

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 940 083**

(51) Int. Cl.:
H01L 21/20 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2017 PCT/US2017/030124**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17196559**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2017 E 17722645 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2022 EP 3455874**

(54) Título: **Formación directa de nitruro de boro hexagonal sobre dieléctricos basados en silicio**

(30) Prioridad:

12.05.2016 US 201662335149 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2023

(73) Titular/es:

**GLOBALWAFERS CO., LTD. (50.0%)
No. 8 Industrial East Road 2 Science-Based
Industrial Park
Hsinchu, Taiwan, TW y
THE BOARD OF TRUSTEES OF THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS (50.0%)**

(72) Inventor/es:

**BERRY, VIKAS;
BEHURA, SANJAY;
NGUYEN, PHONG y
SEACRIST, MICHAEL R.**

(74) Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 940 083 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 de nitruro de boro hexagonal sobre dieléctricos basados en silicio

5 Campo de la invención

[0001] El campo de la invención se refiere en general a un método para producir heteroestructuras de grafeno y nitruro de boro sobre sustratos semiconductores.

10 Antecedentes de la invención

[0002] El grafeno con un grosor de un solo átomo es el alótropo más reciente del carbono y, en la última década, se ha convertido en el material más investigado en la comunidad científica gracias a sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas y eléctricas. El grafeno es la disposición hexagonal de átomos de carbono que forman una lámina plana, con un grosor de un átomo, constituida por átomos de carbono con hibridación sp^2 (enlaces dobles) dispuestos en una retícula alveolada. El grafeno es un material electrónico prometedor. Presenta el potencial de tener un impacto significativo en la industria de los semiconductores gracias a sus superiores propiedades eléctricas, térmicas, mecánicas y ópticas, aunque ofreciendo, al mismo tiempo, compatibilidad con técnicas existentes de procesado de semiconductores. El grafeno ha encontrado aplicaciones extraordinarias, incluidas la detección de moléculas individuales, los transistores de efecto de campo (FETs) ultrarrápidos, las plantillas para visualización de hidrógeno para microscopía electrónica de transmisión (TEM) y los dispositivos espintrónicos sintonizables. Además, presenta una alta conductividad térmica (25 x silicio), una alta resistencia mecánica (el nanomaterial más fuerte), una alta transparencia óptica (97.7% para el grafeno monocapa), una transición óptica/entre bandas controlada por portadores y una estructura flexible. Electrónicamente, el grafeno es un semimetal con una banda prohibida de cero debido a que la banda de conducción toca la banda de valencia por dos puntos (K y K') en la zona de Brillouin. La alta densidad de electrones π del grafeno por los átomos de carbono sp^2 y el confinamiento de portadores en una estructura cristalográfica abierta le comunica la movilidad más alta medida hasta la fecha.

[0003] Para potenciar la movilidad de los portadores de carga en el grafeno interconectado, es crítica la obtención de una plataforma de sustrato atómicamente uniforme, químicamente inerte y eléctricamente aislante. Además, los sustratos típicos de nitruro y óxido basados en silicio son rugosos y con abundancia de dopantes, presentando características deficientes de transporte electrónico y térmico. Véase, por ejemplo, de Dean, C. R. et al., *Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics* [Sustratos de nitruro de boro para componentes electrónicos de grafeno de alta calidad], *Nat Nano* 5, 722-726, (2010); y de Geim, A. K.y Grigorieva, I. V. *Van der Waals heterostructures* [Heteroestructuras de Van der Waals], *Nature* 499, 419-425, (2013). Por contraposición, el nitruro de boro hexagonal (h-BN) de banda prohibida amplia, con propiedades físicas y una estabilidad química notables, se ha identificado recientemente como un dieléctrico de puerta ideal para el grafeno y otros componentes electrónicos de nanomateriales bidimensionales (2DN), emisiones de luz ultravioleta profunda, uniones túnel más delgadas y películas con una alta tolerancia química (para recubrimientos protectores). Véase, por ejemplo, de Kubota, Y., Watanabe, K., Tsuda, O. y Taniguchi, T. *Deep Ultraviolet Light-Emitting Hexagonal Boron Nitride Synthesized at Atmospheric Pressure* [Nitruro de boro hexagonal emisor de luz ultravioleta profunda sintetizado a presión atmosférica], *Science* 317, 932-934, (2007); de Britnell, L. et al. *Electron tunneling through ultrathin boron nitride crystalline barriers* [Tunelización de electrones a través de barreras cristalinas de nitruro de boro ultradelgadas], *Nano letters* 12, 1707-1710 (2012); de Li, L. H., Cervenka, J., Watanabe, K., Taniguchi, T. y Chen, Y. *Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets* [Resistencia fuerte a la oxidación de nanoláminas de nitruro de boro atómicamente delgadas], *ACS nano* 8, 1457-1462 (2014). Dentro de cada capa de h-BN, se unen átomos de boro y nitrógeno mediante enlaces covalentes fuertes, mientras que las capas se mantienen juntas por medio de interacciones de tipo *lip-lip* en apilamientos AA'. Véase, por ejemplo, de Blase, X., De Vita, A., Charlier, J. C. y Car, R. *Frustration Effects and Microscopic Growth Mechanisms for BN Nanotubes* [Efectos de frustración y mecanismos de crecimiento microscópicos para nanotubos de BN], *Physical Review Letters* 80, 1666-1669 (1998); y de Golberg, D. et al. *Boron Nitride Nanotubes and Nanosheets* [Nanotubos y nanoláminas de nitruro de boro], *ACS Nano* 4, 2979-2993, (2010).

[0004] Se han utilizado varias técnicas para sintetizar h-BN, incluidas la escisión micromecánica, la exfoliación química por medio de ultrasonidos, la deposición de capas atómicas y la deposición química de vapor (CVD). El proceso de CVD mediante reacciones de descomposición de diversos precursores del BN produce dominios de h-BN de gran área sobre superficies metálicas catalíticas. Véase, por ejemplo, de Lee, C. et al. *Frictional Characteristics of Atomically Thin Sheets* [Características de fricción de láminas atómicamente delgadas], *Science* 328, 76-80, (2010); de Warner, J. H., Rümmeli, M. H., Bachmatiuk, A. y Büchner, B. *Atomic Resolution Imaging and Topography of Boron Nitride Sheets Produced by Chemical Exfoliation* [Topografía y formación de imágenes de alta resolución de láminas de nitruro de boro producidas mediante exfoliación química], *ACS Nano* 4, 1299-1304, (2010); de Debbarma, R., Behura, S., Nguyen, P., Sreeprasad, T. S. y Berry, V. *Electrical Transport and Network Percolation in Graphene and Boron Nitride Mixed-Platelet Structures* [Transporte eléctrico y percolación de redes en estructuras de plaquetas mixtas de grafeno y nitruro de boro], *ACS Applied Materials & Interfaces*, (2016); de Olander, J., Ottosson, L. M., Heszler, P., Carlsson, J. O. y Larsson, K. M. E. *Laser-Assisted Atomic Layer Deposition of Boron Nitride Thin Films* [Deposición de capas atómicas, asistida por láser, de películas delgadas de nitruro de boro], *Chemical Vapor Deposition* 11, 330-337, (2005); de Ferguson, J. D., Weimer, A.

W. y George, S. M. *Atomic layer deposition of boron nitride using sequential exposures of BC13 and NH3* [Deposición de capas atómicas de nitruro de boro usando exposiciones secuenciales de BC13 y NH3], *Thin Solid Films* 413, 16-25, (2002); de Song, L. et al. *Large Scale Growth and Characterization of Atomic Hexagonal Boron Nitride Layers* [Caracterización y crecimiento de gran escala de capas atómicas de nitruro de boro hexagonal], *Nano Letters* 10, 3209-3215, (2010); de Kim, K. K. et al. *Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on Cu foil using chemical vapor deposition* [Síntesis de nitruro de boro hexagonal monocapa sobre hoja de Cu usando deposición química de vapor], *Nano Lett* 12, 161-166, (2012); y de Ismach, A. et al. *Toward the Controlled Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films* [Hacia la síntesis controlada de películas de nitruro de boro hexagonal], *ACS Nano* 6, 6378-6385, (2012).

10 [0005] Además, el proceso requiere etapas de pretratamiento, tales como un pulido electroquímico o un pulido químico-mecánico y un recocido de alta temperatura, respectivamente. Posteriormente, la reubicación del h-BN de superficies metálicas a otros sustratos dieléctricos requiere un proceso adicional de transferencia en húmedo/seco que introduce corrugaciones superficiales no intencionadas y una posible adsorción de impurezas poliméricas en la superficie del h-BN. Por lo tanto, una síntesis directa, sin transferencias y escalable de películas de h-BN sobre superficies dieléctricas es crítica para componentes electrónicos 2D y aplicaciones a escala industrial. Véase, de Tay, R. Y. et al. *Direct growth of nanocrystalline hexagonal boron nitride films on dielectric substrates* [Crecimiento directo de películas nanocrystalinas de nitruro de boro hexagonal sobre sustratos dieléctricos], *Applied Physics Letters* 106, 101901, (2015); y de Wang, M. et al. *A Platform for Large-Scale Graphene Electronics - CVD Growth of Single-Layer Graphene on CVD-Grown Hexagonal Boron Nitride* [Una plataforma para la electrónica del grafeno a gran escala – Crecimiento por CVD de grafeno de una sola capa sobre nitruro de boro hexagonal crecido por CVD], *Advanced Materials* 25, 2746-2752, (2013).

15 [0006] Se ha realizado un trabajo limitado sobre la producción de películas de h-BN amorfas, nanocrystalinas y policristalinas sobre superficies de SiO₂/Si mediante CVD térmica y mejorada por plasma. Véase de Li, Q., Jie, Y., Mingyu, L., Fei, L. & Xuedong, B. *Catalystfree growth of mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets by chemical vapor deposition* [Crecimiento sin catalizador, de láminas de nitruro de boro de una sola capa atómica y con varias capas atómicas mediante deposición química de vapor], *Nanotechnology* 22, 215602 (2011); de Hirayama, M. y Shohno, K. *CVD-BN for Boron Diffusion in Si and Its Application to Si Devices* [CVD-BN para difusión de boro en Si y su aplicación en dispositivos de Si], *Journal of The Electrochemical Society* 122, 1671-1676, doi:10.1149/1.2134107 (1975); y de Rand, M. J. y Roberts, J. F. *Preparation and Properties of Thin Film Boron Nitride* [Preparación y propiedades de nitruro de boro de película delgada], *Journal of The Electrochemical Society* 115, 423-429, doi:10.1149/1.2411238 (1968).

20 [0007] El documento US 2013/240830 A1 describe un método para preparar una capa de grafeno directamente sobre la superficie de un sustrato semiconductor. La capa de grafeno se puede formar en contacto directo con la superficie del sustrato, o se puede formar una capa intermedia que comprende nitruro de boro entre la superficie del sustrato y la capa de grafeno.

Breve descripción de la invención

25 [0008] La materia objeto de las reivindicaciones define la presente invención.

30 [0009] De forma abreviada, la presente invención va dirigida a un método de formación de una estructura multicapa según la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

35 [0010]

Las figuras 1A a 1E representan un flujo de proceso según algunas realizaciones de la presente invención.

40 La figura 2A es un espectro Raman correspondiente a una película de h-BN sobre una superficie de Si₃N₄/Si con un esquema de las vibraciones de un modo fonónico (añadido). La figura 2B es una imagen de microscopía óptica del h-BN sobre Si₃N₄/Si. La figura 2C es el mapeo espacial Raman del h-BN sobre superficies de Si₃N₄/Si. Las figuras 2D y 2E son espectros XPS de B 1s (figura 2D) y N 1s (figura 2E). La figura 2F es un histograma de rugosidad superficial de la distribución de altura medida mediante AFM para Si₃N₄/Si (cuadrados) y h-BN/Si₃N₄/Si (rombos) con ajuste Gaussiano con respecto a la distribución presentada en líneas azules continuas.

45 La figura 3A es un esquema de un proceso de crecimiento de h-BN sobre superficies de Si₃N₄/Si con el añadido que muestra la imagen de cámara de h-BN/Si₃N₄/Si con un área de 1 × 5 cm². La figura 3B representa variaciones del grosor de la película de h-BN con respecto al tiempo de crecimiento de CVD sobre sustratos de nitruro y óxido basados en Si. La figura 3C es una simulación por MD atomística que muestra la adsorción de una especie activa de (BN)_xHy sobre superficies de Si₃N₄/Si y SiO₂/Si. La figura 3D es un espectro Raman de formaciones de h-BN sobre Si desnudo y Si tratado con plasma de O₂. La figura 3E es un espectro Raman de formaciones de h-BN sobre sustratos de nitruro y óxido basados en Si a temperaturas diferentes.

La figura 4A es un espectro Raman de la banda G para una heteroestructura de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄ con el mapeo espacial. La figura 4B es un espectro Raman de la banda 2D para una heteroestructura de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄ con el mapeo espacial.

- 5 Las figuras 5A a 5E representan propiedades de transporte eléctrico. La figura 5A es un esquema de un dispositivo
10 heteroestructural de grafeno/h-BN con un añadido que muestra la imagen de microscopía óptica de un transistor de efecto de campo con puerta posterior (la barra de escala es 20 µm). La figura 5B es una gráfica de las características de conductancia con respecto a las concentraciones de portadores de heteroestructuras de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄ a 15 K y V_{DS}= 5 mV. El añadido superior muestra los valores de la movilidad de los portadores para ambos dispositivos a 15 K. La figura 5C representa la variación (escala logarítmica-logarítmica) de la conductancia con respecto a la concentración de portadores para una heteroestructura de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄. La figura 5D representa la variación de la resistividad con respecto a la polarización aplicada para heteroestructuras de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄ a 15 y 300 K. La figura 5E representa la variación de la movilidad según el efecto de campo con respecto a la concentración de portadores para heteroestructuras de grafeno/h-BN y grafeno/Si₃N₄ a 15 K.
- 15

Descripción detallada de la(s) realización(es) de la invención

20 [0011] La presente invención se basa en un mecanismo de crecimiento de nitruro de boro hexagonal que mejora la calidad del nitruro de boro hexagonal depositado sobre superficies dieléctricas basadas en silicio, y facilita las propiedades de transporte eléctrico de heteroestructuras de grafeno/h-BN.

25 [0012] Aprovechando la interacción de los radicales de (BN)_xH_y con la superficie terminada en N ((1 0 0) Si₃N₄/Si), el método de la presente invención proporciona una fijación de radicales asistida por nitruro y una cristalización de películas delgadas continuas, de gran área, de nitruro de boro hexagonal (h-BN) sobre superficies de nitruro de silicio sobre silicio (Si₃N₄/Si). Además, el proceso desarrollado aquí elimina la necesidad de un catalizador metálico para la deposición de h-BN sobre sustratos de obleas semiconductoras y las etapas de pretratamiento asociadas así como las etapas de transferencia posteriores a la síntesis, proporcionando además una vía para su posible uso potencial en diversas aplicaciones electrónicas, fotónicas, de compuestos y mecánicas. Además, se aplicaron directamente sustratos de Si₃N₄/Si modificados con h-BN para materializar heteroestructuras de van der Waals con grafeno monocapa para componentes electrónicos de alta movilidad. Estas heteroestructuras (grafeno/h-BN) con enlazamiento de van der Waals, íntimamente interconectadas, y fabricadas, en algunas realizaciones, a través de un proceso de crecimiento totalmente con CVD, se benefician de una rugosidad del h-BN reducida en 3.4 veces en comparación con la superficie de Si₃N₄/Si. Subsiguentemente, esto deriva en la reducción de la dispersión por rugosidad superficial y la dispersión por impurezas cargadas para la mejora de la movilidad intrínseca de los portadores de carga para heteroestructuras basadas en grafeno. Por lo tanto, para grafeno sobre h-BN/Si₃N₄/Si se encuentra una movilidad intrínseca mejorada de los portadores de carga de 1200 cm²/Vs por contraposición a los 400 cm²/Vs para grafeno sobre Si₃N₄/Si. Además, las heteroestructuras son limpias y carecen de corrugaciones superficiales (por ejemplo, desgarres, pliegues y arrugas) y adsorbatos de residuos, lo cual es un requisito importante para la nanoelectrónica de alta velocidad. El mecanismo que subyace tras las 35 formaciones directas de h-BN sobre superficies de nitruro y óxido basadas en silicio (Si) se describe claramente mediante experimentos controlados, lo cual se apoya con simulaciones de dinámica molecular (MD) atomísticas.

40

I. Sustratos para la deposición de capas

45 [0013] Según el método de la presente invención, la deposición se produce sobre un sustrato semiconductor, es decir, una oblea semiconductor. En referencia a continuación a la figura 1A, se representa un ejemplo de oblea semiconductor monocristalina 100. En general, la oblea semiconductor monocristalina 100 comprende dos superficies principales, de manera general paralelas. Una de las superficies paralelas es una superficie frontal 102 de la oblea semiconductor monocristalina 100, y la otra superficie paralela es una superficie posterior 104 de la oblea semiconductor monocristalina 100. La oblea semiconductor monocristalina 100 comprende un borde circunferencial 106 que une las superficies frontal y posterior 102, 104. La oblea semiconductor monocristalina 100 comprende un eje central 108 perpendicular a las dos superficies principales, en general paralelas 102, 104 y también perpendicular a un plano central definido por los puntos que están a medio camino entre las superficies frontal y posterior 102, 104. La oblea semiconductor monocristalina 100 comprende una región 110 de bloque entre las dos superficies principales, en general paralelas 102, 104. Puesto que las obleas semiconductoras, por ejemplo, las obleas de silicio, típicamente presentan cierta variación de grosor total (TTV), alabeo [warp] y curvatura [bow], el punto central entre cada punto de la superficie frontal 102 y cada punto de la superficie posterior 104 puede no situarse de manera precisa dentro de un plano. No obstante, en la práctica, la TTV, el alabeo y la curvatura son típicamente tan pequeños que puede decirse, con una gran aproximación, que los puntos centrales se sitúan dentro de un plano central imaginario que es aproximadamente equidistante entre las superficies frontal y posterior. 50 Antes de cualquier operación que se describe en la presente, la superficie frontal 102 y la superficie posterior 104 de la oblea semiconductor monocristalina 100 pueden ser sustancialmente idénticas. A una superficie se le hace referencia como "superficie frontal" o "superficie posterior" meramente por comodidad y, en general, para diferenciar la superficie sobre la cual se llevan a cabo las operaciones del método de la presente invención.

55

60

[0014] En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina 100 comprende un material seleccionado de entre silicio, carburo de silicio, silicio germanio, arseniuro de galio, nitrógeno de galio, fosfuro de indio, arseniuro de indio y galio, germanio y combinaciones de los mismos. La oblea semiconductor puede comprender combinaciones de dichos materiales, por ejemplo, en una estructura multicapa. En general, la oblea semiconductor tiene un diámetro de por lo menos aproximadamente 20 mm, más típicamente entre aproximadamente 20 mm y aproximadamente 500 mm. En algunas realizaciones, el diámetro es por lo menos aproximadamente 20 mm, por lo menos aproximadamente 45 mm, por lo menos aproximadamente 90 mm, por lo menos aproximadamente 100 mm, por lo menos aproximadamente 150 mm, por lo menos aproximadamente 200 mm, por lo menos aproximadamente 250 mm, por lo menos aproximadamente 300 mm, por lo menos aproximadamente 350 mm ó incluso por lo menos aproximadamente 450 mm. La oblea semiconductor 5 puede tener un grosor entre aproximadamente 100 micras y aproximadamente 5000 micras, tal como entre aproximadamente 100 micras y aproximadamente 1500 micras, tal como entre aproximadamente 250 micras y aproximadamente 1500 micras, tal como entre aproximadamente 300 micras y aproximadamente 1000 micras, adecuadamente dentro del intervalo de aproximadamente 500 micras a aproximadamente 1000 micras. En algunas 10 realizaciones específicas, el grosor de la oblea puede ser aproximadamente 725 micras. En algunas realizaciones, el grosor de la oblea puede ser aproximadamente 775 micras.

[0015] En realizaciones particularmente preferidas, la oblea semiconductor comprende una oblea cortada a partir de una oblea de silicio monocristalino que se ha cortado a partir de un lingote monocristalino crecido de acuerdo con métodos convencionales de crecimiento de cristales de Czochralski. Dichos métodos, así como técnicas estándar de corte, lapeado, ataque químico y pulido de silicio, se dan a conocer, por ejemplo, en *Semiconductor Silicon Crystal Technology* [Tecnología para cristales de silicio en semiconductores], de F. Shimura, Academic Press, 1989, y *Silicon Chemical Etching* [Ataque químico sobre silicio], (ed. J. Grabmaier), Springer-Verlag, Nueva York, 1982. Preferentemente, las obleas se pulen y limpian mediante métodos estándar conocidos por aquellos versados en la materia. Véase, por ejemplo, de W.C. O'Mara et al., *Handbook of Semiconductor Silicon Technology* [Manual tecnológico sobre el silicio en semiconductores], Noyes Publications. Si se desea, las obleas se pueden limpiar, por ejemplo, en una solución estándar de SC1/SC2. En algunas realizaciones, las obleas de silicio monocristalino usadas en la presente invención son obleas de silicio monocristalino que se han cortado a partir de un lingote monocristalino crecido de acuerdo con métodos de Czochralski ("Cz") convencionales de crecimiento de cristales, típicamente con un diámetro nominal de por lo menos 20 15 aproximadamente 150 mm, por lo menos aproximadamente 200 mm, por lo menos aproximadamente 300 mm ó por lo menos aproximadamente 450 mm. Preferentemente, la oblea de silicio monocristalino tiene un acabado de pulido adecuada dentro del intervalo de aproximadamente 500 micras a aproximadamente 1000 micras. En algunas realizaciones específicas, el grosor de la oblea puede ser aproximadamente 725 micras. En algunas realizaciones específicas, el grosor de la oblea 25 puede ser aproximadamente 775 micras.

[0016] En algunas realizaciones, las obleas semiconductoras monocristalinas comprenden oxígeno intersticial en concentraciones que se alcanzan en general con el método de crecimiento de Czochralski. En algunas realizaciones, las obleas semiconductoras monocristalinas comprenden oxígeno en una concentración entre aproximadamente 4 PPMA y 30 aproximadamente 18 PPMA. En algunas realizaciones, las obleas semiconductoras comprenden oxígeno en una concentración entre aproximadamente 10 PPMA y aproximadamente 35 PPMA. En algunas realizaciones, la oblea de silicio monocristalino comprende oxígeno en una concentración no superior a aproximadamente 10 PPMA. El oxígeno intersticial se puede medir de acuerdo con la SEMI MF 1188-1105.

[0017] La resistividad de la oblea de silicio no es crítica para el método de la presente invención. No obstante, la resistividad puede variar en función de los requisitos del uso final. Teniendo en cuenta esto, la oblea puede estar fuertemente dopada, puede ser semiaislante o puede tener un perfil de dopaje situado en algún punto intermedio. La oblea semiconductor monocristalina 100 puede tener cualquier resistividad que se pueda alcanzar con los métodos de Czochralski o de zona flotante. Por lo tanto, la resistividad puede variar de miliohmios o menos a megaohmios o más. En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina 100 comprende un dopante de tipo p ó de tipo n. Los dopantes adecuados incluyen boro (tipo p), galio (tipo p), fósforo (tipo n), antimonio (tipo n) y arsénico (tipo n). La 45 concentración del dopante se selecciona basándose en la resistividad deseada de la oblea. En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina comprende un dopante de tipo p. En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina es una oblea de silicio monocristalino que comprende un dopante de tipo p, tal como boro.

[0018] En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina 100 tiene una resistividad volumétrica mínima relativamente baja, tal como por debajo de aproximadamente 100 ohm-cm, por debajo de aproximadamente 50 ohm-cm, por debajo de aproximadamente 1 ohm-cm, por debajo de aproximadamente 0.1 ohm-cm ó incluso por debajo de 55 aproximadamente 0.01 ohm-cm. En algunas realizaciones, la oblea semiconductor monocristalina 100 tiene una resistividad volumétrica mínima relativamente baja, tal como por debajo de aproximadamente 100 ohm-cm, o entre aproximadamente 1 ohm-cm y aproximadamente 100 ohm-cm. Las obleas de baja resistividad pueden comprender

dopantes eléctricamente activos, tales como boro (tipo p), galio (tipo p), fósforo (tipo n), antimonio (tipo n) y arsénico (tipo n). La elección de la resistividad del sustrato depende de la aplicación (por ejemplo, si el sustrato se usa como puerta posterior, entonces se prefiere una resistividad menor) pero no debe influir en el crecimiento de la capa de h-BN y la capa de grafeno.

5

[0019] En algunas realizaciones, la oblea semiconductora monocristalina 100 tiene una resistividad volumétrica mínima relativamente alta. Las obleas de alta resistividad se cortan en general a partir de lingotes monocristalinos crecidos mediante el método de Czochralski o el método de zona flotante. Las obleas de alta resistividad pueden comprender dopantes eléctricamente activos, tales como boro (tipo p), galio (tipo p), aluminio (tipo p), indio (tipo p), fósforo (tipo n), antimonio (tipo n) y arsénico (tipo n), en concentraciones en general muy bajas. Las obleas de silicio crecidas por el método de Cz se pueden someter a un recocido térmico a una temperatura que oscila entre aproximadamente 600 °C y aproximadamente 1000 °C con el fin de aniquilar dadores térmicos generados mediante oxígeno que se incorporan durante el crecimiento del cristal. En algunas realizaciones, la oblea semiconductora monocristalina tiene una resistividad volumétrica mínima de por lo menos 100 Ohm-cm, o incluso por lo menos aproximadamente 500 Ohm-cm, tal como entre 10 aproximadamente 100 Ohm-cm y aproximadamente 100,000 Ohm-cm, o entre aproximadamente 500 Ohm-cm y aproximadamente 100,000 Ohm-cm, o entre aproximadamente 1000 Ohm-cm y aproximadamente 100,000 Ohm-cm, o entre aproximadamente 500 Ohm-cm y aproximadamente 10,000 Ohm-cm, entre aproximadamente 750 Ohm-cm y aproximadamente 10,000 Ohm-cm, entre 15 aproximadamente 10,000 Ohm-cm, entre aproximadamente 1000 Ohm-cm y aproximadamente 10,000 Ohm-cm, entre aproximadamente 1000 Ohm-cm y aproximadamente 6000 Ohm-cm, entre aproximadamente 2000 Ohm-cm y aproximadamente 10,000 Ohm-cm, entre aproximadamente 3000 Ohm-cm y aproximadamente 10,000 Ohm-cm, o entre aproximadamente 3000 Ohm-cm y aproximadamente 5,000 Ohm-cm. En algunas realizaciones preferidas, el sustrato semiconductor monocristalino tiene una resistividad volumétrica entre aproximadamente 1000 Ohm-cm y 20 aproximadamente 6,000 Ohm-cm. En algunas realizaciones preferidas, el sustrato semiconductor monocristalino comprende un dopante eléctricamente activo seleccionado del grupo que consiste en boro, aluminio, galio, indio y cualquier combinación de los mismos. En algunas realizaciones preferidas, la oblea semiconductora monocristalina comprende boro, el cual puede estar presente en una concentración inferior a aproximadamente 2×10^{13} átomos/cm³, inferior a 25 aproximadamente 1×10^{13} átomos/cm³, tal como inferior a aproximadamente 5×10^{12} átomos/cm³, o inferior a aproximadamente 1×10^{12} átomos/cm³. En la técnica se conocen métodos para preparar obleas de alta resistividad, y dichas obleas de alta resistividad se pueden obtener a partir de proveedores comerciales, tales como SunEdison Semiconductor Ltd. (St. Peters, MO; anteriormente MEMC Electronic Materials, Inc.).

[0020] La oblea semiconductora monocristalina 100 puede comprender silicio monocristalino. La oblea semiconductora monocristalina 100 puede tener, por ejemplo, cualquiera de entre una orientación del cristal de (100), (110) ó (111), y la elección de la orientación del cristal puede venir dictaminada por el uso final de la estructura.

35

[0021] En referencia a continuación a la figura 1B, en algunas realizaciones del método de la presente invención, una o más de las superficies principales del sustrato semiconductor 100 se pueden modificar con una capa dieléctrica 200. La capa dieléctrica 200 puede comprender dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio o una combinación de capas de dióxido de silicio, nitruro de silicio u oxinitruro de silicio, es decir, en una multicapa.

40

[0022] En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor 100 comprende una oblea de silicio, cuya capa de la superficie frontal se oxida. En realizaciones preferidas en las que el sustrato semiconductor 100 comprende una oblea de silicio, o una oblea de silicio cuya superficie frontal se oxida preferentemente de tal manera que la capa de la superficie frontal de la oblea de silicio comprende una capa dieléctrica 200 que comprende dióxido de silicio (SiO₂). En algunas realizaciones, la capa de dióxido de silicio puede tener un grosor entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1000 nm, entre 45 aproximadamente 30 nm y aproximadamente 1000 nm, entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 500 nm, preferentemente entre aproximadamente 50 nm y aproximadamente 300 nm, tal como entre aproximadamente 90 nm y aproximadamente 300 nanómetros de grosor, o entre aproximadamente 90 nm y aproximadamente 200 nanómetros de grosor. La superficie frontal de la oblea de silicio se puede oxidar térmicamente mediante oxidación húmeda o seca, tal como es sabido en la técnica. En algunas realizaciones, las superficies frontal y posterior de las obleas se pueden oxidar térmicamente en un horno, tal como un ASM A400 ó ASM A400XT. La oxidación térmica se produce generalmente a temperaturas elevadas, tales como entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C. La oxidación puede ser húmeda (por ejemplo, en un vapor de agua, tal como un vapor de pureza ultraalta para oxidación, a atmósfera ambiente) o seca (por ejemplo, en una atmósfera de gas oxígeno). Opcionalmente, la atmósfera ambiente puede contener ácido clorhídrico, por ejemplo, hasta aproximadamente un 10% en volumen, para eliminar impurezas superficiales durante la oxidación.

55

[0023] En algunas realizaciones, la capa de oxidación es relativamente delgada, tal como entre aproximadamente 5 angstroms y aproximadamente 25 angstroms, tal como entre aproximadamente 10 angstroms y aproximadamente 15 angstroms. Pueden obtenerse capas de óxido delgadas en ambas caras de una oblea semiconductora mediante exposición a una solución de limpieza estándar, tal como una solución de limpieza SC1/SC2. En algunas realizaciones, la solución SC1 comprende 5 partes de agua desionizada, 1 parte de NH₄OH (hidróxido de amonio, 29% en peso de NH₃) acuoso y 1 parte de H₂O₂ (peróxido de hidrógeno, 30%) acuoso. En algunas realizaciones, la oblea de manipulación se puede oxidar mediante exposición a una solución acuosa que comprende un agente oxidante, tal como una solución SC2.

En algunas realizaciones, la solución SC2 comprende 5 partes de agua desionizada, 1 parte de HCl (ácido clorhídrico, 39% en peso) acuoso y 1 parte de H₂O₂ (peróxido de hidrógeno, 30%) acuoso.

5 [0024] En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor 100 comprende una oblea de silicio desnuda, sobre la cual se deposita una capa de nitruro de silicio. En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor 100 comprende una oblea de silicio, cuya capa de la superficie frontal se oxida según se ha descrito anteriormente, a lo cual le sigue la deposición de una capa de nitruro de silicio. Una capa de nitruro de silicio se puede depositar sobre silicio desnudo o sobre la capa de dióxido de silicio ya que el nitruro de silicio forma ventajosamente una capa de barrera para reducir la difusión de átomos metálicos, por ejemplo, níquel, hacia la capa de óxido de silicio. En algunas realizaciones, la capa de nitruro de silicio puede oscilar, en cuanto al grosor, entre aproximadamente 10 nm y aproximadamente 1000 nm, entre aproximadamente 30 nm y aproximadamente 1000 nm, ó desde aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 1000 nanómetros. En algunas realizaciones, la capa de nitruro de silicio puede oscilar, en cuanto a grosor, de aproximadamente 50 nanómetros a aproximadamente 500 nanómetros. En algunas realizaciones, la capa de nitruro de silicio puede oscilar, en cuanto a grosor, de aproximadamente 70 nanómetros a aproximadamente 250 nanómetros. El grosor de la capa de nitruro de silicio viene determinado teniendo en cuenta el compromiso entre el rendimiento del dispositivo, de tal manera que se prefieren capas más delgadas, y una barrera eficaz para evitar la difusión entrante de impurezas hacia el sustrato semiconductor, de tal manera que se prefieren capas más gruesas. El nitruro de silicio se puede depositar sobre silicio o sobre la superficie de la capa de óxido de silicio poniendo en contacto el sustrato con una atmósfera de nitrógeno y/o amoniaco a temperatura elevada. Por ejemplo, el semiconductor se puede exponer a gas nitrógeno o amoniaco a temperaturas que oscilan desde aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1300 °C.

10 25 [0025] En algunas realizaciones, se forma nitruro de silicio mediante deposición química de vapor a aproximadamente 800 °C. En algunas realizaciones, se puede depositar nitruro de silicio mediante deposición química de vapor mejorada con plasma. La herramienta de activación superficial con plasma es una herramienta disponible comercialmente, tal como aquellas disponibles en EV Group, por ejemplo el Low Temp Plasma Activation System 810LT de EVG®. Los requisitos generales de una cámara de CVD mejorada con plasma incluyen un reactor con diversos diseños de electrodo, una electrónica de generación de potencia, una red de adaptación de impedancia para transferir potencia a la carga de gas, controladores de flujo básico para gases de entrada y sistemas de control de presión. Los sistemas típicos son reactores tubulares verticales alimentados mediante una fuente de RF acoplada inductivamente. La oblea semiconductor 30 monocrystalina 100 de manipulación se carga en la cámara y se coloca en una cámara de soporte calentada. La cámara se evacúa y se rellena con una fuente de gas nitrógeno en un gas portador, tal como argón, a una presión inferior a la atmosférica para crear así el plasma. El gas amoniaco y/o nitrógeno y/u óxido nítrico (NO) y/u óxido nitroso (N₂O) son gases fuente adecuados para un tratamiento del nitruro en plasma. Para depositar una película de nitruro de silicio por plasma, los precursores de silicio adecuados incluyen metilsilano, tetrahidruro de silicio (silano), trisilano, disilano, pentasilano, neopentasilano, tetrasilano, diclorosilano (SiH₂Cl₂), triclorosilano (SiHCl₃), tetracloruro de silicio (SiCl₄), ortosilicato de tetraetilo (Si(OCH₂CH₃)₄), entre otros. Las relaciones de caudal del precursor de silicio gaseoso y el precursor de nitrógeno y/o oxígeno gaseoso pueden estar entre aproximadamente 1/200 y aproximadamente 1/50, tal como aproximadamente 1/100.

35 40 45 [0026] En algunas realizaciones, la deposición PECVD, particularmente de capas de nitruro de silicio, se puede mejorar mediante excitación por microondas. La PECVD excitada por microondas es ventajosa ya que la región de descarga se puede separar de la región de reacción, lo cual da como resultado una capa depositada con daños menores. Los compuestos precursores, por ejemplo, silano y amoniaco, se excitan mediante una descarga de microondas, por ejemplo, en una microonda de 2.45 GHz, y los gases excitados se difunden desde la cámara de plasma a la cámara de reacción. Dichas películas se pueden ajustar para situarse en o cerca de la estequiométría, por ejemplo, Si₃N₄.

50 55 [0027] En algunas realizaciones, la deposición se puede lograr mediante deposición química de vapor de baja presión. El proceso de LPCVD se puede realizar en un reactor tubular de cuarzo de pared fría o caliente. Los hornos de pared caliente permiten un procesado por lotes y, por lo tanto, un rendimiento elevado. Proporcionan también una buena uniformidad térmica, y, de este modo, dan como resultado películas uniformes. Una de las desventajas de los sistemas de pared caliente es que la deposición también se produce en las paredes del horno, de manera que es necesaria una limpieza o sustitución frecuente del tubo para evitar la descamación del material depositado y la subsiguiente contaminación de las partículas. Los reactores de pared fría tienen un mantenimiento menor, ya que no se produce ninguna deposición de películas en las paredes del reactor. El nitruro de silicio por vapor químico de baja presión se puede formar a presiones entre aproximadamente 0.01 Torr y aproximadamente 100 Torr, tal como entre aproximadamente 0.1 Torr y aproximadamente 1 Torr en una deposición química de vapor de baja presión. Las temperaturas pueden oscilar entre 425 °C y 900 °C. Los precursores adecuados incluyen aquellos que se enumeran para la PECVD.

60 [0028] El nitruro de silicio producido a partir de PECVD es estructuralmente distinto del nitruro de silicio depositado de acuerdo con técnicas convencionales de deposición química o física de vapor. La deposición CVD ó PVD convencional en general da como resultado una capa de nitruro de silicio que tiene una estequiométria de Si₃N₄. Los procesos con plasma se pueden controlar para depositar una película que tenga una composición tal como Si_xN_yH_z en función de las relaciones de los gases reactantes de entrada, el nivel de potencia, la temperatura de la oblea y la presión general del reactor. En un sistema con plasma existen vías para formar enlaces Si-N, Si=N y Si≡N. Esto es debido al hecho de que

las energías plasmáticas son un martillo que produce especies Si_xH_z y N_yH_z . Por ejemplo, el índice de refracción y el *gap* óptico cambian drásticamente con la relación Si/N. Con concentraciones mayores de silano, las películas se hacen abundantes en Si y pueden llegar a un índice de refracción de hasta 3.0 (en comparación con 2 para la LPCVD).

- 5 [0029] En algunas realizaciones, el sustrato semiconductor 100 que comprende la capa dieléctrica 200 se limpia antes de la deposición, por ejemplo, para eliminar materia orgánica u otras impurezas. Una de las soluciones de limpieza adecuadas es la solución piraña, que comprende H_2SO_4 (concentrado) y H_2O_2 (solución al 30%), típicamente en una relación 3:1, pero son adecuadas otras relaciones, tales como 4:1 ó 7:1. La duración de la limpieza se sitúa de manera adecuada entre aproximadamente 15 minutos y aproximadamente 2 horas.

10

II. Síntesis del nitruro de boro hexagonal

[0030] Según el método de la presente invención, y en referencia a la figura 1C, una capa 300 de nitruro de boro hexagonal se deposita directamente sobre la superficie frontal de una capa dieléctrica 200 de nitruro de silicio, en la superficie frontal de un sustrato 100 de oblea semiconductor monocristalina. El método de la presente invención deposita la capa 300 de nitruro de boro hexagonal sobre una superficie frontal de la capa dieléctrica 200 sin usar catalizador metálico. En algunas realizaciones, la capa dieléctrica 200 comprende una o más capas aislantes que comprenden un material seleccionado del grupo que consiste en dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio y cualquier combinación de los mismos, por ejemplo, en una multicapa. En algunas realizaciones, la capa dieléctrica tiene un grosor de por lo menos aproximadamente 1 nanómetro de grueso, tal como entre aproximadamente 1 nanómetro y aproximadamente 10 nanómetros, tal como entre aproximadamente 10 nanómetros y aproximadamente 10,000 nanómetros, entre aproximadamente 10 nanómetros y aproximadamente 5,000 nanómetros, entre 50 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros, o entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros, tal como aproximadamente 50 nanómetros, 100 nanómetros ó 200 nanómetros. La capa dieléctrica 200 comprende nitruro de silicio, y la capa 300 de nitruro de boro hexagonal se deposita directamente sobre nitruro de silicio. Preferentemente, la capa dieléctrica 200 de nitruro de silicio se limpia de óxidos superficiales antes de la deposición, por ejemplo, en una solución piraña.

[0031] El material para la deposición sobre la capa dieléctrica 200 que comprende nitruro de silicio se puede depositar mediante técnicas de deposición de vapor, o técnicas de deposición en fase gaseosa. Por ejemplo, la capa 300 de nitruro de boro hexagonal se puede depositar utilizando deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD), deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD), deposición química de vapor de baja presión (LPCVD), deposición química de vapor mejorada por plasma (PECVD) o epitaxia por haces moleculares (MBE). En algunas realizaciones preferidas, la capa 300 de nitruro de boro hexagonal se puede depositar mediante deposición química de vapor de baja presión (LPCVD). Uno de los instrumentos adecuados es el MTI OTF-1200X. En general, las fuentes de boro y nitrógeno son gaseosas o vapor a la temperatura de deposición. Las fuentes de boro adecuadas incluyen diborano (B_2H_6), tricloroborano (BCl_3), trifluoroborano (BF_3), y solución, en tetrahidrofurano (THF), de borano (THF-BH_3). Las fuentes de nitrógeno adecuadas incluyen nitrógeno, o hidracina (N_2H_4) o amoniaco. Si se usan fuentes independientes de boro y nitrógeno, preferentemente el caudal de los gases hacia la cámara de CVD es tal que la relación molar de B:N está entre aproximadamente 1.3:1 y 1:1.3, tal como entre aproximadamente 1.2:1 y aproximadamente 1:1.2, o entre 40 aproximadamente 1.1:1 y aproximadamente 1:1.1, tal como aproximadamente 1:1. En algunas realizaciones, el gas puede comprender nitrógeno e hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas puede comprender tanto boro como nitrógeno, preferentemente en una relación 1:1, tal como boracina ($\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$), tricloroboracina (por ejemplo, 2,4,6-tricloroboracina, $\text{H}_3\text{B}_3\text{Cl}_3\text{N}_3$), aminoborano (BH_2NH_2), amoniaco borano ($\text{BH}_3\text{-NH}_3$), complejo de borano y amoniaco ($\text{H}_3\text{N-BH}_3$), el diamoniato de diborano $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+[\text{BH}_4^-]$ y un complejo polimérico de BN (poliboracileno). Además de estos portadores, 45 la atmósfera gaseosa puede comprender gases portadores inertes, tales como helio y argón. El hidrógeno con un caudal adecuado también puede ser como gas portador.

[0032] La LPCVD se lleva a cabo calentando los sustratos, opcionalmente limpiados, hasta la temperatura adecuada en la cámara de CVD, que puede ser por lo menos aproximadamente 800 °C, tal como por lo menos aproximadamente 900 °C, por lo menos aproximadamente 1000 °C, tal como aproximadamente 1100 °C en un entorno de vacío ultraalto (tal como entre aproximadamente 10^{-3} y aproximadamente 10^{-6} torr), o en un gas inerte, tal como argón o hidrógeno. A continuación, el gas fuente se transporta hacia la cámara. Los gases fuente sólidos se pueden calentar según resulte adecuado para evaporar o sublimar el gas fuente, tal como calentando amoniaco borano hasta una temperatura por encima de 100 °C. Los gases fuente líquidos se pueden burbujejar hacia la cámara con gas transportado (Ar y H_2). La deposición del nitruro de boro hexagonal se puede producir a una presión reducida, tal como por debajo de aproximadamente 250 Torr, o a una presión entre aproximadamente 10^{-6} torr y aproximadamente 10 Torr. El tiempo de reacción puede estar entre aproximadamente 5 minutos y aproximadamente 72 horas, tal como entre aproximadamente 5 minutos y 120 minutos, tal como desde aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 60 minutos, o entre 55 aproximadamente 1 hora y aproximadamente 72 horas. Después del espacio de tiempo deseado de deposición, el sustrato se enfriá lentamente tal como a una velocidad máxima de 40 °C/min ó se enfriá rápidamente, tal como a una velocidad de por lo menos aproximadamente 40 °C/min, o a aproximadamente 100 °C/minuto. En algunas realizaciones, se deposita una única capa monoatómica de nitruro de boro hexagonal. En algunas realizaciones, se depositan múltiples capas de nitruro de boro hexagonal monoatómico, tal como por lo menos dos capas de nitruro de boro hexagonal monoatómico, tal como entre dos y 60 aproximadamente 100 capas de nitruro de boro hexagonal monoatómico, o entre dos y

aproximadamente 50 capas de nitruro de boro hexagonal monoatómico, o entre tres y aproximadamente 50 capas de nitruro de boro hexagonal monoatómico. El nitruro de boro hexagonal comprende concentraciones equimolares de boro y nitrógeno, de tal manera que la relación molar de B:N está entre aproximadamente 1.3:1 y 1:1.3, tal como entre aproximadamente 1.2:1 y aproximadamente 1:1.2, o entre aproximadamente 1.1:1 y aproximadamente 1:1.1.

5

[0033] En referencia a los Ejemplos, en una realización, se llevó a cabo la síntesis del h-BN sobre $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ mediante un sistema de CVD de baja presión (LPCVD). La LPCVD es una técnica de deposición preferida ya que el crecimiento se limita por reacción superficial y la formación de la película es independiente de la geometría del sustrato o del efecto del flujo de gas. La calidad y la uniformidad de la película de h-BN formada a través de LPCVD asistida por nitruro sobre sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ se pueden confirmar mediante espectroscopía Raman confocal, que presentan picos característicos a 1372 cm^{-1} en correspondencia con el modo de vibración fonónico E_{2g} . Véase la figura 2A, y el añadido representa las vibraciones atómicas. La continuidad y la uniformidad de la película de h-BN son un criterio importante para otros componentes electrónicos de grafeno, que se percibe claramente en la imagen de microscopía óptica (OM) (véase la figura 2B) y el mapeo espacial Raman (véase la figura 2C), donde las regiones marcadas con círculos se corresponden con espectros Raman consistentes en la figura 2A. Los círculos superiores de la izquierda en las figuras 2B y 2C se corresponden con la curva inferior de la figura 2A. Los círculos centrales de las figuras 2B y 2C se corresponden con la curva superior de la figura 2A. Los círculos inferiores de la derecha de las figuras 2B y 2C se corresponden con la curva central de la figura 2A. El contraste de color homogéneo tanto en la imagen de OM como en el mapeo Raman revela claramente una formación de película de h-BN continua y uniforme sobre sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Para confirmar adicionalmente las formaciones de la película de h-BN sobre el sustrato de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, se analizaron la composición elemental y la estequiometría mediante la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las figuras 2D y 2E presentan espectros XPS de alta resolución de boro (B) 1s y nitrógeno (N) 1s, respectivamente, ajustados mediante la función Gaussiana. El espectro de B 1s consiste en dos picos situados en una energía de unión (BE) de 191.09 eV y 192.39 eV, que se corresponden, respectivamente, con un enlazamiento B-N interno y enlaces B-N en el borde. La señal de N 1s aparece en una BE de 398.87 eV y se atribuye al enlazamiento B-N. Además, la relación de concentración atómica de N y B es $1:1.11 \pm 0.09$ lo cual indica la formación de una composición casi igual de elementos de B y N en h-BN. Además, la superficie de h-BN es atómicamente uniforme y, por lo tanto, es importante examinar las superficies. La figura 2F representa los histogramas de rugosidad ajustados mediante distribuciones Gaussianas con desviaciones estándar de 0.66 nm para la superficie de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ modificada con h-BN y 2.22 nm para la superficie de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ lo cual implica un aumento de 3.4 veces de la uniformidad superficial para el $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ modificado con h-BN. Esto es menos que el valor de 1.37 nm correspondiente a las desviaciones estándar para la superficie de SiO_2 modificada con h-BN y de 8.59 nm para la superficie de SiO_2 . Véase, de Behura, S., Nguyen, P., Che, S., Debbarma, R. y Berry, V., *Large-Area, Transfer-Free, Oxide-Assisted Synthesis of Hexagonal Boron Nitride Films and Their Heterostructures with MoS₂ and WS₂* [Síntesis asistida por óxido, exenta de transferencias y de gran área, de películas de nitruro de boro hexagonal y sus heteroestructuras con MoS₂ y WS₂], *Journal of the American Chemical Society* 137, 3060-13065, (2015).

[0034] Investigaciones sobre las formaciones de h-BN sobre superficies metálicas revelan la cinética del crecimiento (mediada por superficie para Cu y basada en segregación para Ni y Fe). Véase, de Kim, S. M. et al. *Synthesis of large-area multilayer hexagonal boron nitride for high material performance* [Síntesis de nitruro de boro hexagonal multicapa de gran área para un rendimiento elevado del material], *Nat Commun* 6, (2015). No obstante, se echa de menos una clara comprensión del mecanismo de crecimiento del h-BN particularmente sobre superficies no metálicas tales como: superficie de Si y superficies dieléctricas basadas en Si ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y SiO_2/Si). En la presente se ha llevado a cabo un intento por entender la cinética del crecimiento de una película de h-BN sobre superficies de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y SiO_2/Si que se apoya firmemente con simulaciones atomísticas de dinámica molecular (MD). El esquema correspondiente al mecanismo de crecimiento del h-BN sobre superficies de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ se presenta en la figura 3A. Nominalmente, el crecimiento del h-BN por CVD se procesa a través de las siguientes cinco etapas elementales:

- (1) El amoniaco borano (AB sólido) experimenta sublimación a aproximadamente 100 °C y es llevado hacia la zona de reacción mediante flujo de gas hidrógeno (H_2) (30 sccm).
- (2) En la zona de reacción por debajo de la temperatura de crecimiento, el complejo AB se descompone térmicamente en H_2 , aminoborano (BH_2NH_2) and boracina (HBNH_3).
- (3) A 120 °C hasta 300 °C, las moléculas de (HBNH_3) y (BH_2NH_2) experimentan una reacción de deshidrogenación térmica y de reticulación de grupos B-H y N-H en la cadena adyacente para formar especies activas $(\text{BN})_x\text{H}_y$. Esta especie activa $(\text{BN})_x\text{H}_y$ se deshidrogena adicionalmente a 700 °C-1100 °C. Véase, de Paffett, M. T., Simonson, R. J., Papin, P. y Paine, R. T. *Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces* [Adsorción y descomposición de boracina en superficies de Pt(111) y Ru(001)], *Surface Science* 232, 286-296, (1990); y de Fazen, P. J., Beck, J. S., Lynch, A. T., Remsen, E. E. & Sneddon, L. G. *Thermally induced borazine dehydropolymerization reactions. Synthesis and ceramic conversion reactions of a new high-yield polymeric precursor to boron nitride* [Reacciones de deshidropolimerización de boracina inducidas térmicamente. Síntesis y reacciones de conversión cerámica de un nuevo precursor polimérico de alto rendimiento para nitruro de boro], *Chemistry of Materials* 2, 96-97, (1990).

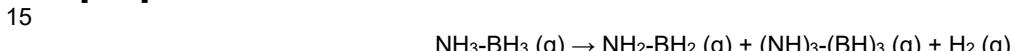
(4) Estas especies activas $(BN)_xH_y$ se adsorben en los sitios activos de sustratos basados en Si.

(5) Si la velocidad de fijación de especies activas en los sitios activos de la superficie de sustratos basados en Si es mayor que la velocidad de sus desprendimientos, entonces las especies activas $(BN)_xH_y$ se unen con otros dominios de h-BN vecinos de especies $(BN)_xH_y$ ancladas.

[0035] Además, el añadido a la izquierda en la figura 3A muestra la imagen de cámara de h-BN sobre películas de Si_3N_4/Si con una cobertura de área de $1 \times 5 \text{ cm}^2$, lo cual refleja el hecho de que las películas dieléctricas de h-BN de gran área son posibles sin ningún proceso asociado a transferencias. Las importantes etapas anteriores se pueden resumir de la siguiente manera:

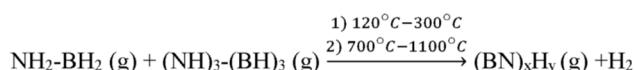
(1, 2) Disociaciones en fase gaseosa:

[0036]



(3) Formación de especies activas $(BN)_xH_y$:

[0037]



(4) Adsorción superficial:

[0038]



[0039] S es los sitios activos de superficies basadas en Si.

(5) Reacción superficial: la velocidad con la que estas especies activas, $(BN)_xH_y \cdot S$ se hace reaccionar en la superficie del sustrato basado en Si viene dada por:

[0040]



[0041] Durante la síntesis de h-BN por CVD a alta temperatura, el crecimiento del h-BN se gobierna con la etapa de adsorción superficial ($k_a \ll k_s$) debido a que (i) la velocidad de la reacción superficial tiene lugar mucho más rápido debido a su dependencia del término de Arrhenius ($k_s \sim \exp(-E_a/RT)$), y (ii) la especie activa se adsorbe menos en la superficie ($k_s \sim 1/\sqrt{T}$). Puesto que estas dos etapas se producen en serie, en estado estable, el flujo total se define como $r_{\text{proceso}} = r_{\text{adsorción}} = r_{\text{reacción superficial}} = \frac{dC_{hBN}}{dt} = k_A P_{BN} C_V$. La solución de esta ecuación diferencial es:

$$T_{hBN} = T_S (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \dots \dots \dots \quad (1)$$

[0042] Donde T_{hBN} es el grosor de la película de h-BN, T_S es el grosor característico de la película de h-BN (es decir, el grosor máximo de la película de h-BN), t es el tiempo de crecimiento y τ es el tiempo de adsorción característico. Los datos se ajustan bien (línea continua de la figura 3B) con la ecuación obtenida (1), en la que los grosores característicos del h-BN sobre Si_3N_4/Si y SiO_2/Si en condiciones de crecimiento dadas son, respectivamente, 5 y 20 nm. Este grosor característico, T_S , depende de la densidad de sitios activos (la superficie de SiO_2/Si posee 4 veces más sitios activos que la superficie de Si_3N_4/Si . Además, el tiempo característico indica la adsorción de las especies activas en la medida en la que $(BN)_xH_y$ prefiere la superficie de SiO_2/Si a la superficie de Si_3N_4/Si .

[0043] El modelo obtenido para la cinética de crecimiento de películas de h-BN sobre superficies de SiO_2/Si y Si_3N_4/Si se basa en la suposición de que el grosor de la película sobre los sustratos depende de la adsorción de los reactantes de la fase gaseosa en el sustrato. El modelo supone también que la evolución de hidrógeno y la formación de nitruro de boro hexagonal es la última etapa en el proceso de crecimiento. Para entender el efecto del sustrato sobre la adsorción de los reactantes, llevamos a cabo simulaciones atomísticas de dinámica molecular usando el conjunto LAMMPS de código fuente abierto. Véase, de Plimpton, S. *Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics* [Algoritmos paralelos rápidos para una dinámica molecular de corto alcance], *Journal of Computational Physics* 117, 1-19, (1995). Para modelar

la adsorción de las moléculas de boracina en la superficie, usamos potenciales de interacción a nivel de todos los átomos. La interacción de van der Waals se modela usando el potencial de Lennard-Jones 6-12 y el potencial electroestático se modela usando la ley de Coulomb. La adsorción de moléculas de boracina sobre superficies de SiO₂/Si y Si₃N₄/Si se estudió usando simulaciones con el conjunto NVT a una temperatura de 1000 K. En toda la simulación, únicamente las moléculas de boracina se mantuvieron móviles y además las moléculas se trataron como cuerpos rígidos y la fuerza sobre cada molécula es la suma de fuerzas sobre la totalidad de los 12 átomos en la molécula ((B₃N₃H₆)). Las simulaciones se llevaron a cabo usando un paso de tiempo de 0.25 femtosegundos para un tiempo total de 500 picosegundos. Inicialmente las moléculas de boracina serán atraídas hacia el sustrato por las fuerzas electrostáticas de largo alcance y una vez que se encuentren en el sustrato, las fuerzas de Coulomb y de van der Waals de corto alcance las mantendrán adsorvidas en el sustrato. Debido a la naturaleza polar de las moléculas de boracina, observamos que inicialmente en la fase gaseosa las mismas tienden a formar conglomerados 2D planos. Unas cuantas moléculas que no forman conglomerados en la fase gaseosa se adsorben sobre los sustratos. Observamos que, después de 12 ps, había cuatro moléculas de boracina adsorvidas sobre SiO₂/Si mientras que únicamente se adsorbió una molécula de boracina sobre la superficie de Si₃N₄/Si. La adsorción mayor sobre SiO₂/Si en comparación con el Si₃N₄/Si se puede explicar por la carga superficial de la capa superior de los sustratos aún cuando ambos sustratos mantienen la neutralidad de carga total. El plano (0 0 1) (capa superior) de SiO₂/Si consiste simplemente en átomos de oxígeno colgantes y los átomos de silicio están 1.24 Å por debajo de los átomos de oxígeno superficiales. Véase la figura 3C. Por lo tanto, la capa superior del sustrato de SiO₂/Si está cargada negativamente. Al mismo tiempo, el plano (0 0 1) (capa superior) del sustrato de Si₃N₄/Si tiene una disposición plana de átomos tanto de Si como de N y la carga total de la capa superior es cero. Véase la figura 3C. Los átomos de oxígeno colgantes cargados negativamente de SiO₂/Si tienden a adsorber más moléculas de boracina en comparación con la superficie plana y neutra de Si₃N₄/Si. Los conglomerados planos que se forman en la fase gaseosa se acaban adsorbiendo sobre los sustratos. Observamos que para ambos sustratos, los conglomerados se fijan a las moléculas de boracina ya adsorvidas. Puesto que el sustrato de SiO₂/Si adsorbe más moléculas de boracina, los conglomerados tienen más sitios para fijarse sobre el sustrato de SiO₂/Si en comparación con el sustrato de Si₃N₄/Si. Se observó también que el tiempo requerido para la adsorción de todas las moléculas de boracina desde la fase gaseosa al sustrato fue aproximadamente de 75 ps y 200 ps, respectivamente, para el SiO₂/Si y el Si₃N₄/Si. Los conglomerados adsorvidos cubrirán la superficie y acaban sufriendo deshidrogenación y formando h-BN según predice el modelo de crecimiento propuesto.

[0044] La verificación experimental con el modelo de crecimiento propuesto y las posteriores simulaciones de MD sugieren que la adsorción superficial es la etapa limitadora de velocidad para la nucleación de h-BN sobre superficies dieléctricas basadas en Si. Para confirmar adicionalmente el mecanismo guiado por cinética de adsorción, se diseñó una configuración experimental innovadora para el crecimiento de h-BN sobre Si desnudo y Si tratado con plasma de O₂ manteniendo las mismas condiciones de CVD. Como se esperaba, la velocidad de crecimiento de h-BN es mayor en la superficie de Si tratada con plasma de O₂ por contraposición a la superficie de Si desnuda según evidencia el aumento de la intensidad Raman para el pico E_{2g} de h-BN (figura 3D), ya que una intensidad Raman elevada implica películas más gruesas. Véase, de Gorbachev, R. V. et al. *Hunting for Monolayer Boron Nitride: Optical and Raman Signatures* [En busca de nitruro de boro monocapa: firmas óptica y de Raman], *Small* 7, 465-468, (2011). Por lo tanto, es evidente que el proceso está asistido por la cinética de la adsorción ya que la superficie de Si tratada con plasma de O₂ presenta un número mayor de sitios activos (Cs) en comparación con la superficie de Si desnuda. Además, el efecto de la temperatura de crecimiento sobre formaciones de h-BN en superficies de SiO₂/Si y Si₃N₄/Si se revisó mediante espectroscopía Raman y se presenta en la figura 3E. Mientras que las superficies de catalizador metálico nuclearn películas de h-BN a temperaturas de 750 °C, las formaciones de h-BN sobre superficies de SiO₂/Si y Si₃N₄/Si se producen a aproximadamente 900 °C. Véase, de Wang, L. et al. *Monolayer Hexagonal Boron Nitride Films with Large Domain Size and Clean Interface for Enhancing the Mobility of Graphene-Based Field-Effect Transistors* [Películas de nitruro de boro hexagonal monocapa con tamaño de dominio elevado e interfase limpia para mejorar la movilidad de transistores de efecto de campo basados en grafeno], *Advanced Materials* 26, 1559-1564, (2014). Esto es consistente con un informe anterior sobre formaciones directas de h-BN nanocrystalino en sustratos de SiO₂/Si. No obstante, no se informa sobre un mecanismo o crecimiento de h-BN en superficies de Si₃N₄/Si, aunque hay un informe sobre un compuesto de Si₃N₄-h-BN en polvo. Véase, de Kusunose, T., Sekino, T., Choa, Y. H. y Niihara, K. *Fabrication and Microstructure of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites* [Fabricación y microestructura de nanocomuestos de nitruro de silicio/nitruro de boro], *Journal of the American Ceramic Society* 85, 2678-2688, (2002). La figura 3E muestra que la formación de h-BN no se produce por debajo de 800 °C. Puesto que una intensidad Raman elevada implica un h-BN más grueso, la superficie de Si₃N₄/Si permite una menor adsorción de radicales (BN)_xH_y, formando películas de h-BN más delgadas en comparación con las superficies de SiO₂/Si. Un pequeño pico a aproximadamente 1450 cm⁻¹ en la figura 3E muestra claramente el modo fonónico óptico transversal de tercer orden para el silicio en la medida en que el sustrato subyacente es Si₃N₄/Si. Además, el mecanismo que subyace tras la diferencia de la cinética de crecimiento del h-BN sobre superficies de SiO₂/Si y Si₃N₄/Si puede entenderse mediante un análisis de superficie detallado. Además, un informe reciente describe que la superficie de Si₃N₄/Si es más hidrófoba que la superficie de SiO₂/Si lo cual indica claramente que la superficie de SiO₂/Si favorece las formaciones de h-BN y nuclearn películas más gruesas, aunque más rugosas, por contraposición a las películas más delgadas y uniformes en superficies de Si₃N₄/Si. Véase, de Agarwal, D. K., Maheshwari, N., Mukherji, S. y Rao, V. R. *Asymmetric immobilization of antibodies on a piezo-resistive micro-cantilever surface* [Inmovilización asimétrica de anticuerpos en una superficie de microvoladizo piezoresistiva], *RSC Advances* 6, 17606-17616, (2016).

[0045] Para someter a prueba el potencial del h-BN directo en relación con la nanoelectrónica, se creció grafeno monocapa (MLG) y el mismo se transfirió sobre sustratos de h-BN/Si₃N₄/Si y Si₃N₄/Si. Para entender el efecto de las impurezas de carga de los sustratos de h-BN y Si₃N₄/Si sobre una película de grafeno, analizamos los parámetros dependientes del dopaje de la posición de la banda G, anchura a mitad de la altura máxima de la banda G (FWHM (G)), la posición de la banda 2D, y la relación de las intensidades de las bandas 2D y G (I_{2D}/I_G) mediante espectroscopia de Raman confocal. Véase, de A. Das et al. *Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor* [Monitorización de dopantes mediante dispersión de Raman en un transistor de grafeno con puerta superior electroquímica], *Nat Nano* 3, 210-215, (2008). En la figura 4A, el pico G de grafeno en h-BN (indicado como G/h-BN) y el grafeno sobre Si₃N₄/Si (indicado como G/SiN) están centrados de manera predominante, respectivamente, en 1581.5 cm⁻¹ y 1586.8 cm⁻¹. La FWHM calculada de la banda G se reduce de 26.5 cm⁻¹ (sustrato de h-BN) a 23.6 cm⁻¹ (sustrato de Si₃N₄/Si). Además, en la figura 4B, la banda 2D para G/h-BN y G/SiN se presenta, respectivamente, en 2673.3 cm⁻¹ y 2683.4 cm⁻¹. Adicionalmente, se encuentra que la relación I_{2D}/I_G aumenta de 2.3 para G/SiN a 3 para G/h-BN. La observación de la suavización de las bandas G y 2D, y la acentuación de la FWHM de pico de G además de la alta I_{2D}/I_G significan claramente una impureza de grafeno con baja carga en el sustrato de h-BN en comparación con el grafeno en el equivalente de Si₃N₄/Si. En configuraciones de nuestro dispositivo, dichas impurezas de carga se pueden originar en: (i) residuos de fotorresina (mientras se fabrican dispositivos transistores según se describe posteriormente), y (ii) acumulaciones de huecos electrones (sustrato de h-BN inferior). Puesto que los procesos de las fabricaciones de dispositivos sobre sustratos de h-BN y Si₃N₄/Si son similares y se utilizó la misma película de grafeno, es evidente que las impurezas donadoras de carga (n⁺) de sustratos subyacentes juegan un papel crítico en nuestras mediciones. Véase, de Xue, J. et al. *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride* [Microscopía de barrido con efecto túnel y espectroscopía de grafeno ultraplano sobre nitruro de boro hexagonal], *Nat Mater* 10, 282-285, (2011); y de Zhang, Y., Brar, V. W., Girit, C., Zettl, A. & Crommie, M. F. *Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene* [Origen de la inhomogeneidad de las cargas espaciales en el grafeno], *Nat Phys* 5, 722-726, (2009). Los espectros Raman de los picos de G y 2D se promediaron con respecto a toda el área de los dispositivos de grafeno y se ajustaron con curvas lorentzianas.

[0046] La inhomogeneidad de las cargas no solamente afecta a los parámetros de dispersión Raman según se han descrito, sino que también es la causa dominante de dispersión para electrones en dispositivos heteroestructurales de G/SiN y G/h-BN. En la figura 5A se muestra un esquema típico de transistor de efecto de campo con puerta posterior de G/h-BN, con una imagen óptica de la geometría del dispositivo ($27 \mu\text{m} \times 7.5 \mu\text{m}$) con Cr/Au (15/95 nm) como contacto de la fuente y el drenador en el añadido. Estando caracterizado por fluctuaciones de una carga menor, nuestra plataforma de sustrato de h-BN crecido directamente promete proporcionar una ventaja competitiva en la mejora de la movilidad de los portadores de carga en dispositivos de grafeno en comparación con un sustrato con una alta constante dieléctrica κ (Si₃N₄/Si en nuestro estudio). Es importante observar que ambos dispositivos se diseñaron con el mismo material de contacto (Cr/Au) y también tratamientos similares de los dispositivos, por lo que podemos especular que se producirá el mismo efecto de las resistencias de contacto sobre los rendimientos eléctricos para ambos dispositivos. En la figura 5B se percibe claramente que la conductancia es fuertemente sublineal en la densidad de portadores, lo cual indica una inflexión desde bajas densidades de portadores en las que la dispersión está dominada por impurezas de carga a densidades de portadores elevadas en las que tiene lugar nominalmente una dispersión por impurezas de corto alcance.

Véase, de Nomura, K. y MacDonald, A. H. *Quantum Transport of Massless Dirac Fermions* [Transporte cuántico de fermiones de Dirac sin masa], *Physical Review Letters* 98, 076602 (2007). Los datos obtenidos (figura 5B) se pueden ajustar con una ecuación de Boltzmann autoconsistente para transporte difusivo que incluye dispersión tanto de largo alcance como de corto alcance:

[0047] Donde μ_c es la movilidad independiente de la densidad, debida a la dispersión de Coulomb por impurezas cargadas (largo alcance), ρ_s es la contribución a la resistividad de la dispersión de corto alcance y σ_{res} es la conductividad residual en el punto de neutralidad de carga. Véase, de Hwang, E. H., Adam, S. & Sarma, S. D. *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers* [Transporte de Portadores en Capas de Grafeno Bidimensionales], *Physical Review Letters* 98, 186806 (2007). Como se muestra en el añadido de la figura 5B, la movilidad calculada, μ_c es $1200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para un dispositivo de G/h-BN (3.5 veces mayores que para G/Si). La mejora de la movilidad para el sistema de G/h-BN se puede dilucidar mediante los dos mecanismos dominantes siguientes: (i) dispersión coulombiana cerca del punto de neutralidad de carga, y (ii) dispersión de electrones por fonones con una alta densidad de portadores. En el primer mecanismo (dispersión coulombiana), la conductividad mínima del dispositivo de G/h-BN ($\sigma_{min}=7e^2/h$) es 3.5 veces mayor que la del dispositivo de G/SiN ($\sigma_{min}=2e^2/h$), lo cual implica que las impurezas cargadas situadas en el sustrato de h-BN son aproximadamente 12 veces inferiores a las del sustrato de Si₃N₄/Si. Además, el punto de inhomogeneidad de carga (n^*) es el punto de inflexión en el que la dispersión coulombiana se hace dominante, y viceversa. Con una inhomogeneidad de carga baja, el pico de conductancia de G/h-BN es más estrecho que alguno de G/SiN atribuido a la formación de acumulaciones de huecos-electrones con una baja densidad de portadores. Consecuentemente, la concentración correspondiente se puede estimar representando la conductividad de baja temperatura (σ) con respecto a la densidad de portadores (n) en un escala logarítmica según se muestra en la figura 5C. Véase, de Couto, N. J. G. et al. *Random Strain Fluctuations as Dominant Disorder Source for High-Quality On-Substrate Graphene Devices* [Fluctuaciones aleatorias del esfuerzo de deformación como fuente de alteración dominante para dispositivos de grafeno sobre sustrato, de alta

- calidad], *Physical Review X* 4, 041019 (2014); y de Banszerus, L. et al. *Ultrahigh-mobility graphene devices from chemical vapor deposition on reusable copper* [Dispositivos de grafeno con movilidad ultraalta por deposición química de vapor sobre cobre reutilizable], *Science Advances* 1, (2015). En nuestros dispositivos heteroestructurales, el n^* extraído de $1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, y $1.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, respectivamente, para G/h-BN y G/SiN, indican un fondo de potencial más homogéneo en el sustrato de h-BN que en el equivalente del sustrato de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. Estas observaciones concuerdan adecuadamente con el resultado de los datos de nuestras espectroscopías Raman y también de algunos estudios previos. Véase, de Hwang, E. H., Adam, S. y Sarma, S. D. *Carrier Transport in Two-Dimensional Graphene Layers* [Transporte de portadores en capas de grafeno bidimensionales], *Physical Review Letters* 98, 186806 (2007). Otra de las contribuciones en la mejora de la movilidad en nuestro dispositivo de G/h-BN es debida a la dispersión de los electrones por fonones, sobre la cual se especula que comprende una contribución significativa en nuestras muestras. Véase, de Katsnelson, M. I. y Geim, A. K. *Electron scattering on microscopic corrugations in graphene* [Dispersión de electrones por corrugaciones microscópicas en grafeno], *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366, 195-204, (2008).
- [0048] En el añadido de la figura 4C, se calcula que la resistividad de corto alcance (ρ_s) es $600 \Omega/\text{cuadrado}$ y $1800 \Omega/\text{cuadrado}$ para el G/h-BN y el G/SiN, respectivamente. Aún cuando el origen de la resistividad de corto alcance sigue siendo cuestión de debate, en nuestras muestras se espera que se atribuya a factores tales como: (i) defecto reticular o defecto puntual de la película de grafeno, (ii) fonones de flexión (fuera de plano) que se excitan dentro de las ondulaciones del grafeno, y (iii) fonón óptico polar superficial de sustratos subyacentes. Véase, de Morozov, S. V. et al. *Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer* [Movilidades intrínsecas enormes de portadores en grafeno y su bicapa], *Physical Review Letters* 100, 016602 (2008); de Ishigami, M., Chen, J. H., Cullen, W. G., Fuhrer, M. S. y Williams, E. D. *Atomic Structure of Graphene on SiO₂* [Estructura atómica del grafeno sobre SiO₂], *Nano Letters* 7, 1643-1648, (2007); y de Hwang, E. H. y Das Sarma, S. *Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene* [Movilidad de portadores limitada por dispersión por fonones acústicos en grafeno extrínseco bidimensional], *Physical Review B* 77, 115449 (2008). Se especula que el primer factor tiene un efecto despreciable ya que nuestros datos Raman indican grafeno transferido de alta calidad sobre h-BN y Si_3N_4 . Por otro lado, tal como se muestra en la figura 2C, el sustrato de h-BN uniforme implica una menor densidad de ondulaciones de grafeno en el dispositivo de G/SiN, por lo que el h-BN suprime la dispersión de electrones de grafeno por fonones de flexión activada. Véase, de Hwang, E. H. y Das Sarma, S. *Acoustic phonon scattering limited carrier mobility in two-dimensional extrinsic graphene* [Movilidad de portadores limitada por dispersión por fonones acústicos en grafeno extrínseco bidimensional], *Physical Review B* 77, 115449 (2008); y de Lui, C. H., Liu, L., Mak, K. F., Flynn, G. W. & Heinz, T. F. *Ultraflat graphene* [Grafeno ultraplano], *Nature* 462, 339-341, (2009). Por otra parte, los modos fonónicos ópticos superficiales del h-BN tienen una energía dos veces mayor que modos similares en el $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, lo cual sugiere una menor dispersión por fonones en el canal de grafeno. Cabe señalar que en las presentes muestras, a pesar del sustrato más limpio, el punto de Dirac para la heteroestructura de G/h-BN tiene un valor similar (~ 9 V) que el punto de Dirac para el dispositivo de G/SiN lo cual requiere una interpretación adicional de este fenómeno.
- [0049] En la figura 5D se muestra la dependencia, con respecto a la temperatura, de la resistividad laminar del dispositivo de G/h-BN en relación con el voltaje de puerta posterior aplicado ($V_{BG}-V_D$) a una temperatura baja ($T=15 \text{ K}$, curva roja) y ambiente ($T=300 \text{ K}$, curva negra). Véase, de Zhang, Y., Mendez, E. E. y Du, X. *Mobility-Dependent Low-Frequency Noise in Graphene Field-Effect Transistors* [Ruido de baja frecuencia dependiente de la movilidad en transistores de efecto de campo de grafeno], *ACS Nano* 5, 8124-8130, (2011). A medida que aumenta la temperatura, el un régimen de baja densidad, $n < |n^*|$, el dispositivo de G/h-BN presenta un comportamiento no metálico ($\frac{d\rho}{dt} < 0$), mientras que en un régimen de alta densidad, $n > |n^*|$, el dispositivo es marcadamente metálico ($\frac{d\rho}{dt} > 0$). Véase, de Heo, J. et al. *Nonmonotonic temperature dependent transport in graphene grown by chemical vapor deposition* [Transporte dependiente de la temperatura no monótono en grafeno crecido mediante deposición química de vapor], *Physical Review B* 84, 035421 (2011); y de Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Hone, J., Stormer, H. L. y Kim, P. *Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene* [Transporte dependiente de la temperatura en grafeno suspendido], *Physical Review Letters* 101, 096802 (2008).
- [0050] El aumento de la resistencia laminar del grafeno en un régimen de alta densidad es debido a la dispersión por fonones acústicos longitudinales:

$$\rho_{LA}(T) = \left(\frac{\hbar}{e^2} \right) \left[\frac{(\pi^2 D_A^2 k_B T)}{(2h^2 \rho_s v_s^2 v_f^2)} \right] \dots \quad (3)$$

- [0051] Donde ρ_s es la densidad del grafeno ($7.6 \times 10^{-7} \text{ kg.m}^{-2}$), v_f es la velocidad de Fermi ($1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$), v_s es la velocidad de los fonones acústicos longitudinales ($2 \times 10^4 \text{ m s}^{-1}$), y D_A es el potencial de deformación acústica. Los ajustes lineales para el lado de los electrones y los huecos prevén que D_A , sea, respectivamente, 39 eV y 19 eV. Los hallazgos concuerdan adecuadamente con investigaciones previas. Véase, de Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Hone, J., Stormer, H. L. y Kim, P. *Temperature-Dependent Transport in Suspended Graphene* [Transporte dependiente de la temperatura en grafeno suspendido], *Physical Review Letters* 101, 096802 (2008); de Chen, J.-H., Jang, C., Xiao, S., Ishigami, M. y

Führer, M. S. *Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂* [Límites de rendimiento intrínseco y extrínseco de dispositivos de grafeno sobre SiO₂], *Nat Nano* 3, 206-209, (2008); y de Yiğen, S., Tayari, V., Island, J. O., Porter, J. M. y Champagne, A. R. *Electronic thermal conductivity measurements in intrinsic graphene* [Mediciones de la conductividad térmica electrónica en grafeno intrínseco], *Physical Review B* 87, 241411 (2013).

5

[0052] Además, el añadido presenta la conductancia del G/h-BN en función de (V_{BG} , y V_{DS}). La relación I_{on}/I_{off} para el dispositivo de G/h-BN es ~5.5, haciendo que nuestro sustrato de h-BN sea aplicable para grafeno a gran escala y otros componentes electrónicos de 2DNs. En bien sabido a partir de la bibliografía que la movilidad según efecto de campo se define como la derivada de la fórmula de Drude, $\mu_{FE} = \left(\frac{1}{c}\right) \left(\frac{d\sigma}{dV_{BG}}\right)$. En el caso del dispositivo de G/h-BN (G/SiN), μ_{FE} varía desde 500 cm²V⁻¹s⁻¹ (250 cm²V⁻¹s⁻¹) a densidades elevadas hasta 1300 cm²V⁻¹s⁻¹ (350 cm²V⁻¹s⁻¹) cerca del punto de neutralidad de carga. Esto confirma además la mejora de la movilidad del grafeno sobre sustrato de h-BN en comparación con el sustrato de Si₃N₄/Si en todo el régimen de densidad según se muestra en la figura 5E.

10

III. Deposición de capa metálica catalítica

15

[0053] En referencia a la figura 1D, según el método de la presente invención, después de la deposición directa de la capa 300 de nitruro de boro hexagonal sobre la superficie frontal de la capa dieléctrica 200, el sustrato 100 que comprende la capa 300 de nitruro de boro hexagonal y la capa dieléctrica 200 se puede tratar para depositar una capa metálica catalítica 400 con vistas al posterior crecimiento de grafeno sobre la estructura multicapa. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 se puede depositar sobre toda la capa 300 que comprende nitruro de boro hexagonal. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 se puede depositar sobre una parte de la capa 300 que comprende nitruro de boro hexagonal, tal como al menos aproximadamente el 10% del área total de la superficie principal, o al menos aproximadamente el 25% del área total, o al menos aproximadamente el 50% del área total, o al menos aproximadamente el 75% del área total. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 se puede depositar sobre toda la capa 300 de nitruro de boro hexagonal y, después de esto, se puede eliminar metal de forma selectiva, usando técnicas litográficas convencionales, para dejar así un patrón deseado de deposición metálica sobre la superficie principal del sustrato. En la presente, a las superficies de la capa metálica catalítica 400 se les puede hacer referencia como "superficie de capa metálica frontal" y "superficie de capa metálica posterior". En la presente, la superficie de capa metálica posterior está en contacto con la capa 300 de nitruro de boro hexagonal. Entre las superficies de película metálica frontal y posterior hay una región metálica de bloque.

30

[0054] Los metales adecuados para la presente invención incluyen níquel, cobre, hierro, platino, paladio, rutenio, cobalto, aluminio y aleaciones de los mismos. En algunas realizaciones preferidas, la capa metálica catalítica 400 comprende níquel. En algunas realizaciones preferidas, la capa metálica catalítica 400 comprende cobalto. En algunas realizaciones preferidas, la capa metálica catalítica 400 comprende níquel y cobalto, por ejemplo, una aleación de níquel y cobalto. En algunas realizaciones preferidas, la capa metálica catalítica 400 comprende cobre. La capa metálica catalítica 400 se puede depositar mediante técnicas conocidas en la materia, que incluyen bombardeo iónico, evaporación térmica, evaporación por haz iónico, deposición química de vapor, metalización electrolítica y unión de hojas metálicas. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 se deposita mediante bombardeo iónico o evaporación utilizando, por ejemplo, una Unidad de Evaporación Metálica y Bombardeo Iónico. La metalización electrolítica se puede producir de acuerdo con los métodos descritos por Supriya, L.; Claus, R. O. *Solution-Based Assembly of Conductive Gold Film on Flexible Polymer Substrates* [Ensamblaje, basado en soluciones, de una película de oro conductora sobre sustratos poliméricos flexibles]; *Langmuir* 2004, 20, 8870-8876. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 se puede depositar mediante deposición química de vapor a temperaturas relativamente bajas, tales como entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 300 °C, tal como aproximadamente 200 °C. Preferentemente, la película metálica está entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 20 micras de grosor, tal como entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 10 micras de grosor, tal como entre aproximadamente 50 nanómetros y aproximadamente 1000 nanómetros, tal como entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 500 nanómetros, tal como entre aproximadamente 100 nanómetros y aproximadamente 400 nanómetros, tal como aproximadamente 300 nanómetros o aproximadamente 500 nanómetros.

35

[0055] En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 puede comprender metal que tiene una solubilidad relativamente alta para el carbono a temperaturas elevadas (es decir, generalmente superiores a 500 °C, o superiores a 800 °C, tales como aproximadamente 1000 °C), lo cual posibilita una difusión entrante de carbono durante la etapa de la capa de grafeno. Las películas metálicas de alta solubilidad a la temperatura de la difusión entrante incluyen níquel, hierro, paladio y cobalto. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 comprende metal que tiene una solubilidad para el carbono de por lo menos aproximadamente un 0.05% atómico a 1000 °C, de manera preferente por lo menos aproximadamente un 0.10% atómico a 1000 °C, aún más preferentemente por lo menos aproximadamente un 0.15% atómico a 1000 °C. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 comprende metal que tiene una solubilidad para el carbono inferior a aproximadamente un 3% atómico a 1000 °C, de manera preferente inferior a aproximadamente un 2% atómico a 1000 °C. Por ejemplo, en algunas realizaciones preferidas, la capa metálica catalítica 400 comprende níquel, que tiene una solubilidad para el carbono de aproximadamente un 0.2% atómico a 1000 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión entrante de carbono cuando la película metálica es níquel. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 comprende hierro, que tiene una solubilidad para el carbono de aproximadamente un 0.02%

40

45

50

55

60

atómico a 800 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión entrante de carbono cuando la película metálica es hierro. En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 comprende cobalto, que tiene una solubilidad para el carbono de aproximadamente un 1.6% atómico a 1000 °C, que es la temperatura de la cámara para la difusión entrante de carbono cuando la película metálica es cobalto.

5

[0056] En algunas realizaciones, la capa metálica catalítica 400 puede comprender metal que tiene una solubilidad baja o sustancialmente cero o boro, nitrógeno y carbono incluso a temperaturas elevadas (es decir, en general superiores a 500 °C, o superiores a 800 °C, tales como aproximadamente 1000 °C). Las películas metálicas de baja solubilidad incluyen cobre, platino y rutenio. Por ejemplo, la solubilidad para el carbono es prácticamente cero en cobre a temperaturas superiores a 500 °C, o superiores a 800 °C, tales como aproximadamente 1000 °C. Durante la etapa de difusión entrante, los átomos gaseosos, por ejemplo, carbono, entran por difusión en la región metálica de bloque entre granos metálicos, por ejemplo, granos de cobre. Cuando se selecciona el cobre como el metal para la capa metálica catalítica 400, el gas que contiene carbono o el polímero que contiene carbono se degrada por hidrógeno en cobre. La formación de enlaces carbono-carbono en el grafeno es catalizada sobre la superficie de cobre.

10

[0057] Despues de la deposición de la capa metálica catalítica 400, la estructura multicapa se puede limpiar. La estructura multicapa comprende el sustrato 100 de oblea semiconductora monocristalina, la capa dieléctrica 200, la capa 300 que comprende nitruro de boro hexagonal y la capa metálica catalítica 400. En algunas realizaciones preferidas, la estructura multicapa se puede limpiar calentando la estructura en un horno de vacío en una atmósfera reductora. Se puede usar un sistema de deposición química de vapor en los casos en los que se lleva a cabo únicamente una cocción con un vacío elevado. En realizaciones preferidas, la atmósfera reductora comprende gas hidrógeno u otro gas reductor. Se puede usar un gas portador inerte, tal como argón o helio. En realizaciones preferidas, la temperatura durante la exposición a la atmósfera reductora está preferentemente entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C, tal como aproximadamente 1000 °C. La presión es preferentemente subatmosférica, tal como inferior a aproximadamente 100 Pa (inferior a 1 Torr), preferentemente inferior a aproximadamente 1 Pa (inferior a 0.01 Torr), incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 0.1 Pa (inferior a 0.001 Torr), e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 0.01 Pa (inferior a 0.0001 Torr). El recocido de limpieza puede ajustar el tamaño del grano de la película metálica, por ejemplo, aumentar el tamaño del grano a temperaturas elevadas.

15

[0058] Según algunas realizaciones del método de la presente invención, después de la deposición de la capa metálica catalítica 400, la estructura multicapa se trata para depositar una capa de grafeno.

20

[0059] En algunas realizaciones, la estructura se puede limpiar en una atmósfera reductora. En algunas realizaciones preferidas, la estructura multicapa se puede limpiar calentando la estructura en un horno de vacío en una atmósfera reductora. Se puede usar un sistema de deposición química de vapor en los casos en los que se lleva a cabo únicamente una cocción con un vacío elevado. En realizaciones preferidas, la atmósfera reductora comprende gas hidrógeno u otro gas reductor. Se puede usar un gas portador inerte, tal como argón o helio. La atmósfera es preferentemente una atmósfera reductora, que puede comprender entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, tal como entre aproximadamente un 70% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, de manera preferente aproximadamente un 95% de hidrógeno, gas inerte de equilibrio. En realizaciones preferidas, la temperatura durante la exposición a la atmósfera reductora está preferentemente entre aproximadamente 800 °C y aproximadamente 1200 °C, tal como aproximadamente 1000 °C. La presión es preferentemente subatmosférica, tal como inferior a aproximadamente 10000 Pa (inferior a 100 Torr), preferentemente inferior a aproximadamente 1000 Pa (inferior a 10 Torr), preferentemente inferior a aproximadamente 1 Pa (inferior a 0.01 Torr), incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 0.1 Pa (inferior a 0.001 Torr) e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 0.01 Pa (inferior a 0.0001 Torr). El recocido de limpieza puede ajustar el tamaño del grado de la película metálica, por ejemplo, aumentar el tamaño del grano a temperaturas elevadas.

25

IV. Deposición de la capa de grafeno

[0060] Según algunas realizaciones del método de la presente invención, la estructura multicapa se puede exponer a una fuente de carbono, por la cual el carbono atómico se difunde hacia la región de bloque de la película metálica. El carbono atómico se puede solubilizar en películas metálicas que comprenden metales que tienen una alta solubilidad para el carbono, por ejemplo, níquel, o puede migrar entre granos metálicos de películas metálicas que comprenden metales que tienen una baja solubilidad para el carbono, por ejemplo, el cobre. En algunas realizaciones, al flujo de gas reductor se le puede adicionar un gas que contenga carbono o un flujo de vapor que contenga carbono. El gas que contiene carbono se puede seleccionar de entre hidrocarburos volátiles, por ejemplo, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino, butano, isobutano, butilenos y butinos. El vapor que contiene carbono se puede seleccionar de entre hidrocarburos líquidos, por ejemplo, ciclohexano, benceno, pentano, hexano y heptano. Cabe señalar que este gas o líquido de hidrocarburos puede ser un hidrocarburo saturado, o un hidrocarburo no saturado. El gas que contiene carbono, por ejemplo, metano, es una fuente de carbono que puede precipitarse en grafeno de acuerdo con el proceso de la presente invención. La atmósfera puede ser una atmósfera reductora, que comprende además un gas reductor, tal como hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas puede comprender gas metano y gas hidrógeno en una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, tal como entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 100:1, tal

30

35

50

[0061] Según algunas realizaciones del método de la presente invención, la estructura multicapa se puede exponer a una fuente de carbono, por la cual el carbono atómico se difunde hacia la región de bloque de la película metálica. El carbono atómico se puede solubilizar en películas metálicas que comprenden metales que tienen una alta solubilidad para el carbono, por ejemplo, níquel, o puede migrar entre granos metálicos de películas metálicas que comprenden metales que tienen una baja solubilidad para el carbono, por ejemplo, el cobre. En algunas realizaciones, al flujo de gas reductor se le puede adicionar un gas que contenga carbono o un flujo de vapor que contenga carbono. El gas que contiene carbono se puede seleccionar de entre hidrocarburos volátiles, por ejemplo, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino, butano, isobutano, butilenos y butinos. El vapor que contiene carbono se puede seleccionar de entre hidrocarburos líquidos, por ejemplo, ciclohexano, benceno, pentano, hexano y heptano. Cabe señalar que este gas o líquido de hidrocarburos puede ser un hidrocarburo saturado, o un hidrocarburo no saturado. El gas que contiene carbono, por ejemplo, metano, es una fuente de carbono que puede precipitarse en grafeno de acuerdo con el proceso de la presente invención. La atmósfera puede ser una atmósfera reductora, que comprende además un gas reductor, tal como hidrógeno. En algunas realizaciones, el gas puede comprender gas metano y gas hidrógeno en una relación de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 200:1, tal como entre aproximadamente 1:1 y aproximadamente 100:1, tal

35

40

45

50

55

60

como aproximadamente 144:15. La temperatura mínima durante la absorción y/o adsorción del carbono es en general por lo menos aproximadamente 500 °C. La temperatura máxima durante la absorción y/o adsorción del carbono es en general no superior a aproximadamente 1100 °C. En general, la temperatura está preferentemente entre aproximadamente 700 °C y aproximadamente 1000 °C. En general, la presión dentro de la cámara de reacción durante el flujo del gas hidrógeno/metano está entre aproximadamente 10 Pa (aproximadamente 0.1 Torr) y aproximadamente 1500 Pa (aproximadamente 10 Torr), tal como entre aproximadamente 50 Pa (aproximadamente 0.4 Torr) y aproximadamente 150 Pa (aproximadamente 1 Torr).

5 [0061] Opcionalmente, y de manera preferente, después de que se haya introducido por difusión en la región de bloque de la película metálica suficiente carbono, el flujo de gases se detiene y la multicapa se mantiene a la temperatura de la difusión entrante durante un espacio de tiempo suficiente para permitir que el carbono se distribuya por toda la región de bloque de la película metálica. El espacio de tiempo apropiado para la difusión entrante del carbono de manera que genere un producto que tenga el número deseado de capas de grafeno de grosor monoatómico se puede determinar creando una curva de calibración en la que el número de capas del grafeno segregado en el producto final sea una función del espacio de tiempo de difusión entrante del carbono. La curva de calibración se puede utilizar para determinar espacios de tiempo ideales de difusión entrante de carbono para generar una capa de grafeno única de grosor monoatómico o múltiples capas de grafeno de grosor monoatómico. El espacio de tiempo de equilibrio después de que se detenga el flujo de gas que contiene carbono puede oscilar de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 3600 segundos, tal como de aproximadamente 600 segundos a aproximadamente 1800 segundos. En algunas realizaciones, el espacio de tiempo de la difusión entrante del carbono es muy breve, tal como aproximadamente 10 segundos. Después de que el metal absorba una concentración suficiente de carbono, la estructura multicapa se enfria para, de este modo, separar y precipitar grafeno durante el enfriamiento.

10 [0062] En algunas realizaciones, además del gas o vapor que contiene carbono o como alternativa a la contención del carbono, se puede proporcionar carbono en forma sólida como una monocapa autoensamblada que contiene carbono y/o un polímero rico en carbono. En la presente, la fracción que contiene hidrocarburo actúa como fuente de carbono (ó B y/o N), que entrará por difusión en la película metálica aplicada de manera previa o posterior durante un ciclo de calentamiento o se degradará en el grafeno (ó grafeno dopado) en donde la película metálica comprende un metal que tiene una solubilidad para el carbono baja o sustancialmente cero. El hidrocarburo proporciona una fuente de carbono para la formación de grafeno en la capa intermedia de nitruro de boro depositada sobre la capa de superficie frontal del sustrato semiconductor.

15 [0063] En general, resulta adecuada una amplia variedad de polímeros que contienen carbono. En algunas realizaciones, el polímero rico en carbono se puede seleccionar del grupo que consiste en polimetilmetacrilato (PMMA), polibutadieno, poliestireno, poliacrilonitrilo-co-butadieno-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 con el fin de producir láminas de grafeno dopadas con nitrógeno o dopadas con boro. Los polímeros que contienen nitrógeno adecuados para la presente invención incluyen melamina formaldehído, poliacrilonitrilo, poli(2,5 piridina), polipirrol, policarbazol, polianilina, y combinaciones de los mismos. El dopaje con boro se puede lograr preparando una capa que contiene carbono y que comprende alcoholes con boro (no poliméricos) o depositando (Boramer™).

20 [0064] El polímero rico en carbono se puede depositar recubriendo por rotación el sustrato con una película polimérica proveniente de una solución que contenga polímero. Otros métodos de deposición adecuados incluyen recubrimiento por pulverización y deposición electroquímica. Los disolventes adecuados para la solución de recubrimiento por rotación incluyen tolueno, hexano, xileno, pentano, ciclohexano, benceno, cloroformo. La concentración del polímero está generalmente entre aproximadamente el 0.01% en peso y aproximadamente el 1% en peso, entre aproximadamente el 0.05% en peso y aproximadamente el 0.5% en peso, tal como aproximadamente el 0.1% en peso.

25 [0065] La capa de polímero rico en carbono se puede depositar a un grosor entre aproximadamente 1 nanómetro y aproximadamente 100 nanómetros de grueso, tal como entre aproximadamente 5 nanómetros y aproximadamente 100 nanómetros de grueso, preferentemente entre aproximadamente 10 nanómetros y aproximadamente 50 nanómetros de grueso. En algunas realizaciones, la capa de polímero rico en carbono se puede depositar a un grosor entre aproximadamente 1 nanómetro y aproximadamente 10 nanómetros.

30 [0066] La temperatura durante la difusión entrante del carbono puede oscilar desde aproximadamente 500 °C a aproximadamente 1000 °C, tal como desde aproximadamente 700 °C a aproximadamente 1000 °C, tal como desde aproximadamente 800 °C para el hierro o aproximadamente 1000 °C para el níquel. Después de que el metal absorba una concentración suficiente de carbono, la estructura multicapa se enfria para, de este modo, separar y precipitar grafeno durante el enfriamiento.

35 [0067] Después de esto, la estructura multicapa se enfria rápidamente. El enfriamiento de la estructura multicapa reduce la solubilidad del carbono dentro de la región de bloque de la película metálica, lo cual obliga al carbono a separarse desde la película metálica y precipitar grafeno entre la capa de nitruro de boro y la superficie posterior de la capa metálica.

La velocidad de enfriamiento puede ser al menos aproximadamente 10 °C/min, por lo menos aproximadamente 50 °C/min, por lo menos aproximadamente 100 °C/min. En general, la presión dentro de la cámara de reacción durante el enfriamiento está entre aproximadamente 10 Pa (aproximadamente 0.1 Torr) y aproximadamente 1500 Pa (aproximadamente 10 Torr), tal como entre aproximadamente 50 Pa (aproximadamente 0.4 Torr) y aproximadamente 150 Pa (aproximadamente 1 Torr). La atmósfera es preferentemente una atmósfera reductora, que puede comprender entre aproximadamente un 1% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, tal como entre aproximadamente un 70% y aproximadamente un 99% de hidrógeno, de manera preferente aproximadamente un 95% de hidrógeno, gas inerte de equilibrio. El crecimiento a alta temperatura y el enfriamiento rápido potencian la precipitación y la nucleación superficial de manera que los núcleos de grafeno intentan fijarse entre sí preferentemente en la misma orientación dando como resultado un crecimiento epitaxial de grafeno monocapa de gran cobertura y alta calidad.

[0068] En realizaciones en las que la solubilidad del carbono en un metal es baja o cero (por ejemplo, cobre), el método de la presente invención genera ventajosamente una monocapa de grafeno. En realizaciones en las que la formación del grafeno depende de la solubilización del carbono en la película metálica seguido por una segregación y precipitación de grafeno (por ejemplo, níquel, cobalto), el método de la presente invención requiere un control de la cantidad de carbono absorbido y precipitado para controlar el número de capas de grafeno producidas. En algunas realizaciones, el método de la presente invención permite la deposición de una sola capa monoatómica de grafeno entre la capa de nitruro de boro en la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie posterior de la película metálica. En algunas realizaciones, el método de la presente invención permite la deposición de múltiples capas de grafeno de grosor monoatómico entre la capa de nitruro de boro en la superficie frontal del sustrato semiconductor y la superficie posterior de la película metálica. La capa de grafeno puede comprender entre dos y aproximadamente 100 capas de grafeno de grosor monoatómico, tal como entre dos y aproximadamente 50 capas de grafeno de grosor monoatómico, o entre tres y aproximadamente 50 capas de grafeno de grosor monoatómico. Una segunda capa de grafeno se puede precipitar en la superficie de la película metálica frontal. Los resultados actuales hasta la fecha han revelado que las capas de níquel en particular son adecuadas para preparar películas de grafeno multicapa.

[0069] Según realizaciones en las que una capa de grafeno se precipita sobre la superficie de película metálica frontal, esta capa o capas exteriores de grafeno se pueden eliminar. En algunas realizaciones, la capa o capas de grafeno exteriores se pueden eliminar mediante ataque químico, por ejemplo, ataque químico húmedo, ataque químico por plasma u oxidación en ozono/luz UV. En realizaciones preferidas, la capa o capas exteriores de grafeno se pueden eliminar mediante ataque químico por plasma de oxígeno.

[0070] Según algunas realizaciones, en la siguiente etapa de la presente invención, la película metálica se elimina para, de este modo, dejar al descubierto 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. La película metálica se puede eliminar mediante técnicas conocidas en la materia adecuadas para disolver el metal de la película metálica, por ejemplo, disolución de níquel, cobre y hierro o aleaciones de los mismos. En realizaciones preferidas, la película metálica se pone en contacto con un reactivo acuoso para ataque químico de metales. Los reactivos para ataque químico de metales, útiles para eliminar la película metálica, incluyen cloruro férrico, nitrato de hierro (III), agua regia y ácido nítrico. Ventajosamente, estos reactivos para ataque químico de metales no eliminarán grafeno.

[0071] En algunas realizaciones, tras la eliminación de la película metálica, se produce un sustrato multicapa que comprende un sustrato semiconductor 100 (por ejemplo, una oblea de silicio que comprende una capa de óxido de silicio y/o una capa de nitruro de silicio), una capa dieléctrica 200, una capa de nitruro 300 de boro y una única capa o multicapa 500 de grafeno de grosor monoatómico. Véase la figura 1E. En algunas realizaciones, una o las dos de las capas de grafeno y nitruro de boro pueden comprender multicapas de cada material, teniendo cada capa un grosor monoatómico. La capa de grafeno se puede caracterizar para confirmar el número de capas mediante técnicas conocidas en la materia, por ejemplo, espectroscopía Raman.

[0072] En resumen, la presente invención proporciona una interpretación fundamental de la cinética del crecimiento de h-BN sobre una superficie de Si, y superficies de óxido basado en Si (SiO_2/Si) y nitruro ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$). La presente exposición proporciona los detalles del mecanismo de crecimiento apoyado por simulaciones de dinámica molecular, donde el nitrógeno en superficies de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ se une con especies activas de boro y nitrógeno para producir sitios de nucleación con vistas a un crecimiento, asistido por la cinética de la adsorción, de películas de gran área y continuas de h-BN. Se desentrañó el impacto de los procesos cinéticos en la síntesis de h-BN sobre superficies no catalizadas con metales (SiO_2/Si y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$) bajo condiciones de LPCVD. Además, se diseñó también la heteroestructura de grafeno/h-BN de gran área, con enlaces de van der Waals y aislada electrónicamente. Y lo que es más interesante, los estudios sobre el transporte electrónico a baja temperatura revelan que la heteroestructura de grafeno/h-BN se comporta de manera excepcional en términos de fluctuaciones de la acumulación de electrones-huecos y movilidad de portadores de carga (mejora de 3 veces) en comparación con el equivalente de grafeno/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$. A diferencia de las formaciones de h-BN asistidas por metales de transición, el método aquí desarrollado, es decir, el proceso versátil de producción directa y escalable de h-BN, es más compatible con la industria actual de los semiconductores. El proceso desarrollado aquí se puede concebir potencialmente de manera que incluya una variedad de heteroestructuras 3D diseñadas de forma

inteligente mediante 2DNs con aplicaciones que van desde la electrónica a nanoscala hasta la conversión de energía y la optoelectrónica.

Ejemplos

5

[0073] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar adicionalmente la presente invención.

Ejemplo 1. Síntesis de nitruro de boro hexagonal (h-BN) sobre sustratos de nitruro basados en Si ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$)

10 [0074] La síntesis de h-BN se llevó a cabo por medio de un sistema de CVD a baja presión (LPCVD) (MTI OTF-1200X) con una cámara aparte diseñada especialmente para amoniaco-borano (AB)²². Los sustratos de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ (suministrados por SunEdison Semiconductor) se limpian utilizando una solución piraña (una mezcla volumétrica de 3:1 de H_2SO_4 al 98% con respecto a H_2O_2 al 35%). Para la síntesis del h-BN, los sustratos de Si_3N_4 se colocaron directamente en el centro de la zona de calentamiento del tubo de cuarzo y se calentaron hasta 1100 °C en una atmósfera de H_2 con el fin de limitar una mayor oxidación. Después de que la zona de calentamiento del tubo alcanzase los 1100 °C, el AB se sublimó a ~100 °C y además se transportó a la cámara que contiene el sustrato mediante gas portador H_2 suministrado. La síntesis de h-BN tiene lugar a una presión de 5-10 Torr y el tiempo de reacción se varió de 15 a 60 min seguido por un enfriamiento rápido (~ 100 °C/min). Las películas delgadas sintetizadas de h-BN se caracterizaron mediante una microscopía combinada de fuerza atómica-Raman confocal (Raman-AFM, WITEC α-300RA con longitud de onda de láser de 532 nm) y una espectroscopía electrónica de rayos X (XPS, Kratos AXIS-165). Para la medición por AFM del grosor pelicular y la rugosidad superficial del h-BN, al h-BN sobre la superficie de Si_3N_4 se le dotó de un patrón a través de procesos de microfabricación por ataque químico: evaporación por haz de electrones (Varian), fotolitografía por UV (Karl Suss MA6) y Ataque Químico por Iones Reactivos (RIE, Oxford Instruments).

25 25 Ejemplo 2. Síntesis de grafeno mediante deposición química de vapor de grafeno sobre hoja de Cu

30 [0075] Se creció grafeno monocapa de alta calidad mediante un proceso de deposición química de vapor (CVD) sobre una hoja de cobre (1"× 2") (25 µm, pureza 99.98%) usando CH_4 (pureza 99.95%, Praxair) como materia prima del carbono, y H_2 (99.9999%, Praxair) como gas de reducción. Como cámara de reacción se usó un tubo de cuarzo estándar de 1 pulgada en un horno de CVD dividido (MTI OTF-1200X). La síntesis típica del grafeno fue la siguiente. En primer lugar, la hoja de cobre se lavó minuciosamente con una cantidad abundante de agua, acetona e IPA (en este orden). A continuación, el óxido nativo de la hoja de Cu se eliminó mediante inmersión en solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2:\text{HNO}_3$ (1M:3M) durante 10 minutos. Posteriormente, la hoja de Cu se enjuagó continuamente con una cantidad abundante de agua, acetona e IPA (en este orden). Para eliminar adicionalmente el ion restante, la hoja de Cu se sometió a sonicación en 100 mL de acetona (ACS grado espectrofotométrico, ≥99.5%, Fisher Scientific). A continuación, la hoja se lavó minuciosamente con una cantidad abundante de agua, acetona e IPA (en este orden), y seguidamente se secó mediante flujo de aire purificado durante 2 minutos. Además, la hoja limpia se cargó en el horno de CVD, y la cámara de reacción se evacuó a 1 mTorr en 5 minutos. Seguidamente, se introdujeron 100 sccm de H_2 para someter a flujo el sistema durante otros 10 minutos. La temperatura del horno se incrementó hasta 1050 °C en 15 minutos, al tiempo que se mantenía el flujo de gas H_2 . A 1050 °C, la hoja de Cu se recoció adicionalmente durante 30 minutos para aumentar el tamaño del grano, y para suavizar su superficie. A continuación, se introdujeron 10 sccm de CH_4 en la cámara durante 1 minuto (PTot = 500 mTorr). Después del crecimiento, el CH_4 se apagó, y la cámara se enfrió rápidamente hasta temperatura ambiente abriendo la mitad del horno.

45 45 Ejemplo 3. Transferencia de grafeno a sustratos de h-BN/ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$

50 [0076] El proceso de transferencia de grafeno se utilizó de la manera siguiente. En primer lugar, 25 mg/mL de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) (MW 996,000, Sigma Aldrich) en anisol (pureza 99%, Acros Organics) se aplicaron como recubrimiento por rotación sobre la hoja de grafeno/Cu con (i) prerrotación: a 500 RPM durante 5 segundos (rampa de velocidad de 500 rpm/s) y (ii) rotación completa: a 4000 rpm durante 30 segundos (rampa de velocidad de 1000 rpm/s). A continuación, la hoja de grafeno/Cu recubierta con PMMA se secó al aire durante 5 minutos, a lo que le siguió un ataque químico de la hoja de Cu con 1 mL:3 mL de HNO_3 (pureza 65%) y agua desionizada durante 1 h. La muestra de grafeno/PMMA flotante se recogió sumergiendo un sustrato de cuarzo limpio en la solución, y levantándolo con un ángulo de 60° con respecto a la superficie de solución de reactivo de ataque químico. Inmediatamente, se transfirió a agua desionizada de la misma manera que la etapa de recogida (repetida dos veces). De modo similar, los sustratos sucesivos (SiN y h-BN crecido directamente) se usaron a continuación para recoger las muestras de PMMA/grafeno. Estos PMMA/grafeno/ $\text{SiN}/\text{n}^{++}\text{-Si}$, y PMMA/grafeno/h-BN/ $\text{SiN}/\text{n}^{++}\text{-Si}$ se dejaron secar durante la noche al aire. Para eliminar el PMMA, estas muestras se sumergieron en acetona durante 10 minutos a temperatura ambiente, a lo que le siguió un lavado con una cantidad abundante de acetona e IPA (en este orden), y un secado con un flujo de aire purificado durante 2 minutos.

Ejemplo 4. Fabricaciones de dispositivos de transistor de efecto de campo (FET) y mediciones eléctricas

- 5 **[0077] Fotolitografía:** después de una transferencia a sustratos de silicio con una alta carga de n++ con diferentes capas dieléctricas (SiN, y h-BN/SiN), las muestras de grafeno se depositaron con capas de Cr/Au (15 nm/95 nm). Una fotorresina positiva (AZ 1818) se aplicó como recubrimiento por rotación sobre las muestras a 4000 rpm durante 45 segundos. A continuación, las muestras se cocieron sobre la placa caliente a 110 °C durante 1 minuto. Posteriormente, en las muestras se introdujo una dosis de luz UV (365 nm y potencia de la lámpara de 900 W) con máscara alineada durante 12 segundos utilizando un alineador de máscaras Karl Suss MA6. A continuación las muestras se revelaron en una solución de 3:1 (agua desionizada: AZ 340) durante 18 segundos a lo que le siguió un ataque químico sobre el área de Cr/Au no protegida para formar el contacto de electrodo en reactivo para ataque químico de Au (36 segundos) y reactivo para ataque químico de Cr (18 segundos) a temperatura ambiente en este orden. Después de definir el contacto metálico, las muestras se lavaron con una cantidad abundante de acetona e IPA (en este orden) y se secaron con flujo de aire purificado durante 2 minutos.
- 10 15 **[0078]** La estructura de barra con una longitud de canal de 27 µm y una anchura de canal de 7 µm se fabricó repitiendo etapas previas con otra capa de fotorresina positiva. Después del revelado para formar un patrón protegido de barra de grafeno, estas muestras se colocan dentro de una cámara de RIE Oxford para eliminar el grafeno no protegido con plasma de oxígeno (potencia de 10 W, exposición de 20 s, voltaje de pico a pico de 535-550 V y voltaje de polarización de 260 V). Posteriormente, las fotorresinas aplicadas como recubrimiento se eliminaron sumergiendo las muestras en el primer baño de solución de AZ 351 durante 5 minutos, en el segundo baño de solución de AZ 351 durante otros 3 minutos para eliminar adicionalmente los residuos de fotorresina y en solución de IPA durante 5 minutos. Finalmente, las muestras se lavaron con una cantidad abundante de acetona e IPA (en este orden) y se secaron con flujo de aire purificado durante 2 minutos.
- 20 25 **[0079] Pretratamiento del dispositivo y medición eléctrica:** antes de la medición eléctrica, la muestra se colocó en un tubo de cuarzo de 1" limpio en un horno dividido. La cámara se evacuó a 1 mTorr en 5 minutos. Además, se introdujeron 20 sccm de H₂ para someter a flujo el sistema durante otros 10 minutos. La temperatura del horno se incrementó hasta 150 °C en 15 minutos, al tiempo que controlando el flujo de H₂ a 200 mTorr. A 150 °C, los residuos de fotorresina se eliminaron adicionalmente mediante gas reductor (H₂) durante 2 h. Después de un enfriamiento hasta temperatura ambiente, las muestras se colocaron inmediatamente dentro del sistema Janis Cryostat para mediciones eléctricas.
- 30

REIVINDICACIONES

1. Método de formación de una estructura multicapa, comprendiendo el método:
 5 proporcionar una oblea semiconductor monocristalina, comprendiendo la oblea semiconductor monocristalina dos superficies paralelas, principales, una de las cuales es la superficie frontal de la oblea semiconductor monocristalina y la otra de ellas es una superficie posterior de la oblea semiconductor monocristalina, un borde circunferencial que une las superficies frontal y posterior de la oblea semiconductor monocristalina, un plano central entre la superficie frontal y la superficie posterior de la oblea semiconductor monocristalina, y una región de bloque entre las superficies frontal y posterior de la oblea semiconductor monocristalina,
 10 en donde la superficie frontal de la oblea semiconductor monocristalina es un contacto interfacial con la superficie posterior de una capa de nitruro de silicio que tiene una superficie frontal y una superficie posterior,
 15 poner en contacto la superficie frontal de la capa de nitruro de silicio con
 (i) un gas que contiene boro o un vapor que contiene boro y
 (ii) un gas que contiene nitrógeno o vapor que contiene nitrógeno
 20 25 y llevar a cabo una deposición química de vapor a baja presión (LPCVD) a una presión por debajo de 333 hPa (250 Torr) y a una temperatura de por lo menos 1000 °C durante un espacio de tiempo de entre 15 minutos y 72 horas, seguida por un enfriamiento para, de este modo, depositar directamente una capa de nitruro de boro hexagonal en contacto interfacial con la superficie frontal de la capa de nitruro de silicio con el fin de, así, preparar la estructura multicapa que comprende la capa de nitruro de boro hexagonal, la capa de nitruro de silicio y la oblea semiconductor monocristalina, y
 30 después de una deposición directa de la capa de nitruro de boro hexagonal, formar una película metálica sobre la capa de nitruro de boro hexagonal, en donde la película metálica comprende una superficie de película metálica frontal, una superficie de película metálica posterior y una región de metal de bloque entre las superficies de película metálica frontal y posterior, y, además, en donde la superficie de película metálica posterior está en contacto interfacial con la capa de nitruro de boro hexagonal para, así, preparar la estructura multicapa que comprende la película metálica, la capa de nitruro de boro hexagonal, la capa de nitruro de silicio y la oblea semiconductor monocristalina.
 35 2. Método de la reivindicación 1, en el que la superficie frontal de la oblea semiconductor monocristalina se modifica de manera que sea una capa dieléctrica, a la que se hace referencia también como capa dieléctrica opcional, que comprende por lo menos una de una capa de dióxido de silicio, una capa de oxinitruro de silicio, una capa de nitruro de silicio y combinaciones de las mismas.
 40 3. Método de la reivindicación 1 ó 2, en el que la oblea semiconductor monocristalina comprende un material seleccionado del grupo que consiste en silicio, carburo de silicio, germanio de silicio, arseniuro de galio, nitruro de galio, fosfuro de indio, arseniuro de indio y galio, germanio y combinaciones de los mismos.
 45 4. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que (i) el gas que contiene boro o el vapor que contiene boro se selecciona del grupo consistente en diborano (B_2H_6), tricloroborano (BCl_3), trifluoroborano (BF_3), y una solución, en tetrahidrofurano (THF), que comprende borano ($THF-BH_3$).
 50 5. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que (ii) el gas que contiene nitrógeno se selecciona del grupo consistente en nitrógeno, hidracina y amoniaco.
 55 6. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que (i) el gas que contiene boro o vapor que contiene boro y (ii) el gas que contiene nitrógeno o vapor que contiene nitrógeno es un gas o tiene un precursor líquido que comprende tanto boro como nitrógeno, y además en el que el gas o precursor líquido se selecciona del grupo consistente en boracina ($B_3H_6N_3$), tricloroboracina (por ejemplo, 2,4,6-tricloroboracina, $H_3B_3Cl_3N_3$), aminoborano (BH_2NH_2), amoniaco borano (BH_3-NH_3), complejo de borano y amoniaco (H_3N-BH_3), el diamoniato de diborano $[(NH_3)_2BH_2]^{+}[BH_4]^{-}$ y un complejo polimérico de BN (poliboracileno).
 60 7. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la película metálica comprende un metal que tiene una solubilidad, para el carbono, de por lo menos un 0.05% atómico a 1000 °C.
 8. Método de la reivindicación 7, en el que la solubilidad para el carbono es inferior al 3% atómico a 1000 °C.

9. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la película metálica comprende un metal seleccionado del grupo consistente en níquel, cobre, hierro, platino, paladio, rutenio, aluminio, cobalto y aleaciones de los mismos.
- 5 10. Método de la reivindicación 9, en el que la película metálica comprende un metal seleccionado del grupo consistente en níquel, cobalto y una combinación de níquel y cobalto.
11. Método de la reivindicación 9, en el que la película metálica comprende cobre.
- 10 12. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 que comprende además:
 - 15 poner en contacto la superficie de película metálica frontal con un gas que contiene carbono o un vapor que contiene carbono en una atmósfera reductora a una temperatura de por lo menos 500 °C para introducir por difusión átomos de carbono en la región metálica de bloque de la película metálica; y
 - 20 precipitar átomos de carbono para, de este modo, formar una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro hexagonal y la superficie de película metálica posterior con el fin de, así, preparar la estructura multicapa que comprende la película metálica, la capa de grafeno, la capa de nitruro de boro hexagonal, la capa de nitruro de silicio, la capa dieléctrica opcional y la oblea semiconductor monocristalina.
 - 25 13. Método de la reivindicación 12, en el que el gas que contiene carbono se selecciona del grupo consistente en metano, etano, etileno, acetileno, propano, propileno, propino, butano, isobutano, butilenos, butinos y cualquier combinación de los mismos.
 - 30 14. Método de la reivindicación 12, en el que el vapor que contiene carbono tiene un precursor líquido seleccionado del grupo consistente en benceno, ciclohexano, pentano, hexano, heptano y cualquier combinación de los mismos.
 - 35 15. Método de una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 que comprende además:
 - 35 depositar una capa que comprende un polímero seleccionado del grupo consistente en polimetilmetacrilato (PMMA), polibutadieno, poliestireno, poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno) (ABS), polietileno, polipropileno, poli(4'-vinilhexafenilbenceno)s y combinaciones de los mismos en la superficie de película metálica frontal; calentar la estructura que comprende la capa que comprende el polímero y la película metálica en una atmósfera reductora y a una temperatura suficiente para degradar la capa polimérica; y
 - 40 precipitar átomos de carbono para, de este modo, formar una capa de grafeno entre la capa de nitruro de boro hexagonal y la superficie de película metálica posterior con el fin de, así, preparar la estructura multicapa que comprende la película metálica, la capa de grafeno, la capa de nitruro de boro hexagonal, la capa de nitruro de silicio, la capa dieléctrica opcional y la oblea semiconductor monocristalina.

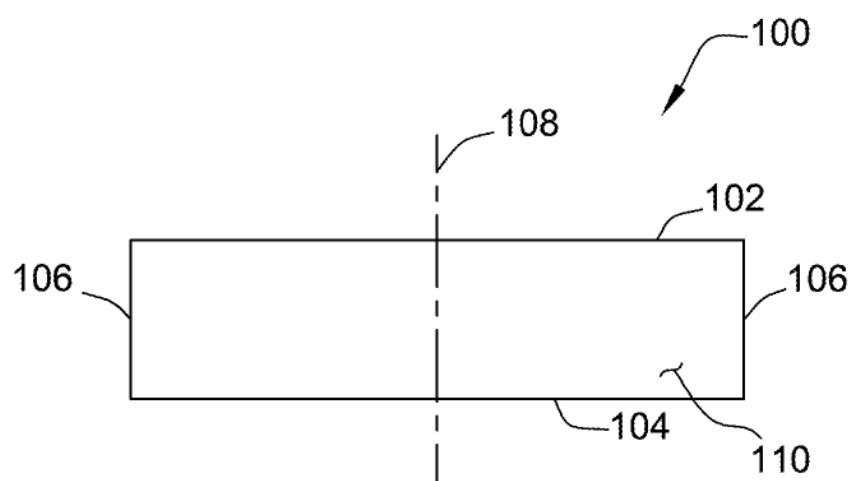


FIG. 1A

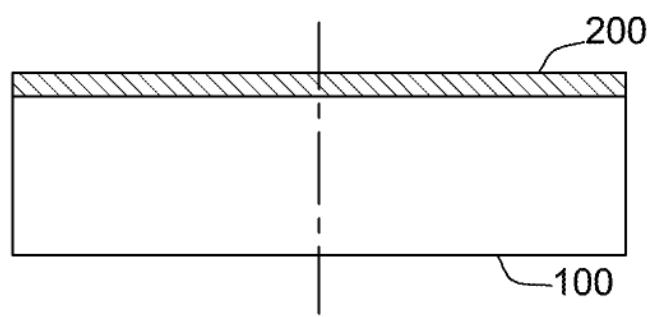


FIG. 1B

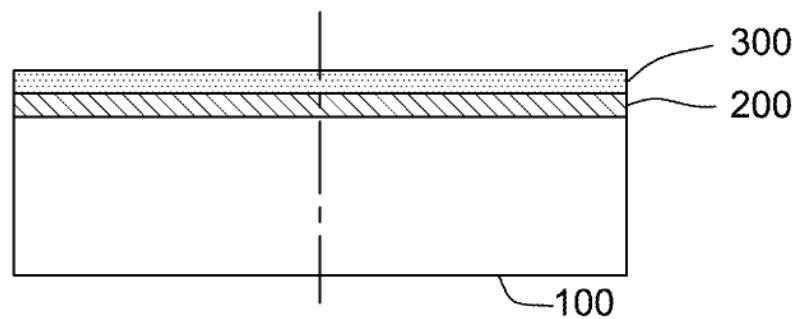


FIG. 1C

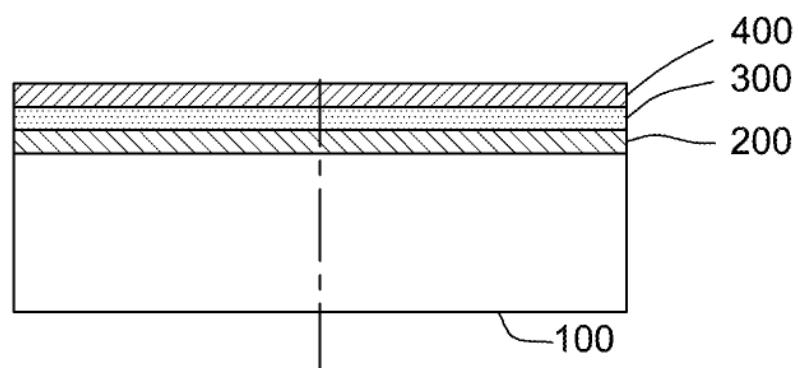


FIG. 1D

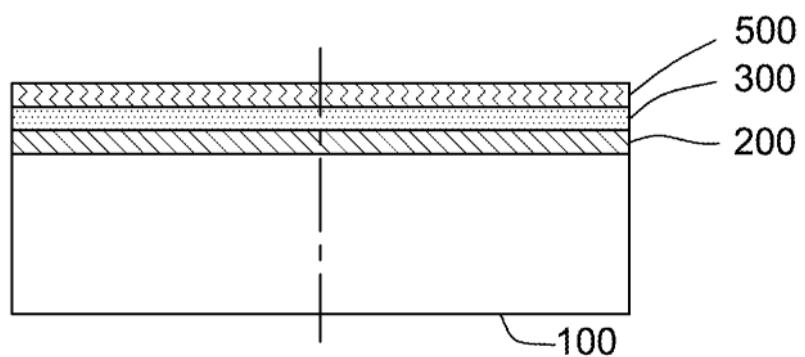


FIG. 1E

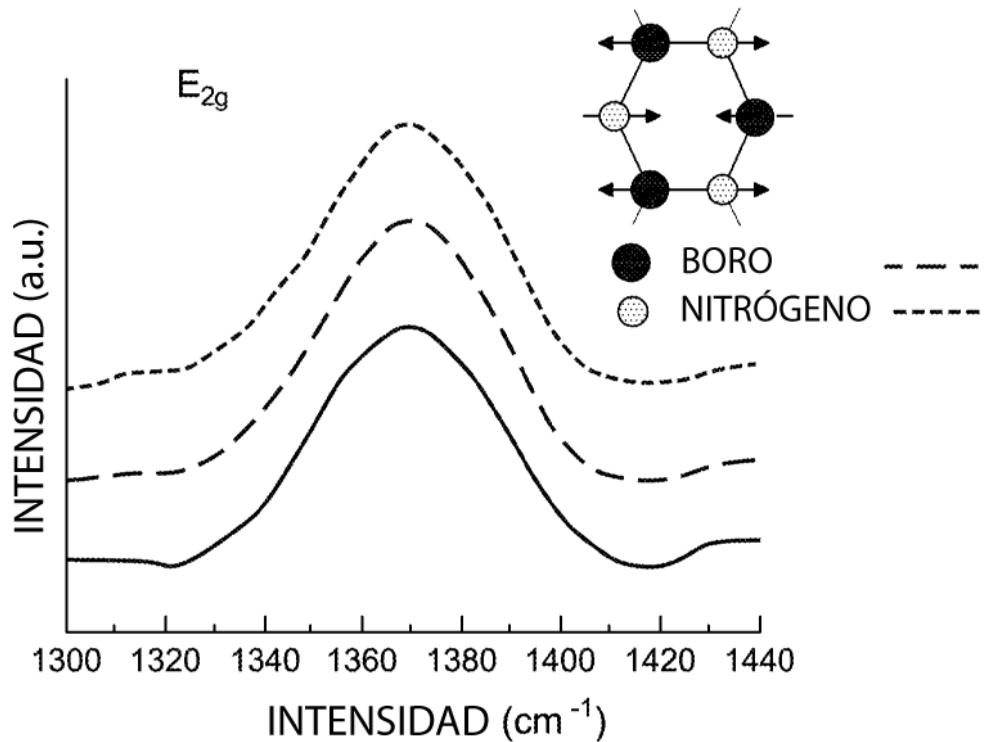


FIG. 2A

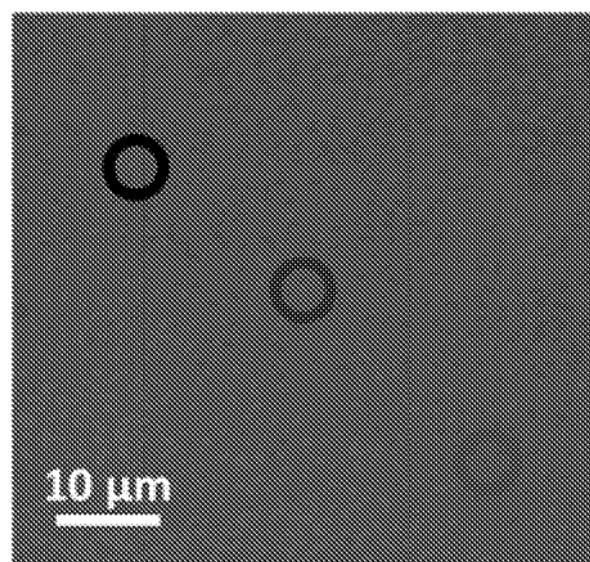


FIG. 2B

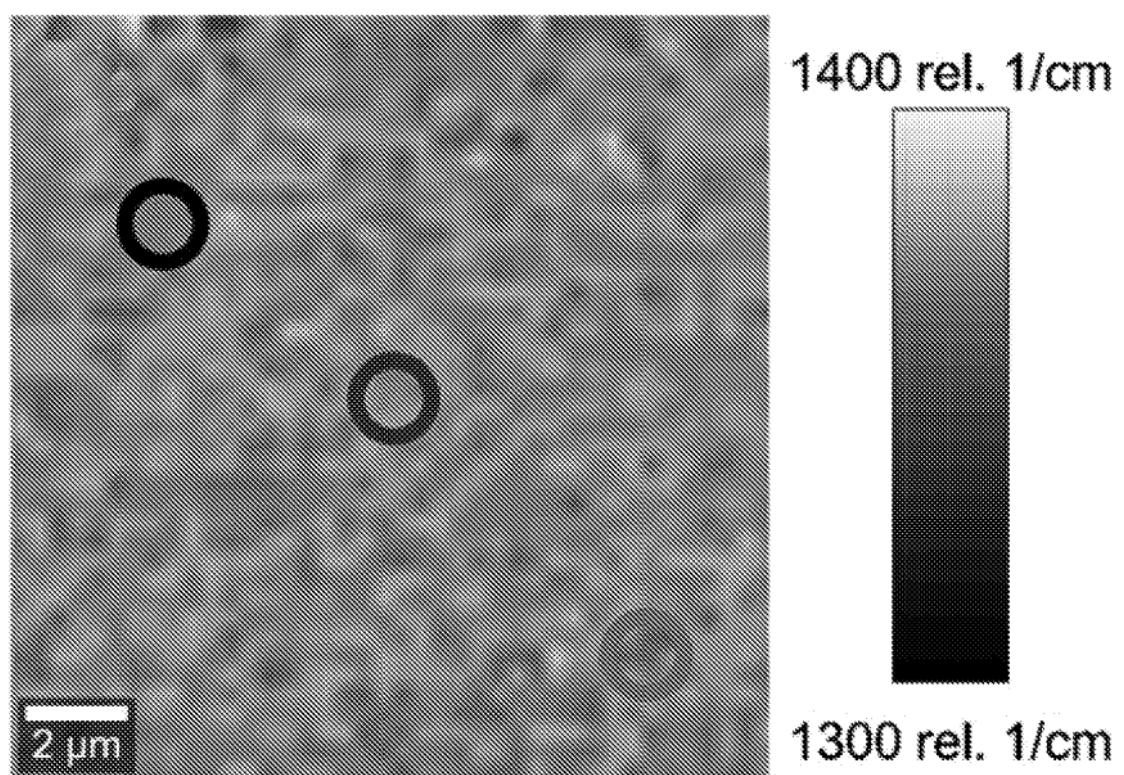


FIG. 2C

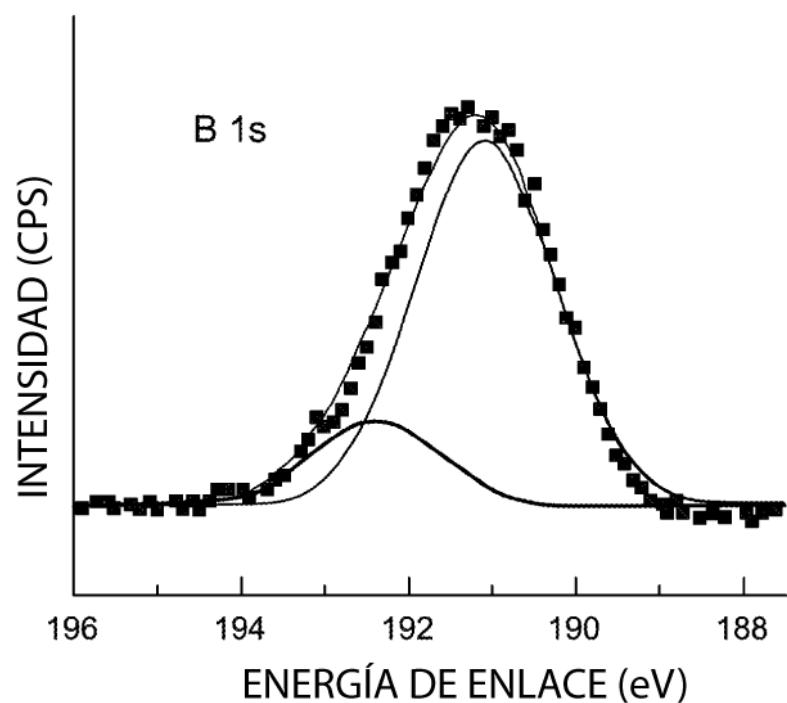


FIG. 2D

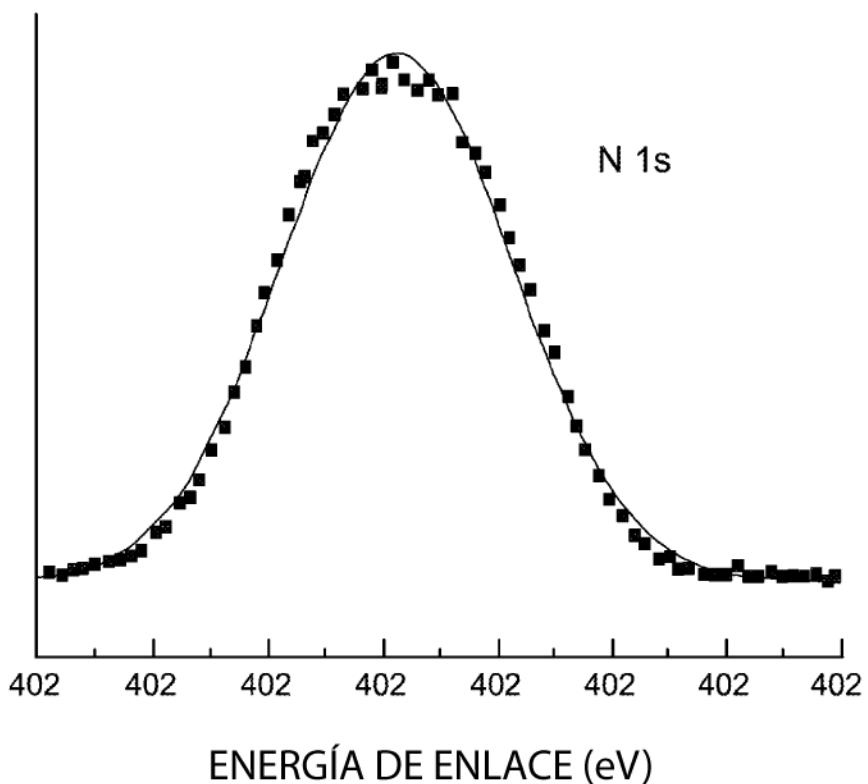


FIG. 2E

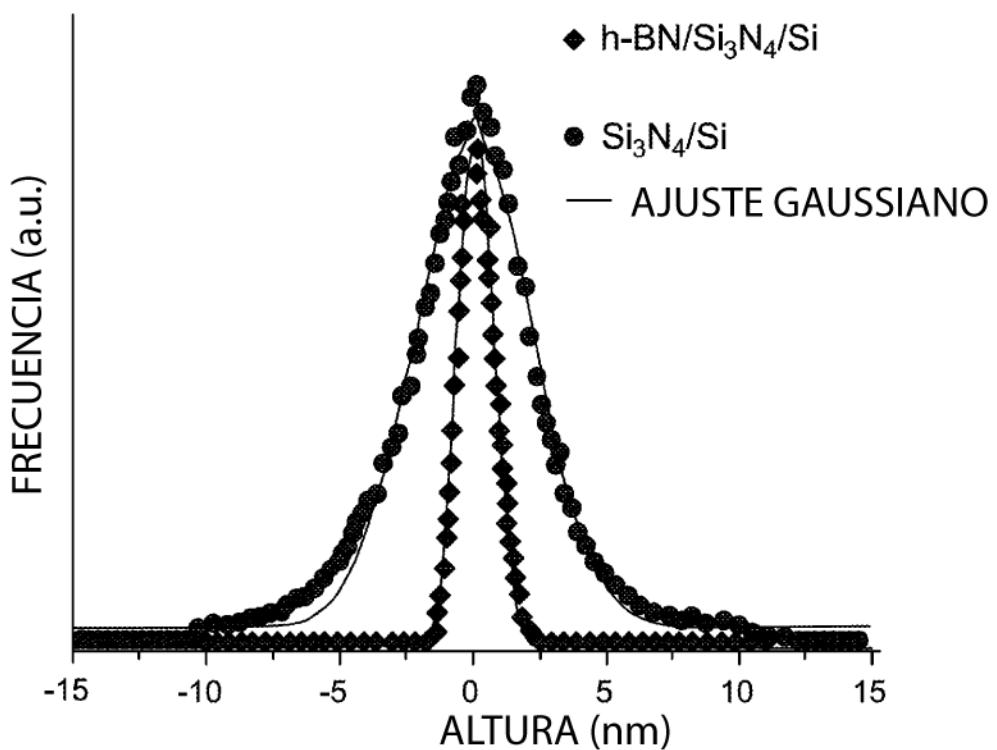


FIG. 2F

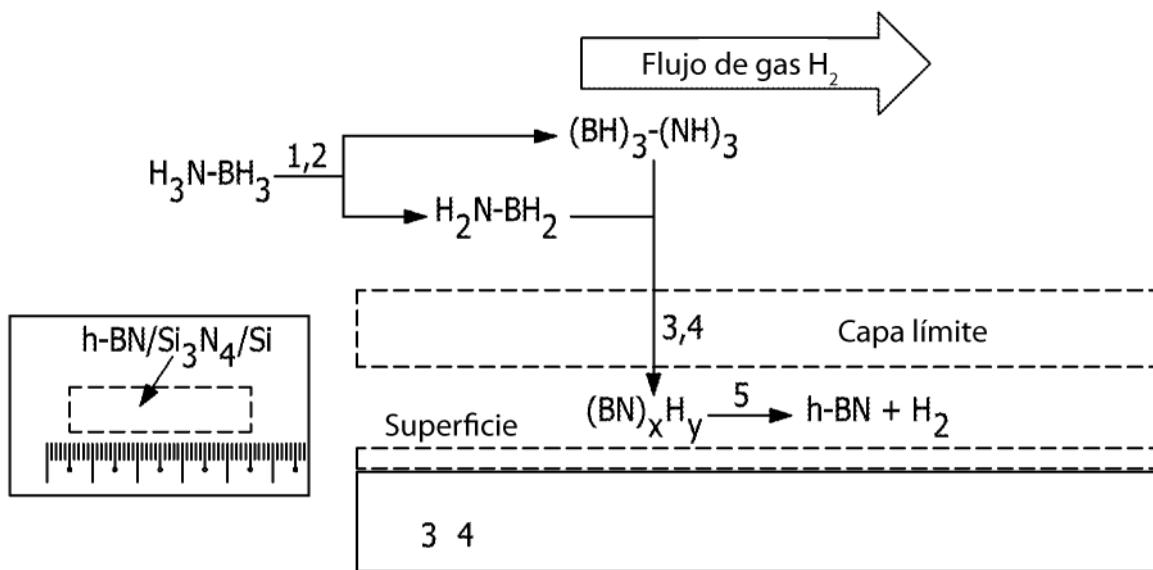


FIG. 3A

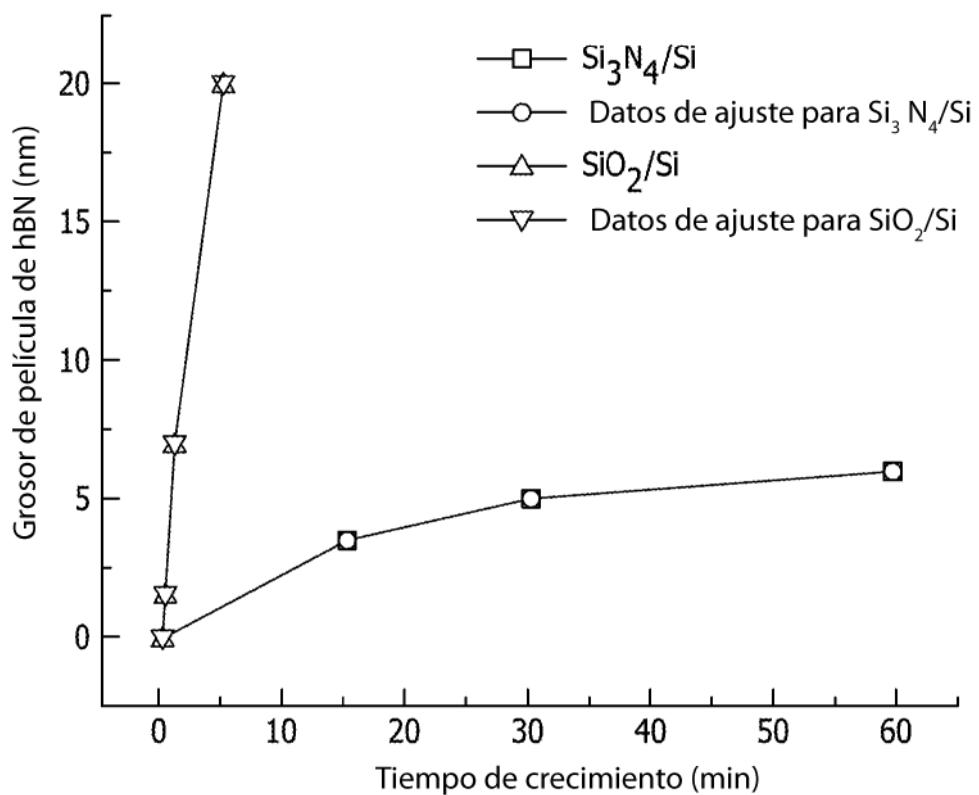


FIG. 3B

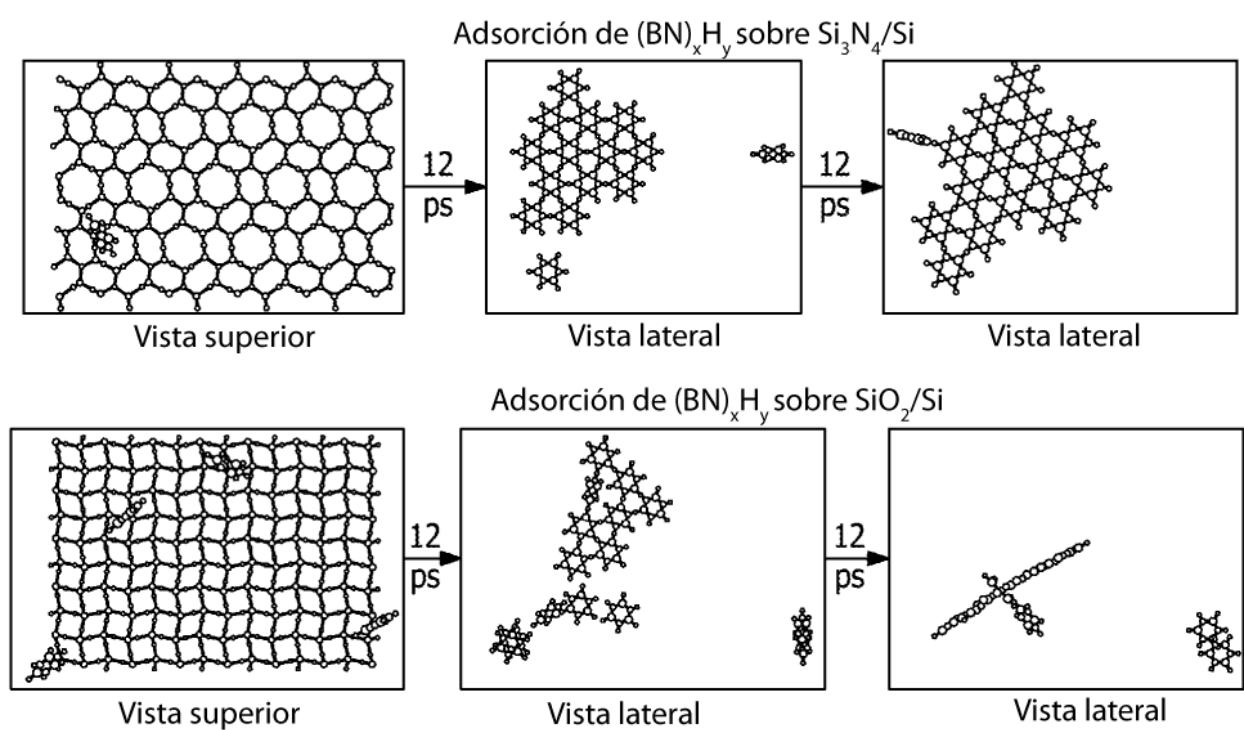


FIG. 3C

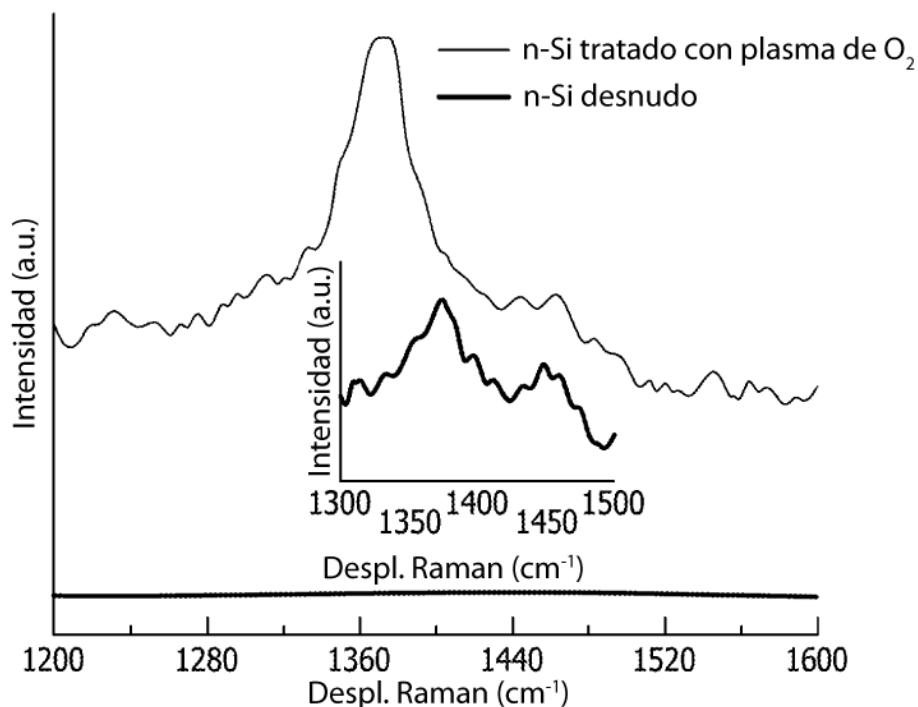


FIG. 3D

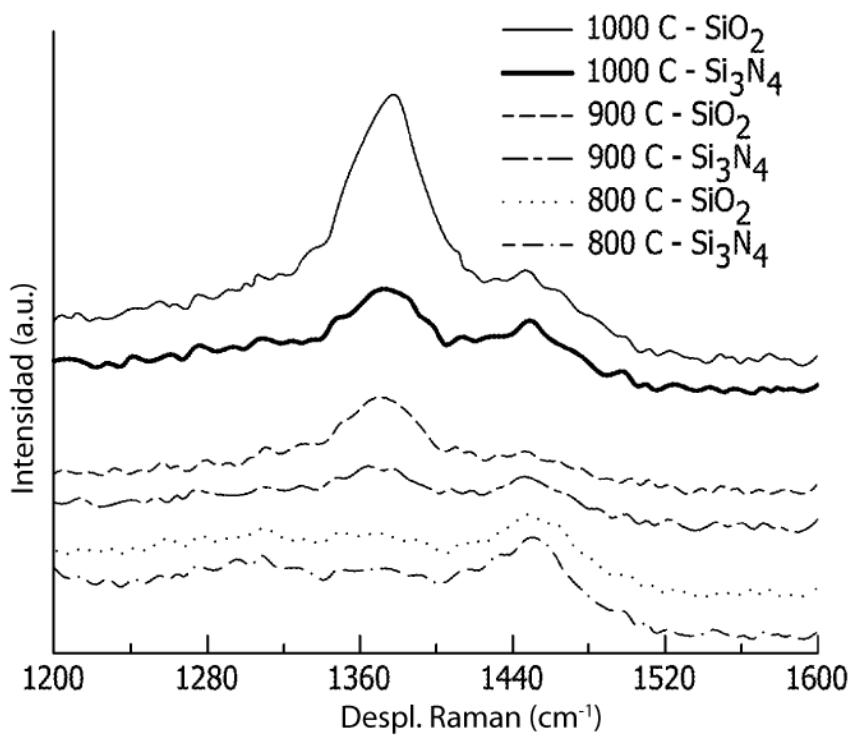


FIG. 3E

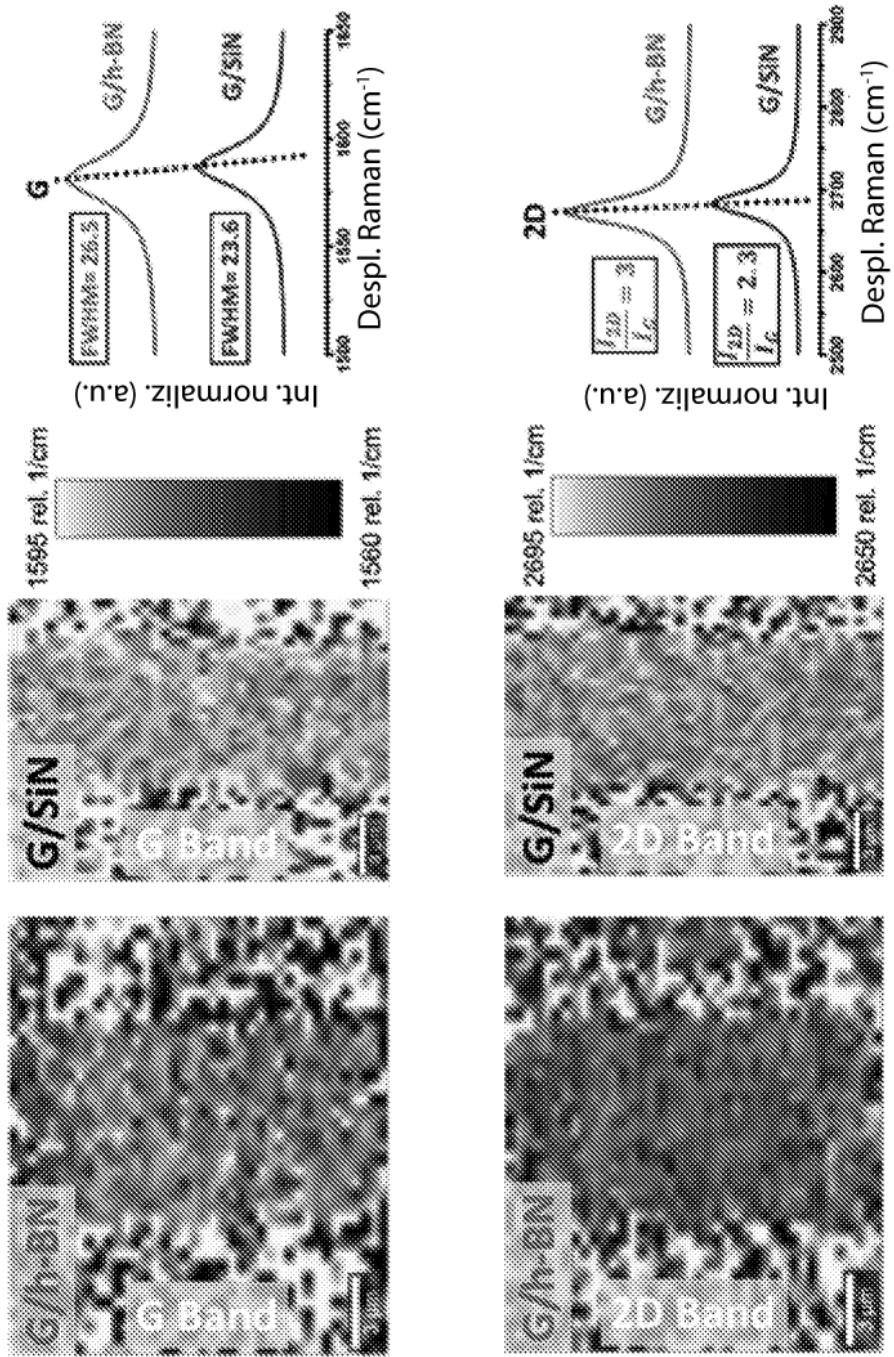


FIG. 4A

FIG. 4B

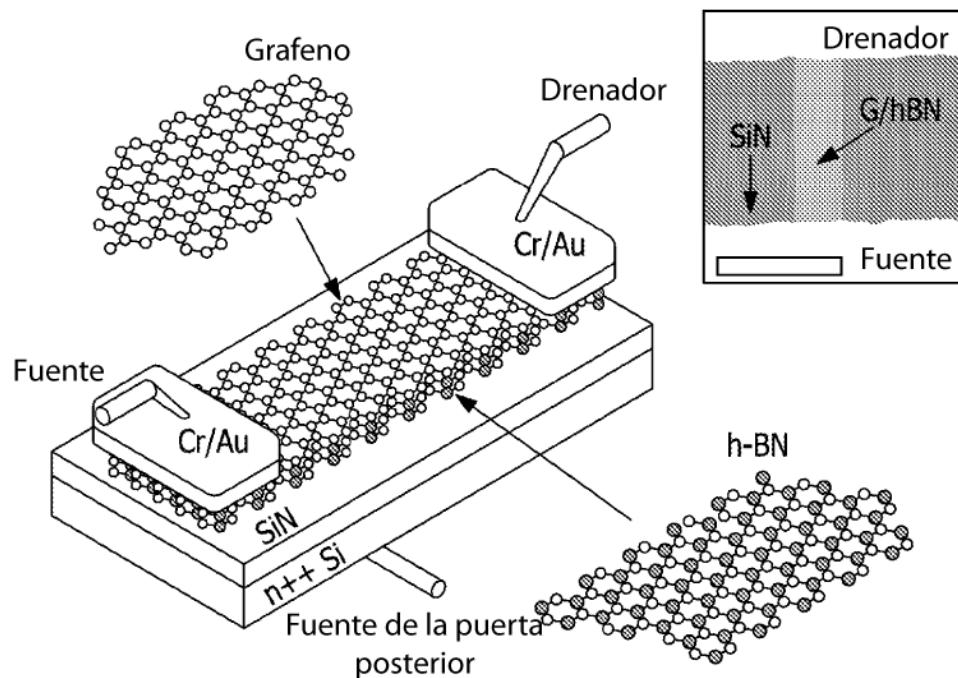


FIG. 5A

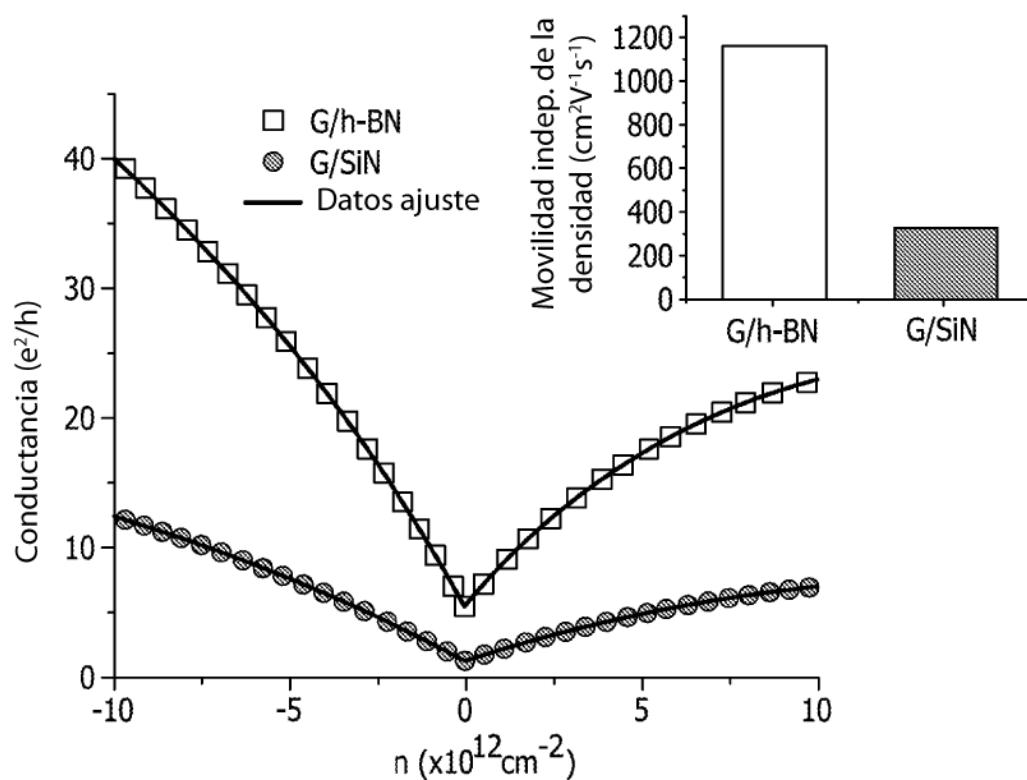


FIG. 5B

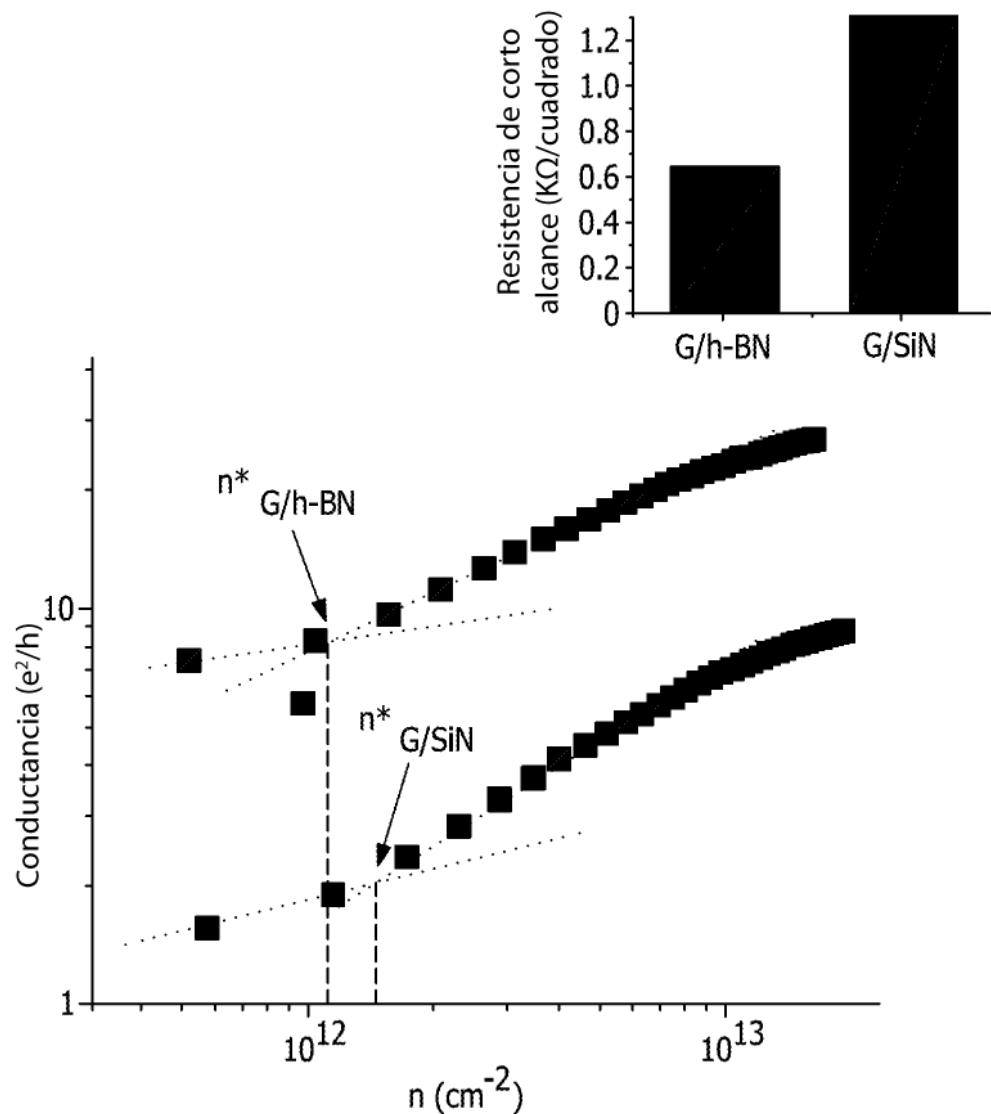


FIG. 5C

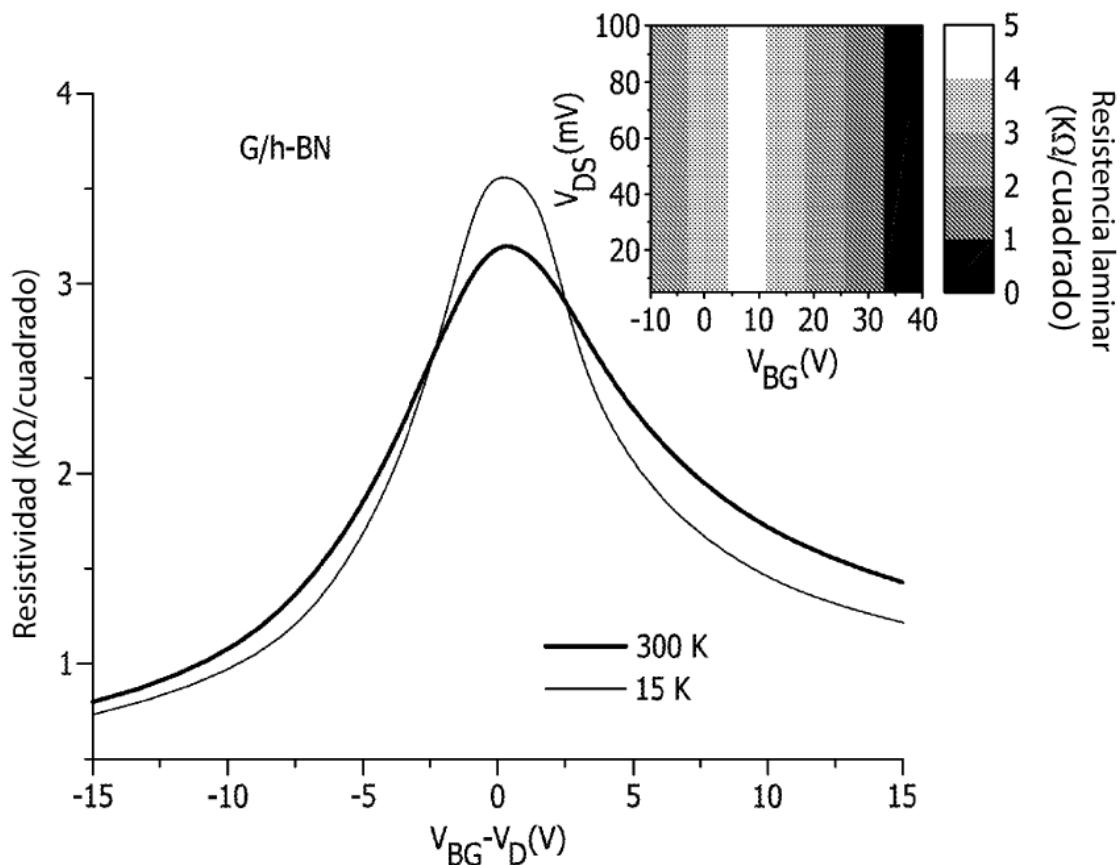


FIG. 5D

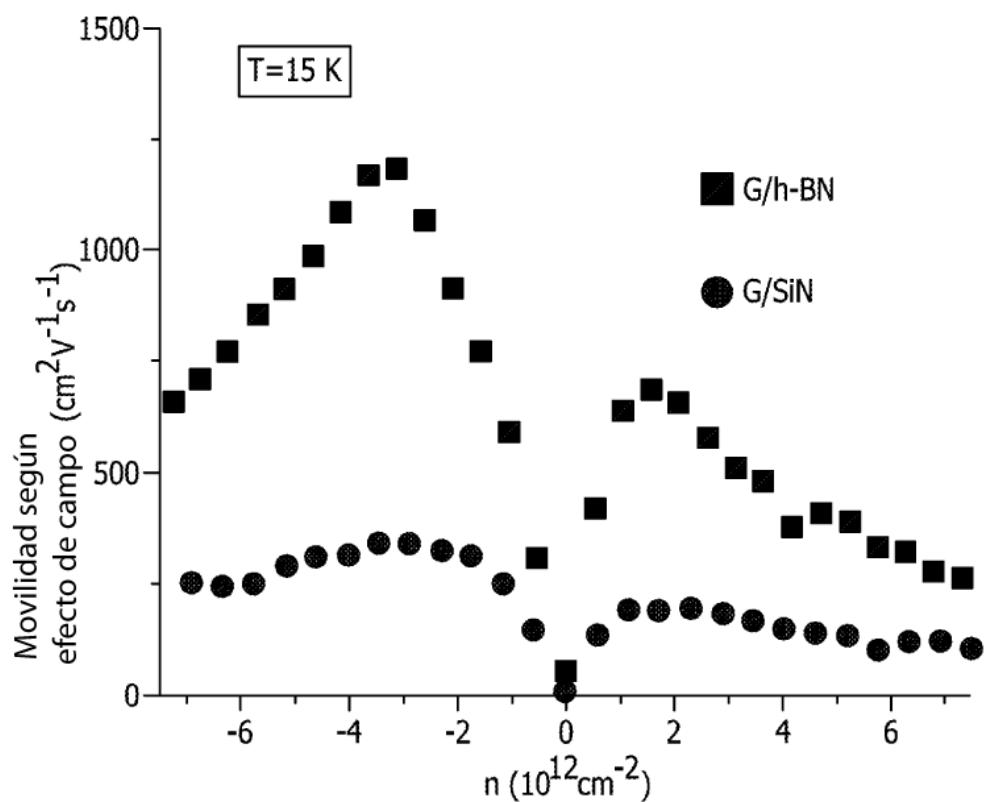


FIG. 5E