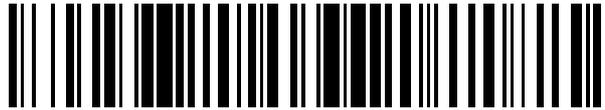


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 942**

21 Número de solicitud: 201630824

51 Int. Cl.:

H01L 21/027 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

17.06.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.12.2017

71 Solicitantes:

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
(100.0%)**

**Jordi Girona, 31
08034 Barcelona ES**

72 Inventor/es:

**GARIN ESCRIVA, Moisés;
ALCUBILLA GONZÁLEZ, Ramón y
SOLA GARCÍA, María Magdalena**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un sustrato monocristalino.**

57 Resumen:

Procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un sustrato monocristalino. El procedimiento comprende realizar, mediante la utilización de al menos una técnica litográfica y de grabado, una matriz de pilares (20) sobre la superficie de un sustrato monocristalino (10); y reorganizar en fase sólida, dicha matriz de pilares (20) por difusión superficial mediante un proceso de recocido a alta temperatura, igual o por encima de 1000°C, proporcionando un número predeterminado de esferoides (31), en correspondencia al número de pilares (21), que están unidos al sustrato monocristalino (10) por un cuello.

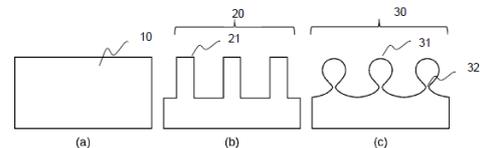


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un sustrato monocristalino

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere en general a la generación de estructuras esferoidales. En particular la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de resonadores ópticos esferoidales monocristalinos en número, tamaño y distribución predeterminados sobre un sustrato de semiconductor monocristalino.

10 Según la presente invención, el término “esferoide” se refiere a cualquiera de las estructuras, conectadas a un sustrato monocristalino por un cuello, que resultan de la invención. Por tanto éste término comprende tanto estructuras tipo esfera como a estructuras más alargadas tipo bastoncillo.

15 Por otra parte, el término “pilar” se refiere a la estructura elevada intermedia creada sobre la superficie del sustrato monocristalino y que se transforma posteriormente en un esferoide.

Estado de la técnica anterior

Las estructuras fotónicas basadas en semiconductores tienen una gran interés académico y comercial por sus múltiples aplicaciones tanto en el desarrollo de dispositivos
20 optoelectrónicos como en el de metamateriales. Concretamente, el reciente desarrollo de esferas de material semiconductor de tamaño micrométrico y submicrométrico representa una plataforma prometedora para el desarrollo de múltiples aplicaciones por sus notables características. El alto índice de refracción de la mayoría de los semiconductores típicos (por ejemplo Silicio (Si), Germanio (Ge), Arseniuro de galio (AsGa), etc.) les confiere un alto
25 poder de confinamiento de la luz, así como de poseer un comportamiento de antena, secciones eficaces de difusión (*scattering*) y de absorción mayores a uno, y la capacidad de presentar resonancias Mie con un alto factor de calidad. Este tipo de material tiene potencialmente un gran número de aplicaciones como por ejemplo en metasuperficies, acoplador en fibras ópticas, para aumentar la señal en medidas Raman, como material
30 absorbente en aplicaciones fotovoltaicas, como marcador fotónico en biología y medicina e, incluso, en el tratamiento de cáncer.

Actualmente existe un número limitado de procedimientos para la obtención de

estructuras esferoidales semiconductoras en el rango de dimensiones alrededor del micrómetro (0.1–10 μm). La mayoría de métodos reportados se centran en el silicio dada su ubicuidad en la industria electrónica y su abundancia en la naturaleza, si bien varios de estos métodos serían aplicables a otros materiales. Una posibilidad es, tal como se describe en Adv. Mat. 2008; 20:95 y US 2010/0282321, la síntesis de microesferas de Silicio en fase gas mediante *hot-wall CVD*. Este procedimiento permite la obtención de microesferas de Silicio (amorfas, policristalinas o porosas) con una altísima calidad en términos de esfericidad y suavidad de superficie. Las esferas producidas presentan una dispersión de tamaños aleatoria entre 0.5 y 5 μm .

10 Otra técnica que permite la síntesis de microesferas de Silicio es la descrita en Chem. Mater. 2010; 22: 6378. En este caso se producen esferas de Silicio amorfo hidrogenado mediante la descomposición de trisilano en solvente supercrítico. Este método produce coloides de Silicio con una distribución de tamaños más estrecha que el método anterior.

15 Otro método para la producción de microesferas de Silicio es la que se propone en Nature Commun. 2013; 4:2216. En este método se producen microesferas cristalinas por inestabilidad térmica en una fibra con corazón de Silicio. Este método permite producir esferas con un control fino del tamaño. En Optics Lett. 2012; 34: 728 se aplica un método similar para obtener microesferas de Germanio, si bien en este caso se reportan tamaños en torno a 50 μm de diámetro.

20 En la patente US 8999742 B1 se describe un método para fabricar microesferas de Silicio de tamaño controlado e inferior a 200 μm mediante el recocido de un cierto volumen de polvo de Silicio que se ha depositado en una cavidad con volumen definido. Las cavidades se forman previamente por indentación de un substrato de cuarzo. Al fundirse el polvo de Silicio durante el recocido se forma, por tensión superficial, una microesfera de volumen, y por ende diámetro, controlados. Finalmente las esferas se separan del substrato para su posterior uso. Las esferas producidas son policristalinas y el proceso puede ser aplicable a otros materiales.

25 También se pueden obtener microesferas de Silicio a partir de un substrato mediante ablación por láser tal como se describe en la patente US 7700032 B1. En este caso un pulso láser es capaz de supercalentar la superficie del silicio produciendo la ablación de material que, mediante sucesivos pulsos, se funde y adquiere forma esférica antes de caer sobre el substrato original u otro substrato colector.

En J. Electromech. Syst. 2006; 15:338, se propone utilizar recocidos en ambiente de hidrógeno para suavizar el perfil de diferentes microestructuras definidas en obleas de Silicio

sobre aislante (SOI). Como resultado del recocido, y dependiendo de la forma inicial, se obtienen estructuras esferoidales, estructuras de tipo hilo en horizontal, y estructuras toroidales. Las estructuras producidas son en silicio monocristalino, y su número y distribución se pueden controlar mediante técnicas litográficas. Sin embargo, al requerir un
5 substrato tipo SOI, las estructuras están eléctricamente separadas del substrato por la capa aislante.

Existen diferentes limitaciones que dificultan la utilización e integración de estructuras fotónicas esferoidales en sistemas optoelectrónicos implementados sobre una oblea semiconductor convencional. Dependiendo del método de fabricación, se observan una o
10 más de las siguientes problemáticas:

- dificultad o imposibilidad de obtención de esferoides monocristalinos de alta calidad,
- dificultad o imposibilidad de controlar el tamaño exacto de las estructuras producidas,
- 15 • dificultad o imposibilidad de controlar de forma arbitraria el número y disposición de estructuras sobre la superficie de la oblea,
- dificultad de conectar eléctricamente los resonadores con la oblea, puesto que todos ellos se fabrican de forma separada a la misma.

Además de los anteriores problemas, cuando se pretende utilizar estructuras fotónicas esferoidales sobre substrato semiconductor del mismo material se produce un problema
20 adicional. Al ser substrato y esferoide del mismo material, el substrato introduce grandes pérdidas ópticas, reduciendo dramáticamente la capacidad de confinamiento de la luz del esferoide. En principio, este problema se puede eliminar introduciendo una separación entre el esferoide y el substrato; sin embargo, esto representa una problemática añadida que se
25 combina con las anteriores.

Existe, por lo tanto, la necesidad de proveer un procedimiento mejorado de obtención de resonadores esferoidales sobre un substrato semiconductor que permita superar
simultáneamente todas las limitaciones anteriores, esto es: que produzca resonadores esferoidales monocristalinos de alta calidad, de tamaño y distribución sobre la superficie
30 arbitrarios, y que estén elevados del substrato para minimizar las pérdidas ópticas, pero manteniendo un contacto eléctrico.

Explicación de la invención

Para ese fin, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un sustrato monocristalino, en donde los resonadores esferoidales son monocristalinos y mantienen una misma orientación del sustrato, mediante la realización, utilizando por ejemplo una técnica litográfica y de grabado, de una matriz de pilares (con tamaño y disposición arbitrarios) sobre la superficie del sustrato monocristalino, y la reorganización en fase sólida de la citada matriz de pilares por difusión superficial mediante un proceso de recocido a alta temperatura, es decir igual o por encima de 1000°C, proporcionando un número predeterminado de esferoides, que se corresponden con el número de pilares, y que están unidos al sustrato monocristalino por un cuello, lo que minimiza las pérdidas ópticas del resonador garantizando un contacto eléctrico y mecánico con el sustrato monocristalino.

En un ejemplo de realización, los pilares de la citada matriz de pilares tienen una relación de altura/anchura por encima de un valor mínimo predeterminado.

En un ejemplo de realización, los pilares de la matriz de pilares son uniformes, poseyendo cada uno de los pilares unas mismas dimensiones. Alternativamente, en otro ejemplo de realización, los pilares de dicha matriz de pilares, no son uniformes, poseyendo los pilares diferentes dimensiones.

Preferiblemente el citado proceso de recocido a alta temperatura se realiza por un tiempo inferior a un tiempo de colapso o separación de los esferoides resultantes.

Según el procedimiento propuesto, los esferoides resultantes preferiblemente comprenden un diámetro comprendido en el rango de 0.1 a 15 µm en función del tamaño de los pilares. De cualquier modo aumentando el tiempo de recocido el procedimiento propuesto podría conseguir mayores tamaños de diámetro de los esferoides.

En un ejemplo de realización, el sustrato monocristalino es de Silicio. En otro ejemplo de realización el sustrato monocristalino es de Germanio. En otro ejemplo de realización el sustrato monocristalino es de Arseniuro de Galio. De cualquier modo, la presente invención no se limita a la utilización de estos tres tipos particulares de sustrato monocristalino, pudiéndose igualmente utilizar cualquier otro semiconductor monocristalino como sustrato.

Breve descripción de los dibujos

Las anteriores y otras ventajas y características se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción detallada de unos ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, que deben tomarse a título ilustrativo y no limitativo, en los que:

5 La Fig.1 muestra esquemáticamente un procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un substrato monocristalino. (a) El material de partida es un substrato monocristalino. (b) Sobre el substrato se crea una matriz de micropilares manteniendo la estructura cristalina. (c) Mediante reorganización en fase sólida a alta temperatura, la matriz de micropilares evolucionan por difusión superficial hasta convertirse
10 en esferoides conectados al substrato por un cuello 32 estrecho.

La Fig. 2 muestra esquemáticamente variaciones de las estructuras que se pueden obtener ajustando la relación de aspecto de la matriz de pilares. La figura (a) muestra diferentes pilares antes de recocer, mientras que la figura (b) muestra el resultado de la reorganización de dichos pilares.

15 Descripción detallada de la Invención y de unos ejemplos de realización

La Fig. 1 muestra un esquema general del procedimiento propuesto, en el cual, partiendo de un substrato monocristalino 10, por ejemplo de Silicio, Germanio, Arseniuro de galio, o cualquier otro semiconductor monocristalino, se producen sobre el mismo un número predeterminado de esferoides 31. El proceso comienza con el substrato
20 monocristalino 10, pulido. Primeramente se crea una matriz de pilares monocristalinos 20 sobre la superficie del substrato 10 allí donde se desea crear los esferoides 31. La invención para ello selecciona el tamaño, anchura y altura, del pilar 21 de la matriz de pilares 20. Las dimensiones del pilar 21 son determinantes en el resultado, definiendo el tamaño y forma final del esferoide 31 y, por lo tanto, sus propiedades ópticas. El tamaño preferido de las
25 estructuras para aplicaciones en el visible e infrarrojo comprenden diámetros de esferoide 31 en el rango de 0.1 a 15 μm . No obstante, otros diámetros de esferoide 31 pueden igualmente obtenerse para otras aplicaciones.

El substrato monocristalino 10 con pilares 21 cuya posición, sección y altura ha sido cuidadosamente definida en función de la aplicación, se reorganiza en fase sólida a alta
30 temperatura provocando la conversión de los pilares 21 de la matriz de pilares 20 en esferoides 31 por difusión superficial. La reorganización en fase sólida es un proceso físico por el cual los átomos de la superficie migran de sus posiciones cristalinas originales hacia aquellas adyacentes de menor energía. Para conseguir esta migración en un tiempo

razonable es necesario efectuarla dentro de un rango de temperaturas típicamente igual o por encima de 1000 °C. Para conseguir que la migración se produzca por difusión superficial es necesario realizarla en un ambiente gaseoso apropiado, típicamente hidrógeno o argón. El proceso de reorganización se puede llevar a cabo en un horno, produciendo la reorganización en toda la superficie del substrato monocristalino 10, o alternativamente calentando con un láser focalizado, produciendo la reorganización de forma controlada en ciertas partes de la superficie del substrato monocristalino 10.

Tal como se ha indicado anteriormente, la reorganización en fase sólida se produce por difusión superficial de átomos que buscan posiciones de menor energía. La energía de la superficie está asociada a la curvatura de la misma. Por lo tanto, los átomos migran de zonas con mayor curvatura a zonas con menor curvatura. El proceso de difusión superficial a alta temperatura provoca que las estructuras cilíndricas sean inestables, tendiendo a colapsar en esferas. Esta inestabilidad ocurre para cilindros de una relación de aspecto (relación altura/anchura) por encima de un valor mínimo, por debajo del cual los cilindros no evolucionan en esferoides 31, sino que son reabsorbidos por la superficie del substrato monocristalino 10. Para ello, la invención detiene el proceso antes de la separación del esferoide 31 (colapso), resultando en una estructura esferoidal 31 unida al substrato monocristalino 10 por un cuello 32. A modo de ejemplo, la detención del proceso se puede lograr mediante la disminución de la temperatura o mediante el reemplazo del ambiente a uno que impida la migración superficial de átomos. El proceso de migración superficial de átomos respeta la estructura cristalina; por lo tanto, substrato monocristalino 10, cuello 32 y esferoide 31 son un único monocristal.

La distribución de curvaturas en un pilar 21 fomenta que la inestabilidad siempre se produzca primero en la base del mismo. La invención aprovecha esta característica para modular la altura de los pilares 21 obteniendo diferentes esferoides 31 que siempre están conectados de forma similar al substrato monocristalino 10, con un cuello 32 en la base de la estructura. La Fig. 2 muestra esquemáticamente las diferentes estructuras que se obtienen al variar la relación de aspecto de los pilares 21. Para pilares 21 con alturas pequeñas en relación a la anchura 21A, pero por encima del umbral de formación de esferoide 31, se crean esferoides 31 más próximos a una esfera 31A. Pilares con relaciones de altura mayor 21B, 21C producen estructuras de mayor altura, similares a un bastoncillo 31B, 31C. La fabricación simultánea de esferoides 31 de diferente altura es posible partiendo de una matriz de pilares 20 de diferente altura. Esta matriz de pilares 20 se puede conseguir de diferentes formas; por ejemplo, mediante la utilización de técnicas de litografía en escalas de gris (*greyscale lithography*), entre otras.

Los esferoides 31 resultantes pueden refinarse mediante procesado posterior sin que ello represente una invención diferente. A modo de ejemplo, las diferentes caras cristalinas, en un ejemplo de realización, se pueden resaltar en los esferoides 31 mediante ataque anisotrópico, por ejemplo un baño en TAMH en el caso de un sustrato monocristalino 10 de Silicio. De forma análoga, las paredes, en otro ejemplo de realización, pueden suavizarse mediante ataque isotrópico u otras técnicas de erosionado tales como múltiples ciclos de oxidación y eliminación del óxido. Si no es necesario el contacto eléctrico con el sustrato monocristalino 10, el cuello 32 puede convertirse en óxido mediante oxidación térmica en ambiente de oxígeno, resultando en una estructura óptica resonante de mayor calidad.

El procedimiento propuesto también permite separar los esferoides 31 del sustrato monocristalino 10 para su uso por separado, lo que se puede conseguir mediante una multiplicidad de métodos, a modo de ejemplo: (1) Extendiendo el recocido hasta el colapso completo del cuello 32, permitiendo el transporte de las bolas en flujo gaseoso y su depósito en otro sustrato monocristalino. (2) Mediante la completa eliminación del cuello 32 por oxidación y subsecuente eliminación del óxido. (3) Por diferentes acciones mecánicas tales como aire a presión, baño ultrasónico o frotado. (4) También es posible transferir los esferoides 31 manteniendo la ordenación a otro sustrato, no necesariamente monocristalino, por contacto y adhesión. En general, para la separación o transferencia a otro sustrato de los esferoides 31 conviene optimizar el proceso para obtener un cuello 32 lo más estrecho posible.

En un ejemplo de realización particular de la invención, en concreto para la creación de una matriz regular de esferoides 30 en un sustrato monocristalino 10 de Silicio, el procedimiento propuesto, a partir de una oblea/sustrato de Silicio monocristalino 10 con la cara frontal pulida, mediante técnicas litográficas y de *etching* convencionales crea una matriz de pilares 20 con las dimensiones deseadas. Estas técnicas comprenden diversos pasos tecnológicos conocidos, como por ejemplo:

- a) Aplicación de una fotoresina por *spin-coating*.
- b) Exposición y revelado de la fotoresina usando una máscara inversa a la matriz de pilares 20 que se pretende realizar.
- c) Depósito de una fina capa de cromo.
- d) Despegado (*Lift-off*) de la capa de cromo, resultando en la definición de una matriz de topos de cromo.
- e) Creación de los pilares 21 de la matriz de pilares 20 mediante un ataque RIE direccional del Silicio, utilizando los motivos de cromo como máscara. El tiempo de ataque se ajusta para obtener la altura de pilares 21 requerida.

f) Eliminación del cromo mediante ataque químico correspondiente.

Finalmente la muestra se recuece a una temperatura de aproximadamente 1150°C en ambiente de Argón a presión ambiente. Este paso activa la reorganización de los pilares 21 en fase sólida, resultando en la formación de una matriz de esferoides 30 de silicio monocristalino.

Lo que se ha descrito anteriormente comprende varias realizaciones a modo de ejemplo. Un experto en la materia podría introducir cambios y modificaciones en los ejemplos de realización descritos sin salirse del alcance de la invención según está definido en las reivindicaciones adjuntas.

10

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la fabricación de resonadores esferoidales sobre un sustrato monocristalino, en donde los resonadores esferoidales son monocristalinos y mantienen una misma orientación del sustrato, estando dicho procedimiento caracterizado porque
5 comprende:
 - realizar mediante la utilización de al menos una técnica litográfica y de grabado una matriz de pilares (20) sobre la superficie del sustrato monocristalino (10); y
 - reorganizar en fase sólida, dicha matriz de pilares (20) por difusión superficial mediante un proceso de recocido a alta temperatura, igual o por encima de 1000°C,
10 proporcionando un número predeterminado de esferoides (31), en correspondencia al número de pilares (21), que están unidos al sustrato monocristalino (10) por un cuello (32).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde los pilares (21) de dicha matriz de pilares (20) tienen una relación de altura/anchura por encima de un valor mínimo predeterminado.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde los pilares (21) de dicha matriz de pilares (20) son uniformes, poseyendo cada uno de los pilares (21) unas mismas dimensiones.
4. Procedimiento según la reivindicación 2, en donde los pilares (21) de dicha matriz de pilares (20), no son uniformes, poseyendo los pilares (21) diferentes dimensiones.
- 20 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los esferoides (31) resultantes comprenden un diámetro comprendido en el rango de 0.1 a 15 µm en función del tamaño de los pilares (21).
6. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende realizar dicho proceso de recocido a alta temperatura por un tiempo inferior a un tiempo de colapso o separación de
25 los esferoides (31) resultantes.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sustrato monocristalino (10) es al menos de Silicio, Germanio o Arseniuro de galio.

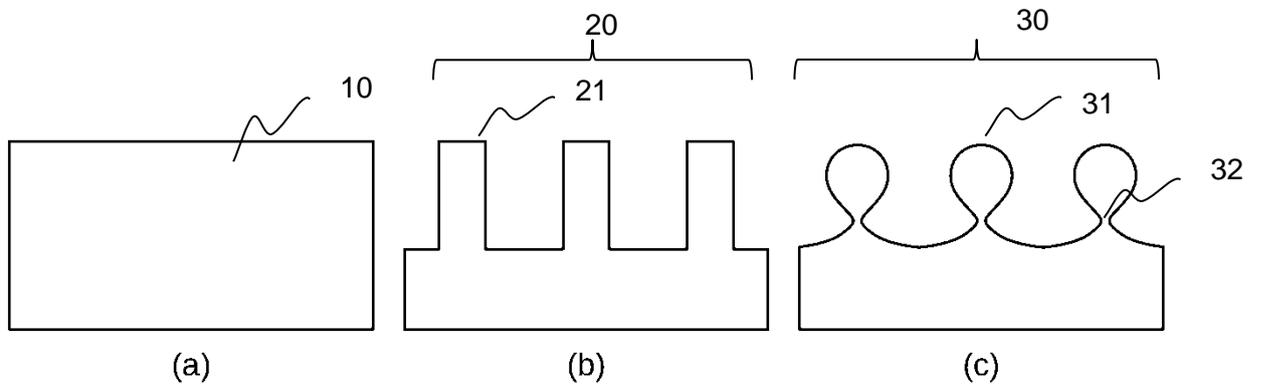


FIG. 1

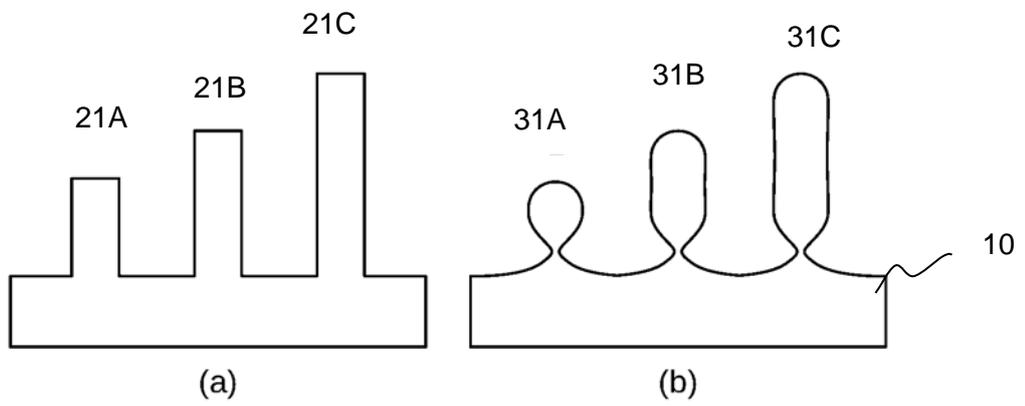


FIG. 2