



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00486**

(22) Data de depozit: **18/07/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/01/2021** BOPI nr. 1/2021

(41) Data publicării cererii:
30/01/2019 BOPI nr. 1/2019

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
MICROTEHNOLOGIE,**
*STR.EROU IANCU NICOLAE NR.126 A,
BUCUREȘTI, B, RO*

(72) Inventatori:
• **ȚUCUREANU VASILICA,**
*STR.COMPLEXULUI NR.3, BL.61, SC.3,
ET.10, AP.131, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;*
• **MATEI ALINA,** *STR. DELINEȘTI NR.4,
BL.TD 45, SC.A, AP.17, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;*
• **ȚÎNCU BIANCA CĂTĂLINA,**
SAT APĂ ASĂU, COMĂNEȘTI, BC, RO;

• **AVRAM MARIUS ANDREI,** *STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;*

• **MĂRCULESCU CĂTĂLIN VALENTIN,**
*ȘOS. OLTEȚII NR. 224, BL. 6, SC. 2,
ET. 8, AP. 105, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;*

• **BURINARU TIBERIU ALECU,**
*STR.TÂRGU NEAMȚ NR.12, BL.TD24, SC.1,
ET.7, AP.44, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;*

• **AVRAM MARIOARA,** *STR.FELEACU
NR.19, BL.12 C, SC.3, AP.31, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 8906245 (B2); US 2012298619 (A1)

(54) **PROCEDEU CHIMIC DE TRANSFER A GRAFENEI DE
PE UN SUBSTRAT PE ALTUL**



1 Invenția se referă la un procedeu de transfer a grafenei (monolayer sau multilayer -
crescută printr-un procedeu de tip depunere chimică din fază de vapori (CVD)) de pe un
3 substrat de cupru direct pe un alt substrat de interes (de exemplu SiO_2/Si , Au/Cr/Si , sticlă),
pentru a permite prelucrarea ulterioară în vederea dezvoltării diferitelor tipuri de aplicații.

5 Este cunoscută din brevetul **US8906245 (B2)** o metodă de transfer al grafenei
acoperită cu polimetilmetacrilat (PMMA), transferul grafenei se poate realiza pe o mare
7 varietate de suprafețe de substrat, cuprinzând etape de acoperire a grafenei cu un strat de
PMMA, plasarea grafenei acoperită cu PMMA pe un polimer; punerea acestui polimer cu
9 grafenă acoperit cu PMMA se realizează în apă deionizată.

De asemenea, este cunoscută din cererea de brevet **US2012298619 (A1)** o metodă
11 de realizare a unei structuri compozite grafen/nanotub de carbon care include furnizarea unui
substrat metalic incluzând o primă suprafață și o a doua suprafață opusă primei suprafețe,
13 creșterea unei pelicule grafenice pe prima suprafață a substratului metalic printr-o metodă
CVD, furnizând cel puțin o structură de film de nanotub de carbon pe pelicula de grafen,
15 acoperind un strat de polimer pe cel puțin o structură de film de nanotub de carbon și
combinând stratul de polimer cu cel puțin un carbon structura de film de nanotub și filmul de
17 grafen.

Începând cu 2004, când s-a reușit izolarea grafenei cu o grosime a stratului la nivel
19 monoatomic, este cunoscut faptul că grafena este un material 2D ce se prezintă sub forma
unor foi plane aranjate într-o rețea hexagonală tip fagure de miere, formată din atomi de
21 carbon hibridizați sp^2 . Grafena este o formă alotropică a carbonului, dotată cu un portofoliu
unic de proprietăți (proprietăți mecanice - fiind considerată materialul cel mai dur, chiar mai
23 dur decât oțelul, proprietăți vibraționale - responsabile de conductivități termice ridicate,
proprietăți optice - o bună transparentă, raport suprafață:volum mare, material inert etc) ce
25 îi permit folosirea în diferite tipuri de aplicații (protecție mecanică, bariere de gaze, bariere
termice, biocompatibilitate, celule solare, LCD-uri, OLED-uri, nanocompozite etc, aplicațiile
27 acestui materiale fiind deschise oricăror sugestii).

Se cunosc procedee de transfer a grafenei de pe cupru care presupun formarea unor
29 structuri stratificate formate din folii de cupru, un strat de grafenă, un strat adeziv (de
exemplu HD 3007) și unul sau mai multe substraturi purtătoare/receptori (de exemplu
31 PMMA).

Este cunoscut un procedeu prin care operațiile de lipire a straturilor implicate în
33 transfer, se realizează într-o incintă la $300\text{--}350^\circ\text{C}$ și prin aplicarea unor presiuni de
 $8050\text{--}9000$ mbar, timp de $1\text{--}10$ min. Tratamentul termic realizându-se în atmosferă inertă,
35 cum ar fi heliu, argon și/sau azot. Procedeu prezintă dezavantajul folosirii unor instalații
speciale, condiții deosebite de presiune, atmosferă și temperatură ridicată ceea ce
37 presupune costuri de producție mărite.

Se cunosc procedee de îndepărtare pe cale umedă a substratului de cupru care
39 presupun folosirea unor soluții de tipul: persulfat de amoniu, soluții apoase de clorură ferică,
soluții de apă regală formate din acid clorhidric și acid azotic - în cazul folosirii apei regale
41 ambii acizi sunt în formă concentrată, de obicei într-un raport de volum de 1:3 sau 1:4, acid
fluorhidric, azotat de fier, clorură de cupru, soluție de sulfat de cupru - acid clorhidric etc.

Se cunosc procedee de corodare chimică a cuprului care în prealabil necesită
43 tratament în plasmă de oxigen, procedee de tip roll-to-roll folosite pentru transferul grafenei
de pe cupru pe un alt substrat flexibil. Un astfel de proces presupune metalizarea stratului
45 de grafenă cu diferite metale (nichel, cobalt, aur, fier, aluminiu), urmat de exfolierea foliei de
cupru și laminarea filmului de metal depus/grafenă folosind o folie de tip PET, corodarea chi-
47 mică a stratului metalic depus (de exemplu folosind clorura ferică pentru un strat de nichel).

Se cunosc procedee de delaminare electrochimică a grafenei. Grafena depusă pe cupru este protejată prin depunerea unui strat metalic sau polimeric, iar prin aplicarea unui potențial de electroliză, la interfața metal/grafenă apar bule de hidrogen care acționează ca o forță separând în acest fel grafena de stratul de cupru. Ca electroliti se pot folosi diferite soluții de sulfat de potasiu, persulfat de potasiu, hidroxid de sodiu etc.	1
Astfel de procedee sunt greoaie, necesitând timp îndelungat de procesare, echipamente specializate, neexcluzând etapa de corodare chimică sau cea de pescuire. Deși unii autori susțin reutilizarea foliei de cupru după astfel de procedee totuși calitatea grafenei crescute pe folie reutilizată este slabă. Procedeele care folosesc soluțiile de corodare enumerate anterior prezintă dezavantajul emisiilor unor vapori toxici (de exemplu oxizii de azot), posibilitatea contaminării probelor (de exemplu prin inserția ionilor de fier în filmul transferat) și a ruperii filmului de transfer, precum și lucrul la temperaturi relativ ridicate în etapa de corodare propriu-zisă și timp îndelungat de reacție.	3
Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția, constă în transferul grafenei de pe un substrat pe altul printr-un procedeu nepoluant, fără emisie de vapori toxici și fără contaminarea sau distrugerea filmului transparent, cu un timp de corodare mic, ceea ce reduce contactul grafenei cu soluția de corodare, eliminând astfel posibilitatea contaminării cu ioni din soluția de corodare.	5
Procedeu conform invenției prezintă avantajul unui proces de transfer a grafenei nepoluant, sigur pentru operatori, fără emisie de vapori toxici și fără contaminarea sau distrugerea filmului transparent ca urmare a folosirii unor soluții diluate, și realizării etapei de corodare la temperatura camerei, cu un timp de corodare mic, ceea ce reduce contactul grafenei cu soluția de corodare, eliminând astfel posibilitatea contaminării cu ioni din soluția de corodare.	7
Procedeu conform invenției nu necesită operații speciale de pregătire a foliei de cupru pentru o corodare totală a foliei de cupru. Procedeu conform invenției presupune costuri de producție mai mici comparativ cu alte metode de transfer a grafenei, consumul de reactivi chimici fiind redus.	9
Procedeu conform invenției prezintă următoarele avantaje principale:	11
- proces de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul rapid;	13
- folosirea unei soluții de corodare rapide și cu eficiență ridicată;	15
- obținerea unor filme de grafenă de înaltă puritate, prin folosirea unui mediu de corodare blând ca urmare a compoziției soluției de corodare, a temperaturii scăzute și a timpului de corodare scăzut ceea ce conduce la minimizarea contactului grafenei cu compuși secundari de reacție;	17
- procedeu economic din punct de vedere al logisticii (echipamente, consumabile și reactivii chimici necesari), al timpului de proces cu reale șanse pentru aplicabilitate la nivel industrial. Pentru transferul stratului de grafenă crescut prin metoda CVD, care face obiectul invenției, prezentăm metoda tehnologică de transfer a grafenei de pe substrat de cupru direct pe un alt substrat (de exemplu SiO_2/Si , sticlă sau Au/Cr/Si).	19
Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică):	21
- polimetilmetacrilat în anisol (950 PMMA);	23
- apă oxigenată (H_2O_2 30%);	25
- acid clorhidric (HCl 37%);	27
- n-Hexan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 95%).	29
În fig. 1 este prezentat schematic fluxul de transfer a grafenei de pe substrat de cupru pe un alt substrat (de exemplu SiO_2/Si sau Au/Cr/Si).	31

1-Depunere film de PMMA pe grafenă/Cu

Pe un substrat de cupru pe care s-a crescut grafena prin metode CVD (fig. 1.1) (procedeul conform invenției se pretează atât pentru grafena CVD crescută în cadrul IMT București, cât și pentru grafena comercială) se depune prin centrifugare (spin coating - fig. 1.2) folosind un spinner, un film de PMMA (fig. 1.3). Pentru depunerea PMMA pe substratul de cupru se setează parametrii de centrifugare conform datelor din tabelul 1.

Tabelul 1

Parametrii de depunere PMMA pe grafenă/cupru

Treapta	Timp rampa (sec)	Viteza de centrifugare (rpm)	Timp de menținere (sec)
1	1	500	3
2	1	1000	10
3	2	3000	25
4	1	1000	3
5	1	500	1

Se folosește 5 μ L de PMMA pentru o suprafață de 1 cm^2 de folie de cupru pe care este depusă grafenă. Filmul astfel obținut se supune unui tratament termic în etuva preîncălzită la 120°C timp de 2 min (fig. 1.4).

2-Corodare substrat de cupru

Procedeul conform invenției presupune folosirea unei soluții de corodare, proaspăt preparată, având compoziția volumetrică $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1,4:3,6:1$. Într-un vas cu deschidere cât mai mare (de exemplu: un vas petri) se adaugă soluția de corodare și n-hexan, într-un raport volumetric soluție de corodare:hexan = 30:1. În vasul cu soluția de corodare se introduce substratul de cupru pe care sunt depuse straturile de PMMA/grafenă astfel încât cupru să fie în contact cu soluția de corodare, să plutească (fig. 1.5). Se așteaptă până se observă îndepărtarea cuprului ca urmare a corodării metalului. Soluția de corodare capătă o nuanță albastru-verde. Timpul de corodare este de 30...40 sec/ cm^2 . Pentru îndepărtarea urmelor soluției de corodare se spală filmul de PMMA/grafenă în apă deionizată.

Principala problemă o reprezintă transferul filmului transparent de PMMA/grafenă din soluția de corodare în apă deionizată, acesta având o puternică tendință de pliere, lipire etc. Pentru evitarea acestei probleme procedeul conform invenției, presupune folosirea unei sticle de ceas de dimensiuni corespunzătoare astfel încât să permită preluarea filmului împreună cu o anumită cantitate de lichid astfel încât filmul transparent de PMMA/grafenă să rămână în continuare suspendată în lichid (fig. 1.6). Se spală filmul transparent prin imersie în apă deionizată, și diluții succesive (fig. 1.7), până apa de spălare are un pH neutru sau până rămâne incoloră.

3-Transfer film de PMMA/grafenă pe substratul de interes

Transferul propriu-zis pe substratul de interes se face pe un substrat curățat conform tehnologiilor standard de pregătire a diferitelor substraturi. Se „pescuiește” filmul transparent introducând substratul pe care se dorește transferul, sub filmul de PMMA/grafenă, aflat în ultima apă de spălare, și se ridică împreună cu acesta (fig. 1.8) obținându-se un film de PMMA/grafenă depus pe un alt substrat (fig. 1.9). Procedeul conform invenției presupune un tratament termic la 120°C timp de 2 h (fig. 1.10) pentru a elimina apa și a asigura o bună aderență la substrat.

4-Îndepărtarea filmului de PMMA și eliberarea grafenei

1

Procedeul conform invenției urmărește îndepărtarea stratului de PMMA prin imersia substratului pe care s-a transferat filmul transparent de PMMA/grafenă, în acetonă încălzită la 30°C, timp de 10 min (fig. 1.11). Se scoate stratul cu grafenă transferată și se introduce în apa încălzită la 40°C, această etapă se repetă de 3 ori (fig. 1.12). În final filmul de grafenă transferat pe un alt substrat (fig. 1.13) se supune unui tratament termic la 180°C, timp de 2 h (fig. 1.14).

3

5

7

Grafena transferată conform invenției poate fi supusă unor diferite procesări în funcție de aplicațiile vizate.

9

Grafena transferată conform invenției poate fi depozitată sub atmosferă de azot sau în condiții de vid (fig. 1.15).

11

Calitatea grafenei transferată conform invenției a fost confirmată prin microscopie electronică de baleiaj (fig. 2), unde s-a observat lipsa impurităților și prin spectrometrie Raman (fig. 3), respectiv FTIR (fig. 4) unde s-au evidențiat numai benzi ce pot fi atribuite grafenei, neobservând prezența PMMA-ului în stratul de grafenă transferat.

13

15

Revendicări

1

3

5

7

9

11

1. Procedeu de transfer a grafenei crescută pe suport de cupru prin depunere chimică din faza de vapori pe un alt strat de polimetil metacrilat în fază de vapori pe un alt strat, **caracterizat prin aceea că**, se depune un film de polimetil metacrilat pe grafena crescută pe suport de cupru, apoi se tratează termic la 120°C, se corodează substratul de cupru într-o soluție HCl:H₂O:H₂O₂ în prezență de hexan, la temperatura camerei, cu o rată de corodare de circa 30...40 sec/cm², se spală cu apă deionizată, urmat de transferul de grafenă/polimetil metacrilat pe stratul de interes din ultima apă de spălare, se tratează termic la 120°C, se îndepărtează polimetil metacrilat, în acetonă la 30°C, apă încălzită la 40°C și apoi tratament termic final la 180°C.

13

2. Procedeu de transfer a grafenei conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compoziția soluției de corodare este formată din acid clorhidric, apă oxigenată și apă deionizată într-un raport volumetric de HCl:H₂O:H₂O₂ = 1,4:3,6:1.

15

17

3. Procedeu de transfer a grafenei conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compoziția mediului de corodare a substratului de cupru formată din n-hexan și soluția de corodare într-un raport soluție de corodare:hexan = 30:1.

(51) Int.Cl.

C01B 32/182 (2017.01);

B05D 5/12 (2006.01)

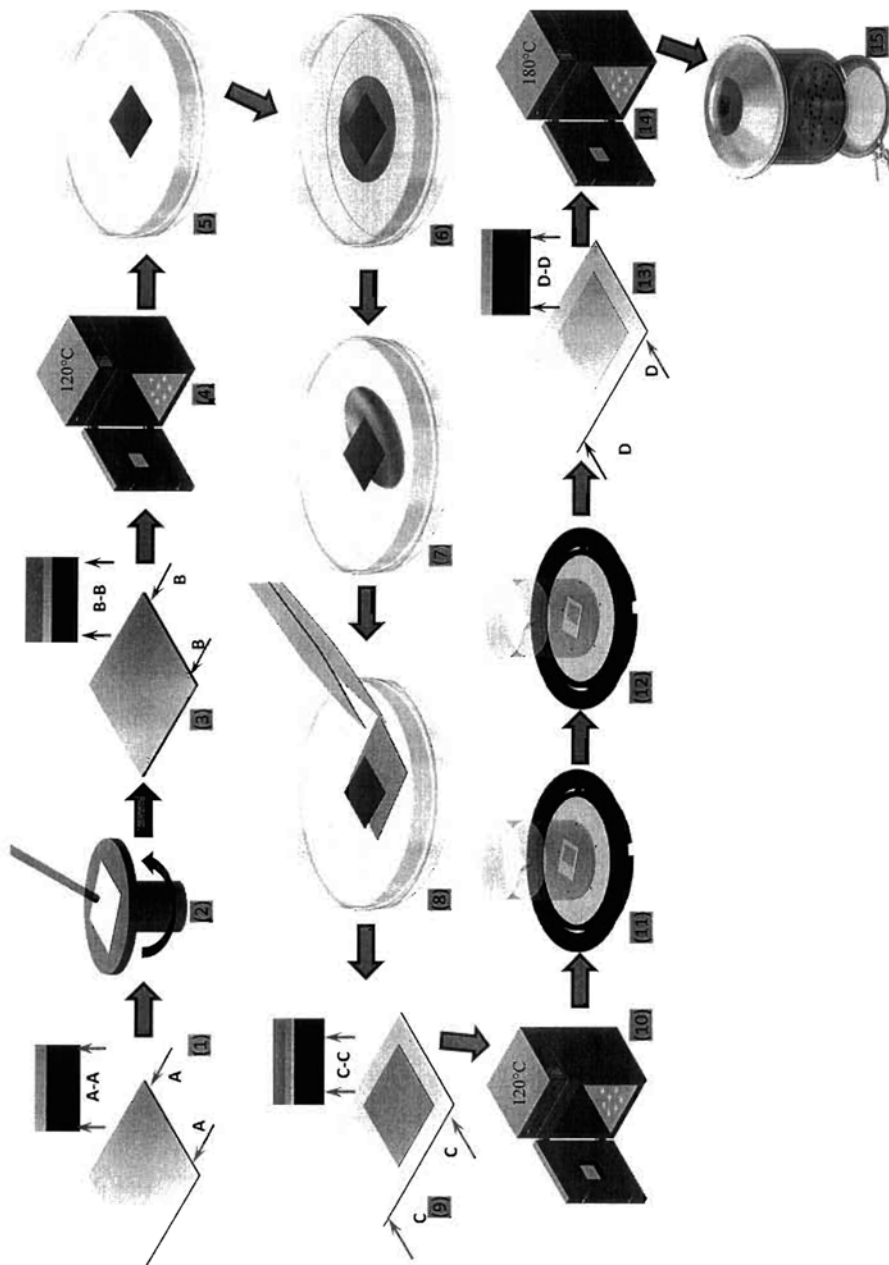


Fig. 1

(51) Int.Cl.

C01B 32/182 (2017.01),

B05D 5/12 (2006.01)

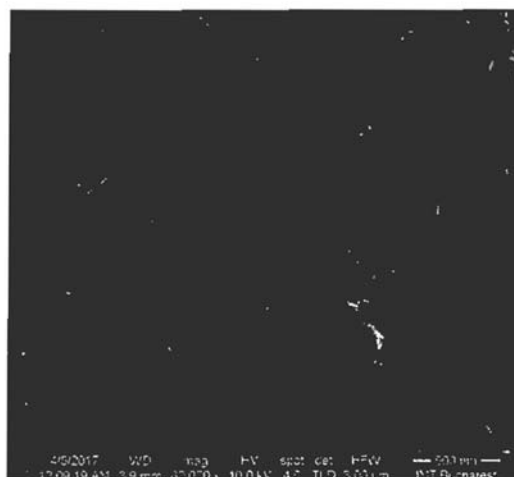


Fig. 2

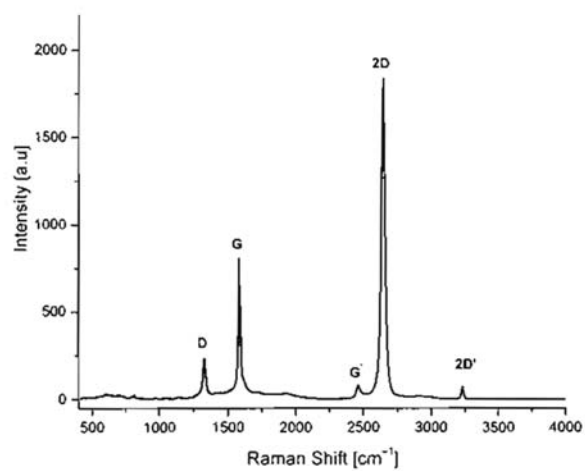


Fig. 3

(51) Int.Cl.

C01B 32/182 (2017.01);

B05D 5/12 (2006.01)

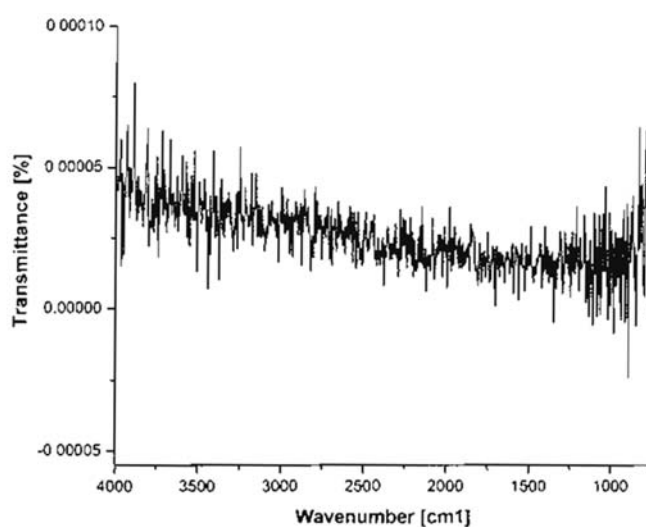


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 26/2021