

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 décembre 2003 (04.12.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/099707 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **B81C 1/00**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/01423

(22) Date de dépôt international : 7 mai 2003 (07.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02/05731 7 mai 2002 (07.05.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I** [FR/FR]; 43, boulevard du 11 Novembre 1918, F-69622 Villeurbanne Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **MARTY, Olivier** [FR/FR]; 3, rue Bouteille, F-69001 Lyon (FR). **LYSENKO, Volodymyr** [UA/FR]; 4, allée Julien Duvivier, F-69100 Villeurbanne (FR).

(74) Mandataire : **THIBAUT, Jean-Marc**; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean Jaurès, B. P. 7073, F-69301 Lyon Cedex 07 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

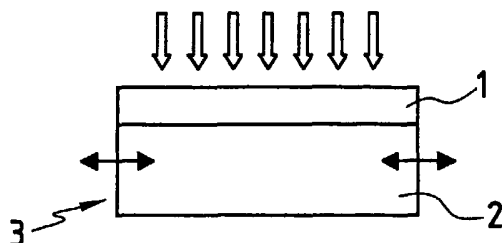
Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF ALTERING THE PROPERTIES OF A THIN FILM AND SUBSTRATE IMPLEMENTING SAID METHOD

(54) Titre : PROCEDE POUR MODIFIER LES PROPRIETES D'UNE COUCHE MINCE ET SUBSTRAT FAISANT APPLICATION DU PROCEDE



(57) Abstract: The invention relates to a method of altering the properties of a thin film (1) which is disposed on the surface of a support (2), thereby forming a substrate (3) which is used in the field of micro- and nano-electronics and micro- and nano-technology. The inventive method consists in producing at least one thin film (1) on a nanostructured support having a large specific surface area (2) and treating said nanostructured support (2) in order to generate internal stresses therein. In this way, a deformation is produced in said support at least in the plane of the thin film in such a way as to ensure a corresponding deformation in the thin film, in order to alter the properties thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé pour modifier les propriétés d'une couche mince (1) réalisée en surface d'un support (2) formant un substrat (3) utilisé dans le domaine de la micro-, nano-électronique ou de la micro-, nano-technologie, consistant à réaliser sur un support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), au moins une couche mince (1), et à traiter le support nanostructuré à surface élevée (2) pour générer des contraintes internes dans le support entraînant sa déformation au moins dans le plan de la couche mince de manière à assurer une déformation correspondante de la couche mince pour en modifier ses propriétés.

WO 03/099707 A2

PROCEDE POUR MODIFIER LES PROPRIETES D'UNE COUCHE MINCE ET SUBSTRAT FAISANT APPLICATION DU PROCEDE

La présente invention concerne le domaine de la réalisation de substrats comprenant au moins une couche mince déposée en surface d'un support, de tels
5 substrats étant utilisés dans les domaines de la micro-,nano-électronique ou de la micro-,nano-technologie au sens général.

La présente invention trouve des applications particulièrement avantageuses dans le domaine des matériaux ayant des fonctions électroniques, optoélectroniques, magnétiques, supra-conductrices ou piézoélectriques par exemple.

10 Par exemple, certaines applications électroniques et optoélectroniques peuvent nécessiter l'utilisation de matériaux semi-conducteurs ternaires ou quaternaires. Cependant, le nombre de ces matériaux ternaires et quaternaires à haute qualité structurale qu'il est possible d'obtenir par une croissance épitaxiale est limité car il est rarement possible de trouver un substrat dont le réseau cristallin est adapté à celui
15 de la couche semi-conductrice à faire croître. Par conséquent, l'hétéroépitaxie effectuée en désaccord de maille provoque la formation d'une quantité importante de défauts structuraux au-delà d'une épaisseur critique, ce qui entraîne irréversiblement par la suite, des modifications indésirables des propriétés physiques attendues des couches épitaxiées. Par ailleurs, l'utilisation de couches semi-conductrices simples
20 ou composées contraintes peuvent avantageusement être utilisées pour profiter de l'amélioration de certaines propriétés. Là encore, l'utilisation d'une technique permettant de déformer ces couches de manière homogène serait avantageuse.

Pour tenter de résoudre ces problèmes, des techniques de croissance incluant la réalisation de couches tampons dont l'objectif est de permettre d'absorber les
25 contraintes induites par la différence des paramètres de maille entre le substrat et la couche mince épitaxiée ont été développées.

Une première famille de techniques vise à utiliser des substrats compliant consistant à réaliser une épitaxie en désaccord de maille sur une fine membrane servant de couche germe. L'énergie de contrainte est alors censée être relaxée de
30 manière élastique ou plastique par la membrane.

A titre d'exemple, une technique de compliance élastique d'une membrane germe a été décrite par S.I. Romanov et al., Appl. Phys. Lett. 75, (1999) p. 4118.

Cette technique consiste :

- à porosifier la surface d'un substrat de Si de manière à former deux couches poreuses à surface spécifiques élevées en surface, la couche de surface présentant une faible porosité alors que celle qui s'intercale entre la couche de surface et le substrat présente une porosité élevée,
- à oxyder légèrement (une monocouche maximum) la surface du substrat obtenu afin de stabiliser mécaniquement les cristallites,
- à désoxyder le substrat dans le bâti de croissance juste avant l'épitaxie d'une fine couche de Si et,
- à faire une croissance en désaccord de maille d'une couche de SiGe sur la fine couche de Si.

Le procédé décrit par Romanov et al consiste donc à réaliser une croissance épitaxiale en désaccord de maille sur une membrane de Si obtenue sur du Si poreux. Un effet de compliance (déformation) des couches poreuses semble être observé.

- Des études portant sur d'autres systèmes de substrats compliant ont été menées. Il peut être cité à titre d'exemple, l'article A.M. Jones Appl. Phys. Lett. 74, (1999) p. 1000 décrivant une technique de croissance sur une membrane libre visant à déposer sur un substrat deux couches, à savoir une première qui est dite sacrificielle et ensuite la membrane fine sur laquelle est réalisée l'épitaxie. La couche sacrificielle est une couche dont la vitesse d'attaque chimique pour une solution est grande devant celle de la membrane. Une étape de lithographie est réalisée pour laisser subsister uniquement un disque de la membrane à la surface de l'échantillon qui est ensuite plongé dans la solution d'attaque chimique. La couche sacrificielle est gravée, y compris sous le disque par sous gravure. L'attaque chimique est stoppée lorsqu'il ne reste qu'un pilier pour porter le disque de la membrane sur lequel est réalisée la croissance d'une couche épitaxiée. La membrane est alors susceptible de se déformer pour limiter les déformations de la couche épitaxiée. Cette méthode présente l'avantage que la couche contrainte épitaxiée est relativement bien relaxée de manière élastique. Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients comme la fragilité de la structure, la non planarité des surfaces, la difficulté du procédé de réalisation et la faible taille des zones obtenues.

Il peut être cité également une méthode dite de fusion désalignée ou « twist bonding » décrite notamment par l'article Y.H. Lo, Appl. Phys. Lett. 59, (1991) p. 2311 visant à reporter une membrane contrainte ou non, sur un substrat hôte en s'assurant de la réalisation d'une rotation entre les directions cristallographiques de la membrane et celle du substrat. Il est ainsi créé un réseau de dislocations à l'interface entre la membrane et le substrat. Il est alors réalisée une croissance d'une couche contrainte sur la membrane. Sous l'effet de l'énergie de contrainte, les dislocations sont censées changer d'orientation pour prendre un caractère coin et minimiser de cette façon cette énergie. L'avantage de cette technique porte sur le report de la membrane sur la totalité du substrat. Cependant, il n'existe aucune garantie de la relaxation ainsi réalisée et des doutes subsistent sur l'homogénéité de la relaxation obtenue.

Il peut aussi être cité à titre d'exemple la technique d'adhésion moléculaire ou « wafer bonding » décrit notamment par l'article D. M. Hansen et al., J. Cryst. Growth. 195, (1998) p. 144, visant à reporter une membrane par adhésion moléculaire sur un substrat oxydé en surface. La croissance de la couche contrainte est ensuite réalisée sur la membrane. Les atomes de la membrane présents à l'interface peuvent effectuer des petits déplacements pour relaxer la couche contrainte. L'avantage principal de cette technique est la grande taille des surfaces obtenues. Toutefois, même si un effet de compliance est observé, la relaxation n'est pas totale. Les épaisseurs critiques des couches déposées sont augmentées mais il n'est pas encore possible de réaliser des couches épaisses exemptes de défauts structuraux.

L'ensemble de ces techniques de compliance plastique ou élastique ne présentent pas les caractéristiques attendues. La déformation plastique ou élastique de la couche germe par la couche épitaxiale n'est pas ou que trop partiellement observée. D'autre part, les dimensions latérales des zones obtenues exemptes de défauts sont trop faibles.

Dans l'état de la technique, une autre famille de solutions connues concerne la technique paramorphique consistant à faire l'épitaxie d'une membrane contrainte puis de la faire relaxer élastiquement pour faire ensuite une épitaxie en accord de maille. Cette technique vise à déposer sur un substrat successivement une couche

sacrificielle et une membrane contrainte par épitaxie. Une étape de lithographie permet ensuite de graver sélectivement la membrane afin d'obtenir des disques. Une gravure chimique humide est réalisée pour graver totalement la couche sacrificielle y compris sous les disques par sous gravure. La membrane contrainte se relaxe alors de manière élastique dans la mesure où elle n'est plus maintenue. Cette membrane contrainte se dépose ensuite sur le substrat. Le principal avantage de cette technique vient de la reprise de croissance en accord de maille. Cependant, les disques obtenus sont limités en taille (quelques centaines de microns) et les désaccords des paramètres initiaux de la membrane sont faibles (1% environ).

10 Une autre famille de solutions décrite par D.S. Cao., J. Appl. Phys. 65, (1989) p.2451 est la voie métamorphique avec l'utilisation de couches tampons de compositions fixes ou graduelles voire de super-réseaux. Les couches tampons ont un paramètre de maille différent de celui du substrat. La croissance de ces couches est réalisée pour des épaisseurs supérieures à l'épaisseur critique. La couche tampon se relaxe alors par génération de dislocations et retrouve ses paramètres de maille non contraints. La croissance de la couche active souhaitée est alors réalisée sur ces couches tampons de paramètres de maille différents de ceux du substrat d'origine. La première difficulté de cette technique provient du confinement des dislocations dans la couche tampon qui n'est pas total, des dislocations émergentes étant toujours présentes dans la couche active venant dégrader les propriétés de cette dernière. La seconde provient de l'apparition d'une rugosité à la surface de la couche tampon qui peut dégrader les propriétés attendues de la couche active.

25 L'état de la technique a également proposé par le document JP 2000 091 627, une technique de fabrication d'émetteurs de lumière consistant à réaliser un dépôt d'un matériau polycristallin à grains fins, suivi d'un traitement thermique. Ce recuit permet un réarrangement atomique qui conduit à l'augmentation de la taille des grains. Cependant, cette technique ne donne aucune garantie sur l'homogénéité de la réorganisation et ne permet pas d'effectuer la croissance épitaxiale d'une couche quelconque en accord de maille avec son substrat.

30 L'analyse des différentes techniques connues à ce jour conduit à constater qu'elles ne donnent pas satisfaction en pratique. Il apparaît donc le besoin de pouvoir disposer d'une technique permettant soit d'effectuer la croissance épitaxiale d'une

couche quelconque en accord de maille avec son substrat soit de déformer la couche mince souhaitée afin qu'elle possède des propriétés différentes de la même couche mince non déformée.

La déposante a exprimé le besoin de pouvoir disposer d'une technique permettant de modifier les paramètres de maille d'un substrat afin de permettre soit l'épitaxie en accord de maille de matériaux cristallins, soit l'utilisation directe du substrat déformé pour ses propriétés modifiées. Pour satisfaire ce besoin, la déposante propose une technique permettant de modifier le paramètre de maille d'une couche mince contrainte ou non, réalisée directement ou indirectement sur un support formant ensemble un substrat. D'une manière plus générale, cette technique permet non seulement de modifier le paramètre de maille mais diverses autres propriétés d'une couche mince déposée en surface d'un support formant un substrat pouvant être utilisé dans le domaine de la micro-, nano-électronique ou de la micro-, nano-technologie.

L'objet de l'invention concerne un procédé pour modifier les propriétés d'une couche mince. Le procédé selon l'invention consiste :

- à réaliser sur un support nanostructuré à surface spécifique élevée, au moins une couche mince,
- et à traiter le support nanostructuré pour générer des contraintes internes dans le support entraînant sa déformation au moins dans le plan de la couche mince de manière à assurer une déformation correspondante de la couche mince pour en modifier ses propriétés.

Selon une variante préférée de réalisation, le procédé consiste à traiter le support nanostructuré à surface spécifique élevée par voie chimique pour assurer une déformation correspondant à une dilatation ou à une contraction de sa nanostructure.

Selon une caractéristique de l'invention, le procédé consiste à choisir un support nanostructuré à surface spécifique élevée parmi diverses nanostructures à base de métaux, de semi-conducteurs ou de matériaux diélectriques.

Selon une variante préférée de réalisation, le procédé consiste après le traitement du support nanostructuré à surface spécifique élevée, à effectuer sur la couche mince, la croissance épitaxiale d'un matériau cristallin.

De préférence, le procédé consiste à choisir une couche mince apte à posséder après traitement du support nanostructuré à surface spécifique élevée, un paramètre de maille correspondant au paramètre de maille du matériau cristallin destiné à être formé par croissance épitaxiale sur ladite couche mince.

- 5 De préférence, le procédé consiste à réaliser sur le support nanostructuré à surface spécifique élevée, une couche mince précontrainte ou non.

Selon une variante de réalisation, le procédé consiste à former sur le support nanostructuré à surface spécifique élevée, au moins une couche intermédiaire entre la couche mince et le support nanostructuré à surface spécifique élevée.

- 10 Avantageusement, le procédé consiste à effectuer sur la couche mince, la croissance épitaxiale d'un matériau cristallin choisi parmi les matériaux semi-conducteurs, magnétiques ou supra-conducteurs.

- Avantageusement encore, le procédé consiste à réaliser sur le support nanostructuré à surface spécifique élevée une couche mince réalisée en un matériau
15 possédant des propriétés piézoélectriques.

Selon une variante de réalisation, le procédé consiste à réaliser sur la couche mince une opération de lithographie pour faire apparaître des zones piézoélectriques.

- Selon une autre variante de réalisation, le procédé consiste à déformer le support nanostructuré à surface spécifique élevée de manière qu'apparaisse des
20 charges électriques au niveau de la couche mince.

- Un autre objet de l'invention vise à proposer un substrat pour la micro-,nano-électronique ou la micro-,nano-technologie, formé par un support nanostructuré à surface spécifique élevée et déformé à la suite d'un traitement et sur la surface duquel est réalisé au moins une couche mince déformée en correspondance du
25 support.

Avantageusement, le substrat comporte une couche épitaxiale d'un matériau cristallin semi-conducteur, magnétique ou supra-conducteur, formée sur la couche mince.

- Avantageusement, le substrat comporte une couche mince réalisée en un
30 matériau piézoélectrique.

Un autre objet de l'invention vise l'application du substrat à la réalisation d'un élément optoélectronique.

Un autre objet de l'invention vise l'application du substrat à la réalisation d'un composant électronique.

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation de l'objet de l'invention.

La **fig. 1** illustre un substrat sur lequel est appliqué le procédé conforme à l'invention.

Les **fig. 2a à 2d** illustrent les différentes phases d'un premier exemple de réalisation d'un substrat comprenant une couche mince adaptée à la croissance épitaxiale.

Les **fig. 3, 3a, 4a, 5a** illustrent les différentes phases d'une première variante de réalisation d'un substrat mettant en œuvre le procédé conforme à l'invention.

Les **fig. 3b et 4b** illustrent les différentes phases d'une deuxième variante de réalisation d'un substrat mettant en œuvre le procédé conforme à l'invention.

Les **fig. 6a, 6b, 6c** illustrent les différentes phases caractéristiques du procédé conforme à l'invention mis en œuvre pour un matériau piézoélectrique.

Tel que cela ressort de la **fig. 1**, l'objet de l'invention concerne un procédé pour modifier les propriétés d'une couche mince **1** réalisée à la surface plane d'un support **2** formant ensemble, un substrat **3** destiné à être utilisé dans les domaines de la micro-, nano-électronique ou de la micro-, nano-technologie.

Le procédé selon l'invention consiste à prendre un support nanostructuré **2** présentant une surface spécifique élevée, c'est-à-dire un support qui contient au moins une couche constituée de nanocristallites et/ou de nanoparticules de diverses formes géométriques interconnectées entre elles et dont au moins une dimension est inférieure ou égale à 1 000 nm et dont la somme des surfaces de chaque nanocristallite et/ou nanoparticule soit plus grande que la surface plane occupée par ladite couche. Divers matériaux nanostructurés peuvent être utilisés pour constituer le support nanostructuré **2** selon l'invention à savoir par exemple :

- les nanostructures à surface spécifique élevée à base de métaux ou semi-métaux,

- les semi-conducteurs nanostructurés à surface spécifique élevée tels que par exemple le silicium poreux ou d'autres semi-conducteurs nanostructurés de type IV, IV-IV, III-V, II-VI, etc.,
- ou les matériaux diélectriques nanostructurés à surface spécifique élevée à
5 base de TiO_2 (anatase, rutile), Al_2O_3 , ZnO, etc.

Le procédé selon l'invention vise à former ou à réaliser sur la surface plane du support nanostructuré 2 au moins une couche mince 1 dite de contrainte. Cette couche mince de contrainte 1 est soit rapportée directement ou indirectement sur le support nanostructuré 2 à l'aide par exemple d'un collage utilisant des moyens
10 d'adhésion moléculaire, soit déposée par une méthode quelconque, soit réalisée à partir du support nanostructuré 2.

La couche mince se trouve réalisée en un matériau dépendant de l'application envisagée pour le substrat 3 tel que, par exemple, un métal, un diélectrique, un semi-conducteur ou un polymère de tous types.

15 Le procédé selon l'invention vise ensuite à traiter le support nanostructuré 2 pour générer des contraintes internes dans le support entraînant sa déformation au moins dans le plan de la couche mince 1 afin d'en modifier ses propriétés. Le support nanostructuré 2 est traité de manière à changer son volume, c'est-à-dire à le dilater ou à le contracter de manière que la couche mince 1 subisse à l'interface entre le
20 support nanostructuré 2 et la couche mince 1, la même déformation que le support nanostructuré 2. La couche mince 1 se retrouve alors en tension ou en compression.

Il doit être compris que les contraintes internes engendrées dans le support nanostructuré 2 par le traitement se relaxent ensuite, partiellement ou complètement, par la déformation des nanocristallites et/ou nanoparticules à l'échelle nanométrique
25 entraînant la déformation macroscopique du support nanostructuré 2.

Les moyens utilisables pour générer ces contraintes internes sont multiples et peuvent être utilisés soit séparément soit conjointement. L'un de ces moyens consiste à modifier la physico-chimie des nanocristallites et/ou nanoparticules. A titre d'exemple, une modification de la chimie des nanocristallites entraîne des variations
30 des distances interatomiques moyennes des atomes formant les nanocristallites. Ces modifications de nature chimique se traduisent par des contraintes internes apparaissant à l'échelle nanométrique qui se relaxent par une déformation des

nanocristallites tout en entraînant une déformation macroscopique du support nanostructuré. Un autre moyen consiste à combler le vide présent entre les nanocristallites par insertion de matière (par exemple lors d'un dépôt en phase vapeur). Cet ajout de matière comprime les nanocristallites qui se déforment. L'un des avantages de cette technique est de permettre de modifier le coefficient de dilatation thermique global du support en choisissant la nature des dépôts réalisés entre les nanocristallites de manière à faire correspondre ce coefficient à celui de la couche épitaxiée. L'opération de traitement du support nanostructuré **2** qui vise à assurer sa déformation est réalisée par tout moyen approprié tel que chimique par exemple.

Le procédé selon l'invention permet donc de faire varier le volume du support nanostructuré **2**, par un effet de dilatation ou de contraction, afin d'assurer la déformation correspondante, à savoir une dilatation ou une contraction de la couche mince **1** à l'interface avec le support. Un tel procédé permet de modifier les propriétés de la couche mince **1**, telles que physiques ou morphologiques (variation du paramètre de maille, épaisseur, ...), électriques (levée de la dégénérescence de la bande de valence dans les semi-conducteurs, apparition de charges pour les couches piézoélectriques, changement de constante diélectrique, modification des propriétés de transport électrique comme par exemple, la variation de la mobilité des électrons et des trous dans du silicium, ...), magnétiques (modification du cycle d'Hystérésis avec la modification de la symétrie cristalline pour les matériaux ferromagnétiques) ou optiques (modification de l'énergie d'absorption des photons, d'indice de réfraction, ...).

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir un substrat **3** ne présentant pas de limite de taille, tout en étant compatible avec les nano ou micro-technologies de fabrication collective de composants. Cette solution présente également l'avantage d'un coût réduit de réalisation.

Les **fig. 2a à 2d** illustrent une première variante de réalisation d'un substrat **3** obtenu par le procédé selon l'invention et destiné à permettre la croissance d'une couche épitaxiale en accord de maille parfait ou quasi-parfait.

La **fig. 2a** illustre un support **2** nanostructuré partiellement par un procédé permettant la porosification nanométrique de sa structure cristalline ou par un

procédé permettant la croissance d'une couche nanostructurée sur sa surface. Le support **2** nanostructuré partiellement comporte une couche non nanostructurée **2₁** et une couche nanostructurée **2₂**. Bien entendu, la couche **2₁** peut être constituée d'une série de couches de nature chimique différentes. Cette couche **2₁** peut être de nature chimique différente ou non de la couche **2₂**. Cette couche **2₁** peut être contrainte par rapport à la couche **2₂** avant l'opération de déformation. De même, il est à noter que l'objet de l'invention peut être mis en œuvre avec un support **2** nanostructuré complètement.

Dans l'exemple illustré, le support nanostructuré **2** comprend une couche **2₁** de silicium monocristallin et une couche **2₂** de silicium poreux nanostructuré. Tel que cela ressort plus précisément de la **fig. 2b**, une couche mince **1** est réalisée sur le support à savoir sur la couche de silicium poreux nanostructuré **2₂**. Cette couche mince **1** est par exemple constituée par du phosphore d'indium (InP) et se trouve réalisée par épitaxie par jets moléculaires ou autres.

Tel que cela ressort plus précisément de la **fig. 2c**, le support **2** est soumis à un traitement par exemple chimique tel que oxydation, hydrogénation ou autre permettant de modifier fortement l'état de contrainte dans le support nanostructuré **2**, ce qui provoque la dilatation ou la contraction de sa nanostructure. Cette dilatation ou contraction du support nanostructuré **2** entraîne une dilatation ou contraction correspondante de la couche mince **1** à l'interface avec le support nanostructuré **2**. La contraction ou la dilatation du support nanostructuré **2** permet respectivement de diminuer ou d'augmenter le paramètre de maille de la couche mince **1** dans le plan de l'interface.

Le procédé selon l'invention consiste ensuite à procéder à une épitaxie **4** par exemple en parfait accord de maille sur la surface libre de la couche mince déformée **1**. Par exemple, il peut être procédé à une épitaxie d'une couche de InGaAs sur une couche mince de InP déformée.

Les **fig. 3, 3b et 4b** illustrent un autre exemple de réalisation d'un substrat mettant en œuvre le procédé selon l'invention et visant à éliminer l'étape d'assemblage du support nanostructuré avec la couche mince. Tel que cela apparaît plus précisément à la **fig. 3**, le support **2** est nanostructuré partiellement par un procédé permettant la porosification nanométrique d'une partie de sa structure

cristalline ou par un procédé permettant la croissance d'une couche nanostructurée. Le support **2** comporte une couche **2₁** non nanostructurée et une couche **2₂** nanostructurée. Cette couche **2₁** peut être contrainte par rapport à la couche **2₂** avant l'opération de déformation. De plus, les couches **2₁** et **2₂** peuvent être de nature chimique différente ou non. Par exemple, le support **2** comporte une couche **2₁** de silicium-germanium ($\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$) monocristallin et une couche **2₂** de silicium nanostructuré. La couche **2₁** de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ monocristallin est contrôlée en épaisseur afin de constituer la couche mince **1**. Tel que cela ressort plus précisément de la **fig. 3b**, un tel support nanostructuré est traité pour assurer sa déformation, de manière à assurer une déformation correspondante de la couche mince **1** de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ monocristallin. Comme expliqué ci-dessus, cette opération de déformation permet de faire varier le paramètre de maille de la couche mince **1** de $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ monocristallin dans le plan de l'interface autorisant comme illustré à la **fig. 4b**, une opération d'épitaxie **4** d'un matériau cristallin tel que GaAs en accord de maille.

Les **fig. 3a à 5a** illustrent une autre variante de réalisation de mise en œuvre du procédé selon l'invention à partir d'un support nanostructuré **2** décrit à la **fig. 3** visant également à réaliser la couche mince **1** par-dessus au moins une couche intermédiaire en silicium monocristallin **2₁** du support nanostructuré **2**. Les critères de choix de l'épaisseur de cette couche intermédiaire **2₁** sont les mêmes que pour la couche mince **1**. Sur cette couche intermédiaire **2₁** de silicium monocristallin, il est prévu de former une couche mince **1**, par exemple en phosphore d'indium. Conformément à la **fig. 4a**, un tel support **2** est traité pour assurer sa déformation permettant de modifier le paramètre de maille de la couche mince **1** de phosphore d'indium. Bien entendu, le paramètre de maille de la couche **2₁** de silicium monocristallin a également changé. Comme cela apparaît plus précisément à la **fig. 5a**, il peut être procédé à une épitaxie **4** d'un matériau cristallin tel qu'une couche InGaAs sur la couche mince **1** de phosphore d'indium. Cette variante peut être utilisée si la réalisation de la couche mince **1** est plus facile à réaliser sur la couche de silicium monocristallin **2₁** que sur la couche de silicium poreux nanostructuré **2₂**. De manière générale, il est évident que dans le cas où le support nanostructuré **2** est partiellement nanostructuré, la couche **2₂** représente la partie nanostructurée du support et la couche **2₁**, la partie non nanostructurée.

Tel que cela ressort de la description qui précède, la couche mince **1** est choisie de manière à posséder, après traitement du support nanostructuré **2**, un paramètre de maille correspondant au paramètre de maille du matériau cristallin destiné à être formé par croissance épitaxiale sur ladite couche mince **1**. Il est à noter que la couche mince **1** peut être formée ou réalisée sur le substrat nanostructuré **2** sous une forme précontrainte ou non. De plus, la couche mince **1** est formée ou réalisée sur un support **2** non encore ou déjà nanostructuré.

La couche mince **1** présente une épaisseur qui est déterminée en fonction de deux critères :

10 - la couche mince **1** doit être d'épaisseur suffisamment faible devant le support nanostructuré **2** pour éviter, après la déformation, une courbure trop importante du substrat (support nanostructuré et couche mince),

- la couche mince doit être d'épaisseur suffisamment faible pour que la déformation n'engendre pas de défauts structuraux et reste donc de nature élastique.

15 D'une manière générale, la nature de la couche mince sera choisie par rapport aux propriétés physiques modifiées attendues après déformation. Dans le cas particulier d'une hétéroépitaxie, le matériau constituant la couche mince **1** sera choisi en fonction du matériau qui doit être épitaxié par-dessus de façon que leurs paramètres de maille soit le plus proche possible l'un de l'autre. Par exemple, sur la couche mince **1**, il peut être effectué le dépôt de polymères ou la croissance épitaxiale d'un matériau cristallin choisi parmi les matériaux :

- Semi-conducteurs tels que :

- Famille IV-IV : Si, Ge, $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, SiC, $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{C}_{1-x-y}$

- Famille III-V : $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{As}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$,

25 $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{P}$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{N}$, $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{Sb}$, $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_{1-y}\text{Tl}_y\text{As}$, $(\text{Ga}_x\text{In}_{1-x})_{1-y}\text{Tl}_y\text{P}$,

- Famille II-VI : $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}_y\text{Se}_{1-y}$, $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$

- Supra conducteurs tels que YBaCuO,

- Magnétiques tels que :

30 - matériaux ferromagnétiques : Fer, Cobalt, Nickel ainsi que leurs alliages et quelques terres rares,

- matériaux paramagnétiques.

Tel que cela ressort de la description qui précède, l'objet de l'invention concerne un procédé permettant de modifier les propriétés d'une couche mince **1** préalablement réalisée sur un support nanostructuré **2** en le déformant pour entraîner une déformation correspondante de la couche mince.

5 Ce procédé permet d'obtenir un substrat comprenant un support nanostructuré **2** déformé à la suite d'un traitement et sur la surface duquel est réalisé au moins une couche mince **1** déformée en correspondance du support. Un tel substrat est destiné à comporter une couche mince d'un matériau quelconque formant la couche mince **1**. Une application de ce substrat est la réalisation de composants électroniques
10 susceptibles de profiter des propriétés modifiées apportées par la déformation de la couche mince **1**. Une autre application possible d'un tel substrat est de constituer un élément optoélectronique en utilisant la possibilité de modifier les propriétés optiques de la couche mince obtenues par la déformation de sa structure.

Les **fig. 6a** à **6c** illustrent un autre exemple d'application du procédé selon
15 l'invention permettant d'utiliser les propriétés piézoélectriques d'une couche mince.

Selon cet exemple d'application, le procédé consiste à réaliser sur un support nanostructuré **2** au moins une couche mince **1** réalisée en un matériau possédant des propriétés piézoélectriques. Il est ensuite réalisé sur cette couche mince **1**, une opération de lithographie pour faire laisser subsister des zones piézoélectriques **z** tel
20 que cela apparaît plus précisément à la **fig. 6b**. Il est à noter qu'il peut être réalisé différents types d'opérations de lithographie tels que optique, électronique ou aux rayons X.

Le traitement d'un tel support nanostructuré **2** pour assurer sa déformation tel que décrit précédemment conduit à une déformation correspondante de la couche
25 mince **1** permettant de faire apparaître des charges électriques au niveau de la couche mince et notamment au niveau des zones piézoélectriques **3** tel que cela apparaît clairement à la **fig. 6c**. Il est à noter que l'opération de lithographie peut être réalisée après l'opération de traitement du support nanostructuré poreux **2** entraînant sa déformation.

30 Le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir un substrat pour la micro-,nano-technologie. Ainsi, dans le cas où la couche mince **1** formée sur le

support nanostructuré est réalisée en un matériau piézoélectrique, il peut être obtenu des éléments de forme contrôlée utilisant des propriétés piézoélectriques.

L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour modifier les propriétés d'une couche mince (1) réalisée en surface d'un support (2) formant un substrat (3) utilisé dans le domaine de la micro-,nano-électronique ou de la micro-,nano-technologie, caractérisé en ce qu'il
5 consiste :

- à réaliser sur un support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), au moins une couche mince (1),

- et à traiter le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) pour générer des contraintes internes dans le support entraînant sa déformation au moins
10 dans le plan de la couche mince de manière à assurer une déformation correspondante de la couche mince pour en modifier ses propriétés.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à traiter le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) par voie chimique pour assurer une déformation correspondant à une dilatation ou à une contraction de sa
15 nanostructure.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à choisir un support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) parmi diverses nanostructures à base de métaux, de semi-conducteurs ou de matériaux diélectriques.

4 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste après le
20 traitement du support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), à effectuer sur la couche mince (1), la croissance épitaxiale d'un matériau cristallin.

5 - Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste à choisir une couche mince (1) apte à posséder après traitement du support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), un paramètre de maille correspondant au paramètre de maille
25 du matériau cristallin destiné à être formé par croissance épitaxiale sur ladite couche mince (1).

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser sur le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), une couche mince (1) précontrainte ou non.

7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à former sur
30 le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2), au moins une couche

intermédiaire (2₁) entre la couche mince (1) et le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2).

8 - Procédé selon les revendications 4, 5 et 7, caractérisé en ce qu'il consiste à effectuer sur la couche mince (1), la croissance épitaxiale d'un matériau cristallin
5 choisi parmi les matériaux semi-conducteurs, magnétiques ou supra-conducteurs.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser sur le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) une couche mince (1) réalisée en un matériau possédant des propriétés piézoélectriques.

10 10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser sur la couche mince (1) une opération de lithographie pour faire apparaître des zones piézoélectriques (z).

11 - Procédé selon la revendication 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il consiste à déformer le support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) de manière qu'apparaisse des charges électriques au niveau de la couche mince.

15 12 - Substrat pour la micro-,nano-électronique ou pour la micro-,nano-technologie, caractérisé en ce qu'il est formé par un support nanostructuré à surface spécifique élevée (2) et déformé à la suite d'un traitement et sur la surface duquel est réalisé au moins une couche mince (1) déformée en correspondance du support.

20 13 - Substrat selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il comporte une couche épitaxiale (4) d'un matériau cristallin semi-conducteur, magnétique ou supra-conducteur, formée sur la couche mince (1).

14 - Substrat selon la revendication 12, caractérisé en ce que la couche mince (1) est réalisée en un matériau piézoélectrique.

25 15 - Application du substrat selon la revendication 12 à la réalisation d'un élément optoélectronique.

16 - Application du substrat selon la revendication 12 à la réalisation d'un composant électronique.

1/3

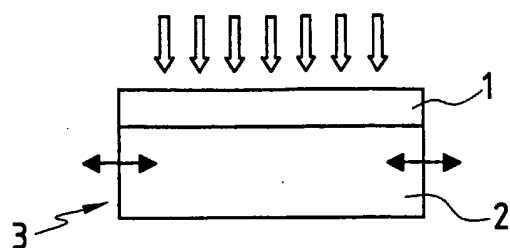


FIG. 1

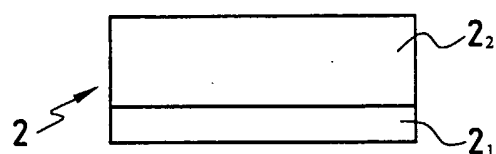


FIG. 2A

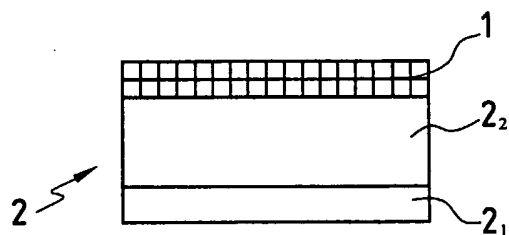


FIG. 2B

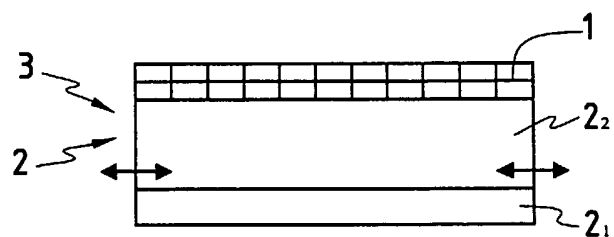


FIG. 2C

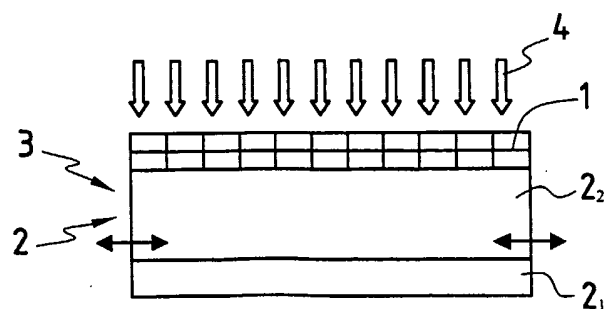


FIG. 2D

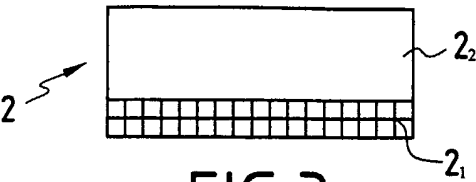


FIG. 3

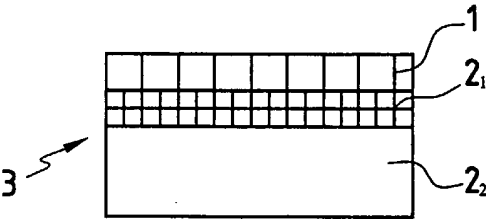


FIG. 3A

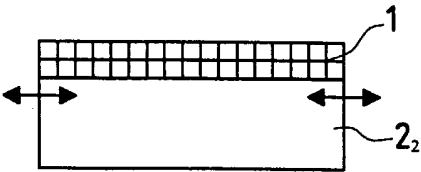


FIG. 3B

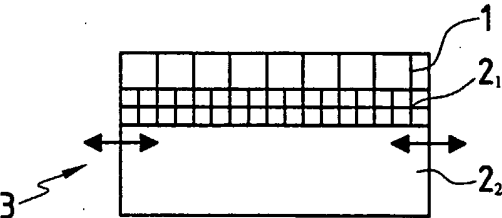


FIG. 4A

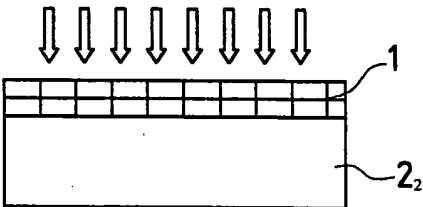


FIG. 4B

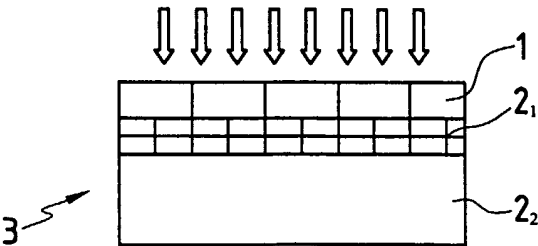


FIG. 5A

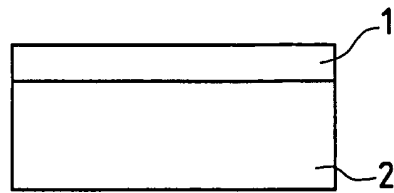


FIG. 6A

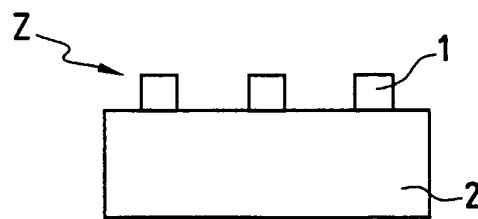


FIG. 6B

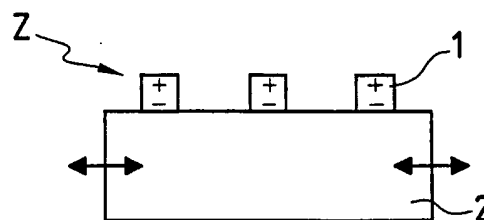


FIG. 6C