



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118633363 A

(43) 申请公布日 2024. 09. 10

(21) 申请号 202280085519.7

(22) 申请日 2022.12.20

(30) 优先权数据

FR2114282 2021.12.22 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.06.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2022/052431 2022.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/118723 FR 2023.06.29

(71) 申请人 格拉普希尔公司

地址 法国格勒诺布尔

(72) 发明人 文森特·布夏 贝纳兹·焦哈里安

里亚德·奥斯曼

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270

专利代理师 李雪 姚开丽

(51) Int.Cl.

H10K 85/20 (2006.01)

H10K 10/46 (2006.01)

C01B 32/186 (2006.01)

C01B 32/194 (2006.01)

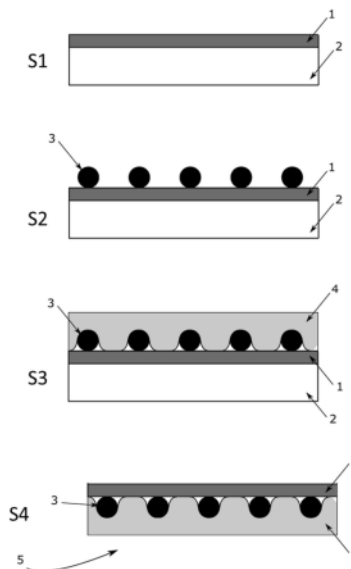
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

用于形成包括石墨烯的器件的方法

(57) 摘要

本发明涉及用于形成包括石墨烯的器件 (5) 的方法,该方法包括以下步骤:步骤S1,在基板 (2) 上形成石墨烯膜 (1);步骤S2,在石墨烯膜 (1) 上沉积功能化材料 (3),功能化材料配置为改变石墨烯膜 (1) 的物理化学特性,功能化材料的沉积配置为部分地覆盖石墨烯膜 (1);步骤S3,气相沉积覆盖石墨烯膜 (1) 和功能化材料 (3) 的聚合物材料 (4);和步骤S4,去除基板 (2),使得聚合物材料 (4) 形成对石墨烯膜 (1) 的支撑。



1. 一种用于形成包括石墨烯的器件 (5) 的方法, 所述方法包括以下步骤:

- 步骤S1, 在基板 (2) 上形成石墨烯膜 (1);

- 步骤S2, 在所述石墨烯膜 (1) 上沉积功能化材料 (3), 所述功能化材料配置为改变所述石墨烯膜 (1) 的物理化学特性, 所述功能化材料的沉积配置为部分地覆盖所述石墨烯膜 (1), 使得所述石墨烯膜 (1) 的至少一部分未被所述功能化材料覆盖;

- 步骤S3, 气相沉积覆盖所述石墨烯膜 (1) 和所述功能化材料 (3) 的聚合物材料 (4), 使得所述聚合物材料 (4) 与未被所述功能化材料覆盖的所述石墨烯膜 (1) 的至少一部分接触;

- 步骤S4, 去除所述基板 (2), 使得所述聚合物材料 (4) 形成对所述石墨烯膜 (1) 的支撑。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中, 所述功能化材料 (3) 在步骤S2中以元件的形式沉积在所述石墨烯膜 (1) 上, 所述元件在垂直于所述石墨烯膜 (1) 的方向上具有平均厚度, 并且在平行于所述石墨烯膜的平面内具有平均横向范围,

在去除所述基板的步骤S4结束时, 所述石墨烯膜包括正面和与所述正面相对的背面;

所述背面与所述功能化材料和所述聚合物材料接触,

所述正面是游离的且具有小于所述功能化材料 (3) 的元件的平均厚度的粗糙度,

所述粗糙度相对于平坦表面确定, 所述粗糙度等于在垂直方向上正面高度的标准差, 是所述石墨烯膜的平面中的位置的函数, 所述正面高度在尺寸大于所述平均横向范围的平面内的区域内定义。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其中, 相对于参考平面的所述粗糙度小于所述平均厚度的10%, 优选小于所述平均厚度的5%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法, 其中, 所述聚合物材料 (4) 包括聚对二甲苯。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其中, 所述功能化材料 (3) 以下列形式中的至少一种沉积: 金属纳米线、半导体纳米线或半导体量子点、磁性金属纳米颗粒、光刻金属薄膜、通过原子层沉积 (ALD) 而沉积的介电层、通过化学气相沉积 (CVD) 而沉积的氮化硼层。

6. 一种包括石墨烯的器件 (5), 所述器件包括石墨烯膜 (1), 所述石墨烯膜 (1) 部分地覆盖有功能化材料 (3), 所述功能化材料 (3) 配置为改变所述石墨烯膜 (1) 的电或磁特性, 所述器件 (5) 包括覆盖所述石墨烯膜 (1) 和所述功能化材料 (3) 的聚合物材料 (4), 使得所述聚合物材料 (4) 与未被所述功能化材料覆盖的所述石墨烯膜 (1) 的至少一部分接触。

7. 根据权利要求6所述的器件, 其中, 所述功能化材料 (3) 由在垂直于所述石墨烯膜 (1) 的方向上具有平均厚度并且在平行于所述石墨烯膜的平面内具有平均横向范围的元件组成,

所述石墨烯膜包括正面和与所述正面相对的背面,

所述背面与所述功能化材料和所述聚合物材料接触,

所述正面是游离的且具有小于所述功能化材料 (3) 的元件的平均厚度的粗糙度,

所述粗糙度相对于平坦表面确定, 所述粗糙度等于在垂直方向上正面高度的标准差, 是所述石墨烯膜的平面中的位置的函数, 所述正面高度在尺寸大于所述平均横向范围的平面内的区域内定义。

8. 根据权利要求6或7所述的器件, 其中, 相对于参考平面的粗糙度小于所述平均厚度的10%, 优选小于所述平均厚度的5%。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的器件,其中,所述聚合物材料(4)包括聚对二甲苯。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的器件,其中,所述功能化材料(3)以下列形式中的至少一种沉积:金属纳米线、半导体纳米线或半导体量子点、磁性金属纳米颗粒、光刻金属薄膜、通过原子层沉积(ALD)而沉积的介电层、通过化学气相沉积(CVD)而沉积的氮化硼层。

用于形成包括石墨烯的器件的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于形成包括石墨烯的器件的方法的领域。特别地,本发明涉及用于形成包括功能化石墨烯的器件的方法,例如通过使石墨烯的背面与能使其功能化的物体接触,特别地,通过掺杂。

背景技术

[0002] 石墨烯是一种由形成厚度为一个原子的晶格的碳原子组成的材料。广义来说,由于表述(language)的误用,多层石墨烯由两层到通常是十层的单层石墨烯以紧密堆叠的方式形成。石墨烯对于那些需要具有高电子迁移率的半导体来检测其环境中电荷的移动及其转化为石墨烯平面的电导率的变化中的应用特别有利。石墨烯的大多数已应用的电子应用需要宏观规模的连续石墨烯层,包括单层或几层碳原子,该石墨烯层被转移到根据特定应用选择的材料的基板上。连续石墨烯通常使用化学气相沉积法(该技术也被本领域技术人员称为CVD)合成,其中石墨烯在具有催化功能的衬底基板上(例如铜箔)以一个或几个原子层的规模结晶。石墨烯的碳来源于气体前驱体,例如甲烷或其他碳氢化合物。

[0003] 然后,在不会在结构上损坏或污染石墨烯层的两个高和低(或上和下)表面,和/或降低其电子特性,例如其导电性或电荷载流子的迁移率的情况下,从衬底基板上去除石墨烯层并将其转移到目标基板上仍然是很困难的,其中,目标基板的表面是电绝缘体。

[0004] 在石墨烯的一个表面上,也很难沉积使其功能化的物体,特别是通过掺杂或邻近效应,而不损坏或污染上层石墨烯层和/或降低其电子特性,特别是其对环境的敏感性。

[0005] 如果与石墨烯接触或接近的材料改变了石墨烯膜的物理化学特性(电子、光学、机械、化学等),或者通过屏蔽、滤波或远程影响效应确实改变了该膜的直接环境,则石墨烯被功能化材料功能化。

[0006] 因此,需要一种用于形成包括功能化石墨烯的器件的方法,该器件可以保持石墨烯层的结构和电子质量,将其最洁净的表面(即与催化基板接触的表面)暴露于环境中,同时降低其暴露表面的污染程度。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提出一种用于形成包括功能化石墨烯的器件的方法,该方法克服了现有技术的问题。

[0008] 在本发明的上下文中,通过用于形成包括石墨烯的器件的方法来实现该目的,该方法包括以下步骤:

[0009] -在基板上形成石墨烯膜的步骤;

[0010] -在石墨烯膜上沉积功能化材料的步骤,功能化材料配置为改变石墨烯膜的物理化学特性,功能化材料的沉积配置为部分地覆盖石墨烯膜,使得石墨烯膜的至少一部分未被功能化材料覆盖;

[0011] -气相沉积覆盖石墨烯膜和功能化材料的聚合物材料的步骤,使得聚合物材料与

未被功能化材料覆盖的石墨烯膜的至少一部分接触;和

[0012] -去除基板的步骤,使得聚合物材料形成石墨烯膜的支撑。

[0013] 在该方法中,各个沉积和去除步骤不会降低石墨烯膜的完整性。一旦基板被去除,石墨烯就有了一个暴露的表面,这个表面最初与基板接触,因此没有任何污染。聚合物材料与石墨烯膜的背面直接接触,从而使其功能化。石墨烯的暴露的或游离的表面是洁净的,且没有任何污染。在保持石墨烯层质量并在两个面之一上没有表面污染的同时功能化石墨烯的问题得到了解决。直接进行的功能化可以使沉积在石墨烯上的流体与石墨烯膜附近的元件相互作用。

[0014] 该方法有利地且可选地单独或组合补充有以下若干特征:

[0015] -功能化材料以元件的形式沉积在石墨烯膜上,这些元件在垂直于石墨烯膜的方向上具有平均厚度,并且在平行于石墨烯膜的平面内具有平均横向范围(average lateral extent),

[0016] 在去除基板的步骤结束时,石墨烯膜包括正面和与正面相对的背面,

[0017] 背面与功能化材料和聚合物材料接触,

[0018] 正面是游离的且具有小于功能化材料的元件的平均厚度的粗糙度,粗糙度相对于平坦表面确定,粗糙度等于在垂直方向上的正面高度的标准差,是石墨烯膜的平面中的位置的函数,正面高度在尺寸大于所述平均横向范围的平面内的区域内定义;

[0019] -相对于参考平面的粗糙度小于平均厚度的10%,优选小于平均厚度的5%;

[0020] -聚合物材料包括聚对二甲苯;

[0021] -功能化材料以金属纳米线的形式,和/或以半导体纳米线或半导体量子点的形式,和/或以磁性金属纳米颗粒的形式,和/或以光刻金属薄膜的形式,和/或以通过原子层沉积(ALD)而沉积的介电层的形式,和/或以通过化学气相沉积(CVD)而沉积的氮化硼层的形式沉积。

[0022] 本发明还涉及一种包括石墨烯的器件,该器件包括石墨烯膜,该石墨烯膜部分地覆盖有功能化材料,功能化材料配置为改变石墨烯膜的电或磁特性,该器件包括覆盖石墨烯膜和功能化材料的聚合物材料,使得聚合物材料与未被功能化材料覆盖的石墨烯膜的至少一部分接触。

[0023] 该器件有利地且可选地补充有以下特征:

[0024] -功能化材料由在垂直于石墨烯膜的方向上具有平均厚度,并且在平行于石墨烯膜的平面内具有平均横向范围的元件组成,

[0025] 石墨烯膜包括正面和与正面相对的背面,

[0026] 背面与功能化材料和聚合物材料接触,

[0027] 正面是游离的且具有小于功能化材料的元件的平均厚度的粗糙度,粗糙度相对于平坦表面确定,粗糙度等于在垂直方向上的正面高度的标准差,是石墨烯膜的平面中的位置的函数,正面高度在尺寸大于平均横向范围的平面内的区域内定义;

[0028] -相对于参考平面的粗糙度小于平均厚度的10%,优选小于平均厚度的5%;

[0029] -聚合物材料包括聚对二甲苯;

[0030] -功能化材料以金属纳米线的形式,和/或以半导体纳米线或半导体量子点的形式,和/或以磁性金属纳米颗粒的形式,和/或以光刻金属薄膜的形式,和/或以通过原子层

沉积 (ALD) 而沉积的介电层的形式,和/或以通过化学气相沉积 (CVD) 而沉积的氮化硼层的形式沉积。

附图说明

[0031] 本发明的其他特征和优势将从以下描述中显现出来,该描述仅是通过说明方式给出,而非限制性的,应参考附图阅读,其中:

[0032] 图1是本发明实施方式的用于形成包括石墨烯的器件的方法的示意图;

[0033] 图2、图3A、图3B、图3C、图3D、图4、图5是本发明实施方式的用于形成器件的方法的步骤的示意图;

[0034] 图6是通过本发明实施方式的形成方法得到的器件的示意图。

具体实施方式

[0035] 用于形成包括石墨烯的器件的方法

[0036] 结合图1,提出了一种用于形成包括石墨烯的器件的方法。图1显示了石墨烯器件在其制备过程中的剖面图。

[0037] 在第一步骤S1中,例如通过化学气相沉积 (CVD) 在基板2 (例如由铜制成) 上形成石墨烯膜1。

[0038] 这里,基板2起到生长基板的作用。

[0039] 除铜以外的其他材料也可能用于形成基板。这些材料包括金属,例如镍、钴或钌,或铜合金,例如铜镍合金、铜钴合金、铜钌合金,或介电材料,例如二氧化锆、氧化铪、氮化硼和氧化铝。

[0040] 特别地,步骤S1可以在生长炉中实施。

[0041] 如图1所示,基板2可以是箔片形式。箔片的厚度在100nm至100 μ m之间,但厚度也可能为1厘米,或者甚至10厘米。

[0042] 基板2也可以由堆叠的层组成,其中一些是反应性的(铜或其他),另一些是耐火材料(氧化铝)。在使用非常薄的铜层(例如200nm)的情况下,多层形式的基板是必要的。

[0043] 石墨烯膜1具有例如仅一个原子的厚度,或者可以达到八层原子的更大的厚度。该厚度可以根据应用和所需的电子特性进行调整。

[0044] 文件FR3033554A1描述了在基板上形成石墨烯膜。

[0045] 石墨烯膜1在基板2侧的面,称为正面,与正面相对的石墨烯膜1的面,称为背面。在步骤S1结束时,背面是游离的——换句话说,没有被覆盖。

[0046] 在第二步骤S2中,在石墨烯膜上沉积配置为改变石墨烯膜的物理化学特性的功能化材料3,从而部分地覆盖石墨烯膜。

[0047] 该沉积被配置为使得石墨烯膜1的至少一部分未被功能化材料3覆盖。

[0048] 功能化可以通过功能化材料与石墨烯之间的接触直接通过物理耦合获得,或者也可以通过远程影响(例如通过电场或磁场)间接获得。

[0049] 在步骤S2结束时,功能化材料3沉积在石墨烯膜的背面上,直接与石墨烯膜接触。

[0050] 功能化材料3仅部分地覆盖石墨烯膜的背面,使得石墨烯膜1的背面至少一部分保持游离——换句话说,使得背面至少一部分没有被功能化材料覆盖。优选地,在功能化材料

的沉积过程中,石墨烯膜的背面的至少5%保持游离。更优选地,在功能化材料的沉积过程中,石墨烯膜的背面的至少10%保持游离。

[0051] 功能化材料对石墨烯的部分覆盖使得聚合物在功能化材料和石墨烯上的后期沉积成为可能,以保持石墨烯和聚合物之间的粘附特性。

[0052] 步骤S2中沉积的功能化材料的厚度通常为10nm。

[0053] 功能化材料的厚度通常可以在0.1nm到1mm之间。

[0054] 可以沉积的功能化材料的类型和形式将在下文中更详细地描述。

[0055] 为了保护部件的石墨烯膜的背面不被污染和基板不被氧化,步骤S2可以在保护气氛下进行。

[0056] 出于同样的目的,在进行步骤S1之后快速进行步骤S2是很有用的。

[0057] 在第三步骤S3中,将聚合物材料4以气相进行沉积,以覆盖石墨烯膜1和功能化材料3。特别地,聚合物材料4与未被功能化材料3覆盖的石墨烯膜1的至少一部分接触。

[0058] 聚合物材料的沉积在石墨烯膜的背面侧进行,换句话说,聚合物材料沉积在石墨烯膜1的背面未被材料覆盖的部分上,以及沉积在步骤S2中沉积的功能化材料上。这样,在石墨烯膜的背面侧上就产生了聚合物材料层。

[0059] 聚合物材料具有与石墨烯的背面和功能化材料接触的内表面,以及与内表面相对的外表面。外表面是游离的。

[0060] 聚合物材料的沉积可以配置为产生聚合物材料的层的厚度远远大于步骤S2结束时沉积的功能化材料的厚度。这样,在步骤S3结束时沉积的聚合物材料的外表面的形状不依赖于步骤S2,且特别地不依赖于由石墨烯的背面和部分地覆盖其的功能化材料形成的不规则浮雕。

[0061] 步骤S3可以配置为使外表面平坦且与石墨烯膜平行。

[0062] 聚合物材料的层的厚度可以在100纳米到50微米之间。

[0063] 例如,聚合物材料是聚(对二甲苯),也被称为n-二甲苯或聚对二甲苯。

[0064] 聚对二甲苯是一种生物相容性材料。

[0065] 聚对二甲苯的另一个优点是,无论其处于水平方向还是竖直方向,都可以通过在被覆盖的表面上产生保形层而在气相中蒸发。

[0066] 此外,该用于形成聚对二甲苯层的方法可以在环境温度下实施,换句话说,在20°C到30°C之间实施。因此,不会有破坏沉积在石墨烯膜上的功能化材料的风险。这使得封装对温度敏感的功能化材料(例如一个或多个生物物体)成为可能。

[0067] 聚对二甲苯还具有芳香官能团,其与石墨烯强烈相互作用,从而在石墨烯与聚对二甲苯之间产生重要的粘附特性。

[0068] 最后,聚对二甲苯的优点是在断裂之前可以拉伸高达200%,并且能够在相对较大的温度范围内保持柔性。在一个示例中,聚合物材料包括聚对二甲苯C或聚对二甲苯N。聚对二甲苯C和聚对二甲苯N都具有相对弹性的优点,而聚对二甲苯N具有稍低的杨氏模量,因此与聚对二甲苯C相比具有更大的弹性。

[0069] 在第四步骤S4中,去除基板2。这样就得到了包括石墨烯膜、功能化材料3和聚合物层4的器件的坯件(blank)5。

[0070] 石墨烯膜的正面是暴露的或游离的——换句话说,没有被覆盖并与外部空气直接

接触——并且可以放置为与想要表征的物体接触。

[0071] 石墨烯膜的背面与功能化材料接触,功能化材料赋予石墨烯特定的功能。

[0072] 石墨烯膜和功能化材料都由聚合物材料层支撑。

[0073] 聚合物材料的沉积捕获(trap)了功能化石墨烯的功能化材料,同时保持其对石墨烯表面优异的粘附性、石墨烯表面的高柔性和石墨烯的大规模电子连续性。特别地,石墨烯膜的结构在该方法的过程中不会被破坏,因此石墨烯膜的正面是洁净的,没有任何污染。因此,令人惊讶的是,即使功能化材料不具有相对于石墨烯和/或聚合物材料的粘附特性,在功能化材料沉积留下的游离区域中,聚合物材料与石墨烯之间的键合也足以确保石墨烯膜、功能化材料和聚合物材料的堆叠具有良好的机械内聚力。

[0074] 功能化材料在石墨烯上的放置是通过更好的耦合实现的,功能化材料沉积在具有良好表面条件的洁净石墨烯上。与其他现有技术相比,功能化材料的沉积将石墨烯上的机械应力降至最低。

[0075] 铜基板2可以通过使用氯化铁(III)或过硫酸钠的化学侵蚀来去除,也可以通过在热水中对铜进行氧化从而分层来去除,或者甚至可以通过电化学作用和铜/石墨烯界面形成气体膜从而分层来去除。

[0076] 由于基板去除而出现的石墨烯的表面被清洗以去除任何污染,特别是与铜蚀刻有关的污染。

[0077] 该方法的优点是能够通过从生长炉中取出的石墨烯(换句话说,就是步骤S1结束时的石墨烯)上喷涂来制备大规模器件。

[0078] 可以实施步骤S4之后的步骤以最终得到器件,特别地,实施随后的集成步骤,例如生产电气或电子轨道,以将石墨烯和/或功能化材料电连接到器件的连接端上。

[0079] 石墨烯膜正面的粗糙度

[0080] 该方法中使用的聚合物材料,特别是聚对二甲苯,可以在沉积在石墨烯上的功能化材料上实现保形沉积。

[0081] 通过这种方式,聚合物材料可以封装材料和构成该材料的元件,即使这些元件具有高粗糙度,同时保持石墨烯在初始生长基板上的初始平整度。

[0082] 在本发明中,表面的粗糙度相对于完全平坦的参考平面定义。

[0083] 参考平面包括两个垂直的方向X和Y——称为横向方向——并定义了与平面垂直的第三个方向Z——称为厚度方向。

[0084] 在垂直方向上,相对于参考平面定义了表面的高度(或海拔) z 。

[0085] 该高度 $z(x,y)$ 是相对于一区域中表面的参考平面的平均高度,该区域以参考平面的坐标 x,y 的点为中心,该区域在X和Y的横向方向上具有横向尺寸 ΔX 和尺寸 ΔY 。

[0086] 为了量化聚合物材料如何能够在保持石墨烯平整度的同时封装材料和构成该材料的元件,石墨烯膜(例如正面)的粗糙度在其横向尺寸或横向范围大于构成石墨烯上沉积的功能化材料的元件的平均横向范围的区域内定义。

[0087] 元件的平均横向范围是在横向方向X和Y上测量的沉积在石墨烯膜上的元件的平均尺寸。

[0088] 元件的平均厚度是在厚度方向Z上测量的沉积在石墨烯膜上的元件的平均尺寸。

[0089] 此外,粗糙度被定义为正面高度 z 分布的标准差,是石墨烯膜的平面中的位置的函

数,该分布在横向范围大于沉积物体的横向范围的区域内测量。

[0090] 例如,粗糙度可以在尺寸大于元件的平均范围两到三倍的区域内定义,以便获得与功能化材料沉积相关的该尺寸范围内粗糙度的增加。

[0091] 该方法能够保持石墨烯的平整度,因此,与不存在沉积元件的表面相比,石墨烯膜的正面具有小于沉积元件的平均厚度的粗糙度。

[0092] 优选地,该粗糙度小于沉积元件平均厚度的10%,更优选地,小于沉积元件平均厚度的1%。

[0093] 例如,如果功能化材料由球形珠组成,则由石墨烯膜的背面和覆盖其的功能化材料的组装(即“背面+功能化材料”组装)所定义的表面的粗糙度在大于该直径的横向样品上按珠直径的数量级增加。

[0094] 对于直径为4微米的珠,该表面的粗糙度为4微米数量级。

[0095] 该方法结束时得到的石墨烯正面的粗糙度仍然很低,并且在很大程度上小于“背面+功能化材料”组装所定义的表面的粗糙度。

[0096] 粗糙度是物体厚度的1%数量级,小于该厚度的5%,且在任何情况下都小于该厚度的10%。

[0097] 图6示出了由前面描述的方法产生的器件中的效果。该器件包括石墨烯膜1、珠状的功能化材料3和聚合物材料4。

[0098] 石墨烯膜具有游离的正面1a和与功能化材料3和聚合物材料4接触的背面1b。

[0099] 粗糙度与横向区域内厚度方向Z上测量的高度变化有关,在此,横向区域的尺寸在横向方向X上测量。

[0100] 珠3具有直径T,该直径T与它的厚度和横向尺寸相对应。

[0101] T是构成功能化材料的元件在各个方向上的平均尺寸。

[0102] 聚合物材料的沉积是保形的,聚合物材料层的厚度在珠3处有厚度变化e1,这种变化等于平均尺寸T或与平均尺寸T具有相同的数量级。

[0103] 正面1a的粗糙度与在横向区域中在厚度方向Z上测量的高度变化e2有关,在此,横向区域的尺寸在横向方向X上测量。

[0104] 该变化e2至少比高度变化e1小十倍,因此石墨烯的平整度在整个方法中保持不变。

[0105] 相比之下,在由在基板上沉积功能化材料以部分地覆盖基板,随后使用石墨烯膜(例如通过液相沉积)覆盖基板和功能化材料组成的方法中,石墨烯膜的粗糙度(例如膜的游离表面的粗糙度)与构成功能化材料的物体的厚度的数量级相同,因为石墨烯的沉积是保形的。

[0106] 石墨烯平整度的保持使得该方法在功能化材料由“厚度/横向尺寸”纵横比大于或等于1的物体组成的情况下非常有用。特别是当这些物体是球形纳米颗粒、纳米晶体或纳米管时,情况更是如此。

[0107] 保持石墨烯的平整度可以避免施加在石墨烯膜中的机械应力,并避免任何撕裂。

[0108] 该方法使石墨烯与具有大于或等于1的“厚度/横向尺寸”纵横比的功能化物体直接接触,而不会有撕裂的风险。

[0109] 功能化材料

- [0110] 在石墨烯膜的背面上可以沉积各种类型和各种形式的功能化材料。
- [0111] 在第一个实施方式中,功能化材料以金属纳米线的形式沉积。
- [0112] 特别地,这些金属纳米线可以通过滴铸(该术语指通过在平坦表面上沉积溶液然后使溶剂从溶液中蒸发来形成薄固体层的方法)或通过旋涂(该术语是本领域技术人员已知的术语,指通过离心粘性液体来涂覆表面的方法)在石墨烯膜上沉积。
- [0113] 图2是包括聚合物层(在本例中为聚对二甲苯)和石墨烯膜的器件的扫描显微镜图像。在聚对二甲苯层和石墨烯层之间,银纳米线6通过旋涂沉积。石墨烯层非常薄,在图像中没有出现,因此图中的灰色背景8对应的是支撑银纳米线6和石墨烯层的聚合物层。
- [0114] 在步骤S2中银纳米线是通过滴铸在石墨烯膜上沉积的。
- [0115] 该器件是根据上述方法生产的,具有铜基板。在步骤S4中去除铜基板。
- [0116] 银纳米线的存在可以加强石墨烯层的导电。
- [0117] 特别地,该器件可以用于制造电极和导电薄膜。
- [0118] 在第二个实施方式中,功能化材料以半导体或金属纳米线或半导体量子点的形式沉积。
- [0119] 特别地,这些金属纳米线可以通过滴铸、旋涂、简单浸渍或喷涂沉积到石墨烯膜上。
- [0120] 半导体纳米线或半导体量子点的存在使得光可以转换成电荷。因此,入射在纳米线或量子点上的光通量可以转换成电荷流。由于这些半导体纳米线或半导体量子点被石墨烯和聚对二甲苯封装,因此可以很好地保护它们不受环境的影响。
- [0121] 特别地,该器件可以用于生产光传感器、柔性光传感器或氧饱和度检测器(通常称为“SpO₂”传感器)。
- [0122] 在第三个实施方式中,功能化材料以磁性金属纳米颗粒的形式沉积。
- [0123] 特别地,这些磁性金属纳米颗粒可以通过滴铸或旋涂沉积在石墨烯膜上。
- [0124] 磁性金属纳米颗粒的存在使局部磁场的产生成为可能。
- [0125] 特别地,该器件可以用于生产磁性传感器或生物传感器。
- [0126] 通过石墨烯的远程效应(石墨烯不屏蔽某些相互作用,特别是电磁相互作用),该器件可以使想要表征的物体,以及放置在石墨烯正面的物体,与功能化介质(即金属纳米颗粒)相互作用。这使得传感器可以通过与物体的远程相互来实现选择性。
- [0127] 或者,不连续的铁磁层可以取代磁性纳米颗粒。
- [0128] 需要注意的是,穿过石墨烯的相互作用可以通过石墨烯本身来测量。例如,如果功能化材料包括插入在石墨烯和聚合物材料之间的纳米磁铁,则存在于石墨烯正面附近的磁性颗粒将被吸引到正面,并且有可能在石墨烯中检测到这种吸引力。
- [0129] 在第四个实施方式中,功能化材料以光刻金属薄膜的形式沉积。
- [0130] 该光刻金属薄膜可以沉积在石墨烯膜上,特别地,通过物理气相沉积(该术语也称为缩写PVD),例如通过真空蒸发,甚至通过油墨的喷墨沉积。
- [0131] 图3A、图3B、图3C和图3D是第四种模式的实施方式的各个步骤的图像。
- [0132] 图3A显示了银墨的喷墨沉积,在本第四模式的实施方式的情况下,银墨的喷墨沉积对应于方法的步骤S2。沉积发生在覆盖在铜基板上的石墨烯上。石墨烯非常薄,由于图3A的透明度,可见的是铜。

- [0133] 图3B显示了一旦喷墨光刻完成后,石墨烯覆盖的铜基板。
- [0134] 图3C显示了去除铜基板的步骤S4。
- [0135] 图3D显示了去除铜基板步骤结束时包括石墨烯的器件。
- [0136] 光刻金属薄膜的存在使得在石墨烯上实现底层连接成为可能,例如一组电气或电子电路,例如用于石墨烯层与更大器件的其余部分之间的连接。
- [0137] 特别地,该器件可用于生产柔性印刷电路或嵌入式传感器,例如放置在等离子体效应光敏传感器表面上的传感器。
- [0138] 在第五个实施方式中,功能化材料以通过原子层沉积(该术语也称作缩写ALD)的介电层的形式沉积。需要注意的是,原子层沉积技术需要将温度升高到200°C,这减少了可以沉积而不损坏的功能化材料的类型。
- [0139] 图4是包括聚合物层(在本例中为聚对二甲苯)和石墨烯膜的器件的扫描显微镜图像,在聚合物层和石墨烯膜之间沉积了一层氧化铝(Al_2O_3)的介电层。
- [0140] 氧化铝的介电层的厚度约为10纳米。
- [0141] 石墨烯层很薄,因此没有出现在图像中,氧化铝层因透明度而呈现出来。
- [0142] 该器件是根据上述方法生产的,具有铜基板。在步骤S4中去除铜基板。
- [0143] 介电层的存在使得进行石墨烯表面的制备成为可能。
- [0144] 特别地,该器件可以用来提高石墨烯的电子性能。
- [0145] 在第六个实施方式中,功能化材料以氮化硼层的形式沉积。该介电层可通过CVD沉积。
- [0146] 氮化硼层的存在使得电绝缘层可以与石墨烯接触。
- [0147] 特别地,该器件可以用于提高石墨烯的电子性能。
- [0148] 在第七个实施方式中,功能化材料以原子、离子或分子的形式沉积。例如,在分子的情况下,可以沉积紫精。这些材料可以通过旋涂沉积。
- [0149] 图5包含两张器件的扫描显微镜图像,其中该器件包括聚合物层(在本例中为聚对二甲苯)和石墨烯膜,在聚合物层和石墨烯膜之间沉积了紫精分子。
- [0150] 该器件是根据上述方法生产的,具有铜基板。在步骤S4中去除铜基板。
- [0151] 紫精的存在使得石墨烯层的n-掺杂成为可能。
- [0152] 特别地,该器件可以用来生产基于一方面是未掺杂紫精的石墨烯区域,另一方面是掺杂紫精的石墨烯区域之间的空间组织使用n-掺杂区域的任何电子器件。
- [0153] 在第八个实施方式中,功能化材料通过气相沉积而沉积。功能化材料可以通过蒸汽或雾在石墨烯膜上的冷凝来沉积。蒸汽中含有例如通过真空室从液相中抽出的挥发性成分。然后,这种蒸汽与石墨烯膜接触后再冷凝。使用脉冲阀可以将极少量的这种蒸汽输送到石墨烯膜上。
- [0154] 蒸汽可以包含多种挥发性成分。
- [0155] 例如,挥发性成分可以是酸或碱、氧化性成分或还原剂,甚至是挥发性有机化合物。
- [0156] 该挥发性成分一旦沉积,就可以起到掺杂剂或石墨烯功能化物质的作用。
- [0157] 在制备方法结束时,挥发性成分位于石墨烯和聚合物之间。特别地,其受到石墨烯层的保护,不被位于石墨烯另一侧的氧等元素氧化。这种保护并不能阻止挥发性成分穿过

石墨烯与比氧小的元素(例如氢)相互作用,这些元素也位于石墨烯的另一侧。

[0158] 上述方法可以产生包括石墨烯的器件,该器件包括石墨烯膜,石墨烯膜部分地覆盖有配置为改变石墨烯膜的物理化学特性的功能化材料,该器件包括覆盖石墨烯膜和功能化材料的聚合物材料,使得聚合物材料与未被功能化材料覆盖的石墨烯膜的至少一部分接触。

[0159] 因此,本发明还涉及该器件,其在石墨烯膜正面上的表面状况无法通过现有技术获得。

[0160] 特别地,本发明涉及聚合物材料为聚对二甲苯的该器件。

[0161] 该方法还可以生产场效应晶体管,该晶体管是柔性的,其通道由石墨烯制成。这种晶体管的敏感区可以对应于隔离石墨烯和聚合物的功能化材料带的中断部分。

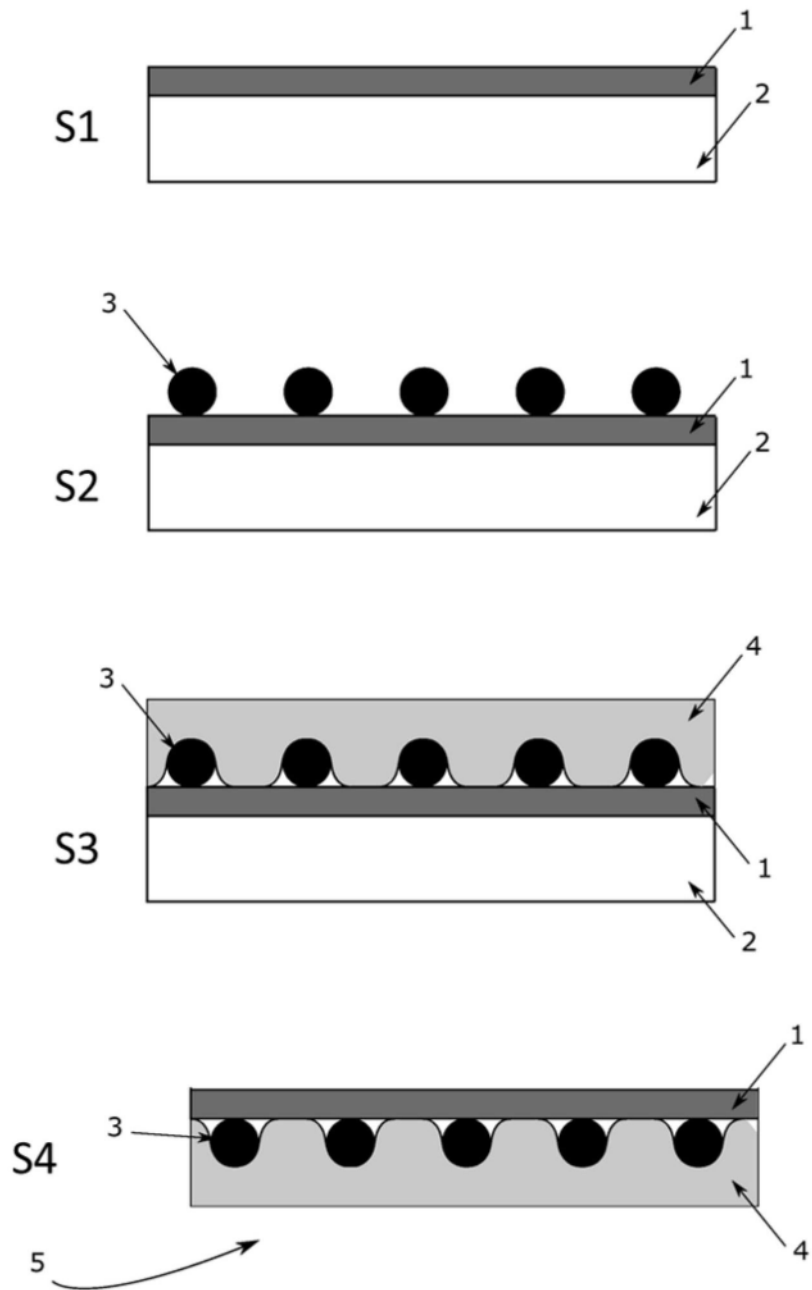


图1

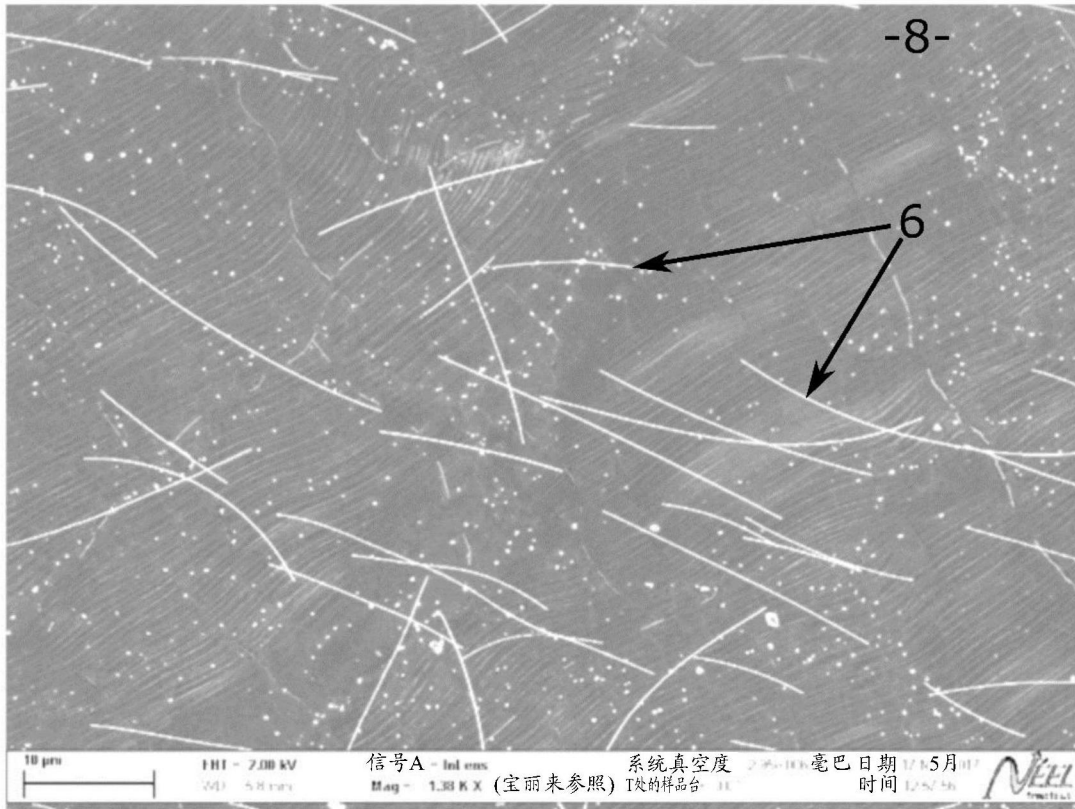


图2

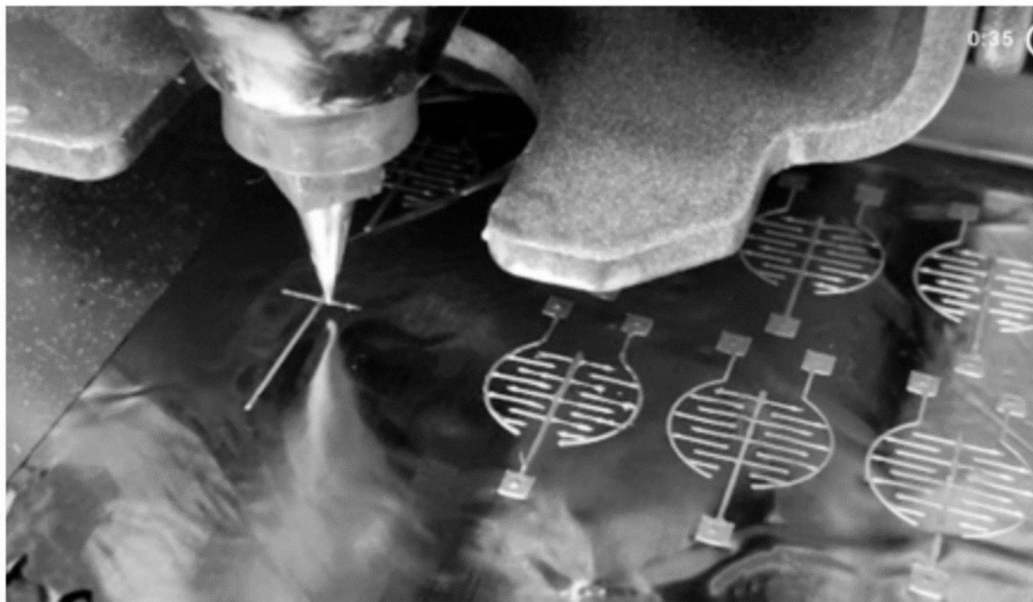


图3A

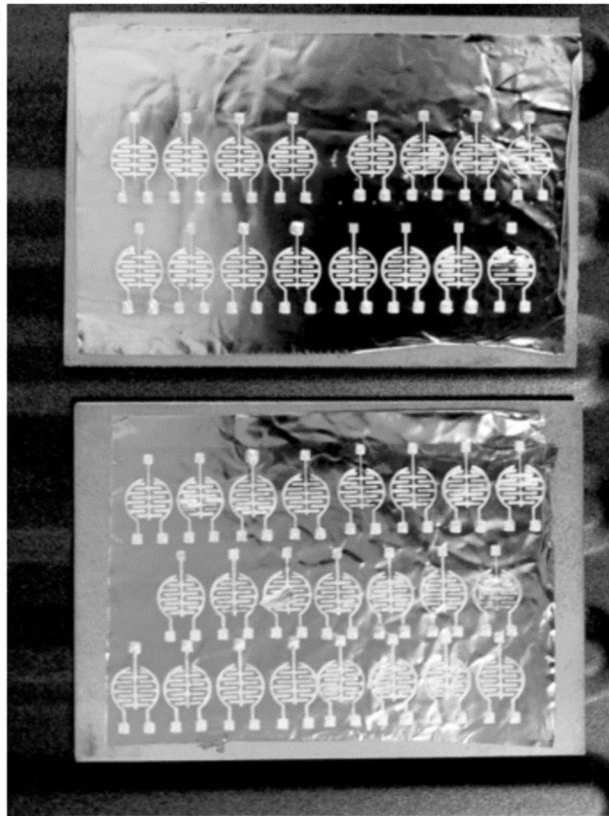


图3B

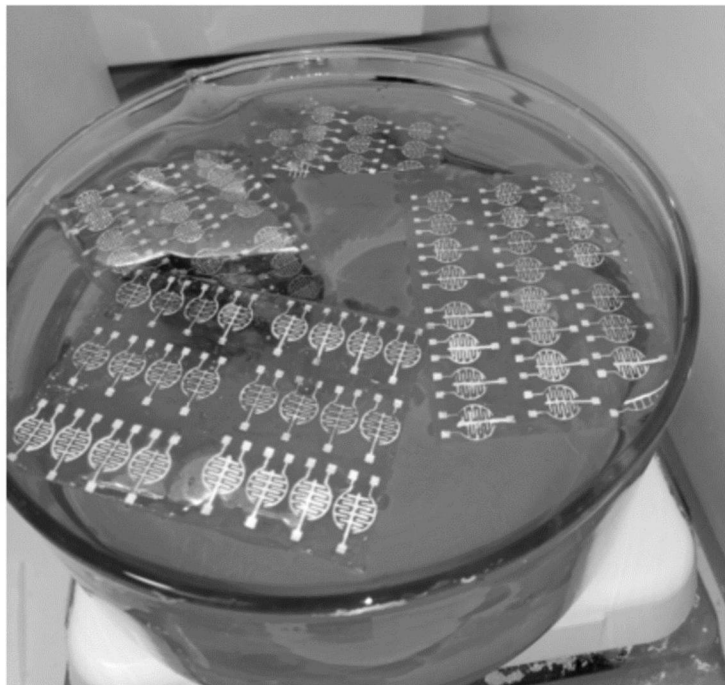


图3C

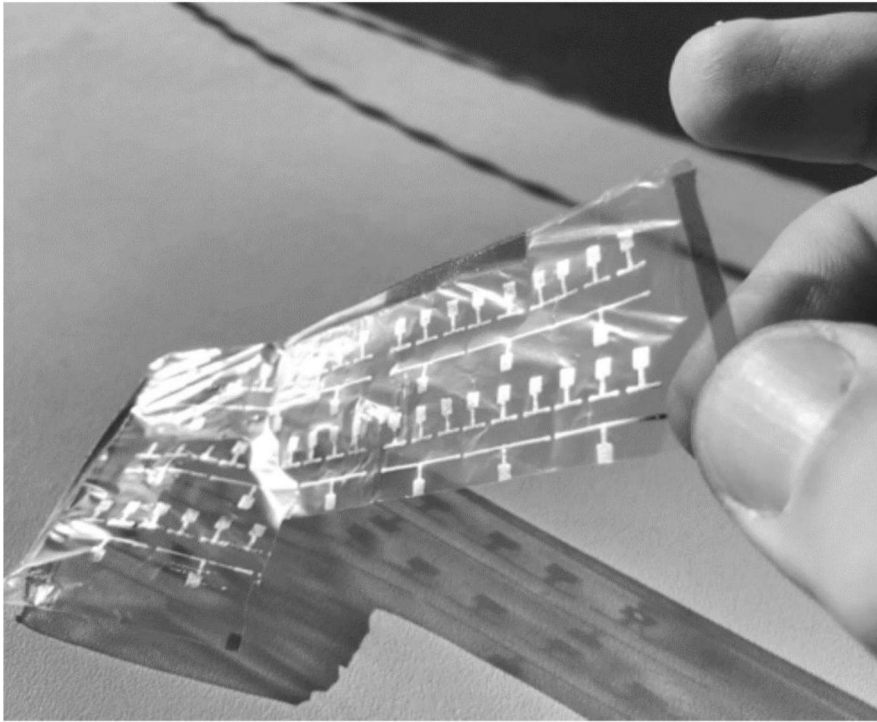


图3D

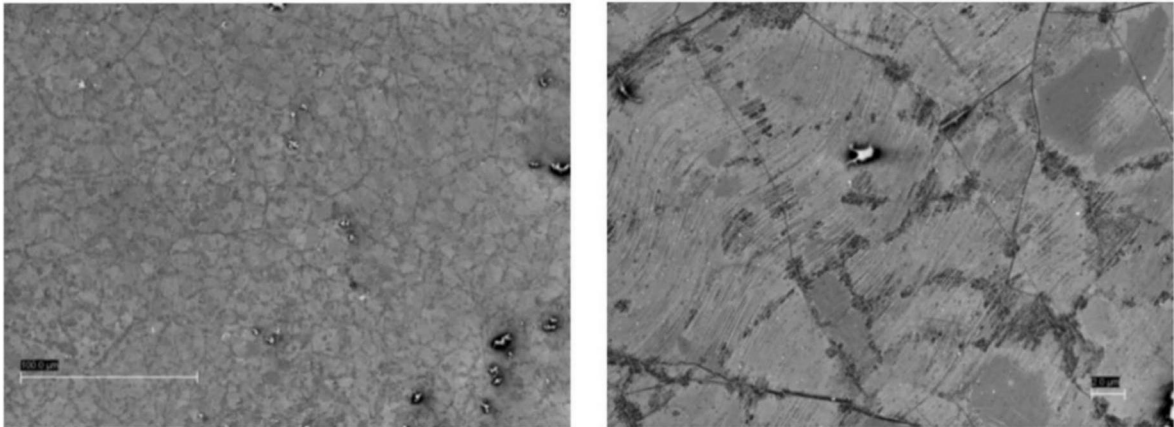


图4

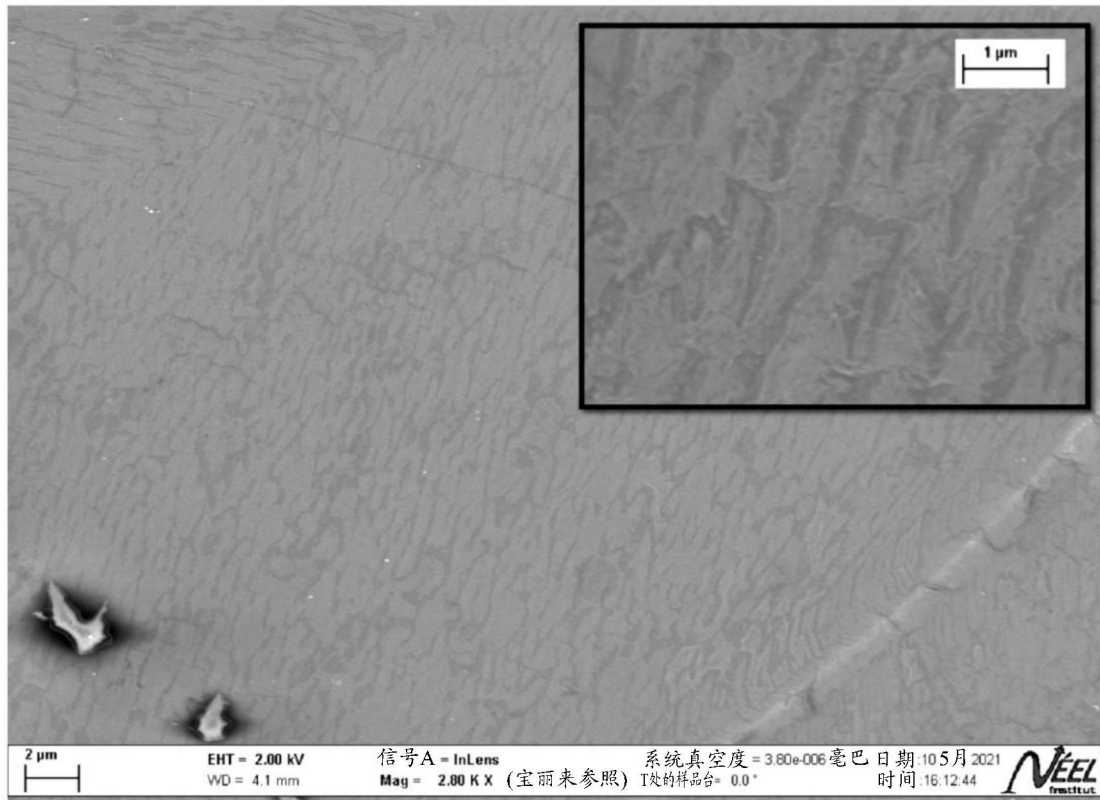


图5

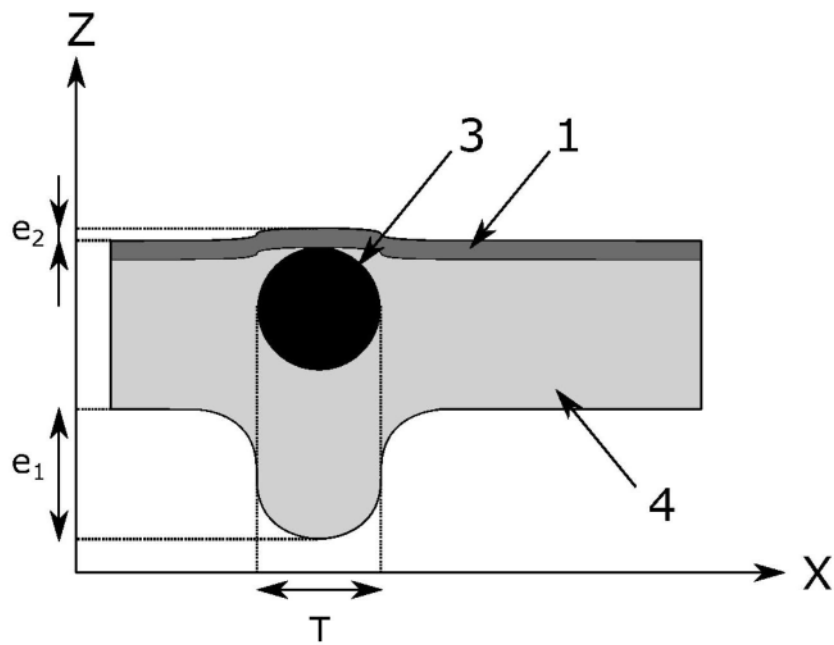


图6