

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6079166号  
(P6079166)

(45) 発行日 平成29年2月15日 (2017.2.15)

(24) 登録日 平成29年1月27日 (2017.1.27)

(51) Int. Cl.	F I
<b>B 3 2 B</b> 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
<b>G 0 6 F</b> 3/041 (2006.01)	G 0 6 F 3/041 4 9 5
<b>B 3 2 B</b> 7/12 (2006.01)	B 3 2 B 7/12

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2012-257095 (P2012-257095)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成24年11月26日 (2012.11.26)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2014-104600 (P2014-104600A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成26年6月9日 (2014.6.9)	(74) 代理人	100118290
審査請求日	平成27年1月28日 (2015.1.28)		弁理士 吉井 正明
		(74) 代理人	100094363
			弁理士 山本 孝久
		(72) 発明者	坂東 雅史
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内
		(72) 発明者	清水 圭輔
			東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株
			式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の基板の一方の主面に設けられた粘着剤に、パターニングされたグラフェンを貼り合わせる第1の工程と、

上記パターニングされたグラフェンを第2の基板と貼り合わせる第2の工程とを有する積層構造体の製造方法であって、

上記第1の工程は、

第3の基板の上にグラフェンを合成し、次いで、上記グラフェン上に所定形状のレジストパターンを形成し、その後、上記レジストパターンで覆われていない部分のグラフェンを除去し、次いで、上記レジストパターンを除去することによって、上記第3の基板上に、菱形形状にパターニングされたグラフェンが一つの角部を共有して複数、縦に数珠状に繋がったものが互いに平行に複数配列されたグラフェンパターンを形成する工程、及び、

上記第1の基板の上記粘着剤の面と、上記パターニングされたグラフェンが形成された上記第3の基板の面とが対向するように、上記第1の基板と上記第3の基板とを貼り合わせた後、上記第3の基板を除去する工程、  
から成り、

上記第2の基板は、非導電性の基板と、この基板の上に設けられた、引き出し電極を有する電極群からなり、

上記第2の工程によって、平行に複数配列されたグラフェンパターンの端部のそれぞれに、引き出し電極が貼り合わされる、

10

20

積層構造体の製造方法。

【請求項 2】

第 2 の基板と貼り合わされた上記グラフェンの少なくとも一部が、上記電極の少なくとも上面および側面と接触するように折れ曲がっている、

請求項 1 に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 3】

上記電極は金属からなる、

請求項 2 に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 4】

上記粘着剤は可視光に対して透明性を有する、

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 5】

上記第 1 の基板および上記第 2 の基板は可視光に対して透明性を有する、

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 6】

上記第 1 の基板の上記粘着剤は、 $2.3 \times 10^4 \text{ Pa}$  以上  $6.1 \times 10^5 \text{ Pa}$  以下である、

請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項に記載の積層構造体の製造方法。

【請求項 7】

上記第 1 の基板および上記粘着剤は、90 剥離試験において、ガラス板に対する粘着力が  $1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以上  $30 \text{ N} / 25 \text{ mm}$  以下である、

請求項 1 ないし請求項 6 のいずれか 1 項に記載の積層構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、積層構造体、積層構造体の製造方法および電子機器に関し、例えば、ディスプレイやタッチパネルなどに用いられる透明導電膜および透明導電膜を用いる各種の電子機器に適用して好適なものである。

【背景技術】

【0002】

従来、透明導電膜は、ガラス基板や透明なプラスチックフィルムなどの透明基板上に、インジウム - スズの複合酸化物 (ITO) 膜を真空蒸着法やスパッタリング法などで成膜した ITO 透明導電膜が、その導電性や透明性といった性能の点から、主に使用されてきた。しかしながら、これらの手法を用いた透明導電膜の形成においては、真空中で成膜が不可欠でスループットが低いという問題があった。加えて、成膜時の支持基板の加熱や成膜後のパターニング処理により支持基板をはじめ透明導電膜下のデバイスなどの特性に悪影響を及ぼす問題があった。

【0003】

これらの問題を回避する方法として、金属微粒子をはじめとする導電性物質含有の分散液を印刷または塗布する手法などが挙げられるが、高い導電性と光透過性とを両立させるためには、導電性物質の物性制御のみならず、膜厚を均一化するための基板の表面処理や下地層の積層が必要となり、プロセスが複雑となる。例えば、特許文献 1 では、透明基板上に銀または銅の微粒子からなる細線パターンを印刷によって形成し、さらにその上に導電性ポリマーの塗布を行うことで透明導電膜を形成している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2012 - 9479 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0005】

しかしながら、特許文献1に記載された透明導電膜の形成方法では、導電層と基板との界面で良好な接着を得るためにシランカップリング剤による表面処理が必要となり、簡便なプロセスとは言えない。また、金属細線の導電性を向上させるためには110での焼成が必要であることから、支持基板へのダメージの発生や、電子デバイス上に透明導電膜を形成する際の耐熱性の問題が懸念される。

## 【0006】

そこで、本開示が解決しようとする課題は、貼り合わせという簡便な手法により、グラフェンの密着性および電氣的接触特性に優れ、透明導電膜として用いて好適なグラフェンを含む積層構造体を容易に得ることができる積層構造体およびその製造方法を提供することである。

10

## 【0007】

本開示が解決しようとする他の課題は、グラフェンの密着性および電氣的接触特性に優れ、透明導電膜として用いて好適なグラフェンを含む積層構造体を透明導電膜などとして用いた高性能の電子機器を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題を解決するために、本開示は、  
第1の基板と、

上記第1の基板の一方の主面に設けられた、23における貯蔵弾性率が $7.2 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下の粘着剤と、

20

上記粘着剤に貼り合わされた一層または複数層のグラフェンと、

上記グラフェンと貼り合わされた第2の基板とを有する積層構造体である。

## 【0009】

第1の基板および粘着剤は、第2の基板に対するグラフェンの接着強度の十分な確保の観点から、好適には、90剥離試験において、ガラス板に対する粘着力が1N/25mm以上30N/25mm以下である。好適には、第2の基板のグラフェン側の主面に段差が設けられる。グラフェンは極めて薄く、しかも可塑性を有するため、このように第2の基板のグラフェン側の主面に段差が設けられることにより、グラフェンが第2の基板と貼り合わされると、グラフェンはこの段差の形状にならって折れ曲がり、この段差の側面にも接触する。このため、第2の基板のグラフェン側の主面が平坦である場合に比べて、段差の側面にグラフェンが接触している面積の分だけ第2の基板に対するグラフェンの接触面積が大きくなることから、第2の基板に対するグラフェンの密着性の向上を図ることができる。典型的には、第2の基板は導電性または非導電性の基板とこの基板上に設けられた配線および/または電極とからなり、これらの配線および/または電極により段差が形成される。この場合、グラフェンの少なくとも一部が、これらの配線および/または電極の少なくとも上面および側面と接触するように折れ曲がっている。これらの配線および/または電極は、典型的には金属からなる。

30

## 【0010】

グラフェンは、粘着剤の面全体に広がった連続層であってもよいし、パターンニングされたグラフェン、すなわち島状の形状を有する複数のグラフェンであってもよい。

40

## 【0011】

積層構造体の用途は特に問わないが、好適には、透明導電膜、例えば、透明導電性フィルムあるいは透明導電性シートとして用いることができる。積層構造体を透明導電膜として用いる場合には、第1の基板、第2の基板および粘着剤として、可視光に対して透明なものが用いられる。この透明導電膜は各種の電子機器に用いることができる。

## 【0012】

また、本開示は、

第1の基板の一方の主面に設けられた、23における貯蔵弾性率が $7.2 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下の粘着剤に一層または複数層のグラフェンを貼り合わせる

50

工程と、

上記グラフェンを第2の基板と貼り合わせる工程とを有する積層構造体の製造方法である。

【0013】

ここで、グラフェンは、典型的には、第3の基板上に形成されている。この場合、積層構造体の製造方法は、典型的には、グラフェンを第2の基板と貼り合わせた後、第3の基板を除去する工程をさらに有する。その他のことは、その性質に反しない限り、上述の積層構造体に関連して説明したことが成立する。

【0014】

また、本開示は、

第1の基板と、

上記第1の基板の一方の主面に設けられた、 $2.3 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下の粘着剤と、

上記粘着剤に貼り合わされた一層または複数層のグラフェンと、

上記グラフェンと貼り合わされた第2の基板とを有する積層構造体を有する電子機器である。

【0015】

電子機器は、具体的には、例えば、液晶ディスプレイ(LCD)や有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ(有機ELディスプレイ)などのディスプレイや、タッチパネルなどであり、透明導電膜の用途も問わない。その他のことは、その性質に反しない限り、

【0016】

上述の本開示においては、 $2.3 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下の粘着剤は適度な粘着性および弾性を有する。このため、この粘着剤によりグラフェンが確実に保持される。また、加圧によりグラフェンに第2の基板が貼り合わされたときには、この粘着剤が有する弾性により発生する力でグラフェンが第2の基板に十分に押し付けられるため、グラフェンを第2の基板の表面に確実に密着させることができる。このとき、グラフェンと第2の基板との間の分子間力により、グラフェンを第2の基板の表面に強固に密着させることができる。加えて、第2の基板の主面に段差、例えば配線および/または電極が設けられている場合には、グラフェンが折れ曲がってこの段差の側面あるいはさらに、この段差の間の部分の第2の基板の主面に接触することにより、アンカー効果による機械的接触も得られる。このため、グラフェンを第2の基板の表面により一層強固に密着させることができる。この結果、例えば第2の基板の主面に配線および/または電極が設けられる場合には、これらの配線および/または電極に対してグラフェンを良好に電氣的接触させることができる。

【発明の効果】

【0017】

本開示によれば、貼り合わせという簡単な手法により、グラフェンの密着性および電氣的接触特性に優れ、透明導電膜として用いて好適なグラフェンを含む積層構造体を得ることができる。そして、この優れた積層構造体を透明導電膜などとして用いることにより高性能のディスプレイやタッチパネルなどの各種の電子機器を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】第1の実施の形態による積層構造体およびその製造方法を説明するための断面図である。

【図2】第1の実施の形態による積層構造体およびその製造方法を説明するための断面図である。

【図3】第2の実施の形態による積層構造体およびその製造方法を説明するための断面図である。

【図4】実施例1を説明するための断面図である。

10

20

30

40

50

【図 5】実施例 1 を説明するための平面図である。

【図 6】実施例 2 を説明するための平面図である。

【図 7】実施例 2 を説明するための平面図である。

【図 8】実施例 2 を説明するための平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、発明を実施するための形態（以下「実施の形態」とする）について説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第 1 の実施の形態（積層構造体およびその製造方法）

2. 第 2 の実施の形態（積層構造体およびその製造方法）

10

【0020】

1. 第 1 の実施の形態

〔積層構造体およびその製造方法〕

図 1 A ~ D および図 2 A ~ D は第 1 の実施の形態による積層構造体およびその製造方法を示す。

【0021】

図 1 A に示すように、第 1 の基板 1 1 上に粘着剤 1 2 により一層または複数層のグラフェン 1 3 が貼り合わされた構造体を用意する。第 1 の基板 1 1 としては所望の基板が用いられ、透明基板であっても不透明基板であってもよく、フレキシブルであってもそうでなくてもよい。透明基板の材料は必要に応じて選ばれるが、例えば、石英やガラスなどの透明無機材料や透明プラスチックなどが挙げられる。フレキシブルな透明基板としては透明プラスチック基板が用いられる。透明プラスチックとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、アセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類などが挙げられる。不透明基板としては例えばシリコン基板が用いられる。第 1 の基板 1 1 の厚さは、この積層構造体、取り分け透明導電膜の用途などに応じて適宜選ばれる。第 1 の基板 1 1 はグラフェン 1 3 の支持体あるいは保護層として働く。粘着剤 1 2 は、23 での貯蔵弾性率が  $7.2 \times 10^4$  Pa 以上  $6.1 \times 10^5$  Pa 以下であり、典型的には、例えば屈折率が 1.51 以上 1.75 以下で、可視光に対して透明性を有する。粘着剤 1 2 は、23 での貯蔵弾性率が  $7.2 \times 10^4$  Pa 以上  $6.1 \times 10^5$  Pa 以下である限りどのような組成のものであってもよく、必要に応じて選ばれるが、例えば、アクリル樹脂系やエポキシ樹脂系のポリマーを主成分とするものである。上述のようにグラフェン 1 3 は一層であっても二層以上の複数層であってもよいが、一層増えるごとに可視光透過率が 2.3% 低下するため、グラフェン 1 3 の層数は、積層構造体、取り分け透明導電膜に必要なとされる透過率に応じて適宜決められる。

20

30

【0022】

一方、図 1 B に示すように、第 2 の基板 1 4 上に一つまたは複数の金属電極 1 5 を形成したものをを用意する。第 2 の基板 1 4 としては、第 1 の基板 1 1 と同様なものを用いることができる。金属電極 1 5 は、例えば、銅 (Cu)、銀 (Ag)、アルミニウム (Al)、金 (Au)、鉄 (Fe)、ニッケル (Ni)、チタン (Ti) および白金 (Pt) からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属からなる純金属または合金であるが、他の金属を用いてもよい。金属電極 1 5 の厚さは必要に応じて選ばれるが、例えば、3 μm 以上 15 μm 以下、典型的には 5 μm 以上 12 μm 以下である。

40

【0023】

次に、図 1 C に示すように、第 1 の基板 1 1 上のグラフェン 1 3 と第 2 の基板 1 4 上の金属電極 1 5 とを互いに対向させて加圧することにより貼り合わせる。この貼り合わせは室温で行うことができる。この加圧時には、粘着剤 1 2 の、23 における貯蔵弾性率が  $7.2 \times 10^4$  Pa 以上  $6.1 \times 10^5$  Pa 以下であるため、加圧時にグラフェン 1 3 に

50

適度な圧力が加わる。この結果、厚さが極めて小さく、しかも可塑性を有するグラフェン 13 は、金属電極 15 が形成された第 2 の基板 14 に押し付けられたとき、まず金属電極 15 の上面に接触した後、金属電極 15 の両側面に接触するように折り曲げられ、最後に金属電極 15 の間の部分に露出した第 2 の基板 14 の表面と接触する。こうしてグラフェン 13 が金属電極 15 の上面および両側面に接触することにより、グラフェン 13 と金属電極 15 との間が電氣的に接続される。

【0024】

以上により、図 1 D に示すように、グラフェン 13 が形成された第 1 の基板 11 と金属電極 15 が形成された第 2 の基板 14 とが貼り合わされ、グラフェン 13 と金属電極 15 とが互いに電氣的に接続された積層構造体を得られる。

10

【0025】

図 1 A に示す、粘着剤 12 によりグラフェン 13 が貼り合わされた第 1 の基板 11 の製造方法を図 2 A ~ D に示す。

【0026】

図 2 A に示すように、第 3 の基板 16 上にグラフェン 13 を形成する。第 3 の基板 16 としては、少なくとも表面に銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ルテニウム (Ru)、イリジウム (Ir)、金 (Au)、銀 (Ag)、クロム (Cr)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、シリコン (Si)、Ga (ガリウム)、インジウム (In)、アルミニウム (Al) などの純金属や、これらの金属から選ばれた二種以上の金属からなる合金などからなる金属触媒が形成されたものが用いられ、例えばこれらの純金属または合金からなる金属箔が用いられるが、これらに限定されるものではない。グラフェン 13 の合成方法は特に限定されないが、好適には、化学気相成長 (CVD) 法が用いられる。単層のグラフェン 13 を形成するためには、好適には、第 3 の基板 16 として銅箔が用いられる。

20

【0027】

一方、図 2 B に示すように、第 1 の基板 11 上に粘着剤 12 を塗布する。この粘着剤 12 の厚さは、この粘着剤 12 の表面が平坦となるようにするために、好適には例えば 30  $\mu\text{m}$  以下、より好適には 20  $\mu\text{m}$  以下に選ばれるが、これに限定されるものではない。また、この粘着剤 12 の厚さは、十分な接着力を得るために、好適には例えば 1  $\mu\text{m}$  以上、より好適には 2  $\mu\text{m}$  以上に選ばれるが、これに限定されるものではない。

30

【0028】

粘着剤 12 の塗布方法としては、従来公知の方法を用いることができ、必要に応じて選ばれる。塗布方法としては、具体的には、例えば、スピンコート法、浸漬法、キャスト法などや、スクリーン印刷法、インクジェット印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法といった各種の印刷法、スタンプ法、スプレー法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコーター法、リバースロールコーター法、トランスファーロールコーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法といった各種のコーティング法などを用いることができる。

40

【0029】

次に、図 2 C に示すように、第 3 の基板 16 およびグラフェン 13 をグラフェン 13 側が下になるようにして第 2 の基板 14 の粘着剤 12 上に載せ、グラフェン 13 を粘着剤 12 に貼り合わせる。

【0030】

次に、図 2 D に示すように、第 3 の基板 16 を除去する。第 3 の基板 16 の除去には、好適にはエッチングが用いられる。エッチング方法は、第 3 の基板 16 を構成する金属触媒を除去することができる限り特に限定されない。エッチング方法としては、真空装置を用いたドライエッチングとエッチャント (エッチング液) を用いるウェットエッチングとのいずれを用いてもよいが、エッチング効率の観点から、好適にはウェットエッチングが

50

用いられる。ウェットエッチングは、エッチャントをスプレーで第3の基板16に吹き付けたり、エッチング槽に入れたエッチャントに第3の基板16を浸漬したりすることにより行うことができる。ウェットエッチングで用いられるエッチャントは、金属触媒を溶解することができる限り特に限定されない。金属触媒が銅からなる場合、例えば、第3の基板16が銅からなる場合には、エッチャントとしては、好適には、塩化鉄や塩化銅に塩酸を混合したものをを用いることができるが、リン酸や硝酸などの酸あるいは硝酸鉄や塩化鉄などの酸化還元性のエッチャントを用いることもできる。酸化還元性のエッチャントを用いる場合にはエッチング時に気泡が発生しないため、グラフェン13への欠陥の発生が抑えられるとともに、金属触媒を均一に溶解することができる。エッチング槽に入れたエッチャントに第3の基板16を浸漬することによりウェットエッチングを行う場合には、エッチング速度を大きくするために、好適には、エッチング時にエッチャントの攪拌を行う。エッチングは、硫酸銅水溶液中での電解エッチングを用いてもよい。

10

#### 【0031】

この後、第3の基板16の除去により露出したグラフェン13の表面を純水などで洗浄し、乾燥させる。

#### 【0032】

以上のようにして、粘着剤12によりグラフェン13が貼り合わされた第1の基板11が製造される。

#### 【0033】

必要に応じて、第3の基板16上にグラフェン13を合成した後、このグラフェン13を部分的にフッ素化してもよい。具体的には、例えば、リソグラフィーにより、このグラフェン13上に所定形状のレジストパターンを形成する。次に、このレジストパターンで覆われていない部分のグラフェン13を二フッ化キセノンなどのフッ素を含むガスに暴露することによりフッ素化する。こうしてフッ素化された部分のグラフェン13は絶縁体となり、グラフェン13の面内での電気伝導に異方性が付与されるだけでなく、より高い光透過率を得ることができる。

20

#### 【0034】

以上のように、この第1の実施の形態によれば、第1の基板11上に設けられた、23における貯蔵弾性率が $7.2 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下の粘着剤12に貼り合わされたグラフェン13と金属電極15が形成された第2の基板14とが貼り合わされる。この場合、グラフェン13と金属電極15および第2の基板14との間の分子間力による接着効果に加えて、グラフェン13が折れ曲がって金属電極15の上面、両側面および金属電極15の間の部分に露出した第2の基板14の表面と接触することによりアンカー効果による機械的接着効果も得ることができる。このため、グラフェン13と金属電極15および第2の基板14とを密着させることができる。また、第1の基板11上に設けられた粘着剤12に貼り合わされたグラフェン13と金属電極15が形成された第2の基板14とを貼り合わせるだけで、グラフェンを含む積層構造体を得ることができるため、積層構造体のタクトタイムの大幅な短縮を図ることができるだけでなく、真空や高温を必要とする従来の透明導電膜の形成方法と比べて製造コストの大幅な低減を図ることができる。また、この貼り付けは室温で行うことができるため、金属電極15が形成される第2の基板14に耐熱性が要求されず、第2の基板14の選択の自由度が大きい。さらに、貼り合わせの際には、金属電極15はグラフェン13により覆われることから、粘着剤12と金属電極15とが直接接触するのを防止することができるため、粘着剤12による金属電極15の腐食を防止することができる。特に、第1の基板11、第2の基板14および粘着剤12として可視光に対して透明性を有するものをを用いることにより、この積層構造体により透明導電膜を得ることができる。この優れた透明導電膜は、例えば、ディスプレイ、タッチパネルなどに用いて好適なものである。

30

40

#### 【0035】

##### 2. 第2の実施の形態

[積層構造体およびその製造方法]

50

図3AおよびBは第2の実施の形態による積層構造体およびその製造方法を示す。

【0036】

図3Aに示すように、第2の実施の形態においては、第1の基板11上に粘着剤12により一層または複数層のグラフェン13が貼り合わされた構造を形成することは第1の実施の形態と同様であるが、この場合、グラフェン13は複数の部分に予めパターニングされており、それぞれ島状の平面形状を有する。各グラフェン13は、第2の基板14上に形成された金属電極15に対応した位置に形成される。グラフェン13のパターニングは、例えば次のようにして行うことができる。すなわち、第1の実施の形態と同様に、まず、第3の基板16上にグラフェン13を合成する。次に、リソグラフィーにより、このグラフェン13上に所定形状のレジストパターンを形成した後、このレジストパターンをマスクとして酸素プラズマ処理や空気プラズマ処理などを行うことにより、このレジストパターンで覆われていない部分のグラフェン13を除去する。この後、レジストパターンを除去する。こうして、グラフェン13のパターニングを行うことができる。

【0037】

そして、図3AおよびBに示すように、第1の基板11上の各グラフェン13と第2の基板14上の金属電極15とを互いに対向させて加圧することにより貼り合わせる。この加圧時には、第1の実施の形態と同様に、粘着剤12の、23における貯蔵弾性率が $7.2 \times 10^4$  Pa以上 $6.1 \times 10^5$  Pa以下であり、加圧時にグラフェン13に適度な圧力が加わることから、厚さが極めて小さく、しかも可塑性を有するグラフェン13は、金属電極15が形成された第2の基板14に押し付けられたとき、まず金属電極15の上面に接触した後、金属電極15の両側面に接触するように折り曲げられ、最後に金属電極15の間に露出した第2の基板14の表面と接触する。こうしてグラフェン13が金属電極15の上面および両側面に接触することにより、グラフェン13と金属電極15との間が電氣的に接続される。この場合、粘着剤12は金属電極15の間に露出した第2の基板14の表面と直接接触するため、金属電極15および第2の基板14に対するグラフェン13の密着性がより向上する。

【0038】

以上により、パターニングされたグラフェン13が形成された第1の基板11と金属電極15が形成された第2の基板14とが貼り合わされ、各グラフェン13と金属電極15とが互いに電氣的に接続された積層構造体を得られる。

【0039】

この第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点に加えて、積層構造体の形成後にグラフェン13をパターニングする必要がないため、第2の基板14にダメージが発生するのを防止することができるという利点を得ることができる。

【0040】

実施例1（第1の実施の形態に対応する実施例）

第3の基板16として厚さ35 μmの銅箔を用いた。

【0041】

この銅箔をCVD装置の真空排気された石英管状炉に入れ、水素分圧0.5 Torrにて1000で10分間加熱することにより銅箔の表面の自然酸化膜を除去した。

【0042】

続いて、この石英管状炉内で、全圧1 Torr、流量比1:1のメタンと水素との混合ガス雰囲気中にて10分間、1000に加熱することで銅箔の表面に単層のグラフェン13を合成した。合成後、再び水素ガスを流しながら、降温した。その後、グラフェン13を合成した銅箔を石英管状炉から取り出した。こうして合成されたグラフェン13は、光透過率97.5%、表面抵抗250であった。

【0043】

第1の基板11および粘着剤12として、90剥離試験において、ガラス板に対する粘着力が1 N/25 mm以上30 N/25 mm以下の範囲内の市販の高透明性接着剤転写テープを用いた。この高透明性接着剤転写テープの接着剤を構成する粘着剤12は、環状

エーテル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーを主成分とする粘接着剤組成物である。

【0044】

この高透明性接着剤転写テープに上記の単層グラフェン付き銅箔を室温にて加圧することによって貼り合わせた。

【0045】

次に、こうして単層グラフェン付き銅箔が貼り合わされた高透明性接着剤転写テープの全体を1Mの硝酸鉄（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ）水溶液に50分間浸漬し、銅箔をエッチング除去した。

【0046】

その後、高透明性接着剤転写テープおよびグラフェン13の全体を超純水で洗浄し、乾燥させた。こうして得られた透明導電膜の表面抵抗は300であった。

10

【0047】

図4AおよびBに示すように、金属電極15が形成された第2の基板14として、一對の銀製の金属電極15が印刷により形成されたPET基板を用い、上記の高透明性接着剤転写テープおよびグラフェンの積層体のグラフェン13側を、銀製の金属電極15が印刷により形成されたPET基板上に室温にて加圧することによって貼り合わせた。この貼り合わせにより得られた積層構造体の平面図（上面図）を図5に示す。

【0048】

以上のようにして、高透明性接着剤転写テープ／グラフェン／PET基板からなる積層構造体が形成された。この積層構造体においては、一對の銀製の金属電極15間の導通、言い換えると、グラフェン13と銀製の金属電極15との電氣的接触が確認された。

20

【0049】

実施例2（第2の実施の形態に対応する実施例）

第3の基板16として厚さ35 $\mu\text{m}$ の銅箔を用いた。

【0050】

この銅箔をCVD装置の真空排気された石英管状炉に入れ、水素分圧0.5Torrにて1000で10分間加熱することにより銅箔の表面の自然酸化膜を除去した。

【0051】

続いて、この石英管状炉内で、全圧1Torr、流量比1：1のメタンと水素との混合ガス雰囲気中にて10分間、1000に加熱することによって銅箔の表面に単層のグラフェン13を合成した。合成後、再び水素ガスを流しながら、降温した。その後、グラフェン13を合成した銅箔を石英管状炉から取り出した。こうして合成されたグラフェン13は、光透過率97.5%、表面抵抗250であった。

30

【0052】

次に、銅箔上のグラフェン13上に所定形状のレジストパターンを形成した後、このレジストパターンをマスクとして酸素プラズマ処理を行うことにより、このレジストパターンで覆われていない部分のグラフェン13を除去した。その後、レジストパターンを除去した。こうして、菱形形状にパターニングされたグラフェン13が一つの角部を共有して複数、縦に数珠状に繋がったものが互いに平行に複数配列されたグラフェンパターンを形成した。

40

【0053】

第1の基板11および粘着剤12として、90剥離試験において、ガラス板に対する粘着力が1N/25mm以上30N/25mm以下の範囲内の市販の高透明性接着剤転写テープを用いた。この高透明性接着剤転写テープの接着剤を構成する粘着剤12は、環状エーテル基を有する（メタ）アクリル系ポリマーを主成分とする粘接着剤組成物である。

【0054】

この高透明性接着剤転写テープに上記のパターニングされた単層グラフェン付き銅箔を室温にて加圧することによって貼り合わせた。

【0055】

次に、こうしてパターニングされた単層グラフェン付き銅箔が貼り合わされた高透明性

50

接着剤転写テープの全体を1 Mの硝酸鉄(  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  )水溶液に50分間浸漬し、銅箔をエッチング除去した。

【0056】

この後、高透明性接着剤転写テープおよびグラフェンの全体を超純水で洗浄し、乾燥させた。こうして得られた透明導電膜の表面抵抗は300であった。図6に、第1の基板11および粘着剤12としての高透明性接着剤転写テープ上のパターンニングされたグラフェン13を示す。

【0057】

次に、図7に示すように、金属電極15が形成された第2の基板14として、引き出し電極15aを有する銀製の金属電極15が印刷により形成されたPET基板を用いた。そして、図8に示すように、上記の高透明性接着剤転写テープおよびグラフェンの積層体のグラフェン13側を、銀製の引き出し電極15aが印刷により形成されたPET基板上に室温にて加圧することで貼り合わせた。

【0058】

以上のようにして、高透明性接着剤転写テープ/グラフェン/PET基板からなる積層構造体が形成された。

【0059】

この積層構造体は、例えば、静電容量式タッチパネルの透明導電膜に用いて好適なものである。この積層構造体によれば、高透明性接着剤転写テープおよびグラフェンの積層体のグラフェン13側を、銀製の引き出し電極15aが印刷により形成されたPET基板上に貼り合わせるだけで静電容量式タッチパネルの透明導電膜を容易に得ることができる。

【0060】

以上、実施の形態および実施例について具体的に説明したが、本技術は、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能である。

【0061】

例えば、上述の実施の形態および実施例において挙げた数値、構造、プロセス、形状、材料などはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、プロセス、形状、材料などを用いてもよい。

【0062】

なお、本技術は以下のような構成も取ることができる。

(1) 第1の基板と、上記第1の基板の一方の主面に設けられた、23における貯蔵弾性率が $7.2 \times 10^4 \text{ Pa}$ 以上 $6.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下の粘着剤と、上記粘着剤に貼り合わされた一層または複数層のグラフェンと、上記グラフェンと貼り合わされた第2の基板とを有する積層構造体。

(2) 上記第1の基板および上記粘着剤は、90剥離試験において、ガラス板に対する粘着力が $1 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上 $30 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以下である前記(1)に記載の積層構造体。

(3) 上記第2の基板の上記グラフェン側の主面に段差が設けられている前記(1)または(2)に記載の積層構造体。

(4) 上記第2の基板は導電性または非導電性の基板とこの基板上に設けられた配線および/または電極とからなり、上記配線および/または電極により上記段差が形成されている前記(1)から(3)のいずれか一項に記載の積層構造体。

(5) 上記グラフェンの少なくとも一部が、上記配線および/または電極の少なくとも上面および側面と接触するように折れ曲がっている前記(4)に記載の積層構造体。

(6) 上記グラフェンはパターンニングされたグラフェンである前記(1)から(5)のいずれか一項に記載の積層構造体。

(7) 上記配線および/または電極は金属からなる前記(1)から(6)のいずれか一項に記載の積層構造体。

(8) 上記粘着剤は可視光に対して透明性を有する前記(1)から(7)のいずれか一項に記載の積層構造体。

10

20

30

40

50

( 9 ) 上記第 1 の基板および上記第 2 の基板は可視光に対して透明性を有する前記 ( 1 ) から ( 8 ) のいずれか一項に記載の積層構造体。

( 1 0 ) 上記積層構造体は透明導電膜である前記 ( 1 ) から ( 9 ) のいずれか一項に記載の積層構造体。

( 1 1 ) 第 1 の基板の一方の主面に設けられた、23 における貯蔵弾性率が  $7.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  以上  $6.1 \times 10^5 \text{ Pa}$  以下の粘着剤に一層または複数層のグラフェンを貼り合わせる工程と、上記グラフェンを第 2 の基板と貼り合わせる工程とを有する積層構造体の製造方法。

( 1 2 ) 上記グラフェンは第 3 の基板上に形成されたものである前記 ( 1 1 ) に記載の積層構造体の製造方法。

( 1 3 ) 上記グラフェンを上記第 2 の基板と貼り合わせた後、上記第 3 の基板を除去する工程をさらに有する前記 ( 1 1 ) または ( 1 2 ) に記載の積層構造体の製造方法。

( 1 4 ) 上記積層構造体は透明導電膜である前記 ( 1 1 ) から ( 1 3 ) のいずれか一項に記載の積層構造体の製造方法。

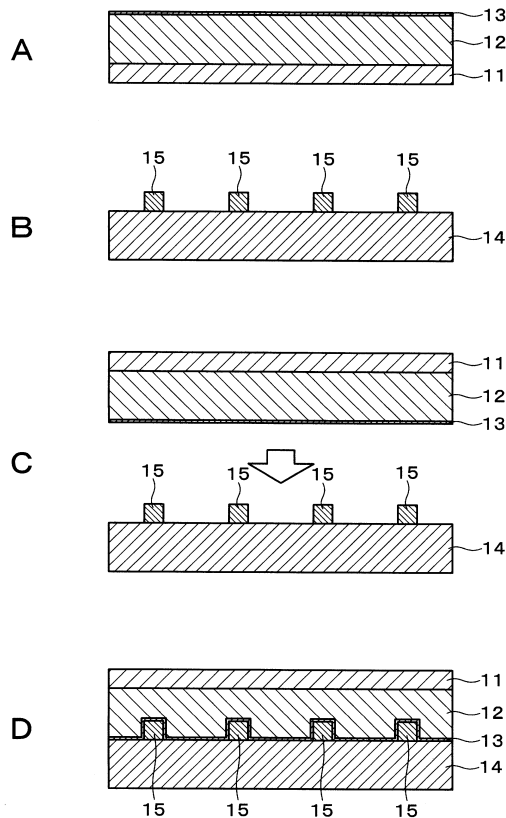
【符号の説明】

【0063】

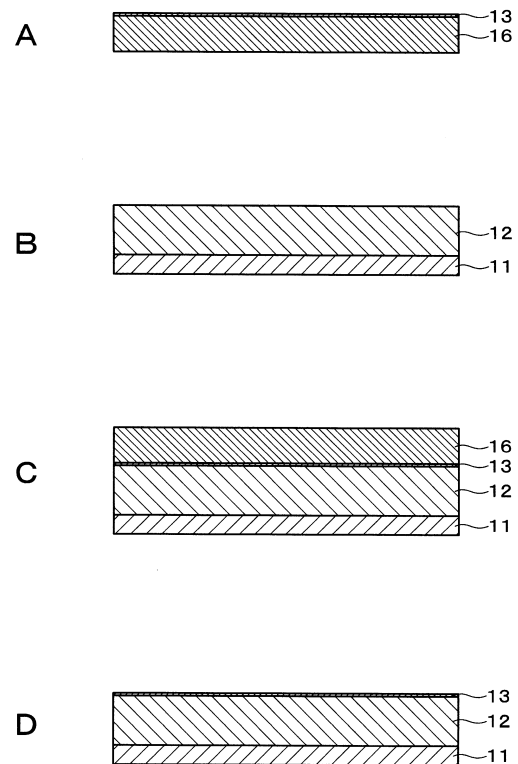
11...第1の基板、12...粘着剤、13...グラフェン、14...第2の基板、15...金属電極、16...第3の基板

10

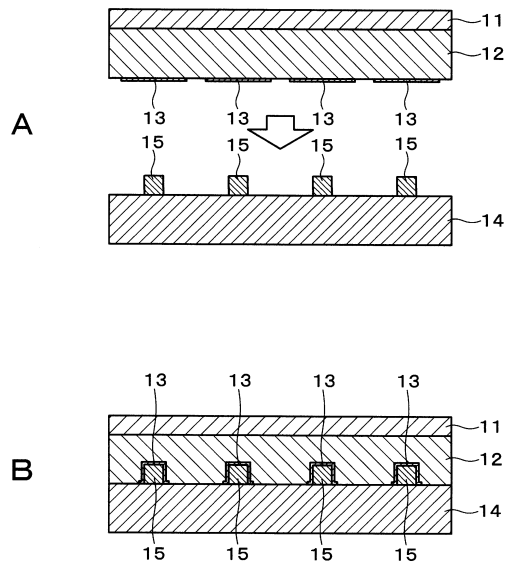
【図1】



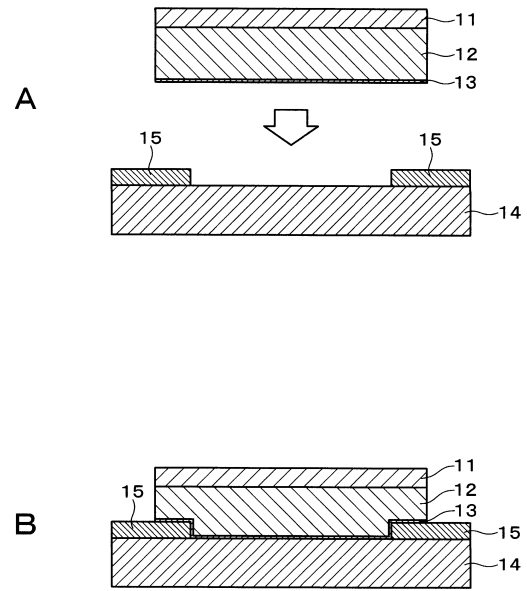
【図2】



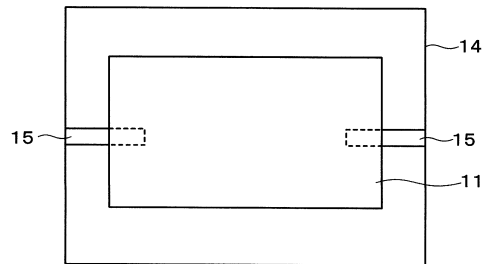
【図 3】



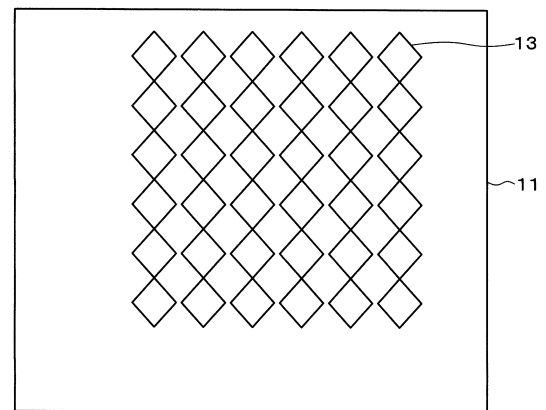
【図 4】



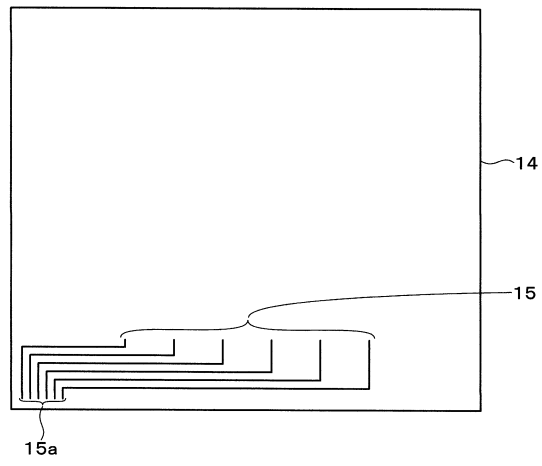
【図 5】



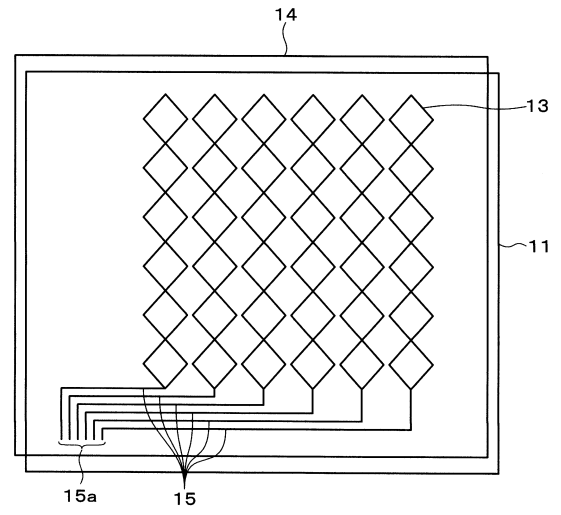
【図 6】



【図 7】



【図 8】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 角野 宏治  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 木村 望  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
- (72)発明者 小林 俊之  
東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

審査官 佐藤 玲奈

- (56)参考文献 国際公開第2012/153674(WO, A1)  
国際公開第2011/111576(WO, A1)  
国際公開第2011/112589(WO, A1)  
特開2012-216497(JP, A)  
特開2011-114299(JP, A)  
特表2013-508247(JP, A)  
国際公開第2011/046415(WO, A1)  
国際公開第2012/147235(WO, A1)  
Yu ZHU et. al, Rational Design of Hybrid Graphene Films for High-Performance Transparent Electrodes, ACS Nano, 2011年 7月20日, Vol.5, No.8, pp.6472-6479, Supporting Info  
KIM et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature, 2009年 2月 5日, Vol.457, No.706-710  
Richard VAN NOORDEN, Beyond sticky tape, Nature, 2012年 3月14日, 483, pp.S32-S33

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B	1/00	-	43/00
B32B	9/00		
G06F	3/041		
B32B	7/12		