



以化學氣相沈積法 製備大面積單層石墨烯

Large-area synthesis of graphene monolayer
by chemical vapor deposition

呂俊頡

國立清華大學
電子工程研究所

邱博文

國立清華大學
電子工程研究所

黃昆平

工研院機械所
新興能源機械技術組
太陽能光電設備技術部

張志振

工研院機械所
新興能源機械技術組
太陽能光電設備技術部

關鍵詞

- 石墨烯 graphene
- 電晶體 transistor
- 透明電極 transparent electrode
- 化學氣相沈積 chemical vapor deposition

摘要

單層石墨烯(graphene)是碳原子以蜂巢狀排列成單原子層的二維材料，由於在室溫下有超高的電子電洞遷移率、熱傳導性以及優異的光學等特性，因此可望應用在電晶體、單分子偵測器或透明導電薄膜等元件上。然而，在半導體製程或透明電極的應用上，往往需要成長高品質、大面積的石墨烯，並且要能將它們順利地轉移至其目標基板上。本文將簡述如何利用化學氣相沈積法，製備大面積的單

層石墨烯，以及其蝕刻製程與相關技術應用作一探討。

Graphene, a single-atomic carbon layer constructed in a two-dimensional honeycomb lattice, has been shown its great potential in the application of active channel in nanoelectronics, of single-molecular detectors, and of transparent conducting film in optoelectronic devices due to its superior properties, including extra high electron/hole mobility, thermal conductivity, and intriguing optical properties. To these ends, high-quality and large-area synthesis of graphene as well as transfer of graphene onto the target substrates are required. In this article, we will address the issue of large-area synthesis of graphene by means of chemical vapor deposition. Relevant etching technique needed for transfer will also be discussed.



前言

單層石墨烯是由碳原子構成的二維結構，原子排列方式與石墨的單原子層一樣。在發現單層石墨烯以前，大多數物理學家認為依據熱力學的熵增原理，任何的二維結構僅能存在於絕對零度，在有限溫度下是不允許任何二維晶體存在的。但是在 2004 年英國曼徹斯特大學 A. K. Geim 教授所率領的團隊，利用機械剝離(mechanical exfoliation)的方式，將單層石墨烯從高定向熱裂解石墨(Highly orientated pyrolytic graphite, HOPG)塊材剝離，並轉移至二氧化矽基板上[1]，這是第一次由實驗中得到真正的單層石墨烯，且其結構性質非常穩定。單層石墨烯的確在實驗中被製備出來，推翻了之前的熱力學預測。單層石墨烯的發現也立即震撼了整個的學術界。

單層石墨烯在室溫下有超高的電子電洞遷移率、熱傳導性以及優異的機械性質和光學特性，因此可望應用在電晶體、單分子偵測器或是透明導電薄膜等元件上。高品質、大面積之單層石墨烯有極大的潛力，可直接應用於半導體晶圓元件上，對於半導體產業勢必是一項創新的革命。另外在太陽能電池或是觸控面板等產業上，由於全球鋼金屬的產量有限，生產 tin-doped indium oxide(ITO)勢必會碰到成本偏高的問題。因此，目前最大的問題就是如何利用簡單快速且成本低廉的製程，生產製造大面積單層的石墨烯。

單層石墨製備方式

目前最爲大眾所知的單層石墨製備方法有下列四種：機械剝離法、以熱裂解磊晶成長於碳化矽上、氧化還原法以及化學氣相沈積法等。機械剝離的方式提供一個快速便利的方式生產單層石墨，對於物理和傳輸特性上的研究貢獻極大。但此方法所製備

的單層石墨烯面積不大，僅能提供基礎研究之用。而成長於碳化矽之法需要有超高真空以及極高溫的環境，這些都是不利於與半導體製程相容的原因。氧化還原法則是利用化學方式進行表面改質，將單層石墨烯分散於溶液中，沈積於不同基板之上，最後再利用適當的高溫退火或是和強還原劑反應，以還原成原本的石墨烯。但還原反應並無法 100%完全反應，並遺留下許多晶格缺陷，而使其導電性大為降低。

目前最常見也是最有可能是量產單層石墨烯的成長方式，應該就屬化學氣相沈積法。簡單地說，我們所需成長的單層石墨烯其組成單元為碳原子，所以反應氣體的選擇常以碳氫化合物為主，像是甲烷、乙炔等。通常這類碳氫化合物氣體的裂解溫度都頗高，所以我們可以加入一些催化劑以降低裂解溫度，通常是以過渡金屬爲主要的催化劑。大致流程如下：通入碳源氣體於高溫環境中，經由催化劑裂解，碳原子將沈積在催化劑金屬表面上，並於高溫環境下擴散進入催化劑內部，在降溫時(非平衡狀態下)再於催化劑表面析出。

化學氣相沈積法最大的好處就是與目前半導體製程相容，而且設備簡單，只要提供高溫環境的爐管，加上通入氣體源即可。佔用空間也不大，一般的實驗室也都可以裝設。單層石墨烯的成長主要由溫度、氣體流量與降溫速率等參數控制即可。而催化劑的金屬種類就有很多種選擇，以成長奈米碳管的經驗而言，催化劑的選擇不外乎鐵、鈷、鎳等金屬。研究表面科學的團隊，可能會比較傾向於利用單晶、高熔點的過渡金屬，因爲單晶的基板晶相確定，高熔點也可使基板的表面在高溫時不至於變成熔融態。這類的研究已持續好幾十年，也有很多非常好的結果，對於石墨烯的成長機制和與基板間的交互作用之研究有很大的貢獻。而對於一般實際成長石墨烯製程而言，催化劑金屬的選擇大致上以鎳



更完整的內容

請參考紙本【機械工業雜誌】326期・99年5月號

每期220元・一年12期2200元

劃撥帳號：07188562 工業技術研究院機械所

訂書專線：03-591-9342

傳真訂購：03-582-2011