



(45)授权公告日 2017.02.22

The diagram illustrates a plasma processing apparatus. It features a main chamber 110 containing a substrate 120. The chamber is supported by a base 122. A gas inlet system is connected to the chamber, consisting of a gas source 130 (providing H₂, Ar, and CH₄), a mass flow controller (MFC) 131, a valve 132, and a pressure gauge 133. A vacuum pump 140 is connected to the chamber via a valve 142 and a gauge 144. A power supply 146 is connected to the chamber via a cable 152 and a matching network 160. A control unit 170 is connected to the chamber and the gas inlet system.

1. 一种形成石墨烯的薄膜的方法,所述方法包括:
在减压下把基底放置于处理室中;
在所述基底的至少一部分上进行室温等离子体清洗;
在所述处理室中提供含碳材料;
使所述基底暴露于所述含碳材料;以及
使所述含碳材料的一部分在室温下转变成在所述基底上的石墨烯的薄膜。
2. 如权利要求1所述的方法,还包括在进行所述室温等离子体清洗之前提供气体并且使所述基底暴露于所述气体。
3. 如权利要求2所述的方法,其中所述气体是氢气。
4. 如权利要求3所述的方法,其中所述室温等离子体清洗包括RF氢等离子体清洗。
5. 如权利要求1所述的方法,其中所述室温等离子体清洗包括RF等离子体清洗工艺。
6. 如权利要求1所述的方法,其中所述基底包括铜箔。
7. 如权利要求1所述的方法,其中所述减压少于500毫托。
8. 如权利要求1所述的方法,其中所述含碳材料包括甲烷、乙烷、丙烷或丁烷中的至少一种。
9. 一种用于形成石墨烯的方法,所述方法包括:
提供基底;
使所述基底经受减压环境;
提供载气;
提供碳源;
使所述基底的至少一部分暴露于所述载气和所述碳源;
在所述基底的所述至少一部分上进行室温等离子体清洗;以及
使所述碳源的一部分在室温下转变成布置在所述基底的所述至少一部分上的石墨烯。
10. 如权利要求9所述的方法,其中所述基底包括铜箔。
11. 如权利要求9所述的方法,其中所述室温等离子体清洗包括RF等离子体清洗工艺。
12. 如权利要求9所述的方法,其中所述载气包括氢气并且所述室温等离子体清洗包括RF氢等离子体工艺。
13. 如权利要求9所述的方法,其中所述碳源包括甲烷。
14. 如权利要求9所述的方法,其中提供所述载气和提供所述碳源被同时进行。
15. 如权利要求14所述的方法,其中所述碳源流占载气流和碳源流的组合物的比率少于0.6%。
16. 如权利要求9所述的方法,其中所述室温等离子体清洗在少于或等于500毫托的压力下被进行。
17. 一种用于石墨烯产生的系统,所述系统包括:
多个气体源;
多个质量流量控制器,每个所述多个质量流量控制器与所述多个气体源中的一个耦合;
与所述多个质量流量控制器流体连通的处理室;
可操作以在所述处理室中形成等离子体的等离子体源;

与所述处理室流体连通的真空泵；

处理器；以及

非暂时性计算机可读存储介质，所述非暂时性计算机可读存储介质包含有形地体现在所述非暂时性计算机可读存储介质上的多个计算机可读指令，当通过数据处理器被执行时，所述多个计算机可读指令提供石墨烯产生，所述多个计算机可读指令包括：

引起所述数据处理器使基底经受减压环境的指令；

引起所述数据处理器提供载气和碳源的指令；

引起所述数据处理器使所述基底的至少一部分暴露于所述载气和所述碳源的指令；

引起所述数据处理器在所述基底的所述至少一部分上进行室温等离子体清洗的指令；

以及

引起所述数据处理器使所述碳源的一部分在室温下转变成布置在所述基底的所述至少一部分上的石墨烯的指令。

18. 如权利要求17所述的系统，其中所述基底包括铜箔。

19. 如权利要求17所述的系统，其中所述载气包括氢气并且所述室温等离子体清洗包括RF氢等离子体清洗工艺。

20. 如权利要求17所述的系统，其中所述碳源包括甲烷。

21. 如权利要求17所述的系统，其中提供所述载气和提供所述碳源被同时进行。

用于石墨烯形成的方法和系统

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2012年2月24日提交的题为“Method for Forming Graphene at Reduced Processing Temperatures”的美国临时专利申请号61/603,104、2012年3月6日提交的题为“Method for Forming Graphene at Reduced Processing Temperatures”的美国临时专利申请号61/607,337以及2012年7月30日提交的题为“Single-Step Method for Forming High Quality, Large Area Graphene at Reduced Temperatures”的美国临时专利申请号61/677,323的优先权,其公开内容特此通过引用以其整体并入以用于所有目的。

技术领域

[0003] 本发明大体涉及用于材料合成的方法和系统。更特别地,本发明涉及用于生长高质量、大面积的石墨烯的方法和系统。

背景技术

[0004] 石墨烯是碳的同素异形体,其中原子以规则的六角形图样排列成单原子片材。石墨烯的电子特性与常规的三维材料不同,并且石墨烯可以看作是零带隙半导体。石墨烯在室温下可以具有高载流子迁移率,这使得石墨烯成为用于电子电路应用的候选材料。

[0005] 形成石墨烯薄膜的当前方法包括在高温例如 $\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ 下的化学气相沉积(CVD)。CVD生长技术还可包括在高温(例如 $\sim 1,000^{\circ}\text{C}$)下暴露于氢气的预生长。

[0006] 尽管涉及石墨烯薄膜形成所取得的进展,在本领域中还有对涉及石墨烯产生的改良的方法和系统的需求。

发明内容

[0007] 仅举例来说,本发明已经被应用于在减压氛围中在室温下生长石墨烯的方法。方法和技术可以被应用于包括CMOS兼容的半导体生长工艺的多种石墨烯生长系统。

[0008] 根据本发明的实施方案,提供形成石墨烯的薄膜的方法。方法包括在减压下把基底放置在处理室中并且在所述基底的至少一部分上进行表面处理工艺。方法还包括在处理室中提供含碳材料并且使基底暴露于含碳材料。方法还包括使含碳材料的一部分转变成在基底上的石墨烯的薄膜。

[0009] 所述方法还可以包括在进行所述表面处理工艺之前提供气体并且使所述基底暴露于所述气体。

[0010] 其中,所述气体可以是氢气。

[0011] 其中,所述表面处理工艺可以包括RF氢等离子体。

[0012] 其中,所述表面处理工艺可以包括RF等离子体清洗工艺。

[0013] 其中,所述基底可以包括铜箔。

[0014] 其中,所述减压可少于500毫托。

[0015] 其中,所述含碳材料可包括甲烷、乙烷、丙烷或丁烷中的至少一种。

[0016] 根据本发明的另一实施方案,提供用于形成石墨烯的方法。方法包括提供基底并且使基底经受减压环境。方法还包括提供载气和碳源并且使基底的至少一部分暴露于载气和碳源。方法还包括在基底的至少一部分上进行表面处理工艺并且使部分的碳源转变成布置在基底的所述至少一部分上的石墨烯。

[0017] 其中,所述基底可包括铜箔。

[0018] 其中,所述表面处理工艺可包括RF等离子体清洗工艺。

[0019] 其中,所述载气包括氢气并且所述表面处理工艺可包括RF氢等离子体工艺。

[0020] 其中,所述碳源可包括甲烷。

[0021] 其中,提供所述载气和提供所述碳源可被同时进行。

[0022] 其中,所述碳源可以构成少于0.1%的组的载气流和碳源流。

[0023] 其中,所述表面处理工艺可以在少于或等于500毫托的压力下被进行。

[0024] 根据本发明特定的实施方案,提供用于石墨烯产生的系统。系统包括:多个气体源;多个质量流量控制器,每个所述多个质量流量控制器与所述多个气体源中的一个耦合;以及与所述多个质量流量控制器流体连通的处理室。系统还包括可操作以在处理室中形成等离子体的等离子体源和与处理室流体连通的真空泵。系统还包括处理器和包含多个计算机可读指令的非暂时性计算机可读存储介质,所述多个计算机可读指令有形地体现在所述计算机可读存储介质上,当通过数据处理器被执行时,所述多个计算机可读指令提供石墨烯产生。所述多个指令包括引起数据处理器使基底经受减压环境的指令和引起数据处理器提供载气和碳源的指令。所述多个指令还包括引起数据处理器使基底的至少一部分暴露于载气和碳源的指令和引起数据处理器在基底的所述至少一部分上进行表面处理工艺的指令。所述多个指令还包括引起数据处理器使所述碳源的一部分转变成布置在基底的所述至少一部分上的石墨烯的指令。

[0025] 其中,所述基底可包括铜箔。

[0026] 其中,所述载气包括氢气并且所述表面处理工艺可包括RF氢等离子体清洗工艺。

[0027] 其中,所述碳源可包括甲烷。

[0028] 其中,提供所述载气和提供所述碳源可被同时进行。

[0029] 超过常规技术的多种益处通过本发明被获得。例如,本发明的实施方案提供用于在不需要炉的情况下产生石墨烯的技术。此外,如本文所描述,石墨烯生长可以比通过常规技术所提供的更快地被实现。此外,本文描述的低热预算工艺能够实现以比利用常规方法的石墨烯生长中观察到的应力更低的应力为特征的石墨烯的生长。本发明的某些实施方案提供用于在没有使用炉的情况下产生石墨烯的方法和系统,所述方法和系统使得生长能够以比利用传统方法更快的速度被实现,显著地减少生长时间(例如从5小时减少到15分钟),同时产生低应力的石墨烯薄膜。本发明的这些和另外的实施方案连同其多种优点以及特点结合以下的文本以及附图被更详细地描述。

附图说明

[0030] 图1是示出用于根据本发明的实施方案的石墨烯产生的系统的简化示意图;

[0031] 图2是示出根据本发明的实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图;

[0032] 图3显示对于利用常规技术生长的石墨烯薄膜和对于利用本发明的实施方案生长

的石墨烯薄膜的数据；

[0033] 图4是示出根据本发明的另一实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图；

[0034] 图5显示对于利用常规技术生长的石墨烯薄膜和对于利用本发明的另一实施方案生长的石墨烯薄膜的数据；

[0035] 图6是示出根据本发明的又一实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图；

[0036] 图7显示对于利用常规技术生长的石墨烯薄膜和对于利用本发明的实施方案生长的石墨烯薄膜的数据；并且

[0037] 图8是用于根据本发明的实施方案的石墨烯产生的连续的卷到卷系统的简化示意图。

具体实施方式

[0038] 本发明大体涉及用于材料合成的方法和系统。更特别地，本发明涉及用于生长高质量、大面积的石墨烯的方法和系统。仅举例来说，本发明已经被应用于在减压氛围中在室温下生长石墨烯的方法。方法和技术可以被应用于包括CMOS兼容的半导体生长工艺的多种石墨烯生长系统。

[0039] 根据本发明的实施方案，提供用于石墨烯产生的方法和系统。在实施方案中，工艺包括在引入碳前驱体之前使基底（例如铜箔）经受氢等离子体。此工艺在减压氛围中进行。此工艺避免常规石墨烯生长中利用的高温氢气退火(hydrogen anneal)。因此，本发明使高质量石墨烯能够在低温下（例如室温）生长，以便能够低温处理而没有在氢气中的预生长高温退火或在生长期间的高温。

[0040] 关于用于通过CVD形成石墨烯的常规方法所利用的高处理温度（例如 $\sim 1,000^{\circ}\text{C}$ ）最终对设备性能产生不利后果。较低的热预算是合意的，这减少用于生产的能源成本并且潜在地产生具有减少的应力的石墨烯薄膜。此外，较低的热预算可以为设备集成(device integration)开辟途径。高处理温度通常在生长之前进行的氢气退火期间或在CVD生长期间被使用。对于在铜薄膜上的CVD生长，氢气中的退火被认为通过移除天然的铜氧化物层并且提供通向石墨烯层在其上生长的元素铜的通路来清洗铜表面。在处理管内部上铜的积聚证明在高温氢气退火期间产生的基底清洗。

[0041] 用于清洗表面的可选择的方法是通过使用等离子体（例如微波等离子体），其使基底清洗能够在没有应用高温到处理环境的情况下被进行。在不限制本发明的实施方案的情况下，本发明人相信等离子体中的高能物质起移除存在于铜基底上的天然氧化物层的作用。

[0042] 根据本发明的实施方案，提供用于利用与常规方法相比更低的热预算工艺生长高质量石墨烯的方法。在此实施方案中，常规的高温氢气退火被在CVD生长开始之前的室温等离子体清洗替换。因此，与常规技术相比，工艺的总热预算被减少。

[0043] 图1是示出用于根据本发明的实施方案的石墨烯产生的系统的简化示意图。系统包括处理室110。处理室也可以被称为处理管。处理室由提供维持等离子体生成的非反应性环境的材料例如石英来制造。除了石英之外，包括矾土、玻璃等的另外的材料也可以被用于制造处理室。为了在处理室的部分中生成RF等离子体（例如在RF频谱的超高频(UHF)部分中的微波等离子体），RF等离子体发生器120（例如适用于生成微波等离子体的Evenson腔）和

相关的电源122被提供。所述处理室的部分可以包括全部或部分的处理室,这取决于特定的实施方式。

[0044] 气体源130、132以及134在图1中被示出并且可以包括更少或更大数目的源。在示出的实施方案中,气体源是H₂、Ar以及CH₄,然而本发明不限于这些特定的气体。质量流量控制器(MFC)131、133以及135或另外的适当的流量控制器被利用以控制从气体源到处理室的气体流速。

[0045] 泄漏阀139在图1中被示出并且可以被使用以把碳源的流量控制在低于由MFC提供的流量的水平。在某些实施方案中,MFC 135在开放条件下运行并且碳源的流量可以利用包含来自于光学分光计160的反馈信号的反馈环路来控制。可选择地,可以利用H₂和CH₄(或另外的适当的碳源)的预混合物。因此,某些实施方案利用光学发射光谱以调节流中的碳源(例如甲烷)的量,因为光学发射光谱可以对泄漏阀位置中非常小的变化敏感。

[0046] 为了监测处理室110中的压力,在通往前级管道阱(foreline trap)144和真空泵146的真空管路中可以利用一个或更多个压力表140和142。另外的真空元件可以视情况被利用到特定的应用。此外,可以利用一个或更多个真空控制阀148来控制处理室中的压力。

[0047] 为了提供处理环境和石墨烯形成过程的表征,提供光学分光计160,所述光学分光计160被示出为利用光纤光缆162光学地耦合到处理室。除了可以被利用来控制并且调节流动流中碳源的量的光学发射光谱仪(OES)之外,OES还可以被用来测量发射峰。在某些实施方案中,一套发射峰的比例可以被用来监测生长过程并且产生一致的结果。在另外的实施方式中,可以利用光学高温计测量样品温度。在某些实施方案中,在生长期间利用光学检测系统(例如提供通向基底的一个或更多个表面的光学通路的反射镜)以表征铜移除的状态。因此,除光学分光计之外,另外的光学监测技术也被包含在本发明的范围内。

[0048] 为了提供对多种系统组件的控制,包含处理器172和计算机可读介质174的计算机170被提供并且被耦合到MFC、真空控制阀148、RF等离子体发生器120以及电源122、光学发射光谱仪(OES)160以及其他适当的系统组件。在某些实施方式中,更少或更多的组件可以被耦合到计算机。处理器172被用来进行涉及控制真空压力、气体流速、等离子体生成以及其他系统参数中的至少某些的计算。为了存储被处理器和其他系统元件使用的数据,计算机可读介质174(也被称为数据库或存储器)被耦合到处理器172。在某些实施方案中,处理器172与光学分光计160相互作用,这提供关于基底清洗过程、石墨烯沉积过程等的状态的数据。利用处理器172、存储器174以及I/O界面176,使用者能够操作系统来形成如本文描述的石墨烯。

[0049] 处理器172可以是配置为执行指令和数据的通用的微处理器,例如由Intel Corporation of Santa Clara, California制造的奔腾处理器。其也可以是使用于以软件、固件和/或硬件进行根据本发明的方法的至少部分指令具体化的专用集成电路(ASIC)。例如,这样的处理器包括专用电路、ASIC、组合逻辑、其他可编程处理器、其组合等。

[0050] 存储器174可以是本地的或分布式的,视特定的应用而定。存储器174可能包括多个存储器,所述多个存储器包括用于在程序执行期间存储指令和数据的主要的随机存取存储器(RAM)和其中固定指令被存储的只读存储器(ROM)。因此,存储器174对程序和数据文件提供永久(非易失性)存储,并且可包括硬盘驱动器、闪速存储器、伴随有相关的可移动介质的软盘驱动器、光盘只读存储器(CD-ROM)驱动器、光驱、可移动介质盒以及其他类似的存储

介质。

[0051] 图2是示出根据本发明的实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图。方法包括把基底放置在减压环境中(210)。在一个实施方案中,基底是铜箔(例如0.025mm的厚度)并且减压环境是真空环境(例如压力在25毫托到0.5托的范围中)。在某些实施方案中,总系统压力在25毫托和40毫托之间,但可以更低,这取决于所使用的特定的真空系统。在处理期间,在如本文更充分描述的某些实施方式中压力被保持在500毫托。

[0052] 方法还包括使基底经受清洗气体流(例如氢气)(212)并且在基底附近形成RF等离子体持续预定时段(214)。在某些实施方案中,在RF等离子体清洗期间基底的温度是与常规的1,000℃氢气退火相比降低的温度,例如室温或室温附近。因此,本发明的实施方案能够实现利用常规技术不可用的低温处理。

[0053] 在RF等离子体被熄灭(extinguish)以后,样品被加热到生长温度(例如800℃)(216)。在某些实施方案中,在加热过程期间基底被保持在具有氢气流动的真空条件下以把基底保护在惰性环境中。不限制本发明的实施方案,本发明人相信,RF等离子体增加基底的反应性,从而使基底准备好用于当暴露于含碳材料时的随后生长。应注意的是,在某些实施方式中,真空环境(例如从25毫托到0.5托)使得来自于环境大气(包括空气、氮气等)的气体可以存在,因为某些实施方案不需要超高真空环境。如对熟悉CVD系统的人将是明显的是,为了对真空环境增加控制,可以提供对存在于处理室中气体的另外控制。

[0054] 方法还包括使基底经受碳前驱体流持续预定时段(218)。例如,碳前驱体可以是若干气体物质之一,所述若干气体物质包括甲烷、乙炔、环己烷、甲苯、PMMA、聚苯乙烯、苯、其组合等。生长之后,基底被冷却并且从生长室中被移除。

[0055] 应理解的是,图2中示出的具体步骤提供根据本发明的实施方案生长石墨烯的特定的方法。根据可选择的实施方案,其他顺序的步骤也可以进行。例如,本发明的可选择的实施方案可以以不同的次序进行以上概述的步骤。此外,图2中示出的单个步骤可能包括多个子步骤,所述多个子步骤可以视单个步骤而定地以多种顺序进行。此外,另外的步骤可以被添加或移除,这取决于特定的应用。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0056] 利用如在有关图2中讨论的本发明的实施方案,铜箔上的石墨烯生长已经在从约800℃到约1,000℃的范围的生长温度下进行。因此,在低于常规石墨烯生长温度的温度下的生长由本发明的某些实施方案提供。图3显示对于利用常规技术(图A)生长的石墨烯薄膜和对于利用在有关图2中讨论的方法(图B)生长的石墨烯薄膜的数据(即利用拉曼光谱仪采集的光谱数据)。如图3中所示出,在1,000℃下在单晶铜上生长的石墨烯(图A)和利用低温等离子体清洗工艺然后是800℃生长在铜箔上生长的石墨烯(图B)以拉曼光谱在 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 和 2700cm^{-1} 处的两个尖锐特征峰和在 $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 处没有明显的缺陷峰为特征,这表明利用本文描述的等离子体辅助条件,本发明的实施方案产生高质量的石墨烯薄膜。

[0057] 在利用两步的清洗/生长工艺的某些实施方案中,在被用于清洗表面的等离子体处理和生长期间暴露于碳源之间的时间期间,基底被维持在惰性环境中。使基底保持在惰性环境中(例如使工艺维持在真空下)的能力使处理过的表面能够保持在处理过的状态,因为当暴露于氧气时,铜很快形成氧化物。

[0058] 利用图1中示出的系统,石墨烯按如下形成。在2sccm的氢气流速下利用具有40W输

入功率的Evenson腔持续15分钟的时期,使RF等离子体在基底(铜箔)附近在处理室中被形成。在RF等离子体的应用期间,在微波腔附近观察到大量的铜,这表明RF等离子体在蚀刻铜或以其他方式从基底移除铜。RF等离子体被熄灭并且基底在2sccm的氢气流下在42毫托被加热到800℃。

[0059] 随后,以35sccm的流速添加CH₄流并且处理室中的总压力增加到500毫托。在这些条件的15分钟之后,基底在相同的流和压力下被冷却。在冷却后,移除基底并进行拉曼光谱法(图5中的图A),这表明石墨烯已经在邻近承受器的基底的背侧形成,所述承受器也可以被称为样品支持器。此程序在700℃和600℃的生长温度下被重复,具有类似的结果。除石墨烯的单层之外,本发明的实施方案可用于形成碳的其他同形体,包括多层石墨烯、碳纳米管(例如利用VLS工艺)、类金刚石、石墨、无定形碳、Bucky Balls(巴克球)等。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0060] 图4是示出根据本发明的另一实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图。方法与图5的图A中的拉曼光谱有关的石墨烯生长工艺共享某些类似的过程,并且涉及此高温(例如800℃)生长工艺的描述视情况适用于图4中示出的生长工艺。

[0061] 方法包括在处理室中在减压环境下提供基底(410)。在一个实施方案中,基底可以是铜箔或其他适当的基底,并且减压环境可以是图1中示出的处理室110中的真空环境,例如,从约1毫托到约500毫托的范围的压力。在某些实施方式中,压力可以少于500毫托。在某些实施方案中,方法还包括例如以2sccm的流速把氢气流引入到处理室中(412)。还可以利用其他气体,包括氮气、氩气、其他稀有气体、氯气、其他卤素、这些气体的混合物(例如氯气和氩气)等。虽然气体流动经过处理室,尽管有气流,但对室应用的真空足以维持减压环境。在某些实施方案中,处理室中的压力被维持在预定压力值例如500毫托持续预定的时间。为了有效地移除天然的氧化物,减压环境中氧气的分压可以少于30毫托,减压环境中氢气的分压可以少于500毫托,并且减压环境中惰性气体和/或包含水蒸气的大气气体的分压可以少于500毫托。在其他实施方案中,减压环境中空气的分压可以少于30毫托,减压环境中水的分压可以少于30毫托,或减压环境中载气和碳源的分压可以少于500毫托。在特定的实施方案中,减压环境中载气和碳源的总压力少于500毫托。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0062] 此外,方法包括在处理室中引发RF等离子体(414)并且使基底经受RF等离子体持续预定的时段(416)。在暴露于RF等离子体期间,基底表面被清洗和/或被处理以移除天然的氧化物并且使表面准备好用于石墨烯的沉积。在RF等离子体处理期间,基底被维持在减压环境中,例如通过维持真空条件。例如,利用具有40W输入功率的Evenson腔持续15分钟(例如在2sccm的氢气流速下),可以在处理室中在基底(铜箔)附近形成RF等离子体(例如在处理室中与氢气流共同形成的RF氢等离子体)。在应用RF等离子体期间,在微波腔附近观察到大量的铜,这表明RF等离子体在蚀刻铜或以其他方式从基底移除铜。

[0063] 在RF等离子体处理之后,等离子体被熄灭并且基底被维持在减压环境中,例如在具有导致42毫托压力的2sccm的H₂流速的低压氢气环境中。方法还包括使碳前驱体(例如甲烷)例如以CH₄的35sccm的流速流入处理室中(418),这在处理室中产生500毫托的压力。因此,在某些实施方案中当基底被暴露于含碳材料时,例如少于500毫托的压力的减压氛围可以被维持。在碳前驱体流动期间温度可以是室温、低于室温的温度或高于室温的温度。在特

定的实施方案中,在碳前驱体流动期间温度在20℃到30℃之间,例如室温。

[0064] 在碳前驱体流动期间,室中的压力可以被保持在规定值(例如,42毫托)或作为时间的函数而变化,这取决于特定的应用。在某些实施方案中,在碳前驱体流动期间维持减压环境。根据本发明的实施方案,例如在室温下,碳前驱体的流动导致石墨烯在基底上沉积。石墨烯可以在基底的一侧或两侧形成,这取决于沉积条件。在某些实施方式中,在紧密靠近基底处利用罩或盖来增强石墨烯生长。不限制本发明的实施方案,本发明人相信,罩或盖的使用可以增加邻近基底表面的物质和/或前驱体的停留时间,这影响反应动力学并且从而增加沉积速率。在某些实施方案中,观察到邻近承受器或样品支持器的基底的背侧的石墨烯生长。石墨烯生长中的此类增强可以归因于与未被罩住或加盖的其他表面相比基底和承受器或样品支持器之间的低速甲烷流和相应的长停留时间。可选择地,气流中碳源的浓度可以被减少以限制在生长表面可利用的碳的量,从而增强石墨烯生长。

[0065] 在预定时段之后,氢气和碳前驱体的流速减小,例如到零。因为处理室与真空泵相通,处理室被排空且可以被氩气或其他适当的惰性气体回填。随后,基底可以从处理室中被移除以表征沉积的石墨烯。在某些实施方案中,在所有的或部分的甲烷流期间,总压力被增加到500毫托,这可以维持一段时间例如15分钟。在石墨烯形成之后,处理室可以在移除基底用于表征之前被氩气或其他适当的惰性气体填充。

[0066] 如图4中所示出,在基底被放置在减压环境中之后,任选的氢气流(412)可以被用来在处理室中生成RF氢等离子体(414)。

[0067] 应理解的是,图4中示出的具体步骤提供根据本发明的实施方案生长石墨烯的特定的方法。根据可选择的实施方案,也可以进行其他顺序的步骤。例如,本发明的可选择的实施方案可以以不同的次序进行以上概述的步骤。此外,图4中示出的单个步骤可能包括多个子步骤,所述多个子步骤可以视单个步骤而定地以多种顺序进行。此外,可以添加或移除另外的步骤,这取决于特定的应用。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改和备选方案。

[0068] 图5显示对于利用常规技术生长的石墨烯薄膜和对于利用本发明的另一实施方案生长的石墨烯薄膜的数据。如图5中所示出,对于利用常规技术生长的石墨烯(即在1,000℃下进行生长的单晶铜基底)的拉曼光谱被标绘为图A。图B示出对于在等离子体清洗然后在800℃下生长之后在铜箔上形成的石墨烯的拉曼光谱。图C示出对于利用图4中示出的方法,即RF等离子体清洗工艺然后是石墨烯的室温沉积,在铜箔上形成的石墨烯的拉曼光谱。用于图5中数据采集的石墨烯薄膜全部利用35sccm的CH₄和2sccm的H₂在500毫托的总压力下用15分钟的生长时间来生长。如图5中所示出,在室温(即24℃)和800℃下生长的石墨烯具有与在1,000℃下通过热CVD生长的石墨烯类似的拉曼光谱。拉曼光谱在~1580cm⁻¹和2700cm⁻¹处的两个尖锐特征峰和在~1350cm⁻¹处没有明显的缺陷峰表明两种薄膜都具有良好的质量。

[0069] 本发明的某些实施方案在生长之前利用若干方法之一处理基底表面。例如,可以利用低温工艺来清洗铜箔基底,这在石英处理管内部产生铜的积聚,所述铜的积聚是在清洗过程和用于石墨烯产生的生长表面的准备期间铜从箔移除的证据。在某些实施方案中,可以使用度量衡学来测量在处理室内部例如在基底附近铜沉积的水平,并且从而确定基底的状态和/或作为Evenson腔等离子体处理的结果。一种基底清洗工艺利用邻近铜表面产生

的RF氢等离子体。如对本领域技术人员将是明显的是,RF等离子体是用高频电压电离气体分子的真空工艺。等离子体中的高能和反应性物质可以然后通过移除天然表面层或表面污染物起清洗或者蚀刻表面的作用。本发明的某些实施方案利用低温RF等离子体工艺,所述低温RF等离子体工艺不需要通常与氢气退火有关的高温。

[0070] 在一个实施方式中,Evenson腔被用作等离子体源,其具有2450MHz的激发频率。Evenson腔可以在从几毫托到数百托范围的压力下在静止的气体 and 流动的气体中激发放电。此特定的RF微波腔的益处是其可以被直接放置在石英真空管上以原位生成等离子体。

[0071] 除了铜基底之外,其他基底也适合用于本发明的实施方案,所述其他基底包括镍、铂、铁、铝、钴、钨、氧化镁、这些材料的合金、硅、碳化硅、其组合等。

[0072] 除了使用RF等离子体用于预生长或一步生长表面处理之外,也可以利用其他表面准备方法,包括化学方法比如酸蚀刻;机械方法比如物理机械加工、离子束轰击、超声波清洗、抛光、激光烧蚀、磨蚀、物理蚀刻;化学-机械方法比如反应离子蚀刻、电抛光、氩等离子体蚀刻;电子学方法比如电子束曝光、电子束加热、感应加热,焦耳加热;以及电化学方法。

[0073] 图6是示出根据本发明的又一实施方案生长石墨烯的方法的简化流程图。图6中示出的石墨烯形成方法与图4中示出的石墨烯形成方法共享某些相似点。因此,涉及图4中示出的方法的描述视情况而定适用于在有关图6中描述的工艺和材料。本领域普通技术人员将会认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0074] 如图6中所示出,本发明的实施方案提供用于在降低的温度下在单步中生长高质量、大面积的石墨烯(例如石墨烯薄膜)的方法。概括地说,方法包括使基底(例如铜箔)经受含痕量甲烷的氢等离子体。工艺在减压环境中被进行。有利地,工艺避免在常规石墨烯生长中使用的高温氢气退火和相关的多个处理步骤。以这种方式,高质量石墨烯的生长可以在降低的温度下在一个步骤中发生,并且没有对高温氢气退火的需要。

[0075] 参考图6,方法包括把基底(例如铜箔)放置在处理室中(610)。在一个实施方案中,处理室是具有10mm内径和12.5mm外径的石英管。方法还包括把处理室设置在真空下,例如在少于或等于500毫托的压力下(612)。载气流(例如氢气),例如在2sccm和5sccm之间例如2sccm的流速的 H_2 ,被引入到处理室中,并且痕量的碳源流(例如甲烷)例如0.0008sccm的流速的 CH_4 (即氢气流速的0.04%)被添加到载气流(614)。处理室中的压力被稳定在预定值,例如少于或等于500毫托,并且方法包括在处理室中利用例如利用Evenson腔的40W的输入功率引发RF等离子体(616),所述Evenson腔在基底附近可以产生RF等离子体。在某些实施方案中,碳源的量是气体流中的小部分,例如少于0.6%,例如在0.01%和0.6%之间。在某些实施方式中,碳源的量大于100ppm。因此,本发明的实施方案提供含痕量甲烷作为碳源的氢的RF等离子体。除Evenson腔之外,根据本发明的实施方案可以利用其他等离子体源,例如电感耦合等离子体源等等。在等离子体例如包含氩离子的等离子体、包含氯离子和基于甲烷的自由基的等离子体、其组合中的气体也可以是不同的,比如氯气、氩气以及甲烷等。此外,加热电线(例如带电电线)丝技术可以被使用以产生反应性物质,所述反应性物质适合用于在类似于本文讨论的基于等离子体的石墨烯生长技术的工艺中的石墨烯生长。等离子体技术和加热电线丝技术的结合也被包括在本发明的范围内。

[0076] 除了使用氢气作为载气之外,也可以利用其他载气,包括氮气、氩气、其他稀有气体、氯气、其他卤素、这些气体的混合物(例如氯气和氩气)等。除了使用甲烷作为碳源之外,

可以利用其他气体,包括乙炔(acetylene)(乙炔(ethyne), C_2H_2)、2,2-二甲基丙烷(新戊烷, C_5H_{12})、丙二烯(allene)(丙二烯(propadiene), C_3H_4)、乙烷(C_2H_6)、1,2-丁二烯(C_4H_6)、乙基乙炔(1-丁炔, C_4H_6)、1,3-丁二烯(C_4H_6)、乙烯(ethylene)(乙烯(ethene), C_2H_4)、异丁烷(2-甲基丙烷, C_4H_{10})、正己烷(C_6H_{14})、正丁烷(C_4H_{10})、1-丁烯(C_4H_8)、甲基乙炔(丙炔, C_3H_4)、顺式-2-丁烯(C_4H_8)、异戊烷(2-甲基丁烷或3-甲基丁烷, C_5H_{12})、反式-2-丁烯(C_4H_8)、正戊烷(C_5H_{12})、异丁烯(2-甲基丙烷, C_4H_8)、丙烷(C_3H_8)、环丙烷(C_3H_6)、丙烯(propylene)(丙烯(propene), C_3H_6)、二甲基乙炔(2-丁炔, C_4H_6)、甲苯(C_7H_8)、二甲醚(C_2H_6O)、乙烯基乙炔等。

[0077] 方法还包括使基底经受RF等离子体持续预定时段,例如15分钟(618),在所述预定时段期间,载气流和碳源流被继续,然而仍然在减压下进行。在某些实施方案中,在其中形成RF等离子体的处理管的区域应用风扇或另外的冷却设备(例如通过流经含有液氮的管被冷却的流动空气),使处理环境的温度降低到例如少于室温的温度。例如这种冷却可以使处理室(即石英管)外部的温度降低到90℃或其他类似的温度。因此,本发明的实施方案可涉及石墨烯薄膜的室温生长,但本发明不特别地限定在24℃生长,而是可以包括其他类似的温度。因此,用于本公开内容的目的的室温意图包括其中除了由于RF等离子体工艺可以产生的热量之外没有对基底外部加热的处理环境。实际上,如上文讨论,基底和邻近基底的处理室区域的冷却可以被用来移除在RF等离子体工艺期间产生的部分或所有的热量。

[0078] 在图6示出的方法中,添加痕量的甲烷或其他碳源到氢等离子体可以在等离子体中产生反应性碳物质比如 C^+ 、 CH^+ 、 CH_2^+ 和 CH_3^+ 。随着铜氧化物的同时移除和石墨烯沉积发生,除了原子氢之外的这些反应性物质导致石墨烯在基底上的沉积。不限制于本发明的实施方案,本发明人相信,石墨烯生长过程包括铜氧化物从基底表面并行或同时的移除,这使基底表面暴露于在表面上催化的反应性碳物质,留下石墨烯层。

[0079] 在石墨烯层形成之后,等离子体被熄灭,处理室被氩气回填至大气压力,并且基底从处理室中移除。本发明人已经注意到图6中示出的工艺,由于RF等离子体移除本来存在于基底表面上的天然铜氧化物层,在微波腔附近观察到大量的铜。

[0080] 应理解的是,图6中示出的具体步骤提供根据本发明的实施方案生长石墨烯的特定的方法。根据可选择的实施方案,其他顺序的步骤也可以进行。例如,本发明的可选择的实施方案可以以不同的次序进行以上概述的步骤。此外,图6中示出的单个步骤可能包括多个子步骤,所述多个子步骤可以视单个步骤而定地以多种顺序进行。此外,另外的步骤可以被添加或者移除,这取决于特定的应用。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0081] 图7显示对于利用常规技术生长的石墨烯薄膜和对于利用本发明的实施方案生长的石墨烯薄膜的数据。如图7中所示出,图A示出对于在1,000℃下进行的常规生长工艺的拉曼光谱。图B示出对于在有关图6中描述的单步、室温生长工艺的拉曼光谱。两种薄膜都在单晶铜上生长。拉曼光谱在 $\sim 1580\text{cm}^{-1}$ 和 2700cm^{-1} 处的两个尖锐的特征峰和在 $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 处没有明显的缺陷峰表明两种薄膜都具有良好的质量。

[0082] 图8是用于根据本发明的实施方案的石墨烯产生的连续的卷到卷系统的简化示意图。如图8中所示出,用于产生石墨烯的卷到卷系统包括铜箔卷810,在甲烷气体喷射之前或同时,利用处理元件815使所述铜箔卷810经受等离子体(例如RF氢等离子体)以形成石墨烯层。带有石墨烯的铜箔然后被卷到输出辊820上。利用图8中示出的实施方案,卷到卷工艺可

以被用于大面积的石墨烯薄膜的连续产生。至少在处理区域提供减压氛围,但也可以包括铜箔卷和带有石墨烯的铜箔卷中的任一个或两个卷。将理解的是,图8中示出的卷到卷工艺适用于本文描述的一种或更多种石墨烯产生方法。在图8中,石墨烯被示出为在铜箔的前表面上形成,然而将理解的是,石墨烯可以在铜箔的后表面或两个表面上形成,这取决于特定的实施方式。此外,支撑结构或盖结构可以被用来修改邻近生长表面的物质和/或前驱体的停留时间。

[0083] 尽管图8示出利用铜箔基底和作为碳源的甲烷的卷到卷工艺,如在整个本说明书中描述的其他基底和碳源被包括在图8中示出的系统的范围内。本领域普通技术人员将认识到多种变型、修改以及备选方案。

[0084] 还应当理解的是,本文所描述的实施例和实施方案仅用于例证性的目的,并且根据其的多种修改或改变将被本领域技术人员想到并且将被包括在本申请的精神以及权限内以及所附权利要求的范围内。

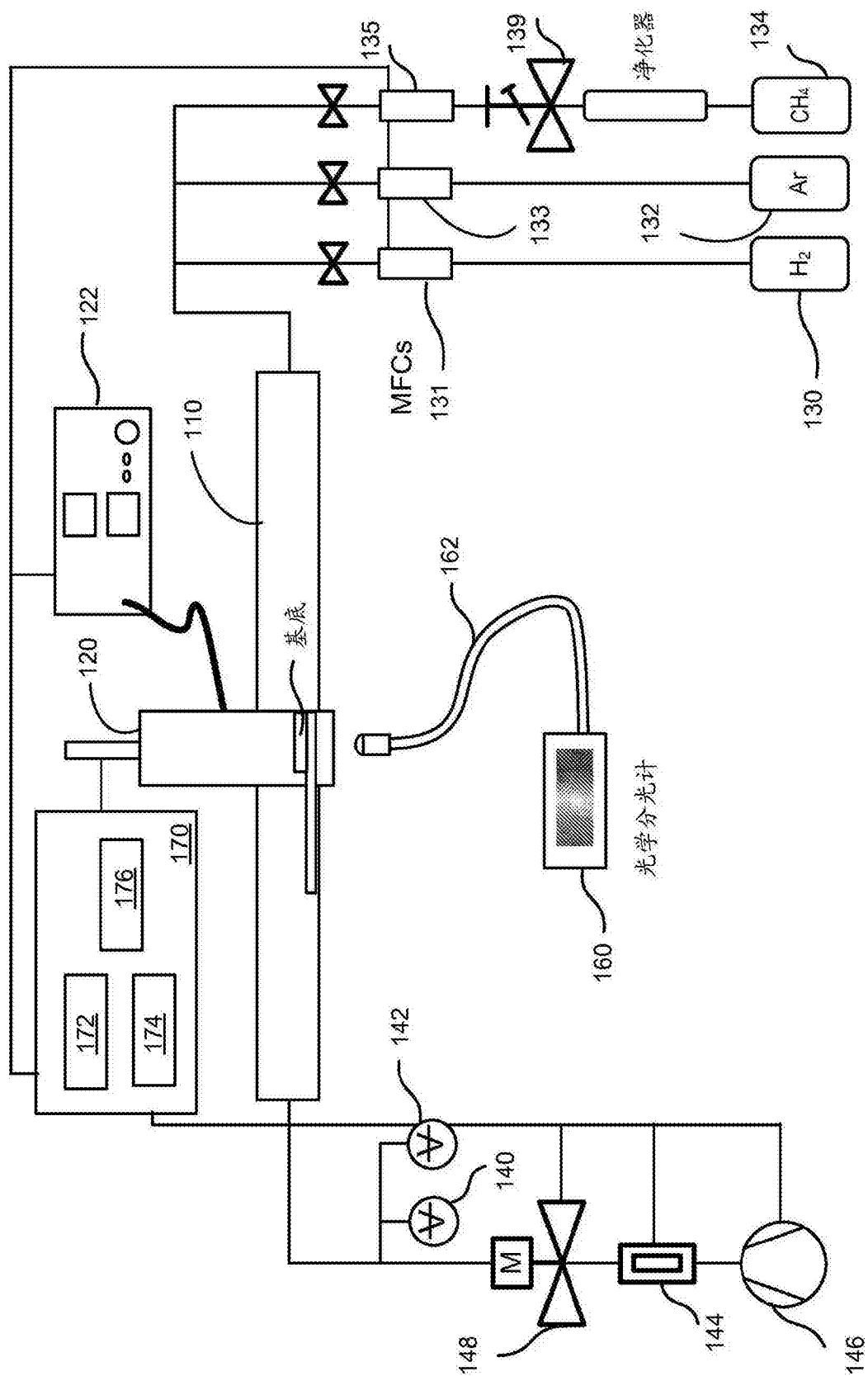


图1

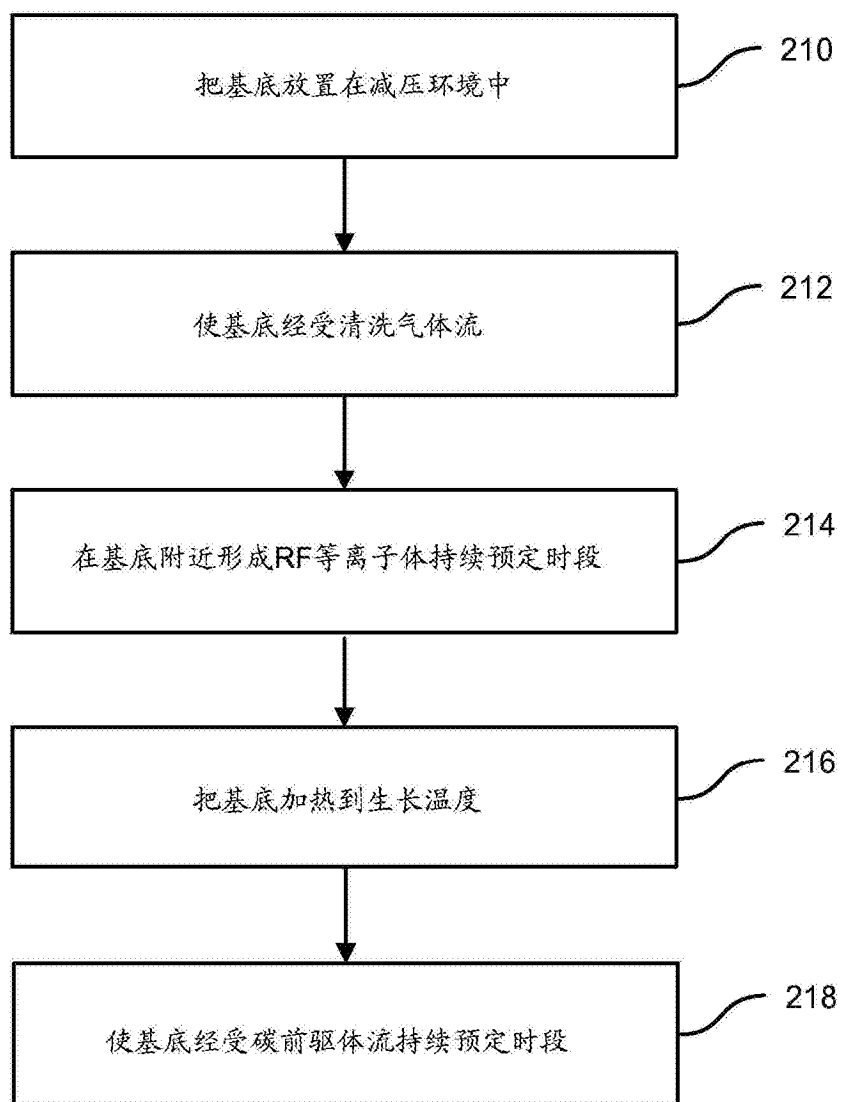


图2

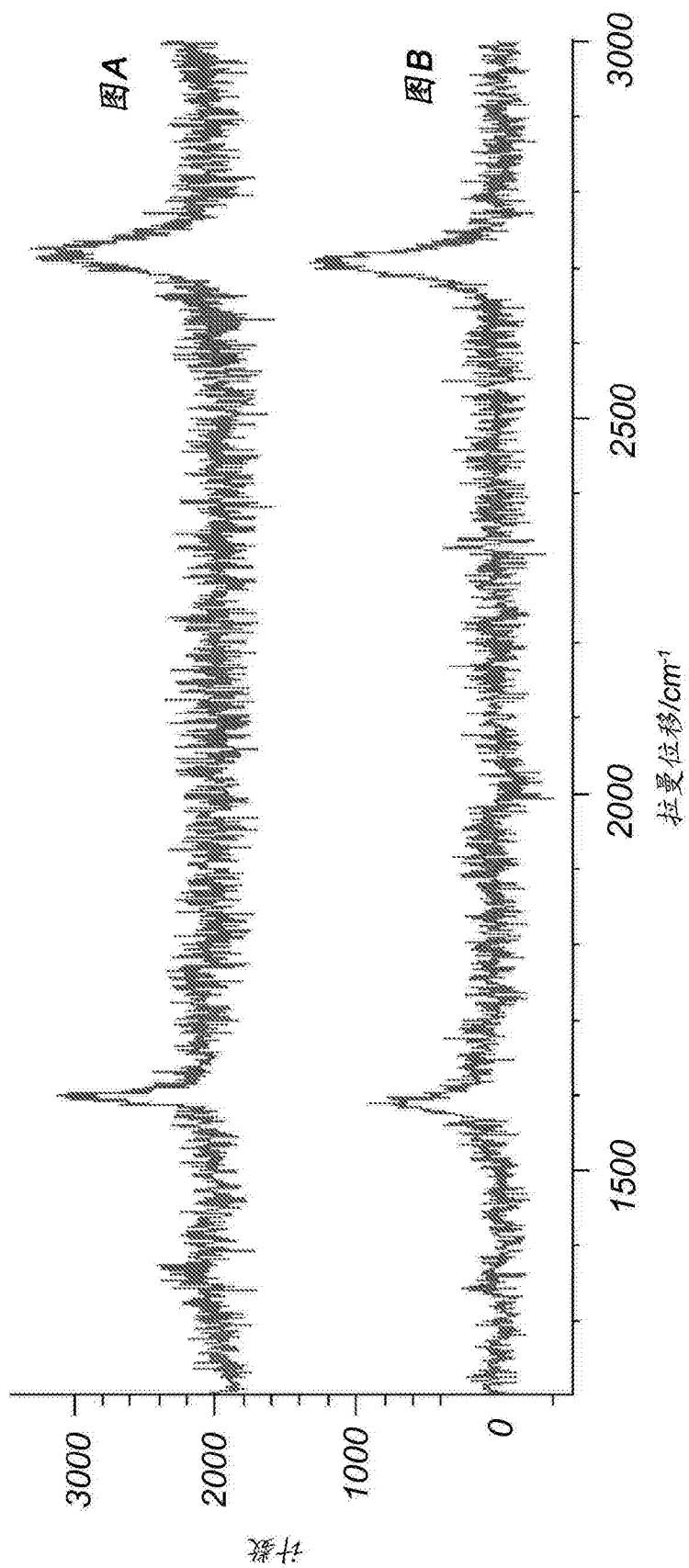


图3

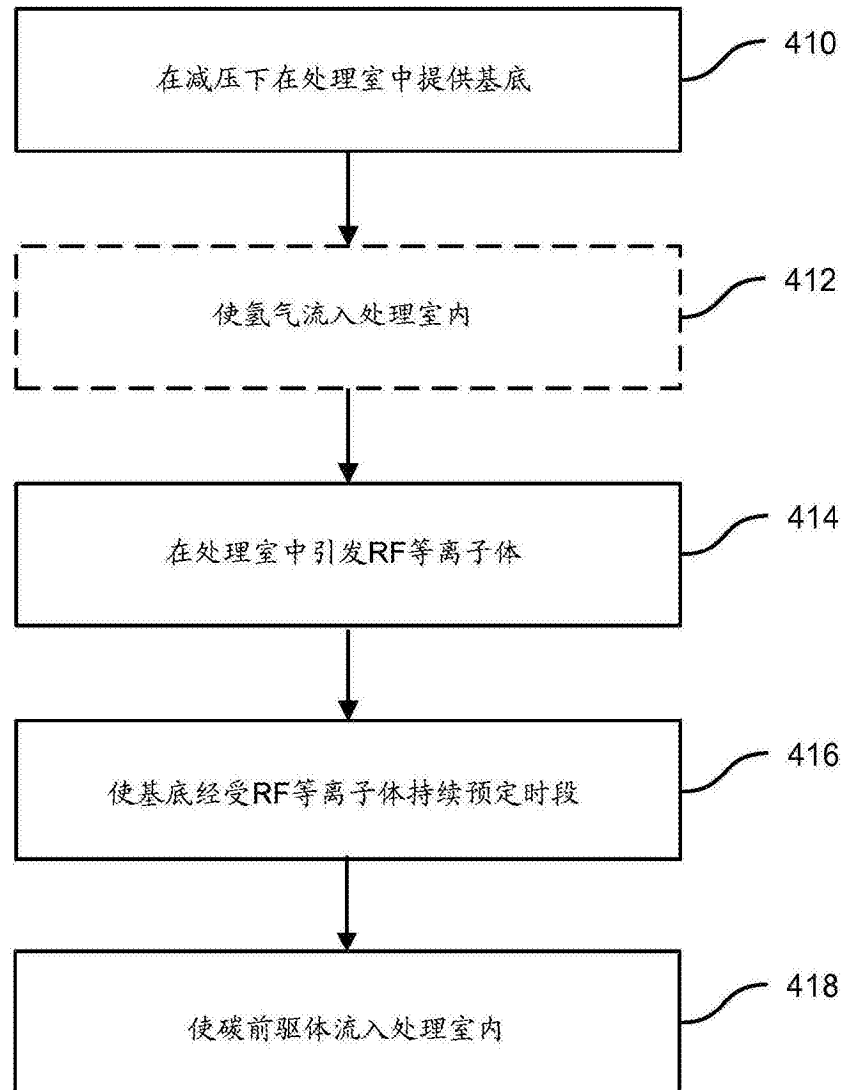


图4

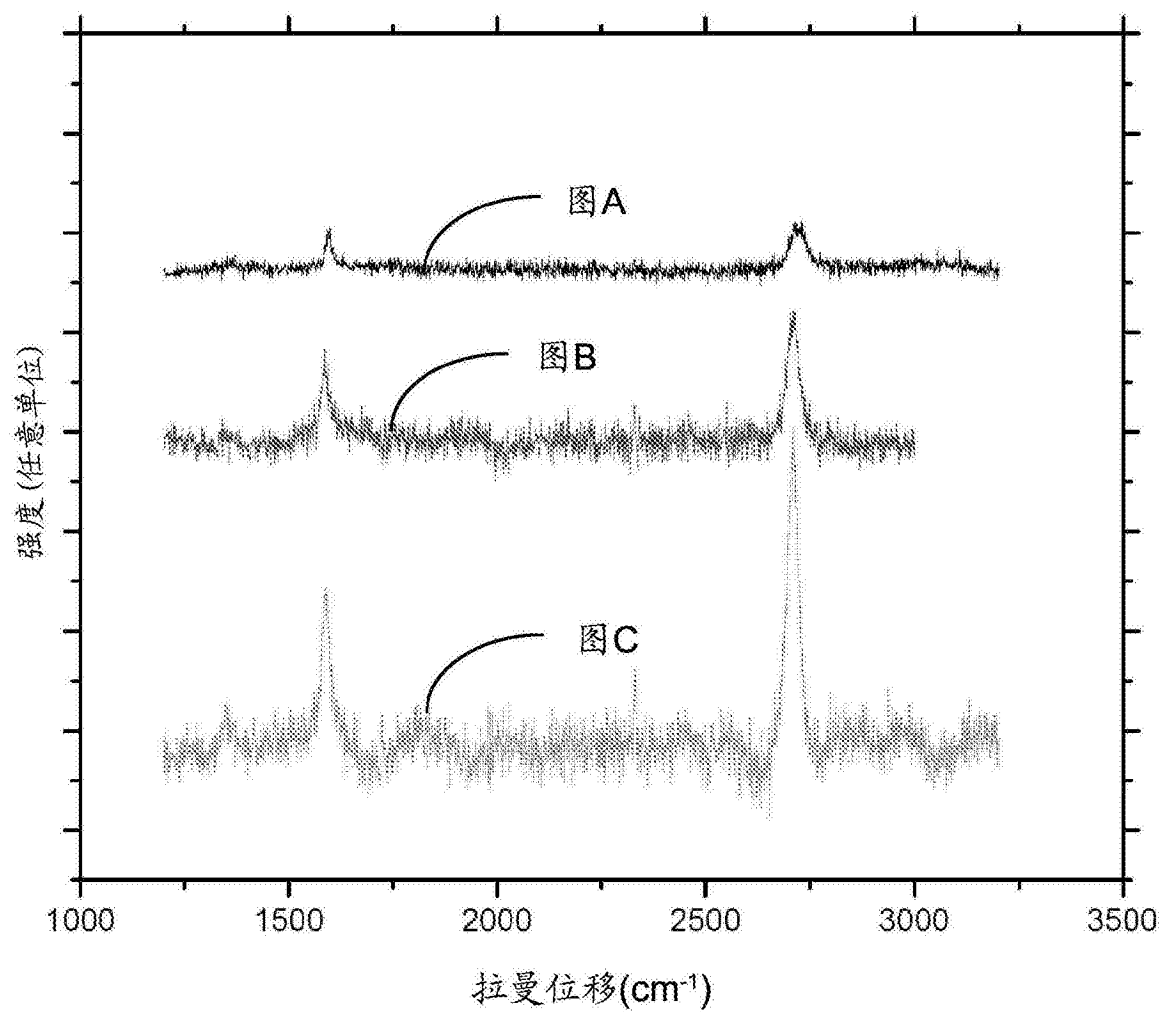


图5

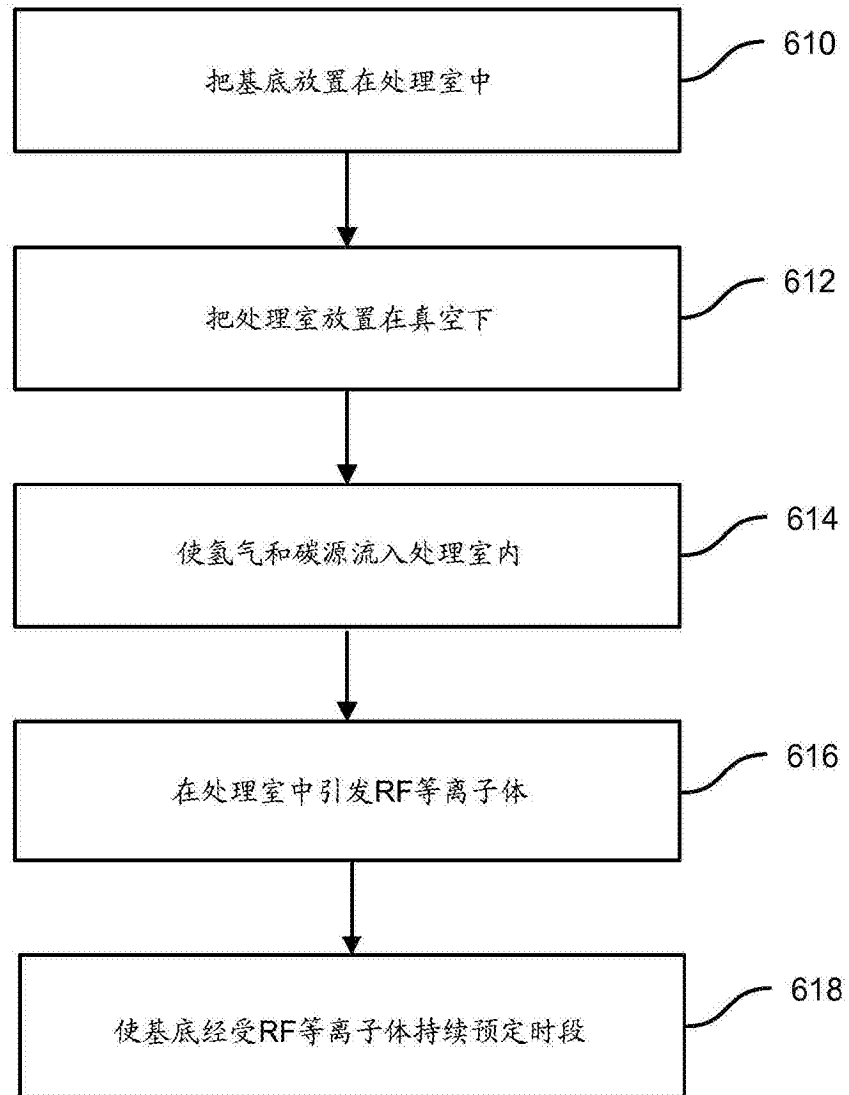


图6

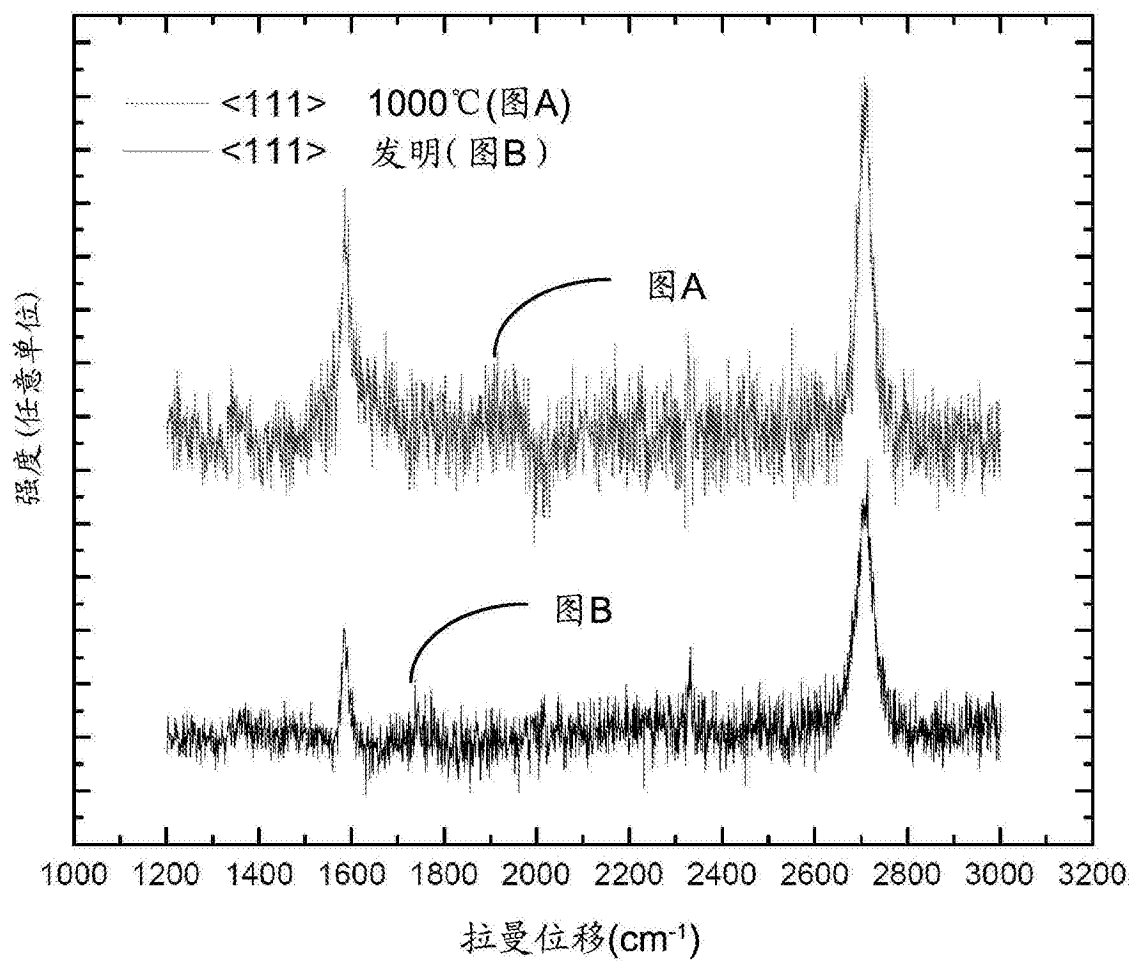


图7

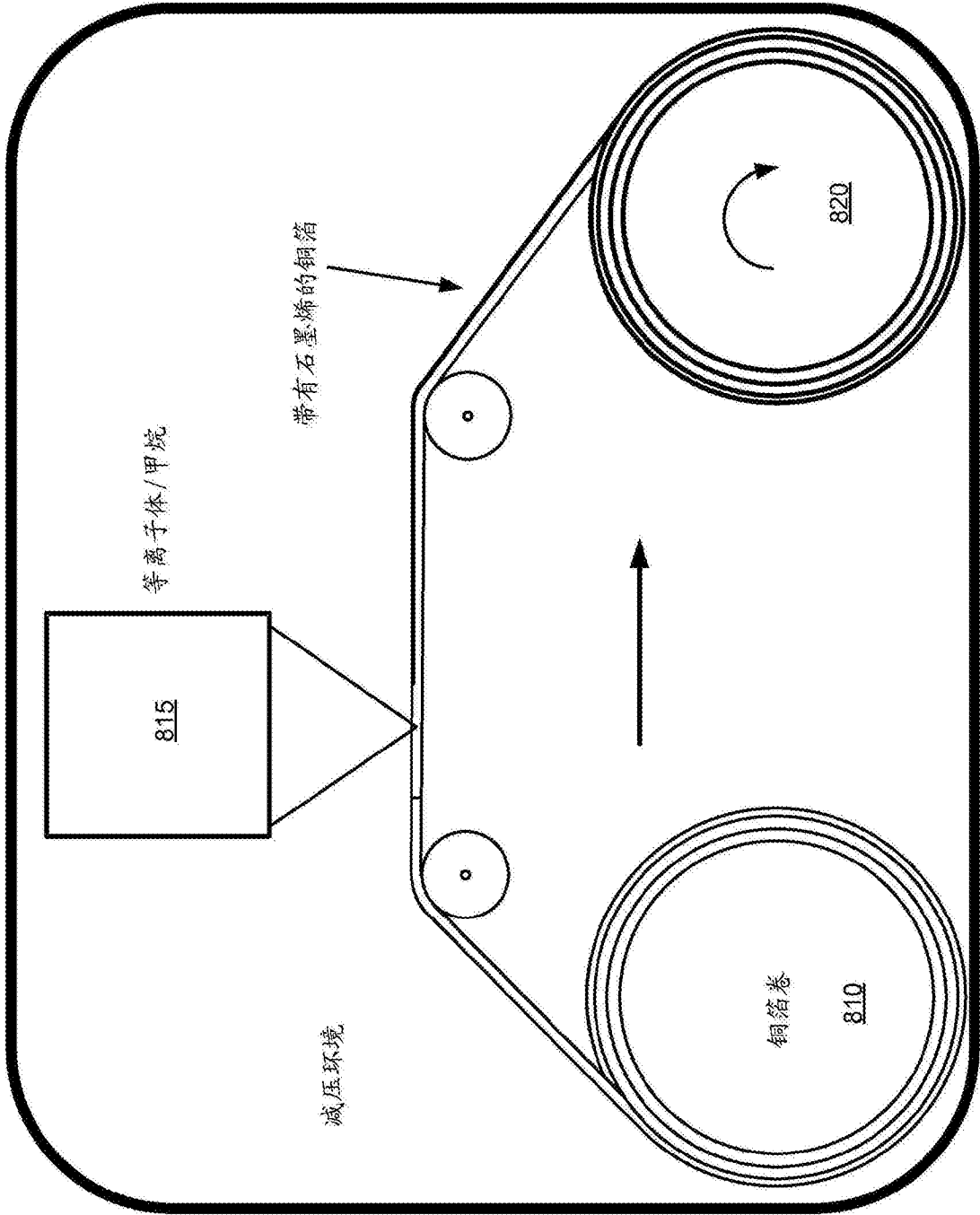


图8