

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
05 de julio de 2018 (05.07.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional
WO 2018/122433 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:

C01B 32/19 (2017.01) B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070851

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,

para toda clase de protección regional admisible): ARIPO
(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL,
ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Fecha de presentación internacional:

27 de diciembre de 2017 (27.12.2017)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P 201631701 28 de diciembre de 2016 (28.12.2016) ES

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(71) Solicitantes: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES]; C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES). CENTRO DE INVESTIGACIÓN BIOMEDICA EN RED (CIBER) [ES/ES]; C/ Monforte de Lemos, 3-5, Pabellón 11, 28029 Madrid (ES).

(72) Inventores: RIUS SUÑÉ, Gemma; INSTITUTO DE MICROELECTRONICA DE BARCELONA (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). GODIGNON, Philippe; INSTITUTO DE MICROELECTRONICA DE BARCELONA (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). VILLA SANZ, Rosa; INSTITUTO DE MICROELECTRONICA DE BARCELONA (IMB-CNM), Campus Universidad Autónoma de Barcelona (Bellaterra), 08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). PRATS ALFONSO, Elisabet; CENTRO DE INVESTIGACIÓN BIOMEDICA EN RED (CIBER), C/ Monforte de Lemos, 3-5, Pabellón 11, 28029 Madrid (ES).

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Darío, 4, 28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,

(54) Title: METHOD FOR EXFOLIATING AND TRANSFERRING GRAPHENE FROM A DOPED SILICON CARBIDE SUBSTRATE TO ANOTHER SUBSTRATE

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE EXFOLIACIÓN Y TRANSFERENCIA DE GRAFENO DE UN SUSTRATO DE CARBURO DE SILICIO DOPADO A OTRO SUSTRATO

(57) Abstract: The present invention relates to a method for exfoliating and transferring graphene from a doped silicon carbide substrate to another substrate, the method being based on exfoliation induced by hydrogen bubbles produced in the electrolysis of water.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento de exfoliación y transferencia de grafeno de un sustrato de carburo de silicio dopado a otro sustrato, donde dicho procedimiento se basa en su exfoliación inducida por el burbujeo de hidrógeno que se produce en la electrolisis del agua.



WO 2018/122433 A1

PROCEDIMIENTO DE EXFOLIACIÓN Y TRANSFERENCIA DE GRAFENO DE UN SISTRATO DE CARBURO DE SILICIO DOPADO A OTRO SISTRATO

La presente invención se refiere a un procedimiento de exfoliación y transferencia de grafeno de un sustrato de carburo de silicio dopado a otro sustrato, donde dicho procedimiento se basa en su exfoliación inducida por el burbujeo de hidrógeno que se produce en la electrolisis del agua.

Por tanto, entendemos que la presente invención se sitúa en el área de la nanotecnología, dentro del sector de la industria micro y nanoelectrónica, así como en el campo de aplicación de la óptica y fotónica.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las propiedades de conducción y transporte de portadores de carga, como electrones, que presenta el grafeno han supuesto una revolución tecnológica en diversos campos de aplicación industrial como son la óptica, fotónica, así como particularmente la micro- y nanoelectrónica, concretamente de la industria dedicada a la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores.

Las dos estrategias preferidas para la preparación de grafeno de alta cristalinidad, y de relevancia tecnológica para su adopción industrial, son la deposición química de vapor, en inglés, *chemical vapor deposition*, CVD, y el grafeno epitaxial sobre carburo de silicio (GE-SiC), mediante un proceso basado en la sublimación preferencial de silicio atómico a altas temperaturas. El grafeno CVD se sintetiza en sustratos catalíticos tales como metales (Cu, Ni, Pt, etc.) y, aunque destaca por una buena relación coste-calidad, típicamente requiere su transferencia a un determinado sustrato, como por ejemplo de tipo aislante. El GE-SiC se valora por su inmediata disponibilidad (*readiness*) para fabricación de dispositivos electrónicos, tales como transistores. Sin embargo el uso de obleas de SiC, como sustrato, y el propio procesado implica un mayor coste para la aplicación del grafeno, en comparación con sustratos de base silicio. El GE-SiC destaca especialmente por su calidad, llegando a ser equiparable por ejemplo en cuanto a movilidad de portadores con la del grafeno extraído de cristales naturales o sintéticos de grafito (*pristine graphene*). En este caso, una monocapa de grafito, grafeno, puede ser obtenido mediante cinta adhesiva y manipulación manual.

Sin embargo, este tipo de procesado no es escalable, ni fácilmente controlado, y por tanto, difícilmente viable a nivel industrial.

5 Teniendo en cuenta lo anterior, la exfoliación y transferencia de grafeno de alta calidad cristalina, por ejemplo de un sustrato a otro, es una etapa de procesado fundamental para que el grafeno pueda ser ampliamente utilizado en dispositivos, de los distintos campos de aplicación mencionados anteriormente, y a nivel industrial.

10 En la bibliografía se pueden encontrar distintos procedimientos de exfoliación y transferencia de grafeno de un sustrato a otro. Entre ellos podemos encontrar el método electroquímico que utiliza el burbujeo de H₂ que se produce en la electrolisis del agua para separar el grafeno de su sustrato de partida. En este método electroquímico se utiliza el sistema sustrato de partida-grafeno, comúnmente grafeno crecido por CVD depositado sobre la capa catalítica de metal, como cátodo o ánodo
15 de una celda electroquímica donde se lleva a cabo la electrolisis del agua y un segundo electrodo, por ejemplo de tipo comercial. Al aplicar una diferencia de potencial entre los electrodos de la celda y gracias al burbujeo de H₂ en la interfaz grafeno-sustrato, derivado de la electrolisis del agua, el sustrato de partida se separa del grafeno.

20 En la patente EP2719797B1 se describe este procedimiento electroquímico de transferencia de grafeno de un sustrato metálico o semiconductor a otro sustrato, donde se utiliza un sustrato polimérico, como sustrato de transferencia depositado en el sustrato metálico o semiconductor para proporcionar al sistema estabilidad durante
25 su transferencia, por lo que es necesaria una etapa final de disolución de dicho polímero. En este tipo de procedimientos, el sustrato de partida no se separa fácilmente del grafeno, por lo que es necesario aplicar cierta tracción adicional para separarlos, siendo además un procedimiento complejo y costoso.

30 Otros sistemas de partida para el procedimiento de electrolisis, además de sustrato de transferencia anteriormente descrito, requieren múltiples capas de grafeno desde ambos lados de un único sustrato o varios sustratos distintos (WO2016071780A1). De nuevo este tipo de procesos necesita más tracción para la separación además de una etapa de hidrogenación previa y son procesos complejos y costosos.

35

Además, existen otros procedimientos como en la solicitud de patente WO2011025671A1 donde describe un procedimiento electroquímico de transferencia de grafeno de un sustrato a otro que incorpora una capa adhesiva entre la capa de grafeno y la capa polimérica de transferencia para facilitar la tracción durante la separación del grafeno del sustrato de partida. Sin embargo esta capa adhesiva induce la rotura de la capa de grafeno, disminuyendo sustancialmente el tamaño de grano del grafeno transferido respecto del original.

Por tanto, es necesario desarrollar procedimientos de transferencia sencillos y efectivos para aplicaciones posteriores del grafeno transferido y manteniendo las propiedades de alta calidad cristalina del grafeno inicial.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona la transferencia de grafeno de un sustrato dopado de carburo de silicio (SiC) a otro sustrato mediante la separación mecánica o exfoliación de capas grafeno del sustrato SiC, el cual originalmente actúa como soporte y precursor en el crecimiento epitaxial del propio grafeno y en base a la descomposición del cual se ha crecido el grafeno (SiC como precursor de C atómico gracias a la desorción preferencial del Si atómico a altas temperaturas). Esta separación del grafeno y el SiC se induce mediante un método electroquímico, concretamente la formación de burbujas de H₂ en la interfaz grafeno-SiC por la electrólisis del agua. Un ajuste de la mínima tensión para inducir la separación permite mantener las propiedades de alta calidad cristalina del grafeno epitaxial inicial.

Mediante este proceso se consigue la exfoliación únicamente con el burbujeo sin que tenga que aplicar tracción mecánica asistida por ejemplo ultrasonidos, agitación u otros métodos descritos en el estado de la técnica, ni tracción mecánica manual. Además el procedimiento de la invención es más simple que en otros procedimientos reportados para grafeno epitaxial en SiC ya que la exfoliación se produce en un solo paso, es decir, sin necesidad de hidrogenación previa o deposición multicapa, tal y como se usa en los otros métodos mecánicos de decapado mencionados.

Como valor añadido, los sustratos SiC dopados utilizados en la presente invención son más económicos que los sustratos SiC semi-aislantes usados convencionalmente para los métodos de deposición de grafeno. El procedimiento de la invención es bastante

versátil, por lo que es aplicable a una amplia variedad de sustratos SiC dopados disponibles y en los que se aplica el crecimiento de grafeno epitaxial de forma habitual. Adicionalmente el sustrato SiC es reutilizable después de la exfoliación del grafeno.

- 5 Por otro lado, el procedimiento de la invención y configuración experimental es fácilmente escalable, además de rápido y ecológicamente sostenible, especialmente comparado con el grafeno CVD, para el que, de no aplicarse un método de exfoliación electroquímico, típicamente se utiliza el grabado de las láminas de metal (catalizador y soporte) con soluciones tales como el FeCl_3 , en un tratamiento que dura horas
- 10 (aproximadamente proporcional al grosor del metal a grabar).

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de exfoliación y transferencia de grafeno depositado en un sustrato (a partir de aquí el procedimiento de la invención), que consiste en una capa de SiC dopado, a otro

15 sustrato, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- a) obtener al menos un sistema que comprende
- el grafeno
 - la capa de SiC dopado
 - y una capa polimérica,
- 20 donde el grafeno se encuentra depositado entre la capa de SiC dopado y la capa polimérica,
- b) aplicar un potencial entre el cátodo y el ánodo de una celda electroquímica de entre 6 V y 20 V;
- 25 donde el sistema obtenido en la etapa (a) actúa como cátodo y un electrodo de referencia, preferiblemente de platino, actúa como ánodo y
- donde la disolución electrolítica de dicha celda electroquímica comprende agua y un electrolito;
- c) depositar el sistema obtenido en la etapa (b) que comprende el grafeno depositado en la capa polimérica, sobre el sustrato de interés, donde el grafeno se encuentra
- 30 depositado entre la capa polimérica y el sustrato de interés; y
- d) eliminar la capa polimérica del sistema obtenido en la etapa mediante disolución, con la condición de que el sustrato de interés sea insoluble en la disolución de la etapa (d).

En la etapa (a) del procedimiento de la invención, para obtener el sistema que comprende:

- el grafeno
- la capa de SiC dopado
- 5 • y una capa polimérica,

la capa polimérica, que actúa como sustrato de transferencia, se deposita sobre el grafeno previamente crecido en SiC dopado.

En una realización preferida, en la etapa (a) del procedimiento de la invención se obtiene al menos un sistema que comprende

- el grafeno
- la capa de SiC dopado
- y una capa polimérica,

y que comprende a su vez las siguientes subetapas:

15 (a1) obtener grafeno depositado en sustrato de SiC dopado, mediante descomposición térmica del cristal SiC en sus elementos químicos (Si y C), que comprende las siguientes etapas:

- (i) eliminar las impurezas de la superficie del sustrato de SiC dopado, y
- (ii) tratar térmicamente el sustrato obtenido en (i) en vacío y a una temperatura
- 20 de entre 1300 °C y 2000 °C durante un tiempo de entre 0,5 h y 2 h.; y

(a2) depositar una capa polimérica sobre el grafeno obtenido en (a1).

En la etapa (ii) de tratamiento térmico, bajo estas condiciones el grafeno (formado por una o varias capas) típicamente cubre la totalidad de la superficie SiC procesada.

25 Resultado de la descomposición del sustrato SiC, por la que se posibilita la deposición de grafeno, la superficie del sustrato SiC se reconstituye formando unas características terrazas de ancho típico comprendido entre cientos de nanómetros hasta una/dos micras; el largo de las terrazas es superior a varios milímetros. Los escalones son de altura variable, entre unos 10-100 nm. La(s) capa(s) de grafeno

30 cubre(n) la topografía de la superficie SiC de modo conformal y continuo en los escalones. Mediante este proceso se obtiene el grafeno epitaxial crecido sobre SiC dopado.

Por "capa de SiC dopado" o "sustrato de SiC dopado" se entiende en la presente

35 invención a sustratos SiC dopados, preferiblemente con átomos de boro, aluminio o

nitrógeno, para modificar su estructura de bandas, esto es, para generar niveles adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción. Con dosis altas de dopaje se puede conseguir conducción metálica. En una realización preferida los sustratos son de SiC dopados con nitrógeno.

5

Este tipo de sustratos SiC dopados, i.e. conductores, son significativamente más económicos que los sustratos SiC del tipo semiaislante para el crecimiento epitaxial de grafeno. Los tipos de sustratos de SiC que se pueden utilizar son muy amplios y conocidos por cualquier experto en la materia como por ejemplo, sin limitarse a, 10 politipos SiC (6H, 3C, etc.) u otras orientaciones (por ejemplo en corte axial). Más preferiblemente el sustrato es del politipo 4H- SiC dopado.

En la presente invención el término "al menos un sistema" se refiere a que el sistema consiste en como mínimo un sustrato, carburo de silicio dopado, sobre el que se 15 deposita el grafeno, el propio grafeno y un sustrato de transferencia (la capa polimérica), ya que utilizando el otro lado del sustrato sobre el que se deposita el grafeno, o distintas geometrías del mismo, se podrían generar más sistemas sustrato-grafeno-sustrato de manera simultánea.

20 La capa polimérica utilizada en el sistema descrito en la etapa (a) es lo que se ha llamado sustrato de transferencia, útil para la etapa siguiente de exfoliación (b) y posterior transferencia a un nuevo sustrato. En una realización preferida la capa polimérica se selecciona de entre metacrilato de polimetilo (PMMA), tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), polifenil éter (PPE) y cualquiera de sus 25 combinaciones.

En la presente invención para depositar la capa polimérica que se utiliza como sustrato de transferencia se puede utilizar cualquier método conocido por un experto en la materia, en una realización preferida el método por deposición en rotación (en inglés 30 *spin coating*), que es la técnica más extendida para depositar capas poliméricas de grosor controlado (en este rango desde nm a micras de espesor). Esta capa polimérica se intentará que sea de un espesor de entre 100 nm y 800 nm, debido a que con un tamaño inferior en la transferencia se puede producir la rotura de la capa de grafeno, y con un tamaño mayor puede provocar que el decapado del sistema grafeno-capa 35 polimérica, sea más costoso.

En la etapa de exfoliación (b) del procedimiento de la presente invención el sistema sustrato de carburo de silicio dopado-grafeno-sustrato de transferencia se utiliza como cátodo, y como ánodo se utiliza un electrodo de referencia. Es en el ánodo donde se produce el burbujeo de hidrógeno producido por la electrolisis del agua.

5

En una realización preferida de la etapa (b) del procedimiento de la invención, el potencial aplicado es de entre 10 V y 13 V, preferiblemente durante un tiempo inferior a 10 minutos.

10 Como electrolito para la disolución electrolítica se puede seleccionar de entre un ácido, una base y una sal, y preferiblemente se utiliza una base, y más preferiblemente la base es NaOH o KOH.

En la presente invención se entiende como "electrolito" cualquier solución cargada con iones, lo cual incluye bases, ácidos o sales, y que aporta el elemento necesario para la 15 generación de H₂ para la exfoliación del grafeno. Entre las bases, NaOH y KOH son las preferidas puesto que dejan una menor cantidad de residuos y no atacan el grafeno.

20 De esta manera en la celda electroquímica de la etapa (b) está formada por:

- un par de electrodos: el electrodo de referencia, preferiblemente de platino (ánodo) y el electrodo constituido por el sistema sustrato SiC-grafeno-sustrato de transferencia (cátodo);
- una disolución electrolítica acuosa que comprende un electrolito que se puede 25 seleccionar entre un ácido, una base y una sal, preferiblemente una base, aún más preferiblemente que la base es NaOH o KOH; y
- una fuente externa, que aplica una diferencia de potencial entre los electrodos, preferiblemente de entre 10 y 13 V, que provoca la electrólisis del agua y suficiente burbujeo en la interfaz grafeno-SiC como para romper el enlace o 30 superar las fuerzas de cohesión en la interfaz. La separación se produce (requiere) entre 30 segundos a 10 minutos de burbujeo.

En la etapa (c) del procedimiento de la invención se deposita el sistema obtenido en la etapa (b), que comprende el grafeno depositado en la capa polimérica, sobre el 35 sustrato de interés, donde el grafeno se encuentra depositado entre la capa polimérica

y el sustrato de interés. Esta etapa de deposición se puede llevar a cabo manualmente.

5 En la presente invención el término "sustrato de interés" hace referencia al sustrato destino o sustrato final sobre el que se va a transferir el grafeno anteriormente crecido en SiC dopado. Este sustrato puede ser de cualquier naturaleza y su elección dependerá del tipo de aplicación final de dicho grafeno, sin embargo dicho sustrato final no puede estar formado por un material que se disuelva en el mismo disolvente utilizado en la etapa (d) del procedimiento de la invención, para la disolución del
10 sustrato de transferencia que se utilice en la etapa (a).

El sustrato de interés puede ser un sustrato metálico, como por ejemplo, sin limitarse a Cu, Ni, Mo, Ni, o cualquiera de sus combinaciones, puede ser un sustrato dieléctrico, como por ejemplo, sin limitarse a MgO, SiO₂, Si sobre SiO₂, Al₂O₃, entre otros, así
15 como de otras características morfo/estructurales como sustratos flexibles, transparentes, micro-estructurados, porosos, etc.

En otra realización preferida, el disolvente utilizado en la disolución de la etapa (d) se selecciona de un disolvente polar aprótico, más preferiblemente se puede seleccionar
20 de entre acetona, dimetilsulfóxido, o cualquiera de sus combinaciones, y un disolvente polar prótico, como etanol, isopropanol o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente se usa una secuencia formada por acetona, seguido de un enjuague en isopropanol.

25 En otra realización del procedimiento de la presente invención, el producto obtenido en la etapa (d) se aclara posteriormente con agua.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o
30 pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5 **FIG. 1** Representación tridimensional de la caracterización de la topografía de la superficie de SiC completamente cubierta con grafeno epitaxial. Corresponde a la muestra usada para el experimento descrito en la FIG. 1, correspondiente a grafeno exfoliado con el método electroquímico y transferido a sustrato de SiO₂. La imagen ha sido tomada con un microscopio de fuerzas atómicas, corresponde a la denominada señal de topografía, y barre un área de 1,7 x 1,7 μm².

10 **FIG. 2** Espectros Raman en tres posiciones distintas de una misma muestra para el grafeno exfoliado y transferido a un sustrato de SiO₂, una vez eliminada la capa de PMMA en baño de acetona e isopropanol

15 **FIG. 3** Dos espectros Raman del sustrato remanente de SiC dopado con nitrógeno, al serle aplicada la presente técnica de burbujeo electroquímico para separar el grafeno epitaxial del sustrato.

20 **FIG. 4.** Secuencia de fotografías de la exfoliación electroquímica de grafeno epitaxial en carburo de silicio dopado.

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del procedimiento de la invención.

Preparación de las muestras

Primeramente se llevó a cabo un pre-tratamiento de un sustrato altamente dopados (n+) de 4H-SiC, es decir, la limpieza y la eliminación de óxido nativo de los sustratos.

30 En la presente invención se utilizó SiC altamente dopado de tipo comercial (Intrinsic SC). El SiC es un material de tipo semiconductor de gap ancho, 3.23 eV para 4H-SiC. El SiC puede ser dopado intencionadamente para modificar su estructura de bandas, esto es, generar niveles adicionales entre la banda de valencia y la banda de conducción. Con dosis altas de dopaje, por ejemplo con átomos de boro, aluminio o
35 nitrógeno, se puede conseguir conducción metálica. En el presente ejemplo se utiliza

un sustrato altamente dopados con nitrógeno (n+) de 4H-SiC, con una resistividad de $\sim 0.05 \text{ ohm/cm}^2$.

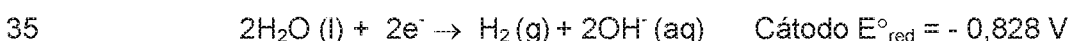
5 Los sustratos iniciales son muestras de $1,4 \times 1,4 \text{ cm}^2$ cortadas de una oblea de 5,08 centímetros (2 pulgadas).

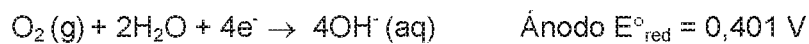
A continuación se llevó a cabo el crecimiento de grafeno por descomposición a alta temperatura. El crecimiento epitaxial de unas pocas capas de grafeno se realizó en la cara Si de 4H-SiC. El corte de las obleas respecto a los planos cristalinos del SiC es del tipo *off-axis* (4°). El crecimiento se realizó a alta temperatura, a una temperatura de 10 1850 °C y en vacío. Bajo estas condiciones el grafeno cubre la totalidad de la superficie SiC dopado con nitrógeno. Cabe señalar que el propio sustrato es también la fuente de C atómico y por tanto precursor de grafeno. Resultado de la descomposición del sustrato SiC dopado con nitrógeno, la superficie del sustrato SiC 15 se reconstituye formando unas características terrazas de grafeno de ancho típico comprendido entre cientos de nanómetros hasta 1 - 2 micras; el largo de las terrazas es superior a varios milímetros, típicamente superior a los 3 mm en base a la determinación con microscopía óptica. Los escalones son de altura variable, entre unos 10 - 100 nm. Las capas de grafeno cubren la topografía de la superficie SiC 20 dopado con nitrógeno de modo conformal y continuo en los escalones (FIG. 1).

Para la manipulación en la transferencia se usó una capa polimérica delgada que cubre el grafeno obtenido con anterioridad. Se usó un producto comercial (MicroChem) de metaacrilato de polimetilo, PMMA 950 MW disponible en solución que se depositó 25 mediante el método de rotación sobre la cara del grafeno. Depositada a una velocidad de rotación de 1500 rpm el espesor nominal de la capa polimérica es de un espesor de 800 nm.

30 Procedimiento de transferencia de grafeno de un sustrato a otro

La separación del grafeno y el sustrato se indujo mediante la formación de burbujas de H_2 en la interfaz grafeno-SiC dopado con nitrógeno. Las burbujas de H_2 se forman en la electrólisis del agua según:





La celda electroquímica donde se llevó a cabo la electrolisis del agua estaba formada por un par de electrodos: un electrodo de referencia de platino (ánodo) y un electrodo
5 constituido por la muestra, es decir por el sistema PMMA-grafeno-SiC dopado con nitrógeno (cátodo) descrito en el apartado anterior. La disolución electroquímica estaba compuesta por una solución acuosa que contiene 0,25 M de NaOH. Con una fuente externa, se aplicó una diferencia de potencial de entre 10 V y 13 V entre los electrodos, que provocó la electrólisis del agua y suficiente burbujeo en la interfaz
10 grafeno-SiC como para romper el enlace o superar las fuerzas de cohesión en la interfaz. La separación se produjo entre 30 segundos y 10 minutos de burbujeo.

Una vez decapada la bicapa PMMA-grafeno, se transfirió manualmente a un sustrato de SiO₂ sobre silicio, con pinzas. El PMMA, que conformaba la capa de soporte, se
15 eliminó mediante un baño de acetona seguido de un baño en isopropanol, y posteriormente se llevó a cabo un aclarado en agua pura.

La verificación y análisis estructural del grafeno transferido al SiO₂ se realizó mediante espectroscopia Raman.

20 La FIG 2 muestra el espectro Raman obtenido para el sistema formado por una capa de grafeno en contacto físico con la capa de soporte de PMMA. Específicamente, se observan las bandas Raman G (~1585 cm⁻¹) y 2D (~2690 cm⁻¹) distintivas de los materiales grafiticos. Las características de los picos de los tres espectros indican que es grafeno tipo monocapa: relación de intensidades entre los picos 2D y G mayor que uno y pico 2D de perfil ajustable a una sola ecuación Lorentziana con anchura a media altura (FWHM) ~35 cm⁻¹. Como demuestra la caracterización estructural por espectroscopia Raman del material de grafeno, la membrana de material transferido es de una alta calidad cristalina. La eventual aparición del pico D es relativamente
25 común en este tipo de técnicas de transferencia asistidas por una capa polimérica. Se atribuye, por ejemplo, a restos de polímero o tensiones estructurales debido a una planarización imperfecta (presencia de arrugas, pliegues, corrugación...).

35 La FIG. 3 muestra el espectro Raman del sustrato remanente después de la exfoliación, que consiste en SiC dopado con nitrógeno, donde sólo se observan los

picos característicos del cristal SiC. En el rango de frecuencias mostrado (1200 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}) destacan las bandas resonantes del cristal de SiC en 1516 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} y 1711 cm^{-1} . No se detecta grafeno, puesto que las bandas G y 2D del grafeno no están presentes. Puesto que las características bandas G y 2D del grafeno no están
5 presentes, se concluye/demuestra una eficiente/efectiva exfoliación de grafeno.

Esto incluye el decapado completo de la(s) capa(s) de grafeno, del orden del área del chip/sustrato, o la exfoliación de cintas de grafeno. En las condiciones de proceso de deposición por sublimación de silicio atómico a alta temperatura usadas para el
10 demostrador, se obtienen capas de grafeno cubriendo la totalidad de la superficie de la muestra dopada SiC y de forma reproducible. El grafeno epitaxial cubre de forma continua las terrazas y escalones de SiC (FIG. 4) bien sea por coalescencia o superposición de capas de grafeno. Los materiales decapados tienen una correspondencia con la morfología superficial determinada con microscopía de fuerzas
15 atómicas del grafeno epitaxial, en cuanto que pueden ser reconocidas dichas terrazas y escalones en el grafeno transferido.

La FIG. 4 muestra una secuencia de fotografías del proceso de exfoliación electroquímica de grafeno epitaxial en carburo de silicio dopado. Como puede
20 observarse en la Fig. 4, el decapado se produce espontáneamente en tiempos inferiores a 20 segundos y sin ayuda de tracción mecánica.

En el caso de obtener cintas transferidas de grafeno, por ejemplo observadas mediante microscopía óptica, estas tienen una elevada relación en proporciones:
25 ancho típico $300\text{ nm} - 1,5\text{ }\mu\text{m}$ y largo de centenares de micrómetros – unos milímetros, determinadas por las características morfo-estructural de los productos de la deposición a alta temperatura, y por tanto coincidiendo con las dimensiones de las terrazas o características de los escalones.

30 **Ensayo comparativo 1:**

Se preparó un sistema PMMA-grafeno-SiC no dopado tal y como se ha indicado con anterioridad y se procedió a la exfoliación mediante las condiciones de electrolisis descritas en el ejemplo anterior. Debido a que el SiC no dopado es aislante, el flujo de

corriente eléctrica entre los electrodos, la cual es necesaria para la electrólisis, y por tanto, el burbujeo, no tiene lugar.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de transferencia de grafeno depositado en un sustrato, que consiste en una capa de carburo de silicio dopado, a otro sustrato caracterizado por que
5 comprende las siguientes etapas:

a) obtener al menos un sistema que comprende

- el grafeno
- la capa de carburo de silicio dopado
- y una capa polimérica,

10 donde el grafeno se encuentra depositado entre la capa de silicio dopado y la capa polimérica,

b) aplicar un potencial entre el cátodo y el ánodo de una celda electroquímica de entre 6 V y 20 V;

15 donde el sistema obtenido en la etapa (a) actúa como cátodo y un electrodo de referencia actúa como ánodo y

donde la disolución electrolítica de dicha celda electroquímica comprende agua y un electrolito;

c) depositar el sistema obtenido en la etapa (b) que comprende el grafeno depositado en la capa polimérica, sobre el sustrato de interés, donde el
20 grafeno se encuentra depositado entre la capa polimérica y el sustrato de interés; y

d) eliminar la capa polimérica del sistema obtenido en la etapa mediante disolución;

25 con la condición de que el sustrato de interés sea insoluble en la disolución de la etapa (d).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el sustrato de interés se selecciona de entre SiO₂, Si sobre SiO₂ y cualquiera de sus combinaciones.

30 3. El procedimiento según cualquiera de la reivindicaciones 1 ó 2, donde el sistema obtenido en la etapa (a) comprende a su vez las siguientes etapas:

(a1) obtener grafeno depositado en sustrato de carburo de silicio dopado mediante descomposición química del cristal carburo de silicio, que comprende las siguientes etapas:

(i) eliminar las impurezas de la superficie del sustrato de carburo de silicio dopado, y

(ii) tratar térmicamente el sustrato obtenido en (i) en vacío y a una temperatura de entre 1300 °C y 2000 °C durante un tiempo de entre 0,5 h y 2 h; y

(a2) depositar una capa polimérica sobre el grafeno obtenido en (a1).

4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el potencial aplicado entre el cátodo y el ánodo en la etapa (b) es entre 10 V y 13 V.

5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el electrolito utilizada en la etapa (b) en la disolución electroquímica se selecciona entre un ácido, una base o una sal.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, donde el electrolito es una base.

7. El procedimiento según la reivindicación 6, donde la base es NaOH o KOH.

8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el sustrato es carburo de silicio dopado con nitrógeno.

9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la capa polimérica de la etapa (a) se selecciona de entre metacrilato de polimetilo (PMMA), tereftalato de polietileno (PET), polietileno (PE), polifenil éter (PPE) y cualquiera de sus combinaciones.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el disolvente utilizado en la disolución de la etapa (d) se selecciona de un disolvente polar aprótico.

11. El procedimiento según la reivindicación 10, donde el disolvente es acetona, opcionalmente seguido de isopropanol.

12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde se lleva a cabo el aclarado del producto obtenido en la etapa (d) con agua.

FIG. 1.

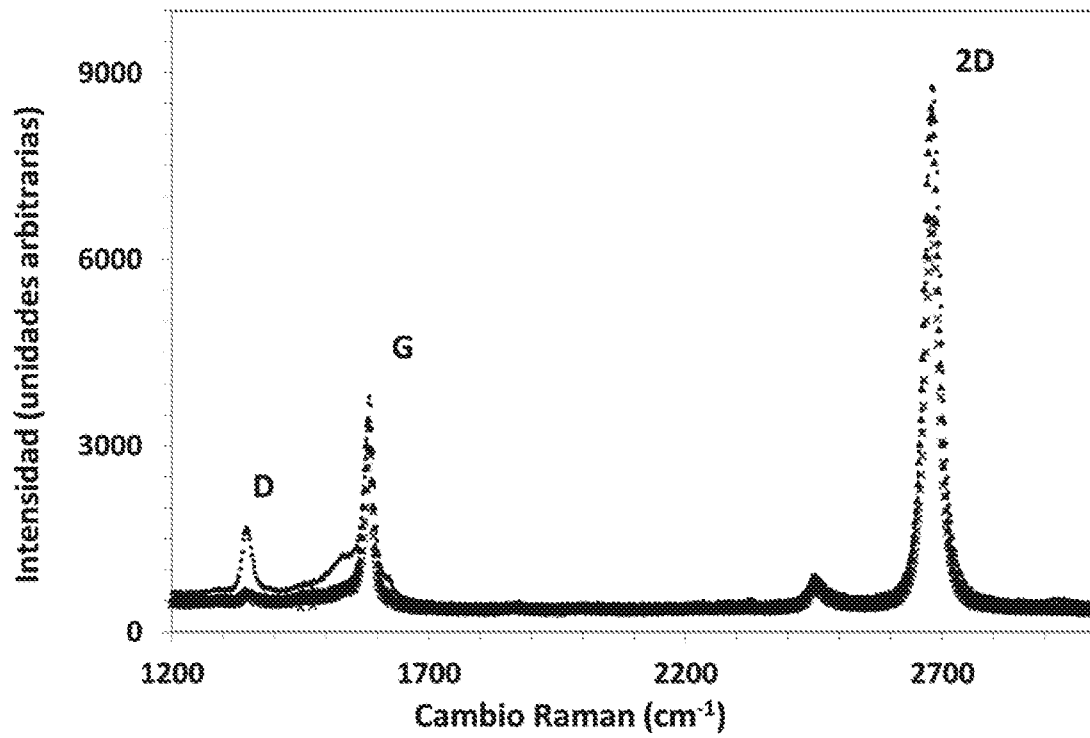


FIG. 2.

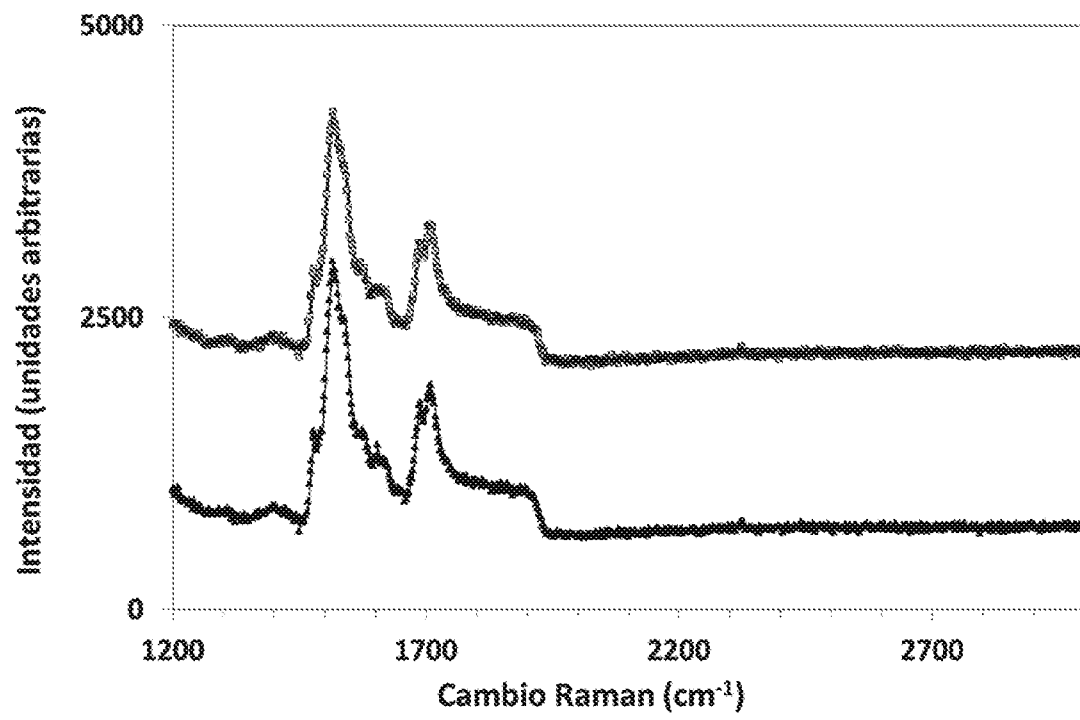


FIG. 3.

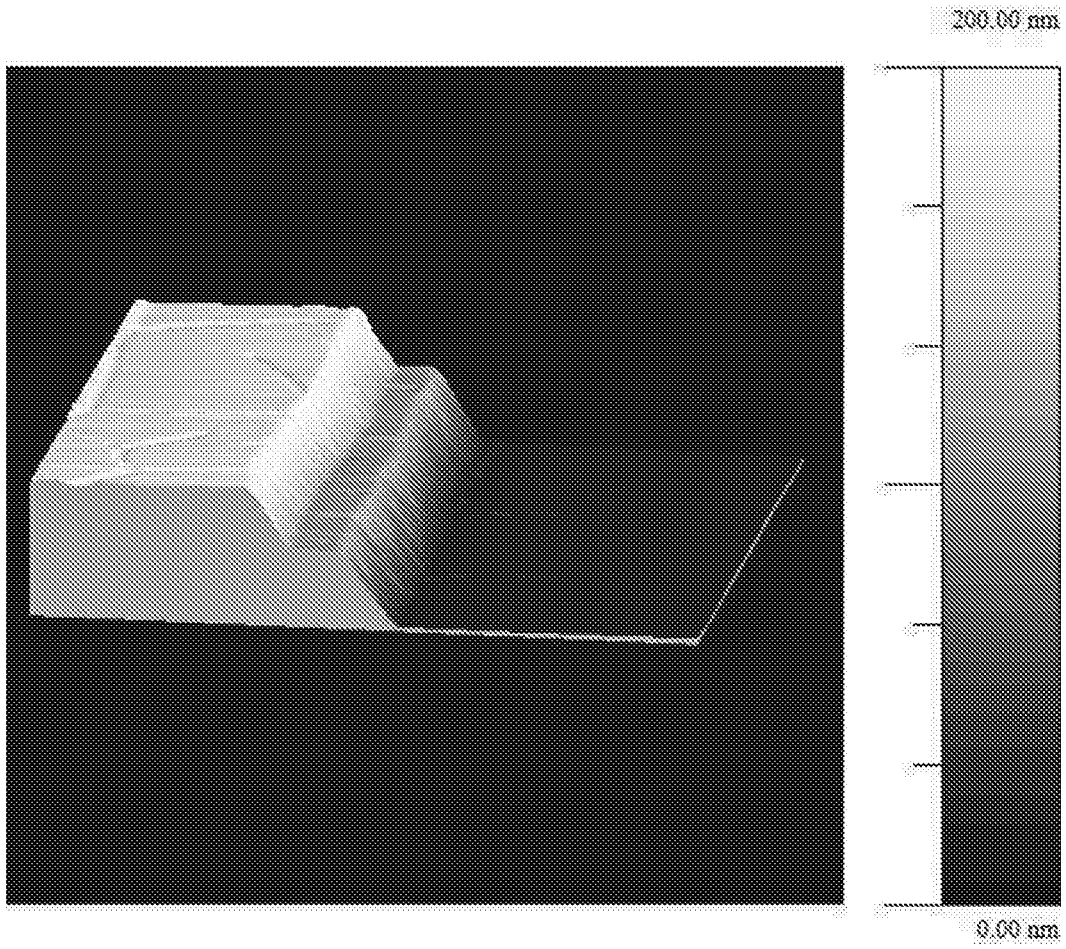
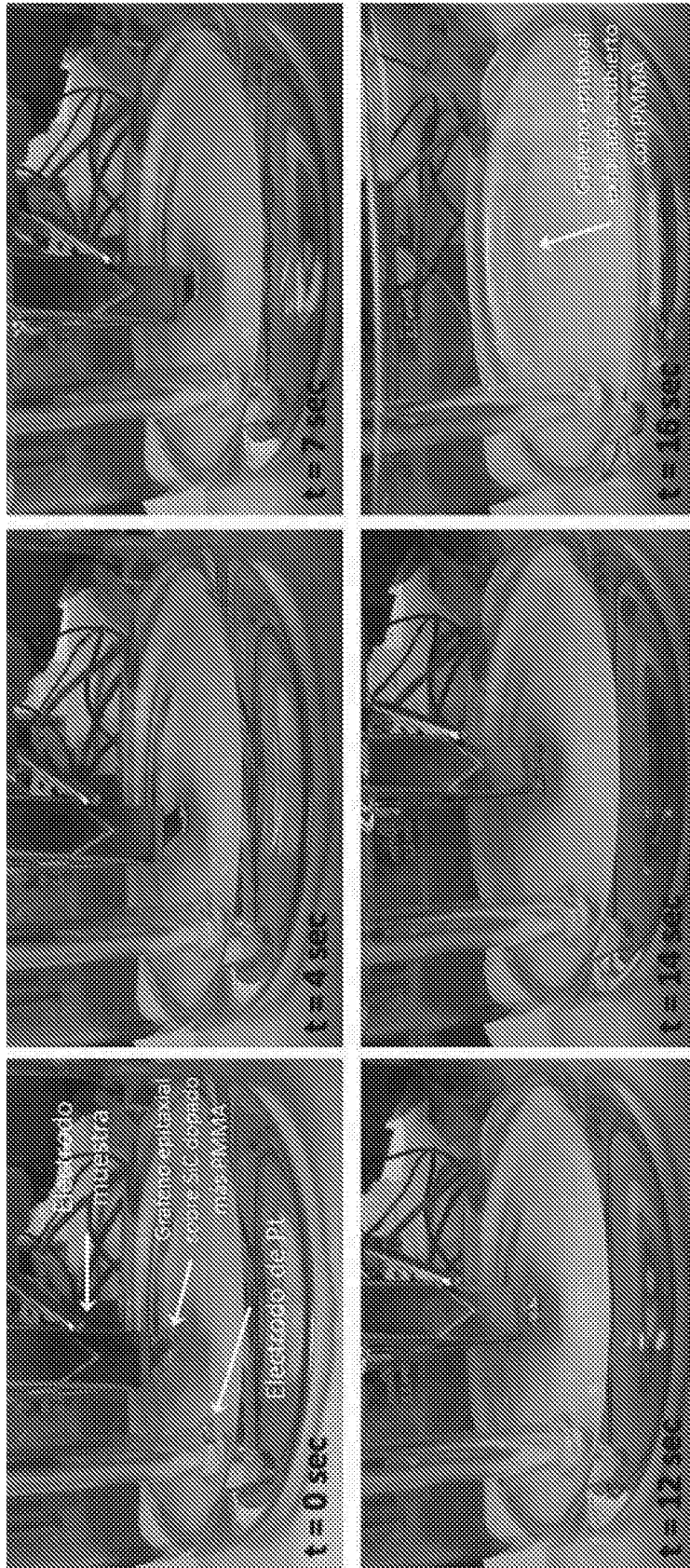


FIG. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2017/070851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GAO, LIBO, et al.. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. Nature communications, 01/01/2013, Vol. 3, N° 699, Pages 1-7, <DOI: 10.1063/1.4775583 >. pages 4 - 6.	1-12
A	DE LA ROSA, CÉSAR J. LOCKHART, et al. Frame assisted H2O electrolysis induced H2 bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu.. Applied Physics Letters, 30/01/2014, Vol. 102, N° 2, Pages 022101, ISSN 0003-6951, pages 1 - 3. pages 1 - 3.	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents , such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
19/03/2018

Date of mailing of the international search report
(21/03/2018)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
V. Balmaseda Valencia

Telephone No. 91 3493048

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2017/070851

C (continuation).		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEN, YI; GONG, XIAO LEI; GAI, JING GANG. Progress and Challenges in Transfer of Large Area Graphene Films. Advanced Science, 03/02/2016, Vol. 3, N° 8, Pages 1-15, <DOI: 10.1002/advs.201500343>. paragraph 2.1.4.	1-12
A	LEE, D. S., RIEDL, C., KRAUSS, B., VON KLITZING, K., STARKE, U., & SMET, J. H.. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO ₂ . Nano letters, 01/12/2008, Vol. 8, N° 12, Pages 4320-4325, <DOI: 10.1021/nl802156w >. the whole document.	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070851

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/19 (2017.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2017/070851

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01B, B82Y

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	GAO, LIBO, et al.. Repeated growth and bubbling transfer of graphene with millimetre-size single-crystal grains using platinum. Nature communications, 01/01/2013, Vol. 3, Nº 699, Páginas 1-7, <DOI: 10.1063/1.4775583 > páginas 4 – 6.	1-12
A	DE LA ROSA, CÉSAR J. LOCKHART, et al. Frame assisted H ₂ O electrolysis induced H ₂ bubbling transfer of large area graphene grown by chemical vapor deposition on Cu.. Applied Physics Letters, 30/01/2014, Vol. 102, Nº 2, Páginas 022101, ISSN 0003-6951, páginas 1- 3.	1-12

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
19/03/2018

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
21 de marzo de 2018 (21/03/2018)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia
Nº de teléfono 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/070851

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>CHEN, YI; GONG, XIAO LEI; GAI, JING GANG. Progress and Challenges in Transfer of Large Area Graphene Films. Advanced Science, 03/02/2016, Vol. 3, Nº 8, Páginas 1-15, <DOI: 10.1002/advs.201500343> apartado 2.1.4.</p>	1-12
A	<p>LEE, D. S., RIEDL, C., KRAUSS, B., VON KLITZING, K., STARKE, U., & SMET, J. H. Raman spectra of epitaxial graphene on SiC and of epitaxial graphene transferred to SiO₂. Nano letters, 01/12/2008, Vol. 8, Nº 12, Páginas 4320-4325, <DOI: 10.1021/nl802156w > todo el documento.</p>	1-12

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C01B32/19 (2017.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)