國立台灣師範大學化學系

碩士論文

利用靜電轉印石墨烯作為透明導電電極並應用於有機發光二極體上

CVD-Graphene transferred by electrostatic adsorption as a transparent electrode for Organic Light-Emitting Diode Application

研究生：王 端 瑋

指導教授：陳 家 俊 博士

中華民國 一百零二 年 六 月

謝誌

在碩士班的這兩年裡，首先，感謝陳家俊老師平日的指導而且在實驗上給予我豐富的資源，我才能夠順利完成這兩年的學業，並成功寫完我的論文。除此之外，特別感謝台大材料所陳俊維老師時常在實驗上給我寶貴的指導以及海洋大學洪文誼老師在最後元件製作的時候精闢的分析。感謝口試委員陳俊維老師、王禎翰老師百忙之中撥空蒞臨指導學生的碩士論文，給予諸多寶貴的意見，使本論文更加完善。

在我的碩士生涯期間，特別感謝王迪彥學長在實驗上及生活上的幫忙及陪伴，當我在實驗上遇到困難時，學長總是能夠給我明確的方向和源源不絕的信心，讓我在遭遇挫折的時候能夠堅持繼續往下走。也謝謝郭聰榮、李政宏學長讓我這兩年的碩班日子增添更多色彩。另外還要特別感謝黃奕盛學長，在我碩二上的時候，幫忙我一起走過那一段艱辛的日子。另外感謝一起在實驗室努力的 7 個夥伴，有了你們相伴，讓每天和一堆化學藥品相處的生活多了很多很多的樂趣。同時也感謝實驗室的學弟妹及其他夥伴給我兩年的研究生活中的任何幫助。此外，特別感謝台大陳俊維老師實驗室的紹先學長、柏勳學長、

雲傑學長及映樵學長時常給予指導,也感謝台大同學怡萱以及兆權和其他學弟妹於元件製作上或儀器量測上的幫忙。最後，感謝海大洪文誼老師實驗室的李春樹同學,感謝你在最後元件製作的時候不遺餘力的幫忙。

最重要的要感謝我的家人，謝謝爸爸媽媽從小到大的照顧，才能讓我順利的完成學業，謝謝哥哥總是在家裡帶給我歡樂，還有每天吃不完的宵夜，謝謝我的女朋友，總是在背後默默地支持與關懷，並且讓我能心無旁騖地完成碩士論文。碩士生涯即將結束，感謝在這條路上任何一個在生活或實驗上給過我幫助的人,我今天能夠拿到這一個碩士學位，是你們的功勞。

總目錄

總目錄..I
圖表目錄..IV
Abstract..X
摘要...XII
第一章 緒論..1
1-1 簡介..1
1-2 石墨烯的結構與特性...2
第二章 研究背景與文獻回顧...6
2-1 透明導電材料...6
2-1-1 傳統透明導電薄膜材料...7
2-1-2 新興透明導電薄膜材料...9
2-2 石墨烯的製備與轉印...16
2-2-1 石墨烯的製備方法...16
2-2-2 石墨烯的轉印方法...20
2-3 石墨烯的改質與界面間的處理...27

第三章實驗設備與原理 32

3-1 化學氣相沉積法 32

3-2 靜電產生及量測裝置 34

3-3 掃描式電子顯微鏡 35

3-4 原子力學顯微鏡 36

3-5 拉曼光譜儀 38

3-6X 射線光電子光譜儀 40

3-7 四點探針量測裝置 41

3-8 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀 42

3-9 真空熱蒸鍍機（Vacuum Thermal vaporation） 44

3-10 旋轉塗佈機(Spin coater) 46

3-11 發光量子效率測試裝置 47

3-12 有機發光二極體原理與製作流程 49

3-12-1 有機發光二極體原理...49

3-12-2 元件製作流程...52

3-12-3 元件量測...53

第四章 實驗結果與討論 54

4-1 研究動機與目的 54

4-2 石墨烯製備 55

4-3 石墨烯的轉印 57

4-4 靜電累積的量測 59

4-5 石墨烯品質的鑑定 63

4-5-1 SEM 與 AFM 的量測 64

4-5-2 拉曼光譜量測 66

4-5-3 XPS 光譜量測 67

4-5-4 電阻值的量測 70

4-5-5 穿透度的量測 74

4-5-6 載子遷移率的量測 76

4-6 有機發光二極體 80

4-6-1 光-電流-電壓特性曲線 81

4-6-2 發光情形的改善及優化 86

4-6-3 可撓性有機發光二極體 91

第五章 結論 94

第七章 未來展望 96

參考文獻 97

圖表目錄

圖 1-1 由 A. K. Geim 教授團隊所得到的單層石墨烯並轉移至二氧化矽基板上(a)光學顯微鏡下的影像(b)原子力學顯微鏡下的影像 1
圖 1-2 石墨烯的(a)鍵結(b)二維平面結構..2
圖 1-3 多層石墨烯的堆疊方式...3
圖 1-4 石墨烯的能帶結構..5
圖 2-1 全球觸控模組出貨數量與產值預估..7
圖 2-2 鉻和鎳的金屬薄膜的導電度和穿透度.................................... 10
圖 2-3 金屬格線的厚度與電阻值的關係圖...11
圖 2-4 銀奈米線(a)在掃描式電子顯微鏡下的影像(b)長度及半徑分布圖.. 12
圖 2-5 不同密度的銀奈米線所形成的薄膜.. 13
圖 2-6 銀奈米線導電薄膜在原子力顯微鏡下的影像。(a)施壓前(b)施壓後 13
圖 2-7 銀奈米線暴露在大氣下不同時間在穿透式電子顯微鏡下的影像(a)剛合成(b)(c)3 個禮拜(d)4 個禮拜(e)5 個禮拜(f)24 個禮拜 14
圖 2-8 高純度的奈米碳管溶液呈現不同顏色.................................... 15
圖 2-9 利用機械剝離法所得到的石墨烯在原子力顯微鏡下的影像 17

圖 2-10 碳化矽表面生成石墨烯 18

圖 2-11 氧化石墨烯(A)示意圖(B)溶於水中 18

圖 2-12 化學氣象沉積法製造石墨烯的裝置示意圖 20

圖 2-13 在銅箔上成長的石墨烯在掃描式電子顯微鏡下的影像...... 21

圖 2-14 PMMA 法轉印流程 22

圖 2-15 PMMA 在石墨烯表面的殘留 23

圖 2-16 經過各種處理後的石墨烯表面(A)浸泡丙酮 24 小時(B)先用丙酮蒸氣處理再浸泡丙酮 24 小時(C)先用丙酮蒸氣處理，浸泡丙酮 2 分鐘後再熱退火 3 小時(D)熱退火 3 小時 24

圖 2-17 利用 PMMA 法堆疊多層石墨烯 25

圖 2-18 熱脫膠(Roll-to-Roll)法轉印流程 26

圖 2-19 用熱脫膠法轉印 30 英吋的石墨烯於塑膠軟板上 26

圖 2-20 用熱脫膠法轉印在石墨烯上造成的破損 27

圖 2-21 奈米銀線結合石墨烯(a)原本的石墨烯(b)鋪上奈米銀線後 29

圖 2-22 奈米銀線結合石墨烯的電阻對穿透度圖 29

圖 2-23 石墨烯摻雜後的電子結構示意圖 30

圖 2-24 利用金屬氯化物摻雜石墨烯調整其功函數 30

圖 2-25 (a)石墨烯表面鍍鋁接觸角(contact angle)的變化(b)石墨烯表面鍍鋁後功函數的變化(c)有機光伏打電池結構示意圖 31
圖 2-26 利用 oCVD 成長 PEDOT 於石墨烯表面 32
圖 3-1 銅箔催化成長石墨烯的機制 33
圖 3-2 化學氣相沉積法成長石墨烯裝置 34
圖 3-3 靜電量測器以及靜電產生裝置 35
圖 3-4 原子力學顯微鏡 38
圖 3-5 拉曼光譜儀 40
圖 3-6 四點探針量測裝置 42
圖 3-7 石墨烯吸收可見光的情形 43
圖 3-8 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀 44
圖 3-9 真空熱蒸鍍機 45
圖 3-10 旋轉塗佈機 46
圖 3-11 發光量子效率測式裝置示意圖 48
圖 3-12 發光量子效率測式裝置 48
圖 3-13 發光機制(Prof.Forrest workshop notes at IDMC 2003) 51
圖 3-14 OLED 元件組成和能階排列 51

圖 3-15 元件結構示意圖 53

圖 4-1 石墨烯成長流程圖 56

圖 4-2 CLT 轉印法的流程 58

圖 4-3 單層石墨烯位於(a)SiO_2/Si 上(b)PET 上 59

圖 4-4 在各種基板上，靜電力累積的最大值 60

圖 4-5 在各種基板上，靜電力消散的情況 61

圖 4-6 轉印不同層數石墨烯時，靜電力累積的情況 63

圖 4-7 在 PET 上轉印不同石墨烯的靜電空間分布 63

圖 4-8 利用 CLT 法所得到的 CVD 成長石墨烯的 SEM 影像 65

圖 4-9 利用 CLT 法所得到的 CVD 成長石墨烯的 AFM 影像 65

圖 4-10 (a)利用 PMMA(b)利用熱脫膠轉印的石墨烯的 AFM 影像 .. 66

圖 4-11 CLT 轉印法所得到的石墨烯的拉曼光譜圖 67

圖 4-12 CLT 轉印法所得到的石墨烯的拉曼光譜 mapping 67

圖 4-13 各種轉印法所得到的石墨烯的 XPS 光譜圖 69

圖 4-14 PMMA 的單體結構 69

圖 4-15 不同轉印法造成碳的特徵峰發生化學位移 70

圖 4-16 石墨烯轉印在玻璃基板上的片電阻值 71

圖 4-17 石墨烯轉印在 PET 基板上的片電阻值 72

圖 4-18 各種化學摻雜造成的片電阻降低.. 73

圖 4-19 CLT 轉印所得到的石墨烯片電阻值..................................... 74

圖 4-20 1~4 層石墨烯對入射光的吸收.. 75

圖 4-21 利用 CLT 法轉印的石墨烯 1~6 層的穿透度 75

圖 4-22 單層石墨烯場效電晶體結構示意圖 78

圖 4-23 不同方法轉印石墨烯的電阻-閘極電壓特性曲線 78

(插圖為熱退火後狄拉克點的移動)

圖 4-24 不同方法轉印石墨烯的電導率-閘極電壓特性曲線 79

表 4-1 不同轉印方法得到的石墨烯的載子遷移率 79

圖 4-25 亮度對電壓的特性曲線 82

圖 4-26 電流密度對電壓的特性曲線 83

圖 4-27 電流效率對電壓的特性曲線... 83

圖 4-28 發光能量效率對電壓的特性曲線... 84

圖 4-29 有機發光二極體元件結構示意圖 84

圖 4-30 亮度對電壓以及電流對電壓特性曲線圖 85

圖 4-31 電流效率對電壓特性曲線圖 86

圖 4-32 PEDOT 在石墨烯上成膜不均勻的情況................................ 87

圖 4-33 在石墨烯上發光不均勻的情況... 87

圖 4-34 平滑曲線的能階示意圖 89

圖 4-35 亮度對電壓以及電流密度對電壓的特性曲線...................... 90

圖 4-36 電流效率的特性曲線圖 90

圖 4-37 石墨烯與氧化銦錫薄膜彎曲前後變化.................................. 91

圖 4-38 可撓性元件的亮度對電壓以及電流密度對電壓的特性曲線...

.... 92

圖 4-39 可撓性元件的電流效率 93

Abstract

Since in 2004,graphene , a two-dimensional (2D) form of carbon atoms with the honeycomb lattice structure is found due to its variety of outstanding physical properties, including high optical transparency, high conductivity, one-atom thick planar sheet, excellent mechanical strength and very stable chemical properties. Recently, a large-area graphene film has been applied to a large number of optoelectronic devices, and deemed to one of the most promising candidates to replace indium tin oxide (ITO) film. In order to fabricate graphene-based optoelectronic devices, a variety of methods of preparation of graphene film and transfer technology constantly have been developed and improved. However, it is still no effective way to replace indium tin oxide (ITO) by the graphene film. Main problem is how to avoid the completeness and clean of graphene film during transfer process. The graphene film often caused some damages during transfer process and influenced by the organic residues, resulting in bad performance of the optoelectronic devices. In this study, we focused on developing a good transfer method and practically applied the graphene film as electrode in organic light-emitting diode (OLED) applications.

The current graphene transfer process is PMMA method and Roll-to-Roll method. These methods must rely on organic material support to make graphene transfer to target substrate. Here, we developed a simple way by utilizing electrostatic adsorption to transfer graphene film from the copper foil to our target substrate. Our process does not require any organic material support and therefore have no residue on the graphene film. Finally, a clean and high-quality graphene film was obtained. The monolayer graphene resistance is approximately 300Ω/sq, $I_D/I_G \sim 0.05$.

Finally, we used graphene film as a transparent conductive electrode, and applied into organic light emitting diodes, using Alq3 as a light emitting layer. The efficiency of the OLED devices based on residual-free graphene films can be improved.

Keywords: graphene、transfer、organic light-emitting diode

摘要

自從在 2004 年時，石墨烯這種用碳原子以蜂巢狀排列而成二維材料被發現以後，由於其在理論上具備各種優越的物理性質，包含對光良好的穿透度、具有相當高的導電度、只有單原子層的厚度、優異的機械強度以及非常穩定的化學性質。因此，近幾年石墨烯已經試圖被大量應用在各種光電元件上，並且被視為取代目前廣泛使用的透明導電電極氧化銦錫(ITO,Indium tin oxide)最有潛力的物質之一。為了可以有效地將石墨烯應用在光電元件上，各種石墨烯的製備和轉印的方法不斷地被研發以及改良，但是一直到現在為止，石墨烯仍然沒有辦法有效的取代氧化銦錫(ITO)主要是因為石墨烯在轉印的過程中常常會產生一些無法避免的破壞以及有機殘留物的影響使得整體元件的表現並不如我們所預期。因此，我們在這個研究裡致力於開發出一種良好的轉印方法並且實際應用於有機發光二極體上(OLED, Organic Light-Emitting Diode)。

因為現行最常被用來轉印石墨烯的兩種方法：PMMA 法和 Roll-to-Roll 法都必須靠著有機物的輔助才能夠將石墨烯轉印至我們的目標基板上，而我們研發出以單純以靜電力吸引的方式，將石墨烯從銅箔上轉移到我們的目標基板上。整個過程中不需要任何有機物的

支撐因此也就不會有任何殘留物的產生，進而得到一個乾淨且高品質的石墨烯。此單層的石墨烯電阻值大約為$300\,\Omega/\mathrm{sq}$，$I_D/I_G \cong 0.05$。

最後，我們將轉印至目標基板的石墨烯作為透明導電電極，並製作成有機發光二極體，以 Alq3 作為發光層的螢光有機發光二極體，我們預期利用這種乾淨轉印的方式所得到的高品質的石墨烯能夠有效地提升光電元件的效益。

關鍵字：石墨烯、轉印技術、有機發光二極體

第一章 緒論

1-1 簡介

由於二維材料在導電和導熱時具有的一些獨特的現象，例如電荷密度波(charge density wave)[1]以及高溫超導體(high-temperature superconductivity)[2]，使得二維材料成為目前最廣泛研究的議題之一。而在2004年時，由英國曼徹斯特大學的A. K. Geim教授的實驗團隊，利用機械剝離的方式（mechanical exfolication）從高定向熱裂解石墨（Highly Orientated Pyrolytic Graphite, HOPG）上剝離出單層石墨[3]，如圖 1-1 所示，顛覆了傳統認為純二維晶體結構只能存在於絕對零度的環境中的想法。因為根據物理熱力學論，任何的純二維晶體在有限的溫度之下會因為熱擾動的關係造成原子之間重新鍵結進而形成更穩定的三維結構的觀念。而這種單層的石墨，我們將其稱之為石墨烯(Graphene)。

圖 1-1 由 A. K. Geim 教授團隊所得到的單層石墨烯並轉移至二氧化矽基板上(a)光學顯微鏡下的影像(b)原子力學顯微鏡下的影像[3]

1-2 石墨烯的結構與特性

石墨烯被我們視為是單層的石墨，每個碳原子之間以 SP^2 混成軌域鍵結並且以六角環狀的晶格排列而成，每一個碳碳 σ 鍵之間夾角為 120°，鍵長為 1.42Å，而部分的電子填入位於平面上下的 π 軌域中形成 π 鍵[4]。石墨烯的邊緣具有兩種不同的形式：扶椅型(armchair)和鋸齒型(zigzag)，這兩種不同的邊緣的形式會導致其具有不同的電性以及磁性[5]，如圖 1-2 所示

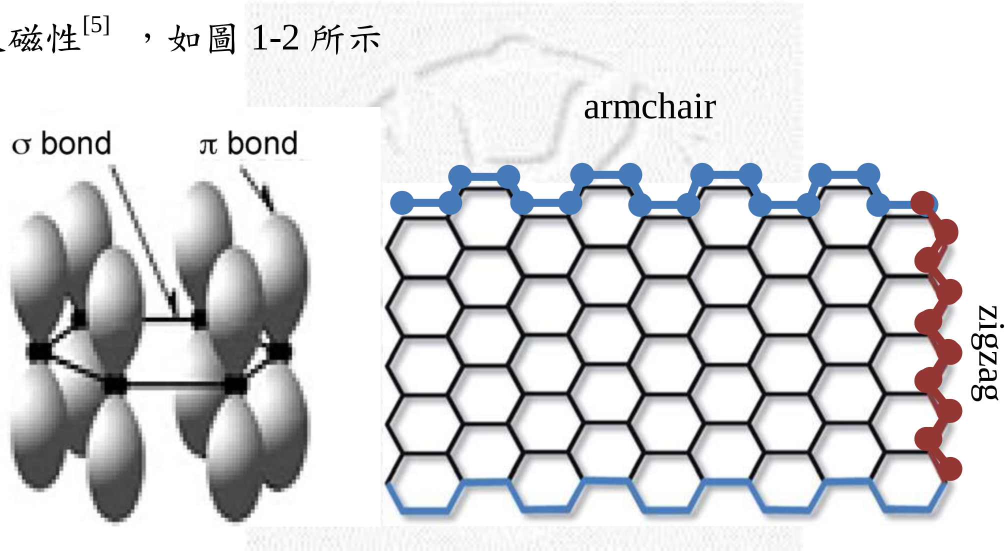

圖 1-2 石墨烯的(a)鍵結[4] (b)二維平面結構 [5]

石墨烯通常會被分類成：單層、雙層、以及多層(多層通常是指小於十層的石墨烯堆疊)三種。其性質都有別於塊狀的石墨。一般而言，單層的石墨烯指的是具有波紋存在而沒有片狀堆疊的的片材；而多層的石墨烯則是彼此之間則是會藉著凡德瓦力(Van der Waals force)互相吸引而堆疊在一起。石墨烯的堆疊方式最常見的有兩種，分別是

ABA(Bernal)stacking、ABC(rhombohedral)stacking，如圖 1-3 所示[6]。另一種 AAA stacking 則相對來講非常少見。ABA stacking 意指第一層和第二層之間位移一個碳原子之距離的堆疊；ABC stacking 意指有三層彼此間皆不同位置的堆疊；AAA stacking 意指三層完全相同位置。隨著堆疊的方式不同，也會影響到整體石墨烯的性質。然而除了上述有規則的堆疊方式以外，其實石墨烯也常常以不規則的方式堆疊，我們把這種狀態稱之為混亂堆疊(turbostratic stacking)，以這種混亂堆疊方式的石墨烯在層與層之間的距離通常大於 0.342 奈米，相較結晶的石墨烯(0.335 奈米)還要來得大[7]。我們認為會造成這種現象的原因是因為片狀石墨烯的平移或是旋轉導致層與層之間的距離增加進而使得層與層之間的鍵結能力減弱。

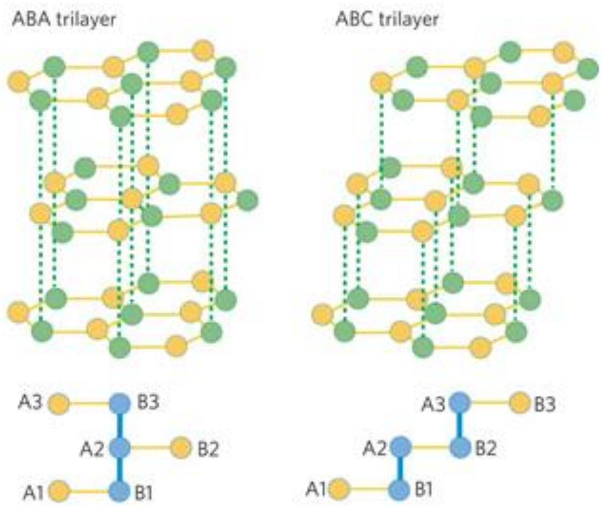

圖 1-3 多層石墨烯的堆疊方式[6]

而自從石墨烯被發現以後，之所以會掀起一股研究石墨烯的風潮主要是因為石墨烯具有一些相當特殊且優異的物性以及電性。第一，石墨烯是一種零帶隙(zero band gap)的半金屬物質，它的價帶和導帶恰好相交於一點，所以同時具有像是半導體以及金屬的特性，如圖 1-4 所示[7]。第二，石墨烯在室溫底下展現出很明顯的雙極性(ambipolar)通道性質，表示其可以利用電洞或著電子傳導而且載子遷移率(carrier mobilities)更高達 10 000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$，遠遠超過矽基材(1400 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$)如果是以機械剝離(mechanical exfolication)的方式得到的石墨烯在低溫的情況底下更可以達到將近 200 000 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$[8]。第三，單層的石墨烯對於白光的吸收大約只有 2.3%，而且反射率幾乎可以忽略不計(<0.1%)[9]。第四，即便石墨烯是目前為止世界上最薄的材料，但是卻具有超高的機械強度，其楊氏模數(Young's modulus)高達 1 TPa[10]。除此之外，石墨烯也具有非常優異的導熱性質(3000 ≈ 5000 $W m^{-1} K^{-1}$)[11]與熱穩定性以及很大的比表面積(2630 $m^2 g^{-1}$).[12]

透明導電電極對於光電元件而言是不可或缺的一部份，在商業上，絕大部分的透明導電電極都是以氧化銦錫(ITO)薄膜為主，因為其具有對 500 奈米的光有大於 90%的穿透度、只有 10 到 30Ω的片電阻以

及合適的功函數(4.8eV)。然而，氧化銦錫薄膜有幾個很大的限制：第一，由於銦元素在地球上的含量相對稀少，所以氧化銦錫薄膜的價格就會越來越昂貴；第二，氧化銦錫薄膜製作過程較為複雜；第三，由於其為參雜的金屬氧化物，所以氧化銦錫薄膜對於環境的酸鹼性較為敏感；第四，因為金屬氧化物本身的易脆性也使得氧化銦錫薄膜沒有辦法有效的被應用在各種軟性的裝置上。從以上這些性質顯示，石墨烯不僅僅具有很多相似的優點可以作為透明導電電極應用在一般光電元件上面，例如：有機太陽能電池[13]、有機發光二極體[14]、液晶顯示器[15]、觸控螢幕[16]、場效電晶體[17]……等等。更因為石墨烯本身優異的機械力性質，讓石墨烯使用在可撓性光電元件上的使用也沒有任何的阻礙，因此，各個研究團隊正致力如何有效地利用石墨烯取代氧化銦錫薄膜。

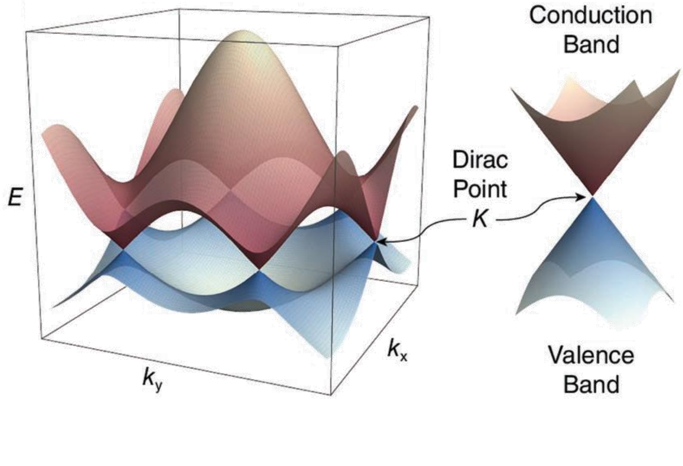

圖 1-4 石墨烯的能帶結構[7]

第二章 研究背景與文獻回顧

2-1 透明導電材料

隨著科技的發展，特別是現在觸控面板的興起以及可撓性裝置的研究，透明導電材料對於我們的生活越來越重要，如圖 2-1 所示。傳統上，透明導電薄膜有兩種物質一種是參雜的金屬氧化物，另一種是導電的聚合物。參雜的金屬氧化物是最廣泛應用在各種需要透明導電電極裝置中的物質。在 20 世紀的時候，所有透明導電材料都以這兩種物質為主，一直到 21 世紀開始，因為奈米材料的研究快速發展，近 15 年來，科學家們對於奈米材料的無論是在合成的控制、純化或是分析方面都有長足的進步，驅使了人們更進一步去探討奈米材料的光學、電學、熱學以及機械力學特性。一般而言，這些奈米材料所形成的導電薄膜在平面上的導電性通常都具有和塊材相同水準的表現，而且還多了可撓性以及相對製程上比較簡便的優點。現在已經有很多新興的奈米材料具有相當的潛力作為透明導電薄膜，也因為這些新材料的出現，金屬氧化物在透明導電電極上的使用不再是唯一的最佳選擇。

圖 2-1 全球觸控模組出貨數量與產值預估

2-1-1 傳統透明導電薄膜材料

傳統透明導電薄膜以參雜的金屬氧化物為目前為止最為成熟的技術，其中又以氧化銦錫被我們最廣泛應用在生中的各種裝置中，例如：顯示器、觸控螢幕、太陽能電池以及固態照明……等等，但是如同上一個章節述所提到的一些缺點，特別是價格和易脆性這兩個限制，讓氧化銦錫薄膜急需找到一個有效的替代品。為了降低價格，現在的研究嘗試著減少銦元素在透明導電電極的含量，例如：ZnO-In_2O_3，In_2O_3-SnO_2 或是 Zn-In-Sn-O 更甚至完全除去銦元素的使用，例如：鋁或是鎵參雜的氧化鋅(AZO,Al - doped ZnO 或 GZO,Ga- doped ZnO)以及氟參雜的氧化錫(FTO, Fluorine doped tin oxide)。另外，對於可撓性的

改善上，雖然有研究出一些方法可以增進氧化銦錫在塑膠片上的機械力性質，不過同時卻也大幅增加了成本。

另外一種傳統的導電材料為導電聚合物，第一個被發現的導電聚合物為加入 P 型或 N 型參雜的聚乙炔(polyacetylene)，但是因為其在空氣中不穩定而沒有被廣泛利用。一直到 1980 年代，大量的聚合物被發現透過一些簡單的化學參雜，就可以表現出顯著的導電性。在眾多的聚合物當中，以聚噻吩(PT, Polythiophene)和聚苯胺(PANI, polyaniline)這兩種結構以及其衍生物較大量被使用在研究以及工業上，例如 PEDOT 溶於聚苯乙烯磺酸(PSS)水溶液中。和參雜金屬氧化比起來，導電聚合物成膜容易而且具有可撓性，但是導電聚合物卻相對的在環境中比較不穩定，在溫度較高、濕度較高或是紫外光的照射之下很容易使得其導電度下降[18][19]。另外一個最嚴重的問題是，無論 PEDOT:PSS 或是 PANI 的薄膜本身都帶有顏色(藍色及綠色)，可是如果想要得到一個低電阻的導電薄膜，薄膜又必須越厚越好，這種帶有顏色的薄膜也使得導電聚合物在顯示器上面的應用遭受很大的挑戰。為了解決傳統透明導電薄膜所遭遇到的問題，科學家們都積極在尋找一個價格便宜、具有可撓性、在空氣中穩定而且對白光吸收度低的導

電薄膜材料。

2-1-2 新興透明導電薄膜材料

許多新興的奈米材料都相當符合作為透明導電電極的條件，例如：石墨烯、奈米碳管、奈米等級的金屬結構。這些材料同時具有價格便宜、非常輕薄、對光穿透度佳、合適的導電性以及優良的機械力性質，因為這些特性，非常吸引人去研究如何利用奈米材料去取代傳統透明導電電極。

金屬物質由於他的高度自由電子密度是已知地球上最導電的物質，但是由於其本身具有相當高的反射性，無法被當作透明導電電極。為了克服穿透度不佳的限制，科學家嘗試用下列三種方法去解決光學上的問題：第一，製造一層非常薄的金屬薄膜(約 10 奈米或更低)。如此一來，極薄的金屬薄膜就能夠保有足夠的光穿透度而能夠使用於某些裝置上。例如，以鉻和鎳做成的金屬薄膜，片電阻很低，而且價格相對於氧化銦錫來講比較便宜，又和大部分的有機物或是半導體物質都可以適用，如圖 2-2 所示。[20]不過比較大的問題在於金屬的來源必須純度很高，而且金屬所沉積的基板表面必須非常平整，否則金屬的雜質或是表面的粗糙度太高都會造成整個金屬薄膜有缺陷或不連

續進而造成導電度下降。

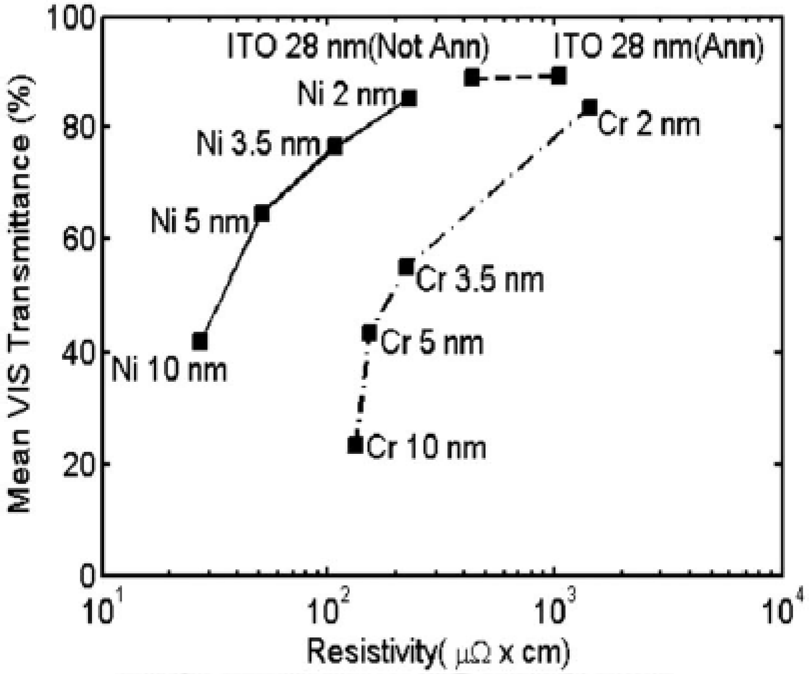

圖 2-2 鉻和鎳的金屬薄膜的導電度和穿透度[20]

第二，為了不讓基板表面粗糙度成為影響的主要因素，有人試著用金屬網格(metal grid)去取代金屬薄膜。金屬網格和金屬薄膜比起來，由於網格間的穿透度為 100%，所以對於光的穿透度會優於整個片狀的金屬薄膜，但同時金屬網格的電阻值就被犧牲掉了，因此，如果想要得到較低的片電阻就必須把格線做得更厚，如圖 2-3 所示[22]。但是當我們做成光電元件的時候，如果上方所覆蓋的主動層相對比較薄的時候，因為金屬格線所造成的表面粗糙度很容易使得整個元件發生短路的現象。而且因為金屬格線的部分透光性很差，所以這種導電電極

非常不適合做為顯示器的基板。

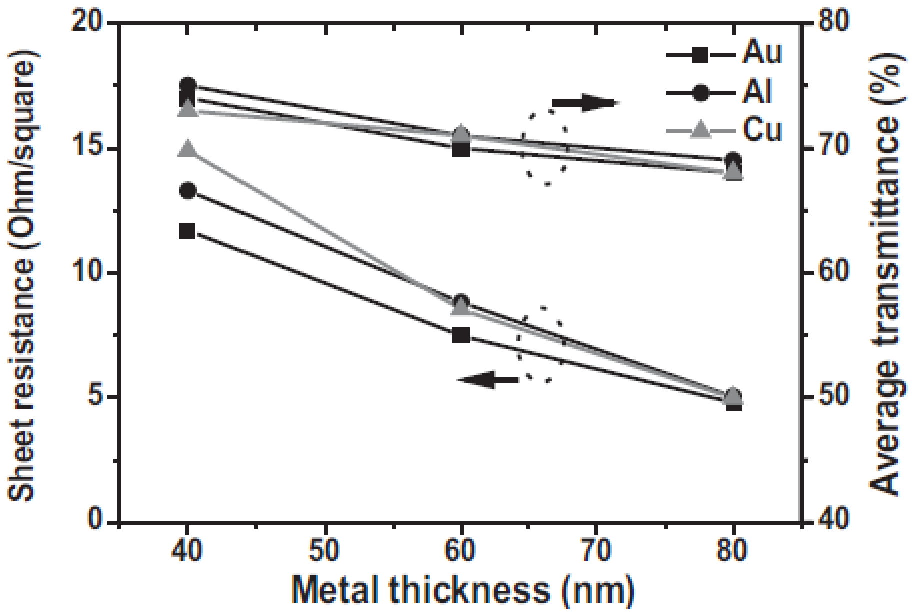

圖 2-3 金屬格線的厚度與電阻值的關係圖

第三，利用交織的奈米金屬線所形成的透明導電薄膜在近幾年被成功的製作出來。這種奈米金屬線所形成的導電薄膜同時具備了圖案化的金屬薄膜的優點以及可以用液相低成本製作的特性。這個方法的關鍵在於如何能做合成出直徑小、長度長而且純度高的金屬線。我們發現，銀奈米線正是一個最具有潛力作為這種導電薄膜的材料，因為銀本身的導電性就相當高，再加上銀可以生成直徑約 40~200 奈米長度約 1~20 毫米的金屬線，如圖 2-4 所示[23]。透過調控銀奈米線溶液的濃度，我們可以很簡單的得到不同密度的銀奈米線薄膜，去控制其

所形成的透明導電薄膜的電阻，如圖 2-5 所示[24]。另外也有研究指出，透過施加外壓的方式可以有效的降低銀奈米線導電薄膜的電阻以及降低表面的粗糙度(R_a=110nm→47nm)，如圖 2-6 所示[24]。雖然銀奈米線在電阻、對光的穿透度、可撓性……等等各方面都有很優異的表現，但是由於銀奈米線會造成表面粗糙度很大，和金屬網格一樣會導致元件的短路。此外銀奈米線在空氣下的穩定度也是一個很大的挑戰，如圖 2-7 所示[25]。

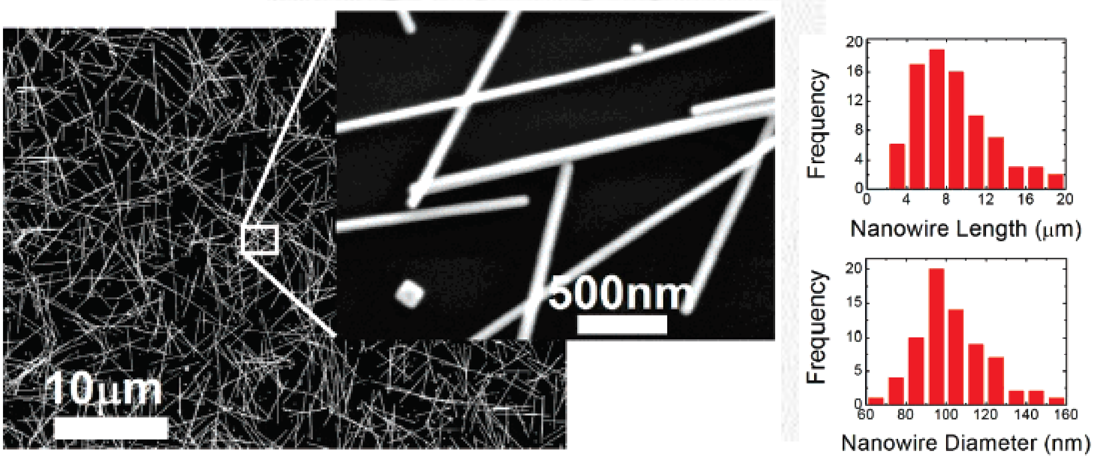

圖 2-4 銀奈米線(a)在掃描式電子顯微鏡下的影像(b)長度及半徑分布圖 [23]

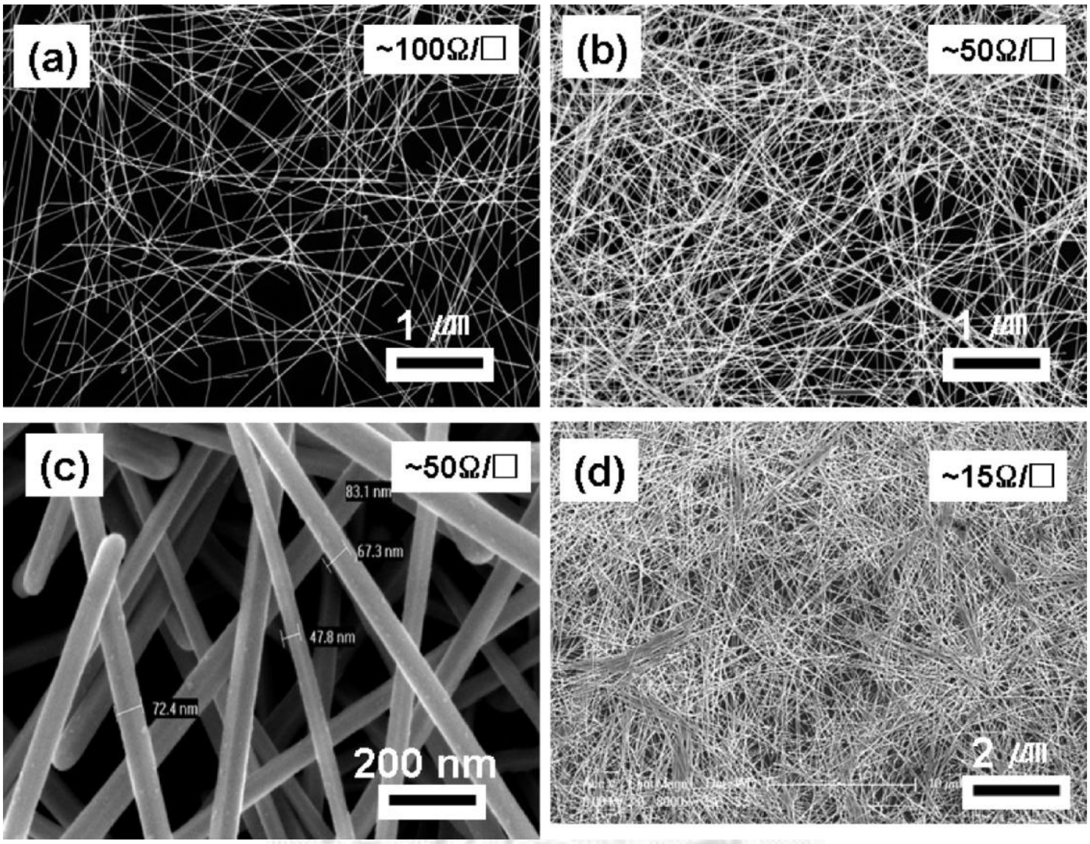

圖 2-5 不同密度的銀奈米線所形成的薄膜。[24]

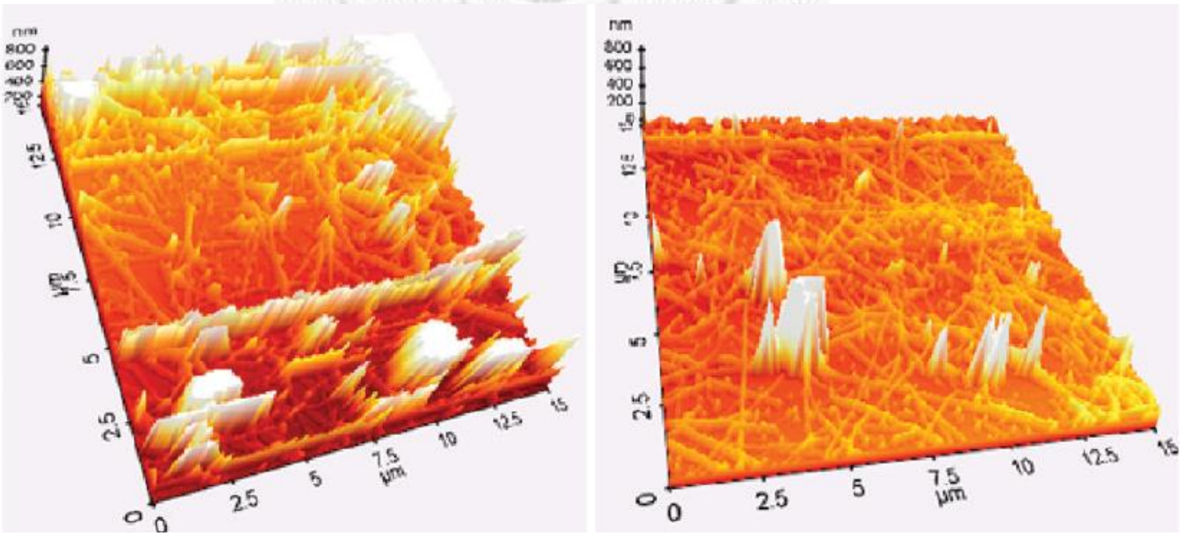

圖 2-6 銀奈米線導電薄膜在原子力顯微鏡下的影像。

(a)施壓前(b)施壓後[24]

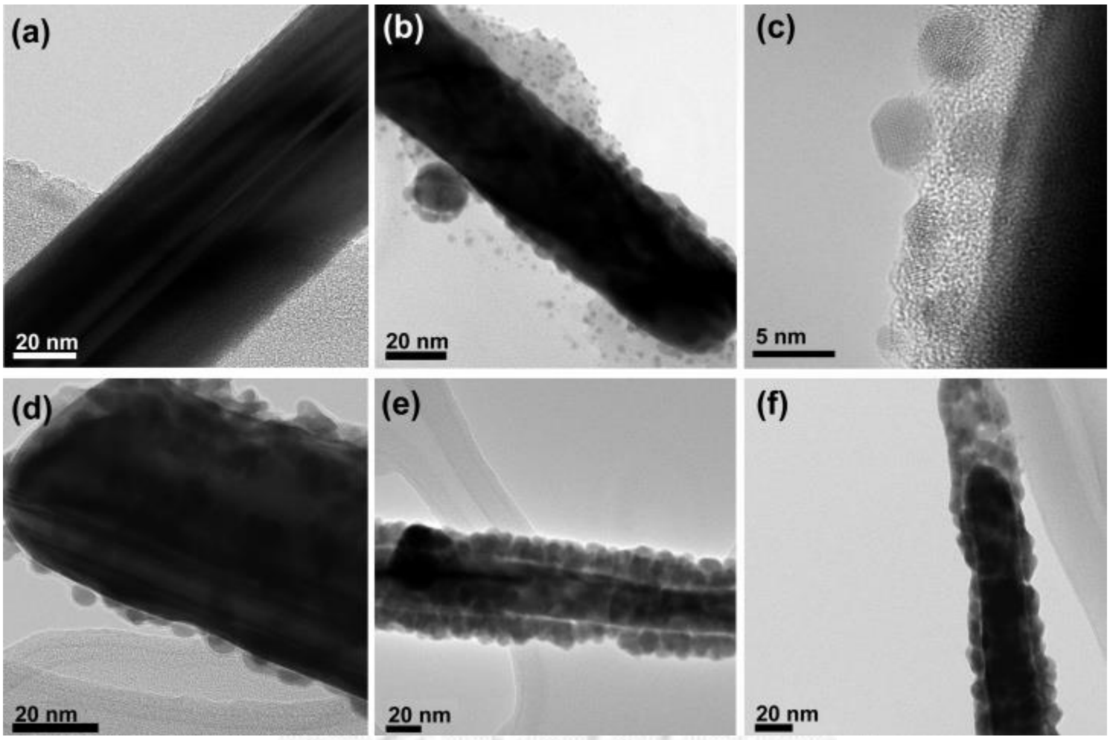

圖 2-7 銀奈米線暴露在大氣下不同時間在穿透式電子顯微鏡下的影像(a)剛合成(b)(c)3 個禮拜(d)4 個禮拜(e)5 個禮拜(f)24 個禮拜[25]

雖然金屬本身具有絕佳的導電性，但是同時金屬也具有很嚴重的散射性，相對來講導電的奈米碳材就沒有這個問題，而且考慮價格方面的話，碳材也比金屬和氧化銦錫還要來得更有優勢。在導電奈米碳材中，奈米碳管(CNT,carbon nanotube)可是說是目前最成熟的技術。奈米碳管是在 1990 年代，由日本筑波 NEC 實驗室的飯島澄男(Sumlo Iijima)博士利用電弧法製造出來的[26]。個別的奈米碳管的載子遷移率可以超過 100 000 cm^2 /Vs[27] ，電流載子容量可以高達 109 A/cm^2[28]，而且電流的 on/off ratio 更可以大於 10^5[29]。但是一直到 2000 年左右

才發展出讓奈米碳管成膜的技術，因此才能夠將奈米碳管作為透明導電電極使用[30]。但是由於奈米碳管根據其結構有分成金屬性和半導體性兩種，半導體性的奈米碳管在室溫下導電度相對於金屬性的奈米碳管低很多，進而導致整片奈米碳管導電薄膜導電性下降[31]。所以如何能夠純化或更甚至是直接合成出高純度的金屬性奈米碳管就成了一個很重要的議題。另外，雖然目前已經有技術能夠純化出單一相的奈米碳管，但是有研究發現，單一相的奈米碳管因為吸收峰的寬度很窄，所以其溶液會呈現某一種特殊的顏色，如圖 2-8 所示[32]。這又是另一個急需克服的問題。

圖 2-8 高純度的奈米碳管溶液呈現不同顏色[32]

2-2 石墨烯的製備與轉印

從上一個章節我們可以得知，現在已經有很多新興的材料有很大的潛力作為透明導電電極，可是卻遭遇到多阻礙是來自於這些奈米材料本身具備的物理或化學特性，例如：金屬對光的反射、奈米材料在大氣下不穩定或是奈米材料本身的形狀造成表面的粗糙度太大……等等，而使得這些物質沒有辦法真正取代氧化銦錫薄膜的位置。一直到石墨烯被發現以後，我們發現石墨烯不僅僅具有上述各種奈米材料的優點，而且完全不具備那些難以克服的問題，因此我們實驗室嘗試以化學氣相沉積法(CVD, Chemical vapor deposition)在銅箔上催化成長石墨烯，試圖取代氧化銦錫薄膜。

2-2-1 石墨烯的製備方法

石墨烯的製備目前主要有四種方法，分別是(一)機械剝離法(二)碳化矽表面外延生長法(三)液相合成法(四)化學氣相沉積法。

機械剝離法是第一個發現石墨烯所使用的方法，又叫做"Scotch tape method"，這個方法是利用膠帶(Scotch tape)重複撕黏的方式，從高定向石墨(HOPG, Highly Oriented Pyrolytic Graphite)上分離出單層的石墨烯[3]，這個方法相當簡便而且能夠得到很高品質的石墨烯，但

是所得到的尺寸大小卻通常都只有幾個毫米，所以在實際應用上受到很大的限制，如圖 2-9 所示。[3]

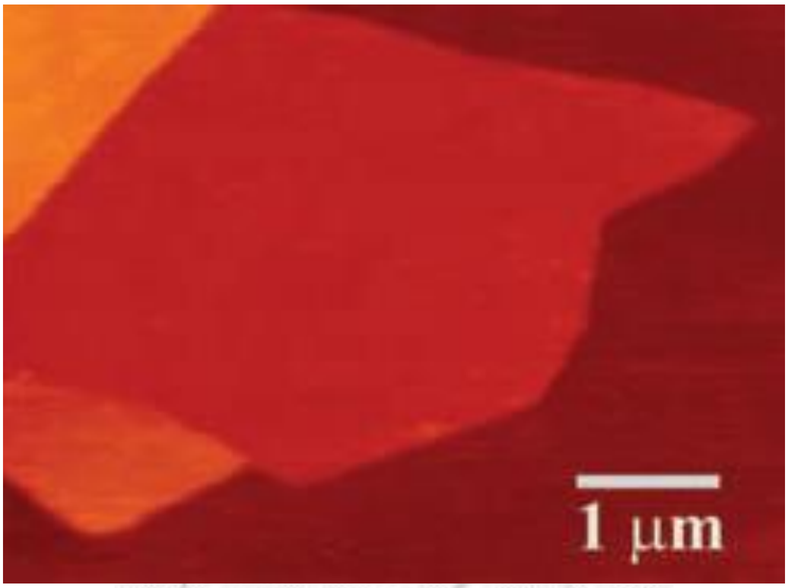

圖 2-9 利用機械剝離法所得到的石墨烯在原子力顯微鏡下的影像[3]

因此，在 2006 年的時候，美國喬治亞理工學院的 de Heer 研究團隊提出以碳化矽在極高度真空或在充滿惰性氣體的大氣壓力環境之下加高溫(1200~1600℃)，使得矽昇華留下碳原子在碳化矽基材的表面[33]，如圖 2-10 所示。[34]這個方法可以得到相當高品質的石墨烯，但是最大的問題在於石墨烯的大小會受限於碳化矽基板的大小，而且碳化矽基板價格相當昂貴，另外，成長完的石墨烯也不容易轉移至其他的基板上。同時，Ruoff 的團隊也提出另一種以液相的方式合成出石墨烯的方法，這個方法是先利用 Hummers 法將塊材的石墨氧化後，

原本一層一層堆疊在一起的石墨會剝離變成單層的氧化石墨烯(graphenen oxide)並分散在溶液當中，如圖 2-11 所示[35]，但是氧化石墨烯本身並不導電，必須透過在真空下熱退火或是化學方式還原去除表面的含氧官能基形成還原氧化石墨烯(reduced graphenen oxide)。雖然這種製造方法可以很方便的製造出大面積的石墨烯，但是這樣所形成的石墨烯表面仍然存在太多缺陷，使得電性並不理想。

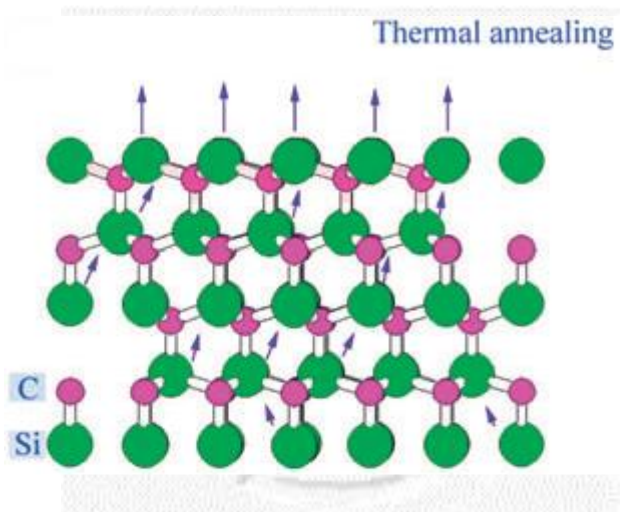

圖 2-10 碳化矽表面生成石墨烯。[34]

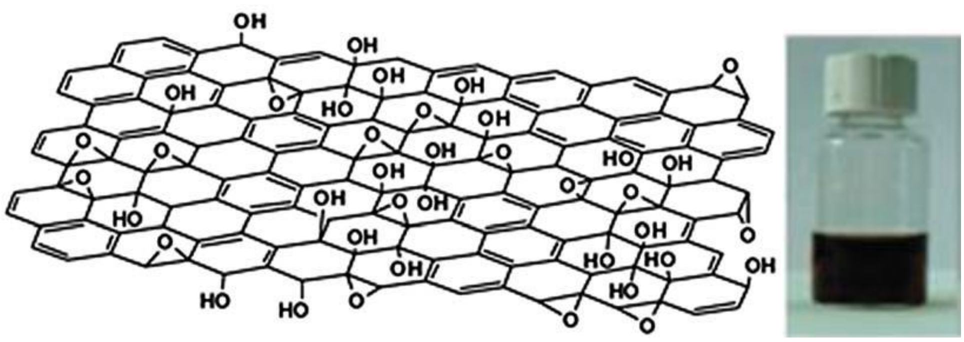

圖 2-11 氧化石墨烯(A)示意圖(B)溶於水中。[35]

為了能夠將石墨烯實際應用在各種光電元件上，找出一種如何能夠較便宜、可以大面積製造而且生成電性優良的石墨烯的方法是必須的。目前為止，最有效可以達成這個需求的則是以化學氣象沉積法(CVD, Chemical vapor deposition)為最好的選擇[36]，這個方法也最被大家廣泛使用。化學氣相沉積法是利用過渡金屬在高溫下催化通入氫氣、氬氣以及碳源，在表面生成石墨烯的一種方法，裝置如圖 2-12 所示。[37]適用的過渡金屬包含了銅、鎳、鐵、鉑……等等約有 8~10 種都曾經在文獻上發表過，可以做為催化石墨烯成長的金屬。另外，藉由調控氣體的流量和整個系統的壓力會大幅影響其所生成石墨烯的品質。而根據在高溫的情況下，金屬對碳原子的溶解度不同生成石墨烯的層數以及機制都會有所不同，例如，鎳金屬在高溫下對碳原子溶解度好，所以生成石墨烯會走析出成長(Segragated growth)機制[38]，生成的石墨烯通常是多層的石墨烯；相反的，銅金屬在高溫下對碳原子的溶解度差，生成石墨烯的機制為自限成長(Self-limiting)的機制[39]，也就是說，生成單層石墨烯之後，會隔絕外界碳源氣體和催化金屬的表面接觸，使得生成的石墨烯只有單層。

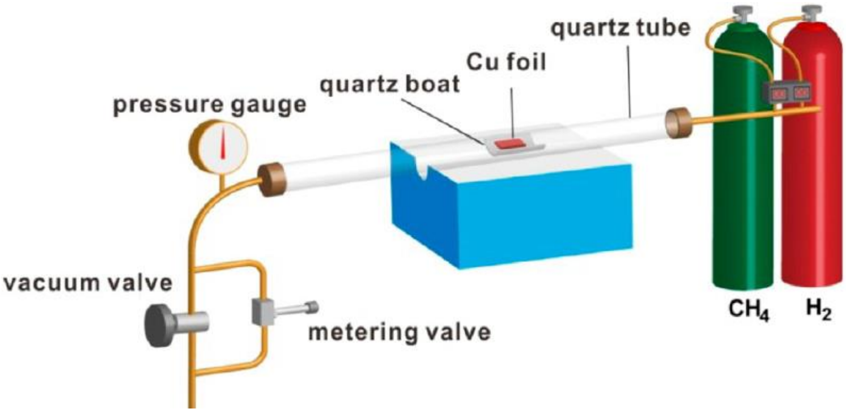

圖 2-12 化學氣象沉積法製造石墨烯的裝置示意圖。[37]

2-2-2 石墨烯的轉印方法

利用化學氣相沉積法合成出大面積且高品質石墨烯之後，接著我們必須將成長在金屬箔片上的石墨烯轉移到目標基板上，才能夠真正作為實際的應用，因為成長完後的石墨烯，下方的催化金屬層必須要利用蝕刻液，例如：硝酸鐵溶液、氯化鐵溶液或過硫酸銨溶液將其移除，但是只有單原子層的石墨烯無法在沒有任何支撐的情況之下完整的被取得，因此，現今最常用的轉印方法有兩大類，一類是以 PMMA(polymethyl methacrylate)作為軟性的支撐物來轉印石墨烯；另一種則是用熱脫膠(thermal release tape)當作支撐物來轉印石墨烯。

PMMA 法是先將成長完石墨烯的銅箔表面塗佈上一層 PMMA，接著將金屬層蝕刻掉以後，再將 PMMA/石墨烯從溶液中撈起至目標基板上，最後利用丙酮將 PMMA 洗去。但是我們發現，因為石墨烯

在成長以及降溫的過程當中，會造成一些皺褶，如圖 2-13 所示。[36] 使得 PMMA 在其表面固化之後，轉移到目標基板上時和基板沒有辦法形成很良好的接觸，使得 PMMA 在被洗去的過程當中，會連帶著把石墨烯一起洗下來而沒有辦法完整的留在目標基板上。為了改善這個問題，2009 年時，Ruoff 的團隊提出將原先的 PMMA 再次回溶，使得石墨烯能夠和基板表面能夠有更好的接觸，透過這個舉動，的確也大幅的增進的 PMMA 法轉印石墨烯的品質，如圖 2-14 所示。[40]

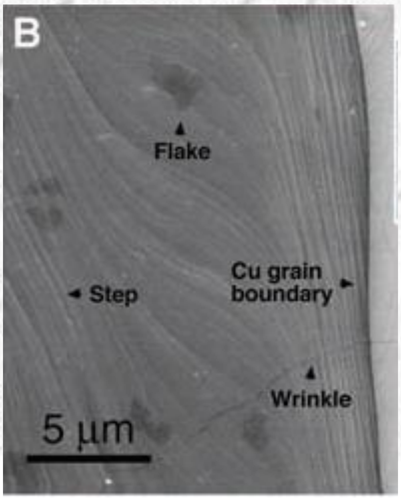

圖 2-13 在銅箔上成長的石墨烯在掃描式電子顯微鏡下的影像。[36]

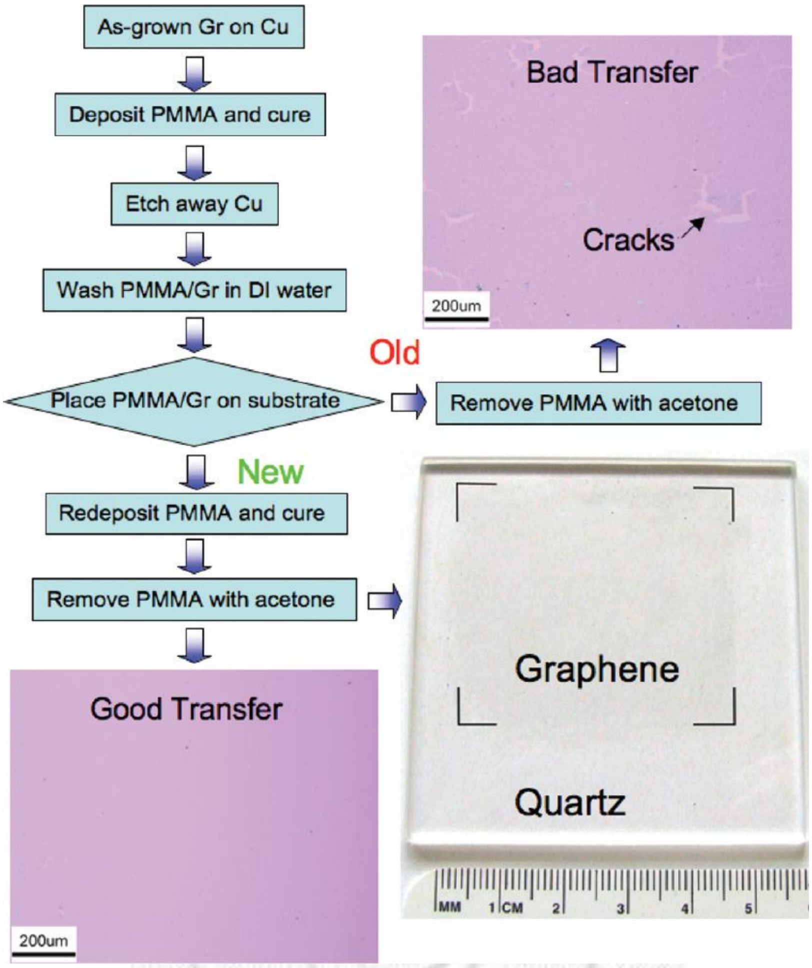

圖 2-14 PMMA 法轉印流程。[40]

然而，PMMA 法雖然可以將石墨烯完整的轉印到我們想要的目標基板上，但是卻有兩個關鍵的問題。第一，PMMA 在洗去的過程當中，相當不容易完全去除，如圖 2-15 所示。[41]這些殘留在表面的有機物會嚴重影響到石墨烯的電性，雖然可以透過各種方式將表面的殘留物有效的去除，例如：浸泡於丙酮中時間加長；用丙酮蒸氣清理；在真空中熱退火……等等，如圖 2-16 所示。[41]但是這麼一來會讓整個過程變得很繁複而且費時。第二，一般而言，要做為一個合適的電極，

通常需要堆疊 3~4 層的石墨烯才能夠達到理想的電性。因為堆疊多層的石墨烯，能夠有效地降低其電阻。但是就如同前一點提到的，要是石墨烯表面有有機物的殘留，堆疊多層將會使得這些殘留物累積更加嚴重，另外，因為 PMMA 必須經過從溶液中撈起的動作，在堆疊多層時並不容易控制，而有層數不均勻的現象，如圖 2-17 所示。[40]

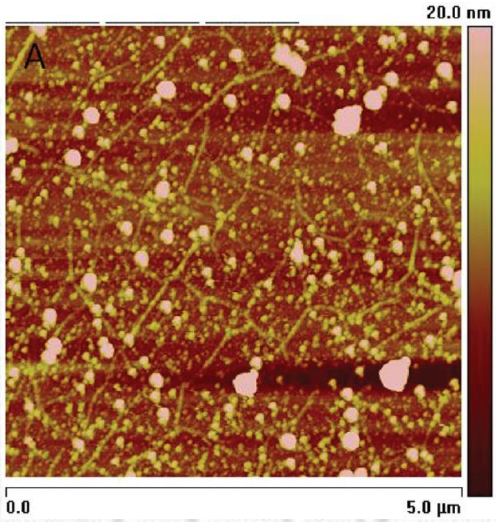

圖 2-15 PMMA 在石墨烯表面的殘留。[41]

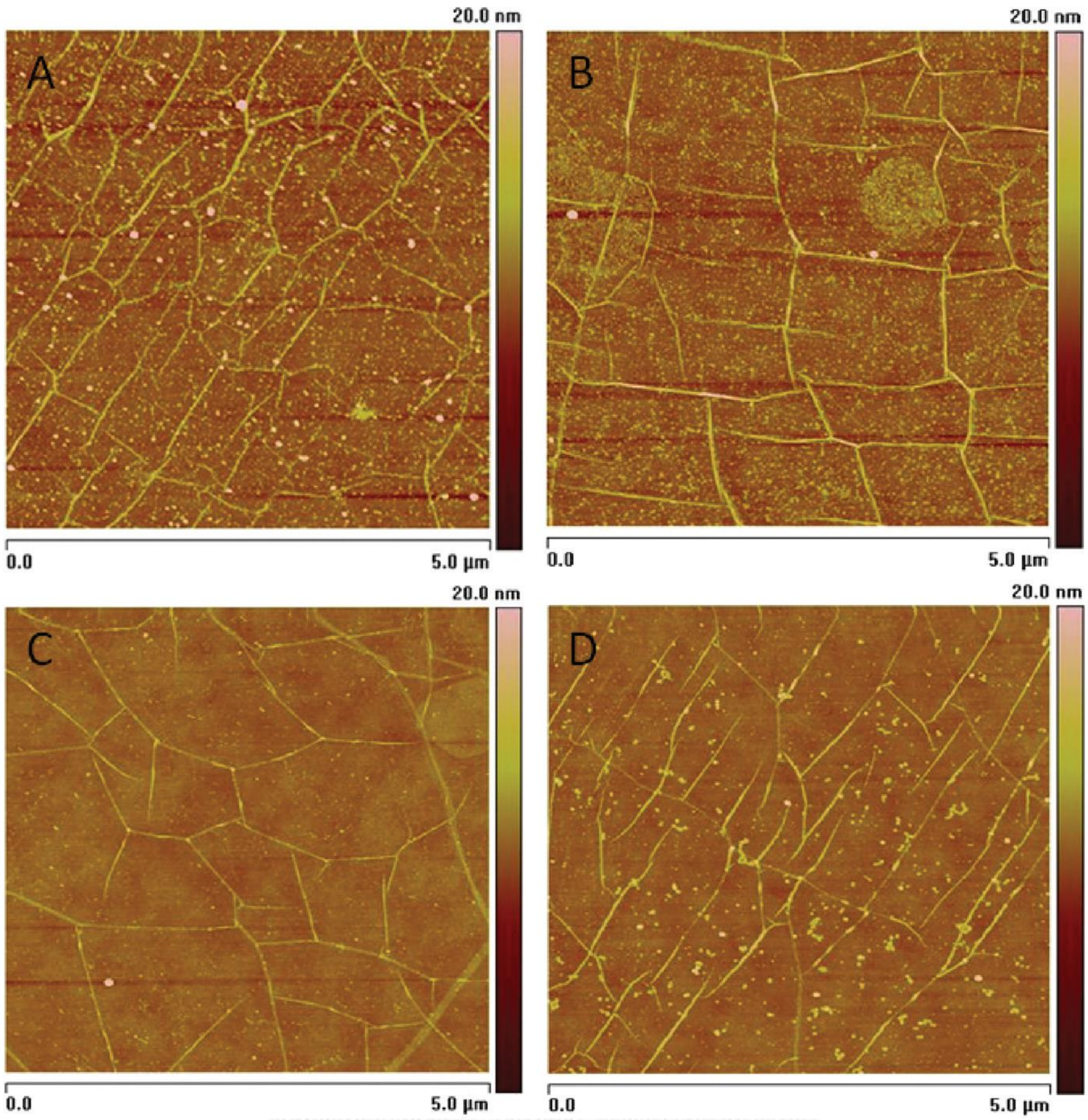

圖 2-16 經過各種處理後的石墨烯表面(A)浸泡丙酮 24 小時(B)先用丙酮蒸氣處理再浸泡丙酮 24 小時(C)先用丙酮蒸氣處理，浸泡丙酮 2 分鐘後再熱退火 3 小時(D)熱退火 3 小時。[41]

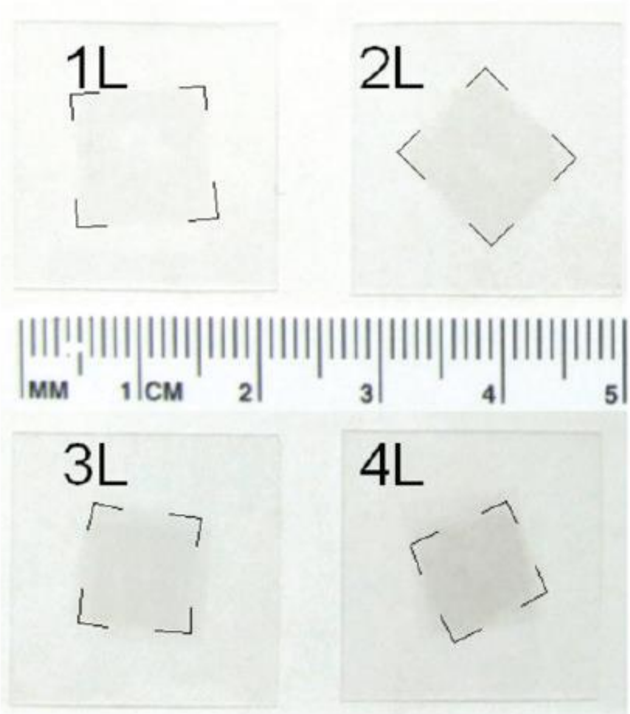

圖 2-17 利用 PMMA 法堆疊多層石墨烯。[40]

另一種以熱脫膠作為支撐物的 Roll-to-Roll 法是利用兩支輪軸將熱脫膠與成長好的石墨烯緊密貼合後，接著進入蝕刻液中將催化金屬層去除，然後把得到的熱脫膠/石墨烯貼到目標基板上再經過一次加熱的輪軸後，熱脫膠失去黏性後，石墨烯就留在目標基板上，整個流程如圖 2-18 所示。[42] 這個方法相當的簡便而且快速，最重要的是在堆疊多層以及轉印大面積石墨烯時相當方便，目前為止，文獻報導最大可以在塑膠軟板上轉印出對角線為 30 英吋的石墨烯，如圖 2-19 所示。[42]但是一樣的，熱脫膠法也會有殘膠的問題，另外，在加熱經過滾輪時很容易對石墨烯造成一些破損，使得這個方法得到的單層的石

墨烯電性相對於 PMMA 會來得比較差一些。所以也有人提出以熱壓法(Hot Pressing)的方式來盡量避免經過滾輪時的加熱或是受力不均造成的破壞，進而提升熱脫膠法轉印出來的石墨烯之品質，如圖 2-20 所示。[43]

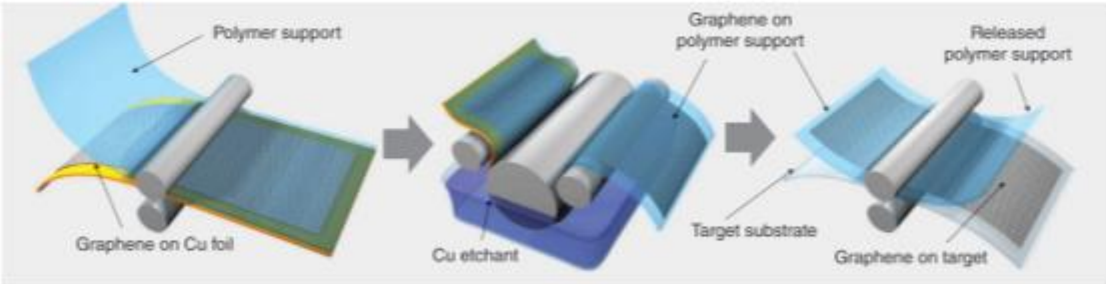

圖 2-18 熱脫膠(Roll-to-Roll)法轉印流程。[42]

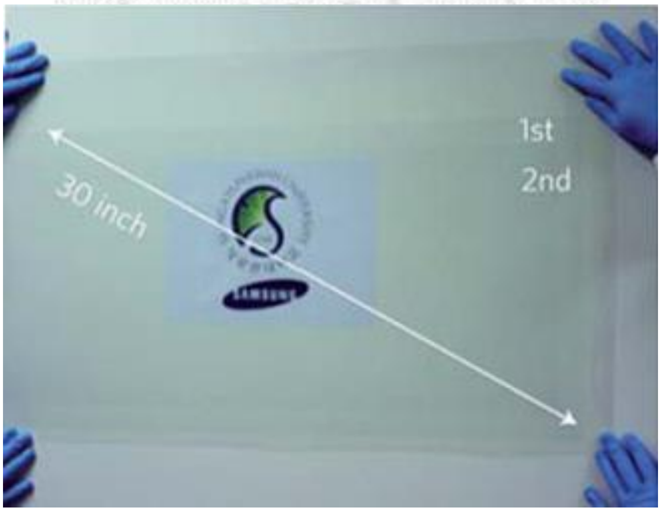

圖 2-19 用熱脫膠法轉印 30 英吋的石墨烯於塑膠軟板上。[42]

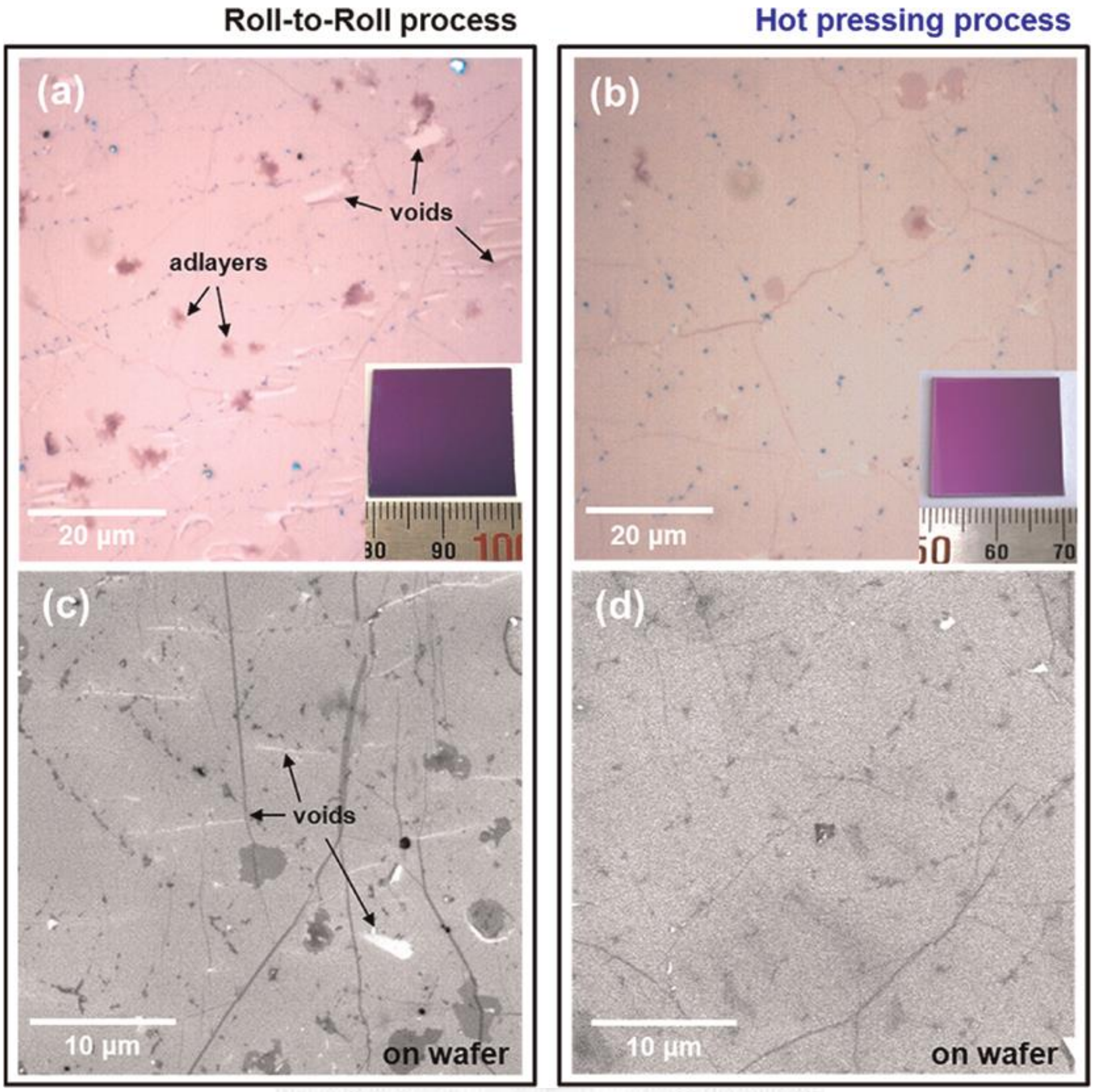

圖 2-20 用熱脫膠法轉印在石墨烯上造成的破損

(a)(b)在光學顯微鏡下的影像(b)(d)在電子顯微鏡下的影像[43]

2-3 石墨烯的改質與界面間的處理

能夠成功的將石墨烯轉印到我們想要的目標基板以後，我們發現所得到的石墨烯並不如我們先前所預期的那麼完美，主要是因為石墨烯雖然在成長的過程中可以形成一個很完整的薄膜，但是在轉印的過

程當中卻有許多沒有辦法避免的損壞或是殘留物的存在，使得電性和理論上有相當的差距。另外，在製作光電元件的過程當中，常常會需要在電極的表面覆蓋上一層電子傳輸層，例如 TiO_2、ZnO 或電洞傳輸層，例如 PEDOT:PSS、MoO_3、V_2O_5、WO_3，然而如果想要以液相的製程將這些物質平鋪於石墨烯上是相當困難的。因為這些傳輸層的溶液通常都是比較偏水相的，而石墨烯的表面相對來講是很疏水的，所以在成膜的時候會相當不均勻。這麼一來會使得整個元件的表現變得相當不好，甚至根本無法運作。因此，許多研究團隊便開始致力於改善石墨烯的電性以及修飾石墨烯的表面，以期能夠讓整體元件有更好的表現。

為了克服原本石磨烯在成長以及轉印的過程中產生的線性壓痕而造成電荷在傳遞時所遭遇的阻礙，Ruoff 的團隊將原本的銀奈米線和石墨烯兩個方法做結合，利用奈米銀線橫跨石墨烯上的線性壓痕進而提供一條新的傳輸途徑使得整體的電阻大幅下降，如圖 2-21 所示[44]

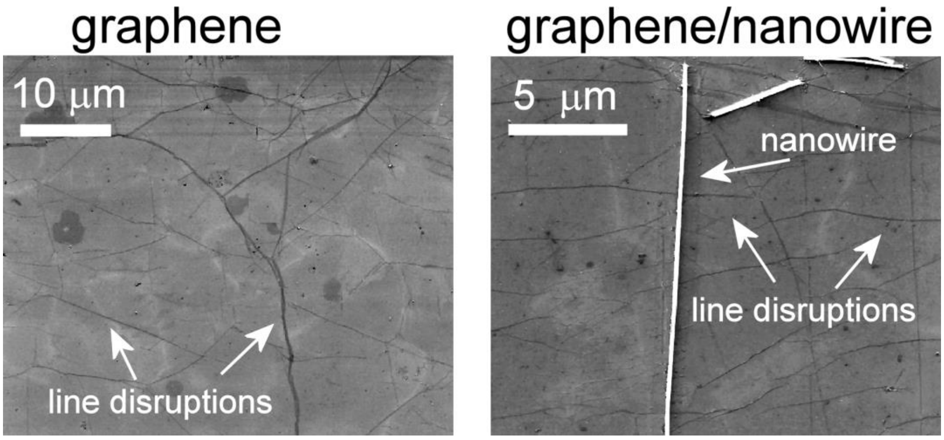

圖 2-21 奈米銀線結合石墨烯(a)原本的石墨烯(b)鋪上奈米銀線後[44]

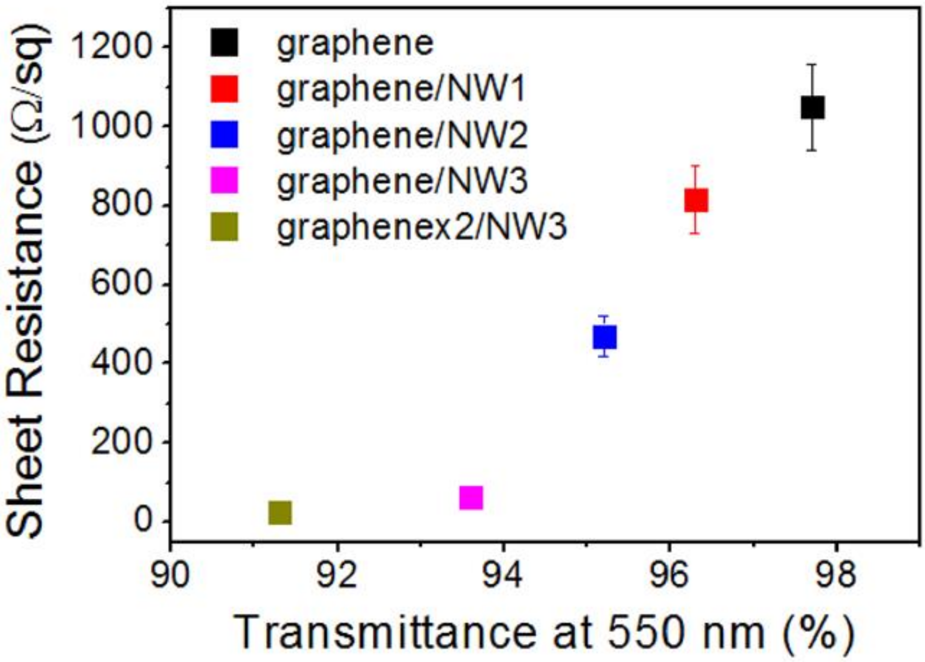

圖 2-22 奈米銀線結合石墨烯的電阻對穿透度圖。[44]

另外，要作為一個合適的電極，電極和之後鋪上的電子(電洞)傳輸層如果可以成為一個歐姆接面(Ohmic contact)，那對於元件整體的表現會有很大的幫助，因此，選定一個功函數(work function)合適的電極是相當重要的。而石墨烯可以藉由表面摻雜不同的物質，使得

石墨烯變成 p-type 或是 n-type 的石墨烯，進而調整電極的功函數，如圖 2-23 所示。[45]所以有研究團隊試著利用各種金屬氯化物旋鍍在石墨烯上以後，因為金屬離子使得石墨烯呈現 p-type doping 的形式，有效的提升石墨烯的功函數，讓石墨烯的功函數與銦錫氧化薄膜(4.7eV)更為接近如圖 2-24 所示。[46]

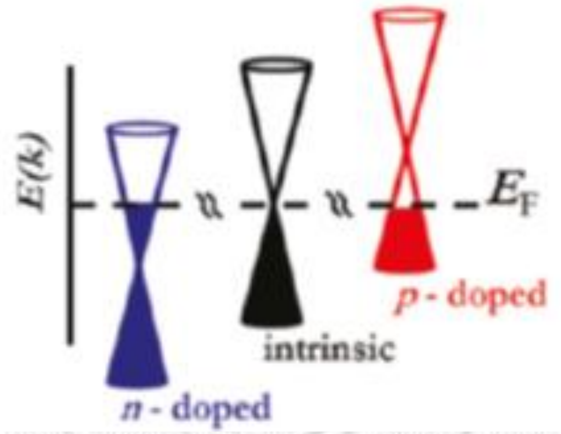

圖 2-23 石墨烯摻雜後的電子結構示意圖。[45]

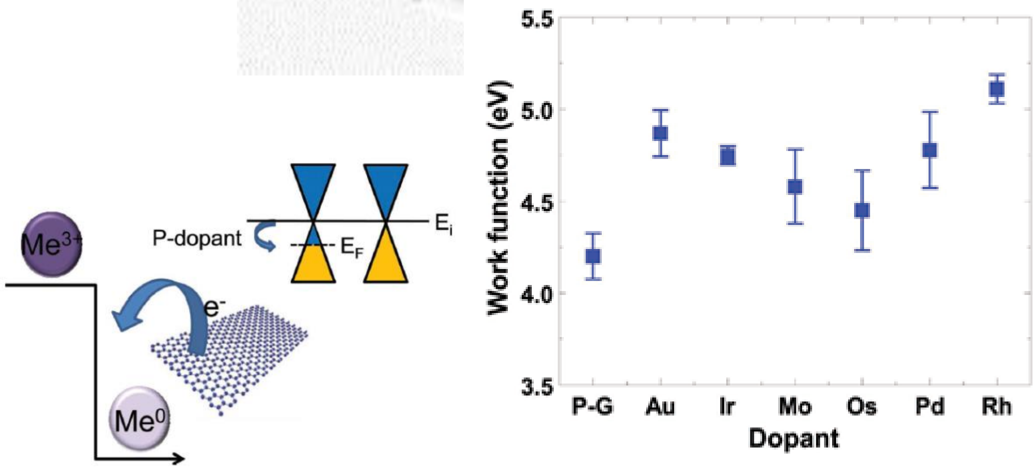

圖 2-24 利用金屬氯化物摻雜石墨烯調整其功函數。[46]

最後，為了改善石墨烯和電子(電洞)傳輸層的界面性質，有研究

團隊試著在石墨烯的表面蒸鍍上一層厚度約 0.5 奈米的鋁後，整個石墨烯的表面變得較為親水而且也有效的降低了石墨烯的功函數，作為一個 p-type 的摻雜，將其當作陰極使用，如圖 2-25 所示。[47] 韓國的 Jing Kong 研究團隊也嘗試利用 oCVD 的方式將 PEDOT 直接成長在石墨烯上面，完全略過石墨烯疏水表面的問題而成長出一層非常均勻的電洞傳輸層在石墨烯的表面，如圖 2-26 所示。[48]

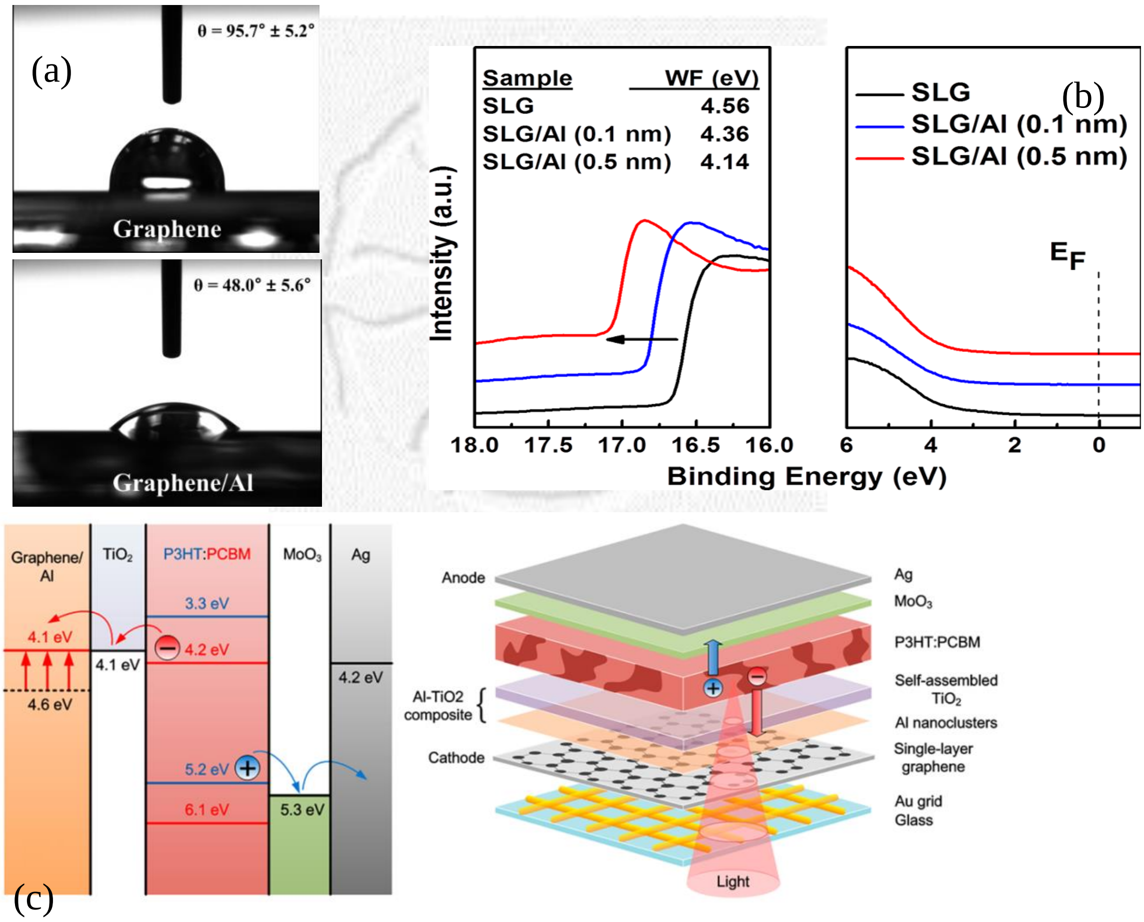

圖 2-25 (a)石墨烯表面鍍鋁接觸角(contact angle)的變化(b)石墨烯表面鍍鋁後功函數的變化(c)有機光伏打電池結構示意圖[47]

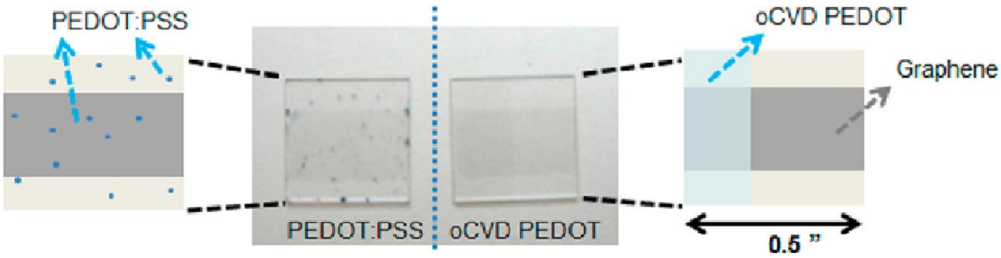

圖 2-26 利用 oCVD 成長 PEDOT 於石墨烯表面。[48]

第三章實驗設備與原理

3-1 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法(CVD, Chemical vapor deposition)是一種廣泛被用來製作高純度固態材料的技術，其是利用化學氣體或是蒸氣和晶圓的表面發生反應，使得表面發生化學反應並沉積出高品質的薄膜。透過調控適當的溫度、壓力、氣體流量或氣體混和的比例可以產生不同形態的薄膜。而過程當中常常會伴隨著一些副產物的出現，不過通常都會隨著氣流被帶出腔體。化學氣相沉積法是目前為止最廣泛用來成長高品質石墨烯的方法，本實驗也是利用化學氣相沉積法在銅箔上催化成長高品質的石墨烯，成長的機制如圖 3-1 所示。[37]

我們實驗室使用的高溫爐型號為 Lindberg/Blue M, TF55035A 最高溫可達 1100°C，反應腔體為長 80 公分，外徑 26mm、內徑 22mm 的石英管柱。管線上則採用不銹鋼管搭配氣體流速計(（Mass Flow

Controller readout,PROTEC PC-540)控制氣體的流量，最後在管柱的末端裝上真空度感應器(VACUUM GAUGE CONTROLLER, PROTEC PC-165)監控整個腔體的壓力。藉由調控氣體流速和壓力去成長出高品質的石墨烯，整個實驗裝置如 3-2 所示。

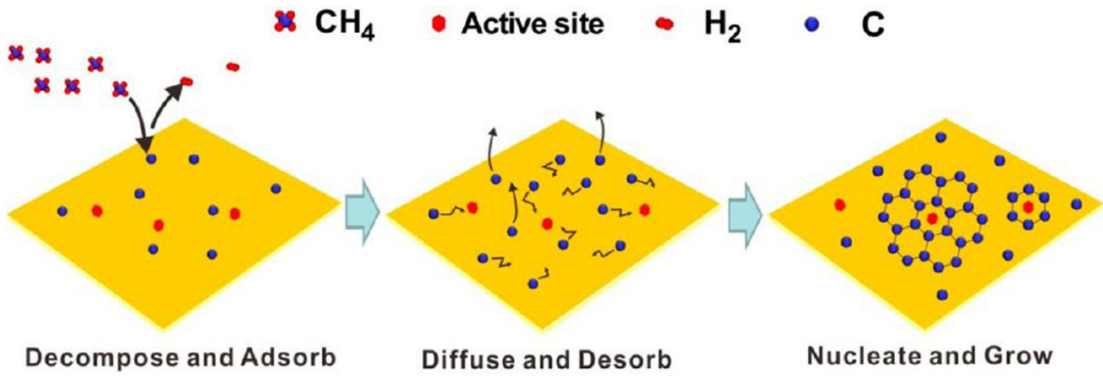

圖 3-1 銅箔催化成長石墨烯的機制。[39]

(1)碳源(甲烷)吸附在銅箔表面並解離形成活化的碳源物種$(CH_{x<4})_s$。

s 表示其為吸附在銅箔表面上，而非氣態的分子。

(2)在高溫的環境下活化的碳源物種在銅箔表面進行擴散以及脫附。

(3)碳原子在銅箔上的活化位置成核並擴張成長成石墨烯薄膜。

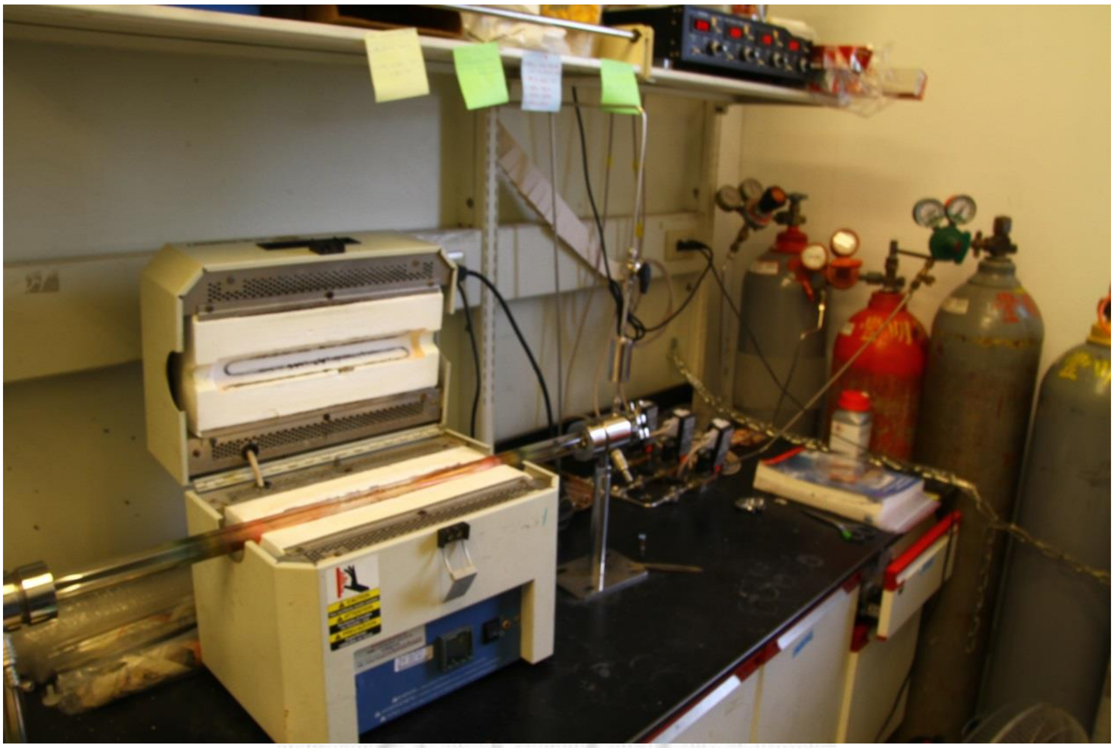

圖 3-2 化學氣相沉積法成長石墨烯裝置。

3-2 靜電產生及量測裝置

靜電是一種物理現象，在天氣乾燥的時候非常多見，一般的情況下，透過接觸、摩擦都會產生靜電。我們實驗室所使用產生靜電的裝置為：點狀式放電棒（Simco Pinner Applicator）、智慧型靜電產生機（Simco-Ion）、靜電量測器（Simco FMX-003），如圖 3-3 所示。智慧型靜電產生機是採用直流高週波電壓產生高穩定電壓輸出，藉由調控電壓的輸出大小，搭配點狀式的放電棒，即可產生電荷。我們實驗室的靜電產生器輸出電壓介於 8kV~18kV 之間，在使用的過程中，周圍盡量保持乾燥，並將金屬物質盡量遠離尖端放電棒，放電棒和欲施加

靜電的物體距離約 2 公分左右。我們藉由靜電產生器所產生的靜電力去吸附已經有成長石墨烯在表面的銅箔，接著將銅箔利用蝕刻液去除後，得到石墨烯於我們的目標基板上。另外，我們也使用靜電量測器去測量各種不同情況下靜電累積以及消散的情況。

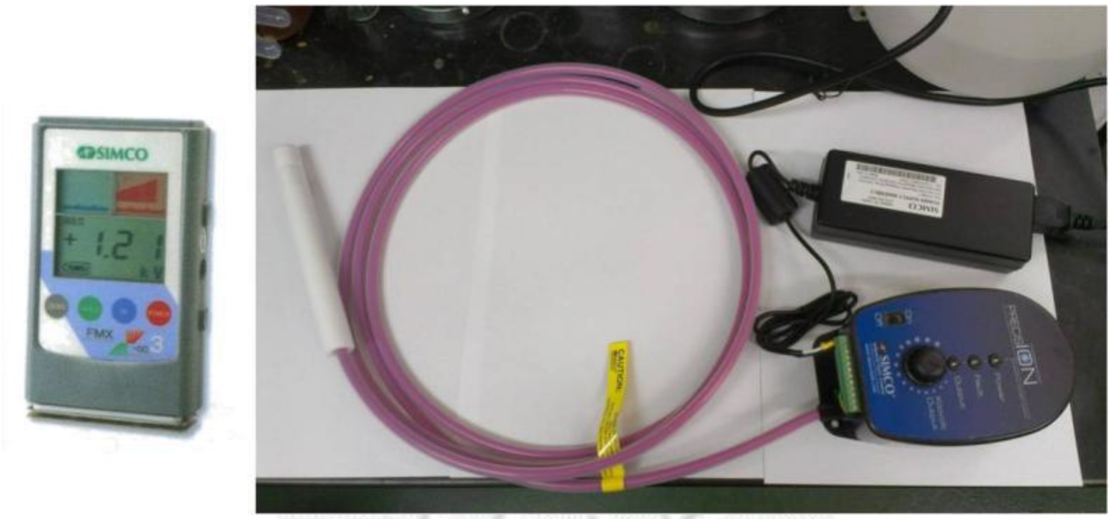

圖 3-3 靜電量測器以及靜電產生裝置

3-3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(SEM,Scanning Electron Microscopy)主要是用來觀察物體表面型態的儀器，其試片製作相對簡單，一般 SEM 有效放大倍率可以從十倍到五萬倍，大概可以觀察到奈米等級的尺度，恰好位於光學顯微鏡和穿透式電子顯微鏡之間，而且景深長，所以在觀察材料的表面形貌上非常清晰而且容易。目前 SEM 被廣泛應用在化

學、材料、生物醫學、物理、電機、電子材料等方面最多。

SEM 的主要工作原理為電子鎗透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃瞄線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃瞄。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光...等。在一般掃瞄式電子顯微鏡偵測系統上，主要為偵測二次電子及背向散射電子成像，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察。而在本實驗中，SEM 主要是被我們用來觀察轉印之後的石墨烯在基板上的品質，藉由 SEM 的影像，可以很清楚的觀察到石墨烯表面是否有破損進而評估我們的轉印方式是否合宜。

3-4 原子力學顯微鏡

原子力顯微鏡(AFM, Atomic force microscopy)是利用微懸臂感受和放大懸臂上尖細探針與受測樣品原子之間的作用力，從而達到檢測的目的，具有原子級的解析度。AFM 原子力顯微鏡是利用原子之間的凡得瓦作用力來呈現樣品的表面特性 AFM 的探針與樣品表面的作用力可以控制在非常微小的量，約在 10^{-6}-10^{-10} N 之範圍，因此 AFM

的解析度可達原子尺寸。AFM 的主要結構可分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路及電腦控制系統五大部分。距離控制方式為光束偏折技術，光是由二極體雷射產生出來後，聚焦在鍍有金屬薄膜的探針尖端背面，然後光束被反射至四象限光電二極體，在經過放大電路轉成電壓訊號後，垂直部份的兩個電壓訊號相減得到差分訊號，當電腦控制 X、Y 軸驅動器使樣品掃描時，探針會上下偏移，差分訊號也跟著改變，因此迴饋電路便控制 Z 軸驅動器調整探針與樣品距離，此距離微調或其他訊號送入電腦中，記錄成為 X、Y 的函數，便是 AFM 影像。AFM 之量測模式依據探針與樣本間的距離可分為三種操作模式：接觸式（Contact mode）、非接觸式(Non-contact Mode)與敲擊式(Tapping mode)。

我們所適用的儀器型號為 Veeco diInnova，如圖 3-4 所示。在量測的過程中，我們主要是採用敲擊式(Tapping mode)的操作模式，敲擊式是改良非接觸式與接觸式，其原理是讓懸臂上下擺動並輕拍於物體表面，藉由振幅的改變而成像，其作用力同時受到吸引力及排斥力的交互作用。解析度介於接觸式與非接觸式間，而且對樣品的破壞性也較接觸式小，因此我們採用這種方式來量測石墨烯表面的起伏，並

鑑定石墨烯表面的清潔度。

圖 3-4 原子力學顯微鏡

3-5 拉曼光譜儀

拉曼光譜儀(Raman spectroscopy)由雷射提供的入射光與分子作用後，電子會由基態躍遷到一個虛擬態(virtual state)，但分子隨即以散射(scattering)方式釋出能量。此釋出的能量若等於入射光的能量回到原來的能階態，則此散射光稱為 Rayleigh scattering。 若散射光能量不等於入射光的能量，則為 Raman scattering，其中散射光能量減少的稱為 Stokes scattering，能量增加的則稱為 anti-Stokes scattering。拉曼光譜是直接量測分子結構的振動光譜，可對物質進行定性認證。物質結構的任何微小變化會非常敏感反映在拉曼光譜中，因此可用來

研究物質的物理化學隨結構的變化等各方面性質。我們實驗室所使用的光譜儀為 HORIBA iHR550 spectrum 搭配 Symphony CCD 偵測器，其光源系統為 632.8 氦-氖雷射光，如圖 3-5 所示。

我們主要是利用拉曼光譜來鑑定石墨烯的完整度以及層數的多寡。石墨烯在拉曼光譜中主要有三個特徵峰，分別為 D band（Disorder-induced band）、G band（Graphite-like band）以及 2D band（Second order of D band）。D band 大約落於 1350cm^{-1}，是表示石墨烯本身是否在材料上具有缺陷，通常如果 D band 強度越強，我們會將其視為石墨烯越不平整且越破碎；G band 大約落於 1580cm^{-1}，可以做為碳-碳原子之間是以完整的 SP^2 互相鍵結的指標，如果強度越強，表示石墨烯的品質越好。在所有的碳材中都可以觀察到，而且 G band 會受到層數以及摻雜的影響而有所位移；2D band 則大約落在 2700cm^{-1} 的位置，從 2D band 的強度和 G band 的強度比可以得知石墨烯的層數多寡，通常 $I_G/I_{2D} < 0.5$ 時，我們將其視為單層石墨烯；$I_G/I_{2D} = 1$ 時，則視為雙層石墨烯；若是 $I_G/I_{2D} > 1$ 時，我們則視為多層的石墨烯。

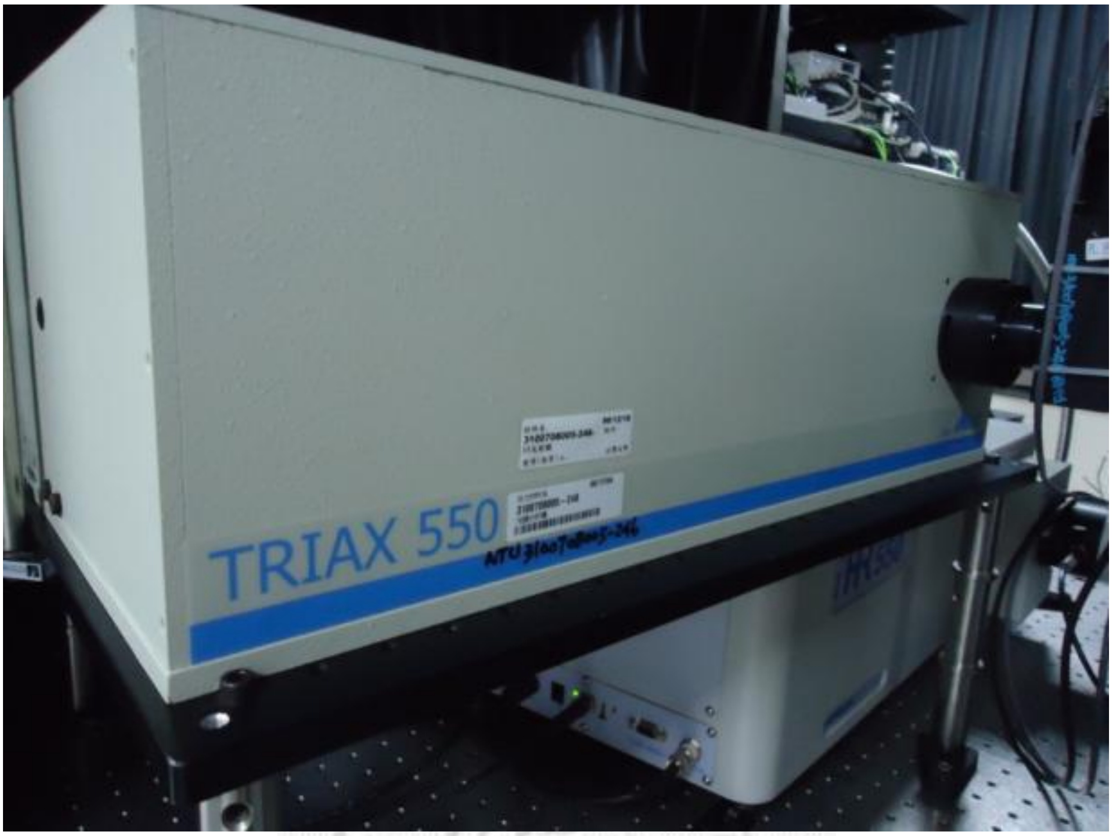

圖 3-5 拉曼光譜儀

3-6X 射線光電子光譜儀

X 射線光電子光譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy)是用 X 射線作為光源,當照射到材料表面的時候,內層能階的電子被激發出來,藉由分析這些電子的訊息來得之材料表面的元素組成以及化學性質。XPS 通常可以得到材料表面約 1~5 奈米深的所發射出來的光電子能量分布，進而得到 X 射線光電子光譜。因為原子所處的化學環境不同，所以會使得束縛能有所不同，進而影響激發出的光電子的能量，透過這些資訊我們可以分辨出不同化學環境下的原子以得知材料表

面的的組成。在本實驗中，因為有機物上的碳元素和石墨烯上的碳元素所處的化學環境不同，所以我們利用 XPS 分析石墨烯表面的碳元素訊號，藉以證明利用靜電轉印的石墨烯表面的確無有機物的殘留。

3-7 四點探針量測裝置

四點探針（Four-Point Probe）它可以測量片狀、塊狀半導體材料的徑向和軸向電阻率，測量擴散層的薄層電阻（亦稱片電阻）。片電阻(Sheet Resistance)是傳導性材料的重要特性之一，尤其是導電薄膜。四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻。特別適用於要求快速測量中低電阻率的情況。我們儀器是使用 KEITHLEY INTEGRA SERIES 2700 multimeter/data acquistion system，搭配 probestation 試片載臺，彼此的探針尖距約 1mm，探針頭為鎢針，如圖 3-6 所示。本實驗的目的主要是要以石墨烯作為透明導電電極去取代傳統的氧化銦錫薄膜，因此透過四點探針所得到的片電阻值對我們而言是一個相當簡便而且非常快速可以鑑定出我們的石墨烯品質優劣的指標，但是由於四點探針在量測時必須對石墨烯表面下壓一個固定的壓力，為了避免對材料造成破壞，所以我們會盡量

量測材料的邊緣而且在做成元件以後就不會再作此量測。

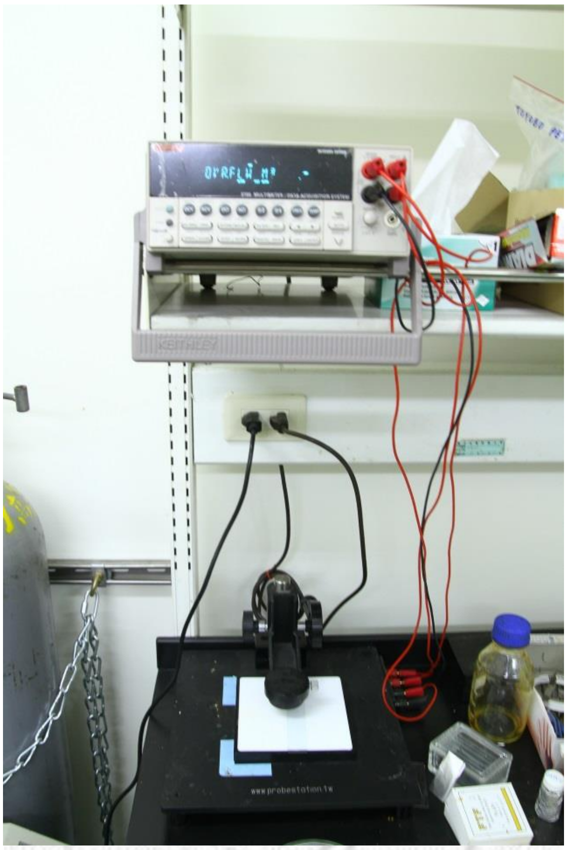

圖 3-6 四點探針量測裝置

3-8 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀

紫外光/可見光/近紅外光光譜儀(UV/VIS/NIR Spectroscopy)為一種吸收光譜，近年來在物理、光電、電子製程、光學元件、化學分析及線上監測等皆有許多的應用。其主因為 UV 具有非破壞性、無污染、快速、信號清析等優點。其工作原理是因為當光照射到材料上時，分子中的電子會吸收特定波長的光而從基態(ground state)躍遷至激發態(excited state)，造成偵測器所接收到的光和光源所發出的光在某些

波段的強度有所落差，記錄吸收光的強度對波長的圖譜極為所得到的紫外光/可見光/近紅外光光譜。透過吸收光的公式：$A = \log\frac{I_0}{I} = -\log T$，A 為吸收度；$I_0$為入射光強度；I 為穿透光強度；T 為穿透度，我們可以量測出石墨烯的層數，根據理論計算以及實驗都證明出一層的石墨烯約會吸收 2.3%的可見光，如圖 3-7，所以透過量測光線的吸收度可以推得石墨烯的層數。在本實驗裡，我們所使用的光譜儀為 Jasco V-570 UV/Vis/NIR Spectrophotometer，如圖 3-8。此分析光譜儀具有 2 個激發源，在掃長波長時（≥850nm），使用的燈源為鹵素燈；在掃短波長時（<850nm），則會切換為氘燈（Deuterium lamp）。

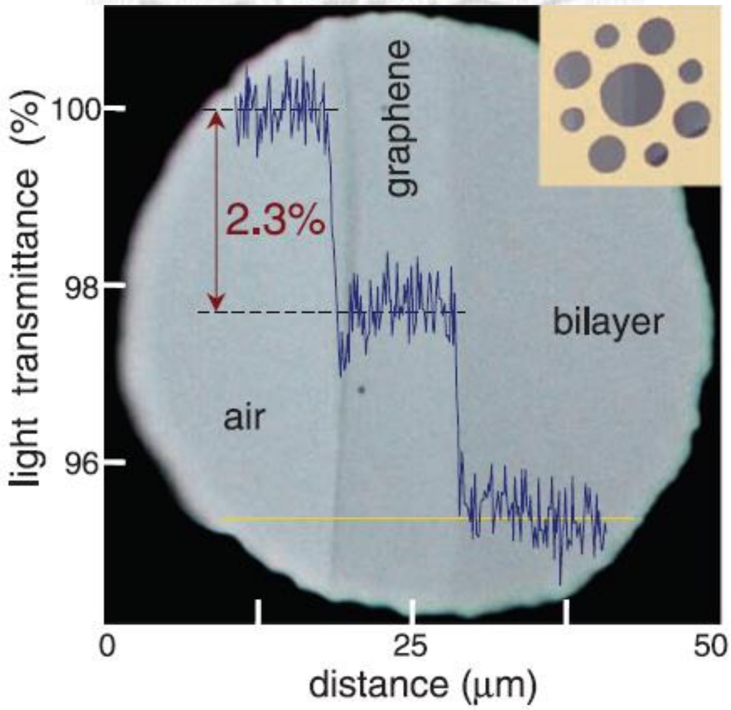

圖 3-7 石墨烯吸收可見光的情形。[9]

圖 3-8 紫外光/可見光/近紅外光光譜儀

3-9 真空熱蒸鍍機(**Vacuum Thermal vaporation**)

蒸鍍是一種在高真空的環境之下,將要蒸鍍的材料放在鎢舟中利用電阻或是電子束加熱至材料融化的溫度,再使原子蒸發達到基板上並附著於基板表面上成膜的一種技術。因為在極低壓下物質的蒸氣壓相對的增加,且又因腔體近乎真空,氣體分子不易和環境發生反應,可以得到一致性佳且純度高的薄膜。鎢舟的成分通常都是耐高溫的鎢、鉬、鉭或是合金為主,而薄膜的厚度則是由石英振盪片來測定,蒸鍍速率則是由控制電流大小來決定。熱蒸鍍雖然可以得到一個相當高品

質的薄膜，但是在使用上有一些必須要注意的條件，在熱蒸鍍的過程中，對於材料成分上的控制比較不容易，因為在加熱蒸發的過程當中材料有可能會發生分解的情況，導致蒸鍍上去的薄膜成分並不精確。我們實驗室所食用的蒸鍍機如圖 3-9 所示。

圖 3-9 真空熱蒸鍍機。

3-10 旋轉塗佈機(Spin coater)

旋轉塗佈是一種液相的成膜方法，而且相當快速且方便，所得到的薄膜相當均勻，因此被廣泛應用在半導體以及化工材料的薄膜製備上。其是工作原理是先利用真空幫浦將基板固定於旋轉軸心上，接著將材料均勻塗佈於基板上時，調整適當的旋轉速度以及旋轉時間使得溶液因為離心力的關係平均的成膜在基板表面上。我們實驗室所使用的旋轉塗佈機如圖 3-10 所示。

圖 3-10 旋轉塗佈機。

3-11 發光量子效率測試裝置

本篇中我們使用發光量子效率測式裝置(OLED luminescence efficiency measurement system; EL)來測量元件的發光特性。儀器的原理由直流電源對元件輸入特定範圍的電壓或電流引發元件放光，並且由輝度儀來偵測固定面積中的發光強度，再由系統分析元件的光色、外部量子效率等等數據。裝置如圖 3-11 所示。

實驗中所使用的輝度測量裝置為 PRECISE GAUGES 公司所生產的 EL1003，如圖 3-12 所示。該儀器通過一次電壓、電流的掃描來對光電元件進行電激發光的偵測，可以一次性的對多個測試項目(電壓、電流密度、輝度、角度分布、發光光譜、色度座標等等)同時進行測量和同步解析，不需顧慮由於樣品重複發光引起的材料劣化。

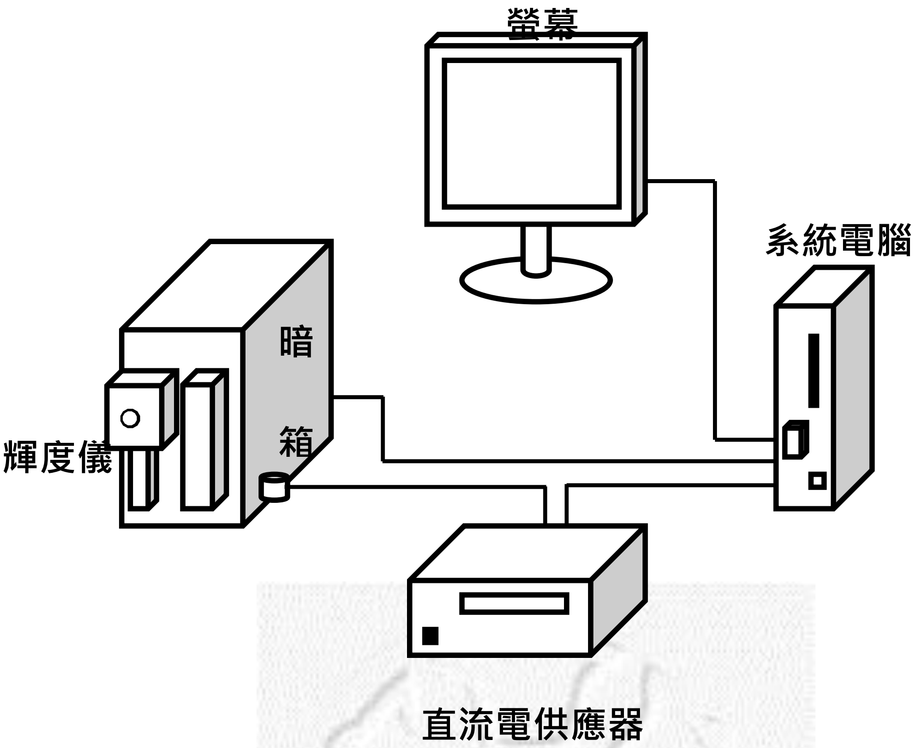

圖 3-11 發光量子效率測式裝置示意圖。

圖 3-12 發光量子效率測式裝置

3-12 有機發光二極體原理與製作流程

3-12-1 有機發光二極體原理

有機發光二極體(Organic light-emitting diode,OLED)的結構上大致可以分成 5 個部分：第一，陽極(Anode)。陽極是注入電洞的地方，通常我們會選用功函數較高的材料，其功函數最好可以接近電洞傳輸層的 HOMO，目前最常用的材料為 ITO；第二，發光層(Emission layer)。發光層是元件發光的主要位置。當電子電洞在具有發光特性的有機物內結合形成激發子(Exction)時，這是一個在一般環境中不穩定的激發態，因此能量會以光和熱的形式釋放出來，回到穩定的基態。經由電子電洞所形成的激發態，有 25%的單重激發態會以螢光的形式會到基態，其餘的 75%將會以磷光以及熱的形式會到基態，如圖 3-13 所示。雖然磷光放射速率慢而且效率低，但是卻占了大部分的激發態，因此，1998 年，Princeton 大學的 Baldo 和 Forrest 等人發現三重態磷光可以在室溫下被利用，並將原本內部量子效率上限只有 25%的螢光元件大大的提昇。所以在發光材料的部分有分成螢光發光材料，例如：Alq3 以及磷光發光材料，例如：MCP。第三，電洞或電子傳輸層(Hole or Electron transport layer,HTL or ETL)。透過電洞或電子傳輸層的調控，

調整載子傳導的速度，使電子電洞可以有效地在發光層結合而放光，目前常用的材料有電動傳輸層有 NPB、TPD……等等，電子傳輸層有 TPBi、BCP……等等；第四，電洞或電子注入層(Hole or Electron injection layer,HIL or EIL)，電洞或電子注入層主要是要幫助電洞或電子從電極注入有機層，降低載子注入時的能障，目前常用的電洞注入層有 PEDOT、CuPc……等等，電子注入層有 LiF、Li_3N……等等。第五，陰極(Cathode)。陰極是注入電子的位置，通常我們會選用功函數較低的材料，以利電子的注入，但是因為低功函數的金屬通常較不穩定，因此現在大多採用合金式的金屬電極，例如：鎂：銀或銫：鋁，或是在金屬電極和有機物之間加入一層氟化鋰增加電子注入的效率。整個元件的組成和能階排列如圖 3-14 所示。

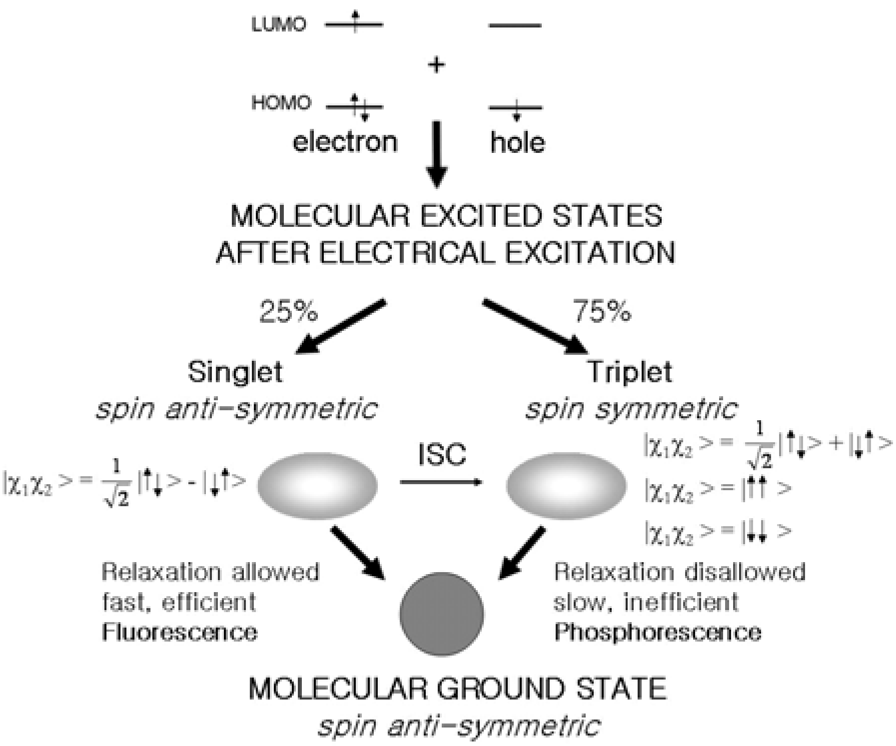

圖 3-13 發光機制(Prof.Forrest workshop notes at IDMC 2003)。

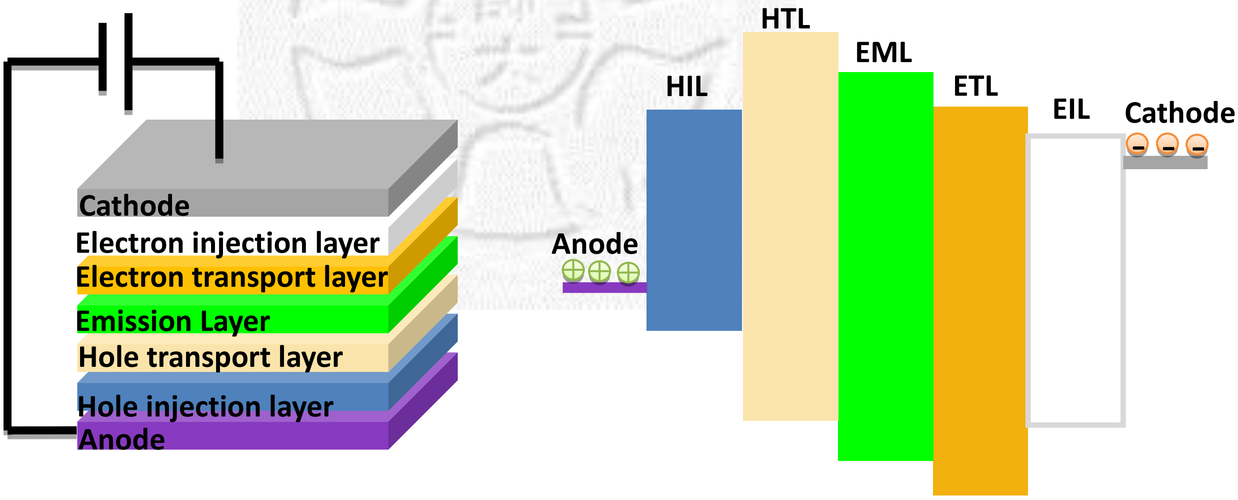

圖 3-14 OLED 元件組成和能階排列。

透過我們對有機發光二極體施加順向偏壓以後，在外加電場的作用之下，電子從陰極注入發光層的 LUMO；電洞從陽極注入發光層的 HOMO，兩者形成激發子(Exciton)後，將能量以光和熱釋放出來即

為電激發光(Electro Luminescent; EL)。

3-12-2 元件製作流程

(1) 先把基板切割成適當大小(約 1.8cm×2.8cm)，利用丙酮、甲醇、異丙醇、混合液(氨水：雙氧水：去離子水 =1：1：5)將基板表面徹底清潔乾淨。

(2) 利用靜電吸附的方式將石墨烯轉印到目標基板上。重複 4 次，得到一多層堆疊的石墨烯，接著以硝酸摻雜處理，用四點探針量測確定電阻值都在 50Ω/sq左右。

(3) 接著在上面旋鍍上一層 PEDOT，轉速為 4000rpm，旋轉 20 秒。接著在 120℃下熱退火 20 分鐘。放入真空皿中降至室溫。

(4) 將元件放入蒸鍍機中，抽至壓力低於 4×10^{-6} 以下後開始蒸鍍。元件的組成為：

Graphene(4 層 ，硝酸處理)/ PEDOT(4000rpm,20s) /NPB(40nm)/

Alq3(70nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)

元件結構示意圖如 3-15 所示。

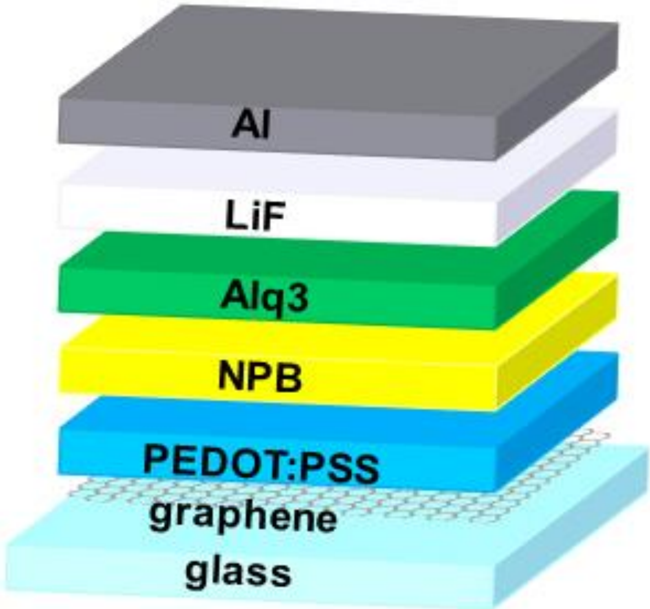

圖 3-15 元件結構示意圖

3-12-3 元件量測

將蒸鍍完成的元件陽極(石墨烯)接上紅線(注入電洞)，陰極(鋁)接上黑線(注入電子)，固定在暗箱的在載台上之後，從輝度儀的鏡頭觀察並校正發光位置與偵測位置是否對準，調整完畢以後將暗箱關上。量測時，以電腦自動控制調整輸入電壓，從 0 伏特開始，每次上升間隔為 0.5 伏特，最高可輸入電壓為 38 伏特。輝度測量裝置為 PRECISE GAUGES 公司所生產的 EL1003。

第四章 實驗結果與討論

4-1 研究動機與目的

因為石墨烯具有相當特別的電子物理性質，包含先前所提到的極高的載子遷移率、良好的光穿透性、優異的機械力強度……等等，使得石墨烯成為一個新穎的導電材料。和目前最常使用的氧化銦錫薄膜相比，石墨烯具有價格便宜、製作方便、可撓性佳以及光反射率低的種種優勢，因此，我們試圖將石墨烯取代氧化銦錫薄膜應用在光電元件上。目前為止，最常被用以成長石墨烯的方法是以銅箔或鎳箔作為催化金屬，在低壓高溫的環境下以化學氣相沉積法成長石墨烯，而在轉印的過程中，常常會造成有機物的殘留而使得石墨烯的性質不如我們所預期那麼優良。雖然已經有文獻指出，可以透過各種後續的處理讓石墨烯的表面變得更乾淨，可是整個過程相當的費時。因此，如何找出一個簡單方法能夠得到高品質的石墨烯而且能夠應用於光電元件上，是目前一個相當重要的議題。

我們實驗室目前對於利用銅箔作為催化金屬以化學氣相沉積法成長石墨烯已經有相當的成熟的技術，所成長的石墨烯也有相當固定的品質，因此，我們一直致力於尋找一種更好的轉印技術來提升所得

到的石墨烯品質，終於在最近，我們找到了一種以靜電吸附這種單純的物理方式來轉印石墨烯，所以，本文主要在比較利用靜電所轉印出來的石墨烯和傳統的 PMMA 或是熱脫膠轉印法所得到的石墨烯有什麼不同，而且在最後，我們將利用靜電轉印的石墨烯實際應用在有機發光二極體上，證明利用靜電轉印的石墨烯具有實際應用的價值。

4-2 石墨烯製備

雖然從文獻中指出，以化學氣相沉積法製備石墨烯可以使用的過渡催化金屬種類相當多，包含銅、鎳、鐵、鉑……等等約有 8~10 種，但是其中以在美國德州大學(The University of Texas)的 Ruoff 研究團隊利用銅箔所成長出來的石墨烯品質最佳[36]，其可以得到大面積而且高達 95%的單層石墨烯，因此我們實驗室也採用以銅箔作為催化金屬來成長石墨烯。

首先我們將銅箔(廠牌：Aldrich，純度：99.98%，厚度：25 μm)裁剪成適當的大小，約為 4cm×6cm(最大面積可達 7cm×10cm)，放入石英管柱當中，確認銅箔位於高溫爐的中央後，將開口端封上接著打開真空幫浦將腔體的壓力抽至 3×10^{-3} Torr 以下(最低可達 1.7×10^{-3} Torr)後，通入氫氣 2 sccm，並將壓力調整為 4×10^{-2} Torr，穩定後，開

始升溫程序。第一階段先在 40 分鐘內將溫度提升至 1000℃，到達 1000℃以後，持溫一個小時進行熱退火(annealing)，在這個階段仍然保持氫氣的流速在 2 sccm，腔體壓力為 4×10^{-2} Torr，熱退火的主要目的是為了使銅箔表面的銅粒子經由高溫處理時進行原子或晶格空位的重排反應，降低晶格邊界（grain boundary），退火之後，通入甲烷 35 sccm，腔體壓力調整為 5×10^{-1} Torr，這一個步驟開始石墨烯的成長。成長的時間為 30 分鐘，過程中氫氣和甲烷的氣體流量維持不變，壓力也固定。30 分鐘過後開始降溫，一開始讓腔體自然降溫，當腔體降至 500℃時，以電風扇輔助降溫，直到降至室溫。實驗流程如圖 4-1 所示。

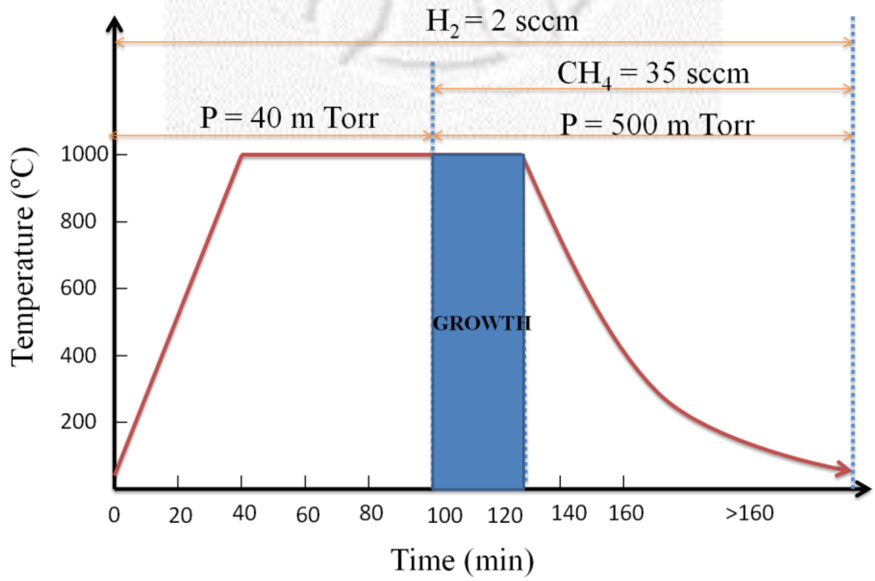

圖 4-1 石墨烯成長流程圖。

4-3 石墨烯的轉印

石墨烯的轉印一直以來都是研究石墨烯領域一個很重要的議題，因為轉印技術的好壞會嚴重影響到我們所得到的石墨烯品質進而對之後製造的光電元件表現扮演了一個決定性的角色。目前常用的轉印方法 PMMA 法以及熱脫膠法，都需要憑藉著有機物的支撐來完成石墨烯的轉印，所以有機物的殘留一直是我們無法克服的問題。在這一個章節，我們提出一種不需要任何有機物的輔助就可以有效的把石墨烯轉印到的我們的目標基板上的方法，因此，利用這種方法所轉印出來的石墨烯上面不會有任何的有機物殘留，所以我們預期利用這種方法轉印所得到的是一個相當乾淨而且高品質的石墨烯。

我們是利用靜電力來將石墨烯和基板之間產生一個單純的物理作用力，利用這個吸引力，在將銅箔移除的過程當中可以讓石墨烯緊緊的吸附在目標基板上，而不至於漂浮在溶液中損壞，我們將這個轉印的方法稱之為 Clean-Lifting Transfer，簡稱為 CLT。整個轉印的流程如圖 4-2 所示。

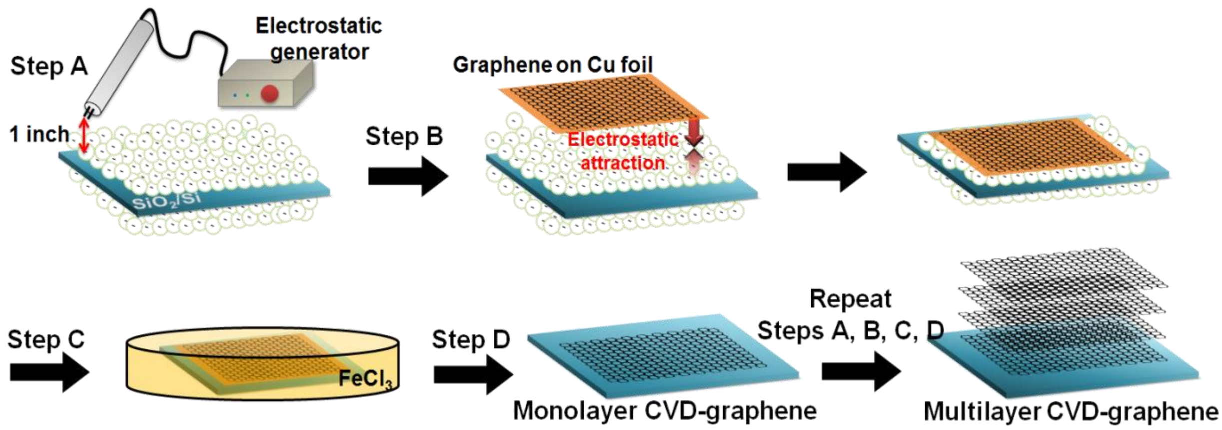

圖 4-2 CLT 轉印法的流程。

Clean-Lifting Transfer 的轉印步驟如下：

Step A：利用靜電放電棒將負電電荷累積在目標基板上。將靜電棒放置於距離基板約 2 公分高的位置，打開高壓產生器約 20 秒左右基板上累積的靜電荷就會達到飽和。

Step B：將成長完的石墨烯連同銅箔放在基板上後，基板和石墨烯就會緊密的貼合在一起。

Step C：將吸附好石墨烯的基板放入蝕刻液中，靜置 overnight 以完全移除催化的銅箔。蝕刻液我們選用 0.2M 的氯化鐵($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)水溶液，因為氯化鐵可以有效率地蝕刻銅並且無氣體氣泡或是沉澱產生。

Step D：將銅箔完全去除以後，把基板從蝕刻液當中撈起來，並且浸泡入二次去離子水中，以完全清除蝕刻液，用氮氣吹乾以後，即可得到單層的石墨烯位於目標基板上，如圖 4-3 所示。重複上述 A~D 的

步驟，即可得到多層的石墨烯位於目標基板上。

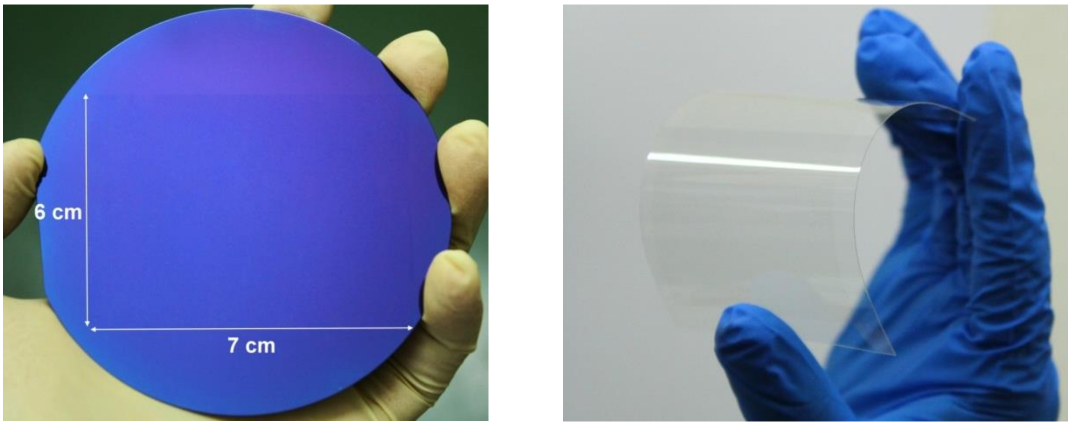

圖 4-3 單層石墨烯位於(a)SiO_2/Si 上(b)PET 上

然而，從一般的生活當中我們就可以知道，通常靜電比較容易產生於乾冷的環境當中，也就是說，當我們將基板放入蝕刻液的這一個步驟，很容易因為石墨烯和基板之間滲入蝕刻液而導致靜電消散，這麼一來就沒有辦法把石墨烯完整的轉印到我們的基板上更甚至整片石墨烯都會從基板上脫落。為了解決這一個問題，我們在基板表面成長一層 OTS 的薄膜，使得基板表面相當疏水，透過這個表面的處理大幅提升了 CLT 轉印的石墨烯的成功率和品質。

4-4 靜電累積的量測

為了進一步了解 CLT 轉印方法的限制，我們針對各種較為常用的基板包含玻璃(1.6mm)、PET、SiO_2/Si(SiO2：300nm/Si：500μm)、SAM- SiO_2/Si 利用靜電量測器去量測靜電累積的情況。首先，我們對

各種基板表面可以累積靜電的最大值去做一個測試，結果如圖 4-4 所示。從圖中我們可以看出，隨著累積的時間越長，基板的表面會累積越來越多的靜電荷，但是到達某一個特定的電位以後就不會再繼續累加了，不同的基板可以累積的最大靜電力不同，達到飽和所需要的時間也不同，不過從圖中我們可以看出累積靜電荷的能力會和基板的特性有關，其累積靜電荷的量為：

PET > Glass > SAM- SiO_2/Si > SiO_2/Si

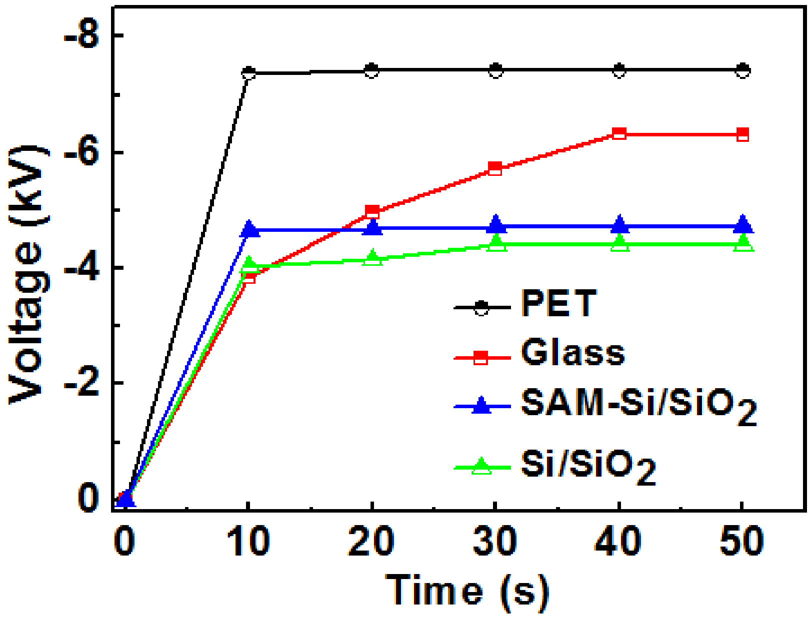

圖 4-4 在各種基板上，靜電力累積的最大值。

接著將靜電棒移去之後，我們觀察靜電在各個基板上消散的情況(此時的環境濕度大約為 60%)，結果如圖 4-5 所示。從圖中我們可以清楚的看到，靜電消散的情況和基板有很大的關係。在空氣下五分鐘

後，PET 上的靜電力從 7.5kV 下降至 6.1kV；玻璃上的靜電力從 6.3kV 下降至 4.4kV；SAM- SiO_2/Si 上的靜電力則從 4.7kV 下降至 2.1kV 可是沒有 SAM 膜的 SiO_2/Si 上的靜電力卻從 4.4kV 下降至只剩下 0.8kV。從數據上我們可以看出來，靜電力消散的速度和基板表面的電荷累積呈負相關的，所以靜電荷消散的速度為：

PET < Glass < SAM- SiO_2/Si < SiO_2/Si。

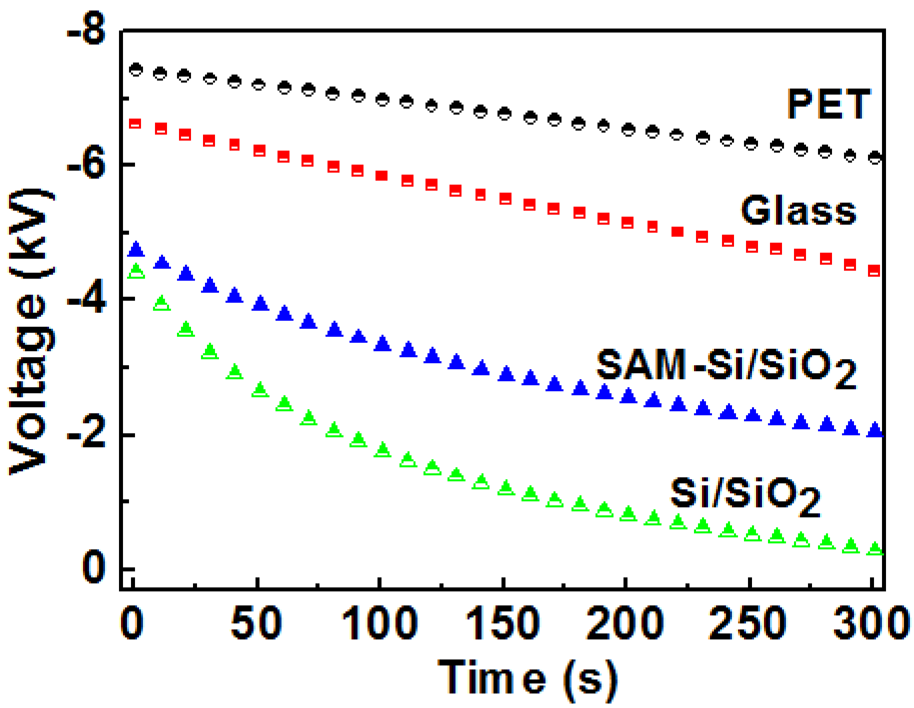

圖 4-5 在各種基板上，靜電力消散的情況。

了解單純基板上的靜電累積和消散的情況以後，我們實際將石墨烯轉印到基板上去做測試，結果如圖 4-6 所示。從圖中可以看到，隨著石墨烯的層數越來越多，基板的表面導電性隨之上升，因此可以累

積的靜電量也就隨之下降了，另外從插圖中也可以看到，因為基板表面的導電性上升，不僅僅是靜電累積量下降，同時也使得靜電消散的速度上升。而我們也針對在 PET 基板上的靜電空間分布情形做了一個統計，結果如圖 4-7 所示。經過我們的測試，如果要轉印單層石墨烯，基板上的靜電力至少需要大約 0.1kV 才能夠將成長完石墨烯的銅箔和基板吸附在一起，而在我們的實驗中，利用 CLT 的轉印方法最多可以轉印六層的石墨烯，此外我們也預期，如果可以在一個更乾燥的環境之下，或許能夠轉印更多層的石墨烯。所以在接下來的實驗中，我們利用 SAM- SiO_2/Si 的基板轉印單層石墨烯，並做成電晶體的元件，主要是因為矽基板雖然累積的靜電量較少，但是所得到的單層石墨烯品質較佳；而利用玻璃以及 PET 基板轉印多層石墨烯，作為有機發光二極體的透明導電電極，用以取代氧化銦錫薄膜。

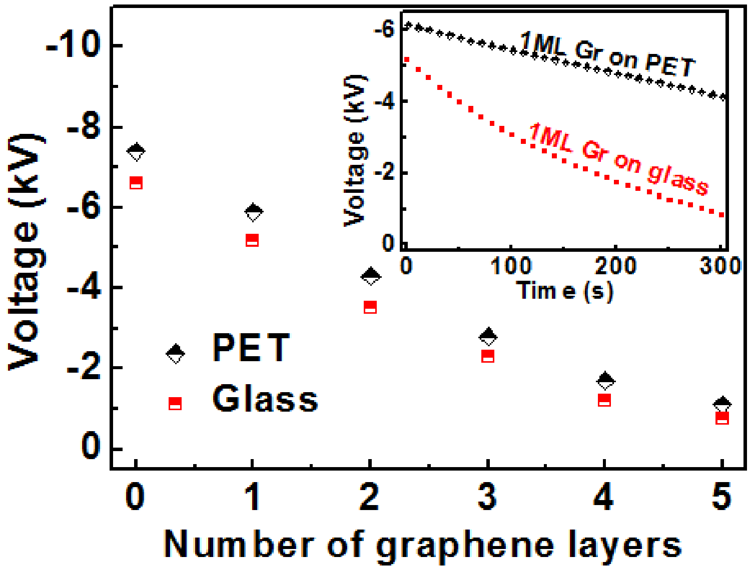

圖 4-6 轉印不同層數石墨烯時，靜電力累積的情況。

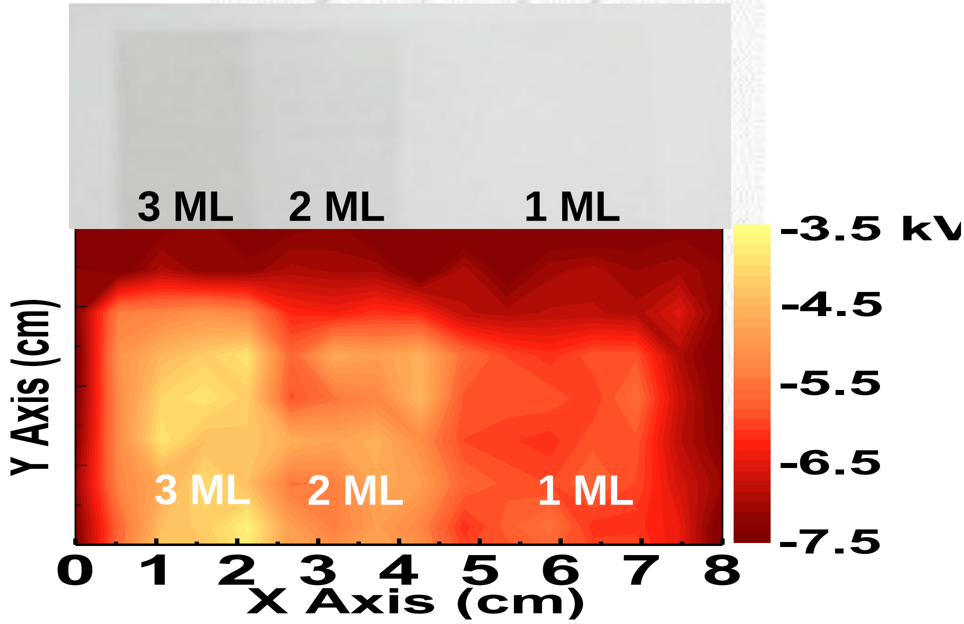

圖 4-7 在 PET 上轉印不同石墨烯的靜電空間分布。

4-5 石墨烯品質的鑑定

接下來這一個章節我們利用各種方法以及儀器去鑑定使用 Clean-Lifting Transfer 所得到的石墨烯和 PMMA 或是熱脫膠所得到的

石墨烯有何不同，並證明 Clean-Lifting Transfer 所得到的石墨烯相對來講是更乾淨更高品質的。

4-5-1 SEM 與 AFM 的量測

首先，我們利用掃描式電子顯微鏡(SEM)和原子力學顯微鏡(AFM)來看利用 CLT 法轉印所得到的 CVD 成長石墨烯的表面型態。從圖 4-8 我們可以看到在 SEM 影像下，CLT 法所得到的石墨烯表面非常乾淨而且連續，從圖中我們也可以很清楚的看到，石墨烯的表面沒有任何明顯的缺陷。另外從圖 4-9 的 AFM 圖也可以看得出來利用 CLT 法所得到的石墨烯表面非常平整而且很均勻，而在圖中所看到的線狀突起應該是石墨烯成長的過程當中必定會生成皺褶或是銅箔本身的紋路。但是相較於利用 PMMA 法或是熱脫膠法所得到的石墨烯，如圖 4-10 所示，我們可以很明顯的看到利用 CLT 的轉印法得到的石墨烯品質相對好很多。

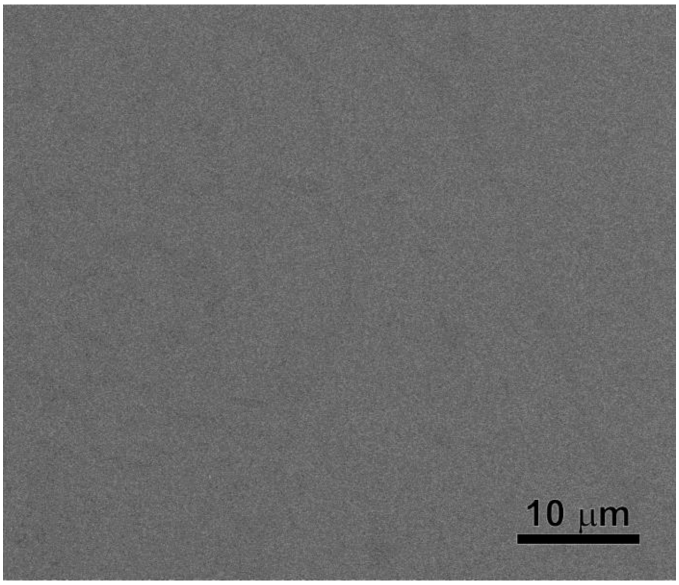

圖 4-8 利用 CLT 法所得到的 CVD 成長石墨烯的 SEM 影像。

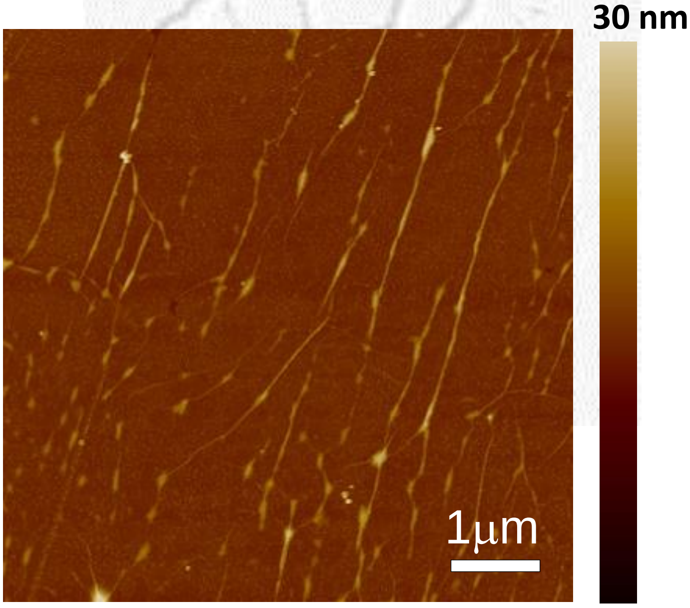

圖 4-9 利用 CLT 法所得到的 CVD 成長石墨烯的 AFM 影像。

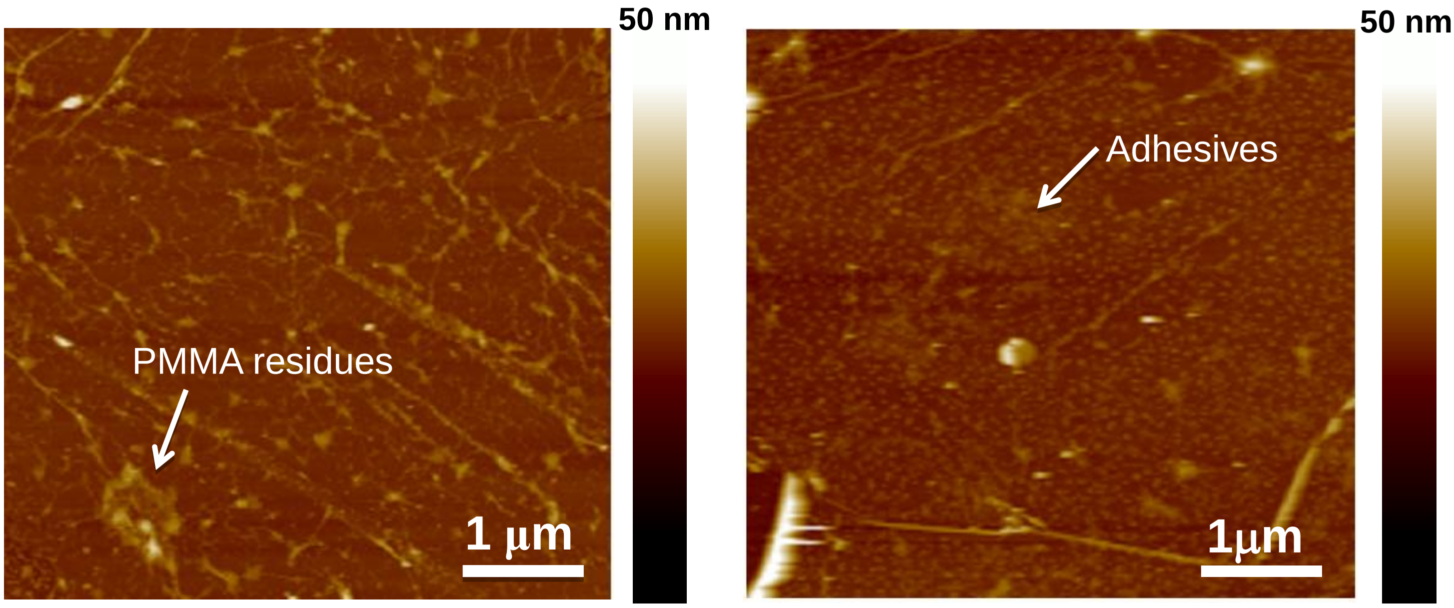

圖 4-10 (a)利用 PMMA(b)利用熱脫膠轉印的石墨烯的 AFM 影像。

4-5-2 拉曼光譜量測

接著我們進一步利用拉曼光譜來檢測利用 CLT 轉印法所得到的石墨烯品質優劣，結果如圖 4-11 所示。從圖中我們可以看到，大約在 1350cm^{-1} 位置的 D-band 強度非常弱，表示我們石墨烯相當完整，沒有明顯的破損，而我們也對石墨烯做拉曼光譜的 mapping，如圖 4-12 所示。從圖中我們可看到 D-band 強度比上 G-band 強度平均在 0.06 左右，從這邊也可以看得出來利用 CLT 轉印的石墨烯結構相當完整。

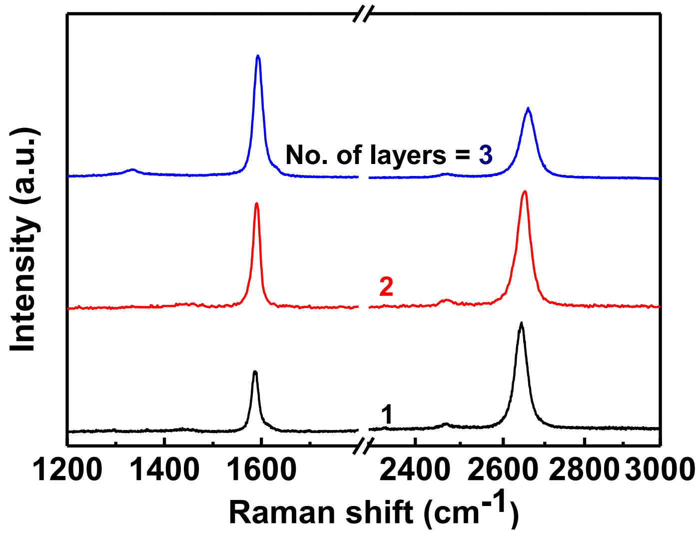

圖 4-11 CLT 轉印法所得到的石墨烯的拉曼光譜圖。

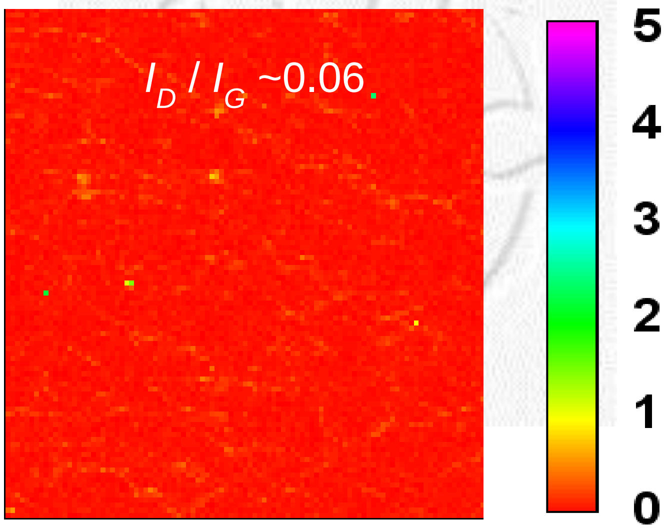

圖 4-12 CLT 轉印法所得到的石墨烯的拉曼光譜 mapping。

4-5-3 XPS 光譜量測

從拉曼光譜、SEM 以及 AFM 的圖像綜合起來可以證明出，CLT 轉印所得到的石墨烯表面非常乾淨而且整體很連續，但是這樣子還是

沒有辦法很有力證明我們利用 CLT 的轉印法所得到的石墨烯表面確實沒有任何的有機物殘留。為了可以有效的直接證明我們的石墨烯表面是由單純的碳原子所組成，絕對沒有任何的有機物質殘留，我們試圖利用 XPS 來鑑定我們的石墨烯表面是否只含有單純的碳-碳間所形成的 sp^2 鍵結[49]，結果如圖 4-13 所示。理論上，單純只有碳-碳間所形成的 sp^2 鍵結，在 XPS 的光譜上應該只會看到一支位於 284.5±0.05eV 而且非常狹窄的波峰。但是利用 PMMA 法或是熱脫膠法轉印所得到的石墨烯之 XPS 光譜圖卻不是這樣。會造成這樣的原因主要就是因為 PMMA 法和熱脫膠法必須藉由有機物的輔助才能夠將石墨烯轉印到我們目標基板上，不可避免地造成有機物的殘留，而這些有機物上的碳-碳鍵結就不單只是 sp^2 的混成軌域所組成也會有一些 sp^3 的混成軌域，如圖 4-14 所示。這麼一來就會導致我們在 XPS 的光譜圖上的波峰寬度變寬以及化學位移(Chemical shift)的現象出現，如圖 4-15 所示。

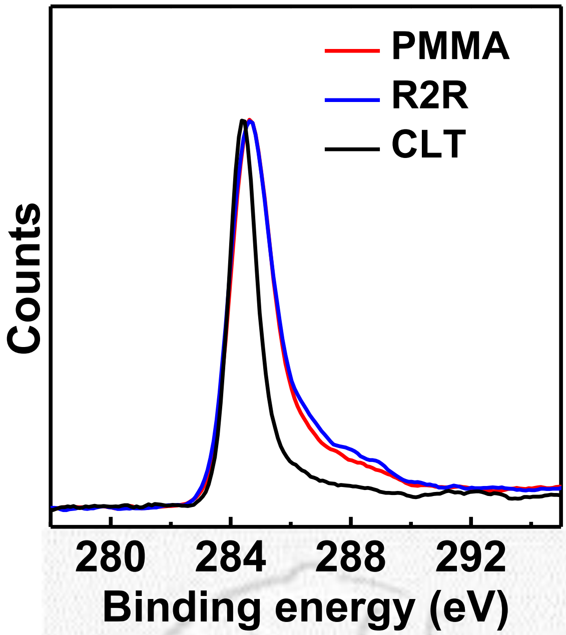

圖 4-13 各種轉印法所得到的石墨烯的 XPS 光譜圖。

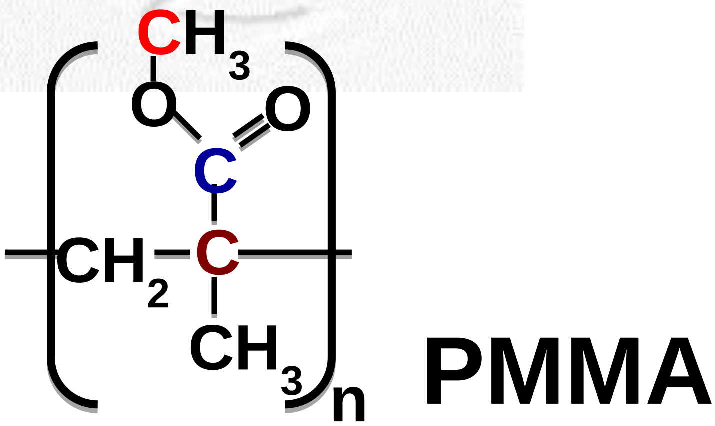

圖 4-14 PMMA 的單體結構。

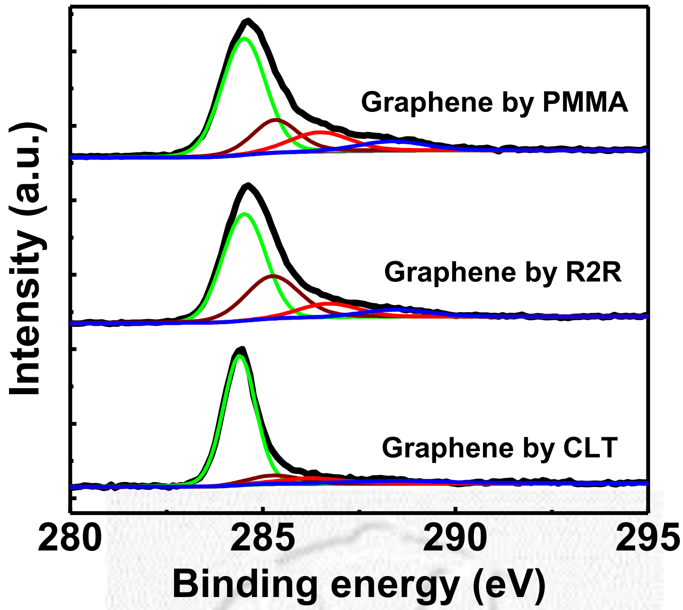

圖 4-15 不同轉印法造成碳的特徵峰發生化學位移。

從 XPS 的光譜圖中，我們可以得到了一個非常有力的證據，證明利用 CLT 轉印出來的石墨烯表面的確沒有任何有機物質的殘留，所以透過這個轉印法，我們不需要再經過一連串的繁複的處理，例如：加熱、用溶劑沖洗……等等，就能夠得到一個乾淨且高品質的石墨烯。

4-5-4 電阻值的量測

作為一個取代氧化銦錫薄膜的材料，良好的導電性是不可或缺的條件，但是以往的石墨烯轉印法都會造成石墨烯表面的破損或有機物的殘留，因而使得我們所得到的石墨烯在電性上往往不如我們所預期。

但是我們從先前的各種鑑定得知，利用 CLT 轉印法所得到的石墨烯在表面上的清潔度和一致性都較傳統的 PMMA 法和熱脫膠法還要優良，因此我們也期待在導電性上的表現會優於這兩個轉印法。在本實驗中，我們利用四點探針量測石墨烯的片電阻。對於導電薄膜材料來講，片電阻是傳導性材料的重要特性之一，而四點探針因為他得簡便且快速更是最常被用來量測的儀器。我們量測主要針對 PMMA 法和 CLT 法做比較，因為 PMMA 所得到石墨烯品質通常都較熱脫膠法還要好，所以我們比較的標準以 PMMA 為準，量測的結果如圖 4-16、圖 4-17 所示。

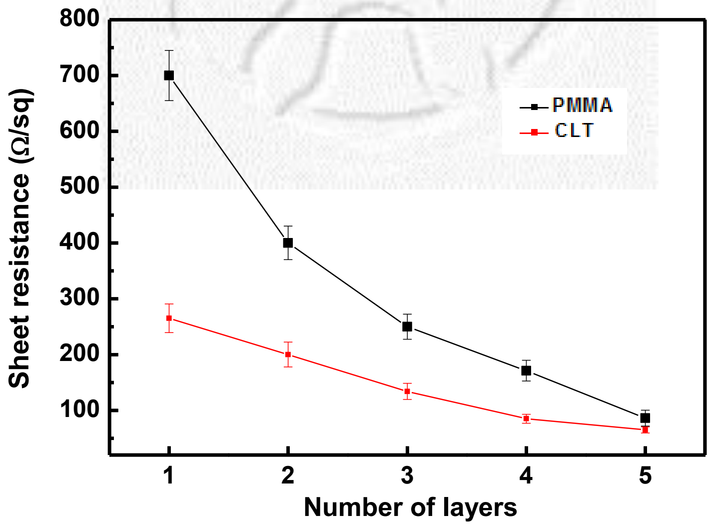

圖 4-16 石墨烯轉印在玻璃基板上的片電阻值。

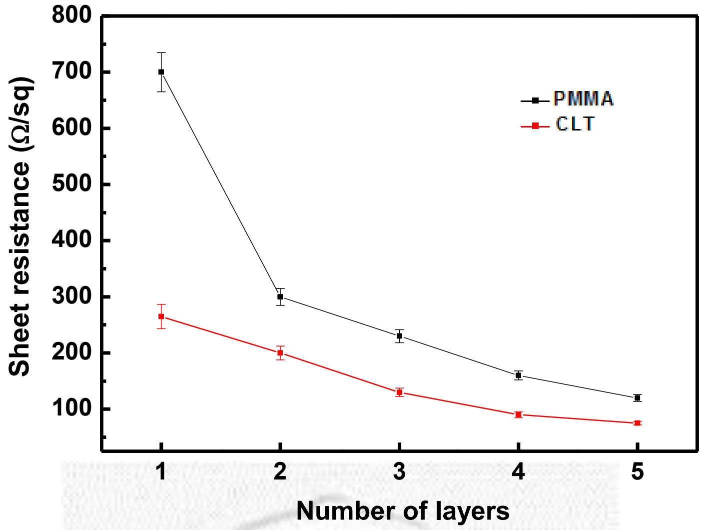

圖 4-17 石墨烯轉印在 PET 基板上的片電阻值。

從圖中可以清楚的看出來，無論是在玻璃基板或是在 PET 基板上，CLT 轉印法所得到的石墨烯都比 PMMA 法所得到的石墨烯還具有更低的片電阻，我們實驗室利用 PMMA 轉印的單層石墨烯片電阻平均在 700Ω/sq 左右；相同的石墨烯，利用 CLT 轉印的單層石墨烯片電阻平均都在 250Ω/sq。堆疊多層的石墨烯以後，無論是 PMMA 法或是 CLT 法在片電阻值上都有明顯的下降，而在堆疊 4 層以後，利用 CLT 轉印法的多層石墨烯電阻值在玻璃和 PET 基板上片電阻值都可以降低到 80Ω/sq 左右。利用化學掺雜的方式來有效降低石墨烯的電阻值也是一個廣為人知的方式，如圖 4-18 所示。[50]所以我們也

採用硝酸處理的方式，來使得轉印所得到的石墨烯片電阻有效的降低，結果如圖 4-19 所示。在硝酸處理過後，片電阻值大約可以減少 60% 左右，因此用 CLT 轉印的單層石墨烯電阻值可以降低至 175Ω/sq，而轉印 4 層的石墨烯更可以達到平均值 50Ω/sq 的水準。因此，接下來的 OLED 元件組成，我們就採用堆疊 4 層石墨烯在玻璃或是 PET 上再經過硝酸處理以後當作取代氧化銦錫薄膜的陽極。

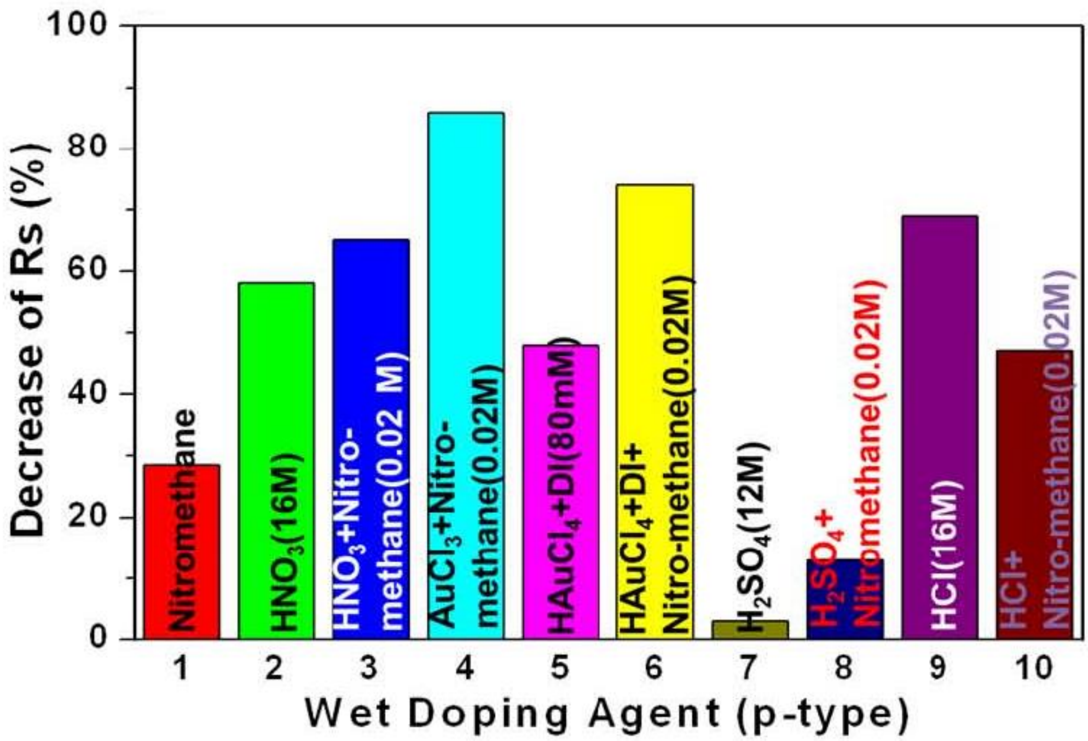

圖 4-18 各種化學摻雜造成的片電阻降低。[50]

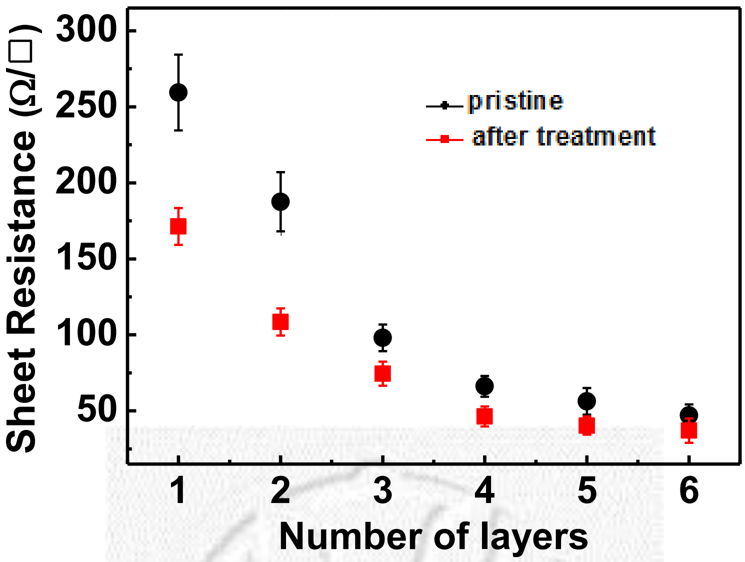

圖 4-19 CLT 轉印所得到的石墨烯片電阻值。

4-5-5 穿透度的量測

做為一個透明導電薄膜的材料，石墨烯除了需要具備良好的導電性以外，優良的穿透度是一個相當重要的條件，良好的透光性可以讓整體元件的效率有更好的表現。從先前的理論計算可以得知，一層石墨烯大約會吸收 2.3%的入射光，如圖 4-20 所示。因此在堆疊四層石墨烯以後，對光的穿透度還可以維持在 90%左右的水準，和一般的氧化銦錫薄膜具有相同的水準，這也是本實驗的電極為何採用堆疊 4 層石墨烯的原因之一。為了證明利用 CLT 的轉印法和理論上具有相似

的穿透性，我們將成長完的石墨烯轉印在石英片上利用 Jasco V-570 UV/Vis/NIR Spectrophotometer 量測，結果如圖 4-21 所示。

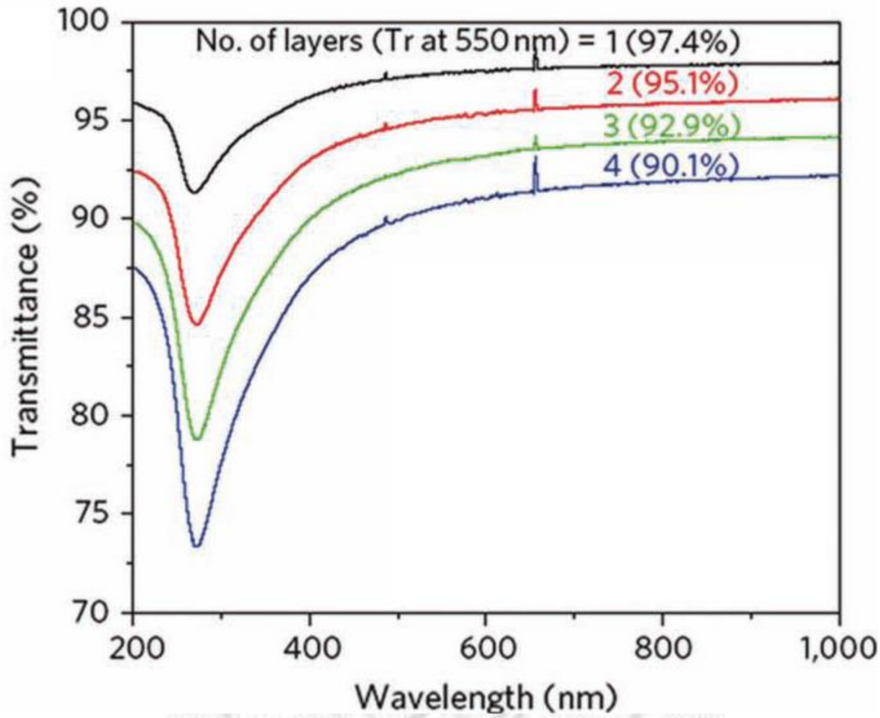

圖 4-20 1~4 層石墨烯對入射光的吸收。

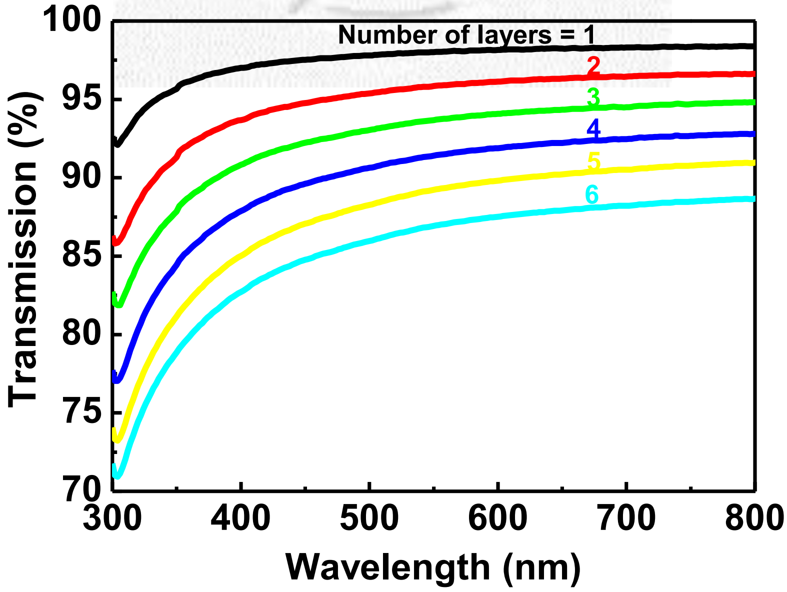

圖 4-21 利用 CLT 法轉印的石墨烯 1~6 層的穿透度。

4-5-6 載子遷移率的量測

透過前述各種儀器的量測以後，我們發現到，利用 CLT 法所轉印得到的石墨烯無論在完整性、清潔度、片電阻、透光度……等等都有非常優異的表現。因此，我們接下來嘗試將石墨烯利用 CLT 轉印在 SAM-SiO_2/Si 上，並製作成場效電晶體，藉以得到更進一步的電子性質。從場效電晶體可以觀察到電子以及電洞的載子遷移率(Field-effect mobility)，透過公式的計算：$\mu_{\mathrm{FET}}=\frac{1}{\mathrm{C}}\frac{\partial_\sigma}{\partial \mathrm{V_G}}$(C:電容量，$V_G$：閘極電壓，$\sigma$：電導率)，所以從電導率對閘極電壓的圖形中來看，特徵曲線斜率越大極就代表遷移率越高。而在大氣下，石墨烯通常會呈現 P 型的特性，因此電洞的遷移率會略大於電子的遷移率。

在這個量測中，我們一樣把 PMMA 轉印的石墨烯做為比較的基準。元件的組成示意圖如 4-22 所示。在量測之前，利用 CLT 轉印的石墨烯所組成的元件，我們會在真空的環境底下加熱 200℃持續 3 個小時，這個動作是為了去除在元件組成的過程中所導致的電荷產生或是在 CLT 轉印的過程中靜電荷在基板上的殘留，所以 PMMA 轉印的元件一樣也會經過這個程序。量測後的結果如圖 4-23 所示。從圖中可以看出來，利用 CLT 轉印石墨烯所製作的元件波寬度較窄，而且

兩個元件的狄拉克點的位置也稍有不同，CLT 轉印石墨烯製作的元件特徵峰位於 6V 的位置；PMMA 轉印石墨烯製作的元件特徵峰位於 10V 的位置，另外從插圖中也可以明顯地看到，經過真空中 200℃熱退火後，載子遷移率有明顯的提升而狄拉克點的位置也有效的移到接近 0V 的位置。另外從圖 4-24 也可以清楚的看到，無論在電子或電洞的傳導上，CLT 轉印的石墨烯都比 PMMA 轉印的石墨烯還要有更好的載子遷移率，如表 4-1 所示。除此之外，我們也可以看到在圖中 CLT 轉印法的石墨烯之特性曲線無論在電子或電洞的方面都相較於 PMMA 法轉印的石墨烯更明顯表現出線性的關係，其圖形和機械剝離的石墨烯也較為相似。我們推測會有這種現象的原因，主要有兩個原因，第一是因為 CLT 轉印法的石墨烯較為完整，因此在比較少缺陷的情況之下，可以有效的減少 short-range scattering[52]；另一個原因是因為 CLT 轉印法用的是疏水的基板，而且在經過蝕刻液或是從水中撈起的這個程序之前，石墨烯就已經和基板緊密的貼合在一起了，所以我們認為這樣可以有效的減少一些雜質存在石墨烯和基板的介面之間，而使得載子遷移率上升。[53]

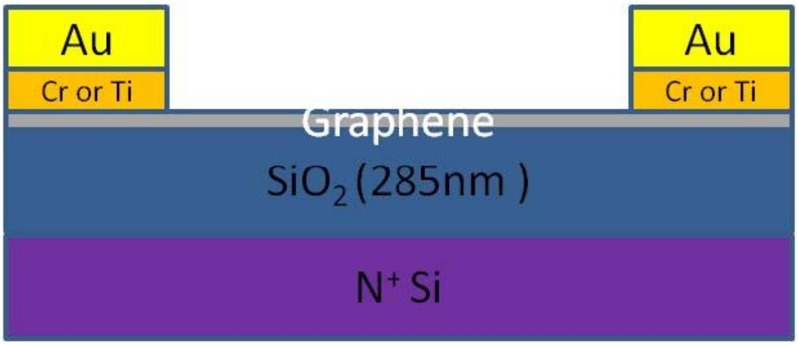

圖 4-22 單層石墨烯場效電晶體結構示意圖。

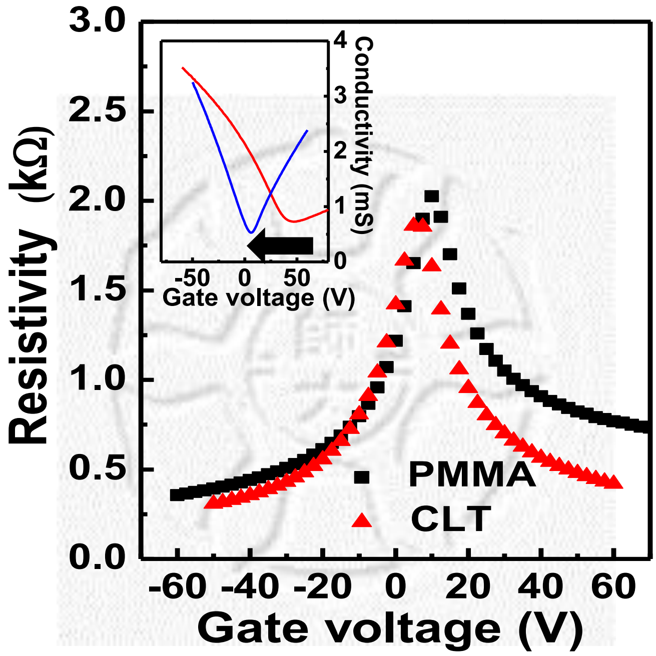

圖 4-23 不同方法轉印石墨烯的電阻-閘極電壓特性曲線。

(插圖為熱退火後狄拉克點的移動)

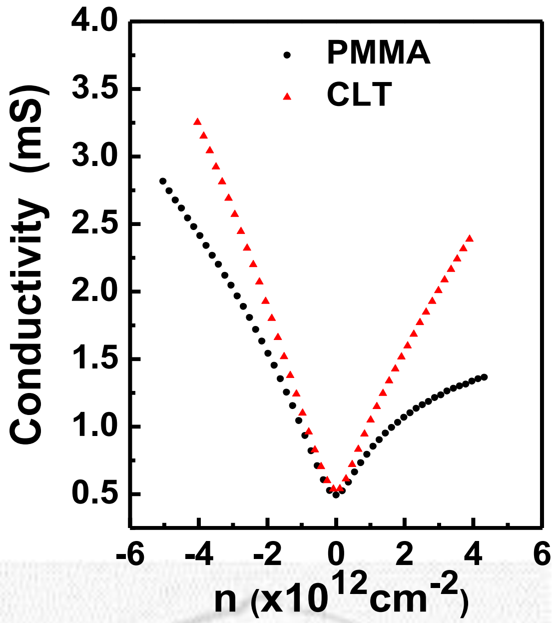

圖 4-24 不同方法轉印石墨烯的電導率-閘極電壓特性曲線。

	Dirac point (V)	Hole mobility ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	Electron mobility ($cm^2V^{-1}S^{-1}$)
PMMA Graphene	10	4462	2644
CLT Graphene	6	5602	4535

表 4-1 不同轉印方法得到的石墨烯的載子遷移率。

4-6 有機發光二極體

隨著科技進步以及光電產業的發展，顯示器以及照明設備不斷地被改良。其中顯示器方面從最一開始的陰極射線管(cathode ray tube, CRT)顯示器，一直到現在廣泛使用的薄膜電晶體液晶顯示器（thin film transistor-liquid crystal display, TFT-LCD）及電漿顯示器（plasma display panel, PDP）而照明設備也從鎢絲燈一路演化成省電燈泡、發光二極體(Light emitting diode,LED)的照明設備，無論是哪一個領域都朝著輕薄、節能以及可撓性的方向前進。所以近年來有機發光二極體（organic light-emitting diodes, OLEDs)的崛起更受到學術界與產業界的高度重視，因為有機發光二極體具有自發光、廣視角、反應時間短、高效率、省電、高亮度、更輕薄（可小於 2 mm）等優點，更重要的是，有機發光二極體可以製作在可耐撞擊且不易破碎的軟性基板上，就可以更廣泛的應用在智慧卡、電子書、PDA、行動電話等商品上，更能發展成為可捲收或簾幕型的顯示器。以上這些特點和石墨烯所具備的特性都相當符合，因此，我們利用石墨烯來取代 ITO 陽極藉以讓有機發光二極體的各種特性可以更有效的發揮。

4-6-1 光-電流-電壓特性曲線

我們所採用的結構為以 Glass/ITO 或 Glass/Graphene 為陽極;NPB 為電洞傳輸層;Alq3 為發光層;LiF 為電子傳輸層;鋁為陰極。本實驗有機發光二極體的量測較為注重三條特性曲線:第一,亮度對電壓的特性曲線,如圖 4-25 所示,亮度的單位為燭光/平方公尺,電壓的單位為伏特。從這條曲線我們可以讀出這個元件所能發出最大亮度的值以及啟動電壓(turn-on voltage)。第二,電流密度對電壓的特性曲線,如圖 4-26 所示,電流密度的單位為毫安培/平方公分,電壓的單位為伏特。從這條曲線我們可以讀出當施加特定偏壓的情況之下,整體元件會產生多大的電流值,值的大小受到元件的電阻值影響,這個值越大代表電阻越小也就代表層與層的電子傳導能障越低,但是另一方面,這個值也受到電子電洞結合發光機率的影響,如果值越小,表示電子電洞越有效的在發光層的位置結合放光,反之則代表有效放光的電子電洞對越少。第三,效率對電壓的特性曲線圖,一般而言,用以表示有機發光二極體的效率有兩種方式:一種是量子效率(Quantum efficiency,η_L),量子效率代表輸出的光子個數和輸入的電子個數的比值,又被稱之為發光效率(Luminance efficiency)或電流效率(Current efficienecy)，如圖 4-27 所示，電流效率的單位為燭光/電流；另外一種表達方式為能量效率(Energy efficiency, η_p)，能量效率代表輸出的光子能量和輸入的電子能量的比值，又被稱之為發光能量效率(Luminance Power Efficiency)，如圖 4-28 所示，發光能量效率的單位為流明/瓦特。這三種特性曲線比起來，效率是我們最為在意的數值，因為對於一般的顯示器而言，發光亮度大約都在 500cd/m^2 左右就已經足夠，所以如何能夠在最低的電壓下產生足夠的亮度才是我們真正要關注的議題。對於光而言，光明亮的程度我們通常用燭光為單位而光的能量則是以流明為單位，所以在本實驗中，我們的效率是以電流效率為整體元件表現優劣的指標。

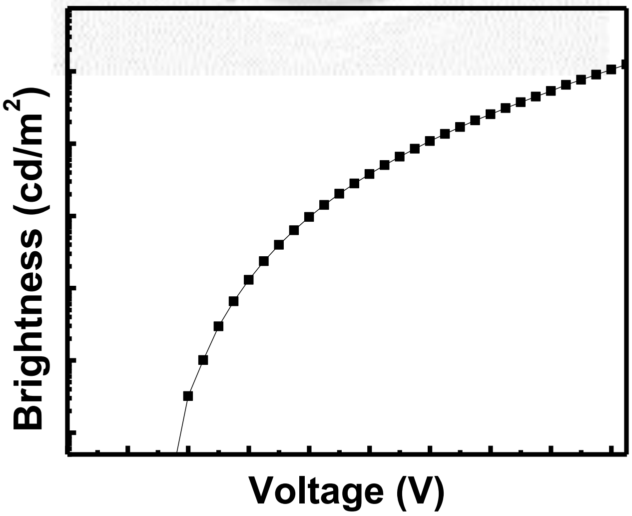

圖 4-25 亮度對電壓的特性曲線。

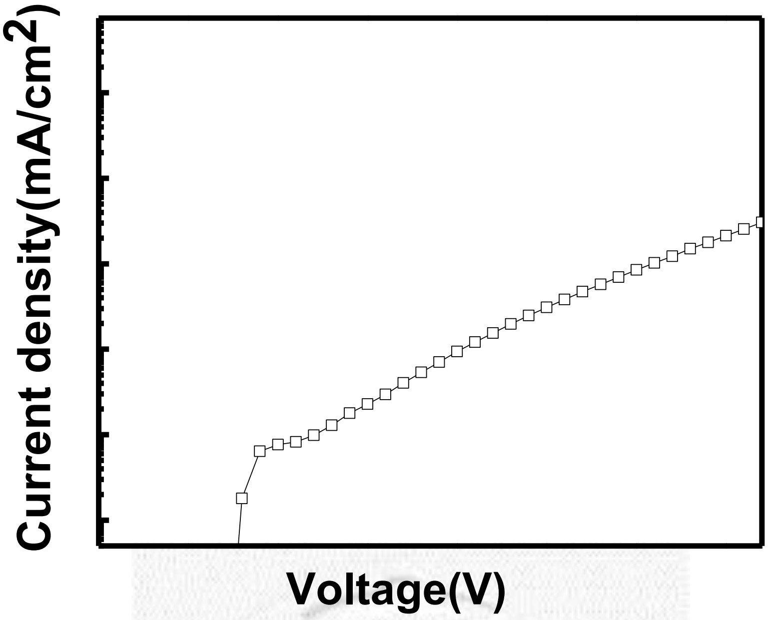

圖 4-26 電流密度對電壓的特性曲線。

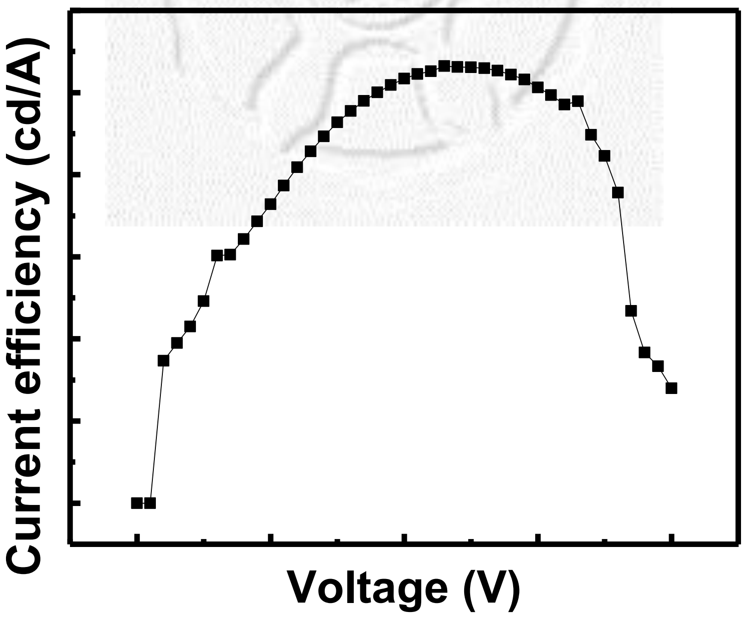

圖 4-27 電流效率對電壓的特性曲線。

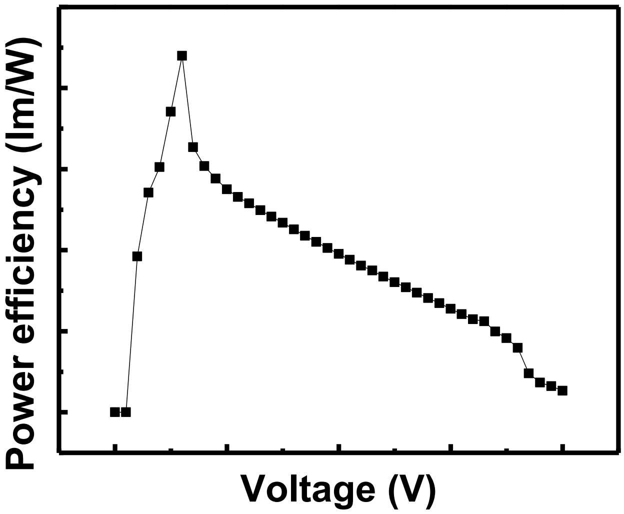

圖 4-28 發光能量效率對電壓的特性曲線。

以石墨烯做為電極時，因為石墨烯的功函數(4.5eV)相較於ITO(4.7eV)低，當電洞注入時會有較高的能障，因此在組成元件時，我們會在石墨烯的表面會旋鍍上一層 PEDOT:PSS 和 IPA 混合(10:6)的電洞注入層，以降低電洞注入的能障，因此整體元件的結構如圖 4-29 所示。

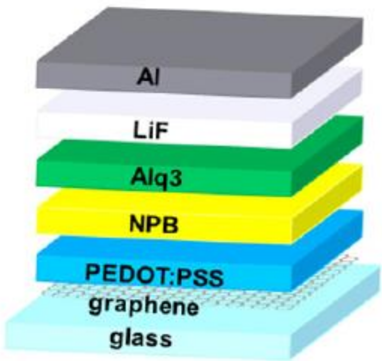

圖 4-29 有機發光二極體元件結構示意圖

圖 4-30 為以 PMMA 轉印石墨烯做為電極的和以 CLT 轉印石墨烯作為電極的元件的亮度對電壓以及電流對電壓特性曲線圖，從圖 4-30 我們可以看出，在最大亮度的表現上，以 CLT 法轉印所得到的石墨烯作為電極時，相較於以 PMMA 法轉印的石墨烯作為電極時有相對好很多的表現，一個可以達到約 22000cd/m^2，另一個卻大約只有 12000cd/m^2，除此之外，從圖 4-31 的電流效率曲線圖也可以很明顯的看到，CLT-OLED 的電流效率約為 3.3cd/A 相對來講，PMMA-OLED 的效率卻只有 0.57cd/A。從這邊我們可以很明顯的看到，以 CLT 的轉印法所得到的石墨烯電極的確比傳統的 PMMA 法可以使 OLED 有更好的表現。

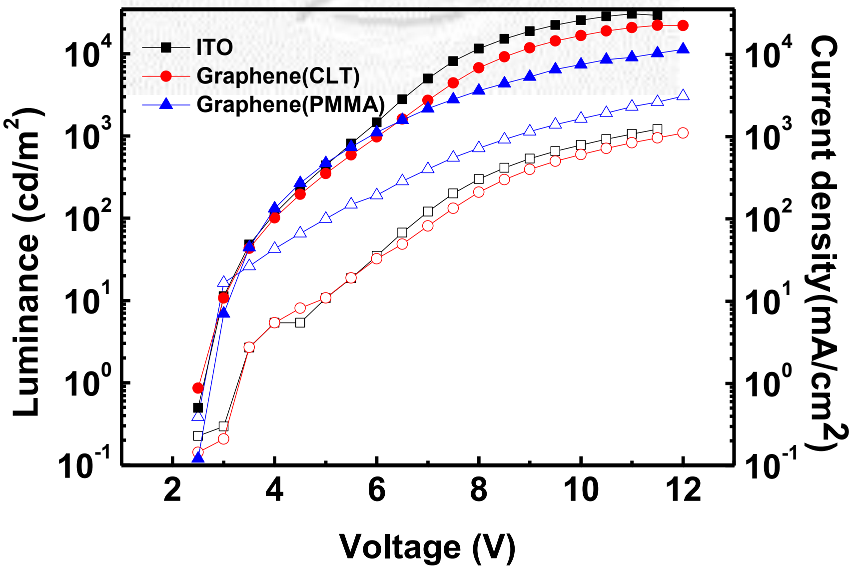

圖 4-30 亮度對電壓以及電流對電壓特性曲線圖。

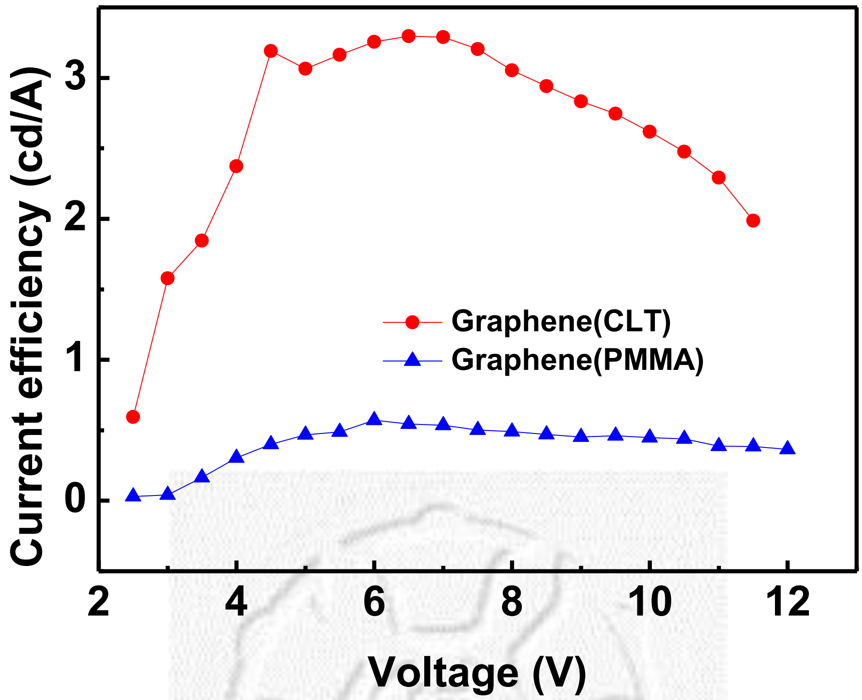

圖 4-31 電流效率對電壓特性曲線圖。

4-6-2 發光情形的改善及優化

在前一個章節的最後，我們證實利用石墨烯的確可以有效的取代氧化銦錫薄膜作為陽極的角色，不過在製作成元件的過程中，我們發現因為石墨烯的表面較為疏水，因此在旋鍍的過程當中很容易造成 PEDOT 薄膜不均勻，進而影響到整體元件的發光情形，如圖 4-32、圖 4-33 所示。

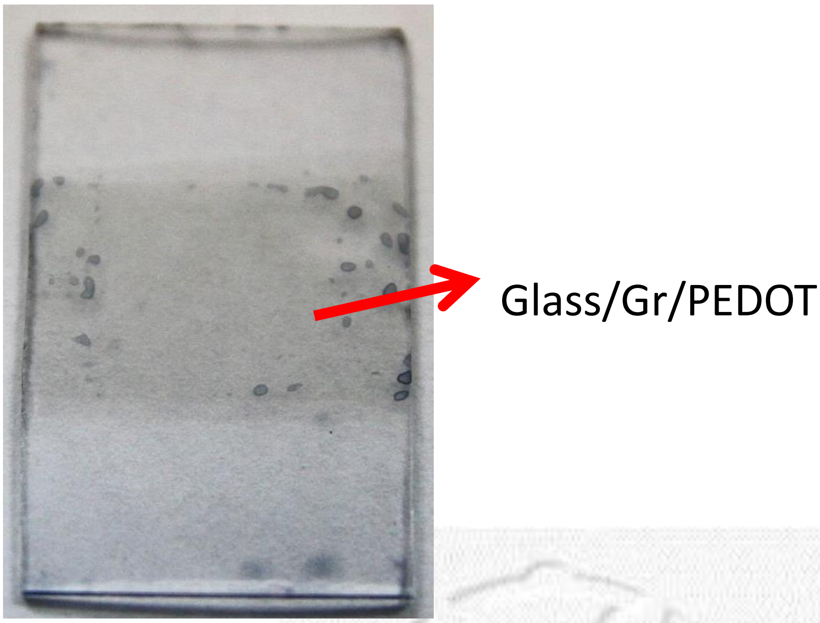

圖 4-32 PEDOT 在石墨烯上成膜不均勻的情況。

圖 4-33 在石墨烯上發光不均勻的情況。

為了改善這個情況，我們利用蒸鍍的方式在石墨烯的表面度上一

層厚度 5nm 的 MoO_3，透過這層 MoO_3 的修飾石墨烯的表面會變得相對比較親水，因此在旋鍍的過程當中也就比較不會出現成膜不均的情況，同時也改善了發光的情形。接著，為了讓整體元件的效率能夠有效的提升，找到一個更合適的電洞注入層是一個很重要的課題。一般而言，陽極(石墨烯或 ITO)和電洞傳輸層(NPB)都會存在一個約為 1.0eV 的能障，為了讓電洞的注入效率提升，我們會在陽極和電洞傳輸層中間夾入一層電洞注入層來降低電洞注入的能障，因此，如果能夠使陽極和電洞傳輸層之間加入一個具有梯度的電洞注入層想必一定能夠讓電洞注入的效率大幅提升。所以我們參考 2012 年由 Tae-Woo Lee 研究團隊發表於 Nature photonics 上的電洞注入層將 PEDOT 和 Nafion 混和[54]，讓陽極和電洞傳輸層之間呈現平滑曲線的能階排列，如圖 4-34 所示。所以新的結構為：

Glass/Gr/MoO3/PEDOT mix Nafion/mt-dataNPB/Alq3/LiF/Al

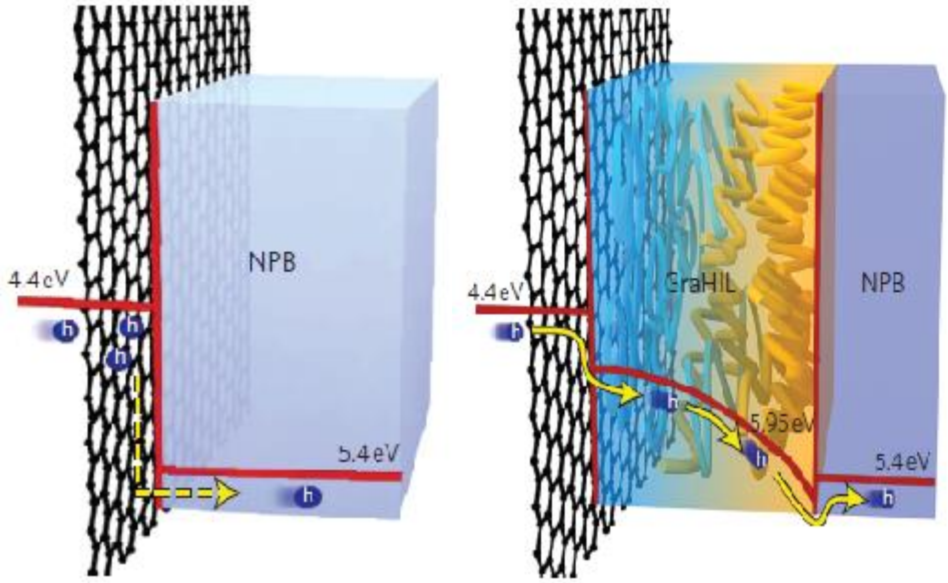

圖 4-34 平滑曲線的能階示意圖。[54]

經過優化以後的元件表現如圖 4-35、4-36 所示。從圖 4-35 可以看得出來兩個元件的啟動電壓和原本一樣都在 3.0V 左右，但是以 PEDOT mix Nafion 的原件在最大亮度有大幅的上升，從原本大約 22000cd/m^2 上升至 68231cd/m^2，電流方面也有些微的提升。另外從圖 4-36 也可以明顯看出，當我們把電洞注入層從原本的 PEDOT mix IPA 換成 PEDOT mix Nafion 以後，電流效率明顯的提高了大約 1cd/A 左右。

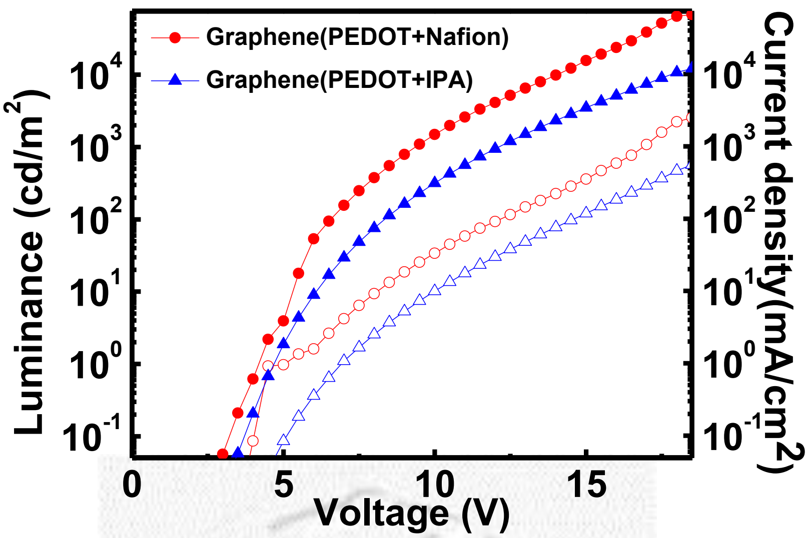

圖 4-35 亮度對電壓以及電流密度對電壓的特性曲線。

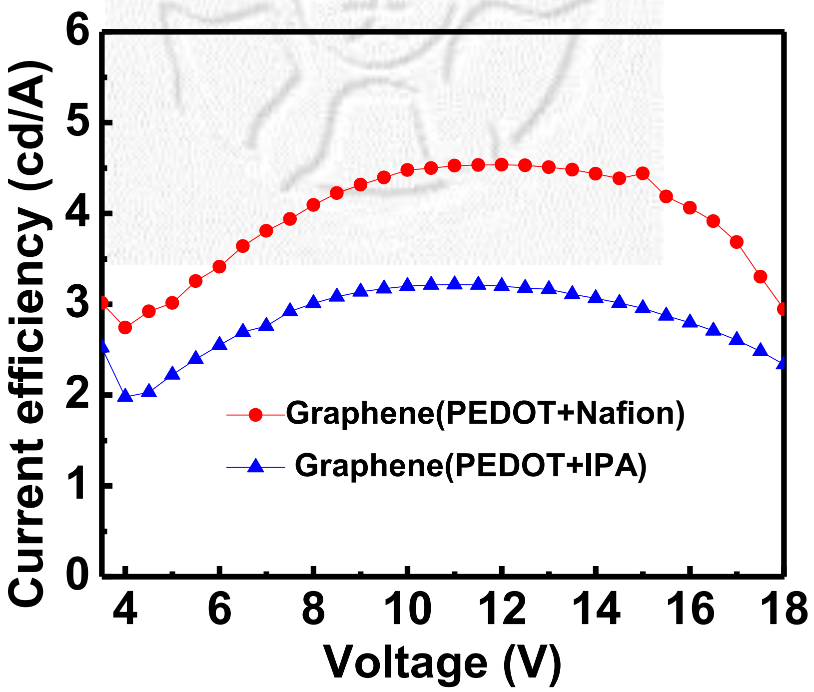

圖 4-36 電流效率的特性曲線圖。

4-6-3 可撓性有機發光二極體

最後，石墨烯和氧化銦錫薄膜比較起來最大的優勢就是石墨烯具有優異的機械力性質，氧化銦錫薄膜在經過彎曲以後，因為其本身為金屬氧化物的關係，一定會出現一些破損，如圖 4-37 所示[55]。但是石墨烯本可以承受相當大的彎曲度，因此可以製作在軟性基板上，作為一個可撓性的元件。

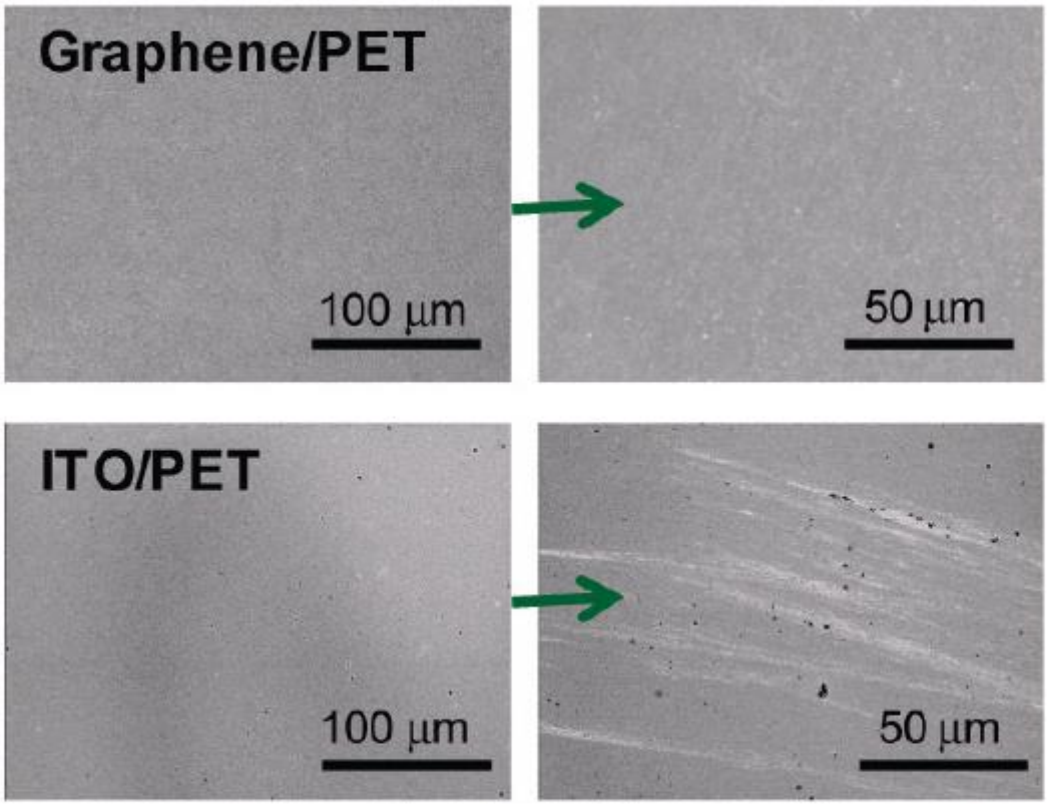

圖 4-37 石墨烯與氧化銦錫薄膜彎曲前後變化。[55]

我們採用的結構如下：

PET/Gr/MoO3/PEDOT mix Nafion/mt-dataNPB/Alq3/LiF/Al

元件的表現如圖 4-38、4-39 所示。從圖 4-38 可以看出，PET/Gr-OLED 和 PET/ITO-OLED 的啟動電壓和先前比起來略為往後一點，在 3.5V 的位置，而 PET/Gr-OLED 的最大亮度大約為 10000cd/m^2；PET/ITO-OLED 的最大亮度大約為 13000cd/m^2。而在效率的部分 PET/ITO-OLED 仍然比 PET/Gr-OLED 有更好的表現，但是在經過彎曲的測試以後，我們可以很明顯的看到，以石墨烯作為電極的原件在效率上沒有明顯的改變，但是以 ITO 作為電極的元件效率卻大幅下降，和我們先前所得到的資訊是相符的。從這裡我們可以證明，在可撓性元件的應用方面，儘管石墨烯的電阻(50Ω/sq)以及功函數和 ITO(10Ω/sq)雖然有所差異，但是因為其可撓性的關係，在軟性元件上是較有競爭力的。

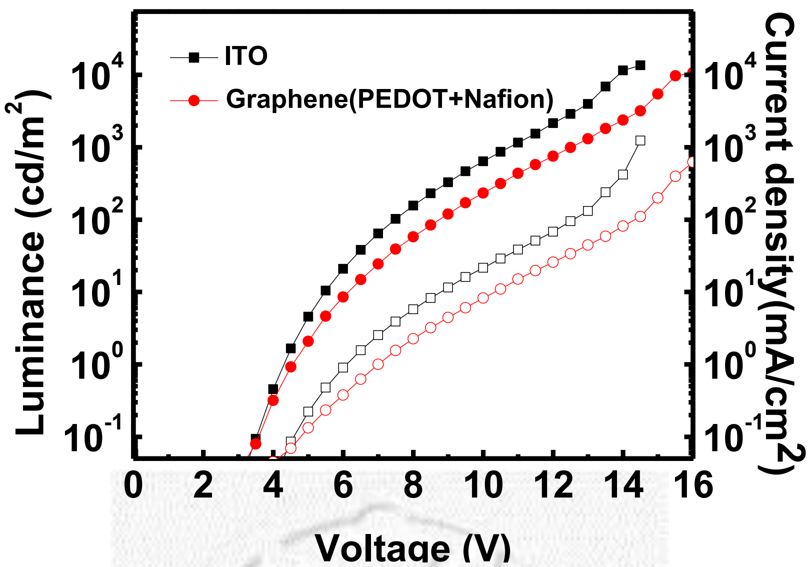

圖 4-38 可撓性元件的亮度對電壓以及電流密度對電壓的特性曲線。

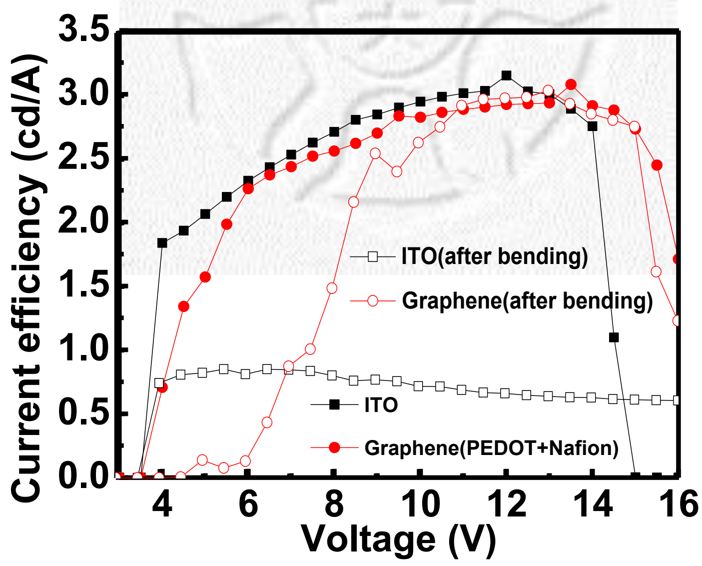

圖 4-39 可撓性元件的電流效率。

第五章 結論

在本研究當中，我們總共分成了三個部份來改善以石墨烯作為 OLED 電極的表現。

第一，我利用實驗室所發展出來的 Clean-lifting transfer 法，轉印出一個比傳統的 PMMA 法所得到的石墨烯還要更高品質的石墨烯並且將其作為電極以後，發現在整體原件上的效率有大幅的提升，從原本的 0.57cd/A 上升到 3.3cd/A。

第二，在元件製作的過程當中，因為石墨烯的表面具有一個比較疏水的特性，因此在旋鍍上電洞注入層 PEDOT 的時候會造成成膜不均勻的情況，導致元件的良率很差，為了改善這個狀況，我在石墨烯的表面蒸鍍上一層 5nm 厚的 MoO_3，透過這層緩衝層的幫忙，石墨烯的表面變得相對比較親水，因此在旋鍍 PEDOT 時就可以得到更均勻的薄膜也有效的提升了元件的良率。另外，MoO_3 也可以提升石墨烯的功函數，使得和整個元件的能階更為匹配。

第三，我們利用電洞注入層的改質來提升整體元件的效率，將 PEDOT 混和 Nafion 以後，因為能階排列變成一個平滑的曲線，使得電洞注入的效率大幅提升，而讓整體元件的效率上升。最後，我們將

調整到最佳參數的石墨烯電極製備成可撓性的 OLED 元件，雖然原本在效率上然仍是 PET/ITO 的效率較好，但是在經過彎曲的測試以後，以石墨烯作為電極的 OLED 元件效率幾乎沒有改變；反觀以 ITO 作為電極的元件效率卻大幅的下降。從這邊我們可以看到，石墨烯在可撓性元件上的確是一個適合作為取代 ITO 的透明導電電極的材料。

第七章 未來展望

石墨烯在近幾年來快速地發展，無論在成長、轉印、應用各個方面都有長足的進展，而我們所開發的 Clean-Lifting Transfer 這種轉印方法解決了一直以來在石墨烯轉印上的殘膠問題，透過這個問題的解決，我們得到了更高品質的石墨烯，而且能夠有效地應用在有機發光二極體上。針對有機發光二極體的應用，我們期望未來可以將發光材料改為目前較為常用的磷光材料上，並且嘗試各種不同顏色的發光材料，去測試其色偏的狀況。

另外，除了應用在有機發光二極體上，因為能夠得到較高品質的石墨烯，我們也預期在太陽能電池、觸控面板、電子書……等等各方面的應用也提供了一個相當大的助力。

參考文獻

(1) K.C. Rahnejat,C.A. Howard, N.E. Shuttleworth, S.R. Schofield, K. Iwaya, C.F. Hirjibehedin, Ch. Renner, G. Aeppli ,M. Ellerby, *Nature Communications*,**2011**,*2*,558

(2) Yoichi Kamihara, Hidenori Hiramatsu, Masahiro Hirano, Ryuto Kawamura, Hiroshi Yanagi, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, *J. Am. Chem. Soc*., **2006**, *128 (31)*, 10012–10013

(3) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A.,*Science*, **2004**, *306*, 666-669

(4) S. Basua,,P. Bhattacharyya, *Sensors and Actuators B* ,**2012**,*173,*1 – 21

(5) S. Dutta and S. K. Pati, *J. Mater. Chem*., **2010,** *20*, 8207–8223

(6) Chun Hung Lui, Zhiqiang Li, Kin Fai Mak, Emmanuele Cappelluti ,Tony F. Heinz, *Nature Physics*,**2011**,*7*,944-947

(7) L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physics Reports*,**2009**,*473*,51-87

(8) Du X,Skachko I,Barker A,Andrei EY,*Nat Nanotechnol*,**2008**,*3(8),* 491-495

(9) R. R. Nair , P. Blake , A. N. Grigorenko , K. S. Novoselov , T. J. Booth , T. Stauber , N. M. R. Peres , A. K. Geim , *Science* **2008** , *320* , 1308

(10) Changgu Lee, Xiaoding Wei,Jeffrey W. Kysar, James Hone, *Science* **2008** , *321* , 385-388

(11) Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo,Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau, *Nano Lett*. **2008**, *8*, 902

(12) Meryl D. Stoller, Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S. Ruoff, *Nano Lett*.,**2008**, *8*, 3498

(13) L. G. De Arco, Y . Zhang , C. W. Schlenker , K. Ryu , M. E. Thompson , C. W. Zhou , *ACS Nano* **2010** , *4* , 2865

(14) J. B. Wu , M. Agrawal , H. A. Becerril , Z. N. Bao , Z. F. Liu , Y. S. Chen , P. Peumans , *ACS Nano* **2010** , *4* , 43

(15) P. Blake , P. D. Brimicombe , R. R. Nair , T. J. Booth , D. Jiang , F.

Schedin , L. A. Ponomarenko , S. V. Morozov , H. F. Gleeson , E. W. Hill , A. K. Geim , K. S. Novoselov , *Nano Lett*. **2008** , *8* , 1704

(16) S. Bae , H. Kim , Y . Lee , X. F. Xu , J. S. Park , Y . Zheng , J. Balakrishnan , T. Lei , H. R. Kim , Y. I. Song , Y . J. Kim , K. S. Kim , B. Ozyilmaz , J. H. Ahn , B. H. Hong , S. Iijima , *Nat. Nanotechnol*. **2**

(17) C. A. Di , D. C. Wei , G. Yu , Y . Q. Liu , Y . L. Guo , D. B. Zhu , *Adv. Mater*. **2008** , *20* , 3289

(18) A.M. Nardes et al.*Organic Electronics* ,**2008**, *9*, 727–734

(19) E. Vitoratos et al.*Organic Electronics*, **2009**,*10* 61–66

(20) D. S. Ghosh , L. Martinez , S. Giurgola , P. Vergani , V. Pruneri , *Optics Letters* **2009** , *34* , 325 .

(21) Y . Q. Ke , F. Zahid , V. Timoshevskii , K. Xia , D. Gall , H. Guo , *Phys. Rev. B*, **2009** , 79 .

(22) M. G. Kang , L. J. Guo , *Adv. Mater*. **2007** , *19* , 1391

(23) J. Y. Lee , S. T. Connor , Y . Cui , P. Peumans , *Nano Lett*. **2008** , *8* , 689

(24) L. Hu , H. S. Kim , J. Y. Lee , P. Peumans , Y . Cui , *ACS Nano*

2010 , *4* , 2955

(25) Elechiguerra et al.*Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 24

(26) S. Iijima , T. Ichihashi , *Nature* **1993** , *363* , 603

(27) T. Durkop , S. A. Getty , E. Cobas , M. S. Fuhrer , *Nano Lett*. **2004** , *4* , 35

(28) Z. Yao , C. L. Kane , C. Dekker , *Phys. Rev. Lett*. **2000** , *84* , 2941

(29) A. Javey , H. Kim , M. Brink , Q. Wang , A. Ural , J. Guo , P. McIntyre , P. McEuen , M. Lundstrom , H. J. Dai , *Nat. Mater*. **2002** , *1* ,241-246

(30) G. Grüner, J. *Mater. Chem*. **2006**, *16*, 3533.

(31) M. S. Fuhrer, J. Nygard, L. Shih, M. Forero, Y. G. Yoon, M. S. C. Mazzoni, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, A. Zettl, P. L. McEuen, *Science*, **2000**, *288*, 494.

(32) K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, *Appl. Phys. Express* **2008**, *1*, 3.

(33) Berger C et al,*Science* ,**2006**,*312* 1191

(34) Q. Huang, X. Chen, J. Liu, W. Wang, G. Wang, W. Wang, R. Yang, Y. Liu and L. Guo, *Chem. Commun*., **2010**, *46*, 4917–4919

(35) D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev*., **2010**, *39*, 228–240

(36) Li et al., *Science*, 324,1312-1314

(37) Zheng Yan et al., *ACS Nano* ,**2012** , *6* , 9110-9117

(38) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett*. **2009**, *9*, 30.

(39) S. Bhaviripudi, X. Jia, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano Lett*. **2010**, *10*, 4128

(40) X. Li, Y. W. Zhu, W. W. Cai, M. Borysiak, B. Y. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo and R. S. Ruoff, *Nano Lett*., **2009**, *9*, 4359–4363

(41) Hyesung Park, Patrick R. Brown, Vladimir Bulovic, and Jing kong, *Nano Lett*., **2012**, *12*,133–140

(42) Sukang Bae,Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng,Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim,Barbaros Ö zyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong, Sumio Iijima,*Nature Nanotechnology*, 2010,*5*, 574–578

(43) Kang, J.; Hwang, S.; Kim, J. H.; Kim, M. H.; Ryu, J.; Seo, S. J.; Hong, B. H.; Kim, M. K.; Choi, J.-B. *ACS Nano*, **2012**;*6*,5360-5365

(44) Iskandar N. Kholmanov,Carl W. Magnuson,Ali E. Aliev,Huifeng Li, Bin Zhang, Ji Won Suk,Li Li Zhang, Eric Peng, S. Hossein Mousavi, Alexander B. Khanikaev, Richard Piner,Gennady Shvets, and Rodney S. Ruoff, *Nano Lett.*, **2012**, *12* , 5679–5683

(45) Sungjin Park, Rodney S. Ruoff,*Nature Nanotechnology* ,**2009**,*4*, 217 - 224

(46) Ki Chang Kwon , Kyoung Soon Choi , and Soo Young Kim ,*Adv. Funct. Mater*. **2012**, *22*, 4724–4731

(47) Di Zhang, Fengxian Xie, Peng Lin, and Wallace C. H. Choy, *ACS Nano*, **2013**, *7*, 1740–1747

(48) Hyesung Park, Rachel M. Howden, Miles C. Barr, Vladimir Bulovi,Karen Gleason, and Jing Kong,*ACS Nano*, **2012**, *6*, 6370–6377

(49) Lin, Y.C., et al. *Nano Lett*. **2012**,*12*, 414-419

(50) S. Bae et al.,*Phys. Scr*.,**2012**,*014024*

(51) Shuping Pang , Yenny Hernandez , Xinliang Feng , Klaus Müllen *Adv. Mater*. **2011**, *23*, 2779–2795

(52) K. Nomura, A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 2007, 98, 076602; bN. Petrone, C. R. Dean, I. Meric, A. M. van der Zande, P. Y. Huang, L. Wang, D. Muller, K. L. Shepard, J. Hone, *Nano Lett*. **2012**, *12*, 2751-2756.

(53) E. H. Lock, M. Baraket, M. Laskoski, S. P. Mulvaney, W. K. Lee, P. E. Sheehan, D. R. Hines, J. T. Robinson, J. Tosado, M. S. Fuhrer, S. C. Hernandez, S. G. Waltont, *Nano Lett*. **2012**, *12*, 102-107

(54) Tae-Hee Han, Youngbin Lee, Mi-Ri Choi, Seong-Hoon Woo, Sang-Hoon Bae, Byung Hee Hong,Jong-Hyun Ahn and Tae-Woo Lee,*Nature Photonic*,**2012**,*6*,105-110

(55) Lewis Gomez De Arco et al, *ACS Nano*,**2010**,*4* , 2865–2873