



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103140439 A

(43) 申请公布日 2013.06.05

(21) 申请号 201180044473.6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011.07.15

C01B 31/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C23C 16/26 (2006.01)

10-2010-0068634 2010.07.15 KR

C23C 16/50 (2006.01)

(85)PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 15

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/KR2011/005213 2011. 07. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02012/008789 K0 2012. 01. 19

(71) 申请人 成均馆大学校产学协力团

地址 韩国京畿道

申请人 三星泰科威株式会社

(72)发明人 洪秉熙 安钟贤 刘址范 裴秀康

郑明姬 张镐旭 李荣斌 金想珍

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

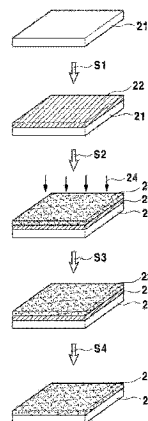
权利要求书2页 说明书12页 附图13页

(54) 发明名称

低温生产石墨烯的方法,直接转移用相同方法的石墨烯的方法与石墨烯片材

(57) 摘要

本发明涉及用于在低温形成石墨烯的方法，涉及用于直接转移使用相同方法的石墨烯的方法，以及涉及石墨烯片材。用于在低温形成石墨烯的所述方法包括供给含有碳源的气体至在衬底上形成的用于生长石墨烯的金属氧化剂层，并通过电感耦合等离子体化学气相沉积（ICP-CVD）方式在 500℃或更低的低温形成石墨烯。



1. 一种石墨烯的生产方法,其包含:
供给含有碳源的气体至衬底;
通过电感耦合等离子体化学气相沉积(ICP-CVD)在约 500℃或更低的低温生产石墨烯。
2. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,所述衬底还包括用于生长石墨烯的金属催化剂层。
3. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其包括:
将所述衬底装载入 ICP-CVD 室并供给所述碳源以通过所述 ICP-CVD 在低温生产石墨烯的步骤,
其中,通过使用装载锁室按顺序将所述衬底装载入所述 ICP-CVD 室。
4. 如权利要求 2 所述的石墨烯的生产方法,其包括:
通过将所述衬底装载入沉积室在所述衬底上形成用于生长石墨烯的所述金属催化剂层的步骤;以及
将所述衬底装载入 ICP-CVD 室并供给所述碳源以通过所述 ICP-CVD 在低温生产石墨烯的步骤,
其中,通过使用装载锁室按顺序将所述衬底装载入所述沉积室和所述 ICP-CVD 室。
5. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,所述石墨烯是通过卷到卷工艺生产的。
6. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,所述衬底具有透明性或柔顺性,或透明性和柔顺性。
7. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,所述衬底包括金属箔、玻璃衬底或聚合物片材。
8. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,所述衬底是含有具有 π -电子的聚合化合物的聚合物片材,或包括所述聚合物片材。
9. 如权利要求 2 所述的石墨烯的生产方法,其中,用于生长石墨烯的所述金属催化剂层包括选自 Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄铜、青铜、不锈钢、Ge、和它们的组合物组成的群组中的一种。
10. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其进一步包括:
冷却所生产的所述石墨烯。
11. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中所述石墨烯的厚度通过调节所述 ICP-CVD 的反应时间来控制。
12. 如权利要求 1 所述的石墨烯的生产方法,其中,除了所述含有碳源的气体还供给还原性气体。
13. 如权利要求 2 所述的石墨烯的生产方法,其中,图案化用于生长石墨烯的所述金属催化剂层。
14. 如权利要求 2 所述的石墨烯的生产方法,其进一步包括:
在生产所述石墨烯之后,通过去除用于生长石墨烯的所述金属催化剂层从所述衬底分离所生产的片材形式的所述石墨烯。
15. 如权利要求 14 所述的石墨烯的生产方法,其中,通过使用包括酸、FeCl₃ 或它们的

组合物的蚀刻溶液的蚀刻工艺去除用于生长石墨烯的所述金属催化剂层。

16. 如权利要求 15 所述的石墨烯的生产方法,其中,用于生长石墨烯的所述金属催化剂层通过卷到卷工艺去除。

17. 一种用于石墨烯的直接转移的方法,其包括:

在形成于衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层上生产石墨烯;以及

去除用于生长石墨烯的所述金属催化剂层以直接转移所生产的所述石墨烯在所述衬底上。

18. 如权利要求 17 所述的用于石墨烯的直接转移的方法,其中,所述石墨烯通过卷到卷工艺生产和直接转移。

19. 如权利要求 17 所述的用于石墨烯的直接转移的方法,

其中,所述石墨烯是通过供给含有碳源的气体至形成于所述衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层而生产的;以及

通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产石墨烯。

20. 如权利要求 17 所述的用于石墨烯的直接转移的方法,

其中,通过使用包括酸、盐、FeCl₃ 或它们的组合物的蚀刻溶液的蚀刻工艺去除用于生长石墨烯的所述金属催化剂层。

21. 如权利要求 17 所述的用于石墨烯的直接转移的方法,

其中,通过卷到卷工艺直接转移所述石墨烯。

22. 一种石墨烯片材,其包含:

衬底;以及

通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产的石墨烯。

23. 如权利要求 22 所述的石墨烯片材,其中,所述石墨烯片材通过包括以下项的工艺生产:

供给含有碳源的气体至形成于所述衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层;

通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产石墨烯;以及

去除用于生长石墨烯的所述金属催化剂层以直接转移所生产的所述石墨烯在所述衬底上。

24. 如权利要求 22 所述的石墨烯片材,

其中,用包括有机掺杂剂、无机掺杂剂或它们的组合物的掺杂剂掺杂所述石墨烯。

25. 如权利要求 24 所述的石墨烯片材,其中,所述掺杂剂包括选自由 NO₂BF₄、NOBF₄、NO₂SbF₆、HCl、H₂PO₄、H₃CCOOH、H₂SO₄、HNO₃、PVDF、全氟磺酸、AuCl₃、HAuCl₃、SOCl₂、Br₂、二氯二氰基苯醌、过硫酸氢钾制剂、二肉豆蔻酰基磷脂酰肌醇、三氟甲磺酰亚胺、以及它们的组合组成的群组中的一种或多种。

低温生产石墨烯的方法,直接转移用相同方法的石墨烯的方法与石墨烯片材

技术领域

[0001] 本发明涉及使用电感耦合等离子体化学气相沉积法(ICP-CVD)在低温的石墨烯的生产方法,涉及直接转移使用相同方法的石墨烯的方法,以及石墨烯片材。

背景技术

[0002] 富勒烯、碳纳米管、石墨烯、石墨以及类似物是低维的由碳原子组成的纳米材料。也就是说,以六边形排列的碳原子可以形成由球组成的零维的富勒烯,可以形成一维筒状碳纳米管,可以形成二维单层的石墨烯,并可以形成三维堆叠的石墨。

[0003] 特别地,石墨烯具有非常稳定和优良的电气、机械和化学特性,并且是非常优秀的导电材料,电子在该材料中比在硅中移动快约 100 倍,且电流比在铜中大约 100 倍以上。在 2004 年当发现从石墨分离出石墨烯的方法时通过实验证实了这一点。此后,在这个问题上已经进行了大量的研究。

[0004] 石墨烯是由纯的相对为轻原子的碳原子组成,并且,因此,在一维或两维的纳米图案中非常容易处理石墨烯。用这种特征,控制半导体性能和导电性能是可能的,并且还能够制造包括使用各种碳化学键的传感器和存储器之类的广泛功能的器件。

[0005] 尽管以上描述的石墨烯的优良的电气、机械和化学特性,但由于还没有开发出石墨烯的大规模生产的方法,因此实际上应用技术的研究已受到限制。在常规的大规模生产方法中,石墨被机械研磨和分散在溶液中,通过自组装现象形成薄膜。虽然石墨烯可以通过常规方法以相对低的成本生产,但由于石墨烯的众多的石墨烯碎片重叠并相互连接的结构,因此其电气和机械特性不能满足期望。

[0006] 由于近来平板显示器的需求激增,在大约 10 年内,全球的透明电极市场预计将增长到约 20 万亿韩元。随着在韩国显示器产业的发展,韩国国内的透明电极的需求达到每年数千亿韩元。然而,由于缺乏源技术,韩国很大程度上依赖于透明电极进口。作为代表性透明电极的 ITO (氧化铟锡)被广泛应用于显示器、触摸屏、太阳能电池、等等。然而,近来,铟的缺乏已导致成本增加,并且,因此,对研发替代物质有了迫切的需要。此外,由于 ITO 的脆性,这在下一代可折叠的、可弯曲的和可扩展的电子器件中限制了 ITO 的应用。相反地,已预期石墨烯有极好的弹性、柔顺性、透明性并预期其通过相对简单的方法生产和图案化。如果之后可以形成大规模生产技术,则期望石墨烯电极具有进口取代作用,并且对在下一代的柔性电子产业中的整个技术还具有创新的连锁效应。

[0007] 然而,由于缺乏有效的合成、转移和掺杂的方法,实际生产石墨烯膜所需的质量和尺寸受到限制。举例而言,通常用于太阳能电池的传统的透明电极,如 ITO,显示出无限的可量测性、约 90% 的光学透明性和小于约 100 欧姆/平方的薄片电阻,而石墨烯膜仍然显示约 500 欧姆/平方的薄片电阻、高达约 90% 的透明性和几厘米的尺寸的最高记录。公开公布号为 No. 2009-0026568 的韩国专利描述了一种在其中将聚合物涂覆在石墨化催化剂上并热处理以聚合石墨烯的方法,但是,该方法需要在约 500°C 或更高的高温进行。因此,对于在

低温下容易生产石墨烯的技术的研发就存在需求。

发明内容

发明所要解决的问题

[0008] 为了解决上述问题,已发现使用电感耦合等离子体化学气相沉积(ICP-CVD)在约500℃或更低的低温容易生产石墨烯的方法,并且根据该发现已完成本发明。

[0009] 因此,本发明提供了一种使用 ICP-CVD 在低温生产石墨烯的方法,直接转移使用相同方法的石墨烯的方法,以及石墨烯片材。另外,本发明提供了一种使用 ICP-CVD 的在低温的石墨烯的生产方法通过卷到卷(roll to roll)工艺实施和直接转移使用相同方法的石墨烯的方法。

[0010] 然而,本发明所要解决的问题,并不限于上述的问题。虽然这里没有描述,但本领域的技术人员从下面的描述中可以清楚地理解本发明所要解决的其他问题。

解决问题的方式

[0011] 根据本发明的第一方面,提供了石墨烯的生产方法,其包括供给含有碳源的气体至衬底,并且通过电感耦合等离子体化学气相沉积(ICP-CVD)在约500℃或更低的低温生产石墨烯。根据说明性实施方式,可以使用(但可以不限于)卷到卷工艺实施石墨烯的生产方法。虽然根据说明性实施方式,可以在衬底上进一步形成用于生长石墨烯的金属催化剂层,但本发明并不限于此。

[0012] 根据本发明的第二个方面,提供了一种直接转移石墨烯的方法,该方法包括在衬底上形成的用于生长石墨烯的金属催化剂层上生产石墨烯,并去除用于生长石墨烯的金属催化剂层以直接转移该生产的石墨烯在该衬底上。

[0013] 根据本发明的第三个方面,提供了一种包括衬底和在衬底上生产的石墨烯的石墨烯片材。根据说明性实施方式,可以通过(但可以不限于)根据本发明的第一方面所述的方法生产石墨烯。根据说明性实施方式,可以通过(但可以不限于)根据本发明的第二方面所述的直接转移石墨烯的方法形成石墨烯片材。

本发明的效果

[0014] 根据本发明,用 ICP-CVD 在约 500℃或更低的低温可以容易地在衬底上或制备在衬底上的用于形成生长石墨烯的金属催化剂层上生产石墨烯片材。另外,由于可以通过卷到卷工艺进行石墨烯片材的生产方法,因此可以通过连续的工艺在低温容易地生产大面积的石墨烯。在高温下难以使用的衬底在本发明中可以安全地使用。根据本发明所述的方法可以适用于具有透明性和/或柔顺性的各种衬底上。石墨烯片材可以在低的温度,特别地,在玻璃衬底或聚合物衬底上容易地生产。另外,在使用聚合物片材衬底或其上根据本发明的石墨烯片材的形成方法形成有聚合物片材的衬底的情况中,通过这种方法形成的石墨烯片材可以简单而直接转移到该衬底上,因此,石墨烯膜可以直接转移到衬底上而无需额外的工艺。

[0015] 根据本发明的使用 ICP-CVD 在低温生产石墨烯片材的方法,直接转移使用相同方法的石墨烯的方法,以及石墨烯片材,可以适用于各种电气/电子器件。

附图说明

- [0016] 图 1 示出根据本发明的一种说明性实施方式用于生产石墨烯的装置。
- [0017] 图 2 示出了根据本发明的一种说明性实施方式的用于生产石墨烯的方法和用于转移石墨烯的方法。
- [0018] 图 3A 和图 3B 示出了根据本发明的一种说明性实施方式的用于生产石墨烯的方法和用于通过使用卷到卷工艺转移石墨烯的方法。
- [0019] 图 4 提供了根据本发明的实施例在将石墨烯蚀刻(a)之前和(b)之后在图案化的镍薄膜上生长的石墨烯的图片。
- [0020] 图 5 提供了根据本发明的实施例的用于比较其上形成有石墨烯的 PI 衬底(左)和其上尚未形成石墨烯片材的 PI 衬底(右)之间的透明性的图片。
- [0021] 图 6 提供了图片,其示出了根据本发明的实施例测量和检查直接转移到 PI 衬底的石墨烯的导电性的方法。
- [0022] 图 7 是根据本发明的实施例的在不同的温度在 Ni 膜上生产的石墨烯的拉曼光谱。
- [0023] 图 8 是曲线图,其示出了在 Ni 膜上生产的石墨烯的透明性的变化依赖于在本发明的实施例中使用的等离子体功率 / 时间。
- [0024] 图 9 是曲线图,其示出了在 Cu 膜上生产的石墨烯的透明性的变化依赖于在本发明的实施例中使用的等离子体功率 / 时间。
- [0025] 图 10 提供了显示根据本发明的实施例的直接转移到 Cu 膜并图案化的石墨烯的图片。
- [0026] 图 11 提供了根据本发明的实施例的在 PI 膜上形成的 Ni 膜的图片。
- [0027] 图 12 提供了根据本发明的实施例的在 Ni 膜上生产的石墨烯的、并用高倍率(1000 倍)观察到的光学照片。
- [0028] 图 13 是根据本发明的实施例用于检查在 Ni 膜上是否生产有石墨烯的拉曼光谱图。
- [0029] 图 14 提供了根据本发明的实施例的转移到硅晶片上的石墨烯片材的图片(A)和拉曼光谱图(B)。
- [0030] 图 15 提供了根据本发明的实施例的在锌衬底上沉积的石墨烯的,并用高倍率(1000 倍)观察到的光学照片。
- [0031] 图 16 提供了根据本发明的实施例的在锌衬底上沉积的石墨烯片材的拉曼光谱图。

具体实施方式

[0032] 在下文中,将参考附图详细说明本发明的说明性的实施方式和实施例,以使得本发明可以由本领域的技术人员容易地实现。

[0033] 然而,要注意的是,本发明并不限于这些说明性的实施方式和实施例,而是可以以各种其他方式来实现。在附图中,为简化说明,省略与描述无关的部件,并且整个文档使用类似的参考标号表示类似的部件。

[0034] 此外,除非上下文另有规定,否则,文档中使用的术语“包含或包括”和 / 或“含有或包括有”意指除了所述的组件、步骤、操作和 / 或元件以外,并不排除一个或多个其它组件、步骤、操作和 / 或元件的存在或添加。

[0035] 术语“约或大致”或“基本”意指具有接近通过容许误差指定的数值或范围的含义，并旨在防止用于理解本发明所公开的准确的或绝对的数值被任何不合情理的第三方不正当或非法地使用。

[0036] 在整个文档中，术语“…的步骤 (step of)”并不意味着“用于…的步骤 (step for)”。在整个文档中，术语“上 (on)”是用来指定一个元件相对于另一元件的位置，其包括一个元件相邻于另一元件的情况，以及任何其他元件存在于这两者之间的情况。

[0037] 术语“石墨烯片材”是指片状的石墨烯，其中大量的碳原子用共价键连接在一起以形成多环芳香族分子，且用多个共价键连接在一起的多个碳原子具有作为基本重复单元的六元环，并可以进一步包括五元环和 / 或七元环。因此，石墨烯片材看起来像共价键的碳原子 (通常， sp^2 键) 的单层。该片材可以具有各种结构，且这些结构可以取决于石墨烯的五元环的含量和 / 或七元环的含量。如上所述，石墨烯片材可以由单层石墨烯组成，并可以由多个堆叠的层组成。通常情况下，石墨烯的侧端可以用氢原子饱和。

[0038] 下面将术语“电感耦合等离子体化学气相沉积 (ICP-CVD)”简称为“ICP-CVD”。

[0039] 根据本发明的第一方面，提供了一种石墨烯的生产方法，其包含供给含有碳源的气体至衬底，并通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产石墨烯。

[0040] 根据一种说明性实施方式，可以使用 (但可以不限于) 卷到卷工艺实施石墨烯的生产方法。

[0041] 根据一种说明性实施方式，石墨烯的生产方法包括：装载衬底到 ICP-CVD 室中并供给所述碳源以通过 ICP-CVD 在低温生产石墨的步骤。可以通过使用装载锁室按顺序将所述衬底装载到 ICP-CVD 室中，但本发明并不限于此。

[0042] 根据一种说明性实施方式，可以进一步在衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层，但本发明并不限于此。

[0043] 根据一种说明性实施方式，石墨烯的生产方法包括：通过装载衬底到沉积室中在衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层的步骤，以及装载该衬底到 ICP-CVD 室并供给碳源以通过 ICP-CVD 在低温生产石墨烯的步骤。可以通过使用装载锁室按顺序将衬底装载到沉积室和 ICP-CVD 室，但本发明并不限于此。

[0044] 图 1 和图 2 分别示出了根据本发明的说明性实施方式的用于生产石墨烯的装置和根据本发明的一种说明性实施方式的用于生产石墨烯的方法。

[0045] 根据本发明的一种说明性实施方式的石墨烯的生产方法可以通过 (但可以不限于) 使用图 1 的石墨烯的石墨烯生产装置实施。图 1 的石墨烯的生产装置可以包括转移室 11、样本 12、装载锁室 13、沉积室 14、和 ICP-CVD 室 15。在沉积室 14 中，在衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层。在 ICP-CVD 室 15 中，供给碳源到在沉积室 14 中的衬底或其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底，以在低的温度生产石墨烯。可以通过使用装载锁室 13 按顺序将衬底移动到沉积室 14 和 ICP-CVD 室 15，但本发明并不限于此。

[0046] 参照图 1 和图 2，根据说明性实施方式的石墨烯的生产方法包括：装载衬底 21 到沉积室 14 以选择性地形成用于在衬底 21 上生长石墨烯的金属催化剂层 22 的步骤 (S1)，以及装载衬底 21 本身或在其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层 22 的衬底 21 到 ICP-CVD 室 15 中并供给碳源 24 以通过 ICP-CVD 在低温生产石墨烯 23 的步骤 (S2)。可以通过使用装载锁室 13 按顺序将衬底移动到沉积室 14 和 ICP-CVD 室 15，但本发明并不限于

此。

[0047] 图 3 提供了示意图,其示出了根据说明性实施方式的使用卷到卷工艺的石墨烯的生产方法。

[0048] 参考图 3,可以通过(但可以不限于)卷到卷工艺进行根据说明性实施方式的石墨烯的生产方法。举例而言,通过卷到卷工艺,可以装载衬底到沉积室中,并可以在该衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层。通过卷到卷工艺可以将在其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底装载到 ICP-CVD 室中,且可以供给碳源以通过 ICP-CVD 在低温生产石墨烯。

[0049] 可以通过本领域中公知的各种沉积方法形成用于生长石墨烯的金属催化剂层,该沉积方法如电子束沉积法、热蒸镀法、溅射法等。无论如何,通过使用装载锁室将该衬底装载到沉积室中。

[0050] 当通过 ICP-CVD 生产石墨烯时,在低的压强产生高密度的等离子体,并且形成石墨烯层。将示意性地解释通过使用 ICP-CVD 装置形成石墨烯层的方法。通过使用典型的 ICP-CVD 装置,通过使用装载锁室将在其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底装载入 ICP-CVD 装置。当其中装载有衬底的 ICP-CVD 装置的室保持在例如从约 5 毫毛至约 100 毫毛的真空度时,将含有碳源的气体供给至该室。使用通过施加约几百 kHz 至约几百 MHz 的高频功率产生的感应磁场在等离子体室内产生等离子体。因此,通过与该含有碳源的气体反应,在装载到室中的衬底上制备的用于生长石墨烯的金属催化剂层上可以生产石墨烯。在 ICP-CVD 过程中,通过均匀喷洒含有碳源的气体至在衬底上的用于生长石墨烯的整个金属催化剂层以产生均匀的等离子体是重要的,且当使衬底的温度保持在约 500℃或 500℃以下时,可以生产石墨烯。

[0051] 通过使用装载锁室,有可能在生产石墨烯之前避免与氧接触。因此,即使使用了通常为氧化物的用于生长石墨烯的金属催化剂层,可以进行该石墨烯生产方法而不用担心氧化。

[0052] 在用于沉积石墨烯的 ICP-CVD 过程中,可以通过在一定温度保持 ICP-CVD 预定的时间来调整石墨烯的生产量。也就是说,如果保持 ICP-CVD 一段长的时间,可以产生大量的石墨烯。其结果是,石墨烯片材的厚度可以增加。如果 ICP-CVD 进行一段短的时间,石墨烯片材的厚度可以减小。因此,除了碳源的类型、供给的压强、用于生长石墨烯的催化剂的类型、室的尺寸以外,ICP-CVD 的保持时间在获得石墨烯片材的目标厚度方面也是重要的因素。理想的是,ICP-CVD 的保持时间可以在,例如,从约 0.0003 小时至约 1 小时的范围内。如果保持时间小于约 0.0003 小时,则不能充分获得石墨烯。如果保持时间大于约 1 小时,则会产生太多石墨烯,且可能被石墨化。

[0053] ICP-CVD 之后,对生产的石墨烯执行冷却工艺。提供冷却工艺以均匀地生长并排列所产生的石墨烯。快速冷却可能导致产生的石墨烯片材中的开裂,并且,因此,如果可能的话,以恒定的速度进行逐渐冷却是合乎期望的。举例而言,冷却工艺也可以每分钟约 10℃或更低的速率进行,或进行自然冷却。仅通过移除用于加热工艺的热源来进行自然冷却。仅通过移除热源,可以获得足够的冷却速度。

[0054] 在冷却工艺之后获得的石墨烯片材可具有对应于石墨烯的约单个层至约 300 层,例如,约单个层至约 60 层,约单个层至约 30 层,约单个层至约 20 层,或约单个层至约 10 层

的厚度。

[0055] 可以在一个周期中执行上述的 ICP-CVD 和冷却工艺,或可以多次执行这些工艺,以产生具有许多层和致密的结构 of 石墨烯片材。

[0056] 根据一种说明性实施方式,衬底可以具有(但可以不限于)透明性或柔顺性,或透明性和柔顺性。

[0057] 根据一种说明性实施方式,衬底可以包括(但可以不限于)金属箔、玻璃衬底或聚合物片材。举例而言,如果衬底是金属箔,则该金属箔可以包括(但可以不限于)选自自由可以用作生长石墨烯的金属催化剂层的 Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄铜、青铜、不锈钢、Ge,以及它们的组合物组成的群组中的一种。因此,如果衬底是金属箔,就没有必要在衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层,且可以直接在该衬底上生产石墨烯。举例而言,金属箔可以包括(但可以不限于)铝箔、锌箔、铜箔或镍箔。如果铝箔、锌箔、铜箔或镍箔用作衬底,且石墨烯生长在其上,则这些箔不作为通常的衬底使用,而作为用于生长石墨烯的衬底使用。因此,箔不装载入沉积室中,而通过装载锁室直接装载入 ICP-CVD 室以在箔上生长石墨烯。

[0058] 根据一种说明性实施方式,衬底可以是(但可以不限于)含有具有 π -电子的聚合化合物的聚合物片材,或可以包括(但可以不限于)该聚合物片材。举例而言,该聚合物片材可以包括(但可以不限于)选自自由聚丙烯酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯苯二甲酸、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚邻苯二甲酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酰亚胺、和它们的组合物组成的群组中的一种。举例而言,如果衬底是含有具有 π -电子的聚合化合物的聚合物片材,或包括该聚合物片材,则可直接在衬底上生长石墨烯或可以进一步在衬底上形成用于生长石墨烯的金属催化剂层,但本发明并不限定于此。

[0059] 根据一种说明性实施方式,碳源可以包括(但可以不限于)具有约 1 至约 10 的碳原子数的含有碳的化合物。举例而言,碳源可以包括(但可以不限于)选自自由一氧化碳、二氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、乙醇、乙炔、丙烷、丙烯、丁烷、丁烯、丁二烯、戊烷、戊烯、戊炔、戊二烯、环戊烷、环戊二烯、己烷、己烯、环己烷、环己二烯、苯、甲苯、以及它们的组合物组成的群组中的化合物。

[0060] 合乎期望的是,在恒定的压强供给含有碳源的气体至 ICP-CVD 反应室中,衬底或在其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底在该 ICP-CVD 反应室中。室内的含有碳源的气体可以仅包括碳源,或可以包括碳源与如氦气、氩气等惰性气体。另外,除了碳源以外,含有碳源的气体可以包括氢气。氢气可以通过保持金属催化剂层的表面清洁而用于控制气相反应。氢气可占该室的总体积的约 1% (体积)至约 40% (体积),优选约 10% (体积)至约 30% (体积),更优选约 15% (体积)至约 25% (体积)。

[0061] 根据一种说明性实施方式,用于生长石墨烯的金属催化剂层可以是薄膜或厚膜。举例而言,如果它是薄膜,则其厚度可以在(但可以不限于)从约 1 纳米至约 1000 纳米,或从约 1 纳米至约 500 纳米,或从约 1 纳米至约 300 纳米的范围内。如果它是厚膜,则其厚度可以在(但可以不限于)从约 1 毫米到约 5 毫米的范围内。举例而言,用于生长石墨烯的该金属催化剂层是厚的,可以形成厚的石墨晶体。因此,调节用于生长石墨烯的该金属催化剂层的厚度是重要的。理想的是,用于生长石墨烯的金属催化剂层的厚度可以是在从约 1 纳米

至约 1000 纳米,或从约 1 纳米至约 500 纳米,或从约 1 纳米至约 300 纳米的范围内。

[0062] 当用于生长石墨烯的金属催化剂层与碳源接触时,用于生长石墨烯的该金属催化剂层有助于碳源中包含的碳组分彼此结合,以形成六边形的板结构。举例而言,用于生长石墨烯的该金属催化剂层可以包括(但可以不限于)选自 Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄铜、青铜、不锈钢、Ge,和它们的组合物组成的群组中的一种。

[0063] 根据一种说明性实施方式,石墨烯的生产方法还可以包括(但可以不限于)冷却所生产的石墨烯。

[0064] 根据一种说明性实施方式,石墨烯的生产方法可以包括(但可以不限于)在生产石墨烯之后,通过蚀刻并去除用于生长石墨烯的金属催化剂层,将所生产的片材形式的石墨烯与衬底分离。举例而言,可以在蚀刻溶液中蚀刻并去除用于生长石墨烯的金属催化剂层,该蚀刻液可以包括(但可以不限于)酸、 FeCl_3 或它们的组合物。用于生长石墨烯的金属催化剂层可以通过卷到卷工艺(图 3a)蚀刻并去除。如果有必要,蚀刻工艺后,可以进一步进行清洁工艺,并且该清洁工艺也可以通过卷到卷工艺进行。

[0065] 可以通过使衬底或在其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底与碳源接触以在低的温度下进行 ICP-CVD 并冷却而没有任何复杂的工艺,从而形成从上述工艺获得的石墨烯片材。因此,该工艺是简单和经济的。它能够容易地形成具有约 1 毫米或更宽和更长的,或约 1 厘米或更宽和更长的,或约 1 厘米至约 1 米的宽和长的大面积的石墨烯片材。举例而言,通过自由调整其上形成有用于生长石墨烯的金属催化剂层的衬底的尺寸,能够获得大面积的石墨烯片材。由于碳源以气相供给,所以衬底的形状没有限制。因此,可以得到具有如圆形、四边形、多边形等各种形状的石墨烯片材。在这种情况下,根据石墨烯片材的形状,通过选择适当的位置可以测量衬底的横向和纵向的长度。特别地,在圆形的石墨烯片材的情况下,横向和纵向的长度可以是石墨烯片材的直径。衬底可以具有三维的立体形状。另外,由于用于生长石墨烯的金属催化剂层的形状没有限制,因此,衬底可以具有各种颗粒形状。

[0066] 根据一种说明性实施方式,石墨烯的生产方法可以包括(但可以不限于)通过调节 ICP-CVD 的反应时间控制所生产的石墨烯的厚度。

[0067] 根据一种说明性实施方式,石墨烯的生产方法可以包括(但可以不限于)进一步供给含有碳源的气体和还原气体。举例而言,还原性气体可以包括(但可以不限于)氢气、氩气、氙气或氮气。

[0068] 根据一种说明性实施方式,可以图案化用于生长石墨烯的金属催化剂层,但本发明并不限于此。

[0069] 如上述获得的石墨烯可以由拉曼光谱检测。也就是说,纯的石墨烯在拉曼光谱中在约 1594 厘米^{-1} 显示 G' 峰。因此,可以从该峰的存在检测石墨烯的形成。

[0070] 根据本发明,石墨烯是在低温通过 ICP-CVD 从在气相中的纯的材料获得的。拉曼光谱中的 D-带是指在石墨烯中是否存在有缺陷。当 D-带的峰强度是高的时,认为在石墨烯中存在许多缺陷。当 D-带的峰强度是低的时,或没有 D-带时,认为在石墨烯中几乎不存在缺陷。

[0071] 根据使用用途可以以各种方法改变分离的石墨烯片材。即,可以将石墨烯片材切

成特定的形状或沿一个特定的方向卷起以形成管状。改变后的石墨烯片材可转移到目标对象或与目标对象结合。

[0072] 石墨烯片材可以具有各种用途。由于石墨烯片材的高导电性和高的膜均匀性,因而其可以用于透明电极。对于太阳能电池,将电极设置在衬底上,并且需要透明电极用于透射光。如果石墨烯片材作为透明电极使用,可以得到高导电性。另外,由于石墨烯片材是柔顺的,可以容易生产柔顺的透明电极。也就是说,如果衬底是由柔顺性塑料制成的,且石墨烯片材用于透明电极,则可以制造可弯曲的太阳能电池。此外,如果石墨烯片材被用于各种显示装置的面板导电膜,则用少量的石墨烯可以得到所要求的导电性,并可以增加透射光的量。此外,如果石墨烯片材形成管状,则它可以被用作光纤,可以用于氢贮器或选择性透氢的膜片。

[0073] 根据本发明的第二个方面,提供了一种直接转移石墨烯的方法,该方法包括:在制备于衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层上生产石墨烯;以及去除用于生长石墨烯的该金属催化剂层以直接转移所产生的石墨烯到衬底上。

[0074] 根据一种说明性实施方式,通过使用蚀刻液的蚀刻工艺可去除用于生长石墨烯的该金属催化剂层,该蚀刻液可以包括(但可以不限于)酸、盐、 FeCl_3 或它们的组合物。用于生长石墨烯的金属催化剂层可以通过卷到卷工艺(图 3A)蚀刻并去除。如果有必要,蚀刻工艺后,可以进一步进行清洗工艺,并且该清洗工艺也可以通过卷到卷工艺进行(图 3B)。

[0075] 根据一种说明性实施方式,所生产的石墨烯可通过卷到卷工艺直接转移到衬底上。

[0076] 根据一种说明性实施方式,可以(但可以不限于)在约 500°C 或更低的低温通过根据本发明的第一方面所述的方法的 ICP-CVD 生产石墨烯。所有上面描述的根据本发明的第一方面的石墨烯的生产方法可以应用于根据本发明的第二方面所述的石墨烯的生产方法,并为方便起见,将省略重复的说明。

[0077] 通过包括在图 2 所示的工艺可以进行根据一种说明性实施方式的直接转移石墨烯的方法。

[0078] 参考图 2,根据一种说明性实施方式直接转移石墨烯的方法可以包括(但可以不限于):供给含有碳源的气体 24 至制备在衬底 21 上的用于生长石墨烯的金属催化剂层 22 以通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产石墨烯 23 的步骤(S3);和去除用于生长石墨烯的金属催化剂层 22 以直接转移所生产的石墨烯到衬底上的步骤(S4)。与石墨烯的生产方法有关的所有的描述可以应用于直接转移石墨烯的方法。

[0079] 根据一种说明性实施方式,可以通过(但可以不限于)如图 3 所示的卷到卷工艺执行在制备于衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层上生产石墨烯,并去除用于生长石墨烯的该金属催化剂层以直接转移所生产的石墨烯到衬底上。

[0080] 参考图 3,通过卷到卷工艺可以蚀刻并去除用于生长石墨烯的金属催化剂层(图 3A)。如果有必要,在蚀刻工艺后,可以进一步执行清洁工艺,并且可以通过卷到卷工艺执行清洁工艺(图 3B)。

[0081] 根据一种说明性实施方式,通过使用蚀刻液的蚀刻工艺可去除用于生长石墨烯的金属催化剂层,该蚀刻液包括(但可以不限于)酸、盐、 FeCl_3 或它们的组合物。

[0082] 根据一种说明性实施方式,用于生长石墨烯的金属催化剂层可以包括(但可以不

限于) 选自由 Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄铜、青铜、不锈钢、Ge 和它们的组合物组成的群组中的一种。

[0083] 石墨烯的生产工艺可包括有关石墨烯片材的形成方法的所有的描述, 且为方便起见, 将省略其重复的描述。

[0084] 根据说明性实施方式, 衬底可以是(但可以不限于) 含有具有 π -电子的聚合化合物的聚合物片材, 或可以包括(但可以不限于) 该聚合物片材。举例而言, 该聚合物片材可以包括(但可以不限于) 选自由聚丙烯酸脂、聚乙烯醚邻苯二甲酸酯(polyethylene etherphthalate)、聚乙烯苯二甲酸、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚邻苯二甲酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酰亚胺、和它们的组合物组成的群组中的一种。

[0085] 当用于生长石墨烯的金属催化剂层被蚀刻并去除时, 通过石墨烯的 sp^2 电子和存在于聚合物片材的表面的 π -电子之间的吸引力(例如, 范德华力等) 可将石墨烯键合到聚合物片材, 从而直接转移到聚合物片材。因此, 石墨烯可以被合成, 并直接转移到聚合物片材或包括聚合物片材的衬底而没有额外的转移工艺。举例而言, 包括聚合物片材的衬底可以包括(但可以不限于) 如在其上形成聚合物片材的玻璃等透明衬底。

[0086] 根据本发明的第三个方面, 提供包含衬底以及在该衬底上所生产的石墨烯的石墨烯片材。

[0087] 根据一种说明性实施方式, 可以通过(但可以不限于) 根据本发明的第一方面所述的方法生产石墨烯。

[0088] 根据一种说明性实施方式, 可以通过(但可以不限于) 供给含有碳源的气体至衬底或至制备于衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层并在约 500°C 或更低的低温进行 ICP-CVD 来生产石墨烯。

[0089] 根据一种说明性实施方式, 可以通过(但可以不限于) 以下操作来形成石墨烯片材: 将通过供给含有碳源的气体至单独的衬底或者至制备于该单独的衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层并且在约 500°C 或更低的低温执行 ICP-CVD 而生产的石墨烯转移到目标衬底上。作为转移的方法, 也可使用在本领域中公知的湿式转移方法或干式转移方法。

[0090] 根据一种说明性实施方式, 可以通过(但可以不限于) 根据本发明的第二方面所述的直接转移石墨烯的方法形成石墨烯片材。

[0091] 根据一种说明性实施方式, 可以通过(但可以不限于) 包括以下操作的工艺生产石墨烯: 供给含有碳源的气体至形成在衬底上的用于生长石墨烯的金属催化剂层, 通过 ICP-CVD 在约 500°C 或更低的低温生产石墨烯, 和去除用于生长石墨烯的金属催化剂层以直接转移所生产的石墨烯在衬底上。

[0092] 根据本发明的第三方面的石墨烯的生产方法可以包括关于根据本发明的第一方面所述的石墨烯的生产方法和根据本发明的第二方面所述的直接转移石墨烯的方法的所有说明, 并且为方便起见将省略其中的重复的说明。

[0093] 根据一种说明性实施方式, 石墨烯片材可以用掺杂剂掺杂, 该掺杂剂可以包括(但可以不限于) 有机掺杂剂、无机掺杂剂或它们的组合物。

[0094] 根据一种说明性实施方式, 掺杂剂可以包括(但可以不限于) 选自由 NO_2BF_4 、 NOBF_4 、 NO_2SbF_6 、 HCl 、 H_2PO_4 、 H_3CCOOH 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、PVDF、全氟磺酸(nafion)、 AuCl_3 、 HAuCl_4 、 SOCl_2 、 Br_2 、

二氯二氰基苯醌,过硫酸氢钾制剂(oxone)、二肉豆蔻酰基磷脂酰肌醇、以及三氟甲磺酰亚胺组成的群组中的一种或多种。

[0095] 根据一种说明性实施方式,衬底可以具有(但可以不限于)透明性或柔顺性,或透明性和柔顺性。

[0096] 根据一种说明性实施方式,衬底可以包括(但可以不限于)金属箔、玻璃衬底或聚合物片材。

[0097] 根据一种说明性实施方式,衬底可以是(但可以不限于)含有具有 π -电子的聚合化合物的聚合物片材,或可以包括(但可以不限于)该聚合物片材。举例而言,该聚合物片材可以包括(但可以不限于)选自聚丙烯酸脂、聚乙烯醚邻苯二甲酸酯(Polyethylene etherphthalate)、聚乙烯苯二甲酸、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚邻苯二甲酸酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚二甲基硅氧烷(PDMS)、聚酰亚胺、和它们的组合物组成的群组中的一种。

[0098] 根据一种说明性实施方式,石墨烯片材的厚度可以具有(但可以不限于)约单层至约 300 层。

[0099] 根据一种说明性实施方式,石墨烯片材的横向长度和径向长度可以是(但可以不限于)约 1 毫米至约 1 米。

[0100] 根据一种说明性实施方式,用于生长石墨烯的金属催化剂层可以是薄膜或厚膜。举例而言,如果它是薄膜,其厚度可以在(但可以不限于)从约 1 纳米至约 1000 纳米,或从约 1 纳米至约 500 纳米,或从约 1 纳米至约 300 纳米的范围内。如果它是厚膜,其厚度可以在(但可以不限于)从约 1 毫米到约 5 毫米的范围内。

[0101] 根据一种说明性实施方式,用于生长石墨烯的金属催化剂层可以包括(但可以不限于)选自 Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄铜、青铜、不锈钢、Ge 和它们的组合物组成的群组中的一种。

[0102] 在下文中,将参考实施例详细说明本发明。然而,本发明不限于此。

[0103] [实施例 1]

[0104] 低温生长和转移石墨烯到聚酰亚胺(PI)聚合物片材衬底上

[0105] 通过使用图 1 所示的装置和图 2 所示的工艺生产石墨烯并直接将其转移到聚酰亚胺(PI)聚合物片材衬底上。具体地,通过使用装载锁室将聚酰亚胺(PI)聚合物片材衬底装载入沉积室,并且作为用于生长石墨烯的金属催化剂层的以各种方式图案化的 Ni 层和 Cu 层通过 RF 溅射法分别沉积有约 150nm 的厚度。然后,将在其上沉积有催化剂层的衬底从沉积室中卸载到装载锁室,并装载入 ICP-CVD 室。将该衬底在约 300°C 的温度用氢气退火。此后,向 ICP-CVD 室供给含碳气体和含氩气体($C_2H_2:Ar=60:2$ sccm)在约 20 毫托持续约 15 秒至约 3 分钟,以通过 ICP-CVD 在 Ni 层和 Cu 层中的每层上产生石墨烯。然后,使石墨烯在 ICP-CVD 室内在室温以约 5°C/s 的速度冷却,以便获得生长在 Ni 层和 Cu 层中的每层上的石墨烯。通过使用 $FeCl_3$ 溶液蚀刻并去除图案化的 Ni 层和 Cu 层,并使石墨烯片材直接转移到 PI 衬底上。将具有图案化的 Ni 层和 Cu 层的图案形状的石墨烯直接转移到 PI 衬底上。

[0106] 图 4 示出了在图案化的镍膜上生长的石墨烯在该石墨烯被蚀刻(a)之前和(b)之后的照片。图 5 示出了在其上形成有石墨烯的 PI 衬底(左)和在其上没有形成石墨烯的 PI 衬底(右)的透明性比较的照片。图 6 示出了测量和检查直接转移到 PI 衬底的石墨烯的导

电性的方法的图片。另外,下面的表 1 (Ni 膜)和表 2 (铜膜)显示了电特性的变化(电阻变化)和石墨烯片材的透射率的变化取决于等离子体功率、时间和用于合成石墨烯片材的金属催化剂层(在使用 Ni 和 Cu 的每种情况下)。

[0107] 表 1

	等离子体功率	时间	电阻 (Ω)	透射率 (550nm)
1	50W	180s	26k	78.2%
2	50W	60s	38k	83.2%
3	50W	30s	—	85.2%
4	100W	180s	—	74.9%
5	150W	180s	26k	79.2%
6	200W	180s	6k	65.4%
7	50W	15s	—	78.9%

[0108] 表 2

	等离子体功率	时间	电阻 (Ω)	电阻 (Ω)	透射率 (%)
1	50 W	180 s	160 k	78 k	71.79
2	50 W	60 s	860 k	306 k	89.76
3	50 W	15 s	5300 k	2838 k	90.90
4	100 W	180s	110 k	21 k	70.06
5	150 W	180s	97 k	19 k	67.04

[0109] 图 7 和图 8 示出了在生产石墨烯的温度下通过 ICP-CVD 在 Ni 膜上生产的石墨烯的拉曼光谱图,以及依赖于使用的等离子体功率/时间的 Ni 膜上生产的石墨烯的透明性的变化。图 7 的拉曼光谱是从在玻璃衬底上以如上所述的相同的方法在约 300℃、约 400℃以及约 500℃生长的石墨烯的测量获得的。对于 PI 聚合物薄片衬底上在约 300℃生长的石墨烯,得到相同的拉曼光谱。从该拉曼光谱发现用于生长石墨烯的金属催化剂层被沉积在玻璃衬底上或 PI 聚合物薄片衬底上,且石墨烯可以通过使用 ICP-CVD 装置在低温生长。此外,发现通过调整生长石墨烯的时间可以提高透明性。

[0110] 图 9 是示出在 Cu 膜上生产的石墨烯的透明性变化取决于使用的等离子体功率/时间(通过测量 UV-Vis 吸收光谱)的曲线图。

[0111] 图 10 提供了照片,从该照片可以看出由图 2 中示出的方法将石墨烯直接转移到经图案化的 Cu 膜上,且该石墨烯具有生产在其上的经图案化的 Cu 膜的图案形状。

[0112] 图 11 提供了示出 PI 膜衬底上形成的 Ni 膜的照片。从照片中可以看出,通过使用 RF 溅射在 PI 膜衬底的整个表面上形成 Ni。

[0113] 图 12 提供了用高的放大倍率(1000 倍)观察的在图 11 的 PI 膜上沉积的 Ni 膜上生产的石墨烯的光学照片。在约 300℃用氢气退火处理之后,供给含碳气体和含氩气体(C₂H₂ :

Ar=60:2sccm),在约 20 毫毛持续约 15 秒至约 3 分钟,以通过 ICP-CVD 方法在 Ni 膜上生产石墨烯。然后,将石墨烯在 ICP-CVD 室内在室温下以约 5°C /s 的速率冷却,以便获得生长在 Ni 膜上的石墨烯片材。可以看出,在 Ni 膜上生产了具有几十微米的颗粒尺寸的石墨烯薄膜。

[0114] 图 13 是用于检测在 Ni 膜上是否生产了石墨烯的拉曼光谱图。图 13 示出了通过将 Ni 膜上生产的石墨烯转移到硅晶片获得的石墨烯片材的照片和拉曼光谱。图 13 示出了图 12 显示的石墨烯片材的第一和第二扫描的拉曼光谱。

[0115] [实施例 2]

[0116] 石墨烯的低温生长和转移至铝箔衬底上

[0117] 通过使用图 1 中所示的装置和商用铝箔作为衬底,使石墨烯片材在低温生长,并在铝箔上生产。具体地,通过使用装载锁室将铝箔衬底装入 ICP-CVD 室,并在从约 300°C 至约 500°C 的温度用氢气退火。此后,向 ICP-CVD 室供给碳和含氩气体(C₂H₂:Ar=60:2 至 1sccm),在约 20 毫毛持续约 15 秒至约 3 分钟,以通过 ICP-CVD 的方法在铝(Al)层上生产石墨烯。然后,将该石墨烯在 ICP-CVD 室内在室温下以约 5°C /s 的速率冷却,以便获得在 Al 层上生长的石墨烯片材。此后,通过使用 FeCl₃ 溶液蚀刻并去除 Al 层,并且将分离和浮动的石墨烯片材转移到硅晶片上。图 14A 和 14B 分别示出了转移到硅晶片上的石墨烯片材的照片和拉曼光谱图。在图 14B 的拉曼光谱中,A11 和 A12 分别表示第一和第二扫描的拉曼光谱。

[0118] [实施例 3]

[0119] 石墨烯的低温生长和转移至锌衬底上

[0120] 通过使用图 1 所示的装置和商用锌衬底作为衬底,使石墨烯片材在低温生长并在锌衬底上生产。具体地,通过使用装载锁室将锌衬底装载入 ICP-CVD 室,并在从约 300°C 至约 500°C 的温度用氢气退火。此后,向 ICP-CVD 室供给含碳气体和含氩气体(C₂H₂:Ar=60:3 至 5sccm),在约 20 毫毛持续约 5 分钟至约 10 分钟,以通过 ICP-CVD 在锌(Zn)层上生产石墨烯。然后,将该石墨烯在 ICP-CVD 室内在室温下以约 5°C /s 的速度冷却,以便获得在 Zn 层上生长的石墨烯片材。图 15 和 16 分别示出了在 Zn 衬底上生长的石墨烯片材的照片和拉曼光谱。在图 16 的拉曼光谱中,A11 和 A12 分别表示第四和第五次扫描的拉曼光谱。

[0121] 图 16 的拉曼光谱涉及关于用如上所述的相同的方法在约 400°C 在玻璃衬底上生长的石墨烯。对于约 300°C 在 PI 聚合物衬底上生长的石墨烯,得到相同的拉曼光谱。从拉曼光谱发现,石墨烯可以在低温通过使用 ICP-CVD 装置在锌片衬底上生长,且该石墨烯可以用作热绝缘材料或散热材料。

[0122] 已提供实施例用于说明本发明,但本发明不限于这些实施例。对本领域的技术人员而言,显而易见,在本发明的范围内可以以各种方式改变和修改这些实施例。

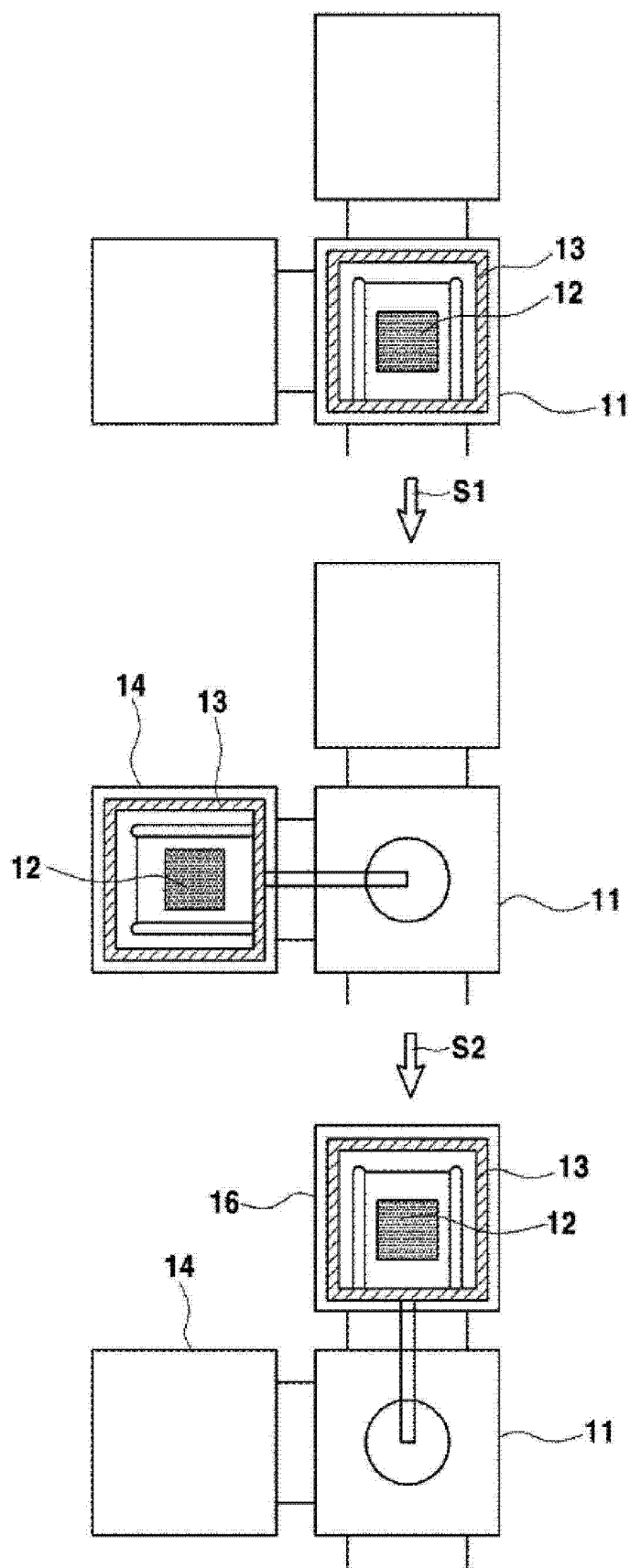


图 1

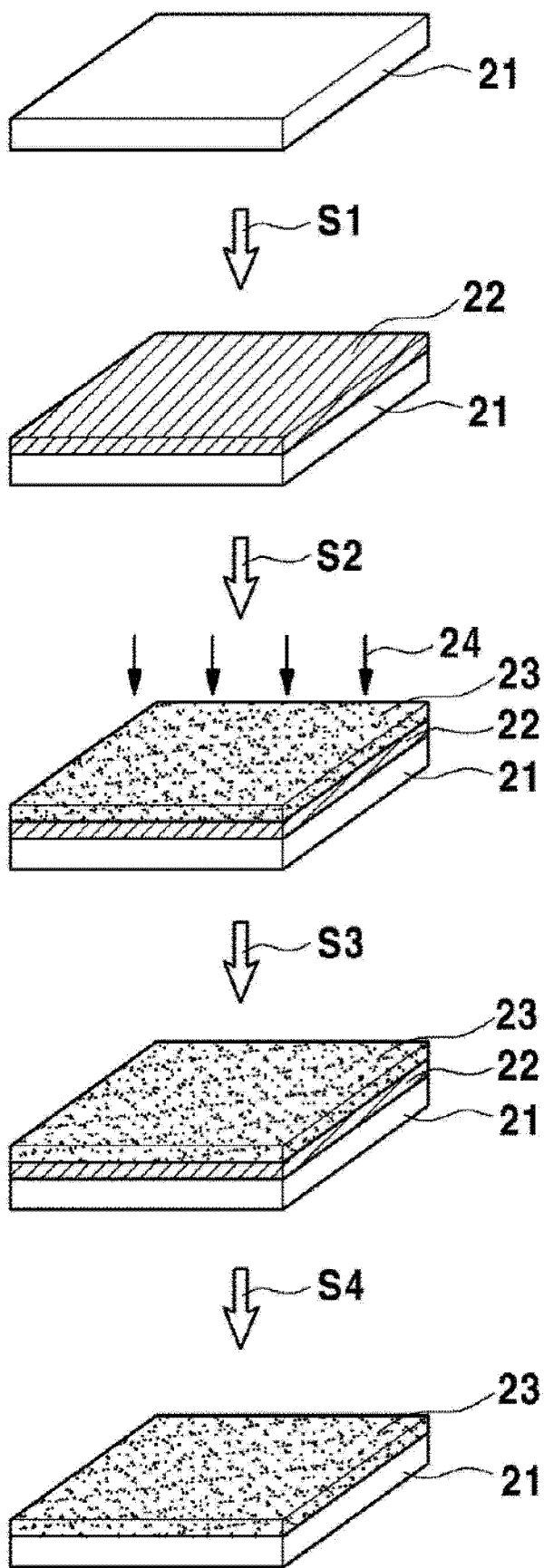


图 2

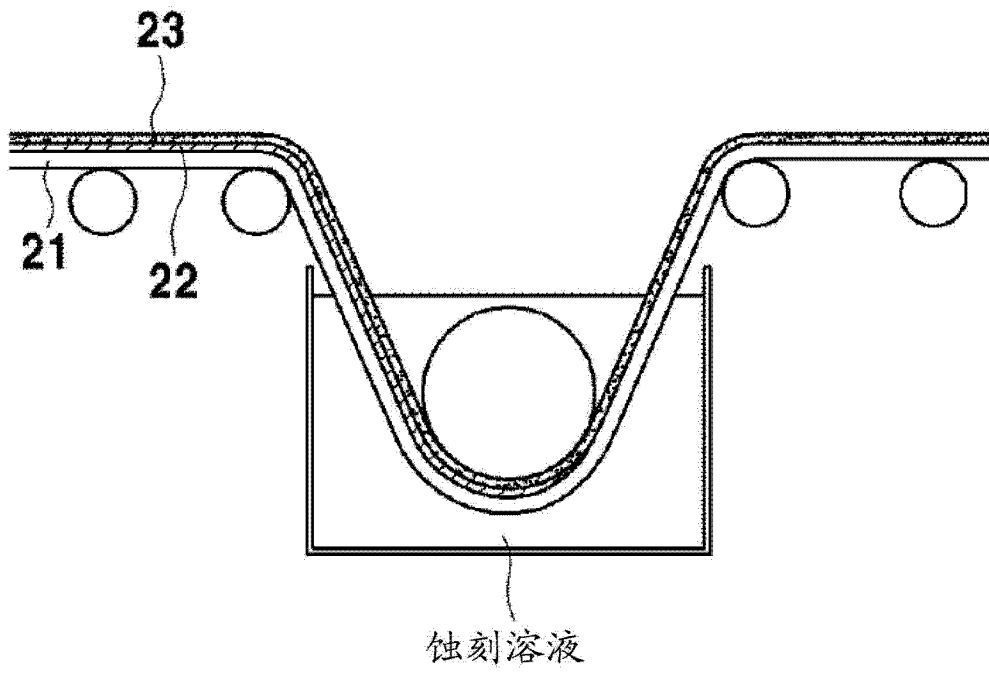


图 3A

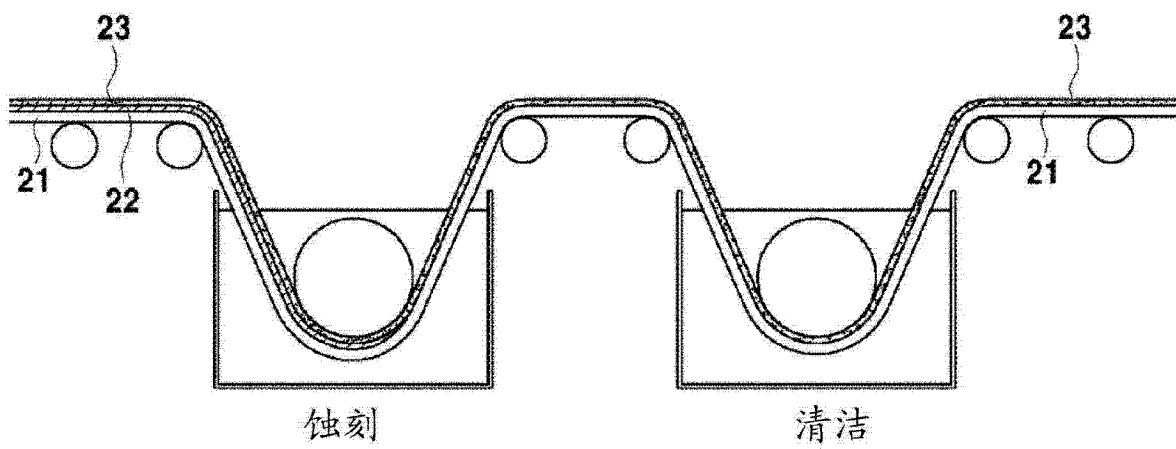


图 3B

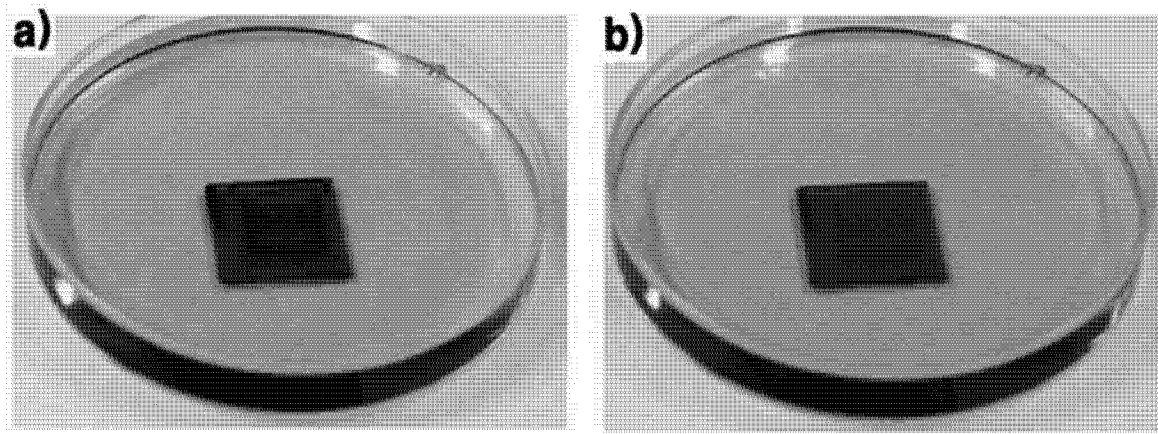


图 4



图 5

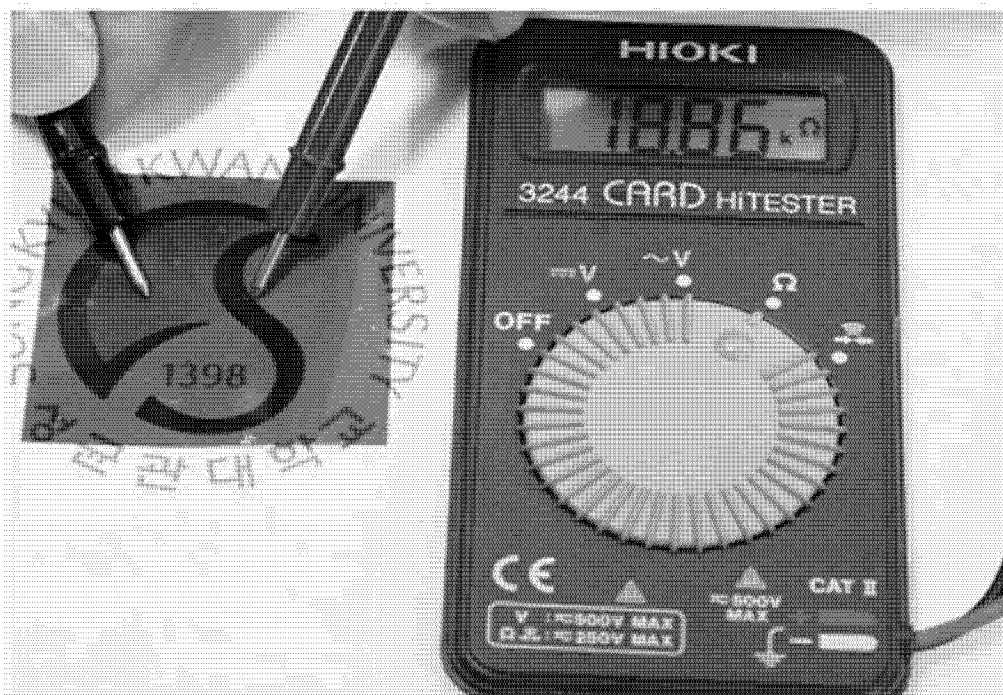


图 6

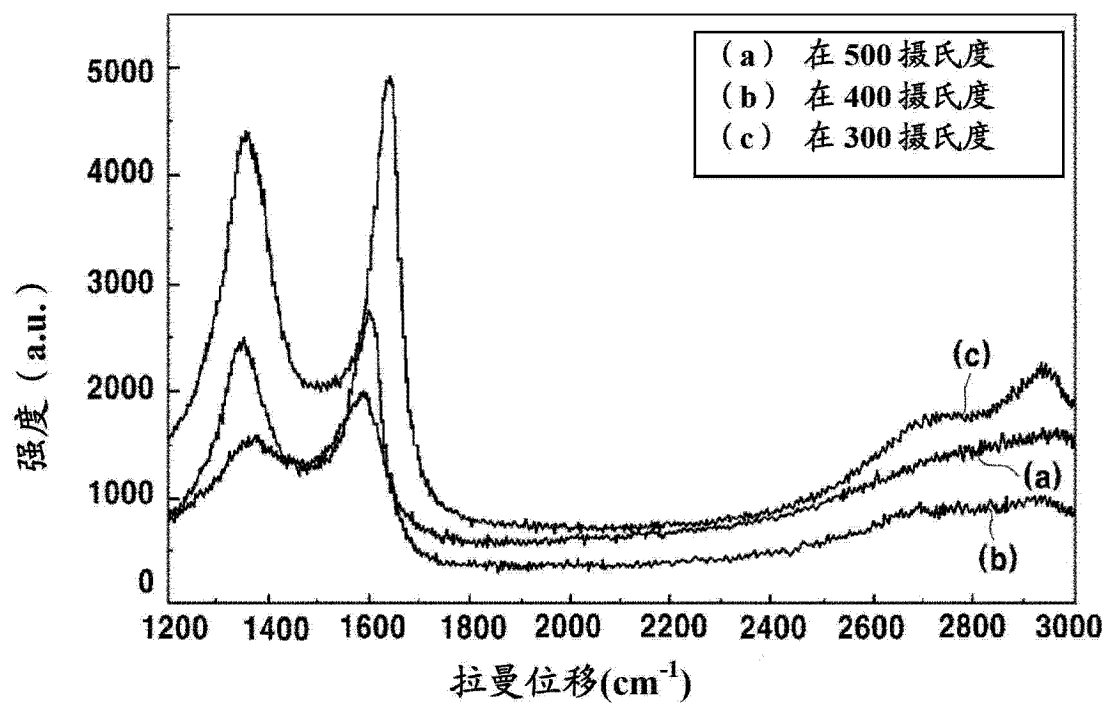


图 7

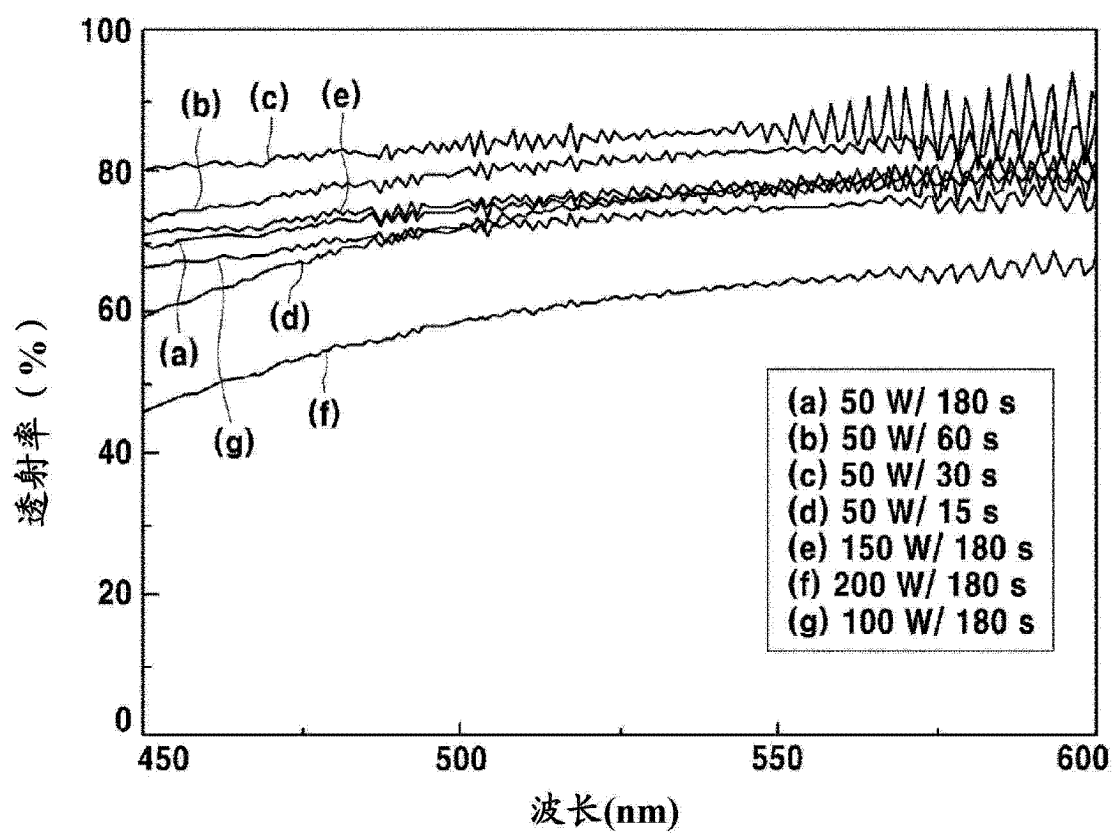


图 8

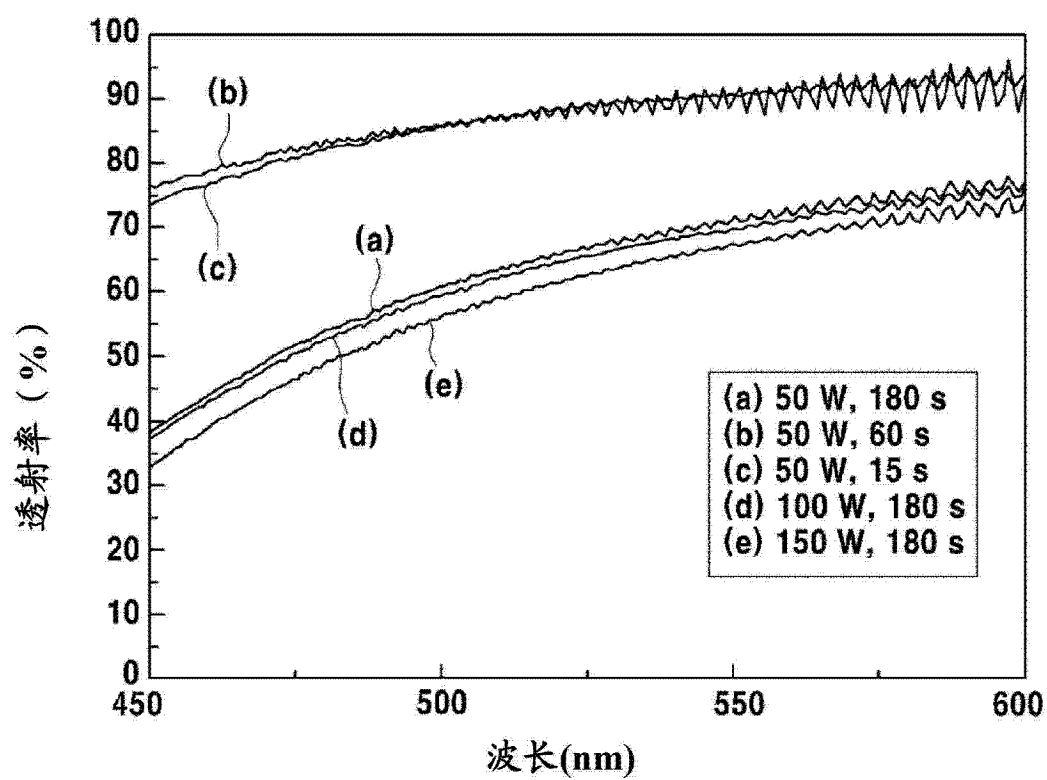


图 9

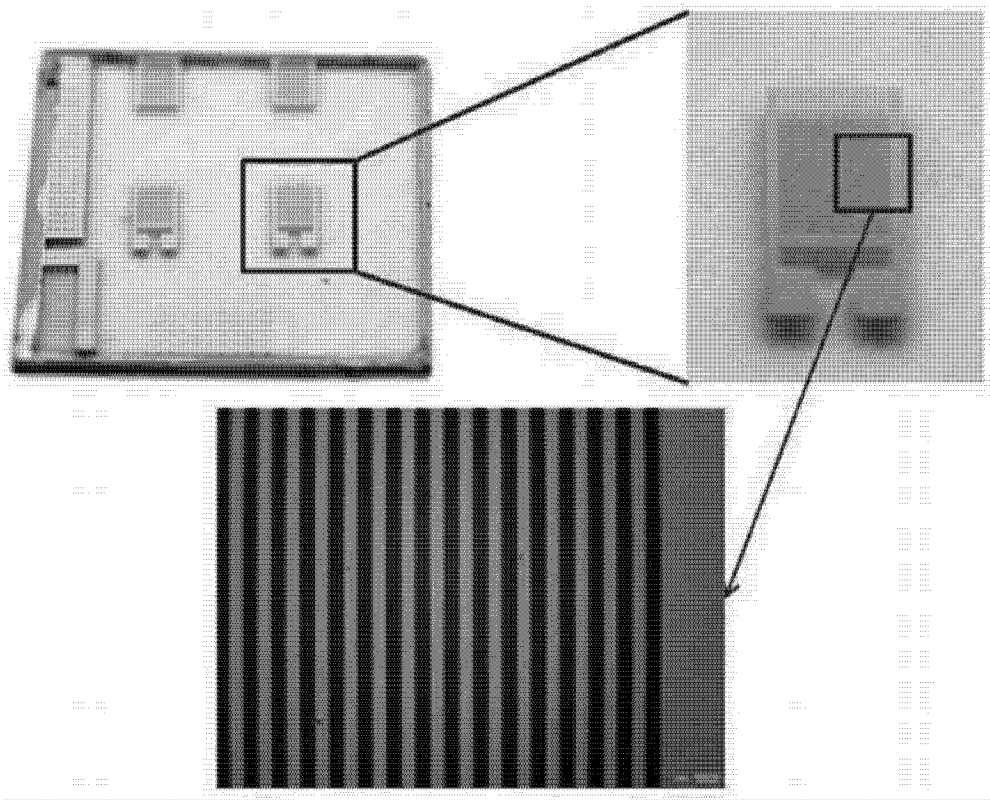


图 10

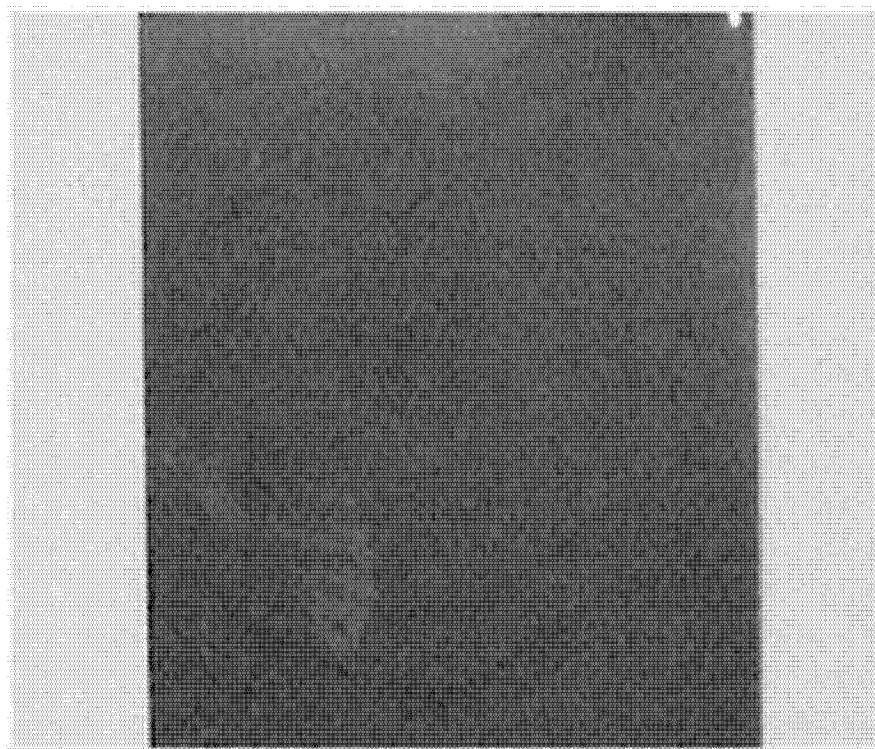


图 11

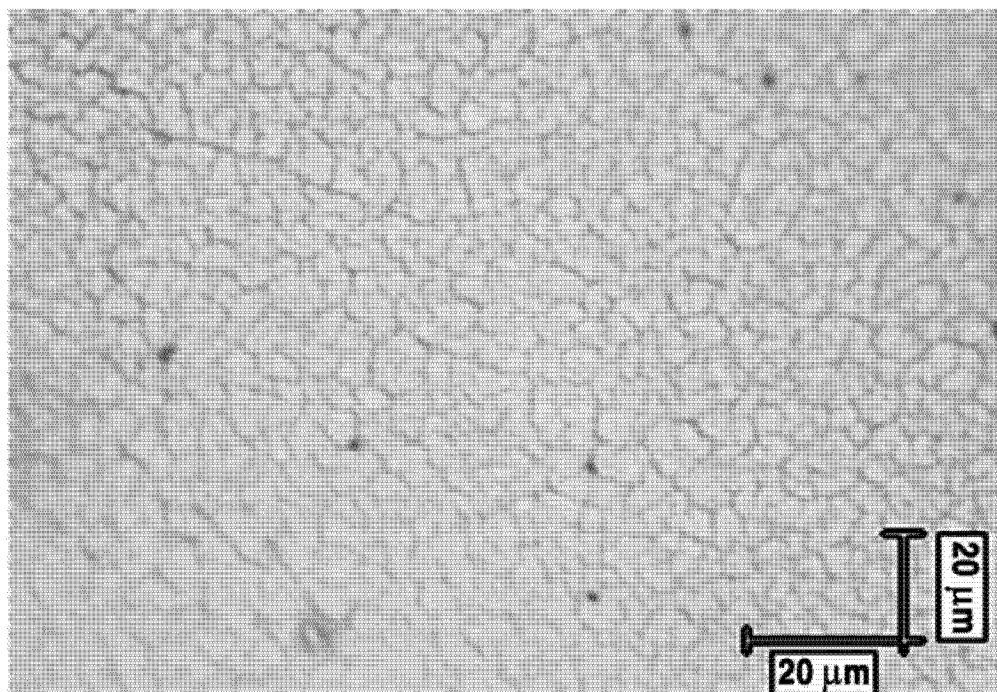


图 12

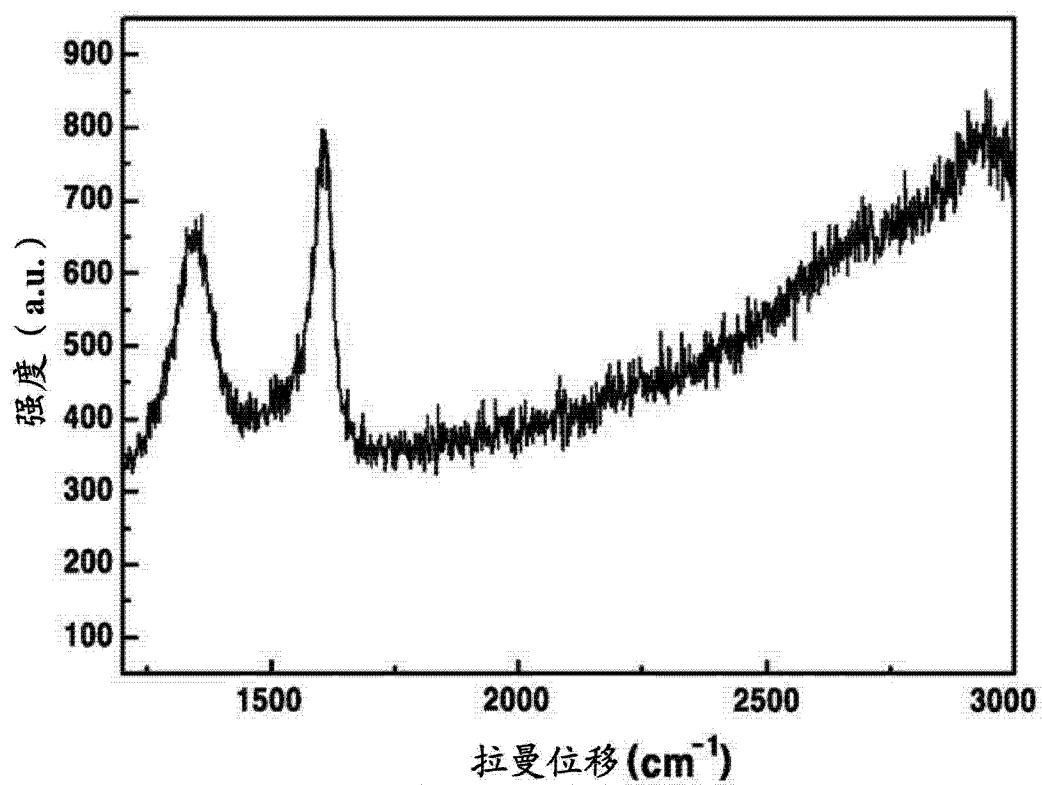


图 13

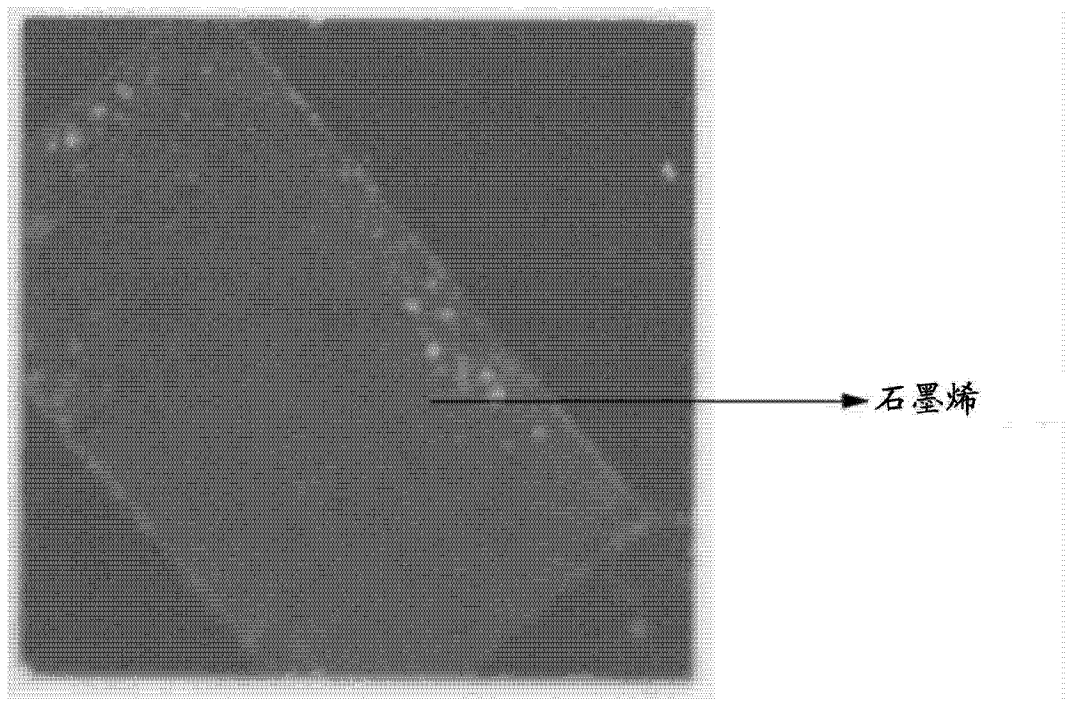


图 14A

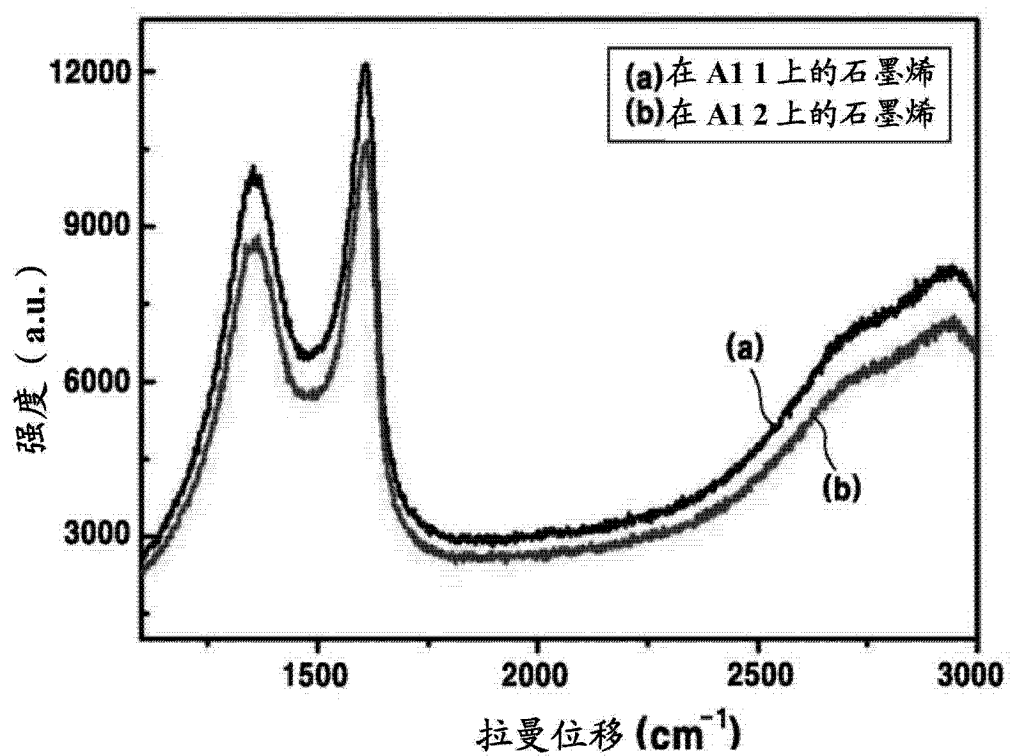


图 14B

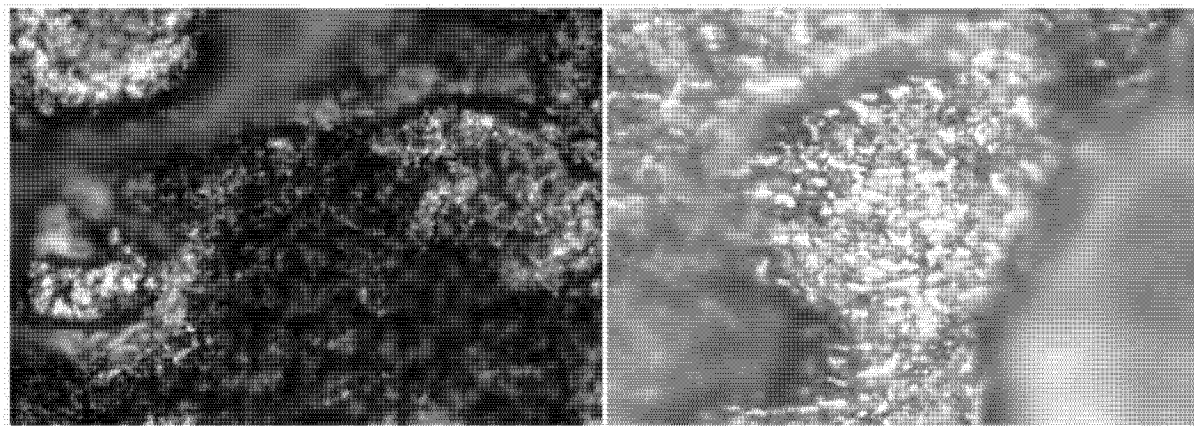


图 15

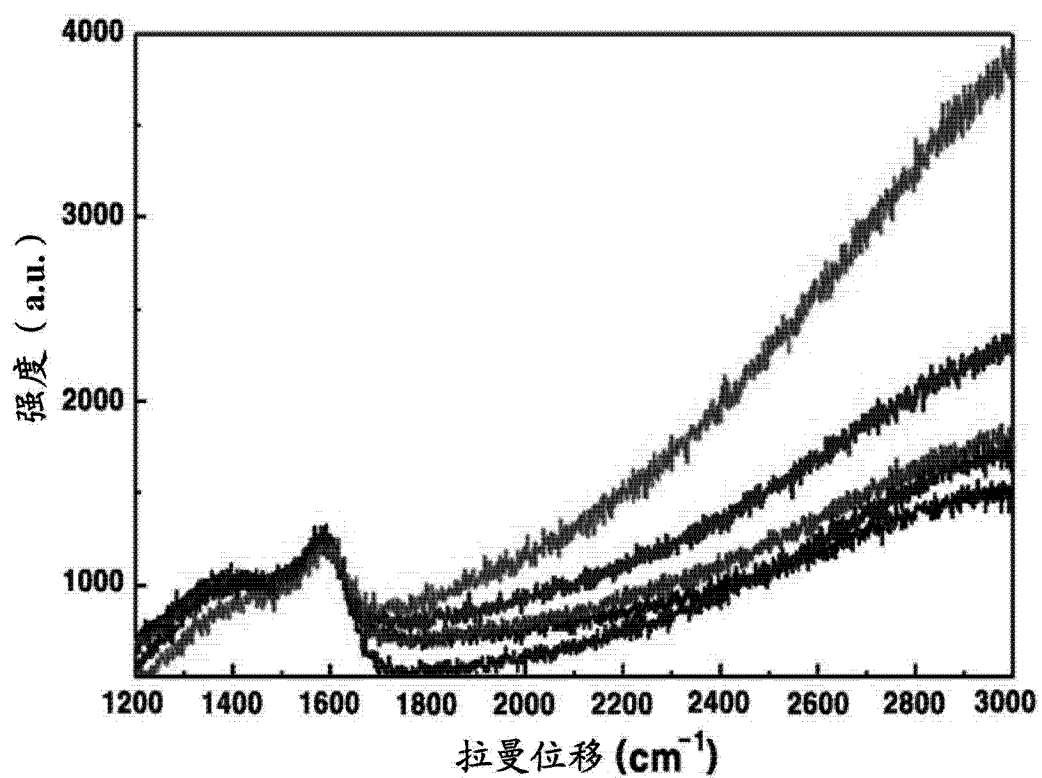


图 16