

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 956**

51 Int. Cl.:

**C22C 9/00** (2006.01)

**C01B 32/186** (2007.01)

**C22F 1/08** (2006.01)

**C22F 1/18** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.10.2012 PCT/JP2012/078124**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13073367**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.10.2012 E 12850534 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2767509**

54 Título: **Lámina de cobre para la producción de grafeno y procedimiento de producción de grafeno usando la misma**

30 Prioridad:

**15.11.2011 JP 2011249469**

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

**30.10.2018**

73 Titular/es:

**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION  
(100.0%)  
1-2, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8164, JP**

72 Inventor/es:

**CHIBA, YOSHIHIRO y  
ONO, TOSHIYUKI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 687 956 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 la producción de grafeno y procedimiento de producción de grafeno usando la misma

**Campo de la invención**

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

**Descripción de la técnica relacionada**

10 El grafito tiene una estructura laminar en la que se laminan una pluralidad de capas de anillos de seis miembros de carbono dispuestos de manera plana. El grafito que tiene una capa mono atómica o alrededor de varias capas atómicas se denomina grafeno o lámina de grafeno. La lámina de grafeno tiene propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas propias y, en particular, tiene una alta velocidad de movilidad de portadores. Por lo tanto, se espera que la lámina de grafeno se aplique en diversas industrias como un separador en celdas de combustible, un electrodo transparente, una película delgada conductora para un dispositivo de visualización, una lámpara fluorescente "sin mercurio", un material compuesto, un soporte para un sistema de administración de fármacos (DDS) etc.

15 Como un procedimiento de producción de la lámina de grafeno, se conoce el desprendimiento de la misma con una cinta adhesiva. Sin embargo, existen problemas en el sentido de que el número de capa(s) de la lámina de grafeno obtenida no es uniforme, es difícil proporcionar una lámina de grafeno de gran superficie y no es adecuado para la producción en masa.

20 Se ha desarrollado una tecnología en la que un catalizador de metal grafitado monocristalino, con forma de lámina, se pone en contacto con una sustancia carbonosa y a continuación se trata térmicamente para hacer crecer la lámina de grafeno (procedimiento de deposición química en vapor (CVD)) (Literatura de patente 1). Como el catalizador de metal grafitado monocristalino, se describe un sustrato de metal realizado en Ni, Cu o W, por ejemplo.

25 De manera similar, se ha informado que una película de grafeno se forma mediante el procedimiento de deposición químico en vapor en una capa de cobre formada en una lámina metálica de Ni o Cu o un sustrato de Si. En esta tecnología, se usa por ejemplo una lámina de cobre que tiene un espesor de 25  $\mu\text{m}$ . En el catálogo (Literatura no de patente 2), la pureza del cobre usado en la lámina de cobre se indica que es del 99,8%. La película de grafeno se forma a aproximadamente 1.000°C bajo una atmósfera de gas mixto que contiene argón, hidrógeno y metano (Literaturas no de patente 1 y 2). En la Literatura no de patente 3, se informa acerca del crecimiento de grafeno mediante deposición de vapor químico en láminas de Cu con una pureza muy elevada.

30 Además, se conocen láminas de cobre con ciertas concentraciones de oxígeno a partir de la Literatura de patentes 1 y 2, usadas sin embargo para la producción, por ejemplo, de placas de circuitos impresos flexibles.

**Literatura de la técnica anterior**Literatura de patentes

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

[Literatura de patente 2] JP 2006 326684

35 [Literatura de patentes 3] WO 2011 081044

Literatura no de patente

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

[Literatura no de patente 2] APPLIED PHYSICS LETTERS 97,183109 (2010)

40 [Literatura no de patente 3] Luo et al., "Large Scale Synthesis of Bi-layer Graphene in Strongly Coupled Stacking Order", Advanced functional materials, vol. 21, N° 5, 8 de Marzo de 2011

**Sumario de la invención**Problemas a ser resueltos por la invención

45 Sin embargo, la producción del sustrato de metal monocristalino no es fácil y requiere altos costos, la provisión de un sustrato de gran superficie es difícil y, por lo tanto, es difícil proporcionar una lámina de grafeno de gran superficie, como se describe en el documento de patente 1. Por otra parte, el documento no de patente 1 describe que se usa Cu como

5 sustrato. El grafeno no se hace crecer en una lámina de cobre en una dirección plana en un corto período de tiempo. Una capa de Cu formada sobre un sustrato de Si se temple para proporcionar granos gruesos, proporcionando de esta manera un sustrato. En este caso, un tamaño del grafeno se limita al tamaño del sustrato de Si, y sus costos de producción son también elevados. En la tecnología descrita en la Literatura no de patente 2, se usa la lámina de cobre, que puede reducir los costos del sustrato a unos costos más bajos que los de un único cristal de cobre o un sustrato de Si. Es posible proporcionar grafeno con una gran superficie.

10 Aquí, la razón de la superioridad del cobre como catalizador del crecimiento del grafeno es que el cobre disuelve poco el carbono. Cuando el cobre actúa como catalizador, los átomos de carbono producidos por la descomposición térmica de un gas hidrocarburo forman grafeno sobre la superficie del cobre. Una vez que el cobre está cubierto con grafeno, el cobre ya no actúa como catalizador. El gas hidrocarburo no se descompondrá más térmicamente, y la formación de una pluralidad de capas de grafeno es poco probable. Por el contrario, se proporciona una monocapa de grafeno. En este sentido, un monocristal de cobre es bueno como sustrato para la producción de grafeno. Sin embargo, debido a que el monocristal de cobre es caro y tiene un tamaño limitado, no es adecuado para formar una película de grafeno de gran superficie.

15 Por otra parte, la lámina de cobre puede tener fácilmente una gran superficie. El presente inventor produjo grafeno usando la lámina de cobre descrita en la Literatura no de patente 2 usado como el sustrato, y descubrió que el grafeno tenía una mayor resistencia laminar y podría no tener una calidad práctica útil.

20 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una lámina de cobre para producir grafeno y un procedimiento de producción de grafeno; el grafeno que tiene una gran superficie puede producirse a bajo costo y tener una calidad que satisface las necesidades prácticas.

#### Medios para resolver los problemas

La presente invención proporciona la lámina de cobre según se define en la reivindicación 1. Una concentración de oxígeno es de 200 ppm en masa o menor.

Además, la presente invención proporciona el procedimiento definido por la reivindicación 3.

#### 25 Efecto de la invención

Según la presente invención, se proporciona una lámina de cobre que es capaz de producir grafeno que tiene una gran superficie con bajos costes y una calidad que satisface las necesidades prácticas.

#### **Breve descripción del dibujo**

30 [Fig. 1] Un diagrama de procedimiento que muestra un procedimiento de producción de grafeno según una realización de la presente invención.

#### **Descripción de las realizaciones**

En adelante, en la presente memoria, se describirá una lámina de cobre para producir grafeno y un procedimiento para producir grafeno según una realización de la presente invención. El símbolo "%" en la presente memoria se refiere a % en masa, a menos que se especifique lo contrario.

#### 35 <Composición de la lámina de cobre>

40 La lámina de cobre incluye Cu que tiene una pureza del 99,95% en peso al 99,995% en peso. Como se ha descrito anteriormente, cuando se produce grafeno usando la lámina de cobre como el sustrato, se aumenta la resistencia de la lámina del grafeno, lo que puede resultar en una calidad deficiente. Esto puede ser debido a que existe un área para inhibir el crecimiento del grafeno sobre la superficie de la lámina de cobre, existiendo de esta manera funciones catalizadoras desiguales sobre la superficie en las que el gas hidrocarburo no se piroliza y los átomos de carbono del grafeno están desconectados, lo que puede aumentar la resistencia la lámina.

45 En vista de lo anterior, el presente inventor considera que un grado de presencia de átomos de cobre sobre la superficie de la lámina de cobre como el catalizador afecta a la calidad del grafeno y, por lo tanto, con el fin de tener una función catalizadora uniforme sobre toda la superficie de la lámina de cobre, los elementos que excluyen cobre contenidos en la lámina de cobre están limitados a no más de una cantidad predeterminada (es decir, una pureza de cobre es del 99,95% o superior).

Sin embargo, el presente inventor considera inicialmente que las impurezas en la lámina pueden disolverse independientemente de sus formas, y pueden estar incluidas en óxido, sulfuro o similares. En general, una película de grafeno se forma sobre la superficie de la lámina de cobre mediante CVD. La CVD se realiza bajo una atmósfera mixta de

gas hidrocarburo, gas hidrógeno y gas inerte a 1.000°C o superior. Incluso si existe subóxido de cobre, sulfuro de cobre o similares sobre la superficie de la lámina de cobre, estas impurezas son reducidas fácilmente por el hidrógeno contenido en la atmósfera de la CVD. Por lo tanto, el presente inventor considera que las impurezas en cualquier forma no afectan a la calidad del grafeno. Sin embargo, se ha encontrado que las impurezas, tales como el óxido y el sulfuro, que existen sobre la superficie de la lámina de cobre afectan a la calidad del grafeno proporcionado mediante reducción y disolución a 1.000°C. En otras palabras, una concentración más baja de oxígeno o azufre puede ser preferente. Los elementos disueltos en la lámina de cobre, excluido el cobre, incluyen los elementos añadidos positivamente al material de cobre, así como los elementos contenidos originalmente en el cobre como impurezas. Siempre que la pureza del cobre sea del 99,95% o superior, las impurezas no afectan a la calidad del grafeno.

Los ejemplos no limitativos de las impurezas en el interior de la lámina de cobre incluyen O, S, P y Ag, y los ejemplos de los elementos añadidos incluyen Ag, Sn, Ti, Ni, Mg e In.

Cuando la pureza del Cu en la lámina de cobre es más alta, los costos de producción aumentan, la resistencia se vuelve demasiado baja para producir la lámina y, de esta manera, es difícil proporcionar una gran superficie. En vista de lo anterior, la pureza de Cu debe ser del 99,995% en masa o menor.

Una concentración de oxígeno en la lámina de cobre es de 200 ppm en masa o menor.

Si la concentración de oxígeno excede 200 ppm, se incrementa una cantidad de óxido. El óxido puede ser reducido durante la CVD de manera que puede inhibirse el crecimiento de grafeno y puede aumentarse la resistencia laminar del grafeno. Además, la cantidad de azufre en la lámina de cobre es preferentemente baja. El azufre se conoce como una impureza para disminuir la productividad del cobre. Siempre que la cantidad de azufre sea suficientemente baja como para no afectar adversamente a la productividad, el azufre afecta poco a la calidad del grafeno.

<Espesor>

El espesor de la lámina de cobre no está especialmente limitado, pero generalmente es de 5 a 150 µm. Preferentemente, el espesor de la lámina de cobre es de 12 a 50 µm para facilitar el decapado y la eliminación, tal como se describe más adelante, mientras se asegura la manejabilidad. Si el espesor de la lámina de cobre es menor de 12 µm, puede romperse fácilmente y puede tener menos manejabilidad. Si el espesor excede 50 µm, el decapado y la eliminación pueden ser difíciles.

<Brillo a 60 grados>

El brillo a 60 grados (JIS Z8741) de la lámina de cobre es preferentemente del 400% o superior, y más preferentemente del 500% o superior, tanto en una dirección de laminación como en una dirección transversal a la dirección de laminación.

Tal como se describe más adelante, después de producir grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según la presente invención, es necesario que el grafeno sea transferido desde la lámina de cobre a una lámina de transferencia. Se ha descubierto que, cuando una superficie de la lámina de cobre es rugosa, su transferencia es difícil y el grafeno puede romperse. Por lo tanto, es preferente que la irregularidad de la superficie de la lámina de cobre sea suave.

Un límite superior del brillo a 60 grados en la dirección paralela a la dirección de laminación y en la dirección transversal a la dirección de laminación no está especialmente limitado. Prácticamente, el límite superior del brillo a 60 grados en la dirección paralela a la dirección de laminación y en la dirección transversal a la dirección de laminación es aproximadamente del 800%.

Además, con el fin de facilitar la transferencia del grafeno a la lámina de transferencia, la superficie de la lámina de cobre para producir grafeno tiene una rugosidad Ra media aritmética según JIS B0601 de preferentemente 0,25 µm o menor.

<Tamaño promedio del grano de cristal>

Calentando la lámina de cobre después de la laminación en frío final a 1.000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o superior de hidrógeno y el resto de argón, el tamaño promedio del grano de cristal de la lámina de cobre calentada aumenta a 100 µm o superior.

Si el tamaño promedio del grano de cristal de la lámina de cobre fuese menor de 100 µm, representaría un obstáculo para el crecimiento del grafeno, y sería difícil cultivar el grafeno en una dirección plana.

Se simula el calentamiento a 1.000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene el 20% en volumen o superior de hidrógeno y el resto de argón para una condición de calentamiento de la lámina de cobre para producir grafeno a una temperatura no menor de la temperatura de descomposición del gas que contiene carbono cuando se produce grafeno.

Además, el tamaño promedio del grano de cristal se determina midiendo la lámina de cobre con un procedimiento de

corte según JIS H0501.

Usando la lámina de cobre para producir grafeno según se ha especificado anteriormente, el grafeno de gran superficie puede producirse a bajo costo y con un alto rendimiento.

<Producción de lámina de cobre para producir grafeno>

- 5 La lámina de cobre para producir grafeno según la realización de la presente invención puede producirse como sigue, por ejemplo: En primer lugar, se usa cobre electrolítico (JIS-H3100) o cobre libre de oxígeno (JIS-H3100) sin modificaciones, o usando materia prima de cobre de alta pureza directamente, o añadiendo los elementos predeterminados a estos materiales de cobre según sea necesario, se produce un lingote de cobre que tiene una pureza del 99,95% en masa a 99,995% en masa. Cuando se usa cobre electrolítico, la concentración de oxígeno no debería exceder 200 ppm.
- 10 A continuación, este lingote se lamina en caliente, y se temple y se lamina en frío repetidamente para proporcionar una chapa laminada. La chapa laminada se temple para ser re-cristalizada, y finalmente se lamina en frío hasta el espesor predeterminado de una reducción de laminación del 80 al 99,9% (preferentemente del 85 al 99,9%, superior preferentemente del 90 al 99,9%), proporcionando de esta manera una lámina de cobre.

<Procedimiento de producción de grafeno>

- 15 A continuación, con referencia a la Fig. 1, se describirá un procedimiento de producción de grafeno según la realización de la presente invención.

En primer lugar, la lámina 10 de cobre de producción de grafeno de la presente invención, descrita anteriormente, se coloca en una cámara 100 (tal como una cámara de vacío) y se calienta mediante un calentador 104. Al mismo tiempo, la presión en la cámara 100 se reduce o la cámara 100 es evacuada para formar vacío. A continuación, se alimenta un gas G que contiene carbono a la cámara 100 a través de una entrada 102 de suministro de gas (Fig. 1 (a)). Como el gas G que contiene carbono se mencionan metano, etano, propano, etileno, acetileno, alcohol o similares, pero no se limita a los mismos. Uno o más de estos gases pueden estar mezclados. La lámina 10 de cobre para producir grafeno puede calentarse a una temperatura de descomposición del gas G que contiene carbono o a una temperatura más alta. Por ejemplo, la temperatura puede ser de 1.000°C o superior. De manera alternativa, el gas G que contiene carbono puede calentarse a la temperatura de descomposición o superior en el interior de la cámara 100, y el gas descompuesto puede ponerse en contacto con la lámina 10 de cobre para producir grafeno.

20

25

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

- 30 A continuación, la lámina 10 de cobre para producir grafeno se enfría a temperatura normal, se lamina una lámina 30 de transferencia sobre la superficie del grafeno 20, y el grafeno 20 se transfiere a la lámina 30 de transferencia. A continuación, el laminado se sumerge continuamente en un tanque 110 de decapado a través de un rodillo 120 de inmersión, y la lámina 10 de cobre para producir grafeno se elimina mediante decapado (Fig. 1 (c)). De esta manera, puede producirse el grafeno 20 laminado sobre la lámina 30 de transferencia predeterminada.

- 35 Además, se tira hacia arriba del laminado a partir del cual se retira la lámina 10 de cobre para producir grafeno, y un sustrato 40 se estratifica sobre el grafeno 20. Mientras el grafeno 20 se transfiere al sustrato 40, la lámina 30 de transferencia se retira, de manera que puede producirse el grafeno 20 laminado sobre el sustrato 40.

Como la lámina 30 de transferencia, pueden usarse una diversidad de láminas de resina (una lámina de polímero, tal como polietileno, poliuretano, etc.). Como un reactivo de decapado para decapar y eliminar la lámina 10 de cobre para producir grafeno, puede usarse, por ejemplo, una solución de ácido sulfúrico, una solución de persulfato de sodio, una solución de peróxido de hidrógeno y persulfato de sodio o una solución en la que se añade ácido sulfúrico a peróxido de hidrógeno. Como el sustrato 40, puede usarse, por ejemplo, Si, SiC, Ni o una aleación de Ni.

40

## Ejemplo

<Preparación de la muestra>

- 45 Se preparó cada lingote de cobre (un espesor de 30 mm y una anchura de 100 mm) que tenía una composición mostrada en la Tabla 1. En lo que se refiere a una lámina de cobre que tiene una pureza de Cu del 99,999%, una materia prima de cobre que tenía una pureza del 99,9999% se re-disolvió bajo vacío para formar un lingote. En lo que se refiere a una lámina de cobre que tiene una pureza de Cu del 99,995% o menor, cobre libre de oxígeno (JIS-H3100) se re-disolvió al vacío y la pureza se ajustó añadiendo elementos de impureza que tenían los componentes mostrados en la Tabla 1 para formar un lingote bajo atmósfera de argón. Cuando se añadió oxígeno como impureza, se suministró un gas de argón a un horno en el que se formó el lingote y a continuación se añadió óxido de cobre.
- 50

## ES 2 687 956 T3

5 La superficie de cada lingote resultante se mecanizó, se laminó en caliente a entre 800 y 900°C, se decapó con ácido y se laminó en frío para proporcionar una placa laminada que tenía un espesor de 1 a 2 mm. La placa laminada se temple a entre 600 y 800°C, se re-cristalizó y se laminó en frío a un espesor de 7 a 50 µm de manera que la reducción de laminación fue del 95 al 99,7% en una laminación en frío final, proporcionando de esta manera una lámina de cobre que tenía un espesor de 8 a 70 µm. Para alcanzar el espesor final, pueden repetirse el templado y el laminado en frío.

<Medición del brillo a 60 grados>

Se midió el brillo a 60 grados para la lámina de cobre sobre cada superficie en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo después del laminado en frío final.

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

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

La rugosidad superficial se midió para cada lámina de cobre en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo después del laminado en frío final.

15 Se usó un medidor de rugosidad de contacto (nombre comercial "SE-3400" fabricado por Kosaka Laboratory Ltd.) para medir una rugosidad media aritmética (Ra; µm) según JIS-B0601. En lo que se refiere a la profundidad Rz del pocillo de aceite, se midió un perfil de rugosidad en diez puntos de altura según JIS B0601-1994. Bajo las condiciones de una longitud de muestreo de medición 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 realizaron diez mediciones en paralelo con una dirección de laminación en diferentes posiciones de medición, y se determinaron los valores para diez mediciones. En lo que se refiere a la distancia media de las irregularidades (Sm; mm), bajo las condiciones de una longitud de muestreo de medición 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 realizaron diez mediciones en paralelo con una dirección de laminación en diferentes posiciones de medición, y se determinaron los valores para diez mediciones. El valor Sm se define como "Anchura media de los elementos del perfil" por JIS B0601-2001 (según ISO4287-1997) que representa una textura de superficie mediante un procedimiento de curva de perfil, y se refiere a un promedio de longitudes de perfil de las irregularidades respectivas en una longitud de muestreo

<Medición del tamaño promedio del grano de cristal (GS)>

El tamaño promedio del grano de cristal se midió con un procedimiento de corte según JIS H0501 para cada lámina de cobre en cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo después del laminado en frío final y el calentamiento a 1.000°C durante 1 hora en la atmósfera que contenía el 20% por volumen o más de hidrógeno y el resto de argón.

30 <Resistencia a la tracción (TS)>

Usando un medidor de tracción, se midió una resistencia a la tracción en una dirección de laminación según JIS-Z2241.

<Producción de grafeno>

35 La lámina de cobre para producir grafeno (horizontal y vertical de 100 x 100 mm) en cada Ejemplo se enrolló alrededor de una pared interior de un tubo de cuarzo (7,62 cm, 3 pulgadas) en el interior de un horno de imagen infrarroja y se aspiró (presión: 26,6 Pa). A continuación, el horno de imagen infrarroja se calentó a 1.000°C mientras se hizo fluir una mezcla de gas hidrógeno y argón ( $H_2/Ar = de 10/400 a 5/500$  sccm (Centímetro cúbico estándar por minuto)) en el tubo de cuarzo. Además, se añadió un gas metano y se hizo fluir a  $CH_4/H_2/Ar = de 10/10/400 a 10/5/500$  sccm. El horno se mantuvo durante una hora, y la reacción se llevó a cabo de esta manera.

40 Se adhirió una película de PET a la lámina de cobre en un lado del grafeno donde se cultivó grafeno en la superficie, y la lámina de cobre se decapó y se eliminó mediante ácido. Posteriormente, se midió la resistencia a la lámina del grafeno mediante un procedimiento de cuatro sondas. El tiempo de reacción se determinó buscando la relación entre el tiempo de reacción y la resistencia de la lámina por adelantado y era el tiempo necesario para estabilizar la resistencia de la lámina.

Cuando la resistencia de la lámina de grafeno es de 400 Ω/cuadrado o menor, no hay ningún problema práctico.

45 La Tabla 1 muestra los resultados. En la Tabla 1, G60<sub>RD</sub> representa brillo a 60 grados en una dirección de laminación y G60<sub>TD</sub> representa un brillo a 60 grados en una dirección transversal a la dirección de laminación. Y GS representa el tamaño promedio del grano de cristal.

En la Tabla 1, "S + P + Ag < 500 ppm" representa que una concentración total de S, P y Ag es menor de 5 ppm en peso. El total de los elementos respectivos no llega al 100% en masa y la diferencia corresponde a las impurezas inevitables en el interior de la lámina de cobre.

Tabla 1

	Composición de lámina de cobre				Brillo a 60 grados				Rugosidad de la superficie (µm)				TS (MPa)	GS µm	Resistencia de lámina del grafeno (Ω/□)
	Pureza Cu (% en peso)	Oxígeno (wtppm)	Espesor de la lámina (µm)	Elementos distintos al oxígeno (wtppm)	G60RD	G60TD	Ra	Rz	Rsm						
Ej. Ref. 1	99,999	<1	50	S + P + Ag <5ppm	589	610	0,027	0,093	17,335	380	150	300			
Ej.2	99,995	3	50	Ag: 10 ppm, S + P <5 ppm	612	631	0,018	0,074	16,949	408	340	290			
Ej.3	99,990	10	50	Ag: 50ppm, S + P <20ppm	595	598	0,021	0,085	15,632	433	950	310			
Ej.4	99,980	10	50	Ag: 100ppm, S + P <20ppm	588	603	0,032	0,140	15,441	490	910	330			
Ej.5	99,980	10	50	Ag: 300ppm, S + P <20ppm	420	435	0,057	0,212	15,468	521	890	370			
Ej.6	99,990	10	50	Sn: 80ppm, S + P <20ppm	616	607	0,023	0,105	16,210	454	1050	330			
Ej.7	99,970	8	50	Mg: 50 ppm, S + P <20 ppm	571	562	0,032	0,142	16,577	448	450	320			
Ej.8	99,950	80	50	Ag: 100ppm, S + P <20ppm	555	570	0,040	0,185	16,814	490	960	370			
Ej.9	99,950	200	50	Ag: 200ppm, S + P <20ppm	603	610	0,021	0,098	18,223	503	950	380			
Ej.10	99,990	10	35	Ag: 50ppm, S + P <20ppm	525	518	0,042	0,195	15,252	433	950	330			
Ej.11	99,990	10	18	Ag: 50ppm, S + P <20ppm	595	598	0,022	0,104	13,295	433	950	340			
Ej.12	99,990	10	12	Sn: 80ppm, S + P <20ppm	485	607	0,033	0,177	13,570	454	1050	360			
Ej.13	99,995	3	70	Ag: 10 ppm, S + P <5 ppm	625	631	0,018	0,094	16,827	408	340	290			

	Composición de lámina de cobre				Brillo a 60 grados			Rugosidad de la superficie (µm)			TS (MPa)	GS µm	Resistencia de lámina del grafeno (Ω/±)
	Pureza Cu (% en peso)	Oxígeno (wtppm)	Espesor de la lámina (µm)	Elementos distintos al oxígeno (wtppm)	G60RD	G60TD	Ra	RZ	Rsm				
Ej. 14	99,995	3	8	Ag: 10 ppm, S + P <5 ppm	405	415	0,057	0,284	13,878	408	340	380	
Ej. Comp.1	99,970	250	50	Ag: 10 ppm, S + P <20 ppm	520	532	0,042	0,191	12,491	450	220	450	
Ej. Comp.2	99,940	10	50	Ag: 500ppm, S + P <20ppm	245	223	0,098	0,594	9,212	532	140	450	
Ej. Comp.3	99,800	10	50	Ag: 1000 ppm, S + P <20 ppm	184	192	0,152	0,813	9,448	564	120	>500	
Ej. Comp.4	99,800	10	50	Sn: 1200 ppm, S + P <20 ppm	202	219	0,103	0,606	9,661	595	110	>500	

Como es evidente en la Tabla 1, en cada Ejemplo en el que la pureza de la lámina de cobre era del 99,95% en masa o más, la resistencia laminar del grafeno era de 400  $\Omega$ /cuadrado o menor y la calidad era excelente.

En general, cuanto mayor es la concentración de oxígeno, mayor es la resistencia laminar del grafeno.

5 El Ejemplo 13, en el que el espesor de la lámina de cobre excedió 50  $\mu\text{m}$ , necesitó más tiempo para decapar la lámina de cobre en comparación con otros ejemplos. El Ejemplo 14, en el que el espesor de la lámina de cobre era menor de 12  $\mu\text{m}$ , necesitó más esfuerzos de manipulación.

Por otra parte, en cada Ejemplo Comparativo en el que la pureza de la lámina de cobre era menor del 99,95% en masa, la resistencia de la lámina del grafeno excedía los 400  $\Omega$ /cuadrado y la calidad del grafeno era baja.

10 En el Ejemplo Comparativo 1, en el que la concentración de oxígeno excedía 200 ppm en masa, la resistencia laminar del grafeno excedía 400  $\Omega$ /cuadrado y la calidad del grafeno era baja, aunque la pureza de la lámina de cobre era del 99,95% en masa o más.

Explicación de los números de referencia

10 lámina de cobre para producir grafeno

20 grafeno

15 30 lámina de transferencia.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Lámina de cobre para producir grafeno fabricada en Cu que tiene una pureza del 99,95% en masa al 99,995% en masa, que tiene una concentración de oxígeno de 200 ppm en masa o menor y que tiene un brillo a 60 grados (JIS Z8741) en una dirección de laminación y un brillo a 60 grados (JIS Z8741) en una dirección transversal a la dirección de laminación, cada uno, del 400% o superior, en la que el tamaño promedio del grano de cristal es de 100  $\mu\text{m}$  o superior.
2. Lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1, en la que una rugosidad Ra superficial aritmética según JIS B0601 de una superficie de lámina de cobre es de 0,25  $\mu\text{m}$  o menor.
3. Procedimiento de producción de grafeno usando la lámina de cobre para producir grafeno según la reivindicación 1 o 2, que comprende la etapa de:
  - 10 proporcionar un gas que contiene carbono mientras se coloca la lámina de cobre calentada en una cámara para formar grafeno sobre una superficie de la lámina de cobre para producir grafeno;
  - laminar una lámina de transferencia sobre la superficie del grafeno y decapar y extraer la lámina de cobre para producir grafeno mientras se transfiere el grafeno a la lámina de transferencia.

[Fig. 1]

