采用200 毫米晶圆级加工制备的石墨烯-量子点混合光电探测器

Sha Li，[1] *Zhenxing Wang*，[1,*] *Bianca Robertz*，[1] *Daniel Neumaier*，[1,2] *Oihana Txoperena*，[3] *Arantxa Maestre*，[3] *Amaia Zurutuza*，[3] *Chris Bower*，[4] *Ashley Rushton*，[4] *Yinglin Liu*，[4] *Chris Harris*，[4]*Alexander Bessonov*，[4] *Surama Malik*，[4] *Mark Allen*，[4] *Ivonne Medina-Salazar*，[4] *Tapani Ryhänen*，[5] *Max C. Lemme*[1,6,*]

[1] AMO GmbH，Otto-Blumenthal-Str. 25，52074 亚琛，德国

[2] 伍珀塔尔大学，智能传感器系统教席，Lise-Meitner-Str. 13，42119 伍珀塔尔，德国

[3] Graphenea Semiconductor SLU。多诺斯蒂亚，西班牙

[4] Emberion Limited，150-151，剑桥科学园，米尔顿路，剑桥，CB4 0GN，英国

[5] Emberion Oy，芬兰埃斯波 Metsänneidonkuja 8，02130

[6] 德国亚琛 52074，亚琛工业大学电子器件教席，Otto-Blumenthal-Str. 2

[*] 通讯作者：wang@amo.de，lemme@amo.de

摘要

本文展示了一种用于大规模生产石墨烯场效应晶体管-量子点（GFET-QD）混合光电探测器的200毫米加工平台。对电学数据进行全面统计分析后发现，200毫米规模制造的良率很高（96%），且变异性低。GFET-QD器件在400至1800 nm的波长范围内，响应度为 10^5 -10^6 V/W，帧率最高可达每秒100帧。其光谱灵敏度与采用类似GFET-QD光电探测器所获得的结果相当。该器件概念可通过栅极调控抑制或增强光电压，从而有望通过在信号采集和快门状态之间切换，实现电控快门操作。这些器件在宽工作范围内表现出良好的稳定性，在短波红外范围内的外量子效率为20%。此外，本文还提出了一种与互补金属氧化物半导体技术集成的方案，以实现图像传感器阵列芯片和概念验证成像系统。本研究展示了面向广泛成像应用的红外光电探测器批量制造潜力。

引言

石墨烯具有诸多优异的本征特性，例如原子级厚度、室温下超高的载流子迁移率、覆盖远红外（IR）至紫外线（UV）范围的宽带光吸收，以及极高的表面积体积比。因此，石墨烯基光电子器件是光探测器的理想候选器件之一[1–3]。事实上，实验室已展示了多种石墨烯基光探测器，其器件级性能出色，往往优于成熟的半导体同类器件[4–10]。例如，石墨烯基光探测器在红外范围内的响应度高达 10^8 A/W，光电导增益高达每个光子产生 10^8 个电子[10]。这类探测器有望扩展基于硅（Si）互补金属氧化物半导体（CMOS）的光探测器的带宽；后者在波长长于 1.13 μm（即能量低于硅带隙）时灵敏度有限。这些探测器出色的红外性能，得益于将单层石墨烯（SLG）与作为强吸收纳米结构的胶体量子点（QD）进行混合集成[8,10]。通过选择量子点的尺寸，可以调节光吸收的波长。此外，CMOS集成电路与石墨烯场效应晶体管-量子点（GFET-QD）光探测器的单片集成也已得到展示[8]。尽管其信号输出比单像素参考器件低了几个数量级，但这一早期成果展现了此类器件的潜力：为基于硅技术的可见光至短波红外（VIS-SWIR）成像器提供低成本实现途径。

此类 GFET-QD 光电探测器迈向工业应用仍面临一项决定性的挑战，即能否获得可重复且晶圆级的“单元工艺”[11–13]，从而使石墨烯加工能够兼容广泛应用的传统硅技术制造生产线。这将是推动二维材料在微电子学中实现商业化的首选路径，因为与从零开始开发全新的生产线相比，这仅需合理的工程

投入。此外，专用读出集成电路（ROIC）对于优化整体系统性能至关重要，尤其是在此处用于降低噪声水平。 因此，将石墨烯和二维材料与 CMOS 电路集成，可利用已十分成熟的 CMOS 读出电路进行信号处理 [8]。

人们已投入大量努力，将石墨烯和二维材料的合成、加工、器件集成及计量扩展至 300 毫米晶圆平台 [12,11,14–18]。尽管加工技术取得了进展，但在器件级保留石墨烯的本征性能仍然具有挑战性，尤其是在晶圆级均匀性和批次间可重复性方面。我们已确定，要实现高性能 GFET-QD 光电探测器的可扩展、高质量生产，必须建立以下单元工艺：高质量的生长与转移、原子级精度的图案化、欧姆接触、与石墨烯界面的黏附、设计和光敏堆叠结构的加工，以及气密半导体封装 [17,19–23]。

在此，我们展示了一种在200 毫米晶圆平台上制造石墨烯的工艺，可用于大规模生产 GFET-QD 光电探测器。为此，我们解决了石墨烯晶圆级集成中的若干挑战，包括单层石墨烯的化学气相沉积（CVD）、转移和图案化，以满足成像功能化的要求；同时，还实现了在惰性气氛中大面积沉积多层量子点吸收材料，并采用氧化铝薄膜（Al_2O_3）和气密密封半导体封装来封装器件。

结果与讨论

- **器件设计与制造**

串联GFET-QD光电探测器的器件架构采用石墨烯有源区，其上覆盖两层不同的硫化铅（PbS）量子点，作为光敏吸收材料。器件包括两个与石墨烯相连的接触电极，以及位于背面的埋置栅电极，可用于调节器件的工作点。示意性横截面如**图1a**所示。

GFET-QD串联光电探测器的工作原理可根据**图1b**所示的能带图进行描述。半导体PbS量子点与石墨烯沟道形成异质结。多层吸收层由带隙为E_g = 0.64 eV的轻度掺杂或近本征PbS量子点层组成，其上覆盖着带隙为E_g = 1.25 eV的n型掺杂PbS量子点。如果将石墨烯调节为p型掺杂，则该异质结类似于量子点探测器和光伏应用中常用的*p-i-n*结构。因此，电子能带结构经过设计，可确保形成内建电场，从而在光激发时促使空穴向石墨烯层输运。光照下，活性区域内光激发电荷载流子的积累会在器件中产生光电流信号，而PbS量子点的窄带隙决定了光响应的长波长截止点。此类GFET-QD 器件的扫描电子显微图（扫描电子显微镜）如**图1c**所示，其中包括局部背栅、源漏端子，以及位于石墨烯沟道顶部的功能化量子点层。200毫米硅晶圆上的制造流程如**图1d**所示，包括石墨烯转移、图案化与接触、量子点功能化，以及划片和封装等关键加工模块。加工完成的200毫米晶圆如**图1e**（左）所示，性能最佳的器件则被封装到气密半导体封装中，如图所示

图1e（右），以便进一步集成到相机核心中。该工艺流程基于光刻，详细信息可参见方法部分。

另行制备了一批质量控制（QC）晶圆，其中的石墨烯场效应晶体管直接用 60 nm Al_2O_3 封装，未设置量子点功能化层。这样做是为了监控石墨烯场效应晶体管加工，并评估器件集成后石墨烯的电学参数，因为量子点会通过电荷掺杂使狄拉克点发生偏移。在以下章节中，除非另有说明，石墨烯电学参数的晶圆级统计数据均来自 QC 晶圆，而光电探测器参数则来自石墨烯场效应晶体管已完全进行量子点功能化的光电探测器晶圆。

- **晶圆级统计**

我们结合光学显微镜和拉曼光谱等无损方法，以及对测试结构进行电学测量，评估了制造工艺的良率和可重复性，以及石墨烯量子点功能化的适用性。对于每次加工，我们都对单层石墨烯的质量以及良率、迁移率、掺杂水平和接触电阻的目标参数进行了量化。

通过拉曼光谱和光学显微镜对转移石墨烯整个区域内的缺陷和均匀性进行了研究。**图 S1**展示了检查规程，其中对覆盖边缘、中部边缘和中心区域的芯片进行了表征（**图 S1a**）。每个芯片包含多个器件，其中两个中心器件（ID 5- 3 和 5-4）分别在 20 倍和 100 倍放大倍率下进行了检查。**图 S1d** 中的图像展示了一个单独的石墨烯器件，其中中心区域可见化学气相沉积石墨烯。沟道中较亮的区域对应单层石墨烯，其覆盖了大部分区域；而较暗的区域则对应多层石墨烯以及在生长过程冷却期间形成的褶皱

这一结果表明，大部分石墨烯呈单层形态，且质量适合目标应用。

图 S1e 和 f展示了从一片代表性晶圆中提取的拉曼光谱和拉曼参数，其中石墨烯的典型特征峰包括约 1350 cm^{-1} 处的 D 峰、约 1582 cm^{-1} 处的 G 峰，以及约 2700 cm^{-1} 处的 2D 峰。2D 峰与 G 峰的强度比（I_{2D}/I_G）表明了石墨烯的层数。拉曼光谱中较弱的 D 峰表明缺陷较少，而约为 3 的 I_{2D}/I_G 比值 则证实石墨烯主要为单层。

通过自动电流-电压测量提取器件特性和性能参数。**图 1f**的插图展示了200毫米晶圆上封装石墨烯场效应晶体管的照片。在从200毫米晶圆上随机选取的648个器件中，良率高达96%。此外，制造流程也被证明稳定可靠，具有合理的批次间可重复性；如**表 S1**所总结，三个制造批次的制造良率相近（96%–98%），证实了这一点。**图 1f-1i**总结了200毫米晶圆上石墨烯电学参数的定量分析，展示了石墨烯场效应晶体管的迁移率、狄拉克点（V_{Dirac}）、滞后（ΔV_{Dirac}）、接触电阻（R_c）和方块电阻（R_{sh}）的直方图。同样，也对150毫米晶圆进行了分析，制造良率高达98.4%。**表 S2**总结了150毫米晶圆上石墨烯的质量指标，包括石墨烯场效应晶体管的迁移率、V_{Dirac}、 ΔV_{Dirac}和R_c、R_{sh} 。关于200毫米和150毫米晶圆统计数据的详细分析，请参阅补充信息。

- **光探测**

对光探测器的探测性能进行了测量，并与基于不同探测机制、采用不同材料和几何结构的探测器进行了基准比较。下文讨论采用响应度（R）和外量子效率（EQE）这两个关键参数。光探测器的响应度定义为输出光电压与入射到光探测器上的光功率之比，通常表示为

$$R\ [A/W] = \frac{I_{ph}[A]}{P_{in}\ [W]} \qquad \text{Equation 1}$$

and

$$R\ [V/W] = \frac{V_{ph}[V]}{P_{in}\ [W]}, \qquad \text{Equation 2}$$

其中，I_{ph} 为光电流，V_{ph} 为光电压，P_{in} 为输入光功率。该参数用于表示在特定波长下，给定入射光功率时光探测器可提供的输出光电流或光电压。

外量子效率是对光电流有贡献的电子-空穴对数量与入射光子数量之比。它可表示为

$$EQE = \frac{I_{ph}/e}{P_{in}/h\nu} = R \cdot \frac{hc}{e\lambda} \qquad \text{Equation 3}$$

其中，e为元电荷，h为普朗克常数，ν 为入射光的频率，c为入射光的速度，λ 为入射光的波长。

首先，使用探针台和参数分析仪测量离散GFET-QD器件，以获得局部背栅电压V_{gs} = 为−5 至 5 V 时的转移特性，如**图 2a** 中的红色曲线所示。随后，在相同的栅极扫描范围内，通过即脉冲光照测量电光响应（V_{ph} 光电压随V_{gs}的变化），所用光源为

一只以 0.5 Hz 工作的 520 nm 激光二极管，如**图 2a 所示**。将石墨烯-QD 结处随栅极变化的光电压与 GFET-QD 器件的转移特性进行比较，可以看出背栅偏压具有明显影响，它能够调节光敏量子点的耗尽层。这使得光电压可以通过电控方式受到抑制或增强，从而可通过在信号采集状态与快门状态之间切换背栅，实现电控快门操作。

通过测量器件的响应度随斩波频率和波长的变化，进一步对 GFET-QD 光电探测器的性能进行了基准评估。在这两种情况下，栅极偏压均为 V_{gs} = -1.0 V，且 V_{ds} = 0.5 V。**图 2b** 展示了斩波频率为 4 Hz 至 100 Hz、波长为 520 纳米和 1550 纳米时的响应度（分别以黑色和红色表示）。随着斩波频率升高，探测器的响应度降低。在所测频率范围内，1550 纳米这一较长波长下的响应度始终略低于 520 纳米；不过，在两种波长下，GFET-QD 光电探测器在 100 Hz 时均表现出较高的响应度，为 10^5-10^6 V/W。通过测量 λ = 400 nm–1800 nm 范围内光电压随波长的变化，进一步研究了光谱响应，如**图 2d**所示。黑色和红色曲线分别表示 10 Hz 和 100 Hz 下的响应度光谱。比较器件在这两个频率下的响应可以发现，与**图 2b**中的结果一致，较高频率下的响应度较低。在 λ = 400 –1800 nm 范围内，响应度仍然相当高，这使其有望应用于更宽的红外范围。

通过监测开关光源下的时间响应，进一步评估了器件的光开关行为（**图 2c**）。在波长为 1550 纳米、光强为 P = 0.7 W/m^2 的脉冲光照射下对器件进行了测量。相应的光响应约在 1 秒内趋于稳定。

最后，在 $\lambda = 400$ 纳米至 1800 纳米的光谱范围内测量了外量子效率（EQE），将其作为品质因数，以评估光探测器的转换效率（**图 2e**）。在 $\lambda = 400$ 至 500 纳米范围内，该器件保持 100% 的高外量子效率。随着 λ 进一步增加至 1000 纳米，外量子效率近似线性下降至 10%，并在 մինչև 1800 纳米的范围内保持低于 20%；这可以通过 PbS量子点的吸收峰位置来解释，在本例中，该吸收峰约位于 1500-1520纳米。

总之，GFET-QD 光电探测器在 400–1800 nm 波长范围内工作时，响应度高达 10^5 - 10^6 V/W，帧率最高可达每秒 100 帧（对应 10 ms 的响应时间），且具有波长灵敏度，与类似 GFET-PbS量子点光电探测器 [24,25] 的表现相当。此外，它的波长范围宽（400–1800 nm），并且在 400–500 nm 范围内能量效率尤其高，达到 100%，这归功于量子点的吸收峰。

成功开发用于 GFET-QD 光电探测器的200毫米晶圆级工艺后，我们实现了图像传感器阵列芯片和概念验证图像系统。为此，我们开发了一种气密半导体封装方案，使其能

读出集成电路构建在独立的印刷电路板（PCB）上，并与红外探测器相连（**图 3a 和 3b**）。在后续几代器件中，例如512像素线性阵列探测器和视频图形阵列（VGA）成

结论

我们展示了在200毫米CMOS晶圆平台上，成功将量子点功能化GFET与化学气相沉积石墨烯集成，展现了红外光探测器实现规模化生产的路径。这类传感器有广泛的成像应用，从监控、搜救和车辆安全，到改进食品及食品包装的分类，以减少环境影响。本研究展示了基于单层化学气相沉积石墨烯的电光器件所达到的成熟度，以及石墨烯生长、转移和图案化所面临的主要挑战的当前状况。研究结果还包括在惰性气氛中成功进行多层量子点吸收材料的大面积沉积，以及采用薄膜Al_2O_3 和气密密封半导体封装来封装器件的方法。总之，我们展示了潜在的路径

以便在后端工艺中制造石墨烯基器件，并将其封装成用于红外传感的技术演示器。

方法

- **光探测器的制备**

高质量石墨烯在 Aixtron Ltd. 的 BM Pro 2×8” CVD 炉中生长，以甲烷（CH_4）为前驱体，并以铜（Cu，200毫米 × 200 毫米箔）作为催化剂。采用牺牲性聚合物支撑层置于石墨烯表面进行半干法转移，并使用过硫酸铵（APS）蚀刻剂蚀去铜箔。用去离子水冲洗石墨烯底面后，将其干燥，并在单轴压力下压印到目标衬底上。最后，使用溶剂去除聚合物。

局部背栅石墨烯场效应晶体管在具有90纳米二氧化硅（SiO_2）的150毫米和200毫米硅晶圆上，采用标准CMOS兼容光刻技术制备。首先，将厚度为5/40纳米的钛/钯（Ti/Pd）局部背栅蒸镀到衬底上，随后进行标准金属剥离工艺。然后，采用原子层沉积（ALD）方法沉积75纳米厚的Al_2O_3 层，以形成介电层。之后，蒸镀30纳米厚的Pd作为底部接触电极。转移完成后，使用氧等离子体通过反应离子刻蚀（RIE）对石墨烯进行图案化，随后在衬底上蒸镀最后一层40纳米厚的Pd，以形成顶部接触。

量子点沉积是在惰性气氛手套箱中，通过旋涂PbS量子点并逐层更换配体，总共沉积12层，以尽量减少器件暴露于水和氧气，随后使用原子层沉积设备沉积氧化铝层进行封装。量子点有两种不同尺寸，配有两种不同配体，形成4-4-4吸收层类型排列，总厚度约为300 nm。**图 S2a-d** 分别展示了沉积4层、8层和12层量子点前后的200毫米晶圆。随后，采用光刻图案化和溶液蚀刻工艺，去除除石墨烯场效应晶体管的石墨烯沟道上以外所有区域的吸收层。最后，使用Al_2O_3对器件进行封装

采用ALD工艺完成。**图 S2e**展示了经过划片、光刻图案化和ALD封装后的200毫米晶圆的两个象限。吸收层与石墨烯场效应晶体管的石墨烯沟道对齐良好（放大图见**图 S2f)**。使用探针台进行测量并以激光二极管照射后，将性能最佳的器件划片、引线键合，并封装进气密半导体封装中，以便进一步与读出电子电路集成，从而构建成像传感器和相机核心。

- **表征**

使用尼康 LV100 显微镜在明场下对晶圆样品上的石墨烯进行光学检查，并使用 WITec 的共焦拉曼显微镜（Alpha 300）以 532 nm 的激光波长采集拉曼光谱。

- **电学测量与参数提取**

所有电学测量均在室温和环境气氛下，使用两点式探针台和半导体参数分析仪（HP 4156B）进行。GFET 的转移特性 I_{ds}-V_{gs} 在 V_{ds} 为 100 mV 且 V_{gs} 处于 (-5, 5) V 范围内时测量。采用 TLM 提取接触电阻和方块电阻。制备了局部背栅石墨烯场效应晶体管，其沟道长度 L 从 9 μm 变化至89 μm，步长为 10 μm，沟道宽度 W 为19 μm。总电阻 R_t 由石墨烯产生的沟道电阻和石墨烯/金属结产生的接触电阻组成，可表示为 $R_t(L) = R_{sh}L/W + 2R_c/W$。每对相邻接触电阻的总电阻（$R_t$）均作为背栅电压（$V_{gs}$）的函数进行测量，其中 V_{ds} 为 100 mV。所有器件均表现出 GFET 的典型特性，电阻最大值表示电荷中性点（V_{Dirac}）。通过在相同净栅极电压（V_{gs}-V_{Dirac}）下，对具有不同 L 的 GFET 的 R_t进行线性拟合，即可分别从斜率和截距中提取该栅极电压下的 R_{sh} 和 R_c。还可以获得随栅极电压变化的 R_{sh}和 R_c 曲线。

采用场效应迁移率模型提取迁移率，该方法称为直接 DTM [26–28]。利用 GFET 随栅极电压变化的跨导，场效应迁移率 μ 的计算公式如下：$\mu = g_m L/(WV_{ds}C_{gs})$，其中跨导 $g_m = \partial I_{ds}/\partial V_{gs}$，石墨烯沟道长度为 L，宽度为 W，漏极电压为 $V_{ds} = 100$ mV；栅极电容为 $C_{gs} = \varepsilon\varepsilon_0/t_{ox}$，其中 $t_{ox} = 90$nm，$\varepsilon = 3.9$ (SiO_2)，以及 $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m。

GFET 的电光响应使用 MPI 探针台和 Keithley BF1500 参数分析仪进行测量，以获得 GFET-QD 随背栅电压变化的转移曲线，随后使用 520 纳米和 1550 纳米激光二极管以 0.5 Hz 的频率进行脉冲光照。根据 GFET 源极与漏极之间的电阻，计算光电压及电压响应。更多详情请参见补充信息。

致谢

本研究获得了德国联邦教育与研究部（BMBF）GIMMIK 项目（03XP0210）的资助，以及欧盟地平线2020 研究与创新计划下以下资助协议的资助：820591（G-IMAGER）、881603（石墨烯旗舰计划 Core3）和 952792（二维实验试验线）。

作者贡献

Z.W.、D.N.、A.Z.、C.B.、T.R. 和 M.L. 提出了这一构想。S.L. 和 B.R. 完成了晶圆级器件制造实验及电学表征。O.T. 和 A.M. 完成了晶圆级石墨烯生长与转移。C.W.、A.R.、Y.L.、C.H.、A.B.、S.M.、M.A. 和 I.M.-S. 完成了器件设计、量子点涂覆实验及光学表征。Z.W.、A.Z.、T.R. 和 M.L. 负责监督项目。所有作者均参与了论文的起草和修订。

利益冲突

作者不存在任何利益冲突。

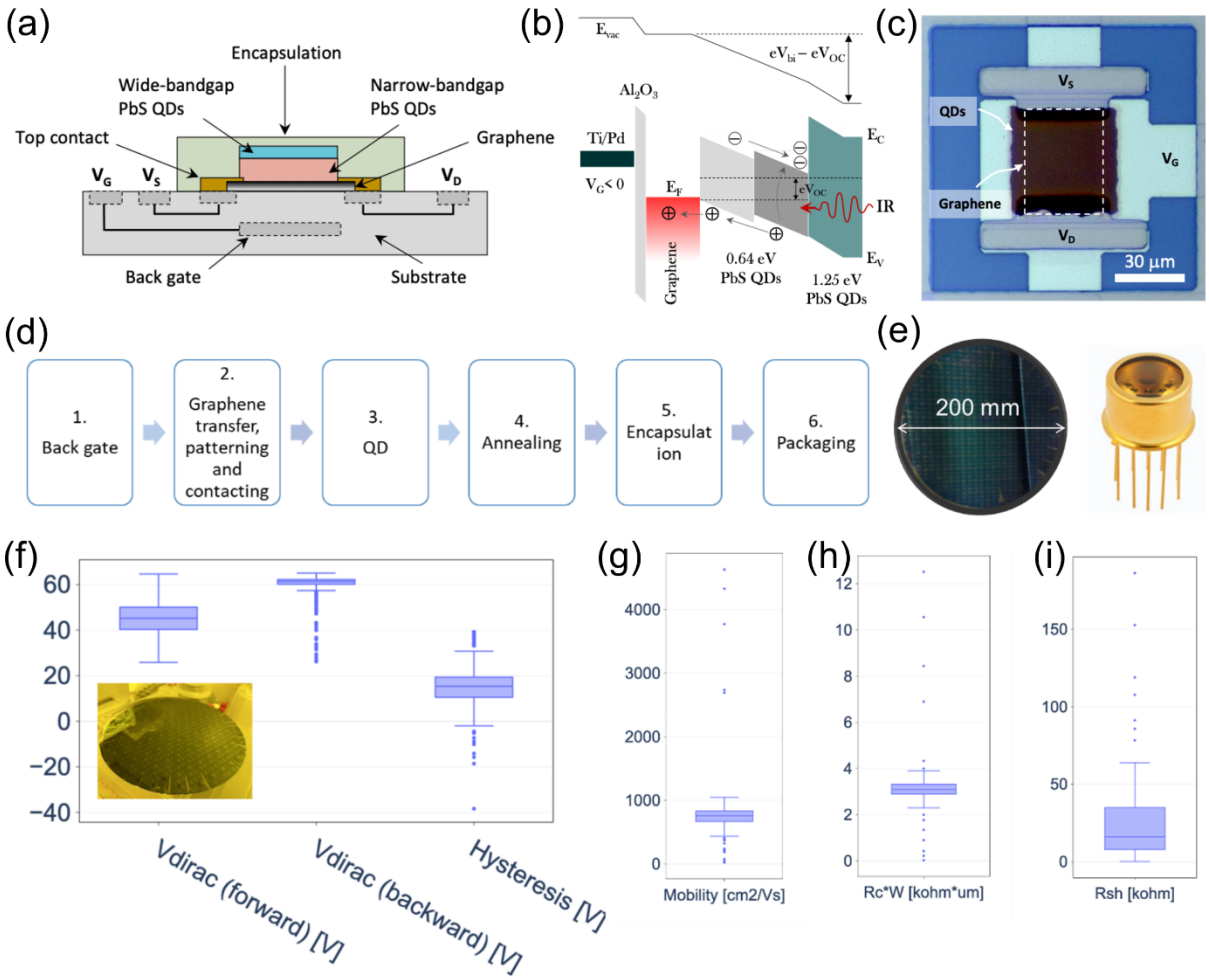


图1。（a）串联GFET-QD光电探测器的器件结构示意图。（b）光照下的能带图示意图。（c）串联GFET-QD光电探测器器件的俯视光学显微镜图像。（d）GFET-QD光电探测器的制造流程，包括石墨烯转移、图案化、接触、量子点沉积、封装和封装处理等关键步骤。（e）制备完成的200毫米晶圆（左）以及后续切割、引线键合并封装在气密密封半导体封装中的单像素光电探测器（右）。（f-i）封装石墨烯场效应晶体管的电学指标的200毫米晶圆级统计数据。（f）狄拉克点和滞后的箱线图；（g）场效应迁移率；（h）接触电阻；以及（i）石墨烯场效应晶体管的方块电阻。插图（f）：制备完成后的200毫米晶圆照片。

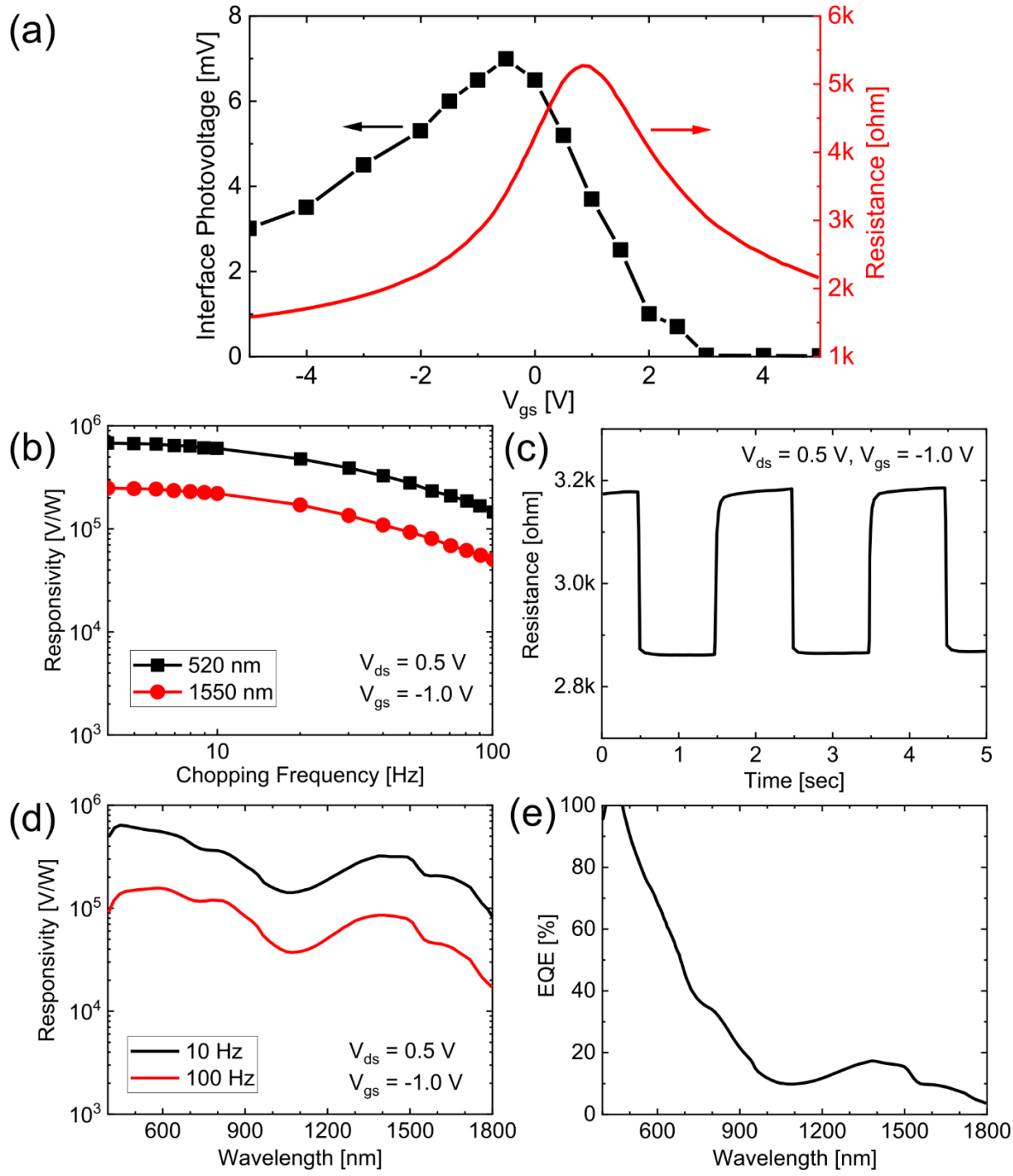


图 2。GFET-QD光电探测器的电光响应。(a) 石墨烯-量子点结处产生的光电压与GFET器件的I_{ds}-V_{gs} 曲线对照显示。(b) 光电探测器在波长为 520 和 1550 纳米时的光响应曲线随斩波频率的变化（V_{ds} = 0.5 V，V_{gs} = -1.0 V）。(c) 光电探测器在波长为 1550 纳米、光强为 0.7 W/m^2 V_{gs} = -1.0 V 和 V_{ds} = 0.5 V 条件下对脉冲光照射的光开关行为。(d) 光电探测器在频率为 10 Hz 和 100 Hz 时的光响应曲线随波长的变化（V_{ds} = 0.5 V，V_{gs} = -1.0 V）。(e) 在 4 Hz 下测得的外量子效率光谱，辐照度为 < 10^{-3} W/m^2。

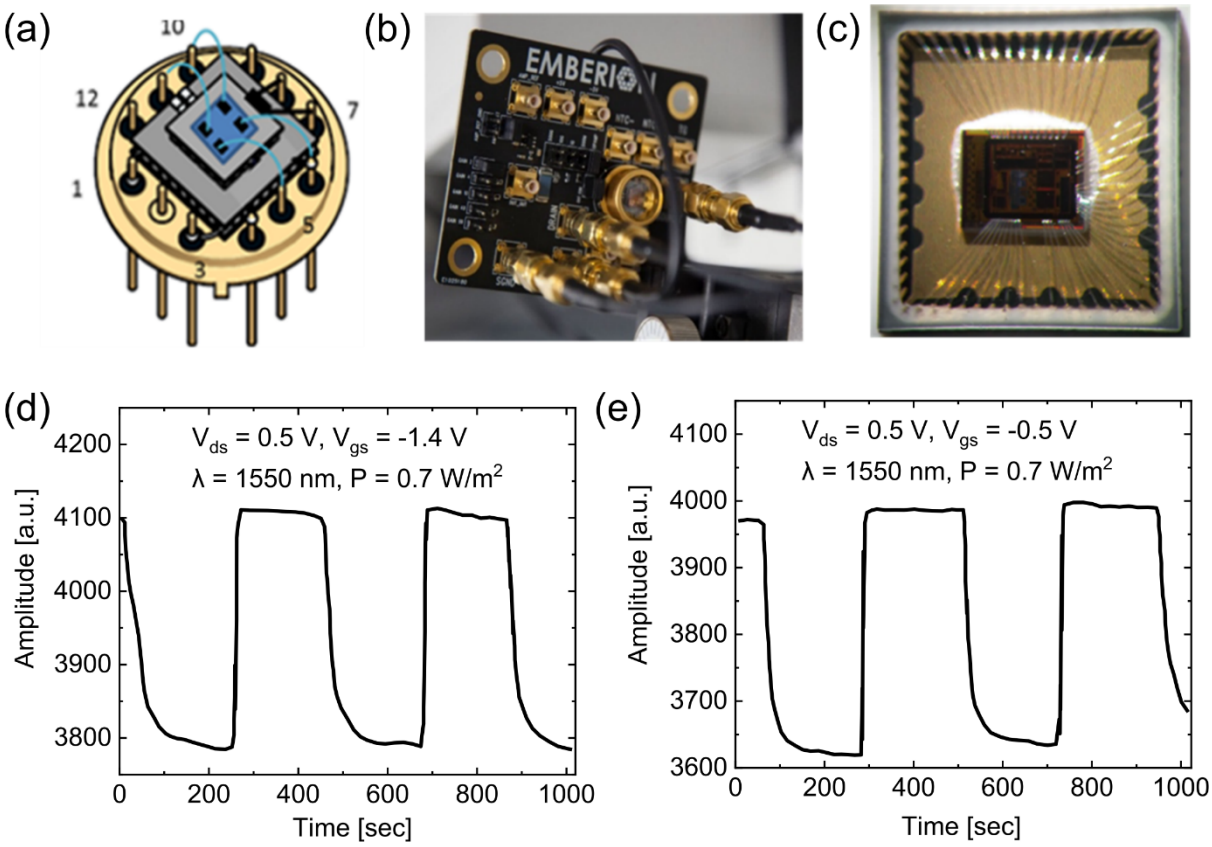


图3。串联式GFET-QD图像传感器。(a) 单像素光电探测器器件，采用带蓝宝石窗口的金属T0-8半导体封装进行气密密封。(b) 通过连接专用读出电子电路板实现的数据读出装置照片。(c) 直接在专用集成电路上制备的少像素GFET阵列照片，随后进行引线键合，并采用QFN封装进行气密密封。通过专用集成电路测量的少像素阵列在背栅电压为V_{gs} = (d) -1.4 V和(e) -0.5 V、λ = 1550 nm、P = 0.7 W/m^2, V_{ds} = 0.5 V时的相应光响应。 单位为读出集成电路数模转换器输出的任意数字值。

参考文献

1. Avouris，P. & Freitag，M. 石墨烯光子学、等离激元学与光电子学。《IEEE量子电子学精选主题期刊》20，72–83（2014年）。2. Romagnoli，M. 等。面向下一代数据通信与电信的石墨烯基集成光子学。《自然综述：材料》3，392–414（2018年）。3. Akinwande，D. 等。用于硅技术的石墨烯和二维材料。《自然》573，507–518（2019年）。4. Xia，F. 等。石墨烯晶体管中的光电流成像与高效光子探测。《纳米快报》9，1039–1044（2009年）。5. Lemme，M. C. 等。石墨烯 p–n 结中的栅极激活光响应。《纳米快报》11，4134–4137（2011年）。6. Konstantatos，G. 等。具有超高增益的石墨烯—量子点混合光电晶体管。《自然·纳米技术》7，363–368（2012年）。7. Schall，D. 等。用于集成硅光通信系统的基于晶圆级石墨烯的 50 GBit/s 光探测器。《ACS光子学》1，781–784（2014年）。8. Goossens，S. 等。基于石墨烯—CMOS集成的宽带图像传感器阵列。《自然·光子学》11，366–371（2017年）。9. Riazimehr，S. 等。通过交错排列肖特基区域与栅控区域实现的石墨烯/硅光电二极管的高响应度与高量子效率。《ACS光子学》6，107 115 2019–（）。10. De Fazio，D. 等。具有低暗电流读出的石墨烯–量子点混合光探测器。《ACS纳米》14，11897–11905（2020年）。11. Gao，L. 等。晶圆级石墨烯薄膜的面对面转移。《自然》505，190–194（2014年）。12. Neumaier，D.、Pindl，S. & Lemme，M. C. 将石墨烯集成到半导体制造线中。《自然·材料》18，525–529（2019年）。13. Lemme，M. C.、Akinwande，D.、Huyghebaert，C. & Stampfer，C. 面向未来异质集成电子学的二维材料。《自然·通讯》13，1392（2022年）。14. Buron，J. D. 等。无栅条件下绝缘衬底上石墨烯的太赫兹晶圆级迁移率映射。《光学快报》23，30721（2015年）。15. Moon，J. 等。晶圆级石墨烯射频电子学的发展。《ECS会刊》19，35–40（2019年）。16. Mackenzie，D. M. A. 等。利用微型四点探针映射进行晶圆级石墨烯质量评估。《纳米技术》31，225709（2020年）。17. Quellmalz，A. 等。通过晶圆键合实现二维材料及其异质结构的大面积集成。《自然·通讯》12，917（2021年）。18. Wittmann，S. 等。针对半导体行业要求的石墨烯晶圆级转移技术评估。《先进材料技术》2201587（2023年）doi:10.1002/admt.202201587。

19. Wang，L. 等。 二维材料的一维电接触。《科学》 **342**，614–617（2013年）。20. Alexander-Webber，J. A. 等。 通过利用原子层沉积氧化物进行界面工程，实现石墨烯晶体管的封装与垂直器件集成。*2***4**，011008 2016《二维材料》（）。21. Shaygan，M. 等。 使用CMOS兼容金属对化学气相沉积生长石墨烯实现低电阻边缘接触。《物理年鉴》 **529**，1600410（2017年）。22. Anzi，L. 等。 石墨烯器件在狄拉克点处的超低接触电阻。《二维材料》 **5**，025014（2018年）。23. Passi，V. 等。 通过接触工程实现的金属—石墨烯结超低比接触电阻率。《先进材料界面》 **6**，1801285（2019年）。24. 石墨烯上的复合量子点—钙钛矿光吸收体增强短波红外光探测 | 《ACS纳米》。https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsnano.7b00760。25. 66-4：特邀论文：石墨烯增强量子点图像传感器技术 - Allen - 2021 - SID技术论文研讨会文摘 - Wiley在线图书馆。https://sid.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sdtp.14855。26. Zhong，H.、Zhang，Z.、Xu，H.、Qiu，C. & Peng，L.-M. 基于场效应测量的石墨烯迁移率提取方法比较。《*AIP*进展》 **5**，057136（2015年）。27. Chavarin，C. A.、Sagade，A. A.、Neumaier，D.、Bacher，G. & Mertin，W. 通过光刻制造的石墨烯器件中接触电阻的起源。《应用物理*A*》 **122**，58（2016年）。28. Cheng，Z. 等。 如何报告和基准评测新兴场效应晶体管。《自然·电子学》 **5**，416–423（2022年）。

补充信息

基于 200 毫米晶圆级加工的石墨烯-量子点混合光电探测器

Sha Li，[1] *Zhenxing Wang*，[1,*] *Bianca Robertz*，[1] *Daniel Neumaier*，[1,2] *Oihana Txoperena*，[3] *Arantxa Maestre*，[3] *Amaia Zurutuza*，[3] *Chris Bower*，[4] *Ashley Rushton*，[4] *Yinglin Liu*，[4] *Chris Harris*，[4] *Alexander Bessonov*，[4] *Surama Malik*，[4] *Mark Allen*，[4] *Ivonne Medina-Salazar*，[4] *Tapani Ryhänen*，[5] *Max C. Lemme*[1,6,*]

[1] AMO GmbH，德国亚琛 Otto-Blumenthal-Str. 25，52074

[2] 伍珀塔尔大学，智能传感器系统教席，德国伍珀塔尔 Lise-Meitner-Str. 13，42119

[3] Graphenea Semiconductor SLU。西班牙多诺斯蒂亚

[4] Emberion Limited，150-151，剑桥科学园，米尔顿路，剑桥，CB4 0GN，英国

[5] Emberion Oy，Metsänneidonkuja 8，02130 埃斯波，芬兰

[6] 亚琛工业大学，电子器件教席，Otto-Blumenthal-Str. 2，52074 亚琛，德国

[*] 通讯作者：wang@amo.de，lemme@amo.de

- **200毫米晶圆的统计分析**

通过自动化电流-电压测量提取器件特性和性能参数（漏极电流 I_{ds} 随栅极电压 V_{gs}的变化）。测量在室温环境条件下进行，源漏电压为 V_{ds} = 100mV，V_{gs} 在 -5 至 5 V 之间扫描。当栅极漏电（I_{gs}）超过 100 nA、检测到短路沟道（I_{ds} > 5 mA）或开路沟道（I_{ds} < 100 nA），或者漏极电流 I_{ds} 随 V_{gs} 变化的调制比为 < 10% 时，该器件被归类为“缺陷器件”。从 200毫米晶圆上随机抽取的 648 个器件中，624 个被归类为正常器件，24 个被归类为缺陷器件（短路或开路沟道和/或漏电），对应的良率为 96%。如此高的良率证明了晶圆级石墨烯转移的成功，并涵盖了石墨烯接触制造以及栅极与石墨烯沟道之间的栅介质沉积等工艺步骤。研究还发现，制造流程稳定，具有良好的批次间可重复性；三次制造批次的良率（96%–98%）和所得场效应迁移率（720–1000 $cm^2/V·s$）相近，证实了这一点，具体汇总见**表 S1**。

对石墨烯电学参数的定量分析基于迁移率、掺杂水平、I_{ds} 随V_{gs}的调制比，以及接触电阻（R_c）和方块电阻（R_{sh}）。这些参数取自局部背栅传输线法（TLM）结构；沟道长度 L 从 9 变化至 89 μm，步进为 10 μm，沟道宽度W固定为 19 μm。R_c和R_{sh} 通过 TLM 提取；迁移率则基于场效应迁移率模型，采用直接跨导法（DTM）计算（电学数据提取的详细信息见方法部分）。200毫米晶圆级统计数据汇总于**图 1f-1i**，其中展示了石墨烯场效应晶体管的迁移率、狄拉克点、滞后以及R_c、R_{sh} 的直方图。所测器件的迁移率为 719 ± 172 $cm^2/V·s$。尽管文献中石墨烯化学气相沉积器件通常可达到更高的数值，但这些数值对于此处针对的应用并非关键

应用。此外，器件具有较强的 p 型掺杂，这反映在狄拉克点集中于V_{gs} ~ 40 V 附近。可能的原因包括石墨烯转移[1]和制造工艺[2]引入的应变和残留物，以及器件是在环境空气中测量这一事实；已知环境空气会导致 p 型掺杂 [3]。我们还观察到转移特性存在较明显的滞后，这可能归因于充当电荷俘获中心的水分子 [4]。这些水分子很可能是晶圆在不同地点之间运输期间，转移后的石墨烯暴露于环境空气和水分所致。

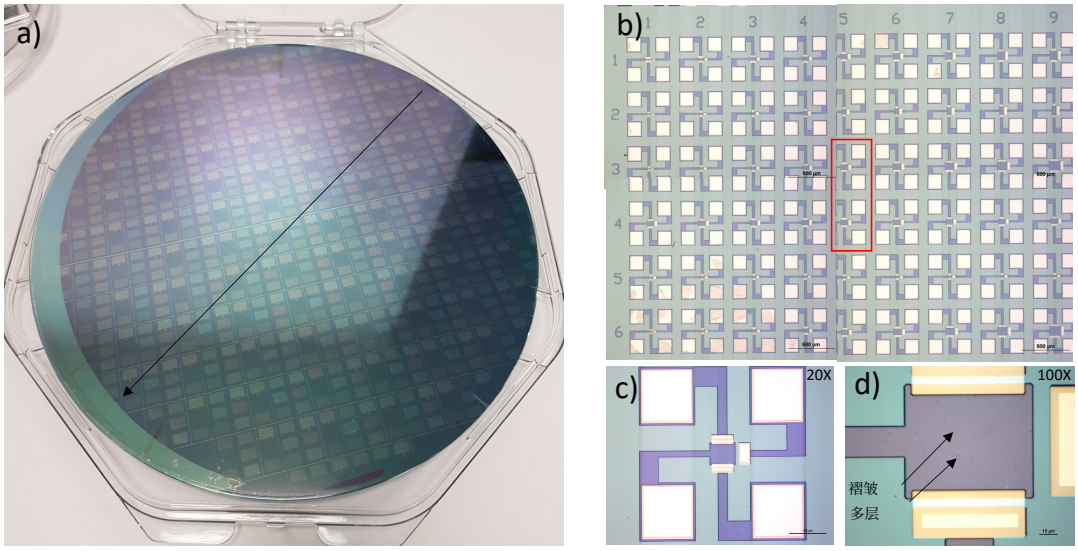
- **150毫米晶圆统计分析**

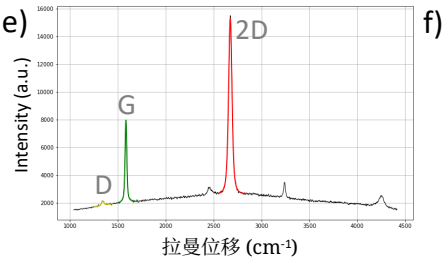
为分析器件良率和电学指标，在室温环境条件下，对制备完成的质量控制晶圆进行了全自动转移特性测量（I_{ds}-V_{gs}），其中V_{ds}为 100 mV，V_{gs}范围为 (-5, 5) V。从一片150毫米晶圆上随机选取的 440 个器件中，测得 433 个为正常器件，7 个为缺陷器件（短路或开路沟道、栅极漏电或低调制），对应良率为 98.4%。

为定量分析石墨烯的电学指标，我们通过局部背栅传输线法（TLM）结构（沟道长度 L 从 9 到 89 μm 不等，步长为 10 μm，沟道宽度 W 为 19 μm）探测了迁移率、掺杂水平、调制比、接触电阻（R_c）和方块电阻（R_{sh}）。R_c 和R_{sh}通过 TLM 提取；迁移率则基于直接跨导法（DTM）的场效应迁移率模型计算（电学数据提取的详情见方法部分）。**Table S2**汇总了 150 mm 晶圆上石墨烯的质量指标，包括石墨烯场效应晶体管的迁移率、狄拉克点、滞后以及R_c、R_{sh}。整个晶圆上所测器件的迁移率为 849±351 $cm^2/V{\cdot}s$，滞后为 0.5 V。

- **电光测量详情**

关于制备完成的 200毫米晶圆的详细电光测量结果，见**FigureS3**。总体而言，与早期样品相比，底层石墨烯场效应晶体管的转移曲线表现良好，狄拉克点电压约为 1–2 V，滞后较低。由于在 ALD封装之前无法可靠地测量石墨烯场效应晶体管的转移曲线，因此无法确定滞后是源于底层石墨烯场效应晶体管，还是由吸收体堆叠结构导致。图中展示了部分石墨烯场效应晶体管-量子点的转移曲线，以及在V_{gs} =0 V、V.5 V 下测得的光响应；测量时使用 24 W/m^2 、以 0.5 Hz 脉冲调制的 1550 纳米红外光，见**Figure S3b**。通常，N 支路和 P 支路的载流子迁移率均约为 2000 cm^2/V·s，滞后为 0.2 V，狄拉克电压为 1 V。在 1550 纳米红外光照射下，暗态与照明状态之间的沟道电阻平均变化为 ~ 3.6%，信噪比约为 177，光电流约为 6 μA。





f)

样品编号	G 峰位置 D (cm⁻¹)	G 峰位置 (cm⁻¹)	G 峰半峰全宽 (cm⁻¹)	2D 峰位置 (cm⁻¹)	2D 峰半峰全宽 (cm⁻¹)	IG/I2D	ID/IG
芯片1 器件5-3	1342	1585	21	2675	42	0,46	0,05
芯片1 器件5-4	1341	1587	22	2675	40	0,30	0,08
芯片2 器件5-3	1341	1588	21	2676	39	0,32	0,08
芯片2 器件5-4	1344	1589	21	2680	39	0,33	0,04
Die3 Dev5-3	1340	1586	22	2673	40	0,30	0,06
Die3 Dev5-4	1343	1587	21	2675	39	0,33	0,04
Die4 Dev5-3	1342	1587	21	2675	39	0,32	0,04
Die4 Dev5-4	1339	1585	22	2669	42	0,30	0,06
Die5 Dev5-3	1340	1587	21	2671	40	0,34	0,03
Die5 Dev5-4	1344	1588	22	2678	39	0,34	0,04

图 S1。（a）200 毫米测试晶圆，通常会对其对角线芯片进行检查。（b）一个包含 54 个器件的芯片的光学图像，其中检查了器件 5-3 和 5-4。（c）20× 和（d）100× 代表性器件的光学图像。（e）代表性晶圆上的石墨烯样品的典型拉曼光谱，以及（f）提取的拉曼参数。使用拉曼光谱评估石墨烯质量。D 峰与石墨烯中的无序和缺陷有关，G 峰源于 sp^2 碳网络，而 2D 峰对应于 D 峰的泛音。

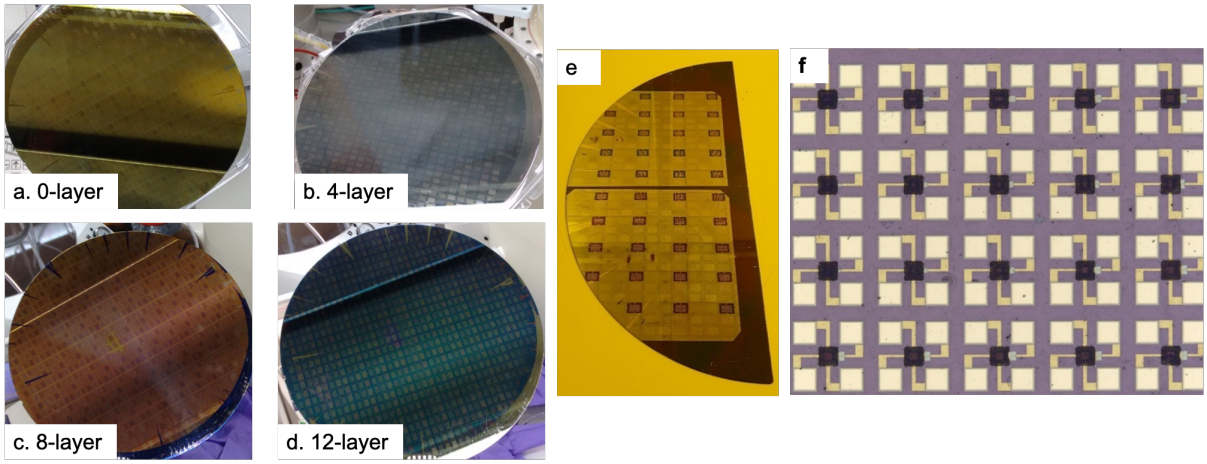


图 S2。在 200 毫米晶圆上沉积硫化铅量子点层：(a) 带有 200 毫米石墨烯层的晶圆；(b) 沉积首批 4 层量子点后；(c) 沉积 8 层后；(d) 沉积吸收体堆叠结构的全部 12 层后。200 毫米晶圆经划片、光刻图案化和溶液刻蚀以去除吸收层，但石墨烯沟道区域除外 (e)。吸收层图案化后的器件阵列特写 (f)。

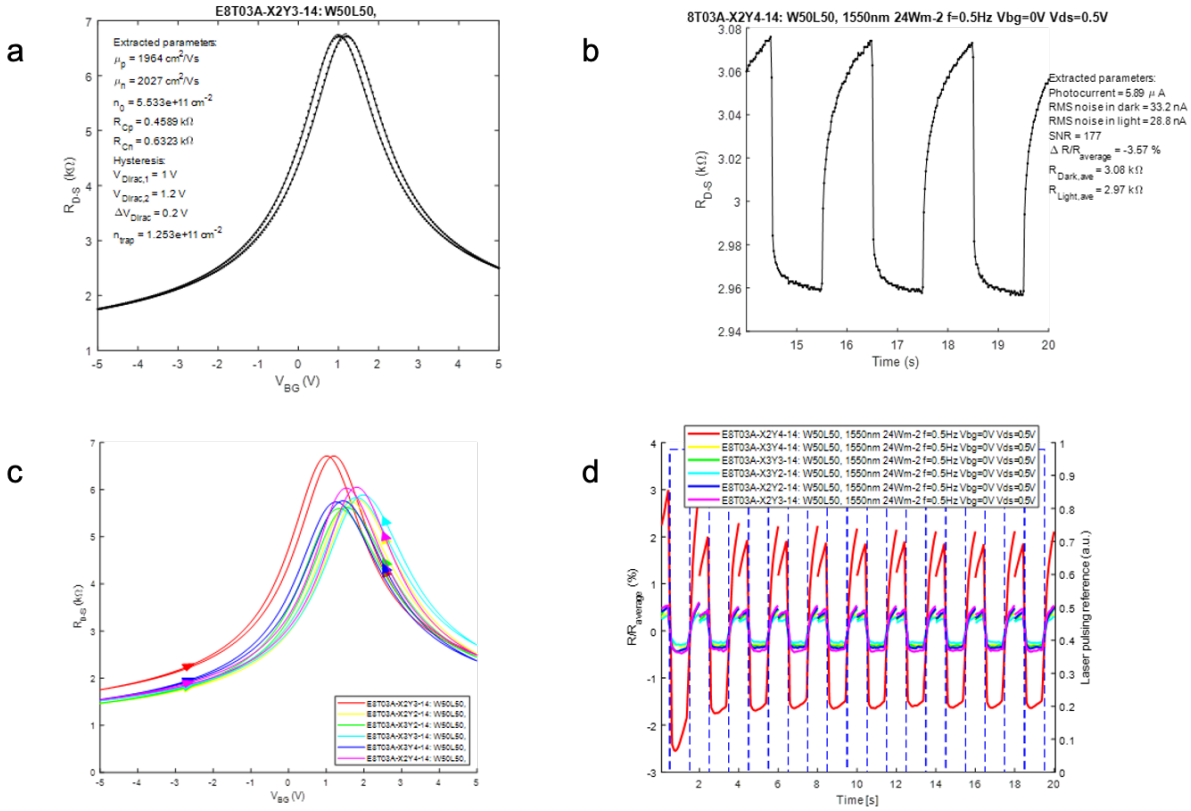


图 S3. (a) 量子点功能化石墨烯场效应晶体管的转移曲线，显示狄拉克点为 ~ 1 V，滞后为 0.2 V。

(b) 使用 $V_{gs} = 0$ V 和 $V_{ds} = 0.5$ V 时，在 0.5 Hz 下以 24 W/m^2, 1550 nm 光照射产生的光响应。(c) 小型器件阵列的转移曲线，以及 (d) 使用 $V_{gs} = 0$ V 和 $V_{ds} = 0.5$ V 时，在 1550 纳米下以 24 W/m^{2}光功率照射产生的相应光响应。

表 S1。 不同批次封装石墨烯场效应晶体管的制备结果。

晶圆编号	01	02	03
晶圆尺寸	150 毫米	150 毫米	200 毫米
良率	98.4%	97.5%	96%
迁移率 ($cm^2/V·s$)	849 ± 351	1055 ± 580	719 ± 172

表 S2。 150毫米晶圆上封装石墨烯场效应晶体管的质量指标。（*部分缺陷器件属于多个无法工作的类别分为多个不工作的类别)

晶圆编号	01
石墨烯转移方法	半干式
良率	433/440 = 98.4%* ○ 栅极漏电（I_{gs} > 100 nA）：4 ○ 无接触（I_{ds} < 100 nA）：6 ○ 沟道短路（I_{ds} > 5mA）：0 ○ 无调制（< 10%）：4
迁移率（$cm^2/V·s$）	849 ± 351
V_{Dirac} 正向扫描（V）	5.1 ± 0.9
V_{Dirac} 反向扫描 (V)	5.7 ± 0.9
ΔV_{Dirac} (V)	0.5 ± 0.7
电阻$_c$·宽度 (kΩ*μm)	19 ± 20
R_{sh} (kΩ/□)	6.7 ± 1.5
调制比（$I_{ds,\ max}/I_{ds,\ min}$）	4 ± 0.9

参考文献

1. 转移的化学气相沉积生长石墨烯中的非均匀应变和掺杂 | SpringerLink. https://link.springer.com/article/10.1007/s12598-021-01912-z. 2. Choi, A. 等 石墨烯的无残留光刻图案化。《化学工程期刊》 **429**, 132504（2022年）。3. Szafranek, B. N., Schall, D., Otto, M., Neumaier, D. & Kurz, H. 通过表面掺杂剂实现高开/关比的双层石墨烯场效应晶体管。《纳米快报》 **11**, 2640 2643 2011年–（）。4. Smith, A. D. 等具有快速直接电学读出的电阻式石墨烯湿度传感器。《纳米尺度》 **7**, 19099–19109（2015年）。