

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 709**

21 Número de solicitud: 201631029

51 Int. Cl.:

C22F 1/08 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

27.07.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

12.12.2016

71 Solicitantes:

LA FARGA LACAMBRA, S.A.U. (70.0%)

CTRA. C-17, KM. 73,5

08508 LES MASIES DE VOLTREGA

(Barcelona) ES y

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (CSIC) (30.0%)**

72 Inventor/es:

FERRER CRUSELLAS, Núria;

RIERA FONTANA, Lluís;

PRATS ALFONSO, Elisabet;

GABRIEL BUGUÑA, Gemma;

GODIGNON, Philippe;

VILLA SANZ, Rosa;

PADILLA SÁNCHEZ, José Antonio;

ESPIELL ÁLVAREZ, Fernando;

SEGARRA RUBÍ, Mercè y

XURIGUERA MARTÍN, María Elena

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

54 Título: **Procedimiento de obtención de láminas de cobre como sustrato para la producción de grafeno de alta calidad**

57 Resumen:

La presente invención comprende un procedimiento para producir láminas de cobre con estructura cuasi-monocristalina, y un procedimiento de producción de grafeno de alta calidad utilizando dichas láminas de cobre como sustrato catalizador. También comprende una lámina de cobre para la producción de grafeno, obtenida por el procedimiento descrito en la presente invención, que presenta una estructura cuasi-monocristalina.

ES 2 593 709 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de láminas de cobre como sustrato para la producción de grafeno de alta calidad

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar láminas de cobre de estructura cuasi-monocristalina, así como a su aplicación como sustrato en la fabricación de grafeno.

10 **Antecedentes de la invención**

El grafeno es una única capa de átomos de carbono enlazados según un patrón hexagonal. Este material presenta una fuerza mecánica extremadamente elevada, así como una conductividad electrónica y térmica excepcionalmente elevada, lo que lo convierte en un material único con potenciales aplicaciones en numerosas áreas de la ciencia (Novoselov et al., Nature 490, 192-200, (2012)). El método de obtención y su manipulación están estrechamente relacionados con la calidad final del grafeno, lo que determinará las aplicaciones en las que podrá ser usado, como por ejemplo, en la fabricación de transistores (Ruoff, Colombo et al., Science 324 (5932), 1312-1314 (2009)).

20

Se conoce la deposición química de vapor o CVD (*Chemical Vapor Deposition*) sobre un sustrato metálico catalítico como una de las técnicas más habituales para la obtención de monocapas de grafeno. Durante los últimos años, el sustrato metálico catalítico de elección ha sido habitualmente níquel, pero este está siendo sustituido de manera progresiva por cobre porque este último permite un mejor control sobre el crecimiento de los granos de grafeno.

25

De hecho, en el proceso de deposición química de vapor, existen numerosos parámetros que afectan al crecimiento del grafeno, los cuales están estrechamente relacionados con las propiedades físicas del grafeno obtenido. Cai, Ruoff et al., Nano Lett. 11, 3519-3525, (2011), indican que los parámetros más relevantes para la fabricación de grafeno de alta calidad son la rugosidad, la presencia de límites de grano, la orientación cristalina de los granos, los defectos superficiales, la contaminación superficial y el contenido de oxígeno, entre otros. Pop, Lyding et al., Nano Lett. 11, 4547-4554, (2011), también insisten en la enorme importancia de la orientación de los granos en el crecimiento de grafeno, y además estudian la influencia de diferentes planos de difracción presentes en una misma lámina de cobre,

35

tales como (100), (111), (210), (511), (533) ó (632).

Existen numerosos documentos en el estado de la técnica que describen procedimientos para la fabricación de cobre y su aplicación como sustrato para el crecimiento de grafeno.

5 Concretamente, se ha descrito el uso de algunos sustratos de cobre y otros metales para mejorar la calidad del grafeno obtenido sobre ellos, y obtener grafeno de un tamaño de grano mayor.

10 En la solicitud de patente US 13/930,823 se describe un método de fabricación de grafeno, que comprende poner en contacto una película de cobre con un gas, aumentar la temperatura de dicha película durante un período de 40 minutos hasta alcanzar 1000°C aproximadamente, calentarla a 1000°C aproximadamente durante un período de alrededor de 1 hora, poner dicha película de cobre en contacto con un gas que contiene carbono durante aproximadamente 5 minutos, y enfriarla a temperatura ambiente para producir una
15 capa de grafeno sobre la misma. Sin embargo, en este documento no se incide en las propiedades de las láminas de cobre, sino que únicamente se describe la producción de grafeno, por lo que no se tiene en cuenta la calidad de lámina de cobre ni el procedimiento de preparación de la misma.

20 En la patente US9359212 se describen láminas de cobre de una pureza igual o superior a 99,95% en peso para la producción de grafeno, con una concentración de oxígeno igual o inferior a 200 ppm en peso y 60 grados de brillo de acuerdo con la normativa japonesa JIS Z8741. Dichas láminas de cobre presentan un tamaño medio de grano igual o superior a 100 µm, hasta un valor máximo de 1050 µm.

25 En la solicitud de patente EP2873744 se describe un método de fabricación de grafeno basado en una lámina de cobre como sustrato, que comprende diversas etapas: proporcionar hidrógeno gas y otro gas que contiene carbono mientras se coloca la lámina de cobre caliente en una cámara predeterminada, laminar una hoja de transferencia sobre la
30 superficie del grafeno, realizar el grabado ("*etching*") y extraer la lámina de cobre para fabricar grafeno mientras el grafeno se transfiere a la hoja de transferencia. Este método posee una elevada complejidad, y además requiere el uso de una lámina de transferencia para transferir el grafeno al sustrato.

35 La patente US9322096 describe un método para obtener grafeno por deposición química de vapor sobre una superficie de cobre de alta pureza. Dicha superficie de cobre se puede

obtener por deposición de una capa de cobre de alta pureza sobre una capa de cobre de menor pureza, mediante técnicas tales como deposición catódica, evaporación, galvanoplastia, deposición química de vapor u otros procesos de deposición de pureza elevada. Además, se puede someter la capa de cobre de alta pureza a un tratamiento 5 térmico a una temperatura entre aproximadamente 750°C y 1000°C para incrementar su tamaño de grano y reducir la densidad de frontera de grano. Sin embargo, este método requiere dos capas de cobre, una de baja pureza y otra de alta pureza.

Otro documento del estado de la técnica es la solicitud de patente JP2013006709, que 10 describe un método de fabricación de láminas de cobre que se utilizan como sustratos para la producción de grafeno de área superficial elevada a bajo coste. Las láminas de cobre descritas en este documento tienen un espesor inferior a 5 µm, y se obtienen mediante un tratamiento a 1000°C durante 1 hora en una atmósfera que contiene más de un 20% en volumen de hidrógeno, y el restante volumen de argón.

15 La patente JP5600129 describe un método de producción de grafeno multicapa sobre un área de gran extensión de un sustrato de catalizador metálico. El catalizador metálico, que es una aleación compuesta principalmente por cobre y níquel, se calienta hasta una temperatura predeterminada en la que se incrementa la síntesis del grafeno por la acción de 20 dicho catalizador.

La solicitud de patente EP2664580 describe láminas de cobre que presentan 60 grados de brillo y un tamaño de grano promedio igual o superior a 200 µm, que se obtienen por calentamiento a 1000°C durante 1 hora bajo atmósfera que contiene un 20% o más en 25 volumen de hidrógeno, y el volumen restante de argón. Estas láminas de cobre se utilizan posteriormente para la fabricación de grafeno de área elevada a bajo coste. En este documento se incluyen diversos ejemplos en los que se han utilizado diferentes tipos láminas de cobre, algunas de ellas libres de oxígeno (OF u “*oxygen free*”), como material de partida para fabricar los sustratos de la invención. En estos ejemplos, el tamaño máximo de 30 grano conseguido con una lámina de cobre OF mediante esta técnica es de 1000 µm, con unos valores de rugosidad superficial bajos.

Adicionalmente, los sustratos de cobre monocristalinos, sin límites de grano, con una orientación cristalina única y sin rugosidad tienen unos costes de fabricación elevados, y 35 normalmente poseen tamaños de grano pequeños, lo que dificulta la producción de grandes superficies de grafeno sobre los mismos.

De todo lo anterior se desprende la existencia de una necesidad de desarrollar nuevos procesos de fabricación de láminas de cobre con utilidad en la producción de grafeno, que permitan obtener sustratos de cobre con granos de gran tamaño, una orientación única y un grado de rugosidad muy bajo.

5

Descripción detallada de la invención

Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la obtención de láminas de cobre que presenten características adecuadas para su uso como sustrato catalizador en la producción de grafeno de alta calidad.

10

Dicho procedimiento incluye la producción de alambrones a partir de un material de partida de cobre, la posterior deformación plástica severa en frío de los mismos para la obtención de cobre con un grano de tamaño nanométrico o ultrafino, la laminación en frío de dicho cobre con un grano de tamaño nanométrico o ultrafino, y su posterior tratamiento térmico.

15

Por “tamaño de grano nanométrico” se entiende un tamaño de grano en estructuras microscópicas igual o inferior a 100 nm.

Por “tamaño de grano ultrafino” se entiende un tamaño de grano en estructuras microscópicas igual o inferior a 1 μ m.

20

Por “tamaño de grano gigantesco” se entiende en la presente invención un tamaño de grano superior a 0,5 cm.

25

El parámetro “ R_q ” se define según la norma ISO 4288 como la rugosidad media cuadrática de las alturas realizadas a partir de un perfil.

El parámetro “ S_q ” se define según la norma ISO 25178:2010 como la rugosidad media cuadrática de las alturas realizadas a partir de una superficie.

30

El término “estructura cuasi-monocristalina” es bien conocido en el campo de la técnica para referirse a aquellas estructuras microscópicas que se encuentran en la frontera entre la monocristalinidad y la policristalinidad, es decir, aquellas estructuras policristalinas que presentan un número de granos en superficie lo suficientemente bajo como para aproximarse al comportamiento y propiedades de un monocristal, pero sin llegar a serlo.

35

El término "aproximadamente", tal como se utiliza en la presente invención cuando precede a un valor de temperatura y se refiere al mismo, pretende designar cualquier valor de temperatura comprendido en un rango correspondiente al $\pm 10\%$ de su valor numérico, preferiblemente un rango correspondiente al $\pm 5\%$ de su valor numérico, más preferiblemente un rango correspondiente al $\pm 2\%$ de su valor numérico, y todavía más preferiblemente un rango correspondiente al $\pm 1\%$ de su valor numérico. Por ejemplo, "aproximadamente 100°C" debe interpretarse como un rango de 90°C a 110°C, preferiblemente un rango de 95°C a 105°C, más preferiblemente un rango de 98°C a 102°C, y todavía más preferiblemente un rango de 99°C a 101°C.

10

La invención comprende un procedimiento de obtención de láminas de cobre que presentan estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 cm y una orientación en al menos un 90% de la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15° que comprende:

15

(a) seleccionar un material de partida de cobre entre el grupo que consiste en cobre OF, cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno, cobre ETP o cualquier aleación de cobre seleccionada entre el grupo formado por:

20

- aleaciones de cobre de alta pureza con un 0,001-0,161% de peso atómico de uno o más elementos seleccionados entre Zn, Pb, Sn, Ni, Ag, Sb o Ar, descritas en la patente ES2360718.

25

- aleaciones de Cu 5N ("*five-nines cooper*") de 99,999% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente US6103188, y

30

- aleaciones de Cu 4N ("*four-nines cooper*") de 99,99% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente ES2159225.

35

(b) producir alambrones de cobre de 8 a 23 mm de diámetro a partir del material de partida seleccionado en la etapa (a) mediante un método seleccionado entre colada

continua en forma de palanquilla con laminación en caliente o colada vertical ascendente,

(c) someter los alambrones obtenidos en la etapa (b) a un proceso de deformación plástica severa en frío para la obtención de cobre con tamaño de grano nanométrico o ultrafino,

(d) laminar en frío el material obtenido en la etapa (c) con una deformación total igual o superior al 95%, y

(e) tratar térmicamente la lámina obtenida en la etapa (d) a una temperatura comprendida entre aproximadamente 700°C y 1070°C durante un tiempo igual o superior a 30 minutos en una atmósfera que comprende un volumen de hidrógeno igual o inferior al 8%, y el volumen restante de un gas o mezcla de gases seleccionado entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno o mezclas de argón y nitrógeno.

El material de cobre utilizado como producto de partida en la etapa (a) para llevar a cabo el procedimiento de obtención de las láminas de cobre de la invención se selecciona del grupo que consiste en, pero no limitado a: cobre OF o libre de oxígeno (“*oxygen free*” o C10200 según clasificación estándar ASTM), cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno, cobre ETP o electrolítico tenaz (“*electrolytic-tough-pitch*” o C11000 según clasificación estándar ASTM) o cualquier aleación de cobre seleccionada entre el grupo formado por:

- aleaciones de cobre de alta pureza con un 0,001-0,161% de peso atómico de uno o más elementos seleccionados entre Zn, Pb, Sn, Ni, Ag, Sb o Ar, descritas en la patente ES2360718.
- aleaciones de Cu 5N (“*five-nines cooper*”) de 99,999% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente US6103188, y
- aleaciones de Cu 4N (“*four-nines cooper*”) de 99,99% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente ES2159225.

Preferiblemente, el material de cobre utilizado como producto de partida en la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en cobre OF o libre de oxígeno (“*oxygen free*” o C10200 según clasificación estándar ASTM), cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno o cobre ETP o electrolítico tenaz (“*electrolytic-tough-pitch*” o C11000 según clasificación estándar ASTM).

La deformación plástica severa en frío de los alambrones de cobre obtenidos en la etapa (b) se puede llevar a cabo de diversas maneras, teniendo en cuenta que resulta de especial importancia la selección del método utilizado ya que el objetivo de esta etapa es la obtención de cobre con un tamaño de grano nanométrico o ultrafino. Preferiblemente, se llevará a cabo dicha etapa de deformación plástica severa en frío (c) mediante un proceso de extrusión en canal angular ampliamente conocido en el sector industrial como proceso ConformTM (tal como se describe, por ejemplo, en la patente US3765216).

El proceso ConformTM, conocido en el estado de la técnica desde hace más de 40 años, permite la fabricación de perfiles y tubos de metales no ferrosos a nivel industrial, y básicamente comprende las siguientes etapas: se introduce un metal en forma de filamento, alambcón o similar en una ranura dispuesta sobre la circunferencia de una rueda de fricción giratoria; dicha rueda conduce el metal a un espacio de contención de un bloque de contención que se acopla en la ranura y sella la ranura; la rotación de la rueda de fricción produce altas temperaturas y altas presiones en el espacio de contención, que deforman plásticamente el metal; dicho metal puede ser extruido a través de una boquilla de formación o hilera, y finalmente se solidifica para formar un perfil o un tubo.

Más preferiblemente, se llevará a cabo la etapa de deformación plástica severa en frío (c) mediante el proceso ConformTM utilizando una hilera de las mismas dimensiones que el alambcón de cobre. Esto permite obtener un producto tras esta etapa con las mismas dimensiones pero con un tamaño de grano micrométrico o nanométrico. En una realización todavía más preferida, se llevará a cabo la etapa (c) mediante el proceso ConformTM utilizando una hilera con geometría cuadrada-rectangular. Esta geometría permite la obtención de pletinas cuadradas-rectangulares adecuadas para realizar las deformaciones finales necesarias en la laminación en frío posterior.

La laminación en frío del material obtenido en la etapa (c) se lleva a cabo con una deformación total igual o superior al 95%, preferiblemente con una deformación total igual o superior al 97%, y más preferiblemente con una deformación total igual o superior al 99%.

Adicionalmente, los pasos de reducción para la deformación deben suponer un 10% de reducción como mínimo en cada paso, o 25 μm de reducción como mínimo en cada paso. Dicha deformación se lleva a cabo, preferiblemente, con una laminadora con rodillos ultrapulidos con una dureza de 2000 a 4000 HV, una rugosidad mínima de 50 nm, un diámetro mínimo de rodillo de 400 mm y una velocidad de laminación de como mínimo 5 rpm. De esta manera, se consigue disminuir la rugosidad de la lámina final de cobre obtenida de manera significativa. A modo de ejemplo ilustrativo pero no limitativo, dichos rodillos ultrapulidos pueden estar recubiertos por un nitruro de aluminio y titanio (TiAlN) con una dureza de 3700 HV y un coeficiente de fricción de 0,5 o por un recubrimiento de carbono tipo diamante (DLC o "*diamond-like coating*") con una dureza de 2700 HV y un coeficiente de fricción de 0,1-0,01.

Opcionalmente, el procedimiento para la obtención de las láminas de cobre de la presente invención puede comprender una etapa de tratamiento térmico adicional previa a la etapa (e), que comprende tratar la muestra obtenida en la etapa (d) a una temperatura entre aproximadamente 200° y 700°C durante un período de tiempo entre 1 y 10 minutos bajo una atmósfera que comprende un volumen de hidrógeno igual o inferior al 8%, y el volumen restante de un gas o mezcla de gases seleccionado entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno o mezclas de argón y nitrógeno.

La etapa (e) del procedimiento comprende un tratamiento térmico final a una temperatura comprendida entre aproximadamente 700°C y 1070°C durante un tiempo igual o superior a 30 minutos en una atmósfera que comprende un volumen de hidrógeno igual o inferior al 8% y un volumen restante de un gas o mezcla de gases seleccionado entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno o mezclas de argón y nitrógeno.

En una forma de realización preferente, la invención comprende un procedimiento de obtención de láminas de cobre que presentan estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 μm , una orientación de toda la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15° que comprende:

(a) seleccionar un material de partida de cobre entre el grupo que consiste en cobre OF, cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno, cobre ETP o cualquier aleación de cobre seleccionada entre el grupo formado por:

- aleaciones de cobre de alta pureza con un 0,001-0,161% de peso atómico de uno o más elementos seleccionados entre Zn, Pb, Sn, Ni, Ag, Sb o Ar, descritas en la patente ES2360718.
 - aleaciones de Cu 5N ("*five-nines cooper*") de 99,999% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente US6103188, y
 - aleaciones de Cu 4N ("*four-nines cooper*") de 99,99% de pureza que comprenden al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por 5-800 mg/Kg Pb, 10-100 mg/Kg Sb, 5-1000 mg/Kg Ag, 5-700 mg/Kg Pb, 20-500 mg/Kg Zn, 1-25 mg/Kg Cd, 1-30 mg/Kg Bi, 10-400 mg/Kg Fe, 1-15 mg/Kg S y 15-500 mg/Kg Ni, descritas en la patente ES2159225.
- (b) producir alambrones de cobre de 8 a 23 mm de diámetro a partir de este material de partida de cobre mediante un método seleccionado entre colada continua en forma de palanquilla con laminación en caliente o colada vertical ascendente,
- (c) someter los alambrones obtenidos en la etapa (b) a un proceso de deformación plástica severa en frío para la obtención de cobre con tamaño de grano nanométrico o ultrafino,
- (d) laminar en frío el material obtenido en la etapa (c) con una deformación total igual o superior al 95%, y
- (e) tratar térmicamente la lámina obtenida en la etapa (d) a una temperatura comprendida entre aproximadamente 700°C y 1070°C durante un tiempo igual o superior a 30 minutos en una atmósfera que comprende un volumen de hidrógeno igual o inferior al 8% y un volumen restante de un gas o mezcla de gases seleccionado entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno o mezclas de argón y nitrógeno.

Preferiblemente, el material de cobre utilizado como producto de partida en la etapa (a) de esta forma de realización preferente se selecciona del grupo que consiste en cobre OF o libre de oxígeno ("*oxygen free*" o C10200 según clasificación estándar ASTM), cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno o cobre ETP o electrolítico tenaz ("*electrolytic-tough-pitch*" o C11000 según clasificación estándar ASTM).

Otro aspecto de la invención se refiere a la lámina de cobre obtenida mediante el procedimiento de la invención.

5 La orientación cristalográfica de los granos de cobre en el plano espacial es un aspecto de suma importancia para el correcto crecimiento del grafeno. Se conoce en el estado de la técnica que una única orientación cristalográfica permite el crecimiento continuo de los granos de grafeno con las mismas características, ya que un cambio de orientación unido a una frontera de grano puede provocar el crecimiento diferenciado entre granos de grafeno. Las orientaciones cristalográficas presentes en los granos de las láminas de cobre obtenidas
10 por el procedimiento de la invención son (100), (110) o (111), con una desorientación máxima de 15°, en función de los tratamientos termomecánicos realizados.

La persona experta en la materia es consciente de que es necesario optimizar los parámetros del procedimiento para la obtención de la lámina de cobre con estructura cuasi-monocristalina de la invención que posea un único plano cristalográfico seleccionado entre
15 (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°. La persona experta conoce cómo ajustar los parámetros con objeto de obtener el plano cristalográfico deseado.

Por otro lado, el intervalo de desorientación entre planos cristalográficos de entre 0° y 15° no
20 responde a una selección arbitraria, sino que se trata de un intervalo específico donde se ha demostrado que el grafeno crece con mayor calidad. Este intervalo de desorientación se ha fijado en relación a los gránulos gigantes y al procedimiento de fabricación de la lámina de cobre.

25 La lámina de cobre de la invención posee una estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 cm y una orientación cristalográfica en al menos un 90% de la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.

30 Preferiblemente, la lámina de cobre de la invención posee una estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 cm y una orientación cristalográfica de toda la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.

35 Adicionalmente, la lámina de cobre de la presente invención, que posee una estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 cm y una orientación

cristalográfica en al menos un 90% de la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°, presenta una rugosidad media cuadrática (R_q) inferior a 30 nm, preferiblemente una rugosidad media cuadrática de 3 a 10 nm dentro de los granos.

5

El efecto de la planaridad de la muestra y la baja rugosidad permiten un crecimiento correcto del grafeno. El hecho de que las láminas de cobre de la invención presenten un tamaño de grano superior a 0,5 cm supone una reducción en el número de fronteras de grano, y por lo tanto, una reducción de obstáculos en el crecimiento del grafeno, lo que supone una menor generación de defectos durante el crecimiento del grafeno.

10

Las láminas de cobre de la presente invención presentan un grosor comprendido entre 50 y 300 μm , más preferiblemente entre 100 y 200 μm . Estos valores de grosor suponen una ventaja técnica importante cuando estas láminas se utilizan para la producción de grafeno, tanto en la etapa de crecimiento sobre la lámina de cobre, como en la etapa posterior de separación de este sustrato metálico, ya que garantizan la planaridad del sustrato de cobre. Además, cuando dicha separación se realiza mediante delaminación electroquímica, en vez de por ataque químico del cobre, que es una de las técnicas más habituales en este ámbito y en la que se trabaja habitualmente con un grosor de entre 12 y 50 μm , un grosor de lámina mayor facilita la manipulación del material, a la vez que mantiene las características óptimas del sustrato metálico para lograr un crecimiento de grafeno excelente, tales como la baja rugosidad, la planaridad de la muestra o la ausencia de defectos en superficie.

15

20

Otro aspecto de la invención comprende la aplicación de las láminas de cobre de la invención como sustrato catalizador para la producción de grafeno de alta calidad. El procedimiento de obtención de grafeno de la invención está basado en el método de deposición química de vapor o CVD (*“Chemical Vapor Deposition”*) sobre un sustrato metálico, que serán en este caso las láminas de cobre de la presente invención. Con este propósito, se pueden utilizar, por ejemplo, equipos de CVD estándar, equipos de CVD que permitan rampas de temperatura rápidas (*“Rapid Thermal CVD”*) o equipos de CVD activada por plasma (*“Plasma enhanced CVD”*).

25

30

En una forma de realización, el procedimiento de producción de grafeno sobre las láminas de cobre de la presente invención mediante deposición química de vapor comprende:

35

- (a) limpiar la lámina de cobre mediante un baño químico de ácido acético/agua desionizada/acetona/agua desionizada/alcohol isopropílico,

- (b) inyectar los gases seleccionados del grupo que consiste en: argón al 50% en volumen, argón al 100% en volumen, hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón o metano/hidrógeno/argón en una proporción 30%:30%:40% en volumen respectivamente, y dejar actuar los gases sobre la superficie de la lámina de cobre obtenida tras la etapa (a) para obtener capas de grafeno con un tamaño de grano igual o superior a 1mm,
- (c) depositar un polímero protector sobre el grafeno creado en la etapa (b),
- (d) delaminar electroquímicamente la lámina de cobre recubierta por el polímero y el grafeno producido,
- (e) transferir la lámina formada por el polímero y el grafeno sobre el sustrato sobre el que se desee aplicar, y
- (f) eliminar el polímero protector con un disolvente para obtener los granos de grafeno sobre el sustrato.
- Preferiblemente, el polímero protector utilizado en la etapa (c) se selecciona entre polimetilmetacrilato (PMMA) o polidimetilsiloxano (PDMS). Más preferiblemente, el polímero protector utilizado es polimetilmetacrilato (PMMA).

Los sustratos sobre los que se transfiere la lámina formada por el polímero y el grafeno en la etapa (e) del procedimiento son los empleados habitualmente en este campo de la técnica. A modo de ejemplo no limitativo, algunos de los sustratos son óxido de silicio, poliimididas, polímeros de olefinas cíclicas (COP o "*cyclo-olefin polymer*"), copolímeros de olefinas cíclicas (COC o "*Cyclic Olefin Copolymer*"), tereftalato de polietileno (PET o "*polyethylene terephthalate*") o polímero SU-8.

En una forma de realización preferida, la etapa (b) del procedimiento de obtención de grafeno a partir de las láminas de cobre de la invención comprende las siguientes subetapas:

- (i) aumentar la temperatura de la lámina de cobre obtenida en la etapa (a) hasta aproximadamente 700°C en atmósfera de argón,
- (ii) mantener la temperatura a 700°C durante 10 minutos en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,
- (iii) aumentar la temperatura hasta aproximadamente 880°C con una rampa de temperatura igual o superior a aproximadamente 50°C/minuto en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,

- (iv) mantener la temperatura a aproximadamente 880°C durante 5 minutos a la vez que se inyecta metano/hidrógeno/argón en una proporción 30%:30%:40% en volumen respectivamente.

5 La etapa (b), y más preferiblemente, las subetapas (i)-(iv), resultan de especial importancia en el procedimiento ya que permiten obtener capas de grafeno con una calidad excelente con tamaño de grano igual o superior a 1 mm.

En otra realización preferida, el polímero protector utilizado en la etapa (c) es
10 polimetilmetacrilato (PMMA), y la etapa (b) del procedimiento de obtención de grafeno a partir de las láminas de cobre de la invención comprende las siguientes subetapas:

- (i) aumentar la temperatura de la lámina de cobre obtenida en la etapa (a) hasta aproximadamente 700°C en atmósfera de argón,
- 15 (ii) mantener la temperatura a aproximadamente 700°C durante 10 minutos en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,
- (iii) aumentar la temperatura hasta aproximadamente 880°C con una rampa de temperatura igual o superior a aproximadamente 50°C/minuto en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,
- 20 (iv) mantener la temperatura a aproximadamente 880°C durante 5 minutos a la vez que se inyecta metano/hidrógeno/argón en una proporción 30%:30%:40% en volumen respectivamente.

Mediante el uso de las láminas de cobre de estructura cuasi-monocristalina de la presente
25 invención, es posible obtener superficies de gran extensión de grafeno de alta calidad y de forma más continua, lo que permite la formación de tamaños de grano más grandes y uniformes. Estas características resultan cruciales para las diversas aplicaciones del grafeno, como por ejemplo, en el sector de los electrodos transparentes, la fibra óptica, los sensores o el almacenamiento de hidrógeno.

30

A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones, la palabra “comprende” y las variaciones de la palabra no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Los objetos, ventajas y características adicionales de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras el análisis de la descripción, o se
35 pueden aprender a partir de los ejemplos de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan de modo ilustrativo y no pretenden en ningún caso ser limitantes de la

presente invención. Adicionalmente, la invención cubre todas las posibles combinaciones de las formas de realización particulares y preferidas del presente documento.

Breve descripción de los dibujos

5

FIG. 1. Difractograma de una lámina de cobre comercial (25 μm grosor, sometida a recocido, 99,8% (base metal)) correspondiente al Ejemplo 4 de la invención.

FIG. 2. Difractograma de una lámina de cobre cuasi-cristalino de la presente invención correspondiente al Ejemplo 4.

10 FIG. 3. Representación esquemática de la orientación de los granos presentes en una lámina de cobre comercial (25 μm grosor, sometida a recocido, 99,8% (base metal)) con varios planos cristalográficos.

FIG. 4. Representación esquemática de la orientación de los granos presentes en una lámina de cobre según la invención con un único plano cristalográfico.

15

Ejemplos

Ejemplo 1:

20 *Obtención de lámina de cobre de la invención a partir de alambroón de cobre con un contenido en impurezas totales como máximo de 1000 ppm, sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno*

Se parte de un alambroón de cobre con un contenido en impurezas totales como máximo de 1000 ppm, sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno, y se somete a un proceso de deformación severa mediante el proceso de extrusión en canal angular ConformTM, obteniendo finalmente una pletina con sección rectangular de 50 mm de ancho y 6 mm de grosor. A continuación se realiza una laminación en frío del 98,3% de deformación total, obteniendo un grosor final de 100 μm . Los pasos de reducción para la deformación son de 25 μm de reducción en cada paso (total 236 pasos). El tratamiento térmico final para conseguir tamaños de grano gigantescos se realiza en una atmósfera de 5% en volumen de hidrógeno y 95% de argón. La temperatura utilizada es de 1070 °C durante 60 minutos.

Rugosidad: R_q 6 nm

Tamaño de grano: 3,5 μm

Orientación: (100)

35 Calidad del grafeno: excelente

Ejemplo 2:

Obtención de lámina de cobre de la invención a partir de una pletina de cobre OF

5 Se parte de una pletina de cobre OF con un grosor de 8 mm y se realiza un tratamiento térmico de recocido durante 5 horas a 400 °C. A continuación se realiza una laminación en frío del 97,5% de deformación total, obteniendo un grosor final de 200 µm. Los pasos de reducción para la deformación suponen un 10% de reducción en cada paso (total 34 pasos). El tratamiento térmico final para conseguir granos gigantes se realiza en una atmósfera de 5% en volumen de hidrógeno y 95% de argón. La temperatura utilizada es de 800 °C
10 durante 90 minutos.

Rugosidad: R_q 5 nm

Tamaño de grano: 1,5 µm

Orientación: (100)

Calidad del grafeno: excelente

15

Ejemplo 3:

Estudio comparativo de la rugosidad de láminas de cobre de la invención y láminas de cobre comerciales

20 En la Tabla I se muestran los resultados del análisis de rugosidad (R_q y S_q) de láminas de cobre producidas por la invención a partir de cobre OF de 25 µm de grosor, y láminas de cobre comerciales (25 µm grosor, sometida a recocido, 99,8% (base metal)). Los resultados muestran que las láminas de cobre de la invención poseen una rugosidad media aproximadamente 20 veces inferior a la de las láminas comerciales.

25

Tabla I

	Cu Invención		Cu Comercial	
	R _q (nm)	S _q (nm)	R _q (nm)	S _q (nm)
Muestra 1	4	9	141	164
Muestra 2	5	8	80	94
Muestra 3	5	9	97	105
Muestra 4	5	8	115	123

Ejemplo 4:

- 5 *Estudio comparativo de la orientación de láminas de cobre cuasi-monocristalinas de la invención y láminas de cobre comerciales*

10 Se ha realizado un experimento comparativo de la orientación de las láminas de cobre cuasi-monocristalinas de la invención y láminas de cobre comercial a partir del estudio de sus patrones de difracción de rayos X.

15 Como se aprecia en la FIG. 1, el patrón de difracción de rayos X de la lámina de cobre comercial (25 µm grosor grosor, sometida a recocido, 99,8% (base metal)) muestra la existencia diversas orientaciones en los granos, tal como se representa de forma esquemática en la FIG. 3. Por el contrario, tal como se observa en la FIG. 2, únicamente se observa un pico cristalográfico para la lámina de cobre de la invención, lo que demuestra que presenta una sola orientación (100), tal como se representa de manera esquemática en la FIG. 4.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de láminas de cobre caracterizado porque comprende:

- 5 (a) seleccionar un material de partida de cobre entre el grupo que consiste en cobre OF, cobre con un contenido máximo de 1000 ppm sin tener en cuenta el contenido en plata y oxígeno o cobre ETP,
- 10 (b) producir alambrones de cobre de 8 a 23 mm de diámetro a partir del material de partida seleccionado en la etapa (a) mediante un método seleccionado entre colada continua en forma de palanquilla con laminación en caliente o colada vertical ascendente,
- (c) someter los alambrones obtenidos en la etapa (b) a un proceso de deformación plástica severa en frío para la obtención de cobre con tamaño de grano nanométrico o ultrafino,
- 15 (d) laminar en frío el material obtenido en la etapa (c) con una deformación total igual o superior al 95%, y
- (e) tratar térmicamente la lámina obtenida en la etapa (d) a una temperatura comprendida entre aproximadamente 700°C y 1070°C durante un tiempo igual o superior a 30 minutos en una atmósfera que comprende un volumen de hidrógeno
- 20 igual o inferior al 8%, y el volumen restante de un gas o mezcla de gases seleccionado entre el grupo que consiste en argón, nitrógeno o mezclas de argón y nitrógeno,

a partir del cual se obtienen láminas de cobre que presentan estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 μ m y una orientación en al menos un 90% de la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.

25

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque las láminas de cobre presentan estructura cuasi-monocristalina, poseen un tamaño de grano igual o superior a 0,5 μ m y una orientación de toda la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.

30

3. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, caracterizado porque la deformación plástica severa en frío de la etapa (c) se lleva a cabo mediante el proceso de extrusión en canal angular ConformTM.
- 5 4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque la laminación en frío de la etapa (d) se lleva a cabo con una deformación total igual o superior al 95%.
- 10 5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque la laminación en frío de la etapa (d) se lleva a cabo con una deformación total igual o superior al 97%.
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la laminación en frío de la etapa (d) se lleva a cabo con una deformación total igual o superior al 99%.
- 20 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado porque durante la laminación en frío de la etapa (d) se lleva a cabo una reducción de un 10% como mínimo en cada paso o 25 μm de reducción en cada paso.
- 25 8. Lámina de cobre caracterizada porque presenta una estructura cuasi-monocristalina, un tamaño de grano igual o superior a 0,5 μm y una orientación cristalográfica en al menos un 90% de la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.
- 30 9. Lámina de cobre de acuerdo con la reivindicación 8 caracterizada porque presenta una orientación cristalográfica de toda la superficie de los granos en un único plano cristalográfico seleccionado entre (100), (110) o (111) con una desorientación máxima de 15°.
- 35 10. Lámina de cobre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-9 caracterizada porque presenta rugosidad media cuadrática (R_q) inferior a 30 nm.
11. Lámina de cobre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-10 caracterizada porque presenta rugosidad media cuadrática (R_q) de 3 a 10 nm dentro de los granos.

12. Lámina de cobre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-11 caracterizada porque presenta un grosor comprendido entre 50 y 300 μm .
13. Lámina de cobre de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8-12 caracterizada porque presenta un grosor comprendido entre 100 y 200 μm .
14. Procedimiento de producción de grafeno sobre las láminas de cobre de las reivindicaciones 8-13 mediante deposición química de vapor caracterizado porque comprende:
- limpiar la lámina de cobre mediante un baño químico de ácido acético/agua desionizada/acetona/agua desionizada/alcohol isopropílico,
 - inyectar los gases seleccionados del grupo que consiste en: argón al 50% en volumen, argón al 100% en volumen, hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón o metano/hidrógeno/argón en una proporción 30%:30%:40% en volumen respectivamente, y dejar actuar los gases sobre la superficie de la lámina de cobre obtenida tras la etapa (a) para obtener capas de grafeno con un tamaño de grano igual o superior a 1mm,
 - depositar un polímero protector sobre el grafeno creado en la etapa (b),
 - delaminar electroquímicamente la lámina de cobre recubierta por el polímero y el grafeno producido,
 - transferir la lámina formada por el polímero y el grafeno sobre el sustrato sobre el que se desee aplicar, y
 - eliminar el polímero protector con un disolvente para obtener los granos de grafeno sobre el sustrato.
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la etapa (b) comprende las siguientes subetapas:
- aumentar la temperatura de la lámina de cobre obtenida en la etapa (a) hasta aproximadamente 700°C en atmósfera de argón,
 - mantener la temperatura a aproximadamente 700°C durante 10 minutos en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,
 - aumentar la temperatura hasta aproximadamente 880°C con una rampa de temperatura igual o superior a aproximadamente 50°C/minuto en atmósfera de hidrógeno diluido al 50% en volumen en argón,

- (iv) mantener la temperatura a aproximadamente 880°C durante 5 minutos a la vez que se inyecta metano/hidrógeno/argón en una proporción 30%:30%:40% en volumen respectivamente.

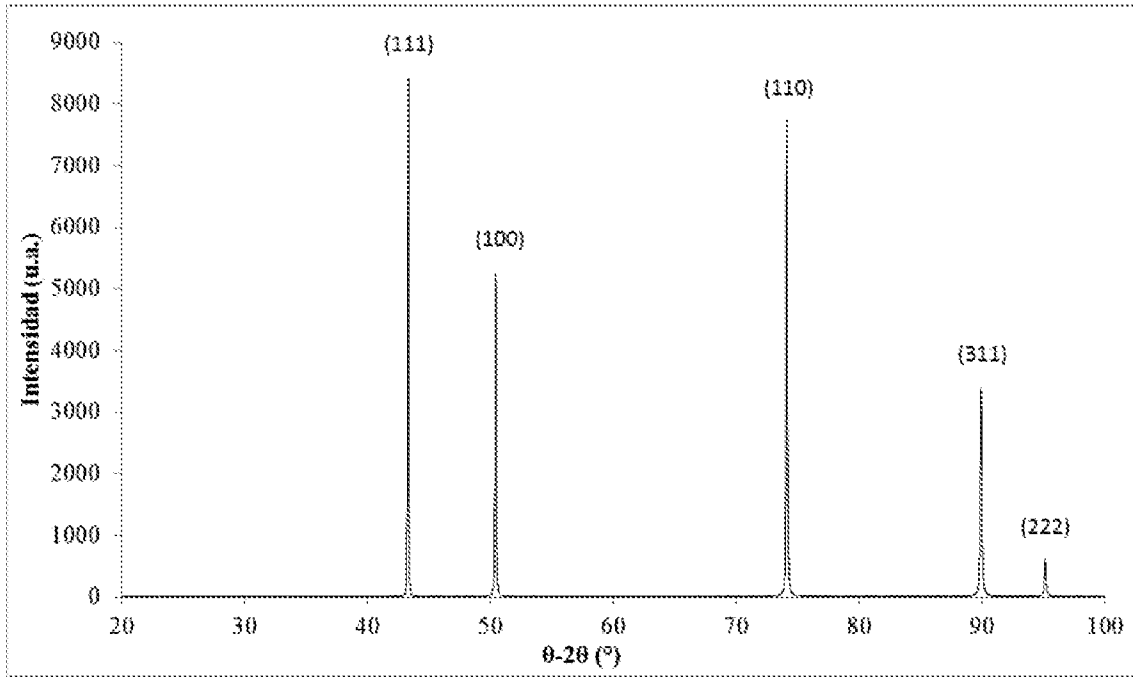


FIG. 1

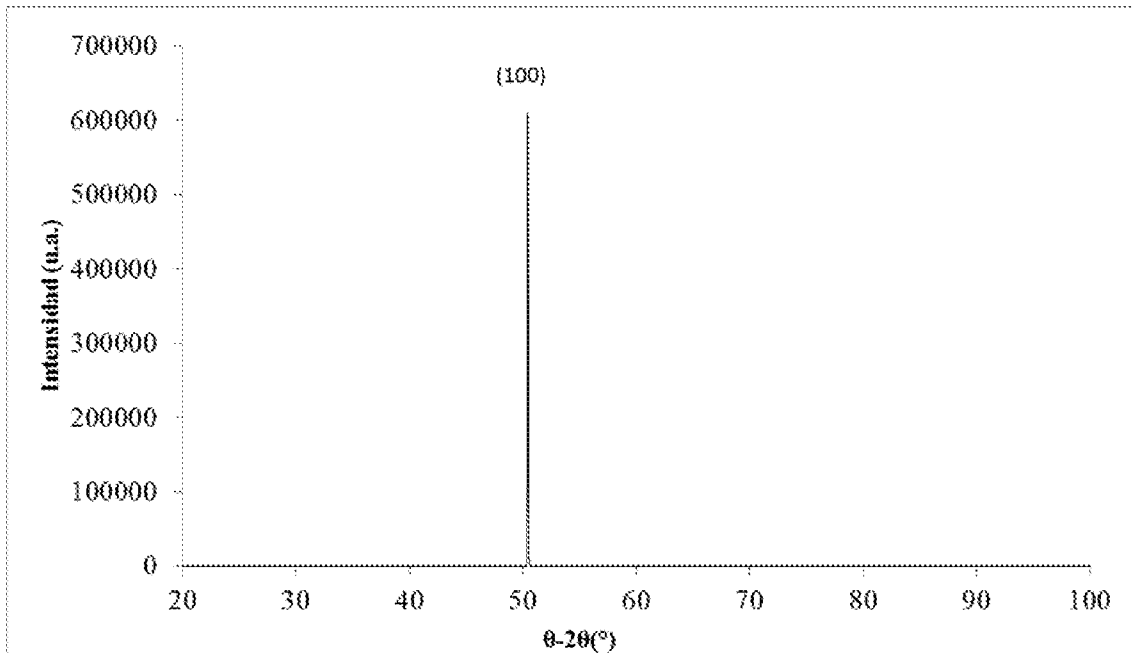


FIG. 2

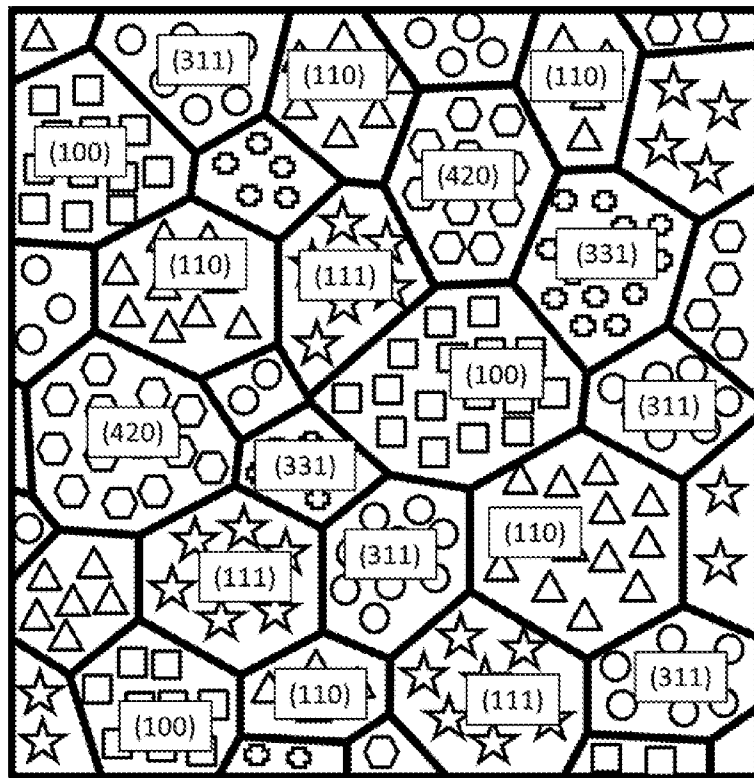


FIG. 3

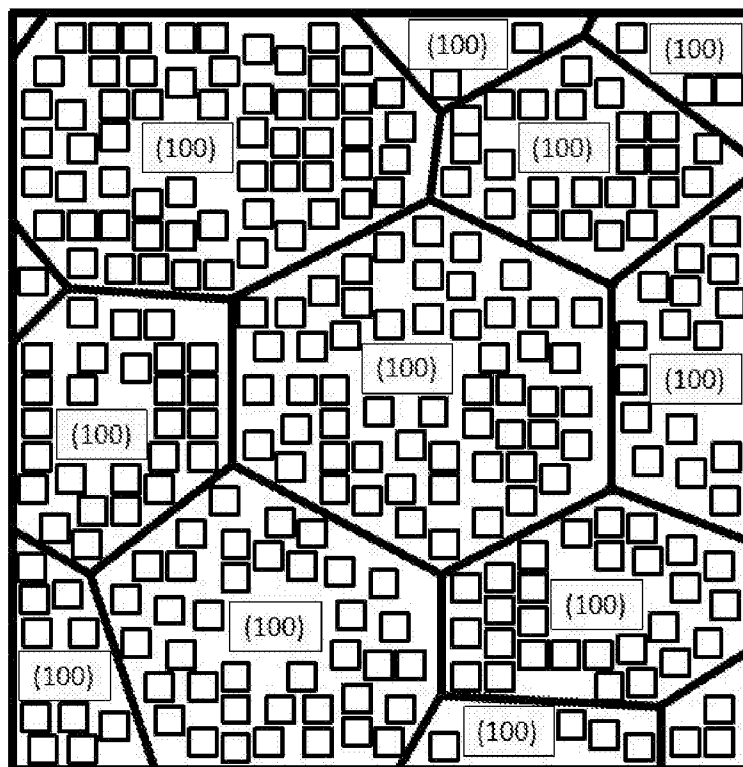


FIG. 4



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201631029

②② Fecha de presentación de la solicitud: 27.07.2016

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **C22F1/08** (2006.01)
C01B31/04 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2015361584 A1 (CHIBA YOSHIHIRO) 17/12/2015, párrafos [0005, 0006, 0018, 0043].	1-15
A	WO 2013081302 A1 (SAMSUNG TECHWIN CO LTD et al.) 06/06/2013, párrafos [5-17], [39-44].	1-15
A	WO 2011111932 A2 (UNIST ACADEMY IND RES CORP et al.) 15/09/2011, pág. 3, líneas 1-12; pág. 11, líneas 9-19; pág. 12, líneas 13-14.	1-15

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
30.11.2016

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

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

C22F, C01B

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, NPL, TXTUS, TXTEP, TXTGB, XPESP, HCAPLUS, GOOGLE PATENT, GOOGLE SCHOLAR

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.11.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-15	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-15	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	US 2015361584 A1 (CHIBA YOSHIHIRO)	17.12.2015
D02	WO 2013081302 A1 (SAMSUNG TECHWIN CO LTD et al.)	06.06.2013
D03	WO 2011111932 A2 (UNIST ACADEMY IND RES CORP et al.)	15.09.2011

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 documento D01 divulga la conveniencia de utilizar metales con estructura monocristalina para la producción de grafeno. Asimismo divulga un proceso de obtención de una lámina de grafeno con un tamaño de grano igual o superior a 0,1 cm, así como el proceso de obtención de grafeno utilizado dicha lámina de cobre. (Ver párrafos [0005, 0006, 0018, 0043]).

El documento D2 divulga un procedimiento para la obtención de grafeno donde utiliza como base una lámina de una aleación de cobre con un tamaño medio de grano de 20 micrómetros, donde el 80% o más de los granos se encuentran en un mismo plano. La estructura de la lámina de cobre la consigue mediante laminado. (Ver párrafos [5-17], [39-44]).

El documento D03 divulga un método de obtención de grafeno utilizando un sustrato sobre el que a su vez se deposita una lámina de metal (pudiendo ser cobre) la cual es tratada térmicamente para conseguir un crecimiento del tamaño de grano pero siempre del orden de micrómetros. (Ver pág. 3, líneas 1-12; pág. 11, líneas 9-19; pág. 12, líneas 13-14).

Ninguno de los documentos D01-D03 citados o cualquier combinación relevante de los mismos revela un procedimiento de obtención de láminas de cobre como el que se define en la reivindicación 1 de la solicitud, que comprende un proceso de deformación plástica severa para obtener un tamaño de grano nanométrico y un tratamiento térmico que permite obtener finalmente unas láminas de cobre con un tamaño de grano igual o superior a 0,5 cm orientados en un 90% en un único plano cristalográfico. Asimismo tampoco se divulga ni la lámina de cobre con dichas características (reivindicación 8 de la solicitud) ni un procedimiento de producción de grafeno que utiliza dichas láminas de cobre (reivindicación 14 de la solicitud).

Por lo tanto, se considera que la invención recogida en las reivindicaciones 1-15 cumple los requisitos de novedad y actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes.