

明 細 書

発明の名称：多層グラフェン被覆基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電膜又は導電膜として、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイなどのパネル用電極、ノートパソコン、携帯電話、タッチパネルなどの表示素子用電極、あるいは、リチウムイオン電池、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池、薄膜太陽電池、その他一次電池、二次電池などの電極および電極基材、各種のデバイスの内部に発生する熱を効率的に放熱するシートなどに利用可能な多層グラフェン被覆基板およびその新規な製造方法に関する。

背景技術

[0002] 透明導電膜（透明電極）は、従来、ITO（酸化インジウムスズ）を、スパッタリング、真空蒸着などにより、ガラス基板やPET（ポリエチレンテレフタレート）樹脂フィルムなどの上に、被覆したものが利用されている。しかし、ITOを構成するインジウムはレアアースであり、その調達に不安があること、また製造現場におけるITOの粉塵が健康被害をもたらす懸念があることから、その代替材料の研究開発が活発に行われている。グラフェンはその有力候補として期待されているが、工業的に安定に製造することができていないため、実用化には至っていない。

[0003] リチウムイオン電池、キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ、燃料電池などでは黒鉛、カーボンブラックなどの微粉をフッ化ポリビニリデン、溶媒とともに混合、スラリー化し銅箔などの集電体に塗布、乾燥させたフィルム状電極が実用化されている。たとえばリチウムイオン電池の負極には人造黒鉛、天然黒鉛を主材料とし銅箔を使用したフィルム状電極が実用されている。このようなリチウムイオン電池は電気自動車用の駆動用電池として実用され、そのエネルギー効率の改善、一回充電あたりの航続距離の長距離化が必須とされており研究開発が活発におこなわれている。

- [0004] 黒鉛はリチウムイオンのインターカレーション反応により充電放電を生じさせる活物質であるが、粉体であるため単独でシート化することは困難である。このため、フッ化ポリビニリデンなどのバインダーとともに銅箔などに接着させることによりシート状に成形されている。黒鉛単独でシート化された黒鉛シート材料も存在するがその機械的強度は曲げ方向、引張方向において極めて弱いため、圧縮強度が重要な耐熱性パッキングなどに使用されるに止まっている。
- [0005] 多層グラフェンは黒鉛同様にリチウムイオンのインターカレーションを生じるためリチウムイオン電池負極材料、リチウムイオンキャパシタ電極として有望である。例えばグラフェンを銅箔に直接成膜できればバインダー成分で問題となる電気抵抗を低減できることに加えて、電極層の薄肉化が可能になり充放電容量が高められる。さらにグラフェンを樹脂フィルムなどに直接的に成膜あるいは該樹脂フィルムなどと複合化できれば、銅箔を使用することなく電池を構成することが可能になる。電気自動車用のリチウムイオン電池では軽量化が必要であるが、銅の比重はおおよそ $9 \text{ g} / \text{cm}^3$ と重い。これに対してグラフェンを成膜あるいは複合化したPET樹脂等が製造できれば、比重は $2 \text{ g} / \text{cm}^3$ 未満になるため大幅な軽量化が可能になる。
- [0006] グラフェンを基板上に作製する技術としては、CVD法、SiC熱分解法、酸化グラフェン還元法などがあるが、それぞれ課題を抱えており、より簡便でかつ安定的に製造できる方法が求められている。
- [0007] 例えば、CVD法は、銅やニッケルなどの金属箔の一方の面に、化学的気相成長(CVD)により、グラフェンからなる膜を形成させた上で、該膜に樹脂フィルムを張り合わせた後、金属箔をエッチングにより除去し、当該除去した面から、グラフェンからなる膜を、PET樹脂などの最終的な基板上に転写する(非特許文献1～4)。しかし、かかる方法では、金属箔の触媒作用によりグラフェン層と強固に結合した複合材料として生成するため、一旦金属箔上に形成した膜を基板へ転写するには、金属箔をすべて酸で除去する必要がある、製造プロセスが煩雑になり、また転写する過程において、当

該膜に欠陥が入る可能性があるなどの問題がある。

[0008] また、SiC熱分解法は、SiC基板を1300℃前後に加熱して、表面のSiを飛ばし、残ったCを自律的にグラフェンに組換えさせるという方法であるが（非特許文献5）、使用するSiC基板が高価であること、SiC基板からの転写が困難であることなどの問題がある。

[0009] また、酸化グラフェン還元法は、グラファイト粉末を酸化させ、溶液に溶いたものを基板に塗布して還元するものであるが（非特許文献6及び7）、還元というプロセスが必要なこと、そして完全に還元しきることが困難なため十分な電気伝導性や透明性を確保するのが難しいといった課題がある。

先行技術文献

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Q.Yu et al., Appl.Phys.Lett.93(2008)113103

非特許文献2：X.Li et al., Science 324(2009)1312

非特許文献3：X.Li et al., Nano Letters 9(2009)4268-4272

非特許文献4：S.Bae et al., Nature Nanotech,5 (2010)574

非特許文献5：C.Berger et al., J.Phys.Chem.B 108(2004)19912

非特許文献6：S.Horiuchi et al., JJAP 42(2003)L1073

非特許文献7：M.Hirata et al., Carbon 42(2004)2929

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 上記背景の下、本発明は、グラフェンからなる透明導電膜、および導電膜を、より簡便に、かつ、安定的に提供することができる方法を提供しようとするものである。

[0012] また、本発明は、多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させた、多層グラフェン被覆基板を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、鋭意研究した結果、多層グラフェンが多数集合して形成された多層グラフェン集合体を用いれば、該集合体を構成する多層グラフェンを、基板表面に直接積層させることで、透明導電膜、および導電膜として有用な多層グラフェン被覆基板を簡便にかつ安定的に製造できることを見出し、さらに検討を重ねて、本発明を完成させた。

[0014] すなわち、本発明は、

〔１〕多層グラフェン被覆基板の製造方法であって、多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることを含んでなる、製造方法、

〔２〕多層グラフェン集合体が、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン塊である、上記〔１〕の製造方法、

〔３〕多層グラフェン集合体を構成する多層グラフェンが、 $0.34 \sim 10$ nmの厚さのものである、上記〔１〕又は〔２〕の製造方法、

〔４〕積層が、多層グラフェン集合体を基板表面に擦り付けることにより実施されるものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの製造方法、

〔５〕積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液に基板表面を接触させた後、基板表面から溶媒を除去することにより実施されるものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの製造方法、

〔６〕積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液で基板表面をディップコーティングすることにより実施されるものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの製造方法、

〔７〕積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液で基板表面をスプレーコーティングすることにより実施されるものである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかの製造方法、

〔８〕溶媒が、１，２ジクロロエタン、ベンゼン、塩化チオニル、塩化アセチル、炭酸テトラクロロエチレン、炭酸ジクロロエチレン、フッ化ベンゾイル、塩化ベンゾイル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、無水酢酸、オキシ塩化リン、ベンゾニトリル、オキシ塩化セレン、アセトニトリル、テトラメチ

ルスルホン、ジオキサン、炭酸-1, 2-プロパンジオール、シアン化ベンジル、亜硫酸エチレン、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、フェニル亜リン酸二フッ化物、酢酸メチル、*n*-ブチロニトリル、アセトン、酢酸エチル、水、フェニルリン酸二塩化物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルリン酸塩化物、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリジン、*n*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-ジエチルホルムアミド、*N*-ジエチルアセトアミド、ピリジン、ヘキサメチルリン酸アミド、ヘキサン、四塩化炭素、ジグライム、トリクロロメタン、2-プロパノール、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、ジメチルアセトアミド、トルエン及びポリベンズイミダゾールから成る群から選ばれる1の溶媒若しくは2以上の混合溶媒；又は分散剤を添加した該溶媒若しくは該混合溶媒である、上記〔5〕～〔7〕のいずれかの製造方法、

〔9〕ディップコーティングにおいて、多層グラフェン分散液の温度が40℃以上であり、多層グラフェン分散液に浸漬させた基板を該液から引き上げる際の引上速度が1～1000 μm/秒である、上記〔6〕又は〔8〕の製造方法、

〔10〕多層グラフェン被覆基板における、多層グラフェンが被覆された層の厚みが、0.5～10000 nmである、上記〔1〕～〔9〕のいずれかの製造方法、

〔11〕基板が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリテトラフルオロエチレン樹脂から選ばれる樹脂からなる樹脂フィルム；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリテトラフルオロエチレン樹脂から選ばれる1の樹脂又は2以上

を混合した樹脂を表面に被覆したガラス基板；銅，ニッケル，鉄，アルミ及びチタンから選ばれる金属からなる金属箔，金属板若しくは金属フィルム；紙；ガラス状カーボン基板；又はサファイア基板である，上記〔１〕～〔１０〕のいずれかの製造方法，

〔１２〕被加工物表面に多層グラフェンをコーティングするための工具であって，被加工物表面と接触させる工具表面を有し，該工具表面に多層グラフェン集合体を保持してなる，グラフェンコーティング用工具，

〔１３〕多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，該多層グラフェン被覆基板が多層グラフェンの被覆層の厚薄によるパターンを有するものであり，

該パターンに一致する表面の凸凹を備えた転写型を準備し，該転写型の表面に基板の裏面を重ね合わせ，該基板の表面に多層グラフェン集合体からこれを構成する多層グラフェンを擦り付けることを含んでなる，製造方法，

〔１４〕多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させたのち，該基板表面をプレス加工することを含んでなる製造方法，

〔１５〕積層が，多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液，多層グラフェン粉砕液または残渣グラフェン分散液で基板表面をスプレーコーティングすることにより実施されるものである，上記〔１４〕記載の製造方法，

〔１６〕多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることを含んでなり，

該積層が，多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液，多層グラフェン粉砕液または残渣グラフェン分散液で基板表面を１流体方式スプレーコーティングすることにより実施されるものである製造方法，

〔１７〕多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることにより製造される，多層グラフェン被覆基板

に関する。

発明の効果

[0015] 本発明の製造方法によれば、原料として多層グラフェン集合体を用いることにより、基板表面に、多層グラフェンを、簡単な方法により直接積層させることができるので、従来の方法に比して、簡便に、かつ、安定的に、透明導電膜、導電膜および放熱シートとして有用な多層グラフェン被覆基板を得ることができる。したがって、本発明の製造方法は、効率的かつ安価な透明導電膜、導電膜および放熱シートの提供を可能とする。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]黒鉛坩堝の構造を示す断面図である。

[図2]黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料が装填された状態を示す。

[図3]黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料を入れ、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図4]黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の底部と上部の全てをスペーサで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図5]黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の側面部の全てをスリーブで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図6]黒鉛坩堝の構造を示す断面図であり、仮焼原料3の底部と上部及び側面部の全てをスリーブとスペーサで覆い、該坩堝を密閉した状態を示す。

[図7]仮焼原料の表面にグラフェンが生成する機構を説明した概念図（断面図）である。

[図8]黒鉛の結晶構造における、炭素六角網面の結晶方位を示す。

[図9]グラフェンが、仮焼原料の表面から外方（概略放射状）に、黒鉛結晶のa軸方向に成長する機構を説明する概念図である。

[図10]粉粒状の多様な形状の仮焼原料の周囲に、グラフェンが生成することを示す概念図（断面図）である。

[図11]従来の黒鉛材料が異方的に生成、成長する機構を示す概念図である。

[図12]グラフェンが、仮焼原料の表面より等方的に成長する機構を示す概念図である。

[図13]球状態の仮焼原料の外表面および内部にグラフェンが生成する機構を示す概念図（断面図）である。

[図14]球状態の仮焼原料の外表面にグラフェンが生成しバルク状のグラフェン塊が生成する機構を示す概念図（断面図）である。

[図15]実施例1で使用した多層グラフェン塊の表面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真。

[図16]実施例1で作製した透明導電膜表面の光学顕微鏡写真。

[図17]実施例1で作製した透明導電膜表面のSEM写真。

[図18]前図の拡大図面。

[図19]実施例2-4で得られた多層グラフェン被覆基板の表面のSEM写真。

[図20]実施例3の、PET樹脂の表面に形成された多層グラフェンからなる被覆層の表面のSEM写真。

[図21]実施例3の、アクリル樹脂の表面に形成された多層グラフェンからなる被覆層表面のSEM写真。

[図22]実施例4の、銅板の表面に形成された多層グラフェンからなる被覆層表面のSEM写真。

[図23]実施例7における、多層グラフェンの、表面の一部を写した透過型電子顕微鏡（TEM）写真。

[図24]前図の多層グラフェンの拡大図面であって、その端部の格子像を捉えたもの。

[図25]製造例3-1の生成物の、表面の電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。

[図26]前図の高倍率像を示す図面。

[図27]製造例3-1の生成物の、破面のSEM写真。

[図28]製造例3-5の生成物の、破面のSEM写真。

[図29]製造例 3－6 の生成物の、破面の S E M 写真。

[図30]製造例 3－1 のラマン分光スペクトルの測定結果である。

[図31]製造例 3－5 のラマン分光スペクトルの測定結果である。

[図32]製造例 4 の生成物の、表面の S E M 写真。

[図33]前図の高倍率像を示す図面。写真中のバーは 2 μ m である。

[図34]製造例 5 の生成物の、表面の S E M 写真である。写真中のバーは 2 0 μ m である。

[図35]製造例 7 で使用した黒鉛坩堝、ガラス状カーボン製スペーサの構造および試料充填の状態を示す模式図である。

[図36]製造例 7 で、ガラス状カーボン製スペーサの表面に生成した、気相成長黒鉛（多層グラフェン）からなる膜状生成物の生成状況を示す外観写真である。

[図37]製造例 7 で生成した膜状生成物の端部の S E M 写真。

[図38]前図で平坦に見える部分を拡大した S E M 写真。

[図39]前図の拡大図面。

[図40]図 3 7 で隆起した様に見える部分を拡大した S E M 写真。

[図41]前図の拡大図面。

[図42]製造例 8 で試料の表面部分に生成した物の S E M 写真。

[図43]前図の拡大図面。

[図44]前図の拡大図面。

[図45]製造例 9 の生成物の S E M 写真。

[図46]前図の拡大図面。

[図47]製造例 1 0 の生成物の S E M 写真。

[図48]前図の拡大図面。

[図49]製造例 1 1 で生成した、多層グラフェン塊の S E M 写真。

[図50]前図の拡大図面。

[図51]本発明の多層グラフェン塊の、多層グラフェンを、部分的に劈開させた多層グラフェン塊（製造例 1 2 ）。

[図52]前図の拡大図面。

[図53]多層グラフェン集合体を保持したグラフェンコーティング用工具の模式図。

[図54]実施例9で用いたグラフェンコーティング用工具の外観を示す図面代用写真。

[図55]実施例10で用いた転写型。

[図56]実施例10で得られた、多層グラフェンの被覆層の厚薄によるパターンを有する多層グラフェン被覆基板。

[図57]実施例11で得られた、コピー紙に被覆された多層グラフェンの表面のSEM写真。

[図58]前図の拡大図面。

[図59]実施例11で得られた、ポリエステル不織布にコーティングされた多層グラフェンの表面のSEM写真。

[図60]実施例12の多層グラフェン被覆基板の外観写真。

[図61]実施例14の多層グラフェン被覆基板の表面のSEM写真。

[図62]実施例15において液滴を滴下した、PETフィルム表面のFE-SEM写真。

[図63]実施例15において液滴を滴下した、銅板表面のFE-SEM写真。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明において、多層グラフェン集合体とは、多層グラフェンが互いに積層することなく多数集合したものであって、その形状、形態、大きさなどは問わない。具体的には、(A)内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン塊（本集合体は、等方性の黒鉛粒子の形態であるとともに、それらからなるバルク状の黒鉛構造体の形態でもあり得る。該黒鉛粒子の大きさは、約1～約1000 μm 、該黒鉛粒子を構成する多層グラフェンの大きさは、径あるいは幅が約0.1～約500 μm 、厚さが約0.34～約100nm、好ましくは約0.34～約10nm、より好ましくは約0.34～約3.5nmである。以下、本集合体を、単に、「多層グラフ

エン塊」ともいう。) ; (B) 膜状の形態をなした多層グラフェン集合体であって、各多層グラフェンが平板または球面に対して概略垂直にその黒鉛結晶のa軸方向を成長させた状態にあり、このような多層グラフェンが、平板表面または球面を覆い全体として膜状となったもの(本集合体を構成する多層グラフェンの大きさは、径あるいは幅が約1~約500 μ m、厚さが約0.34~約100nm、好ましくは約0.34~約10nm、より好ましくは約0.34~約3.5nmである。である。以下、本集合体を、単に、「膜状多層グラフェン集合体」ともいう。) ; (C) 繊維状の多層グラフェン集合体であって、多層グラフェンが該繊維の中心から外方へとその黒鉛結晶のa軸方向に成長した状態にあり、このような多層グラフェンが、多数連なって全体として繊維状の集合体を構成しているもの(本集合体の大きさは、径が1~500 μ m、長さが0.01~30mmの繊維状であり、本集合体を構成する多層グラフェンの大きさは、径が0.1~500 μ m、厚さが1~100nmである。以下、本集合体を、単に、「繊維状多層グラフェン集合体」ともいう。) ; (D) 上記(A)を構成する多層グラフェンを部分的に劈開させた多層グラフェン塊(多層グラフェンの厚さは、約0.34~約9nmである。以下、本集合体を、単に、「劈開した多層グラフェン塊」ともいう。)などが挙げられる。

[0018] 多層グラフェン集合体を構成する「多層グラフェン」は、単層のグラフェンをも含むものである。また、該「多層グラフェン」は、上記の如き大きさ、厚さをもつものであり、より詳しくは、「多層グラフェン片」である。また「多層グラフェン」の他の好ましい例としては、数層グラフェン(Few-Layer Graphene : 厚さが約0.34nm~約3.1nmである、10層程度までの多層グラフェン)が挙げられる。

[0019] かかる多層グラフェン集合体のうち、上記(A)の多層グラフェン塊の製造方法としては、残留水素を含むように仮焼した有機化合物の粉粒体を準備し、これを耐熱性材料で構成された密閉容器に入れ、該容器毎加圧されたガス雰囲気を使用した熱間静水圧加圧することを含んでなり、熱間静水圧加圧

処理における最高到達温度が900℃以上2000℃未満である製造方法が挙げられる。以下、該製造方法について説明する。

[0020] 耐熱性材料で構成された密閉容器（例えば、黒鉛製の坩堝）は、HIP処理中に仮焼原料から発生する水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスによるCVD反応を生じせしめるための反応容器の役割を担う。ガス圧による等方的な高圧を保ちつつ、内部で生成する反応ガスを外部に拡散させずに化学反応を生じさせる必要があるため、適切な材質および密閉構造とする必要がある。材質が緻密過ぎると容器（例えば、坩堝）内外の圧力差が生じてしまい容器（例えば、坩堝）は爆発的に破壊する。一方、材質が多孔質すぎると内部で発生した反応ガスが容器（例えば、坩堝）外部に拡散するため化学反応の効率が低下する。

[0021] またHIP処理後の製品を外部に取り出す必要があること、HIP処理前の原料の挿入の生産性の観点からも、できるだけ簡易に容器（例えば、坩堝）を密閉する必要があること、HIP処理時には約900℃以上の高温に曝されること、仮焼原料からの反応ガス生成による内部圧力に耐えうる強度を高温で維持する必要があることなどを鑑み、適切な材質、構造で容器（例えば、坩堝）を構成する必要がある。

[0022] 容器を構成する耐熱性材料としては、黒鉛の他、アルミナ、マグネシア、ジルコニアなどのセラミック、鉄、ニッケル、ジルコニウム、白金などの金属などが挙げられる。容器（例えば、坩堝）の材質には黒鉛材料が好適である。具体的には押出し成型、CIP成型、型込め成型、振動成型、ランマー成型などによる人造黒鉛材料、主に熱硬化性樹脂成型によるガラス状炭素を含む硬質炭素材料、炭素繊維強化炭素材料およびこれらの複合材料により構成することができる。黒鉛材料の気孔率は、容器（例えば、坩堝）内部で化学反応を効率的に生じさせるために重要であり、開気孔率（見掛け気孔率）が約20%未満のものが好適に使用できる。開気孔率が約20%以上の材質では反応ガスが容器（例えば、坩堝）外部に拡散するために黒鉛が生成するのに必要な濃度を保てない。但し、容器（例えば、坩堝）の体積と、これを

収納するH I P処理するチャンバーの容積の間にそれ程差がない場合には、たとえ容器（例えば、坩堝）の開気孔率が約20%以上であっても、容器（例えば、坩堝）外部に拡散する反応ガスの量がそれ程多くないため、効率性に大きな影響は生じない。

[0023] 本発明に使用する容器のうち、黒鉛坩堝として、例えば、仮焼原料の坩堝内部への充填、H I P処理後の生成物の取り出しを効率的におこなうために、ねじ式の黒鉛坩堝を使用することができる（図1～図3）。坩堝本体2の上部の内壁2a、坩堝蓋部1の外周部1aには所定のタップ加工によりねじ部が刻みこまれており、仮焼原料3を充填後に坩堝蓋部1をねじ部が合わさるように旋回させて、締めこむことにより密閉する。

[0024] 仮焼原料の密閉度合いを高めるために開気孔率の低い硬質の炭素材料で構成されたスペーサ4を用いて、これを、仮焼原料3の底部及び上部の全部（又は一部）を覆う状態で熱間静水圧加圧処理することにより、仮焼原料3から発生する反応ガスの坩堝上部、底部からの散逸を制御することができる。（図4）

[0025] さらに、開気孔率の低い硬質の炭素材料で構成されたスリーブ5を用いて、これを仮焼原料3の側面部の全部（又は一部）を覆う状態で（図5）、又はスペーサ4及びスリーブ5を同時に用いて、仮焼原料の回りの全部（又は一部）を覆う状態で（図6）、熱間静水圧加圧処理することにより、反応効率を高めることができる。スペーサ及びスリーブを構成する該炭素材料としては、ガラス状カーボン、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボンなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を同時に使用することができる。該炭素材料の開気孔率は、通常約0.5%未満である。なお、スペーサとスリーブについては、たとえ開気孔率が0%のもので仮焼原料の回り全部を覆ったとしても、スペーサとスリーブの合わせ目には隙間が生じるため、仮焼原料をスペーサとスリーブで密閉したことはない。

[0026] ねじ式黒鉛坩堝における、ねじの種類としては、三角ねじ（ねじ山の断面が正三角形に近い形をしたねじである。）、角ねじ、台形ねじなどが挙げら

れるが、このうち、三角ねじが好ましい。

[0027] 水素が残留する仮焼原料を使用して、H I P処理にて気相成長黒鉛を生成させるプロセスでは、使用する原料の種類に拘わらず、仮焼温度、仮焼原料の残留水素量、仮焼原料の形状、H I P処理温度、圧力、昇温昇圧速度などにより生成する黒鉛の結晶化度、真密度を制御することができる。

[0028] 残留水素量としては、H I P処理時に、本発明の目的物の製造の観点から、CVD反応に必要な水素、炭化水素、一酸化炭素、水などのガスが十分発生するような水素量であれば支障はなく、通常約6500ppm以上、好ましくは約10000ppm以上である。水素が残留する仮焼原料は、有機化合物の粉粒体を仮焼きすることにより得ることができる。この場合、通常、仮焼の温度に応じて、残留水素量が変化する。つまり、仮焼温度が高くなるにつれて、残留水素量が減少する。

[0029] 好ましい仮焼温度としては、約1000℃以下、好ましくは約800℃以下である。

[0030] このようにして得られた水素が残留する仮焼原料を、適切な条件下、H I P処理する。H I P処理時の温度は、約900℃以上で気相成長黒鉛が得られる一方、あまりに高温（例えば、約2000℃）では、励起された水素によるエッチングにより目的物がダメージを受ける（図29）。したがって、本発明において、H I P処理時の最高到達温度は、約900℃以上約2000℃未満であることが必要である。また、本発明の目的物を効率的に製造する観点からは、H I P処理時の最高到達温度は、約1100℃～約1900℃、好ましくは約1200℃～約1800℃の範囲である。

[0031] H I P処理時の最高到達圧力として適当な値は、仮焼原料の粒子サイズなどにより変化するが、通常、約1MPa～約300MPa、好ましくは約10MPa～約200MPaの範囲、好ましくは約30MPa～約200MPaの範囲で、H I P処理を好適に実施することができる。

[0032] H I P処理においては、通常、仮焼きした温度付近まで温度を上昇させる前に、まず圧力を所定の圧力まで上げ（圧力先行パターンス）、仮焼原料が飛

散しないようにした上で温度を仮焼温度付近まで上昇させ、その後、必要に応じ、昇温・加圧し、最高到達温度および最高到達圧力に達せしめるのが、生産効率の観点から望ましい。該所定の圧力としては、約70MPaが挙げられる。一方、粒子サイズが約1 μ m以下の如きに小さい場合などは、上記のような圧力先行パターンを特に必要とすることなく、効率よくHIP処理を実施することができる。

[0033] このようにして得られる本発明に係る多層グラフェン塊は、高い結晶化度を有する。本発明において、多層グラフェン塊の真密度としては、1.85 g/cm³以上が好ましく、2.0以上がより好ましく、2.1以上が更に好ましく、2.2以上が更により好ましい。但し、仮焼原料の粒子サイズが大きい場合には、後述するように、生成物中における多層グラフェン塊の生成比率が低下するため、HIP処理後の生成物の真密度をそのまま測定すると、低い真密度となる場合があり得るが、生成した多層グラフェン塊の部分の真密度が上記範囲にある限り、本発明の多層グラフェン塊として好適に使用することができる。また、該多層グラフェン塊の全気孔率としては、40%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。該多層グラフェン塊のうち、真密度と全気孔率について上記した「好ましい範囲」の任意のものをそれぞれ同時に満たすものは、それら真密度又は全気孔率のいずれか一方のみを満たす多層グラフェン塊よりも、より好ましい多層グラフェン塊である。そのようなものとしては、例えば、真密度が1.85 g/cm³以上でありかつ全気孔率が40%以上のもの、真密度が2.0 g/cm³以上でありかつ全気孔率が50%以上のものなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、その他のいずれの組合せも本発明の範囲内である。

[0034] 仮焼原料から多層グラフェンが生成する機構を図7に示した。有機化合物を仮焼きした原料粒子6を所定の条件でHIP処理すると、仮焼温度よりも高温に加熱された仮焼原料粒子6の内部から水素、炭化水素、一酸化炭素、二酸化炭素などの気体6aが発生する。気体6aは材料中の気孔を通過しながら仮焼原料粒子6の表面に到達する。この過程で、温度、圧力により励起

され物理化学的にグラフェン 7 が生成する。仮焼原料は反応ガスの発生により収縮していき、外部、内部にグラフェン 7 を形成する。

[0035] HIP 処理ではアルゴン、窒素などの気体により等しい方向に圧力がかかるため、図 8 及び図 9 に示したように、グラフェンの成長は仮焼原料粒子 6 の表面 6 s から概略放射状に、グラフェン 7 の面内方向 7 a（黒鉛結晶の a 軸方向）に成長していく。また反応初期に形成されたグラフェン 7 を起点にグラフェン 7 が炭素を連結しながら 7 a の方向に広がり、同時にグラフェン 7 が 7 c の方向に積層しながら多層グラフェンが成長する。この場合において、高圧の加圧媒体ガスが、グラフェン表面においてシールド効果を発現し、グラフェンが相互に接着・接合し、多層化することを妨げるため、グラフェンの成長が 7 c 方向でより抑制され、放射状に 7 a 方向により成長する結果、本発明に係る多層グラフェン塊が生成すると考えられる。

[0036] HIP 処理する仮焼原料の形状は、球状、楕円球状、立柱状、円柱状、繊維状、不定形の塊状など様々な形状の粉粒体が使用できる（図 10）。いずれの場合も、仮焼原料粒子 6 の表面 6 s から概略放射状にグラフェン 7 が炭素を連結しながら 7 a の方向に広がり、同時にグラフェン 7 が 7 c の方向に積層しながら多層グラフェンが成長する。このため、従来はグラフェン 7 が粒子の全体で一つの方向にそろい成長した黒鉛材料、たとえば粒子の表面には 7 a 方向が、粒子の厚さ方向には 7 c が選択的に配向した異方性の大きな黒鉛材料しか製造することができなかったが（図 11）、本発明では、グラフェン 7 の成長が 7 a の方向に向かいかつ該 7 a へ向かう成長が概略放射状に伸び、結果として、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン塊を得ることができる（図 12）。また、かかる多層グラフェン塊は、等方性の黒鉛粒子の形態であり得るし、それらがバルク状に連なった黒鉛構造体でもあり得る。

[0037] 仮焼原料の焼成温度、残留水素量、黒鉛坩堝構造、HIP 処理条件の選択により、仮焼原料 6 の内部、外部でのグラフェンの生成程度は決定される。適切な条件を選択することにより図 13 示したように仮焼原料 6 の外表面お

よび内部にグラフェンを生成させ、バルク状のグラフェン塊としての結晶化度を高め、真密度を向上させることができる。

[0038] より詳細に本発明に係るグラフェンの生成機構を説明する。仮焼きした原料は、H₁P処理においてアルゴン、窒素などの圧力媒体により等方的に加圧される。したがって、まずH₁P処理の初期段階において仮焼原料の粒の周囲に高圧、高密度な相が形成される。H₁P処理温度が仮焼温度よりも高くなると仮焼原料からの気体発生がはじまるが、高圧高密度の圧力媒体への気体の拡散係数が小さくなるため、仮焼原料の周囲に高濃度の反応気体領域(水素、炭化水素、一酸化炭素など)が形成される。H₁P処理は等方的な加圧であるために、反応気体領域は粒子の外表面に均一に、また粒子の形状に相似的に形成される。

[0039] これらの反応気体領域では、H₁P処理温度がさらに高く、具体的には約900℃以上になると励起され所謂熱CVD反応を生じてグラフェンを析出する。一般的にはCVD装置、プラズマCVD装置などを使用して基板表面に反応気体を供給してなされるCVD反応を、H₁P装置を利用して黒鉛坩堝容器内の仮焼原料周囲に発生する反応気体領域にて実施することが本発明の特徴的な反応機構である。従って球状の仮焼原料の場合は、図25に示したように球の表面から概略放射状にグラフェンが生成し、不定形の仮焼原料の場合は図34に示したように各々の表面から相似的にグラフェンが成長する。

[0040] 原料の仮焼温度に最適な範囲がある理由は、効率よくCVD反応でグラフェンを生成させるために炭化水素、水素、一酸化炭素などの適切な原料気体を構成させる必要があるためであり、たとえば約900℃を超えた仮焼温度になると残留する水素が少なくなり効率的なグラフェン析出が難しくなってくる。またH₁P処理温度に適切な範囲がある理由は、約900℃よりも低い温度では発生した気体の熱励起が生じ難くCVD反応が進行しづらいためが見出され、また約2000℃を超えた温度になると水素による析出グラフェンのエッチングの影響が大となることを見出したためである。

[0041] また使用する仮焼原料の粒子サイズについては、CVD反応が粒子の表面で主に生じるため、粒子サイズが大きいと体積に対する表面積の割合が小さくなり、結果として得られた生成物に占めるグラフェンの量が低下する。したがって、粒子サイズが小さい原料を使用した方が、グラフェン7の生成比率を高めることができる（図14）。したがって、生産効率の観点からは、球状の樹脂を使用する場合では、粒子サイズ（平均）約100 μ m以下のものを使用することが好ましい。ただし、ガラス状炭素などの硬質カーボン材料粒子などのごく表面にグラフェンを成長させる場合には、必要に応じて100 μ mよりも大きな粒子を選択することにより容易に目的とする生成物を得ることができる。

[0042] このため、従来は、基板の表面に対して平行に、炭素六角網面が膜状に積層したものなど異方性の高い黒鉛材料しか製造することができなかったが、本発明では、三次元的な空間で効率よく積層数を制御したグラフェンを生成させ、結果として、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン塊（等方性の黒鉛粒子、バルク状の黒鉛構造体を含む）を極めて短時間で製造することができる。したがって、従来は黒鉛材料から剥離する、あるいは金属の触媒効果を利用して金属基板上に形成するなどによるため、グラフェンを直接的かつ大量に合成することが困難であったが、本発明では汎用的なHIP装置および一般的な有機原料を使用して直接かつ大量にグラフェンを製造することが可能となる。

[0043] 一般に、有機化合物は、加熱することにより、高分子化が進行するとともに、構造中の酸素、窒素、水素原子が熱力学的に不安定になるために放出され、炭素化が進行する。したがって、大半の有機化合物は、約300℃以上の熱処理によりこれらの反応が進行し、約400℃以上では、炭素と適度に水素、酸素、窒素などが残留した仮焼原料になるため、本発明ではこのように仮焼きした有機化合物を仮焼原料として使用することができる。

[0044] 本発明で使用する有機化合物としては以下のものを挙げることができる。具体的には、天然有機高分子では、デンプン、セルロース、タンパク質、コ

ラーゲン，アルギン酸，ダンマル，コバール，ロジン，グッタベルカ，天然ゴム等，半合成高分子ではセルロース系樹脂，セルロースアセテート，セルロースニトレート，セルロースアセテートブチレート，カゼインプラスチック，大豆タンパクプラスチックなどを，合成高分子では熱硬化性樹脂であるフェノール樹脂，ユリア樹脂，メラミン樹脂，ベンゾグアナミン樹脂，エポキシ樹脂，ジアリルフタレート樹脂，不飽和ポリエステル樹脂，ビスフェノール A 型エポキシ樹脂，ノボラック型エポキシ樹脂，多官能基エポキシ樹脂，脂環状エポキシ樹脂，アルキド樹脂，ウレタン樹脂などを，及び，熱可塑性樹脂であるポリエステル樹脂（ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂，ポリトリメチレンテレフタレート樹脂，ポリブチレンテレフタレート樹脂，ポリエチレンナフタレート樹脂，ポリブチレンナフタレート樹脂など），塩化ビニル樹脂，ポリエチレン，ポリプロピレン，ポリスチレンなどを，合成ゴムではポリイソプレン，ブタジエンなどを，合成繊維ではナイロン，ビニロン，アクリル繊維，レーヨンなどを，その他ポリ酢酸ビニル，ABS樹脂，AS樹脂，アクリル樹脂，ポリアセタール，ポリイミド，ポリカーボネート，変性ポリフェニレンエーテル（PPE），ポリアリレート，ポリスルホン，ポリフェニレンスルフィド，ポリエーテルエーテルケトン，フッ素樹脂，ポリアミドイミド，シリコン樹脂などを使用することができる。

[0045] また石油，石炭などの化石燃料を精製する際などに生成する石油系ピッチ，石炭系ピッチ，石油コークス，石炭コークス，カーボンブラック，活性炭はもちろんのこと，資源循環型社会の形成に向け，廃棄物中の炭素の有効利用の観点から炭化システムの導入が各地で進められており，上記の各種樹脂などの混合物である廃プラスチック，廃ペットボトル，廃木材，廃植物，生ごみなどの食品系廃棄物なども，原料たる有機化合物として使用することができる。

[0046] これらの炭化水素系の原料を酸素により燃焼させ二酸化炭素，一酸化炭素として放出することなく，おもに窒素気流中などの不活性雰囲気中で所定の昇温速度・仮焼温度で焼成する。仮焼には電気，ガスなどによる外熱式のバ

ッチ炉，高い連続式多管炉，または内熱式の回転キルン炉，揺動キルン炉などを使用する。

[0047] 上記（B）の膜状多層グラフェン集合体は，上記（A）の多層グラフェン塊の製造方法において，例えばガラス状カーボン，ダイヤモンドライクカーボン，アモルファスカーボン，黒鉛，銅，ニッケル，鉄，コバルト，その他の耐熱性金属，セラミックス， SiC ， GaN ， Si ，その他の半導体などで構成された，基材を使用し，該基材表面に多層グラフェンを成長させることにより，製造することができる。この場合に，基材は，スぺーサの如き平板状である他，球状，立柱状，角錐状，円錐状，不定形状など様々な形状とすることが可能であり，またその表面は粗研磨，鏡面研磨してもよい。基材の形状や表面状態を変化させることで，得られる膜状多層グラフェン集合体の生産性や形状をコントロールすることができる。

[0048] また，上記（C）の繊維状多層グラフェン集合体は，上記（A）の多層グラフェン塊の製造方法において，同時に生成するものである。

[0049] さらに，上記（D）の劈開した多層グラフェン塊は，上記（A）の多層グラフェン塊を宿主材料とする黒鉛層間化合物（Intercalation Compound：黒鉛層の間に，硫酸イオン，アルカリ金属有機錯体などが侵入したもの）を介して製造することができる。即ち，黒鉛層間へのイオン等のインターカレーションにより，多層グラフェン塊を構成する多層グラフェンの層間が広がり，これにより多層グラフェン塊の各所に応力が発生する。さらに，かかる黒鉛層間化合物を急速加熱することにより，黒鉛結晶の c 軸方向において体積が急激に膨張する。これらの過程を通じ，多層グラフェンが効果的に劈開された，より薄い厚みをもつグラフェンを製造することができる。

[0050] グラフェン層は，電子と正孔（ホール）のいずれをもキャリアとして保持できることから，電子を受容するアクセプター型及び電子を供与するドナー型のいずれの層間化合物も形成することが可能である。このような層間化合物については，グラフェン積層数の多い黒鉛において，種々研究開発されており，黒鉛層間化合物として知られている。（稲垣道夫，炭素1989[N

o. 139] 207-213)。多層グラフェン塊を宿主材料とする黒鉛層間化合物は、常法により、例えば、多層グラフェン塊を、濃硫酸と濃硝酸の混合溶液、アルカリ金属と縮合多環炭化水素のテトラヒドロフラン溶液などに加えて攪拌することにより、調製することができる。このようにして得た黒鉛層間化合物を急速加熱する方法としては、特に限定はないが、例えば、該層間化合物を、セラミックス製の磁性ルツボなどに装填し、これを加熱した電気炉中に投じることなどが挙げられる。この場合の電気炉の温度としては、例えば、600℃～1000℃の範囲であることが好ましい。このような操作を経て、多層グラフェンの厚さは、約0.34～約9 nmとなる。該劈開した多層グラフェン塊は、元の「多層グラフェン塊」を構成する多層グラフェンよりも薄い多層グラフェンおよび単層グラフェンから構成されるため、光透過性と電気伝導性を兼ね備えた透明導電膜を作製する上で、より好ましい。

[0051] こうして得られる上記（B）～（D）の多層グラフェン集合体について、真密度や全気孔率の好ましい範囲は、多層グラフェン塊（A）について説明したのと同様である。

[0052] こうして得られる多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させる方法について説明する。

[0053] 基板としては、多層グラフェンを積層させることができる材料から成るものである限り、換言すれば、多層グラフェンが、ファンデアワールス結合により、その表面に張り付くことができる材料から成るものである限り、特に限定はないが、好ましい例として、その分子構造中に、ベンゼン核、二重結合などによる π 電子結合をもつ樹脂フィルム、又は金属箔、金属板、金属フィルム、さらには紙、ガラス状カーボン基板、サファイア基板などを挙げることができる。 π 電子結合をもつ樹脂フィルムは、グラフェンがもつ π 電子軌道との重なりにより、グラフェンとの間で、より強固なファンデアワールス結合を発現させることとなるものと考えられる。このような π 電子結合をもつ樹脂としては、ポリエステル樹脂（例えば、PET樹脂、ポリトリメチ

レンテレフタレート樹脂，ポリブチレンテレフタレート樹脂，ポリエチレンナフタレート樹脂，ポリブチレンナフタレート樹脂など），アクリル樹脂，ポリスチレン樹脂，ポリカーボネート樹脂，ポリプロピレン樹脂，ポリエチレン樹脂，ポリ塩化ビニル樹脂，ポリテトラフルオロエチレン樹脂（テフロン（登録商標）樹脂）などが挙げられ，そのうち，PET樹脂，ポリスチレン樹脂，ポリカーボネート樹脂が好ましく，機械的強度の高いPET樹脂が最も好ましい。なお，これら樹脂は，フィルム状にして，基板として用いるほか，単独で又は2以上を混合してガラス板などの表面に被覆することにより，これら樹脂で被覆されたガラス板などとし，これを基板として使用することもできる。金属箔，金属板，若しくは金属フィルムを構成する金属としては，銅，ニッケル，鉄，アルミ，チタンなどが挙げられ，このうち，銅が好ましい。紙は，植物繊維（主としてセルロース）からなる不織布の一種であり，例えば，上質紙，コート紙，ケント紙，光沢紙，模造紙，又は含浸紙などが挙げられる。

[0054] なお，基板について，「多層グラフェンを積層させることができる材料から成るもの」としては，樹脂の繊維からなる不織布を挙げることもできる。樹脂としては， π 電子結合をもつものがより好ましい。また，「 π 電子結合をもつ樹脂」としては，芳香族ポリアミド樹脂，芳香族ポリイミド樹脂，ポリエステル樹脂などを挙げることもできる。

[0055] 多層グラフェンの基板表面への積層は，ファンデアワールス結合を介してなされるものであるので，多層グラフェンを基板表面に接触させファンデアワールス結合を発現させ得る手段であれば，いかなる手段であっても，好適に使用することができる。

[0056] このような手段としては，例えば，多層グラフェン集合体を基板表面に擦り付けることが挙げられる。擦り付けは，多層グラフェン集合体を基板表面に万遍なく接触させる限り，如何なる方法で行っても差し支えない。基板及び多層グラフェン集合体の大きさにもよるが，例えば，実施例1～5の如きに，30mm四方の基板に，指で保持できるほどの大きさの多層グラフェン

塊を用いて擦り付ける場合には、縦、横、斜め、斜めの4方向に、それぞれ基板の端から端まで1回擦り付けるのを1回とカウントして、複数回（例えば2～10回程度、好ましくは3～8回程度、より好ましくは4～6回程度）実施すればよい。

[0057] 高い生産性で多層グラフェンを基板表面に被覆するには、グラフェンコーティング用工具を用いることが有効である。ここに「グラフェンコーティング用工具」とは、被加工物表面に多層グラフェンをコーティングするための工具であって、被加工物表面と接触させる工具表面を有し、該工具表面に多層グラフェン集合体を保持してなる工具である。ここに、「工具表面」とは、多層グラフェン集合体を保持させた上で、被加工物表面と接触させることにより、多層グラフェン集合体を被加工物表面に擦り付ける役割を果たす、工具の表面である。工具表面は、該役割を果たす限り、どのような形態であってもよく、例えば、平板状であっても又は緩やかな曲面状であってもよい。また、「保持」とは、ある物がある場所に留まらせている状態を意味し、その手段は問わない。したがって、例えば、多層グラフェン集合体が、接着剤などにより、工具表面に接着されている状態をも含む概念である。このようなグラフェンコーティング用工具としては、様々な形態のものが考えられるが、図53に、その例としての模式図を、図54に、実施例9で作成した回転式工具の外観写真を示す。図53で示した工具では、多層グラフェン集合体8は、台座9の表面（工具表面）に、エポキシ樹脂系接着剤層12を介して、接着されている。図53のAは、ボルト、ナット等で所定の機械装置に取り付ける形式のものである。図53のBは、手で擦り付けができるように、台座9を把持部10に接合したものである。擦り付けは、把持部10を手で持ちながら、行う。図53のCは、多層グラフェン集合体8が、接着剤層12により台座9の表面に接着され、かかる台座9が更に、回転軸11に接合されている。このため、該回転軸11を介して、リーマー、ドリル、マシニングセンターなどの回転型加工装置に取り付けることができる。これにより、多層グラフェン集合体8を、回転させながら基板材料に擦り付けるこ

とができる。該工具の材質は、その形状を維持できる限り特に限定はなく、いずれの材質からなるものであっても構わないが、そのような材質としては、例えば、硬質材料であるステンレスなどが挙げられる。

[0058] 多層グラフェンの基板表面への被覆を更に高い生産性で実施するには、強度の高い材料で構成され、ロールツーロール方式などで連続的に供給され、ある方向に所定の速度で移動する基板材料に対し、グラフェンコーティング用工具を用いて、多層グラフェン集合体を擦り付けることが有効である。擦り付けは、樹脂フィルムなどの基材を高速で移動させながら、静止した工具を押し付ける、あるいは回転させた若しくは振動させた工具を押し付けるなどにより、実施することができる。該工具は、所望の位置に固定することができ、連続的に供給される基板材料に、継続的にコーティングを施すことができる。

[0059] あるいは、積層についての別の手段としては、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液に基板表面を接触させた後、基板表面から溶媒を除去することが挙げられる。

[0060] <多層グラフェン分散液>

多層グラフェン集合体からの多層グラフェン分散液の調製は、例えば、多層グラフェン集合体を予め粉砕してから溶媒に投入し、超音波印加し、遠心分離した後に、得られた上澄みを採取することにより実施することができる。あるいは、同調製は、多層グラフェン集合体を溶媒に投入してから粉砕し、超音波印加し、遠心分離した後に、得られた上澄みを採取することによっても実施することができる。

[0061] ここにおいて、多層グラフェン集合体の表面には加圧媒体ガスが付着しているので、所望により、該多層グラフェン集合体又はこれを粉砕したものを熱処理（例えば、100℃以上の温度）して、該加圧媒体ガスを除去してから、後の工程に供してもよい。

[0062] 溶媒へ投入前の粉砕は、多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを分離し得るものであれば特に限定はなく、例えば、多層グラフ

エン集合体を、乾式、湿式の機械的粉碎装置、ミキサー、ブレンダー、ボールミル、振動ミル、超音波ミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、超音波破碎機、乳鉢などにより物理的に細片化することにより実施できる。

[0063] 溶媒へ投入後の粉碎は、溶媒中で、多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを分離し得るものであれば特に限定はなく、例えば、溶媒中の多層グラフェン集合体を回転式のミキサーなどにより物理的に細片化することにより実施できる。

[0064] 該溶媒としては、1, 2ジクロロエタン、ベンゼン、塩化チオニル、塩化アセチル、炭酸テトラクロロエチレン、炭酸ジクロロエチレン、フッ化ベンゾイル、塩化ベンゾイル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、無水酢酸、オキシ塩化リン、ベンゾニトリル、オキシ塩化セレン、アセトニトリル、テトラメチルスルホン、ジオキサン、炭酸-1, 2-プロパンジオール、シアン化ベンジル、亜硫酸エチレン、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネートなどの炭酸エステル類、フェニル亜リン酸二フッ化物、酢酸メチル、n-ブチロニトリル、アセトン、酢酸エチル、水、フェニルリン酸二塩化物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルリン酸塩化物、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジン、n-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-ジエチルホルムアミド、N-ジエチルアセトアミド、ピリジン、ヘキサメチルリン酸アミド、ヘキサン、四塩化炭素、ジグライム、トリクロロメタン、2-プロパノール、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの多価アルコール類、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、ジメチルアセトアミド、トルエン、ポリベンズイミダゾールが挙げられる。これら溶媒は、単独で又は2以上を混合して用いることができる。

[0065] また、これらの溶媒には、グラフェンの分散量を増やすため、あるいはグラフェンの溶媒中での凝集を防ぐために、分散剤を添加することができる。

分散剤としては、界面活性剤の他に、グラフェンに対して弱い結合力およびクーロン力のような電氣的な引力を有し、かつその構造中に水酸基、カルボキシ基などの親水性の官能基をもつものを挙げることができる。後者の例としては、例えば、ベンゼン核に水酸基が結合したフェノール、ナフトールなどのフェノール類のモノマー、ポリマー、スチレン、プロピレン、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの炭素二重結合を有するモノマー、ポリマー、コラーゲン、ケラチン、アクチン、ミオシン、カゼイン、アルブミン、GF P、RFPなどのタンパク質、グリシン、チロシン、スレオニン、グルタミンなどのアミノ酸などが挙げられる。

[0066] 一方、界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ドデカン酸ナトリウム）、コール酸塩（例えば、コール酸ナトリウム）、モノアルキル硫酸塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム）、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、モノアルキルリン酸塩などの陰イオン系界面活性剤（アニオン性界面活性剤）、アルキルトリメチルアンモニウム塩（例えば、セチルトリメチルアンモニウムブロミド）、ジアルキルジメチルアンモニウム塩（例えば、ジデシルジメチルアンモニウムクロリド）、アルキルベンジルジメチルアンモニウム塩（例えば、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロリド）などの陽イオン系界面活性剤（カチオン性界面活性剤）、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルカルボキシベタインなどの両性界面活性剤（双性界面活性剤）、ポリオキシエチレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンドデシルエーテル）、脂肪酸ソルビタンエステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルモノグリセリルエーテルなどの非イオン性界面活性剤（ノニオン性界面活性剤）を使用することができる。これらのうち、モノアルキル硫酸塩がより好ましい。

[0067] 上記溶媒のうち、ジメチルホルムアミド、分散剤（好ましくは、界面活性剤）を添加した水、2-メトキシエタノールなどが好ましい。

[0068] 分散剤の投入量は、溶媒重量に対して、0.001～10重量%の範囲で

あり、0.02～5重量%の範囲であることが好ましいが、透明導電膜、導電膜などの被膜形成後に洗浄工程を経る場合は、これらの範囲に、必ずしも制限されない。

[0069] 多層グラフェン集合体の投入量は、溶媒重量に対して、0.001～50重量%の範囲であり、好ましくは、0.01～10重量%の範囲である。

[0070] 超音波印加について、その手段は特に限定されないが、例えば、超音波洗浄機を用いて実施することができる。例えば、印加する超音波の周波数は、約20～約100kHzの範囲であることが好ましい。また、印加する時間は、1～60分程度が好ましい。

[0071] 遠心分離は、約100～約100000Gの加速度の範囲、好ましくは約100～約10000Gの加速度の範囲で、約1～約60分間、好ましくは約5～約30分間実施するのが好ましい。

[0072] このようにして得られる遠心分離後の上澄みには、多層グラフェンが分散されている。該分散液には、所望により、この分野で通常用いられる添加剤（例えば、増粘剤、分散剤、希薄化剤など）を加えることもできる。

[0073] リチウムイオン電池の電極材や放熱シートなどのように、光透過性が要求されない多層グラフェン被覆基板を製造する場合には、基板表面にグラフェンを厚く積層させることや、多孔質な不織布などの基板表面の凹部に多層グラフェンを積層させることが有用であるが、そのような場合には、多層グラフェンをより高濃度に含む、多層グラフェン粉砕液や残渣グラフェン分散液を使用することが有効である。

[0074] <多層グラフェン粉砕液>

多層グラフェン粉砕液は、多層グラフェン集合体を予め粉砕してから溶媒に投入するか、あるいは、多層グラフェン集合体を溶媒に投入してから粉砕することにより調製することができる。使用する溶媒および分散剤、粉砕の手段、投入する多層グラフェン集合体の量など諸条件は、多層グラフェン分散液の項に記載のとおりである。

[0075] <残渣グラフェン分散液>

残渣グラフェン分散液は、多層グラフェン分散液を調製する際に得られる、遠心分離後の残渣（遠心分離後の上澄みを除去したのちに残るもの）に、上記溶媒および必要に応じ分散剤等を添加することにより調製することができる。残渣グラフェン分散液における残渣グラフェンの濃度は、1重量%～90重量%であることが好ましい。

[0076] 多層グラフェン分散液、多層グラフェン粉砕液および残渣グラフェン分散液（以下、まとめて「多層グラフェン分散液等」という。）への基板表面の接触は、かかる目的を達し得る限り、如何なる方法によって実施してもよい。これは、通常のコーティング法、例えば、ディップコート法、スピンコート法、ダイコート法、スプレーコート法などによって実施することができる。他、インクジェット印刷、ディスペンサーによる印刷、フレキソ印刷（凸版印刷）、オフセット印刷（平版印刷）、グラビア印刷（凹版印刷）、スクリーン印刷、電子写真、熱転写・レーザー転写、スリットコート、バーコート、ブレードコート、樹脂や添加剤と組み合わせた溶融押出成型法、インフレーション法、Tダイ法、フラットダイ法、溶液流延法、カレンダー法、延伸法、多層加工法、共押出法、インフレーション法による共押出、マルチマニホールド法、ラミネート法、押し出しラミネート法、接着剤を使用したラミネート法、ウエットラミネート法、ライラミネート法、ホットメルトラミネート法、ヒートシール法、外部加熱法、内部発熱法、イオンめっき、イオンプレーティング、スパッタリングなどの既存技術を、いずれも好適に使用できる。また、基板表面からの溶媒の除去も、かかる目的を達成し得る限り、如何なる方法によって実施してもよい。これは、通常、多層グラフェン分散液等を接触させた基板表面を、常法により、乾燥させることにより実施できる。乾燥は、加熱及び／又は送風による他、自然乾燥であってもよい。

[0077] 例えば、多層グラフェン分散液等への基板表面の接触及び基板表面からの溶媒の除去は、多層グラフェン分散液等で基板表面をディップコーティングすることにより実施することができる。ディップコーティングの条件は、用いる溶媒や基板の種類、溶媒に対する多層グラフェン集合体の投入量などに

より変動するが、例えば、分散液の温度は、基板表面からの溶媒の除去（乾燥）を円滑に行うべく、40℃以上が好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上が更に好ましい。基板の引き上げ速度は、例えば溶液槽が1槽の場合で1回で成膜する場合は、1000～1μm/秒であることが好ましいが、溶液槽の多槽化による複数回の成膜を実施する場合は、必ずしもこれらの範囲に制限されず、さらに高速な成膜も可能となる。

[0078] このようにして得られる多層グラフェン被覆基板は、その被覆層の厚さが、約0.5～300nm、好ましくは約2～100nmであり、透明導電膜又は透明電極として有用である。また、リチウムイオン電池などの導電膜のように、光透過性を必要としない用途では、その必要特性により、被覆層の厚さは1～10μm程度の厚さまで厚膜化したものも有用である。

[0079] グラフェン分散液への基板表面の接触及び基板表面からの溶媒の除去をおこなう別の手法としては、グラフェン分散液を高圧の気体とともに基板表面に吹き付けるスプレーコーティング（ウェットブラストなども含む）が挙げられる。この方法では、コンプレッサーで圧縮した0.1～10MPaの空気、窒素、アルゴンなどの圧縮気体を使用し、スプレーガン、エアガンなどの気体－液体混合装置を介して、高圧高速の気体と液体の混合物を、基板表面に吹き付ける。この際、グラフェン分散液が基板表面に接触すると、グラフェンは基板表面に接触、接着しやすくなり、気体は気流により乾燥、蒸発しやすくなる。更に、必要に応じて、高温に保持した液体、気体を使用すれば、及び／又は、基板表面を別途加熱すれば、グラフェンを基板表面に効率的にコーティングすることができる。透明導電膜や導電膜および電極シートなどを大量生産する場合には、ロールツーロール方式で基板を供給しつつ、スプレーコーティング、で高圧の気体とグラフェン分散液を、高速で基板表面に吹き付けることにより、高い生産性で成膜を実施することができる。

[0080] リチウムイオン電池の電極材や放熱シートなどのように、光透過性を必要としない場合には、基板表面に、多層グラフェンを厚く積層させ厚いグラフェン層（薄い黒鉛層とも言える）を形成することや、多孔質な不織布などの

樹脂基板の内部にも多層グラフェンを積層、充填させることが有用である。そのような場合には、スプレーコーティング用の液体として、より多層グラフェン濃度の高い、多層グラフェン粉碎液や残渣グラフェン分散液を用いることが有効である。

[0081] タッチパネル用の透明導電フィルムなどのように、高い光透過性が要求される場合には、基板表面に、積層数の薄いグラフェンを薄く積層させることが有効であるが、そのような場合には、通常のスプレーコーティング（液体および気体の2つの流体を用いる、2流体方式のスプレーコーティング）では、薄いグラフェンが圧縮気体の風速により飛散しやすくなり、基板表面に着地できない確率が高くなる場合がある。したがって、これに対応するため、多層グラフェン分散液や、さらに十分に遠心分離を行った上澄みからなる、より薄いグラフェンを含む多層グラフェン分散液を使用することが有効であり、かつ、該分散液のみをノズル先端から微量の液滴として突出させる、ディスペンサーあるいはインクジェットなどの1流体方式のスプレーコーティングを用いることが、該多層グラフェンの着地率を高めるために有効である。使用するノズルの内径としては、約 $1\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $1000\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0082] 本発明の多層グラフェン被覆基板においては、上記の如く、基板表面に、多層グラフェンを積層したのち、さらに、該基板表面をプレス加工することが好ましい。特に、透明導電フィルム用途など、積層数の薄い多層グラフェンを薄く積層することが要求される場合にはなおさらである。本発明のグラフェンは積層数が薄い場合にはその厚さは 1 nm 前後になるが、一方で基板（例えば、PETフィルム）などの表面には $100\sim1000\text{ nm}$ レベルでの表面粗さや厚さの偏差がある。このため、例えば、グラフェン分散液を基板表面に接触させ溶媒を除去することにより積層させた場合、グラフェン表面と基板表面を均一かつ完全に密接させることは難しい場合がある。このような場合には多層グラフェンと基板の界面に対して、プレス加工により圧力を加えることにより、多層グラフェン表面と基板表面を接近させることが、

多層グラフェンの配向性を高め、併せて基板に対する接着力を高める上で有効であると考えられる。この場合に、さらに、同時に加熱することにより、例えば、樹脂基板の場合などは樹脂が加温により変形することが容易になり、より多層グラフェン表面と基板表面を接近させることができる。さらに、該加圧を加えるための部材の表面を精密に研磨しその表面粗さや平行度、平面度を向上させると樹脂基板などが変形により該部材表面の形状を追従するため、多層グラフェンと基板表面をより均一かつ完全に接近させることが可能になる。また、コーティングを実施する基板の表面を予めコロナ処理、プラズマ処理などの方法で清浄化、あるいは表面処理をおこない、多層グラフェンと基板の接着力を高めることも有効である。

[0083] プレス加工としては、冷間圧延、熱間圧延など、公知のいずれの手法をも使用することができるが、生産性を高めるため意味からは、ロールプレス、ホットプレスなどの量産性の高い装置を使用することが有効である。特に、加熱下ロールプレス（ホットロールプレス）を行った後、ホットプレスを行うことが有効である。ロールプレスにおける加熱温度は、使用する基板の材質に依存するが、例えば、約70℃～約300℃が好ましい。プレス荷重は、約1～1000000Nが好ましく、送り速度は、約0.1～約10cm/secが好ましい。また、ホットプレスにおける加熱温度は約70℃～約300℃が好ましく、プレス荷重は約1～約5000000Nが好ましく、時間は約10秒～10分が好ましい。

[0084] 多層グラフェンは従来の黒鉛に比較してそのグラフェン積層数が薄く大きなファンデアワールス力を有するため、このファンデアワールス力（接着力）を活用して、任意な形状に多層グラフェンを積層、充填し、結果的に結晶性の高い黒鉛構造体をえることができる。従来の黒鉛材料の製造方法では、樹脂等の原料を成形し、これを3000℃程度の高温まで徐々に炭素化、黒鉛化することにより製造されていた。この場合には、各種形状を付与するためには機械加工等により黒鉛材材料を切削、研削することや、あるいは黒鉛系の粉体とバインダーを混合し、これらをコーティング、プレス成型するなどの

煩雑な工程が必要であった。本発明では、あらかじめ大量に製造した多層グラフェンを各種形状の基板に積層、充填させる簡易な方法により、基板の持っている強度、柔軟性、軽量性などの特長と、グラフェンおよびグラフェンを積層させたグラファイトとしての導電性、熱伝導性、電磁波シールド特性、抗菌性、潤滑性、耐熱性、耐薬品性などの特長を付与することが可能になる。

[0085] 多層グラフェンを積層させていくと、その積層が進むにつれてその形態や特性は黒鉛に近づいていく。従って、本発明の方法を摘要することにより、いわゆるボトムアップ的な手法で種々の形態の黒鉛部材を製造することが可能である。

[0086] 例えば黒鉛のもつ高い熱伝導性を活かし、スマートフォンなどの薄型の携帯端末の内部に蓄積する熱、局部的に加熱されるヒートスポット対策として薄い黒鉛のシートが活用されている。従来の黒鉛部材では、例えば製鋼用の電極などの大型、肉厚の部材を加工することは確立されているが、薄いシート状の部材を加工することが難しい。このため黒鉛と硫酸などの黒鉛層間化合物を合成しこれを急速に加熱させ膨張させた膨張黒鉛を圧延、ホットプレス成型した黒鉛シートや、ポリイミドなど黒鉛化しやすい樹脂フィルムを積層させ加圧しながら3000℃程度まで熱処理した黒鉛フィルムなどが実用化されている。これらの黒鉛シートでは概ね100μm、黒鉛フィルムでは50μm程度までの厚さの部材が実用されているが、黒鉛単独では機械的強度が低く、また接着力が弱い傾向にあり、より薄くかつ機械的強度、加工性に優れたものを作ることが難しい。

[0087] 本発明の方法を応用し、比較的空隙率の高い多孔質な樹脂基板に、多層グラフェンを積層することにより、基板の空隙に多層グラフェンを充填し、薄く、高強度で伝導性、熱伝導性、耐熱性、耐薬品性、抗菌性など黒鉛の優れた特性を兼ね備えた加工性の良い部材、シートを製造することができる。基板に多層グラフェンを積層、充填する工程に特に制限はなく、前述した基板表面への多層グラフェンの積層方法など様々な加工方法を摘要することがで

きる。これらのいずれの加工方法を摘要するにせよ、多層グラフェン、特に単層をも含む数層グラフェンのもつ高い接着力により基板あるいは、グラフェン相互への無バインダーでの積層、充填が可能になる。このように無バインダーでグラフェンを積層、充填できることが特長ではあるが、生産性、大面積化などの要因からバインダーや界面活性剤などを使用することに制限はない。

[0088] 具体的な黒鉛フィルムの加工方法としては、ファンデアワールス結合を介してなされるものであるので、多層グラフェンを基板表面に接触させファンデアワールス結合を発現させ得る手段であれば、いかなる手段であっても、好適に使用することができる。多層グラフェン集合体を基板表面に擦り付ける方法、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液に基板表面を接触させた後、基板表面から溶媒を除去する方法、冷間圧延、熱間圧延、ロールプレス、ホットプレスなどを使用して、基板とグラフェンの接着力を高めること、これらの方法を適宜組合せ、繰り返す方法などが挙げられる。また、黒鉛フィルムの強度を高めるために、グラフェン分散液中にバインダー成分やこの分野で通常用いられる添加剤（例えば、増粘剤、分散剤、希薄化剤など）を加えることもできる。

[0089] タッチパネル用の透明導電フィルムの透明導電膜を形成する場合には、高い光透過性を要求されるため、繊維状、チューブ状の多層グラフェンを使用し、比較的低い被覆率で光透過性を保持しながら、電気が流れる導電パスを形成することが有効である。

[0090] <厚薄パターン>

本発明に係る多層グラフェン被覆基板のうち、多層グラフェンの被覆層の厚薄によるパターンを有する多層グラフェン被覆基板（パターン付多層グラフェン被覆基板）は、該パターンに一致する表面の凸凹を備えた転写型を準備し、該転写型の表面に基板（樹脂フィルム、不織布、紙など）の裏面を重ね合わせ、該基板の表面に多層グラフェン集合体からこれを構成する多層グラフェンを擦り付けることにより、製造することができる。

[0091] ここに、「パターン」とは、厚薄のある被覆層の一方、例えば、厚い方の被覆層（厚層）によって形成される、図形または図柄をいい、例えば、格子状、網状、水玉の地模様などが挙げられるが、これらに限定されない。パターンとして、回路（例えば、電子回路など）の配置図を用いることもできる。パターンにおいて、厚層部分は、例えば、導電層として用いることができる。該厚層部分は連続している層であってもよい。また、薄い方の被覆層（薄層部分）は、例えば、光透過性を確保するのに用いることができる。

[0092] 「転写型」とは、表面の凸凹からなるパターンを備えた支持体であって、転写型の凸部が、凹部に比べ強い力で基板を下から支え、それにより、凸部上の基板表面に、凹部より厚く多層グラフェンが擦り付けられることで、該パターンを、基板の表面に再現させる働きをするものである。転写型の形態は、例えば、平板状であっても、曲面状であってもよい。転写型の材質は、擦り付けに耐え得る強度をもつものである限り特に制限はなく、そのような材質としては、例えば、金属（例えば、アルミなど）、セラミックスなどが挙げられる。

[0093] また、擦り付けに際しては、基板が「 π 電子結合をもつ樹脂からなるフィルムや同樹脂の繊維からなる不織布」である場合には、該基板の表面を温めておいてもよい。そうすることで、樹脂が軟化し、転写型と密着するため、転写型のパターンを基板表面に再現しやすくなる。温める温度は、樹脂の種類により変動するが、好ましい範囲としては、例えば、約30℃～350℃、より好ましくは約50℃～250℃が挙げられる。この場合において、基板の温めは、常法により行うことができ、例えば、熱伝動性の良い金属製の転写型などを用いて、これを所定の温度に設定したホットプレートの上に置き、しばらく保持して転写型表面を温めた後、その上に基板を重ねることにより、達成することができる。

[0094] なお、「パターン付多層グラフェン被覆基板の製造方法」については、上記した他は、これと矛盾しない限り、「多層グラフェン被覆基板の製造方法」についての説明を適用することができる。

[0095] こうして得られるパターン付多層グラフェン被覆基板は、透明性と導電性を兼ね備えた透明導電膜として有用である他、パターンとして回路を用いれば、膜自体が回路としても機能するものである。また、パターン付多層グラフェン被覆基板は、放熱性シート、静電気除去シートなどとしても利用することができる。

[0096] 本発明において、水素量は、金属材料の水素定量方法通則（J I S Z 2 6 1 4 : 1 9 9 0。分析方法は「鋼」の条件である不活性ガス加熱法による。具体的にはアルゴンガス雰囲気中で試料を2000℃まで加熱し、発生した水素の積算量をガスクロマトグラフによって測定する。）により測定されたものである。

[0097] また、粉粒体とは、これを構成する粒子のサイズや形に明確な限定はないが、相対的に細かな粒子よりなる粉体又は比較的粗大な粒子の集合体よりなる粒体を包含する。

[0098] また、開気孔率（見掛け気孔率）とは、材料の外形状から求められる体積中に存在する、液体、気体などが侵入することができる空隙（開気孔）容積の比率である。一般的には、開気孔率が高い材料は連続孔を有し気体透過性を有する。本明細書において、開気孔率は、以下の計算式により、求める。

$$\text{開気孔率（\%）} = \{ (\text{見掛比重} - \text{かさ比重}) / \text{見掛比重} \} \times 100$$

見掛比重：粉砕しない状態の試料を用いて、ヘリウムガス置換ピクノメータ法により、島津製作所製密度計AccuPy 1330-PCWを使用して測定した値

かさ比重：試料重量を、試料の外形状より算出した体積で除した値

[0099] また、全気孔率とは、材料の外形状から求められる体積中に存在する全空隙（開気孔の他、閉気孔も含む）容積の比率である。本明細書において、全気孔率は、以下の計算式により、求める。

$$\text{全気孔率（\%）} = \{ (\text{真比重} - \text{かさ比重}) / \text{真比重} \} \times 100$$

真比重：測定対象物に含まれる空隙による影響を最小化すべく、これを微粉末に粉砕した状態で測定した比重であり、本発明中の実施例や製造例で

は $74\ \mu\text{m}$ の篩を通過した粉末試料で測定している。

[0100] なお、見掛比重、かさ比重、真比重は、それぞれ、見掛密度、かさ密度、真密度と同義である。

[0101] 本明細書において、スペーサ及びスリーブとは、いずれも黒鉛製の密閉容器内に入れて使用するものであり、該容器の内壁と仮焼原料が直接接触しないよう両者の間に挿入するものをいう。スペーサは、主に仮焼原料を上下から覆うものをいい、スリーブは、主に仮焼原料を側面から覆うものをいうが、容器の形状によっては、両者を区別する意味のない場合もあり得る。

[0102] 「バルク状」、「バルク状態」又は「バルク構造体」における「バルク」とは、基本となる構成単位が連なったものを意味する。

[0103] 平均粒子径（粒子サイズ（平均））は、レーザー回折式粒度分布測定装置を使用して、レーザー回折・散乱法により測定した。すなわち、粒子群にレーザー光を照射し、そこから発せられる回折・散乱光の強度分布パターンから、計算によって粒度分布を求めた。

本明細書において、数値の範囲を、例えば、 $1200\sim1900$ と表した場合には、 1200 以上 1900 以下を意味するものである。

実施例

[0104] 以下実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0105] 実施例 1

製造例 1 で得た多層グラフェン塊から、大きさが数 mm ～数十 mm であり、手で保持できるものを選び出した。該グラフェン塊の表面の SEM を図 15 に示す。大きさが数 μm で厚さが極めて薄い花びら状の多層グラフェンから成り、それらが多数集合した構造であることが分かる。

[0106] 厚さが $300\ \mu\text{m}$ の PET 樹脂フィルムを $30\text{mm}\times30\text{mm}$ の形状に切り出し、表面を綿棒に浸したエチルアルコールでふき取り洗浄・脱脂処理をおこない、基板とした。

[0107] 基板の表面に、上記多層グラフェン塊を手で保持してこすりつけ、基板と

多層グラフェン塊の界面で摩擦力を生じさせることにより、基板表面に、多層グラフェンを積層させ被覆層を形成した。多層グラフェン塊の基板表面へのこすりつけは、まずフィルム上の一方向（これを縦方向という）、次に縦方向に直行する横方向、更に縦方向に対して 45° の方向、更に同 315° の方向において、各方向それぞれ端から端まで1回擦り付けたのを、擦り付け回数1回とカウントして複数回実施し、十分な表面導電性が得られるように、すべての基板表面に多層グラフェンが転写されるようにした。

[0108] 得られた多層グラフェン被覆基板（透明導電膜）の表面は、薄い灰色を呈したが、同膜を介して新聞などの活字が判読可能であった。該透明導電膜表面の光学顕微鏡写真を図16に、SEM写真を図17及び図18にそれぞれ示す。これらから、基板の表面に、多層グラフェンが隙間なく被覆できていることが確認できた。基板のPET樹脂フィルムは電気伝導性がないため、電子線を照射した場合に基板表面の電子密度が高まり基板が過熱変形してしまうため、SEM観察することが困難であるが、多層グラフェンが被覆された基板では、その表面で電子伝導性が生じ、SEMでその表面を安定的に観察することができた。

[0109] 得られた透明導電膜の表面抵抗は、三菱化学アナリティック社製の表面抵抗測定装置（抵抗率計・ロレスタEP MCP-T360型）を使用して、4端子4探針法による定電流印加方式により測定した（以下においても、同様の方法により、表面抵抗を測定した）。光透過性については、可視紫外分光光度計（アズワン社製 CE1021）を使用して、400nm、500nm、600nm、700nmの各波長での光透過率を測定した（以下においても、同様の方法により、光透過率を測定した）。これらの結果を、表1-1及び表1-2に示す。

[0110] 基板として使用したPET樹脂フィルムでは、可視光領域の光は87.9%の透過率で透明であるが、電気伝導性がないために表面抵抗は無限大となり測定不能であった。これに対して、多層グラフェン塊のこすりつけにより、表面に多層グラフェンからなる被覆層が形成されたものは、こすりつける

回数によりその値が異なるが、光透過性を維持しつつ十分な電気伝導性が得られており、グラフェンからなる被覆層の厚さが極めて薄いながら、電氣的な配線膜として使用可能な表面抵抗値が得られた。

[0111] [表1-1]

表1-1

	擦り付け回数	光透過率 (%)				
		400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	平均値
PETフィルム	0	86.3	88	88.6	88.8	87.9
実施例 1	10	21.9	26.2	28.4	29.7	26.6
	5	26.3	28.4	31.9	31.7	29.6
	3	53.4	56.6	59.1	60.7	57.7

[0112] [表1-2]

表1-2

	擦り付け回数	表面抵抗 ($\Omega/\square$)			
		測定 1	測定 2	測定 3	平均値
PETフィルム	0	測定不能	測定不能	測定不能	測定不能
実施例 1	10	1,350	1,800	1,300	1,480
	5	3,450	3,050	2,820	3,110
	3	14,870	6,280	14,070	11,740

[0113] 実施例 2

製造例 2-1～同 2-6 の多層グラフェン塊、及び、製造例 2 で用意した人造黒鉛 A（新日本テクノカーボン社、IGS895）、人造黒鉛 B（東邦カーボン社、MGY-72）を、黒鉛材料として準備した。これらの真密度、見掛密度、嵩密度及び全気孔率を表 2-1 に示す。

[0114] これら黒鉛材料を用いて、実施例 1 と同様に処理して、多層グラフェン被覆基板を作製した。その際、黒鉛材料を基板に擦り付ける回数は、いずれも 5 回とした。

[0115] 各黒鉛材料について、基板表面に多層グラフェンからなる被覆層が形成されたかどうかを、光学顕微鏡で観察した。また、得られた基板についての、光透過率及び表面抵抗を測定した。結果を、表 2-2 及び表 2-3 に示す。

[0116] 市販の人造黒鉛 A 及び B では、PET 樹脂フィルム表面への被覆層の形成

はまったく生じず、表面抵抗は電流が流れないために無限大であり測定不能であった。一方、多層グラフェン塊では、真密度が 1.85 g/cm^3 未満の場合には、多層グラフェンによる被覆層が形成され難く、真密度が概ね 1.85 g/cm^3 以上でありかつ全気孔率が概ね 40% 以上であることが、被覆層の形成に必要と考えられる。また、真密度が概ね 2.0 g/cm^3 以上でありかつ全気孔率が概ね 50% 以上の場合に、良好な被覆層が形成され、均一な被覆面が得られるものと考えられる。図19に、実施例2-4の被覆層の表面のSEMを示す。なお、同図においては、部分的に花びら状の多層グラフェンが剥離している様子が観察された。

[0117] [表2-1]

表 2-1

製造例	真密度 g/cm^3	見掛け密度 g/cm^3	嵩密度 g/cm^3	全気孔率 %
2-1	1.73	1.68	1.15	33.5
2-2	1.84	1.73	1.05	42.9
2-3	1.88	1.61	1.10	41.5
2-4	1.93	1.82	0.99	48.7
2-5	2.04	1.85	0.97	52.5
2-6	2.16	1.21	0.70	67.6
人造黒鉛 A	2.12	2.09	1.98	6.6
人造黒鉛 B	2.13	2.02	1.86	12.7

[0118] [表2-2]

表 2-2

実施例	原料	被覆膜	光透過率 (%)				平均値
			400nm	500nm	600nm	700nm	
2-1	製造例 2-1	成膜せず	85.1	85.3	85.9	87.0	85.8
2-2	製造例 2-2	成膜せず	85.0	84.9	86.2	87.8	86.0
2-3	製造例 2-3	僅かに成膜	76.5	77.3	78.9	80.5	78.3
2-4	製造例 2-4	成膜	65.6	69.1	68.9	70.4	68.5
2-5	製造例 2-5	成膜	57.9	59.8	63.9	66.3	62.0
2-6	製造例 2-6	成膜、かつ、均一な被覆面	51.4	55.5	57.4	58.9	55.8
2-7	人造黒鉛 A	成膜せず	83.2	84.0	85.1	87.0	84.8
2-8	人造黒鉛 B	成膜せず	82.8	83.1	84.0	86.4	84.1

[0119] [表2-3]

表 2-3

実施例	表面抵抗 ($\Omega/\square$)			
	測定 1	測定 2	測定 3	平均値
2-1	測定不能	測定不能	測定不能	
2-2	測定不能	測定不能	測定不能	
2-3	340,000	315,600	556,890	404,163
2-4	14,870	6,280	14,070	11,740
2-5	3,450	3,050	2,820	3,107
2-6	3,200	2,850	2,780	2,943
2-7	測定不能	測定不能	測定不能	
2-8	測定不能	測定不能	測定不能	

[0120] 実施例 3

厚さが $300\mu\text{m}$ の PET 樹脂フィルム、厚さが $500\mu\text{m}$ のアクリル樹脂フィルム、厚さ $200\mu\text{m}$ のポリスチレン樹脂フィルム、厚さ 1mm のポリカーボネート樹脂フィルム、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリプロピレン樹脂フィルム、厚さ $100\mu\text{m}$ のポリエチレン樹脂フィルム、厚さ $50\mu\text{m}$ のポリ塩化ビニルフィルム、厚さ $500\mu\text{m}$ のテフロン（登録商標）樹脂フィルム、厚さ $500\mu\text{m}$ のガラス板を $30\text{mm} \times 30\text{mm}$ の形状に切り出し、それぞれの表面を綿棒に浸したエチルアルコールでふき取り洗浄・脱脂処理をおこない、基板とした。

[0121] これらの基板表面に、製造例 1 で得た多層グラフェン塊を用いて、実施例 1 と同様にして、多層グラフェンからなる被覆層が形成されるかどうかを確認した。なお、多層グラフェン塊を基板にこすりつける回数は、5 回とした。

[0122] 上記で得た基板の表面を、光学顕微鏡、SEM で観察し、被覆層形成の有無、表面の均一性を確認し、結果を表 3 に示した。ガラス以外の樹脂については、多層グラフェンからなる被覆層が形成された。特に、分子構造中にベンゼン核、二重結合などの π 電子結合をもつ樹脂が、良好な被覆層形成性を示した。これは、グラフェンがもつ π 電子軌道との重なりにより、これら π 電子をもつ樹脂の表面で、より強固なファンデアワールズ結合が発現したた

めであると考えられる。図20には、PET樹脂フィルム上に形成された、多層グラフェンからなる被覆層の表面のSEMを、図21には、アクリル樹脂フィルム上に形成された、多層グラフェンからなる被覆層の表面のSEMを、それぞれ示した。

[0123] [表3]

表 3

	被覆層の有無	被覆層表面の均一性
PET樹脂	有	極めて良好
アクリル樹脂	有	良好
ポリスチレン樹脂	有	良好
ポリカーボネート樹脂	有	良好
ポリプロピレン樹脂	有	不均一
ポリエチレン樹脂	有	不均一
ポリ塩化ビニル	有	不均一
テフロン樹脂	有	不均一
ガラス	無	

[0124] 実施例4

厚さが300 μ mの銅板、厚さが70 μ mの銅箔、厚さが30 μ mのアルミ箔、及び厚さが200 μ mのチタン板については30mm×30mmの形状に、厚さが125 μ mのシリコンウエハ、厚さが150 μ mのSiC基板、厚さが125 μ mの窒化アルミ基板、厚さが100 μ mのGaN基板、厚さが125 μ mのガラス状カーボン基板、及び厚さが100 μ mのサファイヤ基板については ϕ 50mmの形状に切り出し、表面を綿棒に浸したエチルアルコールで、ふき取り洗浄・脱脂処理をおこない、基板とした。

[0125] これらの基板表面に、製造例1で得た多層グラフェン塊を用いて、実施例1と同様に処理して、多層グラフェンからなる被覆層が形成されるかどうかを確認した。なお、多層グラフェン塊を基板にこすりつける回数は、5回とした。

[0126] 上記で得た基板の表面を、光学顕微鏡、SEMで観察し、被覆層形成の有無、表面の均一性を確認し、結果を表4に示した。銅板、銅箔、アルミ箔、チタン板、ガラス状カーボン基板、及びサファイヤ基板で、多層グラフェンからなる被覆層が確認できた。被覆面の均一性は、銅板、銅箔が最も良く、

表面全体が多層グラフェンで覆われていた。図 22 に、銅板の表面に形成された、多層グラフェンからなる被覆層の表面の SEM を示した。

[0127] [表4]

表 4

	被覆層の有無	被覆層表面の均一性
銅板	有	良好
銅箔	有	良好
アルミ箔	有	部分的に付着
チタン板	有	部分的に付着
シリコンウエハ	無	
SiC 基板	無	
窒化アルミ基板	無	
ガラス状カーボン基板	有	部分的に付着
サファイヤ基板	有	部分的に付着

[0128] 実施例 5

松浪ガラス社製のスライドガラス（幅 26 mm × 長さ 76 mm × 厚さ 0.8 mm）の全面を、エタノールを使用して、ふき取り洗浄・脱脂処理した。ポリエステル樹脂（ユニチカ社製）とアクリル樹脂を 1 : 1 の重量比で混合し、N, N-ジメチルホルムアミドに浸漬して、樹脂濃度が 5000 ppm の溶液を調製した。株式会社 SDI 製のマイクロスピードディップコーターを使用して、50℃の温度にて、10 μm/秒の引き上げ速度で、ガラス表面に樹脂をコーティングした。作製した樹脂コートガラスを、24 時間風乾させ、多層グラフェン被覆層形成用の基板とした。

[0129] この基板表面に、製造例 1 で得た多層グラフェン塊を用いて、実施例 3 と同様に処理したところ、基板表面に、多層グラフェンからなる被覆層が形成され、ガラス・樹脂・グラフェンからなる透明な複合材料を得た。

[0130] 実施例 6

0.1 重量%のラウリル硫酸ナトリウムを含む水（水＋界面活性剤）、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、2-メトキシエタノールの三種類の溶媒を準備した。製造例 1 で得た多層グラフェン塊を、各溶媒に対する重量比が 0.1 重量%になるようにそれぞれ秤量し、混合した後に、金属製のカッターを有する湿式ミキサーにより、回転数 1000 rpm で 15 分間の

解砕処理をおこない、多層グラフエオン塊が解砕された、3種類の多層グラフエオン分散液を得た。各分散液を、市販の超音波洗浄機（卓上型超音波洗浄機 W-113, 本多電子社製）に装填し、42kHz、100Wの出力で、30分間、超音波印加した。超音波印加後の溶液は、多層グラフエオン塊から花弁状の多層グラフエオンが溶液中に分散したため、黒色を呈していた。次いで、この分散液を、800Gの加速度で、30分間、遠心分離し、薄い黒色の上澄み液を回収し、グラフエオンディスプレイ用の分散液とした。

[0131] 厚さ300μmのPET樹脂フィルム、厚さ300μmの銅板を幅20mm×長さ70mmに切りだして、ディスプレイ用の基板とした。

[0132] 株式会社SDI社製のマイクロスピードディスプレイーターを使用して、表5に示した条件にて、PET樹脂フィルム及び銅板へ、ディスプレイングを行い、基板表面への多層グラフエオン被覆層の形成を試みた。

[0133] 水+界面活性剤の溶液でPET樹脂フィルムにディスプレイした場合は、溶液温度が40℃では、引上げ速度10μm/秒でも多層グラフエオン被覆層は形成されず、溶液温度が50℃より多層グラフエオンの部分的な付着が認められ、60℃で安定に被覆層が形成された。但し、80℃ではPET樹脂フィルムが熱により変形した。2-メトキシエタノールの溶液で、PET樹脂フィルムにディスプレイした場合も同様の傾向であったが、40℃の溶液温度でも被覆層が形成され、50℃で安定に被覆層が形成された。N-ジメチルホルムアミド溶液で銅板にディスプレイした場合は、40℃の溶液温度でも被覆層が形成され、50℃で安定に被覆層が形成され、60℃では均一な被覆面が得られた。

[0134] ディスプレイの場合は、溶液界面から基板が大気中に露出する際に、同時に溶液が蒸発乾燥することにより、溶液中に分散している多層グラフエオンが基板表面に積層され、被覆層が形成される。溶液温度が低い場合は、溶液の蒸発速度が遅く、溶液と基板との界面でのスムーズな乾燥が生じないため、溶液中に分散しているグラフエオンが溶液中に存在したままとなり、安定的な被覆層の形成が起こらなかったと考えられる。

[0135] [表5]

表 5

分散液	水＋界面活性剤	水＋界面活性剤	水＋界面活性剤	水＋界面活性剤
基板	P E T	P E T	P E T	P E T
分散液温度	4 0℃	5 0℃	6 0℃	8 0℃
超音波引加	あり	あり	あり	あり
引上速度	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒
グラフエンの成膜	生じず	僅かに付着	多量に成膜	基板が変形

分散液	２－メトキシエタノール	２－メトキシエタノール	２－メトキシエタノール	２－メトキシエタノール
基板	P E T	P E T	P E T	P E T
分散液温度	3 0℃	4 0℃	5 0℃	8 0℃
超音波引加	あり	あり	あり	あり
引上速度	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒
グラフエンの成膜	生じず	僅かに付着	多量に成膜	基板が変形

分散液	D M F	D M F	D M F	D M F
基板	銅板	銅板	銅板	銅板
分散液温度	3 0℃	4 0℃	5 0℃	6 0℃
超音波引加	あり	あり	あり	あり
引上速度	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒	1 0 μ m / 秒
グラフエンの成膜	生じず	僅かに付着	多量に成膜	均一に成膜

[0136] 実施例 7

製造例 1 1 で得られた多層グラフエント塊をメノウ乳鉢で粉碎し、粉碎後の試料をジメチルホルムアミドに投入し、黒鉛量が5重量%の混合溶液を作成した。この混合溶液を超音波洗浄機（W－113，本多電子社製）により超音波を印加（42kHzの周波数で30分間，出力100W）した後、遠心分離（700Gの加速度で30分）により固形分を沈降させた。得られた溶液の上澄みを使用して，溶液中に分散しているグラフエンをTEM観察用のマイクログリッドで濾過し，マイクログリッド上に捕捉された成分についてのTEM観察をおこなった。TEM観察の結果，図23のように薄いシート状で存在しているもの（多層グラフエン）が多数観察された。図24に薄いシート状でえられた多層グラフエンの端部のTEMによる格子像を示したが，グラフエン層が7層程度積層した様子が確認でき，このことから厚さ約2.1nmの多層グラフエンが得られていることを確認した。

[0137] 実施例 8

0. 1 重量%のラウリル硫酸ナトリウムを含む水（水＋界面活性剤）を準備し、実施例6と同様に処理して、多層グラフェン分散液を得た。該分散液を、グラフェンスプレーコーティング用の分散液とした。

[0138] 株式会社キソパワーツールのミニコンプレッサー（TYPE 226）を準備し、同社のエアブラシ（E1307N）に接続した。エアブラシの液体容器に分散液を装填し、0. 2 MPaの空気圧にて、分散液を噴出できるように調整した。なお、エアブラシのノズル径は、内径0. 4 mmとした。金属製のホットプレートの表面に、30 mm×30 mm×厚さ300 μ mのPET樹脂フィルムを設置し、その表面に分散液を吹き付けて、その表面を観察した。ホットプレートを加熱せずに実施した場合は表面に液滴が残り、フィルム表面にグラフェンは接着しなかったが、ホットプレートを60℃に加熱した場合は、グラフェンが接着し、多層グラフェン被覆基板が得られた。

[0139] 実施例9

製造例11で得られた多層グラフェン塊を、概略3～5 mmの形状にカッターで切りだし小片とした。外径20 mmの円盤形状の表面（工具表面）を有する台座を、鋼鉄製の ϕ 3 mm×長さ30 mmの回転軸に接合した工具を準備し、該工具表面に、多層グラフェン塊の小片を接着した（但し、工具表面の中心部から ϕ 約9 mmの部分には、多層グラフェン塊を接着しなかった。）。接着には、エポキシ樹脂系弾性接着剤（セメダイン社 EPO01N）を使用した。十分に接着剤を硬化させるために24時間放置した。完成したグラフェンコーティング用工具の外観写真を図54に示す。工具表面に、小片とした多層グラフェン塊が接着している様子が見て取れる。製作した工具をリョービ株式会社製のホビールーター（HR100）に取り付け、回転制御メモリ1にて、30 mm×30 mm×厚さ300 μ mのPET樹脂フィルムに、3分間押しつけながらフィルム全面を移動させて、多層グラフェン被覆基板を得た。

[0140] 実施例10

厚さが $120\mu\text{m}$ 、幅 150mm 、長さ 150mm のPET樹脂フィルムの表面を綿棒に浸したエチルアルコールでふき取り洗浄・脱脂処理をおこない基板とした。また、幅 160mm 、長さ 160mm 、厚さが 3mm であり、径 5mm の円形の穴が、孔の中心位置間のピッチ 9mm で全面に加工されたアルミ板を、転写型として準備した（図55）。

[0141] 表面温度を 70°C に設定したホットプレートの上に、該アルミ板を設置し、5分間保持した後に、該アルミ板の上にPET樹脂フィルムの裏面を重ね合わせ、耐熱性のテープで外周部を固定した。このPET樹脂フィルム（基板）の表面に、製造例13で得た多層グラフェン塊をこすりつけながら、該表面上に転写型の形状が浮かび上がるように、多層グラフェンをコーティングした。該基板の全表面をコーティングするのに必要な時間は概ね5分程度であった。コーティング後に、PET樹脂フィルムの外周部を $10\sim 20\text{mm}$ 幅で切断し、耐熱性テープでの接着痕などの不具合部分を除去した。こうして、幅 130mm 、長さ 130mm 、厚さ $120\mu\text{m}$ であって、転写型の円形の穴の部分を除く部分には、多層グラフェンが厚さ約 $0.5\mu\text{m}$ と比較的厚くコーティングされ、一方、転写型の円形の穴の部分には、多層グラフェンが薄くしかコーティングされていない、多層グラフェン被覆層の厚薄によるパターンを有するPET樹脂フィルム（パターン付多層グラフェン被覆基板）が得られた。該フィルムの外観写真を図56に示す。

[0142] こうして得られたパターン付多層グラフェン被覆基板について、グラフェンが厚くコーティングされた部分と、薄くしかコーティングされていない部分の表面抵抗を、それぞれ3回測定し、その平均値を求めた。光透過性については、 400nm 、 500nm 、 600nm 、 700nm の各波長での光透過率を測定し、その平均値を求めた。

[0143] 表面抵抗（平均値）は、厚くコーティングされた部分で $800\Omega/\square$ 、薄くしかコーティングされていない部分では $85000\Omega/\square$ 、また可視光での平均光透過率は、厚くコーティングされた部分では 33.5% 、薄くしかコーティングされていない部分では 85% であった。したがって、フィルム

の全面において、光透過性と導電性を兼ね備えた、多層グラフェン被覆層の厚薄によるパターンを有する透明導電膜が得られた。

[0144] 実施例 1 1

紙厚約 $90\ \mu\text{m}$ 、白色度約 84% 、坪量 $70\ \text{g}/\text{m}^2$ のコピー用紙（アスクル社製、商品名マルチペーパー スーパーセレクトスムーズ）を、幅 $150\ \text{mm}$ 、長さ $150\ \text{mm}$ に切り出し基板とした。また、径 $10\ \mu\text{m}$ のポリエステル繊維からなる、厚さ $70\ \mu\text{m}$ のポリエステル不織布を、幅 $150\ \text{mm}$ 、長さ $150\ \text{mm}$ に切り出し、他の基板とした。これらの基板の表面に、それぞれ、製造例 1 3 で得た多層グラフェン塊をこすりつけながら、多層グラフェンを被覆した。被覆は、各基板の表面において、テスターでの抵抗測定値が $1000\ \Omega$ を切るまで繰り返し実施した。基板を裏返し、裏面についても同様の被覆をおこない、表と裏の両面につき、それぞれ任意の 10箇所 で測定した抵抗値がいずれも $1000\ \Omega$ 未満になり、なおかつ表面と裏面での導通が得られるまで実施した。加工に要した時間は、コピー紙では約 6 分、ポリエステル不織布では約 8 分であった。なお、テスターは E L P A 社製のアナログテスター E A T - 0 1 B を使用した。

[0145] コピー紙にコーティングされた多層グラフェンの表面の SEM を図 5 7 及び図 5 8（前図の拡大図）に、ポリエステル不織布にコーティングされた多層グラフェンの表面の SEM を図 5 9 に示した。紙の場合はセルロース繊維の表面に、一方ポリエステル不織布の場合はポリエステル繊維の表面に、いずれも、無バイндаで、多層グラフェンがコーティングされた多層グラフェン被覆基板が得られた。

[0146] <擦り付け／ホットロールプレス／ホットプレス>

実施例 1 2

（1）厚さ $110\ \mu\text{m}$ 、秤量 $75\ \text{g}/\text{m}^2$ のポリエステル不織布をホットプレート上に固定し、ホットプレート温度を 80°C に設定した。製造例 1 3 で得た多層グラフェン塊をポリエステル不織布にこすりつけながら積層を行った（処理物 1）。

(2) 上記処理物1を、送り速度 2 cm/sec 、荷重 280 N 、ロール温度 80°C でホットロールプレスした(処理物2)。

(3) 上記処理物2を、熱板温度 80°C 、荷重 10000 N 、時間 10 min のホットプレス処理に付した(処理物3)。

(4) 上記処理物1～3のそれぞれについて、厚さ、かさ密度、抵抗率を測定した。また処理1, 2, 3の多層グラフェン被覆基板の外観写真を図60に示した。処理物1は黒色の外観であったが、処理物2, 処理物3は金属光沢を示し、処理物3の多層グラフェン被覆基板は最も金属的な光沢を呈した。処理物1, 2, 3の被覆後の厚さは各々 $83\text{ }\mu\text{m}$, $66\text{ }\mu\text{m}$, $61\text{ }\mu\text{m}$, 形状と重量から算出した嵩密度(単位: g/cm^3)は各々1.0, 1.3, 1.5であり、ロールプレス, ホットプレス処理により高密度化が実現した。高密度化により固有電気抵抗は減少し、処理物1, 処理物2, 処理物3で各々 $3.5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $1.5\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$, $0.1\text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ であった。なお固有電気抵抗の測定は表面抵抗計(ダイアインスツルメンツ社製ハイレスターUP)で実施した。

(5) 上記処理物3を、直径 10 mm の円盤状に切り出した。 120°C で1時間乾燥後の多層グラフェン被覆基板を作用極として、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内で、金属リチウムを対極に、電解液に LiBF_4 を使用して二極セルを構成し、電位範囲 $0\sim 3\text{ V}$ 、電流密度 40 mA/g にて充放電特性を測定した。測定された充放電35サイクル目の可逆容量は 210 mAh/g 、クーロン効率は 90.1% であり、リチウムオン電池負極材および集電体として十分に機能した。

(6) 上記処理物1～3と、上記ポリエステル不織布の熱拡散率をアルバック理工社製の熱拡散率測定装置(MODEL LaserPIT-M2)を使用して測定した。ポリエステル不織布の熱拡散率($10^{-6}\text{ m}^2/\text{S}$)は 0.02 であったが、処理物1～3では各々 0.318 , 0.635 , 2.502 に向上した、ポリエステル不織布に比較して、処理物3では約 1000 倍の熱拡散率が得られた。

[0147] <残渣グラフェン分散液塗布／ホットロールプレス／ホットプレス>

実施例 13

(1) 試薬特級グレード（和光純薬）の2-プロパノールの溶媒を準備した。製造例1で得た多層グラフェン塊を、溶媒に対する重量比が0.1重量%になるようにそれぞれ秤量し、混合した後に、金属製のカッターを有する湿式ミキサーにより、回転数1000rpmで15分間の解砕処理をおこない、多層グラフェン塊を解砕した後、混合液を、市販の超音波洗浄機（卓上型超音波洗浄機W-113、本多電子社製）に装填し、42kHz、100Wの出力で、30分間、超音波印加した。超音波印加後の混合液は、多層グラフェン塊から花卉状の多層グラフェンが溶媒中に分散したため、黒色を呈していた。次いで、この分散液を、800Gの加速度で、30分間、遠心分離し、上澄み液を除去した。黒色の残渣を回収し、該残渣に、2-プロパノールを、グラフェン分散量が30wt%となるように注いで攪拌し、残渣グラフェン分散液を作成した。

(2) 厚さ110 μ m、秤量75g/m²のポリエステル不織布E、厚さ50 μ m、秤量40g/m²のポリエステル不織布Fを準備し、80℃に設定されたホットプレート上に設置した。上記(1)で作製した残渣グラフェン分散液を手塗りでコーティングした後、送り速度1cm/sec、荷重500N、ロール温度80℃でホットロールプレスを実施、次いで熱板温度80℃、荷重10000N、時間10minのホットプレス処理を実施した。表面抵抗計（ダイアインスツルメンツ社製ハイレスターUP）を使用して、コーティング面および裏面の抵抗率を測定したところ、不織布Eではコーティング面で測定した場合は10 Ω ・cm、裏面で測定した場合は測定不能（電気抵抗が過大でオーバーレンジ）であり、厚い不織布を使用することにより片面が絶縁面である、導電性および熱伝導性のシートが得られた。同様に測定した不織布Fでは両面とも0.1 Ω ・cm未満であり、嵩密度は1.7まで向上していた。

[0148] <スプレーコーティング／ホットロールプレス／ホットプレス>

実施例 14

(1) 試薬特級グレード（和光純薬）の2-プロパノールの溶媒を準備した。製造例1で得た多層グラフェン塊を、溶媒に対する重量比が0.1重量%になるようにそれぞれ秤量し、混合した後に、金属製のカッターを有する湿式ミキサーにより、回転数1000rpmで15分間の解砕処理をおこない、多層グラフェン塊を解砕した後、混合液を、市販の超音波洗浄機（卓上型超音波洗浄機W-113、本多電子社製）に装填し、42kHz、100Wの出力で、30分間、超音波印加した。超音波印加後の混合液は、多層グラフェン塊から花卉状の多層グラフェンが溶媒中に分散したため、黒色を呈していた。次いで、この分散液を、800Gの加速度で、30分間、遠心分離し、上澄み液を回収し分散量が0.05mg/mlの多層グラフェン分散液を得た。

(2) 株式会社キソパワーツールのミニコンプレッサー（TYPE226）を準備し、同社のエアブラシ（E1307N）に接続した。エアブラシの液体容器に、上記(1)で調製した多層グラフェン分散液を装填し、0.2MPaの空気圧にて、分散液を噴出できるように調整した。なお、エアブラシのノズル径は、内径0.4mmとした。80℃の温度に設定した金属製のホットプレートの表面に50mm角で厚さ100μmのPETフィルム設置し、エアブラシと基板との距離を110mmに設定し、20mlの分散液をスプレーした。スプレーコーティング後に、120℃に設定したロール間で荷重400Nでのロールプレスをおこない、次いで140℃に設定した熱板にて荷重10000Nで5分間のホットプレスを行った。スプレーコーティング後およびホットプレス後の多層グラフェン積層フィルムの表面抵抗をダイアインスツルメンツ社製 ハイレスターUPを使用して、波長550nmでの光透過率を紫外可視分光光度計（CECIL社製 Auris CE2021）を使用して測定した。スプレーコート直後の光透過率は70%、表面抵抗は800000Ω/□であったが、ホットプレス後には光透過率は55%に低下したが、表面抵抗は1500Ω/□に向上した。スプレ

ーコーティング後のフィルム，および，さらにホットロールプレスおよびホットプレスを実施した後のフィルムのそれぞれについて，表面をF E - S E Mで観察した（図6 1（a）：スプレーコーティング後のフィルム，同（b）：さらに，ホットロールプレスおよびホットプレス実施後のフィルム）。全般的にグラフェンが凝集した状態が観察されたが，ホットロールとホットプレス処理によりグラフェンが平面的にフィルム上に接着され，なおかつグラフェン間の接触点が増え，導電パス形成が促進されていた。

[0149] <1 流体方式スプレーコーティング>

実施例 1 5

実施例 1 4（1）で調製した多層グラフェン分散液を用いて，空気圧でシリンダー内の分散液を先端が微細なノズルから微量突出させる，精密ディスペンサーにより，1 流体方式のスプレーコーティングを実施した。すなわち，内径1 0 0 μ mのノズルを使用して，分散液を供給する電磁弁の開閉時間，開閉距離，印加空気圧力を調整し，大凡5 0 0 μ mサイズの微量液滴を0 . 5 m m間隔で加熱された基板上に滴下した。基板としては，P E Tフィルムおよび銅板を用い，加熱温度は9 0℃とした。滴下部分の各基板表面の状況をF E - S E Mで観察した（図6 2（a）：P E Tフィルム表面の状況，同（b）：（a）の拡大図，図6 3（a）：銅板表面の状況，同（b）：（a）の拡大図）。1 0 μ m前後の大きさで厚さの薄いグラフェンがロール状に収縮しつつ被覆された部分が多数観察された。実施例 1 4などの2 流体方式でのスプレーコーティングではこのように薄いグラフェンは観察されなかったため，2 流体方式では，薄いグラフェンが空気の流れにより吹飛ばされてしまっている部分が多いと考えられる。これに対し，1 流体方式の場合は，突出した液滴がほぼ全て基板やフィルム表面に着地するため，薄いグラフェンを被覆するのに適切なプロセスであることが確認された。

[0150] <多層グラフェン塊（A）>

（製造例 1）

ペレット状のP E T樹脂（平均粒子径3 m m）を不活性ガス雰囲気中で6

00℃の最高到達温度で仮焼きした。仮焼き後の原料の残留水素量は22000ppmであった。仮焼きした仮焼原料を、嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式（三角ねじ）の黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め、仮焼き原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して600℃、70MPaの温度、圧力まで1時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1500℃の各最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。処理後の試料として、多層グラフェン塊（真密度2.08、見掛け密度1.33、嵩密度0.75、全気孔率63.9）を得た。

[0151]（製造例2）

原料としてPET樹脂に代えてフェノールホルムアルデヒド樹脂（平均粒子径20μm）を使用し、かつ、表6に示した処理条件を用いる以外は、製造例1と同様に処理して、各試料を得た（製造例2-1～製造例2-6）。

[0152]

[表6]

表 6

製造例	仮焼温度 ℃	H I P 処理		加圧ガス
		昇温昇圧パターン	最高到達 温度℃	
2-1	1000	1000℃到達まで に140Maに加圧 ，以降は500℃/ Hrで加熱。	2500	Arガス
2-2	890	800℃到達まで に120Maに加圧， 以降は500℃/H rで加熱。	2500	Arガス
2-3	890	800℃到達まで に120Maに加圧， 以降は500℃/H rで加熱。	2000	Arガス
2-4	890	800℃到達まで に120Maに加圧， 以降は500℃/H rで加熱。	2000	N ₂ ガス
2-5	890	800℃到達まで に120Maに加圧， 以降は500℃/H rで加熱。	1800	Arガス
2-6	600	600℃到達まで に120Maに加圧， 以降は500℃/H rで加熱。	1800	Arガス

[0153] (製造例3)

平均粒子径20μmのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で600、700、900、1000℃の各最高到達温度で仮焼きした。仮焼後の原料の残留水素量を分析し表7に結果を示した。各温度で仮焼きした仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式（三角ねじ）の黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め、仮焼き原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して600℃、70MPaの温度、圧力まで1時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1400℃、1800℃、2000℃、2500℃の各最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度圧力にて1時間保持し、

室温まで降温，降压した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は 8 ～ 12 時間であった。処理後の試料の嵩密度，気孔率，真密度を測定し表 7 に示した。

[0154] [表7]

表 7

製造例 番号	仮焼(焼成)		熱間静水圧加圧処理			処理後の試料の物性		
	仮焼 ℃	残留 水素量 ppm	温度 ℃	圧力 MPa	保持時間 hr	真密度 g/cm ³	嵩密度 g/cm ³	気孔率 %
3-1	600	20000	1400	190	1	2.16	0.66	69
3-2			1800	190	1	2.16	0.63	71
3-3	700	10000	1800	190	1	2.09	0.58	72
3-4	900	5000	1800	190	1	1.88	0.68	64
3-5			2000	190	1	1.93	0.99	49
3-6			2500	190	1	1.73	1.15	34
3-7	1000	2000	2000	190	1	1.83	1.01	45

[0155] 表 7 に示したように仮焼温度が 600℃，上記測定法による残留水素量が 20000 ppm の場合が最も黒鉛の理論密度に近い真密度が得られ（製造例 3-1，2），仮焼温度が高くなるにつれて，真密度の値は低下し（製造例 3-3，4），仮焼温度が 900℃，上記測定方法による残留水素量が 5000 ppm の場合は，真密度が，1.88 となった（製造例 3-4）。なお，仮焼温度が 900℃又は 1000℃において熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度が 2000℃又は 2500℃においても，真密度の値は，いずれも 2.0 未満である。図 25 には製造例 3-1 の試料表面，図 26 には図 25 の表面を拡大した電子顕微鏡写真を，図 27 には製造例 3-1 の試料破面の電子顕微鏡写真を示したが，球状の仮焼原料の表面に放射状にグラフェンが気相成長している。

[0156] 図 28 には製造例 3-5，図 29 には製造例 3-6 の試料の破面の電子顕微鏡写真を示したが，製造例 3-1 に比較するとグラフェンの成長度合が低く，特に製造例 3-6 の場合には 2000℃以上の高温で励起された水素による黒鉛のエッチングの痕跡が認められた。

[0157] 図 30 には製造例 3-1 のラマン分光スペクトルの測定結果を示した。1580 cm⁻¹付近の S P²黒鉛結合による鋭いピークが観察され，乱層構造を示

す 1360 cm^{-1} 付近のピークはほとんど認められず、その強度比 I_{1360}/I_{1580} (I_D/I_G) で表わされる R 値は 0 に近い値を示し結晶性に極めて優れる構造であった。一方、製造例 3-5 のラマンスペクトルの測定結果を図 31 に示したが、 1360 cm^{-1} 付近のピークが観察され、その強度比 I_{1360}/I_{1580} (I_D/I_G) は大きな値を示した。

[0158] (製造例 4)

平均粒子径 $500\text{ }\mu\text{m}$ のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 600°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼原料を、以後、熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度を 1400°C とすること以外は、製造例 3 と同様に処理した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は 12 時間であった。処理後の試料の電子顕微鏡写真を図 32、その表面の拡大写真を図 33 に示した。球状の粒子の全表面に放射状に成長した気相成長黒鉛が確認されたが、粒子が結合したバルク構造体は得られなかった。得られた試料の真密度は 1.80 であった。

[0159] (製造例 5)

飲料用ペットボトルの廃棄材料を細かく裁断して、平均で約 $200\text{ }\mu\text{m}$ (縦横で一番長い部分の寸法) 程度とし、不活性ガス雰囲気中で 600°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼きした原料をステンレス乳鉢で粉砕し粒状にし、これを、以後、製造例 4 と同様に処理した。黒鉛坩堝挿入から取り出しまでの所要時間は 12 時間であった。処理後の試料の電子顕微鏡写真を図 34 に示した。不定形の粒子の全表面に概略放射状に成長したグラフェンが確認された。得られた試料の真密度は 1.90 であった。

[0160] (製造例 6)

平均粒子径 $20\text{ }\mu\text{m}$ のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で 700°C の最高到達温度で仮焼きした。仮焼原料を表 8 に示した各黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を締め、仮焼原料を密閉した。該黒鉛坩堝を、熱間静水圧加圧処理時の最高到達温度を 1500°C とする以外は、製造例 4 と同様に処理した。

[0161] [表8]

表 8

製造例番号	黒鉛坩堝					スペーサ	スリーブ	処理後の試料の真密度
	嵩密度 g/cm ³	開気孔率 %	ねじ			材質:ガラス状 カーボン	材質:ガラス状 カーボン	g/cm ³
			形式	ピッチ	条数			
6-1	1.85	8	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.17
6-2	1.8	10	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.16
6-3	1.6	23	三角ねじ	1	16	なし	なし	2.05
6-4	1.85	8	三角ねじ	1	3	なし	なし	2.01
6-5	1.85	8	三角ねじ	1	5	なし	なし	2.05
6-6	1.85	8	三角ねじ	2	8	なし	なし	1.99
6-7	1.85	8	角ねじ	1	16	なし	なし	1.98
6-8	1.85	8	台形ねじ	1	16	なし	なし	2.03
6-9	1.85	8	三角ねじ	1	16	あり	なし	2.19
6-10	1.85	8	三角ねじ	1	16	あり	あり	2.23

[0162] 黒鉛坩堝の材質に、より気孔率が高く嵩密度の低いものを使用するにつれて、処理後の試料の真密度が低下する（製造例6-1～同6-3）。黒鉛坩堝のねじ形状が、ピッチ2mmの場合（製造例6-6）、条数が少ない場合（製造例6-4、同6-5）は、製造例6-1に比較して低い真密度であった。また、黒鉛坩堝のねじ形状が三角ねじ（製造例6-1）の場合に比較して、角ねじ（製造例6-7）、台形ねじ（製造例6-8）では低い真密度が得られた。

[0163] 仮焼原料を黒鉛坩堝に挿入、密閉する際に、気体透過性が低く開気孔率が0%のガラス状カーボンでスペーサを作製し、仮焼原料の上部及び下部を全て覆うように設置した場合は（図4、製造例6-9）、真密度は2.19まで上昇し、さらに仮焼原料の側面部を全て覆うように、スリーブを合わせて使用した（図6）製造例6-10では、2.23の真密度が得られた。

[0164] <膜状多層グラフェン集合体（B）>

（製造例7）

平均粒子径20μmのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を、不活性ガス雰囲気中で500℃の最高到達温度で仮焼した。仮焼後の原料の残留水素量は40000ppmであった。仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式の黒鉛坩堝に、ガラス状カーボン製のスペーサで挟む形態で密閉した。なお図35に示すように黒鉛坩堝の上蓋のねじを締

めることにより、上部スペーサが黒鉛坩堝のガイド部に、ねじの締めつけ力により圧接し密閉度を高めるようにした。この黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して700℃、70MPaの温度、圧力まで1時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1800℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。なお、ガラス状カーボン製のスペーサは鏡面研磨を実施したものを使用した。

[0165] 処理後の試料を取り出したところ、図36に示したようにガラス状カーボン製のスペーサ表面に銀色を呈し、金属的な光沢をもった膜状の生成物が堆積した。この膜状生成物は容易にスペーサから剥離できる一方、薄い膜として自立できる強度を有していた。得られた膜状生成物の表面を電子顕微鏡で観察したところ、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン集合体の一形態として、各多層グラフェンが、スペーサ表面に対して、概略垂直方向に成長したものが集合している様子が観察された。また、その中には、多層グラフェンが花びら様に成長したもの（多層グラフェン塊）も含まれていた。（図37～図41）

[0166] <繊維状多層グラフェン集合体（C）>

（製造例8）

平均粒子径20μmのフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で焼成した。仮焼した仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式の黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め、仮焼き原料を密閉した。密閉後の黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して700℃、70MPaの温度、圧力まで1時間で到達させ、その後時間あたり300℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて1400℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。処理後の試料の見かけ密度は1.60、真密度は

2. 09であった。

[0167] 処理後の試料には、径数 μm 、長さが数 μm から数 mm の繊維状の気相成長炭素繊維が生成した（図42～図44）。この繊維は、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン集合体の一形態を呈し、多層グラフェンが該繊維の中心から外方へとその黒鉛結晶を成長させた特殊な形状をしていた。この繊維状のものは、材料内部にも存在するが、表面部分ではかなり長いものに成長していた。

[0168]（製造例9）

HIP処理の条件において、700℃以降の昇温速度を時間あたり700℃とし、最高到達温度を1450℃とする以外は、直前の製造例と同様に処理した。処理後の試料の見かけ密度は1.66、真密度は2.05であった。

処理後の試料には、直前の製造例の生成物と同じ形態のものが、同様に生成していた（図45～図46）。

[0169]（製造例10）

仮焼の最高到達温度を500℃、HIP処理の条件において、700℃以降の昇温速度を時間あたり500℃、最高到達温度を1800℃とする以外は、直前の製造例と同様に処理した。処理後の試料の見かけ密度は1.77、真密度は2.07であった。

処理後の試料には、直前の製造例の生成物と同じ形態のものが、同様に生成していた（図47～図48）。

[0170] <多層グラフェン塊（A）>

（製造例11）

平均粒子径20 μm のフェノールホルムアルデヒド樹脂粉末を、不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で仮焼した。仮焼後の原料の残留水素量は20000ppmであった。この仮焼原料を嵩密度1.80、開気孔率10%の材質で構成されたねじ式の黒鉛坩堝に装填し、ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め、仮焼き原料を密閉した。密閉後の黒鉛坩堝を熱間静水

圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して700℃、70MPaの温度、圧力まで1時間で到達させ、その後時間あたり500℃の昇温速度で加熱、加圧して190MPaの最高到達圧力にて、1800℃の最高到達温度で昇温昇圧し、最高到達温度、圧力にて1時間保持し、室温まで降温、降圧した。得られたバルク状の生成物の真密度は、2.17であった。また、得られた気相成長黒鉛のSEMを図49に、その拡大したものを図50に示したが、内側から外方へと延びた、多層グラフェンが集合して、塊を形成していた。

[0171] <劈開した多層グラフェン塊 (D)>

(製造例12)

製造例3-2の多層グラフェン塊5gをガラス製三角フラスコに秤量し、濃硫酸80ml、濃硝酸20mlの混合溶液を加えて、テフロン（登録商標）製のスターラーにて攪拌させながら24時間反応させた。塊状の試料は、反応開始後30分程度から、黒鉛層間に硫酸イオンが侵入した黒鉛硫酸層間化合物の生成により、徐々に崩壊し、反応終了後には微粒の粒子が溶液中に分散した状態に至った。反応後の試料を乾燥後にセラミックス製の磁性ルツボに装填し、700℃に加熱した電気炉中に磁性ルツボごと投じて急熱処理をした。700℃に設定した電気炉での急激な熱処理により、熱処理後の試料は3倍程度の容積に膨張した。図51、図52には、熱処理後の試料のSEMを示したが、熱処理により多層グラフェン層間から急激に硫酸イオンが分解し放出されたことにより、より薄い多層グラフェンに劈開された状態が観察された。

[0172] <多層グラフェン塊 (A)>

(製造例13)

ペレット状のPET樹脂（平均粒子径3mm）を不活性ガス雰囲気中で600℃の最高到達温度で仮焼きした。仮焼き後の原料（仮焼原料）を粉碎、分級して、平均粒子径約10μm～100μmの仮焼原料を得た。仮焼き後の原料の残留水素量は22000ppmであった。仮焼きした仮焼原料を、嵩密

度 1.80, 開気孔率 10% の材質で構成されたねじ式 (三角ねじ) の黒鉛坩堝に装填し, ねじ式の上蓋を旋回しながらねじを締め, 仮焼き原料を密閉した。該黒鉛坩堝を熱間静水圧加圧装置に装填した後にアルゴンガスを使用して 600℃, 70 MPa の温度, 圧力まで 1 時間で到達させ, その後時間あたり 500℃ の昇温速度で加熱, 加圧して 190 MPa の最高到達圧力にて, 1500℃ の各最高到達温度で昇温昇圧し, 最高到達温度圧力にて 1 時間保持し, 室温まで降温, 降圧した。処理後の試料として, 多層グラフェン塊 (真密度 2.08, 見掛密度 1.33, 嵩密度 0.75, 全気孔率 63.9) を得た。

産業上の利用可能性

[0173] 本発明は, 多層グラフェン被覆基板の新規な製造方法を提供する。かかる多層グラフェン被覆基板は, 透明導電膜又は導電膜として, 液晶ディスプレイ, プラズマディスプレイなどのパネル用電極, ノートパソコン, 携帯電話, タッチパネルなどの表示素子用電極, あるいは, リチウムイオン電池, リチウムイオンキャパシタ, 燃料電池, 薄膜太陽電池, その他一次電池, 二次電池などの電極, などに利用可能である。

符号の説明

- [0174] 1 坩堝蓋部
1 a 坩堝蓋部の外周部
2 坩堝本体
2 a 坩堝本体の上部の内壁
3 仮焼原料
4 スペーサ
5 スリーブ
6 仮焼原料粒子
6 a 気体
6 s 仮焼原料粒子の表面
7 グラフェン

- 7 a 黒鉛六角網面の面内方向（黒鉛結晶の a 軸方向）
- 7 c 黒鉛結晶の c 軸方向
- 8 多層グラフェン集合体
- 9 台座
- 10 把持部（手で持つ部分）
- 11 回転軸
- 12 接着層（多層グラフェン集合体を台座に接着している接着材の層）

請求の範囲

- [請求項1] 多層グラフェン被覆基板の製造方法であって、多層グラフェン集合体から、これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることを含んでなる、製造方法。
- [請求項2] 多層グラフェン集合体が、内側から外方へと延びた多層グラフェンが集合してなる多層グラフェン塊である、請求項1の製造方法。
- [請求項3] 多層グラフェン集合体を構成する多層グラフェンが、0.34～10 nmの厚さのものである、請求項1又は2の製造方法。
- [請求項4] 積層が、多層グラフェン集合体を基板表面に擦り付けることにより実施されるものである、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項5] 積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液に基板表面を接触させた後、基板表面から溶媒を除去することにより実施されるものである、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項6] 積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液で基板表面をディップコーティングすることにより実施されるものである、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項7] 積層が、多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液で基板表面をスプレーコーティングすることにより実施されるものである、請求項1～3のいずれかの製造方法。
- [請求項8] 溶媒が、1,2ジクロロエタン、ベンゼン、塩化チオニル、塩化アセチル、炭酸テトラクロロエチレン、炭酸ジクロロエチレン、フッ化ベンゾイル、塩化ベンゾイル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、無水酢酸、オキシ塩化リン、ベンゾニトリル、オキシ塩化セレン、アセトニトリル、テトラメチルスルホン、ジオキサン、炭酸-1,2-プロパンジオール、シアン化ベンジル、亜硫酸エチレン、イソブチロニトリル、プロピオニトリル、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、フェニル亜リン酸二フッ化物、酢酸メチル、n-ブ

チロニトリル、アセトン、酢酸エチル、水、フェニルリン酸二塩化物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルリン酸塩化物、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリジン、n-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-ジエチルホルムアミド、N-ジエチルアセトアミド、ピリジン、ヘキサメチルリン酸アミド、ヘキサン、四塩化炭素、ジグライム、トリクロロメタン、2-プロパノール、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、2-メトキシエタノール、ジメチルアセトアミド、トルエン及びポリベンズイミダゾールから成る群から選ばれる1の溶媒若しくは2以上の混合溶媒；又は分散剤を添加した該溶媒若しくは該混合溶媒である、請求項5～7のいずれかの製造方法。

[請求項9] ディップコーティングにおいて、多層グラフェン分散液の温度が40℃以上であり、多層グラフェン分散液に浸漬させた基板を該液から引き上げる際の引上速度が1～1000 $\mu\text{m}/\text{秒}$ である、請求項6又は8の製造方法。

[請求項10] 多層グラフェン被覆基板における、多層グラフェンが被覆された層の厚みが、0.5～10000 nmである、請求項1～9のいずれかの製造方法。

[請求項11] 基板が、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリテトラフルオロエチレン樹脂から選ばれる樹脂からなる樹脂フィルム；ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂及びポリテトラフルオロエチレン樹脂から選ばれる1の樹脂又は2以上を混合した樹脂を表面に被覆したガラス基板；銅、ニッケル、鉄、アルミ及びチタンから選ばれる金属からなる金属箔、金属板若しくは金属フィルム；紙；ガラス状カーボン

基板；又はサファイア基板である，請求項 1 ～ 10 のいずれかの製造方法。

[請求項12] 被加工物表面に多層グラフェンをコーティングするための工具であって，被加工物表面と接触させる工具表面を有し，該工具表面に多層グラフェン集合体を保持してなる，グラフェンコーティング用工具。

[請求項13] 多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，該多層グラフェン被覆基板が多層グラフェンの被覆層の厚薄によるパターンを有するものであり，

該パターンに一致する表面の凸凹を備えた転写型を準備し，該転写型の表面に基板の裏面を重ね合わせ，該基板の表面に多層グラフェン集合体からこれを構成する多層グラフェンを擦り付けることを含んでなる，製造方法。

[請求項14] 多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させたのち，該基板表面をプレス加工することを含んでなる製造方法。

[請求項15] 積層が，多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液，多層グラフェン粉砕液または残渣グラフェン分散液で基板表面をスプレーコーティングすることにより実施されるものである，請求項 14 記載の製造方法。

[請求項16] 多層グラフェン被覆基板の製造方法であって，多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることを含んでなり，

該積層が，多層グラフェン集合体から調製された多層グラフェン分散液，多層グラフェン粉砕液または残渣グラフェン分散液で基板表面を 1 流体方式スプレーコーティングすることにより実施されるものである製造方法。

[請求項17] 多層グラフェン集合体から，これを構成する多層グラフェンを基板表面に積層させることにより製造される，多層グラフェン被覆基板。