转移过程对 CVD 生长的石墨烯质量的影响

梁学磊^{①②*}, 李伟^{①②}, CHENG GuangJun^②, CALIZO Irene^②, HACKER Christina A^②,
HIGHT WALKER Angela R^②, RICHTER Curt A^②, 彭练矛^①

① 北京大学电子学系, 纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871;

② Nanoelectronics Group, Semiconductor and Dimensional Metrology Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20899, USA

* 联系人, E-mail: liangxl@pku.edu.cn

2014-05-23 收稿, 2014-07-17 接受, 2014-10-17 网络版发表

国家重大科学研究计划(2011CB921904)和教育部科学技术研究项目(113003A)资助

摘要 利用化学气象沉淀法(CVD)在金属衬底上生长的石墨烯制备电子器件需要先把石墨烯转移到绝缘基底上, 转移过程对器件制备的成功率和性能的均匀性有重要影响. 转移过程中导致的石墨烯破损和金属生长基底残余颗粒污染受到普遍重视, 然而由金属基底腐蚀液导致的石墨烯表面污染还没有引起足够的重视. 本文利用拉曼光谱和 X 射线光电子能谱(XPS)证明了转移过程中金属基底腐蚀液会在石墨烯表面引入污染, 利用我们发展的“改良的 RCA(radio corporation of America)清洗(modified RCA clean)”转移工艺能够有效地去除这种污染. 这对提高后续制备的电子器件的性能有重要意义.

关键词

石墨烯
转移
污染
拉曼光谱
XPS

近年来对石墨烯的研究呈爆发式增长, 这主要是由于其特殊的结构和物理性能使其在未来的纳电子或光电子器件中具有潜在的应用前景^[1,2](<http://www.itrs.net>). 电子器件的大规模制备需要大面积、高质量的石墨烯. 在现有的石墨烯制备方法中, 化学气相沉积法(CVD)是一种成本相对较低且与芯片制备工艺兼容的方法^[3-5]. 不仅如此, CVD 方法也是目前唯一能生产几十厘米甚至上百米尺度高质量单层石墨烯的方法^[6-8], 极具实用化前景. CVD 方法生长石墨烯通常需要在金属基底上进行, Cu 是目前最为广泛使用的单层石墨烯生长基底^[4]. 使用 CVD 在金属衬底上生长的石墨烯制备电子器件必须首先把石墨烯从金属生长基底上完整地转移到绝缘基底上. 理想的转移过程应该能够得到干净且无破损的石墨烯, 同时能保持石墨烯的质量在转移过程中不降低, 即不引入额外的结构缺陷和表面污染. 这对于电子器件大规模制备的成功率和器件性能的均匀性至关

重要.

实验室中最常用的石墨烯转移方法是“光刻胶辅助”的转移方法^[9-12]. 该方法中, 通常先在生长出来的石墨烯样品表面涂一层光刻胶, 比如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA), 然后用腐蚀液把金属基底腐蚀掉. 随后把“PMMA/石墨烯”叠层结构转移到目标基底上, 再把 PMMA 溶解掉即完成转移, 可以用于后续的器件制备. 然而这种转移方法的效果通常并不令人十分满意. 首先, 金属基底腐蚀后仍有很多金属残余颗粒附着在石墨烯表面, 导致石墨烯不仅看上去较脏, 也影响制备出的器件性能. 其次, 这种转移过程通常还会导致石墨烯中出现破损, 从而降低了器件制备的成功率和性能的均匀性. 为解决这两个问题, 本课题组发展了一种“改良的 RCA 清洗”转移过程^[13], 其关键在于在通常的“光刻胶辅助”转移方法中增加了 SC-2 (20:1:1 体积比的 H₂O:H₂O₂:HCl 溶液)和 SC-1 (20:1:1 体积比的 H₂O:H₂O₂:NH₄OH 溶液)两个步骤

引用格式: 梁学磊, 李伟, Cheng G J, 等. 转移过程对 CVD 生长的石墨烯质量的影响. 科学通报, 2014, 59: 3322-3328

Liang X L, Li W, Cheng G J, et al. The effects of the transfer process on the quality of CVD-grown graphene (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3322-3328, doi: 10.1360/N972014-00499

清除石墨烯表面的金属残余颗粒,有效地降低了表面金属残余颗粒污染(具体结果的光学显微镜及扫描电子显微镜照片见参考文献[13])。同时该工艺通过改善目标基底的亲水性,增强石墨烯与基底的结合,有效地抑制了石墨烯的破损。该方法不仅可以用于实验室中,也适用于最近发展出来的气泡法转移过程中^[12],并且可以推广到工业生产中的石墨烯转移过程中。

虽然石墨烯转移过程中金属基底腐蚀后的残余颗粒污染和破损问题受到广泛的关注,但是转移过程本身对石墨烯质量的影响还没有引起足够的重视。转移过程中在用腐蚀液把石墨烯生长的金属基底去除时,是否同时会在石墨烯中引入结构缺陷或表面污染从而降低石墨烯的质量还没有详细的研究。本文以Cu基底上CVD方法生长的石墨烯为例,研究了转移过程对石墨烯质量的影响。结果发现金属基底腐蚀液本身不会破坏石墨烯的结构,但会在石墨烯表面引入污染,采用我们提出的“改良的 RCA 清洗”转移工艺可以有效地降低这种表面沾污。

1 实验结果与讨论

要弄清楚转移过程对石墨烯质量的影响,有必要对转移过程的每一步骤详细研究。然而转移过程通常不止一步,这就需要能够对每一步骤后的石墨烯表面进行无损检测,才能得到比较明确的结论。拉曼光谱是最广泛使用的石墨烯质量无损表征手段^[14-16]。石墨烯的拉曼光谱表征中通常可以看到3个主要的峰。(1) G 峰:波数约 1580 cm^{-1} ,是由石墨烯布里渊区中心处二重简并的面内振动模式(面内横光学模(iTO)和纵光学模(LO))引起的一阶拉曼散射。(2) 2D 峰:波数约 2700 cm^{-1} ,是由靠近布里渊区边界的横光学模引起的二阶拉曼散射。(3) D 峰:波数约 1350 cm^{-1} ,是由石墨烯中的结构缺陷导致的^[14-16]。除此之外,石墨烯表面吸附的一些污染物也有可能引起可测的拉曼信号^[17]。原则上我们可以通过监测每一个转移步骤前后石墨烯拉曼光谱的变化来了解该步骤是否引入,以及引入了多少缺陷和污染。

虽然原则上可以利用 D 峰的变化来监测转移过程对石墨烯质量的影响,但是要想得到确定的结论还必须考虑以下情况。在石墨烯的 CVD 生长过程中,碳原子首先在金属基底表面各处成核,然后长大为一个一个单晶^[4,18]。当这些单晶继续长大并融合到一起

时就得到了金属基底表面完整的单层石墨烯。因此,石墨烯成核的地方以及晶界处总是存在着结构缺陷^[18]。对 CVD 生长的石墨烯进行拉曼光谱表征时,D 峰是否被观测到取决于激光束斑在石墨烯表面的位置。当束斑打到石墨烯的晶界处或者晶粒成核处时,通常能观测到明显的 D 峰,如果打到晶粒内其他位置,则不容易观测到 D 峰^[18]。为了避免这种石墨烯本身结构的不完美性对测量的干扰,通常需要比较同一区域在转移步骤前后的拉曼扫描成像图。这不仅要耗费较长的机时,也对样品的准备带来一定的困难。这是因为要比较每一转移步骤前后的同一区域的拉曼扫描成像图,就需要在刚生长出来的石墨烯表面做好一定的标记,然后再进行转移,利用这些标记进行定位,这样才能保证始终比较的是同一区域的扫描成像。此外,在测量刚生长出来的位于 Cu 基底上的石墨烯的拉曼光谱时,基底会导致一个噪音较高的背景,这也会影响 D 峰的辨认。为了克服上述困难,得到转移步骤对石墨烯质量影响的清晰明确的信息,我们使用在 Si/SiO₂ 表面机械解理的石墨烯^[19]作为初始样品,让该样品经历与 CVD 生长的石墨烯完全相同的转移过程,然后比较每一步骤前后的拉曼光谱。该方法优点如下:首先,机械解理的石墨烯结晶质量非常高,通常拉曼光谱测不到结构缺陷导致的 D 峰,除非束斑打在边缘区域。刚解理的石墨烯表面非常干净,也不会有污染物导致的拉曼峰。因此只要对比转移步骤前后石墨烯同一位置处的拉曼光谱即可,尽管在确定这个同一位置时的精度只有 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右,但是由于解理的石墨烯质量非常均匀,不需要做扫描成像,节省了实验工作量。其次, Si/SiO₂ 表面石墨烯的拉曼信号很强,没有 Cu 基底产生的背景干扰,有利于得到更明确的结果。这个方案还有一个好处是硅衬底的拉曼峰可以用作参考标准^[20],方便对比每一转移步骤前后的拉曼光谱。

尽管拉曼光谱对检测石墨烯结构非常灵敏,但是根据表面污染物引起的拉曼峰通常不容易判断污染物的种类,而 X 射线光电子能谱(XPS)在这方面具有明显的优势。XPS 不仅可以分析表面成分,还可以得到关于该成分化学状态的更多信息。本文将结合拉曼和 XPS 的优势,详细研究转移过程中的每一步骤对石墨烯质量的影响。

本文中,采用重掺杂的 p 型硅为衬底,表面有厚度约为 285 nm 的 SiO₂。利用文献中报道的方法制备

机械解理的单层石墨烯^[19], 然后让样品经历与 CVD 生长的石墨烯完全相同的转移步骤. 拉曼光谱测量采用 2 种显微拉曼光谱仪(Renishaw InVia, 激光波长 514 nm, 英国和 Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800, 激光波长 633 nm, 法国). 为避免激光束的局域加热效应, 激光的光斑为约 2 μm , 功率小于 2 mW. XPS 测量采用 Kratos Axis Ultra DLD(日本), 配有 Al X-射线源, 提供的 Al K α 辐射线宽 0.3 meV. 以上内容描述了本文中所使用的研究材料和研究设备, 目的是为了详细说明实验步骤, 并非暗示得到了美国国家标准与技术研究所(National Institute of Standards and Technology)的推荐或认可, 也非暗示本研究可以利用该材料或设备得到最好结果.

Cu 基底上 CVD 生长的石墨烯转移的第一步是去除 Cu 基底. 常用的 Cu 腐蚀液有硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)^[4]、氯化铁(FeCl_3)^[5]和过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)^[6]. 为对比这 3 种腐蚀液对石墨烯质量的影响, 分别配置了浓度约 0.7, 0.7 和 0.07 mol/L 的上述 3 种腐蚀液. 把采用机械解理方法得到的多个石墨烯样品分别在以上 3 种腐蚀液中浸泡一个晚上, 即模拟 Cu 基底的去除过程. 在处理前后分别测量石墨烯样品中同一位置处的拉曼光谱并对比, 其典型结果如图 1 所示. 图 1(a) 中的谱线已经对单晶 Si 衬底位于 520 cm^{-1} 处的拉曼峰进行了归一化. 可以看到, 经 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3 溶液处理后的样品在波数 1350 cm^{-1} 附近都观测到了一个强度较弱的峰, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液处理的样品在测量精度范围内没有观测到这个峰. 这个峰的位置和石

墨烯中缺陷引起的 D 峰位置基本对应, 似乎暗示着 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3 溶液会在石墨烯中引入结构缺陷, 而 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 则对石墨烯的结构没有影响. 然而, 石墨烯是由 sp^2 杂化的 C-C 键构成, 结构非常稳定, 应该难以被上述腐蚀液破坏. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 在 1350 cm^{-1} 附近也存在拉曼散射峰^[17], 因此有必要考察石墨烯表面是否存在吸附的腐蚀液污染物(如 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 等). 我们采用 XPS 探测石墨烯表面的污染情况, 从而确认是否由污染物导致了这个拉曼峰的出现. 由于 XPS 测量时设备产生的 X-射线束斑较大(毫米量级)且难以把束斑定位到单层石墨烯上, 因此 XPS 测量时采用的是硅片表面机械解理的面积较大, 但厚度很薄的石墨体材料样品, 不过这并不影响我们的结论. 仍然让样品经历与图 1(a)中相同的处理过程, 3 种腐蚀液处理前后的 XPS 谱如图 1(b)所示. 测量表明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 和 FeCl_3 腐蚀液都在石墨烯表面引入了一定的 Fe 离子的吸附污染. 这说明, 图 1(a)中波数 1350 cm^{-1} 附近强度较弱的拉曼散射峰是由石墨烯表面吸附的腐蚀液污染而导致的. 实验中也的确观察到在转移 CVD 生长的石墨烯过程中, 当 Cu 基底腐蚀完成后把“PMMA/石墨烯”叠层结构从 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 取出时看上去非常干净透明, 而从 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 FeCl_3 腐蚀液中取出时看上去有淡淡的黄色, 即有少量的腐蚀液残留在石墨烯表面. 虽然用去离子水可以把“PMMA/石墨烯”叠层结构漂洗至肉眼看上去清澈透明, 但 XPS 测量表明去离子水并不能把吸附的污染物清洗干净.

以上结果似乎表明 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 是 Cu 表面 CVD

图 1 硅片表面机械解理的石墨烯样品分别在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 FeCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 中处理前后的结果对比

(a) 拉曼谱对比典型结果(拉曼谱已经对 Si 520 cm^{-1} 峰归一化), 其中的插图为波数 1350 cm^{-1} 附近的放大显示; (b) XPS 谱测量典型结果对比, 每个样品均选择两个位置进行测量

生长的石墨烯转移最佳的腐蚀液^[6]。然而,转移过程中石墨烯的破损是必须考虑的另一个因素。本研究组^[13]之前的工作已经表明,利用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 FeCl_3 腐蚀液进行转移很容易得到面积达 100 cm^2 以上几乎没有破损的石墨烯。相反,利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 进行转移得到的石墨烯表面总是有很多破洞。其中的原因在于虽然 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在石墨烯表面没有残留污染,但是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在腐蚀 Cu 的时候也会腐蚀用来保护和支撑石墨烯的 PMMA 胶。图 2(a), (b) 为 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为 Cu 腐蚀液转移到硅片表面的“PMMA/石墨烯”叠层结构的典型光学显微镜照片,可以看到 PMMA 已经被 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 腐蚀出很多孔洞。尽管已经把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液的浓度降低到其他 2 种溶液的 1/10, 也不能完全抑制其与 PMMA 的反应。在这些空洞位置的石墨烯失去了支撑,在转移过程中很容易破损。图 2(c), (d) 为用丙酮去除 PMMA 后的光学显微镜照片,在相应的 PMMA 出现孔洞的地方,可以看到石墨烯也出现了破损。在做拉曼光谱表征时,如果光斑打到这些破损的边缘处,则会看到非常明显的 D 峰。这个 D 峰的形成是由于转移中石墨烯失去 PMMA 的支撑而形成的结构上的破损,并非是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 对石墨烯的晶格结构本身形成了破坏。

至此,我们已经知道利用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 FeCl_3 腐蚀液转移,容易得到大面积完整的石墨烯,但会在表面

图2 用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为 Cu 腐蚀液转移 CVD 生长石墨烯导致的破损

(a), (b) 为转移到硅衬底上的“PMMA/石墨烯”叠层结构的典型光学显微镜照片。可以看到 PMMA 被腐蚀出一些孔洞; (c), (d) 为相应的 PMMA 被溶解后的光学显微镜照片,可见在 PMMA 出现孔洞的地方石墨烯也出现了破损

引入较多的污染。用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 转移引入的表面污染较少,但容易有破损。一个解决的办法是,可以利用其他不与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 反应的光刻胶或者聚合物代替 PMMA,即可利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 来做转移,从而得到污染较少且没有破损的石墨烯。

之前的研究工作已经表明,无论是用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 还是 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 做腐蚀液,石墨烯表面都会有一些残余的 Cu 颗粒^[4-6,13]。为此,我们提出了一种“改良的 RCA 清洗”转移工艺来去除这些残余颗粒^[13],即在 Cu 腐蚀后增加了 SC-2(20:1:1 体积比的 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$ 溶液)和 SC-1(20:1:1 体积比的 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}$ 溶液)2 个步骤。本研究组^[13]已经证明了该工艺能有效去除残余的金属颗粒,这里我们将证明该工艺还可以有效去除 Cu 腐蚀液在石墨烯表面引入的污染。

首先,我们要证明 SC-2 和 SC-1 两个步骤本身不会在石墨烯表面引入额外污染。仍然利用硅片表面解理的石墨烯样品,使其分别经历 SC-2 和 SC-1 两个步骤。图 3 为该样品在经历两步骤前后的同一位置处的拉曼光谱,在 D 峰位置处没有发现明显的变化。同样, XPS 测量这 2 个步骤分别处理的薄石墨样品也没有发现明显的污染。这表明 SC-2 和 SC-1 两个步骤本身不会在石墨烯表面引入额外的污染。

下面我们来证明“改良的 RCA 清洗”工艺能清除 Cu 腐蚀液带来的石墨烯表面污染。以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为例,仍然采用硅片表面解理的石墨烯样品,让样品分别在 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, SC-2 和 SC-1 溶液中浸泡处理,即让样品经历与真实 CVD 石墨烯样品完全一样的转移过程。图 4(a)是在该工艺处理过程中样品中同一位置处的拉曼光谱。经 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 处理后,在 1350 cm^{-1} 附近出现了明显的拉曼散射峰,说明引入了表面污染。经 SC-2 和 SC-1 溶液处理后,该峰强度明显下降,说明表面污染被有效去除。这也进一步证实了前面我们对样品经 Cu 腐蚀液处理后引起的在 1350 cm^{-1} 附近的拉曼散射增强是表面污染而非结构缺陷导致的判断。因为 SC-2 和 SC-1 处理不可能修复结构缺陷,即如果是 D 峰,其强度不可能再降低。图 4(b)是上述处理过程中由 XPS 测量得到的样品表面 Fe 离子含量变化的典型结果,同样表明 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 或 FeCl_3 腐蚀液引入的表面 Fe 原子污染被有效清除。

以上结果是以 Fe 离子污染与清除为例,但是腐蚀液还可能引入其他元素的表面污染。图 5 对比了分

图3 硅片表面机械解理的石墨烯样品在连续经历 SC-2 和 SC-1 处理过程的拉曼谱监测结果

(a) 样品的光学显微镜照片, 每个步骤前后都定位在图中位置 1~9 处测量(定位精度~1 μm); (b) 拉曼谱测量结果, 由于位置 1~8 在单层石墨烯内部, 所以图中看不到 D 峰的信号, 如束斑照射在位置 9 处, 则有明显的 D 峰出现, 拉曼谱已经对 Si 520 cm^{-1} 峰归一化

图4 “改良的 RCA 清洗”工艺对 Cu 腐蚀液导致的石墨烯表面污染的清除效果

(a) 硅片表面机械解理的石墨烯样品在连续经过 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, SC-2 和 SC-1 处理前后的拉曼谱对比典型结果(拉曼谱已经对 Si 520 cm^{-1} 峰归一化), 插图为波数 1350 cm^{-1} 附近的放大显示; (b) 经历同样处理步骤的薄石墨样品 XPS 测量的 Fe 离子含量的变化结果

图5 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 腐蚀液在硅片表面机械解理的薄石墨样品表面引入的各种主要污染元素含量以及用“改良的 RCA 清洗”工艺清除污染的结果对比

别由 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 腐蚀液在石墨烯表面引入的表面各种主要污染含量, 以及用“改良的 RCA 清洗”工艺清除污染的结果。结果表明, 清洁处理后 C 原子含量比例上升, 其他污染元素比例下降,

说明该工艺可以有效去除腐蚀液引入的各种表面污染物。

至此, 我们用硅片表面解理的样品证明了“改良的 RCA 清洗”工艺能有效去除 Cu 腐蚀过程中引入的

表面污染. 现在再给出一个实际的 CVD 生长的石墨烯样品的转移结果. 把同一片 Cu 基底上 CVD 生长的石墨烯样品分成两块: 一块是采用通常的“PMMA 辅助转移”法, 一块是采用“改良的 RCA 清洗”转移工艺. 在 2 个样品上各随机采集 4 处拉曼光谱, 结果如图 6 所示. 采用“改良的 RCA 清洗”工艺转移的样品在 1350 cm^{-1} 附近的拉曼散射峰普遍较低. 考虑到 2 个样品原本的石墨烯质量应该基本相同, 即认为石墨烯中生长过程中导致的结构缺陷密度均匀分布, 样品各处 D 峰的强度没有明显差别, 那么 2 种转移方式导致的 1350 cm^{-1} 附近拉曼峰的普遍差别应来自于表面污染情况的不同. 这再次证明了“PMMA 辅助转移”工艺在石墨烯表面引入了较多的污染, 而“改良的 RCA 清洗”工艺可以有效地降低表面污染. 我们曾详细对比了利用这 2 种转移工艺制备出的石墨烯晶体管的电学性能^[13], 结果也证明了“改良的 RCA 清洗”工艺可以显著提高器件的性能.

2 结论

转移过程对 CVD 生长石墨烯的质量有重要的影

图 6 同一片 Cu 基底上 CVD 生长的石墨烯样品分别采用“PMMA 辅助转移”法和“改良的 RCA 清洗”转移法后的拉曼光谱对比

响. 转移过程中, 石墨烯生长的金属基底腐蚀液会在石墨烯的表面引入各种吸附污染, 这些污染物用通常的去离子水清洗并不容易去除干净, 而用我们提出的“改良的 RCA 清洗”工艺可以有效去除石墨烯表面的这种污染.

致谢 感谢 NIST Center for Nanoscale Science and Technology 在实验设备方面提供的帮助和许海涛博士在石墨烯解理方面提供的帮助.

参考文献

- 1 Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, et al. The electronic properties of graphene. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 109–162
- 2 Avouris P. Graphene: Electronic and photonic properties and devices. *Nano Lett*, 2010, 10: 4285–4294
- 3 Taghioskouli M. Trends in graphene research. *Mater Today*, 2009, 12: 34–37
- 4 Li X, Cai W, An J, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, 324: 1312–1314
- 5 Kim K, Zhao Y, Jang H, et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 2009, 457: 706–710
- 6 Bae S, Kim H, Lee H, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano*, 2010, 5: 574–578
- 7 Li X, Magnuson C, Venugopal A, et al. Graphene films with large domain size by a two-step chemical vapor deposition process. *Nano Lett*, 2010, 10: 4328–4334
- 8 Kobayashi T, Bando M, Kimura N, et al. Production of a 100-m-long high-quality graphene transparent conductive film by roll-to-roll chemical vapor deposition and transfer process. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 023112
- 9 Reina A, Son H, Jiao L, et al. Transferring and identification of single- and few-layer graphene on arbitrary substrates. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 17741–17744
- 10 Li X, Zhu Y, Cai W, et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett*, 2009, 9: 4359–4363
- 11 任文才, 高力波, 马来鹏, 等. 石墨烯的化学气相沉积法制备. *新型碳材料*, 2011, 26: 71–80
- 12 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
- 13 Liang X L, Sperling B, Calizo I, et al. Towards clean and crackless transfer of graphene. *ASC Nano*, 2011, 5: 9144–9153

- 14 Malard L, Pimenta M, Dresselhaus G, et al. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep*, 2009, 473: 51–88
- 15 Dresselhaus M S, Jorio A, Hofmann M, et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett*, 2010, 10: 751–758
- 16 Ferrari A C, Meyer J, Scardaci V. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 187401
- 17 Sharma S K. Raman study of ferric nitrate crystalline hydrate and variably hydrated liquids. *J Chem Phys*, 1974, 61: 1748–1754
- 18 Yu Q, Jauregui L, Wu W, et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nat Mater*, 2011, 10: 443–449
- 19 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 20 Koh Y, Bae M, Cahill D, et al. Reliably counting atomic planes of few-layer graphene ($n > 4$). *ACS Nano*, 2011, 5: 269–274

The effects of the transfer process on the quality of CVD-grown graphene

LIANG XueLei^{1,2}, LI Wei^{1,2}, CHENG GuangJun², CALIZO Irene², HACKER Christina A², HIGHT WALKER Angela R², RICHTER Curt A² & PENG LianMao¹

¹ Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices and Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871, China;

² Nanoelectronics Group, Semiconductor and Dimensional Metrology Division, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD 20899, USA

Graphene grown by chemical-vapor deposition (CVD) on metal substrates has to be transferred onto an insulating substrate before it can be made into electronic devices. The transfer process affects the yield and performance uniformity of the devices. To improve the quality of transferred graphene, numerous researchers are focusing on how to reduce crack formation and metal particle residues resulting from the transfer process. However, surface contamination introduced by the metal-substrate etchants has not been paid enough attention. In this paper, using Raman and X-ray photoemission spectroscopy (XPS), we prove that metal etchants contaminate the graphene surface, and such contamination can be effectively removed by our developed “modified RCA clean” process. These results are important for improving the performance of the fabricated graphene devices.

graphene, transfer, contamination, Raman, XPS

doi: 10.1360/N972014-00499