

人工裁剪制备石墨纳米结构

刘首鹏¹⁾ 周 锋¹⁾ 金爱子¹⁾ 杨海方¹⁾ 马拥军¹⁾ 李 辉¹⁾ 顾长志¹⁾
吕 力^{1)†} 姜 博²⁾ 郑泉水²⁾ 王 胜³⁾ 彭练矛³⁾

¹⁾中国科学院物理研究所,北京 100080)

²⁾清华大学力学工程系,北京 100084)

³⁾北京大学电子学系,北京 100871)

(2005 年 4 月 13 日收到,2005 年 5 月 8 日收到修改稿)

采用不同的方法裁剪高定向热解石墨(HOPG),制备纳米尺寸的石墨条.首先,发现用聚焦离子束(镱离子)刻蚀高定向热解石墨,可以得到边缘整齐程度在几十纳米的石墨条,另外,用电子束曝光和反应离子刻蚀的工艺,可以得到最小尺寸为 50 nm 的纳米石墨图型(nano-sized graphite pattern,纳米尺寸的多层石墨结构).采用了三种不同的方案制备反应等离子刻蚀过程中需要的掩膜,分别是 PECVD 生长的 SiO₂ 掩膜,磁控溅射的方法生长的 SiO₂ 掩膜和 PMMA 光刻胶掩膜,并将三种方案的刻蚀结果做了对比.

关键词:高定向热解石墨,聚焦离子束刻蚀,电子束曝光,反应离子刻蚀

PACC:6146,7280,8120

1. 引 言

随着碳纳米管的发现,对于石墨的研究也成为一热点.由于碳纳米管和石墨的天然联系,对于小尺度石墨片的研究,是研究碳纳米管的一个重要途径.同时,作为一种具有层状结构的材料,石墨可以人工裁剪成纳米图型,这样制备出的石墨片也是研究准一维或二维电子态性质的良好材料^[1],并且也可能在将来的纳机电系统中找到应用.近年来,很多工作都致力于将晶格完整的石墨裁剪成微小的结构^[1-4],但是,目前制备的石墨图型的最小尺寸只能达到微米量级,其输运性质的量子效应不明显.本文工作的目的是探索几种不同的微加工工艺,将石墨的人工结构做到更小的尺寸.

石墨是一种化学性质非常稳定的材料,不易被酸碱腐蚀.但是在常温下,用加速的离子刻蚀石墨表面(比如用 100kV 的加速电压),则很容易在石墨表面刻蚀出各种凹槽.同时,在略高于室温的较低温度下,氧原子就已经可以和石墨发生缓慢的反应了^[4,5].根据石墨的这种特性,Lu 等人用氧等离子刻

蚀(PE)的方法成功制备得到了微米尺度的石墨图型^[2,6]但未能将尺寸进一步缩小.本文分别采用 FIB 刻蚀的方法以及电子束曝光(electron-beam-lithography, EBL)和反应离子干刻(reactive ion etching, RIE)的工艺成功地制备了纳米尺度的石墨薄片.

2. 实验方法和结果

高定向热解石墨(highly oriented pyrolytic graphite, HOPG)是用热解的方法生长的人工材料.这种材料能够保证在石墨层平面方向上宏观范围内的晶格取向的一致性,同时具有在垂直石墨平面方向上超过 0.1 μm 的晶格完整性.因此是裁减石墨纳米薄片的合适材料^[7].

本文首先使用聚焦离子束刻蚀(FIB)的方法裁剪 HOPG,利用镱离子在高压下对石墨的刻蚀作用制备纳米石墨结构.实验是在美国 FEI 公司生产的型号为 DB235 的 FIB 机器上完成的,镱离子的加速电压为 100 kV.如图 1 所示,利用 FIB 刻蚀石墨,至少可以刻蚀得到宽度和深度都为十几纳米的边缘整

†E-mail: lilu@aphy.iphy.ac.cn

齐的凹槽,但是进一步的实验表明,利用这种方法得到的石墨图型,不能够被很好地解离成石墨薄片.事实上,在用硬度很大的钨针尖拨动石墨图型时发现,当图型的尺寸足够大($> 1 \mu\text{m}$)时,即使钨针尖被顶弯,石墨图型仍然不能够被推动,这不符合石墨层很容易解离的特性.当石墨图型的尺寸足够小时

($< 500 \text{ nm}$),钨针尖可以将石墨图型破坏,但是无法解离.所有迹象都说明,石墨表面已经被破坏,生成了一种硬度很大的新材料.进一步的成分分析表明,用这种方法刻蚀的石墨,在石墨表面聚集了大量的镱原子.所以认为在 FIB 刻蚀石墨的过程中,镱离子可能和石墨反应生成了碳化镱.

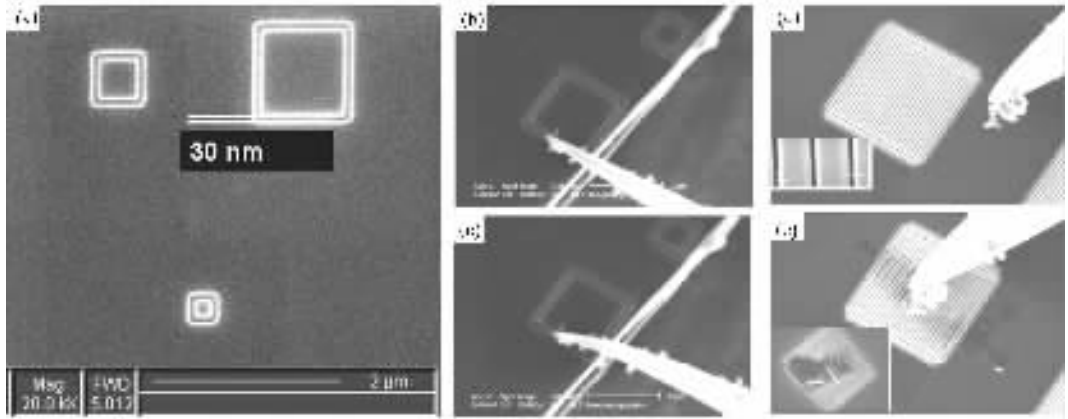


图 1 FIB 刻蚀石墨后的 SEM 图 (a)用 FIB 刻蚀的石墨图型,宽度为 30 nm 的凹槽边缘仍然整齐.(b)(c)是用钨针尖拨动刻蚀的石墨图型的 SEM 图.将针尖插入刻蚀的凹槽中,推动尺寸为 $2 \mu\text{m}$ 的石墨图型(b),发现即便将针尖推弯,石墨图型也仍然不能够被推动.(d)(e)是用钨针尖拨动刻蚀的更小尺寸(如(d)插图所示,长条宽度约为 250 nm)的石墨长条阵列的 SEM 图片,可以看到,针尖将石墨图型整个破坏((e)插图是取走针尖后的图片),但并不能将图型解离成薄片

然后本文尝试用电子束曝光和等离子刻蚀的方法裁剪石墨.为了要得到纳米尺度的石墨薄片,可以利用石墨抗酸碱腐蚀但可以被氧化的性质,用氧等离子刻蚀(plasma etching, PE)的方法,在做好掩膜的 HOPG 石墨表面把暴露出来的石墨刻蚀掉一定的厚度.本文采用三种不同的方案来制备亚微米和纳米尺寸的掩膜,分别是等离子增强化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)生长的 SiO_2 ,磁控溅射生长的 SiO_2 ,和 PMMA 光刻胶(正胶).

第四步,用氧等离子刻蚀的方法刻蚀暴露出来的石墨,从而得到带有 SiO_2 掩膜的石墨图型.剩余的 SiO_2 掩膜可以用机械摩擦的方法去掉.

对于用 PECVD 的方法生长 SiO_2 掩膜的方法(如图 2),首先用机械的方法将 HOPG 解离出新鲜的表面.然后用 PECVD 的方法在新解离的 HOPG 上生长出 200 nm 厚的 SiO_2 薄膜,再在上面铺一层厚度为 180 nm 的 PMMA495 正胶作为电子束曝光的光刻胶掩膜.铺好光刻胶掩膜的样品在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下加热 1 min,除去光刻胶中残留的气体.然后,用标准的电子束曝光工艺刻蚀光刻胶,得到所需要的光刻胶纳米图型.第三步,用反应离子刻蚀的方法除去暴露在光刻胶外面的 SiO_2 掩膜.电子束刻蚀后留下来的光刻胶图型在反应离子刻蚀过程中保护了下面的 SiO_2 掩膜,从而得到了相应的 SiO_2 的纳米图型.第

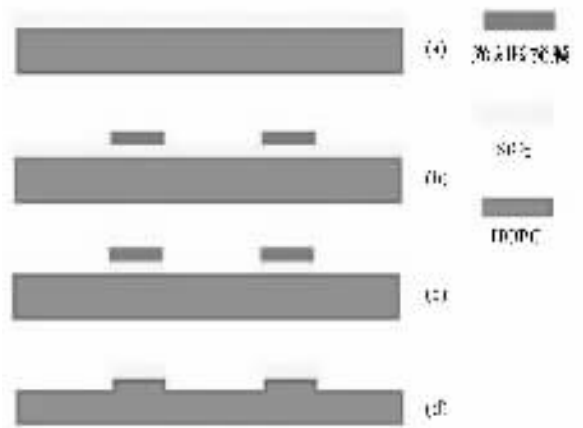


图 2 样品制备流程.(a)用 PE-CVD 在石墨表面生长 SiO_2 ;(b)用 EBL 在 SiO_2 表面刻蚀光刻胶,写图;(c)用反应离子刻蚀 SiO_2 形成对应的 SiO_2 纳米图型;(d)用氧等离子刻蚀石墨和光刻胶掩膜,得到需要的石墨纳米图型

实验中用 Raith150 的电子束刻蚀系统在生长了 SiO_2 的 HOPG 样品表面印上设计好的各种光刻胶纳米图型.曝光剂量和步速由光刻胶的厚度和刻蚀图型的尺寸决定(刻蚀后的样品表面可能残留部分光

刻胶,这些残胶在以后的反应离子刻蚀中也会保护下面的 SiO₂ 掩膜,从而破坏最终的刻蚀图型的形貌.去掉这些残胶有效的方法是用氧等离子在零直流偏压下将样品表面氧化 30—60s.经过这样处理的光刻胶掩膜图型也会被部分氧化,因此厚度会小于 180nm.在用等离子刻蚀之前,还需要将样品在 100℃下烘烤约 1min,去掉样品中的水分,同时保证光刻胶具有足够的硬度,不会在刻蚀过程中变形.然后用反应离子刻蚀的方法刻蚀 SiO₂ 和石墨.实验中用的是 Plasmalab 80 Plus 系统,先在腔体压力是 4Pa,刻蚀功率是 150W,直流偏压是 400V,束流为 24ccm 的 Ar 气体和 CHF₃ 气体束流为 25ccm 的条件下,刻蚀样品 15min,除去没有被光刻胶保护的 SiO₂.由于采用了各向异性干刻的方法,防止了 Lu 等人的工作中 HF 液体渗入 SiO₂ 掩膜图型内部破坏图型的原有形状的现象的发生.然后在腔体压力为 0.67Pa,功率为 200W,直流偏压为 400W,O₂ 气体束流为 20ccm 的条件下刻蚀一定的时间,反应离子刻蚀(PE)得到所需厚度的石墨图型.在这个过程中,氧离子在刻蚀完光刻胶掩膜后还会接触到 SiO₂ 掩膜,由于直流偏

压并非零,氧等离子是带有一定的动量到达二氧化硅表面的,所以难免会将掩膜打薄,使刻蚀后的 SiO₂ 的厚度略小于 200nm.

对于采用磁控溅射生长的 SiO₂ 作为掩膜的方案,各项步骤与上面基本一样.对于用 PMMA 光刻胶作为掩膜的方案,就是直接在新解离的 HOPG 表面上用光刻胶,用电子束曝光的标准工艺生成光刻胶掩膜,然后用氧等离子刻蚀的方法刻蚀暴露出来的石墨.

用上述方法可以制备不同形状、不同尺寸、不同厚度的石墨图型序列.图 3 是用 PECVD 的方法生长的 SiO₂ 作掩膜制备的石墨图型的 AFM 图像,图 3(a)是正方形石墨图型序列的 AFM 形貌图(b)是在扫完一遍(a)之后重新扫过形貌图.可以看出,用这种方法制备的石墨图型很容易被解离.而且,在用微针尖拨动石墨的研究中也可以知道,用这种方法制备的石墨图型可以很容易地被解离成石墨薄层.因此,可以说用 PECVD 的方法生长 SiO₂ 作掩膜制备得到的石墨图型的层与层之间没有粘连.

与之对比的是,其他两种方法制备的石墨图型

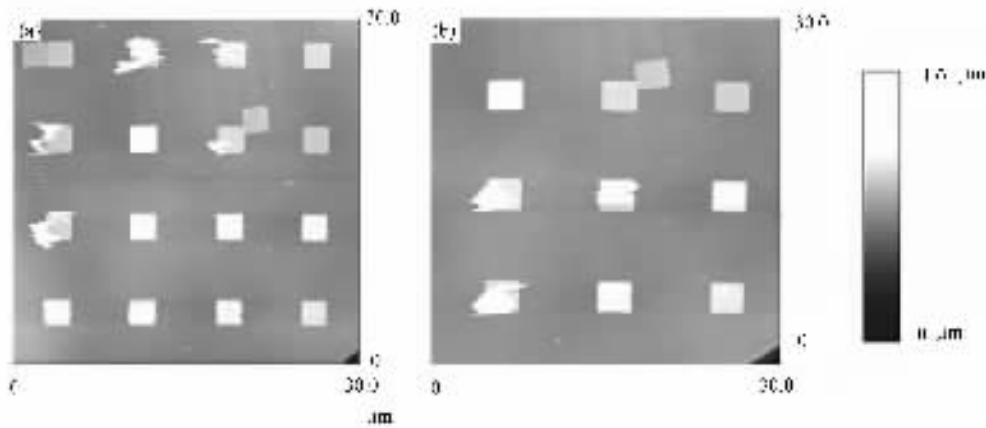


图 3 带有 SiO₂ 掩膜的石墨图型阵列的 AFM 形貌图 (a)是先采的图片,当 AFM 的针尖以接触模式在图型上滑过多次以后,其中部分图型的 SiO₂ 膜被摩擦掉.(b)是在扫完(a)之后,除去(a)的石墨图型的第一排第一列后重新扫过的石墨图型序列.从图中可以看出,这种方法制备的石墨图型很容易解离

在 AFM 针尖的拨动下都不容易被解离,意味着制备过程对石墨层有不同程度的破坏.可以确定的是,用磁空溅射生长 SiO₂ 的生长过程本身已经对石墨表面有损伤.而在用 PMMA 光刻胶作掩膜的方法中,由于氧等离子刻蚀光刻胶的速度远大于刻蚀石墨得速度,所以很容易造成石墨图型上的光刻胶被先期刻完,从而石墨表面直接被氧等离子刻蚀损伤.实验的结果表明,如果要保证石墨层与层之间没有连接,

以制备单层石墨片,用 PECVD 生长 SiO₂ 掩膜的方法是首选方案.

图 4 是用不同方法制备得到的石墨图型的扫描电子显微镜(SEM)照片.其中,图 4(a)(b)(c)分别是三种不同掩膜(PECVD 方法生长的 SiO₂,磁空溅射方法生长的 SiO₂,PMMA 光刻胶)下制备的一种“一粗一细”形石墨纳米图型的 SEM 照片.图 4(d)是用第一种掩膜切割石墨得到的全同石墨图型的阵

列.从图中可以看到,用 PMMA 胶作掩膜制备的石墨图型可达到较小的尺寸(50 nm),明显比用 SiO₂ 作掩膜制备的图型(150 nm)小,而且边缘也整齐.尽管如此,由于直接用 PMMA 光刻胶作掩膜,石墨图型的厚度很难控制,而且也不能排除刻蚀过程中等离子对石墨表面的损伤,因此要得到容易用机械的

方法移动的石墨图型,仍应该选择用 PECVD 的方法生长的 SiO₂ 作掩膜.进一步的实验表明,石墨片边缘的不整齐程度和生长的 SiO₂ 颗粒的尺寸和形状是一致的, SiO₂ 生长的致密与否在很大程度上决定了最终能得到的石墨纳米材料的最小尺寸,所以 SiO₂ 的生长工艺是将样品进一步做小的瓶颈.

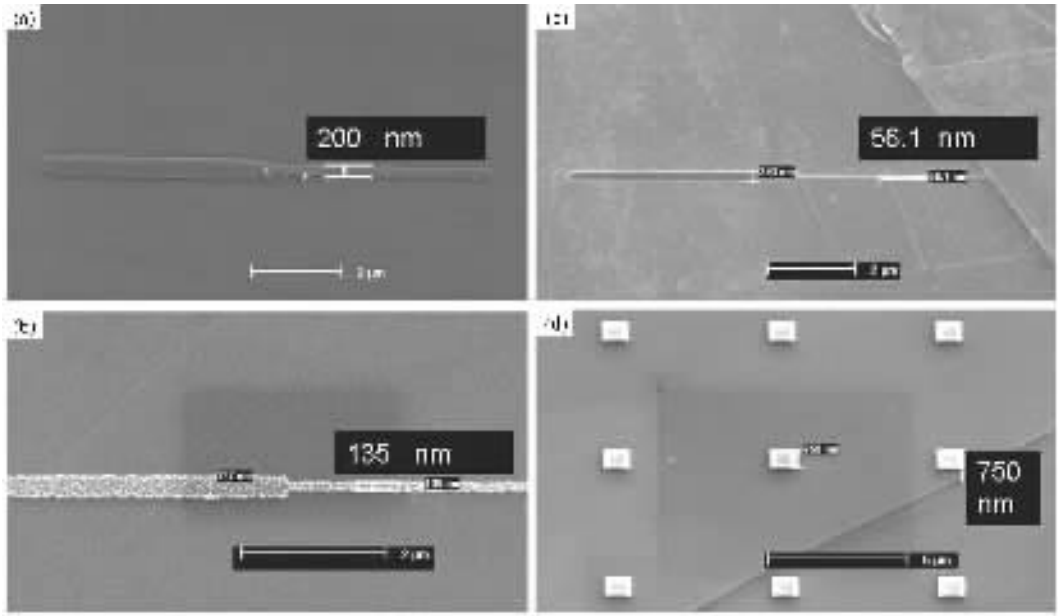


图 4 石墨纳米图型的扫描电镜 (SEM) 照片 (a) 是用 PECVD 方法生长的 SiO₂ 作为氧等离子刻蚀的掩膜,并去掉 SiO₂ 掩膜后的“一粗一细”的石墨图型.(b) 是用磁空溅射方法生长的 SiO₂ 做掩膜得到的对应的石墨图型.(c) 是直接 PMMA 光刻胶作为掩膜得到的石墨图型.(d) 是用第一种掩膜切割石墨得到的全同石墨图型的阵列

3. 结 论

本文用不同的方法都成功地制备了亚微米尺度的石墨薄片,向制备石墨人工纳米结构的目标迈进了一步.同时,讨论了各种方法的优缺点和进一步改进的关键.用镓离子的 FIB 刻蚀石墨,会在石墨表面

形成一种致密的化合物.在用电束曝光法制备掩膜并用等离子刻蚀的方法裁剪石墨图型的方案中,用光刻胶直接作掩膜可以刻蚀出尺寸比较小的石墨图型,但是图型的厚度会受到限制.用 PECVD 生长的 SiO₂ 作掩膜刻蚀时对石墨的损伤最小,为了能得到尺寸更小的石墨图型,改善 SiO₂ 生长的工艺是关键.

[1] Novoselov K S *et al* 2004 *Science* **306** 666

[2] Lu X *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 193

[3] Zhang Y *et al* 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 073104

[4] Wang Z X *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1571 (in Chinese) [王震遐等 2002 物理学报 **51** 1571]

[5] Dujardin E *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 2474 (2001)

[6] Moore W 1973 *Chemistry and Physics of Carbon*, edited by J. Philip, L. Walker and P. A. Throwe (Marcel Dekker, New York) Vol. 11, p.69.

[7] Lu X *et al* 1998 *Sixth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology*, Santa Clara, CA, 1998

[8] Rodriguez N M *et al* 1985 *Rev. Sci. Instrum* **61** 1863

Fabrication of graphite nano-structures

Liu Shou-Peng¹⁾ Zhou Feng¹⁾ Jin Ai-Zi¹⁾ Yang Hai-Fang¹⁾ Ma Yong-Jun¹⁾ Li Hui¹⁾ Gu Chang-Zhi¹⁾
Lü Li^{1)†} Jiang Bo²⁾ Zheng Quan-Shui²⁾ Wang Sheng³⁾ Peng Lian-Mao³⁾

¹⁾ *Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, and the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

²⁾ *Department of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

³⁾ *Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China*

(Received 13 April 2005 ; revised manuscript received 8 May 2005)

Abstract

Nano-sized graphite patterns were obtained by tailoring graphite sheets using different methods. With focused ion beam etching we are able to produce grooves of minimum width ~ 30 nm. However, at the edges of the grooves there deposit with Ga-C compound which prevents the easy cleavage of the graphite sheets. With electron beam lithography and reactive ion etching techniques we are able to produce graphite patterns of sizes down to 50 nm. Three different types of masks are tested, and the results are compared and discussed.

Keywords : highly oriented pyrolytic graphite, focused ion beam etching, electron beam lithography, reactive ion etching

PACC : 6146, 7280, 8120

[†]E-mail: lilu@aphy.iphy.ac.cn