

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5407921号
(P5407921)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 1 B 31/02 (2006.01)

C O 1 B 31/02 1 O 1 Z

C O 1 B 31/04 (2006.01)

C O 1 B 31/04 1 O 1 Z

C 2 3 C 16/26 (2006.01)

C 2 3 C 16/26

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2010-34150 (P2010-34150)
 (22) 出願日 平成22年2月19日(2010.2.19)
 (65) 公開番号 特開2011-168448 (P2011-168448A)
 (43) 公開日 平成23年9月1日(2011.9.1)
 審査請求日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(出願人による申告)平成20年9月1日付け独立行政
 法人新エネルギー・産業技術総合開発機構委託研究契約
 に基づく開発項目「新エネルギー技術研究開発／革新的
 太陽光発電技術研究開発(革新型太陽電池国際研究拠点
 整備事業)／低倍率集光型薄膜フルスペクトル太陽電池
 の研究開発(グラフェン透明導電膜)」に係る委託研究
 、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(73) 特許権者 000005234
 富士電機株式会社
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 (74) 代理人 100086689
 弁理士 松井 茂
 (72) 発明者 藤井 健志
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 富士電機ホールディングス株式会社内
 (72) 発明者 清水 了典
 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号
 富士電機ホールディングス株式会社内
 審査官 小野 久子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

種グラフェン結晶を設置した基板に炭素含有ガスを供給し、CVD法により前記基板上にグラフェン膜を形成することを特徴とする、グラフェン膜の製造方法。

【請求項2】

前記炭素含有ガスが、炭化水素系化合物及び／又は炭化フッ素系化合物である、請求項1に記載のグラフェン膜の製造方法。

【請求項3】

前記基板が、Si基板、SiO₂/Si基板及び石英ガラス基板から選ばれる一種以上である、請求項1又は2に記載のグラフェン膜の製造方法。

【請求項4】

前記種グラフェン結晶が、グラフェン単層体及び／又はグラフェン積層体である、請求項1～3のいずれか1項に記載のグラフェン膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェン膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グラフェンは、炭素原子がsp²結合で結合して同一平面内に並んだ炭素原子のシート

である。このグラフェンを丸めればフラーレンとなり、筒状にすればカーボンナノチューブとなる。このように、グラフェンは、様々なカーボン材料の母材となるものである。

【 0 0 0 3 】

従来より、グラフェンは、機械的剥離法と呼ばれる方法で製造されていた。この方法は、下記非特許文献 1 , 2 に示されるように、グラファイト単結晶を粘着テープによって剥離して数十層のグラフェン積層体を粘着テープに転写し、粘着テープに転写されたグラフェン積層体を基板上に擦り付けて、ランダムにグラフェン単層体及びグラフェン積層体からなるグラフェン膜を基板上に形成する方法である。この方法は、簡便な方法で高品質のグラフェン膜が得られるが、大面積のグラフェン膜の製造には適さないものであった。

【 0 0 0 4 】

また、デバイス応用を目指した、大面積のグラフェン膜の製造方法として、下記特許文献 1 には、有機化合物であるショウノウを炭素源として用い、CVD法により、鉄、コバルト、ニッケル、炭化ケイ素、白金等で構成された基板上にグラフェン膜を成膜することが開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 5 0 2 2 8 号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 K . S . Novoselov , A . K . Geim , S . V . Morozov , D . Jiang , Y . Zhang , S . V . Dubonos , I . V . Grigorieva , A . A . Firsov , Science 3 0 6 (2 0 0 4) 6 6 6 .

【 非特許文献 2 】 K . S . Novoselov , D . Jiang , F . Schedin , T . J . Booth , V . V . Khotkevich , S . V . Morozov and A . K . Geim , Proc . Natl . Acad . Sci . U . S . A . 1 0 2 (2 0 0 5) 1 0 4 5 1 .

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献 1 の方法では、その段落番号 0 0 2 1 に記されるように、石英管の内面にはグラフェン膜が形成されず、アモルファスカーボンとなると記載されている。このため、特許文献 1 の方法では、基板の種類によってはグラフェン膜を成膜できない問題があった。特に、工業的に頻繁に使用される Si 基板、SiO₂ / Si 基板、石英ガラス基板などにグラフェン膜を形成することは困難であった。

【 0 0 0 8 】

よって、本発明の目的は、基板選択の自由度が高く、大面積のグラフェン膜を基板上に形成することが可能なグラフェン膜の製造方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するため、本発明のグラフェン膜の製造方法は、種グラフェン結晶を設置した基板に炭素含有ガスを供給し、CVD法により前記基板上にグラフェン膜を形成することを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

種グラフェン結晶を設置した基板に炭素含有ガスを供給すると、炭素原子が種グラフェン結晶の端部に選択的に付着して成長するので、グラフェンとの格子定数のマッチングが悪い材料からなる基板上であっても、大面積のグラフェン膜を成膜することができる。このため、本発明によれば、基板選択の自由度が高く、基板の材質によらず大面積のグラフェン膜を基板上に成膜できる。

【 0 0 1 1 】

本発明のグラフェン膜の製造方法は、前記炭素含有ガスが、炭化水素系化合物及び／又は炭化フッ素系化合物であることが好ましい。

【0012】

本発明のグラフェン膜の製造方法は、前記基板が、Si基板、SiO₂/Si基板及び石英ガラス基板から選ばれる一種以上であることが好ましい。

【0013】

本発明のグラフェン膜の製造方法は、前記種グラフェン結晶が、グラフェン単層体及び／又はグラフェン積層体であることが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、基板選択の自由度が高く、基板の材質によらず大面積のグラフェン膜を基板上に成膜できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】プラズマCVD装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明のグラフェン膜の製造方法は、種グラフェン結晶を設置した基板に炭素含有ガスを供給し、CVD法により基板上にグラフェン膜を形成する。なお、本発明において、「グラフェン膜」とは、グラフェン単層体からなる膜に加えて、グラフェン単層体が複数積層したグラフェン積層体を含む膜を含むものとする。

【0017】

まず、種グラフェン結晶について説明する。

【0018】

本発明において、種グラフェン結晶として、グラフェン単層体及び／又はグラフェン積層体を使用する。種グラフェン結晶としてグラフェン単層体を使用した場合、グラフェン単層体からなるグラフェン膜が得られ易くなる。また、種グラフェン結晶としてグラフェン積層体を使用した場合、グラフェン積層体からなるグラフェン膜が得られ易くなる。

【0019】

グラフェン積層体の層数、すなわち、グラフェン積層体の厚みは、グラフェン膜の用途により異なるので特に限定しない。例えば、太陽電池の透明電極等の用途で使用する場合は、1～10nmが好ましく、2～3nmがより好ましい。

【0020】

種グラフェン結晶の最大径は、1μm～200μmが好ましく、20μm～200μmが好ましく、100μm～200μmが特に好ましい。種グラフェン結晶の最大径が1μm未満であると、アモルファスカーボンになり易い。また、200μmを超えると、種グラフェン結晶にしわが入りやすくなる。なお、本発明において種グラフェン結晶の最大径とは、光学顕微鏡や、電子顕微鏡で測定した種グラフェン結晶の最長部の径を意味する。

【0021】

種グラフェン結晶は、従来公知の方法により、基板上に設置できる。例えば、一例として次の方法が挙げられる。

【0022】

Hummers法により酸化グラフェンを合成し、これを溶媒に展開することで、酸化グラフェンが自然に層方向に剥離され、酸化グラフェンを含む懸濁液が得られる。この懸濁液を基板に塗布し、還元処理を行うことで、基板上に種グラフェン結晶を設置できる。

【0023】

具体的には、まず、グラファイトを濃硫酸中に浸し、過マンガン酸カリウムを加えて反応させた後、反応物を硫酸中に浸し、過酸化水素を加えて反応させて、酸化グラファイトを得る。グラファイトを濃硫酸中で過マンガン酸カリウムを加えて反応させることで、六員環に酸素の官能基が結合された状態となる。そして、その後硫酸中で過酸化水素を加え

10

20

30

40

50

て未反応の過マンガン酸カリウムを反応させて精製することで酸化グラファイトが得られる。

【0024】

このようにして得られる酸化グラファイトを、溶媒に分散することで、層間に溶媒分子が挿入され、層方向にのみ剥離させることができ、面方向のサイズが大きい酸化グラフェンを高い収率で回収できる。

【0025】

溶媒としては、特に限定はないが極性溶媒が好ましい。例えば、水、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノールから選ばれる1種又は2種以上の混合液等が挙げられる。

10

【0026】

このようにして得られる酸化グラフェンを含む溶液を基板に流延塗付し、その後還元することで、最大径が100～200 μmの酸化グラフェンを基板上に設置できる。

【0027】

酸化グラフェンの還元方法としては、特に限定はない、従来公知の方法を採用できる。例えば、還元剤を用いる従来公知の還元反応等を利用できる。

【0028】

酸化グラフェンを含む溶液の塗布量は、溶液中の酸化グラフェン濃度、種グラフェン結晶の設置密度により異なるので特に限定しない。例えば、一辺が10 mm四方の基板の場合、酸化グラフェン濃度が0.01質量%で、溶液の塗布量は、10～50 μlが好ましく、10～20 μlがより好しい。塗布量が10 μlであると、塗布直後に乾燥してしまい均一に成膜することが困難である。また、20 μlを超えると、乾燥の際に酸化グラフェンの濃度が上昇し、均一に成膜することが困難である。

20

【0029】

また、他の方法としては、次の方法が挙げられる。すなわち、グラフェンをジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等の溶媒に懸濁させ、超音波を照射してグラファイトを層方向に剥離させた後、グラファイトの層間剥離物を含む溶液を基板に流延塗付し、乾燥する。このようにすることで、最大径が100～1000 nmの種グラフェン結晶を、基板上に設置できる。

【0030】

30

種グラフェンを設置させる基板は、特に限定はない。CVD法での成膜温度に耐えうる材料からなるものであれば、いずれの材質からなる基板も使用できる。好ましくは、Si基板、SiO₂/Si基板及び石英ガラス基板から選ばれる一種以上である。これらの材質からなる基板は工業的に頻繁に使用され、汎用的である。

【0031】

次に、種グラフェン結晶を設置した基板をCVD炉に導入し、炭素含有ガスを供給してCVD法により基板上にグラフェン膜を形成する。

【0032】

炭素含有ガスとしては、特に限定はない。例えば、メタン、プロパン、アセチレン、エタノール、ベンゼン等の炭化水素系化合物、六フッ化エタン、四フッ化メタン等の炭化フッ素系化合物が挙げられる。

40

【0033】

CVD法としては、特に限定はない。熱CVD法、プラズマCVD法等従来公知の方法を採用できる。

【0034】

例えば、熱CVD法によりグラフェン膜を形成する場合、CVD炉の圧力を 10^{-2} ～ 10^{-3} Torrに真空引きし、基板温度を900～1000℃に加温した後、炭素含有ガスを100～500 mTorr供給して行う。

【0035】

また、プラズマCVD法によりグラフェン膜を形成する場合、CVD炉の圧力を 10^{-2}

50

$2 \sim 10^{-3}$ Torr に真空引きし、基板温度を $650 \sim 800$ に加温した後、プラズマ化した炭素含有ガスを $100 \text{ mTorr} \sim 50 \text{ Torr}$ 、好ましくは $400 \sim 500 \text{ mTorr}$ 供給して行う。

【0036】

図1は、プラズマCVD装置の概略図である。このプラズマCVD装置は、真空チャンバー1の上部にプラズマ発生装置2が設置されている。真空チャンバー1内の基板ホルダ3に基板10を設置し、排気口5から真空チャンバー1内を真空引きする。そして、基板ホルダに内蔵されたヒータを作動して基板温度を所定温度まで昇温した後、原料ガス導入路4からプラズマ発生装置2に炭素含有ガスを導入する。プラズマ発生装置2に導入された炭素含有ガスは、ここでラジカル化してダウンフローにて基板10に供給される。

10

【0037】

前述したように、種グラフェン結晶を設置した基板に炭素含有ガスを供給すると、炭素原子が種グラフェン結晶の端部に選択的に付着して成長する。このため、グラフェンとの格子定数のマッチングが悪い材料からなる基板上であってもアモルファスになり難く、大面積のグラフェン膜を効率よく製造できる。

【0038】

このようにして得られるグラフェン膜は、最大径が $100 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1000 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。

【0039】

また、グラフェン膜の膜厚は、用途により異なるので特に限定しない。例えば、太陽電池の用途で使用する場合、 $1 \sim 10 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 3 \text{ nm}$ がより好ましい。なお、得られるグラフェン膜の膜厚を調整するには、成膜時間を調整すれば良い。

20

【実施例】

【0040】

(実施例1)

Hummers法によりグラファイトを濃硫酸中に浸し、過マンガン酸カリウムを加えて反応させた後、反応物を硫酸中に浸し、過酸化水素を加えて反応させて、酸化グラファイトを合成した。そして、その後硫酸中で過酸化水素を加えて未反応の過マンガン酸カリウムを反応させて精製し、酸化グラファイトを得た。得られた酸化グラファイトを、純水に分散して層方向に剥離し、酸化グラフェンを作製した。得られた酸化グラフェンを 10 mg/ml に調整し、この溶液を 10 ml 基板に滴下、乾燥させ、還元することで SiO_2/Si 基板に基板上に、最大径 $200 \mu\text{m}$ 、単層の種グラフェン結晶を設置した。

30

次に、種グラフェン結晶が設置された基板を、図1に示すプラズマCVD装置の基板ホルダ3に設置し、真空チャンバー1内の圧力を 10^{-3} Torr に真空引きを行い、基板を 1000 に加熱した。そして、プラズマ発生装置2にメタンガスを 500 mTorr 流入してラジカル化し、ラジカル化したメタンガスをダウンフローで基板に 30 分間供給して、プラズマCVD法によりグラフェン膜の成膜を行った。

基板上には、最大径が $1000 \mu\text{m}$ 、厚さ 0.4 nm の膜が成膜されていた。この膜をラマン分光法で分析したところ、単層のグラフェン膜であることが確認できた。

【0041】

40

(実施例2)

実施例1において、メタンガスの代わりに六フッ化エタンを用いた以外は実施例1と同様にして、プラズマCVD法によりグラフェン膜の成膜を行った。

基板上には、最大径が $500 \mu\text{m}$ 、厚さ 0.4 nm の膜が成膜されていた。

【0042】

(実施例3)

実施例1において、 SiO_2/Si 基板の代わりに Si 基板を使用した以外は実施例1と同様にして、プラズマCVD法によりグラフェン膜の成膜を行った。

基板上には、最大径が $1000 \mu\text{m}$ 、厚さ 0.4 nm の膜が成膜されていた。

【0043】

50

(比較例 1)

実施例 1 において、 SiO_2/Si 基板上に種グラフェン結晶を設置しなかった以外は実施例 1 と同様にして、プラズマ CVD 法によりグラフェン膜の成膜を行った。

基板には、アモルファスカーボン膜が形成されていた。基板上に形成されていた膜がアモルファスカーボンであることは、ラマン分光法で確認した。

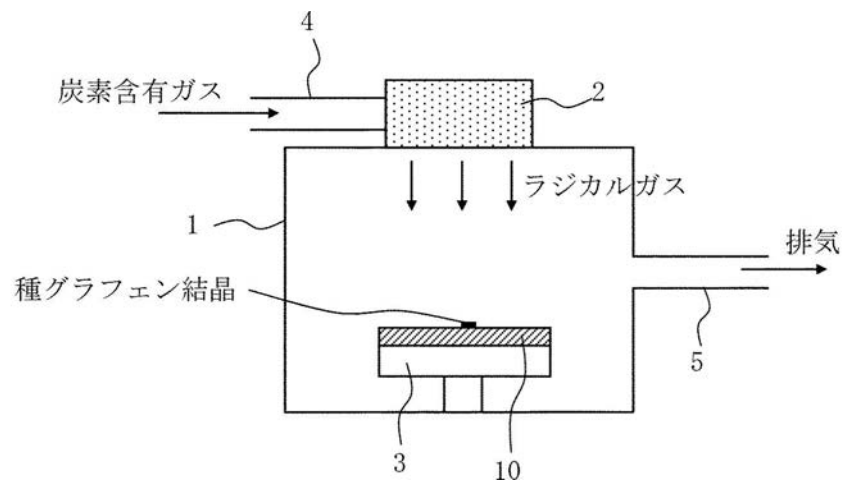
【符号の説明】

【0044】

- 1：真空チャンバー
- 2：プラズマ発生装置
- 3：基板ホルダ
- 4：原料ガス導入路
- 5：排気口
- 10：基板

10

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2010/004681(WO,A1)
国際公開第2009/119641(WO,A1)
特開平05-078194(JP,A)
特開2011-098843(JP,A)
特開2011-168449(JP,A)
特開2011-105569(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C01B 31/00-31/36
C23C 16/26
JSTPlus(JDreamIII)