(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) **N° de publication :** **2 803 690**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **00 00280**

(51) Int Cl[7] : **H 01 L 21/263,** H 01 L 21/324, G 02 B 6/13

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 11.01.00.

(30) **Priorité :**

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 13.07.01 Bulletin 01/28.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS Etablissement public à caractère scientifique et technologique* — FR.

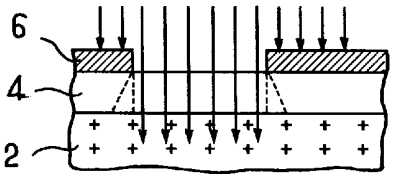
(72) **Inventeur(s) :** STRABONI ALAIN, GIRARDEAU THIERRY SYLVAIN, CAMELIO SOPHIE et PICHON LUC RICHARD.

(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** REGIMBEAU.

(54) PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN MATERIAU DESTINE NOTAMMENT A L'APPLICATION DANS LE DOMAINE DE L'OPTIQUE, L'ELECTRONIQUE, L'OPELECTRONIQUE OU L'ELECTROMAGNETIQUE, ET PRODUIT OBTENU PAR CE PROCEDE.

(57) La présente invention concerne un procédé de traitement d'un matériau destiné notamment à une application dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique, ce matériau comprenant un composé constitué d'au moins deux éléments et apte à une transition de phase entre aux moins deux phases, caractérisé par le fait que l'on provoque la transition entre ces deux phases en irradiant le matériau avec un-faisceau d'ions.



FR 2 803 690 - A1

PROCEDE DE TRAITEMENT D'UN MATERIAU DESTINE NOTAMMENT A UNE APPLICATION DANS LE DOMAINE DE L'OPTIQUE, L'ELECTRONIQUE, L'OPTOELECTRONIQUE OU L'ELECTROMAGNETIQUE, ET PRODUIT OBTENU PAR CE PROCEDE.

L'invention concerne le domaine des procédés de traitement d'un matériau destiné notamment à une application dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique. Plus précisément, il s'agit d'un procédé de traitement de matériaux comprenant un composé constitué d'au moins deux éléments, ce composé étant apte à une transition de phase entre au moins deux phases. Plus précisément encore, la transition de phase en question est notamment réalisée en faisant varier la stœchiométrie d'au moins l'un des éléments constitutifs du composé entrant dans la constitution du matériau à traiter par le procédé selon l'invention.

On connaît des matériaux, par exemple déposés en couche mince sur un substrat, présentant une phase ayant des propriétés électromagnétiques ou optiques, qui sont isolantes, diélectriques et transparentes, ainsi qu'une phase conductrice et d'aspect métallique, opaque au rayonnement optique. Pour de nombreuses applications, par exemple dans les domaines de l'optique et de l'électromagnétique, il est intéressant de pouvoir disposer de chacune de ces phases, ainsi que de pouvoir transformer une phase dans une autre, de façon contrôlée et facilement compatible avec les procédés technologiques utilisés dans ces domaines.

Ce but est atteint, selon l'invention, grâce à un procédé de traitement d'un matériau destiné notamment à une application dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique, ce matériau comprenant un composé constitué d'au moins deux éléments et apte à une transition de phase entre aux moins deux phases, caractérisé par le fait que l'on

provoque la transition entre ces deux phases en irradiant le matériau avec un faisceau d'ions.

Selon l'invention, on dispose en effet, d'un procédé de traitement d'un matériau, notamment en couche mince, qui en utilisant un faisceau d'ions permet, par interaction avec au moins l'un des éléments du composé entrant dans la constitution du matériau en question, de modifier la stoechiométrie et/ou la structure cristalline du composé de manière à provoquer une transition entre deux phases.

Avantageusement, ces deux phases possèdent des propriétés optiques, électroniques et/ou électromagnétiques différentes.

Avantageusement, le faisceau d'ions utilisé est énergétique et directif.

Avantageusement encore, la transition entre les deux phases est en outre favorisée par une étape de chauffage du matériau pour réaliser un apport de chaleur différent de celui provenant de l'irradiation. Ainsi, la transition entre les deux phases est provoquée et/ou contrôlée en modulant la température ainsi qu'éventuellement les gradients de température. Avantageusement encore, le matériau est déposé en couche mince sur un substrat, cette couche mince ayant préférentiellement une épaisseur comprise entre 1 et 10000 nm et plus préférentiellement encore entre 100 et 500 nm.

Selon une variante avantageuse du procédé selon l'invention, la transition entre les deux phases du composé est réalisée en favorisant l'exodiffusion d'au moins l'un des éléments constitutifs du composé, grâce à l'irradiation. Dans ce cas, les ions irradiant le matériau auront avantageusement une énergie suffisante pour traverser le matériau de part en part. L'utilisation de grandes énergies, permet non seulement de traverser complètement la couche, mais encore d'obtenir une déviation latérale des ions extrêmement faible, de minimiser la pulvérisation et de dissiper uniformément l'énergie des ions dans la couche. Ceci permet d'avoir une transition de phase homogène dans

toute l'épaisseur de la couche traitée. Ainsi par exemple, on utilise avantageusement un faisceau d'ions dont l'énergie est essentiellement distribuée autour d'une valeur comprise entre 1 et 1000 KeV, et préférentiellement entre 100 et 500 KeV, mais on peut également utiliser un faisceau dont les ions ont une énergie distribuée sur tout ou partie de l'une de ces gammes d'énergie. L'utilisation d'un faisceau d'ions permet une écriture, soit directe en irradiant localement le matériau, pour que la modification du composé ait lieu, dans le matériau, selon un motif déterminé, soit à travers un masque réalisé grâce aux techniques de photolithographie classiques, pour qu'au cours de l'irradiation, la modification du composé ait lieu, dans le matériau, selon un motif déterminé par le masque. Que l'écriture se fasse au travers d'un masque ou directement, on aura une résolution latérale, c'est-à-dire une transition entre les zones voisines constituées de l'une ou de l'autre des phases, extrêmement abrupte, puisque fixée par la distribution latérale du flux d'ions, dont on a vu plus haut qu'elle était faible lorsque les ions sont très énergétiques.

Avantageusement, le procédé selon l'invention est utilisé pour provoquer la transformation d'une phase métastable en une phase stable. Mais réciproquement, le procédé selon l'invention peut être tout aussi avantageusement utilisé pour provoquer la transformation d'une phase stable en une phase métastable. A titre d'exemple, la phase métastable est Zr_3N_4 et la phase stable est ZrN.

Selon un autre aspect, l'invention est une couche obtenue par le procédé selon l'invention. Avantageusement, cette couche mince est destinée notamment à des applications dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique, est constituée d'un matériau comprenant un composé, lui-même constitué d'au moins deux éléments et apte à une transition de phase entre au moins deux phases, et est caractérisée par le fait que l'une des phases a été obtenue par transition de l'autre phase

en irradiant le matériau avec un faisceau d'ions, et par le fait que les deux phases sont juxtaposées sans recouvrement de l'une avec l'autre et avec une résolution latérale inférieure ou égale à 10 nm.

D'autres buts, avantages et aspects de l'invention seront mieux compris à l'aide de la description détaillée qui suit. L'invention sera également mieux comprise à l'aide des références aux dessins sur lesquels :

- les figures 1a à 1f représentent schématiquement une variante du procédé selon l'invention dans laquelle le matériau traité est une couche mince sur un substrat, ceux-ci étant vus en coupe ;
- la figure 2 représente une autre variante du procédé selon l'invention, mise en œuvre sur un matériau en couche mince sur un substrat, ceux-ci étant également représentés en coupe ;
- les figures 3a à 3f représentent schématiquement une autre variante du procédé selon l'invention mis en œuvre pour traiter un matériau déposé en couche mince sur un substrat, ceux-ci étant représentés en coupe ; et
- la figure 4 représente encore schématiquement une autre variante du procédé selon l'invention, mise en œuvre pour traiter un matériau formant une couche mince sur un substrat, ceux-ci étant vus en coupe.

A titre illustratif mais sans que cela soit limitatif, le procédé selon l'invention est décrit ci-dessous dans sa mise en œuvre pour transformer des couches minces à base de nitrure de zirconium. On décrira en particulier ci-dessous de manière détaillée quatre variantes du procédé selon l'invention appliqué à cette transformation.

Selon la première de ces variantes, on procède à la transformation de Zr_3N_4 en ZrN, suivant un motif déterminé par masquage. Cette variante est illustrée sur les figures 1a à 1f. Zr_3N_4 est une phase métastable transparente, et isolante électriquement. ZrN est stable, opaque au rayonnement optique et électriquement conductrice.

Selon une étape de cette variante, un substrat 2 est préparé pour qu'au moins l'une de ses faces puisse accepter le dépôt d'une couche mince 4 (fig. 1a). Le substrat 2, selon cette variante est en quartz. Mais ce choix est nullement limitatif et de nombreux autres types de substrats peuvent être utilisés. Ainsi on peut également utiliser, pour cette application, du silécium.

Selon une étape subséquente de cette variante, on précède au dépôt d'une couche mince 4 de Zr_3N_4 sur le substrat 2. Ce dépôt est réalisé par pulvérisation sous double faisceau d'ions, tel que c'est décrit, par exemple, par L. Pichon et al, dans "Zirconium nitrides déposited by dual ion beam sputtering physical properties and growth modeling", Applied Surface Science, n° 150, p. 115-124, 1999 (fig. 1b).

Selon une autre étape subséquente aux deux étapes décrites ci-dessus, une couche de masquage 6 en céramique est, déposée sur la couche mince 4 (fig. 1c), selon un procédé technologique connu pour faire ce type de dépôt. Cette couche de masquage 6 a la propriété de pouvoir être gravée sélectivement par rapport à la couche mince 4. Là encore, le choix d'un matériau céramique pour la couche de masquage 6 est nullement limitatif et un métal pourrait aussi être utilisé.

Selon encore une autre étape, subséquente aux trois étapes décrites ci-dessus, une couche de résine 8, le plus généralement photosensible est déposée sur la couche de masquage 6, puis un motif est réalisé dans la couche de résine 8, par des techniques habituelles de photolithographie électronique (insolation, révélation, etc.) (fig. 1d). Là encore, le choix de la photolithographie électronique n'est pas limitatif et l'invention peut être mise en œuvre en ayant recours à la photolithographie optique, même si cette dernière ne permet pas d'obtenir une aussi bonne résolution des motifs.

On peut définir des zones ouvertes 10 dans les dimensions très inférieures à 1 µm, grâce à la lithographie éléctronique ou la photolithographie à l'aide d'UV lointains.

Selon une étape subséquente à celle de la réalisation du motif dans la couche de résine 8, la couche de masquage 6 est gravée sélectivement, de manière à mettre à nu la couche mince 4, dans les zones ouvertes 10 définies par le motif réalisé dans la couche de résine 8 (fig. 1e).

Selon une étape subséquente à celle de la gravure sélective, on irradie l'ensemble constitué du substrat 2, de la couche mince 4 et de la couche de masquage 6, avec un faisceau d'ions. Les zones recouvertes de la couche de masquage 6 servent de couche d'arrêt pour les ions (fig. 1f), à condition que l'épaisseur de la couche de masquage 6 soit suffisamment importante pour arrêter les ions. Pour transformer Zr_3N_4 en ZrN, on utilise avantageusement des ions de gaz rare et plus particulièrement des ions argon. Pendant cette étape d'irradiation, le substrat 2 muni de ses différentes couches 4, 6, est dans une chambre à vide dans laquelle règne une basse pression, de préférence de moins de 10^{-6} bar. De manière équivalente, on peut aussi utiliser une chambre avec une basse pression en azote, dans laquelle se trouve une atmosphère non réactive, composée par exemple d'un gaz neutre tel que de l'argon, ou un gaz réducteur tel que l'hydrogène. Cette atmosphère est avantageusement renouvelée par un balayage de manière, en particulier, à éliminer l'azote libéré au cours de la transformation de Zr_3N_4 en ZrN.

Au cours de l'irradiation, les ions argon sont accélérés avec une énergie ayant une valeur de 340 KeV environ. Cette énergie est suffisante pour que les ions argon traversent une couche mince 4 de Zr_3N_4 de 100 nm d'épaisseur. Pendant cette étape d'irradiation, le substrat 2 et la couche mince 4 sont chauffés à 600° C environ. Ce chauffage, en conjonction avec l'irradiation et le fait que la couche mince 4 est dans une chambre basse pression, favorise l'exodiffusion de l'azote de la phase Zr_3N_4. On observe alors une transition de phase de la phase Zr_3N_4 métastable à la phase ZrN stable.

$$Zr_3N_4 \xrightarrow[600^\circ C]{Ar^+} ZrN$$

Pour une intensité de faisceau de 5,77 x 10^{-3} mA/cm^2, il faut un temps d'irradiation de 3 minutes sur une surface de 1 cm^2 pour avoir une transformation complète de Zr_3N_4 en ZrN, dans les zones ouvertes 10.

Avec un faisceau dont les ions argon sont accélérés sous une tension de 200 à 400 kV environ, la résolution latérale, c'est-à-dire la transition entre les zones non transformées et transformées, pour une épaisseur d'une couche mince 4 égale à 100 nm, est inférieure ou égale à 10 nm.

Après l'irradiation, on retire la couche céramique photogravée par gravure chimique ou gravure plasma, suivant un procédé sélectif.

Selon la deuxième des variantes du procédé selon l'invention, présentée ici à titre illustratif, on procède à la transformation de Zr_3N_4 en ZrN, par écriture directe en utilisant un faisceau d'ions argon. Cette variante est illustrée sur les figures 2a et 2b.

Comme pour la variante présentée ci-dessus, le substrat est préalablement préparé pour qu'au moins l'une de ses faces puisse accepter le dépôt d'une couche mince 4, puis on réalise sur cette face, le dépôt d'une couche mince 4 de Zr_3N_4, de la manière présentée ci-dessus (fig. 2a).

Le susbtrat muni de sa couche mince 4 est alors introduit dans une chambre à vide dans laquelle règne une pression de moins de 10^{-6} bars ou dans laquelle se trouve une atmosphère non réactive composée d'un gaz neutre (argon), ou réducteur (hydrogène), et d'azote en très faible pression partielle. Lorsque l'on utilise une chambre à basse pression, son atmosphère est avantageusement renouvelée par un

balayage de manière à éliminer l'azote libéré au cours de la transformation de Zr_3N_4 en ZrN.

L'énergie des ions est identique à celle mentionnée dans le cadre de l'utilisation selon la première variante présentée ci-dessus.

Les résultats obtenus avec cette deuxième variante, sont, en particulier en termes de résolution latérale, analogues à ceux présentés ci-dessus pour la première variante.

Selon la troisième des variantes du procédé selon l'invention, présentées ici à titre illustratif, on procède à la transformation de ZrN en Zr_3N_4, suivant un motif déterminé par masquage. Cette variante est illustrée sur les figures 3a à 3f.

Comme pour les deux premières variantes présentées ci-dessus, un substrat 2 est préparé pour qu'au moins l'une de ses faces puisse accepter le dépôt d'une couche mince 4 (fig. 3a), puis on procède au dépôt d'une couche mince 4 de ZrN sur le substrat 2 (fig. 3b). Le dépôt de ZrN sur un substrat de quartz est également décrit, par exemple, par L. Pichon et al, dans dans "Zirconium nitrides déposited by dual ion beam sputtering physical properties and growth modeling", Applied Surface Science, n° 150, p. 115-124, 1999 (fig. 1b).

Des étapes, subséquentes aux deux précédentes, de dépôt d'une couche de masquage (fig. 3c), de réalisation d'un motif sur une couche de résine 8 par photolithographie (fig. 3d), et de gravure sélective de la couche de masquage 6 (fig. 3e), sont réalisées de manière analogue à ce qui a déjà été présenté en relation avec la description de la première variante du procédé selon l'invention, décrit ci-dessus.

Selon une étape subséquente à celle de la gravure sélective, on irradie l'ensemble constitué du substrat 2, de la couche mince 4 et de la couche de masquage 6, avec un faisceau d'ions. Les zones recouvertes de la couche de masquage 6 servent de couches d'arrêt pour les ions (fig. 3f). Pour transformer ZrN en Zr_3N_4, on utilise des ions azote. Pendant cette étape d'irradiation, le substrat 2 muni de ses différentes

couches 4, 6 est dans une chambre à vide dans laquelle règne une pression de moins de 10^{-6} bars.

Au cours de l'irradiation, les ions azote sont accélérés avec une énergie ayant une valeur de 40 KeV environ. Cette énergie permet d'implanter les ions azote dans une couche mince 4 de Zrn de 200 nm d'épaisseur. Pendant cette étape d'irradiation, le substrat 2 et la couche mince 4 sont chauffés à une température comprise entre la température ambiante et 150° C environ. Ainsi, l'irradiation à basse température, permet d'éviter l'exodiffusion de l'azote de la couche mince 4. On observe alors une transition de phase de la phase ZrN stable à la phase Zr_3N_4 métastable.

$$ZrN \xrightarrow[100^\circ C]{N^+} Zr_3N_4$$

Pour une intensité de faisceau de $7,5 \times 10^{-3}$ mA/cm², il faut un temps d'irradiation de 18 mn sur une surface de 1 cm², pour avoir une transformation de ZrN en Zr_3N_4, dans les zones ouvertes 10, selon une couche continue.

Comme l'énergie des ions détermine la profondeur d'implantation de ceux-ci, si l'on veut transformer, dans les zones ouvertes 10, la couche de Zrn en Zr_3N_4 complètement, on fera avantageusement varier l'énergie des ions azote. On peut procéder à une telle transformation en réalisant plusieurs implantations à des énergies respectives différentes, ou en utilisant un faisceau d'ions comprenant des ions accélérés avec une énergie distribuée sur une gamme déterminée.

Même si la résolution latérale est moins bonne que celle obtenue avec les variantes précédentes, du fait que l'énergie des ions est moins élevée, cette résolution reste de toute façon suffisante pour les applications dans l'optique.

Après l'irradiation, on retire la couche céramique photogravée par gravure chimique ou gravure plasma, suivant un procédé sélectif.

Selon la quatrième variante du procédé selon l'invention, décrit ici à titre illustratif, on prépare un substrat pour qu'au moins l'une de ses faces puisse accepter le dépôt d'une couche mince 4 et l'on dépose sur cette face une couche mince 4 de ZrN, de manière analogue à celle décrite pour la troisième variante présentée ci-dessus. On aboutit alors à un échantillon tel que celui schématiquement représenté sur la figure 4a.

Comme représenté sur la figure 4b, on procède alors à une irradiation avec des ions azote, accélérés, avec une énergie de 40 KeV environ. Pendant cette étape d'irradiation, l'échantillon est maintenu à une température choisie dans la gamme de température comprise entre la température ambiante et 150° C. On aboutit dans ces conditions à un résultat analogue à celui décrit dans le cadre de la troisième variante du procédé selon l'invention, décrit ci-dessus.

Selon les troisième et quatrième variantes du procédé selon l'invention, décrites ci-dessus, il est possible, en réalisant plusieurs implantations, respectivement à des énergies différentes, d'obtenir, sur l'épaisseur de la couche mince 4, une alternance de phases Zr_3N_4 et ZrN.

Grâce aux quatre variantes présentées ci-dessus, on obtient des couches minces 4 présentant deux phases d'un matériau. Ces deux matériaux sont disposés l'un à côté de l'autre, avec une très bonne résolution latérale, c'est-à-dire une faible largeur de transition entre les zones. Les deux phases provenant d'un dépôt unique, la surface finale de la couche mince 4 est plane, puisque les deux phases sont juxtaposées alors que si elle étaient déposées l'une après l'autre, il y aurait nécessairement un recouvrement des deux phases au niveau de la zone de transition qui résulterait en des variations d'épaisseur et des irrégularités sur la surface finale.

Le fait d'utiliser deux phases d'un même matériau permet également d'éviter les problèmes de compatibilité entre deux matériaux différents tels que des problèmes de réactivé ou des problèmes d'interdiffusion.

Le procédé selon l'invention est particulièrment simple à mettre en œuvre puisqu'une seule couche est déposée et qu'elle est traitée en une opération consistant à une irradiation par un faisceau d'ions éventuellement combiné à un traitement thermique simultané.

Lorsque, comme cela a été décrit précédemment dans le cadre des quatre variantes du procédé selon l'invention, on utilise différentes phases de nitrure de zirconium, on obtient des couches dures dont les deux phases présentent des duretés exceptionnellement élevées et une grande stabilité en température.

Le procédé selon l'invention trouve des applications particulièrement avantageuses dans les domaines des procédés de fabrication de dispositifs et de composants électroniques utilisant des lignes très fines conductrices (opaques à la lumière) alternant avec des lignes isolantes (transparentes) tels que des systèmes de visualisation, des écrans plats, des filtres et polariseurs optiques ou infrarouges, des détecteurs de rayonnement, des filtres actifs, etc. Avec des couches minces 4 de nitrure de zirconium, on obtient des dispositifs pouvant opérer à des conditions extrêmes de température ou d'utilisation mécanique. En définissant des motifs adéquats, ou en utilisant des faisceaux fins, on peut réaliser des réseaux constitués de bandes alternativement composées d'une phase et de l'autre. La périodicité de tels réseaux peut, grâce au procédé selon l'invention, facilement être de l'ordre de la longueur d'onde d'utilisation du réseau, même dans l'ultraviolet.

Le procédé selon l'invention peut également trouver des applications dans le domaine des systèmes d'écriture/lecture et de la réalisation de mémoires.

Il a été décrit ci-dessus quatre variantes du procédé selon l'invention mis en œuvre pour traiter des couches minces de nitrure de zirconium. D'autres matériaux que le nitrure de zirconium peuvent être envisagés pour l'utilisation du procédé selon l'invention. On citera à titre d'exemple, le carbone. Dans le cas du carbone, le procédé selon l'invention permet de réaliser une transition de la phase carbone transparent vers la phase graphite, par irradiation avec un faisceau d'ions de gaz rare combiné avec un chauffage à 150° C.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement d'un matériau destiné notamment à une application dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique, ce matériau comprenant un composé constitué d'au moins deux éléments et apte à une transition de phase entre aux moins deux phases, caractérisé par le fait que l'on provoque la transition entre ces deux phases en irradiant le matériau avec un faisceau d'ions.

2. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la transition entre les deux phases est en outre favorisée par une étape de chauffage du matériau pour réaliser un apport de chaleur différent de celui provenant de l'irradiation.

3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le matériau est déposé en couche mince (4) sur un substrat (2), cette couche mince (4) ayant préférentiellement une épaisseur comprise entre 1 et 10000 nm et, plus préférentiellement encore, entre 100 et 500 nm.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la transition entre les deux phases du composé est réalisée en favorisant l'exodiffusion d'au moins l'un des éléments constitutifs du composé, grâce à l'irradiation.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que les ions irradiant le matériau ont une énergie suffisante pour traverser le matériau de part en part.

6. Procédé selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé par le fait que le faisceau d'ions a une énergie comprise entre 1 et 1000 keV, et préférentiellement entre 100 et 500 keV.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'irradiation provoque la transformation d'une phase métastable en une phase stable.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la phase métastable est Zr3N4 et la phase stable est ZrN.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le matériau est irradié avec un faisceau d'ions de gaz rare et préférentiellement d'ions argon.

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé par le fait que l'étape de chauffage porte la température du matériau entre 500 et 1000°C, et plus préférentiellement entre 500 et 700°C.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la transition entre les deux phases du composé est réalisée en implantant par l'irradiation, dans le matériau, au moins l'un des éléments constitutifs du composé.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que chaque élément est implanté avec une énergie variable pour distribuer la phase formée par l'irradiation sur l'épaisseur du matériau.

13. Procédé selon l'une des revendications 11 et 12, caractérisé par le fait que le faisceau d'ions a une énergie comprise entre 1 et 100 keV, et préférentiellement entre 10 et 50 keV.

14. Procédé selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé par le fait que caractérisé par le fait que l'irradiation provoque la transformation d'une phase stable en une phase métastable.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que la phase métastable est Zr3N4 et la phase stable est ZrN.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que le matériau est irradié avec un faisceau d'ions azote.

17. Procédé selon l'une des revendications 11 à 16, caractérisé par le fait que l'étape de chauffage porte la température du matériau entre 0 et 500°C, et plus préférentiellement entre 20 et 150°C.

18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le faisceau d'ions irradie localement le

matériau, pour que la modification du composé ait lieu, dans le matériau, selon un motif déterminé.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend une étape consistant à réaliser un masque par lithographie, pour que, au cours de l'irradiation, la modification du composé ait lieu, dans le matériau, selon un motif déterminé.

20. Couche mince, destinée notamment à des applications dans l'un des domaines parmi ceux comprenant l'optique, l'électronique, l'optoélectronique et l'électromagnétique, constituée d'un matériau comprenant un composé, lui-même constitué d'au moins deux éléments et apte à une transition de phase entre au moins deux phases, caractérisée par le fait que l'une des phases a été obtenue par transition de l'autre phase en irradiant le matériau avec un faisceau d'ions, et par le fait que les deux phases sont juxtaposées sans recouvrement de l'une avec l'autre et avec une résolution latérale inférieure ou égale à 10 nm.

FIG_1a

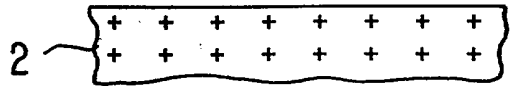


FIG_1b

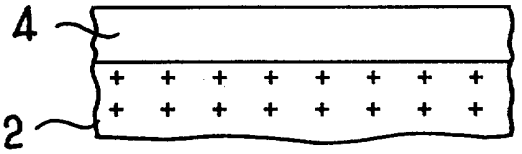


FIG_1c

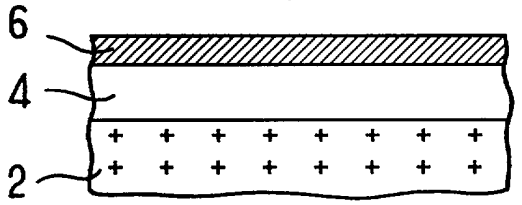


FIG_1d

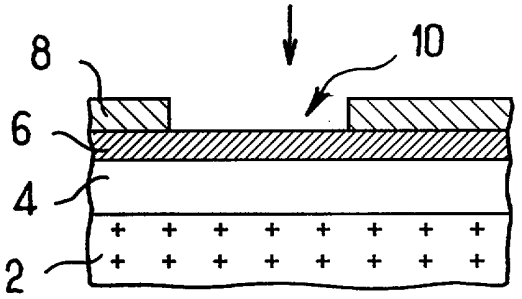


FIG_1e

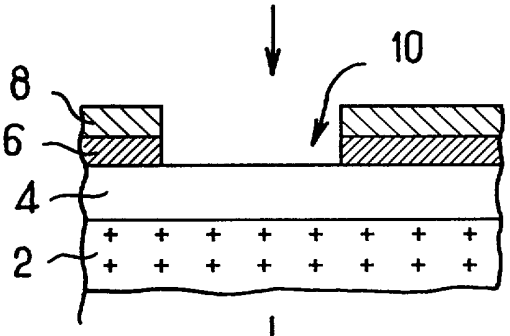


FIG_1f

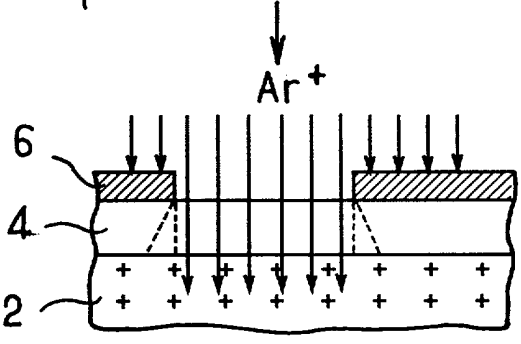


FIG_2a

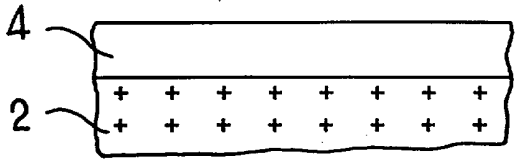


FIG_2b

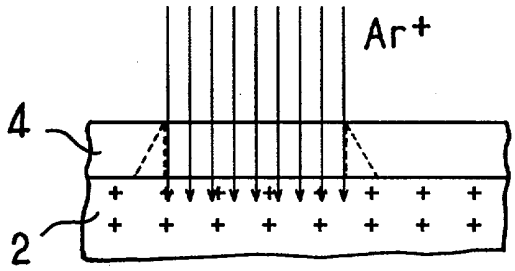


FIG_4a

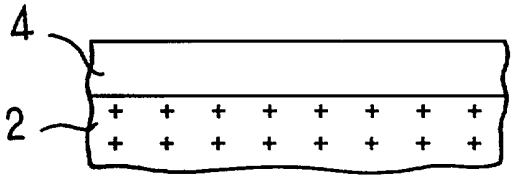


FIG_4b

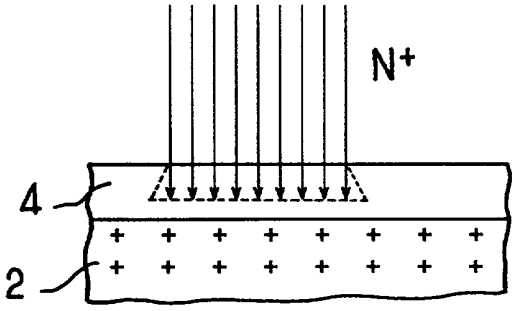


FIG_3a

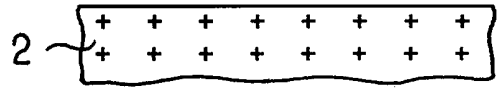


FIG_3b

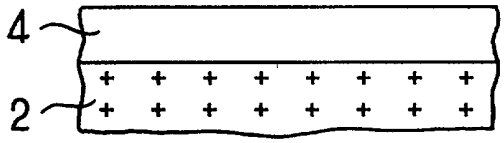


FIG_3c

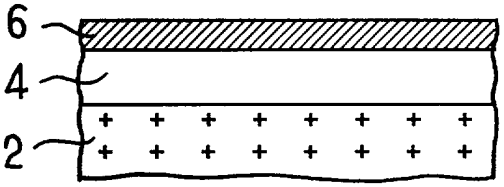


FIG_3d

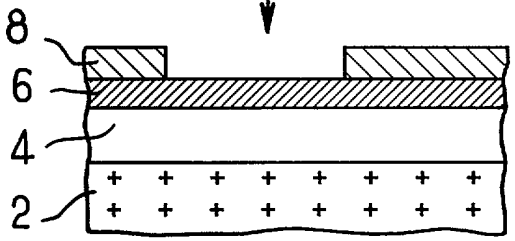


FIG_3e

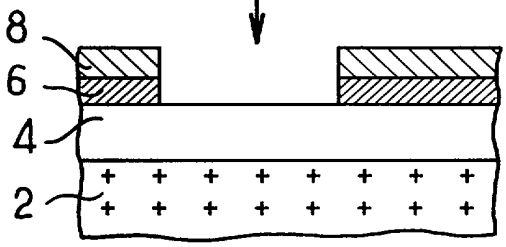
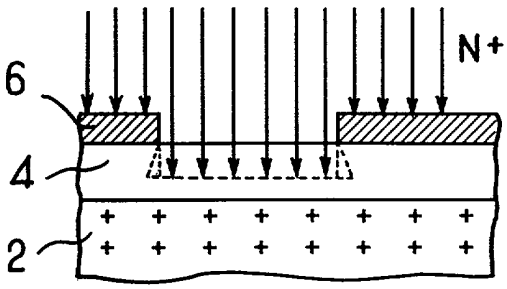


FIG_3f



INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

2803690
N° d'enregistrement national

FA 583535
FR 0000280

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
D,Y	PICHON L ET AL: "ZIRCONIUM NITRIDES DEPOSITED BY DUAL ION BEAM SPUTTERING: PHYSICAL PROPERTIES AND GROWTH MODELLING" APPLIED SURFACE SCIENCE,ELSEVIER, AMSTERDAM,NL, vol. 150, 1999, pages 115-124, XP000909036 ISSN: 0169-4332 * page 115, alinéa 1 - page 116, colonne de gauche * * page 116, alinéa 2.1 * * page 117, alinéa 3.1 - page 118, colonne de gauche *	1-20	H01L21/263 H01L21/324 G02B6/13

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 08, 30 juin 1999 (1999-06-30) -& JP 11 068151 A (NIPPON TELEGR &TELEPH CORP <NTT>), 9 mars 1999 (1999-03-09) * abrégé *	1,4,5, 14,17, 18,20	
Y		1-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) -& JP 11 311709 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD), 9 novembre 1999 (1999-11-09) * abrégé *	12,13, 18,19	H01L C23C
A		1,3-5	

X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 545 (E-1617), 18 octobre 1994 (1994-10-18) -& JP 06 196687 A (SHARP CORP), 15 juillet 1994 (1994-07-15) * abrégé *	1,2,4,6, 7,10	
A		3,5,9,20	

	-/--		

1

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
19 octobre 2000	Klopfenstein, P

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

INPI
INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche

2803690

N° d'enregistrement national

FA 583535
FR 0000280

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 009, no. 211 (C-300), 29 août 1985 (1985-08-29) -& JP 60 077984 A (RIKAGAKU KENKYUSHO), 2 mai 1985 (1985-05-02) * abrégé *	1,4,7,9	
A	---	20	
A	EP 0 735 001 A (JAPAN RES DEV CORP ;TANAKA SHUN ICHIRO (JP)) 2 octobre 1996 (1996-10-02) * colonne 2, ligne 35 - ligne 50 * * colonne 3, ligne 21 - ligne 38 * * colonne 4, ligne 3 - ligne 39 * * colonne 4, ligne 53 - colonne 5, ligne 8 * -----	1,7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)

Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
19 octobre 2000	Klopfenstein, P

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X : particulièrement pertinent à lui seul
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie
A : arrière-plan technologique
O : divulgation non-écrite
P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.
D : cité dans la demande
L : cité pour d'autres raisons

& : membre de la même famille, document correspondant

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)