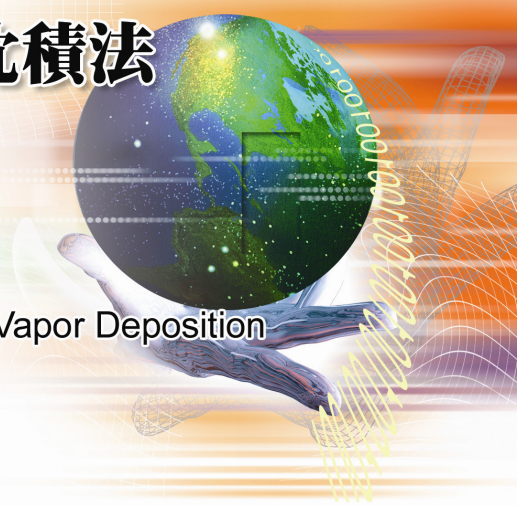




電子迴旋共振化學氣相沈積法 成長石墨烯及其後處理

Growth Graphene and Post Treatment

by Electron Cyclotron Resonance Chemical Vapor Deposition



黃昆平

工研院機械所
新興能源機械技術組
太陽能光電設備部

賴致瑋

國立清華大學
電子工程所

張志振

工研院機械所
新興能源機械技術組
太陽能光電設備部

邱博文

國立清華大學
電子工程所

關鍵詞

- 石墨烯 graphene
- 電子迴旋共振 electron cyclotron resonance
- 化學氣相沈積 chemical vapor deposition
- 拉曼 Raman

摘要

石墨烯(Graphene)在低溫實驗中，載子遷移率可達到 $200000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ，是現今矽材料的千倍以上，具穩定的化性、機械強度、低電阻等特色，不管用在內部連接(interconnect)、電晶體(transistor)、液晶顯示器透明電極等，非常適合半導體技術及應用。目前以真空方式 ECR CVD

成長出來的石墨烯是屬於損傷石墨烯(damaged graphene)，缺陷甚多必須佐以表面熱處理來改善品質。目前有測試高溫退火、氫離子電漿及微波退火方式進行石墨烯之改質。其中以(a)微波退火以及(b)氫離子電漿加退火可明顯地降低石墨烯的片電阻值。

At low temperature experiment, the mobility of graphene can reach $2000 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, is thousand times of the silicon material. Graphene possesses stable chemical properties, mechanical strength, low resistance, whether used in interconnect, transistor, the transparent electrode of LCD display, is suitable for semiconductor technology and provided with applications. So far it only can grow damaged graphene by ECR CVD. It contains a lot of void defects in film, and its properties may be improved



by surface modification treatment. Currently high temperature annealing, argon plasma and microwave annealing are used for graphene modification treatment. Especially (a) microwave annealing and (b) argon plasma and high temperature annealing can decrease sheet resistance obviously.

前言

最早在 2004 年英國曼徹斯特大學(University of Manchester)A.K. Geim 研究團隊[1]發展出一套稱為機械剝離(mechanical exfoliation)的方式，將石墨烯從高定向熱裂解石墨(highly orientated pyrolytic graphite, HOPG)塊材剝離轉印到氧化矽基板上，留下只有一個原子層厚的單層石墨，第一次由實驗中得到真正的單層石墨，結構性非常穩定，推翻熱力學原理，並且提供一個快速、便利的方式得到石墨烯。但有兩個主要的缺點，需要人力且長時間尋找石墨烯的位置，石墨烯大多面積不大，且與具有相當厚度的石墨相連。因此對於日後應用於半導體工業將受到侷限。近年來陸續地發展出不同的方式成長石墨烯，例如：熱裂解磊晶成長於碳化矽上[2-4]、氧化還原法[5,6]、化學氣相沉積法[7,8]等等。以上成長方式皆需要使用不同的溶劑、催化劑、超高溫裂解方式等轉移至不同基板上，耗時且價格昂貴。

本文將以化學氣相沉積法為基礎，發展以電子迴旋共振化學氣相沉積系統成長單層或雙層石墨烯，在高真空下，利用不同瓦數微波、或低流量的氬氣電漿(Ar plasma)及氫氣電漿(H₂ plasma)

對試片做前處理，清除表面有機污物並對銅表面做還原處理。若混入乙炔(C₂H₂)反應電漿，利用解離後的氫離子或氫自由基，有助於降低石墨烯表面上吸附的一些雜質粒子和非晶碳(amorphous carbon)。ECR-CVD 所成長出有缺陷的石墨烯，亦可藉由氬離子電漿將石墨烯進行表面改質，利用物理性氬氣電漿蝕刻(Ar plasma etch)的方式，均勻地將多層石墨烯減少至雙層石墨烯或單層石墨；此外，配合高溫退火或微波熱處理退火有助於缺陷改善並降低石墨烯片電阻值。

石墨烯晶體結構

石墨烯為僅具有一層碳原子層所構成的二維平面結構，如圖一所示，每個碳原子在 x、y 面上擁有三個 sp² 混成軌域，鄰近的碳原子各提供一個電子形成共價鍵 σ 鍵結，每個 σ 鍵之間的夾角為 120°，六個碳原子便給用 σ 鍵圍成封閉六邊形環裝平面結構，其中完美的石墨烯是二維的，它只包括六邊形(等角六邊形)；如果有五邊形或七邊形存在，那麼便形成石墨烯的缺陷。碳與碳原子之間的距離為 0.142nm，而石墨的晶格常數為 0.246nm。在 z 軸上有一個自由的 π 電子，彼此耦合成 π 能帶(π band)，上面能量較高的稱為 anti-bonding π* band，下方稱為 bonding π band，分別構成導帶(conduction band)與價帶(valance band)的軌域。

在石墨烯中，每個碳原子提供 1/3 的分量在一個六邊形之中，因此在單位晶胞中有兩個原子如圖二所示， \vec{a}_1 、 \vec{a}_2 為單位晶格向量。

更完整的內容

請參考【機械工業雜誌】338期・100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

機械工業雜誌官方網站：www.automan.tw