



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00486

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

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

(71) Solicitant:
• 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. OLTENIȚEI 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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de transfer a grafenei crescută pe un substrat de cupru prin depunere chimică în fază de vapori (CVD) pe un alt substrat. Procedeu, conform invenției, constă în depunerea unui film de polimetil metacrilat (PMMA) pe grafenă/substrat de cupru, urmat de tratament termic la 120°C timp de 2 min, corodarea substratului de cupru într-o soluție de HCl:H₂O:H₂O₂, în prezență de hexan, la temperatura

camerei, spălare cu apă deionizată, transferul stratului de grafenă/PMMA pe stratul de interes, urmat de tratament termic la 120°C timp de 2 h, îndepărtarea PMMA și tratamentul final la temperatura de 180°C timp de 2 h.

Revendicări: 4
Figuri: 4



PROCEDEU CHIMIC DE TRANSFER A GRAFENEI DE PE UN SUBSTRAT PE ALTUL

Autori:

Țucureanu Vasilica, Matei Alina, Țincu Bianca Cătălina, Avram Marius Andrei, Mărculescu Cătălin Valentin, Burinaru Tiberiu Alecu, Avram Marioara

Descriere:

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 substrat de cupru direct pe un alt substrat de interes (de exemplu SiO_2/Si , $\text{Au}/\text{Cr}/\text{Si}$, sticlă), pentru a permite prelucrarea ulterioară în vederea dezvoltării diferitelor tipuri de aplicații.

Începând cu 2004, când s-a reușit izolarea grafenei cu o grosime a stratului la nivel 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 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 dur decât oțelul, proprietăți vibraționale - responsabile de conductivități termice ridicate, proprietăți optice - o bună transparență, raport suprafață-volum mare, material inert, etc.) ce 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 acestui materiale fiind deschise oricăror sugestii).

Se cunosc procedee de transfer a grafenei de pe cupru care presupun formarea unor 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 PMMA).

Se cunoaște un procedeu prin care operațiile de lipire a straturilor implicate în transfer, se realizează într-o incintă la $300-350^\circ\text{C}$ și prin aplicarea unor presiuni de 8050 - 9000 mbar, timp de 1-10 min. Tratamentul termic realizându-se în atmosferă inertă, cum ar fi heliu, argon și/sau azot.

Procedeul prezintă dezavantajul folosirii unor instalații speciale, condiții deosebite de presiune, atmosferă și temperatură ridicată ceea ce presupune costuri de producție mărite.

Procedeul conform invenției prezintă avantajul unui proces de transfer a grafenei cu un minim de logistică, nefiind necesare condiții speciale de procesare (etapa de corodare se realizează la temperatura camerei cu o rată de corodare determinată de dimensiunea foliei de cupru) și la un preț de cost scăzut.

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

Se cunosc procedee de corodare chimică a cuprului care în prealabil necesită tratament în plasmă de oxigen.

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.

Procedeul 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.

Procedeul conform invenției nu necesită operații speciale de pregătire a foliei de cupru pentru o corodare totală a foliei de cupru. Procedeul conform invenției presupune costuri de producție mai mici comparativ cu alte metode de transfer a grafenei, consumul de reactivi chimici fiind redus.

Se cunosc 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 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 chimică 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 electroliți se pot folosi diferite soluții de sulfat de potasiu, persulfat de potasiu, hidroxid de sodiu, etc.

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.

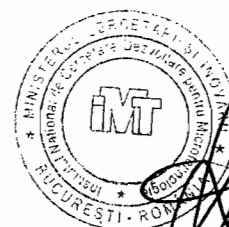
Procedeele conform invenției prezintă următoarele avantaje principale:

- Procede de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul rapid;
- Folosirea unei soluții de corodare rapide și cu eficiență ridicată;
- Obținerea unor filme de grafenă de înalta 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 compușii secundari de reacție;
- 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 , sticla sau $\text{Au}/\text{Cr}/\text{Si}$).

Se pornește în procesare folosind următoarele substanțe chimice (reactivi de puritate analitică):

- Polimetilmetacrilat în anisol (950 PMMA, de la MicroChem)
- Apa oxigenată (H_2O_2 30%, Sigma Aldrich);
- Acid clorhidric (HCl 37%, Sigma Aldrich);
- n-Hexan ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ 95%, Sigma Aldrich).



În figura 1 este prezentat schematic fluxul de transfer a grafenei de pe substrat de cupru pe un substrat de SiO_2/Si sau Au/Cr/Si . Desenele din figura 1, care redau schema de transfer a grafenei de pe substrat de cupru, direct pe un alt substrat, sunt prezentate doar cu titlu demonstrativ.

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 mentinere (sec)
1	1	500	3
2	1	1000	10
3	2	3000	25
4	1	1000	3
5	1	500	1

Se folosește 5 μL de PMMA pentru o suprafață de 1 cm^2 de folie de cupru pe care este depusă grafena. 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 ore (fig. 1.10) pentru a elimina apa și a asigura o bună aderență la substrat.

4-Îndepărtarea filmului de PMMA și eliberarea grafenei

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, aceasta 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 ore (fig. 1.14).

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

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

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



Revendicări:

- [1] Procedeu de transfer a grafenei crescută CVD pe suport de cupru, caracterizat prin aceea că procesul folosește ca materii prime de bază polimetilmetacrilat, n-hexan și soluția de corodare formată din acid clorhidric, apă oxigenată și apă deionizată;
- [2] Compoziția soluției de corodare formata din acid clorhidric, apă oxigenată și apă deionizată într-un raport volumetric de $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1,4 : 3,6 : 1$;
- [3] 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;
- [4] Procedeu de transfer a grafenei crescută CVD pe suport de cupru, caracterizat prin etapele de depunere a filmului de PMMA, de tratament termic la 120°C timp de 2 min, urmat de corodarea substratului de cupru în soluția de $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2$, în prezență de hexan, la temperatura camerei, cu o rată de corodare de circa 30-40 sec/cm², spălare în apă deionizată, „pescuirea” stratului de grafenă/PMMA pe substratul de interes din ultima apă de spălare, tratament termic la 120°C, timp de 2 ore, îndepărtare PMMA în acetonă la 30°C, apă încălzită la 40°C și tratament termic final la 180°C, timp de 2 ore (procedeu conform etapelor prezentate schematic în figura 1).



Desene

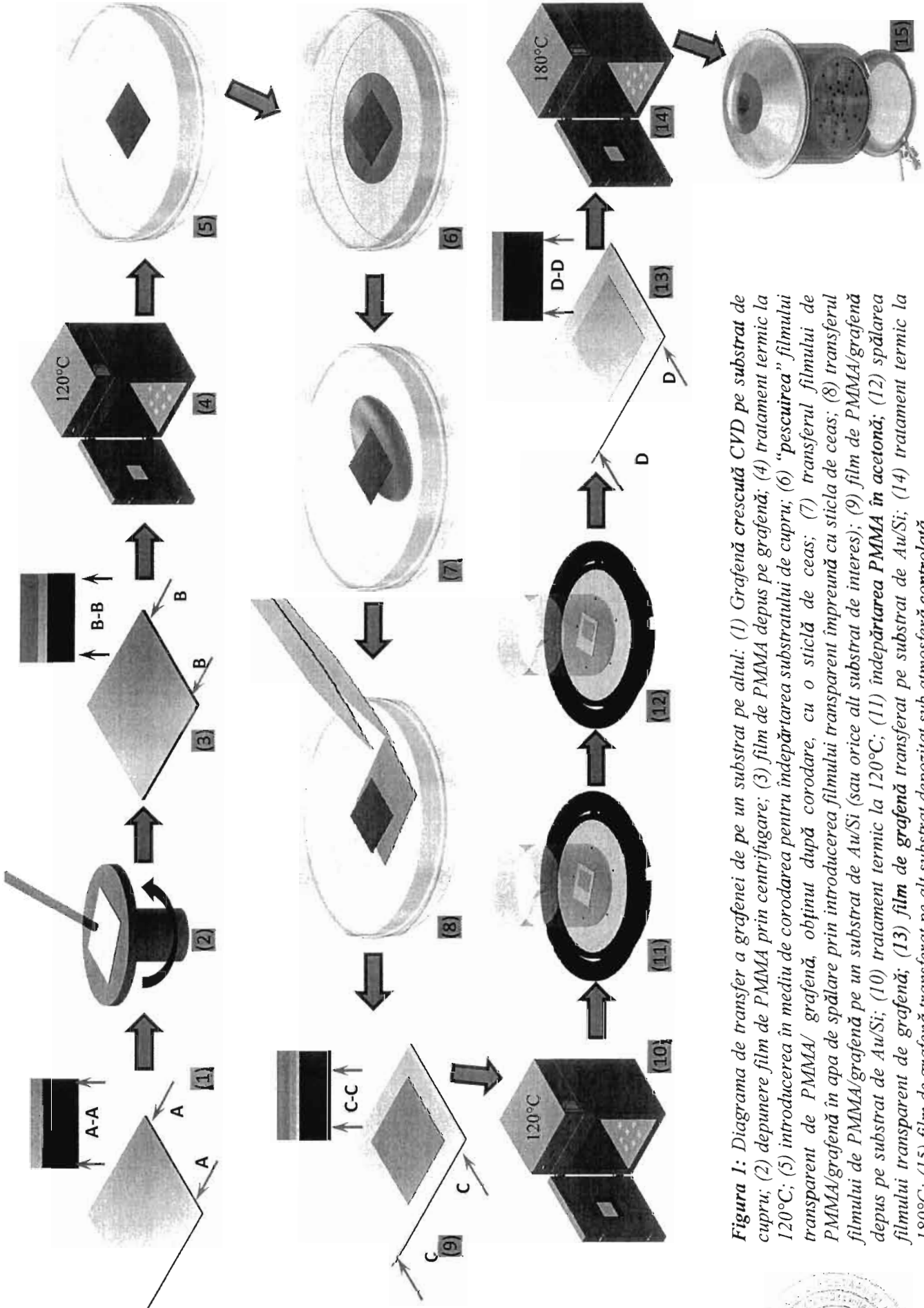


Figura 1: Diagrama de transfer a grafenei de pe un substrat pe altul: (1) Grafenă crescută CVD pe substrat de cupru; (2) depunere film de PMMA prin centrifugare; (3) film de PMMA depus pe grafenă; (4) tratament termic la 120°C; (5) introducerea în mediu de corodare pentru îndepărtarea substratului de cupru; (6) "pescuirea" filmului transparent de PMMA/ grafenă, obținut după corodare, cu o sticlă de ceas; (7) transferul filmului de PMMA/grafenă în apa de spălare prin introducerea filmului transparent împreună cu sticlă de ceas; (8) transferul filmului de PMMA/grafenă pe un substrat de Au/Si (sau orice alt substrat de interes); (9) film de PMMA/grafenă depus pe substrat de Au/Si; (10) tratament termic la 120°C; (11) îndepărtarea PMMA în acetonă; (12) spălarea filmului transparent de grafenă; (13) film de grafenă transferat pe substrat de Au/Si; (14) tratament termic la 180°C; (15) film de grafenă transferat pe alt substrat depozitat sub atmosferă controlată

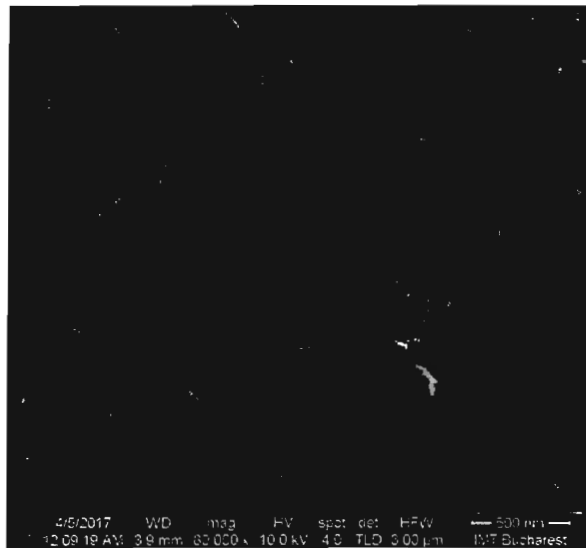


Figura 2: Micrograficul SEM pentru o proba reprezentativa de grafenă transferată de pe substrat de cupru pe substrat de Au/Cr/Si

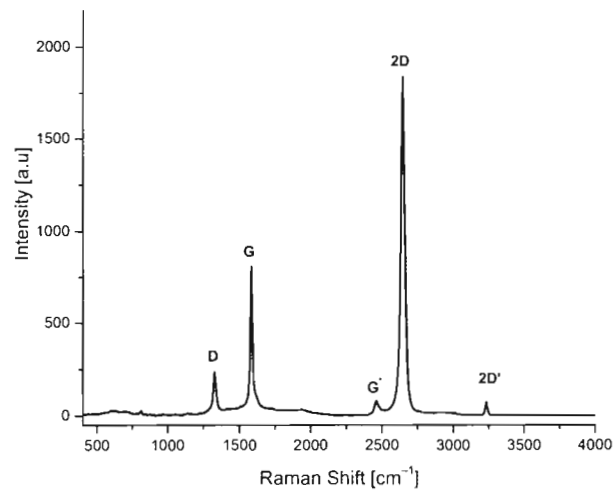


Figura 3: Spectrul Raman pentru o proba reprezentativa de grafenă transferată de pe substrat de cupru pe substrat de Au/Cr/Si



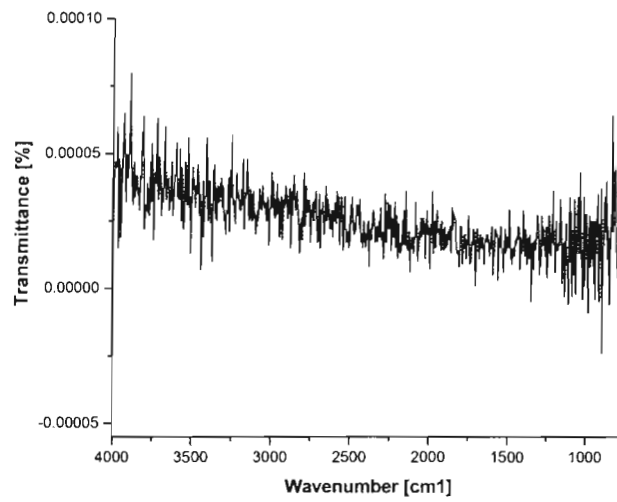


Figura 4: Spectrul ATR-FTIR pentru o proba reprezentativa de grafenă transferată de pe substrat de cupru pe substrat de Au/Cr/Si

