

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 804**

51 Int. Cl.:

**C01B 31/04** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

**B82Y 40/00** (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.09.2008 E 08801827 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2015 EP 2188212**

54 Título: **Método para producir capas de grafeno**

30 Prioridad:

**03.09.2007 DE 102007041820**

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

**08.02.2016**

73 Titular/es:

**UNIVERSITAT BIELEFELD (100.0%)  
UNIVERSITATSSTRASSE 25  
33615 BIELEFELD, DE**

72 Inventor/es:

**GÖLZHÄUSER, ARMIN y  
TURCHANIN, ANDREY**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 558 804 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para producir capas de grafeno

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar capas de grafeno consistentes en 1 a 3 estratos atómicos, que comprende el paso de calentar al menos una monocapa con compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000$  K, y a capas de grafeno que pueden obtenerse mediante este procedimiento.

En el estado de la técnica se conocen capas de grafeno y, o bien se obtienen descascarando un cristal de grafito de alta pureza, o bien se producen por pirólisis de carburo de silicio, por calentamiento de  $C_2H_6$  sobre Pt(111), o a partir de óxidos de grafeno. Sin embargo, estos procedimientos para preparar capas de grafeno están sometidos a considerables restricciones y se pueden aplicar sólo de manera limitada.

Por tanto, la presente invención tiene por objeto poner a disposición un nuevo procedimiento para preparar capas de grafeno consistentes en 1 a 3 estratos atómicos, que también debe permitir una estructuración lateral ex profeso de una superficie de sustrato a escala nanométrica. En particular, se debe hacer posible crear estructuras de capas de grafeno a escala nanométrica sobre diferentes sustratos.

Este objeto se consigue mediante las realizaciones caracterizadas en las reivindicaciones.

En particular, se pone a disposición un procedimiento para preparar capas de grafeno consistentes en 1 a 3 estratos atómicos, que comprende el paso de calentar al menos una monocapa con compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000$  K, estando la monocapa seleccionada de compuestos aromáticos, seleccionados del grupo consistente en fenilo, bifenilo, terfenilo, naftaleno y antraceno, y/o compuestos heteroaromáticos, seleccionados del grupo consistente en biperidina, terpiridina, tiofeno, bitienilo, tertienilo y pirrol.

La expresión "capa de grafeno" significa, según la presente invención, una capa compuesta predominantemente de carbono, eléctricamente conductora, que consiste en 1 a 3 estratos atómicos. El grosor de capa de la capa de grafeno preparada según la invención se sitúa preferiblemente por debajo de 2 nm.

La monocapa con compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral, o monocapa reticulada en dirección lateral, puede formarse por reticulación de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que tienen preferiblemente grupos de anclaje. Preferiblemente, la monocapa reticulada en dirección lateral se forma mediante tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa (no reticulada) constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje.

En el procedimiento según la invención, la monocapa que es reticulable, en particular, mediante tratamiento con radiación de alta energía, está constituida por compuestos aromáticos seleccionados del grupo consistente en fenilo, bifenilo, terfenilo, naftaleno y antraceno, y/o compuestos heteroaromáticos seleccionados del grupo consistente en biperidina, terpiridina, tiofeno, bitienilo, tertienilo y pirrol.

La reticulación de la monocapa en dirección lateral se efectúa preferiblemente mediante radiación de alta energía. En particular, la reticulación de la monocapa en dirección lateral se puede lograr mediante tratamiento con radiación de electrones, radiación de plasma, radiación de rayos X, radiación  $\beta$ , radiación  $\gamma$ , radiación VUV, radiación EUV o radiación UV.

Los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular presentan preferiblemente grupos de anclaje. Si los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular presentan grupos de anclaje, la monocapa de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular puede unirse fácilmente en forma de monocapa a un gran número de sustratos. Se puede realizar una unión de la monocapa reticulada a un sustrato por fisisorción (es decir, con una energía de unión de hasta aproximadamente 0,5 eV/átomo o  $<41,9$  kJ/mol) o por quimisorción (es decir, con una energía de unión superior a 0,5 eV/átomo o  $\geq 41,9$  kJ/mol), por ejemplo mediante el establecimiento de enlaces covalentes. Los grupos de anclaje pueden estar seleccionados del grupo consistente en grupos carboxi, tio, triclorosililo, trialcoxililo, fosfonato, ácido hidroxámico y fosfato. Los grupos de anclaje pueden estar unidos covalentemente por medio de un distanciador con una longitud de 1 a 10 grupos metileno a la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, reticulada en dirección lateral.

Un experto en la técnica es capaz de adaptar de manera adecuada la naturaleza del grupo de anclaje, al material de sustrato deseado en cada caso. Por ejemplo, para superficies de silicio oxidadas son adecuados como grupos de anclaje, en particular, tricloro- o trialcoxilanos como, por ejemplo, trimetoxisilano, trietoxisilano, etc. Para superficies de silicio hidrogenadas se pueden utilizar para el anclaje grupos alcohol. Para superficies de oro y plata entran en consideración como grupos de anclaje grupos tio, por ejemplo, y para superficies metálicas oxidadas, tales como

hierro o cromo, son adecuados ácidos fosfónicos, ácidos carboxílicos o ácidos hidroxámicos.

La monocapa reticulada en dirección lateral que se puede preparar mediante tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular puede estar quimisorbida o fisisorbida sobre un sustrato, o bien estar exenta o no presentarse unida a una superficie de sustrato.

Se puede preparar una monocapa reticulada en dirección lateral, que esté quimisorbida o unida covalentemente sobre un sustrato, mediante aplicación de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje, sobre un sustrato, y tratamiento con radiación de alta energía.

Si se desea, se puede transferir la monocapa reticulada en dirección lateral a otro sustrato utilizando un medio de transferencia adecuado. Por ejemplo, una monocapa reticulada en dirección lateral que está aplicada sobre un sustrato de oro, sustrato de silicio o sustrato de nitruro de silicio puede transferirse, utilizando un medio de transferencia adecuado, a otro sustrato, preferiblemente un sustrato térmicamente estable tal como óxido de silicio, óxido de aluminio, vidrio, platino, iridio, wolframio o molibdeno.

Se puede preparar una monocapa reticulada en dirección lateral, que esté exenta o no se presente unida a una superficie de sustrato, mediante aplicación de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje, sobre un sustrato, tratamiento con radiación de alta energía y escisión de las uniones entre la monocapa reticulada y un sustrato, preferiblemente escisión de una unión covalente entre grupos de anclaje de la monocapa reticulada y un sustrato. Un experto en la técnica es capaz de seleccionar condiciones apropiadas para la escisión de la unión entre la monocapa reticulada y el sustrato. Por ejemplo, la unión entre una monocapa formada por bifeniltiol, reticulada, y oro como sustrato se puede escindir mediante tratamiento con vapor de yodo.

En otra realización, se puede preparar una monocapa reticulada en dirección lateral, que esté exenta o no se presente unida a una superficie de sustrato, mediante aplicación de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular sobre una capa de sacrificio o capa intermedia sobre un sustrato, tratamiento con radiación de alta energía y disolución de la capa de sacrificio o capa intermedia entre la monocapa reticulada y un sustrato. Un experto en la técnica es capaz de seleccionar materiales apropiados para tales capas de sacrificio, que están dispuestas entre la monocapa reticulada y el sustrato. Por ejemplo, una capa de nitruro de silicio como capa de sacrificio entre una monocapa reticulada y un sustrato tal como silicio, se puede eliminar por tratamiento con ácido fluorhídrico.

La escisión de las uniones entre una monocapa reticulada en dirección lateral y un sustrato y la disolución de una capa de sacrificio o capa intermedia entre una monocapa reticulada en dirección lateral y un sustrato se puede realizar, por ejemplo, como se describe en *Advanced Materials* 2005, 17, 2583-2587, pero sin quedar limitado a ello. Mediante estas maneras de procedimiento es posible, por ejemplo, formar una monocapa reticulada en dirección lateral exenta o no unida a una superficie de sustrato, que pueda utilizarse para preparar capas de grafeno en el paso conforme a la invención de calentar al menos una monocapa con compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000\text{ K}$ .

El sustrato puede presentar cavidades en algunas zonas. Por ejemplo, es posible que el sustrato presente orificios, depresiones o surcos. El sustrato también puede presentarse en forma de una rejilla o con una forma a modo de rejilla. Preferiblemente, el sustrato está constituido por un material térmicamente resistente, tal como wolframio. Una capa de grafeno preparada según la presente invención puede estar soportada sobre un sustrato, o simplemente reposar sobre un sustrato, y extenderse sobre, o cubrir, cavidades en algunas zonas del sustrato.

Según una realización de la presente invención, es posible que se forme la monocapa reticulada en dirección lateral por reticulación de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje, sobre un primer sustrato, tal como oro, silicio o nitruro de silicio, a continuación se transfiera la monocapa reticulada en dirección lateral a un segundo sustrato térmicamente estable, tal como óxido de silicio, óxido de aluminio, vidrio, platino, iridio, wolframio o molibdeno, y se caliente sobre este sustrato térmicamente estable, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000\text{ K}$ .

No obstante, también es posible que se forme la monocapa reticulada en dirección lateral por reticulación de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje, sobre un primer sustrato, tal como oro, silicio, nitruro de silicio, platino o iridio, se caliente sobre el sustrato la monocapa reticulada en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000\text{ K}$ , y a continuación se la transfiera a un segundo sustrato, tal como óxido de silicio o vidrio.

En una realización particularmente preferida de la presente invención, se forma la monocapa reticulada en dirección lateral por reticulación de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, que preferiblemente presentan grupos de anclaje, sobre un sustrato tal como óxido de silicio, y se calienta la monocapa reticulada en dirección lateral sobre el sustrato, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de

>1.000 K para formar una capa de grafeno eléctricamente conductora sobre óxido de silicio. De esta manera es posible, por ejemplo, formar una capa eléctricamente conductora sobre superficies de aislantes, como por ejemplo vidrio. Tales disposiciones pueden encontrar aplicación, por ejemplo, en monitores y/o células solares.

5 El sustrato puede estar seleccionado del grupo consistente en oro, plata, titanio, circonio, vanadio, cromo, manganeso, wolframio, molibdeno, platino, aluminio, hierro, acero, silicio, germanio, fosforo de indio, arseniuro de galio y óxidos o aleaciones o mezclas de los mismos, así como grafito, óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés) y vidrios de silicato o de borato.

10 En una realización de la presente invención, la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular puede portar en su superficie grupos funcionales seleccionados de átomos de halógeno, grupos carboxi, trifluorometilo, amino, nitro, ciano, tiol, hidroxilo o carbonilo. Las moléculas o unidades de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular que constituyen la monocapa pueden así estar acopladas químicamente, por medio de un grupo de anclaje, a una superficie de sustrato subyacente o unidas covalentemente a la misma.

15 En una realización particularmente preferida de la presente invención, una monocapa constituida por unidades de bifenilo puede estar unida covalentemente, a través de grupos tio como grupos de anclaje, a una superficie de sustrato correspondiente, en particular de oro o plata.

La monocapa que puede reticularse mediante tratamiento con radiación de alta energía tiene un grosor de sólo unos pocos estratos atómicos, prefiriéndose un grosor de capa en el intervalo de 0,3 nm a 3 nm.

20 Si la superficie de un material de sustrato se presenta atómicamente plana y homogénea, es decir, por ejemplo no presenta dislocaciones de borde o defectos, también la capa de grafeno es atómicamente plana, homogénea y libre de defectos, y forma una película casi idealmente lisa sobre una superficie de sustrato. La capa de grafeno se adapta a la morfología del sustrato. De esta manera, también objetos con morfologías superficiales tridimensionales se pueden cubrir con una capa de grafeno de grosor definido.

25 Según una realización preferida de la presente invención, el procedimiento según la invención para preparar capas de grafeno comprende los pasos de:

- procurar un sustrato,
- eventualmente modificar la superficie del sustrato,
- aplicar una monocapa de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, por unión covalente a través de grupos de anclaje o fisorción sobre una superficie del sustrato,
- tratar con radiación de alta energía al menos en algunas zonas el sustrato obtenido, de modo que la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, unida covalentemente a través de grupos de anclaje o mediante fisorción a la superficie del sustrato, se reticule (en las zonas tratadas con radiación de alta energía) covalentemente en dirección lateral,
- eventualmente transferir la monocapa reticulada en dirección lateral desde el sustrato antes descrito a otro sustrato, con preferencia térmicamente estable, y
- calentar la monocapa reticulada en dirección lateral, que se ha formado mediante tratamiento con radiación de alta energía, al menos en algunas zonas, de la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de >1.000 K.

45 Se entiende por "sustrato térmicamente estable" un sustrato que es estable y esencialmente se mantiene inalterado en el paso de calentar bajo vacío la monocapa reticulada en dirección lateral. Un sustrato térmicamente estable es estable y esencialmente no se altera a >1.000 K, de manera particularmente preferible >1.600 K, y aún más preferiblemente >2.000 K. Lo más preferiblemente, el sustrato térmicamente estable es térmicamente estable incluso a >3.000 K y se mantiene esencialmente inalterado en el paso de calentamiento.

50 La capa de grafeno formada puede permanecer directamente sobre un sustrato o bien disponerse sobre un sustrato, por ejemplo por disolución de una capa de sacrificio dispuesta entre la capa de grafeno formada y un sustrato, análogamente a como se ha descrito más arriba. Es posible, además, que la capa de grafeno formada esté dispuesta de manera exenta sobre un sustrato. Esto se puede conseguir, en particular, utilizando en el paso de calentar la monocapa reticulada en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de >1.000 K, una monocapa reticulada en dirección lateral que esté exenta.

La monocapa aplicada se reticula covalentemente en dirección lateral cuando se trata con radiación de alta energía, preferiblemente radiación de rayos X, radiación  $\beta$ , radiación  $\gamma$ , radiación VUV, radiación EUV o radiación UV, de modo que se origina sobre la superficie de sustrato una capa delgada y estable, fisorbida o unida covalentemente.

Mediante la reticulación en dirección lateral, las monocapas constituidas por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular consiguen elevada estabilidad mecánica y química, y protegen eficazmente la superficie de sustrato subyacente frente a daños o agentes corrosivos. Además, una monocapa reticulada en dirección lateral, fisisorbida o unida covalentemente a través de grupos de anclaje a la superficie de un sustrato, que se puede preparar por tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, es térmicamente estable y presenta una excelente adhesión sobre un sustrato adecuado.

En una realización del procedimiento según la invención, la reticulación con estructuración lateral se puede llevar a cabo mediante radiación ionizante de electrones, iones o fotones finamente enfocada. El enfoque y el barrido del haz sobre las zonas a estructurar se puede realizar por medio de elementos electrón-ópticos o ión-ópticos, como por ejemplo en la litografía por haz de electrones con microscopios electrónicos de barrido o la litografía con iones enfocados (FIB, por sus siglas en inglés). Preferiblemente, la estructuración también puede llevarse a cabo mediante procedimientos de sonda local. En éstos, el enfoque de electrones, iones o fotones se garantiza por la pequeñez de la fuente de electrones, iones o fotones (sonda local). Después, se guía la sonda local a distancias entre 0,1 nm y 1.000 nm sobre las zonas a estructurar. Como sondas locales para electrones son adecuadas, en particular, las puntas de microscopios de efecto túnel de barrido (STM), microscopios de fuerza atómica (AFM) y puntas emisoras de campo atómicamente definidas que, por ejemplo, han sido preparadas por el procedimiento de Müller *et al.* (Ultramicroscopy 50, 57 (1993)). Estas últimas son particularmente adecuadas como sondas locales para la estructuración a distancias mayores (>10 nm) entre sonda y muestra, y también pueden utilizarse como fuentes de iones de campo. Para la estructuración con fotones son adecuadas finas puntas hechas de vidrio u otro material conductor de fotones, como las utilizadas en microscopios ópticos de campo cercano (SNOM). En todos los procedimientos de sonda local, se coloca la sonda local directamente sobre las zonas que han de resultar expuestas, por medio de una unidad posicionadora, por ejemplo constituida por elementos piezocerámicos.

Si en lugar de una monocapa de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular se aplican moléculas o unidades, por ejemplo, saturadas, fisisorbidas o unidas covalentemente por medio de un grupo de anclaje a una de superficie de sustrato, tales como ciclohexilo, biciclohexilo, terciclohexilo, naftaleno o antraceno parcial o completamente hidrogenados, o compuestos heteroaromáticos parcial o completamente hidrogenados, debido al tratamiento con radiación de alta energía se puede producir, además de la reticulación en dirección lateral, también una deshidrogenación para proporcionar los correspondientes compuestos aromáticos o heteroaromáticos. Si están unidos grupos nitro a la superficie de la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, en el procedimiento según la invención también puede tener lugar, en la zona de acción de la radiación reticulante, una conversión de estos grupos nitro a grupos amino.

En una realización adicional del procedimiento según la invención, el tratamiento con radiación de alta energía puede llevarse a cabo utilizando una máscara de sombra de manera que solamente se expongan o irradien zonas espacialmente definidas de la monocapa aplicada sobre la superficie del sustrato, con lo que se crea sobre el sustrato una superficie estructurada con zonas protegidas y sin proteger, es decir, las zonas expuestas están protegidas y las zonas no expuestas están sin proteger. El producto preparado según la invención puede utilizarse así como reservante negativo.

A continuación se pueden eliminar los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular fisisorbidos o unidos covalentemente o quimisorbidos, preferiblemente unidos a través de grupos de anclaje (es decir, que no son parte de la monocapa reticulada en dirección lateral), que están presentes en zonas no expuestas o no irradiadas. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante un tratamiento térmico, por tratamiento con un disolvente adecuado o por tratamiento con un desorbente adecuado. Gracias a los procedimientos de estructuración mediante el uso de radiación de alta energía descritos en lo que antecede, es posible producir una monocapa reticulada en dirección lateral con una estructuración o creación de patrón a escala nanométrica. Si se eliminan después los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular adsorbidos o unidos covalentemente, preferiblemente unidos a través de grupos de anclaje, que están presentes en zonas no expuestas o no irradiadas, y se calienta luego el sustrato resultante, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de >1.000 K, se pueden producir así capas de grafeno con una estructuración o creación de patrón a escala nanométrica.

En otra realización, también es posible no eliminar los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular adsorbidos o unidos covalentemente, preferiblemente unidos a través de grupos de anclaje, que están presentes en zonas no expuestas o no irradiadas, y directamente calentar el sustrato resultante, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de >1.000 K. Con este modo de proceder se desorben térmicamente los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular adsorbidos o unidos covalentemente, preferiblemente unidos a través de grupos de anclaje, y los compuestos aromáticos y/o compuestos heteroaromáticos reticulados en dirección lateral, que forman la monocapa reticulada, se convierten en capas de grafeno con una estructuración o creación de patrón a escala nanométrica. De este modo se ha conseguido por primera vez crear capas de grafeno con una estructuración o creación de patrón ex profeso a escala nanométrica sobre un sustrato.

Para la irradiación con electrones se puede utilizar una fuente de electrones que ilumine una gran superficie, por ejemplo un "cañón proyector" o un montaje como el descrito en la Figura 2 de Hild *et al.*, Langmuir, 14, 342-346 (1998). Las energías electrónicas utilizadas pueden adaptarse en este caso dentro de un amplio intervalo, preferiblemente de 1 a 1.000 eV, a las respectivas películas orgánicas y sus sustratos. Por ejemplo, para la reticulación de 1,1'-bifenil-4-tiol sobre oro se utiliza radiación de electrones con 50 eV o 100 eV.

Para la estructuración lateral se puede utilizar una fuente de electrones que ilumine una gran superficie en combinación con una máscara de sombra, de manera que sólo se expongan a los electrones las zonas abiertas. Para la estructuración lateral son asimismo adecuados haces de electrones enfocados, que se pueden situar mediante un microscopio electrónico de barrido sobre las zonas a reticular. Además, se pueden utilizar directamente fuentes de electrones tales como, por ejemplo, puntas emisoras de campo, desde las cuales se emiten electrones en un pequeño campo angular, si se sitúan sobre las zonas a reticular por medio de elementos de emplazamiento adecuados (motores paso a paso, transductores piezoeléctricos).

Para la reticulación de gran superficie por medio de radiación electromagnética (por ejemplo radiación de rayos X, radiación ultravioleta) pueden utilizarse fuentes luminosas disponibles en el estado de la técnica. Para la estructuración lateral se plantean máscaras adecuadas para el intervalo respectivo de longitudes de onda o el barrido mediante guías ópticas adecuadas.

Antes de la aplicación de la monocapa se puede someter la superficie de un sustrato a una limpieza o modificación química. La limpieza se puede efectuar mediante simple enjuague de la superficie con agua o disolventes orgánicos como etanol, acetona o dimetilformamida, o mediante tratamiento con un plasma de oxígeno generado por radiación UV. Si se han de aplicar las monocapas con grupos de anclaje tales como grupos de ácido fosfónico, ácido carboxílico o ácido hidroxámico sobre superficies metálicas oxidadas, resulta ventajosa una oxidación previa controlada de la superficie metálica. Esto se puede realizar mediante tratamiento de la superficie metálica con agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, ácido de Caro o ácido nítrico. Una posibilidad adicional para la modificación de una superficie de sustrato consiste en la aplicación de una primera monocapa orgánica con grupos reactivos terminales tales como grupos amino, hidroxilo, cloro, bromo, carboxi o isocianato, a la que se acopla químicamente en un segundo paso, por medio de grupos funcionales apropiados, la monocapa propiamente a reticular.

La aplicación de la monocapa de compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular sobre un sustrato, se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante procedimientos de inmersión, vertido o revestimiento por rotación, por adsorción a partir de solución diluida o por deposición desde la fase gaseosa en vacío.

Según una realización del procedimiento conforme a la invención, el calentamiento de la al menos una monocapa con compuestos aromáticos y/o heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral se realiza bajo vacío. En este caso, el vacío aplicado en el procedimiento para preparar capas de grafeno se selecciona de tal manera que se pueda prevenir eficazmente una oxidación y/o contaminación con átomos extraños de la monocapa reticulada en dirección lateral y la capa de grafeno formada a partir de la misma en el paso de calentamiento. En el procedimiento para preparar capas de grafeno se aplica, por lo tanto, una presión de  $<1$  mbar, prefiriéndose una presión de  $<10^{-2}$  mbar y siendo particularmente preferida una presión de  $<10^{-3}$  mbar. En el procedimiento para preparar capas de grafeno se ha revelado muy adecuado un vacío en un intervalo de presión de  $10^{-2}$  mbar a  $10^{-12}$  mbar, siendo muy particularmente adecuado un vacío en un intervalo de presión de  $10^{-7}$  mbar a  $10^{-12}$  mbar (ultra alto vacío).

En otra realización del procedimiento según la invención, el calentamiento de la al menos una monocapa con compuestos aromáticos y/o heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral se lleva a cabo bajo gas inerte, entendiéndose también bajo la expresión "gas inerte", en el contexto de la presente invención, mezclas de un gas inerte e hidrógeno. El gas inerte puede ser cualquier gas inerte adecuado o su mezcla con hidrógeno. Preferiblemente, se utiliza argón o una mezcla de argón e hidrógeno.

El calentamiento de la monocapa reticulada en dirección lateral, que se puede preparar mediante tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular se lleva a cabo a una temperatura de  $>1.000$  K, y es particularmente preferida una temperatura de  $>1.300$  K. Es aún más preferida una temperatura de  $>1.600$  K. Si se lleva a cabo el calentamiento a temperaturas más elevadas (es decir, a temperaturas de  $>1.600$  K), se prefiere no usar como sustrato molibdeno o wolframio, ya que estos reaccionan con las capas de grafeno según la invención a estas temperaturas con formación de carburos.

Según otra realización preferida del procedimiento según la invención, el calentamiento de la monocapa reticulada en dirección lateral que se puede preparar mediante tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, se puede llevar a cabo a una temperatura de  $>2.000$  K, en particular a una temperatura de  $>2.500$  K o una temperatura de  $>3.000$  K.

El límite superior de temperatura para el paso de calentamiento de la monocapa reticulada en dirección lateral que se puede preparar mediante tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, viene determinado por la temperatura de sublimación del carbono y la temperatura de fusión o temperatura de descomposición del sustrato utilizado.

Además, se pone a disposición una capa de grafeno que se puede obtener según el procedimiento conforme a la presente invención definido en lo que antecede.

Mediante la aplicación del procedimiento según la invención es posible, en particular por medio de técnicas litográficas, preparar monocapas reticuladas en dirección lateral de cualquier forma y tamaño, que pueden convertirse en capas de grafeno de cualquier forma y tamaño.

Mediante la selección de parámetros de procedimiento (por ejemplo, energía y dosis) apropiados en la reticulación lateral y la temperatura y/o la presión, se puede controlar la pureza química (por ejemplo, el número de átomos extraños) y los defectos estructurales en las capas de grafeno.

Mediante el uso de monocapas químicamente funcionalizadas es posible la preparación de capas de grafeno químicamente dopadas y/o químicamente funcionalizadas.

Las áreas de aplicación de las capas de grafeno son los conductores eléctricos nanoscópicos, membranas conductoras en sensores de presión miniaturizados (por ejemplo, nanomicrofonos), sustratos en microscopía electrónica, el dopaje de grafeno para ajuste de la conductividad eléctrica y la funcionalización química de grafeno, por ejemplo, para la separación de sustancias (por ejemplo, como membrana o filtro).

La presente invención se explica con más detalle por medio de los siguientes ejemplos.

### Ejemplos

A) Preparación de una monocapa reticulada en dirección lateral por tratamiento con radiación de alta energía de una monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular:

#### Ejemplo A1

Se prepara una monocapa de 4-bifeniltiol sobre oro introduciendo en una solución etanólica 1 mmolar de 4-bifeniltiol, durante una hora, una oblea de silicio con una capa de oro de 100 nm de grosor depositada al vapor. A continuación se extrae la oblea, se enjuaga varias veces con etanol p.a. y se seca en corriente de nitrógeno. Para la reticulación de las capas, se irradia la oblea con la monocapa en una cámara de vacío ( $p =$  de  $10^{-5}$  a  $10^{-9}$  mbar) con un "cañón proyector" Leybold (tipo 869000) con electrones de energía 100 eV y una dosis de  $40.000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Una vez retirada de la cámara de vacío, se puede enviar la capa directamente a su uso previsto o bien se puede funcionalizar químicamente de manera adicional.

#### Ejemplo A2

Después de limpiar varias veces una superficie de acero inoxidable con soluciones comunes de detergente orgánico y enjuagar varias veces con agua desionizada, se prepara una monocapa de ácido terfenil-4-fosfónico mediante tratamiento de la superficie limpiada con una solución 1 milimolar de ácido terfenilfosfónico en dimetilformamida. Después de 12 horas se ha formado la monocapa, y se enjuaga el sustrato de acero una vez con dimetilformamida pura y una vez con agua desionizada. Después de ello se irradia y reticula la monocapa de la misma manera que en el Ejemplo 1. La energía de los electrones puede elevarse en este caso a 200 eV. Para la reticulación completa basta una dosis de  $30.000 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

#### Ejemplo A3

Se introduce una rueda dentada de silicio con un diámetro de 500  $\mu\text{m}$ , durante 1 minuto, en una mezcla de 3 partes de peróxido de hidrógeno al 30% y 1 parte de ácido sulfúrico concentrado. Después se enjuaga con agua desionizada y se introduce en una solución 1 mmolar de 4-triclorosililbifenilo en tetrahidrofurano. Al cabo de dos horas se extrae la rueda dentada, se enjuaga con tetrahidrofurano, se seca en una corriente de nitrógeno y se somete al mismo procedimiento de irradiación y reticulación que en el Ejemplo 1. Se obtiene una capa superficial reticulada estable y continua, que protege eficazmente la rueda dentada contra la abrasión mecánica.

#### Ejemplo A4

Se preparan análogamente al Ejemplo 1 monocapas de 4,4'-nitrobifeniltiol sobre una superficie de oro. Antes de la irradiación se cubre la capa con una máscara de sombra metálica. Después de la irradiación, que se lleva a cabo como en el Ejemplo 1, los grupos nitro de las zonas expuestas se han convertido en grupos amino, y la capa se ha reticulado en estos lugares. Las zonas restantes de la capa, cubiertas por la máscara, se mantienen inalteradas. Los grupos amino originados por la irradiación pueden acilarse después, por ejemplo por tratamiento con un

isocianato, un cloruro de ácido o anhídrido de ácido, en un disolvente orgánico tal como tetrahidrofurano o acetona.

B) Preparación de capas de grafeno por calentamiento de una monocapa reticulada en dirección lateral, bajo vacío, a una temperatura de  $>1.000$  K:

Ejemplo B1

- 5 Se transfiere sobre una rejilla de platino una monocapa de 4'-[(3-trimetoxisilil)propoxi]-[1,1'-bifenil]-4-carbonitrilo formada sobre nitruro de silicio, reticulada en dirección lateral, y se calienta a  $1.500$  K, a una presión de  $10^{-5}$  mbar.

Ejemplo B2

Se transfiere sobre un sustrato de platino una monocapa de 4-bifeniltiol formada sobre oro, reticulada en dirección lateral, y se calienta a  $1.800$  K, a una presión de  $10^{-8}$  mbar.

- 10 Ejemplo B3

Se transfiere sobre un sustrato de iridio una monocapa de 4-bifeniltiol formada sobre oro, reticulada en dirección lateral, y se calienta a  $2.000$  K, a una presión de  $10^{-6}$  mbar.

- 15 Las capas de grafeno formadas en los Ejemplos B1 a B3 muestran, tras calentar a la temperatura respectivamente especificada, bajo la presión correspondiente, las propiedades deseadas tales como un grosor  $<2$  nm y conductividad eléctrica.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar capas de grafeno consistentes en 1 a 3 estratos atómicos, que comprende el paso de calentar al menos una monocapa con compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular reticulados en dirección lateral, bajo vacío o gas inerte, a una temperatura de  $>1.000$  K, estando la monocapa seleccionada de compuestos aromáticos, seleccionados del grupo consistente en fenilo, bifenilo, terfenilo, naftaleno y antraceno, y/o compuestos heteroaromáticos, seleccionados del grupo consistente en bipyridina, terpiridina, tiofeno, bitienilo, tertienilo y pirrol.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde los compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular presentan grupos de anclaje.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde los grupos de anclaje están seleccionados del grupo consistente en grupos carboxi, tio, triclorosililo, trialcoxisililo, fosfonato, ácido hidroxámico y fosfato.
4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, en donde los grupos de anclaje están unidos covalentemente por medio de un espaciador con una longitud de 1 a 10 grupos metileno a la monocapa constituida por compuestos aromáticos y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular, reticulada en dirección lateral.
- 15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la monocapa reticulada en dirección lateral está fisisorbida o quimisorbida sobre un sustrato, o bien se presenta exenta.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde el sustrato presenta cavidades en algunas zonas.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en donde el sustrato está seleccionado del grupo consistente en oro, plata, titanio, circonio, vanadio, cromo, manganeso, wolframio, molibdeno, platino, iridio, aluminio, hierro, acero, silicio, germanio, fosforo de indio, arseniuro de galio y óxidos o aleaciones o mezclas de los mismos, así como grafito, óxido de indio y estaño (ITO) y vidrios de silicato o de borato.
- 20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la monocapa constituida por compuestos aromáticos de bajo peso molecular y/o compuestos heteroaromáticos de bajo peso molecular porta en su superficie grupos funcionales seleccionados de átomos de halógeno, grupos carboxi, trifluorometilo, amino, nitro, ciano, tiol, hidroxilo o carbonilo.
- 25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la monocapa está constituida por unidades de bifenilo y los grupos de anclaje son grupos tio.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la monocapa tiene un grosor de capa en el intervalo de 0,3 nm a 3 nm.
- 30 11. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el calentamiento se lleva a cabo bajo vacío en un intervalo de presión de  $10^{-7}$  mbar a  $10^{-12}$  mbar.
12. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el calentamiento se lleva a cabo bajo gas inerte.
- 35 13. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el calentamiento de la monocapa reticulada en dirección lateral se lleva a cabo a una temperatura de  $>1.600$  K.