(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 717 903**

(51) Int. CI.:

C01B 32/194 (2007.01)
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: **18.10.2010 PCT/KR2010/007140**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2011 WO11046415**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2010 E 10823654 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2489520**

(54) Título: **Procedimiento de transferencia de rollo a rollo de grafeno, rollo de grafeno producido por el procedimiento, y equipo de transferencia de rollo a rollo para grafeno**

(30) Prioridad:

16.10.2009 KR 20090098544

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2019

(73) Titular/es:

GRAPHENE SQUARE INC. (100.0%)
(Samseong-dong), 301, 18, Bongeunsa-ro 72-gil, Gangnam-gu
Seoul 135-509, KR

(72) Inventor/es:

HONG, BYUNG HEE;
AHN, JONGHYUN;
BAE, SUKANG y
KIM, HYEONG KEUN

(74) Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

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

Procedimiento de transferencia de rollo a rollo de grafeno, rollo de grafeno producido por el procedimiento, y equipo de transferencia de rollo a rollo para grafeno

[Campo técnico]

[0001] La presente descripción se refiere a un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo, a un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo, a un rollo de grafeno fabricado por el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo, y a usos de los mismos.

[Técnica antecedente]

[0002] El fullereno, los nanotubos de carbono, el grafeno, el grafito y similares, son nanomateriales de baja dimensión compuestos por átomos de carbono. Es decir, los átomos de carbono dispuestos en una forma hexagonal pueden formar un fullereno de dimensión cero formado por una bola, pueden formar nanotubos de carbono enrollados en una dimensión, pueden formar grafeno de una monocapa bidimensional y pueden formar grafito apilado en tres dimensiones.

[0003] En particular, el grafeno tiene características eléctricas, mecánicas y químicas muy estables y excelentes, y es un material conductor muy excelente en el que los electrones pueden moverse aproximadamente 100 veces más rápido que en el silicio, y la corriente fluye aproximadamente 100 veces más que en el cobre. Esto se demostró mediante experimentos en 2004 cuando se encontró un procedimiento para separar el grafeno del grafito. Desde entonces, se ha realizado una gran cantidad de investigaciones sobre este tema.

[0004] En el presente documento, una capa de grafeno se somete a una síntesis de gran superficie en un sustrato de oblea o un sustrato metálico, y, por lo tanto, para aplicar la capa de grafeno a un dispositivo electrónico, es necesario un proceso de transferencia de la capa de grafeno a un sustrato de electrodo del dispositivo electrónico. En la actualidad, como un procedimiento de transferencia de una capa de grafeno de gran superficie típica, existe un procedimiento en el que una oblea en la que se cultiva una capa de grafeno se adhiere a un sustrato de polidimetilsiloxano (PDMS) y mientras se sumerge en una solución de grabado, la capa de grafeno se transfiere al sustrato de PDMS por medio de grabado catalítico. A través de un proceso de transferencia de la capa de grafeno del PDMS a sustratos, tal como tereftalato de polietileno, película de poliimida y vidrio, de diversos dispositivos electrónicos, se puede realizar una transferencia de gran superficie de la capa de grafeno. En este procedimiento de transferencia de la capa de grafeno, el grabado catalítico se realiza a través de la solución de grabado, y, por lo tanto, se requiere mucho tiempo para el grabado. En el caso de una capa de grafeno de gran superficie (de aproximadamente 4 pulgadas o más), un proceso de transferencia necesita un grabado catalítico durante al menos uno o más días. Si una capa de grafeno se fabrica comercialmente, tal proceso de grabado de larga duración puede dar como resultado ineficiencia de tiempo y alto coste en la producción masiva de película, y, por lo tanto, puede ser difícil de aplicar a la producción real. El documento US 2009/071533 A1 se refiere a un electrodo transparente que incluye una hoja de grafeno. Un artículo de A. Reina et al. se refiere a una técnica de bajo coste y escalable para fabricar películas de gran superficie de grafeno de una a varias capas (Reina, A, et al. "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," Nano Letters, 2009, 9 (1), pages 30-35). Un artículo de K.S. Kim et al. se refiere a la síntesis directa de películas de grafeno a gran escala utilizando deposición química de vapor sobre capas finas de níquel (Kim, K.S. et al. "Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes", Nature, 2009, 457, pages 706-710). Por lo tanto, para la aplicación industrial de una capa de grafeno, se exige en gran medida un procedimiento de transferencia de una película de grafeno de gran superficie con bajo coste en poco tiempo.

[Descripción de la invención]

[0005] La invención se define por las reivindicaciones adjuntas.

[Problemas a resolver por la invención]

[0006] En vista de lo anterior, las realizaciones ilustrativas proporcionan un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo capaz de transferir una capa de grafeno de gran superficie a diversos tipos de sustratos flexibles y/o extensibles con bajo coste, un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo, un rollo de grafeno fabricado por el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo, y usos de los mismos.

[0007] Sin embargo, los problemas a resolver por la presente descripción no se limitan a la descripción anterior y los expertos en la técnica pueden entender claramente otros problemas a partir de la siguiente descripción.

[Medios para resolver los problemas]

[0008] De acuerdo con un aspecto de la presente descripción, se proporciona un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo que comprende la formación de una estructura estratificada que incluye el sustrato-capa de grafeno-primer sustrato flexible de una capa de grafeno formada sobre un sustrato y una primera sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno por una primera unidad de rodillo; y sumergir la estructura estratificada en una solución de grabado y pasar a través de la solución de grabado utilizando una segunda unidad de rodillo para eliminar el sustrato de la estructura estratificada y transferir la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

[0009] De acuerdo con otro aspecto de la presente descripción, se proporciona un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo que comprende una primera unidad de rodillo que forma una estructura estratificada que incluye un substrato capa de grafeno-primer substrato flexible; y una segunda unidad de rodillo que elimina el sustrato de la estructura estratificada sumergiendo la estructura estratificada proporcionada por la primera unidad de rodillo en una solución de grabado y transfiere la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

[0010] De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un rollo de grafeno que comprende una capa de grafeno formada sobre un sustrato flexible mediante un proceso de transferencia de rollo a rollo.

[0011] De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un dispositivo fabricado usando un rollo de grafeno que comprende una capa de grafeno formada en un flexible.

[Efecto de la invención]

[0012] De acuerdo con las realizaciones ilustrativas, es posible transferir fácilmente una capa de grafeno de gran superficie a un sustrato flexible con bajo coste en poco tiempo mediante un proceso de grabado y/o transferencia de rollo a rollo. Además, una técnica de transferencia de la capa de grafeno sobre el sustrato flexible mediante el proceso de rollo a rollo se puede aplicar a un proceso de fabricación de diversos dispositivos y dispositivos electrónicos flexibles.

[Breve descripción de los dibujos]

[0013]

La Figura 1 es un diagrama que muestra un proceso de transferencia de una capa de grafeno de gran superficie sobre un segundo sustrato flexible y un aparato de transferencia relacionado con el mismo de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 2 es un diagrama que muestra un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 3 es un diagrama que muestra un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo que realiza además un proceso de limpieza y/o secado de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 4 es un diagrama que muestra un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo que realiza además un proceso de formación de capa de protección de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 5 ilustra una sección transversal de un rollo de grafeno de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 6 ilustra una sección transversal de grafeno en forma de hoja de acuerdo con una forma de realización ilustrativa;
la Figura 7 proporciona fotos que muestran un procedimiento de crecimiento y transferencia de una capa de grafeno de gran superficie de acuerdo con un ejemplo 1;
la Figura 8 es un diagrama de un proceso de crecimiento de una película de grafeno sobre una lámina de Cu en forma de rollo de acuerdo con el ejemplo 1;
la Figura 9 es un gráfico que muestra las características ópticas de la película de grafeno que crece sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 1;
la Figura 10 es un gráfico que muestra las características ópticas de una capa de grafeno que crece en una lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2, y la Figura 10(a) muestra un espectro de Raman cuando se apilan de una a cuatro capas de grafeno, y la Figura 10(b) es un gráfico que muestra la transmitancia en ese momento;
la Figura 11 es un gráfico que muestra las características eléctricas de la capa de grafeno que crece en la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2. La Figura 11A es un gráfico que muestra un cambio de resistencia cuando se transfieren de una a cuatro capas de grafeno utilizando un procedimiento de transferencia de rollo a rollo, la Figura 11B es un gráfico para la comparación con los materiales convencionales de electrodos transparentes, la Figura 11C es un gráfico que confirma que se produce un efecto Hall cuántico y que demuestra que la calidad del grafeno es muy alta, y la Figura 11D es un gráfico que muestra que la flexibilidad del grafeno es muy alta;
la Figura 12 es una imagen que muestra un tamaño de grano cuando la capa de grafeno crece sobre la lámina de Cu que tiene diversos espesores de acuerdo con el ejemplo 2, confirmando la imagen que a medida que una capa de grafeno crece a altas temperaturas, aumenta el tamaño de grano;
la Figura 13 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) obtenida después de que la capa de

grafeno que crece sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 se transfiera a un sustrato de PET flexible mediante un procedimiento de transferencia de rollo a rollo;
la Figura 14 es una imagen de microscopio de fuerza atómica (AFM) obtenida después de que la capa de grafeno que crece sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 se transfiera a un sustrato de PET flexible; y
la Figura 15 es una imagen que muestra el número de capas de grafeno observadas por un microscopio electrónico de transmisión (TEM), las capas de grafeno que crecen en la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 y que se desplazan a una cuadrícula de TEM.

[Mejor modo de realizar la invención]

[0014] En lo sucesivo en el presente documento, las realizaciones y los ejemplos de la presente descripción se describirán en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, de modo que la presente descripción pueda implementarse fácilmente por los expertos en la técnica.

[0015] Sin embargo, debe observarse que la presente descripción no se limita a las realizaciones y ejemplos, sino que puede realizarse de diversas formas diferentes. En los dibujos, las partes irrelevantes para la descripción se omiten con fines de simplicidad de la explicación, y los números de referencia similares representan partes similares en todo el documento.

[0016] A lo largo de todo el documento, el término "sobre" que se utiliza para designar una posición de una capa o elemento con respecto a otra capa o elemento incluye tanto un caso en el que una capa o elemento es adyacente a la otra capa o elemento como el caso en el que exista cualquier otra capa o elemento entre estas dos capas o elementos. Además, los términos "comprende o incluye" y/o "que comprende o incluye" utilizados en el documento significan que uno o más de otros componentes, etapas, funcionamiento y/o existencia o adición de elementos no se excluyen además de los componentes, etapas, funcionamiento y/o elementos descritos a menos que el contexto indique lo contrario.

[0017] El término "aproximadamente" o "sustancialmente" pretende tener significados cercanos a los valores o intervalos numéricos especificados con un error admisible y pretende evitar que los valores numéricos precisos o absolutos descritos para comprender la presente descripción se usen de forma ilícita o injustamente por cualquier tercero desaprensivo.

[0018] El término "capa de grafeno" significa una capa o grafeno en forma de hoja en la que numerosos átomos de carbono se unen entre sí con un enlace covalente múltiple para formar una molécula aromática policíclica, y los átomos de carbono unidos entre sí con un enlace covalente múltiple tienen un anillo de miembros como unidad de repetición fundamental y puede incluir además un anillo de cinco miembros y/o un anillo de siete miembros. Por lo tanto, la capa de grafeno se parece a una monocapa de átomos de carbono que forman enlaces covalentes (típicamente, enlaces sp^2). La capa de grafeno puede tener diversas estructuras y estas estructuras pueden depender de un contenido de anillo de cinco miembros y/o un contenido de anillo de siete miembros de grafeno. Como se describe anteriormente, la capa de grafeno puede estar formada por una monocapa de grafeno y puede estar formada por múltiples capas apiladas. Típicamente, un extremo lateral del grafeno puede estar saturado con átomos de hidrógeno.

[0019] El término "unidad de rodillo" significa un aparato de rollo a rollo compuesto por uno o más rodillos, y una forma y/o un tamaño y/o una disposición de rodillos no están limitados.

[0020] Un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de acuerdo con un aspecto de la presente descripción incluye la formación de una estructura estratificada que incluye el sustrato-capa de grafeno-primer sustrato flexible de una capa de grafeno formada sobre un sustrato y una primera sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno por una primera unidad de rodillo; y sumergir la estructura estratificada en una solución de grabado y pasar a través de la solución de grabado utilizando una segunda unidad de rodillo para eliminar el sustrato de la estructura estratificada y transferir la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

[0021] En una forma de realización ilustrativa, el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, transferir la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible a un segundo sustrato flexible mediante una tercera unidad de rodillo.

[0022] En la forma de realización ilustrativa, el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, realizar un tratamiento térmico a la capa de grafeno al mismo tiempo que la capa de grafeno se transfiere al segundo sustrato flexible.

[0023] En la forma de realización ilustrativa, de una primera unidad de rodillo a una quinta unidad de rodillo pueden incluir uno o más rodillos. Si la primera o quinta unidades de rodillo incluyen una pluralidad de rodillos, no se limitan una posición y una forma de cada rodillo que se pueden usar típicamente para realizar un proceso de rodillo a rodillo en la técnica.

[0024] En la forma de realización ilustrativa, la primera unidad de rodillo puede ser, pero sin limitación, un rodillo de adhesión.

[0025] En la forma de realización ilustrativa, la segunda unidad de rodillo y la tercera unidad de rodillo pueden ser, pero sin limitación, rodillos de transferencia.

[0026] En la forma de realización ilustrativa, la transferencia de la capa de grafeno sobre un segundo sustrato flexible se realiza haciendo rodar el primer sustrato flexible sobre el que se transfiere la capa de grafeno y el segundo sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno mediante, pero sin limitación, un rodillo de transferencia.

[0027] En la forma de realización ilustrativa, el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, formar una capa de protección sobre la capa de grafeno transferida sobre el primer sustrato flexible o sobre la capa de grafeno transferida sobre el segundo sustrato flexible por una cuarta unidad de rodillo.

[0028] En la forma de realización ilustrativa, el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, limpiar y/o secar la capa de grafeno transferida sobre el primer sustrato flexible.

[0029] En la forma de realización ilustrativa, cada uno del primer sustrato flexible y el segundo sustrato flexible tiene una o más características, incluyendo transparencia, flexibilidad y extensibilidad.

[0030] En la forma de realización ilustrativa, la capa de grafeno formada sobre el sustrato se forma, pero sin limitación, suministrando calor y un gas de reacción que contiene una fuente de carbono al sustrato para realizar una reacción y hacer crecer grafeno sobre el sustrato. En el presente documento, el crecimiento de la capa de grafeno se puede realizar a una presión atmosférica, una presión baja o al vacío. Si el proceso se realiza a una presión atmosférica, se puede fabricar una capa de grafeno de gran superficie a través de un proceso sencillo con bajo coste. Además, el proceso se realiza a baja presión o al vacío, se puede fabricar una capa de grafeno de alta calidad.

[0031] En la forma de realización ilustrativa, el sustrato tiene una o más características que incluyen, pero sin limitación, transparencia, flexibilidad y extensibilidad.

[0032] En la forma de realización ilustrativa, el sustrato contiene uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en, pero sin limitación, silicio, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge.

[0033] En la forma de realización ilustrativa, el sustrato contiene, además, pero sin limitación, una capa de catalizador. La capa de catalizador sirve como un catalizador para el crecimiento de grafeno y la capa de catalizador contiene uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en, pero sin limitación, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge.

[0034] En la forma de realización ilustrativa, el sustrato tiene, pero sin limitación, una forma de rollo, una forma de lámina, una forma de tubo, una forma de placa, una forma de hoja o una forma de alambre, y más deseablemente, tiene una forma de rollo o una forma de lámina.

[0035] En la forma de realización ilustrativa, cada uno del primer sustrato flexible y/o el segundo sustrato flexible contiene un polímero, por ejemplo, pero sin limitación, un polímero de liberación térmica. El polímero de liberación térmica puede seleccionarse apropiadamente de los conocidos en la técnica por los expertos en la técnica. A modo de ejemplo, como primer sustrato flexible, se pueden usar PDMS y diversas películas a base de poliuretano conocidas en la técnica. De otro modo, se puede utilizar un adhesivo a base de agua como un adhesivo ecológico, un adhesivo soluble en agua, un adhesivo de emulsión de acetato de vinilo, un adhesivo termofusible, un adhesivo fotocurable (UV, luz visible, rayos de electrones, curable por UV/EB), y una cinta de fotoablandamiento (UV, luz visible, rayos de electrones, UV/EB). Además, se puede usar PBI (polibencimidazol), PI (poliimida), silicona/imida, BMI (bismaleimida) y resina epoxi modificada como adhesivo de alta temperatura. Además, se puede utilizar una cinta adhesiva típica.

[0036] En la forma de realización ilustrativa, se forma una capa adhesiva sobre el primer sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno y la capa adhesiva está formada, pero sin limitación, por una cinta adhesiva, pegamento, resina epoxi, una cinta de fotoablandamiento (UV, luz visible, rayos de electrones, UV/EB), una cinta de liberación térmica o una cinta soluble en agua. La capa adhesiva facilita la adherencia y/o la liberación de la capa de grafeno.

[0037] En la forma de realización ilustrativa, un sustrato al que se puede aplicar un proceso de rollo a rollo se puede usar como el primer sustrato flexible y/o el segundo sustrato flexible. A modo de ejemplo, la capa de grafeno de gran superficie se puede transferir a diversos sustratos, tales como PET (tereftalato de polietileno), película de poliimida, vidrio, PEN (naftalato de polietileno), PC (policarbonato), plástico y caucho, de dispositivos electrónicos.

[0038] En la forma de realización ilustrativa, la solución de grabado es una solución capaz de grabar y eliminar selectivamente una capa de lámina metálica que contiene el catalizador. A modo de ejemplo, la solución de grabado puede ser una solución que contiene, pero sin limitación, persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$), HF, BOE, $Fe(NO_3)_3$, cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$) o $CuCl_2$.

[0039] Como se describe anteriormente, en el procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo, una capa de grafeno se puede transferir a diversos sustratos a través de un proceso sencillo con bajo coste. El grafeno es altamente transparente, por lo que se puede aplicar a diversos dispositivos eléctricos y electrónicos y, en particular, a electrodos de diversos dispositivos eléctricos y electrónicos. A modo de ejemplo, se puede aplicar un electrodo de grafeno transparente para la aplicación fotoeléctrica a diversos electrodos de diversos dispositivos eléctricos y electrónicos, tales como transistores de efecto de campo de próxima generación que requieren flexibilidad y/o extensibilidad o diodos, o celdas solares, sensores táctiles y el campo técnico electrónico flexible relacionado con los mismos.

[0040] Un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo de acuerdo con otro aspecto de la presente descripción incluye una primera unidad de rodillo que forma una estructura estratificada que incluye un sustrato capa de grafeno-primer sustrato flexible; y una segunda unidad de rodillo que elimina el sustrato de la estructura estratificada sumergiendo la estructura estratificada proporcionada por la primera unidad de rodillo en una solución de grabado y transfiere la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

[0041] En una forma de realización ilustrativa, el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, una tercera unidad de rodillo que transfiere la capa de grafeno transferida desde el primer sustrato flexible a un segundo sustrato flexible.

[0042] En la forma de realización ilustrativa, el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, una quinta unidad de rodillo proporcionada entre la segunda unidad de rodillo y la tercera unidad de rodillo y configurada para realizar un proceso de limpieza y/o un proceso de secado a la estructura estratificada.

[0043] En la forma de realización ilustrativa, el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir, además, pero sin limitación, una cuarta unidad de rodillo que forma una capa de protección en la capa de grafeno formada sobre el primer sustrato flexible o la capa de grafeno formada sobre el segundo sustrato flexible.

[0044] Además, el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo puede incluir todos los aspectos del procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo como se describe anteriormente, pero por motivos de conveniencia se omitirá la descripción redundante del mismo.

[0045] De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un rollo de grafeno que incluye una capa de grafeno formada sobre un sustrato flexible mediante un procedimiento de transferencia de rollo a rollo.

[0046] En una forma de realización ilustrativa, la capa de grafeno puede incluir, pero sin limitación, de una a cincuenta capas de grafeno.

[0047] En la forma de realización ilustrativa, el rollo de grafeno puede incluir, además, pero sin limitación, una capa de protección.

[0048] En la forma de realización ilustrativa, el rollo de grafeno se fabrica mediante un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de acuerdo con una forma de realización ilustrativa. Además, el rollo de grafeno puede incluir todos los aspectos del procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo o el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo como se describe anteriormente, pero por motivos de conveniencia se omitirá la descripción redundante del mismo.

[0049] De acuerdo con otro aspecto más de la presente descripción, se proporciona un dispositivo fabricado usando un rollo de grafeno formado sobre un sustrato de acuerdo con una forma de realización ilustrativa.

[0050] En una forma de realización ilustrativa, el rollo de grafeno formado sobre un sustrato de acuerdo con una forma de realización ilustrativa se fabrica mediante, pero sin limitación, cualquiera de los procedimientos de transferencia de grafeno de rollo a rollo de acuerdo con realizaciones ilustrativas.

[0051] En la forma de realización ilustrativa, el dispositivo está formado sobre un sustrato que tiene una o más características que incluyen, pero sin limitación, transparencia, flexibilidad y extensibilidad.

[0052] En la forma de realización ilustrativa, el grafeno está contenido, pero sin limitación, como un material de electrodo. Además, el dispositivo puede incluir todos los aspectos del procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo o el aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo como se describe anteriormente, pero por motivos de conveniencia se omitirá la descripción redundante del mismo.

[0053] En lo sucesivo en el presente documento, se explicarán en detalle realizaciones ilustrativas y ejemplos de un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo y un aparato de transferencia, y un rollo de grafeno fabricado usando los mismos con referencia a los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente descripción no se limita a los mismos.

[0054] La Figura 1 es un diagrama que muestra un proceso de transferencia de una capa de grafeno de gran superficie 20 sobre un primer sustrato flexible 31 y/o un segundo sustrato flexible 32 y un aparato de transferencia relacionado con el mismo de acuerdo con una forma de realización ilustrativa.

[0055] Para ser más específicos, el proceso descrito anteriormente incluye la formación de un cuerpo apilado (estratificado) 50 de sustrato metálico-capa de grafeno-primer sustrato flexible poniendo el primer sustrato flexible 31 en contacto con la capa de grafeno 20 formada sobre un sustrato 10 y permitiendo que una primera unidad de rodillo 110 pase a de los mismos (etapa S1); eliminar el sustrato 10 de la estructura estratificada 50 y transferir la capa de grafeno 20 al primer sustrato flexible 31 permitiendo que una segunda unidad de rodillo 120 pase a través de la estructura estratificada 50 que se sumerge en una solución de grabado 60 (etapa S2); y transferir la capa de grafeno 20 sobre el primer sustrato flexible 31 sobre el segundo sustrato flexible 32 utilizando una tercera unidad de rodillo 130 (etapa S3). En el presente documento, la primera unidad de rodillo 110 puede ser un rodillo de adhesión y la segunda unidad de rodillo 120 y la tercera unidad de rodillo 130 pueden ser rodillos de transferencia.

[0056] En el presente documento, el sustrato 10 puede proporcionarse en solitario o puede incluir además una capa de catalizador (no ilustrada). Un material del sustrato 10 no está limitado, y puede contener uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste, por ejemplo, en silicio, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge. Si el sustrato 10 está hecho de metal, el sustrato metálico 10 puede servir como un catalizador para formar una capa de grafeno. Sin embargo, el sustrato 10 puede no estar hecho de metal. A modo de ejemplo, el sustrato 10 puede estar hecho de silicio, y una capa de óxido de silicio obtenida oxidando el sustrato de silicio 10 para formar una capa de catalizador puede formarse adicionalmente sobre el sustrato de silicio 10.

[0057] Además, se puede formar una capa de catalizador sobre el sustrato 10 para facilitar el crecimiento de la capa de grafeno 20. La capa de catalizador no está limitada por el material, el espesor y la forma. A modo de ejemplo, la capa de catalizador puede estar hecha de uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge, o puede estar hecha del mismo material o un material diferente en comparación con el sustrato 10. Además, la capa de catalizador es no está limitada en espesor y puede ser una película fina o una película gruesa.

[0058] Como un procedimiento para formar la capa de grafeno 20 sobre el sustrato 10, se puede usar, sin limitación, un procedimiento de deposición química de vapor utilizado típicamente en la técnica para el cultivo de grafeno. A modo de ejemplo, el procedimiento de deposición química de vapor puede incluir, pero sin limitación, deposición química térmica rápida de vapor (RTCVD), deposición química de vapor en plasma acoplado inductivamente (ICP-CVD), deposición química de vapor a baja presión (LPCVD), deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD), deposición química de vapor orgánica metálica (MOCVD) o deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD).

[0059] Un proceso de crecimiento de la capa de grafeno 20 se puede realizar a una presión atmosférica, una presión baja o al vacío. A modo de ejemplo, si el proceso se realiza a una presión atmosférica, se puede usar helio (He) como gas portador, de manera que sea posible minimizar el daño al grafeno causado por colisiones contra el argón pesado (Ar) a altas temperaturas. Además, si el proceso se realiza a una presión atmosférica, es posible fabricar una capa de grafeno de gran superficie a través de un proceso sencillo con bajo coste. Mientras tanto, si el proceso se realiza a baja presión o al vacío, se utiliza hidrógeno (H_2) como gas ambiental y al aumentar la temperatura, la superficie oxidada de un catalizador metálico se desoxida, por lo que se puede fabricar un grafeno de alta calidad.

[0060] La capa de grafeno 20 fabricada por el procedimiento descrito anteriormente puede tener una gran superficie con una longitud horizontal o longitudinal de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 1000 m. Además, la capa de grafeno 20 incluye una capa de grafeno que tiene una estructura homogénea con pocos o ningún defecto. La capa de grafeno 20 fabricada por el procedimiento descrito anteriormente puede incluir una o más capas de grafeno. Para el ejemplo no limitado, un espesor de la capa de grafeno 20 se puede ajustar entre una

capa y cincuenta capas.

[0061] En una forma de realización ilustrativa de la formación de la capa de grafeno 20 sobre el sustrato 10, un sustrato metálico con forma de rollo se pone en un horno con forma de tubo, se suministra un gas reactivo que contiene una fuente de carbono al mismo, se realiza un tratamiento térmico a una presión atmosférica para hacer crecer una capa de grafeno, y la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato metálico se pone en contacto con el primer sustrato flexible 31 utilizando la primera unidad de rodillo 110, de manera que se pueda formar la estructura estratificada 50 de sustrato de metal-capa de grafeno-primer sustrato flexible. Si se realiza un tratamiento térmico en un intervalo de, por ejemplo, de aproximadamente 300 °C a aproximadamente 2000 °C, mientras que la fuente de carbono, tal como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, etileno, etanol, acetileno, propano, butano, butadieno, pentano, penteno, ciclopentadieno, hexano, ciclohexano, benceno y tolueno se suministran en forma de gas, los componentes de carbono contenidos en la fuente de carbono se combinan entre sí para formar una estructura de placa hexagonal y la capa de grafeno 20 puede crecer.

[0062] Para ser específicos, el primer sustrato flexible 31 se pone en contacto con la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato y se proporciona a la primera unidad de rodillo 110. El primer sustrato flexible 31 puede incluir además una capa adhesiva formada en su superficie para facilitar la transferencia de la capa de grafeno desde el sustrato. El material de la capa adhesiva no está limitado si los expertos en la técnica pueden utilizarlo para facilitar la transferencia. A modo de ejemplo, la capa adhesiva puede incluir, pero sin limitación, una cinta adhesiva, pegamento, resina epoxi), una cinta de fotoablandamiento (UV, luz visible, rayos de electrones, UV/EB), una cinta de liberación térmica o una cinta soluble en agua.

[0063] El procedimiento de deposición química de vapor descrito anteriormente es ventajoso para hacer crecer grafeno de gran superficie, pero requiere un sustrato duro que pueda resistir un proceso de grabado para eliminar una capa de catalizador y una temperatura elevada de aproximadamente 900 °C o más. Por lo tanto, en el procedimiento de deposición química de vapor, puede limitarse el uso de grafeno que crece sobre el sustrato o un uso de un sustrato de polímero a bajas temperaturas. Por lo tanto, en la presente descripción, un proceso de transferencia de una capa de grafeno sobre un sustrato flexible que utiliza un proceso de rollo a rollo es fundamentalmente necesario para un dispositivo electrónico flexible/extensible a base de polímero. Sin embargo, la transferencia de la capa de grafeno está limitada en un intervalo de varias pulgadas debido a la falta de homogeneidad de las temperaturas de reacción en un horno de CVD y una limitación en el tamaño del sustrato duro. Por lo tanto, en la presente descripción, una capa de grafeno de gran superficie se transfiere fácilmente utilizando un aparato de transferencia de rollo a rollo. En lo sucesivo en el presente documento, se explicará con más detalle un proceso de transferencia de una capa de grafeno utilizando un proceso de rollo a rollo.

[0064] Como se describe anteriormente, la estructura estratificada 50 del sustrato metálico-capa de grafeno-primer sustrato flexible se forma poniendo el primer sustrato flexible 31 en contacto con la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato 10 y permitiendo que la primera unidad de rodillo 110 pase a través de los mismos (etapa S1). Antes de que se proporcione la estructura estratificada 50 a la segunda unidad de rodillo 120, se puede realizar además un proceso de enfriamiento o un proceso de plasma como un tratamiento previo. La primera unidad de rodillo 110 puede configurarse como un par de un rodillo inferior y un rodillo superior orientado uno hacia el otro como se representa en la Figura 1 y puede incluir además una pluralidad de rodillos si es necesario. A modo de ejemplo, si un proceso en la etapa S1 toma mucho tiempo, se puede proporcionar adicionalmente una pluralidad de rodillos en el sustrato metálico para evitar que la capa de grafeno 20, el primer sustrato flexible 31 o la estructura estratificada 50 se doblen o caigan hacia abajo.

[0065] Después, el sustrato 10 se elimina de la estructura estratificada 50 y, al mismo tiempo, la capa de grafeno 20 se transfiere al primer sustrato flexible 31 permitiendo que la segunda unidad de rodillo 120 pase a través de la estructura estratificada 50 que está sumergida en la solución de grabado 60 (etapa S2). La solución de grabado 60 es una solución acuosa capaz de grabar selectivamente solamente un sustrato o un sustrato que incluye una capa de catalizador y puede incluir, pero sin limitación, persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$), HF, BOE, $Fe(NO_3)_3$, cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$) o $CuCl_2$. La solución de grabado puede seleccionarse dependiendo de un tipo de sustrato. A modo de ejemplo, si el sustrato está hecho de Ni o Cu, se puede realizar un proceso de grabado usando $FeCl_3$. En lugar del proceso de grabado descrito anteriormente, el sustrato puede eliminarse mediante un proceso de grabado iónicamente reactivo, un proceso de molienda iónica, o un proceso de incineración.

[0066] El proceso de grabado para eliminar el sustrato metálico puede realizarse una o más veces si es necesario. A modo de ejemplo, el proceso de grabado puede realizarse una vez como se representa en la Figura 1, o el proceso de grabado puede repetirse varias veces utilizando la segunda unidad de rodillo 120 como se representa en la Figura 2. Con referencia a la Figura 2, en el proceso de grabado, se disponen repetidamente numerosos rodillos en los lados inferior y superior dentro de una cámara y la estructura estratificada 50 se sumerge en la solución de grabado varias veces y pasa a través de la misma. Al repetir el proceso de grabado varias veces, el sustrato incluido en la estructura estratificada 50 o el sustrato que incluye la capa de catalizador se pueden eliminar completamente.

[0067] Si el proceso de grabado se repite varias veces como se muestra en la Figura 2, se pueden usar soluciones de grabado con diferentes concentraciones y se puede ajustar el grado de grabado con las concentraciones de las soluciones de grabado. A modo de ejemplo, si es necesario eliminar una gran cantidad del sustrato metálico a la vez en la entrada de la segunda unidad de rodillo 120, se puede usar una solución de grabado con una alta concentración, y al final de la segunda unidad de rodillo 120, donde necesita eliminarse adicionalmente una pequeña cantidad del sustrato metálico, se puede usar una solución de grabado con bajas concentraciones.

[0068] A través del proceso de grado descrito anteriormente, el sustrato 10 se elimina de la estructura estratificada 50 y la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato 10 se transfiere al primer sustrato flexible 31 eliminando el sustrato metálico.

[0069] Como se representa en la Figura 2, si la segunda unidad de rodillo 120 está configurada como una cámara, se puede proporcionar un dispositivo de control para controlar la temperatura dentro de la cámara y/o un dispositivo de control para controlar la concentración de la solución de grabado.

[0070] Antes de que la capa de grafeno 20 formada en el primer sustrato flexible 31 por el procedimiento descrito anteriormente se proporcione a la tercera unidad de rodillo 130, se pueden realizar un proceso de limpieza y/o un proceso de secado a la capa de grafeno 20 transferida al primer sustrato flexible 31. El proceso de limpieza y/o el proceso de secado pueden realizarse por medio de un proceso de rollo a rollo. A modo de ejemplo, como se muestra en la Figura 3, cada uno del proceso de limpieza y/o el proceso de secado pueden realizarse en una quinta unidad de rodillo 150 que incluye una pluralidad de rodillos. El proceso de limpieza se puede realizar utilizando IPA (alcohol isopropílico), agua desionizada y similares para eliminar los residuos químicos de la capa de grafeno 20.

[0071] Finalmente, la capa de grafeno 20 sobre el primer sustrato flexible 31 se transfiere sobre el segundo sustrato flexible 32 utilizando la tercera unidad de rodillo 130 (etapa S3). Para ser más específicos, el primer sustrato flexible 31 al que se transfiere la capa de grafeno 20 y el segundo sustrato flexible 32 en contacto con la capa de grafeno 20 se enrolla mediante un rodillo de transferencia, de manera que la capa de grafeno 20 se puede transferir a la segunda sustrato flexible 32. Al realizar un tratamiento térmico junto con el tratamiento rodante, la capa de grafeno 20 se puede desprender fácilmente del primer sustrato flexible 31. Por lo tanto, a través del proceso descrito anteriormente, la capa de grafeno de gran superficie 20 se puede transferir al segundo sustrato flexible 32 de un soporte de crecimiento de grafeno y el proceso de transferencia se pueden realizar más fácilmente con un bajo coste en poco tiempo.

[0072] Se puede formar una capa de protección 60 para proteger la capa de grafeno 20 formada sobre un sustrato flexible 30 mediante el procedimiento de transferencia de rollo a rollo descrito anteriormente. El proceso de rollo a rollo también se puede realizar en la capa de protección 60.

[0073] Como se representa en la Figura 4A, a modo de ejemplo, la capa de protección 60 se puede formar en la capa de grafeno 20 transferida sobre el primer sustrato flexible 31. Además, como se representa en la Figura 4B, la capa de protección 60 puede formarse sobre la capa de grafeno 20 transferida al segundo sustrato flexible 32. La capa de protección 60 se usa para proteger la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato flexible y no está limitada en el material. A modo de ejemplo, la capa de protección 60 puede incluir, pero sin limitación, PMMA (metacrilato de polimetilo), PR (fotorresistente), ER (resistencia electrónica), SiO_x o AlO_x.

[0074] La Figura 5 ilustra una sección transversal de la capa de grafeno 20 formada por el procedimiento descrito anteriormente sobre el sustrato flexible 30. Con referencia a las Figuras 5A a 5C, la capa de grafeno 20 formada sobre el sustrato flexible 30 tiene una forma de rollo. Para ser más específicos, la Figura 5A ilustra la capa de grafeno 20 en el segundo sustrato flexible en forma de rollo 32 que se puede fabricar de acuerdo con la forma de realización ilustrativa representada en la Figura 2. Además, como se representa en la Figura 5c, la capa de protección 60 puede formarse adicionalmente en la capa de grafeno 20.

[0075] Como se representa en la Figura 5B, el rollo de grafeno se puede formar en el primer sustrato flexible 31, así como en el segundo sustrato flexible 32.

[0076] La Figura 5 ilustra solamente la capa de grafeno en forma de rollo formada sobre el sustrato flexible, pero la capa de grafeno puede formarse en forma de hoja como se representa en la Figura 6. Es decir, la capa de grafeno 20 puede formarse en un sustrato flexible en forma de hoja. A modo de ejemplo, la capa de grafeno 20 puede formarse sobre el primer sustrato flexible 31 o sobre el segundo sustrato flexible 32 y la capa de protección 60 puede formarse adicionalmente sobre la capa de grafeno 20. Aunque no se ilustra en las Figuras 5 y 6, la capa de grafeno formada sobre el sustrato flexible puede formarse en diversas formas, por ejemplo, pero sin limitación, una forma de lámina, una forma de tubo, una forma de placa, una forma de hoja o una forma de alambre.

[0077] En lo sucesivo en el presente documento, se proporcionará una explicación detallada con referencia a ejemplos de la presente descripción, pero la presente descripción no se limita a los mismos.

[0078] La Figura 7 proporciona fotos que muestran un proceso de síntesis y transferencia basado en rollo del grafeno de acuerdo con las presentes realizaciones ilustrativas: a) muestra una lámina de cobre que envuelve un tubo de cuarzo de 7,5 pulgadas a insertar en un reactor de cuarzo de 8 pulgadas, y la imagen inferior muestran una fase en la que la lámina de cobre reacciona con los gases CH_4 y H_2 a altas temperaturas; b) muestra una transferencia de rollo a rollo de películas de grafeno de una cinta de liberación térmica a una película de PET a aproximadamente 120°C; c) muestra una película de grafeno transparente de superficie ultra grande transferida a una hoja de PET de 35 pulgadas; d) muestra un proceso de serigrafía de electrodos de pasta de plata en una película de grafeno/PET y el recuadro muestra paneles de grafeno/PET de 3,1 pulgadas con patrones de electrodos de plata antes del ensamblaje; e) muestra un panel táctil de grafeno/PET ensamblado que muestra una excelente flexibilidad; y f) muestra un panel de pantalla táctil a base de grafeno conectado a un ordenador con software de control.

[0079] En las siguientes realizaciones ilustrativas, para la síntesis de grafeno, se utiliza un reactor de cuarzo tubular de 8 pulgadas de ancho (Figura 7(a)) en un sistema CVD, lo que permite sintetizar una película de grafeno monocapa en un rollo de lámina de cobre con dimensiones tan grandes como aproximadamente 30 pulgadas en una dirección diagonal (Figura 7(c)). Normalmente, existe un gradiente de temperatura que depende de una posición radial dentro del reactor tubular y esto a veces da como resultado un crecimiento no homogéneo del grafeno en la lámina de cobre. Para resolver este problema, se inserta un tubo de cuarzo de 7,5 pulgadas envuelto con una lámina de cobre y se suspende en el interior de un tubo de cuarzo de 8 pulgadas. De esta manera, se puede minimizar la falta de homogeneidad radial en las temperaturas de reacción.

[Ejemplo 1]

1. Crecimiento de la capa de grafeno de gran superficie sobre una lámina de cobre a presión atmosférica

[0080] Se cargó una lámina de Cu en forma de rollo (espesor: aproximadamente 25 µm y dimensión: aproximadamente 210 x 297 mm2, Alfa Aesar Co.) en un tubo de cuarzo y después se calentó a aproximadamente 1000 °C a presión atmosférica. Se suministró una mezcla de gases (CH_4:H_2:He = 50:15:1000 sccm) que contenía una fuente de carbono, de manera que el grafeno se hizo crecer sobre la lámina de Cu. Posteriormente, mientras se movía un horno y fluía Ar o He, la lámina de Cu se enfrió a la temperatura normal a una velocidad de aproximadamente 10 °C/s en un corto tiempo (Figura 8) y se obtuvo la capa de grafeno que creció en la lámina de Cu. El grafeno obtenido se transfirió a un sustrato de PET y se midió la transmitancia (de aproximadamente el 95 % a aproximadamente 550 nm) y se representó en un gráfico (Figura 9 (b)).

2. Proceso de transferencia de lo a rollo

[0081] Después, una cinta de liberación térmica se adhirió a la capa de grafeno formada en la lámina de Cu por un rodillo de adhesión. Posteriormente, se sumergió una estructura estratificada de lámina de Cu-capa de grafeno-cinta de liberación térmica en una solución de grabado de aproximadamente 0,5 M de $FeCl_3$ o persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$) y la lámina de Cu se grabó y se eliminó a través de una reacción electroquímica. Posteriormente, la capa de grafeno se puso en contacto con un segundo sustrato flexible y se laminó con un rodillo de transferencia aplicando calor a la misma, de manera que la capa de grafeno se separó de la cinta de liberación térmica. De esta manera, la capa de grafeno se transfirió al segundo sustrato flexible (Figura 7).

[0082] La Figura 9 es un espectro que muestra las características ópticas de una capa de grafeno que creció sobre un soporte de crecimiento de grafeno de acuerdo con el presente ejemplo. Un espectro de Raman de la Figura 9(a) muestra que la capa de grafeno sintetizada en la lámina de soporte de crecimiento de grafeno que incluye una capa de catalizador de metal de crecimiento de grafeno incluye predominantemente una monocapa o bicapa de grafeno, e incluye un pequeño pico de banda D que representa una estructura de grafeno de alta calidad. Con referencia a la Figura 9 (b), la capa de grafeno que crece en el soporte de crecimiento de grafeno tiene una transmitancia de aproximadamente el 95 % y una resistencia de hoja de aproximadamente -510 Ohm/cuadrado.

[Ejemplo 2]

[0083] Un proceso de transferencia de rollo a rollo de acuerdo con el presente ejemplo incluye las siguientes etapas (véase la Figura 1): (i) adhesión de soportes poliméricos a una capa de grafeno sobre una lámina de cobre; (ii) grabado de la lámina de cobre; y (iii) liberación de la capa de grafeno y transferencia a un sustrato objetivo.

[0084] En la etapa de adhesión, la capa de grafeno, que creció sobre la lámina de cobre, se adhirió a una película fina de polímero recubierta con una capa adhesiva pasando entre dos rodillos. En la etapa posterior, la lámina de cobre se eliminó a través de una reacción electroquímica con una solución acuosa 0,1 M de persulfato de amonio ($(NH_4)_2S_2O_8$). Finalmente, la capa de grafeno se transfirió del soporte polimérico al sustrato objetivo mediante la eliminación de una fuerza adhesiva que conserva la capa de grafeno. Cuando se usó una cinta de liberación térmica, la capa de grafeno se desprendió de la cinta y se liberó en contra de los sustratos mediante un tratamiento térmico (Figura 1). Si el sustrato objetivo está directamente unido a la lámina de cobre en la primera

etapa mediante una adhesión permanente, la tercera etapa no es necesaria.

[0085] En la primera etapa de síntesis, se insertó un rollo de lámina de cobre en un tubo de cuarzo tubular y después se calentó a aproximadamente 1000 °C con un caudal de H_2 de aproximadamente 8 sccm a aproximadamente 90 mtorr. Después de alcanzar 1000 °C, la muestra se hibridó durante aproximadamente 30 minutos sin cambiar el caudal o la presión. La lámina de cobre se sometió a un tratamiento térmico adicional para aumentar el tamaño de grano de unos pocos micrómetros a aproximadamente -100 mm. Después, se hizo fluir una mezcla gaseosa de CH_4 y H_2 a aproximadamente 460 mtorr con velocidades de aproximadamente 24 sccm y aproximadamente 8 sccm durante aproximadamente 30 minutos, respectivamente. Finalmente, la muestra se enfrió rápidamente a temperatura ambiente (aproximadamente -10 °C/s) con un flujo de H_2 a una presión de aproximadamente 90 mtorr (Figura 7).

[0086] Después del crecimiento, la capa de grafeno que creció sobre la lámina de cobre se adhirió a una cinta de liberación térmica (Jinsung Chemical Co. y Nitto Denko Co.) aplicando una presión suave (aproximadamente -0,2 MPa) entre dos rodillos. Después de grabar la lámina de cobre en un baño de plástico de con una solución de grabado de cobre, la película de grafeno transferida en la cinta se aclaró con agua desionizada para eliminar la solución de grabado residual, y después estuvo lista para ser transferida a cualquier tipo de superficie plana o curva en demanda. La película de grafeno sobre la cinta de liberación térmica se insertó entre los rodillos junto con un sustrato objetivo y se expuso a un calor suave (de aproximadamente ~90 °C a aproximadamente 120 °C), logrando una tasa de transferencia de aproximadamente ~150 mm/min a aproximadamente 200 mm/min y dando como resultado la transferencia de la capa de grafeno de la cinta al sustrato objetivo (Figura 7(b)). Al repetir estas etapas en el mismo sustrato, se preparó una película de grafeno multicapa y la película de grafeno multicapa presentó características eléctricas y ópticas mejoradas. La Figura 7(c) muestra una película de grafeno multicapa de 30 pulgadas transferida a un rollo de sustrato de tereftalato de polietileno (PET) de 188 µm de espesor. La Figura 7(d) muestra un proceso de serigrafía utilizado para fabricar paneles de pantalla táctil de cuatro hilos basados en películas conductoras transparentes de grafeno/PET. Después de imprimir los electrodos y los espaciadores de puntos, los paneles superior e inferior se ensamblaron y se conectaron cuidadosamente a un controlador instalado en un ordenador portátil (Figuras 7(e) a 7(f)) y estos paneles mostraron una extraordinaria flexibilidad como se describe a continuación (Figura 11d). Se espera que la escalabilidad y la capacidad de procesamiento del grafeno CVD y del procedimiento de rollo a rollo descrito en el presente ejemplo permitan la producción continua de dispositivos electrónicos a base de grafeno a gran escala.

[0087] La Figura 10 muestra las características ópticas de una película de grafeno que creció en un sustrato de silicio/SiO_2 y un sustrato de PET utilizando un procedimiento de transferencia de rollo a rollo. La Figura 10(a) muestra un espectro de Raman de películas de grafeno con diferentes números de capas apiladas y un recuadro a la izquierda muestra una fotografía de las capas de grafeno transferidas en una oblea de SiO_2 (300 nm)/silicio de 4 pulgadas. El recuadro derecho es una imagen típica de microscopio óptico de grafeno monocapa que muestra > 95 % de cobertura monocapa. Se utiliza un procedimiento de transferencia asistida por PMMA para esta muestra. La Figura 10(b) muestra un espectro UV-vis de una película de grafeno transferida a un sustrato de cuarzo utilizando un procedimiento de transferencia de rollo a rollo. Como se describe anteriormente, la película de grafeno parece estar compuesta predominantemente por una monocapa de grafeno cuando se analiza utilizando espectros de Raman (Figura 10(a)). Sin embargo, las imágenes del microscopio de fuerza atómica (AFM) y las imágenes del microscopio electrónico de transmisión (TEM) a menudo muestran islas bicapa y multicapa (Figuras 12 y 15). A medida que las capas de grafeno se transfirieron una tras otra, las intensidades de los picos de las bandas G y 2D aumentaron juntas, pero sus relaciones no cambiaron significativamente. Esto se debió a que los entramados hexagonales de las capas superior e inferior estaban orientados al azar, a diferencia del grafito. Por lo tanto, las propiedades originales de cada monocapa permanecieron sin cambios incluso después de que las monocapas se apilaran en multicapas. Esto era claramente diferente de un caso de grafeno multicapa exfoliado de cristales de grafito. Las capas apiladas aleatoriamente se comportaron independientemente sin un cambio significativo en las estructuras de la banda electrónica, y la conductividad general de las capas de grafeno pareció ser proporcional al número de capas apiladas. La transmitancia óptica generalmente se redujo en aproximadamente -2,2 % a aproximadamente el 2,3 % para una transferencia adicional, lo que implicaba que el espesor promedio era de una monocapa.

[0088] Una estructura de banda electrónica única de grafeno permite la modulación de las concentraciones del portador de carga en función de un campo eléctrico inducido por la polarización de la puerta o el dopaje químico, lo que da como resultado la mejora de la resistencia de la hoja. También se investigaron las características eléctricas de la película de grafeno formada mediante el uso de procedimientos de apilamiento capa por capa.

[0089] La Figura 11 es un gráfico que muestra las características eléctricas de una capa de grafeno transferida por un procedimiento de rollo a rollo.

[0090] La Figura 11A muestra la resistencia de hoja de las películas de grafeno transferidas utilizando un procedimiento de transferencia en seco de rollo a rodillo (R2R) combinado con cintas de liberación térmica y un procedimiento de transferencia en húmedo asistida por PMMA. La Figura 11B muestra una comparación de la

resistencia de hoja del presente ejemplo y los gráficos de transmitancia tomados de otros documentos de referencia, y en la Figura 11B, las flechas discontinuas indican las resistencias de hoja esperadas a una menor transmitancia. El esquema se tomó prestado de uno de los documentos de referencia [Li, X. et al. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. Nano Lett. 9, 4359-4363 (2009)].

[0091] La Figura 11C muestra las propiedades eléctricas de un dispositivo de barra Hall de grafeno monocapa en un vacío. La resistividad de cuatro sondas se midió en función de la tensión de la compuerta en la barra Hall de grafeno monocapa a temperatura ambiente y T = 6 K. Se midió el efecto QHE en T = 6 K y B = 9 T en el mismo dispositivo. La resistividad longitudinal ρ_{xx} y la conductividad Hall σ_{xy} se representaron en función de la tensión de compuerta. Se vio claramente una secuencia de las tres primeras mesetas de semienteros correspondientes a v = 2, 6 y 10, típicas para el grafeno monocapa. La movilidad de efecto Hall del dispositivo fue μ_{Hall} = 7350 $cm^{-2}V^{-1}s^{-}1$ a aproximadamente 6 K (de aproximadamente -5100 $cm^{-2}V^{-1}s^{-1}$ a aproximadamente 295 K) (barra de escala (recuadro) = 3 µm).

[0092] La Figura 11D muestra las características electromecánicas de los dispositivos de pantalla táctil a base de grafeno en comparación con los electrodos de ITO/PET bajo tensión de tracción.

[0093] Típicamente, la resistencia de hoja de una película de grafeno con un 97,4 % de transmitancia es tan baja como de aproximadamente ~125 $\Omega \square^{-1}$ cuando se transfiere mediante un soporte de polímero soluble tal como metacrilato de polimetilo (PMMA) (Figura 11A). Un tamaño transferible que se puede lograr utilizando un procedimiento de transferencia en húmedo se limita a menos de unas pocas pulgadas de oblea debido a la débil resistencia mecánica de las capas de PMMA recubiertas por centrifugación. Sin embargo, una escala de transferencia en seco de rollo a rollo asistida por una cinta de liberación térmica es en principio ilimitada. En el proceso de transferencia en seco de rollo a rollo, una primera capa de grafeno a veces muestra una resistencia de hoja de aproximadamente dos a tres veces mayor que la del procedimiento de transferencia en húmedo asistida por PMMA. A medida que aumenta el número de capas, la resistencia disminuye más rápido en comparación con el procedimiento de transferencia en húmedo (Figura 11B). Los presentes inventores postularon que la adhesión de la primera capa al sustrato no es lo suficientemente fuerte para la separación completa de la película de grafeno de la cinta de liberación térmica (Figura 13). Como resultado, puede haber daños mecánicos en la película de grafeno, lo que conduce a un aumento en la resistencia general de la hoja. Dado que las capas adicionales no se ven afectadas directamente por la adhesión a la superficie del sustrato, la resistencia de la lámina de grafeno multicapa preparada por el procedimiento de rollo a rollo no difiere mucho de la resistencia de la caja de transferencia en húmedo.

[0094] Se ha usado la litografía de haz de electrones estándar para fabricar barras Hall de grafeno en sustratos de SiO_2/Si convencionales de 300 nm (Figura 11C). La Figura 11C muestra las características eléctricas de un dispositivo de barra Hall de grafeno monocapa. La resistividad de cuatro sondas se midió en función de la tensión de la compuerta en la barra Hall de grafeno monocapa a temperatura ambiente y T = 6 K. Se midió el efecto QHE en T = 6 K y B = 9 T en el mismo dispositivo. La resistividad longitudinal ρ_{xx} y la conductividad Hall σ_{xy} se representaron en función de la tensión de compuerta. Se vio claramente una secuencia de las tres primeras mesetas de semienteros correspondientes a v = 2, 6 y 10, típicas para el grafeno monocapa. La movilidad de efecto Hall del dispositivo fue μ_{Hall} = 7350 $cm^{-2}V^{-1}s^{-}1$ a aproximadamente 6 K (de aproximadamente -5100 $cm^{-2}V^{-1}s^{-1}$ a aproximadamente 295 K) (barra de escala (recuadro) = 3 um). Los presentes inventores observaron la dependencia del sesgo de la compuerta de grafeno de la resistencia con un pico de Dirac marcado y una movilidad Hall eficaz de 7.350 $cm^{-2}V^{-1}s^{-1}$ a bajas temperaturas. Esto permite la observación del efecto Hall cuántico (QHE) a 6 K y un campo magnético de B = 9 T (Figura 11C, derecha). Se observó una huella de grafeno de monocapa, el efecto Hall cuántico de semienteros, con mesetas en los coeficientes de llenado de v = 2, 6 y 10 a R_{xy} = 1/2, 1/6 y 1/10 (h/e^2), respectivamente. Aunque quedó una secuencia de mesetas tanto para el lado de electrón como para el lado de orificio, hubo una ligera desviación de los valores completamente cuantificados en el lado de orificio.

[0095] Además, se midieron las características electromecánicas de los paneles de pantalla táctil de grafeno-PET (Figura 11D). La Figura 11D muestra que, a diferencia de un panel táctil a base de ITO, que se rompe fácilmente a una deformación de aproximadamente -2 % a aproximadamente el 3 %, un panel a base de grafeno resiste hasta aproximadamente un 6 % de deformación. Esto no está limitado por el propio grafeno, sino por unos electrodos de plata impresos (Figura 11D).

[0096] La Figura 12 es una imagen que muestra un tamaño de grano cuando la capa de grafeno crece sobre la lámina de Cu que tiene diversos espesores de acuerdo con el ejemplo 2, confirmando la imagen que a medida que una capa de grafeno crece a altas temperaturas, aumenta el tamaño de grano de Cu.

[0097] La Figura 13 es una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) obtenida después de que la capa de grafeno que crece sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 se transfiera a un sustrato de PET flexible mediante un procedimiento de transferencia de rollo a rollo.

[0098] La Figura 14 es una imagen de microscopio de fuerza atómica (AFM) obtenida después de que la capa de grafeno que crece sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 se transfiera a un sustrato de PET

flexible.

[0099] La Figura 15 es una imagen que muestra el número de capas de grafeno observadas por un microscopio electrónico de transmisión (TEM), después de que las capas de grafeno crezcan sobre la lámina de Cu de acuerdo con el ejemplo 2 y se desplazan a una cuadrícula de TEM.

[0100] En conclusión, se ha desarrollado y demostrado un procedimiento de rollo a rollo para fabricar grafeno en un sustrato de cobre de gran superficie. La transferencia múltiple de películas de grafeno mejora considerablemente sus características eléctricas y ópticas. Dada la escalabilidad y la capacidad de procesamiento de los procedimientos de rollo a rollo y CVD y la flexibilidad y conductividad de las películas de grafeno, se puede anticipar que la producción comercial de electrodos transparentes a gran escala, en reemplazo de ITO, se realizará en un futuro próximo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo que comprende:

formar una estructura estratificada que incluye sustrato-capa de grafeno-primer sustrato flexible a partir de una capa de grafeno formada sobre un sustrato y un primer sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno por una primera unidad de rodillo; y
sumergir la estructura estratificada en una solución de grabado y pasar a través de la solución de grabado utilizando una segunda unidad de rodillo para eliminar el sustrato de la estructura estratificada y para transferir la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

2. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1, que comprende, además:
transferir la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible sobre un segundo sustrato flexible mediante una tercera unidad de rodillo.

3. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 2,
en el que la transferencia de la capa de grafeno sobre un segundo sustrato flexible se realiza haciendo rodar el primer sustrato flexible sobre el que se transfiere la capa de grafeno y el segundo sustrato flexible en contacto con la capa de grafeno mediante un rodillo de transferencia.

4. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 2, que comprende, además:
realizar un tratamiento térmico a la capa de grafeno al mismo tiempo cuando la capa de grafeno se transfiere al segundo sustrato flexible.

5. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 2, que comprende, además:
formar una capa de protección sobre la capa de grafeno transferida sobre el primer sustrato flexible o sobre la capa de grafeno transferida sobre el segundo sustrato flexible por una cuarta unidad de rodillo.

6. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1, que comprende, además:
limpiar y/o secar la capa de grafeno transferida sobre el primer sustrato flexible.

7. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1,
en el que el sustrato tiene una o más características que incluyen transparencia, flexibilidad y extensibilidad.

8. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 7,
en el que el sustrato tiene forma de rollo, forma de lámina, forma de tubo, forma de placa, forma de hoja o forma de alambre.

9. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1,
en el que la capa de grafeno formada sobre el sustrato se forma suministrando calor y un gas de reacción que contiene una fuente de carbono para el sustrato para que una reacción haga crecer grafeno en el sustrato.

10. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1 o la reivindicación 2,
en el que cada uno del primer sustrato flexible y el segundo sustrato flexible tiene una o más características, incluyendo transparencia, flexibilidad y extensibilidad.

11. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1 o la reivindicación 2,
en el que cada uno del primer sustrato flexible y el segundo sustrato flexible contiene un polímero.

12. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1,
en el que el primer sustrato flexible contiene un polímero de liberación térmica.

13. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1,
en el que se forma una capa adhesiva sobre el primer sustrato flexible que debe estar en contacto con la capa de grafeno.

14. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 13,
en el que la capa adhesiva está formada por una cinta adhesiva, pegamento, resina epoxi, una cinta de foto-ablandamiento (UV, luz visible, UV/EB), una cinta de liberación térmica o una cinta soluble en agua.

15. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1,

en el que el sustrato contiene uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en silicio, Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge.

16. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 1, en el que el sustrato contiene, además, una capa de catalizador.

17. El procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 16, en el que la capa de catalizador contiene uno o más metales o aleaciones seleccionadas del grupo que consiste en Ni, Co, Fe, Pt, Au, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Rh, Si, Ta, Ti, W, U, V, Zr, latón, bronce, latón blanco, acero inoxidable y Ge.

18. Un aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo que comprende:

una primera unidad de rodillo que forma una estructura estratificada que incluye un substrato-capa de grafeno-primer sustrato flexible; y
una segunda unidad de rodillo que elimina el sustrato de la estructura estratificada sumergiendo la estructura estratificada proporcionada por la primera unidad de rodillo en una solución de grabado y transfiere la capa de grafeno sobre el primer sustrato flexible al mismo tiempo.

19. El aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 18, que comprende, además:
una tercera unidad de rodillo que transfiere la capa de grafeno transferida desde el primer sustrato flexible a un segundo sustrato flexible.

20. El aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 18, que comprende, además:
una cuarta unidad de rodillo que forma una capa de protección en la capa de grafeno formada en el primer sustrato flexible o la capa de grafeno formada en el segundo sustrato flexible.

21. El aparato de transferencia de grafeno de rollo a rollo de la reivindicación 18, que comprende, además:
una quinta unidad de rodillo proporcionada entre la segunda unidad de rodillo y la tercera unidad de rodillo y configurada para realizar un proceso de limpieza y/o un proceso de secado de la estructura estratificada.

22. Un rollo de grafeno que comprende una capa de grafeno formada sobre un sustrato flexible.

23. El rollo de grafeno de la reivindicación 22, en el que el rollo de grafeno se fabrica mediante un procedimiento de transferencia de grafeno de rollo a rollo de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.

24. El rollo de grafeno de la reivindicación 22, que comprende, además:
una capa de protección formada en la capa de grafeno.

FIG. 1

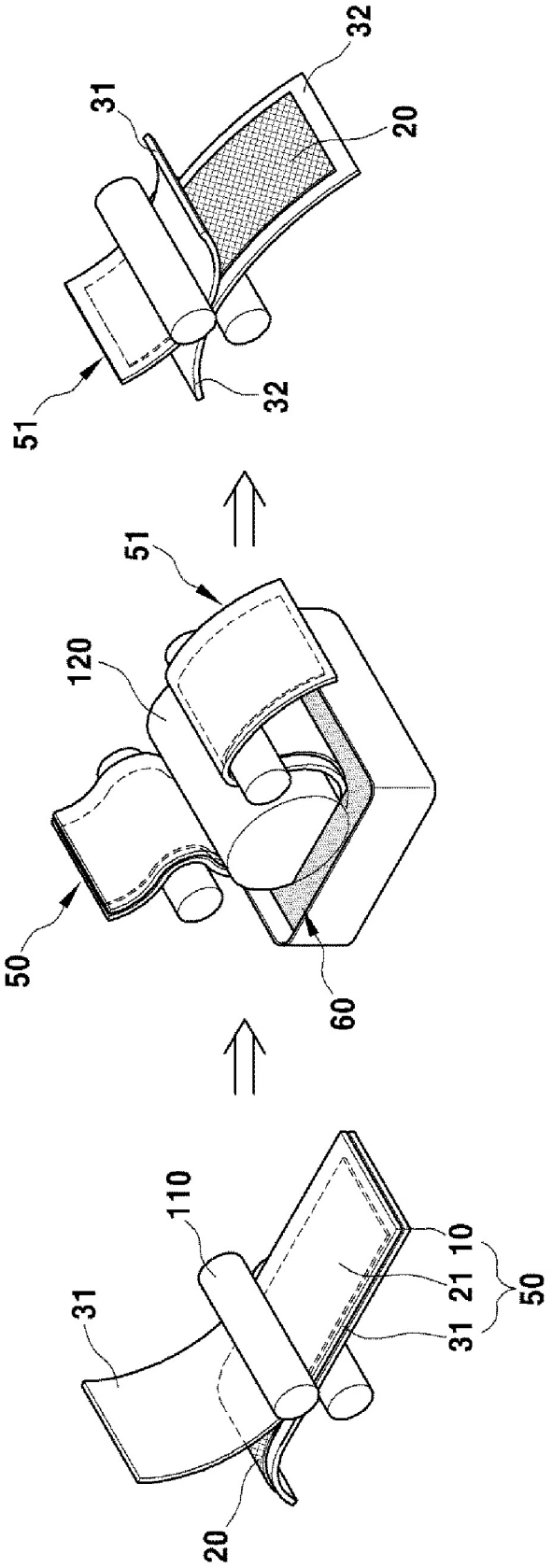


FIG. 2

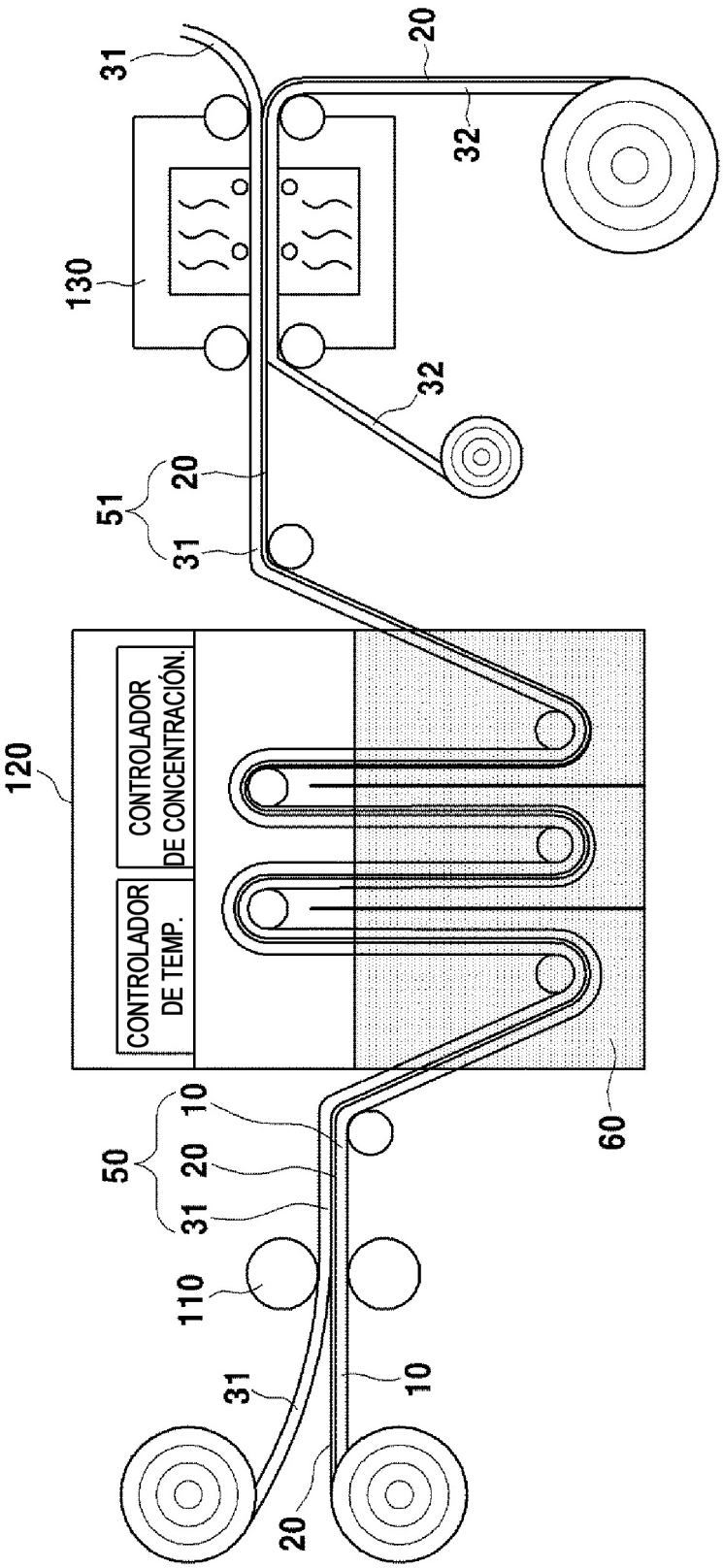

31
20
32
130
32
51
20
31
120
CONTROLADOR DE CONCENTRACIÓN.
CONTROLADOR DE TEMP.
60
50
10
20
31
110
31
10
20

FIG. 3

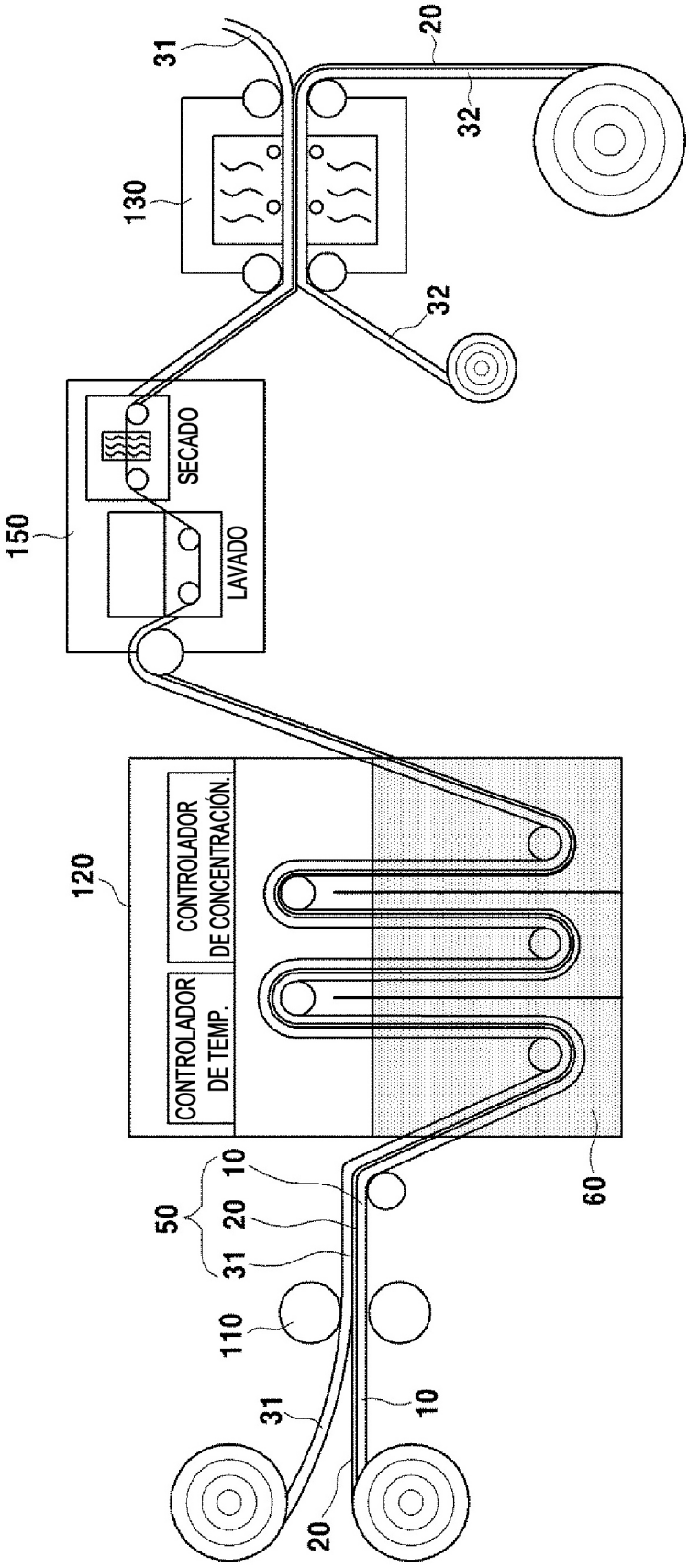

31
20
32
130
32
150
SECADO
LAVADO
120
CONTROLADOR DE CONCENTRACIÓN.
CONTROLADOR DE TEMP.
60
50
10
20
31
110
31
10
20

FIG. 4A

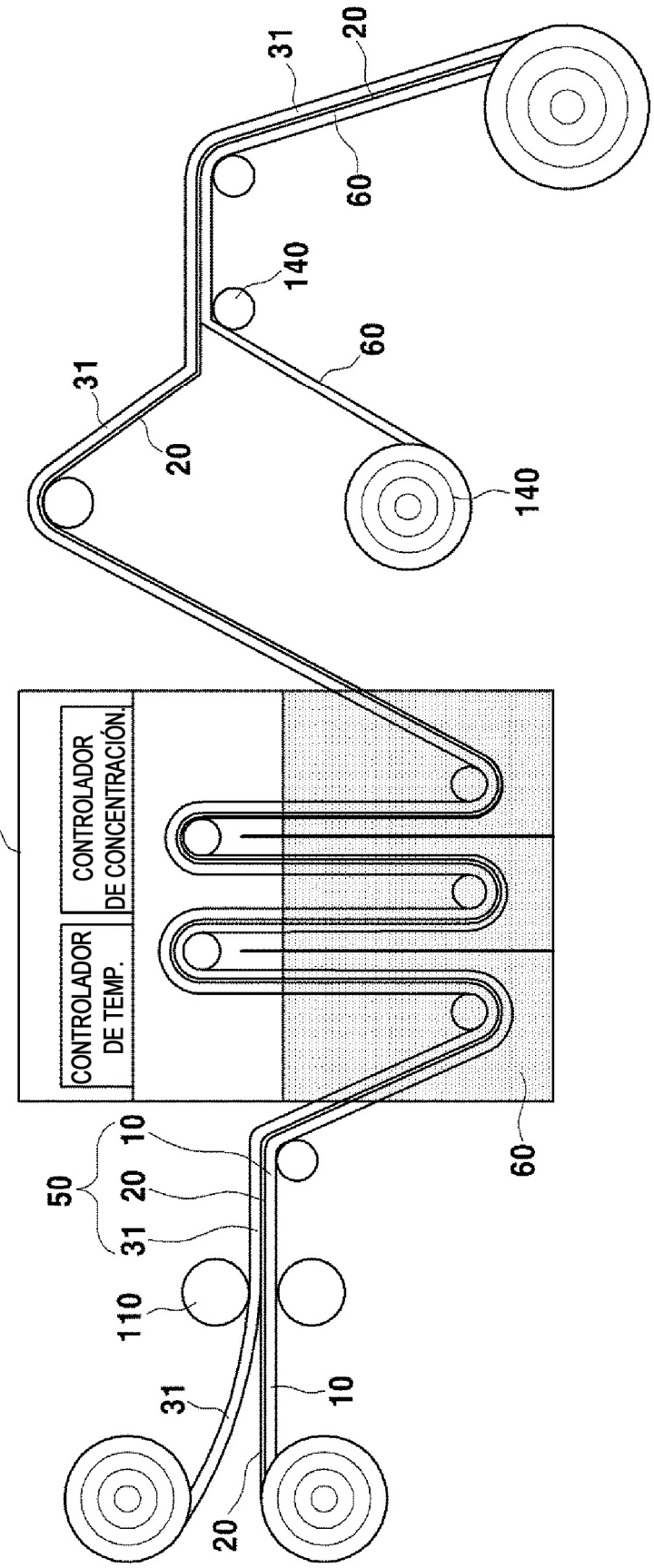

120
CONTROLADOR DE TEMP.
CONTROLADOR DE CONCENTRACIÓN
10
20
31
50
110
60
140

FIG. 4B

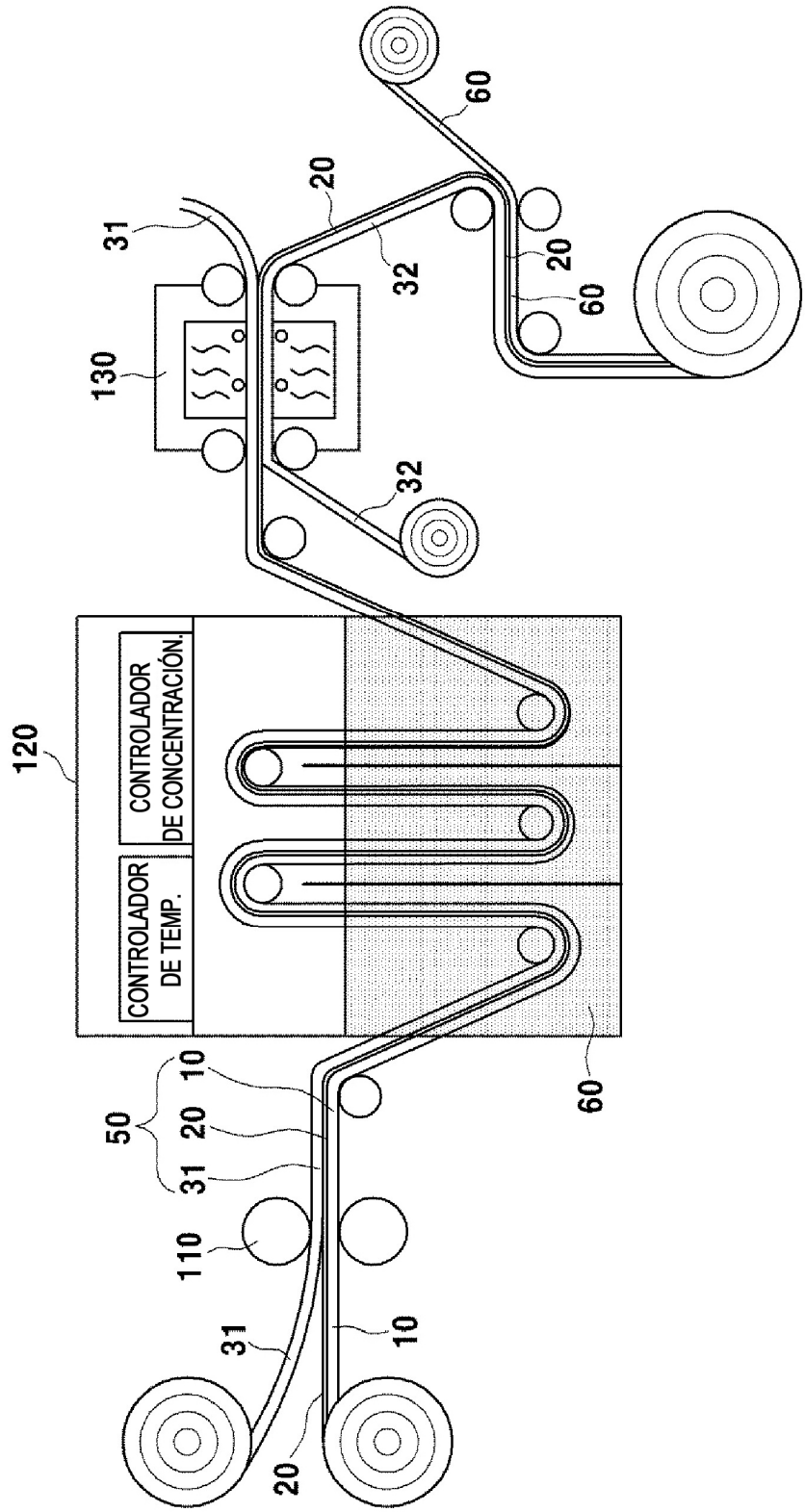

60
20
31
32
20
60
130
32
120
CONTROLADOR DE CONCENTRACIÓN.
CONTROLADOR DE TEMP.
60
10
50
20
31
110
31
10
20

FIG. 5A

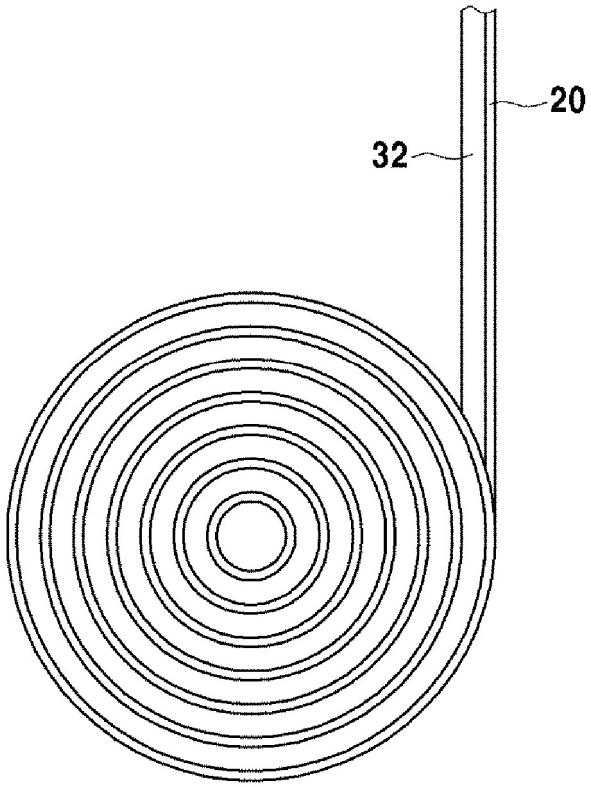


FIG. 5B

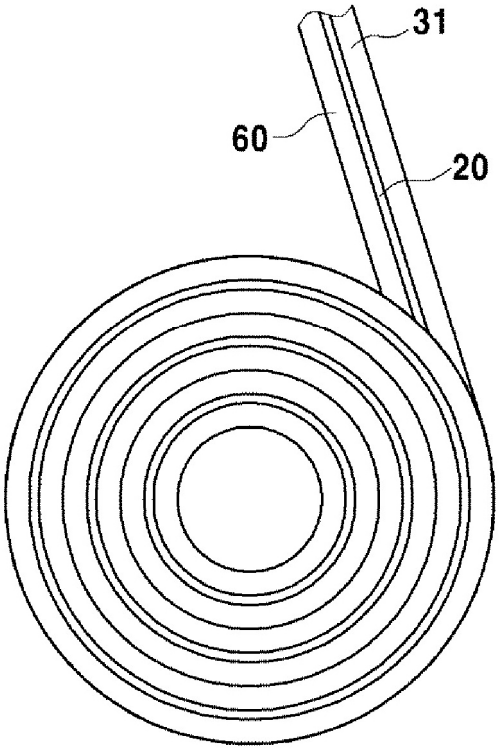


FIG. 5C

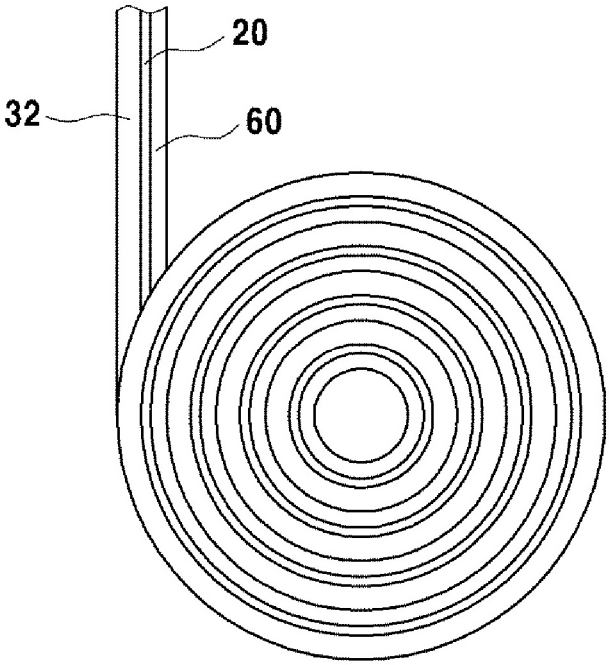


FIG. 6A

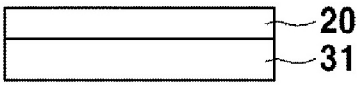


FIG. 6B

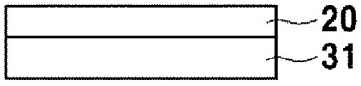


FIG. 6C

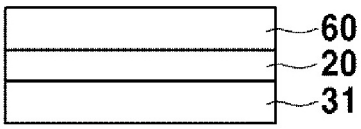


FIG. 6D

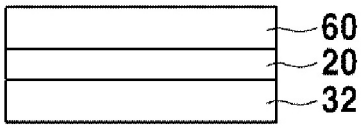


FIG. 7

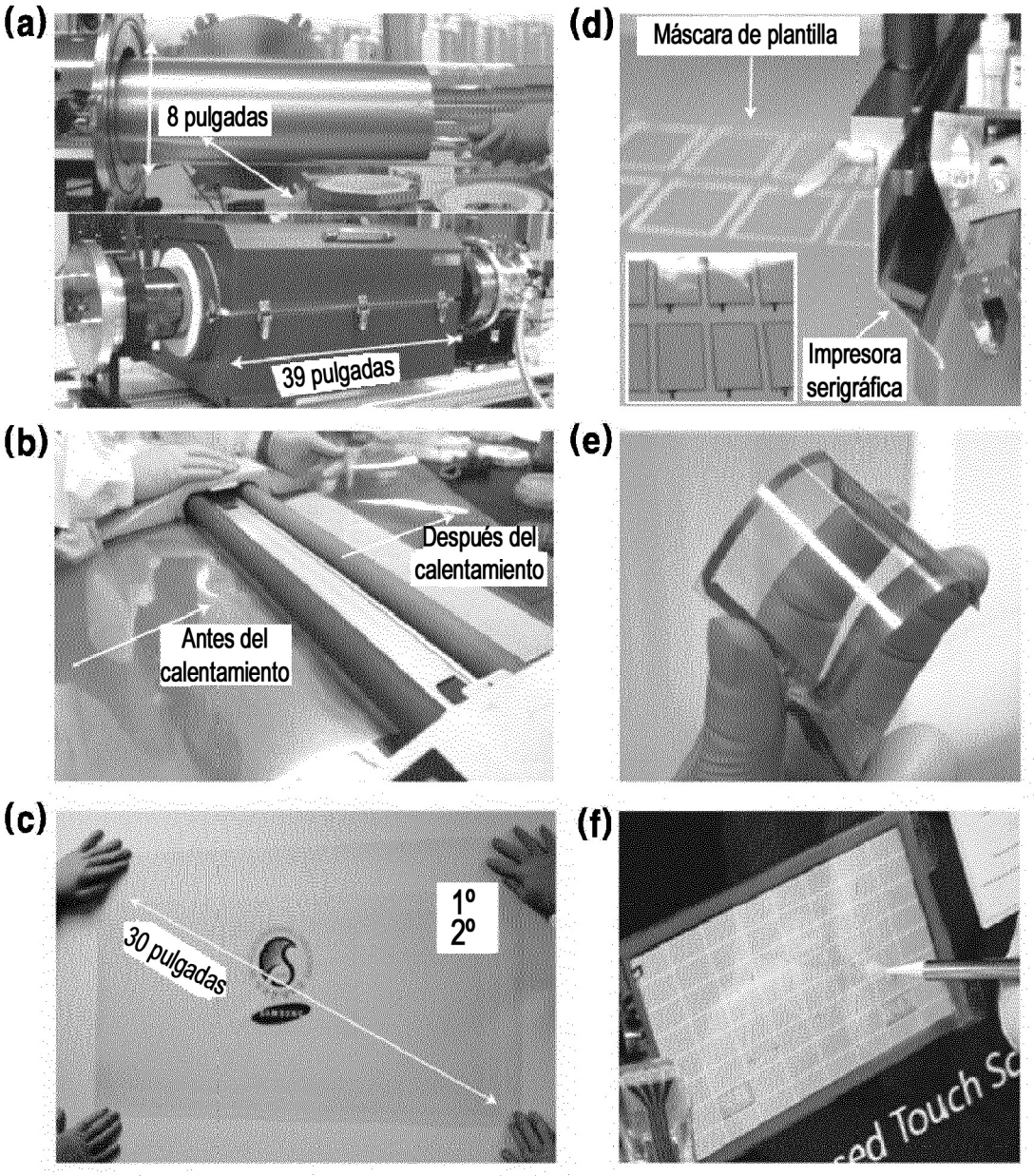

(a)
8 pulgadas
39 pulgadas
(d)
Máscara de plantilla
Impresora serigráfica
(b)
Después del calentamiento
Antes del calentamiento
(e)
(c)
30 pulgadas
1º
2º
(f)

FIG. 8

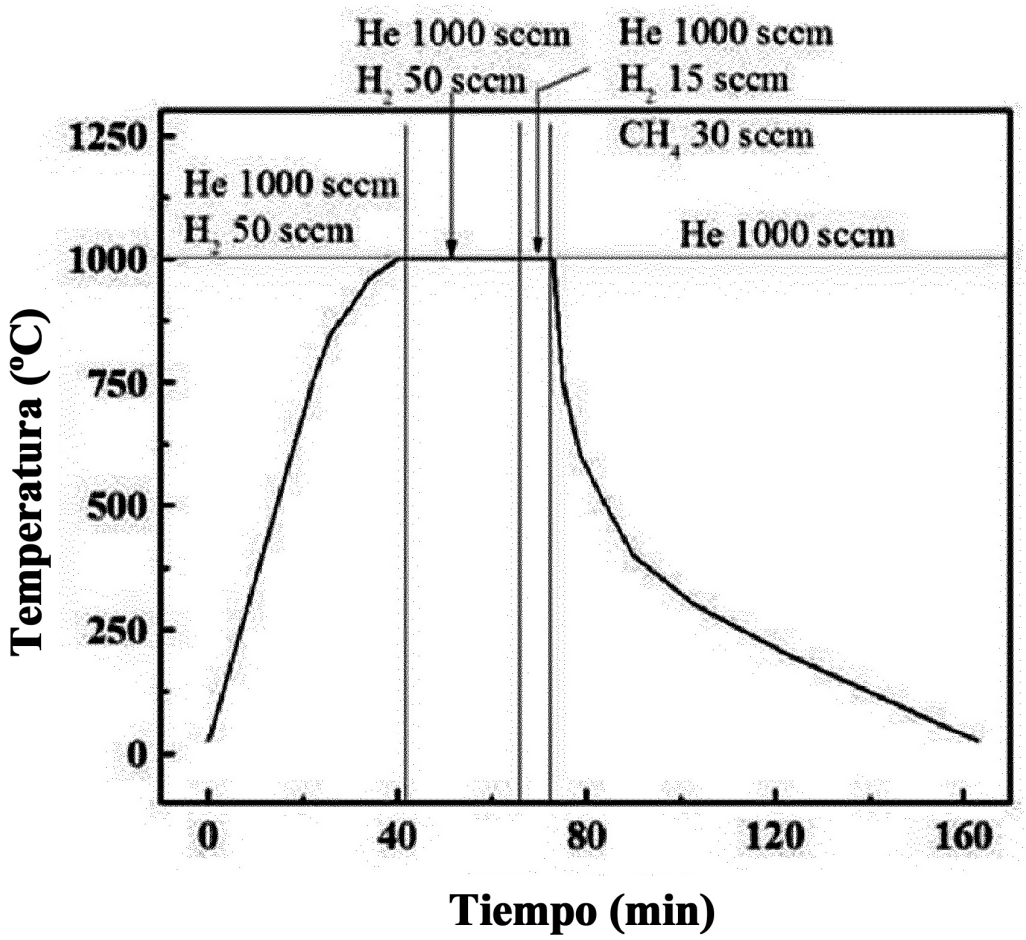

He 1000 sccm
H2 50 sccm
He 1000 sccm
H2 15 sccm
CH4 30 sccm
He 1000 sccm
H2 50 sccm
He 1000 sccm
1250
1000
750
500
250
0
Temperatura (ºC)
0
40
80
120
160
Tiempo (min)

FIG. 9

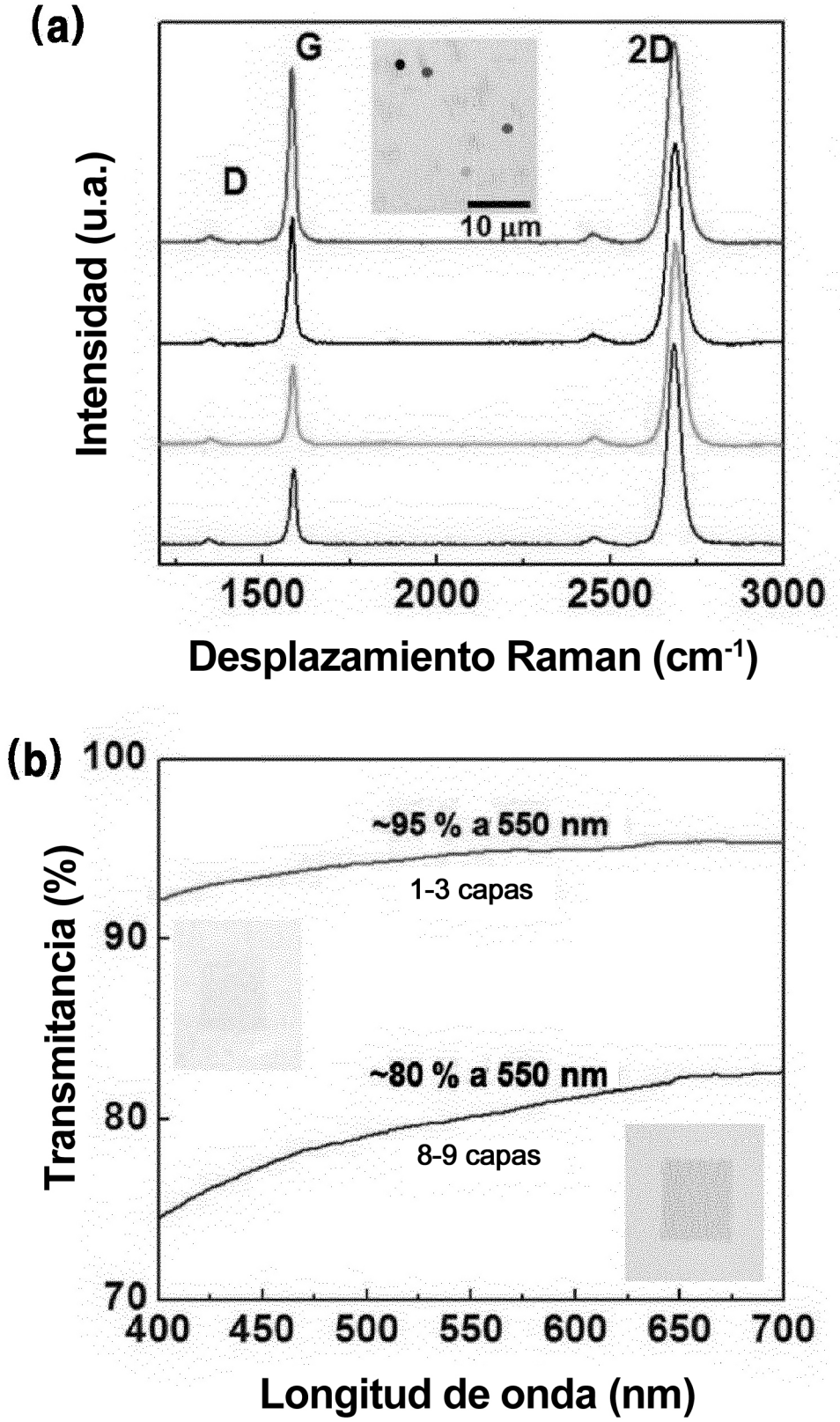

(a)
G
2D
D
10 µm
Intensidad (u.a.)
1500
2000
2500
3000
Desplazamiento Raman (cm-1)
(b)
100
90
80
70
~95 % a 550 nm
1-3 capas
~80 % a 550 nm
8-9 capas
Transmitancia (%)
400
450
500
550
600
650
700
Longitud de onda (nm)

FIG. 10

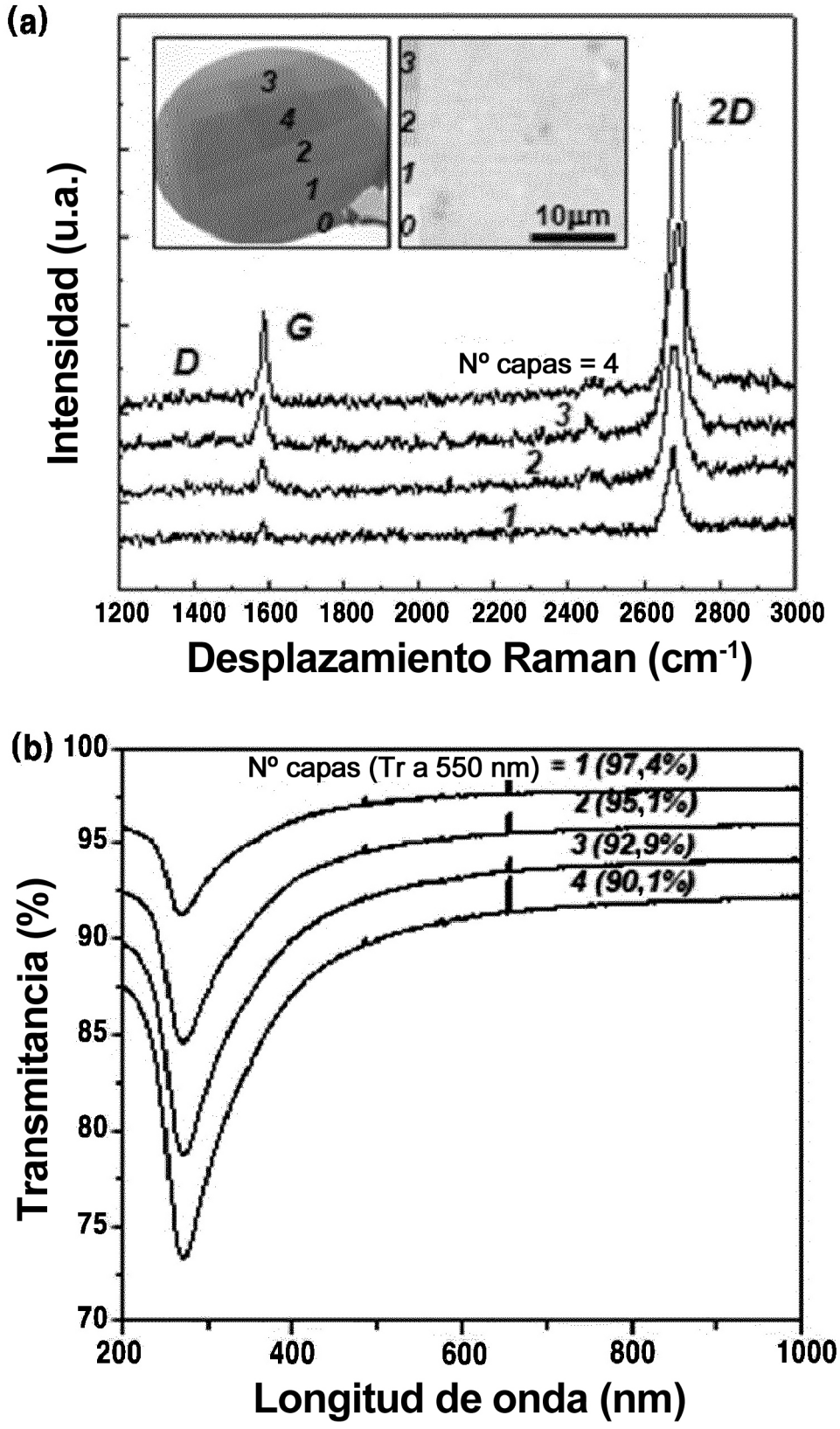

(a)
Intensidad (u.a.)
3
4
2
1
0
3
2
1
0
10µm
2D
G
D
Nº capas = 4
3
2
1
1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000
Desplazamiento Raman (cm-1)
(b)
Nº capas (Tr a 550 nm) = 1 (97,4%)
2 (95,1%)
3 (92,9%)
4 (90,1%)
Transmitancia (%)
100
95
90
85
80
75
70
200 400 600 800 1000
Longitud de onda (nm)

FIG. 11A

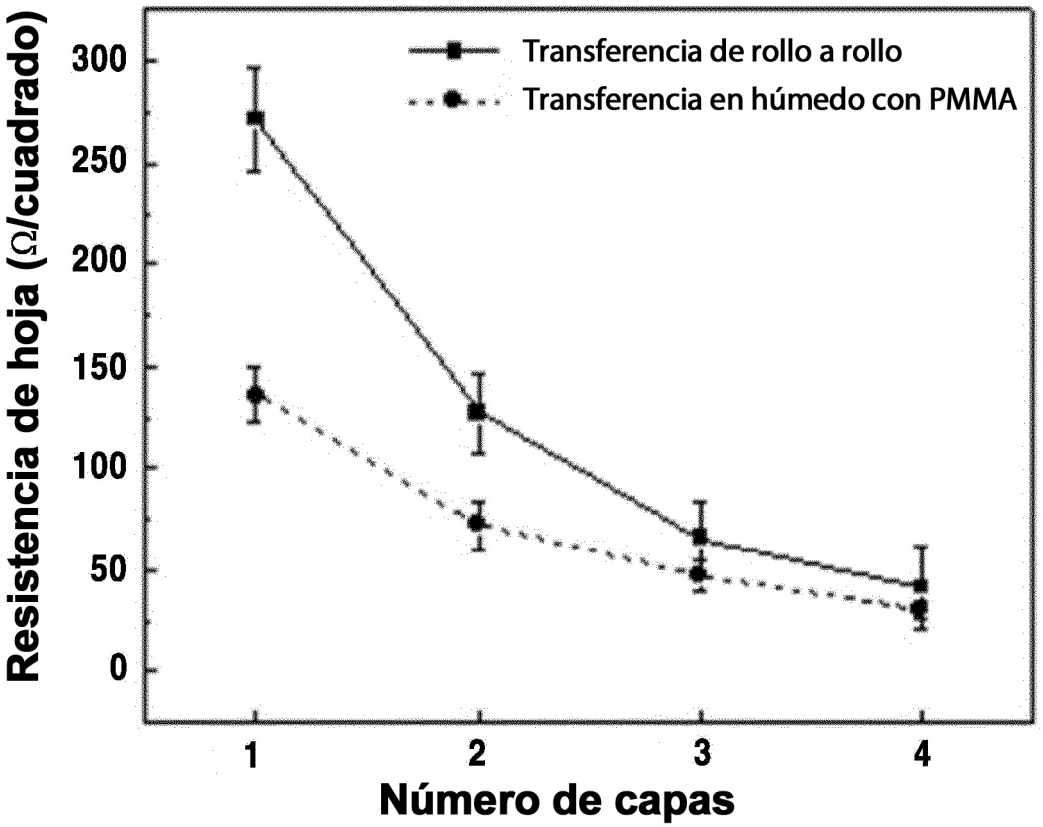

Transferencia de rollo a rollo
Transferencia en húmedo con PMMA
Resistencia de hoja (Ω/cuadrado)
300
250
200
150
100
50
0
1
2
3
4
Número de capas

FIG. 11B

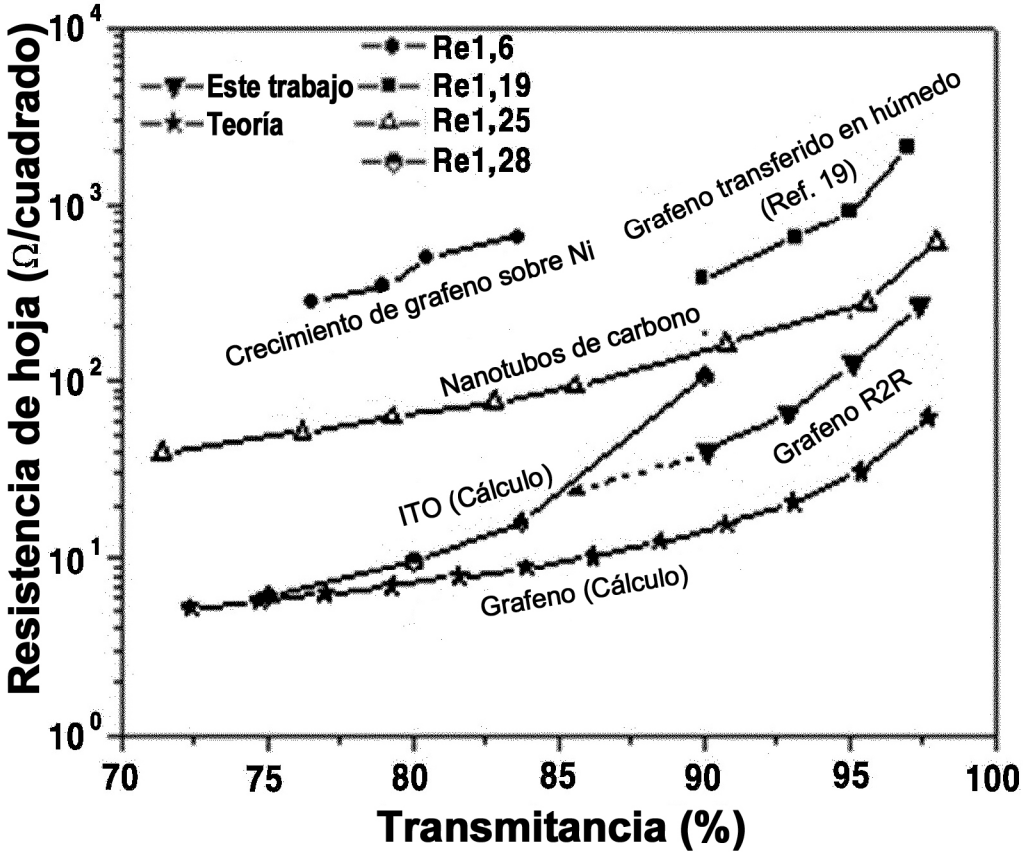

Resistencia de hoja (Ω/cuadrado)
10^4
10^3
10^2
10^1
10^0
Re1,6
Este trabajo
Re1,19
Teoría
Re1,25
Re1,28
Crecimiento de grafeno sobre Ni
Grafeno transferido en húmedo (Ref. 19)
Nanotubos de carbono
ITO (Cálculo)
Grafeno R2R
Grafeno (Cálculo)
70
75
80
85
90
95
100
Transmitancia (%)

FIG. 11C

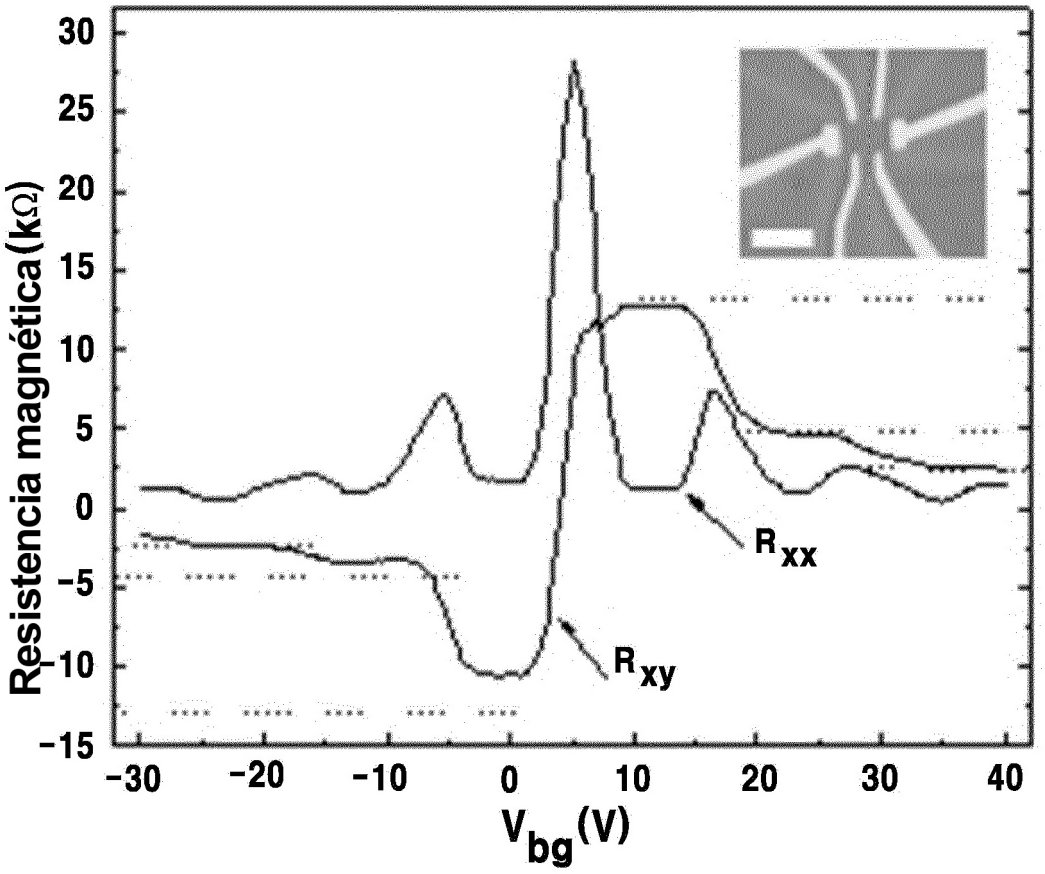

Resistencia magnética (kΩ)
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-30
-20
-10
0
10
20
30
40
V_{bg} (V)
R_{xx}
R_{xy}

FIG. 11D

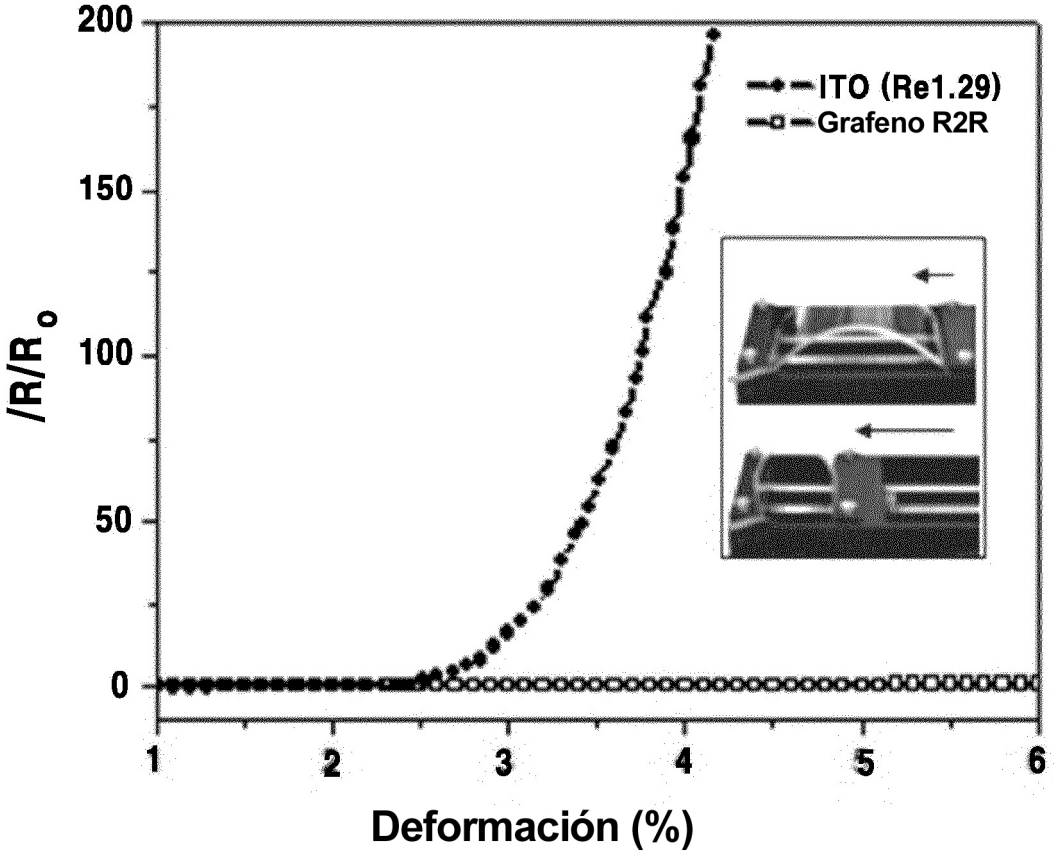

200
150
100
50
0
/R/R$_0$
1
2
3
4
5
6
Deformación (%)
ITO (Re1.29)
Grafeno R2R

FIG. 12

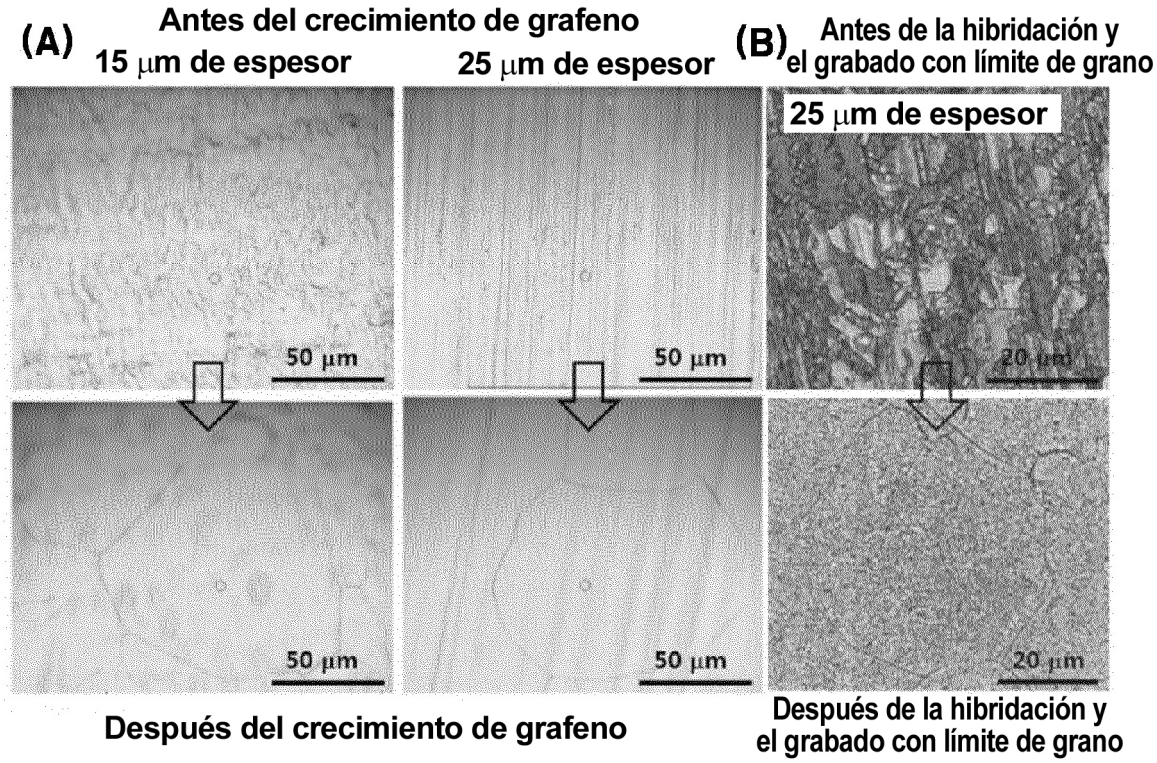
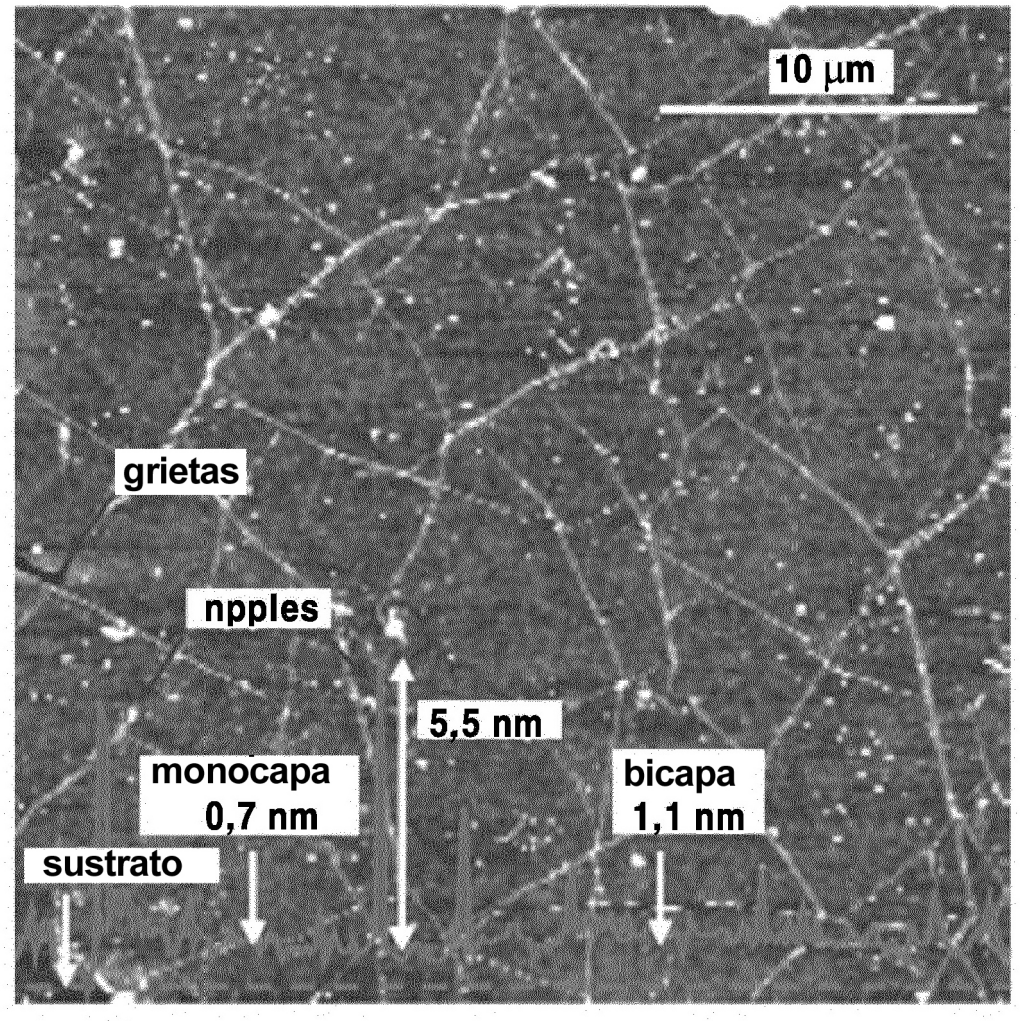

(A)
Antes del crecimiento de grafeno
15 μm de espesor
25 μm de espesor
(B)
Antes de la hibridación y el grabado con límite de grano
25 μm de espesor
50 μm
50 μm
20 μm
50 μm
50 μm
20 μm
Después del crecimiento de grafeno
Después de la hibridación y el grabado con límite de grano

FIG. 13

Grafeno monocapa sobre PET
Grafeno bicapa sobre PET
Grafeno tricapa sobre PET

FIG. 14


10 μm
grietas
npples
5,5 nm
monocapa
0,7 nm
bicapa
1,1 nm
sustrato

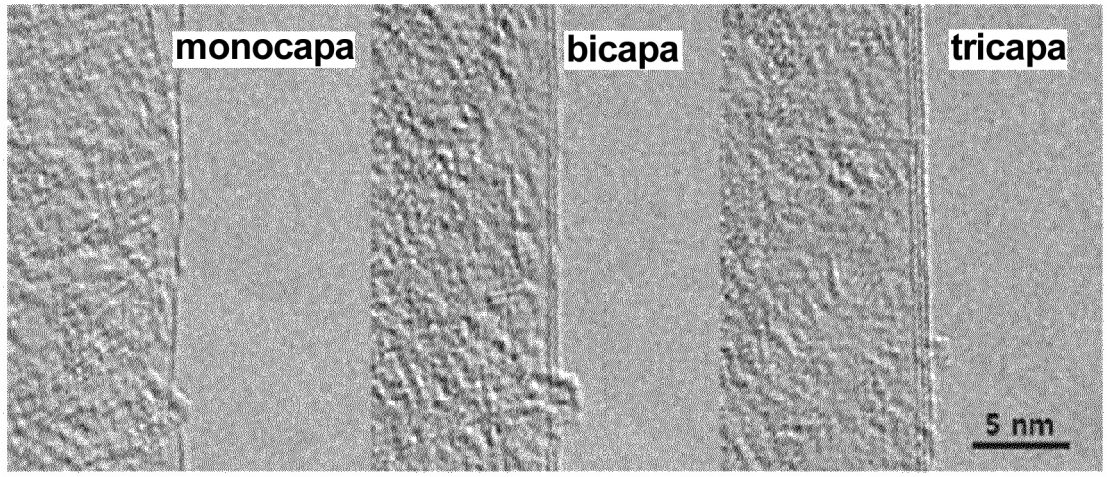



FIG. 15