

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 009**

51 Int. Cl.:

C01B 32/05 (2007.01)

C01B 32/182 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2015** **PCT/GB2015/051634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015** **WO15189575**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2015** **E 15728919 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024** **EP 3152158**

54 Título: **Un procedimiento para el crecimiento de grafeno y nanotubo de carbono**

30 Prioridad:

09.06.2014 GB 201410214

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

18.02.2025

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF SURREY (100.00%)

Guildford

Surrey GU2 7XH, GB

72 Inventor/es:

SILVA, SEMBUKUTTIARACHILAGE RAVI y

AHMAD, MUHAMMAD

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 998 009 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

Un procedimiento para el crecimiento de grafeno y nanotubo de carbono

La presente invención se refiere al crecimiento de grafeno y nanotubo de carbono, y particularmente a un nuevo procedimiento de catalizador protegido para el crecimiento de grafeno y nanotubo de carbono. La invención se refiere a pilas de capas que permiten realizar el procedimiento y a usos de las pilas. En particular, el procedimiento permite el crecimiento de materiales de nanocarbono en materiales sustrato tales como láminas de metal, aceros, a plásticos, a vidrio, semiconductores como silicio, GaAs y otros materiales en capas 2D.

Un grafeno de una sola capa es un material bidimensional (2D) de un átomo de espesor (~ 0.34 nm), compuesto de átomos de carbono donde los átomos están dispuestos en una estructura hexagonal. El grafeno también existe como láminas de grafeno de pocas capas y láminas de grafeno de varias capas. Las láminas enrolladas de grafeno forman una estructura cilíndrica que forma nanotubos (CNTs) 1D de carbono, que pueden ser nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs) o nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs).

La configuración electrónica de un átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$, donde cuatro electrones de valencia ocupan los orbitales $2s^2$ y $2p^2$. Debido a la pequeña diferencia de energía entre los orbitales $2s^2$ y $2p^2$, sus funciones de onda electrónicas se superponen para dar como resultado la hibridación sp^2 en el carbono. El grafeno es el material de una sola capa más resistente conocido, siendo más resistente que el diamante y aproximadamente 300 veces más duro que el acero debido al fuerte enlace sp^2 en el plano. El grafeno también es un conductor balístico bidimensional ideal de muy alta conductividad eléctrica. También se ha reportado de la conductividad térmica más alta de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para el grafeno. Todos estos atributos hacen que el grafeno sea adecuado para diversas aplicaciones [1].

Además de los factores mencionados anteriormente, el grafeno también se puede funcionalizar añadiéndole unidades estructurales químicas que permiten que el material se produzca en una forma suspendida recuperable. Estos materiales pueden luego utilizarse en materiales compuestos y formar sensores gaseosos, eléctricos, químicos y ópticos.

El grafeno también es una nanolámina resistente a la corrosión. Debido a sus propiedades eléctricas y mecánicas superiores, el grafeno es altamente atractivo para recubrimientos metálicos con el fin de aumentar su vida. Además, se puede utilizar en una variedad de otras aplicaciones como electrónica, aeroespacial, automóviles, pinturas y recubrimientos, celdas de combustible, sumideros térmicos, celdas solares, electrodos transparentes libres de corrosión, etc. [2]. Los nanotubos (CNTs) de carbono exhiben la mayoría de las propiedades heredadas del grafeno, comparten muchas de las aplicaciones para las que podría emplearse el grafeno, así como aplicaciones exclusivas de este. Por ejemplo, el grafeno que está en forma de láminas y cintas puede actuar como una capa de barrera resistente a la corrosión para metales e interconexiones laterales para conducción eléctrica, mientras los CNTs que son cilíndricos son adecuados para aplicaciones de circuitos integrados de semiconductores (CMOS) de óxido metálico complementarios, como acceso de interconexión vertical (via) y TSVs (a través de vías de silicio).

Una dificultad clave en el uso de grafeno/CNTs en muchas aplicaciones es su escasa adhesión al sustrato, lo que puede generar problemas de confiabilidad y también comprometer buenos contactos eléctricos. En la deposición (CVD) química de vapor de grafeno y CNTs, se utiliza un catalizador metálico que es susceptible al envenenamiento ambiental, tal como la oxidación, antes del proceso de crecimiento y, por lo tanto, degrada las propiedades del material. El catalizador envenenado puede envenenar aún más los materiales subyacentes. Además, muchos procesos de fabricación de dispositivos basados en grafeno/CNT in situ implican la creación de patrones donde se realiza el grabado. En una disposición de catalizador enterrado (donde el catalizador está debajo de la capa dieléctrica), el catalizador también es atacado por reactivos de grabado durante el proceso de grabado. La protección de la película del catalizador contra ataques de reactivos de grabado, envenenamiento por procesos ambientales y el crecimiento de material adherido de manera confiable al sustrato, es altamente favorable para las aplicaciones de grafeno/CNTs en diversas áreas.

La presente invención surge del trabajo del solicitante para abordar estos problemas reconocidos.

El documento US 2011/0030991 A1 describe cómo se puede hacer crecer una película delgada de grafeno sobre una película delgada de catalizador, a partir de un gas de hidrocarburo. Las películas delgadas de grafeno producidas pueden ser levantadas de un sustrato portador y transferidas a un sustrato receptor.

El documento US 2013/0202813 A1 describe un procedimiento para producir grafeno mediante ondas electromagnéticas de baja frecuencia. El procedimiento comprende (a) proporcionar un sustrato; (b) opcionalmente formar una capa de metal sobre el sustrato; (c) proporcionar una fuente de carbono para formar una capa que contiene carbono ubicada sobre la capa de metal; y (d) realizar un tratamiento de la capa que contiene carbono formada sobre la capa de metal utilizando ondas electromagnéticas de baja frecuencia. La onda electromagnética de baja frecuencia es proporcionada por un dispositivo de microondas.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una pila de capas para el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, en donde la pila de capas comprende un sustrato, una capa de catalizador, una capa protectora y una superficie de fijación dispuesta entre la capa de catalizador y la capa protectora, en donde la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs, caracterizada porque la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr), y un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MoS₂, MoSe o WS₂, tiene una sección transversal de entre 1 nm y 500 nm y está configurado para permitir la difusión de carbono a través del mismo hasta la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crecen a partir de allí y el sustrato comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al₂O₃), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cobre (Cu), Níquel (Ni), plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Aluminio (Al) y zeolita o el sustrato comprende un material recubierto con un material en capas 2D, que es BN, MOS₂ o WS₂.

Preferiblemente, la capa de catalizador comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Cobre (Cu), Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), carburos, Plata (Ag), Oro (Au), acero o un compuesto de cualesquier dos o más de los materiales antes mencionados. Una capa de catalizador preferida comprende Fe. La capa de catalizador puede tener una sección transversal de entre 1 nm y 500 nm. Preferiblemente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de grafeno, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 200 nm y 500 nm. Como alternativa, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de CNTs, la capa de catalizador tiene preferiblemente una sección transversal de entre 3 nm y 9 nm.

Preferiblemente, la pila de capas comprende una capa de soporte dispuesta entre la capa de catalizador y el sustrato. Ventajosamente, la capa de soporte se proporciona para evitar la difusión del catalizador y aumentar la actividad catalítica. También puede actuar para aumentar la reflexión de energía al catalizador. Preferiblemente, la capa de soporte comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Dióxido de Silicio (SiO₂), Óxido de Aluminio (Al₂O₃), Cobre (Cu), Aluminio (Al), Tungsteno (W), Paladio (Pd), Oro (Au), Plata (Ag), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN) y Nitruro de Titanio (TiN). La capa de soporte puede comprender al menos dos capas, en donde cada capa comprende una composición diferente. Por ejemplo, la capa de soporte puede comprender combinaciones seleccionadas de un grupo formado por: TiN/Al, Ti/TiN, Ta/TaN, Ta/TiN, TiN/Ta o Ti/Cu/TiN/Al, etc. La capa de soporte puede tener una sección transversal de entre 2 nm y 400 nm.

Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de grafeno o CNT está dispuesta preferiblemente entre la capa protectora y la capa de catalizador.

Ventajosamente, la capa protectora protege la capa de catalizador contra el envenenamiento. Los ejemplos de envenenamiento del cual la capa protectora protege a la capa de catalizador incluyen envenenamiento ambiental y/o de proceso, como oxidación e incorporación de impurezas gaseosas/sólidas no deseadas. La capa protectora también se puede configurar para proteger al catalizador del ataque de los reactivos de grabado durante el modelado de una muestra. Los reactivos de grabado pueden incluir, por ejemplo, gases como Tetrafluorometano (CF₄), Hexafluoruro de azufre (SF₆), Oxígeno (O₂), Amoníaco (NH₃), Fluoroformo (CHF₃), Cloro (Cl₂), Cloroformo (CHCl₃), Fluoruro de Hidrógeno (HF), etc., o productos químicos húmedos como Ácido Clorhídrico (HCl), Ácido Nítrico (HNO₃), Peróxido de Hidrógeno (H₂O₂), Hidróxido de Amonio (NH₄OH), Ácido Fluorhídrico (HF_(aq)), Ácido Fluorhídrico Amortiguado (BHF), Hidróxido de Potasio (KOH), Hidróxido de Sodio (NaOH), Ácido Acético (CH₃COOH), Ácido Fosfórico (H₃PO₄), etc.

Además, ventajosamente, la provisión de la capa protectora ayuda a limitar o controlar el número de capas de grafeno que crecen desde la superficie de fijación. Preferiblemente, el grafeno que crece es grafeno (SLG) de una sola capa o grafeno (FLG) de pocas capas. Además, los inventores se sorprendieron al observar que la capa protectora proporciona una adhesión significativamente mejorada del grafeno o los CNTs a la superficie de fijación, en comparación con las realizaciones en las que la capa protectora está ausente.

Preferiblemente, la capa protectora comprende nitruro de titanio (TiN).

Preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 1 nm y 100 nm. Más preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 3.5 nm y 17 nm.

Preferiblemente, el sustrato tiene al menos 10 micrómetros de espesor en sección transversal, y más preferiblemente tiene entre 10 micrómetros y 100 mm en sección transversal, o más. Por ejemplo, para aplicaciones de semiconductores, el sustrato puede ser de 10 μm a 2mm, y para aplicaciones más grandes, el sustrato puede tener una sección transversal mayor a 50 mm.

La pila de capas puede comprender la estructura $\text{Sub:}[\text{Cat:Pro}]_n$, en donde Sub corresponde a un sustrato, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Preferiblemente, las capas catalizadora y protectora se disponen alternativamente sobre el sustrato.

- 5 Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, y (v) una capa protectora, que estarían representadas por $\text{Sub:}[\text{Cat:Pro}]_2$, o (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, (v) una capa protectora, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estarían representadas por $\text{Sub:}[\text{Cat:Pro}]_3$, y así sucesivamente, dependiendo del número requerido de capas.
- 10 Alternativamente, la pila de capas puede comprender la estructura $\text{Sub:}[\text{Sup:Cat:Pro}]_n$, en donde Sub corresponde a un sustrato, Sup corresponde a una capa de soporte, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estarían representadas por $\text{Sub:}[\text{Sup:Cat:Pro}]_2$, o (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, (vii) una capa protectora, (viii) una capa de soporte, (ix) una capa de catalizador, y (x) una capa protectora, que estarían representadas por $\text{Sub:}[\text{Sup:Cat:Pro}]_3$, y así sucesivamente, dependiendo del número requerido de capas. De esta manera, es
- 20 posible hacer crecer múltiples capas de grafeno o CNTs en una sola pila de capas.

En un segundo aspecto, se proporciona un procedimiento para fabricar una pila de capas para uso en el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, comprendiendo el procedimiento:

- 25 a) proporcionar un sustrato, que comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cobre (Cu), Níquel (Ni), plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Aluminio (Al) y zeolita, un material recubierto con un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MoS_2 o WS_2 , y depositar una capa de catalizador capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs sobre la misma, y

b) depositar una capa protectora sobre el sustrato, de tal manera que una superficie de fijación esté dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, creando así una pila de capas

- 30 en donde la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr) y un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MoS_2 , MoSe o WS_2 , tiene entre 1 nm y 500 nm en sección transversal y está configurado para permitir la difusión de carbono a través del mismo hasta la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crezcan a partir de allí.

- 35 Preferiblemente, la pila de capas que se fabrica es como se define respecto al primer aspecto.

Preferiblemente, el sustrato tiene al menos 10 micrómetros de espesor en sección transversal, y más preferiblemente tiene entre 10 micrómetros y 100 mm de sección transversal, o más. Por ejemplo, para aplicaciones de semiconductores, el sustrato puede ser de aproximadamente 10 μm a 2mm, y para aplicaciones más grandes, el sustrato puede tener una sección transversal mayor que 50 mm.

- 40 Preferiblemente, la capa protectora comprende Nitruro de Titanio (TiN).

Preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 1 nm y 100 nm. Más preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 3.5 nm y 17 nm.

- 45 Preferiblemente, la capa de catalizador comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Cobre (Cu), Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), carburos, Plata (Ag), Oro (Au), acero o un material compuesto de cualesquier dos o más de los materiales antes mencionados. Una capa de catalizador preferida comprende Fe. La capa de catalizador puede tener una sección transversal de entre 1 nm y 500 nm. Preferiblemente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de grafeno, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 200 nm y 500 nm. Como alternativa, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de CNTs, la capa de catalizador tiene preferiblemente una sección transversal de entre 3 nm y 9 nm.
- 50

- Preferiblemente, el procedimiento comprende depositar una capa de soporte sobre el sustrato, preferiblemente antes de que se haya depositado la capa de catalizador. Preferiblemente, la capa de soporte comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Cobre (Cu), Aluminio (Al), Tungsteno (W), Paladio (Pd), Oro (Au), Plata (Ag), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN) y Nitruro de Titanio (TiN). La capa de soporte puede comprender al menos dos capas en donde cada capa comprende una composición diferente. Por ejemplo, la capa de soporte puede comprender
- 55

combinaciones seleccionadas de un grupo que consiste en: TiN/Al, Ti/TiN, Ta/TaN, Ta/TiN, TiN/Ta, Ti/Cu/TiN/Al o Ti/Cu/TiN/Al, etc. La capa de soporte puede tener una sección transversal de entre 2 nm y 400 nm.

Preferiblemente, la capa de soporte, la capa de catalizador y/o la capa protectora se depositan mediante pulverización catódica. Las capas podrían depositarse mediante una fuente de grupo, evaporarse mediante un haz de electrones, evaporarse térmicamente, depositarse desde una solución, evaporarse desde una solución, implantarse mediante iones, revestirse por centrifugación, depositarse químicamente mediante vapor, depositarse químicamente mediante vapor de plasma, depositarse por inmersión en plasma o electrodeponerse. El depósito por pulverización catódica será bien conocido por la persona experta y se describe en los Ejemplos. Las diferentes capas se depositan preferiblemente de forma secuencial sobre el sustrato en un ambiente inerte sin romper el vacío. De esta manera se evita ventajosamente la exposición de la capa de catalizador a la atmósfera.

En realizaciones en las que el procedimiento comprende depositar una capa de catalizador sobre el sustrato, los pasos de deposición de la capa de catalizador y la capa protectora se pueden repetir secuencialmente de modo que el procedimiento dé como resultado la fabricación de una pila de capas que comprende la estructura Sub:[Cat:Pro]_n, en donde Sub corresponde a un sustrato, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Preferiblemente, las capas de catalizador y protectora se disponen de manera alterna sobre el sustrato. Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, y (v) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Cat:Pro]₂, o (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, (v) una capa protectora, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Cat:Pro]₃, y así sucesivamente, dependiendo del número requerido de capas.

Alternativamente, en realizaciones en las que el procedimiento comprende depositar una capa de soporte sobre el sustrato, los pasos de depositar la capa de soporte, la capa de catalizador y la capa protectora pueden repetirse secuencialmente de modo que el procedimiento dé como resultado la fabricación de una pila de capas que comprende la estructura Sub:[Sup:Cat:Pro]_n, en donde Sub corresponde a un sustrato, Sup corresponde a una capa de soporte, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Sup:Cat:Pro]₂, o (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, (vii) una capa protectora, (viii) una capa de soporte, (ix) una capa de catalizador, y (x) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Sup:Cat:Pro]₃, y así sucesivamente, dependiendo del número requerido de capas.

Los inventores han demostrado en los Ejemplos que diferentes realizaciones de las pilas de capas de la invención son altamente eficaces para el crecimiento de grafeno o CNTs sobre ellas.

La divulgación proporciona el uso de la pila de capas de acuerdo con el primer aspecto, para hacer crecer grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono.

Además, de acuerdo con un tercer aspecto, se proporciona un procedimiento para hacer crecer grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, comprendiendo el procedimiento:

a) proporcionar una pila de capas que comprende un sustrato, una capa protectora y una superficie de fijación dispuesta entre ellas, en donde la capa protectora tiene entre 1 nm y 500 nm en sección transversal y está configurada para permitir la difusión de carbono a través de la misma hasta la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crezcan a partir de la misma, caracterizado porque (i) el sustrato es capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs desde la superficie de fijación, o (ii) la pila de capas comprende además una capa de catalizador dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, en donde la superficie de fijación está dispuesta entre la capa de catalizador y la capa protectora, y la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs desde la superficie de fijación; y

b) disponer la pila de capas en un sistema de deposición (CVD) química de vapor, proporcionando una materia prima de carbono y permitiendo así que el grafeno o los CNTs crezcan a partir de la superficie de fijación.

Preferiblemente, la pila de capas que se utiliza es la definida respecto al primer aspecto.

El sustrato puede por sí mismo ser capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs. Preferiblemente, cuando el sustrato es capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs, el sustrato comprende níquel (Ni), cobre (Cu), hierro (Fe) o acero. Sin embargo, preferiblemente la pila de capas comprende una capa de catalizador dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, y capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs. Preferiblemente, la capa de catalizador comprende un material seleccionado de un grupo que consiste

en: Cobre (Cu), Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), carburos, Plata (Ag), Oro (Au), acero o un material compuesto de cualesquier dos o más de los materiales antes mencionados. Una capa de catalizador preferida comprende Fe. La capa de catalizador puede tener una sección transversal de entre 1 nm y 500 nm. Preferiblemente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de grafeno, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 200 nm y 500 nm. Alternativamente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de CNTs, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 3 nm y 9 nm.

El sustrato puede comprender un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cu, Ni, plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Al y zeolita. Alternativamente, el sustrato puede comprender un material recubierto con un material en capas 2D, donde el material en capas 2D es Nitruro de Boro (BN), Disulfuro de Molibdeno (MoS_2), seleniuro de molibdeno (MoSe) o Sulfuro de tungsteno (WS_2). Preferiblemente, el sustrato tiene al menos 10 micrómetros de espesor en sección transversal, y más preferiblemente tiene entre 10 micrómetros y 100 mm en sección transversal, o más. Por ejemplo, para aplicaciones de semiconductores, el sustrato puede ser de 10 μm a 2mm, y para aplicaciones más grandes, el sustrato puede tener una sección transversal mayor que 50 mm.

Preferiblemente, se dispone una capa de soporte entre la capa de catalizador y el sustrato. La capa de soporte puede comprender un material seleccionado de un grupo que consiste en: Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Cobre (Cu), Aluminio (Al), Tungsteno (W), Paladio (Pd), Oro (Au), Plata (Ag), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN) y Nitruro de Titanio (TiN). La capa de soporte puede comprender al menos dos capas, donde cada capa comprende una composición diferente. Por ejemplo, la capa de soporte puede comprender combinaciones seleccionadas de un grupo que consiste en: TiN/Al, Ti/TiN, Ta/TaN, Ta/TiN, TiN/Ta, Ti/Cu/TiN/Al o Ti/Cu/TiN/Al, etc. La capa de soporte puede tener una sección transversal de entre 2 nm y 400 nm.

Preferiblemente, la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), poliimida, plásticos, politetrafluoroetileno (PTFE), PDMS (Polidimetilsiloxano), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr) y polímeros, como parileno (poli(p-xilileno)), poliestireno, poliácrlato, polietileno, tereftalato de polietileno (PET), etc. La capa protectora también puede seleccionarse entre materiales en capas 2D, donde el material en capas 2D es BN, MoS_2 , MoSe o WS_2 . Preferiblemente, sin embargo, la capa protectora comprende Nitruro de Titanio (TiN). Como tal, la capa protectora puede tener entre 1 nm y 500 nm en sección transversal. Preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 1 nm y 100 nm. Más preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 3.5 nm y 17 nm.

La pila de capas puede comprender la estructura Sub:[Cat:Pro]_n, donde Sub corresponde a un sustrato, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Preferiblemente, las capas de catalizador y protectora se disponen alternativamente sobre el sustrato. Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, y (v) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Cat:Pro]₂, o (i) un sustrato, (ii) una capa de catalizador, (iii) una capa protectora, (iv) una capa de catalizador, (v) una capa protectora, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estarían representadas por Sub:[Cat:Pro]₃, y así sucesivamente, dependiendo del número requerido de capas.

Alternativamente, la pila de capas puede comprender la estructura Sub:[Sup:Cat:Pro]_n, donde Sub corresponde a un sustrato, Sup corresponde a una capa de soporte, Cat corresponde a la capa de catalizador y Pro corresponde a la capa protectora, y n es mayor que 1. En algunas realizaciones, n puede ser 2, 3, 4 o 5, o más. En otras realizaciones, n puede ser al menos 10, 50, 100, 150, 200 o más. Por ejemplo, la pila de capas puede comprender: (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, y (vii) una capa protectora, que estaría representada por Sub:[Sup:Cat:Pro]₂, o (i) un sustrato, (ii) una capa de soporte, (iii) una capa de catalizador, (iv) una capa protectora, (v) una capa de soporte, (vi) una capa de catalizador, (vii) una capa protectora, (viii) una capa de soporte, (ix) una capa de catalizador, y (x) una capa protectora, que estaría representada por Sub:[Sup:Cat:Pro]₃, y así sucesivamente, dependiendo del número de capas requerido.

Preferiblemente, el paso (b) del procedimiento del tercer aspecto comprende hacer crecer el grafeno o los CNT en un sistema de deposición (CVD) química de vapor. El proceso se puede realizar en cualquier forma de CVD, incluida la CVD térmica (TCVD), la CVD mejorada con plasma (PECVD) o la CVD fototérmica (PTCVD). Preferiblemente, se puede utilizar PTCVD donde la energía óptica es entregada a la pila de capas como radiación infrarroja, preferiblemente desde arriba del sustrato. Por ejemplo, se pueden utilizar lámparas IR mientras la muestra de la pila de capas se coloca en un plato refrigerado por agua. Preferiblemente, una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas se calienta a una temperatura de al menos 500 °C, 600 °C, 700 °C o al menos 800 °C. Una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas se puede calentar hasta 1100 °C. Preferiblemente, la masa del sustrato provisto de la pila de capas permanece a una temperatura inferior a 600 °C, 470 °C o inferior a 250 °C. La temperatura de la mayor parte de la muestra se

puede registrar mediante un pirómetro dispuesto hacia una superficie inferior del sustrato. La temperatura del sustrato provisto de la pila de capas puede controlarse principalmente mediante la energía eléctrica suministrada a las lámparas ópticas, los gases utilizados y la presión de los gases en la cámara. Si la energía suministrada a la cámara es por otro medio, será necesario optimizarla para acoplar la energía correcta al sistema. Se notará que la conductividad térmica de los gases en la cámara también jugará un papel importante en la cinética de la energía térmica.

Preferiblemente, el crecimiento de grafeno o CNTs comprende el pretratamiento del sustrato provisto de la pila de capas a una temperatura en masa del sustrato por debajo de 470 °C, preferiblemente en Hidrógeno (H₂) que fluye. También se pueden utilizar otros gases como Argón (Ar), Nitrógeno (N₂), Helio (He), NH₃, etc. También se puede utilizar un pretratamiento catalítico asistido por plasma o basado en productos químicos. Preferiblemente, el H₂ que fluye se entrega entre 25 - 500 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), más preferiblemente aproximadamente 100 sccm. Preferiblemente, este paso se lleva a cabo a una presión entre 0.1 Torr y 7600 Torr, preferiblemente aproximadamente 2 Torr. Preferiblemente, el paso de precalentamiento se mantiene durante aproximadamente 1 - 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 5-15 minutos, lo más preferiblemente aproximadamente 10 minutos.

Preferiblemente, en realizaciones en las que se hace crecer grafeno, la temperatura del sustrato en masa está entre 350 - 650 °C (preferiblemente con una temperatura de la superficie superior de entre 550-1100 °C), preferiblemente alrededor de 460 °C. Alternativamente, en realizaciones en las que se hacen crecer CNTs, la temperatura a granel está preferiblemente en el intervalo de 250 - 500 °C (preferiblemente con una temperatura de la superficie superior entre 350 - 850 °C).

El crecimiento de grafeno o CNTs puede comprender el uso de una materia prima de carbono como Acetileno (C₂H₂), Etileno (C₂H₄), Metano (CH₄), Monóxido de Carbono (CO), alcanfor, naftaleno, ferroceno, benceno, etanol o cualquier otra materia prima de carbono. Preferiblemente, el crecimiento del grafeno o CNTs comprende el uso de C₂H₂ como materia prima de carbono. preferiblemente, esto se mantiene durante aproximadamente 0.1 - 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 2 - 8 minutos, lo más preferiblemente aproximadamente 5 min. La materia prima de carbono puede ser entregada a entre 5 - 500 sccm. Preferiblemente, la materia prima de carbono se entrega a alrededor de 10 sccm.

También se proporciona un procedimiento para el crecimiento de grafeno y/o CNT modelados en un arreglo de catalizador enterrado, comprendiendo el procedimiento:

- a) depositar una capa protectora sobre un sustrato que define una superficie de fijación entre ellos;
- b) depositar una capa adicional sobre la capa protectora;
- c) modelar litográficamente la capa siguiente;
- d) realizar el grabado de la capa adicional; y
- e) permitir que el grafeno/CNTs crezcan en la superficie de fijación.

La superficie de fijación para el grafeno o los CNTs puede disponerse adyacente a la capa protectora. El sustrato puede por sí mismo ser capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o CNTs desde la superficie de fijación.

En esta realización, la frase "catalizador enterrado" puede referirse a un arreglo donde el sustrato, que es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o CNTs, se suministra debajo de una capa adicional, donde la capa adicional está configurada para estar modelada litográficamente.

Sin embargo, en una realización preferida, se puede depositar una capa de catalizador sobre el sustrato, antes de la deposición de la capa protectora, en donde la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs desde la superficie de fijación.

En esta realización, la frase "catalizador enterrado" puede referirse a un arreglo donde el catalizador se proporciona debajo de una capa adicional, donde la capa adicional está configurada para estar modelada litográficamente.

El procedimiento acorde se puede utilizar únicamente para el crecimiento de grafeno modelado. Alternativamente, el procedimiento puede usarse únicamente para el crecimiento de CNT modelado. En otra alternativa, el procedimiento puede utilizarse para el crecimiento combinado de CNT modelado y grafeno. El crecimiento combinado de CNT modelado y grafeno con patrones puede comprender un crecimiento combinado de CNT y grafeno con patrones de varios niveles. La pila de capas se puede configurar de tal manera que los CNTs y el grafeno resultantes estén configurados para actuar como interconexiones horizontales y verticales.

La capa adicional puede ser un dieléctrico tal como Dióxido de Silicio (SiO_2), óxidos dopados con F (SiO:F), óxidos dopados con C (SiO:C), SOG (vidrio aplicado por giro), polímeros (poliimidas, polímeros aromáticos, parileno, PTFE, etc.) o un metal tal como Cu, Al, W, Au, Ag, etc. La capa adicional puede tener entre 1 nm a 500 nm en sección transversal. Alternativamente, la capa adicional puede tener más de 500 nm en sección transversal. La capa adicional es preferiblemente de dióxido de silicio.

El sustrato puede comprender un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Al, Ni, Cu, plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs) y zeolita. Alternativamente, el sustrato puede comprender un material recubierto con un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es Nitruro de Boro (BN), Disulfuro de Molibdeno (MoS_2), Seleniuro de Molibdeno (MoSe) o Sulfuro de tungsteno (WS_2). Preferiblemente, el sustrato comprende silicio. Alternativamente, cuando el sustrato es capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs, el sustrato comprende níquel (Ni), cobre (Cu), hierro (Fe) o acero.

Preferiblemente, el procedimiento comprende depositar una capa de soporte sobre el sustrato, preferiblemente antes de que se haya depositado la capa de catalizador. Preferiblemente, la capa de soporte comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Cobre (Cu), Aluminio (Al), Tungsteno (W), Paladio (Pd), Oro (Au), Plata (Ag), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN) y Nitruro de Titanio (TiN). La capa de soporte puede comprender al menos dos capas, en donde cada capa comprende una composición diferente. Por ejemplo, la capa de soporte puede comprender combinaciones seleccionadas de un grupo que consiste en: TiN/Al, Ti/TiN, Ta/TaN, Ta/TiN, TiN/Ta o Ti/Cu/TiN/Al, etc. La capa de soporte puede tener una sección transversal de entre 2 nm y 400 nm.

Preferiblemente, la capa de catalizador comprende Cobre (Cu), Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), carburos, Plata (Ag), Oro (Au), acero o un material compuesto de dos o más de los materiales mencionados anteriormente. Una capa de catalizador preferida comprende Fe. Preferiblemente, la capa de catalizador comprende una película de 1 nm a 500 nm en sección transversal. Preferiblemente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de grafeno, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 200 nm y 500 nm. Alternativamente, cuando la pila de capas está destinada al crecimiento de CNTs, la capa de catalizador tiene una sección transversal de entre 3 nm y 9 nm. En una realización preferida, el catalizador comprende posteriormente una película de alrededor de 3 nm en sección transversal.

Preferiblemente, la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), poliimida, plásticos, politetrafluoroetileno (PTFE), PDMS (Polidimetilsiloxano), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr) y polímeros, tales como parileno (poli(p - xilileno)), poliestireno, poliacrilato, polietileno, Tereftalato de polietileno (PET), etc. La capa protectora también se puede seleccionar entre materiales en capas 2D, en donde el material en capas 2D es como BN, MoS_2 , MoSe o WS_2 . Preferiblemente, la capa protectora comprende Nitruro de Titanio (TiN). Preferiblemente, la capa protectora comprende una película de 1 nm - 500 nm en sección transversal. Más preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 3.5 nm y 17 nm. En una realización preferida, la capa protectora comprende una película de alrededor de 7 nm en sección transversal.

Las capas podrían depositarse mediante fuente de grupo, evaporarse mediante un haz de electrones, evaporarse térmicamente, depositarse desde una solución, evaporarse desde una solución, implantarse mediante iones, revestirse por centrifugación, depositarse químicamente mediante vapor, depositarse químicamente mediante vapor de plasma, depositarse o electrodeponerse por inmersión en plasma. Preferiblemente, la o cada capa adicional, capa de soporte, capa de catalizador y/o capa protectora se deposita mediante pulverización catódica. Las diferentes capas se depositan preferiblemente de forma secuencial sobre el sustrato en un ambiente inerte sin romper el vacío. De esta manera se evita ventajosamente la exposición de la capa de catalizador a la atmósfera.

Preferiblemente, el grabado comprende grabado por ion reactivo o grabado con sustancias químicas húmedas utilizando reactivos de grabado gaseosos tales como CF_4 , SF_6 , O_2 , NH_3 , CHF_3 , Cl_2 , Bromuro de Hidrógeno (HBr), Tricloruro de boro (BCl_3), CHCl_3 , etc., o sustancias químicas húmedas tales como HCl, HNO_3 , H_2O_2 , NH_4OH , HF, BHF, KOH, NaOH, CH_3COOH , H_3PO_4 , etc. Preferiblemente, el grabado comprende grabado por ion reactivo y el reactivo de grabado comprende CF_4 suministrado a entre 5 - 200 sccm, más preferiblemente alrededor de 30 sccm, junto con Ar suministrado a entre 5 - 500 sccm, más preferiblemente alrededor de 10 sccm. Preferiblemente, el paso (d) del procedimiento se mantiene durante aproximadamente 1 - 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 5 - 15 minutos, lo más preferiblemente aproximadamente 10 minutos. Preferiblemente, el paso (d) del procedimiento se realiza a una presión de entre 30 - 150 mTorr, más preferiblemente una presión de aproximadamente 60 mTorr, y a una potencia de RF de entre 50 - 200 vatios, más preferiblemente una potencia de RF de aproximadamente 100 vatios.

Preferiblemente, el paso (e) del procedimiento se puede realizar en cualquier forma de CVD, incluida la CVD térmica (TCVD), la CVD mejorada con plasma (PECVD) o la CVD fototérmica (PTCVD). Preferiblemente, el paso (e) se realiza en un sistema de deposición (PTCVD) química de vapor fototérmica. Preferiblemente, la

energía óptica se entrega a la pila de capas como radiación infrarroja, preferiblemente desde arriba del sustrato. Por ejemplo, se pueden utilizar lámparas IR mientras la muestra de la pila de capas se coloca en un plato refrigerado por agua. Preferiblemente, una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas se calienta a una temperatura de al menos 500 °C, 600 °C, 700 °C o al menos 800 °C. Una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas se puede calentar hasta 1100 °C. Preferiblemente, la masa del sustrato provisto de la pila de capas permanece a una temperatura inferior a 650 °C, 470 °C o inferior a 250 °C. La temperatura de la mayor parte de la muestra se puede registrar mediante un pirómetro dispuesto hacia una superficie inferior del sustrato. La temperatura del sustrato provisto de la pila de capas puede controlarse principalmente mediante la energía eléctrica suministrada a las lámparas ópticas, los gases utilizados y la presión de los gases en la cámara. Se notará que la conductividad térmica de los gases en la cámara también desempeñará un papel importante en la cinética de la energía térmica. Si la energía suministrada a la cámara es por otro medio, será necesario optimizarlo para acoplar la energía correcta al sistema.

Preferiblemente, el crecimiento de grafeno y/o CNTs comprende el pretratamiento del sustrato provisto de la pila de capas a una temperatura en masa del sustrato por debajo de 470 °C, preferiblemente en H₂ que fluye. También se pueden utilizar otros gases como Ar, N₂, He, NH₃, etc. También se puede utilizar un pretratamiento catalítico asistido por plasma o basado en productos químicos. Preferiblemente, la temperatura a granel está entre 250 °C - 650 °C. preferiblemente, el H₂ que fluye se entrega a entre 25 - 500 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), lo más preferiblemente alrededor de 100 sccm. Preferiblemente, este paso se lleva a cabo a una presión de aproximadamente 0.1 - 7600 Torr, preferiblemente aproximadamente 2 Torr. Preferiblemente, el paso de precalentamiento se mantiene durante aproximadamente 1 - 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 5 - 15 minutos, lo más preferiblemente aproximadamente 10 minutos.

Preferiblemente, el crecimiento del grafeno y/o CNTs se lleva a cabo utilizando una materia prima de carbono, tal como C₂H₂, C₂H₄, CH₄, CO, CO₂, alcanfor, naftaleno, Ferroceno, benceno, etanol o también puede utilizarse cualquier otra materia prima de carbono. Preferiblemente, el crecimiento del grafeno y/o CNTs comprende el uso de C₂H₂ como materia prima de carbono. Preferiblemente, esto se mantiene durante aproximadamente 1 - 60 minutos, más preferiblemente aproximadamente 2 - 8 minutos, lo más preferiblemente aproximadamente 5 min. Preferiblemente, la materia prima de carbono puede suministrarse entre 5 - 500 sccm. Preferiblemente, la materia prima de carbono se suministra a alrededor de 10 sccm.

Preferiblemente, la fabricación de grafeno y/o CNT comprende un paso final:

f) Depósito y modelado de una capa superior.

La capa superior puede comprender un dieléctrico tal como SiO₂, óxidos dopados con F (SiO₂:F), óxidos dopados con C (SiO₂:C), SOG (vidrio aplicado por giro), polímeros, tales como poliimidas, polímeros aromáticos, parileno, PTFE, etc., o un metal tal como Cu, Al, W, Au, Ag, etc. Preferiblemente, la capa superior comprende una película de Al. La película de Al puede configurarse para actuar como un contacto metálico superior. La capa superior puede tener una sección transversal de 10 - 1000 nm. La capa superior tiene preferiblemente una sección transversal de aproximadamente 300 nm.

También se proporciona un procedimiento para hacer crecer nanotubos (CNTs) de carbono, el procedimiento comprende:

a) proporcionar una pila de capas que comprende un sustrato, una capa protectora y una superficie de fijación dispuesta entre ellos, en donde la capa protectora está configurada para permitir la difusión de carbono a través de ella hasta la superficie de fijación; y

b) permitir que los CNTs crezcan desde la superficie de fijación y separen al menos una porción de la capa protectora de la pila de capas.

Utilizando este procedimiento se crean estructuras 3D.

En una realización preferida, el crecimiento de CNT hace que la porción de la capa protectora se separe de la superficie de fijación. Por lo tanto, en una realización preferida, la estructura resultante comprende CNTs intercalados entre la superficie de fijación y la capa protectora.

Alternativamente, la capa protectora comprende al menos dos subcapas, y el crecimiento de CNT puede provocar que una primera subcapa protectora se separe de una segunda subcapa protectora. Por lo tanto, en esta realización, la estructura resultante comprende CNTs intercalados entre la superficie de fijación y la primera subcapa protectora, y la segunda subcapa protectora permanece adyacente a la superficie de fijación.

Preferiblemente, la pila de capas que se utiliza es la definida respecto al primer aspecto.

Preferiblemente, la capa protectora comprende al menos un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitrato de Titanio (TiN), Titanio (Ti), poliimida, plásticos, politetrafluoroetileno (PTFE), PDMS (Polidimetilsiloxano), Tantalio (Ta), Nitrato de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr) y

polímeros, tales como parileno (poli(p-xilileno)), poliestireno, poliacrilato, polietileno, Tereftalato de polietileno (PET), etc. La capa protectora también se puede seleccionar entre materiales en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MoS₂, MoSe o WS₂. Preferiblemente, sin embargo, al menos la parte de la capa protectora que se torna separada de la pila de capas comprende un material polimérico. Como tal, la capa protectora puede tener entre 1 nm y 500 nm en sección transversal. Preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 1 nm y 100 nm. Más preferiblemente, la capa protectora tiene una sección transversal entre 3.5 nm y 17 nm.

Preferiblemente, el procedimiento de crecimiento de los CNTs comprende utilizar el procedimiento del tercer aspecto.

- 10 Los inventores han demostrado en los Ejemplos que la pila de capas podría utilizarse para el crecimiento combinado de grafeno y CNTs, que pueden actuar como interconexiones horizontales y verticales.

Por lo tanto, se proporciona un procedimiento para la fabricación de un circuito integrado o un interconector de placa de circuito impreso basado en grafeno y/o CNT, en donde el procedimiento comprende:

a) proporcionar una pluralidad de pilas de capas como se define respecto al primer aspecto; y

- 15 b) hacer crecer el grafeno y/o los CNTs a partir de las superficies de fijación de manera que el grafeno y/o los CNTs estén configurados para actuar como una interconexión horizontal y vertical.

Preferiblemente, la modelación de los CNTs y el grafeno se realiza como se definió anteriormente. Preferiblemente, la estructuración 3D de CNTs se realiza como se definió anteriormente. Preferiblemente, se hacen crecer los CNTs y/o el grafeno utilizando el procedimiento del tercer aspecto.

- 20 Preferiblemente, la pluralidad de pilas de capas está configurada para permitir el crecimiento combinado de grafeno y CNTs.

El Ejemplo 8 describe el uso de la metodología para hacer crecer CNTs o grafeno en cavidades dentro de un sistema de pila de capas.

- 25 De este modo, se proporciona una pila de capas para el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, en donde la pila de capas comprende un sustrato, una capa protectora, una cavidad provista dentro de la pila de capas y una superficie de fijación, en donde la capa protectora está configurada para permitir la difusión de carbono a través de la misma, tanto a la cavidad como a la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crecen desde la superficie de fijación.

- 30 En una realización, la superficie de fijación para los CNTs o el grafeno está dispuesta dentro de la cavidad, opuesta a la capa protectora. El sustrato puede por sí mismo ser capaz de catalizar el crecimiento de los CNTs o grafeno desde la superficie de fijación.

- 35 Por lo tanto, en una realización, la pila de capas comprende un sustrato, en donde el sustrato define una hendidura en una superficie del mismo, una capa protectora dispuesta adyacente al sustrato y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de grafeno o CNT está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad opuesta a la capa protectora.

- 40 En una realización preferida, la pila de capas comprende una capa adicional dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, en donde la capa adicional define una hendidura y la capa protectora está dispuesta sobre la hendidura para formar la cavidad. Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa adicional dispuesta adyacente al sustrato, en donde la capa adicional y el sustrato definen una hendidura, una capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de grafeno o CNT está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad opuesta a la capa protectora.

- 45 Preferiblemente, la pila de capas comprende una capa de catalizador dispuesta en el lado opuesto de la cavidad a la capa protectora, en donde la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento de los CNTs o grafeno desde la superficie de fijación.

- 50 Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente al sustrato, una capa adicional dispuesta adyacente a la capa de catalizador, en donde la capa adicional y la capa de catalizador definen una hendidura, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.

Preferiblemente, la pila de capas comprende una capa de soporte dispuesta entre la capa de catalizador y el sustrato.

- Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte, una capa adicional dispuesta adyacente a la capa de catalizador, en donde la capa adicional y la capa de catalizador definen una hendidura, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.
- Preferiblemente, la pila de capas comprende dos capas protectoras, en donde la primera capa protectora está dispuesta entre la capa de catalizador y la capa adicional, y la segunda capa protectora está dispuesta sobre la hendidura, definida por la capa adicional, para formar la cavidad.
- Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa de soporte opcional dispuesta adyacente al sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte cuando se proporciona, o en realizaciones donde no se proporciona la capa de soporte, la capa de catalizador se dispondrá adyacente al sustrato, una primera capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador, una capa adicional dispuesta adyacente a la primera capa protectora, en donde la capa adicional y la primera capa protectora definen una hendidura, y una segunda capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno se dispone preferiblemente adyacente a la capa de catalizador.
- En una realización alternativa, la pila de capas comprende una capa de catalizador dispuesta entre la capa protectora y la cavidad en donde la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento de los CNTs o grafeno desde la superficie de fijación.
- Por lo tanto, en una realización alternativa, la pila de capas comprende un sustrato, en donde el sustrato define una hendidura en una superficie del mismo, una capa de catalizador dispuesta adyacente al sustrato y sobre la hendidura para formar una cavidad, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.
- En una realización preferida, la pila de capas comprende una capa adicional dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, en donde la capa adicional define una hendidura y la capa de catalizador está dispuesta sobre la hendidura para formar la cavidad.
- Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa adicional dispuesta adyacente al sustrato, en donde la capa adicional y el sustrato definen una hendidura, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.
- En otra realización alternativa, la pila de capas comprende dos superficies de fijación. Preferiblemente, las dos superficies de fijación se proporcionan en lados opuestos de la cavidad. Preferiblemente, cuando se proporcionan dos superficies de fijación dentro de la pila de capas, la primera superficie de fijación está adyacente a una primera capa de catalizador y la segunda superficie de fijación está adyacente a una segunda capa de catalizador.
- Por lo tanto, en una realización alternativa adicional, la pila de capas comprende un sustrato, una primera capa de catalizador dispuesta adyacente al sustrato, una capa adicional dispuesta adyacente a la primera capa de catalizador, en donde la capa adicional y la primera capa de catalizador definen una hendidura, una segunda capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad, y una capa protectora dispuesta adyacente a la segunda capa de catalizador. En esta realización, la primera superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la primera capa de catalizador, y la segunda superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente con la cavidad, adyacente a la segunda capa de catalizador.
- Preferiblemente, la pila de capas comprende una capa de soporte dispuesta entre la primera capa de catalizador y el sustrato.
- Preferiblemente, la pila de capas comprende tres capas protectoras, en donde la primera capa protectora está dispuesta entre la primera capa de catalizador y la capa adicional, y la segunda capa protectora está dispuesta entre la capa adicional y la segunda capa de catalizador, y la tercera capa protectora está dispuesta adyacente a la segunda capa de catalizador.
- Por lo tanto, en una realización preferida, la pila de capas comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una primera capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte, una primera capa protectora dispuesta adyacente a la primera capa de catalizador, una capa adicional dispuesta adyacente a la primera capa protectora, en donde la capa adicional y la primera capa protectora definen una hendidura, una segunda capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la

hendidura para formar una cavidad, una segunda capa de catalizador dispuesta adyacente a la segunda capa protectora y una tercera capa protectora dispuesta adyacente a la segunda capa de catalizador. En esta realización, la primera superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente entre la primera capa de catalizador y la primera capa protectora, y la segunda superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente entre la segunda capa de catalizador y la segunda capa protectora.

La capa adicional puede comprender un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cobre (Cu), Níquel (Ni), plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Aluminio (Al), zeolita y Dióxido de Silicio (SiO_2). Preferiblemente, la capa adicional comprende Dióxido de Silicio. La capa adicional puede tener una sección transversal de al menos 1 nm. Preferiblemente, la capa adicional tiene entre 1 nm y 1000 nm en sección transversal, y más preferiblemente tiene aproximadamente 500 nm en sección transversal.

Preferiblemente, la pila de capas es como se define respecto al primer aspecto.

También se prevé el uso de la pila de capas para el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono.

Todos los rasgos descritos en este documento (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos), y/o todos los pasos de cualquier procedimiento o proceso así divulgado, pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de dichos rasgos y/o pasos sean mutuamente excluyentes.

Para una mejor comprensión de la invención, y para mostrar cómo se pueden llevar a cabo realizaciones de la misma, se hará referencia ahora, a modo de ejemplos, a las Figuras adjuntas, en las que:-

La Figura 1a muestra el esquema general adoptado en la técnica anterior para el crecimiento de grafeno o nanotubos de carbono (CNT's) donde el catalizador permanece susceptible al envenenamiento atmosférico;

La Figura 1b muestra un esquema de catalizador protegido de acuerdo con una realización de la invención para el crecimiento de grafeno o CNTs donde el catalizador está protegido por una tapa exterior o capa protectora;

La Figura 2a - d son gráficos (a la izquierda) que muestran los espectros Raman (longitud de onda del láser de 514 nm) de grafeno como creció, sobre sustratos de acero y las estructuras de capas esquemáticas correspondientes (a la derecha);

La Figura 3a - b son gráficos que muestran los picos 2D magnificados de las Figuras 2a y 2c;

La Figura 4a - c son gráficos que muestran los espectros Raman (longitud de onda del láser de 514 nm) del grafeno como creció en sustratos de Si y las estructuras de capas esquemáticas correspondientes;

La Figura 5 muestra una estructura de capas de otra realización del esquema de catalizador protegido de la invención;

La Figura 6 muestra imágenes de microscopio (SEM) electrónico de barrido de CNTs que crecieron a 400 °C, utilizando el esquema de catalizador protegido, donde las muestras mostradas consisten en una película de Hierro (Fe) de 3 nm o 6 nm protegida por una película de Nitruro de Titanio (TiN) de 3.5 nm o 7 nm, como se indica en las imágenes, la barra de escala en una fila es la misma para ambas imágenes;

La Figura 7 muestra imágenes SEM de CNTs que crecieron utilizando el esquema de catalizador protegido, donde las muestras mostradas consisten en una película de Fe de 3 nm, protegida por una película de TiN de espesores: 3.5 nm, 7 nm o 17 nm y el crecimiento de los CNTs se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de masa del sustrato de 375 - 440 °C, como se indica en las imágenes, la barra de escala en una fila es la misma para todas las imágenes;

La Figura 8 muestra imágenes SEM de CNTs que crecieron utilizando un esquema de catalizador protegido, donde las muestras consisten en película de Fe de 6 nm, protegida por una película de TiN de espesores: 3.5 nm, 7 nm y 17 nm y el crecimiento de los CNTs se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de masa del sustrato de 375 - 440 °C, como se indica en las imágenes, la barra de escala en una fila es la misma para todas las imágenes;

La Figura 9 muestra imágenes SEM de CNTs que crecieron utilizando el esquema de catalizador protegido, donde las muestras mostradas consisten en película de Fe de 9 nm, protegidas por una película de TiN de espesores: 3.5 nm, 7 nm y 17 nm y el crecimiento de los CNTs se lleva a cabo en el intervalo de temperatura de masa del sustrato de 375 - 440 °C, como se indica en las imágenes, la barra de escala en una fila es la misma para todas las imágenes;

- La Figura 10 muestra una serie de gráficos que muestran los espectros Raman de los CNTs que crecieron en Fe de 3 nm protegidos por una película de TiN de 3.5 nm, 7 nm y 17 nm a diversas temperaturas;
- La Figura 11a muestra una micrografía SEM de CNTs que crecieron utilizando la aproximación general enseñada en la técnica anterior, depositando Fe de 3 nm sobre una estructura de TiN/Al antes de la aplicación de ultrasonido;
- La Figura 11b muestra una micrografía SEM de una muestra de la Figura 10a después de colocar la muestra en un baño de aplicación de ultrasonido durante 1 minuto utilizando el 100 % de la potencia del equipo de ultrasonido;
- La Figura 11c muestra una micrografía SEM de una muestra donde los CNTs se hicieron crecer en un catalizador de Fe de 3 nm protegido con una capa de TiN de 3.5 nm y la muestra se colocó posteriormente en un baño de aplicación de ultrasonido durante 1 minuto utilizando el 100 % de la potencia del equipo de ultrasonido;
- La Figura 11d muestra una imagen magnificada de la muestra de la figura 10c;
- La Figura 11e muestra una micrografía SEM de una muestra donde los CNTs se hicieron crecer en Fe de 3 nm protegido con TiN de 7 nm y la muestra se colocó posteriormente en un baño de aplicación de ultrasonido durante 1 minuto utilizando el 100 % de la potencia del equipo de ultrasonido;
- La Figura 11f muestra una imagen magnificada de la muestra de la Figura 10e;
- La Figura 12a es un esquema del mecanismo de mejora de la adhesión propuesto en el esquema de catalizador protegido para CNTs;
- La Figura 12b es un esquema del mecanismo de mejora de la adhesión propuesto en el esquema de catalizador protegido para grafeno;
- La Figura 13a es una estructura de capas esquemática donde Fe de 6 nm está tapado con una capa de TiN de 100 nm, ambas depositadas sobre capas de TiN/Al (50/10 nm) y la estructura está modelada mediante un proceso de despegue;
- La Figura 13b es una imagen SEM de sección transversal (inclinada 45°) donde los CNTs se hacen crecer utilizando el esquema de catalizador protegido en cuadrados modelados;
- La Figura 13c es una imagen magnificada de la imagen SEM de la sección transversal de la Figura 13b;
- La Figura 13d es una imagen aún más magnificada de la imagen SEM de la sección transversal de las Figuras 13b y 13c;
- La Figura 14a es una ilustración del crecimiento de CNT como resultado de la deposición del catalizador en la pared lateral;
- La Figura 14b es una ilustración del crecimiento deseado de CNT donde todos los tubos se originan en la superficie de fondo de una vía a la densidad más alta posible;
- La Figura 15 es un esquema del flujo del proceso para la fabricación de vías basadas en CNT utilizando el esquema de catalizador protegido y el esquema general adoptado en la técnica anterior;
- La Figura 16a es una micrografía SEM de CNTs que crecieron en vías utilizando un esquema de catalizador protegido;
- La Figura 16b es un gráfico que muestra las características de corriente-voltaje de 100 vías basadas en CNT en una estructura de cadena fabricada a través de esquema de catalizador protegido y las vías fabricadas a través de un esquema general adoptado en la técnica anterior;
- La Figura 16c es un esquema que muestra cómo se puede utilizar un esquema de catalizador protegido para hacer crecer una combinación de grafeno y CNTs para que actúen como interconexiones horizontales y verticales respectivamente;
- La Figura 17 muestra un esquema de catalizador protegido de acuerdo con una realización de la invención para el crecimiento de CNTs donde el catalizador está protegido por una capa protectora o de tapado que comprende una película de Ti, TaN, Cr, Au, Ag o Pd;
- La Figura 18 muestra imágenes SEM de CNTs que se hicieron crecer utilizando el esquema de catalizador protegido de la Figura 17 en un sistema de CVD (deposición química de vapor) fototérmica;

La Figura 19 muestra espectros Raman de CNTs que se hicieron crecer utilizando el esquema de catalizador protegido de la Figura 17 en un sistema CVD fototérmico;

La Figura 20a es un esquema que muestra una pila de capas utilizada para hacer crecer CNTs;

5 La Figura 20b es un esquema que muestra la pila de capas de la Figura 20b donde la capa protectora de poliimida se ha levantado debido al crecimiento de CNTs;

La Figura 20c es una imagen SEM que muestra la capa protectora de poliimida levantada con el crecimiento de los CNTs;

La Figura 21 muestra imágenes SEM de CNTs que se hicieron crecer utilizando el esquema de catalizador protegido de la Figura 17 en un sistema de CVD térmico;

10 La Figura 22 muestra los espectros Raman de los CNTs que se hicieron crecer utilizando el esquema de catalizador protegido de la Figura 17 en un sistema de CVD térmico;

La Figura 23a es un esquema que muestra una pila de capas destinada a ser utilizada en el crecimiento de CNTs o grafeno, con una cavidad provista dentro de la pila de capas;

15 La Figura 23b es un esquema que muestra la pila de capas de la Figura 23a en donde se han hecho crecer CNTs para llenar la cavidad;

La Figura 24a es un esquema que muestra una realización alternativa de una pila de capas destinada a usarse en el crecimiento de CNTs o grafeno, con una cavidad provista dentro de la pila de capas; y

La Figura 24b es un esquema que muestra la pila de capas de la Figura 24a en donde se han hecho crecer CNTs para llenar la cavidad.

20 La Figura 25a es un esquema que muestra una realización alternativa de una pila de capas destinada a usarse en el crecimiento de CNTs o grafeno, con una cavidad proporcionada dentro de la pila de capas;

La Figura 25b es un esquema que muestra la pila de capas de la Figura 25a en donde se han hecho crecer CNTs para llenar la cavidad;

25 La Figura 26a es un esquema que muestra una realización alternativa de una pila de capas destinada a usarse en el crecimiento de CNTs o grafeno, con una cavidad provista dentro de la pila de capas; y

La Figura 26b es un esquema que muestra la pila de capas de la Figura 26a en donde se han hecho crecer CNTs para llenar la cavidad.

Ejemplos:

30 Los inventores han desarrollado un proceso denominado el "esquema de catalizador protegido", donde un catalizador se tapa con una capa protectora exterior. La capa protectora puede consistir en, pero sin limitarse a, materiales tales como Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), poliimida, Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (Ta₃N₅), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd) o Cromo (Cr). La capa protectora permite la difusión de carbono a través de ella para el crecimiento de grafeno/CNTs mientras todavía protege al catalizador del envenenamiento y también ofrece una mejor adhesión del material que ha crecido (grafeno/CNTs) al sustrato. La capa protectora también
35 puede diseñarse para que se levante con el crecimiento de CNT, revelando estructuras 3D. El esquema de catalizador protegido se puede utilizar adicionalmente en procesos de grabado en los que se requiere proteger el catalizador de ataques de agentes de grabado, mediante el uso de capas protectoras.

Ejemplos en los que el esquema de catalizador protegido es particularmente útil incluyen:

40 1. Situaciones en las que se desea que una lámina de grafeno actúe como una capa de barrera para proteger los materiales anfitriones del ataque ácido u oxidación. Por ejemplo, una lámina de grafeno fijada de manera confiable a superficies metálicas es altamente deseable en recubrimientos metálicos para que actúen como estructuras resistentes a la corrosión. Esto puede ser para láminas metálicas delgadas utilizadas en aplicaciones como vehículos/techos, así como para estructuras a granel como aceros reforzados, vigas o maquinaria, etc.

45 2. donde se requiere material de alta calidad para estructuras y/o aplicaciones que dependen de la alta conductividad y movilidad del grafeno/CNTs, tales como en transistores de alta velocidad, interconexiones basadas en grafeno/CNT, electrodos conductores transparentes, celdas de combustible, membranas y electrodos, dispositivos de espín, MEMs, pantallas de emisión de campo, electrodos libres de corrosión, fabricación de dispositivos programables in situ, etc. El esquema de catalizador protegido protege toda la
50 estructura de las impurezas ambientales y del proceso y permite el crecimiento del material de alta calidad necesario.

3. Cuando se requiere el grabado de una película, como una capa dieléctrica o metálica recubierta sobre un catalizador, manteniendo al mismo tiempo el catalizador protegido del ataque del agente de grabado. El esquema de catalizador protegido de la invención permite esto y es la única ruta para obtener un crecimiento de alta densidad de CNTs o la siembra de grafeno para desafiar los requisitos de conducción actuales para futuras interconexiones que reemplacen al cobre. La aproximación utilizada anteriormente plantea problemas de confiabilidad debido a su escasa adhesión al sustrato, baja densidad y crecimiento parásito del material en las paredes laterales.

4. El esquema de catalizador protegido se puede utilizar para fabricar estructuras 3D basadas en grafeno/CNT. Esto puede permitir la producción de conchas o recubrimientos de grafeno/CNT de alta calidad en formas predefinidas, donde el catalizador tiene una capa protectora sobre la cual se hacen crecer el grafeno/CNTs hasta alcanzar las dimensiones y formas requeridas.

La técnica anterior enseña que el crecimiento por CVD de grafeno o CNTs implica la descomposición de la materia prima de hidrocarburos a altas temperaturas (700 - 1100 °C) en un catalizador metálico. [3] El grafeno generalmente se hace crecer directamente sobre Cobre (Cu) o Níquel (Ni) o una mezcla de láminas de ambos metales que sirven como catalizador y sustrato sin ninguna capa de soporte. [2] Otros materiales catalizadores comúnmente utilizados para el crecimiento de grafeno son Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh) y carburos. [4, 5] En el caso de los nanotubos de carbono, los materiales catalizadores comúnmente utilizados son Fe, Ni y Co. [6] Otros materiales como Cobre (Cu), Plata (Ag), Oro (Au), Pt y Pd también se han utilizado como catalizadores para el crecimiento de CNT. Los sustratos comúnmente utilizados para el crecimiento de CNT son Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, zeolita, etc., y los materiales de soporte comúnmente utilizados son Dióxido de Silicio (SiO_2), Al_2O_3 , Cu, Aluminio (Al), Ta, TaN, TiN, etc. [6, 7]

La Figura 1(a) ilustra la composición general de las capas utilizadas en la técnica anterior donde el catalizador siempre está en la parte superior (es decir, afuera) y por lo tanto directamente expuesto a la materia prima de hidrocarburos durante el proceso de CVD de grafeno o CNTs. Como se discutió anteriormente, antes del proceso de crecimiento, la capa de catalizador permanece susceptible al envenenamiento ambiental.

Alternativamente, la figura 1(b) muestra la composición general del "esquema de catalizador protegido" de la invención, aunque se entenderá fácilmente que el catalizador y la capa de soporte podrían combinarse en una sola capa. Aquí, un catalizador está tapado por una capa protectora que protege al catalizador de las impurezas ambientales antes del proceso de crecimiento, así como de las impurezas del proceso. En el esquema de catalizador protegido, los radicales de carbono se difunden a través de la capa de tapado para el crecimiento de grafeno o CNTs. El crecimiento del grafeno se inicia debajo de la capa protectora/de tapado, mientras los CNTs sobresalen a través o levantan la capa de tapado. El material que ha crecido utilizando el esquema de catalizador protegido ha mostrado mejor adhesión al sustrato, adecuado para muchas aplicaciones, incluidos recubrimientos metálicos resistentes a la corrosión y nanocapas de carbono conectadas eléctrica/térmicamente al sustrato.

Ejemplo 1: Crecimiento de grafeno utilizando el esquema de catalizador protegido

Se demostró el crecimiento de grafeno utilizando el esquema de catalizador protegido en dos sustratos diferentes, a saber, láminas de acero ordinarias de 1 mm de espesor y Si. Para los sustratos de Si, se eligieron dos materiales catalizadores, Fe (200 nm) y Ni (100 nm), mientras para los sustratos de acero solo se utilizó Fe (200 nm). Se utilizó una película de TiN de 7 nm como la capa protectora/de tapado del catalizador para ambos sustratos. A modo de comparación, el crecimiento del grafeno también se realizó sin una capa protectora/de tapado del catalizador. Los esquemas de las respectivas estructuras de capas se muestran en la Figura 2 y la Figura 4. Todos los materiales fueron depositados mediante pulverización catódica sobre los sustratos utilizando las condiciones resumidas en la Tabla 1.

Tabla 1 - Condiciones de deposición utilizadas para diferentes materiales en un kit de pulverización catódica JLS - Design MPS 500. Cualquier unidad de procesamiento de pulverización catódica, evaporación, electrodeposición o solución se puede utilizar para producir la estructura de capas para el crecimiento de grafeno o CNTs.

Material	Voltaje (V)	Corriente (A)	Potencia (EN)	Ar (sccm)	N ₂ (sccm)	Presión (mTorr)	Tasa (nm/min)
TiN	390	0.69	270	25	20	4	3.33
Fe	300	0.20	60	25	-	4	3
Ni	294	0.20	60	25	-	4	3
Al	380	0.31	120	25	-	4	4

El crecimiento de grafeno se llevó a cabo en un sistema de deposición (PTCVD) química de vapor fototérmica [8 - 11]. En PTCVD, la energía óptica se suministra desde la parte superior mediante lámparas IR situadas en la cabeza de la cámara, mientras la muestra se coloca en un plato refrigerado por agua. En esta disposición, la superficie superior de una muestra alcanza una temperatura de alrededor de 800 °C, mientras la masa de la muestra permanece por debajo de los 470 °C. [11] La temperatura de la masa de una muestra se registra mediante un pirómetro presente en el lado de fondo del sustrato. La temperatura de una muestra está controlada principalmente por la energía eléctrica suministrada a las lámparas ópticas, los gases utilizados y la presión de los gases en la cámara. [8] La conductividad térmica de los gases en la cámara también juega un papel importante en la cinética de la energía térmica. Las muestras se precalientan a 460 °C (temperatura de masa del sustrato) en un flujo de H₂ (100 sccm) durante 10 min a una presión de 2 Torr y el crecimiento del grafeno se lleva a cabo durante 5 min utilizando C₂H₂ (10 sccm) como materia prima de carbono. Las muestras se caracterizan utilizando un espectroscopio Raman Renishaw Systems 2000 utilizando una fuente de excitación láser de 514 nm.

Los espectros Raman del grafeno como creció sobre sustratos de acero y las estructuras de capas correspondientes se ilustran gráficamente en la figura 2, donde la figura 2(a, c) son los espectros del grafeno que creció utilizando el esquema de catalizador protegido, y la figura 2(b, d) son los espectros del grafeno que creció utilizando el diseño generalmente adoptado en la técnica anterior.

Se observan rasgos Raman de primer y segundo orden bien definidos: los picos D alrededor de 1350 cm⁻¹, el pico G alrededor de 1580 cm⁻¹ y los picos 2D alrededor de 2700 cm⁻¹. El pico D es inducido por defectos y su intensidad aumenta con el aumento de los defectos estructurales en el material o debido a la presencia de carbono amorfo. [12] El rasgo más fuerte de los espectros Raman es el pico G, que está asociado con las vibraciones E_{2g} activas Raman de los átomos de carbono con enlaces sp² y, por lo tanto, su presencia es la firma de la grafitización en el material. Su intensidad aumenta a medida que aumenta el grado de grafitización en el material, por lo tanto, la relación de intensidad del pico G y el pico D (I_D/I_G) se utiliza frecuentemente como una medida de la calidad de un material similar al grafito. [13] Por lo tanto, los bajos valores I_D/I_G (por debajo de 0.26) calculados a partir de los espectros Raman son indicativos de una alta calidad estructural del grafeno como creció. La calidad del grafeno mejora aún más cuando se utilizan bicapas de TiN/Al (15/10 nm) bajo un catalizador de Fe, como lo indican los valores I_D/I_G más bajos de 0.11 y 0.05 en la figura 2(c) y la figura 2(d), respectivamente. El pico 2D es el sobretono del pico D, pero su intensidad es independiente de los defectos, ya que en este proceso Raman de segundo orden, ambos eventos de dispersión están asociados con fonones, al contrario del pico D, donde uno de cada dos eventos de dispersión está relacionado con defecto. [12] La forma y la altura respectiva del pico 2D respecto al pico G (I_G/I_{2D}) están asociadas al acoplamiento entre capas de estructuras de bandas electrónicas de varias capas de láminas de grafeno, respectivamente. [14 - 16] Los valores de I_G/I_{2D} en la Figura 2(a - c) son 0.24 - 1.2, lo que corresponde a 1 - 3 capas de grafeno, mientras el valor de I_G/I_{2D} en la Figura 2(d) es 1.6, lo que corresponde a grafeno de varias capas. [14, 15] El I_G/I_{2D} (0.24) de la muestra con la capa de TiN de tapado del catalizador (figura 2(a)) muestra las características del grafeno de una sola capa (SLG), mientras el I_G/I_{2D} (1.23) de la muestra sin la capa de tapado del catalizador (figura 2(b)) corresponde al grafeno de pocas capas (FLG). De manera similar, el espectro Raman de la muestra dada en la figura 2(c) (con capa de tapado) corresponde a grafeno de pocas capas, mientras el espectro dado en la figura 2(d) (sin capa de tapado) corresponde a grafeno de varias capas. Esto implica que la capa (TiN) de tapado también se puede utilizar para limitar o controlar el número de capas de grafeno.

El pico 2D en un espectro Raman de grafito es más amplio y tiene dos componentes, lo que se explica con la ayuda del acoplamiento entre capas de la estructura de la banda electrónica en el grafito. [14] SLG siempre muestra un único pico lorentziano 2D estrecho debido a la ausencia de otras capas de grafeno. La Figura 3(a) y (b) muestran los picos 2D magnificados de los espectros Raman de la figura 2 (a) y (c), respectivamente. El FWHM (máximo de mitad de ancho completo) nítido de 26 cm⁻¹ y la forma Lorentziana única del pico en la figura 3(a) confirman aún más el crecimiento del grafeno de una sola capa en el sustrato de acero utilizando la metodología propuesta. Un FWHM estrecho de 48 cm⁻¹ y una forma lorentziana única del pico 2D en la Figura 3(b) indican la ausencia de acoplamiento entre capas de las estructuras de banda electrónica en grafeno FLG, lo que concuerda con Reina *et al.* [17] quienes lo afirmaron como un efecto positivo para mantener las propiedades intrínsecas de SLG en cada capa de FLG.

Los espectros Raman del grafeno que creció sobre un sustrato de Si y los esquemas correspondientes de las estructuras de capa se ilustran en la figura 4. Todos los espectros muestran picos Raman bien definidos, incluidos los picos D alrededor de 1345 cm⁻¹, los picos G alrededor de 1580 cm⁻¹ y los picos 2D alrededor de 2700 cm⁻¹. La Figura 4(a) y (c) son los espectros Raman del grafeno como creció, utilizando el esquema de catalizador protegido, donde se utilizan dos materiales catalizadores, Fe (figura 4(a)) y Ni (figura 4(c)), para mostrar la versatilidad del "esquema de catalizador protegido". La Figura 4(b) muestra el espectro Raman del grafeno como creció, utilizando el esquema general con un catalizador de Fe. Se logra una calidad relativamente alta del material como creció, utilizando el catalizador de Fe, en comparación con el uso del catalizador de Ni, como lo indican los valores I_D/I_G más bajos en la Figura 4 (a, b). Los valores de I_G/I_{2D} y la

forma de los picos 2D revelan que el crecimiento de FLG ocurrió en la Figura 4(a, b), mientras se espera el crecimiento del grafeno de varias capas en la Figura 4(c).

Ejemplo 2: Crecimiento de CNTs utilizando el esquema de catalizador protegido

La estructura de capas utilizada para el crecimiento de CNT utilizando el esquema de catalizador protegido se muestra en la figura 5. Se deposita mediante pulverización catódica una capa de 50 nm de película de TiN sobre un sustrato de n-Si, seguido de la deposición de una película de Al de 10 nm. Sobre la bicapa TiN/Al se deposita una capa de Fe (como un catalizador) y se tapa por una película de TiN.

Se depositan tres espesores de películas de Fe: 3 nm, 6 nm y 9 nm sobre diversas muestras y para cada uno de los espesores de Fe, se depositan tres espesores de películas de TiN: 3.5 nm, 7 nm y 17 nm, para demostrar la versatilidad del esquema de catalizador protegido. Todas las películas de una muestra se depositan secuencialmente en un ambiente de gas inerte sin romper el vacío. Esto se realizó utilizando el kit de pulverización catódica MPS 500 de JLS - Design, que permitió la deposición secuencial de hasta cuatro objetivos metálicos en una sola ejecución sin romper el vacío. De esta manera se evita la exposición del catalizador a la atmósfera.

El crecimiento de los nanotubos de carbono se llevó a cabo en el sistema PTCVD a una presión de 2 Torr de H_2 (100 sccm)/ C_2H_2 (10 sccm), en un intervalo de temperatura de masa del sustrato de 375 °C - 440 °C. El tratamiento térmico de las muestras se realizó primero en el ambiente de H_2 y luego se llevó a cabo el crecimiento de los CNTs durante 5 minutos utilizando 10 sccm de C_2H_2 .

En la Figura 6 se muestran imágenes SEM de los CNTs que crecieron a una temperatura de sustrato de 400 °C, utilizando el esquema de catalizador protegido para las muestras que contienen Fe de 3 nm y 6 nm protegido por películas de TiN de 3.5 nm y 7 nm. En todas las imágenes se pueden observar CNTs alineados verticalmente con una densidad de área de $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$. La tasa de crecimiento de los CNTs que crecieron en Fe de 3 nm protegidos por una película de TiN de 3.5 nm, es de 2 $\mu\text{m}/\text{min}$, mientras para las tres muestras restantes en las imágenes la tasa de crecimiento es de alrededor de 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. La tasa de crecimiento lograda es mayor en comparación con otros informes sobre el crecimiento de CNT a bajas temperaturas en capas metálicas. [18 - 20] La demostración del crecimiento de CNT en el esquema de catalizador protegido es de suma importancia debido a los beneficios potenciales asociados con esto, incluida la prevención de la oxidación del catalizador.

La Figura 7 muestra las micrografías SEM de los CNTs que crecieron, en función de la temperatura, en Fe de 3 nm protegidos por películas de TiN de 3.5 a 17 nm de espesor. Las Figuras 6 y 7 muestran un crecimiento denso y alineado verticalmente de CNT para todas las muestras en el intervalo de temperatura de 375 - 400 °C. Sin embargo, se observó que la alineación vertical y la densidad de los CNTs se degradaron para temperaturas más altas (420 - 440 °C), lo que puede deberse al envenenamiento parcial de las nanopartículas del catalizador. El efecto es particularmente prominente en las muestras que contienen películas más gruesas de TiN; se pueden observar CNTs dispersos correspondientes a TiN de 17 nm.

Se repitió el experimento, aumentando el espesor del catalizador de Fe, a 6 nm y 9 nm manteniendo idénticos los parámetros restantes.

Las imágenes SEM de las muestras que contienen Fe de 6 nm se muestran en la figura 8 y las imágenes de Fe de 9 nm se muestran en la Figura 9. El crecimiento de CNTs para películas de Fe más gruesas (6 nm y 9 nm) muestra un efecto casi invertido respecto a la temperatura en comparación con la Figura 7, es decir, crecimiento pobre o nulo a temperatura más baja (375 °C) y crecimiento mejorado para temperaturas más altas (420 - 440 °C). Se pueden observar CNTs casi alineados verticalmente y relativamente densos, para una capa de tapado de TiN más gruesa (7 nm y 17 nm) a temperaturas más altas, en contraste con la Figura 7. Esto implica que la degradación del perfil de crecimiento de CNT debido al envenenamiento parcial del catalizador se puede mejorar aumentando el espesor de la película del catalizador de Fe.

Los CNTs que crecieron utilizando Fe de 3 nm son relativamente limpios, pero a medida que aumenta el espesor del Fe, también aumenta la contaminación de los CNTs con partículas de catalizador. De manera interesante, la contaminación de los CNTs se debe únicamente a las películas de Fe más gruesas y no a la película de TiN, ya que el nivel de contaminación se puede observar de forma similar correspondiente a los distintos espesores de TiN en la Figura 7, donde se utiliza catalizador de Fe de 3 nm. Esto implica que la película de TiN permanece en el fondo de la muestra, lo que puede resultar en una mejor adhesión de los CNTs al sustrato.

La Figura 10 contiene los espectros Raman de los CNTs que crecieron en Fe de 3 nm protegidos por la película de TiN de 3.5 nm, 7 nm y 17 nm en el intervalo de temperatura de 375 - 420 °C. El análisis SEM y la presencia de picos G bien definidos junto con los picos 2D en los espectros Raman confirman la síntesis de CNTs. La relación I_D/I_G de 0.73 lograda en el esquema de catalizador protegido a una temperatura de masa del sustrato de 400 °C para una capa de tapado de TiN de 3.5 nm, es comparable a la de los CNTs que crecieron a 700 °C en condiciones de crecimiento de CVD térmico o de pared caliente estándar. [21, 22]

Ejemplo 3 - Medición de la mejora de la adhesión de los CNTs utilizando el esquema de catalizador protegido

Con el fin de estimar la mejora de la adhesión de los CNTs que crecieron, utilizando el esquema de catalizador protegido, se realizó una prueba comparativa basada en la aplicación de ultrasonido de las muestras. Los CNTs que crecieron en un sustrato utilizando la aproximación general (sin proteger el catalizador) se pueden eliminar fácilmente al someter la muestra a un baño de ultrasonido, debido a su mala adhesión al sustrato. A modo de comparación, se preparó una muestra en donde los CNTs se hicieron crecer utilizando la aproximación general (sin la capa de tapado superior de TiN en la Figura 5) y los CNTs resultantes se muestran en la Figura 11(a).

Para la prueba del baño de aplicación de ultrasonido, se seleccionaron dos muestras de CNT que crecieron a 400 °C (mostradas en la Figura 6) en Fe de 3 nm: Fe protegido por TiN de 3.5 nm y por TiN de 7 nm. Las tres muestras (dos del esquema de catalizador protegido y una de la aproximación general) se sumergieron en viales separados de metanol y se realizó una aplicación de ultrasonido durante un minuto utilizando el 100% de la potencia del equipo de ultrasonido (limpiador ultrasónico Qi-100 de Ultrawave). Las imágenes SEM de las muestras después del baño de aplicación de ultrasonido se presentan en la Figura 11(b - f). Se eliminan todos los CNTs de la muestra en donde se hicieron crecer los CNTs utilizando la aproximación general (Figura 11(b)), se observa una eliminación parcial de los CNTs para la muestra que contiene una capa de tapado de TiN de 3.5 nm (Figura 11(c, d)) y no se observa eliminación de CNTs para la muestra que contiene una capa de recubrimiento de TiN de 7 nm (Figura 11(e, f)). De esta manera, se logra una mejor fijación del CNT al sustrato utilizando el esquema de catalizador protegido. Esto también es aplicable en el caso del crecimiento del grafeno, como se explica a continuación. Se incrementó la adhesión de los CNTs al sustrato incrementando el espesor de la capa de tapado de TiN, lo que proporciona un campo abierto para ajustar la fijación del sustrato - CNT de acuerdo con los requisitos. También se puede observar un fenómeno general de densificación de CNT en un disolvente que destruye la alineación vertical de los CNTs. [23]

Como se declaró anteriormente, todo el material de la película de recubrimiento protector que consiste en TiN (capa de tapado) permanece en el fondo de la muestra (es decir, no se levanta con los CNTs en crecimiento) y el crecimiento de los CNTs comienza debajo de la capa de TiN, ya que el catalizador está debajo de la capa de tapado de TiN. En este escenario, cada CNT habría estado envuelto por la capa de tapado de TiN en su raíz, como se ilustra en la Figura 12(a), lo que puede ser el mecanismo de fuerte fijación de los CNTs con el sustrato. Esto también explica por qué se observa una mayor fijación de los CNTs al sustrato en la muestra que contiene una capa de tapado de TiN más gruesa (7 nm); las películas más gruesas envuelven una mayor área superficial de los CNTs. El mismo concepto de mejora de la adhesión se puede extender al crecimiento del grafeno utilizando el esquema de catalizador protegido, es decir, el crecimiento del grafeno debería ocurrir en el catalizador debajo de la capa de tapado (TiN), lo que mejoraría su adhesión. Esto se ilustra en la Figura 12(b).

Se nota que los CNTs se pueden hacer crecer con un aumento adicional en el espesor de la capa de tapado de TiN, lo que puede mejorar aún más la fijación de los CNTs. Como ejemplo de esto se presenta el crecimiento de CNTs en Fe de 6 nm tapado con una capa de TiN de 100 nm a 440 °C. El esquema de la estructura de capas se muestra en la Figura 13(a), donde se deposita mediante pulverización catódica Fe de 6 nm tapado con TiN de 100 nm, sobre capas de TiN/Al (50/10 nm) y toda la estructura se modela en cuadrados de 100 x 100 μm^2 , utilizando un proceso de despegue. El crecimiento de CNT en esta muestra se lleva a cabo a 440 °C (temperatura de masa del sustrato) a una presión de 2 Torr de $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ (100/10 sccm) utilizando el sistema PTCVD. Los CNTs como crecieron se muestran en la Figura 13(b - c). Se puede observar en la imagen SEM de la sección transversal de la muestra dada en la Figura 13(b, c) que las almohadillas cuadradas que crecieron con CNT permanecieron sin cortar durante la escisión de la muestra con un punzón de diamante, lo que indica su alta resistencia. La resistencia de las almohadillas puede deberse a la formación del material compuesto CNT-TiN mientras los CNTs crecieron a través de la capa de tapado de TiN. La demostración de tales estructuras robustas basadas en CNT es muy importante y se puede emplear en diversas aplicaciones, como dispositivos electrónicos basados en CNT, interconexiones de circuitos integrados, electrodos libres de corrosión, materiales compuestos de alta resistencia, electrodos supercondensadores, electrodos para celdas solares, electrodos de celdas de combustible, etc.

Ejemplo 4 - Fabricación de vías basadas en CNT

Uno de los beneficios clave de utilizar CNTs en vías (interconexiones verticales) y otros dispositivos electrónicos es su alta relación de aspecto y la capacidad de crecer desde el fondo. El llenado de vías con una alta relación de aspecto mediante un esquema de llenado de metal de arriba hacia abajo convencional se ha considerado uno de los principales desafíos de la tecnología de interconexión. [24] La alta relación de aspecto de los CNTs y la aproximación de crecimiento del fondo - arriba se pueden aprovechar para diseñar vías de alta relación de aspecto con alta certeza de conexión (entre las capas metálicas superior y de fondo). Sin embargo, la deposición del catalizador para el crecimiento de CNT en el fondo de una vía con una relación de aspecto alta es un desafío.

Generalmente, la deposición del catalizador en vías con alta relación de aspecto se lleva a cabo utilizando el esquema de deposición de arriba - abajo convencional, que no solo da como resultado la deposición en la pared lateral sino que también se reduce cierta cantidad de catalizador que llega al fondo. [18] La deposición en la pared lateral del catalizador da como resultado el crecimiento parásito de CNTs originado en el material dieléctrico, como SiO₂, que no puede participar en la conducción eléctrica, y también obstaculiza el crecimiento de CNTs que crecen desde el fondo, [18] como se representa en la Figura 14(a). Por lo tanto, se requiere una técnica adecuada que permita el crecimiento de CNT originándose únicamente en la superficie de fondo de una vía, como se ilustra en la Figura 14(b). Una aproximación (conocida como la aproximación del catalizador enterrado) es depositar la película de catalizador antes de la deposición de SiO₂ y el modelado. Sin embargo, proteger la delgada capa de catalizador deteniendo con precisión el grabado en la película de catalizador en el modelado posterior de SiO₂, es un desafío. El esquema de catalizador protegido no solo proporciona una solución compatible con CMOS a todos los problemas mencionados anteriormente, sino que también puede ser un gran avance para muchas áreas de aplicación potenciales de los nanotubos de carbono y el grafeno.

En la Figura 15 se muestra un esquema del flujo del proceso para la fabricación de estructuras de vía basadas en CNT utilizando el esquema de catalizador protegido y el esquema general. Una pila (M1) de capas de Ti (30 nm), Cu (150 nm), TiN (50 nm) y Al (10 nm) se deposita como líneas metálicas de fondo sobre el sustrato de n-Si. En el caso del esquema de catalizador protegido, se deposita un catalizador de Fe de 3 nm sobre M1 seguido de la deposición de una película de TiN de 7 nm como capa protectora del catalizador (paso 2). Todas estas capas se depositan secuencialmente en un solo recorrido sin romper el vacío. Se deposita mediante pulverización catódica una película de SiO₂ de 300 nm y se modela litográficamente para definir vías en M1 (paso 3). Debido a la capa protectora de TiN, el catalizador permaneció protegido durante el grabado iónico reactivo de la capa de SiO₂, que se realiza durante 10 minutos utilizando CF₄ (30 sccm) y Ar (10 sccm) a una presión de 60 mTorr y una potencia de RF de 100 vatios. En el esquema general, una película de SiO₂ de 300 nm es depositada sobre M1, modelada litográficamente y grabada hasta M1 (paso 2). Después de esto, se deposita por pulverización catódica un catalizador de Fe de 3 nm y luego se retira la fotorresistencia (paso 3).

El crecimiento de CNT se lleva a cabo en un sistema PTCVD utilizando una mezcla de H₂/C₂H₂ (100/10 sccm) a una presión de 2 Torr, mientras la temperatura de la masa del sustrato se mantiene a 400 °C. El tratamiento térmico del catalizador se realiza durante 10 minutos a una presión de 2 Torr en un ambiente de H₂ antes del crecimiento de los CNTs. Mediante la introducción de 10 sccm de C₂H₂, el crecimiento de los CNTs se lleva a cabo durante 5 minutos (paso 4). Se deposita mediante pulverización catódica una película de aluminio de 300 nm, se le modela y se graba como contacto metálico superior (no mostrado). Finalmente, se realizan mediciones eléctricas de las vías basadas en CNT.

La imagen SEM de los CNTs que crecieron en las vías utilizando un esquema de catalizador protegido se muestra en la Figura 16(a). Dado que el crecimiento de CNT ocurre solo desde el sitio del catalizador, todos los CNTs se originan en las tiras (M1) metálicas de fondo, lo que garantiza un contacto eléctrico confiable. Los CNTs están alineados verticalmente y son densos (~10⁹ cm⁻²), adecuados para su interconexión mediante aplicación. Las aplicaciones del crecimiento modelado utilizando un esquema de catalizador protegido no se limitan a las interconexiones basadas en CNT; en cambio, se pueden utilizar en el crecimiento modelado in situ programable de grafeno y CNTs para diversas estructuras 3D, así como para interconexiones horizontales y verticales combinadas basadas en grafeno y CNT. La Figura 16(b) muestra las características de corriente-voltaje de 100 vías basadas en CNT de dimensiones de 10 x 10 μm² fabricadas a través del esquema de catalizador protegido y a través del esquema general. En ambos casos se puede observar un comportamiento óhmico lineal con una mejora significativa en la conductividad de las vías basadas en CNT fabricadas a través de un esquema de catalizador protegido. La mejora en la conductividad se atribuye a la protección del catalizador contra el envenenamiento ambiental, tal como la oxidación, y al mayor número de CNTs disponibles para la conducción debido a la inhibición del crecimiento parásito de CNT desde las paredes laterales.

Además, el esquema de catalizador protegido se puede utilizar para el crecimiento combinado de grafeno y CNTs, para que actúen como interconexiones horizontales y verticales respectivamente, como se representa en la Figura 16(c).

Ejemplo 5: Uso de diferentes materiales para la capa de tapado

Los ejemplos anteriores se llevaron a cabo utilizando película de TiN como capa de tapado del catalizador. Sin embargo, como se discutió anteriormente, el TiN no es el único material que puede actuar como capa de tapado del catalizador. Cualquier material que permita la difusión del carbono hasta el catalizador puede ser utilizado en el esquema de catalizador protegido, para que actúe como capa de tapado del catalizador. Aquí demostramos las películas delgadas de Ti, TaN, Cr, Au, Ag y Pd como capa de tapado del catalizador. Solo se demuestra el crecimiento de CNTs, sin embargo, se comprenderá fácilmente que esto también es aplicable al crecimiento de grafeno.

La Figura 17 muestra un esquema de la estructura de capas utilizada en este ejemplo, donde se utilizan diferentes materiales como capa de tapado del catalizador. Se deposita mediante pulverización catódica una película de TiN de 50 nm sobre un sustrato de n-Si, seguido de la deposición de Al de 10 nm y de Fe de 3 nm

(catalizador), respectivamente. Una película de 5 ± 1 nm de Ti, TaN, Cr, Au, Ag y Pd es depositada separadamente por pulverización catódica sobre diferentes muestras, para que actúe como capa protectora del catalizador. El crecimiento de CNT se lleva a cabo a 420°C (temperatura de masa del sustrato) en un sistema PTCVD, utilizando una mezcla de $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ (100/10 sccm) a una presión de 2 Torr. El tratamiento térmico del catalizador se realiza durante 10 minutos en un ambiente de H_2 antes del crecimiento de los CNTs. Se utiliza C_2H_2 (10 sccm) como gas fuente de carbono para el crecimiento de CNTs y el crecimiento se lleva a cabo durante 5 minutos.

En la Figura 18 se muestran imágenes SEM de los CNTs que crecieron en un sustrato de n-Si utilizando un esquema de catalizador protegido donde se utilizan películas delgadas (5 ± 1) de diversos materiales para actuar como capa de tapado del catalizador. Se logra un crecimiento alineado verticalmente de CNTs en las muestras donde se utiliza una capa de tapado de Ti y Cr, mientras se observa un crecimiento de CNT enredado para el resto de los materiales de la capa de tapado. Se observa un crecimiento escaso de CNTs y la formación de partículas de Au en la capa de recubrimiento del catalizador a base de Au, mientras se pueden observar protuberancias de CNT en la capa de recubrimiento a base de Pd que pueden haber resultado del envolvimiento de Pd alrededor de los CNTs en crecimiento. Los diferentes perfiles de crecimiento de CNT, correspondientes a los diversos materiales de la capa de tapado del catalizador, proporcionan una mayor versatilidad del esquema de catalizador protegido que se puede adaptar de acuerdo con los diversos requisitos de aplicación.

Los espectros Raman (longitud de onda de láser de 514 nm) de CNT que crecieron en un sustrato de Si utilizando un esquema de catalizador protegido, donde se utiliza una película de 5 ± 1 nm de Ti, Cr, Au, Ag, Pd y TaN como capa de tapado del catalizador, se muestran en la Figura 19. En los espectros se pueden observar picos Raman bien definidos, incluyendo los picos D alrededor de 1345 cm^{-1} , el pico G alrededor de 1580 cm^{-1} y los picos 2D alrededor de 2700 cm^{-1} . La presencia de picos G bien desarrollados alrededor de 1580 cm^{-1} indica que el material (CNTs) como fue depositado, está grafitizado para todos los materiales de la capa de tapado. Sin embargo, los valores I_D/I_G indican que la calidad de los CNTs depende del material de la capa de tapado. Las muestras con capas de tapado a base de Pd y Au dan como resultado una calidad relativamente pobre ($I_D/I_G = 1.1\text{--}1.5$) de los CNTs, mientras las muestras con capas de tapado a base de Ti, Ag y Cr produjeron una calidad promedio ($I_D/I_G = 0.68\text{--}0.75$) de los CNTs. La muestra que contiene una capa de recubrimiento basada en TaN dio como resultado un crecimiento de CNTs de alta calidad ($I_D/I_G = 0.49$).

Ejemplo 6 - Estructuras 3D

Se ha demostrado que el material y el espesor de la capa protectora se pueden seleccionar y optimizar para dar diversas configuraciones al grafeno y/o CNTs que se van a hacer crecer. Por ejemplo, cuando se utiliza una capa protectora basada en TiN, los CNTs como crecieron sobresalen a través de la capa de TiN y se observa una mayor adhesión de los CNTs con el sustrato. Esto se discute en el Ejemplo 3, arriba, y se muestra en las Figuras 11 y 13. Sin embargo, cuando se utiliza Pd como capa protectora, se logran protuberancias de CNT envueltas con Pd como se puede observar en la Figura 18. Por ello, se pueden seleccionar el material y el espesor de la capa protectora para crear materiales con funcionalidades adecuadas para una variedad de aplicaciones.

Aquí, demostramos el uso del esquema de catalizador protegido, para revelar estructuras 3D que pueden usarse para el modelado programable en 3D in situ.

Se depositó por pulverización catódica una pila de capas de TiN/Al/Fe (50/10/3 (nm)) sobre un sustrato de n-Si seguido del recubrimiento por centrifugación de una película de poliimida (PI-5878) de alrededor de $3\text{ }\mu\text{m}$ de espesor, como se muestra esquemáticamente en la Figura 20(a). El espesor de la película de poliimida se redujo a 500 nm mediante grabado con plasma de oxígeno. El crecimiento de CNT se llevó a cabo en un sistema PTCVD utilizando $\text{C}_2\text{H}_2/\text{H}_2$ (10/100 sccm) a una presión de 2 Torr y una temperatura de masa del sustrato de 400°C . El tratamiento térmico de la muestra se realizó en un ambiente de H_2 durante 10 minutos seguido del crecimiento de CNT durante 5 minutos.

La película de poliimida se levantó con el crecimiento de los CNTs como se muestra esquemáticamente en la Figura 20(b) y se puede observar en la imagen SEM que se muestra en la Figura 20(c), que muestra la sección transversal de la muestra (inclinada 45°) donde la película de poliimida se puede ver en la parte superior de los CNTs como crecieron. También se pueden utilizar otros polímeros y materiales plásticos como una capa protectora.

Se forma una estructura 3D cuando la película de poliimida se levanta debido al crecimiento de los CNTs. De acuerdo con ello, la capa protectora se ha separado de la superficie de fijación debido al crecimiento de los CNTs.

En uso, al menos dos materiales diferentes podrían formar la capa protectora de una pila de capas. En una realización, la capa protectora podría comprender subcapas de TiN/poliimida, donde antes del crecimiento de CNT la subcapa de TiN está situada adyacente a la superficie de fijación y la subcapa de poliimida está situada adyacente a la subcapa de TiN. Cuando crecieran CNTs, esto provocaría que la subcapa de poliimida se

levantara y se separara de la subcapa de TiN, que permanecería adyacente a la superficie de fijación. Ventajosamente, la subcapa de TiN mejoraría la adhesión de los CNTs y la subcapa de poliimida formaría una estructura 3D.

En una realización alternativa, TiN podría proporcionar la capa protectora en una parte predefinida de la superficie de la pila de capas para el crecimiento de grafeno o CNTs y la película de poliimida podría proporcionar la capa protectora sobre el resto de la superficie de la pila de capas para el crecimiento de CNTs. Esto daría como resultado que las porciones predefinidas de la capa protectora, que comprendían poliimida, se levantarán cuando se hicieran crecer los CNTs, mientras la porción restante de la capa protectora permanecería adyacente a la superficie de fijación. Esto daría como resultado la formación de una estructura 3D cuando crecieran los CNT.

Alternativamente, esta aproximación podría combinarse con el grabado protector del catalizador, como se demuestra en el ejemplo 4. Esto también podría permitir que se definieran sitios de forma selectiva de modo que solo crecerá grafeno y se puedan definir sitios alternativos de modo que solo crecerán CNTs. A medida que la capa protectora se levanta en los sitios donde crecen los CNTs, pero no en los sitios donde crece el grafeno, se formará una estructura 3D.

Esta aproximación se puede utilizar en la tecnología CMOS (semiconductores de óxido metálico complementarios) o en el procesamiento de otros dispositivos electrónicos. Además, hará que los procesos sean más eficientes.

Al diseñar cuidadosamente estructuras donde partes de la estructura pueden incluir modelos 3D, como se describió anteriormente, y partes específicas pueden diseñarse para hacer crecer CNTs mientras otras partes están diseñadas para hacer crecer grafeno, esta tecnología podría usarse en circuitos integrados y/o dispositivos de tableros de circuitos impresos e interconexiones.

Ejemplo 7: Crecimiento de grafeno/CNT mediante CVD térmico

El crecimiento de grafeno/CNTs utilizando el esquema de catalizador protegido no se limita a un sistema PTCVD, en su lugar se puede utilizar cualquier tipo de CVD. A modo de ejemplo, aquí demostramos el crecimiento de CNTs utilizando el esquema de catalizador protegido en un sistema de CVD térmico. En este sistema, la platina (donde se monta la muestra) se calienta mediante un sistema de calentamiento con resistencia, que transfiere la energía térmica necesaria al catalizador para el crecimiento de nanomateriales de carbono. El crecimiento de CNT se lleva a cabo en varias muestras a 700 °C durante 10 minutos utilizando una mezcla de C_2H_2/H_2 (25/200 sccm) a una presión de cámara de 10 Torr. Las muestras se precalentaron durante 10 minutos en un ambiente de H_2 antes del crecimiento de los CNT. En este caso, toda la estructura, incluido el sustrato, se calienta a la temperatura necesaria para formar un núcleo en la nanoestructura de carbono.

La estructura de la capa es la misma que se muestra en el esquema de la Figura 17, donde se utilizan diferentes materiales como capa protectora del catalizador. Se deposita mediante pulverización catódica una película de TiN de 50 nm sobre un sustrato de n-Si, seguido de la deposición de Al de 10 nm y Fe de 3 nm (catalizador), respectivamente. Una película de 5 ± 1 nm de Ti, Ta, Cr, Au, Ag y Pd se deposita por pulverización catódica separadamente sobre diferentes muestras para que actúe como la capa protectora del catalizador. En la Figura 21 se muestran imágenes SEM de los CNTs que crecieron, utilizando un esquema de catalizador protegido en el sistema de CVD térmico. Se puede observar que diferentes capas protectoras dieron como resultado diferentes perfiles de los CNTs como crecieron. La capa protectora a base de Ti resultó en protuberancias de CNT, Ta resultó en CNTs dispersos, Cr resultó en CNTs densos y enredados, Au resultó en cuerdas de CNT, Ag resultó en protuberancias cortas de CNT y Pd resultó en CNTs enredados. Esto implica que se pueden seleccionar y optimizar diferentes materiales y condiciones de proceso para elegir entre diferentes perfiles de crecimiento de CNT de acuerdo con los requisitos de la aplicación.

Los espectros Raman (longitud de onda de láser de 514 nm) de los CNTs que crecieron utilizando el esquema de catalizador protegido en un sistema de CVD térmico se muestran en la Figura 22. Se pueden ver picos Raman bien definidos en los espectros, incluidos los picos D alrededor de 1345 cm^{-1} y el pico G alrededor de 1580 cm^{-1} . Cuando las capas protectoras están basadas en Ti, Ta y Cr, los picos 2D también se pueden observar alrededor de 2700 cm^{-1} . La presencia de picos G bien desarrollados alrededor de 1580 cm^{-1} indica que el material (CNTs) como fue depositado está grafitizado para todos los materiales de la capa protectora. Sin embargo, los diferentes valores I_D/I_G indican que la calidad de los CNTs depende del material de la capa protectora.

Ejemplo 8 - Crecimiento de CNT o grafeno en cavidades proporcionadas en la pila de capas

La Figura 23a es un esquema de una pila de capas provista de una cavidad. La pila de capas de la Figura 23a comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte, una capa adicional dispuesta adyacente a la capa de soporte, en donde la capa adicional y la capa de catalizador definen una hendidura, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie

de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.

Si se utiliza la pila de capas de la Figura 23a para hacer crecer CNTs desde la superficie de fijación, se puede controlar la longitud de los CNTs de tal manera que los CNTs se extiendan desde la superficie de fijación hasta la capa protectora, pero no se extiendan más allá, como se muestra en la Figura 23b. La cavidad puede estar al vacío o llena de gas. Preferiblemente la cavidad se llenará con un gas inerte.

La Figura 24a es un esquema de una realización alternativa de la pila de capas, que comprende dos capas protectoras. La pila de capas de la Figura 24a comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte, una primera capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador, una capa adicional dispuesta adyacente a la primera capa protectora, en donde la capa adicional y la primera capa protectora definen una hendidura, y una segunda capa protectora dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno se dispone preferiblemente adyacente a la capa de catalizador.

Al igual que con la realización anterior, si se utiliza la pila de capas de la Figura 24a para hacer crecer CNTs desde la superficie de fijación, la longitud de los CNTs se puede controlar de manera que los CNTs se extiendan desde la superficie de fijación hasta la capa protectora, pero no se extiendan más allá, como se muestra en la Figura 24b. La cavidad puede estar al vacío o llena de gas. Preferiblemente la cavidad se llenará con un gas inerte.

La Figura 25a es un esquema de otra realización alternativa de la pila de capas donde la capa de catalizador se proporciona en el lado opuesto de la cavidad al sustrato. La pila de capas de la Figura 25a comprende un sustrato, una capa adicional dispuesta adyacente al sustrato, en donde la capa adicional y el sustrato definen una hendidura, una capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad, y una capa protectora dispuesta adyacente a la capa de catalizador. En esta realización, la superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la capa de catalizador.

Si se utiliza la pila de capas de la Figura 25a para hacer crecer CNT desde la superficie de fijación, se puede controlar la longitud de los CNTs de tal manera que los CNTs se extiendan desde la superficie de fijación hasta la capa de sustrato, pero no se extiendan más allá, como se muestra en la Figura 25b. La cavidad puede estar al vacío o llena de gas. Preferiblemente la cavidad se llenará con un gas inerte.

La Figura 26a es un esquema de una realización alternativa final adicional de la pila de capas donde la pila de capas comprende dos superficies de fijación dispuestas en lados opuestos de la cavidad. La pila de capas de la Figura 26a comprende un sustrato, una capa de soporte dispuesta adyacente al sustrato, una primera capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa de soporte, una capa adicional dispuesta adyacente a la primera capa de catalizador, en donde la capa adicional y la primera capa de catalizador definen una hendidura, una segunda capa de catalizador dispuesta adyacente a la capa adicional y sobre la hendidura para formar una cavidad, y una capa protectora dispuesta adyacente a la segunda capa de catalizador. En esta realización, la primera superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente dentro de la cavidad, adyacente a la primera capa de catalizador, y la segunda superficie de fijación para el crecimiento de CNT o grafeno está dispuesta preferiblemente con la cavidad, adyacente a la segunda capa de catalizador.

Si se utiliza la pila de capas de la Figura 26a para hacer crecer CNTs a partir de las superficies de fijación, se puede controlar la longitud de los CNTs de tal manera que los CNTs se extiendan desde una superficie de fijación a la superficie de fijación opuesta, pero no se extiendan más allá. La Figura 26b muestra un esquema donde los CNTs han comenzado a crecer desde las dos superficies de fijación, pero aún no han crecido para alcanzar la superficie de fijación opuesta. Este aproximación podría dar como resultado una mayor densidad de CNTs en la cavidad. La cavidad puede estar al vacío o llena de gas. Preferiblemente la cavidad se llenará con un gas inerte.

Aunque no se muestra en las Figuras, se entenderá fácilmente que se pueden proporcionar capas protectoras adicionales adyacentes a cada una de las superficies de fijación.

Si bien se muestra en las Figuras 23, 24 y 26, el experto comprenderá fácilmente, a la luz de la descripción anterior, que la capa de soporte es opcional. Se podría proporcionar una pila de capas similar sin una capa de soporte. Además, se entenderá fácilmente que la capa de catalizador mostrada en las Figuras 23 y 24 y la primera capa de catalizador mostradas en la Figura 26 no son necesarias en realizaciones donde el sustrato es por sí mismo capaz de catalizar el crecimiento de los CNTs.

Para las realizaciones anteriores, la capa protectora puede comprender TiN, preferiblemente con una sección transversal de alrededor de 7 nm, y/o poliimida, preferiblemente con una sección transversal de alrededor de 500 nm. La capa de catalizador puede comprender Fe, preferiblemente con una sección transversal de alrededor de 3 nm. La capa de soporte puede comprender dos subcapas que comprenden TiN y Al,

preferiblemente con una sección transversal de alrededor de 50 nm y 10 nm respectivamente. La capa adicional puede comprender SiO₂, preferiblemente con una sección transversal de alrededor de 500 nm.

Los CNTs o grafeno se pueden hacer crecer, utilizando los procedimientos discutidos previamente, de modo que la o cada capa protectora permita la difusión de carbono a través de ella hacia la superficie de fijación o cada una de ellas. En consecuencia, los CNTs o el grafeno crecerán a partir de la superficie de fijación o de cada una de ellas.

Resumen

Se demuestra el esquema de "catalizador protegido" para el crecimiento de grafeno y CNTs, donde se utiliza una capa de tapado del catalizador, como Ti, TiN, Ta, TaN, Cr, Au, Ag y Pd, para proteger el catalizador. La capa de tapado no solo protege al catalizador del envenenamiento ambiental, sino que también permite la difusión de materia prima carbonácea a través de él, para el crecimiento de grafeno o nanotubos de carbono. El análisis de espectros Raman indica el crecimiento de capas únicas, pocas y múltiples de grafeno de alta calidad sobre sustratos de acero y Si, utilizando el esquema de catalizador protegido. También se logra un crecimiento denso ($\sim 10^9$ cm⁻²) y alineado verticalmente de CNTs, utilizando un esquema de catalizador protegido. El esquema propuesto se puede implementar en el crecimiento por CVD térmico tradicional de materiales de carbono u otros sistemas que permitan el acoplamiento de energía al catalizador, junto con una materia prima de carbono adecuada. La materia prima de carbono podría estar en forma gaseosa, líquida o sólida dentro de la estructura del sustrato propuesta. Los sustratos podrían tratarse previamente para incorporar la fuente de carbono. Una prueba de adhesión comparativa muestra que los CNTs que crecieron mediante el esquema de catalizador protegido se fijan más fuertemente a la superficie del sustrato y la fuerza de la fijación aumenta al aumentar el espesor de la capa de tapado de TiN. El esquema de catalizador protegido se utiliza con éxito para revelar la fabricación de vías basadas en CNT, donde el catalizador permaneció protegido del ataque de reactivo de grabado durante el grabado iónico reactivo de SiO₂. El esquema de catalizador protegido también se puede utilizar para revelar estructuras 3D, modelos y crecimiento simultáneo de grafeno-CNT. El esquema de catalizador protegido que se ha desarrollado es un gran avance en muchas áreas de aplicación potenciales del grafeno y los nanotubos de carbono, ya que protege al catalizador de la oxidación antes del crecimiento, mantiene la alta calidad y alta conductividad del material cultivado, permite el grabado de SiO₂ (u otros materiales dieléctricos) en un esquema de catalizador enterrado, mientras mantiene el catalizador protegido de los reactivos de grabado y mejora la adhesión del grafeno/CNTs en el material anfitrión.

Referencias

1. Wang, H.-X., et al., *Graphene in Light: Design, Synthesis and Applications of Photo-active Graphene and Graphene-Like Materials*. Small, 2013. 9(8): p. 1266-1283.
2. Zhang, Y., L. Zhang, and C. Zhou, *Review of Chemical Vapor Deposition of Graphene and Related Applications*. Accounts of Chemical Research, 2013. 46(10): p. 2329-2339.
3. Robertson, J., et al., *Synthesis of carbon nanotubes and graphene for VLSI interconnects*. Microelectronic Engineering, 2013. 107(0): p. 210-218.
4. Batzill, M., *The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects*. Surface Science Reports, 2012. 67(3-4): p. 83-115.
5. An, H., W.-J. Lee, and J. Jung, *Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD*. Current Applied Physics, 2011. 11(4, Supplement): p. S81-S85.
6. Seah, C.-M., S.-P. Chai, and A.R. Mohamed, *Synthesis of aligned carbon nanotubes*. Carbon, 2011. 49(14): p. 4613-4635.
7. Kumar, M. and Y. Ando, *Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2010. 10(6): p. 3739-3758.
8. Chen, G.Y., et al., *Growth of carbon nanotubes at temperatures compatible with integrated circuit technologies*. Carbon, 2011. 49(1): p. 280-285.
9. Tan, Y.Y., et al., *Photo-thermal chemical vapor deposition growth of graphene*. Carbon, 2012. 50(2): p. 668-673.
10. Shang, N.G., et al., *High-rate low-temperature growth of vertically aligned carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2010. 21(50): p. 6.
11. Ahmad, M., et al., *Efficient coupling of optical energy for rapid catalyzed nanomaterial growth: high-quality carbon nanotube synthesis at low substrate temperatures*. ACS applied materials & interfaces, 2013. 5(9): p. 3861-6.

12. Saito, R., et al., *Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes*. New Journal of Physics, 2003. 5: p. 1-157.
13. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. Journal of Chemical Physics, 1970. 53(3): p. 1126-1131.
- 5 14. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nature Nanotechnology, 2013. 8(4): p. 235-246.
15. Reina, A., et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2009. 9(1): p. 30-35.
- 10 16. Li, X., et al., *Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils*. Science, 2009. 324(5932): p. 1312-1314.
17. Reina, A., et al., *Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition*. Nano Letters, 2008. 9(1): p. 30-35.
18. van der Veen, M.H., et al., *Electrical characterization of CNT contacts with Cu Damascene top contact*. Microelectronic Engineering, 2013. 106: p. 106-111.
- 15 19. Nihei, M., et al., *Electrical properties of carbon nanotube bundles for future via interconnects*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 2005. 44(4A): p. 1626-1628.
- 20 20. Nessim, G.D., et al., *Low Temperature Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotubes with Electrical Contact to Metallic Substrates Enabled by Thermal Decomposition of the Carbon Feedstock*. Nano Letters, 2009. 9(10): p. 3398-3405.
21. Lee, Y.T., et al., *Temperature-dependent growth of carbon nanotubes by pyrolysis of ferrocene and acetylene in the range between 700 and 1000 degrees C*. Chemical Physics Letters, 2003. 372(5-6): p. 853-859.
- 25 22. Shamsudin, M.S., et al., *Effect of Synthesis Temperature on the Growth Iron-Filled Carbon Nanotubes as Evidenced by Structural, Micro-Raman, and Thermogravimetric Analyses*. Advances in Condensed Matter Physics, 2012.
23. Wang, T., et al., *Formation of three-dimensional carbon nanotube structures by controllable vapor densification*. Materials Letters, 2012. 78(0): p. 184-187.
24. ITRS, *International Technology Roadmap far Semiconductors, edición: Interconnect: Tables, Chapter*. 2011.

REIVINDICACIONES

1. Una pila de capas para el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, en donde la pila de capas comprende un sustrato, una capa de catalizador, una capa protectora y una superficie de fijación dispuesta entre la capa de catalizador y la capa protectora, en donde la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs, caracterizada porque la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr), y un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MOS_2 , MoSe o WS_2 , tiene una sección transversal de entre 1 nm y 500 nm y está configurado para permitir la difusión de carbono a través del mismo hasta la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crecen a partir de allí y el sustrato comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cobre (Cu), Níquel (Ni), plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Aluminio (Al) y zeolita o el sustrato comprende un material recubierto con un material en capas 2D, que es BN, MoS_2 o WS_2 .
2. Una pila de capas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la superficie de fijación para el grafeno o los CNTs está dispuesta adyacente a la capa protectora.
3. Una pila de capas de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la capa de catalizador:
 - comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Cobre (Cu), Níquel (Ni), Rutenio (Ru), Cobalto (Co), Hierro (Fe), Rubidio (Rd), Platino (Pt), Iridio (Ir), Paladio (Pd), Rodio (Rh), carburos, Plata (Ag), Oro (Au), acero o un compuesto de cualesquiera de los dos o más de los materiales antes mencionados; y/o
 - tiene entre 1 nm y 500 nm en sección transversal.
4. Una pila de capas de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la pila de capas comprende una capa de soporte dispuesta entre la capa de catalizador y el sustrato, y preferiblemente la capa de soporte comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Dióxido de Silicio (SiO_2), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Cobre (Cu), Aluminio (Al), Tungsteno (W), Paladio (Pd), Oro (Au), Plata (Ag), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN) y Nitruro de Titanio (TiN), preferiblemente en donde la capa de soporte comprende al menos dos capas en donde cada capa comprende una composición diferente, y/o en donde la capa de soporte tiene entre 2 nm y 400 nm en sección transversal.
5. Una pila de capas de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la capa protectora tiene una sección transversal de entre 1 nm y 100 nm, o tiene entre 3.5 nm y 17 nm en sección transversal.
6. Una pila de capas de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la pila de capas comprende una capa adicional dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, en donde la capa adicional define una hendidura y la capa protectora está dispuesta sobre la hendidura para formar una cavidad, y la capa de catalizador está dispuesta en el lado opuesto de la cavidad a la capa protectora.
7. Un procedimiento para fabricar una pila de capas para uso en el crecimiento de grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, comprendiendo el procedimiento:-
 - a) proporcionar un sustrato, comprendiendo un material seleccionado de un grupo que consiste en: Silicio (Si), Óxido de Aluminio (Al_2O_3), Carburo de Silicio (SiC), acero, Cobre (Cu), Níquel (Ni), plásticos, polímeros, vidrio, Arseniuro de Galio (GaAs), Aluminio (Al) y zeolita o el sustrato comprende un material recubierto con un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MOS_2 o WS_2 , y depositar una capa de catalizador capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs sobre el mismo; y
 - b) depositar una capa protectora sobre la capa de catalizador, de manera que una superficie de fijación esté dispuesta entre la capa de catalizador y la capa protectora, y la capa de catalizador esté dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, creando de este modo una pila de capas, en donde la capa protectora comprende un material seleccionado de un grupo que consiste en: Nitruro de Titanio (TiN), Titanio (Ti), Tantalio (Ta), Nitruro de Tantalio (TaN), Oro (Au), Plata (Ag), Paladio (Pd), Cromo (Cr) y un material en capas 2D, en donde el material en capas 2D es BN, MOS_2 , MoSe o WS_2 , tiene entre 1 nm y 500 nm en sección transversal y está configurado para permitir la difusión de carbono a través del mismo hasta la superficie de fijación, de modo que el grafeno o los CNTs crezcan a partir de allí.
8. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la capa de catalizador y/o la capa protectora se depositan mediante pulverización catódica, mediante fuente de grupo, se evaporan mediante haz de electrones, se evaporan térmicamente, se depositan desde una solución, se evaporan desde una solución, se implantan mediante iones, se revisten por centrifugación, se depositan químicamente mediante vapor, se depositan químicamente mediante vapor de plasma, depositan por inmersión en plasma o se electrodepositan,

preferiblemente en donde las diferentes capas se depositan mediante pulverización catódica secuencialmente sobre el sustrato en un ambiente de gas inerte sin romper el vacío.

9. Un procedimiento para hacer crecer grafeno o nanotubos (CNTs) de carbono, comprendiendo el procedimiento:

- 5 a) proporcionar una pila de capas que comprende un sustrato, una capa protectora y una superficie de fijación dispuesta entre ellos, en donde la capa protectora tiene entre 1 nm y 500 nm en sección transversal y está configurada para permitir la difusión de carbono a través de ella hasta la superficie de fijación, de manera que el grafeno o los CNTs crecen a partir de ella, caracterizada porque (i) el sustrato es capaz de catalizar el crecimiento de grafeno y/o CNTs a partir de la superficie de fijación, o (ii) la pila de capas comprende además
- 10 una capa de catalizador dispuesta entre el sustrato y la capa protectora, en donde la superficie de fijación está dispuesta entre la capa de catalizador y la capa protectora, y la capa de catalizador es capaz de catalizar el crecimiento del grafeno y/o los CNTs a partir de la superficie de fijación; y
- b) disponer la pila de capas en un sistema de deposición (CVD) química de vapor, proporcionando una materia prima de carbono y permitiendo así que el grafeno o los CNTs crezcan a partir de la superficie de fijación.
- 15 10. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el proceso se realiza en un sistema de CVD térmico (TCVD), un sistema de CVD mejorado con plasma (PECVD) o un sistema de CVD fototérmico (PTCVD), más preferiblemente en donde se utiliza un sistema PTCVD y se entrega energía óptica a la pila de capas, preferiblemente desde encima del sustrato.
- 20 11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas es calentada a una temperatura de al menos 500 °C, 600 °C, 700 °C o al menos 800 °C, y preferiblemente una superficie superior del sustrato provisto de la pila de capas se calienta hasta 1100 °C, y/o en donde la masa del sustrato provisto de la pila de capas permanece a una temperatura por debajo de 600 °C, 470 °C o por debajo de 250 °C.
- 25 12. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en donde el crecimiento de grafeno o CNTs comprende el pretratamiento del sustrato a una temperatura en masa del sustrato inferior a 470 °C, preferiblemente en donde el paso de pretratamiento es:
 - conducido en Hidrógeno (H₂), Argón (Ar), Nitrógeno (N₂), Helio (He) y/o Amoníaco (NH₃) que fluyen, más preferiblemente en donde el Hidrógeno (H₂), Argón (Ar), Nitrógeno (N₂), Helio (He) y/o Amoníaco (NH₃) que fluyen se entregan a entre 25 - 500 sccm;
- 30 - conducido a una presión entre 13.33 Pa y 1013250 Pa, y/o
- mantenido durante 1-60 minutos, más preferiblemente 5-15 minutos, lo más preferiblemente 10 minutos.
- 35 13. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en donde se hace crecer grafeno y la temperatura en masa de la pila de capas está entre 350 - 650 °C o se hacen crecer CNTs y la temperatura en masa de la pila de capas está en el intervalo de 250 - 500 °C y/o en donde el paso de crecimiento del grafeno y/o CNTs se mantiene durante 0.1-60 minutos, más preferiblemente 2-8 minutos, lo más preferiblemente 5 min.
- 40 14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en donde la materia prima de carbono se selecciona de un grupo que consiste en: Acetileno (C₂H₂), Etileno (C₂H₄), Metano (CH₄), Monóxido de Carbono (CO), alcanfor, naftaleno, ferroceno, benceno y etanol, preferiblemente en donde la materia prima de carbono se entrega entre 5 - 500 sccm, y preferiblemente se entrega a 10 sccm.

Figura 1

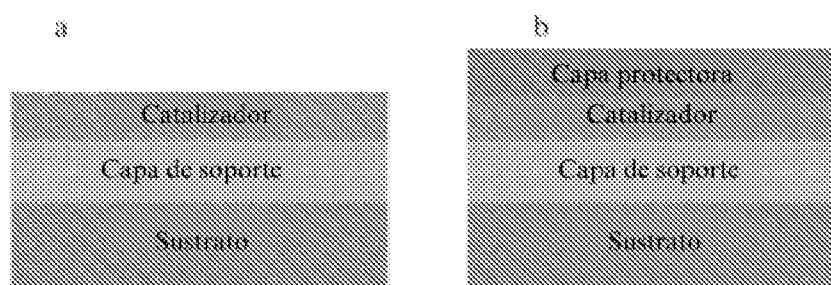


Figura 2

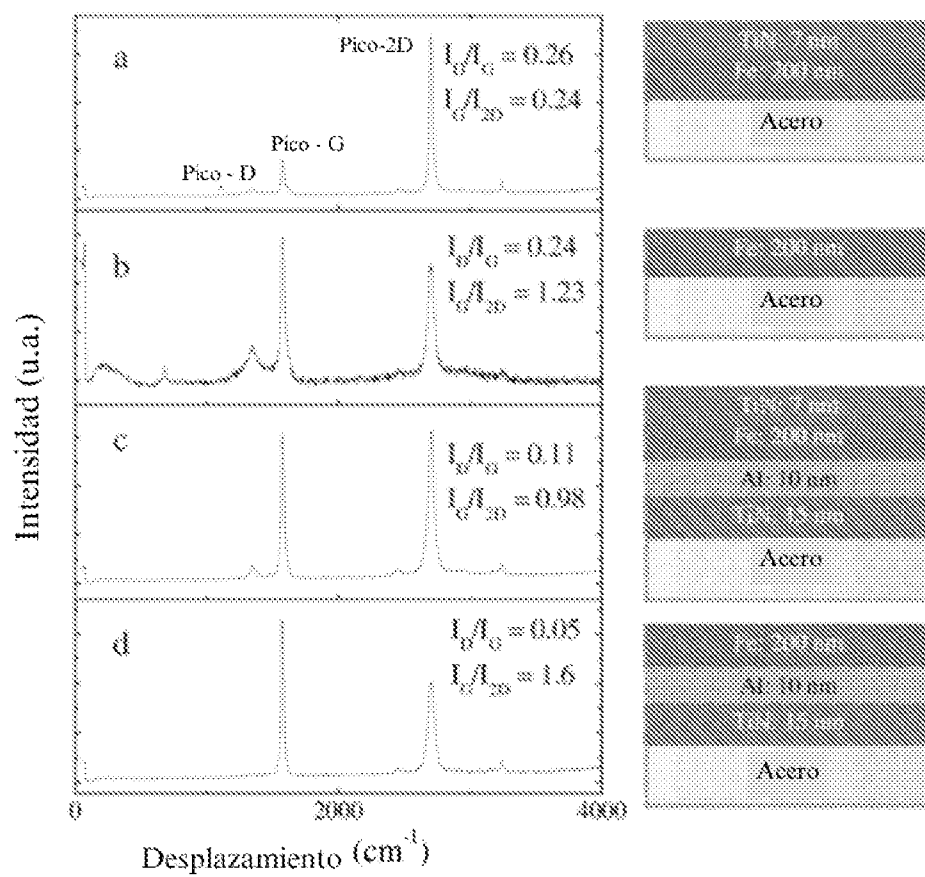


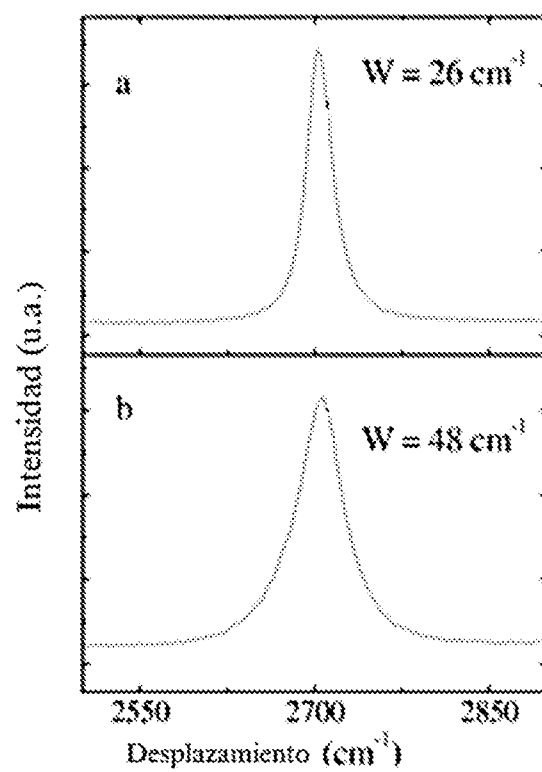
Figura 3

Figura 4

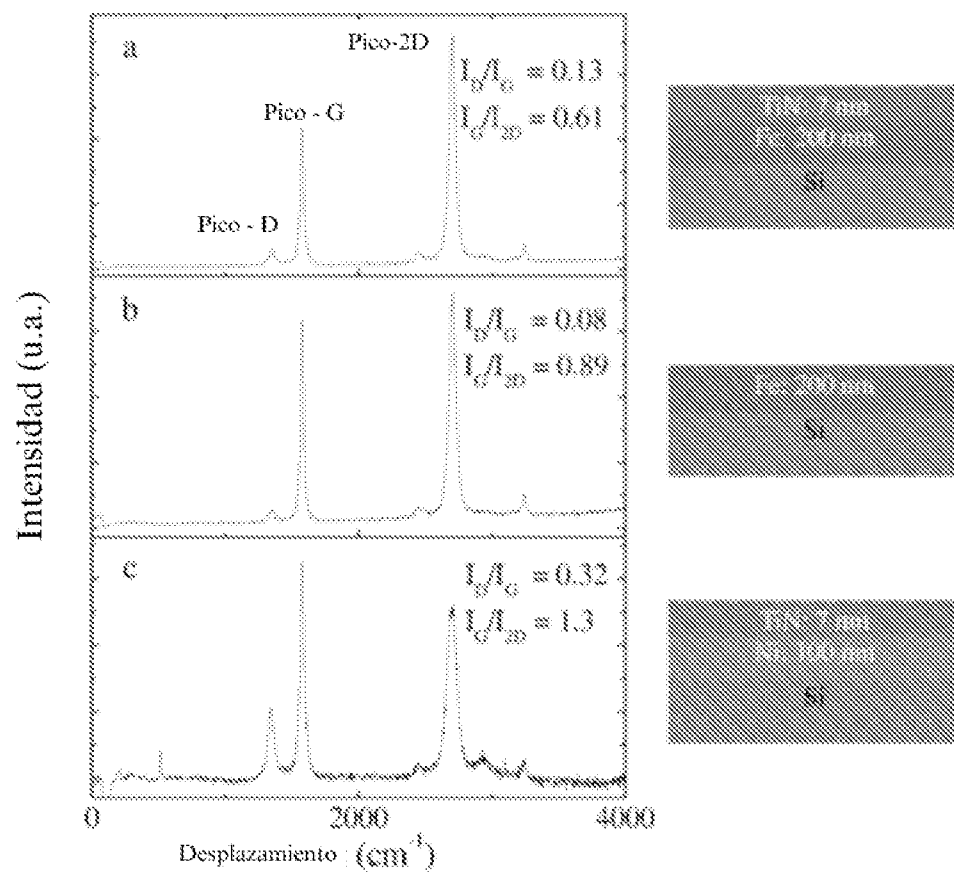


Figura 5

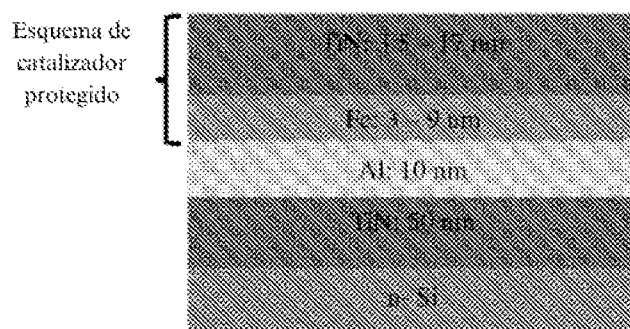


Figura 6

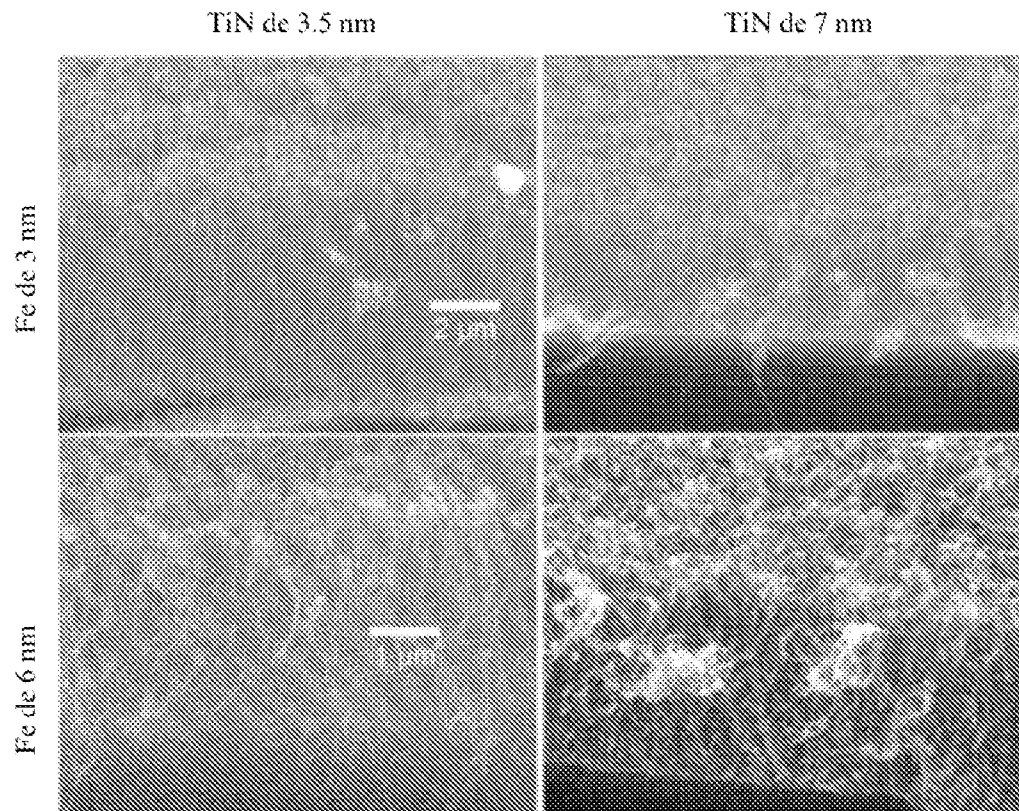


Figura 7

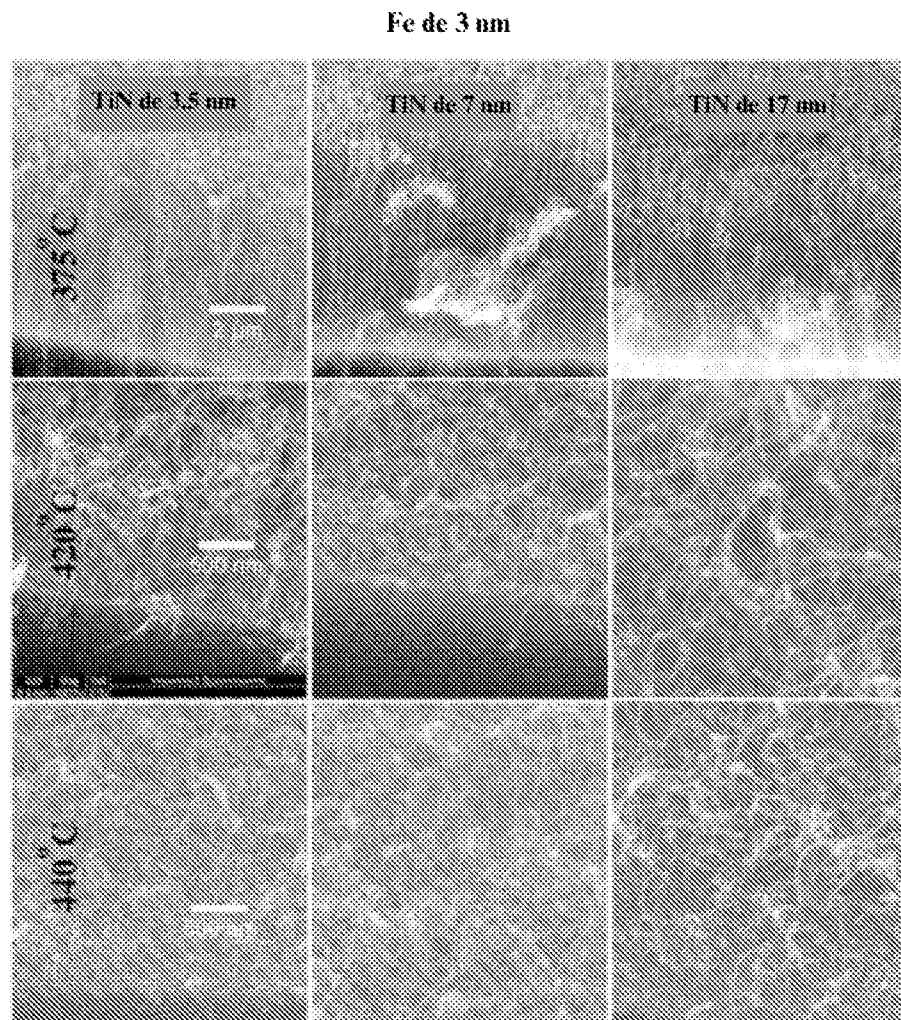


Figura 8

Fe de 6 nm

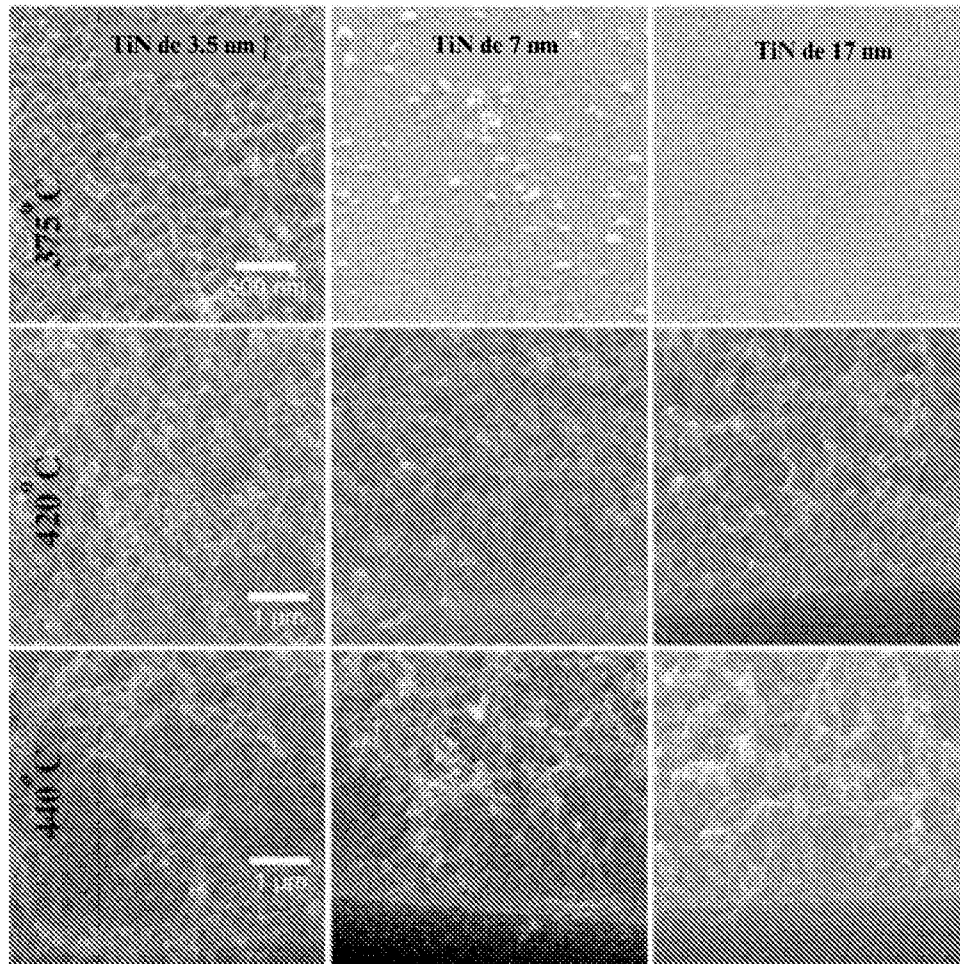


Figura 9

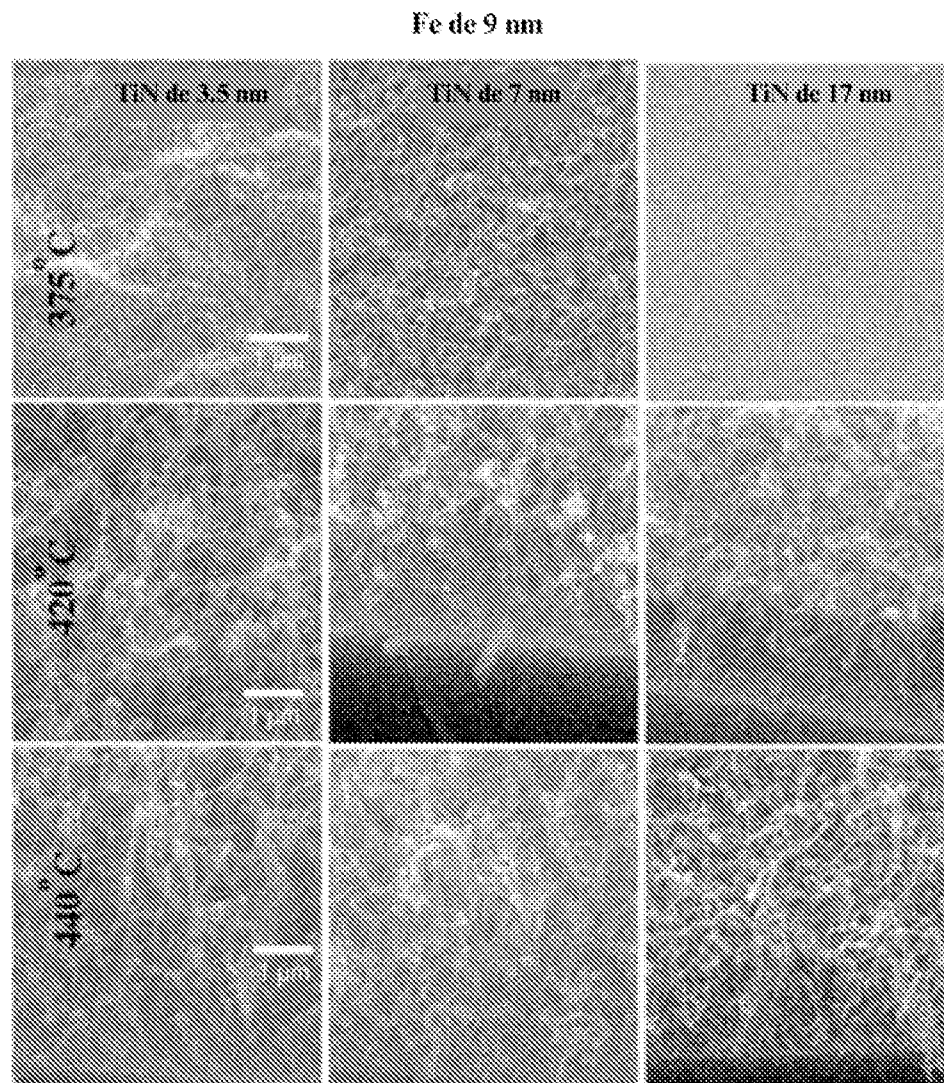


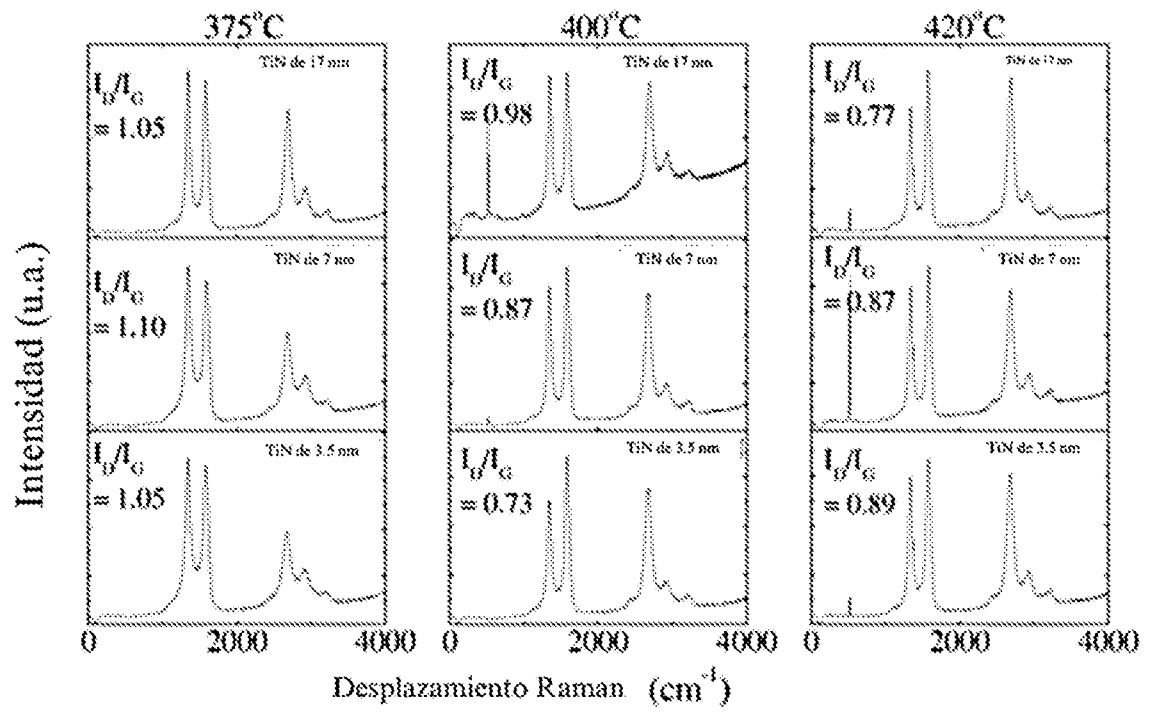
Figura 10

Figura 11

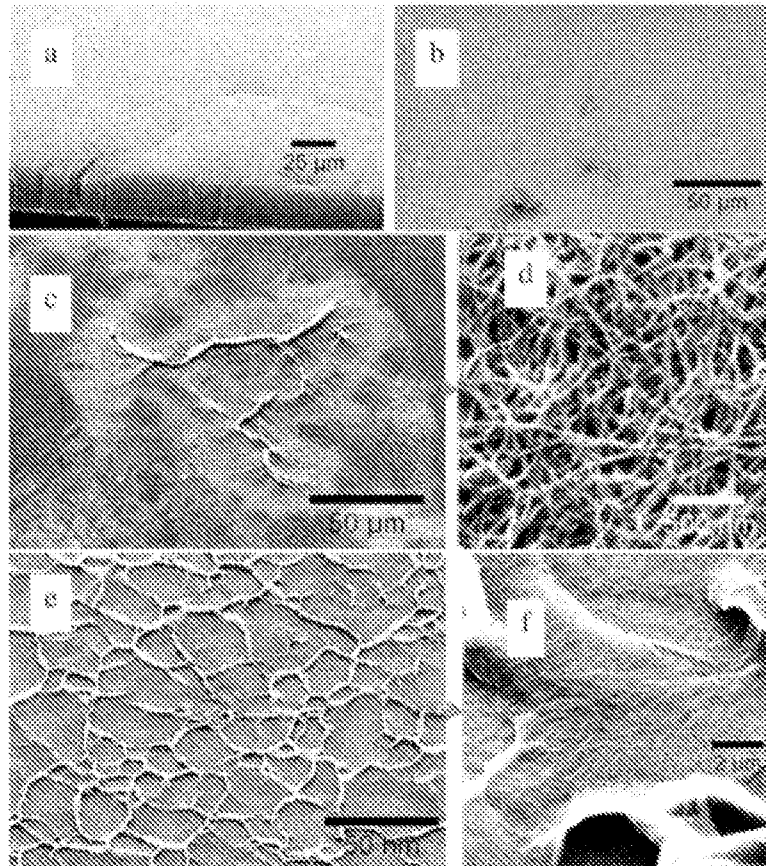


Figura 12

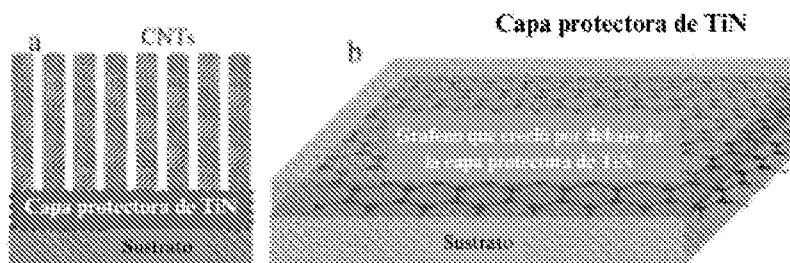


Figura 13

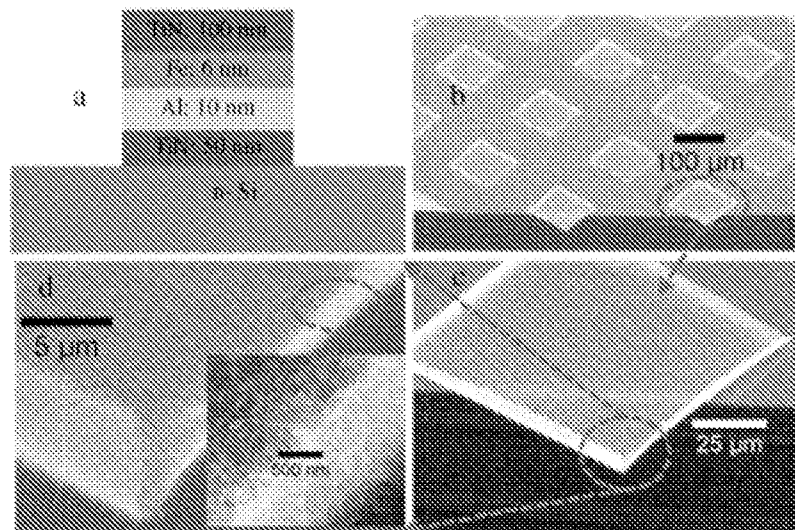


Figura 14

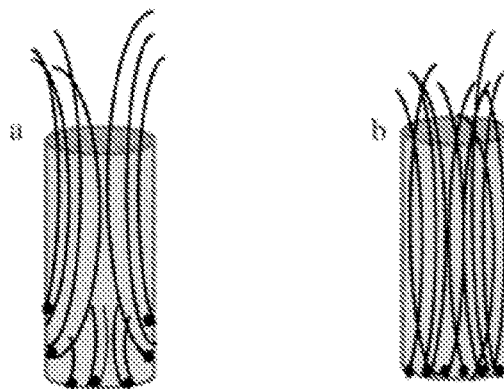


Figura 15

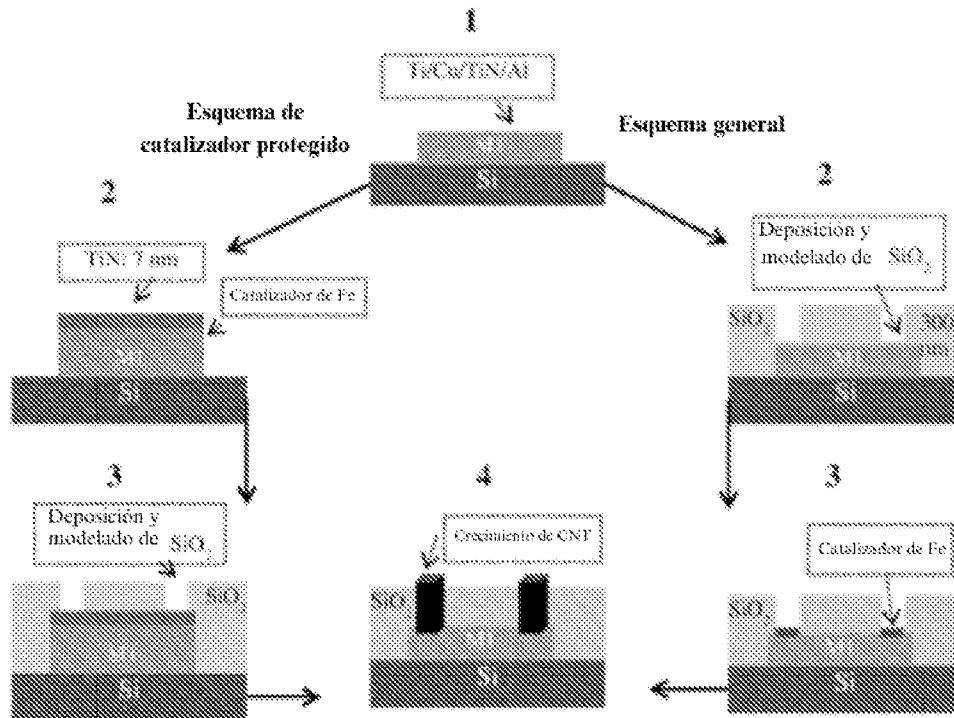
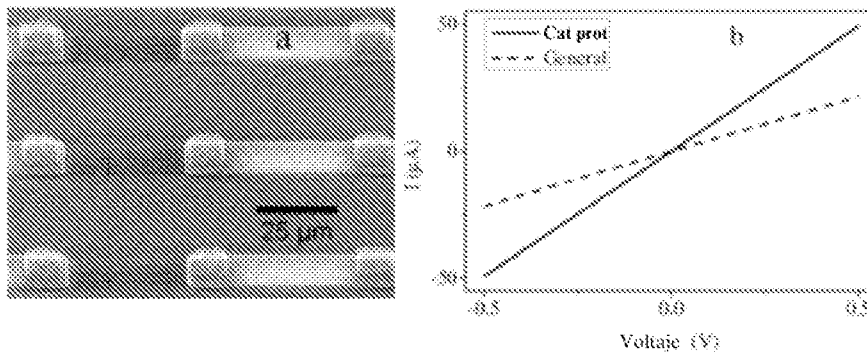


Figura 16



Esquema de interconexiones CNT-Grafeno

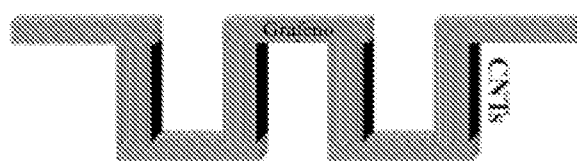


Figura 17

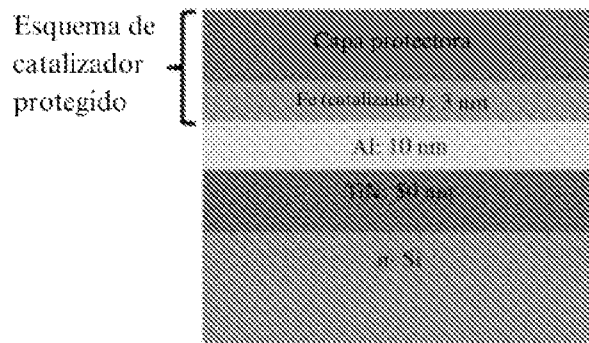


Figura 18

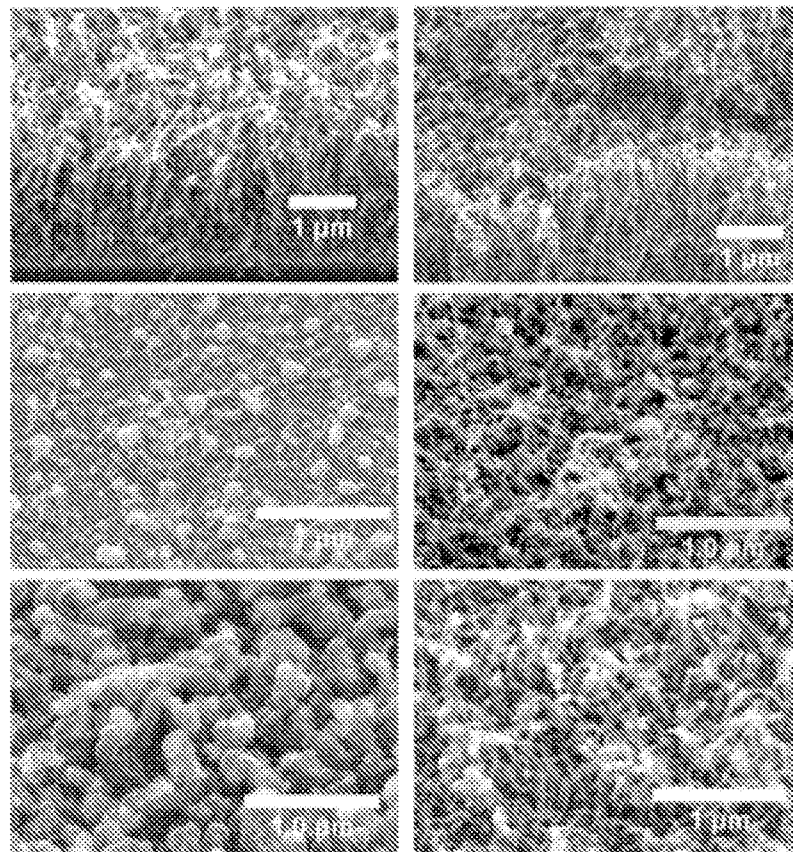


Figura 19

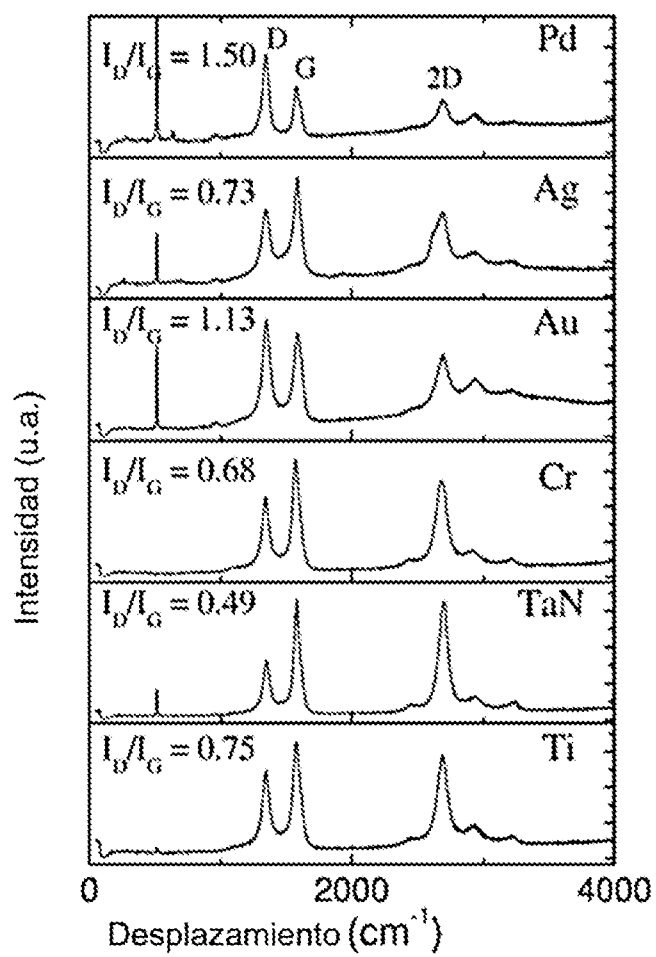


Figura 20

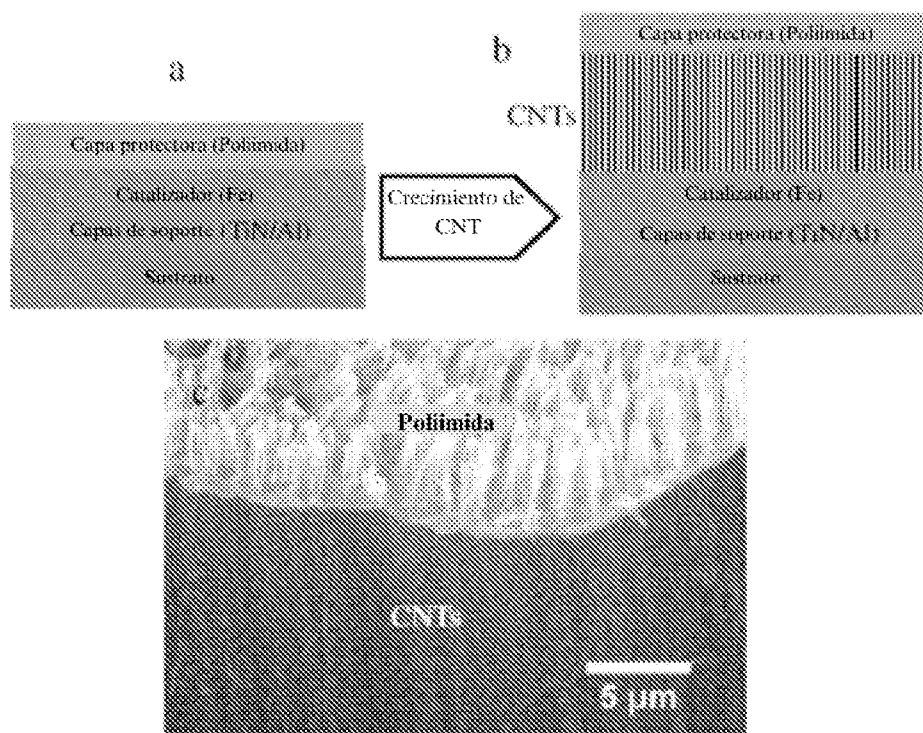


Figura 21

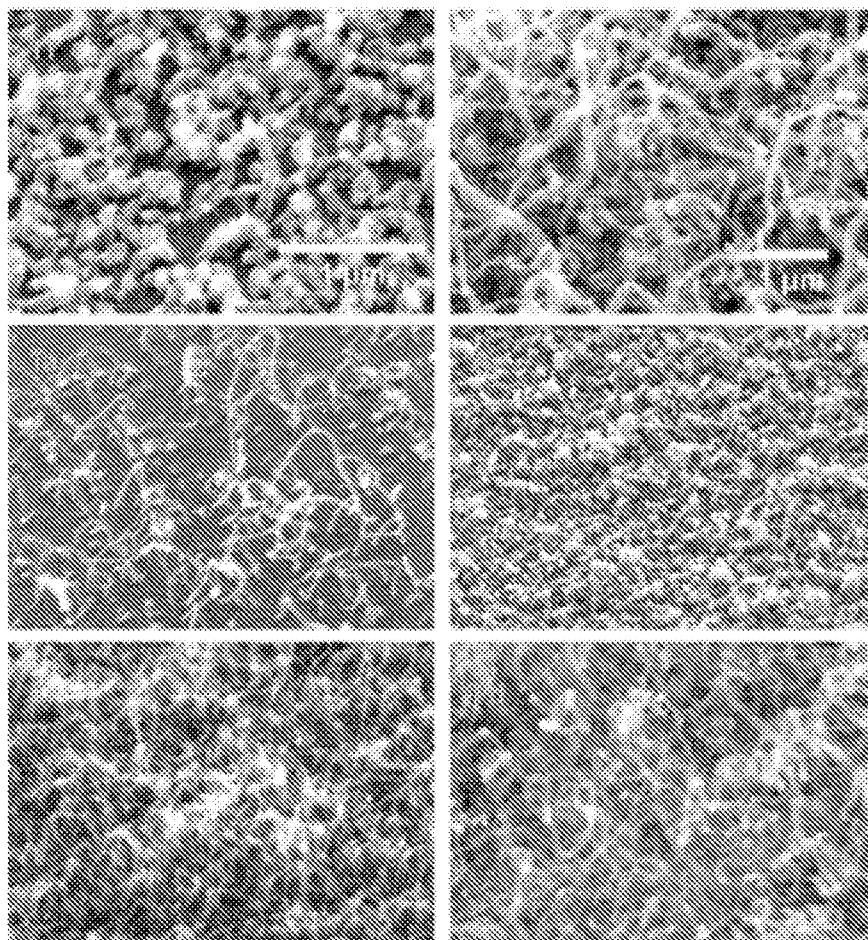


Figura 22

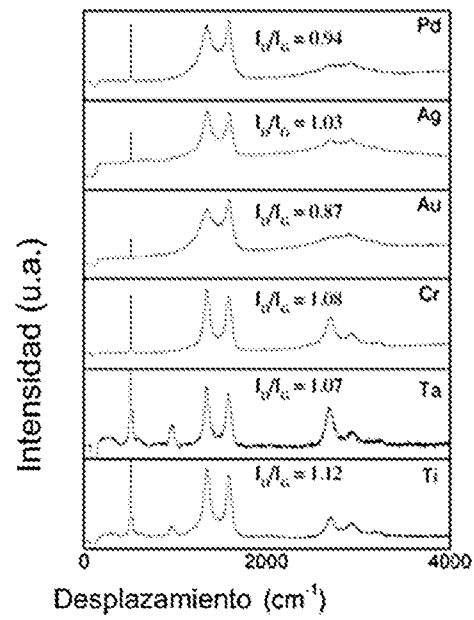


Figura 23

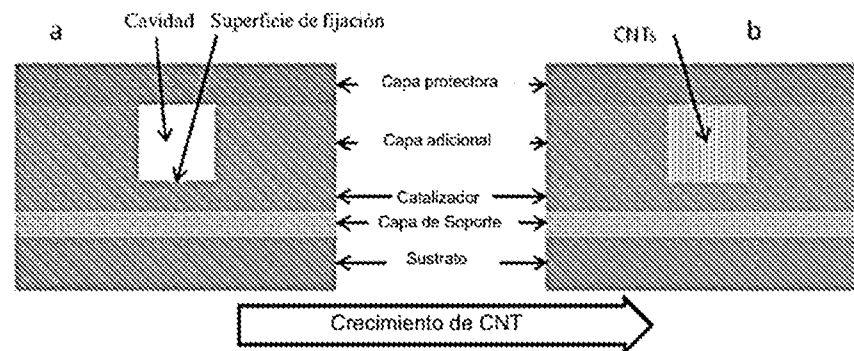


Figura 24

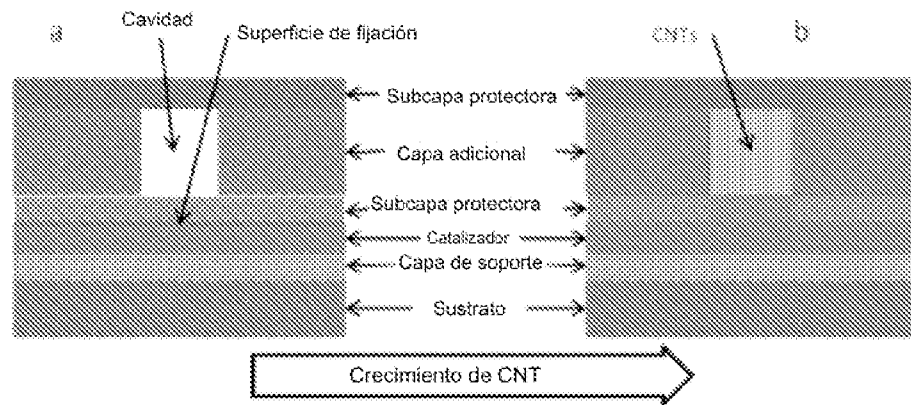


Figura 25

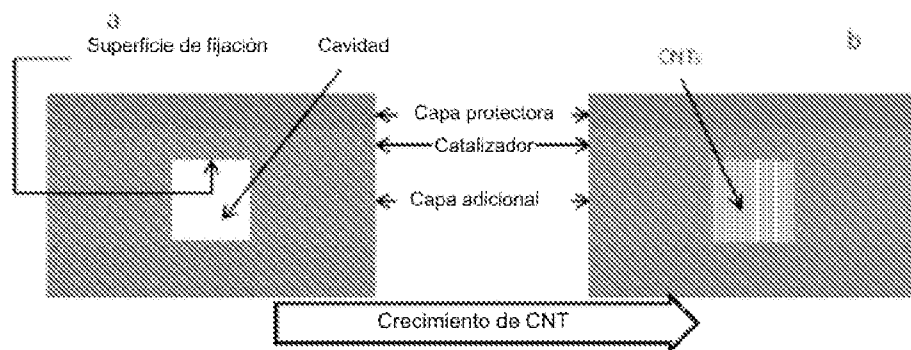


Figura 26

