(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 913 838**

(51) Int. CI.:

C01B 32/194 (2007.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2016 E 16168937 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022 EP 3098198**

(54) Título: **Método de producción de lámina de grafeno con número predefinido de capas de grafeno**

(30) Prioridad:

29.05.2015 PL 41252015

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2022

(73) Titular/es:

SIEC BADAWCZA LUKASIEWICZ - INSTYTUT MIKROELEKTRONIKI I FOTONIKI (100.0%)
ul. Aleja Lotnikow 32/46
02-668 Warszawa, PL

(72) Inventor/es:

KRAJEWSKA, ALEKSANDRA;
PASTERNAK, IWONA;
PRZEWLOKA, ALEKSANDRA y
STRUPINSKI, WLODZIMIERZ

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

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

Método de producción de lámina de grafeno con número predefinido de capas de grafeno

La presente invención se refiere al método de preparación de lámina de grafeno con el número predefinido de capas de grafeno que se obtienen con el uso de grafeno CVD depositado en el sustrato metálico (en especial, el sustrato de cobre) y luego transferido al sustrato de polímero, por ejemplo, polimetacrilato de metilo (PMMA) u otro.

El grafeno es material transparente, conductor y, al mismo tiempo, muy fino y ha despertado un interés profundo tanto del mundo de ciencia como de negocio. Las ampliamente descritas aplicaciones potenciales de grafeno pueden estar principalmente extendidas a través de la implementación de materiales obtenidos por el montaje controlado de múltiples capas de grafeno. Por ejemplo, el grafeno de múltiples capas puede ser usado tanto para controlar como para gestionar las propiedades térmicas de nanoestructuras, como absorbentes saturables en láseres femtosegundos o contactos eléctricos en diodos LED [1-4].

La producción controlable de más de una capa de grafeno directamente en un proceso de crecimiento CVD en sustratos metálicos es inalcanzable. En el caso del sustrato Cu, el crecimiento está autolimitado a una capa, solamente con pequeñas áreas de dos-tres capas [5]. En cuanto a Ni, al crecimiento de CVD le acompaña el proceso involuntario y no controlado de precipitación de carbono en la superficie metálica de su volumen, lo cual resulta en una distribución irregular de número accidental de las capas de grafeno las que, en consecuencia, parecen un mosaico [6].

Según el mejor conocimiento de los Autores de la presente invención, hasta este momento no se ha publicado ninguna solución para obtener la lámina de grafeno con un número predefinido controlable de las capas de grafeno en un sustrato de polímero elástico. Los métodos de producción de más de una capa presentada por el momento incluyen fundamentalmente sustratos no elásticos tales como el vidrio óptico o cuarzo y principalmente se basan en añadir sucesivamente capas de grafeno en la cumbre de grafeno que ya se encuentra en el sustrato de destino. Por otra parte, las técnicas descritas y los ejemplos están limitados solamente a unas capas de grafeno. Uno de los procedimientos presentados en la literatura [7] implica la transferencia de pilas de / capas de PMMA de las láminas de cobre separadas de Cu a través del grabado de cobre. A

La pila de {PMMA/grafeno/PMMA/grafeno/}xN/cuarzo es producto final. Otro método de producción presentado de capas múltiples de grafeno se basa en la repetición del proceso de transferencia de grafeno del sustrato Cu/SiO2/Si con el uso de PMMA en el sustrato de grafeno/Cu/Si02/Si y, luego, en el sustrato de cuarzo. En la primera etapa, esta técnica consiste en obtener la pila de PMMA/grafeno/grafeno/Cu/SiO2/Si y, luego, con el uso del grabado de Cu la pila de PMMA/grafeno/grafeno es transferida en el sustrato de cuarzo [8]. El método usado más comúnmente es la transferencia de grafeno de cobre con el uso de PMMA a través del grabado de cobre y colocación de grafeno en el sustrato de destino capa por capa, con PMMA eliminado después de cada transferencia [9]. Sobre todo, las desventajas más importantes de estas soluciones incluyen el número de iteraciones para realizar para obtener capas múltiples así como el uso de sustratos rígidos tales como el vidrio óptico o cuarzo que puede ser dañado a la hora de aplicar capas sucesivas. Además, tal sustrato se hace el sustrato de destino, impidiendo así la separación de capas múltiples de grafeno y su transferencia en otras superficies como es grafeno unido al sustrato de este tipo. Por otra parte, de conformidad con la información disponible para los Autores de la presente invención, hasta este punto no se ha publicado ninguna solución basada en la transferencia de sustrato de PMMA/grafeno de pila de grafeno/metal (en especial grafeno/Cu), al menos por las siguientes razones:

- el cobre es oxidado rápidamente, lo cual posiblemente puede resultar en separación no controlada de las capas de grafeno de tal sustrato y degradación (descomposición) de estas capas; por lo tanto, según los conocimientos de un experto, el sustrato de cobre no es adecuado para soportar las capas de grafeno;

- cada tipo de los trabajos de investigación así como los procesos de producción industrial necesitan la caracterización de las capas de grafeno obtenidas; las mediciones que usan técnicas de transferencia en caso de sustratos metálicos son fundamentalmente imposibles debido al hecho de que el sustrato metálico es no transparente; el número de monocapas de grafeno puestas una sobre la otra es clave para la producción de las capas múltiples de grafeno; en general, este número puede ser determinado con el uso de la espectroscopía Raman; sin embargo, si las capas en el sustrato metálico no han crecido sino han sido transferidas en este sustrato, el análisis de las capas de grafeno que usan este método está restringido a la posibilidad de que la capa de grafeno está o no está presente en el sustrato;

- disponibilidad limitada del material en forma de grafeno depositado en el sustrato metálico; típicamente, el grafeno fabricado con el uso de métodos epitaxiales sobre sustratos metálicos tiene la forma de obleas de pequeños tamaños (por ejemplo 1cm2) que no es suficiente para pasar operaciones tecnológicas tales como las anticipadas en la presente invención (por ejemplo, corte y puesta de una sobre la otra).

El método de producción de lámina de grafeno con el número predefinido de capas propuesto por los Autores se caracteriza por que la lámina se puede obtener en cualquier número de capas. Tal pila de las capas de grafeno preparada puede ser transferida a cualquier sustrato de destino plano o quedarse en forma de lámina.

Por ello, el objetivo de la presente invención es desarrollar el método de preparación de lámina de grafeno con el número predefinido de capas de grafeno que se obtienen con el uso de grafeno CVD depositado en el sustrato metálico (en especial, el sustrato de cobre) y luego, transferido al sustrato de polímero, por ejemplo, polimetacrilato de metilo (PMMA) u otro.

Como resultado de la falta de observación de las reglas conocidas para los expertos, es decir, el corte de la pila de polímero/grafeno/metal en dos y, después del procesamiento anterior, la colocación de una de ellas encima de la otra, así con su uso como un sustrato, se hace posible iterar (repetir) el proceso y obtener la lámina de grafeno con el gran número de las capas de grafeno (es decir, varias decenas) en un proceso más corto que la transferencia de capas separadas en el sustrato de destino (por ejemplo, cuarzo), conocido como la última tecnología.

De conformidad con la presente invención, el método de producción de la lámina de grafeno con el número predefinido de las capas de grafeno 2, de conformidad con la reivindicación 1, 2 puede dividirse en las siguientes etapas:

a) producción de grafeno en un estrato metálico;

b) colocación de capa de polímero en una superficie de grafeno;

c) separación de la pila de polímero / grafeno del sustrato metálico;

d) transferencia la pila de polímero/ grafeno obtenido directamente en el sustrato metálico con al menos una capa de grafeno colocada arriba;

c) separación de la pila de polímero/ grafeno/ grafeno del sustrato metálico;

y se caracteriza con que contiene la etapa de transferencia de polímero/ grafeno con el número de destino de capas en el sustrato que es esponja porosa,

donde se realizan las siguientes etapas entre la etapa d) y e):

a) división de la pila de polímero/grafeno/grafeno/metal entre al menos dos partes, preferentemente con una área de superficie regular;

b) eliminación del polímero de una de las partes mencionadas arriba de la pila de polímero/grafeno/grafeno/metal;

c) separación de la pila de polímero/grafeno/grafeno de la última parte del sustrato metálico;

d) transferencia de la pila de polímero/grafeno/grafeno obtenida en la etapa h) en la pila de grafeno/grafeno/metal producida en la etapa g),

donde en las etapas d) - i) se repiten hasta que se obtenga el número de destino de las obleas de grafeno

Preferentemente, el sustrato metálico se hace de cobre, níquel, platino, oro, plata o aleaciones de estos metales.

Preferentemente, el polimetacrilato de metilo u otro polímero insoluble en agua, convenientemente polidimetilsiloxano o acetato de celulosa, es el polímero usado.

Preferentemente, la etapa a) se realiza con el uso del método de deposición en fase de vapor mediante procedimiento químico.

Preferentemente, la etapa b) es realizada con el uso spin-coating o goteo.

Preferentemente, las etapas c) y/ o e) y/o h) se realizan con el uso del método electroquímico de delaminación en una solución de electrolito, convenientemente, cloruro de potasio.

Preferentemente, las etapas c) y/o e) y/o h) se realizan por medio de grabado del sustrato metálico con el uso de solución de grabado, convenientemente una solución acuosa de persulfato de amonio.

Preferentemente, después de la etapa c) la pila de polímero / grafeno es limpiada de la solución de electrolito y del agente grabador, convenientemente con el uso del flujo constante y controlable de agua desionizada.

Preferentemente, la etapa f) es realizada con el uso de un par de tijeras, un cortador de papel, un escalpelo o láser.

Preferentemente, la etapa g) es realizada con el uso de un disolvente, convenientemente acetona, anisol, cloroformo, ácido acético o tetrahidrofurano.

Preferentemente, la pila resultante de polímero/ grafeno x N/metal es calentada gradualmente a la temperatura de 130°C aproximadamente, convenientemente a la velocidad de 1°C/minuto aproximadamente.

Preferentemente, la pila de polímero/ grafeno x N/metal luego es recocida a 130°C aproximadamente, en una atmósfera protectora y o bien a presión atmosférica o, más convenientemente, presión bajada a 5x10-3, convenientemente durante 1-5 horas.

Preferentemente, después de la etapa a) la calidad de la capa de grafeno en el sustrato químico es confirmada por medio de las mediciones realizadas con la espectroscopía Raman.

La invención estará presentada en detalles como la materialización preferida con referencia a las imágenes adjuntas de las cuales:

la fig. 1 presenta el espectro de Raman de grafeno sobre la lámina de cobre (a) y la imagen óptica de la superficie de cobre cubierta con grafeno (b),

la fig. 2 presenta el método de preparación de la lámina de grafeno con el número predefinido de las capas de grafeno,

la fig. 3 presenta la lámina de grafeno con el número variable de las capas de grafeno, mientras que

la fig. 4 presenta el método de mediciones de transferencia para la lámina de grafeno con el número predefinido de las capas de grafeno,

Representación preferida de la invención

El presente método permite la producción rápida de la lámina de grafeno con el número predefinido de las capas de grafeno. Además, es posible transferir la pila de PMMA/grafeno xN en cualquier otro sustrato, por ejemplo, silicona o polímero, lo cual, en consecuencia, aumenta de manera importante el ámbito de aplicaciones de grafeno posibles. Además de ello, este procedimiento permite a uno transferir el número ilimitado de las capas de grafeno y garantiza el ahorro de tiempo de preparación del sustrato dado con el número de las capas de grafeno superior en comparación con el método de transferencia estándar "capa por capa".

El grafeno en forma de monocapa fue fabricado en una lámina de cobre del espesor de 25 μm con el uso del método de deposición en fase de vapor mediante procedimiento químico, tal como se describe en el [10]. La alta calidad de la capa de grafeno resultante fue confirmada tanto por mediciones espectroscópicas como microscopía óptica. La fig. 1 presenta el espectro de Raman que demuestra la presencia de la capa monoatómica de carbono y la imagen óptica de la superficie de cobre cubierta con grafeno.

Luego, antes de separar la capa de grafeno monoatónico del sustrato de cobre en el que creció, una fina capa de polimetacrilato de metilo (PMMA) fue depositada en la cumbre a través spin-coating (recubrimiento giratorio). El polímero protege el grafeno contra todo daño o fisuras durante su transferencia en otro sustrato. El proceso de separación de grafeno fue realizado con el uso del método de delaminación electroquímica [10]. El grafeno en cobre cubierto con la capa de PMMA que sirve como un cátodo, se introduce en la solución de electrólito (más frecuentemente cloruro de potasio) a velocidad predefinida y polarizada con el uso de la fuente de voltaje externa. Debido a la formación de hidrógeno en forma gaseosa como resultado de electrolisis de agua, la pila de PMMA/grafeno se deja separar del sustrato de cobre. Luego, la capa de grafeno/ PMMA que flota sobre la superficie de la solución de electrólito fue limpiada de la solución de sal con el uso de flujo constante controlable de agua desionizada (DI) y fue transferida en el sustrato de grafeno/ cobre. La pila de PMMA/grafeno/grafeno/cobre fue recocida a 130°C en una atmósfera de aire para tanto mejorar la adhesión como eliminar el agua. Luego, la pila de PMMA/grafeno/grafeno/cobre puede estar separada del sustrato de cobre una vez más con el uso del método de delaminación y después de repetir todas las etapas mencionadas arriba, consiguiendo así la lámina de grafeno con dos capas de grafeno. Tal lámina debe ser transferida en el sustrato que tiene una superficie bien desarrollada (la superficie bien desarrollada previene la adhesión permanente de la muestra PMMA/grafeno/grafeno y cumple el papel de un sustrato temporario), por ejemplo, esponja porosa, así que las capas de grafeno estuvieron en la cumbre de PMMA y subsecuentemente recocidas a 100°C. Para fabricar rápida y fácilmente la lámina de grafeno con un número superior de capas de grafeno, por ejemplo, entre 8 y 24 capas, la pila de PMMA/grafeno/grafeno/cobre tiene que estar cortada en dos con el uso de un par de tijeras. Después de la etapa de corte, la capa de PMMA debe ser eliminada de una parte con una solución de acetona y subsecuentemente enjuagada con etanol, agua desionizada y dejada para ser recocida a 100°C en el sustrato con una superficie bien desarrollada. La parte restante con la pila de PMMA/grafeno/grafeno/cobre debe estar separada del sustrato de cobre de nuevo y transferida en el sustrato de grafeno/grafeno/cobre preparado antes. La pila de PMMA/grafeno x 4/ cobre puede estar separada una vez más, obteniéndose la lámina de grafeno con cuatro capas de grafeno o cortada en dos, repitiendo las etapas mencionadas arriba, consiguiendo así la lámina de grafeno con ocho capas de grafeno. Este proceso de la transferencia de grafeno puede ser continuado hasta obtener la estructura final con el número de las capas de grafeno predefinido. Al mismo tiempo, en función del número de capas diseñado, es posible finalizar el proceso en cualquier etapa. El número de las capas de grafeno no debe ser el múltiplo de la pila anterior de las capas de grafeno; es factible producir las capas simultáneamente y juntarse a ellos en cualquier combinación para conseguir cualquier número de las capas de grafeno. El esquema aplicado para la producción de la lámina de grafeno toma el ejemplo de grafeno obtenido en la lámina de cobre (fig. 2), puede estar dividido en las siguientes

etapas:

I - producción de la capa de grafeno en el sustrato de cobre; recubrimiento giratorio (spin-coating) de una fina capa de PMMA en la cumbre de grafeno/cobre,

II - separación de la pila de PMMA/grafeno/cobre con el uso del método de delaminación electroquímico, enjuague con agua desionizada, transferencia en el sustrato de grafeno/ cobre, recocida a 130°C,

III - corte de PMMA/grafeno/grafeno/cobre en dos, eliminación de la capa de PMMA de una parte,

IV- separación de la pila de PMMA/grafeno/grafeno/cobre del sustrato de cobre, enjuague con agua desionizada, transferencia de la pila de PMMA/grafeno/grafeno en la pila de grafeno/grafeno/cobre, recocida a 130°C,

V - corte de PMMA/grafeno/grafeno/grafeno/grafeno/cobre en dos, eliminación de la capa de PMMA de una parte,

VI- separación de la pila de PMMA/grafeno/grafeno/grafeno/grafeno/cobre del sustrato de cobre, enjuague con agua desionizada, transferencia de la pila de PMMA/grafeno/grafeno/grafeno/grafeno en la pila de grafeno/grafeno/grafeno/grafeno/cobre, recociendo la muestra a 130°C,

VII- separación de la pila de PMMA/grafeno x 8/cobre del sustrato de cobre, enjuague con agua desionizada, transferencia a la pila de PMMA/grafeno x 8 en el transportador, por ejemplo, esponja porosa, recociendo la muestra a 100°c.

La fig. 3 presenta la lámina de grafeno con diferente número de las capas de grafeno, es decir, 2, 4, 9, 12, 24 y 37 capas. Se puede notar que mientras que el número de capas sea superior, el color de la lámina de grafeno se hace más oscuro lo cual sugiere la absorción aumentada de la luz. Para la confirmación, se realizaron las mediciones de transferencia como la función del número de las capas depositadas con el uso del láser de funcionamiento continuo con la potencia de 1 mW para la longitud de la onda de1550 nm. La fig. 4 presenta los resultados de las mediciones de transferencia para la lámina de grafeno con el número variable de las capas de grafeno así como la transferencia de grafeno de capa múltiple calculadas teóricamente con el uso de la siguiente fórmula: $T(N)=(l-na)N$, donde la N es el número de capas y la a es la constante de material. Cuando aumentamos el número de las capas de grafeno, la transferencia cambia de 0.81% para 9 capas a 0.43% para 37 capas que es conforme con el valor teórico.

Referencias

Los números entre paréntesis de arriba se refieren a las siguientes publicaciones:

[1] Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Denis L. Nika, Samia Subrina, Evghenii, P. Pokatilov, Chun Ning Lau, Alexander A. Balandin Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene Nature Materials 9, 555-558 (2010)

[2] M. F. Shahil, Alexander A. Balandin Graphene-Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials Khan Nano Lett. 2012, 12, 861-867

[3] Grzegorz Sobon, Jaroslaw Sotor, lwona Pasternak, Aleksandra Krajewska, Wlodek Strupinski, Krzysztof M. Abramski All-polarization maintaining, graphene-based femtosecond Tm-doped all-fiber laser Optics Express Vol. 23, Issue 7, pp. 9339-9346 (2015)

[4] Byung-Jae Kim, Chongmin Lee, Younghun Jung, Kwang Hyeon Baik, Michael A. Mastro, Jennifer K. Hite, Charles R. Eddy Jr., Jihyun Kim Large-area transparent conductive few-layer graphene electrode in GaN-based ultra-violet light-emitting diodes Applied Physics Letters 99 143101 (2011)

[5] Li, X.; Cai, W.; An, J.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils Science 2009, 324, 1312-1314

[6] Hye Jin Park, Jannik Meyer, Siegmar Roth, Viera Skakalova Growth and properties of few-layer graphene prepared by chemical vapor deposition Carbon vol. 48, pp. 1088-1094 (2010)

[7] K. Batrakov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, A. Paddubskaya, S. Voronovich, Ph Lambin, T. Kaplas, Yu Svirko Flexible transparent graphene/polymer multilayers for efficient electromagnetic field absorption Scientific Reports 4, 7191

[8] Bian Wu, Hatice M. Tuncer, Majid Naeem, Bin Yang, Matthew T. Cole, William I. Milne, Yang Hao Experimental demonstration of a transparent graphene millimetre wave absorber with 28% fractional bandwidth at 140 GHz Scientific Reports 4, 4130

[9] Tianhua Yu, Changdong Kim, Bin Yu Highly Conductive 3D Nano-Carbon: Stacked Multilayer Graphene System with Interlayer Decoupling arXiv:1103.4567v3

[10] Tymoteusz Ciuk, Iwona Pasternak, Aleksandra Krajewska, Jan Sobieski, Piotr Caban, Jan Szmidt, Wlodek Strupinski, Properties of chemical vapor deposition graphene transferred by high-speed electrochemical delamination J. Phys. Chem. C, 117, 20833-20837 (2013).

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de la lámina de grafeno con el número predefinido de las capas de grafeno que incluyen las siguientes etapas:

a) producción de grafeno en un sustrato metálico;
b) colocación de capa de polímero en una superficie de grafeno;
c) separación de la pila de polímero / grafeno del sustrato metálico;
d) transferencia de la pila de polímero/ grafeno obtenida directamente en el sustrato metálico con al menos una capa de grafeno colocada arriba;
c) separación de la pila de polímero/ grafeno/ grafeno del sustrato metálico;

y se caracteriza en que contiene la etapa de transferencia de polímero/ grafeno con el número de destino de capas en el sustrato que es esponja porosa,;
donde están incluidas las siguientes etapas entre la etapa d) y e):

f) división de la pila de polímero/grafeno/grafeno/metal entre al menos dos partes, preferentemente con una área de superficie regular;
g) eliminación del polímero de una de las partes mencionadas arriba de la pila de polímero/grafeno/grafeno/metal;
h) separación de la pila de polímero/grafeno/grafeno de la última parte del sustrato metálico;
i) transferencia de la pila de polímero/grafeno/grafeno obtenida en la etapa h) en la pila de grafeno/grafeno/metal producida en la etapa g);

donde en las etapas d) - i) se repiten hasta que se obtenga el número de destino de las obleas de grafeno.

2. El método conforme con la reivindicación 1, **se caracteriza en que** el sustrato metálico se hace de cobre, níquel, platino, oro, plata o aleaciones de estos metales.

3. El método conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, **se caracteriza en que** el polimetacrilato de metilo u otro polímero insoluble en agua, convenientemente polidimetilsiloxano o acetato de celulosa, es el polímero usado.

4. El método conforme con la reivindicación 1 **se caracteriza en que** la etapa a) se realiza con el uso del método de depósito químico mediante vapor.

5. El método conforme con la reivindicación 1 **se caracteriza en que** la etapa a) se realiza con el uso del método de recubrimiento giratorio (spin-coating) o goteo.

6. El método conforme con cualquier reivindicación 1 - 5 **se caracteriza en que** las etapas c) y/o e) y/o h) se realizan con el uso de la delaminación electroquímica en solución de electrólito, convenientemente cloruro de potasio.

7. El método conforme con las reivindicaciones 1 - 5 **que se caracteriza en que** las etapas c) y/o e) y/o h) se realizan por medio de grabado de sustrato metálico con el uso de una solución de grabado acuosa, convenientemente solución acuosa de persulfato amónico.

8. El método conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7 **que se caracteriza en que** después de la etapa c) la pila de polímero/ grafeno es limpiada de la solución de electrólito y el agente grabador, convenientemente con el uso del flujo controlable y constante de agua desionizada.

9. El método conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 8 **que se caracteriza en que** la etapa f) es realizada con el uso de un par de tijeras, cortadora de papel, escalpelo o láser.

10. El método conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 9 **que se caracteriza en que** la etapa g) es realizada con el uso de disolvente, convenientemente acetona, anisol, cloroformo, ácido acético o tetrahidrofurano.

11. El método conforme con cualquiera de las reivindicaciones 1 - 10, **que se caracteriza con que** la pila resultante de polímero/grafeno x N/metal está calentada gradualmente a la temperatura de sobre 130°C, convenientemente a la velocidad de 1°C/minuto aproximadamente y subsecuentemente posible la pila de polímero/grafeno x N/metal es recocida a unos 130°C en una atmósfera protectora o bien la presión atmosférica o bien, más adecuadamente, la presión bajada hasta 5x10-3, convenientemente para 1-5 horas.

12. El método conforme con la reivindicación **que se caracteriza en que** después de la etapa a) la calidad de la capa de grafeno en el sustrato metálico es confirmada por medio de la realización de las mediciones de la espectroscopía Raman.

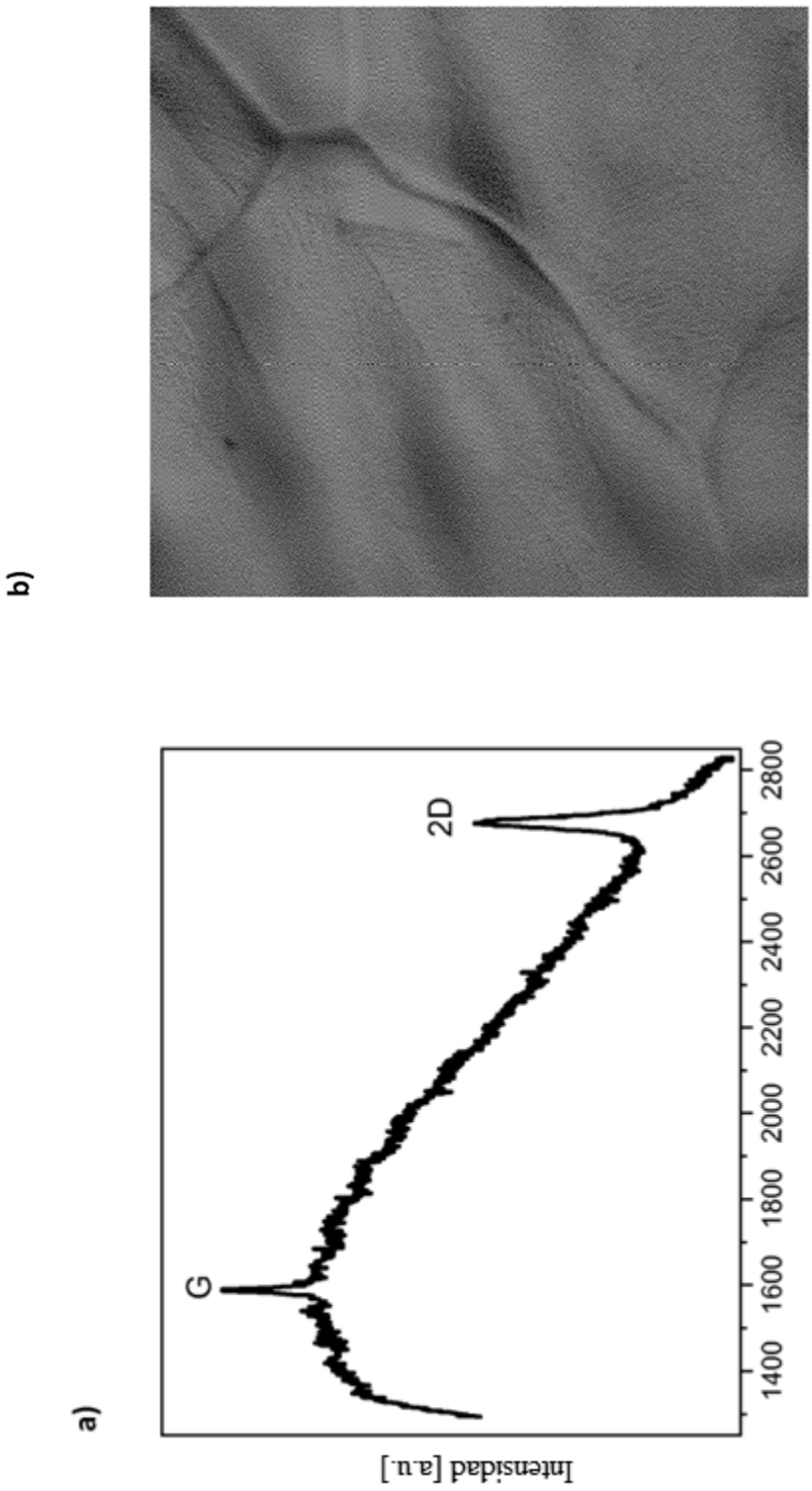

a)
b)
G
2D
Intensidad [a.u.]
1400
1600
1800
2000
2200
2400
2600
2800
Espectro de Raman [cm -1]

Fig. 1

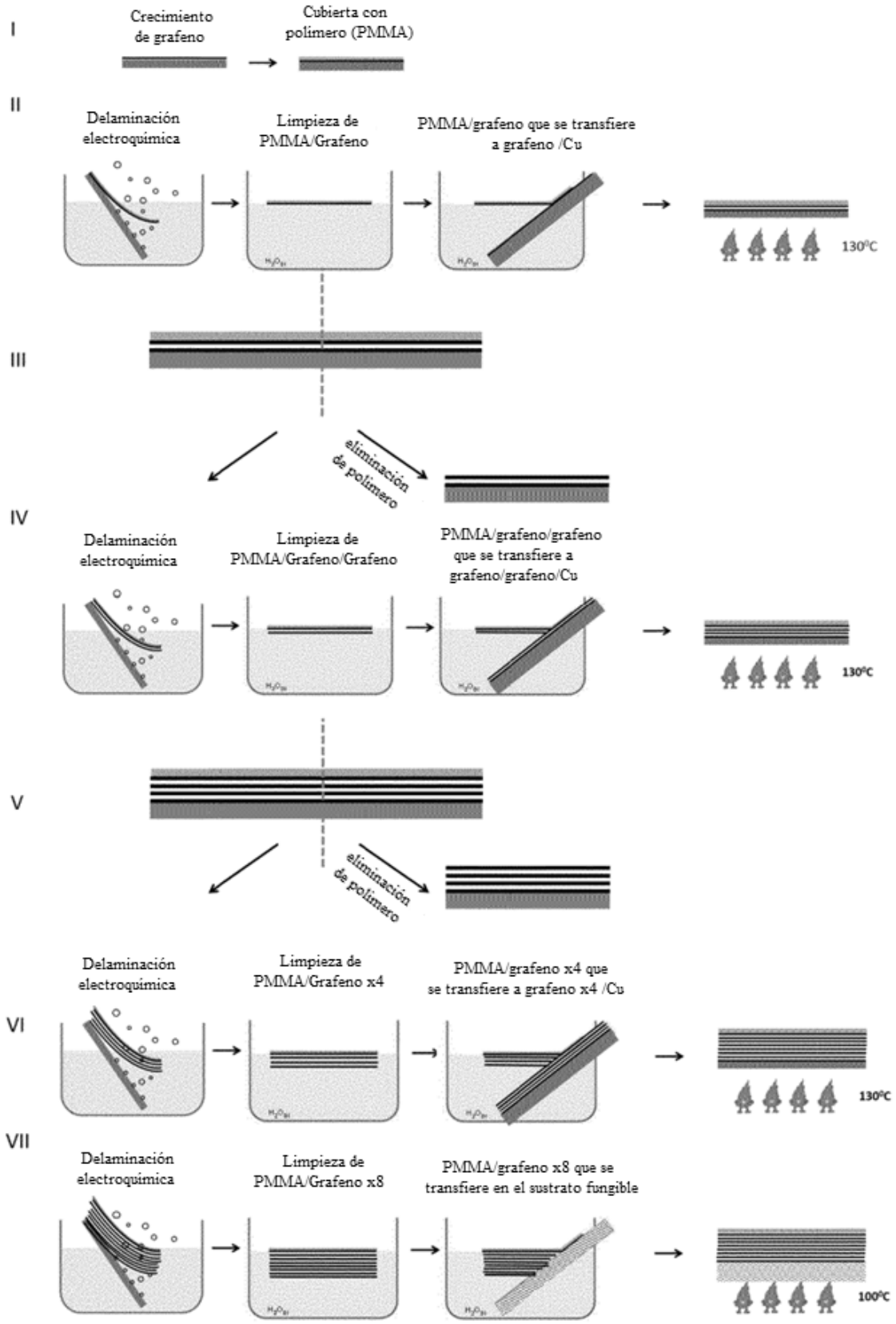

I
Crecimiento de grafeno
Cubierta con polímero (PMMA)
II
Delaminación electroquímica
Limpieza de PMMA/Grafeno
PMMA/grafeno que se transfiere a grafeno /Cu
130ºC
III
eliminación de polímero
IV
Delaminación electroquímica
Limpieza de PMMA/Grafeno/Grafeno
PMMA/grafeno/grafeno que se transfiere a grafeno/grafeno/Cu
130ºC
V
eliminación de polímero
VI
Delaminación electroquímica
Limpieza de PMMA/Grafeno x4
PMMA/grafeno x4 que se transfiere a grafeno x4 /Cu
130ºC
VII
Delaminación electroquímica
Limpieza de PMMA/Grafeno x8
PMMA/grafeno x8 que se transfiere en el sustrato fungible
100ºC

Fig. 2

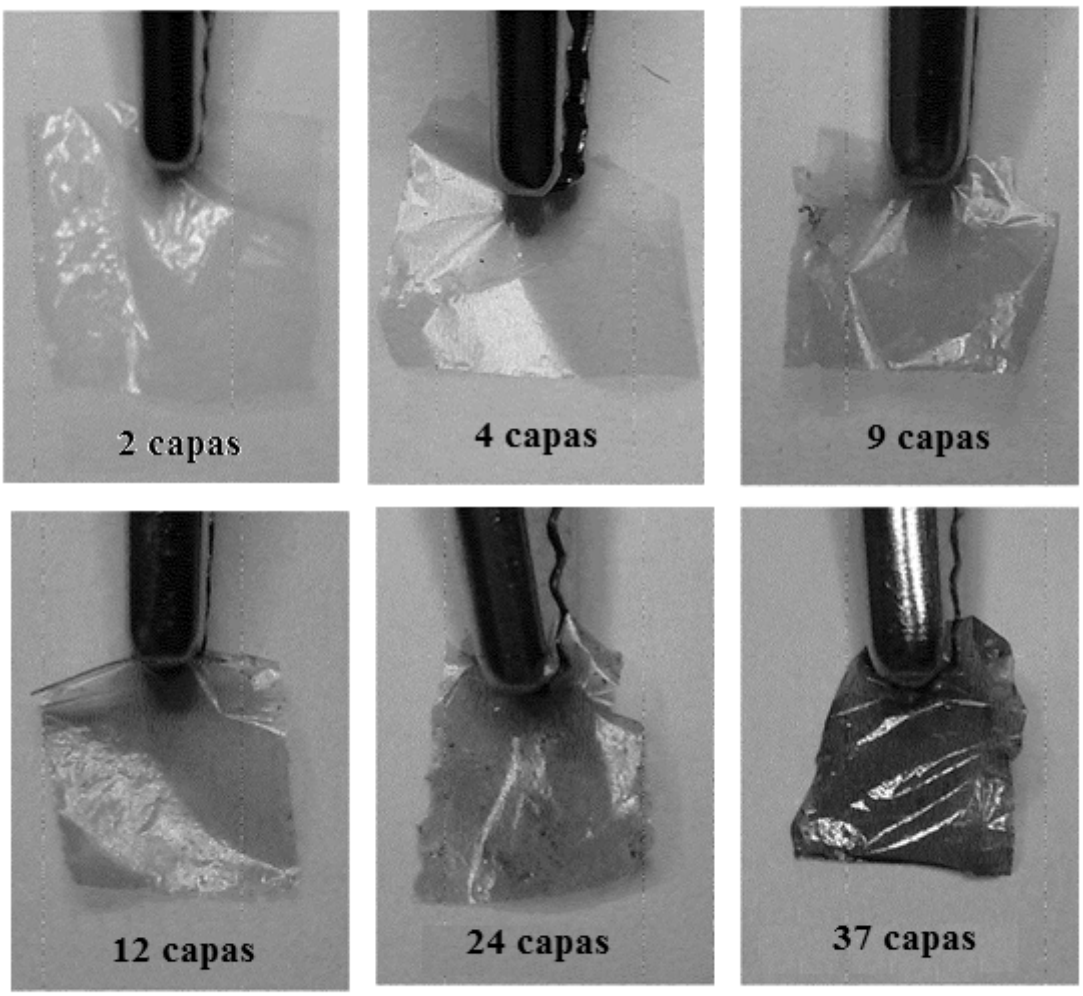


Fig. 3

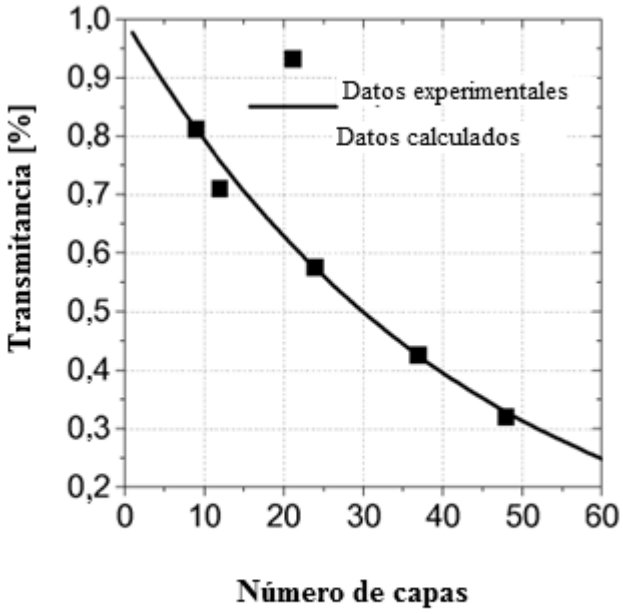

1,0
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0
10
20
30
40
50
60
Transmitancia [%]
Número de capas
Datos experimentales
Datos calculados

Fig. 4