PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :		(11) Numéro de publication internationale:
C23C 14/28, 14/54	A1	WO 92/13113
		(43) Date de publication internationale: 6 août 1992 (06.08.92)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP92/00110

(22) Date de dépôt international: 20 janvier 1992 (20.01.92)

(30) Données relatives à la priorité:
87880 24 janvier 1991 (24.01.91) LU

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: COMMUNAUTE ECONOMIQUE EUROPEENNE (CEE) [-/LU]; Bâtiment Jean-Monnet, Plateau du Kirchberg, L-2920 Luxembourg (LU).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)* : MIEHE, Joseph-Albert [FR/FR]; 9, rue Curie, F-67200 Strasbourg (FR). GROSSETTE, Jean-Claude [FR/IT]; Via del Lupa, 9, I-21027 Ispra (IT). HEISEL, Francine [FR/FR]; 26, rue du Champ-de-Manœuvre, F-67200 Strasbourg (FR). FOGARASSY, Eric [FR/FR]; 42, rue Geiler, F-67000 Strasbourg (FR). FUCHS, Claude [FR/FR]; 9, rue Mozart, F-67450 Mundolsheim (FR).

(74) Mandataire: WEINMILLER, Jürgen; Lennéstrasse 9, Postfach 24, D-8133 Feldafing (DE).

(81) Etats désignés: CA, JP, US.

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR DEPOSITING A MULTI-COMPONENT THIN FILM BY PHOTO-ABLATION

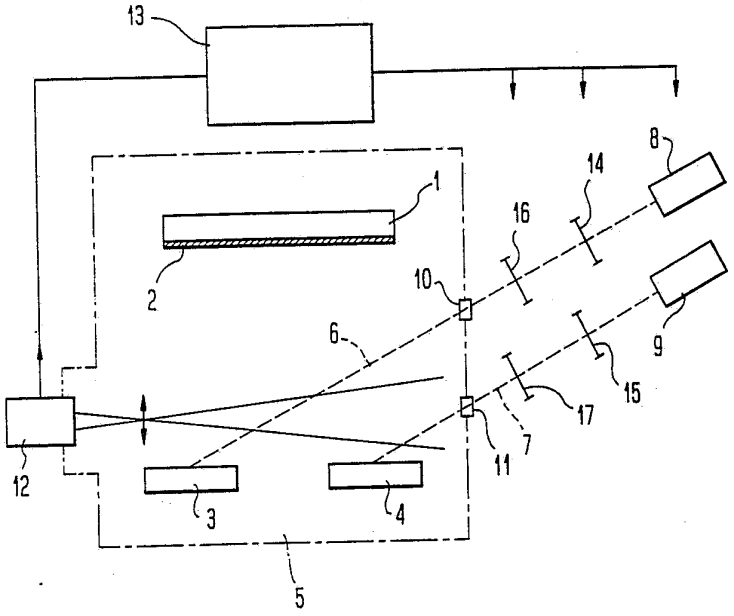
(54) Titre: METHODE PERMETTANT DE DEPOSER UNE COUCHE MINCE A PLUSIEURS CORPS PAR PHOTO-ABLATION

(57) Abstract

A method for depositing a thin film consisting of at least two components on a substrate by photo-ablation wherein respective component targets are exposed to pulsed laser beams. There are as many laser beams as there are target components and their power is individually controllable according to a real-time spectral analysis of the ablation plume which is formed between the targets and the substrate.

(57) Abrégé

L'invention se réfère à une méthode permettant de déposer une couche mince d'au moins deux corps sur un substrat, à l'aide d'une photo-ablation obtenue en irradiant des cibles des corps respectifs par des faisceaux laser pulsés. Selon l'invention, on prévoit autant de faisceaux laser qu'il y a de corps de cibles, la puissance de ces faisceaux étant commandable individuellement en fonction d'une analyse spectrale en temps réel du panache d'ablation s'établissant entre les cibles et le substrat.



UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	**ES**	Espagne	**MG**	Madagascar
AU	Australie	**FI**	Finlande	**ML**	Mali
BB	Barbade	**FR**	France	**MN**	Mongolie
BE	Belgique	**GA**	Gabon	**MR**	Mauritanie
BF	Burkina Faso	**GB**	Royaume-Uni	**MW**	Malawi
BG	Bulgarie	**GN**	Guinée	**NL**	Pays-Bas
BJ	Bénin	**GR**	Grèce	**NO**	Norvège
BR	Brésil	**HU**	Hongrie	**PL**	Pologne
CA	Canada	**IT**	Italie	**RO**	Roumanie
CF	République Centrafricaine	**JP**	Japon	**RU**	Fédération de Russie
CG	Congo	**KP**	République populaire démocratique de Corée	**SD**	Soudan
CH	Suisse			**SE**	Suède
CI	Côte d'Ivoire	**KR**	République de Corée	**SN**	Sénégal
CM	Cameroun	**LI**	Liechtenstein	**SU**	Union soviétique
CS	Tchécoslovaquie	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tchad
DE	Allemagne	**LU**	Luxembourg	**TG**	Togo
DK	Danemark	**MC**	Monaco	**US**	Etats-Unis d'Amérique

Méthode permettant de déposer une couche mince à plusieurs corps par photo-ablation

L'invention concerne une méthode permettant de déposer une couche mince d'au moins deux corps sur un substrat ou des multicouches de composition différente par photo-ablation obtenue en irradiant des cibles des corps respectifs par des faisceaux laser pulsés.

La technique de photo-ablation par un laser pulsé est utilisée dans la fabrication des semiconducteurs pour produire des dépôts métalliques, semiconducteurs ou isolants sur des substrats quelconques. La méthode est mise en oeuvre dans une enceinte sous vide dans laquelle on place en regard l'un de l'autre une cible de la matière à déposer et un substrat qui doit recevoir ce dépôt. Un faisceau pulsé d'un laser de puissance est dirigé et focalisé sur la cible. Dans des conditions bien définies il en résulte une émission de particules formant un panache. Une partie des particules du panache se dépose alors sur le substrat.

Il est difficile de maîtriser cette méthode et d'obtenir toujours une couche selon des spécifications requises, car il est nécessaire d'optimiser un grand nombre de paramètres qui dépendent de la nature du matériau à déposer, des caractéristiques du faisceau laser (intensité, longueur d'onde, profil spatial et temporel), de la température du substrat et de la configuration des éléments contenus dans l'enceinte. De plus, certains de ces paramètres varient avec le temps, tels que par exemple l'état de surface de la cible après une irradiation prolongée. On obtient donc des résultats d'une qualité très variable et un pourcentage élevé d'échantillons qui ne répondent pas aux spécifications et doivent être rejetés.

Ci-après on entend par le terme "corps" tout matériau se présentant sous forme d'une cible solide, qu'il soit un élément simple ou un corps composé. Ainsi, on veut par exemple déposer sur un substrat d'une part du silicium et d'autre part un métal. S'il est déjà très difficile d'assurer un résultat reproductible et satisfaisant lorsqu'on dépose un seul corps, un dépôt combiné de deux ou plusieurs corps s'avère encore plus compliqué si l'on ne veut pas dépasser un taux de rejet insupportable.

Un tel dépôt constitué de deux corps a été fait jusqu'ici en utilisant une cible tournante. La cible, dans ce cas, est un disque circulaire dont un secteur est constitué par le second corps. Le disque est mis en rotation autour d'un axe perpendiculaire à sa surface et passant par son centre, et le faisceau laser est dirigé excentriquement sur cette surface. Il frappe donc par moments le premier corps et par moments le second. La composition de la couche déposée sur le substrat dépend donc de la taille relative des deux secteurs sur la cible, de la vitesse de rotation de celle-ci et de la nature des deux corps. Dans cette configuration, les dépôts obtenus sont constitués d'un empilement régulier de couches différentes, mais en aucun cas d'un film homogène de composition bien définie.

Le but de la présente invention est de proposer une méthode permettant de déposer une couche mince d'au moins deux corps sur un substrat à l'aide d'une photo-ablation obtenue en irradiant par des faisceaux laser pulsés des cibles constituées des corps respectifs, cette méthode assurant un résultat très reproductible et par conséquent un taux de rejet très faible.

Pour atteindre cet objectif, l'invention consiste en l'utilisation d'autant de faisceaux laser qu'il y a de corps de cib-

les, la puissance de ces faisceaux étant commandable individuellement en fonction d'une analyse spectrale en temps réel du panache d'ablation s'établissant entre les cibles et le substrat.

En ce qui concerne des caractéristiques préférées de cette méthode, référence est faite aux sous-revendications.

L'invention sera décrite ci-après plus en détail à l'aide d'une mise en oeuvre préférée et du dessin annexé dont la figure unique montre schématiquement cette méthode.

Sur cette figure, on voit un substrat 1 qui doit recevoir le dépôt d'une couche mince 2 sur l'une de ses faces principales. Cette face est en regard de deux cibles 3 et 4 constituées chacune d'un des deux corps dont la couche 2 doit se composer. Les deux cibles et le substrat sont contenus dans une enceinte 5, qui est constamment mise sous vide à l'aide d'un système de pompage (non représenté).

Chacune des cibles est frappée par le faisceau 6 et 7 respectivement d'un laser 8 et 9 respectivement traversant une fenêtre 10 et 11 dans la paroi de l'enceinte 5. Le laser est un laser de puissance, par exemple du type Nd-YAG. Il est susceptible de créer des impulsions d'une durée de quelques dizaines de nanosecondes à une cadence de 30 kHz. Par des moyens optiques non représentés le faisceau est focalisé sur la surface de la cible correspondante afin d'atteindre des densités d'énergie d'environ 10^8 Watt/cm^2. La matière éjectée de la cible fond aussitôt et se vaporise. Les atomes ou molécules vaporisés sont excités ou ionisés. La lumière de recombinaison du plasma est visible. Cette lumière est analysée par un analyseur spectral 12 dont le champ optique couvre le panache évaporé en face des cibles 3 et 4. De préférence, on utilise un analyseur permettant d'effectuer in situ une analyse spa-

tiale et temporelle du panache. Il fournit des signaux significatifs de cette analyse à un dispositif de contrôle 13. Ce dernier optimise en temps réel les paramètres des deux faisceaux laser en vue de rapprocher le panache d'atomes ou molécules évaporés des critères optimaux pour le dépôt recherché. Cette optimisation concerne en premier lieu la puissance des deux générateurs 8 et 9. Puis, on peut varier la durée, la cadence et le rapport de phase des impulsions en tenant compte des différences du temps de vol des deux corps. Enfin, on peut agir sur des atténuateurs 14 et 15 qui sont insérés dans le chemin des deux lasers.

Il est utile d'insérer également dans le trajet de chaque faisceau un obturateur 16 et 17 pour pouvoir mesurer l'effet de chaque laser individuellement en vue de l'étalonnage du système.

Dans le cadre de l'invention, il est aussi utile de prévoir des dispositifs mécaniques pour entraîner en un mouvement de va-et-vient ou de rotation les deux cibles 3 et 4 en vue d'une meilleure répartition des produits d'ablation de leurs surfaces. De même, il est utile de faire tourner le substrat, ce qui uniformise la couche 2.

Dans le cadre de l'invention, il est aussi possible de n'utiliser qu'un seul générateur laser et d'en extraire deux faisceaux par un doubleur de fréquence ou un autre diviseur de faisceau.

La représentation du système sur la figure n'étant que très schématique, il est clair qu'il vaut mieux effectuer l'analyse du panache dans un plan qui ne coincide pas avec celui des deux faisceaux, donc par exemple dans une direction perpendiculaire au plan du dessin.

La méthode n'est pas non plus limitée au dépôt combiné de deux corps, c'est-à-dire à deux cibles telles que les cibles 3 et 4, mais elle peut être étendue à un dépôt constitué de plusieurs corps.

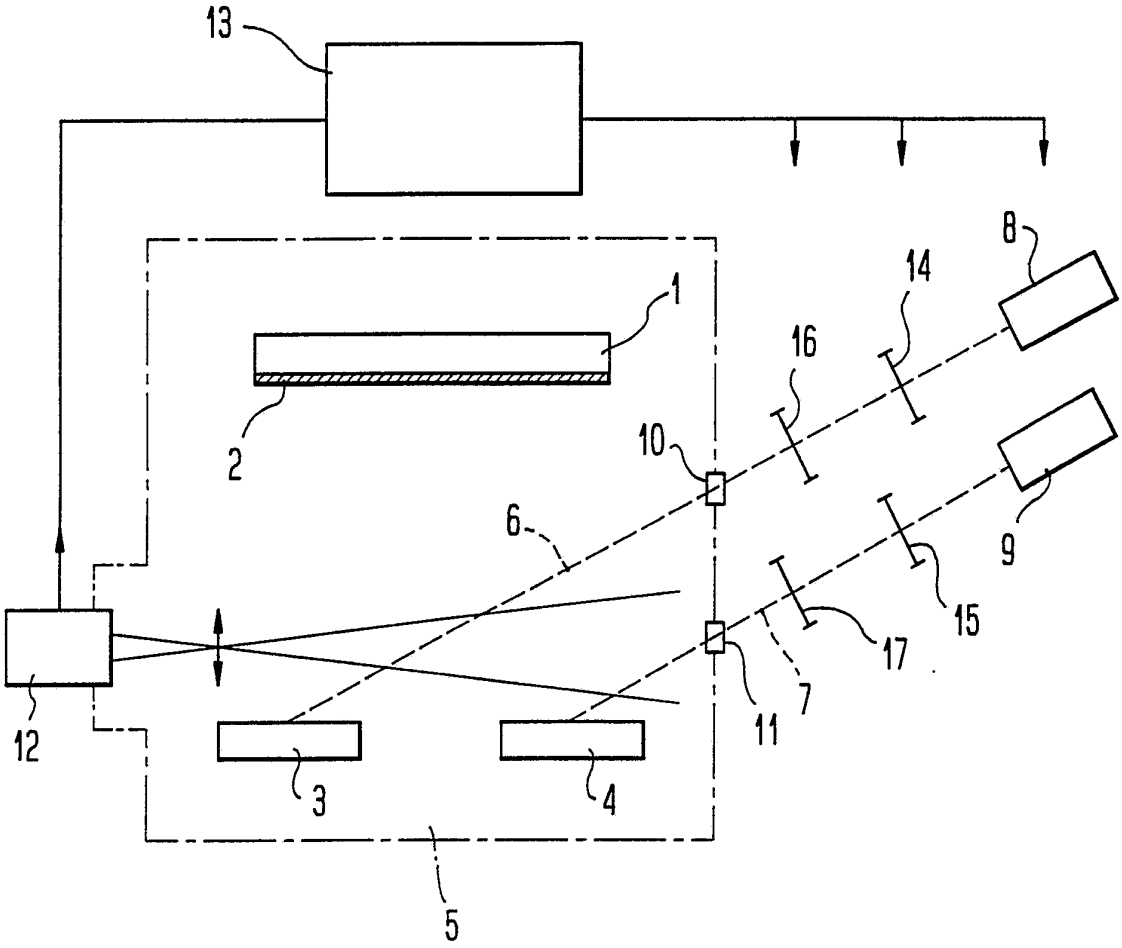
Grâce à la méthode selon l'invention, les conditions de dépôt sont optimisées en continu pendant toute la durée de l'opération et peuvent donc même tenir compte des phénomènes perturbateurs passagers. Il est en outre possible avec la méthode décrite de modifier volontairement la composition du dépôt pendant l'opération.

REVENDICATIONS

1. Méthode permettant de déposer une couche mince d'au moins deux corps sur un substrat, à l'aide d'une photo-ablation obtenue en irradiant des cibles des corps respectifs par des faisceaux laser pulsés, caractérisée par le fait qu'on prévoit autant de faisceaux laser qu'il y a de corps de cibles, la puissance de ces faisceaux étant commandable individuellement en fonction d'une analyse spectrale du panache d'ablation s'établissant entre les cibles et le substrat.

2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on commande, en plus, les instants des impulsions des lasers (8, 9) en considération des temps de vol des corps entre la cible respective et le substrat.

3. Méthode selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que l'analyse spectrale du panache d'ablation s'établissant entre les cibles et le substrat est une analyse spatiale et/ou temporelle en temps réel.


13
1
2
8
14
16
10
6
9
15
17
7
11
12
3
4
5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 92/00110

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl.[5] C 23 C 14/28; C 23 C 14/54

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int. Cl.[5]	C 23 C

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
Y	WO, A, 8910427 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2 November 1989, see claims 15,27,31,32 --	1-3
Y	APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 53, No. 26, 26 December 1988, NEW YORK, US pages 2701-2703; C.H. CHEN ET AL.: 'REAL-TIME MONITORING OF LASER ABLATION DEPOSITION OF SUPERCONDUCTORS BY FLUORESCENCE AND SECONDARY- ION SPECTRA' *SEE THE WHOLE* --	1-3
A	EP, A, 0299752 (BOC GROUP) 18 January 1989	

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
14 April 1992 (14.04.92)	29 April 1992 (29.04.92)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200110 SA 55306

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 14/04/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-8910427	02-11-89	US-A-	4987007	22-01-91
		AU-A-	3543289	24-11-89
		EP-A-	0363476	18-04-90
		JP-T-	3500066	10-01-91
EP-A-0299752	18-01-89	US-A-	4888199	19-12-89
		AU-B-	616894	14-11-91
		AU-A-	1901288	19-01-89
		JP-A-	1087777	31-03-89

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONAL

PCT/EP 92/00110

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) [7]

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

CIB 5 C23C14/28; C23C14/54

II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée[8]

Système de classification	Symboles de classification
CIB 5	C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté[9]

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS[10]

Catégorie °	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire,[12] des passages pertinents [13]	No. des revendications visées [14]
Y	WO,A,8 910 427 (BOARD OF REGENTS, THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 2 Novembre 1989 voir revendications 15,27,31,32 ---	1-3
Y	APPLIED PHYSICS LETTERS vol. 53, no. 26, 26 Décembre 1988, NEW YORK, US pages 2701 - 2703; C.H. CHEN ET AL.: 'REAL-TIME MONITORING OF LASER ABLATION DEPOSITION OF SUPERCONDUCTORS BY FLUORESCENCE AND SECONDARY- ION SPECTRA' *EN ENTIER* ---	1-3
A	EP,A,0 299 752 (BOC GROUP) 18 Janvier 1989 ---	

° Catégories spéciales de documents cités:[11]

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

IV. CERTIFICATION

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 AVRIL 1992	29 APR 1992
Administration chargée de la recherche internationale	**Signature du fonctionnaire autorisé**
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	PATTERSON A.M.

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.

EP 9200110
SA 55306

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 14/04/92
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-8910427	02-11-89	US-A-	4987007	22-01-91
		AU-A-	3543289	24-11-89
		EP-A-	0363476	18-04-90
		JP-T-	3500066	10-01-91
EP-A-0299752	18-01-89	US-A-	4888199	19-12-89
		AU-B-	616894	14-11-91
		AU-A-	1901288	19-01-89
		JP-A-	1087777	31-03-89

EPO FORM P0472