

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-237575

(P2013-237575A)

(43) 公開日 平成25年11月28日(2013.11.28)

(51) Int.Cl. F I テーマコード (参考)
C O 1 B 31/02 (2006.01) C O 1 B 31/02 1 O 1 Z 4 G 1 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-110227 (P2012-110227) (22) 出願日 平成24年5月14日 (2012.5.14)</p>	<p>(71) 出願人 000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 (74) 代理人 100109667 弁理士 内藤 浩樹 (74) 代理人 100109151 弁理士 永野 大介 (74) 代理人 100120156 弁理士 藤井 兼太郎 (72) 発明者 吉井 重雄 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内 (72) 発明者 能澤 克弥 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ ソニック株式会社内</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

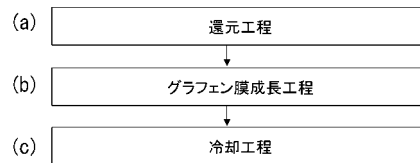
(54) 【発明の名称】 グラフェン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】面内均一性および再現性が高く、損傷の少ないグラフェン膜の形成方法を提供する。

【解決手段】金属膜を水素ガス雰囲気下で加熱する還元工程と、前記金属膜を、水素ガスに対するプロピレンガスの組成比が10ppm以上1000ppm未満である混合ガス雰囲気下で加熱するグラフェン膜成長工程と、前記金属膜を冷却する冷却工程とを行なうことで、面内均一性および再現性が高く損傷の少ないグラフェン膜の形成が可能となる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

グラフェン膜の形成方法であって、
水素ガスを含む雰囲気下で、金属膜を加熱する還元工程と、
プロピレンガスと水素ガスを含む混合ガス雰囲気下で、前記還元工程で加熱した金属膜を加熱するグラフェン膜成長工程と、
前記成長工程で過熱した金属膜を冷却する冷却工程とを有し、
前記混合ガス雰囲気において水素ガスに対するプロピレンガスの組成比が 10 ppm 以上 1000 ppm 未満である形成方法。

【請求項 2】

前記金属膜が、金属箔である、請求項 1 に記載のグラフェン膜の形成方法。

【請求項 3】

前記金属膜が、基板上に形成された金属薄膜である、請求項 1 に記載のグラフェン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は基板上にグラフェン膜を形成する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

グラフェン（グラファイト原子層）膜は各種電子デバイスの構成材料として期待されている。グラフェン膜の形成方法としては、バルク状のグラファイトから粘着テープ等を用いて剥離させる方法や、炭化ケイ素基板を加熱して表面のシリコン原子を脱離させる方法、化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition、CVD法）により金属表面にグラフェン膜を成長する方法等が知られている。

【0003】

CVD法によりグラフェン膜を基板上に形成する際、下地となる金属膜としては、シリコン基板上等に形成した多結晶金属膜や、多結晶金属箔、単結晶金属基板、単結晶基板上にエピタキシャル形成した金属薄膜等が利用できる。金属膜を構成する金属種としてはニッケルや銅を用いることができる。

【0004】

特許文献 1 には、カーボン薄膜（グラファイト層）を基板上に形成する従来技術として、アルミナ又は石英からなる基体表面に形成された白金、ニッケル、コバルト、パラジウムまたはそれらの合金上にメタン、エタン等の原料ガスを用いた CVD法によりグラファイト層を形成する技術が開示されている。

【0005】

特許文献 2 には、グラフェン膜を基板上に形成する従来技術として、シリコン基板上にグラファイト化触媒層としてニッケルからなる多結晶金属薄膜を形成し、さらにメタン、エタン、プロピレン等の原料ガスを含む雰囲気下における CVD法によりグラフェン膜を形成する技術が開示されている。

【0006】

特許文献 3 には、グラフェン膜を基板上に形成する従来技術として、ニッケル単結晶上に、エタン、プロピレン等の原料ガスを含む雰囲気下における CVD法によりグラフェン膜を形成する技術が開示されている。

【0007】

非特許文献 1 には、グラフェン膜を基板上に形成する従来技術として、シリコン基板上にニッケルからなる多結晶金属薄膜を形成し、さらにメタンガスを原料とする CVD法によりグラファイトを形成する技術が開示されている。

【0008】

非特許文献 2 には、グラフェン膜を基板上に形成する従来技術として、多結晶の銅箔を

10

20

30

40

50

基板として用い、メタンガスを原料とするCVD法によりグラフェン膜を形成する技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8-260150号公報

【特許文献2】特開2009-107921号公報

【特許文献3】特開2009-143799号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】Alfonso Reina et al., Nano Lett., vol. 9 pp. 30 (2009)

【非特許文献2】Xuesong Li et al., Science vol. 324 pp. 1312 (2009)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献1-3および非特許文献1、2に記載の従来技術には、炭素源としてメタンガス、あるいはエタンガスを用いるCVD成長が開示されている。メタンガスやエタンガスを用いる場合、金属表面の温度が変化するとグラフェン成長の様相が大きく変動する。このため、基板温度に面内分布があれば、グラフェン成長は面内で不均一なものとなり、また成長毎の基板温度が少しでも異なると、再現性のある成長が困難となる課題もあった。さらに成長時と同じ雰囲気中で冷却する場合、冷却過程で自由エネルギー変化が正になる温度領域を通過するため、部分的にグラフェンの分解が起き、膜質が損傷することがあるという課題があった。

【0012】

特許文献2、3に記載の従来技術には炭素源としてプロピレンガスを用いることも開示されている。また炭素源と同時に水素ガスを使用することも開示されている。これら従来技術では、水素ガスの濃度を、体積比で5~40%（特許文献2）あるいは0.1~99.9%以下（特許文献3）である。

【0013】

したがって、炭素源の濃度を60~95%、あるいは0.1~99.9%で用いることができる。しかし、プロピレンガスを上記の濃度範囲で用いてCVD成長を行うと、グラフェンの膜厚が厚くなる傾向が有り、グラフェン原子層の層数を制御した薄膜グラフェンの形成が困難であった。さらにグラフェン成長時には、同時にアモルファス状カーボンや粒子状の炭素化合物（いわゆるスス）が発生し、金属表面や基板の側面や裏面、さらには成長装置内部が汚染されるという課題もあった。

【0014】

以上のようにメタンガスやエタンガスを炭素源として用いる従来技術によるグラフェン膜の形成方法には、面内均一性や再現性の確保が困難で、冷却過程での損傷を引き起こす要因があるという課題があり、またプロピレンガスを炭素源として用いる従来技術によるグラフェン膜の形成方法には、層数を制御した薄膜グラフェンの形成が困難で、アモルファス状カーボンや粒子状炭素化合物による汚染が起きやすいという課題があった。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記課題を解決する本発明に係るグラフェン膜の形成方法は、金属膜を、水素ガスを含む雰囲気中で加熱する還元工程と、前記金属膜を、プロピレンガスと水素ガスを含む混合ガス雰囲気中で加熱するグラフェン膜成長工程と、前記金属膜を冷却する冷却工程とを有し、前記混合ガス雰囲気において水素ガスに対するプロピレンガスの組成比が10ppm以上1000ppm未満である。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、従来技術に比較してグラフェン成長の面内分布が抑制され、再現性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明のグラフェン膜の形成方法の工程を示す図。

【図2】第1の実施の形態にかかわるグラフェン膜の形成方法の工程を示す図。

【図3】第2の実施の形態にかかわるグラフェン膜の形成方法の工程を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本明細書において、「グラフェン」は、複数の炭素原子が sp^2 結合により結合して六員環構造を形成し、シート状の形態を有することを意味する。また、六員環構造のみからなる単一原子層のグラフェンだけでなく、部分的に欠陥を含むグラフェン、数層から十数層の複数のグラフェンが積層した膜、また複数の配向の異なるグラフェンが同一層内に集合してなる多結晶グラフェン等を総称してグラフェン膜と記載する。

【0019】

CVD成長の下地として用いる金属膜の形態としては、金属箔を用いることができる。また金属膜として、基板上に形成された金属薄膜を用いることもできる。CVD成長の下地として用いる金属膜の金属種としては、例えばニッケル、銅、コバルト、鉄、ルテニウム、白金等を用いることができる。

【0020】

グラフェンを成長させるCVDの手段としては、大気圧でCVD成長を行う常圧CVD (Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition、APCVD)、あるいは減圧下で成長させる減圧CVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition、LPCVD)のいずれを用いても良い。

【0021】

なお、常圧CVDを用いることで、低コストで容易に大面積のCVD成長を行うことができる。また常圧CVDでは、減圧CVDに比較して金属の蒸発が抑制されるため、薄膜金属の成長時の損傷を抑制できる利点もある。

【0022】

CVD時のグラフェン形成反応は、反応前後の自由エネルギー変化 (G) によって推進される。 G が負であればグラフェン形成反応が進行し、 G が正であれば逆反応、すなわちグラフェンの分解反応が進行する。

【0023】

本発明者らの検討によれば、原料ガスとしてメタンガスやエタンガスを用いる際の G の温度依存性は高く、反応温度が上昇するにつれて G が低下する。したがって、金属表面の温度が変化するとグラフェン成長の様相が変化する。このため、基板温度に面内分布があれば、グラフェン成長は面内で不均一なものとなる。温度の高い領域では迅速にグラフェンが成長するので厚膜が形成されやすく、逆に温度が低い領域では成長速度が遅くグラフェンが被覆されない領域が残る場合がある。また成長毎の基板温度が異なると、グラフェン成長の様相が変化し、再現性のある成長が困難となる。

【0024】

さらに成長時と同じ雰囲気冷却する場合、冷却過程で G が正になる温度領域を通過するため、部分的に逆反応が起きることがある。逆反応が起きるとグラフェン膜は徐々に分解されて部分的に損傷し、最終的にはグラフェン膜自体が消失する。成長後の冷却を迅速に行ったり、冷却前に不活性ガスにより装置内部を置換したりすれば、冷却時の膜質損傷をある程度抑制できる。しかし、大面積基板を迅速に冷却するには技術的な困難が伴い、急冷に伴う装置の負担も大きい。また不活性ガスによる置換にはコストがかかり、不活

10

20

30

40

50

性ガス中に少しでも酸素や水、水素など反応性の不純物があると、これら不純物による反応でグラフェンが損傷する可能性がある。

【0025】

一方で、プロピレンガスを従来技術に記載された0.1%以上の濃度領域で用いると、グラフェンの膜厚が厚くなる傾向が有り、グラフェン原子層の層数を制御した薄膜グラフェンの形成が困難であった。さらにグラフェン成長時には、同時にアモルファス状カーボンや粒子状の炭素化合物（いわゆるスス）が発生して金属表面が汚染され、これがグラフェンの膜質を劣化させる原因となった。アモルファス状カーボンや粒子状炭素化合物は金属表面だけでなく基板の側面や裏面に付着し、また成長装置内部をも汚染するため、成長の再現性が低下する原因となった。

10

【0026】

ここで、本発明によるグラフェン膜の形成においては、水素ガスに対するプロピレンガスの組成比（同一の温度、圧力下における水素ガス体積に対するプロピレンガス体積の比）が10ppm以上1000ppm未満である混合ガス雰囲気にてCVDを行うことで、これらの問題を解決することができる。

【0027】

水素ガスとプロピレンガスが本発明による組成比であることにより、Gの温度依存性が大幅に抑制される。したがって、金属表面の温度が変動してもグラフェン成長の様相はあまり変化しない。このため、基板温度の面内分布によるグラフェン成長の変動が抑制され、面内で均一な成長が可能となる。また成長毎の基板温度の変動によるグラフェン成長の変動が抑制され、再現性のある成長が可能となる。

20

【0028】

また成長時と同じ雰囲気で冷却しても、冷却過程でGが正になる温度領域を通過することがない。このため、逆反応によるグラフェンの分解が起きず、グラフェン膜の損傷が起きない。成長後の急冷や、不活性ガスによる置換の必要がないので、これらにかかわる技術的困難やコストも回避できる。

【0029】

さらに水素ガスとプロピレンガスが本発明による組成比であることにより、急速な炭素の形成を抑制でき、グラフェン原子層の層数を制御した薄膜グラフェンの形成が可能となる。またグラフェン成長時における、アモルファス状カーボンや粒子状炭素化合物の発生を抑制でき、金属表面や基板の側面および裏面、成長装置内部の汚染が抑制される。

30

【0030】

以上述べたように、本発明によれば、グラフェン成長の面内均一性と再現性が向上し、冷却時におけるグラフェンの膜質低下を防ぐことができる。また本発明によれば、層数を制御した薄膜グラフェンの形成が可能であり、アモルファス状カーボンや粒子状炭素化合物による汚染を防ぐことができるので、従来技術に比較して品質の高いグラフェン膜の形成が可能とある。

【0031】

（実施の形態1）

以下、第1の実施の形態であるグラフェン膜の形成の工程を、図1および図2を用いて説明する。

40

【0032】

まずニッケルからなる金属膜101として、金属箔（ニッケル箔）を準備した（図2（a））。金属膜101の表面には、空気中の酸素および水分との反応により金属酸化膜102が形成されている。この金属箔を熱処理装置103内に設置し、熱処理装置103内部に水素ガス104を満たして加熱処理（還元工程、図1（a））を行ったところ、金属膜101表面にあった金属酸化膜は除去され、清浄な金属表面105が形成された（図2（b））。ここで、上記還元工程における基板温度は700 から1100 の間で行うことができる。次に、上記の加熱処理の後、金属箔を取り出さずに装置内部にプロピレンガスと水素ガスの混合ガス106を満たし、この混合ガス雰囲気下にて加熱処理（グラフ

50

エン膜形成工程、図1(b))を行ったところ、金属膜101の表面にグラフェン膜107が形成した(図2(c))。ここで、上記混合ガス雰囲気における水素ガスに対するプロピレンガスの組成比は、10ppm以上1000ppm未満とした。上記グラフェン膜形成工程における基板温度の範囲としては、700から1100の範囲を用いることができる。この後、上記混合ガス雰囲気内で、金属箔を室温付近まで冷却する冷却工程(図1(c))を行った後、装置から取り出した。上記の結果、表面にグラフェン膜を有する金属箔108が得られた。ラマン分光分析を用いた解析により、前記金属箔108の表面に均質で欠陥の少ないグラフェン膜が形成されていることを確認した。また前記金属箔108の表面をポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)によって固定し、金属部分をエッチングにより除去して、グラフェン膜107を転写基板(表面に300nmのシリコン酸化膜を形成したシリコン基板)上に転写した。光学顕微鏡観察およびラマン分光分析により、転写基板上に均質で欠陥の少ないグラフェン膜が固定されていることを確認した。

10

【0033】

(実施の形態2)

以下、第2の実施の形態であるグラフェン膜の形成の工程を、図1および図3を用いて詳細に説明する。

【0034】

まずc面(0001)を有するサファイア基板100を洗浄し、スパッタ製膜装置を用いて、サファイア基板100の表面に金属膜101としてニッケル膜を形成した。得られたニッケル膜付きサファイア基板をスパッタ製膜装置から取り出したところ、その表面には金属酸化膜102が形成された(図3(a))。得られた基板を熱処理装置103内に設置し、熱処理装置103内部に水素ガス104を満たして加熱処理(還元工程、図1(a))を行ったところ、金属膜101表面にあった金属酸化膜は除去され、清浄な金属表面105が形成された(図3(b))。ここで、上記還元工程における基板温度は700から1100の間で行うことができる。さらに、上記の加熱処理の後、基板を取り出さずに装置内部にプロピレンガスと水素ガスの混合ガス106を満たし、この混合ガス雰囲気下にて加熱処理(グラフェン膜形成工程、図1(b))を行ったところ、金属膜101の表面にグラフェン膜107が形成した(図3(c))。ここで、上記混合ガス雰囲気における水素ガスに対するプロピレンガスの組成比は、10ppm以上1000ppm未満とした。上記グラフェン膜形成工程における基板温度の範囲としては、700から1100の範囲を用いることができる。この後、上記混合ガス雰囲気内で、基板を室温付近まで冷却する冷却工程(図1(c))を行った後、装置から取り出した。上記の結果、表面にグラフェン膜を有する基板109が得られた。ラマン分光分析を用いた解析により、前記109の表面に均質で欠陥の少ないグラフェン膜が形成されていることを確認した。また前記基板109の表面をポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)によって固定し、金属部分をエッチングにより除去して、グラフェン膜107を転写基板(表面に300nmのシリコン酸化膜を形成したシリコン基板)上に転写した。光学顕微鏡観察およびラマン分光分析により、転写基板上に均質で欠陥の少ないグラフェン膜が固定されていることを確認した。

20

30

【0035】

なお、本実施の形態2では基板として、c面配向したサファイア基板をいたが、本発明では、この他、例えば表面に酸化層を有するシリコン基板等を用いてもよい。

40

【産業上の利用可能性】

【0036】

本発明にかかるグラフェン膜の形成方法は、各種電子材料、半導体薄膜、電極材料、透明導電膜等を構成するグラフェン膜の形成方法として有用であり、特に電子デバイスやエネルギーデバイスの用途に有用である。

【符号の説明】

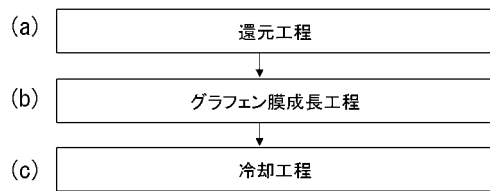
【0037】

100、109 基板

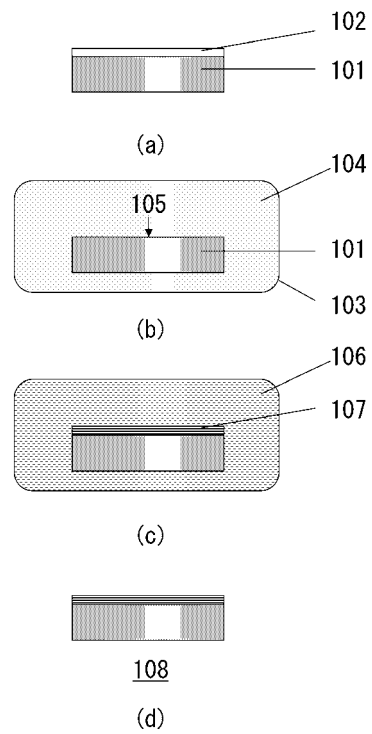
50

- 1 0 1 金属膜
- 1 0 2 金属酸化膜
- 1 0 3 熱処理装置
- 1 0 4 水素ガス
- 1 0 6 混合ガス
- 1 0 7 グラフェン膜
- 1 0 8 金属箔

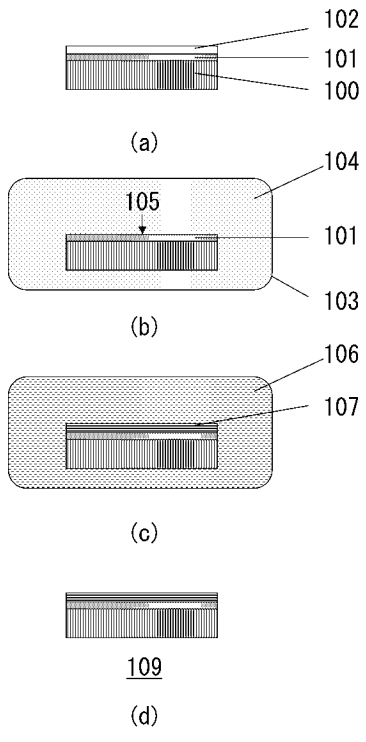
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 松川 望

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 パナソニック株式会社内

Fターム(参考) 4G146 AA01 AB07 BA12 BA48 BB23 BC25 BC31A