



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116514112 B

(45) 授权公告日 2023. 12. 19

(21) 申请号 202310686745.7

(22) 申请日 2023.06.09

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116514112 A

(43) 申请公布日 2023.08.01

(73) 专利权人 中电科先进材料技术创新有限公司

地址 100043 北京市石景山区金府路29号
院5号楼3层304室

(72) 发明人 郭艳敏 王楠 赵堃 莫宇

(74) 专利代理机构 石家庄国为知识产权事务所
13120

专利代理师 付晓娣

(51) Int. Cl.

C01B 32/184 (2017.01)

C30B 29/36 (2006.01)

C30B 25/18 (2006.01)

C30B 33/12 (2006.01)

C30B 33/00 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2018127370 A, 2018.08.16

US 2010247801 A1, 2010.09.30

CN 107895685 A, 2018.04.10

CN 102560414 A, 2012.07.11

CN 107845567 A, 2018.03.27

CN 107845566 A, 2018.03.27

CN 108101028 A, 2018.06.01

CN 110155996 A, 2019.08.23

审查员 孔令国

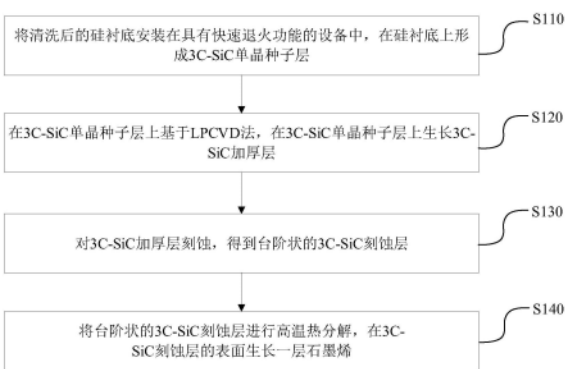
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

在硅表面上大面积石墨烯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,包括以下步骤:将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层;在3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在3C-SiC单晶种子层上生长3C-SiC加厚层;对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层;将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯。由于硅衬底有多种规格,可以在大尺寸的硅衬底上首先生长一层致密的3C-SiC单晶种子层,然后在其上继续同质外延生长一层3C-SiC加厚层,便于后续制备大面积且高质量的石墨烯。



1. 一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在所述硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层;

在所述3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在所述3C-SiC单晶种子层上生长3C-SiC加厚层;

对所述3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层;

将所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在所述3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯;

在所述硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层,包括:

在所述设备中持续通入第一预设气体,并对所述设备进行升温,当温度达到第一预设温度时,同时在所述设备中持续通入第二预设气体,当温度升高到第二预设温度后,停止升温并保持所述第二预设温度不变,对所述硅衬底进行快速退火,其中,所述第一预设气体为保护气体,所述第二预设气体中包含甲烷或乙炔中的至少一种气体;当快速退火达到预设时间后,停止通入所述第一预设气体和所述第二预设气体,通入第三预设气体并降温,在所述硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层;所述第一预设气体为 H_2 、Ar+ H_2 、 N_2 + H_2 或惰性气体中的一种或多种,所述第二预设气体为甲烷与乙炔的混合气体,所述第二预设温度为 $800^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$,所述第一预设温度为 $550^{\circ}C$ - $650^{\circ}C$,所述设备从所述第一预设温度升高到所述第二预设温度时的升温梯度大于 $25^{\circ}C/s$ 。

2. 如权利要求1所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述对所述3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层,包括:

在所述3C-SiC加厚层表面通入研磨气体,对所述3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。

3. 如权利要求2所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述研磨气体为氢气,所述研磨气体在工作温度为 1000 - $1150^{\circ}C$,所述研磨气体的通入时长为 10 - $60s$ 。

4. 如权利要求2所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述在所述3C-SiC加厚层表面通入研磨气体为在高温退火炉或微波等离子体化学气相淀积设备中进行的。

5. 如权利要求1所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述预设时间为 $1s$ - $180s$ 。

6. 如权利要求1所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解的温度为 1000 - $1250^{\circ}C$,所述高温热分解的时长为 30 - $60s$,所述高温热分解的压强小于 $10^{-3}torr$ 。

7. 如权利要求1至6任一项所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述将所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在所述3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯,包括:

通入氩气作为保护气体,对所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在所述3C-SiC刻蚀层的表面生长石墨烯。

8. 如权利要求1至6任一项所述的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,其特征在于,所述将所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在所述3C-SiC刻蚀层的表面生长一层

石墨烯,包括:

通入乙硅烷作为保护气体,对所述台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在所述3C-SiC刻蚀层的表面生长石墨烯。

在硅表面上大面积石墨烯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体薄膜材料技术领域,尤其涉及一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法。

背景技术

[0002] 随着微电子技术的极速发展,传统硅基半导体电子器件已经明显滞后于后摩尔定律时代的脚步。石墨烯作为由碳原子排列而成的二维材料在自然界中可以稳定存在,更由于其独特的性质,如最薄、最牢固、高热导率、高强度、高电子迁移率、零有效质量、高导热率等,在下一代光电器件、透明导电膜、传感器等领域有巨大的应用潜力。尤其是其在常温下具有很高的电子迁移率,被期待替代硅用来发展出更薄、导电速度更快的新一代电子元件或光电器件。

[0003] 由于Si面外延石墨烯的生长机理,Si面外延石墨烯生长状况主要是单层、双层或三层石墨烯相间分布,这样石墨烯的晶畴大小受平台宽度的限制在十几微米的量级,所以现有技术还没有在Si面生长出大晶畴半导体性石墨烯的方案。然而,Si面单层石墨烯的晶畴面积过小往往不利于器件集成度,从而限制其在工业化生产中的应用。

[0004] 因此,亟需一种可以生长大面积的半导体性石墨烯的方法。

发明内容

[0005] 本发明实施例提供了一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,以解决目前无法生长大面积石墨烯的问题。

[0006] 第一方面,本发明实施例提供了一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层;

[0008] 在3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在3C-SiC单晶种子层上生长3C-SiC加厚层;

[0009] 对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层;

[0010] 将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯。

[0011] 在一种可能的实现方式中,对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层,包括:

[0012] 在3C-SiC加厚层表面通入研磨气体,对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。

[0013] 在一种可能的实现方式中,研磨气体为氢气,研磨气体的工作温度为1000-1150℃,研磨气体的通入时长为10-60s。

[0014] 在一种可能的实现方式中,在3C-SiC加厚层表面通入研磨气体为在高温退火炉或微波等离子体化学气相淀积设备中进行的。

[0015] 在一种可能的实现方式中,将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层,包括:

[0016] 在设备中持续通入第一预设气体,并对设备进行升温,当温度达到第一预设温度时,同时在设备中持续通入第二预设气体,当温度升高到第二预设温度后,停止升温并保持第二预设温度不变,对硅衬底进行快速退火,其中,第一预设气体为保护气体,第二预设气体中包含甲烷或乙炔中的至少一种气体;当快速退火达到预设时间后,停止通入第一预设气体和第二预设气体,通入第三预设气体并降温,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层。

[0017] 在一种可能的实现方式中,第一预设气体为 H_2 、Ar+ H_2 、 N_2 + H_2 或惰性气体中的一种或多种,第二预设气体为甲烷与乙炔的混合气体,预设时间为1s-180s。

[0018] 在一种可能的实现方式中,第二预设温度为800℃-1400℃,第一预设温度为550℃-650℃,设备从第一预设温度升高到第二预设温度时的升温梯度大于25℃/s。

[0019] 在一种可能的实现方式中,台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解的温度为1000-1250℃,高温热分解的时长为30-60s,高温热分解的压强小于 10^{-3} torr。

[0020] 在一种可能的实现方式中,将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯,包括:

[0021] 在高温下通入氩气作为保护气体,对台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长石墨烯。

[0022] 在一种可能的实现方式中,将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯,包括:

[0023] 在高温下通入乙硅烷作为保护气体,对台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长石墨烯。

[0024] 本发明实施例提供一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法,首先,将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层。然后,在3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在3C-SiC单晶种子层上生长3C-SiC加厚层。接着,对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。最后,将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯。由于硅衬底有多种规格,可以在大尺寸的硅衬底上首先生长一层致密的3C-SiC单晶种子层,然后在其上继续同质外延生长一层3C-SiC加厚层,便于后续制备大面积且高质量的石墨烯。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0026] 图1是本发明实施例提供的在硅表面上大面积石墨烯的制备方法的实现流程图。

具体实施方式

[0027] 以下描述中,为了说明而不是为了限定,提出了诸如特定系统结构、技术之类的具体细节,以便透彻理解本发明实施例。然而,本领域的技术人员应当清楚,在没有这些具体

细节的其它实施例中也可以实现本发明。在其它情况中,省略对众所周知的系统、装置、电路以及方法的详细说明,以免不必要的细节妨碍本发明的描述。

[0028] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图通过具体实施例来进行说明。

[0029] 石墨烯常用的制备方法主要有两大类,一类是SiC热解法,另一类是CVD法。SiC热解法可以通过高于1300度以上的高温处理使SiC表面的硅原子释放,碳原子重构形成石墨烯,当衬底选择半绝缘SiC时,制备的石墨烯可直接用于器件制备。但是因生长机理的限制, SiC热解法得到的石墨烯均匀性不高,样品质量高度依赖于衬底的晶体质量。

[0030] 然而, Si和SiC晶格常数和热膨胀系数的高度不匹配会导致3C-SiC外延层中产生大量缺陷, Si和SiC之间存在较大的晶格失配, 异质外延3C-SiC层存在较多的晶体缺陷。此外, Si和SiC的热膨胀系数也有差异, 生长后冷却过程中外延层热膨胀系数的差异缺陷。因此, 很难在Si上形成高质量的3C-SiC。现有在硅衬底上制备3C-SiC材料一般采用CVD方法, 在硅衬底上沉积3C-SiC材料, 为保证3C-SiC的质量, 一般制备的材料厚度较厚, 在500nm及以上, 材料表面粗糙度较大、存在岛状凸起, 不利于后续外延材料质量及器件性能提高。因此如需在3C-SiC层上生长高质量的石墨烯, 则需要首先在硅衬底上生长高质量的3C-SiC层。

[0031] CVD方法制备石墨烯工艺较为简单、成本低廉, 但通常需利用铜、镍、铂等金属作为衬底, 为需将石墨烯应用于半导体器件领域, 则石墨烯需置于不导电衬底上, 因此, 生长结束后需将石墨烯从金属衬底剥离, 并进一步转移到绝缘衬底。这一过程容易对石墨烯造成损伤或污染, 降低器件性能。为此, 需要对石墨烯的制备方法需要进行进一步优化, 以提高石墨烯的质量。

[0032] 为了解决现有技术问题, 本发明实施例提供了一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法, 下面首先对本发明实施例所提供的大面积石墨烯的制备方法进行介绍。

[0033] 如图1所示, 本发明还提供了一种在硅表面上大面积石墨烯的制备方法, 包括以下步骤:

[0034] 步骤S110、将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中, 在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层。

[0035] 在一些实施例中, 3C-SiC单晶种子层的制备过程如下:

[0036] 步骤S1101、将清洗后的硅衬底安装到具有快速退火功能的设备中。

[0037] 在此实施例中, 只要是具有快速退火功能的设备都可以使用。

[0038] 硅衬底可以是任意晶面、尺寸的硅衬底, 也可以是硅外延片。

[0039] 在安装到快速退火设备中之前, 需要对硅衬底进行清洗。

[0040] 快速退火是指用各种热辐射源, 直接照射在样品表面, 迅速将样品加热至预设温度左右在几秒至几十秒的时间完成退火。

[0041] 步骤S1102、在设备中持续通入第一预设气体, 并对设备进行升温, 当温度达到第一预设温度时, 同时在设备中持续通入第二预设气体, 当温度升高到第二预设温度后, 停止升温并保持第二预设温度不变, 对硅衬底进行快速退火。

[0042] 其中, 第一预设气体为保护气体, 第二预设气体中包含甲烷或乙炔中的至少一种气体。

[0043] 在一些实施例中,第一预设气体为 H_2 、 $Ar+H_2$ 、 N_2+H_2 或惰性气体中的一种或多种。其中, H_2 的浓度需要控制在4%以下。

[0044] 第二预设气体为甲烷与乙炔的混合气体。

[0045] 在一些实施例中,第一预设温度为 $550^{\circ}C$ - $650^{\circ}C$,第二预设温度为 $800^{\circ}C$ - $1400^{\circ}C$,设备从第一预设温度升高到第二预设温度时的升温梯度大于 $25^{\circ}C/s$,从而实现快速升温,快速退火,加快反应的速度,减少整个生长的过程。示例性的,第一预设温度可以为 $600^{\circ}C$ 。

[0046] 示例性的,预设温度可以为 $800^{\circ}C$ - $1000^{\circ}C$,设备从常温升高到预设温度时的升温梯度大于 $25^{\circ}C/s$ 。

[0047] 在高温下,硅衬底中的硅原子会扩散到硅衬底的表面,硅原子是脱离其原本的结构而扩散到表面,与表面的甲烷分解产生的碳发生反应,生成一层很薄的3C-SiC薄层,且其致密性也很好。

[0048] 步骤S1103、当快速退火达到预设时间后,停止通入第一预设气体和第二预设气体,通入第三预设气体并降温,在硅衬底上形成3C-SiC薄层。

[0049] 在一些实施例中,预设时间为1s-180s,通过采用本发明提供的方法,可以大大提高3C-SiC的生长速度,且仅在硅衬底的表面生长一薄层3C-SiC,致密性也很好。

[0050] 在一些实施例中,第三预设气体为 N_2 和/或惰性气体。在达到预设时间后,关闭通入的第一预设气体和第二预设气体后,然后通入 N_2 保护气体,降温。

[0051] 在一些实施例中,3C-SiC层的厚度为纳米级。

[0052] 硅衬底有多种尺寸规格,可以选取大尺寸的硅衬底生长3C-SiC单晶种子层。

[0053] 步骤S120、在3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在3C-SiC单晶种子层上同质外延生长3C-SiC加厚层。

[0054] 在一些实施例中,3C-SiC加厚层的制备温度 $800^{\circ}C$ - $1300^{\circ}C$ 。

[0055] 步骤S130、对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。

[0056] 在一些实施例中,为了便于后续石墨烯的生长,可以在石墨烯生长之前,对3C-SiC加厚层进行刻蚀,刻蚀效应会对衬底表面进行平整化处理,使之形成具有原子级平整度的台阶阵列形貌的表面。可以在高温下的3C-SiC加厚层表面通入研磨气体,对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。

[0057] 在此实施例中,研磨气体为氢气,研磨气体的工作温度为 $1000^{\circ}C$ - $1150^{\circ}C$,研磨气体的通入时长为10-60s。

[0058] 在此实施例中,刻蚀可以在高温退火炉内进行,也可以在微波等离子体化学气相淀积设备中进行的。

[0059] 步骤S140、将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯。

[0060] 在真空环境下,将3C-SiC刻蚀层表面加热,可以使3C-SiC表面的碳硅键断裂,硅原子会先于碳原子升华而从表面脱附,而表面富集的碳原子发生重构从而形成六方蜂窝状的石墨烯薄膜。

[0061] 在一些实施例中,台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解的温度为 $1000^{\circ}C$ - $1250^{\circ}C$,高温热分解的时长为30-60s,高温热分解的压强小于 10^{-3} torr。

[0062] 在一些实施例中,由于硅原子很容易升华,石墨烯在较低的温度下即可生长。而在

较低的生长温度和较快的生长速度会造成石墨烯品质的下降。因此,需要控制石墨烯的生长速率。

[0063] 在此实施例中,在高真空下,当退火温度逐渐升高时,会使3C-SiC表面的台阶和平台中央处的硅原子蒸发的阈值接近,导致硅原子的蒸发速度和石墨烯的生长速率加快,使得石墨烯的表面粗糙度增加。而在高温下,会使3C-SiC表面硅原子的分散、扩散,再吸收的进程加快,不利于生长石墨烯的均匀性和一致性的控制。

[0064] 发明人在长期的实验中发现,如果在高温下通入氩气作为保护气体,对台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,氩气密集分子云会使从3C-SiC表面蒸发出的硅原子和氩原子有一定几率的碰撞,并被反射回3C-SiC表面,就会限制硅原子的蒸发,从而即可降低3C-SiC表面的转化速率,减慢石墨烯的生长速率。此外,通过氩气的对流作用,还可以使温度分布更加均匀,从而可以使表面生长的石墨烯的均匀性和一致性得到很大的提高。

[0065] 此外,还可以在高温下通入乙硅烷作为保护气体,对台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长石墨烯。

[0066] 本发明提供的石墨烯的制备方法,首先,将清洗后的硅衬底安装在具有快速退火功能的设备中,在硅衬底上形成3C-SiC单晶种子层。然后,在3C-SiC单晶种子层上基于LPCVD法,在3C-SiC单晶种子层上生长3C-SiC加厚层。接着,对3C-SiC加厚层刻蚀,得到台阶状的3C-SiC刻蚀层。最后,将台阶状的3C-SiC刻蚀层进行高温热分解,在3C-SiC刻蚀层的表面生长一层石墨烯。由于硅衬底有多种规格,可以在大尺寸的硅衬底上首先生长一层致密的3C-SiC单晶种子层,然后在其上继续同质外延生长一层3C-SiC加厚层,便于后续制备大面积且高质量的石墨烯。

[0067] 应理解,上述实施例中各步骤的序号的大小并不意味着执行顺序的先后,各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定,而不应对本发明实施例的实施过程构成任何限定。

[0068] 以上所述实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围,均应包含在本发明的保护范围之内。

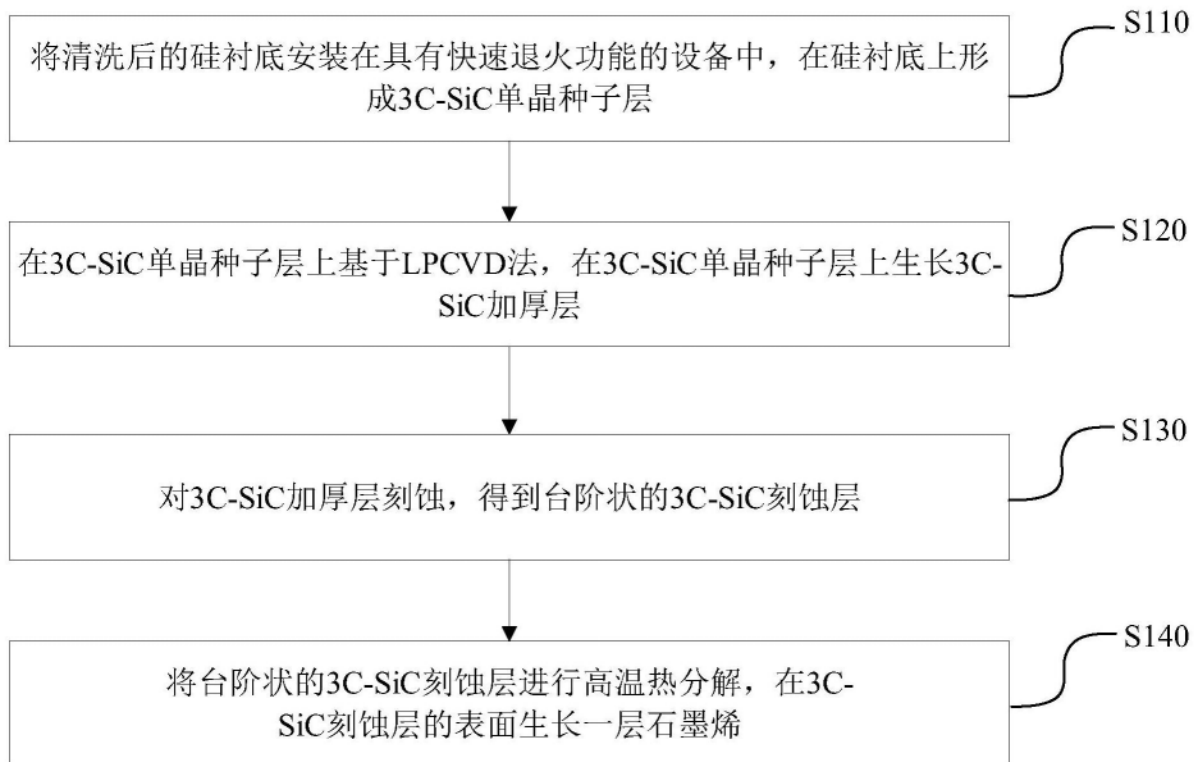


图1