



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104528698 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 22

(21) 申请号 201410803300. 3

(22) 申请日 2014. 12. 22

(71) 申请人 重庆墨希科技有限公司

地址 401329 重庆市九龙坡区凤笙路 15 号
附 3 号

申请人 中国科学院重庆绿色智能技术研究
院

(72) 发明人 黄德萍 姜浩 朱鹏 李占成
张永娜 高翔 史浩飞

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限
公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006. 01)

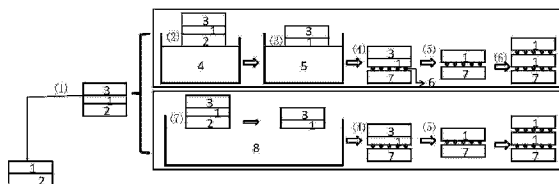
权利要求书2页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种石墨烯的稳定掺杂方法

(57) 摘要

本发明涉及一种石墨烯的稳定掺杂方法,包括将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤和/或将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤,将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤中使用临时基底。本发明实现稳定的掺杂效果,均是将掺杂剂分子覆盖在石墨烯层与基底层之间,避免了空气与掺杂剂分子直接接触,长期保持掺杂剂分子在石墨烯表面的原始掺杂状态,从而可以保持掺杂效果的长期稳定。



1. 一种石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:包括将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤和/或将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤;其中,

所述将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤具体如下:

步骤 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上,然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

步骤 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中,对所述铜箔进行刻蚀、水洗、吹干后,得到临时基底/石墨烯层样片,将所述样片的石墨烯的一面与基底贴合,然后去掉临时基底,再将石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂,水洗、干燥后,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片;

步骤 3) 将所述石墨烯面上设有掺杂剂的样片贴合到另一个临时基底/石墨烯层的样片上,然后再去掉所述临时基底,得到从下到上为依次为基底、石墨烯、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式;

所述将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤具体如下:

1. 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上,然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

1. 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中,对所述铜箔进行刻蚀,得到临时基底/石墨烯样片,再将所述样片的石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂,再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合,然后去掉临时基底,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片,最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式;或者,

将所述铜箔/石墨烯放入刻蚀液及掺杂液组成的混合液中,同时进行刻蚀及掺杂,再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合,然后去掉临时基底,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片,最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式。

2. 根据权利要求 1 所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:在将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤中,重复步骤 3),得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片,且 n 层的范围为 2~10 层。

3. 根据权利要求 1 所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:在将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤中,在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯,且 n 层的范围为 2~10 层。

4. 根据权利要求 1 所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:在将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤中,重复步骤 1. 2),得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片,且 n 层的范围为 2~10 层。

5. 根据权利要求 1 所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:在将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤和将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤组合中,在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯,且 n 层的范围为 2~10 层。

6. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:将临时基底固定在所述石墨烯上的具体方法包括旋涂、喷涂、蒸发、CVD 沉积或贴合中的任意一种。

7. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:所述去掉临时基底的具体方法包括溶解、剥离或热释放中的任意一种。

8. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:所述进行掺杂的具体方法包括浸泡、喷涂、旋涂或滴涂中的任意一种。

9. 根据权利要求 1 至 5 任一项所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:所述掺杂液中掺杂剂的有效成分为二氧化氮、氯化金、氯金酸、浓硝酸、萘二胺、2, 3, 5, 6-四

氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌,过硫酸铵、乙二胺、三乙烯四胺、咪唑类化合物及其衍生物、三唑类化合物及全体衍生物、四唑类化合物及其衍生物、苯并咪唑及其衍生物、双三氟甲基磺酰亚胺中的任意一种或两种以上的混合;所述掺杂液中的溶剂为水、乙醇、二氯甲烷、硝基甲烷、氯仿、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜,乙二醇,丙三醇中的任意一种或两种以上的混合;所述掺杂剂浓度为0.001~1g/L。

10. 根据权利要求1至5任一项所述的石墨烯的稳定掺杂方法,其特征在于:所述刻蚀液中刻蚀剂的主要成分为氯化铁、硝酸铁、过硫酸铵、硫酸、双氧水、氯化铜、氯化铵、氨水、氢氧化钠中的任意一种或两种以上的混合,所述刻蚀剂的浓度为0.05~3.00g/L。

一种石墨烯的稳定掺杂方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯的稳定掺杂方法,特别涉及到一种稳定提升石墨烯薄膜电学性能的方法,属于石墨烯薄膜处理方法领域。

背景技术

[0002] 石墨烯是 sp^2 杂化碳原子按六角晶格排列而成的二维材料。独特的二维晶体结构,赋予石墨烯独特的性能。单层石墨烯的厚度为 0.34nm,在很宽的波段内光吸收只有 2.3%,本征载流子迁移率高达 $2.0 \times 10^5 \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,这就使石墨烯本质上同时具备高透过率和良好的导电性,可作为透明导电材料。

[0003] 目前石墨烯薄膜的制备方法主要有化学气相沉积法,该方法制备的石墨烯一般都在铜基底上无法直接使用,需转移到其他基底上才能更好的应用。转移过程会对石墨烯质量造成一定的损坏,且需一定的掺杂手段才能使得石墨烯的方阻满足使用需求。现有掺杂技术一般是在石墨烯表层进行掺杂改性,掺杂剂附着在石墨烯表面容易受到空气中各种杂质的影响,随着时间的推移使得掺杂效果降低甚至消失,从而影响方阻的稳定性,这限制了石墨烯薄膜在显示技术等对透明导电薄膜的方阻要求较高的工业领域的应用。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种石墨烯的稳定掺杂方法,使得掺杂试剂不直接与空气接触,显著提高掺杂稳定性,且在 80 ~ 120 摄氏度下加热 3 ~ 5 小时,方阻变化不大,促进石墨烯薄膜的产业化进程。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种石墨烯的稳定掺杂方法,包括将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤和 / 或将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤;其中,

[0006] 所述将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤具体如下:

[0007] 步骤 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上,然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

[0008] 步骤 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中,对所述铜箔进行刻蚀、水洗、吹干后,得到临时基底 / 石墨烯层样片,将所述样片的石墨烯的一面与基底贴合,然后去掉临时基底,再将石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂,水洗、干燥后,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片;

[0009] 步骤 3) 将所述石墨烯面上设有掺杂剂的样片贴合到另一个临时基底 / 石墨烯层的样片上,然后再去掉所述临时基底,得到从下到上为依次为基底、石墨烯、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式;

[0010] 所述将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤具体如下:

[0011] 1. 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上,然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

[0012] 1. 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中,对所述铜箔进行刻蚀,得到临时基底 / 石墨烯样片,再将所述样片的石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂,再将进行掺杂的石墨烯的一面与基

底贴合,然后去掉临时基底,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片,最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式;或者,

[0013] 将所述铜箔/石墨烯放入刻蚀液及掺杂液组成的混合液中,同时进行刻蚀及掺杂,再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合,然后去掉临时基底,得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片,最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] 1、本发明实现稳定的掺杂效果,均是将掺杂剂分子覆盖在石墨烯与基层之间以及石墨烯与石墨烯之间,避免了空气与掺杂剂分子直接接触,长期保持掺杂剂分子在石墨烯表面的原始掺杂状态,从而可以保持掺杂效果的长期稳定。

[0016] 本发明将掺杂剂分子覆盖在石墨烯与基层之间时,使用了临时基底,该临时基底提供了石墨烯在转移过程中临时的附着面,将石墨烯完整地从小基底转移到所需的基底上,保持石墨烯在转移过程中的结构完整性,提高了石墨烯的转移质量。

[0017] 2、本发明提供了一种提升石墨烯掺杂效果的时间稳定性的方法,从而提升了石墨烯的质量,促进石墨烯薄膜在显示技术等对透明导电薄膜的方阻要求较高的工业领域进行广泛应用。

[0018] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0019] 进一步,在将掺杂剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤中,重复步骤 3),得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片,且 n 层的范围为 2 ~ 10 层。

[0020] 进一步,在将掺杂剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤中,在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯,且 n 层的范围为 2 ~ 10 层。

[0021] 进一步,在将掺杂剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤中,重复步骤 1.2) 得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片,且 n 层的范围为 2 ~ 10 层。

[0022] 进一步,在将掺杂剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤和将掺杂剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤组合中,在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯,且 n 层的范围为 2 ~ 10 层。

[0023] 进一步,将临时基底固定在所述石墨烯上的具体方法包括旋涂、喷涂、蒸发、CVD 沉积或贴合中的任意一种。

[0024] 进一步,所述去掉临时基底的具体方法包括溶解、剥离或热释放中的任意一种。

[0025] 进一步,所述进行掺杂的具体方法包括浸泡、喷涂、旋涂或滴涂中的任意一种。

[0026] 进一步,所述掺杂液中掺杂剂的有效成分为二氧化氮、氯化金、氯金酸浓硝酸、萘二胺、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ),过硫酸铵、乙二胺、三乙烯四胺、咪唑类化合物及其衍生物、三唑类化合物及全体衍生物、四唑类化合物及其衍生物、苯并咪唑及其衍生物、双三氟甲基磺酰亚胺中的任意一种或两种以上的混合;

[0027] 所述掺杂液中的溶剂为水、乙醇、二氯甲烷、硝基甲烷、氯仿、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺,二甲亚砜,乙二醇,丙三醇中的任意一种或两种以上的混合;

[0028] 所述掺杂剂浓度为 0.001 ~ 1g/L。

[0029] 采用上述进一步的有益效果是,所述掺杂结构显著提高掺杂石墨烯方阻的稳定性,可叠加的石墨烯层数为 2 ~ 10 层,方阻范围为 10 ~ 150 欧方,透过率为 75 ~ 95%。

[0030] 进一步,所述刻蚀液中刻蚀剂的主要成分为氯化铁、硝酸铁、过硫酸铵、硫酸、双氧

水、氯化铜、氯化铵、氨水、氢氧化钠中的任意一种或两种以上的混合，

[0031] 所述刻蚀剂的浓度为 0.05-3.00g/L。

附图说明

[0032] 图 1 为本发明掺杂剂在基底与石墨烯之间的石墨烯稳定掺杂结构示意图；

[0033] 图 2 为本发明掺杂剂在石墨烯与石墨烯层间的稳定掺杂结构示意图；

[0034] 图 3 为本发明掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的双层稳定掺杂结构示意图；

[0035] 图 4 为本发明掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的多层全掺杂结构示意图；

[0036] 图 5 为本发明掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的多层不全掺杂结构示意图；

[0037] 图 6 为本发明掺杂剂在石墨烯与石墨烯之间的多层稳定全掺杂结构示意图；

[0038] 图 7 为本发明掺杂剂在石墨烯与石墨烯之间的多层不全掺杂结构示意图；

[0039] 图 8 为本发明将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤的流程示意图；

[0040] 图 9 为本发明将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤的流程示意图。

具体实施方式

[0041] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述，所举实例只用于解释本发明，并非用于限定本发明的范围。

[0042] 实施例 1

[0043] 如图 1 所示掺杂剂在基底与石墨烯之间的石墨烯稳定掺杂结构，流程如图 8 所示，具体步骤如下：

[0044] 1.1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上，然后将临时基底贴合在所述石墨烯上；

[0045] 1.2) 将所述铜箔放入刻蚀液中，对所述铜箔进行刻蚀，得到临时基底 / 石墨烯样片，再将所述样片的石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂，再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合，然后去掉临时基底，得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片，最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式；或者，

[0046] 将所述铜箔 / 石墨烯放入刻蚀液及掺杂液组成的混合液中，同时进行刻蚀及掺杂，再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合，然后去掉临时基底，得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片，最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式。

[0047] 实施例 2

[0048] 如图 2 所示掺杂剂在石墨烯与石墨烯层间的稳定掺杂结构，流程如图 9 所示，具体步骤如下：

[0049] 步骤 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上，然后将临时基底贴合在所述石墨烯上；

[0050] 步骤 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中，对所述铜箔进行刻蚀、水洗、吹干后，得到临时基底 / 石墨烯层样片，将所述样片的石墨烯的一面与基底贴合，然后去掉临时基底，再将石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂，水洗、干燥后，得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片；

[0051] 步骤 3) 将所述石墨烯面上设有掺杂剂的样片贴合到另一个临时基底 / 石墨烯层的样片上, 然后再去掉所述临时基底, 得到从下到上为依次为基底、石墨烯、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式。

[0052] 实施例 3

[0053] 如图 3 所示掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的双层稳定掺杂结构, 流程如图 8、图 9 所示, 具体步骤如下:

[0054] 所述将掺杂试剂分子包裹在石墨烯与石墨烯之间的步骤具体如下:

[0055] 步骤 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上, 然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

[0056] 步骤 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中, 对所述铜箔进行刻蚀、水洗、吹干后, 得到临时基底 / 石墨烯层样片, 将所述样片的石墨烯的一面与基底贴合, 然后去掉临时基底, 再将石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂, 水洗、干燥后, 得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片;

[0057] 步骤 3) 将所述石墨烯面上设有掺杂剂的样片贴合到另一个临时基底 / 石墨烯层的样片上, 然后再去掉所述临时基底, 得到从下到上为依次为基底、石墨烯、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式;

[0058] 所述将掺杂试剂分子包裹在基底与石墨烯之间的步骤具体如下:

[0059] 1. 1) 将石墨烯通过 CVD 法生长在铜箔上, 然后将临时基底贴合在所述石墨烯上;

[0060] 1. 2) 将所述铜箔放入刻蚀液中, 对所述铜箔进行刻蚀, 得到临时基底 / 石墨烯样片, 再将所述样片的石墨烯面放入掺杂液中进行掺杂, 再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合, 然后去掉临时基底, 得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片, 最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式; 或者,

[0061] 将所述铜箔 / 石墨烯放入刻蚀液及掺杂液组成的混合液中, 同时进行刻蚀及掺杂, 再将进行掺杂的石墨烯的一面与基底贴合, 然后去掉临时基底, 得到石墨烯面上设有掺杂剂的样片, 最终得到从下到上为依次为基底、掺杂剂及石墨烯顺序的样片形式。

[0062] 实施例 4

[0063] 如图 4 所示的掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的多层全掺杂结构, 具体方法步骤为在实施例 1 的基础上, 重复步骤 1. 2) 得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片, 且 n 层的范围为 2-10 层; 图 4 中, A 代表石墨烯及掺杂剂重复单元。

[0064] 实施例 5

[0065] 如图 5 所示的掺杂剂在基底与石墨烯、石墨烯与石墨烯之间的多层不全掺杂结构, 具体方法步骤为在实施例 3 的基础上, 在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯, 且 n 层的范围为 2-10 层; 图 5 中, B 代表石墨烯重复单元。

[0066] 实施例 6

[0067] 如图 6 所示的掺杂剂在石墨烯与石墨烯之间的多层稳定全掺杂结构, 具体方法步骤为在实施例 2 的基础上, 重复步骤 3), 得到 n 层石墨烯面上设有掺杂剂的样片, 且 n 层的范围为 2-10 层; 图 6 中, A 代表石墨烯及掺杂剂重复单元。

[0068] 实施例 7

[0069] 如图 7 所示的石墨烯与石墨烯之间的多层不全掺杂结构, 具体方法步骤为在实施例 2 的基础上, 在最顶层石墨烯上再叠加 n 层石墨烯, 且 n 层的范围为 2-10 层; 图 4 中, B

代表石墨烯重复单元。

[0070] 上述图 1 至图 9 中,各标号代表如下:

[0071] 1 代表石墨烯,2 代表铜箔,3 代表临时基底,4 代表刻蚀液,5 代表掺杂液,6 代表掺杂剂,7 代表基底,8 代表刻蚀液及掺杂液混合液;

[0072] 在图 8 中,括号内标号代表具体过程步骤,如下:

[0073] (1) 代表临时基底固定,如旋涂、喷涂、蒸发、CVD 沉积、贴合等;(2) 代表刻蚀;(3) 代表掺杂;(4) 代表基底贴合;(5) 代表去掉临时基底,如溶解、剥离、释放等方法;(6) 代表重复 (2) ~ (5) 过程,得到多层掺杂石墨烯,(7) 代表刻蚀、掺杂同步进行过程。

[0074] 在图 9 中,括号内标号代表具体过程步骤,如下:

[0075] (8) 代表临时基底固定,如旋涂、喷涂、蒸发、CVD 沉积、贴合等;(9) 代表刻蚀铜箔;(10) 代表代表水洗、吹干;(11) 代表贴合;(12) 代表去掉临时基底,如溶解、剥离、热释放等方法;(13) 代表掺杂过程,如浸泡、喷涂、旋涂、滴涂等;(14) 代表水洗、干燥;(15) 代表代表贴合第二层处于临时基底上的石墨烯薄膜,得到双层掺杂结构;(16) 代表去掉临时基底,如溶解、剥离、热释放等方法;(17) 代表执行重复操作单元,得到多层掺杂结构。

[0076] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

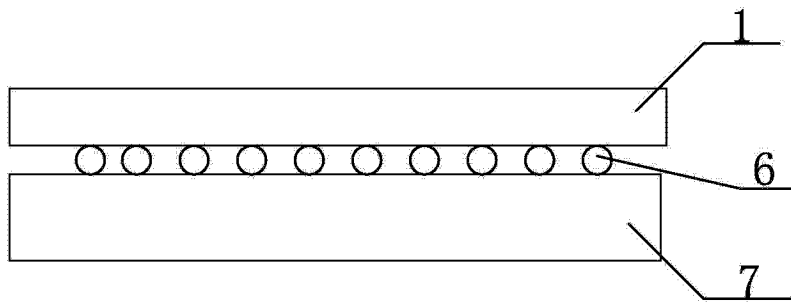


图 1

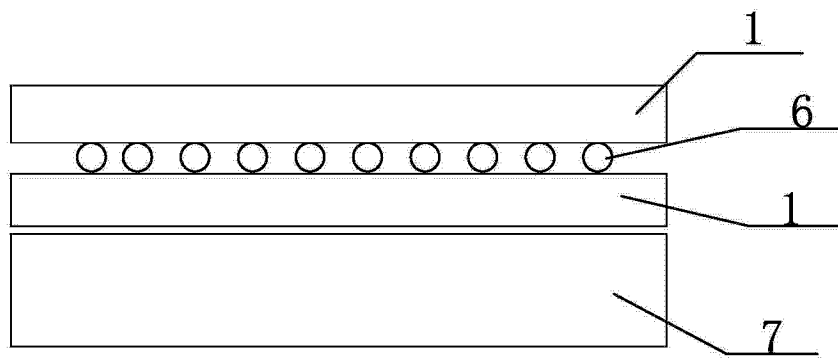


图 2

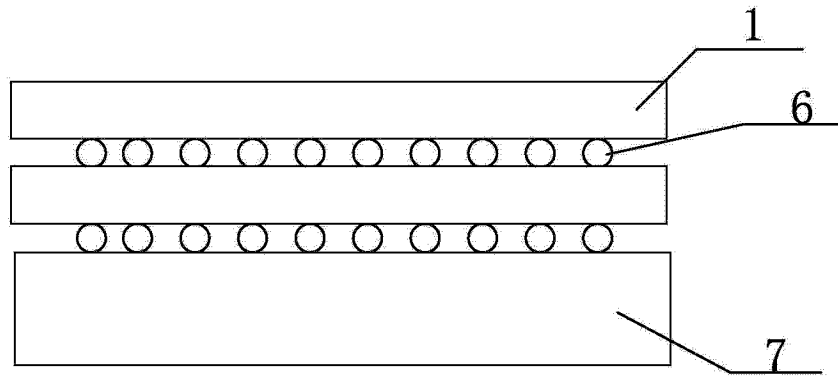


图 3

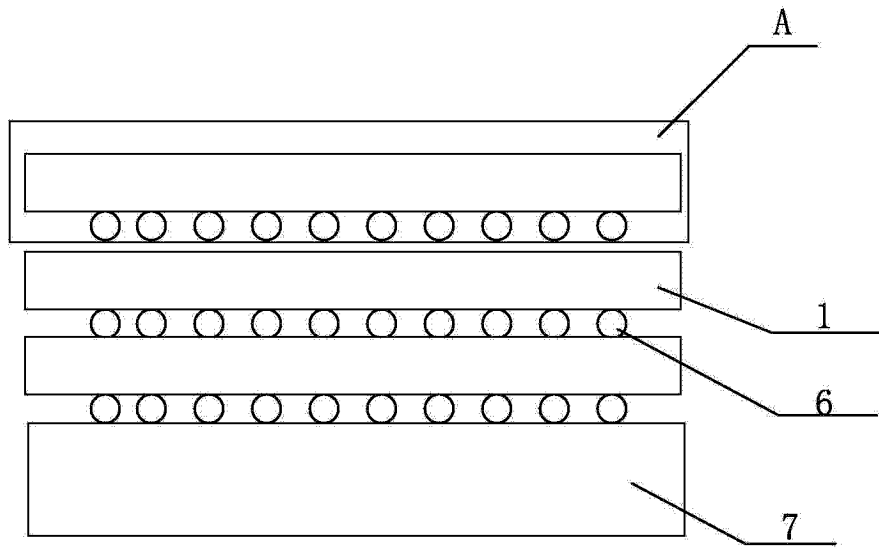


图 4

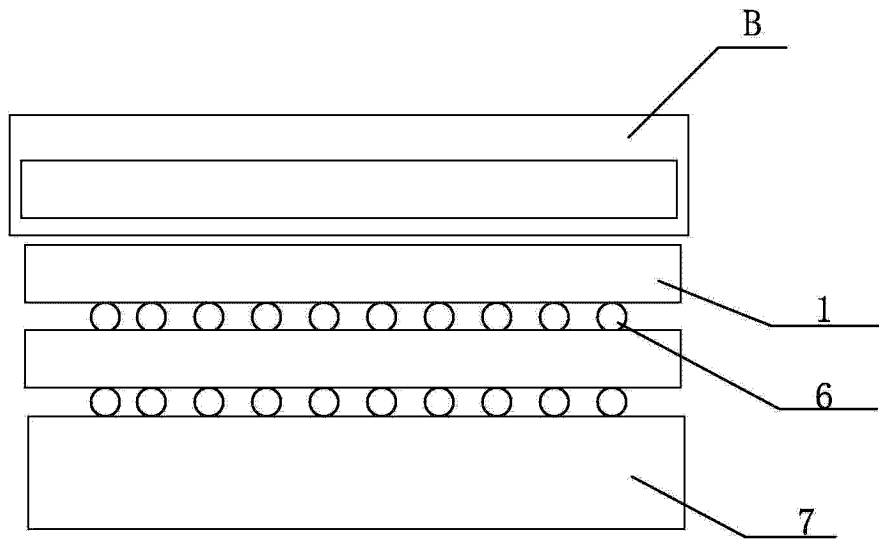


图 5

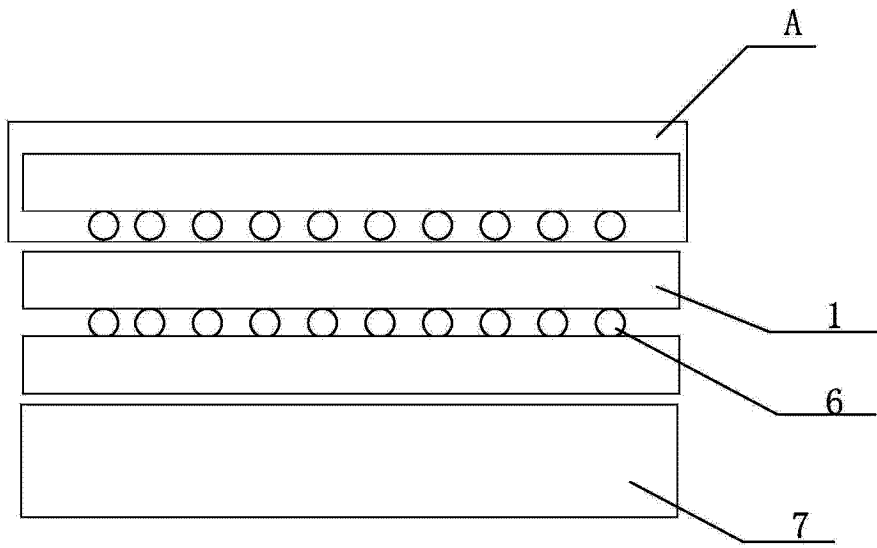


图 6

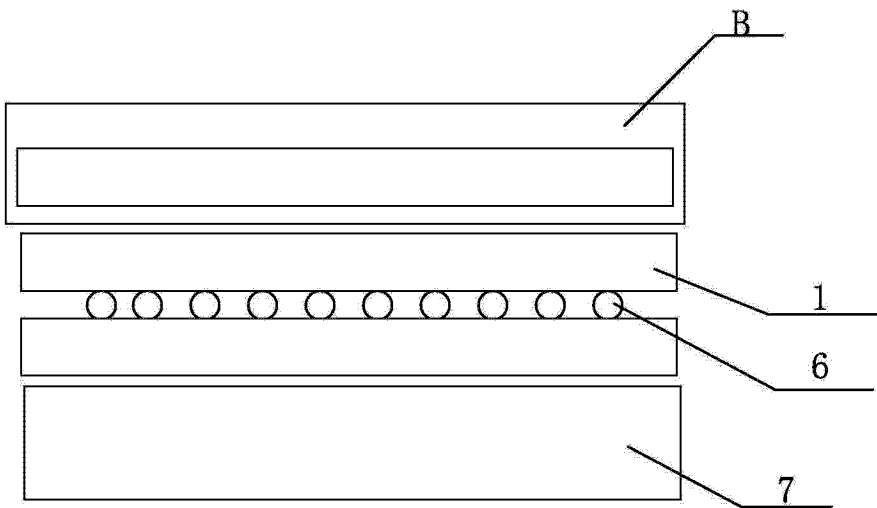


图 7

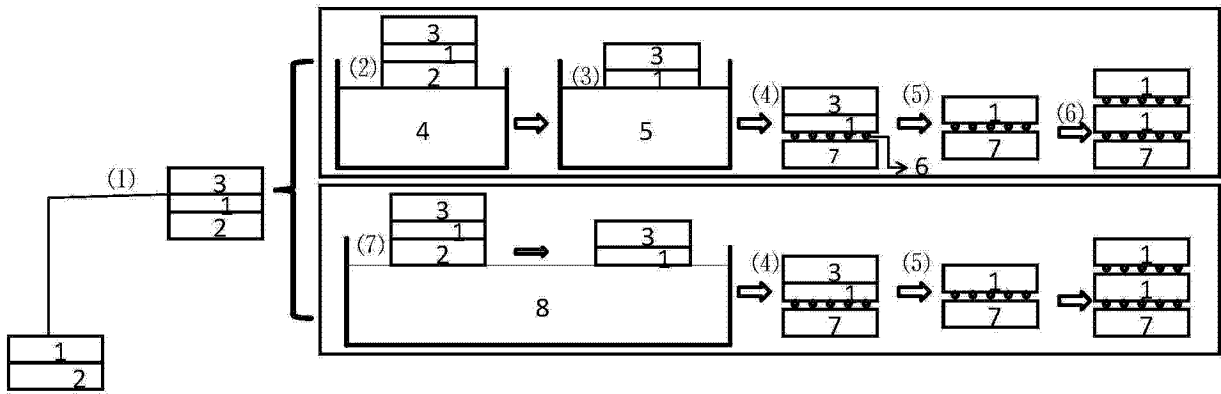


图 8

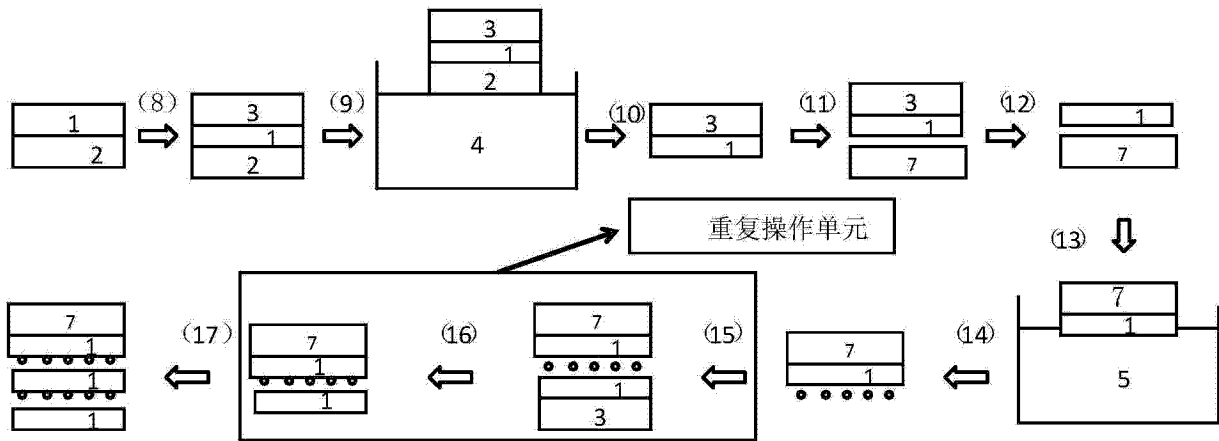


图 9