产生的交变电磁场,然后利用焦耳热效应对微电极进行选择加热,在一定温度下实现 CNTs 与金属的规模化连接。通过两端测试法对互连前后的界面电阻进行测试发现,CNTs 与金属结构的界面电阻从  $1.9 \text{ M}\Omega$  到  $3.9 \text{ M}\Omega$  不等降低到  $59 \text{ k}\Omega$  到  $150 \text{ k}\Omega$  之间,界面电阻减小了  $91\%$  以上,但是作者并没有对界面是否形成了化学键的强连接进行探索。厦门大学王鸣生课题组利用焦耳热工艺在 TEM 下实现了 MWCNT 与 W 电极的原位连接,其结果表明 MWCNT/W 界面在焦耳热的作用下生成了 WC,形成了强化学键连接<sup>[66]</sup>。MWCNT 与 W

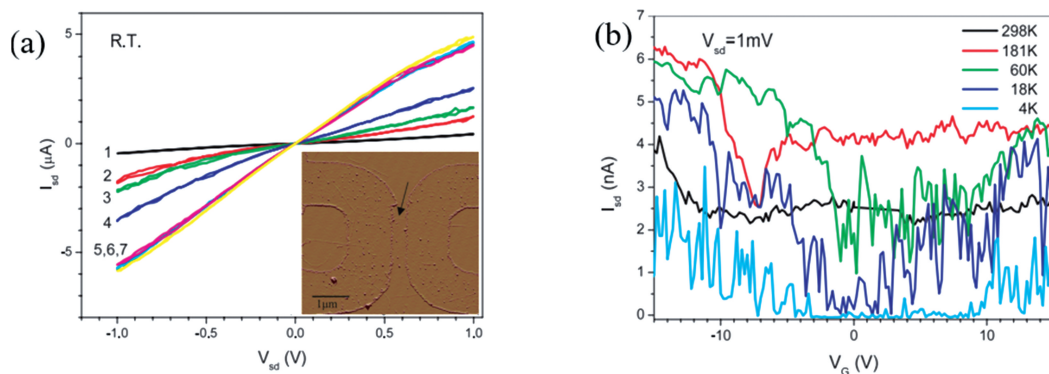


图 8 SWCNT-Pt 组成 FET 的电学性能<sup>[64]</sup>。(a) 室温下 SWCNT 的  $I_{sd}$ - $V_{sd}$  随施加脉冲高度和持续时间的增加而变化的曲线图(插图:单根 SWCNT 搭接在 Pt 电极两端的 AEM 图);(b) 脉冲电压在 7 V、持续时间为 2  $\mu$ s、 $V_{sd}$  = 1 mV 时  $I_{sd}$ - $V_G$  曲线图

Fig. 8 Electrical properties of FET formed by SWCNT-Pt<sup>[64]</sup>. (a) Evolution of  $I_{sd}$ - $V_{sd}$  of SWCNT at room temperature with increasing height and duration of applied pulse (inset: AFM image of single SWCNT connected to Pt electrodes); (b) plot of  $I_{sd}$ - $V_G$  at  $V_{sd}$  = 1 mV for various temperatures after applying a pulse with pulse voltage of 7 V and duration of 2  $\mu$ s

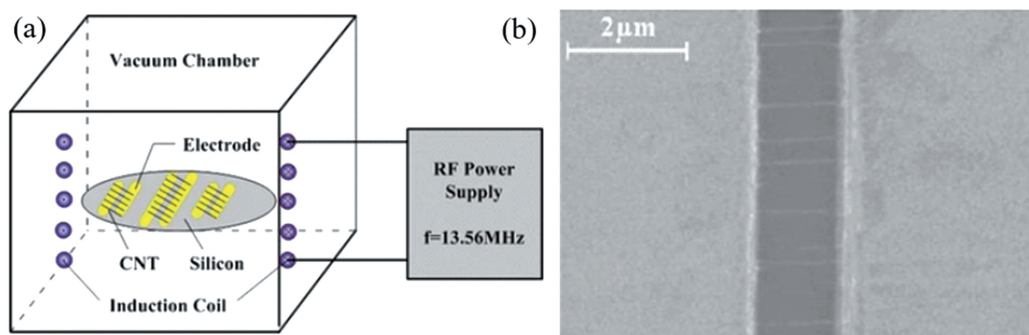


图 9 高频感应局部加热技术连接 SWCNTs 与金属电极<sup>[65]</sup>。(a) 高频感应局部加热技术原理图;(b) SWCNTs 与金属电极互连后的 SEM 图

Fig. 9 SWCNTs connected with metal electrodes by high frequency induction local heating<sup>[65]</sup>. (a) Schematic diagram of high frequency induction local heating technology; (b) SEM image of SWCNTs interconnected with metal electrode

的化学连接使其界面电阻从 10.2 k $\Omega$  降至 710  $\Omega$ , 异质结点的拉伸强度在 4.7~14.8 GPa 之间。

焦耳热法不仅能够实现 CNTs 与微米级金属电极的连接,还可以实现 CNTs 与一维纳米材料薄膜的均匀连接。由一维材料组成的网络薄膜的电导率通常由一维纳米材料之间的结电阻决定,当大电流流动时,金属纳米线之间较大的结电阻对网络稳定性产生不利影响,导致纳米线在结点处断裂<sup>[67]</sup>。而 CNTs 凭借着高导热性和稳定性,可以与金属纳米线形成互连结点,从而提高网络薄膜的稳定性。Woo 等<sup>[68]</sup> 在 AgNW 薄膜中添加了质量分数小于 3% 的 SWCNTs,然后利用焦耳热工艺将 AgNW 与 SWCNTs 在原位进行均匀连接。实验结果显示,SWCNTs 与 AgNW 连接后的导电薄膜即使在大电流输入下或微波辐照下,仍能够保持电化学的稳定,

这为实现高性能柔性透明导电电极膜提供了一种稳健且可扩展的策略。

### 3.3 沉积法

沉积法是采用物理或者化学的方法将纳米材料源沉积到 CNTs 与金属电极的接触界面上,使其产生较为牢靠连接的一种方法。Ranjan 等<sup>[69]</sup> 利用 DEP 首先将两根 CNT 沉积到 Au 电极两端,然后借用电泳力定向沉积水化的钨离子,将 CNT-CNT、CNT-Au 焊接起来,具体示意图如图 10 所示。根据伏安特性曲线( $I$ - $V$  曲线),当偏压为 -3 V 时,经过 Pt 焊接后的整体电阻比未焊接之前降低了 76%。

聚焦电子束诱导沉积技术(EBID)或者离子束诱导沉积技术(FIBD)可以为各种材料的物理或化学气相沉积提供良好的空间和时域控制。在 SEM 或 TEM 的支持下的 EBID 或 FIBD 可促使 CNTs

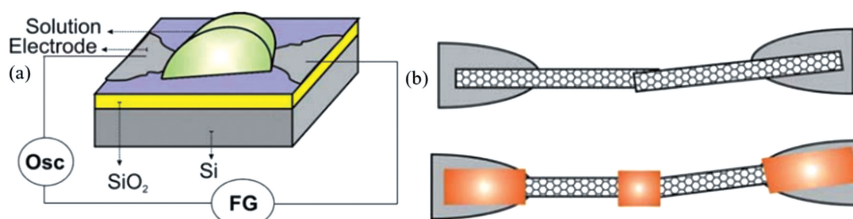


图 10 DEP 实验的示意图<sup>[69]</sup>。(a)DEP 沉积金属原理图；(b)DEP 沉积前后示意图

Fig. 10 Schematic diagrams of DEP experiment<sup>[69]</sup>. (a) Diagram of DEP deposited metal; (b) diagram before and after DEP deposition

与其他支持材料如金属材料之间产生牢靠的机械和电气连接<sup>[70-71]</sup>。Madsen 等<sup>[72]</sup>采用 EBID 在 SEM 中分解 Au-C 化合物,将其精确地沉积到 MWCNT

与金属电极接触点上,形成交叉焊结点。经过测试发现,其焊接结点具有较高的导电性和机械强度,具体示意图如图 11 所示。

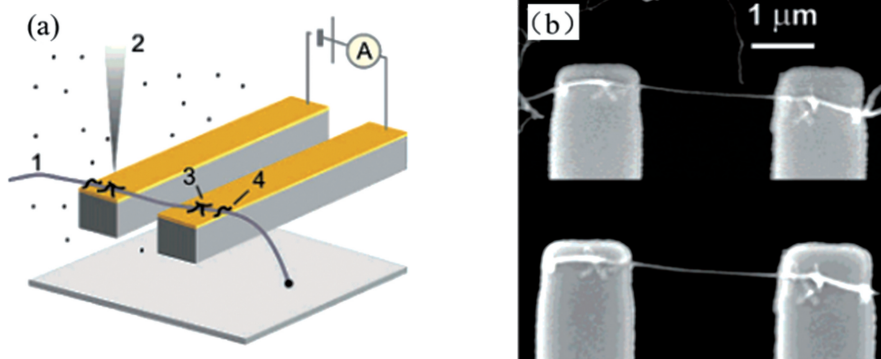


图 11 EBID 沉积金属有机化合物焊接 MWCNT-Au<sup>[72]</sup>。(a)EBID 焊接 MWCNT-Au 的示意图；(b)EBID 后的 SEM 图

Fig. 11 Metallic organic compound deposition via EBID to weld MWCNT-Au<sup>[72]</sup>. (a) Schematic diagram of MWCNT-Au by EBID welding; (b) SEM image after EBID

由于 CNTs 与异质金属材料连接的可靠性及电学性能均与其有效的接触面积或长度有关,因此在衡量 CNTs 与金属电极之间连接的机械强度和电学性能时,将有效接触面积或者长度考虑进去是非常有必要的。An 等<sup>[73]</sup>利用 FIBD 在 DEP 组装后的 MWCNT-Au 界面沉积钨薄膜以覆盖 MWCNT 与金属接触整个区域,从而认为有效接触长度约等于搭载在金属电极上的长度。电学测试结果表明,基于此装置下 MWCNT-MWCNT 之间的电阻低至 50 kΩ, MWCNT-Au 的接触电阻率约为 100 kΩ·μm。界面的接触电阻率在很大程度上受到 FIBD 沉积金属薄膜、DEP 组装过程的影响,例如沉积钨薄膜的过程中也会夹带有机物和 Ga 离子的沉积,DEP 组装过程会给 CNTs 与金属界面带来污染物,增大其界面接触电阻。而且 DEP 组装过程需要调节静电场的强度、频率和持续时间等参数,通过控制这些参数来实现特定的接触条件,例如特定的接触长度,是比较困难的。

为了进一步表征 MWCNT、Au 电极、钨镀层之间的连接的电学性能及连接强度,北京理工大学福

田敏男课题组在 SEM 中耦合了 EBID 和纳米机器人操作系统,实现单根 CNT 的原位操纵,并可精准控制 CNT 与金属电极之间的有效接触长度<sup>[74-76]</sup>。然后利用纳米机器人系统对 CNT/金属界面在互连前后的受力情况进行测量与分析,通过测量探头的挠度量化了 CNT/金属端面接触界面的范德瓦耳斯力,这为评估 CNT/金属界面的连接强度提供了一个有力的依据。实验结果显示,当 MWCNT-Au 之间以范德瓦耳斯力(282.1 nN)为主导时,其界面接触电阻为 189.5 kΩ。在 EBID 连接后,其界面接触电阻降为 7.5 kΩ,界面连接力达到 1339.8 nN,具体的操作原理图及连接前后的 SEM 图如图 12 所示。

沉积法所沉积的材料源不仅限于金属纳米材料,也可以是非金属纳米材料。由于含碳有机物与 CNTs 具有相同的化学元素、类似的化学键,与 CNTs 具有更好的兼容性,因此很多研究学者利用 FIBD 或 EBID 沉积石墨烯<sup>[77]</sup>、碳氢化合物<sup>[78-79]</sup>等含碳有机物到 CNTs 和金属界面,以形成低电阻的电连接。例如 Kim 等<sup>[80]</sup>便是通过 EBID 沉积石墨



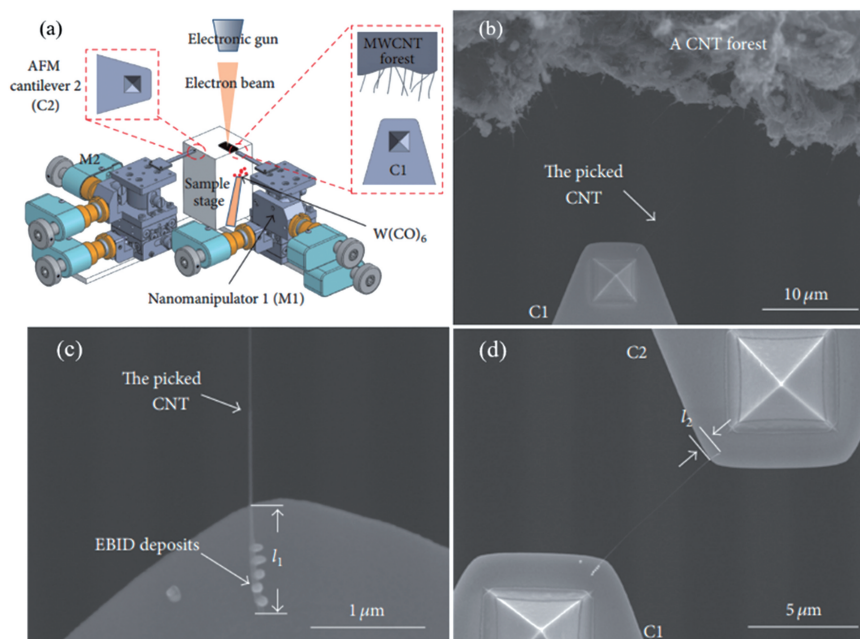


图 12 CNT 与金属电极连接的原理图及 SEM 图。(a)用于表征 CNT 和金属电极在 FE-SEM 仪器内的侧面接触的机器人系统的原理图；(b)利用 AFM 探针对 CNT 进行选择与拾取；(c)被拾取的 CNT 及利用 EBID 将 CNT 焊接到 C1 上的放大图(AFM)；(d)利用 EBID 将 CNT 连接到 C2(Au)上

Fig. 12 Schematic diagram and SEM image of connection between CNT and metal electrode. (a) Schematic of the robotic system for characterizing the side contact between a CNT and metal electrodes inside an FE-SEM apparatus; (b) CNT selection and pick-up by AFM probe; (c) magnification of the picked CNT and CNT welded on C1 via EBID (AFM); (d) connecting of the CNT to C2(Au) by EBID

碳的方式,在低温过程中实现了端部开口型 MWCNTs 与金属电极的欧姆连接,其几何接触形式为端点接触。 $I-V$  测试结果显示,其界面欧姆接触电阻从 26.5 k $\Omega$  降至 116  $\Omega$ ,降低了两个数量级。无论是在 CNTs/金属电极界面沉积金属纳米材料还是沉积有机物,都能将 CNTs 与金属紧密连接在一起,产生较好的机械强度和电气接触。但是此种连接技术需要精准定位、工艺复杂,不适合大规模制备 CNTs 器件。尽管 FIBD 或 EBID 在连接 CNTs 和异质金属材料中展现出较好的连接性能,但是这两种沉积技术都存在因受到前驱体未分解完全而给 CNT/金属界面造成污染的问题。而且过长时间的观察或操纵也给 CNTs 材料表面造成辐照损伤或掺杂,从而影响 CNTs 器件整体的电化学性能。

### 3.4 超声焊接技术

超声焊接技术主要是利用高频超声振动摩擦挤压产生动能和热能,将 CNTs 嵌入金属电极的一种方法<sup>[81]</sup>。上海交通大学 Chen 等<sup>[82]</sup>利用一个夹紧装置将平的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体焊接头压到金属电极上,在室温下通过超声波换能器对焊接头施加 60 kHz 频率的超声波振动,超声波能量通过超声波焊接头传递到焊接界面。在超声能量和夹紧力的共同作用

下,SWCNTs 的末端和金属电极之间实现了稳固的低电阻的欧姆连接,如图 13 所示。实验结果显示,当超声功率大于一定阈值时,SWCNTs 与 Ti 电极之间会发生化学反应,在焊接接头处形成 TiC。通过两线法对其电阻进行测试,结果表明未焊接前整个电阻是在 M $\Omega$  级,焊接后其电阻为 8~24 k $\Omega$ ,降低了 2~3 个数量级。而且,经超声纳米焊接技术处理后的 CNTFET 也具有较好的电学性能。为了检测由超声纳米焊接技术连接的 SWCNT 与 Ti 的接头强度,利用侧向力显微镜对比了超声纳米焊接前后 SWCNT 与 Ti 之间的粘合力<sup>[83]</sup>。测试结果显示,焊接之前,SWCNT 与 Ti 电极之间的粘合力由范德瓦耳斯力主导(小于 144 nN);超声焊接之后,SWCNT 与 Ti 电极之间的粘合力大于 315 nN,其连接处具有较高的机械强度。

使用这种超声纳米焊接技术可以很好地实现单根或者多根 CNTs 与 Ti、Au、Cu、W、Al、Ni 等多种电极材料的可靠、稳定的电连接,其焊接后的界面接触电阻均比焊接前的界面电阻降低 2~3 个数量级<sup>[84-85]</sup>。例如经过超声处理后 SWCNT 与 Al 电极产生了强的化学键连接( $\text{AlC}_x$ ),其界面接触电阻从 32.4 M $\Omega$  降为 85.5 k $\Omega$ 。超声纳米焊接技术还可以

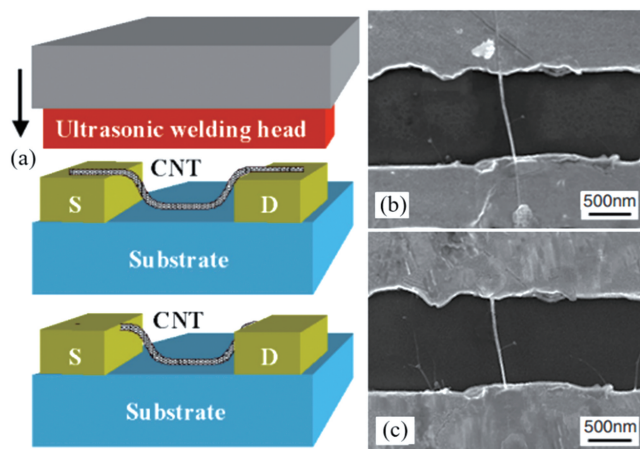


图 13 超声纳米焊接技术焊接 CNT 与金属电极<sup>[82]</sup>。(a)超声纳米焊接的工艺示意图;(b)焊接之前 SWCNT-Ti 的 SEM 图;(c)焊接之后 SWCNT-Ti 的 SEM 图

Fig. 13 CNT connected to metal electrode by ultrasonic nanowelding<sup>[82]</sup>. (a) Schematic diagram of ultrasonic nanowelding process; (b) SEM image of SWCNT-Ti before welding; (c) SEM image of SWCNT-Ti after welding

应用到其他一维纳米材料与金属电极的连接上,具有可靠、稳定、常温操作等优点。但是高频超声的能量会软化金属,“超声软化效应”导致金属在夹紧应力下发生塑性变形,这不利于后续的应用和大规模制造。

### 3.5 电子束或离子束辐照技术

理论计算和实验结果均表明<sup>[86-88]</sup>,电子束或离子束辐照可以可控的方式改变 CNTs 的原子结构和形态,以调整它们的机械、电学甚至磁性能。因此,电子束或离子束辐照技术除了可以促使 CNTs 之间产生互连,也可以改善 CNTs 与异质金属电极之间的电耦合和机械强度。Krashennikov 等<sup>[89]</sup>通过 MD 的方法模拟了 SWCNT 在不同基底上(重金属原子 Pt 基底和氢原子共价键石墨烯基底)离子

辐照和辐照引起的缺陷在退火中的行为。仿真结果显示,在低温下,缺陷的产生取决于基底的类型。在离子辐照下,重原子组成的金属基底由于基底原子的溅射和背散射碳反冲,对 CNTs 造成的损伤较小,而氢原子基底对 CNTs 的损伤较大。当 Ar 离子以 500 eV 的能量去辐照在 Pt 金属基底上的 SWCNT 时,SWCNT 上的悬挂键会与 Pt 金属基底产生化学键连接。当 Ar 离子以 700 eV 的能量去辐照在石墨烯基底上的 SWCNT 时,SWCNT 与石墨烯之间会产生 C—C 共价键连接,具体示意图如图 14 所示。作者只是阐述了此种连接现象,没有解释 SWCNT 与金属基底和石墨烯基底在离子束辐照下连接的原理。

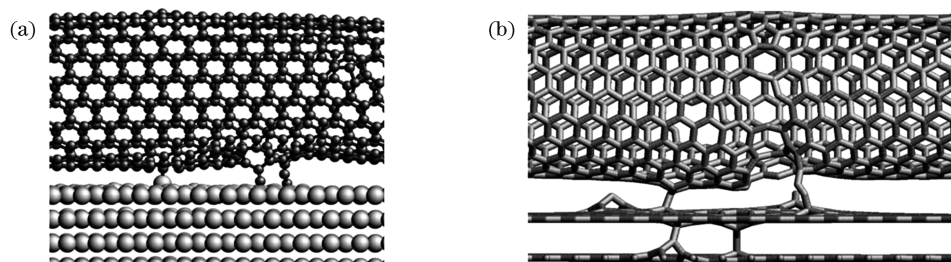


图 14 离子辐照 SWCNT 的仿真结果<sup>[89]</sup>。(a)离子束辐照导致 SWCNT 与 Pt 金属基底连接;(b)离子束辐照导致 SWCNT 与石墨烯基底连接

Fig. 14 Simulation results of SWCNT under ion irradiation<sup>[89]</sup>. (a) SWCNT connected to Pt substrate by ion irradiation; (b) SWCNT connected to graphene by ion irradiation

相比于电子束辐照来说,离子束高剂量的辐照更容易对 CNTs 造成局部区域缺陷和掺杂,电子束辐照使 CNTs 形成单个空位等点缺陷,以有利于 CNTs 与其他异质金属材料形成高质量连接。Bachtold 等<sup>[90]</sup>采用 SEM 中的电子束在 20 kV 电压

下对沉积在 Au 纳米电极上的 CNTs 进行辐照,实验结果显示,适当的电子束辐照会显著减小 CNTs 与 Au 之间的接触电阻。图 15 显示了电子束辐照剂量与电阻之间的关系,随着电子束辐照剂量的增加,其整体电阻是呈现减小趋势。当辐照剂量为

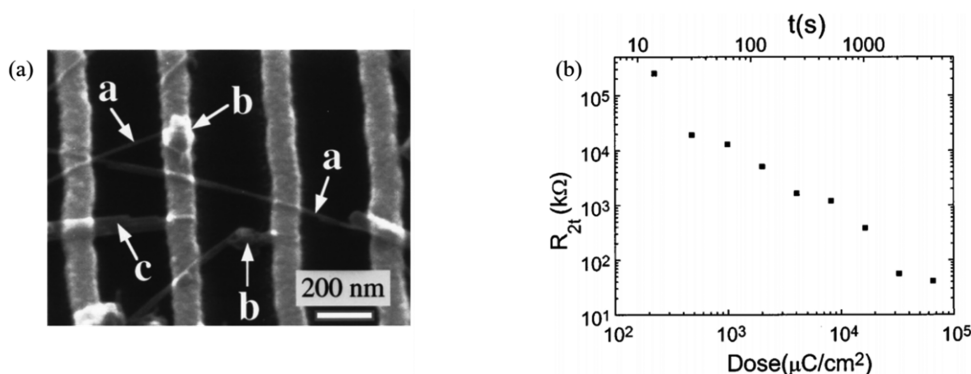


图 15 电子束辐照技术连接 CNTs 与 Au 电极<sup>[90]</sup>。(a) CNTs 沉积在 Au 金属电极上的 SEM 图(其中 a 为 CNTs, b 为纳米颗粒, c 为 CNTs 束);(b) 电子束辐照剂量与电阻的关系图

Fig. 15 CNTs connected to Au electrodes by electron beam irradiation<sup>[90]</sup>. (a) SEM image of CNTs deposited on Au metal electrodes(a represents CNTs, b represents nano-particles, and c represents bundle of CNTs); (b) relationship between electron beam irradiation dose and resistance

0.7 C/cm<sup>2</sup> 时,其两端电阻从最初的 >100 MΩ 降到了 ≈30 kΩ。而且 CNTs 的本征电阻不会随着电子束辐照剂量(电压为 20 kV)的增加而改变,维持在 1.23~1.32 kΩ 之间。

Manzo 等<sup>[91]</sup> 采用气溶胶热解法合成了填充金属 (Co、FeCo、Ni) 的 MWCNTs, 然后在 450 ~ 700 °C 温度下借助 TEM 对其结构进行原位电子束辐照, 实现了 MWCNT-金属-MWCNT 异质连接。当辐照强度约为 10<sup>4</sup> A/cm<sup>2</sup>、辐照时间为 11 min、加

热温度为 700 °C 时,由 Co 填充的 MWCNT 在电子束辐照下转变成 MWCNT-Co-MWCNT 异质结, 具体的 TEM 转变过程如图 16(a)~(c) 所示。这一连接过程可以通过控制辐照的位置和次数, 产生周期性 MWCNT-金属连接结, 如图 16(d) 所示。对异质结的电学性能进行测试所得的结果显示, 通过电子束辐照 MWCNT/金属复合结构产生的 MWCNT/金属异质结呈现出金属性能, 没有任何的半导体行为和带偏移。然后利用 TEM-AFM 对单个互连接

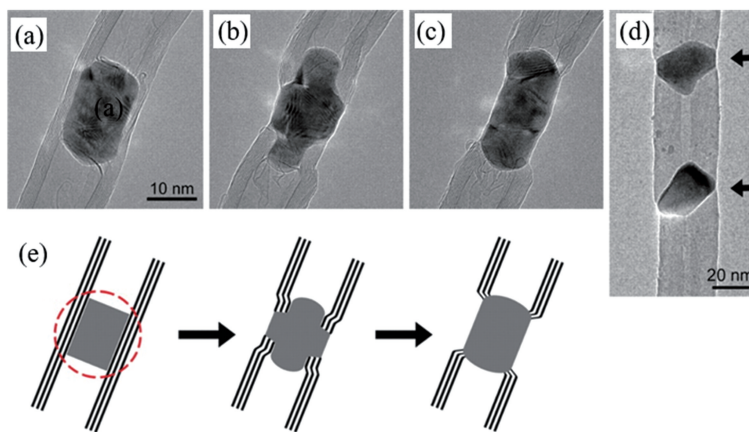


图 16 在 200 keV 电子束辐照下,由 Co 填充的 MWCNT 形成了 MWCNT-Co-MWCNT 异质结<sup>[91]</sup>。(a) 由 Co 填充的 MWCNT 的 TEM 图;(b) 辐照 6 min 时的 MWCNT/Co 的 TEM 图(Co 纳米线被挤出 MWCNT 表面);(c) 辐照 11 min 时 Co 纳米线连接了 MWCNT, 形成了 MWCNT-Co-MWCNT 异质结;(d) 在不同位置反复辐照 FeCo 填充的 MWCNT 而形成的周期性 FeCo-MWCNT 异质结;(e) 电子束辐照下金属填充 MWCNT 形成 MWCNT-金属-MWCNT 异质结的过程示意图

Fig. 16 Formation of an MWCNT-Co-MWCNT heterojunction from a Co-filled MWCNT subjected to electron irradiation at 200 keV<sup>[91]</sup>. (a) TEM image of Co-filled MWCNT; (b) TEM image of MWCNT/Co after 6 min irradiation (Co nanowire is expelled to the MWCNT surface); (c) Co nanowire is connected to MWCNT, forming MWCNT-Co-MWCNT heterojunction after 11 min irradiation; (d) periodic FeCo-MWCNT heterojunction, formed by repeated irradiation at different positions of FeCo-filled MWCNT; (e) sketch of generation of MWCNT-metal-MWCNT heterojunctions with metal-filled MWCNT by electron beam irradiation

点进行拉伸实验,结果发现 CNT-Co-CNT 结构的拉伸强度约为  $4.2\sim 5.9\text{ GPa}^{[92]}$ ,该强度基本上可以与共价键键合的碳纳米管纤维的强度( $\sim 5.65\text{ GPa}^{[93]}$ )相媲美。基于第一性原理对 CNT/金属异质结的电子结构进行计算所得的结果表明,Co 等金属和 SWCNT 界面形成的强共价键具有较好的电学运输性质,这类型结构在工程功能电子器件和铁磁器件中具有较大的应用潜力<sup>[94]</sup>。基于 SEM 或 TEM 中电子束或者离子束的辐照虽然能够很好地实现 CNTs 与金属的化学键连接,但是电子束或者离子束系统只能针对小范围的区域进行处理,而且其通用性不强,对外在环境有一定的要求,从而限制了其

实际应用的潜力。

### 3.6 激光束辐照技术

激光凭借其方向性、单色性和相干性强等特点被广泛应用到机械微纳加工中<sup>[95]</sup>。目前,利用激光的高能量和高方向性来诱导 CNTs 与金属电极的连接引起了国内外研究学者的广泛关注。Silveira 等<sup>[96]</sup>采用波长为  $473\text{ nm}$  的脉冲激光在大气中直接辐照并沉积悬浮的 MWCNTs 到图案化的电极上,使 MWCNTs 与金属电极产生了连接。实验结果表明,激光局部退火可使 MWCNTs-W、MWCNTs-Au 之间的接触电阻下降 2 个数量级,其接触电阻率低至  $\sim 1\text{ k}\Omega\cdot\mu\text{m}$ ,如图 17 所示。

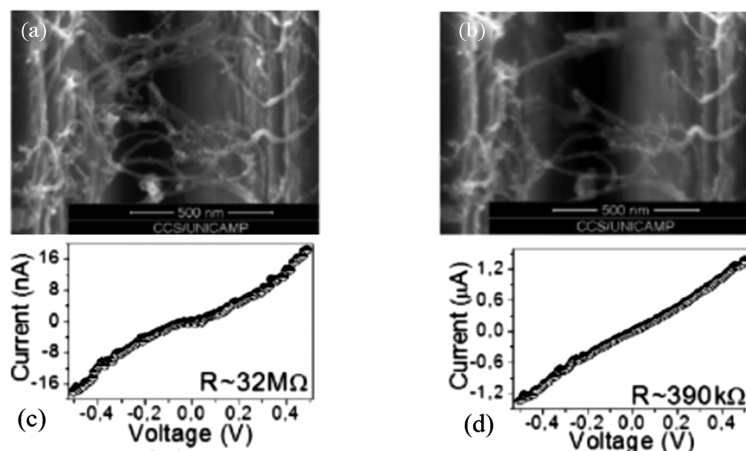


图 17 MWCNT 与 W 电极在激光处理前后的 SEM 图及  $I$ - $V$  曲线<sup>[96]</sup>。(a)激光处理前的 SEM 图;(b)激光处理后的 SEM 图;(c)激光处理前 MWCNT-W 的  $I$ - $V$  曲线;(d)激光处理后 MWCNT-W 的  $I$ - $V$  曲线

Fig. 17 SEM images and  $I$ - $V$  curves of the MWCNTs and W electrodes before and after laser processing<sup>[96]</sup>. (a) SEM image before laser processing; (b) SEM image after laser processing; (c)  $I$ - $V$  curve of MWCNT-W before laser processing; (d)  $I$ - $V$  curve of MWCNT-W after laser processing

上海海洋大学的刘璇课题组利用皮秒脉冲激光辐照金属电极和 SWCNTs,实现了 SWCNTs 与金属 Al、Ni、Ti 表面的连接<sup>[97-98]</sup>。高的激光能量密度会使金属表面被破坏,合适的激光能量密度可以使金属基底表层微熔形成熔池,而且激光的冲击波将沉积在金属基底上的 SWCNTs 并被压入金属基底中,待激光扫过且温度降低后实现纳米材料与金属基底的嵌入式连接,如图 18 所示,图中 J-E 曲线代表多次发射电流密度-场强曲线,F-N 曲线代表 Fowler-Nordheim 曲线。作者还比较了不同金属材料与 CNTs 互连前后的场发射性能,经过焊接后的 Al-SWCNTs 界面接触阻抗减小,其阴极的开启电压可从  $5.1\text{ V}$  降至  $2.1\text{ V}$ 。而 Ni 基 SWCNTs 薄膜和 Ti 基 SWCNTs 薄膜的场发射性能随着电场的增强并没有得到明显的改善。皮秒脉冲激光持续作用于金属表面,使得金属表面加工区域的热累积严重,

金属表面形成微熔池并出现融化-再凝固现象,在一定范围内破坏了金属表面原有的结构,这对于具有特定结构的微纳米功能器件或者电路会产生不利影响。同时局部的超高温会使得 CNTs 非晶化,失去其本征结构并转变成无定型碳等碳基化合物。这些局部的碳基化合物会严重影响到后续的 CNT-金属器件的电学性能、稳定性及可靠性<sup>[99]</sup>。

皮秒脉冲激光在诱导连接过程中带来表面微结构及纳米材料的损伤问题,而飞秒脉冲激光凭借其飞秒量级脉宽的非热熔“冷”加工等优点而受到广泛的关注。飞秒脉冲激光单个脉冲与材料作用的时间极短,且脉冲宽度比电子冷却时间还短,使得热量来不及传递到晶格内部,因此飞秒脉冲激光可以与物质表面几个纳米深度的原子层相互作用,而不损伤基体材料<sup>[100]</sup>,这为在不损伤金属电极的前提下实现单根 CNT 与金属的异质连接提供了可能,同时

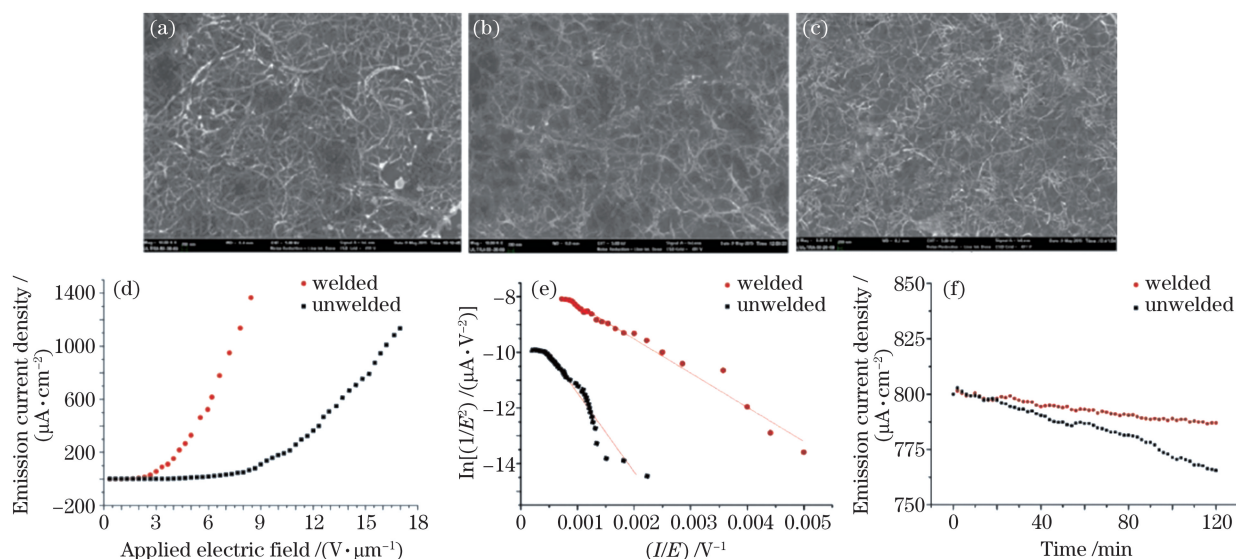


图 18 激光诱导 SWCNTs 与金属电极连接的 SEM 图及互连后的电学性能<sup>[97]</sup>。(a)SWCNTs-Al 的 SEM 图;(b)SWCNTs-Ni 的 SEM 图;(c) SWCNTs-Ti 的 SEM 图;(d) SWCNTs-Al 阴极 J-E 曲线;(e) SWCNTs-Al 阴极 F-N 曲线;(f)SWCNTs-Al 阴极场发射稳定性曲线

Fig. 18 SEM images of laser-induced connection of SWCNTs and metal electrodes and its electrical properties<sup>[97]</sup>. (a) SEM image of SWCNTs-Al; (b) SEM image of SWCNTs-Ni; (c) SEM image of SWCNTs-Ti; (d) J-E curve of SWCNTs-Al cathode; (e) F-N curve of SWCNTs-Al cathode; (f) field emission stability curve of SWCNTs-Al cathode

也为提高互连后的 CNTs 基器件的电学性能提供了可能<sup>[101]</sup>。

本课题组采用了波长为 800 nm、重复频率为 1 kHz 的 Nd:YLF 固体飞秒脉冲激光器协同高精度三维运动控制平台探索了 SWCNTs 与金属 Ni 电极的互连情况及其电学性能<sup>[102]</sup>。当激光能量密度约为 11.429 mJ/cm<sup>2</sup> 时,SWCNTs-Ni 接触点形貌未发生太大的变化,其接触点电阻由 104 kΩ 减小到 34.2 kΩ。当激光能量密度增加到 13.810 mJ/cm<sup>2</sup> 时,SWCNTs 埋入金属电极 Ni 下,形成“嵌入式”焊接接头,其接触点的电阻直接减小到 5.5 kΩ,SWCNT-Ni 从肖特基接触转变为欧姆接触,如图 19 所示。但是随着激光密度的不断增大,Ni 金属电极边缘会在激光能量的作用下出现一定程度的损伤,部分 SWCNTs 被剥离出基底表面,电极两端的电学性能急剧下降。飞秒脉冲激光作为一种非接触的连接手段,它的超高精度、超高空间分辨率和非热熔“冷”加工特性使得 CNTs 和金属之间形成欧姆接触。飞秒脉冲激光辐照技术具有较高的加工效率和通用性,这为后续制备高性能 CNT 基器件、CNT-集成电路等提供了一个很好的实验基础和研究方向。

激光辐照技术不仅能够有效地解决 CNTs 基

器件中的 CNT 与金属电极的电接触问题,而且也可以通过 CNTs 与金属材料的连接提升金属/CNTs 复合材料的机械和电学性能<sup>[103]</sup>。Kim 等<sup>[104]</sup>基于化学气相沉积的方法合成了 CNT/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米粉末,经过波长为 790 nm 的飞秒脉冲激光烧蚀后 MWCNTs 不仅与复合金属形成有效的连接,而且 MWCNT 还均匀地分布在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶界上。Qian 等<sup>[105]</sup>利用 CO<sub>2</sub> 连续激光器将质量分数为 1.3% 的 MWCNTs 焊接到金属 Mg 上,实验结果表明低的激光能量密度更有利于焊接较为精细的微纳结构。Savalani 等<sup>[106]</sup>利用高功率连续 Nd:YAG 激光在激光功率为 700 W、激光扫描速度为 10 mm/s、光斑重叠率为 70% 下实现了金属 Ti 和 CNTs 的连接,其 X 射线衍射图和 XRD 的结果均表明,金属 Ti 和 CNTs 在激光辐照下发生了化学反应,产生了 TiC,这使得 Ti 和 CNTs 之间产生了紧密结合,金属的各层中未出现裂纹或者空隙。而且 CNTs 的含量能够增加其机械性能,使得该复合材料层具有较高的硬度和耐磨性。Ji 等<sup>[107]</sup>将 MWCNTs 和银纳米颗粒(nAg)进行组装,将 nAg-MWCNTs 墨水旋涂到柔性基底上,然后利用固体 Nd:YAG 连续激光器协同可编程振镜对基底进行选择性的激光烧结(激光能量为 50 mW,扫描速度为

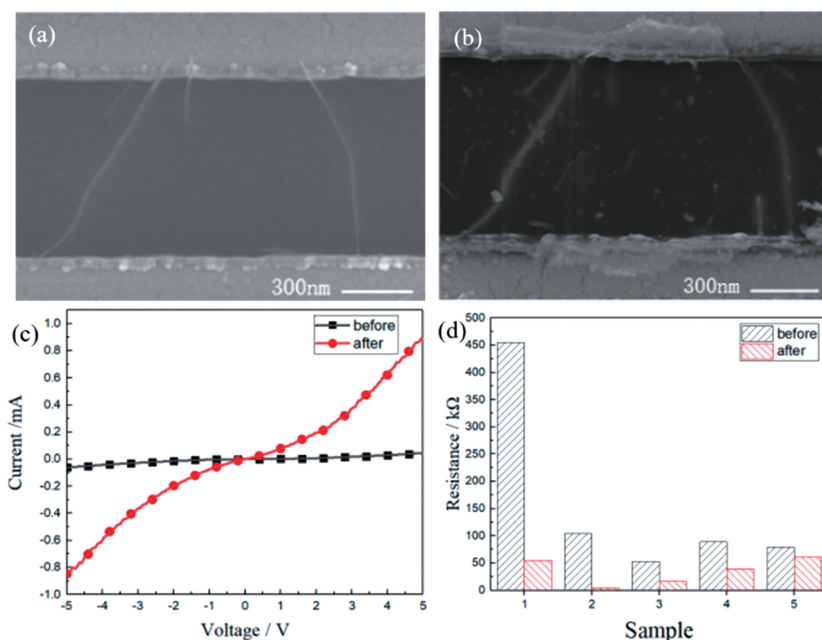


图 19 飞秒脉冲激光辐照技术诱导 SWCNT 与金属电极互连<sup>[102]</sup>。(a)SWCNT 与 Ni 未连接之前的 SEM 图;(b)SWCNT 与 Ni 连接之后的 SEM 图;(c)连接前后 FET 的  $I-V$  曲线;(d)不同样品连接前后界面电阻的变化图

Fig. 19 Femtosecond pulsed laser irradiation induces interconnection between SWCNTs and metal electrodes<sup>[102]</sup>. (a) SEM image before connection of SWCNTs and Ni; (b) SEM image after connection of SWCNTs and Ni; (c)  $I-V$  curves of FET before and after connection; (d) diagram of interface resistance changes of different samples before and after connection

1 mm/s), 形成了线宽为  $500\ \mu\text{m}$  的导电柔性胶黏剂(CFA)电路, 如图 20 所示。然后在此电路上用铜线装上顺序性发光 LED 芯片, 对其电学性能进行测

试。结果表明, 采用选择性激光烧结技术能够有效去除 nAg-MWCNTs 墨水中的溶剂并诱导 nAg 和 MWCNTs 之间形成有效的连接。而且, 此电路在

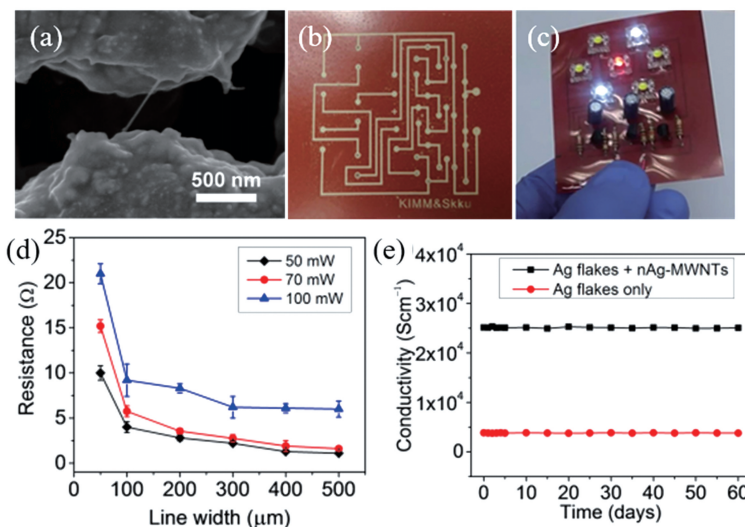


图 20 激光选择性烧结技术制备 CFA 电路<sup>[107]</sup>。(a)nAg-MWCNTs 桥接在 Ag 基底上的 SEM 图;(b)由激光烧结形成的 CFA 电路板;(c)由 CFA 电路制备的柔性 LED 器件;(d)CFA 电路的电阻随线宽与激光功率的变化趋势图;(e)激光烧结后的 CFA 电路在大气环境下的电导率稳定性

Fig. 20 CFA circuit is prepared by the laser selective sintering<sup>[107]</sup>. (a) SEM image of nAg-MWCNTs bridging Ag flakes; (b) CFA circuit board formed by laser sintering; (c) flexible LED device constructed by CFA circuit; (d) resistance of CFA circuit varying with line width and laser power; (e) conductivity stability of laser-sintered CFA circuit in air environment

空气和潮湿的环境下都能保持较高的电学稳定性和电导率。

### 3.7 其他互连技术

#### 3.7.1 化学气相沉积法

CNTs 的合成方法主要有电弧放电法、激光蒸发法和 CVD。其中 CVD 是将含碳的化合物分解以提供碳源,然后在催化剂(过渡金属元素 Fe、Co、Ni 或其组合元素)的作用下实现 CNTs 的生长。CVD 的生长温度较低、参数易于调控,在 CNTs 可控制备方面已显示出优越性。许多研究学者采用 CVD 的方式在金属催化表面进行预成型处理,然后直接在金属催化剂上生长出需要的 CNTs<sup>[108-109]</sup>。直接生长的单根 CNT 或 CNTs 束与催化剂直接接触的 CNTs 与金属形成良好的端点接触和电连接,而向上延伸的一端的端口总是处于封闭状态<sup>[110]</sup>。当利

用 CVD 生长的 CNTs 束制备 FET 时,通过采用化学-机械抛光(CMP)的工艺打开 MWCNTs 的端口,增加 MWCNTs 与金属之间的电子运输通道,以降低其界面接触电阻<sup>[111-112]</sup>。但是传统的 CMP 处理会使得 MWCNTs 尖端的  $sp^2$  键和含氧官能团含量下降,从而降低 MWCNTs 的电学性能。为此, Li 等<sup>[113]</sup>采用低能量  $O_2$  等离子体代替 CMP 过程,以保持 CNTs 尖端的化学状态不受污染。利用  $O_2$  等离子体处理后的 MWCNTs 与硅化钛直接形成欧姆接触,其界面接触电阻率为  $1.83 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ ,具体的测试结果如图 21 所示。这种接触方式相比于肖特基接触来说,更有利于 MWCNTs 向外界传输信息与能量。更为关键的是这种互连技术与 CMOS 技术兼容,可实现大电流密度的 CNTs 互连线的组装。

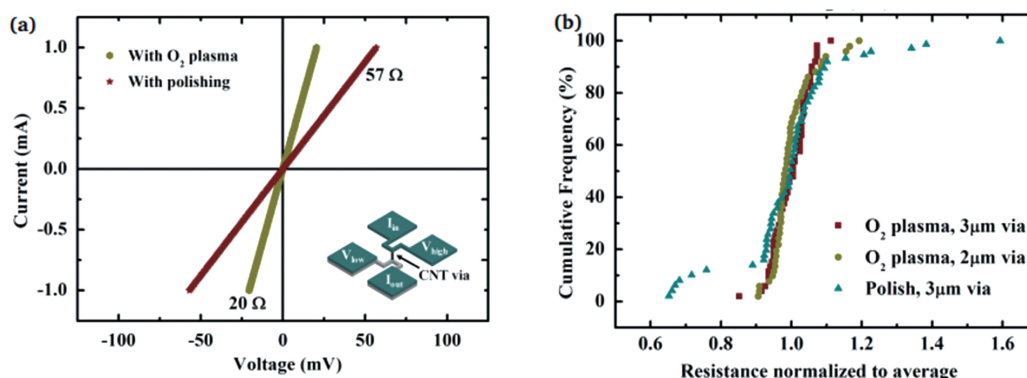


图 21 电学性能测试结果<sup>[113]</sup>。(a) $O_2$  等离子体和抛光后的 CNT 的  $I$ - $V$  特性曲线;(b) $O_2$  等离子体和抛光处理后的 CNT 电阻累积分布图

Fig. 21 Results of electrical property test<sup>[113]</sup>. (a)  $I$ - $V$  characteristic curves of  $O_2$  plasma and CNT after polishing; (b) cumulative distributions of resistance of  $O_2$  plasma and CNT after polishing

#### 3.7.2 涂层自焊接技术

随着 CNTs 器件小型化到纳米级,其相应的金属电极也达到纳米量级。而纳米金属电极如纳米银线,通常具有相对较大的表面体积,这使得纳米电极在与 CNTs 的连接前容易氧化或硫化。Yu 等<sup>[114]</sup>通过聚乙烯醇吡咯烷酮(PVP)分别在银纳米线和 MWCNT 表面形成保护层,在纳米机器人操作系统下组装出 AMA(Ag 纳米电极-MWCNT-Ag 纳米电极)结构,然后在 AMA 结构两端施加直流电流,以促进 AWA 纳米结构的自焊接,具体的示意图如图 22 所示。由于 MWCNT 与 Ag 纳米线之间的电阻最大,通入电流之后产生的焦耳热主要集中在 MWCNT/Ag 接触点处,MWCNT 和 Ag 的 PVP 保护层在焦耳热的作用下开始热解,形成稳固的连接,而热解过程中产生的非晶碳层为整个自焊接过程提

供良好的抗氧化层。电学测量结果表明,在扫描偏压为 6V、通电时间为 65 s 后,MWCNT/Ag 的接触点电阻可降低 99%。

## 4 结束语与展望

在自底向上的纳米制备技术中,可靠互连是制造微纳器件或 IC 电路的首要要求。目前 CNTs 规模化应用与制造过程中存在的主要问题是连接技术带来的 CNTs/金属界面的大接触电阻。回顾了 CNTs 与异质金属接触的几何结构及其在不同几何接触结构下 CNTs 与金属电极的界面接触行为,详细阐述和分析几种典型的互连技术在不同尺度下实现单根 CNT、部分 CNTs、CNTs 束与金属电极的异质连接的最新研究进展及连接后的电学性能。不同的互连技术应用在不同的领域,同时也对应着不同

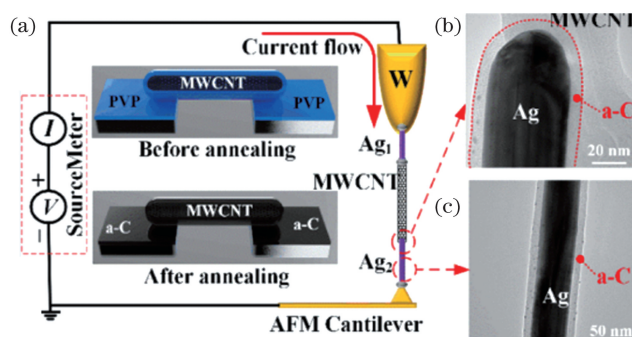


图 22 自焊接 AMA 纳米结构原理图<sup>[114]</sup>。(a)AMA 纳米结构焊接工艺原理图；(b)自焊接后 AWA 节点处的 TEM 图；(c)自焊接后 Ag 纳米电极的 TEM 图

Fig. 22 Schematic diagrams of self-soldering AMA nanostructure<sup>[114]</sup>. (a) Schematic of soldering process of AMA nanostructure; (b) TEM image of AWA junction point after self-soldering process; (c) TEM image of silver nanoelectrode after self-soldering process

的优缺点。对于 IC 电路来说,目前应用的难点在于如何基于互连技术在低温下选择性生长出高密度、高质量、金属性 CNTs 束,并且使 CNTs 与金属电极之间有一个高质量的电连接。目前基于互连技术实现的 CNTs 束与金属电极之间的最低界面接触电阻约为  $0.6 \Omega$ <sup>[111]</sup>,其电阻率在  $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[115-116]</sup> 和  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[117]</sup> 之间。Cu 线互连技术中,22 nm 节点的电阻率为  $5.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[35]</sup>。因此,基于 IC 电路的 CNTs 互连技术还有待改进,高温退火、电子束或离子束沉积、超声焊接等互连技术均不太适合上述应用。对于 CNT-基微纳器件来说,实现单根 CNT 或多根 CNT 与金属电极之间高质量连接仍是一个亟需解决的问题。基于目前的互连技术,单根 CNT 与金属电极之间的最小接触电阻为  $116 \Omega$ <sup>[80]</sup>,其界面接触电阻率在  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[118-119]</sup> 和  $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[120]</sup> 之间。尽管电子束或离子束沉积或辐照技术结合纳米操作系统能够使得单根 CNT 与金属电极之间形成单独的连接接头,并可对每个连接接头的形态和性能(如电学性能)进行精准控制。但是此类互连技术的通用性不强,不能进行批量制造。激光同样作为一种高能束辐照技术,在 CNTs 与金属电极连接中表现出巨大的应用潜力。相比于电子束、离子束,激光束具有控形控性、通用性强等优点。激光近净成形技术、选择性激光烧结技术等激光辐照技术能够有效地使 CNTs 与纳米级金属粉末、纳米级金属颗粒、微纳米级金属块状材料等之间产生较为牢靠、有效的连接。当激光束与纳米操作系统耦合时,可在跨尺度下创建不同几何形态的异质连接接头,并且对每个连接接头的性能按照应用需求进行操控。激光加工系统与高速自动

化系统的结合可确保聚焦激光束在大面积工作区域以高效率和高精度去辐照或加工各种纳米材料,这为大批量、大面积制备高质量 CNTs 与金属电极连接接头提供了一个可扩展的策略。

随着纳米科学技术的发展,CNTs 与金属异质材料的连接技术也不断完善,为制备高性能 CNTs 器件和碳基 IC 电路提供相应的技术手段。目前,针对 CNTs 与金属异质电极的互连技术正朝着稳定、便捷、大面积、绿色的方向发展,从而有效地降低 CNT/金属界面的接触电阻,促进其工业应用及发展。

## 参 考 文 献

- [1] The State Council. Notice of the state council on issuing "made in China 2025" [EB/OL]. (2015-05-19) [2020-09-17]. [http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content\\_9784.htm](http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content_9784.htm).  
国务院. 国务院关于印发《中国制造 2025》的通知 [EB/OL]. (2015-05-19) [2020-09-17]. [http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content\\_9784.htm](http://www.gov.cn/zhengce/content/2015-05/19/content_9784.htm).
- [2] Qiu C G, Zhang Z Y, Xiao M M, et al. Scaling carbon nanotube complementary transistors to 5-nm gate lengths [J]. *Science*, 2017, 355 (6322): 271-276.
- [3] Yang L J, Cui J L, Wang Y, et al. Research progress on the interconnection of carbon nanotubes [J]. *New Carbon Materials*, 2016, 31(1): 1-17.  
杨立军, 崔健磊, 王扬, 等. 碳纳米管互连技术新进展 [J]. *新型炭材料*, 2016, 31(1): 1-17.
- [4] Yang Y J, Ding L, Han J, et al. High-performance complementary transistors and medium-scale integrated circuits based on carbon nanotube thin



- films[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 4124-4132.
- [5] Zhu C X, Chortos A, Wang Y, et al. Stretchable temperature-sensing circuits with strain suppression based on carbon nanotube transistors [J]. *Nature Electronics*, 2018, 1(3): 183-190.
- [6] Huang Q H. Semiconductor industry association, international technology road map for semiconductors [EB/OL]. [2020-09-17]. <https://www.thierry-lequeu.fr/data/PAP297.HTM>.
- [7] Ceyhan A, Naeemi A. Cu interconnect limitations and opportunities for SWNT interconnects at the end of the roadmap [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2013, 60(1): 374-382.
- [8] Alam A, Majumder M K, Kumari A, et al. Performance analysis of single- and multi-walled carbon nanotube based through silicon vias [C]//2015 IEEE 65th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), May 26-29, 2015, San Diego, CA, USA. New York: IEEE Press, 2015: 1834-1839.
- [9] Shulaker M M, Hills G, Patil N, et al. Carbon nanotube computer [J]. *Nature*, 2013, 501(7468): 526-530.
- [10] Kreupl F. The carbon-nanotube computer has arrived [J]. *Nature*, 2013, 501(7468): 495-496.
- [11] Wang B W, Jiang S, Zhu Q B, et al. Continuous fabrication of meter-scale single-wall carbon nanotube films and their use in flexible and transparent integrated circuits [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(32): 1802057.
- [12] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [13] Geier M L, McMorro J J, Xu W C, et al. Solution-processed carbon nanotube thin-film complementary static random access memory [J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(11): 944-948.
- [14] Qu M N. Preparation and properties of carbon nanotube network structure field effect transistors [D]. Shanghai: Fudan University, 2011. 瞿敏妮. 碳纳米管网络结构场效应晶体管的制备及性能研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2011.
- [15] Liu T T, Zhao J W, Xu W W, et al. Flexible integrated diode-transistor logic (DTL) driving circuits based on printed carbon nanotube thin film transistors with low operation voltage [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(2): 614-622.
- [16] Cao Q, Kim H S, Pimparkar N, et al. Medium-scale carbon nanotube thin-film integrated circuits on flexible plastic substrates [J]. *Nature*, 2008, 454(7203): 495-500.
- [17] Kim B, Geier M L, Hersam M C, et al. Inkjet printed circuits on flexible and rigid substrates based on ambipolar carbon nanotubes with high operational stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(50): 27654-27660.
- [18] Franklin A D, Koswatta S O, Farmer D B, et al. Carbon nanotube complementary wrap-gate transistors [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2490-2495.
- [19] Avouris P, Chen Z H, Perebeinos V, et al. Carbon-based electronics [J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(10): 605-615.
- [20] Wilder J W G, Venema L C, Rinzler A G, et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1998, 391(6662): 59-62.
- [21] Datta S, van Houten H. Electronic transport in mesoscopic systems [J]. *Physics Today*, 1996, 49(5): 70.
- [22] Wei B Q, Vajtai R, Ajayan P M, et al. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(8): 1172-1174.
- [23] Banhart F. Interactions between metals and carbon nanotubes: at the interface between old and new materials [J]. *Nanoscale*, 2009, 1(2): 201.
- [24] Ciraci S, Dag S, Yildirim T, et al. Functionalized carbon nanotubes and device applications [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(29): R901-R960.
- [25] Park S, Srivastava D, Cho K, et al. Generalized chemical reactivity of curved surfaces: carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(9): 1273-1277.
- [26] Anantram M P, Léonard F. Physics of carbon nanotube electronic devices [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2006, 69(3): 507-561.
- [27] Menon M, Andriotis A N, Froudakis G E, et al. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320(5/6): 425-434.
- [28] Kanda A, Ootuka Y, Tsukagoshi K, et al. Electron transport in metal/multiwall carbon nanotube/metal structures (metal = Ti or Pt/Au) [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(9): 1354-1356.
- [29] Manzo J A M, Cretu O, Banhart F, et al. Trapping of metal atoms in vacancies of carbon nanotubes and graphene [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 3422-3428.
- [30] Maki H, Suzuki M, Ishibashi K, et al. Local change of carbon nanotube-metal contacts by current flow through electrodes [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2004, 43(4B): 2027-2030.
- [31] Nurbawono A, Zhang A H, Cai Y Q, et al. Nanowelding of carbon nanotube-metal contacts: an effective way to control the Schottky barrier and

- performance of carbon nanotube based field effect transistors [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(17): 174704.
- [32] Shan B, Cho K. Abinitio study of Schottky barriers at metal-nanotube contacts [J]. Physical Review B, 2004, 70(23): 233405.
- [33] Fedorov G, Tselev A, Jiménez A, et al. Magnetically induced field effect in carbon nanotube devices [J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 960-964.
- [34] Zhao L Y, Chu S, Chen X C, et al. Efficient heat conducting liquid metal/CNT pads with thermal interface materials [J]. Bulletin of Materials Science, 2019, 42(4): 1-5.
- [35] Chen Q, Wang S, Peng L M, et al. Establishing Ohmic contacts for *in situ* current-voltage characteristic measurements on a carbon nanotube inside the scanning electron microscope [J]. Nanotechnology, 2006, 17(4): 1087-1098.
- [36] Sarker B K, Kang N, Khondaker S I, et al. High performance semiconducting enriched carbon nanotube thin film transistors using metallic carbon nanotubes as electrodes [J]. Nanoscale, 2014, 6(9): 4896-4902.
- [37] Balram A, Santhanagopalan S, Hao B Y, et al. Electrophoretically-deposited metal-decorated CNT nanoforests with high thermal/electric conductivity and wettability tunable from hydrophilic to superhydrophobic [J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(15): 2571-2579.
- [38] Zienert A, Schuster J, Gessner T, et al. Metallic carbon nanotubes with metal contacts: electronic structure and transport [J]. Nanotechnology, 2014, 25(42): 425203.
- [39] Fuchs F, Zienert A, Wagner C, et al. Interaction between carbon nanotubes and metals: electronic properties, stability, and sensing [J]. Microelectronic Engineering, 2015, 137: 124-129.
- [40] Nurbawono A, Zhang A H, Cai Y Q, et al. Nanowelding of carbon nanotube-metal contacts: an effective way to control the Schottky barrier and performance of carbon nanotube based field effect transistors [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(17): 174704.
- [41] Matsuda Y, Deng W Q, Goddard W A, et al. Contact resistance properties between nanotubes and various metals from quantum mechanics [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(29): 11113-11116.
- [42] Martel R, Derycke V, Lavoie C, et al. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes [J]. Physical Review Letters, 2001, 87(25): 256805.
- [43] Hafizi R, Tersoff J, Perebeinos V, et al. Band structure and contact resistance of carbon nanotubes deformed by a metal contact [J]. Physical Review Letters, 2017, 119(20): 207701.
- [44] Song X H, Liu J B, Li H, et al. Atomistic simulation of electrical enhanced nanowelding of carbon nanotube to metal [J]. Microsystem Technologies, 2015, 21(10): 2215-2219.
- [45] Zhao H D, Liu J B, Song X H, et al. Microstructural investigation of CNT-metal bonding behavior through computational simulations [J]. Journal of Nano Research, 2015, 33: 118-125.
- [46] Cui J L, Yang L J, Wang Y, et al. Nanowelding configuration between carbon nanotubes in axial direction [J]. Applied Surface Science, 2013, 264: 713-717.
- [47] Cui J L, Zhang J W, He X Q, et al. Investigating interfacial contact configuration and behavior of single-walled carbon nanotube-based nanodevice with atomistic simulations [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(3): 1-10.
- [48] Cui J L, Zhang J W, He X Q, et al. Atomistic simulations on the axial nanowelding configuration and contact behavior between Ag nanowire and single-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Nanoparticle Research, 2017, 19(3): 1-14.
- [49] Cui J L, Mei H H, Zhang J W, et al. Interfacial contact behavior between CNTs and AgNW with molecular dynamics simulation [J]. Materials, 2020, 13(6): 1290-1296.
- [50] Cui J L, Ren X Y, Mei H H, et al. Molecular dynamics simulation study on the interfacial contact behavior between single-walled carbon nanotubes and nanowires [J]. Applied Surface Science, 2020, 512: 145696.
- [51] Cui J L, Yang L J, Wang Y, et al. Molecular dynamics study of the positioned single-walled carbon nanotubes with T-, X-, Y-junction during nanoscale soldering [J]. Applied Surface Science, 2013, 284: 392-396.
- [52] Park D, Lee S B, Jeon D, et al. Increased sensitivity of carbon nanotube sensors by forming stable and low resistance CNT/metal electrode [J]. TechConnect Briefs, 2011, 978(1): 4398-4412.
- [53] Tang J S, Cao Q, Farmer D B, et al. High-performance carbon nanotube complementary logic with end-bonded contacts [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2017, 64(6): 2744-2750.
- [54] Andrews J B, Mondal K, Neumann T V, et al. Patterned liquid metal contacts for printed carbon

- nanotube transistors[J]. ACS Nano, 2018, 12(6): 5482-5488.
- [55] An L B, Li W, Chen J, et al. Experimental research of reducing the contact resistance of carbon nanotubes by high temperature annealing[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2017, 43(2): 294-298. 安立宝, 李文, 陈佳, 等. 高温退火降低碳纳米管接触电阻的实验研究[J]. 北京工业大学学报, 2017, 43(2): 294-298.
- [56] Gangavarapu P R Y, Lokesh P C, Bhat K N, et al. Graphene electrodes as barrier-free contacts for carbon nanotube field-effect transistors [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2017, 64(10): 4335-4339.
- [57] Leroy W P, Detavernier C, van Meirhaeghe R L, et al. Thin film solid-state reactions forming carbides as contact materials for carbon-containing semiconductors [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(5): 053714.
- [58] Lee J O, Park C, Kim J J, et al. Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33(16): 1953-1956.
- [59] Zhang Y, Ichihashi T, Landree E, et al. Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods[J]. Science, 1999, 285(5434): 1719-1722.
- [60] Huang L, Chor E F, Wu Y, et al. Investigations of niobium carbide contact for carbon-nanotube-based devices[J]. Nanotechnology, 2010, 21(9): 095201.
- [61] Cao Q, Han S J, Tersoff J, et al. End-bonded contacts for carbon nanotube transistors with low, size-independent resistance [J]. Science, 2015, 350(6256): 68-72.
- [62] Karita M, Asaka K, Nakahara H, et al. *In situ* AS TEM study on changes in structure and electrical conductance of carbon nanotube-gold contact induced by local joule heating [J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(2): 936-940.
- [63] Dong L F, Youkey S, Bush J, et al. Effects of local Joule heating on the reduction of contact resistance between carbon nanotubes and metal electrodes [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 024320.
- [64] Woo Y, Duesberg G S, Roth S, et al. Reduced contact resistance between an individual single-walled carbon nanotube and a metal electrode by a local point annealing [J]. Nanotechnology, 2007, 18(9): 095203.
- [65] Chen M X, Song X H, Liu S, et al. Batch welding of aligned carbon nanotube onto metal electrodes [J]. Microsystem Technologies, 2012, 18(6): 679-682.
- [66] Wang M S, Golberg D, Bando Y, et al. Superstrong-low-resistant carbon nanotube-carbide-metal nanocontacts [J]. Advanced Materials, 2010, 22(47): 5350-5355.
- [67] Zhao J, Sun H Y, Dai S, et al. Electrical breakdown of nanowires [J]. Nano Letters, 2011, 11(11): 4647-4651.
- [68] Woo J S, Han J T, Jung S, et al. Electrically robust metal nanowire network formation by *in situ* interconnection with single-walled carbon nanotubes [J]. Scientific Reports, 2014, 4: 4804.
- [69] Ranjan N, Mertig M. Dielectrophoretically assembled carbon nanotube-metal hybrid structures with reduced contact resistance [J]. Physica Status Solidi (b), 2008, 245(10): 2311-2314.
- [70] Wirth R. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale [J]. Chemical Geology, 2009, 261(3/4): 217-229.
- [71] Rice P, Wallis T M, Russek S E, et al. Broadband electrical characterization of multiwalled carbon nanotubes and contacts [J]. Nano Letters, 2007, 7(4): 1086-1090.
- [72] Madsen D N, Mølhave K, Mateiu R, et al. Soldering of nanotubes onto microelectrodes [J]. Nano Letters, 2003, 3(1): 47-49.
- [73] An L B, Friedrich C R. Measurement of contact resistance of multiwall carbon nanotubes by electrical contact using a focused ion beam [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2012, 272: 169-172.
- [74] Yu N, Nakajima M, Shi Q, et al. Characterization of the resistance and force of a carbon nanotube/metal side contact by nanomanipulation [J]. Scanning, 2017, 2017: 1-11.
- [75] Yu N, Shi Q, Nakajima M, et al. 3D assembly of carbon nanotubes for fabrication of field-effect transistors through nanomanipulation and electron-beam-induced deposition [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2017, 27(10): 105007.
- [76] Liu P, Nakajima M, Yang Z, et al. Evaluation of van der Waals forces between the carbon nanotube tip and gold surface under an electron microscope [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanoengineering and Nanosystems, 2008, 222(2): 33-38.
- [77] Chai Y, Hazeghi A, Takei K, et al. Low-resistance

- electrical contact to carbon nanotubes with graphitic interfacial layer[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2012, 59(1): 12-19.
- [78] Yu M F, Lourie O, Dyer M J, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load[J]. Science, 2000, 287(5453): 637-640.
- [79] Wang Y G, Wang T H, Lin X W, et al. Ohmic contact junction of carbon nanotubes fabricated by *in situ* electron beam deposition[J]. Nanotechnology, 2006, 17(24): 6011-6015.
- [80] Kim S, Kulkarni D D, Rykaczewski K, et al. Fabrication of an ultra low-resistance ohmic contact to MWCNT-metal interconnect using graphitic carbon by electron beam-induced deposition (EBID) [J]. IEEE Transactions on Nanotechnology, 2012, 11(6): 1223-1230.
- [81] Liu X, Zhao L J, Zhou H, et al. Microscopic study on the mechanism of ultrasonic nanowelding [J]. Advanced Materials Research, 2010, 97/98/99/100/101: 3928-3931.
- [82] Chen C X, Yan L J, Kong E S W, et al. Ultrasonic nanowelding of carbon nanotubes to metal electrodes [J]. Nanotechnology, 2006, 17(9): 2192-2197.
- [83] Zhao B, Qi H X, Liu X, et al. Measurement of adhesive force between single-walled carbon nanotube and Ti [J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2012, 20(8): 750-754.
- [84] Zhao B, Wang Y F, Zhang Y F, et al. Decrease of contact resistance at the interface of carbon nanotube/electrode by nanowelding [J]. Electronic Materials Letters, 2017, 13(2): 168-173.
- [85] Liu X, Wang Y R, Zhao Y, et al. Research on interface structure during nanowelding with molecular dynamics and experimental method [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(7): 7551-7556.
- [86] Krashennnikov A V, Nordlund K. Irradiation effects in carbon nanotubes [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions With Materials and Atoms, 2004, 216: 355-366.
- [87] Bolotov V V, Korusenko P M, Nesov S N, et al. Effect of pulsed ion irradiation on the electronic structure of multi-walled carbon nanotubes [J]. Physics of the Solid State, 2014, 56(4): 835-838.
- [88] Li B, Feng Y, Ding K W, et al. Effect of electron beam irradiation on multi-walled carbon nanotubes [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(3): 764-769.
- [89] Krashennnikov A V, Nordlund K, Keinonen J, et al. Production of defects in supported carbon nanotubes under ion irradiation [J]. Physical Review B, 2002, 65(16): 165423.
- [90] Bachtold A, Henny M, Terrier C, et al. Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements [J]. Applied Physics Letters, 1998, 73(2): 274-276.
- [91] Manzo J A R, Banhart F, Terrones M, et al. Heterojunctions between metals and carbon nanotubes as ultimate nanocontacts [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2009, 106(12): 4591-4595.
- [92] Manzo J A R, Wang M S, Banhart F, et al. Multibranch junctions of carbon nanotubes via cobalt particles [J]. Advanced Materials, 2009, 21(44): 4477-4482.
- [93] Johnson D J. Structure-property relationships in carbon fibres [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1987, 20(3): 286-291.
- [94] Tang D M, Yin L C, Li F, et al. Carbon nanotube-clamped metal atomic chain [J]. PNAS, 2010, 107(20): 9055-9059.
- [95] Tang M, Xie X Z, Yang J, et al. Laser microprocessing and nanoengineering of large-area functional micro/nanostructures [J]. Proceedings of SPIE, 2011, 8204: 820428.
- [96] Silveira J V, Savu R, Swart J W, et al. Local laser annealing of contacts between MWCNTs and metallic electrodes [J]. Journal of Integrated Circuits and Systems, 2014, 9(2): 103-109.
- [97] Liu X, Kong L, Wang Y R, et al. Laser-induced SWCNTs-Al thin film and field emission property [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2015, 27(12): 233-237.
- 刘璇, 孔龙, 王亚荣, 等. 激光诱导铝基碳纳米管薄膜及场发射性能 [J]. 强激光与粒子束, 2015, 27(12): 233-237.
- [98] Kong L. Experimental study on laser nano welding technology [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2016.
- 孔龙. 激光纳米焊接技术的实验研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2016.
- [99] Li B K. Experimental study on metals (Cu, Sn and Al) and carbon nanotubes composites [D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2018.
- 李必奎. 金属(铜, 锡和铝)与碳纳米管复合材料的实验研究 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2018.
- [100] Mei H H. Study on the interconnected mechanism and electrical properties of multi-walled carbon nanotubes induced by femtosecond laser [D]. Xi'an: Changan University, 2019.

- 梅欢欢. 飞秒激光诱导多壁碳纳米管的互连机理及其电学性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
- [101] Mei H H, Cheng Y, Wang H J, et al. Femtosecond laser-induced interconnection of multi-walled carbon nanotubes[J]. *Ferroelectrics*, 2019, 548(1): 50-59.
- [102] Cui J L, Cheng Y, Zhang J W, et al. Femtosecond laser irradiation of carbon nanotubes to metal electrodes[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(3): 476.
- [103] Kang Z, Wu B X, Wang R X, et al. Laser-based fabrication of carbon nanotube-silver composites with enhanced fatigue performance onto a flexible substrate[J]. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 2018, 140(9): 091005.
- [104] Kim K R, Choi B D, Yi J S, et al. Laser micromachining of CNT/Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19: s189-s193.
- [105] Qian M, Goh C S, Sun Y H, et al. Effects of CNTs on microstructure and hardness of laser welds of the CNT-reinforced magnesium composite [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 48: 67-72.
- [106] Savalani M M, Ng C C, Li Q H, et al. *In situ* formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 3173-3177.
- [107] Ji S Y, Ajmal C M, Kim T, et al. Laser patterning of highly conductive flexible circuits [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(16): 165301.
- [108] Manzo J A R, Janowska I, Huu C P, et al. Growth of single-walled carbon nanotubes from sharp metal tips [J]. *Small (Weinheim an Der Bergstrasse, Germany)*, 2009, 5(23): 2710-2715.
- [109] Yoshida H, Takeda S, Uchiyama T, et al. Atomic-scale *in situ* observation of carbon nanotube growth from solid state iron carbide nanoparticles[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(7): 2082-2086.
- [110] Li S W, Zhou C J, Raju S, et al. Catalyst design for high-density and low-temperature CNT synthesis on conductive Ti silicide substrate [J]. *Diamond and Related Materials*, 2017, 75: 39-43.
- [111] Yokoyama D, Iwasaki T, Yoshida T, et al. Low temperature grown carbon nanotube interconnects using inner shells by chemical mechanical polishing [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91 (26): 263101.
- [112] Vollebregt S, Tichelaar F D, Schellevis H, et al. Carbon nanotube vertical interconnects fabricated at temperatures as low as 350 °C [J]. *Carbon*, 2014, 71: 249-256.
- [113] Li S W, Liu Y H, Zhou S L, et al. Contact resistance reduction of carbon nanotube via through O<sub>2</sub> plasma post-synthesis treatment [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(18): 5039-5045.
- [114] Yu Z Q, Shi Q, Dong L X, et al. Contact annealing for self-soldering: *in situ* investigation into interfaces between PVP-coated silver nanoelectrodes and carbon nanotubes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(39): 36035-36043.
- [115] Chiodarelli N, Masahito S, Kashiwagi Y, et al. Measuring the electrical resistivity and contact resistance of vertical carbon nanotube bundles for application as interconnects [J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(8): 085302.
- [116] Chiodarelli N, Fournier A, Dijon J, et al. Impact of the contact's geometry on the line resistivity of carbon nanotubes bundles for applications as horizontal interconnects [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(5): 053115.
- [117] Jiang D, Wang T, Chen S, et al. Paper-mediated controlled densification and low temperature transfer of carbon nanotube forests for electronic interconnect application [J]. *Microelectronic Engineering*, 2013, 103: 177-180.
- [118] Koo K H, Kapur P, Saraswat K C, et al. Compact performance models and comparisons for gigascale on-chip global interconnect technologies [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2009, 56 (9): 1787-1798.
- [119] Kreupl F, Graham A P, Duesberg G S, et al. Carbon nanotubes in interconnect applications [J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, 64 (1/2/3/4): 399-408.
- [120] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, et al. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes [J]. *Nature*, 1996, 382(6586): 54-56.

## Heterogeneous Connection of Carbon Nanotubes with Metal Electrodes and Its Electrical Properties

Mei Huanhuan<sup>1,2,3</sup>, Cui Jianlei<sup>1,2\*</sup>, Cheng Yang<sup>1,2</sup>, He Xiaoqiao<sup>3</sup>, Mei Xuesong<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710054, China;

<sup>2</sup> Shaanxi Key Laboratory of Intelligent Robots, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China;

<sup>3</sup> Department of Architecture and Civil Engineering, City University of Hongkong, Hongkong, 999077, China

### Abstract

**Significance** Since the end of the 18th century, mankind has experienced three industrial revolutions, represented by the applications of the steam engine, electric power, and electronic information technology. Each revolution has brought about a huge increase in productivity. Now, the fourth industrial revolution has quietly occurred and industrial production has changed from mechanization and automation to informatization and intelligence. The semiconductor integration industry has become an important carrier of the fourth industrial revolution. Currently, semiconductor integrated circuits (ICs) are developing toward high integration, high density, high performance, and low power consumption, and their manufacturing process has entered the era of the 5-nm node. However, the reduction in feature size has led the bottom-up development model based on photolithography to face huge challenges, such as the restriction of manufacturing processes and applications in ICs. The latest international semiconductor technology roadmap shows that the feature size of ICs will approach its physical limit and the size effect will greatly affect the performance of the device. This will cause electronic devices to fail according to traditional semiconductor physics principles. Solving the size effect caused by the ever-decreasing IC feature size has become the frontier and hot spot of domestic and foreign scholars.

Carbon nanotubes (CNTs) have become ideal next-generation electrical wire materials, owing to their unique electrical, mechanical, and thermal properties, and have attracted the attention of scholars worldwide. The CNT is a typical one-dimensional nanostructured material that only propagates along the axial direction, which greatly reduces the probability of scattering during electron transport. CNTs can withstand 70% higher carrier mobility than silicon materials and their current density is more than 1000 times that of copper wires after interconnection. Therefore, CNTs can not only replace both copper wires and the doped silicon to become the next generation of semiconductor device materials, but also unify semiconductor device materials, which will greatly simplify the manufacturing processes and reduce the cost of ICs. Electrical contact is an indispensable part of ICs. Because of the small contact area between CNTs and metal electrodes, electrical coupling between CNTs and metal electrodes is difficult. Although CNTs have high conductivity, their large interface-contact resistance hinders their practical electronic applications. Therefore, to realize the various applications of CNTs in the field of micro-nanoelectronics in the future, a key prerequisite is to establish reliable and stable mechanical and electrical connections between CNTs and micro-nanoelectrodes. Hence, it is important and necessary to summarize the existing research on CNT-metal connections to guide the future development of this field rationally.

**Progress** As can be seen from the interface behavior of CNTs and metal, there are two contact modes between them: weak contact in physics and strong contact in chemistry. Experimental and simulation results show that strong chemical contact can not only ensure high mechanical connection strength, but also ensure stable and efficient energy transfer. However, the precise application of an energy source to form a stable chemical connection between CNTs and metal remains an urgent technical problem. Because CNTs are one-dimensional nanomaterials, physical or chemical methods are currently used to achieve closer contact or connections between CNTs and metals in the microscopic fields, such as annealing, deposition, ultrasonic welding, and high-energy beam irradiation. At present, the lowest interface contact resistance and resistivity between the CNT bundle and metal electrode based on interconnection technology are approximately 0.6  $\Omega$  and  $10^{-3} - 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , respectively. In contrast, the resistivity of a copper wire interconnection in 22-nm technology is  $5.8 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ . Interconnection technologies, such as high-temperature annealing, electron- or ion-beam deposition, and ultrasonic welding, are not suitable for the above applications. For CNT-based micro-nanodevices, achieving high-quality connections between a single CNT or multiple

CNTs and metal electrodes is still an urgent problem. So far, the minimum contact resistance between a single CNT and the metal electrode is  $116 \Omega$ , and the interface contact resistivity varies from  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  to  $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Therefore, CNT interconnection technology based on IC applications still requires much work.

**Conclusions and Prospects** Compared with other interconnection methods, such as electron- and ion-beam interconnection technology, laser-beam irradiation technology has the advantages of shape control and versatility. Laser near-net shaping technology, selective laser sintering technology, and other laser irradiation technologies can effectively form strong and effective connections between CNTs and nanoscale metal powder, nanoscale metal particles, micro-nanoscale metal bulk materials, etc. When the laser beam is coupled with the nanoscale operating system, heterogeneous joints of different geometric shapes can also be created across scales, and the performance of each joint can be controlled according to the application requirements. When the laser processing system and high-speed automation system are combined, the focused laser beam can irradiate or process various nanomaterials with high efficiency and high precision in a large work area. This is a good method to prepare high-quality heterogeneous connections between CNTs and metal in large quantities and areas. The interconnection technology for CNTs and metal electrodes is developing toward stability, convenience, large area, and environmental friendliness to effectively reduce the contact resistance of the CNT/metal interface and promote its industrial applications.

**Key words** materials; laser; semiconductor integration; carbon nanotubes; metal electrode; heterogeneous connection; electrical property

**OCIS codes** 160.0160; 240.6700