

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 730**

51 Int. Cl.:

C23C 16/26 (2006.01)
C01B 31/04 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
B82Y 40/00 (2011.01)
C01B 31/02 (2006.01)
C01B 31/20 (2006.01)
C23C 16/02 (2006.01)
C30B 29/02 (2006.01)
C30B 29/04 (2006.01)
C30B 29/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2011** **PCT/JP2011/054243**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011** **WO2011105530**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2011** **E 11747486 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016** **EP 2540862**

54 Título: **Laminado de película de carbono**

30 Prioridad:

26.02.2010 JP 2010041419

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.06.2017

73 Titular/es:

**NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY
(100.0%)
3-1 Kasumigaseki 1-chome Chiyoda-ku
Tokyo 100-8921, JP**

72 Inventor/es:

**HASEGAWA, MASATAKA;
ISHIHARA, MASATOU;
KOGA, YOSHINORI;
KIM, JAEHO;
TSUGAWA, KAZUO y
IIJIMA, SUMIO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 615 730 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Laminado de película de carbono

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un laminado de película de carbono de gran superficie para su uso en dispositivos electrónicos, películas conductoras transparentes y similares.

Antecedentes de la invención

10 Se prevé utilizar grafeno, en forma de una película de carbono de una sola capa plana compuesta de átomos de carbono híbridos en sp^2 , como un material de base tal como un dispositivo electrónico de rendimiento ultraalto y una película delgada conductora transparente debido a su conductividad eléctrica y transmitancia óptica particularmente elevadas. Hasta ahora, se han desarrollado métodos para la formación de grafeno, tales como un método para laminar grafito natural, un método para eliminar silicio mediante un tratamiento térmico a alta temperatura de carburo de silicio, un método para formar grafeno sobre diversas superficies metálicas y similares.

15 En particular, se ha desarrollado recientemente un método para formar una o varias capas de grafeno sobre una superficie de una lámina de cobre mediante un método de deposición química por vapor (CVD) (Literatura no patente 1 y 2). La técnica de depositar grafeno utilizando una lámina de cobre como material de base se realiza mediante una técnica CVD térmica. En esta técnica, un gas metano tal como un gas de materia prima se descompone térmicamente a aproximadamente 1.000 °C para formar de una a varias capas de grafeno sobre la superficie de la lámina de cobre.

20 La técnica que utiliza la lámina de cobre como material de base permite la síntesis de grafeno con características satisfactorias de utilización de una superficie de cobre, en comparación con una técnica convencional que utiliza otros metales tales como níquel. Por el contrario, el grafeno obtenido por el método de síntesis que utiliza la lámina de cobre como material de base tiene un tamaño de cristal de varias decenas de μm a lo sumo en este momento. Para usar el grafeno como material en un dispositivo electrónico de alto rendimiento o similar, existe la necesidad de que el grafeno tenga un tamaño de cristal lo más grande posible y, por tanto, el problema es aumentar el tamaño de cristal.

Lista de citas

Literatura no patente

Literatura no patente 1

30 Xuesong Li, Weiwei Cai, Jinho An, Seyoung Kim, Junghyo Nah, Dongxing Yang, Richard Piner, Aruna Velamakanni, Inhwa Jung, Emanuel Tutuc, Sanjay K. Banerjee, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, Science, Vol. 324, 2009, págs. 1312 - 1314.

Literatura no patente 2

Xuesong Li, Yanwu Zhu, Weiwei Cai, Mark Borysiak, Boyang Han, David Chen, Richard D. Piner, Luigi Colombo, Rodney S. Ruoff, Nano Letters, Vol. 9, 2009, págs. 4359-4363.

35 Breve descripción de la invención

Problema técnico

40 La presente invención se ha hecho en vista de las circunstancias anteriores y un objeto de la misma es resolver un problema tal como un tamaño de cristal pequeño, que es el problema de un método convencional para la formación de una película de grafeno mediante una técnica CVD térmica usando una lámina de cobre como sustrato, y proporcionando así un laminado de película de carbono en el que se forma grafeno que tiene un tamaño de cristal más grande.

Solución al problema

45 Los presentes inventores han estudiado intensamente para conseguir el objeto anterior y encontraron un nuevo método para obtener un laminado de película de carbono en el que se forma grafeno que tiene un tamaño de cristal grande, con lo cual es posible formar grafeno con una superficie notablemente mayor si se compara con una técnica convencional, y por tanto puede resolver el problema anterior de la técnica convencional.

La presente invención se ha conseguido en base a estos hallazgos e incluye lo siguiente.

[1] Un laminado de película de carbono que incluye un sustrato monocristalino, una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111).

5 [2] El laminado de película de carbono de acuerdo con [1], en el que el sustrato monocristalino es un sustrato monocristalino de zafiro (0001) o de diamante (111).

[3] El laminado de película de carbono de acuerdo con [1], en el que el sustrato monocristalino es un sustrato monocristalino de zafiro (0001) que tiene una superficie compuesta de superficies en terrazas plana a nivel atómico y de escalones de capa atómica.

Efectos ventajosos de la invención

10 De acuerdo con el laminado de película de carbono de la presente invención en el que se deposita grafeno sobre una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino, es posible formar grafeno con un tamaño de cristal notablemente mayor (clase de 10 mm) si se compara con uno convencional, facilitando así la producción de dispositivos electrónicos de rendimiento ultraalto
15 tales como un transistor de grafeno que hasta ahora se ha desarrollado utilizando grafeno con un tamaño de cristal de varias decenas de μm . También es posible integrar el dispositivo de rendimiento ultraalto, y por tanto puede producirse un transistor de grafeno que tenga varias prestaciones.

Breve descripción de los dibujos

20 La figura 1 es una imagen microscópica de fuerza atómica de un sustrato monocristalino de zafiro (0001) que tiene una superficie compuesta de una superficie en terrazas que es plana a nivel atómico y de escalones de capa atómica.

La figura 2-1 es un diagrama esquemático en sección transversal de una superficie de cristal normal que tiene poca planitud.

La figura 2-2 es un diagrama esquemático en sección transversal de una superficie de cristal compuesta de una superficie en terrazas que es plana a nivel atómico y de escalones de capa atómica.

25 La figura 2-3 es un diagrama esquemático de una superficie de cristal compuesta de una superficie en terrazas que es plana a nivel atómico y de escalones de capa atómica, como se ve anteriormente.

30 La figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra una estructura estratificada de un laminado de película de carbono que incluye un sustrato monocristalino de zafiro (0001), una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111) de la presente invención.

La figura 4 es un espectro de difracción de rayos X de una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001) (medida $2\theta / \theta$).

35 La figura 5 es un espectro de dispersión Raman de grafeno formado utilizando, como material de base, una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001).

La figura 6 es un diagrama que ilustra la posición en la que se realizó la medición de mapeo Raman en un área con forma cuadrada, cuyo lado es de $20 \mu\text{m}$.

40 La figura 7 es un diagrama que ilustra los resultados de la medición de mapeo Raman realizada en un área con forma cuadrada, cuyo lado es de $150 \mu\text{m}$, en el que una zona blanca indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$ y una zona negra indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) < 2$ o una zona donde se observó una banda D.

La figura 8 es un diagrama que ilustra los resultados de la medición de mapeo Raman realizada en un área con forma cuadrada, cuyo lado es de 10 mm , en el que una zona blanca indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$ y una zona negra indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) < 2$ o una zona donde se observó una banda D.

Lista de señales de referencia

45 10 Laminado de película de carbono

12 Sustrato monocristalino de zafiro (0001)

14 Película delgada monocristalina de cobre (111)

16 Grafeno

Descripción de realizaciones

El grafeno es una película de carbono de una sola capa plana compuesta de átomos de carbono hibridados en sp^2 . (El grafeno se describe en detalle en la bibliografía no patente 1). Un laminado de película de carbono de la presente invención en el que se deposita grafeno que tiene un tamaño de cristal grande se proporciona principalmente en base al empleo de condiciones de producción específicas. En el laminado de película de carbono en el que se forma grafeno que tiene un tamaño de cristal grande, se utiliza una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001) como material de base para la síntesis de grafeno. También es deseable seleccionar la concentración y la fracción molar de los gases crudos, el tiempo de reacción y similares como las condiciones de producción mediante un método CVD térmico.

Antes de describir la presente invención, se llevó a cabo la formación de una película de grafeno a través de CVD térmico mediante los métodos descritos en las literaturas no patentes 1 y 2 utilizando una lámina de cobre como material de base. Dado que la lámina de cobre es un policristal, su superficie se divide en zonas que tienen cada una, una dirección de plano diferente. Por tanto, se realizó la medición de espectrometría Raman para determinar cómo el grafeno así formado se distribuye sobre una superficie de una película delgada de cobre. Además, la distribución cristalográfica en las direcciones de plano de la superficie de la lámina de cobre se determinó mediante un patrón de difracción de retrodispersión de electrones (EBPS). Como es evidente a partir de las mediciones, se forma una película de grafeno en las zonas del plano de Cu (111) y del plano de Cu (100) sobre una superficie de la lámina de cobre, y preferiblemente en la zona del plano de Cu (111). Por otro lado, es evidente que apenas se formó una película de grafeno en la zona del plano de Cu (101) de la superficie de la lámina de cobre. Por tanto, se encontró en la presente invención que una película de grafeno se forma preferiblemente en el plano de cobre cristalográfico (111).

Como es evidente a partir de los resultados anteriores, la superficie de cobre que tiene la zona del plano de Cu (111) se usa como material de base para la formación de una película de grafeno que tiene un tamaño de cristal grande. De acuerdo con esto, el cobre monocristalino que tiene un plano cristalográfico (111) se utiliza de preferencia para la formación de una película de grafeno que tenga una superficie grande.

Es técnicamente posible preparar una masa de cobre monocristalino que tenga un plano cristalográfico (111) sobre la superficie. Sin embargo, la masa de cobre monocristalino es costosa y no es adecuada o es poco apropiada para uso industrial. Con el fin de preparar el cobre monocristalino con un plano cristalográfico (111) sobre la superficie, es más preferible desde el punto de vista industrial que una película delgada monocristalina de Cu (111) sea formada mediante crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino. De este modo, se obtiene grafeno con un tamaño de cristal grande produciendo un laminado de película de carbono que incluye un sustrato monocristalino, una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111).

En vista de los hallazgos y consideraciones anteriores, una película delgada de cobre monocristalino que tiene un plano cristalográfico (111) en su superficie (denominada en lo sucesivo "película delgada monocristalina de Cu (111)") se preparó para formar una película de grafeno con un tamaño de cristal grande. Los presentes inventores han encontrado que una película delgada monocristalina de Cu (111) se forma por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino mediante un método de pulverización de magnetrón, mediante pruebas de crecimiento monocristalino de cobre sobre diversos sustratos. Además, se obtiene grafeno con un tamaño de cristal grande mediante la producción de un laminado de película de carbono, que incluye una película delgada monocristalina de Cu (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001) y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de Cu (111).

Como se ha mencionado anteriormente, en la presente invención se encontró que se usa preferiblemente una película delgada monocristalina de Cu (111) para formar una película de grafeno con un tamaño de cristal grande. Dado que el grafeno es un cristal bidimensional compuesto de una sola capa de átomos de carbono, se considera que su tamaño de cristal está muy influenciado por la planicidad de una superficie de una película delgada monocristalina de Cu (111). Por tanto, en la presente invención, se intentó utilizar un sustrato monocristalino de zafiro (0001) que tiene una superficie compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, como sustrato para el crecimiento epitaxial de una película delgada monocristalina de Cu (111). La figura 1 es una imagen microscópica de fuerza atómica (en un área con forma cuadrada cuyo lado es de 2 μm) de la superficie de un sustrato monocristalino de zafiro (0001). Como se muestra en el dibujo, existe un contraste de patrón de bandas y está compuesto de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, y el contraste de patrón de bandas es único para una superficie monocristalina muy plana. En la presente invención, como sustrato para crecimiento epitaxial de una película delgada monocristalina de Cu (111), se usó un sustrato monocristalino del zafiro (0001) que tiene una superficie compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica. Se hará una descripción del significado de "sustrato monocristalino que tiene una superficie compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica".

La figura 2-1 es un diagrama esquemático en sección transversal de una superficie de cristal normal que tiene poca planitud. La figura 2-2 y la figura 2-3 son, respectivamente, un diagrama esquemático en sección transversal de una superficie de cristal compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, y un diagrama esquemático de una superficie de cristal compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, como se ve anteriormente. En la figura 2-2, la línea discontinua (- - -) indica una inclinación de una superficie real, y la línea de trazos (-.-.-) indica una orientación de cristal cristalográfico de una superficie.

Cuando aparece una superficie plana extremadamente satisfactoria, una diferencia de altura entre la superficie en terrazas plana a nivel atómico y la capa atómica, es decir, un escalón de capa atómica, aparece a intervalos mostrados en la figura 2-2 y la figura 2-3. La terraza tiene una anchura definida por un ángulo θ entre la orientación de cristal cristalográfico de una superficie (-.-.-) y una inclinación real de una superficie (- - -). Cuando una superficie de este tipo es observada por un microscopio de fuerza atómica, la figura 1 está presente.

Es preferible utilizar una película delgada monocristalina de Cu (111) formada por crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino que tenga una superficie compuesta de superficies en terrazas que sean planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, para formar una película de grafeno con un tamaño de cristal grande. Por consiguiente, también es posible utilizar un material monocristalino que permita el crecimiento epitaxial de una película delgada monocristalina de Cu (111), además de un sustrato monocristalino de zafiro, y que también permita la formación de una superficie compuesta de superficies en terrazas que sean planas a nivel atómico, y de escalones de capa atómica. Por ejemplo, se cree que se puede utilizar un sustrato monocristalino de diamante (111).

En la presente invención, se obtuvo grafeno con un tamaño de cristal grande formando un laminado de película de carbono, que incluye un sustrato monocristalino de zafiro (0001) que tiene una superficie compuesta de superficies en terrazas que son planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica, una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111).

A continuación se describirán en detalle ejemplos, aunque la presente invención no pretende limitarse a los mismos.

La figura 3 es un diagrama esquemático que ilustra un laminado de película de carbono de acuerdo con la presente invención. El laminado de película de carbono 10 incluye un sustrato monocristalino 12 de zafiro (0001), una película delgada monocristalina 14 de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre el sustrato 12 y grafeno 16 depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111).

La película delgada monocristalina de cobre (111) se cultivó epitaxialmente sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001) usando un método de pulverización de magnetron DC. El sustrato monocristalino de zafiro (0001) se colocó sobre un escalón de sustrato capaz de calentar un sustrato y se colocó en un sistema de pulverización.

Las características detalladas de un sustrato monocristalino de zafiro (0001) son las siguientes:

Fabricado y distribuido por: Shinkosha Co., Ltd. (<http://www.shinkosha.com/index.html>)

Nombre: Sustrato de ESCALÓN de zafiro

Material: Al_2O_3 (zafiro)

Dirección del plano: (0001)

Tamaño: 10 mm × 10 mm × 0,5 mm de espesor

Pulido: Una superficie

Dirección de plano en tolerancia: 0,3° o menos

Paralelismo: 0,020 mm o menos en ambos extremos de sustrato de 10 mm de ancho

Planitud: Límite de medición óptica o menor

Perfil de superficie: Superficie en terrazas plana a nivel atómico y escalones de capa atómica (ver en la figura 1).

El dispositivo de formación de película de pulverización fue evacuado a la presión de $2,0 \times 10^{-4}$ Pa o menos antes de que el sustrato para la formación de película se calentara a 100 °C y se mantuviera a la temperatura. A continuación, se formó una película delgada monocristalina Cu (111) de 1 μm de espesor sobre un sustrato monocristalino de

zafiro (0001) en las condiciones de una presión de gas de $1,3 \times 10^{-1}$ Pa y una potencia de 100 W. Las condiciones detalladas de formación de película son las siguientes:

Material de deposición: Cobre (pureza de 99,99 % o más)

Evacuación preliminar: $2,0 \times 10^{-4}$ Pa

5 Gas de descarga: Argón (pureza de 99,999 % o más)

Potencia descargada: 100 W (modo de alimentación constante)

Corriente de descarga: 370 a 380 mA

Tensión de descarga: 338 a 340 V

Presión de gas de descarga: $1,3 \times 10^{-1}$ Pa

10 Duración de la descarga: 28 minutos y 6 segundos

Grosor de película de ajuste: 1.000 nm

Temperatura de sustrato: aproximadamente 100 °C (valor medido de 106 a 113 °C sobre un soporte de sustrato cuando se forma).

15 Se determinó mediante medición de difracción de rayos X que una película delgada monocristalina de cobre (111) fue cultivada epitaxialmente sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001). Un difractómetro de rayos X utilizado en la presente invención es X-RINT 2100 XRD-DSC II fabricado por Rigaku Corporation, y el goniómetro es un goniómetro horizontal Ultima III fabricado por Rigaku Corporation. En el goniómetro, se monta una platina multiusos para un patrón de película delgada. La película delgada de Cu de 1 µm de espesor fabricada de acuerdo con los procedimientos antes mencionados se examinó mediante difracción de rayos X mientras estaba fijada al sustrato monocristalino zafiro (0001). Como rayos X, se utilizaron rayos de cobre (Cu)-Kα1. Un voltaje aplicado y una corriente aplicada de un tubo de rayos X fueron 40 kV y 40 mA, respectivamente. Como detector de rayos X, se utilizó un contador de centelleo.

25 Una superficie de una muestra se irradió con rayos X con un ángulo de θ , y sobre el detector de rayos X colocado en el ángulo de doble θ (2θ) desde la dirección de irradiación de rayos X, se determinó la intensidad de rayos X emitidos desde la muestra en cada ángulo 2θ mientras que el ángulo 2θ se varió girando cada 0,05 grados entre 40 grados a 100 grados (es decir, se varió θ simultáneamente girando cada 0,025 grados entre 20 grados a 50 grados). Este método de medición se denomina generalmente medición 2θ - θ , que está destinado a detectar rayos X reflejados por una superficie de cristal paralela a la superficie de la muestra. Un programa informático utilizado para la medición es el software RINT2000 / PC, versión Windows (marca registrada), fabricado por Rigaku Corporation.

30 La figura 4 es un espectro de difracción de rayos X medido de esa manera. Los rayos X usados en la presente invención son rayos de cobre (Cu)-Kα1. Es evidente que existe un pico claro en 2θ de 43,4°. Este pico se atribuye a la reflexión en Cu (111). Además, existe un pico débil en 2θ de 95,4°, que se atribuye a la reflexión en Cu (222). Si la película delgada de Cu tiene también un elemento plano de Cu (200) y un elemento plano de Cu (220) paralelo a su superficie, deben observarse picos correspondientes en 2θ de 50,6° y 74,3°, respectivamente, pero ninguno de estos picos fue observado. Los resultados anteriores revelaron que la película delgada de Cu estaba compuesta de un cristal que tenía el plano (111) paralelo a su superficie y era un monocristal (111). Por tanto, se confirmó que la película delgada monocristalina de cobre (111) fue cultivada epitaxialmente sobre el sustrato monocristalino de zafiro (0001).

40 En la presente invención, se formó grafeno mediante una técnica CVD térmica sobre una superficie de una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001), obteniéndose así un laminado de película de carbono, tal como se muestra en la figura 3, que incluye un sustrato monocristalino de zafiro (0001), una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111).

45 Como dispositivo de calentamiento requerido para la técnica CVD térmica, se utilizó un horno de imagen de oro por infrarrojos capaz de realizar un rápido calentamiento y enfriamiento de la muestra y de controlar con precisión la temperatura (en lo sucesivo denominado horno). El horno utilizado en este documento fue MINI-LAMP-ANNEALER "MILA3000-PN" fabricado por Ulvac-Rico Inc.

La formación de la película se realizó mediante los procedimientos siguientes.

- (1) En una platina de muestra de cuarzo de un horno de calentamiento, se colocó una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001) (denominado en lo sucesivo "material de base"), junto con el sustrato de zafiro.
- (2) El horno se cerró y luego fue evacuado primeramente a 3×10^{-4} Pa o menos.
- 5 (3) Se dejó fluir un gas hidrógeno (2 SCCM) y se mantuvo una presión en el horno a 5,3 Pa.
- (4) Se inició un proceso de calentamiento en esta condición y se elevó la temperatura del material de base de la temperatura ambiente a 1.000 °C durante 5 minutos.
- (5) Al mismo tiempo que la temperatura del material de base alcanzó 1.000 °C, además de 2 SCCM del gas hidrógeno, se dejó fluir 35 SCCM de gas metano y luego se aumentó la presión de 5,3 Pa a 66,5 Pa mientras se mantenía la temperatura a 1.000 °C. Un aumento de presión requirió 1 minuto y 20 segundos.
- 10 (6) Se realizó la formación de película de grafeno mientras se mantenía la temperatura a 1.000 °C, un gas hidrógeno a 2 SCCM, un gas metano a 35 SCCM y la presión a 66,5 Pa. El tiempo de formación de la película fue de 20 minutos
- (7) Después de la formación de la película mientras se mantenía la condición anterior durante 20 minutos, se terminó la formación de la película. La terminación se llevó a cabo mediante los siguientes procedimientos: detener el flujo de un gas metano, detener el flujo de un gas hidrógeno, iniciar la evacuación y luego detener el calentamiento. Los procedimientos de terminación requirieron 10 segundos o menos.
- 15 (8) El material de base de la oblea formado en película se enfrió mientras se mantuvo la presión a 1×10^{-3} Pa o menos mediante su evacuación en el interior del horno. La operación de enfriamiento a 300 °C después de la terminación del calentamiento requirió aproximadamente 6 minutos, y la operación de enfriamiento a aproximadamente 100 °C requirió 19 minutos.
- 20 (9) Después de confirmar que el material de base sometido a formación de película se enfrió a 100 °C o menos, se terminó la evacuación, a continuación se introdujo aire en el horno y después se retiró del horno el material de base formado en película.
- 25 Para evaluar la calidad del grafeno de un laminado de película de carbono que incluye un sustrato monocristalino de zafiro (0001), una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111) de la presente invención, se realizó la medición de espectrometría Raman. La figura 5 ilustra un espectro de dispersión Raman así medido. Un dispositivo de medición es un Modelo XploRA fabricado por Horiba Ltd., y la medición se realizó en las siguientes
- 30 condiciones: una longitud de onda de excitación de un láser es de 632 nm, un tamaño de punto de rayo láser es de 1 micrómetro de diámetro, el número de líneas de rejilla de un espectroscopio es 600 y un tiempo de medición de 5 segundos, y luego se realizó la medición dos veces y se acumularon los valores de medición. La medición se realizó en un estado en el que el grafeno se depositó sobre una película delgada monocristalina de cobre (111) sobre un sustrato monocristalino de zafiro (0001).
- 35 Como se muestra en la figura 5, se observaron picos claros respectivamente a unos 2.670 cm^{-1} y 1.590 cm^{-1} de desplazamiento Raman, respectivamente, sobre un fondo suavemente inclinado. El pico a aproximadamente 1.590 cm^{-1} se atribuye a un anillo normal de seis elementos de átomos de carbono, que en general se denomina banda G. El pico a aproximadamente 2.670 cm^{-1} se denomina generalmente banda 2D. El fondo suavemente inclinado se atribuye a la fluorescencia emitida desde una película delgada de cobre de un material de base. En el espectro
- 40 Raman de grafeno, un pico puede ser observado a veces a alrededor de 1.358 cm^{-1} y se atribuye a un defecto de un anillo normal de seis elementos de átomos de carbono, y también se denomina banda D. En la figura 5, no se observa un pico de la banda D, lo que revela que el grafeno producido mediante la técnica de la presente invención es una película que está sustancialmente libre de defectos y tiene una cristalinidad satisfactoria.
- 45 El número de capas de grafeno que componen la película puede identificarse mediante una relación entre la intensidad de la banda 2D y la de la banda G en el espectro Raman resultante de grafeno (véase la literatura no patente 1 mencionada anteriormente). La literatura no patente 1 revela que cuando una relación entre la intensidad de la banda 2D I (2D) y la de la banda G I (G) satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$, se supone que la película está compuesta de una o dos capas de grafeno.
- 50 Cada fondo se resta de los picos en la banda 2D y la banda G mostradas en la figura 5, respectivamente, seguido del ajuste y determinación adicional de la relación de la intensidad mediante el cálculo de cada área de picos. Como resultado de ello, $I(2D) / I(G)$ fue 3,27. Por consiguiente, se encontró que la zona examinada mediante espectrometría Raman (la zona de 1 micrómetro de diámetro que es el tamaño de punto del rayo láser de medición) corresponde al grafeno.

- A continuación, como se muestra en la figura 6, se seleccionaron cinco posiciones en una superficie de un área de forma cuadrada, cuyo lado eran 10 mm de un laminado de película de carbono y después se realizó la medición Raman en un área de forma cuadrada, cuyo lado era de 20 μm con el fin de llenar completamente el área cuadrada, cuyo lado era de 20 μm con puntos de rayo láser cada 1 μm de cada tamaño de punto de rayo, es decir, la medición Raman se realizó en puntos de medición ($21 \times 21 = 441$ puntos) por posición. Como resultado de ello, exceptuando que la banda D se observó en algunos puntos de 441 puntos de medición en una posición entre cinco posiciones, todos los 441 puntos de medición cumplieron $I(2D) / I(G) \geq 2$ en las 4 posiciones restantes. Por consiguiente, se encontró que en el laminado de película de carbono de la presente invención, el grafeno tiene un área de forma cuadrada, cuyo lado es de 20 μm o más en casi todas las posiciones de la superficie
- 5
- 10 A continuación, en el centro de una superficie de un área de forma cuadrada, cuyo lado era 10 mm de un laminado de película de carbono, se realizó la medición Raman en un área de forma cuadrada, cuyo lado era de 150 μm para llenar completamente el área de forma cuadrada, cuyo lado era de 150 μm con puntos de rayo láser cada 1 μm de cada tamaño de punto de rayo, es decir, se realizó la medición Raman en puntos de medición ($151 \times 151 = 22,801$ puntos) por posición. La figura 7 muestra los resultados de la medición, en la que una zona blanca indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$ y una zona negra indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) < 2$ o una zona donde se observa una banda D. Por tanto, se determinó que sustancialmente todo el campo medido (en los puntos de medición 18,840 en todas las 22,801) satisfacía $I(2D) / I(G) \geq 2$, y que se formó grafeno en toda el área de forma cuadrada, cuyo lado era de 150 μm . Por consiguiente, se encontró que en el laminado de película de carbono de la presente invención, el grafeno tiene un área de forma cuadrada, cuyo lado es de 150 μm o más.
- 15
- 20 A continuación, en toda el área de una superficie de un área de forma cuadrada, cuyo lado son 10 mm de un laminado de película de carbono, se realizó la medición Raman cada 200 μm (es decir, $51 \times 51 = 2.601$ puntos de medición). La figura 8 muestra los resultados de la medición, en la que una zona blanca indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$ y una zona negra indica una zona que satisface $I(2D) / I(G) < 2$ o una zona donde se observó una banda D. Por tanto, se encontró que sustancialmente todo el área de forma cuadrada, cuyo lado era de 10 mm (2.131 puntos de medición en todos los 2.601 puntos de medición) satisface $I(2D) / I(G) \geq 2$ y que se forma grafeno en casi todo el área de forma cuadrada, cuyo lado es de 10 mm.
- 25
- 30 Como se menciona anteriormente, es posible obtener grafeno que tenga un cristal perceptiblemente mayor, si se compara con la síntesis térmica convencional CVD de grafeno que usa la lámina de cobre, mediante un laminado de película de carbono que incluye un sustrato monocristalino de zafiro (0001), una película delgada monocristalina de cobre (111) formada mediante crecimiento epitaxial sobre el sustrato y grafeno depositado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111) de la presente invención.
- También es posible obtener grafeno que tenga un tamaño de cristal grande laminando grafeno depositado sobre una superficie de una película delgada monocristalina de cobre (111) a partir de la película delgada monocristalina de cobre (111) en el laminado de película de carbono de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Laminado de película de carbono, que comprende:

un sustrato monocristalino,

5 una película delgada monocristalina de cobre (111) formada por crecimiento epitaxial sobre el sustrato monocristalino, y

grafeno formado sobre la película delgada monocristalina de cobre (111),

en el que el sustrato monocristalino es un sustrato monocristalino de zafiro (0001) que tiene una superficie del sustrato compuesta de superficies en terrazas planas a nivel atómico y de escalones de capa atómica.

10 2. Laminado de película de carbono según la reivindicación 1, en el que la superficie del sustrato comprende una tolerancia de 0,3° o menos en la dirección de plano y un paralelismo de 0,02 mm o menos en ambos extremos del sustrato que tiene una anchura de 10 mm.

FIG. 1



FIG. 2-1

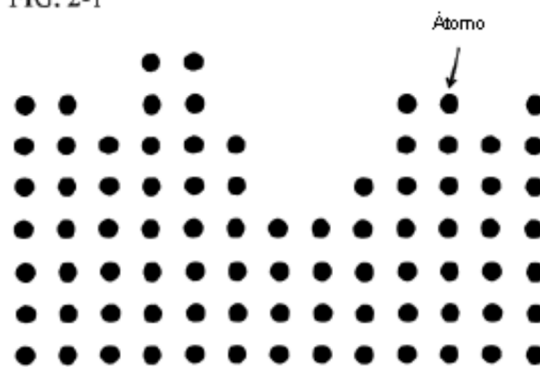


FIG. 2-2

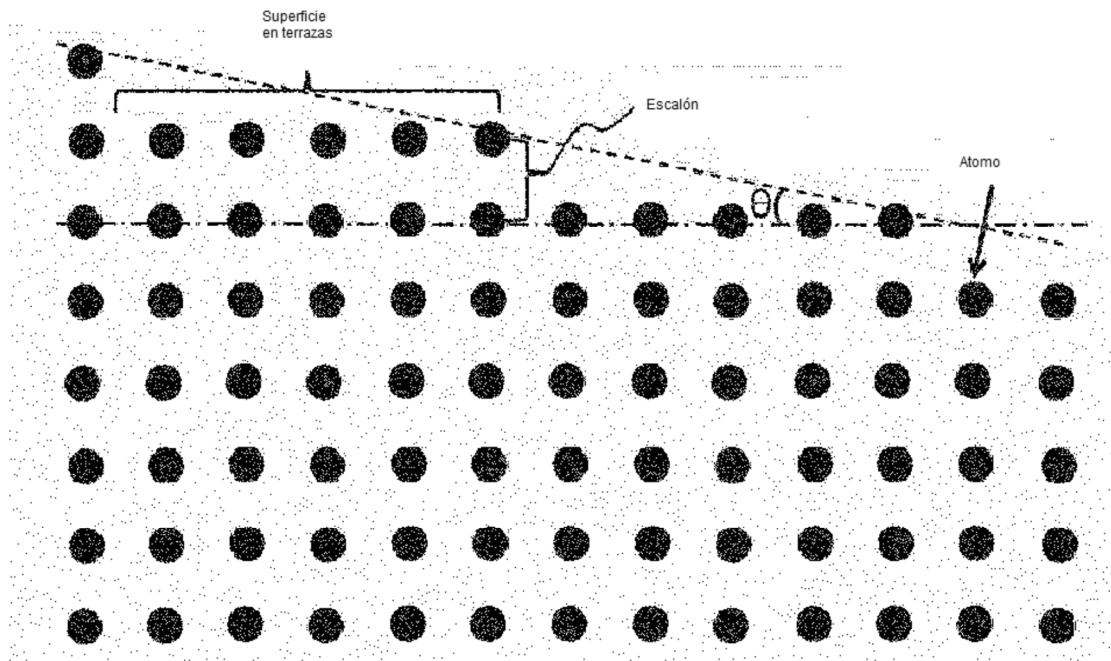


FIG. 2-3

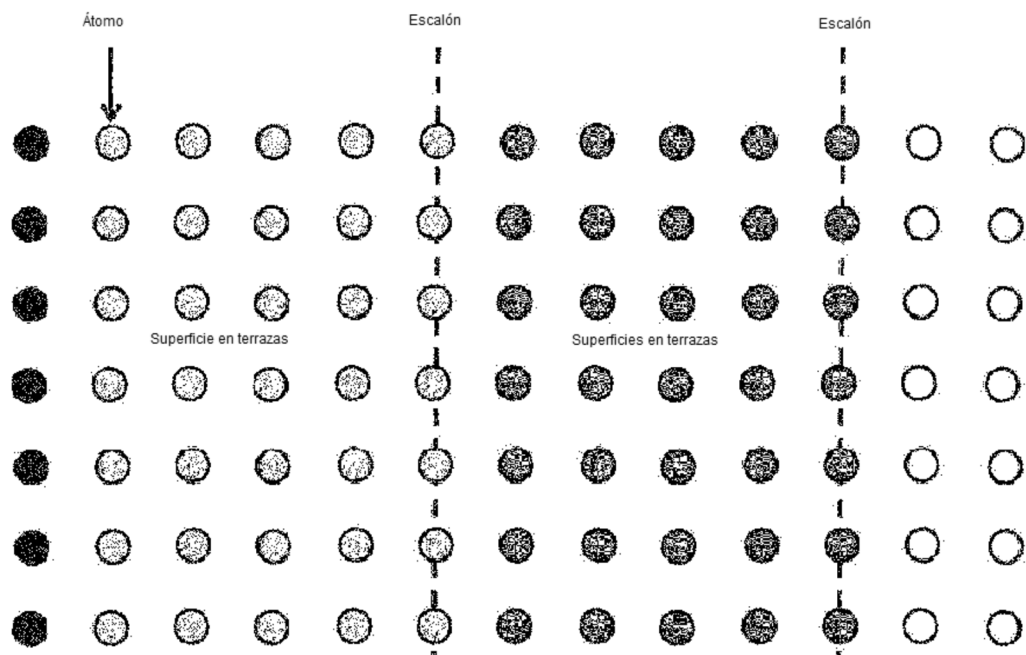


FIG. 3

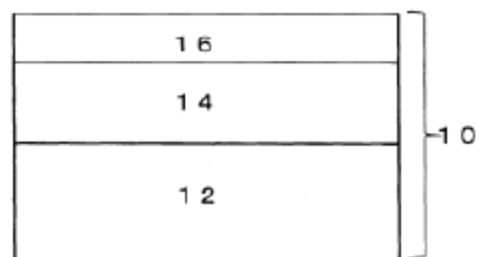


FIG. 4

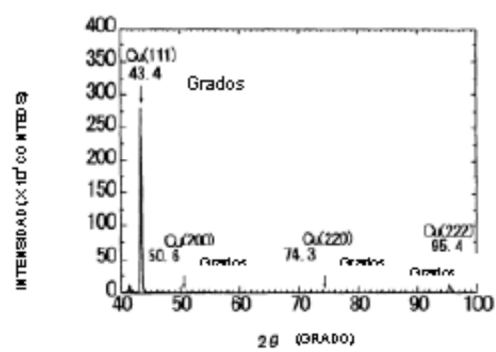


FIG. 5

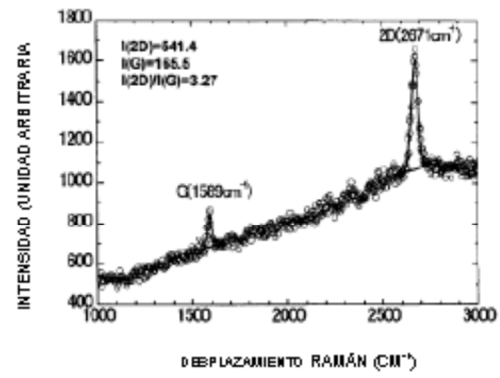


FIG. 6

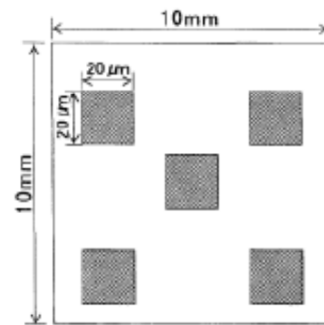


FIG. 7

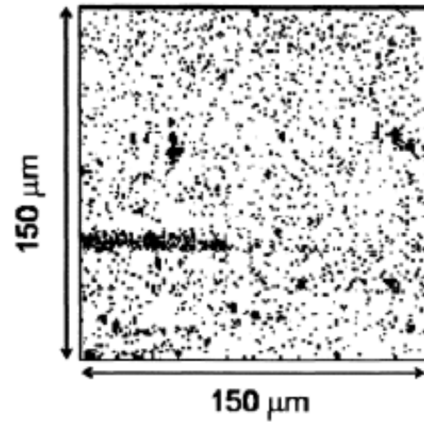


FIG. 8

