

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5137066号
(P5137066)

(45) 発行日 平成25年2月6日(2013.2.6)

(24) 登録日 平成24年11月22日(2012.11.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 1 B 31/04 (2006.01)

C O 1 B 31/04 I O 1 Z

請求項の数 5 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2007-233535 (P2007-233535) (22) 出願日 平成19年9月10日 (2007.9.10) (65) 公開番号 特開2009-62247 (P2009-62247A) (43) 公開日 平成21年3月26日 (2009.3.26) 審査請求日 平成22年9月9日 (2010.9.9)</p>	<p>(73) 特許権者 504145320 国立大学法人福井大学 福井県福井市文京3丁目9番1号 (74) 代理人 100110814 弁理士 高島 敏郎 (72) 発明者 橋本 明弘 福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大 学法人 福井大学内 (72) 発明者 田中 悟 福岡県福岡市西区元岡744 国立大学法 人九州大学内 審査官 岡田 隆介</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンシートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

耐熱性の作業基板を準備する工程と、
 六方晶系結晶構造を有するSiCのグラフェンシート形成面を、形成しようとするグラフェンシートの面積に応じた寸法で前記作業基板上の所定位置に位置決めする工程と、
 前記グラフェンシート形成面を4°を越え13°以下のオフ角を有するように形成して前記グラフェンシートの丸まりを阻止するCNT化阻止処理を施す工程と、
 前記グラフェンシート形成面を真空中又は所定のガス雰囲気中で加熱し、前記グラフェンシート形成面を構成する炭素以外の他の成分を除去する工程と、
 を有し、前記加熱時間と前記加熱温度とを制御することで、前記グラフェンシート形成面に少なくとも一層のグラフェンシートを形成すること、
 を特徴とするグラフェンシートの製造方法。

【請求項2】

前記CNT化阻止処理が、水素雰囲気中で前記グラフェンシート形成面を加熱してなるステップバンチングであることを特徴とする請求項1に記載のグラフェンシートの製造方法。

【請求項3】

不活性ガスの雰囲気中で前記グラフェンシート形成面を加熱することを特徴とする請求項1又は2に記載のグラフェンシートの製造方法。

【請求項4】

前記グラフェンシート形成面の一部に耐熱性のマスキングを施し、加熱して前記他の成分を除去した後、前記マスキングを除去することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のグラフェンシートの製造方法。

【請求項 5】

表面を活性化させた転写用基板又は表面に転写剤を塗布した転写用基板を準備し、この転写用基板を前記グラフェンシート形成面に押し付け、前記グラフェンシート形成面から前記転写用基板に少なくとも一層のグラフェンシートを転写することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のグラフェンシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、グラフェンシートの製造方法、特に、大面積のグラフェンシートの製造が可能な方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェンシートは、種々の優れた電氣的、機械的及び熱的特性を有するため、エレクトロニクス分野や燃料電池の分野をはじめとして、広範な分野での利用が期待されている。このようなグラフェンシートは、粘着テープ等を使ってグラファイトの表面から剥ぎ取ることによって得ていた（例えば、非特許文献 1 参照）。

【非特許文献 1】Electric Field Effect inAtomically Thin Carbon Films (K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov p.666-669、特にp667の左欄 2 段落目参照)

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかし、グラファイトは安価で大量に生産が可能であるもの、このグラファイトから 1 枚ずつのグラフェンシートに剥がすことは容易ではなく、大量生産には不向きであるという問題があった。

また、上記した従来の方法では、数十 μm 幅から数百 μm 幅程度のグラフェンシートの製造が限界であり、さらに大面積のグラフェンシートの製造は困難であった。さらに、粘着テープ表面のどこにグラフェンシートが付着するのかわからず、上記したように剥ぎ取られるグラフェンシートの大きさが微小であるため、粘着テープのどこに付着しているのか目視で見つけるのが非常に困難であるという問題があった。

30

また、上記の方法以外にCVD法も考えられるが、この方法では、ナノチューブやアモルファスカarbonが出来やすく、グラフェンシートは形成されにくいという問題がある。

【0004】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたもので、数百 μm 幅を越える大面積のグラフェンシートの製造が容易なグラフェンシートの製造方法を提供すること、特に、グラフェンシート形成面の面積と同じ大きさの大面積のグラフェンシートの製造が可能なグラフェンシートの製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記課題を解決するために本発明の方法は、以下の手順で構成される。

(1) 前記グラフェンシートを構成する炭素の結晶構造と同様の結晶構造の炭素を含有するグラフェンシート形成面を、形成しようとするグラフェンシートの面積に応じた寸法で作業基板上の所定位置に位置決めする。

前記グラフェンシート形成面は、六方晶系結晶構造を有する、例えばSiCで形成することができる。六方晶系のSiCとしては、6H型のものが好ましいが、4H型のものも用いることができる。

作業基板は、前記グラフェンシート形成面を位置決めできるものであればよく、グラフェ

50

ンシート形成の工程で行われる加熱に耐えることができるものであればよい。作業基板の少なくとも一部に、前記グラフェンシート形成面が形成されているものであってもよい。

(2) このグラフェンシート形成面に、グラフェンシートの丸まりを阻止するCNT化阻止処理を施す。

本発明の発明者が鋭意研究を行った結果、グラフェンシート形成面に 0° を越え 13° 以下のオフ角を設けることで、グラフェンシートを形成できることがわかった。グラフェンシートの丸まりを効果的に抑止できる角度、つまり、CNT(カーボンナノチューブ)化を効果的に阻止できるオフ角は、例えばグラフェンシート形成面が主表面をSiとするSiCである場合、 4° を越え 6° 以下であり、好適なオフ角は 5.9° である。

CNT化阻止処理には、グラフェンシート形成面のクリーニング処理が含まれる。このクリーニング処理は、ステップバンチングであってもよいし、機械的処理による凹凸形成であってもよい。

なお、ステップバンチングの形成や機械的処理は公知の手段を利用することができる。水素雰囲気中で前記グラフェンシート形成面を加熱することで、均一性の高いステップバンチングを形成することができる。

(3) CNT化阻止処理を施したグラフェンシート形成面を前記作業基板とともに容器内に収容して密封し、容器内を真空にするか又は所定のガスを前記容器内に充填する。前記容器としては、内部を超高真空にすることができるもの又は密閉できるものであって、グラフェンシート形成面を 1400 以上の高温に加熱できるものを用いる。

超高真空の真空度としては、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$ Pa程度とするのが好ましい。また、前記した所定のガスとしては、例えば、窒素(N)やヘリウム(He)等の不活性ガスの他、水素(H)等を用いることができる。

(4) 前記グラフェンシート形成面を前記作業基板とともに所定時間、所定温度で加熱し、前記グラフェンシート形成面を構成する炭素以外の他の成分を除去する。

SiCの場合、おおよそ 1300 以上の温度でSiが蒸発して炭素だけが残る。前記グラフェンシート形成面はCNT化阻止処理が施されているので、残った炭素によって丸まることなくグラフェンシートが形成される。

形成されるグラフェンシートの位置は、作業基板上に位置決めされたグラフェンシート形成面の位置であり、形成されるグラフェンシートの面積(寸法)は、グラフェンシート形成面と同じである。

なお、加熱時間と加熱温度とを制御することで、グラフェンシート層を複数にすることができる。

(5) 上記のように形成されたグラフェンシートは、粘着テープや表面を活性化させた転写用基板又はポリイミド等の転写剤を塗布した転写用基板を使って、グラフェンシート形成面から取り出すことが可能である。また、作業基板として、例えば半導体基板として利用されているものを用い、当該基板の所定の位置に所定の大きさのグラフェンシートを形成することで、形成されたグラフェンシートを作業基板から取り出すことなく、そのまま利用することが可能である。

(6) 本発明の他の実施形態としては、グラフェンシート形成面を部分的に耐熱性の材料でマスキングし、加熱によってマスキングを施さなかった部分の炭素以外の他の成分(SiC等)を除去してグラフェンシートを形成した後、前記マスキングを除去するようにしてもよい。そして、必要に応じて、上記と同様に転写用基板にグラフェンを転写する。この方法によっても、作業基板上の所定位置に、所定面積、所定形状のグラフェンシートを形成することができる。

【発明の効果】

【0006】

本発明の方法によれば、グラフェンシート形成面と同じ面積の大幅面積のグラフェンシートを得ることができ、グラフェンシートの大きさや形状の制御が可能である。また、グラフェンシート形成面を作業基板上の所定位置に位置決めすることで、グラフェンシートの位置を精密に制御することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下、本発明の好適な一実施形態を、図面を参照しながら詳細に説明する。

[グラフェンシート形成面]

グラフェンシートを形成するグラフェンシート形成面としては、六方晶系結晶構造を有するSiCで形成されたものを用いるのがよい。六方晶系結晶構造の概略を、図1(a)に示す。SiCの場合、図1(a)における黒丸はSi原子又はC原子である。

なお、六方晶系結晶構造のSiCには、2H系、4H系、6H系、8H系、10H系があるが、4H系又は6H系のSiCを好ましく用いることができる。また、グラフェンシート形成面は、基板状又はシート状(膜状)のものであってもよいし、スパッタリングや蒸着等の手段によって作業基板上に形成されるものであってもよい。

10

【0008】

[作業基板]

作業基板は、上記のグラフェンシート形成面を位置決めして固定することができ、かつ、グラフェンシート形成の際の高温に耐えることができるものであればよい。この条件を満たすものであれば、作業基板は例えば金属やセラミックスで形成されていてもよい。

作業基板は、エレクトロニクス用基板のように、予め用途が特定されたものであってもよい。本発明の方法によれば、エレクトロニクス用基板等の予め決定された位置に、予め決定された大きさのグラフェンシートを形成することができ、形成されたグラフェンシートをそのまま電子部品の一部としてエレクトロニクス用基板上で用いることも可能である。

20

また、グラフェンシート形成面と同じ材料で形成された作業基板を用いてもよい。なお、この場合は、作業基板の表面がグラフェンシート形成面を構成するので、作業基板の表面と同じ面積のグラフェンシートが、作業基板の表面に形成されることになる。

【0009】

[CNT化阻止処理]

次に、グラフェンシート形成面の表面をCNT化阻止処理する。この処理は、グラフェンシート形成面をクリーニング処理して、グラフェンシート形成面の表面に凹凸を形成する工程からなる。前記凹凸は、ステップバンチングよりなるものであってもよいし、機械的研磨によって形成したものであってもよい。図1(b)にステップバンチング状態となったグラフェンシート形成面の表面の部分拡大図を示す。なお、図1(b)においては、好適な結晶面のオフ角(傾き)の方向を矢印Iで併記している。

30

これらクリーニングは、公知の手法を用いることができる。グラフェンシート形成面がSiCで形成されている場合は、還元ガスである例えば水素ガス雰囲気中に前記グラフェンシート形成面を置き、1350以上で数分間加熱するようにしてもよい。この方法によれば、均一なステップバンチングを得ることができるという利点がある。

クリーニング処理後のグラフェンシート形成面のオフ角が0°を越え13°以下であれば、グラフェンシートを形成することができる。これを越えるオフ角であると、グラフェンシートが丸まってCNTが形成される可能性が高くなり、これより小さいオフ角であると、グラフェンシートに穴ができる可能性がある。グラフェンシートの丸まりを効果的に抑止できるオフ角、つまり、CNT(カーボンナノチューブ)化を効果的に阻止できるオフ角は、グラフェンシート形成面が主表面をSiとするSiCである場合、4°以上6°以下であり、好適なオフ角は5.9である。

40

【0010】

[他の成分の除去処理]

上記の処理を施したグラフェンシート形成面を作業基板とともにグラフェンシート製造装置の容器内に収容して密封し、容器内を超高真空状態にする。

グラフェンシート製造装置の概略を図1(c)に示す。図示するように、グラフェンシート製造装置は、作業基板1を収容して密封できる容器3と、この容器3に形成され、容器3内を超高真空状態にするための排気口3aと、作業基板1を所定温度に加熱するヒー

50

タ等の加熱手段4とを有している。符号5は、作業基板1の表面の予め決定された位置に形成された予め決定された大きさのグラフェンシート形成面である。

排気口3aは図示しない真空ポンプ等に連結されていて、この真空ポンプによって容器3の内部が超高真空状態($1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-8}$ Pa程度)にされる。

【0011】

この後、加熱手段4によって、作業基板1が加熱される。なお、加熱手段4による加熱温度は、炭素以外の他の成分の原子が蒸発する温度よりも高い温度とする。作業基板1を所定時間、所定温度で加熱することで、グラフェンシート形成面5を構成する炭素原子以外の他の成分の原子(SiCにおいてはSi原子)が蒸発して除去される。SiCの場合は、おおよそ1400以上の温度でSiが蒸発する。これにより、残った炭素原子が所定の結晶構造となって、作業基板1上にグラフェンシートが形成される。

10

加熱時間と加熱温度とを調整することで、原子の蒸発がグラフェンシート形成面の深層部分まで進行するので、これにより、作業基板1上に複数層のグラフェンシートを形成することが可能になる。

【0012】

[転写]

上記したように、作業基板1としてエレクトロニクス用基板を用い、エレクトロニクス基板上に位置決めして形成された所定の大きさのグラフェンシートをそのまま用いるようにしてもよいが、作業基板1上に位置決めして形成された所定の大きさのグラフェンシート5を、他の基板に転写して取り出すようにしてもよい。

20

図1(d)は、転写用基板7を用いて作業基板1からグラフェンシート6を取り出す様子を示す概略図である。転写用基板7としては、SiO₂基板等のエレクトロニクス用基板を用いることができる。この転写用基板7は、予め表面に粘着剤やポリイミド等の転写剤を塗布するか、酸素プラズマ処理等で活性化して、作業基板1とグラフェンシート6との付着性よりも転写用基板7(又はグラフェン化せずに残存したグラフェンシート形成面5)とグラフェンシート6との付着性が高くなるようにしておく。このように付着性を高めた転写用基板7を作業基板1に押し付けることで、作業基板1の表面のグラフェンシート6を転写用基板7に転写することができる。グラフェンシート6は作業基板1の所定位置に位置決めした状態で形成されるので、作業基板1に対して転写用基板7を位置決めすることで、転写用基板7の所定の位置にグラフェンシート6を位置決めして転写することができる。

30

【0013】

[他の実施形態]

図2に、本発明の他の実施形態を示す。なお、図2において先の実施形態と同一部位、同一部材には同一の符号を付して、詳しい説明は省略する。

この実施形態では、作業基板1の表面にグラフェンシート形成面5を形成する。図示の例では、作業基板1の表面全体にグラフェンシート形成面5を形成しているが、一部にグラフェンシート形成面を形成したものであってもよい。

図2(a)に示すように、グラフェンシート形成面5の表面に、耐熱性の材料でマスキング8を施す。このマスキング8は、形成しようとするグラフェンシートの大きさ及び形状に応じたものである。マスキング8の材料としては、耐熱性があればよく、Ti₂O₃等の金属やセラミックを使用することができる。この後、グラフェンシート形成面5をクリーニング処理して、ステップバンチングを形成する。

40

この後、図2(b)に示すように、作業基板1をグラフェンシート製造装置の容器3内に収容し、先の実施形態と同一の条件で作業基板1を加熱して、他の成分の原子を除去する。これにより、マスキング8を施した部分以外の部分にグラフェンシート6が形成される。

グラフェンシート6が形成された後は、図2(c)に示すように、マスキング8を除去し、必要に応じて図2(d)に示すように転写板7に転写して作業基板1からグラフェンシート6を取り出す。

50

【 0 0 1 4 】

[実施例]

以下に本発明の具体的な実施例を示す。

グラフェンシート形成面： 8 mm × 4 mm 角のSiCのグラフェンシート形成面を作業基板上の所定位置に位置決めした。

クリーニング処理：水素ガス雰囲気中に作業基板を置き、1350 で5分間加熱し、グラフェンシート形成面をステップバンチング状態にした。このときのSi主表面のオフ角は5.9°であった。

Si原子除去処理： 1×10^{-8} Paの超高真空の下、グラフェンシート形成面を1450 で5分間加熱した。

グラフェンシート：グラフェンシート形成面に少なくとも1層のグラフェンシートが形成されたのを確認した。形成されたグラフェンシートの拡大図を図3に示す。

【 0 0 1 5 】

本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されるものではない。

例えば、図1を参照しながら説明したグラフェンシートの製造方法では、容器3内を超高真空にするものとして説明したが、容器3内を超高真空状態にする代わりに、容器3内から空気を追い出し、例えば、窒素(N)やヘリウム(He)等の不活性ガス、水素(H)等のガスを充填してもよい。

また、本発明においては、グラフェンシート形成面の形状を選択することで、所望形状のグラフェンシートを製造することも可能である。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 1 6 】

本発明では、大面積のグラフェンシートの製造が可能である。本発明の方法によって得られたグラフェンシートは、ディスプレイや燃料電池等の材料として広範に利用が可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態にかかり、グラフェンシートの製造手順を説明する概略図である。

【 図 2 】 本発明の他の実施形態にかかり、グラフェンシートの製造手順を説明する概略図である。

【 図 3 】 本発明の実施例にかかり、作業基板上に形成されたグラフェンシートの拡大図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 1 8 】

- | | | |
|---|-------------|----|
| 1 | 作業基板 | |
| 3 | 容器 | |
| 4 | 加熱手段 | |
| 5 | グラフェンシート形成面 | 40 |
| 6 | グラフェンシート | |
| 7 | 転写用基板 | |
| 8 | マスキング | |

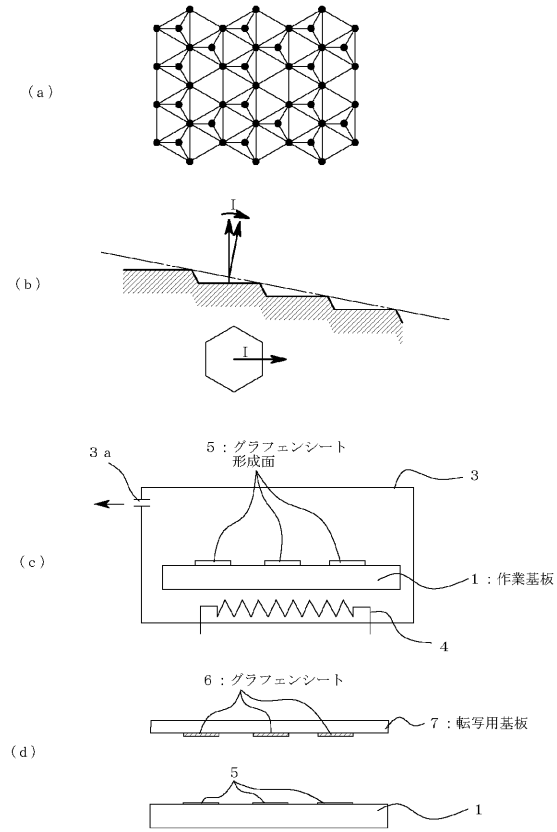
10

20

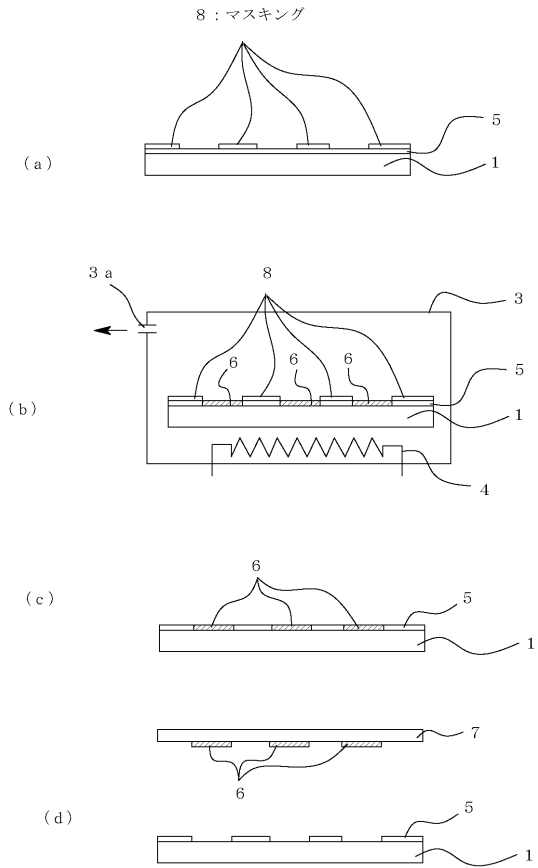
30

40

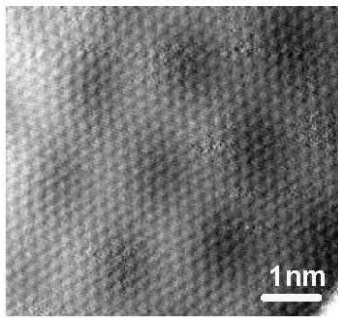
【図1】



【図2】



【図3】



グラフェンシート表面の顕微鏡写真

フロントページの続き

(56)参考文献 Kenjiro HAYASHI et al. , Nucleation Stages of Carbon Nanotubes on SiC(0001) by Surface Decomposition , Japanese Journal of Applied Physics , 2 0 0 5 年 , Vol. 44, No. 25 , pp. L 803-L805

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 1 B 3 1 / 0 0 - 3 1 / 3 6

W P I

J S T P l u s (J D r e a m I I)

J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I)