

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5822669号
(P5822669)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl.

F I

B 2 1 B 3/00 (2006.01)
C 0 1 B 31/04 (2006.01)
C 3 0 B 29/02 (2006.01)
C 3 0 B 29/64 (2006.01)
C 3 0 B 25/18 (2006.01)

B 2 1 B 3/00 L
 C 0 1 B 31/04 1 O 1 Z
 C 3 0 B 29/02
 C 3 0 B 29/64
 C 3 0 B 25/18

請求項の数 8 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-250982 (P2011-250982)
 (22) 出願日 平成23年11月16日(2011.11.16)
 (65) 公開番号 特開2012-183583 (P2012-183583A)
 (43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)
 審査請求日 平成26年11月6日(2014.11.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-33362 (P2011-33362)
 (32) 優先日 平成23年2月18日(2011.2.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 502362758
 J X 日鉱日石金属株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号
 (74) 代理人 100113022
 弁理士 赤尾 謙一郎
 (74) 代理人 100110249
 弁理士 下田 昭
 (72) 発明者 千葉 喜寛
 茨城県日立市白銀町1-1-2 J X 日鉱
 日石金属株式会社 技術開発センター内

審査官 井上 由美子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェン製造用銅箔及びそれを用いたグラフェンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

圧延平行方向及び圧延直角方向の60度光沢度が共に500%以上であり、水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000で1時間加熱後の平均結晶粒径が200μm以上であるグラフェン製造用銅箔。

【請求項 2】

前記平均結晶粒径が400μm以上である請求項1に記載のグラフェン製造用銅箔。

【請求項 3】

前記平均結晶粒径が900μm以上である請求項1に記載のグラフェン製造用銅箔。

【請求項 4】

表面の算術平均粗さRaが0.05μm以下である請求項1又は2に記載のグラフェン製造用銅箔。

【請求項 5】

水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000で1時間加熱後の平均結晶粒径が200μm以上であり、表面の算術平均粗さRaが0.05μm以下であるグラフェン製造用銅箔。

【請求項 6】

表面の算術平均粗さRaが0.03μm以下である請求項5に記載のグラフェン製造用銅箔。

【請求項 7】

10

20

J I S - H 3 1 0 0 若しくは J I S - H 3 2 5 0 に規格するタフピッチ銅、J I S - H 3 1 0 0 若しくは J I S - H 3 5 1 0 に規格する無酸素銅、又は前記タフピッチ銅若しくは前記無酸素銅に対して S n 及び A g の群から選ばれる 1 種以上の元素を 0.050 質量 % 以下含有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のグラフェン製造用銅箔。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のグラフェン製造用銅箔を用いたグラフェンの製造方法であって、

所定の室内に、加熱した前記グラフェン製造用銅箔を配置すると共に炭素含有ガスを供給し、前記グラフェン製造用銅箔の表面にグラフェンを形成するグラフェン形成工程と、

前記グラフェンの表面に転写シートを積層し、前記グラフェンを前記転写シート上に転写しながら、前記グラフェン製造用銅箔をエッチング除去するグラフェン転写工程と、を有するグラフェンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、グラフェンを製造するための銅箔基材、及びそれを用いたグラフェンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

グラファイトは平らに並んだ炭素 6 員環の層がいくつも積み重なった層状構造をもつが、その単原子層 ~ 数原子層程度のものはグラフェン又はグラフェンシートと呼ばれる。グラフェンシートは独自の電気的、光学的及び機械的特性を有し、特にキャリア移動速度が高速である。そのため、グラフェンシートは、例えば、燃料電池用セパレータ、透明電極、表示素子の導電性薄膜、無水銀蛍光灯、コンポジット材、ドラッグデリバリーシステム (D D S) のキャリアーなど、産業界での幅広い応用が期待されている。

【0003】

グラフェンシートを製造する方法として、グラファイトを粘着テープで剥がす方法が知られているが、得られるグラフェンシートの層数が一定でなく、大面積のグラフェンシートが得難く、大量生産にも適さないという問題がある。

そこで、シート状の単結晶グラファイト化金属触媒上に炭素系物質を接触させた後、熱処理することによりグラフェンシートを成長させる技術 (化学気相成長 (C V D) 法) が開発されている (特許文献 1)。この単結晶グラファイト化金属触媒としては、N i、C u、W などの金属基板が記載されている。

同様に、Ni や Cu の金属箔や Si 基板上に形成した銅層上に化学気相成長法でグラフェンを製膜する技術が報告されている。なお、グラフェンの製膜は 1 0 0 0 程度で行われる (非特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 0 9 - 1 4 3 7 9 9 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】SCIENCE Vol.324 (2009) P1312-1314

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 のように単結晶の金属基板を製造することは容易でなく極めて高コストであり、又、大面積の基板が得られ難く、ひいては大面積のグラフェンシートが得難いという問題がある。一方、非特許文献 1 には、C u を基板として使用することが記載されているが、Cu 箔上では短時間にグラフェンが面方向に成長せず、Si 基板上に形成

10

20

30

40

50

したCu層を焼鈍で粗大粒として基板としている。この場合、グラフェンの大きさはSi基板サイズに制約され、製造コストも高い。

すなわち、本発明は、大面積のグラフェンを低コストで生産可能なグラフェン製造用銅箔及びそれを用いたグラフェン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】

【0007】

本発明のグラフェン製造用銅箔は、圧延平行方向及び圧延直角方向の60度光沢度が共に500%以上であり、水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000で1時間加熱後の平均結晶粒径が200 μ m以上である。

【0008】

前記平均結晶粒径が400 μ m以上であることが好ましく、900 μ m以上であることが更に好ましく、表面の算術平均粗さRaが0.05 μ m以下であることが好ましい。

【0009】

又、本発明のグラフェン製造用銅箔は、水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000で1時間加熱後の平均結晶粒径が200 μ m以上であり、表面の算術平均粗さRaが0.05 μ m以下である。表面の算術平均粗さRaが0.03 μ m以下であることが好ましい。

【0010】

本発明のグラフェン製造用銅箔において、JIS-H3100又はJIS-H3250に規格するタフピッチ銅、JIS-H3100若しくはJIS-H3510に規格する無酸素銅、又は前記タフピッチ銅若しくは前記無酸素銅に対してSn及びAgの群から選ばれる1種以上の元素を0.050質量%以下含有することが好ましい。

【0011】

本発明のグラフェンの製造方法は、前記グラフェン製造用銅箔を用い、所定の室内に、加熱した前記グラフェン製造用銅箔を配置すると共に炭素含有ガスを供給し、前記グラフェン製造用銅箔の表面にグラフェンを形成するグラフェン形成工程と、前記グラフェンの表面に転写シートを積層し、前記グラフェンを前記転写シート上に転写しながら、前記グラフェン製造用銅箔をエッチング除去するグラフェン転写工程と、を有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、大面積のグラフェンを低コストで生産可能とする銅箔が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施形態に係るグラフェンの製造方法を示す工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態に係るグラフェン製造用銅箔について説明する。なお、本発明において%とは、特に断らない限り、質量%を示すものとする。

【0015】

< 組成 >

グラフェン製造用銅箔としては、JIS-H3250若しくはJIS-H3100に規格するタフピッチ銅(TPC)、又はJIS-H3510若しくはJIS-H3100に規格する無酸素銅(OFc)を用いることができる。

又、これらタフピッチ銅又は無酸素銅に対し、Sn及びAgの群から選ばれる1種以上の元素を0.050質量%以下含有する組成を用いることもできる。上記元素を含有すると、銅箔の強度が向上し適度な伸びを有すると共に、結晶粒径を大きくすることができる。上記元素の含有割合が0.050質量%を超えると強度は更に向上するものの、伸びが低下して加工性が悪化すると共に結晶粒径の成長が抑制される場合がある。より好ましくは上記元素の含有割合が0.040質量%以下である。

10

20

30

40

50

なお、上記元素の含有割合の下限は特に制限されないが、例えば0.005質量%を下限とすることができる。上記元素の含有割合が0.005質量%未満であると、含有割合が小さいためその含有割合を制御することが困難になる場合がある。

【0016】

<厚み>

グラフェン製造用銅箔の厚みは特に制限されないが、一般的には5～150 μm である。さらに、ハンドリング性を確保しつつ、後述するエッチング除去を容易に行うため、銅箔の厚みを12～50 μm とすると好ましい。グラフェン製造用銅箔の厚みが12 μm 未満であると、破断し易くなってハンドリング性に劣り、厚みが50 μm を超えるとエッチング除去がし難くなる場合がある。

10

【0017】

<60度光沢度>

グラフェン製造用銅箔の圧延平行方向及び圧延直角方向の60度光沢度(JIS Z 8741)が共に500%以上である。

後述するように、本発明のグラフェン製造用銅箔を用いてグラフェンを製造した後、銅箔から転写シートへグラフェンを転写する必要があるが、銅箔の表面が粗いと転写がし難く、グラフェンが破損することがわかった。そこで、銅箔の表面凹凸を表す指標として、60度光沢度を規定する。

圧延平行方向及び圧延直角方向の60度光沢度のいずれかが500%未満であると、転写の際にグラフェンが破損する。圧延平行方向及び圧延直角方向の60度光沢度の上限は特に制限されないが、実用上、800%程度が上限である。

20

又、このように転写シートへグラフェンを転写し易くするため、JIS B0601に規格するグラフェン製造用銅箔表面の算術平均粗さRaが0.05 μm 以下であることが好ましく、Raが0.03 μm 以下であることがより好ましい。Raの下限は特に限定する必要は無いが、製造することができる銅箔表面のRaの下限値は0.01 μm 程度であると考えられる。

【0018】

<平均結晶粒径>

グラフェン製造用銅箔を、水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000で1時間加熱後の平均結晶粒径が200 μm 以上である。

30

グラフェン製造用銅箔の平均結晶粒径が200 μm より小さいと、グラフェン製造用銅箔の表面にグラフェンを成長させる際の障害となり、面方向にグラフェンが成長し難くなる。これは、結晶粒界がグラフェンの成長の障害となるためと考えられる。特に、グラフェン製造用銅箔の平均結晶粒径が900 μm 以上であると好ましい。

なお、水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中での1000で1時間の加熱は、グラフェンを製造する際、グラフェン製造用銅箔を炭素含有ガスの分解温度以上に加熱する条件を模したものである。

又、平均結晶粒径は、JIS H0501の切断法により、グラフェン製造用銅箔を測定する。

【0019】

40

以上のように規定したグラフェン製造用銅箔を用いることで、大面積のグラフェンを低コストで、かつ高い歩留りで生産することができる。

【0020】

<グラフェン製造用銅箔の製造>

本発明の実施形態に係るグラフェン製造用銅箔は、例えば以下のようにして製造することができる。まず、所定の組成の銅インゴットを製造し、熱間圧延を行った後、焼鈍と冷間圧延を繰り返し、圧延板を得る。この圧延板を焼鈍して再結晶させ、所定の厚みまで圧下率を80～99.9%（好ましくは85～99.9%、更に好ましくは90～99.9%）として最終冷間圧延して銅箔を得る。

【0021】

50

ここで、グラフェン製造用銅箔の60度光沢度を500%以上に制御することが重要である。その方法として、最終冷間圧延の最終パスと最終冷間圧延の最終パスの1つ前のパスの両方の油膜当量をいずれも18000以下とする。

圧延銅箔は、一般に油潤滑のもと高速で加工されるが、潤滑油膜が薄くなるほどせん断帯変形が支配的になりやすい。これは金属一般に共通する現象である。なお、せん断帯の存在は、焼鈍した場合の結晶粒の成長にとって好ましいとはいえない。そして、せん断帯の多少あるいは短深は銅箔表面の光沢度で表すことができる。具体的には、圧延時の現象として、ロールと材料の間に導入される油膜が厚いと圧延加工表面にオイルピット（凹凸）を生じるが、油膜が薄ければ材料表面で圧延ロールと接触する面積が増えて自由変形が制限され、オイルピットが発達せず、圧延ロールの平滑な表面プロファイルが転写され、平滑な表面が形成される。このようなことから、油膜を薄くする指標として、油膜当量を18000以下とする。油膜当量が18000を超えると、銅箔表面の60度光沢度が50%未満となる。

【0022】

油膜当量は下記式で表される。

$$(\text{油膜当量}) = \{ (\text{圧延油粘度、40の動粘度；cSt}) \times (\text{圧延速度；m/分}) \} / \{ (\text{材料の降伏応力；kg/mm}^2) \times (\text{ロール噛込角；rad}) \}$$

油膜当量を18000以下とするためには、圧延油粘度（40の動粘度）を低く、圧延速度も低く、ロール噛込角（圧下量に対応する）は大きいことが好ましい。例えば、ロール直径250mm以下で表面粗さ $R_{a_{roll}}$ が $0.1\mu\text{m}$ 以下（好ましくは $0.01\sim0.04\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.01\sim0.02\mu\text{m}$ ）に調整された圧延ロールにより、粘度が $3\sim8\text{cSt}$ （好ましくは $3\sim5\text{cSt}$ 、更に好ましくは $3\sim4\text{cSt}$ ）の圧延油を使用し、圧延速度 $100\sim500\text{m/分}$ （好ましくは $200\sim450\text{m/分}$ 、更に好ましくは $250\sim400\text{m/分}$ ）、パス毎の圧下率 $10\sim60\%$ が挙げられる。又、ロール噛込角は、例えば $0.001\sim0.04\text{rad}$ 、好ましくは $0.002\sim0.03\text{rad}$ 、更に好ましくは $0.003\sim0.03\text{rad}$ である。

【0023】

圧延ロールの表面粗さ $R_{a_{roll}}$ が $0.1\mu\text{m}$ を超えるとロール表面の凹凸が転写され、材料表面の平滑性が損なわれる。上記条件で圧延することで、オイルピットのない表面平坦部の面積を広くできる。圧延油の粘度が 8cSt を超えると油膜当量が大きくなり表面光沢が得られず、一方、 3cSt 未満であると圧延抵抗が大きくなり圧下率を上げることができない。圧延速度 500m/分 を超えると導入油量が増えるため光沢度が低下し、一方、 100m/分 未満であると十分な圧下量がとれず、また生産性の観点から不都合である。

圧下率が 99.9% を超えると加工硬化がすすむため変形能力がなくなり最終パスの圧下率が確保できなくなり、一方、 80% 未満であると圧延集合組織が発達せず、表面平滑性が得られない。ロール噛込角が 0.04rad を超えるとロール周速度と材料速度との差が大きくなり、材料表面の平滑性が損なわれる。一方、 0.002rad 未満であると圧延ロールと被圧延材料間に入り、潤滑の役割をする油の量が多く、光沢が低下する。

パス毎の圧下率は、例えば $20\sim40\%$ 、好ましくは $20\sim35\%$ 、更に好ましくは $25\sim35\%$ である。圧下率が 35% を超えるとせん断帯が発達してオイルピットが発生し、光沢度が低下する。一方、 20% 未満であるとパス数が増えるために生産性が悪化する。

【0024】

又、グラフェン製造用銅箔の60度光沢度を500%以上に制御する別の方法として、最終冷間圧延中の材料温度を高くする方法がある。材料温度を高くすると転位の回復が起こり、せん断帯変形が起きにくくなる。材料温度としては油の潤滑性が損なわれたり、銅箔が再結晶する温度では意味がなく、 120 以下、好ましくは 100 以下であればよい。また、材料温度が 50 以下ではせん断帯変形抑制の効果はほとんどない。

【0025】

上記のような方法により、グラフェン製造用銅箔の60度光沢度を500%以上に制御することができる。又、銅箔の60度光沢度が500%以上になると、焼鈍後の結晶粒径が200 μ m以上になることが判明している。これは、上記した油膜当量や最終冷間圧延中の材料温度を制御し、せん断帯変形を起きにくくすることで、焼鈍後の結晶成長が促進されるためと考えられる。

なお、グラフェン製造用銅箔の60度光沢度を500%以上に制御する方法は上記に限られるものではない。

【0026】

<グラフェンの製造方法>

次に、図1を参照し、本発明の実施形態に係るグラフェンの製造方法について説明する。

まず、室（真空チャンバ等）100内に、上記した本発明のグラフェン製造用銅箔10を配置し、グラフェン製造用銅箔10をヒータ104で加熱すると共に、室100内を減圧又は真空引きする。そして、ガス導入口102から室100内に炭素含有ガスGを供給する（図2（a））。炭素含有ガスGとしては、二酸化炭素、一酸化炭素、メタン、エタン、プロパン、エチレン、アセチレン、アルコール等が挙げられるがこれらに限定されず、これらのうち1種又は2種以上の混合ガスとしてもよい。又、グラフェン製造用銅箔10の加熱温度は炭素含有ガスGの分解温度以上とすればよく、例えば1000以上とすることができる。又、室100内で炭素含有ガスGを分解温度以上に加熱し、分解ガスをグラフェン製造用銅箔10に接触させてもよい。

これにより、分解ガス（炭素ガス）がグラフェン製造用銅箔10の表面にグラフェン20を形成する（図2（b））。

【0027】

そして、グラフェン製造用銅箔10を常温に冷却し、グラフェン20の表面に転写シート30を積層し、グラフェン20を転写シート30上に転写する。次に、この積層体をシンクロール120を介してエッチング槽110に連続的に浸漬し、グラフェン製造用銅箔10をエッチング除去する（図2（c））。このようにして、所定の転写シート30上に積層されたグラフェン20を製造することができる。

さらに、グラフェン製造用銅箔10が除去された積層体を引き上げ、グラフェン20の表面に基板40を積層し、グラフェン20を基板40上に転写しながら、転写シート30を剥がすと、基板40上に積層されたグラフェン20を製造することができる。

【0028】

転写シート30としては、各種樹脂シート（ポリエチレン、ポリウレタン等のポリマーシート）を用いることができる。グラフェン製造用銅箔10をエッチング除去するエッチング液としては、例えば硫酸溶液、過硫酸ナトリウム溶液、過酸化水素、及び過硫酸ナトリウム溶液又は過酸化水素に硫酸を加えた溶液を用いることができる。又、基板40としては、例えばSi、SiC、Ni又はNi合金を用いることができる。

【実施例】

【0029】

<試料の作製>

表1に示す組成の銅インゴットを製造し、800～900で熱間圧延を行った後、300～700の連続焼鈍ラインで焼鈍と冷間圧延を1回繰り返して1～2mm厚の圧延板を得た。この圧延板を600～800の連続焼鈍ラインで焼鈍して再結晶させ、7～50 μ mの厚みまで圧下率を95～99.7%として最終冷間圧延し、実施例1～15、比較例1～9の銅箔を得た。

【0030】

ここで、最終冷間圧延の最終パスと最終冷間圧延の最終パスの1つ前のパスの両方の油膜当量をいずれも表1に示す値に調整した。

油膜当量は下記式で表される。

$$(\text{油膜当量}) = \{ (\text{圧延油粘度、40の動粘度；cSt}) \times (\text{圧延速度；m/分}) \}$$

10

20

30

40

50

/ { (材料の降伏応力 ; kg / mm^2) \times (ロール嚙込角 ; rad) }

【 0 0 3 1 】

< 6 0 度光沢度の測定 >

実施例 1 ~ 1 5、比較例 1 ~ 9 の銅箔について、最終冷間圧延後、及びその後に水素を 2 0 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1 0 0 0 で 1 時間加熱後の表面の 6 0 度光沢度を測定した。

6 0 度光沢度は、J I S - Z 8 7 4 1 に準拠した光沢度計 (日本電色工業製、商品名「PG-1M」) を使用して測定した。

【 0 0 3 2 】

< 表面粗さ (R_a , R_z , S_m) の測定 >

10

実施例 1 ~ 1 5、比較例 1 ~ 9 の銅箔について、最終冷間圧延後、及びその後に水素を 2 0 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1 0 0 0 で 1 時間加熱後の表面粗さを測定した。

接触粗さ計 (小坂研究所製、商品名「S E - 3 4 0 0」) を使用し、J I S - B 0 6 0 1 に準拠した算術平均粗さ (R_a ; μm) を測定し、オイルピット深さ R_z は J I S B 0 6 0 1 - 1 9 9 4 に準拠して十点平均粗さを測定した。測定基準長さ 0 . 8 mm 、評価長さ 4 mm 、カットオフ値 0 . 8 mm 、送り速さ 0 . 1 $\text{mm} / \text{秒}$ の条件で圧延方向と平行に測定位置を変えて 1 0 回行ない、各方向で 1 0 回の測定での値を求めた。また凹凸の平均間隔 (S_m ; mm) は、測定基準長さ 0 . 8 mm 、評価長さ 4 mm 、カットオフ値 0 . 8 mm 、送り速さ 0 . 1 $\text{mm} / \text{秒}$ の条件で圧延方向と平行に測定位置を変えて 1 0 回行ない、1 0 回の測定での値を求めた。なお、 S_m は表面性状を輪郭曲線方式で表す J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 (I S O 4 2 8 7 - 1 9 9 7 準拠) において、凹凸の「凹凸の平均間隔」と規定されており、基準長さ内での各凹凸の輪郭長さの平均をいう。

20

【 0 0 3 3 】

< 平均結晶粒径の測定 >

実施例 1 ~ 1 5、比較例 1 ~ 9 の銅箔について、J I S H 0 5 0 1 の切断法により、表面の平均結晶粒径を測定した。

【 0 0 3 4 】

< グラフェンの製造 >

各実施例の銅箔 (縦横 100X100 mm) を真空チャンバーに設置し、1 0 0 0 に加熱した。真空 (圧力 : 0.2 Torr) 下でこの真空チャンバーにメタンガスを供給し (供給ガス流量 : 10 ~ 100 cc / min)、銅箔を 1000 まで 30 分で昇温した後、1 時間保持し、銅箔表面にグラフェンを成長させた。

30

各実施例について、上記条件でグラフェンの製造を 1 0 回行ない、銅箔表面のグラフェンの有無を原子間力顕微鏡 (A F M) で観察して評価した。A F M により、表面全体にうろこ状の凹凸が観察されたものをグラフェンが製造されたものとみなし、1 0 回の製造のうちグラフェンが製造された回数により以下の基準で歩留を評価した。評価が、又はであれば実用上問題はない。

： 1 0 回の製造のうち、5 回以上グラフェンが製造された

： 1 0 回の製造のうち、4 回グラフェンが製造された

： 1 0 回の製造のうち、3 回グラフェンが製造された

× : 1 0 回の製造のうち、グラフェンが製造された回数が 2 回以下

40

【 0 0 3 5 】

得られた結果を表 1 に示す。なお、表 1 において、 $G 6 0_{RD}$ 、 $G 6 0_{TD}$ はそれぞれ圧延平行方向及び圧延直角方向の 6 0 度光沢度を示す。又、 $G S$ は平均結晶粒径を示す。

又、表中の実施例 1 ~ 7、実施例 1 4、実施例 1 5、比較例 1 ~ 3、比較例 7、9 の「T P C」は、J I S - H 3 1 0 0 に規格するタフピッチ銅を表す。実施例 9 ~ 1 2、比較例 4 ~ 6、比較例 8 の「O F C」は J I S - H 3 1 0 0 に規格する無酸素銅を表す。実施例 1 3 の T P C は J I S - H 3 2 5 0 に規格するタフピッチ銅を表す。実施例 8 の O F C は J I S - H 3 5 1 0 に規格する無酸素銅を表す。

50

従って、比較例 8 の「O F C + S n 1 2 0 0 p p m」は、J I S - H 3 1 0 0 に規格する無酸素銅に S n を 1 2 0 0 w t p p m 添加したことを表す。

【 0 0 3 6 】

【表 1】

	組成 (wtppm)	最終冷間 圧延時の 油膜当量	板厚 (μ m)	最終圧延後の特性				1000℃加熱後の特性						ガラス の歩留	
				表面粗さ(μ m)			60度光沢度			表面粗さ(μ m)			GS (μ m)		
				Ra	Rz	Rsm	G60 _{RD}	G60 _{TD}	Ra	Rz	Rsm				
実施例1	TPC+Ag190ppm	15,000	7	567	557	0.04	0.25	10.182	588	581	0.032	0.206	18.98	950	◎
実施例2	TPC+Ag190ppm	15,000	12	565	555	0.04	0.25	10.171	586	579	0.033	0.209	18.96	950	◎
実施例3	TPC+Ag190ppm	15,000	35	569	559	0.03	0.25	10.202	590	583	0.031	0.204	19	950	◎
実施例4	TPC+Ag190ppm	15,000	50	567	556	0.04	0.25	10.172	588	580	0.032	0.208	18.97	950	◎
実施例5	TPC+Ag100ppm	15,000	12	542	530	0.03	0.27	10.385	555	542	0.028	0.244	18.23	935	◎
実施例6	TPC+Ag300ppm	15,000	15	581	569	0.03	0.23	9.857	591	580	0.030	0.215	16.88	910	◎
実施例7	TPC-Ag430ppm	15,000	10	560	543	0.04	0.24	10.118	587	578	0.033	0.234	16	700	○
実施例8	OFC+Sn50ppm	12,000	18	593	578	0.03	0.21	10.001	601	590	0.022	0.201	17.21	1120	◎
実施例9	OFC+Sn300ppm	12,000	30	577	571	0.030	0.26	11.003	580	577	0.027	0.253	19.2	1030	◎
実施例10	OFC-Sn470ppm	12,000	18	567	552	0.034	0.28	9.987	576	569	0.029	0.255	18.55	405	○
実施例11	OFC-Sn80ppm-Ag70ppm	12,000	40	585	592	0.027	0.22	10.087	595	603	0.022	0.208	18.12	980	◎
実施例12	OFC	12,000	50	560	555	0.03	0.24	10.887	569	561	0.024	0.219	19.02	1000	◎
実施例13	TPC	15,000	35	531	520	0.04	0.29	11.254	547	528	0.034	0.270	19.55	900	◎
実施例14	TPC	17,000	18	505	502	0.04	0.29	11.301	511	507	0.036	0.281	19.02	250	△
実施例15	TPC+Ag190ppm	10,000	12	630	625	0.010	0.105	12.421	645	641	0.009	0.095	22.326	1350	◎
比較例1	TPC+Ag190ppm	25,000	12	135	127	0.15	0.83	10.461	152	135	0.091	0.419	20.5	110	×
比較例2	TPC-Ag100ppm	25,000	18	107	158	0.19	0.98	9.888	120	168	0.104	0.574	20.02	130	×
比較例3	TPC-Ag300ppm	28,000	35	95	142	0.21	0.79	9.521	108	152	0.152	0.472	19.54	120	×
比較例4	OFC+Sn50ppm	25,000	10	145	145	0.17	0.75	9.447	155	154	0.110	0.471	18.47	130	×
比較例5	OFC+Sn300ppm	23,000	12	202	190	0.12	0.69	9.883	220	196	0.085	0.398	19.02	150	×
比較例6	OFC	25,000	35	131	137	0.18	0.78	10.122	138	147	0.109	0.511	20.01	190	×
比較例7	TPC	30,000	18	94	108	0.23	0.81	9.556	99	117	0.154	0.597	19.52	110	×
比較例8	OFC+Sn1200ppm	23,000	50	225	230	0.11	0.66	10.226	230	239	0.077	0.416	20.95	100	×
比較例9	TPC	21,000	12	280	272	0.09	0.54	9.722	285	279	0.069	0.401	18.88	175	×

表 1 から明らかなように、銅箔の表面の 60 度光沢度が 500 % 以上であり、水素を 20 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000 で 1 時間加熱後の平均結晶粒径が 200 μm 以上である実施例 1 ~ 15 の場合、グラフェンの製造歩留が優れていた。

特に、水素を 20 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000 で 1 時間加熱後の平均結晶粒径が 900 μm 以上である実施例 1 ~ 6、8、9、11 ~ 13、15 の場合、グラフェンの製造歩留が最も優れていた。又、水素を 20 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000 で 1 時間加熱後の平均結晶粒径が 400 ~ 900 μm である実施例 7、10 の場合、平均結晶粒径が 400 μm 未満の実施例 14 に比べ、グラフェンの製造歩留が優れていた。

【0038】

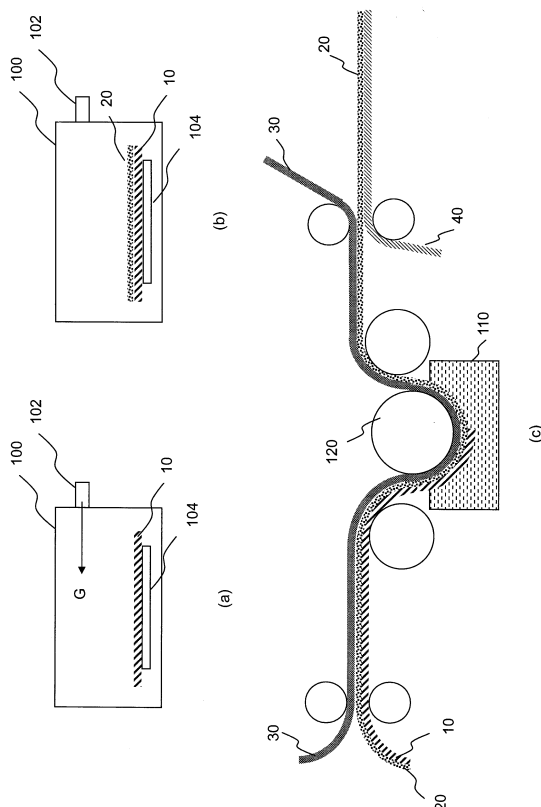
一方、最終冷間圧延の最終パスと最終冷間圧延の最終パスの 1 つ前のパスの両方の油膜当量が 18000 を超え、銅箔自身の表面の 60 度光沢度が 500 % 未満となった比較例 1 ~ 9 の場合、グラフェンの製造歩留が劣った。又、比較例 1 ~ 9 の場合、水素を 20 体積 % 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000 で 1 時間加熱後の平均結晶粒径が 200 μm 未満となったが、これは、最終冷間圧延の油膜当量が多すぎ、せん断帯が生じて結晶粒の成長が抑制されたためと考えられる。

【符号の説明】

【0039】

10	グラフェン製造用銅箔
20	グラフェン
30	転写シート

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 1 B 1/40 (2006.01) B 2 1 B 1/40

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 0 5 1 8 0 1 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 2 7 9 7 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 1 0 5 6 3 5 (W O , A 1)
LU0, Z. et al., Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of
Wafer-Scale Graphene at Atmos, Chem. Mater., 2 0 1 1 年 3 月 2 2 日, Vol. 23, No. 6,
p. 1441-1447

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
B 2 1 B 3 / 0 0
C 0 1 B 3 1 / 0 4
C 3 0 B 2 9 / 0 2
C 3 0 B 2 9 / 6 4
C 3 0 B 2 5 / 1 8
B 2 1 B 1 / 4 0