

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 511 315**

21 Número de solicitud: 201330585

51 Int. Cl.:

C01B 31/04 (2006.01)

C23C 16/26 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

22.04.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

22.10.2014

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT DE BARCELONA (100.0%)
Centre de Patents de la UB, Baldiri Reixac 4
08028 Barcelona ES**

72 Inventor/es:

**BERTRAN SERRA, Enric;
FREIRE SOLER, Víctor Manuel;
RAMÍREZ SÁNCHEZ, Adrián;
PASCUAL MIRALLES, Esther y
ANDÚJAR BELLA, José Luis**

74 Agente/Representante:

SEGURA CAMARA, Pascual

54 Título: **Procedimiento para la producción controlada de grafeno a muy baja presión y dispositivo para llevar a cabo el procedimiento**

57 Resumen:

Procedimiento para la producción controlada de grafeno a muy baja presión y dispositivo para llevar a cabo el procedimiento.

Procedimiento y dispositivo para preparar una estructura de grafeno de 1-5 capas, teniendo control del número de capas, mediante un procedimiento de depósito químico de vapor sobre un sustrato determinado, a la presión de vacío de 10^{-4} - 10^{-5} Pa, y a la temperatura de 500-1050°C, basado en usar un gas precursor de carbono con una secuencia sincronizada de pulsos; cada pulso tiene un tiempo específico de escape del gas precursor, debido al bombeo, consistiendo el pulso de presión en una subida de presión instantánea debida a la apertura instantánea de una válvula, seguida de un decrecimiento exponencial de la presión; el número de pulsos estando en función de la cantidad de capas, y el tiempo entre pulsos estando en función del tiempo específico de escape del gas precursor de carbono.

ES 2 511 315 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción controlada de grafeno a muy baja presión y dispositivo para llevar a cabo el procedimiento

5

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una estructura de grafeno, más específicamente, a un procedimiento que permite controlar el número de capas de grafeno producidas. Se refiere también a un dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

15

El grafeno es el nombre que se da a una monocapa plana de átomos de carbono estrechamente empaquetados en una estructura bidimensional (2D) de panal de abeja y es el bloque de construcción básico para los materiales de grafito de todas las demás dimensionalidades. Tiene una conductividad eléctrica muy alta a temperatura ambiente y es el material más duro conocido. También es un excelente conductor térmico. Las estructuras de grafeno también tienen una alta resistencia química, son transparentes y también flexibles. Además, tienen bajos costes de fabricación.

20

25

El grafeno puede ser aplicable a diversos campos incluyendo la nanoelectrónica, la optoelectrónica y los sensores químicos. El grafeno de una sola capa y de unas pocas capas ha surgido como un material prometedor para nuevas aplicaciones en electrónica debido a sus propiedades ópticas y eléctricas y debido a su potencial para la integración de la síntesis abajo-arriba (“bottom-up”) de nanomateriales con la fabricación litográfica arriba-abajo (“top-down”) en tamaños de oblea o a macroescala. También es un material prometedor para su uso, por ejemplo, como conductor transparente para dispositivos fotovoltaicos, paneles táctiles, y monitores, a causa de su naturaleza semi-metálica, alta movilidad de portadores y baja absorción óptica (2,3%) para un grafeno monocapa.

30

35

Existen varios procedimientos de producción para el crecimiento de grafeno, por ejemplo, exfoliación del grafito del lápiz; desorción de Si del carburo de silicio; depósito a partir de suspensiones químicas de grafito; crecimiento desde una fuente de carbono sólido; reducción de óxido de grafito; crecimiento a alta presión y alta temperatura; y

crecimiento de carbono desde metal fundido; y también crecimiento de grafeno a alta temperatura en procedimientos de depósito químico de vapor (“chemical vapor deposition”, CVD) en sustratos metálicos (p.ej., Ni o Cu).

5 El CVD es ampliamente reconocido como el camino más prometedor hacia la síntesis de grandes muestras de grafeno requeridas para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Este procedimiento permite la obtención de una monocapa de grafeno. Sin embargo, el material sintetizado necesita ser transferido a Si/SiO₂ o sustratos de polímero ya que el procedimiento de CVD permite la síntesis de grafeno
10 sobre sustratos metálicos. Tal etapa de transferencia aumenta el número de defectos en las muestras de grafeno sintetizados, reduce la escalabilidad del procedimiento, y no es 100% reproducible. El CVD a baja presión (“low pressure chemical vapor deposition”, LPCVD) también se ha utilizado para obtener grafeno monocapa homogéneo sobre sustratos de metales de transición.

15

Por otra parte, el grafeno bicapa se ha preparado produciendo inicialmente dos monocapas separadas de grafeno y posteriormente utilizando un portador sacrificial para apilar físicamente una de las monocapas separadas sobre la otra. El grafeno bicapa también se ha preparado a través de la exfoliación mecánica de grafito
20 para producir grafeno monocapa que posteriormente es apilado con otra monocapa de grafeno. Desafortunadamente, el tamaño de la hoja está limitado al rango de las micras cuadradas y tales procedimientos no son escalables a tamaños suficientemente grandes como para ser prácticos para su uso en muchas aplicaciones de electrónica.

25 También se han preparado estructuras de varias capas de grafeno con menor resistencia superficial que el grafeno monocapa utilizando LPCVD directamente sobre metales de transición, tales como el níquel, que tienen una solubilidad de carbono relativamente alta. También se han preparado sobre cobre utilizando CVD a presión atmosférica (“atmospheric pressure chemical vapor deposition”, APCVD). Sin
30 embargo, las estructuras de grafeno de múltiples capas producidas por estos métodos típicamente tienen un espesor no uniforme, con diferentes números de capas de grafeno en toda la estructura, y superficies muy rugosas en comparación con el grafeno monocapa crecido con LPCVD. Además, los procedimientos APCVD que se utilizan para producir grafeno de múltiples capas pueden conducir a un mayor número
35 de defectos en comparación con el grafeno monocapa LPCVD debido al depósito de

partículas que resulta de las condiciones de APCVD.

KR10-2010-00090580 describe un procedimiento para preparar grafeno que comprende utilizar LPCVD en el que la velocidad de flujo y tiempo de reacción del gas portador se ajustan para controlar el espesor y el tamaño del material de grafeno de múltiples capas obtenido.

WO2012/031238 describe un procedimiento para preparar grafeno de múltiples capas uniforme mediante CVD en el que un gas reactivo fluye en la cámara de reacción bajo al menos una de las siguientes condiciones: sin gas H₂ o a una presión en la cámara de reacción de menos de 0,5 Torr (0,000666 bar).

Finalmente, Han Zheng et al, en "Suppression of multilayer graphene patches during graphene growth", archivo electrónico de impresión, *Condensed Matter* 2012, 1-4, arXiv: 1205,1337 v1 describen un procedimiento para preparar grafeno de múltiples capas utilizando LPCVD que consiste en una secuencia de períodos de tiempo cortos de crecimiento (120 a 300 pulsos, cada uno de ellos de unos pocos segundos, alrededor de 10 segundos) en los que se introduce un gas precursor de carbono, separados por períodos de alrededor de 60 segundos en los que la fuente de carbono no se introduce, manteniendo un flujo constante de hidrógeno y argón. Se utilizan presiones de aproximadamente 1 mbar. El flujo de gas precursor de carbono es de 2 sccm y el flujo de hidrógeno/argón es de 700 sccm. Aunque el crecimiento se fracciona, la liberación de gas es en forma continua.

En resumen, en los últimos años han aparecido varios métodos para crecer grafeno, pero prácticamente ninguno de ellos ha sido escalado a nivel industrial manteniendo calidad suficiente y bajo precio. Por lo tanto, todavía existe la necesidad de encontrar una manera de producir grafeno que pueda ser producido a escala industrial con alta calidad y sin necesidad de la etapa de transferencia.

30

EXPLICACIÓN DE LA INVENCION

Los inventores han encontrado un procedimiento para la producción controlada de capas de grafeno, que puede ser industrialmente escalado y que permite producir dominios de grafeno de gran área directamente sobre una película delgada de cobre

35

pulverizado en silicio: todo esto se puede lograr en un solo procedimiento de CVD a muy bajas presiones y a temperaturas más bajas que las utilizadas en los procedimientos conocidos. El procedimiento se basa en el uso de pulsos de presión para introducir el gas precursor de carbono compuesto en el sistema de CVD. El pulso
 5 de presión dura apenas unos pocos segundos y el número de pulsos determina el número de capas.

Algunas de las ventajas de este procedimiento son que permite crecer grafeno directamente sobre silicio, controlar el número de capas de grafeno formadas,
 10 conseguir dominios de grafeno de gran área, y reducir la temperatura de crecimiento. Los pulsos cortos y el hecho de que el método permite la obtención de una capa por pulso, significa una reducción considerable del tiempo de depósito. Además, el trabajar con presiones más bajas que las utilizadas en el estado de la técnica resulta en un procedimiento más económico.

15 Ninguno de los procedimientos conocidos del estado de la técnica describe el uso de pulsos de presión para introducir el gas precursor de carbono en el horno del CVD, ni el uso de una pequeña cantidad de precursor.

20 En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una estructura de grafeno de 1 a 5 capas, teniendo control del número de capas, que comprende las siguientes etapas: a) introducir o bien un sustrato común, o un sustrato con metal pulverizado, o un sustrato con un patrón definido de un metal, bien dentro de un reactor dispuesto para llevar a cabo un
 25 procedimiento de depósito químico de vapor, o bien dentro de un horno de depósito químico de vapor 2, seguido de reducir la presión de vacío hasta entre 10^{-4} - 10^{-5} Pa, y a continuación, aumentar la temperatura hasta que el sustrato alcance una temperatura de entre 500 a 1050 °C; b) introducir un gas precursor de carbono dentro del reactor o dentro del horno de depósito químico de vapor 2 con una secuencia sincronizada de
 30 pulsos, opcionalmente, en presencia de una atmósfera reductora, para formar una capa de grafeno bien sobre cualquiera de los sustratos mencionados en la etapa a) o bien sobre una capa de grafeno depositada previamente; donde cada pulso tiene un tiempo específico de escape del gas precursor de carbono debido al bombeo, consistiendo el pulso de presión en una subida de presión instantánea debida a la
 35 apertura instantánea de una válvula, seguida de un decrecimiento exponencial de la

presión; el número de pulsos estando en función de la cantidad de capas a obtener; y el tiempo entre pulsos estando en función del tiempo específico de escape del gas precursor de carbono; y c) disminuir la temperatura hasta la temperatura ambiente, opcionalmente, en presencia de una atmósfera controlada.

5

El término "pulso" o "pulso de presión" se han utilizado indistintamente y se refieren a la introducción de una cantidad dada de gas regulada por un volumen fijo y a una presión dada, el cual se libera a la cámara con la apertura instantánea de una válvula.

10 El término "capa" como se utiliza aquí se ha utilizado para describir las estructuras de grafeno que tienen un único átomo de espesor de capa. Por lo tanto, el grafeno bicapa se refiere a una estructura con dos capas de grafeno, una sobre la otra, y grafeno multicapa se refiere en general a una estructura de grafeno que tiene dos o más capas de grafeno.

15

El término "estructura de grafeno" tal como se utiliza aquí, se refiere a una estructura que tiene cualquier número de capas de grafeno, desde una monocapa hasta dos o más capas, en particular, desde 1 hasta 5 capas. Estos términos no implican dimensiones particulares.

20

El término "temperatura ambiente" como se usa aquí se refiere a una temperatura comprendida entre 20 y 25 °C incluyendo los extremos del intervalo.

25 En una realización preferida, el gas precursor de carbono se selecciona entre metano y un hidruro de carbono seleccionado entre C_2H_2 y C_nH_{2n+2} , siendo n un número entero de 1 a 4. En una realización más preferida, el gas precursor de carbono es metano.

30 El procedimiento de la invención puede comprender una etapa adicional previa d) de depósito de pulverización catódica o, alternativamente, depósito de pulverización catódica reactiva, a temperatura ambiente de un metal sobre un sustrato capaz de soportar temperaturas de 500-1050 °C en estado sólido; donde el metal se selecciona de entre rutenio, cobre, níquel y hierro, para producir el sustrato con metal pulverizado. Esta etapa se lleva a cabo después de la reducción de la presión de vacío hasta hasta entre 10^{-4} - 10^{-5} Pa pero antes de aumentar la temperatura hasta 500-1050 °C. En la
35 pulverización catódica reactiva se introduce también un gas reactivo en la cámara de

recepción, generalmente a una presión de entre 0,1 y 1 Pa. Los compuestos así creados se depositan sobre el sustrato.

El grafeno crecido en silicio puede tener no sólo una capa, sino también varias capas.

5 En una realización preferida del procedimiento de la invención, la estructura de grafeno obtenida tiene de 1 a 3 capas. En una realización más preferida, siguiendo el procedimiento de la invención se obtiene una monocapa de grafeno. En otra realización más preferida, siguiendo el procedimiento de la invención se obtiene una bicapa de grafeno. La obtención de una o más capas depende del número de pulsos
10 de presión. Generalmente, la primera capa sólo necesita un pulso de presión. Las capas sucesivas pueden necesitar uno o dos pulsos de presión. En una realización particular del procedimiento el número de pulsos es un pulso y se obtiene una monocapa de grafeno. En otra realización particular del procedimiento, el número de pulsos es 2 o 3 y se obtiene una bicapa de grafeno.

15

En una realización preferida del procedimiento de la invención, cualquiera de los sustratos de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en silicio, cuarzo y cerámica. Preferiblemente, el sustrato es de silicio. Más preferiblemente, el sustrato es una oblea de Si que tiene una orientación de Si monocristalino <111>.

20

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, el metal es el cobre.

En otra realización preferida alternativa, el sustrato que tiene un patrón definido de un metal de la etapa a) es una matriz de cobre o comprende puntos cuánticos de cobre.

25

Estos sustratos pueden obtenerse por técnicas de litografía convencional.

Un punto cuántico es una porción de materia (p.ej., semiconductor) cuyos excitones están confinados en las tres dimensiones espaciales. En consecuencia, dichos materiales tienen propiedades electrónicas intermedias entre las de los
30 semiconductores a granel ("bulk") y los de moléculas discretas. Los puntos cuánticos son semiconductores cuyas características electrónicas están estrechamente relacionadas con el tamaño y la forma del cristal individual. En general, cuanto menor sea el tamaño del cristal, mayor es la banda prohibida ("band gap"), y mayor será la diferencia de energía entre la banda de valencia más alta y la banda de conducción

más baja; por tanto, se necesita más energía para excitar el punto, y al mismo tiempo, se libera más energía cuando el cristal vuelve a su estado de reposo.

Como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de CVD se lleva a cabo a
 5 altas temperaturas. En una realización preferida, la temperatura para el depósito del gas precursor de carbono es de entre 800 a 1050 °C. En una realización más preferida, la temperatura es de entre 970 a 1000 °C. En una realización aún más preferida, la temperatura es de alrededor de 1000 °C, justo por debajo del punto de fusión del cobre. En el caso del cobre, esta etapa permite quitar el óxido de cobre
 10 nativo formado después del depósito de la capa de cobre que se expone a la atmósfera. El tiempo de recocido es generalmente de entre 2 min a 2 horas. Generalmente, la rampa de calentamiento se lleva a cabo a una velocidad constante y, en general, dura de 20 min a 30 min.

15 Los términos "alrededor de" o "aproximadamente", en el contexto de la presente invención, significan dentro de \pm (más/menos) 10% del valor.

El procedimiento de CVD se realiza también a baja presión. Generalmente, la presión a la que se lleva a cabo el depósito de grafeno es de entre 10^{-3} a 10^{-5} Pa,
 20 preferiblemente, para llevar a cabo el procedimiento de la presente invención, la presión es de entre 10^{-4} a 10^{-5} Pa, más preferiblemente, alrededor de 10^{-4} Pa.

Generalmente, en la etapa b) cada pulso permite la introducción de la cantidad mínima de gas precursor de carbono para incrementar la presión bien dentro del reactor o bien
 25 dentro de la cámara de depósito químico de vapor según la fórmula:

$$\Delta t = \frac{3 \times 10^{-4}}{P}$$

y de tal manera que Δt es igual al tiempo específico τ de bombeo de la bomba dada por:

$$p(t) = p_0 e^{-t/\tau} + p_{base}$$

30 donde: $p(t)$ es la presión del pulso en función del tiempo; p_0 es la presión instantánea inicial cuando la válvula está abierta; t es cualquier momento durante el escape del pulso de gas; τ es el tiempo específico de bombeo de la bomba; p_{base} es la presión base de vacío, P es la presión del gas precursor, y Δt es el tiempo de formación de

una monocapa. Las variables de las fórmulas anteriores se expresan en unidades del Sistema Internacional.

5 El pulso de presión tiene una forma de escalón (subida de presión instantánea) seguida de una exponencial decreciente. La duración del pulso de presión se puede definir por el tiempo característico asociado a la exponencial decreciente, i.e. el tiempo transcurrido en la disminución de un factor e (número $e = 2.718282$) de la presión.

10 El término “tiempo específico de escape del gas precursor de carbono debido al bombeo” y el término “tiempo específico de bombeo de la bomba” se han utilizado indistintamente en este documento.

15 En una realización particular, a una presión parcial de 3×10^{-4} Pa, se puede formar una monocapa con un pulso de una duración de un segundo. La cantidad de gas precursor de carbono bombeado en estas condiciones resulta ser la cantidad necesaria para formar una monocapa de grafeno. La cantidad de gas precursor de carbono depende únicamente de la presión y la duración del pulso. A medida que disminuye la presión hasta presiones del orden de 10^{-5} Pa, y teniendo en cuenta el tiempo de escape del gas precursor de carbono, el tiempo para que se forme una capa puede ser del orden
20 de 10 segundos. Preferiblemente, el gas precursor de carbono es metano.

El pulso de presión se puede lograr con un diseño de válvula específico que hace posible que la cantidad de gas precursor de carbono, en particular metano y, opcionalmente, hidrógeno, dependa únicamente de la presión, y el tiempo de pulso,
25 aunque puede ser controlado, de hecho se debe principalmente al tiempo necesario para que la presión de gas precursor de carbono disminuya en un factor e , después de su entrada en la cámara. El gas precursor se expande casi instantáneamente en la cámara al abrirse la válvula de entrada. Por ejemplo, se puede utilizar un sistema de espectrometría de masas cuadrupolar (“quadrupole mass spectrometer”, QMS) en el
30 interior del reactor a fin de controlar a tiempo real la composición y la presión parcial del gas precursor de carbono y el gas residual antes, durante y después del depósito, así como la determinación de las constantes de tiempo asociadas a los pulsos de presión parcial del gas precursor de carbono.

35 La etapa de depósito de grafeno puede llevarse a cabo en una atmósfera reductora.

Esta atmósfera reductora evita la posible oxidación del cobre debido al gas residual. El objetivo de utilizar una atmósfera reductora puede ser para reducir el grafeno o, alternativamente, para el dopaje del grafeno. Preferiblemente, la atmósfera reductora es de un gas seleccionado del grupo que consiste en: H₂, y un hidruro de un elemento
5 de los grupos 13, 14, 15, y 16 de la tabla periódica según la actual numeración IUPAC de grupo de elementos. Más preferiblemente, el gas es H₂, B₂H₆, Al₂H₆, Ga₂H₆, NH₃, CH₄, SiH₄, PH₃, AsH₃, GeH₄, SH₂, o SeH₂. El gas puede entrar de forma continua mientras el gas residual se calienta o puede entrar en forma de pulso. La cantidad del gas reductor no es crítica. En una realización preferida, el gas es H₂.

10

En otra realización preferida, el tiempo para disminuir la temperatura hasta temperatura ambiente después del depósito de la capa o capas de grafeno en la etapa c) es de aproximadamente media hora. Preferiblemente, la disminución es rápida y a una velocidad constante. En una realización más preferida, la velocidad de
15 enfriamiento es de entre 25 °C/min a 50 °C/min. En una realización aún más preferida, la velocidad de enfriamiento es de alrededor de 30 °C/min.

El cobre puede eliminarse opcionalmente del sustrato después del depósito de las capas de grafeno. Esto puede llevarse a cabo por tratamiento con ácido nítrico a
20 temperatura ambiente (típicamente de entre 20 a 25 °C) o mediante la realización de la etapa de enfriamiento c) del procedimiento de la invención en una atmósfera oxidante. Así, en una realización particular del procedimiento, el metal es el cobre y la atmósfera controlada de la etapa c) es una atmósfera oxidante, con lo que el cobre se separa del sustrato por sublimación o evaporación. Por ejemplo, la atmósfera oxidante puede
25 obtenerse con la presencia de oxígeno.

El grafeno también puede estar opcionalmente funcionalizado teniendo como atmósfera controlada una atmósfera reactiva, por lo tanto se pueden introducir grupos
30 funcionales en el grafeno. La funcionalización puede llevarse a cabo utilizando H₂O o NH₃ durante el procedimiento de enfriamiento. También puede llevarse a cabo mediante el uso de bombardeo de iones de radicales orgánicos en la superficie de grafeno o por exposición de la superficie de grafeno a compuestos orgánicos después de tratar la superficie de grafeno con un procedimiento de plasma de agua.

35 El grafeno depositado tiene dominios monocristalinos que tienen de cientos a miles de

micras cuadradas de grafeno y es de alta calidad. El grafeno muestra continuidad y uniformidad.

El término "uniforme" según se usa aquí se refiere a la consistencia a través de la estructura con respecto al número de capas de grafeno. Un grafeno multicapa
5 uniforme se caracteriza por porciones significativas y continuas de la estructura que tienen el mismo número de capas de grafeno. Una estructura de grafeno multicapa uniforme también puede ser descrita como que tiene una parte principal que incluye el mismo número de capas de grafeno. La parte principal puede ser 75% o más, o más
10 preferiblemente, 80% o más, incluso más preferiblemente 90% o más.

Las láminas de grafeno obtenibles por el procedimiento de la presente invención pueden caracterizarse por espectroscopia Raman como se ilustra en las figuras. El grafeno tiene un característico pico 2D (o D') ($\sim 2685 \text{ cm}^{-1}$) mucho mayor que el pico G
15 ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$), que es la única característica de la presencia de carbono y sus alótropos. El otro pico, D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) está relacionado con la cristalinidad.

Otra técnica de caracterización que se puede utilizar es el microscopio electrónico de barrido ("scanning electron microscope", SEM). Aunque esta técnica no es útil para
20 estimar el número de capas de grafeno, puede ayudar a evaluar el estado de la superficie y el tipo de crecimiento de grafeno.

También se puede caracterizar por microscopía (confocal y microscopía óptica), análisis de superficie estructural y química, o espectroscopia de dispersión de energía de rayos X ("energy-dispersive x-ray spectroscopy", EDX).
25

El tamaño de las estructuras de grafeno que se pueden producir por el procedimiento de la invención sólo está limitado por el tamaño del dispositivo de CVD.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere a un dispositivo de depósito químico en fase vapor que comprende:

a) bien un reactor, dispuesto para llevar a cabo un procedimiento de depósito químico de vapor y un procedimiento de pulverización catódica in situ, o bien una cámara de
35 alto vacío (7) dispuesta para llevar a cabo el procedimiento de pulverización catódica,

acoplado por medio de un tubo de cuarzo horizontal (3), a un horno de depósito químico de vapor (2) dispuesto para llevar a cabo un procedimiento de depósito químico de vapor; y

- 5 b) un sistema de gestión de gases (11), dispuesto para controlar la presión parcial de gas necesaria para cada procedimiento, CVD y la pulverización catódica, y para controlar la introducción de gas precursor de carbono durante el procedimiento de CVD; donde el sistema de gestión de gases comprende un sistema de inyección de gases (6) que consiste en al menos una secuencia de 4 válvulas en serie (2+2) con
10 una cámara de despresurización en medio de ellas, siendo cada válvula controlada de forma independiente ya que están conectadas a sistemas de vacío independientes.

En una realización preferida, el dispositivo de depósito químico de vapor de la invención comprende además:

15

c) una pre-cámara (1) que permite una rápida introducción de muestras en la cámara de alto vacío o en el reactor;

- d) un sistema de vacío con bombas mecánicas, constituida por dos líneas de vacío, una para los procedimientos reactivos y la otra para gases oxidantes; que está
20 dispuesto para llegar a una presión del sistema del orden de 10^{-5} Pa, y

- e) un analizador de gas residual (10) montado en la cámara (7) o en el reactor y dispuesto para registrar de manera continua la presión parcial de especies en función de su relación de masa atómica y carga (m/q) y para controlar los procedimientos de
25 vacío.

En una realización más preferida, el dispositivo de depósito químico de vapor de la invención comprende además:

30

f) un sistema de control informático que comprende un ordenador y un producto de programa informático que comprende instrucciones de programa para hacer que un ordenador lleve a cabo el procedimiento de preparación de las estructuras de grafeno de la invención.

En una realización particular, el reactor o la cámara de alto vacío 7 tiene un cabezal de pulverización catódica 4 montado in situ.

- 5 En una realización particular, el horno CVD 2 es un horno tubular de cuarzo. En otra realización particular, las bombas son bombas mecánicas y/o émbolos rotativos (“*roots*” en inglés), y bombas turbomoleculares.

10 El sistema informático está compuesto por unidades de control diferentes. Un ordenador centraliza los procedimientos de control. Un programa lleva a cabo el control. Por consiguiente, la invención también se extiende a un aparato de ordenador y a programas informáticos, en particular programas informáticos sobre o en un portador, adaptados para poner en práctica la invención.

15 Por consiguiente, otro aspecto de la invención se refiere a un programa informático que comprende instrucciones de programa para hacer que un ordenador lleve a cabo el procedimiento de preparación de grafeno que se ha descrito anteriormente. El programa puede estar en forma de código fuente, código objeto, un código intermedio
20 para su uso en la implementación de los procedimientos según la invención. El programa informático puede incorporarse en medios de almacenamiento (por ejemplo, en un medio de registro, en una memoria de ordenador o en una memoria de sólo lectura) o portarse en una señal portadora para ser, por ejemplo, descargado desde un ordenador o enviado por correo electrónico (por ejemplo, en una señal portadora
25 eléctrica u óptica). El medio de almacenamiento puede ser una memoria de sólo lectura (“read-only memory”, ROM), por ejemplo, un disco compacto con memoria de sólo lectura (“compact disc - read-only memory”, CD-ROM) o una ROM de semiconductores, o un medio de registro magnético, por ejemplo un disquete o disco duro. Además, el portador puede ser un portador transmisible tal como una señal
30 eléctrica u óptica, que puede transmitirse a través de cable eléctrico u óptico o por radio o por otros medios. Cuando el programa está incorporado en una señal que puede transmitirse directamente por un cable u otro dispositivo o medio, el portador puede estar constituido por tal cable u otro dispositivo o medio. Alternativamente, el portador puede ser un circuito integrado en el que está incrustado el programa,

estando el circuito integrado adaptado para realizar, o para uso en la ejecución de los procedimientos pertinentes.

En una realización particular, el producto de programa informático comprende
5 instrucciones de programa para hacer que un ordenador realice las siguientes
operaciones: (1) abrir y cerrar las válvulas del reactor y control del flujo másico de los
gases utilizados, (2) monitorizar la presión en el interior, (3) controlar la presión de
trabajo mediante una válvula de conductancia variable que fija una presión total en un
determinado punto de trabajo, (4) fijar la temperatura del horno o reactor de CVD en
10 un determinado punto de trabajo, (5) llevar a cabo una secuencia completa y
automática de un procedimiento de pre-programado y tener control de las válvulas, la
temperatura, los pulsos de gas, los niveles de vacío y las fuentes de alimentación.

Este programa y otro para el analizador de gas residual ("residual gas analyzer", RGA)
15 pueden controlar todos los procedimientos que se realizan en el reactor. Durante el
procedimiento CVD, el RGA monitoriza las presiones parciales de las especies de gas
dentro de la cámara.

También es parte de la invención un sistema para preparar una lámina de grafeno,
20 controlando el número de capas, que comprende las siguientes etapas: a)
opcionalmente, medios informáticos para introducir un sustrato común, o un sustrato
con metal pulverizado, o un sustrato con un patrón definido de un metal dentro de un
reactor dispuesto para llevar a cabo una depósito químico de vapor o dentro de un
horno de depósito químico de vapor 2, seguido por reducir la presión de vacío hasta
25 entre 10^{-4} - 10^{-5} Pa, y luego aumentar la temperatura hasta que el sustrato alcanza un
temperatura de entre 500 a 1050 °C, b) medios informáticos para introducir un gas
precursor de carbono bien dentro del reactor o bien dentro del horno de depósito
químico de vapor 2 con una secuencia sincronizada de pulsos, opcionalmente, en
presencia de una atmósfera reductora, para formar una capa de grafeno bien sobre
30 cualquiera de los sustratos de la etapa a) o bien sobre una capa de grafeno
depositada previamente; donde cada pulso tiene un tiempo específico de escape del
gas precursor de carbono, debido al bombeo, consistiendo el pulso de presión en una
subida de presión instantánea debida a la apertura instantánea de una válvula,
seguida de un decrecimiento exponencial de la presión; el número de pulsos estando
35 en función de la cantidad de capas a obtener; y el tiempo entre pulsos estando en

función del tiempo específico de escape del gas precursor de carbono; y c) medios informáticos para disminuir la temperatura hasta la temperatura ambiente, opcionalmente, en presencia de una atmósfera controlada.

5 El sistema para preparar una hoja de grafeno de la invención también puede comprender medios informáticos para el depósito de pulverización catódica o depósito de pulverización catódica reactiva a temperatura ambiente de un metal sobre un sustrato capaz de soportar temperaturas de 500-1050 °C; donde el metal se selecciona entre rutenio, cobre, níquel y hierro, para producir el sustrato con metal
10 pulverizado.

Las condiciones preferidas y particulares de funcionamiento del procedimiento descrito anteriormente son también las condiciones de funcionamiento preferidas y particulares del sistema para preparar una hoja de grafeno descrito anteriormente.

15 El sistema descrito puede ser una parte (por ejemplo, hardware en la forma de una tarjeta de interconexión de componentes periféricos ("peripheral component interconnect", PCI) de un sistema informático (por ejemplo un ordenador personal). Por otra parte, el sistema puede ser un hardware externo conectado al sistema informático
20 por medios adecuados.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Además, la palabra "comprende" abarca el caso de "consiste en". Para los
25 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 dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención. Los signos numéricos relativos a los dibujos y colocados entre paréntesis en una reivindicación, son solamente para
30 intentar aumentar la comprensión de la reivindicación, y no deben ser interpretados como limitantes del alcance de la protección de la reivindicación. Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas aquí indicadas.

35

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

FIG 1 ilustra el sistema de CVD que tiene una pre-cámara 1, un horno de CVD 2, un
 5 tubo de cuarzo 3, un cabezal de pulverización 4, una válvula automática de
 conductancia 5, un sistema de inyección de gases 6, una cámara principal 7, una
 bomba turbomolecular 8, sensores de presión 9, un analizador de gas residual 10, y un
 sistema de gestión de gases 11. En FIG 1, PS significa los sensores de presión, DC es
 la cámara de despresurización, y FC significa controlador de flujo.

10

FIG 2 ilustra el programa de control de la entrada de gases en el horno de depósito
 químico de vapor, los sensores de presión (PS), una cámara de despresurización (DC)
 y un controlador de flujo (FC). R significa la entrada al reactor o al horno de CVD.

15 FIG 3-7 muestran la caracterización por espectroscopia Raman de las muestras de
 grafeno de los ejemplos de la invención en diferentes condiciones. La FIG 3
 corresponde a la muestra 1; la FIG 4 corresponde a la muestra 2, la FIG 5
 corresponde a la muestra 3, la FIG 6 corresponde a la muestra 4, la FIG 7 muestra
 corresponde a la muestra 5. El pico D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) se observa bajo la presencia de
 20 defectos o en los bordes de los dominios de grafeno; el pico G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) es un
 pico característico de los materiales de grafito; y el pico 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) es un efecto
 de segundo orden del mismo modo responsable de la banda D. La intensidad del pico
 D frente a la intensidad del pico G (I_D/I_G) muestra la cantidad de defectos, y la
 intensidad de pico 2D frente a la intensidad del pico G (I_{2D}/I_G) normalmente muestra el
 25 número de capas de grafeno. I significa intensidad, cnt significa cuentas y RS significa
 desplazamiento Raman.

EJEMPLOS

30 Ejemplo 1: Montaje experimental

El depósito de grafeno se realizó mediante un procedimiento de CVD en una superficie
 de cobre pulverizado y recocido. Este procedimiento se llevó a cabo en un sistema que
 combina una cámara de alto vacío acoplado a un tubo de cuarzo 3 en el interior de un
 35 horno de CVD 2 y un cabezal de pulverización de cobre 4 montado in-situ en la

cámara. Este reactor tiene también una pre-cámara 1, un sistema de gestión de gases 11, un sistema de vacío con bombas mecánicas y turbomoleculares 8, un analizador de gas residual 10, y un sistema de control informatizado (temperatura, presión, potencia de la señal) en interfaz LabView®.

5

Los detalles del reactor se describen como sigue:

El horno CVD 2 comprende un tubo de cuarzo horizontal 3 que comunica la pre-cámara de 1 con la cámara principal o de alto vacío 7, además de un horno tubular
10 que rodea la parte central del tubo de cuarzo. Durante el procedimiento de CVD la temperatura puede alcanzar más de 1000 °C. Los procesos en esta cámara pueden tomar de 45 minutos a 2 horas (véase FIG 1).

El cabezal de pulverización catódica 4 está montado en la cámara de vacío principal 7.
15 Además, esta cámara soporta el sistema de vacío, los sensores de presión 9, el analizador de gas residual 10, el sistema de gestión de gases 11, la válvula de conductancia automática 5 y el tubo de cuarzo 3 anteriormente mencionado. Para llevar a cabo el procedimiento de pulverización catódica el sustrato es desplazado desde la pre-cámara hasta el borde de la cámara principal.

20

El sistema de gestión de gases 11 controla la presión parcial de gases necesaria para cada procedimiento, CVD y pulverización catódica. Este sistema también controla la introducción de gas precursor de carbono durante el procedimiento de CVD. Fue diseñado para introducir gases a presiones parciales de hasta 200 Pa para los
25 procedimientos de pulverización catódica y CVD.

El sistema de inyección de gases 6 consiste en una secuencia de al menos 4 válvulas en serie (2+2) con una cámara de despresurización en medio de ellas (FIG 2). Cada válvula se controla independientemente y todo el sistema tiene un sistema de vacío
30 independiente. Este sistema puede reducir la presión de la botella de gas hasta las bajas presiones de gas necesarias para el depósito de una capa de grafeno (10^{-4} Pa), y el gas puede ser introducido en la cámara principal con una secuencia sincronizada de pulsos. Cada pulso tiene un tiempo específico de escape del gas precursor de carbono de alrededor de 10 segundos con respecto a los gases debido al bombeo,
35 pero el pulso es limitado en volumen.

El analizador de gas residual (RGA) 10 está montado en la cámara principal 7. Esta unidad RGA puede medir continuamente la presión parcial de 10 gases diferentes al mismo tiempo con respecto a su masa molecular, y puede monitorear efectivamente los procesos de alto vacío.

El sistema de vacío está constituido por dos líneas de vacío. Una línea para procesos reactivos (bomba mecánica y bomba turbomolecular 8) y la otra línea para gases oxidantes (aire, O₂). La presión base del sistema es del orden de 10⁻⁵ Pa.

La pre-cámara 1 permite una rápida introducción de las muestras en la zona de alto vacío. De esta manera la presión en el interior del tubo de cuarzo 3 sólo aumenta al orden de 1 Pa evitando la contaminación del reactor y de la muestra y la pérdida de tiempo.

El sistema informático está compuesto por unidades de control diferentes. Un ordenador que centraliza los procedimientos de control. Un programa LabView 7.1® lleva a cabo el control. Este programa abre y cierra las válvulas del reactor, monitoriza la presión dentro de las cámaras y la establece en un momento determinado, controla la cantidad de gas introducido. También el punto de trabajo de la temperatura del horno tubular puede ser consignado hasta 1050 °C con el fin de monitorizar la temperatura durante el procedimiento de CVD.

Este programa y otro para el RGA pueden controlar todos los procedimientos que se realizan en el reactor. Durante el procedimiento de CVD el RGA monitoriza las presiones parciales de las especies de gas dentro de la cámara.

Ejemplo 1: Preparación de grafeno

Después de la inserción de la muestra dentro de la cámara, la muestra se recubrió con una capa de cobre mediante pulverización catódica; a continuación, la cámara se evacuó hasta valores de presión de aprox. 10⁻⁵ Pa; a continuación, la fuente de alimentación del horno tubular se activó. El horno tubular aumentó la temperatura de la muestra a una velocidad constante hasta que alcanzó la temperatura de recocido. La temperatura subió de 25 °C a 1000 °C en unos 30 minutos. Una vez alcanzada la

temperatura de recocido, el gas precursor de carbono (metano) se introdujo en el interior de la cámara de CVD mediante el sistema de pulsos de baja presión; un pulso de gas precursor de carbono para crecer una capa de grafeno, dos pulsos para dos capas, etc. Cuando el procedimiento acabó la fuente de alimentación del horno se
 5 apagó. La tapa del horno se abrió cuando la cámara principal alcanzó una temperatura de 800 °C. A continuación, el tiempo de enfriamiento se redujo a una media hora.

Varias series de muestras se produjeron mediante el procedimiento descrito anteriormente a diferentes temperaturas de la muestra, tiempos de recocido y
 10 presiones parciales del precursor (véase la Tabla 1).

Tabla 1:

Muestra	Temperatura	Sustrato	Raman	# Capas	# Pulsos
1	980	Cu	FIG 3	1	1
2	980	Si	FIG 4	1	1
3	990	Cu	FIG 5	2	1
4	990	Si	FIG 6	1	4 (con H ₂)
5	1000	Cu	FIG 7	1	1

Ejemplo 2: Caracterización del grafeno por espectroscopia Raman

15 La caracterización principal se realizó mediante espectroscopia Raman. Raman es uno de los mejores métodos para determinar el número de capas de grafeno. En cuanto a la relación entre el pico 2D y el pico G, para obtener grafeno monocapa la relación debe ser siempre mayor que 1.

20 Las imágenes de las FIGs 3-7, correspondientes a las muestras 1-5, muestran la calidad de grafeno. Las muestras fueron caracterizadas bajo las mismas condiciones: Micro Raman usando un láser verde con una longitud de onda de excitación de 532 nm, un objetivo de 100X, y una potencia incidente de 3,3 mW.

25 Ejemplo 3: Pulverización catódica de cobre

Las muestras fueron obleas de silicio (c-Si) con una capa delgada de cobre pulverizado sobre la superficie. La diana de cobre fue de al menos 99,9% de pureza.

Con un suministro de potencia de RF el plasma fue impulsado con una presión de Ar de 1,03 Pa a 100 W. Con estas condiciones la velocidad de depósito fue de aproximadamente 60 nm/min. Esta velocidad permite depositar una película delgada de 600 nm de cobre en 10 min.

5

BIBLIOGRAFÍA CITADA EN LA APLICACIÓN

- KR10-2010-00.090.580
- 10 - WO2012/031238
- Han Zheng et al, "Suppression of multilayer graphene patches during graphene growth", e-print archive, *Condensed Matter* 2012, 1-4, arXiv: 1205.1337v1

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una estructura de grafeno de 1 a 5 capas, controlando el número de capas, que comprende las siguientes etapas:

5

a) introducir o bien un sustrato común, o un sustrato con metal pulverizado, o un sustrato con un patrón definido de un metal, bien dentro de un reactor dispuesto para llevar a cabo un procedimiento de depósito químico de vapor o bien, o bien, dentro de un horno de depósito químico de vapor (2), seguido de reducir la presión hasta entre 10⁻⁴-10⁻⁵ Pa, y luego aumentar la temperatura hasta que el sustrato alcance una temperatura de 500 a 1050 °C;

b) introducir un gas precursor de carbono bien dentro del reactor o bien dentro del horno de depósito químico de vapor (2) con una secuencia sincronizada de pulsos, opcionalmente, en presencia de una atmósfera reductora, para formar una capa de grafeno bien sobre cualquiera de los sustratos de la etapa a) o bien sobre una capa de grafeno depositada previamente; donde cada pulso tiene un tiempo específico de escape del gas precursor de carbono debido al bombeo, consistiendo el pulso de presión en una subida de presión instantánea debida a la apertura instantánea de una válvula, seguida de un decrecimiento exponencial de la presión; el número de pulsos estando en función de la cantidad de capas a obtener; y el tiempo entre pulsos estando en función del tiempo específico de escape del gas precursor de carbono; y

c) disminuir la temperatura hasta la temperatura ambiente, opcionalmente, en presencia de una atmósfera controlada.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el gas precursor de carbono es metano.

30 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, donde en la etapa b) cada pulso permite introducir la cantidad mínima de gas precursor de carbono para incrementar la presión bien dentro del reactor o bien dentro del horno de depósito químico de vapor según la fórmula:

$$\Delta t = \frac{3 \times 10^{-4}}{P}$$

de tal manera que Δt es igual al tiempo específico τ de bombeo de la bomba, dado por

$$p(t) = p_0 e^{-t/\tau} + p_{base}$$

5 donde:

$p(t)$ es la presión del pulso en función del tiempo;

p_0 es la presión instantánea inicial cuando la válvula está abierta;

t es cualquier momento durante el escape del pulso de gas;

τ es el tiempo específico de bombeo de la bomba;

10 P_{base} es la presión base de vacío;

P es la presión del gas precursor; y

Δt es el tiempo de formación de la monocapa.

15 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el número de pulsos es un pulso y se obtiene una monocapa de grafeno.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el número de pulsos es 2 o 3 y se obtiene una bicapa de grafeno.

20 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que además comprende una etapa de:

25 d) depósito de pulverización catódica o, alternativamente, el depósito de pulverización catódica reactiva, a temperatura ambiente de un metal sobre un sustrato capaz de soportar temperaturas de 500-1050 °C en estado sólido; donde el metal se selecciona entre rutenio, cobre, níquel y hierro, para proporcionar el sustrato con metal pulverizado, llevándose a cabo este paso después de reducir la presión hasta entre 10^4 - 10^5 Pa pero antes de aumentar la temperatura hasta 500-1050 °C.

30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde cualquiera de los sustratos de la etapa a) se selecciona del grupo que consiste en silicio, cuarzo, y cerámica.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, donde el metal es el cobre.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, donde la temperatura de la etapa a) es de 800 a 1050 °C.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde la temperatura es de 970 a 1000 °C.
11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la atmósfera reductora es de un gas seleccionado del grupo que consiste en: H₂, y un hidruro de un elemento de los grupos 13, 14, 15, y 16 de la tabla periódica según la actual numeración IUPAC de los grupos de elementos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el gas es H₂.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde el metal es el cobre y la atmósfera controlada de la etapa c) es una atmósfera oxidante, con lo que el cobre se extrae del sustrato.
14. Dispositivo de depósito químico de vapor dispuesto para realizar las etapas de cualquiera de los procedimientos como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-13, que comprende:
- a) bien un reactor dispuesto para llevar a cabo un procedimiento de depósito químico de vapor y un procedimiento de pulverización catódica in situ, o bien una cámara de alto vacío (7) dispuesta para llevar a cabo el procedimiento de pulverización catódica, acoplado por medio de un tubo de cuarzo horizontal (3) a un horno de depósito químico de vapor (2) dispuesto para llevar a cabo un procedimiento de depósito químico de vapor y
- b) un sistema de gestión de gases (11) dispuesto para controlar la presión parcial de gas necesaria para cada procedimiento, CVD y pulverización catódica, y para controlar la introducción de gas precursor de carbono durante el procedimiento de CVD; donde el sistema de gestión de gases comprende un sistema de inyección de gases (6) que

consiste en al menos una secuencia de 4 válvulas en serie (2+2) con una cámara de despresurización en medio de ellas, siendo cada válvula controlada de forma independiente ya que están conectadas a sistemas de vacío independientes.

5 15. Dispositivo de depósito químico de vapor según la reivindicación 14, que comprende además:

c) una pre-cámara (1) que permite una rápida introducción de muestras en la cámara de alto vacío o en el reactor;

10

d) un sistema de vacío con bombas mecánicas, constituido por dos líneas de vacío, una para los procesos reactivos y la otra para gases oxidantes; que está dispuesto para alcanzar una presión del sistema del orden de 10^{-5} Pa, y

15 e) un analizador de gas residual (10) montado en la cámara (7) o en el reactor y dispuesto para registrar de manera continua la presión parcial de especies como una función de su relación de masa atómica a la carga (m/q) y para monitorizar los procesos de vacío.

20 16. Dispositivo de depósito químico de vapor según cualquiera de las reivindicaciones 14-15, que comprende además:

f) un sistema de control informático que comprende un ordenador y un producto de programa informático que comprende instrucciones de programa para hacer que un
25 ordenador lleve a cabo el procedimiento de preparación de las estructuras de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1-13.

30

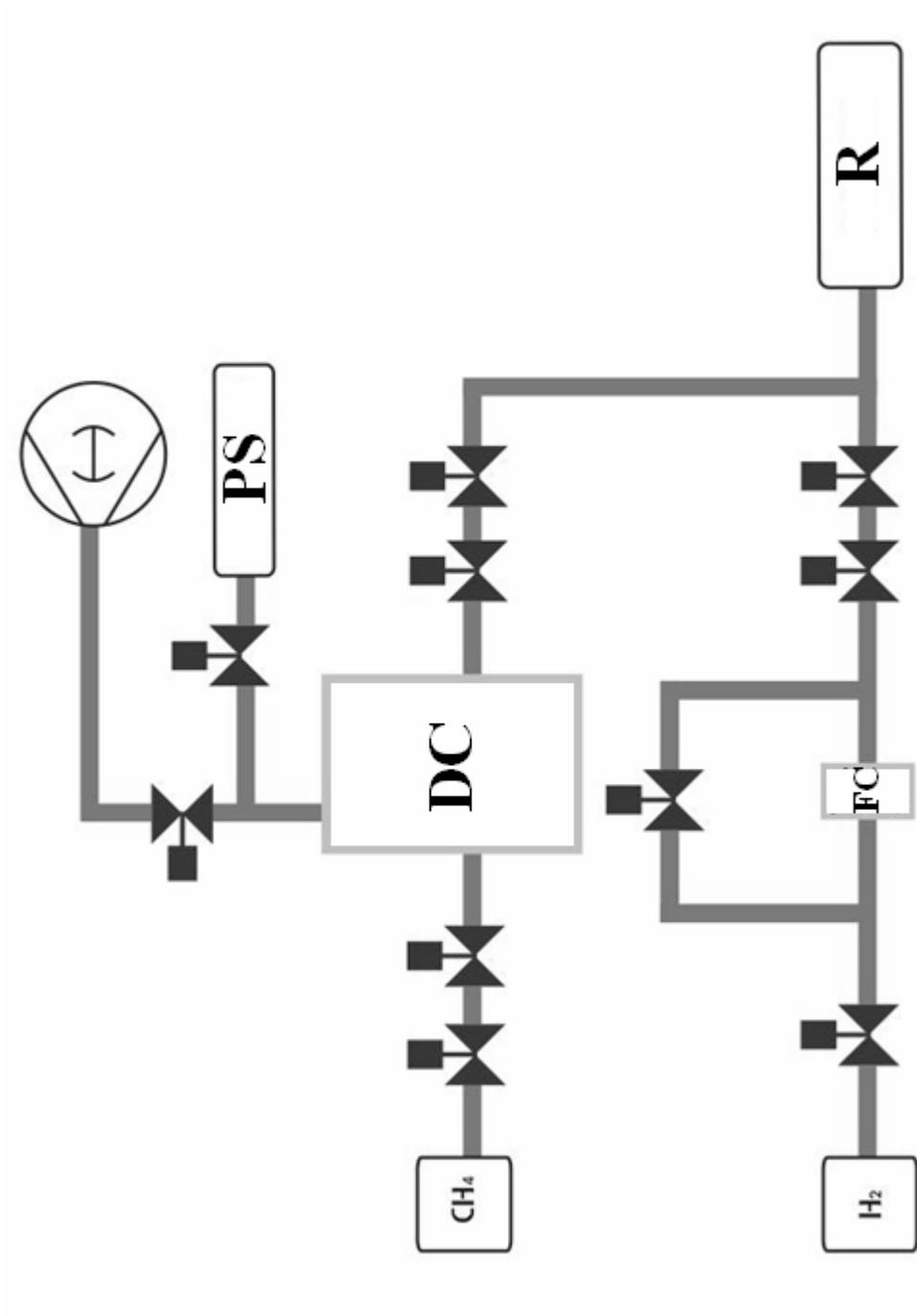


FIG 2

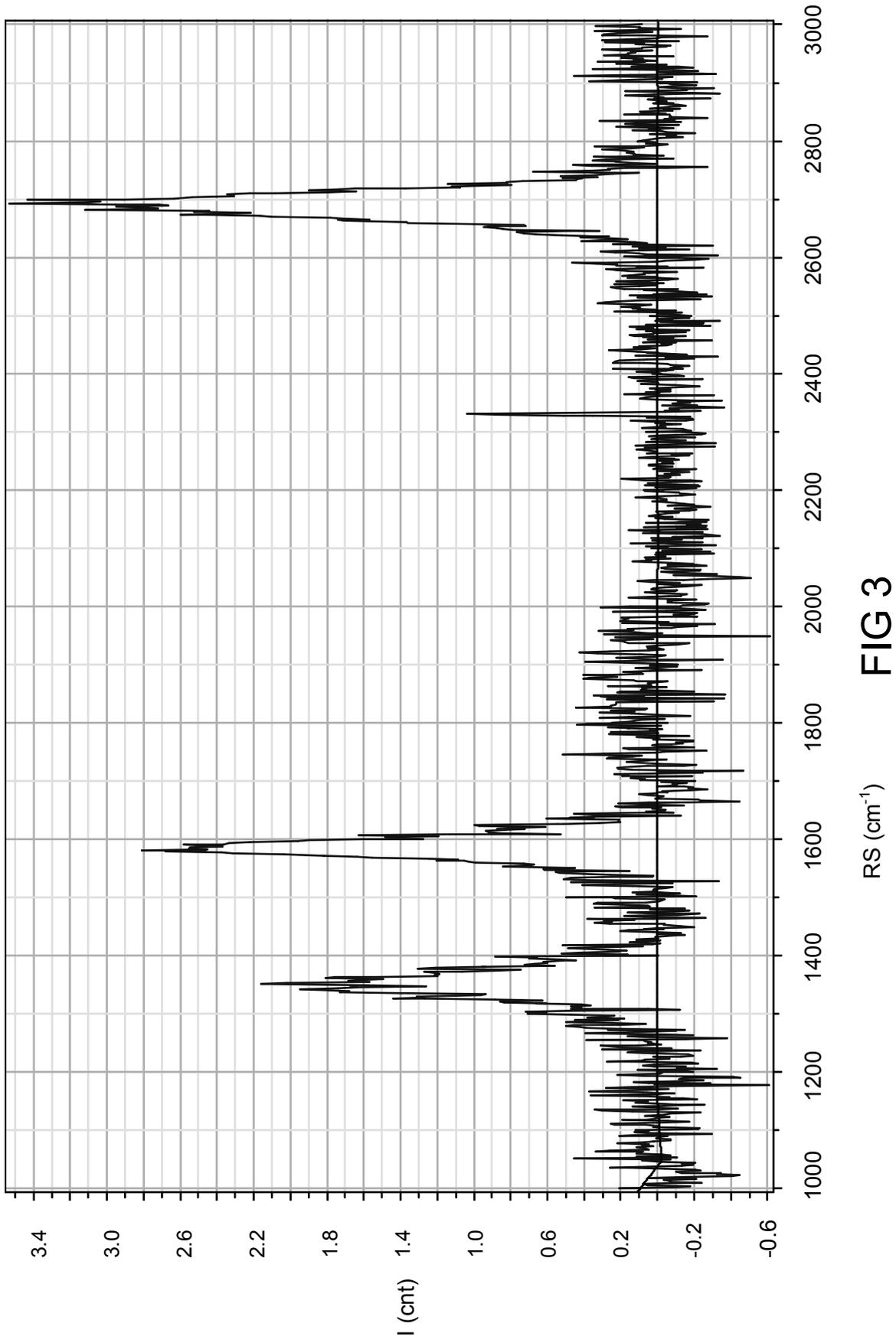
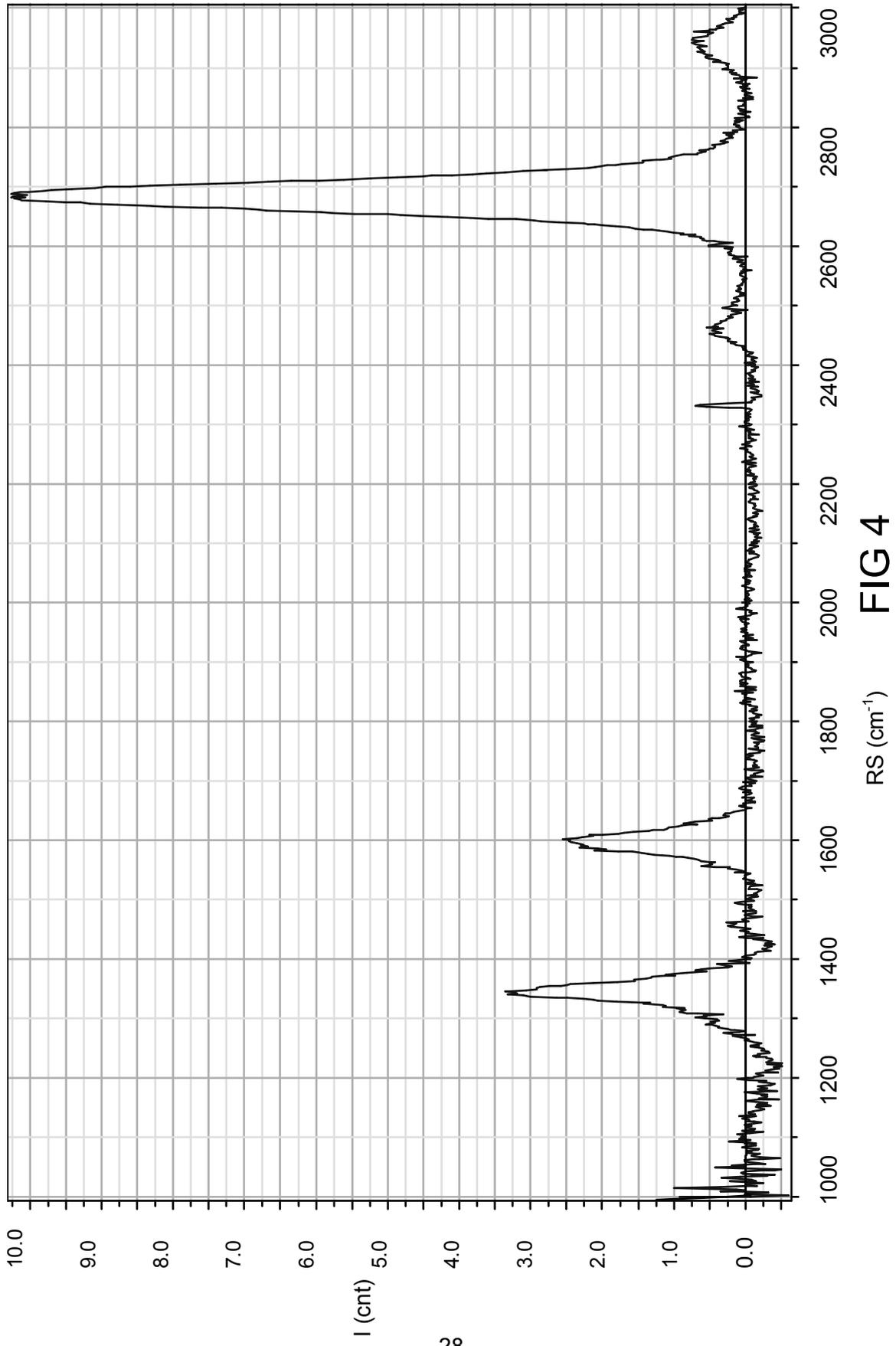


FIG 3



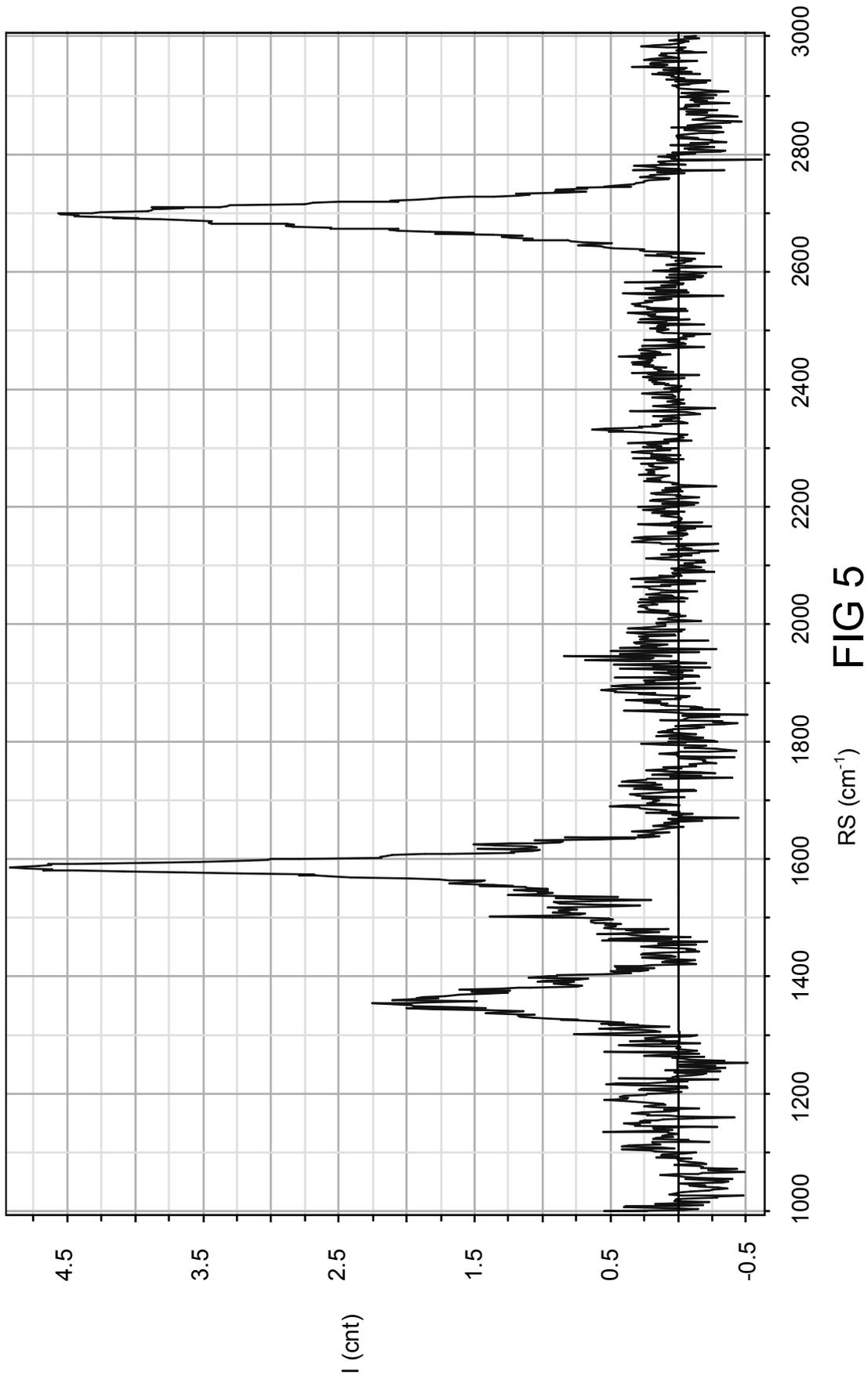


FIG 5

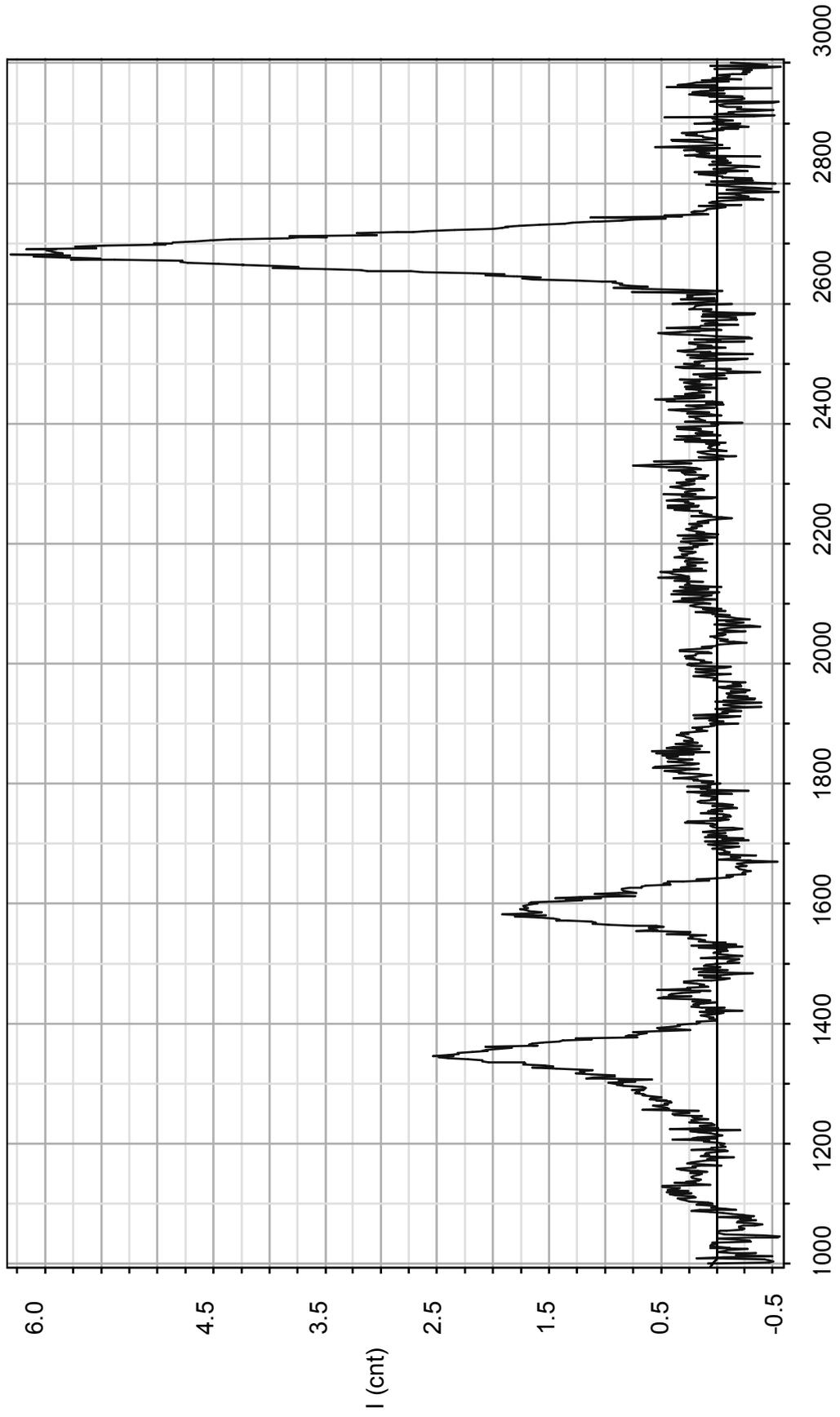


FIG 6

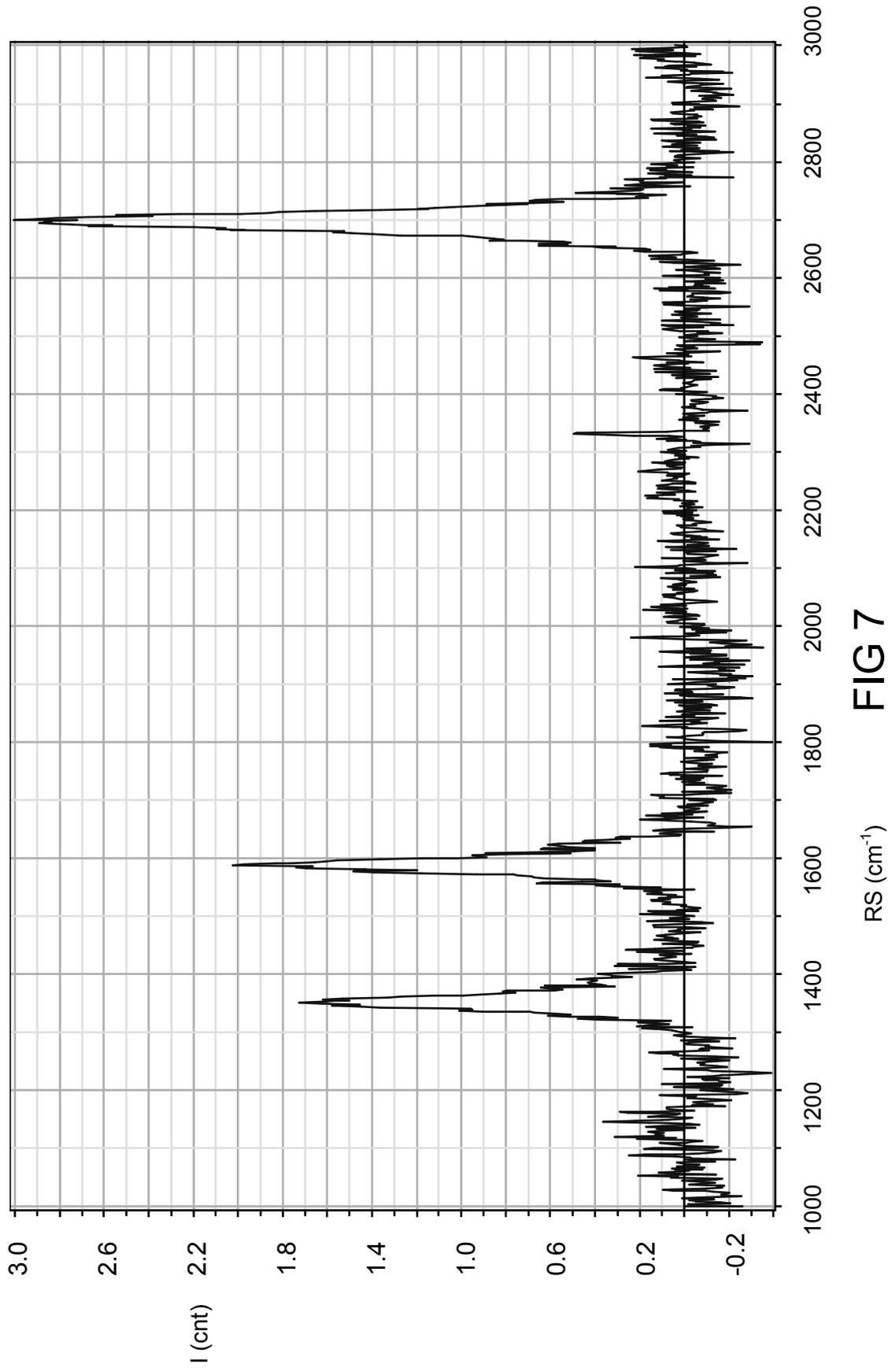


FIG 7



- ②① N.º solicitud: 201330585
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.04.2013
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	HAN, Z., et al., Suppression of multilayer grapheme patches during graphene growth, Condensed Matter, 2012, [en línea], [recuperado el 09.01.2014], recuperado de Internet: <http://arxiv.org/abs/1205.1337>.	1-16
A	SI, F.T., et al., Effects of ambient conditions on the quality of graphene synthesized by chemical vapor deposition, Vacuum, 2012, Vol. 86, pág. 1867-1870, ISSN 0042-207X Doi: doi:10.1016/j.vacuum.2012.04.035.	1-16
A	REGMI, M., et al., The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu, Carbon, 2012, Vol. 50, págs. 134-141, ISSN 0008-6223 Doi: doi:10.1016/j.carbon.2011.07.063.	1-16
A	LIU, W., et al., Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, Carbon, 2011, Vol. 49, págs. 4122-4130, ISSN 0008-6223 Doi: doi:10.1016/j.carbon.2011.05.047.	1-16
A	WO 2012031238 A2 (UNIV MICHIGAN et al.) 08.03.2012	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.01.2014

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/04 (2006.01)

C23C16/26 (2006.01)

B82Y40/00 (2011.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C01B, C23C, B82Y

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 20.01.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-16	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	HAN, Z., et al., Suppression of multilayer grapheme patches during graphene growth, Condensed Matter, 2012.	
D02	SI, F.T., et al., Effects of ambient conditions on the quality of graphene synthesized by chemical vapor deposition, Vacuum, 2012, Vol. 86, pág. 1867-1870.	24.04.2012
D03	REGMI, M., et al., The effect of growth parameters on the intrinsic properties of large-area single layer graphene grown by chemical vapor deposition on Cu, Carbon, 2011, Vol. 50, págs. 134-141.	27.07.2011
D04	LIU, W., et al., Synthesis of high-quality monolayer and bilayer graphene on copper using chemical vapor deposition, Carbon, 2011, Vol. 49, págs. 4122-4130.	19.05.2011
D05	WO 2012031238 A2 (UNIV MICHIGAN et al.)	08.03.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar una estructura de grafeno de 1 a 5 capas y el dispositivo para realizar dicho procedimiento.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de una estructura continua de grafeno sobre un sustrato de cobre, mediante deposición química en fase vapor, en el que se introduce, de forma alterna, una mezcla de gases que comprende CH₄, H₂ y Ar, o una mezcla como la anterior pero sin el metano. La presión total de la cámara se mantiene constante.

Los documentos D02 y D03 divulgan un procedimiento de preparación de una estructura continua de grafeno sobre un sustrato de cobre, mediante deposición química en fase vapor, en el que se introduce una mezcla de gases que comprende CH₄, H₂ y Ar. Se analiza el efecto de la variación de la presión total, que se regula mediante la apertura, de forma automática de la válvula de salida, y también se analiza el efecto de la relación de flujos de metano e hidrógeno.

El documento D04 divulga un procedimiento de preparación de una estructura continua de grafeno sobre un sustrato de cobre, mediante deposición química en fase vapor, en el que se introduce una mezcla de gases que comprende CH₄, H₂ y Ar. Se analiza el efecto de la variación de la presión parcial del metano en la estructura del grafeno.

El documento D05 divulga un procedimiento de preparación de una estructura continua de grafeno sobre un sustrato de cobre, mediante deposición química en fase vapor, a partir de una mezcla gaseosa que comprende CH₄, pero no H₂.

Ninguno de los documentos citados divulga un procedimiento de preparación de una estructura de grafeno de 1 a 5 capas, mediante deposición química en fase vapor, en el que se introduce un gas precursor de carbono con una secuencia sincronizada de pulsos, donde cada pulso tiene un tiempo específico de escape del gas precursor debido al bombeo.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a este procedimiento a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 16, presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).