

(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
2018 年 1 月 18 日 (18.01.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/010330 A1

(51) 国际专利分类号:
H01L 21/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/102338

(22) 国际申请日: 2016 年 10 月 18 日 (18.10.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610546722.6 2016 年 7 月 12 日 (12.07.2016) CN

(71) 申请人: 上海交通大学 (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。

(72) 发明人: 陶海华 (TAO, Haihua); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 陈险峰 (CHEN, Xianfeng); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 吴艺璇 (WU, Yixuan); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 苏树彬 (SU, Shubin); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 岳欢 (YUE, Huan); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。 黎浩 (LI, Hao); 中国上海市闵行区东川路 800 号, Shanghai 200240 (CN)。

(74) 代理人: 上海汉声知识产权代理有限公司 (SHANGHAI HANGSOME INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国上海市闵行区银都路 3828 弄 56 号 307 室, Shanghai 201108 (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, JP, KE, KG, 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, 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)。

(54) Title: METHOD FOR UTILIZING ULTRAVIOLET OXIDATION IN IMPLEMENTING AND REGULATING GRAPHENE FILM PATTERNING

(54) 发明名称: 利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法

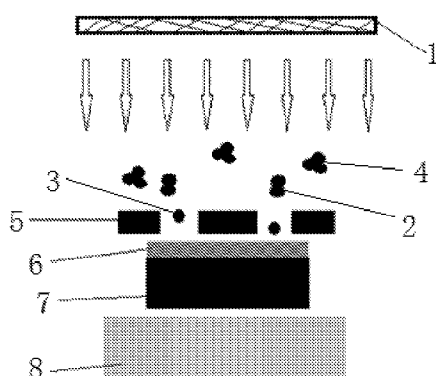


图 1

(57) Abstract: Provided in the present invention is a method for utilizing ultraviolet oxidation in implementing and regulating graphene film patterning, comprising: step 1: utilizing a xenon lamp excimer ultraviolet oxidation method and a hard mask in implementing graphene film microstructure graphic patterning; step 2: by applying a nonuniform magnetic field in the perpendicular direction to the surface of a graphene film, controlling oxygen excitons to move in the direction of the magnetic field towards the graphene film, thus enhancing the directionality of etching the graphene film in the perpendicular direction, and increasing the quality of graphene film microstructure patterning; step 3: by adjusting the strength and direction of the magnetic field (such as in the horizontal direction), controlling the directionality of the movement of the oxygen excitons, and regulating the shape being etched on the graphene film graphic structure, thus achieving the goal of regulating graphene film patterning. The method of the present invention implements and regulates a micrometer graphic structure array, is suitable for large-area graphene film patterning, free of photoresist contamination, and inexpensive, and provides a patterned graphene film of high quality.

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要： 本发明提供了一种利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，包括：步骤1：利用氙灯准分子紫外光氧化方法和硬质掩膜版实现石墨烯薄膜微米结构图形图案化；步骤2：通过在石墨烯薄膜表面施加垂直方向的非均匀性磁场，控制氧激子沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，增强其沿垂直方向对石墨烯薄膜刻蚀的方向性，提高石墨烯薄膜微米结构图案化质量；步骤3：通过调节磁场的强度和方向(譬如沿水平方向)，控制氧激子运动的方向性，调控刻蚀石墨烯薄膜图形结构的形状，达到调控石墨烯薄膜图案化目的。本发明中的方法能够实现和调控微米图形结构阵列，适宜于大面积石墨烯薄膜图案化、无光刻胶污染、成本较低、且图案化石墨烯薄膜质量高。

利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法

技术领域

本发明涉及石墨烯薄膜制备技术领域，具体地，涉及一种利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法。

背景技术

石墨烯薄膜具有优异的载流子迁移率、宽波段光学透过率、导热性和柔韧性，其作为新型材料在柔性显示器件、探测器件、太阳能电池等光子和光电子领域具有重要的应用前景。从单层石墨烯电子元件的诞生到大面积石墨烯薄膜逐步走向产业化，开展石墨烯薄膜图案化，即制备一定几何结构或功能结构的单元和阵列，是其中一个关键环节，它是石墨烯基础研究和光子、光电子等大规模集成器件产业化应用的必经之路。

目前，石墨烯薄膜图案化主要采用以下方法：

(1) 利用电子束曝光或光学曝光和反应离子刻蚀等微纳米加工技术制备微纳米结构图案。这种方法开展石墨烯薄膜图案化可以实现几个纳米的图形精度，在前沿基础科学研究中为人们所青睐和广泛采用。然而，这种方法是以石墨烯表面旋涂有机光刻胶为感光层，它会不可避免地引入有机胶污染，降低石墨烯薄膜质量。此外，这种方法开展石墨烯薄膜图案化工艺复杂、价格昂贵，至今在石墨烯薄膜产业化过程中仍然没有被企业所采用。

(2) 利用激光“直写”法开展石墨烯薄膜图案化。这种方法是利用激光束在石墨烯薄膜上直接刻蚀形成图案，其具备操作简便、刻蚀速率快、免受光刻胶污染等特点，其在石墨烯薄膜产业化过程中备受企业青睐。然而，激光在自由空间传播时一般具有几十微米的光斑，它会直接影响到其刻蚀的石墨烯薄膜图案的线宽和精度。为得到具有高质量的石墨烯薄膜图案，人们会尽可能采用高性能脉冲激光器，如科学研究中使用价格昂贵的飞秒激光器。目前，生产企业如二维碳素利用皮秒脉冲激光刻蚀得到的图形结构特征尺寸一般在 30 μm 以上。此外，利用脉冲激光对石墨烯薄膜开展图案化过程中，它还会对支撑石墨烯薄膜的基底产生一定的刻蚀，这

不仅会从一定程度上污染石墨烯薄膜，还可能对其在光子、光电子等领域的应用产生负面影响。

(3) 将硬质掩膜版置于石墨烯薄膜上，利用反应离子刻蚀直接开展其图案化。这种方法是由 Keong Yong 等人最近提出的，其能够实现几十微米的图形结构 (Scientific Reports, Vol. 6, 24890, 2016)。然而，由于刻蚀离子的钻蚀效应，这种方法得到的石墨烯薄膜距边缘约十二微米范围内均会产生缺陷。不仅如此，反应离子刻蚀对基底材料还会产生一定的损伤。此外，反应离子刻蚀设备其反应区域一般在几英寸，对于几十英寸大面积石墨烯薄膜图案化来说，这在技术上可能会出现新的难点，并且其昂贵的价格并不适合产业化推广。

紫外光氧化方法广泛用于基底材料的清洗。它利用真空紫外光将氧气分子分解生成氧激子和臭氧，利用氧激子的强氧化性将有机材料或碳族材料刻蚀，并释放出二氧化碳或一氧化碳气体。在过去的几年中，我们利用紫外光氧化方法对石墨烯薄膜进行改性，得到了具有一定纳米结构和含氧功能团的石墨烯。然而，与反应离子刻蚀相比，紫外光氧化在室温下反应强度较弱，其并不适用于大面积石墨烯薄膜的图案化。为提高紫外光氧化刻蚀强度，利用自主研发的紫外光氧化高真空设备 (ZL201210462171.7, ZL201210442424.4)，将基底加热到 120℃ 能够显著提高石墨烯薄膜的氧化刻蚀强度。然而，由于高温紫外光氧化过程中氧激子扩散能力增强，石墨烯薄膜图案化的图形结构失真度高，且石墨烯表面靠近边缘部分破坏严重。氙灯准分子光源能够发射波长为 172nm 的紫外光，其能够将大部分有机分子氧化，具有更强的氧化性，室温下即能够刻蚀八至十层石墨烯。

本发明中，利用氙灯准分子紫外光氧化方法实现石墨烯薄膜微米结构的图案化。为进一步提高石墨烯薄膜图形结构的陡直度和降低氧激子沿石墨烯薄膜方向的钻蚀对掩膜版底部的石墨烯造成损伤，通过施加垂直方向的磁场约束氧激子在此方向的运动方向性，可以降低氧激子钻蚀对石墨烯薄膜造成的破坏，提高石墨烯薄膜图案化结构的质量。利用磁场调控约束氧激子的运动方向，还能够得到与掩膜版图形结构不同的图案，达到调节石墨烯薄膜图案化结构的目的。

发明内容

针对现有技术中的缺陷，本发明的目的是提供一种利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法。

根据本发明提供的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，包括如下步骤：

步骤 1：将具有微米级图形结构的硬质掩膜版紧密放置在转移有石墨烯薄膜的 SiO_2/Si 基底上；

步骤 2：将步骤 1 中转移有石墨烯薄膜的 SiO_2/Si 基底及硬质掩膜版放置在氙灯准分子紫外光氧化真空设备的样品架上，并调整所述样品架与氙灯准分子放电管下表面的距离，控制氙灯准分子紫外光氧化真空设备的氧气压强；

步骤 3：通过在 SiO_2/Si 基底下或者周边位置增加永磁体或其它磁场发生装置，使得磁场方向与石墨烯薄膜表面垂直或者平行；

步骤 4：通过改变步骤 3 中磁场强度和方向来调控石墨烯薄膜的刻蚀过程，得到不同图形结构的图案。

优选地，所述步骤 1 中硬质掩膜版的材料为金属、铁磁性材料、半导体、绝缘体中的任一种，且所述硬质掩膜版的厚度与硬质掩膜版的图形结构相关。

优选地，所述步骤 2 中的氙灯准分子紫外光氧化真空设备包括：真空腔室、氙灯准分子放电管、样品架；所述氙灯准分子放电管、样品架位于真空腔室内，样品架位于氙灯准分子放电管的下方；且所述真空腔室侧面分别设置有氧气和氮气的出入口。

优选地，步骤 2 中氙灯准分子放电管发射的紫外光波长为 172nm，真空腔室内部充入气体氮气和氧气，其中氧气的压强不超过 100Pa。

优选地，所述步骤 3 中的永磁体为钕铁硼，将所述永磁体的 S 极或者 N 极朝向石墨烯薄膜，控制顺磁性的氧激子、氧气沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，而抗磁性臭氧分子和氮气则沿着相反方向运动。

优选地，所述步骤 1 中的硬质掩膜版为真空紫外波段不透明的硬质材质，且硬质掩膜版的表面和侧壁光滑。若施加垂直于石墨烯表面的磁场，由于磁场对氧激子具有约束能力，其硬质掩膜版亦可以为真空紫外波段透明材料。

优选地，所述步骤 4 中通过非均匀磁场改变氧激子、氧气的运动方向和运动速度，可以调控紫外光氧化过程，得到与硬质掩膜版图形结构不同的石墨烯薄膜图案。

与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

1、本发明利用氙灯准分子紫外光氧化方法实现了石墨烯薄膜的图案化；通过进一步在石墨烯薄膜表面施加垂直方向的非均匀性磁场，控制氧激子沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，增强其沿垂直方向对石墨烯薄膜刻蚀的方向性，提高石墨烯薄膜微

米结构图案化质量；通过改变磁场强度和方向，可以有效控制石墨烯薄膜图案结构形状。

2、本发明中采用氙灯准分子放电管，其发射 172nm 波长的紫外光，腔室内氧气含量低于 100Pa 时即在室温下具有强氧化性，从而实现石墨烯薄膜图案化。

3、本发明中的方法能够在室温下实现和调控石墨烯薄膜图案化，且具有图形精度高（几个微米）、清洁、便捷和成本较低等特点，适宜于大面积石墨烯薄膜图案化，其在光子、光电子以及电子等集成器件领域具有重要的产业化应用前景。

附图说明

通过阅读参照以下附图对非限制性实施例所作的详细描述，本发明的其它特征、目的和优点将会变得更明显：

图 1 为利用氙灯准分子紫外光氧化方法实现和调控石墨烯薄膜图案化的原理示意图；

图 2 为硬质镍掩膜版的图案；

图 3 为利用氙灯准分子紫外光氧化方法在无磁场条件下通过图 2 的硬质镍掩膜版所制备的石墨烯薄膜图案；

图 4 为不锈钢掩膜版的图案；

图 5 为利用氙灯准分子紫外光氧化方法和使用图 4 不锈钢掩膜版在基底垂直方向施加非均匀磁场时制备的石墨烯薄膜图案；

图 6 为利用氙灯准分子紫外光氧化和图 2 中镍掩膜版，并施加与基底平行的非均匀磁场所制备的石墨烯薄膜图案。

图中：

- | | | |
|--------------------------|---------|---------|
| 1-氙灯准分子放电管 | 2-氧气分子 | 3-氧原子 |
| 4-臭氧分子 | 5-硬质掩膜版 | 6-石墨烯薄膜 |
| 7-SiO ₂ /Si基底 | 8-永磁体 | |

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明，但不以任何形式限制本发明。应当指出的是，对本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变化和改进。这些都属于

本发明的保护范围。

本发明包括三部分：（1）利用氙灯准分子紫外光氧化方法和硬质掩膜版开展石墨烯薄膜图案化；（2）通过在石墨烯薄膜表面施加垂直方向的非均匀性磁场，控制氧激子沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，增强其沿垂直方向对石墨烯薄膜刻蚀的方向性，提高石墨烯薄膜微米结构图案化质量；（3）通过调节磁场的强度和方向（譬如沿水平方向），控制氧激子运动的方向性，调控刻蚀石墨烯薄膜图形结构的形状，达到调控石墨烯薄膜图案化目的。

首先，通过氙灯准分子紫外光氧化真空设备中实施本发明中的方法，其中：所述氙灯准分子紫外光氧化真空设备包括：真空腔室，在真空腔室内设有控制机构；氙灯准分子放电管，氙灯准分子放电管设置在真空腔室内部，在氙灯准分子放电管内设有水冷装置，氙灯准分子放电管与控制机构连接；样品架，样品架从外侧穿过真空腔室的底部进入真空腔室内部，并且样品架与氙灯准分子放电管平行；氧气入口、氮气入口及排气口，氧气入口、氮气入口及排气口设置在真空腔室的侧壁上，氧气入口、氮气入口及排气口与真空腔室的内腔连通；控制系统设置在真空腔室上。

研究发现：氙灯准分子放电管能够发射波长为 172nm 的紫外光，这种高能量光子不仅能将氧气分解生成氧激子和臭氧分子，还能够激发更多的有机分子材料，在室温和低氧气分压下即具有更强的氧化性。本发明中，采用能够发射紫外光波长为 172nm 的氙灯准分子放电管，并在真空腔室内充入气体主要为氮气，内部仅含有少量的氧气（低于 100 Pa，如 10Pa），在室温下可以实现大面积石墨烯薄膜微米结构的图案化。

更进一步地，通过加入垂直方向的非均匀磁场（如永磁体钕铁硼，其 S-N 极垂直石墨烯薄膜），控制顺磁性氧激子、氧气沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，而抗磁性臭氧分子和氮气则沿着远离磁极的方向运动，从而能显著提高石墨烯薄膜图案化质量。通过控制磁场的强度和方向，调控氧激子运动方向，还能够得到基于掩膜版结构变化的图案，即达到利用磁场调控图形结构的目的。其中，硬质掩膜版为普通硬质金属或铁磁性材料、半导体或绝缘体，其厚度取决于图形结构的尺寸。

光学形貌图像和微区拉曼光谱研究分析表明：利用氙灯准分子紫外光氧化能实现大面积石墨烯薄膜图案化，其图形结构均匀；通过施加垂直于石墨烯薄膜方向的非均匀磁场，能够提高石墨烯薄膜图案化质量；通过控制磁场强度和方向，还可以调节石墨烯薄膜图案化结构形状。

下面具体说明上述开展石墨烯薄膜图案化的原理：

如图 1 所示, 将硬质镍掩膜版 (如图 2 所示, 其厚度为 $50\mu\text{m}$) 置于石墨烯薄膜上, 利用氙灯准分子紫外光氧化得到的石墨烯薄膜图案如图 3 所示。可以看出, 这种方法可以制备出均匀的微米尺寸结构图案, 图形结构与掩膜版结构尺寸误差可以控制在 $3\mu\text{m}$ 以内。但是, 其存在如下问题: (1) 六角形结构具有一定的失真度, 即图形结构与掩膜版的一致性仍有待提高; (2) 石墨烯薄膜多层晶核在图案化过程中并不能被完全刻蚀清除。

将铁磁性不锈钢掩膜版 (如图 4 所示, 其厚度为 $50\mu\text{m}$) 置于石墨烯薄膜上, 并在支撑基底 SiO_2/Si (厚度为 $500\mu\text{m}$) 下方放置磁场方向垂直于基底的钕铁硼永磁体 (S 或 N 极两端的磁场强度约为 350mT), 利用氙灯准分子紫外光氧化方法制备的石墨烯薄膜图案结构如图 5 所示。可以看出, 这种方法可以提高石墨烯薄膜图案化结构的质量, 其图形结构与掩膜版一致性好。

将图 2 所示的镍硬质掩膜版 (其磁化方向沿平面方向) 置于石墨烯薄膜上, 并在 SiO_2/Si 基底下放置磁场方向平行于石墨烯薄膜的钕铁硼永磁体 (产生水平方向非均匀磁场, 其表面磁场强度约为 18mT , 梯度为 1mT/mm), 利用氙灯准分子紫外光氧化方法制备的石墨烯薄膜图形结构如图 6 所示。可以看出, 氧激子能够在石墨烯表面沿着磁场方向运动, 增强其在掩膜版底部沿平行基底方向的扩散, 将石墨烯薄膜氧化刻蚀后形成与图 3 迥然相异的图案结构。

拉曼光谱结果分析表明: 石墨烯薄膜图案化的质量与掩膜版本身息息相关, 表面和侧壁光滑的硬质掩膜版能够显著提高石墨烯薄膜图案结构的质量。具体来说, 能够提高石墨烯薄膜的陡直度以及降低氧原子钻蚀引起的对石墨烯薄膜的破坏。利用普通镍硬质掩膜版 (如透射电子显微镜 (TEM) 的镍质载网), 我们首次实现了化学气相沉积法 (CVD) 生长和转移的石墨烯薄膜图案化, 在无磁场约束情况下氧原子水平方向钻蚀引起的对石墨烯薄膜破坏尺寸一般小于 $8\mu\text{m}$, 这低于 Keong Yong 等人提出的利用硬质掩膜版和氧反应离子刻蚀对石墨烯薄膜的破坏 ($11\mu\text{m}$, Scientific Reports, Vol. 6, 24890, 2016)。此外, 我们还可以通过施加垂直于基底方向的非均匀磁场, 来进一步提高石墨烯薄膜图案化质量; 或者通过改变磁场强度和方向, 来调控石墨烯薄膜图案化结构。与利用激光刻蚀开展石墨烯薄膜图案化相比, 这种方法不会对基底材料造成损伤, 并且图形精度较高 (能实现数微米的图形结构)。

总之, 利用氙灯紫外光氧化方法不仅能够实现石墨烯薄膜的图案化, 还可以利用磁场约束氧激子的运动方向性, 调控石墨烯薄膜图案化结构。利用本发明开展石墨烯薄膜

图案化具有图形精度较高（微米量级）、不受光刻胶污染、对基底无损伤、操作简便和费用相对较低等一系列优点，其在电子、光子、光电子等石墨烯薄膜元件和集成器件的产业化应用中具有重要价值和里程碑意义。

实施例

利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，包括如下步骤：

步骤 1，将具有一定图形结构的硬质掩膜版如铁磁性不锈钢板（厚度 50 μm ）紧密置于转移有石墨烯薄膜的 SiO_2/Si 基底上。

步骤 2，将步骤 1 中石墨烯薄膜和硬质掩膜版一起放置于以氙灯准分子放电管为光源的紫外光氧化设备中，调节样品与氙灯准分子放电管下表面的距离为 20mm，氧气压强为 10Pa，真空腔室内充入氮气压强为 1atm，用氙灯准分子光源照射 15min。

步骤 3，将步骤 1 中石墨烯薄膜和硬质掩膜版置于表面磁场为 350 mT 的钕铁硼永磁体的 S-N 极任意一端，其磁场方向垂直于石墨烯薄膜。

步骤 4，重复步骤 2，利用垂直石墨烯薄膜表面的磁场约束氧激子的运动方向性，提高氙灯紫外光氧化制备石墨烯薄膜图案化的质量。

步骤 5，改变磁场强度和方向（如沿水平方向），使用具有水平方向磁化的镍掩膜版，重复步骤 1 和 2，进一步调控石墨烯薄膜图形结构形状。

以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是，本发明并不局限于上述特定实施方式，本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变化或修改，这并不影响本发明的实质内容。在不冲突的情况下，本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相互组合。

权 利 要 求 书

1、一种利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，包括如下步骤：

步骤 1：将具有微米级图形结构的硬质掩膜版紧密放置在转移有石墨烯薄膜的 SiO_2/Si 基底上；

步骤 2：将步骤 1 中转移有石墨烯薄膜的 SiO_2/Si 基底及硬质掩膜版放置在氙灯准分子紫外光氧化真空设备的样品架上，并调整所述样品架与氙灯准分子放电管下表面的距离，控制氙灯准分子紫外光氧化真空设备的氧气压强；

步骤 3：通过在 SiO_2/Si 基底下或者周边位置增加永磁体或其他磁场发生装置，使得磁场方向与石墨烯薄膜表面垂直或者平行；

步骤 4：通过改变步骤 3 中磁场强度和方向来调控石墨烯薄膜的刻蚀过程，得到不同图形结构的图案。

2、根据权利要求 1 所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤 1 中硬质掩膜版的材料为金属、铁磁性材料、半导体、绝缘体中的任一种，且所述硬质掩膜版的厚度与硬质掩膜版的图形结构相关。

3、根据权利要求 1 所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤 2 中的氙灯准分子紫外光氧化真空设备包括：真空腔室、氙灯准分子放电管、样品架；所述氙灯准分子放电管、样品架位于真空腔室内，样品架位于氙灯准分子放电管的下方；且所述真空腔室侧面分别设置有氧气和氮气的出入口。

4、根据权利要求 1 或 3 所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，步骤 2 中氙灯准分子放电管发射的紫外光波长为 172nm，真空腔室内部充入气体氮气和氧气，其中氧气的压强不超过 100Pa。

5、根据权利要求 1 所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤 3 中的永磁体为钕铁硼，将所述永磁体的 S 极或者 N 极朝向石墨烯薄膜，控制顺磁性的氧激子、氧气沿磁场方向向石墨烯薄膜运动，而抗磁性臭氧分子和氮气则沿着相反方向运动。

6、根据权利要求 1 所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤 1 中的硬质掩膜版为真空紫外波段不透明的硬质材质，且硬质掩膜版的表面和侧壁光滑。若施加垂直于石墨烯表面的磁场，由于磁场对氧激子具有约

束能力，其硬质掩膜版亦可以为真空紫外波段透明材料。

7、根据权利要求1所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤4中通过非均匀磁场改变氧激子、氧气的运动方向和运动速度，可以调控紫外光氧化过程，得到与硬质掩膜版图形结构不同的石墨烯薄膜图案。

8、根据权利要求1所述的利用紫外光氧化实现和调控石墨烯薄膜图案化的方法，其特征在于，所述步骤2中产生紫外光的光源还包括：能够将氧气分解生成氧原子的光源，具体地，包括低压汞灯；所述步骤3中的其他磁场发生装置包括：能够提供非均匀磁场的载体，具体地，包括以电磁效应产生磁场的装置。

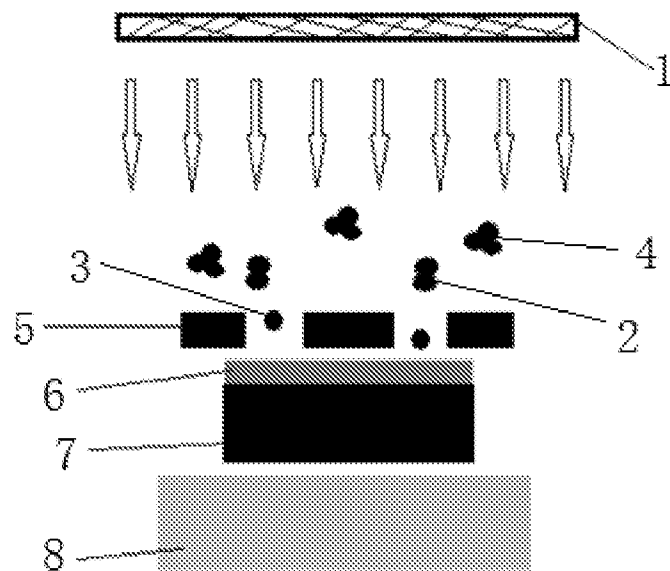


图 1

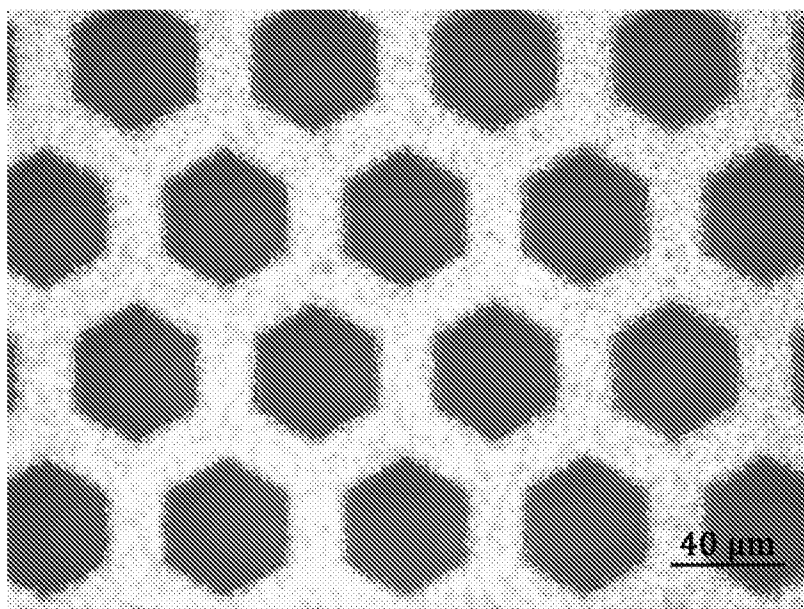


图 2

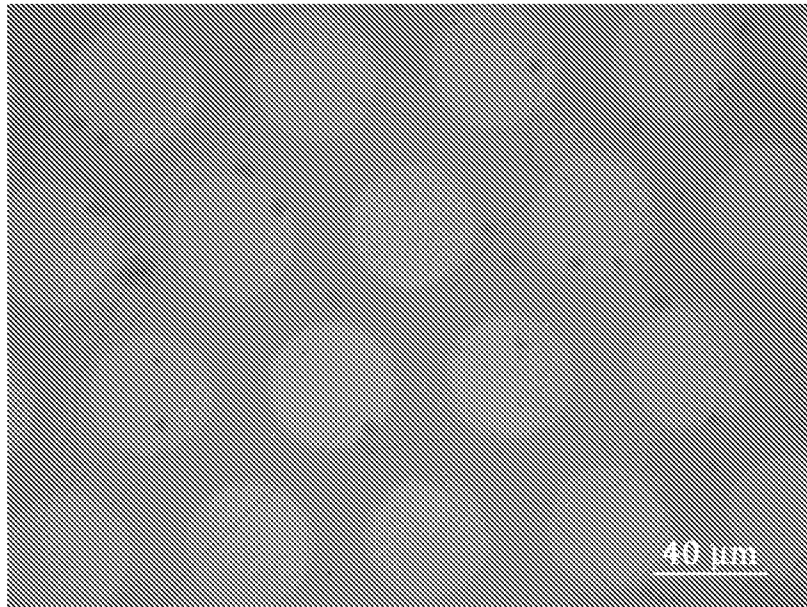


图 3

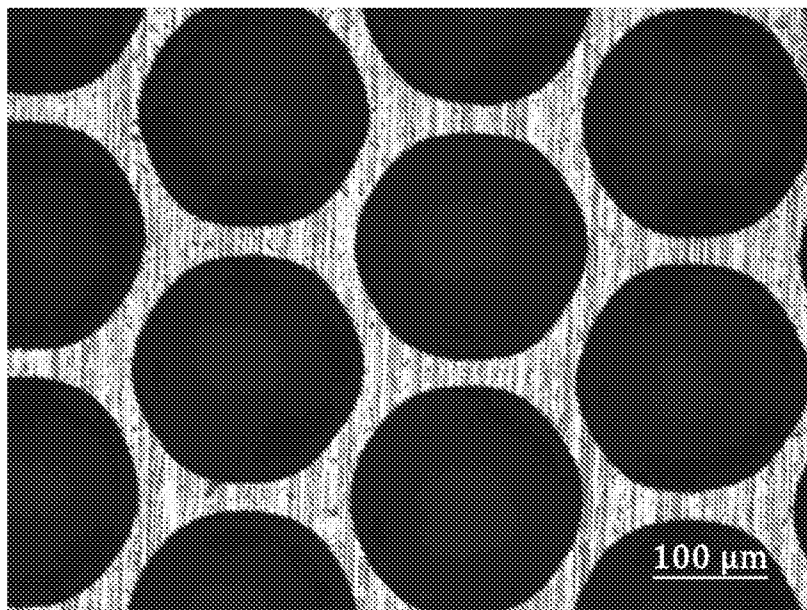


图 4

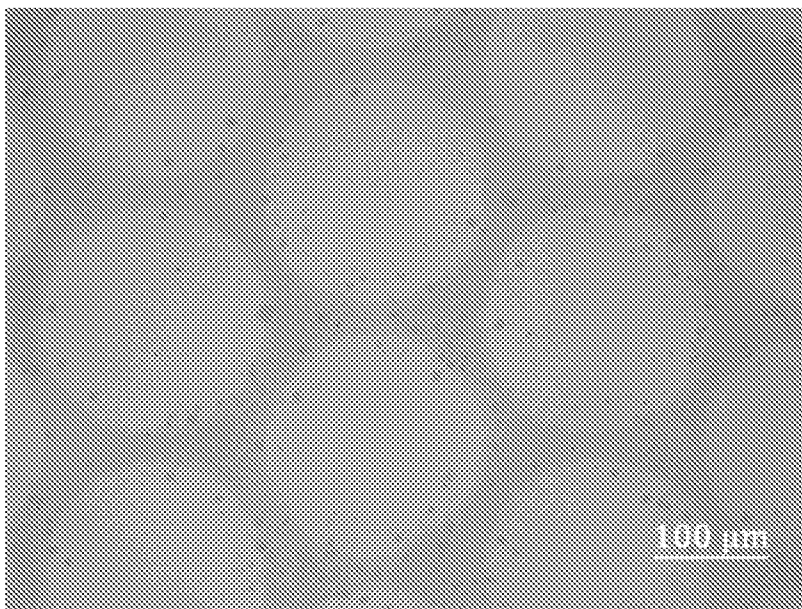


图 5

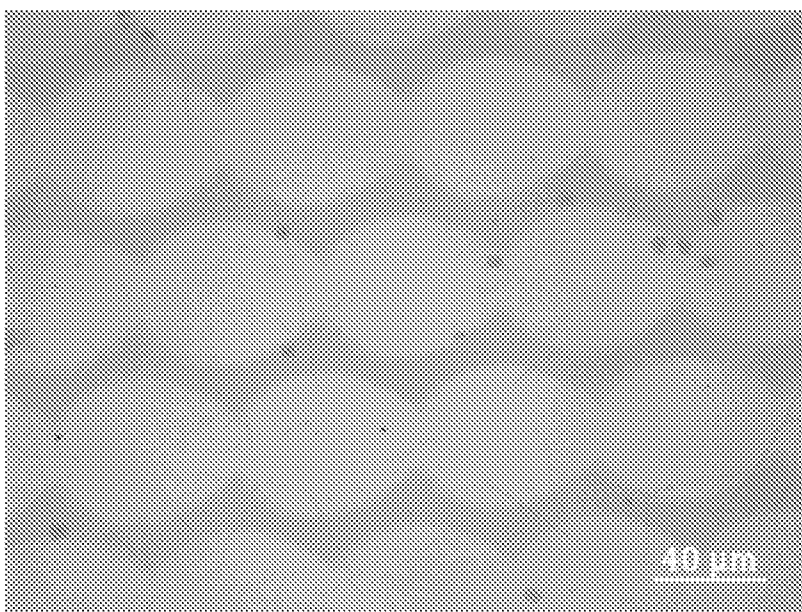


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/102338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 21/02 (2006.01) 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)

H01L, G03F

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)

CPRSABS; SIPOABS: ETCH+, TRANSFER, SUBSTRATE, XENON, MAGNETIC, RADIATION, ULTRAVIOLET, GRAPHITE, PATTERN, graphene film, graphene, oxidize, magnetic field

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104051239 A (CHONGQING GRAPHENE TECH. CO., LTD. et al.) 17 September 2014 (17.09.2014) claims 1-8, description, pages 1-3, and figures 1-4	1-8
A	US 2014113811 A1 (STADIE et al.) 24 April 2014 (24.04.2014) the whole 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

22 February 2017

Date of mailing of the international search report

01 March 2017

Name and mailing address of the ISA
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No. (86-10) 62019451

Authorized officer

XIE, Shaojun

Telephone No. (86-10) 62411593

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/102338

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104051239 A	17 September 2014	None	
US 2014113811 A1	24 April 2014	WO 2014062470 A1	24 April 2014
		US 9067848 B2	30 June 2015

A. 主题的分类 H01L 21/02 (2006.01) 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) H01L, G03F 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)) CPRSABS; SIPOABS: 石墨烯薄膜, 石墨烯, 紫外、氧化, 转移, 图案, 磁场, 蚀刻, ETCH+, TRANSFER, SUBSTRATE, XENON, MAGNETIC, RADIATION, ULTRAVIOLET, GRAPHITE, PATTERN											
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>A</td> <td>CN 104051239 A (重庆墨希科技有限公司 等) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 权利要求1-8, 说明书第1-3页, 图1-4</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2014113811 A1 (STADIE 等) 2014年 4月 24日 (2014 - 04 - 24) 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	A	CN 104051239 A (重庆墨希科技有限公司 等) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 权利要求1-8, 说明书第1-3页, 图1-4	1-8	A	US 2014113811 A1 (STADIE 等) 2014年 4月 24日 (2014 - 04 - 24) 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									
A	CN 104051239 A (重庆墨希科技有限公司 等) 2014年 9月 17日 (2014 - 09 - 17) 权利要求1-8, 说明书第1-3页, 图1-4	1-8									
A	US 2014113811 A1 (STADIE 等) 2014年 4月 24日 (2014 - 04 - 24) 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 2017年 2月 22日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 1日									
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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		受权官员 谢绍俊 电话号码 (86-10) 62411593									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/102338

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	104051239	A	2014年 9月 17日	无			
US	2014113811	A1	2014年 4月 24日	WO	2014062470	A1	2014年 4月 24日
				US	9067848	B2	2015年 6月 30日