

(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
2014 年 4 月 17 日(17.04.2014)



(10) 国際公開番号

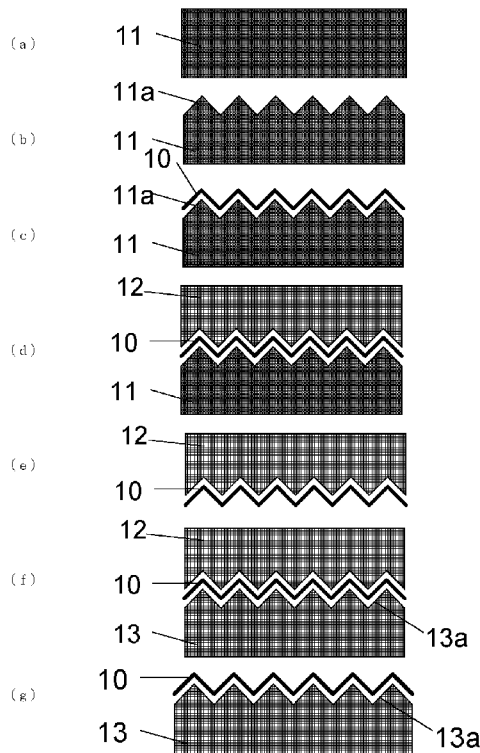
WO 2014/057612 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/04 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/005432
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 13 日(13.09.2013)
- (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 2012-223843 2012 年 10 月 9 日(09.10.2012) JP
- (71) 出願人: 富士電機株式会社(FUJI ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 藤井 健志(FUJII, Takeshi); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 まり子(SATO, Mariko); 〒2109530 神奈川県川崎市川崎区田辺新田 1 番 1 号 富士電機株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 松本 洋一(MATSUMOTO, Yoichi); 〒1918502 東京都日野市富士町 1 番地 富士電機株式会社内 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, BN, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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: PROCESS FOR PRODUCING GRAPHENE FILM, GRAPHENE FILM, AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM COMPRISING GRAPHENE FILM

(54) 発明の名称: グラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜ならびにグラフェン膜を用いた透明導電膜



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of reducing or eliminating contact failures between graphene and a surface which has recesses and protrusions, e.g., a texture, and thereby evenly transferring graphene and a graphene film to the substrate having recesses and protrusions. The process comprises a step in which recesses and protrusions are formed in a surface of a first substrate that is a transition metal substrate, a step in which a raw material comprising carbon is supplied to the first substrate to thereby grow graphene having a sheet-shaped crystal structure comprising one or more layers of carbon atoms, a step in which a second substrate that is a resinous temporary supporting film is formed so as to be in contact with the surface of the graphene, a step in which the first substrate is removed, a step in which the laminate of the second substrate with the graphene is adhered to a surface of a third substrate so that the surface of the graphene which was in contact with the first substrate faces the third-substrate surface, and a step in which the second substrate is removed.

(57) 要約: グラフェンと表面にテクスチャなどの凹凸のある表面との接触不良を削減または解消することにより、グラフェンと凹凸を持つ基板上に均一にグラフェン膜を転写することを課題とする。遷移金属基板である第1基板の表面に凹凸を形成する工程と、前記第1基板に炭素を含む原料物質を供給することにより、1層以上の炭素原子のシート状の結晶構造を有するグラフェンを成長させる工程と、該グラフェンの表面に接して、樹脂の仮支持膜である第2基板を形成する工程と、前記第1基板を除去する工程と、前記第2基板と前記グラフェンとの積層体を第3基板の表面に対し前記グラフェンの前記第1基板に接していた側の表面を向けて前記積層体を貼り付ける工程と、前記第2基板を除去する工程と、を含む。

WO 2014/057612 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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：

グラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜ならびにグラフェン膜を用いた透明導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、グラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜に関する。さらに詳細には本発明は、表面に凹凸のある基板に転写することの出来るグラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜に関する。

背景技術

[0002] 従来、 sp^2 結合で互いに結合して炭素原子のシート状の結晶構造を有するグラフェンにおいて、炭素原子の単層のシートからなるグラフェン（単層グラフェンという）が発見されている。単層グラフェンは、非特許文献1及び非特許文献2に記載のように、半整数ホール効果などの2次元性に由来する特異な量子伝導が報告され、物性物理の分野で注目されている。

[0003] 単層グラフェンでは、キャリア（電子）の移動度が約 $15000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、シリコンに比べ桁以上高い値を示すことが知られている。この点に注目し単層グラフェンの各種の産業応用が提案されている。その応用先は多岐にわたり、Siを超えるトランジスタへの応用、スピン注入デバイス、単分子を検出するガスセンサーなどを含んでいる。なかでも、導電性薄膜や透明導電膜へのグラフェンの適用が注目されており活発に開発が行われている。

[0004] グラフェンを、導電性薄膜または透明導電膜として利用する際の重要な特性の一つが、低いシート抵抗である。シート抵抗は、膜厚と導電率とに反比例することから、膜厚を厚くするほどシート抵抗は低い値が得られる。また、導電率は移動度に比例するため、良質な膜のグラフェンを成膜して、炭素原子の配列に不整合等を減らすことにより、移動度を高められれば、様々な応用の可能性が拓ける。

[0005] また、グラフェンの典型的な製造方法の一つが、CVD法である。例えば非特許文献3では、CVD法によってCuフォイル上に膜質の良いグラフェン薄膜を均一に成膜できることが報告されている。具体的には、CVD炉の内部にCuフォイルを配置して、1000℃まで昇温しながら水素を導入しておき、そこにメタンなどの炭化水素系のガスを供給することにより、Cuフォイル表面にグラフェンが成膜される。

[0006] こうして形成されたグラフェンを導電性薄膜や透明導電膜の用途として用いるためには、Cu表面から剥離して目的の基板に形成する必要がある。その手法の典型的なものでは、形成されたグラフェンの上に、樹脂の仮支持膜としてPMMA (Polymethyl methacrylate) を形成する。その後、Cuフォイルをエッチングにより取り除く。次いで、グラフェン/PMMA膜を、最終的な基板に対して、グラフェンがその基板に接する向きに貼り付ける。その後、アセトンなどの有機溶媒にてPMMAを溶解させれば、グラフェンを当該最終的な基板の面の上に形成することができる。実際、この手法（以下、従来の転写法と呼ぶ）により形成したグラフェンにおいては、結晶の欠陥に起因するといわれるラマン分光法のDピークが観測されず、非常に良質な結晶性を示す。つまり、従来の転写法は平坦な基板に転写する場合には有効な手法といえる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平8-288529号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science 306(2004)666.

非特許文献2：K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102 (2005) 10451.

非特許文献3: Xuesong Li, et al., “Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes”, Nano Letters, 9, (2009) 4359-4362.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] そこで、本願の発明者らも、非特許文献3と同様の従来の転写法を用いて、太陽電池上へのグラフェン膜の作製を試みた。その結果、太陽電池上には、グラフェンを転写できなかった。本願の発明者は、転写できなかった原因としては、太陽電池では、基板表面や基板上に接して形成される電極に、光の閉じ込め効率を向上させるために、30 nm程度以上の凹凸であるテクスチャと呼ばれる構造を用いており、転写対象の太陽電池表面（受光面側半導体層表面）にも30 nm程度のテクスチャ構造が有るためと考える。従来の転写法ではグラフェンの平坦性が1 nm程度であり、転写の際にテクスチャの凸の部分にはグラフェンは接触できるが、凹の部分にはグラフェンは接触せず、結果としてPMMAを除去した際に、グラフェンと基板との接触が不十分でグラフェンは剥離してしまったと推測される。

[0010] 本発明は、上記課題の解決することを目的とする。すなわち本発明は、グラフェンと、表面にテクスチャなどの凹凸のある表面との接触不良を削減または解消することにより、グラフェンと凹凸を持つ基板上に均一にグラフェン膜を転写することを提供し、太陽電池などの用途へのグラフェン膜の適用の可能性を拓くものである。

課題を解決するための手段

[0011] 本願の発明者は、上述したように、太陽電池などのテクスチャ構造を持つ、凹凸のある表面上に、グラフェンを転写すると、表面の凹凸が転写の能率を低下させる要因になりかねないことに気づいた。そこで、本願の発明者らは、凹凸のある表面に効率良くグラフェンが密着する方法を探索した。そして、グラフェン自体を凹凸構造とすることで、転写の際にグラフェンが転写対象の表面の凹凸にフィットとし、グラフェンの付着の効率が向上し転写能

率が向上することを確認した。

[0012] すなわち、本発明のある態様においては、遷移金属基板である第1基板の表面に凹凸を形成する工程と、前記第1基板に炭素を含む原料物質を供給することにより、1層以上の炭素原子のシート状の結晶構造を有するグラフェンを成長させる工程と、該グラフェンの表面に接して樹脂の仮支持膜である第2基板を形成する工程と、前記第1基板を除去する工程と、前記第2基板と前記グラフェンとの積層体を第3基板の表面に対し前記グラフェンの前記第1基板に接していた側の表面を向けて前記積層体を貼り付ける工程と、前記第2基板を除去する工程と、を含むグラフェン膜の製造方法が提供される。

[0013] 第2基板がPMMA（ポリメチルメタクリレート）またはPDMS（ポリジメチルシロキサン）であることが好ましい。

また、本発明のある態様においては、凹凸のある遷移金属基板上にグラフェンを成長することで、基板の凹凸を引き継いだ、1層以上の炭素原子がシート状に形成された結晶構造を有する膜である、グラフェン膜が提供される。

[0014] 本発明の各態様において、第1基板および第2基板は、それぞれ、遷移金属基板および樹脂の仮支持膜を互いに、または他の基板から区別するために本出願で用いる呼称である。これに対し、第3基板は、第1基板とも第2基板とも別の基板である限り、任意の材質の任意の基板である。つまり、第3基板は、第1および第2基板の材質も含めて任意の材質により作製された基板または基体とする物体である。通常は、第3基板の面の上に形成されたグラフェン膜を、その後に支持する基板として使用し続ける。その場合、第3基板はグラフェン膜が適用される用途の観点から決定される。

[0015] 第3基板の例としては、薄膜太陽電池の受光面側の層が挙げられる。

この層も、基板などに形成された凹凸を引き継いで、30nm程度、またはそれ以上の凹凸を、表面に有するものである。この場合、グラフェン膜は、薄膜太陽電池の透明電極層として用いられる。

例えば、特許文献 1 には、アモルファス系材料から成る薄膜太陽電池において、基板に接する電極である、下部電極層表面の山谷（凹凸）の高低差が 50 nm～150 nm であることが記載されている。この下部電極層表面の凹凸を、太陽電池の最上層が引き継ぎ、最上層にも 30 nm 程度の凹凸が出来る。このとき、凹凸を有したグラフェン膜は、太陽電池の透明導電膜として用いることができる。

ただ、太陽電池の表面層が有する凹凸には、ランダムネスが有る。このため、単に第 1 基板に、規則的な凹凸を設けて転写しても、太陽電池の表面層に、グラフェン膜が、上手くフィットしない場合がある。この場合には、予め、太陽電池の受光面側の表面層に存在している凹凸の型を取り、この型を用いて、第 1 基板の表面に凹凸を設ければ、グラフェン膜の凹凸が、太陽電池の表面層の凹凸にフィットする。

[0016] グラフェンは原子層 1 層で約 2.3 % の高い光吸収を示すため、本発明で透明導電膜としてグラフェン膜を採用すると、10 層を上限とすると好適である。その場合、本発明において提供されるグラフェン膜の膜厚方向の光透過率が 70 % 以上であると有利である。

[0017] さて、グラフェンとは、 sp^2 結合で互いに結合して炭素原子が 1 原子層以上の膜状または層状に形成されている状態の物質を指す。したがって、本出願において、グラフェンという文言の意味としては、単層グラフェンだけではなく、複数の原子層で成る炭素原子のシートも含む。なお、本出願においてグラフェン膜と呼ぶときは、例えば第 3 基板などの、何らかの基板または基体に支持された状態のグラフェンを意図している。

[0018] 凹凸とは、平坦な状態から隆起した構造を呼ぶ。したがって、隆起の仕方にはさまざまな形状があり、限定されるものではない。本出願においては、概ね 30 nm 以上の高さとなっている部分を指している。

[0019] なお、本発明において、「接して」や「貼り付ける」とは、必ずしも全面的に密着しているものだけを含むものではない。例えば基板の凹凸を引き継いで基板上に載置または支持または配置されているものも、「接して」や「

貼り付ける」に含まれる。

発明の効果

[0020] 本発明のいずれかの態様においては、転写能率の低下の原因である表面の凹凸に対し、凹凸を有するグラフェン膜を使用することにより、グラフェン膜の付着効率が向上し、転写能率の高いグラフェン膜が提供され、導電性を利用する任意の用途へのグラフェン膜の適用の可能性が拓ける。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明のある実施形態におけるグラフェン膜の製造方法の工程の各段階の様子を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明に係るグラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜を、図面を参照して説明する。当該説明に際し特に言及がない限り、全図にわたり共通する部分または要素には共通する参照符号が付されている。また、図中、各実施形態の要素のそれぞれは、必ずしも互いの縮尺比を保って示してはいない。

<実施の形態1>

本実施形態においては、グラフェン膜の製造方法およびグラフェン膜が提供される。図1は、本実施形態のグラフェン膜の製造方法の工程の各段階の説明図である。

[0023] 図1(a)に示すようにまず、遷移金属基板である第1基板11の表面をエッチングすることにより図1(b)に示す、表面11aのように30nm程度、またはそれ以上の凹凸を持つ表面を形成する。次いで、図1(c)に示すように、表面11aに炭素を含む原料物質を供給することにより、1層以上の炭素原子のシート状の結晶構造を有するグラフェン10を成長させる。

[0024] 具体的には、グラフェン10の成長法としては、CVD法またはPVD法（物理的气相堆積）により成膜することができる。このうちCVD法では、 1×10^{-7} Pa以下の超高真空中や、10～10000 Pa程度の低圧や大

気圧などの、さまざまな条件下に維持した遷移金属基板を600～1200℃程度に加熱する。その状態の遷移金属基板に対して、炭素原子を含むメタンなどの炭化水素ガスを吹き付ける。この処理によりメタンガスはクラッキング（解離吸着）される。供給されたガスに由来する炭素原子は、遷移金属基板の表面の触媒効果を受け、長い距離をマイグレーションすることで、グラフェンの核に到達し、グラフェンが成長してゆく。なお、遷移金属基板は、表面を単結晶の表面とし、薄膜により形成されていてもよい。

[0025] 一方、PVD法によるグラフェンの成長方法としては、MBE（分子線エピタキシー法）やPLD（パルスレーザー堆積）などにより、グラフェンを成長させることが可能である。MBEでは超高真空中でグラファイトを1200～2000℃に加熱することで原子状の炭素を発生させ、分子線となった原子状炭素を、加熱した遷移金属基板表面上に供給する。これにより、遷移金属基板の触媒効果によってグラフェンが成膜される。これに対しPLDでは、超高真空中でグラファイトをKrFのエキシマレーザーにてアブレーションすることで、瞬時に蒸発した炭素が分子線の状態で供給される。この炭素の分子線を加熱された遷移金属基板に供給すると、遷移金属基板の表面にグラフェンが成膜される。

[0026] なお、上述した第1基板のための遷移金属には、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Ru、Rh、Pd、W、Re、Ir、Ptまたはこれらの合金を採用することが可能である。また、遷移金属基板の形態は、フォイル、薄膜、バルク、およびそれらの単結晶、多結晶などとすることができる。これらのうち最も典型的な遷移金属基板は銅箔である。遷移金属基板は、グラフェンの支持基板となるとともに、上述したとおり、供給された炭素を含有するガスをクラッキング（分解）する触媒となり、炭素原子がシート状の結晶構造のグラフェンの成長を促進する作用を示す。

[0027] 次に図1（d）のように、樹脂支持膜である第2基板12を、グラフェン10の表面に接するように形成する。具体的には、第1基板の面の上に形成されているグラフェン10を、その状態を維持しつつ第2基板12を形成す

る。この際、第2基板12は、グラフェン10を保持することが可能な材質により作製する。例えばグラフェン10に接した状態で、液状の材質から固化させることが可能で、その後にグラフェン10を保持しうる材質が、この第2基板12に適している。最も典型的な第2基板12は、溶媒に溶けている状態の溶媒可溶性の樹脂や、高分子となる前のプレポリマーなどの前駆体から、溶媒を揮発させたり、前駆体を重合させることによって固化したものである。この第2基板12となる樹脂支持膜は、例えば、ある程度の支持機能を発揮することができること、後の第1基板11の除去の際に影響を受けないこと、さらに、必要に応じて最終的にグラフェン10に影響を与えずに除去可能であること、という条件を満たす材質から選択される。この段階のグラフェン10は、第1基板11（遷移金属基板）と第2基板12（樹脂支持基板）とに挟まれた状態となっている（図1（d））。

[0028] 次いで図1（e）のように、第1基板11である遷移金属基板を除去する。遷移金属基板を除去するためには、例えば酸によるエッチングを採用することが可能である。この除去の処理は、グラフェン10を変質させない手法から選択される。第1基板が完全に除去されると、グラフェン10が第2基板12に付着して表面を露出させている状態になる。

[0029] その後、図1（f）のように、グラフェン10の第1基板11に接していた側の表面を、他の基板である第3基板13に向けて、第3基板13の表面13aに対して貼り付ける。第3基板13の表面13aにはテクスチャと呼ばれる凹凸が形成されている。なお、第3基板13は、第1基板11とも第2基板12とも別の基板である。

[0030] 最後に図1（g）のように第2基板12を除去する。この手法としては、グラフェン10および第3基板13に対して影響を及ぼしにくい任意の手法を採用することができる。例えば、第3基板13がシリコン基板やガラス基板などの無機物であるなら、樹脂支持基板の材質を溶解させる有機溶媒によって第2基板12を除去することができる。第2基板12（樹脂支持膜）の材質や性状は、本工程において除去可能なものを採用しておく。

[0031] 以上の工程により、グラフェン10を第3基板13の面の上に形成してグラフェン膜を製造することができる。次に、より詳細な製造条件について説明する。

本実施形態においては、第1基板である遷移金属をエッチングするためには、金属を均一かつランダムに削り取る手法が最適である。その方法としては酸などによるウエットエッチングや反応性イオンエッチングなどによるドライエッチングを使用することが望ましい。このときエッチングの高さは転写対象である、第3基板の凹凸よりも大きい必要があり、一般的に太陽電池などのテクスチャと呼ばれる構造では30nm以上の凹凸があるため、本エッチングによる高さは30nm以上が望ましい。

[0032] 本実施形態において採用する第2基板14（樹脂支持基板）は、上述した条件を満たすことが可能な任意の材質のものとすることができる。第2基板12として好適なものは、PMMA（ポリメチルメタクリレート）またはPDMS（ポリジメチルシロキサン）である。PMMAやPDMSは、溶媒に溶解させた状態の溶液により、容易に塗布することが可能であり、また、その溶媒を揮発させて樹脂の仮支持膜を形成することも容易である。さらに、第1基板11の除去のための処理（エッチング処理）にも耐えられる上、第2基板自体を除去することも容易に実施することができる。そしてさらに、グラフェン10を転写するために要する程度の膜を形成することができる。これらの条件を満たすPMMAやPDMSは、本実施形態において第2基板12（樹脂支持基板）として採用する材質の好適なものである。

[0033] 本実施形態において提供されるグラフェン膜では、第1基板の凹凸の形状を引き継ぎ、同じく30nm程度の凹凸を有しており、そのため、凹凸のある第3基板上に転写した際には、グラフェン膜の凹凸と第3基板の凹凸が互い違いに入り込み形状にフィットするとともに、グラフェン膜が第3基板に付着することが出来、効率良くグラフェン膜を転写することが出来る。

[0034] ここで、凹凸の高さ指標は例えば走査電子顕微鏡、透過電子顕微鏡、原子間力顕微鏡などによって測定される高低差から算出できる。この方法を用い

た一般的な第3基板のテクスチャ構造の凹凸は、例えば太陽電池の受光面側の半導体層では30nm程度である。したがって、グラフェン膜の好ましい構成では、好ましくは、凹凸が30nm以上とされる。

[0035] 本実施形態において提供されるグラフェン膜は、グラフェンの原子層数が1層以上10層以下であると好適である。その理由は、グラフェン膜の適用用途に関係している。グラフェンは、特に単層グラフェンにおいて高い移動度を示すことが知られている。他方、グラフェン膜が、光の透過が要求される用途において透明導電膜などとして利用される場合、透過率の点から層数には上限が存在する。具体的には、グラフェンは原子層1層で約2.3%もの高い光吸収を示すため、本実施形態で例えば、透明導電膜としてグラフェン膜を採用すると、10層を上限とすることが好適である。その場合、本実施形態において提供されるグラフェン膜の膜厚方向の光透過率が70%以上とすると有利である。

[実施例]

次に、本実施形態のグラフェン膜の実施例について説明する。実施例1は上述した実施形態に従って作製したグラフェン膜のサンプルである。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順、要素または部材の向きや具体的配置等は本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することかできる。したがって、本発明の範囲は以下の具体例に限定されるものではない。また、既に説明した図面を引き続き参照する。

[0036] まず、第1基板11としては10mm角のCMP研磨（化学的機械研磨）したCuフォイル（膜厚100μm）を採用した。この基板の算術平均粗さRaは、1nm程度である。この第1基板11を、塩酸5ml、過酸化水素5ml、水25mlの混合液に10秒浸漬した後、5分間の流水洗浄し、乾燥させることで、第1基板11の表面に30nmの凹凸11aを形成した。この第1基板11をCVDの反応炉に配置し、 1×10^{-3} Paまで真空引きを行った。そして、水素を5Pa（ 3.8×10^{-2} Torr）導入した状態で、第1基板11を50℃/minの昇温レートで1000℃まで加熱した

。その後、第1基板11を1000℃に保持した状態で水素の供給を停止し、原料ガスとしてメタンを約 $4.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ （約3 Torr）導入した。第1基板11の基板温度とガス圧を保持した状態で10min成膜を行った。成膜後は100℃/secの冷却レートにて急冷し、第1基板11にグラフェン10を成長させた。

[0037] 次に、グラフェン10の表面に、ジクロロベンゼンで10wt%に溶解したPMMA溶液を20μl滴下し、回転数4000rpm、60秒の条件で、スピコートした。その後40℃、30分間の条件で乾燥させ、PMMA膜による樹脂支持基板として第2基板12を形成した。

[0038] 次いで、塩酸10ml、過酸化水素10ml、純水50mlの混合液に浸漬し、第1基板11としたCuフォイルが完全になくなるまでエッチングした。その後、5分間の流水洗浄し、乾燥させることで30nmの凹凸が付いたグラフェン10と第2基板12の積層体を形成した。

[0039] その後、第3基板13であるテクスチャ付きSnO/glass（旭硝子製Asahi-U）の表面に押し付け、180℃、30分間の条件で加熱した。この加熱により、PMMAが軟化し、グラフェン10を、SnO/glass基板である第3基板13のSnO表面に密着させた。

[0040] 最後に、アセトンにて5分間浸漬することにより、第2基板12のPMMAをグラフェン10の表面から除去した。さらに超純水にて5分間洗浄して、図4のようにグラフェン10を第3基板13に配置した、グラフェン膜のサンプルを得た。

[0041] 本実施形態に従って作製したグラフェン膜である実施例1サンプルの走査電子顕微鏡像を観察した。グラフェンが均一に転写されていることが判った。ただ顕微鏡写真では、グラフェンと下地との濃淡差が小さく、白黒2値で図示するのは困難なので、図示は省略する。以上により本発明の効果が実証された。

[0042] 以上、本発明の実施形態を具体的に説明した。上述の実施形態および実施例は、発明を説明するために記載されたものであり、本出願の発明の範囲は

、特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきものである。また、各実施形態の他の組合せを含む本発明の範囲内に存在する変形例もまた、特許請求の範囲に含まれるものである。

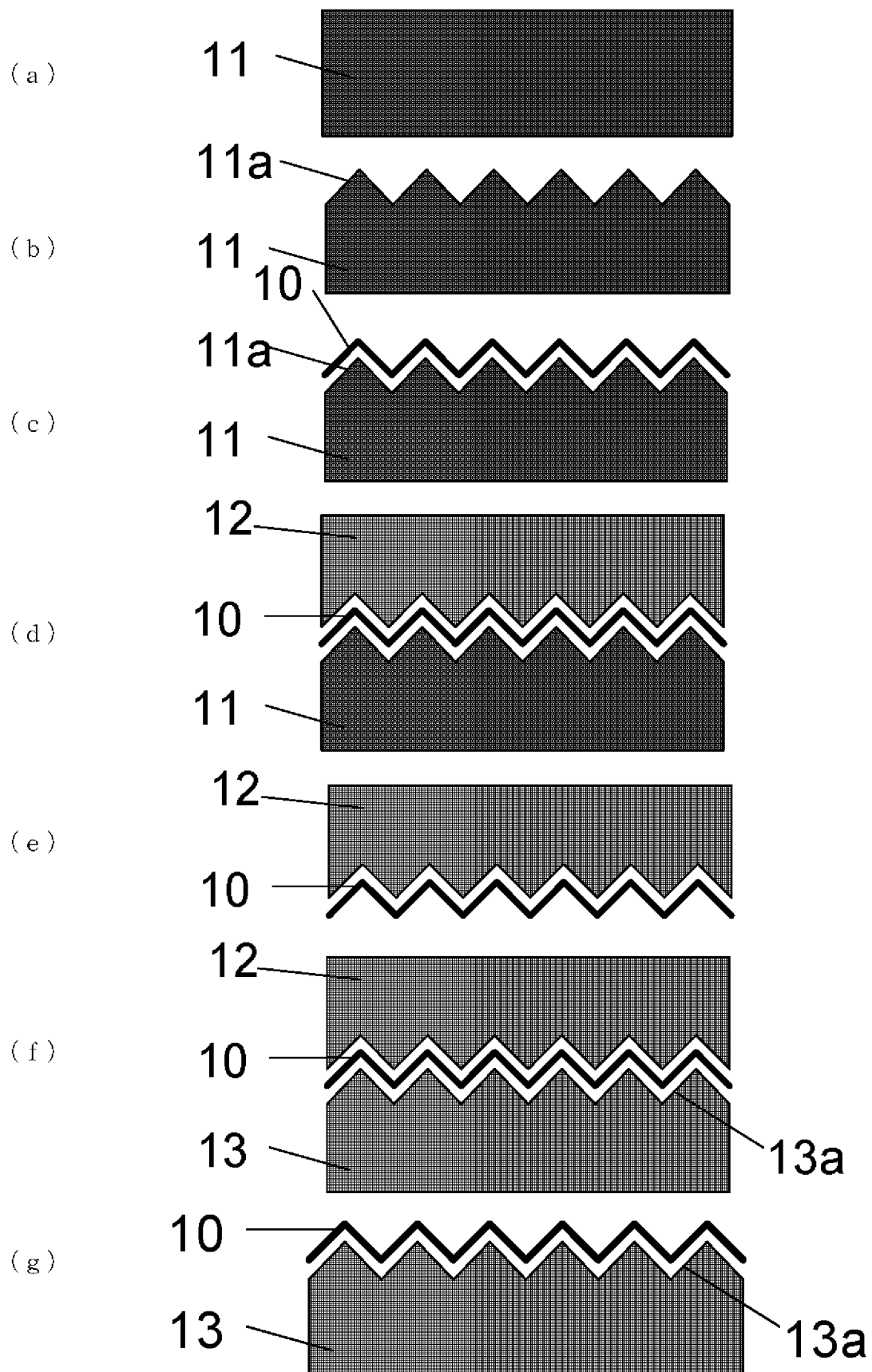
符号の説明

- [0043] 1 0 グラフェン
 1 1 第 1 基板
 1 1 a 表面
 1 2 第 2 基板
 1 3 第 3 基板
 1 3 a 表面

請求の範囲

- [請求項1] 遷移金属基板である第1基板の表面に凹凸を形成する工程と、前記第1基板に炭素を含む原料物質を供給することにより、1層以上の炭素原子のシート状の結晶構造を有するグラフェンを成長させる工程と、該グラフェンの表面に接して、樹脂の仮支持膜である第2基板を形成する工程と、前記第1基板を除去する工程と、前記第2基板と前記グラフェンとの積層体を第3基板の表面に対し前記グラフェンの前記第1基板に接していた側の表面を向けて前記積層体を貼り付ける工程と、前記第2基板を除去する工程と、を含むグラフェン膜の製造方法。
- [請求項2] 第1基板の表面に凹凸を形成する工程が、ウエットエッチングまたはドライエッチングによって形成される請求項1に記載のグラフェン膜の製造方法。
- [請求項3] 第1基板の表面の凹凸が30nm以上である請求項1または請求項2のいずれか1項に記載のグラフェン膜の製造方法。
- [請求項4] 前記第2基板がPMMAまたはPDMSである請求項1に記載のグラフェン膜の製造方法。
- [請求項5] 前記第3基板が、薄膜太陽電池の受光面側に位置する層である請求項1に記載のグラフェン膜の製造方法。
- [請求項6] 遷移金属基板が表面に30nm以上の凹凸を有し、その形状を引き継ぐことにより、高さ30nm以上の凹凸を有して当該基板の表面に接して配置されているグラフェン膜。
- [請求項7] グラフェンの層数が1層以上10層以下であることを特徴とする請求項6に記載のグラフェン膜。
- [請求項8] 請求項6または請求項7に記載のグラフェンを少なくとも1層有し、膜厚方向の光透過率が70%以上であるグラフェン膜を用いた透明導電膜。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005432

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, H01B1/04(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L31/04(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, H01B1/04, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

JSTPlus (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-162442 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 30 August 2012 (30.08.2012), claims 1 to 2, 4, 6 to 7; examples 1, 5, 7 to 8, 10 & US 2013/0052119 A1 & EP 2548995 A1 & WO 2011/115197 A1	6-8 1-5
Y	JP 2012-094254 A (Sony Corp.), 17 May 2012 (17.05.2012), claims 1, 5 to 6, 11; paragraphs [0001], [0023], [0042] to [0047] & US 2013/0206227 A1 & WO 2012/056632 A1	1-5

☒ 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

"I" 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
11 November, 2013 (11.11.13)

Date of mailing of the international search report
19 November, 2013 (19.11.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/005432

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Takeshi FUJII et al., "Transparent Conductive Films using Graphene for Solar Cells", Gekkan Display, 01 January 2012 (01.01.2012), vol.18, no.1, pages 79 to 84	1-5
Y	Takeshi FUJII, "Kagakuteki Hakuri Oyobi CVD ni yoru Graphene no Seimaku to Taiyo Denchiyo Tomei Doden'maku eno Oyo to Tenbo", Abstracts of Autumn Meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan (CD-ROM), 19 August 2012 (19.08.2012), vol.44, G313	1-5
Y	WO 2012/070385 A1 (Fuji Electric Co., Ltd.), 31 May 2012 (31.05.2012), paragraphs [0008], [0029], [0041], [0089] & JP 5105028 B & JP 2013-8680 A	1-2, 4
Y	Takeshi FUJII, "Hall measurement of CVD fabricated graphene as transparent conductive films", 2010 Nen Shuki Dai 71 Kai Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, The Japan Society of Applied Physics, 30 August 2010 (30.08.2010)	1-2, 4

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, H01B1/04(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i,
H01L31/04(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, H01B1/04, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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(JDreamIII)

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	JP 2012-162442 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2012.08.30,	6 - 8
Y	請求項 1 - 2、4、6 - 7、実施例 1、5、7 - 8、10 & US 2013/0052119 A1 & EP 2548995 A1 & WO 2011/115197 A1	1 - 5
Y	JP 2012-094254 A（ソニー株式会社）2012.05.17, 請求項 1、5 - 6、11、【0001】、【0023】、【0042】 - 【0047】 & US 2013/0206227 A1 & WO 2012/056632 A1	1 - 5

☒ 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

1 1 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 9 . 1 1 . 2 0 1 3

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

磯部 香

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

4 G

3 6 3 7

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
Y	藤井健志他, グラフェンを用いた太陽電池用透明導電膜の開発, 月刊ディスプレイ, 2012.01.01, Vol.18, No.1, p.79-84	1 - 5
Y	藤井健志, 化学的剥離およびCVDによるグラフェンの成膜と太陽電池用透明導電膜への応用と展望, 化学工学会秋季大会研究発表講演要旨集 (CD-ROM), 2012.08.19, Vol.44, G313	1 - 5
Y	WO 2012/070385 A1 (富士電機株式会社) 2012.05.31, [0008]、[0029]、[0041]、[0089] & JP 5105028 B & JP 2013-8680 A	1 - 2, 4
Y	藤井 健志 Takeshi Fujii, CVDによって作製したグラフェン透明導電膜のホール測定による評価 Hall measurement of CVD fabricated graphene as transparent conductive films, 2010年秋季第71回応用物理学会学術講演会講演予稿集, 社団法人応用物理学会, 2010.08.30	1 - 2, 4