

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 6 日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/165548 A1

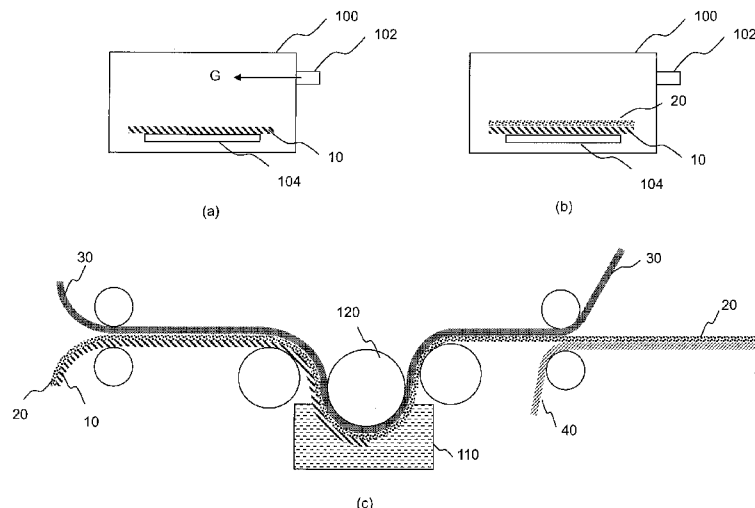
- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/064077
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-124686 2011 年 6 月 2 日(02.06.2011) JP
特願 2011-249471 2011 年 11 月 15 日(15.11.2011) JP
特願 2011-260500 2011 年 11 月 29 日(29.11.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J X 日鉱日石金属株式会社 (JX Nippon Mining & Metals Corporation) [JP/JP]; 〒1008164 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 千葉 喜寛 (CHIBA Yoshihiro) [JP/JP]; 〒3170056 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 Ibaraki (JP). 山路 達也 (YAMAJI Tatsuya) [JP/JP]; 〒3170056 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 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 赤尾 謙一郎, 外 (AKAO Kenichiro et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋 3-3-4 京橋日英ビル 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: COPPER FOIL FOR MANUFACTURING GRAPHENE AND GRAPHENE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: グラフェン製造用銅箔、及びグラフェンの製造方法

【図1】



(57) Abstract: [Problem] To provide the following: copper foil for use in the manufacture of graphene whereby large pieces of graphene can be produced inexpensively; and a graphene manufacturing method using said copper foil. [Solution] Copper foil for use in the manufacture of graphene. Before being heated for one hour at 1,000°C in an atmosphere that contains at least 20% hydrogen by volume and otherwise consists of argon, said copper foil has, per square millimeter, a total of no more than 15 oxides and sulfides with diameters of 0.5 μm or greater as measured by surface elemental analysis using a scanning electron microscope.

(57) 要約: 【課題】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を提供する。【解決手段】水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1,000°Cで1時間加熱前の走査電子顕微鏡による表面の元素分析を行って測定される直径が0.5 μm以上の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/mm²以下であるグラフェン製造用銅箔である。

WO 2012/165548 A1

WO 2012/165548 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： グラフェン製造用銅箔、及びグラフェンの製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、グラフェンを製造するための銅箔、及び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氣的、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（DDS）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（CVD）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、Ni、Cu、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1000℃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2009-143799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、Cu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。

ここで、銅がグラフェン成長の触媒として優れている理由は、銅が炭素をほとんど固溶しないためである。そして、銅が触媒として作用し炭化水素ガスの熱分解で生じた炭素原子は銅表面でグラフェンを形成する。さらに、グラフェンで覆われた部分の銅は触媒作用を失うため、その部分でさらに炭化水素ガスが熱分解することがなく、グラフェンが複数層になり難く、グラフェンの単層が得られる。従って、銅の単結晶はこの点でグラフェン製造用基板として優れているが、高価でサイズが限定されるため、大面積のグラフェンを製膜するには適さない。

一方で、銅箔は大面積化が容易であるが、本発明者が銅箔を基板としてグラフェンを製造したところ、グラフェンのシート抵抗が増大して品質が劣化することがわかった。

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] すなわち、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時間加熱前の走査電子顕微鏡による表面の元素分析を行って測定される直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/ mm^2 以下である。
- [0008] 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時間加熱前の断面のうち、圧延方向に平行で圧延面に垂直な断面であって、表面から10 μm までの深さで合計面積が3 mm^2 となる領域を走査電子顕微鏡により元素分析を行ったとき、直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物の合計個数が100個/ mm^2 以下である。
- [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1 mm^2 の表面をコンフォーカル顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち輪郭で囲まれた粒状の部分の高さプロファイルを逐一取得し、最も低い高さDMの位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25 \mu\text{m}$ の範囲で最も高い部分の高さDSをベースライン高さとし、凹部の深さ $d_s = DS - DM$ とし、 d_s が1.5 μm 以上のものを前記凹部とみなして計数したとき、前記凹部の個数が20個/ mm^2 以下である。
- [0010] 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1 mm^2 の表面をコンフォーカル顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち輪郭で囲まれた粒状の部分の高さプロファイルを逐一取得し、最も高い高さHMの位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25 \mu\text{m}$ の範囲で最も低い部分の高さHSをベースライン高さとし、凸部の高さ $d_t = HM - HS$ とし、 d_t が1.5 μm 以上のものを前記凸部とみなして計数したとき、前記凸部の個数が100個/ mm^2 以下である。
- [0011] 本発明のグラフェン製造用銅箔において、Cuの純度が99.95~99.995質量%であることが好ましい。

本発明のグラフェン製造用銅箔において、J I S-H 3 1 0 0に規格するタフピッチ銅若しくはJ I S-H 3 1 0 0に規格する無酸素銅、又は該タフピッチ銅若しくは無酸素銅に対し、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%以下含有することが好ましい。

[0012] 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

[0013] 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

[0014] [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。

[図2]銅箔表面のコンフォーカル顕微鏡像の一例を示す図である。

[図3]図2のS点（凹部に相当）の粒状部分の高さプロファイルを示す図である。

[図4]図2のT点（凸部に相当）の粒状部分の高さプロファイルを示す図である。

[図5]図2のコンフォーカル顕微鏡像の3次元画像を示す図である。

[図6]実施例6の試料の加熱前の表面及び断面のSEM像を示す図である。

[図7]実施例6の試料の加熱後の表面及び断面のSEM像を示す図である。

[図8]走査電子顕微鏡の面分析による酸素のマッピングを示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態に係るグラフェン製造用銅箔及びグラフェンの製造方法について説明する。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。

[0016] <第1の発明>

第1の発明では、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時間加熱前の走査電子顕微鏡による表面の元素分析を行って測定される直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/ mm^2 以下である。

本発明者は、銅箔を基板としてグラフェンを製造すると、グラフェンのシート抵抗が増大して品質が劣化する原因について検討し、銅箔上にグラフェンの成長を妨げる段差が存在することを見出した。つまり、グラフェンの炭素原子の結合はnm単位であるのに対し、銅箔表面の凹凸は μm レベルであるので、銅箔表面の凹凸（段差）が大きいとグラフェンの炭素原子の結合が切れ、シート抵抗が大きくなるものと考えられる。

そして、Cuが99.995質量%を超える高純度の銅箔を用いれば、表面の段差が少なく平滑な銅箔とすることができるが、高コストでサイズが限定される。

[0017] そして、本発明者は、銅箔を圧延製造する際の鋳造品に発生する酸化物や硫化物が、グラフェンの製造温度である1000℃前後に加熱されると、膨れ、ヘコミ、ピットを生じて銅箔表面に凹凸が生じることを見出した。このようなことから、これら銅箔表面（又は銅箔内部）に存在する酸化物、硫化物の大きさと個数を制限することで高品質のグラフェンを製造することができる。

[0018] 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時間加熱前の酸化物及び硫化物を規定する理由は、上記したように1000℃前後に加熱されると、銅箔表面近傍に存在する酸化物及び硫化物が蒸発し、その際に表面を破壊して膨れ、ヘコミ、ピットを生じさせるからである。

又、酸化物及び硫化物として直径が0.5 μm 以上のものを測定する理由は、直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物は銅箔表面に凹凸を生じさせ易いからである。

ここで、直径は、図8に示すようにして求める。まず、銅箔表面の1mm

× 1 mmの視野につき、エネルギー分散型X線分析（EDX）を備えた走査電子顕微鏡の面分析で酸素及び硫黄をマッピング観察する。図8は、酸素のマッピングを示す。次に、マッピング領域内で、酸素又は硫黄の濃度が最も高い部分（図8の符号R）を選び、その部分を跨いで長さ10 μmのライン分析（図8の符号LN）を行う。これは、マッピングでは元素濃度の絶対値を正確に求めることが難しいのに対し、ライン分析は元素濃度の測定精度が高いためである。

そして、ライン分析において酸素又は硫黄の濃度が最も低い値を基準とし、この基準よりも5質量%濃度の高い部分の位置を、マッピングと照合し、マッピング領域内で基準よりも5質量%濃度の高い部分の色調を判定する。そして、この色調よりも濃度の高い部分（つまり、基準よりも5質量%以上濃度の高い部分）を酸化物または硫化物とみなした。そして、マッピング領域上で、上記基準よりも5質量%以上濃度の高い部分の集合（図8の輪郭U）を求め、これを酸化物または硫化物の領域とみなした。これら領域の最大長さMと、その垂直方向の長さTを測定してその平均値を求め、酸化物または硫化物の直径とした。直径が0.5 μm以上の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/mm²以下である。

[0019] <第2の発明>

第2の発明では、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時間加熱前の断面のうち、圧延方向に平行で圧延面に垂直な断面であって、表面から10 μmまでの深さで合計面積が3 mm²となる領域を走査電子顕微鏡により元素分析を行ったとき、直径が0.5 μm以上の酸化物及び硫化物の合計個数が100個/mm²以下である。

上記した第1の発明のように、銅箔中の酸化物や硫化物が1000℃前後に加熱されて銅箔表面に凹凸が生じるが、この酸化物や硫化物は、銅箔断面からも測定することができる。

ここで、表面から10 μmまでの深さを測定対象とした理由は、銅箔の表面から遠い内部に酸化物や硫化物が介在しても、銅箔表面に凹凸を生じ難い

からである。酸化物及び硫化物の測定方法及び個数の計数方法は第1の発明と同一である。又、酸化物及び硫化物は銅箔内部に比較的均一に分散しているので、上記断面は、銅箔の任意の位置から取得してよい。

[0020] <第3の発明>

第3の発明では、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時間加熱後の銅箔表面に生じた凹凸を以下のように規定する。まず、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時間加熱後の銅箔表面(1mm²)をコンフォーカル(共焦点)顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち、輪郭で囲まれた粒状の部分につき、高さ方向の情報を逐一求めた。コンフォーカル顕微鏡のソフトウェア上、2次元画像の所定位置を指定すると、その位置の高さ情報が出力可能になっている。

図2は、銅箔表面のコンフォーカル顕微鏡像の一例を示す2次元画像である。図2のS点(凹部に相当)の粒状部分の高さプロファイルを図3に示す。凹部の深さ d_s は、最も低い高さ D_M の位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25\mu\text{m}$ の範囲で、最も高い部分の高さ D_S をベースライン高さとし、 $d_s = D_S - D_M$ で求めた。

[0021] そして、 d_s が $1.5\mu\text{m}$ 以上のものを凹部とみなして計数する。凹部の個数が20個/mm²以下であることが必要である。

凹部の個数が20個/mm²を超えると、銅箔表面の凹凸が顕著になって高品質のグラフェンを製造することが困難になる。

[0022] <第4の発明>

第4の発明では、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時間加熱後の銅箔表面に生じた凹凸を以下のように規定する。まず、第3の発明と同様に、1000℃で1時間加熱後の銅箔表面(1mm²)をコンフォーカル(共焦点)顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち、輪郭で囲まれた粒状の部分につき、高さ方向の情報を逐一求めた。

図2は、銅箔表面のコンフォーカル顕微鏡像の一例を示す。図2のT点（凸部に相当）の粒状部分の高さ情報を図4に示す。凸部の高さ d_t は、最も高い高さ H_M の位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25\mu m$ の範囲で、最も低い部分の高さ H_S をベースライン高さとし、 $d_t = H_M - H_S$ で求めた。

[0023] そして、 d_t が $1.5\mu m$ 以上のものを凸部とみなして計数する。凸部の個数が $100個/mm^2$ 以下であることが必要である。

凸部の個数が $100個/mm^2$ を超えると、銅箔表面の凹凸が顕著になって高品質のグラフェンを製造することが困難になる。

[0024] なお、 d_s の最大値は $14\mu m$ 以下が好ましく、 $10\mu m$ 以下がより好ましく、 $6\mu m$ 以下が最も好ましい。 d_t の最大値は $16\mu m$ 以下が好ましく、 $10\mu m$ 以下がより好ましく、 $6\mu m$ 以下が最も好ましい。

[0025] <銅箔の組成>

銅箔としては、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）を好適に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。

なお、上記元素の含有割合の下限は特に制限されないが、例えば上記元素の含有割合を0.001質量%以上とすることができ、又は0.005質量%以上とすることができる。上記元素の含有割合が0.001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。

[0026] 銅箔のCu純度が99.95～99.995質量%であることが好ましい。銅箔の純度

が99.95質量%未満であると、上記したように、銅箔表面に酸化物や硫化物が介在し易くなって銅箔表面の凹凸が大きくなる場合がある。一方、銅箔中のCu純度を高くすると製造コストが高くなると共に、強度が低下して箔の製造が難しくなり、大面積化が困難になる。このようなことから、銅箔中のCuの純度が99.995質量%以下であることが好ましい。

[0027] <銅箔の厚み>

銅箔の厚みは特に制限されないが、一般的には5～150 μ m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 μ mとすると好ましい。銅箔の厚みが12 μ m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 μ mを超えるとエッチング除去がし難くなる場合がある。

[0028] <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。

[0029] 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18000以下とすると、銅箔表面が平滑になるので好ましい。

銅箔表面が平滑であると、焼鈍した場合の結晶粒の成長にとって好ましい。そして、銅箔表面の平滑さの程度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以下とするとよい。油膜当量が18000を超えると、銅箔表面のベース粗さが20 μ mを超えることがある。

[0030] 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 Ra_{roll} が0.1 μ m以下（好ましくは0.01～0.04 μ m、更に好ましくは0.01～0.02 μ m）に調整された圧延ロールにより、粘度が3～8cSt（好ましくは3～5cSt、更に好ましくは3～4cSt）の圧延油を使用し、圧延速度100～500m／分（好ましくは200～450m／分、更に好ましくは250～400m／分）、パス毎の圧下率10～60%が挙げられる。又、ロール噛込角は、例えば0.001～0.04rad、好ましくは0.002～0.03rad、更に好ましくは0.003～0.03radである。

[0031] 圧延ロールの表面粗さ Ra_{roll} が0.1 μ 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、 0.002 rad 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。

[0032] 又、銅箔の表面を平滑に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、銅箔表面が平滑になる。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°C 以下、好ましくは 100°C 以下であればよい。また、材料温度が 50°C 以下では銅箔表面が平滑になる効果はほとんどない。

[0033] <銅箔の 60 度光沢度>

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 400% 以上であることが好ましく、 500% 以上であることが更に好ましい。

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場合がある。そこで、銅箔の表面凹凸が平滑であることが好ましい。

なお、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、 500% 未満とすれば銅箔の製造時に圧延加工度等の製造条件を厳密に規定しなくてもよく、製造の自由度が高くなるので好ましい。又、圧延平行方向及び圧延直角方向の 60 度光沢度の上限は実用上、 800% 程度である。

[0034] <平均結晶粒径>

又、最終冷間圧延後の銅箔を、水素を 20 体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000°C で 1 時間加熱することで、銅箔も加熱され、銅箔の

平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ 以上に成長する。

銅箔の平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ より小さいと、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場合がある。

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 1000°C 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、銅箔を測定する。

[0035] 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。

[0036] <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、例えばタフピッチ銅（JIS-H3100）や、無酸素銅（JIS-H3100）をそのまま用いるか、必要に応じて所定元素を添加し、純度が99.95質量%以上の銅インゴットを製造する。このインゴットを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。

[0037] <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1（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。そして、グラフェン製造用銅箔１０の表面に分解ガス（炭素ガス）が接触し、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１（ｂ））。

[0038] 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１（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。

[0039] 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

[0040] <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、各実施例、比較例の銅箔を得た。

なお、各実施例及び比較例4、5で用いたタフピッチ銅（TPC）は、シャフト炉で原料を溶解する工程における加熱ガス中の酸素濃度を低くして製造した。このとき、加熱ガス中の酸素濃度の指標として、一酸化炭素濃度を測定し、一酸化炭素濃度を2～7%とした。

また、比較例1～3で用いたタフピッチ銅は、シャフト炉における加熱ガス中の一酸化炭素濃度を0.5～1.5%とした。

なお、一酸化炭素濃度および酸素濃度の制御は、燃料ガス中へ供給する空気の流量を制御することで変化させた。

[0041] 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。

（油膜当量）＝{（圧延油粘度、40℃の動粘度；cSt）×（圧延速度；m／分）}／{（材料の降伏応力；kg／mm²）×（ロール噛込角；rad）}

[0042] なお、Cu純度が99.9999%の銅箔（参考例1）については、99.99999%以上の銅を原料に真空中で再溶解し、真空中で厚み30mm、幅100mmの鋳型に鋳造し、得られたインゴットは、表面を機械加工後に酸洗して、圧延と熱処理とを繰り返し35 μ m厚みに圧延した。Cu純度が99.999%の銅箔（参考例2）については、99.9999%の銅原料を真空中で再溶解し、インゴットを鋳造した。その後は、参考例1と同様に作製した。

[0043] ＜表面粗さ（Ra, Rz, Sm）の測定＞

各実施例及び比較例の銅箔の最終冷間圧延後、及び水素を20体積%以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で1000℃で1時間加熱後の表面粗さを測定した。

コンフォーカル顕微鏡（レーザーテック社製、型番：HD100D）で1mm×1mmの測定視野につき、JIS-B0601に準拠した算術平均粗さ（Ra； μ m）と最大断面高さ（Rt； μ m）を測定した。なお、Sm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。

[0044] <表面の酸化物及び硫化物の個数>

未加熱の銅箔表面の $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ の測定視野につき、エネルギー分散型 X 線分析 (E D X) を備えた走査電子顕微鏡を用い、上記した方法で直径 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の酸化物、硫化物の個数を測定した。

<断面の酸化物及び硫化物の個数>

また、未加熱の銅箔につき、圧延方向に平行で、圧延面に垂直な任意の断面を作成し、表面から $10\text{ }\mu\text{ m}$ までの深さで合計面積が 3 mm^2 となる領域を走査電子顕微鏡により元素分析を行い、上記した方法で直径 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ 以上の酸化物、硫化物の個数を測定した。

[0045] <表面の凹部及び凸部の個数>

水素を 20 体積% 以上含有し残部アルゴンの雰囲気中で 1000°C で 1 時間加熱後の銅箔表面 (1 mm^2) をコンフォーカル (共焦点) 顕微鏡 (レーザーテック社製、型番: HD100D、解析ソフト: L M e y e (レーザーテック社製)、スキャンタイマー: 60sec) で測定し、得られた表面の 2 次元画像のうち、輪郭で囲まれた粒状の部分につき、高さ方向の情報を逐一求めた。コンフォーカル顕微鏡のソフトウェア上、2 次元画像の所定位置を指定すると、その位置の高さ情報が出力可能になっている。

図 2 は、銅箔表面のコンフォーカル顕微鏡像の一例を示す。図 2 の S 点 (凹部に相当) の粒状部分の高さプロファイルを図 3 に示す。凹部の深さ d_s は、最も低い高さ D_M の位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲で、最も高い部分の高さ D_S をベースライン高さとみなし、 $d_s = D_S - D_M$ で求めた。図 2 の T 点 (凸部に相当) の粒状部分の高さ情報を図 4 に示す。凸部の高さ d_t は、最も高い高さ H_M の位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲で、最も低い部分の高さ H_S をベースライン高さとみなし、 $d_t = H_M - H_S$ で求めた。

そして、 d_s 、 d_t が $1.5\mu\text{m}$ 以上のものを、それぞれ凹部、凸部とみなして計数した。

[0046] <グラフェンの製造>

各実施例のグラフェン製造用銅箔（縦横 $100\times 100\text{mm}$ ）を赤外線イメージ炉内の石英管（3インチ）の内壁に巻き、真空引き（圧力： 0.2Torr ）した。次に、この石英管内に水素とアルゴンの混合ガスを流しながら赤外線イメージ炉を 1000°C に加熱し、さらにメタンガス（供給ガス流量： $10\sim 100\text{cc/min}$ ）を流し、1時間保持して反応させた。

グラフェンが表面に成長した銅箔のグラフェン側にPETフィルムを張り合わせ、銅箔を酸でエッチング除去した後、四探針法でグラフェンのシート抵抗を測定した。なお、反応時間は予め反応時間とシート抵抗との関係を調査し、シート抵抗が安定するために必要な時間とした。

グラフェンのシート抵抗が $400\Omega/\square$ 以下であれば、実用上問題はない。

[0047] 得られた結果を表1、表2に示す。なお、表中のTPCは、JIS-H3100に規格するタフピッチ銅を表し、OFCはJIS-H3100に規格する無酸素銅を表す。従って、「OFC+Sn1200ppm」は、JIS-H3100に規格する無酸素銅にSnを1200wtppm添加したことを表す。

[0048]

[表1]

	組成 (wtppm)	最終冷間 圧延時の 最終パス前 の油膜当量	最終冷間 圧延時の 最終パスの 油膜当量	厚さ (μm)	最終圧延後の 表面粗さ(μm)			表面の 不純物 個数 (個/ mm^2)	断面の 不純物 個数 (個/ mm^2)	1000°C加熱後の 表面粗さ(μm)			凹部の 個数 (個/ mm^2)	凸部の 個数 (個/ mm^2)	凹部の 最小/ 最大値 (μm)	凸部の 最小/ 最大値 (μm)	クラフエンの シート抵抗 $\Omega/\square$
					Ra	Rt	Rsm			Ra	Rt	Rsm					
実施例1	TPC	15,000	15,000	18	0.045	0.555	9.247	12	84	0.037	0.370	18.343	18	98	0.455 12.110	0.866 15.110	388
実施例2	TPC	15,000	15,000	35	0.048	0.558	9.765	10	74	0.039	0.367	18.135	16	82	0.547 11.878	0.879 15.787	394
実施例3	TPC	15,000	15,000	50	0.049	0.543	9.548	10	68	0.038	0.375	18.222	15	75	0.552 10.334	0.828 14.988	391
実施例4	OFC	12,000	12,000	35	0.030	0.349	8.044	1	1	0.020	0.171	17.585	2	2	0.315 4.291	0.446 5.488	350
実施例5	OFC +Sn1200ppm	12,000	12,000	35	0.080	0.658	9.624	2	5	0.046	0.390	19.179	3	8	0.474 3.108	0.502 5.742	383
実施例6	TPC +Ag190ppm	15,000	15,000	18	0.044	0.502	9.357	8	79	0.032	0.281	17.565	13	86	0.875 12.224	0.941 13.468	372
実施例7	TPC +Ag190ppm	15,000	15,000	35	0.046	0.508	9.145	7	73	0.031	0.274	17.831	11	81	0.898 12.674	0.983 13.402	382
実施例8	TPC +Ag190ppm	15,000	15,000	50	0.047	0.498	9.258	7	66	0.033	0.279	17.747	10	74	0.743 13.550	0.968 13.864	380
実施例9	TPC +Ag100ppm	15,000	15,000	35	0.042	0.486	9.007	6	22	0.030	0.333	18.555	6	25	0.764 13.987	0.880 14.456	373
実施例10	TPC +Ag300ppm	15,000	15,000	35	0.051	0.512	9.282	7	27	0.038	0.388	18.414	7	30	0.928 12.933	1.007 13.464	398
実施例11	OFC +Sn80ppm	12,000	12,000	35	0.032	0.337	9.518	0	1	0.027	0.188	17.462	1	2	0.345 3.258	0.438 4.942	328
実施例12	OFC +Sn300ppm	12,000	12,000	35	0.038	0.412	9.585	0	2	0.032	0.305	17.616	1	3	0.442 4.123	0.488 5.654	319
実施例13	OFC +Sn470ppm	12,000	12,000	35	0.069	0.511	9.613	1	3	0.044	0.361	17.987	2	4	0.415 5.852	0.483 6.012	364
実施例14	OFC +Ag10ppm	12,000	12,000	35	0.031	0.487	9.157	1	1	0.029	0.196	17.663	1	2	0.325 3.187	0.429 5.024	343

[0049] [表2]

	組成 (wtppm)	最終冷間 圧延時の 最終パス前 の油膜当量	最終冷間 圧延時の 最終パスの 油膜当量	厚さ (μm)	最終圧延後の 表面粗さ(μm)			表面の 不純物 個数 (個/ mm^2)	断面の 不純物 個数 (個/ mm^2)	1000°C加熱後の 表面粗さ(μm)			凹部の 個数 (個/ mm^2)	凸部の 個数 (個/ mm^2)	凹部の 最小/ 最大値 (μm)	凸部の 最小/ 最大値 (μm)	クラフエンの シート抵抗 $\Omega/\square$
					Ra	Rt	Rsm			Ra	Rt	Rsm					
比較例1	TPC	15,000	15,000	35	0.047	0.57	9.624	22	121	0.046	0.864	23.123	25	140	1.246 20.554	1.444 22.771	>500
比較例2	TPC	15,000	15,000	35	0.048	0.51	9.246	19	81	0.037	0.770	21.311	21	89	0.747 22.987	0.866 24.125	>500
比較例3	TPC	15,000	15,000	35	0.046	0.58	9.369	12	124	0.039	0.789	22.345	13	135	0.775 22.369	0.866 24.424	>500
比較例4	TPC +Cr500ppm	15,000	23,000	35	0.038	0.62	12.88	25	135	0.042	0.847	25.147	37	165	1.247 20.454	1.584 23.468	>500
比較例5	TPC +Al500ppm	15,000	23,000	35	0.040	0.56	13.22	18	117	0.044	0.753	22.878	22	134	1.543 16.432	1.733 18.413	>500
参考例1	99.9999%Cu	12,000	12,000	35	0.016	0.14	15.21	0	0	0.028	0.285	18.548	0	0	0.029 0.110	0.048 0.123	111
参考例2	99.999%Cu	12,000	12,000	35	0.016	0.14	17.34	1	1	0.030	0.306	19.692	1	1	0.047 0.337	0.056 0.481	203

[0050] 表1、表2から明らかなように、表面の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/mm²以下、断面の酸化物及び硫化物の合計個数が100個/mm²以下、凹部の個数が20個/mm²以下、凸部の個数が100個/mm²以下である各実施例の場合、グラフェンのシート抵抗が400Ω/□以下となり、品質が優れていた。

[0051] 一方、表面の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/mm²を超え、断面の酸化物及び硫化物の合計個数が100個/mm²を超え、凹部の個数が20個/mm²を超え、又は凸部の個数が100個/mm²を超えた各比較例の場合、グラフェンのシート抵抗が400Ω/□を超え、グラフェンの品質が劣った。

なお、参考例1、2は、高純度（99.999質量%以上）の銅を真空溶解により不純物量を低下させて製造した銅箔であり、表面の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/mm²以下であるが、高コストであり、広幅の銅箔を製造するのが難しく、実用性に乏しい。

[0052] なお、図5は、図2のコンフォーカル顕微鏡像の3次元画像を示す。

又、図6（a）は、実施例6の試料の加熱前の表面のSEM像を示し、図6（b）はその断面SEM像を示す。酸化物の検出部分（符号A）の断面を見ると、酸化物が表面よりやや内部に介在していることがわかる。

図7（a）は、実施例6の試料の加熱後の表面のSEM像を示し、図7（b）はその断面SEM像を示す。凸部（符号B）の検出部分の断面を見ると、酸化物が還元されて加熱で蒸発して表面に銅箔材料が隆起していることがわかる。

符号の説明

[0053]	10	グラフェン製造用銅箔
	20	グラフェン
	30	転写シート

請求の範囲

- [請求項1] 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時間加熱前の走査電子顕微鏡による表面の元素分析を行って測定される直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物の合計個数が15個/ mm^2 以下であるグラフェン製造用銅箔。
- [請求項2] 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時間加熱前の断面のうち、圧延方向に平行で圧延面に垂直な断面であって、表面から10 μm までの深さで合計面積が3 mm^2 となる領域を走査電子顕微鏡により元素分析を行ったとき、直径が0.5 μm 以上の酸化物及び硫化物の合計個数が100個/ mm^2 以下であるグラフェン製造用銅箔。
- [請求項3] 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1 mm^2 の表面をコンフォーカル顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち輪郭で囲まれた粒状の部分の高さプロファイルを逐一取得し、最も低い高さDMの位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25 \mu\text{m}$ の範囲で最も高い部分の高さDSをベースライン高さとし、凹部の深さ $d_s = DS - DM$ とし、
 d_s が1.5 μm 以上のものを前記凹部とみなして計数したとき、前記凹部の個数が20個/ mm^2 以下であるグラフェン製造用銅箔。
- [請求項4] 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1 mm^2 の表面をコンフォーカル顕微鏡で測定し、得られた表面の2次元画像のうち輪郭で囲まれた粒状の部分の高さプロファイルを逐一取得し、最も高い高さHMの位置から面方向でかつ圧延平行方向に $\pm 25 \mu\text{m}$ の範囲で最も低い部分の高さHSをベースライン高さとし、凸部の高さ $d_t = HM - HS$ とし、
 d_t が1.5 μm 以上のものを前記凸部とみなして計数したとき、前記凸部の個数が100個/ mm^2 以下であるグラフェン製造用銅箔。
- [請求項5] Cuの純度が99.95～99.995質量%である請求項1～4のいずれか

に記載のグラフェン製造用銅箔。

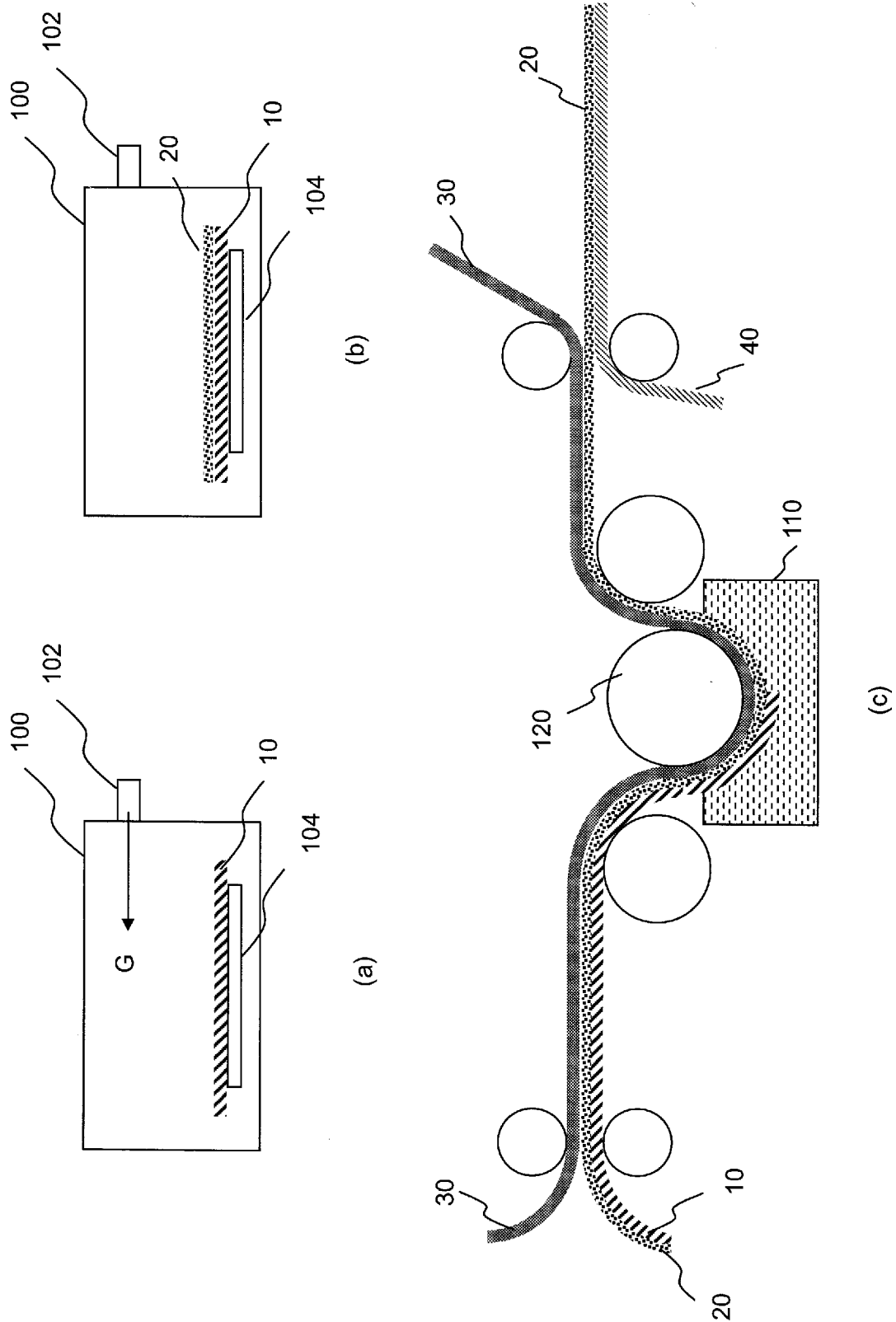
[請求項6] J I S-H 3 1 0 0 に規格するタフピッチ銅若しくは J I S-H 3 1 0 0 に規格する無酸素銅、又は該タフピッチ銅若しくは無酸素銅に対し、S n 及び A g の群から選ばれる 1 種以上の元素を 0.050 質量%以下含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のグラフェン製造用銅箔。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 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、

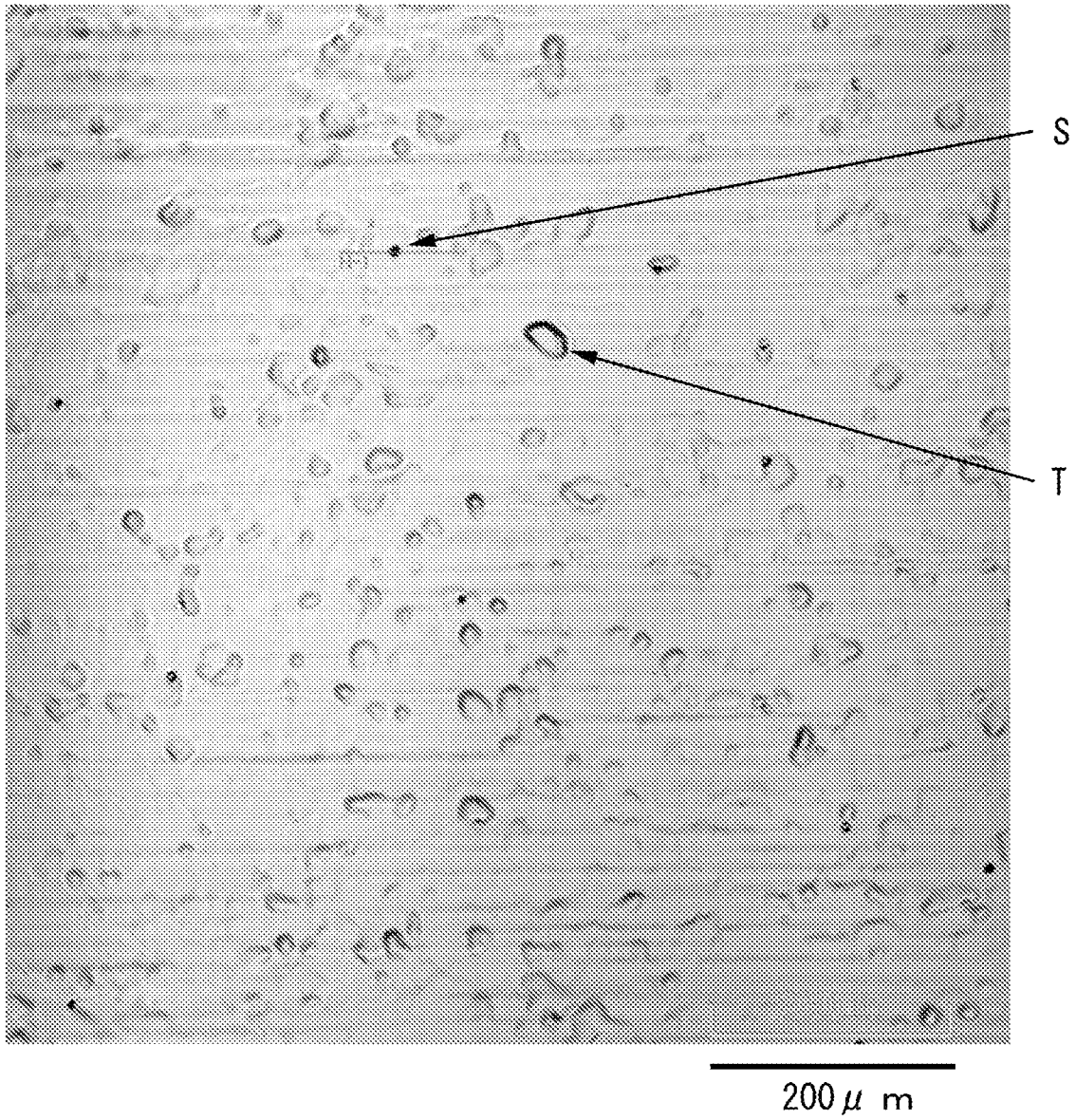
所定の室内に、加熱した前記グラフェン製造用銅箔を配置すると共に炭素含有ガスを供給し、前記グラフェン製造用銅箔の表面にグラフェンを形成するグラフェン形成工程と、

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。

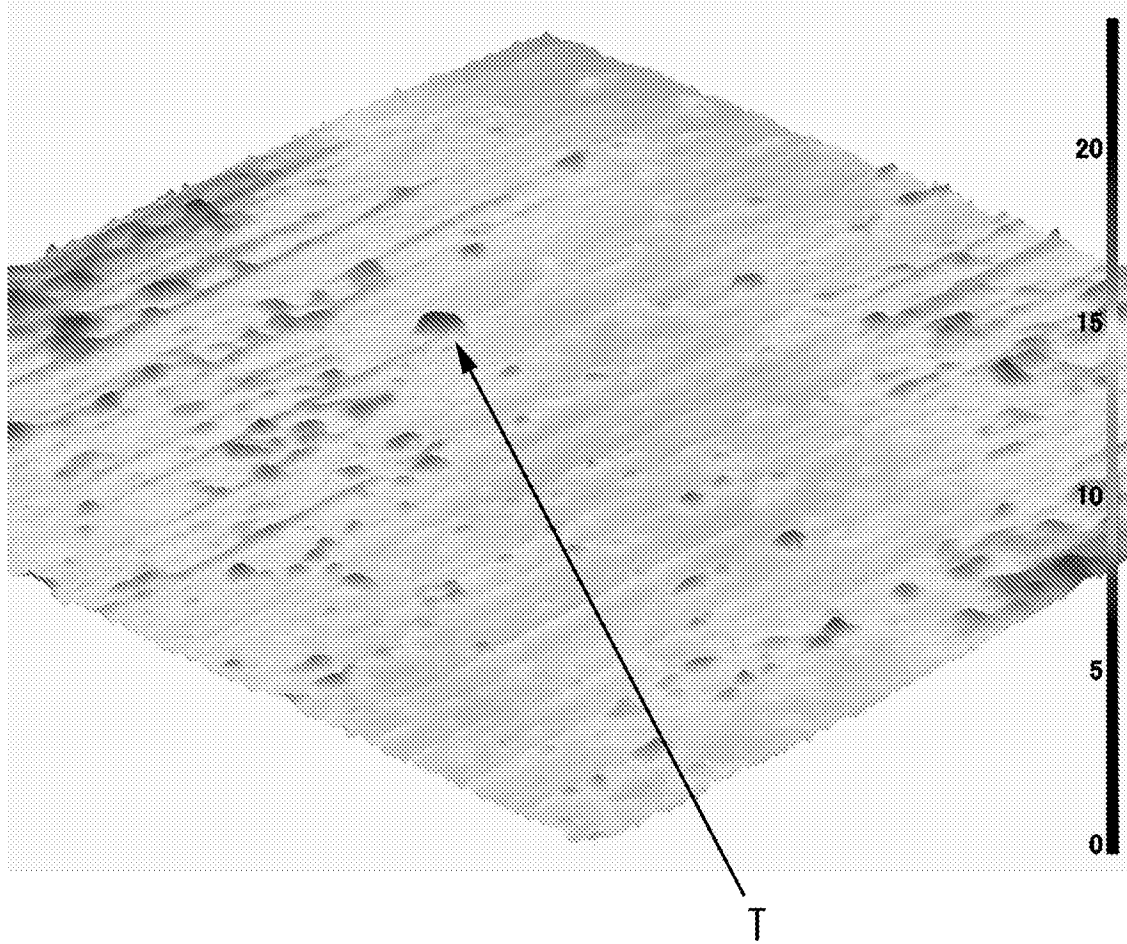
[図1]



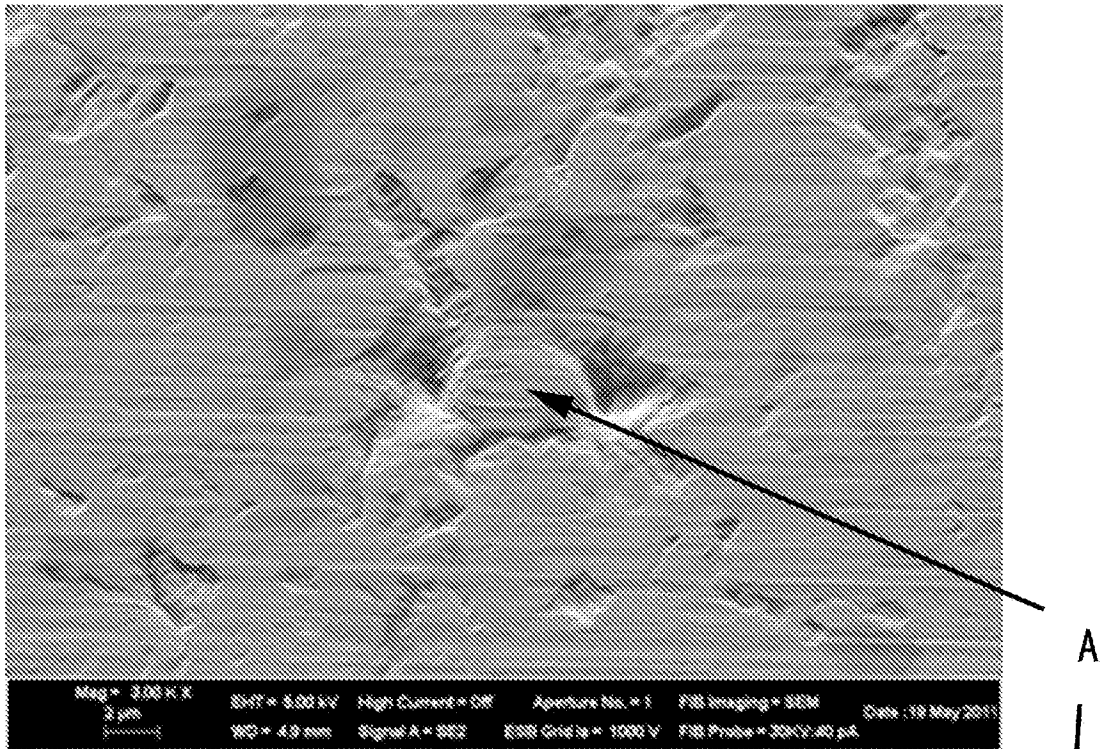
[図2]



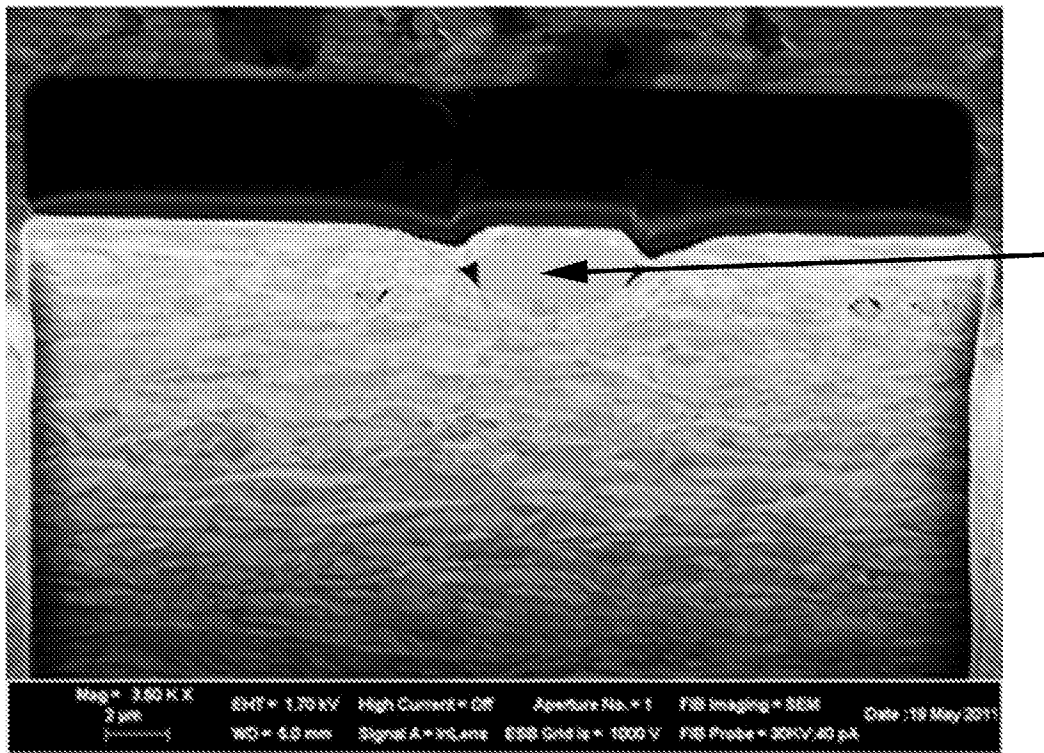
[図5]



[図6]



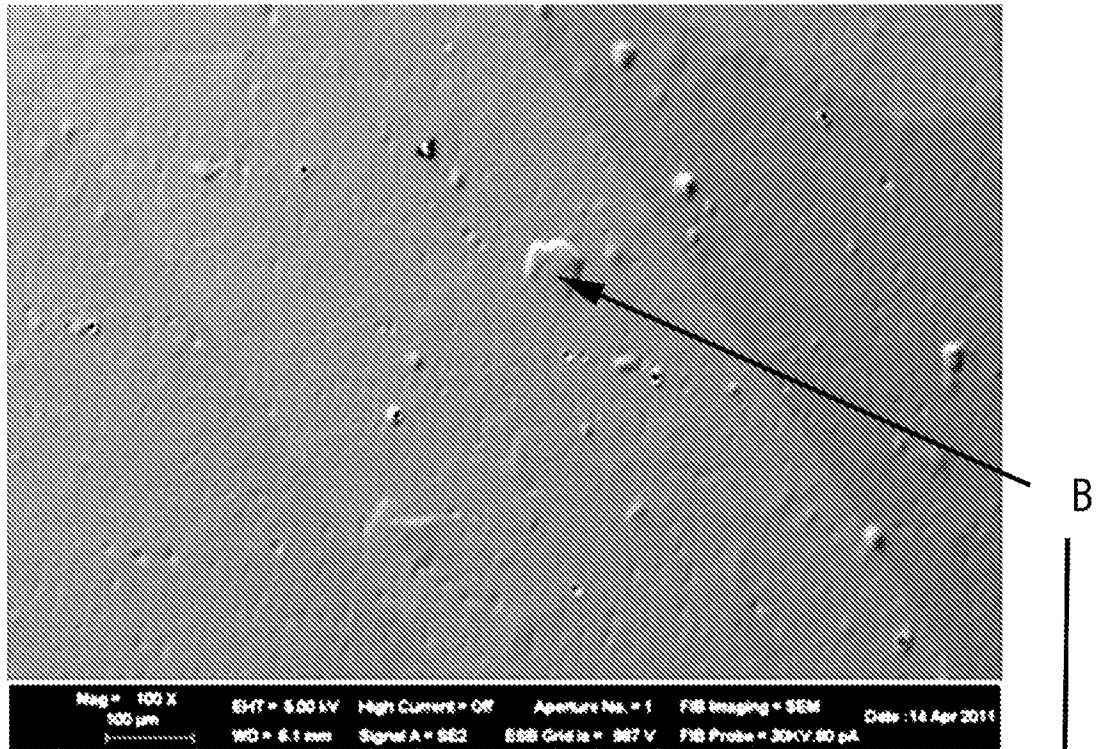
(a)



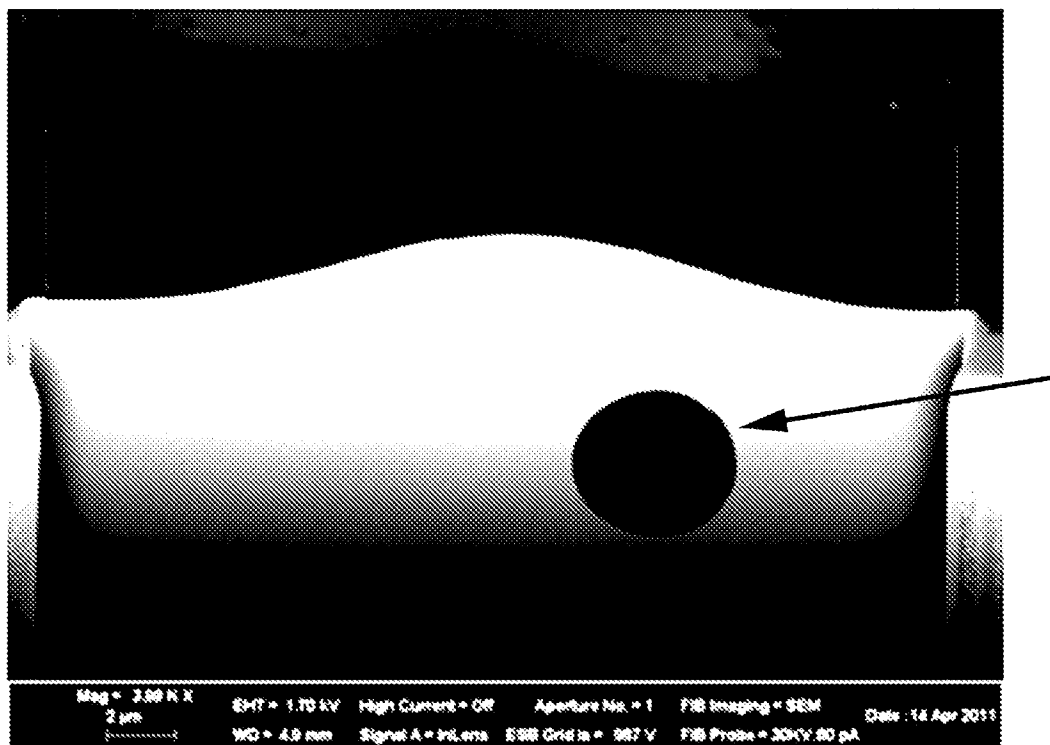
— 2 μ m

(b)

[図7]

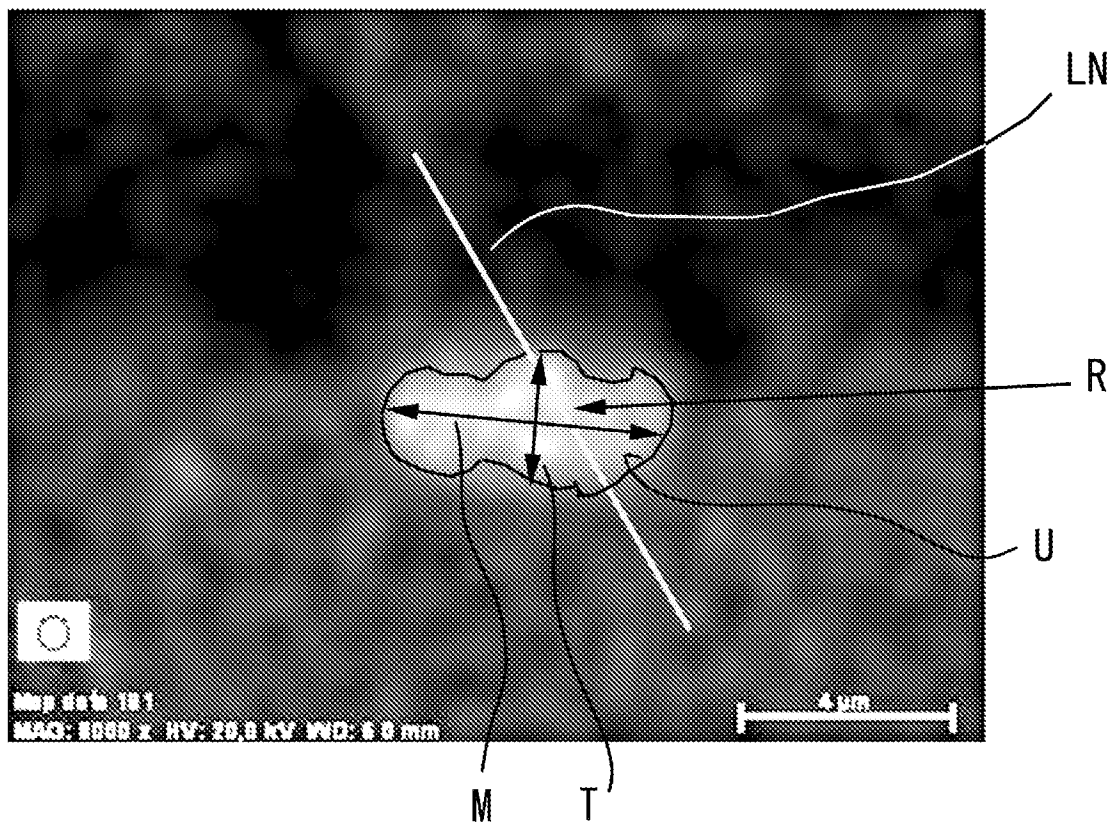


(a)

 $2\mu\text{m}$

(b)

[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHENG TANG Luo, YE Lu, DANIEL W.Singer, MATTHEW E.Berck, LUKE A.Somers, BRETT R.Goldsmith, and A.T.Charlie Johnson, Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure, Chemistry of Materials, Vol.23 No.6, American Chemical Society, 2011.03.22, p.1441-1447	1-7
A	JP 2004-284938 A (Hong Fu Jin Precision Industry Co., Ltd.), 14 October 2004 (14.10.2004), claims 1 to 4; paragraph [0022] & US 2004/0184981 A1 & CN 1532142 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August, 2012 (23.08.12)

Date of mailing of the international search report

04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064077

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-188951 A (Komatsu Ltd.), 21 July 1998 (21.07.1998), claim 1; paragraphs [0020], [0026]; fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2009-215146 A (Panasonic Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), claim 1; paragraph [0046] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-120050 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claim 1; paragraph [0041]; table 3, sample no.27 (Family: none)	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064077

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The invention of claim indicated below is relevant to main invention.

Claim 1

(Continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/064077

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: ZHENG TANG Luo, YE Lu, DANIEL W.Singer, MATTHEW E.Berck, LUKE A.Somers, BRETT R.Goldsmith, and A.T.Charlie Johnson, Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure, Chemistry of Materials, Vol.23 No.6, American Chemical Society, 2011.03.22, p.1441-1447

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/02 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	ZHENG TANG Luo, YE Lu, DANIEL W. Singer, MATTHEW E. Berck, LUKE A. Somers, BRETT R. Goldsmith, and A. T. Charlie Johnson, Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure, Chemistry of Materials, Vol. 23 No. 6, American Chemical Society, 2011.03.22, p. 1441-1447	1-7
A	JP 2004-284938 A (鴻富錦精密工業有限公司) 2004.10.14, 請求項 1-4, 【0022】 & US 2004/0184981 A1 & CN 1532142 A	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.08.2012

国際調査報告の発送日

04.09.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

押見 幸雄

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4 G

4139

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 10-188951 A (株式会社小松製作所) 1998.07.21, 請求項1, 【0020】, 【0026】, 図1 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2009-215146 A (パナソニック株式会社) 2009.09.24, 請求項1, 【0046】 (ファミリーなし)	1 - 7
A	JP 2002-120050 A (古河電気工業株式会社) 2002.04.23, 請求項1, 【0041】, 表3の試料No. 27 (ファミリーなし)	1 - 7

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1

文献1：ZHENG TANG Luo, YE Lu, DANIEL W. Singer, MATTHEW E. Berck, LUKE A. Somers, BRETT R. Goldsmith, and A. T. Charlie Johnson, Effect of Substrate Roughness and Feedstock Concentration on Growth of Wafer-Scale Graphene at Atmospheric Pressure, Chemistry of Materials, Vol.23 No.6, American Chemical Society, 2011.03.22, p.1441-1447

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。