

文章编号:1007-2780(2019)01-0033-06

光刻法图案化石墨烯研究

吕志军, 张 锋, 刘文渠, 董立文, 宋晓欣, 崔 钊, 王利波, 孟德天
(京东方科技集团股份有限公司, 北京 100176)

摘要:介绍了光刻法石墨烯的制备方法,分析了光刻工艺过后石墨烯方阻升高的不良机理,并给出了相应的优化方案。首先,根据半导体工艺研发制程完成石墨烯图案化工艺方案,并对工艺方案进行有效优化。接着,分析了石墨烯光刻法图案化后方阻升高的机理。最后,通过改善工艺方案,增加金属湿法刻蚀的步骤,解决石墨烯方阻升高的问题。实验结果表明:通过光刻法制得的石墨烯具有更高的图案精细度,关键尺寸可达到 $5\ \mu\text{m}$ 。双层石墨烯膜的方阻在光刻法图案化后,通过工艺改善可以保持原始膜最初阻值约 $330\ \Omega/\square$,甚至可以降低到 $270\ \Omega/\square$ 左右。光刻法图案化石墨烯技术,既能保证石墨烯图案尺寸精度,又可以保持甚至降低石墨烯方阻值,适合于量产开发。

关 键 词:光刻;石墨烯;方块电阻;关键尺寸

中图分类号:O647.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/YJYXS20193401.0033

Patterning graphene by photolithography

LYU Zhi-jun, ZHANG Feng, LIU wen-qu, DONG Li-wen, SONG Xiao-xin,
CUI Zhao, WANG Li-bo, MENG De-tian

(BOE Technology Group Co., Ltd., Beijing 100176, China)

Abstract: The preparation method and square resistance improvement method of patterning graphene by photolithography were introduced. The process and the bad mechanism for increasing square resistance of patterning graphene by photolithography were analyzed. Firstly, the patterning process of graphene was completed and optimized effectively through the development of the semiconductor process. Then, the mechanism for increasing square resistance of patterning graphene by photolithography was analyzed. Finally, the problem on increasing square resistance of patterning graphene by photolithography was improved by adjusting the process steps to increase the metal wet etching adjustment. The experimental results show that the dimensional accuracy of patterning graphene can be improved by photolithography, which the critical dimensions can reach $5\ \mu\text{m}$. The initial square resistance of double-layer graphene films after photolithographic patterning can be kept at about $330\ \Omega/\square$, and even reduced to $270\ \Omega/\square$ by process improvement. Patterning graphene by photolithography can not only ensure the degree of refinement, but also improve the square resistance of graphene film, which is more suitable for mass production and development.

Key words: photo; graphene; square resistance; critical dimension

收稿日期:2018-08-24;修订日期:2018-10-08.

* 通信联系人, E-mail: lvzhijun@boe.com.cn

1 引言

石墨烯是一种由碳原子以蜂巢型晶格构成的单原子二维晶体材料。由于石墨烯独特的晶格结构和二维特性,这种材料具有高透光性、高机械强度、高载流子迁移率、高导热系数和高比表面积等众多优异的性质。在场效应晶体管、柔性透明电极、触摸屏、印刷电子、储能装置等许多方面都有着广泛的应用前景^[1]。

石墨烯的制备方法有机械剥离法、化学气相沉积法、化学还原法等多种方法,为制作各种石墨烯器件带来了极大的灵活性;由于石墨烯优良的机械和光电性质,结合其特殊的单原子层平面二维结构及其高比表面积,可以制备基于石墨烯的各种柔性电子器件和功能复合材料^[2-3]。甚至可能在一片石墨烯上直接加工出各种半导体器件和互连线,从而获得具有重大应用价值的全碳集成电路。由于石墨烯具有性能优异、成本低廉、可加工性好等众多优点,人们普遍预测石墨烯在电子、信息、能源、材料和生物医药等领域具有重大的应用前景,可望在 21 世纪掀起一场新的技术革命^[4]。

石墨烯应用于触控领域甚至是平板显示领域迟迟不能打开局面的缘由,除了受制于石墨烯成膜、生长等因素外,石墨烯图案化精细化程度、石墨烯方阻等问题同样严重制约着石墨烯在显示领域的应用^[2]。

而随着石墨烯的研究持续升温,新发现不断涌现,对石墨烯制备、性质研究的不断深入,其应用领域也在不断扩大。本文从石墨烯材料的光刻法图案化工艺出发,对其工艺过程和方阻升高的改善方案进行介绍和分析,结合相关产研资讯,希望能够给读者清晰的技术概念^[5]。

2 石墨烯的性质

2.1 石墨烯的物理性质

在石墨烯的众多物理性质中,其电子性质被研究得最为深入。石墨烯具有非常独特的电子性质,与其他已知的凝聚态体系都不尽相同^[6]。随着目前智能手机芯片更快、屏幕更大、功能更多,手机耗电量也在飞速增长,而受制于体积及重量、外观设计限制,手机电池技术的瓶颈越来越明显,

而石墨烯的应用将有望让智能手机、可穿戴设备及电动汽车等一系列前沿高科技产品的体积及性能、成本及续航能力等有重大突破^[7]。

此外,石墨烯作为世界上最薄、机械强度最高的纳米材料,具有高透光性和高导电性,将其用于 FPD 显示将使未来的显示面板更薄,视觉效果更好,甚至具备透明屏幕的酷炫效果。石墨烯纳米材料本身的天然特性决定了其可在传感器、半导体、航天、军工、生物医药等多个领域具有广阔的应用前景^[8]。随着技术的成熟度越来越高以及资本市场、政府政策的大力推动,预计不用很久石墨烯将可能掀起电子科技领域的下一场革命。

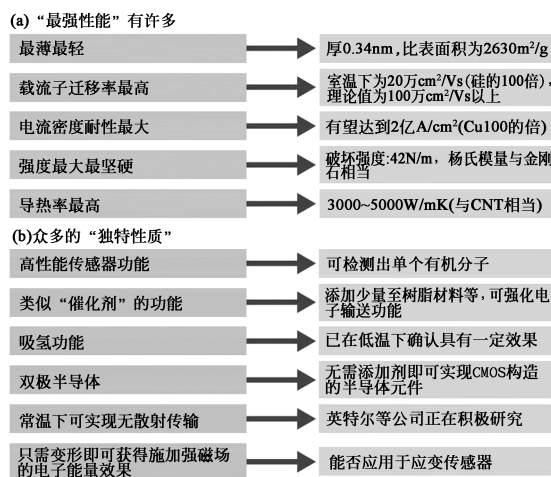


图 1 石墨烯基本性质

Fig.1 Basic properties of graphene

2.2 石墨烯的化学性质

石墨烯的化学性质远未被人们所认识。迄今所获得的有关石墨烯的化学性质就是:与石墨的表面类似,石墨烯可以吸附和解吸各种原子和分子(如 NO_2 、 NH_3 、 K 、 OH)^[9]。吸附作用微弱,吸附物作为受体或供体;在大多数载流子浓度条件下,会引起变化;因此,石墨烯具有高度的传导性。其他如 H^+ 、 OH^- 等吸附物会导致接近于 NP(量子)的定域态,继而得到传导性差的衍生物,如石墨烯氧化物、石墨烷等。在本文光刻法图案化石墨烯过程中,石墨烯的吸附作用对石墨烯方阻有较大的提高,是个很好的性质证明。虽然石墨烯方阻升高不利于其在显示领域的应用,仍可以分析石墨烯吸附和解吸的特性机理,通过工艺优化进行改善。

另外,热退火或热处理可将石墨烯还原至缺陷相对较少的初始状态^[10]。该过程可逆是因为

在反应过程中,稳健的原子支架一直保持完整。石墨烯的吸附性还会对其加工过程带来不利影响,如光刻和刻蚀工艺中的一些有机物会被石墨烯吸附,从而使得石墨烯的性能下降。

从表面科学的观点看,石墨烯化学与石墨化学类似,后者可作为前者的指导,当然也存在显著差异。表面化学的另一种观点认为,石墨烯是一个巨大的平坦的分子。与其他分子一样,石墨烯可以参与多种化学反应^[11-13]。Geim 教授率领的研究团队通过对石墨烯进行可逆加氢制备出一种突破性的新材料:石墨烷。与石墨烯的良好导电性恰好相反,石墨烷具有电绝缘特性^[14]。

3 光刻法图案化石墨烯

3.1 石墨烯基底处理

石墨烯膜转移在 PET 柔性基底上,光刻法图案化需经过光刻、干法刻蚀、剥离等工序,因此在光刻前,需要在玻璃基板上进行贴附固定,方便工艺进行。根据工段不同,对 PET 膜在玻璃基板的贴附方式也不尽相同。本文采用 3M 高温胶带进行 PET 膜的固定。选择 3M 高温胶带优点为:一是可以有效避免去离子水或显影液进入石墨烯 PET 基底内部,以防其对曝光过程的不良影响;二是 3M 胶带的耐高温特性,可防止高温烘烤对胶体的影响。

3.2 石墨烯图案化工艺过程

石墨烯膜的光刻法图案化工艺需要进行光刻工艺、干法刻蚀工艺、剥离工艺等。在光刻工艺过程中,需要经过清洗、涂胶、烘烤、曝光、显影等过程,需要 3M 高温胶带进行 PET 膜周边封闭固定,防止去离子水或显影液进入 PET 膜层下部,影响曝光。光刻完成后,需要去除高温胶带,并吹干,防止水汽等进入干法刻蚀腔体;干法刻蚀工艺对石墨烯表面进行了 O_2 离子体表面处理,表面处理的条件如表 1 所示。

表 1 干法刻蚀参数

Tab.1 Parameter of dry etch

Gas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	Power /W	Pressure /kPa	Temp. /°C	Time /s
O_2 :300	600	80	T/B/W= 50/50/50	20

干法刻蚀过程 3M 胶带不需要进行周边完全固定,仅需要四角固定即可,可以防止干法刻蚀过程中,膜内外产生压差,使 PET 膜层脱落;而后的剥离工艺在喷淋反应药液腔室进行,同样需要对 PET 膜进行周边进行封闭固定。防止石墨烯 PET 膜脱离玻璃基底。石墨烯光刻法图案化工艺过程如图 2 所示。

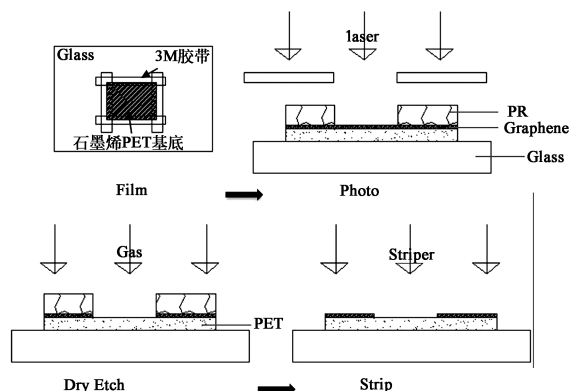


图 2 石墨烯光刻法图案化工艺流程

Fig.2 Process flow of graphene lithography

光刻法图案化石墨烯工艺主要是搭载半导体工艺设备,难点较多,比如石墨烯膜层转移至 PET 基底,石墨烯与 PET 膜层的粘附性程度直接影响后续光刻工艺。实验室阶段也验证了 PI 膜基底,并不适用光刻法工艺,因其与石墨烯的粘附性差,在显影过程中容易发生石墨烯膜层脱落。通过前期的实验室验证和半导体线工艺开发,初步完成了石墨烯的光刻法图案化工艺开发,石墨烯的图案化精细化程度有较大提升,线距可以达到 $5 \mu\text{m}$ 。图 3 为石墨烯光刻后及刻蚀剥离后图形对比。由图可知,石墨烯膜通过光刻法图案化后可以达到线距约 $5 \mu\text{m}$,且线宽均一性保持良好。

但是通过石墨烯膜层方块电阻的测试,比较了光刻法前后膜层方阻,得出了光刻法图案

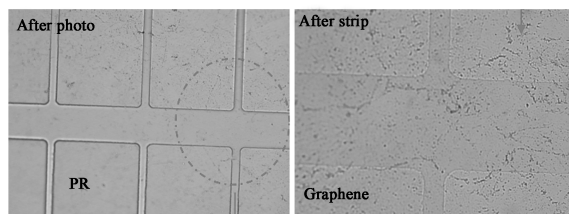


图 3 图案化石墨烯图案

Fig.3 Pattern of grapheme lithography

化石墨烯存在方阻升高问题,究其原因很有可能与工艺过程中的反应液有关。石墨烯原始膜样品与光刻法图案化后石墨烯膜层方阻对比请见图 4。

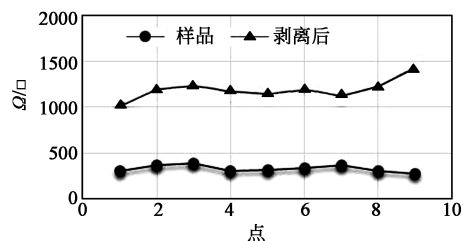


图 4 方阻测量结果

Fig.4 Result of square resistance measurement

实验结果显示:光刻法可以使以 PET 为基底的石墨烯膜图案化,且通过干法刻蚀及光刻胶剥离后,石墨烯膜可以形成图案化,而且图形一致性良好。另一方面,光刻法图案化石墨烯的像素关键尺寸可以满足平板显示领域的应用要求。本文根据掩膜板的设计变化,石墨烯膜图形化后可以达到线距 $5\ \mu\text{m}$ 左右,完全满足平板显示领域的要求,然而石墨烯方阻升高问题仍需工艺优化进行改善。

4 石墨烯方阻改善

4.1 机理分析

光刻法图案化石墨烯工艺过程中,涉及了多种反应液,如显影液四甲基氢氧化铵,如剥离液羟乙基哌嗪等多种有机、无机材料。在光刻法图案化石墨烯的过程中,这些反应液会与石墨烯膜发生化学反应,从而导致石墨烯膜的方阻升高,会阻碍石墨烯在未来显示领域的应用。为解决这个问题,分析了石墨烯膜层方阻升高的机理(图 5)。

具有羟乙基哌嗪的碱性剥离液在 $40\ ^\circ\text{C}$ 的条件下,与电性活泼的石墨烯膜表层发生络合反应,

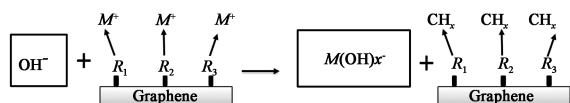


图 5 石墨烯方阻升高原理

Fig.5 Reasons for the increase of graphene square resistance

羟基与金属形成金属络合物,并脱离石墨烯膜,使得石墨烯膜表面的自由电荷急剧减少甚至到达饱和,电学性能降低, R_s 变化极大。

一般而言,改善石墨烯薄膜方阻偏高的方法有很多。(1)通过多次转移的方法来填补一次转移石墨烯带来的缺损从而降低方阻。其缺点为转移的石墨烯层数较少将难以达到器件对于低方阻的需求,转移层数太多又会带来成本问题;(2)通过对转移后的石墨烯进行化学掺杂降低方阻,这种方法虽然能有效地降低石墨烯的方阻。其缺点为效果不稳定,在高温烘烤、空气中静置时间过长等影响下,掺杂剂可能会发生团聚、分解,或与空气中的物质反应而使方阻严重衰减;(3)通过生长可控多层石墨烯,减少转移过程中可能造成的缺损,其缺点为制作周期长,生产成本低。

本文通过工艺调整,利用石墨烯的吸附与解吸的化学特性,结合石墨烯膜方阻升高机理,通过增加金属湿法刻蚀工艺,改善石墨烯膜层表面电学活性,最终获得石墨烯方阻复原的解决办法。

4.2 测试结果对比

在对光刻法图案化石墨烯膜方阻优化过程中,先在石墨烯膜层表面沉积一层金属材料,材料可以使用 Mo、Al、AlNd、Cu 等金属。这样可以有效避免工艺过程中的显影液、剥离液等与石墨烯表面的接触,避免石墨烯方阻的升高。同时在对石墨烯膜上的金属膜层湿法刻蚀形成图案后,进行一步灰化,即可对下层石墨烯形成图案。这样在石墨烯图形后,去除表面金属层,进行金属刻蚀过程中,过刻蚀时间相当于酸性刻蚀液直接与石墨烯反应时间,即对石墨烯表面进行二次掺杂。会进一步活化石墨烯界面,降低石墨烯的方阻。使得石墨烯的方阻恢复到原始石墨烯膜状态甚至更低。

通过对石墨烯膜方阻升高机理的分析,在后续的工艺过程中,在影响方阻的关键环节进行了逐一测试分析,通过研究发现:显影工艺、剥离工艺对石墨烯方阻升高有直接影响,湿法刻蚀工艺对石墨烯方阻升高有明显的改善作用,于是优化工艺过程。即在光刻前,预先沉积一层金属层,保护石墨烯膜,在剥离后,增加湿法刻蚀工艺,活化石墨烯膜的表面,从而恢复石墨烯膜的方阻。各单元的方阻测试结果见表 2。

表2 方阻测量结果

Tab.2 Result of R_s measurement ($\Omega/\square$)

测试点位	样品	显影后	剥离后	湿法刻蚀后
1	305.4	251.2	1 008.3	228.0
2	367.7	286.9	1 190.6	301.2
3	383.6	293.9	1 233.1	272.7
4	304.5	328.9	1 172.3	250.4
5	319.7	315.6	1 146.4	281.9
6	338.2	331.7	1 196.7	296.1
7	373.1	341.1	1 125.3	255.6
8	305.9	320.6	1 230.8	274.8
9	276.5	292.4	1 429.1	301.3
平均值	330.5	306.9	1 192.5	273.5
均一性	16.22%	15.18%	17.26%	13.85%

石墨烯方阻测试采用方阻测量系统进行,确保各阶段方阻测量的准确性(图6)。由测试结果可知:原始石墨烯膜的方块电阻约 $330.5 \Omega/\square$,

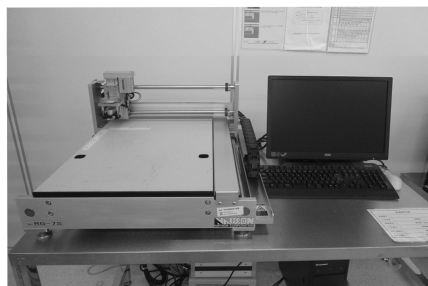


图6 方块电阻测量系统

Fig.6 Square resistance measuring system

光刻法图案化石墨烯采用干法刻蚀工艺时,图案化后升高为 $1 192.5 \Omega/\square$,通过工艺调整,增加金属湿法刻蚀工艺,石墨烯图案化后最终方阻可以降低为约 $273.5 \Omega/\square$,石墨烯方阻升高问题得以改善。

5 结 论

本文采用了光刻法对石墨烯进行图案化,并介绍了光刻法图案化石墨烯的工艺流程。针对光刻法图案化石墨烯技术中,石墨烯方阻升高问题进行了机理分析,制定优化工艺。同时对比了石墨烯样品膜和石墨烯光刻法图案化工艺过程中不同工段过程的方阻。最后得出石墨烯图案化制程及方阻改善工艺优化的可行性方案。

实验结果证明:光刻法图案化石墨烯的像素关键尺寸可以达到 $5 \mu\text{m}$;光刻法图案化后的石墨烯膜层方阻通过工艺优化较石墨烯原始膜降低约 $60 \Omega/\square$,而常规激光法图案化石墨烯的关键尺寸约为 $20 \mu\text{m}$ 以上,光刻法的精细程度较常规激光法有较大提升。随着石墨烯膜制备技术的不断提高,石墨烯方阻通过金属湿法刻蚀优化工艺完全可以满足在显示领域应用的要求。同时,通过工艺摸索,得出光刻法图案化石墨烯工艺过程中,影响石墨烯方阻升高的关键工艺,并制订相应的优化方案,验证了光刻法图案化石墨烯工艺,为石墨烯在平板显示领域的应用指明了新的方向。

参 考 文 献:

- [1] 史永胜,刘丹妮,曹中林,等. 石墨烯柔性透明导电薄膜的制备[J]. 液晶与显示, 2013, 28(2):166-172.
SHI Y S, LIU D N, CAO Z L, et al. Preparation of graphene flexible transparent conductive films.[J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2013, 28(2):166-172. (in Chinese)
- [2] 陈世琴,陈梦婕,邱龙臻. 石墨烯电极有机薄膜晶体管研究 [J]. 液晶与显示, 2012, 27(5):595-598.
CHEN S Q, CHEN M J, QIU L Z. Organic thin-film transistor based on graphene electrodes [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2012, 27(5):595-598. (in Chinese)
- [3] 肖淑娟,于守武,谭小耀. 石墨烯的制备方法及其性能研究[J]. 化学世界, 2015, 56(6):378-382.
XIAO S J, YU S W, TAN X Y. A study on the preparation and performance of graphene [J]. *Chemical World*, 2015, 56(6): 378-382. (in Chinese)
- [4] 匡达,胡文彬. 石墨烯复合材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(3):235-246.
KUANG D, HU W B. Research progress of graphene composites [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(3):235-246. (in Chinese)

- [5] 朱宏伟, 徐志平, 谢丹. 石墨烯: 结构、制备方法与性能表征[M]. 北京: 清华大学出版社, 2011.
ZHU H W, XU Z P, XIE D. *Graphene: Structure, Preparation and Characterization* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2011. (in Chinese)
- [6] 于桂亮, 黄书腾. 浅析石墨烯的性质与应用前景[J]. 科技风, 2011(21):91-91.
YU G L, HUANG S T. Analysis on the properties and application prospects of grapheme [J]. *Technology Wind*, 2011(21):91-91. (in Chinese)
- [7] 傅强, 包信和. 石墨烯的化学研究进展[J]. 科学通报, 2009, 54(18):2657-2666.
FU Q, BAO X H. Progress in graphene chemistry [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(18): 2657-2666. (in Chinese)
- [8] 王敏. 石墨烯触摸屏技术应用初探[J]. 电子世界, 2014(13):79-81.
WANG M. Application of graphene touch screen technology [J]. *Electronics World*, 2014(13):79-81. (in Chinese)
- [9] 朱振峰, 程莎, 董晓楠. 石墨烯的制备和应用[J]. 功能材料, 2013, 44(21):3060-3064,3071.
ZHU Z F, CHENG S, DONG X N. The preparation and application of graphene [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(21):3060-3064,3071. (in Chinese)
- [10] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. 物理化学学报, 2010, 26(8):2073-2086.
YU Y J, JIN J, ZHANG H, *et al.* Graphene: synthesis, functionalization and applications in chemistry [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(8):2073-2086. (in Chinese)
- [11] 庞渊源. 石墨烯在半导体光电器件中的应用[J]. 液晶与显示, 2011, 26(3):296-300.
PANG Y Y. Application of graphene in semiconductor optoelectronic devices [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2011, 26(3):296-300. (in Chinese)
- [12] 许坤, 王一帆, 解意洋, 等. 基于石墨烯-ZnO 纳米线的复合电极在 GaN LED 中的应用 [J]. 发光学报, 2016, 37(12): 1554-1559.
XU K, WANG Y F, XIE Y Y, *et al.* Graphene-ZnO nanowires based complex electrode used as transparency conductive layer in GaN LED [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, 37(12): 1554-1559. (in Chinese)
- [13] 李云飞, 陈洋, 毕宴钢, 等. 还原石墨烯氧化物-银纳米线柔性复合电极的制备与性能研究 [J]. 发光学报, 2015, 36(5): 545-551.
LI Y F, CHEN Y, BI Y G, *et al.* Fabrication and characterization of reduced graphene oxide/silver nanowires flexible hybrid electrodes [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2015, 36(5): 545-551. (in Chinese)
- [14] 袁明文. 石墨烯基电子学研究进展[J]. 微纳电子技术, 2010, 47(10):589-594.
YUAN M W. Research progress of graphene based electronics [J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2010, 47(10):589-594. (in Chinese)

作者简介:



吕志军(1982—),男,内蒙古通辽人,硕士,2010年于长春理工大学获得硕士学位,主要从事半导体领域光刻工艺的相关研究以及新材料、新工艺的开发工作。E-mail: lvzhijun@boe.com.cn