



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I868110 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 01 日

- (21)申請案號：109105124 (22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 02 月 18 日
- (51)Int. Cl. : **B32B37/02 (2006.01)** **B32B37/16 (2006.01)**
B32B37/26 (2006.01) **B32B9/00 (2006.01)**
C09J201/00 (2006.01) **C09J7/38 (2018.01)**
- (30)優先權：2019/02/19 日本 2019-027773
- (71)申請人：日商日東電工股份有限公司(日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
 日本
 國立大學法人九州大學(日本) KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION (JP)
 日本
- (72)發明人：本田哲士 HONDA, SATOSHI (JP)；小坂尚史 KOSAKA, NAOFUMI (JP)；增田將太郎 MASUDA, SHOTARO (JP)；保井淳 YASUI, ATSUSHI (JP)；吾鄉浩樹 AGO, HIROKI (JP)；河原憲治 KAWAHARA, KENJI (JP)；小山諄 OYAMA, SHUN (JP)
- (74)代理人：陳長文
- (56)參考文獻：
 TW 200840851A TW 201907541A
- 審查人員：傅國恩
- 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：7 共 42 頁

(54)名稱

二次元材料積層體之製造方法及積層體

(57)摘要

本發明係關於一種積層體、及使用該積層體之二次元材料積層體之製造方法，其中該積層體係具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片、與二次元材料之積層體者，且賦予該紫外線或熱之前之黏著劑層對於矽晶圓之於 25°C 下之黏著力 A 於以拉伸速度 300mm/min 進行 180°剝離時為 1.0N/20mm~20.0N/20mm，賦予該紫外線或熱後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為 0.01μm~8.00μm。



I868110

【發明摘要】**公告本****【中文發明名稱】**

二次元材料積層體之製造方法及積層體

【中文】

本發明係關於一種積層體、及使用該積層體之二次元材料積層體之製造方法，其中該積層體係具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片、與二次元材料之積層體者，且賦予該紫外線或熱之前之黏著劑層對於矽晶圓之於25℃下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，賦予該紫外線或熱後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

【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】

二次元材料積層體之製造方法及積層體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於二次元材料積層體之製造方法及積層體。

【先前技術】

【0002】 二次元碳材料等二次元材料由於其優異之電特性或光學特性而期待配線材料或透明電極等各種應用。二次元碳材料中，作為藉由 sp^2 鍵結之碳原子之導電性之平面狀結晶之石墨烯具有較高之透光率與導電性，期待用於透明導電膜或透明電極、電晶體等中。

作為石墨烯之製造方法，可使用對觸媒金屬之表面之化學氣相合成法(CVD, Chemical Vapor Deposition)等。然而，於將石墨烯用於裝置中時，必需將形成於觸媒金屬之表面之石墨烯轉印至基板之表面之步驟。

【0003】 例如，於專利文獻1中，記載有於石墨烯製造用銅箔之表面形成石墨烯之石墨烯形成步驟；及於石墨烯之表面積層轉印片，一面將石墨烯轉印至轉印片上，一面對石墨烯製造用銅箔進行蝕刻後，將石墨烯轉移至其他基板並將轉印片剝離之石墨烯之製造方法。

【0004】 又，於專利文獻2中，記載有以使包含多元醇與多官能異氰酸酯化合物之黏著劑組合物硬化所獲得之聚胺基甲酸酯系樹脂作為主成分，用於石墨烯等之脆弱構件之暫時固定之脆弱構件暫時固定用黏著部劑。

【0005】 然而，石墨烯為薄膜，故而大面積之石墨烯之轉印不僅於技術上難度較高，轉印時之品質之降低亦成為問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻1]日本專利第5850720號公報

[專利文獻2]日本專利特開2014-172989號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0007】 石墨烯等二次元材料為奈米級之厚度之薄膜，故而有隨著成為大面積而轉印時之轉印率降低之課題。

如專利文獻1中記載般，若於將石墨烯自觸媒金屬上轉印至該基板上時將觸媒金屬蝕刻去除，則有於石墨烯上產生破裂或微細之損傷之情形，認為與良率或石墨烯之性能之降低有關。又，根據專利文獻1中記載之技術，對觸媒金屬進行蝕刻，故而耗費金屬之成本，並且必須處理蝕刻廢液，而於生產性上存在課題。

又，於蝕刻後進而將石墨烯轉印至其他基板之情形時，關於專利文獻1中記載之PET膜，無法控制接著性，故而難以轉印。

【0008】 因此，本發明之目的在於提供一種生產性優異、能以較高之轉印率轉印二次元材料之積層體及二次元材料積層體之製造方法。

[解決問題之技術手段]

【0009】 本發明者等人為了達成上述目的而反覆努力研究，結果發現：藉由使用使二次元材料與特定之黏著劑層積層而成之積層體，可解決先前技術中之上述課題，從而完成本發明。即，本發明係如下所述。

【0010】 [1]

一種二次元材料積層體之製造方法，其包括以下步驟：

將第1基板上之二次元材料貼合並轉印至具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片之該黏著劑層側之面，而獲得該黏著片、與該二次元材料之積層體；

以使上述積層體之上述二次元材料側之面與第2基板相接之方式，將上述積層體載置於該第2基板；

對上述積層體賦予上述紫外線或熱；及

藉由將上述黏著片剝離而將上述二次元材料轉印至上述第2基板上；且

賦予上述紫外線或熱之前之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，

賦予上述紫外線或熱後之上述黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

[2]

如[1]之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元材料為二次元碳材料、二硫化鋁、二硫化鎢、或六方晶氮化硼。

[3]

如[1]或[2]之二次元材料積層體之製造方法，其中賦予上述紫外線或熱後之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力B於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為0.01 N/20 mm~1.00 N/20 mm。

[4]

如[2]之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元碳材料為石墨烯或石墨烯衍生物。

[5]

如[2]至[4]中任一項之二次元材料積層體之製造方法，其中上述黏著劑層包含紫外線硬化型黏著劑。

[6]

如[2]至[5]中任一項之二次元材料積層體之製造方法，其中上述基材具有紫外線穿透性。

[7]

如[6]之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元材料之轉印率為30%以上。

[8]

一種積層體，其係具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片、與二次元材料之積層體者，且

賦予該紫外線或熱之前之黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm～20.0 N/20 mm，

賦予該紫外線或熱後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm～8.00 μm。

[9]

如[8]之積層體，其中上述二次元材料為二次元碳材料、二硫化鉬、二硫化鎢、或六方晶氮化硼。

[10]

如[9]之積層體，其中賦予上述紫外線或熱後之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力B於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為0.01 N/20 mm～1.00 N/20 mm。

[11]

如[9]之積層體，其中上述二次元碳材料為石墨烯或石墨烯衍生物。

[12]

如[9]至[11]中任一項之積層體，其中上述黏著劑層包含紫外線硬化型黏著劑。

[13]

如[9]至[12]中任一項之積層體，其中上述基材具有紫外線穿透性。

[發明之效果]

【0011】 根據本發明，可提供生產性優異、能以較高之轉印率轉印二次元材料之積層體、及使用該積層體之二次元材料積層體之製造方法。

【圖式簡單說明】

【0012】 圖1係用以說明本發明之實施形態之製造方法之概略圖。

圖2係用以說明本發明之實施形態之製造方法之概略圖。

圖3係本發明之實施形態之積層體之概略剖面圖。

圖4係用以說明本發明之實施形態之製造方法之概略圖。

圖5係用以說明本發明之實施形態之製造方法之概略圖。

圖6係表示用以說明本發明之實施例之圖像資料之圖。

圖7係表示用以說明本發明之實施例之圖像資料之圖。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明之實施形態詳細地說明。

本發明之實施形態之二次元材料積層體之製造方法包括：

將第1基板上之二次元材料貼合並轉印至具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片之該黏著劑層側之面，而獲得該黏

著片、與該二次元材料之積層體之步驟；

以使上述積層體之上述二次元材料側之面與第2基板相接之方式，將上述積層體載置於該第2基板之步驟；

對上述積層體賦予上述紫外線或熱之步驟；及

藉由將上述黏著片剝離而使上述二次元材料轉印至上述第2基板上之步驟；且

賦予上述紫外線或熱之前之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，

賦予上述紫外線或熱之後之上述黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

【0014】 以下，使用圖式對本發明之實施形態進行說明。

圖1係表示於第1基板21上具有二次元材料30之積層體101之概略圖。

【0015】 作為第1基板21，並無特別限制，亦可為金屬基板、陶瓷基板、矽基板、樹脂基板等任一種。

作為第1基板21，例如可列舉：包含銅、鎳、鈷、鐵、鉻、金、鉑、鉬、鎢等過渡金屬單體之金屬基板；該等金屬之合金金屬基板；作為單晶基板之藍寶石、氧化鎂、尖晶石、雲母、SiC、SiN、Si、及對單晶基板表面進行過氧化處理者；石英基板；於該等各基板表面形成有之前所列舉之過渡金屬之薄膜之二次元材料之成膜用基板、於上述之各基板上形成有二次元材料之基板等。第1基板21較佳為二次元材料之成膜用之基板。

【0016】 作為於成膜用之金屬基板上形成二次元材料之方法，並無特別限制，較佳為使用CVD法。作為成膜方法，例如有：於觸媒金屬之

存在下導入原料氣體，藉由原料氣體之熱分解進行處理之熱CVD法；或藉由微波電漿進行處理之表面波微波電漿化學氣相蒸鍍(CVD)法等，只要可使二次元材料30形成於第1基板21上即可。

【0017】 二次元材料30係具有包含單種、或兩種以上之元素之二次元之層狀構造且具有極薄之片構造之材料。作為僅包含碳之二次元片之石墨烯係其代表性者。又，二次元材料30亦可為具有奈米單位之寬度之帶狀之膜。

作為二次元材料，例如可列舉：二次元碳材料、過渡金屬硫屬化合物、二硫化鉬、二硫化鎢、六方晶氮化硼(h-BN)、黑磷等、及該等之衍生物，較佳為二次元碳材料、二硫化鉬、二硫化鎢、或六方晶氮化硼。

作為二次元碳材料，較佳為石墨烯、或石墨烯衍生物。

所謂石墨烯，係指藉由1原子之厚度之sp²鍵結碳原子所形成之膜，且形成由碳原子與該鍵所形成之六邊形格子構造。於本說明書中，將該等膜積層2層~100層而成之多層石墨烯亦稱為「石墨烯」。

【0018】 作為石墨烯衍生物，可列舉：氧化石墨烯、磺化石墨烯氧化物、氫氧化石墨烯、碳酸石墨烯、氮化石墨烯等，較佳為氧化石墨烯。

【0019】 亦可對積層體101實施浸漬於水中之處理作為預處理。例如，於二次元材料為石墨烯之情形時，於積層體101之石墨烯成膜觸媒為Cu時，將積層體101於4~100℃之水中浸漬4~72小時。藉由該處理，而使水浸入至石墨烯與Cu之界面，從而使Cu表面被氧化。於浸漬時，可將水靜置亦可攪拌水。藉由攪拌水，而使Cu之表面更容易被氧化。又，亦有於氯化鉀或氯化鈉等金屬鹽中添加水而促進Cu之氧化之方法；或與水蒸氣接觸而使Cu氧化之方法等，但於其中任一方法中，使水浸入至石墨

烯與Cu之界面，從而使Cu之表面被氧化。

藉由該氧化，而石墨烯與Cu之間之相互作用減弱，可有效地進行於黏著片10之轉印。

【0020】圖2及圖3係表示將第1基板21上之二次元材料30貼合並轉印至具有基材11、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層12之黏著片10之黏著劑層側之面，而獲得該黏著片10、與二次元材料30之積層體103之步驟之概略圖。

於將黏著片10貼合於第1基板21與二次元材料30之積層體101時，可於積層體101上載置黏著片10而製成積層體102。

積層體102例如亦可使用輥等而使二次元材料30與黏著片10壓接。

【0021】由於二次元材料30接著於黏著片10，故而藉由自積層體102將黏著片10、與二次元材料30之積層體103剝離，而將二次元材料30自第1基板21轉印至黏著片10。或者，亦可藉由使積層體102浸漬於氫氧化鉀水溶液或鹽酸水溶液等中而對第1基板21之與二次元材料對向之表面進行蝕刻，而獲得使二次元材料30轉印至黏著片10之積層體103。

【0022】根據藉由本實施形態所獲得之積層體103，例如能以較高轉印率將形成於觸媒金屬上之二次元材料轉印至其他基板上。

【0023】圖4係表示以使積層體103之上述二次元材料側之面與第2基板40相接之方式，將積層體103載置於第2基板40之步驟之概略圖。可獲得將第2基板40、與積層體103積層而成之積層體104。藉由對積層體103(積層體104)賦予紫外線或熱，而降低黏著劑層12之黏著力，從而使黏著片10變得容易剝離。

對積層體103賦予上述紫外線或熱之步驟可於將積層體103載置於第2

基板40之步驟之前進行，亦可於其後進行，較佳為於其後進行。

圖5係表示藉由將黏著片10剝離而使二次元材料30轉印至第2基板40上之步驟之概略圖。藉由將積層體104之黏著片10剝離，而使二次元材料30轉印至第2基板40上，可獲得二次元材料積層體105。

【0024】 本發明之實施形態之黏著片具有基材、及藉由紫外線或熱而使黏著力降低之黏著劑層。藉由紫外線或熱而降低黏著劑層之黏著力，藉此能以較高之轉印率使二次元材料轉印至第2基板上。

例如，黏著片係於將形成於金屬基板上之二次元材料自金屬基板剝離並轉印至黏著劑層時發揮較高之黏著力。並且，藉由將黏著片與二次元材料之積層體貼合至其他基板上之後，藉由紫外線或熱而降低黏著劑層之黏著力後將黏著片去除，可防止於二次元材料上產生破裂或龜裂、皺褶等，能以較高之轉印率進行轉印。

【0025】 自積層體102將積層體103剝離時之剝離角度並無特別限制，通常為180度以下，若剝離角度較小，則可防止因積層體103之形狀之變化而於二次元材料30產生破裂或龜裂等異常。因此，上述剝離角度較佳為較小，較佳為90度以下，更佳為60度以下。又，就剝離裝置本身之大型化之觀點而言，剝離角度較佳為0度以上。

再者，所謂剝離角度，係指將積層體103自積層體102剝離時之第1基板21、與積層體103之被剝離之部分所成之角。

【0026】 自積層體102將積層體103剝離時之剝離速度並無特別限制，若上述剝離速度較快，則產生積層體103之形狀之變化之時間縮短，故而可防止於二次元材料30上產生破裂或龜裂等異常。因此，通常為10 mm/min以上，剝離速度較佳為較快，較佳為1000 mm/min以上，更佳為

2000 mm/min以上。又，就裝置之穩定之可動之觀點而言，剝離速度較佳為100000 mm/min以下，更佳為90000 mm/min以下。

再者，所謂剝離速度，係指將積層體103自積層體102剝離時之每單位時間積層體103自積層體102剝離之長度。

【0027】 二次元材料之轉印率較佳為30%以上，更佳為50%以上，進而較佳為70%以上。

【0028】 此處，二次元材料之轉印率可以如下之方式求出。

例如，於二次元材料為石墨烯之情形時，藉由熱CVD使石墨烯於Cu/藍寶石基板之表面成長，其後使Cu氧化。於石墨烯完全覆蓋Cu/藍寶石基板上之Cu表面之情形時，Cu之氧化於整個基板上均勻地產生。另一方面，於石墨烯不完全覆蓋Cu表面之情形時，於石墨烯之結晶粒群之正下方之Cu區域(被石墨烯覆蓋之Cu區域)、與未被石墨烯覆蓋之Cu區域中氧化之態樣不同，故而可清楚地觀察石墨烯結晶粒群。

其後，對石墨烯貼附黏著帶並剝離，使黏著帶/石墨烯貼附於作為被轉印材之具有300 nm之氧化膜之0.5 mm厚之矽基板(例如，SMMCO製造)上。對黏著帶/石墨烯/矽基板施加紫外線照射或熱而使黏著帶之黏著力降低後，將黏著帶剝離。

於石墨烯完全覆蓋Cu表面之情形時，對轉印至剝離黏著帶後之被轉印材之表面之石墨烯之像進行顯微鏡觀察，將以百分率表示石墨烯於圖像中所占之面積比者設為轉印率。

於石墨烯未完全覆蓋Cu表面之情形時，利用顯微鏡觀察而對比貼附黏著帶之前之Cu/藍寶石基板上之石墨烯結晶粒群、與藉由黏著帶所轉印之被轉印材上之石墨烯結晶粒群，將以百分率表示Cu/藍寶石基板上之石

墨烯結晶粒群之面積與轉印至被轉印材表面之結晶粒群之面積之比者設為轉印率。

【0029】 作為基材11，例如可使用以選自尼龍、聚胺基甲酸酯、聚酯、聚烯烴及烯烴系彈性體中之任一種樹脂作為主成分之基材或該等之交聯體等。基材11較佳為具有紫外線穿透性。

【0030】 又，基材11可使用未延伸之膜，亦可使用視需要實施過單軸或雙軸之延伸處理者。

基材11之厚度並無特別限制，可適宜選擇，通常為5~200 μm 左右。

【0031】 黏著劑層12係藉由紫外線或熱而使黏著力降低。

關於賦予紫外線或熱之前之黏著力A(初期黏著力)，就向黏著片之石墨烯轉印率之觀點而言，對於矽晶圓之於25°C下之黏著力較佳為1.0 N/20 mm以上，更佳為1.5 N/20 mm以上，進而較佳為2.0 N/20 mm以上，較佳為20.0 N/20 mm以下，更佳為17.0 N/20 mm以下，進而較佳為15.0 N/20 mm以下。

【0032】 關於賦予紫外線或熱之後之黏著劑層之黏著力B，就自黏著片之石墨烯轉印率之觀點而言，對於矽晶圓之於25°C下之黏著力較佳為0.01 N/20 mm以上，更佳為0.03 N/20 mm以上，進而較佳為0.05 N/20 mm以上，較佳為1.00 N/20 mm以下，更佳為0.50 N/20 mm以下，進而較佳為0.25 N/20 mm以下。

此處，黏著力A及黏著力B分別係對於矽晶圓於25°C下以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離之情形之黏著力。

賦予紫外線或熱之後之黏著力相對於賦予紫外線或熱之前之黏著力，較佳為降低至30%以下，更佳為降低至10%以下。

【0033】黏著劑層可藉由照射紫外線而使黏著劑層中所含之樹脂之交聯或聚合進行，從而降低黏著劑層之黏著力。

又，黏著劑層係藉由加熱或冷卻等之熱而使黏著劑層之黏著力降低。例如，可藉由加熱而進行黏著劑層中所含之樹脂之交聯或聚合，而降低黏著劑層之黏著力。又，例如亦可於黏著劑層中添加發泡劑，藉由加熱進行發泡而於黏著劑層與二次元材料之接觸面產生凹凸，從而降低黏著劑層之黏著力。為了於黏著劑層之接觸面產生凹凸之情形時亦防止轉印率之降低，黏著劑層之黏著面之表面粗糙度必須為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 8.00\ \mu\text{m}$ 。

【0034】關於本發明之實施形態之黏著劑層，賦予該紫外線或熱之後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為 $0.01\ \mu\text{m} \sim 8.00\ \mu\text{m}$ 。黏著劑層之黏著面之表面粗糙度較佳為 $0.03\ \mu\text{m}$ 以上，更佳為 $0.05\ \mu\text{m}$ 以上，進而較佳為 $0.10\ \mu\text{m}$ 以上，較佳為 $5.00\ \mu\text{m}$ 以下，更佳為 $4.00\ \mu\text{m}$ 以下，進而較佳為 $3.00\ \mu\text{m}$ 以下。

若賦予紫外線或熱之後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度大於 $8.00\ \mu\text{m}$ ，則產生二次元材料之膜之破裂或損傷，而使轉印率降低。又，若黏著劑層之黏著面之表面粗糙度未達 $0.01\ \mu\text{m}$ ，則黏著面本身之製作變得困難。

黏著劑層之黏著面之表面粗糙度可利用白色光共聚焦顯微鏡(Lasertec股份有限公司製造之Lasertec OPTELICS HYBRID)使用20倍物鏡並藉由軟體「LMeye7」進行測定。可使將黏著劑層另外貼附於矽晶圓上後利用熱或紫外線使黏著力降低並剝離之黏著面於黏著最表面聚焦並於上下 $50\ \mu\text{m}$ 之範圍內進行掃描而測定。針對所測定之 $750\ \mu\text{m}$ 見方之圖像，藉由相同軟體「LMeye7」，利用表面粗糙度譜線輪廓且任意之線算出5處

之Ra並將該平均值設為表面粗糙度。

【0035】黏著劑層12較佳為包含紫外線硬化型黏著劑。紫外線硬化型黏著劑可藉由照射紫外線而使交聯度增大，從而使其黏著力容易降低。

紫外線硬化型黏著劑較佳為具有自由基反應性碳-碳雙鍵等紫外線硬化性之官能基且顯示黏著性者。

作為紫外線硬化型黏著劑，例如可例示：於丙烯酸系黏著劑中調配有紫外線硬化性之單體成分或低聚物成分之添加型之紫外線硬化型黏著劑。

【0036】作為上述丙烯酸系聚合物，例如可列舉：使用(甲基)丙烯酸烷基酯(例如，甲酯、乙酯、丙酯、異丙酯、丁酯、異丁酯、第二丁酯、第三丁酯、戊酯、異戊酯、己酯、庚酯、辛酯、2-乙基己酯、異辛酯、壬酯、癸酯、異癸酯、十一醇、十二醇、十三醇、十四醇、十六醇、十八醇、二十醇等烷基之碳數1~30、尤其是碳數4~18之直鏈狀或支鏈狀之烷基酯等)及(甲基)丙烯酸環烷基酯(例如，環戊酯、環己酯等)之一種或兩種以上作為單體成分之丙烯酸系聚合物等。再者，所謂(甲基)丙烯酸酯，係指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯，與本發明之(甲基)為完全相同之含義。

【0037】上述丙烯酸系聚合物包含可與上述丙烯酸酯共聚之含羥基之單體作為必需成分。作為含羥基之單體，例如可列舉：(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羥基丁酯、(甲基)丙烯酸6-羥基己酯、(甲基)丙烯酸8-羥基辛酯、(甲基)丙烯酸10-羥基癸酯、(甲基)丙烯酸12-羥基月桂酯、(甲基)丙烯酸(4-羥基甲基環己基)甲酯等。

【0038】上述含羥基之單體之含量相對於丙烯酸酯，較佳為10~30

mol%之範圍內，更佳為15~25 mol%之範圍內。若含量為10 mol%以上，則紫外線照射後之交聯變得充分，而二次元材料之轉印率提高而使生產性提高。

【0039】 上述丙烯酸系聚合物亦可視需要包含與可與上述丙烯酸烷基酯或環烷基酯共聚之其他單體成分對應之單元。作為各種單體成分，例如可列舉：丙烯酸、甲基丙烯酸、(甲基)丙烯酸羧基乙酯、(甲基)丙烯酸羧基戊酯、伊康酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、丁烯酸等含羧基之單體；順丁烯二酸酐、伊康酸酐等酸酐單體；苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、(甲基)丙烯醯胺丙磺酸、(甲基)丙烯酸磺丙酯、(甲基)丙烯醯氧基萘磺酸等含磺酸基之單體；磷酸2-羥基乙基丙烯醯酯等含磷酸基之單體；丙烯醯胺、丙烯腈等。該等可共聚之單體成分可使用一種或兩種以上。該等可共聚之單體之使用量較佳為全部單體成分之40質量%以下。含羧基之單體之使用量較佳為全部單體成分之0~3質量%以下。此外，含羥基之單體或含縮水甘油基之單體亦可與環氧樹脂中之環氧基進行反應，故而較佳為設為與含羧基之單體之情形相同。

【0040】 又，丙烯酸系聚合物較佳為包含具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物。作為上述異氰酸酯化合物，例如可列舉：異氰酸甲基丙烯醯酯、異氰酸2-甲基丙烯醯氧基乙酯、異氰酸2-丙烯醯氧基乙酯、異氰酸間異丙烯基- α,α -二甲基苄酯等。

【0041】 上述具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物之含量相對於含羥基之單體，含量較佳為50~90 mol%之範圍內，更佳為75~85 mol%之範圍內。若含量為50 mol%以上，則紫外線照射後之交聯充分進行，而二次元材料之轉印率提高，故而較佳。

【0042】 上述丙烯酸系聚合物可藉由將單一單體或兩種以上之單體混合物賦予聚合而獲得。聚合亦可利用溶液聚合、乳化聚合、塊狀聚合、懸濁聚合等任一方式進行。丙烯酸系聚合物之重量平均分子量較佳為35萬~100萬，進而較佳為45萬~80萬左右。

【0043】 又，黏著劑層12亦可包含熱塑性樹脂。作為熱塑性樹脂，例如可列舉：天然橡膠、聚異丁烯、聚異戊二烯、氯丁二烯橡膠、丁基橡膠、丁腈橡膠等天然或合成橡膠；乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚丁烯、氯化聚乙烯等烯烴系彈性體；苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯-異戊二烯-苯乙烯共聚物、及該等之氫化物等苯乙烯系彈性體；聚酯系彈性體；聚醯胺系彈性體；聚胺基甲酸酯系彈性體等各種熱塑性彈性體等。又，該等橡膠成分或熱塑性彈性體成分可單獨或將兩種以上組合而使用。

【0044】 除了上述之樹脂以外，黏著劑層12亦可包含發泡劑。再者，發泡劑可單獨或將兩種以上組合而使用。

作為發泡劑，並無特別限定，可較佳地列舉無機物。作為上述無機物，例如可列舉：氫氧化鋁、氫氧化鉀、氫氧化鈣、氫氧化鎂等氫氧化物；黏土(尤其是硬質黏土)；滑石；二氧化矽；沸石；例如，碳酸鈣、碳酸鎂等鹼土類金屬碳酸鹽；例如，氧化鋅、氧化鈦、氧化鋁等金屬氧化物；例如，鐵粉、銅粉、鋁粉、鎳粉、鋅粉、鈦粉等各種金屬粉、合金之粉等金屬粉；雲母；碳粒子；玻璃纖維；碳管；層狀矽酸鹽；玻璃等。

【0045】 黏著劑層之厚度並無特別限制，就對二次元材料發揮良好之接著性之觀點而言，較佳為2 μm 以上，更佳為5 μm 以上，進而較佳為10 μm 以上，就平滑之黏著劑層之成膜性之觀點而言，較佳為500 μm 以

下，更佳為100 μm 以下，進而較佳為50 μm 以下。

【0046】 第2基板40為二次元材料被轉印材。第2基板40較佳為其轉印面與二次元材料30之接著力大於賦予紫外線或熱之後之黏著劑層12、與二次元材料30之接著力之基板。此種第2基板40可為其本身具有較強之相互作用力者，亦可為藉由表面之加工而賦予相互作用力者。所謂表面之加工，有硬化性樹脂之塗佈、表面之熔融、微細構造之形成或表面化學修飾等方法，但方法並不限定於此。

【0047】 作為第2基板40，並無特別限制，亦可為金屬基板、陶瓷基板、矽基板、樹脂基板等之任一種。作為第2基板40，例如較佳為 SiO_2/Si 基板、石英基板、玻璃基板、PET基板、藍寶石基板、ITO基板、積層有二次元材料之基板，更佳為 SiO_2/Si 基板。

【0048】 第2基板40之厚度並無特別限制，可適宜選擇，較佳為1 μm 以上，更佳為10 μm 以上，進而較佳為100 μm 以上，就操作之觀點而言，較佳為100 mm以下，更佳為20 mm以下，進而較佳為5 mm以下。

【0049】 藉由本發明之實施形態之二次元材料積層體之製造方法所獲得之二次元材料積層體可應用於觸控面板用途等之透明導電膜、電晶體或積體電路等半導體裝置或電子裝置、必需廣面積之透明電極或電化學電極等中。

[實施例]

【0050】 以下，基於實施例說明本發明，但本發明並不限定於該實施例。

【0051】 <黏著片1之製作>

於具備冷卻管、氮氣導管、溫度計及攪拌裝置之反應容器中，加入

丙烯酸正丁酯(以下，稱為「BA」)75質量份、丙烯酸醯味啉(以下，稱為「ACMO」)25質量份、丙烯酸-2-羥基乙酯(以下，稱為「HEA」)20質量份、過氧化苯甲醯0.2質量份及甲苯65質量份，於氮氣氣流中、61°C下進行6小時聚合處理，獲得丙烯酸系聚合物A。

【0052】於該丙烯酸系聚合物A中添加相對於HEA為80 mol%之異氰酸2-甲基丙烯酸醯氧基乙酯(以下，稱為「MOI」)，於空氣氣流中、50°C下進行48小時加成反應處理，獲得丙烯酸系聚合物A'。

【0053】其次，相對於丙烯酸系聚合物A'100質量份，添加聚異氰酸酯化合物(商品名「Coronate L」，Nippon Polyurethane(股)製造)8質量份、及光聚合起始劑(商品名「Irgacure 651」，Ciba Specialty Chemicals公司製造)5質量份，製作黏著劑溶液。

【0054】將上述中所製備之黏著劑溶液塗佈於PET剝離襯墊之實施過聚矽氧處理之面上，於120°C下進行2分鐘加熱交聯，形成厚度17 μm之黏著劑層。繼而，於該黏著劑層面貼合厚度115 μm之乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)膜。其後，於50°C下保持24小時後，製作黏著片1。

【0055】 <黏著片2之製作>

於具備冷卻管、氮氣導管、溫度計及攪拌裝置之反應容器中，加入丙烯酸2-乙基己酯(以下，稱為「2EHA」)30質量份、丙烯酸甲酯(以下，稱為「MA」)70質量份、丙烯酸(以下，稱為「AA」)10質量份、過氧化苯甲醯0.2質量份及甲苯65質量份，於氮氣氣流中、61°C下進行6小時聚合處理，獲得丙烯酸系聚合物B。

【0056】其次，相對於丙烯酸系聚合物B100質量份，添加光聚合性低聚物UV-1700B(日本合成化學公司製造)100質量份、三聚氰胺樹脂(商

品名「SUPER BECKAMINE J-820-60N」, Dainippon Ink公司製造)1質量份、聚異氰酸酯化合物(商品名「Coronate L」, Nippon Polyurethane(股)製造)1質量份、及光聚合起始劑(商品名「Irgacure 651」, Ciba Specialty Chemicals公司製造)3質量份, 製作黏著劑溶液。

【0057】 將上述中所製備之黏著劑溶液塗佈於PET剝離襯墊之實施過聚矽氧處理之面上, 於120°C下進行2分鐘加熱交聯, 形成厚度20 μm之黏著劑層。其次, 於該黏著劑層面貼合厚度150 μm之聚烯烴膜。其後, 於50°C下保存24小時後, 製作黏著片2。

【0058】 <黏著片3之製作>

於具備冷卻管、氮氣導管、溫度計及攪拌裝置之反應容器中, 加入BA50質量份、丙烯酸乙酯(以下, 稱為「EA」)50質量份、HEA 10質量份、過氧化苯甲醯0.2質量份及甲苯65質量份, 於氮氣氣流中、61°C下進行6小時聚合處理, 獲得丙烯酸系聚合物C。

【0059】 於該丙烯酸系聚合物C中添加相對於HEA為50 mol%之MOI, 於空氣氣流中、50°C下進行48小時加成反應處理, 獲得丙烯酸系聚合物C'。

【0060】 其次, 相對於丙烯酸系聚合物C'100質量份, 添加聚異氰酸酯化合物(商品名「Coronate L」, Nippon Polyurethane(股)製造)8質量份、及光聚合起始劑(商品名「Irgacure 651」, Ciba Specialty Chemicals公司製造)5質量份, 製作黏著劑溶液。

【0061】 將上述中所製備之黏著劑溶液塗佈於PET剝離襯墊之實施過聚矽氧處理之面上, 於120°C下進行2分鐘加熱交聯, 形成厚度30 μm之黏著劑層。繼而, 於該黏著劑層面貼合厚度50 μm之PET膜。其後, 於50

°C下保存24小時後，製作黏著片3。

【0062】 <黏著片4之製作>

於具備冷卻管、氮氣導管、溫度計及攪拌裝置之反應容器中，加入EA 20質量份、BA 80質量份、AA 10質量份、過氧化苯甲醯0.2質量份及甲苯65質量份，於氮氣氣流中、61°C下進行6小時聚合處理，獲得丙烯酸系聚合物D。

於丙烯酸系聚合物D 100質量份中，使環氧系交聯劑(商品名「Tetrad-C」，三菱氣體化學公司製造)：1質量份、松香系黏著賦予劑(商品名「Tamanol 361」，荒川化學工業公司製造)：5質量份、發泡劑(熱膨脹性微球；商品名「Matsumoto Microsphere F-501D」松本油脂製藥股份有限公司製造；120°C發泡膨脹型)：30質量份、及甲苯均勻混合，將溶解之塗液以乾燥後之厚度成為50 μm之方式塗佈於厚度100 μm之PET膜之單面並使其乾燥，貼合PET剝離襯墊之實施過聚矽氧處理之面而製作黏著片4。

【0063】 <黏著片5之製作>

相對於丙烯酸系聚合物B 100質量份，添加光聚合性低聚物UV-1700B(日本合成化學公司製造)100質量份、三聚氰胺樹脂(商品名「SUPER BECKAMINE J-820-60N」，Dainippon Ink公司製造)1質量份、及聚異氰酸酯化合物(商品名「Coronate L」，Nippon Polyurethane(股)製造)8質量份，製作黏著劑溶液。

【0064】 將上述中所製備之黏著劑溶液塗佈於PET剝離襯墊之實施過聚矽氧處理之面上，於120°C下進行2分鐘加熱交聯，形成厚度20 μm之黏著劑層。繼而，於該黏著劑層面貼合厚度150 μm之聚烯烴膜。其後，

於50°C下保存24小時後，製作黏著片5。

【0065】 <黏著片6之製作>

將黏著片1之製作中之MOI變更為相對於HEA為50 mol%，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片6。

【0066】 <黏著片7之製作>

將黏著片1之製作中之ACMO變更為30質量份、及將MOI變更為相對於HEA為50 mol%，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片7。

【0067】 <黏著片8之製作>

將黏著片1之製作中之HEA變更為丙烯酸-4-羥基丁酯(以下，稱為「4HBA」)、及將MOI相對於4HBA變更為50 mol%，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片8。

【0068】 <黏著片9之製作>

將黏著片1之製作中之EVA膜變更為厚度25 μm之尼龍膜，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片9。

【0069】 <黏著片10之製作>

將黏著片1之製作中之EVA膜變更為厚度50 μm之聚烯烴(雙軸延伸聚丙烯)膜，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片10。

【0070】 <黏著片11之製作>

將黏著片1之製作中之EVA膜變更為厚度50 μm之聚烯烴(聚-4-甲基戊烯-1)膜，除此以外，以與黏著片1相同之方式製作，製作黏著片11。

【0071】 <於單晶基板表面之藉由濺鍍之磊晶金屬膜之成膜>

作為單晶基板，使用自Adamant Namiki Precision Jewel股份有限公

司購入之藍寶石($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)之c面(0001)。

將上述之單晶基板安裝至RF磁控濺鍍裝置(SHIBAURA MECHATRONICS CFS-4ES)之腔室內，對單晶基板表面濺鍍Cu金屬(Ar氛圍，真空度之標準為0.6 Pa)。藉此，使膜厚1000 nm之Cu膜磊晶地堆積而獲得Cu/藍寶石基板。

【0072】 <石墨烯之CVD成膜>

於安裝至Asahi理化製作所之陶瓷管狀爐中之石英管(內徑26 mm φ)內部設置上述之Cu/藍寶石基板作為石墨烯成膜用基板。使用基板尺寸10 mm見方者。其後，於大氣壓下，一面使氫與氫流動一面升溫至特定之溫度(1000~1075°C)。到達特定溫度後，於相同條件下保持0~3小時，進行Cu表面之還原與平滑化。其後，添加10~200 ppm之甲烷，進行化學氣相反應。反應後進行冷卻，到達室溫(23°C)後，自石英管中取出生成有單層石墨烯之Cu/藍寶石基板。藉由該反應，而使結晶粒徑為10~200 μm 之單層石墨烯形成於Cu表面。

再者，藉由90分鐘之化學氣相反應而形成覆蓋Cu表面之整個面之連續膜(整個面)，藉由30分鐘之化學氣相反應而形成孤立之石墨烯結晶粒(晶粒)。根據反應時間，可自孤立之石墨烯結晶粒形成至覆蓋Cu整個面之連續膜。又，所形成之石墨烯之面積中之90%以上為單層。

【0073】 <石墨烯/Cu/藍寶石基板於水中之氧化>

於50 ml容量之樣品管中加入3 ml之超純水(Milli-Q)，使於上述之Cu/藍寶石基板上成膜有石墨烯之積層體1a(整個面與晶粒之兩種)浸漬於燒杯內之超純水中。將其放入至設定為40°C之恆溫槽中，靜置4小時至72小時之間，進行Cu表面之氧化處理。

【0074】 [實施例1]

利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)於Cu表面之氧化處理後之積層體1a之石墨烯側之面貼附黏著片1，於50°C之5氣壓下實施30分鐘之高壓釜處理，於常溫常壓下靜置30分鐘後，以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min進行剝離，將石墨烯自Cu/藍寶石基板轉印至黏著片1而獲得積層體1b。

其後，以積層體1b之石墨烯側之面與附氧化膜之矽基板(SUMCO公司製造之矽(結晶面(100))，表面熱氧化-氧化膜厚300 nm)相接之方式載置，利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)貼附而獲得積層體1c。將積層體1c於常溫常壓下靜置30分鐘後，利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行UV處理，以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min將黏著片1剝離，將積層體1a之石墨烯轉印至矽基板，而獲得實施例1之矽基板與石墨烯之積層體。

【0075】 [實施例2]

將實施例1中之黏著片1變更為黏著片2，除此以外，進行與實施例1相同之操作，獲得實施例2之矽基板與石墨烯之積層體。

【0076】 [實施例3]

將實施例1中之黏著片1變更為黏著片3，除此以外，進行與實施例1相同之操作，獲得實施例3之矽基板與石墨烯之積層體。

【0077】 [實施例4~7]

將自Cu/藍寶石基板將石墨烯轉印至黏著片時之剝離角度變更為表3中記載之角度，將剝離速度變更為1000 mm/min，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得實施例4~7之矽基板與石墨烯之積層體。

又，觀察自Cu/藍寶石基板轉印至黏著片之石墨烯。實施例4及5中所獲得之石墨烯幾乎沒有裂痕(龜裂)而為相對良好。又，實施例6及7中所獲得之石墨烯係於相對於剝離方向(自剝離開始往向剝離結束之方向)為大致垂直方向(剝離垂直方向)上產生裂痕。將觀察結果示於表3。

【0078】 [實施例8~13]

將自Cu/藍寶石基板將石墨烯轉印至黏著片時之剝離角度變更為20度，將剝離速度變更為表4中記載之速度，除此以外，以與實施例1相同之方式，獲得實施例8~13之矽基板與石墨烯之積層體。

又，觀察自Cu/藍寶石基板轉印至黏著片之石墨烯。實施例8及9中所獲得之石墨烯幾乎沒有裂痕而為相對良好。實施例10~12中所獲得之石墨烯係整體地產生裂痕而破壞。又。實施例13中所獲得之石墨烯無裂痕而為良好。將觀察結果示於表4。

【0079】 [實施例14~19]

將實施例1中之黏著片1變更為黏著片6~11，除此以外，進行與實施例1相同之操作，獲得實施例14~19之矽基板與石墨烯之積層體。

【0080】 [實施例20]

(MoS₂之CVD成膜)

於安裝至Asahi理化製作所之陶瓷管狀爐之石英管(內徑26 mm φ)內部，設置藍寶石基板(京瓷股份有限公司製造之c面)作為成為過渡金屬硫屬化物之一種之二硫化鉬(MoS₂)成膜用基板。又，針對石英管內部之成膜用基板，於氣流之上游區域設置加入有成為原料之三氧化鉬粉末之坩堝，進而於上游區域設置加入有硫粉末之坩堝。

藍寶石基板係使用尺寸10 mm見方者，使用三氧化鉬10~50 mg、硫

50~200 mg。再者，關於藍寶石基板與各坩堝之距離，將必需最高之反應溫度之藍寶石基板設置於管狀爐之中心，於距離其10~20 cm之位置設置三氧化鉬之坩堝，於距離三氧化鉬之坩堝15~25 cm之位置設置硫之坩堝。

其後，於大氣壓下，一面使氬流動一面使藍寶石基板與各坩堝升溫至特定之溫度(基板：850~950°C，三氧化鉬：580~600°C，硫：100~200°C)，進行30分鐘之化學氣相反應。反應後進行冷卻，到達室溫(23°C)後，將生成有孤立之MoS₂結晶粒之藍寶石基板自石英管中取出。藉由該反應，而使結晶粒徑為5~50 μm左右之MoS₂形成於藍寶石基板表面(積層體20a(晶粒))。

【0081】 (於藍寶石基板上生長之MoS₂自藍寶石基板之剝離/轉印方法)

利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)於積層體20a(晶粒)之MoS₂側之面貼附黏著片1，於50°C之5氣壓下實施30分鐘之高壓釜處理，於常溫常壓下靜置30分鐘。

其後，使積層體20b(黏著片/MoS₂/藍寶石基板)浸漬於1 mol/L濃度之氫氧化鉀水溶液中。藉此，使氫氧化鉀僅對藍寶石基板之最表面進行蝕刻，將MoS₂轉自藍寶石基板印至黏著片1而獲得積層體20c。

其後，以使MoS₂側之面與附氧化膜之矽基板(SMMCO公司製造之矽(結晶面(100))，表面熱氧化-氧化膜厚300 nm)相接之方式載置積層體20c，利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)貼附而獲得積層體20d。

將積層體20d於常溫常壓下靜置30分鐘後，利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行UV處

理，以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min將黏著片1剝離，將積層體20c之MoS₂轉印至矽基板，獲得實施例20之矽基板與MoS₂之積層體。

【0082】 [實施例21]

(WS₂之CVD成膜)

於設置於Asahi理化製作所之陶瓷管狀爐之石英管(內徑26 mm φ)內部，設置藍寶石基板(京瓷股份有限公司製造之c面)作為成為過渡金屬硫屬化合物之一種之二硫化鎢(WS₂)成膜用基板。又，針對石英管內部之成膜用基板，於氣流之上游區域設置加入有成為原料之三氧化鎢粉末之坩堝，進而於上游區域設置加入有硫粉末之坩堝。

藍寶石基板係使用尺寸10 mm見方者，使用三氧化鎢10~50 mg、硫50~200 mg。再者，關於藍寶石基板與各坩堝之距離，將必需最高之反應溫度之三氧化鎢之坩堝放置於管狀爐之中心，於距離其5~15 cm之位置放置藍寶石基板，於距離三氧化鉬之坩堝15~25 cm之位置放置硫之坩堝。

其後，於大氣壓下，一面使氬流動一面使藍寶石基板與各坩堝升溫至特定之溫度(基板：900~1000℃，三氧化鎢：1050~1100℃，硫：100~200℃)，進行30分鐘之化學氣相反應。反應後進行冷卻，到達室溫(23℃)後，將生成有孤立之WS₂結晶粒之藍寶石基板自石英管中取出。

藉由該反應，而使結晶粒徑為5~50 μm左右之WS₂形成於藍寶石基板表面(積層體21a(晶粒))。

【0083】 (於藍寶石基板上生長之WS₂自藍寶石基板之剝離/轉印方法)

利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)將黏著片1貼附於積層體21av之WS₂側

之面，於50℃之5氣壓下進行30分鐘之高壓釜處理，於常溫常壓下靜置30分鐘。

其後，使積層體21b(黏著片/WS₂/藍寶石基板)浸漬於1 mol/L濃度之氫氧化鉀水溶液中。藉此，使氫氧化鉀僅蝕刻藍寶石最表面，將WS₂自藍寶石基板轉印至黏著片1而獲得積層體21c。

其後，以使積層體21c之WS₂側之面與附氧化膜之矽基板(SMMCO公司製造之矽(結晶面(100))，表面熱氧化-氧化膜厚300 nm)相接之方式載置，利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)貼附而獲得積層體21d。將積層體21d於常溫常壓下靜置30分鐘後，利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行UV處理，以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min將黏著片1剝離，將積層體21c之WS₂轉印至矽基板，獲得實施例21之矽基板與WS₂之積層體。

【0084】 [實施例22]

(h-BN之CVD成膜)

於安裝至Asahi理化製作所之陶瓷管狀爐之氧化鋁管(內徑39 mm φ)內部，設置鐵鎳合金箔基板(Nilaco製造)作為h-BN成膜用基板。鐵鎳合金箔基板係使用尺寸10 mm見方者。

其後，於減壓下(10~1000 Pa)下，一面使氫與氮流動一面升溫至特定之溫度(1000-1200℃)。到達特定溫度後，於相同條件下保持0~3小時，進行鐵鎳合金基板之表面之還原與平滑化。其後，添加硼氮炔以使分壓成為1 Pa以下，進行30分鐘之化學氣相反應。

反應後，到達室溫(23℃)後，將生成有多層h-BN之鐵鎳合金箔基板自氧化鋁管中取出。藉由該反應，而使厚度為1~50 nm左右之多層h-BN

形成於鐵鎳合金基板之整個表面(積層體22a(整個面))。

【0085】 (於觸媒基板上生長之h-BN自觸媒之剝離方法)

利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)將黏著片1貼附於積層體22a之h-BN側之面，於50°C之5氣壓下實施30分鐘之高壓釜處理，於常溫常壓下靜置30分鐘。

其後，使積層體22b(黏著片/h-BN/鐵鎳合金箔)浸漬於1 mol/L濃度之鹽酸中。藉此，使鹽酸蝕刻鐵鎳合金基板之表面，且於鐵鎳合金基板與h-BN之間產生氫氣，將h-BN自鐵鎳合金基板轉印至黏著片1而獲得積層體22c。

其後，以使h-BN側之面與附氧化膜之矽基板(SMMCO公司製造之矽(結晶面(100))，表面熱氧化-氧化膜厚90 nm)相接之方式載置積層體22c，並利用輥(2 kg/10 mm之加壓力)貼附而獲得積層體22d。

將積層體22d於常溫常壓下靜置30分鐘後，利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行UV處理，以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min將黏著片1剝離，將積層體22c之h-BN轉印至矽基板，獲得實施例22之矽基板與h-BN之積層體。

【0086】 [比較例1]

將實施例1中之黏著片1變更為黏著片4，將UV處理變更為熱處理，除此以外，進行與實施例1相同之操作，獲得比較例1之矽基板與石墨烯之積層體。

【0087】 [比較例2]

將實施例1中之黏著片1變更為黏著片5，不實施UV處理，除此以外，進行與實施例1相同之操作，獲得比較例2之矽基板與石墨烯之積層

體。

【0088】關於實施例1~3、14~22、比較例1、2中所獲得之積層體，示於表1及表2。

【0089】 [表1]

表1

	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	
黏著片	1	2	3	4	5	
基材組成	EVA	聚烯烴	PET	PET	聚烯烴	
黏著劑厚度(μm)	17	20	30	50	20	
基材厚度(μm)	115	150	50	100	150	
黏著力變化觸發	紫外線	紫外線	紫外線	熱	無	
觸發後之黏著表面粗糙度(μm)	0.32	2.31	0.18	11.81	1.87	
對矽晶圓180°剝離力 (N/20 mm)	初期	2.2	11.6	14.7	4.1	12.2
	觸發後	0.21	0.15	0.11	0.18	-
二次元材料	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	
二次元材料製作之 反應時間(分鐘)	整個面	90	90	90	90	90
	晶粒	30	30	30	30	30
二次元材料轉印率 (%)	整個面	82	73	52	25	0
	晶粒	99	90	65	28	0

【0090】 [表2]

表2

	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	
黏著片	6	7	8	9	10	11	1	1	1	
基材組成	EVA	EVA	EVA	尼龍	聚烯烴	聚烯烴	EVA	EVA	EVA	
黏著劑厚度(μm)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
基材厚度(μm)	115	115	115	25	50	50	115	115	115	
黏著力變化觸發	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	紫外線	
觸發後之黏著表面 粗糙度(μm)	0.45	0.33	0.32	0.32	0.31	0.35	0.32	0.32	0.32	
對矽晶圓 180°剝離力 (N/20 mm)	初期	3.2	1.4	3.4	2.3	1.7	3.3	2.2	2.2	2.2
	觸發後	0.45	0.11	0.41	0.32	0.73	0.95	0.21	0.21	0.21
二次元材料	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	石墨烯	MoS ₂	WS ₂	h-BN	
二次元材料製作之反應 時間(分鐘)	整個面	90	90	90	90	90	-	-	30	
	晶粒	30	30	30	30	30	30	30	-	
二次元材料轉印率(%)	整個面	75	85	72	81	72	35	-	-	77
	晶粒	95	99	92	98	88	45	98	99	-

【0091】 <表面粗糙度>

對於上述中所製作之黏著片1~3、6~11，以分別成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片1~3、6~11切斷，進行UV處理，將剝離襯墊剝離去除。

對於上述中所製作之黏著片4，以成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片4切斷，進行熱處理，將剝離襯墊剝離去除。

對於上述中所製作之黏著片5，以成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片5切斷，將剝離襯墊剝離去除。

【0092】 UV處理係利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1~3之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行。

熱處理係以與加熱板相接之方式使黏著片4之基材側於加熱至150°C之加熱板上靜置並於1分鐘後取出進行氣冷。

【0093】 利用白色光共聚聚焦顯微鏡(Lasertec股份有限公司製造之Lasertec OPTELICS HYBRID)使用20倍物鏡並藉由軟體「LMeye7」測定黏著劑層之黏著面之表面粗糙度。使將黏著劑層另外貼附於矽晶圓後利用熱或紫外線降低黏著力並剝離之黏著面於黏著劑層最表面聚焦並於上下50 μm之範圍內掃描而測定。針對所測定之750 μm見方之圖像，同樣地藉由軟體「LMeye7」，利用表面粗糙度譜線輪廓且任意之線算出5處之Ra，將其平均值設為觸發後之黏著表面粗糙度(μm)。

【0094】 <黏著力之測定>

對於上述中所製作之黏著片1~3、6~11，測定UV處理前之黏著力(初期)。

黏著力之測定係以分別成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片1

~3、6~11切斷，將剝離襯墊剝離去除。

繼而，利用2 kg輓使各例之黏著片於矽晶圓(4英吋之矽鏡面晶圓)上進行1次往返而壓接並貼附。

使用拉伸試驗機(AUTOGRAPH AGS-X，島津製作所(股)製造)，測定以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min剝離時之力作為黏著力(對矽晶圓180°C剝離力(初期))(N/20 mm)。

【0095】 將黏著片壓接至矽晶圓(4英吋之矽鏡面晶圓)後進行UV處理，除此以外，藉由與上述相同之操作，測定經UV處理後之黏著力(對矽晶圓180°C剝離力(觸發後))(N/20 mm)。

UV處理係利用UV照射機(日東精機公司製造之UM-810)自黏著片1~3、6~11之基材側以450 mJ/cm²之照射量進行。

【0096】 對於上述中所製作之黏著片4，測定熱處理前之黏著力(初期)。

黏著力之測定係以成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片4切斷，將剝離襯墊剝離去除。

繼而，利用2 kg輓使各例之黏著片於矽晶圓(4英吋之矽鏡面晶圓)進行1次往返而壓接並貼附。

使用拉伸試驗機(AUTOGRAPH AGS-X，島津製作所(股)製造)，測定以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min剝離時之力作為黏著力(初期)(N/20 mm)。

【0097】 將黏著片壓接至矽晶圓(4英吋之矽鏡面晶圓)後進行熱處理，除此以外，藉由與上述相同之操作，測定經熱處理之後之黏著力(觸發後)(N/20 mm)。

熱處理係以與加熱板相接之方式使矽晶圓側於加熱至150°C之加熱板上靜置1分鐘後取出進行氣冷。

【0098】 對於上述中所製作之黏著片5，測定熱處理前之黏著力(初期)。

黏著力之測定係以成為寬度20 mm、長度10 cm之方式將黏著片5切斷，將剝離襯墊剝離去除。

繼而，利用2 kg輥使各例之黏著片於矽晶圓(4英吋之矽鏡面晶圓)上進行1次往返而壓接並貼附。

使用拉伸試驗機(AUTOGRAPH AGS-X，島津製作所(股)製造)，測定以剝離角度180度、剝離速度300 mm/min剝離時之力作為黏著力(初期)(N/20 mm)。

【0099】 <轉印率>
(石墨烯之轉印率(整個面))

取得實施例1~3、14~19、比較例1、2中所獲得之矽基板與石墨烯之積層體(整個面)之殘留於被轉印材之表面之石墨烯之像，作為藉由金屬顯微鏡(Nikon製造之ME600)與藉由CCD相機(Nikon製造之DS-Fi1)之數位圖像。再者，數位圖像係物鏡50倍之觀察像且其視野為160 μm ×120 μm ，取得任意3處之數位圖像。使用所取得之數位圖像並藉由軟體「Win ROOF」(三谷商事製造)進行RGB分離及各成分像之二值化解析，以百分率求出石墨烯於該數位圖像中所占之面積比。將3處之石墨烯於數位圖像中所占之面積比之平均值設為轉印率(整個面)。

【0100】 (石墨烯之轉印率(晶粒))

上述中於在水中對使石墨烯於Cu/藍寶石基板上成膜之積層體1a(晶

粒)進行氧化處理後且貼附黏著片1之前，取得Cu/藍寶石基板上之石墨烯(晶粒)之觀察像作為藉由金屬顯微鏡(Nikon製造之ME600)與CCD相機(Nikon製造之DS-Fi1)之數位圖像。

再者，數位圖像係物鏡50倍之觀察像且其視野為 $160\ \mu\text{m}\times 120\ \mu\text{m}$ ，取得任意3處之數位圖像。

【0101】 繼而，於與之前所取得之Cu/藍寶石基板上之石墨烯(晶粒)之觀察像對應之位置，取得實施例1中所獲得之矽基板與石墨烯之積層體(晶粒)之轉印至被轉印材之表面之石墨烯之觀察像，作為藉由同樣之金屬顯微鏡與CCD相機之數位圖像。

【0102】 由各者之數位圖像，以百分率求出之前所取得之Cu/藍寶石基板上之石墨烯(晶粒)、與對應之位置之矽基板之石墨烯(晶粒)之面積比。將3處之石墨烯於數位圖像中所占之面積比之平均值設為轉印率(晶粒)。

【0103】 圖6係取得作為貼附黏著帶前之Cu基板上之石墨烯結晶粒(晶粒)群之使實施例1之石墨烯/Cu/藍寶石基板於水中進行過氧化處理後之石墨烯結晶粒(晶粒)之像，作為藉由金屬顯微鏡(Nikon製造之ME600)與CCD相機(Nikon製造之DS-Fi1)之數位圖像者。

又，圖7係取得作為藉由黏著帶所轉印之被轉印材上之二次元材料結晶粒群之實施例1之矽基板與石墨烯之積層體之表面之石墨烯之像，作為藉由金屬顯微鏡(Nikon製造之ME600)與CCD相機(Nikon製造之DS-Fi1)之數位圖像者。

【0104】 利用顯微鏡觀察將圖6及7之石墨烯結晶粒群進行對比並進行圖像解析，算出轉印率(晶粒)。

對於實施例2、3、14~19、及比較例1~3，亦同樣地進行圖像解析，求出品粒之轉印率。

【0105】 (MoS₂及WS₂之轉印率(晶粒))

將黏著片1貼附於積層體20a之前，取得藉由CVD所形成之藍寶石基板上之MoS₂之觀察像作為藉由金屬顯微鏡(Nikon製造之ME600)與CCD相機(Nikon製造之DS-Fi1)之數位圖像。再者，數位圖像係物鏡50倍之觀察像且其視野為160 μm×120 μm，取得任意3處之數位圖像。

繼而，取得實施例20中所獲得之矽基板與MoS₂之積層體之殘留於被轉印材(矽基板)之表面之MoS₂之像，作為於與之前所取得之藍寶石基板上之MoS₂之觀察像對應之位置上同樣之藉由金屬顯微鏡與CCD相機之數位圖像。以百分率求出與之前所取得之藍寶石基板上之MoS₂對應之位置之矽基板之MoS₂之面積比。將3處之MoS₂於數位圖像中所占之面積比之平均值設為轉印率。

藉由相同之操作而求出WS₂之轉印率(晶粒)。

【0106】 (h-BN之轉印率(整個面))

藉由與石墨烯之轉印率(整個面)相同之操作，而求出h-BN之轉印率(整個面)。

【0107】 [表3]

表3

	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
剝離角度(度)	20	60	120	180
觀察結果	相對良好	相對良好	於剝離垂直方向上產生裂痕	於剝離垂直方向上產生裂痕

【0108】 [表4]

表4

	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13
剝離速度(mm/min)	2500	1000	300	100	10	90000
觀察結果	相對良好	相對良好	整體地破壞	整體地破壞	整體地破壞	良好

[產業上之可利用性]

【0109】 根據本發明，可提供生產性優異且能以較高之轉印率轉印二次元材料的積層體及二次元材料積層體之製造方法。

【0110】 詳細地且參照特定之實施態樣說明了本發明，但對於業者而言，明確可於不脫離本發明之精神與範圍之情況下施加各種變更或修正。

本申請案係基於2019年2月19日提出申請之日本專利申請(日本專利特願2019-027773)者，將其內容作為參照而併入至本文中。

【符號說明】

【0111】

10:黏著片

11:基材

12:黏著劑層

21:第1基板

30:二次元材料

40:第2基板

101、102、103、104:積層體

105:二次元材料積層體

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種二次元材料積層體之製造方法，其依序包括以下步驟：

將第1基板上之二次元材料貼合並轉印至具有基材、及藉由紫外線而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片之該黏著劑層側之面，而獲得該黏著片、與該二次元材料之積層體；

以使上述積層體之上述二次元材料側之面與第2基板相接之方式，將上述積層體載置於該第2基板；

對上述積層體賦予上述紫外線；及

藉由將上述黏著片剝離而將上述二次元材料轉印至上述第2基板上；

且

上述黏著劑層包含紫外線硬化型黏著劑，上述紫外線硬化型黏著劑包含丙烯酸酯、可與上述丙烯酸酯共聚之含羥基之單體、及具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物，上述具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物相對於上述含羥基之單體之含量為50~90 mol%之範圍內，且

賦予上述紫外線之前之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，

賦予上述紫外線後之上述黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

【請求項2】

如請求項1之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元材料為

二次元碳材料、二硫化鉬、二硫化鎢、或六方晶氮化硼。

【請求項3】

如請求項1或2之二次元材料積層體之製造方法，其中賦予上述紫外線後之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力B於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為0.01 N/20 mm~1.00 N/20 mm。

【請求項4】

如請求項2之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元碳材料為石墨烯或石墨烯衍生物。

【請求項5】

如請求項2之二次元材料積層體之製造方法，其中上述基材具有紫外線穿透性。

【請求項6】

如請求項5之二次元材料積層體之製造方法，其中上述二次元材料之轉印率為30%以上。

【請求項7】

一種二次元材料積層體之製造方法，其依序包括以下步驟：

將第1基板上之二次元材料貼合並轉印至具有基材、及藉由紫外線而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片之該黏著劑層側之面，而獲得該黏著片、與該二次元材料之積層體；

對上述積層體賦予上述紫外線；

以使上述積層體之上述二次元材料側之面與第2基板相接之方式，將上述積層體載置於該第2基板；及

藉由將上述黏著片剝離而將上述二次元材料轉印至上述第2基板上；

且

上述黏著劑層包含紫外線硬化型黏著劑，上述紫外線硬化型黏著劑包含丙烯酸酯、可與上述丙烯酸酯共聚之含羥基之單體、及具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物，上述具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物相對於上述含羥基之單體之含量為50~90 mol%之範圍內，

且

賦予上述紫外線之前之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，

賦予上述紫外線後之上述黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

【請求項8】

一種積層體，其係具有基材、及藉由紫外線而使黏著力降低之黏著劑層之黏著片、與二次元材料之積層體者，

上述黏著劑層包含紫外線硬化型黏著劑，上述紫外線硬化型黏著劑包含丙烯酸酯、可與上述丙烯酸酯共聚之含羥基之單體、及具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物，上述具有自由基反應性碳-碳雙鍵之異氰酸酯化合物相對於上述含羥基之單體之含量為50~90 mol%之範圍內，

且

賦予該紫外線之前之黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力A於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為1.0 N/20 mm~20.0 N/20 mm，

賦予該紫外線後之黏著劑層之黏著面之表面粗糙度為0.01 μm~8.00 μm。

【請求項9】

如請求項8之積層體，其中上述二次元材料為二次元碳材料、二硫化鋁、二硫化鎢、或六方晶氮化硼。

【請求項10】

如請求項9之積層體，其中賦予上述紫外線後之上述黏著劑層對於矽晶圓之於25°C下之黏著力B於以拉伸速度300 mm/min進行180°剝離時為0.01 N/20 mm~1.00 N/20 mm。

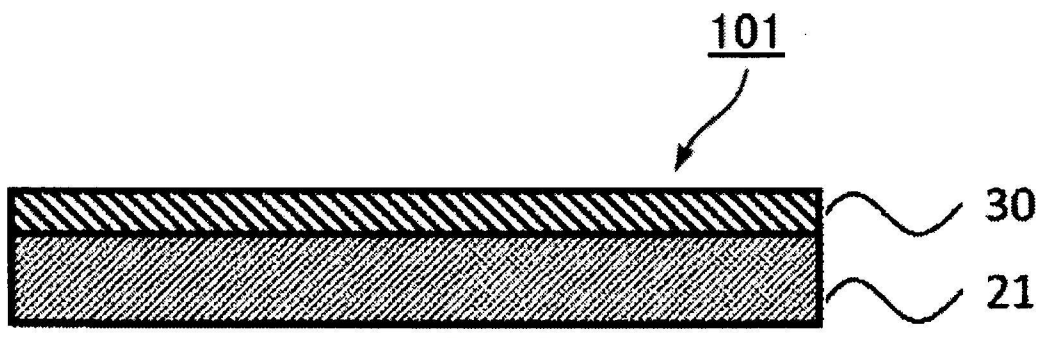
【請求項11】

如請求項9之積層體，其中上述二次元碳材料為石墨烯或石墨烯衍生物。

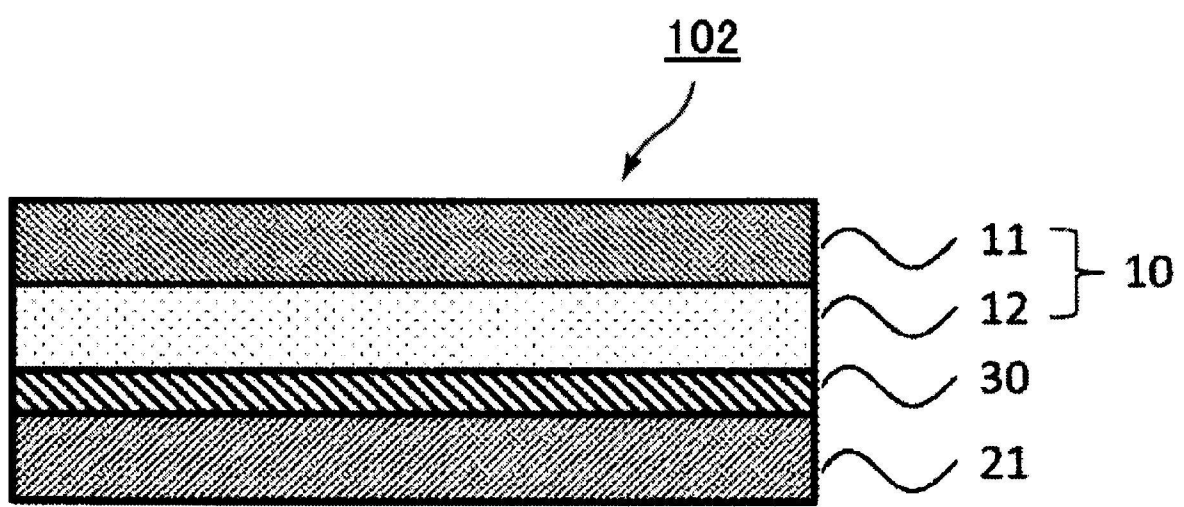
【請求項12】

如請求項9至11中任一項之積層體，其中上述基材具有紫外線穿透性。

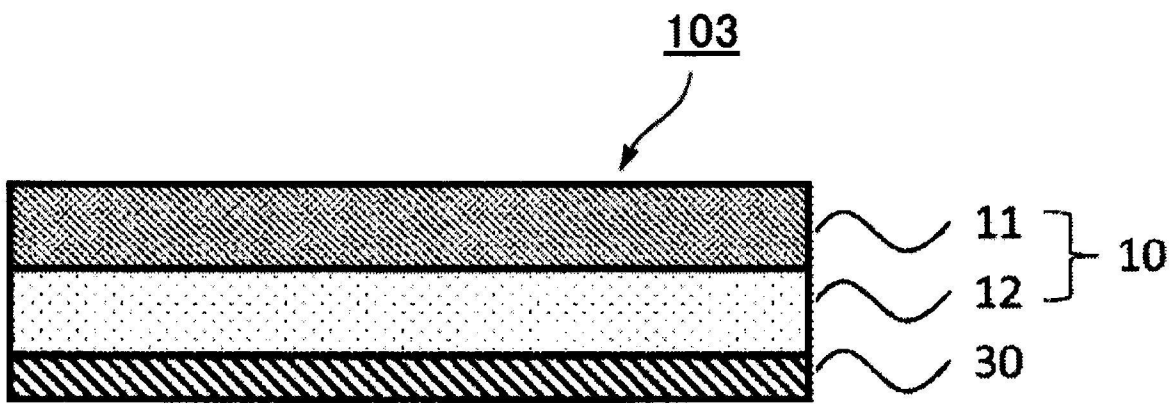
【發明圖式】



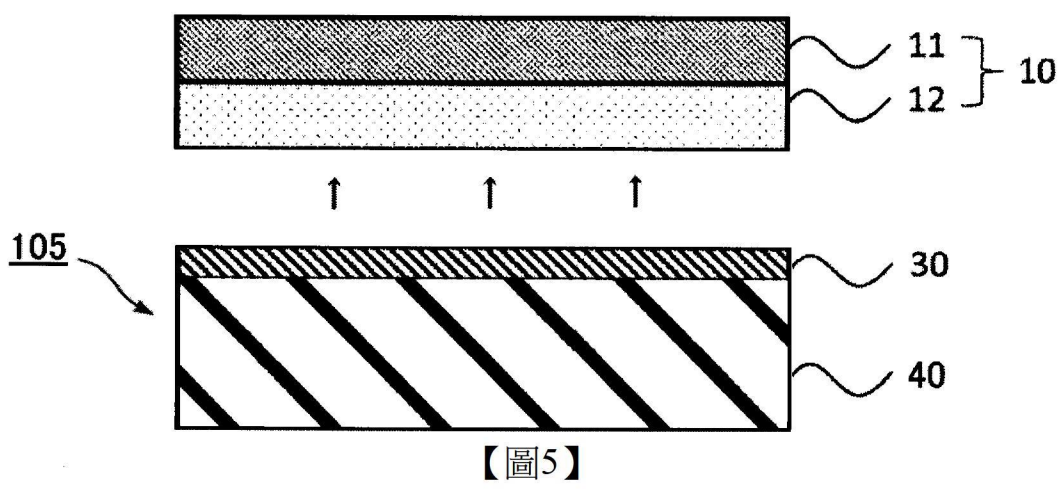
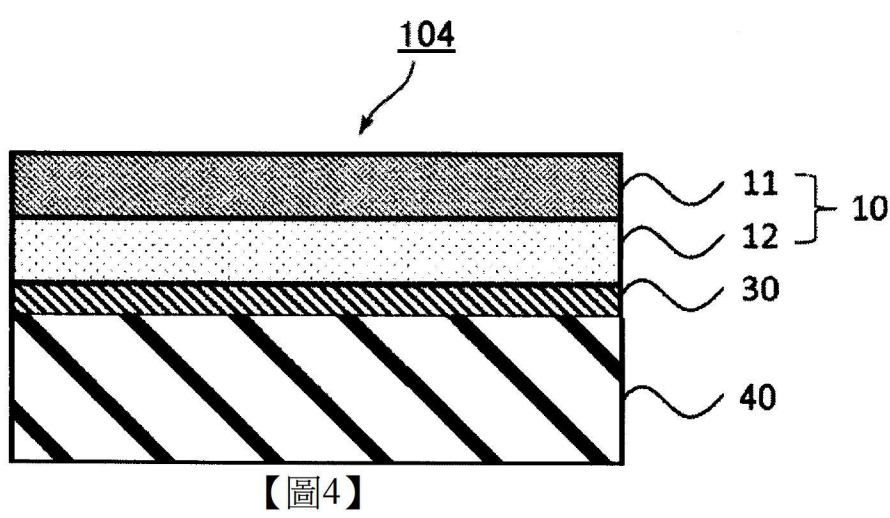
【圖1】

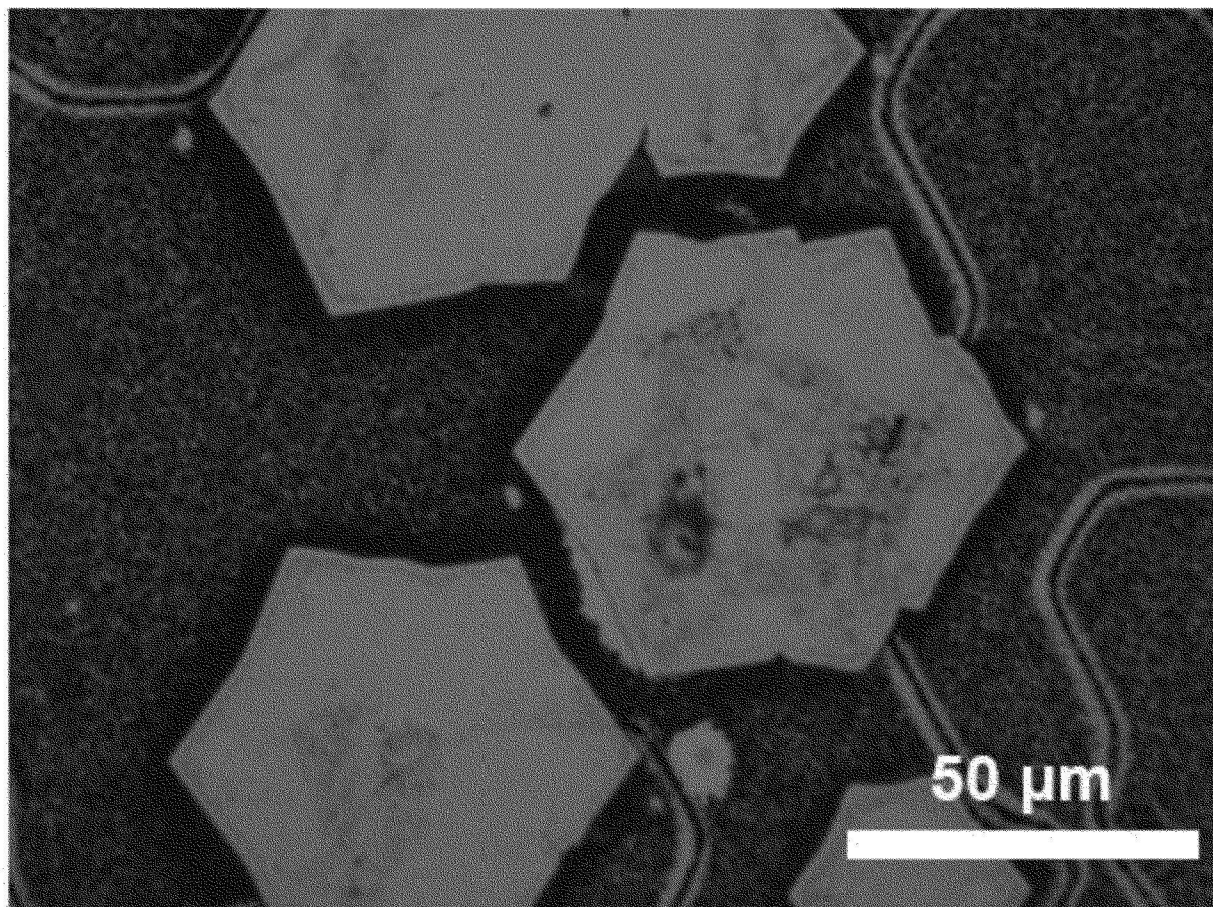


【圖2】

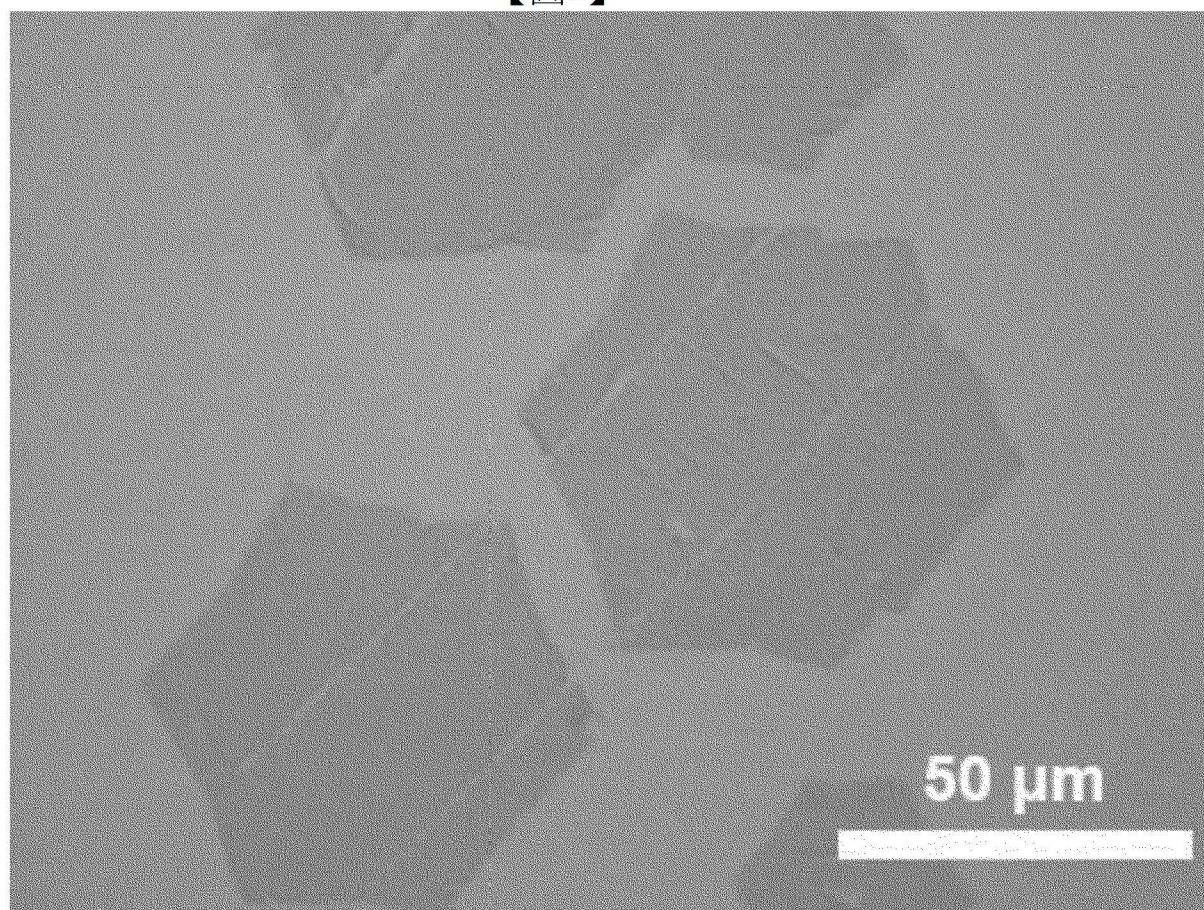


【圖3】





【圖6】



【圖7】