

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 327**

21 Número de solicitud: 201401051

51 Int. Cl.:

B23K 26/00 (2014.01)

B81C 1/00 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

18.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

11.02.2016

Fecha de la concesión:

07.07.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.07.2016

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA (100.0%)

Avda Cervantes, 2

29071 Málaga (Málaga) ES

72 Inventor/es:

PALANCO LÓPEZ, Santiago;

MARINO, Salvatore;

GABÁS PÉREZ, Mercedes;

ROMERO PAREJA, Rocío y

RAMOS BARRADO, José Ramón

54 Título: **Nano- y micro-estructuración de silicio con láser usando un plasma inducido por láser para el tratamiento del haz láser de procesado**

57 Resumen:

Nano- y micro-estructuración de silicio con láser usando un plasma inducido por láser para el tratamiento del haz láser de procesado. El método objeto de la invención se caracteriza porque comprende una etapa de ablación, en la que se hace incidir un primer haz de láser pulsado, de ablación, con un fluencia en el rango $10 - 100 \text{ Jcm}^{-2}$, sobre la superficie de una muestra metálica generando un plasma inducido por láser; y una etapa de procesamiento, en la que se hace incidir un segundo haz de láser pulsado, de procesado, con una fluencia de $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$, retardado respecto al haz de láser de ablación, entre 0,1 y 1 microsegundos, sobre una superficie de silicio próxima al plasma inducido por láser de forma que dicho segundo haz láser atravesase dicho plasma perpendicularmente respecto al eje de expansión del plasma.

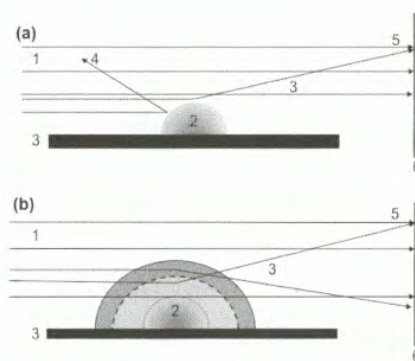


FIGURA 6

ES 2 559 327 B2

DESCRIPCIÓN

Nano- y micro-estructuración de silicio con láser usando un plasma inducido por láser para el tratamiento del haz láser de procesado**SECTOR TÉCNICO**

5

Esta invención trata de la estructuración de silicio con láser y, en particular de la nano- y micro-estructuración con láser y, más concretamente, del uso de un plasma inducido por láser para el tratamiento del haz láser de procesado.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

La nanoestructuración de una superficie metálica por medio de irradiación con láser es un área de interés primario en nanotecnología. Hay una tendencia reciente a utilizar este tipo de materiales nanoestructurados para la generación de rayos X [1,2], la aceleración de iones [3] y el estudio de la plasmónica en la interacción láser-materia de alta intensidad [4]. Se han realizado muchos estudios sobre la formación de nanoestructuras más o menos ordenadas, o periódicas, cuando un sustrato metálico o semiconductor se irradia con luz láser pulsado [5-14]. Por ejemplo, la formación de micro y nanocintas sobre sustratos de silicio se ha estudiado en gran medida. Este tipo de estructuras se ha obtenido con técnicas basadas en microscopios de barrido láser con pulsos ultracortos (en el orden de algunos centenares fs) [5]. Además, la formación de estructuras cónicas o columnas en nano-escala ha sido ampliamente estudiada en diversas condiciones experimentales [8,10]. Sin embargo, todos estos procesos son dependientes de la atmósfera presente durante la irradiación y de la fluencia y la duración de pulso del láser [15,16].

Hay que destacar que los orígenes físicos de la nanoestructuración superficial inducida por láser son a día de hoy una cuestión abierta. Hasta el momento, ninguno de los mecanismos propuestos pueden explicar completamente el fenómeno. Entre las diversas hipótesis para el mecanismo de formación de nanoestructuras periódicas inducidas por láser en los semiconductores, el más aceptado implica la excitación del plasmón superficial del semiconductor por la luz láser incidente. La excitación de plasmones se produce mientras que la superficie de silicio está fundida y de hecho, en estas condiciones, los electrones libres pueden contribuir a la propagación de plasmones superficiales [17-20]. La superficie fundida adquiere la forma de una rejilla, de acuerdo con la relación entre el vector de onda de la luz

láser incidente y el plasmón de superficie. Una vez que termina el pulso de láser, la superficie se enfría manteniendo la morfología inducida durante la irradiación. Todo el proceso depende de parámetros experimentales tales como la longitud de onda del láser y el ángulo de incidencia en la superficie, el índice de refracción de la atmósfera y la densidad electrónica del material fundido. Otros trabajos apoyan la validez de la hipótesis sobre el patrón de interferencia del haz incidente o luz refractada y la propagación de las ondas dispersadas paralelamente a la superficie [14,21,22]. Algunos trabajos experimentales mostraron además la posibilidad de obtener rejillas en 2D o matrices ordenadas de nanoestructuras protrusivas mediante la irradiación con dos haces de una superficie de silicio utilizando una configuración de espejo de Lloyd [22] o, en general, mediante la interferencia entre dos o más haces láser [23 -27].

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En esta invención se propone una técnica simple de lentes de plasma para obtener múltiples efectos de nanoestructuración sin la necesidad de emplear pulsos láser de alta potencia (femtosegundos) o condiciones experimentales particulares como atmósfera controlada. La posibilidad de realizar nanoestructuración in situ se podría revelar de alto valor para el tipo de experimentos en [1-4] y proporcionará nuevos avances en el emergente campo de componentes ópticos basados en plasmas tales como espejos de plasma [28, 29] y rejillas de plasma controladas ópticamente [30]. Se emplea un plasma inducido por láser como elemento óptico no lineal para un segundo haz láser que cruza el plasma perpendicularmente a su eje de expansión, es decir, perpendicular al primer haz láser. Mediante la variación de algunos parámetros, como el retardo de tiempo entre los dos haces láser o la fluencia del láser que genera el plasma, se pueden crear diferentes patrones en la superficie de silicio. Se distinguen dos grupos principales de condiciones experimentales que permiten la generación de diferentes efectos estructurantes. El primer grupo establece el retardo de tiempo entre los dos pulsos de manera que el haz de procesamiento atraviesa el plasma mientras que todavía está en la fase de expansión (retraso $\leq 0,1 \mu\text{s}$). El otro grupo se obtiene para retrasos en los que el haz de procesamiento atraviesa el plasma cuando en su fase de decaimiento y la onda de choque de aire se separa y viaja libremente (retraso $> 1\mu\text{s}$). El análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) confirma que se obtienen efectos muy diferentes de estructuración, tanto en escala macroscópica y microscópica. En el primer caso, el efecto de estructuración es más suave y, a

escala macroscópica, el sustrato presenta un marcado débil de forma semicircular que deriva de la proyección del contorno de plasma. A escala microscópica, varias estructuras con forma de cinta se forman de forma ordenada y periódica junto a estructuras protrusivas nanoscópicas. En el segundo caso, la marca macroscópica es más pronunciada y amplia y está presente sobre el sustrato, mientras que a escala microscópica incrementa el orden de la protrusiones. Otro efecto de nanoestructuración se ha obtenido mediante la reducción de la energía del pulso láser utilizado para generar el plasma, lo que resulta en una expansión del plasma reducida y una menor zona de marcado que permite un mejor control de la zona de estructurada en el sustrato.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Ejemplo de montaje experimental para la nanoestructuración de silicio: 1,2 fuentes láser Nd:YAG, 3 generador digital de retardo, 4 generador de segundo armónico, 5 soporte de muestra, 6 osciloscopio, 7 sustrato de silicio, BE1, BE2 componentes expansor de haz, FM espejos, L lente , PD fotodiodo rápido.

Figura 2. Marcas macroscópicas sobre una superficie de silicio obtenidos con: (a) de retardo del pulso láser de procesado (532 nm) con respecto al pulso generador del plasma (1064 nm), 0.1 μ s y fluencia 100J cm⁻²; (B) retraso 1 μ s y fluencia 100 Jcm⁻²; (C) retraso 0.1 μ s y fluencia 10 Jcm⁻²; (d), (e), (f) Imágenes Schlieren del plasma correspondiente a (a), (b) y (c), respectivamente. Las barras de escala en las figuras 2 (a) y (d) son de referencia para todas las figuras.

Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de silicio de la Fig. 2a.

Figura 4. (a) Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la muestra de silicio de la Fig. 2b, (b) magnificación del área en el rectángulo de (a), (c) magnificación de (b).

Figura 5. Imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la marca de la parte inferior de la Fig. 1c, (b) magnificación del área en el rectángulo de (a), (c): magnificación de (b).

Figura 6. (a) Esquema ilustrativo de la interacción de un haz láser con un plasma (b) interacción de un haz láser con una onda de choque en expansión. (1) haz láser, (2) plasma, (3) rayos deflectados, (4) rayos reflejados, (5) anillo de enfoque y patrones de interferencia, (6) sustrato.

MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

El presente documento refiere diversos documentos como estado de la técnica, entendiéndose incorporado por referencia el contenido de todos estos documentos, así como de el contenido completo de los documentos a su vez referidos en dichos documentos, con objeto de ofrecer una descripción lo más completa posible del estado de la técnica en el que la presente invención se encuadra. La terminología utilizada a continuación tiene por objeto la descripción de los ejemplos de modos de realización que siguen y no debe ser interpretada de forma limitante o restrictiva.

Experimental

La configuración necesaria para la invención está esquematizada en la figura 1 y consta de dos fuentes de luz láser pulsada con una duración en el orden de nanosegundos, un generador de pulsos y retardos utilizado para controlar el sincronismo entre ambas fuentes de láser. La primera fuente de láser se dirige y enfoca mediante una lente normalmente a la superficie de una muestra metálica (por ejemplo, cobre). El plasma inducido de este modo se expande hacia el haz incidente y en la dirección normal a la superficie metálica donde se produce una huella circular de 0,8 mm de diámetro. El segundo haz láser posee una longitud de onda de 532 nm y una fluencia de $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$. Se dirige hacia el plasma perpendicularmente a su dirección de expansión con un diámetro de haz de 8 mm. De este modo, el segundo haz atraviesa el plasma y se hace incidir sobre una superficie de silicio situado junto al plasma a una distancia de 5

mm de éste. No hay otros elementos ópticos en el camino del haz de 532 nm.

Aunque se han utilizado dos cabezales láser en el ejemplo, idénticos resultados se pueden obtener mediante el uso de sólo una fuente de láser y una línea de retardo.

En un ejemplo de realización, la fluencia de la fuente de que genera el plasma es de $100 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ y su longitud de onda, 1064 nm. Para obtener efectos de estructuración diferentes, se emplean distintos tiempos de retraso entre ambos pulsos láser correspondiendo a distintos estados de expansión o decaimiento del plasma formado con el primer pulso láser (en el ejemplo, 0,1 microsegundo y 1 microsegundo de retardo). También es posible obtener distintos efectos de estructuración alterando la fluencia del haz láser que genera el plasma (en el ejemplo, para diferentes configuraciones de fluencia el retardo entre pulsos se fijó a 0,1 microsegundo y la fluencia a 10 Jcm^{-2}). En el ejemplo todos los sustratos de silicio se expusieron a 400 pulsos láser (532 nm, $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$) en aire a 1 atm. Con el fin de visualizar la expansión de plasma en los diferentes retardos de tiempo se consideraron dos aproximaciones experimentales para dispersión e imagen Schlieren resuelta en el tiempo. En la primera, el pulso láser de 532 nm que emerge del plasma se enfocó a un filo de cuchilla y se proyectó sobre una pantalla de la que una cámara CMOS con obturador global capturó la imagen Schlieren del plasma. Alternativamente, el haz de 532 nm se dirigió hacia un polarizador y a través de la pluma y, una banda estrecha $< 10 \text{ nm}$ de la luz dispersa se capturó usando la cámara CMOS. Detalles completos de estos montajes se han publicado en [31].

Resultados y discusión

A nivel macroscópico, las fotografías en la Figura 2 ilustran el aspecto del efecto de estructuración en diferentes condiciones experimentales obtenidos variando el tiempo de retardo entre los dos pulsos de láser para una fluencia de haz de ablación de 100 Jcm^{-2} (Figuras 2a y 2b: 0,1 microsegundo y 1 microsegundo de retardo, respectivamente) y para una fluencia de 10 Jcm^{-2} y un retardo de 0,1 microsegundos (Figura 2c). La presencia de marcas permanentes es perceptible a simple vista para las tres muestras. Este hecho por sí solo es una observación notable, ya que la fluencia del haz de procesamiento (532 nm, $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$) no es suficiente para inducir un efecto de esta entidad en el silicio sin ayuda de algún elemento óptico. Se observa que la extensión y la morfología de estas estructuras son dependientes del estado de expansión del plasma y su onda de choque asociada en el momento de disparo del pulso láser de procesamiento. De hecho, el área afectada es de aproximadamente 3 mm de

diámetro para la Figura 2a (dentro del rectángulo de trazos) mientras que la marca de la Figura 2b se extiende a una región más amplia de la superficie de la muestra y, aunque difuminados, esta formada por dos arcos concéntricos. Los resultados también dependen de la fluencia del láser de ablación. La Figura 2c (zona recuadrada) muestra que el efecto de marcado obtenido con la fluencia de haz de ablación a 10 Jcm^{-2} y manteniendo el tiempo de retardo a 0,1 microsegundos, se reduce a un área más pequeña cuando se compara con las Figuras 2a y 2b. Cabe también señalar que, en este caso, el área de marcado se está formada por dos marcas verticales bien definidas dispuestas a lo largo de una línea que es paralela al eje de propagación de plasma. Las Figuras 2d, 2e y 2f muestran las imágenes Schlieren del plasma inducido por láser obtenido en las mismas condiciones de irradiación y de retardo de las Figuras 2a, 2b y 2c, respectivamente. Se puede observar que el área de sustrato afectado está relacionada con la expansión de la onda de choque asociada al plasma.

A nivel microscópico, la Figura 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido de un punto del el área recuadrada en la Figura 2a. Se muestra la formación de varias jerarquías de estructuras con forma de cinta, la principal de éstas tiene un espaciado de aproximadamente 500 nm que es similar a la longitud de onda del haz de procesamiento. Se observa también una jerarquía secundaria con un espaciado de aproximadamente 50 nm a lo largo de la franja marcada con una circunferencia en la esquina superior izquierda de la imagen. Además de estas estructuras onduladas, se observan matrices de nanoestructuras protrusivas ordenadas y alineadas con las cintas primarias. Estas nanoprotusiones ordenadas están producidas por la intersección de dos sistemas de ondulación ortogonales formando matrices de puntos.

La Figura 4 ilustra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra de silicio de la Figura 2b (100 Jcm^{-2} , 1 microsegundo retardo). En particular, la región magnificada corresponde a la zona fuertemente afectada dentro de la circunferencia en la Figura 2a. La Figura 4a ilustra que este área está formada por cintas de diferente anchura y morfología claramente distinguibles entre sí. La superficie de silicio aparece completamente fundida para algunas de estas cintas que se alternan con otras para las cuales la fusión ha sido más leve. Las crestas de las cintas presentan material que se ha fundido formando estructuras columnares en algunos casos y, en otros, gotas separadas que se encuentran en la superficie de silicio. La Figura 4b es una ampliación de la región recuadrada de la Figura 4a e muestra matrices de nanoestructuras protrusivas periódicas a lo largo de las crestas en las que el silicio no se funde por completo. La Figura 4c muestra una ampliación adicional de esta zona e

ilustra la forma y el orden de estas estructuras protrusivas cuya huella es de aproximadamente 20-50 nm con una separación de aproximadamente 500 nm.

La Figura 5 es una imagen de microscopía electrónica de barrido las marcas en la Figura 2c (10 Jcm^{-2} , 0,1 microsegundos). La marca inferior en la Figura 2c se ha magnificado en la Figura 5a. En una primera aproximación esta marca muestra líneas de material onduladas y separadas aproximadamente 10 micrómetros. La vista más detallada del área dada en la Figura 5b muestra una sub-periodicidad de 1 micrómetro y contiene otra estructura subyacente que se detalla en la mayor ampliación de la Figura 5c. Esta última muestra las características de las estructuras más finas con elementos protrusivos de 20-100 nm de tamaño. Aunque estas estructuras protrusivas no poseen el elevado orden observado en las otras morfologías (Figuras 3 y 4), las estructuras de la Figura 5c se agrupan preferentemente a lo largo de hileras separadas 300-400 nm entre si.

La ablación con láser se puede entender como un proceso de expansión adiabática provocado por el súbito aumento de temperatura inducido por el pulso láser, más allá del punto crítico del material de muestra. En las etapas iniciales ($t < 0,1$ microsegundos), una fracción sustancial de la energía interna plasma se emplea en el desplazamiento y compresión de la atmósfera circundante. Al mismo tiempo, la radiación de frenado, la recombinación y otros procesos de decaimiento en el plasma emiten radiación, restando energía disponible de otro modo para impulsar la expansión del material ablacionado de la superficie de la muestra. Una vez que el plasma detiene su expansión, la onda de choque del gas circundante comprimido se separa y se propaga libremente hasta que se convierte en onda sónica. Siendo ésta una descripción general de la expansión de un plasma inducido por láser, la formación, la velocidad de expansión y la morfología a lo largo de la vida del plasma están directamente relacionados con las condiciones de irradiación concretas para una muestra y atmósfera circundante dados. Por tanto, el pulso láser de procesado (532 nm en el ejemplo) verá un escenario diferente dependiendo del instante concreto de interacción con el plasma. Las imágenes Schlieren de la Figura 2 son, por tanto, fotos fijas de la lente de plasma con la que se trata el pulso de procesado.

Tal interacción del haz de procesado con el plasma y su onda de choque asociada combina reflexión, absorción, deflexión e interferencia con el propio haz incidente y con el aerosol de partículas sólidas contenido en el plasma, entre otros. Una representación esquemática de los efectos dominantes de deflexión de haz que se producen durante la interacción láser-plasma se esquematiza en la Figura 6. En la región entre el frente de la onda

de choque y la atmósfera no perturbada, los rayos incidentes son desviados por un campo con índice de refracción $n > 1$. En el interior desde el frente de choque, existe un campo con índice de refracción $n < 1$ debido a la rarefacción producida cuando la onda de choque se separa del plasma [32].

5 En la escala macro, estas deflexiones provocan que el haz láser se concentre en ciertos puntos en el sustrato y, por lo tanto, el aumento localizado de la fluencia del pulso de procesado por encima del umbral de fusión del material. Este efecto se constata en el contorno observado en los sustratos (Figuras 2a, 2b y 2c). En las escalas micro y nano, la interferencia de los rayos desviados dan lugar al mismo efecto que un espejo de Lloyd y los diferentes
10 ángulos de incidencia sobre el sustrato inducen la generación de plasmones superficiales de diferentes longitudes de onda. La presencia de electrones libres del material fundido facilita la propagación de los plasmones a través de la superficie de silicio fundido que adopta la forma de una rejilla. Al finalizar el pulso de láser, la temperatura de la superficie desciende por debajo del punto de fusión provocando la congelación de la morfología inducida durante la
15 irradiación. El campo de índices de refracción del plasma proyecta un patrón de interferencia bidimensional en la superficie de la muestra, lo que conlleva la formación de jerarquías onduladas y estructuras columnares.

 Una idea semicuantitativa sobre el patrón de iluminación que incide sobre el sustrato de silicio se puede obtener de las imágenes Schlieren en la Fig. 2. Para el caso de la Fig. 2b, a
20 $100 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ y retardo corto ($\leq 0.1 \text{ } \mu\text{s}$), el plasma se expande principalmente en el eje z, perpendicular a la superficie de la muestra y empujando el aire circundante [31]. Se debe tener en cuenta que las marcas están localizadas en la parte superior del plasma en la Fig. 2d, lo que es indicativo de que la expansión procede virtualmente en una dimensión en esta etapa temprana en la vida plasma. La parte del haz que llega a la parte superior de plasma es
25 desviada lejos del eje del haz de procesado debido a la distribución del índice de refracción local con $n < 1$ debido a la elevada densidad electrónica (10^{18} - 10^{19} cm^{-3}). Estos rayos desviados interfieren con los rayos que pasan inalterados por fuera del plasma (Fig. 6a) y producen una sola marca semi-circular visible a simple vista sobre el sustrato (Fig. 2a) que coincide con la forma del frente de choque en la figura 2d.

30 Para un intervalo de tiempo de 1 microsegundo o más (Fig. 2b), la expansión de plasma ha terminado y el frente de choque viaja separado [31]. Esta situación corresponde a la Fig. 6b. Los rayos desviados del eje del haz de procesado por la parte trasera de baja densidad del frente de choque interfieren con los rayos no desviados que cruzan el aire no perturbado

sobre de la onda de choque, generando un anillo externo. Además, los rayos que llegan al frente de choque son desviados hacia el eje del haz e interfieren con los rayos desviados marginalmente que pasan por detrás del pico de densidad, produciendo un anillo interno secundario. En la escala micro (Fig. 4a), la superficie del sustrato de silicio se encontró que se

5 había modificado de manera significativa. Este hecho podría explicarse teniendo en cuenta que, en este estado de expansión: (i) el plasma es más transparente y permite una mayor fracción del láser de procesado cruzar a través del plasma y llegar al sustrato, y (ii) el mayor frente de choque hemisférico puede recoger y desviar un mayor número de fotones de 532 nm. Las franjas de interferencia a elevada fluencia serían responsables de las líneas

10 completamente fundidas en la Fig. 3a, mientras que las franjas de interferencia de menor fluencia producirían las líneas menos afectadas en las que las nanoestructuras protrusivas ordenadas –originadas por las interferencias multihaz– todavía son visibles (Fig. 4b y 4c).

El tercer caso estudiado comprendió un retraso del haz de procesado de 0,1 y una fluencia de ablación de $10 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Fig. 2c, 2f y 5). La emisión óptica y mediciones Shclieren

15 [31] revelaron que la onda de choque se expande separado a partir del plasma, es decir, con un esquema, en principio, similar al de la Fig. 6b. Sin embargo, la dinámica de expansión del plasma es menos extrema que en la figura. 2d y las franjas asociadas al a frente de choque se extienden por toda el plasma, lo que indica que el pico del perfil de densidades en los lados es comparable al del frente de choque. La menor densidad del plasma, junto con su morfología

20 alargada -similar al de la Fig. 2d produce un comportamiento similar a la de una lente cilíndrica en la escala macro, es decir, las marcas en la Fig. 2c son significativas y aparecen alineadas en lugar de tener forma de arco. Los rayos que cruzan la parte superior de la onda de choque se desvían mientras que los que cruzan los lados son desviados ligeramente de manera que, tanto el anillo externo como el interno dan lugar a las dos marcas separadas de la

25 figura. 2c. En la escala microscópica (Fig. 5), esta circunstancia se traduce en estructuras que se alinean perpendicularmente al eje de plasma, al contrario que los dos primeros casos en los que la interacción con el frente de choque prevalece sobre la interacción con los lados.

Conclusiones

30 En resumen, se ha demostrado que un plasma inducido por láser se puede utilizar como un medio óptico eficaz para realizar nanopatrones láser en superficies de silicio. Debido a la naturaleza dinámica de un plasma inducido por láser, el retraso del pulso de láser de procesado con respecto a la ablación inicial que induce el plasma se ha demostrado como un

método eficaz para controlar el medio. También se ha demostrado que la técnica es aplicable a la obtención de nanoestructuras ordenadas a diferentes escalas. La técnica también proporciona varias vías experimentales ya que el mismo experimento se puede realizar mediante el control de otros parámetros tales como la presión, la atmósfera o los materiales utilizados para generar el plasma, entre otros. Se debe tener en cuenta que, aunque se han utilizado dos fuentes láser en los ejemplos de la presente invención, idénticos resultados se pueden obtener mediante el uso de sólo una fuente de láser y una línea de retardo.

Se ha demostrado que la amplia variedad de efectos estructurantes presentados derivan del estado del plasma que encuentra el haz láser de procesado y en concreto, del espesor óptico del plasma y la distribución espacial del índice de refracción en el plasma y su onda de choque asociada. Las estructuras obtenidas son una combinación de los patrones de interferencia producidos tanto en paralelo al eje de expansión como en perpendicular al mismo. Además, la fluencia en el sustrato debe mantenerse a un mínimo con el fin de obtener estructuras protrusivas delgadas en lugar de esféricas.

Referencias

1. P.P. Rajeev, P. Taneja, P. Ayyub, A.S. Sandhu and G. Ravindra Kumar 2003 Metal Nanoplasmas as bright sources of hard X-ray pulses *Physical Review Letters*, 90, 115002.
2. Subhendu Kahaly, S.K. Yadav, W.M. Wang, S. Sengupta, Z.M. Sheng, A. Das, P.K. Kaw and G. Ravindra Kumar 2008 Near-complete absorption of intense, ultrashort laser light By sub- λ gratings. *Phys. Rev. Lett.* 101, 145001.
3. T. Ceccotti, V. Floquet, A. Sgattoni, A. Bigongiari, O. Klimo, M. Raynaud, C. Riconda, A. Heron, F. Baffigi, L. Labate, L.A. Gizzi, L. Vassura, J. Fuchs, M. Passoni, M. Kveton, F. Novotny, M. Possolt, J. Prokupek, J. Proska, J. Psikal, L. Stolcova, A. Velyhan, M. Bougeard, P. D'Oliveira, O. Tcherbakoff, F. Rean, P. Martin and A. Macchi 2013 Evidence of resonant surface-wave excitation in the relativistic regime through measurements of Proton Acceleration from grating targets. *Phys. Rev. Lett.* 111, 185001.
4. C. Clavero 2014. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices. *Nature Photonics* 8, 95-103.
5. Harzic R , Schuck H, Sauer D, Anhut T, Riemann I and K. König 2005 Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses *Optic Express* 13, 6651-6656.

6. Vorobyev A, and Chunlei Guo 2006 Femtosecond laser nanostructuring of metals *Optic Express* 14, 2164-2169.
7. Pedraza J, Fowlkes J and D. H. Lowndes 1999 Self-organized silicon microcolumn arrays generated by pulsed laser irradiation *Appl. Phys. A* 69, S731-S734.
- 5 8. Pedraza, J, Fowlkes J and Guan Y 2003 Surface nanostructuring of silicon *Appl. Phys. A* 77, 277-284.
9. Koch J, Korte F, Bauer T, Fallnich C, Ostendorf A, and Chichkov B 2005 Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics *Appl. Phys. A* 81, 325- 328.
10. Sanchez F, Morenza J, Aguiar R, Delgado J, Varela M 1998 Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation *Appl. Phys. A* 66, 83-86.
11. Weingärtner M, Elschner R and O. Bostanjoglo 1999 Patterning of silicon - difference between nanosecond and femtosecond laser pulses *Appl. Surf. Sci.* 138-139, 499-502.
12. Crouch C, Carey J, Warrender J, Aziz M, Mazur E and Génin F 2004 Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon *Appl. Phys. Lett.* 84, 1850-1852.
- 15 13. Daminelli G, Krüger J and Kautek W 2004 Femtosecond lser interaction with silicon under water confinement *Thin Solid Films* 467, 334-341.
14. Guosheng Z, Fauchet P and Siegman A 1982 Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination *Phys. Rev. B* 26, 5366-5381.
- 20 15. Pedraza J, Fowlkes J, Lowndes D 2000 Laser ablation and column formation in silicon under oxygen-rich atmospheres *Appl. Phys. Lett.* 77, 3018- 3020.
16. Fowlkes J, Pedraza A, Lowndes D 2000 Microstructured evolution of laser-exposed silicon targets in SF6 atmosphere *Appl. Phys. Lett.* 77, 1629-1631.
- 25 17. Chakravarty U, Ganeev R, Naik P, Chakera J, Babu M and Gupta P 2011 Nano-ripples formation on different band-gap semiconductor surface using femtosecond pulses *Journal of Applied Physics* 109, 084347-1-8.
18. Huang M, Zhao F, Cheng Y, Xu N and Xu Z 2009 Mechanism of ultrafast laser-induced Deep-subwave gratings on graphite and diamond *Phys Rev B* 79, 125436.
- 30 19. Brueck S and Ehrlich D 1982 Stimulated surface-plasma-wave scattering and growth of a Periodic structures in laser-photodeposited metal films *Phys. Rev. Lett.* 48, 1678.
20. Sipe J, Young J, Preston J and Van Driel H 1983 Laser-induced periodic surface structures. I. Theory *Phys. Rev. B* 27, 1141.

21. Pedraza A, Guan Y, Fowlkes J and Smith D 2004 Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. I. Rippled structures *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2823-2835.
22. Guan Y, Pedraza A, Fowlkes J and Joy D 2004 Nanostructures produced by ultraviolet laser irradiation of silicon. II. Nanoprotrusion and nanoparticles *S. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2836-2843.
23. Jia T, Zhao F, Huang M, Chen H, Qiu J, Li R, Xu Z and H. Kuroda 2006 Alignment of nanoparticles formed on the surface of 6H-SiC crystals irradiated by two collinear femtosecond laser beams *Applied Physics Letters* 88, 111117.
24. Kondo T, Matsuo S, Juodkazis S, Mizeikis V and Misawa H 2003 Multiphoton fabrication of periodic structures by multibeam interference of femtosecond pulses *Applied Physics letters* 82, 2758-2760.
25. Jia T, Chen H, Huang M, Zhao F, Qiu J, Li R, Xu Z, He X, Zhang J and Kuroda H 2005 Formation of nanogratings on the surface of a ZnSe crystal irradiated by femtosecond laser pulses *Physical Review B* 72, 125429.
26. Lai N, Liang W, Lin J, Hsu C and Lin C 2005 Fabrication of two and three-dimensional Periodic structures by multi-exposure of two-beam interference technique *Optic Express* 13, 9605-9611.
27. Jia T, Baba M, Suzuki M, Ganeev R, Kuroda H, Qiu J, Wang X, Li R and Xu Z 2008 Fabrication of two-dimensional periodic nanostructures by two-beam interference of femtosecond pulses *Optics Express* 16, 1874-1878.
28. H. Vincenti, S. Monchoce, S. Kahalay, G. Bonnaud, Ph. Martin and F. Quere 2014. Optical properties of relativistic plasma mirrors. *Nature Communications* 5:3403.
29. S. Kahaly, S. Monchoe, H. Vincenti, T. Dzelzainis, B. Dromey, M. Zepf, Ph. Martin and F. Quere 2013. Direct observation of density-gradient effect in harmonic generation from plasma mirrors. *Physical Review Letters* 110, 175001.
30. S. Monchoce, S. Kahaly, A. Leblanc, L.Videau, P. Combis, F. Reau, D. Garzella, P. D'Oliveira, Ph. Martin and F. Quere 2014. Optically controlled solid-density transient plasma gratings. *Physical Review Letters* 112, 145008.
31. S. Palanco, S. Marino, M. Gabas, S. Bijani, L. Ayala and J. R. Ramos Barrado 2014 Particle formation and plasma radiative losses during laser ablation. Suitability of the Sedov-Taylor scaling *Optics Express* 22, 16552-16557.
32. Siano S, Pini R, Salimbeni R and Vannini M 1996 A diagnostic set-up for time-resolved imaging of laser-induced ablation *Optics and Lasers in Engineering* 25, 1-12.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de nano y microestructuración de silicio con láser usando un plasma inducido por láser para el tratamiento del haz láser de procesado caracterizado por que comprende:
 - a. Una etapa de ablación, en la que se hace incidir un primer haz de láser pulsado, de ablación, emitido por una fuente de luz láser pulsada, sobre la superficie de una muestra metálica generando un plasma inducido por láser; y
 - 10 b. Una etapa de procesamiento, en la que se hace incidir un segundo haz de láser pulsado, de procesado, retardado respecto al haz de láser de ablación, sobre una superficie de silicio próxima al plasma inducido por láser generado en el paso anterior de forma que dicho segundo haz láser atraviese dicho plasma inducido por láser perpendicularmente respecto al eje de expansión del plasma.
- 15 2. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la fluencia de la fuente de luz láser que genera el haz de láser pulsado de ablación se selecciona en el rango $10 - 100 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$.
3. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la fluencia del haz de láser pulsado de procesado es $0,3 \text{ Jcm}^{-2}$.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el tiempo de retardo entre los haces de láser pulsado de ablación y de láser pulsado de procesado se selecciona en el rango $0,1 - 1$ microsegundos.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el haz de láser pulsado de ablación se hace incidir perpendicularmente sobre la superficie
- 25 de una muestra metálica generando un plasma inducido por laser.
6. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que el haz de láser pulsado de ablación es enfocado sobre la superficie de la muestra metálica mediante al menos una lente.
7. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que el haz de láser pulsado de ablación es dirigido sobre la superficie de la muestra metálica mediante al menos
- 30 un espejo.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que el haz de láser pulsado de ablación se hace pasar por al menos un componente expansor

del haz antes de incidir sobre la superficie de la muestra metálica.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la longitud de onda del haz de láser pulsado de ablación está comprendida en el rango de longitudes de onda 157 – 10600 nm.
- 5 10. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la longitud de onda del haz de láser pulsado de ablación es 1064 nm.
11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la longitud de onda del haz de láser pulsado de procesado está comprendida en el rango de longitudes de onda ultravioleta extremo – infrarrojo cercano.
- 10 12. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la longitud de onda del haz de láser pulsado de procesado está comprendida en el rango de longitudes de onda 157 – 2500 nm.
13. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que la longitud de onda del haz de láser pulsado de procesado es 532 nm.
- 15 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que la superficie de silicio es expuesta a 400 pulsos del segundo haz de láser pulsado (532 nm, 0,3 Jcm⁻²) en aire a 1 atm.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que tanto el haz de láser pulsado de ablación como el haz de láser pulsado de procesado son generados mediante una única fuente de luz láser.
- 20 16. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que el retardo del haz de láser pulsado de procesado respecto del haz de láser pulsado de ablación se obtiene mediante una línea de retardo.
17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 caracterizado por que el haz de láser pulsado de ablación y el haz de láser pulsado de procesado son generados mediante fuentes de luz láser diferentes.
- 25 18. Método según la reivindicación anterior caracterizado por que el haz de láser pulsado de procesado es retardado respecto del haz de láser pulsado de ablación mediante un generador digital de retardos.

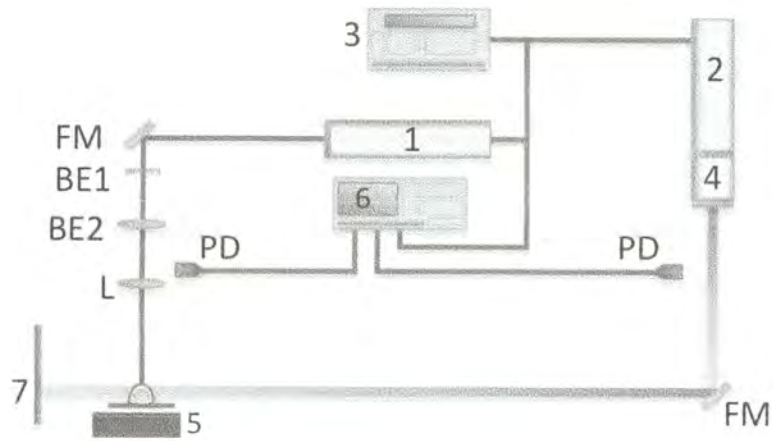


FIGURA 1

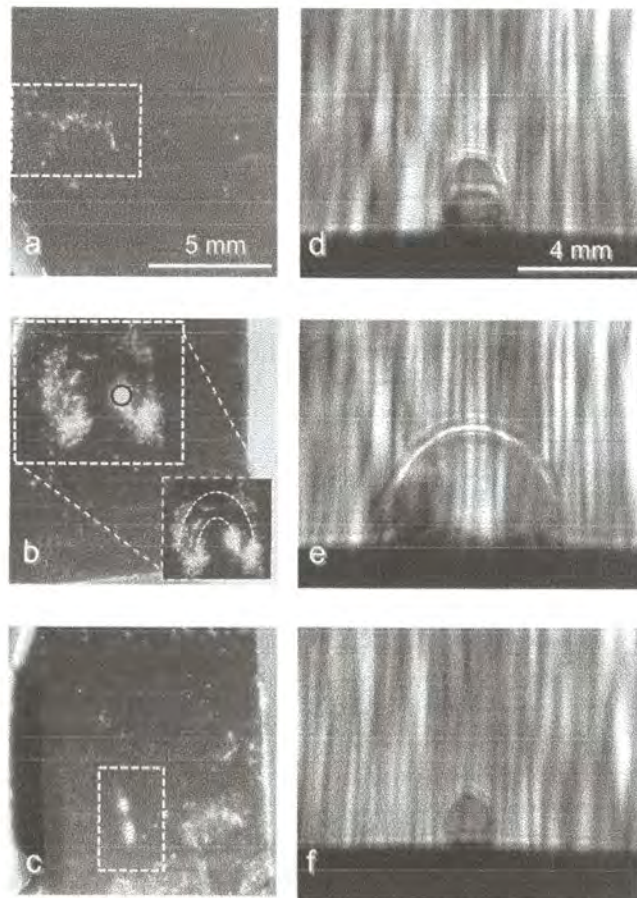


FIGURA 2

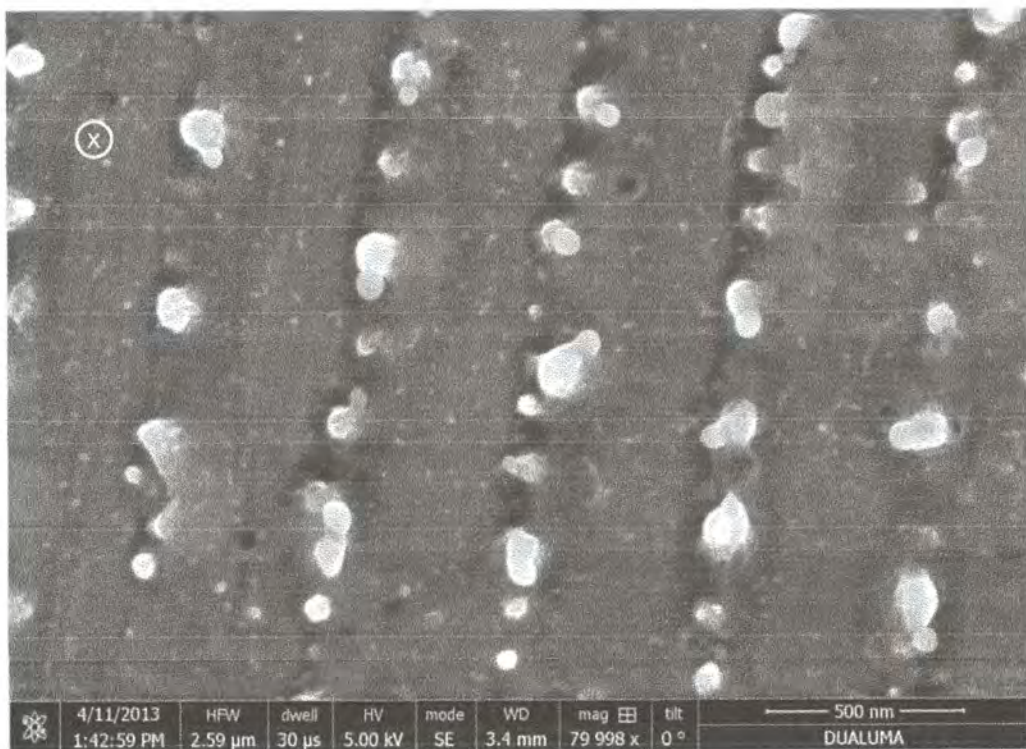


FIGURA 3

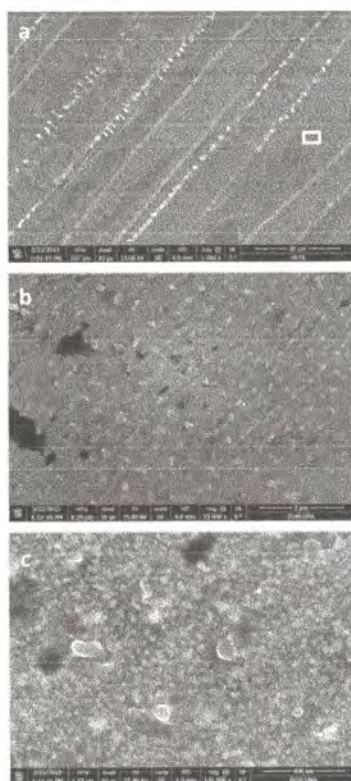


FIGURA 4

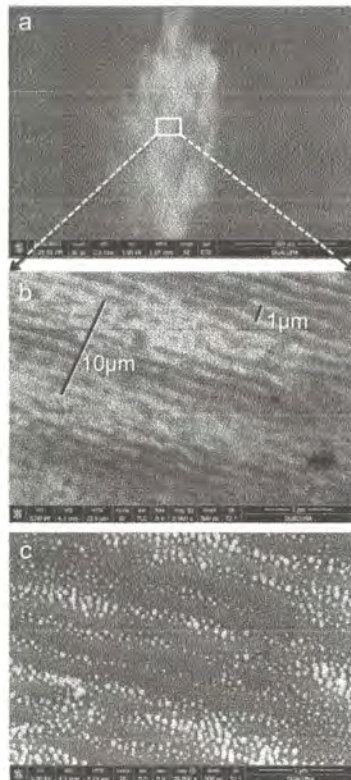


FIGURA 5

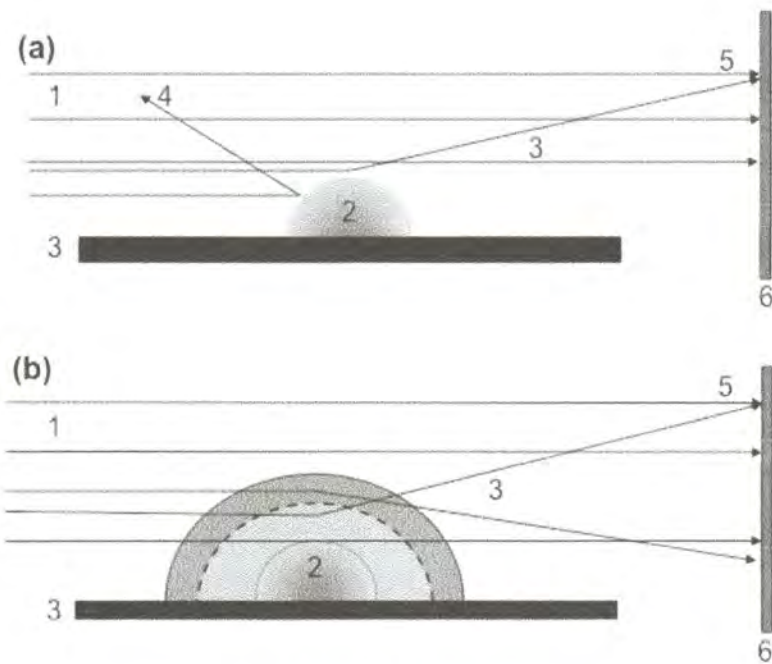


FIGURA 6



- ②① N.º solicitud: 201401051
②② Fecha de presentación de la solicitud: 18.12.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	EP 1586405 A1 (NEC MACHINERY CORP, CANON MACHINERY INC) 19.10.2005, párrafos [0041],[0053],[0086]; figura 16.	1-18
A	ROHLOFF, M. et al. Formation of laser-induced periodic surface structures on fused silica upon multiple cross-polarized double-femtosecond-laser-pulse irradiation sequences 13.07.2011. Journal of Applied Physics, 110, 014910 (2011), DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.3605513.	1-18
A	SHARMA et al. Formation of subwavelength grating on molybdenum mirrors using a femtosecond Ti:sapphire laser system operating at 10 Hz. 29.03.2011. Review of Scientific Instruments, 82, 033113 (2011), DOI:http://dx.doi.org/10.1063/1.3569763.	1-18
A	US 2009214885 A1 (HER TSING-HUA et al.) 27.08.2009, párrafos [10-12]; figuras.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
03.02.2016

Examinador
E. P. Pina Martínez

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B23K26/00 (2014.01)**B81C1/00** (2006.01)**B82Y40/00** (2011.01)

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

B81C, B23K, B82Y

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPAIP, XPESP, XPI3E, XPIEE, XPOACNPL, INSPEC, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.02.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-18	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-18	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	EP 1586405 A1 (NEC MACHINERY CORP, CANON MACHINERY INC)	19.10.2005
D02	ROHLOFF, M. et al. Journal of Applied Physics, 110, 014910 (2011)	13.07.2011
D03	SHARMA et al. Review of Scientific Instruments, 82, 033113 (2011)	29.03.2011
D04	US 2009214885 A1 (HER TSING-HUA et al.)	27.08.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Se considera D01 el documento del estado de la técnica anterior más próximo al objeto de la solicitud si bien no afecta a los requisitos de novedad y actividad inventiva de las reivindicaciones, tal y como se explicará a continuación.

Reivindicación 1

En relación con el contenido de la reivindicación independiente, el documento D01 describe el siguiente método (las referencias entre paréntesis se refieren a D01):

Método de nano y microestructuración de silicio con láser que comprende (ver párrafos [0053], [0086] y figura 16):

- Una etapa en la que se hace incidir un primer haz de laser pulsado (L3) emitido por una fuente de luz láser pulsada (41), sobre la superficie de una muestra (54)
- Una etapa en la que se hace incidir un segundo haz de laser pulsado (L4) retardado respecto al haz de laser de ablación, sobre la misma superficie de la muestra (54) en la misma dirección que el primer haz de láser.

La principal diferencia entre este método y el método reivindicado en la solicitud reside en la dirección en la que incide el segundo haz sobre la superficie de la muestra, que en el método objeto de la invención es perpendicular a la dirección de expansión del plasma generado por el primer haz.

Esta diferencia tiene como efecto técnico la formación de una subestructura de nanoprotusiones ordenadas y alineadas con las cintas de la estructura primaria que se forma en el sustrato de silicio, colocado en las proximidades del plasma formado.

El problema técnico objetivo derivado de esta diferencia sería cómo generar dicha subestructura de nanoprotusiones de manera controlada en un sustrato de silicio.

Si bien en el propio documento D01 se describe el efecto que tiene la variación del ángulo de incidencia del láser (ver párr. [0041]) sobre el espaciado de la nanoestructura generada, se considera que un experto en la materia, con la información disponible en el documento D01 no llegaría de una manera evidente a la solución reivindicada sino que precisaría de cierto esfuerzo inventivo, ya que no parece existir ninguna indicación en D01 que le llevara a modificar el método descrito para dirigir el segundo haz láser de manera perpendicular a la dirección de expansión del plasma generado por el primero, consiguiendo el mencionado efecto sobre la nanoestructura.

Por otra parte, se han analizado otros documentos cercanos como D02, D03 y D04 y se considera que, pese tener características técnicas comunes con el objeto de la reivindicación 1, no parece existir ninguna indicación en ellos que hubiera podido conducir al experto en la materia a modificar lo descrito en D01 de forma que combinándolos hubiera llegado al método objeto de la invención.

En conclusión, se considera que la reivindicación independiente es nueva y tiene actividad inventiva de acuerdo con lo establecido en los artículos 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/86.

Reivindicaciones 2-18

Las reivindicaciones 2-18, dependientes de forma directa o indirecta de la reivindicación 1, que satisface los requisitos de novedad y actividad inventiva, satisfacen por lo tanto a su vez dichos requisitos.

En conclusión, a la vista del estado de la técnica anterior, la solicitud satisface los requisitos de patentabilidad establecidos en el Art. 4.1 de la Ley de Patentes 11/86.