



(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 201111278 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099125716

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/02 (2006.01)

C01B31/04 (2006.01)

C23C14/48 (2006.01)

H01B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/07

美國

12/461,343

(71)申請人：加爾汀工業公司 (美國) GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (US)

美國

(72)發明人：維拉薩米 維賈言 S VEERASAMY, VIJAYEN S. (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：15 共 53 頁

(54)名稱

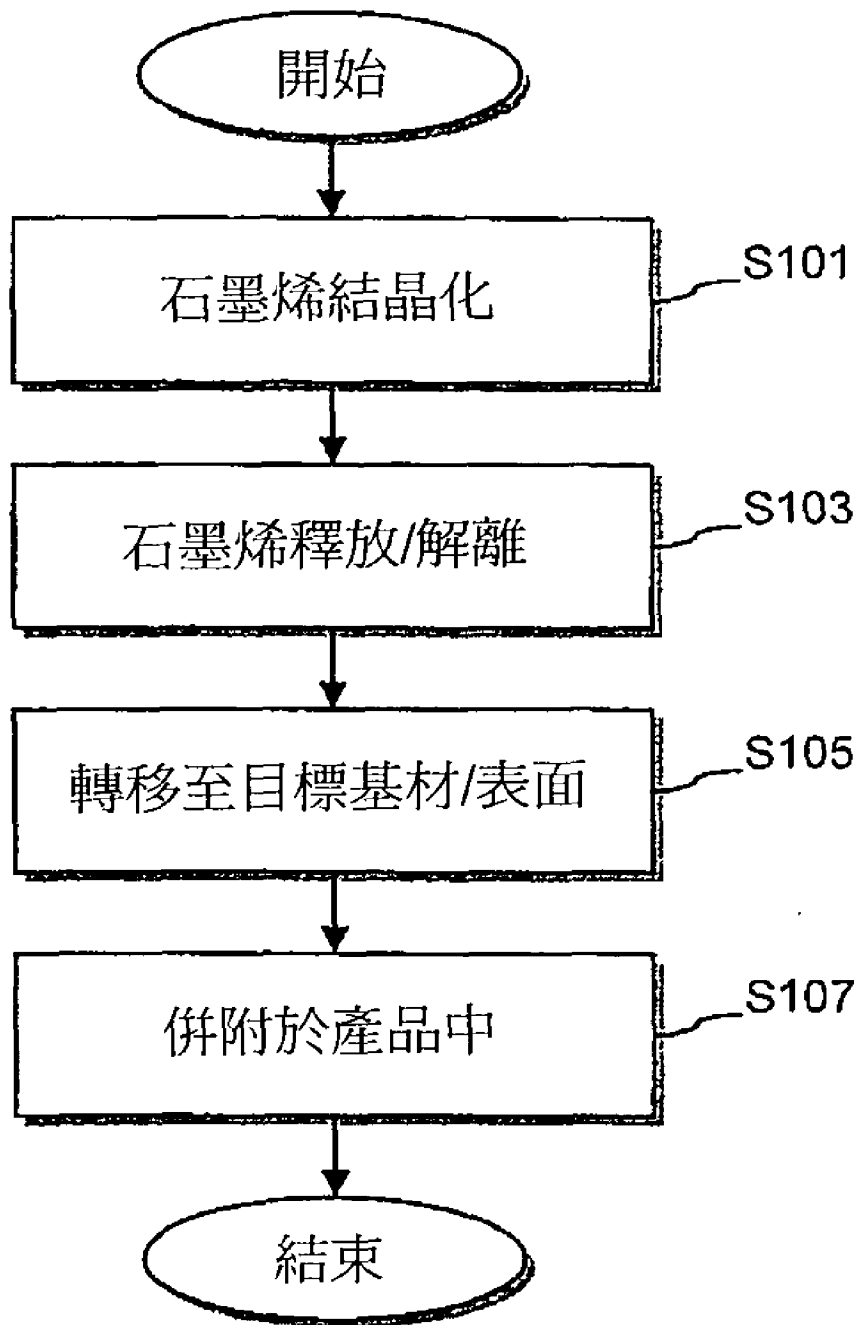
石墨烯之大面積沉積及摻雜技術及使用它的產品

LARGE AREA DEPOSITION AND DOPING OF GRAPHENE, AND PRODUCTS INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明的某些實施例係有關使用石墨烯作為一透明導電塗層(TCC)。在某些實施例中，石墨烯薄膜會由一煙氣(例如 C_2H_2 ， CH_4 或類似物等)異質磊晶地大面積生長在例如一催化薄膜上。某些實施例的石墨烯薄膜可被摻雜或不摻雜。在某些實施例中，石墨烯薄膜一旦形成後，可被剝離其載體基材並轉移至接收基材，例如用以含納於一中間或最後產品中。以此方式生長、剝離及轉移的石墨烯可展現低片電阻(例如小於 150 歐姆/平方，且有摻雜時更低)，及高透射率值(例如至少在可見光和紅外線光譜)。

S101 ~ S107：各步驟





(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 201111278 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：099125716

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/02 (2006.01)

C01B31/04 (2006.01)

C23C14/48 (2006.01)

H01B1/04 (2006.01)

(30)優先權：2009/08/07

美國

12/461,343

(71)申請人：加爾汀工業公司 (美國) GUARDIAN INDUSTRIES CORP. (US)

美國

(72)發明人：維拉薩米 維賈言 S VEERASAMY, VIJAYEN S. (US)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：15 共 53 頁

(54)名稱

石墨烯之大面積沉積及摻雜技術及使用它的產品

LARGE AREA DEPOSITION AND DOPING OF GRAPHENE, AND PRODUCTS INCLUDING THE SAME

(57)摘要

本發明的某些實施例係有關使用石墨烯作為一透明導電塗層(TCC)。在某些實施例中，石墨烯薄膜會由一煙氣(例如 C_2H_2 ， CH_4 或類似物等)異質磊晶地大面積生長在例如一催化薄膜上。某些實施例的石墨烯薄膜可被摻雜或不摻雜。在某些實施例中，石墨烯薄膜一旦形成後，可被剝離其載體基材並轉移至接收基材，例如用以含納於一中間或最後產品中。以此方式生長、剝離及轉移的石墨烯可展現低片電阻(例如小於 150 歐姆/平方，且有摻雜時更低)，及高透射率值(例如至少在可見光和紅外線光譜)。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明的某些實施例係關於含有石墨烯的薄膜。更言之，本發明的某些實施例係關於使用石墨烯作為一透明導電塗層(TCC)。在某些實施例中，石墨烯薄膜會由一煙氣體(例如 C_2H_2 、 CH_4 或類似者)異質磊晶地大面積生長在例如一催化薄膜上。某些實施例的石墨烯薄膜可被摻雜或不摻雜。在某些實施例中，石墨烯薄膜一旦形成後可被剝離其載體基材並轉移至接收基材，例如用以含納於一中間或最後產品中。

【先前技術】

本發明之實施例的背景和概要說明

銦錫氧化物(ITO)和摻氟的氧化錫(FTO或 $SnO:F$)塗層係在光電裝置中被廣泛地用作窗口電極。此等透明導電氧化物(TCOs)在多種用途中已經極為成功。但不幸地，由於許多原因，使用ITO和FTO逐漸變得會有問題。該等問題包括例如地球上可用的銦元素是有限的數量。在有酸或鹼存在時該等TCOs的不穩定性，它們易於從離子傳導層離子擴散，它們在近紅外線區(例如富含能量光譜)中的有限透明度，FTO裝置因FTO結構瑕疵所造成的高洩漏電流等等。ITO的易碎本質及其高沈積溫度亦會限制其用途。此外， $SnO_2:F$ 中的表面凹凸處可能造成麻煩的電弧。

故，乃可瞭解該技術中有需要光滑並可圖案化的電極

材料其係具有良好的穩定性、高透明度和絕佳的導電性者。

尋找具有良好穩定性、高透明度和絕佳導電性的新穎電極材料係正在進行中。此尋找之一態樣包括辨認該等傳統TCOs之可用的擇代物。針對於此，本發明的發明人已研發出一種以碳為基礎之可用的透明導電塗層(TCC)，即是石墨烯(graphene)。

所謂石墨烯乙詞概指石墨的一或更多的原子層，例如以單一的石墨烯層(或SGL)係可延伸至達石墨的 n 層(例如該 n 可高達大約10)。石墨烯在Manchestev大學的新近發現和隔離(藉劈裂結晶石墨)正在電子產品的趨勢係要將電路元件的尺寸縮小至奈米規格的時候來到。就此而言，石墨烯已非預期地導引至獨特的光電性質之一嶄新世界，乃在標準的電子材料中所未遭遇者。此係來自該線性散佈關係(E vs. K)，其會引生石墨烯中的電荷載子它們有零靜止質量而行為似相對論的粒子。該似相對論行為之去局限化而繞碳原子移動的電子會由於它們與石墨烯之蜂巢狀晶格的週期性電勢交互作用而引生新的準粒子，其在低能量($E < 1.2\text{eV}$)可被以 $(2+1)$ 維的狄拉克(Dirac)方程式及一 $v_F \approx c/300 = 10^6\text{ms}^{-1}$ 的有效光速來精確地描述。因此，妥善建立的量子電動力學(QED)(其涉及光子)技術能被引用於石墨烯的研究中一並具有更有利的觀點係該等效果會在石墨烯中放大300倍。例如，該通用耦合常數 α 在石墨烯中係接近2，相較於真空中只有 $1/137$ 。請參見K. S. Novoselov的“Electrical Field Effect in Atomically Thin Carbon Films”, Science, vol.

306, pp. 666~69(2004)，其內容併此附送。

儘管係只有一個原子厚(最少)，但石墨烯是化學及熱穩定的(雖石墨烯可能在300°C表面氧化)，故可容許成功地製成石墨烯基的裝置來耐抗環境狀況。高品質的石墨烯薄片最初係被以整塊石墨的微機械劈切來造成。相同技術已被精微化至現今能提供尺寸達到 $100\mu\text{m}^2$ 的高品質石墨烯晶體。此尺寸對微電子學中的大部份研究目的係已足夠。因此，迄今所研發的大部份技術，主要在大學中，係較聚焦於顯微樣品，及裝置製備和特徵化，而非提高規模化。

不同於大部份現今的研究趨勢，要將石墨烯的全部潛能實現為一種可能的TCC、在基材(例如玻璃或塑膠基板)上之高品質材料的大面積沈積乃是必要的。今日，大部份大規模的石墨烯生產製程係倚賴整塊石墨的剝離，其係使用濕基化學物，而以高階的熱解石墨(HOPG)和化學剝離來開始。如所已知，HOPG是一種高階形式的熱解石墨，其具有小於1度的C軸角度伸展，且通常係以3300°K的應力退火所製成。HOPG的行為甚似一純金屬，其通常是反射性且導電的，雖然易碎且易剝落的。以此方法製成的石墨烯會被過濾然後黏接於一表面。但是，以該剝離製法會有一些缺點。例如，剝離的石墨烯會傾向於摺曲並變成皺褶。狀似小條帶地存在而有賴一拼合/縫合製程來沈積，對石墨烯層的數目缺乏固有的控制等等。如此製成的材料時常會被夾雜物污染，故而具有低等級的電子性質。

一種碳相圖的深入分析顯示製程窗口條件不僅適合於

製造石墨和鑽石，亦可適於其它同素異形的形式者例如碳奈米管(CNT)。奈米管的催化沈積係可在高達1000°C的溫度由一氣相以各種基根來完成。

【發明內容】

與此等傳統的研究領域和傳統技術對比，本發明的某些實施例係有關一種異質磊晶地生長單晶石墨(n 大到約15)並將它轉變成高電子等級(HEG)石墨烯($n < \text{大約} 3$)的可規模化技術。某些實施例亦有關HEG石墨烯的使用於透明(針對可見光和紅外線光譜)之導電超薄石墨烯膜，例如以作為各種用品(包括例如固態太陽能電池)之普遍應用的金屬氧化物窗口電極之一擇代物。某些實施例的生長技術係依據一種催化驅動的異質磊晶CVD製法，其會在一低得足以對玻璃支善的溫度發生。例如，熱力學以及運動原理容許HEG石墨烯膜可在一低於700°C的溫度由該氣相被結晶化在一種籽催化層上。

某些實施例亦使用原子的氫，其已被證明是一種可清除基材上之非結晶碳污染物的有力根基，並能在低製程溫度來為之。其亦極適於用以移除典型由蝕刻程序所留下的氧化物和其它覆層。

本發明的某些實施例有關一種製造一摻雜的石墨烯薄膜之方法。一中間石墨烯薄膜會被異質磊晶地生長在一催化薄膜上，而該催化薄膜具有一實質上單定向大晶粒的晶體結構。在製造該摻雜的石墨烯薄膜時，該中間石墨烯薄膜會被以 n 型或 p 型雜質來摻雜。該摻雜的石墨烯薄膜具有

一小於150歐姆/平方的片電阻。

在某些實施例中，該中間石墨烯薄膜的摻雜包含將該中間石墨烯薄膜曝露於一摻雜氣體其含有一要被作為該摻雜劑的材料；在一容裝該中間石墨烯薄膜和該摻雜氣體的腔室內激發一電漿；及利用該摻雜氣體中的材料來將該摻雜劑低能離子束植入於該中間石墨烯薄膜中。

在某些實施例中，該中間石墨烯薄膜的摻雜包含提供一目標接收基材其內含有固態摻雜劑，而該目標接收基材係藉由一用以製造該目標接收基材的熔化製程來將摻雜劑含納於其內；及容許該目標接收基材內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

在某些實施例中，該中間薄膜烯薄膜的摻雜包含提供一目標接收基材其內容有固態摻雜劑，而該目標接收基材係藉由離子束植入來將摻雜劑含納其內；及容許該目標接收基材內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

在某些實施例中，該中間石墨烯薄膜的摻雜包含提供一目標接收基材具有至少一薄膜塗層設於其上，而該薄膜塗層內含有固態摻雜劑；及容許形成於該目標接收基材上之該至少一薄膜內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

在某些實施例中，該中間石墨烯薄膜的摻雜包含預先植入固態摻雜劑於該催化薄膜內；及容許該催化薄膜內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。該熱

擴散可例如在該中間石墨薄膜的沈積期間發生。

本發明的某些實施例係有關一摻雜的石墨烯薄膜直接或間接地異質磊晶生長在一具有一實質上單定向大晶粒晶體結構的金屬催化薄膜上。該石墨烯薄膜係為1~10原子層厚。該摻雜的石墨烯薄膜具有一小於150歐姆/平方的片電阻。

該摻雜的石墨烯($n \geq 2$)薄膜，在某些實施例中，可被以下列之任一或多者來摻雜：氮、硼、磷、氟、鋰、和鉀。該摻雜的石墨烯薄膜在某些實施例中可具有一10~20歐姆/平方的片電阻。某些實施例的該摻雜石墨烯薄膜包含n型或p型摻雜劑。

於此所述的特徵、態樣、優點、和實施例可被組合來實現又更多的實施例。

圖式簡單說明

這些及其它的特徵和優點配合圖式參閱以下實施例的詳細說明而被更佳且更完全地瞭解；其中：

第1圖係為一高階流程圖示出某些實施例的全部技術；

第2圖為某些實施例的催化生長技術之一舉例示意圖，示出依據某些實施例之煙氣體、碳溶解、和淬火之可能結果的介紹；

第3圖為一流程圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第一種舉例技術；

第4圖為一流程圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第二種舉例技術；

第5圖為一舉例示意圖示出依據某些實施例之用以摻

雜石墨烯的第三種舉例技術；

第6圖為一依據某些實施例之包含於該石墨烯的摻雜中之溫度與時間描點圖；

第7圖為一可用於某些實施例之石墨烯釋放或解離技術中的舉例層疊；

第8圖為一依據某些實施例之可被用來將該石墨烯佈設在目標玻璃基材上的層合裝置之舉例示意圖；

第9圖為一依據一實施例之一種可適用於沈積高電子等級(HEG)石墨烯的反應器之截面示意圖；

第10圖為一舉例流程圖其示出某些實施例之催化CVD生長、剝離、和移轉技術的某些例子；

第11圖為依據某些實施例所製成之一樣品石墨烯的影像；

第12圖為一依據某些實施例之附有石墨烯基層的太陽能光伏裝置之截面示意圖；

第13圖為一依據某些實施例之附有石墨烯基層的觸控螢幕之截面示意圖；

第14圖為一依據某些實施例之用以形成一導電資料/匯流線的舉例技術之流程圖；及

第15圖為一依據某些實施例之用以形成一導電資料/匯流線的技術之示意圖。

【實施方式】

本發明之實施例的詳細說明

本發明的某些實施例係有關一種異質磊晶生長單晶石墨(n 可大到約15)並將之轉變成高電子等級(HEG)石墨烯

($n < \text{大約} 3$)的可規模化技術。某些實施例亦有關將HEG石墨烯使用於透明(針對可見光和紅外線光譜)的導電超薄石墨烯膜,例如作為各種用品(包括譬如固態太陽能電池)之較普遍使用的金屬氧化物窗口電極之一擇代物。某些實施例的生長技術係依據一種催化驅動的異質磊晶CVD製法,其會在一低得足以對玻璃友善的溫度發生。例如,熱力學以及運動原理容許HEG石墨烯膜被由該氣相結晶化在一種籽催化層上(例如在一小於約 600°C 的溫度)。

第1圖為一示出某些實施例之全部技術的高階流程圖。如第1圖中所示,該某些實施例的全部技術可被分類成屬於四個基本步驟之一者:在一適當的背支撐物上結晶化石墨烯(步驟S101),由該背支撐物釋放或解離石墨烯(步驟S103),將石墨烯移轉至目標基材或表面(步驟S105),及將該目標基材或表面併附於一產品中(步驟S107)。如後之更詳細說明,應可瞭解在步驟S107中所指的產品可為一中間產品或一最後產品。

(舉例的石墨烯結晶化技術)

某些實施例的石墨烯結晶化技術可被視為包含“裂解”一烴氣體並將該等碳原子重組於一大面積(例如約1米或更大的區域)上之親和蜂巢結構中,例如藉助於表面催化路徑的槓桿效應。某些實施例的石墨烯結晶化技術會在高溫度和適度壓力下發生。此舉例製法的說明細節將會詳述於下。

該某些實施例的催化生長技術係有點有關於曾被用來在一異質磊晶區域上生長石墨的技術。一用於石墨烯結晶

化的催化劑會被佈設在一適當背支撐物上。該背支撐物可為任何能夠耐抗高熱(例如高達1000°C的溫度)之適當材料，譬如某些陶瓷或玻璃產品，含鋁的材料，氮化鋁材料，矽晶圓等。一薄膜會被直接或間接地佈設在該背支撐物上，以確保於該結晶化製程之前其表面是實質上無污染的。本發明的發明人已發現當該催化層具有一實質上單定向的晶體結構時，該石墨烯結晶化是很容易的。針對於此，小晶粒已被認定是較不利的，因為它們的鑲嵌結構最後將會被轉移至該石墨烯層中。在任何情況下，該晶體結構的特定走向已被發現係對石墨烯結晶化甚無干緊要，故所提供的催化層至少在實質部份具有一單定向晶體結構。事實上，比較缺乏(或減少)該催化劑中的晶粒邊界已被發現會造成該生長的石墨烯之相同或一類似的定向，並已被發現能提供高電子等級(HEG)的石墨烯。

該催化層本身能被以任何適當的技術佈設在該背支撐物上，例如濺射、燃燒蒸氣沈積(CVD)、火焰熱解等。該催化層本身可包含任何適當的金屬或含金屬的材料。例如，該催化層可包含金屬比如鎳、鈷、鐵、高導磁(坡莫)合金(例如鐵鎳合金，通常含有約20%鐵和80%鎳)，鎳和鉻的合金，銅，及其組合物等。當然，其它的金屬亦可被使用於相關的某些實施例。發明人已發現鎳或含有鎳的催化層係特別有利於石墨烯結晶化，且鎳和鉻的合金又更為有利。又，發明人已發現在鎳鉻層(有時亦稱為nichrome或NiCr層)中的鉻含量可被最佳化而來促進大晶體的形成。特別是，在

該NiCr層中有3~15%的Cr會較佳，在該NiCr層中有5~12%的Cr更佳，且該NiCr層中有7~10%的Cr又更佳。在該金屬薄膜中有鈳存在亦已被發現有利於促進大晶體生長。該催化層可為相對地較薄或較厚。例如，該薄膜可為50~1000nm厚，更佳為75~750nm厚，又更佳為100~500nm厚。一“大晶體生長”在某些實施例中可包括沿一主軸有一數十微米左右長度，且有時甚至更長的晶體。

當該催化薄膜佈設於該背支撐物上後，一種煙氣體(如C₂H₂氣體、CH₄氣體等)會被注入一腔室中，其內係置放該背支撐物並有該催化薄膜佈設於上。該煙氣可在一大約5~150mTorr，更好為10~100mTorr之範圍內的壓力被注入。一般而言，壓力越高則該石墨烯的生長越快。該背支撐物及/或該腔室整體嗣會被加熱來溶解或“裂開”該煙氣。例如，該背支撐物可被升溫至-600~1200°C的溫度，較好為700~1000°C，又更好為800~900°C。該加熱可藉任何適當的技術來完成，例如藉一短波紅外線(IR)加熱器。該加熱可在一含有一氣體比如氫、氮、一種氮和氫混合物等之環境，或其它適當的環境中來進行。換言之，在某些實施例中，該煙氣的加熱可在一包含其它氣體的環境中進行。在某些實施例中，較好是使用一純煙氣(如C₂H₂)，然而亦可能較好使用一種煙氣與另一種惰氣或其它氣體的混合物(例如CH₄與Ar混合)。

該石墨烯將會在此種或另一種適當的環境中生長。為停止該生長及幫助確保該石墨烯是生長在該催化物的表面

上(例如相對於被埋在該催化物內),某實施例會使用一淬火製程。該淬火可被使用一惰氣比如氫、氮或其組合物等來進行。為促進石墨烯生長在該催化層的表面上,該淬火應被適當快速地進行。更具言之,已發現淬火太快或太慢皆會造成較少或沒有石墨烯生長在該催化層的表面上。一般而言,以淬火來使該背支撐物及/或基材的溫度由約900°C減低至700°C(或更低)歷經數分鐘的過程,已被發現會例如藉由化學吸著而促進良好的石墨烯生長。就此,第2圖係為某些實施例的催化生長技術之一舉例示意圖,乃示出依據某些實施例之該煙氣的注入,該碳溶解,和該淬火的可能結果。

該石墨烯的生長製程會賦具嚴格的薄膜厚度關係 $t = n \times \text{SLG}$,其中 n 包含一些各別的步驟數目。在一單次測量中非常快速地辨認石墨烯是否已被製成並決定該薄膜區域上的 n 值是否大略相等而來測量薄膜品質和均一性。雖石墨烯片能被以原子力與掃描電子顯微鏡來看到,但此等技術是耗時的且亦會導致該石墨烯的污染。因此,某些實施例會使用一種相對比技術,其會加強石墨烯在該預定的催化物表面上之可見性。此可藉觀察並描繪出該金屬催化物膜上的沈積表面上之 n 值的任何變化而來為之。該技術有賴於石墨烯之該對比可藉旋塗一材料於其上而被實質地加強之事實。例如,一廣泛使用的UV可固化光阻(如PMMA)可被例如以一足以使該薄膜成為可見的且連續的厚度(如大約1微米厚)來旋塗、網幕印刷、像版塗敷、或以其它技術配佈在

該石墨烯/金屬/背支撐物上。如後更詳細的說明，包含一聚合物光阻亦可方便該石墨烯在被轉移至最後表面之前的剝離製程。即是，除了能顯示該石墨烯的形成何時完成以外。該聚合物光阻亦可在該金屬層由該背支撐物釋脫或解離時，為該高度彈性的石墨烯提供一支撐，如後之詳細說明。

在一層係生長太厚的情況下(不論是故意或非故意地)，該層可被例如使用氫原子(H^*)來蝕刻薄化。此技術在許多舉例情況下可能是較有利的。例如，若生長太過快速地、非預期地、不均勻地發生時， H^* 可被用來修正此等問題。另一個例子如，為確保有足夠的石墨烯被生長，則石墨可被造成，石墨烷可被沈積，且該石墨烷可被例如使用 H^* 選擇地蝕回至該所需的 n 層HEG石墨烯。又如另一例， H^* 能被用來選擇地蝕掉石墨烯，例如，以造成導電區域和不導電區域。此例如可藉施加一適當阻罩，進行該蝕刻，然後移除該阻罩而來完成。

石墨烯的理論性研究已顯示載子的遷移率會高於 $200000\text{cm}^2/(\text{V.s})$ 。氣相處理的異質磊晶生長石墨烯之實驗性測量顯示電阻率低至 $3 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ ，其係比銀薄膜者更佳。此等石墨烯層的片電阻已被發現約為150歐姆/平方。其可能改變之一因素係為會給予該最低電阻率和片電阻所需要的石墨烯層數，並請瞭解該石墨烯的所需厚度可依據目標用途而改變。一般而言，能適合於大部份用途的石墨烯可為 $n=1 \sim 15$ 的石墨烯，較好是 $n=1 \sim 10$ 的石墨烯，又更好是 $n=1 \sim 5$ 的石墨烯，且有時為 $n=2 \sim 3$ 的石墨烯。一 n

=1的石墨烯層已被發現會造成一大約2.3~2.6%的透射率減降。此透射率的減低已被發現係實質上遍及所有的光譜，例如由紫外光(UV)，經過可見光，再經過紅外光(IR)的範圍皆概呈線性的。又，該透射率的損失已被發現會與n的每一連續增加呈實質上線性的。

(舉例的摻雜技術)

雖一150歐姆/平方的片電阻可能適合於某些舉例的用途，但請瞭解片電阻的進一步減低可能對不同的舉例用途較佳。例如，應可瞭解一10~20歐姆/平方的片電阻可能對某些舉例的用途較佳。本發明的發明人已判定藉由該石墨烯的摻雜，則片電阻能被降低。

就此而言，只有一原子層厚的石墨烯會展現一次微米規格的彈道傳輸，並能被重摻雜一在 $n \geq 2$ 的情況下可藉開極電壓或分子吸著物或添加物等之任一者一而不會太大地損失遷移率。本發明的發明人已判定在石墨烯中，除了施體/受體的區別以外，通常有兩種不同的摻雜劑類別，即是順磁性的和非磁性的。對比於一般的半導體，後一種類型的雜質大致會作用如較弱的摻雜劑，而該順磁性雜質會造成強烈的摻雜。因為呈線性地消滅，電子與電洞的對稱狀態密度(DOS)會接近石墨烯的狄拉克(Dirac)點，沒有旋轉極化的侷限雜質狀態會被釘住於該準間隙的中央。故，石墨烯中的雜質狀態係強烈地有異於一般半導體中的對等部份，其在該價帶和傳導帶中的DOS係非常不同，且雜質能階大致位於遠離該間隙中央處。雖吾人不能期望有一強烈的摻

雜效果，其需要有遠離費米(Fermi)能階數十電子伏之良好界定的施體(或受體)能階存在，但若該雜質具有一局部磁矩，則其能階會因賀得(Hund)交換而多少有點對稱地分裂成1eV的等級，此會對具有似狄拉克光譜的二維系統之電子結構，譬如存在於石墨烯中者，提供一較佳的情況以獲得一強烈摻雜的效果。此循理的線索乃可被用來引導形成順磁性單分子和反磁性二聚物系統之分子的選擇以摻雜石墨烯，並將其導電率由 10^3S/cm 加強至 10^5S/cm ，且有時甚至達到 10^6S/cm 。

適用於某些相關實施例的摻雜劑之例包括氮、硼、磷、氟、鋰、鉀、銨等。硫基的摻雜劑(如二氧化硫)亦可被相關地使用於某些實施例。例如，存在於玻璃基材中的硫化物可被致令由該玻璃滲出，而來摻雜該石墨烯基層。若干舉例的石墨烯摻雜技術會更詳細陳述於後。

第3圖係為一流程圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第一技術例。第3圖的舉例技術主要包含將該摻雜材料離子束植入於該石墨烯中。在此技術例中，石墨烯係生長在一金屬催化物上(步驟S301)，例如於前所述者。該催化物及形成於其上的石墨烯會被曝露於一氣體，其含有一要被用作摻雜劑的材料(有時亦稱為摻雜氣體)(步驟S303)。嗣一電漿會在一腔室內被激發，該腔室裝有該催化物及形成於其上的石墨烯和該摻雜氣體(S305)。嗣一離子束會被用來將該摻雜劑植入該石墨烯中(S307)。適用於此種摻雜的離子束技術例係揭露於諸如美國專利No. 6,602,371、

No. 6,808,606；及Re. 38,358和美國公開案No. 2008/0199702中，該各案皆併此附送參考。該離子束功率可約為10～200eV，較好為20～50eV，又更好為20～40eV。

第4圖為一流程圖示出一依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第二技術例。第4圖的技術例主要包括預先植入固態摻雜劑於目標接收基材中，然後在該石墨烯施加於該接收基材時，使該等固態摻雜劑遷移至石墨烯中。於此技術例中，石墨烯會生長在一金屬催化物上(步驟S401)，例如於前所述者。該接收基材係被預先製成使其內含有固態摻雜劑(步驟S403)。例如，該等固態摻雜劑可藉熔入玻璃中的配方來被含納。大約1～10原子%，較好為1～5原子%，又更好為2～3原子%的摻雜劑可被包含於該玻璃熔料中。該石墨烯會被例如使用詳述於後的技術例之一來施加於該接收基材(步驟S405)。然後，該接收基材中的固態摻雜劑會被致令遷移至該石墨烯中。在該石墨烯之沈積所用的熱將會使該等摻雜劑朝向正被形成的石墨烯遷移。同樣地，額外附加的摻雜薄膜等可被包含於該玻璃上，且其中的摻雜劑能藉熱擴散而被導致遷移穿過這些層，來例如造成一摻雜的石墨烯($n \geq 2$)層。

在某些實施例中，一離子束亦能被用來將該摻雜劑直接植入於該玻璃中。此離子束功率可約為10～1000eV，較好為20～500eV，又更好為20～100eV。當一中間層被摻雜並用來提供該石墨烯的雜質時，該離子束可在大約10～200eV操作，較好為20～50eV，又更好為20～40eV。

第5圖係為一舉例的示意圖示出一依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第三技術例。第5圖的技術例主要包括預先將固態摻雜劑507植入該金屬催化層503中，然後在該石墨烯正被形成時致使該等固態摻雜劑507遷移穿過該催化層503，而在該催化層503的表面上造成一摻雜的石墨烯509。更具言之，於此技術例中，該催化層503係佈設在該背支撐物505上。該催化層503含有固態摻雜劑507於其內。換言之，該催化物具有固態摻雜劑原子於其塊體內(例如由約1~10%，較好為約1~5%，且最好為約1~3%)。煙氣501會在一高溫被引入靠近於該已形成的催化層503。該催化層503中的固態摻雜劑507會在當該石墨烯結晶化發生時，例如被此高溫導致朝向其外表面遷移。該等摻雜劑達到該表面的比率已被發現係為該催化物厚度和溫度之一函數。該結晶化會被藉由淬火而停止，且最後，一摻雜的石墨烯509會形成於該催化層503'的表面上。在該摻雜的石墨烯509形成後，該催化層503'現將會有較少的(或沒有)固態摻雜劑507在其內。此技術例之一優點係有關可藉精細地改變該金屬表面溫度、局部壓力、和沈積氣體物質的駐留時間，以及使用於淬火速率製程中的反應根基而來控制該超薄膜生長的潛力。

應請瞭解該等舉例的摻雜技術可被單獨地及/或以各種不同組合和彼此交互及/或與其它技術的次組合來使用。亦請瞭解某些實施例可包含單一的摻雜劑材料或多種摻雜劑材料，例如，藉一次使用一特定的技術例，或重複

地使用一特定技術，或多種技術各使用一次或多次地組合。例如，在某些實施例中p型和n型的摻雜劑皆有可能。

第6圖係為一依據某些實施例之包含於該石墨烯摻雜中的溫度與時間描點圖。如前所示，其冷卻可例如使用一惰氣來完成。通常，亦如前所示，在某些實施例中該高溫可為約900°C，而該低溫可為約700°C，且該冷卻可歷經數分鐘。如第6圖中所示的相同加熱/冷卻線型亦可被使用而不論該石墨烯是否有被摻雜。

(舉例的石墨烯釋放/解離和轉移技術)

一旦石墨烯已被異質磊晶地生長後，其乃可例如在被置放於要被併入該中間或最後產品中的基材上之前，先被由該金屬催化物及/或背支撐物上釋放或解離。依據某些實施例，不同的程序可被應用來由其生長基材上起出磊晶膜。第7圖係為某些實施例之一可用於該石墨烯釋放或解離技術的舉例層疊。請參閱第7圖，在某些實施例中，一選擇性釋離層701可被提供於該背支撐物505和催化層503之間。此釋離層701可為或包含例如氧化鋅(如ZnO或其它適當的化學計量者)。在石墨烯沈積後，該被覆著石墨烯509/金屬催化層503/釋離層701之疊層的基材505可接受一聚合物703的厚塗覆層(例如數微米厚)，其係例如藉旋塗來施加，或以一液柱曲面流來配佈，而可被固化。如前所述，此聚合物層703可作為該石墨烯509在剝除及/或解離時之一背骨或支撐物，以使極為可撓的石墨烯墨保持續續，同時亦可減少該石墨烯膜捲曲、摺皺、或其它變形的可能性。

亦如前所述，聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)可被用作該聚合物，其容許該石墨烯藉相之對比而變成可見的，並在剝離時及/或之前能被支撐。然而，有一廣泛範圍的聚合物其機械和化學性質能匹配於石墨烯者，在相關的某些實施例中，可於該支撐狀態以及該釋離轉移狀態時被使用。該剝除工作可與主要的磊晶生長支線平行地被進行，例如，可藉以能由石墨化學地剝離的石墨烯膜來實驗。

當該聚合物層佈設於上時，該釋離層可被化學地感應而使該石墨烯/金屬由母基材解離。例如，於一種氧化鋅釋離層的情況下，在醋中沖洗可促發該石墨烯的釋離。使用氧化鋅釋離層亦是有利的，因本發明的發明人已發現該金屬催化層亦會隨著該釋離層被由該石墨烯移除。此相信乃是由該氧化鋅釋離層與該催化層中之晶粒形成的交鏈一起造成的組織化之一結果。應請瞭解此會減少(且有時甚至消除)嗣後移除該催化層的需要。

某些剝除/解離和轉移技術實質上係將該原始基材視為一可再使用的磊晶生長基材。因此，在該等實施例中，一種可由該磊晶生長(且頂上有聚合物)的石墨烯倒切並溶掉該金屬催化薄膜的選擇性蝕刻可能較佳。故，在某些實施例中，該催化層可被蝕掉，不論是否有一釋離層被使用。適當的蝕刻劑包括例如酸類，如鹽酸、磷酸等。

最後的接收玻璃基材表面可被備妥而來接收該石墨烯層。例如，一朗繆爾布洛吉特(Langmuir Blodgett)膜(例如由一Langmuir-Blodgett酸製成者)可被施加於該玻璃基材

上。該最後接收基材可擇代或附加地被塗以一光滑的親石墨烯層，譬如一種矽酮基聚合物等，以使後者易於接受該石墨烯。此可協助確保靜電接合，而得在轉移時優先地容許該石墨烯的轉移。該目標基材可附加或擇代地被曝露於UV輻射，俾例如增加該目標基材的表面能量，以使其更易於接受該石墨烯。

該石墨烯在某些實施例中可藉襯墊壓印及/或滾壓來被施加於該基材上。此等製法容許該先前生長且化學吸著於該金屬載體上的石墨烯能藉接觸壓力而被轉移至該接收玻璃上。如一例子，該石墨烯可藉一或更多個層合滾輪來被施加於該基材上，如第8圖中所示。於此，第8圖示出上滾輪803a和下滾輪803b，其將會施加壓力而使該石墨烯509和聚合物層703被層合於該目標基材801。如前所述，該目標基材801具有一含矽或其它親石墨烯層設於其上以方便該層合。應請瞭解該聚合物層703會被施加作為最外層，且該石墨烯509將會較靠近於該目標基材801(或甚至直接在其上)。在某些實施例中，一或更多層可於施加該石墨烯之前被提供在該基材上。

當該石墨烯佈設在該目標基材上後，該聚合物層乃可被移除。在某些實施例中，該聚合物可被使用一適當的溶劑來溶解。當一光敏性材料例如PMMA被使用時，其可藉曝照UV光而被移除。當然，其它的移除技術亦有可能。

應請瞭解在某些實施例中該催化薄膜可在該石墨烯已被施加於該目標基材之後，再例如使用上述蝕刻劑之一例

來蝕刻除掉。該蝕刻劑的選擇亦可依據該石墨烯底下是否有任何層存在來考量。

某些實施例會更直接電化學地陽極化該石墨烯底下的金屬催化薄膜。於此等實施例中，該石墨烯本身可作用如陰極，因底下的金屬會被陽極化成一透明氧化物，而仍接合於該原始基材。此等實施例可被用來實質上在一步驟中進行該等剝除和轉移製程以規避該聚合物覆層的使用。但是，以電化學手段來陽極化可能會影響該石墨烯的電子性質，故可能須要被補償。在某些實施例中，該石墨烯底下的催化層可被以其它方式氧化來使其透明。例如，一導電氧化物可被用來將該石墨烯基層“連結”於一基材、半導體，或其它層。針對於此，鈷、鉻鈷、鎳鉻鈷及/或類似物乃可被氧化。在某些實施例中，此亦可較容易減少對石墨烯剝除、進行該轉移、操控，及石墨烯的其它處理之需要。

在某些實施例中，該石墨烯亦可被使用一黏劑或帶狀材料來收取。該黏劑可被置設在該目標基材上。該石墨烯可被轉移至該目標基材，例如在施加壓力之後，藉其會比黏著於該帶上更強固地黏附於該基材來達成。

(舉例的反應器設計)

淋噴頭反應器典型會使用一有打孔或多孔的平坦表面來將反應氣體大致均勻地配佈在一第二平行的平坦加熱表面上。此一構造可使用上述的舉例異質磊晶技術而被用來生長石墨烯。淋噴頭反應器亦有利於大面積超光滑玻璃或陶瓷基材的處理。一淋噴頭反應器之一基本示意圖為第9

圖，且其通氣設計被放大。換言之，第9圖係為依據一實施例之一適合於沈積高電子等級(HEG)石墨烯的反應器之截面示意圖。該反應器包含一主體部901具有數個入口和出口。更具言之，一氣體入口903會被提供於該反應器的頂部，且在該主體部901的大約水平中央處。該氣體入口903可由一或更多源頭接收氣體，故可提供各種氣體，包括例如煙氣、在異質磊晶生長期間用來形成該環境的氣體、該淬火氣體等。該氣體的流率和通量將會例如參照該淋噴頭907的通氣設計被更詳細說明於後。多數個排氣口905可被提供在該反應器的主體部901之底部。在第9圖的實施例中，有二個排氣口905可被提供靠近於該反應器之主體901的端邊處，俾可例如抽出由該等氣體入口903所提供的氣體，其通常會實質上流經該主體部901的整個內部。應請瞭解更多或較少的排氣口905亦可被提供於某些實施例中(例如另外的排氣口905可被提供在該反應器之主體部901的大約水平中央處，或在該反應器主體部901的頂部或側邊等。)

在某些實施例中，該背支撐基材909在藉一裝載鎖定機構進入該反應器之前可被清潔，並且有該催化薄膜設於其上(例如藉物理蒸氣沈積或PVD，濺射，CVD，火焰熱解等等)。至於感受器設計，該背支撐基材909的表面可被迅速地加熱(例如使用一RTA加熱器、一短波IR加熱器、或其它適當的加熱器其能夠感應地加熱該基材及/或其上的各層而無需亦加熱該整個腔室)至一可控的溫度標度和均一性，其可容許(i)該金屬膜結晶化和活化，及(ii)該實質上均

勻且可控厚度的石墨烯由一氣相前身質優先地沈積在其表面上。該加熱器可被控制，俾供計算該參數沈積速率/催化物的(溫度*厚度)之比率，該背支撐基材909可沿一方向R移動通過該反應器，或可不動地定置在該淋噴頭907下方。該淋噴頭907可被冷卻，例如利用一由一或更多個冷卻劑入/出口913注入的冷卻流體或氣體。簡言之，如第9圖中的放大圖所示，其通氣設計可包含多數個孔隙在該淋噴頭907底部，而該各孔隙皆只有數mm寬。

改變該頂部間隙 H_c ，或該淋噴頭907的底面與該背支撐基材909在其上移動的頂部表面之間的高度，乃可具有一些作用。例如，該腔室容積和表面對容積比可被修正，而影響該氣體駐留時間、耗費時間，及徑向速度。該駐留時間的改變已被發現會強烈地影響氣相反應的程度。一如第9圖所示地操作之淋噴頭構造(有一熱表面在一冷卻的表面下方)若在高壓下操作(例如以數百 Torr)，則會有貝納爾(Benard)多變自然對流的可能，且此趨勢會被該高度透過瑞利數("Rayleigh number"為一種與浮力驅動流亦稱為自由對流或自然對流等相關的無尺寸數目；當其超過一針對一流體的臨界值時，熱移轉主要會呈對流的形式)強烈地影響。因此，該頂部間隙 H_c 可藉由簡單的硬體變化來改變，例如提供該基材電極的可調整座等等，而來影響該石墨烯的異質磊晶生長。

該第9圖的實施例並不一定要操作該反應器內之一電漿。此係因為該結晶膜生長機制係藉表面吸著(通常只發

生於該催化物上)的異質磊晶。由該電漿相的生長已被發現會引生大都是非結晶膜，且亦已發現會容許微粒或灰塵的形成，其會大為減低薄膜品質，並造成針孔此將會有損於一1至10個原子的層膜。替代地，某些實施例可包括製造石墨(例如單晶體石墨)，將其蝕刻成石墨烷(例如為一特定n值)，及使該石墨烷轉變成石墨烯(例如變成HEG石墨烯)。當然，一原位終點技術可被利用作一反饋參數。

在某些實施例中，一離子束源可被同線設置但在第9圖的反應器外部，例如用以進行依據上述之技術例的摻雜。然而，在某些實施例中，一離子束源可被設在一反應器的主體部內。

(舉例的製造流程)

第10圖係為一舉例的製程，其示出某些實施例的某些舉例催化CVD生長、剝除，及轉移技術等。第10圖中所示的舉例製程一開始該背支撐玻璃會被檢查，例如使用一傳統的玻璃檢查方法(步驟S1002)，及沖洗(步驟S1004)。該背支撐玻璃嗣可被使用離子束清潔、電漿灰化，或類似方法來清潔(步驟S1006)。該催化劑(例如一金屬催化物)會被佈設在該背支撐物上，例如使用PVD法(步驟S1008)。請注意在本發明的某些實施例中，步驟S1006的清潔程序可在該石墨烯塗層器/反應器內完成。換言之，在某些實施例中，附有或沒有該金屬催化薄膜形成於上的背支撐玻璃可在步驟S1006之前被載入該石墨烯塗層器/反應器中，例如，視該金屬催化層是於先前或在該塗層器/反應器內被沈積而

定。一 n 層石墨烯的催化沈積嗣可被進行(步驟S1010)。在某些實施例中，該石墨烯可藉引入原子(H^*)來被蝕薄，且該石墨烯可選擇地被摻雜，例如視該目標用途而定(步驟S1012)。該石墨烯形成結束會被檢測，例如，判斷是否有足夠的石墨烯已被沈積，及/或該 H^* 蝕刻是否已足夠(步驟S1014)。為停止該石墨烯的形成，一快速淬火程序會被使用，且該具有石墨烯形成於其上的背支撐玻璃會離開該反應器/塗層器(步驟S1016)。可擇的目視檢查可在此時被進行。

在石墨烯形成之後，一可使用於石墨烯之轉移的聚合物可被佈設在該石墨烯上，例如藉旋塗、片塗或其它的塗層技術(步驟S1018)。此產品可擇地被檢查，例如，以決定是否須要進行改變顏色。若是須要，則該聚合物可被固化(例如使用熱、UV輻射等)(步驟S1020)，然後再檢查一次。該金屬催化物可被倒切蝕刻或釋離(步驟S1022)，例如，以準備該石墨烯的剝除(步驟S1024)。

當剝除已完成後，該聚合物和石墨烯可選擇地被檢查然後沖洗，例如，以除去任何殘留的倒切蝕刻劑及/或未固化的聚合物(步驟S1026)。另一選擇性檢查程序可在此時被進行。一表面活性劑可被施加(步驟S1028)，針銷會被至少置入該聚合物中(步驟S1030)，且該薄膜會被倒置(步驟S1032)，例如，藉由該等針銷的協助。該剝除程序現已完成，且該石墨烯現已備妥要被轉移至該接收基材。

該接收基材會例如在一無塵室被備妥(步驟S1034)。該

接收基材的表面可被功能化，例如，將之曝露於一UV光以增加其表面能量，或對其施加親石墨烯塗層等(步驟S1036)。該石墨烯/聚合物薄膜嗣可被轉移至該主基材上(步驟S1038)。

當該轉移完成後，該有石墨烯和聚合物附著其上的接收基材可被饋入一模組中以除去該聚合物(步驟S1040)。此可藉將該聚合物曝露於UV光。熱或化學物等而來完成。該具有石墨烯和至少部份溶化的聚合物之基材嗣可被沖洗(步驟S1042)，而任何過多的水或其它材料會被蒸發及乾燥去除(步驟S1044)。若有需要，此聚合物移除程序可被重複進行。

在移除該聚合物之後，該基材上的石墨烯之片電阻乃可被測量(步驟S1046)，例如，使用一標準的四點探針。光透射率(如 T_{vis} 等)亦可被測量(步驟S1048)。假使該等中間或最後產品符合品質標準，則它們可被包裝(步驟S1050)。

使用此等技術，樣品薄膜會被製成。該等樣品薄膜會呈現15500S/cm的高導電率，和遍及500~3000nm波長之大於80%的透光率。且，該等薄膜顯示良好的化學和熱穩定性。第11圖是一依據某些實施例製成的樣品石墨烯之影像。該第11圖的影像凸顯出該異質磊晶生長的石墨烯由一坡莫合金(permalloy)薄膜上剝離。

(舉例的含石墨烯應用物)

如上所述，石墨烯基層可被使用於廣泛的各種用途及/或電子裝置。在此等舉例的用途及/或電子裝置中，ITO及/

或其它導電層可簡單地被石墨烯基層取代。以石墨烯來製造裝置典型地將會包括以金屬、退化的半導體如ITO、太陽能電池半導體如a-Si和CdTe及其它者等來製造觸點。

儘管在布里淵區(Brillouin Zone)中的K點處有一零帶隙和一消失的狀態密度(DOS),自由存在的石墨烯會展現金屬的行為。但是,吸附在金屬、半導體或絕緣的基材上會改變其電子性質。為對此補償,可附加或擇代地,在舉例的應用物及/或電子裝置中,該石墨烯基層可依據任何鄰近的半導體層來被摻雜。即是,在某些實施例中,若一石墨烯基層係鄰近於一n型半導體層,則該石墨烯基層可被以一n型摻雜劑摻雜。同樣地,在某些實施例中,若一石墨烯基層係鄰近於一p型半導體層,則該石墨烯基層可被以一p型摻雜劑摻雜。當然,在石墨烯中之費米(Fermi)能階相對於圓錐點的移轉乃可例如使用密度函數理論(DEF)來被模型化。帶隙計算顯示金屬/石墨烯介面能被分成兩種大類別,稱為化學吸著和物理吸著。在後者情況下,一向上(向下)移轉意指電子(電洞)係由該金屬轉移至該石墨烯。故,其乃可能預知該金屬或TCO何者會被用作對該石墨烯的觸點,端視其用途而定。

可使用一或更多石墨烯基層之一第一例的電子裝置係為一太陽能光伏裝置。此等舉例裝置可包括正面電極或反面電極等。在此等裝置中,該等石墨烯基層可簡單地取代典型使用於其中的ITO。光伏裝置曾被揭露於美國專利No. 6,784,361、No. 6,288,325、No. 6,613,603、No. 6,123,824;

美國公開案 No. 2008/0169021、No. 2009/0032098、No. 2008/0308147、No. 2009/0020157；及美國專利申請案 No. 12/285,374、No. 12/285,890、No. 12/457,006等，各案的揭露內容皆併此附送參考。

可擇代或附加地，摻雜的石墨烯基層可被包含其中，用來與鄰近的半導體層匹配。例如，第12圖係為一依據某些實施例之附設有石墨烯基層的太陽能光伏裝置之截面示意圖。在該第12圖的實施例中，一玻璃基材1202會被提供。舉例而非限制地，該玻璃基材1202可為在美國專利申請案 No. 11/049,292及/或No. 11/122,218中所揭的任何玻璃，其揭露內容併此附送參考。該玻璃基材可選擇為奈米結構的，例如，以增加該太陽能電池的效率。一防反射(AR)塗層1204可被提供於該玻璃基材1202之一外表面上，例如，以增加透射率。該防反射塗層1204可為一單層防反射(SLAR)塗層(例如一種氧化矽防反射塗層)，或一多層防反射(MLAR)塗層。此等AR塗層可被使用任何適當技術來提供。

一或更多的吸收層1206可被提供在該玻璃基材1202上而相反於該AR塗層1204，例如，在一反面電極裝置的情況下即如第12圖中的實施例所示者。該等吸收層1206可被中夾於第一和第二半導體之間。在第12圖的實施例中，吸收層1206等係被中夾於n型半導體層1208(較靠近該玻璃基材1202)與p型半導體層1210(較遠離該玻璃基材1202)之間。一反面觸點1212(例如鋁或其它適當材料者)亦可被提供。不同

於提供ITO或其它導電材料在該半導體1208與玻璃基材1202之間，及/或在該半導體1210與反面觸點1212之間，第一和第二石墨烯基層1214和1216乃可被提供。該等石墨烯基層1214和1216可被摻雜，而分別匹配於鄰接的半導體層1208和1210。故，在第12圖的實施例中，石墨烯基層1214可被摻雜以n型摻雜劑，而石墨烯基層1216可被摻雜以p型摻雜劑。

因其係難以直接地組構石墨烯，故一選擇層1218可被提供在該玻璃基材1202與第一石墨烯基層1214之間。但是，因石墨烯係非常可撓的，故其通常會順應於其所被置設的表面。因此，乃可能組構該選擇層1218，而使該層的結構能在該大致順應的石墨烯基層1214中被“轉移”或者反映。針對於此，該選擇性組構層1218可包含摻鋅的氧化錫(ZTO)。請注意在某些實施例中，該等半導體1208和1210之一或二者皆可被以聚合的導電材料來替代。

因為石墨烯在近及中紅外線範圍是實質上透明的，故乃暗示最易穿透的長波長輻射可穿透並產生載子深入單接面和串列接面之太陽能電池的i層中。此暗示組構反面觸點的需要若以石墨烯基層可能並不必要，因其效率已經增加高達數個百分點。

網幕印刷、蒸發，和燒結技術及在高溫的 CdCl_2 處理目前係被使用於 CdS/CdTe 太陽能電池的異質接面。此等電池具有高充滿率($\text{FF} > 0.8$)。但是，串聯電阻 R_s 係為一種效率限制產物。在 R_s 中會有一來自該 CdS 層之片電阻的分配部份，

及一與該CdTe和其頂上的石墨基觸點相關連之各別的分量。使用一或更多石墨烯基層可協助減少該二會形成Rs的分量，並同時保有良好的異質接面性質。藉著將石墨烯含納於此一太陽能結構作為正面及反面接觸裝置，則一實質的效率提升乃可被達成。

應請瞭解某些實施例可包括單接面太陽能電池，而某些實施例可包含串接太陽能電池。某些實施例可為CdS，CdTe，CIS/CIGS，a-Si及/或其它類型的太陽能電池。

另一種可能附設一或更多石墨烯基層的實施例係為觸控面板顯示器。例如，該觸控面板顯示器可為一包含ITO或其它導電層的電容式或電阻式觸控面板顯示器。請參見例如美國專利No. 7,436,393、No. 7,372,510、No. 7,215,331、No. 6,204,897、No. 6,177,918、No. 5,650,597及美國專利申請案No. 12/292,406等，其揭露內容併此附送參考。在此等觸控面板中可被取代的ITO及/或其它導電層等可被以石墨烯基層來替代。例如，第13圖係為一依據某些實施例之併設有石墨烯基層的觸控螢幕之截面示意圖。第13圖包含一底下的顯示器1302，其在某些實施例中可為一LCD、電漿或其它的平板顯示器。一透光黏劑1304會將該顯示器1302耦接於一薄玻璃片1306。在第13圖的實施例中，有一可變形的PET箔1308會被提供作為最頂層。該PET箔1308會藉由多數個柱狀間隔物1310和邊緣密封物1312等來與該薄玻璃基板1306的頂面間隔分開。第一和第二石墨烯基層1314和1316可被分別提供於該PET箔1308之較近於顯示器1302的

表面上，和該薄玻璃基板1306之面對該PET箔1308的表面上。石墨烯基層1314和1316之一或二者皆可被圖案化，例如，藉離子束及/或雷射蝕刻。請注意在該PET箔上的石墨烯基層可被使用該PET箔本身來由其生長位置轉移至該中間產物上。換言之，在剝離及/或移除該石墨烯時，該PET箔可被用來取代一光阻或其它材料。

在類似第13圖所示的實施例中，對該等石墨烯基層而言一小於約500歐姆/平方的片電阻是可接受的，且一小於約300歐姆/平方的片電阻對該等石墨烯基層是較佳的。

應請瞭解典型常見於顯示器1302中的ITO可被以一或更多的石墨烯基層取代。例如，當顯示器1302為一LCD顯示器時，石墨烯基層可被提供作為其彩色濾光基板上的共同電極及/或作為所謂TFT基板上的圖案化電極等。當然，石墨烯基層，有摻雜或無摻雜者，亦可被用於有關個別TFTs的設計和製造中。類似的措施亦可相關於電漿及/或其它的平板顯示器來被提供。

石墨烯基層亦可被用來造成導電資料/匯流線、匯流條、天線及/或類似物等。此等結構物可被形成/施加於玻璃基材、矽晶圓上。第14圖為一流程圖示出一依據某些實施例之用以形成一導電資料/匯流線的技術例。在步驟S1401時，一石墨烯基層會被形成於一適當基材上。在一選擇步驟S1403時，一保護層可被提供於該石墨烯基層上。在步驟S1405時，該石墨烯基層會被選擇地移除或圖案化。此移除或圖案化可被以雷射蝕刻來完成。於此情況下，對一保護

層的須要可被減少，只要該雷射的解析度係夠精微。可擇代或添加地，蝕刻可藉曝露於一離子束/電漿處理來被進行。又，如前所述， H^* 亦可被使用，例如相關於一熱燈絲。當一離子束/電漿處理被用於蝕刻時，一保護層可能會被需要。例如，一光阻材料可被用來保護有關的石墨烯區域。此一光阻可在步驟S1403時例如藉旋塗等來被施加。於此情況下，在另一選擇步驟S1407時，該選擇的保護層會被移除。曝露於UV輻射可被例如用於適當的光阻。在一或更多個未示出的步驟中，該導電的石墨烯基圖案可被例如使用任何適當的技術(如於前所述者)轉移至一中間或最後產品，若其並非已被形成於基上。

雖某些實施例已被描述會蝕掉或移除石墨烯基層，但某些實施例可簡單地改變該石墨烯基層的導電性。於此情況下，一些或全部的石墨烯可不被移除。但是，因為該導電性已被適當地改變，故只有適當的圖案化區域可以導電。

第15圖係為一依據某些實施例之用以形成一導電資料/匯流線的技術之示意圖。如第15圖中所示，該石墨烯的導電性係可藉由曝露於一離子束而被選擇性地改變。一光阻會被塗敷呈一適當圖案，俾可例如蔽護該石墨烯基層的所需部份，而該石墨烯基層的其它部份保留曝露於該離子束/電漿。

在各種不同的樣本被沈積和蝕刻之後，遷移率數據係被示於下表中：

蝕刻樣本	通過數次	厚度(Å)	Rho(Ω cm)	導電率 ($1/\Omega$ cm)	遷移率 μ (cm^2/Vs)
A	25	8	1.03E-04	970000	120,000
B	20	6	5.24E-03	1010000	143,000
C	10	6	5.94E-02	1600000	150,000
D	5	6	1.48E-02	1500000	160,000

應請瞭解以此及/或其它方式來圖案化該石墨烯可能因許多理由而較為有利。例如，該層將會甚為透明。故，其乃可能提供“無縫的”天線，其中該圖案不能被看出。一類似的結果亦可被提供於相關的匯流條等，其可被併附於車輛之窗(例如用以除霜、天線用途、電力構件等)，平板(如LCD、電漿及/或其它的)顯示裝置，天窗，冰箱/冷凍箱的門/窗等。此亦可有利地減少常見於該等產品中之對黑色玻璃熔料的需求。此外，石墨烯基層可在電色彩裝置中被用來取代ITO。

雖某些舉例的應用物/裝置已被描述，但如上所述，其乃可能使用石墨烯基導電層來取代或添加於其它的透明導電塗層(TCCs)，譬如ITO、氧化鋅等。

於此所用之“在...上”，“被...支撐”及類似用語等不應被詮釋為意指二元件係彼此直接地互相鄰接，除非有明確地陳述。換言之，一第一層可被說成係“在一第二層上”或“被一第二層支撐”，即使若有一或更多層介於其間。

雖本發明已相關於目前被認為最實用且較佳的實施例來描述說明，但請瞭解本發明並不限制於所揭的實施例，而相反地，係欲予涵蓋包含於所附申請專利範圍之精神與範疇內的各種修正變更和同等措施等。

【圖式簡單說明】

第1圖係為一高階流程圖示出某些實施例的全部技術；

第2圖為某些實施例的催化生長技術之一舉例示意圖，示出依據某些實施例之煙氣體、碳溶解、和淬火之可能結果的介紹；

第3圖為一流程圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第一種舉例技術；

第4圖為一流程圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第二種舉例技術；

第5圖為一舉例示意圖示出依據某些實施例之用以摻雜石墨烯的第三種舉例技術；

第6圖為一依據某些實施例之包含於該石墨烯的摻雜中之溫度與時間描點圖；

第7圖為一可用於某些實施例之石墨烯釋放或解離技術中的舉例層疊；

第8圖為一依據某些實施例之可被用來將該石墨烯佈設在目標玻璃基材上的層合裝置之舉例示意圖；

第9圖為一依據一實施例之一種可適用於沈積高電子等級(HEG)石墨烯的反應器之截面示意圖；

第10圖為一舉例流程圖其示出某些實施例之催化CVD生長、剝離、和移轉技術的某些例子；

第11圖為依據某些實施例所製成之一樣品石墨烯的影像；

第12圖為一依據某些實施例之附有石墨烯基層的太陽能光伏裝置之截面示意圖；

第13圖為一依據某些實施例之附有石墨烯基層的觸控

螢幕之截面示意圖；

第14圖為一依據某些實施例之用以形成一導電資料/
匯流線的舉例技術之流程圖；及

第15圖為一依據某些實施例之用以形成一導電資料/
匯流線的技術之示意圖。

【主要元件符號說明】

501...煙氣

503...金屬催化層

505...背支撐物

507...固態摻雜劑

509...摻雜的石墨烯

701...釋離層

703...聚合物層

801...目標基材

803a...上滾輪

803b...下滾輪

901...主體部

903...氣體入口

905...排氣口

907...淋噴頭

909...背支撐基材

913...冷卻劑入/出口

1202...玻璃基材

1204...防反射塗層

1206...吸收層

1208...n型半導體層

1210...p型半導體層

1212...反面觸點

1214，1216，1314，1316...石墨烯基層

1218...選擇層

1302...顯示器

1304...透光黏劑

1306...薄玻璃片

1308...PET箔

1310...間隔物

1312...密封物

Hc...頂部間隙

S101～S107，S301～S307，S401～S407，S1401～S1407...各步驟

S1002～S1050...各製程步驟

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：99125716

※申請日：99.8.3

※IPC 分類：

G01B 3/2 (2006.01)

G01B 3/4 (2006.01)

G23C 1/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

石墨烯之大面積沉積及摻雜技術及使用它的產品

LARGE AREA DEPOSITION AND DOPING OF GRAPHENE, AND PRODUCTS INCLUDING THE SAME

H01B 1/4 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明的某些實施例係有關使用石墨烯作為一透明導電塗層(TCC)。在某些實施例中，石墨烯薄膜會由一煙氣(例如 C_2H_2 ， CH_4 或類似物等)異質磊晶地大面積生長在例如一催化薄膜上。某些實施例的石墨烯薄膜可被摻雜或不摻雜。在某些實施例中，石墨烯薄膜一旦形成後，可被剝離其載體基材並轉移至接收基材，例如用以含納於一中間或最後產品中。以此方式生長、剝離及轉移的石墨烯可展現低片電阻(例如小於150歐姆/平方，且有摻雜時更低)，及高透射率值(例如至少在可見光和紅外線光譜)。

三、英文發明摘要：

Certain example embodiments of this invention relate to the use of grapheme as a transparent conductive coating (TCC). In certain example embodiments, graphene thin films grown on large hetero-epitaxially, e.g., on a catalyst thin film, from a hydrocarbon gas (such as, for example, C_2H_2 , CH_4 , or the like). The graphene thin films of certain example embodiments may be doped or undoped. In certain example embodiments, grapheme thin films, once formed, may be lifted off of their carrier substrates and transferred to receiving substrates, e.g., for inclusion in an intermediate or final product. Graphene grown, lifted, and transferred in this way may exhibit low sheet resistances (e.g., less than 150 ohms/square and lower when doped) and high transmission values (e.g., at least in the visible and infrared spectra).

七、申請專利範圍：

1. 一種製造一摻雜的石墨烯薄膜之方法，該方法包含：

異質磊晶地生長一中間石墨烯薄膜於一催化薄膜上，該催化薄膜具有一實質上單定向的大晶粒晶體結構；

在製造該摻雜的石墨烯薄膜時以n型或p型摻雜劑來摻雜該中間石墨烯薄膜；

其中該摻雜的石墨烯薄膜具有一小於150歐姆/平方的片電阻。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該中間石墨烯薄膜的摻雜包含：

將該中間石墨烯薄膜曝露於一摻雜氣體其含有一要被作為該摻雜劑的材料；

在一容裝該中間石墨烯薄膜和該摻雜氣體的腔室內激發一電漿；及

使用該摻雜氣體中的材料將該摻雜劑離子束植入於該中間石墨烯薄膜中。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該離子束功率係為10~200eV。

4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該離子束功率係為20~40eV。

5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該中間石墨烯薄膜的摻雜包含：

提供一目標接收基材其內含有固態摻雜劑，該目標接收基材係藉由一用以製造該目標接收基材的熔化製

程來將摻雜劑包含於內；及

容許該目標接收基材內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該目標接收基材包含1~10原子重量百分比的摻雜劑材料。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該中間石墨烯薄膜的摻雜包含：

提供一其內含有固態摻雜劑的目標接收基材，該目標接收基材係藉由離子束植入來將摻雜劑含納於內；及

容許該目標接收基材內的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該離子束植入是在一10~1000eV的功率標度進行。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該中間石墨烯薄膜的摻雜包含：

提供一目標接收基材其上設有至少一薄膜塗層，該薄膜塗層內含有固態摻雜劑；及

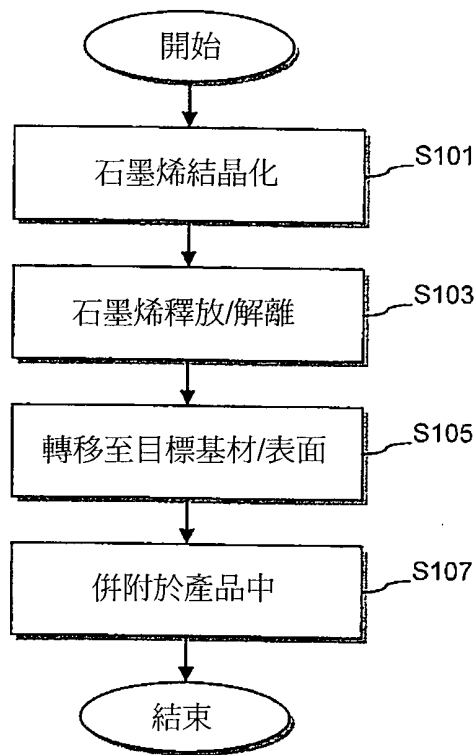
容許形成於該目標接收基材上之該至少一薄膜中的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該中間石墨烯薄膜的摻雜包含：

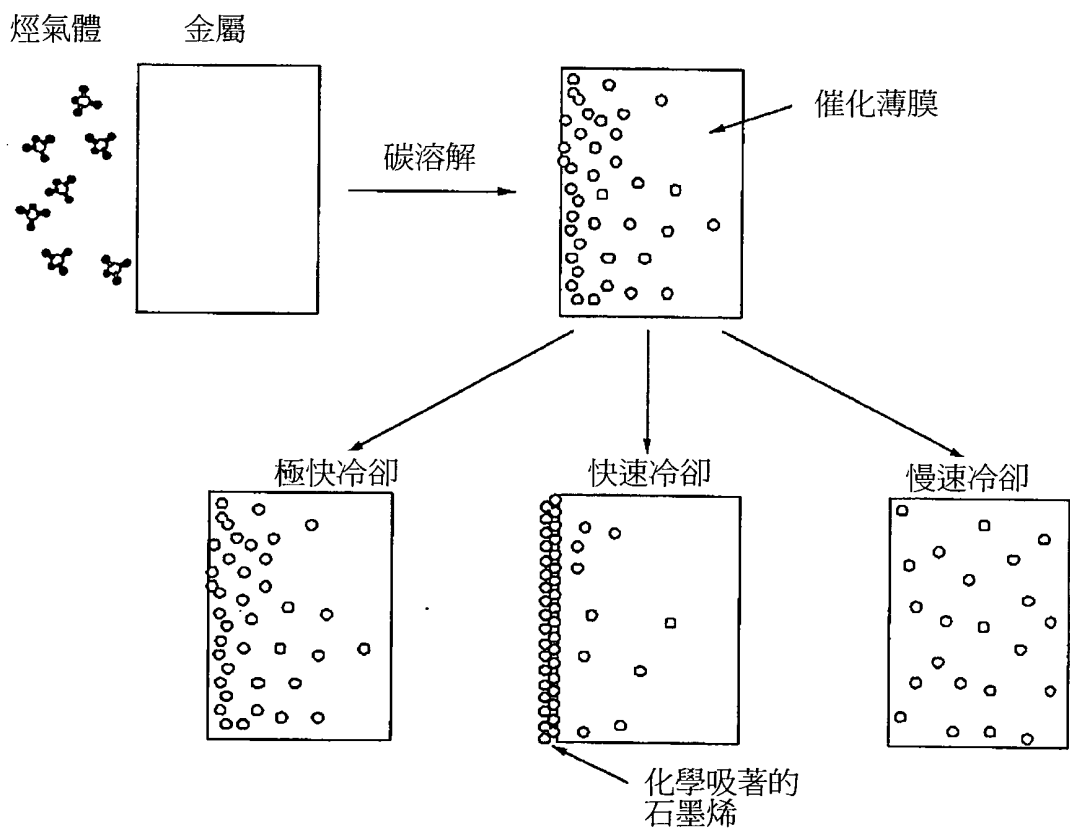
預先植入固態摻雜劑於該催化薄膜中；及

容許該催化薄膜中的固態摻雜劑藉熱擴散而遷移至該中間石墨烯薄膜中。

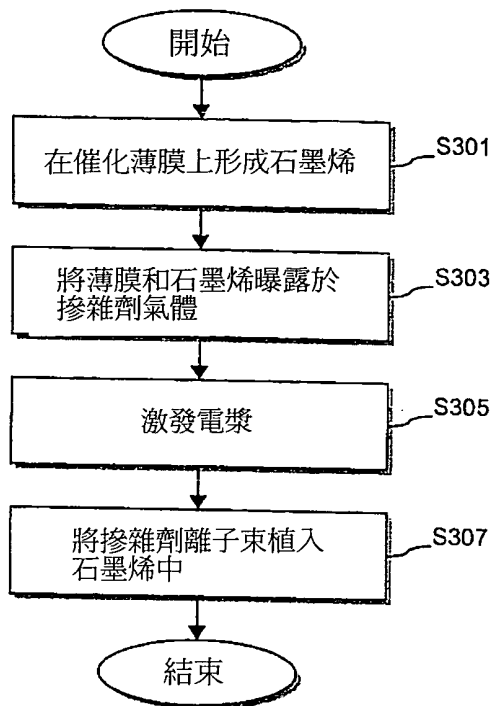
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該熱擴散係在當該中間石墨烯薄膜沈積時發生。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該催化薄膜包含1～5%的固態摻雜劑原子於其整體中。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該催化薄膜包含鎳。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該摻雜的石墨烯薄膜係被以下列之任一或更多者來摻雜：氮、硼、磷、氟、鋰、鉀、和硫。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該摻雜的石墨烯薄膜具有一10～20歐姆/平方的片電阻。
16. 一種摻雜的石墨烯薄膜直接或間接地異質磊晶生長在一金屬催化薄膜上，而具有一實質上單定向的大晶粒晶體結構，
其中該石墨烯薄膜係為1～10原子層厚，
其中該摻雜的石墨烯薄膜具有一小於150歐姆/平方的片電阻。
17. 如申請專利範圍第16項之摻雜的石墨烯薄膜，其中該摻雜的石墨烯薄膜包含n型摻雜劑。
18. 如申請專利範圍第16項之摻雜的石墨烯薄膜，其中該摻雜的石墨烯薄膜包含p型摻雜劑。
19. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該摻雜的石墨烯薄膜係被以下列之任一或更多者來摻雜：氮、硼、磷、氟、鋰、鉀、和硫。
20. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該摻雜的石墨烯薄膜具有一10～20歐姆/平方的片電阻。



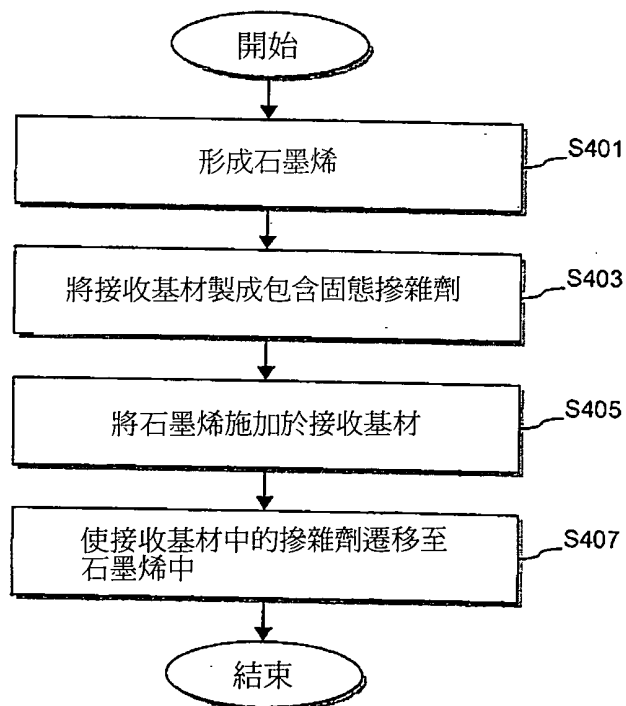
第 1 圖



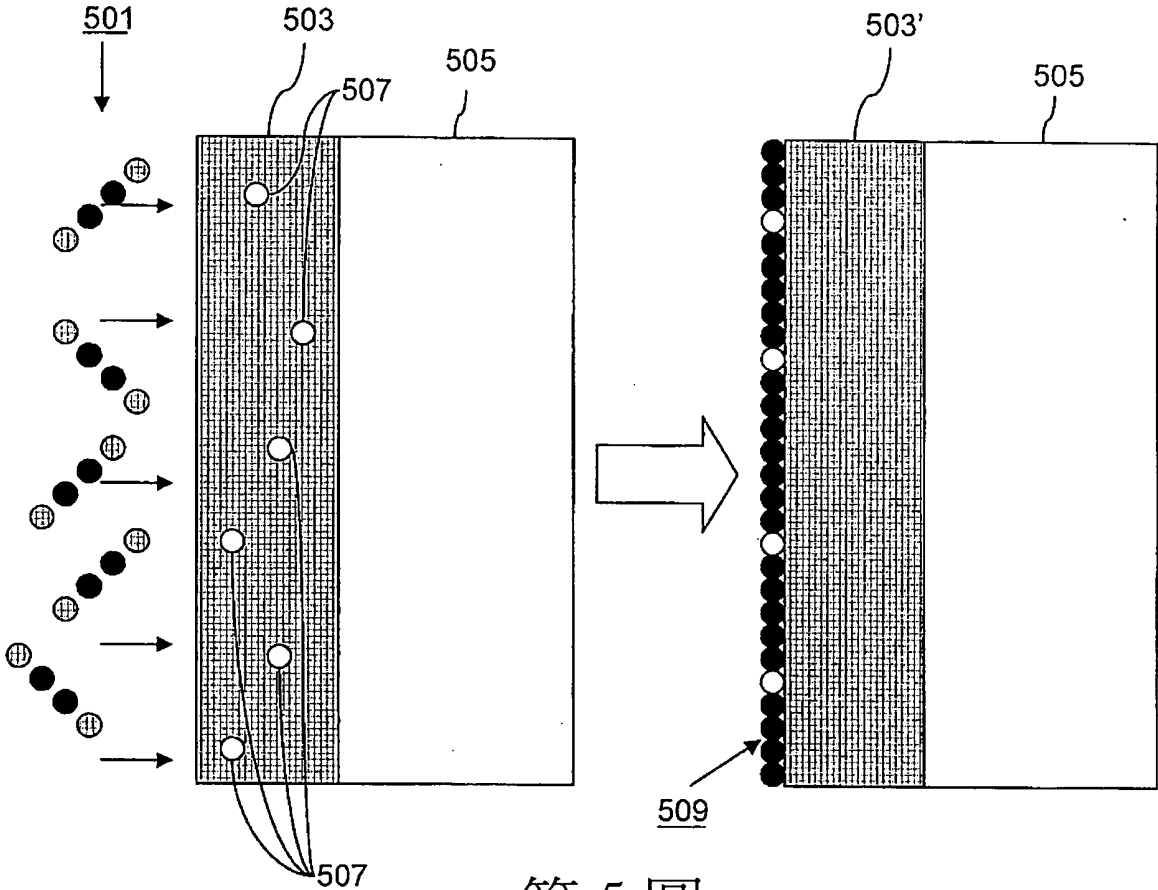
第 2 圖



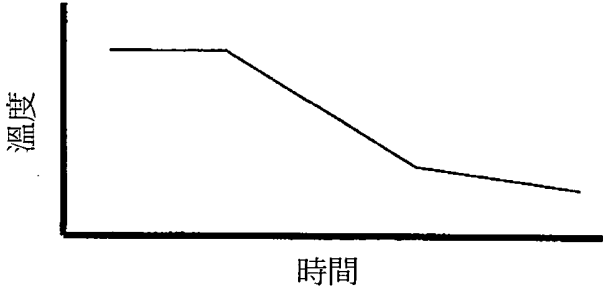
第 3 圖



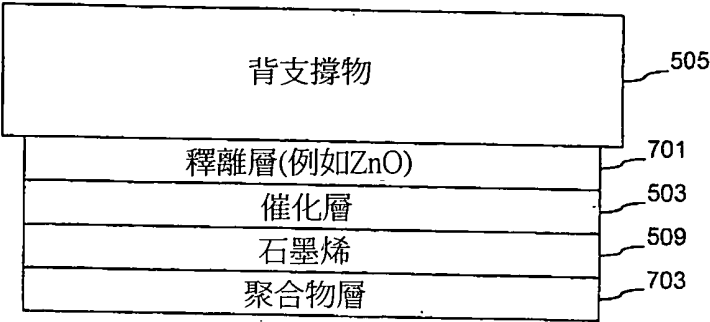
第 4 圖



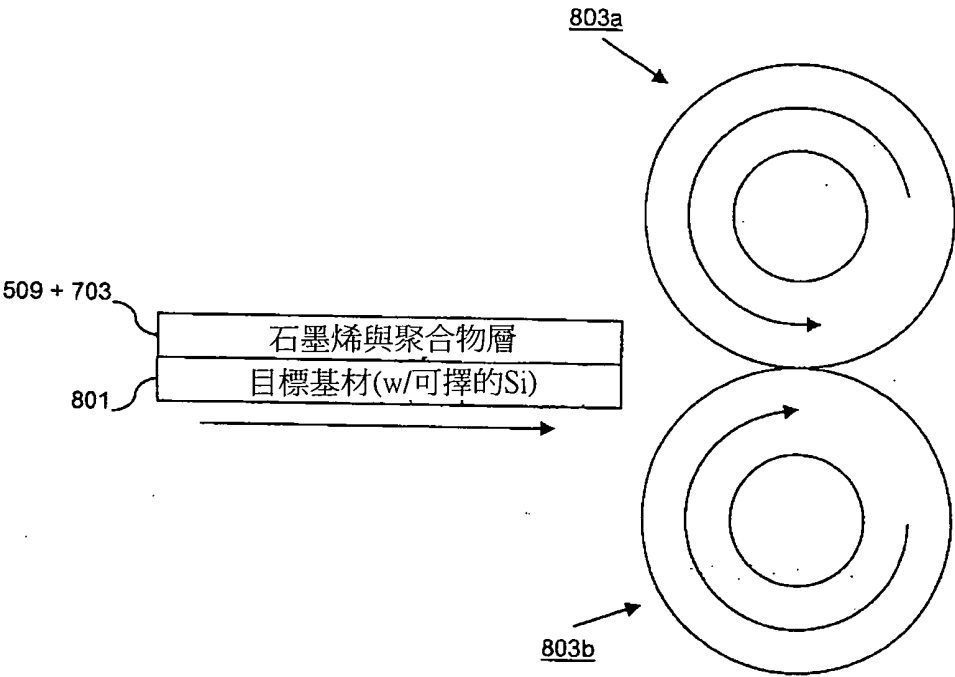
第 5 圖



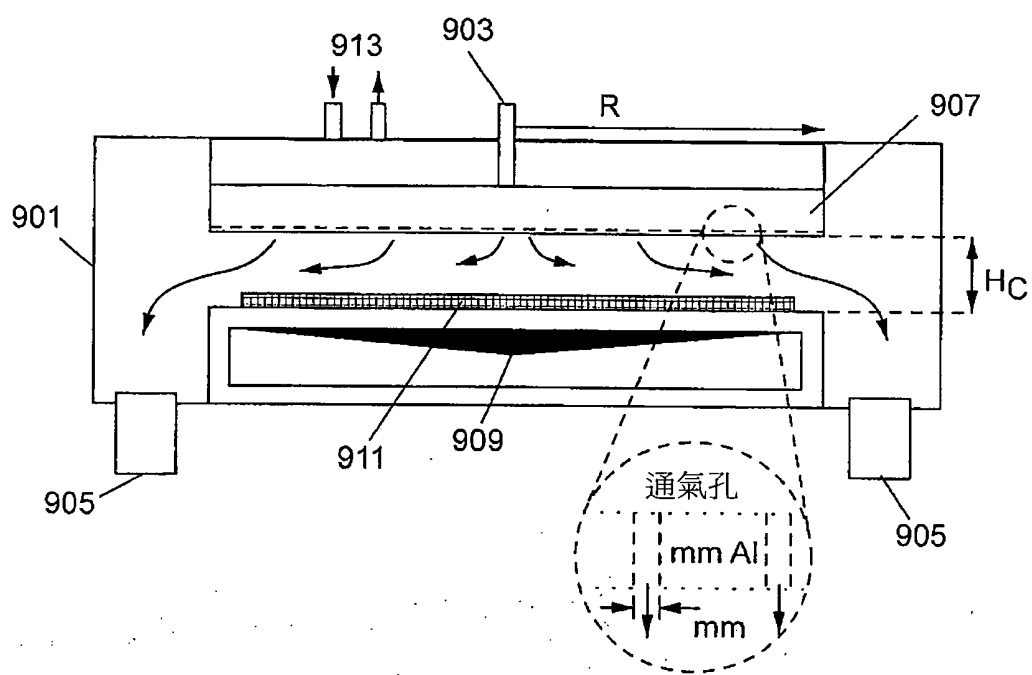
第 6 圖



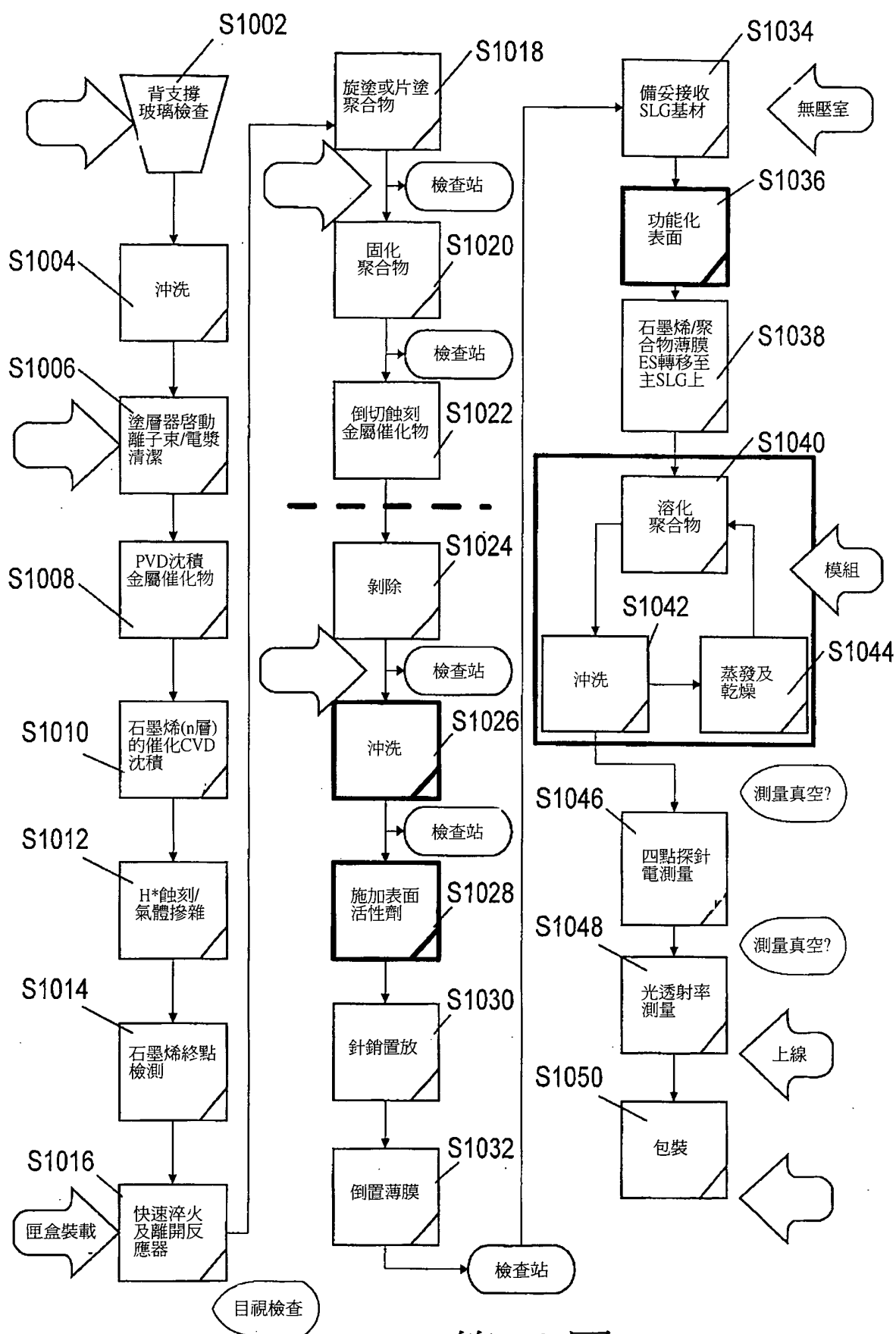
第 7 圖



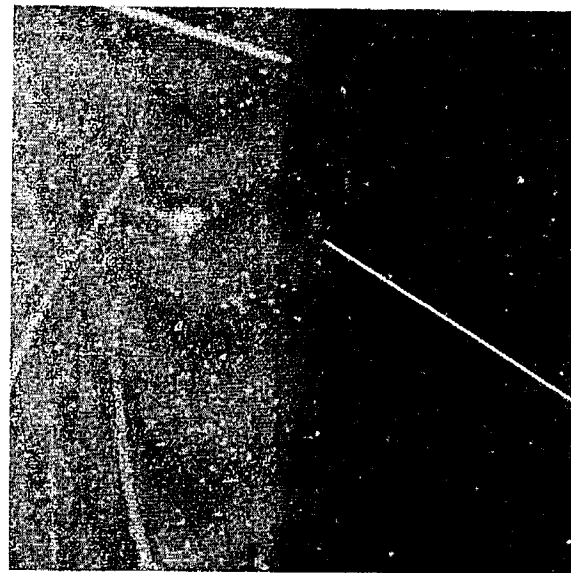
第 8 圖



第 9 圖



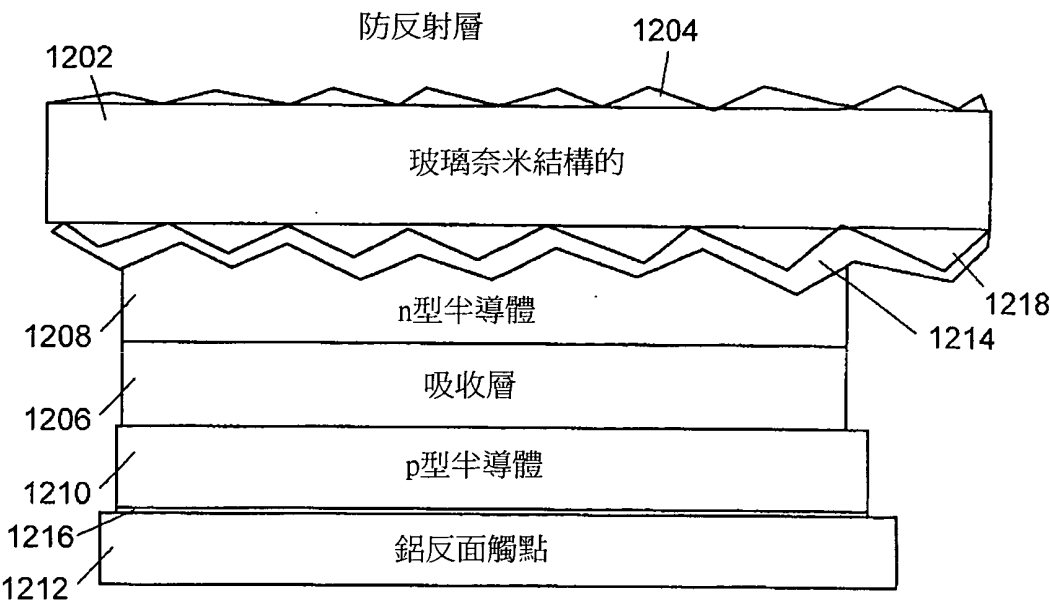
第 10 圖



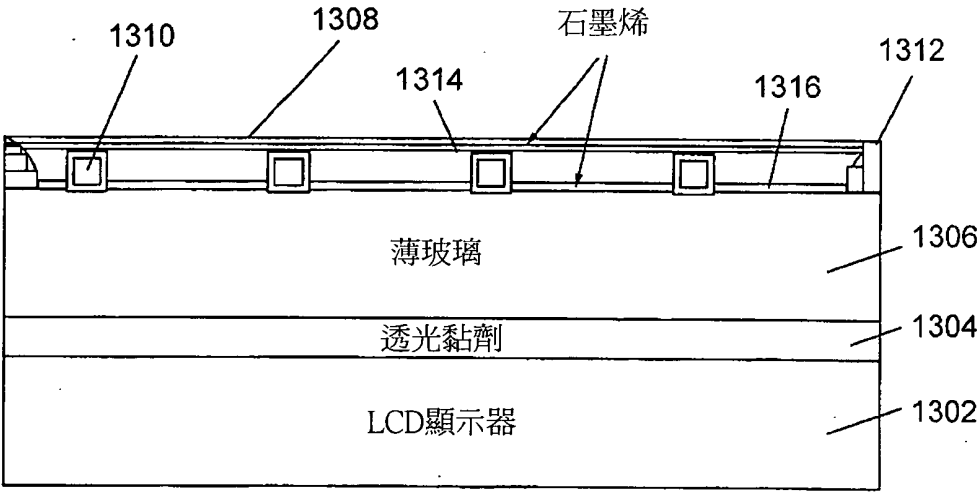
CVD 700石墨烯在
坡莫合金上剝離

2 μm

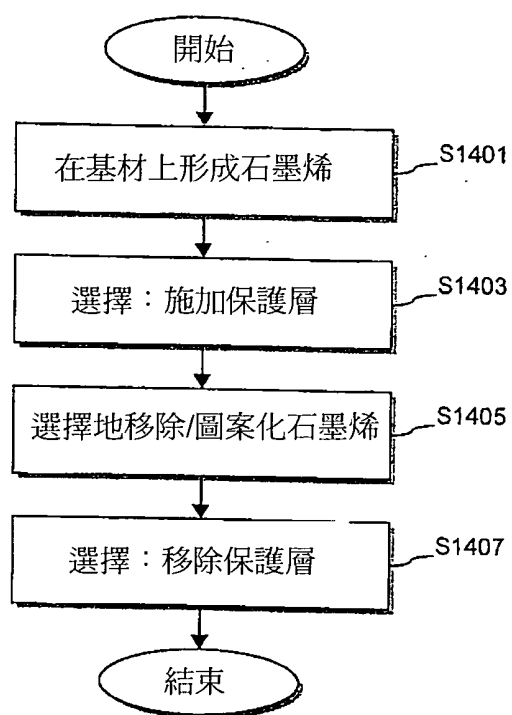
第 11 圖



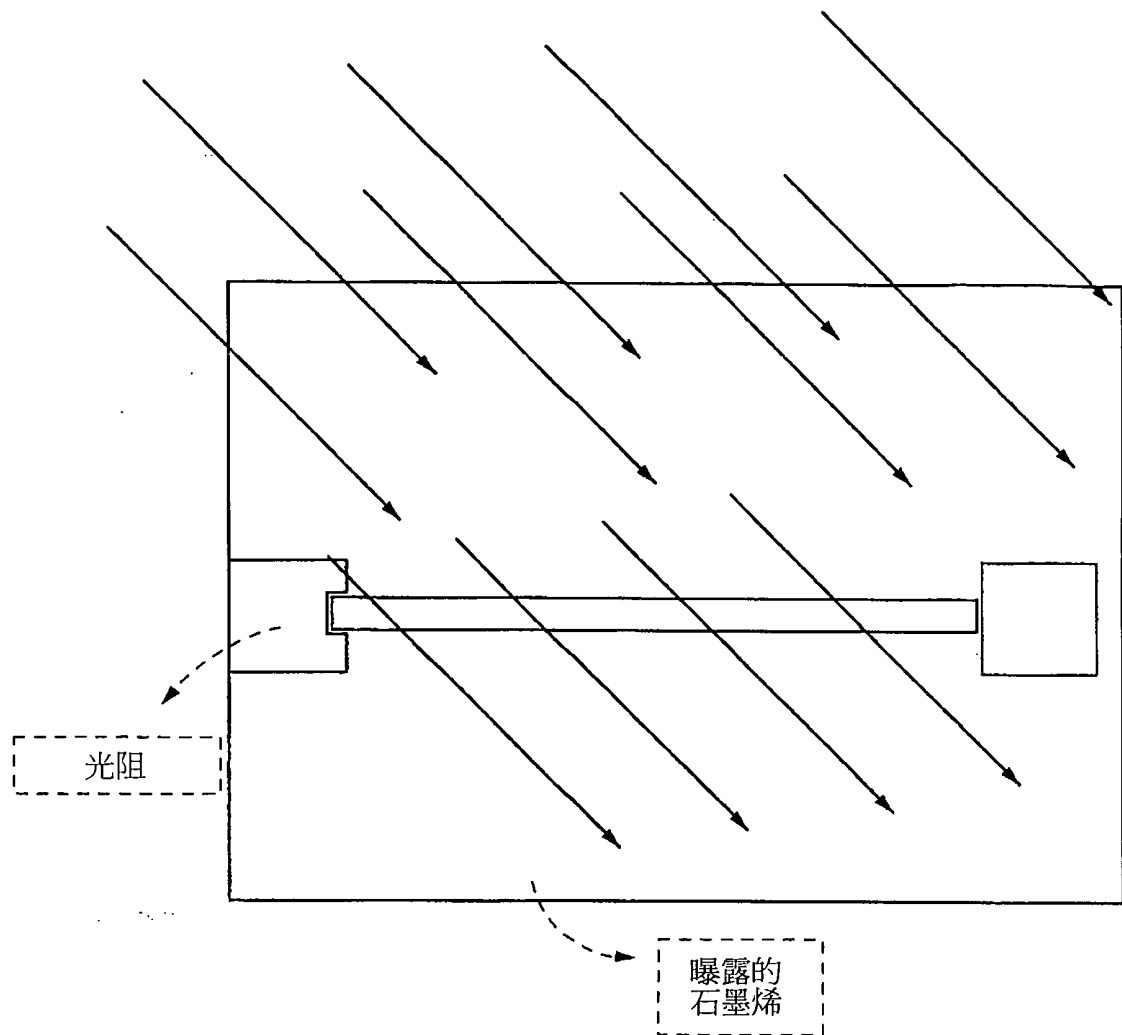
第 12 圖



第 13 圖



第 14 圖



第 15 圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

S101～S107...各步驟

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：