

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/197632 A1

(43) Date de la publication internationale
30 décembre 2015 (30.12.2015)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
C30B 29/04 (2006.01) C30B 25/04 (2006.01)
C30B 25/00 (2006.01) C30B 25/18 (2006.01)

(74) Mandataire : REGIMBEAU; 20, rue de Chazelles, 75847
Paris Cedex 17 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/064136

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :
23 juin 2015 (23.06.2015)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1455773 23 juin 2014 (23.06.2014) FR

(71) Déposants : UNIV PARIS XIII PARIS-NORD VILLETANEUSE [FR/FR]; 99, avenue Jean-Baptiste Clément, 93430 Villetaneuse (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, 75016 Paris (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs : GICQUEL PRADEL, Alix; 14 rue des Varize, 75016 Paris (FR). MEHEDI, Hasan-al; c/o: Akbar Ali Siddiqi, Fakhiruddin School and College Road, Word No. 16, Holding No. 827, Bogra Pourashava, Bogra, 5800 (BD). MILLE, Vianney; 58 rue Gallieni, 95170 Deuil La Barre (FR). ACHARD, Jocelyn; 18 bis rue de la fresnaie, 95120 Ermont (FR). BRINZA, Ovidiu; 26 rue Soeur Azélie, 95170 Deuil La Barre (FR). NAAMOUN, Mehdi; Rue des Parcs 64, 4ème étage, 2000 Neuchâtel (CH).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : METHOD FOR FORMING A MONOCRYSTAL OF MATERIAL FROM A MONOCRYSTALLINE SUBSTRATE

(54) Titre : PROCEDE DE FORMATION D'UN MONOCRISTAL DE MATERIAU A PARTIR D'UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN

(57) Abstract : The invention relates to a method for forming a monocrystal of material from a monocrystalline substrate having a surface with alternating recesses and elevations, comprising steps of: a) forming a layer of monocrystal by lateral epitaxial growth between the elevations; b) detecting defect areas in the layer of monocrystal by light etching of the layer of monocrystal; c) forming a mask on the layer of monocrystal between the detected defect areas; d) etching the layer of monocrystal provided with the mask, so as to form recesses in the defect areas of the layer and elevations outside the defect areas of the layer; and e) repeating step a).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de formation d'un monocristal de matériau à partir d'un substrat monocristallin ayant une surface présentant une alternance de creux et d'élévations, comprenant des étapes de: a) former une couche de monocristal par croissance épitaxiale latérale entre les élévations, b) détecter des zones de défauts dans la couche de monocristal par gravure légère de la couche de monocristal, c) former un masque sur la couche de monocristal entre les zones de défauts détectées, d) graver la couche de monocristal munie du masque, de manière à former des creux dans les zones de défauts de la couche et des élévations hors des zones de défauts de la couche, e) répéter l'étape a).



WO 2015/197632 A1

PROCEDE DE FORMATION D'UN MONOCRISTAL DE MATERIAU A PARTIR D'UN SUBSTRAT MONOCRISTALLIN

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

L'invention concerne un procédé de formation d'un monocristal de matériau à partir d'un substrat monocristallin.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 Le développement de monocristaux de matériaux de très haute pureté et de très haute qualité cristalline connaît depuis plusieurs années un intérêt grandissant.

En effet, ces monocristaux sont utilisés pour la fabrication de composants électroniques de puissance, de détecteurs de rayonnements
15 de fortes énergies, de monochromateurs pour les rayonnements X synchrotron, de dispositifs optoélectroniques, optomécaniques, de dispositifs photoniques et de dispositifs électroniques performants.

Cependant, ces monocristaux peuvent présenter des impuretés et des dislocations qui limitent les performances des composants obtenus.

20 On distingue les dislocations de surface et les dislocations de cœur. Les dislocations de cœur sont des défauts cristallins étendus correspondant à des discontinuités dans l'organisation de la structure cristalline au sein du matériau monocristallin. Ces dislocations se comportent comme des pièges, des centres recombinants ou des chemins
25 de conduction parasites pour les porteurs de charges, ce qui a pour conséquence d'abaisser les champs de claquage du matériau.

Une densité de dislocation de cœur est définie comme un rapport d'une longueur totale de dislocations (en mètre) sur un volume de cristal (en
30 mètre cube). Les monocristaux présentent des densités de dislocations qui varient typiquement entre 10^3 et 10^{12} cm^{-2} . Plus la densité de dislocations est réduite, meilleures sont les qualités cristallines et les propriétés électriques et électroniques du monocristal.

On connaît des techniques d'élaboration de monocristaux de diamant par haute pression / haute température (HPHT) permettant d'obtenir des monocristaux présentant de faibles densités de dislocations. Cependant, un inconvénient de ces techniques est qu'elles ne permettent pas de contrôler aisément la pureté des monocristaux obtenus, en raison de l'environnement de croissance qui est généralement constitué d'un bain de métal liquide sous pression. La pureté des monocristaux obtenus par ces procédés est donc généralement médiocre et incompatible avec les applications envisagées.

10 Contrairement aux techniques d'élaboration HPHT, les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) permettent un bon contrôle du taux d'impuretés dans les monocristaux obtenus. Cependant, la qualité d'un monocristal obtenu par dépôt chimique en phase vapeur est dépendante de la qualité du substrat utilisé comme germe. En effet, le substrat peut
15 contenir des dislocations de cœur qui se propagent dans le monocristal lors de sa croissance.

 L'utilisation de substrats de très haute qualité, ne contenant pratiquement pas de dislocations, pourrait permettre de produire des monocristaux de très haute qualité. Cependant, de tels substrats sont rares
20 et coûteux.

 Le document WO2014045220 décrit une solution pour réduire les dislocations de cœur d'un monocristal. Cette solution repose sur un traitement de surface comprenant un processus de gravure du monocristal, le dépôt de nanoparticules métalliques dans les zones de défauts de la
25 surface de monocristal et une reprise de croissance épitaxiale du monocristal. Un tel procédé permet de réduire la densité de dislocations mais pourrait conduire à la présence de nanoparticules métalliques dans le monocristal qui subira la croissance homoépitaxiale.

 Une autre solution pour réduire les dislocations de cœur dans les
30 monocristaux obtenus par CVD est l'utilisation de techniques mettant en œuvre des étapes de surcroissance latérale (Epitaxial Lateral Overgrowth ou ELOG). Cette solution est par exemple décrite dans la publication "Metal organic vapour phase epitaxy of GaN and lateral overgrowth", Gibart,

Pierre; Reports on Progress in Physics, Volume 67, Number 5, May 2004, pp. 667-715(49).

Le principe de ces deux techniques est de bloquer la propagation des dislocations lors de la croissance de la couche de monocristal par le
5 dépôt d'une couche d'un autre matériau sur certaines parties du cristal. La présence de ce dépôt oblige le matériau d'intérêt à effectuer une croissance latérale (c'est-à-dire une croissance selon la direction parallèle à la surface du substrat) au-dessus de cet autre matériau en l'encapsulant. Comme les
10 dislocations ne peuvent se propager que selon une direction normale à la surface du substrat, la mise en œuvre d'une croissance épitaxiale latérale permet de bloquer la propagation des dislocations. Ces techniques permettent la formation d'un cristal comprenant typiquement des densités de dislocations de l'ordre de 10^5 cm^{-2} .

Il existe donc un besoin pour des procédés de traitement de
15 monocristaux conduisant à l'obtention de monocristaux de matériaux de très haute qualité cristalline (densité de dislocations $< 10^3 \text{ cm}^{-2}$) tout en maintenant une haute pureté du matériau.

RESUME DE L'INVENTION

20 Un but de l'invention est de proposer un procédé permettant de former par CVD un monocristal de matériau présentant une très faible densité de dislocations de cœur, même à partir d'un substrat présentant une forte densité de dislocations.

Ce but est atteint dans le cadre de la présente invention grâce à un
25 procédé de formation d'un monocristal de matériau à partir d'un substrat monocristallin ayant une surface présentant une alternance de creux et d'élévations, comprenant des étapes de :

- a) former une couche de monocristal par croissance homoépitaxiale latérale entre les élévations,
- 30 b) détecter des zones de défauts dans la couche de monocristal par gravure de la couche de monocristal,
- c) former un masque sur la couche de monocristal entre les zones de défauts détectées,

d) graver la couche de monocristal munie du masque, de manière à former des creux dans les zones de défauts et des élévations hors des zones de défauts,

e) répéter l'étape a).

5 Grâce à l'utilisation d'un masque à l'étape c), le procédé proposé conduit à la formation systématique de creux et d'élévations, ce qui permet en répétant l'étape a) de traiter toute la surface de la couche de monocristal.

10 De plus, l'étape b) préalable permet d'ajuster le masque en fonction des zones de défauts apparaissant dans la couche de monocristal, ce qui améliore l'efficacité du procédé.

De cette manière, le procédé proposé conduit à l'obtention d'un monocristal de matériau présentant très peu de défauts cristallins, sans nécessiter un substrat de départ très coûteux.

15 Le procédé peut en outre présenter les caractéristiques suivantes :

- la couche de monocristal formée lors de l'étape a) ne recouvre pas les élévations,

20 - le masque formé à l'étape c) présente des ouvertures agencées de sorte que les zones de défauts sont exposées lors de la gravure réalisée à l'étape d),

- le masque formé à l'étape c) recouvre une partie de la couche de monocristal ayant été formée entre les élévations à l'étape a),

25 - le masque formé à l'étape c) présente un motif ayant un angle de désorientation par rotation horizontale par rapport à un motif formé par l'alternance de creux et d'élévations,

- le procédé comprend des étapes préalables à l'étape a) de :

f) former un masque sur la surface du substrat, et

g) graver le substrat muni du masque pour former l'alternance de creux et d'élévations,

30 - le masque formé à l'étape f) est conservé lors de la formation de la couche de monocristal à l'étape a), de manière à bloquer une croissance normale de la couche de monocristal,

- le procédé comprend une étape de :

h) éliminer le masque formé à l'étape f) avant de former la couche de monocristal lors de l'étape a),

- le procédé comprend une étape préalable à l'étape f) de :

i) graver la surface du substrat de manière à éliminer une couche écaillée du substrat,

- le matériau est du diamant,

- les étapes b) à e) sont répétées jusqu'à l'obtention d'une densité de défauts dans la couche de monocristal, inférieure ou égale à un seuil prédéterminé,

10 - les étapes b) à e) sont répétées entre une et vingt fois, de préférence entre une et quatre fois.

Le monocristal obtenu par le procédé qui précède peut ensuite être utilisé comme germe pour produire des monocristaux de haute qualité, qui eux-mêmes pourront servir de germe pour produire d'autres monocristaux de haute qualité.

Ainsi, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un monocristal comprenant une étape de :

j) former un premier monocristal par croissance homoépitaxiale normale à partir d'un monocristal de matériau obtenu par le procédé tel que défini précédemment.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un monocristal, comprenant en outre des étapes de :

k) former un deuxième monocristal par croissance homoépitaxiale normale à partir du premier monocristal,

25 l) répéter l'étape k) en utilisant le deuxième monocristal obtenu à l'étape k) précédente comme premier monocristal pour l'étape k) suivante.

Enfin, l'invention concerne également un procédé de fabrication d'un monocristal comprenant une étape de :

30 m) formation d'un monocristal par croissance homoépitaxiale normale et éventuellement latérale à partir d'un monocristal obtenu par le procédé de fabrication qui précède.

PRESENTATION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages ressortiront encore de la description qui suit, laquelle est purement illustrative, et non limitative et doit être lue en regard des figures annexées parmi lesquelles :

- 5 - la figure 1 représente de manière schématique, sous forme de diagramme, les différentes étapes d'un procédé de formation d'un monocristal de diamant conforme à un mode de réalisation de l'invention, ainsi qu'un procédé de fabrication de monocristaux par croissance homoépitaxiale normale ou bien normale et latérale à partir d'un monocristal obtenu par le procédé qui précède,
- 10 - les figures 2 à 19 représentent de manière schématique les différentes étapes de ces procédés,
- les figures 20A, 20B et 20C sont des images réalisées par un microscope électronique à balayage, montrant l'évolution des dislocations au cours des différentes étapes du procédé.

15

DESCRIPTION DETAILLEE D'UN MODE DE REALISATION

Sur la figure 1, le procédé 100 représenté est un procédé de formation d'un monocristal de diamant à partir d'un substrat « germe ».

- 20 Le substrat « germe » 1 est représenté sur la figure 2. Il s'agit d'un substrat monocristallin en diamant, massif, présentant une face supérieure 2 et des faces latérales 3, et ayant une épaisseur E donnée. La face supérieure 2 présente initialement une surface plane. Comme la surface supérieure 2 est généralement polie, le substrat monocristallin comprend souvent une couche écrouie. Cette couche écrouie est superficielle et
- 25 mesure généralement moins de 5µm.

- Selon une première étape 101, la surface du substrat 1 est gravée par un procédé de gravure ionique réactive par plasma ICP-RIE afin d'éliminer une couche superficielle écrouie. D'autres types de plasmas, tels que hélicon, microonde en cavité ou ECR peuvent être utilisés lors de cette
- 30 étape.

La première étape 101 du procédé permet de rendre lisse la surface du substrat 1 (c'est-à-dire présentant une rugosité typiquement inférieure à 30 nanomètres) et dépourvue de défauts ou dislocations de surface.

Dans le cas où la surface du substrat 1 présente déjà une rugosité faible et ne comprend pas de couche superficielle écrouie, la première étape 101 n'est pas nécessaire.

Selon une deuxième étape 102, les faces latérales 3 du substrat 1
5 sont gravées par plasma micro-onde de manière à relâcher les contraintes et à éliminer une partie des défauts de surface des faces latérales 3. Plusieurs types de gravures peuvent être utilisés, tels qu'une gravure sèche en plasma microonde et mélange H₂ - O₂, une gravure ionique réactive par plasma ICP-RIE avec différents gaz, hélium ou ECR, une gravure humide ou
10 mécano-chimique. L'étape 102 peut être réalisée avant l'étape 101.

Selon une troisième étape 103, une première couche de masque 4 est déposée sur la surface du substrat 1 (figure 3).

Le masque 4 est formé en un matériau diélectrique qui peut être réalisé par lithographie optique mettant en œuvre une résine photosensible
15 positive ou négative. Plusieurs types de résine peuvent convenir selon leurs caractéristiques elles seront déposées directement sur le monocristal ou bien sur une couche intermédiaire telle que SiO₂ par exemple. Le masque 4 est révélé par des processus adaptés. Alternativement, le masque peut être réalisé par lithographie électronique.

20 Le masque 4 présente un motif répétitif incluant des ouvertures 5 disposées à intervalles réguliers. Toutefois, ce masque 4 pourrait présenter des ouvertures 5 disposées à intervalles irréguliers. De cette manière, la surface du substrat 1 est exposée à travers les ouvertures 5. La dimension d'une ouverture 5 est de préférence comprise entre 1 et 100 micromètres,
25 et de façon plus préférée, entre 5 et 30 micromètres. Le pas entre deux ouvertures 5 successives est compris entre 1 et 100 micromètres, de préférence entre 2 et 20 micromètres.

Selon une quatrième étape 104, le substrat 1 est gravé à travers le masque 4 (Figure 4). La gravure du substrat 1 peut être réalisée par
30 gravure anisotrope. La gravure anisotrope peut être réalisée par un procédé plasma de type Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion Etching (ICP-RIE), Electron Cyclotron Resonance (ECR) ou par d'autres procédés

plasmas. Le substrat 1 est gravé sur une épaisseur typiquement comprise entre 1 et 50 micromètres.

La quatrième étape 104 du procédé conduit à la formation d'une alternance périodique de creux 6 dans les zones exposées de la surface du substrat 1 (zones de la surface situées à l'endroit des ouvertures du masque 4) et d'élévations initiales 7 dans les zones masquées de la surface du substrat 1 (zones de la surface recouvertes par le masque 4) dans une épaisseur inférieure à l'épaisseur donnée E du substrat monocristallin 1 massif.

Les élévations initiales 7 peuvent présenter la forme de piliers, de plots, de mesas, de pointes, de pyramides ou de bandes nanométriques ou micrométriques. Chaque élévation initiale 7 présente des parois latérales 8 s'étendant selon une direction sensiblement perpendiculaire à la face supérieure 2 du substrat 1. Les parois latérales 8 des élévations initiales 7 délimitent les creux 6 formés dans le substrat 1 massif.

La figure 12 représente de manière schématique une variante de la quatrième étape 104, dans laquelle les élévations 7 initiales formées présentent des parois latérales 8 inclinées par rapport à une direction perpendiculaire à la face supérieure 2 du substrat 1 massif. L'inclinaison des parois est de préférence comprise entre 0 et 10 degrés.

Selon une cinquième étape 105, le masque 4 est éliminé (figure 5). La réalisation de cette étape 105 n'est pas obligatoire. En effet, le masque 5 peut être conservé afin d'empêcher une croissance normale à partir des élévations initiales 7, lors de l'étape 106 suivante.

Les étapes 103 à 105 du procédé conduisent à l'obtention d'un substrat 1 dont la surface présente une alternance de creux et d'élévations. Le rapport d'aspect (rapport entre la hauteur des élévations 7 initiales et le pas entre deux creux 6 successifs) est de préférence compris entre 0,1 et 40.

Selon une sixième étape 106, une première croissance épitaxiale latérale par CVD est réalisée à partir des parois latérales 8 des élévations 7 initiales. La croissance est poursuivie jusqu'à coalescence du matériau

entre les élévations initiales 7 pour former des parties 11 de couche de monocristal de haute qualité cristalline (figure 6).

En favorisant une croissance homoépitaxiale latérale des parties 11 (c'est-à-dire une croissance dont la direction de croissance est parallèle à la face supérieure 2 du substrat 1), vis-à-vis d'une croissance épitaxiale normale (c'est-à-dire une croissance dont la direction est perpendiculaire à la face supérieure 2 du substrat 1), la sixième étape 106 permet de bloquer les dislocations traversantes qui ne se propagent que dans la direction normale. Cette étape conduit par conséquent à la formation d'une première couche 30 de monocristal de diamant contenant les parties 11 de haute qualité cristalline (sans défaut traversant) entre les élévations initiales 7.

Selon une septième étape 107, la première couche 30 de monocristal est gravée.

Cette gravure est légère de manière uniquement à révéler des zones de défauts (Figure 7). La gravure est réalisée sur une épaisseur faible, comprise entre 0,1 et 2 micromètres, juste suffisante pour permettre la détection des zones de défauts. La gravure est par exemple une gravure sèche en plasma microonde constitué d'un mélange de gaz tel que $H_2 - O_2$.

Des zones de défauts apparaissent principalement sur les élévations 7 initiales, mais éventuellement également autour des élévations 7 initiales.

Selon une huitième étape 108, une deuxième couche de masque 9 est déposée sur la première couche 30 de monocristal (figure 8).

Le masque 9 présente un motif incluant des ouvertures 10 disposées à intervalles réguliers. Les ouvertures 10 sont au moins en partie voire avantageusement centrées sur les élévations 7 initiales du substrat 1 et englobent en outre les zones de défauts détectées autour de ces élévations initiales 7 lors de la septième étape 107 qui précède. Toutefois, dans le cas où le masque pourrait présenter des ouvertures 5 disposées à intervalles irréguliers, le masque 9 présente un motif incluant des ouvertures 10 disposées à intervalles irréguliers, et qui se situent au moins en partie voire centrées sur les élévations initiales 7.

Dans le cas où, pour une raison ou une autre, il reste des défauts qui ne sont pas situés au niveau des élévations initiales, on pourrait éventuellement choisir de dessiner un masque adapté qui aurait des ouvertures 10 disposées à intervalles irréguliers, alors que les ouvertures 5
5 peuvent être disposées régulièrement.

Autrement dit, la deuxième couche de masque 9 peut présenter un motif sensiblement complémentaire du motif de la première couche de masque 4, tout en ayant des ouvertures 10 suffisamment larges pour englober des zones de défauts situées autour des élévations 7 initiales. De
10 façon préférée, le masque 9 présente un motif incluant des ouvertures 10 centrées sur les élévations initiales 7 et ayant une surface de 2 à 10 fois plus grande que la surface supérieure des élévations initiales 7.

De plus, la deuxième couche de masque 9 peut présenter un angle de désorientation par rotation horizontale par rapport à la première couche
15 de masque 4. L'angle de désorientation est compris entre 0,1 et 90 degrés, de préférence entre 5 et 45 degrés. Cela permet notamment d'augmenter la vitesse de coalescence.

Selon une neuvième étape 109, la première couche de monocristal 30 (composée des élévations initiales 7 et des parties 11, voir figures 6 à
20 10), est gravée à travers le masque 9 (Figure 9), ce qui conduit à la gravure des élévations initiales 7 et de leur pourtour. La gravure de la première couche 30 de monocristal peut être réalisée par gravure anisotrope telle qu'une gravure par un procédé plasma de type Inductively Coupled Plasma Reactive-Ion Etching (ICP-RIE), Electron Cyclotron Resonance (ECR) ou
25 par d'autres procédés plasmas.

La première couche de monocristal 30 est gravée sur une épaisseur égale ou inférieure ou supérieure, à l'épaisseur des parties 11.

La neuvième étape 109 du procédé conduit à la formation d'une alternance de creux 13 dans les zones exposées de la première couche de
30 monocristal 30 (zones de la première couche situées à l'endroit des ouvertures 10 du masque) et de nouvelles élévations 14 dans les zones masquées de la première couche de monocristal (zones de la première couche recouvertes par le masque 9), dans une épaisseur inférieure à

l'épaisseur donnée E du substrat monocristallin 1 et contenue dans l'épaisseur donnée E.

Ainsi, la majeure partie des zones de la première couche de monocristal 30 formées par les parties 11 qui ont cru latéralement et qui
5 sont dépourvues de défauts restent en place et forment les nouvelles élévations 14 dans une épaisseur inférieure à l'épaisseur donnée E du substrat monocristallin 1 et contenue dans l'épaisseur donnée E. Ainsi, le procédé selon l'invention se passe dans la même épaisseur donnée E de
10 remplacer les élévations initiales 7 dans l'étape a) du procédé par de nouvelles élévations 14 qui peuvent éventuellement être remplacées par d'autres nouvelles élévations et ainsi de suite, jusqu'à obtenir un diamant avec un taux de dislocations très faible.

A noter que les nouvelles élévations 14 ne sont pas nécessairement
15 situées exactement à l'endroit où se situaient les creux 6.

Selon une dixième étape 110, le masque 9 est éliminé (figure 9). La réalisation de cette étape 110 n'est pas obligatoire mais elle est préférée. En effet, le masque 9 peut être conservé afin d'empêcher une croissance normale à partir des élévations, lors de l'étape 111 suivante.

20 Les étapes 108 à 110 du procédé conduisent à l'obtention d'une première couche 30 de monocristal présentant une alternance de creux 13 et de nouvelles élévations 14. Chaque nouvelle élévation 14 présente des parois latérales 15 s'étendant selon une direction sensiblement perpendiculaire à la face supérieure 2 du substrat 1. Les parois latérales 15
25 délimitent les creux 13 formés dans la première couche 30 de monocristal.

Le rapport d'aspect (rapport entre la hauteur des nouvelles élévations 14 et le pas entre deux creux 13 successifs) est de préférence compris entre 0,1 et 40.

30 Selon une onzième étape 111, une deuxième croissance homoépitaxiale latérale par CVD est réalisée à partir des parois latérales 15 des nouvelles élévations 14 dans une épaisseur donnée inférieure à l'épaisseur donnée E et contenue dans l'épaisseur donnée E. La croissance est poursuivie jusqu'à coalescence du matériau entre les nouvelles

élévations 14 pour former des parties 12 de couche de monocristal de haute qualité cristalline (figure 11).

En favorisant une croissance homoépitaxiale latérale des parties 12 (c'est-à-dire une croissance dont la direction de croissance est parallèle à la face supérieure 2 du substrat 1), vis-à-vis d'une croissance homoépitaxiale normale (c'est-à-dire une croissance dont la direction est perpendiculaire à la face supérieure 2 du substrat 1), la onzième étape 111 permet de bloquer les dislocations traversantes qui se propagent dans la direction normale. Cette étape conduit par conséquent à la formation d'une deuxième couche 31 de monocristal de diamant contenant des parties 12 de haute qualité cristalline sans défaut traversant entre les nouvelles élévations 14 de haute qualité cristalline sans défaut traversant précédemment formées.

Les étapes 107 à 111 peuvent être répétées jusqu'à l'obtention d'une densité de défauts dans la couche de monocristal, inférieure ou égale à un seuil prédéterminé, par exemple égal à 10^3 cm^{-2} . Les étapes 107 à 111 sont répétées de préférence entre une et quatre fois.

Le procédé proposé conduit ainsi à l'obtention d'une couche continue 16 de monocristal de diamant dépourvu de défaut traversant (ou du moins contenant bien moins de défauts traversants que le cristal germe).

Les figures 20A à 20C montrent l'évolution des dislocations au cours des différentes étapes du procédé. Les dislocations sont rendues visibles par gravure légère et observation au microscope électronique à balayage.

Plus précisément, la figure 20A montre la surface du substrat 1, avant la mise en œuvre du procédé, après gravure par plasma H_2 - 3 % O_2 . On observe des figures de gravure dispersées sur toute la surface du substrat, témoins de la présence de dislocations.

La figure 20B montre la première couche 30 de monocristal à l'issue de la septième étape 107, au cours de laquelle la première couche 30 a été gravée pendant 10 minutes par plasma H_2 - 3 % O_2 . On observe des figures de gravure alignées sur les élévations 7 initiales.

La figure 20C montre la deuxième couche 31 de monocristal à l'issue de la onzième étape 111, après gravure par plasma H_2 - 3 % O_2

pendant 5 minutes. On observe quelques figures de gravure, témoins de la présence de quelques dislocations résiduelles dans la couche de monocristal 31.

Il est possible de prévoir des étapes supplémentaires entre les
5 étapes 110 et 111, selon lesquelles la surface de la première couche 30 de monocristal est gravée par un procédé de gravure ionique réactive par plasma ICP-RIE afin d'éliminer une couche superficielle écrouie. Ces étapes supplémentaires seraient nécessaires dans le cas où un polissage
10 serait réalisé sur la couche 30 de monocristal avec un angle de désorientation vertical par rapport à la face cristallographique exacte du matériau de la première couche 30 (par rapport à la face supérieure 2), compris de préférence entre 0,1 et 10 degrés. Ces étapes peuvent être mises en œuvre pour favoriser la croissance latérale et conduire éventuellement au recouvrement par les zones de haute qualité cristalline
15 sans défaut traversant 12 de monocristal des nouvelles élévations 14. Dans ce cas, le masque 9 est obligatoirement éliminé avant l'étape de polissage de la première couche 30.

Par ailleurs, les étapes finales suivantes peuvent être réalisées.

Selon une douzième étape 112 similaire à la septième étape 107, la
20 n-ième couche de monocristal 16 est gravée légèrement de manière à révéler les toutes dernières zones de défauts dans la couche de monocristal (Figure 13).

Selon une treizième étape 113, une dernière couche de masque 17 est déposée sur la n-ième couche de monocristal 16 (Figure 14). Le
25 masque 17 inclut des ouvertures 18 disposées uniquement sur les zones de défauts détectées lors de la douzième étape 112 qui précède.

Selon une quatorzième étape 114, la n-ième couche de monocristal 16 est gravée uniquement dans les zones où subsistent les défauts révélés à l'étape 112 (Figure 15). Cette étape de gravure conduit à la formation de
30 creux 19 dans la n-ième couche de monocristal 16 à l'endroit des zones de défauts initiales.

Selon une quinzième étape 115, le masque 17 est éliminé (Figure 16).

Selon une seizième étape 116, une n+1-ième couche 21 de monocristal de diamant est formée par croissance homoépitaxiale latérale à l'intérieur des creux 19 de la n-ième couche de monocristal 16 (Figure 17). La croissance est poursuivie jusqu'à coalescence du matériau de la n-ième couche 21.

Le procédé proposé permet de former un monocristal de diamant 16 présentant une très faible densité de dislocations, par exemple inférieure ou égale à 10^3 cm^{-2} , de préférence inférieure ou égale à 10^2 cm^{-2} , de façon plus préférée, inférieure ou égale à 10 cm^{-2} , à partir d'un substrat 1 10 présentant une forte densité de dislocations, par exemple supérieure ou égale à 10^5 cm^{-2} .

Sur la figure 1, le procédé 200 représenté est un procédé de fabrication de monocristaux de diamant utilisant le monocristal de diamant 16 comme germe.

Selon une dix-septième étape 217, un premier monocristal de diamant 22 est formé par croissance épitaxiale normale à partir du monocristal 16 obtenu par le procédé 100 (Figure 18). Notons que la croissance normale du monocristal 22 peut également être accompagnée d'une croissance latérale du cristal, ce qui aura l'avantage d'accroître sa surface.

La croissance homoépitaxiale normale peut être réalisée sur plusieurs centaines de micromètres, voire plusieurs millimètres. De préférence les cristaux produits ont une épaisseur supérieure à 4 mm.

De plus, chaque monocristal 22 obtenu peut être lui-même utilisé 25 pour produire un nouveau monocristal 23, par croissance homoépitaxiale normale.

Le procédé de fabrication comprend une dix-huitième étape 218 selon laquelle un deuxième monocristal 23 est formé par croissance homoépitaxiale normale à partir d'un premier monocristal 22 (Figure 19).

La dix-huitième étape 218 peut être répétée en utilisant le deuxième monocristal obtenu comme premier monocristal.

Il faut noter que chaque croissance normale peut être éventuellement accompagnée d'une croissance latérale afin d'accroître la surface des monocristaux 22, 23 ... et ainsi de suite.

REVENDICATIONS

1. Procédé (100) de formation d'un monocristal de matériau à partir d'un substrat monocristallin (1) ayant une épaisseur donnée E et une surface
5 présentant une alternance de creux (6) et d'élévations initiales (7), comprenant des étapes de :
- a) former des parties (11) par croissance homoépitaxiale latérale entre les élévations initiales (7) pour réaliser une couche de monocristal (30) ayant une épaisseur inférieure à l'épaisseur donnée E du substrat monocristallin
10 (1) et contenue dans l'épaisseur donnée E, le substrat monocristallin (1) et la couche de monocristal (30) étant formés en un même matériau,
- b) détecter des zones de défauts dans la couche de monocristal (30) par gravure de la couche de monocristal, qui apparaissent au moins en partie sur les élévations initiales (7),
- 15 c) former un masque (9) sur la couche (30) de monocristal entre les zones de défauts détectées, le masque (9) présentant un motif incluant des ouvertures (10) au niveau des zones de défauts,
- d) graver dans une épaisseur inférieure à l'épaisseur donnée E de substrat monocristallin (1) la couche (30) de monocristal munie du masque (9) de
20 manière à former des creux (13) dans les zones de défauts de la couche (30) situées à l'endroit des ouvertures (10) et des nouvelles élévations (14) hors des zones de défauts de la couche (30) dans les zones masquées de la couche de monocristal (30) recouvertes par le masque (9),
- e) répéter une nouvelle étape a) entre les nouvelles élévations (14) par
25 croissance homoépitaxiale latérale à partir des parois latérales (15) des nouvelles élévations (14) dans une épaisseur inférieure à l'épaisseur donnée E de substrat monocristallin et contenue dans l'épaisseur donnée E, pour former une couche de monocristal (31).
- 30 2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape c), le masque (9) présente un motif incluant des ouvertures (10) situées au moins en partie sur les élévations initiales (7).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel à l'étape c), le masque (9) présente un motif incluant des ouvertures (10) centrées sur les élévations initiales (7).

5

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le masque (9) formé à l'étape c) présente un motif ayant un angle de désorientation par rotation horizontale par rapport au motif formé par l'alternance de creux (6) et d'élévations initiales (7).

10

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant des étapes préalables à l'étape a) de :

f) former un masque (4) sur la surface du substrat (1), et

g) graver le substrat (1) muni du masque (4) pour former l'alternance de creux (6) et d'élévations initiales (7) dans la surface du substrat (1).

6. Procédé selon la revendication 5, comprenant une étape préalable à l'étape f) de :

i) graver la surface du substrat (1) de manière à éliminer une couche écrouie du substrat et à obtenir une faible rugosité de surface, typiquement inférieure à 30 nm.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel on élimine le masque (9) formé à l'étape c) avant de former la couche de monocristal (31) lors de l'étape e) ou dans lequel on élimine le masque (4) formé à l'étape f) avant de former la couche de monocristal (30) lors de l'étape a).

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel le matériau est du diamant.

30

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel les étapes b) à e) sont répétées jusqu'à l'obtention d'une densité de défauts dans la couche de monocristal (30, 31), inférieure ou égale à un seuil prédéterminé.
- 5 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, dans lequel les étapes b) à e) sont répétées entre une et vingt fois, de préférence entre une et quatre fois.
11. Procédé (200) de fabrication d'un monocristal, comprenant une étape
10 de :
- j) former un premier monocristal (22) par croissance homoépitaxiale normale à partir d'un monocristal (16) de matériau obtenu par le procédé tel que défini par l'une des revendications 1 à 10.
12. Procédé (200) de fabrication d'un monocristal selon la revendication 11,
15 comprenant en outre des étapes de :
- k) former un deuxième monocristal (23) par croissance homoépitaxiale normale à partir du premier monocristal (22),
- l) répéter l'étape k) en utilisant le deuxième monocristal obtenu à l'étape k) précédente comme premier monocristal pour l'étape l) suivante.
- 20
13. Procédé (200) de fabrication d'un monocristal selon l'une des revendications 11 à 12, dans lequel les étapes j) et/ou k) sont réalisées avec une croissance homoépitaxiale normale et latérale à partir du premier
25 monocristal (22).
14. Procédé (200) de fabrication d'un monocristal comprenant une étape de :
- m) former un monocristal (23) par croissance homoépitaxiale à partir d'un
30 monocristal (22) obtenu par le procédé tel que défini par la revendication 11, 12 ou 13.

1/8

FIG. 1

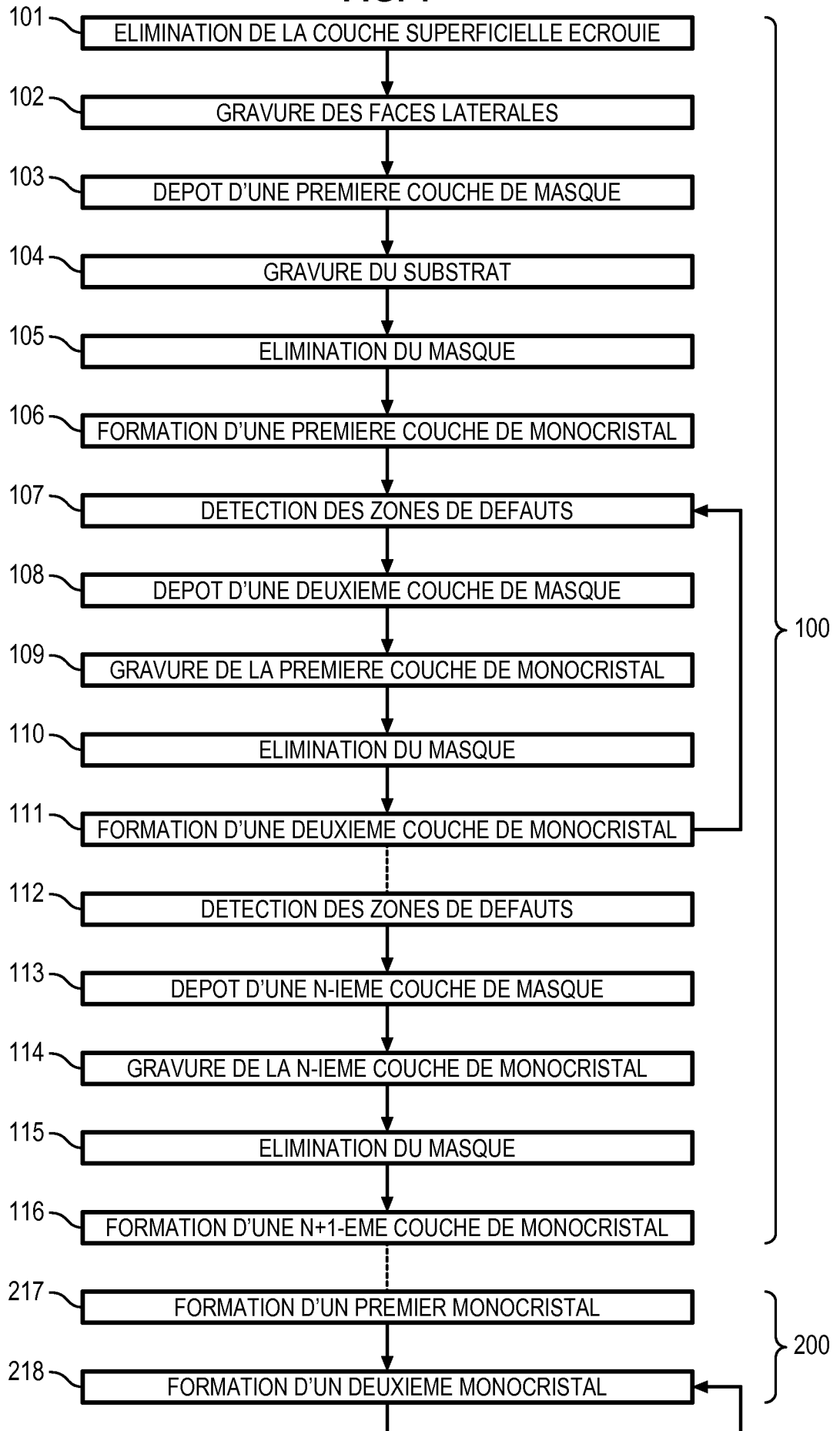


FIG. 2

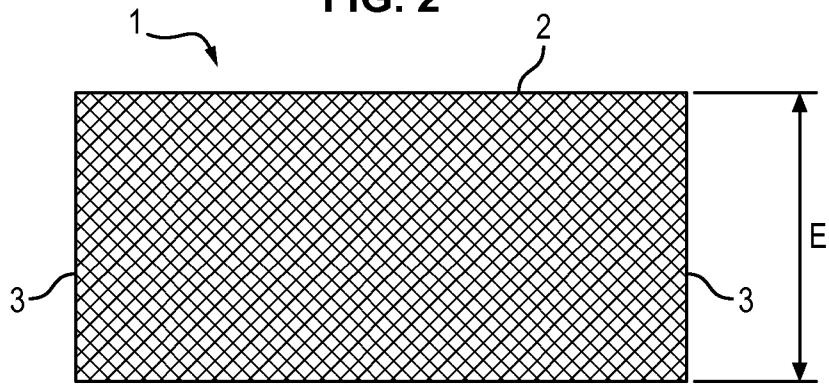


FIG. 3

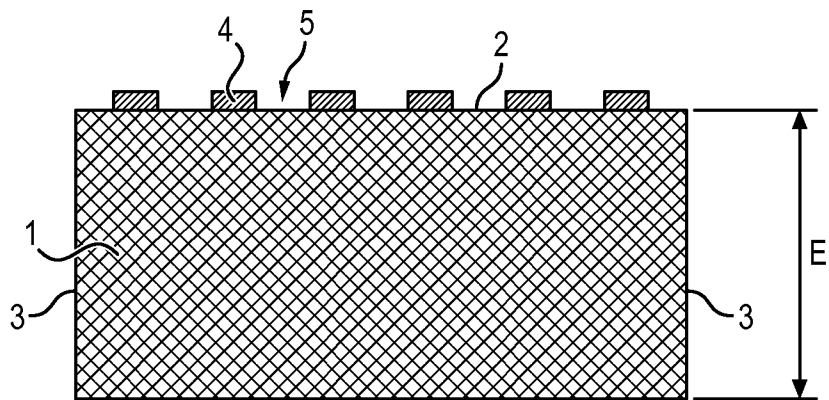


FIG. 4

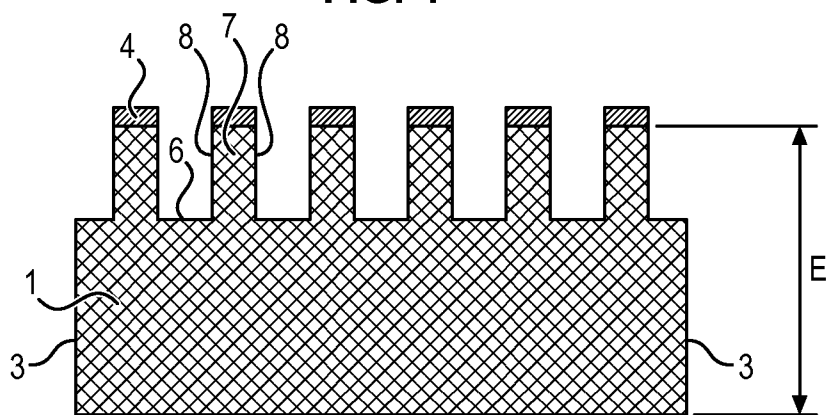


FIG. 5

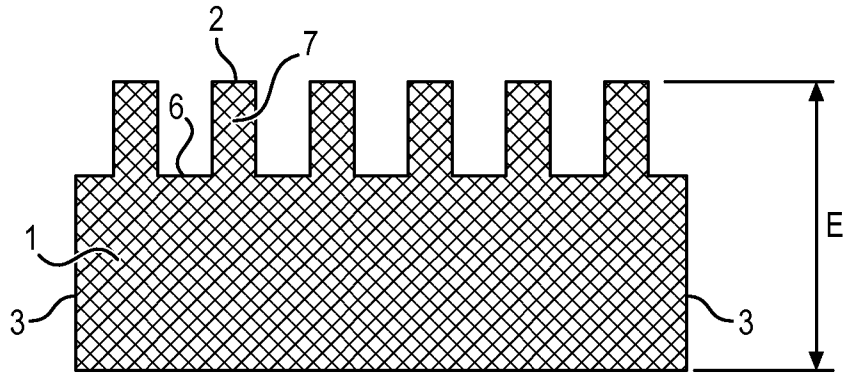


FIG. 6

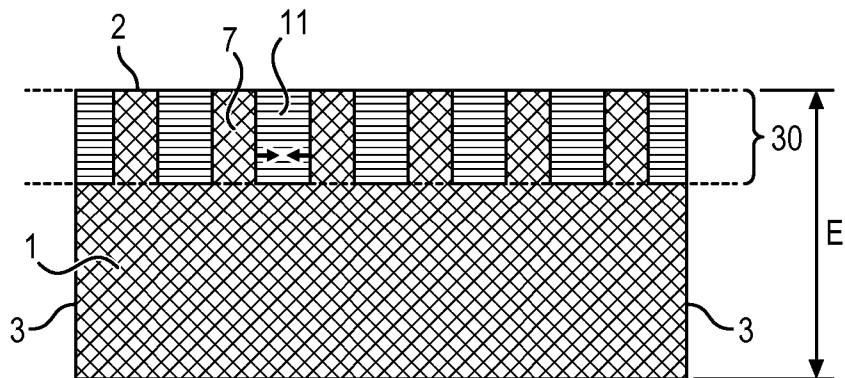


FIG. 7

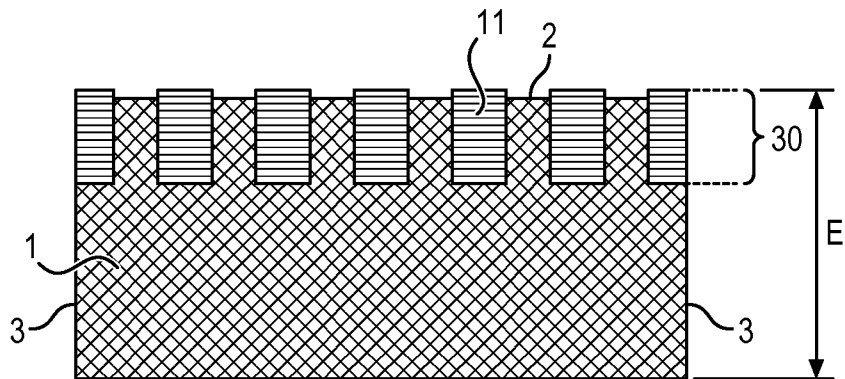


FIG. 8

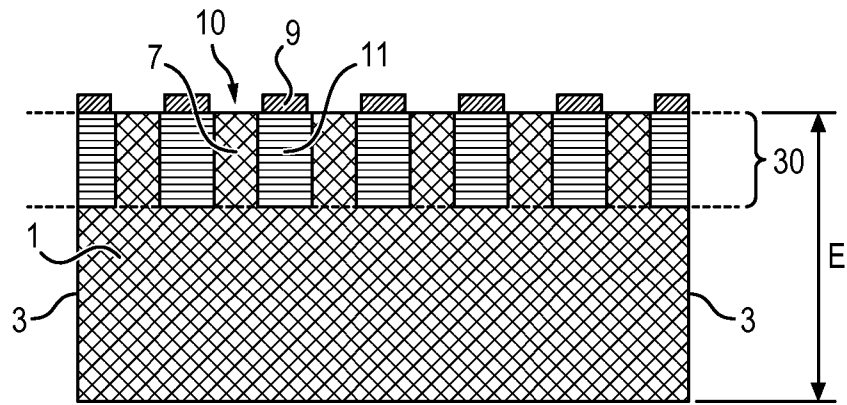


FIG. 9

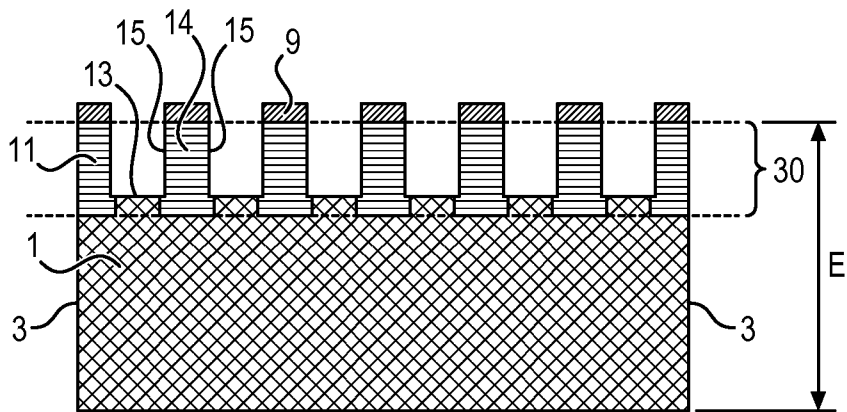


FIG. 10

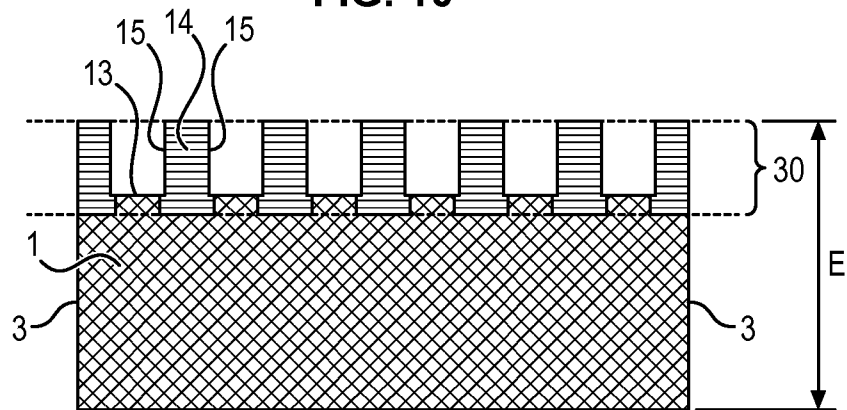


FIG. 11

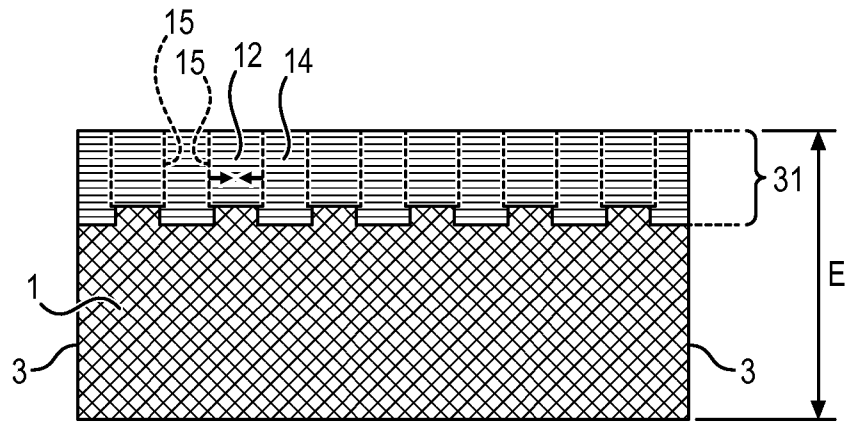


FIG. 12

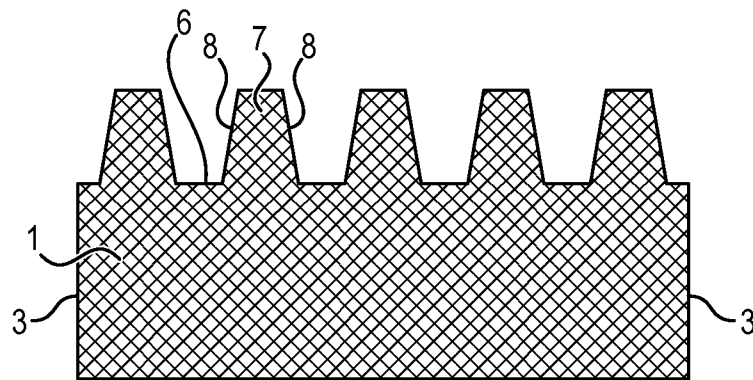


FIG. 13

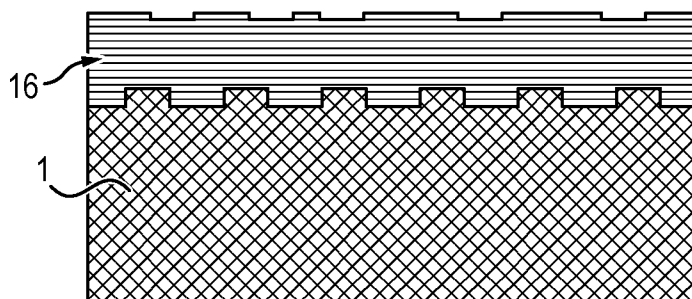


FIG. 14

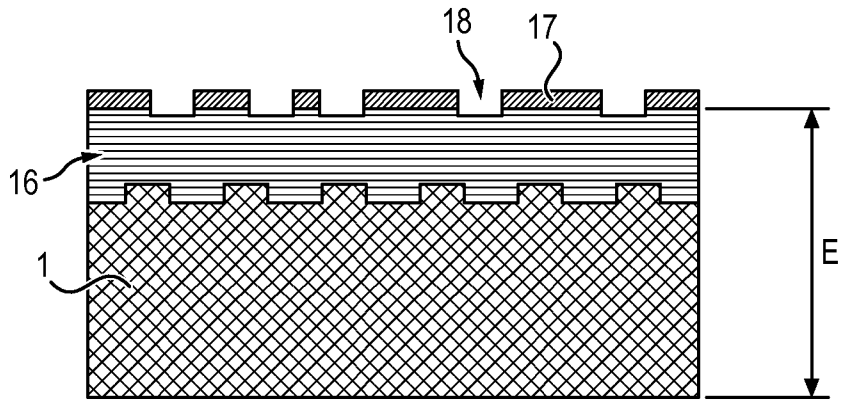


FIG. 15

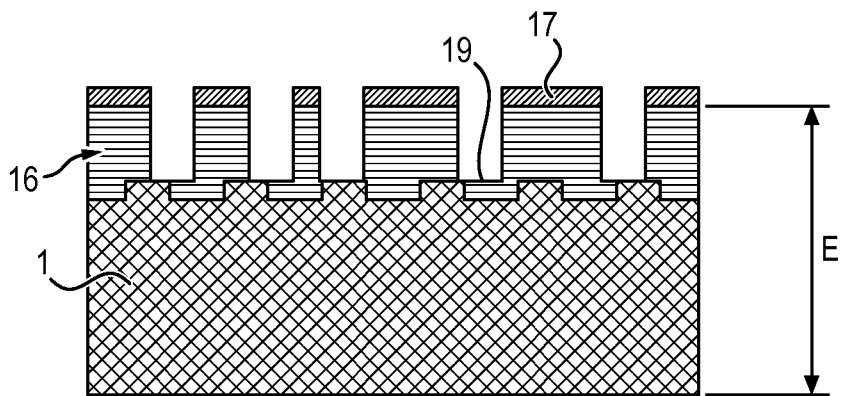


FIG. 16

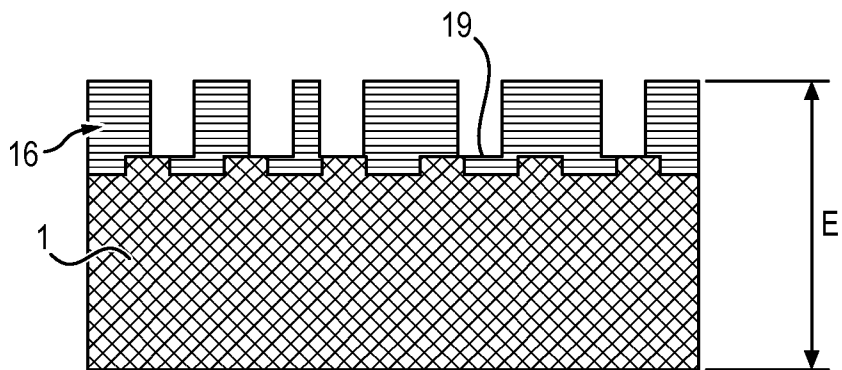


FIG. 17

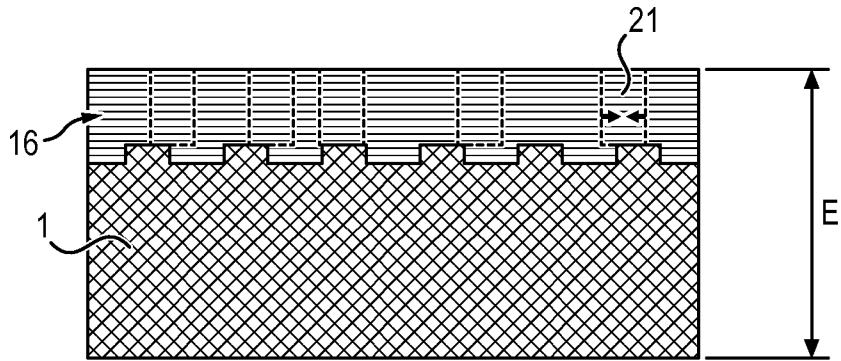


FIG. 18

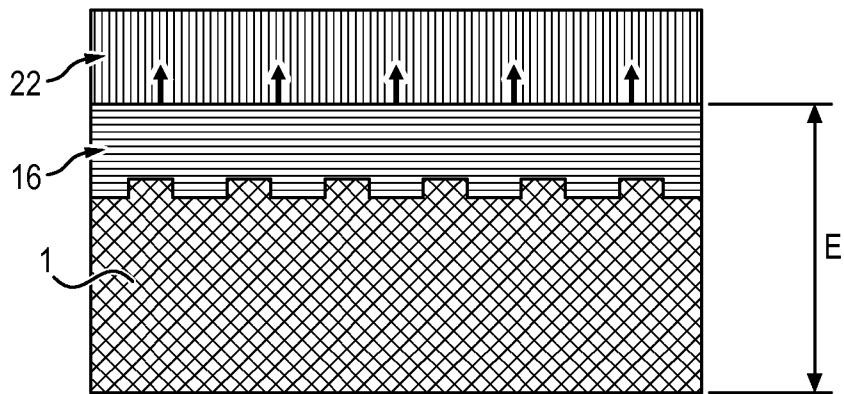


FIG. 19

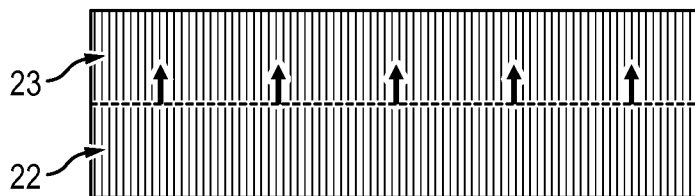
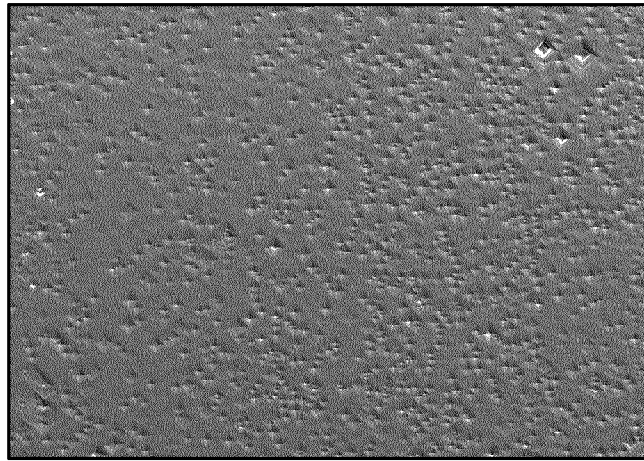
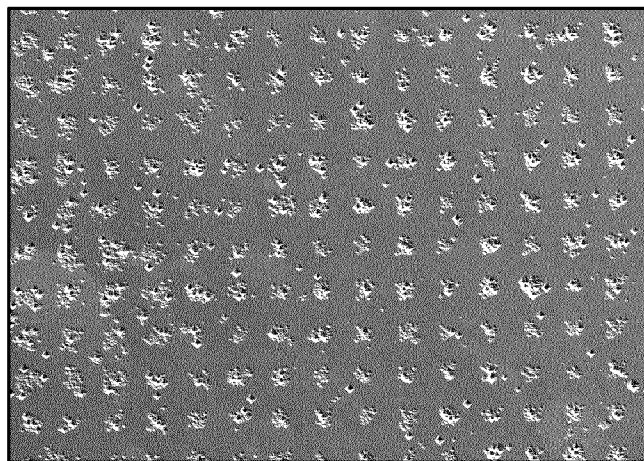


FIG. 20A



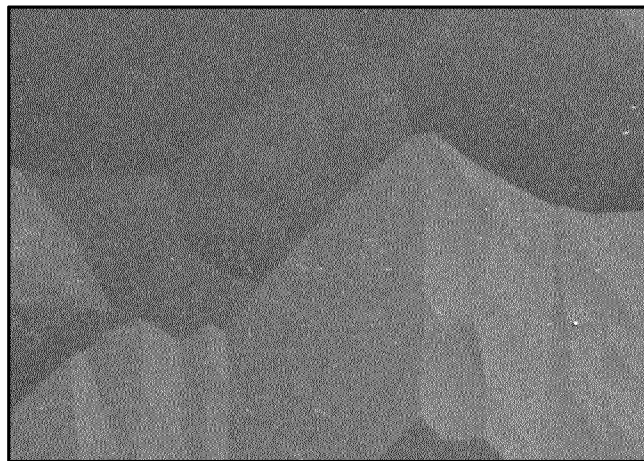
20μm

FIG. 20B



20μm

FIG. 20C



20μm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064136

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C30B29/04 C30B25/00 C30B25/04 C30B25/18
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C30B C23C H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001 185496 A (NATL INST FOR RES IN INORGANIC) 6 July 2001 (2001-07-06) abstract; claims 1-3; figures 1-4; example 1 paragraphs [0007] - [0011] -----	1-14
Y	US 2003/203531 A1 (SHCHUKIN VITALY [DE] ET AL) 30 October 2003 (2003-10-30) abstract; claims 8,-17-20; figures 1-5,9 paragraphs [0016] - [0021] paragraphs [0056], [0059], [0068], [0069], [0073] -----	1-14
Y	US 2006/266279 A1 (MOKUNO YOSHIAKI [JP] ET AL) 30 November 2006 (2006-11-30) abstract; claims 1-20; figure 1 ----- -/--	12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone
- "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

Date of the actual completion of the international search 1 September 2015	Date of mailing of the international search report 09/09/2015
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Aliouane, Nadir
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/064136

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 551 056 A2 (LG ELECTRONICS INC [KR]) 6 July 2005 (2005-07-06) abstract paragraphs [0032] - [0060]; claims 1-20; figures 4-6 -----	1-14
A	US 4 557 794 A (MCGINN JOSEPH T [US] ET AL) 10 December 1985 (1985-12-10) abstract; claims 1-4; figures 1-6 -----	1-11
A	US 2010/181576 A1 (WUU DONG-SING [TW] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22) abstract; claims 1-12; figures 5-8 paragraphs [0026], [0031], [0034] -----	1,9,10, 12-14
A	US 6 500 257 B1 (WANG SHIH-YUAN [US] ET AL) 31 December 2002 (2002-12-31) abstract; claims 1-15; figures 1-8 column 1, lines 24-25,45-63 column 2, lines 8-10,20-34,46-67 -----	1,9,10, 12-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/064136

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001185496 A	06-07-2001	JP 3303135 B2 JP 2001185496 A	15-07-2002 06-07-2001
US 2003203531 A1	30-10-2003	US 2003203531 A1 US 2004150001 A1 WO 2004112109 A1	30-10-2003 05-08-2004 23-12-2004
US 2006266279 A1	30-11-2006	JP 4613314 B2 JP 2006327862 A US 2006266279 A1	19-01-2011 07-12-2006 30-11-2006
EP 1551056 A2	06-07-2005	CN 1638041 A EP 1551056 A2 JP 4614125 B2 JP 2005197721 A KR 20050069315 A US 2005139857 A1 US 2007190678 A1	13-07-2005 06-07-2005 19-01-2011 21-07-2005 05-07-2005 30-06-2005 16-08-2007
US 4557794 A	10-12-1985	NONE	
US 2010181576 A1	22-07-2010	TW 201029073 A US 2010181576 A1	01-08-2010 22-07-2010
US 6500257 B1	31-12-2002	EP 0951055 A2 JP 2000021771 A US 6500257 B1	20-10-1999 21-01-2000 31-12-2002

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C30B29/04 C30B25/00 C30B25/04 C30B25/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C30B C23C H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	JP 2001 185496 A (NATL INST FOR RES IN INORGANIC) 6 juillet 2001 (2001-07-06) abrégé; revendications 1-3; figures 1-4; exemple 1 alinéas [0007] - [0011]	1-14
Y	US 2003/203531 A1 (SHCHUKIN VITALY [DE] ET AL) 30 octobre 2003 (2003-10-30) abrégé; revendications 8,-17-20; figures 1-5,9 alinéas [0016] - [0021] alinéas [0056], [0059], [0068], [0069], [0073]	1-14
Y	US 2006/266279 A1 (MOKUNO YOSHIAKI [JP] ET AL) 30 novembre 2006 (2006-11-30) abrégé; revendications 1-20; figure 1	12-14
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"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 après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant 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 par rapport au document considéré isolément "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	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 1 septembre 2015	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 09/09/2015	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Aliouane, Nadir	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 1 551 056 A2 (LG ELECTRONICS INC [KR]) 6 juillet 2005 (2005-07-06) abrégé alinéas [0032] - [0060]; revendications 1-20; figures 4-6	1-14
A	----- US 4 557 794 A (MCGINN JOSEPH T [US] ET AL) 10 décembre 1985 (1985-12-10) abrégé; revendications 1-4; figures 1-6	1-11
A	----- US 2010/181576 A1 (WUU DONG-SING [TW] ET AL) 22 juillet 2010 (2010-07-22) abrégé; revendications 1-12; figures 5-8 alinéas [0026], [0031], [0034]	1,9,10, 12-14
A	----- US 6 500 257 B1 (WANG SHIH-YUAN [US] ET AL) 31 décembre 2002 (2002-12-31) abrégé; revendications 1-15; figures 1-8 colonne 1, lignes 24-25,45-63 colonne 2, lignes 8-10,20-34,46-67	1,9,10, 12-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/064136

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2001185496	A	06-07-2001	JP 3303135 B2	15-07-2002
			JP 2001185496 A	06-07-2001

US 2003203531	A1	30-10-2003	US 2003203531 A1	30-10-2003
			US 2004150001 A1	05-08-2004
			WO 2004112109 A1	23-12-2004

US 2006266279	A1	30-11-2006	JP 4613314 B2	19-01-2011
			JP 2006327862 A	07-12-2006
			US 2006266279 A1	30-11-2006

EP 1551056	A2	06-07-2005	CN 1638041 A	13-07-2005
			EP 1551056 A2	06-07-2005
			JP 4614125 B2	19-01-2011
			JP 2005197721 A	21-07-2005
			KR 20050069315 A	05-07-2005
			US 2005139857 A1	30-06-2005
			US 2007190678 A1	16-08-2007

US 4557794	A	10-12-1985	AUCUN	

US 2010181576	A1	22-07-2010	TW 201029073 A	01-08-2010
			US 2010181576 A1	22-07-2010

US 6500257	B1	31-12-2002	EP 0951055 A2	20-10-1999
			JP 2000021771 A	21-01-2000
			US 6500257 B1	31-12-2002
