

Институт физики полупроводников СО  
РАН

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

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

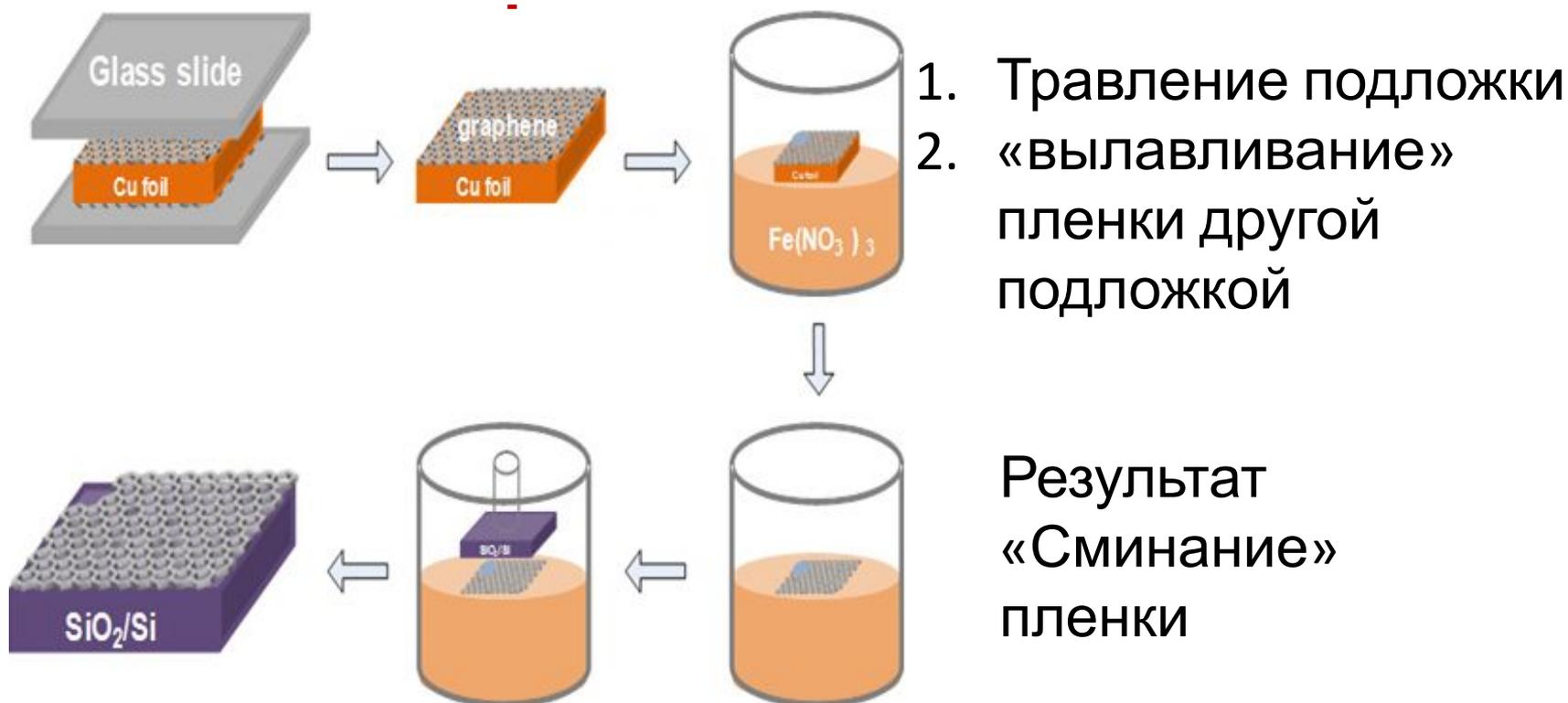
Антонова Ирина Вениаминовна

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

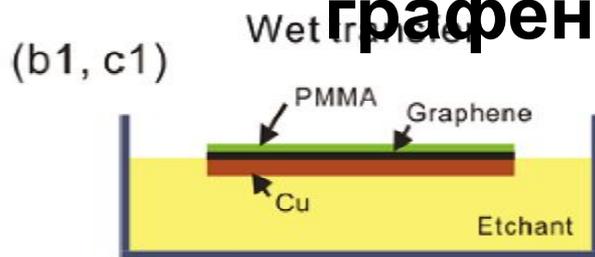
**Объект** : монослойная (нанометровая) пленка на металлической подложке

**Задача** : перенести пленку на другую требуемую подложку

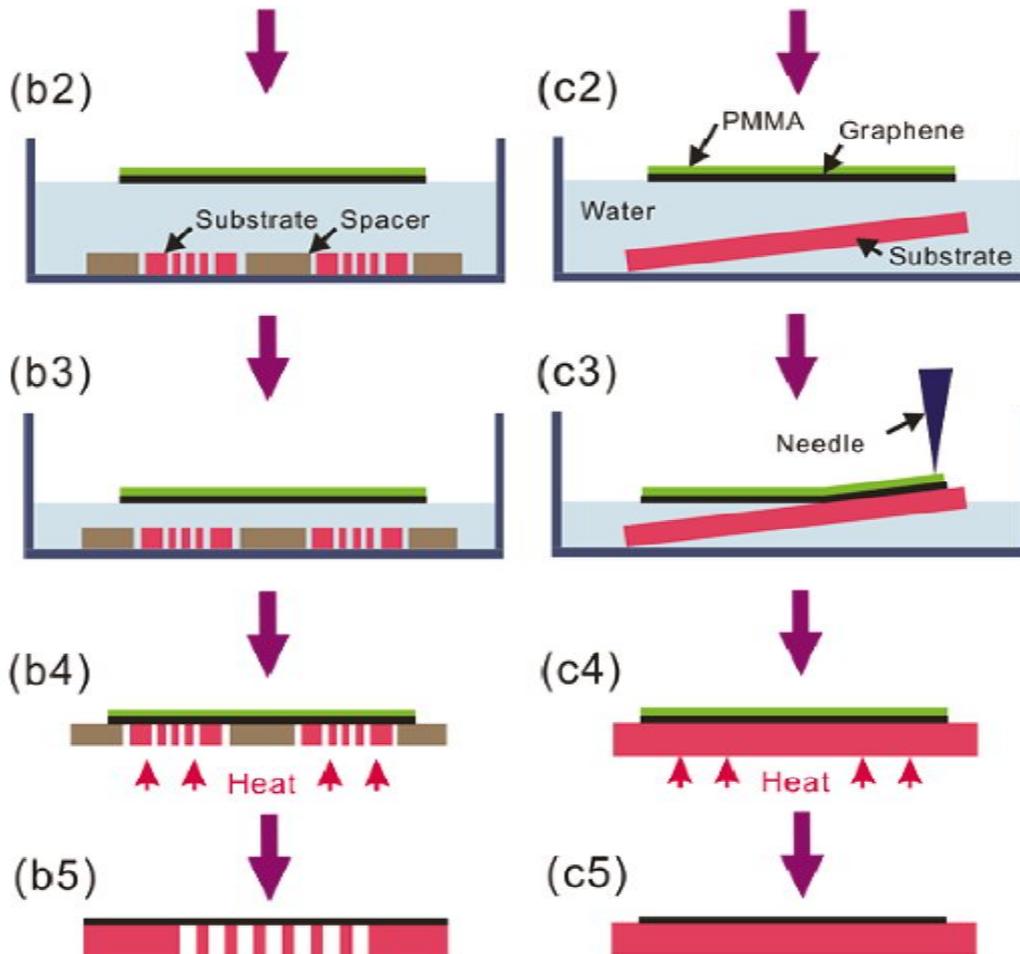
## 1. Прямой перенос



# Варианты прямого переноса графена

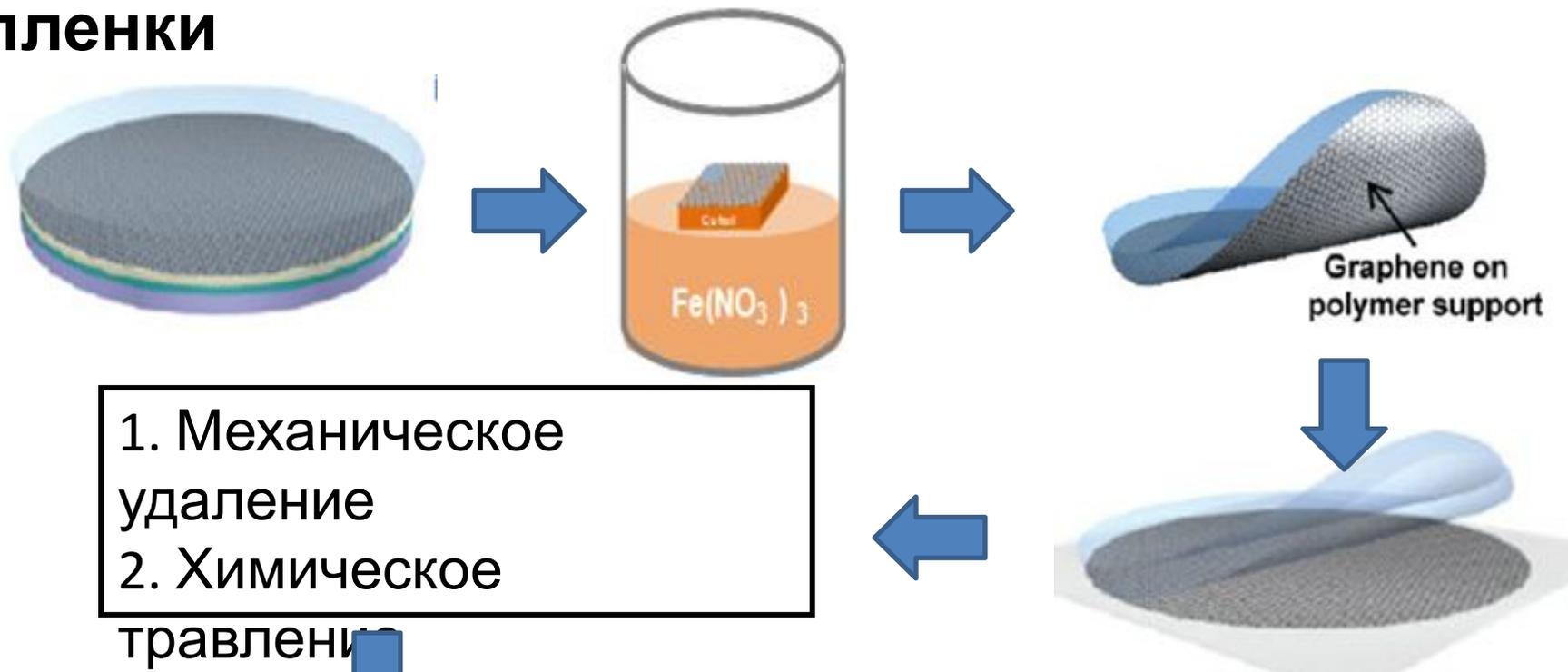


Использование промежуточной органической пленки



«сухой» способ удаления ПММА – отжиг при  $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч в атмосфере Ar с  $\text{H}_2$

# 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

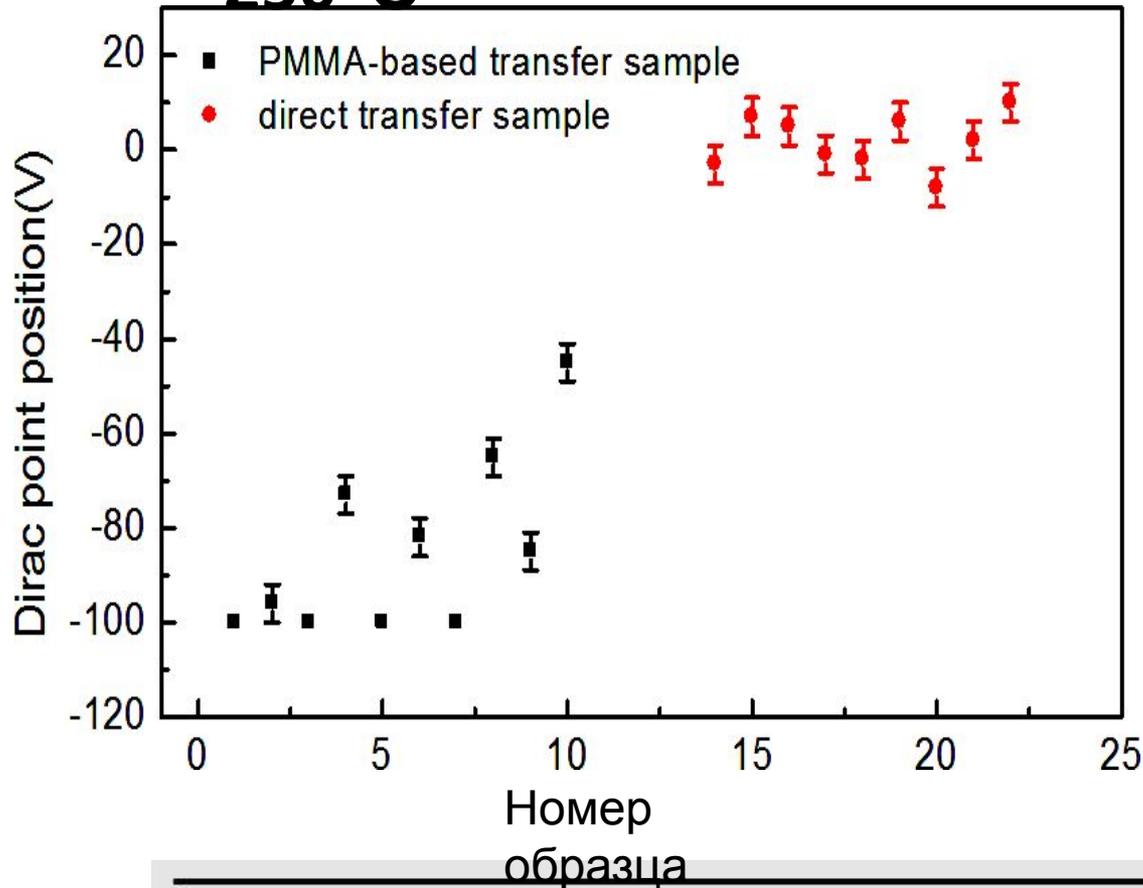
1. полиметилметакрилат (ПММА) - широко используемый фоторезист
2. полидиметилсилоксан (ПДМС) – используется в качестве диэлектрика при производстве радиодеталей (трансформаторы, конденсаторы и т. п.).
3. термоскотч (скотч, адгезия которого меняется при нагреве до 120 – 150°С)
4. пленки поликарбоната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

# PMMA, заключительный отжиг 200 -250°C



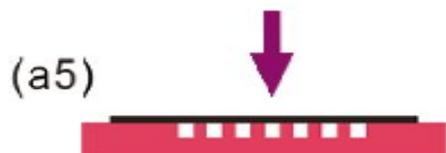
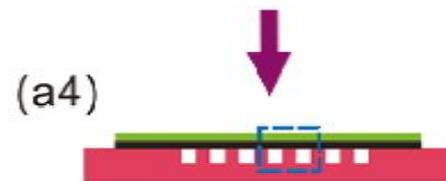
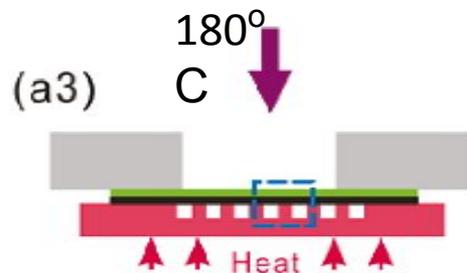
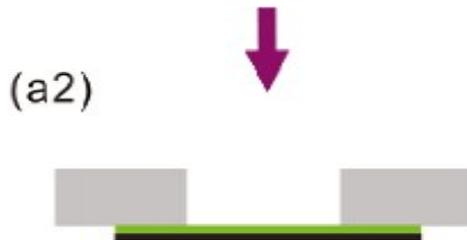
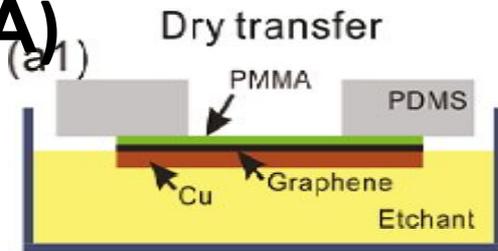
## Сравнение

### PMMA

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

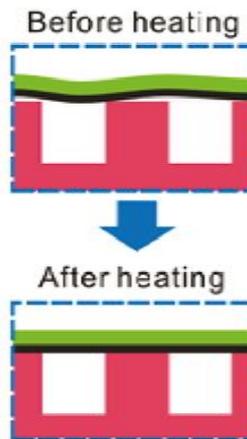
	PMMA-based transfer	Direct transfer
Hole mobility	$\sim 700 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Electron mobility	$\sim 800 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 1480 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

# Перенос с помощью полиметил метакрилата (ПММА)



Дополнительные приемы:

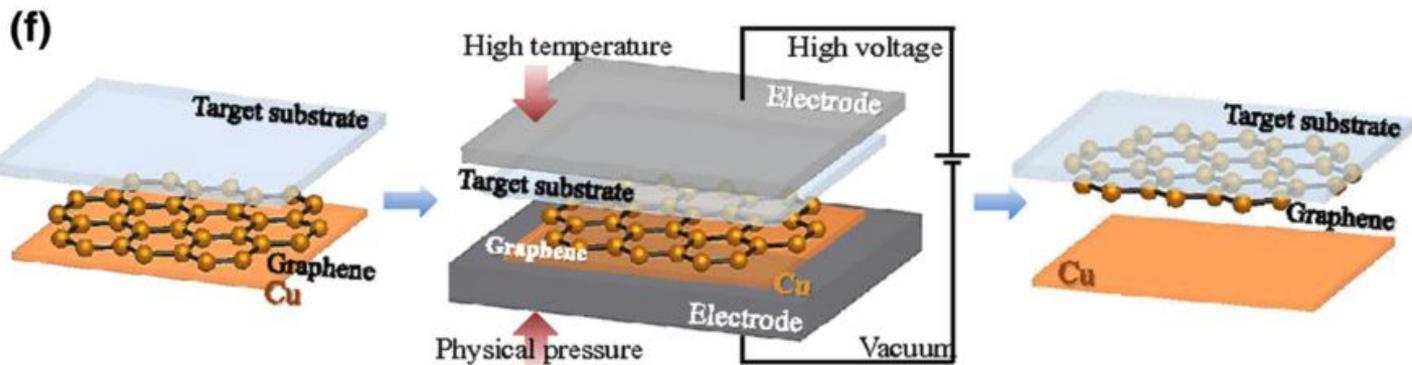
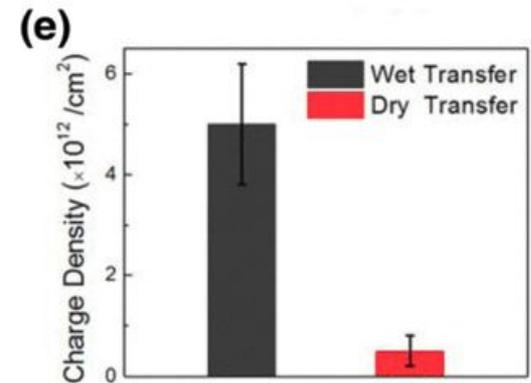
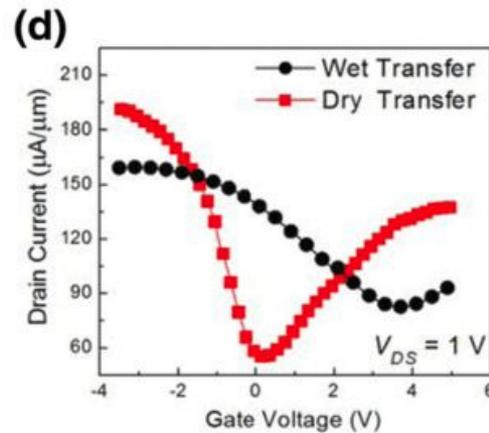
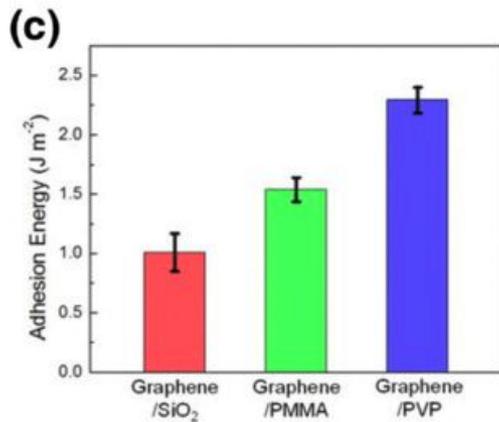
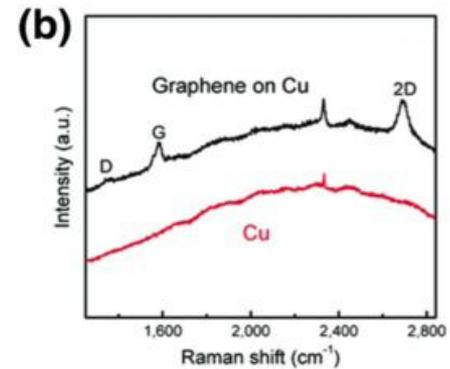
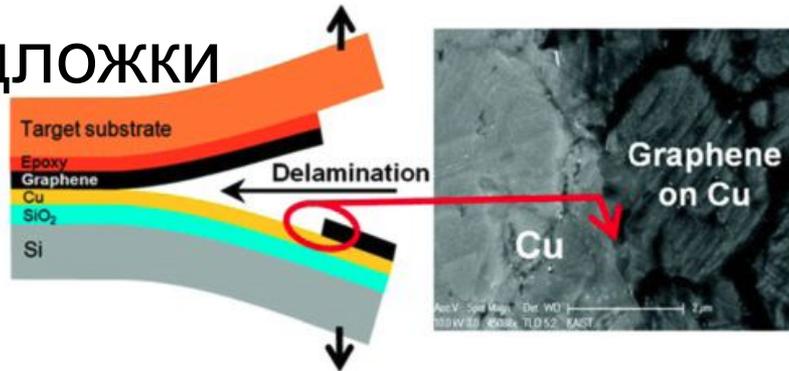
1. Укрепляющая рамка
2. удаление ПММА при отжиге
3. подготовка подложки для обеспечения адгезии (обработка в плазме или специальные покрытия)



«сухой» способ  
удаления ПММА –  
отжиг при  $T = 350 - 400^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч  
в атмосфере Ar с  $\text{H}_2$

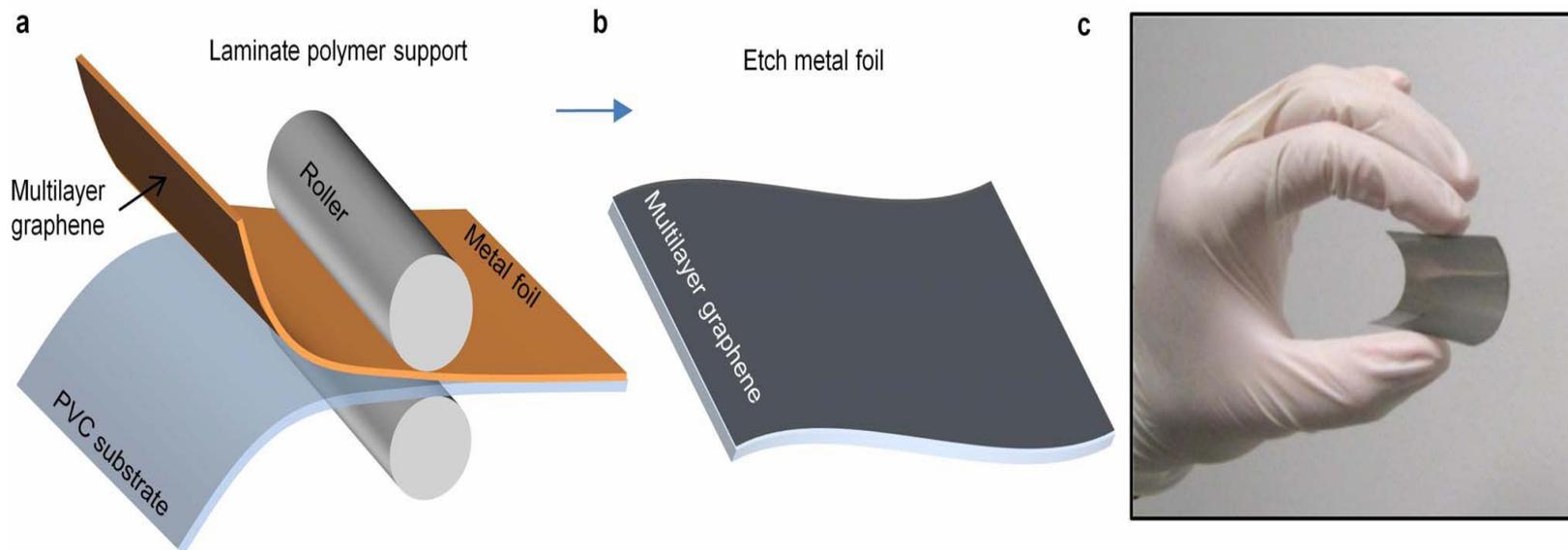
# Перенос на гибкие подложки

(a) ПОДЛОЖКИ



# Ламинировани

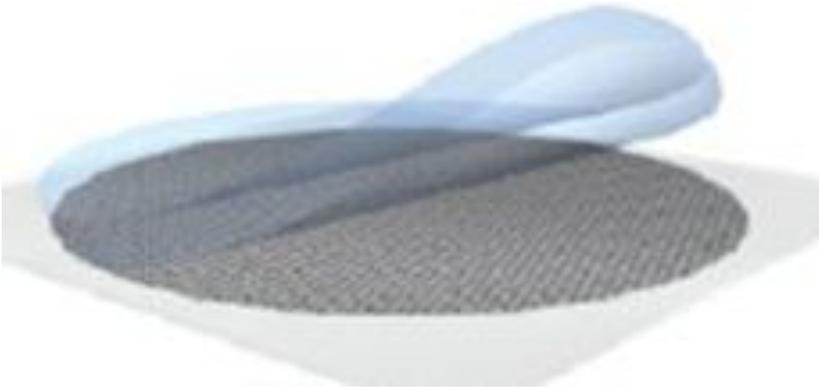
e



Подогрев  
валиков

Хорошая проводимость и подвижность носителей при переносе на ламинат (примерно совпадает с проводимостью и подвижностью на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ )

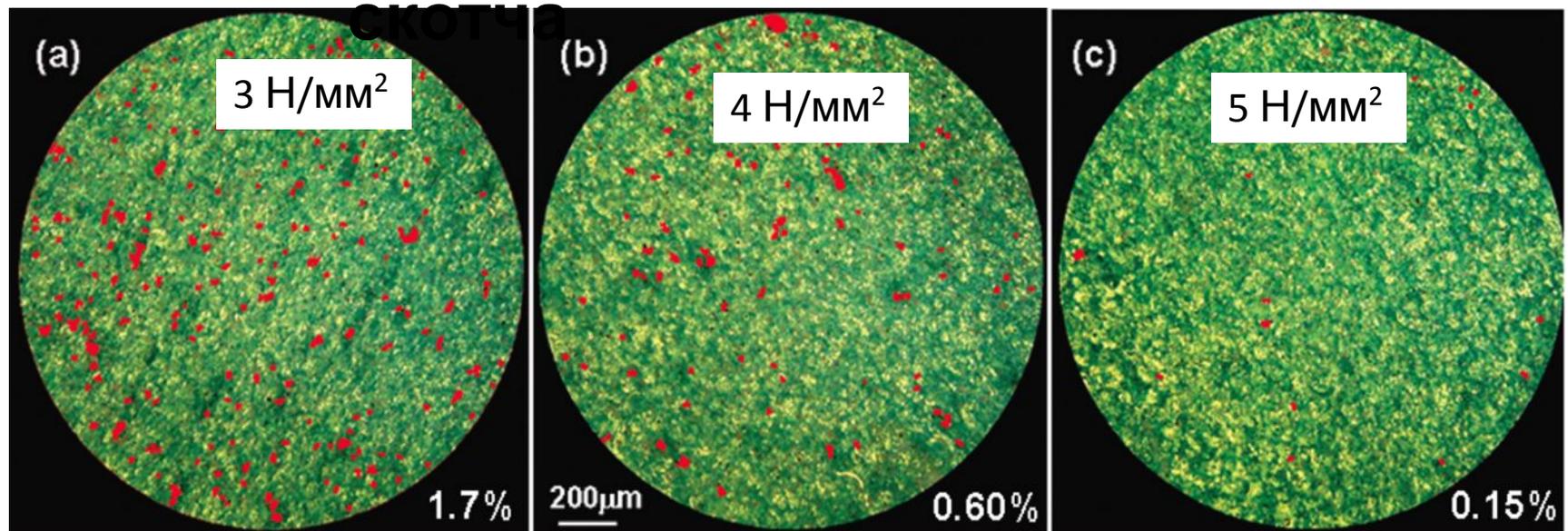
# Перенос с помощью полидиметилсилоксана (ПДМС)



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

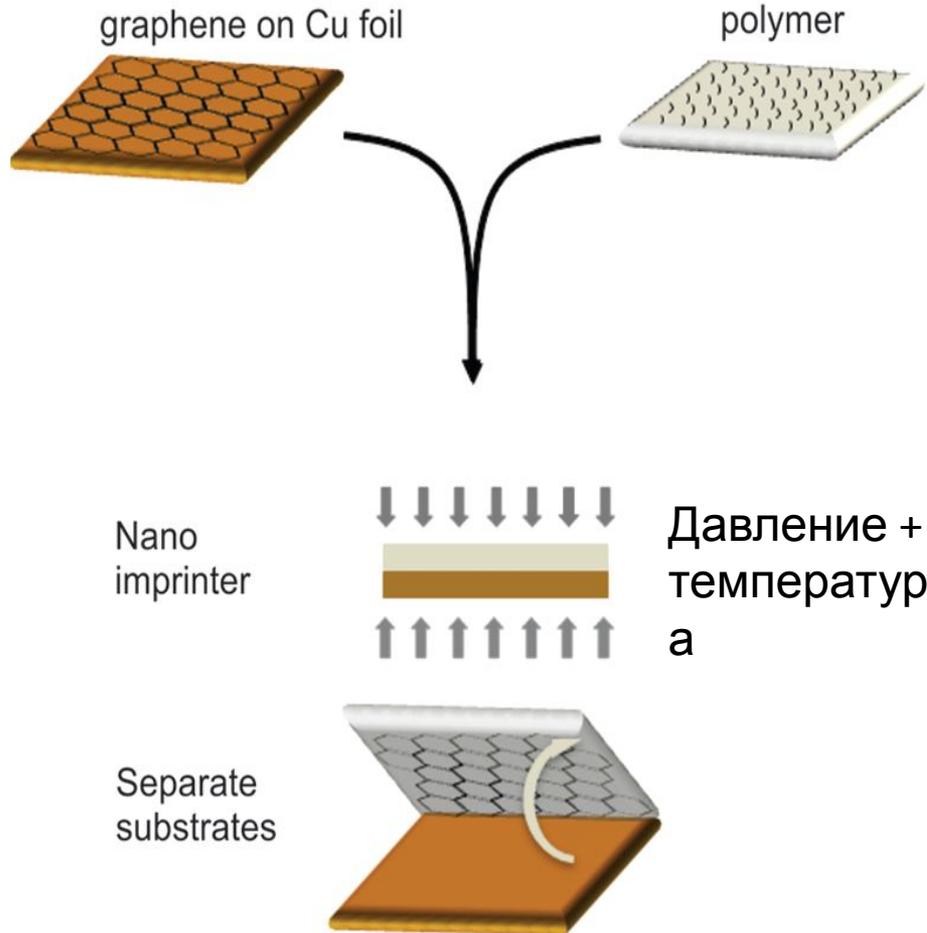


Относительно простой способ переноса основан на использовании скотча, адгезия которого меняется при нагреве. В результате он отсоединяется от графена при  $T \sim 120^\circ\text{C}$  в течение 1-2 мин. **Остаются капли клейкого вещества, которые практически не возможно удалить**

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

(используя импринт литографии)

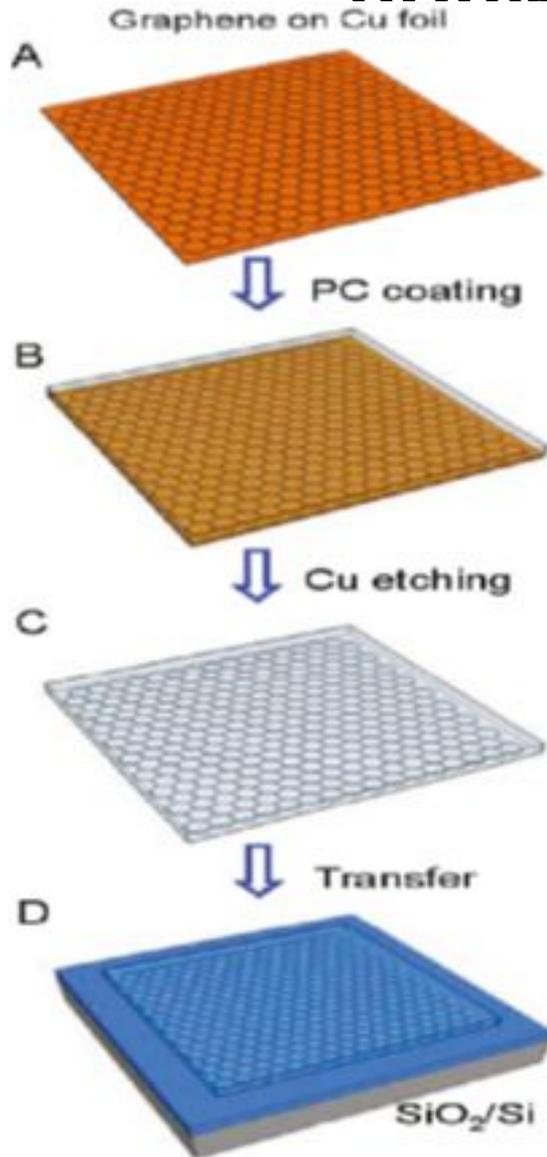


В установке импринт литографии можно создать давление до 12 атм. при повышенной температуре (до 120°C) между графеном и промежуточной подложкой происходит взаимодействие, (или могут образовываться связи) и графен переходит на полимерную пленку. Затем графен может быть перенесен на кремниевую подложку,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

# Перенос с помощью

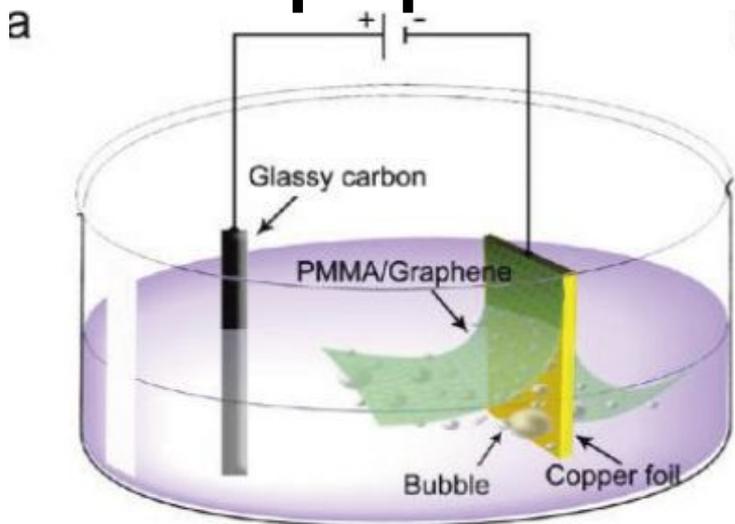
## поликарбоната

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 : H<sub>2</sub>



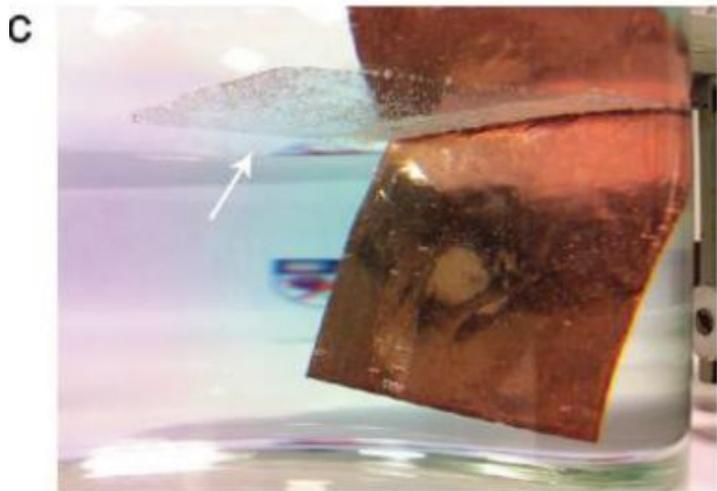
Перенос	$\rho$ , кОм/кв	$\mu$ , см <sup>2</sup> /Вс
ПММА	5-10	120
ПДМС	7 – 19	20-30
Термоскоч	2 - 12	510
Поликарбонат	0.2 – 0.9	900 - 2500

# электрохимическое отслоение графена

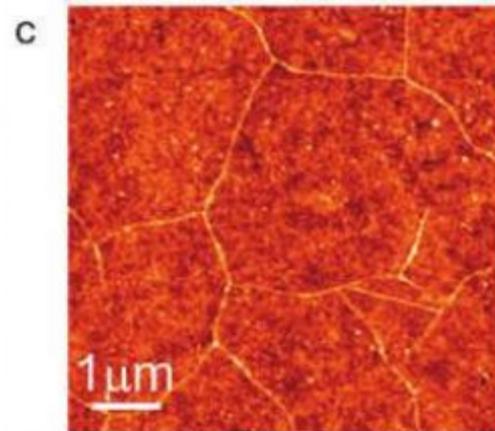
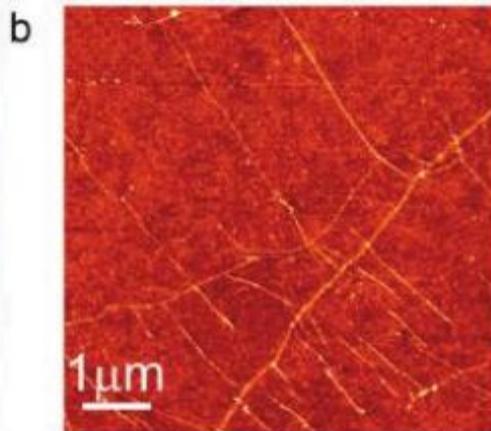
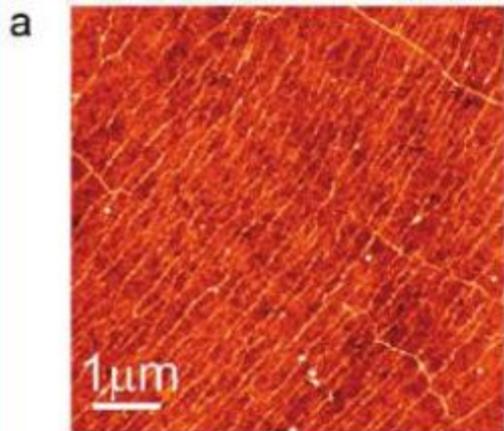
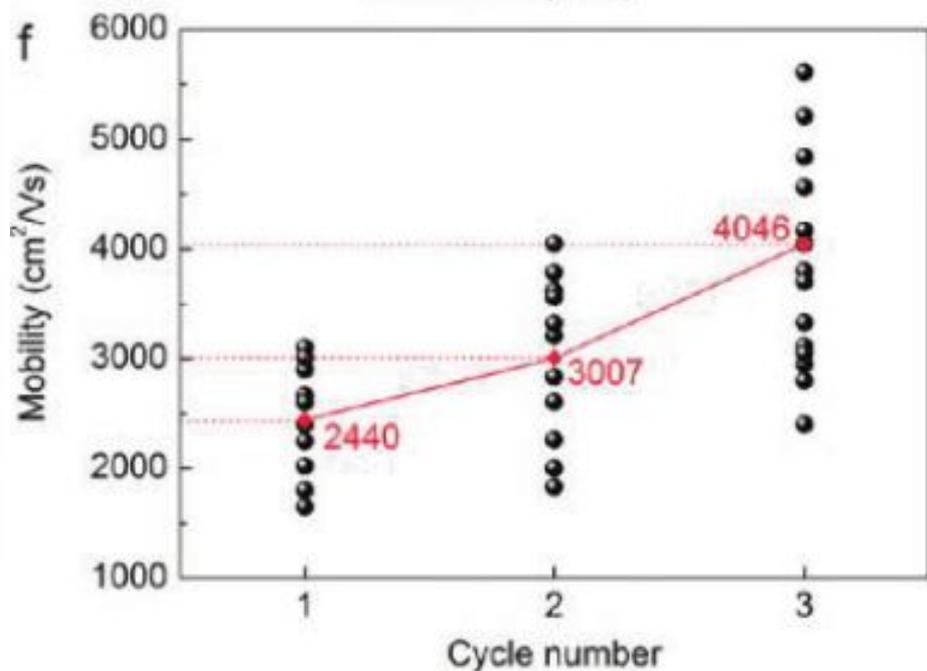
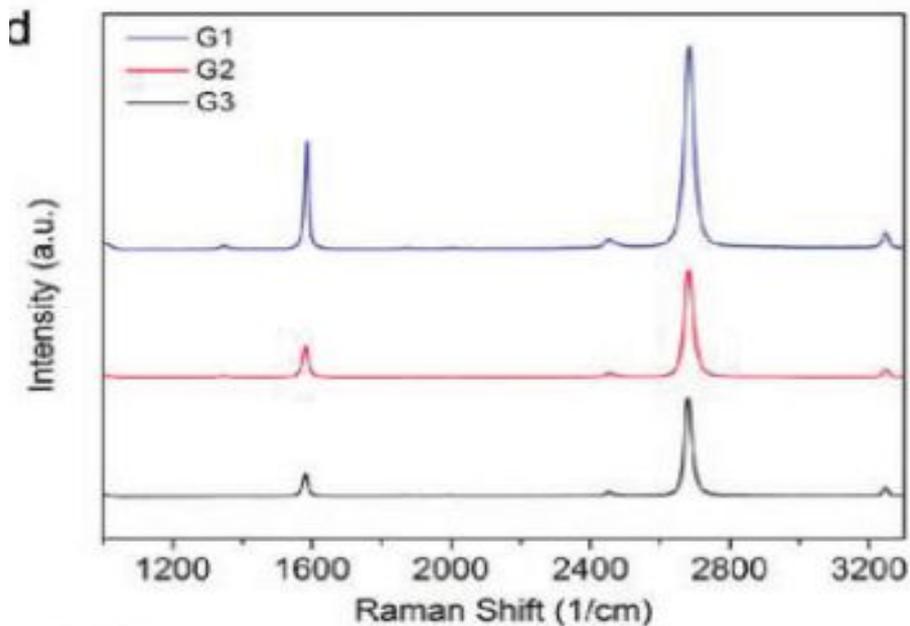


Первый шаг – нанесение PMMA на графен. Для электролита использовался водный раствор  $K_2S_2O_8$ , напряжение на электроде с графеном, использованное в работе -5В.

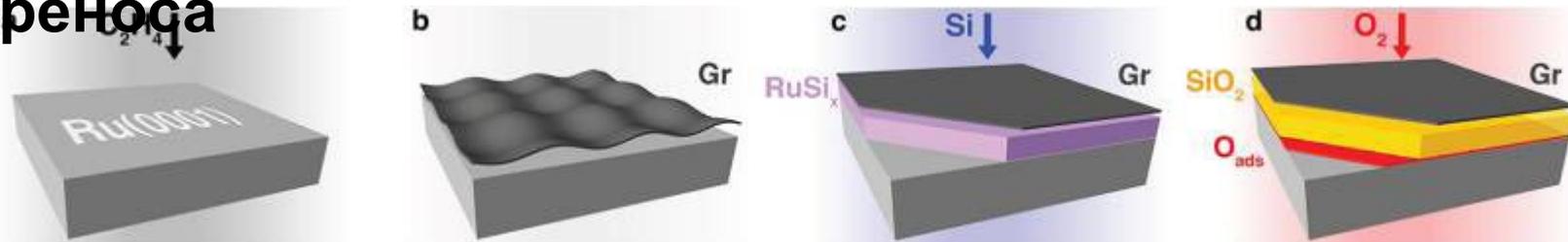
В растворе идет реакция  $2H_2O + 2e^- = H_2$  (газ) +  $2OH^-$  (ж) с образованием пузырей водорода, которые и приводят к отслоению PMMA с графеном. Медная подложка, освобожденная от графена, может использоваться многократно.



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

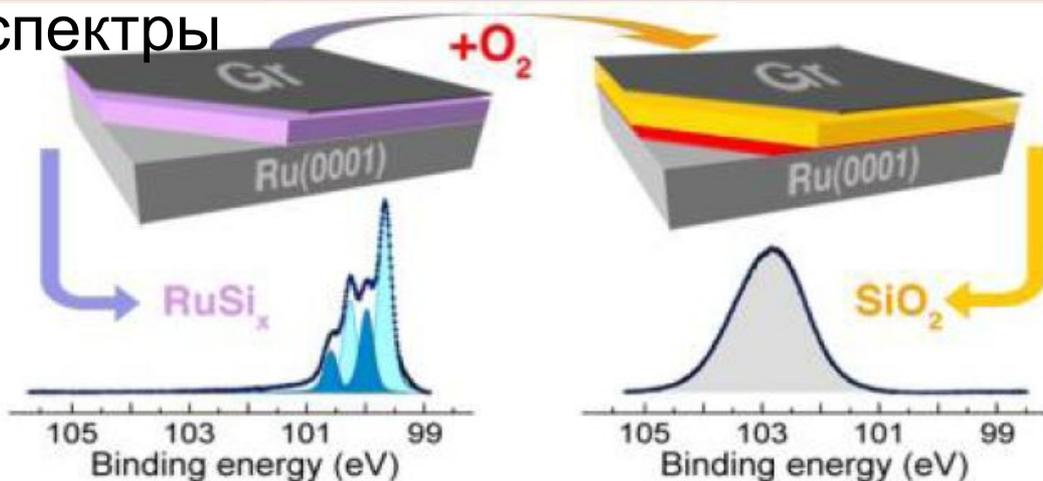


Напыление кремния на поверхность, затем отжиг при 450°C, который обеспечивает интеркаляцию кремния под графен и образование силицида на поверхности.

Следующий шаг – интеркаляция кислорода при 270°C.

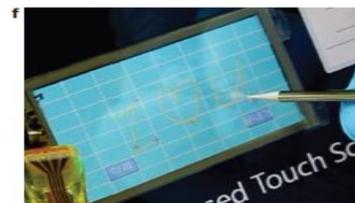
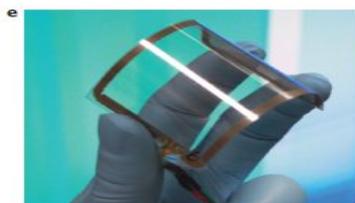
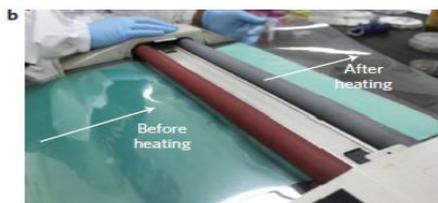
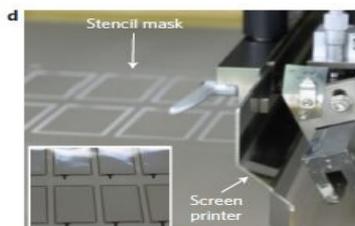
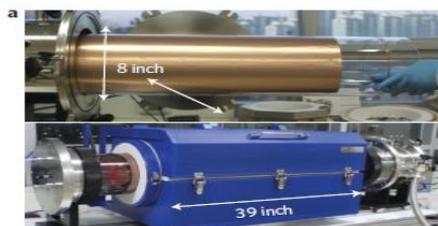
XPS

спектры



Результат - 2 нм слой SiO<sub>2</sub>, с сопротивлением 1 кОм/кв

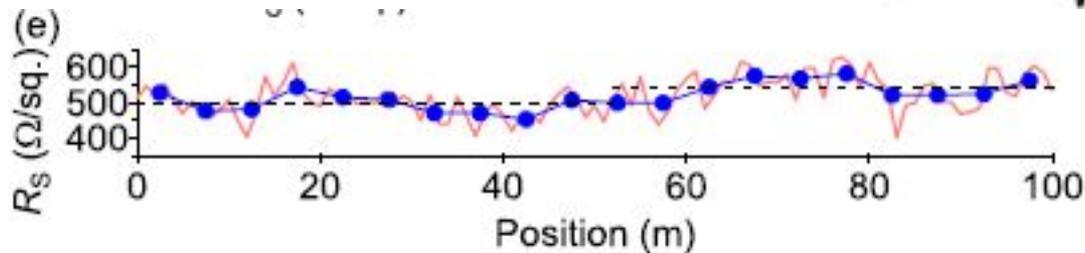
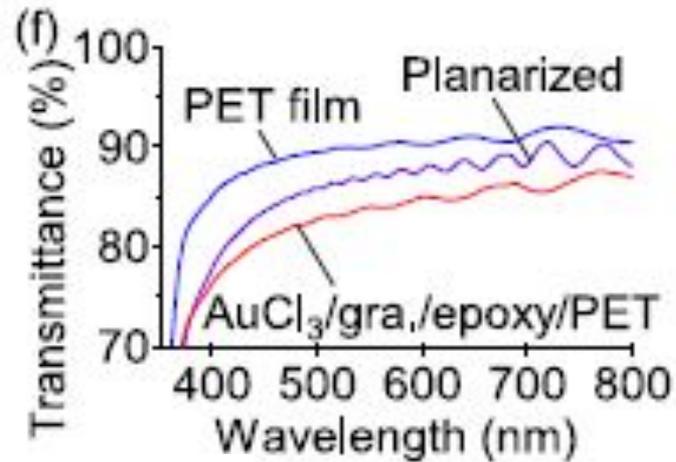
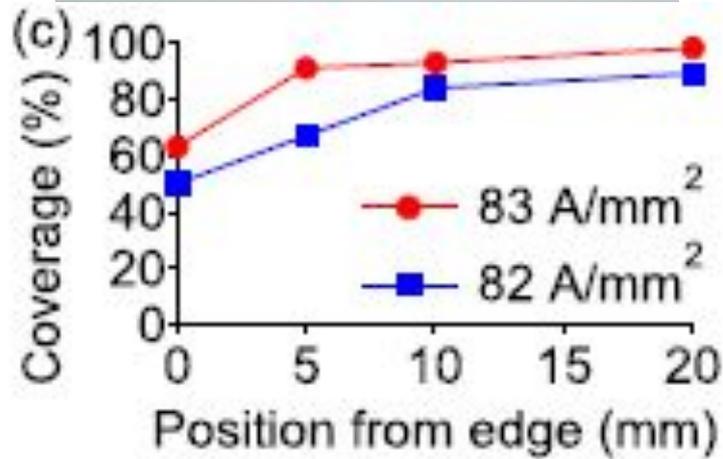
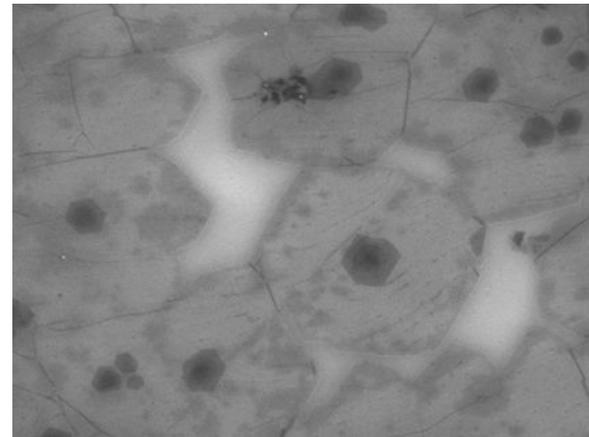
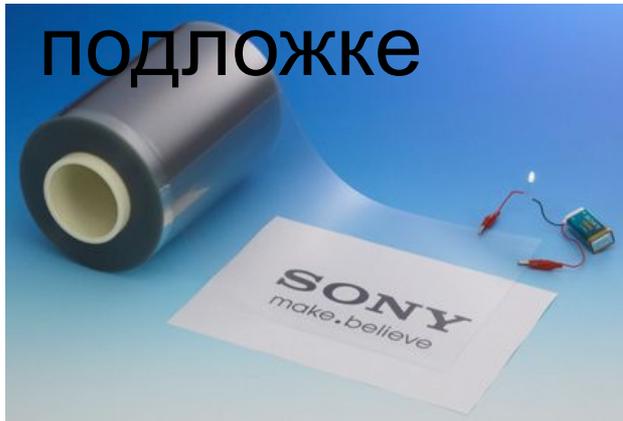
# Производство графена большой площади для прозрачных электродов



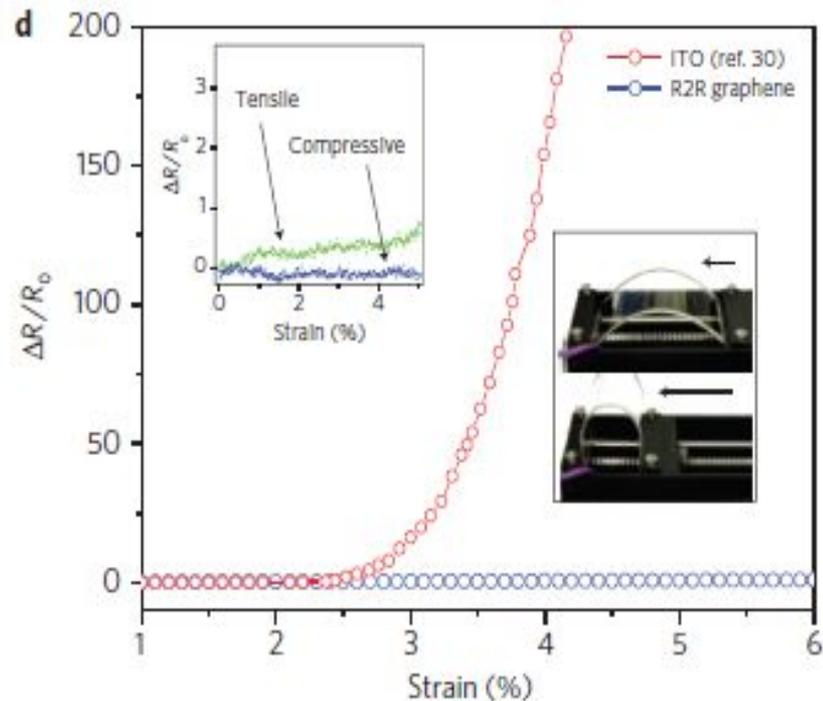
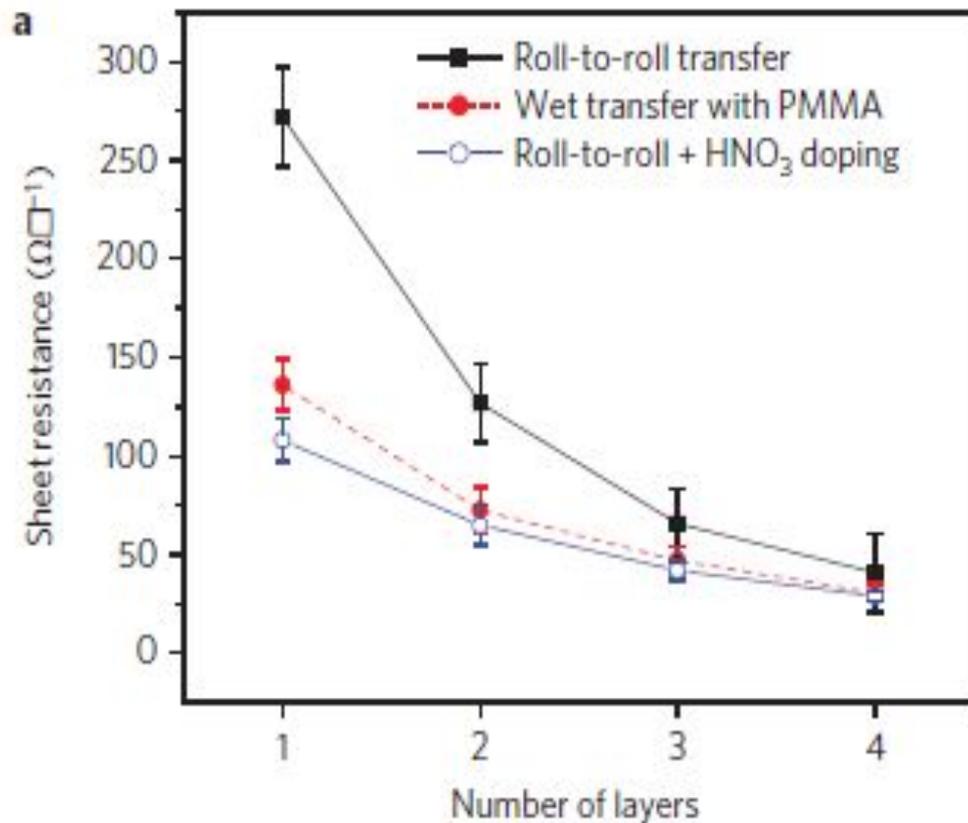
S. Bae, et al, Nature Nanotechnology, 2010

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 –  $200 - 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$

# Проблема образования складок при переносе

