

Институт физики полупроводников СО
РАН

**Курс лекций «Микро- и наносистемы в технике и
технологии»**

**Лекция 3. Перенос графена на
произвольную подложку**

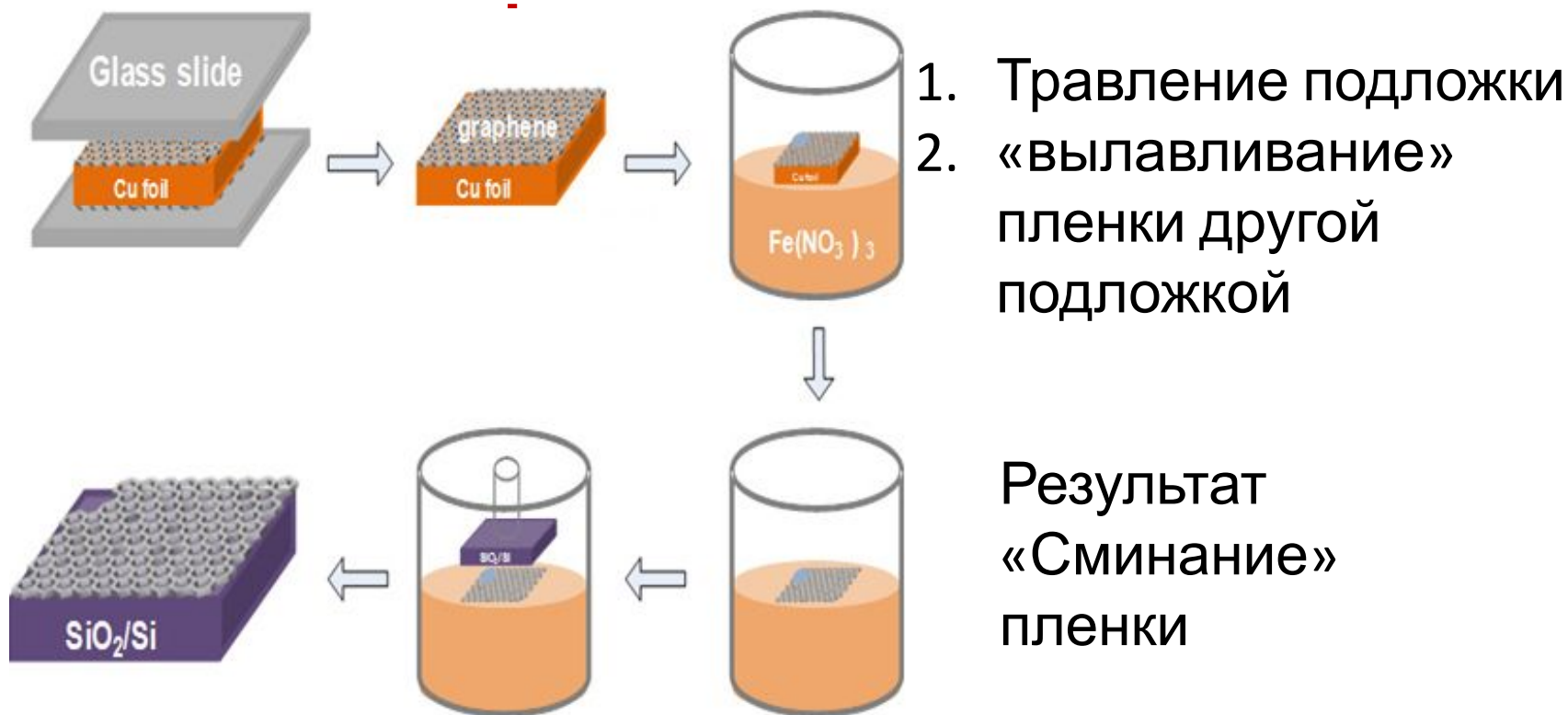
Антонова Ирина Вениаминовна

Ведущий научный сотрудник ИФП СО РАН, д.ф.-м.н.

Объект : монослойная (нанометровая) пленка на металлической подложке

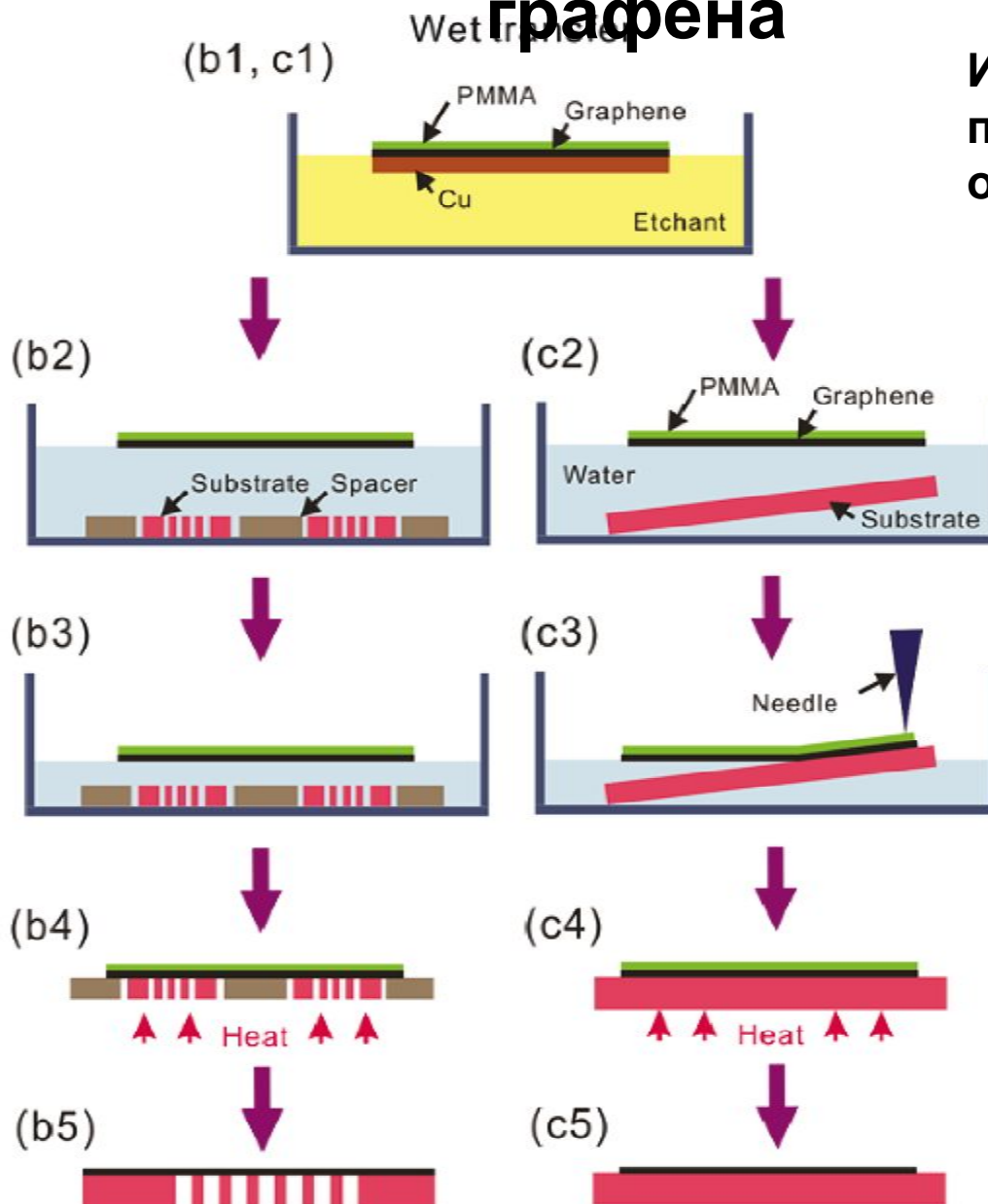
Задача : перенести пленку на другую требуемую подложку

1. Прямой перенос



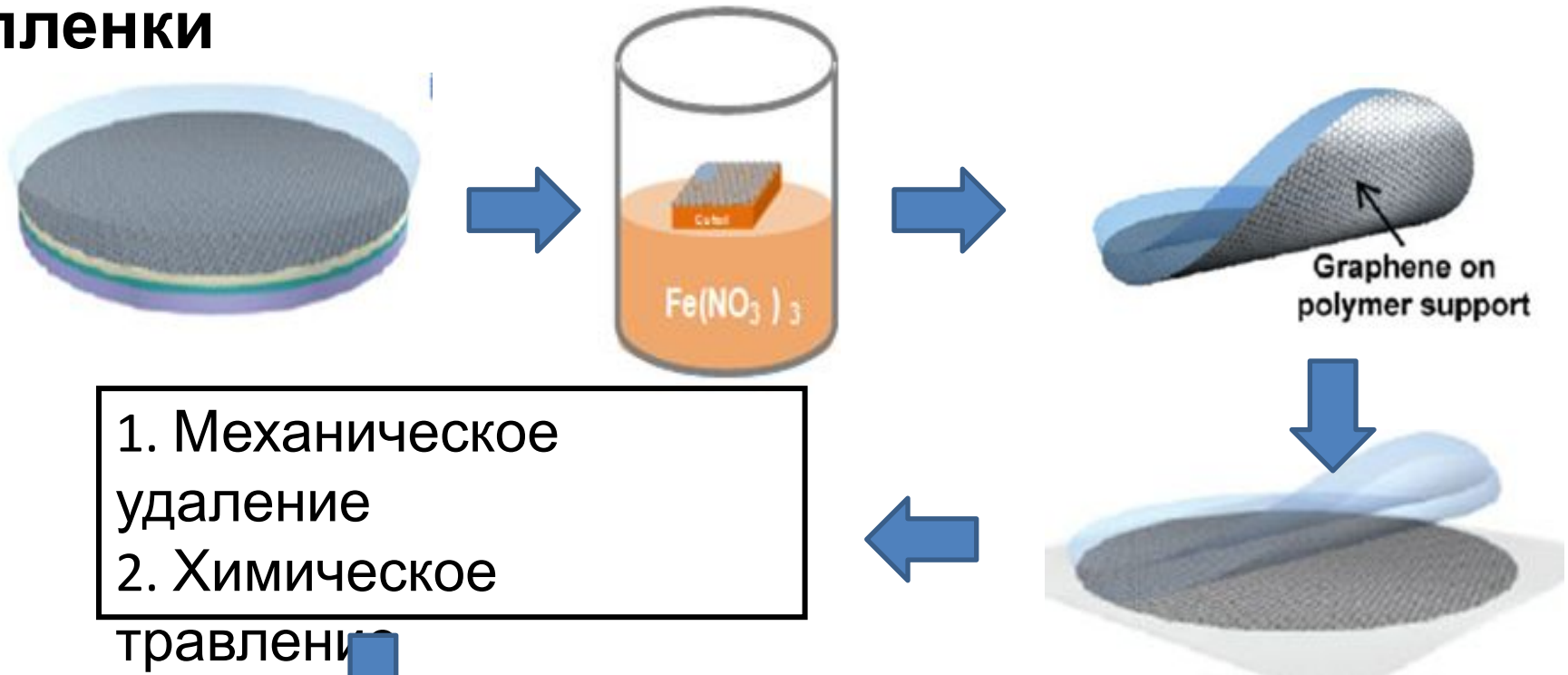
Варианты прямого переноса графена

Использование промежуточной органической пленки



«сухой» способ
удаления ПММА –
отжиг при $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч
в атмосфере Ar с H_2

Использование промежуточной полимерной пленки



1. Механическое
удаление

2. Химическое

травление

3. Разложение при

Заключительный

отжиг

для удаления остатков
органических пленок

Почему удастся оторвать
графен от подложки?

Что держит пленку на новой
подложке?

Проблемы: образование дефектов, неполный перенос,
загрязнение графена

Полимерные

Пленки

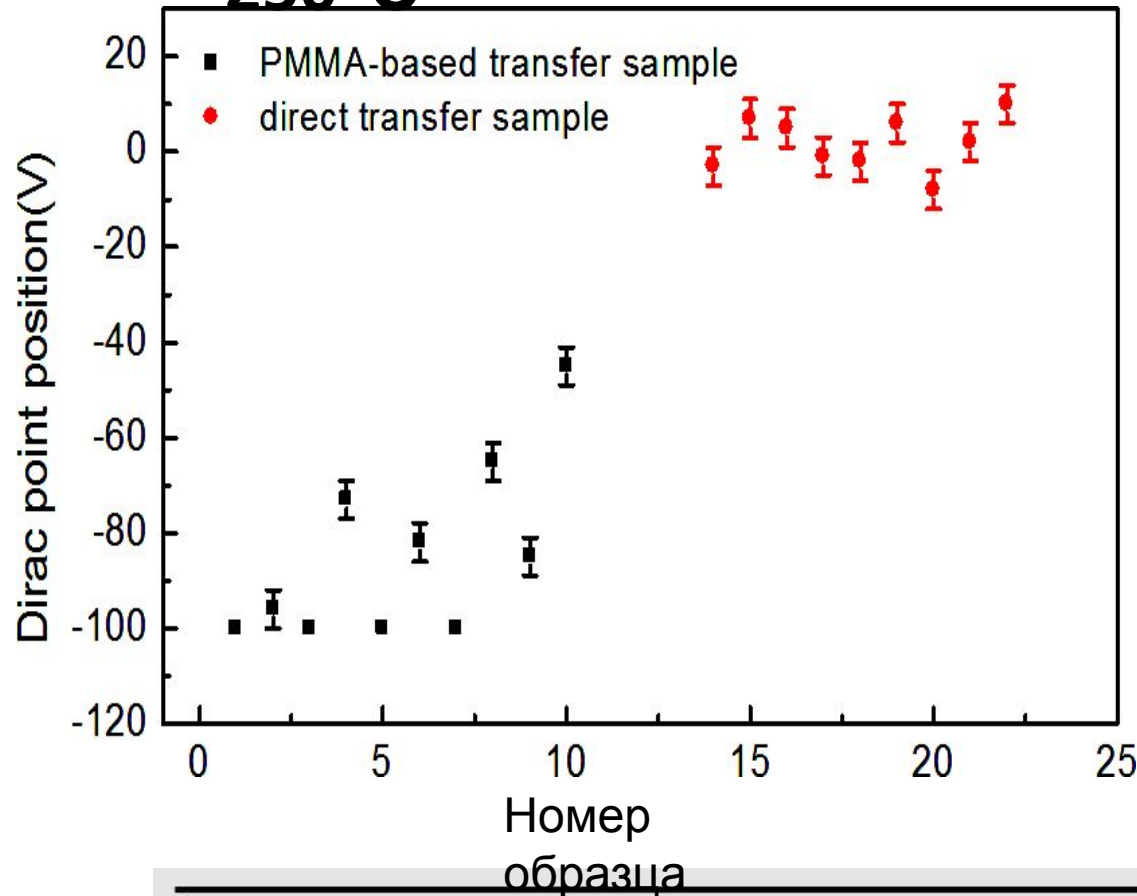
1. полиметилметакрилат (ПММА) - широко используемый фоторезист
2. полидиметилсилоксан (ПДМС) – используется в качестве диэлектрика при производстве радиодеталей (трансформаторы, конденсаторы и т. п.).
3. термоскотч (скотч, адгезия которого меняется при нагреве до 120 – 150°C)
4. пленки поликарбоната [поли(бифенол-А карбонат)]

Пленки наносятся на спин процессоре (вращающийся диск). Это обеспечивает нанесение равномерной по толщине пленки.

Критерии качества переноса :

- доля перенесенного графена (цель – 100%),
- сопротивление слоя (стремимся к 300 Ом/кв),
- Подвижность носителей (чем больше, тем лучше)

ПММА, заключительный отжиг 200 -250°C

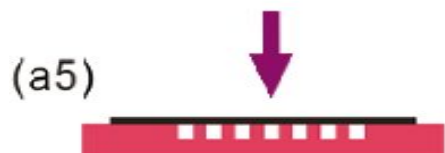
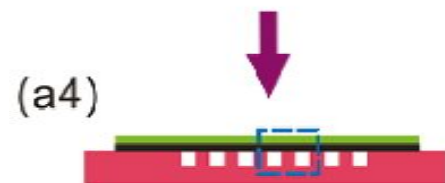
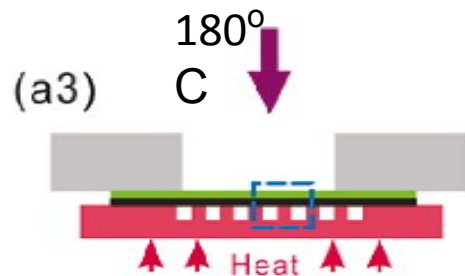
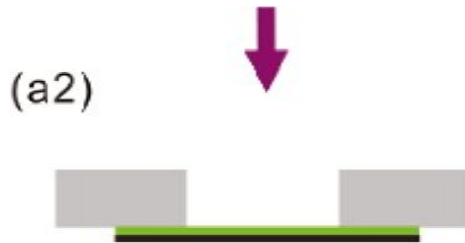
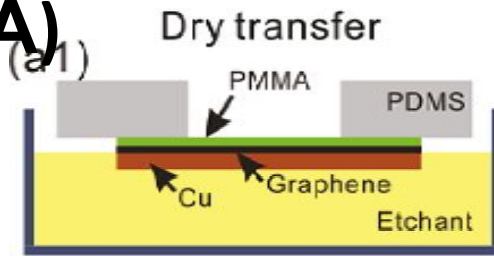


Сравнение ПММА

ПММА дает сильный п-тип легирования (сдвиг точки Дирака -100 - -40 В) и примерно в два раза меньшую подвижность, чем прямой перенос

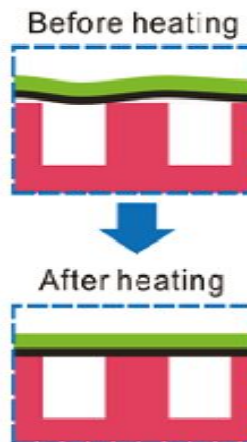
	PMMA-based transfer	Direct transfer
Hole mobility	$\sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Electron mobility	$\sim 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1480 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Перенос с помощью полиметил метакрилата (ПММА)



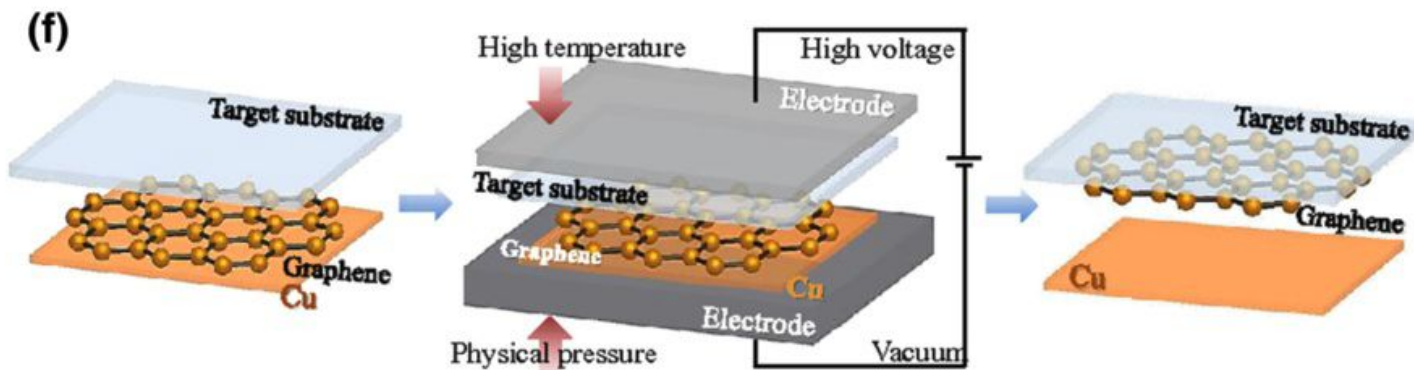
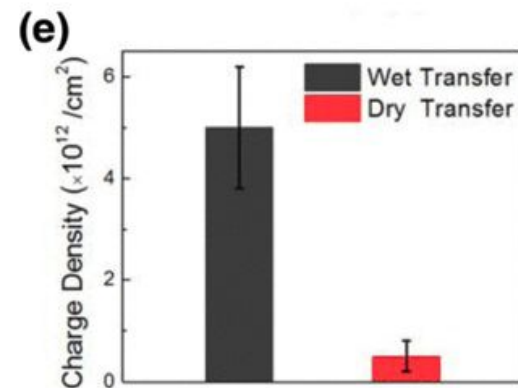
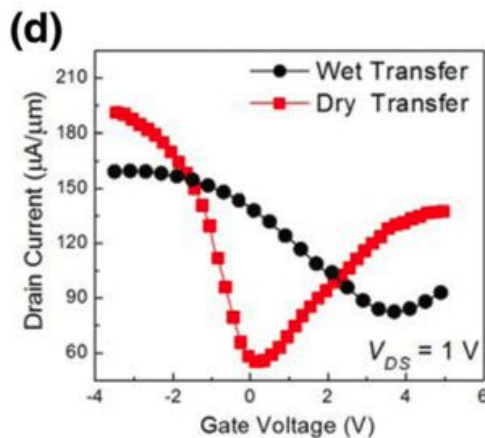
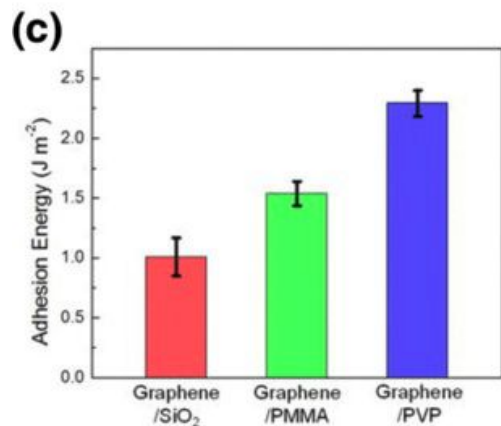
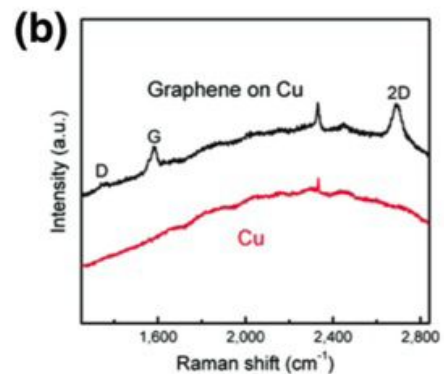
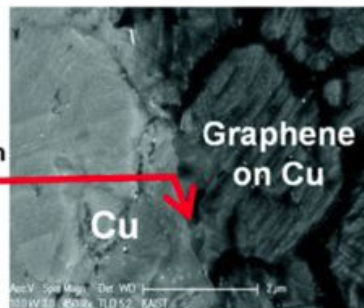
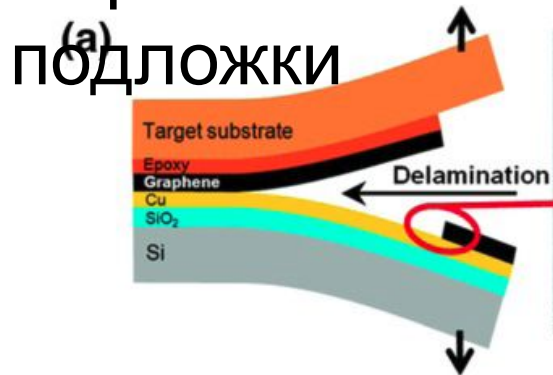
Дополнительные приемы:

1. Укрепляющая рамка
2. удаление ПММА при отжиге
3. подготовка подложки для обеспечения адгезии (обработка в плазме или специальные покрытия)

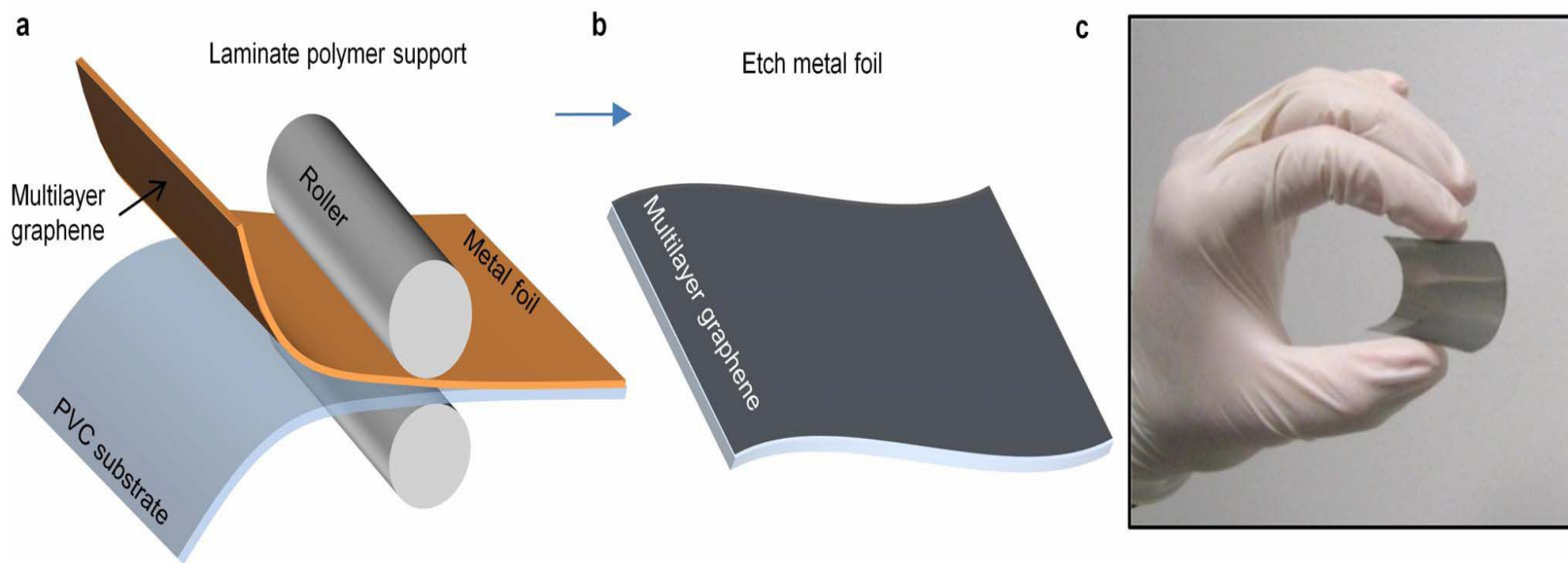


«сухой» способ
удаления ПММА –
отжиг при $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$ в течение 2 ч
в атмосфере Ar с H_2

Перенос на гибкие подложки



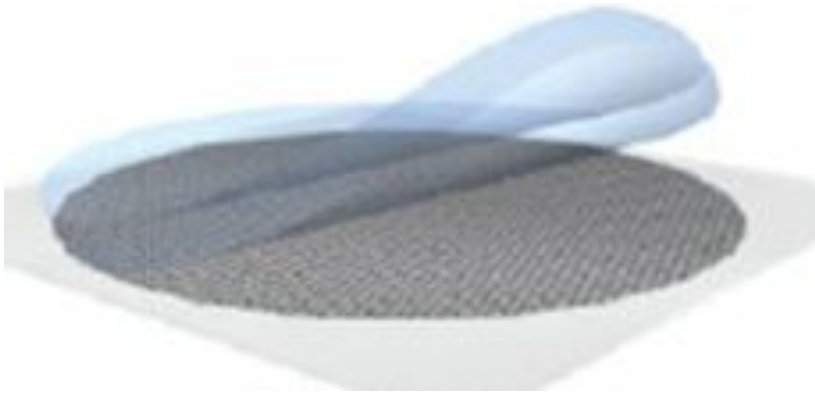
Ламинировани е



Подогрев
валиков

Хорошая проводимость и подвижность носителей при переносе на ламинат (примерно совпадает с проводимостью и подвижностью на SiO_2/Si)

Перенос с помощью полидиметилсилоксана (ПДМС)

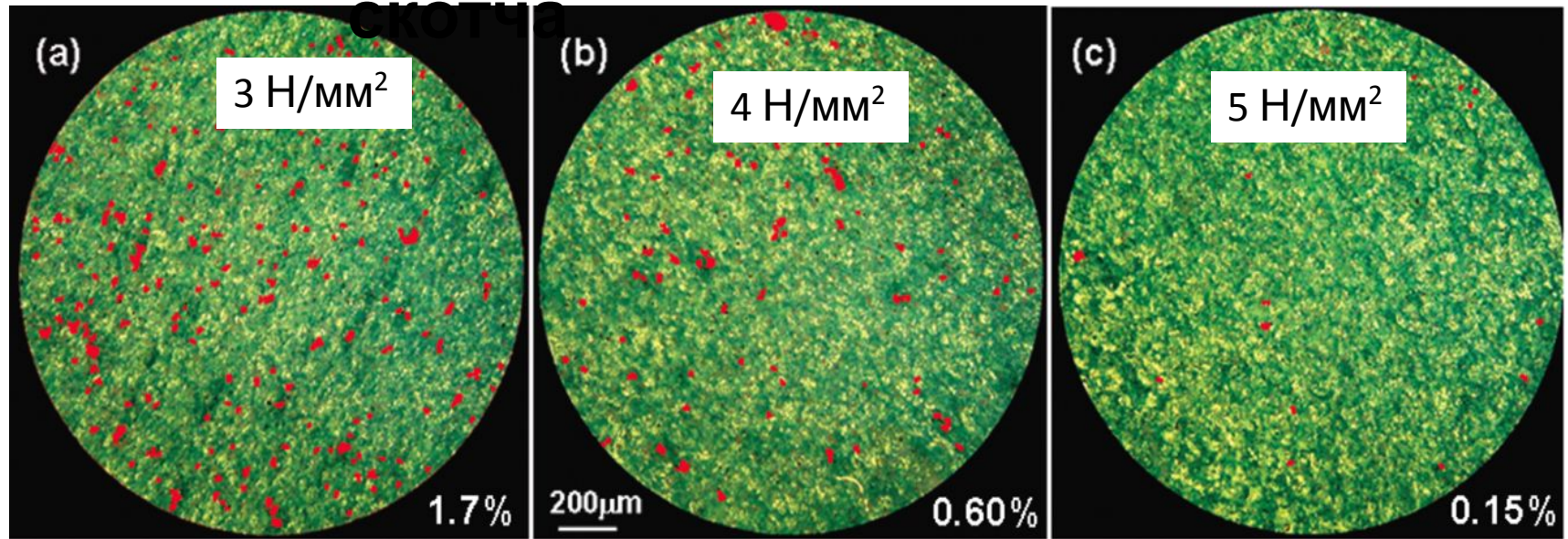


Липкая пленка, которая легко прилипает к графену, легко забирает его с медной подложки. ПДМС удаляется с графена механически.

После ПДМС поверхность графена покрыта органическими молекулами с этой пленки (пленка рыхлая, от нее легко отделяются кусочки полимера). Отжиг при 200 – 250°C, позволяет удалить только часть радикалов. Даже отжиг при 300 – 350 °C не удаляет все загрязнения с поверхности полностью. Результат низкая подвижность.

Перенос с помощью

скотча

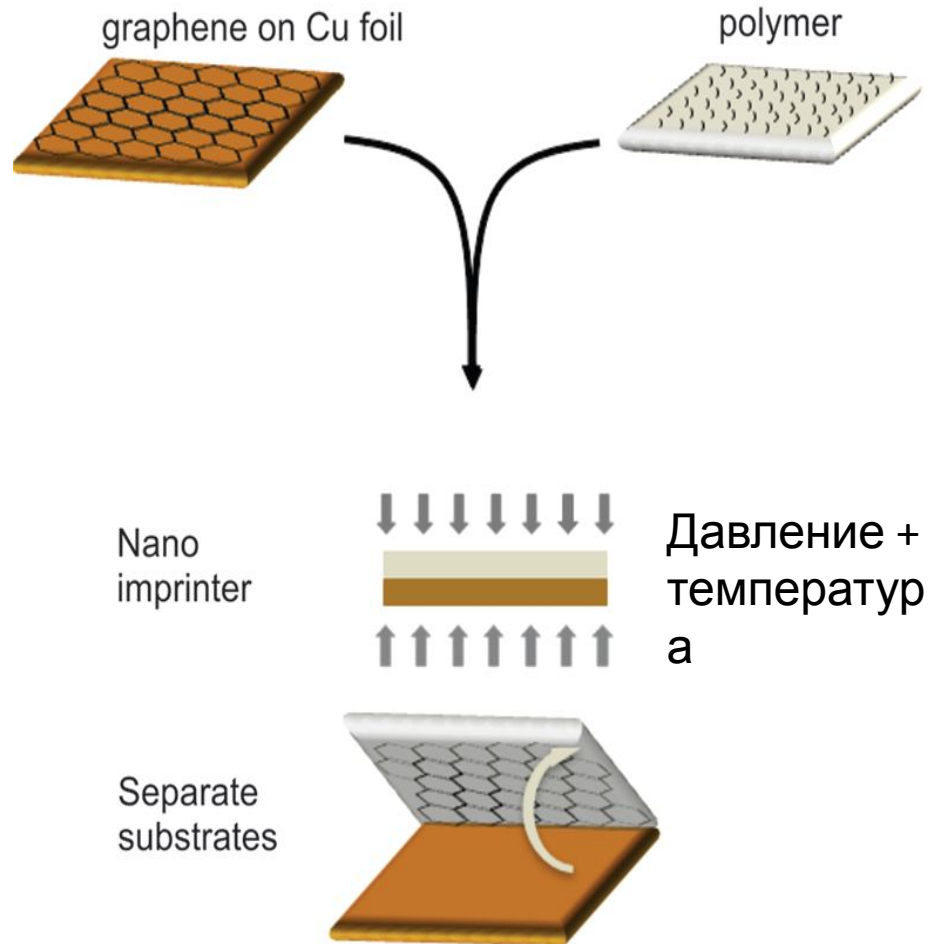


Относительно простой способ переноса основан на использовании скотча, адгезия которого меняется при нагреве. В результате он отсоединяется от графена при $T \sim 120^\circ\text{C}$ в течение 1-2 мин. **Остаются капли клейкого вещества, которые практически не возможно удалить**

При соединении в камере для сращивания при пониженном давлении использовался прижим (оптимальное давление $\sim 6 \text{ Н/мм}^2$).

Перенос с использованием установки импринт литографии

(или импринт литографии)

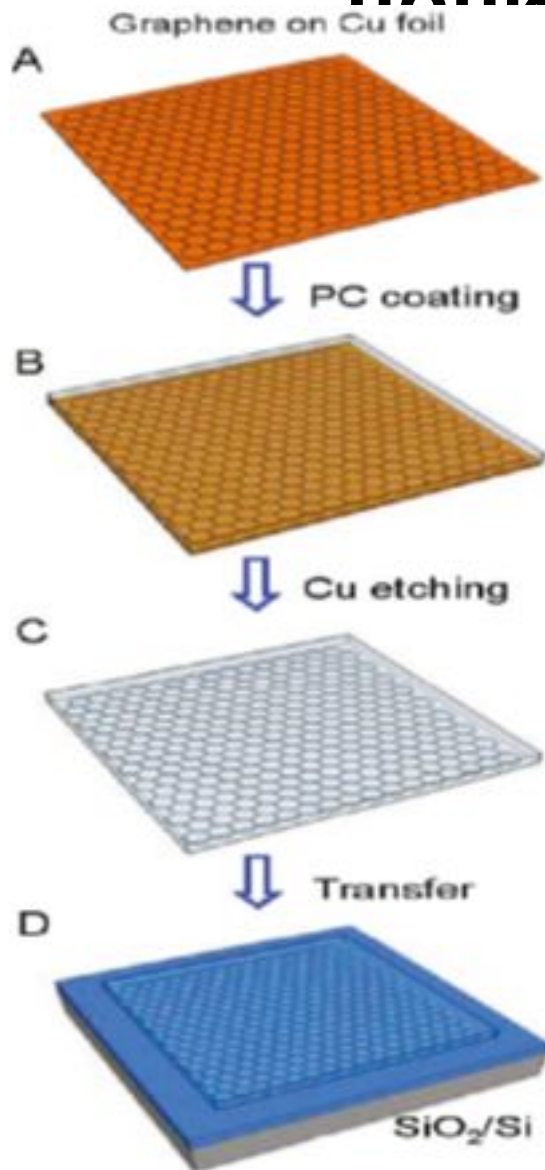


В установке импринт литографии можно создать давление до 12 атм. при повышенной температуре (до 120°C) между графеном и промежуточной подложкой происходит взаимодействие, (или могут образовываться связи) и графен переходит на полимерную пленку. Затем графен может быть перенесен на кремниевую подложку, либо может оставаться на пленке.

Перенос с помощью

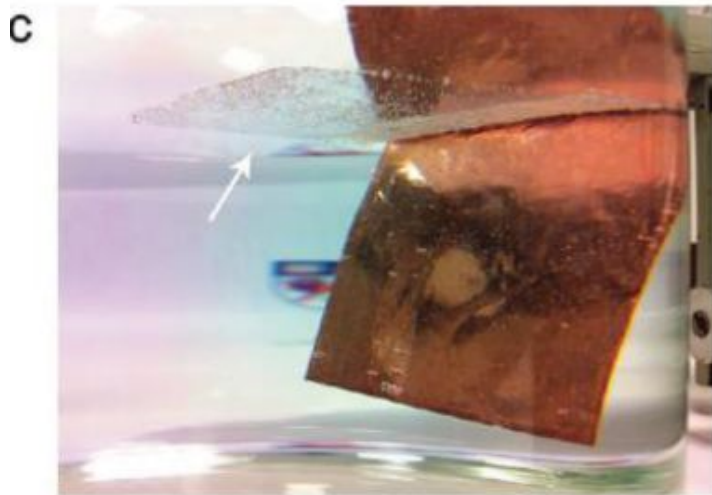
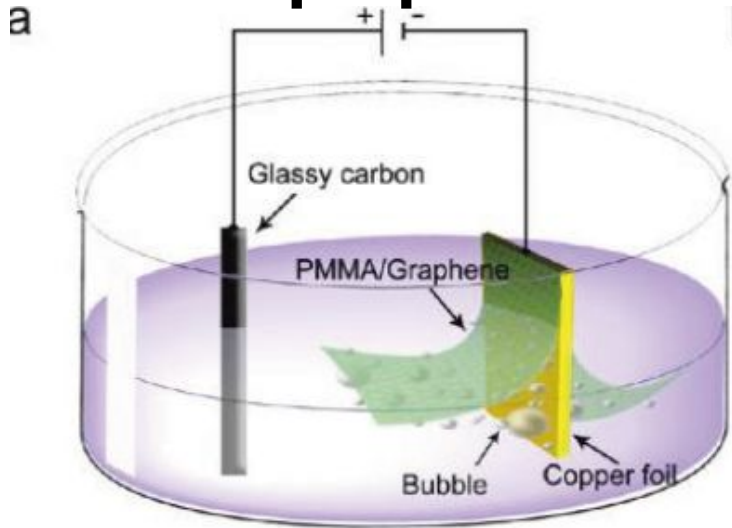
поликарбоната

Для переноса использовалась пленка поликарбонат толщиной ~1.5 мкм. Эта пленка без остатка и загрязнений графена удаляется травлением в хлороформе. Пленки графена, полностью проведенные по этой схеме требуют отжиг при 200 - 250°C в смеси Ar : H₂



Перенос	ρ , кОм/кв	μ , см ² /Вс
ПММА	5-10	120
ПДМС	7 – 19	20-30
Термоскоч	2 - 12	510
Поликарбонат	0.2 – 0.9	900 - 2500

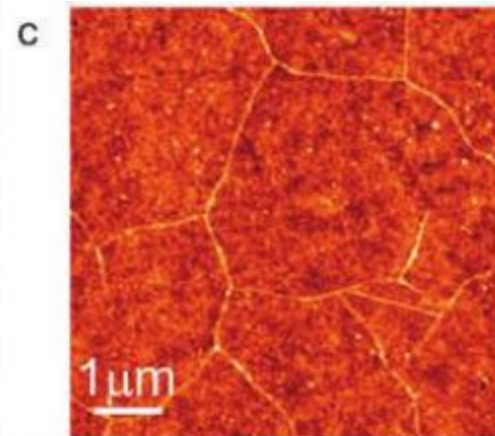
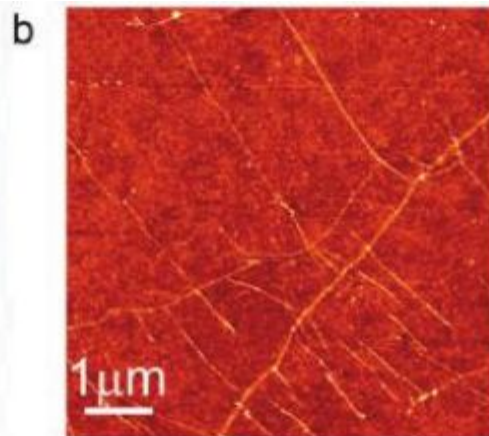
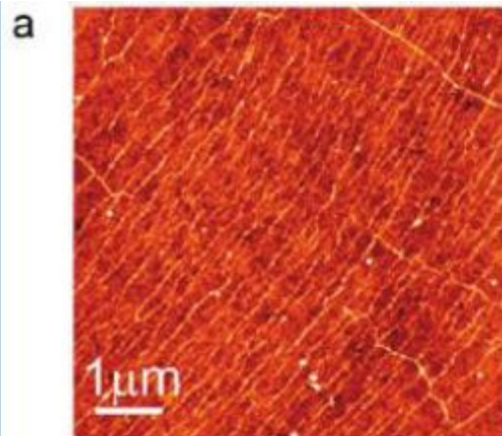
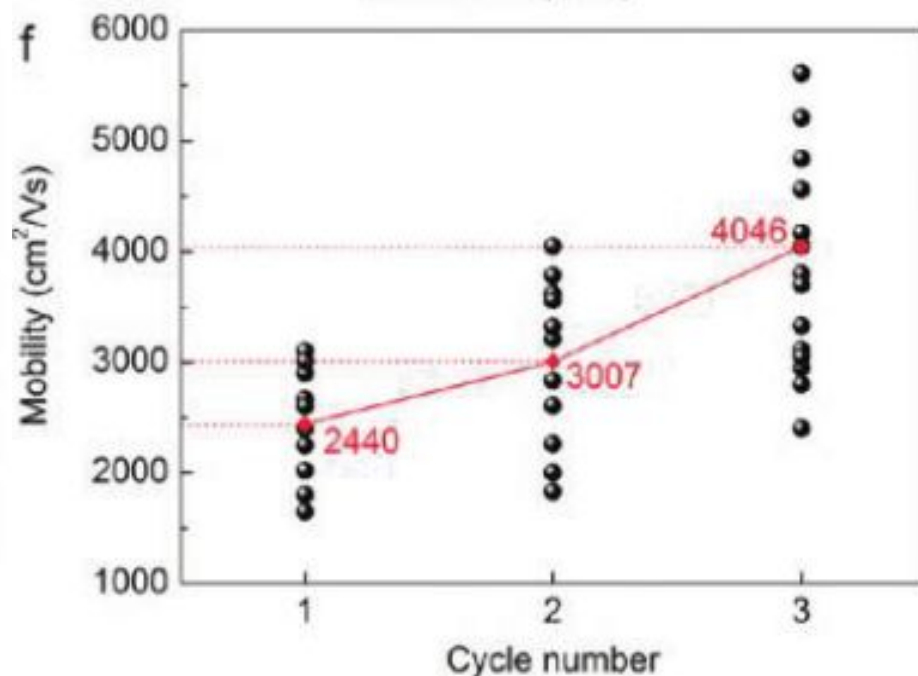
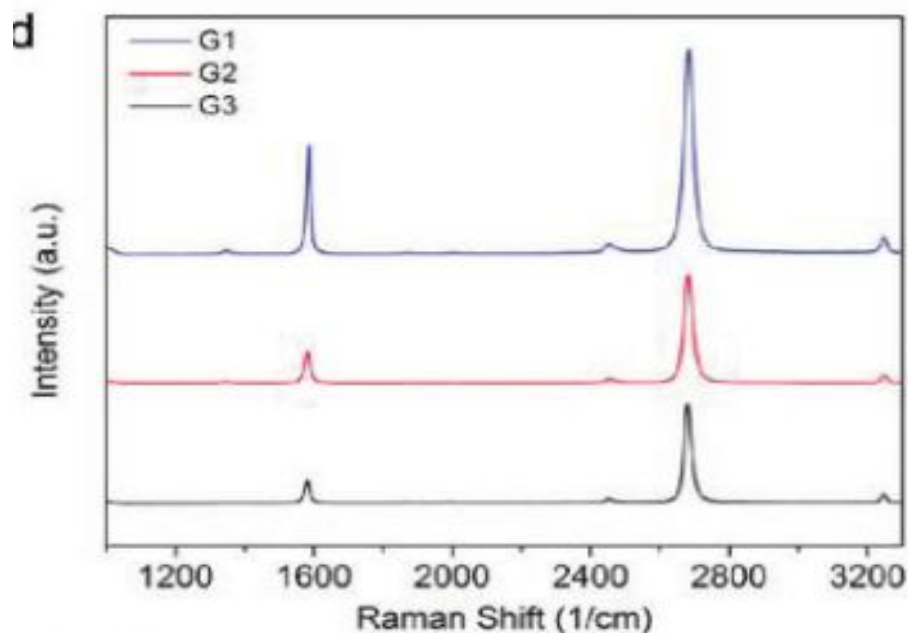
электрохимическое отслоение графена



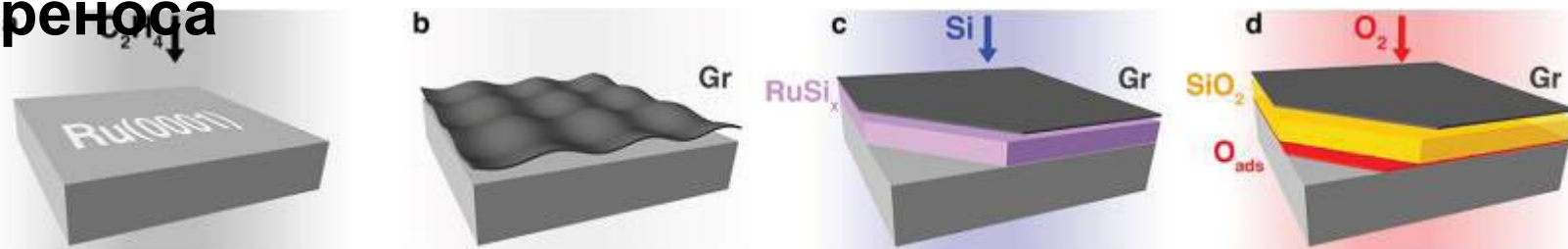
Первый шаг – нанесение PMMA на графен. Для электролита использовался водный раствор $K_2S_2O_8$, напряжение на электроде с графеном, использованное в работе -5В.

В растворе идет реакция $2H_2O + 2e^- = H_2 \text{ (газ)} + 2OH^- \text{ (ж)}$ с образование пузырей водорода, которые и приводят к отслоению PMMA с графеном. Медная подложка, освобожденная от графена, может использоваться многократно.

Повторное использование подложки приводит к более высокому качеству полученных слоев, из-за повторяемого отжига при подготовке пластины к росту, который меняет морфологию поверхности.



Создание изолирующего слоя под графеном без его переноса

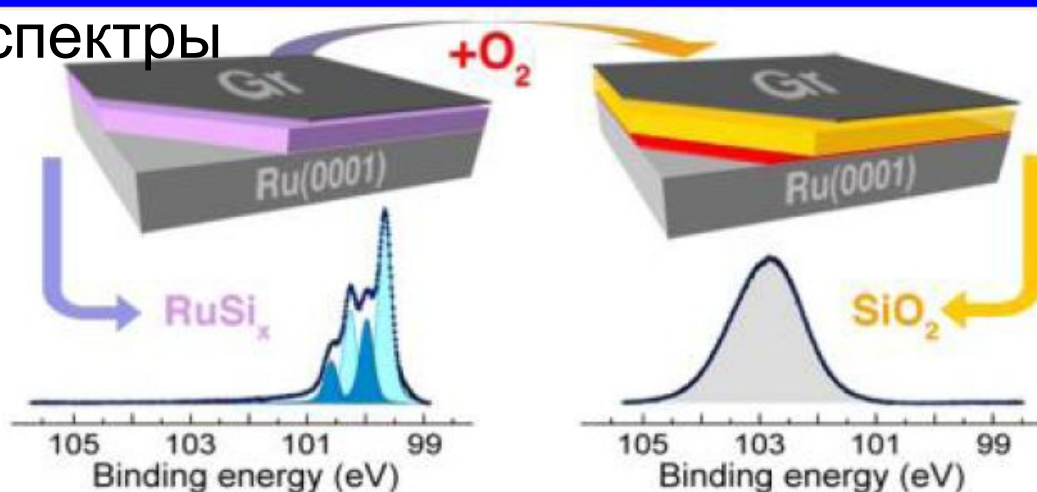


Напыление кремния на поверхность, затем отжиг при 450°C, который обеспечивает интеркаляцию кремния под графен и образование силицида на поверхности.

Следующий шаг – интеркаляция кислорода при 270°C.

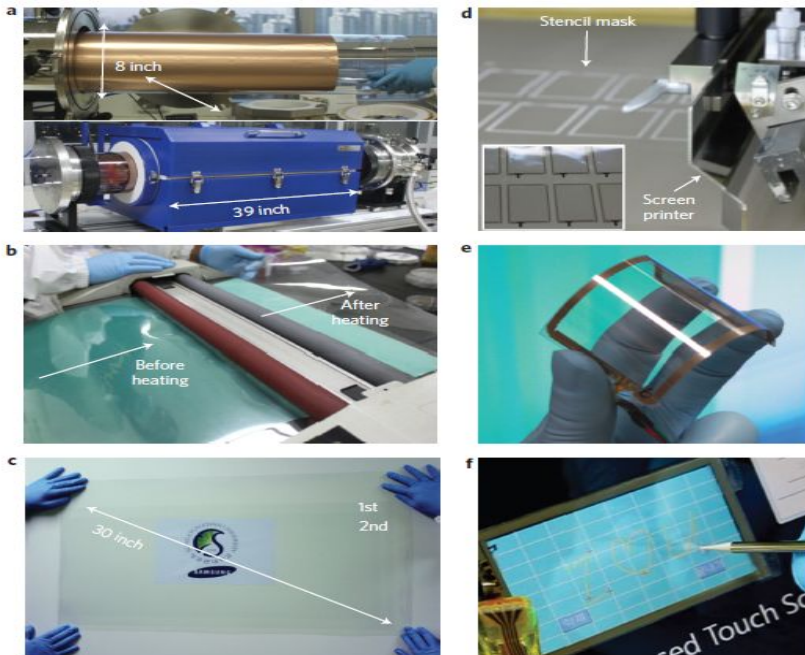
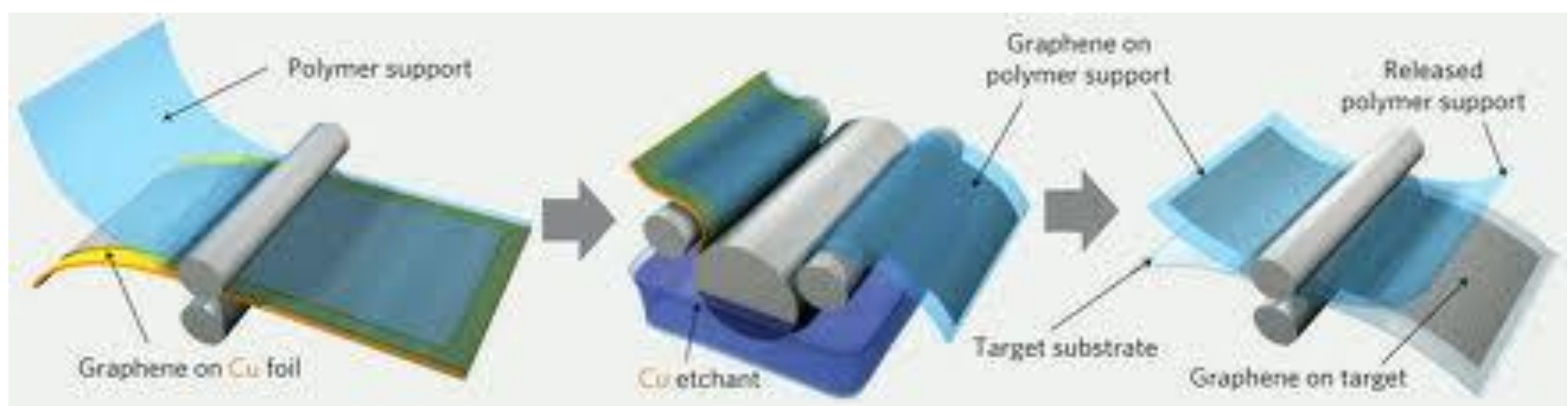
XPS

спектры



Результат - 2 нм слой SiO_2 , с сопротивлением 1 кОм/кв

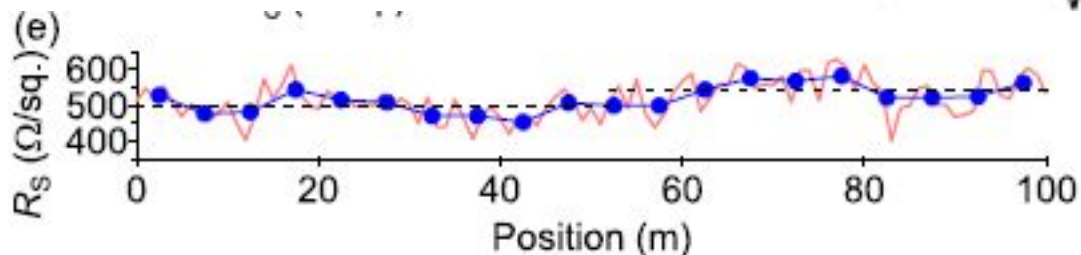
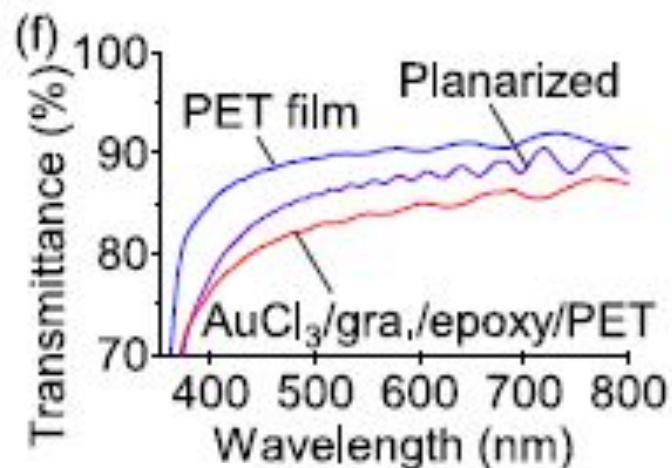
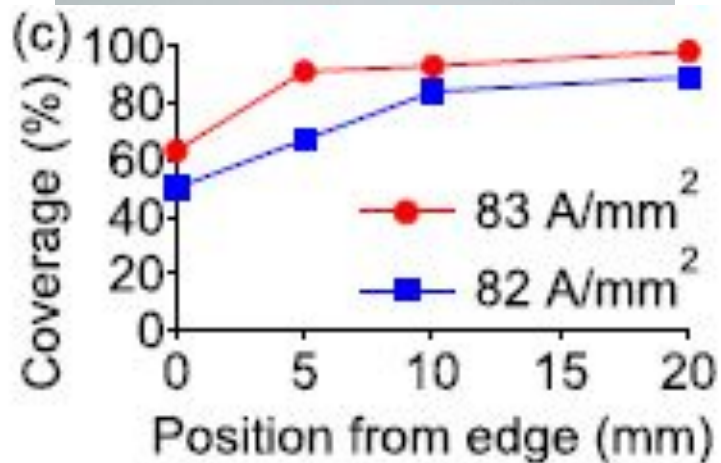
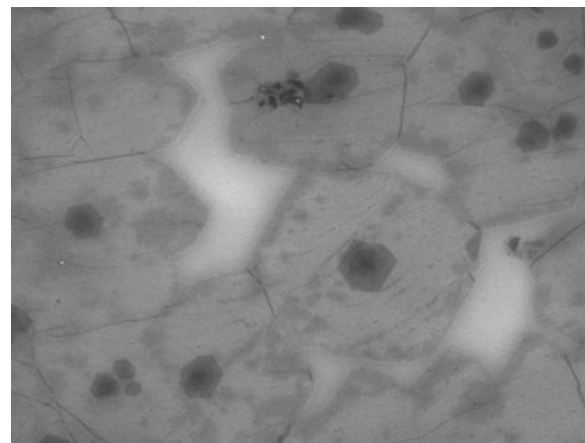
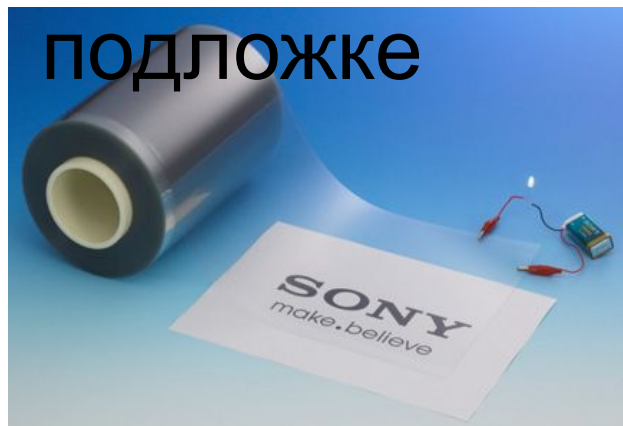
Производство графена большой площади для прозрачных электродов



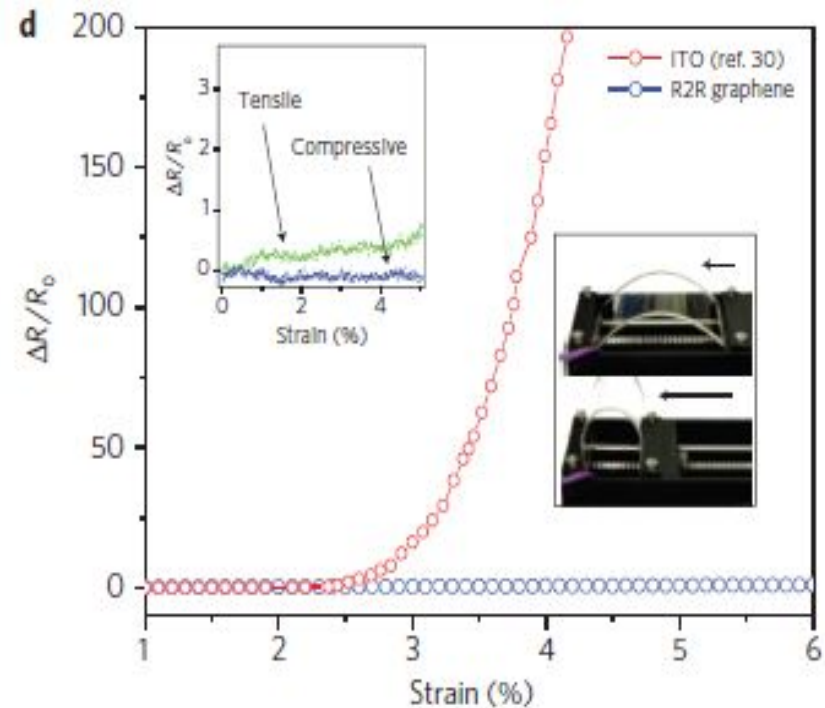
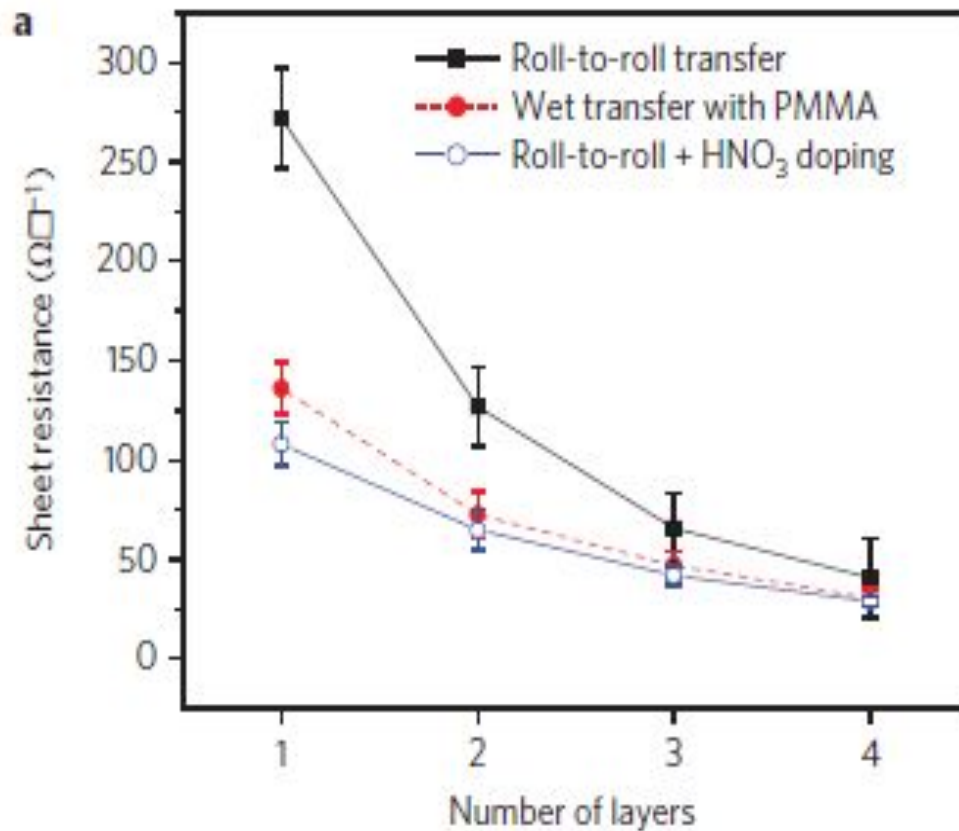
S. Bae, et al, Nature Nanotechnology, 2010

Рост на медной фольге,
соединение с органической
подложкой,
травление меди,
перенесение на требуемую
подложку

100 м графена на полимерной подложке



Свойства графена перенесенного на полимерную подложку



Показано, что механические напряжения практически не меняют сопротивление пленки. Проблема – подвижность носителей. На полимерных пленках подвижность низкая – 200 – 400 cm^2/Vs

Проблема образования складок при переносе

