

Procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT et substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau Titano-Zirconate de Plomb (PZT) ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT.

10 ETAT DE LA TECHNIQUE

- Certains matériaux ne sont pas actuellement disponibles sous forme de substrat cristallin et encore moins sous forme de substrat monocristallin en forme de tranche en grand diamètre. Et certains matériaux sont éventuellement disponibles en grand diamètre mais pas selon certaines
- 15 caractéristiques ou spécifications en terme de qualité, en particulier vis-à-vis la densité de défauts ou encore les propriétés électriques ou optiques requises.

EXPOSE DE L'INVENTION

20

- La présente invention vise à pallier ces limitations de l'état de la technique en proposant un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT, de préférence d'une couche monocristalline de matériau PZT, ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline
- 25 de matériau PZT, de préférence d'une telle couche monocristalline de matériau PZT. Par ceci il est possible de remédier au problème de taille des substrats cristallins voir monocristallins de matériau PZT actuellement disponibles.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT comprenant le transfert d'une couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 sur un substrat support de matériau silicium suivi d'une croissance par épitaxie de la couche cristalline de matériau PZT.

5

Dans des modes de réalisation avantageux la couche cristalline de matériau PZT est monocristalline.

10 Dans des modes de réalisation avantageux la couche germe monocristalline a une épaisseur inférieure à 10 μm , de préférence inférieure à 2 μm , et plus préférentiellement inférieure à 0,2 μm .

15 Dans des modes de réalisation avantageux le transfert de la couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 sur le substrat support de matériau silicium comprend une étape d'assemblage d'un substrat monocristallin de matériau SrTiO_3 sur le substrat support suivi d'une étape d'amincissement dudit substrat monocristallin de matériau SrTiO_3 .

20 Dans des modes de réalisation avantageux l'étape d'amincissement comprend la formation d'une zone de fragilisation délimitant une portion du substrat monocristallin de matériau SrTiO_3 destinée à être transférée sur le substrat support de matériau silicium.

25 Dans des modes de réalisation avantageux la formation de la zone de fragilisation est obtenue par implantation d'espèces atomiques et/ou ioniques.

30 Dans des modes de réalisation avantageux l'étape d'amincissement comprend un détachement au niveau de la zone de fragilisation de manière à transférer ladite portion du substrat monocristallin de matériau SrTiO_3 sur

le substrat support de matériau silicium, en particulier le détachement comprend l'application d'une contrainte thermique et/ou mécanique.

Dans des modes de réalisation avantageux l'étape d'assemblage est une
5 étape d'adhésion moléculaire.

Dans des modes de réalisation avantageux la couche de germe monocristalline de matériau SrTiO_3 se présente sous la forme d'une pluralité de pavés transférés chacun sur le substrat support de matériau silicium.
10

Dans des modes de réalisation avantageux le substrat support de matériau silicium comprend une interface démontable configurée pour être démontée par une technique de décollement par laser et/ou une attaque chimique et/ou par une sollicitation mécanique.

15 L'invention concerne aussi un substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT caractérisé en ce qu'il comprend une couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 sur un substrat support de matériau silicium.

20 Dans des modes de réalisation avantageux la couche cristalline de matériau PZT est monocristalline.

Dans des modes de réalisation avantageux la couche germe monocristalline
25 de matériau SrTiO_3 se présente sous la forme d'une pluralité de pavés.

Dans des modes de réalisation avantageux le substrat support de matériau silicium comprend une interface démontable configurée pour être démontée par une technique de décollement par laser et/ou une attaque chimique
30 et/ou par une sollicitation mécanique.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau comprenant PMN-PT et/ou PZN-PT ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau PZT comprenant le transfert d'une couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 sur un
5 substrat support de matériau silicium suivi d'une croissance par épitaxie de la couche cristalline de matériau PMN-PT ou PZN-PT.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau comprenant PMN-PT et/ou PZN-PT ayant un
10 paramètre de maille proche de celui du matériau PZT comprenant le transfert d'une couche germe monocristalline de matériau YSZ ou CeO_2 ou MgO ou Al_2O_3 sur un substrat support de matériau silicium suivi d'une croissance par épitaxie de la couche cristalline de matériau PMN-PT ou PZN-PT.

15

L'invention concerne aussi un substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau comprenant PMN-PT et/ou PZN-PT ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau PZT caractérisé en ce qu'il comprend une couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 ou YSZ ou
20 CeO_2 ou MgO ou Al_2O_3 sur un substrat support de matériau silicium, saphir, Ni ou Cu.

25 DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description détaillée qui va suivre, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

30

- 5 • La figure 1 illustre un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT selon un mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT selon ce mode de réalisation de l'invention ;
- 10 • La figure 2 illustre un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT selon un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;
- 15 • La figure 3 illustre un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;
- 20 • La figure 4 illustre un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;
- 25 • La figure 5 illustre un procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche cristalline de matériau PZT selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;
- 30

Pour favoriser la lisibilité des figures, les différentes couches ne sont pas nécessairement représentées à l'échelle.

DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE 5 L'INVENTION

La figure 1 illustre un substrat support 100 de matériau silicium sur lequel on transfère une couche germe monocristalline 200 de matériau SrTiO_3 . D'autres matériaux de la couche germe monocristalline 200 peuvent être envisagés tels que YSZ, CeO_2 , MgO ou Al_2O_3 , ces derniers ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau PZT. Le substrat support 100 de matériau silicium peut aussi être remplacé par un substrat support 100 de matériau saphir, Ni ou Cu. L'utilisation du silicium a l'avantage d'ouvrir le champ d'application des couches de matériau PZT non seulement a des équipements de grande taille type 300 mm mais aussi rendre compatible l'industrie microélectronique pour laquelle les exigences en terme d'acceptance sur la ligne de production de matériau exotique autre que silicium, en particulier PZT, sont élevées. L'étape d'assemblage 1' de la couche germe monocristalline 200 de matériau SrTiO_3 sur le substrat support 100 de matériau silicium se fait préférentiellement par une étape d'adhésion moléculaire. Cette étape d'adhésion moléculaire comprend une étape de collage, préférentiellement à température ambiante, et est suivie d'un recuit de consolidation de l'interface de collage qui se fait usuellement à des températures élevées jusqu'à 900°C voire 1100°C pendant une durée de quelques minutes à quelques heures. En ce qui concerne un substrat support de matériau saphir, l'étape d'assemblage 1' de la couche germe monocristalline sur le substrat support se fait aussi préférentiellement par une étape d'adhésion moléculaire utilisant des conditions typiques du même ordre de grandeur que mentionné ci-dessus. En ce qui concerne un substrat support de matériau Ni ou Cu, l'étape d'assemblage 1' de la couche germe monocristalline sur le substrat support est remplacée par une étape de

dépôt du matériau Ni ou Cu sur la couche germe monocristalline par exemple via un dépôt par électrodéposition ou électroformage (electroplating (ECD) selon la terminologie anglo-saxonne). Cette technique comprend usuellement l'utilisation de couche d'accroche et du décapage et est connue
5 en elle-même et ne sera pas décrite plus en détail ici.

La figure 1 représente schématiquement l'étape d'assemblage 1' d'un substrat monocristallin 20 de matériau SrTiO_3 sur le substrat support 100 de matériau silicium. Il suit une étape d'amincissement 2' du substrat
10 monocristallin 20 de matériau SrTiO_3 après avoir été assemblé sur le substrat support 100 de matériau silicium. La figure 1 représente schématiquement l'étape d'amincissement 2' qui peut être mise en œuvre par exemple par gravure chimique et/ou mécanique (polissage, meulage, fraisage, ...). Ainsi on peut obtenir la couche germe monocristalline 200 de
15 matériau SrTiO_3 qui va servir comme germe monocristalline d'une étape de croissance 3' par épitaxie de la couche cristalline 300 de matériau PZT faite sur le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10 représenté schématiquement dans la figure 1. L'homme de
20 métier saurait ajuster les paramètres utilisés pour une croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT usuellement utilisé lors d'une homoépitaxie ou hétéroépitaxie sur un substrat bulk cristallin afin d'optimiser l'étape de croissance 3' par épitaxie de la couche cristalline 300 de matériau PZT faite sur le substrat pour croissance par épitaxie d'une
25 couche cristalline de matériau PZT 10 de la présente invention. Une possibilité est que la croissance par épitaxie du matériau PZT se fait par pulvérisation cathodique (sputtering en terminologie anglo-saxonne), par exemple par pulvérisation cathodique magnétron, connu par l'homme de métier. D'autres possibilités seraient soit l'application d'un procédé sol-gel incluant un dépôt à basse température suivi de différents recuits à des
30 températures entre 350°C et 650°C voire 700°C, soit la croissance par épitaxie par MOCVD à des températures usuelles d'environ 550°C en

utilisant des précurseurs connus par l'homme de métier. La présence de la couche germe monocristalline permet d'influencer favorablement la qualité cristalline de la couche cristalline de matériau PZT. En particulier on peut obtenir une couche monocristalline de matériau PZT. La présente invention

5 n'est d'ailleurs pas limitée à une épitaxie du matériau PZT mais s'étend à certains cristaux piézoélectriques de type pérovskite tel que le PMN-PT ou le PZN-PT ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau PZT.

Il est à noter que le coefficient thermique d'expansion du substrat support

10 100 prédomine le comportement thermique du substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10 lors de l'étape de croissance 3' par épitaxie de la couche cristalline 300 de matériau PZT. Ceci est due à l'épaisseur mince, de préférence inférieure à 1 μm , de la couche germe monocristalline 200 de matériau SrTiO_3 par rapport à l'épaisseur

15 totale du substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10 qui est de l'ordre de plusieurs dizaines à centaines de μm . Le matériau SrTiO_3 est d'ailleurs choisi pour fournir une couche germe monocristalline ayant un paramètre de maille le plus proche possible du paramètre de maille choisi pour la couche cristalline 300 de matériau PZT,

20 de préférence du paramètre de maille en état relaxé afin de permettre une croissance par épitaxie induisant le moins de défauts possible dans la couche cristalline 300 de matériau PZT. Le matériau du substrat support 100 a avantageusement d'ailleurs un coefficient thermique d'expansion particulièrement proche du coefficient thermique d'expansion du matériau

25 PZT pour les mêmes raisons de diminution de défauts dans la couche cristalline 300 obtenu par épitaxie. Préférentiellement on utiliserait donc un substrat support 100 de matériau saphir pour la présente invention.

La figure 2 représente schématiquement un mode de réalisation du procédé

30 de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT qui se différencie du mode de réalisation décrit en lien avec la figure 1 en ce que le substrat

monocristallin 20' de matériau SrTiO_3 subit une étape d'implantation 0'' d'espèces atomiques et/ou ioniques afin de former une zone de fragilisation délimitant une portion 200' du substrat monocristallin 20' de matériau SrTiO_3 destinée à être transférée sur le substrat support 100' de matériau silicium,

5 et en ce que l'étape d'amincissement 2'' comprend un détachement au niveau de cette zone de fragilisation de manière à transférer ladite portion 200' du substrat monocristallin 20' de matériau SrTiO_3 sur le substrat support 100' de matériau silicium, en particulier ce détachement comprend l'application d'une contrainte thermique et/ou mécanique. L'avantage de ce

10 mode de réalisation est ainsi de pouvoir récupérer la partie restante 201 du substrat monocristallin 20' de matériau SrTiO_3 de départ qu'on peut ainsi utiliser de nouveau pour faire subir le même procédé de nouveau et ainsi réduire les coûts. Le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10' ainsi illustré dans la figure 2 sert pour l'étape

15 de croissance 3'' de la couche cristalline 300' de matériau PZT comme déjà décrit lors du procédé décrit en lien avec la figure 1. De manière générale l'étape d'implantation 0'' se fait avec des ions hydrogène. Une alternative intéressante bien connue de l'homme de l'art consiste à remplacer tout ou partie des ions hydrogène par des ions helium. Une dose d'implantation

20 d'hydrogène sera typiquement comprise entre $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ et $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. L'énergie d'implantation sera typiquement comprise entre 50 à 170 keV. Ainsi le détachement se fait typiquement à des températures entre 300 et 600°C. On obtient ainsi des épaisseurs de la couche germe monocristalline de l'ordre de 200 nm à 1,5 μm . Juste après l'opération de

25 détachement, des étapes technologiques additionnelles sont avantageusement ajoutées dans le but soit de renforcer l'interface de collage, soit de récupérer une bonne rugosité, soit de guérir les défauts éventuellement générés pendant l'étape d'implantation ou encore pour préparer la surface de la couche germe à la reprise d'épitaxie. Ces étapes

30 sont par exemple un polissage, une gravure chimique (humide ou sèche), un

recuit, un nettoyage chimique. Ils peuvent être utilisés seuls ou en combinaison que l'homme de l'art saura ajuster.

La figure 3 se différencie des modes de réalisation décrits en lien avec la figure 1 et figure 2 en ce que le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT (10, 10') comprend une interface démontable 40' configurée pour être démontée. Dans le cas d'un substrat support 100 de matériau silicium il peut s'agir d'une surface rugueuse par exemple du matériau silicium assemblée avec la couche germe monocristalline lors de l'étape d'assemblage. Ou encore une interface rugueuse peut être présente au sein du substrat support 100 de matériau silicium, ce dernier par exemple obtenu par assemblage de deux plaques de silicium. Un autre mode de réalisation serait d'introduire au niveau de la face à assembler avec la couche germe monocristalline une couche de silicium poreux susceptible de fracturer lors de l'application d'une contrainte mécanique et/ou thermique, par exemple par insertion d'une lame au bord de plaque connu par l'homme de métier ou encore par l'application d'un recuit. Bien évidemment cette interface est choisie de sorte à résister aux autres contraintes mécaniques et/ou thermiques subies lors du procédé de la présente invention (p.ex. détachement, croissance par épitaxie,...). Dans le cas d'un substrat support de matériau saphir il peut s'agir d'un empilement d'oxyde de silicium, de nitrure de silicium et d'oxyde de silicium (structure dite de type ONO) réalisé sur la face du saphir à assembler avec la couche germe monocristalline. Un tel empilement est susceptible de subir un détachement au niveau de la couche de nitrure de silicium lors d'une application laser traversant le substrat support de saphir (détachement ou décollement de type « laser lift off »). L'homme de métier saura identifier d'autres méthodes de réalisations de cette interface démontable. Ces différentes configurations de démontage permettent ainsi soit un report de la couche épitaxiée sur un support final qui n'est pas compatible avec les

paramètres de croissance soit la préparation d'un film épais de matériau PZT de type autoporté.

La figure 4 représente schématiquement un mode de réalisation du procédé de fabrication d'une couche cristalline de matériau PZT qui se différencie des modes de réalisation décrits en lien avec la figure 1, la figure 2 et la figure 3 en ce que la couche de germe monocristalline 2000' de matériau SrTiO_3 se présente sous la forme d'une pluralité de pavés '(2001', 2002', 2003') transférés chacun sur le substrat support 100'' de matériau silicium. Les différents pavés peuvent se présenter sous une forme quelconque (carré, hexagonale, bandes,...) et avec des tailles différentes variant de quelques mm^2 à plusieurs cm^2 . L'espacement entre les puces peut également varier significativement selon que l'on cherche une densité maximum de couverture (dans ce cas on choisira préférentiellement un espacement inférieur à 0,2 mm) ou au contraire une dissémination maximum des pavés au sein du substrat (dans ce cas l'espacement peut être de plusieurs millimètres et même centimètres). Pour chaque pavé l'homme de métier saurait appliquer le transfert qu'il souhaite et n'est pas limité à une méthode particulière. Ainsi on pourrait envisager d'appliquer les renseignements techniques décrits en lien avec le procédé illustré schématiquement dans la figure 1 ou les renseignements techniques décrits en lien avec le procédé illustré schématiquement dans la figure 2, voir même une combinaison des deux. Ainsi il est possible d'assembler 1''' des substrats monocristallins (2001, 2002, 2003) de matériau SrTiO_3 qui ont une taille inférieure à la taille du substrat support 100'' afin de créer par amincissement 2''' sur ce dernier les couches germe monocristallines (2001', 2002', 2003') pour la croissance par épitaxie 3''' d'une couche cristalline (3001, 3002, 3003) de matériau PZT sur chaque pavé du substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10''.

Les différents modes de réalisation décrites en lien avec les figures 1 à 4 ouvrent ainsi la possibilité de co-intégration de composants faits dans la couche cristalline de matériau PZT avec des composants fait dans le substrat support de matériau silicium. Ce dernier peut être simplement un substrat silicium mais il peut aussi s'agir d'un substrat de type SOI comprenant une couche d'oxyde de silicium séparant un substrat silicium d'une couche fine de silicium. Dans le cas des modes de réalisation décrits en lien avec les figures 1 à 4 l'accès au substrat support peut se faire simplement par lithographie et gravure connu par l'homme de métier. Dans le cas du mode de réalisation décrit en lien avec la figure 4 on peut aussi simplement choisir les emplacements des pavés ainsi que leur espacement.

La figure 5 représente schématiquement un mode de réalisation qui se différencie du mode de réalisation décrit en lien avec la figure 4 en ce que le substrat support 100'' ainsi que par la suite le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche cristalline de matériau PZT 10'' comprend une interface démontable 40 configurée pour être démontée, par exemple par une technique de décollement par laser (« laser lift off ») et/ou une attaque chimique et/ou par une sollicitation mécanique. Ceci permettrait d'enlever une partie du substrat support 100'' comme déjà évoqué en lien avec la figure 3. Un exemple serait l'utilisation d'un substrat support 100 de type SOI comprenant une couche d'oxyde de silicium séparant un substrat silicium d'une couche fine de silicium. Cette couche d'oxyde pourrait être utilisée comme interface démontable 40 par une gravure sélective de cette couche d'oxyde, par exemple par immersion dans un bain d'acide fluorhydrique (HF). Cette option de démontage par gravure chimique d'une couche enterrée est particulièrement intéressante lorsqu'elle vient en combinaison du traitement d'une pluralité de petits substrats. En effet, le rayon d'action des sous-gravures est généralement limité à quelques centimètres voire quelques millimètres si l'on souhaite conserver des conditions et des temps de traitement industriellement raisonnables. Le traitement d'une pluralité de

petits substrats autorise le démarrage de plusieurs fronts de gravure chimique grâce à un accès possible de la couche enterrée entre chaque pavé, et non plus seulement sur les bords extrêmes des substrats qui peuvent aller jusqu'à 300mm de diamètre. Dans le cas d'un substrat support

5 de type SOI il est ainsi possible d'enlever en partie la couche fine de silicium entre les pavés afin de permettre le démarrage de plusieurs fronts de gravure.

La fine couche de silicium ayant une épaisseur prédéterminée (pouvant

10 varier entre 5 nm à 600 nm, voir plus épais en fonction de l'application visée) pourrait ainsi servir pour former des composants micro-électronique et ainsi permettre la co-intégration de composants à base de matériaux PZT dans un même substrat.

15 Ainsi après avoir élaboré par épitaxie la couche cristalline (3001, 3002, 3003) on pourrait aussi imaginer un assemblage de cette structure sur un substrat final et démonter au niveau de l'interface démontable 40 une partie du substrat support 100". Le substrat final peut ainsi fournir des fonctionnalités supplémentaires qui sont par exemple incompatibles avec

20 des paramètres de la croissance effectuée auparavant (par exemple substrat final de type plastique flexible ou encore substrat final comportant des lignes métalliques). Par ailleurs et de manière générale l'interface démontable ne se situe pas forcément à l'intérieur du substrat support mais peut également se trouver à l'interface avec la couche germe de matériau

25 SrTiO_3 assemblée sur ce substrat support (par exemple un empilement d'une couche de nitrure de silicium entre deux couches d'oxyde de silicium permet un décollement par laser, particulièrement adapté à un substrat support de type saphir) comme déjà décrit en lien avec la figure 3.