

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 182**

51 Int. Cl.:

G02B 1/00 (2006.01)

B81C 1/00 (2006.01)

G02B 6/13 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

G02B 6/122 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2012 E 12784060 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2748653**

54 Título: **Procedimiento para la producción de nanoestructuras de silicio periódicas cristalinas**

30 Prioridad:

25.08.2011 DE 102011111629

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

11.04.2016

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR
MATERIALIEN UND ENERGIE GMBH (100.0%)
Hahn-Meitner-Platz 1
14109 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**BECKER, CHRISTIANE;
SONTHEIMER, TOBIAS;
BOCKMEYER, MATTHIAS;
RUDIGIER-VOIGT, EVELINE y
RECH, BERND**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 566 182 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

Procedimiento para la producción de nanoestructuras de silicio periódicas cristalinas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de nanoestructuras de silicio periódicas cristalinas conforme a la reivindicación 1, que presenta al menos las etapas de procedimiento creación de un sustrato periódicamente estructurado con una constante de red a entre 100 nm y 2 μm , y subsiguiente deposición de α -silicio mediante un procedimiento de deposición orientado al sustrato periódicamente estructurado, utilizando como sustrato un material estable hasta al menos 570°C y creando la estructura con zonas/flancos planos y empinados periódicamente recurrentes.

10 Nanoestructuras periódicas - en particular, cristales fotónicos - pueden conducir, filtrar y reflejar de forma selectiva para la longitud de onda la luz a dimensiones que se encuentran en el orden de magnitud de la longitud de onda de la luz. Por lo tanto, son la base para componentes fotónicos en los que la transmisión de información funciona mediante la luz.

15 La producción de cristales fotónicos es, sin embargo, un reto para los tecnólogos, dado que en el caso de estos materiales el índice de refracción debe variar periódicamente en el espacio en la escala de la longitud de onda de la luz, es decir, en el intervalo de los submicrómetros. En este caso. En este caso es ventajoso un gran contraste del índice de refracción tal como, p. ej., entre silicio o semiconductores III-V y el aire. Además, el material silicio es muy querido para aplicaciones fotónicas en virtud del bajo precio, de su no toxicidad, del gran índice de refracción no lineal y de la compatibilidad con la tecnología de la oblea de Si existente.

20 En virtud de los tamaños de la estructura en el intervalo de los submicrómetros, hasta la fecha la mayoría de los procesos de producción de cristales fotónicos bidimensionales se basan en técnicas de litografía, con lo que la expansión máxima de estos materiales se encuentra la mayoría de las veces en el intervalo submilimétrico y la producción es muy compleja. Se produjeron únicamente tamaños de muestras de como máximo algunos centímetros cuadrados, en donde, en virtud de tamaños de estructuras demasiado grandes no se alcanzó, sin embargo el intervalo interesante de longitud de onda de la luz en el visible o en el infrarrojo cercano (NIR) en el caso de "longitudes de onda de telecomunicaciones", es decir, 1,33 μm y 1,5 μm .

Los materiales de máxima superficie con una superficie de algunos centímetros cuadrados se producen, según el estado de la técnica, mediante la aplicación de litografía por chorro de electrones o nano-indentación y subsiguiente ataque químico. No obstante, en la mayoría de los casos, las brechas de energía fotónicas no se encuentran en el intervalo de longitudes de onda visible o infrarrojo cercano.

30 En Adv. Mater. 2005, 17, 2103-2106 se describe un procedimiento de dos etapas para la producción de cristales fotónicos a base de aire/TiO₂/nanovarillitas. En el caso de este procedimiento, en una primera etapa se forma un modelo hexagonal continuo a base de nanopartículas de oro sobre un sustrato de zafiro. Este modelo de oro actúa entonces en un proceso de crecimiento como catalizador para las nanovarillas de ZnO resultantes, realizándose este proceso en una estufa a temperatura elevada. La altura y el diámetro de las nanovarillas de ZnO se determinan por el espesor de la capa de oro que actúa como catalizador y por el tiempo de crecimiento. En una segunda etapa, las nanovarillas de ZnO se vuelven unitarias con una capa dieléctrica de TiO₂ que es aplicada mediante un proceso ALD a baja temperatura. Las nanovarillas de ZnO revestidas con TiO₂ forman un cristal fotónico, el cual, de acuerdo con una simulación, presenta una brecha de energía a una longitud de onda de 2,3 μm . No obstante, el periodo de estas estructuras debería ser todavía menor en poco más de un factor de dos, con el fin de que la brecha de energía calculada se encuentre en el intervalo interesante de longitudes de onda de telecomunicaciones de 1,33 μm o bien 1,5 μm o en el visible. Además, el índice de refracción efectivo de las estructuras de ZnO revestidas con TiO₂ asciende a sólo 2,2. En el caso de cristales fotónicos a base de silicio o semiconductores III-V tales como, p. ej., GaAs, son posibles brechas de energía esencialmente mayores en virtud de su índice de refracción esencialmente más elevado.

45 En App. Phys. Lett. 68 (6), 5 de febrero de 1996, págs. 756-758 de Y.-K- Kim et al. se describe un procedimiento para la producción de una estructura de banda fotónica bidimensional basada en silicio microporoso. En este procedimiento se forman primeramente, mediante un proceso electro-químico, poros en una disposición regular con un diámetro en el intervalo de micrómetros y una profundidad de algunos cientos de μm en silicio. A continuación, mediante tratamiento micromecánico, se forman columnas de Si a partir de este material poroso con paredes laterales empinadas. Esta técnica puede aprovecharse para la producción de un material fotónico con un hueco de banda en el intervalo IR a una longitud de onda de 5 μm . No obstante, los tamaños de la estructura deberían ser todavía más pequeños en un factor de 3 a 4, con el fin de que la brecha de energía se encuentre en el intervalo visible o NIR tecnológicamente interesante.

- 5 En J. Appl. Phys. 106, 084506 (2009) se describe un procedimiento en el que una fina película de silicio policristalino se aplica, mediante evaporación por chorro de electrones y subsiguiente tratamiento térmico, sobre un sustrato de vidrio revestido con ZnO:Al. En el caso de este procedimiento se observaron, en función del régimen de temperaturas y como resultado de la evaporación por chorro de electrones, a temperaturas de deposición < 400°C y subsiguiente tratamiento térmico en calidad de etapa de cristalización, granos de un tamaño de 1 a 3 µm con orientación arbitraria que con una evaporación por chorro de electrones de Si a temperaturas > 400°C cristalizan directamente en varillas (revelan columnas) cristales de hasta 200 nm de tamaño con una orientación <100> estricta. Estos cristales muestran mejores parámetros de células solares que los granos producidos a temperaturas < 400°C.
- 10 También en la 24ª Conferencia sobre Energía Solar Fotovoltaica Europea, 21-25 de septiembre de 2009, Hamburg, Alemania, 2482-2485, el silicio es aplicado mediante evaporación con chorro de electrones sobre diferentes vidrios texturizados y se examina su morfología, crecimiento y estructura defectuosa. Igualmente en otro documento, que aparece en las Actas de la Conferencia recién mencionada en las págs. 2279 a 2285, se informa de la evaporación por chorro de electrones de delgadas capas de silicio sobre sustratos de vidrio texturizados.
- 15 En Solar Energy 77 (2004) 857-863 se describe un concepto de célula solar que se basa en finas capas de silicio cristalino sobre vidrio como sustrato económico. La producción de las capas tiene lugar mediante deposición en fase de vapor de silicio amorfo y subsiguiente cristalización en fase sólida mediante calentamiento térmico a aproximadamente 600°C. En el concepto se reúnen las ventajas de la tecnología de la oblea de Si tradicional tal como la elevada calidad del material, así como la no toxicidad y elevada disponibilidad de silicio cristalino con las ventajas de las tecnologías de capa fina a las que, junto a un bajo consumo de material, pertenece también la
- 20 posibilidad de una conexión en serie integrada de las células solares en grandes superficies. En las Actas de la 35ª Conferencia de Especialistas Fotovoltaicos IEEE, 20-25 de junio de 2010, Hawái, EE.UU. 614-619 se muestra, además, que mediante evaporación por chorro de electrones, un procedimiento de deposición de tasas elevadas orientado, capas de silicio cristalinas depositadas y, a continuación, cristalizadas térmicamente en fase sólida, conducen a eficiencias de las células solares equiparables.
- 25 Según el estado de la técnica se conocen también diferentes procedimientos para la estructuración de sustratos. Así, en la 24ª Conferencia sobre Energía Solar Fotovoltaica Europea, 21-25 de septiembre de 2009, Hamburg, Alemania, 2884-2886, se describe una estructuración del electrodo frontal en películas de capa fina basadas en Si mediante un procedimiento de sol-gel. Sobre este método se informa también en el documento DE 10 2005 036 427 A1 para la producción de una capa macro-estructurada en parte o en toda su superficie sobre un sustrato.
- 30 Una micro-estructuración de sustratos a base de vidrio plano se describe en el documento DE 10 2004 049 233 A1, en la que una superficie del sustrato se reviste con al menos una capa de enmascaramiento estructurado y, a continuación, se expone a un procedimiento de ataque químico con iones químicamente reactivo con al menos un gas corrosivo químico.
- 35 En el caso del procedimiento para la producción de estructuras conductoras de ondas ópticas, descrito en el documento WO 2004/008200 A2, las estructuras en forma de varilla se generan mediante ataque químico de la capa del núcleo, cuya posición fue transmitida mediante escritura directa con un chorro de electrones o una máscara. En los agujeros generados, el silicio se incorpora mediante PECVO, CVD, MBE y pulverización catódica. A continuación se necesita otra etapa de litografía para definir los guía ondas. Otro procedimiento para la generación de un cristal fotónico se describe en el documento EP 0 964 305 A1. En el caso de este procedimiento se generan redes cruzadas mediante procesos de iluminación múltiples mediante interferencia por láser. Ambos procedimientos mencionados son, sin embargo, muy complejos.
- 40 En ELECTRONIC LETTERS, IEE STEVE NAGE, GB, Tomo 33, Nº 14, 3 de julio de 1997, págs. 1260-1261 y en APPLIED PHYSICS LETTERS, AIP, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS, MELVILLE, NY. EE.UU. Tomo 74, Nº 3, 18 de enero de 1999, págs. 463-465 se describe la generación de una nanoestructura tridimensional periódica en forma de un sistema multi-capas, la cual, sin embargo, no presenta una capa de silicio cristalino. Primeramente se crean agujeros periódicamente dispuestos sobre un sustrato por medio de litografía con chorro de electrones. Sobre él se aplican de forma alterna capas de a-silicio y capas de SiO₂ mediante un procedimiento de deposición orientado. Con el procedimiento allí descrito se debe impedir el aplanamiento de la estructura periódica en un sistema multi-capas.
- 45 Según el estado de la técnica, hasta ahora no se conoce procedimiento alguno con el que se puedan producir nanoestructuras de silicio cristalino con una periodicidad inferior a 2 µm de forma económica y en una gran superficie.
- 50 Por lo tanto, es misión de la invención indicar un procedimiento económico de este tipo para la producción de nanoestructuras de silicio cristalino periódicas de gran superficie con una periodicidad inferior a 2 µm.

5 El problema se resuelve mediante un procedimiento del tipo mencionado al comienzo, debido a que el silicio es depositado sobre el sustrato periódicamente estructurado con un espesor en el intervalo de 0,2 a 3 veces la constante de la red - es decir, de 40 nm a 6 μm - a una temperatura del sustrato de hasta 400°C, y después la capa de Si depositada, con el fin de una cristalización en fase sólida, es tratada térmicamente a temperaturas entre 570 °C y 1.400 °C a lo largo de unos pocos minutos hasta varios días.

El procedimiento sencillo y económico posibilita la producción de cristales fotónicos bidimensionales, basados en Si cristalino sobre grandes superficies. Al mismo tiempo, son posibles tamaños de estructuras de hasta 200 nm, de forma que las brechas de energía fotónicas se encuentran en el intervalo de longitudes de onda visibles y NIR.

10 En una forma de realización de la invención, como sustrato se utiliza un sustrato de vidrio. Sin embargo, también puede utilizarse cualquier otro sustrato que resista temperaturas de más de 570 °C y presente periódicamente zonas planas y empinadas periódicamente recurrentes. Por "planas" se designan zonas y se entienden en el contexto de la invención, cuya normal de la superficie incluya un ángulo menor que 20° con la normal de la superficie de un sustrato plano. Como "empinadas" se designan zonas, cuya normal de la superficie incluya un ángulo mayor que 35° con la normal de la superficie de un sustrato plano.

15 En una forma de realización de la invención, en una etapa opcional de procedimiento, se retiran las zonas de Si porosas resultantes mediante ataque químico selectivo en húmedo de las capas de Si. Dado que el silicio poroso nanocristalino es atacado químicamente en esencia de forma más rápida por ácidos de todo tipo que las zonas de silicio cristalino compactas, en el caso de una elección correspondiente de los ácidos respectivos y de un ajuste adecuado del tiempo de ataque químico, el resultado son cristales de silicio independientes. El experto medio en la materia conoce procedimiento de ataque químico de este tipo del estado de la técnica.

20 Como procedimiento de deposición orientado se emplea en otra forma de realización la evaporación por chorro de electrones. Es posible todo tipo de evaporación térmica para la deposición de Si sobre los flancos planos y empinados de la estructura del sustrato. Menos adecuados son procedimientos de deposición conformales tales como, p. ej., epitaxia en fase de vapor. Debido a la textura del sustrato, el silicio incide, en el caso de una deposición orientada, con diferentes ángulos sobre la superficie. En función de la temperatura del sustrato durante la deposición, el silicio crece en fase amorfa o parcialmente cristalina.

25 Durante el tratamiento térmico, debido a la cristalización en fase sólida del silicio se produce la formación de dos fases de silicio. En zonas planas del sustrato, es decir, en el caso de una incidencia casi vertical del silicio sobre la superficie, se forma silicio cristalino. Sobre flancos empinados de la textura crece, sin embargo, material poroso nanocristalino.

30 La invención se ha de explicar con mayor detalle en el siguiente ejemplo de realización con ayuda de figuras. En este caso, muestran

- Figura 1: una fotografía SEM de un sustrato de vidrio periódicamente estructurado;
- 35 Figura 2: una fotografía TEM de una capa de silicio producida conforme a un procedimiento de acuerdo con la invención después de cristalización térmica;
- Figura 3: una fotografía SEM de una capa de silicio producida conforme a un procedimiento de acuerdo con la invención después de separar las zonas porosas mediante ataque químico selectivo;
- Figura 4: fotografías SEM de capas de silicio producidas conforme al procedimiento de acuerdo con la invención, después de separar las zonas porosas mediante ataque químico selectivo para diferentes tiempos de ataque químico;
- 40 Figura 5: espectros de reflexión resueltos en ángulo - con luz p-polarizada en las nanoestructuras periódicas producidas conforme a la invención;
- Figura 6: estructura de banda fotónica simulada en 2D y determinada experimentalmente a partir de las mediciones de reflexión resueltas en ángulo a partir de la Figura 5 de nanoestructuras periódicas producidas de acuerdo con la invención.
- 45

50 En el siguiente ejemplo de realización para la producción de nanoestructuras periódicas bidimensionales se utiliza un sustrato de vidrio con una estructura periódica que presenta un orden de red cuadrado y constantes de red de 300 nm o 2 μm . Estos vidrios se produjeron mediante un procedimiento de nano-impresión que ya fue apreciado en el estado de la técnica (24ª Conferencia sobre Energía Solar Fotovoltaica Europea, 21-25 de septiembre de 2009, Hamburg, Alemania, pág. 2884). En la Fig. 1 se puede ver una fotografía SEM de un sustrato de vidrio estructurado periódicamente de este tipo. Se puede reconocer la estructura con zonas/flancos planos y empinados periódicamente recurrentes.

A continuación, sobre el sustrato de vidrio estructurado se deposita mediante evaporación con chorro de electrones, a una temperatura del sustrato de 300 °C, una capa de silicio de 1,4 µm de espesor.

5 Acto seguido, la capa de Si aplicada, que fue depositada de forma amorfa o parcialmente cristalina, se cristaliza completamente en fase sólida en la siguiente etapa del procedimiento mediante calentamiento durante 20 horas a 600 °C. Se produce la formación de dos fases de silicio. En las zonas planas del sustrato, es decir, allí donde el silicio incide casi verticalmente sobre la superficie, se forma silicio cristalino compacto. Sin embargo, en flancos empinados de la textura crece material nanocristalino poroso. Esto se muestra en la Figura 2 mediante la correspondiente fotografía TEM.

10 En este ejemplo de realización se lleva a cabo finalmente la etapa opcional del procedimiento de ataque químico en húmedo selectivo. En este caso, el silicio poroso nanocristalino se separa en los flancos empinados de las estructuras mediante una disolución consistente en una proporción de ácido fluorhídrico concentrado al 50%, 30 partes de ácido nítrico concentrado al 65%, 10 partes de ácido fosfórico concentrado al 85% y 15 partes de agua. Dado que el materia poroso es atacado químicamente de forma esencialmente más rápida que las zonas de silicio cristalinas compactas resultan, en el caso de un ajuste correspondiente del tiempo de ataque químico, son típicos 15 a 90 segundos, con espesores de capa de 300 nm a 1,5 µm, cristales de silicio independientes. En la Figura 3 se muestra una fotografía SEM de estas estructuras de silicio. Las estructuras independientes producidas con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan las siguientes dimensiones: altura 1,4 µm, diámetro de 0,3 µm a 0,8 µm. Las nanoestructuras de Si se generaron en este ejemplo de realización sobre una superficie de 10 x 10 cm². Sin embargo, el procedimiento de acuerdo con la invención se puede aumentar a superficies mayores.

20 Mediante el ajuste del tiempo de ataque químico se puede variar el diámetro de las estructuras de silicio independientes. En la Figura 4 se puede ver una serie de imágenes de SEM de estructuras de silicio atacadas químicamente durante diferente tiempo (el tiempo de ataque químico se indica en la imagen respectiva). La periodicidad asciende en este caso a 300 nm, el espesor de capa de Si, a 235 nm.

25 En la Figura 5 se pueden ver mediciones de reflexión resueltas en ángulo a lo largo de las dos direcciones de alta simetría den nanoestructuras de silicio periódicas producidas según el procedimiento de acuerdo con la invención. Las estructuras tienen una periodicidad de 300 nm y un espesor de capa de 270 nm. La etapa opcional de ataque químico no se aplicó en el caso de estas estructuras. La luz incidente estaba polarizada en p. Según Phys. Rev. B 60 (24), R16255, 1999, en los espectros de reflexión aparecen resonancias nítidas que pueden asociarse a las bandas fotónicas de la estructura. En la Figura 5, estas resonancias están marcadas mediante círculos.

30 En la Figura 6, las resonancias, determinadas experimentalmente en la Figura 5, están recopiladas como estructura de banda fotónica (círculos en negro). Adicionalmente se indica la estructura de banda de columnas de silicio dispuestas periódicamente, calculada mediante simulaciones en 2D. De ello se puede ver que las estructuras tienen una banda de parada fotónica en la dirección gamma-X a una frecuencia de aprox. 0,19 c/a (siendo c la velocidad en vacío de la luz y a la constante de la red), lo cual, en el caso de una periodicidad de a = 300 nm, corresponde a una longitud de onda de 1,55 µm, es decir, exactamente a una longitud de onda de telecomunicaciones deseada.

35

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la producción de nanoestructuras de silicio periódicas cristalinas, que presenta al menos las etapas de procedimiento creación de un sustrato periódicamente estructurado con una constante de red a entre 100 nm y 2 μm , y subsiguiente deposición de silicio mediante un procedimiento de deposición orientado al sustrato periódicamente estructurado, utilizando como sustrato un material estable hasta al menos 570°C y creando la estructura con zonas/flancos planos y empinados periódicamente recurrentes,
10 en donde el silicio es depositado sobre el sustrato periódicamente estructurado con un espesor en el intervalo de 0,2 a 3 veces la constante de la red a a una temperatura del sustrato de hasta 400°C, caracterizado por que después la capa de silicio depositada, con el fin de una cristalización en fase sólida, es tratada térmicamente a temperaturas entre 570 °C y 1.400 °C a lo largo de unos pocos minutos hasta varios días.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa de Si, con el fin de separar las zonas porosas de Si resultantes, es atacada químicamente en húmedo de forma selectiva a continuación del tratamiento térmico con el fin de la cristalización en fase sólida.
- 15 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como sustrato se utiliza un sustrato de vidrio.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como procedimiento de deposición orientado se emplea la evaporación con chorro de electrones.

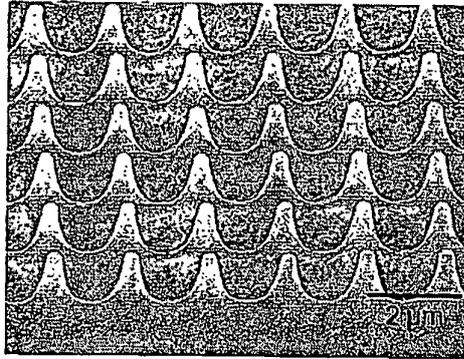


Fig. 1

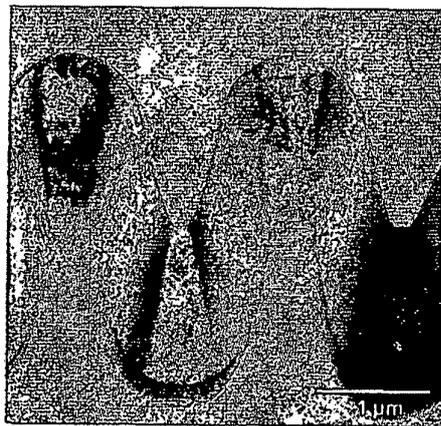


Fig. 2

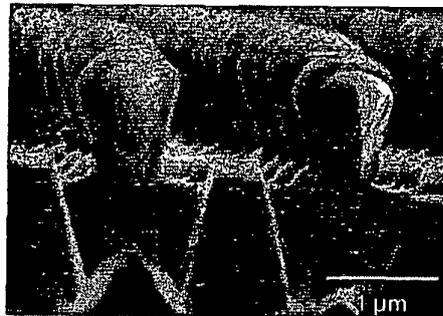


Fig. 3

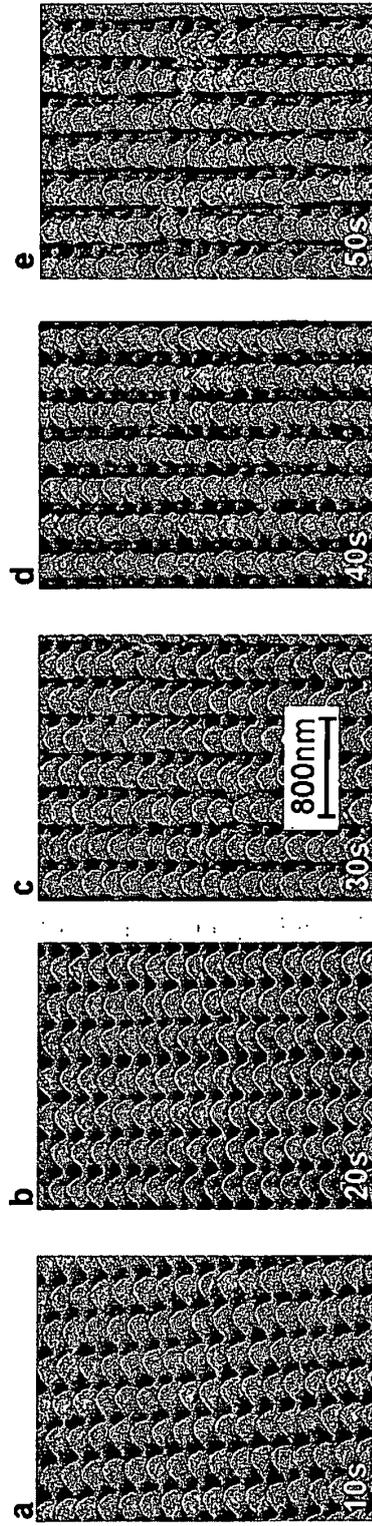


Fig. 4

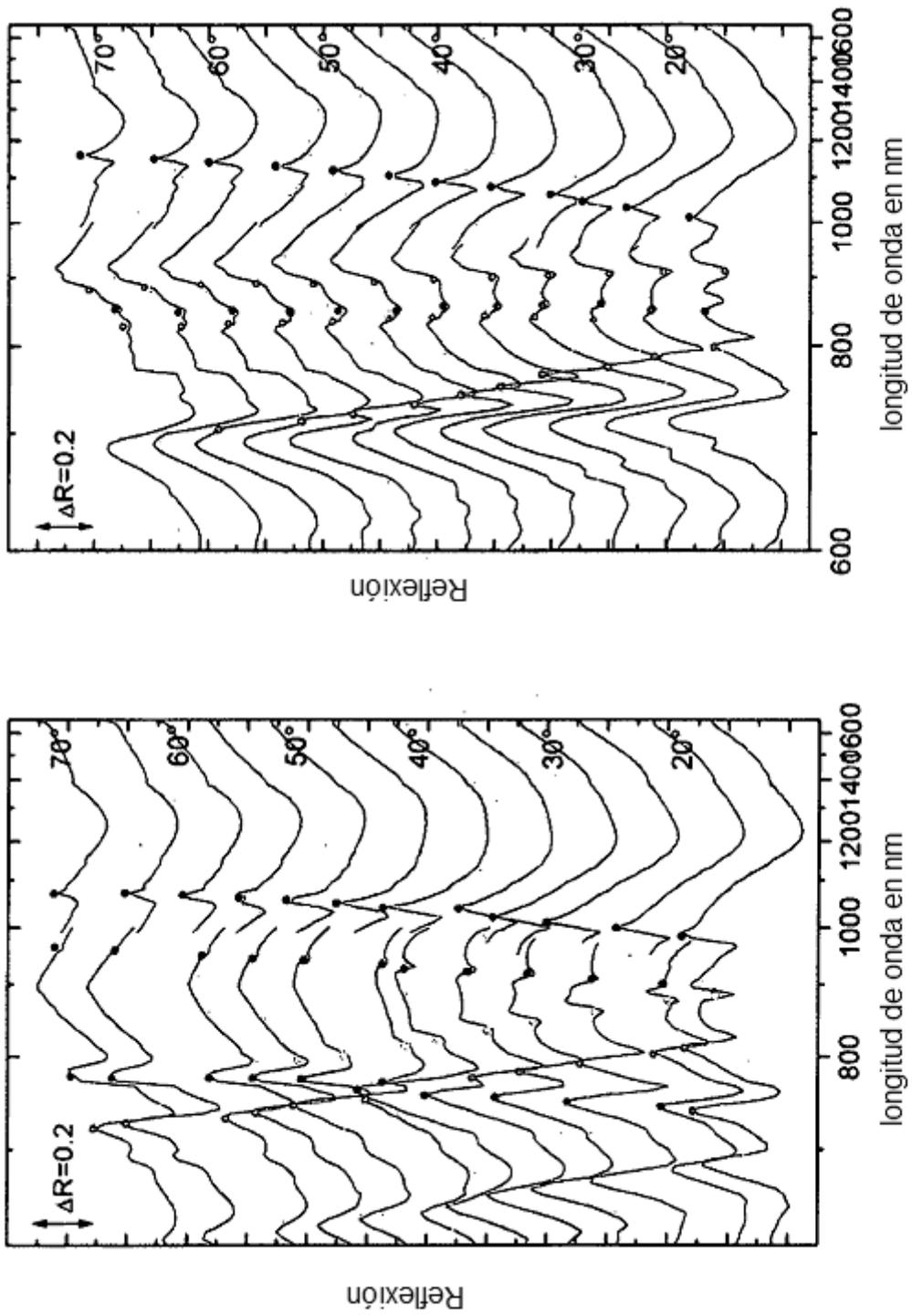


Fig. 5

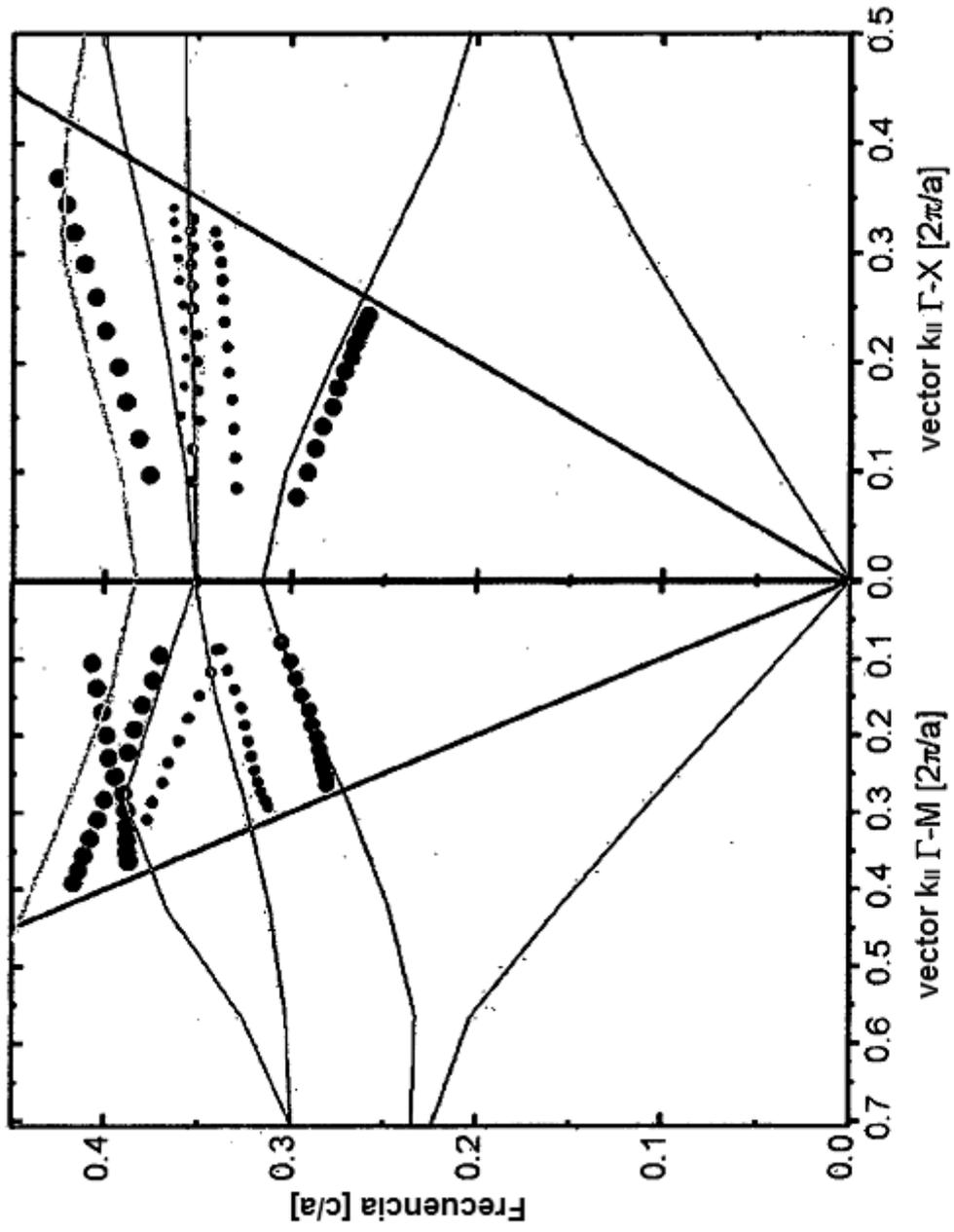


Fig. 6