

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 8 月 27 日 (27.08.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/168819 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/186 (2017.01) *C01B 32/194* (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/127803

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 24 日 (24.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910125659.2 2019 年 2 月 20 日 (20.02.2019) CN

(71) 申请人: 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省南京市鼓楼区汉口路
22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(72) 发明人: 高力波 (GAO, Libo); 中国江苏省南京
市鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
袁国文 (YUAN, Guowen); 中国江苏省南京市

鼓楼区汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。徐
洁 (WU, Jie); 中国江苏省南京市鼓楼区汉口
路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

(74) 代理人: 南京瑞弘专利商标事务所 (普通合
伙) (NANJING RUIHONG PATENT & TRADEMA-
RK AGENCY (ORDINARY PARTNERSHIP)); 中国
江苏省南京市玄武区龙蟠路 155 号 3 幢
411 室, Jiangsu 210000 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,
JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: METHOD FOR EFFICIENTLY ELIMINATING GRAPHENE WRINKLES FORMED BY CHEMICAL VAPOR DE-
POSITION

(54) 发明名称: 一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法

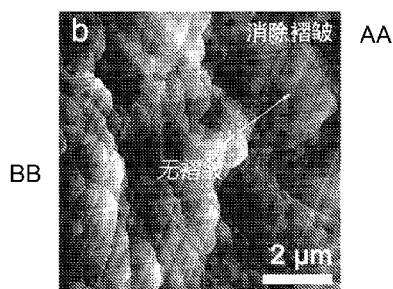


图 5

AA Eliminating wrinkle
BB Wrinkle-free

(57) Abstract: Disclosed is a method for efficiently eliminating graphene wrinkles formed by a chemical vapor deposition method, involving controllably implanting protons in a high-temperature environment, and directly growing a wrinkle-free super-flat graphene thin film on various metals, such as copper and nickel, alloys thereof, and various non-metal substrates, such as silicon oxide and silicon carbide by precisely controlling the temperature environment and the power and time of hydrogen plasma for generating protons, or eliminating the wrinkles on wrinkled graphene. A plasma-assisted chemical vapor deposition system comprises a plasma generator, a vacuum system, and a heating system, wherein the power of the plasma generator is 5-1000 W, the vacuum system is at 10^{-5} - 10^5 Pa, and the controlled heating temperature range of the system is 25-1000 °C. The super-flat wrinkle-free graphene is directly grown by implanting protons while growing on various substrates, and treating wrinkled graphene grown by means of a traditional method after proton implantation is also comprised to reduce and eliminate wrinkles.

(57) 摘要: 一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法, 利用在高温环境下的可控质子注入, 通过精确控制温度环境和生成质子的氢气等离子体功率和时间, 在铜、镍等各种金属及其合金, 氧化硅、碳化硅等各种非金属基体上, 直接生长出无褶皱的超平整石墨烯薄膜, 或者消除带有褶皱的石墨烯上的褶皱; 所述等离子体辅助化学气相沉积系统包括等离子体发生器, 真空系统, 加热系统; 其中等离子体发生器功率 5~1000W, 真空系统 10^{-5} ~ 10^5 Pa, 系统可控加热温度范围 25~1000 °C; 多种衬底上在生长同时注入质子, 直接生长出超平整的无褶皱石墨烯, 也包括通过传统方式生长的带有褶皱石墨烯的质子注入后处理, 减小和消除褶皱。

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格 (细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法

技术领域:

本发明涉及石墨烯生长领域，具体为涉及一种高效消除化学气相沉积石墨烯褶皱的新方法。

背景技术:

2004 年，英国的曼彻斯特大学 Andre Geim 研究组首次采用胶带剥离法（或微机械剥离法）获得稳定存在的石墨烯。石墨烯独特的二维晶体结构，使其具有优异的电学、热学和力学性能，被认为将在透明导电薄膜，晶体管，功能复合材料、储能、催化等领域有着广阔的应用。因此找到合适的方法制备出大面积高质量的石墨烯薄膜对实现石墨烯应用的工业化十分重要。

目前，多种制备石墨烯的方法陆续被开发出来，包括机械剥离法，化学剥离法、外延生长法和化学气相沉积（CVD）法等。综合对比现有的制备方法，CVD 法由于制备工艺简单，且质量高，产量较大，得到广泛的关注，是目前可控制备高质量石墨烯的重要方式，也是实现石墨烯工业化的重要手段。目前通过 CVD 法制备的石墨烯甚至超过了 30 英寸，为实现工业化应用取得了长足的进步。CVD 法基本原理是在高温下反应衬底对碳源进行催化脱氢，从而在衬底上生长出多层或者单层的石墨烯。

尽管 CVD 法制备出高质量的石墨烯，但和最本征石墨烯的性能相比，总是存在着一些不足。其根本原因在于 CVD 石墨烯总是存在着缺陷，一方面是来自生长过程中的晶界和褶皱，另一方面是转移过程引入的折叠，破损和撕裂。虽然研究者通过生长出厘米级石墨烯单晶，用于消除了晶界的影响，并且通过优化转移过程，消除折叠破损的影响，但是 CVD 石墨烯在性能上并没有本质的提升，一个重要原因便是由于褶皱的普遍存在。

褶皱的产生，是来源于 CVD 的高温生长环境。温度差和石墨烯与基体的热胀率差异导致石墨烯产生不可避免的褶皱。褶皱区域更容易引入一些空位缺陷，降低石墨烯的抗氧化性，导致石墨烯薄膜的质量分布不均匀。因此改进现有的 CVD 方法，并探索调控石墨烯褶皱的手段，从根本上消除褶皱，制备出高质量，大面积的超平整石墨烯薄膜，是实现石墨烯真正应用在高品质器件上的关键。

发明内容:

本发明的目的在于，提供一种高效消除石墨烯褶皱的新方法及 CVD 制备石墨烯，主要用于高品质无褶皱石墨烯的制备，或者对石墨烯的褶皱减小和彻底消除。本发明通过精确的实验调控减小和消除 CVD 石墨烯样品中的褶皱使得本征性质得以保留。本发明制备无褶皱石墨烯的尺寸达到晶片级，因此可作为一种理想方法用于器件组装及基础研究。本发明提供多种衬底上在生长同时注入质子，直接生长出超平整的无褶皱石墨烯，也包括通过传统方式生长的带有褶皱石墨烯的质子注入后处理，减小和消除褶皱的方法。

本发明的技术方案是：一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法，其特征在于：利用在高温环境下的可控质子注入，通过精确控制温度环境和生成质子的氢气等离子体功率和时间，在铜、镍等各种金属及其合金，氧化硅、碳化硅等各种非金属基体上，直接生长出无褶皱的超平整石墨烯薄膜，或者消除带有褶皱的石墨烯上的褶皱；具体步骤如下：

(1) 将生长基体放置于等离子体辅助化学气相沉积系统，调节好合适的反应气氛和压强，同时调整合适的耦合匹配功率，当基体加热至一定温度后保持开始启动等离子体进行反应；所述等离子体辅助化学气相沉积系统包括等离子体发生器，真空系统，加热系统等；其中等离子体发生器功率可调范围为 $5 \sim 1000 \text{ W}$ ，真空系统可调压强 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ Pa}$ ，系统可控加热温度范围 $25 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应气氛和气流量、反应压强、加热温度、加热时间、等离子体功率和反应时间；反应气可为甲烷、氮气、氩气、氦气、氢气等；气流量为 $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ ；反应压强为 $1 \sim 20 \text{ Pa}$ ；加热温度为 $500 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热时间 $5 \text{ min} \sim 2 \text{ h}$ ；等离子体功率为 $5 \sim 200 \text{ W}$ ，等离子体反应时间为 $60 \text{ s} \sim 3600 \text{ s}$ 。

(2) 生长过程的发生与结束：加热基体到指定温度，启动等离子体的功率和反应时间，使反应发生；反应结束，关闭反应气体，样品自然降温至室温。

处理有褶皱石墨烯以减小和消除褶皱的步骤：

(1) 将有褶皱石墨烯（传统化学气相沉积法方式生长在铜、镍、铂等金属，氧化硅、碳化硅等非金属基体上的石墨烯，由于热胀率差异形成的褶皱）置于等离子体辅助化学气相沉积系统，加热一定时间并辅以特定的氢气压强，同时调整适当的耦合匹配功率和反应时间，等离子体反应，可达减小和消除石墨烯褶皱；所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应的温度、压强、反应气流量、加热时间、等离子体强度

和反应时间，反应温度为 100 ~ 1000 °C；反应压强为 1~ 100 Pa；反应气可为氢气；气流量为 5 ~ 2000 sccm；加热时间为 60 ~ 3600 s；等离子体反应时间为 60 ~ 1800 s。

本发明中所述的反应衬底为铜、镍、铂、铱、钌、钨、金、银等各种金属及其合金，氧化硅、氧化铝、碳化硅等各种非金属基体。

本发明中所述等离子体辅助化学气相沉积系统包括等离子体发生器，真空系统，加热系统等。其中等离子体发生器为电感耦合的射频等离子体，功率可调范围为 5 ~ 1000 W，真空系统可调压强 10^{-5} ~ 10^5 Pa，系统可控加热温度范围 25 ~ 1000 °C。

反应衬底为铜、镍、铂、铱、钌、钨、金、银等多种金属，氧化硅、氧化铝、碳化硅等多种非金属基体。

样品的尺寸不限，仅取决于反应系统的设计。

等离子体发生器为电感耦合等离子体发生器，功率可调范围为 5W ~ 1000W。在直接制备无褶皱石墨烯过程中，优选的功率为 10W ~ 20W，在等离子后处理有褶皱的石墨烯过程中，优选的功率为 20W ~ 100W。所述等离子体辅助化学气相沉积系统

所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应的温度、压强、反应气流量、加热时间、等离子体强度和反应时间，反应温度为 500 ~ 1000 °C；压力为 1 ~ 20 Pa；反应气可为碳源气体和载气，包括甲烷、氮气、氩气、氦气、氢气等；气流量为 50 ~ 1000 sccm；加热时间为 5min ~ 1h；等离子体功率 5 ~ 200 W，反应时间为 60s ~ 3600 s。

所述的有褶皱石墨烯的制备是通过化学气相沉积方法，调整反应温度、压强、载气流量，生长石墨烯薄膜。反应温度 600 ~ 1400 °C；压强在 10^{-2} ~ 10^5 Pa；碳源气体可为：甲烷、乙烯、乙炔、各种气态含碳有机物（液体或者固体），气流量可为 10^{-5} ~ 100 sccm；载气可为氢气、氮气、氦气、氩气等；气流量一般为 5 ~ 5000 sccm。反应时间 5 ~ 3600 s。

对有褶皱样品的后续处理，加热时间 60 ~ 3600 s，加热温度为 100 ~ 1000 °C；等离子体功率为 10 ~ 500 W，等离子体反应时间为 1 ~ 30 min，反应压强为 1 ~ 100 Pa。褶皱的高度可以有效地调控减小或者消除，对于单层石墨烯可小于等于 3 nm。

本发明中样品的尺寸，可以任意大小，仅取决于反应系统的设计。

本发明采用真空加热和等离子体辅助相结合，一方面，对利用 CVD 法在铜、镍、铂、铱、钌、钨、金、银等金属，氧化硅、氧化铝、碳化硅等非金属为基体生长出来的带有褶皱的石墨烯，通过调节加热温度和氢气等离子体功率和时间，利用质子选择渗透的原

理，有效减小和消除褶皱，从而实现更为平整的石墨烯；另一方面，通过在 CVD 生长的同时加入氢等离子体，可以直接生产出无褶皱的石墨烯。此种调控，可以实现更加平整石墨烯的制备，为高性能的石墨烯单晶和薄膜的优化，提供了制备方法上的支持。

本发明通过高温环境下的质子注入，通过精确控制环境温度、气压，同时改变生成质子的氢气等离子体功率和作用时间，可以有效地减少和消除由化学气相沉积法制备石墨烯中的褶皱。该方法适用于各种衬底上生长的带有褶皱的石墨烯，如铜，铂，镍，铌，钌，钨，金，银等各种金属及其合金，氧化硅，碳化硅，氮化硅等各种非金属。本发明利用石墨烯具有质子渗透性，同时原子氢的不可渗透特性，通过可控的氢气等离子体产生出一定浓度的质子，而质子渗透石墨烯后又可以重新组合成为氢原子和氢分子，进而改变石墨烯和生长基体的层间耦合作用力，有效地控制并消除石墨烯的褶皱。直接生长或者后处理后的无褶皱石墨烯，包括有石墨烯单晶晶粒以及薄膜，尺寸可以任意，无褶皱的石墨烯表现出更高的电学性能，此种直接生长以及后处理的无褶皱石墨烯，对于高品质石墨烯在未来柔性电子器件、微纳光电器件等领域奠定了样品制备技术上的支持。

有益效果：

1. 本发明采用等离子体辅助直接生长出无褶皱的石墨烯，大大提高了石墨烯的品质，石墨烯表面超平整，缺陷少，品质高。
2. 本发明通过调节加热温度，加热时间，等离子体功率，等离子体反应时间，可以有效地调节石墨烯的褶皱高度和分布。
3. 本发明减小和消除褶皱的过程中，不使用任何有害物质，简单高效，无褶皱石墨烯可以在极短时间内产生。
4. 本发明是一个普适的方法，可以在铜、镍、铂、铌、钌、钨、金、银等各种金属及其合金，氧化硅、氧化铝、碳化硅等各种非金属基体上使用。

总之，本发明通过高温加热以及氢气等离子体下的质子注入，通过精确控制加热温度和等离子体功率，能够有效的减少和消除由化学气相沉积法石墨烯中的褶皱。不仅可以在多种基体上直接生长出超平整无褶皱的高质量石墨烯薄膜，同时也可以通过后处理的方式减小和消除普通 CVD 法生长的石墨烯褶皱。超平整、无褶皱的石墨烯薄膜尺寸可以任意大小，仅取决于生长系统的设计。此种无褶皱石墨烯的可控获取，对提升 CVD 法生长石墨烯的性能，并为实现在未来柔性电子器件、高性能电子、光电器件等领域的应用奠定了制备技术上的支持。

本发明方法适用于各种衬底上生长的带有褶皱的石墨烯，如铜，铂，镍，铱，钌，钨，金，银等各种金属及其合金，氧化硅，碳化硅，氮化硅等各种非金属。本发明利用石墨烯具有质子渗透性，同时原子氢的不可渗透特性，通过可控的氢气等离子体产生出一定浓度的质子，而质子渗透石墨烯后又可以重新组合成为氢原子和氢分子，进而改变石墨烯和生长基体的层间耦合作用力，有效地控制并消除石墨烯的褶皱。本发明涉及到多种衬底上在生长同时注入质子，直接生长出超平整的无褶皱石墨烯，也包括通过传统方式生长的带有褶皱石墨烯的质子注入后处理，减小和消除褶皱。直接生长或者后处理后的无褶皱石墨烯，包括有石墨烯单晶晶粒以及薄膜，尺寸可以任意，无褶皱的石墨烯表现出更高的电学性能，此种直接生长以及后处理的无褶皱石墨烯，对于高品质石墨烯在未来柔性电子器件、微纳光电器件等领域奠定了样品制备技术上的支持。

附图说明：

图 1. 在铜基体上减小和去除石墨烯褶皱的示意图。

图 2. 在铜基体上生长的无褶皱石墨烯：(a) 为 20 厘米的无褶皱石墨烯薄膜图片；(b) 对应的原子力显微镜图片；(c) 为 (b) 在黑色实线标定位置的高度图；(d) 为无褶皱石墨烯的显微拉曼光谱。

图 3. 转移到带有氧化层的硅片表面的无褶皱石墨烯薄膜：(a) 光学照片；(b) 原子力显微镜照片；(c) 来自 (b) 中黑色实线标记位置的高度图。

图 4. 有褶皱石墨处理前测量的原子力显微镜图片。

图 5. 图 4 通过对有褶皱石墨烯进行后处理，在相同位置测量的原子力显微镜图片（无褶皱）。

具体实施方式：

该方法利用高温加热和氢气等离子体注入，通过精确控制加热温度和调整等离子体功率等方式，从而在铜、镍等各种金属及其合金，氧化硅、碳化硅等多种金属、非金属基体上生长出无褶皱的超平整石墨烯薄膜。具体实施例如下：

实施例 1

通过等离子体辅助在铜基体上生长出无褶皱的石墨烯，具体为：平滑的铜薄膜（镀

在蓝宝石上),放置在管式炉中加热至 1000 °C 并维持 40 分钟,获得比较平滑的铜表面。将铜基体放入等离子体辅助化学气相沉积系统中,通入氢气和甲烷,比例为 20 : 1 (总气流量为 200 sccm),通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa,加热至 500 ~ 800 °C,并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器,调节功率为 10 ~ 50 W,通过改变等离子体功率和时间来控制石墨烯薄膜的晶粒尺寸和生长速率,一般生长 2~5 分钟就能获得单层、无褶皱的石墨烯薄膜。生长完成后自然降温,待温度降至近室温时关闭气体。

生长的石墨烯样品,利用光学显微镜观察样品表面均匀性,利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度等信息,利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 2

与实施例 1 不同之处在于:

通过等离子体辅助在铜基体上生长出无褶皱的石墨烯,具体为:平滑的铜薄膜(镀在蓝宝石上),放置在管式炉中加热至 1000 °C 并维持 40 分钟,获得比较平滑的铜表面。将铜基体放入等离子体辅助化学气相沉积系统中,通入氢气和甲烷,比例为 20 : 1 (本实施例中,总的气流量可以使用 50 ~ 1000 sccm),通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa,加热至 500 ~ 800 °C,并保持 30m 分钟(本实施例中,保持时间可以在 5min ~ 2h 之间)。启动电感耦合等离子体发生器,调节功率为 10 ~ 50 W,通过改变等离子体功率和时间来控制石墨烯薄膜的晶粒尺寸和生长速率,一般生长 2~5 分钟就能获得单层、无褶皱的石墨烯薄膜(本实施例中可以调整生长时间在 60s ~ 3600s 之间,可以得到无褶的石墨烯晶粒和单层无褶石墨烯薄膜)。生长完成后自然降温,待温度降至近室温时关闭气体。

生长的石墨烯样品,利用光学显微镜观察样品表面均匀性,利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度等信息,利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 3

与实施例 1 不同之处在于:

通过等离子体辅助在镍基体上生长出无褶皱的石墨烯,(本实施例中,衬底使用镍、铂、金、银、铑、铱、钌等其他金属及合金薄膜,以镍为例),具体为:平滑的镍薄膜(镀在蓝宝石上),放置在管式炉中加热至 1000 °C 并维持 40 分钟,获得比较平滑的镍表面。将镍基体放入等离子体辅助化学气相沉积系统中,通入氢气和甲烷,比例为 40 : 1 (总气流量为 200 sccm),通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa,加热至 500 ~ 800 °C,并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器,调节功率为 10 ~ 50 W,通过改变

等离子体功率和时间来控制石墨烯薄膜的晶粒尺寸和生长速率，一般生长 2 ~ 5 分钟就能获得单层、无褶皱的石墨烯薄膜。生长完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

制备的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度等信息，利用拉曼光谱判断样品的晶体质量。

实施例 4

与实施例 1 不同之处在于：

通过等离子体辅助在氧化铝基体上生长出无褶皱的石墨烯，（本实施例中，衬底使用氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化镁、硅、六方氮化硼等非金属基体，以氧化铝例），具体为：将氧化铝基体放入等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气和甲烷，比例为 10 : 1 (总气流量为 200 sccm)，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 800 ~ 1000 °C，并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 50 ~ 200 W，通过改变等离子体功率和时间来控制石墨烯薄膜的晶粒尺寸和生长速率，一般生长 5 ~ 10 分钟就能获得单层、无褶皱的石墨烯薄膜。生长完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

制备的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度等信息，利用拉曼光谱判断样品的晶体质量。

实施例 5

与实施例 4 不同之处在于：

通过等离子体辅助在氧化铝基体上生长出无褶皱的石墨烯，（本实施例中，衬底使用氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化镁、硅、六方氮化硼等非金属基体，以氧化铝例），具体为：将氧化铝基体放入等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气和甲烷，比例为 10 : 1 (本实施例中可以调整气流总量在 50 ~ 1000 sccm 之间)，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa（本实施例中使用压强 1 ~ 20 Pa），加热至 800 ~ 1000 °C，并保持 30 分钟（本实施例中调整保温时间 5min ~ 2h）。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 50 ~ 200 W，通过改变等离子体功率和时间来控制石墨烯薄膜的晶粒尺寸和生长速率，一般生长 5 ~ 10 分钟就能获得单层、无褶皱的石墨烯薄膜。生长完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体

制备的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜

观察样品表面粗糙度等信息，利用拉曼光谱判断样品的晶体质量。

实施例 6（有褶皱石墨烯制备的补充实施例 6 和 7）

与实施例 1 不同之处在于：

通过高温加热并辅以等离子体，减小和消除生长在铜基体上石墨烯的褶皱，具体为：首先要在铜基体上生长出有褶皱的石墨烯薄膜，本实施例中，有褶皱石墨烯是以甲烷为碳源常压生长：将铜基地放入管式炉中，通入氩气和氢气，比例为 10:1,总气流量为 500sccm，然后加热至 1000°C 并保持 40min 退火，然后通入百分之一稀释的甲烷 5 ~ 50 sccm，常压生长 600 ~ 3600s，然后自然降温得到有褶皱石墨烯。再将褶皱的石墨烯放置在等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 500 ~ 800 °C，并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 10 ~ 50 W，一般处理 1 ~ 5 分钟就能有效降低和去除石墨烯薄膜中的褶皱。处理完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

处理后的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度，褶皱等信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 7

与实施例 6 不同之处在于：

通过高温加热并辅以等离子体，减小和消除生长在铜基体上石墨烯的褶皱，具体为：首先要在铜基体上生长出有褶皱的石墨烯薄膜，（本实施例中，碳源为乙烯、乙炔、各种气态含碳有机物（液体或者固体），反应压强在 $10^{-2} \sim 10^5$ Pa 之间，载气为氢气、氦气、氩气等）：以乙烯做为碳源为例，反应压强为 10^{-1} pa,总气流量 10sccm，反应温度 800°C，生长时间为 600s，在铜衬底上得到有褶皱石墨烯薄膜。再将褶皱的石墨烯放置在等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 500 ~ 800 °C，并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 10 ~ 50 W，一般处理 1 ~ 5 分钟就能有效降低和去除石墨烯薄膜中的褶皱。处理完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

处理后的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度，褶皱信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量

实施例 8

与实施例 6 不同之处在于：

通过高温加热并辅以等离子体，减小和消除生长在镍基体上石墨烯的褶皱，（本实施例中，衬底使用镍、铂、金、银、铑、铱、钌等其他金属及合金薄膜，以镍为例），具体为：首先将已经生长在镍基体上带有褶皱的石墨烯薄膜，放置在等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 500 ~ 800 °C，并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 10 ~ 50 W，一般处理 1 ~ 5 分钟就能有效降低和去除石墨烯薄膜中的褶皱。处理完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

处理后的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度，褶皱等信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 9

对有褶皱样品的后续处理，加热时间 60 ~ 3600 s，加热温度为 100 ~ 1000 °C；等离子体功率为 10 ~ 500 W，等离子体反应时间为 1 ~ 30 min，反应压强为 1 ~ 100 Pa。与实施例 6 不同之处具体在于：通过高温加热并辅以等离子体，减小和消除生长在氧化铝基体上石墨烯的褶皱，（本实施例中，衬底使用氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化镁、硅、六方氮化硼等非金属基体，以氧化铝例），具体为：首先将已经生长在氧化铝基体上带有褶皱的石墨烯薄膜，放置在等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 800 ~ 1000 °C，并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 50 ~ 200 W，一般处理 5 ~ 10 分钟就能有效降低和去除石墨烯薄膜中的褶皱。处理完成后自然降温，待温度降至近室温时关闭气体。

处理后的样品，利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度，利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度，褶皱等信息，利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

实施例 10

与实施例 9 不同之处在于：

通过高温加热并辅以等离子体，减小和消除生长在氧化铝基体上石墨烯的褶皱，（本实施例中，衬底使用氧化铝、氧化硅、碳化硅、氧化镁、硅、六方氮化硼等非金属基体，以氧化铝例），具体为：首先将已经生长在氧化铝基体上带有褶皱的石墨烯薄膜，放置在等离子体辅助化学气相沉积系统中，通入氢气，通过调压阀门稳定反应室压强为 10 Pa，加热至 300 °C（本实施例中降低加热温度范围 在 100 ~ 500 °C），并保持 1 ~ 10 分钟。启动电感耦合等离子体发生器，调节功率为 300W（本实施例中增大反应功率，范围在

200 ~ 500W 之间), 处理 20 分钟(本实施例中延长处理时间)就能有效降低和去除石墨烯薄膜中的褶皱。处理完成后自然降温, 待温度降至近室温时关闭气体。

处理后的样品, 利用光学显微镜观察样品表面均匀性与破损程度, 利用原子力显微镜观察样品表面粗糙度, 褶皱等信息, 利用拉曼光谱判断石墨烯的晶体质量。

如图 1 所示, 在铜基体上减小和去除石墨烯褶皱的示意图。

如图 2 所示, 在铜衬底上直接生长无褶皱石墨烯: (a) 为 10 厘米的无褶皱石墨烯薄膜图片; (b) 对应的原子力显微镜图片; (c) 为 (b) 在黑色实线标定位置的高度图; (d) 为无褶皱石墨烯的显微拉曼光谱。

如图 3 所示, 转移到带有氧化层的硅片表面的无褶皱石墨烯薄膜: (a) 光学照片; (b) 原子力显微镜照片; (c) 来自 (b) 中黑色实线标记位置的高度图。

如图 4、5 所示对比, 通过对有褶皱石墨烯进行后处理, 在相同位置测量的原子力显微镜图片比较。

权 利 要 求 书

1. 一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法，其特征在于：利用在高温环境下的可控质子注入，通过精确控制温度环境和生成质子的氢气等离子体功率和时间，在铜、镍等各种金属及其合金，氧化硅、碳化硅等各种非金属基体上，直接生长出无褶皱的超平整石墨烯薄膜，或者消除带有褶皱的石墨烯上的褶皱；

具体步骤如下：

(1) 将生长基体放置于等离子体辅助化学气相沉积系统，调节好合适的反应气氛和压强，同时调整合适的耦合匹配功率，当基体加热至一定温度后保持开始启动等离子体进行反应；所述等离子体辅助化学气相沉积系统包括等离子体发生器，真空系统，加热系统等；其中等离子体发生器功率可调范围为 $5 \sim 1000 \text{ W}$ ，真空系统可调压强 $10^{-5} \sim 10^5 \text{ Pa}$ ，系统可控加热温度范围 $25 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；

所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应气氛和气流量、反应压强、加热温度、加热时间、等离子体功率和反应时间；反应气可为甲烷、氮气、氩气、氦气、氢气等；气流量为 $50 \sim 2000 \text{ sccm}$ ；反应压强为 $1 \sim 20 \text{ Pa}$ ；加热温度为 $500 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热时间 $5 \text{ min} \sim 2 \text{ h}$ ；等离子体功率为 $5 \sim 200 \text{ W}$ ，等离子体反应时间为 $60 \text{ s} \sim 3600 \text{ s}$ ；

(2) 生长过程的发生与结束：加热基体到指定温度，启动等离子体的功率和反应时间，使反应发生；反应结束，关闭反应气体，样品自然降温至室温。

2、一种高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法，其特征在于：处理有褶皱石墨烯以减小和消除褶皱的步骤：

(1) 将有褶皱石墨烯（传统化学气相沉积法方式生长在铜、镍、铂等金属，氧化硅、碳化硅等非金属基体上的石墨烯，由于热胀率差异形成的褶皱）置于等离子体辅助化学气相沉积系统，加热一定时间并辅以特定的氢气压强，同时调整适当的耦合匹配功率和反应时间，等离子体反应，可达减小和消除石墨烯褶皱；所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应的温度、压强、反应气流量、加热时间、等离子体强度和反应时间，反应温度为 $100 \sim 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；反应压强为 $1 \sim 100 \text{ Pa}$ ；反应气可为氢气；气流量为 $5 \sim 2000 \text{ sccm}$ ；加热时间为 $60 \sim 3600 \text{ s}$ ；等离子体反应时间为 $60 \sim 1800 \text{ s}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法，其特征在于：反应衬底为铜、镍、铂、铌、钽、钨、金、银等多种金属，氧化硅、氧化铝、碳化硅等多种非金属基体。

4. 根据权利要求1或2所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法,其特征在于:其中等离子体发生器为电感耦合的射频等离子体,功率可调范围为5~1000 W,真空系统可调节压强 10^{-5} ~ 10^5 Pa,系统可控加热温度范围25~1000 °C。

5. 根据权利要求1所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法,其特征在于:所述使用的等离子体辅助化学气相沉积技术通过调节反应的温度、压强、反应气流量、加热时间、等离子体强度和反应时间,反应温度为500~1000 °C;压力为1~20 Pa;反应气可为甲烷、氮气、氩气、氦气、氢气等;气流量为50~1000 sccm;加热时间为5min~1h;等离子体功率5~200 W,反应时间为60s~3600 s。

6. 根据权利要求2所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法,其特征在于:所述的有褶皱石墨烯的制备是通过化学气相沉积方法,通过调整反应温度、压强、载气流量,生长出有褶皱石墨烯薄膜;反应温度600~1400 °C;压强在 10^{-2} ~ 10^5 Pa;碳源气体可为:甲烷、乙烯、乙炔、各种气态含碳有机物(液体或者固体),气流量可为 10^{-5} ~100 sccm;载气为氢气、氮气、氦气、氩气等;气流量一般为5~5000 sccm。反应时间5~3600 s。

7. 根据权利要求2所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法,其特征在于:对有褶皱样品的后续处理,加热时间60~3600 s,加热温度为100~1000 °C;等离子体功率为10~500 W,等离子体反应时间为1~30 min,反应压强为1~100 Pa。

8. 根据权利要求1或2所述的高效消除化学气相沉积法石墨烯褶皱的方法,其特征在于:褶皱的高度可以有效地调控减小或者消除,对于单层石墨烯可小于等于3 nm。样品的尺寸不限。

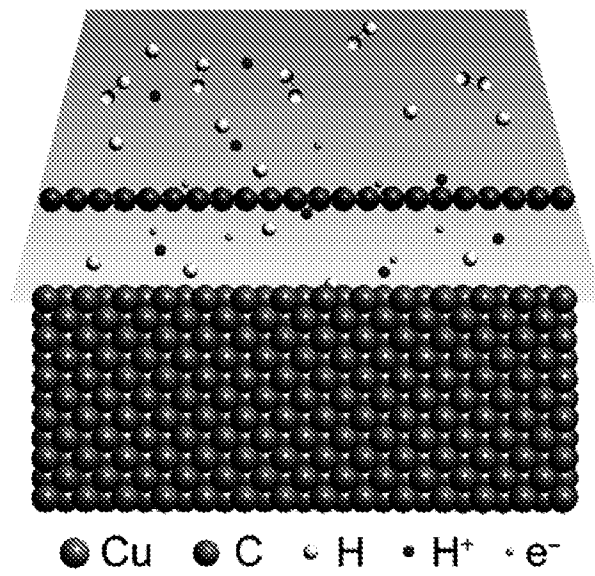


图 1

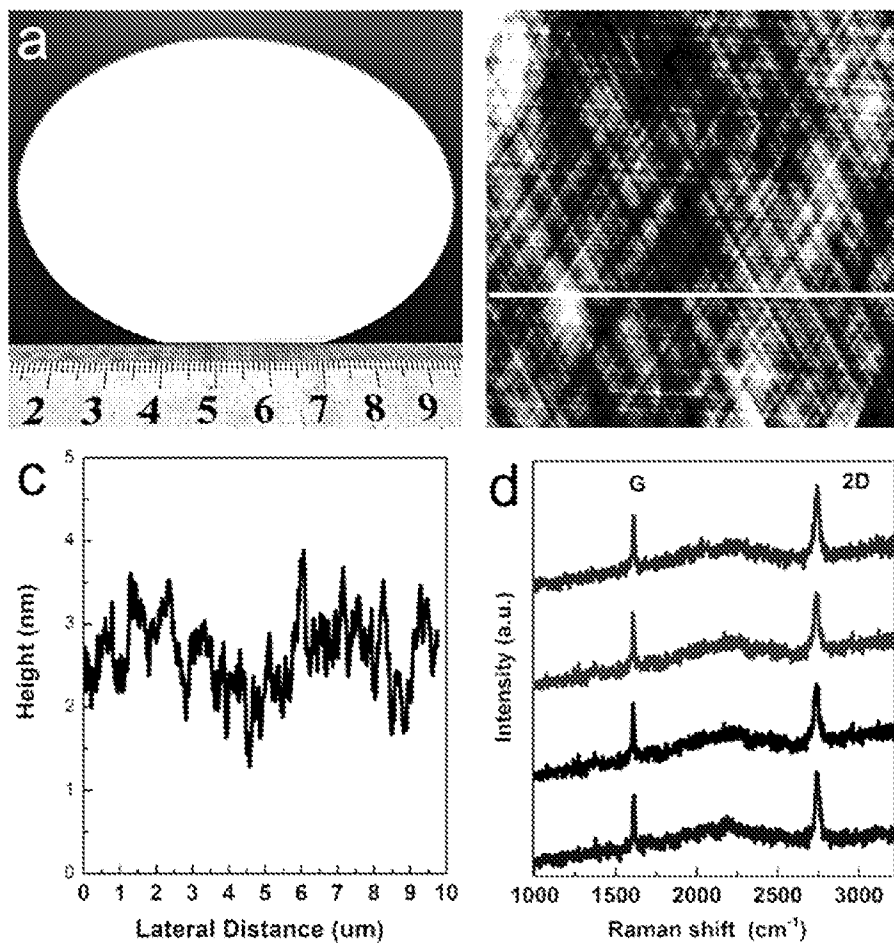


图 2

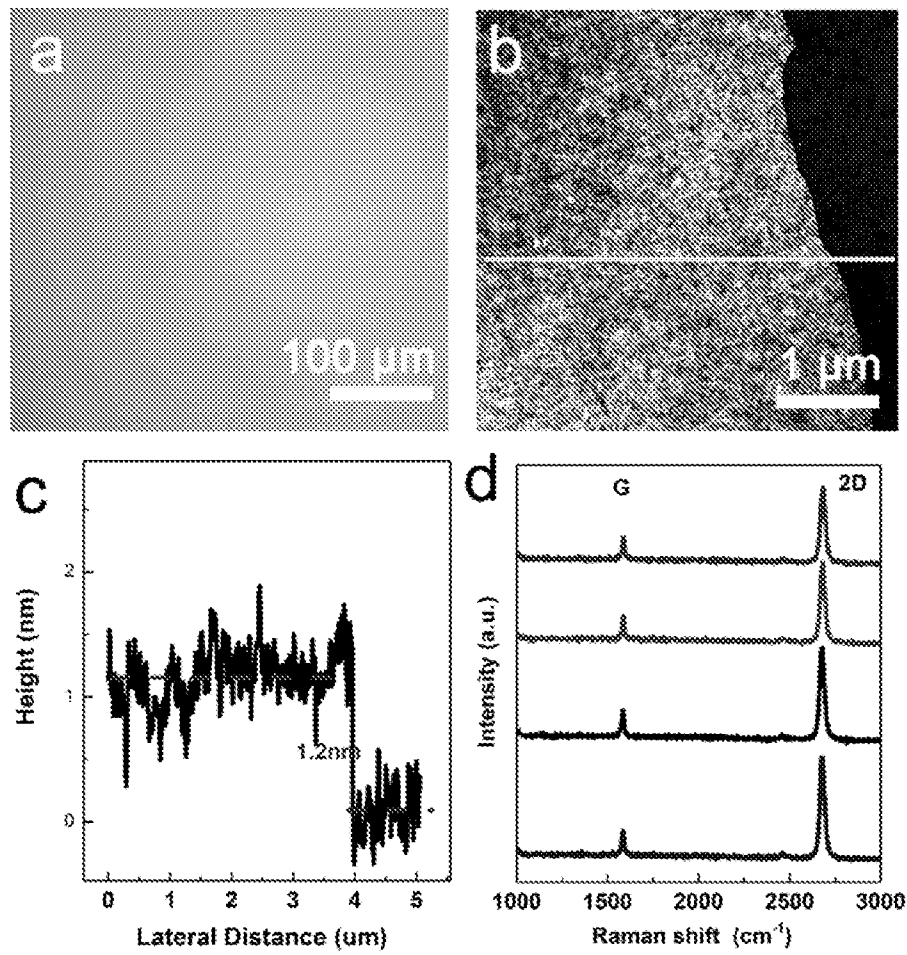


图 3

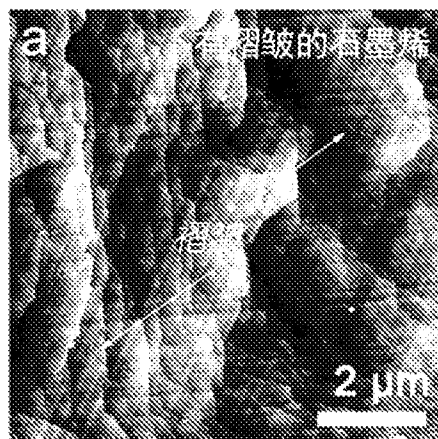


图 4

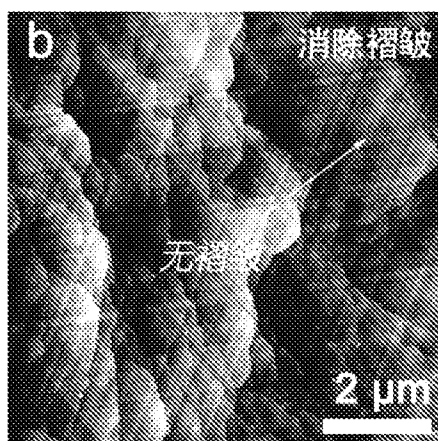


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/127803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 32/186(2017.01)i; C01B 32/194(2017.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B 32/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS: 南京大学, 高力波, 石墨烯, 褶皱, 平整, 等离子, 质子, 消除, CVD, PECVD, graphene, wrinkle, ultraflat, proton, eliminate, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109824038 A (NANJING UNIVERSITY) 31 May 2019 (2019-05-31) claims 1-8	1-8
A	CN 102260858 A (INSTITUTE OF PHYSICS CHINESE, ACADEMY OF SCIENCES) 30 November 2011 (2011-11-30) description, paragraphs 8-16	1-8
A	CN 108502873 A (NANCHANG RESEARCH INSTITUTE, SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS(SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 07 September 2018 (2018-09-07) entire document	1-8
A	CN 105110324 A (SHANGHAI INSTITUTE OF MICROSYSTEM AND INFORMATION TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 02 December 2015 (2015-12-02) entire document	1-8
A	JP 2014024700 A (NAT. INST. OF ADV. IND. & TECHNOL. et al.) 06 February 2014 (2014-02-06) entire document	1-8
A	KR 20160106869 A (LEE, Y.) 13 September 2016 (2016-09-13) entire document	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 March 2020

Date of mailing of the international search report

27 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/127803

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 2539016 B (RD. GRAPHENE LTD.) 06 December 2017 (2017-12-06) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/127803

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	109824038	A	31 May 2019	None			
CN	102260858	A	30 November 2011	CN	102260858	B	04 September 2013
CN	108502873	A	07 September 2018	None			
CN	105110324	A	02 December 2015	CN	105110324	B	21 July 2017
JP	2014024700	A	06 February 2014	JP	5846582	B2	20 January 2016
KR	20160106869	A	13 September 2016	None			
GB	2539016	B	06 December 2017	GB	2539016	A	07 December 2016
				GB	201509646	D0	15 July 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/127803

A. 主题的分类 C01B 32/186(2017.01)i; C01B 32/194(2017.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C01B 32/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, CNKI, DWPI, SIPOABS: 南京大学, 高力波, 石墨烯, 褶皱, 平整, 等离子, 质子, 消除, CVD, PECVD, graphene, wrinkle, ultraflat, proton, eliminate, plasma																										
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109824038 A (南京大学) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-8</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102260858 A (中国科学院物理研究所) 2011年 11月 30日 (2011 - 11 - 30) 说明书第8-16段</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108502873 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所南昌研究院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105110324 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014024700 A (NAT. INST. OF ADV. IND. & TECHNOL. 等) 2014年 2月 6日 (2014 - 02 - 06) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20160106869 A (LEE, Yountek) 2016年 9月 13日 (2016 - 09 - 13) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>GB 2539016 B (RD. GRAPHENE LTD.) 2017年 12月 6日 (2017 - 12 - 06) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109824038 A (南京大学) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-8	1-8	A	CN 102260858 A (中国科学院物理研究所) 2011年 11月 30日 (2011 - 11 - 30) 说明书第8-16段	1-8	A	CN 108502873 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所南昌研究院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文	1-8	A	CN 105110324 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文	1-8	A	JP 2014024700 A (NAT. INST. OF ADV. IND. & TECHNOL. 等) 2014年 2月 6日 (2014 - 02 - 06) 全文	1-8	A	KR 20160106869 A (LEE, Yountek) 2016年 9月 13日 (2016 - 09 - 13) 全文	1-8	A	GB 2539016 B (RD. GRAPHENE LTD.) 2017年 12月 6日 (2017 - 12 - 06) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 109824038 A (南京大学) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-8	1-8																								
A	CN 102260858 A (中国科学院物理研究所) 2011年 11月 30日 (2011 - 11 - 30) 说明书第8-16段	1-8																								
A	CN 108502873 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所南昌研究院) 2018年 9月 7日 (2018 - 09 - 07) 全文	1-8																								
A	CN 105110324 A (中国科学院上海微系统与信息技术研究所) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 全文	1-8																								
A	JP 2014024700 A (NAT. INST. OF ADV. IND. & TECHNOL. 等) 2014年 2月 6日 (2014 - 02 - 06) 全文	1-8																								
A	KR 20160106869 A (LEE, Yountek) 2016年 9月 13日 (2016 - 09 - 13) 全文	1-8																								
A	GB 2539016 B (RD. GRAPHENE LTD.) 2017年 12月 6日 (2017 - 12 - 06) 全文	1-8																								
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2020年 3月 4日		国际检索报告邮寄日期 2020年 3月 27日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 卫立现 电话号码 86-(10)-53962881																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/127803

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109824038	A	2019年 5月 31日	无	
CN	102260858	A	2011年 11月 30日	CN 102260858	B 2013年 9月 4日
CN	108502873	A	2018年 9月 7日	无	
CN	105110324	A	2015年 12月 2日	CN 105110324	B 2017年 7月 21日
JP	2014024700	A	2014年 2月 6日	JP 5846582	B2 2016年 1月 20日
KR	20160106869	A	2016年 9月 13日	无	
GB	2539016	B	2017年 12月 6日	GB 2539016	A 2016年 12月 7日
				GB 201509646	D0 2015年 7月 15日