

Procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO et
substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de
matériau LNO

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau Niobate de Lithium (LNO) ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO.

10

ETAT DE LA TECHNIQUE

Certains matériaux ne sont pas actuellement disponibles sous forme de substrat monocristallin en forme de tranche en grand diamètre. Et certains matériaux sont éventuellement disponibles en grand diamètre mais pas
15 selon certaines 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 monocristalline de matériau LNO ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO. Par ceci il est possible de
25 remédier au problème de taille des substrats monocristallins de matériau LNO actuellement disponibles.

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO comprenant le transfert d'une couche germe
30 monocristalline de matériau YSZ sur un substrat support de matériau

silicium suivi d'une croissance par épitaxie de la couche monocristalline de matériau LNO.

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

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

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

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

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

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

- 5 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.
- 10 L'invention concerne aussi un substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO caractérisé en ce qu'il comprend une couche germe monocristalline de matériau YSZ sur un substrat support de matériau silicium.
- 15 Dans des modes de réalisation avantageux la couche germe monocristalline de matériau YSZ 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
- 20 par une technique de décollement par laser et/ou une attaque chimique et/ou par une sollicitation mécanique.

- L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau $\text{Li}_x\text{K}_y\text{Na}_z\text{Ti}_l\text{Nb}_m\text{O}_3$ ayant un paramètre de maille
- 25 proche de celui du matériau LNO comprenant le transfert d'une couche germe monocristalline de matériau YSZ sur un substrat support de matériau silicium suivi d'une croissance par épitaxie de la couche monocristalline de matériau $\text{Li}_x\text{K}_y\text{Na}_z\text{Ti}_l\text{Nb}_m\text{O}_3$.

- 30 L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau $\text{Li}_x\text{K}_y\text{Na}_z\text{Ti}_l\text{Nb}_m\text{O}_3$ ayant un paramètre de maille

proche de celui du matériau LNO comprenant le transfert d'une couche germe monocristalline de matériau SrTiO_3 ou CeO_2 ou MgO ou Al_2O_3 sur un substrat support de matériau silicium, saphir, Ni ou Cu, suivi d'une croissance par épitaxie de la couche monocristalline de matériau

5 $\text{Li}_x\text{K}_y\text{Na}_z\text{Ti}_l\text{Nb}_m\text{O}_3$.

DESCRIPTION DES FIGURES

10

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 :

15 • La figure 1 illustre un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO selon un mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO selon ce mode de réalisation de l'invention ;

20

• La figure 2 illustre un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO selon un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;

25

• La figure 3 illustre un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par

épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;

- 5 • La figure 4 illustre un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;
- 10 • La figure 5 illustre un procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO selon encore un autre mode de réalisation de l'invention ainsi qu'un substrat pour la croissance par épitaxie d'une telle couche monocristalline de matériau LNO selon cet autre mode de réalisation de l'invention ;

15

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

20 DESCRIPTION DETAILLEE DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

La figure 1 illustre un substrat support 100 de matériau silicium sur lequel on transfère une couche germe monocristalline 200 de matériau YSZ. D'autres
25 matériaux de la couche germe monocristalline 200 peuvent être envisagés tels que SrTiO_3 , CeO_2 , MgO ou Al_2O_3 , ces derniers ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau LNO. 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
30 champ d'application des couches de matériau LNO 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 LNO, sont élevées. L'étape d'assemblage 1' de la couche germe monocristalline 200 de matériau YSZ sur le substrat support

5 100 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

10 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

15 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

20 usuellement l'utilisation de couche d'accroche et du décapage et est connue 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 YSZ sur le substrat support 100 de

25 matériau silicium. Il suit une étape d'amincissement 2' du substrat monocristallin 20 de matériau YSZ 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

30 on peut obtenir la couche germe monocristalline 200 de matériau YSZ qui va servir comme germe monocristalline d'une étape de croissance 3' par

épitaxie de la couche monocristalline 300 de matériau LNO faite sur le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO 10 représenté schématiquement dans la figure 1. L'homme de métier saurait ajuster les paramètres utilisés pour une croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO usuellement utilisé lors d'une homoépitaxie ou hétéroépitaxie sur un substrat bulk monocristallin afin d'optimiser l'étape de croissance 3' par épitaxie de la couche monocristalline 300 de matériau LNO faite sur le substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO 10 de la présente invention. L'épitaxie du matériau LNO se fait donc par MOCVD à des températures usuelles entre 650 et 850 °C en utilisant des précurseurs connus par l'homme de métier. La présente invention n'est d'ailleurs pas limitée à une épitaxie du matériau LNO mais s'étend à certains composites de structure cristalline trigonale de type $\text{Li}_x\text{K}_y\text{Na}_z\text{Ti}_i\text{Nb}_m\text{O}_3$ ayant un paramètre de maille proche de celui du matériau LNO.

Il est à noter que le coefficient thermique d'expansion du substrat support 100 prédomine le comportement thermique du substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO 10 lors de l'étape de croissance 3' par épitaxie de la couche monocristalline 300 de matériau LNO. Ceci est due à l'épaisseur mince, de préférence inférieure à 1 μm , de la couche germe monocristalline 200 de matériau YSZ par rapport à l'épaisseur totale du substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO 10 qui est de l'ordre de plusieurs dizaines à centaines de μm . Le matériau YSZ 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 monocristalline 300 de matériau LNO, 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 monocristalline 300 de matériau LNO. Le matériau du substrat support 100 a avantageusement d'ailleurs un coefficient

thermique d'expansion particulièrement proche du coefficient thermique d'expansion du matériau LNO pour les mêmes raisons de diminution de défauts dans la couche monocristalline 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 de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO qui se différencie du mode de réalisation décrit en lien avec la figure 1 en ce que le substrat monocristallin 20' de matériau YSZ 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 YSZ destinée à être transférée sur le substrat support 100' de matériau silicium, 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 YSZ 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 mode de réalisation est ainsi de pouvoir récupérer la partie restante 201 du substrat monocristallin 20' de matériau YSZ 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 monocristalline de matériau LNO 10' ainsi illustré dans la figure 2 sert pour l'étape de croissance 3'' de la couche monocristalline 300' de matériau LNO 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 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 détachement, des étapes technologiques additionnelles sont avantageusement ajoutées dans le but soit de renforcer
5 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 sont par exemple un polissage, une gravure chimique (humide ou sèche), un recuit, un nettoyage chimique. Ils peuvent être utilisés seuls ou
10 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 monocristalline de matériau LNO (10, 10') comprend une interface
15 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
20 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
25 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
30 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 LNO de type autoporté.

10

La figure 4 représente schématiquement un mode de réalisation du procédé de fabrication d'une couche monocristalline de matériau LNO 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 YSZ 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 mm² à plusieurs cm². 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 YSZ qui ont une

30

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 monocristalline (3001, 3002, 3003) de matériau LNO sur chaque pavé du
5 substrat pour croissance par épitaxie d'une couche monocristalline de matériau LNO 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
10 couche monocristalline de matériau LNO 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
15 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.

20 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 monocristalline de matériau LNO 10'' comprend une interface démontable 40 configurée pour être démontée, par exemple par
25 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
30 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 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 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 LNO dans un même substrat.

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

YSZ 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.