

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5705315号

(P5705315)

(45) 発行日 平成27年4月22日 (2015. 4. 22)

(24) 登録日 平成27年3月6日 (2015. 3. 6)

(51) Int. Cl.

F 1

CO 1 B 31/02

(2006.01)

CO 1 B 31/02

1 O 1 Z

請求項の数 14 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2013-519605 (P2013-519605)	(73) 特許権者	513070750
(86) (22) 出願日	平成23年7月15日 (2011. 7. 15)		グラフェンスクエア インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2013-530124 (P2013-530124A)		大韓民国、ソウル 135-509、ガンナム-グ、ボンゲンサ-ロ 72-ギル、18、301、(サムセオン-ドン)
(43) 公表日	平成25年7月25日 (2013. 7. 25)	(73) 特許権者	513010723
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/005213		サムソング テクウィン カンパニーリミテッド
(87) 国際公開番号	W02012/008789		大韓民国、641-716 ギョンサンナム-ド、チャンウォン-シティ、ソンサン-グ、ソング-ド 28
(87) 国際公開日	平成24年1月19日 (2012. 1. 19)	(74) 代理人	110000877
審査請求日	平成25年2月26日 (2013. 2. 26)		龍華国際特許業務法人
(31) 優先権主張番号	10-2010-0068634		
(32) 優先日	平成22年7月15日 (2010. 7. 15)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフェンの低温製造方法、及びこれを利用したグラフェンの直接転写方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材 ( s u b s t r a t e ) 上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着 ( I n d u c t i v e l y C o u p l e d P l a s m a - C h e m i c a l V a p o r D e p o s i t i o n ; I C P - C V D ) によって500℃以下の雰囲気温度でグラフェンを形成するグラフェン形成段階を含み、

前記グラフェン形成段階は、ロールツーロール工程によって行われるグラフェンの製造方法。

【請求項 2】

前記基材は、グラフェン成長用の金属触媒層をさらに含む、請求項 1 に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項 3】

前記基材を誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内にローディングし、前記炭素ソースを供給して誘導結合プラズマ化学気相蒸着によって前記雰囲気温度でグラフェンを形成するステップを含み、

前記基材は、ロードロックチャンバ ( l o a d - l o c k e d c h a m b e r ) を利用して誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内に順次にローディングされる、請求項 1 または 2 に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項 4】

前記基材を蒸着チャンバ内にローディングして前記基材上に前記グラフェン成長用の金

10

20

属触媒層を形成するステップと、

前記基材を誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内にローディングして前記炭素ソースを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着によって前記雰囲気温度でグラフェンを形成するステップと、を含み、

前記基材は、ロードロックチャンバを利用して前記蒸着チャンバ及び誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内に順次にローディングされる、請求項2に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項5】

前記基材は、透明性または柔軟性、または透明性及び柔軟性を有する、請求項1から4の何れか1項に記載のグラフェンの製造方法。

10

【請求項6】

前記基材は、 $\pi$ 電子を有する高分子化合物を含む高分子シートである、または前記高分子シートを含む、請求項1から5の何れか1項に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項7】

前記グラフェン形成段階において形成されたグラフェンを冷却する冷却段階をさらに含む、請求項1から6の何れか1項に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項8】

前記グラフェン成長用の金属触媒層はパターンニングされたものである、請求項2に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項9】

前記グラフェン形成段階の後に前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去する除去段階により、前記形成されたグラフェンをシート状で前記基材から分離することをさらに含む、請求項2に記載のグラフェンの製造方法。

20

【請求項10】

前記除去段階は、酸、 $\text{FeCl}_3$ またはこれらの組合を含むエッチング溶液を利用したエッチング工程によって行われる、請求項9に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項11】

前記除去段階は、ロールツーロール工程によって行われる、請求項10に記載のグラフェンの製造方法。

【請求項12】

基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上にグラフェンを形成するグラフェン形成段階、及び

30

前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することで前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写する直接転写段階、

を含み、

前記グラフェン形成段階及び前記直接転写段階は、ロールツーロール工程によって行われ、

前記グラフェン形成段階は、前記基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマの化学蒸気蒸着 (Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD) によって500℃以下の雰囲気温度でグラフェンを形成するグラフェンの直接転写方法。

40

【請求項13】

前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することは、酸、塩、 $\text{FeCl}_3$ またはこれらの組合を含むエッチング溶液を利用したエッチング工程によって行われる、請求項12に記載のグラフェンの直接転写方法。

【請求項14】

前記直接転写段階は、ロールツーロール工程を利用して行われる、請求項12または請求項13に記載のグラフェンの直接転写方法。

【発明の詳細な説明】

50

**【技術分野】****【0001】**

本願は、誘導結合プラズマ化学気相蒸着 (Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD) を利用したグラフェンの低温製造方法、及びこれを利用したグラフェンの直接転写方法及びグラフェンシートに関する。

**【背景技術】****【0002】**

炭素原子で構成された低次元ナノ物質としては、フラーレン (fullerene)、炭素ナノチューブ (carbon nanotube)、グラフェン (graphene)、黒煙 (graphite) などが存在する。即ち、炭素原子が六角形状の配列をしながら球状になれば0次元構造であるフラーレン、1次元的に巻けば炭素ナノチューブ、2次元的に原子一層からなればグラフェン、3次元的に積もれば黒煙と区分することができる。

10

**【0003】**

特に、グラフェンは、電氣的、機械的、化学的な特性が非常に安定し、かつ優れているだけでなく、優れた伝導性物質としてシリコンより100倍速く電子を移動させ、銅よりも約100倍ほど多い電流を流すことができるが、これは、2004年に黒煙からグラフェンを分離する方法が発見された後実験を通じて証明され、現在まで多くの研究が進行されている。

20

**【0004】**

グラフェンは、相対的に軽い元素である炭素だけからなり、1次元または2次元のナノパターンを加工することが非常に容易であるという長所があり、これを活用すれば、半導体/導体性質を調節することができるだけでなく、炭素が有する化学結合の多様性を利用して、センサー、メモリーなどの広範囲な機能性素子の製作も可能である。

**【0005】**

一方、前記のようなグラフェンの優れた電氣的、機械的、化学的性質にもかかわらず、今まで大量合成法が開発できていないため、実際に適用可能な技術に対する研究は非常に制限的であった。従来の大量合成法は、主に黒煙を機械的に粉碎して溶液上に分散させた後、自己組立現象を利用して薄膜に作ることであった。比較的安価な費用で合成が可能であるという長所があるが、数多くのグラフェン切れが互いに重なりつつ連結された構造により、電氣的、機械的性質は期待に添えなかった。

30

**【0006】**

また、最近急激に増えた平板ディスプレイの需要により、世界の透明電極市場は、今後の10年以内に20兆ウォン台に成長すると予想される。ディスプレイ産業が発展した韓国の特性上、毎年の国内需要も数千億ウォンに至るが、源泉技術の不足により大部分輸入に依存している。代表的な透明電極であるインジウムスズ酸化物 (Indium Tin Oxide; ITO) は、ディスプレイ、タッチスクリーン、太陽電池などに広範囲に応用されているが、最近、インジウムの枯渇により単価が上昇しながら、代替物質の開発が至急要求されてきた。また、壊れやすいITOの特性により、折れたり曲げたり増やせる次世代の電子製品への応用が大きな制約を受けてきた。これに対して、グラフェンは、優れた伸縮性、柔軟性及び透明度を同時に有しつつも、相対的に簡単な方法で合成及びパターンニングが可能であるという長所を有すると予測された。このようなグラフェン電極は、今後の大量生産技術の確立が可能の場合、輸入に代替する効果だけでなく、次世代のフレキシブル電子産業の技術全般に革新的な波及効果を及ぼすと予想される。

40

**【0007】**

しかし、前記グラフェンフィルムは、効率的な合成、転写、及びドーピング方法の欠如により、グラフェンフィルムの実際生産に対して要求される品質及びスケールを制限した。例えば、一般的に太陽電池で使用されるITOのような従来の透明電極は、無制限的な拡張性 (unlimited scalability)、~90%光学透明度及び10

50

0 Ohm/squareより小さいシート抵抗を示すことに対し、グラフェンフィルムの最高記録は、依然として約 $\sim 5000$  Ohm/squareシート抵抗、 $\sim 90\%$ 透明度及び数センチメートルスケールで残っており、これに対する問題点が存在する。特許文献1では、グラファイト化触媒上にポリマーを塗布して熱処理工程を行った後、グラフェンを重合させる方法について開示しているが、 $500^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で熱処理を実施しなければならぬので、低温でグラフェンを容易に製造することができる技術の開発が要求されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

【特許文献1】大韓民国公開特許第2009-0026568号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

前記問題点を解決するために、本願は、誘導結合プラズマ化学気相蒸着(ICP-CVD)を利用して、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の低温でグラフェンを容易に製造することができることを発見して本願を完成した。

【0010】

それで、本願は、誘導結合プラズマ化学気相蒸着(ICP-CVD)を利用したグラフェンの低温製造方法、これを利用したグラフェンの直接転写方法及びグラフェンシートを提供する。また、本願は、ロールツーロール工程によって行われる誘導結合プラズマ化学気相蒸着(ICP-CVD)を利用したグラフェンの低温製造方法、これを利用したグラフェンの直接転写方法を提供する。

20

【0011】

しかし、本願が解決しようとする課題は、以上で言及した課題に限らず、言及されなかったまた他の課題は、以下の記載から当業者に明確に理解できるであろう。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本願の第1側面は、基材上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマの化学蒸気蒸着(ICP-CVD)によって、 $500^{\circ}\text{C}$ 以下の低温でグラフェンを形成することを含むグラフェンの製造方法を提供する。本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、ロールツーロール工程によって行われてもよいが、これに限らない。本願の一具現例によると、前記基材上にグラフェン成長用の金属触媒層がさらに形成されてもよいが、これに限らない。

30

【0013】

本願の第2側面は、基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上にグラフェンを形成し；前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することで、前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写することを含む、グラフェンの直接転写方法を提供する。

【0014】

本願の第3側面は、基材及び前記基材上に形成されたグラフェンを含むグラフェンシートを提供する。本願の一具現例によると、前記グラフェンは、前記本願の第1側面による方法によって製造されてもよいが、これに限らない。本願の一具現例によると、前記グラフェンシートは、前記本願の第2側面によるグラフェンの直接転写方法によって製造されてもよいが、これに限らない。

40

【発明の効果】

【0015】

本願によると、誘導結合プラズマ化学気相蒸着(ICP-CVD)を利用して $500^{\circ}\text{C}$ 以下の低温で基材上に、または前記基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上に、グラフェンシートを容易に製造することができる。また、前記グラフェンシート製造方法の過程は、ロールツーロール工程によって行われ、連続工程で低温で大面積グラフ

50

エンを容易に製造することができる。前記基材としては、高温で使用し難い基材を、本願では安全に使用することができ、透明性及び／または柔軟性を有する多様な基材に本願の方法を適用することができる。特にガラスまたは高分子基材を使用して、これらの基材上に低温でグラフェンシートを容易に形成することができる。また、本願のグラフェンシートの製造方法を利用して、高分子シート基材または高分子シートが形成された基材を使用する場合、前記方法によって形成されたグラフェンシートを前記基材に簡単に直接転写することができ、別途の工程なしに基材上にグラフェンフィルムを直接転写することができる。

#### 【0016】

本願による誘導結合プラズマ化学気相蒸着（ICP-CVD）を利用したグラフェンシートの低温形成方法、これを利用したグラフェンの直接転写方法及びグラフェンシートは、多様な電気／電子素子の構成及び製造に応用することができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0017】

【図1】本願の一具現例によるグラフェン製造装置を示した図面である。

【図2】本願の一具現例によるグラフェンの製造方法及び転写方法を示した図面である。

【図3A】本願の一具現例によるロールツーロール工程を利用したグラフェンの製造方法及び転写方法を示した図面である。

【図3B】本願の一具現例によるロールツーロール工程を利用したグラフェンの製造方法及び転写方法を示した図面である。

20

【図4】aは、本願の一実施例において、パターニングされたニッケル薄膜に成長させたグラフェンのエッチング前の写真であり、bは、本願の一実施例において、パターニングされたニッケル薄膜に成長させたグラフェンのエッチング後の写真である。

【図5】本願の一実施例において、グラフェンが形成されたPI基材（左側）及び前記グラフェンシートが形成される前のPI基材（右側）の透明度を比較した写真である。

【図6】本願の一実施例において、PI基材上に直接転写されたグラフェンの伝導度を測定して確認する過程を示す写真である。

【図7】本願の一実施例において、異なる温度でNiフィルム上に形成されたグラフェンのラマンスペクトルである。

【図8】本願の一実施例において、使用されたプラズマパワー／時間によるNiフィルム上に形成されたグラフェンの透明度変化を示すグラフである。

30

【図9】本願の一実施例において、使用されたプラズマパワー／時間によるCuフィルム上に形成されたグラフェンの透明度変化を示すグラフである。

【図10】本願の一実施例において、Cuフィルム上に直接転写された後、パターニングされたグラフェンを示す写真である。

【図11】本願の一実施例において、PIフィルム上に形成されたNi層を示す写真である。

【図12】本願の一実施例において、Ni層上に形成されたグラフェンを高配率（1000倍）で測定した光学写真である。

【図13】本願の一実施例において、Ni層上に形成されたグラフェンの有無を確認するためのラマンスペクトルグラフである。

40

【図14A】本願の一実施例において、シリコンウェハ上に転写されたグラフェンシートに対する写真である。

【図14B】本願の一実施例において、シリコンウェハ上に転写されたグラフェンシートに対するラマンスペクトルグラフである。

【図15】本願の一実施例において、亜鉛基板基材上に蒸着されたグラフェンシートを高配率（1000倍）で測定した光学写真である。

【図16】本願の一実施例において、亜鉛基板基材上に蒸着されたグラフェンシートのラマンスペクトルグラフである。

#### 【発明を実施するための形態】

50

## 【0018】

以下、添付した図面を参照して、本願が属する技術分野で通常の知識を持った者が容易に実施することができるように、本願の具現例及び実施例を詳しく説明する。

## 【0019】

しかし、本願は、様々な異なる形態で具現されることができ、ここで説明する具現例及び実施例に限らない。そして、図面で本願を明確に説明するために、説明と関係ない部分は省略し、明細書全体を通じて、類似した部分に対しては類似した図面符号を付けた。

## 【0020】

本願の明細書全体において、ある部分がある構成要素を「含む」とすると、これは、特に反対する記載がない限り、他の構成要素を除くものではなく、他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

10

## 【0021】

本明細書全体で使用される程度の用語「約」、「実質的に」などは、言及された意味に固有の製造及び物質許容誤差が提示される時、その数値でまたはその数値に近接した意味として使用され、本願の理解を助けるために、正確であるか絶対的な数値が言及された開示内容を非良心的な侵害者が不当に利用することを防止するために使用される。

## 【0022】

本明細書全体で使用される程度の用語「～ステップ」は、「～のためのステップ」を意味しないもので使用される。本願の明細書全体において、ある層または部材が他の層または部材と「上に」位置しているとすれば、これは、ある層または部材が他の層または部材に接している場合だけでなく、二つの層または二つの部材の間に、また他の層またはまた他の部材が存在する場合も含む。

20

## 【0023】

本明細書で使用される「グラフェンシート」という用語は、複数の炭素原子が互いに共有結合で連結されてポリサイクリック芳香族分子を形成するグラフェンがシート状を形成したもので、前記共有結合で連結された炭素原子は、基本の繰り返し単位として6円環を形成するが、5円環及び／または7円環をさらに含むことも可能である。従って、前記グラフェンシートは、互いに共有結合された炭素原子（通常、 $sp^2$ 結合）の単一層として見える。前記シートは多様な構造を有することができ、このような構造は、グラフェン内に含まれる5円環及び／または7円環の含量によって変わってもよい。前記グラフェンシートは、上述したようなグラフェンの単一層からなるが、これらが数個互いに積層されて複数層を形成することも可能であり、通常、前記グラフェンの側面末端部は、水素原子で飽和されることができる。

30

## 【0024】

また、本明細書で使用される「誘導結合プラズマ化学気相蒸着 (Inductively Coupled Plasma-Chemical Vapor Deposition; ICP-CVD)」という用語は、下記の「ICP-CVD」と表記されることもある。

## 【0025】

本願の第1側面は、基材上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着 (ICP-CVD) によって500℃以下の低温でグラフェンを形成することを含むグラフェンの製造方法を提供する。

40

## 【0026】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、ロールツーロール工程によって行われてもよいが、これに限らない。

## 【0027】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記基材を誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内にローディングし、前記炭素ソースを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着によって低温でグラフェンを形成するステップを含み、前記基材は、ロードロックチャンバ (load-locked chamber) を利用して誘導結合プラズ

50

マ化学気相蒸着チャンバ内に順次にローディングされてもよいが、これに限らない。

【0028】

本願の一具現例によると、前記基材上にグラフェン成長用の金属触媒層がさらに形成されてもよいが、これに限らない。

【0029】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記基材を蒸着チャンバ内にローディングして前記基材上に前記グラフェン成長用の金属触媒層を形成するステップと、前記基材を誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内にローディングし、前記炭素ソースを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着によって低温でグラフェンを形成するステップとを含み、前記基材は、ロードロックチャンバを利用して前記蒸着チャンバ及び誘導結合プラズマ化学気相蒸着チャンバ内に順次にローディングされてもよいが、これに限らない。

10

【0030】

図1及び図2は、本願の一具現例によるグラフェンの製造方法を具現するために使用されることができる装置及び本願の一具現例によるグラフェンの製造方法の過程をそれぞれ示した図面である。

【0031】

本願の一具現例によるグラフェンの製造方法は、図1のグラフェンの製造装置を利用して具現されてもよいが、これに限らない。前記の図1のグラフェン製造装置は、移送チャンバ11、試験片12、ロードロックチャンバ13、蒸着チャンバ14及びICP-CVDチャンバ15を含むことができる。前記蒸着チャンバ14において、基材上にグラフェン成長用の金属触媒層が形成されることができ、ICP-CVDチャンバ15では、基材または前記蒸着チャンバ14で形成されたグラフェン成長用の金属触媒層が形成された基材に炭素ソースを供給して低温でグラフェンを形成することができる。前記基材は、ロードロックチャンバ13を利用して前記蒸着チャンバ14及びICP-CVD装置15内に順次に移動されて利用されてもよいが、これに限らない。

20

【0032】

図1及び図2を参照すると、本願の一具現例によるグラフェンの製造方法は、基材21を蒸着チャンバ14内にローディングして基材21上に選択的に前記グラフェン成長用の金属触媒層22を形成するステップS1と、前記基材21自体または前記グラフェン成長用の金属触媒層22が形成された基材21をICP-CVDチャンバ15内にローディングし、前記炭素ソース24を供給し、ICP-CVDによって低温でグラフェン23を形成するステップS2とを含み、前記基材は、ロードロックチャンバ13を利用して前記蒸着チャンバ14及びICP-CVD装置15内に順次に行われてもよいが、これに限らない。

30

【0033】

図3A及び図3Bは、本願の一具現例によるロールツーロール工程を利用した前記グラフェン製造方法を示す模式図である。

【0034】

図3A及び図3Bを参照すると、本願の一具現例による前記グラフェン製造方法は、ロールツーロール工程によって行われてもよいが、これに限らない。例えば、ロールツーロール工程によって前記基材を蒸着チャンバ内にローディングして基材上にグラフェン成長用の金属触媒層を形成し、前記グラフェン成長用の金属触媒層が形成された基材をロールツーロール工程によってICP-CVDチャンバ内にローディングして炭素ソースを供給し、ICP-CVDによって低温でグラフェンを形成することができる。

40

【0035】

前記グラフェン成長用の金属触媒層は、当業界に公知された多様な蒸着方法、例えば、電子ビーム蒸着、熱蒸着、スパッタリング方法などによって形成される。但し、前記基材は、前記ロードロックチャンバを利用して前記蒸着チャンバ内にローディングされる。

【0036】

50

前記 ICP-CVD によって前記グラフェンを形成することは、低い圧力下で高い密度のプラズマを発生させてグラフェン層を形成することである。前記 ICP-CVD 装置を利用したグラフェン層の形成方法を概略的にみると、通常の ICP-CVD 装置を利用し、但し、前記グラフェン成長用の金属触媒層が形成された基材は、前記ロードロックチャンバを利用して前記 ICP-CVD 装置内にローディングされる。前記基材がローディングされた ICP-CVD 装置のチャンバを、例えば、約 5 m Torr ~ 約 100 m Torr 程度の真空度を維持しながら前記炭素ソース含有ガスを注入し、数百 kHz ~ 数百 MHz の高周波電力を印加することで形成される誘導磁場によって、前記チャンバ内にプラズマを形成するようになり、前記チャンバ内にローディングされた前記基材上に形成された前記グラフェン成長用の金属触媒層上に炭素ソース含有ガスの反応によりグラフェンが形成される。前記 ICP-CVD 過程は、前記基材のグラフェン成長用の金属触媒層領域の全体で前記炭素ソース含有ガスが均一に噴射されて均一なプラズマを形成させることが重要であり、前記基材の温度を 500 °C 以下の低温に維持して前記グラフェンを形成することができる。

10

#### 【0037】

前記ロードロックチャンバを利用することで、グラフェン形成前の過程で酸素との接触が避けられ、容易に酸化されるグラフェン成長用の金属触媒層を利用する場合にも、酸化する恐れがなく、前記グラフェン形成過程を行うことができる。

#### 【0038】

前記 ICP-CVD によるグラフェン蒸着過程を所定温度で一定時間の間維持することで、グラフェンの生成度を調節することが可能である。即ち、前記 ICP-CVD 過程を長時間維持する場合、生成されるグラフェンが多くなるので、結果としてグラフェンシートの厚みを増加させることができ、前記 ICP-CVD 工程が短くなると、結果としてグラフェンシートの厚みを減少させる効果が生じる。従って、目的とするグラフェンシートの厚みを得るためには、前記炭素ソースの種類及び供給圧力、グラフェン成長用触媒の種類、チャンバのサイズの他に、前記 ICP-CVD 工程の維持時間が重要な要素として作用することができる。このような ICP-CVD 工程の維持時間は、例えば、約 0.0003 ~ 約 1 時間の間維持することが好ましく、前記工程の維持時間が約 0.0003 時間未満であれば十分なグラフェンが得られず、約 1 時間を超える場合、生成されるグラフェンが多くなり過ぎて、グラファイト化が進行される恐れがあるので、好ましくない。

20

30

#### 【0039】

前記のような ICP-CVD 工程以後に、前記形成されたグラフェンに対して所定の冷却工程を経る。このような冷却工程は、形成されたグラフェンが均一に成長して一定に配列されることができるようにするための工程であり、急激な冷却は、生成されるグラフェンシートの亀裂などを引き起こし得るので、なるべく一定速度で徐々に冷却させることが好ましく、例えば、1 分当たり 10 °C 以下の速度で冷却させることが好ましく、自然冷却などの方法を使用することも可能である。前記自然冷却は、熱処理に使用された熱源を単純に除去することであり、このように熱源の除去だけでも十分な冷却速度が得られる。

#### 【0040】

このような冷却工程以後に得られるグラフェンシートは、例えば、単一層のグラフェン厚みである約 1 層から約 300 層にいたる厚みを有してもよく、例えば、約 1 層 ~ 約 60 層、または約 1 層 ~ 約 30 層、または約 1 層 ~ 約 20 層、または約 1 層 ~ 約 10 層を有することが可能である。

40

#### 【0041】

上述したような ICP-CVD 工程及び冷却過程は、1 サイクル過程で行うが、これらを数回繰り返して、層数が高くかつ緻密な構造のグラフェンシートを生成することも可能である。

#### 【0042】

本願の一具現例によると、前記基材は、透明性または柔軟性、あるいは透明性及び柔軟性を有してもよいが、これに限らない。

50



## 【0043】

本願の一具現例によると、前記基材は、金属ホイル、ガラス基材または高分子シートを含んでもよいが、これに限らない。例えば、前記基材が金属ホイルである場合、前記金属ホイルは、前記グラフェン成長用の金属触媒層として作用することができるNi、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄銅 (brass)、青銅 (bronze)、ステンレススチール (stainless steel)、Ge及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。これにより、前記基材が金属ホイルである場合、前記基材上に前記グラフェン成長用の金属触媒層をさらに形成する必要がなく、前記基材上に直接グラフェンを形成してもよい。例えば、前記金属ホイルは、アルミニウムホイル、垂鉛ホイル、銅ホイル、またはニッケルホイルを含んでもよいが、これに限らない。前記アルミニウムホイル、垂鉛ホイル、銅ホイル、またはニッケルホイルを基材として利用して直接グラフェンを成長する場合、前記ホイルが一般的な基材ではなくグラフェン成長用基材として直接使用されたので、蒸着チャンバへのローディングを経ることなく、ロードロックチャンバを通じて直接ICP-CVDチャンバ内にローディングしてグラフェンを成長させることができる。

10

## 【0044】

本願の一具現例によると、前記基材は、 $\pi$ 電子を有する高分子化合物を含む高分子シートであるか、または前記高分子シートを含んでもよいが、これに限らない。前記高分子シートは、例えば、ポリアクリレート (polyacrylate)、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate)、ポリエチレンフタレート (polyethylene phthalate)、ポリエチレンナフタレート (polyethylenenaphthalate)、ポリブチレンフタレート (polybutylene phthalate)、ポリカーボネート (polycarbonate)、ポリスチレン (polystyrene)、ポリエーテルイミド (polyether imide)、ポリエーテルスルホン (polyether sulfone)、ポリジメチルシロキサン (polydimethyl siloxane; PDMS)、ポリイミド及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。例えば、前記基材は、 $\pi$ 電子を有する高分子化合物を含む高分子シートであるか、または前記高分子シートを含む場合、前記基材上に直接グラフェンを成長させるか、または前記基材上に前記グラフェン成長用の金属触媒層をさらに形成した後、グラフェンを成長させてもよいが、本願がこれに限らない。

20

30

## 【0045】

本願の一具現例によると、前記炭素ソースは、炭素数約1～約10を有する炭素含有化合物を含んでもよいが、これに限らない。例えば、前記炭素ソースは、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、エタン、エチレン、エタノール、アセチレン、プロパン、プロピレン、ブタン、ブチレン、ブタジエン、ペンタン、ペンテン、ペンチン、ペンタジエン、サイクロペンタン、サイクロペンタジエン、ヘキサン、ヘキセン、サイクロヘキサン、サイクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン及びこれらの組合からなる群から選択されることを含んでもよいが、これに限らない。

40

## 【0046】

このような炭素ソース含有ガスは、前記基材または前記グラフェン成長用の金属触媒層が形成された基材がローディングされた前記ICP-CVD装置のチャンバ内に一定の圧力で投入されることが好ましく、前記チャンバ内では、前記炭素ソース含有ガスは、前記炭素ソースのみが存在するか、または、ヘリウム、アルゴンなどのような不活性ガスと共に存在することも可能である。また、前記炭素ソース含有ガスは、前記炭素ソースと共に水素を含んでもよい。前記水素は、前記グラフェン成長用の金属触媒層の表面をきれいに維持して気相反応を制御するために用いられてもよく、容器全体体積の約1～約40体積%が使用可能であり、好ましくは、約10～約30体積%であり、さらに好ましくは、約15～約25体積%である。

50

## 【0047】

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、薄膜または厚膜であってもよく、例えば、薄膜の場合、その厚みは、約1nm～約1000nm、または約1nm～約500nm、または約1nm～約300nmであってもよく、また、厚膜の場合、その厚みは、約1mm～約5mmであってもよいが、これに限らない。例えば、前記グラフェン成長用の金属触媒層が厚い場合、厚いグラファイト結晶が形成される問題が発生し得るので、前記グラフェン成長用の金属触媒層の厚みを調節することが重要であり、好ましくは、前記グラフェン成長用の金属触媒層の厚みは、約1nm～約1000nm、または約1nm～約500nm、または約1nm～約300nmである。

## 【0048】

前記グラフェン成長用の金属触媒層は、前記炭素ソースと接触することで、炭素ソースから提供された炭素成分が互いに結合して六角形の板状構造を形成するように役立てる役割をする。例えば、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄銅、青銅、ステンレススチール、Ge及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。

## 【0049】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記形成されたグラフェンを冷却することをさらに含んでもよいが、これに限らない。

## 【0050】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記グラフェンの形成後に、前記グラフェン成長用の金属触媒層をエッチングして除去することで、前記形成されたグラフェンをシート状で前記基材から分離することをさらに含んでもよいが、これに限らない。例えば、前記グラフェン成長用の金属触媒層をエッチングして除去することは、酸、 $FeCl_3$ 、またはこれらの組合を含むエッチング溶液中で行われてもよいが、これに限らない。前記グラフェン成長用の金属触媒層をエッチングして除去することは、ロールツーロール工程によって行われる。必要な場合、前記エッチング過程後に、洗浄過程をさらに行なってもよく、これもロールツーロール工程によって行なってもよい。

## 【0051】

上述したような本願の工程によって得られるグラフェンシートは、複雑な工程なしに、前記基材またはグラフェン成長用の金属触媒層が形成された基材を炭素ソースと接触させて、低温でICP-CVD工程後に冷却するだけで得られるので、工程が簡単でかつ経済的であり、特に形成される横方向及び縦方向の長さが約1mm以上、または約1cm以上、または約1cm～約1mである大面積のグラフェンシートを容易に製造することができる。例えば、前記グラフェン成長用の金属触媒層が形成される基材のサイズを自由に調節することで、大面積のグラフェンシートが得られる。また、炭素ソースが気相で供給されるので、基材の形状に対する制約が存在しないため、例えば、円形、四角形、多角形などのグラフェンシートが得られる。この場合、前記横方向及び縦方向の長さは、グラフェンシートの形態によって適宜な位置を選択して測定することができる。特に円形状のグラフェンシートにおいては、前記横方向及び縦方向の長さは直径になってもよい。しかも、前記基材は、3次元立体状を有する基材を用いてもよく、同様に、グラフェン成長用の金属触媒層の形状にも制約を受けないので、多様な粒子状を有するものを用いてもよい。

## 【0052】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記ICP-CVD過程を行う時間を調節して、形成されるグラフェンの厚みを制御することを含んでもよいが、これに限らない。

## 【0053】

本願の一具現例によると、前記グラフェンの製造方法は、前記炭素ソース含有ガスと共に還元ガスをさらに供給することを含んでもよいが、これに限らない。例えば、前記還元ガスは、水素、ヘリウム、アルゴン、または窒素を含んでもよいが、これに限らない。

## 【0054】

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層はパターンニングされてもよいが、これに限らない。

## 【0055】

前記のように得られたグラフェンは、ラマンスペクトルを通じて確認することができる。即ち、純粋なグラフェンは、略 $1594\text{ cm}^{-1}$ 前後の $G'$ ピークをラマンスペクトルで表すので、このようなピークの存在を通じてグラフェンの生成を確認することができる。

## 【0056】

また、本願によるグラフェンは、気相の純粋な材料及び低温でICP-CVD工程を通じて得られ、ラマンスペクトルにおいて、Dバンドは、前記グラフェンに存在する欠陥の存在有無を意味し、前記Dバンドのピーク強度が高い場合、欠陥が多量に存在すると解釈することができ、このようなDバンドのピーク強度が低いか全くない場合、欠陥がほぼないと解釈することができる。

10

## 【0057】

このように分離されたグラフェンシートは、目的とする用途によって多様に加工されることができるという長所を有する。即ち、特定形態に切り出すか、特定方向に巻いてチューブ状に成形することができる。このように成形されたグラフェンシートは、所望の対象に転写または結合させて用いることも可能である。

## 【0058】

前記グラフェンシートは、多様な用途で活用することができる。先ず、伝導性に優れ、かつ膜の均一度が高く、透明電極として有用に使用することができる。太陽電池などでは、基材上に電極が使用され、光が透過しなければならない特性上、透明電極が要求されている。このような透明電極として前記グラフェンシートを使用する場合、優れた伝導性を表すことはもちろん、グラフェンシートが曲がり易い特性を有するので、可撓性透明電極も容易に製造することができる。即ち、基材として可撓性プラスチックを用い、前記グラフェンシートを透明電極として活用する場合、曲げ可能な太陽電池などを製造することが可能になる。また、各種の表示素子などのパネル伝導性薄膜として活用する場合、少量でも目的とする伝導性を表すことができ、光の透過量を改善することが可能になる。しかも、前記グラフェンシートをチューブ状に製造する場合、光ファイバとしても活用可能であり、水素貯蔵体あるいは水素を選択的に透過させるメンブレインとしても活用可能である。

20

30

## 【0059】

本願の第2側面は、基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上にグラフェンを形成し、前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することで、前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写することを含む、グラフェンの直接転写方法を提供することができる。

## 【0060】

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することは、酸、塩、 $\text{FeCl}_3$ 、またはこれらの組合を含むエッチング溶液を利用したエッチング工程によって行われてもよいが、これに限らない。前記グラフェン成長用の金属触媒層は、ロールツーロール工程によってエッチングして除去されてもよく（図3A）、必要な場合、前記エッチング過程後に洗浄過程をさらに行ってもよく、これもロールツーロール工程によって行われてもよい（図3B）。

40

## 【0061】

本願の一具現例によると、前記形成されたグラフェンを前記基材に直接転写することは、ロールツーロール工程によって行われてもよい。

## 【0062】

本願の一具現例によると、前記グラフェンを形成することは、前記本願の第1側面による方法により、誘導結合プラズマ化学気相蒸着（ICP-CVD）によって $500\text{ }^\circ\text{C}$ 以下

50

の低温で行われてもよいが、これに限らない。前記本願の第1側面によるグラフェンの製造方法について記載された全ての内容は、本願の第2側面において、前記グラフェンを形成することに全て適用されることができ、便宜上、重複記載を省略する。

**【0063】**

本願の一具現例によるグラフェンの直接転写方法は、図2に示した過程を含んで行われることができる。

**【0064】**

前記図2を参照すると、本願の一具現例によるグラフェンの直接転写方法は、前記基材21上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層22に炭素ソース含有ガス24を供給し、ICP-CVDによって500℃以下の低温でグラフェン23を形成し(S3)、前記グラフェン成長用の金属触媒22層を除去することで、前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写すること(S4)を含んでもよいが、これに限らない。前記グラフェン製造方法に対する内容は、前記グラフェンの直接転写方法に全て適用されることができ

10

**【0065】**

本願の一具現例によると、前記基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上にグラフェンを形成すること、及び前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することで前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写することは、図3A及び図3Bに示したようなロールツーロール工程によって行われてもよいが、これに限らない。

**【0066】**

図3A及び図3Bを参照すると、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、ロールツーロール工程によってエッチングして除去されてもよく(図3A)、必要な場合、前記エッチング過程後に洗浄過程をさらに行ってもよく、これもロールツーロール工程によって行われてもよい(図3B)。

20

**【0067】**

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することは、酸、塩、 $FeCl_3$ 、またはこれらの組合を含むエッチング溶液を利用したエッチング工程によって行われてもよいが、これに限らない。

**【0068】**

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄銅、青銅、ステンレススチール、Ge及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。

30

**【0069】**

その他に、前記グラフェン形成過程は、前記グラフェンシート製造方法について記述された内容を全て含むことができ、便宜上、重複記載を省略する。

**【0070】**

本願の一具現例によると、前記基材は、 $\pi$ 電子を有する高分子化合物を含む高分子シートまたは前記高分子シートを含む基材であってもよいが、これに限らない。前記高分子シートは、例えば、ポリアクリレート、ポリエチレンエーテルフタレート、ポリエチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリジメチルシロキサン(polydimethylsiloxane; PDMS)、ポリイミド及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。

40

**【0071】**

前記グラフェン成長用の金属触媒層をエッチングして除去することによって、前記グラフェンの $sp^2$ 電子が前記高分子シートの表面に存在する $\pi$ 電子との引力(例:ファンデルワールスの力など)によって前記高分子シートに結合して直接転写される。これにより、別途の転写過程なしに、高分子シートまたは前記高分子シートを含む基材にグラフェンを合成と同時に直接転写することができる。例えば、前記高分子シートを含む基材は

50

、ガラスのような透明基材に高分子シートが形成されたものであってもよいが、これに限らない。

【0072】

本願の第3側面は、基材及び前記基材上に形成されたグラフェンを含むグラフェンシートを提供する。

【0073】

本願の一具現例によると、前記グラフェンは、前記本願の第1側面による方法によって製造されてもよいが、これに限らない。

【0074】

本願の一具現例によると、前記グラフェンは、前記基材上にまたは前記基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマ化学気相蒸着（ICP-CVD）によって500℃以下の低温で形成されてもよいが、これに限らない。

10

【0075】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートは、別途の基材上にまたは前記別途の基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層上に炭素ソース含有ガスを供給し、誘導結合プラズマの化学蒸気蒸着（ICP-CVD）によって500℃以下の低温で形成されたものを所望の目的基材上に転写して形成してもよいが、これに限らない。前記転写方法は、当業界に公知された湿式転写または乾式転写方法を利用することができる。

【0076】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートは、前記本願の第2側面によるグラフェンの直接転写方法によって製造されてもよいが、これに限らない。

20

【0077】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートは、前記基材上に形成されたグラフェン成長用の金属触媒層に炭素ソース含有ガスを供給し、ICP-CVDによって500℃以下の低温でグラフェンを形成し、前記グラフェン成長用の金属触媒層を除去することで、前記形成されたグラフェンを前記基材上に直接転写することを含む工程によって形成されてもよいが、これに限らない。

【0078】

それで、前記本願の第1側面によるグラフェンの製造方法及び本願の第2側面によるグラフェンの直接転写方法について記載された全ての内容は、本願の第3側面に全て含まれることができ、便宜上、重複記載を省略する。

30

【0079】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートが有機系ドーパント（dopant）、無機系ドーパント、またはこれらの組合を含むドーパントによってドーピングされてもよいが、これに限らない。

【0080】

本願の一具現例によると、前記ドーパントは、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 、 $\text{NOBF}_4$ 、 $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{CCOOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、PVDF、ナフィオン（Nafion）、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、ジクロロジシアノキノン、オキソン、ジミリストイルホスファチジルイノシトール及びトリフルオロメタンスルホンイミドからなる群から選択された一つ以上を含んでもよいが、これに限らない。

40

【0081】

本願の一具現例によると、前記基材は、透明性または柔軟性、または透明性及び柔軟性を有してもよいが、これに限らない。

【0082】

本願の一具現例によると、前記基材は、金属ホイル、ガラス基材または高分子シートを含んでもよいが、これに限らない。

【0083】

50

本願の一具現例によると、前記基材は、 $\pi$ 電子を有する高分子化合物を含む高分子シートまたは前記高分子シートを含んでもよいが、これに限らない。前記高分子シートは、例えば、ポリアクリレート、ポリエチレンエーテルフタレート、ポリエチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリジメチルシロキサン、ポリイミド及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。

【0084】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートの厚みは、約1層～約300層であってもよいが、これに限らない。

【0085】

本願の一具現例によると、前記グラフェンシートの縦方向及び横方向の長さが約1mm～約1mであってもよいが、これに限らない。

【0086】

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、薄膜または厚膜であってもよく、例えば、薄膜の場合、その厚みは、約1nm～約1000nm、または約1nm～約500nm、または約1nm～約300nmであり、また、厚膜の場合、その厚みは、約1mm～約5mmであってもよいが、これに限らない。

【0087】

本願の一具現例によると、前記グラフェン成長用の金属触媒層は、Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄銅、青銅、ステンレススチール、Ge及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含んでもよいが、これに限らない。

【0088】

以下、本願に対して実施例を利用して詳しく説明する。しかし、本願がこれに限られるものではない。

【0089】

[実施例1]

ポリイミド(P I)高分子シート基材上におけるグラフェンの低温成長及び転写

図1に示したような製造装置を利用して、図2に示すような工程によって、ポリイミド(P I)高分子シート基材上にグラフェンを製造して直接転写した。具体的に、ロードロックチャンバを利用して蒸着チャンバ内にポリイミド(P I)高分子シート基材をローディングして、グラフェン成長用の金属触媒層として多様に(パターニングされた)Ni層及びCu層のそれぞれを150nm厚みでRFスパッタリング方法によって蒸着した。次いで、前記蒸着チャンバからロードロックチャンバで触媒層を蒸着した基材を取り出した後、引き続き、前記基材をICP-CVDチャンバ内にローディングして、300℃の温度で水素ガスを利用してアニール処理した後、炭素とアルゴン含有ガス( $C_2H_2 : Ar = 60 : 2$  sccm)とを20mTorrで15秒～3分間供給して、ICP-CVD方法によってグラフェンを前記Ni層及びCu層のそれぞれの上に形成させた後、ICP-CVDチャンバ内で $\sim 5^\circ C/s$ の速度で室温に冷却し、前記Ni層及びCu層のそれぞれの上に成長されたグラフェンシートを得た。以後、 $FeCl_3$ 溶液を利用して前記パターニングされたNi層及びCu層をエッチングして除去し、前記P I基材上にグラフェンシートを直接転写した。前記グラフェンは、前記パターニングされたNi層及びCu層のパターン形状を維持したまま、前記P I基材上に直接転写された。

【0090】

前記パターニングされたニッケル薄膜に成長させたグラフェンのエッチング前(図4のa)と後(図4のb)の写真は、図4に示し、前記グラフェンが形成されたP I基材(左側)及び前記グラフェンシートが形成される前のP I基材(右側)の透明度を比べた写真は、図5に示し、前記P I基材上に直接転写されたグラフェンの伝導度を測定して確認する過程を示す写真は、図6に示した。また、前記グラフェンシートの合成時に使用されたプラズマパワー、時間、金属触媒層(NiとCuとをそれぞれ用いた場合)によるグラフ

10

20

30

40

50

エンシートの電気的特性（抵抗変化）及び透過度の変化を下記の表1（Niフィルム）、表2（Cuフィルム）に示した。

【0091】

【表1】

	電力	時間	抵抗 (Ω)	透過度 (550nm)
1	50W	180s	26k	78.2%
2	50W	60s	38k	83.2%
3	50W	30s	-	85.2%
4	100W	180s	-	74.9%
5	150W	180s	26k	79.2%
6	200W	180s	6k	65.4%
7	50W	15s	-	78.9%

10

【0092】

【表2】

	電力	時間	抵抗 (Ω)	抵抗 <sub>0</sub> (Ω)	透過度 (%)
1	50W	180s	160k	78k	71.79
2	50W	60s	860k	306k	89.76
3	50W	15s	5300k	2838k	90.90
4	100W	180s	110k	21k	70.06
5	150W	180s	97k	19k	67.04

20

【0093】

図7及び図8は、それぞれ前記ICP-CVDによるグラフェン形成温度によってNiフィルム上に形成されたグラフェンのラマンスペクトル及び使用されたプラズマパワー／時間によるNiフィルム上に形成されたグラフェンの透明度変化（UV-Vis吸収スペクトルの測定を利用）を示したグラフである。図7のラマンスペクトルは、ガラス基材上で前記の方法と同一の方法でそれぞれ300℃、400℃及び500℃で成長されたグラフェンに対して測定されたもので、前記300℃でポリイミド（PI）高分子基材上で成長されたグラフェンに対しても同一のラマンスペクトルが得られた。前記ラマンスペクトルを通じて、ICP-CVD装置を利用して、ガラスまたはポリイミド（PI）高分子シート基材にグラフェン成長用の金属触媒層を蒸着することで、低温でグラフェンを成長することが可能なことを確認し、また、グラフェンの成長時間を調節することで、透明度を改善することができることを確認した。

30

【0094】

図9は、使用されたプラズマパワー／時間によるCuフィルム上に形成されたグラフェンの透明度変化（UV-Vis吸収スペクトラムの測定を利用）を示したグラフである。

40

【0095】

図10は、前記パターニングされたCuフィルム上で形成されたグラフェンを図2の方法を利用して直接転写した後、パターニングされた模様を維持したまま、グラフェンが形成されたことを確認することができる写真である。

【0096】

図11は、PIフィルム基材上に形成されたNi層を示した写真であり、RFスパッタを利用して全面に一樣にNiが形成されることが分かった。

【0097】

50

図12は、図11のPIフィルム上に蒸着したNi薄膜上にグラフェンを成長させた後、高配率(1000倍)で測定した光学写真である。300℃の温度で水素ガスを利用して、前記各温度でアニール処理した後、炭素とアルゴン含有ガス( $C_2H_2 : Ar = 60 : 2$  sccm)を20mTorrで15秒~3分間供給して、ICP-CVD方法によってグラフェンを前記Ni層上に形成させた後、ICP-CVDチャンバ内で $\sim 5^\circ C/s$ の速度で室温に冷却して、前記Ni層上に成長されたグラフェンシートを得た。前記Niのフィルム上に数十 $\mu m$ グレインサイズでグラフェン薄膜が形成されたことが分かった。

#### 【0098】

図13は、Ni層上でグラフェンの有無を確認するためのラマンスペクトル結果を示したものである。前記Ni層上で形成されたグラフェンを前記シリコンウェハ上に転写されたグラフェンシートに対する写真とラマンスペクトルを図13に示した。図12のグラフェンシートでラマンスペクトルを1回及び2回スキャンしたものを示す。

10

#### 【0099】

##### [実施例2]

アルミニウムホイル基材上におけるグラフェンの低温成長及び転写 図1の製造装置を利用して市販のアルミニウムホイルを基材として利用して、前記アルミニウムホイル上にグラフェンシートを低温成長させて製造した。具体的に、ロードロックチャンバを利用してICP-CVDチャンバ内にアルミニウムホイル基材をローディングして、300℃~500℃の温度で水素ガスを利用して前記各温度でアニール処理した後、炭素とアルゴン含有ガス( $C_2H_2 : Ar = 60 : 2 \sim 1$  sccm)とを20mTorrで15秒~3分間供給して、ICP-CVD方法によってグラフェンを前記Al(アルミニウム)層上に形成させた後、ICP-CVDチャンバ内で $\sim 5^\circ C/s$ の速度で室温に冷却して、前記Al(アルミニウム)層上に成長されたグラフェンシートを得た。以後、 $FeCl_3$ 溶液を利用して前記Al層をエッチングして除去し、分離されて浮遊したグラフェンシートをシリコンウェハ上に転写した。前記シリコンウェハ上に転写されたグラフェンシートに対する写真とラマンスペクトルを図14A及び図14Bにそれぞれ示した。図14Bのラマンスペクトルにおいて、A11とA12は、それぞれラマンスペクトルを1回及び2回スキャンしたことを示す。

20

#### 【0100】

##### [実施例3]

亜鉛基板基材上におけるグラフェンの低温成長及び転写

図1の製造装置を利用して市販の亜鉛基板を基材として利用して、前記亜鉛基板上にグラフェンシートを低温成長させて製造した。具体的に、ロードロックチャンバを利用してICP-CVDチャンバ内に亜鉛基板基材をローディングして、300℃~500℃の温度で水素ガスを利用して前記各温度でアニール処理した後、炭素とアルゴン含有ガス( $C_2H_2 : Ar = 60 : 3 \sim 5$  sccm)とを20mTorrで5分~10分間供給して、ICP-CVD方法によってグラフェンを前記Zn(亜鉛)層上に形成させた後、ICP-CVDチャンバ内で $\sim 5^\circ C/s$ の速度で室温に冷却して、前記Zn(亜鉛)層上に成長されたグラフェンシートを得た。前記亜鉛基板で成長したグラフェンシートに対する写真とラマンスペクトルを図15及び図16にそれぞれ示した。図16のラマンスペクトルにおいて、A11とA12は、それぞれラマンスペクトルを4回及び5回スキャンしたことを示す。

30

40

#### 【0101】

図16のラマンスペクトルは、ガラス基材上で前記の方法と同一の方法で、400℃で成長したグラフェンに対して特定されたもので、前記300℃でポリイミド(PI)高分子基材上で成長したグラフェンに対しても、同一のラマンスペクトルが得られた。前記ラマンスペクトルを通じてICP-CVD装置を利用して、亜鉛シート基材に低温でグラフェンを成長することが可能なことを確認し、断熱材や放熱材として使用できるという可能性を見せた。

#### 【0102】

50



以上、実施例を挙げて本願を詳しく説明したが、本願は、前記実施例に限らず、様々な多様な形態で変形されることができ、本願の技術的思想内で当分野で通常の知識を持った者によって様々な多くの変形が可能ながことが明らかである。

[項目7]

前記基材は、金属ホイル、ガラス基材または高分子シートを含むことである、項目1に記載のグラフェンの製造方法。

[項目9]

前記グラフェン成長用の金属触媒層は、Ni、Co、Fe、Pt、Au、Al、Cr、Cu、Mg、Mn、Rh、Si、Ta、Ti、W、U、V、Zr、Fe、黄銅 (brass)、青銅 (bronze)、ステンレススチール (stainless steel)、Ge及びこれらの組合からなる群から選択されたものを含むことである、項目2に記載のグラフェンの製造方法。

10

[項目11]

前記グラフェンの厚みは、前記誘導結合プラズマ化学気相蒸着過程を行う時間を調節して制御することを含むことである、項目1に記載のグラフェンの製造方法。

[項目12]

前記炭素ソース含有ガスと共に還元ガスをさらに供給することを含む、項目1に記載のグラフェンの製造方法。

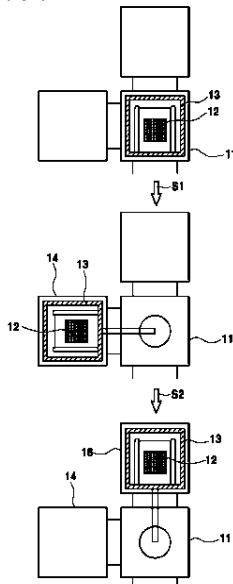
[項目25]

前記ドーパントは、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 、 $\text{NOBF}_4$ 、 $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{CCOOH}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、PVDF、ナフィオン (Nafion)、 $\text{AuCl}_3$ 、 $\text{HAuCl}_4$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、ジクロロジシアノキノン、オキソン、ジミリストイルホスファチジルイノシトール及びトリフルオロメタンスルホンイミドからなる群から選択された一つ以上を含むことである、項目24に記載のグラフェンシート。

20

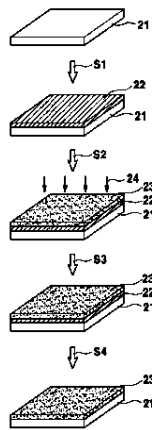
【図1】

[Fig. 1]

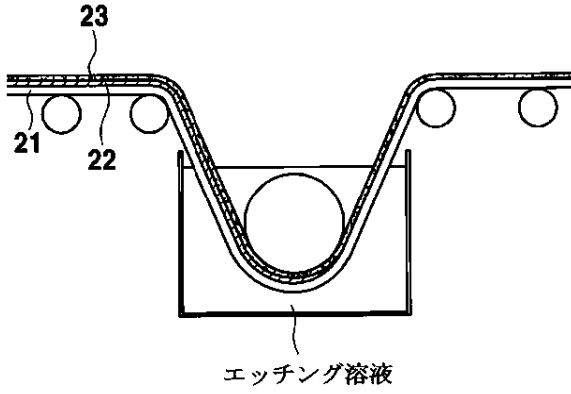


【図2】

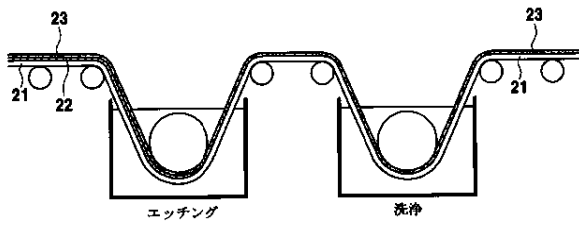
[Fig. 2]



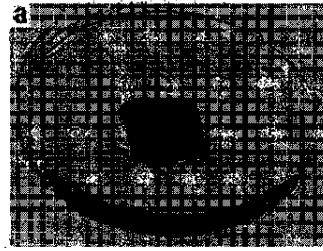
【図 3 A】



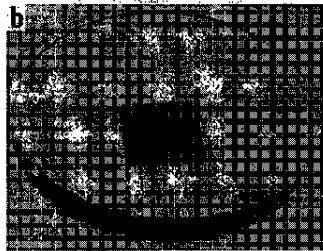
【図 3 B】



【図 4 a】



【図 4 b】



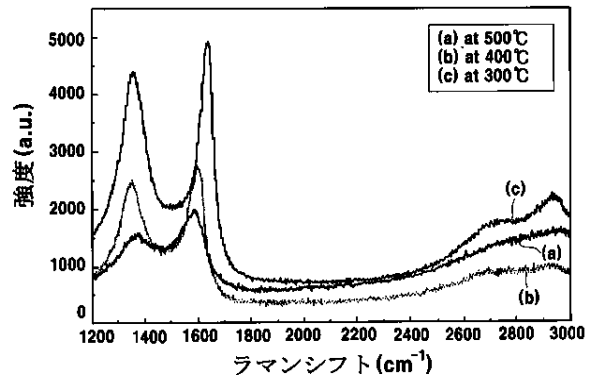
【図 5】



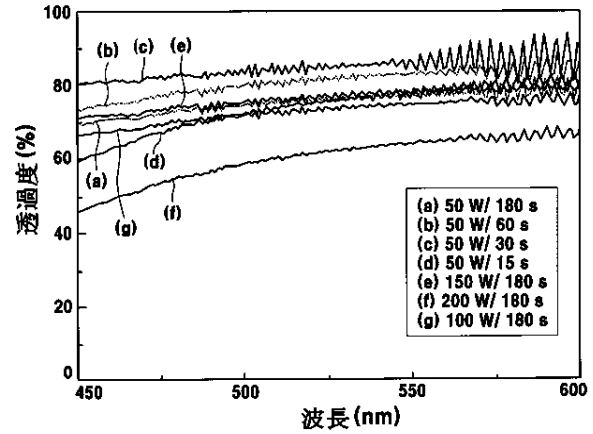
【図 6】



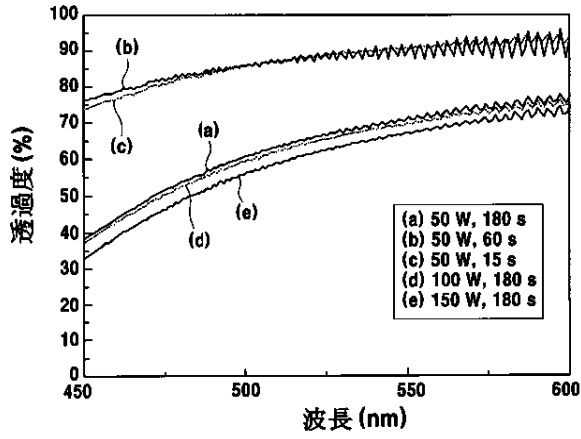
【図 7】



【図 8】

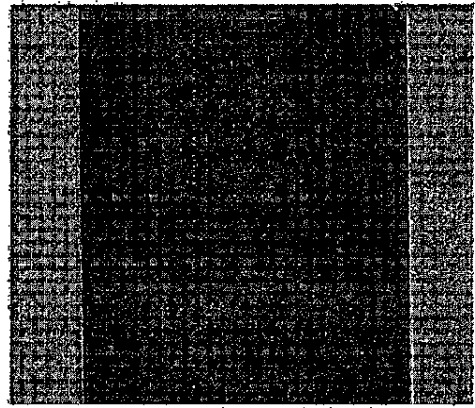


【図 9】



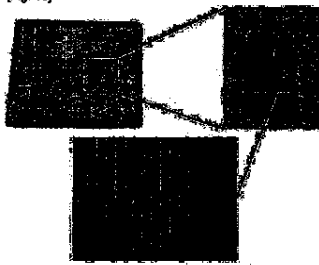
【図 1 1】

[Fig. 11]



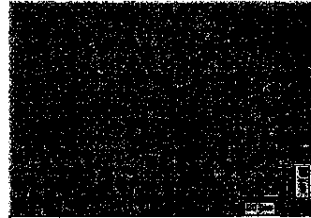
【図 1 0】

[Fig. 10]

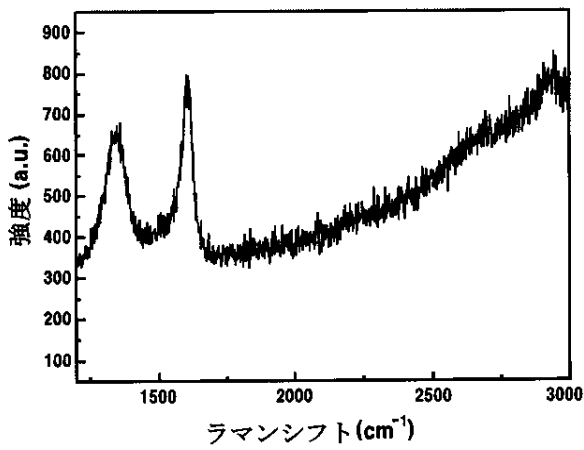


【図 1 2】

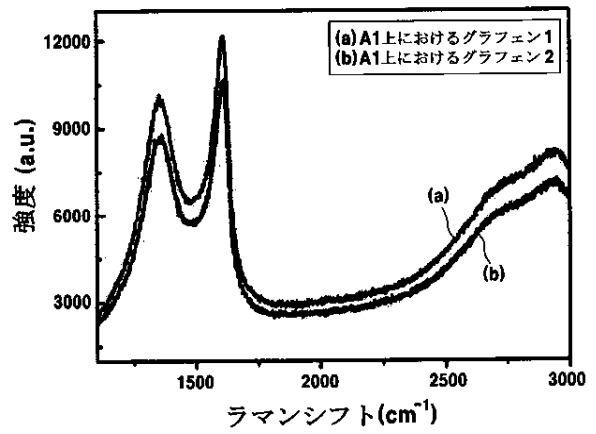
[Fig. 12]



【図 1 3】



【図 1 4 B】

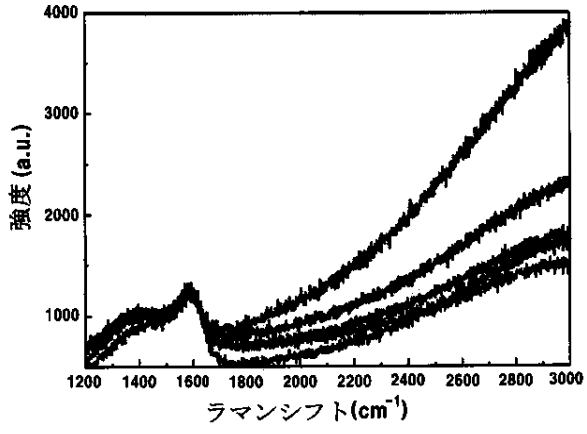


【図 1 5】

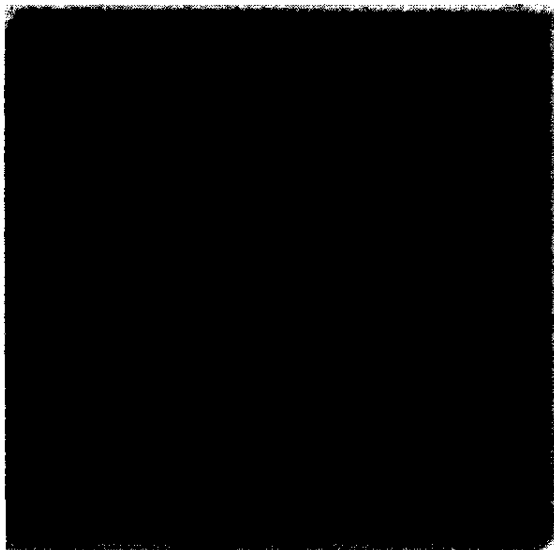
[Fig. 15]



【図16】



【図14A】



→ グラフェン

## フロントページの続き

- (72)発明者 ホン、ビョン ヒ  
大韓民国、ソウルシ・ガンナムグ・サンソンドン・115-43・202 ホ
- (72)発明者 アン、ジョンヒョン  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・パルダルグ・インゲドン・レミアンノブルクラスアパート  
101-1602
- (72)発明者 ユ、ジ ボム  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・チョンチョンドン・300・ソンギユンカンデ  
ハッキョー・ソンギユンナノグアハックギスルウォン
- (72)発明者 ペ、ス ガン  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・チョンチョンドン・300・ソンギユンガアン  
デハッキョ・ゼ2 ジョンハップヨンゲドン 83602 ホ
- (72)発明者 ジョン、ミョン ヒ  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・チョンチョンドン・300・ソンギユンガアン  
デハッキョ・ゼ2 ジョンハップヨンゲドン 83602 ホ
- (72)発明者 ザン、ホウック  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・ユルジョンドン・288-27・301 ホ
- (72)発明者 イ、ヨンビン  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・チョンチョンドン・300・ソンギユンガアン  
デハッキョ・ゼ2 ジョンハップヨンゲドン 83510 ホ
- (72)発明者 キム、サン ジン  
大韓民国、ギョンギド・スウォンシ・ザンアング・チョンチョンドン・300・ソンギユンガアン  
デハッキョ・ゼ2 ジョンハップヨンゲドン 83602 ホ

審査官 浅野 裕之

- (56)参考文献 特開2004-030926 (JP, A)  
特開2009-091174 (JP, A)  
特開2011-162877 (JP, A)  
特開2012-162442 (JP, A)  
CAO, H. et al, "Electronic transport in chemical vapor deposited graphene synthesized on Cu: Quantum Hall effect and weak localization", Applied Physics Letters, 2010年  
3月24日, Vol.96, p.122106  
S. BAE et al, Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, Nature Nanotechnology, 2010年 6月20日, Vol.5, No.8, P.574-578  
平松 美根男、外1名, プラズマ化学気相堆積法を用いたカーボンナノウォールの作製, 真空,  
2007年 5月11日, Vol.49, No.6, P.368-372  
金 載浩、外5名, 「マイクロ波プラズマCVDによるグラフェン膜の低温合成」, 第71回応  
用物理学会学術講演会講演予稿集, 2010年 8月30日, 08-067, 16a-ZF-2
- (58)調査した分野(Int. Cl., DB名)  
C01B 31/00~31/04  
JSTPlus (JDreamII)