

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

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
25 de enero de 2018 (25.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Número de publicación internacional  
**WO 2018/014143 A1**

(51) Clasificación internacional de patentes:

*C01B 31/00* (2006.01) *C23C 16/44* (2006.01)  
*C01B 31/04* (2006.01) *C23C 16/46* (2006.01)  
*H01L 21/00* (2006.01) *C23C 16/54* (2006.01)  
*H01L 21/02* (2006.01) *B82Y 30/00* (2011.01)  
*H01L 21/285* (2006.01) *B82Y 40/00* (2011.01)  
*C23C 16/26* (2006.01)

1858-2016 21 de julio de 2016 (21.07.2016) CL

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA** [CL/CL]; AVENIDA ESPAÑA 1680, VALPARAÍSO (CL).

(72) Inventores: **HÄBERLE TAPIA, Patricio**; AVENIDA ESPAÑA 1680, VALPARAÍSO (CL). **ORELLANA GÓMEZ, Christian**; 7 NORTE 1173, CASA H, VIÑA DEL MAR (CL).

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/CL2017/050032

(22) Fecha de presentación internacional:

18 de julio de 2017 (18.07.2017)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(74) Mandatario: **JOHANSSON & LANGLOIS**; SAN PÍO X N° 2460, PISO 11, PROVIDENCIA, SANTIAGO (CL).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,

(54) Title: A METHOD AND SYSTEM FOR PRODUCING GRAPHENE ON A COPPER SUBSTRATE BY MODIFIED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION (AP-CVD)

(54) Título: MÉTODO Y SISTEMA PARA PRODUCIR GRAFENO SOBRE UN SUBSTRATO DE COBRE POR DEPOSICIÓN DE VAPORES QUÍMICOS (AP-CVD) MODIFICADO

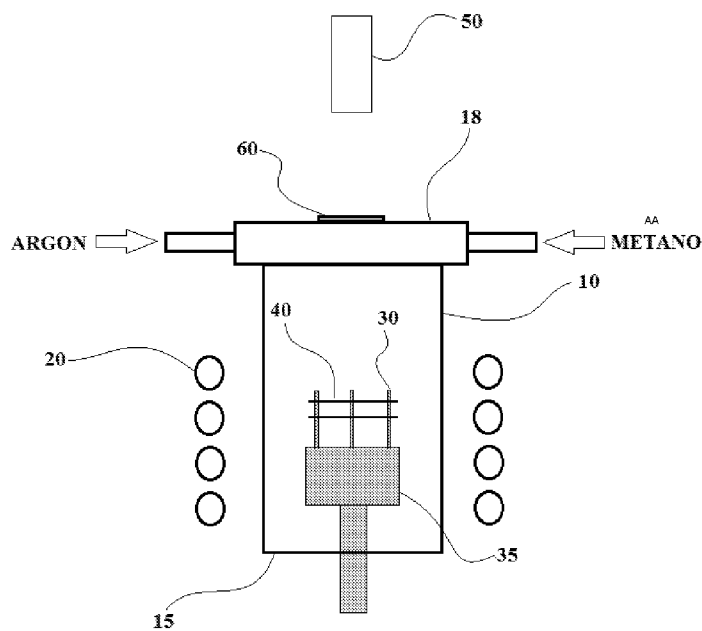


FIG. 1

AA METHANE

(57) Abstract: A method and system for producing graphene on a copper substrate by modified chemical vapour deposition (AP-CVD) comprising arranging two copper sheets (40) in a parallel manner and separated by a ceramic material (30), placing said copper sheets (40) inside an open chamber consisting of a cylindrical glass chamber (10), heating the two copper sheets (40) to a predetermined temperature using an electromagnetic induction heater (20), supplying a mixture of methane and argon flows to the upper face (18) of said cylindrical glass chamber (10), continuously monitoring the temperature of the two copper sheets (40), heating to around 1000 °C

[Continúa en la página siguiente]

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

**Publicada:**

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

---

for a predetermined time using the electromagnetic induction heater (20), and cooling to room temperature under the same methane and argon flows.

**(57) Resumen:** Un método y sistema para producir grafeno sobre un sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado; que, comprende: - disponer de dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico (30); - incorporar dichas dos láminas de cobre (40) al interior de una cámara abierta, que está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio (10); - calentar las dos láminas de cobre (40) mediante un calentador por inducción electromagnética (20) a una temperatura predeterminada; - suministrar una mezcla de caudales de Metano y Argón en la cara superior (18) de dicha cámara cilíndrica de vidrio (10); - monitorizar continuamente la temperatura de las dos láminas de cobre (40); - calentar a alrededor de los 1000°C a través del calentador de inducción electromagnética (20) durante un tiempo predeterminado; y - enfriar con los mismos caudales de Metano y Argón, hasta la temperatura ambiente.

# **MÉTODO Y SISTEMA PARA PRODUCIR GRAFENO SOBRE UN SUBSTRATO DE COBRE POR DEPOSICIÓN DE VAPORES QUÍMICOS (AP-CVD) MODIFICADO**

## **DESCRIPCIÓN**

5

### **CAMPO DE APLICACIÓN**

[0001] La presente invención se refiere a la producción de grafeno sobre cobre a presión atmosférica con deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado. Más específicamente, un método y sistema para producir grafeno sobre un sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado.

10

### **DESCRIPCIÓN DEL ARTE PREVIO**

[0002] En la actualidad la obtención del grafeno mediante deposición de vapores químicos presenta excelentes resultados en cuanto a calidad, costos y escalabilidad del grafeno sintetizado.

15

[0003] La solicitud de patente de invención US2013217222 de fecha 22.08.2013, titulada "Hoja de grafeno a gran escala: artículos, composiciones, métodos y dispositivos que los incorporan", de Johnson y otros, describe métodos para el cultivo a gran tamaño de capas de grafeno uniformes sobre sustratos aplanados usando deposición de vapor químico (CVD) a presión atmosférica (AP); el grafeno es producido de acuerdo con estos métodos, puede tener un único contenido de la capa inferior o igual a 95%. Transistores de efecto de campo fabricados por el procedimiento de la invención tienen movilidades de agujeros a temperatura ambiente que son un factor de 2 a 5 más grande que los medios para las muestras cultivadas en sustratos de lámina de cobre comercialmente disponibles.

20

[0004] La solicitud de patente de invención WO2014174133 de fecha 30.10.2014, titulada "Método para la producción controlada de grafeno bajo un ambiente de muy baja

25

presión y dispositivo para su obtención”, de Bertrán Serra Enric y otros, describe un método y un dispositivo para preparar una estructura de grafeno de 1-5 capas, el control del número de capas, por medio de un método de deposición de vapor químico (CVD) sobre un sustrato pre-determinado, a la presión de vacío de  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  Pa, siendo la temperatura a  
5 entre 500 -1050°C, basado en el uso de un gas precursor de carbono con una secuencia sincronizada de impulsos. Cada pulso tiene un tiempo de escape específico para el gas precursor, como resultado del bombeo, el pulso de presión que consiste en un aumento de la presión instantánea como resultado de la apertura instantánea de una válvula, seguido de una disminución de la presión exponencial, el número de impulsos dependiendo de la  
10 cantidad de capas, y el tiempo entre pulsos según el tiempo de escape específico del gas precursor de carbono.

[0006] La solicitud de patente de invención WO2012031238, de fecha 08.03.2012, titulada “Multicapas uniforme de grafeno mediante la deposición de vapor químico”, de Zhoug Zhaohui y otros, describe un método de producción de grafeno de múltiples capas  
15 uniforme por Deposición Química de Vapor (CVD). El método es limitado en tamaño sólo por el tamaño de la cámara de reacción CVD y es escalable para producir películas de grafeno de múltiples capas en una escala de obleas que tienen el mismo número de capas de grafeno a lo largo de sustancialmente toda la película. El grafeno bicapa uniforme puede ser producido usando un método que no requiere el montaje de grafeno de una sola capa  
20 producida de forma independiente. El método incluye un proceso de CVD, en el que un gas de reacción se hace fluir en la cámara a una presión relativamente baja en comparación con los procesos convencionales y la temperatura en la cámara de reacción se disminuyó de forma relativamente lenta en comparación con los procesos convencionales.

[0007] Ninguno de los documentos citados describe o enseña un método y sistema  
25 para el crecimiento grafeno SLG (Single Layer Graphene) y BLG (Bilayer -Layer Graphene) de alta calidad sobre sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (CVD) realizado en condiciones de cámara abierta sin la adición de hidrógeno y en un solo paso a

través de una configuración del sustrato el cual está constituido por dos láminas de cobre paralelas que descomponen el metano presente entre ellas cuando son calentadas vía inducción electromagnética alrededor de los 1000°C.

## 5 RESUMEN DE LA INVENCION

[0008] Un primer objetivo de la invención es un método para producir grafeno sobre un sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado, que comprende:

- disponer de dos láminas de cobre dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico;
- incorporar dichas dos láminas de cobre al interior de una cámara abierta, que está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio, donde su eje axial se encuentra orientado verticalmente, donde la cámara cilíndrica de vidrio se encuentra abierta totalmente en su cara inferior;
- calentar las dos láminas de cobre mediante un calentador por inducción electromagnética a una temperatura predeterminada;
- suministrar una mezcla de caudales de Metano y Argón en la cara superior de dicha cámara cilíndrica de vidrio;
- monitorizar continuamente la temperatura de las dos láminas de cobre mediante un pirómetro de radiación a través de una ventana de cuarzo dispuesta en la cara superior de la cámara cilíndrica de vidrio;
- calentar a alrededor de los 1000°C a través del calentador de inducción electromagnética durante un tiempo predeterminado; y
- enfriar con los mismos caudales de Metano y Argón, hasta la temperatura ambiente.

[0009] Donde la temperatura predeterminada para calentar las dos láminas de cobre dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico mediante el calentador

por inducción electromagnética es de 1000°C; y las dos láminas circulares de cobre, dispuestas al interior de la cámara cilíndrica de vidrio, tienen 30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor con una pureza del 99,8%; además están ubicadas en forma paralelas separadas y soportadas por tres pilares cerámicos de 3,5 mm diámetro y 30 mm de largo, que están sujetas a una base también del mismo material. El calentador por inducción electromagnética que consiste en una bobina, de preferencia de 2,5  $\mu$ mH, que está enrollada exteriormente a la cámara cilíndrica de vidrio, donde la bobina es alimentada por una corriente alterna generada por un oscilador de frecuencia, de preferencia a 250 KHz; previamente a la introducción de las dos láminas de cobre a la cámara cilíndrica de vidrio, estas son tratadas con ácido acético durante 2 minutos y enjuagadas con etanol. Además, las láminas de cobre son mantenidas bajo caudales de Metano y Argón de 1,0 L/min y 0,1 L/min, respectivamente, durante 2 minutos, y con los mismos caudales de Metano y Argón se enfrían, con una reducción de enfriamiento es de 1000°C a 600°C en alrededor de 5 segundos. El tiempo predeterminado para calentar a alrededor de los 1000°C, a través del calentador de inducción electromagnética es de 15 minutos. El material de la cámara cilíndrica de vidrio, es de preferencia Pyrex, con 40 mm de diámetro y 110 mm de largo.

[0010] Un segundo objetivo de la invención es un sistema para producir grafeno sobre un sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado, que comprende dos láminas de cobre dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico; dichas dos láminas de cobre están incorporadas al interior de una cámara abierta, que está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio, donde su eje axial se encuentra orientado verticalmente, donde la cámara cilíndrica de vidrio se encuentra abierta totalmente en su cara inferior; un calentador por inducción electromagnética a una temperatura predeterminada, para calentar las dos láminas de cobre y durante un tiempo predeterminado; un suministro de una mezcla de caudales de Metano y Argón en la cara superior de dicha cámara cilíndrica de vidrio; y un pirómetro de radiación para monitorizar continuamente la temperatura de las dos láminas de cobre a través de un ventana de

cuarzo dispuesta en la cara superior de la cámara cilíndrica de vidrio.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0011] La figura 1 describe un esquema del sistema de la presente invención.

5 [0012] La figura 2 describe una disposición de las láminas de cobre de la síntesis de grafeno de la presente invención; con los espectros Raman 532 nm obtenidos directamente sobre las caras interiores y exteriores, de las láminas de cobre de la síntesis de la presente invención.

[0013] La figura 3 describe el espectro Raman 514 nm de grafeno crecido sobre una  
10 de las láminas de cobre, cara interna.

[0014] La figura 4 describe micrografías de grafeno transferido a óxido de silicio, donde se observan regiones de mono y bicapas de grafeno según espectros Raman 532 nm.

[0015] La figura 5 describe espectros Raman con longitud de onda 647 nm de  
15 grafeno crecido sobre una de las láminas de cobre, cara interna y transferida sobre un sustrato SiO<sub>2</sub>/Si.

[0016] La figura 6 describe el espectro Raman 488 nm de grafeno sobre una de las láminas de cobre, cara interna.

[0017] La figura 7 describe el espectro Raman 514 nm de grafeno crecido sobre una  
20 de las láminas de cobre, cara interna y transferida a SiO<sub>2</sub>/Si en diez diferentes puntos del sustrato dirección radial.

[00018] La figura 8 muestra la variación del tiempo de exposición de las láminas en función de 2D/G y ancho de altura media abreviada FWHM (Full Width at Half Maximum).

[0019] La figura 9 muestra la variación de la temperatura de las en función de 2D/G  
25 FWHM.

[0020] La figura 10 muestra la variación de la distancia de separación de las láminas en la síntesis, en función de 2D/G, D/G y en el inserta la curva "b" en función del FWHM.

## DESCRIPCIÓN DE UNA REALIZACIÓN PREFERIDA

[0021] En el estado de la técnica el grafeno sintetizado en CVD en diferentes condiciones de presión tales LP (baja presión)-CVD y HP (alta presión)-CVD, para AP (presión ambiente)-CVD es necesario contar con sistemas de vacío y bombas, ciclos de vaciado y llenado de la cámara con gas noble pues el oxígeno atmosférico, presente en los gases de la síntesis y el sustrato como óxidos nativo, tienden a dañar y a inhibir la formación de grafeno. Por lo cual la adición de hidrógeno gaseoso en diferentes cantidades como agente reductor y co-catalizador obligar a disponer de múltiples pasos (calentamiento, crecimiento y enfriamiento) en la síntesis de grafeno.

[0022] En contraste, en la presente invención la síntesis de grafeno se desarrolla en un solo paso, en cámara abierta sin la adición de hidrógeno gaseoso usando solo argón y metano, además, al término de la síntesis el sistema alcanza rápidamente las condiciones para un nuevo proceso de crecimiento de grafeno.

[0023] La presente invención produce grafeno mediante una novedosa configuración del sustrato el cual está constituido por dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con material cerámico (30) las cuales están calentadas vía inducción electromagnética (20) a una temperatura de 1000°C. El espacio formado entre láminas o zona interfacial, retiene las especies de la descomposición, hidrógeno y especies intermediarias las cuales inhiben la acción del oxígeno residual y reduce el óxido nativo de la superficie de Cu en aquella zona, además, estas especies propician la adsorción del carbón logrando el crecimiento de grafeno en las caras internas de las láminas.

[0024] Todo esto permite reducir costos de producción por ahorro en energía y gases de síntesis, además de reducir dificultades en la manipulación de gases explosivos como el hidrógeno. La invención facilita la escalabilidad de la producción a nivel industrial.

[0025] El sistema para producir grafeno (100) en AP-CVD en cámara abierta, que se muestra en la figura 1, está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio (10), de preferencia Pyrex con 40 mm de diámetro y 110 mm de largo, donde su eje axial se



encuentra orientado verticalmente, la cámara cilíndrica de vidrio (10) se encuentra abierta totalmente en su cara inferior (15) y en su cara superior (18) se suministra una mezcla Metano y Argón.

[0026] En el interior de la cámara cilíndrica de vidrio (10), se disponen de dos láminas circulares de cobre (40), de 30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor con una pureza del 99,8%, ubicadas en forma paralelas, las que se encuentran separadas y soportadas por tres pilares cerámicos (30), de 3,5 mm diámetro y 30 mm de largo, que están sujetas a una base (35) también del mismo material.

[0027] Las dos láminas de cobre (40) son calentada vía inducción electromagnética a través de un calentador por inducción electromagnética (20) que consiste en una bobina, de preferencia de 2,5  $\mu$ mH que está enrollada exteriormente a la cámara cilíndrica de vidrio (10), donde la bobina del calentador por inducción electromagnética (20) es alimentada por una corriente alterna generada por un oscilador de frecuencia (que no se muestra), de preferencia igual a 250 KHz. Esta frecuencia se elige debido a la alta conductividad eléctrica de las láminas circulares de cobre (40).

[0028] La temperatura de las dos láminas de cobre (40) es monitorizada continuamente por un pirómetro de radiación (50) a través de un ventana de cuarzo (60) dispuesta en la cara superior (18) de la cámara cilíndrica de vidrio (10), así es posible controlar la temperatura a través de la alimentación del calentador por inducción electromagnética (20).

[0029] Previo a la introducción de las dos láminas de cobre (40) a la cámara cilíndrica de vidrio (10), estas son tratadas con ácido acético durante 2 minutos y enjuagadas con etanol, así en la cámara cilíndrica de vidrio (10), las láminas de cobre (40) son mantenidas bajo caudales de argón y metano de 1,0 L/min y 0,1 L/min, respectivamente, durante 2 minutos, posteriormente son calentadas a alrededor de los 1000°C a través del calentador por inducción electromagnética (20) durante 15 minutos, al término de esta etapa, se deja

enfriar con los mismos caudales de argón y metano, hasta la temperatura ambiente consiguiendo un enfriamiento de 1000°C a 600°C alrededor de 5 segundos.

[0030] De esta configuración, de dos láminas de cobre (40) dispuestas en paralelo y separado con material cerámico (30) las cuales están calentadas vía inducción electromagnética a una temperatura de 1000°C. El espacio formado entre las láminas de cobre (40) y la cámara se establece un fuerte gradiente térmico que tiende a separar los gases según su peso molecular en la dirección del gradiente, difusión térmica, tal que las moléculas más livianas (metano y otras de la descomposición) se dirigen a la zona de más alta temperatura, zona inter-facial, mientras las más pesada (Ar, O<sub>2</sub>, N) fuera de esta zona. Así el oxígeno, que es dañino para el crecimiento de grafeno tiende a salir de la zona inter-facial además, la residencia del metano y de las especies de la descomposición en esta zona es mayor que en las caras exteriores por lo que redunda en una mayor densidad de colisiones con las láminas y una mayor probabilidad de descomposición del metano.

[0031] Por otro lado los productos de la descomposición, hidrógeno y especies intermediarias, inhiben la acción del oxígeno residual y reduce el óxido nativo de las superficies internas de las láminas de cobre (40) además, estas especies propician la adsorción del carbón en las caras interiores de las láminas, por lo tanto se logra el crecimiento de grafeno en dichas caras.

[0032] La espectroscopia Raman es una poderosa técnica no destructiva ampliamente utilizada para la identificación y caracterización de grafeno y materiales basados en carbono. Las características que se destacan en el espectro Raman del grafeno son las banda D~1350 cm<sup>-1</sup>, D\* ~1622 cm<sup>-1</sup>, G~ 1580 cm<sup>-1</sup> y 2D~2700 cm<sup>-1</sup>. La banda G se relaciona con el movimiento *stretching* de los enlaces sp<sup>2</sup>, las bandas D y D\* son asociadas a defecto inducido, y por último la banda 2D que es un sobre tono de la banda D, la que es útil para especificar el número de capas de grafeno. La razón entre las intensidades D/G es ampliamente utilizada para caracterizar los defectos del grafeno.

Además la razón de intensidades 2D/G es una medida del número de capas de grafeno. Para mono capa de grafeno la razón es mayor a 2.

[0033] El grafeno obtenido a través de la presente invención es identificado y caracterizado con espectrómetro Raman en longitudes de onda de 514, 532 y 647 nm.

5 [0034] En la figura 2, se describen los espectros Raman obtenidos directamente en las caras internas de las dos láminas de cobre (40), se observan los típicos espectros de monocapa y bicapas de grafeno con ausencia de la banda D, como se muestra en los gráficos, indicando crecimiento de grafeno de alta calidad y ausencia de la banda D\* asociada al dopado de nitrógeno. Sin embargo, en las caras externas de las láminas los  
10 espectros muestran formación de carbono amorfo y picos asociado a los óxidos de cobre tales como el pico  $218\text{cm}^{-1}$  y  $540\text{cm}^{-1}$ .

[0035] En la figura 3, se muestra una micrografía de la superficie de grafeno transferida a substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , el cual es sintetizado a  $970^\circ\text{C}$ , durante 15 minutos con un distancia de separación entre las dos láminas de cobre (40) de 1mm; los espectros  
15 Raman obtenidos muestran una razón 2D/G mayor a 4 además, el ancho de altura media abreviada FWHM (Full Width at Half Maximum) del pico 2D está en torno a  $24\text{cm}^{-1}$ , por lo cual se concluye un crecimiento de mono capa de grafeno. La razón D/G está en torno a 0,1.

[0036] En la figura 4 se muestra una micrografía de la superficie de grafeno  
20 transferida a un substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , observándose regiones de monocapa y bicapa de grafeno según sus espectros Raman en el inserto.

[0037] En la figura 5 se muestra el espectro Raman en longitudes de onda 647 nm sobre grafeno transferido a un substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  con razón  $\text{D/G} \sim 0,03$  mostrando grafeno de alta calidad.

25 [0038] La figura 6 muestra el típico espectro Raman de grafeno, obtenido directamente sobre una de las láminas de cobre en la zona inter-facial con espectrómetro Raman de 514nm.

[0039] La figura 7 muestra la fotografía de unas de las láminas expuesta a la síntesis en su cara interna, que luego se transfiere el grafeno crecido, a un substrato de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , de donde se obtuvieron los espectros Raman en diez lugares distintos en dirección radial.

5 [0040] La figura 8 muestra la variación del tiempo de exposición de las láminas en función de 2D/G y FWHM donde los parámetros de la síntesis son: distancia de separación entre láminas de 1mm, temperatura de 970°C y caudales de 1 y 0,1 L/min de argón y metano respectivamente. Los espectros Raman de 532nm son directamente obtenidos en una de las láminas de cobre lámina de cobre cara interior en nueve lugares distintos,  
10 obteniéndose sus respectivas razones 2D/G, D/G y FWHM que finalmente son promediadas, observándose un tiempo óptimo de la síntesis alrededor de los 15 min.

[0041] La figura 9 muestra la variación de la temperatura de las en función de 2D/G y FWHM, donde los parámetros de la síntesis son: tiempo de exposición 10 min, distancia de separación entre láminas de 1mm y caudales de 1 y 0,1 L/min de argón y  
15 metano respectivamente. Los espectros Raman de 532 nm son directamente obtenidos en una de las láminas de cobre cara interior en nueve lugares distintos, obteniéndose sus respectivas razones 2D/G, D/G y ancho de altura media (FWHM), que finalmente son promediadas. Observándose una temperatura óptima de la síntesis alrededor de los 970°C.

20 [0042] La figura 10 en las curvas "a" muestra la variación de la distancia en la separación de las láminas en la síntesis, en función de 2D/G, D/G y en el inserto curva "b" figura 10 en función de FWHM donde los tiempo de exposición de la síntesis son de 10 min, temperatura de síntesis de 970°C y caudales de 1 y 0,1 L/min de argón y metano respectivamente. Los espectros Raman de 532 nm son directamente obtenidos  
25 en una de las láminas de cobre cara interior en nueve lugares distintos, obteniéndose sus respectivas razones 2D/G, D/G y FWHM que finalmente son promediadas, observándose una distancia óptima de separación alrededor de 1mm.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para producir grafeno sobre un substrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado, que comprende:

- 5       - disponer de dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico (30);
- incorporar dichas dos láminas de cobre (40) al interior de una cámara abierta, que está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio (10), donde su eje axial se encuentra orientado verticalmente, donde la cámara cilíndrica de vidrio (10) se encuentra abierta
- 10       totalmente en su cara inferior (15);
- calentar las dos láminas de cobre (40) mediante un calentador por inducción electromagnética (20) a una temperatura predeterminada;
- suministrar una mezcla de caudales de Metano y Argón en la cara superior (18) de dicha cámara cilíndrica de vidrio (10);
- 15       - monitorizar continuamente la temperatura de las dos láminas de cobre (40) mediante un pirómetro de radiación (50) a través de un ventana de cuarzo (60) dispuesta en la cara superior (18) de la cámara cilíndrica de vidrio (10);
- calentar a alrededor de los 1000°C a través del calentador de inducción electromagnética (20) durante un tiempo predeterminado; y
- 20       - enfriar con los mismos caudales de Metano y Argón, hasta la temperatura ambiente.

2. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque la temperatura predeterminada para calentar las dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico (30) mediante el calentador por inducción electromagnética (20) es de 1000°C.

25 3. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque las dos láminas circulares de cobre (40), dispuestas al interior de la cámara cilíndrica de vidrio (10), tienen

30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor con una pureza del 99,8 %; además están ubicadas en forma paralelas separadas y soportadas por tres pilares cerámicos (30), de 3,5 mm diámetro y 30 mm de largo, que están sujetas a una base (35) también del mismo material.

- 5 4. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque el calentador por inducción electromagnética (20) consiste en una bobina, de preferencia de 2,5  $\mu$ mH, que está enrollada exteriormente a la cámara cilíndrica de vidrio (10), donde la bobina es alimentada por una corriente alterna generada por un oscilador de frecuencia, de preferencia a 250 KHz.
- 10 5. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque previamente a la introducción de las dos láminas de cobre (40) a la cámara cilíndrica de vidrio (10), éstas son tratadas con ácido acético durante 2 minutos y enjuagadas con etanol.
6. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque las láminas de cobre (40) son mantenidas bajo caudales de Metano y Argón de 1,0 L/min y 0,1 L/min, 15 respectivamente, durante 2 minutos.
7. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque al enfriar con los mismos caudales de Metano y Argón, la reducción de enfriamiento es de 1000°C a 600°C en alrededor de 5 segundos.
8. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque el tiempo 20 predeterminado para calentar a alrededor de los 1000°C, a través del calentador de inducción electromagnética (20) es de 15 minutos.
9. El método para producir grafeno según la reivindicación 1, porque el material de la cámara cilíndrica de vidrio (10), es de preferencia Pyrex, con 40 mm de diámetro y 110 mm de largo.
- 25 10. Un sistema para producir grafeno sobre un sustrato de cobre por deposición de vapores químicos (AP-CVD) modificado, porque comprende dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico (30); dichas dos láminas

de cobre (40) están incorporadas al interior de una cámara abierta, que está constituido por una cámara cilíndrica de vidrio (10), donde su eje axial se encuentra orientado verticalmente, donde la cámara cilíndrica de vidrio (10) se encuentra abierta totalmente en su cara inferior (15); un calentador por inducción electromagnética (20) a una temperatura  
5 predeterminada, para calentar las dos láminas de cobre (40) y durante un tiempo predeterminado; un suministro de una mezcla de caudales de Metano y Argón en la cara superior (18) de dicha cámara cilíndrica de vidrio (10); y un pirómetro de radiación (50) para monitorizar continuamente la temperatura de las dos láminas de cobre (40) a través de un  
10 ventana de cuarzo (60) dispuesta en la cara superior (18) de la cámara cilíndrica de vidrio (10).

11. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque la temperatura predeterminada para calentar las dos láminas de cobre (40) dispuestas en forma paralela y separadas con un material cerámico (30) mediante el calentador por inducción electromagnética (20) es de 1000°C.

12. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque las dos láminas  
15 circulares de cobre (40), dispuestas al interior de la cámara cilíndrica de vidrio (10), tienen 30 mm de diámetro y 0,1 mm de espesor con una pureza del 99,8 %; además están ubicadas en forma paralelas separadas y soportadas por tres pilares cerámicos (30), de 3,5 mm diámetro y 30 mm de largo, que están sujetas a una base (35) también del mismo  
20 material.

13. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque el calentador por inducción electromagnética (20) consiste en una bobina, de preferencia de 2,5  $\mu$ mH, que está enrollada exteriormente a la cámara cilíndrica de vidrio (10), donde la bobina es alimentada por una corriente alterna generada por un oscilador de frecuencia, de  
25 preferencia a 250 KHz.

14. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque previamente a la introducción de las dos láminas de cobre (40) a la cámara cilíndrica de vidrio (10), estas son

tratadas con ácido acético durante 2 minutos y enjuagadas con etanol.

15. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque el suministro de los caudales de Metano y Argón de 1,0 L/min y 0,1 L/min, respectivamente, durante 2 minutos.

5 16. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque el tiempo predeterminado para calentar a alrededor de los 1000°C, a través del calentador de inducción electromagnética (20) es de 15 minutos.

17. El sistema para producir grafeno según la reivindicación 10, porque el material de la cámara cilíndrica de vidrio (10), es de preferencia Pyrex<sup>®</sup>, con 40 mm de diámetro y 110 mm  
10 de largo.



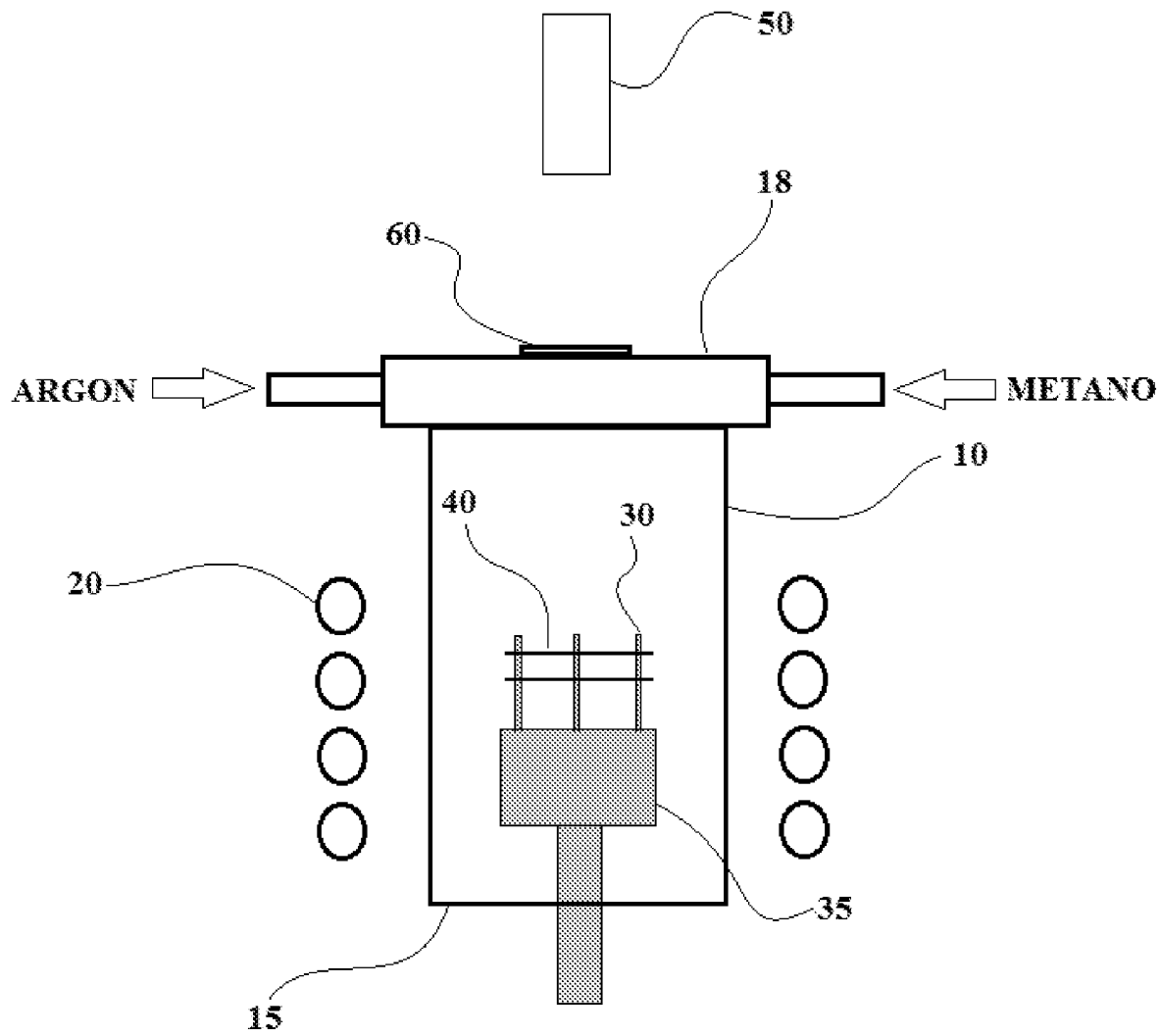


FIG. 1

2/6

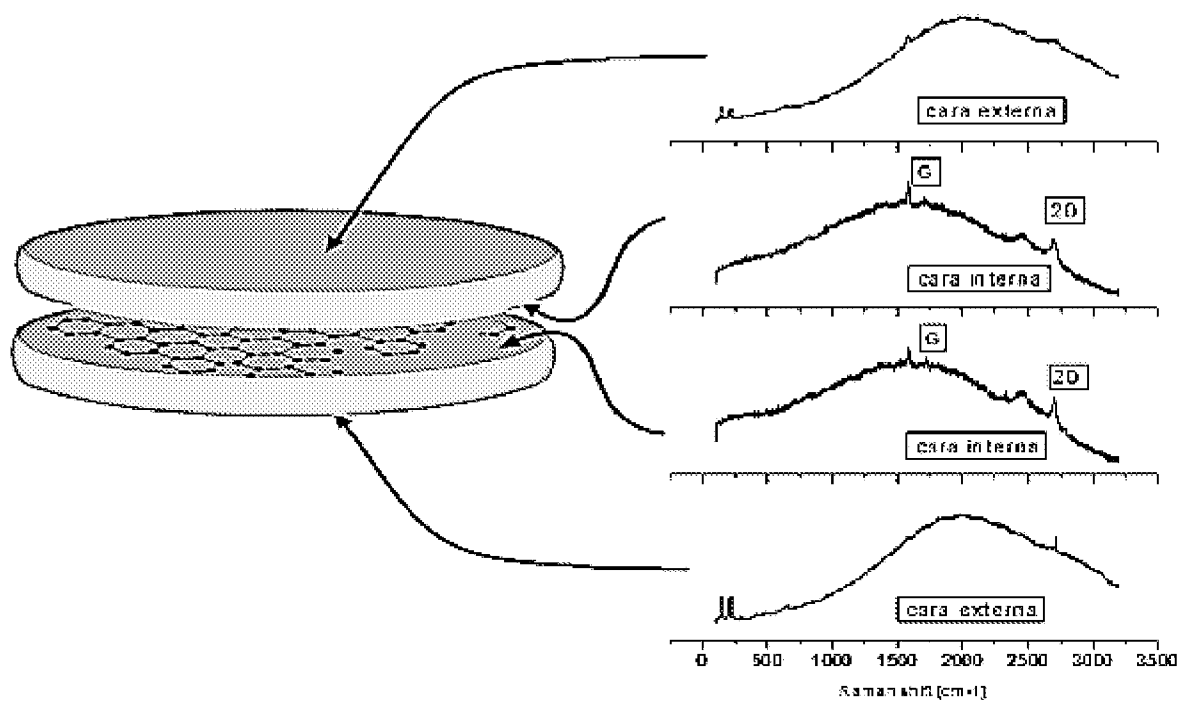


FIG. 2

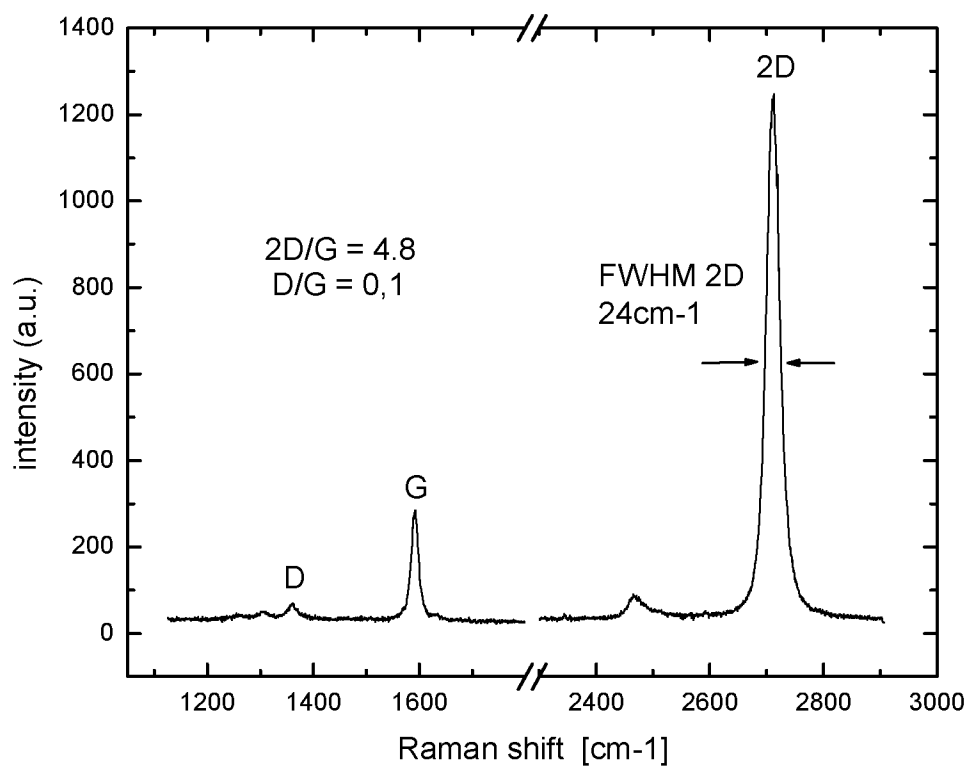


FIG. 3

3/6

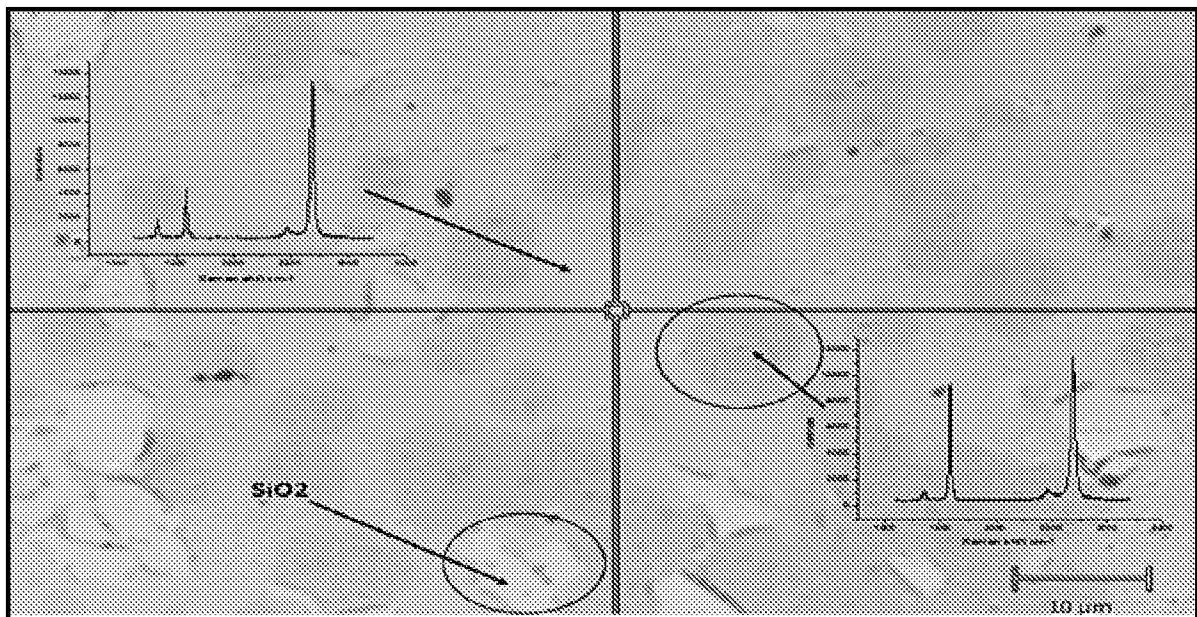


FIG. 4

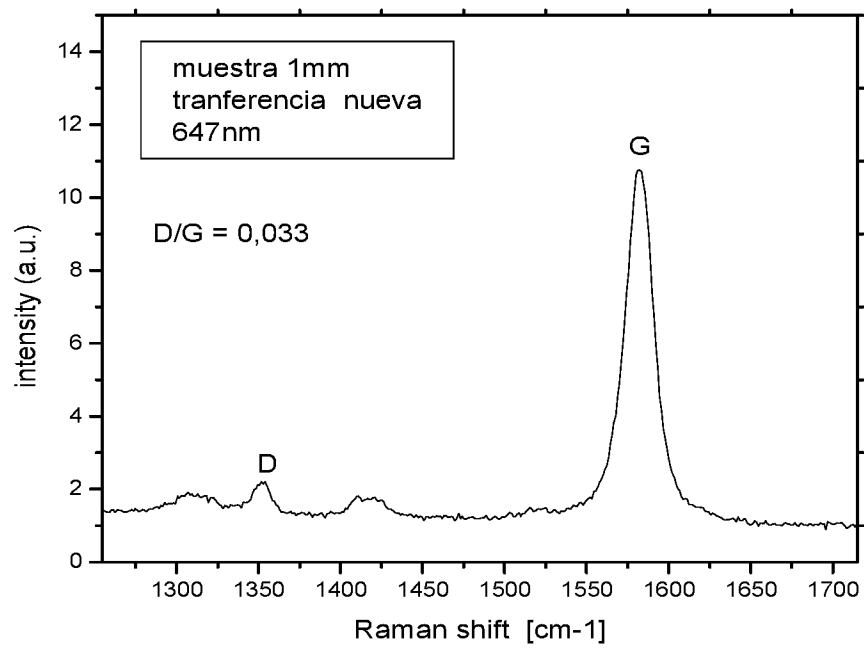
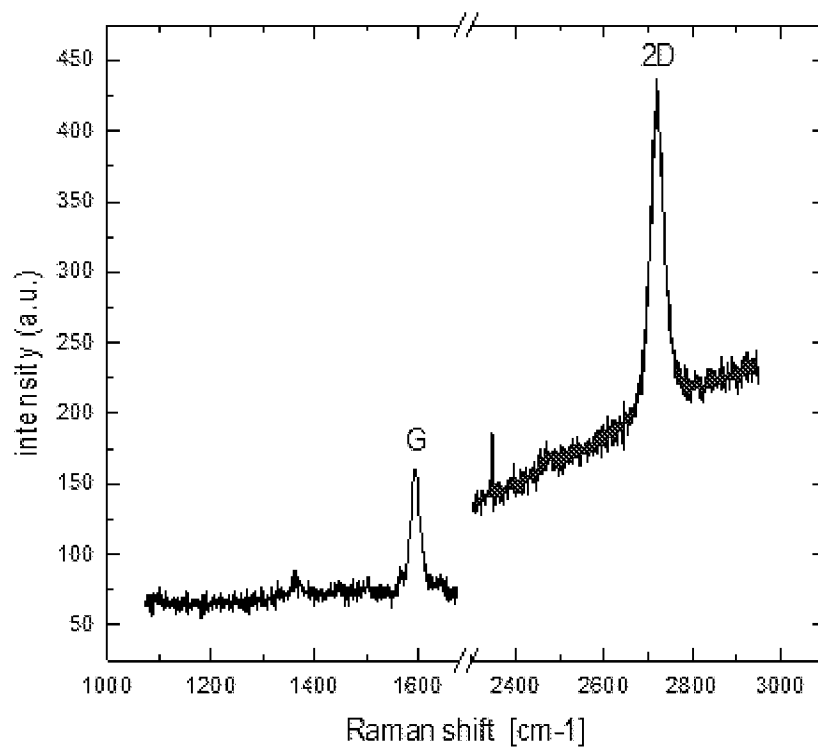


FIG. 5

4/6

**FIG. 6**

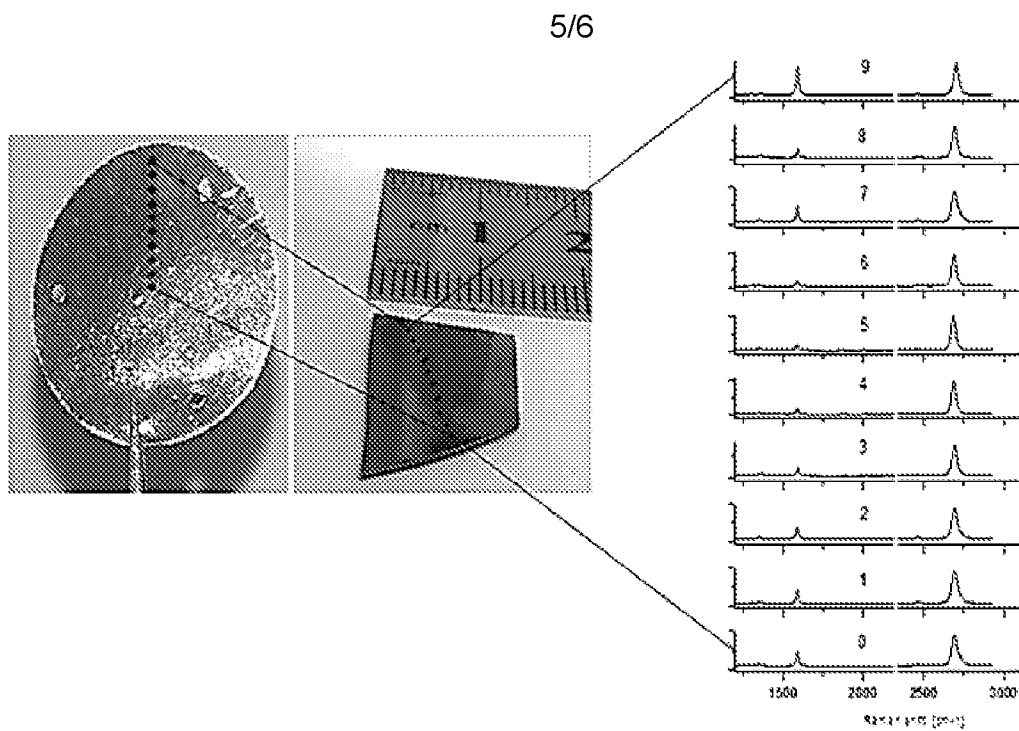


FIG. 7

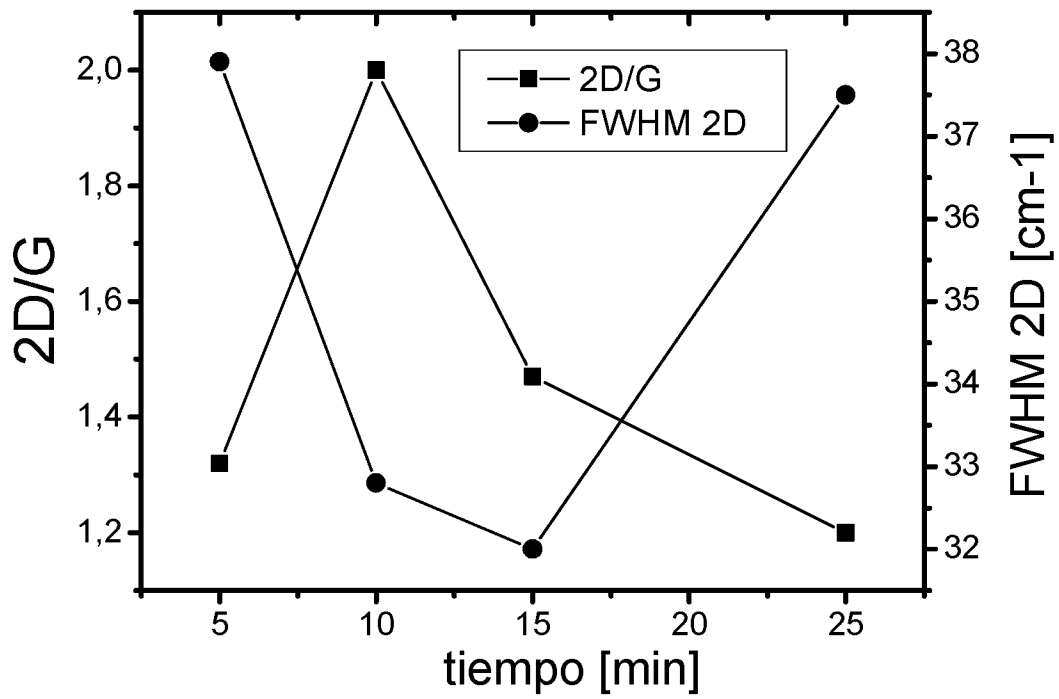


FIG. 8

6/6

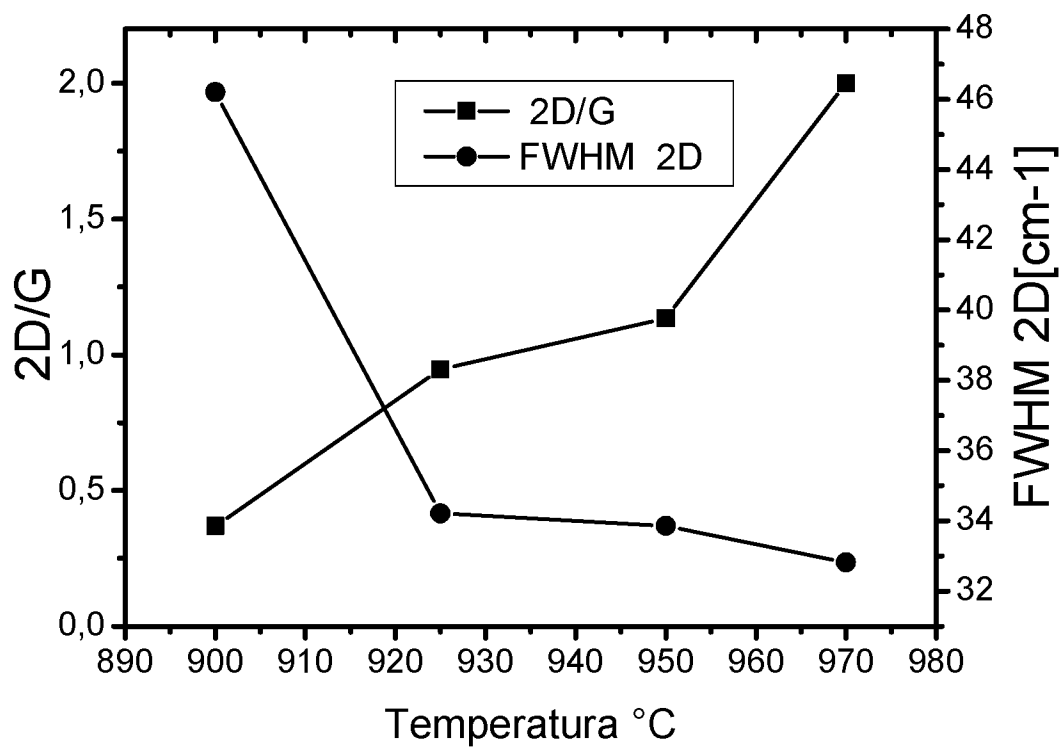


FIG. 9

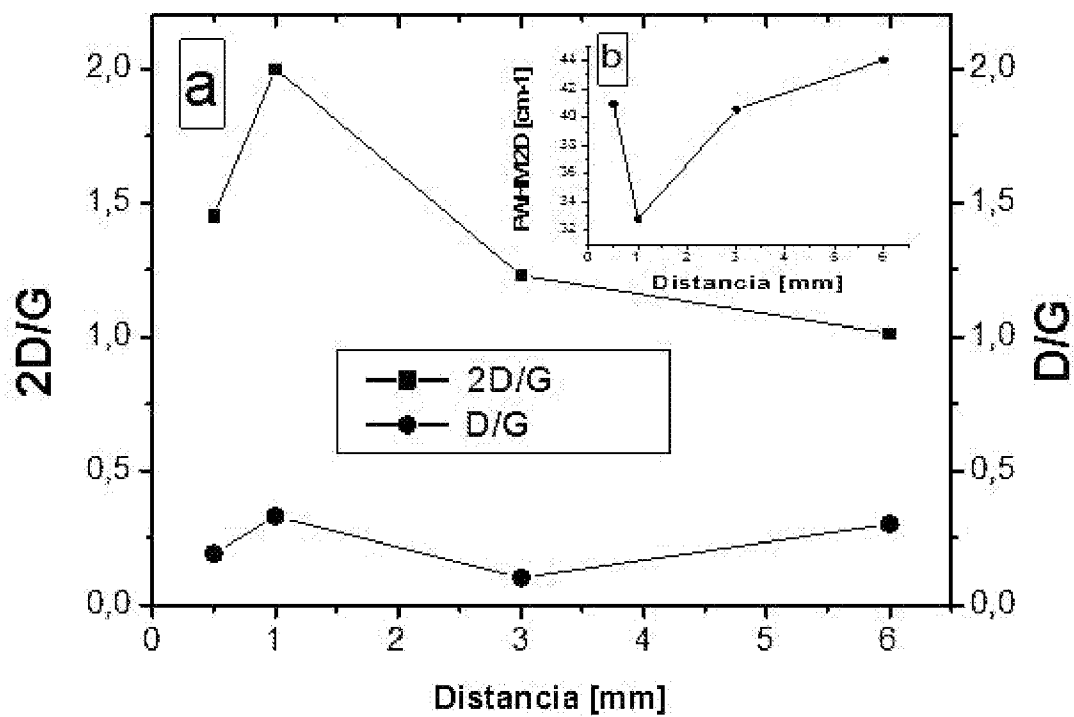


FIG. 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2017/050032

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/00,31/04, H01L21/00,21/02,21/285, C23C16/26,16/44,16/46,16/54, B82Y30/00,40/00 (01.2017)

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

[CIP] C01B31/00, 31/04, H01L21/00, 21/02, 21/285, C23C16/26,16/44,16/46,16/54, B82Y30/00, 40/00 // (CPC) C01B31/00, 31/04, C01B32/00, B2/15, 32/182, 32/184, 32/186, C01B2204/30, H01L21/00, 21/02, 21/285, 21/02527, 21/0262, C23C16/26, 16/44, 16/46, 16/54, B82Y30/00, 40/00

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

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

INAPI, ESP@CENET, DERWENT, BEIC, PATENTSCOPE, INVENES

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D1: WO2014038803A1 (SAMSUNG TECHWIN CO LTD), 13-03-2014. Description, list of claims and drawings	
A	D2: PINER, R. et al. Graphene Synthesis via Magnetic Inductive Heating of Copper Substrates. ACS Nano, 2013, 7 (9), pp 7495–7499 DOI: 10.1021/nn4031564. [en línea] [Retrieved the 06-11-2017] Recovered from < <a href="http://utw10193.utweb.utexas.edu/Archive/RuoffsPDFs/359.pdf">http://utw10193.utweb.utexas.edu/Archive/RuoffsPDFs/359.pdf</a> > whole document	
A	D3: Memon, N. et al. Flame synthesis of graphene films in open environments. Carbon Volume 49, Issue 15, December 2011, Pages 5064-5070. <a href="https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024">https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024</a> . [en línea] [Retrieved the 06-11-2017] Recovered from <a href="http://www.sciencedirect.com/sc">http://www.sciencedirect.com/sc</a> whole document	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 November 2017 (07.11.2017)

Date of mailing of the international search report

13 November 2017 (13.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/

INAPI, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 194, Piso 17, Santiago, Chile

Facsimile No.

Authorized officer

SAAVEDRA, Pilar.

Telephone No. 56-2-28870551 56-2-28870550

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CL2017/050032

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	D4: US2014017160 A1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY), 16-01-2014. Description and drawings	
A	D5: US2015225844 A1 (UNIVERSITEIT LEIDEN), 13-08-2015. Description and drawings	
A	D6: US2013174968 A1 (UT BATTELLE LLC), 11-07-2013. Description and drawings	
A	D7: US7828898 B2 (RICOH KK), 09-11-2010. Description and drawings	
A	D8: SEIFERT, M. et al. Induction heating-assisted repeated growth and electrochemical transfer of graphene on millimeter-thick metal substrates. Diamond and Related Materials Volume 47, August 2014, Pages 46-52. <a href="https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.05.007">https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.05.007</a> . [en linea] [Retrieved the 06-11-2017] Recovered from < <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514001186">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514001186</a> > whole document	



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/CL2017/050032

WO2014038803A1	13-03-2014	KR20140030977 (A)	12-03-2014
US2014017160 (A1)	16-01-2014	US9260309 (B2)	16-02-2016
		CN103459316 (A)	18-12-2013
		CN103459316 (B)	27-04-2016
		KR20120088524 (A)	08-08-2012
		WO2012105777 (A2)	09-08-2012
		WO2012105777 (A3)	11-10-2012
US2015225844 (A1)	13-08-2015	EP2890634 (A1)	08-07-2015
		WO2014033282 (A1)	06-03-2014
US2013174968 (A1)	11-07-2013	CN104159736 (A)	19-11-2014
		CN104159736 (B)	09-11-2016
		DE112013000502 T5	08-01-2015
		HK1203902 (A1)	06-11-2015
		JP2015507599 (A)	12-03-2015
		KR20140128952 (A)	06-11-2014
		GB2516372 (A)	21-01-2015
		WO2013103886 (A1)	11-07-2013
US7828898 B2	09-11-2010	US2007062448 (A1)	22-03-2007
		JP2007081186 (A)	29-03-2007
		JP4698354 (B2)	08-06-2011

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Solicitud internacional N°

PCT/CL2017/050032

**A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD**

(CIP): C01B31/00,31/04, H01L21/00,21/02,21/285, C23C16/26,16/44,16/46,16/54, B82Y30/00,40/00 (01.2017)

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

**B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA**

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

(CIP) C01B31/00, 31/04, H01L21/00, 21/02, 21/285, C23C16/26,16/44,16/46,16/54, B82Y30/00, 40/00 // (CPC) C01B31/00, 31/04, C01B32/00, 32/15, 32/182, 32/184, 32/186, C01B2204/30, H01L21/00, 21/02, 21/285, 21/02527, 21/0262, C23C16/26, 16/44, 16/46, 16/54, B82Y30/00, 40/00

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

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) INAPI, ESP@CENET, DERWENT, BEIC, PATENTSCOPE, INVENES

**C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES**

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	D1: WO2014038803A1 (SAMSUNG TECHWIN CO LTD), 13-03-2014. Descripción, pliego de reivindicaciones y dibujos.	
A	D2: PINER, R. et al. Graphene Synthesis via Magnetic Inductive Heating of Copper Substrates. ACS Nano, 2013, 7 (9), pp 7495–7499 DOI: 10.1021/nn4031564. [en línea] [Recuperado el 06-11-2017] Recuperado de <http://utw10193.utweb.utexas.edu/Archive/RuoffsPDFs/359.pdf> Todo el documento.	
A	D3: Memon, N. et al. Flame synthesis of graphene films in open environments. Carbon Volume 49, Issue 15, December 2011, Pages 5064-5070. <a href="https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024">https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.07.024</a> . [en línea] [Recuperado el 06-11-2017] Recuperado de <a href="http://www.sciencedirect.com/sc">http://www.sciencedirect.com/sc</a> Todo el documento.	

☒ En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

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

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

07/11/2017

07/noviembre/2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

13/11/2017

13/noviembre/2017

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

INAPI, Av. Libertador Bernardo O'Higgins 194, Piso 17, Santiago, Chile

N° de fax

Funcionario autorizado

SAAVEDRA, Pilar.

N° de teléfono 56-2-28870551 56-2-28870550

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/CL2017/050032

C (continuación).

## DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
A	D4: US2014017160 A1 (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY), 16-01-2014. Descripción y dibujos	
A	D5: US2015225844 A1 (UNIVERSITEIT LEIDEN), 13-08-2015. Descripción y dibujos	
A	D6: US2013174968 A1 (UT BATTELLE LLC), 11-07-2013. Descripción y dibujos	
A	D7: US7828898 B2 (RICOH KK), 09-11-2010. Descripción y dibujos	
A	D8: SEIFERT, M. et al. Induction heating-assisted repeated growth and electrochemical transfer of graphene on millimeter-thick metal substrates. Diamond and Related Materials Volume 47, August 2014, Pages 46-52. <a href="https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.05.007">https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.05.007</a> . [en línea] [Recuperado el 06-11-2017] Recuperado de < <a href="http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514001186">http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925963514001186</a> > Todo el documento.	

**INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL**

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/CL2017/050032

Documento de patente citado en Informe de Búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de Familia	Fecha de Publicación
WO2014038803A1	13-03-2014	KR20140030977 (A)	12-03-2014
US2014017160 (A1)	16-01-2014	US9260309 (B2)	16-02-2016
		CN103459316 (A)	18-12-2013
		CN103459316 (B)	27-04-2016
		KR20120088524 (A)	08-08-2012
		WO2012105777 (A2)	09-08-2012
		WO2012105777 (A3)	11-10-2012
US2015225844 (A1)	13-08-2015	EP2890634 (A1)	08-07-2015
		WO2014033282 (A1)	06-03-2014
US2013174968 (A1)	11-07-2013	CN104159736 (A)	19-11-2014
		CN104159736 (B)	09-11-2016
		DE112013000502 T5	08-01-2015
		HK1203902 (A1)	06-11-2015
		JP2015507599 (A)	12-03-2015
		KR20140128952 (A)	06-11-2014
		GB2516372 (A)	21-01-2015
		WO2013103886 (A1)	11-07-2013
US7828898 B2	09-11-2010	US2007062448 (A1)	22-03-2007
		JP2007081186 (A)	29-03-2007
		JP4698354 (B2)	08-06-2011