

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2010年3月4日(04.03.2010)



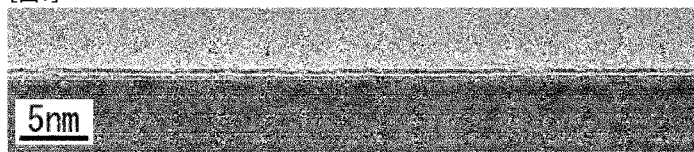
(10) 国際公開番号  
WO 2010/023934 A1

- (51) 国際特許分類:  
C01B 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/004200
- (22) 国際出願日: 2009年8月28日(28.08.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-220179 2008年8月28日(28.08.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人名古屋大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION NAGOYA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠美智子 (KUSUNOKI, Michiko) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP). 乗松航 (NORIMATSU, Wataru) [JP/JP]; 〒4648601 愛知県名古屋市千種区不老町1番 国立大学法人名古屋大学内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 中島三千雄, 外(NAKASHIMA, Michio et al.); 〒4500002 愛知県名古屋市中村区名駅三丁目
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GRAPHENE/SiC COMPOSITE MATERIAL AND GRAPHENE/SiC COMPOSITE MATERIAL OBTAINED BY SAME

(54) 発明の名称: グラフェン/SiC複合材料の製造方法及びそれにより得られるグラフェン/SiC複合材料

[図1]



(57) Abstract: A method which can advantageously produce a graphene/SiC composite material wherein a large-area graphene which is flat on the atomic level is formed as a layer on an SiC single crystal substrate. The graphene/SiC composite material is produced as follows: an oxide coating film which is formed by natural oxidation and covers the surface of the SiC single crystal substrate is removed, thereby exposing the Si surface of the SiC single crystal substrate; then the SiC single crystal substrate, which has an exposed Si surface, is heated in an oxygen atmosphere, thereby forming an SiO<sub>2</sub> layer on the surface of the SiC single crystal substrate; and then the SiC single crystal substrate provided with the SiO<sub>2</sub> layer is heated in a vacuum, thereby forming one or more layers of graphene on the SiC single crystal substrate.

(57) 要約: 原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンが、SiC単結晶基板上に積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料を有利に製造することが出来る製造方法を提供すること。自然酸化によって形成された、SiC単結晶基板の表面を覆う酸化皮膜を除去することにより、該SiC単結晶基板のSi面を露出させ、次いで、Si面が露出した前記SiC単結晶基板を酸素雰囲気下において加熱することにより、かかるSiC単結晶基板の表面にSiO<sub>2</sub>層を形成せしめ、更に、SiO<sub>2</sub>層が形成された前記SiC単結晶基板を、真空下、加熱することにより、SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料を製造した。



WO 2010/023934 A1

## 明 細 書

発明の名称：

グラフェン／S i C複合材料の製造方法及びそれにより得られるグラフェン／S i C複合材料

### 技術分野

[0001] 本発明は、グラフェン／S i C複合材料の製造方法、及びそれにより得られるグラフェン／S i C複合材料に関するものである。

### 背景技術

[0002] 炭素原子が最密充填された六員環構造を呈する、炭素の単一原子層であるグラフェン（グラファイトシート）は、その内部において、電子が質量ゼロの相対論的粒子として振る舞い、極めて高い電子移動度を示すことが知られている。また、グラフェンは、既知の物質の中で最高の融点を有し、熱伝導度においても優れているところから、最初の報告（非特許文献1参照）以来、研究者達の間で盛んに研究が進められている。このような状況の下、近年、グラフェンに関して種々の報告が為されている。

[0003] 例えば、非特許文献2においては、最大で $200000\text{ cm}^2/\text{Vsec}$ を超える電子移動度がグラフェンにて測定された旨を報告している。なお、そのような高い電子移動度は、S i（シリコン）の約100倍、カーボンナノチューブの5倍以上に相当するものである。また、非特許文献3においては、2層のグラフェンとS i C基板との間に $0.26\text{ eV}$ のバンドギャップが存在することが報告されており、トランジスタやその他の電子機器への応用が提案されている。

[0004] ところで、上述の如き優れた特性を有するグラフェンを、例えば基板上に形成せしめる手法としては、従来より、1) 層状構造を呈するグラファイト結晶から剥離した1層又は2層以上のグラフェン（特許文献1参照）を、S i O<sub>2</sub> / S i 基板上に転写する手法や、2) S i C基板を（超）高真空下において加熱し、S i 原子を昇華させて、残存するC（炭素）原子の自己組織化

によってSiC基板上にグラフェンを形成する手法等が、広く知られている。

[0005] しかしながら、上記1)の手法は、グラファイト結晶からグラフェンを剥離する際に偶然に頼るところが大きく、大面積のグラフェンを得難いという問題を内在しており、また、上記2)の手法にあつては、得られるグラフェンが原子レベルの凹凸を比較的多く有しており、その大きさも、最大長が約200nm程度と未だ十分な大きさとは言い難いものであつた。

[0006] このため、特に半導体業界においては、現在、原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンがSiC基板上に積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料の開発が、切望されているのである。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-120660号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：K. S. Novoselov、外7名、「Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films」、Science、(米国)、2004年10月22日、第306巻、第5696号、p. 666-669

非特許文献2：S. V. Morozov、外6名、「Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer」、Physical Review Letters、(米国)、2008年1月11日、第100巻、第1号、016602(article number)

非特許文献3：S. Y. Zhou、外8名、「Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene」、Nature Materials、(英国)、2007年9月、第6巻、p. 770-775

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] ここにおいて、本発明は、かかる事情を背景にして為されたものであつて、その解決すべき課題とするところは、原子レベルにおいて平坦な大面積グ

ラフェンがSiC単結晶基板上に積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料を、有利に製造することが出来る製造方法を提供することにある。また、本発明は、そのような製造方法に従って製造されたグラフェン/SiC複合材料を提供することをも、その解決課題とするものである。

### 課題を解決するための手段

- [0010] そして、本発明は、SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料の製造方法にして、1) 自然酸化によって形成された、SiC単結晶基板の表面を覆う酸化皮膜を除去することにより、該SiC単結晶基板のSi面を露出させる工程と、2) Si面が露出した前記SiC単結晶基板を、酸素雰囲気下において加熱することにより、該SiC単結晶基板の表面にSiO<sub>2</sub>層を形成せしめる工程と、3) SiO<sub>2</sub>層が形成された前記SiC単結晶基板を、真空下、加熱する工程とを、有することを特徴とするグラフェン/SiC複合材料の製造方法を、その要旨とするものである。
- [0011] なお、かかる本発明に従うグラフェン/SiC複合材料の製造方法においては、好ましくは、前記SiO<sub>2</sub>層の厚さが200nm以下である。
- [0012] 一方、本発明は、上述の製造方法に従って製造された、SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料であって、該グラフェンが、原子レベルで平坦な、直径が少なくとも1μm以上である領域を有することを特徴とするグラフェン/SiC複合材料をも、その要旨とするものである。
- [0013] ここで、本発明に係るグラフェン/SiC複合材料における好ましい態様の一つにおいては、前記グラフェンが、1.5nm以上のステップが存在しない、20μm四方以上の領域を有するものである。
- [0014] また、本発明のグラフェン/SiC複合材料における好ましい態様の他の一つにおいては、前記SiC単結晶基板の最外面がSi面であって、該Si面と直近のグラフェンとの間の面間隔が0.29±0.03nmであり、且つ、該Si面を構成するSi原子の一部と、前記直近のグラフェンを構成す

るC原子の一部とが共有結合を形成している。

[0015] さらに、本発明のグラフェン/SiC複合材料における望ましい態様の一つにおいては、前記SiC単結晶基板の結晶構造が、4H-SiC又は6H-SiCである。

[0016] さらにまた、本発明のグラフェン/SiC複合材料における別の望ましい態様の一つにおいては、三層以上のグラフェンを有し、かかる三層以上のグラフェンがABC積層構造を呈するものである。

### 発明の効果

[0017] このように、本発明のグラフェン/SiC複合材料の製造方法にあつては、表面がSi面（シリコン面）とされているSiC単結晶基板に対して、先ず、かかるSiC単結晶基板上の自然酸化によって形成された酸化皮膜の除去処理を施して、SiC単結晶基板のSi面を露出させ、次いで、Si面が露出したSiC単結晶基板を酸素雰囲気下で加熱することにより、かかるSi面上にSiO<sub>2</sub>層を形成させることを特徴とするものである。SiC単結晶基板のSi面上に人為的に形成せしめられたSiO<sub>2</sub>層は、自然酸化による酸化皮膜とは異なり、緻密で且つ均一なアモルファス構造を呈するものであるところから、そのようなSiO<sub>2</sub>層を有するSiC単結晶基板を、真空下、加熱すると、SiO<sub>2</sub>層の分解（昇華）が一様に進行する。そして、更に加熱を続けると、このSiO<sub>2</sub>層が消失した後、Si面からSiC単結晶基板の内部に向かって、Si原子の昇華及び残存するC原子の自己組織化が効果的に、且つSi面の全面に亘って一様に進行することとなり、以て、原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンがSiC単結晶基板上に積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料が、有利に製造されるのである。

[0018] なお、本発明に従うグラフェン/SiC複合材料の製造方法においては、上述したSiO<sub>2</sub>層の厚さを200nm以下とすることにより、上述した効果をより有利に享受することが出来る。

[0019] そして、そのような本発明の製造方法に従って製造されたグラフェン/SiC複合材料のうち、特に、SiC単結晶基板の最外面がSi面であつて、

かかるS i面と直近のグラフェンとの間の面間隔が $0.29 \pm 0.03$  nmであり、且つ、S i面を構成するS i原子の一部と、直近のグラフェンを構成するC原子の一部とが共有結合を形成しているものによっては、バンドギャップが存在するため、半導体等の電子材料としての用途が期待されるものである。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明に従って製造されたグラフェン/S i C複合材料のTEM写真である。

[図2]従来法に従って製造されたグラフェン/S i C複合材料のTEM写真である。

[図3]本発明に従って製造されたグラフェン/S i C複合材料のAFM写真である。

[図4]本発明以外の手法に従って製造されたグラフェン/S i C複合材料のAFM写真である。

### 発明を実施するための形態

[0021] ところで、本発明の製造方法に従って、グラフェン/S i C複合材料を製造するに際しては、S i C単結晶基板（以下、単に基板とも言う。）が準備されることとなる。ここで、本発明にて用いられるS i C単結晶基板としては、電子デバイス用として一般に市販されているS i C単結晶基板であって、その表面がS i面とされたものであれば、如何なるものであっても用いることが可能である。電子デバイス用のS i C単結晶基板は、例えば「S i Cエピタキシャルウェハー」等と称されて、市販されている。なお、従来より、S i C単結晶基板の表面にグラフェンを形成せしめる際には、オフアクシスな基板を用いて、かかる基板に存在するステップを利用して大面積グラフェンを形成することが行なわれている。しかしながら、本発明の製造方法は、後述するように、基板上のステップを利用するものではなく、また、そのようなステップは生成するグラフェンの構造にも悪影響を与える恐れがあることから、本発明の製造方法においては、オンアクシスなS i C単結晶基板

が有利に用いられる。

[0022] なお、SiCには、立方晶（3C-SiC）、六方晶（2H-SiC、4H-SiC及び6H-SiC等）、及び菱面晶（15R-SiC等）に大別される各種の結晶多形が存在することが知られているが、本発明においては、好ましくは、結晶構造が4H-SiC又は6H-SiCであるSiC単結晶基板が用いられる。

[0023] 市販品を購入する等によって入手したSiC単結晶基板は、通常、自然酸化によって形成された酸化皮膜（厚さ：数nm）にて覆われている。この酸化皮膜は、SiO<sub>2</sub>を主成分とするものではあるが、大気中の水分等との反応物等をも含むものである。そこで、本発明に係るグラフェン/SiC複合材料の製造方法においては、SiC単結晶基板について、先ず、自然酸化によって形成された、基板表面を覆う酸化皮膜の除去が行なわれる。かかる酸化皮膜の除去は、後述するSiC単結晶基板の表面へのSiO<sub>2</sub>層の形成と相俟って、本発明の製造方法における特徴的な工程である。

[0024] かかるSiC単結晶基板表面の酸化皮膜を除去する手法としては、従来より公知の手法の何れをも用いることが出来るが、好ましくは、基板をフッ化水素酸（フッ酸）内に浸漬せしめる等のフッ酸を用いた手法が採用される。なお、かかるフッ酸を用いた酸化皮膜の除去に際しての各種条件、例えば、フッ酸の濃度や浸漬時間等の条件は、適宜に決定される。また、本発明においては、SiC単結晶基板の表面を覆う酸化皮膜のうち、少なくともグラフェンを形成せしめる基板表面上のものを除去し、Si面を露出させれば充分であり、必ずしもSiC単結晶基板を覆う酸化皮膜の全てを除去する必要はない。

[0025] そのようにして酸化皮膜が除去され、Si面が露出したSiC単結晶基板は、次いで、酸素雰囲気下において加熱されて、その表面にSiO<sub>2</sub>層が形成される。このように、表面にSiO<sub>2</sub>層が形成されたSiC単結晶基板を、後述の如く真空下において加熱することによって、原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンがSiC単結晶基板の表面に積層形成されてなるグラフェ

ン／S i C複合材料を、有利に得ることが可能ならしめられるのである。

[0026] ここで、S i C単結晶基板の表面に形成されるS i O<sub>2</sub>層は、その厚さが薄すぎたり、或いは厚すぎたりすると、本発明の優れた効果を享受し難くなる恐れがあるところから、かかるS i O<sub>2</sub>層の厚さは200nm以下、好ましくは2nm～110nmとされる。

[0027] なお、S i C単結晶基板の表面へのS i O<sub>2</sub>層の形成は、例えば、電気炉等の加熱炉内にS i C単結晶基板を載置し、炉内に酸素を供給しながら、所定の加熱条件（加熱温度、加熱時間等）にてS i C単結晶基板を加熱（焼成）することにより、実施される。そのようにしてS i O<sub>2</sub>層を形成せしめる場合、加熱温度や加熱時間等の加熱条件は、目的とするS i O<sub>2</sub>層の厚さや、最終的に目的とするグラフェン／S i C複合材料におけるグラフェンの層数や大きさ等に応じて、適宜に決定されることとなるが、一般に、加熱温度としては1000～1200℃、加熱時間としては5分～10時間程度の条件が、採用される。また、加熱の際の酸素雰囲気としては、通常、酸素濃度が99.9%以上である雰囲気が採用される。

[0028] そして、上述の如くして表面にS i O<sub>2</sub>層が形成されたS i C単結晶基板を、真空下、加熱することにより、目的とするグラフェン／S i C複合材料が製造されるのである。

[0029] 本発明の製造方法に従うことにより、S i C単結晶基板の表面に、原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンが積層形成されてなるグラフェン／S i C複合材料が得られることについて、本発明者等は、現段階においては以下のように考えている。即ち、S i C単結晶基板の表面に人為的に形成せしめられたS i O<sub>2</sub>層は、前述した自然酸化による酸化皮膜とは異なり、緻密で且つ均一なアモルファス構造を呈するものであるところから、そのようなS i O<sub>2</sub>層を表面に有するS i C単結晶基板を、真空下、加熱すると、S i O<sub>2</sub>層の分解（昇華）が一様に進行する。このとき、基板表面にS i O<sub>2</sub>層が存在することにより、より高い温度まで、S i Cの分解の開始が抑制されるため、S i O<sub>2</sub>／S i C界面に存在する欠陥や凹凸が除去されて、平滑なS i面を



得ることが出来る。そして、更に加熱を続けると、 $\text{SiO}_2$  層が消失した後に、グラフェンを製造するのに適した温度で、 $\text{Si}$  面から  $\text{SiC}$  単結晶基板の内部に向かって、 $\text{Si}$  原子の昇華及び残存する  $\text{C}$  原子の自己組織化が効果的に、且つ  $\text{Si}$  面の全面に亘って一様に進行することとなり、以て、原子レベルにおいて平坦な大面積グラフェンが  $\text{SiC}$  単結晶基板の表面に積層形成されてなるグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料が、有利に得られるのである。

[0030] ここで、 $\text{SiO}_2$  層が形成された  $\text{SiC}$  単結晶基板の加熱は、真空下において行なわれることとなるが、本発明に従うグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料の製造方法においては、通常、真空度が  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-10}$  torr 程度の真空下において、 $\text{SiO}_2$  層が形成された  $\text{SiC}$  単結晶基板の加熱が行なわれる。前述したように、従来の  $\text{SiC}$  の熱分解によるグラフェンの製造方法は、所謂、高真空以上の真空（真空度： $1 \times 10^{-9}$  torr 以下）下において  $\text{SiC}$  基板が加熱されていたが、本発明の製造方法に従えば、従来より真空度が低い真空下、例えば、真空度が  $1 \times 10^{-4}$  torr 程度の真空下においても、目的とするグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料を有利に製造することが可能である。

[0031] また、そのような真空下において、 $\text{SiO}_2$  層が形成された  $\text{SiC}$  単結晶基板を加熱する際の加熱温度及び加熱時間は、 $\text{SiO}_2$  層の厚さや、目的とするグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料におけるグラフェンの層数、更にはかかる複合材料の特性等に応じて、適宜に設定されることとなるが、通常、加熱温度としては  $1300 \sim 1500^\circ\text{C}$  程度の温度が採用され、また、加熱時間は数分～2時間程度である。

[0032] なお、上述した、 $\text{SiC}$  単結晶基板の表面への  $\text{SiO}_2$  層の形成と、かかる  $\text{SiO}_2$  層が形成された  $\text{SiC}$  単結晶基板の加熱は、酸素雰囲気とされた一の加熱炉にて基板上に  $\text{SiO}_2$  層を形成せしめた後、その基板を、他の一の加熱炉に移動させ、かかる他の一の加熱炉内にて真空下において加熱する手法は勿論のこと、一の加熱炉内にて、酸素雰囲気下にて基板上に  $\text{SiO}_2$  層を形成せしめた後、その炉内の酸素を真空ポンプ等で排気して、所定の真空度に達

した後、再度加熱する手法であっても、採用することが可能である。

- [0033] そして、上述の如き本発明に係る製造方法に従うと、以下のような特性を有するグラフェン／S i C複合材料を、製造することが可能である。なお、以下の特性を有するグラフェン／S i C複合材料の製造に際しては、上述した、S i O<sub>2</sub> 層を形成する際の各種条件、及びS i O<sub>2</sub> 層が形成されたS i C単結晶基板を加熱する際の条件の中から、目的とする特性に応じた条件が適宜に選択され、採用されることとなる。
- [0034] 本発明の製造方法に従うことにより、S i C単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン／S i C複合材料であって、該グラフェンが、原子レベルで平坦な、直径が少なくとも1 μm以上である領域を有するものを製造することが出来る。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「原子レベルで平坦な」とは、0.25 nmを超える高さのステップを有しないことを意味するものである。
- [0035] また、本発明の製造方法に従うことにより、S i C単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン／S i C複合材料であって、かかるグラフェンが、1.5 nm以上のステップが存在しない、20 μm四方以上の領域を有するものを、製造することが出来る。
- [0036] さらに、本発明の製造方法に従うことにより、S i C単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン／S i C複合材料であって、S i C単結晶基板の最外面がS i面であって、かかるS i面と直近のグラフェンとの間の面間隔が0.29 ± 0.03 nmであり、且つ、該S i面を構成するS i原子の一部と、前記直近のグラフェンを構成するC原子の一部とが共有結合を形成しているものを、製造することが可能である。本発明者等の研究によれば、そのような物性を有するグラフェン／S i C複合材料はバンドギャップを有することから、新規なトランジスタや電子デバイスの創製に大きく寄与することが期待されるものである。
- [0037] ここで、S i C単結晶基板の最外面たるS i面と、このS i面と直近のグラフェンとの間の面間隔：0.29 ± 0.03 nmのうち、0.29 nmは

本発明者等の知得した数値であり、 $\pm 0.03 \text{ nm}$ は、他の研究者からの報告 (J. Borysiuk, et al., "Transmission electron microscopy and scanning tunneling microscopy investigations of graphene on 4H-SiC(0001)"、105、023503(2009)参照) を根拠とする数値である。

[0038] さらにまた、本発明の製造方法に従うことにより、SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料であって、三層以上のグラフェンを有し、かかる三層以上のグラフェンがABC積層構造を呈するものを、製造することが可能である。ABC積層構造を呈するグラフェンについては、電場をかけることにより、バンドギャップの制御が可能である (M. Aoki, H. Amawashi, "Dependence of band structures on stacking and field in layered graphene"、142、123 (2007)参照)。SiC単結晶基板上に、 $\beta$ 黒鉛の如きABC積層構造を呈するグラフェンが形成されてなるグラフェン/SiC複合材料の特性については、未だ十分に明らかとなっていないが、かかるグラフェンの特異な積層構造により、グラフェン/SiC複合材料としても特異な物性を有することが期待されるのである。

### 実施例

[0039] 以下に、本発明の実施例を幾つか示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の外にも、更には上記した具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

[0040] なお、以下の本発明例及び比較例においては、SiC単結晶基板として、特に示す場合を除いて、米国CREE社製の6H-SiC単結晶基板(表面: Si面、オンアクシス)を用いた。SiC単結晶基板は、 $\text{SiO}_2$ 層を形成する前に、予めフッ酸内に所定時間、浸漬せしめて、その表面の酸化皮膜の除去を行なった。更に、最終的に得られた試料の観察は、特に示す場合を除いて

、日本電子株式会社製のJEM-2010型透過型電子顕微鏡（加速電圧：200kV。以下、TEMという。）を用いて行ない、TEM観察用試料はイオンシニング法に従って作製した。

[0041] ー本発明例 1 ー

先ず、酸化皮膜が除去されてSi面が露出しているSiC単結晶基板を、加熱炉内に載置し、酸素雰囲気下（酸素濃度：99.9%以上。以下、同じ。）、1200°Cで1時間、基板を加熱することにより、SiC単結晶基板の表面に、厚さ：25nmのSiO<sub>2</sub>層（アモルファス層）を形成した。このSiO<sub>2</sub>層が形成されたSiC単結晶基板を、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、炉を密閉した後、真空ポンプを作動させて炉内の排気を開始すると共に、炉の加熱を開始した。そして、真空下（真空度：1×10<sup>-4</sup>torr）、1350°Cで0.5時間、SiC単結晶基板を加熱した。以上の処理が施されたSiC単結晶基板を試料として用いて、かかる試料の断面をTEMにて観察した。そのTEM写真を図1に示す。

[0042] ー比較例 1 ー

酸化皮膜が除去されてSi面が露出しているSiC単結晶基板を、その表面にSiO<sub>2</sub>層を形成せしめることなく、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、上記本発明例1と同様の条件に従って、SiC単結晶基板を加熱した。以上の処理が施されたSiC単結晶基板を試料として用いて、かかる試料の断面をTEMにて観察した。そのTEM写真を図2に示す。

[0043] かかる図1及び図2に示す各TEM写真から明らかなように、本発明に従って処理が施されたSiC単結晶基板にあつては、基板表面に大面積のグラフェンが形成せしめられており、グラフェン/SiC複合材料となっていることが認められた（本発明例1）。これに対して、SiC単結晶基板の表面にSiO<sub>2</sub>層を形成せしめなかった場合には、小面積のグラフェンが基板表面に所々、生成しているに過ぎず、グラフェン/SiC複合材料として使用し難いものであることが確認されたのである（比較例1）。

[0044] ー本発明例 2～本発明例 4 ー

先ず、本発明例 1 と同様の条件に従って、表面に厚さ：25 nm の  $\text{SiO}_2$  層が形成された 3 枚の  $\text{SiC}$  単結晶基板を準備した。それら  $\text{SiC}$  単結晶基板を、真空下（真空度： $1 \times 10^{-4}$  torr）、下記表 1 に示す条件（加熱温度及び加熱時間）にて加熱した。加熱処理後の各  $\text{SiC}$  単結晶基板における断面を TEM にて観察したところ、何れも、 $\text{SiC}$  単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料であることが、確認された。それぞれのグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料において観察されたグラフェンの層数を、前述した本発明例 1 における条件（加熱温度及び加熱時間）及びグラフェンの層数と共に、下記表 1 に併せて示す。特に、本発明例 3（加熱条件： $1400^\circ\text{C} \times 1$  時間）におけるグラフェンは、3 層構造であり、最大長が 900 nm に達する大面積グラフェンであることが、認められた。

[0045] [表1]

	加熱温度 [ $^\circ\text{C}$ ]	加熱時間 [時間]	グラフェンの層数
本発明例1	1350	0.5	1
本発明例2	1450	0.5	2
本発明例3	1400	1.0	3
本発明例4	1500	0.5	9

[0046] また、本発明例 2 において得られたグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料について、グラフェンが形成せしめられた側の表面を原子間力顕微鏡（AFM；KEYENCE 社製、商品名：VN-8000）で観察した。その AFM 写真を図 3 に示す。かかる AFM 写真及び TEM による観察結果より、本発明例 2 において得られたグラフェン/ $\text{SiC}$  複合材料にあつては、そのグラフェンが、1) 原子レベルで平坦な、直径が少なくとも  $1 \mu\text{m}$  以上である領域を有し、且つ、2)  $1.5 \text{ nm}$  以上のステップが存在しない、 $20 \mu\text{m}$  四方以上の領域を有する

ものであることが、認められたのである。

[0047] さらに、本発明例 3 において得られたグラフェン/SiC 複合材料の断面を TEM にて観察し、かかる観察結果を用いて、密度汎関数法に従って複合材料の状態密度図を作成した。そして、かかる状態密度図より、本発明例 3 において得られたグラフェン/SiC 複合材料のバンドギャップを算出したところ、 $0.05\text{ eV}$ であった。また、本発明例 3 において得られたグラフェン/SiC 複合材料については、TEM 観察により、SiC 単結晶基板の最外面が Si 面であり、この Si 面と直近のグラフェンとの間の面間隔が  $0.29\text{ nm}$  であると共に、Si 面を構成する Si 原子の一部と、直近のグラフェンを構成する C 原子の一部とが共有結合を形成していることも認められた。

[0048] ー本発明例 5 ー

酸化皮膜が除去されて Si 面が露出している SiC 単結晶基板を、加熱炉内に載置し、酸素雰囲気下、 $1200^\circ\text{C}$  で 10 分間、基板を加熱することにより、SiC 単結晶基板の表面に、厚さが約  $10\text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  層（アモルファス層）を形成した。この  $\text{SiO}_2$  層が形成された SiC 単結晶基板を、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、炉を密閉した後、真空ポンプを作動させて炉内の排気を開始すると共に、炉の加熱を開始した。そして、真空下（真空度： $1 \times 10^{-4}\text{ torr}$ ）、 $1450^\circ\text{C}$  で 0.5 時間、SiC 単結晶基板を加熱した。得られた試料（SiC 単結晶基板）の断面を TEM にて観察したところ、3 層構造を呈するグラフェンが製造されていることが確認された。

[0049] ー本発明例 6 ー

酸化皮膜が除去されて Si 面が露出している SiC 単結晶基板を、加熱炉内に載置し、酸素雰囲気下、 $1200^\circ\text{C}$  で 3 時間、基板を加熱することにより、SiC 単結晶基板の表面に、厚さが約  $110\text{ nm}$  の  $\text{SiO}_2$  層（アモルファス層）を形成した。この  $\text{SiO}_2$  層が形成された SiC 単結晶基板を、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、炉を密閉した後、真空ポンプを作動

させて炉内の排気を開始すると共に、炉の加熱を開始した。そして、真空下（真空度： $1 \times 10^{-4}$  torr）、 $1450^{\circ}\text{C}$ で0.5時間、SiC単結晶基板を加熱した。得られた試料（SiC単結晶基板）の断面をTEMにて観察したところ、3層構造を呈するグラフェンが製造されていることが確認された。

[0050] ー本発明例7ー

米国GREE社製の4H-SiC単結晶基板（表面：Si面、オンアクシス）を、先ず、フッ酸内に所定時間、浸漬せしめて、その表面の酸化皮膜の除去を行なった。次いで、酸化皮膜が除去されてSi面が露出しているSiC単結晶基板を、加熱炉内に載置し、酸素雰囲気下、 $1200^{\circ}\text{C}$ で1時間、基板を加熱することにより、SiC単結晶基板の表面に、厚さ： $25\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ 層（アモルファス層）を形成した。この $\text{SiO}_2$ 層が形成されたSiC単結晶基板を、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、炉を密閉した後、真空ポンプを作動させて炉内の排気を開始すると共に、炉の加熱を開始した。そして、真空下（真空度： $1 \times 10^{-4}$  torr）、 $1450^{\circ}\text{C}$ で0.5時間、SiC単結晶基板を加熱した。以上の処理が施されたSiC単結晶基板の断面をTEMにて観察したところ、基板表面に大面積のグラフェンが形成せしめられており、グラフェン/SiC複合材料となっていることが認められた。また、かかる本発明例7で得られたグラフェン/SiC複合材料においては、グラフェンは5層構造であった。

[0051] ー本発明例8ー

本発明例1～6と同様に6H-SiC単結晶基板を用いた。先ず、酸化皮膜が除去されてSi面が露出しているSiC単結晶基板を、加熱炉内に載置し、酸素雰囲気下、 $1200^{\circ}\text{C}$ で1時間、基板を加熱することにより、SiC単結晶基板の表面に、厚さ： $25\text{nm}$ の $\text{SiO}_2$ 層（アモルファス層）を形成した。この $\text{SiO}_2$ 層が形成されたSiC単結晶基板を、真空ポンプが接続された加熱炉内に載置し、炉を密閉した後、真空ポンプを作動させて炉内の排気を開始すると共に、炉の加熱を開始した。そして、真空下（真空度： $1$

$\times 10^{-4}$  torr)、 $1450^{\circ}\text{C}$ で1時間、SiC単結晶基板を加熱した。以上の処理が施されたSiC単結晶基板を試料として用いて、かかる試料の断面を、日本電子株式会社製のJEM-2010F型透過型電子顕微鏡（加速電圧： $200\text{ kV}$ ）にて観察したところ、試料が、基板表面に大面積のグラフェンが5層、積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料であることが認められ、基板上の5層構造を呈するグラフェンがABC積層構造を呈していることが認められた。なお、観察用試料はイオンシニング法に従って作製した。

[0052] ー比較例2ー

本発明例1～6と同様に6H-SiC単結晶基板を用いた。かかるSiC単結晶基板を加熱炉内に載置し、炉内をArガス雰囲気（ $1\text{ atm}$ ）とし、かかるArガス雰囲気を維持しながら、 $1500^{\circ}\text{C}$ で0.5時間、SiC単結晶基板を加熱した。加熱処理後のSiC単結晶基板を試料として用いて、グラフェンが形成せしめられた側の表面をAFMで観察した。そのAFM写真を図4に示す。図4からも明らかなように、本発明とは異なる手法に従って製造されたグラフェン/SiC複合材料は、そのグラフェンが、 $20\mu\text{m}$ 四方の領域において、 $1.5\text{ nm}$ 以上のステップが存在するものであり、平坦なものとは言い難いものであることが認められたのである。



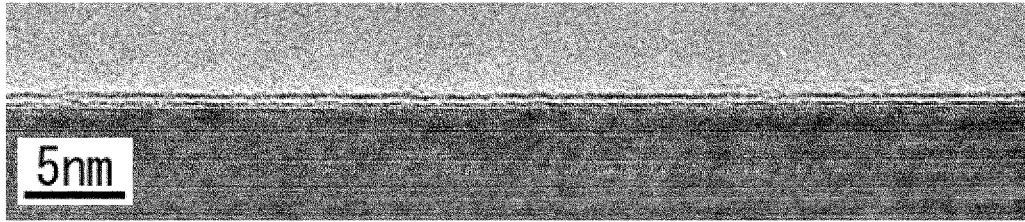
## 請求の範囲

- [請求項1] SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料の製造方法にして、  
自然酸化によって形成された、SiC単結晶基板の表面を覆う酸化皮膜を除去することにより、該SiC単結晶基板のSi面を露出させる工程と、  
Si面が露出した前記SiC単結晶基板を、酸素雰囲気下において加熱することにより、該SiC単結晶基板の表面にSiO<sub>2</sub>層を形成せしめる工程と、  
SiO<sub>2</sub>層が形成された前記SiC単結晶基板を、真空下、加熱する工程とを、  
有することを特徴とするグラフェン/SiC複合材料の製造方法。
- [請求項2] 前記SiO<sub>2</sub>層の厚さが200nm以下である請求項1に記載のグラフェン/SiC複合材料の製造方法。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の製造方法に従って製造された、SiC単結晶基板上に一層又は二層以上のグラフェンが積層形成されてなるグラフェン/SiC複合材料であって、該グラフェンが、原子レベルで平坦な、直径が少なくとも1μm以上である領域を有することを特徴とするグラフェン/SiC複合材料。
- [請求項4] 前記グラフェンが、1.5nm以上のステップが存在しない、20μm四方以上の領域を有することを特徴とする請求項3に記載のグラフェン/SiC複合材料。
- [請求項5] 前記SiC単結晶基板の最外面がSi面であって、該Si面と直近のグラフェンとの間の面間隔が0.29±0.03nmであり、且つ、該Si面を構成するSi原子の一部と、前記直近のグラフェンを構成するC原子の一部とが共有結合を形成していることを特徴とする請求項3又は請求項4に記載のグラフェン/SiC複合材料。
- [請求項6] 前記SiC単結晶基板の結晶構造が、4H-SiC又は6H-Si

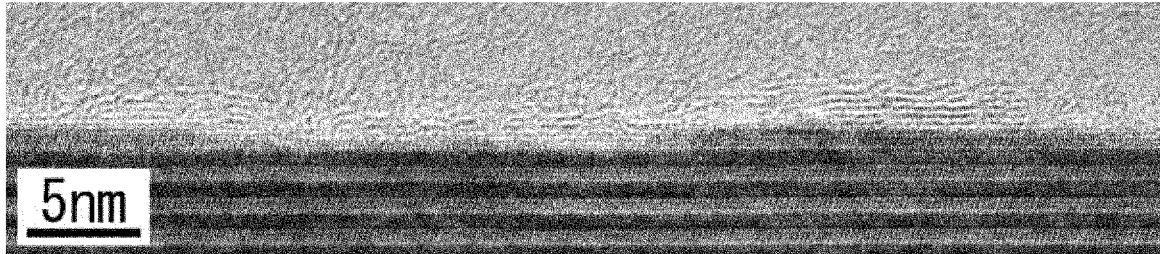
Cである請求項3乃至請求項5の何れか1項に記載のグラフェン／S i C複合材料。

[請求項7] 三層以上のグラフェンを有し、かかる三層以上のグラフェンがA B C積層構造を呈する請求項3乃至請求項6の何れか1項に記載のグラフェン／S i C複合材料。

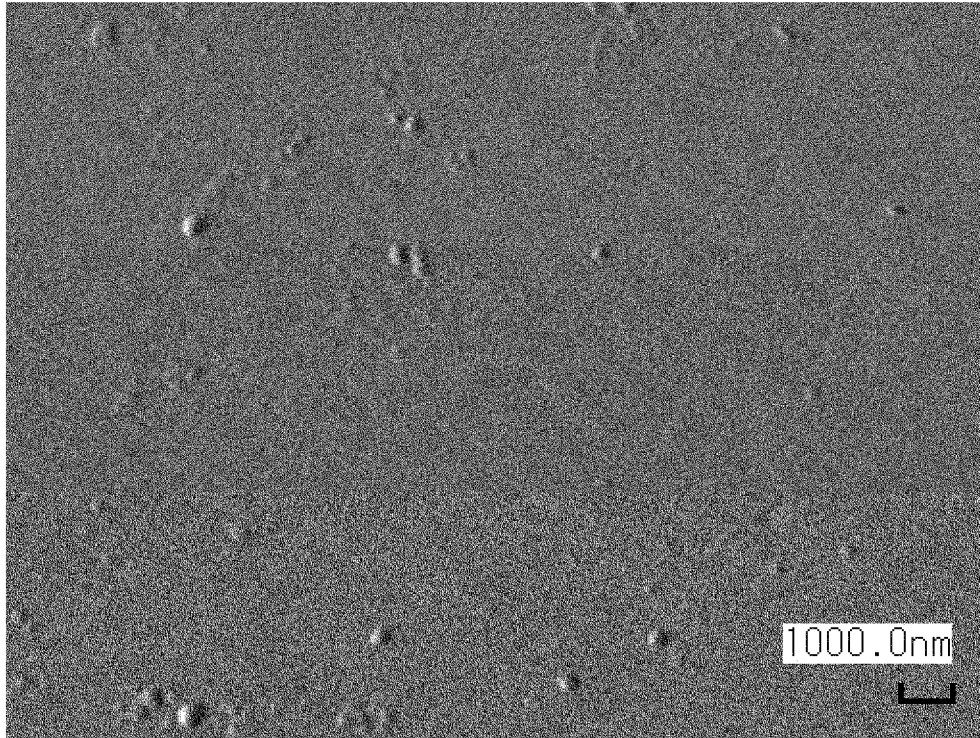
[図1]



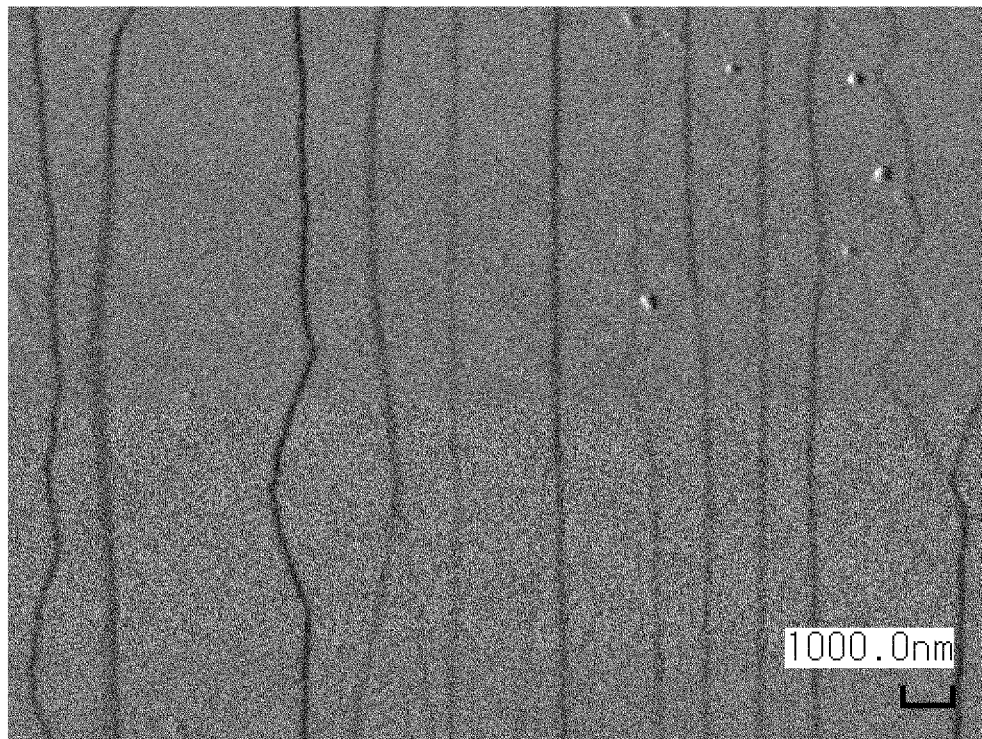
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/004200

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/04 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Science Direct, WPI, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-050228 A (Masayoshi UMENO), 06 March 2008 (06.03.2008), the entire specification (Family: none)	1-7
A	A. CHARRIER et al., Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films, J. Appl. Phys., 2002, Vol. 92, 2479	1-7
A	J. HASS et al., Highly ordered graphene for two dimensional electronics, Appl. Phys. Lett., 2006, Vol. 89, 143106	1-7

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 September, 2009 (09.09.09)Date of mailing of the international search report  
24 November, 2009 (24.11.09)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/004200

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	C. VIROJANADARA et al., Substrate orientation: A way towards higher quality monolayer graphene growth on 6H-SiC(0 0 0 1), Surface Science, 2009.08.01, Vol. 603, pp. L87-L90	3-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C01B31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, WPI, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-050228 A (梅野 正義) 2008.03.06, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-7
A	A. CHARRIER et al., Solid-state decomposition of silicon carbide for growing ultra-thin heteroepitaxial graphite films, J. Appl. Phys., 2002, Vol. 92, 2479	1-7
A	J. HASS et al., Highly ordered graphene for two dimensional electronics, Appl. Phys. Lett., 2006, Vol. 89, 143106	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.2009

国際調査報告の発送日

24.11.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	C. VIROJANADARA et al., Substrate orientation: A way towards higher quality monolayer graphene growth on 6H-SiC(0 0 0 1), Surface Science, 2009.08.01, Vol. 603, pp. L87-L90	3-5