

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 073**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05	(2007.01) B01J 23/72	(2006.01)
B21B 1/00	(2006.01) B01J 27/04	(2006.01)
B32B 15/20	(2006.01) B01J 37/18	(2006.01)
C22C 9/00	(2006.01)	
C22C 9/02	(2006.01)	
C22F 1/08	(2006.01)	
C01B 32/20	(2007.01)	
B82Y 30/00	(2011.01)	
B82Y 40/00	(2011.01)	
B01J 37/00	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.05.2012 PCT/JP2012/064077**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12165548**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2012 E 12793061 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2716601**

54 Título: **Lámina de cobre para fabricar grafeno y método de fabricación de grafeno**

30 Prioridad:

02.06.2011 JP 2011124686
15.11.2011 JP 2011249471
29.11.2011 JP 2011260500

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2017

73 Titular/es:

JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION
(100.0%)
6-3, Otemachi 2-chome
Chiyoda-ku Tokyo 100-8164, JP

72 Inventor/es:

CHIBA, YOSHIHIRO y
YAMAJI, TATSUYA

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 628 073 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

Lámina de cobre para fabricar grafeno y método de fabricación de grafeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una lámina de cobre para producir grafeno y a un método de producción de grafeno usando la misma.

Descripción de la técnica relacionada

10 El grafito tiene una estructura estratificada en la que se lamina una pluralidad de capas de anillos de seis miembros de carbono dispuestas de manera plana. El grafito que tiene una capa monoatómica o varias capas atómicas alrededor se denomina grafeno u hoja de grafeno. La hoja de grafeno tiene propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas propias, y en particular tiene una alta velocidad de movilidad de los portadores. Por tanto, se espera que la hoja de grafeno se aplique en diversas industrias como separador de pilas de combustible, electrodo transparente, película fina conductora para un dispositivo de visualización, lámpara fluorescente "libre de mercurio", material compuesto, vehículo para sistema de administración del fármaco (DDS), etc.

15 Como método de producción de la hoja de grafeno, se sabe que el grafito se pela con una cinta adhesiva. Sin embargo, existen problemas en cuanto a que el número de la(s) capa(s) de la hoja de grafeno obtenida no es uniforme, es difícil proporcionar una hoja de grafeno de área amplia y no es adecuado para la fabricación en serie.

20 Se ha desarrollado una tecnología en la que un catalizador de metal grafitizado monocristalino de tipo hoja se pone en contacto con una sustancia carbonosa y después se trata térmicamente para hacer crecer la hoja de grafeno (método de deposición química en fase de vapor (CVD)) (bibliografía de patente 1). Como catalizador de metal grafitizado monocristalino se describe por ejemplo un sustrato de metal compuesto por Ni, Cu o W.

De manera similar, se ha notificado una tecnología en la que se forma una película de grafeno mediante el método de deposición química en fase de vapor sobre una capa de cobre formada sobre una lámina de metal de Ni o Cu o un sustrato de Si. La película de grafeno se forma a aproximadamente 1000°C (bibliografía no patente 1).

25 De manera similar, la bibliografía no patente 4 describe el efecto de la rugosidad de la superficie y la concentración de materia prima sobre el crecimiento de grafeno a escala de oblea.

La bibliografía no patente 2 describe una producción rodillo a rodillo de películas de grafeno sobre sustratos de cobre flexibles.

La bibliografía de patente 2 describe la producción de láminas de cobre laminadas con excelente flexibilidad, por ejemplo para su uso en elementos de cableado flexibles.

30 La bibliografía no patente 3 describe láminas de cobre tridimensionales preparadas mediante deposición por electroless sobre geles con micropatronos.

La bibliografía de patente 3 describe el uso de lámina de cobre laminada para electrodos.

[Bibliografía de la técnica anterior]

[Bibliografía de patente]

35 [Bibliografía de patente 1] Publicación de patente no examinada japonesa (Kokai) 2009-143799

[Bibliografía de patente 2] Documento JP 2000 256765 A

[Bibliografía de patente 3] Documento JP 2011 070830 A

[Bibliografía no patente]

[Bibliografía no patente 1] SCIENCE vol. 324 (2009) págs.1312-1314

40 [Bibliografía no patente 2] Bae *et al.*, Nature Nanotechnology, vol. 5, n.º 8, 25 de junio de 2010, págs. 574-578

[Bibliografía no patente 3] Smoukov *et al.*, Advanced Materials, vol. 17, n.º 6, 11 de marzo de 2005, págs. 751-755

[Bibliografía no patente 4] Luo *et al.*, Chemistry of Materials, vol. 23, n.º 6, 22 de marzo de 2011, págs. 1441-1447

Sumario de Invención

Problemas que van a resolverse mediante la invención

45 Sin embargo, producir el sustrato de metal monocristalino no es fácil y genera altos costes, es difícil proporcionar un

5 sustrato de área amplia, y por tanto es difícil proporcionar una hoja de grafeno de área amplia, tal como se describe en el documento de patente 1. Por otro lado, el documento no de patente 1 describe que se usa Cu como sustrato. El grafeno no se hace crecer sobre una lámina de cobre en una dirección en el plano en un plazo breve de tiempo. Se recuece una capa de Cu formada sobre un sustrato de Si para proporcionar granos gruesos, proporcionando de este modo un sustrato. En este caso, el tamaño de grafeno se limita al tamaño del sustrato de Si, y sus costes de producción también son altos.

10 En el presente documento, el motivo de la superioridad del cobre como catalizador de crecimiento de grafeno es que el cobre disuelve poco carbono. Cuando el cobre actúa como catalizador, los átomos de carbono producidos mediante descomposición térmica de un gas de hidrocarburo forman grafeno sobre la superficie del cobre. Una vez que el cobre se cubre con grafeno, el cobre ya no actúa más como catalizador. El gas de hidrocarburo no se descompondrá térmicamente de manera adicional, y es poco probable que se forme una pluralidad de capas de grafeno. En lugar de eso, se proporciona una monocapa de grafeno. En este sentido, un monocristal de cobre es bueno como sustrato para producir grafeno. Sin embargo, como el monocristal de cobre es caro y tiene un tamaño limitado, no es adecuado para formar una película de grafeno de área grande.

15 Por otro lado, la lámina de cobre puede proporcionar fácilmente un área grande. Sin embargo, cuando el presente inventor produjo grafeno usando la lámina de cobre como sustrato, se encontró que la resistencia de hoja de grafeno aumentaba degradando la calidad.

20 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una lámina de cobre para producir grafeno que pueda producir grafeno que tenga un área grande con costes bajos y un método de producción de grafeno usando la misma.

Medios para resolver los problemas

25 Una lámina de cobre laminada en frío para producir grafeno, que incluye óxidos y sulfuros que tienen cada uno un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más, que tienen un número total de $15/\text{mm}^2$ o menos medidos usando un microscopio electrónico de barrido, y/o que incluye óxidos y sulfuros que tienen cada uno un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más, que tienen un número total de $100/\text{mm}^2$ o menos medidos para un área que tiene un área total de 3mm^2 dentro de una profundidad de $10 \mu\text{m}$ desde una superficie que es una sección transversal paralela a una dirección de laminación usando un microscopio electrónico de barrido, en la que la lámina de cobre laminada en frío tiene un número de porciones dentadas que es de $20/\text{mm}^2$ o menos, contándose la porción dentada que tiene una profundidad d_s de $1,5 \mu\text{m}$ o más; $d_s = DS - DM$; donde DM es la altura más baja midiendo una superficie de 1mm^2 usando un microscopio confocal y mediante cada perfil de altura de una parte granular rodeada por un contorno en la imagen bidimensional de la superficie obtenida, en la que la superficie de 1mm^2 se mide tras calentarse a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, y DS es la altura más alta que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ a lo largo de una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de DM, y/o la lámina de cobre laminada en frío que se ha calentado a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón y que tiene un número de porciones convexas que es de $100/\text{mm}^2$ o menos, contándose la porción convexa que tiene una altura d_t de $1,5 \mu\text{m}$ o más; $d_t = HM - HS$; donde HM es la altura más alta midiendo una superficie de 1mm^2 usando un microscopio confocal y mediante cada perfil de altura de una parte granular rodeada por un contorno en la imagen bidimensional de la superficie obtenida, en la que la superficie de 1mm^2 se mide tras calentarse a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, y HS es la altura más baja que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ en una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de HM.

45 Preferiblemente, en la lámina de cobre para producir grafeno de la presente invención, la pureza de Cu es del 99,95 al 99,995% en masa.

Preferiblemente, la lámina de cobre para producir grafeno de la presente invención consiste en cobre tenaz según la norma JIS-H3100; o consiste en cobre libre de oxígeno según la norma JIS-H3100, o contiene el 0,050% en masa o menos de uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consiste en Sn y Ag con respecto al cobre tenaz o el cobre libre de oxígeno.

50 Además, la presente invención proporciona un método de producción de grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno, que comprende las etapas de: proporcionar un gas que contiene carbono al tiempo que se coloca la lámina de cobre calentada para formar grafeno sobre una superficie de la lámina de cobre para producir grafeno; aplicar mediante laminación una hoja de transferencia sobre la superficie del grafeno, y atacar con ácido y retirar la lámina de cobre para producir grafeno mientras se transfiere el grafeno a la hoja de transferencia.

55 Efecto de la invención

Según la presente invención, puede proporcionarse una lámina de cobre que puede producir grafeno que tiene un área grande con costes bajos.

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] Un diagrama de proceso que muestra un método de producción de grafeno según una realización de la presente invención.

[Figura 2] Un ejemplo de una imagen de microscopio confocal de una superficie de una lámina de cobre.

5 [Figura 3] Un perfil de altura de una parte granular en el punto S (corresponde a una porción dentada) en la figura 2.

[Figura 4] Un perfil de altura de una parte granular en el punto T (corresponde a una porción convexa) en la figura 2.

[Figura 5] Una imagen tridimensional de la imagen de microscopio confocal en la figura 2.

[Figura 6] Una imagen de SEM de una superficie y una sección transversal de una muestra en el ejemplo 6 antes de calentar.

10 [Figura 7] Una imagen de SEM de una superficie y una sección transversal de una muestra en el ejemplo 6 después de calentar.

[Figura 8] Un mapeo de oxígeno mediante un análisis de superficie usando un microscopio electrónico de barrido.

Descripción de las realizaciones

15 A continuación en el presente documento se describirán una lámina de cobre para producir grafeno y un método de producción de grafeno según la presente invención. El símbolo "%" en el presente documento se refiere a % en masa, a menos que se especifique de otro modo.

La lámina de cobre incluye un óxido y un sulfuro que tienen cada uno un diámetro de 0,5 μm o más, que tienen un número total de 15/mm² o menos medidos usando un microscopio electrónico de barrido antes de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón.

20 El presente inventor buscó la causa del aumento en la resistencia de hoja de grafeno y la baja calidad cuando se produce grafeno usando la lámina de cobre como sustrato, y encontró que la lámina de cobre es desigual, inhibiendo de este modo el crecimiento de grafeno. Específicamente, cada enlace de átomos de carbono en el grafeno es del orden de nm, sin embargo una irregularidad de superficie de la superficie de la lámina de cobre es del orden de μm . Se contempla que cuando la irregularidad de superficie (desigualdad) de la superficie de la lámina de cobre es grande, los enlaces de átomos de carbono en grafeno se cortan, dando como resultado la alta resistencia de hoja.

25 Si se usa una lámina de cobre de alta pureza que incluye más del 99,995% en masa de Cu, puede proporcionarse una lámina de cobre lisa que tiene baja desigualdad de superficie. Sin embargo, la lámina de cobre se produce a costes altos y tiene un tamaño limitado.

30 El presente inventor encontró que cuando se calientan el óxido y el sulfuro de la lámina de cobre contenidos en un lingote para fabricar la lámina de cobre mediante laminación a una temperatura de alrededor de 1000°C a la que se produce grafeno, se generan bultos, huecos u hoyos que inducen la irregularidad sobre la superficie de la lámina de cobre. Basándose en los hallazgos, limitando el tamaño y el número de óxidos y sulfuros presentes sobre la superficie de la lámina de cobre (o dentro de la lámina de cobre) puede producirse grafeno de alta calidad.

35 Un motivo por el que se especifican el óxido y el sulfuro antes de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón es porque el óxido y el sulfuro presentes cerca de la superficie de la lámina de cobre se evaporan en las proximidades de 1000°C tal como se describió anteriormente, y se rompe la superficie de la lámina de cobre generando bultos, huecos u hoyos.

40 Además, un motivo por el que se especifican el óxido y el sulfuro que tienen cada uno un diámetro de 0,5 μm o más, es porque el óxido y el sulfuro, que tienen cada uno un diámetro de 0,5 μm o más, generan fácilmente la irregularidad sobre la superficie de la lámina de cobre.

45 En el presente documento, se mide el diámetro tal como se muestra en la figura 8. En primer lugar, se observan oxígeno y azufre mediante mapeo usando un análisis de superficie mediante un microscopio electrónico de barrido con un análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) por campo de visión de 1 mm x 1 mm de la superficie de la lámina de cobre. La figura 8 muestra un mapeo de oxígeno. A continuación, se selecciona un área con la concentración más alta de oxígeno o azufre (símbolo R en la figura 8) dentro de un área de mapeo, y se realiza un análisis de línea (símbolo LN en la figura 8) que tiene una longitud de 10 μm en toda el área. Esto se debe a que el análisis de línea tiene una alta precisión de medición en una concentración del elemento mientras que con el mapeo es difícil determinar un valor absoluto de la concentración del elemento de manera precisa.

50 Entonces, en el análisis de línea, se define el valor de concentración más bajo de oxígeno o azufre como base. Se coteja con el mapeo una posición que tiene la concentración que es el 5% en masa más alta que la de la base. Se determina un tono de color en la posición que tiene la concentración que es el 5% en masa más alta que la de la

base dentro de un área de mapeo. La posición que tiene la concentración más alta que el tono de color (es decir, la posición que tiene la concentración que es el 5% en masa más alta que la de la base) se considera como el óxido o el sulfuro. Sobre el área de mapeo, se determina que un agregado (un contorno U en la figura 8) de la posición que tiene la concentración que es el 5% en masa más alta que la de la base se considera como el área del óxido o el sulfuro. Se miden una longitud T y una longitud M máximas en su dirección vertical del área, y se determinó un valor promedio de estos valores. El valor promedio se considera como diámetro del óxido o el sulfuro. El número total de óxidos y sulfuros que tiene el diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más es de $15/\text{mm}^2$ o menos.

La lámina de cobre incluye el óxido y el sulfuro que tienen cada uno un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más, que tienen un número total de $100/\text{mm}^2$ o menos, medidos para un área que tiene un área total de 3mm^2 dentro de una profundidad de $10 \mu\text{m}$ desde una superficie que es una sección transversal paralela a una dirección de laminación y vertical a una superficie de laminación, usando un microscopio electrónico de barrido antes de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón.

De manera similar a la primera invención, tal como se describió anteriormente, cuando se calienta el óxido o el sulfuro en la lámina de cobre a aproximadamente 1000°C , se genera irregularidad sobre la superficie de la lámina de cobre. Puede medirse el óxido o el sulfuro en la sección transversal de la lámina de cobre.

En el presente documento, el motivo por el que se mide la profundidad desde la superficie hasta $10 \mu\text{m}$ es porque se genera menos irregularidad sobre la superficie de la lámina de cobre si el óxido o el sulfuro está presente alejado de la superficie de la lámina de cobre. El método de medición y el método de recuento del óxido y el sulfuro es el mismo en el primer aspecto de la invención. Además, como el óxido y el sulfuro están dispersados de manera relativamente uniforme dentro de la lámina de cobre, la sección transversal puede obtenerse en cualquier posición de la lámina de cobre.

La irregularidad generada sobre la superficie de la lámina de cobre después de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón se define de la siguiente manera: en primer lugar, se mide la superficie de la lámina de cobre (1mm^2) después de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón usando un microscopio confocal para proporcionar información punto por punto en una dirección de altura de una parte granular rodeada por un contorno en una imagen bidimensional de la superficie obtenida. En el software del microscopio confocal, cuando se designa una posición predeterminada de la imagen bidimensional, puede generarse la información de altura en la posición.

La figura 2 es la imagen bidimensional que muestra un ejemplo de una imagen de microscopio confocal de la superficie de la lámina de cobre. La figura 3 muestra un perfil de altura de la parte granular como punto S (corresponde a la porción dentada) en la figura 2. Se determina una profundidad ds de la porción dentada mediante la ecuación: $ds = DS - DM$; donde DM es la altura más baja, y DS es la altura más alta que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ a lo largo de una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de DM.

Se cuenta la porción dentada que tiene una profundidad ds de $1,5 \mu\text{m}$ o más. El número de porciones dentadas debe ser de $20/\text{mm}^2$ o menos.

Si el número de porciones dentadas excede $20/\text{mm}^2$, la irregularidad de la superficie de la lámina de cobre llega a ser notable y es difícil producir grafeno de alta calidad.

La irregularidad generada sobre la superficie de la lámina de cobre después de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón se define de la siguiente manera: en primer lugar, de manera similar a la tercera invención, se mide la superficie de la lámina de cobre (1mm^2) después de calentar a 1000°C durante 1 hora usando un microscopio confocal para proporcionar información punto por punto en una dirección de altura de una parte granular rodeada por un contorno en una imagen bidimensional de la superficie obtenida.

La figura 2 muestra un ejemplo de una imagen de microscopio confocal de la superficie de la lámina de cobre. La figura 4 muestra información de altura de la parte granular como punto T (corresponde a la porción convexa) en la figura 2. Se determina una altura dt de la porción convexa mediante la ecuación: $dt = HM - HS$; donde HM es la altura más alta, y HS es la altura más baja que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ en una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de HM.

Se cuenta la porción convexa que tiene una altura dt de $1,5 \mu\text{m}$ o más. El número de porciones convexas debe ser de $100/\text{mm}^2$ o menos.

Si el número de porciones convexas excede $100/\text{mm}^2$, la irregularidad de la superficie de la lámina de cobre llega a ser notable y es difícil producir grafeno de alta calidad.

El valor máximo de la ds es preferiblemente de $14 \mu\text{m}$ o menos, más preferiblemente de $10 \mu\text{m}$ o menos y lo más

preferiblemente de 6 μm o menos. El valor máximo de la dt es preferiblemente de 16 μm o menos, más preferiblemente de 10 μm o menos y lo más preferiblemente de 6 μm o menos.

<Composición de lámina de cobre>

5 Como lámina de cobre, puede usarse cobre tenaz (TPC) según la norma JIS-H3100 o cobre libre de oxígeno (OFC) según la norma JIS-H3100.

Además, con respecto al cobre tenaz o el cobre libre de oxígeno, puede usarse una composición que contiene el 0,050% en masa o menos de uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consiste en Sn y Ag. Cuando se contienen los elementos descritos anteriormente, la lámina de cobre puede tener una resistencia mejorada y una elongación adecuada, y puede aumentarse el tamaño de grano. Si el porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente excede el 0,050% en masa, la resistencia puede aumentar adicionalmente, sin embargo la elongación puede disminuir degradando la aptitud para el moldeo y suprimiendo el crecimiento del tamaño de grano. Más preferiblemente, el porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente es del 0,040% en masa o menos.

15 Aunque el límite inferior del porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente no está especialmente limitado, por ejemplo el límite inferior puede ser del 0,001% en masa, o el límite inferior puede ser del 0,005% en masa. Si el porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente es de menos del 0,001% en masa, puede ser difícil controlar el porcentaje del contenido.

20 La concentración de Cu en la lámina de cobre es preferiblemente del 99,95 al 99,995% en masa. Si la concentración de lámina de cobre es de menos del 99,95% en masa, el óxido o el sulfuro está presente fácilmente sobre la superficie de la lámina de cobre y la irregularidad de la superficie de la lámina de cobre puede ser grande, tal como se describió anteriormente. Por otro lado, si la concentración de Cu en la lámina de cobre es alta, los costes de producción llegan a ser altos y disminuye la resistencia, por lo que es difícil producir la lámina y proporcionar el área grande. En vista de lo anterior, es preferible que la concentración de Cu en la lámina de cobre sea del 99,995% en masa o menos.

25 <Grosor>

El grosor de la lámina de cobre no está especialmente limitado, pero es generalmente de 5 a 150 μm . Preferiblemente, el grosor de la lámina de cobre es de 12 a 50 μm para facilitar el ataque con ácido y la retirada tal como se describirá a continuación garantizando a su vez la manejabilidad. Si el grosor de la lámina de cobre es de menos de 12 μm , puede romperse fácilmente y tener menos manejabilidad. Si el grosor excede 50 μm , el ataque con ácido y la retirada pueden ser difíciles.

30 <Producción de lámina de cobre para producir grafeno>

La lámina de cobre para producir grafeno según la realización de la presente invención puede producirse de la siguiente manera, por ejemplo: en primer lugar, se produce un lingote de cobre que tiene una composición predeterminada, se lamina en caliente, y se recuece y se lamina en frío repetidamente para proporcionar una hoja laminada. Se recuece la hoja laminada que va a recristalizarse, y finalmente se lamina en frío hasta el grosor predeterminado de una reducción de laminación del 80 al 99,9% (preferiblemente del 85 al 99,9%, más preferiblemente del 90 al 99,9%), proporcionando de este modo una lámina de cobre.

40 En el presente documento, cuando el equivalente de película de aceite es de 18000 o menos tanto en un pase final de la laminación en frío final como en un pase previo antes del pase final de la laminación en frío final, la superficie de la lámina de cobre llega a ser ventajosamente lisa.

45 Que la superficie de la lámina de cobre sea lisa es preferible para hacer crecer los granos de cristal recocidos. El grado de lisura de la superficie de la lámina de cobre puede representarse mediante el grado de brillo sobre la superficie de la lámina de cobre. Específicamente, se genera un hoyo de aceite (la irregularidad) como fenómeno tras laminar sobre una superficie procesada de laminación cuando la película de aceite que se introduce entre el rodillo y el material es gruesa. Cuando la película de aceite es fina, aumenta el área que se pone en contacto con el rodillo de laminación sobre la superficie del material. Como resultado, se limita la deformación libre, el hoyo de aceite no crece, se transfiere el perfil de superficie lisa del rodillo de laminación y se forma una superficie lisa. Debido a esto, como indicador de la película de aceite delgada, el equivalente de película de aceite se limita a 18000 o menos. Si el equivalente de película de aceite excede 18000, la rugosidad de base de la superficie de la lámina de cobre puede exceder 20 μm .

El equivalente de película de aceite se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\text{(Equivalente de película de aceite)} = \{(\text{viscosidad de aceite de laminación, viscosidad cinética a } 40^{\circ}\text{C, cSt}) \times (\text{velocidad de laminación; m/min})\} / \{(\text{límite elástico del material; kg/mm}^2) \times (\text{ángulo de mordedura del rodillo; rad})\}$$

Con el fin de limitar el equivalente de película de aceite a 18000 o menos, es preferible que la viscosidad del aceite

- de laminación (viscosidad cinética a 40°C) sea baja, la velocidad de laminación sea baja, y el ángulo de mordedura del rodillo (correspondiente a una reducción de laminación) sea alto. Por ejemplo, mediante un rodillo de laminación ajustado para tener un diámetro de rodillo de 250 mm o menos y rugosidad de la superficie Ra_{rodillo} de 0,1 μm o menos (preferiblemente de 0,01 a 0,04 μm , más preferiblemente de 0,01 a 0,02 μm), se usa un aceite de laminación que tiene una viscosidad de 3 a 8 cSt (preferiblemente de 3 a 5 cSt, más preferiblemente de 3 a 4 cSt). Una velocidad de laminación puede ser de 100 a 500 m/min (preferiblemente de 200 a 450 m/min, más preferiblemente de 250 a 400 m/min), y la reducción de laminación por pase puede ser del 10 al 60%. El ángulo de mordedura del rodillo es, por ejemplo, de 0,001 a 0,04 rad, preferiblemente de 0,002 a 0,03 rad, más preferiblemente de 0,003 a 0,03 rad.
- 5 Si la rugosidad de la superficie Ra_{rodillo} del rodillo de laminación excede 0,1 μm , se transfiere la irregularidad de la superficie del rodillo y la lisura de la superficie del material se ve afectada. Mediante la laminación en las condiciones descritas anteriormente, la planitud de la superficie que no tiene hoyos de aceite puede tener un área amplia. Si la viscosidad del aceite de laminación excede 8 cSt, el equivalente de película de aceite aumenta, no proporcionando de este modo brillo de superficie. Por otro lado, si el equivalente de película de aceite es de menos del 3 cSt, la resistencia de laminación aumenta también aumentando la reducción de laminación. Si la velocidad de laminación excede 500 m/min, la cantidad de aceite introducida aumenta, disminuyendo de este modo el brillo. Por otro lado, si la velocidad de laminación es de menos de 100 m/min, la reducción de laminación no se proporciona de manera suficiente y es un inconveniente desde el punto de vista de la productividad.
- 10 Si la reducción de laminación excede el 99,9%, el endurecimiento mecánico se acelera perdiendo capacidad de deformación y no se garantiza la reducción de laminación en el último pase. Por otro lado, si la reducción de laminación es de menos del 80%, no se hace crecer la textura de rodillo, no proporcionando de este modo planitud de la superficie. Si el ángulo de mordedura del rodillo excede 0,04 rad, la diferencia entre la velocidad periférica de rodillo y la velocidad de material llega grande perdiendo la lisura de la superficie del material. Por otro lado, si el ángulo de mordedura del rodillo es de menos de 0,002 rad, el aceite se introduce entre el rodillo de laminación y el material que va a laminarse y la cantidad de aceite demasiado grande para lubricar, disminuyendo de este modo el brillo.
- 15 20 25
- La reducción de laminación por pase es, por ejemplo, del 20 al 40%, preferiblemente del 20 al 35%, más preferiblemente del 25 al 35%. Si la reducción de laminación excede el 35%, se produce el hoyo de aceite, disminuyendo de este modo el brillo. Por otro lado, si la reducción de laminación es de menos del 20%, el número de pases aumenta degradando la productividad.
- 30 Además, como otro método para alisar la superficie de la lámina de cobre, se aumenta la temperatura de material durante la laminación en frío final. Si se aumenta la temperatura del material, se induce recuperación de dislocaciones alisando la superficie de la lámina de cobre. La temperatura del material es tal que lubricación con aceite no se pierde o la lámina de cobre no se recristaliza, y puede ser de 120°C o menos, preferiblemente 100°C o menos. Si la temperatura del material es de 50°C o menos, no hay casi ningún efecto de alisado de la superficie de la lámina de cobre.
- 35 <Brillo a 60 grados>
- El brillo a 60 grados (JIS Z8741) de la lámina de cobre es preferiblemente del 400% o más, y más preferiblemente del 500% o más tanto en una dirección de laminación como en una dirección transversal a la dirección de laminación.
- 40 Tal como se describirá a continuación, tras producir grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según la presente invención, se necesita que el grafeno se transfiera desde la lámina de cobre hasta la hoja de transferencia. Se encuentra que cuando la superficie de la lámina de cobre es rugosa, es difícil que se transfiera, y el grafeno puede romperse. Por tanto, es preferible que la irregularidad de la superficie de la lámina de cobre sea lisa.
- 45 El límite superior del brillo a 60 grados en una dirección de laminación y en una dirección transversal a la dirección de laminación no está especialmente limitado. Cuando el límite superior es de menos del 500%, no pueden especificarse de manera estricta las condiciones de producción para el procesamiento de laminación tras la producción de la lámina de cobre, por lo que se aumenta de manera ventajosa el grado de libertad de producción. En la práctica, el límite superior del brillo a 60 grados en una dirección de laminación y en una dirección transversal a la dirección de laminación es aproximadamente del 800%.
- 50 <Tamaño medio de grano de cristal>
- Calentando la lámina de cobre tras la laminación en frío final a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, el tamaño medio de grano de cristal de la lámina de cobre calentada crece hasta 100 μm o más.
- 55 Si el tamaño medio de grano de cristal de la lámina de cobre es de menos de 100 μm , supone un obstáculo para el crecimiento del grafeno, y es difícil que el grafeno crezca en una dirección en el plano.

Se simula el calentamiento a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón para una condición de calentamiento de la lámina de cobre para producir grafeno a no menos de una temperatura de descomposición del gas que contiene carbono cuando se produce grafeno.

5 Adicionalmente, se determina el tamaño medio de grano de cristal midiendo la lámina de cobre con un método de corte según la norma JIS H0501.

Usando la lámina de cobre para producir grafeno tal como se especificó anteriormente, puede producirse el grafeno de área grande a costes bajos y un alto rendimiento.

<Producción de lámina de cobre para producir grafeno>

10 La lámina de cobre para producir grafeno según la realización de la presente invención puede producirse de la siguiente manera, por ejemplo: en primer lugar, se usa cobre tenaz (JIS-H3100) o cobre libre de oxígeno (JIS-H3100) tal cual, o añadiendo los elementos predeterminados según sea necesario, se produce un lingote de cobre que va a tener una pureza del 99,95% en masa o más. El lingote se lamina en caliente, y se recuece y se lamina en frío repetidamente para proporcionar una hoja laminada. Se recuece la hoja laminada que va a recristalizarse, y finalmente se lamina en frío hasta el grosor predeterminado de reducción de laminación del 80 al 99,9% (preferiblemente del 85 al 99,9%, más preferiblemente del 90 al 99,9%), proporcionando de este modo la lámina de cobre.

<Método de producción de grafeno>

A continuación, haciendo referencia a la figura 1, se describirá un método de producción de grafeno según la realización de la presente invención.

20 En primer lugar, se coloca la lámina de cobre 10 anteriormente descrita para producir grafeno de la presente invención en una cámara (tal como una cámara de vacío) 100 y se calienta mediante un calentador 104. Al mismo tiempo, se reduce la presión en la cámara 100 o se evacúa a vacío la cámara 100. Entonces, se alimenta un gas que contiene carbono G a la cámara 100 a través de una entrada de suministro de gas 102 (figura 1(a)). Como gas que contiene carbono G se cita dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, propano, etileno, acetileno, alcohol o similares, pero no se limita a los mismos. Pueden mezclarse uno o más de estos gases. La lámina de cobre 10 para producir grafeno puede calentarse a una temperatura de descomposición del gas que contiene carbono G o más. Por ejemplo, la temperatura puede ser de 1000°C o más. Alternativamente, el gas que contiene carbono G puede calentarse a la temperatura de descomposición o más dentro de la cámara 100, y el gas descompuesto puede ponerse en contacto con la lámina de cobre 10 para producir grafeno.

30 Entonces, se pone en contacto el gas de descomposición (gas de carbono) con la superficie de la lámina de cobre 10 para producir grafeno, y se forma grafeno 20 sobre la superficie de la lámina de cobre 10 para producir grafeno (figura 1(b)).

35 Entonces, se enfría la lámina de cobre 10 para producir grafeno hasta temperatura normal, se aplica mediante laminación una hoja de transferencia 30 sobre la superficie del grafeno 20, y se transfiere el grafeno 20 hasta la hoja de transferencia 30. A continuación, se sumerge continuamente la estructura laminada en un tanque de ataque con ácido 110 por medio de un rodillo sumergido 120, y se retira la lámina de cobre 10 para producir grafeno mediante ataque con ácido (figura 1 (c)). De esta manera, puede producirse el grafeno 20 aplicado mediante laminación sobre la hoja de transferencia 30 predeterminada.

40 Además, se levanta la estructura laminada a partir del cual se retira la lámina de cobre 10 para producir grafeno, y se aplica mediante laminación un sustrato 40 sobre el grafeno 20. A la vez que el grafeno 20 se transfiere al sustrato 40, se retira la hoja de transferencia 30, por lo que puede producirse el grafeno 20 aplicado mediante laminación sobre el sustrato 40.

45 Como hoja de transferencia 30 puede usarse una variedad de hojas de resina (una hoja de polímero tal como polietileno, poliuretano, etc.). Como reactivo de ataque con ácido para atacar con ácido y retirar la lámina de cobre 10 para producir grafeno, puede usarse, por ejemplo, una disolución de ácido sulfúrico, una disolución de persulfato de sodio, una disolución de persulfato de sodio y peróxido de hidrógeno, o una disolución en la que se añade ácido sulfúrico a peróxido de hidrógeno. Como sustrato 40 puede usarse por ejemplo Si, SiC, Ni o una aleación de Ni.

Ejemplo

<Preparación de muestra>

50 Se preparó un lingote de cobre que tenía una composición mostrada en la tabla 1, se laminó en caliente a de 800 a 900°C, y se recoció en una línea de recocido continua a de 300 a 700°C y se laminó en frío, lo cual se repitió una vez, para proporcionar una hoja laminada que tenía un grosor de 1 a 2 mm. Se recoció la hoja laminada y se recristalizó en la línea de recocido continua a de 600 a 800°C, y finalmente se laminó en frío hasta un grosor de 7 a 50 μm de una reducción de laminación del 95 al 99,7% para proporcionar cada lámina de cobre en cada ejemplo y

ejemplo comparativo.

5 El cobre tenaz (TPC) usado en cada ejemplo y los ejemplos comparativos 4 y 5 se produjo reduciendo la concentración de oxígeno en el gas de calentamiento en una etapa de fusión de materiales de partida en un horno de cuba. Como indicador de la concentración de oxígeno en el gas de calentamiento, se midió la concentración de monóxido de carbono de tal manera que la concentración de monóxido de carbono era del 2 al 7%.

En el cobre tenaz usado en los ejemplos comparativos 1 a 3, cada concentración de monóxido de carbono en el gas de calentamiento en el horno de cuba era del 0,5 al 1,5%.

Se controló la concentración de monóxido de carbono y la concentración de oxígeno cambiando la velocidad de flujo de aire alimentado al gas combustible.

10 En el presente documento, se ajustaron los equivalentes de película de aceite a los valores mostrados en la tabla 1 tanto en un pase final de la laminación en frío final como en un paso previo antes del pase final de la laminación en frío final.

El equivalente de película de aceite se representa mediante la siguiente ecuación:

15
$$(\text{Equivalente de película de aceite}) = \left\{ \frac{\text{viscosidad de aceite de laminación, viscosidad cinética a } 40^{\circ}\text{C, cSt}}{\text{velocidad de laminación; m/min}} \right\} \left\{ \frac{\text{límite elástico del material; kg/mm}^2}{\text{ángulo de mordedura del rodillo; rad}} \right\}$$

20 En cuanto a la lámina de cobre que tenía la pureza del Cu del 99,9999% (ejemplo de referencia 1), se usó cobre que tenía una pureza del 99,9999% o más como material de partida, se volvió a fundir a vacío, y se moldeó en un molde que tenía un grosor de 30 mm y una anchura de 100 mm a vacío para proporcionar un lingote. Se mecanizó la superficie del lingote, decapándola, se laminó y se calentó repetidamente hasta tener un grosor de 35 μm . En cuanto a la lámina de cobre que tenía la pureza del Cu del 99,999% (ejemplo de referencia 2), se usó cobre que tenía una pureza del 99,9999% o más como material de partida, se volvió a fundir a vacío para proporcionar un lingote. Después de esto, se produjo la muestra de manera similar al ejemplo de referencia 1.

<Medición de la rugosidad de la superficie (Ra, Rz, Sm)>

25 Tras la laminación en frío final y calentamiento de la lámina de cobre en cada ejemplo y ejemplo comparativo a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contenía el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, se midió la rugosidad de la superficie.

30 Se midieron la media aritmética de la desviación del perfil evaluado (Ra: μm) según la norma JIS-B0601 y la altura total de perfil (Rt: μm) por campo de visión de 1 mm x 1 mm mediante un microscopio confocal (fabricado por Lasertec Corporation, modelo n.º: HD100D). Se define el Sm como "anchura media de los elementos de perfil" según la norma JIS B0601-2001 (según la norma ISO4287-1997) que representa una textura de superficie mediante un método de curva de perfil, y se refiere a un promedio de longitudes de perfil de las respectivas irregularidades en una longitud de muestra.

<Número de óxidos y sulfuros sobre la superficie>

35 Se midió el número de óxidos y sulfuros que tenían cada uno un diámetro de 0,5 μm o más por campo de visión de 1 mm x 1 mm de la superficie de la lámina de cobre no calentada usando un microscopio electrónico de barrido con un análisis por energía dispersiva de rayos X (EDX) mediante el método descrito anteriormente.

<Número de óxidos y sulfuros en la sección transversal>

40 Se produjo cualquier sección transversal paralela a la dirección de laminación de la lámina de cobre no calentada. Se midió un área que tenía un área total de 3 mm² dentro de una profundidad de 10 μm desde una superficie para un análisis elemental mediante el microscopio electrónico de barrido para medir el número de óxidos y sulfuros que tenían cada uno un diámetro de 0,5 μm o más mediante el método descrito anteriormente.

<Número de porciones dentadas y porciones convexas sobre la superficie>

45 Se midió la superficie de la lámina de cobre (1 mm²) después de calentar a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contenía el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón mediante el microscopio confocal (fabricado por Lasertec Corporation, modelo n.º: HD100D, software de análisis: LM eye (fabricado por Lasertec Corporation), tiempo de barrido: 60 s) para proporcionar una imagen bidimensional. Se determinó información en una dirección de altura de una parte granular rodeada por un contorno en la imagen bidimensional de la superficie obtenida punto por punto. En el software del microscopio confocal, cuando se designa una posición predeterminada de la imagen bidimensional, puede generarse la información de altura en la posición.

50 La figura 2 muestra un ejemplo de una imagen de microscopio confocal de la superficie de la lámina de cobre. La figura 3 muestra un perfil de altura de la parte granular como punto S (corresponde a la porción dentada) en la figura 2. Se determina una profundidad ds de la porción dentada mediante la ecuación: ds = DS - DM; donde DM es la

- altura más baja y DS es la altura más alta que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ a lo largo de una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de DM. La figura 4 muestra la información de altura de la parte granular como punto T (corresponde a la porción convexa) en la figura 2. Se determina una altura dt de la porción convexa mediante la ecuación: $dt = HM - HS$; donde HM es la altura más alta, y HS es la altura más baja que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ a lo largo de una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de HM.

Se contó ds o dt de $1,5 \mu\text{m}$ o más como porción dentada o porción convexa.

<Producción de grafeno>

- 10 Se enrolló la lámina de cobre para producir grafeno (horizontal y vertical de $100 \times 100 \text{ mm}$) en cada ejemplo alrededor de una pared interna de un tubo de cuarzo (3 pulgadas) dentro de un horno de imagen infrarroja y se sometió a vacío (presión: 0,2 Torr). A continuación, mientras se hacía fluir un gas mixto de hidrógeno y argón dentro del tubo de cuarzo, se calentó el horno de imagen infrarroja hasta 1000°C . Además, se hizo fluir gas metano (velocidad de flujo de gas de alimentación: de 10 a 100 cc/min) al interior del mismo, lo cual se mantuvo durante una hora y de ese modo se realizó la reacción.
- 15 Se adhirió una película de PET a la lámina de cobre en un lado del grafeno en el que había crecido grafeno sobre la superficie, y se atacó la lámina de cobre con ácido y se retiró mediante ácido. Después de esto, se midió la resistencia de hoja de grafeno mediante un método de cuatro sondas. Se determinó el tiempo de reacción buscando la relación entre el tiempo de reacción y la resistencia de hoja por adelantado y era el tiempo necesario para estabilizar la resistencia de hoja.
- 20 Cuando la resistencia de hoja de grafeno es $400 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos, no hay ningún problema práctico.

Los resultados se muestran en las tablas 1 y 2. En las tablas, TPC indica cobre tenaz según la norma JISH3100 y OFC indica cobre libre de oxígeno según la norma JIS-H3100. Por consiguiente, "OFC + 1200 ppm de Sn" indica que se añadieron 1200 ppm en peso de Sn a cobre libre de oxígeno según la norma JIS-H3100.

[Tabla 1]

Ejemplo	Composición (ppm en peso)	Equivalente de película de aceite en el pase previo antes del pase final de la laminación en frío final	Equivalente de película de aceite en el pase final de la laminación en frío final	Grosor (µm)	Rugosidad de superficie tras laminación final (µm)			Número de óxidos y sulfuros sobre la superficie (número / mm ²)	Número de óxidos y sulfuros en la sección transversal (número / mm ²)	Rugosidad de superficie tras calentamiento a 1000°C (µm)			Número de porciones dentadas (número / mm ²)	Número de porciones convexas (número / mm ²)	Valores máximos / mínimos en la porción dentada (µm)	Valores máximos / mínimos en la porción convexa (µm)	Resistencia de hoja de grafito Ω / cuadrado
					Ra	Rt	Rsm			Ra	Rt	Rsm					
Ejemplo 1	TPC	15.000	15.000	18	0,045	0,555	9,247	12	84	0,037	0,370	18,343	18	98	0,455 / 12,110	0,866 / 15,110	388
Ejemplo 2	TPC	15.000	15.000	35	0,048	0,558	9,765	10	74	0,039	0,367	18,135	16	82	0,547 / 11,878	0,879 / 15,787	394
Ejemplo 3	TPC	15.000	15.000	50	0,049	0,543	9,548	10	68	0,038	0,375	18,222	15	75	0,552 / 10,334	0,828 / 14,988	391
Ejemplo 4	OFC	12.000	12.000	35	0,030	0,349	8,044	1	1	0,020	0,171	17,585	2	2	0,315 / 4,291	0,446 / 5,488	350
Ejemplo 5	OFC +1200 ppm de Sn	12.000	12.000	35	0,080	0,658	9,624	2	5	0,046	0,390	19,179	3	8	0,474 / 3,108	0,502 / 5,742	383
Ejemplo 6	TPC +190 ppm de Ag	15.000	15.000	18	0,044	0,502	9,357	8	79	0,032	0,281	17,565	13	86	0,875 / 12,224	0,941 / 13,468	372
Ejemplo 7	TPC +190 ppm de Ag	15.000	15.000	35	0,046	0,508	9,145	7	73	0,031	0,274	17,831	11	81	0,898 / 12,674	0,983 / 13,402	382
Ejemplo 8	TPC +190 ppm de Ag	15.000	15.000	50	0,047	0,498	9,258	7	66	0,033	0,279	17,747	10	74	0,743 / 13,550	0,968 / 13,864	380
Ejemplo 9	TPC +100 ppm de Ag	15.000	15.000	35	0,042	0,486	9,007	6	22	0,030	0,333	18,555	6	25	0,764 / 13,987	0,880 / 14,456	373
Ejemplo 10	TPC +300 ppm de Ag	15.000	15.000	35	0,051	0,512	9,282	7	27	0,038	0,388	18,414	7	30	0,928 / 12,933	1,007 / 13,464	398
Ejemplo 11	OFC +80 ppm de Sn	12.000	12.000	35	0,032	0,337	9,518	0	1	0,027	0,188	17,462	1	2	0,345 / 3,258	0,438 / 4,942	328
Ejemplo 12	OFC +300 ppm de Sn	12.000	12.000	35	0,038	0,412	9,585	0	2	0,032	0,305	17,616	1	3	0,442 / 4,123	0,488 / 5,654	319
Ejemplo 13	OFC +470 ppm de Sn	12.000	12.000	35	0,069	0,511	9,613	1	3	0,044	0,361	17,987	2	4	0,415 / 5,852	0,483 / 6,012	364
Ejemplo 14	OFC +10 ppm de Ag	12.000	12.000	35	0,031	0,487	9,157	1	1	0,029	0,196	17,663	1	2	0,325 / 3,187	0,429 / 5,024	343

[Tabla 2]

Ejemplo comparativo	Composición (ppm en peso)	Equivalente de película de aceite en el pase previo a la laminación en frío final	Equivalente de película de aceite en el pase final de la laminación en frío final	Grosor (μm)	Rugosidad de superficie tras laminación final (μm)			Número de óxidos y sulfuros sobre la superficie (número / mm ²)	Número de óxidos y sulfuros en la sección transversal (número / mm ²)	Rugosidad de superficie tras calentamiento a 1000°C (μm)			Número de porciones dentadas (número / mm ²)	Número de porciones convexas (número / mm ²)	Valores máximos / mínimos en la porción dentada (μm)	Valores máximos / mínimos en la porción convexa (μm)	Resistencia de hoja de grafeno Ω / cuadrado
					Ra	Rt	Rsm			Ra	Rt	Rsm					
Ejemplo comparativo 1	TPC	15.000	15.000	35	0,047	0,57	9,624	22	121	0,046	0,864	23,123	25	140	1,246 20,554	1,444 22,771	>500
Ejemplo comparativo 2	TPC	15.000	15.000	35	0,048	0,51	9,246	19	81	0,037	0,770	21,311	21	89	0,747 22,987	0,866 24,125	>500
Ejemplo comparativo 3	TPC	15.000	15.000	35	0,046	0,58	9,369	12	124	0,039	0,789	22,345	13	135	0,775 22,369	0,866 24,424	>500
Ejemplo comparativo 4	TPC + 500 ppm de Cr	15.000	23.000	35	0,038	0,62	12,88	25	135	0,042	0,847	25,147	37	165	1,247 20,454	1,584 23,468	>500
Ejemplo comparativo 5	TPC + 500 ppm de Al	15.000	23.000	35	0,040	0,56	13,22	18	117	0,044	0,753	22,878	22	134	1,543 16,432	1,733 18,413	>500
Ejemplo de referencia 1	99,9999 % de Cu	12.000	12.000	35	0,016	0,14	15,21	0	0	0,028	0,285	18,548	0	0	0,029 0,110	0,048 0,123	111
Ejemplo de referencia 2	99,999 % de Cu	12.000	12.000	35	0,016	0,14	17,34	1	1	0,030	0,306	19,692	1	1	0,047 0,337	0,056 0,481	203

- 5 Tal como resulta evidente a partir de las tablas 1 y 2, en cada uno de los ejemplos en los que el número total de óxidos y sulfuros sobre la superficie era de $15/\text{mm}^2$ o menos, el número total de óxidos y sulfuros en la sección transversal era de $100/\text{mm}^2$ o menos, el número de porciones dentadas era de $20/\text{mm}^2$ o menos y la porción dentada era de $100/\text{mm}^2$ o menos, la resistencia de hoja de grafeno era de $400 \Omega/\text{cuadrado}$ o menos y la calidad era excelente.
- Por otro lado, en cada uno de los ejemplos comparativos en los que el número total de óxidos y sulfuros sobre la superficie excedió $15/\text{mm}^2$, el número total de óxidos y sulfuros en la sección transversal excedió $100/\text{mm}^2$, el número de porciones dentadas excedió $20/\text{mm}^2$ o la porción dentada excedió $100/\text{mm}^2$, la resistencia de hoja de grafeno excedió $400 \Omega/\text{cuadrado}$ y la calidad de grafeno era baja.
- 10 Cada uno de los ejemplos de referencia 1 y 2 era la lámina de cobre producida disminuyendo la cantidad de impurezas de cobre de alta pureza (99,999%) usando fundición a vacío y tuvo un número total de óxidos y sulfuros sobre la superficie de $15/\text{mm}^2$ o menos. Sin embargo, los costes de producción fueron altos, fue difícil producir una lámina de cobre amplia y la viabilidad fue baja.
- 15 La figura 5 muestra una imagen tridimensional de la imagen de microscopio confocal en la figura 2. La figura 6 (a) muestra una imagen de SEM de una superficie de la muestra en el ejemplo 6 antes de calentar. La figura 6 (b) muestra una imagen de SEM de sección transversal de la misma. Observándose la sección transversal de una sección de detección (símbolo A) del óxido se revela que el óxido estaba presente de manera algo interna en vez de sobre la superficie.
- 20 La figura 7 (a) muestra una imagen de SEM de una superficie de la muestra en el ejemplo 6 después de calentar. La figura 7(b) imagen de SEM de sección transversal de la misma. Observándose la sección transversal de la sección convexa (símbolo B) se revela que se redujo el óxido, se calentó y se evaporó, elevando de este modo el material de lámina de cobre sobre la superficie.
- [Explicación de los números de referencia]
- 10 lámina de cobre para producir grafeno
- 25 20 grafeno
- 30 hoja de transferencia

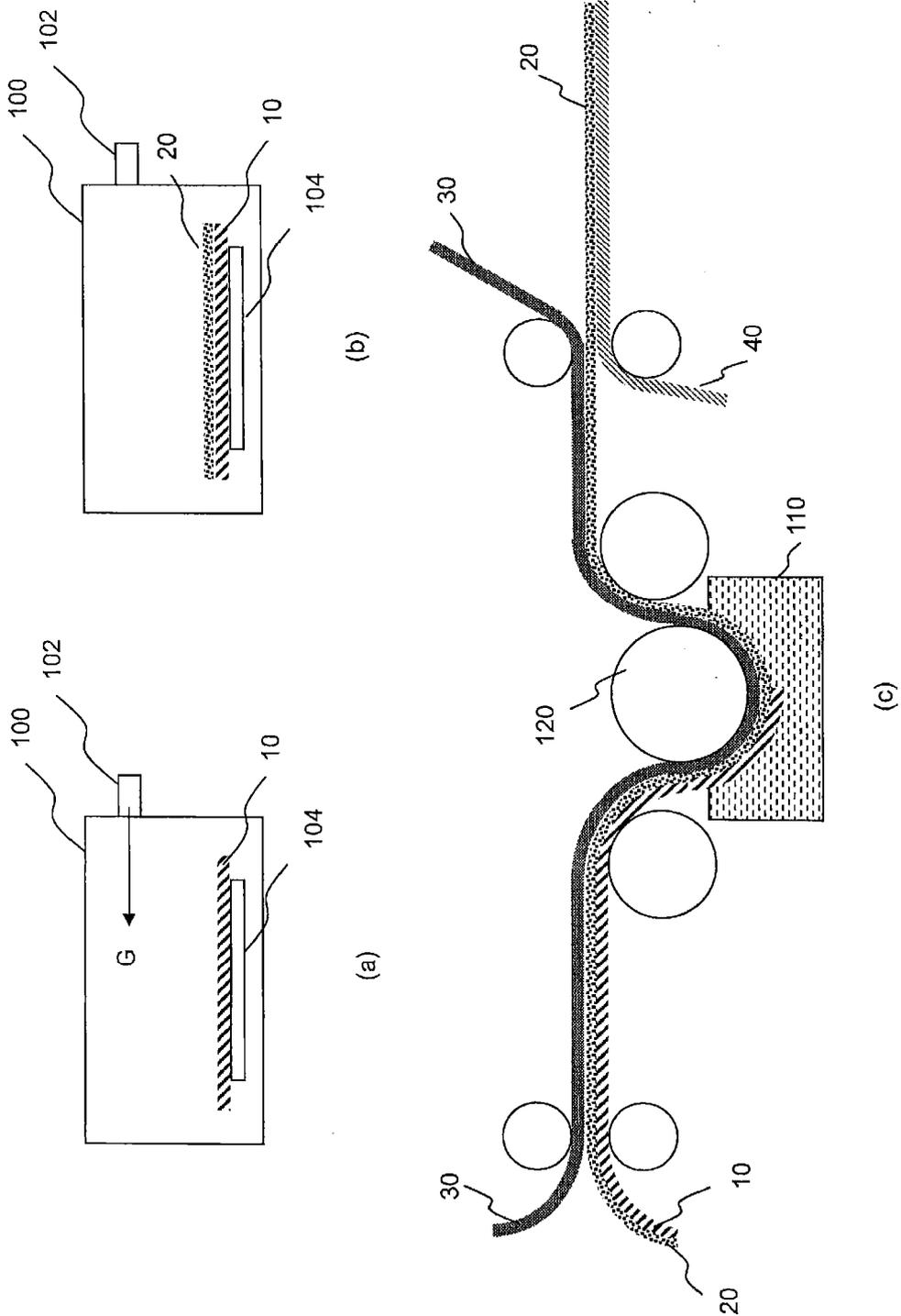
REIVINDICACIONES

1. Lámina de cobre laminada en frío para producir grafeno, que incluye óxidos y sulfuros que tienen cada uno un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más, que tienen un número total de $15/\text{mm}^2$ o menos medidos usando un microscopio electrónico de barrido,
- 5 y/o que incluye óxidos y sulfuros que tienen cada uno un diámetro de $0,5 \mu\text{m}$ o más, que tienen un número total de $100/\text{mm}^2$ o menos medidos para un área que tiene un área total de 3mm^2 dentro de una profundidad de $10 \mu\text{m}$ desde una superficie que es una sección transversal paralela a una dirección de laminación usando un microscopio electrónico de barrido,
- 10 en la que la lámina de cobre laminada en frío tiene un número de porciones dentadas que es de $20/\text{mm}^2$ o menos, contándose la porción dentada que tiene una profundidad d_s de $1,5 \mu\text{m}$ o más; $d_s = DS - DM$; donde DM es la altura más baja midiendo una superficie de 1mm^2 usando un microscopio confocal y mediante cada perfil de altura de una parte granular rodeada por un contorno en la imagen bidimensional de la superficie obtenida, en la que la superficie de 1mm^2 se mide tras calentarse a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, y DS es la altura más alta que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ a lo largo de una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de DM,
- 15 y/o la lámina de cobre laminada en frío que se ha calentado a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, que tiene un número de porciones convexas que es de $100/\text{mm}^2$ o menos, contándose la porción convexa que tiene una altura d_t de $1,5 \mu\text{m}$ o más; $d_t = HM - HS$; donde HM es la altura más alta midiendo una superficie de 1mm^2 usando un microscopio confocal y mediante cada perfil de altura de una parte granular rodeada por un contorno en la imagen bidimensional de la superficie obtenida, en la que la superficie de 1mm^2 se mide tras calentarse a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto de argón, y HS es la altura más baja que se considera como referencia en un área de $\pm 25 \mu\text{m}$ en una dirección en el plano y una dirección de laminación desde la posición de HM.
- 20
- 25
2. Lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1, en la que la pureza de Cu es del 99,95 al 99,995% en masa.
3. Lámina de cobre para producir grafeno según las reivindicaciones 1 ó 2, que consiste en cobre tenaz según la norma JIS-H3100, o que contiene el 0,050% en masa o menos de uno o más de los elementos seleccionados del grupo que consiste en Sn y Ag con respecto al cobre tenaz.
- 30
4. Método de producción de grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:

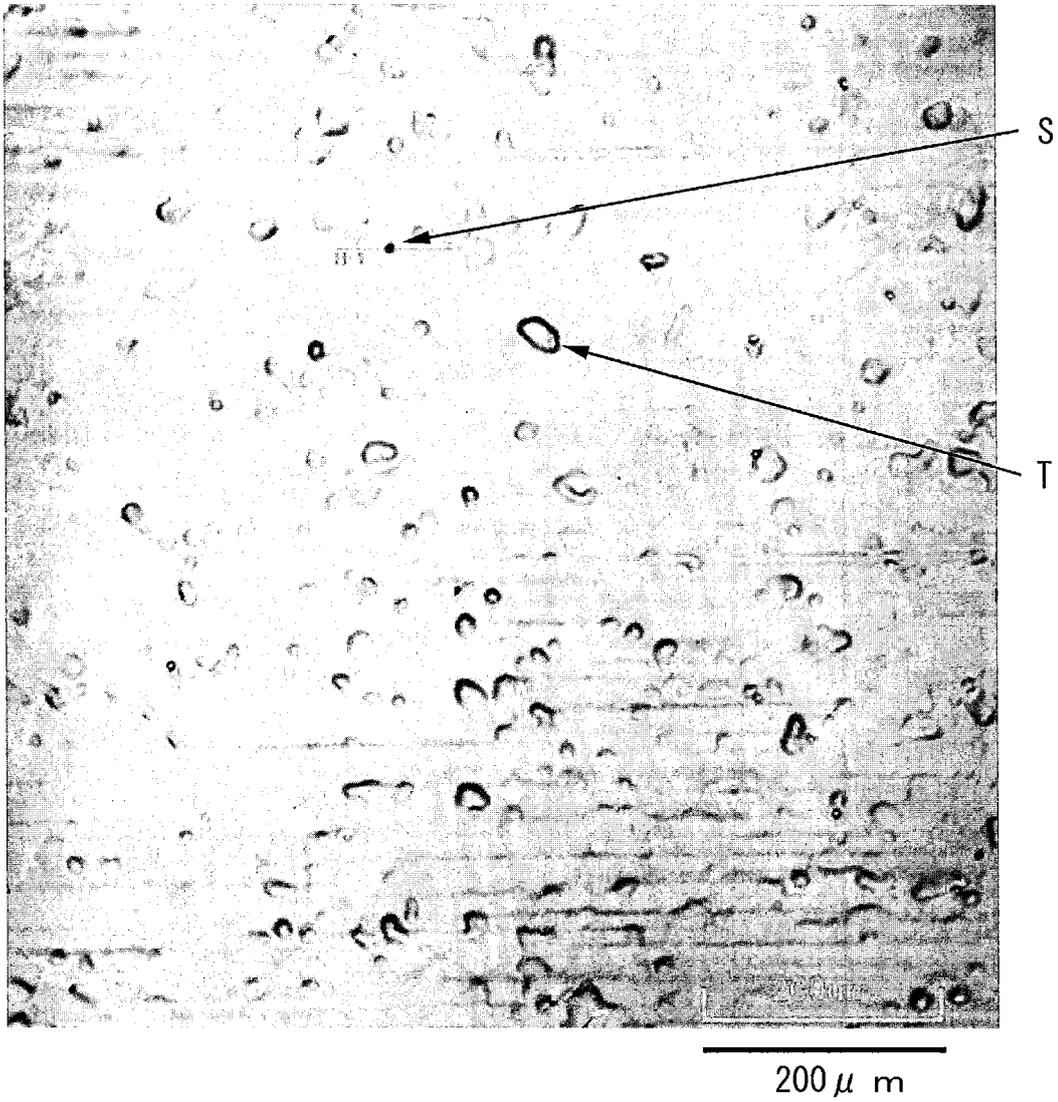
proporcionar un gas que contiene carbono al tiempo que se coloca la lámina de cobre calentada para formar grafeno sobre una superficie de la lámina de cobre para producir grafeno;

- 35 aplicar mediante laminación una hoja de transferencia sobre la superficie del grafeno, y atacar con ácido y retirar la lámina de cobre para producir grafeno mientras se transfiere el grafeno a la hoja de transferencia.

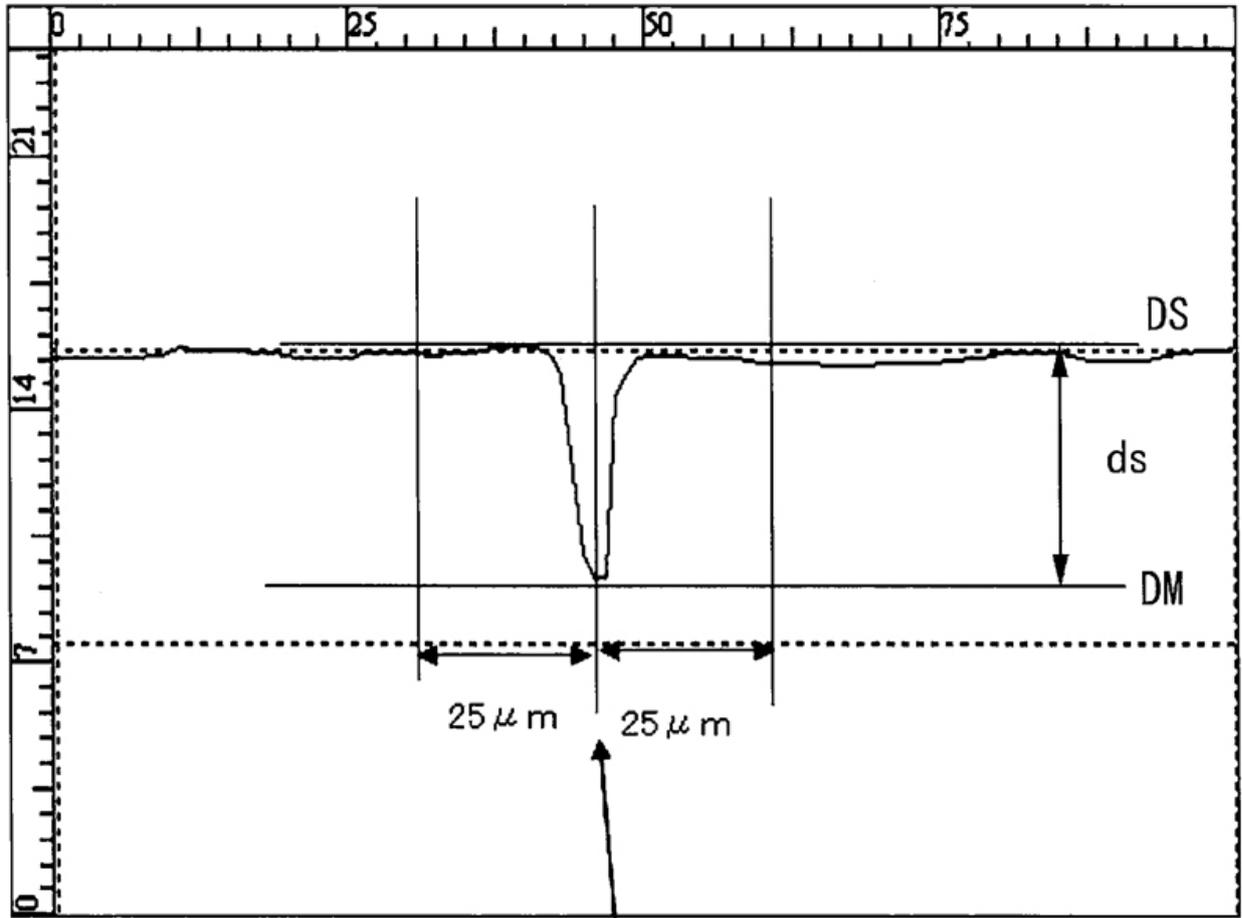
[Fig. 1]



[Fig. 2]

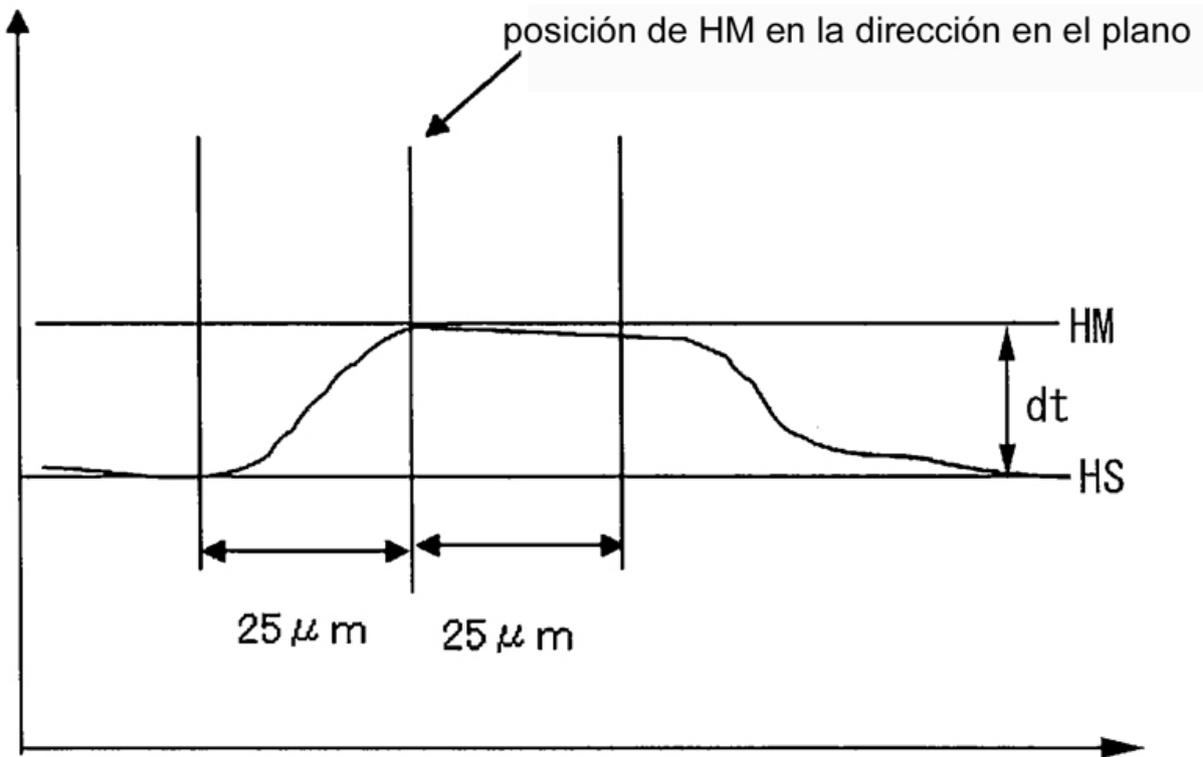


[Fig. 3]

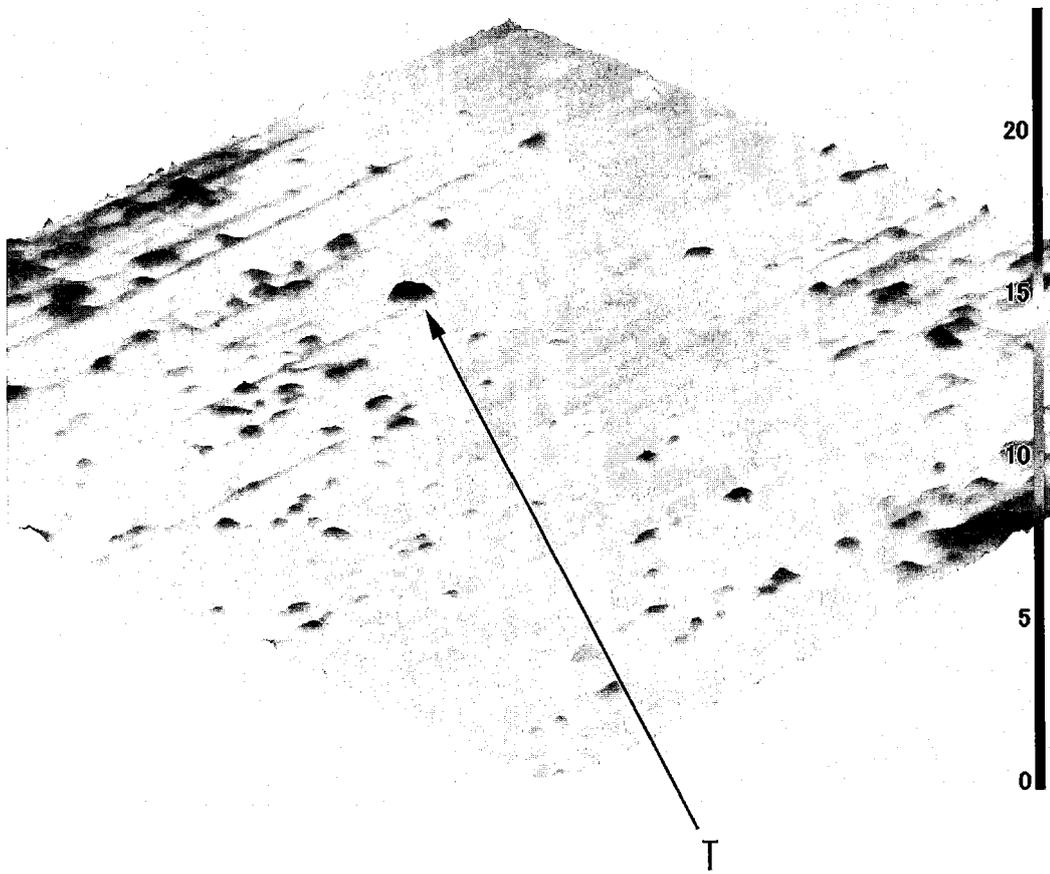


posición de DM en la dirección en el plano

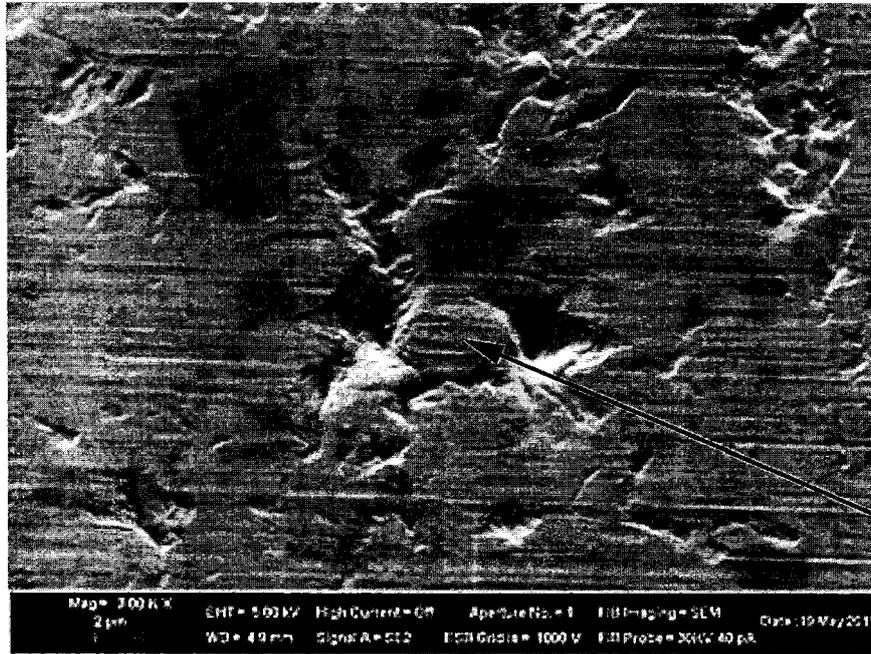
[Fig. 4]



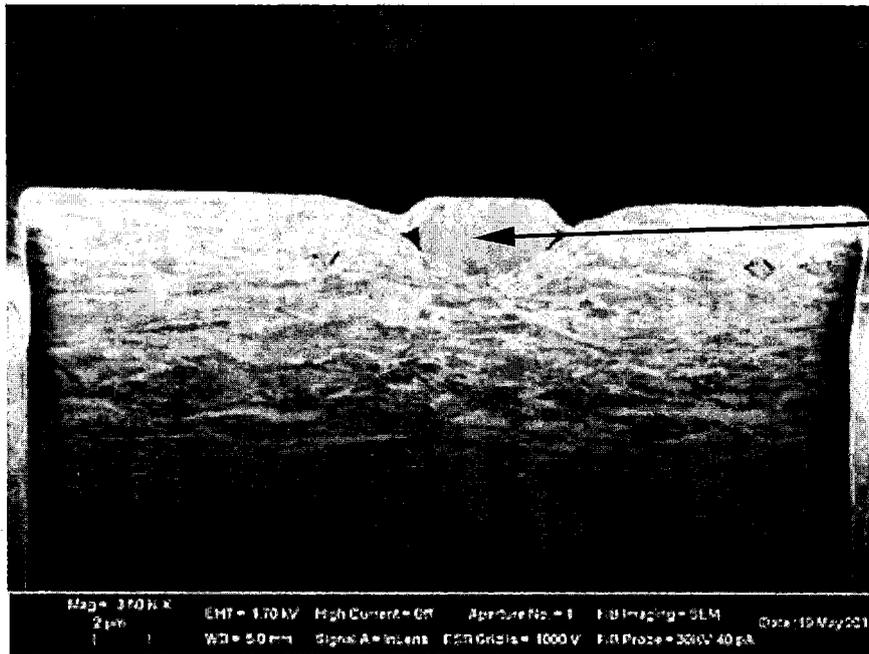
[Fig. 5]



[Fig. 6]



(a)



— 2 μm

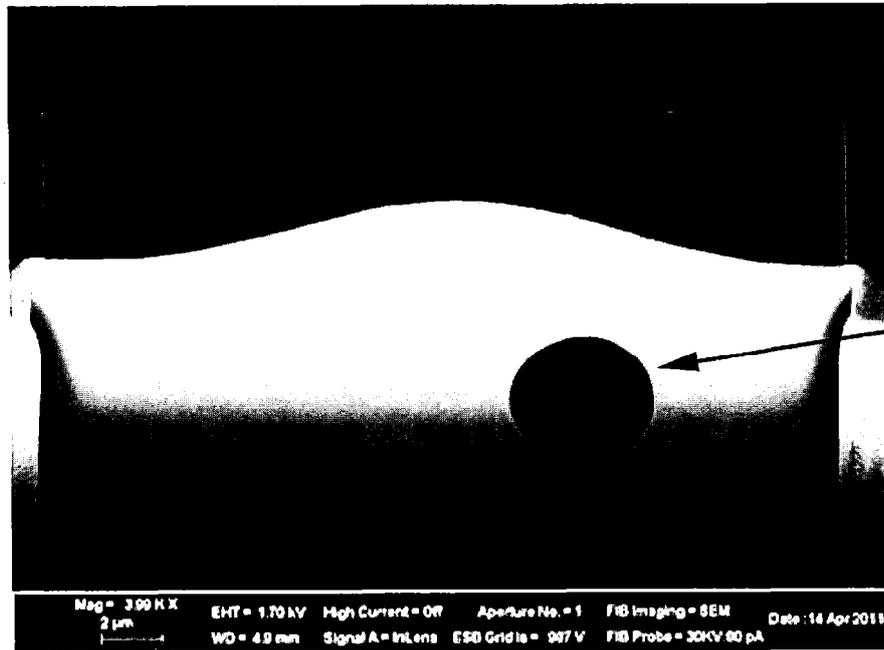
(b)

A

[Fig. 7]



(a)



2 μ m

(b)

[Fig. 8]

