

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移

张晓波 青芳竹 李雪松

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film

Zhang Xiao-Bo Qing Fang-Zhu Li Xue-Song

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 096801 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190279

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

化学气相沉积法制备的石墨烯晶畴的氢气刻蚀

Hydrogen etching of chemical vapor deposition-grown graphene domains

物理学报. 2016, 65(9): 098101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.098101>

双层石墨烯的化学气相沉积法制备及其光电器件

Synthesis of bilayer graphene via chemical vapor deposition and its optoelectronic devices

物理学报. 2017, 66(21): 218101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.218101>

铜基底上双层至多层石墨烯常压化学气相沉积法制备与机理探讨

Preperations of bi-layer and multi-layer graphene on copper substrates by atmospheric pressure chemical vapor deposition and their mechanisms

物理学报. 2017, 66(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.058101>

线性微波化学气相沉积制备SiN_x薄膜的微结构及光学性能研究

The microstructure and optical properties of SiN_x deposited by linear microwave chemical vapor deposition

物理学报. 2015, 64(6): 067801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067801>

金属有机物化学气相沉积生长Ga₂N薄膜的室温热电特性研究

Room-temperature thermoelectric properties of Ga₂N thin films grown by metal organic chemical vapor deposition

物理学报. 2015, 64(4): 047202 <https://doi.org/10.7498/aps.64.047202>

金属有机物化学气相沉积同质外延Ga₂N薄膜表面形貌的改善

Surface morphology improvement of homoepitaxial Ga₂N grown on free-standing Ga₂N substrate by metalorganic chemical vapor deposition

物理学报. 2017, 66(10): 106101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.106101>

特邀综述

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移*

张晓波 青芳竹[†] 李雪松

(电子科技大学电子科学与工程学院, 电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

(2019年3月1日收到; 2019年3月27日收到修改稿)

石墨烯因其优异的性能在很多领域具有广阔的应用前景. 目前石墨烯薄膜主要是以铜作为催化基底, 通过化学气相沉积法制备. 这种方法制备的石墨烯薄膜需要被转移到目标基底上进行后续应用, 而转移过程则会对石墨烯造成污染, 进而影响石墨烯的性质及器件的性能. 如何减少或避免污染, 实现石墨烯的洁净转移, 是石墨烯薄膜转移技术研究的重要课题, 也是本综述的主题. 本综述首先简单介绍了石墨烯的转移方法; 进而重点讨论由于转移而引入的各种污染物及其对石墨烯性质的影响, 以及如何抑制污染物的引入或如何将其有效地去除; 最后总结了石墨烯洁净转移所存在的挑战, 展望了未来的研究方向和机遇. 本综述不仅有助于石墨烯薄膜转移技术的研究, 对整个二维材料器件的洁净制备也将有重要参考价值.

关键词: 石墨烯, 化学气相沉积, 转移, 污染**PACS:** 68.65.Pq, 78.67.Wj, 81.05.Ue**DOI:** 10.7498/aps.68.20190279

1 引言

石墨烯是一种由碳原子组成的具有六方蜂巢结构的二维材料, 自从2004年被 Geim 和 Novoselov 等用胶带对粘的方法获得以来持续受到极大关注^[1]. 石墨烯的出现不仅证实了二维材料可以在自然环境中稳定存在, 而且因其独特的物理结构所带来的优异性能使其在电子光电子器件、复合材料、能量存储、生物医学等方面有广泛的应用^[2]. 制备石墨烯的方法主要分为两类: 自上而下的方法如机械分散法^[3]和氧化还原石墨法^[4,5]; 自下而上的方法如 SiC 上的外延生长法^[6,7]和金属基底化学气相沉积 (CVD) 法^[8-11]. 由于金属基底 CVD 法可以有效制备大面积单层高质量的石墨烯, 而且制备成本较低, 所以该方法是目前最常用的制备石墨烯薄膜的方法^[12-14]. 然而, 生长在金属基底上的石墨烯一般不能被直接使用, 需要被转移到目标基底

上, 一般为非金属基底, 进行后续应用. 石墨烯转移过程中会涉及到许多化学物质, 它们不可避免地会污染石墨烯, 显著影响石墨烯的性能. 因此, 如何有效避免或去除污染物, 是石墨烯薄膜转移技术研究的一个重要课题. 之前关于石墨烯薄膜转移的综述大多是对转移技术的一个整体回顾^[15-18], 而对石墨烯的清洁转移则未做深入的讨论. 本文首先简单介绍石墨烯的转移方法; 进而重点讨论由于转移而引入的各种污染物及其对石墨烯性质的影响, 以及如何抑制污染物的引入或如何将其有效地去除; 最后总结石墨烯洁净转移所存在的挑战, 展望未来的研究方向和机遇. 本综述不仅有助于石墨烯薄膜转移技术的研究, 对整个二维材料器件的洁净制备也将有重要参考价值.

2 CVD 石墨烯转移

完美的石墨烯薄膜转移需具有如下特点:

* 国家自然科学基金(批准号: 51802036, 51772043)、国家留学基金(批准号: 201708515008)、四川省重点研发项目(批准号: 2018GZ0434)和四川省应用基础研究项目(批准号: 2019YJ0168)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qingfz@uestc.edu.cn



青芳竹, 电子科技大学讲师, 四川大学博士毕业, 研究领域为石墨烯等二维材料的制备与应用, 已发表 SCI 论文 19 篇, 其中一作 6 篇, 共同通信 2 篇. 现作为第一负责人主持国家自然科学基金、四川省应用基础研究项目 2 项.



李雪松, 电子科技大学教授, 化学气相沉积甲烷在铜箔上合成大面积石墨烯薄膜的方法的发明者. 清华大学机械工程专业学士、材料加工工程专业硕士, 美国伦斯勒理工材料工程专业博士. 研究领域为石墨烯等二维材料的制备与应用. 已发表包括 *Science* 等顶级期刊 SCI 文章 60 余篇, SCI 统计引用次数 23000 多次. 2009 发表在 *Science* 的 Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils 论文被 *Science* 选为 2009 年度重大突破之一, SCI 引用近 7000 次. 该发明已在石墨烯薄膜制备研究与生产中得到了广泛的应用.

1) 保持薄膜的连续性, 不引入裂纹、孔洞、褶皱等机械损伤; 2) 保持薄膜的清洁, 不引入残留物和掺杂; 3) 稳定、可靠、低成本, 可实现规模化工业制备.

石墨烯薄膜的转移方法可以根据不同的规则进行分类. 例如, 可以分为直接转移法和间接转移法. 直接转移法是将石墨烯直接粘贴到目标基底上 (一般通过粘合剂), 而间接转移法则是利用载体 (中介层) 将石墨烯从生长基底转移到目标基底上, 如图 1 所示. 也可以根据与生长基底的分离方式分为溶解法和剥离法. 溶解法是通过刻蚀液溶解基底将石墨烯与生长基底分离, 而剥离法则是通过

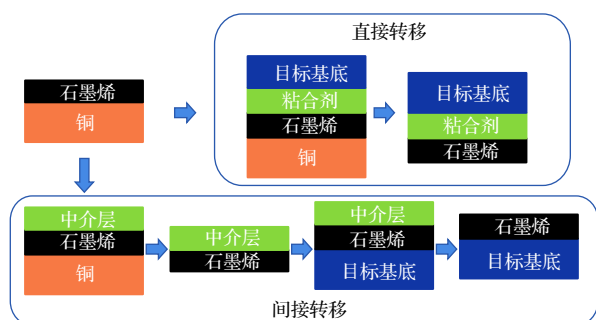


图 1 石墨烯直接转移与间接转移示意图

Fig. 1. Schematic of direct and indirect transfer of graphene.

机械或电化学方法将石墨烯直接从基底剥离, 而基底不被消耗. 此外, 还可以根据转移过程中是否有液体参与而分为干法和湿法转移.

早期进行石墨烯的转移主要采用溶解基底间接转移的方式. 2009 年, Kim 等^[8]用聚二甲硅氧烷 (PDMS) 作为中介层, Li 等^[9]用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 作为中介层, 用 FeCl_3 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液刻蚀掉铜基底, 在去离子水中漂洗石墨烯后转移至目标基底上. 该方法自动化程度低, 不能实现大面积转移. 2010 年, Bae 等^[19]采用机械强度更高的热释放胶带 (TRT) 作为中介层, 通过卷对卷 (R2R) 方式将石墨烯转移在柔性基底上, 成功转移出 30 英寸的大面积石墨烯膜, 如图 2(a) 所示.

溶解法由于金属基底被消耗以及刻蚀液的使用和废液的产生, 不但费时、成本高, 而且环境污染严重. 相对而言, 剥离法不用刻蚀基底, 基底可重复使用, 因而成本更低、更加环保. 石墨烯的剥离可以通过电化学分离法 (也被称为鼓泡法) 实现^[20]. 该方法以 PMMA/石墨烯/铜作为阴极, 碳棒作为阳极, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液作为电解液, 通过电解水在石墨烯和铜箔界面产生 H_2 气泡, 将石墨烯薄膜从铜箔上分离, 如图 2(b) 所示. 在直接转移过程中, 如果石墨烯与目标基底之间的结合力高于其与生长基底之间的结合力, 则可以直接 (直接转移) 将其从生长基底上剥离. 2010 年, Juang 等^[21]在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 上附着一层环氧树脂作为粘合层, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下通过卷对卷的方式将石墨烯转移到 PET 上, 但只能获得石墨烯碎片而非连续石墨烯薄膜. 2012 年, Yoon 等^[22]通过力学测试准确测得 CVD 法制备的单层石墨烯与铜箔的结合力. 他们同样使用环氧树脂层作为粘合层, 将石墨烯转移到聚酰亚胺上. 虽然结果仍然只是部分石墨烯成功转移到聚酰亚胺上, 而仍有部分石墨烯留在铜箔基底上, 但转移到聚酰亚胺上的石墨烯已可达到适合制备场效应晶体管的尺寸, 如图 2(c) 所示. 除了使用粘合层, 还可以对目标基底预处理, 增强其与石墨烯之间的结合力. 由于聚合物基底增加可与石墨烯形成共价键的叠氮化合物连接分子, 使石墨烯与聚合物基底之间的结合力大于石墨烯与金属基底之间的结合力, Lock 等^[23]成功地将石墨烯转移至聚苯乙烯基底上. Bajpai 等^[24]在硅片表面增加硅烷基团, 使石墨烯上的羟基与硅烷上的胺基结合产生氢键从而促进转移.

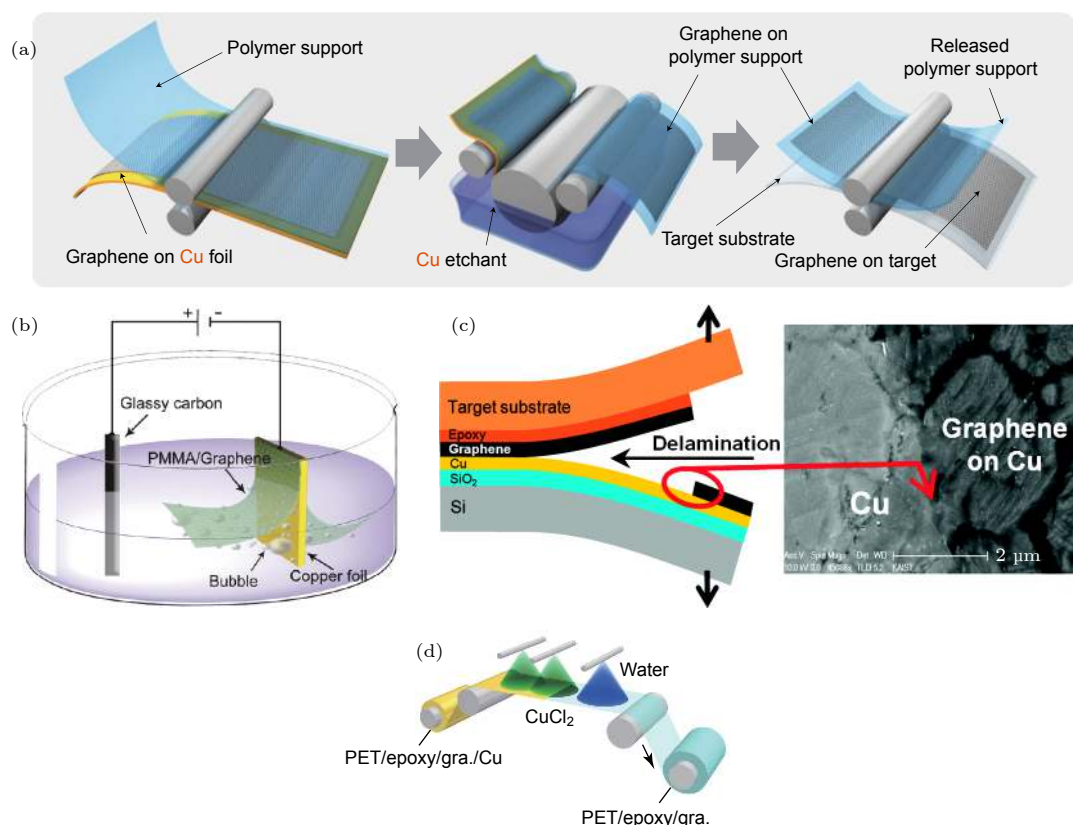


图2 各种转移方法示意图 (a) “卷对卷”转移^[19]; (b) 电化学分离转移^[20]; (c) 机械剥离转移^[22]; (d) 溶解基底的直接转移^[25]
 Fig. 2. Schematics of various transfer methods: (a) “R2R” transfer^[19]; (b) electrochemical delamination transfer^[20]; (c) mechanical delamination transfer^[22]; (d) direct transfer by dissolving the substrate^[25].

剥离法转移的石墨烯通常受到的机械性破坏比较严重, 而溶解法直接转移则兼具步骤简化和薄膜完整性保持良好的优势. 2013年, Kobayashi等^[25]通过光固化环氧树脂将石墨烯/铜箔粘合到PET薄膜上, 然后在铜箔一面喷洒 CuCl_2 溶液蚀刻铜基底, 使用滚轮辅助完成整个转移, 如图2(d)所示. 该方法可以实现大面积石墨烯转移, 自动化程度高.

3 转移引入的污染物

3.1 金属污染物

转移过程中石墨烯会与多种化学物质接触, 其污染物来源主要包括刻蚀液及电解液引入的离子、刻蚀不完全留下的金属或金属氧化物颗粒, 以及使用中介层后未能完全去除的残留有机物.

可用于溶解金属基底的刻蚀液有 FeCl_3 ^[8], $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ^[9], HCl ^[26], HNO_3 ^[27], CuCl_2 ^[25]以及 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[19, 28]等. 使用 FeCl_3 及 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 会引入铁离子, 溶解的铜基底会引入铜离子, 而通常在石墨烯薄膜上还会附着金属氧化物微粒^[29]. 使用鼓泡法

转移时, 所使用的电解液如 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[20], NaOH ^[30], NaCl ^[31], KCl ^[32]溶液等则会引入钠离子、钾离子等. 仅使用去离子水漂洗很难将这些金属离子或氧化物微粒完全清洗掉. 当石墨烯被转移到器件基底上时, 这些金属污染物被困在石墨烯/基底界面, 很难通过进一步处理进行去除^[29]. 此外, 石墨烯的缺陷位置和边缘处的表面能较大, 使得吸附的杂质离子更难被去除^[33].

3.2 有机物残留

间接转移过程中常用的中介层材料为PMMA. 常规的有机溶剂(丙酮及异丙醇)溶解方法很难将PMMA完全去除. 首先, PMMA属于聚合物, 聚合物在有机溶剂中的溶解是一个复杂的快速变化的过程, 包括聚合物和溶剂的相对扩散运动、聚合物链的断裂、以及断裂的链在聚合物/溶剂界面的消融^[34]. PMMA在丙酮中的溶解度与PMMA分子量有关. Kim等^[35]发现在一定范围内PMMA的分子量越小, 石墨烯薄膜上的PMMA残留越少, 其原子力显微分析(AFM)表征结果如图3所示.

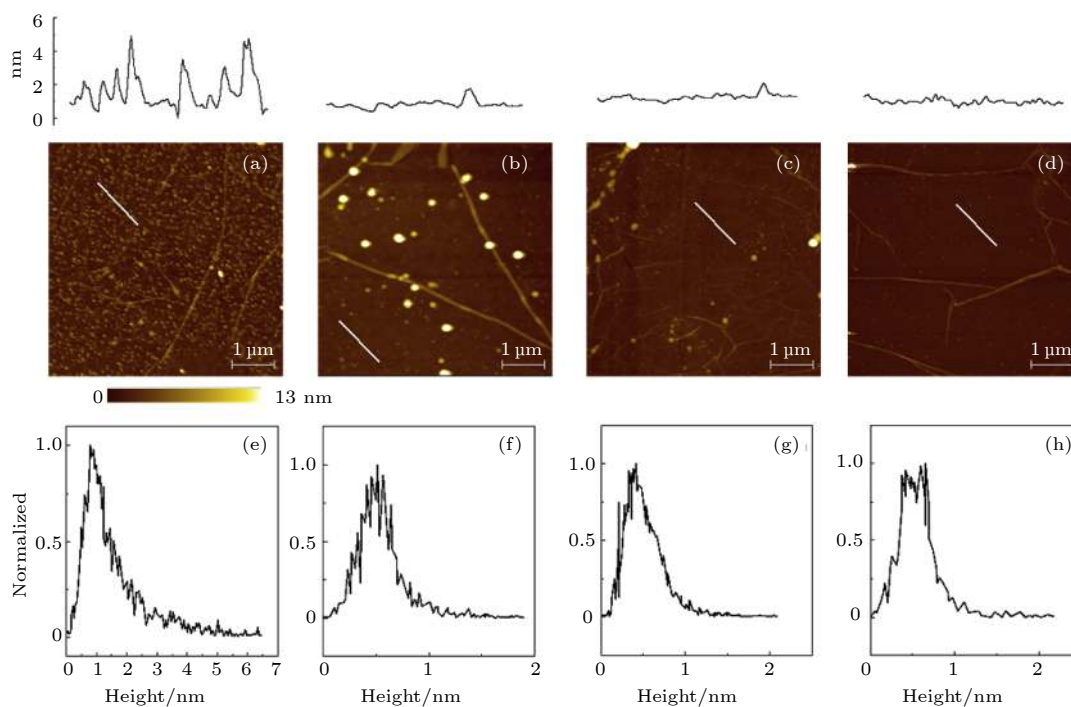


图 3 不同平均分子量 PMMA 转移的石墨烯的 AFM 图和归一化高度分布图^[35], 其中对应 PMMA 的平均分子量为: (a), (e) 996000; (b), (f) 350000; (c), (g) 35000; (d), (h) 15000; AFM 图像上方的曲线是 AFM 图像中白色斜线的线扫描, AFM 图像尺寸为 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$

Fig. 3. AFM images and normalized height distribution profiles of transferred graphene using PMMA with different average molecular weight: (a), (e) 996000; (b), (f) 350000; (c), (g) 35000; (d), (h) 15000^[35]. The curves above each AFM image represent the line profile of the white slanted line in the images. The size of AFM surface image is $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Suk 等^[36]发现浓度越低的 PMMA 溶液旋涂后形成的表面越平坦, 而且用有机溶剂溶解去除后留在石墨烯上的残留越少. 其原因在于在高浓度的 PMMA 溶液中, 长链折叠、纠缠严重, 使其很难在有机溶剂中完全溶解.

其次, PMMA 与刻蚀液会发生反应形成不溶于有机溶剂的物质. FeCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 会使 PMMA 变性, 增强其与石墨烯的结合力^[37]. Hong 等^[38]通过 X 射线光电子能谱分析发现, PMMA 本身含有的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{OH}$, 在铜基底刻蚀步骤之后, 一部分变成 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$, 该结构不溶于丙酮及异丙醇, 是导致 PMMA 残留的部分原因.

最后, 聚合物与石墨烯之间的结合力复杂而多样, 如范德瓦耳斯力、 $\pi-\pi$ 键、静电力和化学键等(图 4). 在石墨烯的大部分位置上, 聚合物与石墨烯以范德瓦耳斯力结合, 该结合力较弱, 聚合物容易被去除. 而在石墨烯的某些位置上, 带有 π 键且具有适当的几何构型的聚合物长链会与石墨烯的 sp^2 杂化碳原子发生较强的 $\pi-\pi$ 键键合, 导致聚合物难以去除. 此外, 石墨烯晶界上的羟基与聚合物发生反应, 也会导致聚合物残留^[39].

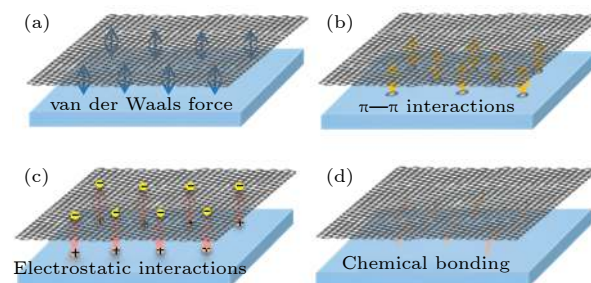


图 4 石墨烯与聚合物的相互作用力示意图^[40] (a) 范德瓦耳斯力; (b) $\pi-\pi$ 键; (c) 静电力; (d) 化学键

Fig. 4. The interactions between polymers and graphene^[40]: (a) van der Waals force; (b) $\pi-\pi$ interactions; (c) electrostatic interactions; (d) chemical bonding.

3.3 污染物的影响

污染物会显著影响石墨烯的性能. 污染物在石墨烯表面的分布随机, 会极大地影响石墨烯的均匀性; 污染物受环境因素影响较大, 容易与周围介质相互作用, 如金属颗粒容易被氧化、有机残留物热稳定性差等, 会极大地影响器件使用过程中的稳定性; 污染物作为散射中心会缩短石墨烯载流子的平均自由程, 从而降低其载流子迁移率^[29,41,42]; 污染物对石墨烯的掺杂, 造成石墨烯器件狄拉克点位移

和电阻-电压滞后效应^[36,43]; 污染物会抑制石墨烯的声子传输, 降低石墨烯的热导率^[44]; 污染物会降低石墨烯的透光率, 影响石墨烯在透明电极和激光器等方面的应用^[19,28,45-47]. 因此, 如何避免或去除污染物, 获得洁净的石墨烯, 是石墨烯薄膜转移过程中必需要考虑的问题.

4 石墨烯洁净转移技术的发展

4.1 金属污染物的去除

当采用 FeCl_3 作为刻蚀液时, Liang 等^[29] 借鉴半导体行业硅晶圆清洗技术, 提出了一种改进的清洗石墨烯的方法, 即在石墨烯漂洗的过程中, 引入

额外两个步骤, 如图 5(a) 所示. 其中步骤 SC-1 为 20 : 1 : 1 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液清洗, 可以去除难溶的有机物残留, 步骤 SC-2 为 20 : 1 : 1 的 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ 溶液清洗, 可以去除离子及重金属原子. 从图 5 可以看到, 使用改进方法转移的石墨烯薄膜比只用去离子水漂洗的传统方法更加干净.

还可以考虑使用不含铁离子的刻蚀液, 如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ^[19], HNO_3 ^[27], 混合溶液 (H_2O_2 , HCl 及 HNO_3)^[45,48] 等, 均可以避免铁离子的引入.

为避免使用电化学分离转移时的电解质污染, Gorantla 等^[49] 基于 NH_4OH 和 H_2O_2 的湿化学反应进行转移, 反应产生的 O_2 气泡可以插入石墨烯

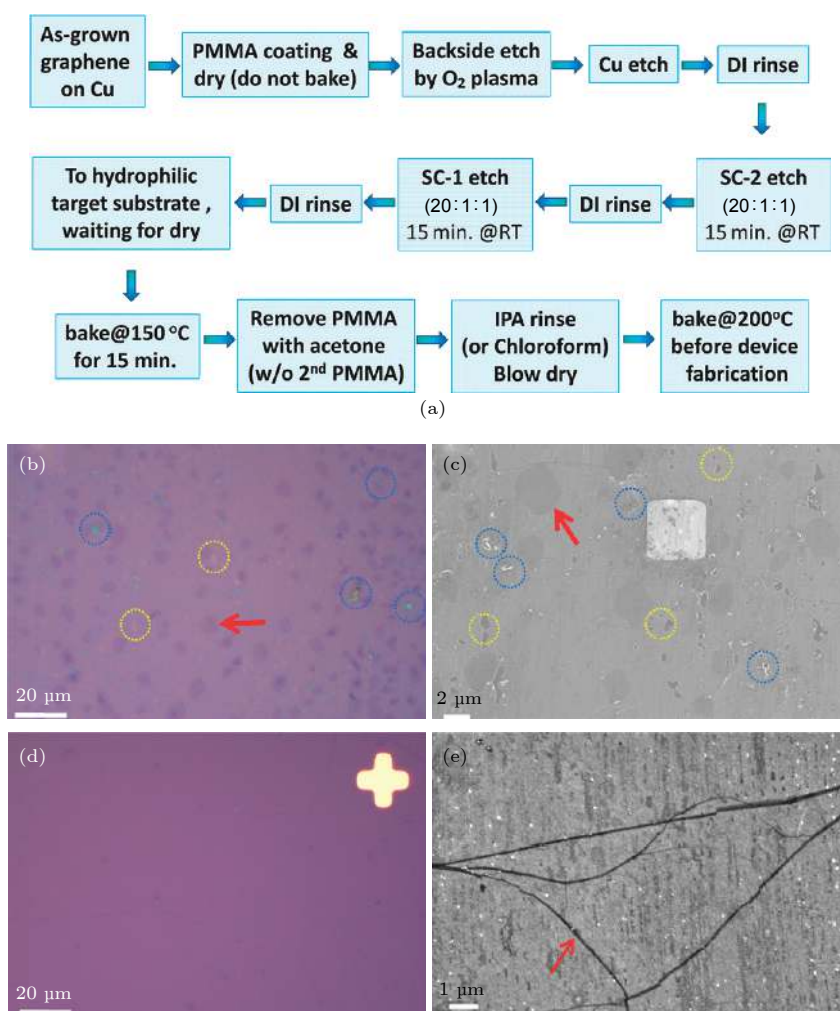


图 5 结合硅晶圆清洗技术的间接转移^[29] (a) 采用改进的石墨烯清洗方法的转移流程; (b), (c) 传统转移和 (d), (e) 改进的石墨烯清洗转移的光学图像和扫描电子显微镜图像; (b) 和 (c) 中金属微粒残留用蓝色圆圈标记, 小破洞用黄色圆圈标记, 多层石墨烯区域 (对比度较暗) 用箭头标记; (e) 中箭头标记的窄的黑色线条为褶皱

Fig. 5. Indirect graphene transfer with “modified RCA clean”^[29]: (a) Transfer process flow; optical microscopy images and scanning electron microscopy images of (b), (c) traditional transferred graphene film and (d), (e) modified RCA cleaning transferred graphene film. In (b) and (c) the metal residues and the small holes are marked with blue circles and yellow circles, respectively, and the graphene adlayers (with darker contrast) are marked with arrows. The arrow in (e) points to the wrinkles (the dark lines).

与生长基底之间,从而使两者轻轻分离,如图6所示.该方法与鼓泡法都是利用气泡促进转移,但是没有引入金属微粒,且不需要一整套电路装置,只需要一个容器进行化学反应即可.进一步地,Gupta等^[50]发明了一种仅利用热去离子水浸湿-剥离的转移方法,利用疏水石墨烯与亲水金属基底和水的不同相互作用而相互分离,如图7所示.由于没有使用任何化学试剂,所以转移结果十分洁净,拉曼检测表明该方法也减少了对石墨烯的掺杂.

4.2 PMMA 残留物的去除

当使用 PMMA 作为中介层进行转移时,通常会有约 1—2 nm 厚的 PMMA 残留物^[51]. 这些残

留物可以通过退火的方法被一定程度地去除,退火环境可以为真空^[52], H₂/Ar^[53], H₂^[54], Ar^[55] 以及空气^[56] 等.

Lin 等^[57] 将带有 PMMA 残留的自悬浮石墨烯在空气中退火 1 h 后再在 H₂ (200 sccm)/Ar (400 sccm) (1 sccm = 1 mL/min) 中退火 1 h. 透射电子显微分析 (TEM) 表明, PMMA 有两种分解: 靠近空气一面 (PMMA-A, 约 3—5 层) 分解温度较低, 160 °C 左右就开始分解, 200 °C 更加有效, 但即使更高的温度更长的时间 (仍在石墨烯所能承受的范围, 如 350 °C, 5 h) 也很难完全清除; 靠近石墨烯一面的 PMMA (PMMA-G) 分解温度较高, 其起始分解温度要到 200 °C 左右, 和 PMMA-A

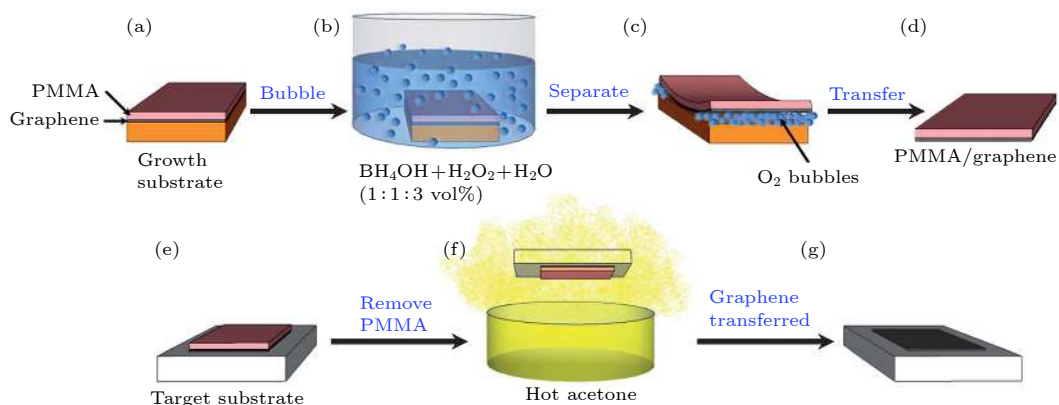


图 6 使用 NH₄OH+H₂O₂ 转移石墨烯流程图^[49]

Fig. 6. Schematic of graphene transfer with NH₄OH and H₂O₂^[49].

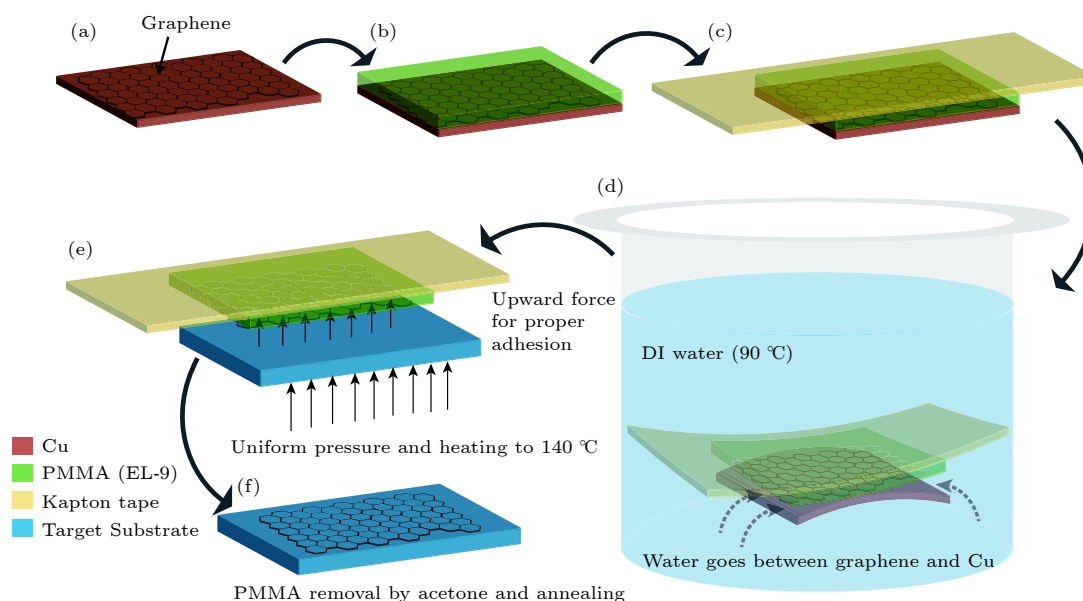


图 7 热去离子水浸湿-剥离石墨烯转移流程图^[50]

Fig. 7. Schematic showing the steps of graphene transfer with hot deionized (DI) water^[50].

相似, 即使更高的温度 PMMA-G 也很难被完全去除. Lin 等^[57]发现, 在 TEM 真空腔室中, 即使退火温度达到 700 °C, 石墨烯表面的清洁程度仍差强人意. 图 8 所示为在优化条件下所得到的最清洁的状态, 仍可见大量 PMMA-A 及 PMMA-G, 以及少量 CuO_x 颗粒. 清洁的石墨烯区域仅为 $10^2\text{--}8 \times 10^3 \text{ nm}^2$. 同时, 空气中的 O_2 还会对石墨烯有一定的破坏. 仅在稀释的 H_2 中退火则不会有这种破坏, 但其洁净效果也相对较差. Lin 等^[57]认为, 在 PMMA 热解过程中, 部分大分子自由基会与石墨烯上的缺陷形成共价键, 并使碳原子从 sp^2 杂化转化为 sp^3 杂化, 从而影响其费米能级附近的能带结构.

Wang 等^[56]对转移在 SiO_2/Si 基底上的 CVD 石墨烯进行退火处理, 发现在超高真空条件下退火会将 PMMA 转化为无定形碳, 而优化条件 (450 °C, 4 min) 下空气中退火则可以获得无 PMMA 的洁净表面, 并对石墨烯结构仅有很小的损伤. Cheng 等^[52]对转移在 SiO_2/Si 基底上的微机械剥离石墨烯在真空条件下进行退火处理, AFM 分析表明, 随退火温度的升高 (100, 200, 300, 400 °C), PMMA 残留逐渐减少, 在 300 °C 时退火, 大部分的 PMMA 残留物就被去除, 在 400 °C 退火则可完全去除.

可以看到, 尽管以上工作所使用的退火条件非常接近, 但关于 PMMA 能否被完全去除的结论却并不一致, 这可能是因为: 1) 所使用的石墨烯不同, CVD 石墨烯比微机械剥离的石墨烯有更多的缺陷; 2) 石墨烯存在方式不同, 在 SiO_2 表面的石墨烯会受基底的影响; 3) 转移过程不同, 微机械剥离过程中没有刻蚀液参与, 即 PMMA 不受刻蚀液影响; 4) 表征手段不同, TEM 表征可以更直观地检测到 PMMA 残留的存在.

需要指出的是, 尽管退火可以对 PMMA 残留物进行一定程度的有效去除, 但同时也使石墨烯与 SiO_2 基底贴合更加紧密, 石墨烯的形变受基底表面形貌影响更大, 增加了石墨烯对分子的吸附活性, 在空气中更容易形成掺杂^[42,52]. 有鉴于此, Suhail 等^[58]采用深紫外曝光促进 PMMA 分解, 从而提高了 PMMA 在丙酮中的溶解度, 便于后续处理, 以减少残留.

4.3 非 PMMA 中介层

另一种减少有机物残留的方案是寻找其他材料以替代 PMMA. 图 9 列举了几种用于替代 PMMA 的中介层材料. 与 TRT 类似, Kim 等^[59]利用压敏胶粘剂薄膜 (PSAFs) 在室温下转移大面积石墨烯,

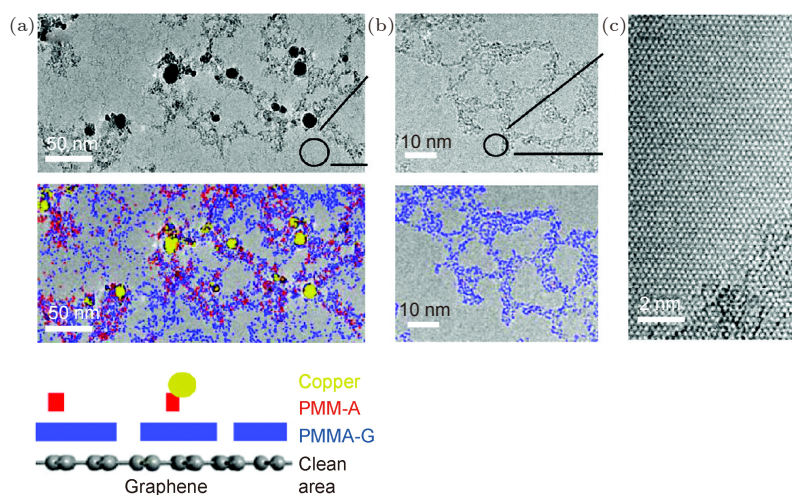


图 8 石墨烯在空气和 H_2/Ar 200 °C 退火 2 h 后的 TEM 图像^[57] (a), (b) 显示表面清洁度的细节, 下面对应面板中复制的着色的图像用以区分分解温度不同的 PMMA 残留物, 没有 PMMA 的区域在彩色图像中显示为灰色; 左下角的图解释了相应的颜色, 其中蓝色、红色和黄色分别代表 PMMA-G, PMMA-A 和 Cu 纳米颗粒; (c) 图 (b) 中所示区域的 TEM 高分辨图, 显示仍有 PMMA 残留物

Fig. 8. TEM images of graphene after air and H_2/Ar two-step annealing at 250 °C for 2 h^[57]. Panels (a) and (b) show the details of surface cleanliness. The same images are duplicated and colored in the lower panels to distinguish the PMMA residues that decomposed differently. The areas free of PMMA are shown in gray in the colored images. The bottom-left image interprets the meaning of different colors, in which blue, red, and yellow stand for PMMA-G, PMMA-A, and Cu nanoparticles, respectively. (c) Atomic resolution of graphene clean surface with PMMA residue shown piecewise at the bottom corner after annealing.

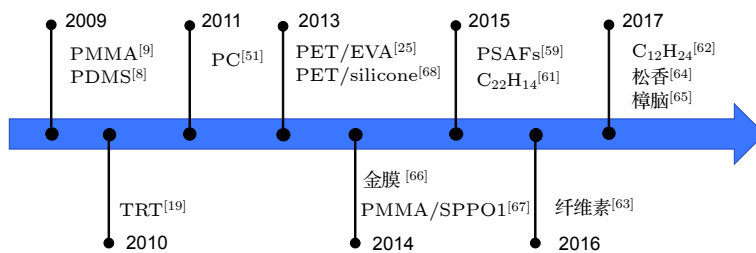


图 9 用于石墨烯间接转移的中介层材料

Fig. 9. Carrier layer materials for indirect transfer of graphene.

比 TRT 和 PMMA 的转移结果更洁净. Lin 等^[51]用双酚 A 聚碳酸酯 (PC) 作为中介层, 转移后 PC 可以轻易被有机溶剂去除, 比 PMMA 转移残留物更少. Su 等^[60]发现长链烷烃或者类似聚乙烯结构的分子的表面能较高, 是导致转移过程中 CVD 石墨烯容易被聚合物中的杂质污染的原因. 使用不含类似聚乙烯结构的纯化聚合物作为中介层可以最大限度地减少污染. 其他材料如并五苯 (C₂₂H₁₄)^[61]、环十二烷 (C₁₂H₂₄)^[62]、纤维素^[63]、松香^[64]等由于其与 PMMA 相比与石墨烯结合力更小、更易于被有机溶剂去除等特点, 也均被尝试作为中介层用于石墨烯的转移, 并显示了较好的效果. 此外, Chen 等^[65]使用樟脑作为中介层辅助石墨烯转移, 利用其容易升华的特点, 不需要使用额外的有机溶剂去除, 以减少对石墨烯的污染. Choi 等^[66]设计了一种以金膜为中介层的转移工艺, 以减少有机残留物对石墨烯的污染, 转移后的石墨烯薄膜和石墨

烯晶体管的整体质量得到了很大的提高.

4.4 复合结构

很多时候, 有些材料与石墨烯结合力较弱、容易去除, 但机械性能较差, 无法提供有效的支撑, 这时可以考虑采用复合结构. Han 等^[67]在 PMMA 与石墨烯之间加入一种有机小分子缓冲层 (双苯基磷) 螺旋体氟烯 (SPPO1), 形成 PMMA/SPPO1/石墨烯的三明治结构, 小分子缓冲层与石墨烯的结合力弱, 转移后更容易被去除. Chen 等^[68]采用由 PET/硅酮 (Silicone) 组成的双层结构作为中介层, 将石墨烯转移到各种刚性和柔性基底上, 转移后的石墨烯通过显微镜、拉曼等表征, 与 PMMA 及热释放胶带转移的石墨烯相比, 更干净连续 (图 10)、掺杂更低、透光率和电导率更高.

而避免有机物残留最有效的方法则是不使用中介层. Lin 等^[69]利用石墨夹持器支撑石墨烯, 在

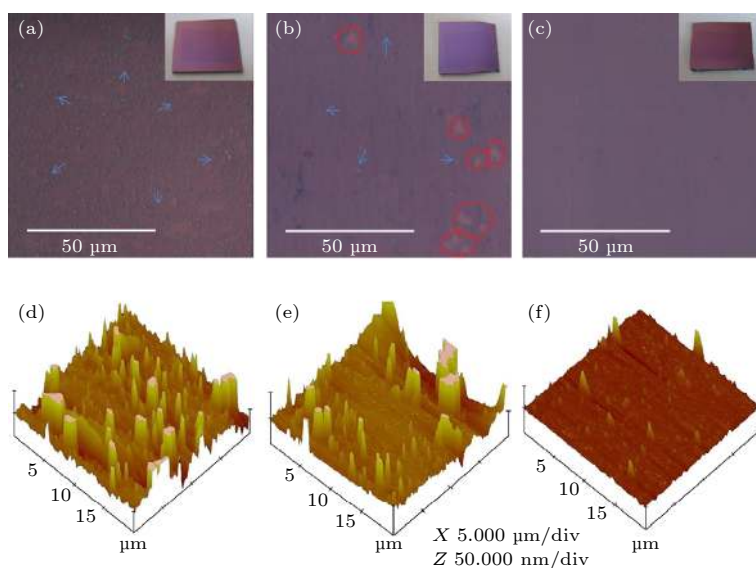

 图 10 TRT, PMMA, PET/Silicone 作为中介层转移结果的对比^[68] (a)–(c) 光学显微图像; (d)–(f) 三维 AFM 图像

 Fig. 10. (a)–(c) Optical and (d)–(f) three-dimensional AFM images showing the surface morphologies of the monolayer graphene films transferred onto SiO₂/Si substrates by TRT, PMMA and PET/silicone, respectively^[68].

刻蚀和清洗过程中石墨烯无需移动, 获得了干净的石墨烯薄膜. Pasternak 等^[70] 使用标记框代替聚合物薄膜作为载体, 保证了石墨烯表面更洁净没有残留物. Wang 等^[71] 用氟自组装层对目标基底进行修饰, 不需要任何有机载体或粘合剂, 使刻蚀后石墨烯自动贴合在目标基底上. Zhang 等^[72] 采用有机/水两相结构, 避免使用任何可能导致严重污染问题的聚合物材料, 石墨烯/铜箔被放置在正己烷和过硫酸铵水溶液蚀刻液的界面, 用于去除铜. 但这些方法很难用于大面积石墨烯薄膜的转移, 在石墨烯的工业化应用上有很大的限制.

5 总结与展望

在过去的十几年中, 石墨烯的基础研究发展迅速, 大量的石墨烯应用原型器件获得实现, 现有的铜基底 CVD 制备石墨烯方法也为其应用提供了材料基础. 然而, 基于这种制备技术所必需的转移过程不但增加了石墨烯薄膜材料制备的成本, 其对石墨烯薄膜的机械损伤与污染还极大地降低了材料的品质及器件的性能. 可以说, 转移技术是限制石墨烯薄膜应用的一个主要瓶颈, 而如何获得洁净的石墨烯则是转移技术的一大挑战. 尽管转移技术已经有了一定优化与发展, 但现有转移方法仍各有利弊. 以 PMMA 作为中介层的溶解法间接转移仍是目前最常用的方法, 剥离法通常会对石墨烯薄膜的完整性造成一定的破坏, 而其他的 PMMA 替代物则会有机械强度低、成本高等问题, 不适合大面积石墨烯薄膜的规模化转移. 此外, 现有技术对石墨烯污染物的控制仍不尽如人意. 因此, 一方面, 需进一步发展转移技术, 寻找新的方法与材料以获得突破; 另一方面, 则是从制备技术根本上来解决, 即直接在目标基底上生长石墨烯, 这也是石墨烯薄膜制备领域的一项重要课题^[73].

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, Gellert P R, Schwab M G, Kim K 2012 *Nature* **490** 192
- [3] Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun'Ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Coleman J N 2008 *Nat.*

- Nanotechnol.* **3** 563
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [5] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 270
- [6] Berger C, Song Z, Li T, Li X, Ogbazghi A Y, Feng R, Dai Z, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 19912
- [7] Berger C, Song Z, Li X, Wu X, Brown N, Naud C, Mayou D, Li T, Hass J, Marchenkov A N, Conrad E H, First P N, de Heer W A 2006 *Science* **312** 1191
- [8] Kim K S, Zhao Y, Jang H, Lee S Y, Kim J M, Kim K S, Ahn J H, Kim P, Choi J Y, Hong B H 2009 *Nature* **457** 706
- [9] Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [10] Hao Y, Bharathi M S, Wang L, Liu Y, Chen H, Nie S, Wang X, Chou H, Tan C, Fallahazad B, Ramnarayanan H, Magnuson C W, Tutuc E, Yakobson B I, McCarty K F, Zhang Y W, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2013 *Science* **342** 720
- [11] Hao Y, Wang L, Liu Y, Chen H, Wang X, Tan C, Nie S, Suk J W, Jiang T, Liang T, Xiao J, Ye W, Dean C R, Yakobson B I, McCarty K F, Kim P, Hone J, Colombo L, Ruoff R S 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 426
- [12] Li X, Colombo L, Ruoff R S 2016 *Adv. Mater.* **28** 6247
- [13] Qing F, Shen C, Jia R, Zhan L, Li X 2017 *MRS Bull.* **42** 819
- [14] Zhu Y, Ji H, Cheng H M, Ruoff R S 2018 *Natl. Sci. Rev.* **5** 90
- [15] Kang J, Shin D, Bae S, Hong B H 2012 *Nanoscale* **4** 5527
- [16] Chen Y, Gong X L, Gai J G 2016 *Adv. Sci.* **3** 1500343
- [17] Lee H C, Liu W W, Chai S P, Mohamed A R, Aziz A, Khe C S, Hidayah N M S, Hashim U 2017 *RSC Adv.* **7** 15644
- [18] Chen M, Haddon R C, Yan R, Bekyarova E 2017 *Mater. Horiz.* **4** 1054
- [19] Bae S, Kim H, Lee Y, Xu X, Park J S, Zheng Y, Balakrishnan J, Lei T, Kim H R, Song Y I, Kim Y J, Kim K S, Ozyilmaz B, Ahn J H, Hong B H, Iijima S 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 574
- [20] Wang Y, Zheng Y, Xu X, Dubuisson E, Bao Q, Lu J, Loh K P 2011 *ACS Nano* **5** 9927
- [21] Juang Z Y, Wu C Y, Lu A Y, Su C Y, Leou K C, Chen F R, Tsai C H 2010 *Carbon* **48** 3169
- [22] Yoon T, Shin W C, Kim T Y, Mun J H, Kim T S, Cho B J 2012 *Nano Lett.* **12** 1448
- [23] Lock E H, Baraket M, Laskoski M, Mulvaney S P, Lee W K, Sheehan P E, Hines D R, Robinson J T, Tosado J, Fuhrer M S, Hernandez S C, Walton S G 2012 *Nano Lett.* **12** 102
- [24] Bajpai R, Roy S, Jain L, Kulshrestha N, Hazra K S, Misra D S 2011 *Nanotechnology* **22** 225606
- [25] Kobayashi T, Bando M, Kimura N, Shimizu K, Kadono K, Umezumi N, Miyahara K, Hayazaki S, Nagai S, Mizuguchi Y, Murakami Y, Hobara D 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 023112
- [26] Liu W, Jackson B L, Zhu J, Miao C Q, Chung C H, Park Y J, Sun K, Woo J, Xie Y H 2010 *ACS Nano* **4** 3927
- [27] Lee Y H, Lee J H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 083101
- [28] Suk J W, Kitt A, Magnuson C W, Hao Y, Ahmed S, An J, Swan A K, Goldberg B B, Ruoff R S 2011 *ACS Nano* **5** 6916
- [29] Liang X, Sperling B A, Calizo I, Cheng G, Hacker C A, Zhang Q, Obeng Y, Yan K, Peng H, Li Q, Zhu X, Yuan H, Walker A R, Liu Z, Peng L M, Richter C A 2011 *ACS Nano* **5** 6914
- [30] Gao L, Ren W, Xu H, Jin L, Wang Z, Ma T, Ma L P, Zhang

- Z, Fu Q, Peng L M, Bao X, Cheng H M 2012 *Nat. Commun.* **3** 699
- [31] Cherian C T, Giustiniano F, Martin-Fernandez I, Andersen H, Balakrishnan J, Ozyilmaz B 2015 *Small* **11** 189
- [32] Pizzocchero F, Jessen B S, Whelan P R, Kostesha N, Lee S, Buron J D, Petrushina I, Larsen M B, Greenwood P, Cha W J, Teo K, Jepsen P U, Hone J, Bøggild P, Booth T J 2015 *Carbon* **85** 397
- [33] Krashenninikov A V, Nieminen R M 2011 *Theor. Chem. Acc.* **129** 625
- [34] Miller-Chou B A, Koenig J L 2003 *Prog. Polym. Sci.* **28** 1223
- [35] Kim S, Shin S, Kim T, Du H, Song M, Lee C, Kim K, Cho S, Seo D H, Seo S 2016 *Carbon* **98** 352
- [36] Suk J W, Lee W H, Lee J, Chou H, Piner R D, Hao Y, Akinwande D, Ruoff R S 2013 *Nano Lett.* **13** 1462
- [37] Song J, Kam F Y, Png R Q, Seah W L, Zhuo J M, Lim G K, Ho P K, Chua L L 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 356
- [38] Hong S K, Song S M, Sul O, Cho B J 2012 *J. Electrochem. Soc.* **159** K107
- [39] Kim B J, Shrivastava N K, Nasir T, Choi K S, Lee J, Kim H C, Kim K W, Devika M, Lee S H, Jeong B J, Yu H K, Choi J Y 2017 *Phys. Status Solidi RRL* **11** 1700240
- [40] Zhao G, Li X, Huang M, Zhen Z, Zhong Y, Chen Q, Zhao X, He Y, Hu R, Yang T, Zhang R, Li C, Kong J, Xu J B, Ruoff R S, Zhu H 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 4417
- [41] Chen J H, Jang C, Xiao S, Ishigami M, Fuhrer M S 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 206
- [42] Pirkle A, Chan J, Venugopal A, Hinojos D, Magnuson C W, McDonnell S, Colombo L, Vogel E M, Ruoff R S, Wallace R M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 122108
- [43] Ahn Y, Kim H, Kim Y H, Yi Y, Kim S I 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 091602
- [44] Pettes M T, Jo I, Yao Z, Shi L 2011 *Nano Lett.* **11** 1195
- [45] Lagatsky A A, Sun Z, Kulmala T S, Sundaram R S, Milana S, Torrisi F, Antipov O L, Lee Y, Ahn J H, Brown C T A, Sibbett W, Ferrari A C 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 013113
- [46] Wang D Y, Huang I S, Ho P H, Li S S, Yeh Y C, Wang D W, Chen W L, Lee Y Y, Chang Y M, Chen C C, Liang C T, Chen C W 2013 *Adv. Mater.* **25** 4521
- [47] Kim Y, Kim H, Kim T Y, Rhyu S H, Choi D S, Park W K, Yang C M, Yoon D H, Yang W S 2015 *Carbon* **81** 458
- [48] Lavin-Lopez M P, Valverde J L, Garrido A, Sanchez-Silva L, Martinez P, Romero-Izquierdo A 2014 *Chem. Phys. Lett.* **614** 89
- [49] Gorantla S, Bachmatiuk A, Hwang J, Alsalman H A, Kwak J Y, Seyller T, Eckert J, Spencer M G, Rummeli M H 2014 *Nanoscale* **6** 889
- [50] Gupta P, Dongare P D, Grover S, Dubey S, Mangain H, Bhattacharya A, Deshmukh M M 2014 *Sci. Rep.* **4** 3882
- [51] Lin Y C, Jin C, Lee J C, Jen S F, Suenaga K, Chiu P W 2011 *ACS Nano* **5** 2362
- [52] Cheng Z, Zhou Q, Wang C, Li Q, Wang C, Fang Y 2011 *Nano Lett.* **11** 767
- [53] Dan Y, Lu Y, Kybert N J, Luo Z, Johnson A T 2009 *Nano Lett.* **9** 1472
- [54] Booth T J, Blake P, Nair R R, Jiang D, Hill E W, Bangert U, Bleloch A, Gass M, Novoselov K S, Katsnelson M I, Geim A K 2008 *Nano Lett.* **8** 2442
- [55] Elias D C, Nair R R, Mohiuddin T M, Morozov S V, Blake P, Halsall M P, Ferrari A C, Boukhvalov D W, Katsnelson M I, Geim A K, Novoselov K S 2009 *Science* **323** 610
- [56] Wang X, Dolocan A, Chou H, Tao L, Dick A, Akinwande D, Willson C G 2017 *Chem. Mater.* **29** 2033
- [57] Lin Y C, Lu C C, Yeh C H, Jin C, Suenaga K, Chiu P W 2012 *Nano Lett.* **12** 414
- [58] Suhail A, Islam K, Li B, Jenkins D, Pan G 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 183103
- [59] Kim S J, Choi T, Lee B, Lee S, Choi K, Park J B, Yoo J M, Choi Y S, Ryu J, Kim P, Hone J, Hong B H 2015 *Nano Lett.* **15** 3236
- [60] Su Y, Han H L, Cai Q, Wu Q, Xie M, Chen D, Geng B, Zhang Y, Wang F, Shen Y R, Tian C 2015 *Nano Lett.* **15** 6501
- [61] Kim H H, Kang B, Suk J W, Li N, Kim K S, Ruoff R S, Lee W H, Cho K 2015 *ACS Nano* **9** 4726
- [62] Brajpuriya R, Dikonimos T, Buonocore F, Lisi N 2015 *International Conference on the Recent Trends in Materials and Devices India December 15–17, 2015* p325
- [63] Chen M, Li G, Li W, Stekovic D, Arkook B, Itkis M E, Pekker A, Bekyarova E, Haddon R C 2016 *Carbon* **110** 286
- [64] Zhang Z, Du J, Zhang D, Sun H, Yin L, Ma L, Chen J, Ma D, Cheng H M, Ren W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14560
- [65] Chen M, Stekovic D, Li W, Arkook B, Haddon R C, Bekyarova E 2017 *Nanotechnology* **28** 255701
- [66] Choi J, Kim H, Park J, Iqbal M W, Iqbal M Z, Eom J, Jung J 2014 *Current Appl. Phys.* **14** 1045
- [67] Han Y, Zhang L, Zhang X, Ruan K, Cui L, Wang Y, Liao L, Wang Z, Jie J 2014 *J. Mater. Chem. C* **2** 201
- [68] Chen X D, Liu Z B, Zheng C Y, Xing F, Yan X Q, Chen Y, Tian J G 2013 *Carbon* **56** 271
- [69] Lin W H, Chen T H, Chang J K, Taur J I, Lo Y Y, Lee W L, Chang C S, Su W B, Wu C I 2014 *ACS Nano* **8** 1784
- [70] Pasternak I, Krajewska A, Grodecki K, Jozwik-Biala I, Sobczak K, Strupinski W 2014 *AIP Adv.* **4** 097133
- [71] Wang B, Huang M, Tao L, Lee S H, Jang A R, Li B W, Shin H S, Akinwande D, Ruoff R S 2016 *ACS Nano* **10** 1404
- [72] Zhang G, Guell A G, Kirkman P M, Lazenby R A, Miller T S, Unwin P R 2016 *ACS Appl. Mat. Interfaces* **8** 8008
- [73] Qing F, Hou Y, Stehle R, Li X 2019 *APL Mater.* **7** 020903

INVITED REVIEW

Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film*

Zhang Xiao-Bo Qing Fang-Zhu[†] Li Xue-Song*(School of Electronic Science and Engineering, State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices,**University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)*

(Received 1 March 2019; revised manuscript received 27 March 2019)

Abstract

Graphene is believed to have promising applications in many fields because of its unique properties. At present, graphene films are mainly prepared on Cu substrates by chemical vapor deposition. The graphene films prepared in this way need to be transferred to the target substrates for further applications, while the transfer process inevitably induces contamination on graphene, which affects the properties of graphene and the performance of devices. Therefore, how to reduce or avoid contamination and realize the clean transfer of graphene is an important topic for the development of graphene transfer technology, which is the major topic of this review. Here, firstly, the transfer techniques of graphene are briefly reviewed, which can be classified according to different rules. For example, it can be classified as direct transfer, with which graphene is directly stuck to the target substrate, and indirect transfer, with which graphene is indirectly transferred to the target substrate with a carrier film. According to the way of separating graphene and the growth substrate, it can also be classified as dissolving transfer, with which the substrate is dissolved by chemical etchant, and delaminating transfer, with which graphene is delaminated from the substrate. Then the origins of contamination are discussed followed with how contamination affects graphene properties. The main contaminations induced by transfer are ions from the etchant and electrolyte, undissolved metal or metal oxide particles, and organic residues from carrier films. Contaminations have a great influence on the electrical, thermal and optical properties of graphene. Then the up-to-date progress of techniques for clean transfer is reviewed, including modifying the cleaning process or using alternative etchant/electrolyte to remove or suppress metal contamination and annealing graphene or using alternative carrier films (e.g., more dissoluble materials) to remove or suppress organic residues. Finally, the challenges of clean transfer of graphene are summarized, and future research directions and opportunities are prospected. This review not only contributes to the research of graphene film transfer technology, but also has great reference value for the clean fabrication of the whole two-dimensional materials and devices.

Keywords: graphene, chemical vapor deposition, transfer, contamination**PACS:** 68.65.Pq, 78.67.Wj, 81.05.Ue**DOI:** [10.7498/aps.68.20190279](https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51802036, 51772043), the China Scholarship Council (Grant No. 201708515008), the Key Research and Development Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2018GZ0434), and the Applied Basic Research Program of Sichuan Province, China (Grant No. 2019YJ0168).

[†] Corresponding author. E-mail: qingfz@uestc.edu.cn