



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202339947 A

(43) 公開日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：112109293

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 14 日

(51) Int. Cl. :

B32B9/00 (2006.01)**B32B15/04 (2006.01)****B32B15/00 (2006.01)****B32B17/06 (2006.01)****B32B7/02 (2019.01)****H01L21/02 (2006.01)****H01L21/08 (2006.01)**

(30) 優先權：2022/03/15 日本

2022-039884

2022/07/28 日本

2022-120201

(71) 申請人：日商 A G C 股份有限公司 (日本) AGC INC. (JP)

日本

(72) 發明人：渡邊浩司 WATANABE, HIROSHI (JP)；安井容二 YASUI, YOJI (JP)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：12 共 43 頁

(54) 名稱

複合基板、積層體、複合基板之製造方法、積層體之製造方法

(57) 摘要

本發明之複合基板係一種複合基板，其係依序具有熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之基板、氧化物膜、及包含 Cu 或 Ni 之金屬膜之石墨烯膜製造用複合基板，且滿足如下要件：於藉由對上述金屬膜進行利用 θ -2 θ 法之 XRD 測定所獲得之圖中，觀察到規定之繞射峰，且未觀察到除規定之繞射峰以外之其他繞射峰，或者其他繞射峰之強度為規定之繞射峰之強度之 1/10 以下。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

複合基板、積層體、複合基板之製造方法、積層體之製造方法

【中文】

本發明之複合基板係一種複合基板，其係依序具有熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之基板、氧化物膜、及包含Cu或Ni之金屬膜之石墨烯膜製造用複合基板，且滿足如下要件：於藉由對上述金屬膜進行利用 θ - 2θ 法之XRD測定所獲得之圖中，觀察到規定之繞射峰，且未觀察到除規定之繞射峰以外之其他繞射峰，或者其他繞射峰之強度為規定之繞射峰之強度之1/10以下。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

複合基板、積層體、複合基板之製造方法、積層體之製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種複合基板、積層體、複合基板之製造方法、及積層體之製造方法。

【先前技術】

【0002】 石墨烯係包含碳之物質之一。石墨烯係包含 SP^2 鍵碳原子之1原子之厚度之片狀物質，據報告，其可具有超過矽及GaAs等之載子移動率，目前正在研究其於撓性電晶體及透明電極等器件之應用。

【0003】 又，近年來，正在研究利用表面等離激元(SPP：Surface Plasmon Polariton)之微細化天線及相位調整構件。石墨烯就太赫茲頻帶之良好之導電性、介電損失及由集膚效應引起之損耗低之方面、及可製作小型且密度高之積體元件之方面而言，與金屬等其他材料相比更佳，因此期待作為上述天線構件及相位調整構件。

【0004】 專利文獻1中記載有一種與石墨烯薄膜之複合體相關之技術，石墨烯薄膜之複合體具有：單晶基板、成膜於該單晶基板上之磊晶之金屬膜、及於該金屬膜之表面生長之石墨烯薄膜。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】 專利文獻1：國際公開第2011/025045號

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 基於導電性、電磁波吸收特性、及表面等離激元(SPP)特性等觀點考慮，石墨烯膜之缺陷越少則越佳。

【0007】 又，基於專利文獻1所記載之技術對石墨烯膜之製造方法進行了研究，結果發現當藉由化學氣相沈積(CVD)法等於金屬膜之表面形成石墨烯膜時，所獲得之石墨烯膜之一部分有時會處於摺疊之狀態。若於石墨烯膜出現較多諸如上述之結構之擾動，則石墨烯膜之導電性、電磁波吸收特性、及表面等離激元(SPP)特性等特性可能會降低，因此尋求一種抑制該等現象之石墨烯之製造方法。

【0008】 鑒於上述情況，本發明之課題之一在於提供一種石墨烯膜製造用之基板，其可簡便地製造缺陷較少之石墨烯膜，以製造各種特性優異之石墨烯。

【0009】 進而，本發明之課題之一在於提供一種石墨烯膜製造用之基板，其可簡便地製造缺陷較少、並且較理想為摺疊較少之石墨烯膜。

【0010】 又，本發明之課題之一在於提供一種積層體、複合基板之製造方法、及積層體之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0011】 本發明人等針對上述課題進行了銳意研究，結果發現可獲得所需之效果，從而完成了本發明。

【0012】 即，本發明人等發現藉由以下構成可解決上述課題。

[1]一種複合基板，其係依序具有熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之基板、氧化物膜、及包含Cu或Ni之金屬膜之石墨烯膜製造用複合基板，且滿足後述之要件1或要件2。

[2]如上述[1]所記載之複合基板，其中上述金屬膜之厚度為50～2000

nm。

[3]如上述[1]或[2]所記載之複合基板，其中上述氧化物膜之厚度為10~2000 nm。

[4]如上述[1]至[3]中任一項所記載之複合基板，其中上述氧化物膜包含MgO或Al₂O₃。

[5]如上述[1]至[4]中任一項所記載之複合基板，其中上述基板之厚度為0.2 mm以上。

[6]一種積層體，其具有：如上述[1]至[5]中任一項所記載之複合基板、及配置於上述複合基板所具有之上述金屬膜上之石墨烯膜。

[7]一種複合基板之製造方法，其係如上述[1]~[5]中任一項所記載之複合基板之製造方法，藉由選自由濺鍍、脈衝雷射沈積、及蒸鍍所組成之群之方法，於基板之表面形成氧化物膜，之後藉由選自由濺鍍、脈衝雷射沈積、及蒸鍍所組成之群之方法，於上述氧化物膜之表面形成金屬膜。

[8]一種積層體之製造方法，其係如上述[6]所記載之積層體之製造方法，藉由化學氣相沈積於複合基板所具有之金屬膜之表面形成石墨烯膜。

[發明之效果]

【0013】 根據本發明，可提供一種石墨烯膜製造用之基板，其可簡便地製造缺陷較少之石墨烯膜。

又，可提供一種石墨烯膜製造用之基板，其可簡便地製造缺陷較少、並且較理想為摺疊較少之石墨烯膜。

【圖式簡單說明】

【0014】

圖1係表示複合基板之構成之一例之模式性剖視圖。

圖2係表示積層體之構成之一例之模式性剖視圖。

圖3(a)~(e)係表示積層體之製造方法之一例之模式圖。

圖4(a)~(e)係表示具有石墨烯膜之元件之製造方法之一例之模式圖。

圖5(a)~(d)係表示具有石墨烯膜之元件之製造方法之另一例之模式圖。

圖6係表示藉由對附MgO膜之基板之MgO膜進行XRD(X ray diffraction, X射線繞射)測定所獲得之圖之一例。

圖7係表示藉由對複合基板之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之一例。

圖8係表示藉由對複合基板之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之另一例。

圖9係表示藉由對複合基板之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之又一例。

圖10(a)、(b)係表示藉由對MgO單晶基板、及形成於MgO單晶基板之表面之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之一例。

圖11(a)、(b)係表示藉由對藍寶石單晶基板、及形成於藍寶石單晶基板之表面之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之一例。

圖12係表示藉由對形成於合成石英基板之表面之Cu膜進行XRD測定所獲得之圖之一例。

【實施方式】

【0015】以下，參照圖式，針對本發明之實施方式進行說明。但是，本發明並不受以下實施方式限制。可於不脫離本發明之範圍內，對以

下實施方式加以各種變化及置換。

【0016】 本發明中之用語之含義如下所述。

使用「～」所表示之數值範圍係指包含記載於「～」前後之數值作為下限值及上限值之範圍。

「半值寬」係指半峰全幅值(FWHM)。

【0017】 [複合基板]

圖1係模式性地表示作為本發明之一實施方式之複合基板之剖視圖。

【0018】 本實施方式之石墨烯膜製造用之複合基板1如圖1所示，依序具有熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之基板2、氧化物膜3、及包含Cu或Ni之金屬膜4。

【0019】 又，本實施方式之複合基板1滿足下述之要件1或要件2。

【0020】 要件1：金屬膜包含Cu，藉由對金屬膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，觀察到源自(111)面及(100)面中之任一者之繞射峰1A，且於藉由XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除繞射峰1A以外之源自Cu結晶之晶格面之繞射峰(以下亦稱為「繞射峰1B」)，或者繞射峰1B之強度均為繞射峰1A之強度之1/10以下。

【0021】 要件2：金屬膜包含Ni，藉由對金屬膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，觀察到源自(111)面之繞射峰2A，且於藉由XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除繞射峰2A以外之源自Ni結晶之晶格面之繞射峰(以下亦稱為「繞射峰2B」)，或者繞射峰2B之強度均為繞射峰2A之強度之1/10以下。

【0022】 作為石墨烯膜之製造方法，已知有藉由CVD法等於形成於基板之表面之金屬膜上形成石墨烯膜之方法。

【0023】基於提高導電性、電磁波吸收特性、及表面等離激元(SPP)特性等各種特性之觀點考慮，石墨烯膜之缺陷越少則越佳，本發明人等發現，只要使用具有本發明之構成之複合基板，便可製造缺陷較少之石墨烯膜。即，本實施方式之複合基板藉由滿足上述要件1或要件2，可於上述金屬膜之表面形成配向性較高之磊晶之石墨烯膜。

【0024】進而，已知曉，於藉由上述方法形成石墨烯膜之情形時，可能會於所獲得之石墨烯膜產生較多摺疊。若於石墨烯膜存在較多摺疊(皺痕)，則構成石墨烯膜之層於面內方向上並無均勻延伸，導電性、電磁波吸收特性、及表面等離激元(SPP)特性等各種特性趨於降低。

【0025】本發明人等對在石墨烯膜產生摺疊之現象進行研究，結果得出該現象係由基板之熱膨脹係數引起之見解。即，已知曉，若使用單晶基板等熱膨脹係數較高之基板形成石墨烯膜，則在高溫環境下於金屬膜之表面使石墨烯生長之後，對附石墨烯膜之基板進行冷卻時，基板會發生熱收縮，結果於石墨烯膜產生摺疊。

【0026】相對於此，本實施方式之複合基板藉由滿足上述要件1或要件2，可於上述金屬膜之表面形成配向性較高之磊晶之石墨烯膜，且藉由具有熱膨脹係數較低之基板，即便於形成石墨烯膜後冷卻至20~25℃，亦可抑制基板之收縮，因此能夠抑制石墨烯膜中摺疊之產生。其結果為，可提高石墨烯膜之各種特性。

【0027】再者，稍後將詳細說明石墨烯膜之「摺疊」。

【0028】為了滿足要件1，金屬膜必須包含Cu，為了滿足要件2，金屬膜必須包含Ni。

【0029】例如可藉由如下等方法，針對各膜逐一特定出構成包含金

屬膜之各膜之材料，即，使用聚焦離子束(FIB)裝置，沿厚度方向切割複合基板或積層體，使用穿透式電子顯微鏡(TEM)或掃描式電子顯微鏡(SEM)、及能量分散型X射線分析(EDX)裝置對露出之各膜之截面進行測定。

【0030】 利用 θ - 2θ 法之XRD測定係於X射線繞射中，相對於入射之X射線使試樣以 θ 旋轉，同時使檢測部以 2θ 旋轉之測定方法。作為入射之X射線，可使用CuK α 線。

【0031】 於本說明書中，例如於在圖中，於 $2\theta = x(^{\circ})$ 處觀察到源自(111)面之繞射峰1A，且於 $2\theta = 2x(^{\circ})$ 處觀察到源自(222)面之繞射峰作為源自Cu結晶之晶格面之繞射峰之情形時，該源自(222)面之繞射峰並未被視為於上述要件1之判定中屬於「繞射峰1B」之繞射峰。又，於觀察到上述源自(222)面之繞射峰之情形時，於 $2\theta = 2x(^{\circ})$ 處觀察到之繞射峰之峰強度亦不包含在上述要件1之判定中之「繞射峰1B之強度」及「繞射峰1A之強度」之任一者中。因此，「繞射峰1A之強度」係僅於 $2\theta = x(^{\circ})$ 處觀察到之繞射峰之峰強度。

【0032】 又，於本說明書中，於藉由利用 θ - 2θ 法之XRD測定所獲得之圖($2\theta = 20 \sim 80^{\circ}$)中，源自某一結晶之晶格面之繞射峰中，存在峰強度最大之繞射峰X、及峰強度小於繞射峰X之繞射峰Y，且繞射峰Y之峰強度相對於繞射峰X之峰強度之比率Y/X未達1/50之情形時，將該繞射峰Y被視為未觀察到之峰。

【0033】 關於要件1及要件2之判定，以如下情況為例，即，於藉由對包含Cu之金屬膜之上述XRD測定所獲得之圖中，觀察到源自Cu結晶之(111)面之繞射峰。於該例中，若源自Cu結晶之(100)面之繞射峰、以及源

自除(111)面及(100)面以外之Cu結晶之晶格面之繞射峰均相當於上述「未觀察到之峰」，或僅具有上述源自(111)面之繞射峰之強度之1/10以下之強度，則判定為包含Cu之金屬膜滿足要件1。相反，當源自Cu結晶之(100)面之繞射峰、以及源自除(111)面及(100)面以外之Cu結晶之晶格面之其他繞射峰中，於圖上存在即便係1個具有超過上述源自(111)面之繞射峰之強度之1/10之強度之繞射峰時，亦判定為包含Cu之金屬膜不滿足要件1。

【0034】 可成為上述繞射峰1B之來源之Cu結晶之晶格面可自公知之資料庫獲取，例如可例舉(111)面及(100)面中之一者、即不成為繞射峰1A之來源之晶格面、以及(220)面、(311)面、及(331)面。

【0035】 又，可成為上述繞射峰2B之來源之Ni結晶之晶格面可自公知之資料庫獲取，例如可例舉：(200)面、(220)面、(311)面、及(331)面。

【0036】 以下，更詳細地對本實施方式之複合基板所具有之各構件進行說明。

【0037】 [基板]

本實施方式之複合基板所具有之基板之熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下。藉此，可減少使用複合基板所形成之石墨烯膜之缺陷，又，可減少石墨烯膜之摺疊。

【0038】 就可減少使用複合基板所形成之石墨烯膜之缺陷之方面、及可進一步減少摺疊之方面而言，基板之熱膨脹係數較佳為 $1.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下，更佳為 $1.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下。基板之熱膨脹係數之下限例如為 $-10.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 。

【0039】 再者，於本說明書中，熱膨脹係數係指於300 K下之熱膨

脹係數。

【0040】 作為構成熱膨脹係數為上述範圍內之基板之材料，可例舉：合成石英、熔融石英、及燒結石英等石英。基板較佳為包含石英，更佳為包含合成石英。

【0041】 作為上述基板之市售品，例如可例舉AGC Electronics股份有限公司製造之「AQ」及「QJ」。

【0042】 就可減少所形成之石墨烯膜之缺陷之方面、及可進一步抑制形成石墨烯膜時摺疊之產生之方面而言，基板之厚度較佳為0.2 mm以上，更佳為0.5 mm以上，進而較佳為1 mm以上。基板之厚度之上限值例如為10 mm。

【0043】 基板之尺寸根據複合基板之用途而適當調整。基板之面積例如為1~1,000,000 mm²，較佳為100~10,000 mm²。

【0044】 [氧化物膜]

本實施方式之複合基板於上述基板與上述金屬膜之間具有氧化物膜。

【0045】 作為構成氧化物膜之材料，可例舉：鹼土類金屬、過渡金屬、及稀土類金屬等金屬之氧化物。其中，較佳為MgO(氧化鎂)、Al₂O₃(藍寶石)、LaAlO₃、或TiO₂，更佳為MgO或Al₂O₃。

【0046】 本實施方式之複合基板較佳為滿足下述之要件3或要件4。

要件3：氧化物膜包含MgO，藉由對氧化物膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，觀察到源自(111)面之繞射峰3A，且於藉由XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除繞射峰3A以外之源自MgO結晶之晶格面之繞射峰(以下亦稱為「繞射峰3B」)，或者繞射峰3B之強度均為繞射峰3A之強度之1/10以

下。

【0047】要件4：氧化物膜包含 Al_2O_3 ，藉由對氧化物膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，觀察到源自(0001)面之繞射峰4A，且於藉由XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除繞射峰4A以外之源自MgO結晶之晶格面之繞射峰(以下亦稱為「繞射峰4B」)，或者繞射峰4B之強度均為繞射峰4A之強度之1/10以下。

【0048】再者，可成為繞射峰3B之來源之MgO結晶之晶格面可自公知之資料庫獲取，例如可例舉：(200)面、(220)面、(311)面、及(111)面。

【0049】又，可成為繞射峰4B之來源之 Al_2O_3 結晶之晶格面可自公知之資料庫獲取，例如可例舉(0001)面、及(11-20)面。

【0050】例如，本實施方式之複合基板藉由在滿足上述要件3之氧化物膜之表面形成包含Cu之金屬膜，可獲得結晶面為(100)面或(111)面、且配向性更為優異之金屬膜。又，藉由在上述氧化物膜之表面形成包含Ni之金屬膜，可獲得結晶面為(111)面、配向性更為優異之金屬膜。已知於在配向性較高之包含Cu之金屬膜上形成石墨烯之情形時，所形成之石墨烯之缺陷較少。

【0051】同樣，複合基板藉由在滿足上述要件4之氧化物膜之表面形成包含Cu之金屬膜，可獲得結晶面為(100)面或(111)面、且配向性更為優異之金屬膜。又，藉由在上述氧化物膜之表面形成包含Ni之金屬膜，可獲得結晶面為(111)面、配向性更為優異之金屬膜。

【0052】就配置於氧化物膜之表面之金屬膜之結晶性及配向性均衡且優異之方面、及可進一步抑制石墨烯膜之摺疊之方面而言，氧化物膜之

厚度較佳為5～3000 nm，更佳為10～2000 nm，進而較佳為50～1500 nm，尤佳為200～1200 nm。又，氧化物膜之厚度較佳為5 nm以上，更佳為10 nm以上，進而較佳為50 nm以上，尤佳為200 nm以上，又，較佳為3000 nm以下，更佳為2000 nm以下，進而較佳為1500 nm以下，尤佳為1200 nm以下。

【0053】較佳為在形成氧化物膜時，於上述基板之表面之至少一者形成氧化物膜。

【0054】作為於基板之表面形成氧化物膜之方法，可例舉：脈衝濺鍍、AC(Alternating Current，交流)濺鍍、及數位濺鍍等濺鍍；脈衝雷射沈積(PLD)；蒸鍍；原子層沈積(ALD)；分子束磊晶(MBE)；以及化學氣相沈積法(CVD)等公知之成膜技術。

【0055】其中，較佳為濺鍍、脈衝雷射沈積(PLD)、或蒸鍍，就容易控制氧化物膜之厚度之方面而言，更佳為數位濺鍍、或離子鍍覆。

【0056】例如於藉由脈衝濺鍍形成氧化物膜之情形時，於惰性氣體與氧氣之混合氣體氛圍之腔室內配置基板，與此相對，以成為所需之組成之方式選擇靶，而進行成膜。

【0057】又，於藉由數位濺鍍形成金屬氧化物之膜之情形時，首先，於惰性氣體之氛圍之第1腔室內配置基板，使用包含金屬之濺鍍靶形成金屬薄膜。繼而，將基板移入惰性氣體與氧氣之混合氣體氛圍之第2腔室內，使金屬薄膜氧化。反覆進行該金屬薄膜之成膜及氧化，從而可形成具有所需厚度之金屬氧化物膜。

【0058】藉由濺鍍形成氧化物膜時之製造條件根據所形成之氧化物膜之種類及厚度等適當調整即可。熱處理時基板之溫度例如為150～600

°C，較佳為300~500°C。熱處理時間例如為1~300分鐘。

【0059】較佳為在藉由上述方法形成氧化物膜之後，進行後加熱處理。其原因在於，藉由後加熱處理，而進一步提高氧化物膜之配向性。

【0060】後加熱處理之溫度例如為200~700°C，較佳為300~500°C。後加熱處理之時間例如為1~300分鐘。

【0061】 [金屬膜]

本實施方式之複合基板所具有之金屬膜包含Cu或Ni，且構成為滿足要件1或要件2。

【0062】本實施方式之複合基板所具備之金屬膜與石墨烯所具有之六邊形結構吻合，且具有配向性優異之(100)面或(111)面之表面週期結構。因此，藉由將本實施方式之複合基板用於石墨烯膜之製作，使碳原料接觸於金屬膜之表面，可促進石墨烯膜之磊晶生長，形成高配向性之石墨烯膜。

【0063】就於複合基板滿足要件1之情形時，可形成配向性更為優異之石墨烯膜之方面而言，較佳為於藉由對金屬膜進行XRD測定所獲得之圖中，未觀察到繞射峰1B，或者繞射峰1B之強度均為繞射峰1A之強度之1/30以下，更佳為未觀察到繞射峰1B(繞射峰1B之強度均未達繞射峰1A之強度之1/50)。

【0064】又，就於複合基板滿足要件2之情形時，可形成配向性更為優異之石墨烯膜之方面而言，較佳為於藉由對金屬膜進行XRD測定所獲得之圖中，未觀察到繞射峰2B，或者繞射峰2B之強度均為繞射峰2A之強度之1/30以下，更佳為未觀察到繞射峰2B(繞射峰2B之強度均未達繞射峰2A之強度之1/50)。

【0065】 此種金屬膜可藉由在配向性優異之氧化物膜上形成金屬膜、調整氧化物膜之厚度、調整成膜時之溫度、及調整成膜時之壓力而形成。

【0066】 就可形成結晶性更為優異之石墨烯膜之方面而言，作為金屬膜，較佳為在上述藉由對金屬膜進行XRD測定所獲得之圖中觀察到之繞射峰1A或繞射峰2A之半值寬為 0.20° 以下之金屬膜，更佳為 0.16° 以下之金屬膜，進而較佳為 0.15° 以下之金屬膜。上述半值寬之下限較佳為 0.01° 。

【0067】 金屬膜之厚度例如為 $10\sim 5000$ nm，就石墨烯膜之成膜性更為優異之方面而言，金屬膜之厚度較佳為 $50\sim 2000$ nm，更佳為 $100\sim 1000$ nm。又，金屬膜之厚度例如為 10 nm以上，較佳為 50 nm以上，更佳為 100 nm以上，又，例如為 5000 nm以下，較佳為 2000 nm以下，更佳為 1000 nm以下。

【0068】 複合基板或後述之積層體所具備之各膜之厚度係藉由使用掃描式電子顯微鏡(SEM)，以 $50,000$ 倍之倍率進行測量而求出。作為SEM，例如可例舉Hitachi High-Technologies公司製造之「SU-70」。

【0069】 形成金屬膜時，較佳為在藉由上述方法製作之附氧化物膜之基板所具有之氧化物膜之表面形成金屬膜。

【0070】 作為於氧化物膜之表面形成金屬膜之方法，可例舉於氧化物膜之形成方法中列舉之方法。其中，較佳為濺鍍、脈衝雷射沈積(PLD)、或蒸鍍，更佳為濺鍍。

【0071】 藉由濺鍍形成金屬膜時之附氧化物膜之基板之熱處理條件可根據基板、氧化物膜及金屬膜之種類、以及金屬膜之厚度等適當調整。

熱處理時基板之溫度例如為20~800℃，較佳為200~500℃。熱處理時間例如為1~300分鐘。

【0072】較佳為在藉由上述方法形成金屬膜之後，進行後加熱處理。其原因在於，藉由後加熱處理，從而進一步提高金屬膜之配向性。

【0073】後加熱處理之溫度例如為200~1000℃，較佳為500~700℃。後加熱處理之時間例如為1~300分鐘。

【0074】 [複合基板之製造方法]

作為複合基板之製造方法，可應用能夠製造依序具有上述基板、氧化物膜、及金屬膜，且滿足上述要件1或要件2之複合基板之方法。

【0075】作為複合基板之製造方法，例如可例舉如下方法：按照上述氧化物膜之形成方法，於基板之表面之至少一者形成氧化物膜之後，按照上述金屬膜之形成方法，於氧化物膜之表面形成金屬膜。該情形之氧化物膜之形成方法及金屬膜之形成方法各者亦包含較佳之態樣，且與已說明之方法相同。

【0076】如上所述，就可形成缺陷較少之石墨烯膜之方面、及可形成摺疊較少之石墨烯膜之方面而言，本實施方式之複合基板可用作石墨烯膜製造用之基板。尤其是，就即便在形成層數少、且容易受到由熱收縮引起之影響之石墨烯膜時，亦可抑制摺疊之產生之方面而言，本實施方式之複合基板較佳為用於厚度為3層以下之石墨烯膜之製造，更佳為用於僅包含1層之石墨烯膜(以下亦稱為「石墨烯單膜」)之製造。

【0077】 [積層體]

圖2係模式性地表示作為本發明之一實施方式之積層體之剖視圖。

【0078】本實施方式之積層體6如圖2所示，具有：依序具有基板

2、氧化物膜3、及金屬膜4之複合基板1；及配置於複合基板1所具有之金屬膜4之表面之石墨烯膜5。

【0079】積層體6所具有之複合基板1、基板2、氧化物膜3、及金屬膜4係如已說明之內容所述。

【0080】 [石墨烯膜]

針對本實施方式之積層體所具有之石墨烯膜進行說明。

【0081】 石墨烯膜係由包含碳原子之六邊形之晶格結構構成之片狀構件。又，本實施方式之積層體所具有之石墨烯膜之特徵在於缺陷較少。進而，本實施方式之積層體所具有之石墨烯膜之特徵在於可抑制摺疊之產生。

【0082】 於本說明書中，石墨烯膜之「摺疊」係諸如構成石墨烯膜之至少一層沿面內方向摺疊而積層之狀態、或者構成石墨烯膜之至少一層於石墨烯膜之法線方向上彎曲而產生所謂之「皺痕」之狀態等，由原本沿面內方向延伸之石墨烯產生之法線方向上之重疊部分。

【0083】 石墨烯膜之摺疊可藉由如下方式檢測，即，利用拉曼分光法對石墨烯膜進行測定，於所獲得之映射中比較2D帶之強度與G帶之強度。例如，於石墨烯單膜中，2D帶之強度大於G帶之強度，於由2層構成之石墨烯膜中，2D帶之強度與G帶之強度大致相等，於3層以上之多層石墨烯膜中，2D帶之強度小於G帶之強度。又，亦可根據2D帶之半值寬估算層數，石墨烯單膜時2D帶之半值寬為 $20\sim 35\text{ cm}^{-1}$ ，由2層構成之石墨烯膜時為 $35\sim 55\text{ cm}^{-1}$ ，多層石墨烯時為 $40\sim 70\text{ cm}^{-1}$ 。

【0084】 石墨烯膜之層數較佳為3層以下，更佳為1層或2層，進而較佳為1層。僅包含1層之石墨烯單膜可利用表面等離激元(SPP)之原理檢

測、放大、或振動包含太赫茲頻帶之寬頻帶電磁波。

【0085】 石墨烯膜之層數可藉由基於上述拉曼分光法之映射測定進行測定。

【0086】 石墨烯膜之面內方向上之尺寸根據積層體或石墨烯膜之用途而適當調整，例如為 $1\sim 1,000,000\text{ mm}^2$ 。

【0087】 較佳為石墨烯之熱膨脹係數為 $(-8.0\pm 0.7)\times 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ ，石墨烯膜之熱膨脹係數亦處於上述範圍內。

【0088】 於積層體中，就可減少石墨烯膜之缺陷之方面、及可進一步減少石墨烯膜中之摺疊之方面而言，基板之熱膨脹係數與石墨烯膜之熱膨脹係數之差較佳為 $2\times 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ 以下，更佳為 $1\times 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ 以下。

【0089】 石墨烯膜之載子移動率較佳為 $1000(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 以上，更佳為 $3000(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 以上。載子移動率處於上述範圍內之石墨烯膜之SPP電波特性等各種特性優異。石墨烯膜之載子移動率之上限值通常為 $20000(\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$ 。

【0090】 本實施方式之積層體所具有之石墨烯膜可藉由使碳原料接觸於複合基板所具有之金屬膜之表面而形成。

【0091】 作為石墨烯膜之形成方法，較佳為藉由在大氣壓以下之壓力下，使氣體狀之含碳分子接觸於金屬膜之表面而使石墨烯生長之化學氣相沈積(CVD)。

【0092】 作為用於形成石墨烯膜之含碳分子，可例舉烴及含雜原子之分子等。

【0093】 作為烴，較佳為碳數10以下之烴，更佳為碳數5以下之烴。作為烴之具體例，可例舉：甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、

丁烷、丁二烯、戊烷、戊烯、環戊二烯、己烷、環己烷、苯、及甲苯。該等可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

【0094】 作為含雜原子之分子，較佳為碳數10以下之含雜原子烴，更佳為碳數為5以下，含有選自氧、氮、及硼之雜原子之烴。作為含雜原子之分子之具體例，可例舉：甲醇及乙醇等醇、以及一氧化碳。

【0095】 於CVD中，較佳為以固定壓力將上述含碳分子供給至配置有於表面具有磊晶之金屬膜之複合基板之腔室內。作為含碳分子之供給方法，可例舉將氣體狀之含碳分子與氮氣及氬氣等惰性氣體、以及氫氣一同供給至腔室內之方法。

【0096】 腔室內之含碳分子之壓力例如為大氣壓以下，較佳為 10^{-5} ~ 10^5 Pa，更佳為 10^{-3} ~ 10^5 Pa。就石墨烯膜之形成速度較快、及可獲得缺陷較少之石墨烯膜之方面而言，熱處理溫度較佳為300 ~ 1200°C，更佳為500 ~ 1000°C。熱處理時間較佳為1 ~ 300分鐘，更佳為10 ~ 60分鐘。

【0097】 作為用以熱處理之加熱方法，例如可例舉：感應加熱、輻射熱、雷射、紅外線、微波、電漿、及紫外線。

【0098】 較佳為在藉由CVD形成石墨烯膜之前，於較CVD更低之溫度下對複合基板所具有之金屬膜進行氫氣退火。藉由氫氣退火將金屬膜之表面還原，可改善於實施CVD之高溫下之金屬膜之表面之結晶性。具體而言，藉由低溫下之氫氣退火，抑制觸媒金屬凝集或於金屬膜表面生成坑，可實現大面積之石墨烯膜之磊晶生長。在低溫下之氫氣退火之後，進行CVD溫度下之氫氣退火亦有效。

【0099】 複合基板藉由在用於CVD之腔室內設置複合基板，並加熱複合基板而進行氫氣退火。氫氣退火之溫度例如為400 ~ 600°C。就提高

金屬膜之結晶性、提高石墨烯膜之質量之方面而言，退火時間較佳為30～300分鐘。於氫氣退火中，將氫氣與惰性氣體一同供給至腔室內。此時之氫氣之供給量例如為400～600 sccm。

【0100】 [其他層]

積層體可任意具有複合基板(基板、氧化物膜及金屬膜)、及除石墨烯膜以外之其他層。作為積層體可具有之其他層，可例舉：電極、絕緣層、及保護層等。

【0101】 以下，參照圖式，對本實施方式之積層體之製造方法進行說明。

【0102】 圖3(a)～(e)係表示本實施方式之積層體10之製造方法之一例之模式圖。

【0103】 首先，如圖3(a)所示，準備依序具有基板12、氧化物膜13、及金屬膜14之複合基板11。複合基板11如已說明之內容所述。

【0104】 其次，如圖3(b)所示，於金屬膜14之表面形成抗蝕膜16之圖案。抗蝕膜16可使用光微影法及電子束微影法等公知之技術形成。

【0105】 其次，如圖3(c)所示，將金屬膜14中未被抗蝕膜16被覆之部分與配置於其下之氧化物膜13一同去除。金屬膜14及氧化物膜13可藉由接觸鹽酸、氯化鐵水溶液、及氟酸等處理液去除。處理液之種類可根據氧化物膜及金屬膜之種類自公知之處理液中適當選擇。作為接觸之方法，例如可例舉將積層體於0～100℃之溫度下之上述處理液中浸漬10分鐘～1週之方法。又，亦可將氧化物膜及金屬膜之各者藉由獨立之不同之處理去除。

【0106】 其次，如圖3(d)所示，去除配置於金屬膜14之表面之抗蝕

膜16。抗蝕膜16可根據構成抗蝕膜16之材料，藉由使用有機溶劑或鹼性溶液等公知之顯影液而去除。

【0107】其次，如圖3(e)所示，藉由在金屬膜14之表面形成石墨烯膜15，從而製造依序具有基板12、氧化物膜13、金屬膜14、及石墨烯膜15之積層體10。再者，石墨烯膜15之形成方法如已說明之內容所述。

【0108】 [積層體之用途]

本實施方式之積層體缺陷較少。進而，可減少摺疊，又，載子移動率較高。基於該等方面，本實施方式之積層體可適宜地用於可微細化之電磁波檢測元件、電磁波感測器、電子機器、及構造體。尤其是，具有SPP傳播特性優異之石墨烯單膜之積層體可較佳地用作寬頻帶之電磁波之檢測元件、放大元件、及振動元件。

【0109】以下，參照圖式，對使用本實施方式之積層體製造具有石墨烯膜之元件之方法進行說明。圖4(a)~(e)係表示製造具有石墨烯膜之元件之製造方法之一例之模式圖。

【0110】首先，如圖4(a)所示，於依序具有基板12、氧化物膜13、金屬膜14、及石墨烯膜15之積層體10(參照圖3(e))形成抗蝕膜21之圖案。抗蝕膜21可使用公知之抗蝕材料，藉由光微影法及電子束微影法等公知之技術形成。於抗蝕膜21形成有開口部22，於開口部22露出石墨烯膜15之兩端部之上表面及側面。

【0111】其次，如圖4(b)所示，以覆蓋石墨烯膜15之兩端部之上表面及側面之方式，於抗蝕膜21之未被開口部22被覆之部分形成兩個電極23。電極23係使用公知之導電性材料，藉由舉離法形成。

【0112】其次，如圖4(c)所示，去除覆蓋石墨烯膜15之一部分及基

板12之一部分之抗蝕膜21。抗蝕膜21可根據構成抗蝕膜21之材料，藉由使用有機溶劑或鹼性溶液等公知之顯影液而去除。

【0113】其次，如圖4(d)所示，去除殘留於基板12與石墨烯膜15之間之氧化物膜13及金屬膜14。氧化物膜13及金屬膜14例如可藉由使用鹽酸、氯化鐵水溶液、及氟酸等處理液之濕式蝕刻處理去除。由於在氧化物膜13及金屬膜14被去除之後，石墨烯膜15亦自兩端部之側部被電極23保持，因此石墨烯膜15懸吊於電極23之間。

【0114】其次，如圖4(e)所示，形成覆蓋石墨烯膜15之露出面之絕緣膜24，從而獲得元件20。絕緣膜24亦作為石墨烯膜15之支持膜而發揮功能。作為絕緣膜24之材料，例如可例舉：氧化鉛、氧化鋁、氧化矽、及氧化鈦。作為形成絕緣膜24之方法，例如可例舉藉由原子層沈積(ALD)或化學氣相沈積(CVD)將上述材料沈積之方法。

【0115】再者，圖4(e)所示之絕緣膜24係藉由ALD形成之膜。於藉由CVD形成絕緣膜之情形時，石墨烯膜15之與基板12相反側之露出面被絕緣膜被覆，而石墨烯膜15之基板12側之露出面未被絕緣膜被覆。

【0116】以此方法，製造具有石墨烯膜15之元件20。

【0117】於上述方法中，可於不轉印所形成之石墨烯膜之情況下製造元件。因此，可避免伴隨著石墨烯膜之剝離及添加等於石墨烯膜中發生破損或結構缺陷等。

【0118】又，對使用本實施方式之積層體製造具有石墨烯膜之元件之方法之另一例進行說明。圖5(a)~(d)係表示製造具有石墨烯膜之元件之製造方法之另一例之模式圖。

【0119】首先，如圖5(a)所示，按照參照上述圖4(a)~(c)所說明之

方法，準備積層體10，該積層體10具有：基板12、氧化物膜13、金屬膜14、石墨烯膜15、及覆蓋石墨烯膜15之兩端部之上表面及側面之兩個電極31。

【0120】其次，如圖5(b)所示，形成分別覆蓋兩個電極23之一部分之抗蝕膜32。抗蝕膜32之形成方法及構成材料等如已說明之內容所述。

【0121】其次，如圖5(c)所示，去除殘留於基板12與石墨烯膜15之間之氧化物膜13及金屬膜14。氧化物膜13及金屬膜14之去除方法及用於去除之處理液等如已說明之內容所述。

【0122】由於在氧化物膜13及金屬膜14被去除之後，石墨烯膜15亦自兩端部之側部被電極23保持，因此石墨烯膜15懸吊於電極23之間。

【0123】其次，如圖5(d)所示，形成覆蓋石墨烯膜15之露出面之絕緣膜33。絕緣膜33亦作為石墨烯膜15之支持膜發揮功能。

再者，圖5(d)所示之絕緣膜33係藉由CVD形成之膜。於藉由ALD形成絕緣膜之情形時，如圖4(e)所示，石墨烯膜之基板側之露出面亦被絕緣膜被覆。

【0124】以此方式，製造具有石墨烯膜15之元件30。

【0125】上述方法亦可於不轉印所形成之石墨烯膜之情況下製造元件，因此，可避免伴隨著石墨烯膜之剝離及添加等於石墨烯膜中發生破損或結構缺陷等。

[實施例]

【0126】以下，將舉例對本發明進行詳細說明。但是，本發明並不限定於該等例。再者，後述之表中之各成分之調配量表示質量基準。例2～5、9為實施例，例8為比較例，例1、6、7為參考例。

【0127】 [例1]

準備50 mm見方、厚度為0.5 mm、熱膨脹係數為 $0.6 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 之合成石英基板(AGC Electronics股份有限公司製造)。

【0128】 其次，將上述基板固定於加載互鎖真空式濺鍍裝置(RAS-1100BII，Synchron公司製造)之腔室內旋轉夾具，使用Mg靶作為濺鍍靶，形成Mg薄膜。繼而，將氧氣導入至自由基源，對Mg薄膜進行氧化。將旋轉夾具旋轉，反覆進行Mg薄膜之成膜及氧化兩個處理，藉此形成厚度約1000 nm之MgO膜作為氧化物膜。具體之MgO膜之濺鍍條件如下所述。

【0129】 (MgO成膜條件)

- 靶：Mg(3N)
- 濺鍍氣體：Ar氣體(流量：150 sccm)
- 輸入功率：6 kW
- 反應性氣體：O₂(流量：80 sccm)
- RF(radio frequency，射頻)功率：3 kW
- 成膜壓力：0.18 Pa
- 轉速：100 rpm

【0130】 於形成藉由後氧化濺鍍法形成之MgO膜之後，在300℃之大氣氛圍下對附MgO膜之基板進行30分鐘之退火。

【0131】 對藉由上述方法形成之附MgO膜之基板之MgO膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0132】 於圖6示出藉由對上述附MgO膜之基板之XRD測定所獲得之圖。如圖6所示，於所獲得之XRD圖中，僅觀察到源自MgO之(111)面

及(222)面之繞射峰3A，未觀察到除繞射峰3A以外之繞射峰3B。根據以上，確認出於合成石英基板之表面配置有滿足要件3、且配向性優異之MgO膜。

【0133】 [例2]

將RF功率設定為2 kW，調整成膜時間，除此以外，根據例1所記載之方法製作具有厚度約1000 nm之MgO膜作為氧化物膜之附MgO膜之基板。

【0134】 將所獲得之附MgO膜之基板安裝於多元式濺鍍裝置(誠南工業股份有限公司製造，磁控濺鍍裝置)之腔室內。一面使Ar氣體作為濺鍍氣體流入腔室內，一面於附MgO膜之基板之配置有MgO膜之表面濺鍍Cu金屬。反覆進行濺鍍，從而於MgO膜之表面形成厚度約1000 nm之Cu膜作為金屬膜，製作依序具有基板、MgO膜(氧化物膜)、及Cu膜(金屬膜)之複合基板。

具體之Cu膜之濺鍍條件如下所述。

【0135】 (Cu成膜條件)

- 靶：Cu
- 濺鍍氣體：Ar氣體(流量：150 sccm)
- 輸入功率：500 W
- 成膜壓力：0.97 Pa
- 成膜溫度：220度

【0136】 於形成Cu膜後，在600°C之真空下對所獲得之複合基板進行30分鐘退火。

【0137】 對藉由上述方法形成之複合基板之Cu膜進行利用 θ -2 θ 法之

XRD測定。

【0138】於圖7示出藉由對例2之複合基板之XRD測定所獲得之圖。於所獲得之XRD圖中，確認出存在源自(111)面之繞射峰1A、及源自(200)面之繞射峰1B作為源自Cu結晶之晶格面之繞射峰，關於繞射峰1B，其強度相對於繞射峰1A之強度約為1/480，相當於「未觀察到之峰」。因此，確認出例2所製作之複合基板滿足要件1。

【0139】關於在上述XRD圖中觀察到之源自Cu之(111)面之繞射峰1A，峰強度(積分強度)為5271984，半值寬為0.142°。

【0140】 [例3]

調整Mg薄膜之成膜時間，形成厚度約500 nm之MgO膜作為氧化物膜，除此以外，根據例1所記載之方法製作附MgO膜之基板。

【0141】對所形成之MgO膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，結果於所獲得之XRD圖中，僅觀察到源自MgO之(111)面及(222)面之繞射峰3A，未觀察到除繞射峰3A以外之繞射峰3B。根據以上，確認出製作了於合成石英基板之表面配置滿足要件3、且配向性優異之MgO膜而成之附MgO膜之基板。

【0142】除了使用所製作之附MgO膜之基板以外，根據例2所記載之方法，於MgO膜之表面形成厚度約1000 nm之Cu膜作為金屬膜，從而製作依序具有基板、MgO膜(氧化物膜)、及Cu膜(金屬膜)之複合基板。

【0143】對所形成之複合基板之Cu膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0144】於圖8示出藉由對例3之複合基板之XRD測定所獲得之圖。於所獲得之XRD圖中，確認出存在源自(111)面之繞射峰1A、及源自(200)面之繞射峰1B作為源自Cu結晶之晶格面之繞射峰，關於繞射峰1B，其強

度相對於繞射峰1A之強度約為1/680，相當於「未觀察到之峰」。因此，確認出例3所製作之複合基板滿足要件1。

【0145】 關於在上述XRD圖中觀察到之源自Cu之(111)面之繞射峰1A，峰強度(積分強度)為12388568，半值寬為0.16°。

【0146】 [例4]

調整Mg薄膜之成膜時間，形成厚度約100 nm之MgO膜作為氧化物膜，除此以外，根據例1所記載之方法製作附MgO膜之基板。

【0147】 對所形成之MgO膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定，結果於所獲得之XRD圖中，僅觀察到源自MgO之(111)面及(222)面之繞射峰3A，未觀察到除繞射峰3A以外之繞射峰3B。根據以上，確認出製作了於合成石英基板之表面配置滿足要件3、且配向性優異之MgO膜而成之附MgO膜之基板。

【0148】 除了使用所製作之附MgO膜之基板以外，根據例2所記載之方法，於MgO膜之表面形成厚度約1000 nm之Cu膜作為金屬膜，從而製作依序具有基板、MgO膜(氧化物膜)、及Cu膜(金屬膜)之複合基板。

【0149】 對所形成之複合基板之Cu膜進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0150】 於圖9示出藉由對例4之複合基板之XRD測定所獲得之圖。於所獲得之XRD圖中，確認出存在源自(111)面之繞射峰1A、及源自(200)面之繞射峰1B作為源自Cu結晶之晶格面之繞射峰，關於繞射峰1B，其強度相對於繞射峰1A之強度約為1/70，相當於「未觀察到之峰」。因此，確認出例4所製作之複合基板滿足要件1。

【0151】 關於在上述XRD圖中觀察到之源自Cu之(111)面之繞射峰1A，峰強度(積分強度)為910607，半值寬為0.15°。

【0152】 [例5]

使用例1所製作之附MgO膜之基板，藉由以下方法製造複合基板。

【0153】 將上述附MgO膜之基板安裝於磁控濺鍍裝置之腔室內。將腔室內設定為處於Ar氛圍下且真空度為0.3～1.0 Pa左右，在將附MgO膜之基板加熱至200～300℃之狀態下，對配置有MgO膜之表面濺鍍Ni金屬。藉此，於MgO膜之表面堆積Ni膜作為金屬膜，從而製作依序具有基板、MgO膜(氧化物膜)、及Ni膜(金屬膜)之複合基板。

藉由使用例1中所獲得之配向性優異之附MgO膜之基板，形成滿足要件2之Ni膜。

【0154】 [例6]

藉由以下方法，於MgO單晶基板之表面形成Cu膜。

【0155】 準備50 mm見方、厚度為0.5 mm、熱膨脹係數為 $13.5 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 之MgO單晶基板。又，對MgO單晶基板之表面進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0156】 其次，將上述基板固定於多元式濺鍍裝置(誠南工業股份有限公司製造，磁控濺鍍裝置)之腔室內。使Ar氣體作為濺鍍氣體以50 sccm之流量持續流入腔室內，於氣體壓力0.34 Pa、功率500 W(功率密度 5.26 W/cm^2)之條件下，對加熱至220℃之MgO單晶基板之表面濺鍍Cu金屬。藉此，於MgO單晶基板之表面形成Cu膜。

對所形成之Cu膜之表面進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0157】 圖10係示出對MgO單晶基板之表面進行之XRD測定之結果之XRD圖(圖10(a))、及示出對藉由上述方法所形成之Cu膜之表面進行之XRD測定之結果之XRD圖(圖10(b))。

【0158】 如圖10(a)所示，於針對MgO單晶基板之XRD圖中，僅觀察到源自MgO之(111)面之繞射峰3A及源自(222)面之繞射峰，未觀察到繞射峰3B。如此，藉由XRD測定，確認出MgO單晶基板之表面之MgO之配向性優異。

【0159】 又，如圖10(b)所示，於針對形成於MgO單晶基板之表面之Cu膜之XRD圖中，源自Cu單晶之晶格面之繞射峰中，僅觀察到源自Cu之(111)面之繞射峰1A，未觀察到繞射峰1B。如此，確認出形成於配向性優異之MgO單晶基板之表面之Cu膜滿足要件1，且配向性優異。

【0160】 [例7]

藉由以下方法，於藍寶石(α -Al₂O₃)單晶基板之表面形成Cu膜。

【0161】 首先，準備20 mm見方、厚度為1 mm、熱膨脹係數為 $5.2 \times 10^{-6}(\text{K}^{-1}) \sim 5.5 \times 10^{-6}(\text{K}^{-1})$ 之藍寶石單晶基板。對該藍寶石單晶基板之表面進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0162】 其次，除了使用藍寶石單晶基板代替附MgO膜之基板以外，根據例2所記載之方法，於藍寶石單晶基板之表面形成厚度約1000 nm之Cu膜，從而製作附Cu膜之藍寶石單晶基板。

【0163】 對所形成之Cu膜之表面進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0164】 圖11係示出對藍寶石單晶基板之表面進行XRD測定之結果之XRD圖(圖11(a))、及示出對藉由上述方法形成之Cu膜之表面進行XRD測定之結果之XRD圖(圖11(b))。

【0165】 如圖11(a)所示，於針對藍寶石單晶基板之XRD圖中，僅觀察到源自 α -Al₂O₃之(0001)面之繞射峰4A，未觀察到繞射峰4B。如此，藉由XRD測定，確認出藍寶石單晶基板之表面之Al₂O₃之配向性優異。

【0166】 又，如圖11(b)所示，於針對形成於藍寶石單晶基板之表面之Cu膜之XRD圖中，確認出存在源自(111)面之繞射峰1A、及源自(200)面之繞射峰1B作為源自Cu結晶之晶格面之繞射峰，關於繞射峰1B，其強度相對於繞射峰1A之強度約為1/160，相當於「未觀察到之峰」。因此，確認出例4所製作之複合基板滿足要件1。如此，確認出形成於配向性優異之藍寶石單晶基板之表面之Cu膜滿足要件1，且配向性優異。

【0167】 [例8]

藉由以下方法，於合成石英基板之表面形成Cu膜。

準備例1中使用之50 mm見方、厚度為0.5 mm、熱膨脹係數為 $0.6 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 之合成石英基板(AGC Electronics股份有限公司製造)。

【0168】 其次，除了使用合成石英基板代替附MgO膜之基板以外，按照例2所記載之方法，於合成石英基板之表面形成厚度約1000 nm之Cu膜作為金屬膜，從而製作附Cu膜之合成石英基板。

【0169】 對所形成之Cu膜之表面進行利用 θ -2 θ 法之XRD測定。

【0170】 於圖12示出藉由對利用上述方法形成之Cu膜之表面之XRD測定所獲得之圖。

【0171】 於圖12所示之XRD圖中，作為源自Cu單晶之晶格面之繞射峰，分別觀察到源自Cu之(111)面、(200)面、及(220)面之繞射峰。所觀察到之各繞射峰之峰強度之比率為{(111)面：(200)面：(220)面} = {3.2：1：3.2}。因此，確認出直接形成於合成石英基板之表面之Cu膜不滿足要件1。

【0172】 又，由於在例8中觀察到之各繞射峰之強度明顯低於在例6及例7中觀察到之源自Cu之(111)面之繞射峰，因此確認出於在合成石英基

板之表面直接形成Cu膜之情形時，所獲得之Cu膜之結晶性較差。

【0173】 [例9]

藉由利用CVD法，於例2～例5所製作之複合基板之金屬膜之表面形成石墨烯膜，從而製造積層體。

【0174】 具體而言，使用水平型之管狀爐，於安裝於管狀爐之石英管之中央部設置例2～例5所製造之複合基板。對於設置於石英管內之複合基板，於Ar氛圍下升溫至500℃，之後用氫進行退火，用Ar對石英管內進行置換。其次，升溫至900℃之後，使作為碳原料之甲烷及氫流入石英管內，從而形成石墨烯膜。其次，用Ar對石英管內進行置換，將試樣迅速自加熱區域取出，進行急冷。升溫過程及冷卻過程中之氫氣之流量為200 sccm，氫氣退火時氫氣及氫氣之流量分別為600 sccm及500 sccm，CVD時甲烷氣體及氫氣之流量分別為50 sccm及1500 sccm。

【0175】 以上述製造條件為基準，適當地對各條件進行調整，藉此製造具有石墨烯膜之積層體。

【0176】 藉由上述方法製造之積層體由於配向性優異，且於表面具有與構成石墨烯之晶格一致之結晶結構之金屬膜，因此可獲得配向性較高之石墨烯膜。進而，由於具有熱膨脹係數較低、且即便加熱至高溫亦不易產生熱膨脹之基板，因此在高溫環境下形成石墨烯膜之後，即便冷卻至20～25℃，基板亦不會收縮，因此可抑制石墨烯膜中摺疊之產生。

【0177】 此種抑制摺疊之產生之作用尤其是於藉由CVD法形成具有1個碳原子份之厚度之石墨烯單膜時有利，因為於冷卻基板時容易於石墨烯單膜產生摺疊。

【0178】 以上，雖然參照圖式對各種實施方式進行了說明，但自不

必說本發明不受該例限定。應瞭解，顯然，本領域技術人員於發明專利申請範圍所記載之範疇內，能夠想到各種變更例或修正例，該等當然亦屬於本發明之技術範圍。又，亦可於不脫離發明之主旨之範圍內，對上述實施方式中之各構成要素進行任意組合。

【0179】再者，本申請基於2022年3月15日提出申請之日本專利申請(日本專利特願2022-039884)及2022年7月28日提出申請之日本專利申請(日本專利特願2022-120201)，其內容以參照之形式援用於本申請中。

【符號說明】

【0180】

- 1:複合基板
- 2:基板
- 3:氧化物膜
- 4:金屬膜
- 5:石墨烯膜
- 6:積層體
- 10:積層體
- 11:複合基板
- 12:基板
- 13:氧化物膜
- 14:金屬膜
- 15:石墨烯膜
- 16:抗蝕膜
- 20:元件

21:抗蝕膜

22:開口部

23:電極

24:絕緣膜

30:元件

31:電極

32:抗蝕膜

33:絕緣膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種複合基板，其係依序具有：熱膨脹係數為 $2.0 \times 10^{-6} (\text{K}^{-1})$ 以下之基板、氧化物膜、及包含Cu或Ni之金屬膜之石墨烯膜製造用複合基板，且滿足下述之要件1或要件2：

要件1：上述金屬膜包含Cu，藉由對上述金屬膜進行利用 θ - 2θ 法之XRD測定，觀察到源自(111)面及(100)面中之任一者之繞射峰1A，且於藉由上述XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除上述繞射峰1A以外之源自Cu結晶之晶格面之繞射峰，或者除上述繞射峰1A以外之源自Cu結晶之晶格面之繞射峰之強度均為上述繞射峰1A之強度之1/10以下；

要件2：上述金屬膜包含Ni，藉由對上述金屬膜進行利用 θ - 2θ 法之XRD測定，觀察到源自(111)面之繞射峰2A，且於藉由上述XRD測定所獲得之圖中，未觀察到除上述除繞射峰2A以外之源自Ni結晶之晶格面之繞射峰，或者除上述繞射峰2A以外之源自Ni結晶之晶格面之繞射峰之強度均為上述繞射峰2A之強度之1/10以下。

【請求項2】

如請求項1之複合基板，其中上述金屬膜之厚度為50～2000 nm。

【請求項3】

如請求項1或2之複合基板，其中上述氧化物膜之厚度為10～2000 nm。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之複合基板，其中上述氧化物膜包含MgO或 Al_2O_3 。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之複合基板，其中上述基板之厚度為0.2 mm 以上。

【請求項6】

一種積層體，其具有：如請求項1至5中任一項之複合基板、及配置於上述複合基板所具有之上述金屬膜上之石墨烯膜。

【請求項7】

一種複合基板之製造方法，其係製造如請求項1至5中任一項之複合基板之方法，

藉由選自由濺鍍、脈衝雷射沈積、及蒸鍍所組成之群之方法，於基板之表面形成氧化物膜之後，

藉由選自由濺鍍、脈衝雷射沈積、及蒸鍍所組成之群之方法，於上述氧化物膜之表面形成金屬膜。

【請求項8】

一種積層體之製造方法，其係如請求項6之積層體之製造方法，

藉由化學氣相沈積於複合基板所具有之金屬膜之表面形成石墨烯膜。

