(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0164512
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 28/00 (2006.01) *C01B 32/186* (2017.01)
C01B 32/188 (2017.01) *C23C 14/08* (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01) *C23C 16/26* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 28/345 (2013.01)
C01B 32/186 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2024-7030501
(22) 출원일자(국제) 2023년03월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/008935
(87) 국제공개번호 WO 2023/176648
국제공개일자 2023년09월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-039884 2022년03월15일 일본(JP)
JP-P-2022-120201 2022년07월28일 일본(JP)

(71) 출원인
에이지씨 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
와따나베 히로시
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 내
야스이 요지
일본 1008405 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고 에이지씨 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
한상욱, 최희준, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

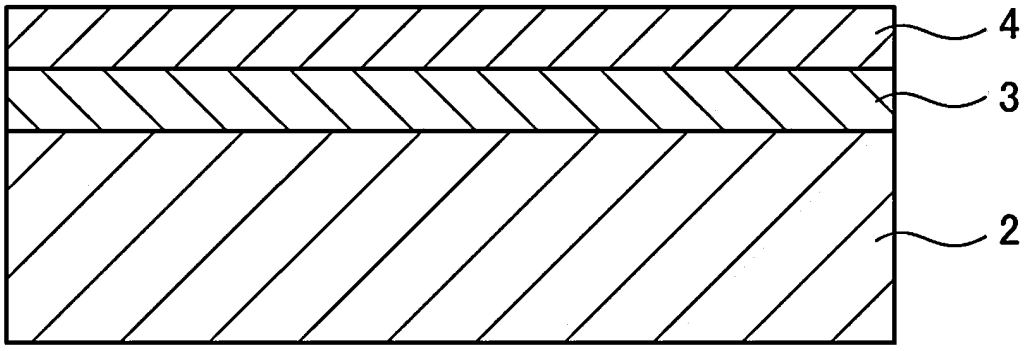
(54) 발명의 명칭 **복합 기판, 적층체, 복합 기판의 제조 방법, 적층체의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 복합 기판은, 열팽창 계수가 $2.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하인 기판과, 산화물막과, Cu 또는 Ni를 포함하는 금속막을 이 순으로 갖는, 그래핀막 제조용의 복합 기판이며, 상기 금속막에 대한 Θ-2Θ법에 의한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 소정의 회절 피크가 관측되고, 또한 소정의 회절 피크 이외의 다른 회절 피크가 관측되지 않거나, 또는 다른 회절 피크의 강도가 소정의 회절 피크의 강도의 1/10 이하라는 요건을 충족시키는, 복합 기판이다.

대 표 도 - 도1

1



(52) CPC특허분류
C01B 32/188 (2017.08)
C23C 14/081 (2013.01)
C23C 14/18 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)
C23C 28/321 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

열팽창 계수가 $2.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하인 기판과,

산화물막과,

Cu 또는 Ni를 포함하는 금속막을 이 순으로 갖는, 그래핀막 제조용의 복합 기판이며,

하기의 요건 1 또는 요건 2를 충족시키는, 복합 기판.

요건 1: 상기 금속막이 Cu를 포함하고, 상기 금속막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (111)면 및 (100)면 중 어느 한쪽에서 유래하는 회절 피크 1A가 관측되고, 또한 상기 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 상기 회절 피크 1A 이외의 Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크가 관측되지 않거나, 또는 상기 회절 피크 1A 이외의 Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크의 강도가 모두 상기 회절 피크 1A의 강도의 1/10 이하이다.

요건 2: 상기 금속막이 Ni를 포함하고, 상기 금속막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (111)면에서 유래하는 회절 피크 2A가 관측되고, 또한 상기 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 상기 회절 피크 2A 이외의 Ni 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크가 관측되지 않거나, 또는 상기 회절 피크 2A 이외의 Ni 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크의 강도가 모두 상기 회절 피크 2A의 강도의 1/10 이하이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속막의 두께가, 50 내지 2000nm인, 복합 기판.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 산화물막의 두께가, 10 내지 2000nm인, 복합 기판.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화물막이, MgO 또는 Al_2O_3을 포함하는, 복합 기판.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기판의 두께가 0.2㎜ 이상인, 복합 기판.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 복합 기판과, 상기 복합 기판이 갖는 상기 금속막 상에 배치된 그래핀막을 갖는, 적층체.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 복합 기판의 제조 방법이며,

기판의 표면에, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적, 및 증착으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법으로 산화물막을 형성한 후,

상기 산화물막의 표면에, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적, 및 증착으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법으로 금속막을 형성하는, 복합 기판의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 기재된 적층체의 제조 방법이며,

복합 기판이 갖는 금속막의 표면에 화학 기상 성장에 의해 그래핀막을 형성하는, 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합 기판, 적층체, 복합 기판의 제조 방법, 및 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 탄소로 이루어지는 물질 중 하나로서, 그래핀이 있다. 그래핀은, SP^2 결합 탄소 원자로 구성되는 1원자의 두께의 시트상 물질이며, 실리콘 및 GaAs 등을 상회하는 캐리어 이동도를 가질 수 있는 것으로 보고되어 있고, 플렉시블 트랜지스터 및 투명 전극 등의 디바이스에 대한 응용이 검토되고 있다.

[0003] 또한, 근년, 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP: Surface Plasmon Polariton)을 이용한 미세화 안테나 및 위상 조정 부재가 검토되고 있다. 그래핀은, 테라헤르츠 대역에 있어서의 양호한 도전성, 유전 손실 및 표피 효과에 의한 손실이 적은 점, 및 소형이며 고밀도의 집적 소자를 제작 가능한 점에 있어서, 금속 등의 다른 재료에 비하여 우수하기 때문에, 상기 안테나 부재 및 위상 조정 부재로서 기대되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에는, 단결정 기판과, 이 단결정 기판 상에 성막한 에피택셜한 금속막과, 이 금속막의 표면에 성장한 그래핀 박막을 갖는 그래핀 박막의 복합체에 관한 기술이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2011/025045호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그래핀막은, 도전성, 전자파 흡수 특성, 및 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP) 특성 등의 관점에서, 결함이 적을수록 바람직하다고 여겨진다.

[0007] 또한, 특허문헌 1에 기재된 기술에 기초하여 그래핀막의 제조 방법에 대하여 검토한바, 화학 기상 성장(CVD)법 등에 의해 금속막의 표면에 그래핀막을 성막하면, 얻어진 그래핀막의 일부가 주름진 상태가 되는 경우가 있다는 것을 알아냈다. 상기와 같은 구조의 흐트러짐이 그래핀막에 많이 발생하면, 그래핀막의 도전성, 전자파 흡수 특성, 및 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP) 특성 등의 특성이 저하될 가능성이 있기 때문에, 이들 현상을 억제하는 그래핀의 제조 방법이 요구된다.

[0008] 본 발명은 상기에 비추어 이루어지고, 각종 특성이 우수한 그래핀을 제조하기 위해, 결함이 적은 그래핀막을 간편하게 제조할 수 있는 그래핀막 제조용의 기판의 제공을 과제의 하나로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 결함이 적은 것 외에도, 바람직하게는, 주름이 적은 그래핀막을 간편하게 제조할 수 있는 그래핀막 제조용의 기판의 제공을 과제의 하나로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 적층체, 복합 기판의 제조 방법, 및 적층체의 제조 방법의 제공을 과제의 하나로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 과제에 대하여 예의 검토한 결과, 원하는 효과가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명자들은, 이하의 구성에 의해 상기 과제가 해결될 수 있다는 것을 알아냈다.

[0013] [1] 열팽창 계수가 $2.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하인 기판과, 산화물막과, Cu 또는 Ni를 포함하는 금속막을 이 순으로 갖는, 그래핀막 제조용의 복합 기판이며, 후술하는 요건 1 또는 요건 2를 충족시키는, 복합 기판.

[0014] [2] 상기 금속막의 두께가, 50 내지 2000nm인, 상기 [1]에 기재된 복합 기판.

[0015] [3] 상기 산화물막의 두께가, 10 내지 2000nm인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 복합 기판.

[0016] [4] 상기 산화물막이, MgO 또는 Al_2O_3을 포함하는, 상기 [1] 내지 [3] 중 어느 것에 기재된 복합 기판.

[0017] [5] 상기 기판의 두께가 0.2mm 이상인, 상기 [1] 내지 [4] 중 어느 것에 기재된 복합 기판.

[0018] [6] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 복합 기판과, 상기 복합 기판이 갖는 상기 금속막 상에 배치된 그래핀막을 갖는, 적층체.

[0019] [7] 상기 [1] 내지 [5] 중 어느 것에 기재된 복합 기판의 제조 방법이며, 기판의 표면에, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적, 및 증착으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법으로 산화물막을 형성한 후, 상기 산화물막의 표면에, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적, 및 증착으로 이루어지는 군에서 선택되는 방법으로 금속막을 형성하는, 복합 기판의 제조 방법.

[0020] [8] 상기 [6]에 기재된 적층체의 제조 방법이며, 복합 기판이 갖는 금속막의 표면에 화학 기상 성장에 의해 그래핀막을 형성하는, 적층체의 제조 방법.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면, 결함이 적은 그래핀막을 간편하게 제조할 수 있는 그래핀막 제조용의 기판을 제공할 수 있다.

[0022] 또한, 결함이 적은 것 외에도, 바람직하게는, 주름이 적은 그래핀막을 간편하게 제조할 수 있는 그래핀막 제조용의 기판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 복합 기판의 구성의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 2는 적층체의 구성의 일례를 나타내는 모식적 단면도이다.

도 3의 (a) 내지 (e)는 적층체의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 4의 (a) 내지 (e)는 그래핀막을 갖는 소자의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다.

도 5의 (a) 내지 (d)는 그래핀막을 갖는 소자의 제조 방법의 다른 예를 나타내는 모식도이다.

도 6은 MgO막 구비 기판의 MgO막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 일례를 나타낸다.

도 7은 복합 기판의 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 일례를 나타낸다.

도 8은 복합 기판의 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 다른 예를 나타낸다.

도 9는 복합 기판의 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 다른 예를 나타낸다.

도 10의 (a), (b)는 MgO 단결정 기판, 및 MgO 단결정 기판의 표면에 형성된 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 일례를 나타낸다.

도 11의 (a), (b)는 사파이어 단결정 기판, 및 사파이어 단결정 기판의 표면에 형성된 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 일례를 나타낸다.

도 12는 합성 석영 기판의 표면에 형성된 Cu막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트의 일례를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 도면을 참조하여 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시 형태에 제한되지 않는다. 본 발명의 범위를 일탈하지 않는 범위에서, 이하의 실시 형태에 다양한 변형 및 치환을 가할 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서의 용어의 의미는 이하와 같다.

[0026] 「내지」를 사용하여 표현되는 수치 범위는, 「내지」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다.

[0027] 「반값폭」은, 반값 전폭(FWHM)을 의미한다.

[0028] [복합 기판]

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태인 복합 기판을 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0030] 본 실시 형태에 관한 그래핀막 제조용의 복합 기판(1)은, 도 1에 나타내는 바와 같이, 열팽창 계수가 $2.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하인 기판(2)과, 산화물막(3)과, Cu 또는 Ni를 포함하는 금속막(4)을 이 순으로 갖는다.

[0031] 또한, 본 실시 형태에 관한 복합 기판(1)은, 하기의 요건 1 또는 요건 2를 충족시킨다.

[0032] 요건 1: 금속막이 Cu를 포함하고, 금속막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (111)면 및 (100)면 중 어느 한쪽에서 유래하는 회절 피크 1A가 관측되고, 또한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 1A 이외의 Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크(이하, 「회절 피크 1B」라고도 함)가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 1B의 강도가 모두 회절 피크 1A의 강도의 1/10 이하이다.

[0033] 요건 2: 금속막이 Ni를 포함하고, 금속막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (111)면에서 유래하는 회절 피크 2A가 관측되고, 또한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 2A 이외의 Ni 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크(이하, 「회절 피크 2B」라고도 함)가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 2B의 강도가 모두 회절 피크 2A의 강도의 1/10 이하이다.

[0034] 그래핀막의 제조 방법으로서는, 기판의 표면에 형성된 금속막 상에 CVD법 등에 의해 그래핀막을 형성하는 방법이 알려져 있다.

[0035] 그래핀막은, 도전성, 전자파 흡수 특성, 및 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP) 특성 등의 각종 특성의 향상의 관점에서, 결함이 적을수록 바람직한데, 본 발명자들은, 본 발명의 구성을 갖는 복합 기판을 사용하면, 결함이 적은 그래핀막을 제조할 수 있다는 것을 알아냈다. 즉, 본 실시 형태의 복합 기판은, 상기의 요건 1 또는 요건 2를 충족시킴으로써, 상기 금속막의 표면에 배향성이 높은 에피택셜한 그래핀막을 형성할 수 있는 것이다.

[0036] 또한, 상기 방법에 의해 그래핀막을 형성한 경우에, 얻어지는 그래핀막에 주름이 많이 발생할 가능성이 있다는 것이 밝혀졌다. 그래핀막에 많은 주름(구김)이 존재하면, 그래핀막을 구성하는 층이 면내 방향으로 균일하게 연장되지 않고, 도전성, 전자파 흡수 특성, 및 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP) 특성 등의 각종 특성이 저하되는 경향이 있다.

[0037] 본 발명자들은, 그래핀막에 주름이 발생하는 현상에 대하여 검토한 결과, 이 현상이, 기판의 열팽창 계수에 기인하여 발생하고 있다는 지견을 알아냈다. 즉, 단결정 기판 등의 열팽창 계수가 높은 기판을 사용하여 그래핀막을 형성하면, 고온 환경하에서 금속막의 표면에 있어서 그래핀을 성장시킨 후, 그래핀막 구비 기판을 냉각할 때, 기판이 열수축하는 결과, 그래핀막에 주름이 발생한다는 것이 밝혀졌다.

[0038] 그에 반해, 본 실시 형태의 복합 기판은, 상기의 요건 1 또는 요건 2를 충족시킴으로써, 상기 금속막의 표면에 배향성이 높은 에피택셜한 그래핀막을 형성할 수 있으며, 또한 열팽창 계수가 낮은 기판을 가짐으로써, 그래핀막의 형성 후에 20 내지 25℃로 냉각해도 기판의 수축이 억제되기 때문에, 그래핀막에 있어서의 주름의 발생을 억제할 수 있다. 그 결과, 그래핀막의 각종 특성을 향상시킬 수 있다.

[0039] 또한, 그래핀막의 「주름」에 대해서는 이후에 상세하게 설명한다.

[0040] 요건 1을 충족시키기 위해서는, 금속막이 Cu를 포함할 필요가 있고, 요건 2를 충족시키기 위해서는, 금속막이 Ni를 포함할 필요가 있다.

[0041] 금속막을 포함하는 각 막을 구성하는 재료는, 예를 들어 집속 이온 빔(FIB) 장치를 사용하여 복합 기판 또는 적층체를 두께 방향으로 절단하여, 노출된 각 막의 단면을 투과 전자 현미경(TEM) 또는 주사형 전자 현미경(SEM),

및 에너지 분산형 X선 분석(EDX) 장치를 사용하여 측정하는 것 등에 의해, 각 막마다 특정할 수 있다.

[0042] θ-2θ법에 의한 XRD 측정이란, X선 회절에 있어서, 입사 X선에 대하여 시료를 θ회전시킴과 동시에, 검출부를 2θ회전시키는 측정 방법이다. 입사 X선으로서는, CuKα선이 사용된다.

[0043] 본 명세서에서는, 예를 들어 차트에 있어서, Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, 2θ=x(°)에서 (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A가 관측되고, 또한 2θ=2x(°)에서 (222)면에서 유래하는 회절 피크가 관측되는 경우, 이 (222)면에서 유래하는 회절 피크는, 상기 요건 1의 판정에 있어서 「회절 피크 1B」에 해당하는 회절 피크로서 취급하지 않는 것으로 한다. 또한, 상기의 (222)면에서 유래하는 회절 피크가 관측되는 경우, 2θ=2x(°)에서 관측되는 회절 피크의 피크 강도는, 상기 요건 1의 판정에 있어서의 「회절 피크 1B의 강도」 및 「회절 피크 1A의 강도」 중 어느 것에도 포함되지 않는다. 따라서, 「회절 피크 1A의 강도」는, 2θ=x(°)에서 관측되는 회절 피크만의 피크 강도이다.

[0044] 또한, 본 명세서에서는, θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트(2θ=20 내지 80°)에 있어서, 어떤 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크 중, 피크 강도가 최대의 회절 피크 X와, 회절 피크 X보다 피크 강도가 작은 회절 피크 Y가 존재하고, 또한 회절 피크 X의 피크 강도에 대한 회절 피크 Y의 피크 강도의 비율 Y/X가 1/50 미만인 경우, 그의 회절 피크 Y는 관측되지 않는 피크로서 취급하는 것으로 한다.

[0045] 요건 1 및 요건 2의 판정에 관하여, Cu를 포함하는 금속막에 대한 상기 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, Cu 결정의 (111)면에서 유래하는 회절 피크가 관측되는 경우를 예로 든다. 이 예에 있어서, Cu 결정의 (100)면에서 유래하는 회절 피크, 그리고, (111)면 및 (100)면 이외의 Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크가 모두, 상기의 「관측되지 않는 피크」에 상당하거나, 또는 상기 (111)면에서 유래하는 회절 피크의 강도의 1/10 이하의 강도밖에 갖지 않으면, Cu를 포함하는 금속막은 요건 1을 충족시키는 것으로 판정된다. 반대로, Cu 결정의 (100)면에서 유래하는 회절 피크, 그리고, (111)면 및 (100)면 이외의 Cu 결정의 격자면에서 유래하는 다른 회절 피크 중, 상기 (111)면에서 유래하는 회절 피크의 강도의 1/10을 초과하는 강도를 갖는 회절 피크가 1개라도 차트 상에 존재할 때는, Cu를 포함하는 금속막은 요건 1을 충족시키지 않는 것으로 판정된다.

[0046] 상기 회절 피크 1B의 유래가 될 수 있는 Cu 결정의 격자면은, 공지된 데이터베이스로부터 취득 가능하며, 예를 들어 (111)면 및 (100)면 중 한쪽, 즉, 회절 피크 1A의 유래가 되지 않는 쪽의 격자면, 그리고, (220)면, (311)면, 및 (331)면을 들 수 있다.

[0047] 또한, 상기 회절 피크 2B의 유래가 될 수 있는 Ni 결정의 격자면은, 공지된 데이터베이스로부터 취득 가능하며, 예를 들어 (200)면, (220)면, (311)면, 및 (331)면을 들 수 있다.

[0048] 이하, 본 실시 형태에 관한 복합 기판이 갖는 각 부재에 대하여 보다 자세하게 설명한다.

[0049] 〔기판〕

[0050] 본 실시 형태에 관한 복합 기판이 갖는 기판의 열팽창 계수는, $2.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하이다. 이에 의해, 복합 기판을 사용하여 형성되는 그래핀막의 결함을 적게 할 수 있으며, 또한 그래핀막의 주름을 저감시킬 수 있다.

[0051] 기판의 열팽창 계수는, 복합 기판을 사용하여 형성되는 그래핀막의 결함을 적게 할 수 있는 점, 및 주름을 보다 저감시킬 수 있는 점에서, $1.5\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하가 바람직하고, $1.0\times10^{-6}(K^{-1})$ 이하가 보다 바람직하다. 기판의 열팽창 계수의 하한은, 예를 들어 $-10.0\times10^{-6}(K^{-1})$이다.

[0052] 또한, 본 명세서에 있어서 열팽창 계수는, 300K에 있어서의 열팽창 계수를 의미한다.

[0053] 열팽창 계수가 상기 범위에 있는 기판을 구성하는 재료로서는, 합성 석영, 용융 석영 및 소결 석영 등의 석영을 들 수 있다. 기판은, 석영을 포함하는 것이 바람직하고, 합성 석영을 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0054] 상기 기판의 시판품으로서는, 예를 들어 AGC 일렉트로닉스 가부시키가이샤제 「AQ」 및 「QJ」를 들 수 있다.

[0055] 기판의 두께는, 형성되는 그래핀막의 결함을 적게 할 수 있는 점, 및 그래핀막 형성 시의 주름의 발생을 보다 억제할 수 있는 점에서, 0.2㎜ 이상이 바람직하고, 0.5㎜ 이상이 보다 바람직하고, 1㎜ 이상이 더욱 바람직하다. 기판의 두께의 상한값은, 예를 들어 10㎜이다.

[0056] 기판의 사이즈는 복합 기판의 용도에 따라 적절히 조정된다. 기판의 면적은, 예를 들어 1 내지 1,000,000$㎜^2$이

며, 100 내지 10,000mm^2이 바람직하다.

[0057] 〔산화물막〕

[0058] 본 실시 형태에 관한 복합 기판은, 상기 기판과 상기 금속막 사이에 산화물막을 갖는다.

[0059] 산화물막을 구성하는 재료로서는, 알칼리 토류 금속, 전이 금속 및 희토류 금속 등의 금속의 산화물을 들 수 있다. 그 중에서도, MgO(산화마그네슘), Al_2O_3(사파이어), $LaAlO_3$, 또는 TiO_2가 바람직하고, MgO, 또는 Al_2O_3이 보다 바람직하다.

[0060] 본 실시 형태에 관한 복합 기판은, 하기의 요건 3 또는 요건 4를 충족시키는 것이 바람직하다.

[0061] 요건 3: 산화물막이 MgO를 포함하고, 산화물막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (111)면에서 유래하는 회절 피크 3A가 관측되고, 또한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 3A 이외의 MgO 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크(이하, 「회절 피크 3B」라고도 함)가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 3B의 강도가 모두 회절 피크 3A의 강도의 1/10 이하이다.

[0062] 요건 4: 산화물막이 Al_2O_3을 포함하고, 산화물막에 대한 θ-2θ법에 의한 XRD 측정에 의해 (0001)면에서 유래하는 회절 피크 4A가 관측되고, 또한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 4A 이외의 MgO 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크(이하, 「회절 피크 4B」라고도 함)가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 4B의 강도가 모두 회절 피크 4A의 강도의 1/10 이하이다.

[0063] 또한, 회절 피크 3B의 유래가 될 수 있는 MgO 결정의 격자면은, 공지된 데이터베이스로부터 취득 가능하며, 예를 들어 (200)면, (220)면, (311)면, 및 (111)면을 들 수 있다.

[0064] 또한, 회절 피크 4B의 유래가 될 수 있는 Al_2O_3 결정의 격자면은, 공지된 데이터베이스로부터 취득 가능하며, 예를 들어 (0001)면, 및 (11-20)면을 들 수 있다.

[0065] 예를 들어, 본 실시 형태에 관한 복합 기판이 상기의 요건 3을 충족시키는 산화물막의 표면에 Cu를 포함하는 금속막을 형성함으로써, 결정면이 (100)면 또는 (111)면이며, 또한 배향성이 보다 우수한 금속막이 얻어진다. 또한, 상기 산화물막의 표면에 Ni를 포함하는 금속막을 형성함으로써, 결정면이 (111)면이며, 배향성이 보다 우수한 금속막이 얻어진다. 배향성이 높은 Cu를 포함하는 금속막 상에 그래핀을 형성한 경우, 형성되는 그래핀의 결함이 적어지는 것이 알려져 있다.

[0066] 마찬가지로, 복합 기판이 상기의 요건 4를 충족시키는 산화물막의 표면에 Cu를 포함하는 금속막을 형성함으로써, 결정면이 (100)면 또는 (111)면이며, 또한 배향성이 보다 우수한 금속막이 얻어진다. 또한, 상기 산화물막의 표면에 Ni를 포함하는 금속막을 형성함으로써, 결정면이 (111)면이며, 배향성이 보다 우수한 금속막이 얻어진다.

[0067] 산화물막의 두께는, 산화물막의 표면에 배치되는 금속막의 결정성 및 배향성이 밸런스 좋고 우수한 점, 및 그래핀막의 주름을 보다 억제할 수 있는 점에서, 5 내지 3000nm가 바람직하고, 10 내지 2000nm가 보다 바람직하고, 50 내지 1500nm가 더욱 바람직하고, 200 내지 1200nm가 특히 바람직하다. 또한, 산화물막의 두께는, 5nm 이상이 바람직하고, 10nm 이상이 보다 바람직하고, 50nm 이상이 더욱 바람직하고, 200nm 이상이 특히 바람직하고, 또한 3000nm 이하가 바람직하고, 2000nm 이하가 보다 바람직하고, 1500nm 이하가 더욱 바람직하고, 1200nm 이하가 특히 바람직하다.

[0068] 산화물막을 형성할 때, 상기 기판의 표면의 적어도 한쪽에 산화물막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0069] 기판의 표면에 산화물막을 형성하는 방법으로서는, 펄스 스퍼터, AC 스퍼터 및 디지털 스퍼터 등의 스퍼터; 펄스 레이저 퇴적(PLD); 증착; 원자층 퇴적(ALD); 분자선 에피택시(MBE); 그리고, 화학 기상 성장(CVD) 등의 공지된 성막 기술을 들 수 있다.

[0070] 그 중에서도, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적(PLD), 또는 증착이 바람직하고, 산화물막의 두께의 제어가 용이한 점에서, 디지털 스퍼터, 또는 이온 플레이팅이 보다 바람직하다.

[0071] 예를 들어, 펄스 스퍼터에 의해 산화물막을 성막하는 경우, 불활성 가스와 산소 가스의 혼합 가스 분위기의 챔버 내에 기판을 배치하고, 이에 대해, 원하는 조성이 되도록 타깃을 선택하여, 성막한다.

[0072] 또한, 디지털 스퍼터에 의해 금속 산화물의 막을 성막하는 경우, 먼저, 불활성 가스의 분위기의 제1 챔버 내에

기판을 배치하고, 금속으로 이루어지는 스퍼터링 타깃을 사용하여 금속 박막을 성막한다. 계속해서, 불활성 가스와 산소 가스의 혼합 가스 분위기의 제2 챔버 내에 기판을 옮겨서 금속 박막을 산화시킨다. 이 금속 박막의 성막 및 산화를 반복하여, 원하는 두께를 갖는 금속 산화물막을 성막할 수 있다.

[0073] 스퍼터에 의해 산화물막을 형성할 때의 제조 조건은, 형성하는 산화물막의 종류 및 두께 등에 따라, 적절히 조정하면 된다. 열처리에 있어서의 기판의 온도는, 예를 들어 150 내지 600℃이고, 300 내지 500℃가 바람직하다. 열처리 시간은, 예를 들어 1 내지 300분간이다.

[0074] 상기의 방법으로 산화물막을 형성한 후, 후가열 처리하는 것이 바람직하다. 후가열 처리에 의해, 산화물막의 배향성이 한층 더 향상되기 때문이다.

[0075] 후가열 처리의 온도는, 예를 들어 200 내지 700℃이고, 300 내지 500℃가 바람직하다. 후가열 처리의 시간은, 예를 들어 1 내지 300분간이다.

[0076] 〔금속막〕

[0077] 본 실시 형태에 관한 복합 기판이 갖는 금속막은, Cu 또는 Ni를 포함하고, 또한 요건 1 또는 요건 2를 충족시키도록 구성되어 있다.

[0078] 본 실시 형태에 관한 복합 기판이 구비하는 금속막은, 그래핀이 갖는 육각형의 구조에 합치하고, 또한 배향성이 우수한 (100)면 또는 (111)면의 표면 주기 구조를 갖는다. 그 때문에, 본 실시 형태에 관한 복합 기판을 그래핀막의 제작에 사용하여, 금속막의 표면에 탄소 원료를 접촉시킴으로써, 그래핀막의 에피택셜적 성장을 촉진하여, 배향성이 높은 그래핀막을 형성할 수 있다.

[0079] 복합 기판이 요건 1을 충족시키는 경우, 배향성이 보다 우수한 그래핀막을 형성할 수 있는 점에서, 금속막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 1B가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 1B의 강도가 모두 회절 피크 1A의 강도의 1/30 이하인 것이 바람직하고, 회절 피크 1B가 관측되지 않는(회절 피크 1B의 강도가 모두 회절 피크 1A의 강도의 1/50 미만인) 것이 보다 바람직하다.

[0080] 또한, 복합 기판이 요건 2를 충족시키는 경우, 배향성이 보다 우수한 그래핀막을 형성할 수 있는 점에서, 금속막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서, 회절 피크 2B가 관측되지 않거나, 또는 회절 피크 2B의 강도가 모두 회절 피크 2A의 강도의 1/30 이하인 것이 바람직하고, 회절 피크 2B가 관측되지 않는(회절 피크 2B의 강도가 모두 회절 피크 2A의 강도의 1/50 미만인) 것이 보다 바람직하다.

[0081] 이러한 금속막은, 배향성이 우수한 산화물막 상에서의 금속막의 형성, 산화물막의 두께의 조정, 성막시 온도의 조정, 및 성막시 압력의 조정에 의해 형성할 수 있다.

[0082] 금속막으로서는, 결정성이 보다 우수한 그래핀막을 형성할 수 있는 점에서, 상기의 금속막에 대한 XRD 측정에 의해 얻어지는 차트에 있어서 관측되는 회절 피크 1A 또는 회절 피크 2A의 반값폭이, 0.20° 이하인 금속막이 바람직하고, 0.16° 이하인 금속막이 보다 바람직하고, 0.15° 이하인 금속막이 더욱 바람직하다. 상기 반값폭의 하한은, 0.01°가 바람직하다.

[0083] 금속막의 두께는, 예를 들어 10 내지 5000nm이고, 그래핀막의 성막성이 보다 우수한 점에서, 50 내지 2000nm가 바람직하고, 100 내지 1000nm가 보다 바람직하다. 또한, 금속막의 두께는, 예를 들어 10nm 이상이고, 50nm 이상이 바람직하고, 100nm 이상이 보다 바람직하고, 또한 예를 들어 5000nm 이하이고, 2000nm 이하가 바람직하고, 1000nm 이하가 보다 바람직하다.

[0084] 복합 기판 또는 후술하는 적층체가 구비하는 각 막의 두께는, 주사형 전자 현미경(SEM)을 사용하여, 50,000배의 배율로 계측함으로써 구한다. SEM으로서는, 예를 들어 히타치 하이테크놀러지즈사제의 「SU-70」을 들 수 있다.

[0085] 금속막을 형성할 때, 상기의 방법으로 제작된 산화물막 구비 기판이 갖는 산화물막의 표면에, 금속막을 형성하는 것이 바람직하다.

[0086] 산화물막의 표면에 금속막을 형성하는 방법으로서는, 산화물막의 형성 방법에 있어서 예로 든 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 스퍼터, 펄스 레이저 퇴적(PLD), 또는 증착이 바람직하고, 스퍼터가 보다 바람직하다.

[0087] 스퍼터에 의해 금속막을 형성할 때의 산화물막 구비 기판의 열처리 조건은, 기판, 산화물막 및 금속막의 종류, 그리고, 금속막의 두께 등에 따라 적절히 조정하면 된다. 열처리에 있어서의 기판의 온도는, 예를 들어 20 내

지 800℃이고, 200 내지 500℃가 바람직하다. 열처리 시간은, 예를 들어 1 내지 300분간이다.

[0088] 상기의 방법으로 금속막을 형성한 후, 후가열 처리하는 것이 바람직하다. 후가열 처리에 의해, 금속막의 배향성이 한층 더 향상되기 때문이다.

[0089] 후가열 처리의 온도는, 예를 들어 200 내지 1000℃이고, 500 내지 700℃가 바람직하다. 후가열 처리의 시간은, 예를 들어 1 내지 300분간이다.

[0090] 〔복합 기판의 제조 방법〕

[0091] 복합 기판의 제조 방법으로서는, 상기의 기판, 산화물막 및 금속막을 이 순으로 갖고, 또한 상기 요건 1 또는 요건 2를 충족시키는 복합 기판을 제조 가능한 방법을 적용할 수 있다.

[0092] 복합 기판의 제조 방법으로서는, 예를 들어, 상기의 산화물막의 형성 방법에 따라, 기판의 표면의 적어도 한쪽에 산화물막을 형성한 후, 상기의 금속막의 형성 방법에 따라, 산화물막의 표면에 금속막을 형성하는 방법을 들 수 있다. 이 경우의 산화물막의 형성 방법, 및 금속막의 형성 방법은, 각각, 바람직한 양태도 포함시켜 이미 설명한 방법과 동일하다.

[0093] 상술한 바와 같이, 본 실시 형태에 관한 복합 기판은, 결함이 적은 그래핀막을 형성할 수 있는 점, 및 주름이 적은 그래핀막을 형성할 수 있는 점에서, 그래핀막 제조용 기판으로서 유용하다. 특히, 층수가 적고, 열수축에 의한 영향을 받기 쉬운 그래핀막을 형성할 때에도 주름의 발생을 억제할 수 있는 점에서, 본 실시 형태에 관한 복합 기판은, 두께가 3층 이하인 그래핀막의 제조에 사용하는 것이 바람직하고, 1층만으로 이루어지는 그래핀막(이하 「그래핀 단막」이라고도 함)의 제조에 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0094] [적층체]

[0095] 도 2는 본 발명의 일 실시 형태인 적층체를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

[0096] 본 실시 형태에 관한 적층체(6)는, 도 2에 나타내는 바와 같이, 기판(2), 산화물막(3) 및 금속막(4)을 이 순으로 갖는 복합 기판(1)과, 복합 기판(1)이 갖는 금속막(4)의 표면에 배치된 그래핀막(5)을 갖는다.

[0097] 적층체(6)가 갖는 복합 기판(1), 기판(2), 산화물막(3), 및 금속막(4)에 대해서는, 이미 설명한 바와 같다.

[0098] 〔그래핀막〕

[0099] 본 실시 형태에 관한 적층체가 갖는 그래핀막에 대하여 설명한다.

[0100] 그래핀막은, 탄소 원자로 이루어지는 육각형의 격자 구조에 의해 구성되는 시트상 부재이다. 또한, 본 실시 형태에 관한 적층체가 갖는 그래핀막은 결함이 적은 것을 특징으로 한다. 또한, 본 실시 형태에 관한 적층체가 갖는 그래핀막은, 주름의 발생이 억제될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0101] 본 명세서에 있어서, 그래핀막의 「주름」이란, 그래핀막을 구성하는 적어도 하나의 층이 면내 방향으로 폴딩되어 적층된 상태, 혹은, 그래핀막을 구성하는 적어도 하나의 층이 그래핀막의 법선 방향으로 굴곡되어 소위 「구김」이 발생한 상태 등과 같이, 본래는 면내 방향으로 연장되는 그래핀에 의해 생기는, 법선 방향의 겹침 부분을 의도한다.

[0102] 그래핀막의 주름은, 그래핀막에 대하여 라만 분광법에 의해 측정하고, 얻어진 매핑에 있어서 2D 밴드의 강도와 G 밴드의 강도를 대비함으로써, 검출할 수 있다. 예를 들어, 그래핀 단막에서는, 2D 밴드의 강도가 G 밴드의 강도보다 커지고, 2층으로 이루어지는 그래핀막에서는, 2D 밴드의 강도가 G 밴드의 강도와 거의 동등해지고, 3층 이상의 다층 그래핀막에서는, 2D 밴드의 강도가 G 밴드의 강도보다 작아진다. 또한, 2D 밴드의 반값폭으로부터도 층수를 어림잡을 수 있고, 그래핀 단막에서는 2D 밴드의 반값폭은 20 내지 35cm^{-1}이며, 2층으로 이루어지는 그래핀막에서는 35 내지 55cm^{-1}이며, 다층 그래핀에서는 40 내지 70cm^{-1}이다.

[0103] 그래핀막의 층수는, 3층 이하가 바람직하고, 1층 또는 2층이 보다 바람직하고, 1층이 더욱 바람직하다. 1층만으로 이루어지는 그래핀 단막은, 표면 플라스몬 폴라리톤(SPP)의 원리를 이용하여 테라헤르츠 대역을 포함하는 광대역의 전자파를 검출, 증폭 또는 발진할 수 있다.

[0104] 그래핀막의 층수는, 상기의 라만 분광법에 기초한 매핑 측정에 의해 측정할 수 있다.

[0105] 그래핀막의 면내 방향의 사이즈는, 적층체 또는 그래핀막의 용도에 따라 적절히 조정되지만, 예를 들어 1 내지

1,000,000㎟이다.

[0106] 그래핀의 열팽창 계수는, (-8.0±0.7×10^{-6}(K^{-1})로 되어 있고, 그래핀막의 열팽창 계수도 상기 범위에 있는 것이 바람직하다.

[0107] 적층체에 있어서, 기판의 열팽창 계수와 그래핀막의 열팽창 계수의 차는, 그래핀막의 결함을 적게 할 수 있는 점, 및 그래핀막에 있어서의 주름을 보다 저감시킬 수 있는 점에서, 2×10^{-6}(K^{-1}) 이하가 바람직하고, 1×10^{-6}(K^{-1}) 이하가 보다 바람직하다.

[0108] 그래핀막의 캐리어 이동도는, 1000(cm^2/V·s) 이상이 바람직하고, 3000(cm^2/V·s) 이상이 보다 바람직하다. 캐리어 이동도가 상기의 범위에 있는 그래핀막은, SPP 전파 특성 등의 각종 특성이 우수하다. 그래핀막의 캐리어 이동도의 상한값은, 통상 20000(cm^2/V·s)이다.

[0109] 본 실시 형태에 관한 적층체가 갖는 그래핀막은, 복합 기판이 갖는 금속막의 표면에 탄소 원료를 접촉시킴으로써, 형성할 수 있다.

[0110] 그래핀막의 형성 방법으로서는, 대기압 이하의 압력 하에서, 기체상의 탄소 함유 분자를 금속막의 표면에 접촉시킴으로써 그래핀을 성장시키는 화학 기상 성장(CVD)이 바람직하다.

[0111] 그래핀막의 형성에 사용하는 탄소 함유 분자로서는, 탄화수소 및 헤테로 원자 함유 분자 등을 들 수 있다.

[0112] 탄화수소로서는, 탄소수 10 이하의 탄화수소가 바람직하고, 탄소수 5 이하의 탄화수소가 보다 바람직하다. 탄화수소의 구체예로서는, 메탄, 에탄, 에틸렌, 아세틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 펜탄, 펜텐, 시클로펜타디엔, 헥산, 시클로헥산, 벤젠, 및 톨루엔을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0113] 헤테로 원자 함유 분자로서는, 탄소수 10 이하의 헤테로 원자 함유 탄화수소가 바람직하고, 탄소수가 5 이하이고, 산소, 질소 및 붕소에서 선택되는 헤테로 원자를 함유하는 탄화수소가 보다 바람직하다. 헤테로 원자 함유 분자의 구체예로서는, 메탄올 및 에탄올 등의 알코올, 그리고, 일산화탄소를 들 수 있다.

[0114] CVD에 있어서, 상기 탄소 함유 분자를, 에피택셜한 금속막을 표면에 갖는 복합 기판을 배치한 챔버 내에 일정 압력으로 공급하는 것이 바람직하다. 탄소 함유 분자의 공급 방법으로서는, 헬륨 및 아르곤 등의 불활성 가스, 그리고, 수소 가스와 함께, 기체상의 탄소 함유 분자를 챔버 내에 공급하는 방법을 들 수 있다.

[0115] 챔버 내의 탄소 함유 분자의 압력은, 예를 들어 대기압 이하이고, 10^{-5} 내지 10^{5}Pa가 바람직하고, 10^{-3} 내지 10^{5}Pa가 보다 바람직하다. 열처리 온도는, 그래핀막의 형성 속도가 빠르고, 및 결함이 적은 그래핀막이 얻어지는 점에서, 300 내지 1200℃가 바람직하고, 500 내지 1000℃가 보다 바람직하다. 열처리 시간은, 1 내지 300분간이 바람직하고, 10 내지 60분간이 보다 바람직하다.

[0116] 열처리를 위한 가열 수단으로서는, 예를 들어 유도 가열, 복사열, 레이저, 적외선, 마이크로파, 플라스마, 및 자외선을 들 수 있다.

[0117] CVD로 그래핀막을 형성하기 전에, 복합 기판이 갖는 금속막을 CVD보다 낮은 온도에서 수소 어닐하는 것이 바람직하다. 수소 어닐에 의해 금속막의 표면이 환원되어, CVD를 실시하는 고온 하에 있어서의 금속막의 표면의 결정성을 개선할 수 있다. 구체적으로는, 저온에서의 수소 어닐에 의해, 촉매 금속의 응집 또는 금속막 표면에 있어서의 피트의 생성이 억제되어, 대면적의 그래핀막의 에피택셜적인 성장이 가능하게 된다. 저온에서의 수소 어닐 후, CVD 온도에서의 수소 어닐을 행하는 것도 유효하다.

[0118] 복합 기판은, CVD에 사용하는 챔버 내에 복합 기판을 설치하고, 복합 기판을 가열함으로써, 수소 어닐된다. 수소 어닐의 온도는, 예를 들어 400 내지 600℃이다. 어닐 시간은, 금속막의 결정성이 향상되고, 그래핀막의 질이 향상되는 점에서, 30 내지 300분간이 바람직하다. 수소 어닐에서는, 불활성 가스와 함께 수소를 챔버 내에 공급한다. 이때의 수소의 공급량은, 예를 들어 400 내지 600sccm이다.

[0119] 〔다른 층〕

[0120] 적층체는, 복합 기판(기판, 산화물막 및 금속막), 그리고, 그래핀막 이외의 다른 층을 임의로 가져도 된다. 적

층체가 가져도 되는 다른 층으로서는, 전극, 절연층, 및 보호층 등을 들 수 있다.

[0121] 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 적층체의 제조 방법에 대하여 설명한다.

[0122] 도 3의 (a) 내지 (e)는 본 실시 형태에 관한 적층체(10)의 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다.

[0123] 먼저, 도 3의 (a)에 나타내는 바와 같이, 기판(12), 산화물막(13) 및 금속막(14)을 이 순으로 갖는 복합 기판(11)을 준비한다. 복합 기판(11)에 대해서는, 이미 설명한 바와 같다.

[0124] 다음으로, 도 3의 (b)에 나타내는 바와 같이, 금속막(14)의 표면에 레지스트막(16)을 패턴 형성한다. 레지스트막(16)은, 포토리소그래피 및 전자 빔 리소그래피 등의 공지된 기술을 사용하여 형성할 수 있다.

[0125] 다음으로, 도 3의 (c)에 나타내는 바와 같이, 금속막(14) 중 레지스트막(16)으로 피복되어 있지 않은 부분을, 그 아래에 배치되어 있는 산화물막(13)과 함께 제거한다. 금속막(14) 및 산화물막(13)은, 염산, 염화철 수용액 및 불산 등의 처리액을 접촉시킴으로써 제거할 수 있다. 처리액의 종류는, 산화물막 및 금속막의 종류에 따라 공지된 액에서 적절히 선택된다. 접촉시키는 방법으로서는, 예를 들어, 0 내지 100℃의 온도의 상기 처리액에, 적층체를 10분간 내지 1주일 침지시키는 방법을 들 수 있다. 또한, 산화물막 및 금속막의 각각을, 독립된 별개의 처리로 제거해도 된다.

[0126] 다음으로, 도 3의 (d)에 나타내는 바와 같이, 금속막(14)의 표면에 배치되어 있던 레지스트막(16)을 제거한다. 레지스트막(16)은, 레지스트막(16)을 구성하는 재료에 따라, 유기 용매 또는 알칼리 용액 등의 공지된 현상액을 사용함으로써, 제거할 수 있다.

[0127] 다음으로, 도 3의 (e)에 나타내는 바와 같이, 금속막(14)의 표면에 그래핀막(15)을 형성함으로써, 기판(12), 산화물막(13), 금속막(14) 및 그래핀막(15)을 이 순으로 갖는 적층체(10)가 제조된다. 또한, 그래핀막(15)의 형성 방법에 대해서는, 이미 설명한 바와 같다.

[0128] 〔적층체의 용도〕

[0129] 본 실시 형태에 관한 적층체는, 결함이 적다. 또한, 주름을 저감시킬 수 있으며, 또한 캐리어 이동도가 높다. 이러한 점들에서, 본 실시 형태에 관한 적층체는, 미세화가 가능한 전자파 검출 소자, 전자파 센서, 전자 기기, 및 구조체에 적합하게 사용할 수 있다. 특히, SPP 전파 특성이 우수한 그래핀 단막을 갖는 적층체는, 광대역의 전자파 검출 소자, 증폭 소자 및 발진 소자로서 바람직하게 사용할 수 있다.

[0130] 이하, 도면을 참조하면서, 본 실시 형태에 관한 적층체를 사용하여 그래핀막을 갖는 소자를 제조하는 방법에 대하여 설명한다. 도 4의 (a) 내지 (e)는 그래핀막을 갖는 소자를 제조하는 제조 방법의 일례를 나타내는 모식도이다.

[0131] 먼저, 도 4의 (a)에 나타내는 바와 같이, 기판(12), 산화물막(13), 금속막(14) 및 그래핀막(15)을 이 순으로 갖는 적층체(10)(도 3의 (e) 참조)에, 레지스트막(21)을 패턴 형성한다. 레지스트막(21)은, 공지된 레지스트 재료를 사용하여 포토리소그래피 및 전자 빔 리소그래피 등의 공지된 기술에 의해 형성할 수 있다. 레지스트막(21)에는 개구부(22)가 형성되어 있고, 개구부(22)에 있어서 그래핀막(15)의 양단부의 상면 및 측면이 노출되어 있다.

[0132] 다음으로, 도 4의 (b)에 나타내는 바와 같이, 레지스트막(21)의 개구부(22)가 피복되어 있지 않은 부분에, 그래핀막(15)의 양단부의 상면 및 측면을 덮도록 2개의 전극(23)을 형성한다. 전극(23)은, 공지된 도전성 재료를 사용하여 리프트오프법에 의해 형성된다.

[0133] 다음으로, 도 4의 (c)에 나타내는 바와 같이, 그래핀막(15)의 일부 및 기판(12)의 일부를 덮는 레지스트막(21)을 제거한다. 레지스트막(21)은, 레지스트막(21)을 구성하는 재료에 따라, 유기 용매 또는 알칼리 용액 등의 공지된 현상액을 사용함으로써, 제거할 수 있다.

[0134] 다음으로, 도 4의 (d)에 나타내는 바와 같이, 기판(12)과 그래핀막(15) 사이에 남은 산화물막(13) 및 금속막(14)을 제거한다. 산화물막(13) 및 금속막(14)은, 예를 들어 염산, 염화철 수용액 및 불산 등의 처리액을 사용하는 습식 에칭 처리에 의해 제거할 수 있다. 산화물막(13) 및 금속막(14)이 제거된 후에도, 그래핀막(15)은 양단부의 측방으로부터 전극(23)에 의해 보유 지지되어 있기 때문에, 그래핀막(15)은 전극(23) 사이에 현가된다.

[0135] 다음으로, 도 4의 (e)에 나타내는 바와 같이, 그래핀막(15)의 노출면을 덮는 절연막(24)을 형성하여, 소자(20)

를 얻는다. 절연막(24)은, 그래핀막(15)의 지지막으로서도 기능한다. 절연막(24)의 재료로서는, 예를 들어 산화하프늄, 산화알루미늄, 산화실리콘, 및 산화티탄을 들 수 있다. 절연막(24)을 형성하는 방법으로서는, 예를 들어, 원자층 퇴적(ALD) 또는 화학 기상 성장(CVD)에 의해 상기 재료를 퇴적하는 방법을 들 수 있다.

[0136] 또한, 도 4의 (e)에 나타내는 절연막(24)은, ALD에 의해 형성되는 막이다. CVD에 의해 절연막을 형성하는 경우, 그래핀막(15)의 기판(12)과는 반대 측의 노출면이 절연막으로 피복되지만, 그래핀막(15)의 기판(12) 측의 노출면은 절연막으로 피복되지 않는다.

[0137] 이렇게 하여, 그래핀막(15)을 갖는 소자(20)가 제조된다.

[0138] 상기의 방법에서는, 형성된 그래핀막을 전사하지 않고 소자를 제조할 수 있다. 그 때문에, 그래핀막의 박리 및 첨부 등에 수반하여 그래핀막에 있어서의 파손 또는 구조 결함 등의 발생을 회피할 수 있다.

[0139] 또한, 본 실시 형태에 관한 적층체를 사용하여 그래핀막을 갖는 소자의 제조 방법의 다른 예를 설명한다. 도 5의 (a) 내지 (d)는 그래핀막을 갖는 소자를 제조하는 제조 방법의 다른 예를 나타내는 모식도이다.

[0140] 먼저, 도 5의 (a)에 나타내는 바와 같이, 상기 도 4의 (a) 내지 (c)를 참조하여 설명한 방법에 따라, 기판(12), 산화물막(13), 금속막(14), 그래핀막(15), 및 그래핀막(15)의 양단부의 상면 및 측면을 덮는 2개의 전극(31)을 갖는 적층체(10)를 준비한다.

[0141] 다음으로, 도 5의 (b)에 나타내는 바와 같이, 2개의 전극(23)의 일부를 각각 덮는 레지스트막(32)을 형성한다. 레지스트막(32)의 형성 방법 및 구성 재료 등에 대해서는, 이미 설명한 바와 같다.

[0142] 다음으로, 도 5의 (c)에 나타내는 바와 같이, 기판(12)과 그래핀막(15) 사이에 남은 산화물막(13) 및 금속막(14)을 제거한다. 산화물막(13) 및 금속막(14)의 제거 방법 및 제거에 사용하는 처리액 등에 대해서는, 이미 설명한 바와 같다.

[0143] 산화물막(13) 및 금속막(14)이 제거된 후에도, 그래핀막(15)은 양단부의 측방으로부터 전극(23)에 의해 보유 지지되어 있기 때문에, 그래핀막(15)은 전극(23) 사이에 현가된다.

[0144] 다음으로, 도 5의 (d)에 나타내는 바와 같이, 그래핀막(15)의 노출면을 덮는 절연막(33)을 형성한다. 절연막(33)은, 그래핀막(15)의 지지막으로서도 기능한다.

[0145] 또한, 도 5의 (d)에 나타내는 절연막(33)은, CVD에 의해 형성되는 막이다. ALD에 의해 절연막을 형성하는 경우, 도 4의 (e)에 나타내는 바와 같이, 그래핀막의 기판 측의 노출면도 절연막으로 피복된다.

[0146] 이렇게 하여, 그래핀막(15)을 갖는 소자(30)가 제조된다.

[0147] 상기의 방법도, 형성된 그래핀막을 전사하지 않고 소자를 제조할 수 있기 때문에, 그래핀막의 박리 및 첨부 등에 수반하여 그래핀막에 있어서의 파손 또는 구조 결함 등의 발생을 회피할 수 있다.

[0148] **실시예**

[0149] 이하, 예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단 본 발명은 이들 예에 제한되지 않는다. 또한, 후술하는 표 중에 있어서의 각 성분의 배합량은, 질량 기준을 나타낸다. 예 2 내지 5, 9는 실시예, 예 8은 비교예, 예 1, 6, 7은 참고예이다.

[0150] [예 1]

[0151] 한 변이 50mm인 정사각형, 두께 0.5mm이고, 열팽창 계수가 $0.6\times10^{-6}(K^{-1})$인 합성 석영 기판(AGC 일렉트로닉스 가부시키가이샤제)을 준비하였다.

[0152] 이어서, 로드 로크식 스퍼터 장치(RAS-1100BII, 싱크론사제)의 챔버 내 회전 지그에 상기 기판을 고정하고, 스퍼터링 타깃으로서 Mg 타깃을 사용하여, Mg 박막을 성막하였다. 계속해서, 라디칼 소스에 산소 가스를 도입하여, Mg 박막을 산화시켰다. 회전 지그를 회전시켜, Mg 박막의 성막 및 산화의 2개의 처리를 반복하여 되풀이함으로써, 산화물막으로서 두께 약 1000nm의 MgO막을 형성하였다. 구체적인 MgO막의 스퍼터링 조건은, 이하와 같다.

[0153] (MgO 성막 조건)

[0154] · 타깃: Mg(3N)

[0155] · 스퍼터링 가스: Ar 가스(유량: 150sccm)

[0156] · 투입 전력: 6kW

[0157] · 반응성 가스: O_2(유량: 80sccm)

[0158] · RF 전력: 3kW

[0159] · 성막 압력: 0.18Pa

[0160] · 회전수: 100rpm

[0161] 후산화 스퍼터법에 의한 MgO막을 형성한 후, MgO막 구비 기판을, 300℃의 대기 분위기 하에서 30분간 어닐하였다.

[0162] 상기의 방법으로 형성된 MgO막 구비 기판의 MgO막에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0163] 도 6에, 상기의 MgO막 구비 기판의 XRD 측정에 의해 얻어진 차트를 나타낸다. 도 6에 나타내는 바와 같이, 얻어진 XRD 차트에서는, MgO의 (111)면 및 (222)면에서 유래하는 회절 피크 3A만이 관측되며, 회절 피크 3A 이외의 회절 피크 3B는 관측되지 않았다. 이상으로부터, 합성 석영 기판의 표면에, 요건 3을 충족시키고, 배향성이 우수한 MgO막이 배치되어 있는 것이 확인되었다.

[0164] [예 2]

[0165] RF 전력을 2kW로 설정하고, 성막 시간을 조정한 것 이외에는, 예 1에 기재된 방법에 따라, 산화물막으로서 두께 약 1000nm의 MgO막을 갖는 MgO막 구비 기판을 제작하였다.

[0166] 얻어진 MgO막 구비 기판을, 다원식 스퍼터 장치(세이난 고교 가부시키가이샤제, 마그네트론 스퍼터링 장치)의 챔버 내에 장착하였다. 챔버 내에 스퍼터링 가스로서 Ar 가스를 흐르게 하면서, MgO막 구비 기판의 MgO막이 배치된 표면에, Cu 금속을 스퍼터링하였다. 스퍼터링을 반복하여 MgO막의 표면에, 금속막으로서 두께 약 1000nm의 Cu막을 형성하여, 기판, MgO막(산화물막) 및 Cu막(금속막)을 이 순으로 갖는 복합 기판을 제작하였다.

[0167] 구체적인 Cu막의 스퍼터링 조건은, 이하와 같다.

[0168] (Cu 성막 조건)

[0169] · 타깃: Cu

[0170] · 스퍼터링 가스: Ar 가스(유량: 150sccm)

[0171] · 투입 전력: 500W

[0172] · 성막 압력: 0.97Pa

[0173] · 성막 온도: 220도

[0174] Cu막을 형성한 후, 얻어진 복합 기판을, 600℃의 진공 하에서 30분간 어닐하였다.

[0175] 상기의 방법으로 형성된 복합 기판의 Cu막에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0176] 도 7에, 예 2의 복합 기판의 XRD 측정에 의해 얻어진 차트를 나타낸다. 얻어진 XRD 차트에는, Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A, 및 (200)면에서 유래하는 회절 피크 1B의 존재가 확인되었지만, 회절 피크 1B는, 그 강도가 회절 피크 1A의 강도에 대하여 약 1/480이며, 「관측되지 않는 피크」에 상당하는 피크였다. 따라서, 예 2에서 제작된 복합 기판은, 요건 1을 충족시키고 있는 것이 확인되었다.

[0177] 상기 XRD 차트에 있어서 관측되는 Cu의 (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A에 대하여, 피크 강도(적분 강도)는 5271984이며, 반값폭은 0.142° 였다.

[0178] [예 3]

[0179] Mg 박막의 성막 시간을 조정하여, 산화물막으로서 두께 약 500nm의 MgO막을 형성한 것 이외에는, 예 1에 기재된 방법에 따라, MgO막 구비 기판을 제작하였다.

[0180] 형성된 MgO막에 대하여 θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행한 결과, 얻어진 XRD 차트에서는, MgO의 (111)면 및

(222)면에서 유래하는 회절 피크 3A만이 관측되며, 회절 피크 3A 이외의 회절 피크 3B는 관측되지 않았다. 이상으로부터, 합성 석영 기판의 표면에, 요건 3을 충족시키고, 배향성이 우수한 MgO막이 배치되어 이루어지는 MgO막 구비 기판을 제작한 것이 확인되었다.

[0181] 제작된 MgO막 구비 기판을 사용하는 것 이외에는, 예 2에 기재된 방법에 따라, MgO막의 표면에, 금속막으로서 두께 약 1000nm의 Cu막을 형성하여, 기판, MgO막(산화물막) 및 Cu막(금속막)을 이 순으로 갖는 복합 기판을 제작하였다.

[0182] 형성된 복합 기판의 Cu막에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0183] 도 8에, 예 3의 복합 기판의 XRD 측정에 의해 얻어진 차트를 나타낸다. 얻어진 XRD 차트에는, Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A, 및 (200)면에서 유래하는 회절 피크 1B의 존재가 확인되었지만, 회절 피크 1B는, 그 강도가 회절 피크 1A의 강도에 대하여 약 1/680이며, 「관측되지 않는 피크」에 상당하는 피크였다. 따라서, 예 3에서 제작된 복합 기판은, 요건 1을 충족시키고 있는 것이 확인되었다.

[0184] 상기 XRD 차트에 있어서 관측되는 Cu의 (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A에 대하여, 피크 강도(적분 강도)는 12388568이며, 반값폭은 0.16°였다.

[0185] [예 4]

[0186] Mg 박막의 성막 시간을 조정하여, 산화물막으로서 두께 약 100nm의 MgO막을 형성한 것 이외에는, 예 1에 기재된 방법에 따라, MgO막 구비 기판을 제작하였다.

[0187] 형성된 MgO막에 대하여 θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행한 결과, 얻어진 XRD 차트에서는, MgO의 (111)면 및 (222)면에서 유래하는 회절 피크 3A만이 관측되며, 회절 피크 3A 이외의 회절 피크 3B는 관측되지 않았다. 이상으로부터, 합성 석영 기판의 표면에, 요건 3을 충족시키고, 배향성이 우수한 MgO막이 배치되어 이루어지는 MgO막 구비 기판을 제작한 것이 확인되었다.

[0188] 제작된 MgO막 구비 기판을 사용하는 것 이외에는, 예 2에 기재된 방법에 따라, MgO막의 표면에, 금속막으로서 두께 약 1000nm의 Cu막을 형성하여, 기판, MgO막(산화물막) 및 Cu막(금속막)을 이 순으로 갖는 복합 기판을 제작하였다.

[0189] 형성된 복합 기판의 Cu막에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0190] 도 9에, 예 4의 복합 기판의 XRD 측정에 의해 얻어진 차트를 나타낸다. 얻어진 XRD 차트에는, Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A, 및 (200)면에서 유래하는 회절 피크 1B의 존재가 확인되었지만, 회절 피크 1B는, 그 강도가 회절 피크 1A의 강도에 대하여 약 1/70이며, 「관측되지 않는 피크」에 상당하는 피크였다. 따라서, 예 4에서 제작된 복합 기판은, 요건 1을 충족시키고 있는 것이 확인되었다.

[0191] 상기 XRD 차트에 있어서 관측되는 Cu의 (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A에 대하여, 피크 강도(적분 강도)는 910607이며, 반값폭은 0.15°였다.

[0192] [예 5]

[0193] 예 1에서 제작된 MgO막 구비 기판을 사용하여, 이하의 방법에 의해 복합 기판이 제조된다.

[0194] 상기의 MgO막 구비 기판을 마그네트론 스퍼터링 장치의 챔버 내에 장착한다. 챔버 내를, Ar 분위기 하에서, 또한 진공도 0.3 내지 1.0Pa 정도로 설정하고, MgO막 구비 기판을 200 내지 300℃로 가열한 상태에서, MgO막이 배치된 표면에 Ni 금속을 스퍼터링한다. 이에 의해, MgO막의 표면에, 금속막으로서 Ni막이 퇴적되어, 기판, MgO막(산화물막) 및 Ni막(금속막)을 이 순으로 갖는 복합 기판이 제작된다.

[0195] 예 1에서 얻어진 배향성이 우수한 MgO막 구비 기판을 사용함으로써, 요건 2를 충족시키는 Ni막이 형성된다.

[0196] [예 6]

[0197] 이하의 방법에 의해, MgO 단결정 기판의 표면에 Cu막을 형성하였다.

[0198] 한 변이 50mm인 정사각형, 두께 0.5mm, 열팽창 계수가 $13.5\times10^{-6}(K^{-1})$인 MgO 단결정 기판을 준비하였다. 또한, MgO 단결정 기판의 표면에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0199] 이어서, 다원식 스퍼터 장치(세이난 고교 가부시키가이샤제, 마그네트론 스퍼터링 장치)의 챔버 내에 상기 기판을 고정하였다. 챔버 내에, 스퍼터링 가스로서 Ar 가스를 유량 50sccm으로 계속 흘리고, 가스 압력 0.34Pa, 파워 500W(파워 밀도 5.26W/cm^2)의 조건에서, 220℃로 가열한 MgO 단결정 기판의 표면에, Cu 금속을 스퍼터링하였다. 이에 의해, MgO 단결정 기판의 표면에 Cu막을 형성하였다.

[0200] 형성된 Cu막의 표면에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0201] 도 10에, MgO 단결정 기판의 표면에 대하여 행한 XRD 측정의 결과를 나타내는 XRD 차트(도 10의 (a))와, 상기의 방법으로 형성된 Cu막의 표면에 대하여 행한 XRD 측정의 결과를 나타내는 XRD 차트(도 10의 (b))를 나타낸다.

[0202] 도 10의 (a)에 나타내는 바와 같이, MgO 단결정 기판에 대한 XRD 차트에서는, MgO의 (111)면에서 유래하는 회절 피크 3A 및 (222)면에서 유래하는 회절 피크만이 관측되며, 회절 피크 3B는 관측되지 않았다. 이와 같이, XRD 측정에 의해, MgO 단결정 기판의 표면 MgO의 배향성이 우수한 것이 확인되었다.

[0203] 또한, 도 10의 (b)에 나타내는 바와 같이, MgO 단결정 기판의 표면에 형성된 Cu막에 대한 XRD 차트에 있어서, Cu 단결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크 중, Cu의 (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A만이 관측되며, 회절 피크 1B는 관측되지 않았다. 이와 같이, 배향성이 우수한 MgO 단결정 기판의 표면에 형성되는 Cu막은, 요건 1을 충족시키고, 배향성이 우수한 것이 확인되었다.

[0204] [예 7]

[0205] 이하의 방법에 의해, 사파이어(α-Al_2O_3) 단결정 기판의 표면에 Cu막을 형성하였다.

[0206] 먼저, 한 변이 20mm인 정사각형, 두께 1mm, 열팽창 계수가 $5.2\times10^{-6}(K^{-1})$ 내지 $5.5\times10^{-6}(K^{-1})$인 사파이어 단결정 기판을 준비하였다. 이 사파이어 단결정 기판의 표면에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0207] 이어서, MgO막 구비 기판 대신에 사파이어 단결정 기판을 사용하는 것 이외에는, 예 2에 기재된 방법에 따라, 사파이어 단결정 기판의 표면에 두께 약 1000nm의 Cu막을 형성하여, Cu막 구비 사파이어 단결정 기판을 제작하였다.

[0208] 형성된 Cu막의 표면에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0209] 도 11에, 사파이어 단결정 기판의 표면에 대하여 행한 XRD 측정의 결과를 나타내는 XRD 차트(도 11의 (a))와, 상기의 방법으로 형성된 Cu막의 표면에 대한 XRD 측정의 결과를 나타내는 XRD 차트(도 11의 (b))를 나타낸다.

[0210] 도 11의 (a)에 나타내는 바와 같이, 사파이어 단결정 기판에 대한 XRD 차트에서는, α-Al_2O_3의 (0001)면에서 유래하는 회절 피크 4A만이 관측되며, 회절 피크 4B는 관측되지 않았다. 이와 같이, XRD 측정에 의해, 사파이어 단결정 기판의 표면 Al_2O_3의 배향성이 우수한 것이 확인되었다.

[0211] 또한, 도 11의 (b)에 나타내는 바와 같이, 사파이어 단결정 기판의 표면에 형성된 Cu막에 대한 XRD 차트에 있어서, Cu 결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, (111)면에서 유래하는 회절 피크 1A, 및 (200)면에서 유래하는 회절 피크 1B의 존재가 확인되었지만, 회절 피크 1B는, 그 강도가 회절 피크 1A의 강도에 대하여 약 1/160이며, 「관측되지 않는 피크」에 상당하는 피크였다. 따라서, 예 4에서 제작된 복합 기판은, 요건 1을 충족시키고 있는 것이 확인되었다. 이와 같이, 배향성이 우수한 사파이어 단결정 기판의 표면에 형성되는 Cu막은, 요건 1을 충족시키고, 배향성이 우수한 것이 확인되었다.

[0212] [예 8]

[0213] 이하의 방법에 의해, 합성 석영 기판의 표면에 Cu막을 형성하였다.

[0214] 예 1에서 사용한, 한 변이 50mm인 정사각형, 두께 0.5mm, 열팽창 계수 $0.6\times10^{-6}(K^{-1})$의 합성 석영 기판(AGC 일렉트로닉스 가부시키가이샤제)을 준비하였다.

[0215] 이어서, MgO막 구비 기판 대신에 합성 석영 기판을 사용하는 것 이외에는, 예 2에 기재된 방법에 따라, 합성 석영 기판의 표면에, 금속막으로서 두께 약 1000nm의 Cu막을 형성하여, Cu막 구비 합성 석영 기판을 제작하였다.

[0216] 형성된 Cu막의 표면에 대하여, θ-2θ법에 의한 XRD 측정을 행하였다.

[0217] 도 12에, 상기의 방법으로 형성된 Cu막의 표면에 대한 XRD 측정에 의해 얻어진 차트를 나타낸다.

[0218] 도 12에 나타내는 XRD 차트에서는, Cu 단결정의 격자면에서 유래하는 회절 피크로서, Cu의 (111)면, (200)면, 및 (220)면에서 유래하는 회절 피크가 각각 관측되었다. 관측된 각 회절 피크의 피크 강도의 비율은, {(111)면:(200)면:(220)면}={3.2:1:3.2}였다. 따라서, 합성 석영 기판의 표면에 직접 형성되는 Cu막은, 요건 1을 충족시키지 않는 것이 확인되었다.

[0219] 또한, 예 8에 있어서 관측된 각 회절 피크의 강도는, 예 6 및 예 7에 있어서 관측된 Cu의 (111)면에서 유래하는 회절 피크와 비교하여 현저히 낮기 때문에, 합성 석영 기판의 표면에 Cu막을 직접 형성하는 경우, 얻어지는 Cu막은 결정성이 떨어지는 것이 확인되었다.

[0220] [예 9]

[0221] 예 2 내지 예 5에서 제작되는 복합 기판의 금속막 표면에 CVD법에 의해 그래핀막을 형성함으로써, 적층체가 제조된다.

[0222] 구체적으로는, 수평형의 관상로를 사용하고, 관상로에 설치된 석영관의 중앙부에 예 2 내지 예 5에서 제조되는 복합 기판을 설치한다. 석영관 내에 설치된 복합 기판에 대하여, Ar 분위기 하에서 500℃로 승온한 후, 수소로 어닐하고, 석영관 내를 Ar로 치환한다. 이어서, 900℃로 승온한 후, 탄소 원료로서의 메탄 및 수소를 석영관 내에 흘려서 그래핀막을 형성한다. 이어서, 석영관 내를 Ar로 치환하고, 시료를 빠르게 가열 존으로부터 취출하여 급랭한다. 승온 과정 및 냉각 과정에 있어서의 아르곤 가스의 유량은 200sccm이며, 수소 어닐에 있어서의 아르곤 가스 및 수소 가스의 유량은 각각 600sccm 및 500sccm이며, CVD에 있어서의 메탄 가스 및 수소 가스의 유량은 각각 50sccm 및 1500sccm이다.

[0223] 상기의 제조 조건을 기준으로 하여, 각 조건을 적절히 조정함으로써, 그래핀막을 갖는 적층체가 제조된다.

[0224] 상기의 방법으로 제조되는 적층체는, 배향성이 우수하고, 또한 그래핀을 구성하는 격자와 일치하는 결정 구조를 갖는 금속막을 표면에 갖기 때문에, 배향성이 높은 그래핀막이 얻어진다. 또한, 열팽창 계수가 낮고, 고온으로 가열해도 열팽창이 생기기 어려운 기판을 가짐으로써, 고온 환경하에서 그래핀막을 형성한 후에 20 내지 25℃로 냉각해도 기판이 수축하지 않기 때문에, 그래핀막에 있어서의 주름의 발생이 억제될 수 있다.

[0225] 이러한 주름의 발생을 억제하는 작용은, 특히, CVD법에 의해 탄소 원자 1개분의 두께를 갖는 그래핀 단막을 형성할 때, 기판의 냉각 시에 그래핀 단막에 주름이 발생하기 쉽기 때문에, 유리하다.

[0226] 이상, 도면을 참조하면서 각종 실시 형태에 대하여 설명했지만, 본 발명은 이러한 예에 한정되지 않는 것은 말할 것도 없다. 당업자라면 특허 청구 범위에 기재된 범주 내에서, 각종 변경예 또는 수정예에 상도할 수 있는 것은 명백하며, 이들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것이라고 이해된다. 또한, 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에 있어서, 상기 실시 형태에 있어서의 각 구성 요소를 임의로 조합해도 된다.

[0227] 또한, 본 출원은, 2022년 3월 15일 출원된 일본 특허 출원(제2022-039884호) 및 2022년 7월 28일 출원된 일본 특허 출원(제2022-120201호)에 기초한 것이며, 그 내용은 본 출원 내에 참조로서 원용된다.

부호의 설명

[0228] 1, 11: 복합 기판

2, 12: 기판

3, 13: 산화물막

4, 14: 금속막

5, 15: 그래핀막

6, 10: 적층체

20, 30: 소자

16, 21, 32: 레지스트막

22: 개구부

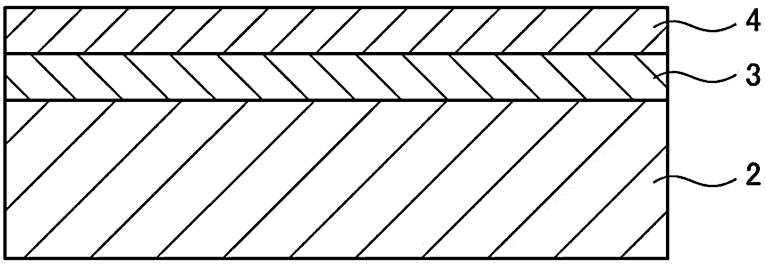
23, 31: 전극

24, 33: 절연막

도면

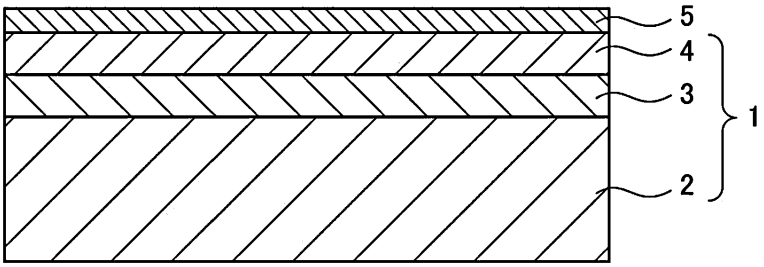
도면1

1



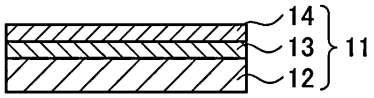
도면2

6

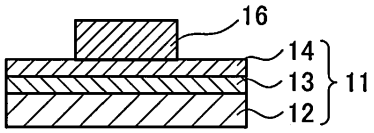


도면3

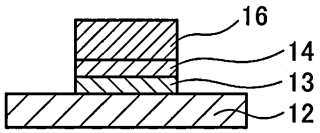
(a)



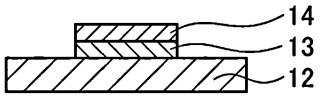
(b)



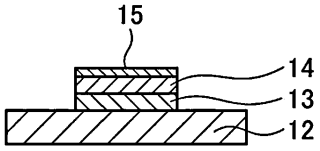
(c)



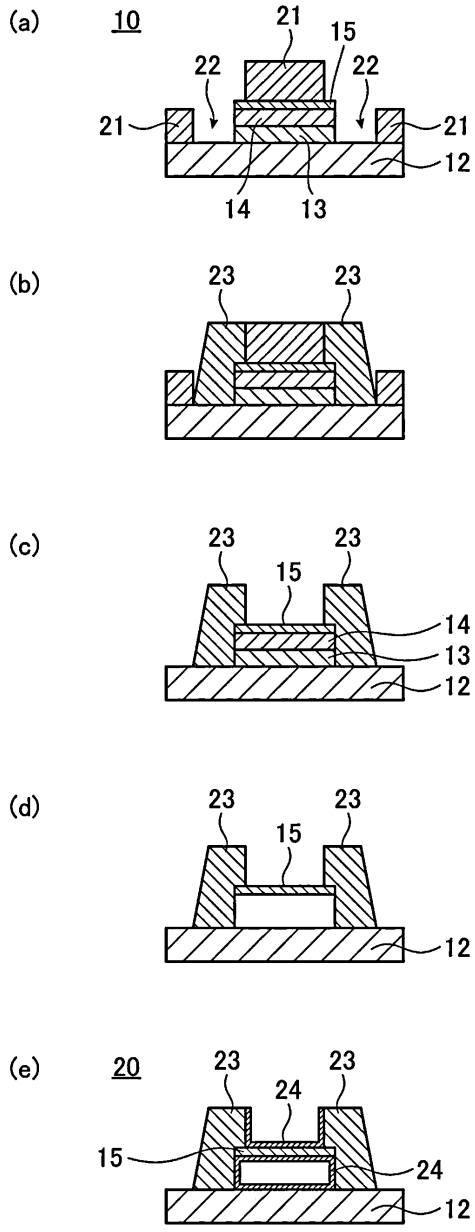
(d)



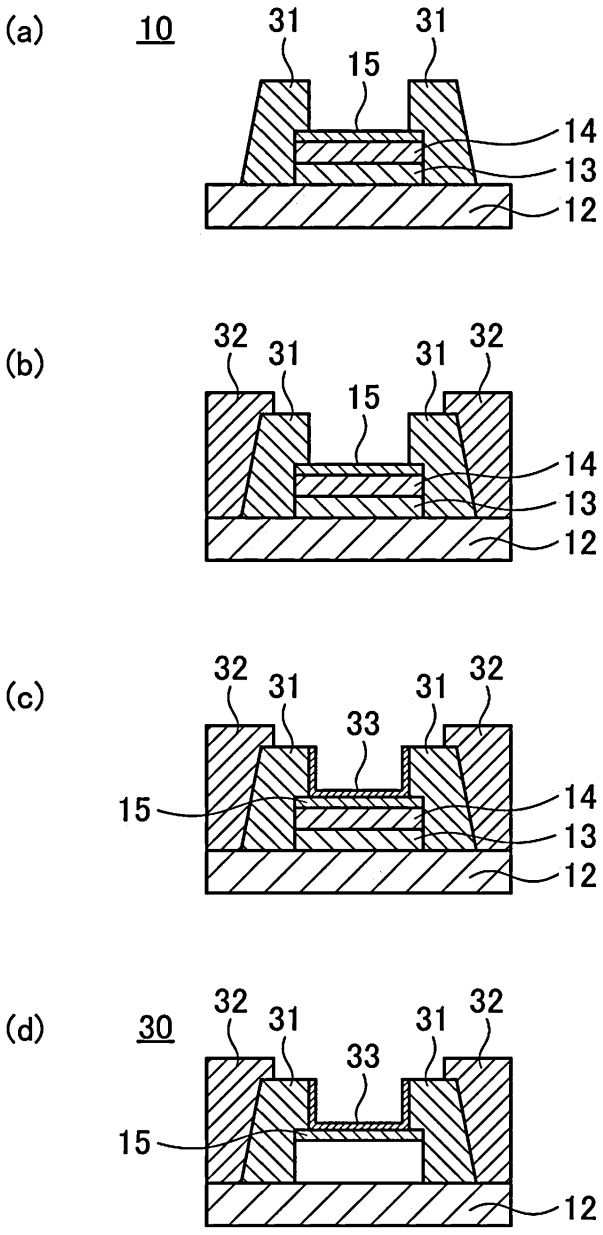
(e) 10



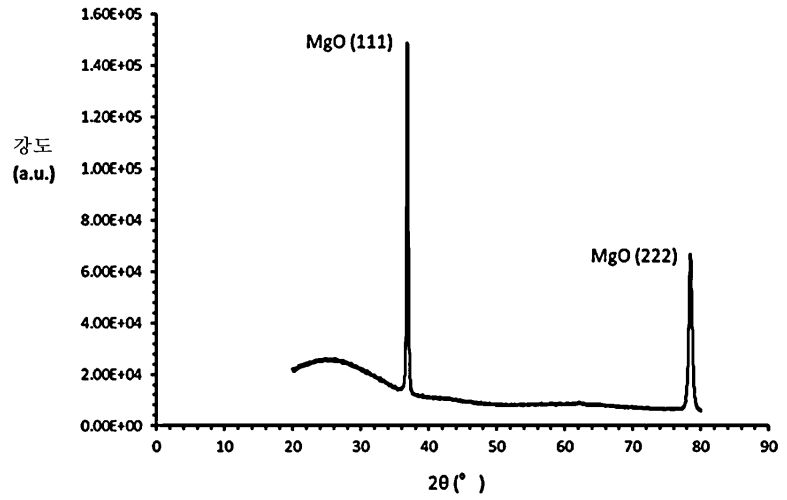
도면4


(a)
10
21
15
22
22
21
21
12
14
13
(b)
23
23
(c)
23
23
15
14
13
12
(d)
23
23
15
12
(e)
20
23
23
24
15
24
12

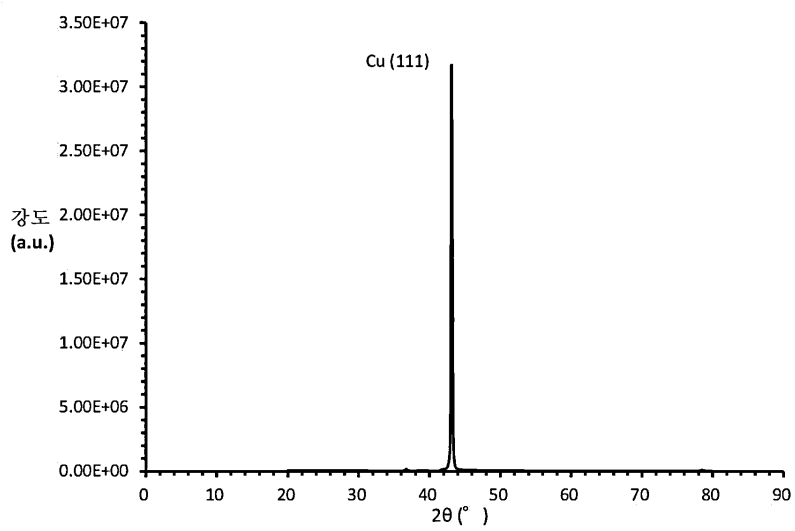
도면5


(a)
10
31
31
15
14
13
12
(b)
32
31
31
32
15
14
13
12
(c)
32
31
31
32
33
15
14
13
12
(d)
30
32
31
31
32
33
15
12

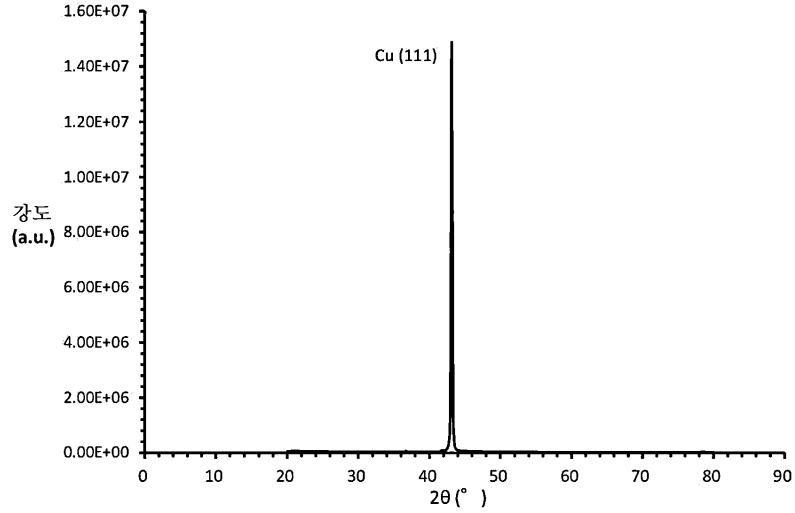
도면6


MgO (111)
MgO (222)
강도
(a.u.)
1.60E+05
1.40E+05
1.20E+05
1.00E+05
8.00E+04
6.00E+04
4.00E+04
2.00E+04
0.00E+00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

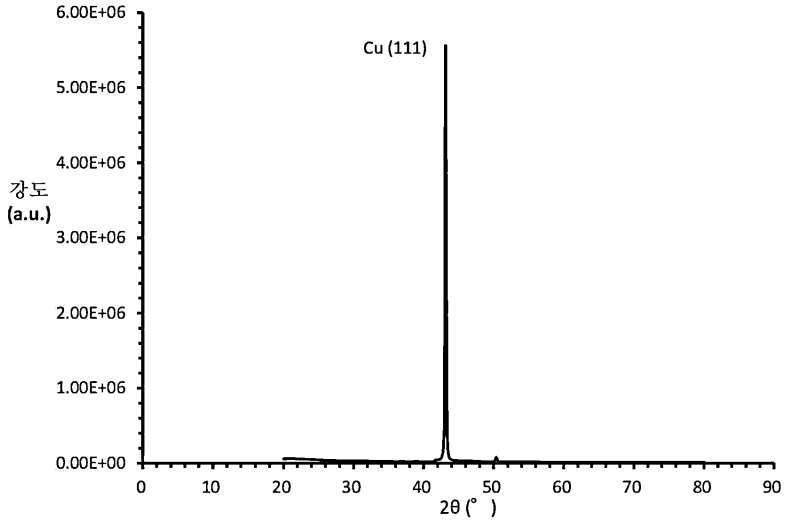
도면7


Cu (111)
강도
(a.u.)
3.50E+07
3.00E+07
2.50E+07
2.00E+07
1.50E+07
1.00E+07
5.00E+06
0.00E+00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

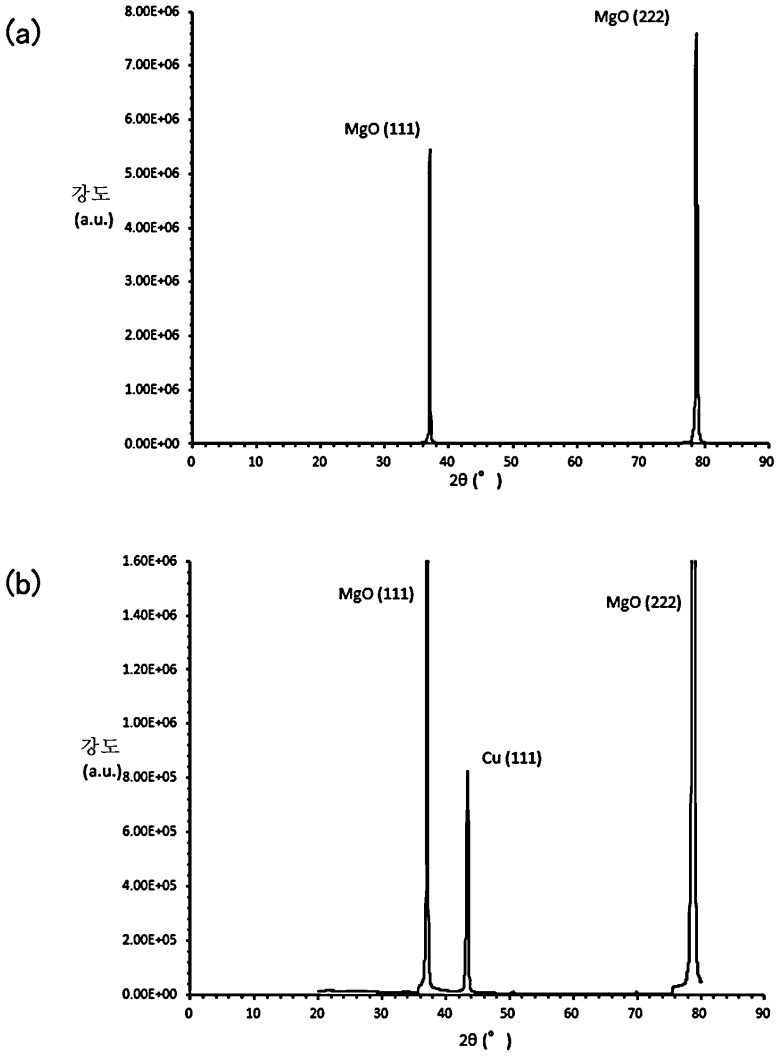
도면8


Cu (111)
강도
(a.u.)
1.60E+07
1.40E+07
1.20E+07
1.00E+07
8.00E+06
6.00E+06
4.00E+06
2.00E+06
0.00E+00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

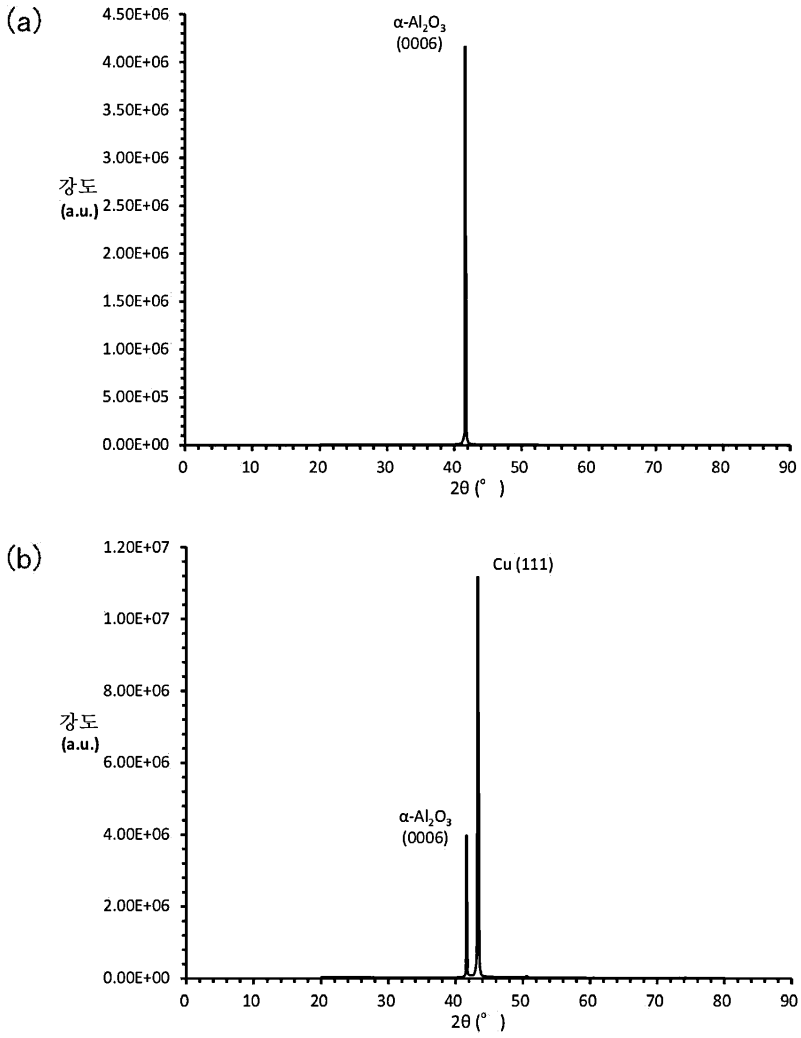
도면9


6.00E+06
5.00E+06
4.00E+06
3.00E+06
2.00E+06
1.00E+06
0.00E+00
강도
(a.u.)
Cu (111)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

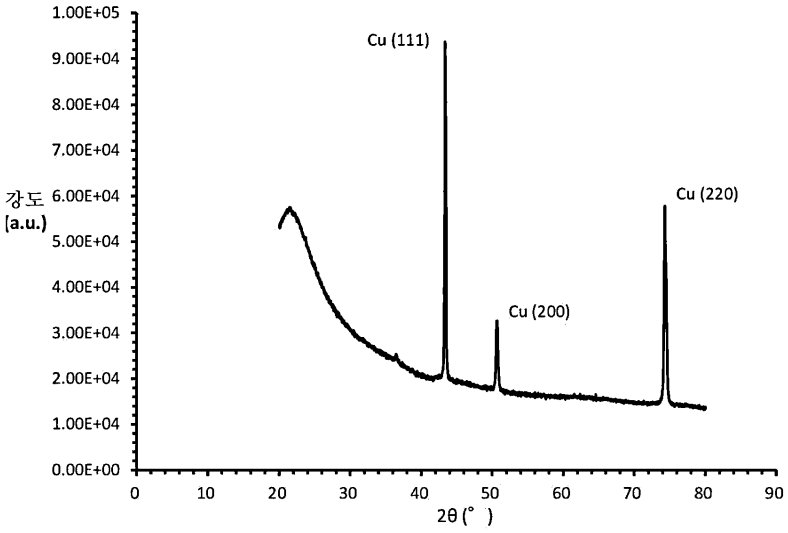
도면10


(a)
8.00E+06
7.00E+06
6.00E+06
5.00E+06
4.00E+06
3.00E+06
2.00E+06
1.00E+06
0.00E+00
강도
(a.u.)
MgO (222)
MgO (111)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)
(b)
1.60E+06
1.40E+06
1.20E+06
1.00E+06
8.00E+05
6.00E+05
4.00E+05
2.00E+05
0.00E+00
강도
(a.u.)
MgO (111)
MgO (222)
Cu (111)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)

도면11


(a)
α-Al2O3
(0006)
강도
(a.u.)
4.50E+06
4.00E+06
3.50E+06
3.00E+06
2.50E+06
2.00E+06
1.50E+06
1.00E+06
5.00E+05
0.00E+00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)
(b)
Cu (111)
α-Al2O3
(0006)
강도
(a.u.)
1.20E+07
1.00E+07
8.00E+06
6.00E+06
4.00E+06
2.00E+06
0.00E+00
2θ (°)

도면12


Cu (111)
Cu (220)
Cu (200)
강도
(a.u.)
1.00E+05
9.00E+04
8.00E+04
7.00E+04
6.00E+04
5.00E+04
4.00E+04
3.00E+04
2.00E+04
1.00E+04
0.00E+00
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (°)