

文章编号:1001-9014(2012)02-0118-05

石墨烯基红外探测器的高k栅氧集成

周鹏, 魏红强, 孙清清, 叶立, 陈琳, 吴东平, 丁士进, 张卫

(复旦大学微电子研究院, 集成电路与系统国家重点实验室, 上海 200433)

摘要:从石墨烯发现与制备出发, 综述了室温下双层石墨烯或石墨烯带禁带在0~250 meV可调的特性, 及其在中远红外探测器的背栅、顶栅结构中作为栅氧形成材料的应用, 并介绍了目前各种先进工艺。

关键词:石墨烯; 红外探测器; 高k栅氧集成

中图分类号: TN432 **文献标识码:** A

High-k gate oxides integration of graphene based infrared detector

ZHOU Peng, WEI Hong-Qiang, SUN Qing-Qing, YE Li, CHEN Lin,

WU Dong-Ping, DING Shi-Jin, ZHANG Wei

(State Key Lab of ASIC & System, School of Microelectronics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: This review gives an introduction to the discovery and fabrication of the graphene, back-gated and top-gated GFET with the possible tunable band-gap of 0~250 meV at room temperature for middle and far infrared detector application, radio frequency GFET application and other advanced high k gate oxides integration processes.

Key words: graphene; infrared detector; high-k integration

PACS: 73.22.Pr, 74.25.Gz

引言

石墨烯基场效应晶体管由于石墨烯卓越的电子迁移率特性、平面可集成等优点而得到广泛的关注, 是实现极低功耗、极高灵敏、超轻超稳定、无需低温控制红外探测器的极具魅力之方法。但单层石墨烯不具备禁带、双层石墨烯形成结构后迁移率的急剧衰退、栅氧形成工艺缺乏等问题限制了其发展与应用。集成电路中最基础的器件是场效应晶体管(Field Effect Transistor, FET), 而利用石墨烯实现晶体管特性面临的一个挑战是硅晶体具有2.1eV带隙, 这与石墨烯不同, 石墨烯不存在带隙。石墨烯在单层状态下具备金属特性, 理论分析及实验测量显示在双层化后目前出现最大带隙约为250 meV, 具备半导体特性^[1]。如果把双层石墨烯加工成细线(纳米带)状, 带隙还能进一步扩大。IBM已发布了栅长240 nm、截止频率为230 GHz的石墨烯FET^[2]。

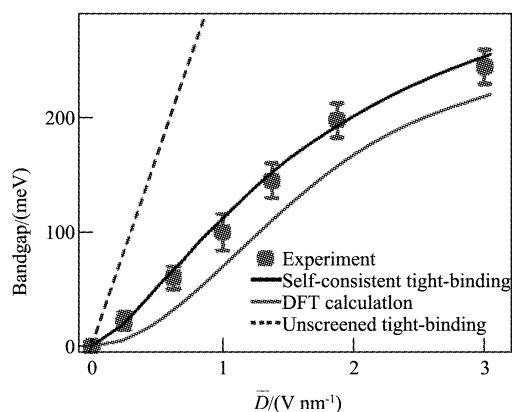


图1 双层石墨烯可调禁带宽度对电场依赖关系
Fig. 1 The electric field dependence of bilayer graphene tunable bandgap

采用双层石墨烯利用外加电场可以在室温下控制其打开禁带, 从0~250 meV可调^[3-4], 如图1所示。显然, 在不同偏置电压控制下可调禁带的GFET可以

收稿日期: 2011-02-24, 修回日期: 2011-06-24

Received date: 2011-02-24, revised date: 2011-06-24

基金项目: 国家自然科学基金(61076114); 国家科技重大专项(2011ZX02707-3)

Foudantion items: Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 61076114) and National Science and Technology Major Project (2011ZX02707-3)

作者简介: 周鹏(1979-), 男, 河北沧州人, 副研究员, 主要从事电子束光刻技术、新型下一代非挥发存储器工作机制与制造以及碳基电路中晶体管工艺技术的研究。E-mail: pengzhou@fudan.edu.cn; qqsun@fudan.edu.cn.

对应中远红外不同应用波段作为探测器核心材料. 目前各波段红外探测器无论是 InGaAs 基、InSb 基、或者量子阱型探测以及碲镉汞基都存在各种生长工艺问题; 而简单由化学气相沉积方法制备的双层石墨烯在外界电场下室温可产生 0 ~ 250 meV 的可调禁带, 可对 5 μm 以上远红外、甚远红外全波段响应; 并且该材料具有极低功耗、极高灵敏且超轻超稳定.

利用石墨烯制备 FET 还要具有在 Si 衬底上形成石墨烯沟道的工艺技术. 将其应用于红外探测等领域, 更要面对大规模可控层数石墨烯制备以及在尽可能不影响其迁移率的基础上在石墨烯上进行栅氧集成的重要科学问题.

石墨烯材料的合成一般有机械剥离法^[5]、石墨烯氧化物化学还原法^[6]、热处理法^[7]、SiC 上外延生长法^[8]、化学气相沉积法^[9]. 石墨烯是最简单的机械剥离法发现的, 利用胶带在高取向度热解石墨 (HOPG) 层上剥离, 并不断重复该过程, 可以获得从单层石墨烯到少层石墨烯, 利用拉曼光谱和光学反射均可分辨. 图 2^[10] 是利用拉曼光谱鉴别石墨烯层数的一个例子. 随着层数减少 2D 带强度不断增加, 直至超过 G 带强度. 机械剥离的石墨烯尺寸一般都在微米量级, 在此材料上的定位、刻蚀形成单个器件研究其晶体管特性一般均可满足, 但是如果兼容于目前大规模集成电路的主流工艺, 只有采用化学气相沉积 (CVD) 方法来获得质量可靠、性能卓越的石墨烯材料才有可能制造出大面积探测器和集成电路芯片.

目前一般采用的 CVD 方法是在 Cu 或者 Co、Ni 衬底上, 利用甲烷 (CH_4) 及氢气 (H_2) 或载氢氩气 (Ar/H_2) 在 1000 $^\circ\text{C}$ 炉管中进行反应沉积. 该方法使用 CH_4 作为前驱体, 需要较好的压力和真空控制, 因此利用液态前驱体 (例如正己烷替代甲烷), 有机溶

剂成本低廉, 易于使用^[11].

太阳能光伏用透明电极、显示用透明电极的石墨烯需要更大面积的合成方法. 韩国成功研发了连续式卷对卷 (roll-to-roll) 工艺大规模生产的 CVD 方法^[12], 其制备的石墨烯薄膜方块电阻为 30 Ω/\square , 透光率为 90% 以上, 远远优于商业透明导电材料铟锡氧化物 ITO. 使用 CVD 方法一般在 Cu、Co、Ni、Ir、Ru 等表面合成石墨烯, 温度需求均在 900 $^\circ\text{C}$ 以上. 如何在低温 (< 500 $^\circ\text{C}$) 环境下合成高质量的大面积石墨烯薄膜, 在今后很长一段时间内将会是材料学研究的一个重要方向. 目前 CVD 法的处理温度已由 1000 $^\circ\text{C}$ 大幅降至 300 ~ 400 $^\circ\text{C}$, 该技术已经借助表面等离子体的介入获得基本成功. 一般 CVD 方法制备的石墨烯形貌如图 3 所示.

1 器件制备技术及测试

石墨烯基电子器件目前在射频场效应晶体管器件 (RF-FET) 进行了很多种尝试, 包括各种器件结构, 例如背栅器件、顶栅器件以及双栅器件, 各类栅氧化层, 各类工艺手段, 例如原子层沉积 (ALD)、低压或者等离子增强 CVD、电子束光刻都被用来获得更好的性能及频段参数. 如图 4、图 5 所示^[13-14], 在机械剥离或者 LPCVD 形成少层石墨烯薄膜 (FLG) 的基础上, 利用纳米线自对准技术或者纳米探针定义各端.

石墨烯具备很多优异的电子学特性, 例如其禁带宽度在 0 ~ 250 meV 外界电场下可调、较高的电流密度 $2 \times 10^8 \text{ A}/\text{cm}^2$ 、较高的饱和速度 $5.5 \times 10^7 \text{ cm}/\text{s}$ 、室温下的微米级电子平均自由程, 因此石墨烯基高速电子器件具有非常广阔的应用前景. 同时, 石墨烯基 FET 具备独特的 V 型双极性漏电流-栅压特性、极高的载流子迁移率以及优异的高频截止特性, 对于红外探测应用和射频应用都有着诱人的前景. 图 6 是顶栅石墨烯基 FET 的一个实验室实例电学特性测试曲线.

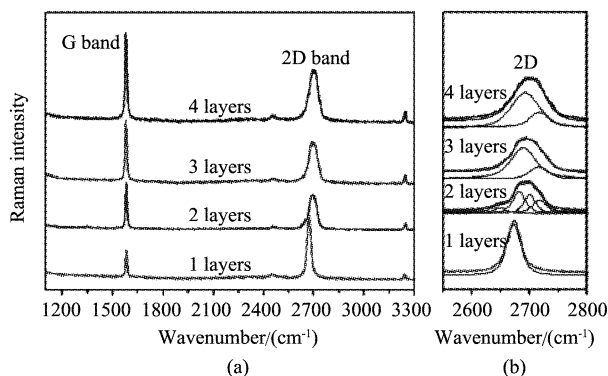


图 2 石墨烯层数的拉曼光谱鉴定

Fig. 2 The Raman spectra identification of graphene layer number

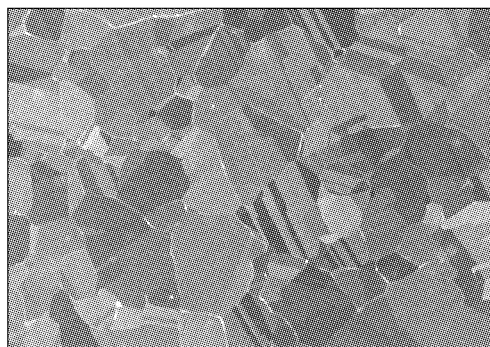


图 3 CVD 方法生长的石墨烯形貌

Fig. 3 The graphene morphology fabricated by CVD method

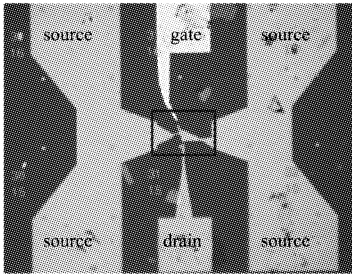


图 4 石墨烯基 FET 的光学形貌图
Fig. 4 The optical graph of graphene based FET

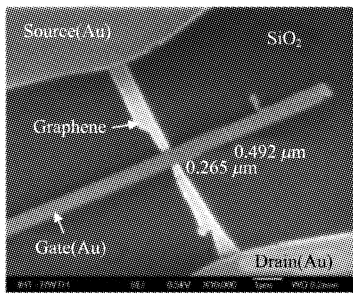


图 5 石墨烯基 FET 的电子扫描显微镜图
Fig. 5 The SEM image of graphene based FET

图 6(a) 所示为不同顶栅控制电压下石墨烯晶体管的输出特性曲线, 栅极电压以 0.4 V 的步长从 0 ~ 1.2 V 增加, 对于源漏输出电流没有明显影响. 这表明目前的顶栅结构石墨烯晶体管的栅压未能起到控制作用, 同时由于石墨烯的高电子迁移率和零带隙, 在漏电压达到 1.6 V 仍然没有出现饱和特性. 图 6(a) 中的插图为漏电压 100 mV 时的转移特性曲线. 石墨烯基 FET 的转移特性与常规 Si 基 FET 的转移特性有很大区别. V 字形状的转移特性曲线表明石墨烯基 FET 基本上是一种双极性晶体管, 电子和空穴分别在正向和负向栅极偏压下对输出电流起主导作用. 图 6(b) 所示为不同漏电压下跨导与栅压关系. 对于每个晶体管的小信号高频特性主要由其跨导参数 $g_m = dI_D/dV_G$ 决定. 跨导的幅度和信号都强烈依赖于栅压. 负向 g_m 代表空穴主导的 p 型输运, 正向 g_m 代表电子主导的 n 型输运. 由于石墨烯晶体管的线性输出特性, 随着漏电压增加 g_m 幅度同时增加.

晶体管一个重要的参数是截止频率 (cutoff frequency (f_T)), 晶体管的固有截止频率一般由载流子在沟道中的输运时间 τ_t 决定.

$$f_{T, \text{intrinsic}} = \frac{1}{2\pi\tau_t} = \frac{v_{\text{drift}}}{2\pi L_{\text{gate}}}, \quad (1)$$

$$\tau_t = \frac{C}{g_m}, \quad (2)$$

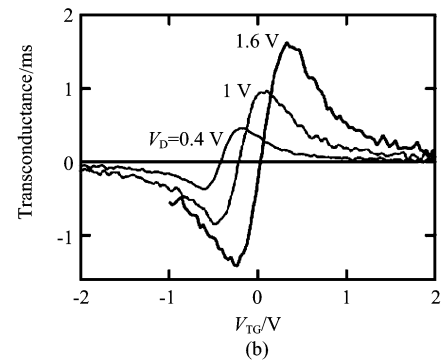
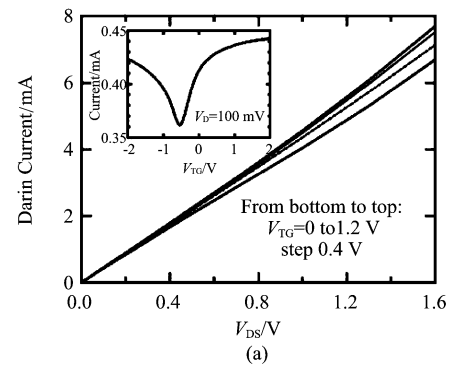


图 6 石墨烯基 FET 输出特性曲线和转移特性曲线及跨导曲线^[14] (a) 不同顶栅控制电压下石墨烯晶体的输出、转移特性曲线, (b) 不同漏电压下跨导与栅压关系
Fig. 6 The typical output characteristics, transfer characteristics and transconductance curve of graphene FET (a) output and transfer characteristics, (b) transconductance curve

其中 C 是栅电容, g_m 是跨导最大值, v_{drift} 是载流子漂移速度, L_{gate} 是沟道长度. 对于当前的石墨烯晶体管研究, 一个重要困难是石墨烯独立存在时, 电子迁移率可以高达 $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 但是一旦形成的器件中存在大量缺陷, 电子迁移率就会急剧衰退, 表 1 是目前各类器件的代表性迁移率^[15-21]. 目前认为衬底和栅介质中的杂质电荷对石墨烯中载流子的库仑散射是造成载流子迁移率降低的主要原因. 衬底或者栅介质中的杂质电荷会在石墨烯与介质界面引起残留电荷, 残留电荷的存在降低了载流子的迁移率.

表 1 顶栅石墨烯晶体管在各种介质层生长方式下的最高电子迁移率

Top-gate dielectric deposition approach	Maximum mobility
SiO ₂ film by e-beam evaporation	710 cm ² /Vs
Al ₂ O ₃ by ALD after NO ₂ functionalization	400 cm ² /V · s
HfO ₂ deposition by direct ALD	1240 cm ² /Vs
Al ₂ O ₃ deposition by ALD with Al buffer layer	8000 cm ² /Vs
Al ₂ O ₃ deposition by ALD with low- k polymer buffer layer	2300 cm ² /Vs
Al ₂ O ₃ single crystal nanoribbon	23600 cm ² /Vs

针对这些问题,为了进一步减少限制 GFET 截止频率提高的因素,在 GFET 中应用不同的结构和材料,例如利用 h-BN 既作为栅介质,又作为衬底^[22]获得背栅结构的 GFET. 在器件制备中,将 h-BN 从超纯单晶 h-BN 上剥离,转移到事先准备好的金属栅上. 由于 h-BN 与石墨烯有相同的晶体结构,在一个原子层平面内化学键作用很强,使 h-BN 表面有很强的化学惰性,几乎没有悬挂键存在,也没有表面陷阱电荷存在,从而对石墨烯中电子迁移率影响很小.

将石墨烯和栅介质集成的各种工艺,如电子束蒸发、ALD 等,都在不同程度上对石墨烯的晶格结构造成了损伤,也降低了载流子的迁移率. 由于石墨烯自然的疏水性,利用水作为前驱体的大部分 ALD 工艺直接在石墨烯上淀积高 k 介质层是不容易实现的. 同时石墨烯缺乏官能团以实现对于 ALD 必须的分子吸附. 因此利用 ALD 在石墨烯上淀积高 k 介质层必须对石墨烯进行表面处理,例如 NO₂ 处理或者先生长金属或聚合物缓冲层^[23-24]. 非共价的功能化方法对石墨烯晶格没有破坏性,可以进一步用于将来石墨烯基电子器件的超薄高 k 层生长.

然而,按照目前的工艺和技术水平能够淀积高 k 层后的石墨烯器件迁移率最高只能达到 $8 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{VS}$, 相比无依托的石墨烯单层的迁移率仍然衰退严重. 因此,其它的高 k 层生长工艺路径也同时被提出来. 利用介质纳米结构(例如纳米带)作为刻蚀掩膜层,并同时作为栅氧层的先进工艺被证明行之有效,且极大地提高了石墨烯基 FET 的迁移率. 如图 7 所示,图 7(a)为将纳米结构自对准形成在干法转移后的石墨烯层上,图 7(b)为氧等离子体刻蚀无介质层覆盖的石墨烯形成栅氧结构,图 7(c)为光刻并金属化形成顶栅电极. Al₂O₃ 纳米带被用来做氧等离子体刻蚀时的掩膜层和栅氧层,按照该工艺形成的石墨烯 FET 的迁移率可以达到 $2.24 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{VS}$, 远高于普通预处理石墨烯层后 ALD 淀积的 Al₂O₃ 栅氧 FET.

使用单纯的纳米结构来定义和集成顶栅石墨烯 FET,其厚度由于同时充当氧等离子体刻蚀掩膜,很难缩减到超薄层,例如 1~2 nm 厚度. 纳米核/壳结构也许是制备与石墨烯接触的超薄栅氧的解决方案之一^[25]. 利用 Si 核/HfO₂ 壳纳米线作为刻蚀掩膜,同时形成顶栅的石墨烯 FET,并且将栅及栅氧一次性自对准形成,大大提高了器件的可靠性和优良率. 但是这种圆柱形纳米线核壳结构在栅氧及石墨烯接触的界面切线会存在空隙,可能会降低器件的性能及

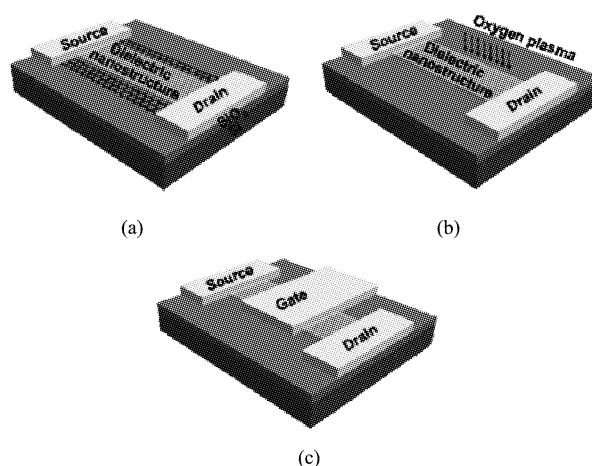


图 7 利用介质氧化物作为刻蚀掩膜形成石墨烯基 FET 工艺示意图 (a)将纳米结构自对准形成在干法转移后的石墨烯层上,(b)氧等离子体刻蚀无介质层覆盖的石墨烯形成栅氧结构,(c)光刻并金属形成顶栅电极

Fig. 7 Graphene FET fabrication process by using dielectric as etching mask (a) self-aligned nanostructure formed on dry-transfer graphene, (b) gate oxide formed by oxygen plasma etching, (c) lithography and metallization to form top electrode

可靠性. 因此在此基础上还可以使用三角形核壳纳米线结构来形成栅及栅氧一次性自对准. 这样接触石墨烯的栅氧是平面结构,很好地解决了该问题.

顶栅石墨烯 FET 研究正在从单器件逐步向逻辑器件集成发展,其中涉及到的互连、对准、金属化、逻辑功能形成及电路等蕴含着丰富的物理、材料、工艺以及测试等众多极具魅力的根本问题,这些正吸引着越来越多的科研工作者加入其中,显然石墨烯的研究会加快碳基电子器件进入应用领域的步伐.

2 结论

石墨烯作为 2004 年才被人类认识的具有卓越的电学、热学、力学、光学性能的独特二维晶体材料,不但作为狄拉克材料其基本物理性质吸引着大量科学工作者,而且作为可能取代传统硅材料的集成电路中的 FET 沟道材料也具有超凡的魅力. 虽然目前利用石墨烯在红外探测应用还有很多困难,但是作为禁带在外电场作用下从 0~250 meV 可调的半导体材料在远红外探测中具备极低功耗、极高灵敏度、超轻超稳定、无需低温控制等无可比拟的优势吸引着学术界、产业界对石墨烯基电子器件进行持续高强度大规模的人力物力投入,因此相信随着对其属性的认知程度的增加、控制能力的增强、工艺技术的进步,石墨烯红外探测必将在未来的信息时代发挥重要作用.

(下转 158 页)

Electronic Imaging: Computational Imaging III, San Jose, California, January 2005.

- [4] Gan L. Block compressed sensing of natural images [C]. *Proc. Int. Conf. on Digital Signal Processing (DSP)*, Cardiff, UK, 2007.
- [5] LIU Dan-Hua, SHI Guang-Ming, ZHOU Jia-She, *et al.* New method of multiple description coding for image based on compressed sensing [J]. *J. Infrared Millin. Waves* (刘丹华, 石光明, 周佳社, 等. 基于 Compressed Sensing 框架的图像多描述编码方法. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(4): 298 - 302.
- [6] FU Meng-Yin, ZHAO Cheng. Fusion of infrared and visible images based on the second generation curvelet transform [J]. *J. Infrared Millin. Waves* (付梦印, 赵诚. 基于二代 Curvelet 变换的红外与可见光图像融合. *红外与毫米波学报*), 2009, **28**(4): 254 - 258.
- [7] ZHANG Qiang, GUO Bao-Long. Fusion of infrared and visible light images based on nonsubsampling contourlet trans-

form [J]. *J. Infrared Millin. Waves* (张强, 郭宝龙. 一种基于非采样 Contourlet 变换红外图像与可见光图像融合算法. *红外与毫米波学报*), 2007, **26**(6): 476 - 480.

- [8] Chen S, Donoho D, Saunders M. Atomic decomposition by basis pursuit [J]. *SIAM Review*. 2001, **43**(1): 129 - 159.
- [9] Rudin L I, Osher S, Fatemi E. Nonlinear total variation based noise removal algorithms [J]. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 1992, **60**(1-4): 259 - 268.
- [10] Blomgren P, Chan T F. Color TV: total variation methods for restoration of vector-valued images [J]. *IEEE Trans. Image Process*, 1998, **7**: 304 - 309.
- [11] Tropp J A, Gilbert A C. Signal recovery from partial information by orthogonal matching pursuit [OL]. April 2005, www.personal.umich.edu/~jtropp/papers/TG052SignalRecovery.pdf.
- [12] Piella G. New quality measures for image fusion [C]. *The 7th International Conference on Information Fusion*. Stockholm, Sweden, June 28 to July 1, 2004: 542 - 546.

(上接 121 页)

REFERENCES

- [1] Kin F M, Matthew Y S, James A M, *et al.* The evolution of electronic structure in few-layer graphene revealed by optical spectroscopy [J]. *PNAS*, 2010, **107** (34): 14999 - 15004.
- [2] Lin Y M, Dimitrakopoulos C, Jenkins K A, *et al.* 100 GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene [J]. *Science*, 2010, **327**(5966): 662.
- [3] Castro E V, Novoselov K S, Morozov S V, *et al.* Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99** (21): 216802.
- [4] Zhang Y B, Tang T T, Girit C, *et al.* Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene [J]. *Nature*, 2009, **459**: 820 - 823.
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, **306**(5696): 666 - 669.
- [6] Park S J, Ruoff R S. Chemical methods for the production of graphenes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, **4**: 217 - 224.
- [7] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite [J]. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(18): 4396 - 4404.
- [8] Emtsev K V, Bostwick A, Horn K, *et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide [J]. *Nat. Mater.*, 2009, **8**: 203 - 207.
- [9] Wang X B, You H J, Liu F M, *et al.* Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD [J]. *Chem. Vap. Deposition*, 2009, **15**(1-3): 53 - 56.
- [10] Ni Z H, Wang Y H, Yu T, *et al.* Raman spectroscopy and imaging of graphene [J]. *Nano Res*, 2008, **1**(4): 273 - 291.
- [11] Srivastava A, Galande C, Ci L J, *et al.* Novel liquid precursor-based facile synthesis of large-area continuous, single, and few-layer graphene films [J]. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(11): 3457 - 3461.
- [12] Bae S, Kim H, Lee Y B, *et al.* 30 inch roll-based production of high-quality graphene films for flexible transparent electrodes [J]. *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**: 574 - 578.
- [13] Lin Y M, Jenkins K A, Garcia A V, *et al.* Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies [J]. *Nano Lett.*, 2009, **9**(1): 422 - 426.
- [14] Farmer D B, Chiu H Y, Lin Y M, *et al.* Utilization of a buffered dielectric to achieve high field-effect carrier mobility in graphene transistors [J]. *Nano Letters*, 2009, **9**(12): 4474 - 4478.
- [15] Meric I, Han M Y, Young A F, *et al.* Current saturation in zero bandgap, top-gated graphene field-effect transistors [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**: 654 - 659.
- [16] Lin Y M, Chiu H Y, Jenkins K A, *et al.* Dual-gate graphene FETs with f_T of 50 GHz [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2010, **31**(1): 68 - 70.
- [17] Lemme M C, Echtermeyer T J, Baus M, *et al.* A graphene field-effect device [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2007, **28**(4): 282 - 284.
- [18] Kim S, Nah J, Jo I, *et al.* Realization of a high mobility dual-gated graphene field-effect transistor with Al_2O_3 dielectric [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, **94**(6): 062107.
- [19] Liao L, Bai J W, Qu Y Q, *et al.* High- k oxide nanoribbons as gate dielectrics for high mobility top-gated graphene transistors [J]. *PNAS*, 2010, **107**(15): 6711 - 6715.
- [20] Pince E, Kocabas C. Investigation of high frequency performance limit of graphene field effect transistors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(17): 173106.
- [21] Adam S, Hwang E H, Galitski V M, *et al.* A self-consistent theory for graphene transport [J]. *PNAS*, 2007, **104**(47): 18392 - 18397.
- [22] Meric I, Dean C, Young A, *et al.* Graphene field-effect transistors based on boron nitride gate dielectrics [C]. *IEDM Tech. Dig.*, 2010, **10**.
- [23] Williams J R, DiCarlo L, Marcus C. M. Quantum hall effect in a gate-controlled $p-n$ junction of graphene [J]. *Science*, 2007, **317**(5838): 638 - 641.
- [24] Wang X R, Tabakman S M, Dai H J, *et al.* Atomic layer deposition of metal oxides on pristine and functionalized graphene [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2008, **130**(26): 8152 - 8153.
- [25] Liao L, Bai J W, Cheng R, *et al.* Top-gated graphene nanoribbon transistors with ultrathin high- k dielectrics [J]. *Nano Letters*, 2010, **10**(5): 1917 - 1921.