(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107170711 B
(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201710283498.0

(22)申请日 2017.04.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107170711 A

(43)申请公布日 2017.09.15

(73)专利权人 中山大学
地址 510275 广东省广州市新港西路135号

(72)发明人 陈焕君 温锦秀 邓少芝 许宁生

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102
代理人 林丽明

(51)Int.Cl.
*H01L 21/78*(2006.01)
*H01L 21/18*(2006.01)

(56)对比文件
CN 106409687 A,2017.02.15,

审查员 杨敏

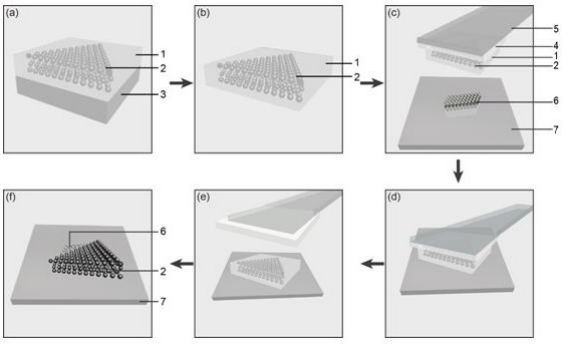
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法

(57)摘要

本发明公开了一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法，是涉及基于衬底二维原子晶体薄膜的剥离和定位转移方法，具体包括：基于衬底制备的二维原子晶体薄膜表面旋涂聚苯乙烯薄膜，利用水的张力将二维原子晶体与衬底分离并转移至二甲基硅氧烷聚合物上，将二维原子晶体/聚苯乙烯/二甲基硅氧烷复合体以范德华力贴合在目标材料上，通过加热方式分离二甲基硅氧烷聚合物，使用甲苯溶剂或真空退火方法去除聚苯乙烯，即制得二维原子晶体叠层结构。该方法操作简单，快速，成功率高，可广泛应用于大面积超薄材料光电传感器的领域。




CN 107170711 B

1.一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1.在衬底支撑的二维原子晶体表面旋涂一层强疏水的高分子薄膜,利用水的张力分离二维原子晶体薄膜;

S2.将二维原子晶体高分子薄膜叠层转移至二甲基硅氧烷聚合物上;

S3.将二维原子晶体复合体以范德华力贴合在目标材料上,通过加热方法分离所述二甲基硅氧烷聚合物;

S4.使用浸泡溶剂分解所述强疏水的高分子薄膜或者真空退火去除所述强疏水的高分子薄膜;

S1所述强疏水的高分子薄膜选自聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯。

2.根据权利要求1所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,将二维原子晶体和/或目标材料替换为二维氧化物纳米片。

3.根据权利要求2所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,所述二维原子晶体和目标材料分别选自石墨烯、二硫化钼、二硒化钼、二碲化钼、二硫化钨、二硒化钨、二碲化钨、氮化硼、黑磷中的任意一种;所述二维氧化物纳米片选自三氧化钼、五氧化二钒、二氧化钨、氧化铜、氧化镍、氧化铼,氧化钌中的任意一种。

4.根据权利要求2所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,所述二维原子晶体和/或二维氧化物纳米片是单层或者两层,或者多层,所述二维原子晶体和/或二维氧化物纳米片的厚度为1nm～100nm。

5.根据权利要求1至4任一项所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,S1所述衬底选自蓝宝石、硅片、二氧化硅/硅片、石英片。

6.根据权利要求1至4任一项所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,S3所述目标材料是平铺衬底上的二维材料,或者是悬空的孔,或者是特定图案,或者是电极。

7.根据权利要求1至4任一项所述的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法,其特征在于,S3所述加热温度为100℃。

# 一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法

## 技术领域

[0001] 本发明涉及定位转移技术领域，更具体地，涉及一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法。

## 背景技术

[0002] 新型的二维原子晶体包括石墨烯，氮化硼，黑磷和二维过渡金属硫族化合物，如：二硫化钼、二硒化钼、二碲化钼、二硫化钨、二硒化钨和二碲化钨等，它们具有独特的力、热、电、光的性质备受研究者的关注，随之人们也开展基于新型二维原子级叠层结构的系列研究，其中制备超薄二维原子晶体叠层结构在光电材料和器件的应用领域已成为一个研究热点，如高电子迁移率隧道场效应晶体管，开关器件，叠层结构双极性晶体管，太阳能电池等方面的研究颇有优势。

[0003] 目前，制备二维原子晶体叠层结构的方法主要有以下两种，分别是CVD外延沉积生长法和垂直方向手动堆垛法。如果采用CVD外延沉积生长法制备的二维原子晶体叠层结构，就需要考虑不同材料间的晶格匹配问题，而且生长条件难以调控，制备困难，不利于实际应用；所以大多数研究者们选择了手动堆垛的方法来制备不同二维原子晶体的叠层结构。利用手动堆叠单层二维原子晶体制备的超薄叠层结构相对于外延生长法制备的叠层结构的一个极大优势是不同材料组合的灵活性高，可以将所有的二维原子晶体随意组合制备成叠层结构，不需要考虑晶格是否匹配的影响，而且还可以制备不同角度堆垛的原子晶体叠层结构，所以利用手动堆垛法制备叠层结构具有操作简单，灵活性高，应用范围广等优点。

[0004] 手动堆垛制备叠层结构的一个核心技术是定位转移。目前利用定位转移制备叠层结构的方法主要有：

[0005] (1)利用机械剥离的方法将块材剥离少层二维原子晶体转移至衬底，再重复剥离新的少层的二维原子晶体，利用手动定位堆叠方法制备二维原子晶体叠层结构，通过泡丙酮溶液去除残留的胶。在此方法中，使用机械剥离的方法制备二维原子晶体叠层结构的好处是胶残留少，残胶处理相对容易，但是存在的缺点是：制备单层的二维原子晶体样品非常困难，剥离的样品容易破碎，样品的面积小，对技术熟练度要求高，而且制备叠层结构样品的成功率低，重复率低，制备过程的时间长，不利于实际应用。

[0006] (2)在二维原子晶体表面旋涂一层聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)薄膜，通过使用特殊的腐蚀液(强碱，强酸)刻蚀衬底，然后利用微操作探针调整单层二维原子晶体与目标衬底重合，再通过浸泡丙酮溶液去除残胶，从而制成所需的叠层结构。此方法利用PMMA转移二维原子晶体，需要刻蚀衬底，这种方法的缺点是腐蚀衬底的时间长，刻蚀过程会产生气泡，而且腐蚀离子对单层的原子晶体材料掺杂，甚至会破坏结构，降低材料本身的性能。此外，利用丙酮很难去除干净PMMA胶，会残留很多有机物颗粒，影响器件的特性；另外，采用探针微区操作的方式进行样品定位，堆叠的控制性差，且难以精确对准样品制备超薄二维原子晶体叠层结构。

## 发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术存在的上述问题，提供一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法。

[0008] 本发明提供一种操作简单，快速，成功率高，无损且残胶极少的转移制备二维原子晶体叠层结构的方法。

[0009] 本发明的目的是通过以下技术方案予以实现的：

[0010] 一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法，包括以下步骤：

[0011] S1．在衬底支撑的二维原子晶体表面旋涂一层强疏水的高分子薄膜，利用水的张力分离二维原子晶体薄膜；

[0012] S2．将二维原子晶体高分子薄膜转移至二甲基硅氧烷聚合物上；

[0013] S3．将二维原子晶体复合体以范德华力贴合在目标材料上，通过加热方法分离二甲基硅氧烷聚合物；

[0014] S4．通过浸泡甲苯溶剂分解高分子或者真空退火去除高分子薄膜。

[0015] 二维原子晶体和衬底分离的关键在于：旋涂强疏水高分子薄膜，利用疏水相互排斥原理，在水的张力作用下，将二维原子晶体薄膜与衬底分离，水的作用力相对于胶带机械剥离的作用力小，受力均匀，重复性高，而且分离的二维原子晶体薄膜不被破坏，完整性好。

[0016] 选用聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物这两种材料的关键之一在于：二甲基硅氧烷也是一种强疏水的胶体，与聚苯乙烯薄膜的粘附性很好，两者在水张力的作用下贴合平整，两者的透光性好，在光学显微镜下可以很清晰的观察定位转移的二维原子晶体材料。

[0017] 选用聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物这两种材料的关键之二在于：在常温下，聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物的粘附性非常好，即使施加大压力作用也很难分离，而本方法利用了聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物的热膨胀系数不同(聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物的热膨胀系数分别为：$80\times10^{-6}$/℃，$325\times10^{-6}$/℃)，通过加热即可分离二甲基硅氧烷聚合物。

[0018] 本发明上述方法也适用于二维氧化物纳米片，即可以将上述制备方法中的二维原子晶体材料替换为二维氧化物纳米片，后者将上述制备方法中的目标材料替换为二维氧化物纳米片，或者将上述制备方法中的二维原子晶体材料和目标材料同时替换为二维氧化物纳米片。

[0019] 因此，优选地，上述方法中，可以将二维原子晶体材料和/或目标材料替换为二维氧化物纳米片。

[0020] 优选地，所述二维原子晶体材料和目标材料可以分别选自石墨烯、二硫化钼、二硒化钼、二碲化钼、二硫化钨、二硒化钨、二碲化钨、氮化硼、黑磷中的任意一种；所述二维氧化物纳米带可以选自三氧化钼、五氧化二钒、二氧化钨、氧化铜、氧化镍、氧化铼，氧化钌中的任意一种。

[0021] 优选地，所述二维原子晶体材料和/或二维氧化物纳米片可以是单层或者两层，或者多层，所述二维原子晶体和/或二维氧化物纳米片的厚度为1 nm～100 nm。

[0022] 优选地，S1所述衬底选自蓝宝石、硅片、二氧化硅/硅片、石英片。

[0023] 优选地，S3所述目标材料是平铺衬底上的二维材料，或者是悬空的孔，或者是特定图案，或者是电极。

[0024] 优选地，S3所述加热温度为100 ℃(100 ℃ 即可将聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物进行分离)。

[0025] 优选地，S4是通过浸泡甲苯或者真空退火的方式去除高分子薄膜。

[0026] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

[0027] 本发明提供了一种转移制备二维原子晶体叠层结构的方法，是涉及基于衬底二维原子晶体薄膜的剥离和定位转移方法，具体包括：基于衬底制备的二维原子晶体薄膜表面旋涂聚苯乙烯薄膜，利用水的张力将二维原子晶体与衬底分离并转移至二甲基硅氧烷聚合物上，将二维原子晶体/聚苯乙烯/二甲基硅氧烷复合体以范德华力贴合在目标材料上，通过加热方式分离二甲基硅氧烷聚合物，使用浸泡甲苯溶剂或者真空退火去除聚苯乙烯，即制得二维原子晶体叠层结构。该方法操作简单，快速，成功率高，可广泛应用于大面积超薄材料光电传感器领域。除此之外，本发明所述方法还具有以下优点：

[0028] (1)本发明利用疏水相互排斥原理，旋涂强疏水聚苯乙烯薄膜在二维原子晶体表面，可以快速地将其与衬底分离，不需要刻蚀溶液腐蚀衬底，因此减少对样品的掺杂和破坏。同时，聚苯乙烯薄膜极易溶于甲苯溶剂，残胶处理容易。

[0029] (2)本发明采用高弹性体二甲基硅氧烷聚合物，在定位转移过程中，其与样品接触受力均匀，而且在一定的温度下，二甲基硅氧烷聚合物与聚苯乙烯薄膜容易分离，避免了长时间挤压而使样品撕裂或者产生褶皱。

[0030] (3)本发明采用加热的方法分离聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物，避免了制备叠层二维原子晶体过程中，由于受到外界应力而改变材料的物理特性。此外，加热处理温度为100 ℃，不会对样品造成破坏，而且聚苯乙烯和二甲基硅氧烷聚合物的分离重复率高。

## 附图说明

[0031] 图1是本发明介绍的定位转移制备叠层结构方法的工艺流程图。其中1代表聚苯乙烯(PS)薄膜，2代表二维原子晶体，3代表衬底(蓝宝石、二氧化硅/硅片衬底、石英衬底等)，4代表二甲基硅氧烷(PDMS)聚合物，5代表透明载玻片，6代表目标材料，7代表目标材料的衬底。

[0032] 图2是本发明的定位转移制备叠层结构的微操作台和显微镜结构的大体示意图。

[0033] 图3是实施例1中，$WS_2/MoS_2$异质结光学表征图；图3(a)是$WS_2/MoS_2$异质结的光学照片；图3(b)和3(c)分别是单层CVD生长的$WS_2$，$MoS_2$，$WS_2/MoS_2$异质结的光致发光(PL)光谱和拉曼(Raman)光谱；图3(d)是对应图3(a)$WS_2/MoS_2$异质结的拉曼峰384 $cm^{-1}$和420 $cm^{-1}$的峰面积成像图。

[0034] 图4是实施例2中，二硫化钨同质结光学表征图；图4(a)是两层二硫化钨同质结的光学照片；图4(b)和4(c)分别是单层二硫化钨和两层二硫化钨同质结的光致发光(PL)光谱和拉曼(Raman)光谱；图4(d)是对应图4(a)同质结拉曼峰420 $cm^{-1}$的峰面积成像图。

[0035] 图5是实施例3中，$WS_2/MoO_3$异质结的形貌表征图；图5(a)是$WS_2/MoO_3$异质结的光学照片，方框表示原子力显微镜扫描的范围；图5(b)是$WS_2/MoO_3$异质结的原子力显微镜图，箭头表示测量高度的范围；图5(c)是沿白色线的高度图。

## 具体实施方式

[0036] 下面结合说明书附图和具体实施例进一步说明本发明的内容，但不应理解为对本发明的限制。在不背离本发明精神和实质的情况下，对本发明方法、步骤或条件所作的简单修改或替换，均属于本发明的范围；若未特别指明，实施例中所用的技术手段为本领域技术人员所熟知的常规手段。

[0037] 实施例1

[0038] 定位转移技术适用于制备CVD生长的二维纳米材料的叠层结构(同质结和异质结)，以将生长在蓝宝石衬底的二硫化钨($WS_2$/Sapphire)定位转移至二氧化硅衬底的二硫化钼($MoS_2/SiO_2$)，从而制得二维原子晶体异质结为例，具体包括以下步骤：

[0039] (1)以甲苯为溶剂，制备聚苯乙烯(PS)溶液，通过加热磁力搅拌将PS溶解。

[0040] (2)制备二甲基硅氧烷(PDMS)，主剂(A胶)与硬化剂(B胶)混合，通过离心去除混合胶体中气泡，倒至容器静止，控制厚度约1毫米，烘烤固化；

[0041] (3)涂胶，在$WS_2$/Sapphire表面旋涂PS溶液并加热30分钟，烘干甲苯溶剂；

[0042] (5)采用镊子将PS/$WS_2$/Sapphire衬底四周与衬底剥离，通过水的张力与衬底分离；

[0043] (6)将PDMS水平覆盖在PS/$WS_2$薄膜上，待贴合后，将样品慢速脱离液面，再将PDMS/PS/$WS_2$样品粘贴在干净的载玻片表面；

[0044] (8)为使后续转移过程中样品的受力均匀且减少所受的作用力，将多余的PDMS裁掉，控制样品尺寸约2 mm×2 mm；

[0045] (9)将目标材料$MoS_2/SiO_2$固定在加热板上，将覆盖有PDMS/PS/$WS_2$样品的载玻片固定在微操作台上，微调操作台使之与目标材料单层$MoS_2$重合，再慢速贴合目标材料；

[0046] (13)将样品加热至100 ℃，恒温加热约10秒，调整微操作台Z方向逐渐离开样品，直至与PDMS完全分离；

[0047] (14)PS/$WS_2$/$MoS_2$样品继续加热半个小时，经自然冷却后，通过浸泡甲苯溶液，或者真空高温退火的方式分解PS薄膜。

[0048] 实施例2

[0049] 实验方法同实施例1，将单层$MoS_2$替换为单层$WS_2$，定位转移制备得两层$WS_2$同质结。

[0050] 实施例3

[0051] 实验方法同实施例1，唯一不同的是将单层二硫化钼替换为三氧化钼纳米片，定位转移制备的$WS_2/MoO_3$异质结。

[0052] 实施例4

[0053] 实验方法同实施例1，唯一不同的是将$WS_2$和$MoS_2$替换为二维原子晶体石墨烯、二硒化钼、二碲化钼、二硒化钨、二碲化钨、氮化硼、黑磷中任意两种自由组合，或者二维氧化物纳米片中的三氧化钼、五氧化二钒、二氧化钨、氧化铜、氧化镍、氧化铼，氧化钌中的任意两种自由组合，又或者二维原子晶体材料中的任意一种和二维氧化物纳米片的任意一种的自由组合。

[0054] 实施例5

[0055] 实验方法同实施例1，唯一不同的是二维原子晶体选自石墨烯、二硫化钼、二硒化钼、二碲化钼、二硫化钨、二硒化钨、二碲化钨、氮化硼、黑磷中任意一种或者二维氧化物纳

米片中三氧化钼、五氧化二钒、二氧化钨、氧化铜、氧化镍、氧化铼，氧化钌中任意一种定位转移至悬空衬底上，或者特定图案，又或者电极上。

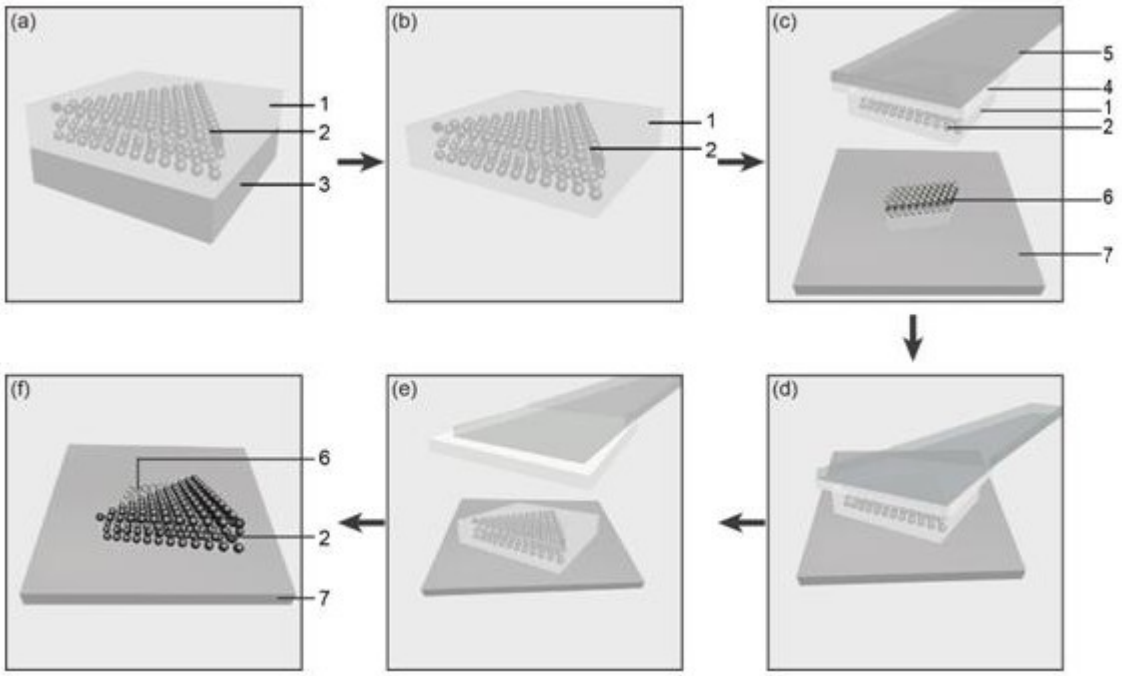

(a)
1
2
3
(b)
1
2
(c)
5
4
1
2
6
7
(d)
(e)
(f)
6
2
7

图 1

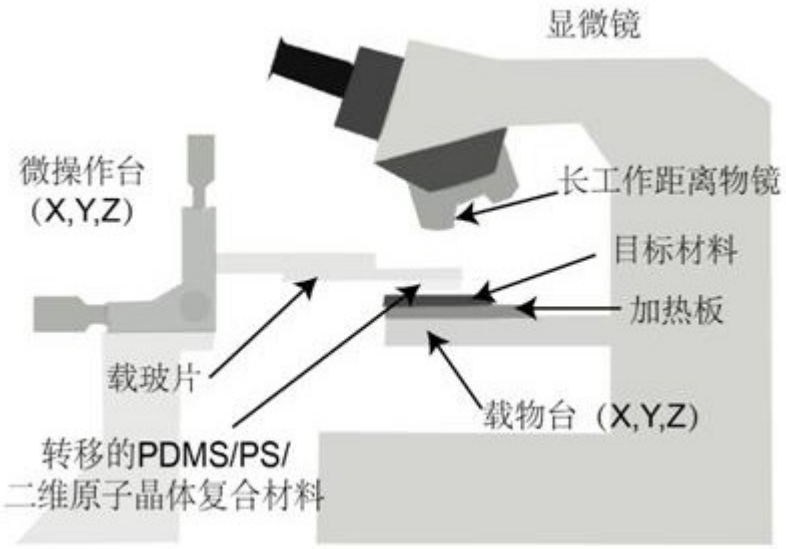

显微镜
微操作台
(X,Y,Z)
长工作距离物镜
目标材料
加热板
载玻片
载物台（X,Y,Z)
转移的PDMS/PS/
二维原子晶体复合材料

图 2

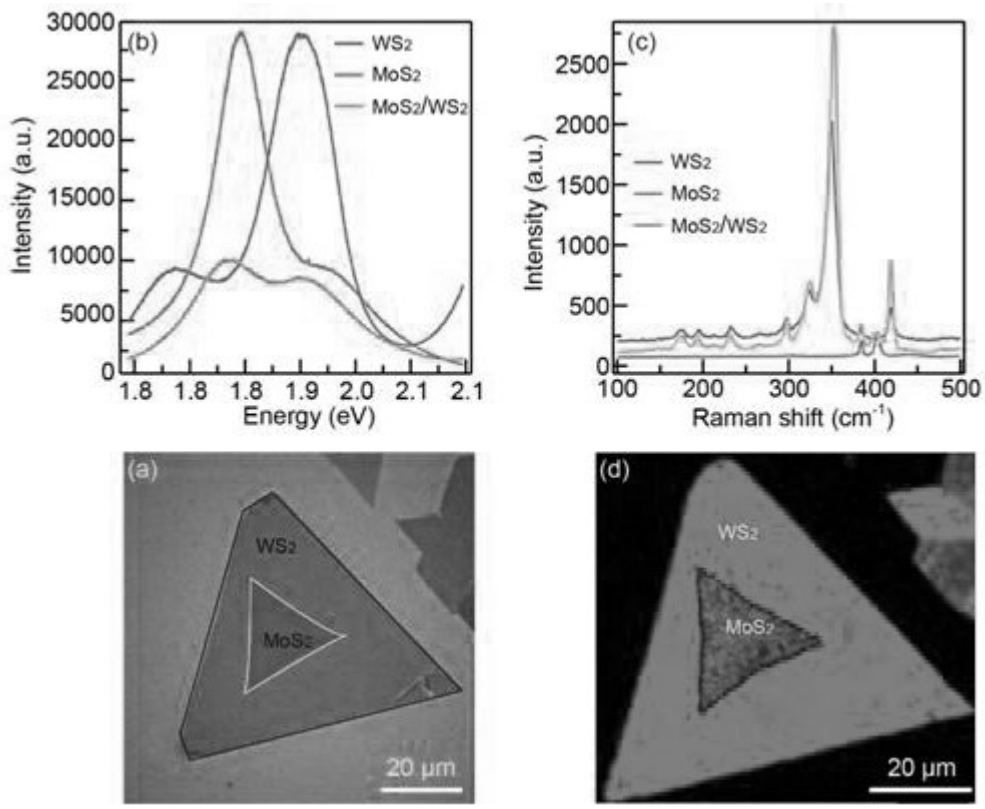

(b)
WS2
MoS2
MoS2/WS2
Intensity (a.u.)
Energy (eV)
(c)
Raman shift (cm-1)
(a)
(d)
20 μm
20 μm

图 3

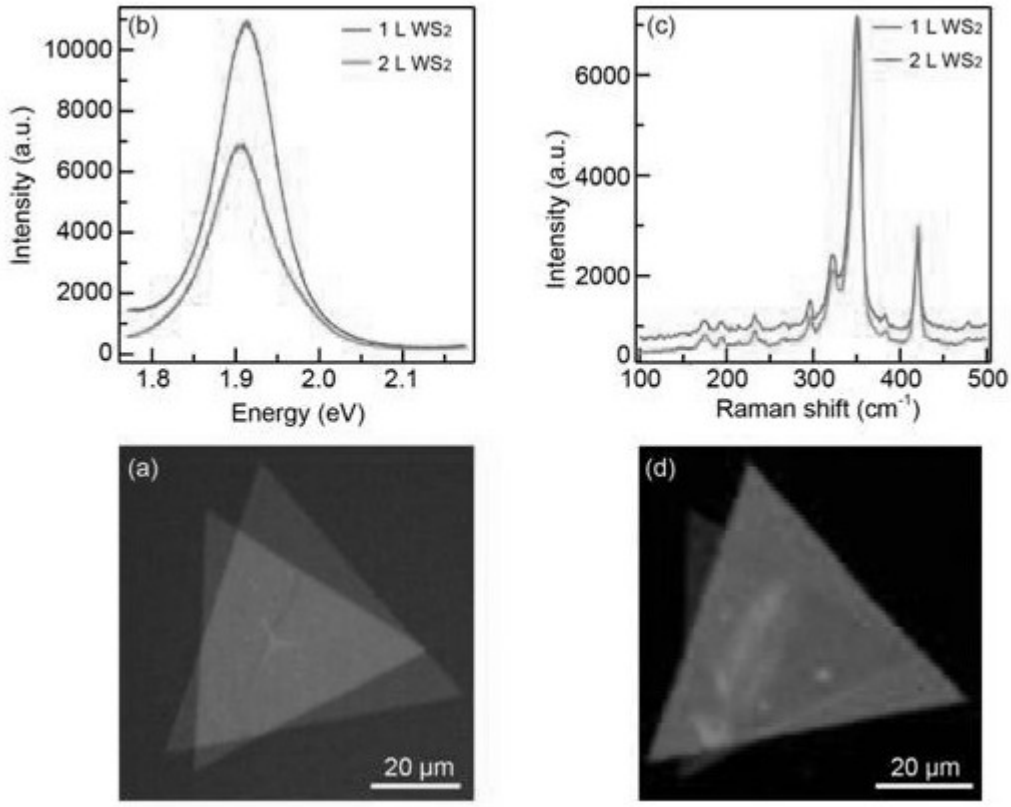

(b)
1 L WS2
2 L WS2
Intensity (a.u.)
Energy (eV)
(c)
Raman shift (cm-1)
(a)
20 μm
(d)
20 μm

图 4

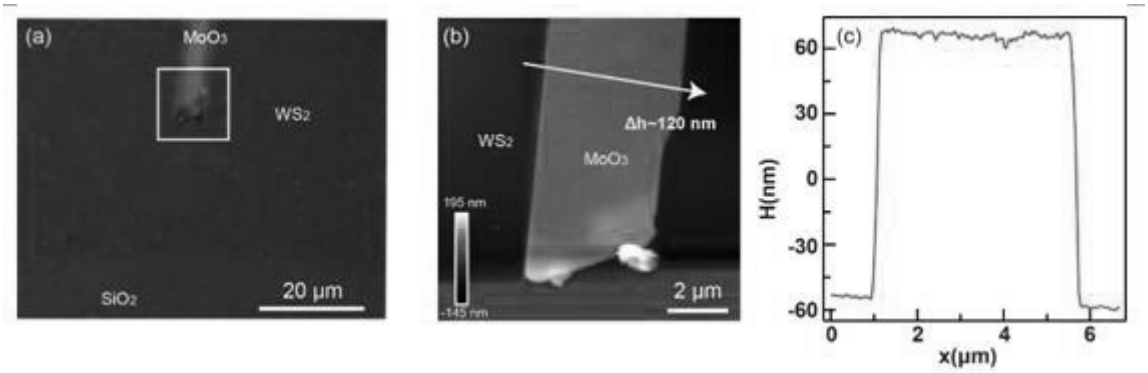

(a)
MoO3
WS2
SiO2
20 μm
(b)
WS2
MoO3
Δh~120 nm
195 nm
-145 nm
2 μm
(c)
H(nm)
x(μm)

图 5