

等离子体刻蚀辅助绝缘衬底上生长石墨烯研究

陈鑫耀¹ 田 博² 彭东青¹ 蔡伟伟^{2*}

(1.集美大学理学院,厦门 361021;2.厦门大学物理科学与技术学院,厦门 361005)

摘 要 石墨烯由于其优异的物理和化学性质,在材料和纳米器件等领域受到了极大的关注。但通过转移法转移的石墨烯在石墨烯基纳米器件上会引入杂质和缺陷,因此,直接在氧化硅上生长高质量的石墨烯成了一项迫切的需求。基于传统的热壁化学气相沉积(CVD)系统,设计了一种新的绝缘衬底生长系统,通过附加微波等离子体单元来提供额外的蚀刻和辅助效果,成为微波等离子体蚀刻和辅助 CVD(MPEE-CVD)。利用此系统,成功地实现了在氧化硅和其他绝缘衬底上直接生成可控尺寸的石墨烯薄膜,并通过拉曼光谱和扫描电子显微镜表征了晶体质量。该项工作为进一步改善基于石墨烯的场效应晶体管纳米器件的性能开辟了新的道路。同时,它为在绝缘衬底上直接生长其他二维材料提供了可能的指引。

关键词 石墨烯,等离子体刻蚀辅助化学气相沉积,绝缘衬底

Synthesis of graphene by plasma etching and enhanced CVD on insulating substrate

Chen Xinyao¹ Tian Bo² Peng Dongqing¹ Cai Weiwei²

(1.School of Science,Jimei University,Xiamen 361021;

2.College of Physical Science and Technology,Xiamen University,Xiamen 361005)

Abstract Graphene has attracted numerous attentions from materials communities and nano-device industries due novel physical and chemical properties in recent years. Considering to introduced impurities and defects in the interface of most graphene-based nanodevice by transfer methods, it has been an essential task to directly synthesize wafer-sized high-quality graphene films on the silicon oxide. Based on the traditional hot-wall chemical vapor deposition (CVD) system, a new isolated-substrate growth system was designed via affiliating added a microwave-plasma unit for providing additional etching and enhancing effects, called microwave-plasma etching and enhancing CVD (MPEE-CVD). By utilizing this MPEE-CVD system, the direct synthesis of controllable-sized graphene films on silicon oxide and other isolated substrates was successfully realized, whose crystal qualities was characterized by raman spectroscopy and scanning electron microscopy. The way of further improving the performance of graphene-based field-effect transistor nanodevices was opened. Meanwhile, it provided a possible guidance to directly grow other advanced two-dimensional materials on the isolated substrates to meet industrial requirements.

Key words graphene, plasma etching and enhanced CVD, insulated substrate

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 轨道杂化形成的六角形蜂窝结构的二维晶体,因其优异的物理及化学性能,近年来成为科学研究与工业应用领域热门的新兴材料,在工业、生命科学等领域具有巨大的应用前景,成为国内外研究的热点^[1-3]。石墨烯的发现,让英国 Manchester 大学的 Geim 和 Novoselov 赢得了 2010 年的诺贝尔物理学奖,同时这也打开了

科学界对二维材料研究的大门^[1,4]。

石墨烯是一种几乎完全透明的二维材料,透光率高达 97.7%^[5];除此以外,石墨烯还具有极好的导热性,其导热系数高达 $5300\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6],高达 $15000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[7] 的电子迁移率也出现在这个神奇的二维材料中;而其电阻率只有约 10^{-6}cm ,比现在常用的导电金属铜甚至金都要低很多。此外,石

基金项目:福建省自然科学基金(2018J01416);福建省中青年教师教育科研项目(JAT170331)

作者简介:陈鑫耀(1980-),男,硕士,高级实验师,主要从事控制系统开发及应用研究,二维材料制备、表征及应用研究。

联系人:蔡伟伟(1980-),男,教授,博士研究生导师,主要从事石墨烯等二维半导体材料的制备、表征和应用研究。

墨烯还具有极高的机械强度,其硬度高于金刚石,被称作世界上最硬的材料^[8]。

自2004年发现石墨烯至今,越来越多科学家对这种二维纳米材料产生浓厚的兴趣,相关的科学研究也如雨后春笋一般出现。2009年,Ruoff课题组Cai等^[9]率先在铜箔基底表面上利用热壁化学气相沉积法(CVD)首次成功地制备出大面积、高质量的单层石墨烯,开辟了石墨烯这一材料在科研领域最好的制备方法。化学气相沉积法是通过利用高温下甲烷气体分子在铜、镍等过渡金属的催化作用下裂解,形成活性炭原子并在金属衬底表面进行自限制生长,从而形成石墨烯蜂窝状结构。正是由于石墨烯CVD生长模式的严格条件限制,导致石墨烯必须要在铜、镍等金属作为催化衬底的情况下才可以生长,这就导致了在硅片和蓝宝石衬底上几乎不可能直接生长石墨烯,极大地限制了石墨烯在半导体器件中的应用。因此,本课题组对普通CVD装置进行等离子体辅助改装,提出并实现可以免催化的等离子体刻蚀辅助生长方法,解决了之前石墨烯必须要在金属催化作用下才能生长的难题。利用该方法,本课题成功实现了在SiO₂/Si绝缘衬底上直接生长高质量石墨烯,这对石墨烯在金属-氧化物-半导体(MOS)器件等半导体器件的应用发展具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 原料

衬底材料:300nm SiO₂/Si;气源材料:高纯气体Ar(99.999%)、H₂(99.999%)、CH₄(99.999%)。

1.2 实验方法

普通石墨烯化学气相沉积设备主要由机械泵、高温管式炉、耐高温石英管和气体质量流量计等高精度设备组成^[10-11]。其主要生长原理是利用甲烷气体在高温(1030℃)条件下,并在金属衬底催化作用下进行化学裂解反应,从而形成活性碳原子,这些活性碳原子在金属衬底表面进行自由行走、碰撞并凝结成核,然后开始自限制凝聚生长,并最终形成石墨烯二维晶体结构^[12]。

等离子体刻蚀辅助化学气相沉积(CVD)设备是在普通化学气相沉积系统基础上加入微波等离子体单元构成,主要组成部件(如图1所示)及参数如下:(1)高温管式炉,管式炉温度可达1200℃,采用PID算法精确控温,控制精度可达1℃,可由计算机自动化控制,恒温区长度210mm;(2)微波等离子体

源,微波等离子体源由市售普通微波炉改造而成,最大功率800W,微波频率2455MHz,可由计算机自动控制其开关,此设备中有两套微波等离子体单元,分别改装为微波等离子体刻蚀单元和微波等离子体辅助生长单元;(3)耐高温石英管,采用高纯耐高温石英制成,形成真空气氛腔室,保证生长所需高温低压环境,管式炉中的生长室采用管径为2英寸的石英管;(4)流量计,采用气体质量流量计(MFC,日本Kofloc公司),流量计设置在进气端,控制不同气体的进气流速,量程10~1000sccm,控制精度±1.0% F.S.,响应时间1s,可由计算机精确控制;(5)高纯气源,系统设置3种气源,分别为高纯CH₄、高纯H₂和高纯Ar,并根据需要添置高纯同位素甲烷气体;(6)真空规,采用皮拉尼真空规管,用于测量管内的真空度,测量范围 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5$ Pa,计算机可实时采集真空数值;(7)机械泵,采用机械泵(RV8型,英国Edwards公司),抽速为8L/s,极限真空为 1×10^{-1} Pa;(8)计算机全自动控制系统,自主开发的计算机自动控制系统软件可以实现真空的测量、加热控制、气体流量控制和微波等离子体源的开关控制等,可分阶段无人值守自动控制整个生长过程。等离子体刻蚀辅助CVD设备的出现无疑对二维材料生长领域产生巨大影响,可以有效地促进科学工作者对多种二维材料的各种生长条件和原理进行更深层的研究。

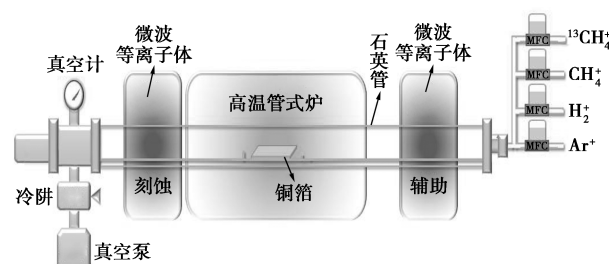


图1 等离子体刻蚀辅助CVD设备结构图

1.3 石墨烯等离子体辅助生长制备控制

在石墨烯的生长过程中,有着严格的生长步骤和要求,这里详细地描述了石墨烯的等离子体辅助生长制备过程,主要分为以下几个过程。

1.3.1 衬底处理准备阶段

本实验不再使用普通铜箔作为生长衬底,而改为表面镀有300nm厚SiO₂的硅片作为生长衬底,并先利用等离子清洗装置对其进行清洗,然后放入反应腔作为生长衬底。再开启机械泵抽真空到本底真空。

1.3.2 H₂ 退火阶段

通入 10sccm H₂, 将高温炉升温至 150℃ 保持 10min 以去除水蒸汽。之后再升温至 1030℃ 并保持 30min, 使得腔体温度达到一致, 有利于提高石墨烯的生长质量。

1.3.3 石墨烯辅助生长阶段

通入 10sccm CH₄、10sccm H₂ 和 50sccm Ar, 打开等离子体辅助生长单元, 使内部气体起辉, 并保持 10min, 从而在硅片上生长石墨烯。

1.3.4 等离子体刻蚀阶段

通入 100sccm Ar 和 50sccm H₂, 同时开启微波等离子体刻蚀单元, 腔体内气体起辉产生等离子体刻蚀气体, 持续数秒以实现石墨烯不完美晶格部分的清理, 从而达到生长高质量石墨烯的目的。

1.3.5 降温阶段

生长结束后, 将管式炉迅速移开冷却石英管, 并辅助用风扇降温, 以达到迅速降温的效果。

1.4 测试与表征

采用拉曼光谱仪 (RL, Alpha 300 型, 德国 WITec 公司) 对样品进行光谱分析, 488nm 激光; 采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta-600 型, 美国 FEI 公司) 观察样品形貌。

2 结果与讨论

2.1 绝缘衬底生长石墨烯的过程

在绝缘衬底上生长石墨烯与在金属衬底上生长还是有很大的不同, 这里描述一下绝缘衬底上生长石墨烯的过程。本实验选用表面附着 300nm SiO₂ 的硅片作为衬底材料, 利用等离子体刻蚀辅助 CVD 设备实现绝缘衬底生长石墨烯。首先, 将硅片放入氧等离子体清洗装置对其表面进行深度清洗, 以保证衬底材料的绝对洁净度, 然后将衬底材料放入高温反应腔中并在氢气氛围下将高温炉升温到 1030℃, 接着通入 CH₄、H₂ 和适量的 Ar (主要是辅助起辉作用), 下一步打开微波等离子体辅助单元, 借助等离子体的巨大能量将 CH₄ 分解, 得到高能量、高活性的游离碳原子, 然后这些碳原子会陆续沉积到硅片表面, 并在表面自由行走碰撞凝结成核, 进一步以核外延生长形成石墨烯晶格结构。在生长过程中, 还要利用等离子体刻蚀单元间断地进行极短时间的等离子体刻蚀处理, 以实现对其生长石墨烯中不完美晶格结构和缺陷的筛选和清理, 最终实现制备出高质量的石墨烯晶格结构。

2.2 绝缘衬底制备石墨烯表征分析

2.2.1 RL 表征分析

拉曼光谱仪作为一种晶体表征方法已经被广泛应用于多种材料的表征工作^[13]。石墨烯作为一种典型的二维材料, 要检测石墨烯的晶格质量以及结构的完整性, 利用 RL 表征是必不可少的。在绝缘衬底上制备出的石墨烯样品的 RL 谱图见图 2。由图可见, 该样品具有很好的 G 峰和 2D 峰, 并且 D 峰非常低。因此, 石墨烯的晶格质量非常好, 而且缺陷率比较低。

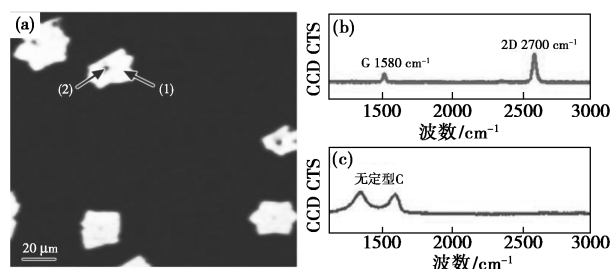


图 2 绝缘衬底上生长石墨烯的 RL 谱图

[(a) 石墨烯 2D(2550~2620cm⁻¹) 峰的拉曼 Mapping 图; (b) 图 a 中(1)对应位置的 RL 谱图; (c) 图 a 中(2)对应位置的 RL 谱图]

2.2.2 SEM 分析

SEM 作为一种观察微观结构和表面形貌的精确仪器, 是观察任何材料必不可少的科学仪器^[14]。因此, 本实验也使用 SEM 对样品进行表征, 以研究绝缘衬底上生长的石墨烯的表面形态, 结果见图 3。由图可见, 本实验在绝缘衬底上成功制备出亚单层的石墨烯结构, 进一步证实了前面的 RL 结果。

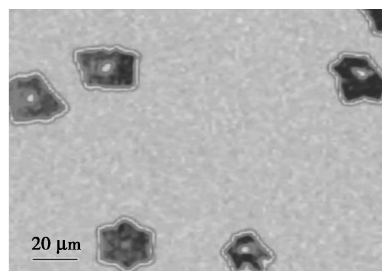


图 3 绝缘衬底上生长石墨烯的 SEM 图

2.3 绝缘衬底生长石墨烯原理分析

就目前而言, 以铜箔为基底生长石墨烯技术已经非常完善, 利用该技术已实现可控的制备高质量、大面积的单层或多层石墨烯, 但是此制备方式目前还面临着一个问题: 如何在不影响石墨烯完整性和晶格质量的条件下将其顺利转移到硅片或是蓝宝石等绝缘衬底上, 以实现石墨烯在半导体器件以及其他器件上的应用。据相关文献报道^[15-17], 石墨烯的

转移一直存在着难以克服的问题:待转移衬底表面平整度要求高、转移过程复杂成功率低、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等残胶难以除去、以及转移后石墨烯与衬底材料附着力弱等问题,导致石墨烯利用转移做器件达到瓶颈,因此科学界迫切需要在绝缘衬底上直接生长石墨烯的方法,以消除转移时这些间接因素的影响,从而实现石墨烯在半导体器件领域更好更广泛的应用。

石墨烯无法在绝缘衬底上直接生长的最大原因是绝缘衬底无法起到催化 CH_4 裂解的作用,铜、镍等过渡金属在石墨烯的生长过程中扮演了重要的催化 CH_4 裂解的必要角色。在本课题组的研究中,利用等离子体辅助单元充当催化作用部分,通过激发 CH_4 、 H_2 和 Ar 混合气体等离子体起辉,使得 CH_4 分子在等离子体作用下分解出高能量的活性碳原子,这些碳原子会沉积在绝缘衬底表面并自由行走,进而凝结成核,逐渐生长形成石墨烯晶格结构。这点从图2可以看出,石墨烯是以无定形碳为凝结核进行成核生长,与原理分析相切合。利用此方法可以取代金属衬底催化作用,打破必须要用过渡金属作为衬底这一限制,从而可能在任意衬底上生长石墨烯,为石墨烯的进一步生长研究及应用开拓了广阔的空间。

3 结论

对普通 CVD 设备进行改造,通过加入等离子体单元,成功地实现了等离子体刻蚀辅助 CVD。利用这一设备,取代了常规意义上的金属衬底对石墨烯生长的催化作用,成功地实现了在绝缘衬底表面直接生长出高质量的石墨烯。这一研究,无疑开辟了石墨烯在绝缘衬底材料上的制备这一研究领域,并且将石墨烯带入了广泛的半导体器件领域,甚至可以实现直接利用该设备生长出纳米 MOS 器件,这对石墨烯未来在电子器件和纳米器件中的应用影响深远。

参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
- [2] Liu Z, Li S, Zhao S, et al. Direct growth of graphene/hexagonal boron nitride stacked layers[J]. Nano Letters, 2011, 11(5): 2032-2037.
- [3] Kim K K, Hsu A, Jia X, et al. Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition[J]. Nano Letters, 2012, 12(1): 161-166.
- [4] Feigelson B N, Bermudez V M, Hite J K, et al. Growth and spectroscopic characterization of monolayer and few-layer hexagonal boron nitride on metal substrates[J]. Nanoscale, 2015, 7(8): 3694-3702.
- [5] Liu X, Fu L, Liu N, et al. Segregation growth of graphene on Cu-Ni alloy for precise layer control[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(24): 11976-11982.
- [6] Liu Z D, Yin Z Y, Du Z H, et al. Low temperature growth of graphene on Cu-Ni alloy nanofibers for stable, flexible electrodes[J]. Nanoscale, 2014, 6(10): 5110-5115.
- [7] Liu Z, Gong Y, Zhou W, et al. Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride[J]. Nature Communications, 2013, 4(10): 2541.
- [8] Han J, Lee J Y, Kwon H, et al. Synthesis of wafer-scale hexagonal boron nitride monolayers free of aminoborane nanoparticles by chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2014, 25(14): 145604.
- [9] Li X S, Cai W W, An J H, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324: 1312-1314.
- [10] Gorbachev R V, Riaz I, Nair R R, et al. Hunting for monolayer boron nitride: optical and raman signatures[J]. Small, 2011, 7(4): 465-468.
- [11] Kim G, Jang A R, Jeong H Y, et al. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil[J]. Nano Letters, 2013, 13(4): 1834.
- [12] Gong Y, Shi G, Zhang Z, et al. Direct chemical conversion of graphene to boron- and nitrogen- and carbon-containing atomic layers[J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 3193.
- [13] Gao Y, Zhang Y, Chen P, et al. Toward single-layer uniform hexagonal boron nitride-graphene patchworks with zigzag linking edges[J]. Nano Letters, 2013, 13(7): 3439-3443.
- [14] Teng G, Song X, Du H, et al. Temperature-triggered chemical switching growth of in-plane and vertically stacked graphene-boron nitride heterostructures[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6835.
- [15] Tay R, Wang X, Tsang S, et al. A systematic study of the atmospheric pressure growth of large-area hexagonal crystalline boron nitride film[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2(9): 1650-1657.
- [16] Gibb A L, Alem N, Chen J H, et al. Atomic resolution imaging of grain boundary defects in monolayer chemical vapor deposition-grown hexagonal boron nitride[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(18): 6758-6761.
- [17] Wang M, Jang S K, Jang W J, et al. A platform for large-scale graphene electronics—CVD growth of single-layer graphene on CVD-grown hexagonal boron nitride[J]. Advanced Materials, 2013, 25(19): 2746.