

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 917**

51 Int. Cl.:

**B21B 1/40** (2006.01)  
**B21B 3/00** (2006.01)  
**C22C 9/00** (2006.01)  
**C22C 9/02** (2006.01)  
**C22F 1/00** (2006.01)  
**C22F 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2012 PCT/JP2012/053945**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2012 WO12111840**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2012 E 12747854 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2664580**

54 Título: **Lámina de cobre para producir grafeno y método de producir grafeno usando la misma**

30 Prioridad:

**18.02.2011 JP 2011033362**  
**16.11.2011 JP 2011250982**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.10.2017**

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**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 639 917 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 producir grafeno y método de producir grafeno usando la misma

**5 Campo de la invención**

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

**10 Descripción de la técnica relacionada**

El grafito tiene una estructura estratificada donde una pluralidad de capas de anillos de seis miembros de carbono organizados planarmente está laminada. El grafito que tiene una capa monoatómica o alrededor de varias capas atómicas se llama grafeno o una lámina de grafeno. La lámina de grafeno tiene propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas propias, y en particular tiene una alta velocidad de movilidad del soporte. Por tanto, se ha esperado que la lámina de grafeno se aplicase en varias industrias como un separador de células de combustible, un electrodo transparente, una película fina conductora para un dispositivo visualizador, una lámpara fluorescente "sin mercurio", un material compuesto, un soporte para un sistema de administración de fármacos (DDS), etc.

20 Como un método de producir la lámina de grafeno, se sabe que el grafito se pela con una cinta de adhesión. Sin embargo, hay problemas en que el número de la(s) capa(s) de la lámina de grafeno obtenida no es uniforme, es difícil proporcionar una lámina de grafeno de área amplia, y no es adecuado para la producción en masa.

25 Se ha desarrollado una tecnología en que un catalizador metálico grafitizado monocristalino de tipo lámina se pone en contacto con una sustancia carbonácea y después se trata con calor para que crezca la lámina de grafeno (método de deposición química de vapor (CVD)) (bibliografía de patente 1). Como el catalizador metálico grafitizado monocristalino, se describe un sustrato de metal hecho de Ni, Cu o W, por ejemplo.

30 De forma similar, se ha descrito una tecnología en que se forma una película de grafeno por el método de deposición química de vapor sobre una capa de cobre formada en una hoja de metal de Ni o Cu o un sustrato de Si. La película de grafeno se forma a aproximadamente 1000°C (bibliografía no de patente 1). La bibliografía de patente 2 divulga una lámina de cobre laminada con una superficie lisa, que es excelente en flexibilidad y fácil de fabricar, dependiendo en la rugosidad de la superficie en la dirección paralela a la dirección de laminación y la dirección ortogonal a la dirección de laminación.

35 [Bibliografía de patentes]

[Bibliografía de patente 1] Publicación de patente japonesa no examinada (Kokai) 2009-143799  
[Bibliografía de patente 2] JP 2010 227971 A

40 [Bibliografía de no patentes]

[Bibliografía de no patente 1] SCIENCE Vol. 324 (2009) P1312-1314

**45 Problemas que van a resolver por la invención**

50 Sin embargo, no es fácil y tiene altos costes producir el sustrato metálico monocristalino, es difícil proporcionar un sustrato de área amplia y, por tanto, es difícil proporcionar una lámina de grafeno de área amplia, como se describe en el documento de patente 1. Por otra parte, el documento de no patente 1 describe que se usa Cu como el sustrato. El grafeno no se hace crecer en una lámina de cobre en una dirección de plano en un tiempo corto. Una lámina de Cu formada en un sustrato de Si se recuece para proporcionar granos gruesos, proporcionando de esta manera un sustrato. En este caso, el tamaño del grafeno está limitado al tamaño del sustrato de Si, y sus costes de producción son altos, también.

55 Específicamente, un objeto de la presente invención es proporcionar una lámina de cobre para producir grafeno que es capaz de producir grafeno que tiene una gran área con bajos costes, y un método de producir grafeno usando la misma.

**60 Medios para resolver los problemas**

65 Un primer aspecto de la presente invención proporciona una lámina de cobre para producir grafeno, que tiene brillo de 60 grados del 500% o más en una dirección de laminación y una dirección transversal a la dirección de laminación, y un tamaño de grano cristalino medio de 200 µm o más 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 argón. El brillo de 60 grados se midió según JIS-Z8741.

Preferiblemente, el tamaño de grano cristalino medio es 400  $\mu\text{m}$  o más. Más preferiblemente, el tamaño de grano cristalino medio es 900  $\mu\text{m}$  o más. Preferiblemente, una rugosidad media aritmética superficial Ra es 0,05  $\mu\text{m}$  o menos.

5 También se divulga en el presente documento una lámina de cobre para producir grafeno, que tiene una rugosidad media aritmética superficial Ra es 0,05  $\mu\text{m}$  o menos. Preferiblemente, la rugosidad media aritmética superficial Ra es 0,03  $\mu\text{m}$  o menos.

10 Preferiblemente, la lámina de cobre para producir grafeno de la presente invención consiste en cobre oxidulado según JIS-H3100 o JIS-H3250; o consiste en cobre sin oxígeno según JIS-H3100 o JIS-H3510, o contiene el 0,050% en masa o menos de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Sn y Ag respecto al cobre oxidulado o cobre sin oxígeno.

15 Además, la presente invención proporciona un método de producir grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de: proporcionar un gas que contiene carbono mientras se coloca la lámina de cobre calentada para formar grafeno en una superficie de la lámina de cobre para producir grafeno; laminar una lámina de transferencia en la superficie del grafeno, y atacar químicamente y eliminar la lámina de cobre para producir grafeno mientras se transfiere el grafeno a la lámina de transferencia.

## 20 **Efecto de la invención**

Según la presente invención, se puede proporcionar una lámina de cobre que sea capaz de producir grafeno que tiene una gran área con bajos costes.

## 25 **Breve descripción de la figura**

[Figura 1] Un gráfico de proceso que muestra un método de producir grafeno según una forma de realización de la presente invención.

## 30 **Descripción de las formas de realización preferidas**

De aquí en adelante, se describirá una lámina de cobre para producir grafeno según una forma de realización de la presente invención. El símbolo “%” en el presente documento se refiere al % en masa, a menos que se especifique de otra manera.

<Composición>

40 Como la lámina de cobre para producir grafeno, se puede usar cobre oxidulado (TPC) según JIS-H3250 o JIS-H3100 o cobre sin oxígeno (OFC) según JIS-H3510 o JIS-H3100.

45 Además del cobre oxidulado o el cobre sin oxígeno, se puede usar 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 los elementos anteriormente descritos están contenidos, la lámina de cobre puede tener resistencia mejorada y elongación adecuada, y el tamaño de grano se puede aumentar. Si el porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente supera el 0,050% en masa, la resistencia puede aumentar adicionalmente, pero la elongación puede disminuir para degradar la operabilidad y suprimir el crecimiento del tamaño del grano. Más preferiblemente, el porcentaje del contenido de los elementos descritos anteriormente es el 0,040% en masa o menos.

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

<Espesor>

55 El espesor de la lámina de cobre para producir grafeno no está especialmente limitado, pero es en general de 5 a 150  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente, el espesor de la lámina de cobre es de 12 a 50  $\mu\text{m}$  para facilidad de ataque químico y eliminación como se describe posteriormente al tiempo que se asegura la manejabilidad. Si el espesor de la lámina de cobre para producir grafeno es menos de 12  $\mu\text{m}$ , se puede romper con facilidad y tener menos manejabilidad. Si el espesor supera 50  $\mu\text{m}$ , el ataque químico y la eliminación pueden ser difíciles.

<Brillo de 60 grados>

65

El brillo de 60 grados (JIS Z8741) de la lámina de cobre para producir grafeno es el 500% o más tanto en la dirección de laminación como en una dirección transversal a la dirección de laminación.

5 Como se describe posteriormente, después de producir el grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según la presente invención, se necesita transferir el grafeno de la lámina de cobre a una hoja de transferencia. Se encuentra que cuando una superficie de la lámina de cobre es rugosa, es difícil transferir el grafeno, y el grafeno se rompe. Como un indicador para representar una irregularidad de superficie de la lámina de cobre, se especifica el brillo de 60 grados.

10 Cuando el brillo de 60 grados en una dirección de laminación o una dirección transversal a la dirección de laminación es menor del 500%, el grafeno se rompe en la transferencia. Un límite superior del brillo de 60 grados en una dirección de laminación o una dirección transversal a la dirección de laminación no está especialmente limitado, pero aproximadamente el 800% es prácticamente el límite superior.

15 Además, para facilitar la transferencia del grafeno a la hoja de transferencia, la superficie de la lámina de cobre para producir grafeno tiene una rugosidad media aritmética Ra según JIS B0601 de preferiblemente 0,05  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente 0,03  $\mu\text{m}$  o menos. Aunque no es necesario que un límite inferior de la Ra esté específicamente limitado, se considera que el valor del límite inferior de la Ra en la superficie de la lámina de cobre que se puede producir es aproximadamente 0,01  $\mu\text{m}$ .

20 <Tamaño de grano cristalino medio>

Después de calentar la lámina de cobre para producir grafeno a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto argón, un tamaño de grano cristalino medio del mismo es 200  $\mu\text{m}$  o más.

Si el tamaño del grano cristalino medio de la lámina de cobre para producir grafeno es menor de 200  $\mu\text{m}$ , hace un obstáculo para el crecimiento del grafeno en la superficie de la lámina de cobre para producir grafeno, y es difícil que el grafeno crezca en una dirección planar. Puede ser porque un margen de grano cristalino hace el obstáculo para el crecimiento del grafeno. En particular, el tamaño de grano cristalino medio de la lámina de cobre para producir grafeno es preferiblemente 900  $\mu\text{m}$  o más.

El calentamiento a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto argón se simula para una condición de calentar la lámina de cobre para producir grafeno a una temperatura de descomposición del gas que contiene carbono o más, cuando se produce grafeno.

Además, el tamaño de grano cristalino medio se determina midiendo la lámina de cobre para producir grafeno con un método de corte mediante JIS H0501.

40 Usando la lámina de cobre para producir grafeno como se ha especificado anteriormente, se puede producir el grafeno de gran área a bajos costes y un alto rendimiento.

<Producción de la lámina de cobre para producir grafeno>

45 La lámina de cobre para producir grafeno según la forma de realización de la presente invención se puede producir como sigue, por ejemplo: en primer lugar, se produce un lingote de cobre que tiene una composición predeterminada, se lamina en caliente, y se recuece y lamina en frío repetidamente para proporcionar una hoja laminada. La hoja laminada se recuece para que se recristalice, y por último se lamina en frío al espesor 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 esta manera una lámina de cobre.

Es importante aquí controlar el brillo de 60 grados de la lámina de cobre para producir grafeno al 500% o más. Como un método para realizar esto, un equivalente de película de aceite será 18000 o menos tanto en el pase final de la laminación en frío final como un pase previo antes del pase final de la laminación en frío final.

55 Una lámina de cobre laminada en general se procesa a alta velocidad con lubricación con aceite. Cuando una película de aceite lubricado se vuelve más delgada, la deformación de la banda de cizalla es propensa a ser dominante. Este es un fenómeno común que aplica a metales típicos. La banda de cizalla no es necesariamente preferible para el crecimiento de los granos cristalinos cuando se recuece. Alto y bajo o superficial y profundo de la banda de cizalla se pueden representar por el brillo en la superficie de la lámina de cobre. Específicamente, como el fenómeno al laminar, se genera un hoyo de aceite (irregularidad) en una superficie procesada por laminación cuando la película de aceite que se introduce entre el rodillo y el material es gruesa. Cuando la película de aceite es delgada, un área que está en contacto con el rodillo de laminación en la superficie del material aumenta. Como resultado, la deformación libre está limitada, el hoyo de aceite no crece, se transfiere un 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 la película de aceite se limita a 18000 o menos. Si el equivalente de la película de aceite supera 18000, el brillo de 60 grados en la superficie de la lámina de cobre es menor del 500%.

El equivalente de película de aceite está representado por la siguiente ecuación:

$$5 \quad (\text{Cantidad de equivalente de película de aceite}) = \{(\text{viscosidad de aceite de laminación, viscosidad cinética a } 40^{\circ}\text{C, cSt}) \times (\text{velocidad de laminación; m/min})\} / \{(\text{límite elástico del material; kg/mm}^2) \times (\text{ángulo de ataque del rodillo; rad})\}$$

10 Para 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 ataque 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 una rugosidad de superficie  $R_{a,rod}$  de 0,1  $\mu\text{m}$  o menos (preferiblemente de 0,01 a 0,04  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de 0,01 a 0,02  $\mu\text{m}$ ), se usa 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 ataque 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.

20 Si la rugosidad de superficie  $R_{a,rod}$  del rodillo de laminación supera 0,1  $\mu\text{m}$ , la irregularidad de la superficie del rodillo se transfiere y la lisura de la superficie del material se altera. Al laminar en las condiciones descritas anteriormente, una lisura de superficie que no tiene hoyo de aceite puede tener un área amplia. Si la viscosidad del aceite de laminación supera 8 cSt, el equivalente de película de aceite aumenta, proporcionando de esta manera una superficie no brillante. Por otra parte, si el equivalente de película de aceite es menor de 3 cSt, la resistencia de laminación aumenta demasiado para aumentar la reducción de laminación. Si la velocidad de laminación supera 500 m/min, la cantidad de aceite introducida aumenta, disminuyendo de esta manera el brillo. Por otra parte, si la velocidad de laminación es menor de 100 m/min, la reducción de la laminación no se proporciona suficientemente y es inconveniente desde el punto de vista de la productividad.

30 Si la reducción de la laminación supera el 99,9%, se acelera el endurecimiento del trabajo para perder capacidad de deformación, y la reducción de laminación en el último pase no está asegurada. Por otra parte, si la reducción de laminación es menor del 80%, no crece una textura de laminación, no proporcionando de esta manera lisura de superficie. Si el ángulo de ataque del rodillo supera 0,04 rad, una diferencia entre la velocidad periférica del rodillo y una velocidad del material se vuelve grande para perder lisura de la superficie del material. Por otra parte, el ángulo de ataque del rodillo es menor de 0,002 rad, el aceite entra entre el rodillo de laminación y el material que se va a laminar y la cantidad del aceite es demasiado grande para lubricar, disminuyendo de esta manera el brillo.

35 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 supera el 35%, la banda de cizalla crece para producir el hoyo de aceite, disminuyendo de esta manera el brillo. Por otra parte, si la reducción de laminación es menor del 20%, el número de pases aumenta para degradar la productividad.

40 Además, como otro método para controlar el brillo de 60 grados de la lámina de cobre para producir grafeno al 500% o más, una temperatura del material se aumenta durante la laminación en frío final. Cuando la temperatura del material se aumenta, se induce recuperación de la dislocación para resistir la deformación de banda de cizalla. La temperatura del material no tiene sentido cuando la lubricidad del aceite se pierde o la lámina de cobre se recristaliza, y puede ser de 120°C o menos, preferiblemente de 100°C o menos. Si la temperatura del material es 50°C o menos, casi no hay efecto de prevenir la deformación de la banda de cizalla.

50 Mediante los métodos descritos anteriormente, es posible controlar el brillo de 60 grados de la lámina de cobre para producir grafeno al 500% o más. Cuando el brillo de 60 grados de la lámina de cobre es el 500% o más, se encuentra que el tamaño de grano cristalino después de recocer es 200  $\mu\text{m}$  o más. Esto puede ser porque el crecimiento del cristal después de recocer se fomenta controlando el equivalente de la película de aceite o la temperatura del material durante la laminación en frío final para resistir la deformación de banda de cizalla como se ha descrito anteriormente.

55 Controlar el brillo de 60 grados de la lámina de cobre para producir grafeno al 500% o más no está limitado a los métodos descritos anteriormente.

<Método para producir grafeno>

60 A continuación, en referencia a la figura 1, se describirá un método de producir grafeno según la forma de realización de la presente invención.

65 Primero, la lámina de cobre descrita anteriormente 10 para producir grafeno de la presente invención se coloca en una cámara (tal como una cámara de vacío) 100 y se calienta mediante un calentador 104. Al mismo tiempo, la presión en la cámara 100 se reduce o la cámara 100 se evacúa al vacío. A continuación, un gas que contiene carbono G se alimenta a la cámara 100 a través de una entrada de suministro de gas 102 (Fig. 2(a)). Como el gas

que contiene carbono G, se cita dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, etano, propano, etileno, acetileno, alcohol o similares, pero no está limitado a los mismos. Se pueden mezclar uno o más de estos gases. La lámina de cobre 10 para producir grafeno se puede calentar a una temperatura de descomposición del gas que contiene carbono G o más. Por ejemplo, la temperatura puede ser 1000°C o más. Alternativamente, el gas que contiene carbono G se puede calentar a la temperatura de descomposición o más en la cámara 100, y el gas descompuesto se puede poner en contacto con la lámina de cobre 10 para producir grafeno.

Por tanto, el gas de descomposición (gas carbono) forma grafeno 20 en la superficie de la lámina de cobre 10 para producir grafeno (Fig. 2(b)).

A continuación, la lámina de cobre 10 para producir grafeno se enfría a temperatura normal, una hoja de transferencia 30 se lamina en la superficie del grafeno 20, y el grafeno 20 se transfiere a la hoja de transferencia 30. A continuación, el laminado se sumerge continuamente en un tanque de ataque químico 110 a través de un rodillo de inmersión 120, y la lámina de cobre 10 para producir grafeno se elimina por ataque químico (Fig. 2(c)). De esta manera, se puede producir el grafeno 20 laminado en la hoja de transferencia 30 predeterminada.

Además, el laminado del que la lámina de cobre 10 para producir grafeno se elimina se levanta, y un sustrato 40 se lamina en el grafeno 20. Mientras el grafeno 20 se transfiere al sustrato 40, la hoja de transferencia 30 se elimina, por lo cual se puede producir el grafeno 20 laminado en el sustrato 40.

Como la hoja de transferencia 30, se puede usar una variedad de hojas de resina (una hoja de polímero tal como polietileno, poliuretano, etc.). Como líquido de ataque químico para el ataque químico y eliminación de la lámina de cobre 10 para producir grafeno, una solución de ácido sulfúrico, una solución de persulfato de sodio, una solución de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio, o una solución donde se añade ácido sulfúrico a peróxido de hidrógeno se puede, por ejemplo, usar. Como el sustrato 40, se puede, por ejemplo, usar, Si, SiC, Ni o una aleación de Ni.

#### <Preparación de muestra>

Se preparó un lingote de cobre que tenía una composición mostrada en la tabla 1, se laminó en caliente de 800 a 900°C, y se recoció en una línea de recocido continua de 300 a 700°C y se laminó en frío, lo que se repitió una vez, para proporcionar una hoja laminada que tenía un espesor de 1 a 2 mm. La hoja laminada se recoció y recristalizó en la línea de recocido continua de 600 a 800°C, y por último se laminó en frío a un espesor de 7 a 50 µm de una reducción de laminación del 95 al 99,7% para proporcionar cada lámina de cobre en los ejemplos 1 a 15 y ejemplos comparativos 1 a 9.

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

El equivalente de película de aceite está representado por la siguiente ecuación:

$$(Cantidad\ de\ equivalente\ de\ película\ de\ aceite) = \frac{\{(viscosidad\ de\ aceite\ de\ laminación,\ viscosidad\ cinética\ a\ 40°C,\ cSt) \times (velocidad\ de\ laminación;\ m/min)\}}{\{(límite\ elástico\ del\ material;\ kg/mm^2) \times (ángulo\ de\ ataque\ del\ rodillo;\ rad)\}}$$

#### <Medida del brillo de 60 grados>

Las láminas de cobre en los ejemplos 1 a 15 y los ejemplos comparativos 1 a 9 se laminaron en frío al final y se calentaron a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contenía el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto argón. Después de ello, se midió el brillo de 60 grados en cada superficie.

El brillo de 60 grados se midió usando un lustrómetro según JIS-Z8741 (nombre comercial "PG-1M" fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.).

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

Las láminas de cobre en los ejemplos 1 a 15 y los ejemplos comparativos 1 a 9 se laminaron en frío al final y se calentaron a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contenía el 20% en volumen o más de hidrógeno y el resto argón. Después de ello, se midió la rugosidad de superficie de cada una.

Se usó un rugosímetro de contacto (nombre comercial "SE-3400" fabricado por Kosaka Laboratory Ltd.) para medir una rugosidad media aritmética (Ra; µm) según JIS-B0601 se midió. Respecto a la profundidad de un hoyo de aceite Rz, se midió un perfil de altura de rugosidad de diez puntos según JIS B0601-1994. En las condiciones de una longitud de muestra de medida de 0,8 mm, una longitud de evaluación de 4 mm, un valor de corte de 0,8 mm, y una velocidad de alimentación de 0,1 mm/s, se hicieron diez medidas en paralelo con una dirección de laminación en diferentes posiciones de medida, y se determinaron valores para diez medidas en cada dirección. Respecto a la distancia media de las irregularidades (Sm; mm), en las condiciones de una longitud de muestra de medida de 0,8 mm, una longitud de evaluación de 4 mm, un valor de corte de 0,8 mm, y una velocidad de alimentación de 0,1

- mm/s, se hicieron diez medidas en paralelo con una dirección de laminación en diferentes posiciones de medida, y se determinaron valores para diez medidas en cada dirección. La  $S_m$  se define como “anchura media de los elementos del perfil” mediante JIS B0601-2001 (según ISO4287-1997) que representa una textura de superficie mediante un método de curva de perfil, y se refiere a un media de las longitudes de perfil de las irregularidades respectivas en una longitud de muestreo.
- 5 <Medida del tamaño del grano cristalino medio>
- 10 Para cada lámina de cobre en los ejemplos 1 a 15 y los ejemplos comparativos 1 a 9, se midió el tamaño del grano cristalino medio con un método de corte mediante JIS H0501.
- <Producción de grafeno>
- 15 La lámina de cobre (horizontal y vertical 100 x 100 mm) en cada ejemplo se colocó en una cámara de vacío, y se calentó a 1000°C. Con vacío (presión: 0,2 Torr) se alimentó gas metano en la cámara de vacío (velocidad de flujo del gas alimentado: de 10 a 100 cc/min), la lámina de cobre se calentó a 1000°C durante 30 minutos y se mantuvo durante 1 hora para hacer crecer grafeno en la superficie de la lámina de cobre.
- 20 En cada ejemplo, se intentó producir grafeno diez veces en las condiciones descritas anteriormente, y la superficie de la lámina de cobre se observó mediante el microscopio de fuerza atómica (MFA) para grafeno. Cuando se observaron irregularidades de tipo escama en la superficie entera por el MFA, se podía producir grafeno. Basado en el número de veces de la producción de grafeno cuando se intentó producir grafeno diez veces, se evaluó un rendimiento mediante la siguiente calificación: La calificación “excelente”, “buena” o “pasable” puede no tener problemas prácticos.
- 25 Excelente: Se produjo grafeno cinco veces o más, cuando se intentó producir grafeno diez veces.  
Buena: Se produjo grafeno cuatro veces, cuando se intentó producir grafeno diez veces.  
Pasable: Se produjo grafeno tres veces, cuando se intentó producir grafeno diez veces.
- 30 Mala: Se produjo grafeno dos veces o menos, cuando se intentó producir grafeno diez veces.
- La tabla 1 muestra el resultado obtenido. En la tabla 1  $G60_{RD}$  y  $G60_{TD}$  representan el brillo de 60 grados en una dirección de laminación y una dirección transversal a la dirección de laminación, respectivamente. GS muestra el tamaño de grano cristalino medio.
- 35 También en la tabla 1, “TPC” en los ejemplos 1 a 7, 14 y 15 y los ejemplos comparativos 1 a 3, 7 y 9 representa cobre oxidulado según JIS-H3100. “OFC” en los ejemplos 9 a 12 y los ejemplos comparativos 4 a 6 y 8 representa cobre sin oxígeno según JIS-H3100. TPC en el ejemplo 13 representa cobre oxidulado según JIS-H3250. OFC en el ejemplo 8 representa cobre sin oxígeno según JIS-H3510.
- 40 En vista de esto, “OFC + Sn 1200 ppm” en el ejemplo comparativo 8 representa que 1200 ppm en peso de Sn se añadieron a cobre sin oxígeno según JIS-H3100.

[Tabla 1]

	Composición (ppm en peso)	Cantidad de equivalente de película de aceite en la laminación en frío final	Espesor de la hoja (µm)	Propiedades después de la laminación final						Propiedades después de calentar a 1000°C						Rendimiento de grafeno
				Brillo de 60 grados			Rugosidad de superficie (µm)			Brillo de 60 grados			Rugosidad de superficie (µm)			
				G60 <sub>RD</sub>	G60 <sub>TD</sub>	Ra	Rz	Rsm	G60 <sub>RD</sub>	G60 <sub>TD</sub>	Ra	Rz	Rsm	GS (µm)		
Ejemplo 1	TPC+Ag 190 ppm	15.000	7	567	557	0,04	0,25	10,182	588	581	0,032	0,206	18,98	950	Excelente	
Ejemplo 2	TPC+Ag 190 ppm	15.000	12	565	555	0,04	0,25	10,171	586	579	0,033	0,209	18,96	950	Excelente	
Ejemplo 3	TPC+Ag 190 ppm	15.000	35	569	559	0,03	0,25	10,202	590	583	0,031	0,204	19	950	Excelente	
Ejemplo 4	TPC+Ag 190 ppm	15.000	50	567	556	0,04	0,25	10,172	588	580	0,032	0,208	18,97	950	Excelente	
Ejemplo 5	TPC+Ag 100 ppm	15.000	12	542	530	0,03	0,27	10,385	555	542	0,028	0,244	18,23	935	Excelente	
Ejemplo 6	TPC+Ag 300 ppm	15.000	15	581	569	0,03	0,23	9,857	591	580	0,030	0,215	16,88	910	Excelente	
Ejemplo 7	TPC+Ag 430 ppm	15.000	10	560	543	0,04	0,24	10,118	587	578	0,033	0,234	16	700	Bueno	
Ejemplo 8	OFC+Sn 50 ppm	12.000	18	593	578	0,03	0,21	10,001	601	590	0,022	0,201	17,21	1120	Excelente	
Ejemplo 9	OFC+Sn 300 ppm	12.000	30	577	571	0,030	0,26	11,003	580	577	0,027	0,253	19,2	1030	Excelente	
Ejemplo 10	OFC-Sn 470 ppm	12.000	18	567	552	0,034	0,28	9,987	576	569	0,029	0,255	18,55	405	Bueno	
Ejemplo 11	OFC-Sn 80 ppm-Ag 70 ppm	12.000	40	585	592	0,027	0,22	10,087	595	603	0,022	0,208	18,12	980	Excelente	
Ejemplo 12	OFC	12.000	50	560	555	0,03	0,24	10,887	569	561	0,024	0,219	19,02	1000	Excelente	
Ejemplo 13	TPC	15.000	35	531	520	0,04	0,29	11,254	547	528	0,034	0,270	19,55	900	Excelente	
Ejemplo 14	TPC	17.000	18	505	502	0,04	0,29	11,301	511	507	0,036	0,281	19,02	250	Pasable	
Ejemplo 15	TPC+Ag 190 ppm	10.000	12	630	625	0,010	0,105	12,421	645	641	0,009	0,095	22,326	1350	Excelente	
Ejemplo Comp. 1	TPC+Ag 190 ppm	25.000	12	135	127	0,15	0,83	10,461	152	135	0,091	0,419	20,5	110	Malo	
Ejemplo Comp. 2	TPC+Ag 100 ppm	25.000	18	107	158	0,19	0,98	9,888	120	168	0,104	0,574	20,02	130	Malo	
Ejemplo Comp. 3	TPC+Ag 300 ppm	28.000	35	95	142	0,21	0,79	9,521	108	152	0,152	0,472	19,54	120	Malo	
Ejemplo Comp. 4	OFC+Sn 50 ppm	25.000	10	145	145	0,17	0,75	9,447	155	154	0,110	0,471	18,47	130	Malo	
Ejemplo Comp. 5	OFC+Sn 300 ppm	23.000	12	202	190	0,12	0,69	9,883	220	196	0,085	0,398	19,02	150	Malo	
Ejemplo Comp. 6	OFC	25.000	35	131	137	0,18	0,78	10,122	138	147	0,109	0,511	20,01	190	Malo	
Ejemplo Comp. 7	TPC	30.000	18	94	108	0,23	0,81	9,556	99	117	0,154	0,597	19,52	110	Malo	
Ejemplo Comp. 8	OFC+Sn 1200 ppm	23.000	50	225	230	0,11	0,66	10,226	230	239	0,077	0,416	20,95	100	Malo	
Ejemplo Comp. 9	TPC	21.000	12	280	272	0,09	0,54	9,772	285	279	0,069	0,401	18,88	175	Malo	

Como es aparente de la tabla 1, en cada uno de los ejemplos 1 a 15 donde el brillo de 60 grados en la superficie de la lámina de cobre fue el 500% o más, y el tamaño del grano cristalino medio 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 argón, el rendimiento de producción de grafeno fue excelente.

5 En particular, en cada uno de los ejemplos 1 a 6, 8, 9, 11 a 13 y 15 donde el tamaño del grano cristalino medio 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 argón era 900 µm o más, el rendimiento de producción de grafeno fue lo más excelente. Además, en cada uno de los ejemplos 7 y 10 donde el tamaño del grano cristalino medio 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 argón era de 400 a 900 µm o más, el rendimiento de producción de grafeno fue mejor comparado con ese en el ejemplo 14 donde el tamaño del grano cristalino medio fue menor de 400 µm.

15 Por otra parte, en cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 9 donde el equivalente de película de aceite superaba 18000 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, y el brillo de 60 grados en la superficie de la lámina de cobre era menor del 500%, el rendimiento de producción de grafeno fue malo. Además, en cada uno de los ejemplos comparativos 1 a 9, el tamaño del grano cristalino medio 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 argón fue menor de 200 µm. Se considera que el equivalente de película de aceite en la laminación en frío final era demasiado alto para producir la banda de cizalla, suprimiendo de 20 esta manera el crecimiento de los granos cristalinos.

Explicación de los números de referencia

25 10 lámina de cobre para producir grafeno  
20 grafeno  
30 hoja de transferencia

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una lámina de cobre para producir grafeno, que tiene brillo de 60 grados del 500% o más en una dirección de laminación y una dirección transversal a la dirección de laminación, y un tamaño de grano cristalino medio de 200  $\mu\text{m}$  o más 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 argón, en donde el brillo de 60 grados se midió según JIS-Z8741.
- 10 2. La lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1, en donde el tamaño de grano cristalino medio es 400  $\mu\text{m}$  o más.
- 15 3. La lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1, en donde el tamaño de grano cristalino medio es 900  $\mu\text{m}$  o más.
- 20 4. La lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1 o 2, en donde una rugosidad media aritmética superficial Ra es 0,05  $\mu\text{m}$  o menos.
- 25 5. La lámina de cobre para producir grafeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste en cobre oxidulado según JIS-H3100 o JIS-H3250; o consiste en cobre sin oxígeno según JIS-H3100 o JIS-H3510, o que contiene el 0,050% en masa o menos de uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Sn y Ag respecto al cobre oxidulado o el cobre sin oxígeno.
- 30 6. Un método para producir grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:  
proporcionar un gas que contiene carbono mientras se coloca la lámina de cobre calentada para formar grafeno en una superficie de la lámina de cobre para producir grafeno;  
laminar una hoja de transferencia en la superficie del grafeno, y atacar químicamente y eliminar la lámina de cobre para producir grafeno mientras se transfiere el grafeno a la hoja de transferencia.

[Fig. 1]

