(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5152945号
(P5152945)
(45)発行日　平成25年2月27日(2013.2.27)　(24)登録日　平成24年12月14日(2012.12.14)

(51)Int.Cl.　F I
C01B 31/02 (2006.01)　C01B 31/02 101Z

請求項の数 16　(全 41 頁)

(21)出願番号　特願2012-525791(P2012-525791)
(86)(22)出願日　平成24年2月27日(2012.2.27)
(86)国際出願番号　PCT/JP2012/054810
(87)国際公開番号　WO2012/118023
(87)国際公開日　平成24年9月7日(2012.9.7)
審査請求日　平成24年8月30日(2012.8.30)
(31)優先権主張番号　特願2011-42781(P2011-42781)
(32)優先日　平成23年2月28日(2011.2.28)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　503360115
独立行政法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(74)代理人　100095407
弁理士　木村　満
(74)代理人　100110135
弁理士　石井　裕一郎
(72)発明者　野田　優
日本国東京都江東区三好四丁目７番２４号
２０４
(72)発明者　高野　宗一郎
日本国東京都板橋区舟渡二丁目１２番３号
３１０

審査官　若土　雅之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェン

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

金属に炭素が固溶した固溶体が形成可能な固溶温度への加熱を行って、当該固溶体からなる固溶体層を基板上に形成する形成工程、

前記固溶温度への加熱を維持したまま前記固溶体層から前記金属を除去する除去工程

を備えることを特徴とするグラフェンの製造方法。

【請求項２】

請求項１に記載の製造方法であって、

前記形成工程では、前記金属の酸化物を還元可能な還元剤を供給し、

前記除去工程では、エッチングガスを供給して、前記固溶体層に含まれる前記金属を除去する

ことを特徴とする製造方法。

【請求項３】

請求項２に記載の製造方法であって、前記形成工程では、

前記基板上に炭素を含む初期層を形成し、

前記形成された初期層上に前記金属を含む金属層を形成し、

前記形成された初期層と、前記形成された金属層と、を、前記固溶温度に加熱することにより、前記固溶体層を形成する

ことを特徴とする製造方法。

【請求項４】

請求項２に記載の製造方法であって、前記形成工程では、
前記基板上に前記金属を含む金属層を形成し、
前記形成された金属層上に炭素を含む初期層を形成し、
前記形成された初期層と、前記形成された金属層と、を、前記固溶温度に加熱することにより、前記固溶体層を形成する
ことを特徴とする製造方法。
【請求項５】
請求項２に記載の製造方法であって、前記形成工程では、
前記基板上に前記金属と炭素との混合体からなる初期層を形成し、
前記形成された初期層を前記固溶温度に加熱することにより、前記固溶体層を形成する
ことを特徴とする製造方法。
【請求項６】
請求項３から５のいずれか１項に記載の製造方法であって、
前記形成工程において、前記初期層を所定のパターンで形成することにより、前記グラフェンを当該所定のパターンとする
ことを特徴とする製造方法。
【請求項７】
請求項３から５のいずれか１項に記載の製造方法であって、
前記形成工程において、前記初期層を、前記基板の表面の一部または全部を覆うように形成することにより、前記グラフェンを当該基板の表面の一部または全部を覆う均一な連続膜とする
ことを特徴とする製造方法。
【請求項８】
請求項１に記載の製造方法であって、
前記固溶体層における前記炭素の濃度分布のうち、前記基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一とすることにより、前記基板の表面に平行な方向に前記グラフェンを成長させる
ことを特徴とする製造方法。
【請求項９】
請求項３または４に記載の製造方法であって、
前記形成される初期層もしくは前記形成される金属層のいずれか少なくとも一方の厚さを不均一とすることにより、前記固溶体層における前記炭素の濃度分布のうち、前記基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一として、前記基板の表面に平行な方向に前記グラフェンを成長させる
ことを特徴とする製造方法。
【請求項１０】
請求項９に記載の製造方法であって、
前記形成される金属層の厚さに勾配を設けることにより、当該勾配の方向のうち前記基板の表面に平行な成分の方向に前記グラフェンを成長させる
ことを特徴とする製造方法。
【請求項１１】
請求項１０に記載の製造方法であって、
前記金属層は、前記基板の表面に平行に広がる第１領域と、前記基板の表面に平行に広がる第２領域と、が、くびれを介して接する形状であり、前記第１領域は、前記金属層の厚さが、前記第２領域に比べて薄く、前記第２領域は、前記くびれから遠ざかると前記金属層の厚さが厚くなるように、前記金属層の厚さに勾配が設けられる
ことを特徴とする製造方法。
【請求項１２】
請求項２に記載の製造方法であって、

前記供給されるエッチングガスの前記基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一とすることにより、前記基板の表面に平行な方向に前記グラフェンを成長させる
ことを特徴とする製造方法。
【請求項１３】
請求項２に記載の製造方法であって、
前記基板は、二酸化ケイ素基板、もしくは、二酸化ケイ素膜を表面に付したケイ素基板であり、
前記金属は鉄、ニッケル、コバルトもしくはこれらを含む合金であり、
前記エッチングガスは塩素である
ことを特徴とする製造方法。
【請求項１４】
基板の表面に平行な第１の方向に成長し、当該表面に直接接する線状グラフェンを、請求項８に記載の製造方法により製造し、
前記線状グラフェンから前記表面に平行な第２の方向に成長し、当該表面に直接接する面状グラフェンを、請求項８に記載の製造方法により製造する
ことを特徴とするグラフェンの製造方法。
【請求項１５】
基板上グラフェンであって、
当該基板上グラフェンは、前記基板の表面に直接接し、
当該基板上グラフェンは、前記表面に平行な第１の方向に沿う結晶粒界を複数有し、
当該基板上グラフェンは、前記表面に平行な第２の方向に沿う結晶粒界を複数有し、
当該基板上グラフェンは、前記結晶粒界に囲まれる領域の内部のそれぞれにおいて単結晶であり、
前記第１の方向と、前記第２の方向と、は、直交し、
前記第１の方向に沿う結晶粒界の間隔は一定であり、
前記第２の方向に沿う結晶粒界の間隔は一定である
ことを特徴とする基板上グラフェン。
【請求項１６】
請求項１５に記載の基板上グラフェンであって、
前記基板は、単層もしくは多層であることを特徴とする基板上グラフェン。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェンに関する。
【背景技術】
【０００２】
グラフェンとは、炭素原子がsp^2結合で六角形状に並び、単層のシート状の結晶をなすもの、もしくはこのシートが複数積み重なったものをいい、優れた電気的特性、機械的強度を示すことから、各種デバイスへの応用が期待されている。
【０００３】
たとえば、グラフェンが有する導電性を、電子素子、半導体素子、電子回路、電気回路、集積回路等に利用するための研究が進められている。
【０００４】
すなわち、グラフェンを、液晶ディスプレイ、タッチスクリーン、太陽電池などの透明電極として利用したり、半導体集積回路やフレキシブル集積回路における配線、電極、端子として利用したり、電界効果トランジスタのソース、ドレイン間の電子や正孔の移動チャネルとして利用したり、などの応用が考えられる。
【０００５】
このためには、グラフェンを各種の基板（二酸化ケイ素基板や、二酸化ケイ素膜が表面

に付されたケイ素基板等のほか、絶縁体、半導体、導体の多層構造からなるものを含む。）上で成長させる必要がある。そこで、基板上グラフェンの製造技術が種々提案されている。

【０００６】

たとえば、非特許文献１では、基板上に触媒としてニッケル薄膜を形成し、熱化学気相成長（Chemical Vapor Deposition；ＣＶＤ）法により炭素をニッケル薄膜に固溶させた後、急冷してニッケル薄膜上にグラフェンを析出させた後、ニッケル薄膜をエッチングして、グラフェンを他の基板に転写することにより、パターン形状を有するグラフェンを基板上に形成して、透明電極とする技術が提案されている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【０００７】

【非特許文献１】Keun Soo Kim et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, Nature, Vol 457, pp.706-710, Macmillan Publishers Limited.,２００９年２月５日

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、一旦グラフェンが形成されてしまうと、触媒の金属はグラフェンと基板に挟まれることとなるため、金属の除去には、多大な手間を要し、完全な除去が難しいことも多い。

【０００９】

また、グラフェンを転写する際に欠陥が生じてしまうため、微細なパターンの形成は難しい。

【００１０】

したがって、基板の表面上に触媒金属を残さずに、直接基板の表面に接するグラフェンを製造する技術が強く求められている。

【００１１】

また、従来の技術により製造されるグラフェンでは、触媒金属から結晶がランダムに成長するため、グラフェンは、ランダムに結晶粒界が生じた不均質な多結晶膜となってしまう。

【００１２】

したがって、グラフェンの成長を制御することにより結晶粒界が生じる箇所を所望の箇所に限定し、できるだけ大きな単結晶のグラフェンを製造する技術が求められている。

【００１３】

本発明は、上記のような課題を解決するもので、グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェンを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

本発明の第１の観点に係るグラフェンの製造方法は、金属に炭素が固溶した固溶体が形成可能な固溶温度への加熱を行って、当該固溶体からなる固溶体層を当該基板上に形成する形成工程、当該固溶温度への加熱を維持したまま当該固溶体層から当該金属を除去する除去工程を備えるように構成する。

【００１５】

ここで、固溶体（solid solution）とは、複数の物質が溶け合って、全体が均一の固相となっているものをいう。一般に、固溶体の主成分をなす物質は、当該固溶体の溶媒（solvent）と呼ばれ、それ以外の物質は、当該固溶体の溶質（solute）と呼ばれる。

【００１６】

本発明では、金属を溶媒とし、炭素を溶質とする固溶体を形成するが、このような固溶体が形成可能な温度には範囲がある。そこで、この範囲の温度を固溶温度という。固溶温

度は、材料の組み合わせや溶媒の組成によって固溶温度の下限や上限が決まる。

【００１７】

ここで、固溶体を加熱したまま金属を除去することにより、固溶体に固溶できなくなった炭素が高いモビリティを保ったまま析出（precipitate）して、基板上にグラフェンが成長（grow）することとなる。この際に、金属除去によって最初に核発生（nucleate）したグラフェンに、高いモビリティを有する炭素が移動して取り込まれるので、新たなグラフェンの核発生は抑制され、グラフェンの結晶粒径が大きくなる。

【００１８】

なお、本発明において固溶体の溶媒として用いられる金属は、単一の金属元素からなる純金属、複数の金属元素からなる合金のほか、金属元素と非金属元素からなる合金を利用することも可能である。すなわち、固溶体の溶質としての炭素が溶け込むような溶媒であって、その主成分として金属を含むものを、固溶体の溶媒として利用することが可能である。

【００１９】

また、本発明の製造方法において、当該形成工程では、当該金属の酸化物を還元可能な還元剤を供給し、当該除去工程では、エッチングガスを供給して、当該固溶体層に含まれる当該金属を除去するように構成することができる。本製造方法によって固溶体層に含まれている金属がすべて除去されるまで、十分な時間エッチングを施すと、グラフェンは、間に金属を介さずに、基板に接することとなる。なお、種々の原因により、金属の酸化物が固溶体層に生じてしまうことがありうるが、本製造方法では、還元剤を供給することにより、金属の酸化物が基板上に残留してしまうことを防止することで、良好なグラフェンが得られる。

【００２０】

また、本発明の製造方法において、当該形成工程では、当該基板上に炭素を含む初期層を形成し、当該形成された初期層上に当該金属を含む金属層を形成し、当該形成された初期層と、当該形成された金属層と、を、当該固溶温度に加熱することにより、当該固溶体層を形成するように構成することができる。すなわち、本製造方法では、初期層は、炭素のみ、もしくは、炭素を含む素材（たとえば、炭素と金属の混合体等）からなり、金属層は、金属のみ、もしくは、金属を含む素材（たとえば、金属の合金や、金属と非金属の合金等）からなる。まず初期層が形成され、次に金属層が形成される。

【００２１】

また、本発明の製造方法において、当該形成工程では、当該基板上に当該金属を含む金属層を形成し、当該形成された金属層上に炭素を含む初期層を形成し、当該形成された初期層と、当該形成された金属層と、を、当該固溶温度に加熱することにより、当該固溶体層を形成するように構成することができる。すなわち、本製造方法では、上記態様と同様に、初期層は、炭素のみ、もしくは、炭素を含む素材（たとえば、炭素と金属の混合体等）からなり、金属層は、金属のみ、もしくは、金属を含む素材（たとえば、金属の合金や、金属と非金属の合金等）からなる。ただし、本製造方法では、まず金属層が形成され、次に初期層が形成される。

【００２２】

また、本発明の製造方法において、当該形成工程では、当該基板上に当該金属と炭素との混合体からなる初期層を形成し、当該形成された初期層を当該固溶温度に加熱することにより、当該固溶体層を形成するように構成することができる。すなわち、本製造方法では、上記態様とは異なり、初期層として、炭素と金属の混合体を用いる。すなわち、炭素と金属の混合体を加熱することによって、金属に炭素が溶け込んだ固溶体層を形成するのである。本製造方法では、単独の金属層の形成は不要である。

【００２３】

また、本発明の製造方法において、当該形成工程において、当該初期層を所定のパターンで形成することにより、当該グラフェンを当該所定のパターンとするように構成することができる。

【００２４】
また、本発明の製造方法において、当該形成工程において、当該初期層を、当該基板の表面の一部または全部を覆うように形成することにより、当該グラフェンを当該基板の表面の一部または全部を覆う均一な連続膜とするように構成することができる。
【００２５】
また、本発明の製造方法において、当該固溶体層における当該炭素の濃度分布のうち、当該基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一とすることにより、当該基板の表面に平行な方向に当該グラフェンを成長させるように構成することができる。なお、当該基板の表面に平行でない方向の濃度分布については、均一でも良いし不均一でも良い。
【００２６】
また、本発明の製造方法において、当該形成される初期層もしくは当該形成される金属層のいずれか少なくとも一方の厚さを不均一とすることにより、当該固溶体層における当該炭素の濃度分布のうち、当該基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一として、当該基板の表面に平行な方向に当該グラフェンを成長させるように構成することができる。本発明においては、加熱によって初期層中の炭素が金属層の金属に固溶して、初期層と金属層から固溶体層が形成される。この際に、固溶体層の形成の際の炭素は、サブマイクロメーターの距離を移動して基板と垂直方向に混合するものの、数マイクロメーター以上に移動して基板平行方向に混合することがないように、加熱条件を調整することが望ましい。このような調整を行うことで、たとえば、初期層の厚さを一定とし金属層の厚さを不均一とした場合には、金属層が厚かった場所では固溶体層の炭素濃度は低くなり、金属層が薄かった場所では固溶体層の炭素濃度は高くなる。このほか、初期層の厚さを不均一とし金属層の厚さを一定とした場合には、初期層が厚かった場所では固溶体層の炭素濃度は高くなり、初期層が薄かった場所では固溶体層の炭素濃度は低くなる。金属が除去されると、グラフェンは、炭素濃度が高い箇所から低い箇所に向かって成長する。なお、当該基板の表面に平行でない方向の濃度分布については、均一でも良いし不均一でも良い。
【００２７】
また、本発明の製造方法において、当該形成される金属層の厚さに勾配を設けることにより、当該勾配の方向のうち当該基板の表面に平行な成分の方向に当該グラフェンを成長させるように構成することができる。本発明は、上記発明の好適実施形態に係るものであり、金属層の厚さに勾配を設けるという工法によって、製造コストの低減等を実現するものである。
【００２８】
また、本発明の製造方法において、前記金属層は、前記基板の表面に平行に広がる第１領域と、前記基板の表面に平行に広がる第２領域と、が、くびれを介して接する形状であり、前記第１領域は、前記金属層の厚さが、前記第２領域に比べて薄く、前記第２領域は、前記くびれから遠ざかると前記金属層の厚さが厚くなるように、前記金属層の厚さに勾配が設けられるように構成することができる。
【００２９】
また、本発明の製造方法において、当該供給されるエッチングガスの当該基板の表面に平行な方向の濃度分布を不均一とすることにより、当該基板の表面に平行な方向に当該グラフェンを成長させるように構成することができる。なお、当該基板の表面に平行でない方向の濃度分布については、均一でも良いし不均一でも良い。
【００３０】
また、本発明の製造方法において、当該基板は、単層もしくは多層であるように構成することができる。
【００３１】
また、本発明の製造方法において、当該基板は、二酸化ケイ素基板、もしくは、二酸化ケイ素膜を表面に付したケイ素基板であり、当該金属は鉄、ニッケル、コバルトもしくはこれらを含む合金であり、当該エッチングガスは塩素であるように構成することができる。

【００３２】
本発明の第２の観点に係るグラフェンの製造方法は、基板の表面に平行な第１の方向に成長し、当該表面に直接接する線状グラフェンを、上記の製造方法により製造し、当該線状グラフェンから当該表面に平行な第２の方向に成長し、当該表面に直接接する面状グラフェンを、上記の製造方法により製造するように構成する。
【００３３】
本発明の第３の観点に係るグラフェンは、上記の製造方法により基板上に製造されるように構成する。
【００３４】
本発明の第４の観点に係る基板上グラフェンにおいて、当該基板上グラフェンは、当該基板の表面に直接接し、当該基板上グラフェンの当該表面に平行な第１の方向における結晶粒径は、当該基板上グラフェンの当該表面に平行な他のいずれの方向における結晶粒径よりも大きく、当該基板上グラフェンの当該第１の方向における結晶粒径は、当該グラフェンの当該表面に垂直な方向における結晶粒径よりも大きいように構成する。
【００３５】
本発明の第５の観点に係る基板上グラフェンにおいて、当該基板上グラフェンは、当該基板の表面に直接接し、当該基板上グラフェンは、当該表面に平行な第１の方向に沿う結晶粒界を複数有し、当該基板上グラフェンは、当該表面に平行な第２の方向に沿う結晶粒界を複数有し、当該基板上グラフェンは、当該結晶粒界に囲まれる領域の内部のそれぞれにおいて単結晶であるように構成する。
【００３６】
また、本発明の基板上グラフェンにおいて、当該第１の方向と、当該第２の方向と、は、直交し、当該第１の方向に沿う結晶粒界の間隔は一定であり、当該第２の方向に沿う結晶粒界の間隔は一定であるように構成することができる。
【００３７】
また、本発明の基板上グラフェンにおいて、当該基板は、単層もしくは多層であるように構成することができる。
【００３８】
また、本発明の基板上グラフェンにおいて、当該基板上グラフェンの厚さは３００ナノメートル以下であり、当該基板上グラフェンの当該第１の方向における結晶粒径は、３０マイクロメートル以上であるように構成することができる。
【００３９】
また、本発明の基板上グラフェンにおいて、当該基板上グラフェンは、所定のパターン形状を有し、当該パターン形状のライン幅は、１０マイクロメートル以下であるように構成することができる。
【００４０】
また、本発明の基板上グラフェンにおいて、当該所定のパターン形状は、電流の経路もしくは電圧の印加のための配線、電極、端子、または、電子もしくは正孔の移動のためのチャネルを形成するように構成することができる。
【００４１】
このほか、上記の基板上グラフェンと、当該基板上グラフェンが直接接する当該基板と、を備えるグラフェンデバイスを構成することができる。
【発明の効果】
【００４２】
本発明によれば、グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェンを提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００４３】
【図１Ａ】本実施形態に係る基板上グラフェンの第１の例を示す平面図である。
【図１Ｂ】本実施形態に係る基板上グラフェンの第１の例を示す断面図である。

【図２】本実施形態に係る基板上グラフェンの第２の例を示す平面図である。
【図３】本実施形態に係る基板上グラフェンの第３の例を示す平面図である。
【図４】本実施形態に係る基板上グラフェンを利用した電界効果トランジスタの断面を表す説明図である。
【図５Ａ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｂ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｃ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｄ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｅ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｆ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｇ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｈ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｉ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｊ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｋ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｌ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｍ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｎ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図５Ｏ】グラフェンデバイスが製造される過程を説明するための断面図である。
【図６Ａ】線状グラフェンならびにその成長方向を説明する平面図である。
【図６Ｂ】面状グラフェンならびにその成長方向を説明する平面図である。
【図７Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図７Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図７Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図７Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図７Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図７Ｆ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｆ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｇ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図８Ｈ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｆ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｇ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｈ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図９Ｉ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１０Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１０Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１０Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１０Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１０Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。

【図１１Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ｆ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１１Ｇ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ａ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ｂ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ｃ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ｄ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ｅ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１２Ｆ】グラフェンデバイスの製造方法の過程を説明する説明図である。
【図１３Ａ】固溶体層を形成した後エッチングを行わずに急冷した場合のラマンスペクトルを表すグラフである。
【図１３Ｂ】本実施形態の製造方法を用いた場合のラマンスペクトルを表すグラフである。
【図１４】種々の厚さの金属層を採用した場合の、アニール、３分エッチング、３０分エッチングした上で冷却した後のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。
【図１５Ａ】諸元Ａで製造したパターンを有するグラフェンの原子間力顕微鏡像を示す説明図である。
【図１５Ｂ】諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェンの原子間力顕微鏡像を示す説明図である。
【図１６Ａ】諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェンの原子間力顕微鏡像を示す拡大図である。
【図１６Ｂ】諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェンの電流マップを示す説明図である。
【図１７】本実施形態に係るグラフェンデバイスの製造方向の過程を説明する説明図である。
【図１８】金属層の上に炭素層を形成した場合の、アニールならびに３分エッチングをした上で冷却した後のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。
【図１９】加熱温度に応じたラマンスペクトルの様子を示すグラフである。
【図２０】固溶体層形成時に酸化金属の還元を行う態様で作製した試料のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。
【図２１】水素分圧１トルを採用した場合の最終的なグラフェンの結晶の様子を示す走査型電子顕微鏡写真である。
【図２２】水素分圧２０トルを採用した場合の最終的なグラフェンの結晶の様子を示す走査型電子顕微鏡写真である。
【発明を実施するための形態】
【００４４】
以下に本発明の実施形態を説明する。なお、以下に説明する実施形態は説明のためのものであり、本願発明の範囲を制限するものではない。したがって、当業者であればこれらの各要素もしくは全要素をこれと均等なものに置換した実施形態を採用することが可能であるが、これらの実施形態も本発明の範囲に含まれる。
【００４５】
なお、本願の各図においては、理解を容易にするため、寸法や形状を適宜誇張して表現している。
【実施例１】
【００４６】
図１Ａは、本実施形態に係る基板上グラフェンの第１の例を示す平面図であり、図１Ｂは、当該本実施形態に係る基板上グラフェンの第１の例を示す断面図である。以下、これ

らの図を参照して説明する。

【００４７】

これらの図に示すように、グラフェン１０２は、基板１０３の表面に直接接する層をなしている。従来の手法では製造可能なグラフェン１０２の厚さは、３０ナノメートル程度が上限となっていたが、本実施形態に係るグラフェン１０２の厚さは、３００ナノメートル以下で所望の厚さとすることが可能である。

【００４８】

基板１０３は、二酸化ケイ素基板や二酸化ケイ素膜を表面に付したケイ素基板とすることができるほか、多層構造とすることもできる。多層構造にした場合には、たとえば、各層に導体や半導体や絶縁体を適宜配置し、半導体回路、電子回路、電気回路などを形成することが可能である。

【００４９】

このように、基板１０３の表面にグラフェン１０２が直接接することにより、全体として、グラフェンデバイス１０１（グラフェン素子）を形成する。ここで、本願では、「素子」とは、１つの機能を果たす部品を、「デバイス」とは、１つもしくは複数の素子から構成される部品を、それぞれ意味するものとする。

【００５０】

第１の例に係るグラフェン１０２は、結晶粒界１０４（本図では、太い点線で描かれている）に囲まれる範囲で、単結晶となっている。結晶粒界１０４で囲まれた領域は、互いに異なる形状とはなっているが、これは、基板１０３の表面でグラフェン１０２がランダムに成長したからである。各領域の略中央が、グラフェン１０２の析出が始まった点に相当する。

【００５１】

なお、本図においてはグラフェン１０２を斜線で図示しているが、当該斜線はグラフェン１０２の結晶の形成方向を意味するものではない。上記のように、基板１０３の表面に沿った方向では、グラフェン１０２に結晶粒界１０４が生じるが、基板１０３の表面に対する垂直方向では、ほとんどの場所でグラフェン１０２の結晶構造が揃う。

【００５２】

なお、結晶粒界１０４は、グラフェン１０２の表面から基板１０３の表面に至るが、図１Ｂならびに後に参照する図においては、理解を容易にするため、適宜記載を省略している。

【００５３】

図２は、本実施形態に係る基板上グラフェンの第２の例を示す平面図である。以下、本図を参照して説明する。

【００５４】

本図に示すグラフェンデバイス１０１においては、グラフェン１０２の結晶粒界１０４は、本図の上下方法（第１の方向）と左右方法（第２の方向）に、一定の間隔で、規則的な桝目状に形成されている。すなわち、正方形の単結晶からなるグラフェン１０２が、基板１０３を覆っている。

【００５５】

後述するように、本発明においては、グラフェン１０２の基板１０３上における成長の開始点や方向などを制御することが可能であるため、結晶粒界１０４を正方形や長方形など、各種の形状とすることができる。さらに、単結晶のグラフェン１０２の面積を、従来よりも格段に大きくすることができる。具体的には、単結晶のグラフェン１０２の結晶粒径は、３０マイクロメートル以上とすることが可能である。

【００５６】

また、結晶粒界１０４が伸びる第１の方向と第２の方向とは、上記のように直交するのが典型的であるが、一定の角度で斜めにすれば、グラフェン１０２の単結晶の形状は、平行四辺形となる。さらに、結晶粒界１０４同士の間隔は、必ずしも一定としなくとも良い。

【００５７】
また、本発明の製造方法を利用することにより、従来よりもグラフェン１０２の成長を安定させることができる。
【００５８】
なお、グラフェン１０２の結晶粒径は、グラフェンデバイス１０１を製造する際のグラフェン１０２の成長方向で最大となる。
【００５９】
このように、本実施形態のグラフェンデバイス１０１は、基板１０３の表面を、大きな単結晶のグラフェン１０２が覆ったもので、グラフェン１０２の結晶粒界１０４が少なく決められた場所に存在し、結晶粒径が大きいことを特徴の一つとする。
【００６０】
なお、基板１０３の大きさを小さくしたり、グラフェンデバイス１０１を製造する環境を適切に設定したり、グラフェン１０２の成長に長時間をかければ、基板１０３の表面全体を、１つの単結晶のグラフェン１０２が覆うように構成することも不可能ではない。
【００６１】
このような基板１０３の表面全体をグラフェン１０２が覆うグラフェンデバイス１０１は、グラフェン１０２の導電性や機械的強度等から、後述するように、パターン等として利用したり、半導体集積回路やＭＥＭＳ等種々のデバイスに加工される基板製品、太陽電池や面発光照明、フラットパネルディスプレイ、タッチスクリーン等の透明電極等として用いることができる。
【００６２】
図３は、本実施形態に係る基板上グラフェンの第３の例を示す平面図である。以下、本図を参照して説明する。
【００６３】
本図に示すグラフェンデバイス１０１においては、グラフェン１０２は、基板１０３の表面全体を覆うのではなく、パターンをなしている。グラフェン１０２は導電性があるため、パターンは、各種の配線、端子、電極などに利用できる。また、パターンの形状は、本図に示すものに限られず、任意のものとすることができる。
【００６４】
予めグラフェンのパターンを作製してから転写を行う従来の手法では、マイクロメータースケールの小さいパターンを作ろうとしても、転写の際に損傷が生じてしまう。一方、後述する本願に係る製造方法によれば、１０マイクロメートル以下のライン幅のパターンを基板上に形成することができる。また、グラフェンを基板の広い領域に転写してからエッチングによってパターニングを行う従来の手法では、グラフェンのエッチングの際に基板にダメージを与えるので、特に多層基板への適用の際に問題となる。一方、後述する本願に係る製造方法では、グラフェンのエッチングは行わない簡略な製造工程を採用するため、このような問題は生じない。
【００６５】
したがって、このパターンによって、銅やアルミニウムによる微細配線を代替できるのはもちろん、酸化インジウムスズ（Indium Tin Oxcide；ＩＴＯ）による透明電極を代替することも可能である。
【００６６】
たとえば、液晶ディスプレイの場合には、ガラスを基板１０３として、ガラスの表面に直接グラフェン１０２からなる透明電極をパターン状に形成する等の応用が可能である。
【００６７】
また、基板１０３は、単層に限られるものではなく、多層構造として各層の内部に配線、導電の対象を配置することができる。
【００６８】
すなわち、基板１０３を、半導体集積回路における半導体、配線、絶縁膜からなる多層構造とし、グラフェン１０２を多層構造内の各素子を接続するための微細配線として利用

することができる。

【００６９】

このほか、基板１０３の裏面に配線、導電の対象を配置する場合には、基板１０３を貫通する配線を設けて、この配線をグラフェン１０２で接続すれば良い。

【００７０】

さらに、グラフェン１０２は、電界効果トランジスタにおけるソースとドレインの間のチャネル等、電子や正孔の移動経路に利用することができる。

【００７１】

図４は、本実施形態に係る基板上グラフェンを利用した電界効果トランジスタの断面を表す説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【００７２】

本図に示すように、基板１０３上のグラフェン１０２は、ソース電極４０１からドレイン電極４０２までの電子・正孔の移動チャネルを形成している。グラフェン１０２と絶縁体４０３を挟んでゲート電極４０４が配置されており、ゲート電極４０４に印加される電圧を制御することによって、グラフェン１０２を移動する電子・正孔の流量を制御する。このように、本態様のグラフェンデバイス１０１は、電界効果トランジスタとして機能する。

【実施例２】

【００７３】

従来の製造方法では、剥離したグラフェン１０２を基板１０３上に転写したり、基板１０３上の金属触媒の上にグラフェン１０２を析出させた後に、金属触媒をエッチングしていた。

【００７４】

一方、本発明では、実施例１に開示するような、結晶粒径が大きなグラフェン１０２を基板１０３の表面上に直接形成することができる。以下、まず、本製造方法の原理について説明する。

【００７５】

本実施形態では、まず、鉄やコバルト、ニッケル等の金属に炭素が固溶した固溶体層を基板１０３の表面上に形成するため、これらを固溶温度に加熱する。

【００７６】

そして、加熱を継続したまま、固溶体層に含まれる金属を、塩素等のエッチングガスにより除去する。

【００７７】

すると、固溶体層の表面に、炭素がグラフェン１０２として析出する。これは、金属が減少したために、炭素が固溶できなくなるためである。

【００７８】

このままエッチングを継続すれば、析出したグラフェン１０２がさらに成長する。固溶温度を維持したままエッチングを行うので、未だに析出していない炭素は、金属内でモビリティを有する。このため、金属をエッチングすることによって固溶できなくなった炭素は、すでに析出済みのグラフェンと結晶構造をなすように析出する。

【００７９】

最終的には金属がすべて除去され、グラフェン１０２が、基板１０３の表面に直接接することになる。

【００８０】

このようにして、従来の金属触媒を用いた熱ＣＶＤ法とは異なり、金属を含まない状態でグラフェン１０２を基板１０３上に直接形成することができる。また、固溶体層の形状を適切に設定することで、従来の熱ＣＶＤ法で作製したグラフェンの転写による手法よりも、グラフェン１０２のパターンを精細に形成することができるのである。

【００８１】

なお、固溶体層を形成する際に、金属の酸化物を還元可能な還元剤、たとえば、水素と

アルゴンの混合ガス等を供給しながら加熱を行うこととすれば、酸化物が基板上に残留してしまうことを防止できる。

【００８２】

ただし、固溶体層を形成する際に、金属の酸化が生じないような雰囲気（たとえば、酸化剤の分圧や濃度が十分に低い雰囲気）あるいは真空を維持することができる場合には、還元剤の供給は不要である。

【００８３】

さて、一定の濃度のエッチングガスが固溶体層表面に接し、金属が一様にエッチングされるとした場合を考える。

【００８４】

この場合、固溶体層における炭素の濃度分布が均一であれば、グラフェン１０２の固溶体層表面における析出の開始点はランダムになる。

【００８５】

一方、固溶体層における炭素の濃度分布が不均一であれば、グラフェン１０２の析出は、炭素濃度が高いところから始まり、炭素濃度が低いところへ向かって成長することになる。

【００８６】

したがって、炭素の濃度分布を適切に設定することによって、グラフェン１０２の結晶が成長を開始する位置ならびに成長する方向を制御することができる。

【００８７】

このほか、エッチングガスの濃度分布を不均一に設定することができれば、エッチングガスの濃度が高いところほど金属の除去が早いことになる。したがって、固溶体層における炭素の濃度分布が均一であっても、グラフェン１０２の析出は、エッチングガスの濃度が高いところから始まり、エッチングガスの濃度が低いところへ向かって成長することになる。

【００８８】

このように、エッチングガスの濃度分布を適切に設定することによっても、グラフェン１０２の結晶が成長を開始する位置ならびに成長する方向を制御することができる。

【００８９】

このようにして、グラフェンの成長の開始点と方向を制御すると、グラフェンの結晶粒界は成長開始点およびグラフェン同士が繋がる成長終了点のみに形成されるため、結晶粒界を所定の位置に制御することができ、またグラフェンの成長開始点を減らすことで極めて大きな結晶粒径を実現することができる。

【００９０】

また、上記のような固溶体層における炭素の濃度分布の設定と、エッチングガスの濃度分布の設定を、適宜組み合わせて、グラフェン１０２の結晶が成長を開始する位置ならびに成長する方向を制御しても良い。

【００９１】

上記の説明では、また、金属として鉄等を採用し、エッチングガスとして塩素を利用している。しかしながら、炭素を固溶することができる任意の金属と、当該金属に対するエッチングガスを利用することもできる。すなわち、基板１０３上で当該金属と炭素を固溶温度に加熱して炭素を当該金属に固溶させ、固溶体層を形成し、当該加熱を維持したまま、当該金属に対するエッチングガスを供給して固溶体層から当該金属を除去し、グラフェン１０２を析出、成長させることにより、グラフェン１０２が基板１０３の表面上に直接接するグラフェンデバイス１０１を製造することも可能である。

【００９２】

上記のように、固溶体の溶媒となる金属には、１つの金属元素からなる純金属や複数の金属元素からなる合金を利用することができる。ただし、炭素が溶媒として固溶し、エッチング等によって除去が可能であれば、金属元素と半金属元素からなる合金や、金属元素と非金属元素からなる合金等を、固溶体の溶媒として利用しても良い。

【００９３】
ここで、グラフェン１０２の基板１０３に沿った成長方向の結晶粒径（の平均値）は、それ以外のすべての方向（たとえば、基板１０３に垂直な方向や、基板１０３に沿いつつも成長方向と交差する方向。）における結晶粒径（の平均値）よりも大きくなる。
【００９４】
このほか、「加熱を維持」の態様であるが、固溶体層を形成する際の温度と、エッチングを行う際の温度とは、必ずしも一致していなくとも良い。たとえば、一旦固溶体層が形成され、エッチングによる金属の除去が開始されたら、温度を少しずつ下げ、エッチングが完了する時点で、ちょうど、固溶体がまったく形成できなくなる温度（あるいはこれより少々高い温度）に至るようにしても良い。
【００９５】
以下では、本製造方法の詳細について、図５Ａ乃至図５Ｏを参照して説明する。これらの図は、グラフェンデバイス１０１が製造される過程を説明するための断面図である。なお、以下で掲げる諸元は、理解を容易にするための一例であり、これらの諸元を適宜置換した実施形態も、本発明の範囲に含まれる。
【００９６】
まず、図５Ａに示すように用意されたグラフェンデバイス１０１を形成するための基礎となる基板１０３を用意する。本例では、基板１０３として、二酸化ケイ素基板を採用しているが、前述の通り、多層の基板、内部に各種の素子が埋め込まれた基板、背面に各種の素子が配置されることとなる基板等を採用することもできる。
【００９７】
ついで、図５Ｂに示すように、基板１０３の表面に、第１マスク５０１を形成する。第１マスク５０１は、最終的に形成されるグラフェン１０２のパターン形状を定めるものである。
【００９８】
可視光や紫外線等のフォトリソグラフィ技術を適用した場合には、レジストを基板１０３に塗布し、第１マスクの形状をレジスト表面に露光し、現像ならびにレジストの溶解を行うことにより、第１マスク５０１が形成される。このほか、電子ビームリソグラフィ技術や、金属膜にスリットや穴を設けたマスクを密着させる手法を採用することも可能である。
【００９９】
この第１マスク５０１は、最終的に製造されるグラフェンデバイス１０１におけるグラフェン１０２のパターン形状を定めるものである。すなわち、第１マスク５０１によってマスクされずに、基板１０３の表面が露出している領域に、グラフェン１０２が形成されることになる。
【０１００】
さらに、スパッタリング、真空蒸着、ＣＶＤ等により炭素を供給して、図５Ｃに示すように、第１マスク５０１の表面ならびに第１マスク５０１の開口部を介して露出している基板１０３の表面に炭素層５０２を形成する。炭素層５０２は、非晶質でも結晶であっても良い。
【０１０１】
本図では、炭素の供給を一様に行うこととしているため、均一な厚さの炭素層５０２が形成されているが、第１マスク５０１の開口部の近傍にのみ炭素を供給する等して、不要な炭素層５０２の形成を抑制しても良い。
【０１０２】
ついで、レジストの溶解を行うことにより、図５Ｄに示すように、第１マスク５０１ならびにその表面に形成された炭素層５０２を除去して、所望のパターンと同じ形状を有する炭素層５０２が、初期層（最終的なグラフェン１０２のパターン形状を定める初期形状を有する層）として得られる。
【０１０３】

すなわち、初期層という呼称は、「最初に形成される層」の意味ではなく、「グラフェン１０２の原料となる炭素が最初に含まれている層」の意味である。

【０１０４】

さらに、図５Ｅに示すように、基板１０３の表面に、第１マスク５０１と同様の技術を利用して第２マスク５０３を形成する。本例では、第２マスク５０３の開口部は、第１マスク５０１の開口部をすべて含む形状、すなわち、第１マスク５０１の開口部と同じか、これよりも大きい形状をしている。これにより、第２マスク５０３の開口部に炭素層５０２が位置することになる。

【０１０５】

そして、スパッタリング、真空蒸着、ＣＶＤ等により金属を供給して、図５Ｆに示すように、第２マスク５０３の表面、第２マスク５０３の開口部を介して露出している炭素層５０２ならびに基板１０３の表面に、金属層５０４を形成する。

【０１０６】

本図では、金属の供給を一様に行うのではなく、不均一に行うことにより、金属層５０４の厚さが、厚くなっては元の厚さに戻ることを繰り返す鋸の刃のような形状としている。マスク蒸着法を採用すれば、このように金属層５０４の厚さを変化させることが可能である。

【０１０７】

ここで、マスク蒸着法とは、具体的には以下のような手法である。すなわち、金属箔などに複数のスリットを設け、自立マスクを形成する。そして、自立マスクを基板１０３から一定の距離だけ離間させて配置し、金属をスパッタリングにより供給し、自立マスクを経由して基板１０３に至るようにする。すると、自立マスクのスリットに対向する箇所では金属層５０４が厚くなり、そこから離れるにしたがって、金属層５０４が薄くなる。

【０１０８】

また、複数のワイヤを基板１０３表面に接して配置することにより、上記の自立マスクのかわりに用いるとすることも可能である。この場合には、ワイヤがスパッタリングに対する障害物となるので、ワイヤの近傍では金属層５０４が薄くなり、ワイヤから離れるにしたがって金属層５０４が厚くなる。

【０１０９】

このほか、金属をスパッタリングにより供給する際に、１つないし複数の可動式のシャッターを設けて、シャッターを徐々に閉じていくことによる手法もある。この手法では、シャッターの最初に閉じられた部分の近傍の金属層５０４は薄く、シャッターの最後に閉じられた部分の近傍の金属層５０４は厚くなる。

【０１１０】

なお、本例では、基板１０３に対して斜めの方向をスパッタリング方向としているため、金属層５０４の鋸形状の頂上から裾までが非対称となっているが、後述する実施例７で説明するように、スパッタリング方向を基板１０３表面に対して垂直方向とすれば、頂上から裾までを対称とすることも可能である。

【０１１１】

この後、レジストの溶解を行うことにより、図５Ｇに示すように、第２マスク５０３ならびにその表面に形成された金属層５０４を除去する。これにより、基板１０３の表面上で、炭素層５０２を金属層５０４が覆うことになる。

【０１１２】

そして、金属に炭素が固溶する固溶温度まで加熱を行うと、炭素層５０２が金属層５０４に固溶し、図５Ｈに示すように、固溶体層５０５が形成される。

【０１１３】

固溶体層５０５の厚さは、金属層５０４の厚さと連動しており、一定の傾きで厚くなっては元の厚さに戻ることを繰り返す形状となっている。

【０１１４】

上記のように、炭素層５０２は一様であったから、固溶体層５０５の厚さが厚いところ

は炭素の濃度が低く、固溶体層５０５の厚さが薄いところは炭素の濃度が高い。本図では、グラデーションにより、炭素濃度を図示している。

【０１１５】

そして、固溶温度を維持したまま、エッチングガスを供給すると、固溶体層５０５内の金属が次第に除去されていく。エッチングの速度は固溶体層５０５の組成で変化することがあるが、一般的な傾向としては、エッチングガスを一様に供給した場合には、固溶体層５０５は、厚さが厚いところも薄いところもある程度類似した速度で金属が除去されていく。

【０１１６】

加熱しながらエッチングガスを供給し続けると、金属の除去によって、固溶体層５０５に炭素が固溶できなくなる箇所が生じる。固溶体層５０５においては、厚さが薄いところが炭素の濃度が高い。

【０１１７】

したがって、図５Ｉに示すように、厚さが薄いところから、固溶できなくなった炭素が、グラフェン１０２として固溶体層５０５表面に析出する。すなわち、厚さが薄いところ、炭素濃度が高いところが、グラフェン１０２の成長の開始位置となる。

【０１１８】

グラフェン１０２として炭素が析出した後も、固溶温度への加熱とエッチングガスの供給を継続すると、図５Ｊ、図５Ｋ、図５Ｌ、図５Ｍ、図５Ｎに示すように、結晶構造が維持されたまま、グラフェン１０２が成長していく。グラフェン１０２の成長の方向は、固溶体層５０５における炭素濃度が高い箇所から低い箇所へ向かう方向、すなわち、濃度勾配に沿う方向である。本例では、固溶体層５０５の厚さが薄いところから厚いところへ、すなわち、金属層５０４の厚さが薄いところから厚いところへ向かって、本図右から左へ、グラフェン１０２が成長することとなる。

【０１１９】

なお、エッチングガスの分圧を調整すれば、グラフェン１０２の析出の速度を制御することができる。固溶体層５０５の金属が鉄などの場合には、エッチングガスとして塩素を採用することができ、エッチングガスの分圧は、塩素を所望の濃度に希釈すれば調整が可能である。

【０１２０】

このようにして、固溶体層５０５からすべての金属を除去すると、図５Ｏに示すように、グラフェン１０２が基板１０３に直接接することとなる。このようにして、グラフェンデバイス１０１が完成する。

【０１２１】

なお、固溶体層５０５の厚さが厚かった箇所は、右から成長してきたグラフェン１０２が左隣のグラフェン１０２と衝突する箇所となるため、グラフェン１０２の表面から基板１０３の表面に至る結晶粒界１０４が生じる。

【０１２２】

このほか、結晶粒界１０４が生じうる箇所としては、グラフェン１０２の成長の開始位置が考えられるが、後述する実施例において、詳細な説明を行う。

【０１２３】

以下では、グラフェンデバイス１０１の製造方法の様々なバリエーションについて簡単に説明する。なお、これらのバリエーションについては、後述する実施例において、さらに詳細に説明する。

【０１２４】

まず、第２マスク５０３の形成は、必ずしも必要ではない。たとえば、炭素層５０２を形成した後、第１マスク５０１を除去せずに金属層５０４を形成しても良い。このほか、第１マスク５０１を除去した後、基板１０３と炭素層５０２の表面を覆うように、ただちに金属層５０４を形成しても良い。

【０１２５】

また、基板１０３の表面全体にグラフェン１０２を形成させる場合には、第１マスク５０１や第２マスク５０３の形成は不要であり、炭素層５０２を基板１０３の表面全体に形成した後、その上にさらに金属層５０４を形成すれば良い。

【０１２６】

このほか、上記態様では、炭素層５０２と金属層５０４を異なる段階で形成しているが、第１マスク５０１の形成の後に炭素と金属の混合体を供給することとしても良い。この場合には、第１マスク５０１を除去すれば、所望のパターンと同じ形状の混合体層が、初期層として得られる。

【０１２７】

このような混合体層の形成には、金属と炭素の共蒸着という手法を採用することができる。たとえば、金属からなるターゲットと炭素からなるターゲットの２つを、同時にスパッタリングすれば良い。このほか、１つのターゲットをスパッタリングする場合には、ターゲットとして炭素と鉄の混合物を利用しても良いし、鉄からなるターゲットに、炭素チップを貼付して、スパッタリングを行っても良いし、炭素からなるターゲットに、鉄チップを貼付して、スパッタリングを行っても良い。チップの貼付による態様では、貼付するチップの数を調整すれば、初期層となる混合体層における炭素濃度を容易に調整することができる。

【０１２８】

また、炭素層５０２と金属層５０４の形成の順序は入れ換えても良い。すなわち、基板１０３上に金属層５０４を形成した後に、金属層５０４の上に炭素層５０２を形成する、という手法である。この場合は、炭素層５０２が初期層に相当する。

【０１２９】

このほか、第１マスク５０１や第２マスク５０３を利用せずに初期層のパターン形状を形成する手法として、以下のようなものがある。すなわち、基板１０３の表面を覆うように

（ａ）炭素層５０２と金属層５０４を形成した後、もしくは、

（ｂ）炭素と金属の混合体層を形成した後

に、金属と炭素のエッチングを行うことにより、初期層のパターン形状を作製する手法である。

【０１３０】

この手法では、上記（ａ）（ｂ）の形成の後に、第３マスクを形成する。この第３マスクは、上記の第１マスク５０１のマスク部分が開口部、第１マスク５０１の開口部がマスク部分となるもので、第１マスク５０１と第３マスクは、いわばネガポジの関係にある。

【０１３１】

そして、第３マスクを介してエッチングを行うことで、第３マスクの開口部の金属や炭素を除去し、初期層のパターン形状を形成する。最後に、第３マスクをエッチングにより除去する。これにより、金属や炭素を所望のパターン形状に形成する。

【０１３２】

なお、所望の初期層の形状を得るためには、上記の手法に限らず、種々のパターン形成技術を適用できる。したがって、炭素や炭素と金属の混合体などを初期層の材料とすることができる。また、リソグラフィの現像液、レジストの素材や溶解液、エッチング剤などには、種々のものを利用することができる。

【０１３３】

さらに、グラフェン１０２の結晶がランダムに生じるのでも良い場合には、金属層５０４の厚さを変化させる必要はなく、一様に設定すれば良い。

【０１３４】

このほか、グラフェン１０２の結晶を大きくして一様な連続膜とするには、どの位置でも炭素の濃度勾配ができるだけ同じ方向を向くように設定すれば良い。さらに大きな単結晶のグラフェン１０２を得る手法については、以下の実施例において説明する。

【０１３５】

また、上記態様では、炭素層５０２の厚さは一様とする一方で、金属の供給量を位置によって不均一とすることによって金属層５０４の厚さを変化させることにより、固溶体層５０５中における炭素の濃度に勾配が生じるようにしているが、たとえば、炭素の供給量を位置によって不均一としたり、金属と炭素の供給量を位置によって変化させることによって、炭素の濃度勾配を生じさせ、グラフェン１０２の成長方向を定めることとしても良い。

【０１３６】

このほか、上記態様では、エッチングガスの濃度分布を一様とすることで、固溶体層５０５のどの位置でも一定の速度で金属の除去を行うこととしているが、エッチングガスの濃度分布を不均一とすれば、金属除去の速度を位置によって異なるものとすることができる。したがって、エッチングガスの濃度が高いところ低いところへ向かってグラフェン１０２が析出するように設定することも可能である。

【実施例３】

【０１３７】

本実施形態は、上記実施形態を多段階に利用することによって、グラフェン１０２の単結晶の大きさを調整し、結晶粒界の位置を限定するものであり、たとえば図２に示すようなグラフェンデバイス１０１を製造するのに好適である。

【０１３８】

本実施形態に係る製造方法では、まず、実施例２のグラフェンの製造方法を用いて、基板１０３上で線状グラフェンを、第１の方向に成長させる。

【０１３９】

図６Ａは、線状グラフェンならびにその成長方向を説明する平面図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１４０】

本図に示す例では、結晶粒界１０４で区切られた多数の線状グラフェン６０１が、基板１０３の表面の各格子点から当該格子点の上側隣の格子点に向かって、成長している。

【０１４１】

このように線状グラフェン６０１を形成するためには、炭素層５０２に対する第１マスク５０１として、上下方向の直線が等間隔に並ぶ開口部を有するものを利用する。そして、金属層５０４の厚さは、下から上に向って、厚さが次第に増加しては急激に元に戻ることを繰り返す形状を採用する。

【０１４２】

ついで、実施例２のグラフェンの製造方法を用いて、基板１０３の表面のうち、線状グラフェン６０１が形成されていない領域にも炭素層５０２と金属層５０４を形成し、今度は、第２の方向に向かって、面状グラフェンを成長させる。

【０１４３】

図６Ｂは、面状グラフェンならびにその成長方向を説明する平面図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１４４】

本図では、各線状グラフェン６０１を開始線として、右から左に向かって、面状グラフェン６０２が成長している過程を示している。

【０１４５】

本態様のような面状グラフェン６０２を成長させるためには、炭素層５０２に対する第１マスク５０１および金属層５０４に対する第２マスク５０３は、線状グラフェン６０１が形成されていない領域を開口とするものを利用することができるほか、第１マスク５０１や第２マスク５０３の利用を省略しても良い。

【０１４６】

また、金属層５０４の厚さは、各線状グラフェン６０１から左隣りの線状グラフェン６０１に向って、厚さが次第に増加する繰り返す形状を採用する。

【０１４７】

すると、すでに形成されている線状グラフェン６０１が面状グラフェン６０２の結晶形成の種（本図では、２点破線で、以前に線状グラフェン６０１が配置されていた境界線を示している。）となる。

【０１４８】

このような設定を行うことにより、面状グラフェン６０２の成長の方向が右から左になる。

【０１４９】

なお、本図は、面状グラフェン６０２が成長している途中を示すものであり、最終的には、面状グラフェン６０２の先端が隣の面状グラフェン６０２（かつて線状グラフェン６０１が配置されていた部分。）に達するまで成長する。

【０１５０】

このようにしてグラフェン１０２を形成すると、図２に例示したような、隣り合う格子点を結ぶ線分が結晶粒界となり、単結晶が格子状に配置されるグラフェンデバイス１０１を製造することができる。

【０１５１】

ここで、桝目の大きさを小さくすればするほど、グラフェン１０２の結晶の大きさは小さくなるが、基板１０３を覆うための製造時間は短くなる。したがって、桝目の大きさや数は、用途や製造コストに応じて適宜選択すれば良い。

【０１５２】

なお、線状グラフェン６０１を基板１０３の端の下から上に１本だけ設け、線状グラフェン６０１から、線状グラフェン６０１に対向する基板１０３の端へ、面状グラフェン６０２を成長させた場合には、基板１０３全体を覆う単結晶のグラフェン１０２を形成することも可能である。

【０１５３】

以下では、上記実施例２において説明した製造方法のバリエーションについて、順に説明する。なお、以下の説明では、理解を容易にするため、上記実施態様と同様の要素については、適宜説明を省略する。

【実施例４】

【０１５４】

本実施形態は、基板１０３の上にグラフェン１０２を全面形成したグラフェンデバイス１０１の製造方法である。

【０１５５】

本実施形態によれば、図１Ａ、図１Ｂに示すようなグラフェンデバイス１０１を製することが可能である。図７Ａ乃至図７Ｆは、本実施形態に係るグラフェンデバイス１０１の製造方法の過程を説明する説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１５６】

本製造方法では、まず、基板１０３を用意する（図７Ａ）。

【０１５７】

そして、基板１０３の表面上に炭素層５０２を形成し（図７Ｂ）、さらに、金属層５０４を形成する（図７Ｃ）。なお、上述の通り、炭素層５０２と金属層５０４の形成の順序は逆としても良いし、炭素と金属の混合体をスパッタリング、蒸着、ＣＶＤ等することによって混合体層を形成することとしても良い。

【０１５８】

この後、固溶温度への加熱を行い、金属に炭素が固溶した固溶体層５０５を形成する（図７Ｄ）。

【０１５９】

さらに、加熱を維持したまま、エッチングガスを供給して固溶体層５０５から金属をエッチングすると、固溶体層５０５の表面にグラフェン１０２が析出し、成長を開始する（図７Ｅ）。

【０１６０】

金属をすべてエッチングすると、基板１０３の表面上にグラフェン１０２が直接接したグラフェンデバイス１０１が完成する（図７Ｆ）。

【実施例５】

【０１６１】

本実施形態は、第２マスク５０３を利用しないグラフェンデバイス１０１の製造方法である。本手法によれば、たとえば図３に示すようなパターンを有するグラフェンデバイス１０１を製造することができる。

【０１６２】

図８Ａ乃至図８Ｈは、本実施形態に係るグラフェンデバイス１０１の製造方法の過程を説明する説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１６３】

本製造方法では、まず、基板１０３を用意する（図８Ａ）。

【０１６４】

ついで、基板１０３の表面上に第１マスク５０１を形成する（図８Ｂ）。この後、炭素層５０２を形成し（図８Ｃ）、さらに、金属層５０４を形成する（図８Ｄ）。

【０１６５】

この後、第１マスク５０１を溶解することにより、第１マスク５０１上の炭素層５０２と金属層５０４を除去する（図８Ｅ）。

【０１６６】

なお、炭素層５０２を形成した後に第１マスク５０１と炭素層５０２の除去を行ってから、金属層５０４を形成して、以下の処理に進むこととしても良い。

【０１６７】

さて、除去によって炭素層５０２を所望のパターン形状と同じ形状にした後は、固溶温度への加熱を行い、金属に炭素が固溶した固溶体層５０５を形成する（図８Ｆ）。

【０１６８】

さらに、固溶温度を維持したまま、エッチングガスを供給して固溶体層５０５から金属をエッチングすると、固溶体層５０５の表面にグラフェン１０２が析出し、成長を開始する（図８Ｇ）。

【０１６９】

金属をすべてエッチングすると、基板１０３の表面上にグラフェン１０２が直接接したグラフェンデバイス１０１が完成する（図８Ｈ）。

【実施例６】

【０１７０】

本実施形態は、第１マスク５０１、第２マスク５０３を利用しないグラフェンデバイス１０１の製造方法である。本手法によれば、たとえば図３に示すようなパターンを有するグラフェンデバイス１０１を製造することができる。

【０１７１】

図９Ａ乃至図９Ｉは、本実施形態に係るグラフェンデバイス１０１の製造方法の過程を説明する説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１７２】

本製造方法では、まず、基板１０３を用意する（図９Ａ）。

【０１７３】

ついで、基板１０３の表面上に炭素層５０２を形成し（図９Ｂ）、さらに、金属層５０４を形成する（図９Ｃ）。

【０１７４】

この後、第３マスク８０１を金属層５０４の上に形成する（図９Ｄ）。第３マスク８０１は、第１マスク５０１とネガポジの関係にあるマスクである。

【０１７５】

この後、第３マスク８０１の開口部（金属層５０４が露出している部分）から、金属層５０４と炭素層５０２の不要な部分を除去する（図９Ｅ）。金属層５０４の除去には、ハ

ロゲンを含むガスを用いたプラズマエッチング等が利用できる。炭素層５０２の除去には、酸素を含むガスを用いたプラズマアッシング等が利用できる。

【０１７６】

さらに、第３マスク８０１を除去する（図９Ｆ）。

【０１７７】

この後は、上記実施形態と同様に、固溶温度への加熱を行い、金属に炭素が固溶した固溶体層５０５を形成する（図９Ｇ）。

【０１７８】

さらに、加熱を維持したまま、エッチングガスを供給して固溶体層５０５から金属をエッチングすると、固溶体層５０５の表面にグラフェン１０２が析出し、成長を開始する（図９Ｈ）。

【０１７９】

金属をすべてエッチングすると、基板１０３の表面上にグラフェン１０２が直接接したグラフェンデバイス１０１が完成する（図９Ｉ）。

【実施例７】

【０１８０】

本実施例は、上記実施例４、５、６等において形成された固溶体層５０５からグラフェン１０２を所望の位置から所望の方向に成長させたグラフェンデバイス１０１の製造方法である。

【０１８１】

図１０Ａ乃至図１０Ｅは、本実施形態に係るグラフェンデバイス１０１の製造方法の過程を説明する説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０１８２】

本製造方法では、図７Ｃ、図８Ｅ、図９Ｆのように、炭素層５０２と金属層５０４が形成された基板１０３を２枚用意して、向かい合わせに配置する（図１０Ａ）。

【０１８３】

そして、固溶温度に加熱すると、向かい合わせの基板１０３の上に、図７Ｄ、図８Ｆ、図９Ｇと同様に、互いに対向する固溶体層５０５が形成される（図１０Ｂ）。

【０１８４】

この後、基板１０３の両端からエッチングガスを供給する。すると、固溶体層５０５の端部は、固溶体層５０５の中央部に比べて速く金属の除去が進む。すなわち、両基板１０３の端部からグラフェン１０２が析出して、中央部に向かってグラフェン１０２が成長する（図１０Ｃ、図１０Ｄ）。

【０１８５】

金属をすべてエッチングすると、基板１０３の表面上にグラフェン１０２が直接接したグラフェンデバイス１０１が完成する（図１０Ｅ）。このグラフェン１０２においては、中央部に結晶粒界１０４が生じる。

【０１８６】

なお、エッチングガスの供給を一端から行うこととしても良い。この場合には、基板１０３の端部から、エッチングガスが供給される方向（エッチングガスが流れる方向や拡散する方向）に向かって、グラフェン１０２が成長することになる。

【実施例８】

【０１８７】

本実施例は、上記実施例４、５、６等において炭素層５０２を形成した後に、金属層５０４の厚さを不均一に形成することにより、グラフェン１０２を所望の位置から所望の方向に成長させたグラフェンデバイス１０１の製造方法である。

【０１８８】

本実施形態では、炭素層５０２が形成された基板１０３を用意する（図１１Ａ）。

【０１８９】

そして、基板１０３ならびに炭素層５０２から一定の距離だけ離間して、自立マスク９

０１（たとえば、金属箔等にスリット９０２を設けたもの。）を配置し、スリットを経由して金属を蒸着、スパッタリング、ＣＶＤ等により供給する（図１１Ｂ）。

【０１９０】

すると、スリット９０２の近傍では金属層５０４は厚く形成され、スリット９０２から離れると、金属層５０４の厚さは薄くなる。

【０１９１】

実施例２においては、金属を供給する際のスパッタの方向を制御することで、断面が鋸の刃のような形状になるように金属層５０４を形成したが、本図では、金属を上から下へ供給しているため、金属層５０４の形状は左右対称になっている。

【０１９２】

実施例４に本技術を適用した場合には、炭素層５０２（ならびに金属層５０４）は、この段階で所望の形状となっている。

【０１９３】

実施例５に本技術を適用した場合には、金属層５０４が形成された後に、第１マスク５０１の剥離を行って、炭素層５０２（ならびに金属層５０４）を所望のパターン形状とする。

【０１９４】

実施例６に本技術を適用した場合には、この後に第３マスク８０１を形成し、炭素層５０２と金属層５０４の不要な部分を剥離して、第３マスク８０１を溶解することにより、炭素層５０２（ならびに金属層５０４）を所望のパターン形状とする。

【０１９５】

なお、上述の通り、炭素層５０２を所望のパターン形状とした後に、本技術により金属層５０４を設けた場合には、金属層５０４を当該パターン形状にする必要はない。

【０１９６】

この後、基板１０３を固溶温度に加熱して固溶体層５０５を形成し（図１１Ｃ）、加熱を維持したままエッチングガスを供給して固溶体層５０５から金属を除去すると、金属層５０４が薄かった箇所からグラフェン１０２が析出する。そして、グラフェン１０２は、金属層５０４が厚かった箇所へ向かって（すなわち、本図では左右に）、成長する（図１１Ｄ、Ｅ、Ｆ）。

【０１９７】

金属をすべてエッチングすると、基板１０３の表面上にグラフェン１０２が直接接したグラフェンデバイス１０１が完成する（図１１Ｇ）。本図に示す例では、成長方向が衝突する中央部にグラフェン１０２の結晶粒界１０４が生じる。なお、グラフェン１０２の結晶粒界１０４は、成長の開始点にも生じることがある。

【実施例９】

【０１９８】

本実施例は、実施例８を２回繰り返す際に、炭素層５０２のパターン形状を変化させるとともに、自立マスク９０１の向きを９０度回転させることで、図２に示すような桝目状の結晶粒界１０４を有するグラフェンデバイス１０１を製造する製造方法である。

【０１９９】

図１２Ａ乃至図１２Ｆは、本実施形態に係る炭素層５０２、自立マスク９０１等の位置関係を示す平面図である。以下、本図を参照して説明する。

【０２００】

本製造方法では、まず、基板１０３の表面に、平行線を描くように、炭素層５０２のパターンを形成する（図１２Ａ）。本図では、炭素層５０２のパターンは上下方法に伸びている。

【０２０１】

ついで、実施例８の技術に基づいて、スリット９０２が炭素層５０２のパターンと交差するように自立マスク９０１を設置する（図１２Ｂ）。なお、本図では、理解を容易にするため、自立マスク９０１を基板１０３や炭素層５０２よりも小さく描いているが、実際

には、これらよりも大きく、スリット９０２も繰り返し規則的に配置されている。

【０２０２】

そして、金属を供給して金属層５０４を形成する。すると、金属層５０４の厚さは、本図上下方向に沿って変化するようになる。

【０２０３】

これらを加熱して固溶体層５０５を形成し、エッチングにより金属を除去する。すると、グラフェン１０２が、自立マスク９０１のスリット９０２の長手方向とは直交する方向、すなわち、本図の上下方向に成長する。

【０２０４】

金属がすべて除去されると、線状グラフェン６０１が形成されることになる（図１２Ｃ）。

【０２０５】

この後、基板１０３の線状グラフェン６０１以外の箇所に炭素層５０２のパターンを形成する（図１２Ｄ）。

【０２０６】

そして、実施例８の技術に基づいて、スリット９０２が線状グラフェン６０１の長手方向と平行になり、ちょうど線状グラフェン６０１同士の中間にスリット９０２が配置されるように、自立マスク９０１を設置する（図１２Ｅ）。

【０２０７】

なお、本図では、理解を容易にするため、自立マスク９０１を基板１０３や炭素層５０２よりも小さく描いているが、実際には、これらよりも大きく、スリット９０２も繰り返し規則的に配置されている。

【０２０８】

そして、金属を供給して金属層５０４を形成する。すると、金属層５０４の厚さは、本図左右方向に沿って変化するようになる。

【０２０９】

なお、線状グラフェン６０１の上に金属層５０４が形成されないようするため、適宜マスク等を利用することとしても良い。また、供給する金属の量や自立マスク９０１のスリット９０２の大きさ、基板１０３との距離を調整することで、線状グラフェン６０１の一部は金属層５０４に固溶せず、残留するように構成しても良い。

【０２１０】

この後、これらを加熱して固溶体層５０５を形成し、エッチングにより金属を除去する。

【０２１１】

すると、固溶体層５０５に固溶せずに残留している線状グラフェン６０１を開始位置として、面状グラフェン６０２が、自立マスク９０１のスリット９０２の長手方向とは直交する方向、すなわち、線状グラフェン６０１の長手方向とは垂直な、本図の左右方向に成長する。

【０２１２】

金属がすべて除去されると、桝目状の結晶粒界１０４に区切られた面状グラフェン６０２が形成される（図１２Ｆ）。

【実施例１０】

【０２１３】

以下では、上記の各態様に対する種々の諸元の実験例と、当該諸元によって得られるグラフェンデバイスの特性の実験結果について説明する。

【０２１４】

（実験１）

実験１では、実施例４の手法の具体的な諸元について調べた。

【０２１５】

まず、基板１０３として、厚さが１０００ナノメートルの熱酸化膜付きケイ素基板を採

用した。

【０２１６】

本諸元では、スパッタリングにより、厚さ４０ナノメートルの非晶質の炭素層５０２を形成した。その上に、スパッタリングにより、厚さ８３ナノメートルの鉄の金属層５０４を形成した。

【０２１７】

そして、これらを反応器内に配置して真空排気を行ってから、水素・アルゴンの混合気体（水素の比率は４０容積パーセント）を全圧５トル（Torr）で流しながら、反応器を固溶温度帯（摂氏６００度乃至１０００度、典型的な固溶温度は摂氏８００度）まで加熱し、この温度を１０分間維持して、固溶体層５０５を形成するアニールを行った。

【０２１８】

この後、固溶温度への加熱を維持したまま、供給するガスを、塩素・アルゴンの混合気体（塩素の比率は０.０１容積パーセント）に切り替え、全圧５トルで３０分間流して、金属のエッチングを行った。

【０２１９】

金属の除去が完了した後、加熱を停止して反応器を冷却し、基板１０３の表面に形成されたグラフェン１０２の分析を行った。

【０２２０】

この諸元では、固溶体層５０５の平均膜厚は時間経過に対して一定の速度で減少し、エッチングレートは毎分２１ナノメートルであった。

【０２２１】

なお、金属層５０４単独で同様の条件でエッチングを行った場合は、固溶体層５０５とほぼ等しいエッチングレートとなるが、炭素層５０２単独で同様の条件でエッチングを行っても、炭素層５０２の厚さは変化しない。

【０２２２】

すなわち、固溶温度への加熱を維持したままエッチングガスを供給すれば、固溶体層５０５から優先的に金属を除去することができる。

【０２２３】

さて、ラマン散乱分光分析では、結晶構造由来のＧ－ｂａｎｄ、非晶質構造由来のＤ－ｂａｎｄ、グラフェン由来のＧ'－ｂａｎｄならびにこれらの間の強度によって、どの程度、非晶質の炭素が結晶質のグラフェン１０２に変化したか、グラフェン１０２の層数はどの程度か、がわかる。

【０２２４】

図１３Ａは、固溶体層５０５を形成した後エッチングを行わずに急冷した場合のラマンスペクトルを表すグラフであり、図１３Ｂは、本実施形態の上記諸元の製造方法を用いた場合のラマンスペクトルを表すグラフである。以下、これらの図を参照して説明する。

【０２２５】

これらの図に示すグラフの横軸は、１０００cm^{-1}乃至３０００cm^{-1}のラマンシフト（Raman Shift）を表し、縦軸は、スペクトルの強度を表す。

【０２２６】

従来技術に相当する図１３Ａでは、Ｇ－ｂａｎｄ、Ｄ－ｂａｎｄのほか、両者の間で、アモルファスカーボンのピークが広い範囲で出現している。

【０２２７】

一方、本発明に係る図１３Ｂでは、結晶構造由来のＧ－ｂａｎｄが鋭く高くなり、欠陥由来のＤ－ｂａｎｄが小さくなっている。また両者の間のアモルファスカーボンのピークも大幅に減少している。

【０２２８】

このほか、グラフェン１０２のうち、グラフェンに由来するＧ'－ｂａｎｄも鋭く高くなっている。

【０２２９】

さらに、蛍光Ｘ線分析によれば、金属は検出限界以下である一方、グラフェン１０２の厚さは１９ナノメートルであることがわかった。

【０２３０】

一方で、図１３Ａに対応する従来技術では、結晶性の低いグラフェンの下に厚さ８３ナノメートル相当の鉄が多量に残ってしまう。

【０２３１】

したがって、従来の手法に比べて、本発明に係る手法では、結晶性が高く、触媒金属を含まない高純度なグラフェン１０２が、熱酸化膜付きケイ素基板１０３の上に直接接する形で得られていることがわかる。

【０２３２】

（実験２）

実験２では、実験１に引き続いて、具体的な諸元についてさらに調べた。

【０２３３】

すなわち、炭素を鉄に固溶させる固溶体層５０５を形成するため、まず、厚さを１１３ナノメートルの炭素層５０２を形成し、その上に金属層５０４を形成した後に、加熱する態様において、金属層５０４の厚さに対してグラフェン１０２の性質がどのように変化するかを調べた。ここでは、金属層５０４の厚さとして、８３ナノメートル、１３２ナノメートル、２３３ナノメートル、３９３ナノメートルの４通りを採用した。

【０２３４】

図１４は、種々の厚さの金属層を採用した場合の、アニール、３分エッチング、３０分エッチングした上で冷却した後のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。以下、本図を参照して説明する。

【０２３５】

なお、本図における各グラフの横軸は、図１３Ａ、１３Ｂと同様に、１０００cm^{-1}から３０００cm^{-1}の範囲のラマンシフトを表し、縦軸は、スペクトルの強度を表す。

【０２３６】

本図に示すように、金属層５０４厚３９３ナノメートルでは、アニールしただけでは炭素が表面に析出せず、グラフェン由来のピークはほとんどないが、エッチングの経過に伴いグラフェンの析出が進んでいる。

【０２３７】

金属層５０４厚２３３ナノメートル、１３２ナノメートル、８３ナノメートルの条件では、アニール後に、既に多層グラフェン層が析出している。

【０２３８】

金属層５０４厚２３３ナノメートルでは、エッチングを行った後、３分後に最も良好なスペクトルが得られている。

【０２３９】

一方、金属層５０４厚１３２ナノメートル、８３ナノメートルでは、エッチングを進めてもスペクトルの変化はほとんどない。これは、金属層５０４厚が薄いと、固溶できる炭素が少ないため、エッチングによって析出する程度も少ないからと考えられる。

【０２４０】

これらのサンプル表面を走査型電子顕微鏡で観察したところ、金属層５０４の厚さがいずれであっても、アニール後から３分エッチング後にかけては、表面の平坦さならびにボイドの数には大きな変化はなかったが、３０分エッチング後になると、表面のラフネス及びボイドの数が増加した。

【０２４１】

また、金属層５０４厚３９３ナノメートルの場合には、３０分エッチング完了後にグラフェン１０２の膜が不連続になってしまい、ボイドの数が少なく結晶のサイズが最も大きいのは、金属層５０４厚２３３ナノメートルの場合であった。

【０２４２】

これらの実験から、鉄による金属層５０４の厚さは、摂氏８００度でエッチングを行う

場合によっては、炭素層５０２と同程度乃至２.５倍程度が好適であると予想される。

【０２４３】

なお、固溶温度には下限から上限までの広がりがあり、更に金属中の炭素の濃度や金属の種類によっても変化する。このため、エッチングを行う際の加熱の温度を変えることも可能である。エッチングの際の温度を高くする場合には、好適な金属層５０４の厚さは薄くなり、エッチングの際の温度を低くする場合には、好適な金属層５０４の厚さは厚くなると考えられる。

【０２４４】

（実験３）

実験３では、実施例５、６の具体的な諸元について調べた。

【０２４５】

基板１０３として酸化膜付ケイ素基板を採用して、紫外線リソグラフィにより第１マスク５０１を形成し、その上に炭素層５０２と金属層５０４をスパッタで成膜して、第１マスク５０１のレジストを除去することにより、ライン幅２マイクロメートルの初期層パターンを作製した。

【０２４６】

炭素層５０２厚は、３３ナノメートルとし、金属層５０４厚は、６８ナノメートル（諸元Ａ）、３９ナノメートル（諸元Ｂ）の二種類を用意した。

【０２４７】

その他については、上記実験と同様にして、グラフェン１０２を基板１０３上に形成した。

【０２４８】

図１５Ａは、諸元Ａで製造したパターンを有するグラフェン１０２の原子間力顕微鏡像を示す説明図である。図１５Ｂは、諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェン１０２の原子間力顕微鏡像を示す説明図である。以下、これらの図を参照して説明する。

【０２４９】

これらの図からも明らかな通り、諸元Ａは、諸元Ｂに比べて、ラフネスが大きい。また、中心部抵抗率は、諸元Ａは、$４×１０^{-3}$Ωｃｍ、諸元Ｂは、$６×１０^{-3}$Ωｃｍであった。

【０２５０】

すなわち、諸元Ａは、金属層５０４が厚いため、結晶性が良く抵抗は低いものの、ラフネスが大きい。

【０２５１】

一方、諸元Ｂは、抵抗はやや高いもののの平滑である。そこで、諸元Ｂについて、さらに構造と導電性の様子を調べた。

【０２５２】

図１６Ａは、諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェン１０２の原子間力顕微鏡像を示す拡大図であり、図１６Ｂは、諸元Ｂで製造したパターンを有するグラフェン１０２の電流マップを示す説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０２５３】

これらの図から、ラインが平坦な部分ほど導電性が良く、隆起部や陥没部は導電性が低いことがわかる。本製造方法によるグラフェンは基板面直方向にｃ軸配向で形成されているので、隆起部にプローブを当てると、抵抗の大きいｃ軸方向のパスを経由してから平坦部に電流が流れるためと考えられる。

【実施例１１】

【０２５４】

上記実施例３においては、グラフェンをある方向に線状に成長させた後、その線に直角な方向に、線の幅が広がるような方向に成長させることで、面状グラフェンを形成していた。

【０２５５】

本実施形態では、面状グラフェンを有するグラフェンデバイスを、より簡易な手法で形成する。

【０２５６】

図１７は、本実施形態に係るグラフェンデバイスの製造方向の過程を説明する説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【０２５７】

本図には、基板１０３上に一様な厚さの炭素層５０２（本図では隠れている）が形成され、その上に金属層５０４が形成されている段階が示されている。

【０２５８】

本図における金属層５０４は、網かけにより図示されており、網かけが濃い場所ほど金属層５０４は薄く、網かけが薄い場所ほど金属層５０４は厚い。

【０２５９】

本実施形態における金属層５０４は、桝目状に形成されている。各桝目は、ごく小さい正方形からなる第１領域が、大きな正方形からなる第２領域の左下の頂点に連結された形状をしている。

【０２６０】

金属層５０４の厚さは、第１領域は第２領域よりも薄く、第２領域内では、左下の頂点から他の３つの頂点に向かって厚くなるように勾配が設けられている。

【０２６１】

このような構成で、上記実施形態と同様に、加熱を施して炭素層５０２を金属層５０４に固溶させる。すると、本図における網かけの濃い箇所は、炭素濃度が高く、薄い箇所は、炭素濃度が低いことになる。

【０２６２】

したがって、加熱を施したまま金属の除去を行うと、最初に第１領域、すなわち、桝目の左下の頂点付近にグラフェンが析出する。ここで析出するグラフェンは、一般には多結晶である。

【０２６３】

このまま加熱および金属の除去を継続すると、桝目の左下の頂点付近のくびれ（ネック）によって多結晶の中からいずれかが結晶核として絞り込まれる。このため、くびれの幅は、このような工法によって析出する多結晶の粒径の典型的な大きさよりも、十分に小さくする。すると、第２領域のくびれに接する部分に析出するグラフェンは、単結晶になる。

【０２６４】

本発明では、この単結晶を核として、第２領域内の他の３つの頂点に向かって、すなわち、右上方向に広がるように炭素が成長する。

【０２６５】

ここで成長する炭素の結晶核は、くびれによって絞り込まれているから、最終的に得られる桝目状の面状グラフェンは、いずれも単結晶となるのである。

【０２６６】

なお、第１領域ならびに第２領域の形状は、必ずしも正方形に限られず、任意の形状とすることが可能である。たとえば、第２領域は、長方形や正六角形などの平面を充填可能な形状とすれば、同一形状の大きな面状グラフェンを多数同時に形成することができる。一方、第１領域は、くびれが形成できるような任意の形状であれば十分であり、正方形の他、円形などの形状を採用しても良い。

【実施例１２】

【０２６７】

本実施例は、グラフェンの成長方向の積極的な制御を行わないもので、上記実施例を簡素にしたものに相当する。以下、炭素層５０２の厚さや金属層５０４の厚さをそれぞれ一定とする態様、ならびに、炭素と金属が一様に混合した混合体層を形成してこれを初期層とし、金属層５０４の形成を省略した態様の実験結果について、説明する。

【０２６８】
（実験４）
本実験では、初期層となる炭素層５０２と金属層５０４の形成の順序を入れ換えて、種々の条件でグラフェン１０２の形成を比較した。なお、本実験では、金属層５０４の厚さは一定としている。
【０２６９】
本実験では、
（ａ）炭素層５０２の厚さを、１１３ｎｍ、
（ｂ）鉄からなる金属層５０４の厚さを、８３ｎｍ、１３２ｎｍ、２３３ｎｍ、３９３ｎｍとし、
（ｃ）アニール（anneal）のみ、ならびに、３分間エッチングのそれぞれについて、ラマンスペクトルの様子を調べた。
【０２７０】
図１８は、金属層５０４の上に炭素層５０２を形成した場合の、アニールならびに３分エッチングをした上で冷却した後のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。以下、本図を参照して説明する。本図の各グラフの横軸も、図１３Ａ、１３Ｂ、１４と同様に、１０００cm^{-1}乃至３０００cm^{-1}のラマンシフトを表し、縦軸は、スペクトルの強度を表す。
【０２７１】
本図に示すように、金属層５０４が３９３ｎｍと厚い場合には、アニール直後は、ノイズ由来のピークしか見られず、グラフェン１０２は形成されていないが、３分エッチングを施すことで、結晶性の良好なグラフェン１０２が得られていることがわかる。
【０２７２】
しかしながら、その他の条件では、アニール直後から結晶性が悪いことを示すピーク（３つのピークのうち、最も左側のピーク）が出現している。エッチングを進めると、結晶性は改善される。
【０２７３】
図１４と比較すれば、炭素層５０２と金属層５０４の形成の順序や、形成する厚さ、エッチングの時間等の諸条件によって、得られるグラフェンの結晶性は変化する。
【０２７４】
したがって、製造に要する時間や原材料コストを勘案して、最も良好な組み合わせを、実験的に選択することで、結晶性の高いグラフェンを得ることができる。
【０２７５】
なお、本実験では、固溶体層５０５における炭素濃度もほぼ一様であるため、グラフェンの成長方向の積極的な制御は行っていない。
【０２７６】
したがって、上記実施例に開示するように、金属層５０４の厚さに勾配を設ける等して、グラフェンの成長方向を制御すれば、より一層結晶性を向上させることも可能である。
【０２７７】
（実験５）
本実験では、炭素と鉄を共蒸着、同時成膜することで、炭素と鉄の混合体層を形成し、これを初期層とした。また、金属層５０４は形成せずに、加熱を施して固溶体層５０５を形成し、エッチングにより金属を除去した。実験の諸元は以下の通りである。
【０２７８】
スパッタリングにより、鉄と炭素の混合体層を厚さ２５ｎｍ乃至３５ｎｍで酸化ケイ素／ケイ素基板上に堆積させた。
【０２７９】
この後、石英ガラス管内において、摂氏５００度、６００度、７００度に加熱を施し、その温度を維持したまま、塩素・アルゴン混合ガス（腐食剤である塩素は、０.０１乃至０.０５容量パーセント）を流通して、減圧下でエッチングした。

【０２８０】
図１９は、加熱温度に応じたラマンスペクトルの様子を示すグラフである。以下、本図を参照して説明する。
【０２８１】
本図に示すように、各グラフにはピークが３つある。これらのピークを比較すると、摂氏６００度では、グラファイト構造に由来する中央ピークが高く、グラフェン生成の指標となる右側ピークも形成されており、欠陥を表す左側ピークは低い。そこで、加熱温度を摂氏６００度に設定することとした。
【０２８２】
さらに、電子顕微鏡写真から、グラフェン１０２の表面に粒子状の酸化鉄が生じていることが判明した。
【０２８３】
そこで、混合体層を摂氏６００度に加熱して固溶体層５０５を形成する際に、水素／アルゴン混合ガス（水素は２５容量パーセント）を１００トルで流通させ、酸化鉄の還元を試みた後、エッチングを行った。
【０２８４】
図２０は、固溶体層形成時に酸化金属の還元を行う態様で作製した試料のラマンスペクトルの様子を示すグラフである。以下、本図を参照して説明する。
【０２８５】
本図に示すように、この諸元では、グラフェン生成の指標となる右側ピークが大きくなっており、結晶性の良いグラフェンが得られていることがわかる。
【０２８６】
なお、本実験では、固溶体層５０５における炭素濃度はほぼ一様であるため、グラフェンの成長方向の積極的な制御は行っていないが、結晶性が良好な結果が得られている。
【０２８７】
したがって、上記実施例に開示するように、厚さに勾配を設けた金属層５０４を形成する等して、グラフェンの成長方向を制御すれば、より一層結晶性を向上させることが可能となる。
【０２８８】
なお、上記実施例のいずれにおいても、金属層５０４の形成を省略して、グラフェンの成長方向の意図的な制御はしないようにすることが可能である。
【０２８９】
以下には、鉄と炭素の共蒸着膜（厚さ３５ｎｍ）に対して加熱を行って固溶体層５０５を形成した後、塩素でエッチングをする処理につき、加熱の際の水素分圧を異ならせた場合の様子を説明する。ここで、水素は還元剤として働く。
【０２９０】
図２１は、水素分圧１トルを採用した場合の最終的なグラフェンの結晶の様子を示す走査型電子顕微鏡写真である。図２２は、水素分圧２０トルを採用した場合の最終的なグラフェンの結晶の様子を示す走査型電子顕微鏡写真である。以下、これらの図を参照して説明する。
【０２９１】
図２１においては、
（ａ）右上側に黒と白の二重の縁で囲まれた大きな領域、
（ｂ）右中の黒縁で囲まれた白い輝点
（ｃ）右やや下の黒縁で囲まれた白い輝点
のほか、その他にも小さい白い輝点が撮影されている。これらは、酸化鉄の粒子を示す。
【０２９２】
図２２においては、このような輝点はまったく見られず、このことから、グラフェンの結晶形状が、図２１に示す例に比べて良好であることがわかる。
【０２９３】

このように、これらの図には、固溶体層５０５の形成の際に、加熱しながら還元を行うことの有効性が示されている。

【０２９４】

金属のエッチングにともない固溶体層５０５中の炭素濃度がほぼ一様に上昇するため、ランダムな位置でグラフェンが核発生する。加熱を保ったままエッチングを行うため、炭素は高いモビリティを保ったまま長距離の拡散が可能である。したがって、このような態様であっても、最初に核発生したグラフェンに炭素が取り込まれるので、新たなグラフェンの核発生は抑制され、結晶粒径が比較的大きなグラフェン１０２が得られる。また、上記実施例のいずれにおいても、基板１０３として熱酸化膜付きケイ素基板を採用することができ、基板１０３上に金属を残留させずに、直接グラフェン１０２を形成することができる。

【０２９５】

本願については、２０１１年２月２８日に日本国に出願した特願２０１１－０４２７８１号を基礎とする優先権を主張するものとし、指定国の法令が許す限り、当該基礎出願の内容をすべて本願に取り込むものとする。

【産業上の利用可能性】

【０２９６】

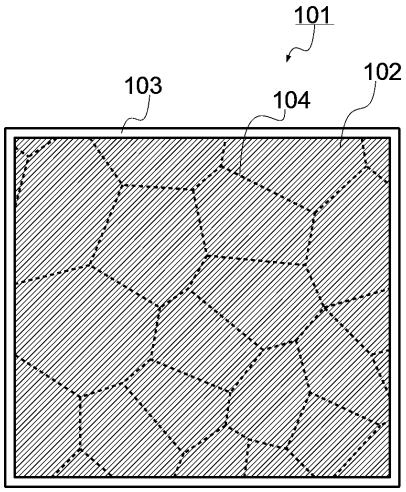
本発明によれば、グラフェンの製造方法、基板上に製造されたグラフェン、ならびに、基板上グラフェンを提供することができる。

【符号の説明】

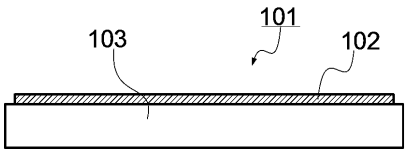
【０２９７】

１０１　グラフェンデバイス
１０２　グラフェン
１０３　基板
１０４　結晶粒界
４０１　ソース電極
４０２　ドレイン電極
４０３　絶縁体
４０４　ゲート電極
５０１　第１マスク
５０２　炭素層
５０３　第２マスク
５０４　金属層
５０５　固溶体層
６０１　線状グラフェン
６０２　面状グラフェン
８０１　第３マスク
９０１　自立マスク
９０２　スリット

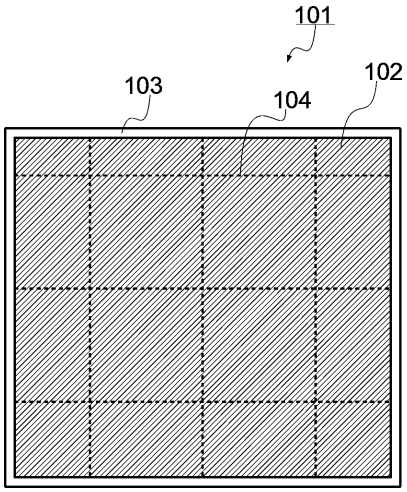
【図１Ａ】



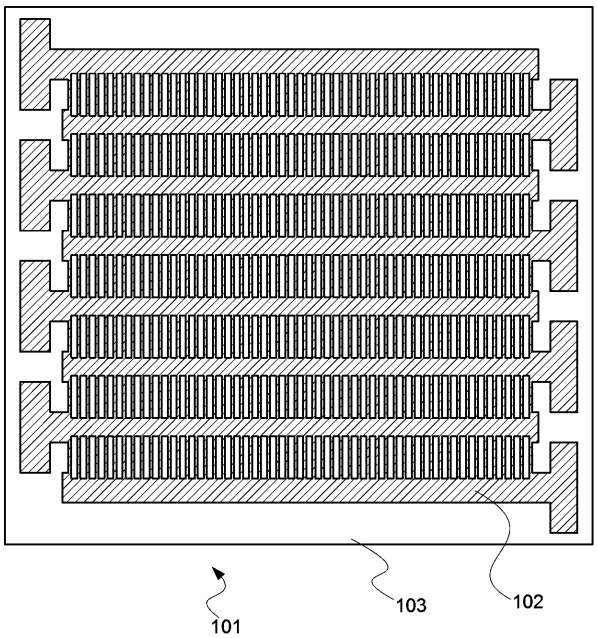
【図１Ｂ】



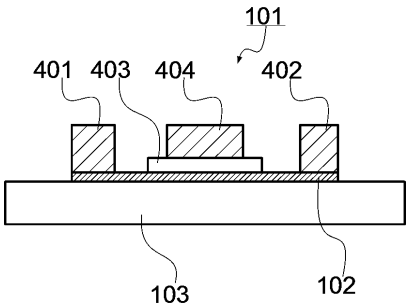
【図２】



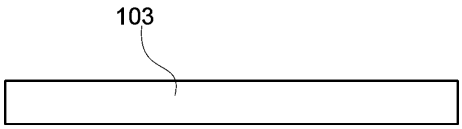
【図３】



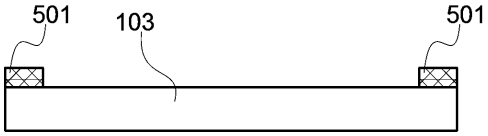
【図４】



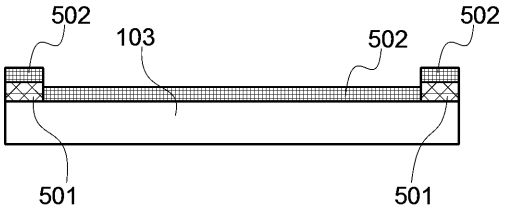
【図５Ａ】



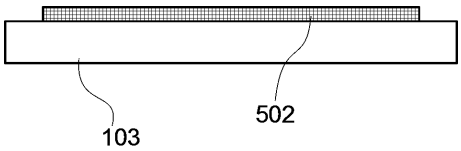
【図５Ｂ】



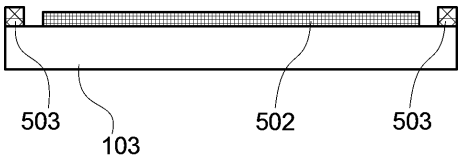
【図５Ｃ】



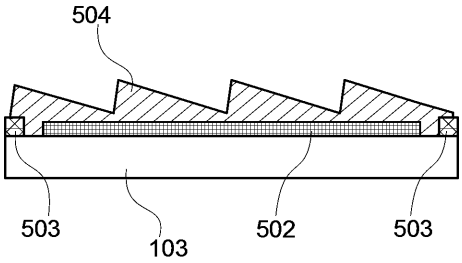
【図５Ｄ】



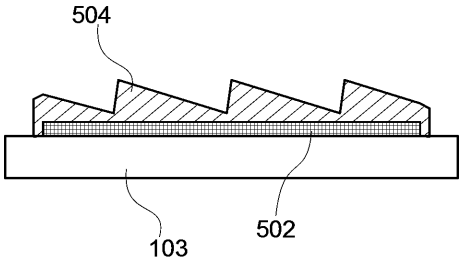
【図５Ｅ】



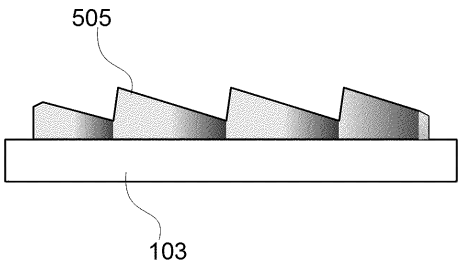
【図５Ｆ】



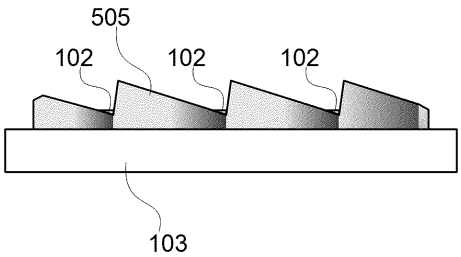
【図５Ｇ】



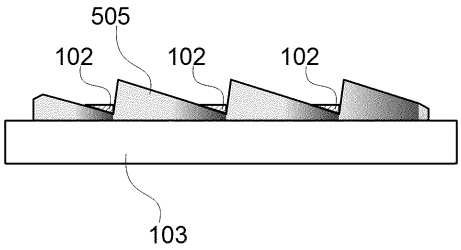
【図５Ｈ】



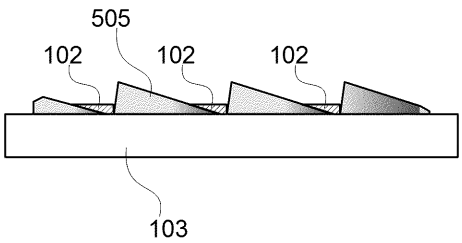
【図５Ｉ】



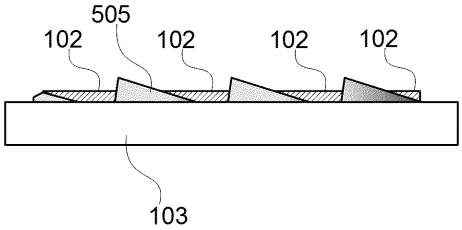
【図５Ｊ】



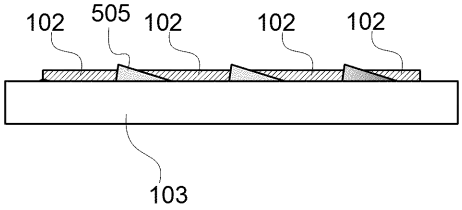
【図５Ｋ】



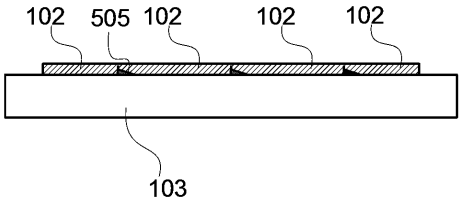
【図５Ｌ】



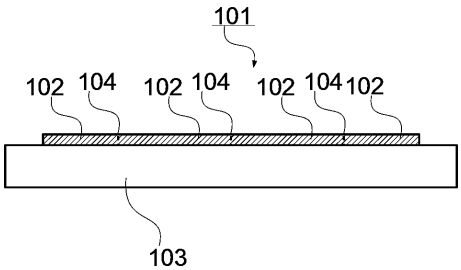
【図５Ｍ】



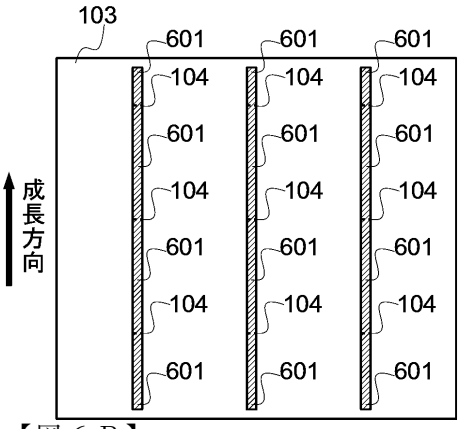
【図５Ｎ】



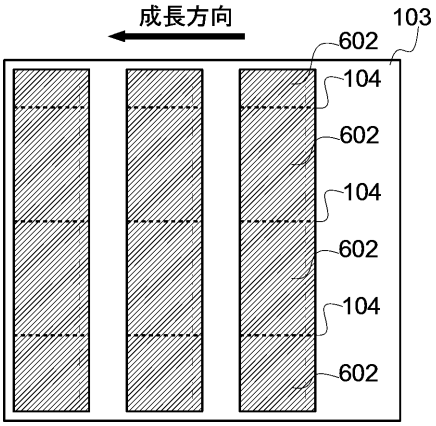
【図５Ｏ】



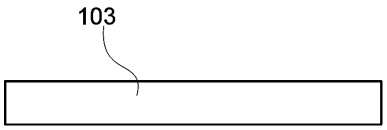
【図６Ａ】



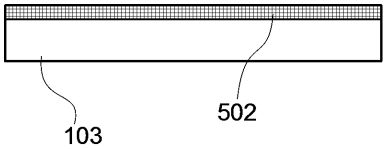
【図６Ｂ】



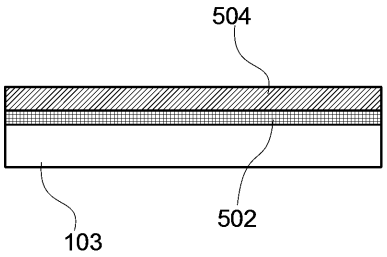
【図７Ａ】



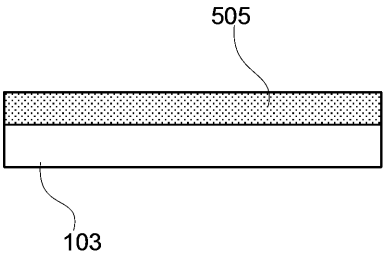
【図７Ｂ】



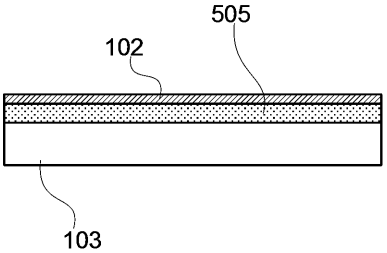
【図７Ｃ】



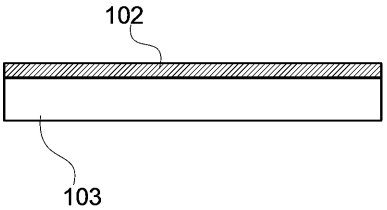
【図７Ｄ】



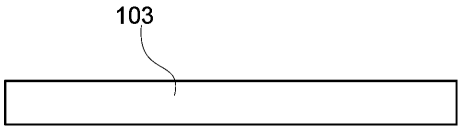
【図７Ｅ】



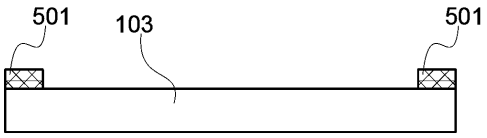
【図７Ｆ】



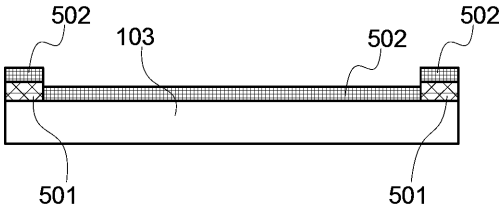
【図８Ａ】



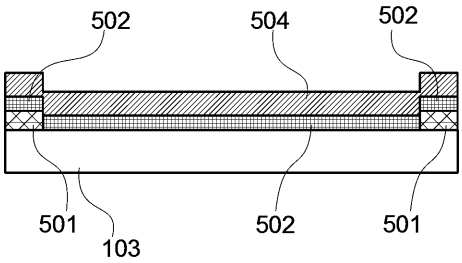
【図８Ｂ】



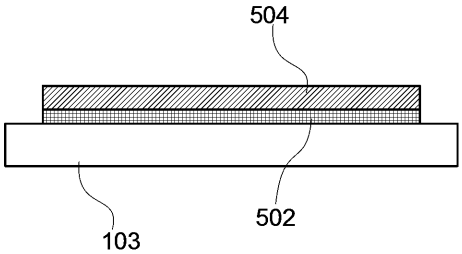
【図８Ｃ】



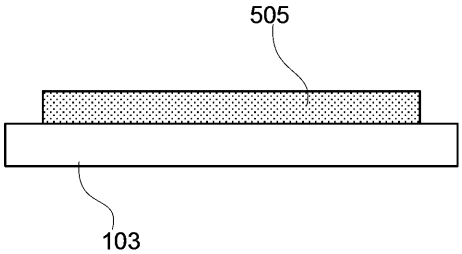
【図８Ｄ】



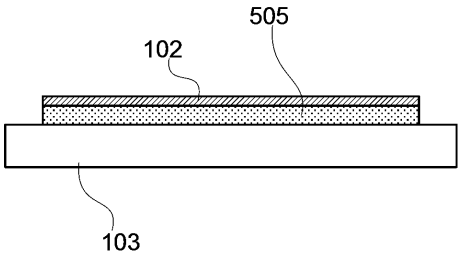
【図８Ｅ】



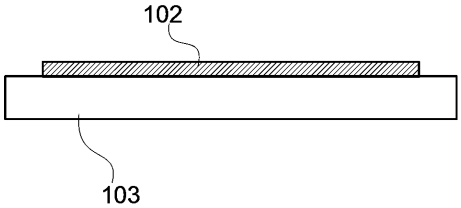
【図８Ｆ】



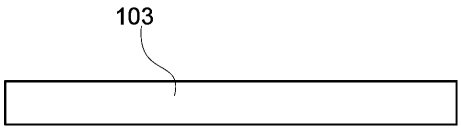
【図８Ｇ】



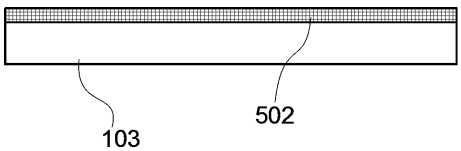
【図８Ｈ】



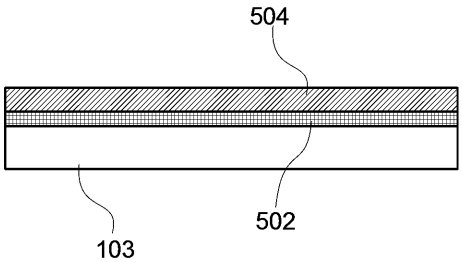
【図９Ａ】



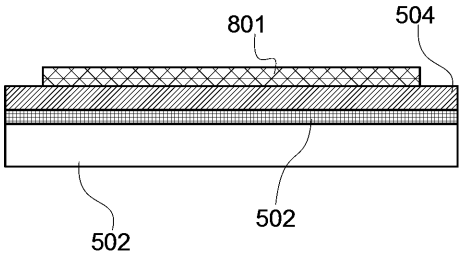
【図９Ｂ】



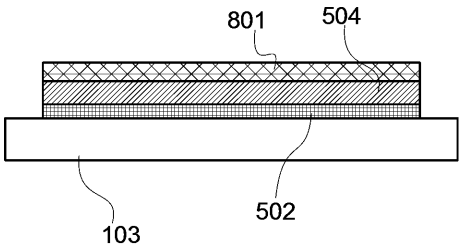
【図９Ｃ】



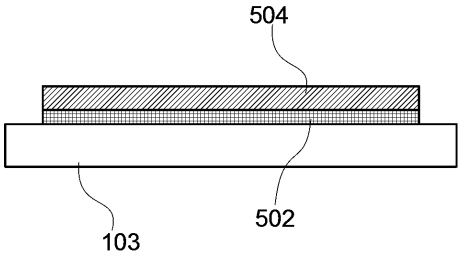
【図９Ｄ】



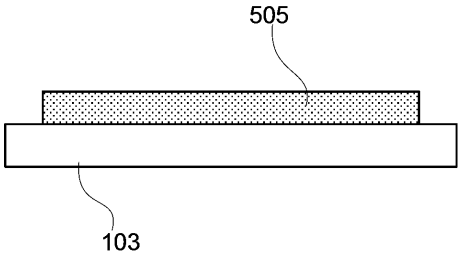
【図９Ｅ】



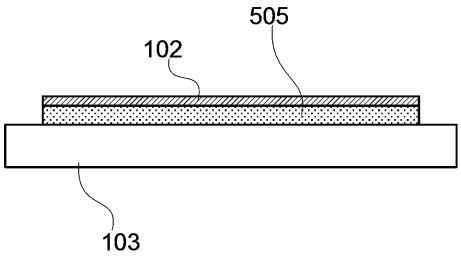
【図９Ｆ】



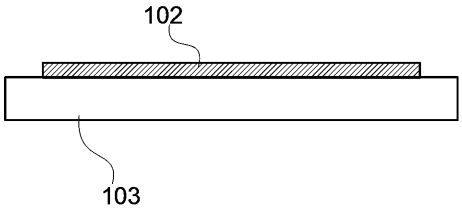
【図９Ｇ】



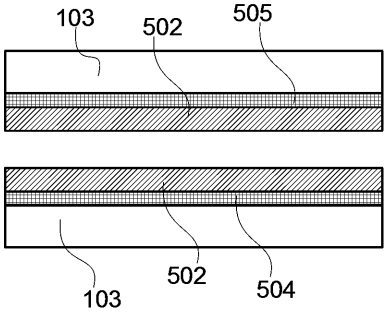
【図９Ｈ】



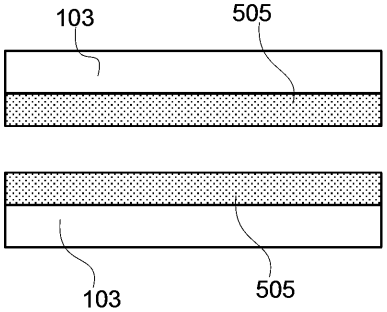
【図９Ｉ】



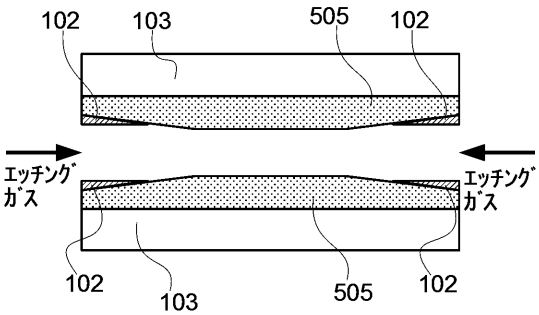
【図１０Ａ】



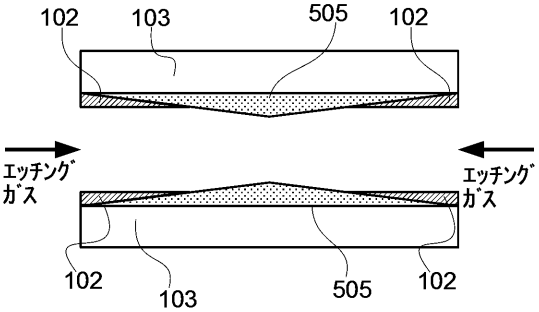
【図１０Ｂ】



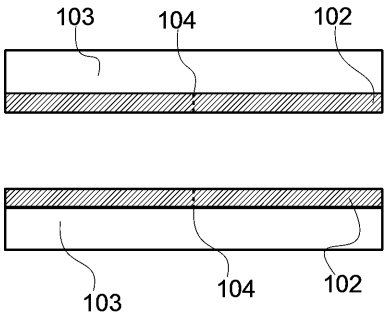
【図１０Ｃ】



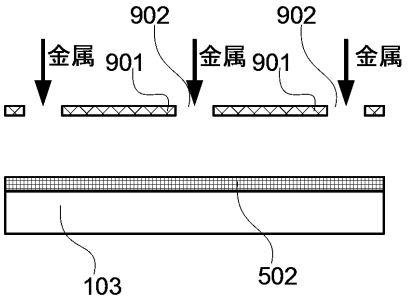
【図１０Ｄ】



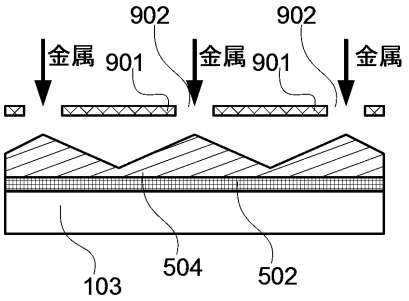
【図１０Ｅ】



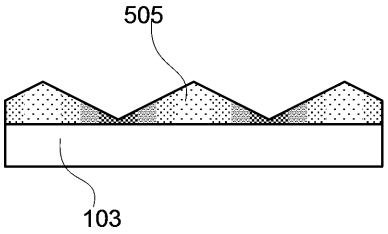
【図１１Ａ】



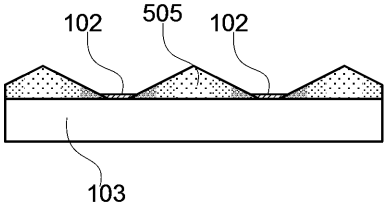
【図１１Ｂ】



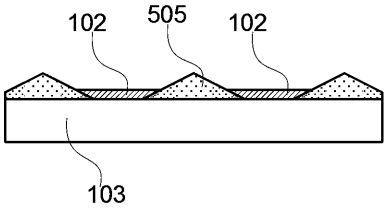
【図１１Ｃ】



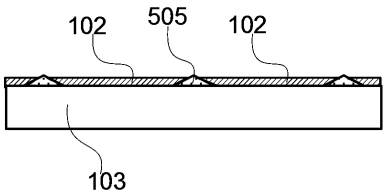
【図１１Ｄ】



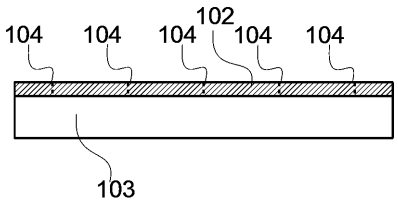
【図１１Ｅ】



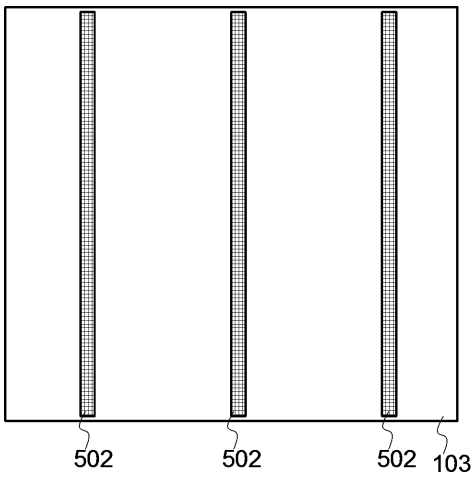
【図１１Ｆ】



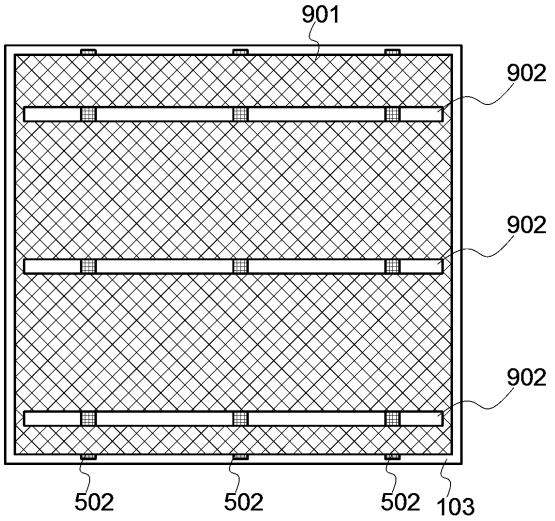
【図１１Ｇ】



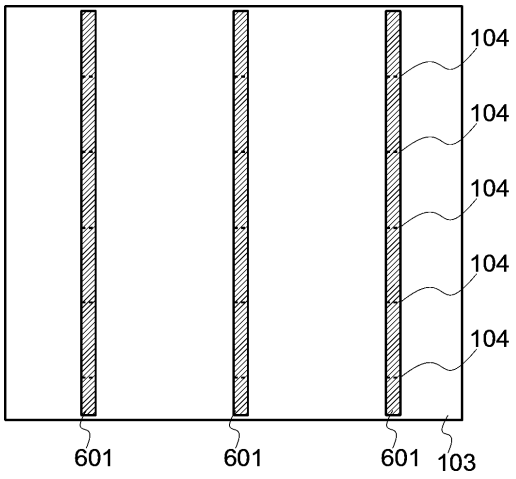
【図１２Ａ】



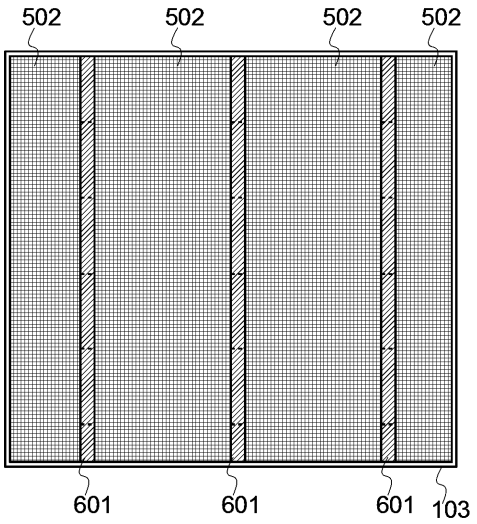
【図１２Ｂ】



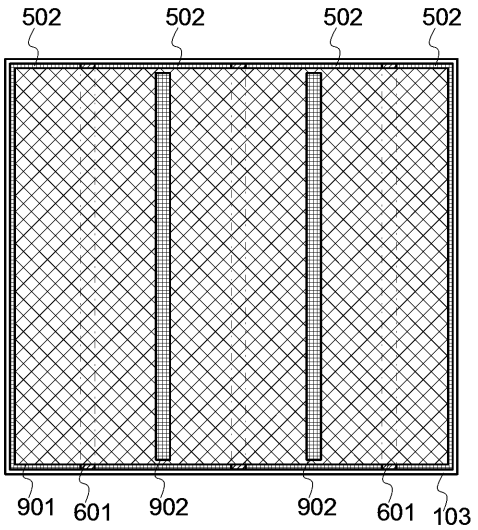
【図１２Ｃ】



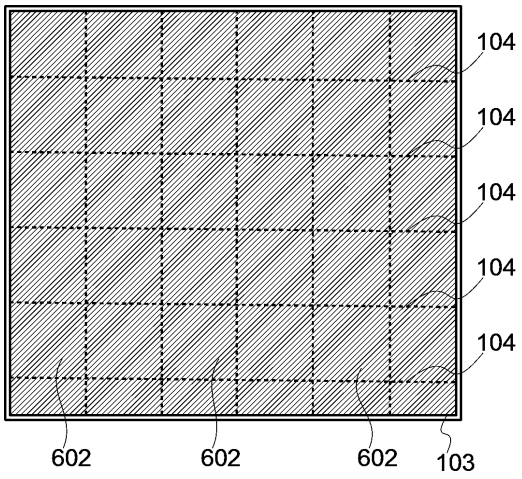
【図１２Ｄ】



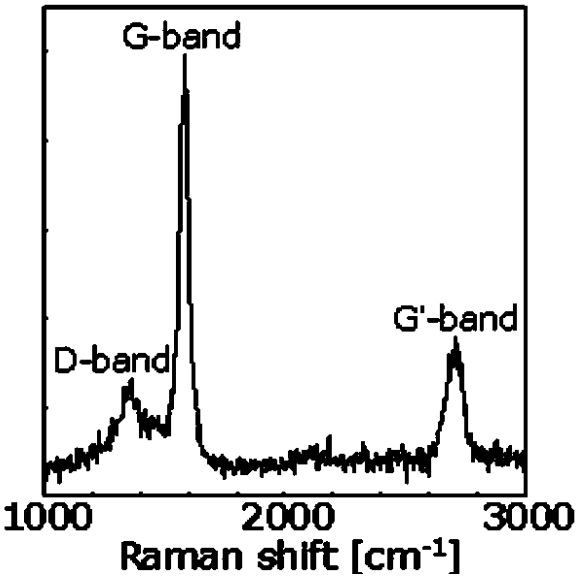
【図１２Ｅ】



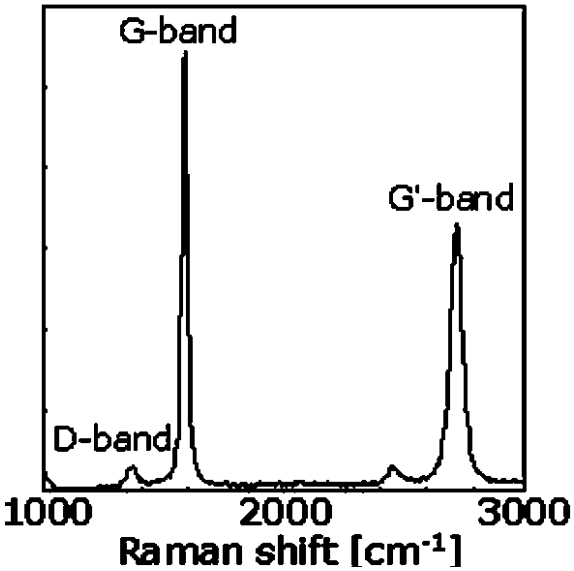
【図１２Ｆ】



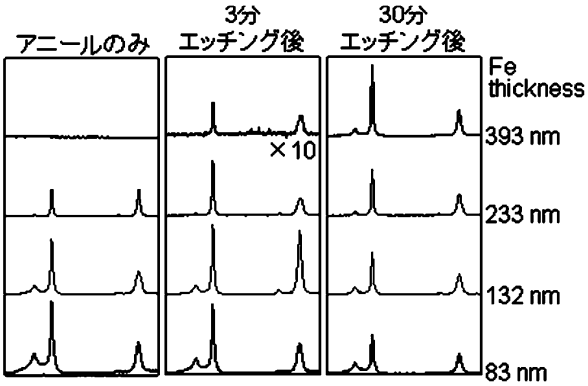
【図１３Ａ】



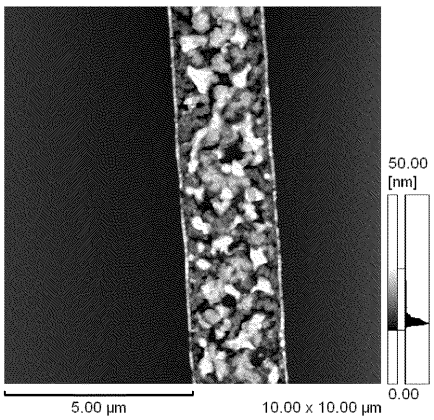
【図１３Ｂ】



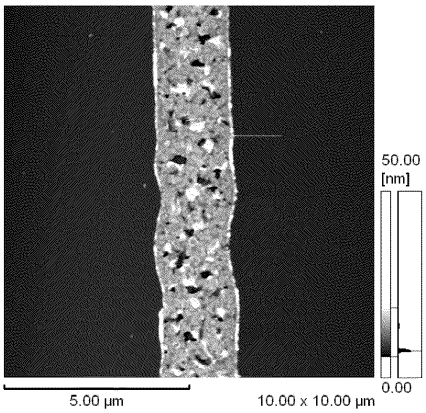
【図１４】



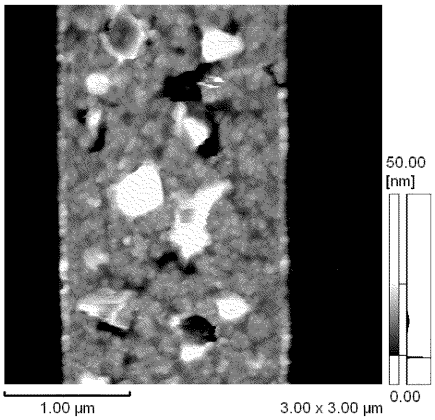
【図１５Ａ】



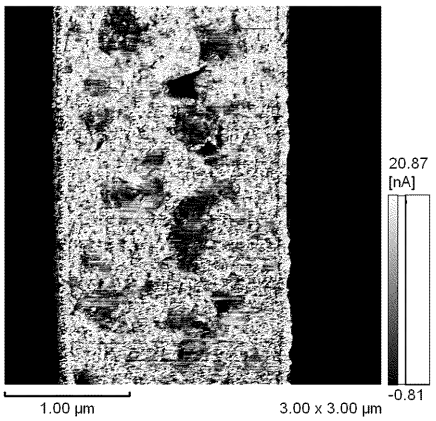
【図１５Ｂ】



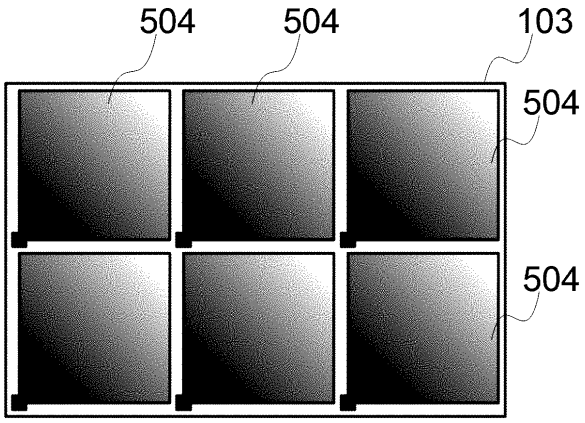
【図１６Ａ】



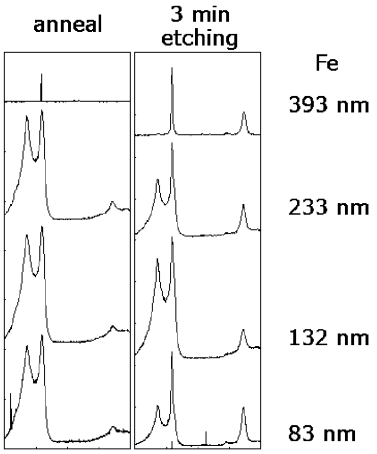
【図１６Ｂ】



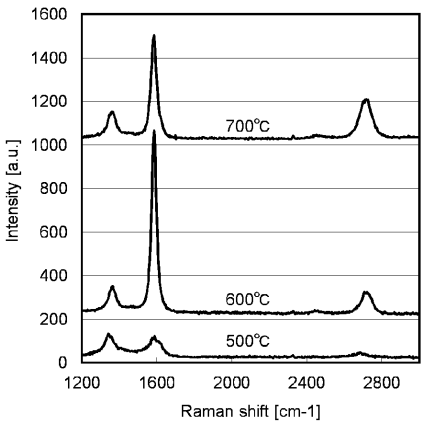
【図１７】



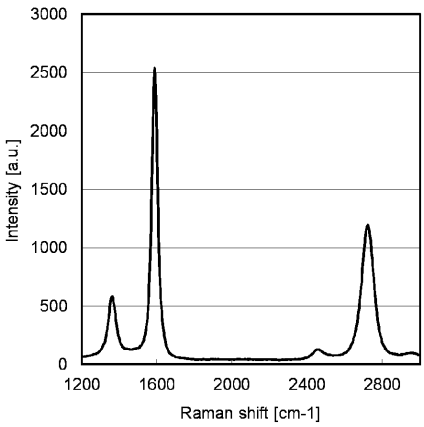
【図１８】



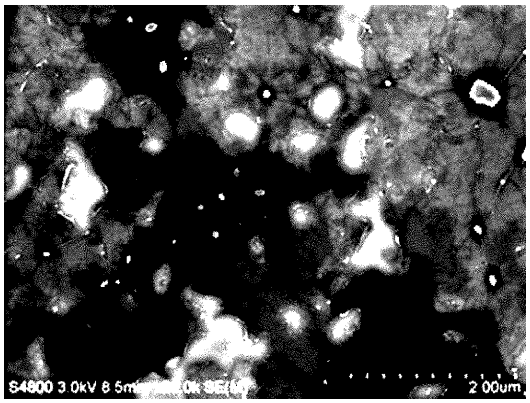
【図１９】



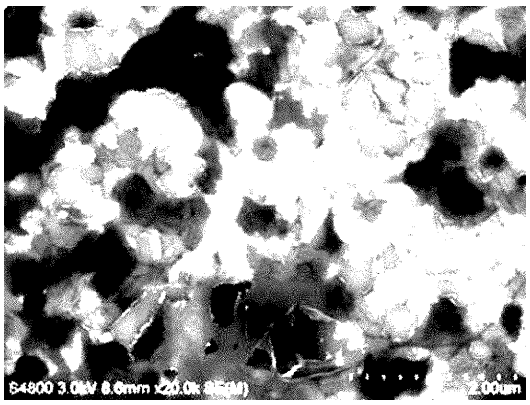
【図２０】



【図２１】



【図２２】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００９－１４３７９９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－０８９９９６（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１０／００１６８６（WO，Ａ１）
国際公開第２０１０／０４３７１６（WO，Ａ２）
姜憲求，野田優，金属誘起結晶化による炭素薄膜からのグラフェン作製，化学工学会関東支部大会研究発表講演要旨集，日本，化学工学会関東支部，２０１０年　７月１９日，Vol. 2010，p. 79

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C01B　31/00-31/36
H01L　29/786
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)