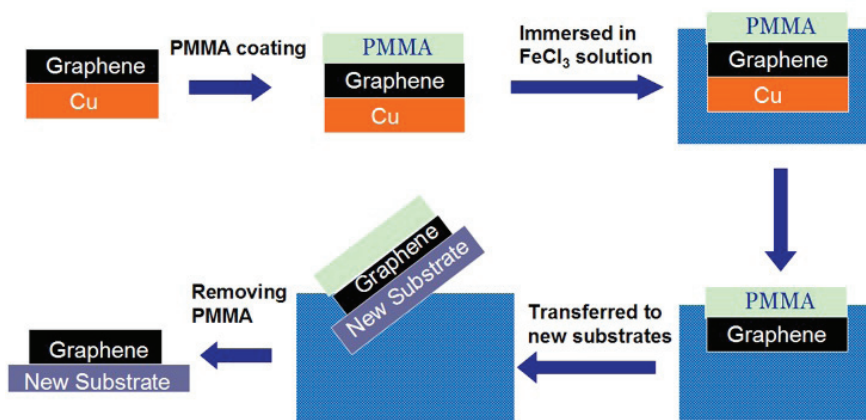


知識天地

以化學氣相沉積法成長大面積之石墨烯

陳姿吟助理、李連忠副研究員（應用科學研究中心）

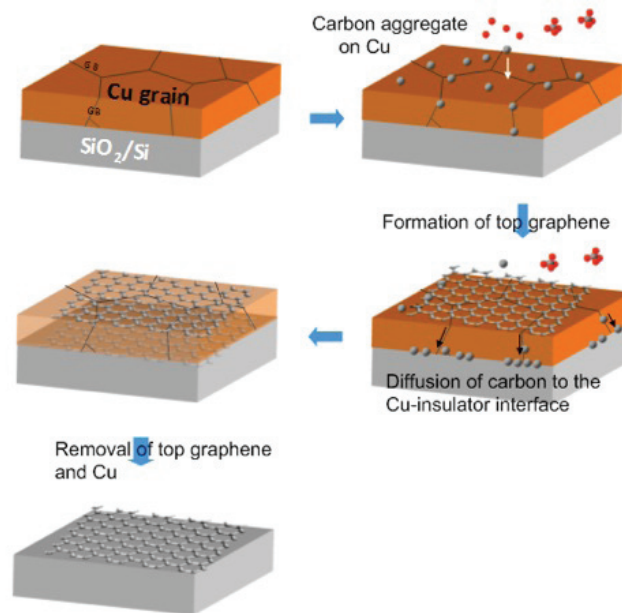
石墨烯（graphene）是一種單原子層的石墨，每個碳原子之間以 sp^2 混成與相鄰的三個原子形成鍵結，並延伸成蜂窩狀的二維結構。目前研究已知石墨烯的載子遷移率（carrier mobility）可達 $200,000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ [1]，同時也具有優良的導熱及高穿透率等性質，因此目前已被廣為應用於半導體、觸控面板或太陽能電池等領域之研究中。用以製造石墨烯的習知技術包含機械剝離法（mechanical exfoliation）、磊晶成長法（epitaxial growth）、化學氣相沈積法（chemical vapor deposition, CVD）及氧化石墨烯化學還原法（reduction from grapheme oxides）等方法。其中，機械剝離法及磊晶成長法，雖然可以生成品質較佳之石墨烯，但這兩種方法均無法大面積合成石墨烯。氧化石墨烯化學還原法 [2] 主要係先將石墨氧化，最後再經過高溫還原的步驟使石墨烯恢復其原本的晶格形狀使其具有導電性。然而，氧化的過程會造成石墨烯的晶格受到破壞，且並非所有的氧化石墨烯均能有效地被還原，在品質方面無法與其它方法相比。近年來化學氣相沉積法，成功地在過渡金屬表面製備出大面積石墨烯，因而促使化學氣相沉積製備石墨烯受到廣泛地研究，利用此方法製備石墨烯具有大面積生產，以及可轉移至其他基材之優點。例如：利用濕式轉移方式（wet-transfer），先以高分子覆蓋石墨烯作為支撐，接著蝕刻催化金屬薄膜，最後將高分子 / 石墨烯轉移至其他基材上。圖一顯示目前常用的濕式轉移方式 [3]。但是，濕式轉移技術並不適合應用於現今的矽晶片製程，因此，濕式轉移技術目前已逐漸減少使用。因此化學氣相沈積法近來成為研究的焦點 [4,5]。然而目前化學氣相沈積法製備的石墨烯在銅或是鎳金屬表面生成後需經過一道轉移製程至所需的基板上，轉移製程通常會造成石墨烯因轉移機械應力損毀以及污染物殘留等問題，因此，如何直接成長高品質、大面積之單層石墨烯於絕緣閘介電質（例如：二氧化矽晶片），同時兼具矽晶片相容的薄膜製備技術，為發展石墨烯電子元件之重要課題。



（圖一）目前常用的濕式轉移方式

Ismach 團隊曾經提出以化學氣相沉積製備石墨烯於催化金屬銅薄膜上，藉由反濕潤與延長退火的方式來蒸發銅薄膜，而直接地將石墨烯轉移至底層介電質表面 [6]。Levendorf 團隊研究指出以生長在銅薄膜上的石墨烯，直接進行圖樣化，再將石墨烯底下之銅薄膜去除 [7]。不過現今這些轉移技術仍然僅受限於小面積石墨烯之應用，因此在轉移過程中，仍有機械應力等研究問題尚待解決。目前有研究指出事先於絕緣材上覆蓋有機高分子層，此有機高分子在金屬鎳薄膜催化下，熱處理後可轉化成少層石墨烯 [8]。Lee 研究團隊發現，利用電漿輔助化學氣相沉積法，石墨烯可以在鎳薄膜與二氧化矽晶片之界面成長，儘管界面中所形成的石墨烯厚度較厚且較多缺陷，此可用來證明石墨烯在鎳薄膜上的形成，是因為碳原子溶解於鎳中的表面沉積作用或是析出成長過程造成 [9]。因此在此效應下，由於碳原子的沉積處在不平衡狀態，若以鎳作為催化劑之製程是較難得到均勻性石墨烯結構。

我們最近的研究提出以化學氣相沉積法，在金屬元素銅作為催化劑之下，碳原子溶解沉積於銅表面，碳原子不僅可在銅薄膜上成長，亦可擴散並穿越銅的晶界，在銅薄膜與基板之界面中形成石墨烯，於製程條件最佳化後，可直接獲得大面積且連續性之單層石墨烯於介電質 [10]。相對於上層石墨烯，底層石墨烯對於閘極電晶體之應用，具有一樣良好的載子遷移率。除此之外，為了避免銅薄膜的反濕潤與蒸發現象發生，化學氣相沉積成長之溫度控制在 900°C ，較小於文獻中化學氣相沉積成長常用溫度（ 1000°C ）。圖二顯示我們所提出的石墨烯成長方式。



(圖二) 沉積 300 nm 厚度的銅薄膜作為催化劑在絕緣材二氧化矽表面，藉由製程參數調控，甲烷會裂解形成碳原子，碳原子再穿越銅的晶界抵達銅薄膜與基材之界面形成石墨烯。

這項技術可以提供我們在不同絕緣基材上獲得石墨烯，不僅能符合晶圓尺寸之需求，亦不需後續的轉移製程。此項研究將有助於未來石墨烯與矽晶片相容的薄膜製備技術發展。我們感謝中央研究院及國科會對本研究的資助。

參考文獻

- [1] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nat. Mater.* 6, 183-191 (2007).
- [2] Su, C. Y. et al. Highly Efficient Restoration of Graphitic Structure in Graphene Oxide Using Alcohol Vapors. *ACS Nano* 4, 5285-5292 (2010).
- [3] Li, X. et al. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance. *Nano. Lett.* 9, 4359-4363 (2009).
- [4] Li, X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science* 324, 1312-1314 (2009).
- [5] Hofmann, M. et al. In-Situ Sample Rotation as a Tool to Understand Chemical Vapor Deposition Growth of Long Aligned Carbon Nanotubes. *Nano. Lett.* 9, 30-35 (2008).
- [6] Ismach, A. et al. Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces. *Nano. Lett.* 10, 1542-1548 (2010).
- [7] Levendorf, M. P. et al. Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors. *Nano. Lett.* 9, 4479-4483 (2009).
- [8] Byun, S. J. et al. Graphenes Converted from Polymers. *Phys Chem. Lett.* 2, 493-497 (2011).
- [9] Lee, C. S. et al. Dual Graphene Films Growth Process Based on Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition. *Proc. SPIE* 7761, 77610P (2010).
- [10] Su, C. Y. et al. Direct Formation of Wafer Scale Graphene Thin Layers on Insulating Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano. Lett.* 11, 3612-3616 (2011).