



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

化學氣相沉積法製備高品質單層石墨烯之研究

Preparation of high quality single layer graphene by chemical
vapor deposition

研究生：李尉勤

Wei-Chin Li

指導教授：陳軍互 博士

Dr.Chun-Hu Chen

中華民國104年7月

July 2015



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

化學氣相沉積法製備高品質單層石墨烯之研究

Preparation of high quality single layer graphene by chemical
vapor deposition

研究生：李尉勤

Wei-Chin Li

指導教授：陳軍互 博士

Dr.Chun-Hu Chen

中華民國 104 年 7 月

July 2015

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生李尉勤 (學號：M022020012) 所提論文

化學氣相沉積法製備高品質單層石墨烯之研究
Preparation of high quality single layer graphene by chemical
vapor deposition

於中華民國 104 年 7 月 10 日經本委員會審查並舉行口試，
符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

召集人 蔣昭明 蔣昭明 委員 陳軍互 陳軍互

委員 陳浩銘 陳浩銘 委員 _____

委員 _____ 委員 _____

指導教授(陳軍互) 陳軍互 (簽名)

誌謝

光陰似箭，一轉眼兩年已經過去了，記得兩年前的我什麼都不會、全身充滿菜味，每天到學校總是戰戰兢兢的，學校制度、實驗室生活對我來說全都是巨大的挑戰。從一開始的驚慌失措到現在的習以為常，碩士班兩年研究生涯學到了許多東西，不論是化學專業的知識、解決問題的能力，都讓我獲益良多。

學生生涯曾經叛逆的逃家、與父母關係決裂，高中畢業沒有半間學校可以念，父母勞心勞力地讓我重新考上大學，直到現在順利進入中山大學化學研究所。一路走來路途雖然蜿蜒曲折，但卻格外精彩。研究過程中，常常會遇到許多挫折，每當我出現放棄的念頭，爸爸媽媽總是苦口婆心地安慰我、鼓勵我，感謝父母親對我的不離不棄。

還記得剛進實驗室時，實驗室只有四個人，分別是學長郭承冀、學姊藍文婕，還有我唯一的碩一同學林協坤，協坤後來因為身體疾病的關係，離開了實驗室，導致當時實驗室碩一研究生只剩下我一個人。孤立無援的我非常慶幸實驗室的學長姐都非常友善、好相處，讓我感覺不到有任何的學長學弟制度，彼此之間不像是學長學弟的關係，反而比較像是朋友關係。感謝藍文婕學姊曾經教我如何做 GO、測 CV、幫我找文獻、拍 SEM 等，雖然之後我的研究領域不是這一區塊，但從學姊身上讓我學到認真做實驗的態度，非常感謝學姊在碩士班兩年幫我解決許多大小事。感謝郭承冀學長教我如何製作單層石墨烯，帶領我進入石墨烯的領域，雖然我們經常被石墨烯搞得灰頭土臉，但也因為石墨烯讓我們建立起濃烈的革命情感，一起解決許多研究上的問題，也謝謝你教我如何操作拉曼儀器、幫我拍 SEM。

這篇論文的誕生要感謝很多人，每一個人都是主角，沒有你們就沒有這篇論文，感謝田力文跟楊長穎學弟在兩步合成單層石墨烯的參與與貢獻。特別感謝蔣昭明老師提供商業石墨烯與 AFM 儀器，讓我可以進行石墨烯表面研究之量測，也謝

謝蔣昭明老師實驗室的兩位研究生陳彥安與王柏偉，在忙著趕自己數據的同時還不厭其煩地幫我拍 AFM，真的非常謝謝你們。

最後當然要誠摯地感謝我的指導教授陳軍互老師，感謝老師當初的一封 e-mail 讓我加入了無機化學奈米材料實驗室。短短兩年的時間，我在實驗室裡學到很多東西，不論是科學上的專業知識、貴重儀器的操作、做實驗的態度、邏輯思考的能力等，都讓我獲益良多。求學生涯過程中，幾乎沒有遇過任何一位老師會真正的主動關心學生，站在學生的立場幫學生解決問題。感謝老師經常在我實驗遇到瓶頸的時候鼓勵我、遇到完全陌生的化學知識時耐心的教導我，這兩年真的非常謝謝老師的諄諄教誨，不論是做人處世的態度、遇到困難解決問題的能力，都讓我受益無窮，我很高興也很榮幸是陳軍互老師實驗室的實驗室成員。

尉勤 李

2015 年 7 月 於中山大學 化學系

摘要

石墨烯(graphene)為碳原子組成的二維(two-dimension)材料，碳原子之間彼此以 sp^2 鍵結形成六角蜂窩狀平面結構。由於石墨烯擁有許多優異的特性，近年來不論是光電元件、儲能材料、觸控面板、太陽能電池等領域，皆已被廣泛的研究與應用。近期研究報導成功地利用化學氣相沉積法製備大面積單層石墨烯，以金屬基板銅箔作為催化劑，甲烷為碳源，藉由高溫(1000°C)將碳氫化合物裂解，碳原子沉積於金屬基板表面形成石墨烯，但目前不論是文獻成果或商用產品皆有細微粒子汙染石墨烯表面的問題，這類低品質石墨烯造成許多相關研究上的問題。

由於石墨烯品質經常會受到金屬基板的影響而改變，本研究針對金屬基板進行一系列的探討，希望藉由高溫預處理、電解拋光的方式，了解金屬基板對石墨烯品質的影響。研究過程中，我們發現氫氣扮演還原銅箔的角色，高溫預處理能改變銅箔表面的均勻度，電解拋光的功能為移除銅箔表面上的雜質。透過不斷改變合成石墨烯的方法，我們成功地減少石墨烯表面的雜質，片電阻下降 3.5 倍，穿透度從 96 % 變成 98 %，製備出高品質石墨烯。

關鍵字：石墨烯、化學氣相沉積法、銅箔、高溫預處理、電解拋光



Abstract

Graphene, a two-dimensional carbon material, has a honeycomb-like planar structure comprised of sp^2 -bonded carbons. Due to the extraordinary properties, graphene has been widely studied and applied in many different fields, such as, photoelectronic devices, touch panels, energy storage materials and solar cells. The chemical vapor deposition has been demonstrated to prepare large area single-layer graphene in the recent studies. The single layer graphene are produced with copper foils as catalysts and the methane as carbon sources. The high temperature (1000°C) is necessary to decompose methane to perform deposition on the surface of copper foil to yield graphene. However, the fine particle contamination on graphene surfaces are observed both in the literature and commercial products. This contamination issue of CVD graphene is problematic for relevant applications of graphene.

The quality of graphene is affected by metal substrates, so the pretreatment of metal substrates, including high temperature annealing, and electropolish was studied to reveal the correlation between graphene quality and metal substrates. In this research, we studied three pretreatment factors of hydrogen-assisted copper reduction, copper roughness under high temperature annealing, and impurity removals of copper foils via electropolish. The impurities of copper were eliminated to generate high quality graphene successfully. The sheet resistance of our high quality graphene are decreased by 3.5 times than that of the blank ones, and the improved transmittance from 96% to 98%.

Keywords: graphene, chemical vapor deposition, copper foils, high temperature annealing, electropolish.

目錄

論文審定書.....	i
誌謝.....	ii
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	v
第一章、緒論.....	1
1.1 研究動機.....	2
1.2 研究背景.....	3
1.2.1 石墨烯性質介紹.....	3
1.2.2 石墨烯製成方法.....	6
1.2.2.1 機械剝離法.....	6
1.2.2.2 碳化矽裂解法.....	7
1.2.2.3 化學還原法.....	8
1.2.2.4 化學氣相沉積法.....	9
1.3 石墨烯拉曼光譜特徵峰.....	13
1.4 電解拋光原理.....	15
第二章、實驗樣品合成與鑑定方法.....	16
2.1 實驗藥品.....	16
2.2 單層石墨烯.....	17
2.2.1 一步合成單層石墨烯.....	17
2.2.2 兩步合成單層石墨烯.....	18
2.2.2.1 銅箔高溫預處理.....	18
2.2.2.2 單層石墨烯合成.....	18
2.2.3 單層石墨烯轉移.....	19
2.2.4 三步合成單層石墨烯.....	21

2.2.4.1 電解拋光.....	21
2.2.4.2 銅箔高溫預處理.....	22
2.2.4.3 單層石墨烯合成.....	22
2.3 實驗鑑定方法.....	23
2.3.1 單層石墨烯拉曼光譜鑑定.....	23
2.3.2 掃描式電子顯微鏡.....	24
2.3.3 紫外-可見光光譜.....	25
2.3.4 X 射線光電子能譜.....	26
2.3.5 原子力顯微鏡.....	27
第三章、研究結果.....	28
3.1 一步合成單層石墨烯與轉移.....	28
3.2 兩步合成單層石墨烯.....	34
3.3 三步合成單層石墨烯.....	40
第四章、實驗內容綜合討論.....	56
4.1 銅箔高溫預處理對於單層石墨烯之影響.....	56
4.2 電解拋光對於單層石墨烯之影響.....	57
第五章、結論.....	58
參考文獻.....	59
附錄.....	62

圖目錄

圖 1-1 以石墨烯為基礎所組成不同維度之材料.....	4
圖 1-2 石墨烯能帶結構示意圖.....	5
圖 1-3 機械剝離法.....	7
圖 1-4 石墨烯生長在碳化矽基板之 STM 圖.....	8
圖 1-5 化學還原法示意圖.....	9
圖 1-6 化學氣相沉積法裝置圖.....	10
圖 1-7 化學氣相沉積法之石墨烯成長機制圖.....	11
圖 1-8 化學氣相沉積法.....	12
圖 1-9 石墨與石墨烯之拉曼光譜.....	14
圖 1-10 不同層數石墨烯之拉曼光譜.....	14
圖 1-11 電解拋光裝置圖.....	15
圖 2-1 一步合成石墨烯裝置圖.....	17
圖 2-2 兩步合成石墨烯之銅箔批號圖.....	18
圖 2-3 單層石墨烯轉移流程圖.....	20
圖 2-4 電解拋光裝置圖.....	21
圖 2-5 拉曼光譜儀.....	23
圖 2-6 掃描式電子顯微鏡.....	24
圖 2-7 紫外-可見光光譜儀.....	25
圖 2-8 X 射線光電子能譜儀.....	26
圖 2-9 原子力顯微鏡.....	27
圖 3-1 一步合成單層石墨烯轉移至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖.....	29
圖 3-2 藍點之拉曼光譜.....	30
圖 3-3 紅點之拉曼光譜.....	30
圖 3-4 不同條件下轉移石墨烯至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖.....	32

圖 3-5 單層石墨烯轉移至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖與拉曼光譜...	33
圖 3-6 一步合成單層石墨烯以不同批號銅箔為基材相片圖.....	35
圖 3-7 批號 I 銅箔表面.....	35
圖 3-8 銅箔亮面與霧面之拉曼光譜.....	36
圖 3-9 批號 I 銅箔在表 3-2 條件下所得之產物.....	38
圖 3-10 兩步合成單層石墨烯之拉曼光譜.....	39
圖 3-11 銅箔相片圖.....	43
圖 3-12 掃描式電子顯微鏡圖.....	44
圖 3-13 批號 B 銅箔之能量色散 X 射線光譜圖(EDX).....	45
圖 3-14 批號 B 銅箔電解拋光後之能量色散 X 射線光譜圖(EDX).....	45
圖 3-15 批號 I 銅箔之能量色散 X 射線光譜圖(EDX).....	46
圖 3-16 批號 I 銅箔電解拋光後之能量色散 X 射線光譜圖(EDX).....	46
圖 3-17 掃描式電子顯微鏡圖.....	48
圖 3-18 原子力顯微鏡圖.....	49
圖 3-19 原子力顯微鏡圖.....	49
圖 3-20 原子力顯微鏡圖.....	50
圖 3-21 原子力顯微鏡圖.....	51
圖 3-22 原子力顯微鏡圖.....	51
圖 3-23 原子力顯微鏡圖.....	52
圖 3-24 原子力顯微鏡圖.....	52
圖 3-25 掃描式電子顯微鏡圖.....	53
圖 3-26 不同步驟合成單層石墨烯之穿透度光譜圖.....	54
圖 3-27 掃描式電子顯微鏡圖.....	55

表目錄

表 3-1 改變不同條件將單層石墨烯轉移至二氧化矽基板.....	31
表 3-2 測試銅箔表面均勻度之氣體參數條件.....	37
表 3-3 不同批號銅箔之 X 光光電子能譜.....	47
表 3-4 不同步驟合成單層石墨烯之片電阻.....	54

第一章、緒論

2004 年 Novoselov, K. S. 和 Geim, A. K. 等人利用膠帶法以機械剝離的方式，成功的分離出單層石墨烯(Graphene)¹。單層石墨烯的出現震撼了整個科學界，因為從先前許多已知的理論，科學家們深信穩定的二維材料是不可能存在於自然界的。石墨烯因擁有高電子遷移率($>15000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)²、高導熱性(5300 w/mk)、高機械強度³、低電阻等特性，故成為近年來熱門研究的焦點。目前製備石墨烯的主要方法有機械剝離法、碳化矽裂解法^{4,5}、化學還原法^{6,7}、化學氣相沉積法^{8,9}等。其中化學氣相沉積法較容易製備出大面積單層石墨烯，且容易將石墨烯轉移至不同基材上，為目前工業上常見製備石墨烯的方法。石墨烯的電子遷移率比矽($1400\text{ cm}^2/\text{Vs}$)、碳奈米管($100000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)¹⁰都還要高，為目前已知材料中之最高者，意謂著石墨烯含有優異的電子性質，非常適合應用於半導體工業的發展。

本研究選擇使用化學氣相沉積法^{8,9}製備單層石墨烯，但因為在製造石墨烯的過程中常常會遭遇到許多不可避免的問題，如：石墨烯轉移至基材後出現破洞^{11,12}、石墨烯生長完畢後，表面含有許多雜質等。上述問題皆有可能會影響石墨烯本身的性質，導致研究出現阻礙，本研究希望藉由改善化學氣相沉積法，獲得高品質石墨烯。

1.1 研究動機

近年來石墨烯混成催化劑(graphene hybrid composites)的研究層出不窮¹³，許多文獻指出將化學還原法合成出來的片狀石墨烯(reduce graphene oxide, RGO)混合金奈米粒子，可以有效地提升硝基苯(Nitrobenzene)類化合物催化加氫還原反應¹⁴⁻¹⁷。本實驗希望利用化學氣相沉積法，製備單層石墨烯，藉由堆疊石墨烯到金板上，合成石墨烯混成催化劑，探討堆疊不同層數的石墨烯，在硝基苯類化合物中催化加氫還原反應之研究。由於在製備單層石墨烯的過程中經常遇到許多問題，如：石墨烯轉移至基材後出現破洞、相同型號不同批號的銅箔，做出來的石墨烯品質都不一樣、再加上將化學氣相沉積法製備出來的石墨烯，置入催化加氫還原反應系統中，石墨烯會出現嚴重的破洞，導致實驗無法探討石墨烯在催化加氫還原反應中扮演什麼角色、為什麼石墨烯跟金奈米粒子結合會提升催化效率。故如何有效地利用化學氣相沉積法，製備高品質石墨烯為本研究之重要議題。

1.2 研究背景

1.2.1 石墨烯性質介紹

石墨烯(Graphene)，又名單層石墨，僅僅只有一層碳原子所組成的二維平面(two-dimension)晶體。圖 1-1¹⁸為以石墨烯為基礎的奈米材料，將石墨烯二維結構包覆之後，形成零維度(zero-dimension)的富勒希(fullerene)，或是將石墨烯二維結構捲曲之後，形成一維度(one-dimension)碳奈米管(carbon nanotubes)、亦或是將石墨烯二維結構堆疊之後，形成三維度(three-dimension)石墨(graphite)。碳原子間以 sp^2 鍵結形成六角蜂窩狀結構，每個碳原子在 x-y 平面上獨自擁有三個 sp^3 混成軌域，碳原子與碳原子之間彼此各提供一個電子，以 σ 鍵結的方式形成共價鍵。Z 平面上自由的 π 電子，彼此耦合形成能量較高的 anti-bonding π^* band 和能量較低的 bonding π band，即為石墨烯上的價電帶與導電帶，其中價電帶與導電帶彼此互相交會的地方，又稱之為狄拉克點(Dirac point)，如圖 1-2^{5,19}。

2004 年石墨烯的出現¹，震撼了整個科學界，在石墨烯尚未被發現之前，科學家們認為石墨烯只是一個理想的二維晶體，無法穩定存在於自然界中。因為大部分二維晶體結構的材料必須在絕對零度下，才有辦法穩定存在，當溫度大於絕對零度時，原子會因熱擾動上下移動，散射出電子，電子離開二維晶體平面，破壞原本的結構，原子重新排列形成更加穩定的三維結構。由於石墨烯擁有優異的許多性質，如高電子遷移率($>15000\text{ cm}^2/\text{Vs}$)²、高導熱性(5300 w/mk)、高機械強度³、低電阻、高穿透度²⁰⁻²²、高化學穩定性等，已經被廣泛應用於電子元件^{22,23}、液晶面板²⁴、太陽能電池²⁵、有機發光二極體²⁶等研究上，也是目前最有潛力的材料之一。

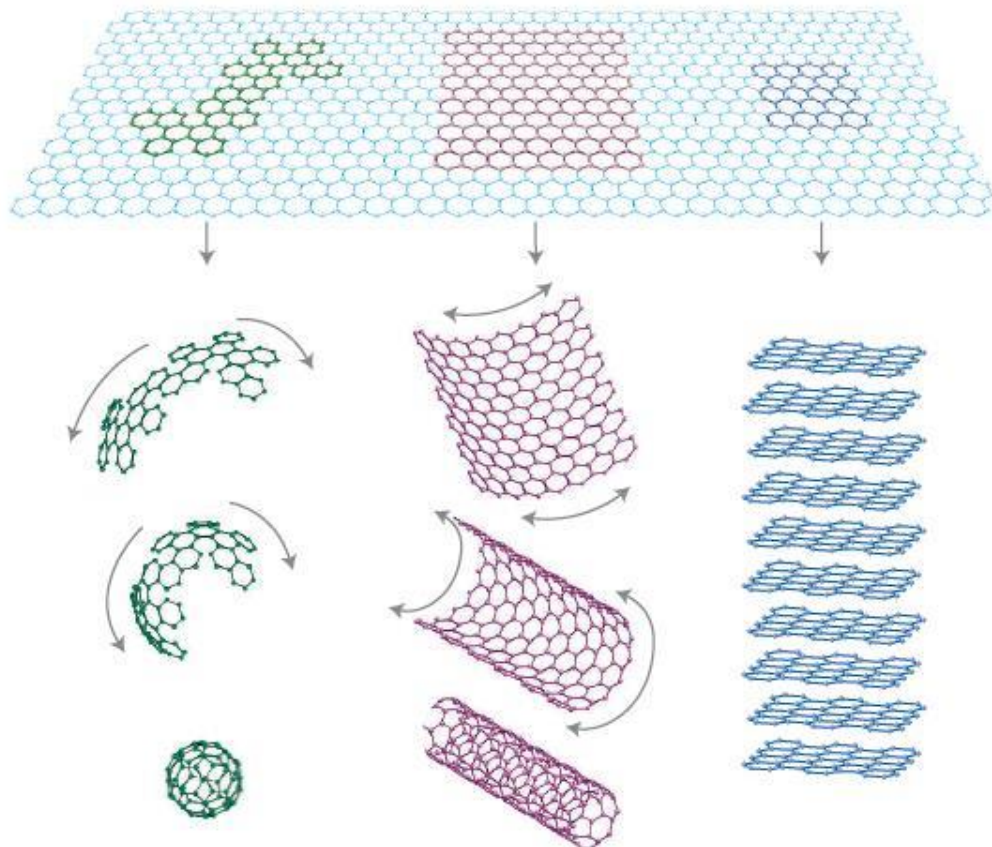


圖 1-1 以石墨烯為基礎所組成不同維度之材料：由左至右分別為零維度的富勒烯(fullerene)，一維度的奈米碳管(carbon nanotube)、三維度的石墨(graphite)¹⁸

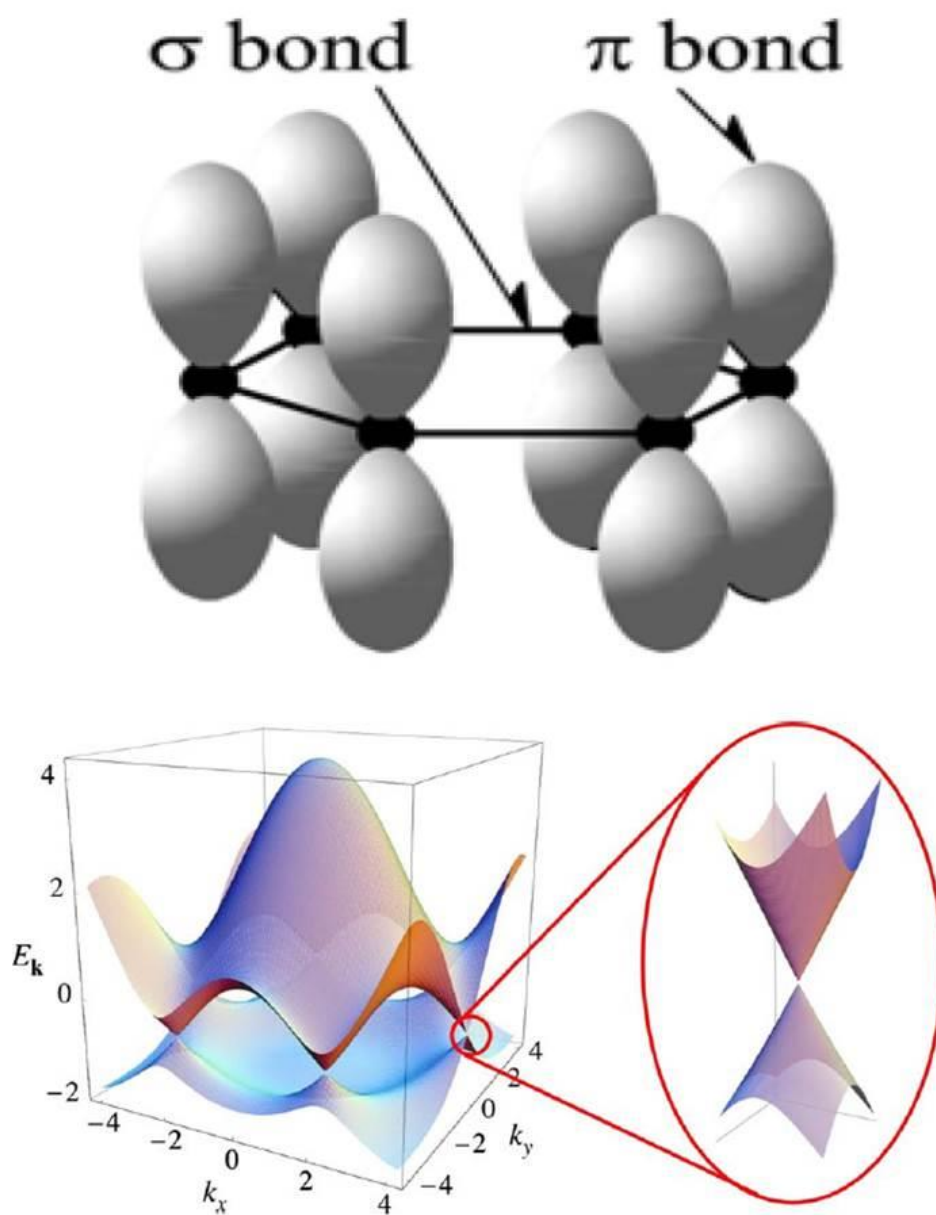


圖 1-2 石墨烯能帶結構示意圖^{5,19}

1.2.2 石墨烯製成方法

1.2.2.1 機械剝離法

2004 年 Novoselov, K. S. 和 Geim, A. K. 等人利用膠帶法，以撕膠帶的方式，製備出單層石墨烯¹。首先將高定向熱裂解石墨(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)黏在膠帶上，對折膠帶後再將膠帶撕開，石墨片會分成兩半，重複進行撕膠帶的動作，石墨片會越來越薄，最後將石墨片轉移至厚度 285nm 的二氧化矽(Silicon Dioxide, SiO₂)基板上，即可獲得一個原子層厚的石墨烯，如圖 1-3-(a)、圖 1-3-(b)。利用光學顯微鏡，我們可以觀察到不同厚度的石墨片，圖 1-3-(c)，紫色區域為二氧化矽矽晶片，藍色區域為相對較薄的石墨片(20 nm)，金色為相對較厚的石墨片。因單層石墨烯肉眼無法看見，我們可以藉由將單層石墨烯轉移至 285nm 的二氧化矽基板上，比較石墨烯跟矽晶片的對比²⁷，觀察到不同層數的石墨烯在矽晶片上的變化，圖 1-3-(d)。此方法雖然簡單便利，但卻相當費時且耗人力，無法控制石墨烯的厚度，在製造過程中無法有效地製備大面積石墨烯，限制了後續科學研究的分析與半導體工業的發展。

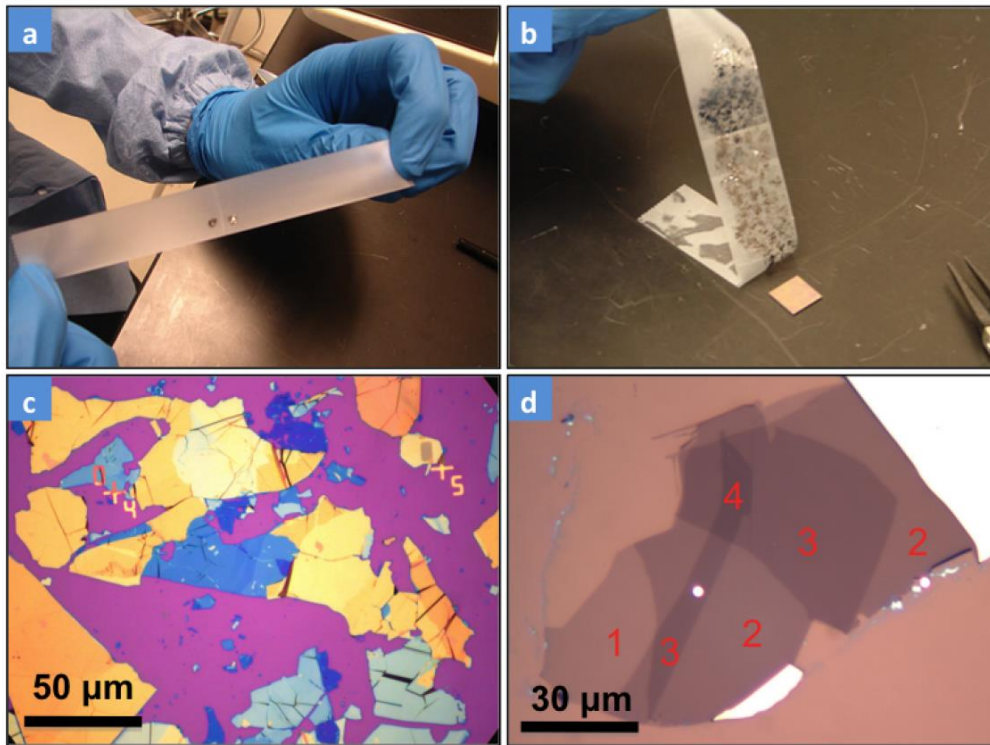


圖 1-3 機械剝離法：(a)高定向熱裂解石墨被黏在膠帶上 (b)石墨片被轉移至二氧化矽基板上 (c)不同厚度石墨片在二氧化矽基板上之光學顯微鏡圖 (d)不同層數石墨片在二氧化矽基板上之光學顯微鏡圖^{1,27-29}

1.2.2.2 碳化矽裂解法

Heer 團隊將單晶碳化矽(Silicon Carbide, SiC)置於超高真空($<10^{-9}$ torr)、超高溫度(1300°C)的環境下，製備石墨烯^{4,5}。高溫會打斷矽原子層和碳原子層之間的鍵結，矽原子層蒸發後，殘留的碳原子層彼此之間會形成碳-碳鍵結，最後形成磊晶的石墨烯薄膜(Epitaxial graphene)，如圖 1-4。由於此方法做出來的石墨烯厚度不均勻，石墨烯跟碳化矽之間容易形成共價鍵，不容易轉移至其他基板上，製造過程中，不論是單晶碳化矽晶圓本身價格、高溫低壓的環境等，皆需要花費相對較高的成本，導致研究發展空間大大受限。

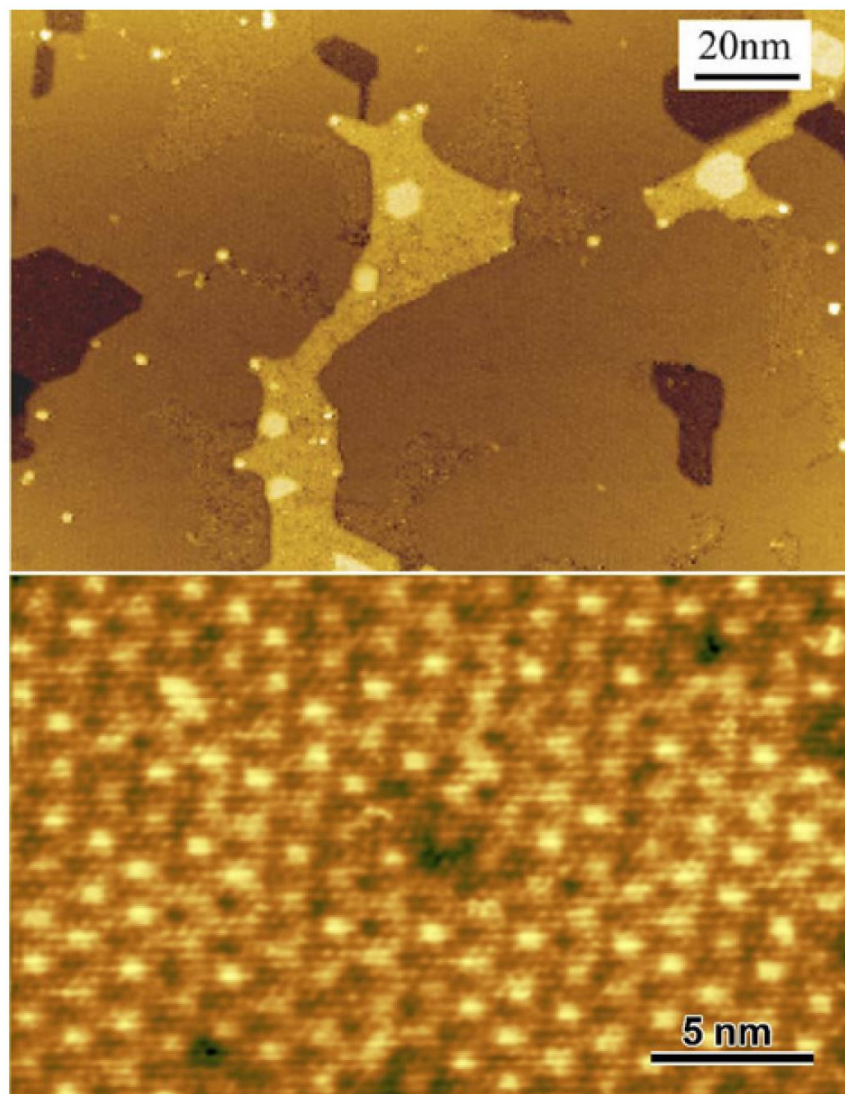


圖 1-4 石墨烯生長在碳化矽基板之 STM 圖⁴

1.2.2.3 化學還原法

化學還原法顧名思義將石墨塊材利用氧化還原的方式，製備石墨烯，常見的方法有 Hummers 法⁶。一開始先將石墨塊材行氧化處理，使其基面(basal plane)或邊緣(edge)帶有含氧官能基，利用含有官能基將石墨層與層之間的距離撐開，即為氧化石墨(graphene oxide)，接著再利用還原劑³⁰或是高溫退火^{31,32}的方式，將氧化石墨上的含氧官能基移除，形成層狀大小不同的石墨烯，如圖 1-5⁷。由於

此方法在移除含氧官能基的過程中會破壞石墨烯內部層與層之間的作用力，造成還原後的石墨烯氧化物許多缺陷結構的出現，層數無法判斷等問題。如何避免石墨烯晶格被破壞、如何判斷石墨烯層數，皆是目前研究的重要議題。

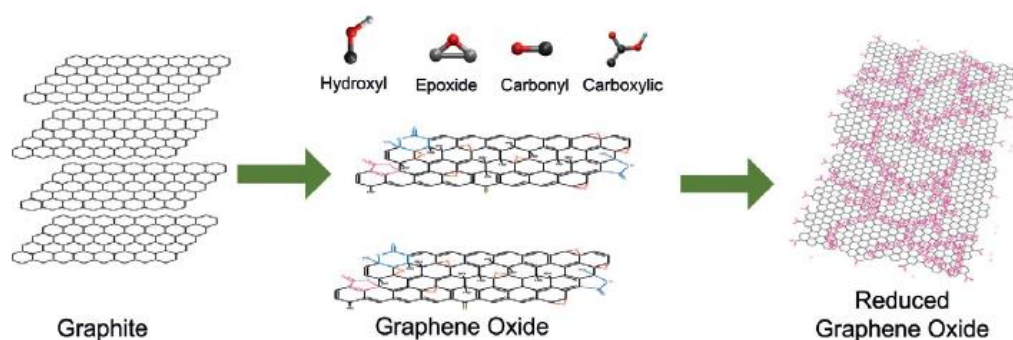


圖 1-5 化學還原法示意圖⁷

1.2.2.4 化學氣相沉積法

化學氣相沉積法(chemical vapor deposition, CVD)為目前最常見製備大面積單層石墨烯的方法^{8,33}，如圖 1-6²⁴。化學氣相沉積法通常會以金屬銅^{8,34}或鎳³⁵當作基板，通入碳氫化合物的氣體作為碳的來源，在高溫低壓的環境下，高溫(1000℃)會使得碳氫化合物氣體裂解成碳原子，碳原子沉積到金屬表面形成石墨烯。不同金屬擁有不同的生長機制，主要分為析出成長(segregation)與表面沉積(precipitation)兩種，其中鎳屬於析出成長，銅則屬於表面沉積，如圖 1-7³⁶。由於鎳在高溫的時候，碳的溶解度高，碳原子會溶入到鎳金屬裡面，降溫時碳原子析出鎳金屬表面，形成石墨烯，不同的降溫速率所生長出來的石墨烯結果都不相同，如圖 1-7(a)。銅在高溫的時候，碳的溶解度較低，碳原子無法溶入到銅金屬裡面，碳原子彼此之間藉由表面沉積的方式吸附在銅表面，成核聚集形成石墨烯，由於石墨烯生長會被銅基板限制，亦即生成石墨烯的地方，便不會再生長出另一層的石墨烯，較容易獲得單層石墨烯，但當碳源氣體流量過高時，仍然會生成雙層、

甚至多層的石墨烯，故氣體流量在銅的生長機制中扮演著非常重要的角色，如圖 1-7-(b)。

2009 年 Ruoff, R. S. 團隊利用化學氣相沉積法以銅箔作為催化劑，甲烷為碳源，氫氣壓力為 40 mTorr (2 sccm)、甲烷壓力為 460 mTorr(35 sccm)，總壓為 500 mTorr，溫度 1000°C 的條件下，成功地製備出覆蓋率大於 95% 的單層石墨烯。圖 1-8-(a)、圖 1-8-(b)⁸，可以明顯看到石墨烯在銅片上的皺褶與銅片本身的晶界(grain boundary)。圖 1-8-(b) 右上插圖為穿透式電子顯微鏡剖面圖，我們可以清楚看到一層石墨烯跟兩層石墨烯邊緣的樣子。圖 1-8-(c)、圖 1-8-(d) 分別代表將石墨烯轉移至二氧化矽矽晶片與玻璃上之照相圖。

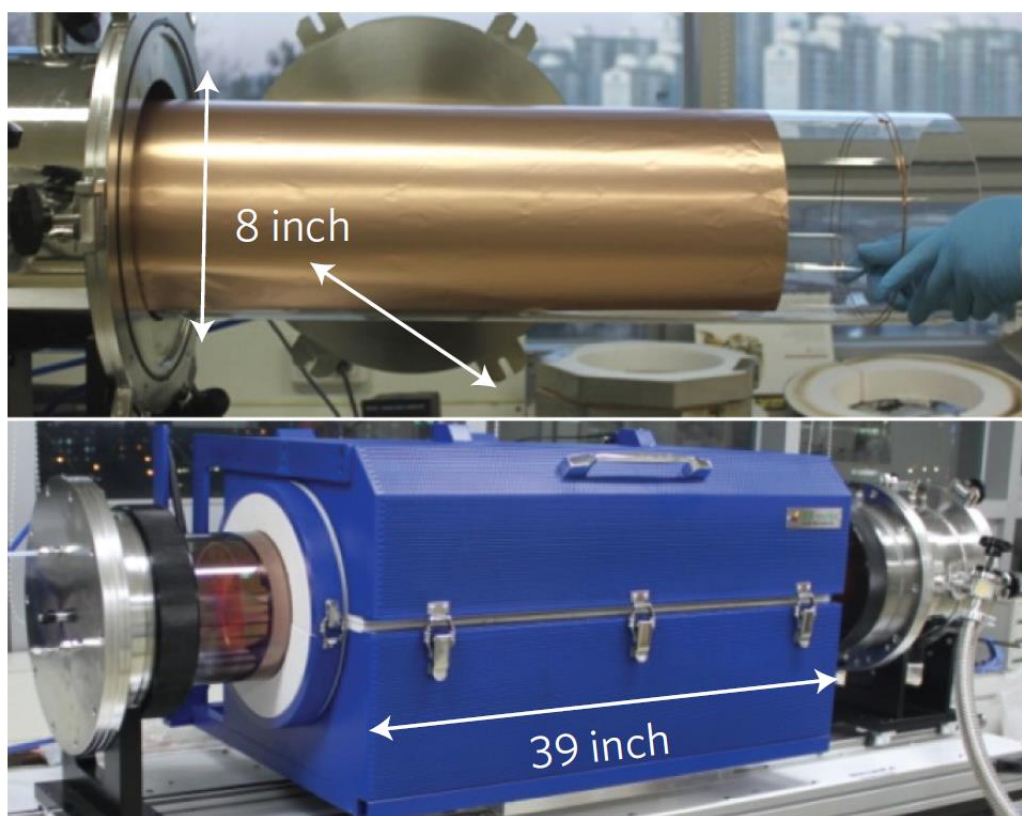


圖 1-6 化學氣相沉積法裝置圖²⁴

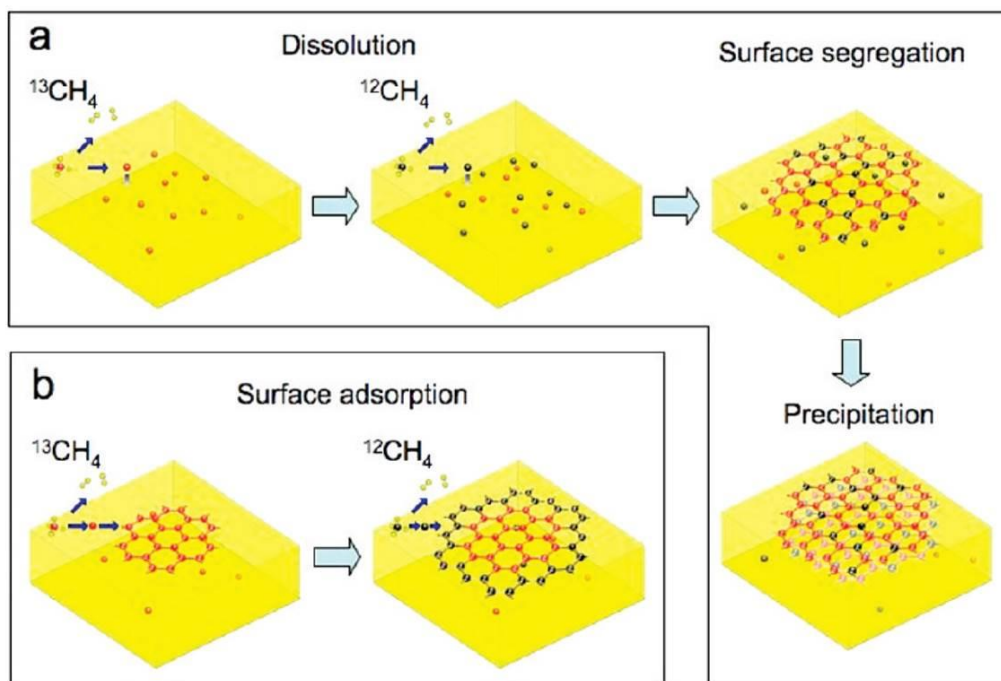


圖 1-7 化學氣相沉積法之石墨烯成長機制圖：(a)鎳生長機制 (b)銅生長機制³⁶

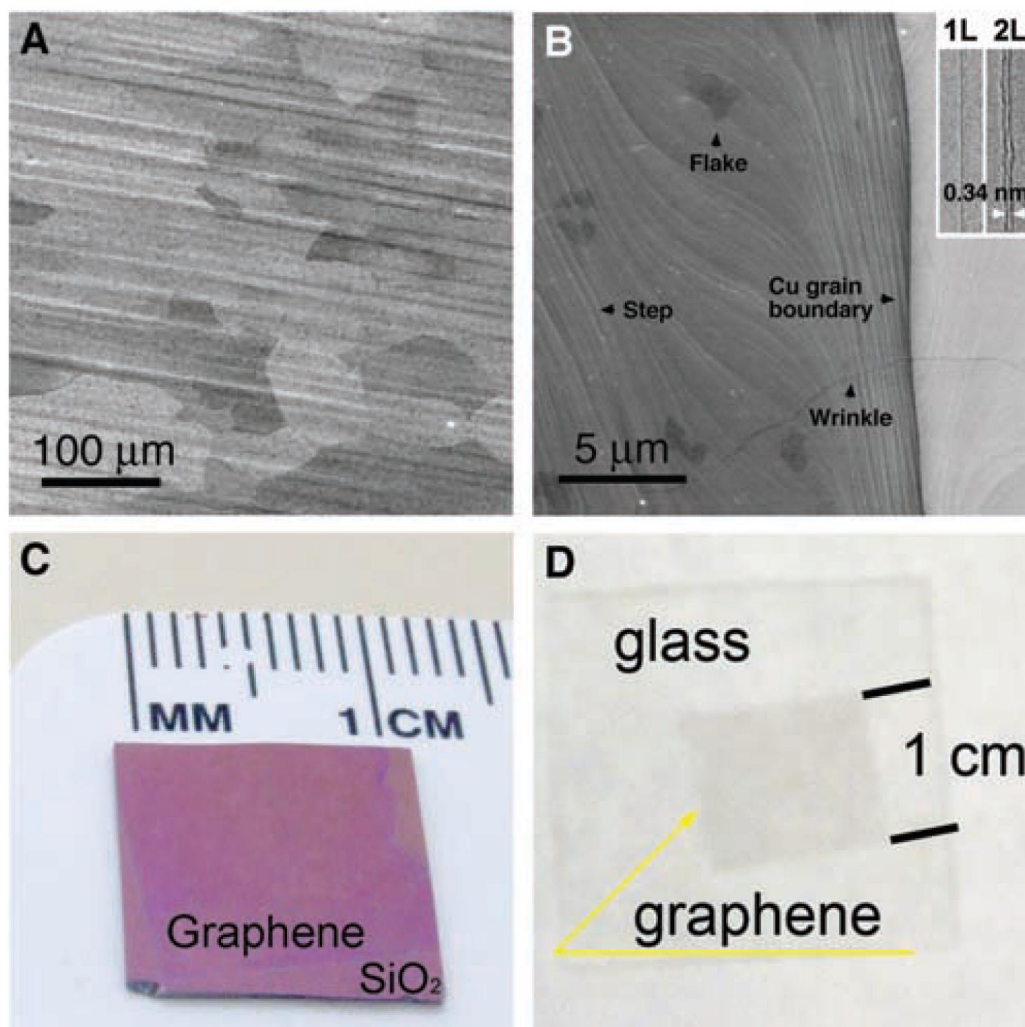


圖 1-8 化學氣相沉積法：(a)石墨烯生長在銅箔之 SEM 圖 (b)石墨烯生長在銅箔之高解析 SEM 圖，
 插圖為 TEM 圖 (c)單層石墨烯轉移至二氧化矽基板 (d)單層石墨烯轉移至玻璃基板⁸

1.3 石墨烯拉曼光譜特徵峰

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)、2D-band(second order of D band)³⁷。D-band 拉曼訊號大約在 1350 cm^{-1} ，代表石墨類碳樣品結構的缺陷程度。G-band 拉曼訊號大約在 1580 cm^{-1} ，代表材料石墨化的程度，任何材料只要有 sp^2 鍵結，就會擁有 G-band 的訊號， sp^2 鍵結的成分越多，G-band 的訊號強度就會越強。2D-band 拉曼訊號大約在 2700 cm^{-1} ，代表石墨烯的特徵訊號，一般認為 2D-band 跟石墨烯的電子結構有關。

圖 1-9³⁸ 為利用機械剝離法製備石墨烯之拉曼光譜，圖中可以明顯看到石墨的拉曼光譜特徵為，G-band 強度大於 2D-band 強度；石墨烯則是 2D-band 強度大於 G-band 強度。由圖 1-10³⁹，我們可以發現不同層數的石墨烯，拉曼光譜皆不相同，當石墨烯堆疊的層數越多時，G-band 強度會上升，2D-band 強度會下降，代表石墨烯層數越多時， sp^2 鍵結的成分就越多，G-band 訊號強度就會增強，越接近石墨。一般認為石墨烯 2D-band 和 G-band 的強度及積分面積比值(I_{2D}/I_G)大於 1.3 或 1.5 時^{39,40}，就可稱之為單層石墨烯。

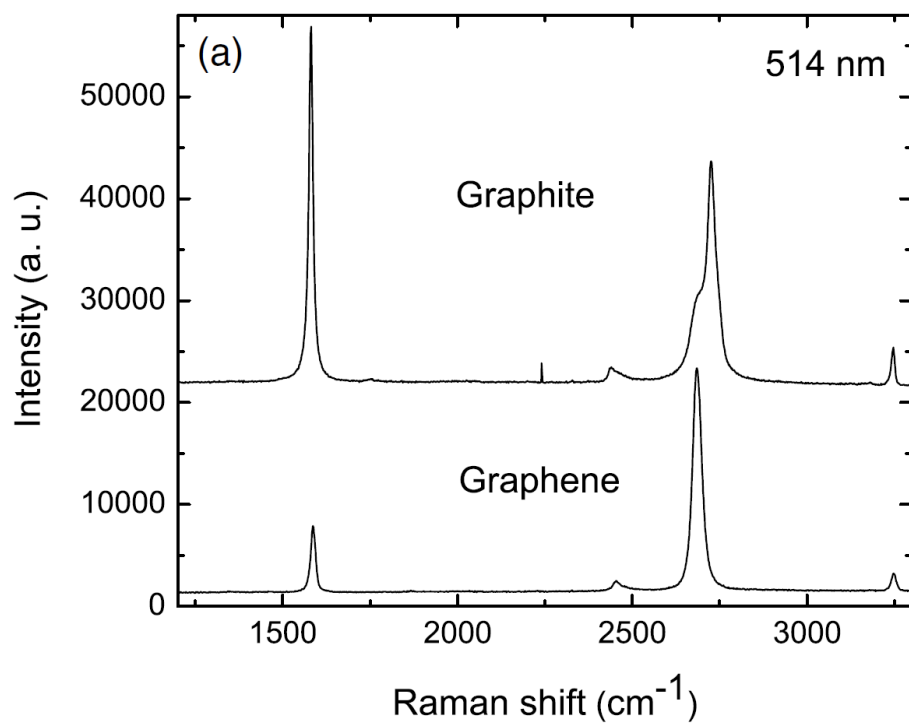


圖 1-9 石墨與石墨烯之拉曼光譜³⁸

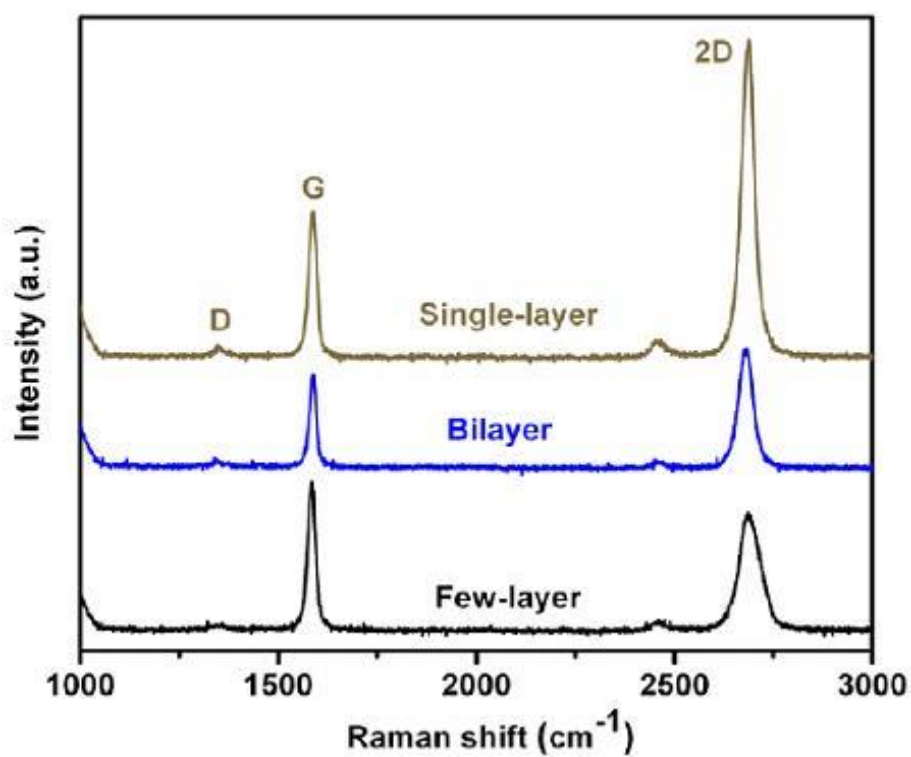


圖 1-10 不同層數石墨烯之拉曼光譜³⁹

1.4 電解拋光原理

電解拋光又稱電鍍⁴¹，為一表面蝕刻的技術，主要包含整平與亮化兩個部分^{42,43}，金屬在進行電解拋光時，表面會與電解液之間形成一完整厚度不均勻的黏滯薄膜，在金屬表面較凸出的地方，薄膜厚度較薄，電阻值較小，電流密度較大，導致凸出面的解離速度大於凹面，達到凹凸面高低落差降低，解離速度一致的效果，此過程稱之為整平作用。亮化則是進一步清除整平作用後的表面，不論解離優先順序，為一隨機解離的過程，金屬表面經亮化作用之後，表面會變得相當平坦。

故電解拋光通常都是將要被拋光的物件裝置於電源供應器的正極(陽極)，電源供應器的負極(陰極)則銜接欲被電鍍之物件，即工作電極，將正負極置入電解液之中，陽極失去電子、陰極得到電子，完成電解拋光，如圖 1-11⁴⁴。

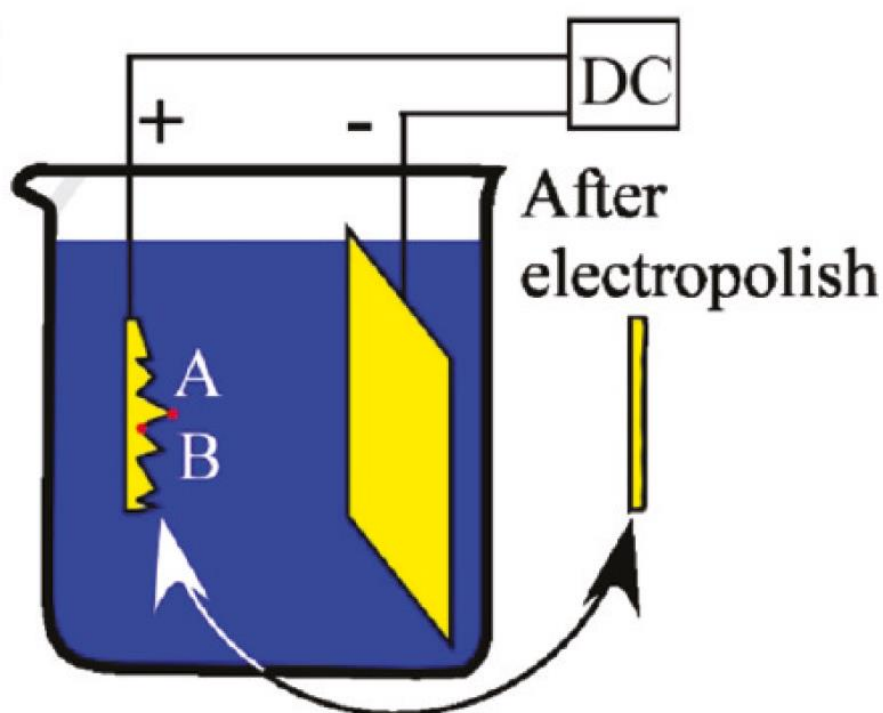


圖 1-11 電解拋光裝置圖⁴⁴

第二章、實驗樣品合成與鑑定方法

2.1 實驗藥品

- (1) Copper foils , 25 μ m, 99.8% , 銅箔 , Alfa Aesar
- (2) Toluene , C₇H₈ , 甲苯溶液 , Fisher Chemical
- (3) Poly(methyl methacrylate) , (C₅O₂H₈)_n , 聚甲基丙烯酸甲酯 , Sigma-Aldrich
- (4) Acetone , C₃H₆O , 丙酮溶液 , Duksan Pure Chemicals
- (5) Isopropyl alcohol , C₃H₈O , 異丙醇溶液 , Honeywell Burdick & Jackson
- (6) Ammonium persulfate , (NH₄)₂S₂O₈ , 過硫酸銨 , Fisher Chemical
- (7) Orthophosphoric acid , H₃PO₄ , 磷酸 , Fisher Chemical
- (8) Acetic acid , C₂H₄O₂ , 乙酸 , Shimakyu's Pure Chemicals

2.2 單層石墨烯

2.2.1 一步合成單層石墨烯合成

取大約 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 銅箔(25 μm , 99.8% Cu, Lot number:B03Y027)放入 3 吋的石英管中，抽取真空至 10^{-3} torr。通入氫氣每分鐘流速 35 cm^3 (35 sccm)和甲烷流速每分鐘 10 cm^3 (10 sccm)之混合氣體 10 分鐘，壓力為 2.2×10^{-1} torr。關閉甲烷，只通氫氣(35 sccm)從室溫加熱到 1000°C ，共耗時 40 分鐘，壓力為 9.5×10^{-2} torr。到達 1000°C 後，相同狀態下持續 20 分鐘。20 分鐘後，再通入甲烷(10 sccm)反應 40 分鐘，40 分鐘後開啟氫氣(60 sccm)，自然降溫回到室溫^{8,13,39}。

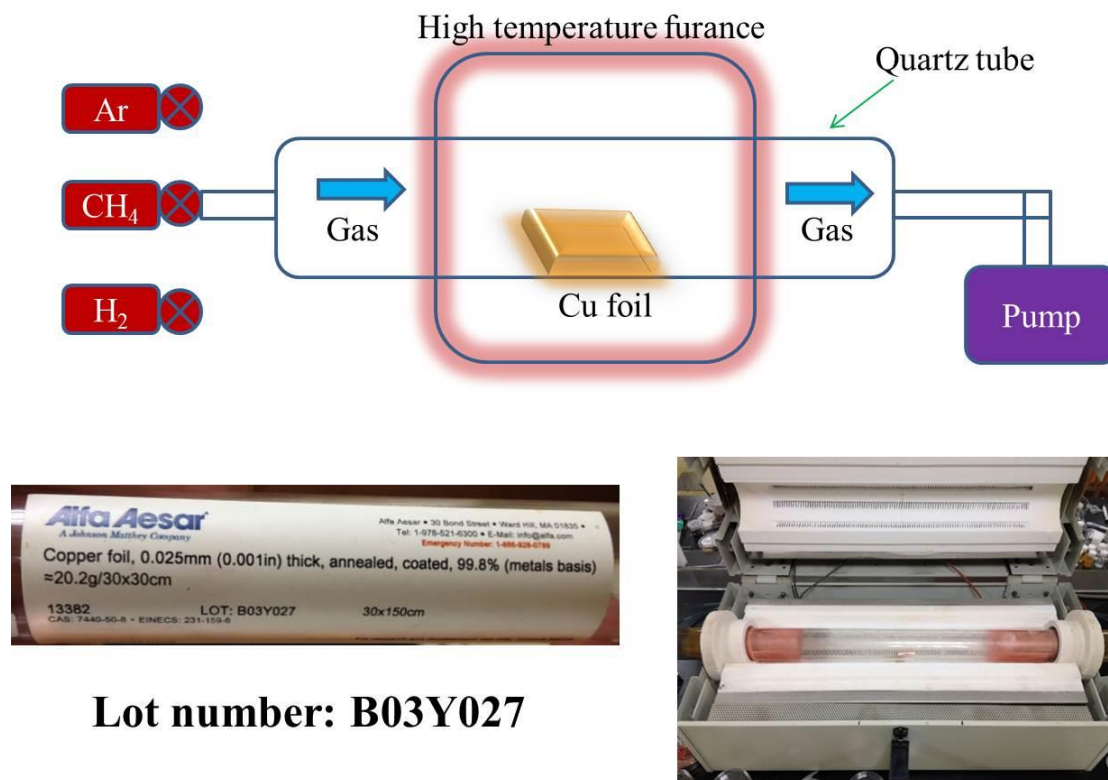
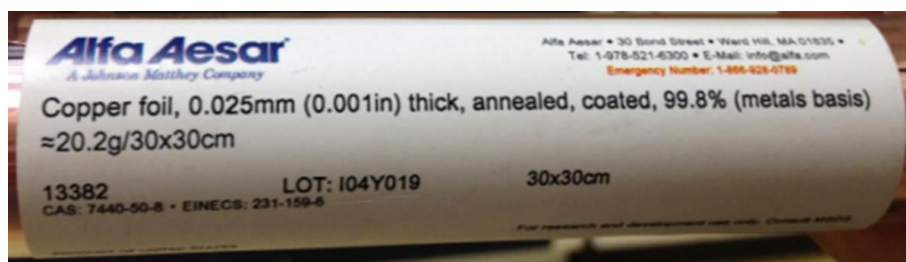


圖 2-1 一步合成石墨烯裝置圖

2.2.2 兩步合成單層石墨烯

2.2.2.1 銅箔高溫預處理

進行單層石墨烯合成之前，為了讓銅箔表面更均勻，我們會對銅箔進行高溫預處理。取大約 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 銅箔(25 μm , 99.8% Cu, Lot number:I04Y019)，圖 2-2，放入 3 吋的石英管中，抽取真空至 10^{-3} torr。通入氫氣每分鐘流速 45 cm^3 (45 sccm) 和氫氣流速每分鐘 10 cm^3 (10 sccm) 之混合氣體 10 分鐘，壓力為 2.6×10^{-1} torr。關閉氫氣，只通氫氣(45 sccm)，壓力為 1.2×10^{-1} torr，從室溫加熱到 1050 $^{\circ}\text{C}$ ，共耗時 40 分鐘。到達 1050 $^{\circ}\text{C}$ 後，相同狀態下持續 20 分鐘。20 分鐘後，再通入氫氣 (10 sccm) 反應 50 分鐘，自然降溫回至室溫^{8,45}。



Lot number: I04Y019

圖 2-2 兩步合成石墨烯之銅箔批號圖

2.2.2.2 單層石墨烯合成

將高溫預處理過後的銅箔進行石墨烯生長，取大約 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 銅箔(25 μm , 99.8% Cu)放入 3 吋的石英管中，抽取真空至 10^{-3} torr。通入氫氣每分鐘流速 45 cm^3 (45 sccm) 和甲烷流速每分鐘 10 cm^3 (10 sccm) 之混合氣體 10 分鐘，壓力為 2.6×10^{-1} torr。關閉甲烷，只通氫氣(45 sccm)從室溫加熱到 1000 $^{\circ}\text{C}$ ，共耗時 40 分鐘，壓力為 1.2×10^{-1} torr。到達 1000 $^{\circ}\text{C}$ 後，相同狀態下持續 40 分鐘。40 分鐘後，再通入甲烷 (10 sccm) 反應 30 分鐘，自然降溫回到室溫^{8,45}。

2.2.3 單層石墨烯的轉移

將上敘製備完成之石墨烯銅片剪裁成面積大小為 $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 。配置 PMMA (polymethylmethacrylate) 溶液，PMMA 溶液配置條件為(分子量:99,600, 46 mg/ml, 氯化苯為溶劑)⁴⁶。用旋轉塗佈機將 PMMA 溶液塗佈於石墨烯銅片之正面，旋轉塗佈機以每分鐘 3000 rpm 的轉速旋轉 30 秒。塗佈完成後，室溫下放置 1-2 小時，待 PMMA 乾燥後，再將含有 PMMA 之石墨烯銅片進行氧氣電漿處理。首先將背面未含有 PMMA 之石墨烯銅片以朝上的方式放入氧氣電漿機，氧氣壓力為 $2 \times 10^{-1} \text{ torr}$ ，電漿功率為 25W，施行氧氣電漿 10 秒鐘。接著配置過硫酸銨水溶液 (ammonium persulfate, 分子量 228.18, 1g/100ml)，將背面進行過電漿處理的銅片浸泡在過硫酸銨水溶液中，待銅片完全被蝕刻後，可以得到透明 PMMA 與石墨烯之薄膜。用乾淨的載玻片將 PMMA 石墨烯薄膜轉移至去離子水溶液中，清除殘留的過硫酸銨水溶液。之後將 PMMA 石墨烯薄膜轉移到矽晶片上(SiO_2/Si)，室溫下靜置至水分完全揮發，置入箱型高溫爐，進行 180°C 一小時高溫處理⁴⁷，室溫下冷卻 1-2 小時。將含有 PMMA 石墨烯薄膜之矽晶片分別浸泡在甲苯與丙酮溶液 30 分鐘，最後用去離子水與丙酮潤洗矽晶片數次，並用氮氣槍吹乾，完成單層石墨烯轉移^{11,13,33,47}，如圖 2-3。

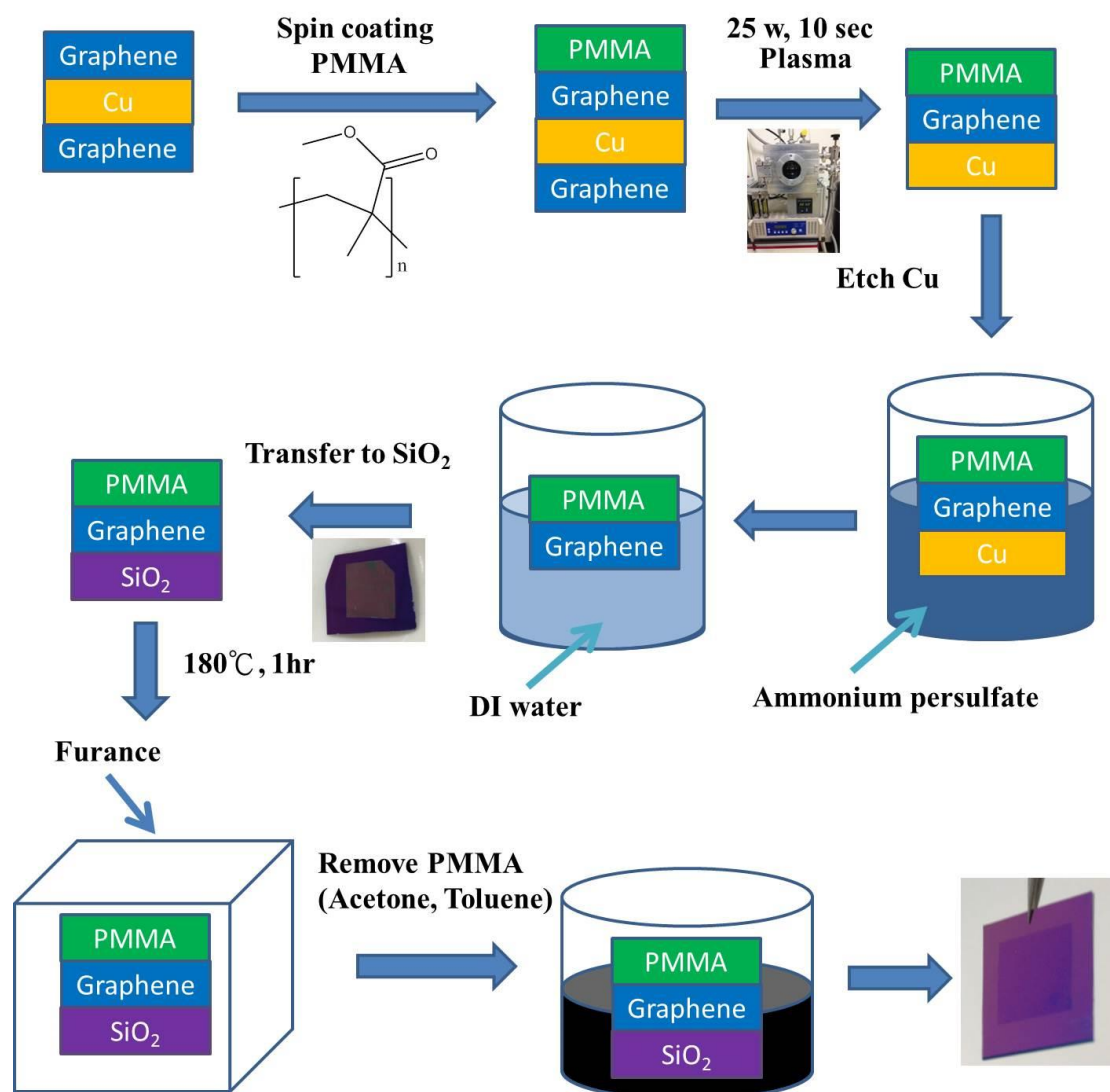


圖 2-3 單層石墨烯轉移流程圖

2.2.4 三步合成單層石墨烯

2.2.4.1 電解拋光

分別配置 0.01M 醋酸溶液與 0.33M 磷酸溶液。一開始先將銅片浸泡在醋酸溶液中並超音波震盪 5min，接著將銅片用丙酮與異丙醇潤洗兩次並用吹風機吹乾。將上述銅片置於自製的電鍍系統中，如圖 2-4，正極接預拋光的銅片、負極接未經任何處理的銅片，電壓 2.2V，電鍍時間 20 分鐘。電鍍後，再將銅片用 IPA 潤洗數次，吹風機吹乾^{48,49}。

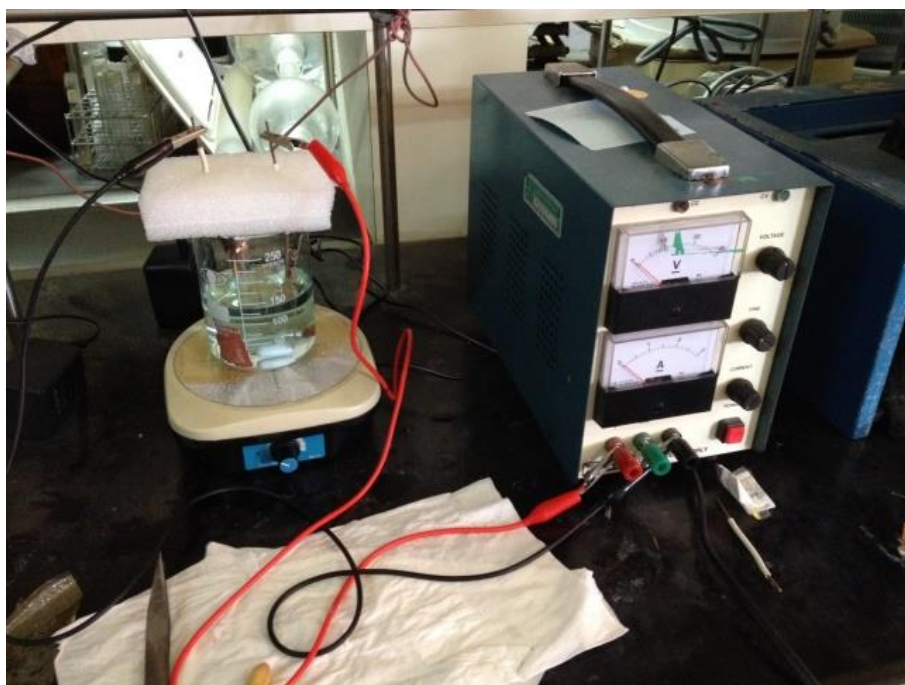


圖 2-4 電解拋光裝置圖

2.2.4.2 銅箔高溫預處理

將電解拋光後的銅箔進行高溫預處理。取大約 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 銅箔(25 μm , 99.8% Cu)放入 3 吋的石英管中，抽取真空至 10^{-3} torr。通入氫氣每分鐘流速 45 cm^3 (45 sccm)和氬氣流速每分鐘 10 cm^3 (10 sccm)之混合氣體 10 分鐘，壓力為 2.6×10^{-1} torr。關閉氬氣，只通氫氣(45 sccm)，壓力為 1.2×10^{-1} torr，從室溫加熱到 1050°C，共耗時 40 分鐘。到達 1050°C 後，相同狀態下持續 20 分鐘。20 分鐘後，再通入氬氣(10 sccm)反應 50 分鐘，自然降溫回至室溫^{45,48}。

2.2.4.3 單層石墨烯合成

將電解拋光且高溫預處理過後的銅箔進行石墨烯生長，取大約 $2 \times 3 \text{ cm}^2$ 銅箔(25 μm , 99.8% Cu)放入 3 吋的石英管中，抽取真空至 10^{-3} torr。通入氫氣每分鐘流速 15 cm^3 (5 sccm)和甲烷流速每分鐘 10 cm^3 (10 sccm)之混合氣體 10 分鐘，壓力為 1.8×10^{-1} torr。關閉甲烷，只通氫氣(15 sccm)從室溫加熱到 1000°C，共耗時 40 分鐘，壓力為 4.3×10^{-2} torr。到達 1000°C 後，相同狀態下持續 40 分鐘。40 分鐘後，再通入甲烷(10 sccm)反應 30 分鐘，自然降溫回到室溫^{8,45,48,49}。

2.3 實驗鑑定方法

2.3.1 單層石墨烯拉曼光譜鑑定

當頻率為 V_0 的單色光照射到物質上時，大部分入射光會透過物質，只有少部分光會被樣品散射。散射光又分為彈性散射和非彈性散射，當散射光頻率與入射光相同時，由彈性散射所產生的散射光稱為雷立散射(Rayleigh scattering)。非彈性散射之散射光會擁有其他頻率，如 (V_0-V_1) 與 (V_0+V_1) ，分布於雷立散射光兩側，強度弱於雷立散射光，稱為拉曼效應。本實驗藉由上述拉曼原理來鑑定單層石墨烯。拉曼儀器型號為 WITec Confocal Raman Microscope Alpha300 R。單層/多層石墨烯拉曼光譜：以 532 nm 氬-氖雷射光，5 秒一次圖譜積分，總共蒐集 10 次光譜訊號(5 s/10 pictures)。雷射光光柵為 600 lines/mm，100 倍鏡頭與 20 倍鏡頭。



圖 2-5 拉曼光譜儀

2.3.2 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡主要用來觀察物體表面之型態，原理為電子槍發射出高能電子束，經過一系列電磁透鏡，電子束會聚焦在樣品試片上，此時樣品會被激發出二次電子、背向散射電子、歐傑電子、x-ray 等各種不同的訊號，利用掃描線圈產生的磁場偏折電子束，進行樣品表面二度空間的掃描，二次電子與背向散射電子訊號經由偵測器、放大器收集放大處理後，即可成像觀察。掃描式電子顯微鏡型號為 FEI：inspect F50，加速電壓為 5 KV，放大倍率為 43~10000 倍，工作距離為 10 mm，量測可移動範圍為 X：80mm，Y：40mm，Z：5~35mm；T：-10~90 degrees；R：360 degrees。



圖 2-6 掃描式電子顯微鏡

2.3.3 紫外-可見光光譜

當物質遭受到不同能量的光線照射時，會產生不同的電子躍遷，假設吸收光線的範圍剛好落在紫外光跟可見光的區域，形成紫外-可見光吸收光譜。紫外-可見光光譜儀之工作原理，通常使用鎢燈和氘燈作為光源，分別提供可見光跟紫外光，光線透過濾光片調整色調後，聚焦經由單光器、狹縫、分光鏡，形成特定波長之光線，光線通過待測液體，傳達到偵測器，藉由入射光和穿透光強度的變化，獲得待測液體之光譜。紫外-可見光光譜型號為 JASCO V-630，以乾淨的載玻片作為校正基準，接著將單層石墨烯轉移至載玻片上進行穿透度量測，測量範圍為 400-800 nm。

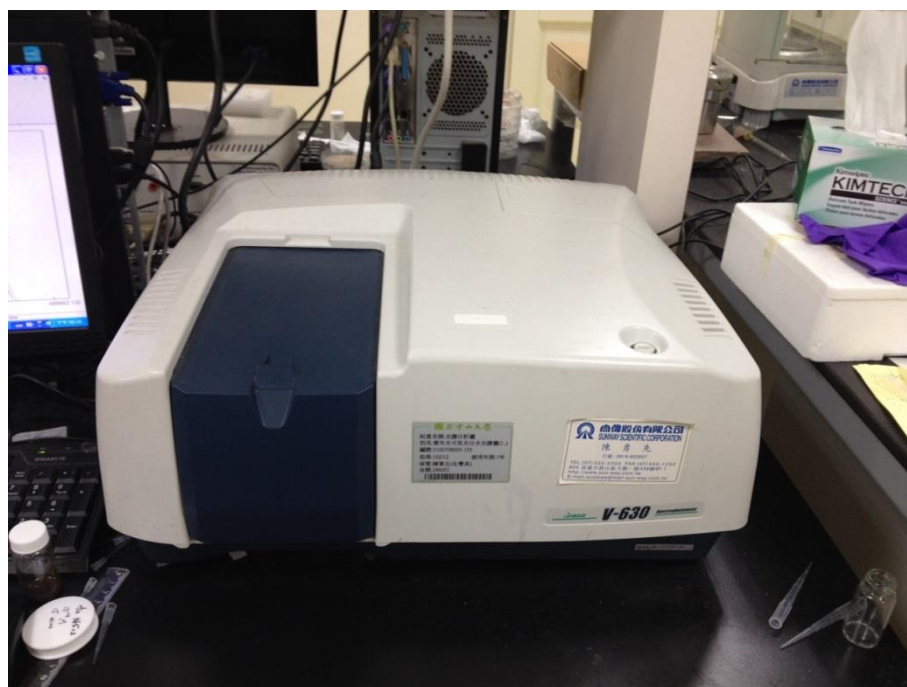


圖 2-7 紫外-可見光光譜儀

2.3.4 X 射線光電子能譜

X 射線光電子能譜的技術來自於愛因斯坦的光電效應理論，將 X 光光束照射到樣品表面，樣品內的電子吸收能量克服束縛能與功函數，脫離樣品表面，形成光電子，藉由量測光電子的動能，進而推算光電子的束縛能，即可判別該發射光電子之原子的元素種類與化學組態。X 射線光電子能譜型號為 Kratos Axis Ultra DLD，X 射線光源為 Al monochromator (45 W)，全能譜掃描範圍為 0~1100 (eV)，鏡頭模式為 Hybrid，掃描次數：三次。



圖 2-8 X 射線光電子能譜儀

2.3.5 原子力顯微鏡

原子力顯微鏡主要結構分為探針、偏移量偵測器、掃描器、迴饋電路、電腦控制系統五大部分。工作原理為將雷射光聚焦於懸臂探針尖端的背面，當探針跟樣品表面接觸時，探針針尖的原子會和樣品表面的原子產生作用力，此作用力通常為探針跟表面的凡得瓦爾力及探針與表面的外層電子之間的庫倫排斥力，因為樣品表面的高低起伏，造成懸臂探針出現偏折與角度變化，此時雷射光會反射至位置偵測器，經由放大電路與訊號轉換，即可得知樣品表面高低起伏的程度。原子力顯微鏡機型為 Multinode scanning probe (SPM) NanoScope[®] IIIa，廠商 Veeco Digital Instruments，掃描模式：接觸式，掃描速度：1.4 Hz，掃描尺寸：10 μm ，解析度：512 $\times$ 512，掃描角度：粗糙度(0 $^\circ$)、高度(90 $^\circ$)。探針型號為 PNP-TR-20 (Nanoworld innovative technologies)，厚度：0.5 μm ，長度：200 μm ，寬度：2 $\times$ 28 μm ，接觸力：0.08 N/m。



圖 2-9 原子力顯微鏡

第三章、研究結果

3.1 一步合成單層石墨烯與轉移

利用一步合成單層石墨烯的方法，將石墨烯轉移至二氧化矽的基材上，由圖 3-1 我們可以從光學顯微鏡上看到兩種不同顏色的區塊，分別是藍點和紅點。由拉曼光譜圖 3-2 與圖 3-3，可以得知藍點沒有任何拉曼光譜訊號，紅點出現了 D、G、2D 的訊號，為石墨烯拉曼光譜的特徵峰，根據上述的結果，我們可以知道石墨烯轉移至二氧化矽基材上出現了嚴重的破洞。

為了改善破洞的問題，我們嘗試改變轉移石墨烯至基材的方法。如表 3-1，更換 PMMA 的溶劑⁴⁶、改變電漿的參數、調整 PMMA 的濃度、靜置時間的增加、參考文獻轉移石墨烯至基材方法^{11,47}等，由圖 3-4-(a)、圖 3-4-(d)、圖 3-4-(e)，發現改變 PMMA 溶劑與溶劑的濃度，並沒有改善石墨烯破洞的問題，PMMA 的溶劑跟濃度並不是造成石墨烯出現破洞的主要原因。調整電漿參數的結果顯示，如圖 3-4-(b)與圖 3-4-(c)，不論是改變電漿功率或是電漿工作時間，從光學顯微鏡仍然可以看到破洞，故電漿參數也不是影響石墨烯出現破洞的因素。圖 3-4-(f)，我們將含有 PMMA 的石墨烯薄膜轉移至二氧化矽基板後，先靜置一段時間，發現靜置時間增加，似乎可以減少石墨烯破洞的發生，但仍避免不了破洞的出現，推測靜置時間增加，水分蒸發的越多，石墨烯薄膜可以更緊密的與二氧化矽基材黏在一起，幫助石墨烯薄膜在轉移過程中不會破掉。參考文獻轉移石墨烯至不同基材^{11,47}的方法，如圖 3-4-(g)、圖 3-4-(h)，將含有石墨烯的 PMMA 薄膜，進行高溫加熱處理後，破洞消失了，因加熱可以軟化 PMMA，填補石墨烯與基材之間的空隙，使得石墨烯可以完整地轉移到二氧化矽基材上，避免破洞的發生⁴⁷。

分別比較有破洞(不好的轉移)與沒有破洞(好的轉移)的單層石墨烯拉曼圖譜，即圖 3-5-(c)與圖 3-5-(d)，彼此的半高寬(FWHM)為 34.10 cm^{-1} 與 32.39 cm^{-1} ，2D band 與 G band 的比例(I_{2D}/I_G)則為 1.17 與 1.37，由半高寬(FWHM)、2D band 與 G band 的比例(I_{2D}/I_G)，得知我們所做出來的石墨烯為單層石墨烯，其中沒有破洞的

石墨烯它的半高寬(FWHM)、2D band 和 G band 的比例(I_{2D}/I_G)又稍微比有破洞的石墨烯好一些。

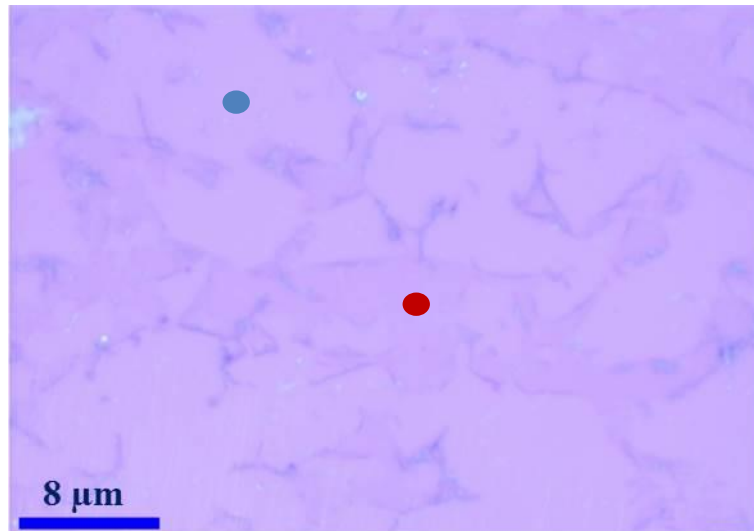


圖 3-1 一步合成單層石墨烯轉移至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖 (藍點為無石墨烯區域，紅點為石墨烯區域)

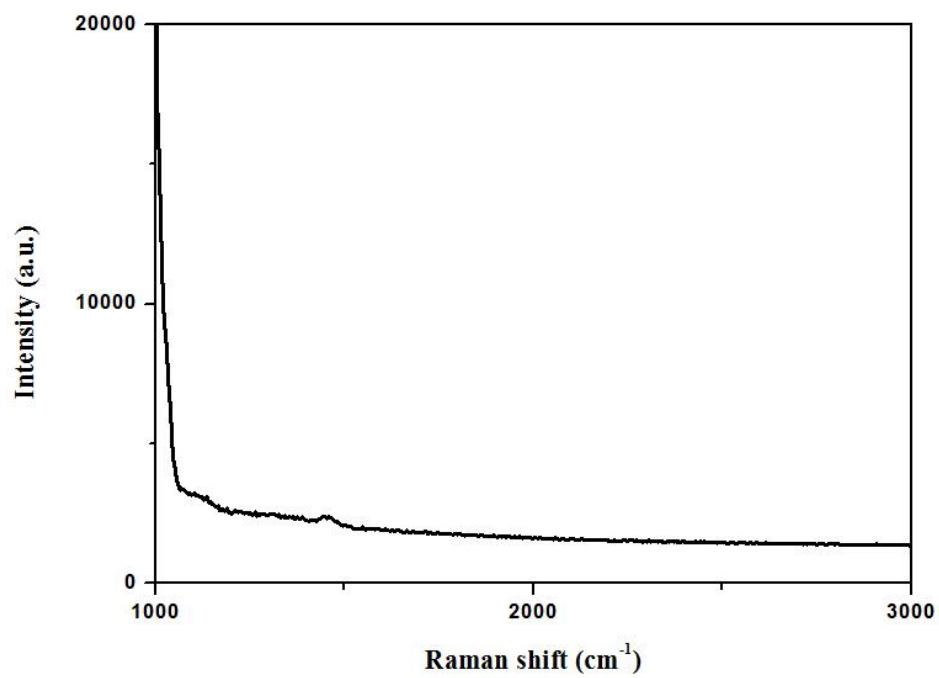


圖 3-2 藍點之拉曼光譜(圖 3-1 之藍點區域)

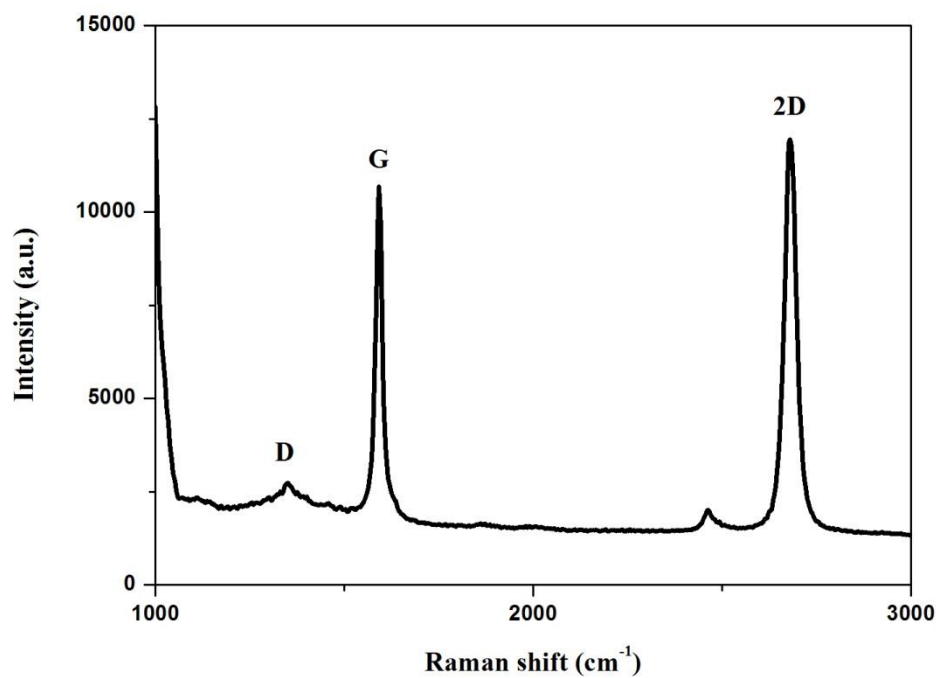


圖 3-3 紅點之拉曼光譜(圖 3-1 之紅點區域)

表 3-1 改變不同條件將單層石墨烯轉移至二氧化矽基板

改變參數	石墨烯是否破洞
PMMA(氯苯)	是
電漿(10 瓦,10 秒)	是
電漿(20 瓦,20 秒)	是
PMMA 濃度兩倍	是
PMMA 濃度二分之一倍	是
PMMA 靜置時間增加	是
PMMA 旋轉塗佈兩次	是
加熱處理(180°C)	否

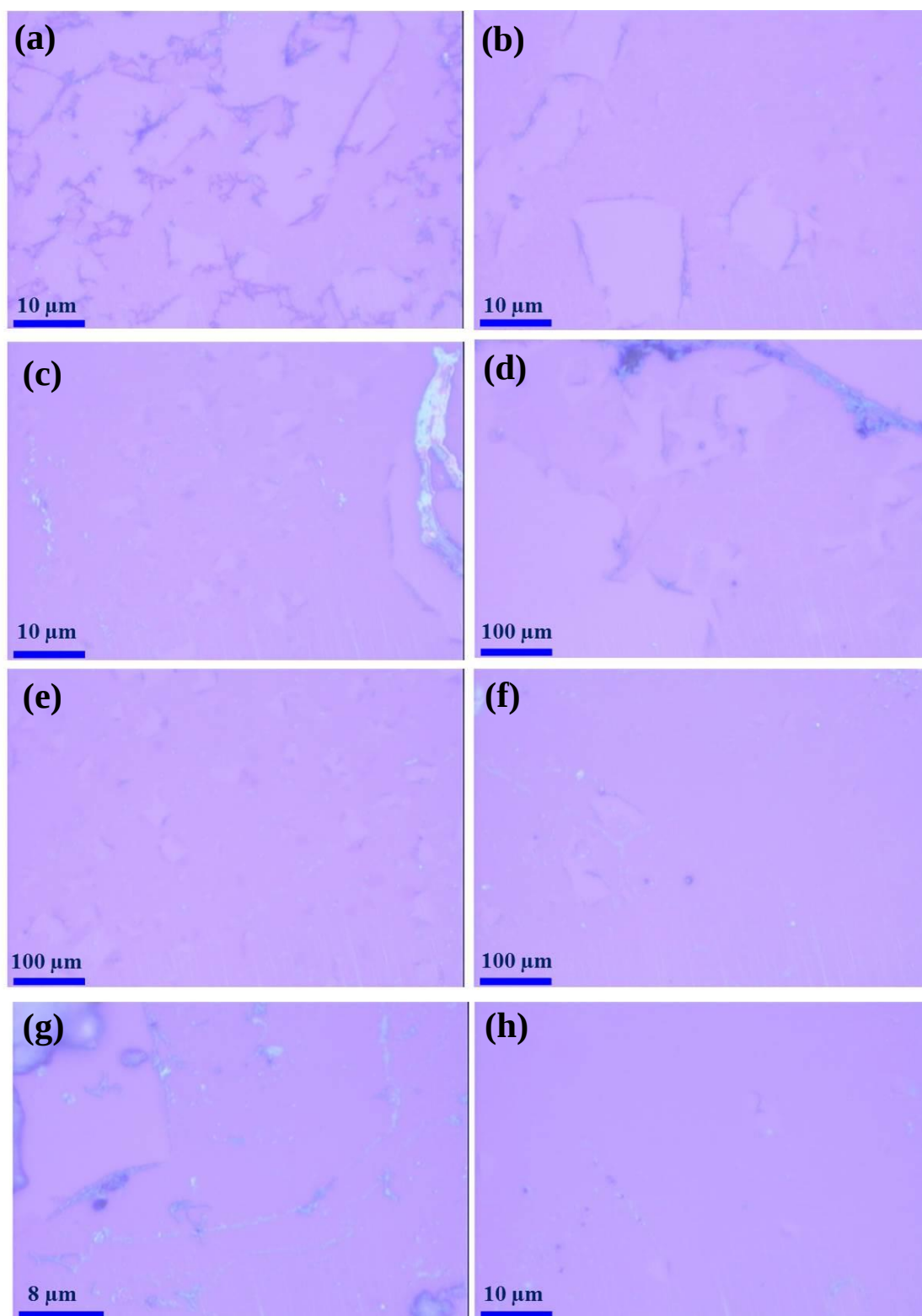


圖 3-4 不同條件下轉移石墨烯至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖：(a) PMMA(氯苯) (b) 電漿(10瓦,10 秒) (c) 電漿(20 瓦, 20 秒) (d) PMMA 濃度兩倍 (e) PMMA 濃度二分之一倍 (f) PMMA 靜置時間增加 (g) PMMA 旋轉塗佈兩次 (h) 加熱處理(180°C)

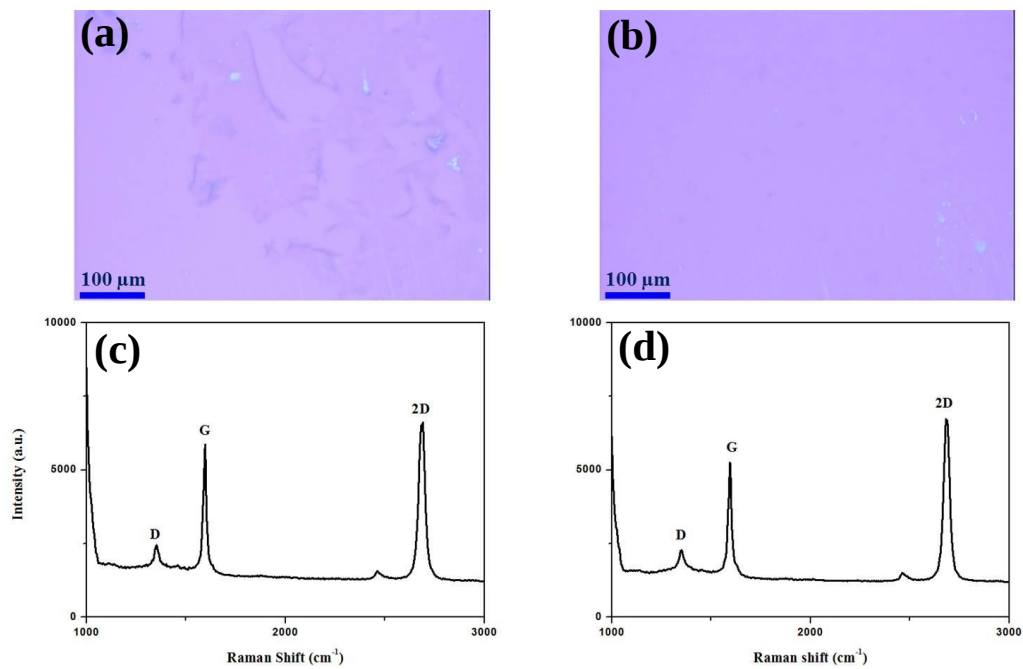


圖 3-5 單層石墨烯轉移至二氧化矽基板之光學顯微鏡圖與拉曼光譜：(a) 轉移不佳之石墨烯光學顯微鏡圖 (b) 轉移良好之石墨烯光學顯微鏡圖 (c) 轉移不佳之石墨烯拉曼光譜 (d) 轉移良好之石墨烯拉曼光譜

3.2 兩步合成單層石墨烯

不同批號的銅箔用相同一步合成單層石墨烯的方法製備單層石墨烯，卻獲得完全不同的結果，如圖 3-6。從圖 3-6-(a)我們可以發現，批號 B 的銅箔用一步合成單層石墨烯的方法所製備出來的銅箔表面為均勻霧面，圖 3-6-(b)批號 I 的銅箔則出現不均勻的亮面與霧面，紅點為銅箔之霧面，綠點為銅箔之亮面。

利用光學顯微鏡與掃描式電子顯微鏡觀察銅箔表面，圖 3-7-(a)，發現銅箔表面出現了明顯的高低差，即亮面與霧面的分界。由圖 3-7-(b)得知霧面的表面為凹凸不平，亮面的表面則相對平坦。

將一步合成單層石墨烯批號 I 之銅箔進行拉曼光譜分析，發現不論是亮面或霧面均有石墨烯的特徵峰訊號，無明顯差別，如圖 3-8-(a)、圖 3-8-(b)。進一步將銅箔上亮面與霧面的石墨烯轉移至二氧化矽基材上，拉曼光譜顯示兩者皆有石墨烯的特徵峰訊號，並沒有因為亮霧面的出現，導致石墨烯的消失，如圖 3-8-(c)、圖 3-8-(d)。

為了獲得均勻表面的石墨烯，我們進行了一系列不同氣體參數的研究，如表 3-2。比較圖 3-9-(a)到圖 3-9-(e)，氫氣跟甲烷流速分別為 45(SCCM)、10(SCCM)，氫氣跟甲烷反應時間分別為 40(min)、30(min)，溫度為 1000°C 的條件下，可以獲得表面相對較均勻的石墨烯。圖 3-9-(h)、圖 3-9-(i)、圖 3-9-(j)，發現只通氫氣就會造成銅箔表面出現亮霧面的變化，即氫氣在銅箔表面均勻度上扮演重要的角色。圖 3-9-(e)、3-9-(k)，在固定氣體流速與反應時間的條件下，改變反應的溫度(1050°C)，發現銅箔表面變亮了，因亮面區域的銅箔表面較為平坦，有助於提升石墨烯品質⁵⁰⁻⁵²，故以此參數作為後續研究之延伸。圖 3-9-(l)，為目前測試出來最好的條件，銅箔表面較亮且相對較均勻。

圖 3-10 為兩步合成單層石墨烯之拉曼光譜，此拉曼光譜之半高寬(FWHM)為 27.87 cm^{-1} ，2D band 與 G band 的比例(I_{2D}/I_G)為 2.20，皆比一步合成單層石墨烯之拉曼光譜好。

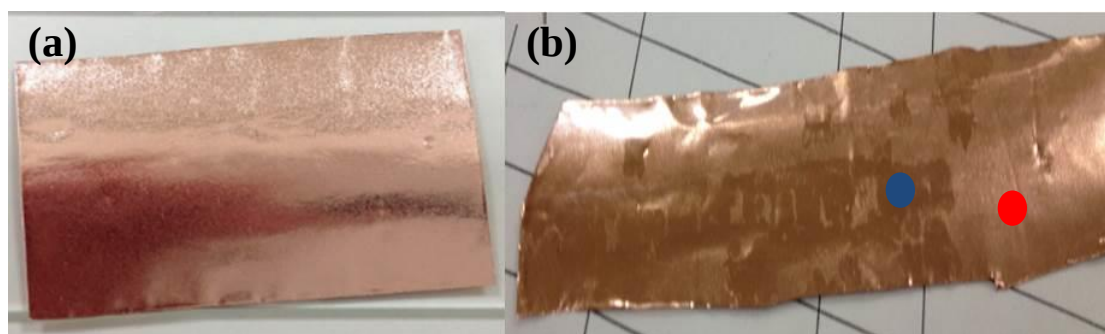


圖 3-6 一步合成單層石墨烯以不同批號銅箔為基材相片圖：(a) 批號 B 銅箔 (b) 批號 I 銅箔(紅點為銅箔之霧面，藍點為銅箔之亮面)

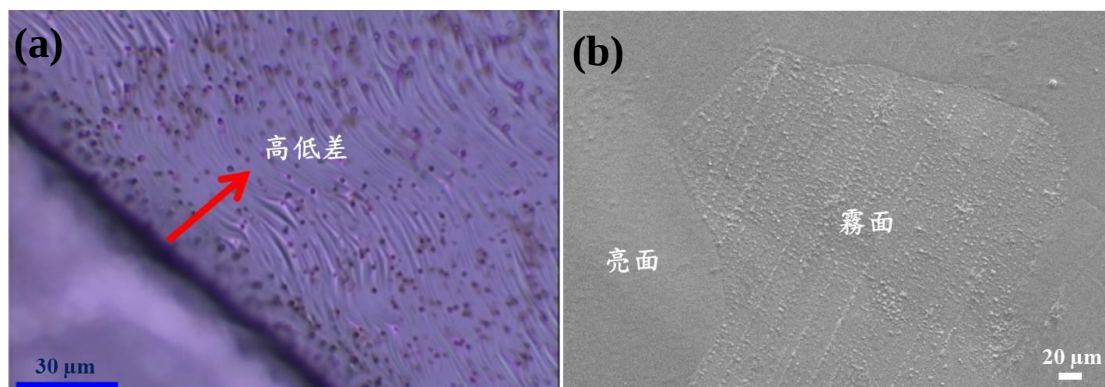


圖 3-7 批號 I 銅箔表面：(a) 光學顯微鏡圖 (b) 掃描式電子顯微鏡圖

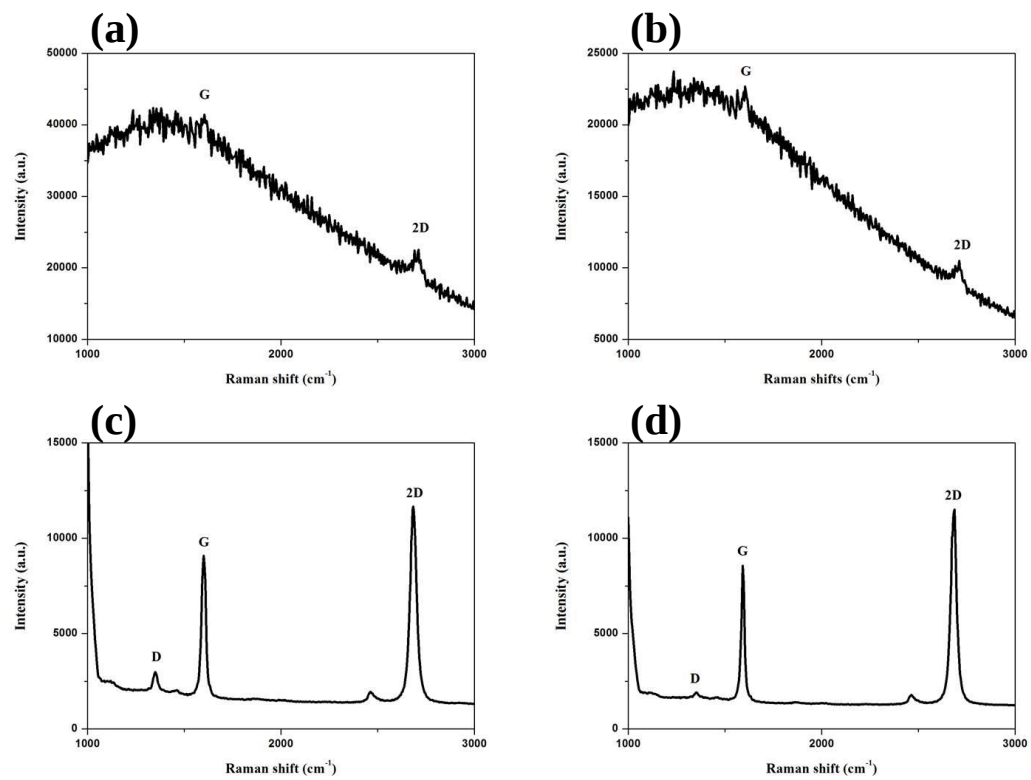


圖 3-8 銅箔亮面與霧面之拉曼光譜：(a) 銅箔亮面 (b) 銅箔霧面 (c) 銅箔亮面轉移至二氧化矽基板 (d) 銅箔霧面轉移至二氧化矽基板

表 3-2 測試銅箔表面均勻度之氣體參數條件

Entry	H ₂ (SCCM)	CH ₄ (SCCM)	Ar (SCCM)	H ₂ (min)	CH ₄ (min)	Ar (min)	Temp (°C)
1	35	10	0	20	40	0	1000
2	45	10	0	20	40	0	1000
3	55	10	0	20	40	0	1000
4	45	10	0	40	20	0	1000
5	45	10	0	40	30	0	1000
6	45	10	0	40	40	0	1000
7	35	15	0	35	25	0	1000
8	35	25	0	35	25	0	1000
9	35	27.5	0	35	25	0	1000
10	45	10	0	40	30	0	1050
11	45	0	0	70	0	0	1000
	45	10	0	40	30	0	1000
12	55	10	0	40	20	0	1000
13	40	0	0	70	0	0	1050
14	45	0	0	70	0	0	1050
15	0	0	6	0	0	70	1000
16	45	0	10	40	0	30	1050
17	45	0	10	35	0	35	1050
18	45	0	10	30	0	40	1050
19	45	0	10	25	0	45	1050
20	45	0	10	20	0	50	1050
21	45	0	20	20	0	50	1050
22	45	0	10	20	0	40	1050
23	45	0	10	15	0	55	1050
24	45	0	10	10	0	60	1050
25	45	0	10	50	0	20	1050
26	40	0	10	40	0	30	1050
27	50	0	10	40	0	30	1050
28	45	0	20	40	0	30	1050
29	45	0	10	40	0	30	1060
30	35	0	10	20	0	50	1050
31	55	0	10	20	0	50	1050
32	65	0	10	20	0	50	1050

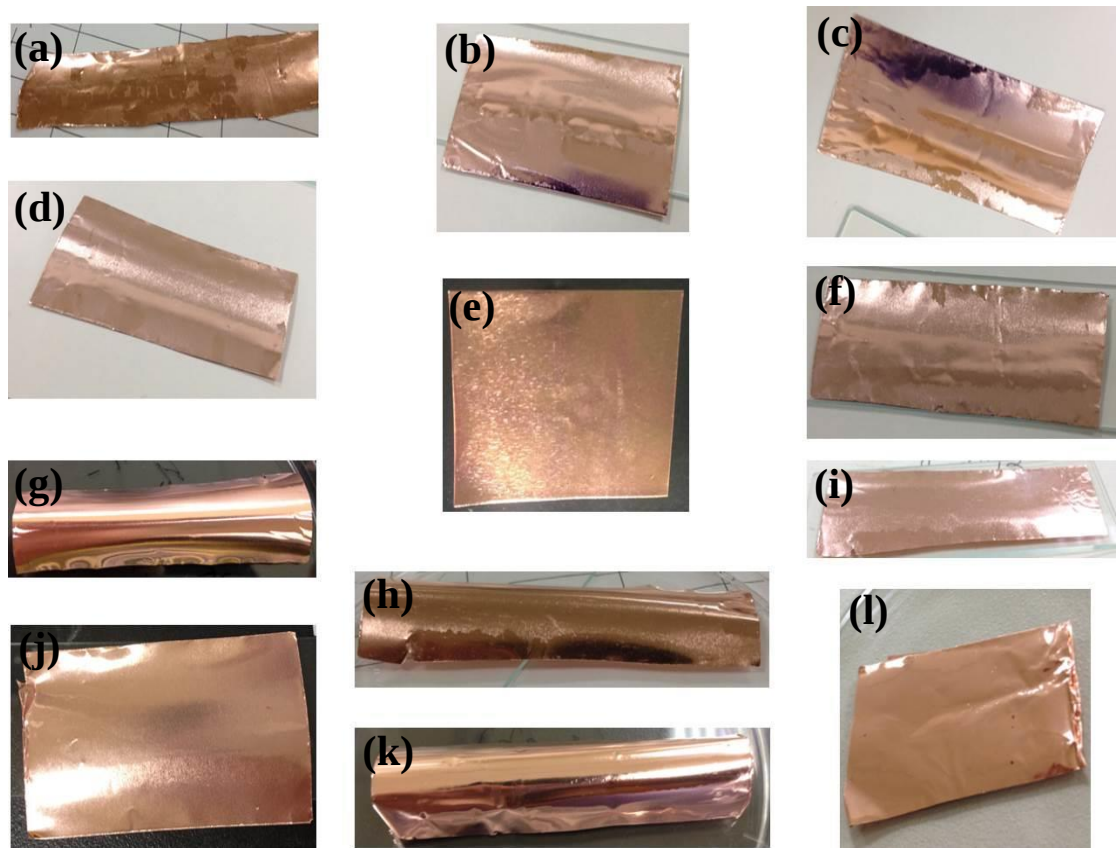


圖 3-9 批號 I 銅箔在表 3-2 條件下所得之產物：(a)-(f) 依序為條件 1-6 之產物；(g) 原始銅箔 (h) 條件 11，只通氮氣 (i) 將(h)銅箔再進行一次條件 5 (j) 條件 15 (k) 條件 10 (l) 先進行條件 20 後，再進行條件 5

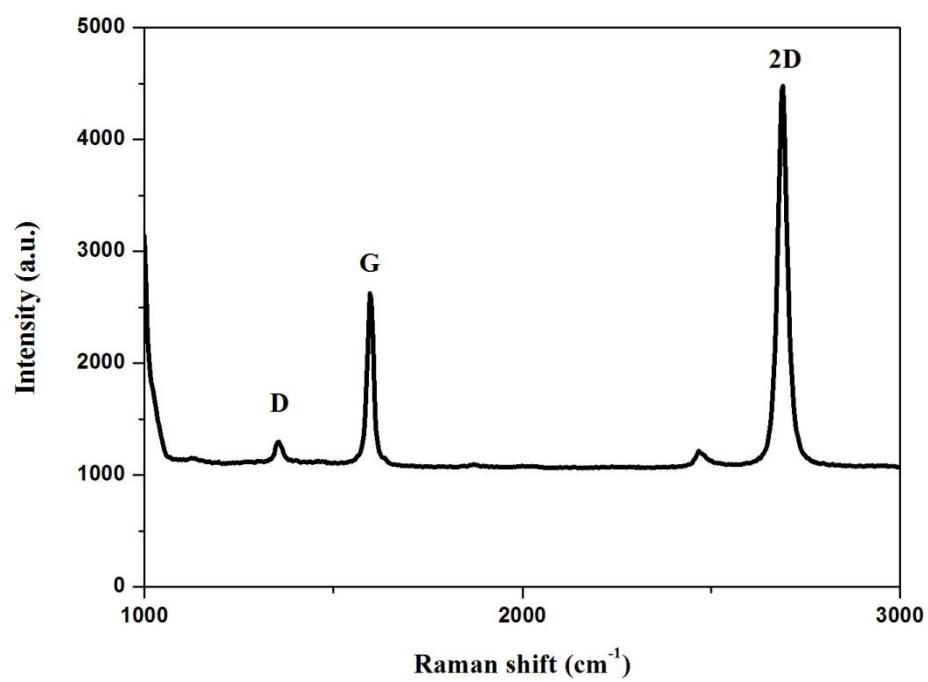


圖 3-10 兩步合成單層石墨烯之拉曼光譜

3.3 三步合成單層石墨烯

由於廠商已不供應製造批號 I 的銅箔，故將批號 B 的銅箔進行兩步合成單層石墨烯，圖 3-11-(a)、圖 3-11-(b)顯示批號 B 的銅箔，經過兩步合成單層石墨烯的製程後，銅箔表面又開始出現明顯的亮霧面，跟批號 I 做出來的結果完全不同，綜合先前之結果，我們認為真正的問題是在銅箔本身。

我們推測銅箔本身含有許多雜質，故選擇以電解拋光^{48,49}的方式先將銅箔表面上的雜質移除，如圖 3-11-(c)、圖 3-11-(d)，接著再將電解拋光後的銅箔進行兩步合成單層石墨烯的製程，生長單層石墨烯，如圖 3-11-(e)、圖 3-11-(f)，由圖 3-11-(e)與圖 3-11-(f)發現銅箔經由電解拋光後再去生長石墨烯，外觀上似乎看不出差別。

分別觀察不同批號銅箔電解拋光前與電解拋光後之掃描式電子顯微鏡圖，由圖 3-12-(a)、圖 3-12-(b)可以明顯看到不同批號銅箔的表面擁有許多雜質，電解拋光後銅箔表面出現類似波浪狀高低起伏的型態，如圖 3-12-(c)、圖 3-12-(d)，無法透過掃描式電子顯微鏡判斷雜質是否增加或是減少。

為了研究銅箔表面雜質是否因為電解拋光後而減少，將不同批號的銅箔進行能量色散 X 射線(EDX)、X 光光電子能譜(XPS)鑑定。從能量色散 X 射線光譜圖，圖 3-13、圖 3-14、圖 3-15、圖 3-16，可以明顯觀察到不同批號的銅箔經過電解拋光處理後，表面雜質確實有變少。批號 B 銅箔表面元素從碳、銅、氧、矽、鐵、鋁等，變成碳、銅、氧、磷，磷元素的出現可能來自於電解拋光過程中的磷酸電解液。批號 I 銅箔表面元素從碳、銅、氧、鈣，變成碳、銅、氧。透過 X 光光電子能譜圖，由表 3-3，更進一步說明電解拋光能有效地移除雜質。批號 B 銅箔表面元素從碳、銅、氧、矽、鐵、鋁等，變成碳、銅、氧、磷。批號 I 銅箔表面元素從碳、銅、氧、鈣，變成碳、銅、氧、磷。

用掃描式電子顯微鏡，比較無電解拋光與有電解拋光後的銅箔進行兩步合成單層石墨烯，如圖 3-17，發現不論是批號 B 或是批號 I 銅箔，只要是無電解拋光的

銅箔，生長出來的石墨烯表面皆含有許多雜質。有電解拋光的銅箔，生長出來的石墨烯表面雜質則大幅減少。故電解拋光不僅能有效去除銅箔表面的雜質，也幫助石墨烯表面雜質變少。

原子力顯微鏡可以幫助我們更加了解銅箔表面型態的變化，從圖 3-18、圖 3-19，我們可以看到銅箔經過電解拋光處理後，表面高低起伏不均勻，變得很粗糙，無法判斷表面雜質是否增加或減少。接著，再將電解拋光後的銅箔進行高溫預處理，發現銅箔表面恢復平坦，高低起伏消失了，如圖 3-20，發現高溫預處理擁有讓銅箔表面變平坦的作用。

為了確定電解拋光能減少石墨烯表面的雜質，我們將利用不同方法合成出來的單層石墨烯進行一系列的比較。透過原子力顯微鏡圖，如圖 3-21、圖 3-22、圖 3-23、圖 3-24，可以明確看到三步合成單層石墨烯的銅箔與電解拋光後進行兩步合成單層石墨烯的銅箔，表面沒有異常高凸的區塊，說明銅箔經電解拋光後，可以有效降低石墨烯表面雜質的出現。從掃描式電子顯微鏡圖，圖 3-25-(c)和圖 3-25-(d)，有經過電解拋光步驟生長出來的石墨烯表面，幾乎沒有雜質出現，更加能證明電解拋光可以有效抑制石墨烯表面雜質的出現。

最後，我們將不同步驟合成的單層石墨烯進行穿透度與導電度的比較，如圖 3-26、表 3-4。導電度方面，觀察表 3-4，三步合成單層石墨烯的片電阻為 $335 \text{ } \Omega / \square$ ，兩步合成單層石墨烯為 $1132 \text{ } \Omega / \square$ ，一步合成單層石墨烯為 $1225 \text{ } \Omega / \square$ ，其中兩步合成單層石墨烯片電阻值與三步合成單層石墨烯相差 3.38 倍，一步合成單層石墨烯跟三步合成單層石墨烯相差 3.66 倍，三步合成單層石墨烯片電阻值明顯下降約 3.5 倍，片電阻值越低，代表石墨烯導電度越好。穿透度方面，一步合成單層石墨烯穿透度為 96-97 %，兩步合成單層石墨烯為 97-98 %，三步合成單層石墨烯則為 98-99 %，根據文獻^{11,21,24,33}指出目前大部分單層石墨烯穿透度大約落在 90-97 %，由此可知三步合成單層石墨烯穿透度比一步合成、兩步合成單層石墨烯都來的高。上述結果與圖 3-25 相呼應，三步合成單層石墨烯表面

雜質最少，表面雜質越少，穿透度就越高，暗示電解拋光不但能減少石墨烯表面雜質的出現，同時也能改善石墨烯的品質。將三步合成單層石墨烯與商業販賣的石墨烯進行比較，圖 3-27-(c)、圖 3-25(c)、圖 3-25(d)，發現商業販賣的石墨烯表面皆含有許多雜質，其中圖 3-27-(c)為單晶銅(111)直接進行兩步合成石墨烯，石墨烯表面也是含有顆粒狀的雜質，證實電解拋光真的能有效移除石墨烯表面的雜質。

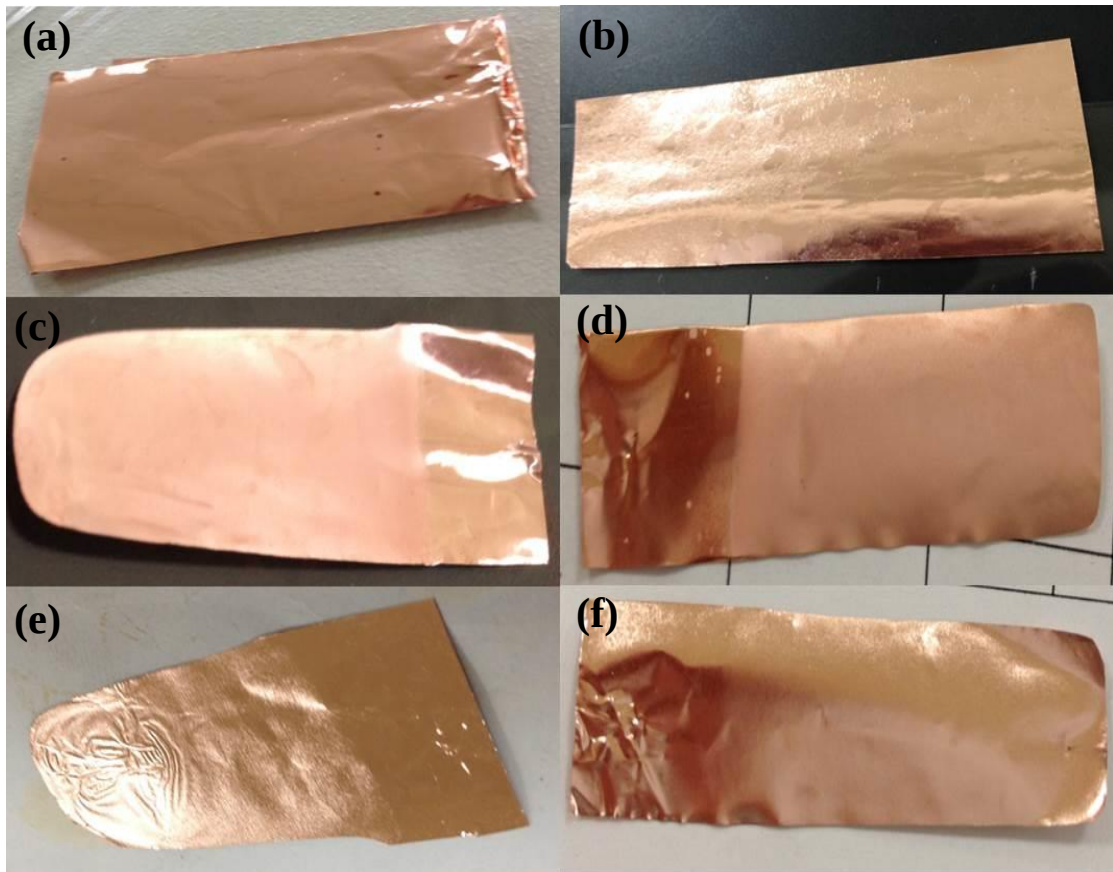


圖 3-11 銅箔相片圖：兩步合成單層石墨烯 (a) 批號 I 銅箔 (b) 批號 B 銅箔。電解拋光後 (c) 批號 I 銅箔 (d) 批號 B 銅箔。電解拋光後進行兩步合成單層石墨烯 (e) 批號 I 銅箔 (f) 批號 B 銅箔。

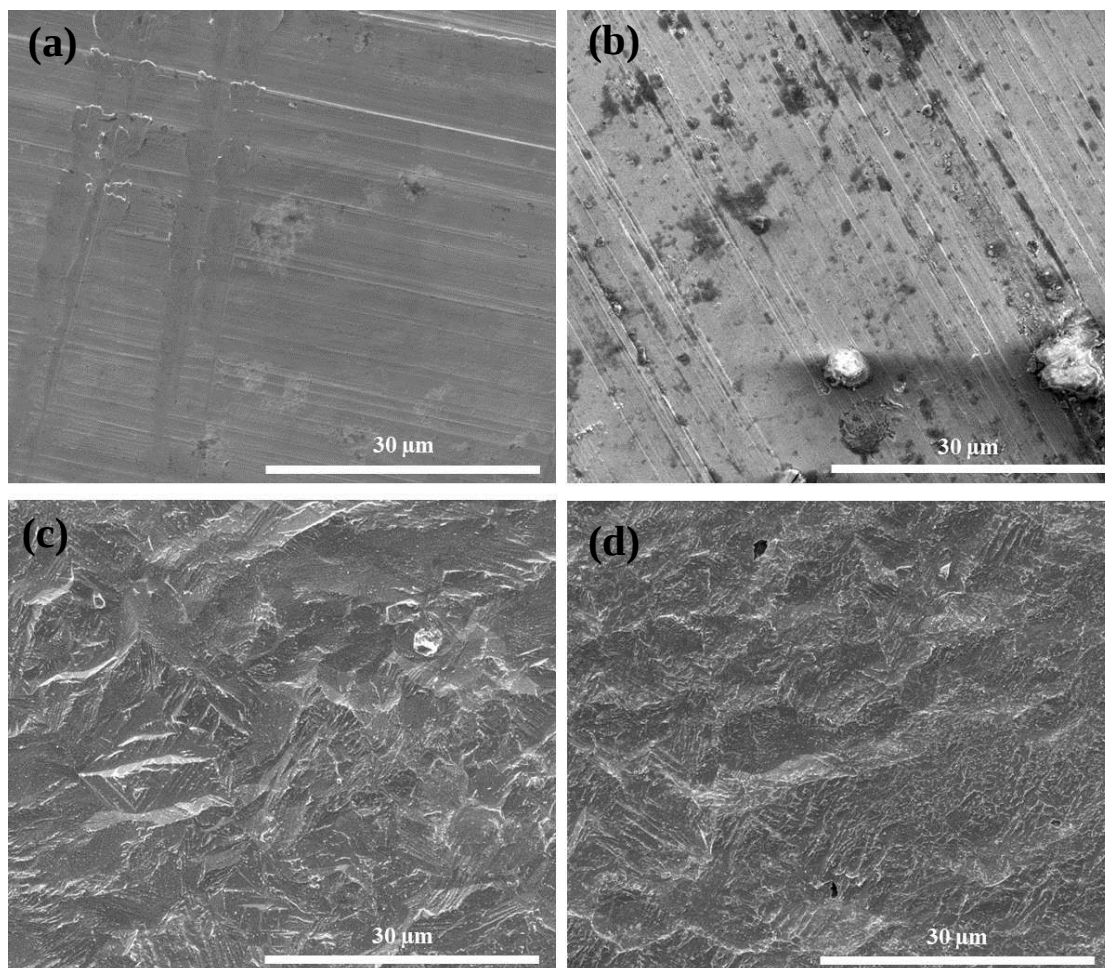


圖 3-12 掃描式電子顯微鏡圖：(a) 批號B銅箔 (b) 批號I銅箔 (c) 電解拋光後批號B銅箔 (d) 電解拋光後批號I銅箔

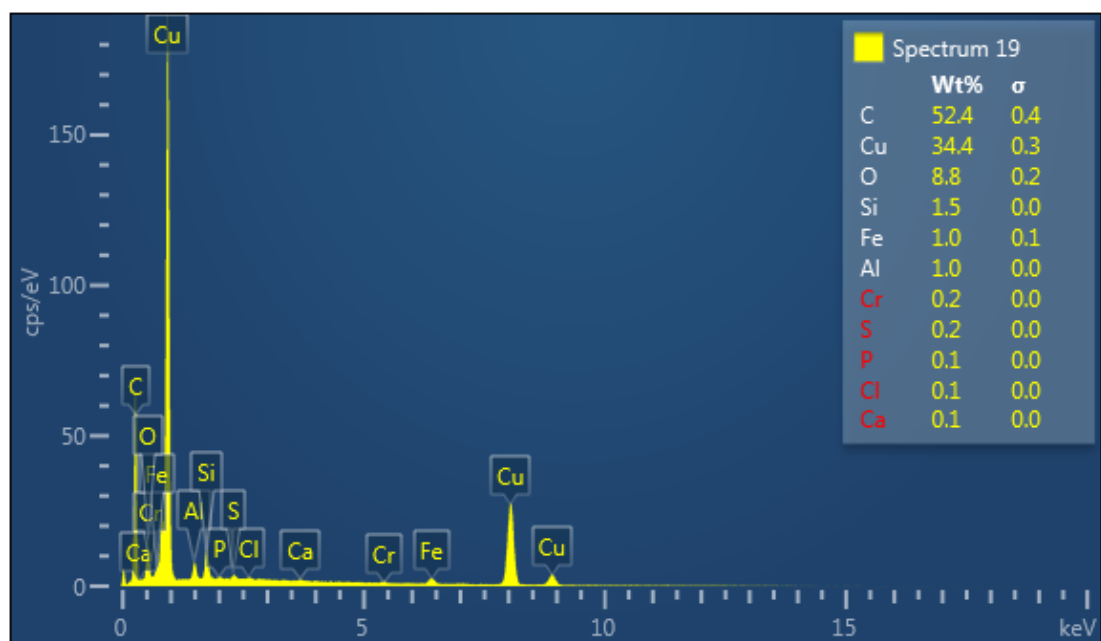


圖 3-13 批號 B 銅箔之能量色散 X 射線光譜圖(EDX)

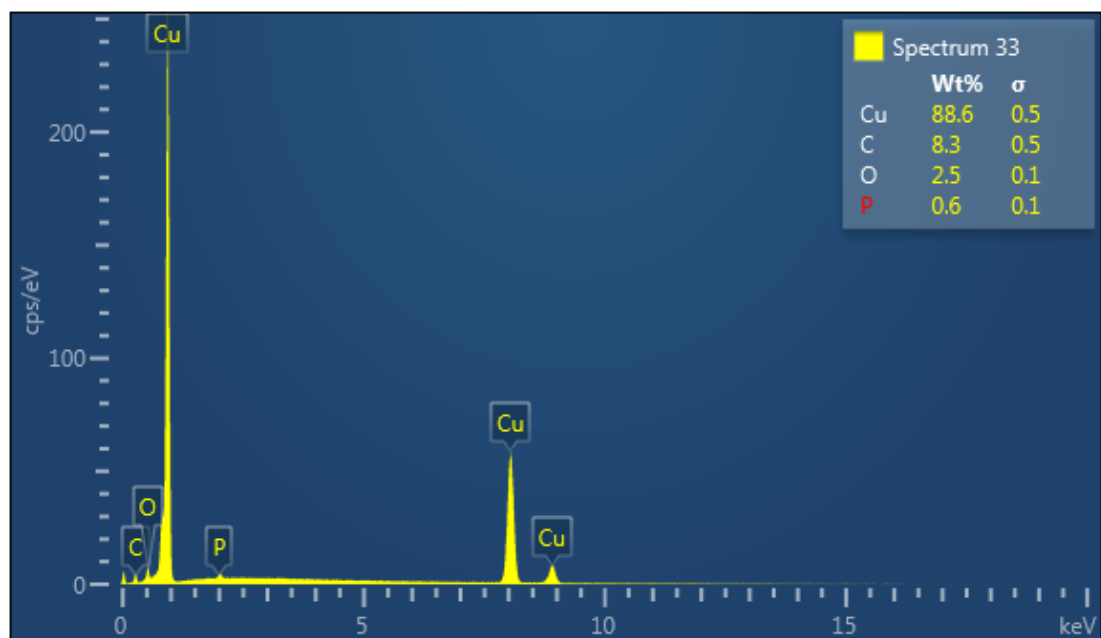


圖 3-14 批號 B 銅箔電解拋光後之能量色散 X 射線光譜圖(EDX)

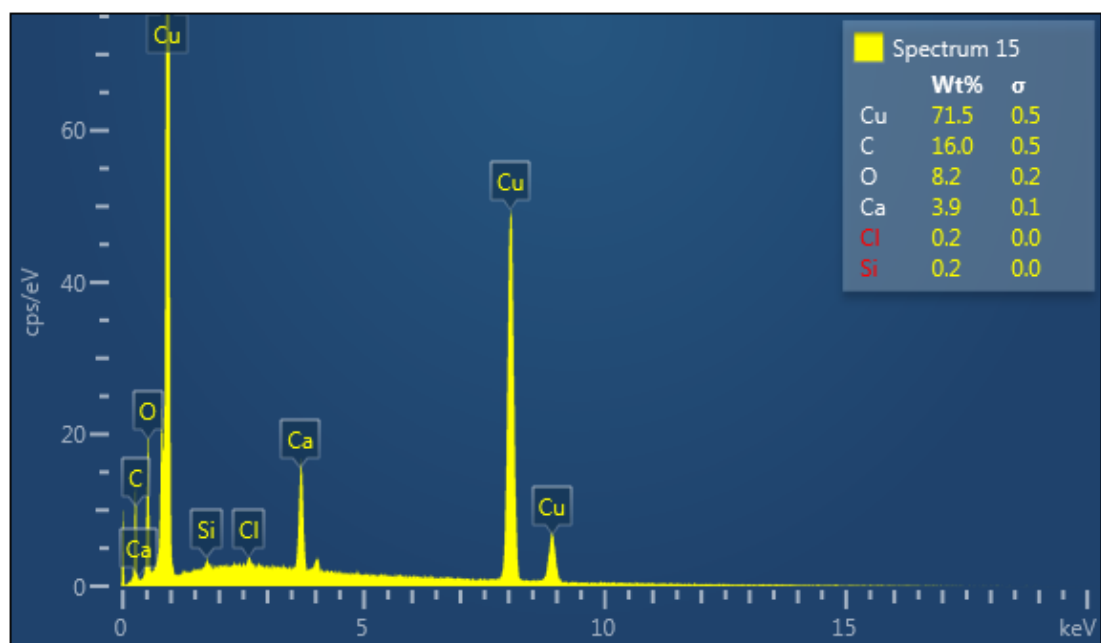


圖 3-15 批號 I 銅箔之能量色散 X 射線光譜圖(EDX)

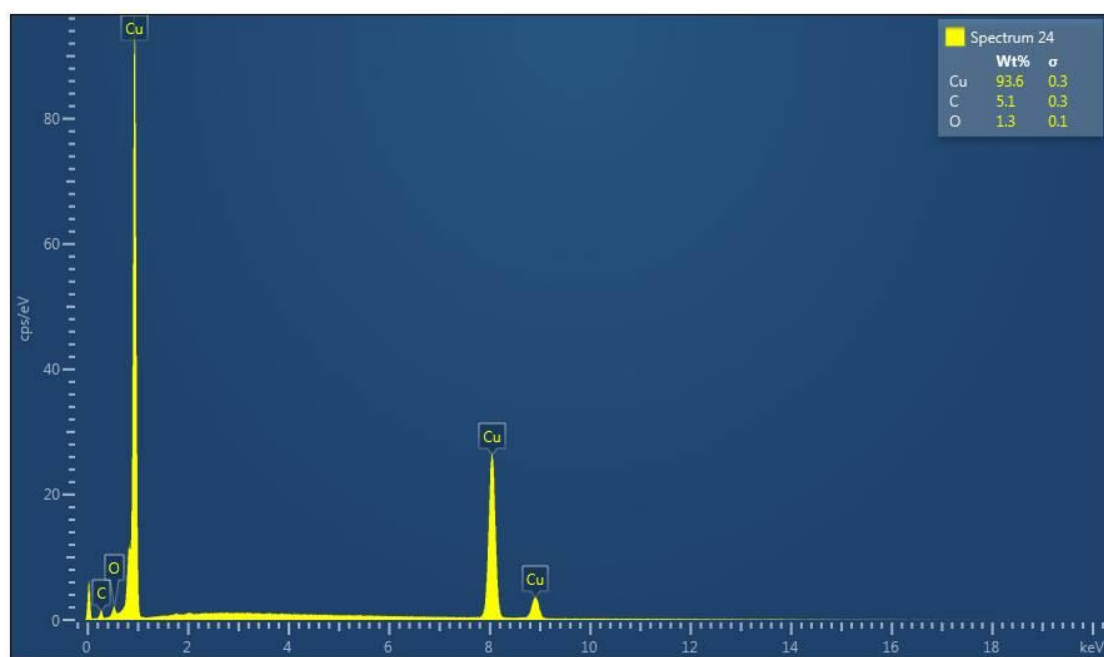


圖 3-16 批號 I 銅箔電解拋光後之能量色散 X 射線光譜圖(EDX)

表 3-3 不同批號銅箔之 X 光光電子能譜

銅箔	Atomic Concentration (%)							
	Cu _{2p}	O _{1s}	C _{1s}	Si _{2p}	Al _{2p}	Fe _{2p}	Ca _{2p}	P _{2p}
批號 B	2.82	23.47	22.48	1.29	47.54	2.40	0.00	0.00
電解拋光後 批號 B	14.39	47.99	32.81	0.00	0.00	0.00	0.00	4.80
批號 I	6.91	51.64	34.85	0.00	0.00	0.00	6.59	0.00
電解拋光後 批號 I	14.75	53.41	23.80	0.00	0.00	0.00	0.00	8.04

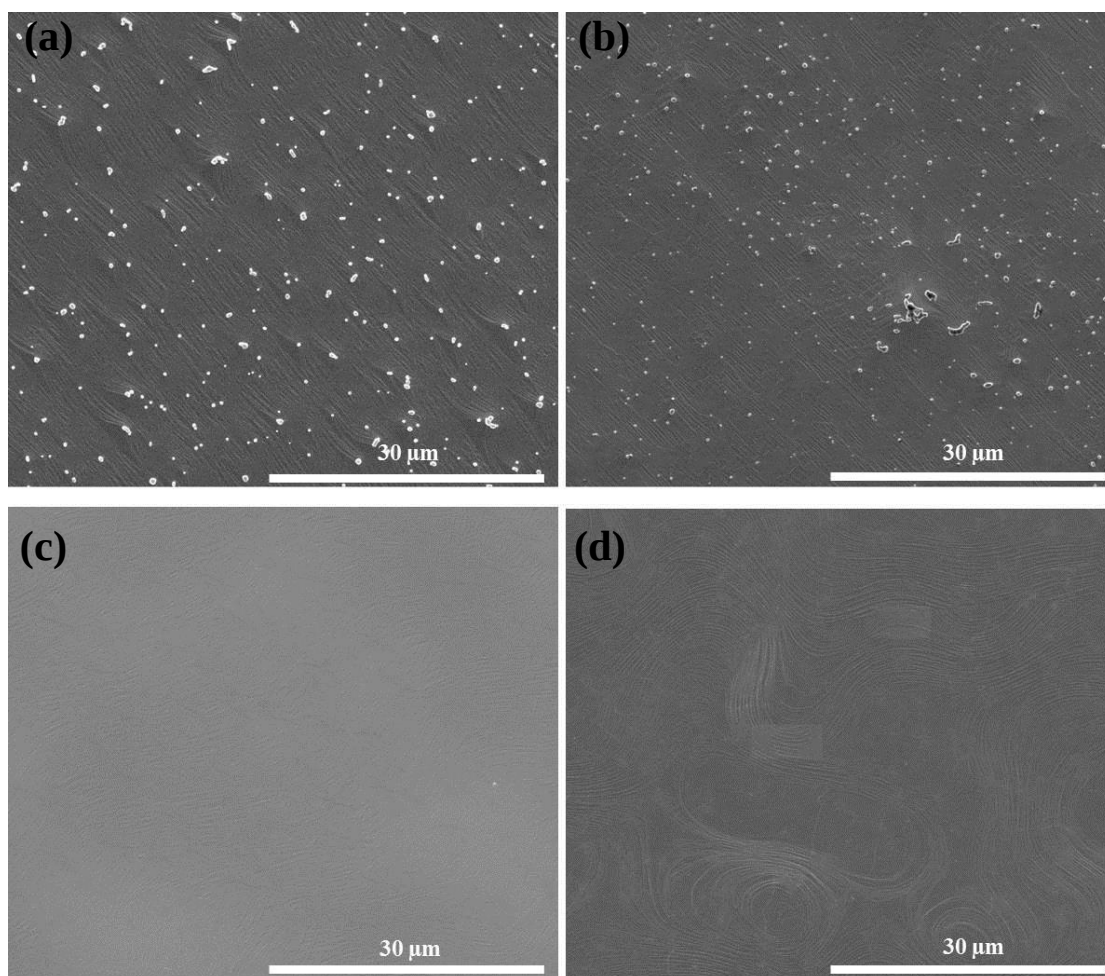


圖 3-17 掃描式電子顯微鏡圖：(a) 批號 B 銅箔兩步合成單層石墨烯 (b) 批號 I 銅箔兩步合成單層石墨烯 (c) 批號 B 銅箔三步合成單層石墨烯 (d) 批號 I 銅箔三步合成單層石墨烯

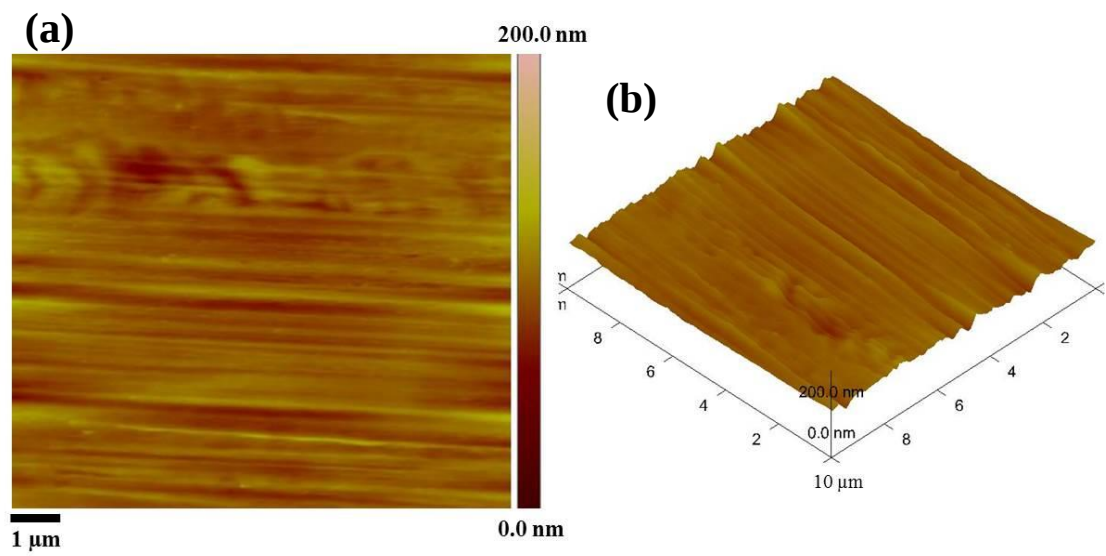


圖 3-18 原子力顯微鏡圖：(a) 原始銅箔之平面圖 (b) 原始銅箔之立體圖

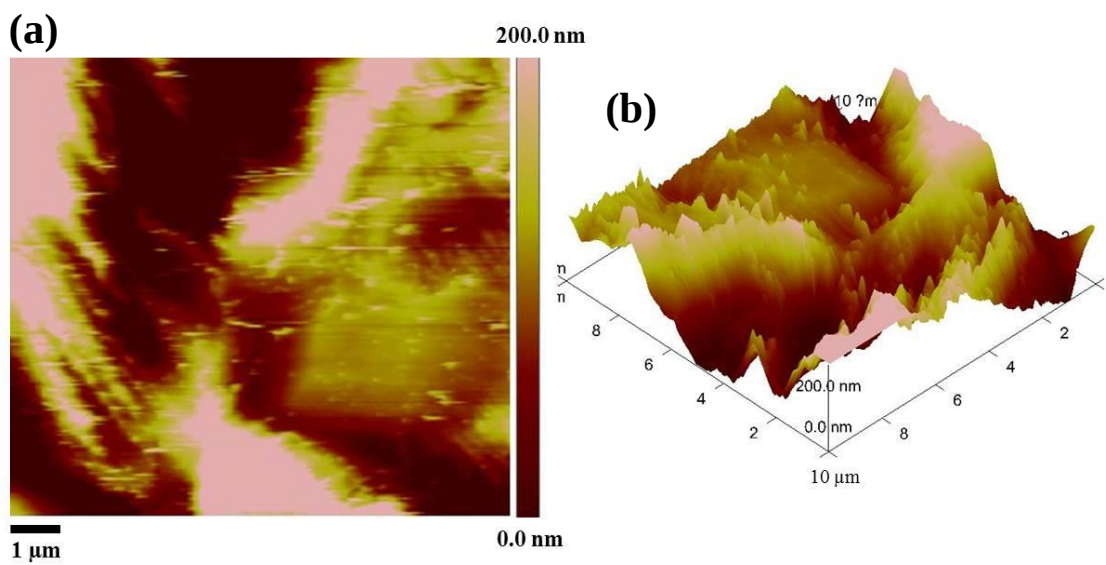


圖 3-19 原子力顯微鏡圖：(a) 銅箔經過電解拋光後之平面圖 (b) 銅箔經過電解拋光後之立體圖

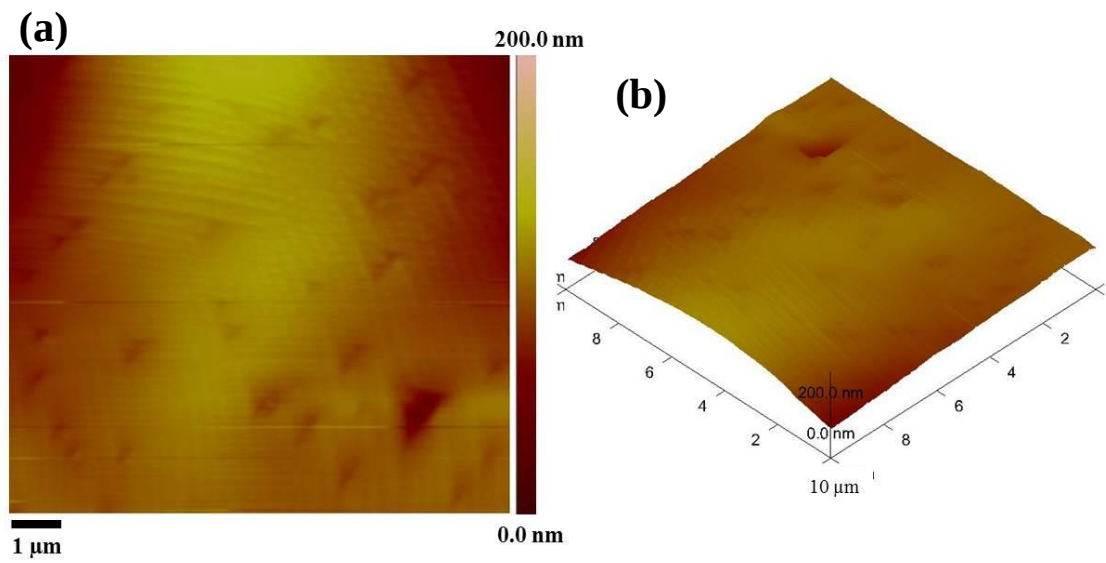


圖 3-20 原子力顯微鏡圖：(a) 銅箔經過高溫預處理後之平面圖 (b) 銅箔經過高溫預處理後之立體圖

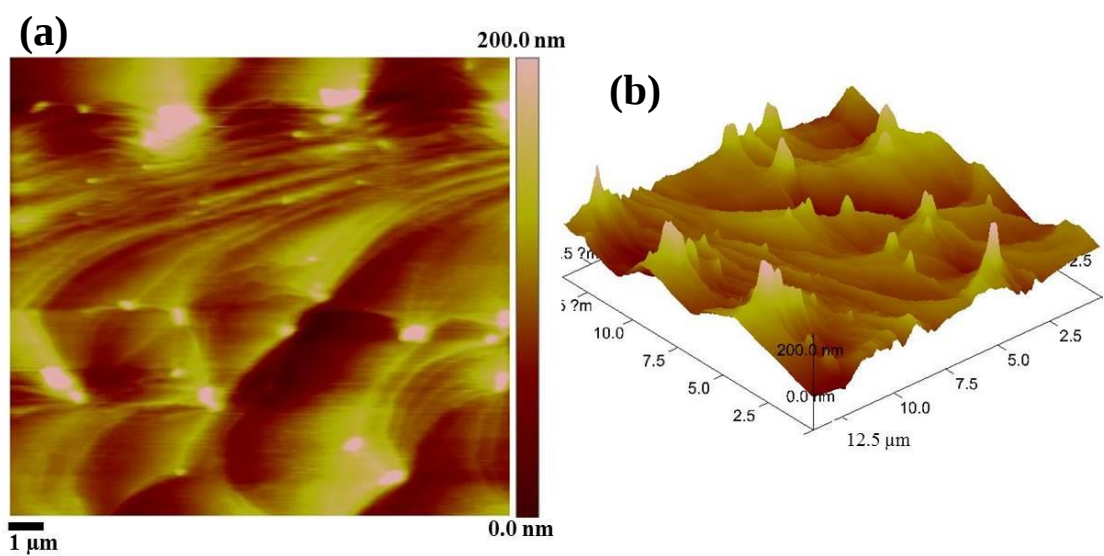


圖 3-21 原子力顯微鏡圖：(a) 一步合成單層石墨烯銅箔之平面圖 (b) 一步合成單層石墨烯銅箔之立體圖

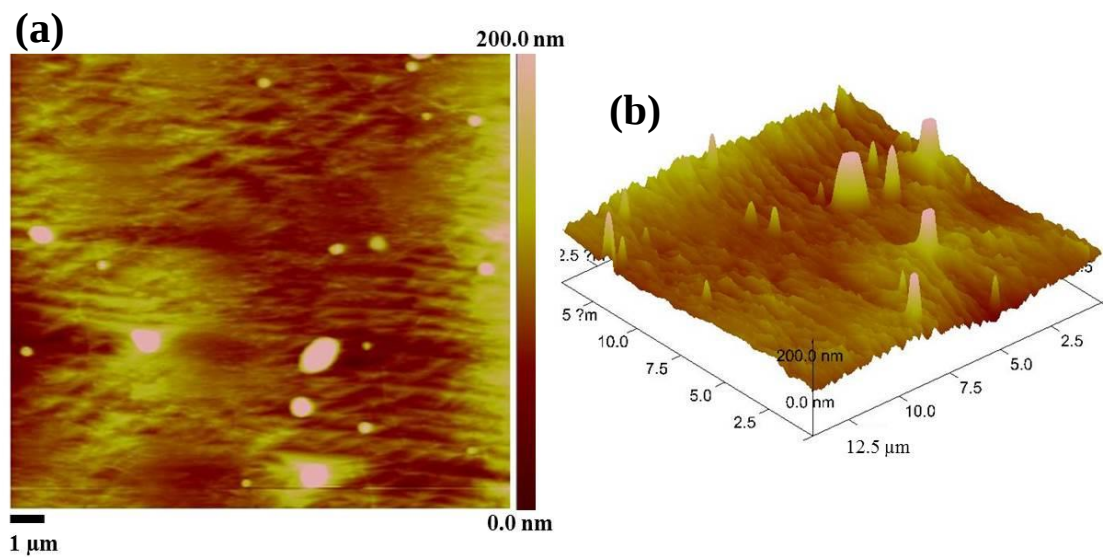


圖 3-22 原子力顯微鏡圖：(a) 兩步合成單層石墨烯銅箔之平面圖 (b) 兩步合成單層石墨烯銅箔之立體圖

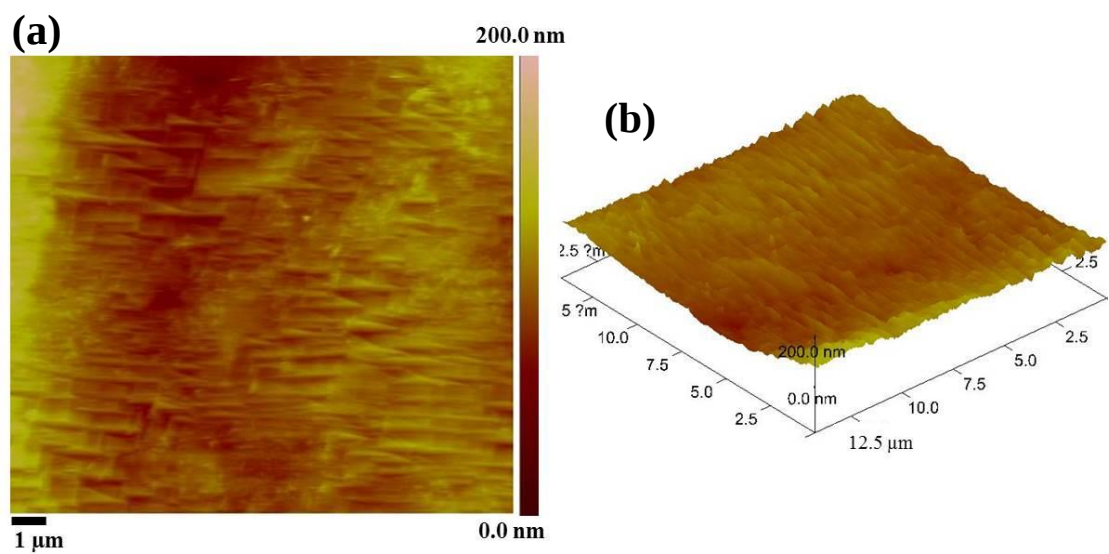


圖 3-23 原子力顯微鏡圖：(a) 三步合成單層石墨烯銅箔之平面圖 (b) 三步合成單層石墨烯銅箔之立體圖

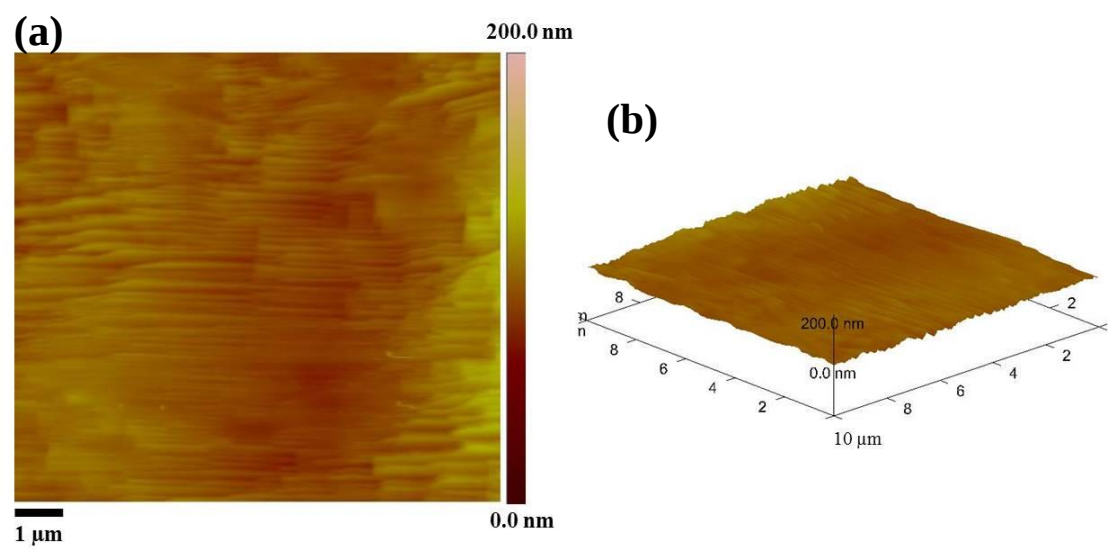


圖 3-24 原子力顯微鏡圖：(a) 銅箔經電解拋光後進行一步合成單層石墨烯之平面圖 (b) 銅箔經電解拋光後進行一步合成單層石墨烯之立體圖

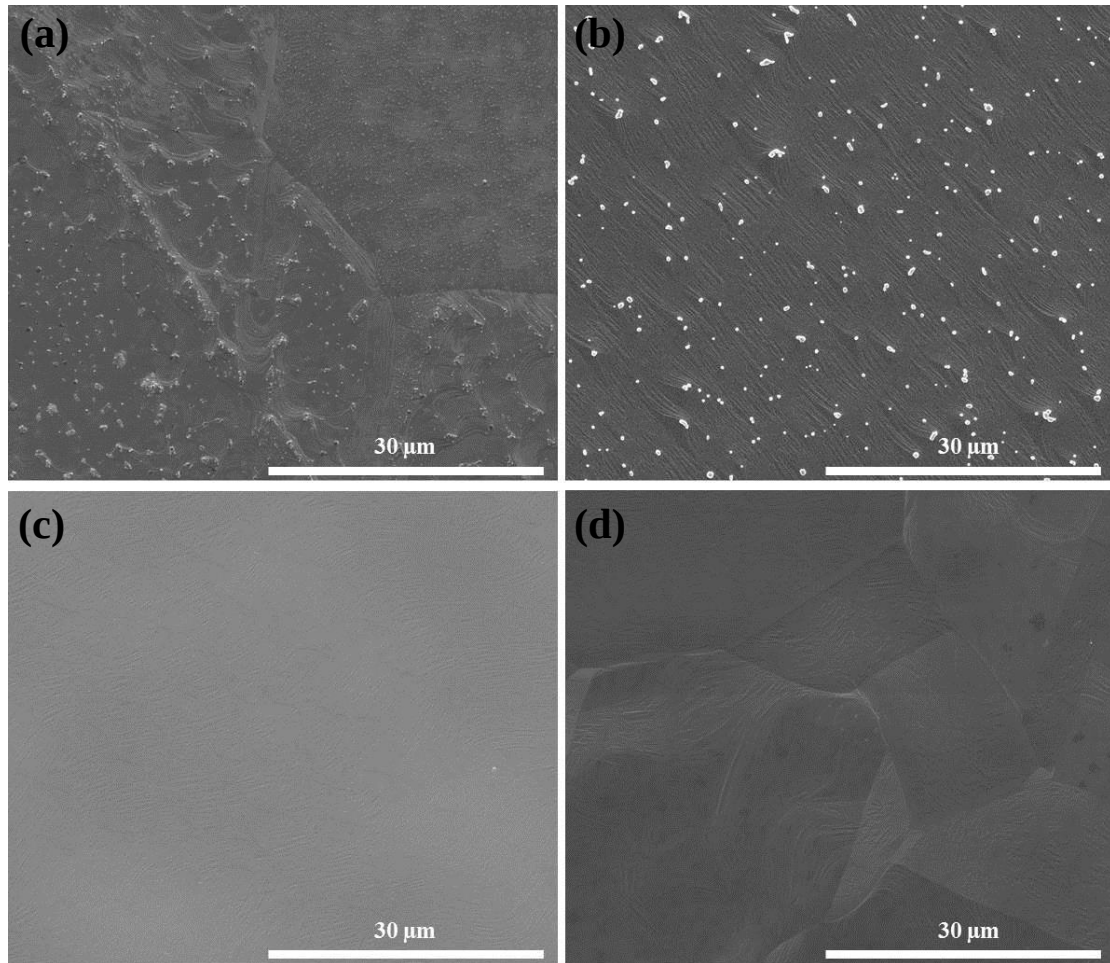


圖 3-25 掃描式電子顯微鏡圖：(a) 批號 B 銅箔一步合成單層石墨烯 (b) 批號 B 銅箔兩步合成單層石墨烯 (c) 批號 B 銅箔三步合成單層石墨烯 (d) 批號 B 銅箔電解拋光後一步合成單層石墨烯

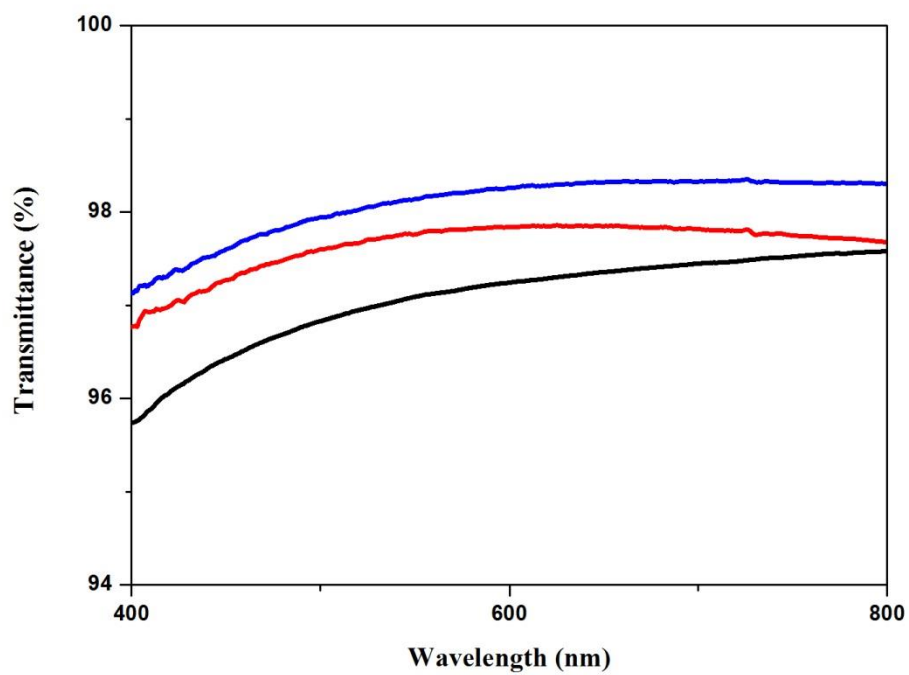


圖 3-26 不同步驟合成單層石墨烯之穿透度光譜圖(黑：一步合成單層石墨烯，紅：兩步合成單層石墨烯，藍：三步合成單層石墨烯)

表 3-4 不同步驟合成單層石墨烯之片電阻

合成方法	片電阻
一步合成單層石墨烯	1225 $\Omega/\square$
兩步合成單層石墨烯	1132 $\Omega/\square$
三步合成單層石墨烯	335 $\Omega/\square$

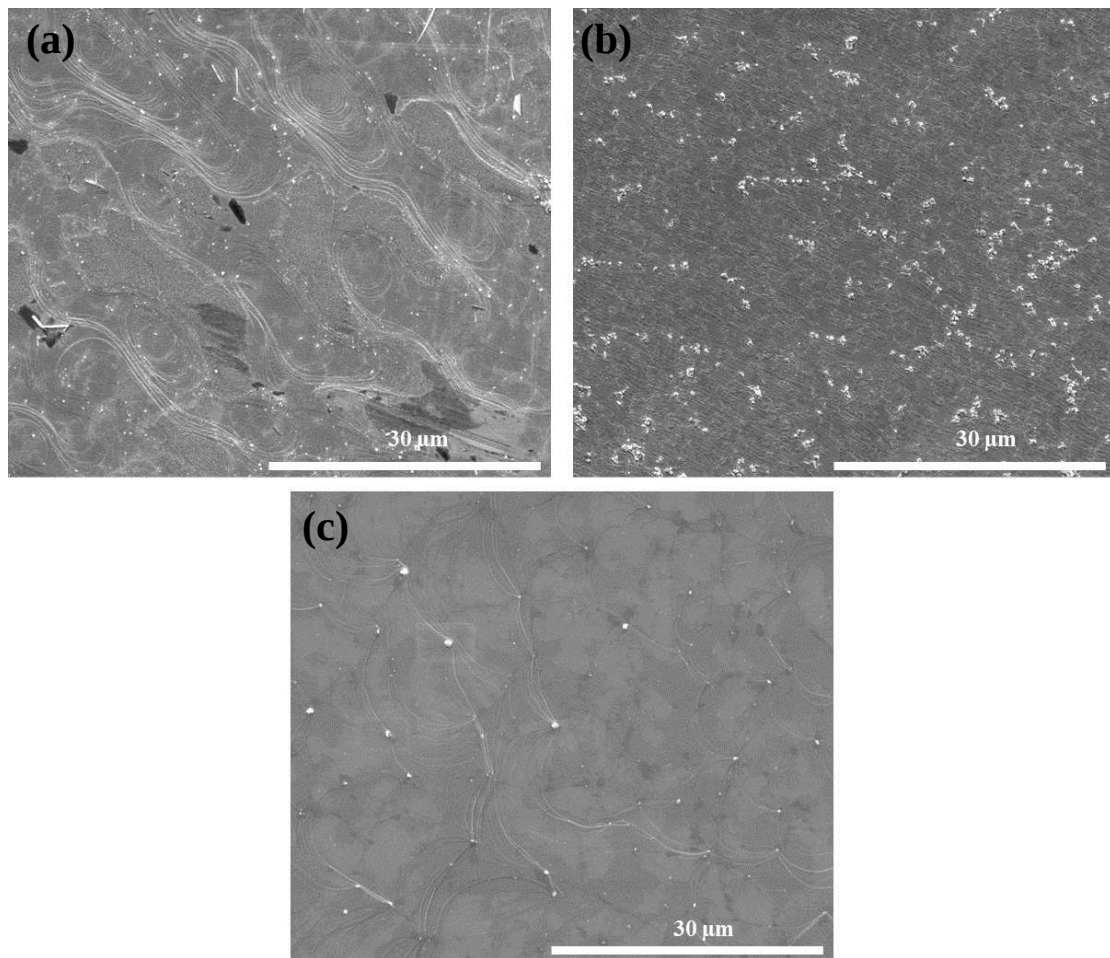


圖 3-27 掃描式電子顯微鏡圖：(a) Graphenea 公司之石墨烯 (b) Graphene Platform 公司之石墨烯
(c) MaTeck GmbH 公司，單晶銅(111)兩步合成之石墨烯 (蔣昭明老師實驗室提供)

第四章、實驗內容討論

4.1 銅箔高溫預處理對於單層石墨烯之影響

不同批號的銅箔，用相同的一步製程方法生長石墨烯，結果卻不相同，銅箔表面出現了不均勻的亮霧面，如圖 3-6。在圖 3-8，我們發現石墨烯生長在銅箔亮霧面上的拉曼光譜似乎沒有什麼明顯差別，亮霧面的差別在於亮面的表面較平坦，霧面的表面較粗糙，如圖 3-7，許多文獻^{44,49-51,53}指出銅箔表面跟石墨烯之間有著密切的關係，平坦的表面有助於提升石墨烯品質。我們希望藉由調整反應氣體參數，製備出均勻的石墨烯薄膜。

圖 3-9 發現調整反應氣體參數、改變氣體反應時間、系統反應溫度等，可以幫助改善銅箔表面的均勻度。由圖 3-9-(g)跟圖 3-9-(h)，發現製備過程中只通氫氣銅箔表面就會出現亮霧面的區塊，將只通氫氣的銅箔再進行一次含有甲烷氣體的製程，如圖 3-9-(i)、表 3-2 綠色方框。比較圖 3-9-(h)跟圖 3-9-(i)，銅箔表面無明顯差別，由此可知造成銅箔表面出現亮霧面的主要因素就是氫氣^{54,55}，氫氣不僅還原銅箔表面，還扮演決定銅箔表面高低差的角色。

相同的條件下，不論氣體是甲烷或氫氣在銅箔表面上，表現出來亮霧面的趨勢都相當類似，圖 3-9-(j)，在只通氫氣的狀態下，銅箔表面並沒有出現亮霧面，代表氫氣不會影響銅箔表面。於是我們使用氫氣取代甲烷，希望藉由調整氣體參數來得到表面又亮又均勻的銅箔。經過一系列的參數測試，如表 3-2，氣體參數氫氣為 45(sccm)、氫氣為 10(sccm)，反應時間氫氣為 20(min)、氫氣為 50(min)，溫度 1050°C，所做出來的銅箔表面最亮最均勻。

4.2 電解拋光對於單層石墨烯之影響

不同批號的銅箔，用相同的兩步製程方法生長石墨烯，銅箔表面又出現表面不均勻的現象。綜合先前實驗所有的結果，我們發現只要銅箔批號改變，實驗結果就會跟著改變，因此推測造成銅箔表面不均勻的真正原因為銅箔表面含有許多雜質，導致生長石墨烯後銅箔表面不均勻。由圖 3-12-(a)、圖 3-12-(b)、圖 3-13、圖 3-15、表 3-3 結果顯示，原始銅箔表面真的含有許多不同的雜質，經過電解拋光後，雜質含量確實變少，如圖 3-12-(c)、圖 3-12-(d)、圖 3-14、圖 3-16、表 3-3，接著將電解拋光後的銅箔進行石墨烯生長，發現石墨烯表面變得非常乾淨，圖 3-17。

許多文獻指出銅箔電解拋光後，會使銅箔表面變平坦，提升石墨烯品質^{44,49,53}，於是我們使用原子力顯微鏡觀察銅箔表面之變化，由圖 3-18、圖 3-19，我們發現銅箔經由電解拋光後，表面並沒有變平坦，反而變得更加粗糙，不利於提升石墨烯品質。綜合以上觀察到的現象，我們認為電解拋光真正目的，應該是在去除銅箔表面上的雜質，而不是使銅箔表面平坦化，真正讓銅箔表面變平坦的主因應該是銅箔高溫預處理。由圖 3-20，可以明顯看到將電解拋光後的銅箔再次進行銅箔高溫預處理後，表面變的相當平坦。

由圖 3-21 到圖 3-25，我們發現銅箔只要有經過電解拋光步驟，所生長出來的石墨烯，表面雜質皆有明顯的減少，綜合上述所有結果，我們發現電解拋光不但可以去除銅箔表面上的雜質，也能幫助減少石墨烯表面的雜質，改善石墨烯的品質。圖 3-25、圖 3-26、表 3-4，三步合成單層石墨烯不論是表面雜質含量、片電阻、穿透度都比一步合成或兩步合成單層石墨烯優異，造成石墨烯品質提升的原因，推測為石墨烯表面粒子的減少。

第五章、結論

我們成功地利用化學氣相沉積法製備出高品質石墨烯，在石墨烯轉移至基材方面，熱處理(180°C)扮演非常重要的角色，它可以軟化 PMMA 薄膜，增加石墨烯與基材之間的作用力，改善石墨烯破洞的問題。

兩步合成單層石墨烯的過程中，銅箔表面出現了不均勻的亮霧面，經過一系列銅箔高溫預處理的測試，我們發現造成銅箔表面亮霧面的主要因素為氫氣，氫氣不僅扮演還原銅箔的角色，更決定銅箔表面的型態，高溫(1050°C)則會導致銅箔表面晶格重新排列，使得銅箔表面更加平坦。銅箔高溫預處理最佳條件為氣體流量氫氣 45 sccm、氫氣 10 sccm，反應時間氫氣 20 min、氫氣 50 min，溫度 1050 °C，做出來的銅箔表面最亮且均勻。

由三部合成單層石墨烯，我們可以更加確定高溫預處理的功能就是讓銅箔表面平坦化，與銅箔高溫預處理 1050°C 觀察到的結果相呼應。電解拋光主要功能為移除銅箔表面上的雜質，同時也能有效地減少石墨烯表面雜質的出現，片電阻降低 3.5 倍，穿透度從 96% 變成 98%。

綜合全部結果，我們有發展出一套有效製備高品質單層石墨烯的方法，成功地克服不同批號銅箔，對石墨烯品質影響。

參考文獻

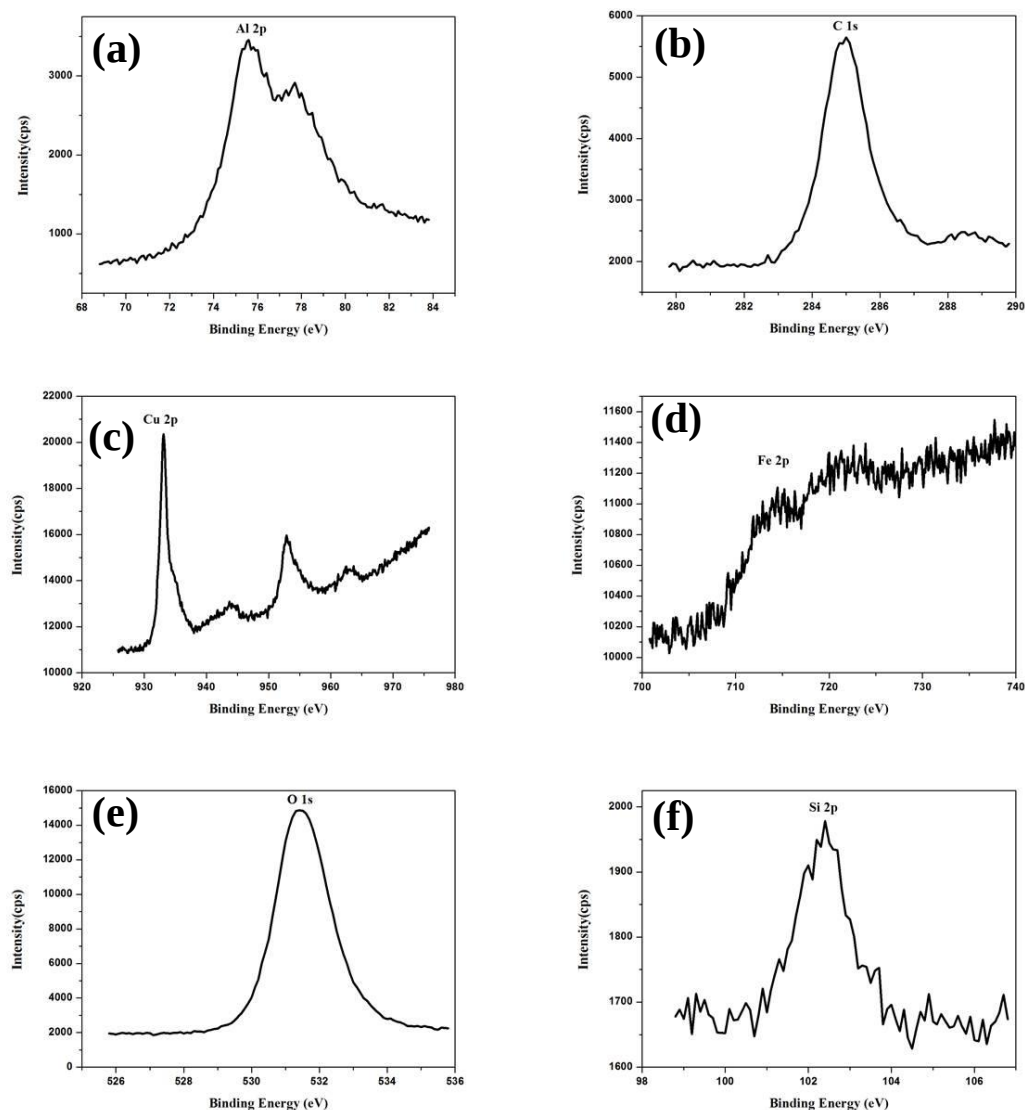
- (1) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- (2) Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192.
- (3) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385.
- (4) de Heer, W. A.; Berger, C.; Wu, X.; First, P. N.; Conrad, E. H.; Li, X.; Li, T.; Sprinkle, M.; Hass, J.; Sadowski, M. L.; Potemski, M.; Martinez, G. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 92.
- (5) Hass, J.; de Heer, W. A.; Conrad, E. H. *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 323202.
- (6) Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- (7) Bonaccorso, F.; Lombardo, A.; Hasan, T.; Sun, Z.; Colombo, L.; Ferrari, A. C. *Mater. Today* **2012**, *15*, 564.
- (8) Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Science* **2009**, *324*, 1312.
- (9) Mattevi, C.; Kim, H.; Chhowalla, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3324.
- (10) Du1rkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, E.; Fuhrer, M. S. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 35.
- (11) Li, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Borysiak, M.; Han, B.; Chen, D.; Piner, R. D.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 4359.
- (12) Gupta, P.; Dongare, P. D.; Grover, S.; Dubey, S.; Mamgain, H.; Bhattacharya, A.; Deshmukh, M. M. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3882.
- (13) Kuo, C. C.; Chen, C. H. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12805.
- (14) Khoa, N. T.; Kim, S. W.; Yoo, D.-H.; Kim, E. J.; Hahn, S. H. *Appl. Catal., A* **2014**, *469*, 159.
- (15) Huang, J.; Zhang, L.; Chen, B.; Ji, N.; Chen, F.; Zhang, Y.; Zhang, Z. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2733.
- (16) Choi, Y.; Bae, H. S.; Seo, E.; Jang, S.; Park, K. H.; Kim, B. S. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15431.
- (17) Layek, K.; Kantam, M. L.; Shirai, M.; Nishio-Hamane, D.; Sasaki, T.; Maheswaran, H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 3164.
- (18) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater.* **2007**, *6*, 191.
- (19) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.
- (20) Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M.; Geim, A. K. *Science* **2008**, *320*, 1308.

- (21) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J. H.; Kim, P.; Choi, J. Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, 457, 706.
- (22) Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. *Nat. Photonics* **2010**, 4, 611.
- (23) Schwierz, F. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, 5, 487.
- (24) Bae, S.; Kim, H.; Lee, Y.; Xu, X.; Park, J. S.; Zheng, Y.; Balakrishnan, J.; Lei, T.; Kim, H. R.; Song, Y. I.; Kim, Y. J.; Kim, K. S.; Ozyilmaz, B.; Ahn, J. H.; Hong, B. H.; Iijima, S. *Nat Nanotechnol.* **2010**, 5, 574.
- (25) Hong, W.; Xu, Y.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *Electrochem. Commun.* **2008**, 10, 1555.
- (26) Wu, J.; Agrawal, M.; Becerril, H. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chen, Y.; Peumans, P. *ACS Nano.* **2010**, 4, 43.
- (27) Blake, P.; Hill, E. W.; Castro Neto, A. H.; Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Yang, R.; Booth, T. J.; Geim, A. K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 063124.
- (28) Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, 102, 10451.
- (29) Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. *Nature* **2005**, 438, 201.
- (30) Shin, H.-J.; Kim, K. K.; Benayad, A.; Yoon, S.-M.; Park, H. K.; Jung, I.-S.; Jin, M. H.; Jeong, H.-K.; Kim, J. M.; Choi, J.-Y.; Lee, Y. H. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1987.
- (31) Schniepp, H. C.; Li, J.-L.; McAllister, M. J.; Sai, H.; Herrera-Alonso, M.; Adamson, D. H.; Prud'homme, R. K.; Car, R.; Saville, D. A.; Aksay, I. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 8535.
- (32) McAllister, M. J.; Li, J.-L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4396.
- (33) Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J. *Nano Lett.* **2009**, 9, 30.
- (34) Liu, W.; Li, H.; Xu, C.; Khatami, Y.; Banerjee, K. *Carbon* **2011**, 49, 4122.
- (35) Yu, Q.; Lian, J.; Siriponglert, S.; Li, H.; Chen, Y. P.; Pei, S.-S. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93, 113103.
- (36) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2009**, 9, 4268.
- (37) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Phys. Rep.* **2009**, 473, 51.
- (38) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401.
- (39) Wu, W.; Yu, Q.; Peng, P.; Liu, Z.; Bao, J.; Pei, S. S. *Nanotechnology* **2012**, 23, 035603.

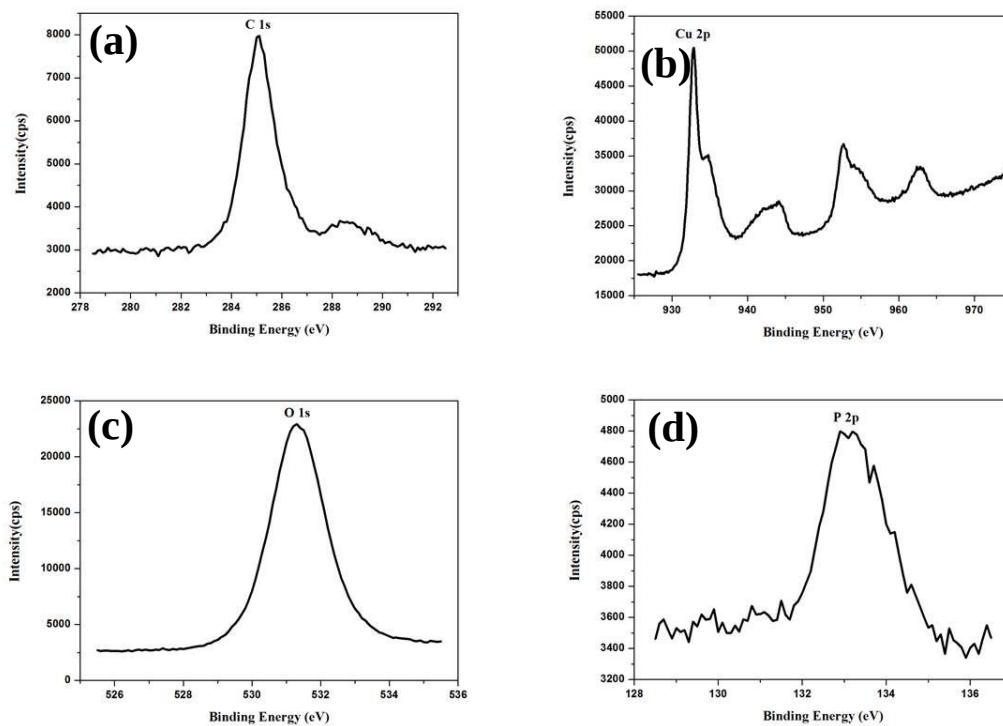
- (40) Wang, Y. Y.; Ni, Z. H.; Yu, T.; Shen, Z. X.; Wang, H. M.; Wu, Y. H.; Chen, W.; Wee, A. T. S. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10637.
- (41) Chang, S.-C.; Shieh, J.-M.; Huang, C.-C.; Dai, B.-T.; Li, Y.-H.; Feng, M.-S. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2002**, *20*, 2149.
- (42) Landolt, D. *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1.
- (43) Pednekar, S.; Smialowska, S. *Corrosion* **1980**, *36*, 565.
- (44) Luo, Z.; Lu, Y.; Singer, D. W.; Berck, M. E.; Somers, L. A.; Goldsmith, B. R.; Johnson, A. T. C. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1441.
- (45) Jeong, H. J.; Kim, H. Y.; Jeong, S. Y.; Han, J. T.; Baeg, K.-J.; Hwang, J. Y.; Lee, G.-W. *Carbon* **2014**, *66*, 612.
- (46) Fabiane, M.; Khamlich, S.; Bello, A.; Dangbegnon, J.; Momodu, D.; Charlie Johnson, A. T.; Manyala, N. *AIP Adv.* **2013**, *3*, 112126.
- (47) Suk, J. W.; Kitt, A.; Magnuson, C. W.; Hao, Y.; Ahmed, S.; An, J.; Swan, A. K.; Goldberg, B. B.; Ruoff, R. S. *ACS Nano*. **2011**, *5*, 6916.
- (48) Kwon, G. D.; Kim, Y. W.; Moyon, E.; Keum, D. H.; Lee, Y. H.; Baik, S.; Pribat, D. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *307*, 731.
- (49) Hsieh, Y.-P.; Wang, Y.-W.; Ting, C.-C.; Wang, H.-C.; Chen, K.-Y.; Yang, C.-C. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1.
- (50) Zhao, L.; Rim, K. T.; Zhou, H.; He, R.; Heinz, T. F.; Pinczuk, A.; Flynn, G. W.; Pasupathy, A. N. *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 509.
- (51) Yu, Q.; Jauregui, L. A.; Wu, W.; Colby, R.; Tian, J.; Su, Z.; Cao, H.; Liu, Z.; Pandey, D.; Wei, D.; Chung, T. F.; Peng, P.; Guisinger, N. P.; Stach, E. A.; Bao, J.; Pei, S. S.; Chen, Y. P. *Nat Mater.* **2011**, *10*, 443.
- (52) Wu, Y. A.; Fan, Y.; Speller, S.; Creeth, G. L.; Sadowski, J. T.; He, K.; Robertson, A. W.; Allen, C. S.; Warner, J. H. *ACS Nano*. **2012**, *6*, 5010.
- (53) Zhang, B.; Lee, W. H.; Piner, R.; Kholmanov, I.; Wu, Y.; Li, H.; Ji, H.; Ruoff, R. S. *ACS Nano*. **2012**, *6*, 2471.
- (54) Vlassiouk, I.; Regmi, M.; Fulvio, P.; Dai, S.; Datskos, P.; Eres, G.; Smirnov, S. *ACS Nano*. **2011**, *5*, 6069.
- (55) Choubak, S.; Biron, M.; Levesque, P. L.; Martel, R.; Desjardins, P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1100.

附錄

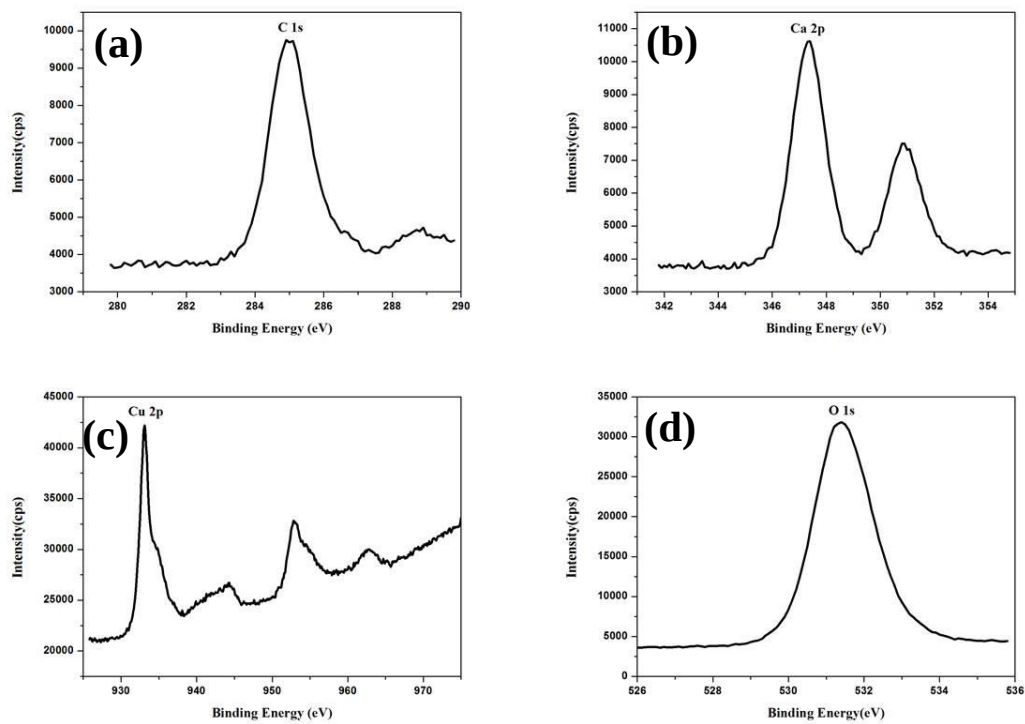
一、不同批號銅箔之 X 光光電子能譜



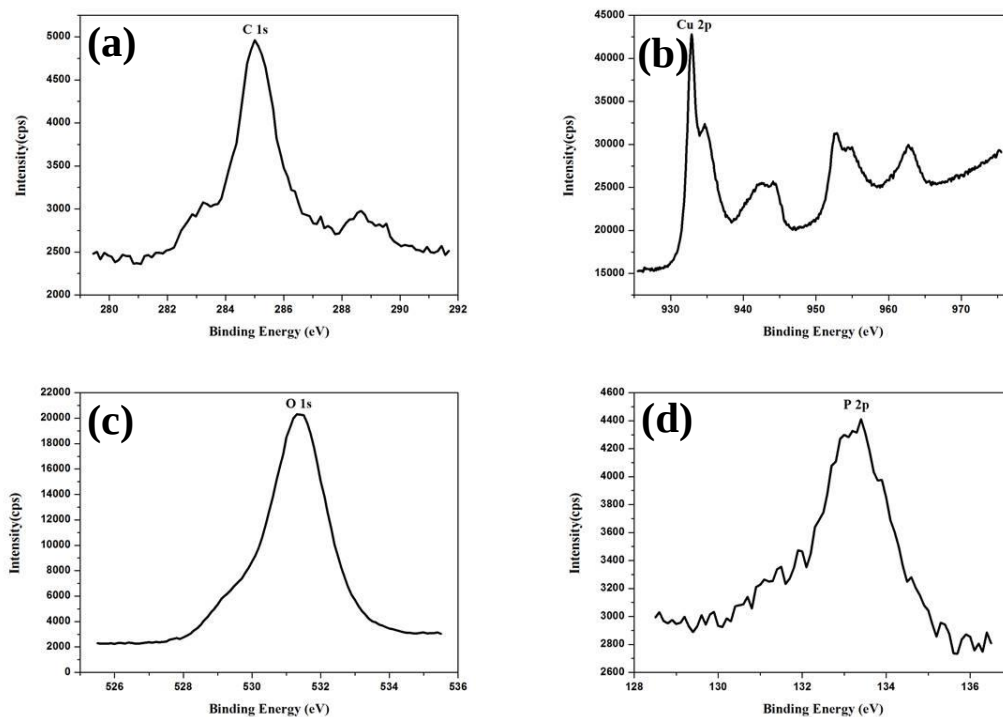
附錄圖 1-1 批號 B 銅箔之 X 光光電子能譜(XPS): (a) 鋁元素束縛能 (b) 碳元素束縛能 (c) 銅元素束縛能 (d) 鐵元素束縛能 (e) 氧元素束縛能 (f) 矽元素束縛能



附錄圖 1-2 批號 B 銅箔電解拋光後之 X 光光電子能譜(XPS)：(a) 碳元素束縛能 (b) 銅元素束縛能 (c) 氧元素束縛能 (d) 磷元素束縛能

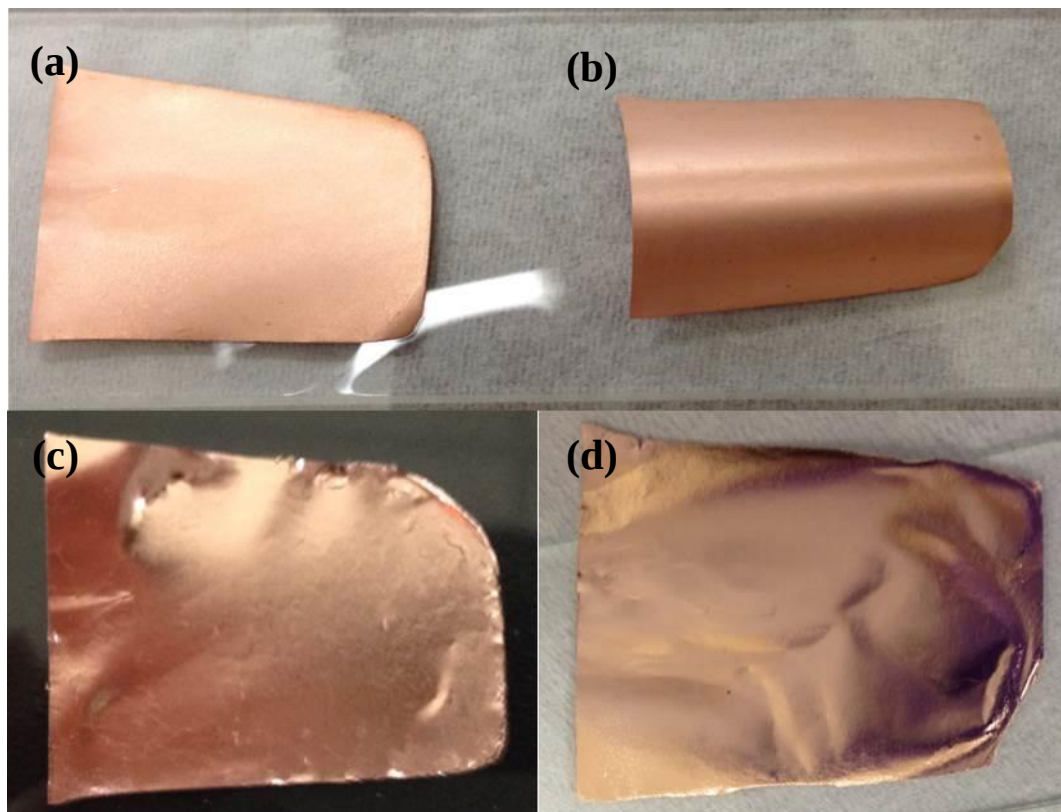


附錄圖 1-3 批號 I 銅箔之 X 光光電子能譜(XPS)：(a) 碳元素束縛能 (b) 鈣元素束縛能 (c) 銅元素束縛能 (d) 氧元素束縛能



附錄圖 1-4 批號 I 銅箔電解拋光後之 X 光光電子能譜(XPS)：(a) 碳元素束縛能 (b) 銅元素銅束縛能 (c) 氧元素束縛能 (d) 磷元素束縛能

二、不同曲度下銅箔之相片圖



附錄圖 2-1 不同曲度下銅箔之相片圖：(a) 電解拋光後銅箔平坦放置 (b) 電解拋光後銅箔彎曲放置 (c) 三步合成單層石墨烯之銅箔平坦放置 (d) 三步合成單層石墨烯之銅箔彎曲放置