

纳米科技与产业发展 信息动态

第 7 期(总第 240 期)

2015 年 7 月 20 日

主办单位：上海市纳米科技与产业发展促进中心

协 办：上海科学技术情报研究所

上海华明高技术（集团）有限公司

上海大学纳米科学与技术研究中心

新闻快讯

※※※※

上海微系统所在层数可控石墨烯薄膜制备方面取得 重要进展

近期,中国科学院上海微系统所信息功能材料国家重点实验室 SOI 材料课题组在层数可控石墨烯薄膜制备方面取得重要进展。课题组设计了 Ni/Cu 体系,并利用离子注入技术引入碳源,通过精确控制注入碳的剂量,成功实现了对石墨烯层数的调控。相关研究成果以“Synthesis of Layer-Tunable Graphene: A

本期导读

- ◆ 上海微系统所召开国家重大科学研究计划 973 (A 类) 项目“半导体相变存储器”中期总结会 (见第 2 版)
- ◆ 科学家研制石墨烯传感器 可让小分子“现形”(见第 6 版)
- ◆ 用石墨烯制造的最薄灯泡(见第 9 版)

Combined Kinetic Implantation and Thermal Ejection Approach”为题作为背封面 (Back Cover) 文章发表在 Advanced Functional Materials 2015 年第 24 期上。

石墨烯以其优异的电学性能、出众的热导率以及卓越的力学性能等而被人们普遍认为是后硅 CMOS 时代延续摩尔定律的最有竞争力电子材料，拥有广阔的应用前景。然而，针对特殊的应用需求必须对石墨烯的层数进行精确控制。上海微系统所 SOI 材料课题组围绕石墨烯层数控制问题，结合 Ni 和 Cu 在 CVD 法中制备石墨烯的特点，利用两种材料对碳溶解能力的不同，设计了 Ni/Cu 体系（即在 25 μm 厚的 Cu 箔上电子束蒸发一层 300 nm 的 Ni），并利用半导体产业中成熟的离子注入技术将碳离子注入到 Ni/Cu 体系中的 Ni 层中，通过控制注入碳离子的剂量（即 $4\text{E}15 \text{ atoms/cm}^2$ 剂量对应单层石墨烯， $8\text{E}15 \text{ atoms/cm}^2$ 剂量对应双层石墨烯），经退火后成功实现了单、双层石墨烯的制备。

与传统的 CVD 制备石墨烯工艺相比，离子注入技术具有低温掺杂、精确的能量和剂量控制和高均匀性等优点，采用离子注入法制备石墨烯单双层数仅受碳注入剂量的影响，与气体的体积比、衬底厚度以及生长温度无关。此外，离子注入技术与现代半导体技术相兼容，有助于实现石墨烯作为电子材料在半导体器件领域真正的应用。

该研究得到了国家自然科学基金委创新研究群体、优秀青年基金、中国科学院高迁移率材料创新研究团队等相关研究计划的支持。

上海微系统所召开国家重大科学研究计划 973(A 类)

项目“半导体相变存储器”中期总结会

7 月 8 日，国家重大科学研究计划 A 类项目“半导体相变存储器”中期总结会在项目依托单位中科院上海微系统与信息技术研究所召开。

科技部基础研究管理中心处长闫金定、中科院前沿科学与教育局技术科学处长孔明辉、国家纳米科学中心科技处副处长任红轩，专家组成员中科院物理所解思深院士、清华大学范守善院士、中科院上海高研院封松林研究员、北京大学薛增泉教授、中芯国际吴汉明副总裁、中科院上海技物所戴宁研究员、复旦大学资剑教授、上海市纳米科技与产业发展促进中心教授级高工闵国全主任，项目首席科学家宋志棠研究员，项目承担单位上海微系统所长特别助理、科研部长程建功，科研部项目主管及项目组成员等共计 40 余人出席了此次会议。会议由封松林研究员主持。

程建功代表上海微系统所向与会领导和专家表示欢迎与感谢。孔明辉代表中科院感谢各位领导及专家长期以来的支持，希望通过本次会议对项目下一步工作提出好的意见和建议。闫金定发表讲话，他要求项目组在本次中期总结会的基础上认真梳理前两年工作，争取在后续阶段取得更大的突破。项目首席科学家宋志棠研究员汇报了项目的总体情况，并就课题二“高性能 PCRAM 芯片开发与应用基础研究”的前两年任务目标、课题进展情况和已取得的主要成果进行了整体概述。中芯国际技术总监詹奕鹏详细汇报了 PCRAM 工艺技术进展；刘显强副教授、林信南副研究员和陈邦明研究员分别就各子课题的进展情况作了详细汇报。

听取各个课题的工作汇报后，与会专家就项目的具体实施内容、研究目标、下一步工作计划等展开了热烈的讨论，并提出了具有针对性的意见与建议。与会专家要求项目组在项目下一阶段的研究中进一步凝练亮点，体现特色，突出本项目的产业化意义。

解思深院士做总结发言，对项目组从基础研究起步，逐渐形成工艺研究、工程化开发、产品设计的链式发展模式给予肯定，并希望项目组再接再厉，在项目后续研究中取得更大的进步。

上海硅酸盐所在 *Accounts of Chemical Research* 上发表稀土上转换新型多功能诊疗体系的综述文章

近年来，中国科学院上海硅酸盐研究所施剑林研究员和步文博研究员带领的研究团队，在稀土上转换新型多功能诊疗体系的结构设计、可控制备及其生物医学应用的系列研究工作，受到了国内外同行的广泛关注。近日，该研究小组撰写的特邀综述论文“Silica Coated Upconversion Nanoparticles: A Versatile Platform for the Development of Efficient Theranostics”，已在线发表于美国化学会权威综述性学术期刊 *Accounts of Chemical Research* (Jia-Nan Liu, Wen-Bo Bu*, and Jian-Lin Shi*, *Acc. Chem. Res.*, 2015, DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00078.)。

稀土功能纳米材料，作为一种全能型生物医用材料，在临床医学中具有广泛的影像/治疗作用和重要应用潜力。然而，如何构建一种集疾病高效的多模态影像诊断、定位与实时监控以及多功能协同精准治疗于一体的新型稀土功能材料体系，依然是稀土材料学科领域亟需解决的关键科学问题。稀土上转换纳米探针 (Upconversion Nanoprobe, 简称 UCNP, 通俗来讲是一类具有长波段激发、短波段发射特性的发光材料)，是生物医用稀土功能材料一个新兴的重要分支，具有化学稳定性高、荧光寿命长、活体组织穿透深度大和灵敏度高等优点；针对上述关键基础科学问题，该研究团队探索了化学组分-微结构-功能特性之间的内在关系，在此基础上提出了稀土化学组分调控和微结构功能化设计的学术思路，巧妙地将稀土上转换纳米探针与氧化硅融合为一体，成功构建了多种新型 UCNP 稀土多功能诊疗体系，并取得了一系列研究成果 (*J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (35), 13041-13048; *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135 (17), 6494-6503; *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136 (27), 9701-9709; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, 52, 4375-4379; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 4551-4555; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54 (28), 8105-8109; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54:

1770–1774; Angew. Chem. Int. Ed., 2015, DOI: 10.1002/anie.201504536; Adv. Mater., 2014, 26, 3867–3872; Adv. Mater., 2015, 27, 4155–4161.)。

二氧化硅包裹是 UCNP 表面亲水改性的有效方法，一方面可提高纳米颗粒生物相容性，另一方面可进一步在颗粒表面修饰其它功能基团（如羧基、氨基、巯基等），从而为后续生物小分子的嫁接或者其它功能纳米颗粒的耦合提供可能。更为重要的是，若在 UCNP 表面包裹介孔二氧化硅或者制造空腔介孔二氧化硅层，其巨大的孔容可以担载大量抗癌药物，从而得到多功能一体化的纳米诊疗体系。本综述文章系统地总结了该研究团队在基于 UCNP/二氧化硅多功能核壳纳米诊疗体系方面的系列研究进展：概括了 UCNP 表面包裹实心氧化硅、介孔氧化硅和空腔介孔氧化硅的化学制备方法；探讨了基于 UCNP 影像探针的磁共振影像增强机理，提出了无机影像探针“多模态影像协同增强”的设计理念；发现了新型 UCNP 稀土功能材料的“放疗增敏效应”，构建了基于 UCNP 放疗增敏的多功能诊疗体系；实现了多模态影像实时监控/介导下的多功能协同增强的肿瘤（乏氧）精准治疗，为解决传统影像探针性能低、化疗药物无法控释和监测、放疗 X 射线利用率低等医学瓶颈问题提供了新的研究思路。

该系列研究得到了国家自然科学基金委员会、上海市科学技术委员会、中国科学院青年创新促进会等相关基金资助。

海外传真

☆☆☆☆

纳米尺度操作 4D 打印机

美国西北大学国际纳米技术研究所（IIN）最近从美国国防部多学科大学研究计划项目中获得为期 5 年 850 万美元的资助，重点开发下一代印刷技术——“4D 打印机”。在纳米尺度操作的 4D 打印机开发一旦成

功，将被用来构造化学、材料科学和美国国防有关领域研究的新器件，可能会产生新的化学和生物传感器、催化剂、芯片设计和特别材料等。

4D 打印机将包括数以百万计的微小弹性的“笔”，可以分别独立地用于创建纳米尺寸的软、硬质材料。编码信息可以是已定义的化学和物理性质的材料形式。印刷速度和分辨率确定了可被编码的信息量和复杂性。

科学家研制石墨烯传感器 可让小分子“现形”

瑞士洛桑联邦理工学院(EPFL)生物纳米系统实验室和西班牙光子科学研究所的科学家们宣称，他们利用石墨烯独特的光学和电子学属性，研制出了一种具有超高灵敏度的分子传感器，可以探测蛋白质或药物小分子的详细信息。

研究者解释道，如果让石墨烯拥有合适的几何形状，其就能将光聚焦在表面上的某个特定点上，并“倾听”附着其上的纳米分子的振动。通过使用电子束轰击并使用氧离子蚀刻，在石墨烯表面弄了一些纳米结构。当光到达时，纳米结构内的电子会振荡，产生的‘局域表面等离子体共振’可将光聚集在某个点上，其与目标分子的尺度相当，因此，能探测纳米大小的结构。

除此之外，这一过程也能揭示组成分子的原子键的属性。研究人员称，当分子振动时，连接不同原子的原子键会产生多种振动，不同振动之间的细微差别可提供与每个键的属性以及整个分子的健康状况有关的信息。为了找出每个原子键发出的“声音”从而确定所有的频率，需要用到石墨烯。在实验中，研究人员对石墨烯施加不同的电压，让其“调谐”到不同的频率，从而能“阅读”其表面上的分子的所有振动情况，而使用目前的传感器无法做到这一点。

DNA 折叠术应用制造纳米级的结构和机器

最近，德国慕尼黑工业大学创造出了一些新型纳米设备：一个会动手臂的机器人，一本能打开、合上的书，一个能开关的齿轮传动装置，还有一个促动器——或许这些已经很吸引人了，但还不是重点。重要的是这些设备体现了科学上的突破——把 DNA 作为一种可编程的建筑材料，用于制造纳米级的结构和机器。

科学家设想通过编程，让形状互补 DNA 零件自行组装成纳米机器。

重组和模块化的三维 DNA 组件有着互补的形状，能很容易扣在一起，而不是像拉链似的拉在一起的碱基对。这不但能造出会动的纳米机器，而且提供了一种工具包，使研究人员对模块自行组装编程更加容易。

为造出动力 DNA 纳米机器，他们开始编程，让有着互补结构的 3D 模块自行组装，然后激活一种称为“核基堆积”的短距离结合机制，在空间里把这些单位模块搭扣在一起。他们有 3 种不同的方法，可以控制这些 DNA 模块的形状和功能。

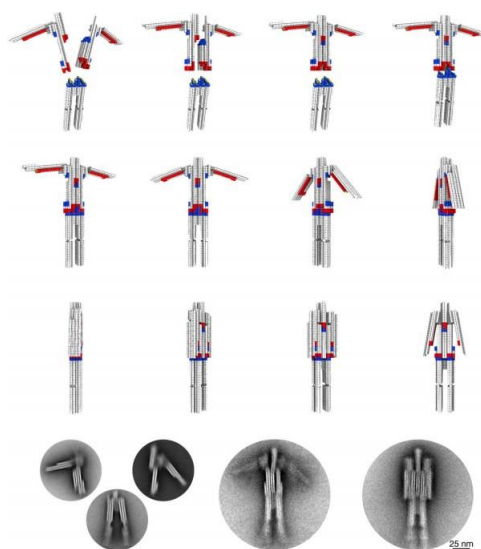
研究者由此造出了一系列 DNA 设备：从微米级的细丝，到会动的纳米机器，都显示了这一技术的潜在应用能力。

韩国科学家利用石墨烯改进人造肌肉

在生物仿生科学研究领域，一种被称为人造肌肉的复合材料号称能够成为水下交通运输的动力装置，还能用于帮助残疾人(假肢)进行复原。这种离子聚合物复合材料构造非常简单，你只需要将 2 块聚合物电极接上电源，然后打开开关，其中的离子就会随电压迁移，聚合物就会发生相应的变化。但目前还有个问题就是，在长时间暴露于空气和电流中使用金属电极时，电极会产生裂缝，部分粒子会从缝隙逃逸，这将影响人工肌肉的性能。

韩国科学技术院(KAIST)先进科学技术研究所的科学家们希望通过石墨烯材料来解决相关问题。

在最近发表在《ACS Nano》杂志的一篇论文中，来自 KAIST 的研究团队采用一种性价比很高的石墨烯材料——疏水性激光蚀刻低氧化石墨烯纸(HLrGOP)来解决这个问题。而这种材料最近被用于超级电容(supercapacitors)的制作。通过降低相关的石墨氧化物成分，能够获得较为纯净的石墨烯，这种高纯的石墨烯材料也被用于 3D 全息显示方面。



尽管如此，在人造肌肉应用中，主要开始考虑利用材料的疏水性。这种疏水性的石墨烯电极表面十分光滑，内部也比较硬，这就能防止电极产生裂纹，内部也有利于离子的传输。

在实验中，采用这种材料的人工肌肉具有更好的耐用性，损坏也更慢。实验结果令人鼓舞，不过他们称相关的改进工作还有很多。在韩科院设计的一个仿生机器人中，他们将使用这种新的人工肌肉。计划这个机器人将是一部能够在水中行走的水马或者是相关水龟科的昆虫。

白炽灯泡变身半导体最尖端技术

美国哥伦比亚大学、韩国首尔大学(SNU)、韩国标准与科学研究院(KRISS)日前联合宣布开发出了全球最薄的白炽灯泡，相关论文已刊登在学术期刊《自然纳米技术》(Nature Nanotechnology)上。通电后发光的“灯丝”是由碳原子结合而成的二维石墨烯。上述几家单位开发这种白炽灯泡，是为了将其用作由硅光子等硅半导体制成的光电路的光源。

这种白炽灯泡是在硅芯片上的两个位置设置 SiO₂ “桥墩”、并在其上的电极间像搭吊桥一样配置带状石墨烯而实现的，桥长为数 μm 。通电时，石墨烯的温度会超过 2500°C，发光原理跟白炽灯泡一样。论文第一作者、哥伦比亚大学博士后研究员 Young Duck Kim 介绍称，“能以肉眼可见的亮度在可见光波段发光”。

另外，这种白炽灯泡能在相同温度下改变发光颜色，这是普通白炽灯泡很难实现的。改变 SiO₂ 桥墩的高度，就能改变发光颜色。这是因为石墨烯灯丝发出的光一部分被硅芯片反射，与直接发出的光线发生干涉的结果。Kim 指出，“之所以会这样，是因为石墨烯材料是几乎透明的”。

以前研究人员一直认为这种利用热量来发光的元件不能用于半导体技术。因为数千摄氏度的温度别说是电路，就连硅基板也会被熔化掉。而此次之所以能取得颠覆常识的结果，是因为石墨烯的特殊性质。石墨烯原本就是作为导热率非常高的材料而为人熟知的。因此很难使石墨烯发热，即使能使其发热，热量也会传导到外部。但是，据 KRISS/KRISS 高级研究员 Myung-Ho Bae 介绍，实际上石墨烯在达到高温时，原来的特性会发生改变，导热率会大幅降低。这是因为“高温时，石墨烯中的电子能量比石墨烯声振动模式的能量高很多，外部增加的能量不会传导到周围，而是用来提高热量”。

这一特性导致的结果便是，只有带状石墨烯中央附近的大约 1 个点会发出超过 2500°C 的热量，而不向周围传导。

现在，开发小组正在开发通过控制元件中流动的电流来直接改变元件发光的技术。

用石墨烯制造的最薄灯泡

由美国哥伦比亚大学、韩国首尔国立大学、韩国标准与科学研究院的研究人员组成的科学家团队创造出世界上最微小的石墨烯灯泡。

科学家用一小块石墨烯灯丝作为金属电极导电，厚度只有碳原子直径大小。接通电流之后，灯泡亮起。尽管灯丝是由碳原子厚度的二维材料石墨烯的平面薄膜构成，但是肉眼可见。

参与者之一哥伦比亚大学科学家詹姆斯·豪恩（James Hone）表示，“理论上，我们已经创造出世界上最薄最微小的灯泡，为未来制造透明触控屏幕、光板奠定了基础。”

首尔大学丹尼尔·帕克·崔（Yun Daniel Park）教授则表示，爱迪生最初发明白炽灯时也是使用炭化后的竹丝作为灯丝，直到后来发现钨丝，才代替了炭丝。此前研究人员尝试过多种不同的技术方案，但从未能将最为古老也最为简单的人工光源——白炽灯泡集成到芯片表面。

原因很简单，白炽灯泡的灯丝必须具有极高的温度才能发光——达到上千摄氏度，只有达到这样的温度下它才能在可见光波段发光，但芯片结构中微观尺度下的金属丝是无论如何也无法承受这样的高温的。

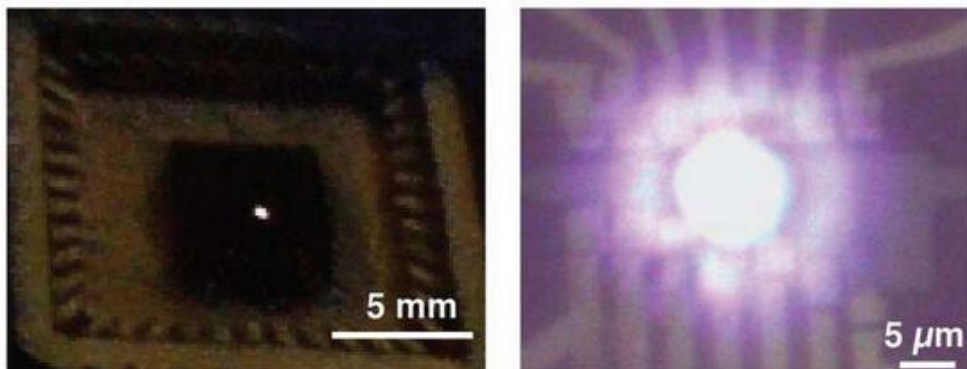
除此之外，高温灯丝向周围区域产生的热量传导极其高效，这将导致其周围区域温度迅速上升，破坏芯片结构，因而在技术上几乎无法实现。

通过测量石墨烯材料光源的光谱，研究组可以测算出其温度约为2500 摄氏度左右，足以使其发出明亮的可见光。这项研究的第一作者、哥伦比亚大学霍恩教授小组的博士后金德勇（音译：Young Duck Kim）称，“从这一单原子厚度的石墨烯材料发出的可见光强度很高，甚至不需要使用任何放大设备，直接用肉眼就能看到。”

石墨烯能够实现如此高温却不会导致周围材料或金属电极的熔化，则是由于其具有的另外一项有趣特性——随着石墨烯材料的升温，它逐渐成为热的不良导体。这就意味着它具有将高温局限在一个非常小的“热点”区域内的性质。

参与这项研究工作的一名韩国标准与科学研究院高级研究员说：“在最高的温度下，电子温度远高于石墨烯晶格的声振动模式，因此只需要

较少的能量便能实现可见光波段发光。这些独特的热性质让石墨烯材料加热到相当于太阳表面一半的温度，却能够实现比传统灯丝材料高出 1000 倍的发光效率。”



产业信息



巴斯夫与 Fraunhofer 合作研究纳米电子技术

巴斯夫和 Fraunhofer IPMS-CNT 于 2015 年 6 月 30 日宣布双方将展开合作，共同为半导体行业开发创新解决方案。巴斯夫在 Fraunhofer IPMS 位于德国德勒斯登的纳米电子技术中心 (CNT) 安装了用于电化学金属沉积的先进设备。在纳米电子技术中心的前导测试中，巴斯夫为客户进一步开发并量身打造各种最先进的技术和创新化学产品。巴斯夫及 Fraunhofer 使用与客户相同的设备和技术，帮助客户大幅减少测试所需投入的时间和成本，进而提升工作效率。CNT 的前导测试完成后，客户立即能获得应用于先进电子材料的即用型制程。

“此次与 Fraunhofer IPMS-CNT 在德勒斯登的合作，进一步表明巴斯夫对客户的承诺并极力满足半导体行业不断增加的需求。透过本次合作，全球客户可以在生产条件下对我们的先进微芯片技术创新解决方案进行评估。”巴斯夫电子材料部门全球高级副总裁罗齐乐博士表示：

“IPMS-CNT 已正式加入我们的全球研发网络，我们将与客户合作，共同为半导体行业开发高于目前标准的产品。

昭和电工等开发成功透明导电图案量产技术

昭和电工和微波化学共同开发出了利用印刷技术形成透明导电图案的“银纳米线墨水”量产技术。据昭和电工介绍，将从 2015 年 7 月开始供应样品。

昭和电工于 2012 年与日本国立大学法人大阪大学的菅沼克昭教授合作开发出了通过印刷形成透明导电图案的银纳米线墨水。不过，银纳米线墨水要想实现高透光性和导电性，需要提高金属纳米材料——银纳米线的长径比（长度与直径之比），而采用原来的合成方法，银纳米粒子容易在整个表面上结晶生长，不容易形成线状，确立稳定生产的量产技术成为一大课题。

此次，昭和电工和微波化学开发出了采用选择加热技术之一——微波加热的合成方法。在银纳米线的生长过程中，向银纳米粒子照射微波时，仅生长末端吸收能量发热。利用这一特性，通过使阻碍结晶生长的封盖剂选择性吸附在银纳米粒子上，能高效生产细长的纳米线。

另外，银纳米线墨水在印刷后通过光固化技术（photonic curing）来提供导电性，昭和电工此次开发出了提高在基板上的附着度、将固化时对基板的损伤降至最小限度的底涂布剂。还在开发防止一般不耐热的银纳米线劣化的外覆剂（Overcoating agent），昭和电工将从 2015 年 7 月开始提供这种墨水及周边部件的样品。昭和电工表示：“量产工厂未定，不过最早将于 2016 年开始量产”。