

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5470610号
(P5470610)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int.Cl. F1
C01B 31/04 (2006.01) C01B 31/04 I01Z

請求項の数 7 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2007-261188 (P2007-261188)	(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
(22) 出願日	平成19年10月4日(2007.10.4)	(74) 代理人	100110814 弁理士 高島 敏郎
(65) 公開番号	特開2009-91174 (P2009-91174A)	(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
(43) 公開日	平成21年4月30日(2009.4.30)	審査官	押見 幸雄
審査請求日	平成22年9月9日(2010.9.9)	(56) 参考文献	国際公開第2008/023669 (W O, A1)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	C01B 31/00-31/36

(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】

触媒金属層を形成した基板の上に炭素含有ガスを供給してグラフェンシートを形成するグラフェンシートの製造方法であって、

SiO₂、Si₃N₄、SiON、SiOF、BN、HSQ (Hydrogensilsesquioxane)、キセロゲル、エアロゲル、ポリナフタレン、非晶質カーボンフッ化物(a-CF)、SiOC、MSQ又はブラックダイヤモンドのいずれかで形成又は表面がコーティングされた基板を準備する工程と、

この基板の少なくとも一面に、少なくとも一つのライン状の触媒金属層を位置決めして形成する工程と、

前記触媒金属層を形成した前記基板を容器内に収容するとともに、真空、不活性ガス又は水素ガスの雰囲気中で前記基板を加熱する工程と、

前記基板の少なくとも前記触媒金属層を形成した面に、炭素含有ガスを供給する工程とを有し、

前記触媒金属層の基板からの高さを、同一条件の下で基板を加熱し炭素含有ガスを供給した場合に前記基板の表面に形成されることのあるカーボンナノチューブの直径よりも小さくしたこと、

を特徴とするグラフェンシートの製造方法。

【請求項2】

前記基板の表面に、前記触媒金属層を離間して複数本形成した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】

前記触媒金属層と触媒金属層との間に溝を形成し、この溝に沿って、一方の触媒金属層から成長したグラフェンシートと他方の触媒金属層から成長したグラフェンシートとを分離できるようにしたことを特徴とする請求項 2 に記載のグラフェンシートの製造方法。

【請求項 4】

前記触媒金属層が、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)及び銅(Cu)のいずれか一種の純金属又は二種以上を含む合金で形成されてい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。

10

【請求項 5】

前記炭素含有ガスが、メタン(CH₄)、アセチレン(C₂H₂)、エチレン(C₂H₄)、エタン(C₂H₆)、アルコール、二酸化炭素(CO₂)、一酸化炭素(CO)のいずれか一種の純ガス又は二種以上の混合ガスであ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。

【請求項 6】

前記基板の表面を活性化処理したことを特徴とする請求項 1 ~ 5 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 7】

前記基板の表面に形成されたグラフェンシートを、転写用部材に転写して前記基板から取り出すことを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のグラフェンシートの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンシートの製造方法及びこの製造方法によって製造されるグラフェンシートに関し、特に、数百μmの幅や長さを越える大面積のグラフェンシートの製造方法に関する。

【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は、グラファイトの表面から剥ぎ取ることで得ていた(例えば、非特許文献 1 参照)。

30

【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) また、高配向のグラファイトを製造する方法については多数の提案がなされており、例えば、高分子フィルムを熱処理する方法(特許文献 1, 2 参照)がよく知られている。

【特許文献 1】特開 2005 - 314168 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 274827 号公報

40

【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を剥ぎ取る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、数百μmを越える大面積のグラフェンシートの製造は困難であった。また、グラフェンシートの形状及び大きさは、剥ぎ取りの条件によってまちまちで、その制御は実質的に不可能であった。

50

【0004】

さらに、機械的剥がしは粘着テープ等をグラファイトの表面に押し付けて行うが、当該粘着テープ表面のどの部分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ことから、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。

【0005】

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で、かつ、グラフェンシートの形成位置、形状及び大きさの制御が可能なグラフェンシートの製造方法の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

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) グラフェンシートを形成するための所定の性質を有する基板を準備するとともに、この基板を収容する容器を準備する。

前記基板は、耐熱性を有し、グラフェンとの密着性の高いものを用いる。基板自体がこのような性質の材料で形成されているものの他、基板表面にこのような性質の層がコーティングされているものも含む。基板の材料としては、例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiON 、 SiOF 、 BN 、 HSQ (Hydrogen silsesquioxane)、キセロゲル、エアロゲル、ポリナフタレン、非晶質カーボンフッ化物(a-CF)、 SiOC 、 MSQ 、ブラックダイヤモンドを用いることができる。基板とグラフェンとの密着性を高めて、CNTの生成を抑制しつつグラフェンの平面方向の成長を促進するために、基板表面に活性化等の処理を施してもよい。

容器は、基板を収容して密封し、基板を1000程度まで加熱できるものであればよい。

【0007】

(2) 前記基板の一面には、ライン状の触媒金属層を少なくとも一つ形成する。

前記触媒金属層を形成する位置は、グラフェンシートを形成しようとする基板上における予め決定された位置である。

触媒金属としては、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)及び銅(Cu)のいずれか一種の純金属又は二種以上を含む合金を用いることができる。

これら触媒金属の層(触媒金属層)は、例えば公知のリソグラフィ法を利用して基板表面に形成することができる。

前記触媒金属層の基板からの高さは、製造しようとするグラフェンシートの膜厚に合わせた寸法とする。この高さ調整によって、グラフェンシートの膜厚制御を精密に行うことができる。なお、触媒金属層の高さは、カーボンナノチューブ(CNT)の直径(1nm~数nm)よりも小さいのが好ましく、特に、前記直径の半分以下であるのが好ましい。触媒金属層の高さをこのようにすることで、CNTの生成を抑制しつつ、平面的なグラフェンシートの成長を促進することができる。具体的には、同一条件下で実験を行って、CNTの形成が抑制されつつ効率よくグラフェンシートを形成できる寸法を決定する。

さらに、ライン状の前記触媒金属層の長さは、製造しようとするグラフェンシートの長さに合わせて。前記触媒金属層は直線状であってもよいが、曲線状又は直線と曲線を組み合わせた形状とすることもできる。ライン状の触媒金属層を複数本形成する場合は、触媒金属層の間にグラフェンシートが形成されるような間隔とするのが好ましい。また、触媒金属層と触媒金属層との間に溝を形成し、この溝に沿って、一方の触媒金属層から成長したグラフェンシートと他方の触媒金属層から成長したグラフェンシートとを分離できるようにするとよい。

【0008】

(3) 触媒金属層を形成した基板を前記容器内に収容して密封し、容器内を真空にする

10

20

30

40

50

か又は所定のガスを前記容器内に充填する。

前記した所定のガスとしては、例えば、窒素(N)ガスやヘリウム(He)ガス等の不活性ガスの他、水素(H)ガスを用いることができる。

(4) 真空又は前記所定のガス雰囲気中で基板を加熱し、炭素含有ガスを前記基板表面の少なくとも触媒金属層を形成した部分に供給する。

炭素含有ガスとしては、例えば、メタン(CH_4)、アセチレン(C_2H_2)、エチレン(C_2H_4)、エタン(C_2H_6)、アルコールのいずれか一種の純ガス又は二種以上の混合ガスを使用することができる。アルコールには、メタノール、エタノール、ブタノールが含まれる。また、二酸化炭素(CO_2)や一酸化炭素(CO)も利用する場合には、プラズマCVD装置を用いるとよい。

10

(5) 以上の手順により、前記触媒金属層からグラフェンが基板表面に沿って成長する。このようにして得られたグラフェンシートの膜厚は、触媒金属層の基板からの高さに応じた寸法のものである。基板上に形成されたグラフェンシートは、粘着テープや転写用基板等の転写部材を使って取り出すことができる。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、基板上に形成したライン状の触媒金属層の長さに応じた長さを有する大面積のグラフェンシートを容易に製造することができる。また、前記触媒金属層の基板からの高さを調整することで、所望の膜厚のグラフェンシートを容易に製造することができる。さらに、基板上における触媒金属層の形成位置を調整することで、基板上における

20

グラフェンシートの形成位置を精密に制御することが可能である。

本発明によれば、大面積で面積調整及び形状調整の容易なグラフェンシートの大量生産が可能で、かつ、グラフェンシートの生産の自動化も可能になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

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。

[基板]

グラフェンシートを形成する基板としては、耐熱性を有し、グラフェンとの密着性のよい材料で形成されたものであればよく、例えば、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiON 、 SiOF 、 BN 、 HSQ 、キセロゲル、エアロゲル、パールレン、ポリナフタレン、非晶質カーボン・フッ化物(a-CF)、 SiOC 、 MSQ 、ブラックダイヤモンド、フレア等を挙げることができる。一般的には、半導体の分野で多用されているシリコン基板(SiO_2/Si 基板)を用いることができる。基板としては、上記の他に金属基板を用いることができるが、後に説明する触媒金属としての性質を有するものであってはならない。

30

【0011】

[基板表面の活性化処理]

基板は、それ自体がグラフェンとの密着性が高いものを用いるのが好ましいが、グラフェンとの密着性を高めるために、表面に活性化処理等を施してもよい。活性化処理を施すことで、触媒金属から成長するグラフェンが丸まらずに、基板表面に沿って平面方向に成長することができる。

40

基板表面の活性化処理方法としては公知の種々のものを用いることができる。例えば、特開平9-223783号公報に記載されているようなプラズマ活性化法や、特開2005-244173号公報に記載されている方法等を利用することができる。

【0012】

[触媒金属及び触媒金属層の形成]

上記の基板上にライン状に形成される触媒金属層は、タングステン(W)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)、白金(Pt)、金(Au)、モリブデン(Mo)、銀(Ag)及び銅(Cu)のいずれか一種の純金属又は二種以上を含む合金で構成することができる。

このような触媒金属による層は、例えば公知のリソグラフィ、真空蒸着、スパッタリン

50

グ、CVD、走査トンネル顕微鏡（STM）等を利用して、基板表面の所望の位置に、所望の形状及び寸法（長さ、幅、高さ）で形成することができる。

【0013】

基板上に形成するライン状の触媒金属層の数は一本であってもよいし、複数本であってもよい。複数本の触媒金属層を基板上に形成する場合は、間隔を隔てて形成する。この間隔は、形成しようとするグラフェンの幅に合わせたものである。触媒金属と触媒金属との間に溝を形成し、この溝の部分でそれぞれの触媒金属から成長して形成されたグラフェンシートを分離するようにしてもよい。

【0014】

また、触媒金属層の基板表面からの高さ及び長さは、形成しようとするグラフェンシートの膜厚及び長さに関係した高さ及び長さとする。

10

触媒金属層の高さは、CNTの直径（1nm～数nm程度）より小さいものであるのが好ましい。より好ましくは前記直径の半分以下であるのがよい。触媒金属層の高さをこのようにすることで、CNTの生成を抑制しつつ、グラフェンの平面方向の成長を促進することができる。具体的には、同一条件下で実験を行って、CNTの形成が抑制されつつ効率よくグラフェンシートを形成する寸法を決定することができる。理論上は、触媒金属層の高さを原子層レベルとすることで、基板上に一層のグラフェンシートを形成することができる。

【0015】

なお、触媒金属層の幅は特に限定しないが、触媒金属層の上にはCNTが形成される可能性があることから、可能な限り小さくするのが好ましい。触媒金属層の上面に形成されたCNTは、グラフェンシートが形成された後に、基板上から除去すればよい。

20

【0016】

[炭素含有ガス]

炭素含有ガスとしては、例えば、メタン（ CH_4 ）、アセチレン（ C_2H_2 ）、エチレン（ C_2H_4 ）、エタン（ C_2H_6 ）、アルコール（メタノール、エタノール、ブタノールを含む）のいずれか一種の純ガス又は二種以上の混合ガスを用いることができる。また、上記の他に二酸化炭素（ CO_2 ）や一酸化炭素（ CO ）の純ガス又は混合ガスを利用することができるが、これらのガスを用いる場合には、プラズマCVD装置を用いるとよい。

【0017】

30

[グラフェンシートの製造手順]

次に、図1を参照しつつ、本発明のグラフェンシートの製造方法の一実施形態を説明する。

図1(a)に示すように、表面を予め活性化処理した基板1を準備し、この基板1の表面にライン状の触媒金属層2を形成する。基板1上に複数本の触媒金属層2を形成する場合、その間隔Sは、製造しようとするグラフェンシートの幅に応じた寸法とする。また、この場合、触媒金属層2, 2の間、好ましくは中間位置に、溝1aを形成するとよい。このような溝1aを形成することで、一方の触媒金属層2と他方の触媒金属層2のそれぞれが成長して形成されたグラフェンシートが触媒金属層2, 2の間で出会っても、それぞれのグラフェンシートを溝1aの部分で分離しやすくすることができる。

40

【0018】

グラフェンシートの製造装置は、図1(b)に示すように、基板1を収容した状態で密封可能な容器3と、この容器3に形成され、容器3内から空気（酸素）を追い出すための排気口3aと、容器3に形成され、容器3内に炭素含有ガスや窒素ガスその他のガスを供給するための吸気口3bと、基板1を所定温度に加熱するヒータ等の加熱手段4とを有している。

排気口3aは図示しない真空ポンプ等に連結され、吸気口3bは炭素含有ガスや窒素ガス等の図示しないガス供給源に連結される。

図1(b)に示すように、排気口3aから容器3内の空気を排出して、容器3の内部を真空にする。また、加熱手段4によって基板1を1000程度に加熱する。

50

【 0 0 1 9 】

しかる後、図 1 (c) に示すように、吸気口 3 b から炭素含有ガスを容器 3 内に供給する。

触媒金属層 2 の触媒作用により、触媒金属層 2 を核としてグラフェン 5 が成長する。触媒金属層 2 の高さを、CNT の直径よりも小さくしておくことと、基板 1 の表面を活性化して密着性を高めておくことで、グラフェン 5 は丸まることなく、基板 1 の表面に沿って平面方向に成長する。

図 1 (d) に示すように、触媒金属層 2 , 2 間の全幅及び全長にわたって、触媒金属層 2 の高さに応じた膜厚のグラフェンシート 6 が形成されると、グラフェンの成長を終了させ、基板 1 を容器 3 から取り出す。

そして、図 1 (e) に示すように、粘着テープや転写用基板 7 を使って、基板 1 上のグラフェンシート 6 を基板 1 から取り出す。

【 0 0 2 0 】

転写用基板 7 の表面は、ポリイミド等の転写剤を塗布したり、活性化処理を行ったりして、グラフェンシート 6 との密着性を予め高めておく。転写用基板 7 の表面の密着力は、基板 1 とグラフェンシート 6 との密着力より高くする。基板 1 上に数層のグラフェンシート 6 が形成される場合は、転写用基板 7 の表面の密着力は、少なくともグラフェンシート 6 間の密着力よりも高くする。このようにすることで、基板 1 上のグラフェンシート 6 を転写用基板 7 に転写して取り出すことができる。

基板 1 に溝 1 a を形成しておくことで、触媒金属層 2 , 2 間で形成されたグラフェンシート 6 の分離が容易になる。

【 0 0 2 1 】

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 内を真空にして炭素含有ガスを基板 1 に供給するものとして説明したが、容器 3 内に窒素 (N) や水素 (H) 、ヘリウム (H e) 等のガスを充填して内部の酸素を追い出すようにしてもよい。

【 0 0 2 2 】

また、上記の説明では、シリコン基板等の基板 1 上に形成されたグラフェンシート 6 を、転写用基板 7 を使って取り出すものとして説明したが、基板 1 上に形成されたグラフェンシート 6 をそのまま利用してもよい。

さらに、上記の説明では、基板とグラフェンとの密着性を高めるために、基板表面に活性化処理等を施すものとして説明したが、基板自体の有する密着性でグラフェンシートが形成されるのであれば、特に活性化処理等は施す必要はない。

【 0 0 2 3 】

また、触媒金属層の高さは、CNT の直径以下であるとよいとしたが、触媒金属層の高さは CNT の直径以上であってもよい。この場合、触媒金属層の側面に CNT が形成されることがあるが、少なくともグラフェンとの密着性の良い基板表面上にはグラフェンシートが形成されるので、CNT を除去してグラフェンシートだけを取り出すようにすればよい。また、基板上に形成する触媒金属層の数は複数本に限らず一本であってもよく、さらに、複数本配置する場合は平行配置に限らず非平行配置又はランダム配置であってもよい。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 2 4 】

本発明では、面積調整と形状調整の容易な大面積のグラフェンシートの大量生産が可能であり、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 2 5 】

【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。

【符号の説明】

【0026】

- 1 基板
- 2 触媒金属層
- 3 容器
- 4 加熱手段
- 5 グラフェン
- 6 グラフェンシート

【図1】

