

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 152**

51 Int. Cl.:

H01L 21/314 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.05.2014** **PCT/US2014/036405**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014** **WO14182540**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.05.2014** **E 14727142 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2023** **EP 2994933**

54 Título: **Formación directa y secuencial de monocapas de nitruro de boro y grafeno sobre sustratos**

30 Prioridad:

09.05.2013 US 201313890316

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

08.05.2024

73 Titular/es:

GLOBALWAFERS CO., LTD. (50.0%)
No. 8 Industrial East Road 2 Science-Based
Industrial Park
Hsinchu, Taiwan, TW y
KANSAS STATE UNIVERSITY RESEARCH
FOUNDATION (50.0%)

72 Inventor/es:

SEACRIST, MICHAEL R.;
BERRY, VIKAS y
NGUYEN, PHONG T.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 968 152 T3

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

DESCRIPCIÓN

Formación directa y secuencial de monocapas de nitruro de boro y grafeno sobre sustratos

5 CAMPO DE LA INVENCION

El campo de la invención se refiere a un método para producir capas de láminas de grafeno con un grosor de un solo átomo sobre una capa intermedia, que está en contacto con el sustrato semiconductor, o láminas con un grosor de un solo átomo de un material sobre una capa de grafeno, que está en contacto con el sustrato semiconductor.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El grafeno consiste en átomos de carbono con hibridación sp^2 (unidos por dobles enlaces) dispuestos en una red hexagonal tipo panal de abejas que forman una lámina plana con un grosor de un solo átomo. El grafeno es un prometedor material electrónico. Tiene el potencial de repercutir considerablemente en la industria de los semiconductores gracias a sus superiores propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas, y al mismo tiempo, es compatible con las técnicas de producción de semiconductores existentes. Se ha demostrado que el grafeno tiene aplicaciones extraordinarias, incluidas la detección de una sola molécula, FET ultrarrápidos, plantilla de visualización de átomos de hidrógeno para TEM y dispositivos espintrónicos sintonizables. Además, presenta una elevada conductividad térmica (25 veces la conductividad térmica del silicio), una elevada resistencia mecánica (es el nanomaterial más resistente), una elevada transparencia óptica (del 80%), una transición óptica/entre bandas controlada por los portadores y una estructura flexible. Desde el punto de vista electrónico, el grafeno es un semimetal con una banda prohibida nula debido a que la banda de conducción está en contacto con la banda de valencia en dos puntos (K y K') en la zona de Brillouin. En el grafeno, la elevada densidad de electrones π de los átomos de carbono con hibridación s^2 y el confinamiento de los portadores de carga en una estructura cristalina abierta le confieren la mayor movilidad determinada hasta la fecha.

Para lograr estas ventajas en la fabricación a gran escala, se necesitan vías para integrar el grafeno en sustratos semiconductores de gran diámetro, por ejemplo, de silicio. Los procesos actuales requieren que el grafeno se transfiera de una base metálica al sustrato deseado. Este proceso de transferencia de una lámina con un grosor de un solo átomo es difícil y se traduce en un bajo rendimiento y una densidad significativa de pliegues y desgarros.

Desde que A. Geim y K. Novoselov aislaron, identificaron y caracterizaron satisfactoriamente el grafeno en 2004, el método más común para la producción de copos de grafeno ha sido la exfoliación con cinta del grafito y la transferencia a obleas de silicio oxidado. El proceso de transferencia del grafeno desde un metal (a) no es factible para la síntesis a gran escala debido a que la cobertura no es uniforme, (b) deja el residuo de los polímeros de transferencia (PMMA, PDMS, cinta adhesiva térmica) sobre el grafeno, lo que aumenta la dispersión de los portadores de carga y (c) produce pliegues, arrugas y desgarros. Por lo tanto, la transferencia del grafeno no es factible para la producción a escala industrial. Claramente, el método de la cinta adhesiva no se puede realizar a gran escala para la industria de los semiconductores. A consecuencia de estas carencias, este método produce copos de grafeno de tamaño pequeño y forma irregular, por lo que no se puede realizar a mayor escala con diámetros más grandes en silicio. Véase A. K. Geim y K.S. Novoselov, "The Rise of Graphene" Nature Materials 6 (2007) 183-191.

La investigación sobre la producción de grafeno en obleas y de láminas de grafeno de área elevada ha dado lugar al desarrollo de dos opciones principales.

En primer lugar, el grupo de W. DeHeer, del Instituto de Tecnología de Georgia, ha demostrado la formación de capas de grafeno sobre obleas de SiC mediante sublimación y difusión hacia el exterior del silicio a temperaturas muy elevadas. La desventaja de esta técnica es el elevado coste de las obleas de SiC, el menor diámetro de las obleas de SiC y la imposibilidad de integrar la escala con las obleas de silicio. Algunos grupos están tratando de depositar SiC sobre silicio e intentando formar grafeno sobre la capa depositada de SiC. Véase P. First, W. DeHeer et al, "Epitaxial graphenes on Silicon Carbide" MRS Bulletin 35, 296-305 (2010).

Grupos en Corea y el sistema de la Universidad de Tejas han demostrado la formación de grafeno sobre hojas metálicas, como Cu y Ni. Véase S. Bae et al, "Roll-to-Roll Production of 30-inch Graphene Films for Transparent Electrodes" Nature Nanotechnology 5, 574-578 (2010) and X. Li et al, ECS Transactions, "Synthesis, Characterization, and Properties of Large-Area Graphene Films" 19 (5), 41-52 (2005). Al utilizar una fuente de carbono, como metano mezclado con hidrógeno, a temperaturas de 700-1000 °C en una cámara de CVD a una presión de 500 mTorr, el carbono es absorbido por la película metálica y, al enfriarse, se separa o precipita en la superficie de la hoja metálica formando grafeno de una sola capa o de múltiples capas dependiendo de las condiciones del proceso y de la hoja metálica. Por lo tanto, la capa de grafeno se debe transferir al silicio oxidado. Por lo general, en el proceso de transferencia se utiliza un material como PMMA sobre grafeno, seguido de la disolución de la hoja metálica; a continuación, el grafeno se conecta mediante una interfaz con la capa de dióxido de silicio y, por último, el PMMA se retira, dejando grafeno depositado en SiO₂ sobre silicio. Aunque la formación de grafeno sobre hojas metálicas permite producir láminas de grafeno de gran tamaño, el proceso de transferencia de láminas de grafeno de área elevada a sustratos de silicio de gran diámetro para la fabricación de dispositivos electrónicos constituye un reto. Es probable

que problemas como la tensión en la película, los residuos químicos, los defectos de unión y las arrugas en la película de grafeno representen retos importantes en un proceso de fabricación.

- 5 En la patente WO 2012/148439 A1 se da a conocer la preparación de un artículo multilaminar que comprende formar una película metálica sobre la superficie de un sustrato y formar una capa de grafeno entre la capa metálica y el sustrato.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

- 10 Brevemente, la presente invención se refiere a un método según se define en la reivindicación 1.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 15 En la Figura 1 se muestra una representación de la estructura del grafeno sobre nitrato de boro con geometría plana. Los átomos de carbono en el grafeno están dispuestos formando una red bidimensional de geometría plana, como la de un panal de abejas.

En la Figura 2A se muestra una representación de la estructura inicial del sustrato semiconductor.

- 20 En la Figura 2B se muestra una representación de una capa de grafeno sobre nitrato de boro sobre un sustrato semiconductor después del tratamiento por CVD de las películas y el grabado de las capas superiores y el metal.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES DE LA INVENCION

- 25 La presente invención se refiere a un método para formar grafeno directamente sobre un sustrato, por ejemplo, un sustrato semiconductor, como una oblea semiconductora. Por "directa" se entiende que el grafeno se forma sobre el sustrato sin transferencia de capas. La formación directa no descarta la presencia de capas intermedias entre el sustrato y la capa de grafeno. Es decir, el grafeno se puede formar sobre la superficie del sustrato, o se puede formar sobre una superficie de una capa que esté en contacto con el sustrato. De acuerdo con el método de la presente invención, sobre la superficie frontal de un sustrato semiconductor se deposita una capa intermedia. Posteriormente, se forma una capa de grafeno sobre la capa intermedia. En algunas realizaciones, se pueden depositar capas adicionales sobre la capa de grafeno. La capa intermedia comprende un material que es isoelectrónico con la red de átomos de carbono del grafeno. La capa intermedia isoelectrónica comprende nitrato de boro, y el artículo multilaminar comprende un sustrato semiconductor, una capa intermedia de nitrato de boro y una capa de grafeno. Véase la
- 30 Figura 1, en la que se muestra una representación de una capa de grafeno 10 sobre una capa de nitrato de boro 20, que se puede preparar según el método de la presente invención. Véase también la Figura 2B, en la que se muestra una representación de una capa de grafeno 10 en contacto con una capa de nitrato de boro 20 sobre un sustrato semiconductor 30 (que además comprende una capa dieléctrica 40) después del tratamiento por CVD de las películas y el grabado de las capas superiores y el metal.

- 40 Incorporar una capa isoelectrónica de nitrato de boro entre la superficie frontal del sustrato, por ejemplo, un sustrato semiconductor, y una o varias capas de grafeno, o entre múltiples capas de grafeno, confiere varias ventajas a la estructura multilaminar resultante. Algunos experimentos recientes y la teoría demuestran que, debido a las trampas de carga interfaciales y a las tensiones locales, el grafeno sobre SiO_2 presenta una movilidad de portadores $<15\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$, mientras que el grafeno sobre BN presenta una movilidad de portadores mejorada, en el intervalo de $60\,000\text{--}150\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Se cree que esto se debe a la uniformidad de la escala atómica del nitrato de boro, las propiedades dieléctricas aislantes, el número mínimo de sitios con impurezas de carga, una banda prohibida amplia, una baja constante dieléctrica, una constante reticular similar a la del grafeno (diferencia = 2%) y fluctuaciones en la densidad de carga (*electron-hole puddles*).

- 50 Por lo general, el método de la presente invención conlleva depositar una película metálica sobre la superficie principal de un sustrato semiconductor. La película metálica comprende un metal que cataliza la disociación de los átomos de la capa, por ejemplo, carbono, nitrógeno y boro, a partir de compuestos y moléculas precursores. En algunas realizaciones, estos átomos disociados se disuelven en el interior de la capa metálica y a continuación precipitan en la capa al enfriarse. En realizaciones en las que la película metálica comprende níquel, la película metálica de níquel absorbe átomos de boro y nitrógeno (en el proceso en el que se deposita nitrato de boro) o átomos de carbono (en el proceso en el que se deposita grafeno), y los átomos absorbidos precipitan durante el paso de enfriamiento y la calidad de las capas guarda relación con la velocidad de enfriamiento. En algunas realizaciones, estos átomos disociados se difunden a través de los bordes de grano para producir grafeno o BN directamente sobre la interfaz metal-sustrato.
- 60 Para el cobre en películas delgadas, los átomos se difunden a través de los bordes de grano y forman núcleos en la interfaz del sustrato metálico, formándose capas de nitrato de boro y grafeno. En algunas realizaciones, el grafeno y el BN también se pueden formar sobre la superficie frontal (interfase de metal-aire) de la película metálica. En dichas realizaciones, las capas que se forman sobre la superficie frontal de la película metálica se retiran por separado (por ejemplo, mediante plasma de oxígeno). Por lo tanto, de acuerdo con algunas realizaciones del método de la presente invención, un sustrato semiconductor (por ejemplo, una oblea de silicio que puede comprender una capa dieléctrica, como óxido de silicio y/o nitrato de silicio) se somete a un paso en el que se deposita una película metálica. Después

de este paso, el sustrato semiconductor que comprende la película metálica se expone a precursores que comprenden átomos de boro y nitrógeno a una temperatura suficiente para que los átomos de boro y nitrógeno se difundan hacia el interior de la película metálica. A continuación, el producto se enfría para que una capa de nitruro de boro se separe y precipite entre el sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. Posteriormente, la estructura multilaminar se expone a una fuente de carbono de manera que el carbono es absorbido por la película metálica. Según algunas realizaciones, el orden en que se depositan las capas se puede invertir para preparar una capa de grafeno directamente sobre el sustrato, seguido de una capa de nitruro de boro. En algunas realizaciones, se pueden depositar múltiples capas para de este modo preparar películas multilaminas que comprenden una o más capas de grafeno, cada una con una capa intermedia de nitruro de boro. Según el método de la presente invención, en los apilamientos de grafeno y nitruro de boro, el grafeno puede ser la capa que entra en contacto directo con el sustrato semiconductor o el nitruro de boro puede ser la capa que entra en contacto directo con el sustrato semiconductor.

En algunas realizaciones, la fuente de carbono puede ser una monocapa autoensamblada que contiene hidrocarburos o un polímero con un contenido elevado en carbono que se deposita sobre una superficie del sustrato semiconductor antes de depositar la película metálica. En algunas realizaciones, la fuente de carbono puede ser una combinación de una monocapa autoensamblada que contiene hidrocarburos y un polímero con un contenido elevado en carbono, ambos depositados sobre una superficie del sustrato semiconductor antes de depositar la película metálica. En algunas realizaciones, la fuente de carbono puede ser un gas con un contenido elevado en carbono, como, por ejemplo, metano, en el que el carbono es absorbido por la película metálica durante un proceso de deposición en fase vapor. En algunas realizaciones, se puede colocar una fuente de carbono sólido, por ejemplo, una monocapa autoensamblada y/o polímero, entre el sustrato semiconductor y la película metálica, y el método además incluye la absorción de carbono a partir de un gas que contiene carbono.

En algunas realizaciones, la solubilidad en el metal depositado sobre la superficie principal del sustrato semiconductor es elevada a la temperatura a la que se deposita el boro y el nitrógeno (en el paso de formación de la capa de nitruro de boro) y el carbono (en el paso de formación del grafeno). Un ejemplo de este tipo de metal es el níquel. En estas realizaciones, el boro y el nitrógeno pueden ser absorbidos por el metal a partir de la fuente de boro y la fuente de nitrógeno o de una fuente combinada de boro y nitrógeno. Cuando la estructura multilaminar se enfría, el boro y el nitrógeno se separan y precipitan en la película metálica, de manera que se deposita al menos una capa de nitruro de boro entre el sustrato semiconductor y la película metálica. Además, el carbono puede ser absorbido por la película metálica a partir de la fuente de carbono sólido o en fase gas. Cuando la estructura multilaminar se enfría, el carbono se separa y precipita en la película metálica, de manera que se deposita al menos una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro y la película metálica.

En algunas de las realizaciones de la invención, la solubilidad del carbono en el metal depositado sobre la superficie principal del sustrato semiconductor es baja o sustancialmente nula a la temperatura a la que se deposita el boro/nitrógeno y a la temperatura a la que se deposita el carbono. Entre estos metales se incluyen, por ejemplo, el cobre. La película metálica de cobre puede comprender granos de cobre. En realizaciones en las que sobre el sustrato se deposita una película de cobre, los átomos de B y N se difunden a través de los bordes de grano y forman núcleos en la interfaz de cobre del sustrato. A medida que el sustrato se enfría, el nitruro de boro se separa de la capa de cobre y forma una capa de nitruro de boro entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. De manera similar, las temperaturas elevadas degradan la fuente de carbono, por ejemplo, un carbono en fase gas o un polímero que contiene carbono, haciendo que los átomos de carbono se difundan entre los granos de cobre. La superficie metálica cataliza la formación de al menos una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro y la película metálica.

En algunas realizaciones, la capa metálica se puede depositar sobre toda la superficie principal del sustrato semiconductor. En algunas realizaciones, la capa metálica se puede depositar sobre una porción del sustrato, como aproximadamente al menos un 10% del área total de la superficie principal, o aproximadamente al menos un 25% del área total, o aproximadamente al menos un 50% del área total, o aproximadamente al menos un 75% del área total. En algunas realizaciones, la capa metálica se puede depositar sobre toda la superficie principal del sustrato semiconductor y, a continuación, el metal se puede retirar mediante técnicas de litografía convencionales, para así dejar un patrón deseado de metal depositado sobre la superficie principal del sustrato.

Una vez se ha completado la formación de una estructura multilaminar que comprende el sustrato semiconductor, una capa que comprende nitruro de boro, una capa de grafeno y una película metálica, la película metálica se puede retirar, por ejemplo, mediante grabado, obteniendo así una estructura semiconductor multilaminar que comprende un sustrato semiconductor, una capa de material que es isoelectrónico con el grafeno, por ejemplo, nitruro de boro, y una capa de grafeno. En realizaciones alternativas, la estructura semiconductor multilaminar comprende un sustrato semiconductor, una capa de grafeno y una capa de material que es isoelectrónica con el grafeno, como, por ejemplo, nitruro de boro. En realizaciones de la invención, las capas de grafeno y nitruro de boro pueden contener una única capa con un grosor de un solo átomo del material, o pueden contener múltiples capas con un grosor de un solo átomo del material, como entre 2 y aproximadamente 100 capas con un grosor de un solo átomo, o entre 2 y aproximadamente 50 capas con un grosor de un solo átomo, o entre 3 y aproximadamente 50 capas con un grosor de un solo átomo. Otras realizaciones comprenden apilamientos de capas alternas de grafeno y nitruro de boro. La capa de grafeno tiene las mismas dimensiones que la capa metálica depositada sobre la superficie principal del sustrato

semiconductor. En vista de lo anterior, el método hace posible la preparación de capas de grafeno con los patrones deseados, por ejemplo, por litografía de la capa metálica, sobre la superficie principal del sustrato semiconductor. De manera ventajosa, el grafeno se deposita sin ningún paso de transferencia de capas.

Según el método de la presente invención, la capa o capas de grafeno se forman directamente sobre un sustrato semiconductor, es decir, sin un paso de transferencia de capas. La formación directa sobre el sustrato semiconductor no impide la presencia de una capa intermedia, por ejemplo, una capa de un material isoelectrónico, como el nitruro de boro. Un sustrato semiconductor puede comprender dos superficies principales, por lo general paralelas, siendo una de ellas una superficie frontal del sustrato y la otra una superficie trasera del sustrato. Una arista circunferencial une las superficies frontal y trasera, y entre las superficies frontal y trasera descansa un plano central. Antes de realizar cualquier operación detallada en la presente memoria, la superficie frontal y la superficie trasera del sustrato pueden ser sustancialmente idénticas. Una superficie se denomina "superficie frontal" o "superficie trasera" simplemente por comodidad y, por lo general, para distinguir la superficie sobre la cual se realizan las operaciones del método de la presente invención. En algunas realizaciones de la presente invención, las operaciones de la invención se realizan sobre la superficie frontal del sustrato semiconductor. En algunas realizaciones de la presente invención, las operaciones de la presente invención se realizan tanto en la superficie frontal como en la superficie trasera del sustrato semiconductor.

En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor comprende una oblea semiconductora. En realizaciones preferidas, la oblea semiconductora comprende un material seleccionado de entre silicio, carburo de silicio, germanio de silicio, nitruro de silicio, dióxido de silicio, arseniuro de galio, nitruro de galio, fosfuro de indio, arseniuro de galio e indio, y germanio. La oblea semiconductora puede incluir combinaciones de dichos materiales, como, por ejemplo, en una estructura multilaminar. Por lo general, la oblea semiconductora tiene un diámetro de aproximadamente al menos 20 mm, normalmente, de entre aproximadamente 20 mm y aproximadamente 500 mm. En algunas realizaciones, el diámetro es de aproximadamente al menos 20 mm, de aproximadamente al menos 45 mm, de aproximadamente al menos 90 mm, de aproximadamente al menos 100 mm, de aproximadamente al menos 150 mm, de aproximadamente al menos 200 mm, de aproximadamente al menos 250 mm, de aproximadamente al menos 300 mm, de aproximadamente al menos 350 mm, o incluso de aproximadamente al menos 450 mm. La oblea semiconductora puede tener un grosor de entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 5000 micrómetros, como, por ejemplo, de entre aproximadamente 100 micrómetros y aproximadamente 1500 micrómetros.

En realizaciones particularmente preferidas, la oblea semiconductora comprende una oblea que se ha obtenido cortando una oblea de silicio monocristalina que se ha obtenido cortando un lingote monocristalino cultivado siguiendo los métodos convencionales de Czochralski de cultivo de cristales. Tales métodos, así como las técnicas convencionales de corte, lapeado, grabado y pulido del silicio, se dan a conocer, por ejemplo, en F. Shimura, *Semiconductor Silicon* Crystal Technology, Academic Press, 1989, y *Silicon Chemical Etching*, (J. Grabmaier ed.) Springer-Verlag, Nueva York, 1982 (que se incorporan en la presente memoria a modo de referencia). En algunas realizaciones preferidas, el sustrato de silicio semiconductor es una oblea de silicio pulido producida mediante el método de CZ. El sustrato de silicio puede tener cualquier orientación cristalina, por ejemplo, (100), (110) y (111). La resistividad de la oblea de silicio no es crítica para formar una capa de grafeno sobre el sustrato. Sin embargo, la resistividad puede variar según los requisitos de uso final. En vista de ello, la oblea puede estar muy dopada, puede ser semiaislante o puede tener un perfil de dopaje intermedio. Por lo tanto, la resistividad de la oblea puede ir de aproximadamente 1 miliohm-cm a aproximadamente 10 kilohm-cm.

En algunas realizaciones del método de la presente invención, una o más de las superficies principales del sustrato semiconductor se pueden modificar con una capa dieléctrica. En algunas realizaciones preferidas, el sustrato semiconductor comprende una oblea de silicio, cuya capa superficial frontal está oxidada. En realizaciones preferidas, la capa superficial frontal, es decir, la capa sobre la que se deposita la película metálica, está oxidada. En realizaciones preferidas en las que el sustrato semiconductor comprende una oblea de silicio, la superficie frontal de la oblea de silicio preferiblemente se oxida de tal manera que la capa superficial frontal de la oblea de silicio comprende una capa de dióxido de silicio (SiO_2) con un grosor de entre aproximadamente 30 nm y aproximadamente 1000 nm, de entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 500 nm, preferiblemente de entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 300 nm, como un grosor de entre aproximadamente 90 nm y aproximadamente 300 nm, o un grosor de entre aproximadamente 90 nm y aproximadamente 200 nm. La superficie frontal de la oblea de silicio se puede oxidar térmicamente mediante oxidación por vía húmeda o por vía seca, como es sabido en la técnica. Por lo general, la oxidación se produce a temperaturas de entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C con oxígeno y/o vapor de agua.

En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor puede comprender una capa de nitruro de silicio. En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor comprende una oblea de silicio, cuya capa superficial frontal se oxida según se indica más arriba, y a continuación, se deposita una capa de nitruro de silicio. Sobre la capa de óxido de silicio se puede depositar una capa de nitruro de silicio, ya que el nitruro de silicio de manera ventajosa forma una capa que actúa como barrera que reduce la difusión de átomos metálicos, por ejemplo, níquel, hacia el interior de la capa de óxido de silicio. En algunas realizaciones, el grosor de la capa de nitruro de silicio puede ir de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 1000 nanómetros. En algunas realizaciones, el grosor de la capa de nitruro de silicio puede ir de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 500 nanómetros. En algunas realizaciones, el

grosor de la capa de nitruro de silicio puede ir de aproximadamente 70 nanómetros a aproximadamente 250 nanómetros. El grosor de la capa de nitruro de silicio se determina tratando de alcanzar un equilibrio entre la eficiencia del dispositivo, de modo que se prefieren capas más delgadas, y una barrera eficaz que evitar que las impurezas se difundan hacia el interior del sustrato semiconductor, de modo que se prefieren capas más gruesas. El nitruro de silicio se puede depositar sobre la superficie de la capa de óxido de silicio poniendo en contacto el sustrato con una atmósfera de nitrógeno a temperaturas elevadas. Por ejemplo, el semiconductor puede estar expuesto a nitrógeno gas o amoníaco a temperaturas que van de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1300 °C. En algunas realizaciones, el nitruro de silicio se forma mediante deposición química en fase vapor a aproximadamente 800 °C.

De acuerdo con el método de la presente invención, la superficie principal del sustrato semiconductor, por ejemplo, una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio y, opcionalmente, una capa de nitruro de silicio, está recubierta con una película metálica. En algunas realizaciones, la capa metálica se puede depositar sobre toda la superficie principal del sustrato semiconductor. En algunas realizaciones, la capa metálica se puede depositar sobre una porción del sustrato, como aproximadamente al menos un 10% del área total de la superficie principal, o aproximadamente al menos un 25% del área total, o aproximadamente al menos un 50% del área total, o aproximadamente al menos un 75% del área total. En algunas realizaciones, la capa metálica puede depositarse sobre toda la superficie principal del sustrato semiconductor y, a partir de entonces, el metal puede retirarse selectivamente, utilizando técnicas de litografía convencionales, para así dejar un patrón deseado de metal depositado sobre la superficie principal del sustrato. En algunas realizaciones, la capa superficial frontal del sustrato semiconductor está recubierta con una película metálica. La capa superficial frontal puede estar completamente recubierta con metal, parcialmente recubierta con metal o recubierta con un patrón metálico mediante litografía. En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor comprende una oblea semiconductor que tiene una capa dieléctrica sobre la misma. En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor comprende una oblea de silicio que tiene una capa superficial frontal de dióxido de silicio, y la película metálica se deposita sobre la capa superficial frontal de dióxido de silicio. La capa de dióxido de silicio puede estar completamente recubierta con metal, parcialmente recubierta con metal o recubierta con un patrón metálico mediante litografía. En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor comprende una oblea de silicio que tiene una capa de dióxido de silicio y una capa superficial frontal de nitruro de silicio, y la película metálica se deposita sobre la capa superficial frontal de nitruro de silicio. La capa de nitruro de silicio puede estar completamente recubierta con metal, parcialmente recubierta con metal o recubierta con un patrón metálico mediante litografía. Para mayor comodidad, las superficies de la película metálica se pueden denominar «superficie frontal de la película metálica» y «superficie trasera de la película metálica». En este caso, la superficie trasera de la película metálica está en contacto con la capa superficial frontal del sustrato semiconductor, que puede comprender una capa dieléctrica, como, por ejemplo, una capa de óxido de silicio, o una capa de óxido de silicio y una capa de nitruro de silicio. Una región interna metálica se encuentra entre las superficies frontal y trasera de la película metálica.

Entre los metales idóneos para la presente invención se incluyen el níquel, el cobre, el hierro, el platino, el paladio, el rutenio, el cobalto y sus aleaciones. En algunas realizaciones preferidas, la película metálica comprende níquel. En algunas realizaciones preferidas, el metal comprende cobre. La película metálica se puede depositar mediante técnicas conocidas en la técnica, como pulverización catódica, evaporación, evaporación por haz de iones, deposición química en fase vapor, electrochapado y unión de hojas metálicas. En algunas realizaciones, la película metálica se deposita por pulverización catódica o evaporación utilizando, por ejemplo, una unidad de pulverización catódica y evaporación de metales. El electrochapado metálico se puede realizar según los métodos descritos por Supriya, L.; Claus, R. O. Solution-Based Assembly of Conductive Gold Film on Flexible Polymer Substrates: Langmuir 2004, 20, 8870-8876. En algunas realizaciones, la película metálica se puede depositar mediante deposición química en fase vapor a temperaturas relativamente bajas, como de entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 300 °C, como aproximadamente 200 °C. Preferiblemente, la película metálica tiene entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 20 micrómetros de grosor, como entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 10 micrómetros de grosor, como entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 1000 nanómetros, como entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 500 nanómetros, como entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros, como entre aproximadamente 300 nanómetros o aproximadamente 500 nanómetros.

En algunas realizaciones, la película metálica puede comprender un metal en el que la solubilidad del boro, el nitrógeno y el carbono es relativamente alta a temperaturas elevadas (es decir, por lo general, superiores a 500 °C o superiores a 800 °C, como de aproximadamente 1000 °C), lo que hace posible la difusión del boro y el nitrógeno hacia el interior durante el paso en el que se deposita la capa de nitruro de boro y la difusión del carbono hacia el interior durante el paso de la capa de grafeno. Preferiblemente, la solubilidad del boro, el nitrógeno o el carbono en el metal también es baja o sustancialmente nula a temperaturas más bajas, lo que permite la separación y precipitación del boro y el nitrógeno formando nitrógeno de boro y la precipitación del carbono en forma de grafeno en un paso de enfriamiento posterior. Entre las películas metálicas en las que la solubilidad es elevada a la temperatura de difusión hacia el interior se incluyen las de níquel, las de hierro, las de paladio y las de cobalto. En algunas realizaciones, la película metálica comprende un metal en el que la solubilidad del carbono es de aproximadamente al menos 0,05% en peso atómico a 1000 °C, preferiblemente de aproximadamente al menos 0,10% en peso atómico a 1000 °C, y aún más preferiblemente de aproximadamente al menos 0,15% en peso atómico a 1000 °C. En algunas realizaciones, la película metálica comprende un metal en el que la solubilidad del carbono es inferior a aproximadamente un 3% en peso atómico a 1000 °C, preferiblemente inferior a aproximadamente un 2% en peso atómico a 1000 °C. Por ejemplo, en algunas

realizaciones preferidas, la película metálica comprende níquel, en el que la solubilidad del carbono es de aproximadamente un 0,2% en peso atómico a 1000 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión del carbono hacia el interior cuando la película metálica es de níquel. En algunas realizaciones, la película metálica comprende hierro, en el que la solubilidad del carbono es de aproximadamente un 0,02% en peso atómico a 800 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión del carbono hacia el interior cuando la película metálica es de hierro. En algunas realizaciones, la película metálica comprende cobalto, en el que la solubilidad del carbono es de aproximadamente un 1,6% en peso atómico a 1000 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión del carbono hacia el interior cuando la película metálica es de cobalto.

En algunas realizaciones, la película metálica puede comprender un metal en el que la solubilidad del boro, el nitrógeno y el carbono sea baja o sustancialmente nula, incluso a temperaturas elevadas (es decir, por lo general, superiores a 500 °C, o superiores a 800 °C, como de aproximadamente 1000 °C). Entre las películas metálicas en las que la solubilidad es baja se incluyen las de cobre, las de platino y las de rutenio. Por ejemplo, la solubilidad del carbono es prácticamente nula en el cobre a temperaturas superiores a 500 °C, o superiores a 800 °C, como aproximadamente de 1000 °C. Durante el paso de difusión hacia el interior, los átomos en fase gas, por ejemplo, de boro y nitrógeno o carbono, se difunden hacia el interior de la región interna metálica entre los granos metálicos, por ejemplo, granos de cobre. Cuando el cobre es el metal seleccionado para la película metálica, el gas que contiene carbono o el polímero que contiene carbono se degradan mediante hidrógeno sobre el cobre. La formación del enlace carbono-carbono en el grafeno se cataliza mediante la superficie de cobre.

Tras depositar la película metálica, la estructura multilaminar se puede limpiar. La estructura multilaminar comprende el sustrato semiconductor, la capa superficial dieléctrica opcional (por ejemplo, dióxido de silicio, que adicionalmente puede comprender una capa de nitruro de silicio), una película polimérica (en aquellas realizaciones en las que una película polimérica se deposita antes de depositar la película metálica, tal y como se explica en más detalle a continuación) y una película metálica. En algunas realizaciones preferidas, la estructura multilaminar se puede limpiar calentando la estructura en el interior de un horno de vacío en una atmósfera reductora. Se puede utilizar un sistema de deposición química en fase vapor cuando solo se realiza el horneado a un vacío elevado. En realizaciones preferidas, la atmósfera reductora comprende gas hidrógeno u otro gas reductor. Se puede utilizar un gas portador inerte, como argón o helio. En realizaciones preferidas, la temperatura durante la exposición a la atmósfera reductora es preferiblemente de entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C, por ejemplo, de aproximadamente 1000 °C. La presión es preferiblemente subatmosférica, como inferior a aproximadamente 100 Pa (menos de 1 Torr), preferiblemente inferior a aproximadamente 1 Pa (menos de 0,01 Torr), incluso más preferiblemente inferior a aproximadamente 0,1 Pa (menos de 0,001 Torr), y todavía más preferiblemente inferior a aproximadamente 0,01 Pa (menos de 0,0001 Torr). El recocido de limpieza puede ajustar el tamaño de grano de la película metálica, por ejemplo, aumentar el tamaño de grano a temperaturas elevadas.

Tras depositar la película metálica y realizar una limpieza opcional, se forma una capa de un material isoelectrónico con el grafeno entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. En algunas realizaciones, el material isoelectrónico comprende una capa de nitruro de boro y, más específicamente, una forma del nitruro de boro con disposición hexagonal (hBN). La capa de nitruro de boro se puede formar poniendo en contacto la superficie frontal de la película metálica con un gas que contenga boro y un gas que contenga nitrógeno o con un gas que contenga boro y nitrógeno a una temperatura suficiente para que los átomos de boro y los átomos de nitrógeno se difundan hacia el interior de la región interna metálica de la película metálica. Algunas de las fuentes de boro y nitrógeno pueden ser sólidos o líquidos a temperatura ambiente. Por lo general, las fuentes de boro y nitrógeno son gases a la temperatura de difusión hacia el interior. Las fuentes adecuadas de boro son el diborano (B_2H_6), el tricloroborano (BCl_3) y el trifluoroborano (BF_3). Entre las fuentes adecuadas de nitrógeno se incluyen el nitrógeno o el amoníaco. En algunas realizaciones, el gas puede comprender nitrógeno e hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas puede comprender boro y nitrógeno, como borazina ($B_3H_6N_3$), tricloroborazina (por ejemplo, 2,4,6-tricloroborazina, $H_3B_3Cl_3N_3$) y borano de amoníaco (BH_3-NH_3). Además de estos portadores, la atmósfera gaseosa puede comprender gases portadores inertes, como el helio y el argón. La película metálica preferiblemente se pone en contacto con fuentes de boro y nitrógeno en una relación molar aproximada de 1:1 de átomos de boro y átomos de nitrógeno, aunque la relación puede variar de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2. El gas que contiene boro y el gas que contiene nitrógeno pueden ser gases diferentes. Por ejemplo, el gas que contiene boro comprende diborano, y el gas que contiene nitrógeno comprende amoníaco. Por lo general, el sustrato multilaminar (véase la Figura 2A, en la que se muestra un sustrato semiconductor 30 que tiene una capa dieléctrica 40 y una capa metálica (por ejemplo, níquel o cobre) 50 sobre el mismo) puede estar expuesto a un gas 22 que comprende diborano (B_2H_6) y amoníaco (NH_3) en una relación molar de $B_2H_6:NH_3$ de 1:2. En algunas realizaciones, el gas que contiene boro y el gas que contiene nitrógeno son el mismo gas. Por ejemplo, el gas que contiene boro y el gas que contiene nitrógeno comprenden tricloroborazina (por ejemplo, 2,4,6-tricloroborazina, $H_3B_3Cl_3N_3$), que comprende boro y nitrógeno en una relación molar de 1:1. Un instrumento adecuado para exponer la superficie de la película metálica es un instrumento de deposición química en fase vapor con un burbujeador. En un paso independiente, el sustrato semiconductor 30, que tiene una capa dieléctrica 40 y una capa metálica (por ejemplo, níquel o cobre) 50 sobre el mismo, se expone a un gas que contiene carbono 12 (por ejemplo, metano) durante el proceso en el que se deposita el grafeno.

En realizaciones en las que la estructura multilaminar comprende el sustrato semiconductor, la capa dieléctrica superficial opcional y la película metálica, la estructura multilaminar experimenta un ciclo de calentamiento y

enfriamiento que provoca la difusión del boro y el nitrógeno hacia el interior de la región interna metálica de la película metálica, tras lo cual el nitruro de boro se separa y precipita entre la superficie semiconductora y la superficie trasera de la película metálica durante el enfriamiento. La película metálica puede ser de níquel, por ejemplo, en la que la temperatura es suficiente para solubilizar los átomos de boro y nitrógeno en la región interna metálica. En algunas realizaciones, la película metálica puede comprender un metal, como el cobre, en el que los átomos de boro y los átomos de nitrógeno se difunden hacia el interior de la región interna metálica mediante desplazamiento a través de los bordes de grano del cobre. En algunas realizaciones, precipita una sola capa con un grosor de un solo átomo de nitruro de boro hexagonal entre la superficie semiconductora y la superficie trasera de la película metálica durante el enfriamiento. En algunas realizaciones, precipitan múltiples capas de nitruro de boro hexagonal con un grosor de un solo átomo entre la superficie semiconductora y la superficie trasera de la película metálica durante el enfriamiento, como al menos dos capas de nitruro de boro hexagonal con un grosor de un solo átomo, como entre dos y aproximadamente 100 capas de nitruro de boro hexagonal con un grosor de un solo átomo, o entre dos y aproximadamente 50 capas de nitruro de boro hexagonal con un grosor de un solo átomo, o entre tres y aproximadamente 50 capas de nitruro de boro hexagonal con un grosor de un solo átomo. En algunas realizaciones, el nitruro de boro puede precipitar sobre la superficie frontal de la película metálica.

El enfriamiento de la estructura multilaminar disminuye la solubilidad del boro y el nitrógeno en la región interna de la película metálica, lo que hace que el boro y el nitrógeno se separen de la película metálica y precipite nitruro de boro entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. En realizaciones en las que la película metálica comprende un metal en el que el boro y el nitrógeno tienen una solubilidad baja, por ejemplo, el cobre, el enfriamiento provoca la separación del boro y el nitrógeno procedentes de entre los granos de cobre, depositándose sobre la superficie frontal del sustrato semiconductor formando una capa de nitruro de boro. En consecuencia, el método de la presente invención es útil para preparar un artículo multilaminar que comprende el sustrato semiconductor, el cual está opcionalmente modificado con una capa dieléctrica sobre la superficie frontal del mismo, una capa de nitruro de boro en contacto con la superficie frontal del sustrato semiconductor; y una película metálica en contacto con la capa de nitruro de boro.

La temperatura durante la difusión del boro y el nitrógeno hacia el interior puede ir de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1100 °C, por ejemplo, de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1000 °C, por ejemplo, de aproximadamente 800 °C para el hierro o de aproximadamente 1000 °C para el níquel. Una vez el metal ha absorbido una concentración suficiente de boro y nitrógeno, la estructura multilaminar se enfría, de manera que el grafeno se separa y precipita durante el enfriamiento. La velocidad de enfriamiento se controla a una velocidad de aproximadamente 5 °C/segundo a aproximadamente 50 °C/segundo, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C/segundo a aproximadamente 30 °C/segundo, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C/segundo o aproximadamente 30 °C/segundo. La presión de la cámara puede ir de aproximadamente 0,1 Pa (aproximadamente 1 mTorr) a aproximadamente 70 Pa (aproximadamente 500 mTorr). La atmósfera es preferiblemente una atmósfera reductora, que puede comprender entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, como de aproximadamente un 70% a aproximadamente un 99% de hidrógeno, preferiblemente aproximadamente un 95% de hidrógeno, gas inerte de equilibrio.

En realizaciones en las que el enfriamiento adicionalmente forma una capa de nitruro de boro sobre la superficie frontal de la película metálica, el método de la presente invención además comprende el paso de retirar la capa de nitruro de boro de la superficie frontal de la película metálica antes de poner en contacto la película metálica con el gas que contiene carbono. La capa de nitruro de boro presente sobre la superficie frontal de la película se puede retirar mediante grabado con plasma de oxígeno.

De acuerdo con algunas realizaciones del método de la presente invención, la estructura multilaminar que comprende el sustrato semiconductor, opcionalmente una capa dieléctrica, una capa intermedia de nitruro de boro, y la película metálica pueden ser expuestos a un gas que contiene carbono para que de este modo los átomos de carbono se difundan hacia el interior de la región interna de la película metálica. El carbono atómico se puede solubilizar en películas metálicas que comprendan metales en los que la solubilidad del carbono sea elevada, por ejemplo, níquel, o se puede desplazar entre granos metálicos en películas metálicas que comprendan metales en los que la solubilidad del carbono sea baja, por ejemplo, cobre. En algunas realizaciones, un flujo de gas que contiene carbono (12 en la Figura 2A) se puede añadir al flujo de gas reductor. El gas que contiene carbono se puede seleccionar de entre hidrocarburos volátiles, por ejemplo, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino, butanos, butilenos, butinos y similares. El gas que contiene carbono, por ejemplo, el metano, es una fuente de carbono que puede precipitar formando grafeno de acuerdo con el proceso de la presente invención. La atmósfera puede ser una atmósfera reductora, que comprende además un gas reductor, como el hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas puede comprender gas metano y gas hidrógeno en una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:100, como, por ejemplo, de aproximadamente 1:10. La temperatura mínima durante la difusión hacia el interior y la absorción del carbono suele ser de aproximadamente al menos 500 °C. La temperatura máxima durante la difusión hacia el interior y la absorción del carbono no suele superar aproximadamente los 1100 °C. Por lo general, la temperatura es preferiblemente de entre aproximadamente 700 °C y aproximadamente 1000 °C. Por lo general, la presión en el interior de la cámara de reacción durante el flujo de gas hidrógeno/metano está comprendida entre aproximadamente 600 Pa (aproximadamente 5 Torr) y aproximadamente 8000 Pa (aproximadamente 60 Torr), preferiblemente entre aproximadamente 1300 Pa (aproximadamente 10 Torr) y aproximadamente 7000 Pa

(aproximadamente 50 Torr).

De manera opcional, y preferiblemente, después de que se haya difundido suficiente carbono hacia el interior de la región interna de la película metálica, el flujo de gases se detiene y la estructura multilaminar se mantiene a la temperatura de difusión hacia el interior durante un tiempo suficiente para permitir que el carbono se distribuya por toda la región interna de la película metálica. La duración adecuada de la difusión del carbono hacia el interior para producir un producto que tenga el número deseado de capas de grafeno con un grosor de un solo átomo se puede determinar generando una curva/recta de calibración en la que el número de capas del grafeno separado en el producto final sea función de la duración de la difusión del carbono hacia el interior. La curva/recta de calibración se puede utilizar para determinar las duraciones ideales de difusión del carbono hacia el interior suficientes para producir una sola capa de grafeno con un grosor de un solo átomo o múltiples capas de grafeno con un grosor de un solo átomo. La duración del equilibrado después de detener el flujo de gas que contiene carbono puede ir de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 3600 segundos, por ejemplo, de aproximadamente 600 segundos a aproximadamente 1800 segundos. En algunas realizaciones, la duración de la difusión de carbono hacia el interior es muy corta, como de aproximadamente 10 segundos. Posteriormente, la estructura multilaminar se enfría rápidamente, según se indica más arriba.

En algunas realizaciones, además del gas que contiene carbono o como alternativa al gas que contiene carbono, el carbono se puede proporcionar en forma sólida, ya sea en forma de monocapa autoensamblada que contiene carbono y/o en forma de polímero con un contenido elevado en carbono. En realizaciones en las que la fuente de carbono comprende una fuente de carbono sólido, el sustrato se prepara sustancialmente según se indica en la presente memoria. Específicamente, se puede preparar un sustrato semiconductor, por ejemplo, una oblea de silicio, con una capa de óxido y, opcionalmente, una capa adicional de nitruro. En algunas realizaciones preferidas, la oblea semiconductor comprende una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio. En algunas realizaciones preferidas, la oblea semiconductor comprende una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio y una capa de nitruro de silicio. Sobre el sustrato semiconductor se deposita una película metálica, según se detalla en la presente memoria. Se forma una capa de nitruro de boro entre el sustrato semiconductor y la película metálica, según se detalla en la presente memoria. A continuación, según sea necesario, se puede retirar una capa de nitruro de boro sobre la superficie externa de la película metálica, si se forma una, tras lo cual se retira la película metálica, de este modo preparando un sustrato semiconductor que comprende una capa de nitruro de boro sobre el mismo. En realizaciones en las que una fuente de carbono sólido proporciona carbono para formar la capa de grafeno, la fuente de carbono sólido se deposita sobre la capa de nitruro de boro. Tal y como se detalla más en profundidad en la presente memoria, la fuente de carbono sólido puede comprender una monocapa autoensamblada y/o un polímero con un contenido elevado en carbono. A continuación, se deposita una película metálica sobre la fuente de carbono sólido. A continuación, la estructura multilaminar se somete a un ciclo de calentamiento y enfriamiento para formar una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro y la capa metálica.

En algunas realizaciones del método de la presente invención, sobre el sustrato semiconductor se puede depositar una monocapa o pocas capas autoensambladas que comprendan un hidrocarburo o un hidrocarburo con nitrógeno y/o boro. En este caso, el resto que contiene hidrocarburo actúa como una fuente de carbono (o B y/o N), que se difunde hacia el interior de la película metálica aplicada posteriormente durante un ciclo de calentamiento o se degrada formando grafeno (o grafeno dopado), en donde la película metálica comprende un metal en el que la solubilidad del carbono es baja o sustancialmente nula. El hidrocarburo proporciona una fuente de carbono para la formación de grafeno sobre la capa intermedia de nitruro de boro depositada sobre la capa superficial frontal del sustrato semiconductor.

En algunas realizaciones del método de la presente invención, sobre el sustrato semiconductor se deposita un polímero con un contenido elevado en carbono, por ejemplo, una oblea semiconductor que tiene una capa dieléctrica sobre la misma y una capa previamente formada de nitruro de boro en la misma, antes de formar la película metálica. En algunas realizaciones, el polímero con un contenido elevado en carbono se deposita sobre una capa metálica que se ha depositado sobre la superficie principal de la oblea semiconductor, el sustrato además comprendiendo una capa intermedia de nitruro de boro. En algunas realizaciones del método de la presente invención, sobre el sustrato semiconductor se deposita un polímero con un contenido elevado en carbono, por ejemplo, una oblea semiconductor que tiene una capa dieléctrica sobre la misma y una capa previamente formada de nitruro de boro, antes de formar la película metálica, o una capa de polímero con un contenido elevado en carbono se deposita sobre la superficie de la película metálica. En este caso, el polímero con un contenido elevado en carbono actúa como la fuente de carbono, que se difunde hacia el interior de la película metálica aplicada posteriormente durante un ciclo de calentamiento o se degrada formando grafeno, en donde la película metálica comprende un metal en el que la solubilidad del carbono es baja o sustancialmente nula. Por lo general, una amplia variedad de polímeros que contienen carbono son adecuados. En algunas realizaciones, el polímero con un contenido elevado en carbono se puede seleccionar del grupo que consiste en polimetilmetacrilato (PMMA), polibutadieno, poliestireno, poli(acrilonitrilo-cobutadieno-co-estireno) (ABS), polietileno, polipropileno, poli(4'-vinilhexafenilbenceno)s y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el polímero o la película que contiene carbono puede contener nitrógeno o boro para producir láminas de grafeno dopadas con nitrógeno o dopadas con boro. Entre los polímeros que contienen nitrógeno adecuados para la presente invención se incluyen el formaldehído de melamina, el poli(acrilonitrilo), la poli(2,5-piridina),

el polipirrol, el policarbazol, la polianilina y combinaciones de estos. El dopaje con boro se puede lograr mediante la preparación de una capa que contenga carbono que comprende alcoholes de boro (no poliméricos) o depositando Boramer™.

5 El polímero con un contenido elevado en carbono se puede depositar mediante recubrimiento por centrifugado del sustrato con una película polimérica procedente de una solución que contenga el polímero. Otros métodos de deposición adecuados incluyen el recubrimiento por atomización y la deposición electroquímica. Entre los disolventes adecuados para la solución de recubrimiento por centrifugado se incluyen el tolueno, el hexano, el xileno, el pentano, el ciclohexano, el benceno y el cloroformo. La concentración del polímero por lo general se encuentra entre
10 aproximadamente un 0,01% en peso y aproximadamente un 1% en peso, entre aproximadamente un 0,05% en peso y aproximadamente un 0,5% en peso, por ejemplo, aproximadamente un 0,1% en peso.

La capa de polímero con un contenido elevado en carbono se puede depositar hasta lograr un grosor de entre aproximadamente 1 nanómetro y aproximadamente 100 nanómetros, como un grosor de entre aproximadamente 5
15 nanómetros y aproximadamente 100 nanómetros, preferiblemente un grosor de entre aproximadamente 10 nanómetros y aproximadamente 50 nanómetros. En algunas realizaciones, la capa de polímero con un contenido elevado en carbono se puede depositar con un grosor de entre aproximadamente 1 nanómetro y aproximadamente 10 nanómetros.

20 En realizaciones en las que la estructura multilaminar comprende el sustrato semiconductor, la capa dieléctrica superficial opcional, una capa de nitruro de boro y la película metálica que comprende un metal en el que la solubilidad del carbono es elevada, la estructura multilaminar experimenta un ciclo de calentamiento y enfriamiento que provoca la absorción de carbono mediante difusión hacia el interior de la película metálica durante el calentamiento, tras lo cual el carbono se separa y precipita en forma de grafeno durante el enfriamiento. En algunas realizaciones, según el
25 método de la presente invención, una vez una cantidad suficiente de carbono procedente de la monocapa autoensamblada que contiene carbono, el polímero con un contenido elevado en carbono, el gas que contiene carbono, o cualquier combinación de estos, se ha difundido hacia el interior de la película metálica, una capa o estructura multilaminar de grafeno precipita entre la capa de nitruro de boro y la superficie trasera de la película metálica. En algunas realizaciones, los átomos de carbono precipitan formando una o múltiples capas de grafeno opcionalmente formando un perfil de gradiente de temperaturas en el sustrato semiconductor que tiene la película metálica sobre el mismo. El perfil de gradiente de temperaturas se logra enfriando las superficies frontal y trasera del sustrato multilaminar. Dicho enfriamiento genera un gradiente de temperaturas en el que la superficie frontal de la película metálica y la superficie trasera de la película metálica es inferior a la temperatura cerca de un plano central en la región interna metálica. En algunas realizaciones, los átomos de carbono precipitan formando una o múltiples
35 capas de grafeno mediante el enfriamiento rápido de la estructura multilaminar. La temperatura durante la difusión del carbono hacia el interior puede ir de aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C, por ejemplo, de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1000 °C, por ejemplo, de aproximadamente 800 °C en el caso del hierro o aproximadamente 1000 °C en el caso del níquel. Una vez el metal ha absorbido una concentración suficiente de carbono, la estructura multilaminar se enfría, de manera que el grafeno se separa y precipita durante el enfriamiento.

40 El enfriamiento de la estructura multilaminar disminuye la solubilidad del carbono en la región interna de la película metálica, lo que hace que el carbono se separe de la película metálica y precipite grafeno entre la capa de nitruro de boro y la superficie trasera de la película metálica. Preferiblemente, la velocidad de enfriamiento se controla a una velocidad de aproximadamente 5 °C/segundo a aproximadamente 50 °C/segundo, por ejemplo, de aproximadamente
45 10 °C/segundo a aproximadamente 30 °C/segundo, por ejemplo, de aproximadamente 10 °C/segundo o aproximadamente 30 °C/segundo. La presión de la cámara puede ir de aproximadamente 0,1 Pa (aproximadamente 1 mTorr) a aproximadamente 70 Pa (aproximadamente 500 mTorr). La atmósfera es preferiblemente una atmósfera reductora, que puede comprender entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, como entre aproximadamente un 70% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, preferiblemente aproximadamente un 95% de hidrógeno, gas inerte de equilibrio. En consecuencia, el método de la presente invención es útil para preparar un artículo multilaminar que comprende el sustrato semiconductor, el cual está opcionalmente modificado con una capa dieléctrica sobre la superficie frontal del mismo, una capa de nitruro de boro en contacto con la superficie frontal del sustrato semiconductor, una capa de grafeno en contacto con la capa de nitruro de boro y una película metálica en contacto con la capa de grafeno.

55 En realizaciones en las que la solubilidad del carbono en un metal sea baja o nula (por ejemplo, cobre), el método de la presente invención produce de manera ventajosa una monocapa de grafeno. En realizaciones en las que la formación de grafeno depende de la solubilización del carbono en el interior de la película metálica y a continuación la separación y precipitación de grafeno (por ejemplo, níquel), el método de la presente invención requiere controlar la cantidad de carbono que se absorbe y precipita para controlar el número de capas de grafeno producidas. En cualquiera de las dos realizaciones, las condiciones se pueden controlar de manera que al menos una capa de grafeno precipite entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. En algunas realizaciones, el método de la presente invención permite depositar una sola capa de grafeno con un grosor de un solo átomo entre la capa de nitruro de boro sobre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. En algunas realizaciones, el método de la presente invención permite depositar múltiples capas de grafeno con un grosor de un solo átomo entre la capa de nitruro de boro sobre la superficie frontal del sustrato

semiconductor y la superficie trasera de la película metálica. La capa de grafeno puede comprender entre dos y aproximadamente 100 capas de grafeno con un grosor de un solo átomo, como entre dos y aproximadamente 50 capas de grafeno con un grosor de un solo átomo, o entre tres y aproximadamente 50 capas de grafeno con un grosor de un solo átomo. Sobre la superficie frontal de la película metálica puede precipitar una segunda capa de grafeno. Los resultados actuales hasta la fecha han demostrado que las capas de níquel en particular son adecuadas para preparar películas multilaminares de grafeno.

De acuerdo con las realizaciones en las que una capa de grafeno precipita sobre la superficie frontal de la película metálica, esta capa o capas externas de grafeno se pueden retirar. En algunas realizaciones, la capa o capas externas de grafeno se pueden retirar mediante grabado, por ejemplo, grabado en húmedo, grabado con plasma u oxidación con luz UV/ozono. En realizaciones preferidas, la capa o capas externas de grafeno se pueden retirar mediante grabado con plasma de oxígeno.

De acuerdo con algunas realizaciones, los procesos para formar una capa de grafeno y para formar una capa de nitruro de boro se pueden invertir (es decir, se deposita primero el grafeno directamente sobre la superficie frontal del sustrato, seguido del nitruro de boro, que se deposita sobre la capa de grafeno) o se pueden repetir para de este modo preparar apilamientos de capas alternas de grafeno y nitruro de boro.

De acuerdo con algunas de las realizaciones del siguiente paso de la presente invención, la película metálica se retira para exponer así la capa de grafeno en contacto con la capa de nitruro de boro, que a su vez está en contacto con la superficie frontal del sustrato semiconductor. Como alternativa, la película metálica se retira para de este modo exponer una capa de nitruro de boro en contacto con una capa de grafeno, que a su vez está en contacto con la superficie frontal del sustrato semiconductor. La película metálica se puede retirar mediante técnicas conocidas en la técnica adecuadas para disolver el metal de la película metálica, por ejemplo, disolución de níquel, cobre, hierro o aleaciones de estos. En realizaciones preferidas, la película metálica se pone en contacto con un agente grabador acuoso para metales. Entre los agentes grabadores útiles para metales que se utilizan para retirar la película metálica se incluyen el cloruro férrico, el nitrato de hierro (III), el agua regia y el ácido nítrico. De manera ventajosa, estos agentes grabadores para metales no retiran el grafeno.

En algunas realizaciones, al retirar la película metálica, se obtiene un sustrato multilaminar que comprende un sustrato semiconductor (por ejemplo, una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio y/o una capa de nitruro de silicio), una capa de nitruro de boro y una sola capa de grafeno con un grosor de un solo átomo. En algunas realizaciones, al retirar la película metálica, se produce un sustrato multilaminar que comprende un sustrato semiconductor (por ejemplo, una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio y/o una capa de nitruro de silicio), una sola capa de grafeno con un grosor de un solo átomo y una capa de nitruro de boro. En algunas realizaciones, una o ambas capas de grafeno y nitruro de boro pueden comprender múltiples capas de cada material, y cada capa tiene un grosor de un solo átomo. La capa de grafeno se puede caracterizar para confirmar el número de capas mediante técnicas conocidas en la técnica, como, por ejemplo, espectroscopia Raman.

En algunas realizaciones, tras retirar la película metálica, se produce un sustrato multilaminar que comprende un sustrato semiconductor, una capa de nitruro de boro y una bicapa de grafeno, teniendo cada una de las capas de la bicapa un grosor de un solo átomo. En algunas realizaciones, el grafeno comprende tres o más capas de grafeno con un grosor de un solo átomo.

La formación de grafeno sobre una oblea de silicio oxidada abre la puerta a muchas posibles aplicaciones, incluidas la detección de moléculas individuales, FET ultrarrápidos, plantilla de visualización de átomos de hidrógeno para TEM y dispositivos espintrónicos sintonizables. Además, el grafeno presenta una elevada conductividad térmica (25 veces la conductividad térmica del silicio), una elevada resistencia mecánica (es el nanomaterial más resistente), una elevada transparencia óptica (del 97%), transición óptica/entre bandas controlada por los portadores y una estructura flexible. En el grafeno, la elevada densidad de electrones π de los átomos de carbono con hibridación s^2 y el confinamiento de los portadores de carga en una estructura cristalográfica abierta le confieren la mayor movilidad determinada hasta la fecha. Además, gracias a la combinación exclusiva de su estructura cristalina y electrónica, el grafeno presenta varias propiedades superiores y atípicas, como una dispersión débil ($\lambda_{\text{dispersión}} > 300$ nm), transporte balístico de los portadores de carga a temperatura ambiente, una banda prohibida sintonizable en las bicapas, efecto de Hall cuántico a temperatura ambiente, interferencia cuántica, transporte magnetosensible, transiciones ópticas sintonizables, frecuencia característica del orden de megahercios y una banda prohibida controlable mediante modificaciones químicas y geométricas. Otras aplicaciones incluyen los dispositivos bioelectrónicos, los dispositivos espintrónicos sintonizables, los ultracondensadores y los dispositivos nanomecánicos. Se prevé que la formación directa de grafeno sobre el silicio oxidado proporcione una estructura única de grafeno sobre una plataforma de silicio, lo que hace posible obtener una amplia variedad de aplicaciones electrónicas y de detección.

Para ilustrar mejor la presente invención se proporcionan los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1. Formación directa del grafeno en óxido de silicio sobre silicio

El Ejemplo 1 no está dentro del alcance de la invención reivindicada y se aporta únicamente con fines ilustrativos. Se

formó una capa de dióxido de silicio de aproximadamente 5 centímetros (dos pulgadas) de diámetro con un grosor de 90 nanómetros sobre un sustrato de silicio de tipo n (n^{++}). El sustrato se limpió con plasma de oxígeno (100 W, 600 mTorr, 2 min). El sustrato de sílice se recubrió por centrifugado con una capa de PMMA (por ejemplo, con un 1% de acetona a 4000 rpm) de un grosor de hasta aproximadamente 10 nm. Sobre la capa de PMMA se depositó una capa de níquel de un grosor de 400 nm en un sistema evaporador de metales. El sustrato de metal sobre PMMA sobre sílice sobre silicio se introdujo en una cámara de CVD. La muestra se homeó a 1000 °C durante 5 min para recocer la película. La atmósfera comprendía gas hidrógeno a una presión de 7 Torr. Por último, la muestra se enfrió rápidamente a 10 °C/segundo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esto produjo grafeno en la interfaz entre el metal y la sílice. Por último, la película metálica se grabó con nitrato de hierro (III), lo que provocó la formación de grafeno sobre el sustrato de sílice sobre silicio.

Ejemplo 2. Formación directa del grafeno en óxido de silicio sobre silicio

El ejemplo 2 no corresponde a la invención reivindicada y se aporta únicamente con fines ilustrativos. Se formó una capa de dióxido de silicio de aproximadamente 5 centímetros (dos pulgadas) de diámetro con un grosor de 90 nanómetros sobre un sustrato de silicio de tipo n (n^{++}). El sustrato se limpió con plasma de oxígeno (100 W, 600 mTorr, 2 min). Sobre la capa de dióxido de silicio se depositó una capa de níquel de un grosor de 400 nm en un sistema evaporador de metales. El sustrato de metal sobre sílice sobre silicio se introdujo en una cámara de CVD. La muestra se horneó a 1000 °C durante 5 min para recocer la película. La atmósfera comprendía gas metano e hidrógeno en una relación molar de metano:hidrógeno de 1:10 a una presión de 100 Torr. Por último, la muestra se enfrió rápidamente a 10 °C/segundo hasta alcanzar la temperatura ambiente. Esto produjo grafeno en la interfaz entre el metal y la sílice. Por último, la película metálica se grabó con nitrato de hierro (III), lo que provocó la formación de grafeno sobre el sustrato de sílice sobre silicio.

Ejemplo 3. Formación directa del grafeno en BN-SiO₂ sobre silicio

El Ejemplo 3 no está dentro del alcance de la invención reivindicada y se aporta únicamente con fines ilustrativos. Se formó una capa de dióxido de silicio de aproximadamente 5 centímetros (dos pulgadas) de diámetro con un grosor de 300 nanómetros sobre un sustrato de silicio de tipo n (n^{++}). El sustrato se limpió con plasma de oxígeno (100 W, 600 mTorr, 2 min). Los copos/láminas de nitrato de boro hexagonal (hBN) se exfoliaron mecánicamente y se transfirieron a un sustrato de SiO₂ de 300 nm mediante el método de la cinta adhesiva Scotch y se lavaron. Posteriormente, una película delgada de cobre (100-300 nm) se deposita sobre el sustrato mediante pulverización catódica utilizando un sistema de deposición por pulverización catódica en frío. La formación por CVD se realizó a presión atmosférica en un tubo de cuarzo de 4 pulgadas con un caudal total de gas de 100 sccm de gas hidrógeno (5-10 sccm) y gas metano (95-90 sccm) a 1000 °C durante 40 min. Por último, la película superior de grafeno se grabó con plasma de O₂ y el cobre se lavó. En el espectro obtenido mediante espectroscopia Raman se observó la señal característica del nitrato de boro y el pico G del grafeno.

Ejemplo 4. Formación directa del grafeno en BN-SiO₂ sobre silicio

Este proceso produce GBN sobre el sustrato de SiO₂ sobre silicio. Sobre un sustrato de SiO₂ de gran área se deposita una película de níquel o cobre de 100-400 nm y se introduce en una cámara de CVD. Para producir la película de BN, en la cámara se introduce un flujo de diborano (B₂H₆) y amoníaco (relación molar de 1:2), y la muestra se trata térmicamente a 1000 °C. En el caso del Ni, esto satura la película metálica con átomos de B y N, y en el caso de la lámina delgada de Cu, esto permite que los átomos de B y N se difundan a través de los bordes de grano y formen núcleos en la interfaz entre el metal y el sustrato. En el caso del Ni, el sustrato se debe enfriar rápidamente para que precipiten los átomos de B y N y formen BN en la interfaz del metal-SiO₂ (y la superficie superior). En el caso del Ni o el Cu en láminas delgadas, la capa superior de BN se graba con plasma. De manera similar, en el siguiente paso, el grafeno se forma en la interfaz metal-BN utilizando gas CH₄ como fuente de carbono y las capas superiores de grafeno se graban con plasma. Por último, el grabado de la película metálica produce GBN sobre el sustrato de SiO₂.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un artículo multilaminar a partir de un sustrato semiconductor, comprendiendo el sustrato semiconductor dos superficies principales, por lo general paralelas, en donde una de las cuales es la superficie frontal del sustrato semiconductor y la otra es una superficie trasera del sustrato semiconductor, y un borde circunferencial que une las superficies frontal y trasera del sustrato semiconductor, comprendiendo el método:
 - (a) formar una película metálica sobre la superficie frontal del sustrato semiconductor, comprendiendo la película metálica una superficie frontal de la película metálica, una superficie trasera de la película metálica y una región interna metálica entre las superficies frontal y trasera de la película metálica, en donde la superficie trasera de la película metálica está en contacto con la superficie frontal del sustrato semiconductor;
 - (b) formar una capa de nitruro de boro entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica, en donde la capa de nitruro de boro se forma poniendo en contacto la superficie de la película metálica con un gas que contiene boro y un gas que contiene nitrógeno a una temperatura suficiente para que los átomos de boro y los átomos de nitrógeno se difundan hacia el interior de la región interna metálica de la película metálica; y el enfriamiento del sustrato semiconductor que comprende la película metálica de manera que el boro y el nitrógeno precipiten en la región interna metálica de la película metálica y formen una capa de nitruro de boro entre la superficie trasera de la película metálica y la superficie frontal del sustrato semiconductor; y
 - (c) formar una capa de grafeno entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica, en donde los pasos (b) y (c), o bien se llevan a cabo en ese orden, o bien se repiten.
2. El método de la reivindicación 1, en donde el paso (c) comprende:
 - poner en contacto la película metálica con un gas que contenga carbono a una temperatura suficiente para que los átomos de carbono se difundan hacia el interior de la región interna metálica de la película metálica; y
 - precipitar los átomos de carbono difundidos hacia el interior de la región interna metálica para de este modo formar una capa de grafeno entre la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie trasera de la película metálica.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el sustrato semiconductor comprende una oblea semiconductora, en donde opcionalmente:
 - i) la oblea semiconductora comprende un material seleccionado del grupo que consiste en silicio, arseniuro de galio, carburo de silicio, germaniuro de silicio, nitruro de silicio, dióxido de silicio, y germanio, y combinaciones de los mismos; o
 - ii) la oblea semiconductora comprende una oblea de silicio que se ha obtenido cortando un lingote de silicio monocristalino producido mediante el método de Czochralski.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde la superficie frontal del sustrato semiconductor comprende:
 - i) una capa dieléctrica sobre la superficie frontal del mismo; o
 - ii) una capa de óxido de silicio en la superficie frontal del mismo, opcionalmente en donde la capa de óxido de silicio tiene un grosor de entre aproximadamente 30 nanómetros y aproximadamente 1000 nanómetros; o
 - iii) una capa de óxido de silicio y una capa de nitruro de silicio, en donde la capa de óxido de silicio se encuentra entre el sustrato semiconductor y la capa de nitruro de silicio.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la película metálica comprende:
 - i) un metal en el que la solubilidad del carbono es de aproximadamente al menos un 0,05% en peso atómico a 1000 °C; o
 - ii) un metal en el que la solubilidad del carbono es inferior a aproximadamente un 3% en peso atómico a 1000 °C; o
 - iii) un metal seleccionado del grupo que consiste en níquel, cobre, hierro, platino, paladio, rutenio, cobalto y aleaciones de estos; o
 - iv) níquel, o
 - v) cobre.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde la película metálica tiene:
 - i) un grosor de entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 20 micrómetros; o
 - ii) un grosor de entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros.
7. El método de cualesquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde:
 - i) el gas que contiene boro se selecciona del grupo que consiste en diborano, tricloroborano y trifluoroborano, y/o en donde el gas que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en nitrógeno y amoníaco; o

- ii) el gas que contiene boro y el gas que contiene nitrógeno son los mismos y el gas se selecciona del grupo que consiste en borazina, tricloroborazina y amoníaco-borano.

5 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-7, en donde el gas que contiene carbono se selecciona del grupo que consiste en metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino, butanos, butilenos, butinos, y combinaciones de los mismos, opcionalmente en donde la película metálica se pone en contacto con el gas que contiene carbono en una atmósfera reductora, y opcionalmente, en donde la atmósfera reductora comprende gas hidrógeno.

10 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el enfriamiento del sustrato semiconductor hace que el boro y el nitrógeno precipiten en la región interna metálica de la película metálica formando una capa de nitruro de boro sobre la superficie frontal de la película metálica, opcionalmente comprendiendo además el paso de retirar la capa de nitruro de boro de la superficie frontal de la película metálica antes de poner en contacto la película metálica con el gas que contiene carbono, y además opcionalmente en donde la capa de nitruro de boro sobre la
15 superficie frontal de la película se retira mediante grabado con plasma de oxígeno.

20 10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que además comprende el paso de retirar la película metálica, opcionalmente en donde la película metálica se retira poniendo en contacto la película metálica con un agente grabador acuoso para metales, para de este modo preparar una estructura multilaminar que comprende el sustrato semiconductor, la capa de nitruro de boro y la capa de grafeno.

11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 2-10, en donde los átomos de carbono precipitan para de este modo formar una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro y la superficie trasera de la película metálica por enfriamiento rápido del sustrato semiconductor que tiene la película metálica sobre el mismo.

Figura 1

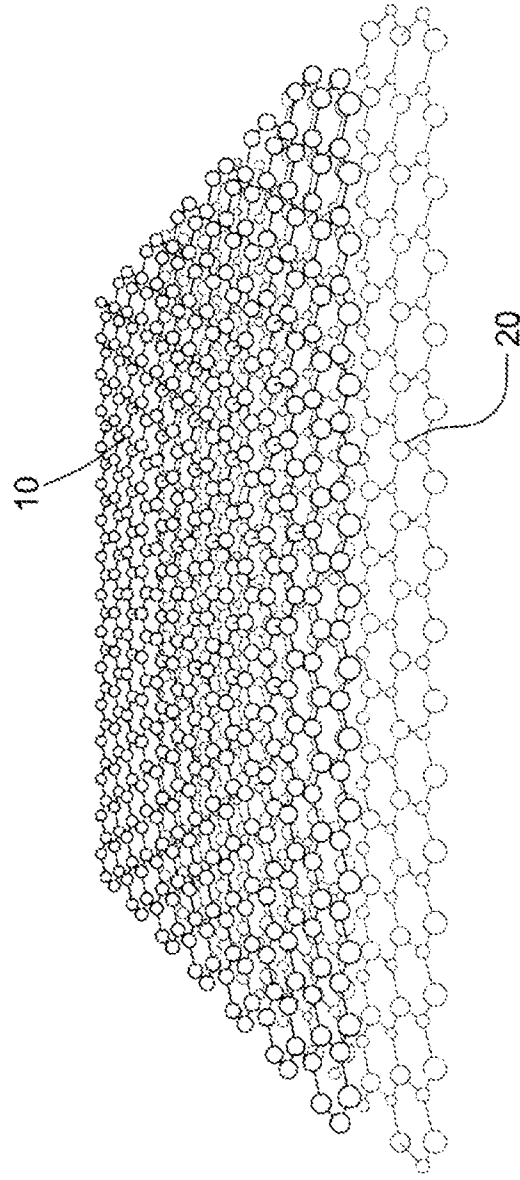


Figura 2A

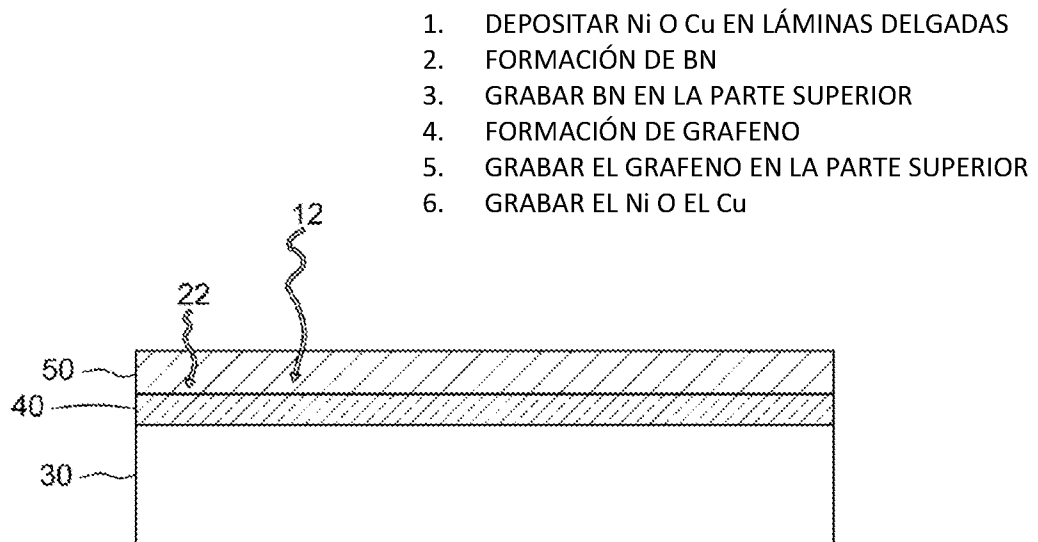


Figura 2B

