

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6124797号
(P6124797)

(45) 発行日 平成29年5月10日(2017.5.10)

(24) 登録日 平成29年4月14日(2017.4.14)

(51) Int.Cl.

B32B 9/00 (2006.01)

F 1

B 3 2 B 9/00

A

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2013-543224 (P2013-543224)
 (86) (22) 出願日 平成23年12月2日 (2011.12.2)
 (65) 公表番号 特表2014-508663 (P2014-508663A)
 (43) 公表日 平成26年4月10日 (2014.4.10)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2011/063064
 (87) 國際公開番号 WO2012/078464
 (87) 國際公開日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 審査請求日 平成26年11月25日 (2014.11.25)
 (31) 優先権主張番号 61/421,017
 (32) 優先日 平成22年12月8日 (2010.12.8)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 505005049
 スリーエム イノベイティブ プロパティ
 ズ カンパニー
 アメリカ合衆国、ミネソタ州 55133
 -3427, セントポール, ポストオ
 フィス ボックス 33427, スリーエ
 ム センター
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100162640
 弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物品並びにその製造及び使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弱く結合した結晶性材料を基板上に提供する方法であって、第1の弱く結合した結晶性材料の、第1の単一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を、基板の表面上に転写することを含み、転写することが、乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を有する印刷表面を有する第1の印刷ヘッドを備えかつX軸、Y軸、及びZ軸のそれぞれに沿って印刷表面を動かすように設定されているプリンターを使用して、前記弱く結合した結晶性材料で前記基板をこすることを含む、方法。

【請求項 2】

乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を有する印刷表面を有する第1の印刷ヘッドを備えるプリンターであって、前記乾燥状態の弱く結合した結晶性材料をこすことによって基板の表面上に転写するように前記プリンターがX軸、Y軸、及びZ軸のそれぞれに沿って印刷表面を動かすように設定されている、プリンター。

10

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本出願は、2010年12月8日出願の米国特許仮出願第61/421017号に基づく利益を主張するものであり、当該出願の開示内容をその全容にわたって本明細書に援用するものである。

20

【0002】

[背景]

[0001] グラフェンは、単一の炭素原子層であり、当該技術分野では周知のものである。時として数層のグラフェンの層が当該技術分野においてグラフェンと呼ばれる場合もある。グラフェンの2次元(2D)構造の炭素シートは、グラファイトの炭素同素体(3次元(3D)材料)、ナノチューブ(1次元(1D)材料)、及びフラー・レン(0次元(0D)材料)の基本的な構成単位を提供することが可能である。グラフェンは、高い熱伝導率、優れた機械的特性、及び優れた電子輸送特性などの極めて優れた性質を有するものと推測されている。理論によって束縛されることを望むものではないが、グラフェン内部の電子は線形分散関係に従い、無質量の相対論的粒子として振る舞うものと考えられる。

10

【0003】

[0002] 現在、グラフェンフィルムの製造及び成長は、機械的剥離(例えば接着(例えば透明)テープ(スリー・エム社(3M Company)(ミネソタ州セントポール)より「MAGIC TAPE」の商品名で販売されるものなど)を用いてグラファイトの表面層を物理的に剥離することによりグラフェンを得る)、化学的剥離、及びエピタキシャル成長法(例えば化学的蒸着法(CVD)及びプラズマ強化化学蒸着法)を軸として展開されている。これらの方法では、グラフェン又は黒鉛薄膜を基板上に成膜するために高温の装置内部で液体、接着剤、又はガス状蒸気を必要とする。更に、これらの方法では、グラフェンを高い再現性で製造及び加工することはできない。

20

【0004】

[0003] 更に、グラフェンを提供するためのこれらの方法は、分子レベルで付着した汚染物質がそのまま残る。例えば、ラングミュア・プロジェクト(Langmuir-Blodgett)(L B)法、レイヤー・バイ・レイヤー(LBL)成膜法により薄い分子層を成膜するには液体が用いられるが、こうした液体は分子レベルで成膜物を汚染する。化学蒸着法(CVD)及び分子ビームエピタキシー(MBE)などのエネルギー集約的な方法では、別の基板を使用して対象とする材料の層を成膜し、次いでこの層を対象とする基板に転写する。これを行う際には、作業の流れが複雑であること以外に、外部の物質(例えば触媒及び)が成膜物中に取り込まれる。これらの残留汚染物質は、清浄な成膜物を得るために追加的な工程によって除去しなければならない。

30

【0005】

[0004] 出願人らは、グラフェンに関して発表された文献の中で、接着テープによる方法について言及されているのを非常に多く見てきている。この方法によって剥離されるグラフェンの収率は比較的低く、一般的に 100 mm^2 の基板上で $100 \text{ 平方 } \mu\text{m}$ のフレークである。この課題に加えて、基板上の剥離されないグラファイトがデバイスを短絡することによって金属接点の作製/パターンングの障害となる傾向がある。これまでのところ、グラフェンを研究するうえで最も現実的な方法は、デバイス作製用の電子ビーム書き込みを用いることによるものである。電子ビーム書き込みによれば新規なパターン及び回路の作製が可能であるものの、この方法は手間がかかり、各基板について異なるレイアウト設計が必要とされる。このことは、現在のところ、グラフェンの研究が材料科学会の主流となるうえでの障害となっている。

40

【0006】

[0005] 更に、グラフェンを望み通りに選択的に配置することは依然として困難であるが、グラフェンの選択的な配置は例えばデバイスの作製及びシステムの集積化において重要である。更に、グラフェン及びその電気的性能は、基板表面及び汚染物質を含む環境による影響を非常に受けやすい。グラフェンの別のより有用な形態(例えばサイズ)、及びこれらの形態を提供し、表面上にこれらを配置するための方法が求められている。

【0007】

[概要]

[0006] 一態様では、本開示は、基板の少なくとも1つの表面(例えば正面)上に、第1の弱く結合した結晶性材料(例えばグラファイト又はMoS₂)の単一の個別の原子の

50

乾燥した層を有する物品について述べる。

【0008】

[0007] 別の態様では、本開示は、弱く結合した結晶性材料を基板上に提供する方法であって、第1の弱く結合した結晶性材料の第1の単一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を基板の表面（例えば正面）上に転写することを含む、方法を提供する。

【0009】

[0008] 別の態様では、本開示は、乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を含む印刷表面を有する第1の印刷ヘッドを備えたプリンター（例えばインクジェットプリンター）について述べる。場合により、プリンターは更に、別の印刷ヘッドの乾燥状態の弱く結合した結晶性材料と同じか又は異なってよい乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を有する印刷面を有する第2の、又は更なる印刷ヘッドを備える。
10

【0010】

[0009] 本出願においては、

[0010] 「乾燥状態の」とは、弱く結合した結晶性材料（グラファイトを含む）が固体状態であり、液体又は気体状媒質中に分散されていないことを示す。特定の弱く結合した結晶性材料は、調製及び取り扱い時に環境から大量の（75体積%以上に達する）水分などの様々な物質種を吸着しうることが知られている。本出願の文脈の範囲内では、最大で75体積%までの吸着した物質種を含む弱く結合した材料は、「乾燥状態」とみなされる。
。

【0011】

[0011] 「弱く結合した」とは、ファンデルワース力（例えば双極子力、分子間力、静電力、誘起力、分散力、斥力、及びこれらの組み合わせ）のことを指す。
20

【0012】

[0012] 場合により、本物品は更に、前記基板の正面又は前記第1の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に弱く結合した結晶性材料の第2の単一の個別の原子層を有する。場合により、本物品は更に、前記基板の正面、前記第1の弱く結合した結晶性材料、又は前記第2の弱く結合した結晶性材料の少なくとも1つの少なくとも一部の上に、弱く結合した結晶性材料の第3の単一の個別の原子層を有する。場合により、本物品は更に、前記基板の正面又は他の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に、弱く結合した結晶性材料の更なる単一の個別の原子層を有する。
30

【0013】

[0013] 本明細書に述べられる物品を製造するための本明細書に述べられる方法の利点は、乾燥状態にある、第1の弱く結合した結晶性材料の層の少なくとも一部を表面上に転写することが可能であることであり、更に単一の個別の原子層によってこれを行ふことが可能であることがある。これに対して、例えば従来のデジタル印刷では、例えばインクを使用して、媒質（例えば水及び／又は有機溶媒）中に材料（例えば顔料）を懸濁することによって材料を成膜する。

【0014】

[0014] 本明細書に述べる物品は、例えば化学物質及び極端な温度に曝される自動車のボンネットの中の部品において有用である。グラフェン複合材料は、溶媒による膨潤率が低く、静電気の放散性が低く、熱膨張係数（CTE）が低く、熱放散性が高い傾向を有するため、従来の化学合成法によって製造されたグラフェン複合材料と異なり、ポリマー分解を引き起こしうるホットスポットが防止される。物品は、高い遮断性及び導電性を必要とする燃料システム、電子部品の静電気放散（ESD）パッケージング、電子エンクロージャにおける電磁波干渉及び無線周波干渉（EMI/RFI）の遮蔽、及び、静電塗装することができる部品などの複合的な用途においても有用でありうる。本明細書において提供されるグラフェンコーティングは、太陽電池などの多くの用途において酸化インジウムスズ（ITO）の優れた代替物となりうるものであり、また、その比較的高い熱伝導性のために熱管理を行うための材料となりうるものである。
40

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】[0015] プラスチック基板上に転写されたグラファイト材料の光学顕微鏡写真。

【図2】[0016] パッドブラシを使用して基板上に転写されたグラファイト材料の光学顕微鏡写真。

【0016】

[詳細な説明]

[0017] 例示的な弱く結合した結晶性材料としては、グラファイト、雲母、粘土、六方晶窒化ホウ素、及び式 M_{X_2} を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、MはMo、W、Nb、Taであり、XはS、Se及びTeである）が挙げられる。複数の弱く結合した結晶層を有する実施形態では、弱く結合した結晶性材料の内の少なくとも2つが同じか又は異なるってよい。

10

【0017】

[0018] グラフェンは、炭素原子の平面状の六角形構造からなる単一のシートであり、各原子は隣の原子と3個の結合によって結合している。複数のシートが互いにファンデルワールス結合によって結合される。グラフェンの結合力は極めて弱く、分子触媒における結合力と同等である。一般的に、グラフェンの単一層は、厚さ約0.3~0.4nmである。

【0018】

[0019] グラフェンは当該技術分野では周知のものであり、例えば、高秩序熱分解グラファイト又は高配向性熱分解性グラファイト（HOPG）より得ることができる。HOPGとは、グラファイトシート間の角度の拡がりが1°未満であるようなグラファイトのことを指す。HOPGは、一般的に、炭化水素ガスの熱分解及び加圧下での成膜物のアニーリングによって形成されるグラファイトである。最終物質は、c軸（グラファイトの基底面に垂直）に沿ってよく配向しているが、この軸の周囲ではランダムに配向した結晶からなる。HOPGの特定の好みの実施形態は、本明細書にその開示内容を援用するところの、A.W.Moore.A.R.Ubbelohde and D.A.Young, Proc.Roy.Soc.(London) 280, 153(1964)に述べられるようにして得ることができる（このHOPGの製造プロセスには約3400でストレスアニーリングプロセスを行うことを含む）。

20

【0019】

[0020] 例示的な基板及びその表面としては、ポリマーフィルムを含むポリマー（例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリプロピレン（PP）、及びポリエチレン（PE））；金属（例えばアルミニウム、銅、金、及びニッケル）；セラミクス（ガラス、結晶性セラミクス、及びガラスセラミクス）、及び半導体を含むものが挙げられる。

30

【0020】

[0021] 基板は剛性又は可撓性の平面状又は非平面状の表面であってよい。特定の実施形態では、平面状表面は、接着性を制御するためのより高い基板選択性を示すように改質することができる。例示的な表面改質処理としては、プライマーが表面に存在するポリマー（例えば、デュポン・ティジンフィルムズ社（DuPont Teijin Films）（バージニア州ホープウェル）より「DUPONT MELINEX 618 PRIMED PET」の商品名で販売されるものなど）、ポリマーとプラズマの併用（例えば米国特許第5,389,195号（オウデルカーカー（Ouderkirk）ら）及び米国特許出願公開第20050003098号（コーラー（Kohler）らを参照）、又はコロナ表面処理（例えば、米国特許第5,972,176号（カーカ（Kirk）ら）、又は、2001年10月18日公開の国際特許出願公開第WO01/176770号ルーカス（Louks）らを参照）が挙げられる。

40

【0021】

[0022] 特定の実施形態では、基板の表面は、従来のリソグラフィー及びインプリンティング技術を用いて、異なる幾何学形状に構造化することができる。例えば、リソグラフ

50

イープロセスを用いて、直線、正方形、円などの規則的な配列のような幾何学形状を、金属、半導体、結晶性セラミクス、ガラス、ガラス・セラミクス、強誘電体などの基板上に与えることができる。幾何学形状の寸法は、例えば μm ~ナノスケールまで異なりうる。

【0022】

[0023] 特定の実施形態では、基板の表面は粗面化される。粗面化された表面を有する例示的な基板には、例えば、スリー・エム社(3M Company)より「3M VIKUITY B E F I I I 9 0 / 5 0 高輝度フィルム」、「3M VIKUITY DBEF-M デュアル高輝度フィルム」、及び「3M VIKUITY ARM R - 2 0 0 マット反射防止フィルム」の商品名で販売されるもの、及び、エッティングによって粗面化されたフィルム(米国特許第20070138405号(シルック(Shirck)ら)を参照)などが挙げられる。10

【0023】

[0024] 場合により、基板のサイズ及び形状は、ロール・ツー・ロールシステム上に収容されるように調節することができる。

【0024】

[0025] 本明細書に述べられる物品は、例えば上記に述べた、第1の弱く結合した結晶性材料の第1の单一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を、基板の表面上に転写することを含む方法によって製造することが可能である。場合により、弱く結合した結晶性材料の第2の单一の個別の原子層を、前記基板の主面又は前記第1の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に与えることができる。場合により、弱く結合した結晶性材料の第3の单一の個別の原子層を、前記基板の主面、前記第1の弱く結合した結晶性材料、又は前記第2の弱く結合した結晶性材料の少なくとも1つの少なくとも一部の上に与えることができる。場合により、弱く結合した結晶性材料の更なる单一の個別の原子層(第4、第5、第6、第7など)を、前記基板の主面又は他の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に与えることができる。20

【0025】

[0026] 一般的に、第1の弱く結合した結晶性材料は、所定のパターンの形態である。特定の実施形態では、弱く結合した結晶性材料は、英数字、画像又は表示(例えば(米国を含む)世界の国、領域などのいずれかの下で規定される、登録商標又は登録著作権を含む商標又は著作権保護物であってよい)の少なくとも1つを呈示する。30

【0026】

[0027] 本明細書に述べられる物品は、弱く結合した結晶性材料の单一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を基板の表面(例えば、主面)上に転写することによって、弱く結合した結晶性材料を基板上に提供することにより得ることができる。弱く結合した結晶性材料の供給源は、グラファイト、雲母、粘土、六方晶窒化ホウ素、及び遷移金属ジカルコゲニド材料の多層形態である。

【0027】

[0028] 弱く結合した結晶性材料の転写を容易に行うための装置としては、従来のインクジェットプリンター(ヒューレット・パッカード社(Hewlett-Packard)(カリフォルニア州パロアルト)より「HP DESKJET」の商品名(例えば「HP DESKJET 948C」)で販売されるもの)があり、その場合、多層材料がインクカートリッジの代わりに使用されるか、又はインクカートリッジに装着してインクに置き換える。こうした装置は、転写方向、転写力、転写速度、転写温度、及び転写パターンの制御を可能とするものである。こうした手法は、液体媒質を使用せずに実現することが可能であり、これにより、従来の湿式化学及び/又は真空法と異なり、分子レベルで清浄な(汚染物質を含まない)材料の層を成膜することが可能である。40

【0028】

[0029] 特定の実施形態では、転写される弱く結合した結晶性材料は、材料を転写するための装置内の1個の部材に取り付けられるが、他の実施形態では、同じか又は異なる弱く結合した結晶性材料を保持する複数の部材を使用することもできる。弱く結合した結晶

10

20

30

40

50

性材料は、例えば、スリー・エム社(3M Company)よりSCOTCH-WELD INS TANT ADHESIVE(CA100)の商品名で販売されるものなどの従来の接着剤によって部材に取り付けることができる。

【0029】

[0030] 特定の実施形態では、接触力を制御することによって転写される層の厚さ(単層、二重層など)を制御することが可能である。接触力は、2個の物理的な物体が互いに直接的に接触する際に作用する力として定義される。特定の実施形態では、転写が生じる前にHOPG結晶が基板を確実に擦っているようにフィードバックループで作動するロードセルフィードバック機構によってこの力を測定することができる。

【0030】

[0031] 特定の実施形態では、転写される弱く結合した結晶性材料又は基板の相対速度(単位時間の移動距離又は運動の尺度の速度)を制御する。特定の実施形態では、インクジェットプリンターは、X及びY軸に沿って基板上にグラフェン材料を転写する最大速度が、例えば700mm/秒、Z軸に沿って250mm/秒であり、合成速度は一般的に500mm/秒であることが望ましい。

【0031】

[0032] 特定の実施形態では、目的とする用途にとってグラフェンが転写される正確な位置が特に重要であり、基板上の所定の位置における弱く結合した結晶性材料の転写をx、y座標に沿って制御することが必要となる場合がある。こうした用途には例えば、電子回路の相互接続、接点電極の成膜、及び複数の单一かつ別個の層が設けられる用途が挙げられる。特定の実施形態では、インクジェットプリンターは例えば、x及びy軸のそれについて200mm、及びz軸について50mmの範囲を有する。特定の実施形態では、インクジェットプリンターは例えば、3つの軸すべてに沿って少なくとも±6μmの再現性を有することが望ましい。特定の実施形態では、インクジェットプリンターは、x及びy軸のそれぞれに沿った解像度が少なくとも5μm、z軸では少なくとも2.5μmであることが望ましい。

【0032】

[0033] 特定の実施形態では、基板の温度及びプロセスの温度が、基板上に転写される材料の良好な接着性にとって重要な場合がある。例えば、特定の実施形態、例えばプラスチック、ガラス、金属、及び半導体基板では、温度を約25(室温)~約350の範囲に、また、例えばセラミクス及び他の比較的高温の基板では約25(室温)~約500に制御することが望ましい場合がある。

【0033】

[0034] 例えば、弱く結合した結晶性材料と基板との間に力を加え、弱く結合した結晶性材料に作用する摩擦力を力センサーによって測定することによって均一なパターンを得ることができる。弱く結合した結晶性材料に作用する摩擦力に基づいて弱く結合した結晶性材料に加えられる力をフィードバックシステムによって調節することによって、転写モルホロジーを制御することができる。

【0034】

[0035] 特定の実施形態では、弱く結合した結晶性材料の単一の個別の原子の乾燥した層は、50nm×30nm~50μm×20μmの範囲の連続的な領域を有する。

【0035】

[0036] 特定の実施形態では、弱く結合した結晶性材料の層は光学的に透明である。弱く結合した結晶性材料の複数の層が存在する場合、少なくとも1つの層が光学的に透明であってよく、少なくとも1つが透明でなくてよい。

【0036】

[0037] 特定の実施形態では、弱く結合した結晶性材料の層は、例えば約25W/m·K~約470W/m·Kの範囲の熱伝導率を有する(この意味では、値はバルク材料のものとして理解される)。弱く結合した結晶性材料の複数の層が存在する場合、少なくとも1つの層が例えば約4.8×10³W/m·K~約5.3×10³W/m·Kの範囲の熱

10

20

30

40

50

伝導率を有してもよく、少なくとも 1 つがそうでなくともよい。

【 0 0 3 7 】

[0038] 特定の実施形態では、弱く結合した結晶性材料の層は、例えば $4 \cdot 5 \times 10^{-3}$ $\Omega^{-1} m^{-1}$ ~ 約 $6 \cdot 5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} m^{-1}$ の範囲の導電率を有してもよい(この意味では、値はバルク材料のものとして理解される)。弱く結合した結晶性材料の複数の層が存在する場合、少なくとも 1 つの層が約 $10^{-3} \Omega^{-1} m^{-1}$ の導電率を有してもよく、少なくとも 1 つがそうでなくともよい。

【 0 0 3 8 】

[0039] 本明細書に述べる物品は、例えば化学物質及び極端な温度に曝される自動車のボンネットの中の部品において有用である。グラフェン複合材料は、溶媒による膨潤率が低く、静電気の放散性が低く、熱膨張係数 (C T E) が低く、熱放散性が高い傾向を有するため、従来の化学合成法によって製造されたグラフェン複合材料と異なり、ポリマー分解を引き起こしうるホットスポットが防止される。物品は、高い遮断性及び導電性を必要とする燃料システム、電子部品の静電気放散 (E S D) パッケージング、電子エンクロージャにおける電磁波干渉及び無線周波干渉 (E M I / R F I) の遮蔽、及び、静電塗装することができる部品などの複合的な用途においても有用でありうる。本明細書において提供されるグラフェンコーティングは、太陽電池などの多くの用途において酸化インジウムスズ (I T O) の優れた代替物となりうるものであり、また、その比較的高い熱伝導性のために熱管理を行うための材料となりうるものである。

【 0 0 3 9 】

[0040] 本明細書に述べられる転写方法は、完全なデバイス、デバイスの部品又はサブセット、電子要素などの形態でりうるプリント電子デバイス、いわゆる「プリント電子部品」に対してこの技術を適用するものもある。この技術により、基板上の正確な位置に回路を配置し、デバイス間の相互接続を行い、電気的接点及び電極を作製することが望ましい。基板は、異なる透明度を有するものでもよい。本明細書で述べられる「乾燥」転写技術は、通常はプリント電子部品用の金属をベースとするインクプリンティングによって生じる焼結又は硬化などの問題を解決しうるものである。

【 0 0 4 0 】

[例示的な実施形態]

1 . 弱く結合した結晶性材料を基板上に提供する方法であって、第 1 の弱く結合した結晶性材料の第 1 の単一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を、基板の表面上に転写することを含む方法。

【 0 0 4 1 】

2 . 前記第 1 の弱く結合した結晶性材料が、前記基板の主面上に所定のパターンで転写される、実施形態 1 の方法。

【 0 0 4 2 】

3 . 前記基板の表面上に転写された前記第 1 の弱く結合した結晶性材料が、第 1 の画像を呈する、実施形態 1 又は 2 のいずれかの方法。

【 0 0 4 3 】

4 . 前記基板の表面上に転写された前記第 1 の弱く結合した結晶性材料が、少なくとも 1 つの英数字を呈する、実施形態 1 ~ 3 のいずれかの方法。

【 0 0 4 4 】

5 . 前記基板の表面上に転写された前記第 1 の弱く結合した結晶性材料が、第 1 の商標表示又は第 1 の著作権保護表示の少なくとも一方を呈する、実施形態 1 ~ 4 のいずれかの方法。

【 0 0 4 5 】

6 . 前記第 1 の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶窒化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド (式中、M は、M o、W、N b、T a であり、X は、S、S e 及び T e である) からなる群から選択される、実施形態 1 ~ 5 のいずれかの方法。

10

20

30

40

50

【0046】

7. 第1の弱く結合した結晶性材料の前記第1の单一の個別の原子の乾燥した層が、グラフェンである、実施形態1～5のいずれかの方法。

【0047】

8. 前記基板の表面が構造化されている、実施形態1～7のいずれかの方法。

【0048】

9. 第2の弱く結合した結晶性材料の第2の单一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を、前記基板の主面又は前記第1の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に転写することを更に含む、実施形態1～8のいずれかの方法。

【0049】

10. 前記第2の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶室化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、Mは、Mo、W、Nb、Taであり、Xは、S、Se及びTeである）からなる群から選択される、実施形態9の方法。

【0050】

11. 前記第1及び第2の弱く結合した結晶性材料が同じ材料である、実施形態9又は10の方法。

【0051】

12. 前記第1及び第2の弱く結合した結晶性材料が異なる材料である、実施形態9又は10の方法。

【0052】

13. 第2の弱く結合した結晶性材料の前記第1の单一の個別の原子の乾燥した層がグラフェンである、実施形態9～12のいずれかの方法。

【0053】

14. 第3の弱く結合した結晶性材料の第3の单一の個別の原子の乾燥した層の少なくとも一部を、前記基板の主面、前記第1の弱く結合した結晶性材料、又は前記第2の弱く結合した結晶性材料の少なくとも1つの少なくとも一部の上に転写することを更に含む、実施形態9～13のいずれかの方法。

【0054】

15. 基板の少なくとも1つの表面上に、第1の弱く結合した結晶性材料の、第1の個別かつ单一の原子の乾燥した層を有する物品。

【0055】

16. 前記第1の弱く結合した結晶性材料が所定のパターンの形態である、実施形態15の物品。

【0056】

17. 前記第1の弱く結合した結晶性材料が第1の画像を呈する、実施形態15又は16の物品。

【0057】

18. 前記基板の表面上に転写された前記第1の弱く結合した結晶性材料が、少なくとも1つの英数字を呈する、実施形態15～17のいずれかの方法。

【0058】

19. 前記第1の弱く結合した結晶性材料が、第1の商標表示又は第1の著作権保護表示の少なくとも一方を呈する、実施形態15～18のいずれかの物品。

【0059】

20. 前記第1の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶室化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、Mは、Mo、W、Nb、Taであり、Xは、S、Se及びTeである）からなる群から選択される、実施形態15～19のいずれかの物品。

【0060】

21. 第1の弱く結合した結晶性材料の前記第1の单一の個別の原子の乾燥した層がグ

10

20

30

40

50

ラフェンである、実施形態 15～20 のいずれかの方法。

【0061】

22. 前記基板の表面が構造化されている、実施形態 15～21 のいずれかの物品。

【0062】

23. 前記第1の弱く結合した結晶性材料が光学的に透明である、実施形態 15～22 のいずれかの物品。

【0063】

24. 前記基板の主面又は前記第1の弱く結合した結晶性材料の少なくとも一方の少なくとも一部の上に、弱く結合した結晶性材料の第2の個別の単一の原子の乾燥した層を更に有する、実施形態 15～23 のいずれかの物品。 10

【0064】

25. 前記第2の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶室化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、Mは、Mo、W、Nb、Taであり、Xは、S、Se及びTeである）からなる群から選択される、実施形態 24 の物品。

【0065】

26. 前記第1及び第2の弱く結合した結晶性材料が同じ材料である、実施形態 24 又は 25 の物品。

【0066】

27. 前記第1及び第2の弱く結合した結晶性材料が異なる材料である、実施形態 24 又は 25 の物品。 20

【0067】

28. 前記基板の主面、前記第1の弱く結合した結晶性材料、又は前記第2の弱く結合した結晶性材料の少なくとも1つの少なくとも一部の上に、弱く結合した結晶性材料の第3の個別の単一の原子の乾燥した層を更に有する、実施形態 24～27 のいずれかの物品。

【0068】

29. 乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を有する印刷表面を有する第1の印刷ヘッドを備えるプリンター。

【0069】

30. インクジェットプリンターである、実施形態 30 のプリンター。 30

【0070】

31. 前記乾燥状態の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶室化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、Mは、Mo、W、Nb、Taであり、Xは、S、Se及びTeである）からなる群から選択される、実施形態 30 又は 31 のプリンター。

【0071】

32. 乾燥状態の弱く結合した結晶性材料を有する印刷表面を有する第2の印刷ヘッドを更に備えた、実施形態 30～31 のいずれかのプリンター。

【0072】

33. 前記第2の印刷ヘッドの前記乾燥状態の弱く結合した結晶性材料が、グラファイト、雲母、粘土、六方晶室化ホウ素、及び式 $M X_2$ を有する遷移金属ジカルコゲニド（式中、Mは、Mo、W、Nb、Taであり、Xは、S、Se及びTeである）からなる群から選択される、実施形態 32 のプリンター。 40

【0073】

[0041] 本発明の利点及び実施形態は、以下の実施例により更に例示されるが、これらの実施例に列挙したその特定の材料及び量、並びに他の条件及び詳細は、本発明を過度に限定すると解釈されるべきではない。すべての部及び比率（%）は、特に断らないかぎりは重量に基づくものである。

【0074】

10

20

30

40

50

[実施例1]

[0042] 改変した（下記に述べるように）インクジェットプリンター（ヒューレット・パッカード社（Hewlett-Packard Company）（カリフォルニア州パロアルト）より「H P D E S K J E T 9 4 8 C」の商品名のものを入手）を使用して、弱く結合した結晶性グラファイトを基材上に転写した。インクジェットプリンターは、ドライカートリッジ（すなわち中にインクがないカートリッジ）とともに使用した。弱く結合した結晶性グラファイト（エス・ピー・アイ・サプライズ社（SPI Supplies）（ペンシルベニア州ウェストチエスター）より入手した 10 mm × 10 mm × 1 mm の高配向性熱分解グラファイト試料）を、接着剤（スリー・エム社（3M Company）（ミネソタ州セントポール）より「S C O T C H - W E L D I N S T A N T A D H E S I V E C A 1 0 0」の商品名のものを入手）を使用してカートリッジのプリンターへッドに取り付けた。基板は、厚さ 0.1 mm の A4 サイズの透明フィルム（エル・エー・ブイ・ビジュアル・プロダクツ社（LAV Visual Products, Singapore）（シンガポール）より「P V C 7 2 0 4」の商品名のものを入手）であり、これをプリンターのペーパースロットに導入した。A4 基板がローラーによって印刷領域に引き込まれた時点で、弱く結合した結晶性グラファイトと基板とは互いに近接した。印刷しようとするパターンを従来のコンピュータ（ヒューレット・パッカード社（Hewlett-Packard）（カリフォルニア州パロアルト）より「H P C O M P A Q 6 9 1 0 P」の商品名のものを入手）によってプリンターに送信した。プリンターが適切な命令を受信すると、弱く結合した結晶性グラファイトと基板とは互いに動き、弱く擦り合うことによってグラフェンの薄層が基板上に転写（成膜）された。このように印刷された試料は、x 及び y 方向の両方に整列した寸法の異なる一連の長方形の形状を有していた。図 1 を参照すると、基板 11 上にグラフェン 12（白い部分）が印刷されている様子が示されている。
10

【0075】

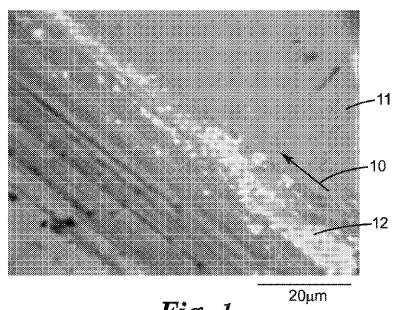
[実施例2]

[0043] 実施例 2 は、弱く結合した結晶性グラファイトが取り付けられたプリンターへッド以外に、第 2 のプリンターへッドに塗料パッド（シュール・ライン社（Shur-Line）（ノースカロライナ州ハンターズビル）より「S H U R - L I N E P A I N T P A D」の商品名のものを入手）を取り付けたことを除き、実施例 1 と同様にして行った。塗装ヘッドは、接着剤（「S C O T C H - W E L D I N S T A N T A D H E S I V E C A 1 0 0」）を用いて第 2 のプリンターへッドに取り付けた。弱く結合した結晶性グラファイトを保持した第 1 のプリンターへッドは、基板に近接した際に（すなわち基板に接触又は擦る状態）グラフェンの薄層を転写した。このプロセスにおいて、塗料パッドブラシを保持する第 2 のプリンターへッドによって、グラファイトを薄くし、基板上の他の転写されていない部分に材料を広げることが促された。図 2 を参照すると、基板 21 上にグラフェン 22（白い部分）が印刷されている様子が示されている。
20

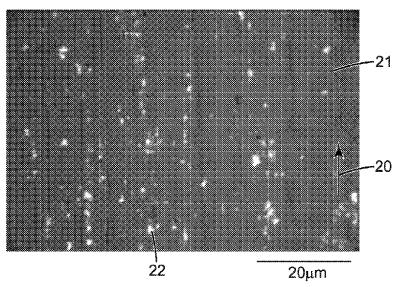
【0076】

[0044] 本開示の範囲及び趣旨から外れることなく、本発明の予測可能な改変及び変更が当業者には自明であろう。本発明は、説明を目的として本出願に記載された実施形態に限定されるべきではない。
30
40

【図1】

*Fig. 1*

【図2】

*Fig. 2*

フロントページの続き

(72)発明者 ジエスドス， アロキアラジ
シンガポール， 768923 シンガポール， 1 イーシュン アベニュー 7

(72)発明者 ディヴィガルピティヤ， ランジス
カナダ， エヌ5ブイ 3アール6 オンタリオ州， ロンドン， オックスフォード ストリー
ト イースト 1840

(72)発明者 コルバ， ガリー エー。
アメリカ合衆国， ミネソタ州， セント ポール， ポスト オフィス ボックス 33427
， スリーエム センター

(72)発明者 リム， ブーン キアット
シンガポール， 768923 シンガポール， 1 イーシュン アベニュー 7

(72)発明者 ジン， メルヴィン
シンガポール， 768923 シンガポール， 1 イーシュン アベニュー 7

審査官 大村 博一

(56)参考文献 米国特許出願公開第2009/0200707(US, A1)

K. S. Novoselov, et al, Two-dimensional atomic crystals, Proceedings of the national a
cademy of sciences of USA, UK, 2005年 7月26日, vol. 102 no. 30, 10451-10453

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B1/00 - 43/00
B05D1/00 - 7/26
C01B31/00 - 31/36
B29C53/00 - 53/84
B29C57/00 - 59/18
C09D11/00 - 13/00
B05C5/00 - 5/04
B41J2/01
B41J2/165 - 2/20
B41J2/21 - 2/215
JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)