

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 542**

51 Int. Cl.:

C01B 32/194 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.04.2014** E 14382148 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019** EP 2937313

54 Título: **Equipamiento y método para transferir automáticamente grafeno monocapa a un sustrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2019

73 Titular/es:

GRAPHENEA, S.A. (100.0%)
Tolosa Hiribidea, 76
20018 San Sebastian (Gipuzkoa), ES

72 Inventor/es:

ZURUTUZA ELORZA, AMAIA;
DE LA FUENTE COSIA, JESÚS;
ALONSO RODRÍGUEZ, BEATRIZ;
PESQUERA RODRÍGUEZ, AMAIA y
CENTENO PÉREZ, ALBA

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 733 542 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

Equipamiento y método para transferir automáticamente grafeno monocapa a un sustrato

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a nanoestructuras de carbono y también a la fabricación o el tratamiento de nanoestructuras. Más concretamente, la presente invención se refiere a grafeno y métodos de fabricación de grafeno monocapa.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 Los métodos para producir grafeno de alta calidad (calidad electrónica/optoelectrónica) incluyen la sublimación de carburo de silicio (SiC) y la deposición química en fase vapor (CVD). CVD es el método de fabricación que presenta mayor potencial para la producción futura de grandes superficies de grafeno de alta calidad. Se espera que el grafeno fabricado por CVD llegue a tener una amplia gama de aplicaciones en campos como la electrónica, la optoelectrónica, la fotónica, pantallas táctiles y la tecnología de visualización e iluminación por mencionar sólo algunos.

- 15 El grafeno puede ser fabricado utilizando métodos de CVD en la parte superior de catalizadores de metales como el cobre o el níquel. La síntesis de grafeno monocapa puede ser mucho mejor controlada utilizando cobre como catalizador en vez de níquel. Los catalizadores metálicos se pueden usar en forma de láminas o películas delgadas depositadas sobre otros sustratos. El grafeno se produce normalmente en un reactor CVD a temperaturas relativamente altas, entre 600°C y hasta 1000°C, usando fuentes gaseosas de carbono tales como metano, etileno o acetileno. Fuentes de carbono sólidas y líquidas también pueden ser utilizadas, sin embargo, el suministro de gases es más recomendable y fácil de controlar.

- 20 Con el fin de producir grafeno adecuado para ser integrado en procesos industriales, este ha de ser transferido sobre cualquier tipo de sustratos arbitrarios. Este método llamado de "transferencia" consiste en la eliminación y separación del catalizador de metal, seguido de la colocación del grafeno en el sustrato final. Es extremadamente importante que la película de grafeno este intacta, no dañada y que conserve todas las propiedades necesarias después del proceso de transferencia. En consecuencia, el grafeno no debe ser doblado, roto o desprendido del sustrato y debe estar
25 correctamente posicionado.

- 30 US20120244358A1 describe un método de transferencia en seco, donde la película de grafeno se transfiere directamente sobre sustratos arbitrarios usando métodos de impresión directa. Sin embargo, se requiere la modificación química del sustrato de recepción lo que podría modificar las propiedades del material transferido (grafeno). Una modificación química homogénea del sustrato puede ser muy difícil de obtener y esto podría tener un impacto negativo sobre las propiedades finales del grafeno. Además, este método no es recomendable para ser utilizado en procesos de transferencia de grandes superficies de grafeno monocapa (por encima de 76 mm). El proceso de transferencia completa para obtener cerca de un 100% de grafeno monocapa sobre el sustrato final sería de extremada dificultad.

- 35 US20110070146A1 describe un método de transferencia manual en húmedo en el que la película de grafeno, junto con el catalizador de metal, se separa del sustrato de dióxido de silicio/silicio (SiO₂/Si) mediante la aplicación de una fuerza predeterminada o irradiando ondas ultrasónicas en el agua. Estos métodos de transferencia húmedos podrían dañar la capa de grafeno, ya que esta es tan solo de un átomo de espesor.

US20120258311A1 describe un método de transferencia tipo rollo. Este método basado en rollo es adecuado para sustratos flexibles; sin embargo, este método de transferencia no es adecuado para sustratos rígidos.

- 40 US20110200787A1 describe otro método de transferencia en húmedo adecuado para la transferencia de muestras muy pequeñas de grafeno sobre rejillas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de 3 mm de diámetro. En este caso el grafeno no está protegido con ninguna capa de polímero y está unido a la rejilla de TEM por la adición de unas pocas gotas de disolvente. El grafeno puede romperse con facilidad y verse irreversiblemente dañado cuando se usa este método. En consecuencia, este método se limita a muestras muy pequeñas (< discos de 3 mm).

- 45 WO2013/048063 describe un método de transferencia de grafeno para transferir grafeno de una lámina a otro sustrato, usando un equipo rollo-a-rollo. Este método comprende un tanque de almacenaje, que almacena líquido como un metal catalizador de eliminación de metal líquido o un líquido de limpieza incluyendo una vía de entrada a través de la cual el líquido puede ser suministrado al contenedor, y una vía de salida por la que el líquido almacenado puede ser descargado. El equipo rollo-a-rollo puede estar organizado dentro del contenedor. Este método no proporciona
50 ningún equipamiento automático para llevar a cabo un proceso para la transferencia de láminas de grafeno, y tampoco hace posible la reproducibilidad del proceso de transferencia. En los métodos de transferencia de grafeno del estado del arte, el grafeno se manipula manualmente. Además, dichos métodos también están limitados a muestras

relativamente pequeñas. En ellos se utilizan los recipientes estándar de vidrio de laboratorio para la transferencia en húmedo de las muestras de grafeno. La manipulación manual del grafeno es extremadamente difícil y conduce a bajos rendimientos de producción, debido a errores relacionados con el operario. La manipulación de una película de un átomo de espesor no es, en absoluto, un asunto trivial.

5 El problema técnico a resolver se puede solucionar con un método de transferencia de grafeno automatizado que incluya equipos a medida desarrollados para el proceso de transferencia de grafeno y descrito en el presente documento, que aumente el rendimiento de la producción, la fiabilidad y la reproducibilidad con respecto a los métodos de transferencia de grafeno manuales anteriormente descritos.

10 A continuación, se presenta un equipo y solución a este problema tal y como se define en las reivindicaciones de la presente solicitud.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

15 La forma elegida de realización de la invención es un equipo que comprende un recipiente para transferir automáticamente una monocapa de grafeno (1) depositada sobre una capa de metal (2) y protegida con una capa de polímero (3) a un sustrato (4), dicha transferencia automática estando controlada por una unidad controlada por ordenador que gestiona la manipulación de líquidos, el ataque químico de la capa de metal (2) y el posicionamiento de la monocapa de grafeno (1) sobre el sustrato (4), que comprende al menos una entrada de líquido (5), al menos un sensor (6) para controlar el nivel y el pH de los líquidos, al menos una salida de líquido (7) para drenar los líquidos, un elemento de agitación (11) para homogeneizar la mezcla líquida y una rampa (8) para introducir el sustrato (4) y puntos de apoyo (10) para fijar al sustrato, en lo siguiente, el equipo de la invención.

20 Una realización particular es el equipo de la invención, que comprende además una ducha (9) para dispensar los líquidos.

Un ejemplo del equipo de la invención se muestra en las figuras 3 y 4.

25 Una forma de realización preferida de la invención es un método para transferir automáticamente una monocapa de grafeno (1) depositada sobre una capa de metal (2) y protegida con una capa de polímero (3) a un sustrato (4), que comprende las siguientes etapas de:

(a) el ataque químico de la capa de metal (2) mediante el vertido de una disolución de ataque químico del metal en un equipo de acuerdo con la reivindicación 1, con la apertura de una válvula controlada por ordenador (13) y colocando dicha monocapa de grafeno (1) en la parte superior de la citada disolución de ataque químico del metal,

30 (b) eluyendo el presente líquido en dicho equipo mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (14) y vertiendo una disolución de neutralización mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (15),

35 (c) descargando el presente líquido en dicho equipo mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador (14) y vertiendo una solución ácida mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (16) e

40 (d) introduciendo dicho sustrato (4) en el citado equipo a través de la rampa (8), diluyendo el presente líquido en el citado equipo mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador (14) y la colocación de la monocapa de grafeno (1) sobre dicho sustrato (4), dicha transferencia automática estando controlada por una unidad controlada por ordenador que gestiona la manipulación de líquidos, el ataque químico de la capa de metal (2) y el posicionamiento de la monocapa de grafeno (1) sobre el sustrato (4), en lo siguiente, el método de la invención.

La figura 1 muestra un diagrama del método de producción de grafeno por deposición química en fase vapor (CVD), la transferencia del grafeno monocapa de acuerdo con el método de la invención y la eliminación de la capa del polímero de polimetilmetacrilato (PMMA) (3).

45 El método de la invención es un método para transferir una monocapa de grafeno a un sustrato de una manera fiable, reproducible, escalable y eficiente. El método de la invención es adecuado para producir obleas de grafeno entre 25 mm y 450 mm, en sustratos flexibles y rígidos. Sin embargo, no se limita solo a grandes muestras; también se podría utilizar para transferir pequeñas muestras que vayan desde unos pocos milímetros hasta 25 mm. Además, se puede llevar a cabo la modificación química de las películas de grafeno, así como el dopaje y la producción de muestras con múltiples capas de grafeno. Por otra parte, la eliminación de la capa de polímero también se puede lograr in situ con el método y el equipo de la invención.

- 5 La conductividad del grafeno podría ser aun más incrementada con el aumento del número de monocapas de grafeno mediante la repetición de los pasos del método y utilizando el equipo de la invención. Aumentar el número de monocapas de grafeno es útil para electrodos transparentes (se requieren valores bajos de resistencia de lámina para dichos dispositivos). Mediante la repetición de los pasos del método de la invención, la resistencia de la lámina se reduce en varios órdenes de magnitud.
- Por lo tanto, otra forma de realización es el método de la invención, en el que el número de monocapas de grafeno (1) depositadas sobre el sustrato (4) se aumenta al menos 2 mediante la repetición de las etapas (a) - (d) del método de la invención. En una realización particular, el número de monocapas de grafeno (1) depositadas sobre el sustrato (4) es de 2 a 4.
- 10 Con el método de la invención, los tiempos de transferencia del grafeno se pueden acortar considerablemente y sin poner en peligro la calidad del grafeno. La transferencia de la monocapa de grafeno a un sustrato puede llevar menos de una hora, mientras que los métodos de transferencia tradicionales pueden tardar entre 6 y 12 horas.
- El método de la invención puede llevarse a cabo cerca de la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Si es necesario, las disoluciones pueden ser calentadas hasta 100 °C dependiendo del punto de ebullición del disolvente.
- 15 El método y equipamiento de la invención son fácilmente escalables y fácilmente integrables en los procesos de fabricación existentes. Además, el tiempo de procesamiento y el volumen de las diversas disoluciones (ataque químico de metal, disolvente de limpieza, etc.) pueden reducirse al mínimo, a niveles razonablemente bajos mientras que el método todavía se realiza muy bien y permitiendo obtener un grafeno de alta calidad sobre cualquier sustrato deseado. Es más, el método y equipo de la invención proporciona rendimientos muy altos gracias al hecho de que se mantienen las propiedades y estructura del grafeno intactas, reduciendo al mínimo los pliegues, agujeros, presencia de impurezas y desprendimiento del sustrato.
- 20 Antes de la transferencia de la monocapa de grafeno al sustrato, el grafeno podría ser crecido en un reactor CVD utilizando catalizadores de metal en forma de laminas (foils) o películas delgadas sobre otros sustratos tales como obleas de silicio. Los catalizadores metálicos de película delgada pueden ser depositados mediante técnicas de "sputtering" o evaporación. En el caso de las láminas metálicas (foils), el grafeno crece en ambos lados de la superficie del catalizador y como consecuencia la capa de grafeno de la parte inferior tiene que ser eliminado, si el grafeno monocapa es el producto requerido. La eliminación de la capa de grafeno no deseada podría ser realizada mediante la fijación de una cinta de polímero adhesivo a la capa de grafeno de la parte inferior, seguido por una activación térmica con el fin de eliminar el polímero y la capa de grafeno no deseada.
- 25 Después de que el grafeno sea crecido en un catalizador de lámina de metal (foil), la capa de grafeno se protege usando una capa de polímero, tales como polimetilmetacrilato (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS), policarbonato (PC), etc. La capa de polímero se puede aplicar usando diferentes métodos, por ejemplo, casting, spin coating, spraying, etc.
- 30 Como resultado de estos procesos, la monocapa de grafeno se deposita sobre una capa de metal o aleación y protegida con una capa de polímero.
- 35 En la etapa (a) del método de la invención, un disolvente de ataque químico de metal es vertido en el equipo de la invención mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (13). Una vez que el llenado se ha completado, la monocapa de grafeno es situada en la parte superior de la disolución de ataque químico de metal. La disolución es agitada para ayudar a la eliminación de la lámina metálica y la monocapa de grafeno es incubada con la disolución de ataque químico de metal con un tiempo de incubación de 2 a 60 minutos. Además, se puede aplicar corriente eléctrica para acortar el tiempo de ataque químico de metal a menos de 1 minuto.
- 40 En la etapa (b) del método de la invención, el líquido presente en el equipo se diluye mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (14) hasta antes del completo vaciado, seguidamente se vierte una disolución neutralizante mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (15) hasta que la disolución neutralizada llega a un valor final de pH de 5 a 7. El pH de la disolución neutralizada se comprueba automáticamente mediante el análisis del pH de la disolución diluida de la válvula (14). La monocapa de grafeno es incubada con la disolución neutralizada un tiempo de 5 a 30 minutos.
- 45 En la etapa (c) del método de la invención, el líquido presente en el equipo se diluye mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador (14) hasta antes de que el vaciado se complete, seguido de verter una disolución ácida mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (16). La monocapa de grafeno (1) es incubada con la disolución ácida con un tiempo de incubación de 5 a 30 minutos.
- 50 En la etapa (d) del método de la invención, el sustrato (4) se inserta en el equipo a través de una rampa (8). Posteriormente, el líquido presente en el equipo se elimina mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador

(14) hasta que su completo drenaje, seguido por la deposición de la monocapa de grafeno (1) sobre dicho sustrato (4).

Después de la etapa (d) del método de la invención, la capa de polímero (3) puede ser eliminada.

5 Una realización particular es el método de la invención, donde dicho sustrato (4) es seleccionado de entre el grupo compuesto por materiales semiconductores, polímeros, metales, obleas con patrón y cerámicas. En particular, dicho sustrato (4) se selecciona del grupo compuesto por cuarzo, vidrio, silicio, silicio con una capa de óxido, naftalato de polietileno (PEN) y tereftalato de polietileno (PET).

Una realización particular es el método de la invención, donde dicha capa de metal (2) es seleccionada de entre el grupo formado por capas de cobre, níquel, oro, plata, aluminio, platino, paladio, rutenio e iridio.

10 Una realización particular es el método de la invención, donde dicha capa de metal (2) es una aleación.

Una realización particular es el método de la invención, donde dicha capa de polímero (3) es seleccionada entre el grupo compuesto por capas de polimetilmetacrilato (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS) y de policarbonato (PC).

Una realización particular es el método de la invención, donde dicha disolución de ataque químico del metal se selecciona entre el grupo compuesto por cloruro férrico, ácido nítrico, persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno.

15 La disolución de ataque químico de metal variará dependiendo de la capa de metal (2). Si el metal es cobre, cloruro férrico, persulfato de amonio y ácido nítrico otros muchos podrían ser utilizados.

Una realización particular es el método de la invención, donde la capa de metal (2) es incubada con la disolución de ataque químico de metal en la etapa (a) con un tiempo de incubación de 2 a 60 minutos. Concretamente, el tiempo de incubación en la etapa (a) es de 2 a 30 minutos.

20 Una realización particular es el método de la invención, donde la disolución de neutralización en la etapa (b) se vierte hasta que la disolución neutralizada llega a un valor final de pH de 5 a 7. Concretamente, la disolución de neutralización en la etapa (b) se vierte hasta que la disolución neutralizada llega a un valor final de pH de 6 a 7.

25 Una realización particular es el método de la invención, donde la monocapa de grafeno (1) es incubada con la disolución neutralizada en la etapa (b) con un tiempo de incubación de 5 a 30 minutos. Concretamente, el tiempo de incubación es de 5 a 10 minutos.

Una realización particular es el método de la invención, donde la monocapa de grafeno (1) es incubada con la disolución ácida en la etapa (c) con un tiempo de incubación de 5 a 30 minutos. Concretamente, el tiempo de incubación es de 5 a 10 minutos.

30 Una realización particular es el método de la invención, donde la monocapa de grafeno (1) se limpia con agua después de la etapa (c).

Además, el método de la invención podría ser aplicado para dopar las capas de grafeno monocapa mediante su exposición a diferentes dopantes químicos.

Por lo tanto, una forma de realización particular es el método de la invención, donde la monocapa de grafeno es dopada mediante su exposición a diferentes dopantes químicos.

35 Se pueden utilizar diferentes dopantes químicos tales como cloruro de oro, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico y disoluciones de partículas de metal.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

40 La figura 1 muestra un esquema de un método de producción de grafeno mediante deposición química en fase vapor (CVD), la transferencia de grafeno monocapa de acuerdo con el método y el equipamiento de la invención y la posterior eliminación de la capa de polimetilmetacrilato (PMMA).

La figura 2 muestra un esquema de los equipos utilizados en el método de transferencia monocapa de grafeno y de equipamiento de la invención.

La figura 3 muestra un esquema del equipamiento de la invención para transferir automáticamente una monocapa de grafeno.

La figura 4 muestra un esquema del equipamiento para transferir automáticamente una monocapa de grafeno con dicha invención, donde se muestran los elementos del interior del equipo.

La figura 5 muestra una imagen de microscopía óptica del grafeno producido en el ejemplo 1.

La figura 6 muestra el espectro del Raman de grafeno producido en el ejemplo 1.

5 La figura 7 muestra una imagen de microscopía óptica de grafeno producida en el ejemplo 2.

La figura 8 muestra el espectro del Raman de grafeno producido en el ejemplo 2.

EJEMPLOS DE LA INVENCION

Ejemplo 1

10 Una disolución de ataque químico de cobre a base de cloruro férrico (50:50, ácido clorhídrico: agua, 10% en peso de cloruro férrico) fue añadida en el recipiente cónico del equipo de transferencia (Figura 2). Posteriormente, una muestra de 100 mm de diámetro de grafeno crecida en lámina de cobre (foil) y protegida con PMMA (el PMMA se colocó en la cara superior de la capa de grafeno) se colocó en la disolución de ataque químico de metal. La velocidad de agitación se fijó a 150 rpm y 12 minutos hasta que todo el cobre fue eliminado. Mientras se diluía el etchant (abriendo la válvula 14), se añadió una disolución de neutralización (agua destilada) hasta que se alcanzó un pH en la disolución de 6-7.

15 La película de grafeno/PMMA fue limpiada durante 5 minutos con la disolución neutralizante bajo agitación constante. A continuación, se añadieron 100 ml de una disolución ácida (ácido clorhídrico al 20 %) al mismo tiempo que el drenaje de la disolución anterior se llevaba a cabo. La película de grafeno/PMMA se mantuvo en la disolución ácida durante 5 minutos. Finalmente, esta última disolución se neutralizó mediante la adición de agua destilada y la película se mantuvo allí durante 5 minutos más. Una vez que la película de grafeno/PMMA ya estaba limpia, la disolución fue eliminada y la película depositada de forma automática en una oblea de 300nm de espesor de SiO₂/Si y 100 mm de diámetro.

20

Todo el proceso se llevó a cabo de forma automática mediante un programa controlado por ordenador predefinido y con la ayuda de sensores.

La capa de PMMA se eliminó usando disolventes orgánicos (acetona).

25 La homogeneidad y la calidad del grafeno fue evaluada usando microscopía óptica y espectroscopia de Raman. Se pudo observar como la transferencia de grafeno es muy limpia y uniforme con una muy baja cantidad de imperfecciones (Figura 4). Por otra parte, la espectroscopia Raman confirma la alta calidad de la película de grafeno fabricada (Figura 5).

Ejemplo 2

30 Se añadió una disolución de persulfato de amonio como ataque químico del cobre (APS, Transene) en el recipiente cónico del equipo de transferencia (Figura 2). Posteriormente, una muestra de grafeno de diámetro 76 mm, crecida en lámina de cobre y protegida con PMMA (el PMMA se colocó en la cara superior de la capa de grafeno) se colocó en la disolución de ataque químico de metal. La velocidad de agitación se fijó a 100 rpm y en 18 minutos todo el cobre había sido eliminado. Mientras se diluía la disolución de ataque químico (abriendo la válvula 14), se añadió una disolución de neutralización (agua destilada) hasta que se alcanzó un pH de la disolución entre 6-7. La película de grafeno/PMMA se limpió durante 5 minutos con la disolución neutralizante bajo agitación constante. Después, se añadieron 100 ml de una disolución ácida (disolución de clorhídrico al 20 %) al mismo tiempo que se llevaba a cabo el drenaje de la disolución anterior. La película de grafeno/PMMA se mantuvo en la disolución ácida durante 5 minutos.

35 Finalmente, esta última disolución se neutralizó mediante la adición de agua y la película se mantuvo allí durante 5 minutos más. Una vez que la película de grafeno/PMMA estaba limpia, la disolución fue removida y la película depositada automáticamente en una oblea de 300nm de espesor de SiO₂/Si y 76mm de diámetro.

40

Todo el proceso se llevó a cabo de forma automática mediante un programa controlado por ordenador predefinido y con la ayuda de sensores.

La capa de PMMA se eliminó usando disolventes orgánicos (acetona).

45 La homogeneidad y la calidad del grafeno se evaluó usando microscopía óptica y espectroscopia de Raman. Se puede observar que la transferencia de grafeno es muy limpia y uniforme con una muy baja cantidad de imperfecciones (Figura 7). Por otra parte, la espectroscopia de Raman confirma la alta calidad de la película de grafeno fabricado (Figura 8).

Ejemplo 3

5 Se añadió una disolución cloruro férrico para atacar químicamente el cobre (50:50 ácido clorhídrico: agua, 10% en peso de cloruro férrico) en el equipo de transferencia abriendo la válvula 13 (usando un programa predeterminado controlado por ordenador) hasta alcanzar $\frac{3}{4}$ partes del recipiente cónico (el proceso de llenado fue controlado con la ayuda de sensores). Posteriormente, una muestra de grafeno de 100 mm de diámetro, crecida en lámina de cobre y protegida con PMMA (el PMMA se colocó en la cara superior de la capa de grafeno), se colocó en la disolución de ataque químico de metal. La velocidad de agitación se fijó a 100 rpm y en 8 minutos todo el cobre había sido eliminado. Mientras se diluía la disolución de ataque químico de metal (abriendo la válvula 14), se añadió una disolución de neutralización (agua destilada) hasta que el pH de la solución alcanzó 6-7 abriendo la válvula 15. La película de grafeno/PMMA se limpió durante 5 minutos con la disolución de neutralización bajo agitación constante. Luego 100 ml de una disolución ácida (ácido clorhídrico al 20 %) fue añadida mediante la apertura de la válvula 16 y al mismo tiempo que se llevaba a cabo el drenaje de la disolución anterior mediante la apertura de válvula 14. La película de grafeno/PMMA se mantuvo en la disolución ácida durante 5 minutos. Finalmente, esta última disolución se neutralizó mediante la adición de agua destilada, abriendo la válvula 15, la lámina se mantuvo allí durante 5 minutos más. Una vez que la película de grafeno/PMMA estaba limpia, el sustrato se introdujo a través de la rampa y la disolución fue retirada. La lámina fue depositada automáticamente en una oblea de 100 mm de cuarzo.

10
15 Todo el proceso se llevó a cabo de forma automática mediante un programa controlado por ordenador predefinido y con la ayuda de sensores.

La capa de PMMA se eliminó usando disolventes orgánicos (acetona).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Equipamiento que comprende un recipiente para transferir automáticamente una monocapa de grafeno(1), depositada sobre una capa de metal (2) y protegida con una capa de polímero (3), a un sustrato (4), dicha transferencia automática estando controlada por una unidad controlada por ordenador que gestiona la manipulación de líquidos, el ataque químico de la capa de metal (2) y el posicionamiento de la monocapa de grafeno (1) sobre el sustrato, que comprende al menos una entrada de líquido (5), al menos un sensor (6) para controlar el nivel y el pH de los líquidos, al menos una salida de líquido (7) para drenar los líquidos, un elemento de agitación (11) para homogeneizar la mezcla líquida, una rampa (8) para introducir el sustrato (4) y puntos de apoyo (10) para fijar al sustrato.
2. Equipamiento según la reivindicación 1, que comprende además una ducha (9) para dispensar los líquidos.
- 10 3. Método para transferir automáticamente una monocapa de grafeno (1), depositada sobre una capa de metal (2) y protegida con una capa de polímero (3), a un sustrato (4), que comprende las etapas de:
- (a) atacar químicamente la capa de metal (2) mediante el vertido de una disolución de ataque químico de metal en un equipo de acuerdo con la reivindicación 1, mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (13) y colocando dicha monocapa de grafeno (1) en la parte superior de dicha disolución de ataque química de metal,
- 15 (b) diluir el presente líquido en dicho equipo mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (14) y vertiendo una disolución de neutralización mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (15),
- (c) diluir el presente líquido en dicho equipo mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador (14) y vertiendo una disolución ácida mediante la apertura de una válvula controlada por ordenador (16) e
- 20 (d) insertando dicho sustrato (4) en el equipo a través de la rampa (8), diluyendo el presente líquido en el citado equipo mediante la apertura de la válvula controlada por ordenador (14) y depositando la monocapa de grafeno (1) sobre dicho sustrato (4)
- dicha transferencia automática estando controlada por una unidad controlada por ordenador que gestiona la manipulación de líquidos, el ataque químico de la capa de metal (2) y el posicionamiento de la monocapa de grafeno (1) sobre el sustrato (4).
- 25 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por que dicho sustrato (4) se selecciona entre el grupo compuesto por materiales semiconductores, polímeros, metales, obleas con patrón y cerámicos.
5. El método según la reivindicación 4, caracterizado por que dicho sustrato (4) se selecciona entre el grupo compuesto por cuarzo, vidrio, silicio, silicio con una capa de óxido de silicio, naftalato de polietileno (PEN) y tereftalato de polietileno (PET).
- 30 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado por que dicha capa de metal (2) se selecciona entre el grupo compuesto por laminas de cobre, níquel, oro, plata, aluminio, platino, paladio, rutenio e iridio.
7. El método según la reivindicación 6, caracterizado por que dicha capa de metal (2) es una aleación.
- 35 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, caracterizado por que dicha capa de polímero (3) se selecciona entre el grupo compuesto por láminas de polimetilmetacrilato (PMMA), polidimetilsiloxano (PDMS) y de policarbonato (PC).
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, caracterizado por que dicha disolución de ataque químico de metal se selecciona entre el grupo compuesto por cloruro férrico, ácido nítrico, persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno.
- 40 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, caracterizado por que la capa de metal (2) se incuba con la disolución de ataque químico de metal en la etapa (a) con un tiempo de incubación de 2 a 60 minutos.
11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizado por que la disolución de neutralización en la etapa (b) se vierte hasta que la disolución neutralizada llega a un valor final de pH de 5 a 7.
- 45 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 11, caracterizado por que la monocapa de grafeno es incubada con la disolución neutralizada en la etapa (b) con un tiempo de incubación de 5 a 30 minutos.

13. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, caracterizado por que la monocapa de grafeno (1) es incubada con la disolución de ácido en la etapa (c), con un tiempo de incubación de 5 a 30 minutos.
14. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 13, caracterizado por que la monocapa de grafeno (1) se limpia con agua después de la etapa (c).
- 5 15. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 14, caracteriza por que la monocapa de grafeno (1) se dopa mediante la exposición de la monocapa de grafeno (1) a dopantes químicos.
16. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, caracterizado por que el número de monocapas de grafeno (1) depositadas sobre el sustrato (4) se aumenta al menos 2 veces mediante la repetición de las etapas (a) - (d) del método como el definido en la reivindicación 3.

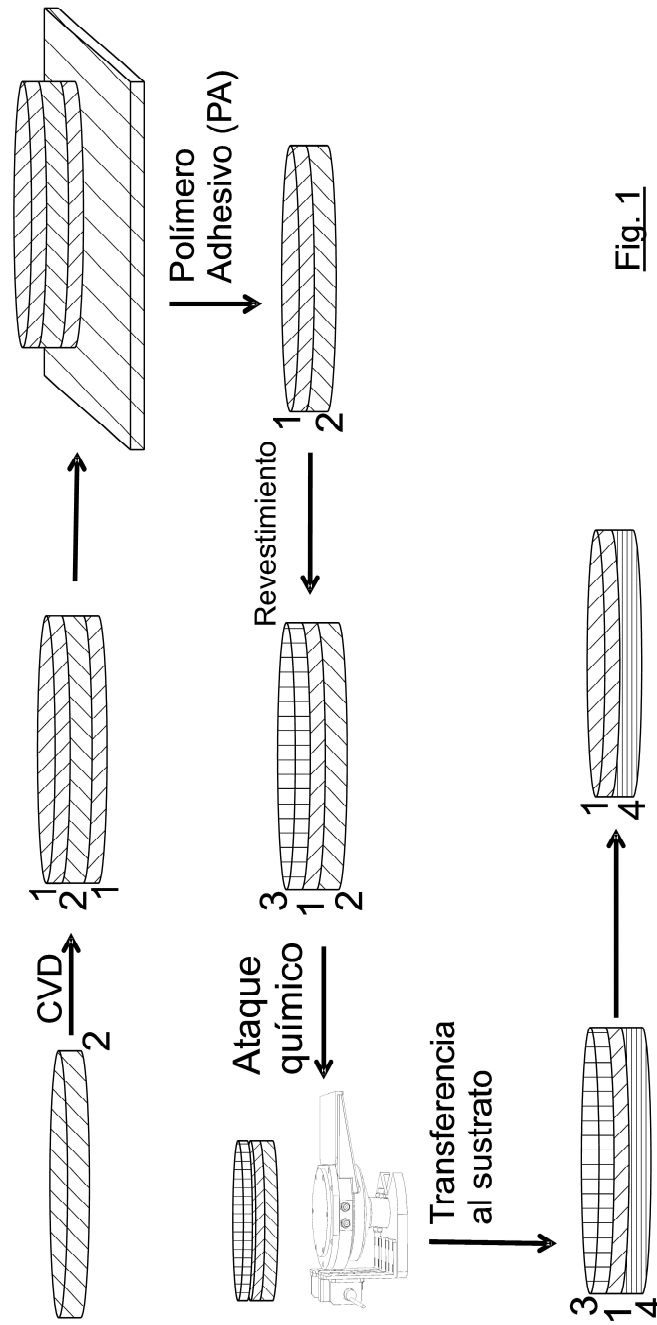


Fig. 1

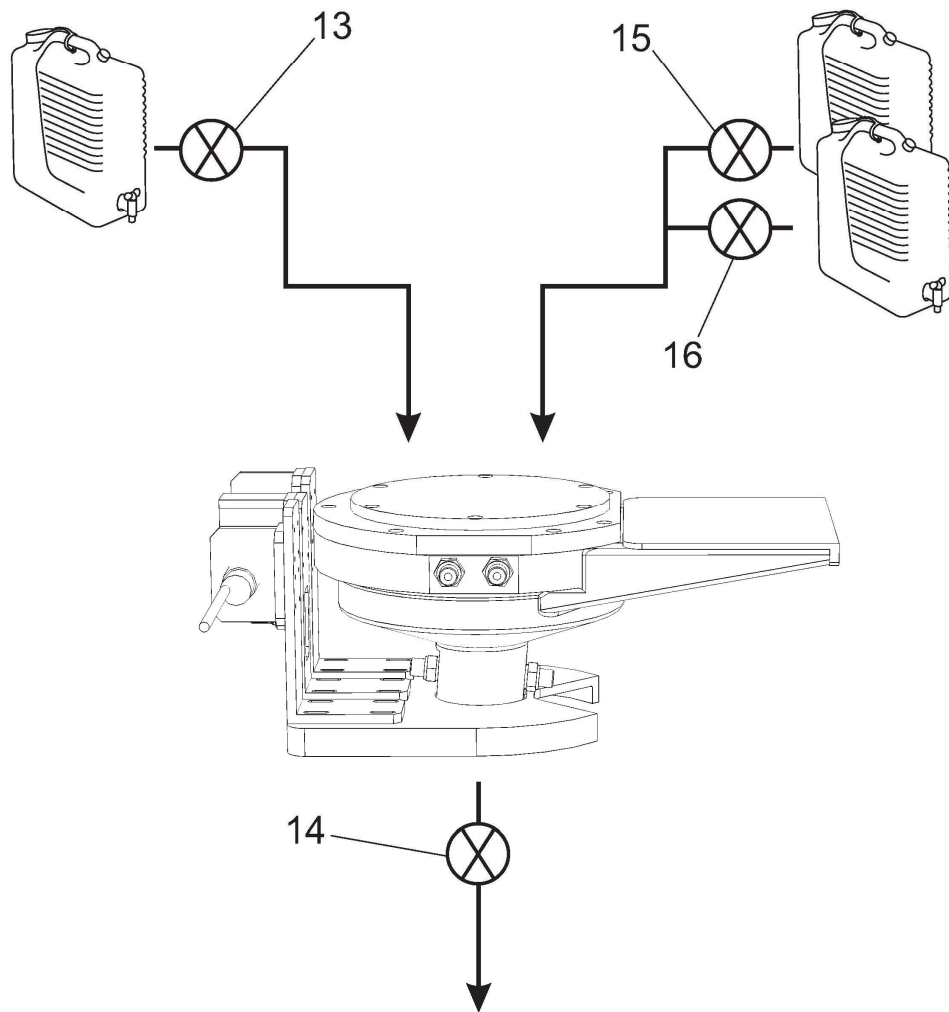


Fig. 2

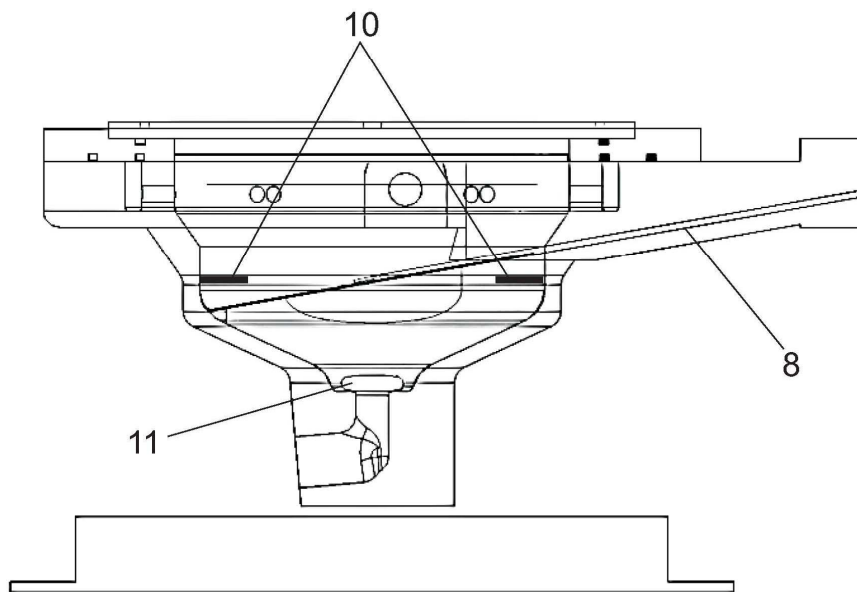
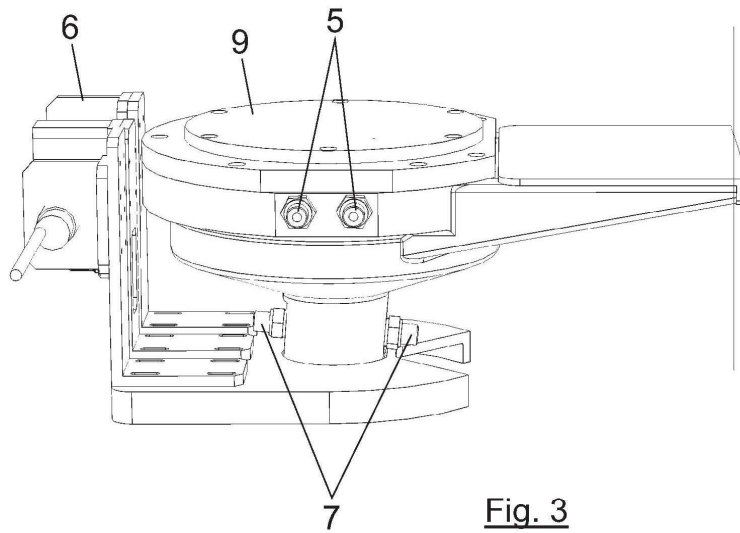




Fig. 5

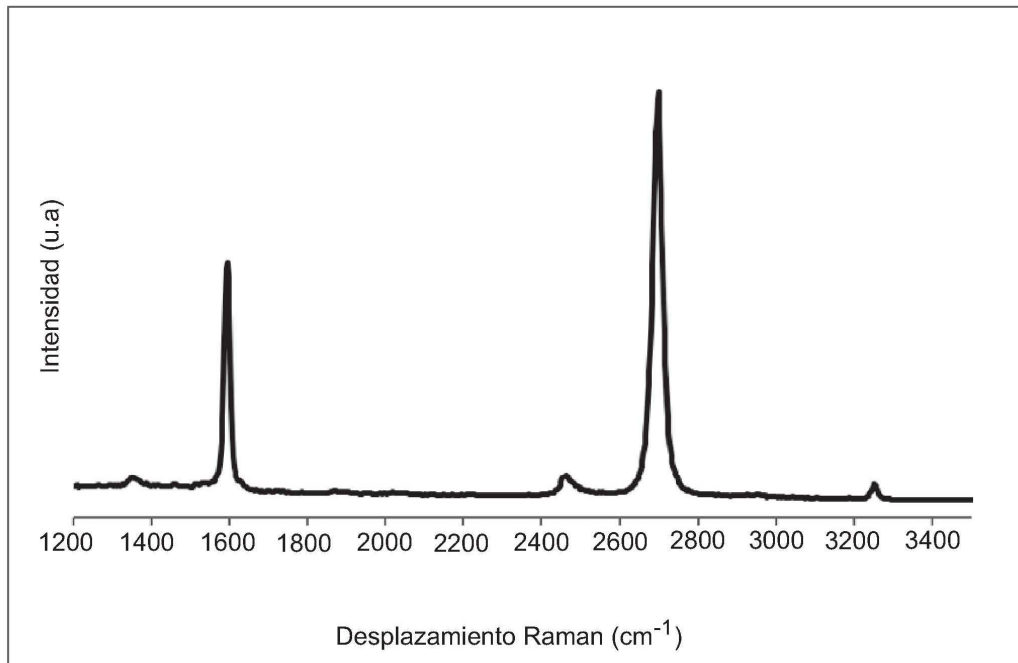


Fig. 6

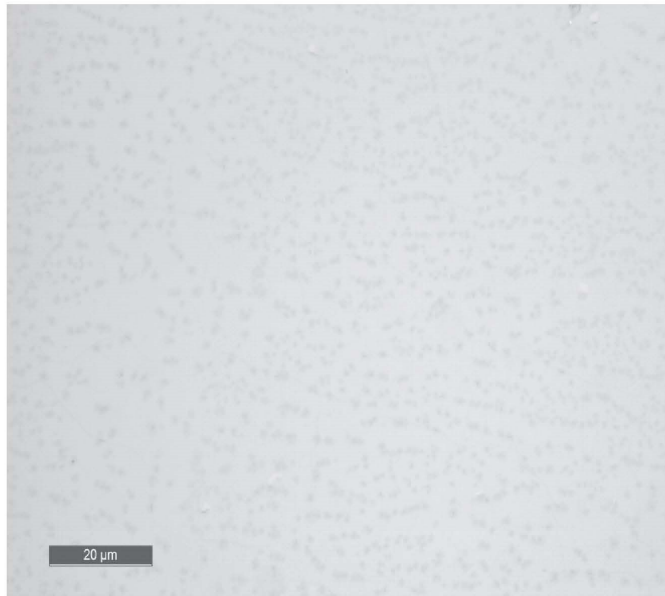


Fig. 7

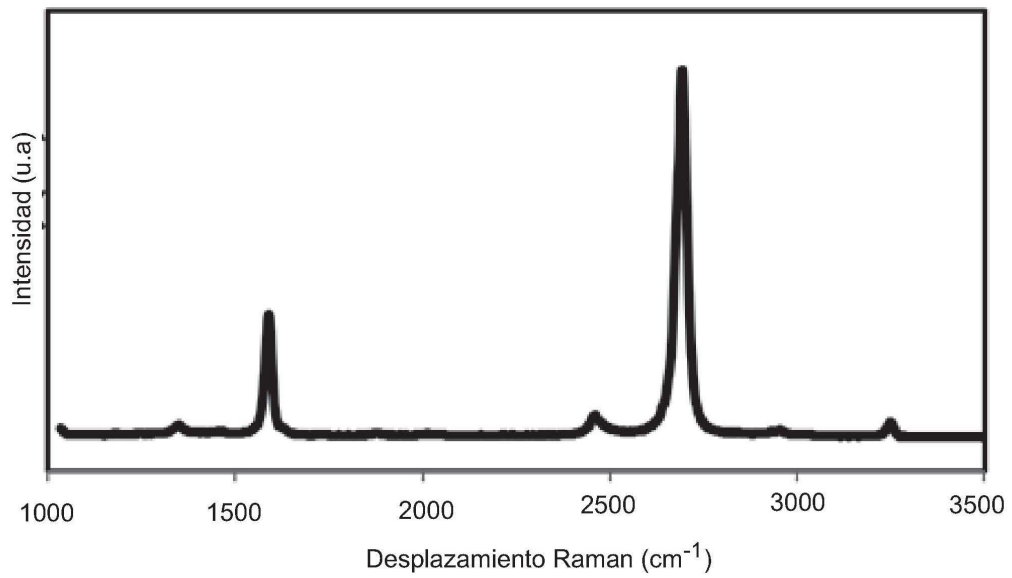


Fig. 8