



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102713025 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201080034919.2

C30B 33/00(2006.01)

(22)申请日 2010.07.22

(56)对比文件

(30)优先权数据

12/461,347 2009.08.07 US

US 2006258054 A1,2006.11.16,

US 2009123654 A1,2009.05.14,

CN 1658050 A,2005.08.24,

CN 1335805 A,2002.02.13,

CN 1717306 A,2006.01.04,

US 2002066525 A1,2002.06.06,

KR 100904218 B1,2009.06.25,

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.02.07

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/002056 2010.07.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/016836 EN 2011.02.10

(73)专利权人 格尔德殿工业公司

地址 美国密歇根州奥本希尔斯哈蒙路2300号

(72)发明人 维嘉恩·S·维拉萨米

(74)专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫

Xuesong Li, et al..Large-Area
Synthesis of High-Quality and Uniform
Graphene Films on Copper Foils.《Science》
.2009,第324卷(第5932期),1312-1314.Keun Soo Kim1 et al..Large-scale
pattern growth of graphene films for
stretchable transparent electrodes.
《Nature》.2009,第457卷(第7230期),706-710.

(续)

审查员 范海滨

(51)Int.Cl.

C30B 29/02(2006.01)

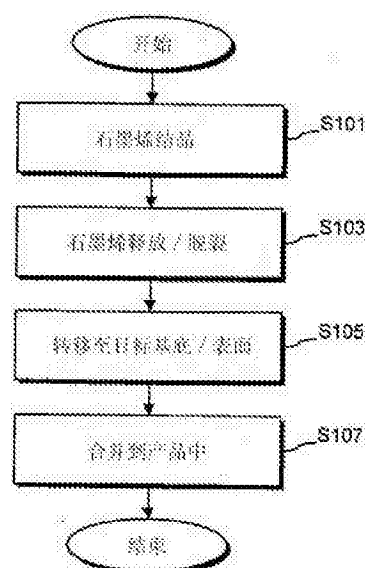
权利要求书1页 说明书14页 附图12页

(54)发明名称

异质外延生长的石墨烯的脱裂与转移技术
及包含其之产品

(57)摘要

本发明的某些实施例示例涉及到石墨烯作为透明导电涂层(TCC)的应用。在某些实施例示例中,在催化剂薄膜上从烃气(hydrocarbon gas)(例如像C₂H₂、CH₄或类似物)大面积的异质外延生长为石墨烯薄膜。某些实施例示例中的石墨烯薄膜可为掺杂的或无掺杂的。在某些实施例示例中,石墨烯薄膜一旦形成,便可被剥离开其载体基底从而被转移至接收基底,例如其可被并入中间产品或成品。石墨烯以这种方式地生长、剥离与转移显示出低薄膜电阻(例如低于150欧姆/平方,掺杂时更低)与高传输值(例如,至少在可见光与红外光谱范围内)的特性。



[转续页]

[接上页]

(56)对比文件

K.Reichelt et al..HETEROEPTTAXIAL GROWTH OF HIGH-VACUUM EVAFORATED NICKEL FILMS.《journal of grystal growth》.1971,第11卷(第2期),

Alfonso Reina et al..Transferring and Identification of Single- and Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates.《J. Phys. Chem. C》.2008,第112卷(第46期),

17741-17744.

Alfonso Reina et al..Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition.《Nano Letters》.2008,第9卷(第1期),30-35.

Qingkai Yu et al..Graphene Segregated on Ni surfaces and Transferred to Insulators.《Applied Physics Letters》.2008,第93卷(第11期),1-7.

1. 一种将石墨烯薄膜设置在目标接收基底上的方法,该方法包括:
在金属催化剂薄膜上异质外延生长所述石墨烯薄膜;
将所述石墨烯薄膜与所述催化剂薄膜直接或间接地设置在所述目标接收基底上;及
电化学阳极氧化所述石墨烯下面的所述催化剂薄膜以使所述催化剂薄膜为透明的金属氧化物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述电化学阳极氧化过程中,在所述金属催化剂薄膜被阳极氧化时,致使所述石墨烯薄膜作为阴极来使用。

异质外延生长的石墨烯的脱裂与转移技术及包含其之产品

技术领域

[0001] 本发明的某些实施例涉及包含石墨烯的薄膜。尤其是本发明的某些实施例涉及石墨烯作为透明导电涂层(TCC)的应用。在某些实施例中,在催化剂薄膜上从烃气(hydrocarbon gas)(例如像 C_2H_2 、 CH_4 或类似物)大面积的异质外延生长为石墨烯薄膜。某些实施例中的石墨烯薄膜可为掺杂的或无掺杂的。在某些实施例中,石墨烯薄膜一旦形成,便可被剥离开其载体基底从而被转移至接收基底,例如其可被并入中间产品或成品。

背景技术

[0002] 铟锡氧化物(ITO)和掺氟氧化锡(FTO或 $SnO_2:F$)涂层广泛应用于光电器件的窗口电极(window electrodes)。这些透明导电氧化物(TCOs)在各种不同的应用中都非常成功。然而由于许多的原因,对于ITO和FTO的应用变的越来越困难。这些困难包括,例如地球上铟元素含量有限的事实、TCOs在酸或碱(acid or base)的环境下的不稳定性、其对于离子导电层中离子扩散的磁化性(susceptibility)、在近红外区域(例如能量充足的频段(power-rich spectrum))其有限的透明度、由FTO的结构缺陷导致的FTO器件的高漏电流等等。ITO的脆性与其高沉积温度也限制了它的应用。另外, $SnO_2:F$ 的表面的粗糙可导致问题电弧。

[0003] 因此,可以理解高稳定性、高透明度与优良导电率的光滑且可图案化(patternable)的电极材料在本技术领域是很需要的。

[0004] 对高稳定性、高透明度与优良导电率的新型电极材料的研发工作正在进行中。此研发工作的一个方面包括确定这种普通TCOs可行的替代品。基于此,本发明的发明者基于碳,特别是石墨烯开发出一种可行的透明导电涂层(TCC)。

[0005] 术语石墨烯指的是一个或多于一个的石墨原子层,例如单层的石墨烯可延伸成为n层的石墨(例如,这里n可约为10)。在电子行业的趋势为将电路元件的尺寸降到纳米级的时候,在曼彻斯特大学发现了石墨烯及其分离方法(通过切割晶质石墨)。就这样,是石墨烯而不是标准的电子材料意外地开创了独特光电特性的新领域。从线性色散关系(E vs. k)可知,石墨烯中的载荷子(charge carriers)具有零静止质量(zero rest mass)且其遵守相对论粒子的规律。绕碳原子运动的类似相对论行为的不受位置限制的电子与石墨烯的蜂窝状晶格周期电势(periodic potential)的相互作用引起新的准粒子(quasi-particles),通过(2+1)维狄拉克方程以有效光速 $V_F \approx c/300 = 10^6 \text{ms}^{-1}$ 精确描述处于低能态($E < 1.2 \text{eV}$)的该准粒子。所以,所建立起的量子电动力学(QED)的完好技术(用来处理光子)可用做对石墨烯研究的手段-石墨烯在进一步的优点方面的效果增大到原来的300倍。例如,石墨烯中普通的耦合常数 α 相比于真空中的 $1/137$,为2. 见发表在科学杂志第306卷上(*Science*, vol. 306) K.S. Novoselov所著的“原子级碳薄膜上的电场效应”(“Electrical Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,”)(2004年第666-69页),其内容并入本文。

[0006] 尽管只有一个原子的厚度(至少),但是石墨烯在化学及热学上是稳定的(即使石

墨烯在300℃时可被表面氧化),因此成功制成的石墨烯基的器件能适应周围环境条件。通过散装石墨(bulk graphite)的微机械分离首次制备成高品质的石墨烯片。相同的技术可将当前所提供的高品质石墨烯微晶微调至100 μm^2 的大小。这样的大小足以满足微型电子领域的大多数研究的需求。因此,目前为止大多数技术上的进展主要发生在大学中,所述进展更多的是集中在微观样本、器件制备和特性描述上,而不是批量生产上。

[0007] 不同于大多数当前的研究趋势,认识到石墨烯有可能作为TCC的全部潜力,优质材料大面积沉积在基底(例如玻璃或塑料基底)上是很重要的。迄今为止,大多数批量石墨烯的生产工艺还依赖于使用湿基化学品对散装石墨烯进行剥离,并且开始是采用高定向石墨(HOPG)与化学剥离的方法。众所周知,HOPG是通过沿C轴方向小于1度角偏转的热解石墨的高度定向形成的,通常是通过在3300K消除应力退火制成。虽然具有脆性和易剥落,HOPG一般所表现的导电率更像纯金属。用这种方式制备的石墨烯经过过滤后贴附到表面。然而,剥离工艺也有其缺点。例如,被剥离的石墨烯易折叠从而变皱,在沉积的贴附/结合工序会产生小的剥离,在石墨烯的层数上缺乏固有控制等。如此制备的材料经常被添加物污染,这样就会降低其电子特性的等级。

[0008] 对碳相图进行深入分析可知工艺窗口条件不仅适于制造石墨与金刚石,还可以制造其他的同素异形体,例如像碳纳米管(CNT)。纳米管的催化剂沉积是在1000℃高温通过各种组合从气相形成的。

发明内容

[0009] 与这些普通的研究领域和常规技术不同,本发明实施例的某些示例涉及异质外延生长的单晶石墨(n约为15)的扩展技术及将其转化为高电子级(HEG)石墨烯的技术($n < \text{约} 3$)。某些实施例示例也涉及HEG石墨烯在透明(同时为可见的和对红外光谱范围内光线的透明)、超薄导电石墨烯薄膜方面的应用,例如,可选地用于各种用途的普遍适用的金属氧化物窗口电极(window electrodes)(包括例如固态太阳能电池)。某些实施例示例的生长技术是基于由催化剂驱动的异质外延化学气相沉积(CVD)工艺,其产生的温度足够低,对玻璃没有损伤(glass-friendly)。例如根据热力学及动力学原理,可使HEG石墨烯薄膜在低于约700℃的温度下在催化接种层(seed catalyst layer)从气相结晶形成。

[0010] 某些实施例示例也使用原子氢,证明其可作为强力自由基用来清除基底上的非晶碳污染,并且其能在低的工艺温度下进行。在去除特别是由蚀刻工序留下的氧化物和其他熔敷金属方面更是优势明显。

[0011] 本发明的某些实施例示例涉及分离石墨烯薄膜的方法。该石墨烯薄膜是异质外延生长在催化剂薄膜之上的。在与所述催化剂薄膜相反的(opposite)石墨烯薄膜的表面上设置有聚合体基涂层。所述聚合体基涂层是被固化的。所述石墨烯薄膜与聚合体基涂层可使其从所述催化剂薄膜上释放下来。

[0012] 在某些实施例示例中,所述催化剂薄膜设置在后支撑基底上,该后支撑基底形成在所述催化剂薄膜的与石墨烯薄膜相反的表面。在所述后支撑基底与所述催化剂薄膜之间设置有薄膜释放层。

[0013] 在某些实施例示例中,是通过蚀刻掉所述催化剂薄膜而使所述石墨烯薄膜与所述聚合体基涂层从所述催化剂薄膜上释放下来的。

[0014] 在某些实施例示例中,所述石墨烯薄膜与所述聚合体基涂层通过接触压力直接或间接地设置在目标接收基底上,其中所述石墨烯薄膜比所述聚合体基涂层更接近所述目标接收基底。通过使用溶剂将其溶解和/或通过将其暴露在UV辐射中可将所述聚合体基的层移除。

[0015] 本发明的某些实施例示例涉及一种将石墨烯薄膜设置在目标接收基底上的方法。该石墨烯薄膜是异质外延生长在催化剂薄膜上的。在与所述催化剂薄膜相反的石墨烯薄膜的表面上设置有聚合体基涂层。所述石墨烯薄膜与所述聚合体基涂层可致使其从所述催化剂薄膜上释放下来。所述石墨烯薄膜与所述聚合体基涂层通过接触压力直接或间接地设置在目标接收基底上,其中所述石墨烯薄膜比所述聚合体基涂层更接近所述目标接收基底。通过将其暴露在溶剂和/或UV辐射中可将所述聚合体基的层移除。

[0016] 本发明的某些实施例示例涉及将石墨烯薄膜设置在目标接收基底上的方法。该石墨烯薄膜是异质外延生长在金属催化剂薄膜上的。所述石墨烯薄膜与所述催化剂薄膜直接或间接地设置在所述目标接收基底上。所述石墨烯下面的所述催化剂薄膜被电化学阳极氧化以使所述催化剂薄膜为基本上透明的金属氧化物。

[0017] 本发明的某些实施例示例涉及将石墨烯薄膜设置在目标接收基底上的方法。该石墨烯薄膜是异质外延生长在催化剂薄膜上的。施用粘合剂到所述石墨烯薄膜的与所述催化剂薄膜相反的表面。所述石墨烯薄膜可从所述催化剂薄膜释放下来。所述石墨烯薄膜粘附到所述目标接收基底。

[0018] 本文所描述的特征、方面、优点及实施例示例可组合起来从而形成另外的实施例。

附图说明

[0019] 结合附图参考以下对典型实施例的详细描述可更好更多地全面理解这些与其他的特征与优点。所述附图如下:

[0020] 图1为某些实施例整体技术的高级别流程图;

[0021] 图2为某些实施例催化生长技术的示意图例,根据某些实施例示出烃气的引入、碳的溶解及可能的淬火结果;

[0022] 图3为根据某些实施例示出掺杂石墨烯第一示例技术的流程图;

[0023] 图4为根据某些实施例示出掺杂石墨烯第二示例技术的流程图;

[0024] 图5为根据某些实施例示出掺杂石墨烯第三示例技术的示意图例;

[0025] 图6为根据某些实施例的石墨烯掺杂中显示温度与时间关系的曲线图;

[0026] 图7为某些实施例在石墨烯释放或脱裂技术中可用的层堆叠示例;

[0027] 图8为根据某些实施例用于在目标玻璃基底上配置石墨烯的一种层压设备的示例示意图;

[0028] 图9为根据实施例适于沉积高电子级(HEG)石墨烯反应器的横截面示意图;

[0029] 图10为工艺流程图,示出某些实施例的某些催化CVD生长、剥离及转移的技术示例;

[0030] 图11为根据某些实施例生产出的石墨烯样品的图像;

[0031] 图12为根据某些实施例包含石墨烯基的层的太阳能光伏发电设备的横截面示意图;

- [0032] 图13为根据某些实施例包含石墨烯基的层的触摸屏的横截面示意图;和
- [0033] 图14为根据某些实施例示出用于形成导电数据线/导电总线的示例技术的流程图;和
- [0034] 图15为根据某些实施例用于形成导电数据线/导电总线技术的示意图。

具体实施方式

[0035] 本发明的某些实施例示例涉及异质外延生长的单晶石墨(n 约为15)及其转为高电子级(HEG)石墨烯($n < \text{约} 3$)的拓展技术。某些实施例示例还涉及HEG石墨烯在透明(在可见光与红外光谱范围内)、超薄导电石墨烯薄膜方面的运用,例如,用于各种用途(包括例如固态太阳能电池)的更普遍适用的金属氧化物窗口电极的替代物。某些实施例示例的生长技术是基于催化驱动的异质外延CVD工艺,该工艺所产生的温度能低到对玻璃是无损伤的。例如,根据热力学及动力学原理,可使HEG石墨烯薄膜在例如低于约600°C的温度下在催化接种层(seed catalyst layer)从气相结晶形成。

[0036] 图1为示出某些实施例示例整体技术的高级别流程图。如图1所述某些实施例示例的整体技术可归类为四个基本步骤之一:在合适支撑上的石墨烯结晶(步骤S101),石墨烯从所述支撑上的释放或脱裂(步骤S103),石墨烯转移至目标基底或表面(步骤S105),及将目标基底或表面合并至产品(步骤S107)。从下面更加详细的讲解将理解到在步骤S107中提到的产品可为中间产品或最终产品。

[0037] 石墨烯结晶技术示例

[0038] 某些实施例示例中的石墨烯结晶技术可能被认为包括“裂解”(cracking)烃气,从而例如可利用表面催化的方法将碳原子在大的面积上(例如约1平方米或更大的面积)重组成熟悉的蜂窝结构。所述某些实施例示例的石墨烯结晶技术在高温与适度的压强下实行。本示例工艺的细节将在下面详细描述。

[0039] 某些实施例示例的所述催化生长技术有些涉及在异质外延区域用于生长石墨的技术。用于石墨烯结晶的催化剂设置在合适的支撑上。该支撑可为任何能耐热的(例如高达1000°C的温度)合适材料,例如,某种陶瓷或玻璃产品、含有锆的材料、氮化铝材料、硅片等。薄膜被直接或间接的设置于支撑上,以确保其表面在结晶程序前基本上不受污染。本发明的发明者发现催化剂层具有大体上单向晶体结构,能促进石墨烯的结晶。由于小颗粒晶体的马赛克结构最终会转化为所述的石墨烯层,在这一点上,他们是被确定为不利的。如果所述催化剂层至少相当大的一部分具有单向晶体结构,则无论在什么情况下,特定方向的晶体结构已被发现对于石墨烯的结晶是不起很大作用的。事实上,催化剂中晶界(grain boundaries)的相对缺乏(或低的晶界)被发现能导致相同或相似方向的石墨烯生长,从而提供了高电子级(HEG)的石墨烯。

[0040] 所述催化剂层本身可通过任何合适的技术设置在所述支撑上,例如像通过溅射(sputtering)、燃烧气相沉积(combustion vapor deposition)(CVD)、火焰脱离(flamepyrolysis)等技术。所述催化剂层本身可包括任何合适的金属或含金属的材料。例如,所述催化剂层可包含例如镍、钴、铁、坡莫合金(permalloy,例如镍铁合金、一般含约20%的铁与80%的镍)、镍铬合金、铜及其组合。当然,其他金属也可以使用在某些实施例示例中。发明者已发现镍催化剂层或含镍的催化剂层特别有利于石墨烯的结晶,且镍和铬的

合金就更为有利。另外,发明者已发现在镍铬层(有时称为镍铬层或NiCr层)中的铬含量可被优化从而促进大晶体的形成。特别地,NiCr层中Cr含量优选为3-15%,更优选为5-12%,还更优选为7-10%。金属薄膜中含有钒也被发现对促进大晶体的生长有利。所述催化剂层可相对薄或者厚。例如,所述薄膜厚度可为50-1000nm,更优选的厚度为75-750nm,还更优选的厚度为100-500nm。在某些示例中“大晶体生长”可包含具有沿长轴数十(10s)微米数量级的长度的晶体,且有时甚至更大。

[0041] 一旦所述催化剂薄膜被设置在所述支撑上,烃气(例如气体 C_2H_2 气体、 CH_4 气体等)就被引入腔内,在该腔内设置所述其上带有催化剂薄膜的所述支撑。所述烃气可在范围为5-15豪托(mTorr)的压强下被引入,压强范围更优选为10-100豪托。一般来说,压强越高则所述石墨烯生长的就越快。所述支撑和/或所述腔作为一个整体被加热从而溶解或“脱离出”(“crack open”)所述烃气。例如,所述支撑的温度可升到600-1200℃的范围,更优选升到700-1000℃的范围,且还更优选升到800-900℃的范围。所述加热可通过任何合适的技术来完成,例如像通过短波红外(IR)加热器。所述加热所进行的环境可包含像氩气、氮气、氮氢混合气等气体或其他合适的环境。也就是说,对烃气的加热在某些实施列示例中可在包含其他气体的环境中进行。在某些实施列示例中,需要使用纯烃气(例如使用 C_2H_2),但也可使用烃气与另一种惰性气体的混合气或其他气体(例如混有Ar的 CH_4)。

[0042] 所述石墨烯将在此环境或另一个合适环境中生长。为了帮助确保石墨烯生长在所述催化剂的表面上(例如,不同于嵌入所述催化剂)和停止其生长,某些实施列示例使用了淬火工艺。进行所述淬火使用的惰性气体为例如像氩气、氮气、其组合等。为了在所述催化剂层表面促进石墨烯的生长,所述淬火应进行地相当快速。更特别地,已发现太快或太慢的淬火会导致在所述催化剂层表面上石墨烯生长不良或不能生长石墨烯。总的来说,淬火能在几分钟的期间内将所述支撑和/或基底的温度从约900℃降到700℃(或更低),这被发现能促进优良石墨烯的生长,例如,通过化学吸附作用。在这点上,图2为某些实施列示例催化生长技术的示意图例,根据某些实施列示例示出烃气的引入、碳的溶解及可能的淬火结果。

[0043] 石墨烯的生长工艺可用 $t=n \times SLG$ 来确定严格的薄膜厚度,其中n含有一些离散数的步骤。快速确认石墨烯是否生产出来并基于膜面积确定n的值,这大致相当于在一个单一的测量中测量膜的质量与均匀性。虽然能通过原子力和电子扫描显微技术看到石墨烯片,但是这些技术耗时而且还会导致石墨烯的污染。所以某些实施列示例应用能加强目标催化剂表面上石墨烯可见度的相衬技术(phase contrast technique)。这可以通过映射所述金属催化剂膜上沉积表面n的值的变化的变化来做到。所述技术依赖于石墨烯的反差可大体上通过旋涂材料于其上来使之加强的事实。例如,可将广泛应用的紫外线固化阻剂(UV curable resist)(例如PMMA)以例如足够使该膜可见并且为连续的(例如约1微米厚)厚度旋涂、丝印、凹面涂布或利用其他方法设置到所述石墨烯/金属/支撑上。如以下更详细的说明,包含有聚合体阻剂也有利于所述石墨烯在其转移到最终表面之前的剥离工艺。也就是说,除了提供石墨烯形成完成之时的指示外,当所述金属层如下文详述那样从所述支撑释放或脱裂时,该聚合体也可提供用于高弹性石墨烯的支撑。

[0044] 如果生长层太厚(有意地或无意地),该层例如可用氢原子(H^*)蚀刻下来。该技术在数个示例情形中可为优选的。例如, H^* 能用来矫正生长发生过快、太突然、不均匀等这些问题。如另一个示例,为了确保生长足够的石墨烯,可生成石墨,再沉积成石墨烷,然后例如

利用H*有选择地将石墨烷蚀刻回所需的n级HEG石墨烯。如又另一个示例,H*用来有选择地蚀刻掉石墨烯,例如产生导电和非导电区域。例如这可以通过施用合适的遮盖(mask)进行蚀刻然后移去该遮盖的方式来完成。

[0045] 对石墨烯理论上的研究已表明载子的迁移率可高于 $200,000\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。对气相处理的异质外延生长的石墨烯的实验测量显示其电阻率低至 $3\times 10^{-6}\Omega\cdot\text{cm}$,这要好于银薄膜的电阻率。此种石墨烯层的薄膜电阻(sheet resistance)已被发现为约150欧姆/平方(ohms/square)。可变化的一个因素是需要具有最低电阻率与薄膜电阻的石墨烯的层数,并且可以理解该石墨烯的所需厚度可根据目标应用的不同而不同。总的来说,适于大多数应用的石墨烯可为 $n=1-15$ 的石墨烯,更优选 $n=1-10$ 的石墨烯,还更优选 $n=1-5$ 的石墨烯,并且有时为 $n=2-3$ 的石墨烯。 $n=1$ 的石墨烯已被发现传输下降2.3-2.6%。该在传输上的下降已被发现大体上线性的覆盖所有的光谱,例如,该范围为从紫外线(UV)、到覆盖可见光及到覆盖红外线(IR)。此外,所述传输的损失已被发现与每个n的连续增量大体上成线性关系。

[0046] 掺杂技术示例

[0047] 虽然150欧姆/平方的薄膜电阻可适于某些示例的应用,但可以理解的是薄膜电阻的进一步降低可为不同的示例应用所需要的。例如,可理解某些示例应用可能需要10-20欧姆/平方的薄膜电阻。本发明的发明者已确定薄膜电阻能通过对石墨烯掺杂来降低。

[0048] 在这点上,仅一个原子厚的石墨烯在亚微米级上显示弹道传递(ballistic transport)并在本例($n>2$)通过栅极电压或者分子吸附或者嵌入(intercalates)的方式不严重损失迁移率的大量掺杂。本发明的发明者已确定在石墨烯中,除了供体/受体的差别,总体上有两种不同种类的掺杂剂,称为顺磁性的和非磁性的。相比于普通的半导体,后者类型的杂质总体上作为弱掺杂剂,而顺磁性的杂质会造成强掺杂。因为在石墨烯狄拉克点(Dirac point)附近的线性消失(linearly vanishing)、电子电洞对称的态密度(DOS)、无自旋极化的局部杂质态被旋至虚能隙(pseudo-gap)的中央。因此,石墨烯的杂质态能明显的与其在普通半导体中的对应部分区分开来,在价带与导带中的DOS与所述隙的中间部分非常不同,且杂质水平一般也与所述隙的中间差很多。虽然不期望需要存在明确定义的供体(或受体)的能级为相对于费米能级的几十分之一电子伏的强掺杂效果,但如果所述杂质具有局部磁矩,其能级可或多或少的在1电子伏的数量级被洪德交流(Hund exchange)对称地分开,这可提供对在二维系统的电子结构上的强掺杂杂质效果有利的条件,所述二维系统带有如在石墨烯中存在的类似狄拉克的频谱。这种推理可用于指导对顺磁性单分子和反磁性二聚物系统的分子的选择,以掺杂石墨烯进而将其导电率从 $10^3\text{S}/\text{cm}$ 加强到 $10^5\text{S}/\text{cm}$,且有时甚至加强到 $10^6\text{S}/\text{cm}$ 。

[0049] 某些实施例示例中适用的示例掺杂剂包括氮、硼、三价磷化物、氟化物、锂、钾、铵盐基等。硫基掺杂剂(例如二氧化硫)也可以用于某些实施例示例。例如,玻璃基底中的硫化物可因故渗出所述玻璃从而掺杂到石墨烯层。下面将更详细地描述几个石墨烯掺杂技术的示例。

[0050] 图3为根据某些实施例示例示出掺杂石墨烯第一示例技术的流程图。该图3示例技术基本包括将离子束植入石墨烯中的掺杂材料。在此示例技术中,在金属催化剂上生长石墨烯(步骤S301),例如如以上所述。石墨烯形成其上的催化剂暴露在包含被用作所述掺杂剂(有时也指作为掺杂气体)的材料的气体中(步骤S303)。在包含石墨烯形成其上的催化剂

与所述掺杂剂气体的腔中激发等离子(S305)。然后离子束用于将掺杂剂植入石墨烯(S307)。适用于此种掺杂方法的离子束技术的示例披露在例如美国专利(专利号:6,602,371;6,808,606;与Re.38,358)与专利申请(公开:2008/0199702)中,其中的每个专利或申请均在此通过引述并入本文。所述离子束功率可为约10-200eV,更优选为20-50eV,还更优选为20-40eV。

[0051] 图4为根据某些实施例示例示出掺杂石墨烯第二示例技术的流程图。该图4的示例技术基本上包括将固态掺杂剂预植入目标接收基底,然后在石墨烯被施用到所述接收基底上时将这些固态掺杂剂转移到石墨烯中。在此示例技术中,石墨烯在金属催化剂上生长(步骤S401),例如如上所述。为了在其内包括固态掺杂剂,所述接收基底是预先制造好的(步骤S403)。例如,所述固态掺杂剂可通过熔化被包括到玻璃的配方之中。约1-10%的原子,更优选为1-5%的原子,还更优选为2-3%的原子的掺杂剂可包含在所述玻璃的熔体中。所述石墨烯施用到接收基底,例如使用如下详述的示例技术之一(步骤S405)。然后,在接收基底中的固态掺杂剂被转移入石墨烯。在石墨烯沉积中所用的热量将掺杂剂向所形成的石墨烯层转移。此外相似地,掺杂膜被引入到所述玻璃与其中的掺杂剂上,通过热扩散使其穿过这些层转移,例如,产生掺杂的石墨烯($n \geq 2$)层。

[0052] 在某些实施例示例中离子束还能用于将所述掺杂剂直接地植入玻璃中。所述离子束的功可约为10-1000eV,更优选为20-500eV,还更优选为20-100eV。当中间层被掺杂从而用于为石墨烯提供杂质,所述离子束可在约10-200eV时起作用,更优选为在20-50eV,还更优选为在20-40eV。

[0053] 图5为根据某些实施例示例示出掺杂石墨烯第三示例技术的示意图例。该图5示例技术基本上包括将固态掺杂剂507预植入金属催化剂层503,然后如石墨烯形成那样致使那些固态掺杂剂507穿过催化剂层503转移,由此在催化剂503的表面上产生掺杂的石墨烯509。更特别地,在此示例技术中,所述催化剂层503设置在支撑505上。所述催化剂层503包括在其中的固态掺杂剂507。也就是说,所述催化剂在其内具有固态掺杂剂原子(例如,约1-10%,更优选为约1-5%,最优选为约1-3%)。烃气501在高温条件下被引入到所形成的催化剂层503。此高温下,发生石墨烯的结晶,造成催化剂层503中固态掺杂剂507向着催化剂的外层表面移动。已发现掺杂剂到达表面的速率为催化剂厚度和温度的函数。通过淬火使结晶停止,从而最终在催化剂层503'的表面上形成掺杂的石墨烯509。所述掺杂石墨烯509形成后,在催化剂层503'具有很少(或没有)固态掺杂剂507了。此示例技术的一个优点涉及通过金属表面温度、局部压力、各种类气体沉积的残留时间和用在淬火速率工艺中的活动自由基的明显变化来控制超薄膜的生长的可能性。

[0054] 应能够理解这些示例掺杂技术可单独地和/或以不同的组合和相互半组合地和/或以其他技术被应用。也应能够理解某些实施例示例可包括单一的掺杂剂材料或多种的掺杂剂材料,例如通过使用特别示例技术一次,重复使用特别技术,或通过多种技术的组合各一次或多次。例如在某些实施例示例中可能使用p-型与n-型的掺杂剂。

[0055] 图6为根据某些实施例示例的石墨烯掺杂中显示温度与时间关系的曲线图。如上所示,例如可使用惰性气体进行冷却。总体上,也如上所示,在某些实施例示例中所述高温可为约900°C,而低温可为约700°C,并且所述冷却可持续几分钟。无论石墨烯是否掺杂,如图6所示,可使用相同的加热/冷却量变曲线。

[0056] 石墨烯释放/脱裂与转移技术示例

[0057] 一旦异质外延生长石墨烯,其便可从金属催化剂和/或支撑上释放或脱裂,例如,在置于被整合到中间或最终产品的基底之前。根据某些实施例示例可用各种程序实行将外延膜从其生长的基底上剥离。图7为某些实施例示例在石墨烯释放或脱裂技术中可用的层堆叠示例。参见图7,在某些实施例示例中,在支撑505与催化剂层503之间提供可选的释放层701。此释放层701可为或包括例如氧化锌(例如ZnO或其他合适的相似含量物)。石墨烯沉积后,在基底505上堆叠的所述石墨烯509/金属催化剂层503/释放层701可涂覆一聚合体703的覆盖层(例如,几个微米厚),例如通过旋涂、弯液面流(meniscus flow)的施用等方式,其可固化。如上所述,此聚合体703可作为在石墨烯剥离和/或脱裂过程中的支柱或支撑,保持非常有弹性的石墨烯膜的连续,同时也降低石墨烯膜蜷缩、褶皱或其他变形的可能性。

[0058] 还是如上所述,PMMA可用作能通过相衬使石墨烯变得可见和在剥离之前或剥离过程中用作支撑的聚合体。但是某些实施例示例中,其机械与化学性能能与石墨烯相匹配的广泛范围的聚合体可使用在支撑阶段,也可以使用在释放转移阶段。通过例如能从石墨上化学剥落石墨烯膜的实验,剥离的工作可与主要外延生长部分并行进行。

[0059] 一旦聚合体层被设置上,所述释放层便可以化学方法将石墨烯/金属从母基底上脱离下来。例如对于氧化锌的释放层,在醋中浸洗可引起石墨烯的释放。由于本发明的发明者已发现金属催化剂层也可随释放层从石墨烯上移除,所以使用氧化锌的释放层也是有利的。应相信这是通过氧化锌释放层与由其催化剂层颗粒形成的相互联接一起所造成的结构化所能产生结果。应能理解这降低了(有时甚至是消除)以后移除催化剂层的必要。

[0060] 某些剥离/脱裂与转移技术基本上将最初的基底当做可再次使用的外延生长基底。如此,在这种实施例示例中需要选择性蚀刻来将金属催化剂薄膜从外延生长(其上带有聚合体)的石墨烯上切掉与溶解掉。这样,在某些实施例示例中无论是否使用释放层,所述催化剂层也可被蚀刻掉。合适的蚀刻剂包括例如像盐酸、磷酸等。

[0061] 最终的玻璃接收基底表面可准备用来接收石墨烯层。例如,可将LB膜(Langmuir Blodgett film)(例如来自LB酸)施用到所述玻璃基底。最终接收基底可选地或另外地覆以光滑的亲石墨烯层,例如像有机硅聚合物等,使后者能接收石墨烯。这可帮助确保静电键合,如此有利于在转移过程中石墨烯的转移。所述目标基底可另外地或可选择地暴露在UV辐射中,例如用来增强目标基底表面能量,从而使其更好的接收石墨烯。

[0062] 在某些实施例示例中可通过胶毯冲压(blanket stamping)和/或滚压(rolling)的方式将石墨烯施用到基底。此工序将预先生长且被化学吸收到金属载体上的石墨烯通过触点压力转移到接收玻璃上。如一个示例在图8中所示那样,通过一个或多于一个的覆膜辊可将石墨烯施用到基底。在此,图8示出上辊803a与下辊803b将压力施用到石墨烯509与聚合体层703从而致使其叠层到目标基底801。如上所述,所述目标基底801具有设于其上含硅或其他物质的亲石墨烯层以利于制成层板。应可理解所述聚合体层703可作为最外层被施用从而使石墨烯509更接近所述目标基底801(或甚至直接在所述目标基底801上)。在某些实施例示例中,在石墨烯施用之前可在所述基底上提供一个或多于一个的层。

[0063] 一旦石墨烯设置在目标基底上,聚合体层便可移除。在某些实施例示例中,所述聚合体可使用合适的溶剂溶解。当使用感光性材料例如PMMA时,可通过UV照射移除。当然,也

可能使用其他的移除技术。

[0064] 应可理解在某些实施例示例中,在将石墨烯施用到目标基底后,所述催化剂薄膜可被蚀刻掉,例如,使用上述示例中蚀刻剂中的一种。蚀刻剂的选择还可由石墨烯下任何层的存在与不存在来定。

[0065] 某些实施例示例更直接地电化学阳极氧化石墨烯下的金属催化剂薄膜。在此实施例示例中,所述石墨烯本身可作为阴极,因为其下的金属被阳极氧化到仍键合在最初基底的透明的氧化物中。此实施例示例通过在一个步骤中基本上对剥离与转移工序的执行可用于越过对所述聚合体覆层的使用。但是,用电化学方法的阳极氧化可能影响到所述石墨烯的电子学性能,因而可能需要补偿。在某些实施例示例中,所述石墨烯下的催化剂层可用其他方法氧化来使之透明。例如,导电氧化物用来将石墨烯基的层“连接”到基底、半导体或其他层。在这一点上,可氧化的金属为钴、铬钴、镍铬钴和/或类似物质。在某些实施例示例中,这也可降低剥离石墨烯的需要,使对石墨烯的转移、运用和其他的处理更简单。

[0066] 在某些实施例示例中石墨烯还可使用粘结剂或类似胶带的材料取下来。所述粘结剂可位于目标基底上。所述石墨烯可转移到目标基底,例如,施用压力后,使用比粘结到胶带上等更强的粘结力粘结到基底上。

[0067] 反应器设计示例

[0068] 莲蓬式喷头反应器通常使用穿孔的或多孔的平面表面将反应物气体差不多均匀地喷到第二平行平面加热的表面。这样的布置可使用本文所述的示例异质外延技术用来生长石墨烯。对于处理方形的超光滑的玻璃或陶瓷基底,莲蓬式喷头反应器也是有利的。莲蓬式喷头反应器的基本示意图连同充气设计(plenum design)的放大视图反映在图9中。也就是说,图9为根据实施例示例适于沉积高电子级(HEG)石墨烯反应器的横截面示意图。该反应器包括带有几个入口与出口的主体部分901。更特别地,在该反应器主体部分901的约水平向的中心提供有气体入口903。该气体入口903可接收来自一个或多于一个来源的气体从而可提供各种气体,包括例如烃气、在异质外延生长过程中用于构成生长环境的气体、淬灭气体等。下面将更详细地描述所述气体的流动与不断变化,例如,结合参考所述莲蓬式喷头907的充气设计来描述。在所述反应器主体部分901的底部可提供有多个排气口905。在图9所示的实施例示例中,在接近所述反应器主体部分901的端部提供有两个排气口905,例如,以便抽出由所述气体入口903提供的气体,该气体一般会基本上流过整个所述主体部分901。应可理解的是在某些实施例示例中可或多或少的提供排气口905(例如,在反应器主体部分901的接近水平向中间位置、在反应器主体部分901的侧面或顶上等位置提供有其他排气口905)。

[0069] 在某些实施例示例中,在利用载锁机构(load-lock mechanism)进入反应器之前可清洁所述后支撑基底909,然后使所述催化剂薄膜置于其上(例如,通过物理气相沉积或PVD、溅射、CVD、火焰裂解或类似的方式)。按照接收器的设计,可将所述后支撑基底909的表面快速加热(例如,使用RTA加热器、短波IR加热器、或其他无需加热整个腔而能电感地加热基底和/或其上的层的合适的加热器)到可控制的温度水平且温度均匀,其可使(i)金属膜结晶且活化,与(ii)在其表面从气相优选地沉积基本上均匀的且可控厚度的石墨烯。所述加热器为可控的以便能计算沉积率/催化剂的(温度*厚度)之比率的参数。所述后支撑基底909可在方向R上在反应器内移动,或也可固定地置于莲蓬式喷头907的下面。可以冷却所述

莲蓬式喷头907,例如,可使用通过一个或多于一个冷却剂入口/出口913而引入的冷却流体或气体进行冷却。简而言之,如图9放大视图所示,所述充气设计可包括位于所述莲蓬式喷头907底部的多个孔,其中每个孔仅几个毫米宽。

[0070] 改变最大间隙(ceiling gap) H_c ,或通过所述后支撑基底909的移动改变所述莲蓬式喷头907的底面表面与顶面表面之间的高度可具有几个效果。例如,可更改所述腔容积与此表面-容积的比率,由此影响到气体停留时间、所耗时间和径向速度。停留时间的变化已被发现强烈地影响到气相反应的程度。图9所示操作的莲蓬式喷头布置形式(在冷却表面下面有热的表面)在高压强中(例如在数百托的压强中)具有发生各种贝纳尔自然对流的可能性,并且其瑞利数(关于浮力驱动流体的无因次数,也被称为自由对流或自然对流;当流体超过一临界值时,传热就基本上以对流的形式进行)与高度会强烈影响这种趋势。因此,通过提供可调整安装的基底电极与通过简单器件的变化等可使所述最大间隙 H_c 发生变化,从而影响石墨烯的异质外延生长。

[0071] 图9的实施例示例不一定要在反应器中操作等离子体。这是因为晶体膜的生长机制是采用表面吸收异质外延的方式(一般仅在催化剂上进行)。从等离子相的生长已被发现主要导致非晶硅薄膜且也已被发现宏观粒子的成型或灰尘的形成能极大地降低膜的质量和导致孔洞(pinholes),这对1到10个原子层的膜不利。相反,某些实施例示例可包含制备石墨(例如单晶石墨),蚀刻石墨到石墨烷(例如具有特定 n 值),然后将该石墨烷转为石墨烯(例如,转为HEG石墨烯)。当然,原位端点技术可被实施为反馈参数。

[0072] 在某些实施例示例中,离子束来源除了位于反应器的外部,也可位于线上(in-line),例如,根据上述示例技术进行掺杂。然而,在某些实施例示例中,离子束来源可位于反应器的主体部分之内。

[0073] 工艺流程示例

[0074] 图10为工艺流程示例图,示出某些实施例示例的某些催化CVD生长、剥离及转移的技术示例。图10所示的示例流程开始于检查支撑玻璃,例如,使用普通的玻璃检查方法(步骤S1002)与清洗(步骤S1004)。所述支撑玻璃然后可用离子束清洗,等离子抛光或类似方法(步骤S1006)。将催化剂(例如为金属催化剂)设置在所述支撑上,例如,使用PVD(步骤S1008)。已知在本发明的某些实施例示例中步骤S1006的清洗程序可在石墨烯涂布器/反应器中完成。也就是说,带有或不带有形成于其上的金属催化剂薄膜的支撑玻璃在某些实施例示例的步骤S1006之前可载入所述石墨烯涂布器/反应器,例如,根据金属催化剂层是沉积在所述涂布器/反应器之内或在载入涂布器/反应器之前沉积来进行。然后可发生 n 层的石墨烯催化沉积(步骤S1010)。在某些实施例示例中通过引入氢原子(H^*)可将石墨烯蚀刻掉,从而石墨烯例如依目标应用可选择地来进行掺杂(步骤S1012)。探测最终的石墨烯成型,例如通过确定是否已沉积足够的石墨烯和/或 H^* 的蚀刻是否已充分(步骤S1014)。为了停止石墨烯的形成使用快速淬火程序,然后将带有其内形成有石墨烯的支撑玻璃取出所述反应器/涂布器(步骤S1016)。在此处可选择地进行目测检查。

[0075] 在石墨烯形成后,在石墨烯转移中使用的聚合体可设置在石墨烯上,例如,通过旋转、刮刀或其他的喷涂技术进行设置(步骤S1018)。可对本产品进行可选择地检查,例如,确定所需颜色的变化是否发生。如果已经发生,则固化该聚合体(例如,使用加热、UV辐射等)(步骤S1020),然后再次进行检查。所述金属催化剂可能蚀刻不足或被释放(步骤S1022),例

如,去准备用于剥离的石墨烯(步骤S1024)。

[0076] 一旦剥离成功,可选择地检查所述聚合体与石墨烯,然后进行清洗,例如,移除任何残留的蚀刻剂和/或未固化的聚合体(步骤S1026)。在此处可选择地进行另一个检查程序。可施用表面活性剂(步骤S1028),将插针至少布置在所述聚合体上(步骤S1030),然后例如用这些插针翻转薄膜(步骤S1032)。所述剥离程序至此完成,从而石墨烯也已准备好被转移到接收基底。

[0077] 准备接收基底(步骤S1034),例如,在洁净室进行。所述接收基底的表面可被功能化,例如通过将其暴露于UV光以增加其表面能量,并将亲石墨烯涂层施于其上等(步骤S1036)。随后所述石墨烯/聚合体膜可被转移到主基底上(步骤S1038)。

[0078] 一旦完成转移,其上附有石墨烯与聚合体的接收基底可被转入模腔去移除聚合体(步骤S1040)。这可通过将聚合体暴露在UV光中、加热、利用化学物质等方式完成。然后清洗带有石墨烯与至少部分溶解的聚合体的基底(步骤S1042),将过量的水或其他材料蒸发与干燥(步骤S1044)。此移除聚合体的工序可根据需要重复进行。

[0079] 在移除聚合体后,可测量所述基底上石墨烯的薄膜电阻(步骤S1046),例如使用标准的四点探针来测量。也可测量光透射(例如,可见光透射比(T_{vis})等)(步骤S1048)。如果中间或最终产品符合质量标准,则其可包装起来(步骤S1050)。

[0080] 使用这些技术准备样品膜。该样品膜显示出 15500S/cm 的高导电率和在 $500\text{--}300\text{nm}$ 波长范围超过80%的透明度。另外,所述膜显示出好的化学与热学稳定性。图11为根据某些实施例生产出的石墨烯样品的图像。该图11的图像显示出自坡莫合金薄膜上剥离的异质外延生长的石墨烯。

[0081] 含石墨烯的应用示例

[0082] 如上所述,石墨烯基的层可用于广泛的各种应用和/或电子器件。在本示例应用和/或电子器件中,ITO和其他导电层可被石墨烯基的层简单地代替。用石墨烯制造器件通常包含制作与金属、像ITO的退化半导体、在其他的、和/或类似物中如非晶硅与碲化镉(a-Si与CdTe)这样的太阳能半导体的接触点。

[0083] 无支持石墨烯(free standing graphene)除了在布里渊区的K点具有零带隙(band-gap)与消失的态密度(DOS)外,还显示出了金属特性。但是,在金属的、半导体的或绝缘的基底上的吸附能改变它的电子学性能。为了为此做出补偿,额外地或可选择地在示例应用和/或电子器件中,根据邻接其之任何半导体层对所诉石墨烯基的层进行掺杂。即在某些实施例示例中,如果石墨烯基的层邻接于n型半导体层,则该石墨烯基的层可用n型掺杂剂进行掺杂。同样地,在某些实施例示例中,如果该石墨烯基的层邻接于p型半导体层,则该石墨烯基的层可用p型掺杂剂进行掺杂。当然,例如运用密度泛函理论(DFT)可模仿石墨烯在费米能级上关于锥形点的转移。带隙计算显示金属/石墨烯界面可被分为两大类,即化学吸附与物理吸附。在后者情况下,向上(向下)转移意味着金属释放电子(孔洞)到石墨烯上。因此,根据应用预计金属与TCO中哪个用作接触点是可能的。

[0084] 可使用一个或多于一个石墨烯基的层的第一示例电子器件为太阳能光伏器件。此示例器件可包括前电极或后电极。在此器件中,石墨烯基的层可简单地替换通常使用在此处的ITO。光伏器件披露在例如美国专利中:专利号为6,784,361,6,288,325,6,613,603与6,123,824,披露在美国公开专利中,公开号为2008/0169021;2009/0032098;2008/

0308147;与2009/0020157,披露在美国申请专利中,申请序列号为12/285,374,12/285,890,与12/457,006,上述公开通过引用在此并入本文。

[0085] 可选地或另外地,掺杂的石墨烯基的层可包括其中以使其与邻接的半导体层相配。例如,图12为根据某些实施例示例包含石墨烯基的层的太阳能光伏发电设备的横截面示意图。在图12的实施例示例中,提供有玻璃基底1202。例如且无限制地,所述玻璃基底1202可为美国专利申请:申请序列号为11/049,292和/或11/122,218中任一个所描述的玻璃,上述披露内容在此通过引用并入本文。例如为了增加太阳能电池的效能,所述玻璃基底可选地可为纳米质地。为了加强透射,可在所述玻璃基底1202的外层表面上提供有防反射(AR)涂层1204。所述防反射涂层1204可为单层防反射(SLAR)涂层(例如,氧化硅防反射涂层)或多层防反射(MLAR)涂层。此AR涂层可用任何合适技术提供。

[0086] 在所述AR涂层1204对面的玻璃基底1202上可提供一个或多于一个吸收层1206,例如,像图12中实施例示例所示的后电极器件。所述吸收层1206可夹在第一与第二半导体之间。在图12中实施例示例中,吸收层1206被夹在n型半导体层1208(靠近所述玻璃基底1202)与p型半导体层1210(远离所述玻璃基底1202)之间。也可提供背面接触点1212(例如,为铝或其他合适材料)。与其在半导体1208与玻璃基底1202之间和/或在半导体1210与背面接触点1212之间提供ITO或其他导电材料,不如提供第一与第二石墨烯基的层1214与1216。所述石墨烯基的层1214与1216可掺杂以便分别与所邻接的半导体层1208与1210相匹配。这样,在图12中实施例示例中,石墨烯基的层1214可用n型掺杂剂掺杂,而石墨烯基的层1216可用p型掺杂剂掺杂。

[0087] 因为难以直接结构化石墨烯,故在所述玻璃基底1202与第一石墨烯基的层1214之间提供可选的层1218。然而,因为石墨烯是很有弹性的,所以它一般会与置于其上的表面相一致。因此,结构化所述可选的层1218以使这一层的结构可被“转移”或要么是反映在总体上一致的石墨烯基的层1214上。在这一点上,可选的结构化层1218可包括锌掺杂氧化锡(ZTO)。可知在某些实施例示例中,半导体1208与1210中的一个或两个可用高分子导电材料代替。

[0088] 因为石墨烯基本上在红外线的范围中与其附近是透明的,这意味着大部分可穿过的长波长辐射可穿过,从而产生能深入到单结与双结太阳能电池的i层的载子(carriers)。这意味着石墨烯基的层可不再需要去结构化背面接触点,因为其功效已会提高几个百分点。

[0089] 在CdS/CdTe太阳能电池异质中当前使用的技术为丝印、蒸发、烧结和高温CdCl₂处理。这些电池具有高的填充因数(FF>0.8)。但是,串联电阻R_s是限制效率的因素。在R_s中有一部分是来自CdS层的薄膜电阻和与CdTe相关的分立元件以及位于其上的石墨基接触点。使用一个或多于一个石墨烯基的层可帮助降低R_s的阻值,同时能保留好的异质特性。通过在此太阳能结构为设置前与后接触点使用石墨烯,可获得实质效能的提高。

[0090] 尽管某些实施例示例中可包括双结(tandem)太阳能电池,当也应可理解在某些实施例示例中可包括单结(single-junction)太阳能电池。某些实施例示例可为CdS,CdTe,CIS/CIGS,非晶硅,和/或其他型的太阳能电池。

[0091] 另一个包括一个或多于一个石墨烯基的层的实施例示例为触摸屏显示器。例如该触摸屏显示器可为包括ITO或其他导电层的电容的或电阻的触摸屏显示器。例如可参见美

国专利:专利号为7,436,393;7,372,510;7,215,331;6,204,897;6,177,918;和5,650,597,与美国专利申请:申请序列号为:12/292,406,所述公开在此通过引用并入本文。在这种触摸屏中所述ITO和/或其他导电层可用石墨烯基的层代替。例如,图13为根据某些实施例示例包含石墨烯基的层的触摸屏的横截面示意图。图13包括一基底显示器1302,其在某些实施例示例中可为LCD、等离子或其他平板显示器。用光学透明胶1304将所述显示器1302连接到薄玻璃片1306上。在图13的实施例示例中作为最上层提供有可变形的PET薄片1308。借助多个支柱隔片1310与边密封1312,该PET薄片1308与所述薄玻璃基底1306的上表面相隔开。在所述PET薄片1308靠近所述显示器1302和所述薄玻璃基底1306的表面上与面向所述PET薄片1308的表面上可分别提供第一与第二石墨烯基的层1314与1316。石墨烯基的层1314与1316中一个或两个可被例如离子束和/或激光蚀刻成图案。可知在所述PET薄片上的石墨烯基的层可利用PET薄片本身被从其生长的位置转移到中间产品上。也就是说,当剥离石墨烯和/或移动其时可使用PET薄片,而不是使用光阻材料或其他材料。

[0092] 对于类似于图13中所示的那些实施例的实施例中的石墨烯基的层,小于约500欧姆/平方的薄片电阻是可以接受的,并且对于石墨烯基的层,小于约300欧姆/平方的薄片电阻是优选的。

[0093] 应可理解在显示器1302中通常使用的ITO可用一个或多于一个的石墨烯基的层代替。例如,当显示器1302为LCD显示器时,石墨烯基的层可用作彩色滤光片基底上的普通电极和/或所谓TFT基底上的图案电极。当然,掺杂或不掺杂的石墨烯基的层也可用于有关单独TFTs的设计与制造。关于等离子和/或其他平板显示器也可提供相似的设置。

[0094] 石墨烯基的层也可用于生成导电数据线/总线、母线、天线和/或类似物。此结构可形成于/施用于玻璃基底、硅片等。图14为根据某些实施例示例示出用于形成导电数据线/导电总线的示例技术的流程图。在步骤S1401中,在合适的基底上形成石墨烯基的层。在可选步骤步骤S1403中,在石墨烯基的层上可提供保护层。在步骤S1405中,选择性地移除或图案化石墨烯基的层。可通过激光蚀刻完成此移除或图案化。在此例中,由于激光的解决方案足够好,对保护层的需求就降低。可选地或另外地,可通过暴露在离子束/等离子处理中进行蚀刻。还有,如上所述,可使用H⁺来进行,例如用热灯丝。当使用离子束/等离子处理来蚀刻时,便需要保护层了。例如,可用光阻材料来保护需要保护的石墨烯区域。在步骤S1403中此光阻材料例如可通过旋涂或类似方法来施用。在此例中的另一个可选的步骤S1407中,移除所述选择性保护层。例如,可与合适的光阻材料暴露在UV辐射中。在一个或多于一个的未示出的步骤中,如果中间或最终产品上还未形成图案,则导电石墨烯基的图案可被转移到中间或最终产品上,例如使用任何合适的技术(例如像如上所述的那些技术)。

[0095] 虽然已描述的某些实施例示例中蚀刻掉或移除了石墨烯基的层,但是某些实施例示例可仅改变所述石墨烯基的层的导电率。在本例中,一些或所有的石墨烯可不移除。然而,因为已合适地改变了导电率,则仅有合适的图案区域可导电。

[0096] 图15为根据某些实施例示例用于形成导电数据线/导电总线技术的示意图。如图15所示,借助暴露在离子束中,可选择地改变石墨烯的导电率。光阻材料以合适图案被施用,例如以便保护石墨烯基的层所需部分,但所述石墨烯基的层的其他部分仍暴露在离子束/等离子中。

[0097] 不同示例已沉积并蚀刻,下表中示出迁移率数据。

[0098]

蚀刻样品	通过	厚度(A)	Rho ($\Omega \text{ cm}$)	导电率 ($1/\Omega \text{ cm}$)	迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V s}$)
A	25	8	1.03E-04	970000	120,000
B	20	6	5.24E-03	1010000	143000
C	10	6	5.94E-02	1600000	150000
D	5	6	1.48E-02	1500000	160000

[0099] 应可理解因一些原因以这种和/或以其他方式图案化石墨烯可为优选的。例如,该层会很大程度上是透明的。因此,提供“无缝”天线是可能的,其上图案不可见。关于母线也可得到相似的结果,其可集成到车辆窗户(例如,用于除霜、天线用途、供电元件等)、平板(例如,LCD、等离子和/或其他)显示器器件、天窗、冰箱/冷冻室门/窗户等。这也可有利于降低对这些产品中常见的黑熔块的需求。另外,在电变色器件中石墨烯基的层可代替ITO。

[0100] 虽然此处已描述某些实施例示例的应用/器件,如上所示,代替或除了其他透明导电涂层(TCCs),例如ITO、氧化锌等,使用石墨烯基的导电层是可能的。

[0101] 本文所使用的术语“在…上”、“由…支撑”及类似用法除另有说明应不被解释为两个元件直接相互邻接。也就是说,即使在其间有一个或多于一个的层,第一层也可被称为在第二层“之上”或“由第二层支撑”。

[0102] 虽然所描述的本发明是关于当前被认为最实用与优选的实施方式,但应可理解本发明不局限于所披露的实施方式,但相反地,旨在涵盖包括在所附权利要求的范围及精神之内的各种更改与相等同的设置。

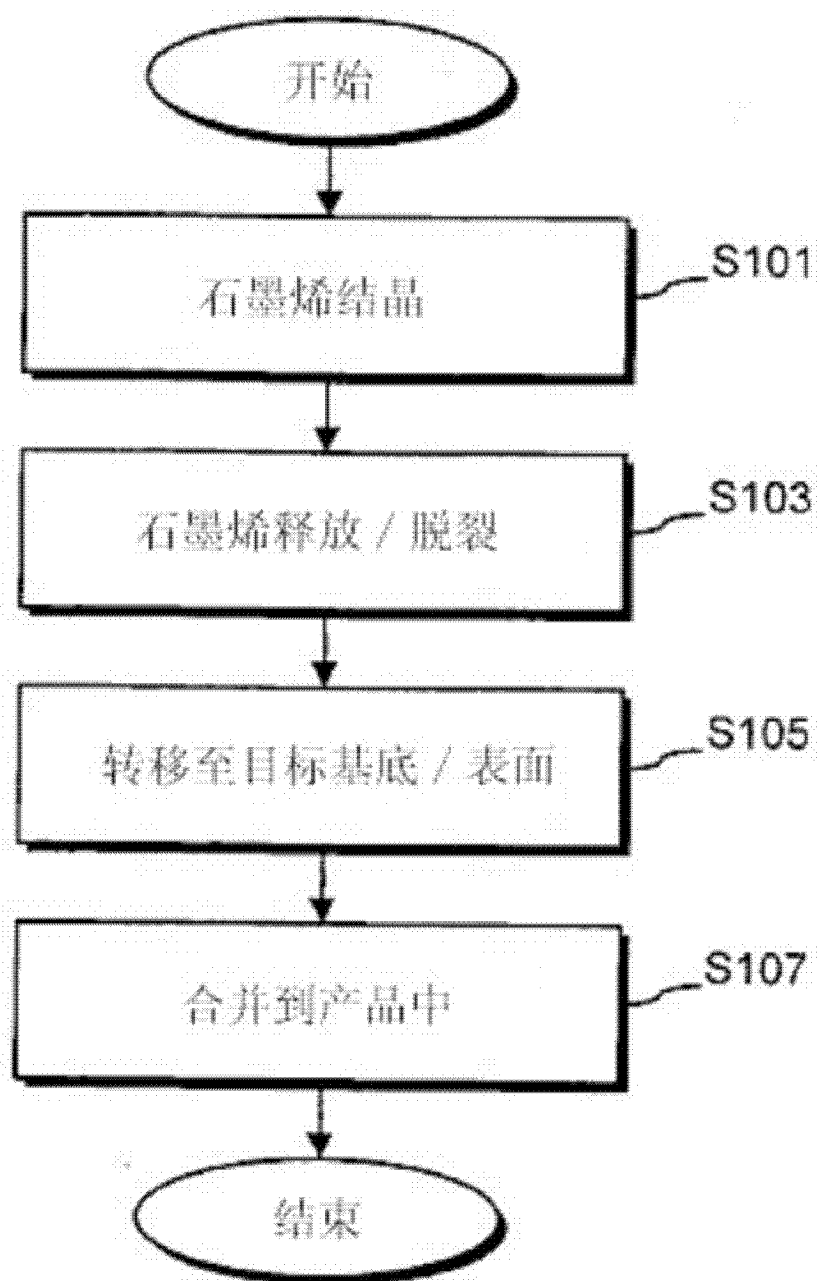


图1

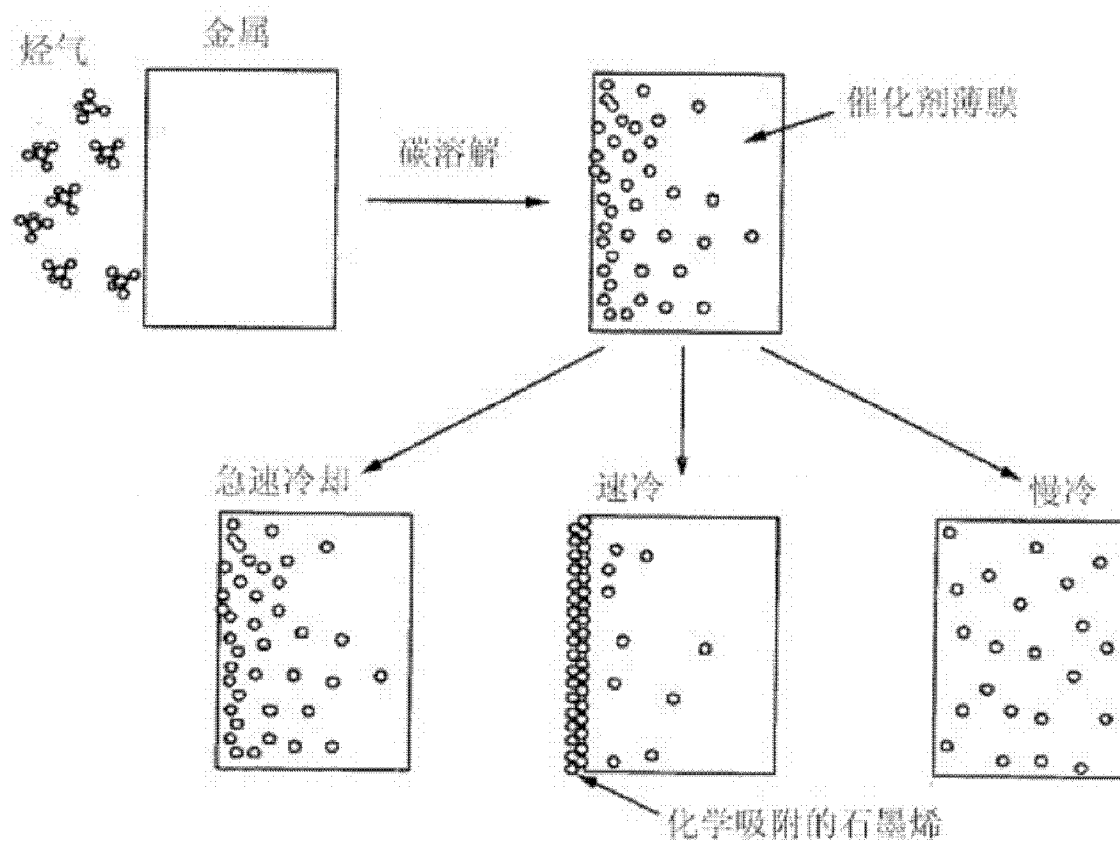


图2

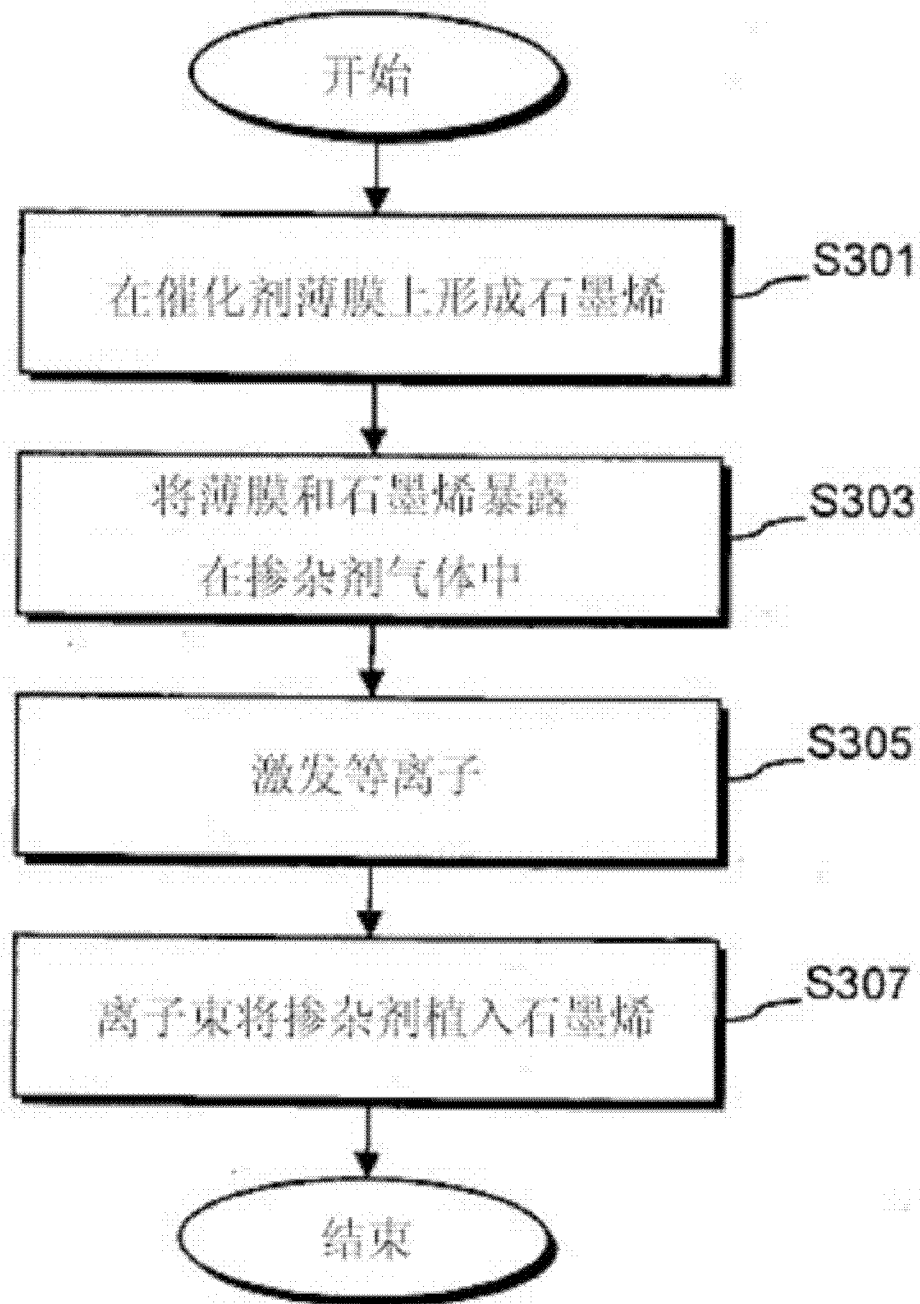


图3

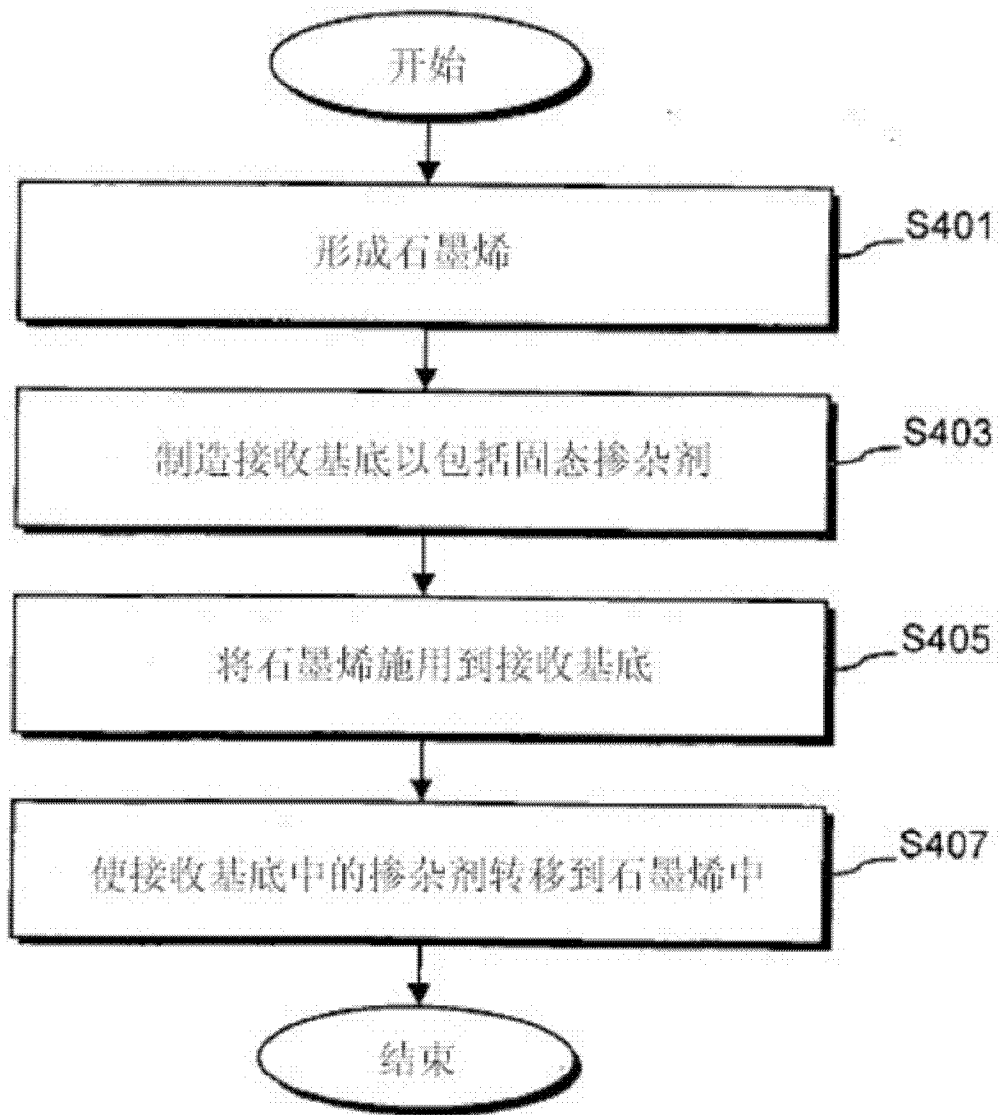


图4

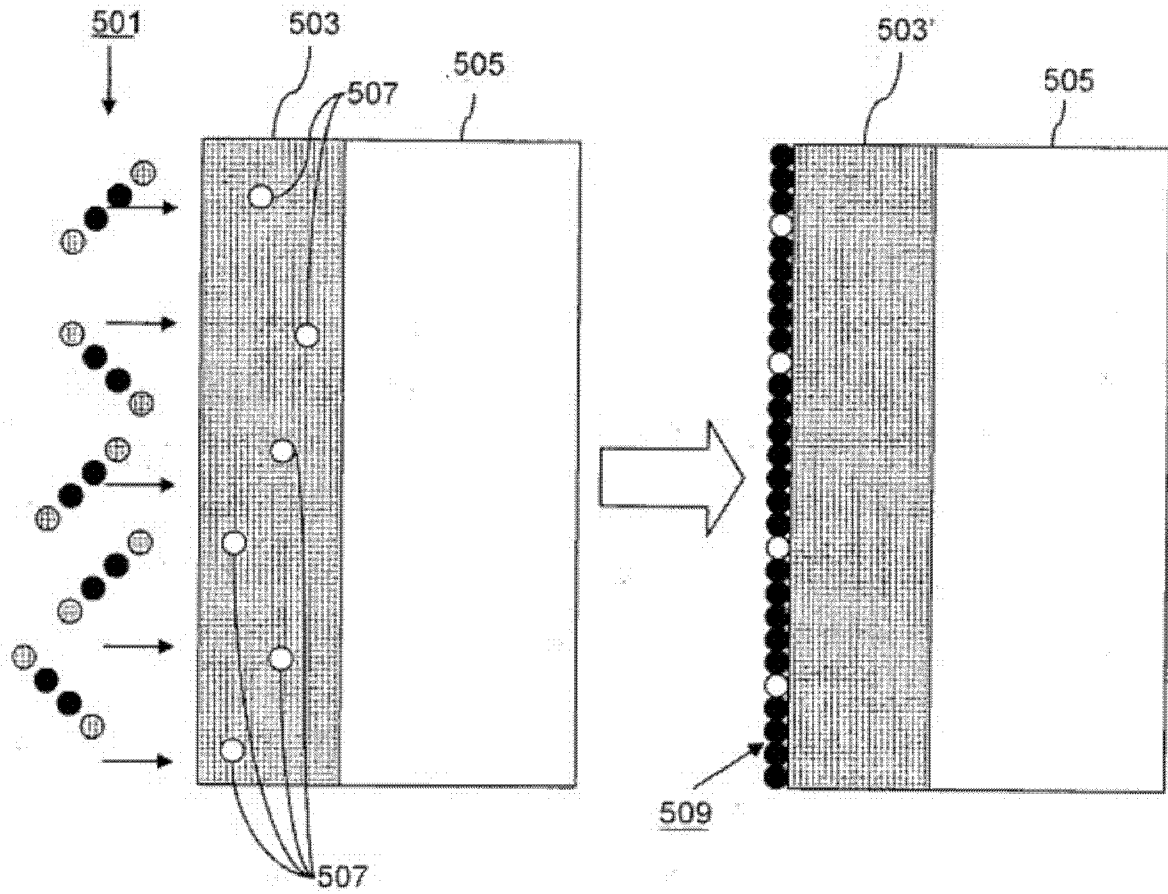


图5

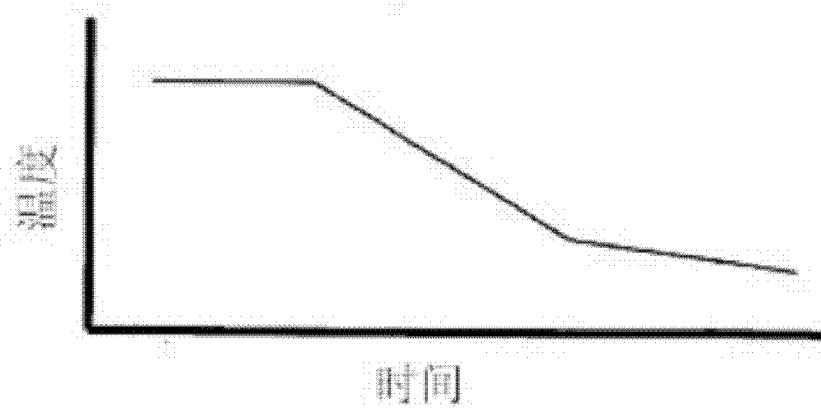


图6

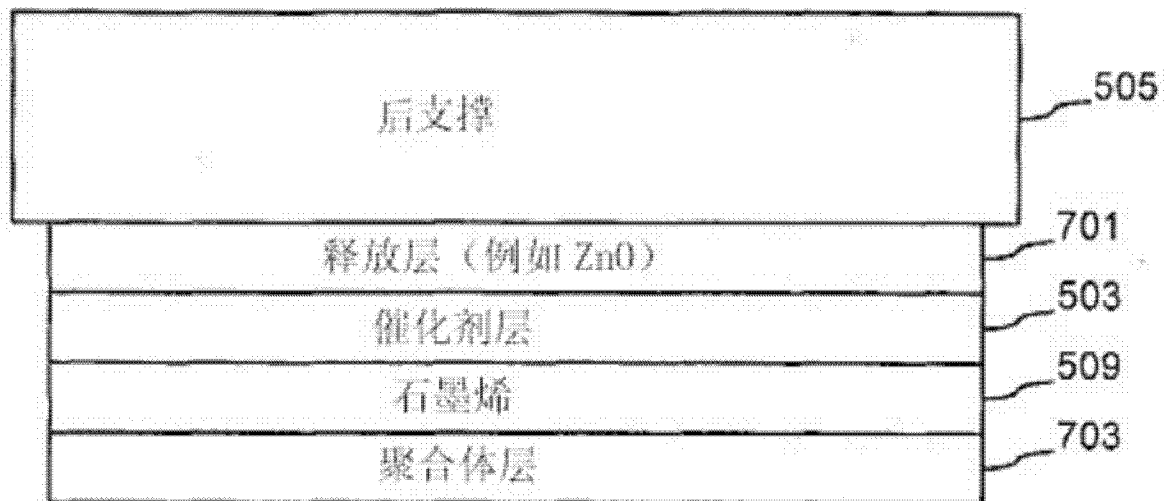


图7

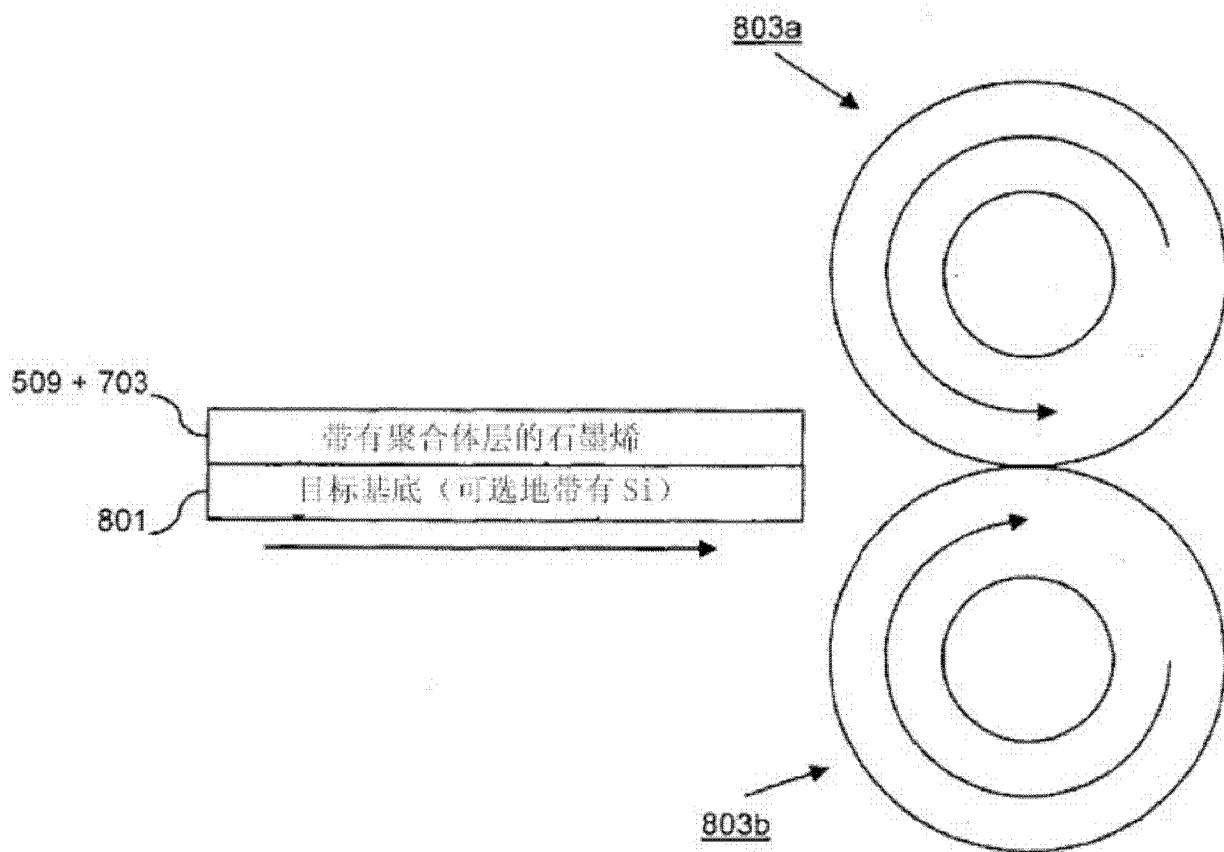


图8

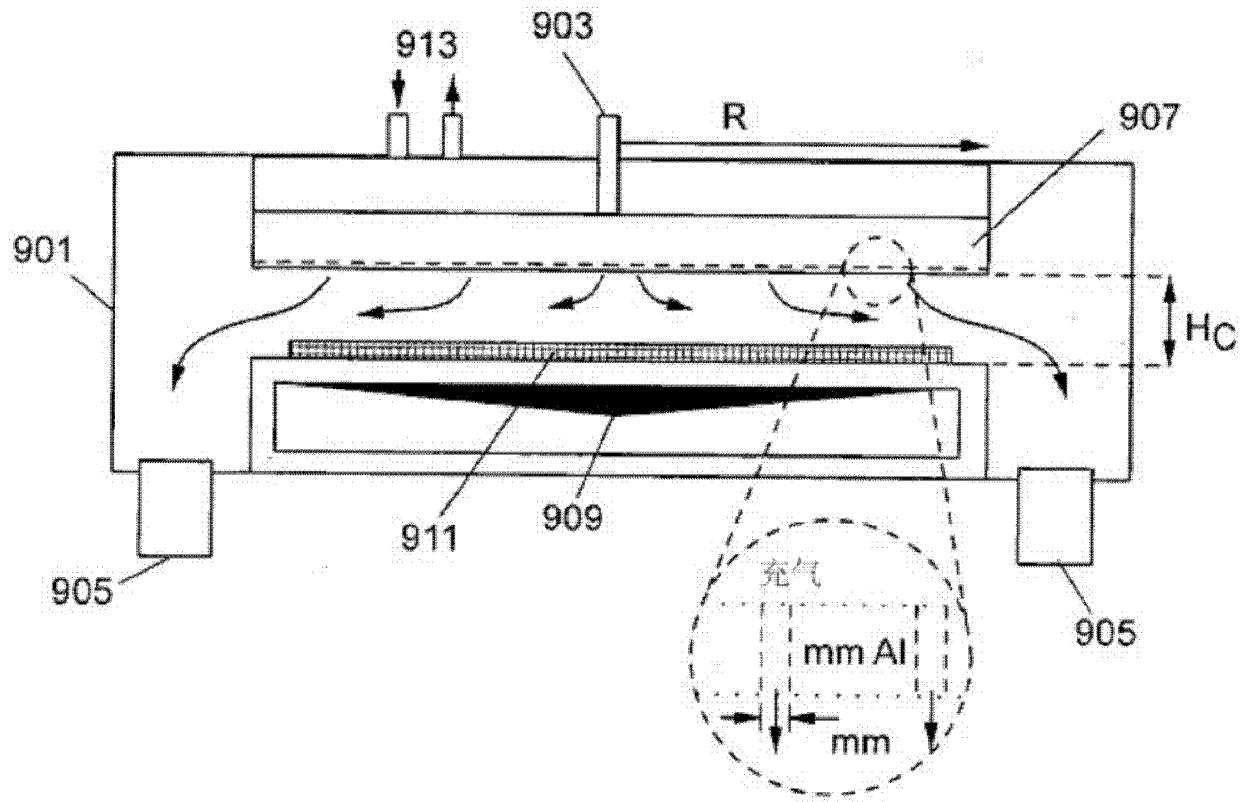


图9

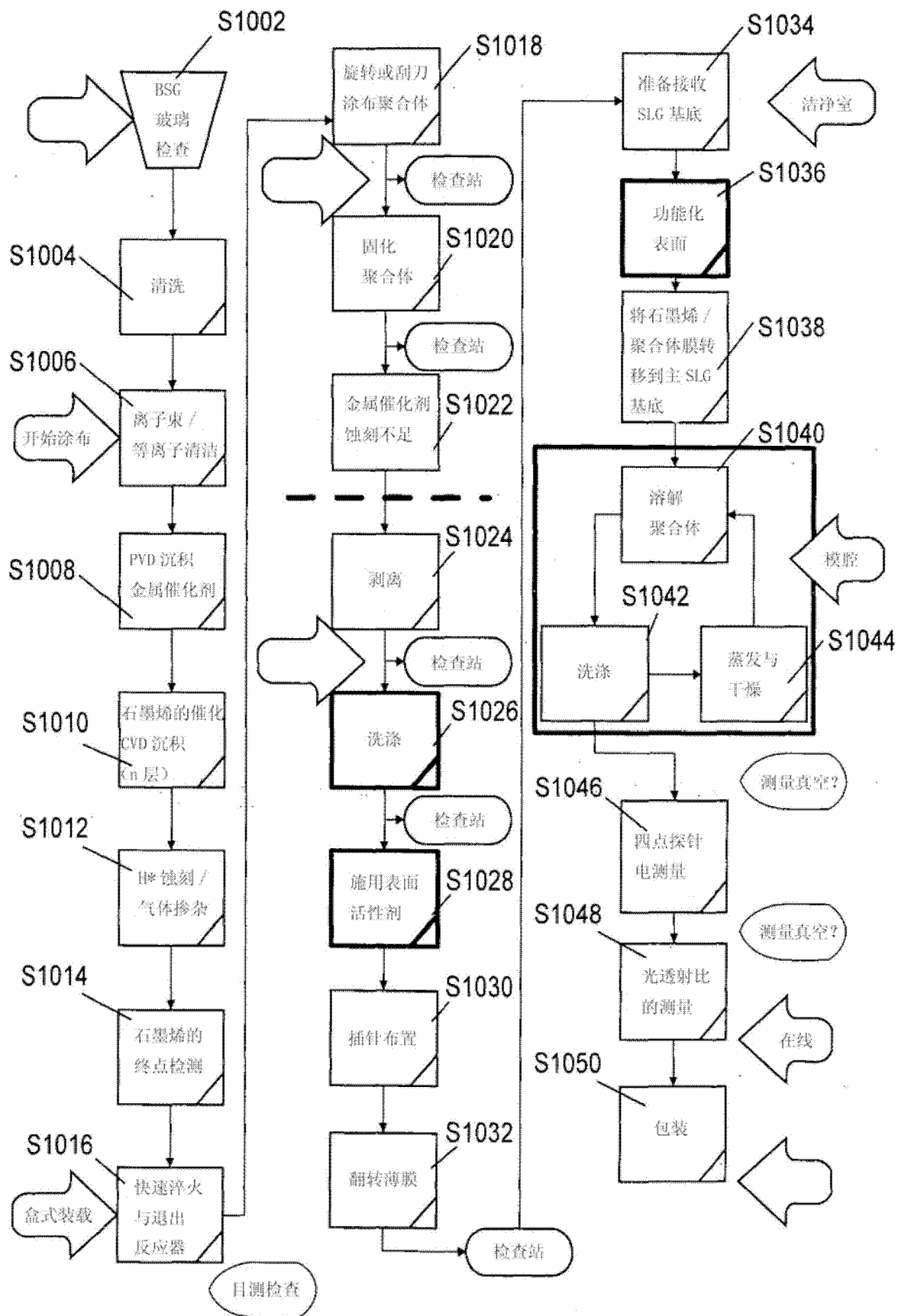


图10

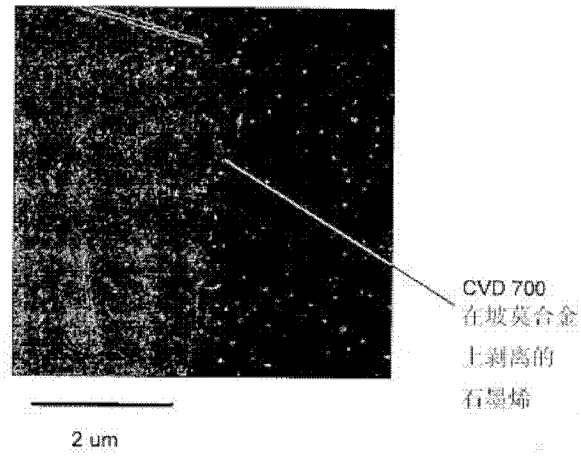


图11

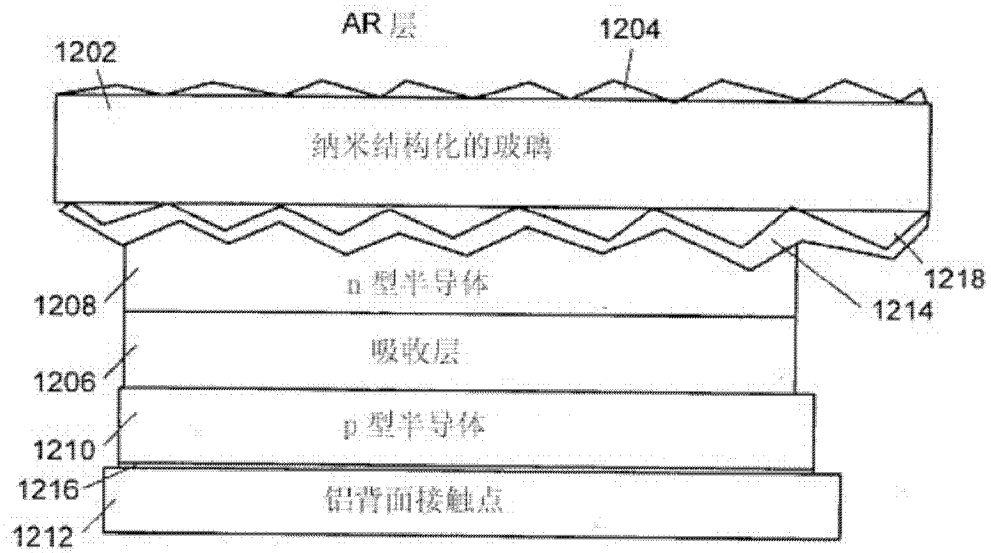


图12

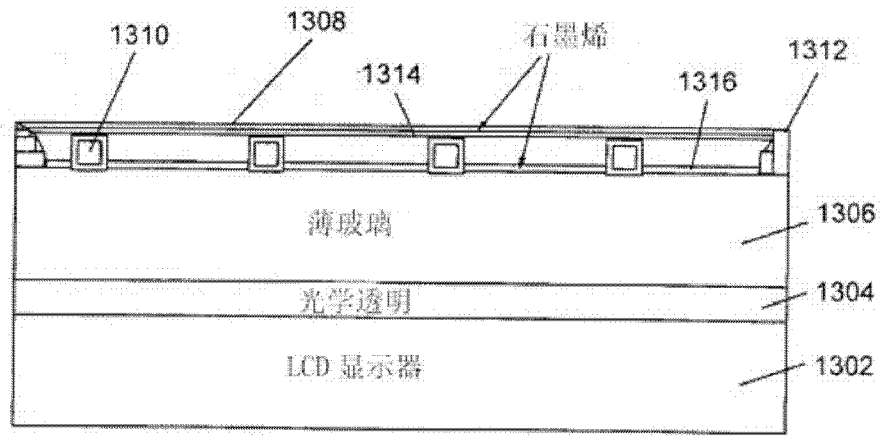


图13

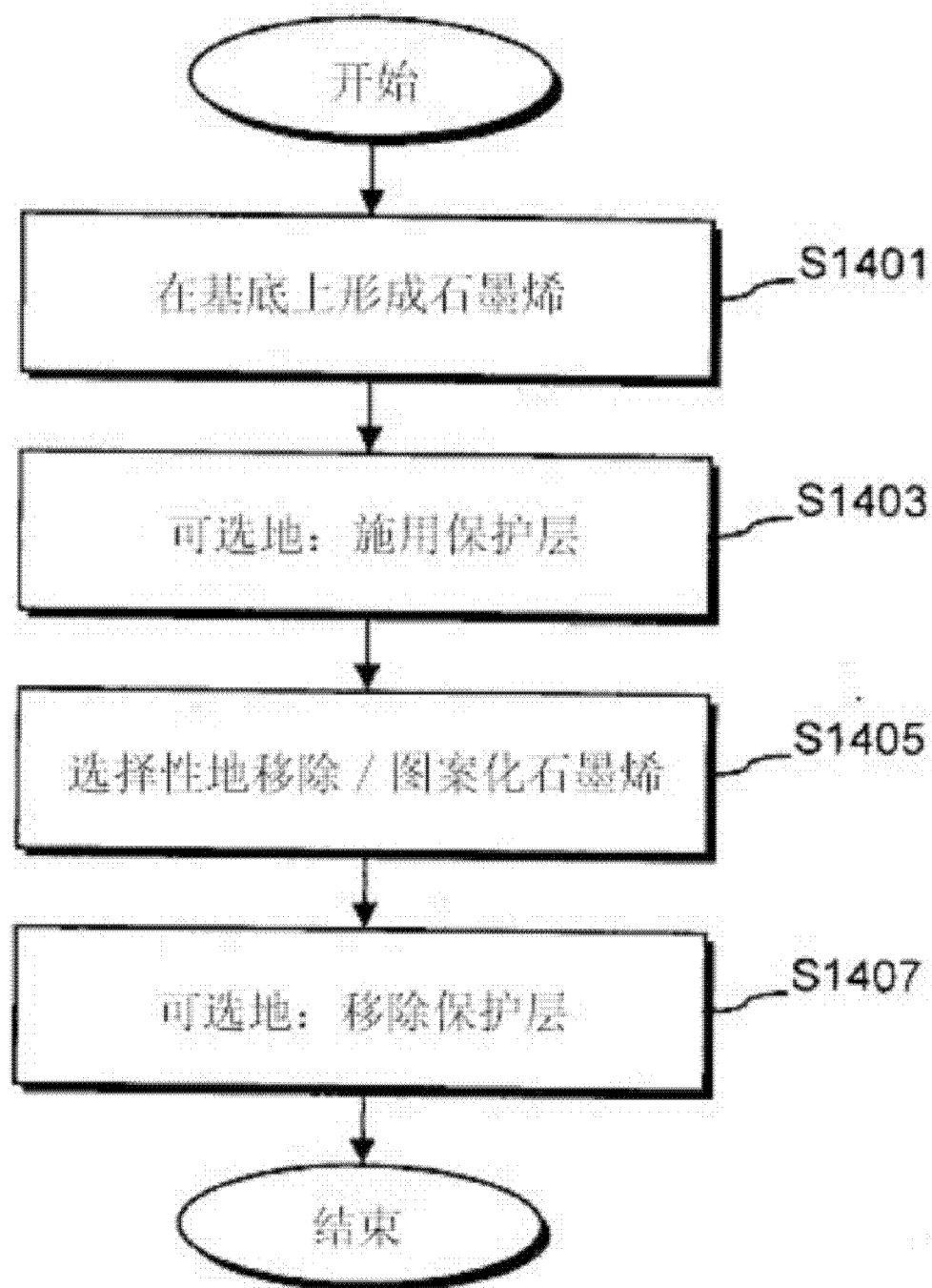


图14

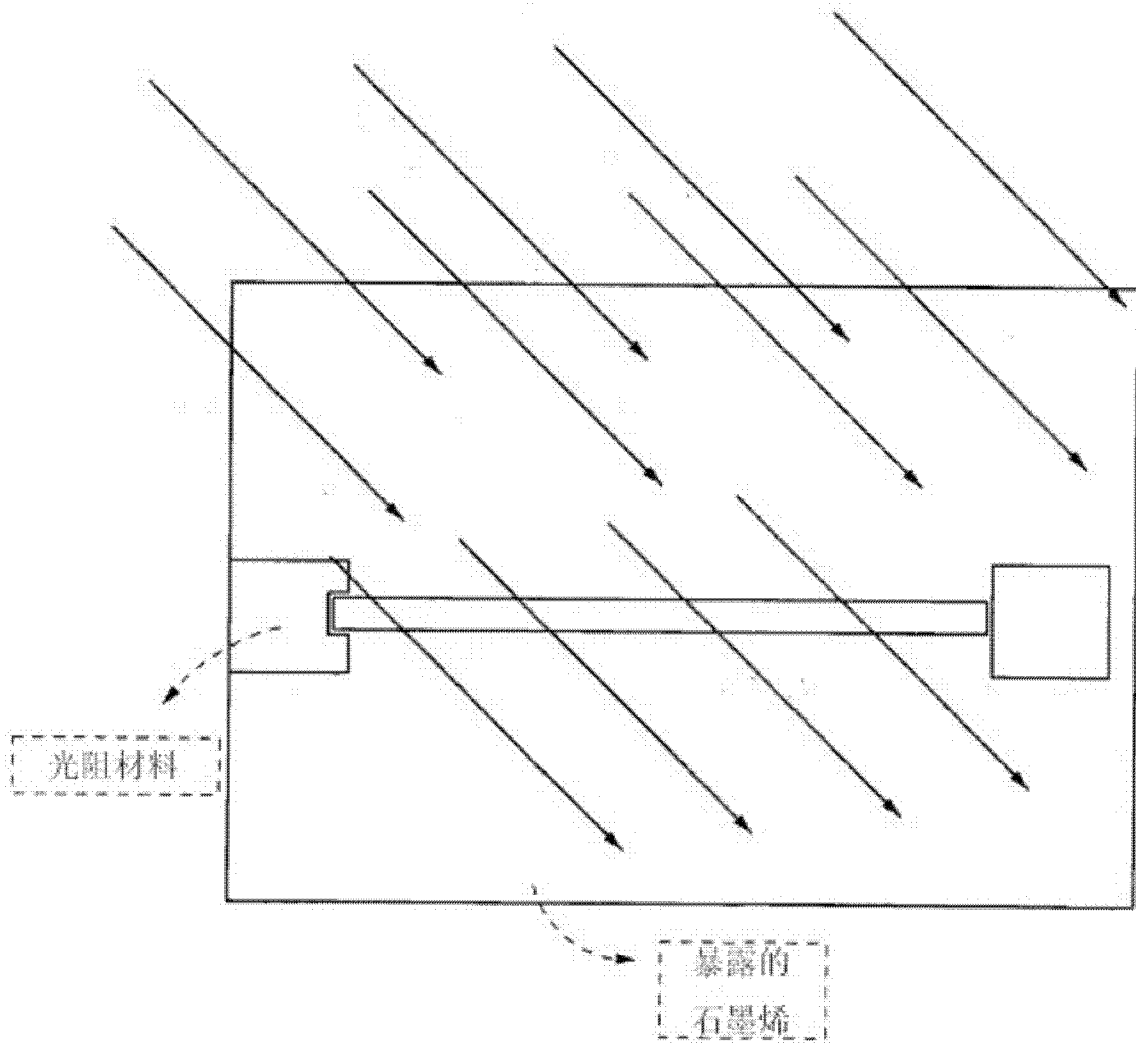


图15