



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201212289 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：099129474

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl. :

*H01L33/42 (2010.01)*

*C01B31/04 (2006.01)*

(71)申請人：宋健民 (中華民國) SUNG, CHIEN MIN (TW)

新北市淡水區中正路 32 巷 4 號

(72)發明人：宋健民 SUNG, CHIEN MIN (TW)

(74)代理人：蘇建太；陳聰浩；蘇清澤

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：5 共 27 頁

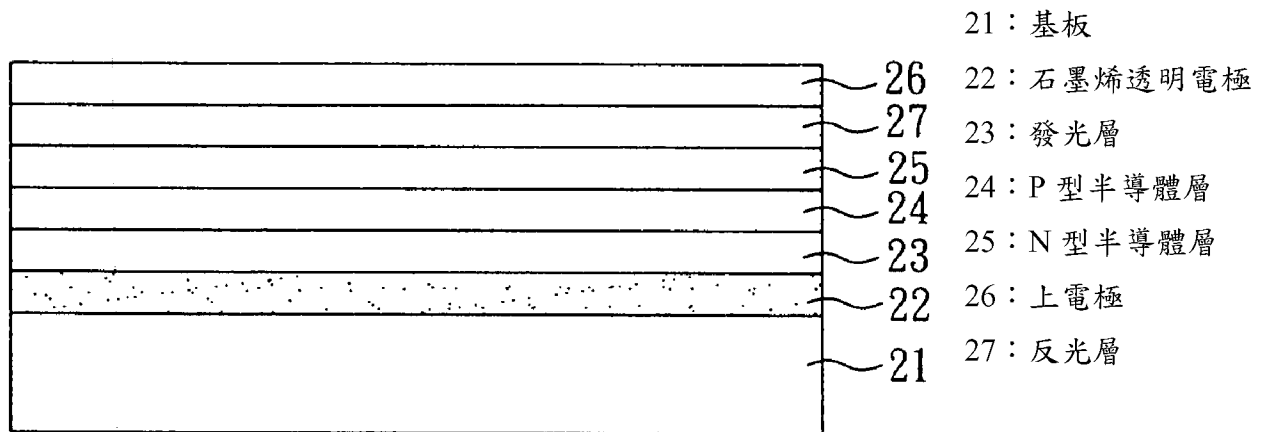
(54)名稱

石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體其之製備方法

GRAPHENE TRANSPARENT ELECTRODE, GRAPHENE LIGHT EMITTING DIODE, AND METHOD OF FABRICATING THE GRAPHENE LIGHT EMITTING DIODE

(57)摘要

本發明係有關於一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯(graphene)薄膜，且石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，每一石墨烯薄膜之直徑為 10 $\mu$ m 到 1mm，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000 層，石墨烯透明電極之電阻係為 1  $\Omega$ /cm 或以下，且石墨烯透明電極之透光度係 70%或以上。本發明亦關於一種石墨烯發光二極體及其製備方法。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體之製備方法，尤指一種包含有石墨烯薄膜透明電極之石墨烯發光二極體及其製備方法。

### 【先前技術】

近年來，如電視、電腦螢幕等各種電子產品之顯示裝置主要係使用液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)。液晶面板並非主動發光，其需搭配發光二極體(LED)或冷陰極燈管(Cold cathode fluorescent lamps, CCFL)等作為背光源才可使用。由於液晶顯示器之結構中包含許多會降低透光度之薄膜，如偏光片及遮光板，因此通常其亮度特性很難提升。此外，由於液晶顯示器難以呈現出較佳的黑畫面(遮光效率不佳)，嚴重時甚至有黑畫面露光之情形，因此通常明暗對比較差，無法呈現優秀之色彩品質。再者，反應速率難以提升亦為液晶顯示器技術上經常面對的問題。

有機發光二極體(OLED)則為主動式發光，因此不需要背光源。此外，有機發光二極體更具有：超輕、超薄(厚度可低於1mm)、可視角度大(可達170度)、功耗低、回應速度快、清晰度高、發熱量低、可製作可撓曲元件等優勢，因而受到各界爭相研究並成為產業的矚目焦點。

有機發光元件之結構如圖1所示，其包括：一基板11、一下電極12、一P型半導體層13、一發光層14、一N型半導

體層 15、以及一上電極 16。其中，P 型半導體層 14 係配置於發光層 13 與 N 型半導體層 15 間，且發光層 13 的主要功能係為產生或控制電子及電洞有效地結合並造成發光。一般有機發光元件之陽極 12 為可透光之透明電極，其材料大部分係使用氧化銦錫 (ITO)。P 型半導體層之材料例如可為包含有至少一三價氮原子鍵結碳原子以及至少含一芳香環 (aromatic ring) 之芳香三級胺化合物 (aromatic tertiary amine)。

然而，以現有之技術，有機發光二極體仍具有亮度需提升 (目前一般 OLED 亮度僅約 300nit)、壽命欠久 (目前一般 OLED 之壽命仍不足一萬小時)、以及成本過高等缺點需改進，且使用作為透明電極之氧化銦錫 (ITO) 無法製作出較薄的厚度，因此由於厚度過大而導致透光性和導電性均較差。因此，本領域亟需發展出一種使用新穎材料之發光二極體結構，使可提升透明電極之透光度與導電度，並降低製作成本，以及改善習知有機發光二極體所存在的缺點，提升有機發光二極體之經濟價值。

#### 【發明內容】

本發明係提供一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯薄膜，且該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為 10 $\mu$ m 到 1mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000

層，該石墨烯透明電極之電阻係為 $1\ \Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係70%或以上。

本發明之石墨烯透明電極中之石墨烯薄膜為大面積的二維片狀結構。本發明之石墨烯透明電極可應用之範圍相當廣泛，例如可作為LCD、OLED、或太陽能電池等光電產品中作為透明電極所用，亦即可用以取代習知技術中常用之ITO透明電極。本發明之石墨烯透明電極，其係包括有多層堆疊在一起的多層石墨烯，其透光度相當高(70%或以上)，電阻為 $1\ \Omega/\text{cm}$ 或以下(更佳為 $10^{-4}\ \Omega/\text{cm}$ 或以下)，並具有超薄、以及低耗能之優點，為習知技術中常用之ITO透明電極難以達到的優勢。

本發明之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜較佳可摻雜有硼，而形成一P型半導體層；或是，該石墨烯薄膜較佳可摻雜有氮而形成一N型半導體層。

本發明之石墨烯透明電極，其厚度較佳可為10nm至1mm。本發明之石墨烯透明電極的厚度相對於ITO透明電極薄許多，且更具電阻小，透光性高的優點。

本發明之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜的厚度較佳可為10nm至 $1\ \mu\text{m}$ ，更佳為30nm。

本發明亦提供一種石墨烯發光二極體，包括：一基板；一石墨烯透明電極，係配置於該基板上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜，該石墨烯薄膜之間係部分層疊而電性連接；一P型半導體層，係配置於該石墨烯透明電極上；一發光層，係配置於該P型半導體層與該石墨烯透明電極之間；

一N型半導體層，係配置於該P型半導體層上；以及一上電極，係配置於該N型半導體層上。

本發明之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之石墨烯發光二極體係包含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且石墨烯透明電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，其以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度。本發明之石墨烯發光二極體同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗

能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體中，該每一石墨烯薄膜之直徑較佳可為 $10\mu\text{m}$ 到 $1\text{mm}$ ，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數較佳可為1至1000層，該石墨烯透明電極之電阻係較佳可為 $1\Omega/\text{cm}$ 或以下，更佳可為 $10^{-4}\Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度較佳可為70%或以上。特別地，本發明之石墨烯透明電極中之石墨烯薄膜為大面積的二維片狀結構。

本發明之石墨烯發光二極體中，該P型半導體層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之P型半導體層的材料，且較佳可為含硼之石墨烯層。使用含硼之石墨烯層作為P型半導體層可相對習知技術而降低P型半導體層之厚度，並提升P型半導體效率。

本發明之石墨烯發光二極體中，該N型半導體層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之N型半導體層的材料，且較佳可為白石墨層或含氮之石墨烯層，更佳可為含氮之石墨烯層，且該白石墨層係為六方氮化硼(Hexagonal Boron Nitride)。使用白石墨層作為N型半導體層可相對習知技術而降低N型半導體層之厚度，並提升N型半導體效率。使用含氮之石墨烯層作為N型半導體層，可節省石墨烯發光二極體之製作成本(使透明電極層、N型半導體層、以及P型半導體層之材料主體皆為石墨烯)，創造更大之經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體中，該發光層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之發光層之材料，且較佳可為搭配主體材料之RGB螢光粉或磷光材料。

本發明之石墨烯發光二極體中，該基板較佳係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

本發明之石墨烯發光二極體中，該石墨烯薄膜之厚度較佳為10nm至1 $\mu$ m，更佳為30nm。因此，本發明之石墨烯透明電極之總厚度(約10nm至1mm)可相對習知ITO透明電極來的低。

本發明之石墨烯發光二極體中，較佳更包括一反光層，係配置於該N型半導體層與該上電極之間。此外，該反光層之材料較佳為銀。

本發明又提供一種石墨烯發光二極體之製備方法，包括：(A)將一含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於一酸液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜；(B)將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出；(C)將該些石墨烯薄膜塗佈於一基板上，以形成一石墨烯透明電極；(D)形成一發光層於該石墨烯透明電極上；(E)形成一P型半導體層於該發光層上；(F)形成一N型半導體層於該P型半導體層上；以及(G)形成一上電極於該N型半導體層上。

本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業

殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體係包含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且石墨烯透明電極厚度更薄。此外，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體，其以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度，且同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗能之優點，因此本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該含有多數層疊石墨烯薄膜之石墨膜較佳係經由以下步驟製

得：(A1) 提供一載板；(A2) 塗佈形成一石墨粉層於該載板上；以及(A3)於真空或厭氧環境(可使反應腔充滿氮氣或惰性氣體來達到)中熱處理該形成於載板上之石墨粉層。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A3)中熱處理之溫度較佳為 $1000^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $1200^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(D)中，該些石墨烯薄膜較佳係使用旋轉塗佈法(spin coating)而塗佈於一基板上。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(D)中，發光層較佳係以印刷RGB螢光粉之方式形成。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中所形成之該石墨烯透明電極之厚度較佳為 $10\text{nm}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，當塗佈該些石墨烯薄膜於一基板上時，較佳同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列，如此可使電流於特定方向傳遞速度增加。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)中，較佳係使用一孔洞大小為 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)之後較佳更包括一步驟(B1)：以水沖洗該些由該酸液中取出之石墨烯薄膜。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係較佳選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質較佳係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層較佳係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層較佳可為六方氮化硼(白石墨)層或含氮之石墨烯層，更佳可為含氮之石墨烯層。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該白石墨層較佳係為六方氮化硼。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該基板較佳係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

### 【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地了解本發明之其他優點與功效。本發明亦可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明之精神下進行各種修飾與變更。

#### [實施例1]

### 含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜之製備

本實施例之石墨烯層係以固態生長法製造，其大致製作方法係如下所述。

首先，於一石英片上塗佈形成一高純度石墨粉層，並將此塗佈有石墨粉層之石英片置於一管狀鍋爐中，此鍋爐之真空度約 $10^{-5}$ 托耳。

而後，於 $1200^{\circ}\text{C}$ 溫度下熱處理該塗佈有石墨粉層之石英片，使該石墨粉層形成石墨膜。待鍋爐慢慢冷卻後，可將披覆在石英片上之石墨膜從冷卻之石英片上撕下，而得到本實施例之含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜。

### 石墨烯發光二極體之製備

如圖2所示，其係本實施例之石墨烯發光二極體之製備流程圖。首先，(A)將實施例1所製得之含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於硫酸水溶液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜。接著，(B)使用一孔洞大小為 $100\mu\text{m}$ 之銅網將該些石墨烯薄膜由硫酸溶液中取出，並接著(B1)以去離子水沖洗該些由該酸液中取出之石墨烯薄膜。然後，(C)使用旋轉塗佈法(spin coating)將該些石墨烯薄膜塗佈於一玻璃基板上，且同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列(如此可使電子於石墨烯薄膜中之特定方向傳遞速度增加)，乾燥後則形成一厚度約為 $30\text{nm}$ 之石墨烯透明電極，所形成之石墨烯透明電極之型態係如圖3之示意圖所示。如圖3所示，本發明之石墨烯透明電極22包括多數片石墨烯薄膜221，該石墨烯薄

膜221之間係相互堆疊而電性連接。本實施例中，該每一石墨烯薄膜之直徑約為 $100\mu\text{m}$ ，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數約為80層，石墨烯透明電極之電阻係約為 $10^{-3}\ \Omega/\text{cm}$ ，且石墨烯透明電極之透光度係約85%。接著，(D)以印刷方式，使用螢光粉形成一發光層於該石墨烯透明電極上。之後，(E)形成一P型半導體層於該發光層上，本實施例中P型半導體層係為含硼之石墨烯層。然後，(F)形成一N型半導體層於該發光層上，本實施例中N型半導體層係為含氮之石墨烯層。接著，(F1)蒸鍍形成一層銀反光層於該N型半導體層上。最後，(G)形成一銅材質之上電極於該銀反光層上，以完成本實施例之石墨烯發光二極體(gLED, graphite-LED)。

本實施例中，透明電極層、N型半導體層、以及P型半導體層之材料主體皆為石墨烯，因此可節省石墨烯發光二極體之製作成本，創造更大之經濟價值。

如圖4所示，其係本實施例所製作得到之石墨烯發光二極體之示意圖。本實施例之石墨烯發光二極體包括：基板21、石墨烯透明電極22、發光層23、P型半導體層24、N型半導體層25、上電極26、以及反光層27。其中，石墨烯透明電極22係配置於該基板21上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜221(請同時參閱圖3)，該石墨烯薄膜221之間係部分層疊而電性連接。發光層23係配置於該石墨烯透明電極22上。P型半導體層24係配置於該發光層23上。N型半導體層25係配置於該P型半導體層24上。上電極26係配置於

該N型半導體層25上。反光層27係配置於該N型半導體層25與上電極26之間。本實施例中，石墨烯發光二極體所發出的光線是由圖4中之基板21方向射出。

本發明之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之石墨烯發光二極體係包含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且以石墨烯作為透明電極可使電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，除了以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度。本發明之石墨烯發光二極體同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗

能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

[實施例2]

除了採用芳香三級胺化合物作為P型半導體層之材料以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

本發明之石墨烯發光二極體之P型半導體層、發光層、以及N型半導體層之材料可使用一般習知用於有機發光二極體之材料。然而此些材料以實施例1中所使用之材料為最佳，但不限於此。

[實施例3]

除了採用塑膠基板作為基板之材料以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

塑膠基板為可撓式基板，如此可作成可撓式之有機發光二極體。

[實施例4]

除了不進行步驟(F1)以外，亦即不含有銀反光層以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

銀反光層為選擇性之元件，即使不具有銀反光層，本實施例之石墨烯發光二極體亦可正常運作發光。

[實施例5]

除了以六方氮化硼(白石墨) 取代含氮之石墨烯層作為N型半導體層以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

[測試例]

取實施例2中步驟(C)所形成之石墨烯透明電極進行穿透率與電阻值測試，並取用習知ITO電極以及奈米碳管作為對照組，所得到結果如圖5所示。

由圖5之結果可看出，本發明之石墨烯透明電極之片電阻約介於 $10^{-2}$ 至 $10^{-4}\Omega/\text{cm}$ 之間，且本發明之石墨烯透明電極(曲線(A))不論透光率或片電阻之測量結果皆優於ITO電極(曲線(C))以及奈米碳管(曲線(B))。

綜上所述，本發明之石墨烯發光二極體包含有石墨烯作為透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於習知寄述所使用之ITO透明電極，且以石墨烯作為透明電極可使電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，除了以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較

習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值，為習知技術所難以達到的特點。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

**【圖式簡單說明】**

圖1係習知有機發光元件之示意圖。

圖2係本發明一較佳實施例之石墨烯發光二極體之製備流程圖。

圖3係本發明一較佳實施例之石墨烯透明電極之結構示意圖。

圖4係本發明一較佳實施例之石墨烯發光二極體之示意圖。

圖5係本發明一較佳測試例之透光率與片電阻之測試結果。

**【主要元件符號說明】**

11, 21 基板

12 下電極

13, 23 發光層

14, 24 P型半導體層

15, 25 N型半導體層

16, 26 上電極

22 石墨烯透明電極

221 石墨烯薄膜

27 反光層

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：9912947X

※申請日：99.9.31

※IPC 分類：

H01L 33/42

(2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C01B 31/04

(2006.01)

石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體其之製備方法/Graphene transparent electrode, graphene light emitting diode, and method of fabricating the graphene light emitting diode

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯(graphene)薄膜，且石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，每一石墨烯薄膜之直徑為 10 $\mu$ m 到 1mm，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000 層，石墨烯透明電極之電阻係為 1  $\Omega$ /cm 或以下，且石墨烯透明電極之透光度係 70%或以上。本發明亦關於一種石墨烯發光二極體及其製備方法。

三、英文發明摘要：

A graphene transparent electrode, which comprises: at least one graphene thin film; wherein the graphene thin films electrically connect with each other by overlapping with each other, each of the graphene thin film has a diameter from 10 $\mu$ m to 1mm, the number of the graphene thin films in the graphene transparent electrode is from 1 to 1000, the electrical resistance of the graphene transparent electrode is 1  $\Omega$ /cm or below, and the transmittance of the graphene transparent electrode is 70% or above. A graphite light emitting diode (gLED) and a method of fabricating the same are also disclosed.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種石墨烯透明電極，包括：

至少一層石墨烯薄膜，且該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；

其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為 $10\mu\text{m}$ 到 $1\text{mm}$ ，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為1至1000層，該石墨烯透明電極之電阻係為 $1\ \Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係70%或以上。

2. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜係摻雜有硼而形成一P型半導體層。

3. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜係摻雜有氮而形成一N型半導體層。

4. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其厚度為 $10\text{nm}$ 至 $1\text{mm}$ 。

5. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜的厚度為 $10\text{nm}$ 至 $1\mu\text{m}$ 。

6. 一種石墨烯發光二極體，包括：

一基板；

一石墨烯透明電極，係配置於該基板上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜，該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；

一P型半導體層，係配置於該石墨烯透明電極上；

一發光層，係配置於該P型半導體層與該石墨烯透明電極之間；

- 一N型半導體層，係配置於該P型半導體層上；以及
- 一上電極，係配置於該N型半導體層上。

7.如申請專利範圍第6項所述之石墨烯發光二極體，其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為10 $\mu$ m到1mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為1至1000層，該石墨烯透明電極之電阻係為1  $\Omega$ /cm或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係70%或以上。

8.如申請專利範圍第6項所述之石墨烯發光二極體，其中，該P型半導體層係為含硼之石墨烯層。

9.如申請專利範圍第6項所述之石墨烯發光二極體，其中，該N型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

10. 如申請專利範圍第9項所述之石墨烯發光二極體，其中，該N型半導體層係為六方氮化硼(Hexagonal Boron Nitride)。

11. 如申請專利範圍第6項所述之石墨烯發光二極體，其中，該基板係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

12. 一種石墨烯發光二極體之製備方法，包括：

(A) 將一含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於一酸液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜；

(B) 將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出；

(C) 將該些石墨烯薄膜塗佈於一基板上，以形成一石墨烯透明電極；

- (D) 形成一發光層於該石墨烯透明電極上；
- (E) 形成一P型半導體層於該發光層上；
- (F) 形成一N型半導體層於該P型半導體層上；以及
- (G) 形成一上電極於該N型半導體層上。

13. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該含有多數層疊石墨烯薄膜之石墨膜係經由以下步驟製得：(A1) 提供一載板；(A2) 塗佈形成一石墨粉層於該載板上；以及(A3)於真空或厭氧環境中熱處理該形成於載板上之石墨粉層。

14. 如申請專利範圍第13項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A3)中熱處理之溫度係為1000°C至1500°C。

15. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，該些石墨烯薄膜係使用旋轉塗佈法(spin coating)而塗佈於一基板上。

16. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中所形成之該石墨烯薄膜之厚度為10nm至1 $\mu$ m。

17. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，當塗佈該些石墨烯薄膜於一基板上時，同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列。

18. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)中，係使用一孔洞大小為1 $\mu$ m

至100 $\mu$ m之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

19. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

20. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

21. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

22. 如申請專利範圍第19項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為六方氮化硼。

八、圖式 (請見下頁)：

至100 $\mu$ m之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

19. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

20. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

21. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

22. 如申請專利範圍第19項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為六方氮化硼。

八、圖式 (請見下頁)：

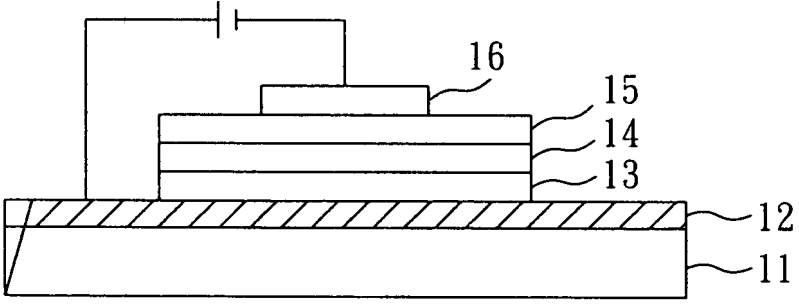


圖 1

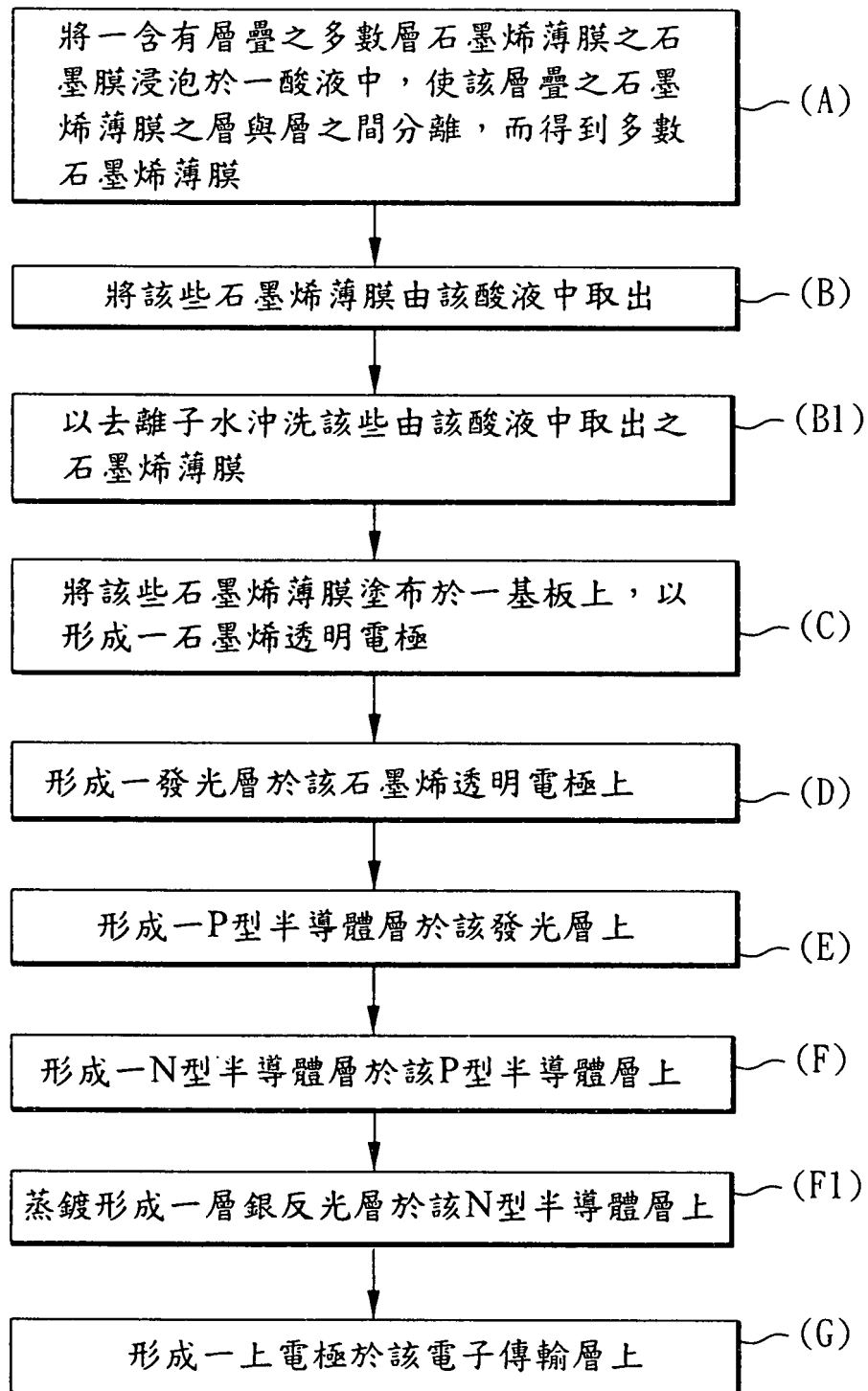


圖2

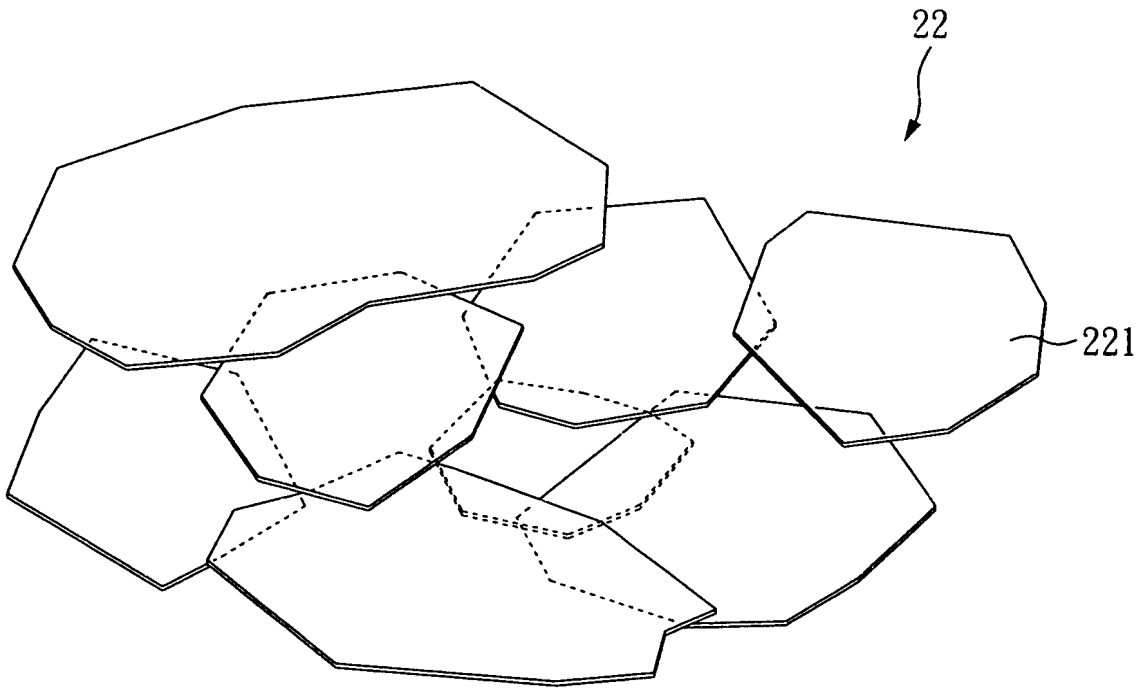


圖3

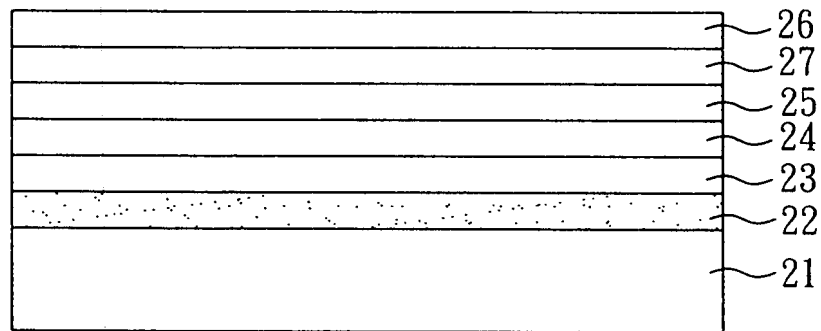


圖4

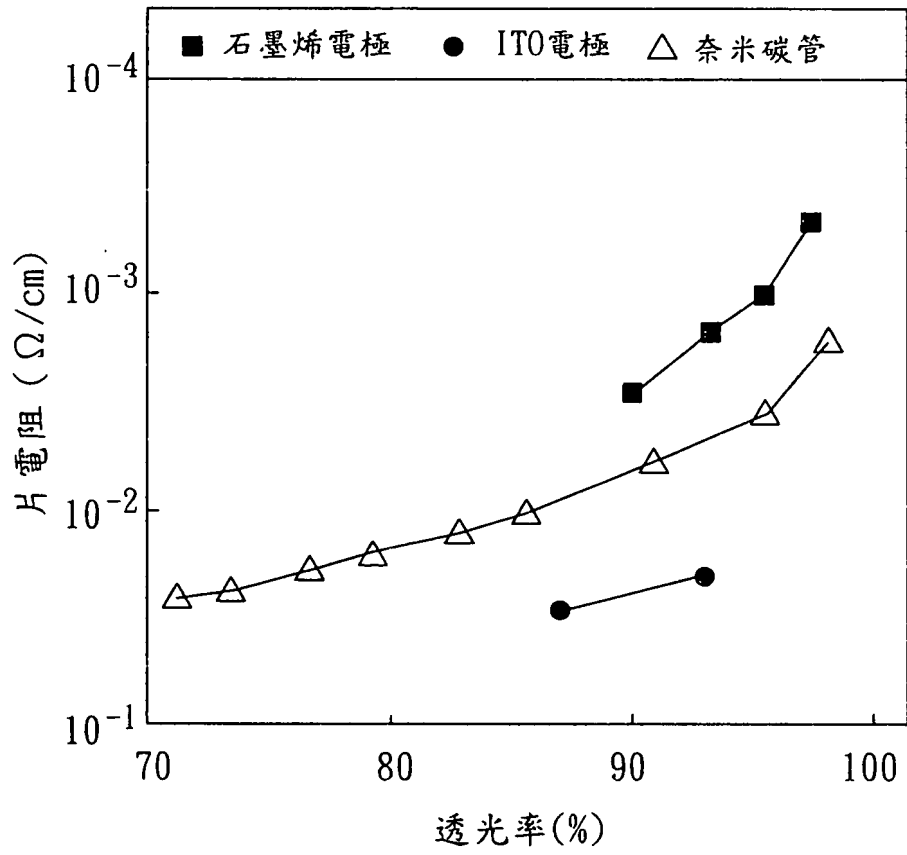


圖5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(4)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

21 基板

23 發光層

24 P型半導體層

25 N型半導體層

26 上電極

22 石墨烯透明電極

27 反光層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99129474

※ 申請日：99.9.1

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：(中文/英文)

石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體其之製備方法/Graphene transparent electrode, graphene light emitting diode, and method of fabricating the graphene light emitting diode

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯(graphene)薄膜，且石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，每一石墨烯薄膜之直徑為 10  $\mu\text{m}$  到 1 mm，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000 層，石墨烯透明電極之電阻係為 1  $\Omega/\text{cm}$  或以下，且石墨烯透明電極之透光度係 70%或以上。本發明亦關於一種石墨烯發光二極體及其製備方法。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體之製備方法，尤指一種包含有石墨烯薄膜透明電極之石墨烯發光二極體及其製備方法。

### 【先前技術】

近年來，如電視、電腦螢幕等各種電子產品之顯示裝置主要係使用液晶顯示器(Liquid crystal display, LCD)。液晶面板並非主動發光，其需搭配發光二極體(LED)或冷陰極燈管(Cold cathode fluorescent lamps, CCFL)等作為背光源才可使用。由於液晶顯示器之結構中包含許多會降低透光度之薄膜，如偏光片及遮光板，因此通常其亮度特性很難提升。此外，由於液晶顯示器難以呈現出較佳的黑畫面(遮光效率不佳)，嚴重時甚至有黑畫面露光之情形，因此通常明暗對比較差，無法呈現優秀之色彩品質。再者，反應速率難以提升亦為液晶顯示器技術上經常面對的問題。

有機發光二極體(OLED)則為主動式發光，因此不需要背光源。此外，有機發光二極體更具有：超輕、超薄(厚度可低於1 mm)、可視角度大(可達170度)、功耗低、回應速度快、清晰度高、發熱量低、可製作可撓曲元件等優勢，因而受到各界爭相研究並成為產業的矚目焦點。

有機發光元件之結構如圖1所示，其包括：一基板11、一下電極12、一P型半導體層14、一發光層13、一N型半導

體層 15、以及一上電極 16。其中，P 型半導體層 14 係配置於發光層 13 與 N 型半導體層 15 間，且發光層 13 的主要功能係為產生或控制電子及電洞有效地結合並造成發光。一般有機發光元件之下電極 12 為可透光之透明電極，其材料大部分係使用氧化銦錫 (ITO)。P 型半導體層之材料例如可為包含有至少一三價氮原子鍵結碳原子以及至少含一芳香環 (aromatic ring) 之芳香三級胺化合物 (aromatic tertiary amine)。

然而，以現有之技術，有機發光二極體仍具有亮度需提升 (目前一般 OLED 亮度僅約 300 nit)、壽命欠久 (目前一般 OLED 之壽命仍不足一萬小時)、以及成本過高等缺點需改進，且使用作為透明電極之氧化銦錫 (ITO) 無法製作出較薄的厚度，因此由於厚度過大而導致透光性和導電性均較差。因此，本領域亟需發展出一種使用新穎材料之發光二極體結構，使可提升透明電極之透光度與導電度，並降低製作成本，以及改善習知有機發光二極體所存在的缺點，提升有機發光二極體之經濟價值。

### 【發明內容】

本發明係提供一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯薄膜，且該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為 10  $\mu\text{m}$  到 1 mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000

層，該石墨烯透明電極之電阻係為 $1\ \Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係70%或以上。

本發明之石墨烯透明電極中之石墨烯薄膜為大面積的二維片狀結構。本發明之石墨烯透明電極可應用之範圍相當廣泛，例如可作為LCD、OLED、或太陽能電池等光電產品中作為透明電極所用，亦即可用以取代習知技術中常用之ITO透明電極。本發明之石墨烯透明電極，其係包括有多層堆疊在一起的多層石墨烯，其透光度相當高(70%或以上)，電阻為 $1\ \Omega/\text{cm}$ 或以下(更佳為 $10^{-4}\ \Omega/\text{cm}$ 或以下)，並具有超薄、以及低耗能之優點，為習知技術中常用之ITO透明電極難以達到的優勢。

本發明之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜較佳可摻雜有硼，而形成一P型半導體層；或是，該石墨烯薄膜較佳可摻雜有氮而形成一N型半導體層。

本發明之石墨烯透明電極，其厚度較佳可為10 nm至1 mm。本發明之石墨烯透明電極的厚度相對於ITO透明電極薄許多，且更具電阻小，透光性高的優點。

本發明之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜的厚度較佳可為10 nm至 $1\ \mu\text{m}$ ，更佳為30 nm。

本發明亦提供一種石墨烯發光二極體，包括：一基板；一石墨烯透明電極，係配置於該基板上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜，該石墨烯薄膜之間係部分層疊而電性連接；一P型半導體層，係配置於該石墨烯透明電極上；一發光層，係配置於該P型半導體層與該石墨烯透明電極之間；

一N型半導體層，係配置於該P型半導體層上；以及一上電極，係配置於該N型半導體層上。

本發明之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之石墨烯發光二極體係含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且石墨烯透明電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，其以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度。本發明之石墨烯發光二極體同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗

能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體中，該每一石墨烯薄膜之直徑較佳可為10  $\mu\text{m}$ 到1 mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數較佳可為1至1000層，該石墨烯透明電極之電阻係較佳可為1  $\Omega/\text{cm}$ 或以下，更佳可為 $10^{-4}$   $\Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度較佳可為70%或以上。特別地，本發明之石墨烯透明電極中之石墨烯薄膜為大面積的二維片狀結構。

本發明之石墨烯發光二極體中，該P型半導體層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之P型半導體層的材料，且較佳可為含硼之石墨烯層。使用含硼之石墨烯層作為P型半導體層可相對習知技術而降低P型半導體層之厚度，並提升P型半導體效率。

本發明之石墨烯發光二極體中，該N型半導體層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之N型半導體層的材料，且較佳可為白石墨層或含氮之石墨烯層，更佳可為含氮之石墨烯層，且該白石墨層係為六方氮化硼(Hexagonal Boron Nitride)。使用白石墨層作為N型半導體層可相對習知技術而降低N型半導體層之厚度，並提升N型半導體效率。使用含氮之石墨烯層作為N型半導體層，可節省石墨烯發光二極體之製作成本(使透明電極層、N型半導體層、以及P型半導體層之材料主體皆為石墨烯)，創造更大之經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體中，該發光層之材料可使用一般用於有機發光二極體中之發光層之材料，且較佳可為搭配主體材料之RGB螢光粉或磷光材料。

本發明之石墨烯發光二極體中，該基板較佳係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

本發明之石墨烯發光二極體中，該石墨烯薄膜之厚度較佳為10 nm至1  $\mu\text{m}$ ，更佳為30 nm。因此，本發明之石墨烯透明電極之總厚度(約10 nm至1 mm)可相對習知ITO透明電極來的低。

本發明之石墨烯發光二極體中，較佳更包括一反光層，係配置於該N型半導體層與該上電極之間。此外，該反光層之材料較佳為銀。

本發明又提供一種石墨烯發光二極體之製備方法，包括：(A)將一含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於一酸液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜；(B)將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出；(C)將該些石墨烯薄膜塗佈於一基板上，以形成一石墨烯透明電極；(D)形成一發光層於該石墨烯透明電極上；(E)形成一P型半導體層於該發光層上；(F)形成一N型半導體層於該P型半導體層上；以及(G)形成一上電極於該N型半導體層上。

本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業

殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體係包含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且石墨烯透明電極厚度更薄。此外，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體，其以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度，且同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗能之優點，因此本發明之方法所製得之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該含有多數層疊石墨烯薄膜之石墨膜較佳係經由以下步驟製

得：(A1) 提供一載板；(A2) 塗佈形成一石墨粉層於該載板上；以及(A3)於真空或厭氧環境(可使反應腔充滿氮氣或惰性氣體來達到)中熱處理該形成於載板上之石墨粉層。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A3)中熱處理之溫度較佳為 $1000^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ ，最佳為 $1200^{\circ}\text{C}$ 。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(D)中，該些石墨烯薄膜較佳係使用旋轉塗佈法(spin coating)而塗佈於一基板上。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(D)中，發光層較佳係以印刷RGB螢光粉之方式形成。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，該石墨烯薄膜之厚度較佳為 $10\text{ nm}$ 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，當塗佈該些石墨烯薄膜於一基板上時，較佳同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列，如此可使電流於特定方向傳遞速度增加。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)中，較佳係使用一孔洞大小為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $100\text{ }\mu\text{m}$ 之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)之後較佳更包括一步驟(B1)：以水沖洗該些由該酸液中取出之石墨烯薄膜。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係較佳選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質較佳係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層較佳係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層較佳可為六方氮化硼(白石墨)層或含氮之石墨烯層，更佳可為含氮之石墨烯層。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該白石墨層較佳係為六方氮化硼。

本發明之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該基板較佳係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

### 【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地了解本發明之其他優點與功效。本發明亦可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明之精神下進行各種修飾與變更。

#### [實施例1]

### 含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜之製備

本實施例之石墨烯層係以固態生長法製造，其大致製作方法係如下所述。

首先，於一石英片上塗佈形成一高純度石墨粉層，並將此塗佈有石墨粉層之石英片置於一管狀鍋爐中，此鍋爐之真空度約 $10^{-5}$ 托耳。

而後，於 $1200^{\circ}\text{C}$ 溫度下熱處理該塗佈有石墨粉層之石英片，使該石墨粉層形成石墨膜。待鍋爐慢慢冷卻後，可將披覆在石英片上之石墨膜從冷卻之石英片上撕下，而得到本實施例之含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜。

### 石墨烯發光二極體之製備

如圖2所示，其係本實施例之石墨烯發光二極體之製備流程圖。首先，(A)將實施例1所製得之含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於硫酸水溶液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜。接著，(B)使用一孔洞大小為 $100\ \mu\text{m}$ 之銅網將該些石墨烯薄膜由硫酸溶液中取出，並接著(B1)以去離子水沖洗該些由該酸液中取出之石墨烯薄膜。然後，(C)使用旋轉塗佈法(spin coating)將該些石墨烯薄膜塗佈於一玻璃基板上，且同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列(如此可使電子於石墨烯薄膜中之特定方向傳遞速度增加)，乾燥後則形成一厚度約為 $30\ \text{nm}$ 之石墨烯透明電極，所形成之石墨烯透明電極之型態係如圖3之示意圖所示。如圖3所示，本發明之石墨烯透明電極22包括多數片石墨烯薄膜221，該石墨烯薄

膜221之間係相互堆疊而電性連接。本實施例中，該每一石墨烯薄膜之直徑D約為100  $\mu\text{m}$ ，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數約為80層，石墨烯透明電極之電阻係約為 $10^{-3} \Omega/\text{cm}$ ，且石墨烯透明電極之透光度係約85%。接著，(D)以印刷方式，使用螢光粉形成一發光層於該石墨烯透明電極上。之後，(E)形成一P型半導體層於該發光層上，本實施例中P型半導體層係為含硼之石墨烯層。然後，(F)形成一N型半導體層於該發光層上，本實施例中N型半導體層係為含氮之石墨烯層。接著，(F1)蒸鍍形成一層銀反光層於該N型半導體層上。最後，(G)形成一銅材質之上電極於該銀反光層上，以完成本實施例之石墨烯發光二極體(gLED, graphite-LED)。

本實施例中，透明電極層、N型半導體層、以及P型半導體層之材料主體皆為石墨烯，因此可節省石墨烯發光二極體之製作成本，創造更大之經濟價值。

如圖4所示，其係本實施例所製作得到之石墨烯發光二極體之示意圖。本實施例之石墨烯發光二極體包括：基板21、石墨烯透明電極22、發光層23、P型半導體層24、N型半導體層25、上電極26、以及反光層27。其中，石墨烯透明電極22係配置於該基板21上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜221(請同時參閱圖3)，該石墨烯薄膜221之間係部分層疊而電性連接。發光層23係配置於該石墨烯透明電極22上。P型半導體層24係配置於該發光層23上。N型半導體層25係配置於該P型半導體層24上。上電極26係配置於

該N型半導體層25上。反光層27係配置於該N型半導體層25與上電極26之間。本實施例中，石墨烯發光二極體所發出的光線是由圖4中之基板21方向射出。

本發明之石墨烯發光二極體於通電後可發出UV或藍光，其應用範圍相當廣泛，例如可作為食品業殺菌或工業界固化(curing)製程所用。本發明之石墨烯發光二極體係包含有石墨烯透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於ITO透明電極，且以石墨烯作為透明電極可使電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，除了以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

本發明之石墨烯發光二極體可幫助通訊業(如行動電話)提高信號傳輸速率以及影像解析度。本發明之石墨烯發光二極體同時具有發光二極體(LED)以及有機發光二極體(OLED)的優點。此外，當使用可撓性塑膠材質(如，PET)作為基板，本發明之石墨烯發光二極體則可被製作成為柔軟可彎曲的大型銀幕或是捲軸式(rollable)顯示器。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗

能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值。

[實施例2]

除了採用芳香三級胺化合物作為P型半導體層之材料以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

本發明之石墨烯發光二極體之P型半導體層、發光層、以及N型半導體層之材料可使用一般習知用於有機發光二極體之材料。然而此些材料以實施例1中所使用之材料為最佳，但不限於此。

[實施例3]

除了採用塑膠基板作為基板之材料以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

塑膠基板為可撓式基板，如此可作成可撓式之有機發光二極體。

[實施例4]

除了不進行步驟(F1)以外，亦即不含有銀反光層以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

銀反光層為選擇性之元件，即使不具有銀反光層，本實施例之石墨烯發光二極體亦可正常運作發光。

[實施例5]

除了以六方氮化硼(白石墨) 取代含氮之石墨烯層作為N型半導體層以外，本實施例之石墨烯發光二極體之製作方法係與實施例1所述相同。

[測試例]

取實施例2中步驟(C)所形成之石墨烯透明電極進行穿透率與電阻值測試，並取用習知ITO電極以及奈米碳管作為對照組，所得到結果如圖5所示。

由圖5之結果可看出，本發明之石墨烯透明電極之片電阻約介於 $10^{-2}$ 至 $10^{-4}$   $\Omega/\text{cm}$ 之間，且本發明之石墨烯透明電極(曲線(A))不論透光率或片電阻之測量結果皆優於ITO電極(曲線(C))以及奈米碳管(曲線(B))。

綜上所述，本發明之石墨烯發光二極體包含有石墨烯作為透明電極，其透光率及片電阻之特性皆優於習知寄述所使用之ITO透明電極，且以石墨烯作為透明電極可使電極厚度更薄。此外，本發明之石墨烯發光二極體，除了以石墨烯作為透明電極，若更搭配含硼之石墨烯層作為P型半導體層，以及白石墨作為N型半導體層，可使石墨烯發光二極體之整體厚度更加薄化，符合現代對電子產品之輕薄特性的要求，例如可應用製成壁紙式的掛畫顯示器(Mural Display)。

除此之外，由於本發明之石墨烯發光二極體以石墨作為原料，因此可大幅降低發光二極體之製作成本。且因為石墨烯本身具高透明度特性，故可大幅提升發光二極體之亮度。再者，本發明之石墨烯發光二極體之使用壽命更較

習知有機發光二極體長，並具有超薄、高彩度、以及低耗能之優點，因此本發明之石墨烯發光二極體具有非常高的經濟價值，為習知技術所難以達到的特點。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

### 【圖式簡單說明】

圖1係習知有機發光元件之示意圖。

圖2係本發明一較佳實施例之石墨烯發光二極體之製備流程圖。

圖3係本發明一較佳實施例之石墨烯透明電極之結構示意圖。

圖4係本發明一較佳實施例之石墨烯發光二極體之示意圖。

圖5係本發明一較佳測試例之透光率與片電阻之測試結果。

### 【主要元件符號說明】

11, 21 基板	16, 26 上電極
12 下電極	22 石墨烯透明電極
13, 23 發光層	221 石墨烯薄膜
14, 24 P型半導體層	27 反光層
15, 25 N型半導體層	D 直徑

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：99129474

※ 申請日：99.9.1

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：(中文/英文)

石墨烯透明電極、石墨烯發光二極體、及該發光二極體其之製備方法/Graphene transparent electrode, graphene light emitting diode, and method of fabricating the graphene light emitting diode

## 二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種石墨烯透明電極，包括：至少一層石墨烯(graphene)薄膜，且石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；其中，每一石墨烯薄膜之直徑為 10  $\mu\text{m}$  到 1 mm，石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000 層，石墨烯透明電極之電阻係為 1  $\Omega/\text{cm}$  或以下，且石墨烯透明電極之透光度係 70%或以上。本發明亦關於一種石墨烯發光二極體及其製備方法。

### 三、英文發明摘要：

A graphene transparent electrode, which comprises: at least one graphene sheet; wherein the graphene sheets electrically connect with each other by overlapping with each other, each of the graphene sheets has a diameter from 10  $\mu\text{m}$  to 1 mm, the number of the graphene sheets in the graphene transparent electrode is from 1 to 1000, the electrical resistance of the graphene transparent electrode is 1  $\Omega/\text{cm}$  or below, and the transmittance of the graphene transparent electrode is 70% or above. A graphite light emitting diode (gLED) and a method of fabricating the same are also disclosed.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種石墨烯透明電極，包括：

至少一層石墨烯薄膜，且該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；

其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為10  $\mu\text{m}$ 到1 mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為1至1000層，該石墨烯透明電極之電阻係為1  $\Omega/\text{cm}$ 或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係70%或以上。

2. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜係摻雜有硼而形成一P型半導體層。

3. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜係摻雜有氮而形成一N型半導體層。

4. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其厚度為10 nm至1 mm。

5. 如申請專利範圍第1項所述之石墨烯透明電極，其中，該石墨烯薄膜的厚度為10 nm至1  $\mu\text{m}$ 。

6. 一種石墨烯發光二極體，包括：

一基板；

一石墨烯透明電極，係配置於該基板上，且包括多數石墨烯(graphene)薄膜，該石墨烯薄膜之間係相互堆疊而電性連接；

一P型半導體層，係配置於該石墨烯透明電極上；

一發光層，係配置於該P型半導體層與該石墨烯透明電極之間；

- 一 N型半導體層，係配置於該 P型半導體層上；以及
- 一上電極，係配置於該 N型半導體層上。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述之石墨烯發光二極體，其中，該每一石墨烯薄膜之直徑為 10  $\mu\text{m}$  到 1 mm，該石墨烯透明電極所包含之石墨烯薄膜的總層數為 1 至 1000 層，該石墨烯透明電極之電阻係為 1  $\Omega/\text{cm}$  或以下，且該石墨烯透明電極之透光度係 70% 或以上。

8. 如申請專利範圍第 6 項所述之石墨烯發光二極體，其中，該 P 型半導體層係為含硼之石墨烯層。

9. 如申請專利範圍第 6 項所述之石墨烯發光二極體，其中，該 N 型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

10. 如申請專利範圍第 6 項所述之石墨烯發光二極體，其中，該 N 型半導體層係為六方氮化硼 (Hexagonal Boron Nitride)。

11. 如申請專利範圍第 6 項所述之石墨烯發光二極體，其中，該基板係選自由：玻璃基板、石英基板、矽基板、及塑膠基板所組成之群組。

12. 一種石墨烯發光二極體之製備方法，包括：

(A) 將一含有層疊之多數層石墨烯薄膜之石墨膜浸泡於一酸液中，使該層疊之石墨烯薄膜之層與層之間分離，而得到多數石墨烯薄膜；

(B) 將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出；

(C) 將該些石墨烯薄膜塗佈於一基板上，以形成一石墨烯透明電極；

- (D) 形成一發光層於該石墨烯透明電極上；
- (E) 形成一P型半導體層於該發光層上；
- (F) 形成一N型半導體層於該P型半導體層上；以及
- (G) 形成一上電極於該N型半導體層上。

13. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該含有多數層疊石墨烯薄膜之石墨膜係經由以下步驟製得：(A1) 提供一載板；(A2) 塗佈形成一石墨粉層於該載板上；以及(A3)於真空或厭氧環境中熱處理該形成於載板上之石墨粉層。

14. 如申請專利範圍第13項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A3)中熱處理之溫度係為 $1000^{\circ}\text{C}$ 至 $1500^{\circ}\text{C}$ 。

15. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，該些石墨烯薄膜係使用旋轉塗佈法(spin coating)而塗佈於一基板上。

16. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，該石墨烯薄膜之厚度為 $10\text{ nm}$ 至 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

17. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(C)中，當塗佈該些石墨烯薄膜於一基板上時，同時外加一磁場使該些石墨烯薄膜具方向性排列。

18. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(B)中，係使用一孔洞大小為 $1\text{ }\mu\text{m}$

至100  $\mu\text{m}$ 之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

19. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

20. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

21. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

22. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為六方氮化硼。

八、圖式 (請見下頁)：

至100  $\mu\text{m}$ 之篩網撈起該些石墨烯薄膜而將該些石墨烯薄膜由該酸液中取出。

19. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(A)中之該酸係選自由：硫酸、氫氟酸、及硝酸所組成之群組。

20. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(E)中之P型半導體層之材質係為含硼之石墨烯，且該P型半導體層係使用旋轉塗佈法將摻雜有硼之石墨烯薄膜塗佈於該石墨烯透明電極上而形成。

21. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為一含氮之石墨烯層。

22. 如申請專利範圍第12項所述之石墨烯發光二極體之製備方法，其中，該步驟(F)中之N型半導體層係為六方氮化硼。

八、圖式 (請見下頁)：

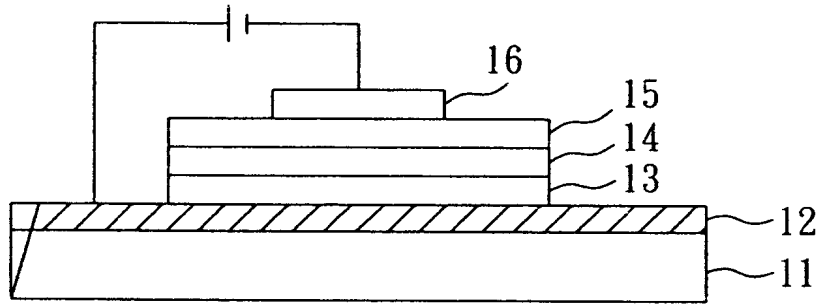


圖1

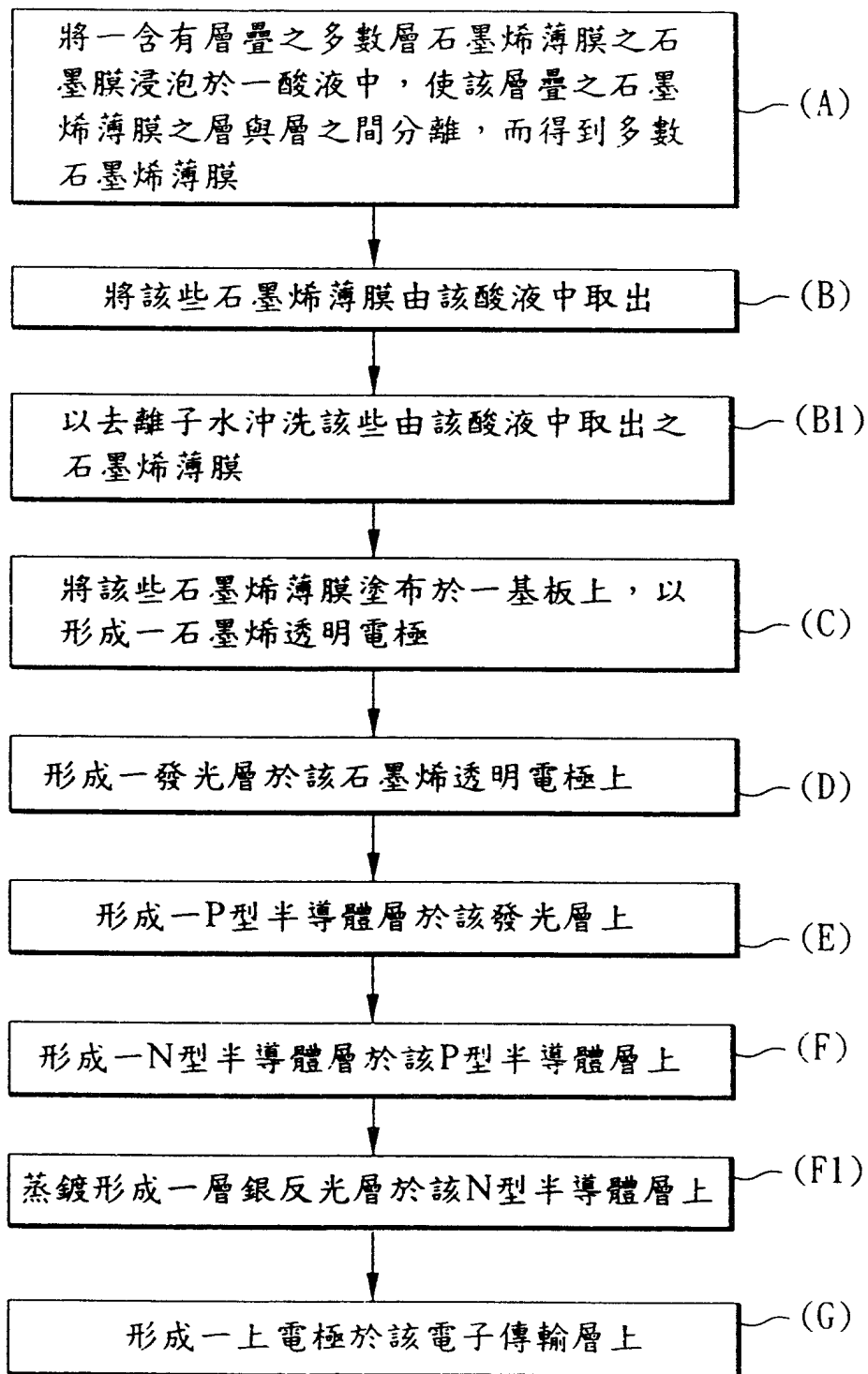


圖2

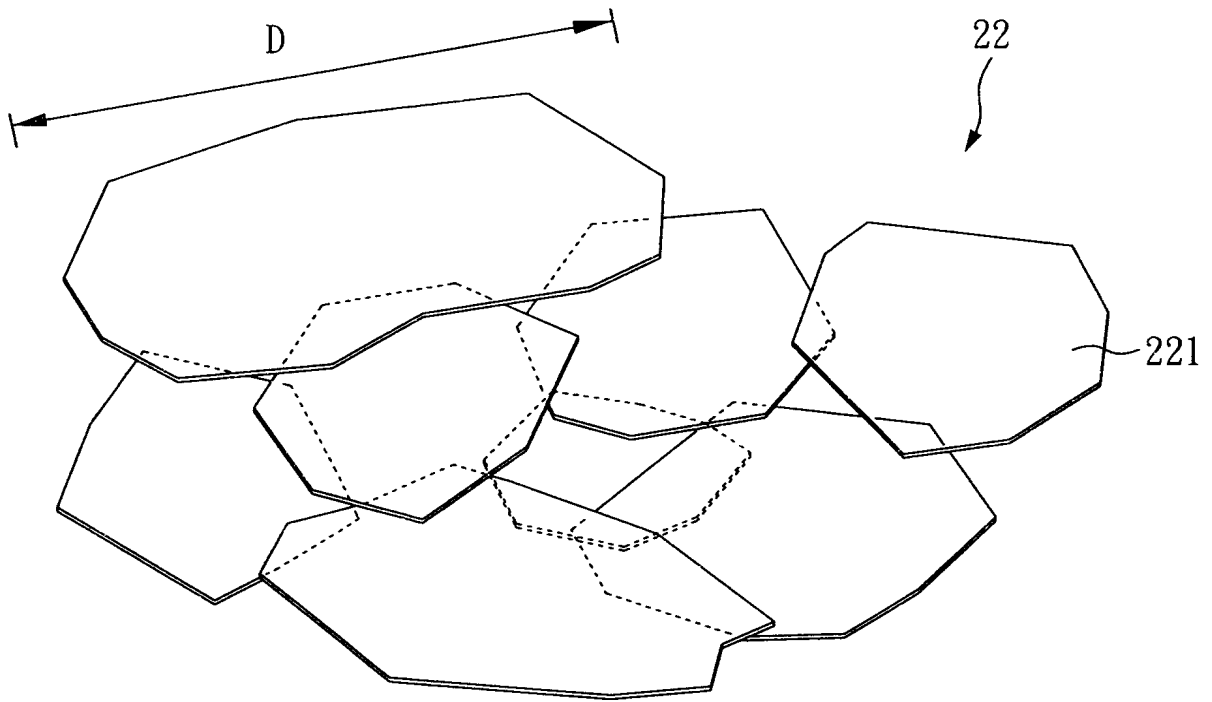


圖3

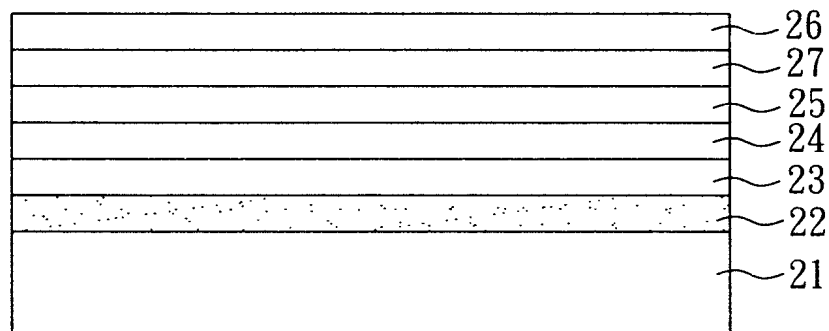


圖4

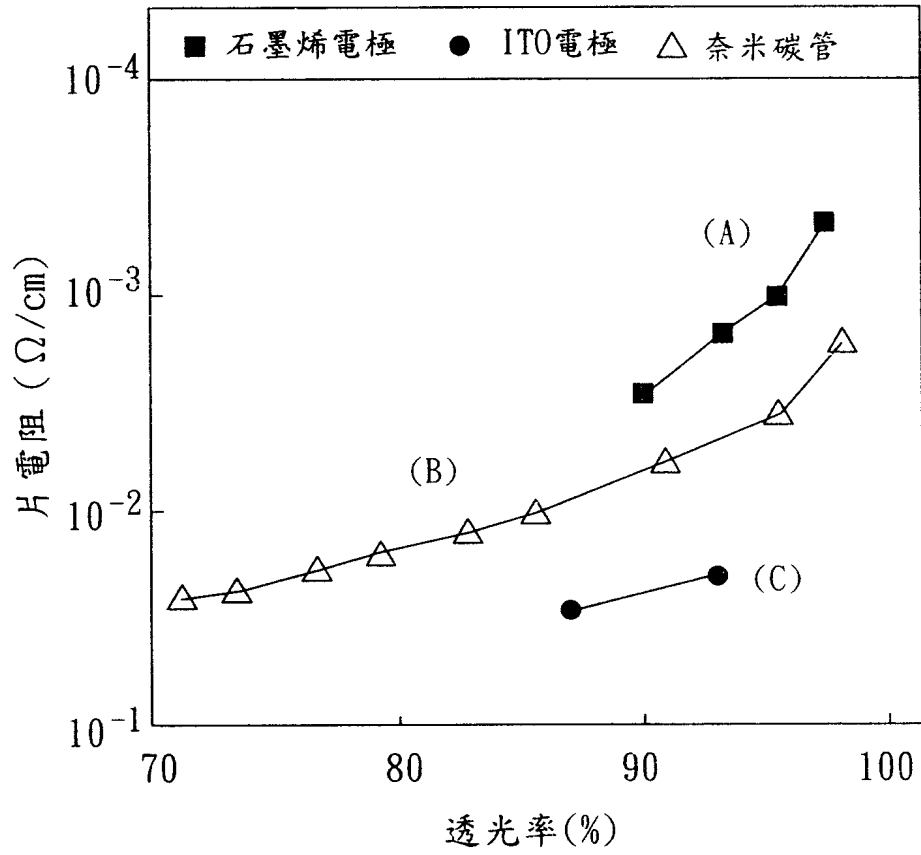


圖5

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖(4)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

21 基板

23 發光層

24 P型半導體層

25 N型半導體層

26 上電極

22 石墨烯透明電極

27 反光層

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。