



快速、无损的大面积石墨烯晶圆转移方法

胡兆宁^{1,2}, 林立^{1,2*}, 刘忠范^{2,3*}

1. 北京大学材料科学与工程学院, 北京 100871;

2. 北京石墨烯研究院, 北京 100095;

3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京大学纳米化学研究中心, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871

* 联系人, E-mail: linli-cnc@pku.edu.cn; zfliu@pku.edu.cn

Rapid and crack-free transfer of large-area graphene wafers

Zhaoning Hu^{1,2}, Li Lin^{1,2*} & Zhongfan Liu^{2,3*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

² Beijing Graphene Institute, Beijing 100095, China;

³ Center for Nanochemistry, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

* Corresponding authors, E-mail: linli-cnc@pku.edu.cn; zfliu@pku.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2023-0803

尽管石墨烯薄膜材料表现出优异的电学、光学等物理化学性质, 但相较于石墨烯粉体材料, 其商业化应用还远未成熟. 基于化学气相沉积法, 在金属衬底上生长石墨烯薄膜被认为是批量化制备大尺寸石墨烯薄膜的主流路线. 其中, 在平整的Cu(111)晶圆衬底上外延生长超平整石墨烯单晶晶圆薄膜, 是面向电子器件应用领域高品质石墨烯薄膜的制备方法^[1,2]. 但是, 石墨烯晶圆在具体应用场景中往往不在其金属生长衬底上进行应用, 需要将石墨烯单晶晶圆从金属衬底上转移至硅衬底等衬底, 进而实现其应用价值. 这其中不可避免地涉及石墨烯薄膜的转移过程. 然而, 传统的石墨烯薄膜的转移工艺容易带来结构破损和污染问题, 影响转移后石墨烯薄膜的电学性能等性质.

由于石墨烯单原子层厚度的特点, 转移过程中界面力的扰动极易导致石墨烯结构破损、应力积累和褶皱形成. 因此, 传统的石墨烯转移过程通常需要转移介质辅助, 而常用的转移介质多为高分子聚合物. 传统转移过程通常分为3个步骤: 石墨烯薄膜与生长衬底分离, 石墨烯贴合到目标衬底, 和石墨烯薄膜上转移介质的去除^[3,4]. 以上过程通常需要较长的操作时间. 例如, 石墨烯与生长衬底分离过程中, 常采用化学刻蚀法溶解生长衬底^[4,5], 然而该过程不仅需要较长的刻蚀时间, 而且极易产生石墨烯表面的杂质离子残留. 电化学鼓泡法也是分离石墨烯与生长衬底的方法, 然而该方法通常需要强碱溶液, 并对转移过程中的界面力调控提出了更加苛刻的要求. 此方法带来的石墨烯破损与污染问题在批量转移过程

中难以解决^[3,6]. 同时, 基于水溶液的转移过程容易引入水氧掺杂, 降低转移后石墨烯薄膜的电学性能. 总之, 石墨烯与生长衬底分离的过程中, 转移操作时间过长、使用氧化剂与强碱等与大规模批量转移并不匹配, 亟待发展绿色、无水参与的转移方法.

因此, 为了避免传统转移方法带来的问题, 我们发展了一种快速、规模化的石墨烯晶圆转移方法^[7]. 这种石墨烯晶圆转移方法避免了转移过程中因石墨烯晶圆受力不均匀而产生的结构破损问题, 而且整个转移流程不使用强氧化剂、强酸以及强碱, 单片晶圆的转移可在15 min内完成, 大幅提升了转移效率. 此转移方法的关键在于: 通过基于界面浸润性调控的可控氧化方法, 在石墨烯与铜晶圆间形成一层均匀的氧化层, 去耦合并减弱石墨烯与生长衬底的相互作用. 在转移过程中, 通过加热使不同类型高分子聚合物混合的方法减弱石墨烯的界面应力, 并防止有机溶剂溶解转移介质时在石墨烯与目标衬底间插层, 从而避免转移过程中石墨烯的结构破损(图1(a)).

相较于化学刻蚀以及电化学鼓泡方法等转移过程, 采用机械剥离分离石墨烯与铜晶圆生长衬底的方法高效且快速, 并且该操作流程更加适用于石墨烯薄膜的批量转移, 因此如何实现石墨烯晶圆的无损、机械剥离近年来已经成为石墨烯转移的主流研究方向. 为实现无损机械剥离, 其必须满足的要点在于: 转移介质与石墨烯具有足够的结合力, 并且该结合力足够克服石墨烯与生长衬底的相互作用. 在铜表面形

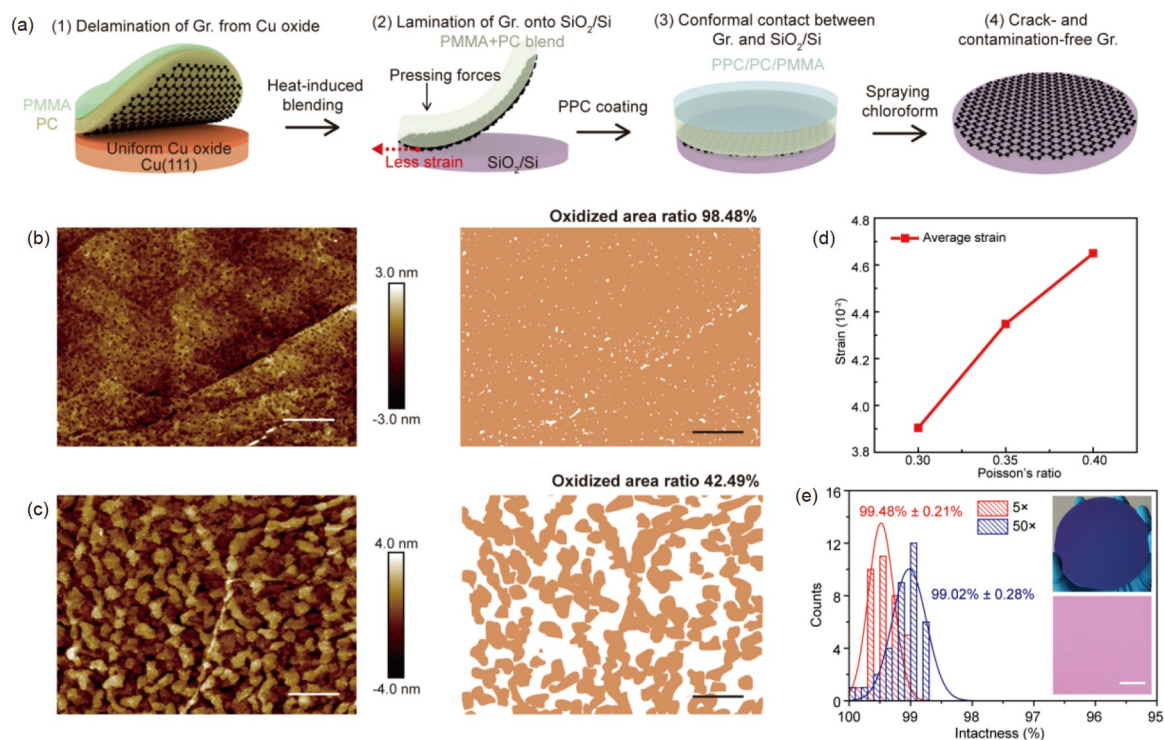


图 1 (网络版彩色)石墨烯晶圆转移方法示意图, 以及氧化、模拟和石墨烯转移部分结果(改编自文献[7])。 (a) 石墨烯快速、规模化转移方法示意图, 转移过程包括铜晶圆均匀氧化及石墨烯无损剥离, 高分子混合实现石墨烯无损贴合, 混合PPC促进共形接触, 最终去除转移介质后得到目标衬底上完整、洁净的石墨烯。 (b) 在乙醇与水体积比为1:1的混合液中浸泡后, 铜衬底的原子力显微镜图像以及对应的氧化面积(标为橙色)。 标尺: 500 nm。 (c) 在纯水中浸泡与(b)相同时间后, 铜衬底的原子力显微镜图像以及对应的氧化面积(标为橙色)。 标尺: 500 nm。 (d) 通过模拟计算得到的不同泊松比高分子转移介质底边的平均应变。 (e) 转移后石墨烯晶圆的完整度统计结果。 该结果包括由光学显微镜的5倍物镜(红)与50倍物镜(蓝)拍照得到的图像统计得到的完整度。 上插图转移至SiO₂/Si衬底的4英寸石墨烯晶圆照片。 下插图转移至SiO₂/Si衬底的石墨烯晶圆光学显微镜图像结果。 标尺: 50 μm。 Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the graphene wafers transfer method, and partial results of oxidation, simulations and graphene wafer after transfer (modified from Ref. [7]). (a) The schematic illustration of the rapid and scalable graphene wafers transfer method. The whole transfer process includes: The uniform oxidation of Cu wafer and graphene delamination without cracks, polymer blending for graphene lamination without cracks, PPC blending to induce conformal contact and the transfer medium removal process to obtain intact and clean graphene on target substrates. (b) Atomic force microscopy image and the corresponding oxidized regions (marked by orange color) of the Cu after the immersion into the mixture of ethanol and water (volume ratio 1:1). Scale bar: 500 nm. (c) Atomic force microscopy image and the corresponding oxidized regions (marked by orange color) of the Cu after the immersion into pure water with the same duration as (b). Scale bar: 500 nm. (d) The simulated average induced strain at the bottom border of the polymer with different Poisson's ratios. (e) The intactness statistics of graphene transferred on SiO₂/Si. The intactness values were obtained by using the optical microscopy (OM) images with objective lens magnifications of 5× (red) and 50× (navy blue). Inset (top): Photograph of 4-inch graphene wafer transferred onto SiO₂/Si substrate. Inset (bottom): Optical microscopy image of graphene wafer transferred onto SiO₂/Si substrate. Scale bar: 50 μm. Copyright © 2023, Wiley-VCH GmbH

成氧化层是有效减弱石墨烯与铜晶圆相互作用的方式, 而如果形成的氧化层不够均匀, 在机械剥离过程中, 石墨烯将因局部受力不均而出现部分剥离的情况, 进而产生裂纹和破损。

在我们的工作中, 将石墨烯晶圆浸泡在乙醇/水体积比为1:1的混合液中, 可在铜晶圆界面处形成大面积、均匀的铜氧化层, 其氧化部分面积达到98%(图1(b)), 而将石墨烯晶圆浸泡在纯水中相同时间后, 表征结果证实铜衬底氧化程度不均一, 氧化区域为一些孤立的微米尺寸区域, 其氧化面积仅有42%(图1(c))。在过往报道中, 水是铜氧化的关键所在, 水分子在石墨烯/铜晶圆界面处的插层与扩散是铜晶圆氧化的关

键^[8]。而将乙醇与水共混后, 乙醇可以增加水在石墨烯/铜晶圆界面的浸润性。对于各个不同比例的乙醇/水混合液, 当乙醇与水的体积比为1:1时, 在铜晶圆表面与石墨烯晶圆表面处测得的接触角差距最大, 接触角的差异确保混合液更倾向于在铜与石墨烯的界面处快速横向扩散, 而不是向铜薄膜的体相扩散, 因此形成了更加均匀的铜氧化物薄膜。通过拉曼光谱分析, 未经氧化的铜衬底上的石墨烯晶圆受力为压缩应变, 与过往报道中的结果相一致^[2]。石墨烯经乙醇/水混合液浸泡氧化后, 石墨烯晶圆受力由压缩应变转为拉伸应变, 而在纯水中浸泡的石墨烯晶圆应变仍为压缩应变。拉曼光谱的分析

结果也进一步说明,在乙醇/水混合液中浸泡,铜衬底可实现更充分且均匀的氧化,并与石墨烯更有效地解耦。

在实现铜衬底均匀氧化后,我们选择在石墨烯晶圆上旋涂聚双酚A碳酸酯(poly(bisphenol A carbonate), PC)作为转移介质。基于转移介质的辅助,可以将石墨烯晶圆从氧化后的生长衬底上完整剥离。而使用过往转移方法中常用的聚甲基丙烯酸甲酯(polypoly(methyl methacrylate), PMMA)对石墨烯薄膜进行机械剥离后,仅有部分石墨烯碎片被成功剥离。但仅使用PC作为转移介质,在后续的转移过程中面临了新的问题:在将剥离后的石墨烯薄膜辊压贴合至SiO₂/Si衬底时,由于PC具有较大的泊松比以及杨氏模量,在辊压贴合过程后石墨烯会产生裂纹与褶皱。而当我们把PC与PMMA加热共混作为转移介质进行辊压贴合后,石墨烯的褶皱与破损现象没有发生,贴合后石墨烯保持较高的完整度。

为解释转移介质泊松比和杨氏模量对石墨烯贴合过程中破损形成的影响机制,我们对辊压贴合这一过程进行模拟计算。辊压贴合过程可分为两个阶段:在第一阶段,石墨烯与表面的高分子转移介质共同受到辊轮提供的垂直方向的贴合压力,而由于泊松效应,高分子在垂直方向的压缩会造成水平方向的拉伸。高分子转移介质的泊松比越高,高分子在水平方向的平均拉伸应变也越大(图1(d)),石墨烯越易因与高分子的应变不匹配而从高分子表面脱黏,产生裂纹与褶皱。由于PMMA相对PC泊松比较小,当PC与PMMA共混后,拉伸应变较弱,裂纹更不易产生。第二阶段,由于高分子本身具有黏弹性性质,在垂直方向的压力消失后,高分子会倾向于恢复原有的形状,此时高分子承受压缩应变,并且第一阶段承受的拉伸应变越大,第二阶段受到的压缩应变也越大。另外,根据密度泛函理论计算的结果,PC相对于PMMA在石墨烯表面有更高的吸附能,因此PC与石墨烯的界面相互作用大于PC/PMMA共混物与石墨烯的界面相互作用。而当石墨烯与

高分子界面的相互作用较强时,高分子的压缩应变较易传递给石墨烯薄膜,从而导致石墨烯与高分子表面的脱黏分离,进而在辊压贴合过程中形成褶皱。因此,共混物的形成减小了高分子转移介质承受的压缩应变,并且降低了高分子转移介质与石墨烯的界面相互作用力与应变传递,从而有效避免了褶皱的形成。

在石墨烯晶圆得以完整地辊压贴合在目标衬底之后,需要使用有机溶剂对高分子转移介质进行溶解去除。为了避免有机溶剂在石墨烯与目标衬底间插层造成石墨烯的破损,我们在PC/PMMA混合物中进一步共混低玻璃化转变温度的聚碳酸亚丙酯(poly(propylene carbonate), PPC),并施加适当的温度,使石墨烯与目标衬底共形贴合,利用共形贴合增加石墨烯与目标衬底的结合力^[9,10],抑制有机溶剂的插层。在去除转移介质后,实现了4英寸石墨烯晶圆的完整、洁净转移,转移后完整度达99%以上(图1(e))。经过拉曼光谱分析,相比于传统的基于化学刻蚀法转移的石墨烯,本方法转移的石墨烯具有较低的掺杂水平,转移后石墨烯具有较高的质量。经过微纳加工制备场效应晶体管器件后,经检测得石墨烯的电子及空穴迁移率分别达到7411和7391 cm² V⁻¹ s⁻¹,证明转移后石墨烯具有较好的电学性能。

总的来说,本工作发展了一种快速、规模化的石墨烯晶圆转移方法,可在15 min内完整、洁净地转移4英寸石墨烯晶圆。在本工作中,我们首先实现了铜晶圆生长衬底的均匀氧化,从而在转移介质的辅助下成功实现石墨烯从生长衬底上的无损机械剥离。在之后的石墨烯与目标衬底贴合以及去除转移介质的过程中,采用高分子共混的方法,保证了转移后石墨烯的完整度与洁净度。因为避免了水溶液反应,转移后的石墨烯晶圆具有较低的掺杂程度以及较好的电学性质。我们希望本转移方法的提出能够激发更多的石墨烯转移及界面力调控的新思路,加快未来的石墨烯规模化转移及应用进程。

致谢 感谢国家自然科学基金(T2188101, 61974139, 51432002, 51520105003, 12232016)、北京市科学技术委员会(Z181100004818001, Z191100000819005, Z191100000819007, Z201100008720005)、国家重点研发计划(2016YFA0200101, 2016YFA0200103, 2019YFA0708203)和北京分子科学国家研究中心(BNLMS-CXTD-202001)资助。

推荐阅读文献

- 1 Wang M, Huang M, Luo D, et al. Single-crystal, large-area, fold-free monolayer graphene. *Nature*, 2021, 596: 519–524
- 2 Deng B, Pang Z, Chen S, et al. Wrinkle-free single-crystal graphene wafer grown on strain-engineered substrates. *ACS Nano*, 2017, 11: 12337–12345
- 3 Gao L, Ren W, Xu H, et al. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. *Nat Commun*, 2012, 3: 699
- 4 Leong W S, Wang H, Yeo J, et al. Paraffin-enabled graphene transfer. *Nat Commun*, 2019, 10: 867
- 5 Gao L, Ni G X, Liu Y, et al. Face-to-face transfer of wafer-scale graphene films. *Nature*, 2014, 505: 190–194
- 6 Wang Y, Zheng Y, Xu X, et al. Electrochemical delamination of CVD-grown graphene film: Toward the recyclable use of copper catalyst. *ACS Nano*, 2011, 5: 9927–9933

- 7 Hu Z, Li F, Wu H, et al. Rapid and scalable transfer of large-area graphene wafers. [Adv Mater](#), 2023, 35: 2300621
- 8 Luo D, Wang X, Li B, et al. The wet-oxidation of a Cu(111) foil coated by single crystal graphene. [Adv Mater](#), 2021, 33: 2102697
- 9 Kim S J, Choi T, Lee B, et al. Ultraclean patterned transfer of single-layer graphene by recyclable pressure sensitive adhesive films. [Nano Lett](#), 2015, 15: 3236–3240
- 10 Zhao Y, Song Y, Hu Z, et al. Large-area transfer of two-dimensional materials free of cracks, contamination and wrinkles via controllable conformal contact. [Nat Commun](#), 2022, 13: 4409