(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
2015 年 7 月 9 日 (09.07.2015)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2015/100795 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 31/04 (2006.01) *H01G 9/042* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2014/070546

(22) 国际申请日: 2014 年 1 月 13 日 (13.01.2014)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201310746256.2 2013 年 12 月 30 日 (30.12.2013) CN

(71) 申请人: **深圳市华星光电技术有限公司 (SHENZHEN CHINA STAR OPTOELECTRONICS TECHNOLOGY CO.,LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(72) 发明人: **王烨文 (WANG, Yewen)**; 中国广东省深圳市光明新区塘明大道 9-2 号, Guangdong 518132 (CN)。

(74) 代理人: **深圳市德力知识产权代理事务所 (COMIPS INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE)**; 中国广东省深圳市深南中路新闻大厦 1 号楼 3 楼 307 室, Guangdong 518027 (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, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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)。

[见续页]

(54) **Title**: METHOD OF PREPARING GRAPHENE COMPOSITE ELECTRODE MATERIAL

(54) **发明名称** : 石墨烯复合电极材料的制备方法

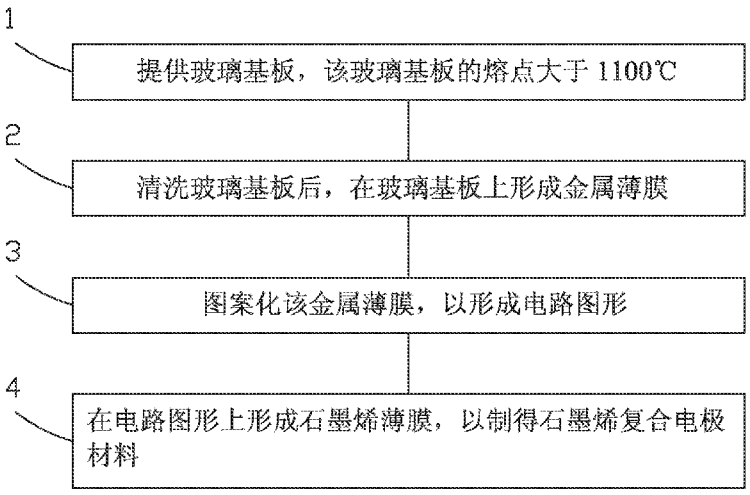


图 1 / Fig. 1

1 Provide a glass substrate, the melting point of said substrate being greater than 1100°C
2 Upon cleaning the substrate, form a metallic film on same
3 Pattern said film to form a circuit pattern
4 Form a graphene film on the circuit pattern to produce a graphene composite electrode material

(57) **Abstract**: A method of preparing a graphene composite electrode material is provided. The method comprises the following steps: step 1.) providing a glass substrate, the melting point of said substrate being greater than 1100°C; step 2.) upon cleaning the substrate, forming a metallic film on same; step 3.) patterning said film to form a circuit pattern; step 4.) forming a graphene film on the circuit pattern to produce the graphene composite electrode material.

(57) **摘要**: 提供一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃；步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜；步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形；步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料。

WO 2015/100795 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

— 在修改权利要求的期限届满之前进行，在收到该修改后将重新公布(细则 48.2(h))。

石墨烯复合电极材料的制备方法

技术领域

本发明涉及一种复合电极材料的制备方法，尤其涉及一种石墨烯复合电极材料的制备方法。

背景技术

石墨烯（graphene）是一种单层碳原子紧密堆积成二维蜂窝状结构的碳质新材料，石墨烯目前是世上最薄却也是最坚硬的纳米材料，它几乎是完全透明的，只吸收 2.3%的光，而电阻率只约 10^{-6} Ω·cm，比铜或银更低，为目前世上电阻率最小的材料，其可以通过化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，CVD）法、微机械分离法、取向附生法等方法制备。

石墨烯具有很大的比表面积、高导电性及很高的机械强度，基于石墨烯的这些性质，石墨烯被广泛的运用于合成纳米复合材料，制造电学元件，以及其他一些化学生物传感器等。尽管石墨烯具有十分卓越的性能以及诱人的应用前景，但是目前制约石墨烯发展的很多因素也依然存在，如，高纯度的单层石墨烯很难大规模生产，化学氧化法得到的氧化石墨烯再还原制取的还原氧化石墨烯因难以控制其被还原的程度以及不能避免氧化石墨在化学还原的过程中再次被石墨化等因素均将石墨烯本来所具有的优越性能大打折扣，同样化学气相沉积法中得到的石墨烯依然存在石墨烯被石墨化的过程。因此，怎样得到高比表面，还原程度较高的石墨烯是石墨烯发挥其高性能的关键。基于上述问题，石墨烯作为电极材料应用于显示领域，会产生石墨烯的优越性能受限等问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种石墨烯复合电极材料的制备方法，其制程简单，制得的复合电极材料的使用寿命长。

为实现上述目的，本发明提供一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃；

步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜；

步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形；

步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材

料。

所述玻璃基板为氧化钇基、氧化铝基或二氧化硅基玻璃基板。

所述玻璃基板中碱金属总量小于 0.3ppm，锆含量小于或等于 0.3ppm，钛含量小于或等于 1.4ppm，钙含量小于或等于 0.6ppm，镁含量小于 0.1ppm，硼含量小于 0.1ppm，铜含量小于 0.01ppm，磷含量小于 0.2ppm。

所述玻璃基板中锂含量小于或等于 0.001ppm，钾含量小于 0.2ppm，钠含量小于或等于 0.1ppm。

所述金属薄膜以金属镍、铜或钉为靶材，通过物理气相沉积工艺溅镀形成于玻璃基板上。

所述靶材纯度大于 99.9%。

所述金属薄膜厚度 10nm-500nm。

所述步骤 3 包括：在金属薄膜上涂布正光阻，经曝光与显影后，采用铜酸蚀刻出预定的图形，进而形成电路图形。

所述步骤 4 包括：提供一掩模板，将该掩模板贴附于玻璃基板的形成有电路图形侧，并露出电路图形，然后在电路图形上形成石墨烯薄膜。

所述掩模板由二氧化硅制成；所述石墨烯薄膜通过化学气相沉积工艺形成于电路图形上。

本发明还提供一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃；

步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜；

步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形；

步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料；

其中，所述玻璃基板为氧化钇基、氧化铝基或二氧化硅基玻璃基板；

其中，所述玻璃基板中碱金属总量小于 0.3ppm，锆含量小于或等于 0.3ppm，钛含量小于或等于 1.4ppm，钙含量小于或等于 0.6ppm，镁含量小于 0.1ppm，硼含量小于 0.1ppm，铜含量小于 0.01ppm，磷含量小于 0.2ppm；

其中，所述玻璃基板中锂含量小于或等于 0.001ppm，钾含量小于 0.2ppm，钠含量小于或等于 0.1ppm；

其中，所述金属薄膜以金属镍、铜或钉为靶材，通过物理气相沉积工艺溅镀形成于玻璃基板上；

其中，所述靶材纯度大于 99.9%。

所述金属薄膜厚度 10nm-500nm。

所述步骤 3 包括：在金属薄膜上涂布正光阻，经曝光与显影后，采用铜酸蚀刻出预定的图形，进而形成电路图形。

所述步骤 4 包括：提供一掩模板，将该掩模板贴附于玻璃基板的形成有电路图形侧，并露出电路图形，然后在电路图形上形成石墨烯薄膜。

所述掩模板由二氧化硅制成；所述石墨烯薄膜通过化学气相沉积工艺形成于电路图形上。

本发明的有益效果：本发明的石墨烯复合电极材料的制备方法，通过耐高温玻璃基板与金属催化剂，在电路图形表面直接生长石墨烯薄膜，不需转移，不会受转移中溶剂影响，成膜质量较高且无需蚀刻，直接形成石墨烯复合电极材料，制程简单，且，由于石墨烯化学性质很稳定，可以起到保护金属电路图形的作用，进而有效延长石墨烯复合电极材料的使用寿命。

为了能更进一步了解本发明的特征以及技术内容，请参阅以下有关本发明的详细说明与附图，然而附图仅提供参考与说明用，并非用来对本发明加以限制。

附图说明

下面结合附图，通过对本发明的具体实施方式详细描述，将使本发明的技术方案及其它有益效果显而易见。

附图中，

图 1 为本发明石墨烯复合电极材料的制备方法的流程图。

具体实施方式

为更进一步阐述本发明所采取的技术手段及其效果，以下结合本发明的优选实施例及其附图进行详细描述。

请参阅图 1，本发明提供一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃。

所述玻璃基板选用耐高温玻璃基板，优选熔点大于 1100℃的玻璃基板，且该玻璃基板中碱金属（锂、钾、钠）总量小于 0.3ppm，锆含量小于或等于 0.3ppm，钛含量小于或等于 1.4ppm，钙含量小于或等于 0.6ppm，镁含量小于 0.1ppm，硼含量小于 0.1ppm，铜含量小于 0.01ppm，磷含量小于 0.2ppm，优选的，所述玻璃基板中锂含量小于或等于 0.001ppm，钾含

量小于 0.2ppm，钠含量小于或等于 0.1ppm。

在本实施例中，所述玻璃基板为氧化钇基、氧化铝基或二氧化硅基玻璃基板。

步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜。

所述金属薄膜以金属镍（Ni）、铜（Cu）或钌（Ru）为靶材，通过物理气相沉积（Physical Vapor Deposition，PVD）工艺溅镀形成于玻璃基板上。所述靶材纯度大于 99.9%。所述金属薄膜厚度 10nm-500nm。

步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形。

具体地，在金属薄膜上涂布正光阻，经曝光与显影后，采用铜酸蚀刻出预定的图形，进而形成电路图形。

步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料。

具体地，提供一掩模板，将该掩模板贴附于玻璃基板的形成有电路图形侧，并露出电路图形，然后在电路图形上形成石墨烯薄膜。

在本实施例中，所述掩模板由二氧化硅制成，其形变点为 1075℃，退火点为 1180℃，硬化点为 1730℃，最高延续使用温度 1100℃，短时间内可在 1450℃下运用。因该掩模板耐高温，热膨胀率小，在 1000℃左右形变量小，可以有效保证石墨烯薄膜形成的精度。

所述石墨烯薄膜通过化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition，CVD）工艺形成于电路图形上。具体地，化学气相沉积工艺中采用CH_4与H_2/Ar或CH_4与H_2混合气体，在 600-1050℃、40Pa-5kPa的环境下，并可根据沉积时间不同可以得到厚度为 0.35nm-50nm，面电阻在 0.1-500Ω/□的石墨烯薄膜。

综上所述，本发明的石墨烯复合电极材料的制备方法，通过耐高温玻璃基板与金属催化剂，在电路图形表面直接生长石墨烯薄膜，不需转移，不会受转移中溶剂影响，成膜质量较高且无需蚀刻，直接形成石墨烯复合电极材料，制程简单，且，由于石墨烯化学性质很稳定，可以起到保护金属电路图形的作用，进而有效延长石墨烯复合电极材料的使用寿命。

以上所述，对于本领域的普通技术人员来说，可以根据本发明的技术方案和技术构思作出其他各种相应的改变和变形，而所有这些改变和变形都应属于本发明权利要求的保护范围。

权 利 要 求

1、一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃；

步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜；

步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形；

步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料。

2、如权利要求 1 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述玻璃基板为氧化钇基、氧化铝基或二氧化硅基玻璃基板。

3、如权利要求 2 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述玻璃基板中碱金属总量小于 0.3ppm，锆含量小于或等于 0.3ppm，钛含量小于或等于 1.4ppm，钙含量小于或等于 0.6ppm，镁含量小于 0.1ppm，硼含量小于 0.1ppm，铜含量小于 0.01ppm，磷含量小于 0.2ppm。

4、如权利要求 3 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述玻璃基板中锂含量小于或等于 0.001ppm，钾含量小于 0.2ppm，钠含量小于或等于 0.1ppm。

5、如权利要求 1 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述金属薄膜以金属镍、铜或钌为靶材，通过物理气相沉积工艺溅镀形成于玻璃基板上。

6、如权利要求 5 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述靶材纯度大于 99.9%。

7、如权利要求 1 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述金属薄膜厚度 10nm-500nm。

8、如权利要求 1 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述步骤 3 包括：在金属薄膜上涂布正光阻，经曝光与显影后，采用铜酸蚀刻出预定的图形，进而形成电路图形。

9、如权利要求 1 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述步骤 4 包括：提供一掩模板，将该掩模板贴附于玻璃基板的形成有电路图形侧，并露出电路图形，然后在电路图形上形成石墨烯薄膜。

10、如权利要求 9 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述掩模板由二氧化硅制成；所述石墨烯薄膜通过化学气相沉积工艺形成于电路图形上。

11、一种石墨烯复合电极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 1、提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃；

步骤 2、清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜；

步骤 3、图案化该金属薄膜，以形成电路图形；

步骤 4、在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料；

其中，所述玻璃基板为氧化钇基、氧化铝基或二氧化硅基玻璃基板；

其中，所述玻璃基板中碱金属总量小于 0.3ppm，锆含量小于或等于 0.3ppm，钛含量小于或等于 1.4ppm，钙含量小于或等于 0.6ppm，镁含量小于 0.1ppm，硼含量小于 0.1ppm，铜含量小于 0.01ppm，磷含量小于 0.2ppm；

其中，所述玻璃基板中锂含量小于或等于 0.001ppm，钾含量小于 0.2ppm，钠含量小于或等于 0.1ppm；

其中，所述金属薄膜以金属镍、铜或钌为靶材，通过物理气相沉积工艺溅镀形成于玻璃基板上；

其中，所述靶材纯度大于 99.9%。

12、如权利要求 11 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述金属薄膜厚度 10nm-500nm。

13、如权利要求 11 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述步骤 3 包括：在金属薄膜上涂布正光阻，经曝光与显影后，采用铜酸蚀刻出预定的图形，进而形成电路图形。

14、如权利要求 11 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述步骤 4 包括：提供一掩模板，将该掩模板贴附于玻璃基板的形成有电路图形侧，并露出电路图形，然后在电路图形上形成石墨烯薄膜。

15、如权利要求 14 所述的石墨烯复合电极材料的制备方法，其中，所述掩模板由二氧化硅制成；所述石墨烯薄膜通过化学气相沉积工艺形成于电路图形上。

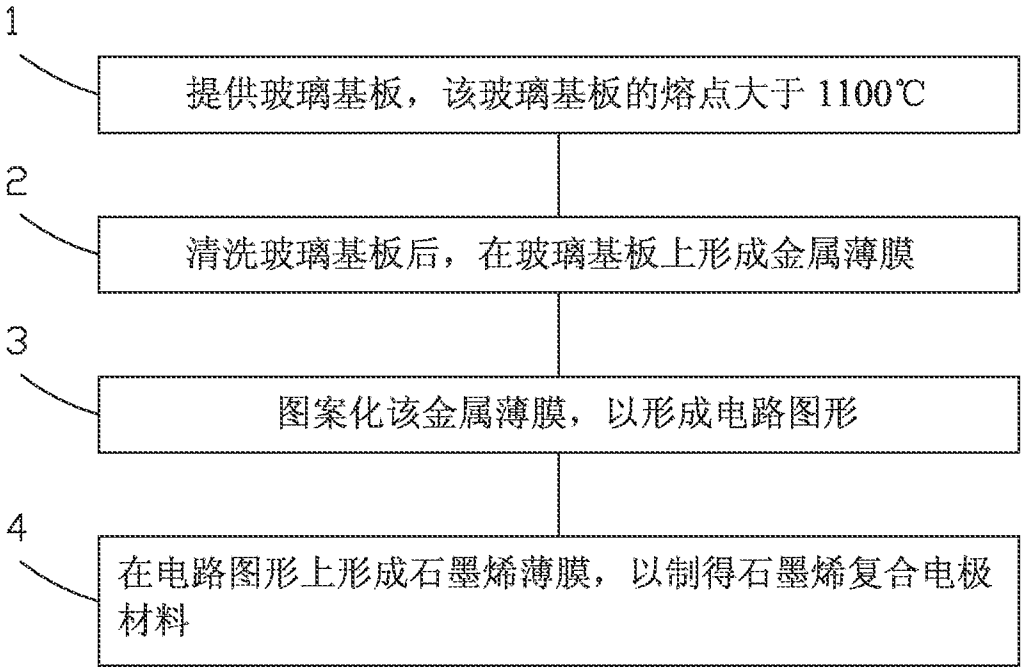

1
提供玻璃基板，该玻璃基板的熔点大于 1100℃
2
清洗玻璃基板后，在玻璃基板上形成金属薄膜
3
图案化该金属薄膜，以形成电路图形
4
在电路图形上形成石墨烯薄膜，以制得石墨烯复合电极材料

图1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2014/070546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 31/04 (2006.01) i; H01G 9/042 (2006.01) n

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 31/-; H01G 9/-

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)

EPODOC, WPI, CNKI, CPRS, WEB OF SCIENCE: electrode, metal film, fusion point, graphene, substrate, glass, metal, film, membrane, pattern, vapour phase deposition

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TW 201341554 A (ACADEMIA SINICA (TW)), 16 October 2013 (16.10.2013), description, page 10, lines 8-12, and page 14, lines 3-5, and claims 1-4, 6 and 12	1-15
X	CN 101442105 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 27 May 2009 (27.05.2009), claims 1-10	1-15
A	CN 102260858 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 30 November 2011 (30.11.2011), the whole document	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 August 2014 (20.08.2014)	**27 May 2015 (27.05.2015)**
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 **SHI, Weiliang** Telephone No.: (86-10) **62085011**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/070546

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
TW 201341554 A	16 October 2013	US 2013266739 A1	10 October 2013
CN 101442105 A	27 May 2009	CN 101442105 B	09 June 2010
CN 102260858 A	30 November 2011	CN 102260858 B	04 September 2013

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2014/070546

A. 主题的分类

C01B 31/04(2006.01)i; H01G 9/042(2006.01)n

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 31/-; H01G 9/-

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））

EPODOC，WPI，CNKI，CPRS，WEB OF SCIENCE：石墨烯，电极，玻璃，金属薄膜，金属膜，熔点，图案化，气相沉积，graphene，substrate，glass，metal，film，membrane，pattern，vapour phase deposition

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	TW 201341554 A (中央研究院中华民国) 2013年 10月 16日 (2013-10-16) 说明书第10页第8-12行、第14页第3-5行以及权利要求1-4、6和12	1-15
X	CN 101442105 A (中国科学院化学研究所) 2009年 5月 27日 (2009-05-27) 权利要求1-10	1-15
A	CN 102260858 A (中国科学院物理研究所) 2011年 11月 30日 (2011-11-30) 全文	1-15

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2014年 8月 20日	2015年 5月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国 传真号 (86-10)62019451	史卫良 电话号码 (86-10)62085011

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2014/070546

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)
TW	201341554	A	2013年 10月 16日	US	2013266739	A1	2013年 10月 10日
CN	101442105	A	2009年 5月 27日	CN	101442105	B	2010年 6月 9日
CN	102260858	A	2011年 11月 30日	CN	102260858	B	2013年 9月 4日