

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 145 852**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **23 01220**

⑤① Int Cl⁸ : **H 10 N 30/045 (2023.01), H 10 N 30/80, G 02 F 1/
355**

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ STRUCTURE INTEGREE COMPRENANT UNE COUCHE FERROELECTRIQUE A POLARISATION SELECTIVE REPORTEE SUR UN SUBSTRAT ET PROCEDE DE FABRICATION.

②② Date de dépôt : 09.02.23.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 16.08.24 Bulletin 24/33.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 30.05.25 Bulletin 25/22.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SOITEC Société anonyme à conseil
d'administration* — FR.

⑦② Inventeur(s) : DROUIN Alexis et LEDRAPPIER
Sébastien.

⑦③ Titulaire(s) : *SOITEC Société anonyme à conseil
d'administration.*

⑦④ Mandataire(s) : IP TRUST.

FR 3 145 852 - B1



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE INTEGREE COMPRENANT UNE COUCHE FERROELECTRIQUE A POLARISATION SELECTIVE REPORTEE SUR UN SUBSTRAT ET PROCEDE DE FABRICATION

DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

[0001] L'invention concerne une structure intégrée comprenant une couche ferroélectrique reportée sur un support par l'intermédiaire d'une couche diélectrique, et un procédé de fabrication de cette structure. Une telle structure peut être exploitée pour former des composants d'optique non-linéaire ou des composants radiofréquences (RF) en particulier des composants à ondes élastiques de surface.

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Il existe plusieurs types d'application mettant à profit ou influencées par les propriétés de polarisation des matériaux ferroélectriques et la présence de domaines de polarisations opposées les unes aux autres. On peut citer l'optique non linéaire avec, par exemple, des dispositifs dits doubleurs de fréquence qui permettent de générer une onde électromagnétique de fréquence double de celle envoyée en entrée du dispositif, au moyen d'un cristal ferroélectrique périodiquement polarisé. On peut également citer les dispositifs à ondes acoustiques de surface (dispositifs SAW pour Surface Acoustic Wave en terminologie anglaise). L'existence de ces applications a motivé le développement de procédé de contrôle des domaines de polarisation des couches ferro-électrique.

[0003] L'article "“Seeing Is Believing”-In-Depth Analysis by Co-Imaging of Periodically-Poled X-Cut Lithium Niobate Thin Films", de Sven Reitzig et al., publié dans Crystals 2021, 11, 288, décrit une couche de niobate de lithium intégrée sur un substrat de silicium par l'intermédiaire d'une couche de silice, et le contrôle de la polarisation de cette couche parallèlement au plan dans lequel elle s'étend, par application d'une tension entre des électrodes disposées de manière périodique sur la surface libre de la couche. Il est à noter que, dans une telle structure ne comportant des électrodes que sur la seule face libre du cristal, le contrôle d'une polarisation qui serait perpendiculaire au substrat au moyen d'un champ électrique, en l'absence d'électrode enterrée, requerrait des tensions risquant de provoquer le claquage de la couche de silice.

[0004] Le document EP 0 592 226 A1 décrit un dispositif de conversion de fréquence optique obtenu par la juxtaposition périodique de bandes parallèles de polarisation inversée au niveau d'une face d'un substrat ferroélectrique présentant une polarisation spontanée perpendiculaire au plan d'extension du substrat, c'est-à-dire perpendiculaire

à cette face. L'inversion de la polarisation selon les bandes est obtenu par réalisation d'un échange protonique à travers un masque.

[0005] Le document WO 2005/052682 A1 décrit l'inversement localisé de la polarisation d'un cristal ferroélectrique de polarisation spontanée perpendiculaire l'un des ses faces, par application d'un champ électrique selon des bandes périodiques juxtaposées, au moyen d'électrodes à gel disposées sur cette face et la face opposée du cristal.

[0006] Les structure et procédés présentés ci-dessus, s'ils permettent effectivement de contrôler les domaines de polarisation d'une couche ferroélectrique, restent peu pratiques et ne permettent pas le contrôle efficace et sûr d'une polarisation perpendiculaire à une face d'un cristal ferroélectrique, et encore moins à celle d'une couche ferroélectrique intégrée sur un support.

Exposé de l'invention

[0007] Un premier objet de l'invention est de fournir une couche ferroélectrique sous une forme intégrée sur un substrat, de polarisation présentant des domaines de polarisation d'orientations opposées et perpendiculaires ou obliques par rapport au plan de cette couche et apte à être utilisée en vue, par exemple, d'applications en optique non linéaire ou d'ondes acoustiques de surface. Un second objet de l'invention est un procédé de fabrication permettant d'obtenir la couche ferroélectrique intégrée mentionnée ci-dessus. Un troisième objet de l'invention est un procédé d'inversion locale et contrôlée de la polarisation d'un élément ferroélectrique quelconque.

[0008] En vue de la réalisation de ces objectifs, un premier aspect de l'invention est une structure comprenant une couche ferroélectrique présentant une première polarisation dans une première zone et une deuxième polarisation, opposée à la première polarisation, dans une deuxième zone distincte de la première zone, dans laquelle la première polarisation et la deuxième polarisation sont orientées perpendiculairement ou obliquement à la couche ferroélectrique, la structure comprenant en outre un support et une couche diélectrique interposée entre ce support et la couche ferroélectrique.

[0009] Un avantage de la structure selon l'invention est la fourniture d'une structure intégrée, incluant un substrat sur lequel est fixée une couche ferroélectrique présentant au moins deux polarisations distinctes perpendiculaires ou obliques par rapport aux plans d'extension de la couche et du substrat. Une telle structure facilite l'intégration de fonctions d'optique non linéaire ou d'acoustique de surface tout en maintenant un coût bas.

[0010] Selon des caractéristiques additionnelles non-limitative du premier aspect de l'invention, considérées individuellement ou selon toute combinaison techniquement réalisable :

- la première zone de polarisation peut présenter une concentration d'hydrogène supérieure à la deuxième zone de polarisation ;
- la première zone et la deuxième zone peuvent définir des motifs périodiques ;
- la couche ferroélectrique peut être formée d'un monocristal ;
- la couche ferroélectrique peut comprendre du niobate de lithium ou du tantalate de lithium ;
- la couche diélectrique peut comprendre de l'oxyde de silicium ;
- le support peut comprendre du silicium monocristallin.

[0011] Un second aspect de l'invention porte sur un procédé de fabrication d'une structure dont la polarisation est contrôlée localement, comprenant les étapes de fournir un élément ferroélectrique présentant une première polarisation ; enrichir sélectivement l'élément ferroélectrique en ions hydrogène à travers une face de l'élément ferroélectrique ; et appliquer un recuit à l'élément ferroélectrique après introduction des ions hydrogène, à une température comprise entre 400°C et 700°C, de manière à faire basculer la polarisation de la couche ferroélectrique dans un volume défini par l'introduction sélective des ions hydrogène.

[0012] Le procédé selon l'invention est avantageux en ce qu'il est simple, flexible, et s'intègre aisément dans un procédé de fabrication plus large reposant sur des techniques de fabrication connues et éprouvées de l'industrie des semi-conducteurs. En outre, il permet le contrôle local de la polarisation d'un élément ferroélectrique dont une seule face est accessible et est donc applicable à des couches minces intégrées sur un substrat.

[0013] Selon des caractéristiques additionnelles non-limitative du second aspect de l'invention, considérées individuellement ou selon toute combinaison techniquement réalisable :

- la polarisation peut être monodomaine, perpendiculaire ou oblique par rapport à une face de l'élément ferroélectrique ;
- l'enrichissement sélectif des ions hydrogène peut être mis en œuvre par implantation ionique des ions hydrogène à travers un masque définissant une région de l'élément ferroélectrique ne recevant pas d'ions hydrogène ;
- l'implantation d'ions hydrogène est mise en œuvre à une énergie comprise entre 3 keV et 210 keV ;
- une sélectivité de l'introduction des ions hydrogène peut être assurée par des éléments prévus pour faire partie d'un dispositif à ondes acoustiques de surface ;
- l'élément ferroélectrique peut être une couche de niobate de lithium ou de tantalate de lithium ;
- le procédé peut comprendre en outre l'assemblage d'un substrat ferro-

- électrique et d'un support, suivi d'une séparation ou d'un amincissement du substrat ferroélectrique de manière à définir l'élément ferroélectrique ; et
- le support peut être un substrat de silicium monocristallin, et une couche diélectrique comprenant de l'oxyde de silicium est interposée entre ce substrat de silicium monocristallin et le substrat ferroélectrique.

BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

- [0014] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée de l'invention qui va suivre en référence aux figures annexées sur lesquels :
- [0015] [Fig.1] La [Fig.1] représente un élément ferroélectrique de polarisation sélectivement modifiée et un procédé de fabrication correspondant selon la présente description ;
- [0016] [Fig.2] La [Fig.2] représente des variantes de l'élément ferroélectrique de la [Fig.1] ;
- [0017] [Fig.3] La [Fig.3] représente une variantes de l'élément ferroélectrique de la [Fig.1] ;
- [0018] [Fig.4] La [Fig.4] illustre un premier procédé d'intégration d'une couche ferroélectrique sur un support ;
- [0019] [Fig.5] La [Fig.5] illustre un second procédé d'intégration d'une couche ferroélectrique sur un support ;
- [0020] [Fig.6] La [Fig.6] est une vue schématique en plan d'un dispositif selon la présente description.
- [0021] [Fig.7] La [Fig.7] est une vue schématique en coupe du dispositif de la [Fig.6].

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Inversion sélective de polarisation

- [0022] A la suite d'une série d'expérimentations, la demanderesse a réalisé qu'il est possible de basculer la polarisation de domaines de polarisation par implantation d'hydrogène suivi d'un recuit. Ces résultats expérimentaux sont mis en œuvre dans le procédé de fabrication décrit ci-dessous, aboutissant à un élément ferroélectrique 10 présentant des domaines de polarisation de géométrie choisie par le praticien.
- [0023] L'élément ferroélectrique 10 peut être un monocristal ferroélectrique en tant que tel, ce monocristal peut se présenter sous la forme d'une couche monocristalline ferroélectrique, ce cristal ferroélectrique ou cette couche monocristalline ferroélectrique peuvent se présenter fixés sur un support Sprt au sein d'une structure Struct, comme la couche ferroélectrique Ferro_{lay} illustré en (D) de la [Fig.4].
- [0024] Les figures 1 à 3 illustrent un premier mode de réalisation, dans lequel l'élément ferroélectrique 10 est un monocristal ferroélectrique en tant que tel, c'est-à-dire sans qu'il soit fixé sur support.
- [0025] La [Fig.1] représente en (A) une coupe, selon un plan ZX, de l'élément ferroélectrique 10 ayant deux faces opposées Sup et Inf perpendiculaires à une direction Z

et présentant une première polarisation P1 monodomaine parallèle à la direction Z et perpendiculaire aux faces supérieure Sup et inférieure Inf parallèles au plan d'extension de l'élément ferroélectrique 10, c'est-à-dire le plan cristallin dans lequel ses dimensions sont les plus grandes.

- [0026] A des fins explicatives, ce mode de réalisation prend l'exemple d'une polarisation perpendiculaire au plan d'extension de l'élément ferroélectrique 10. Cependant, l'invention s'applique également à la situation où la polarisation n'est pas perpendiculaire au plan d'extension de l'élément ferroélectrique 10 mais oblique par rapport à celui-ci. La caractéristique « perpendiculaire » s'entend d'une inclinaison de 90° par rapport au plan d'extension de l'élément ferroélectrique à 10° près, la caractéristique « oblique » s'entend d'une inclinaison de 5° ou plus par rapport au plan d'extension de l'élément ferroélectrique. On peut ainsi considérer comme oblique une direction présentant une inclinaison comprise dans la plage allant de 5° à 80° , ou de 30° à 70° , ou encore de 35° à 60° . Par exemples, une couche de LiTaO₃ 50RY et une couche de LiTaO₃ 42RY présentent des polarisation inclinées de 50° et 42° par rapport au plan d'extension de la couche, respectivement, donc des polarisations obliques par rapport au plan d'extension de la couche.
- [0027] A une étape S10, on enrichit sélectivement l'élément ferroélectrique 10 en hydrogène par implantation ionique sélective d'ion hydrogène H⁺, à une énergie d'implantation comprise entre 3 keV et 210 keV. Comme illustré par la [Fig.1] en (B), la sélectivité de l'implantation peut être assurée par la formation d'un masque M par un procédé conventionnel de lithographie, en résine, en métal, en oxide, en nitrure ou selon tout autre matériau capable d'arrêter les ions hydrogène au cours de l'implantation, de manière à ce que les régions de l'élément ferroélectrique couvertes par le masque ne reçoivent pas d'hydrogène. En vue d'applications pratiques, le motif formé par le masque M peut consister en un motif périodique, par exemple constitué de bandes de même largeur parallèles les unes aux autres à espacement constant comme illustré en (B_P) avec une vue d'en haut dans le plan YX. Suite à l'implantation, le masque M est, dans cet exemple, retiré.
- [0028] Cette étape résulte en la formation de volumes V relativement riches en hydrogène dans l'élément ferroélectrique 10, d'étendue en surface correspondant au négatif du motif du masque M et de profondeur dépendant de l'énergie d'accélération de l'étape d'implantation. Les volumes V forment ainsi un motif périodique selon une direction comprise dans un plan parallèle au plan d'extension de l'élément ferroélectrique 10, c'est-à-dire selon une direction comprise sur une surface extérieure de l'élément ferroélectrique 10. La dose d'implantation est adaptée à l'énergie d'implantation de manière à obtenir une densité d'hydrogène comprise entre 10^{19} et 10^{22} atomes/cm³ dans les volumes V. Il est également possible de procéder à plusieurs implantations successives

à différentes énergies d'implantation afin de mieux définir les volumes V en homogénéisant la répartition de l'hydrogène implanté. A ce stade, la polarisation de l'ensemble de l'élément ferroélectrique 10 reste inchangée dans les zones implantées, les zones implantées et les zones non implantées formant toujours un unique monodomaine dans lequel la polarisation ne possède qu'une seule orientation.

[0029] Dans le présent document, les plans YX et ZX sont définis par les axes X, Y Z d'un repère orthogonal, le plan YX étant défini par les axes Y et X du repère, le plan ZX étant défini par les axes Z et X du repère. Les faces Sup et Inf de l'élément ferroélectrique 10 s'étendent parallèlement au plan YX, perpendiculairement à l'axe Z qui définit l'épaisseur de l'élément ferroélectrique 10. En outre, on entend par implantation sélective ou enrichissement sélectif une implantation ou un enrichissement au niveau de certaines régions de l'élément ferroélectrique 10, choisies par le praticien et ici définies par le motif du masque M.

[0030] A une étape S20, on soumet l'élément ferroélectrique 10 sélectivement enrichi en hydrogène à un recuit à une température comprise entre 400°C et 800°C, préférentiellement entre 500 et 700°C, plus préférentiellement entre 550°C et 600°C. Cette étape de recuit entraîne une inversion de la première polarisation P1 de l'élément ferroélectrique 10 seulement au niveau des volumes V enrichis en hydrogène pour donner une deuxième polarisation P2, de même direction d'alignement que la première polarisation P1 mais de sens opposé à celle-ci, spécifique aux volumes V enrichis en hydrogène comme illustré en (C0). On définit comme polarisations antiparallèles des polarisations alignées selon des directions parallèles mais de sens opposés. Inversement, on définit des polarisations parallèles des polarisations alignées selon des directions parallèles et de même sens. L'inversion de la polarisation seulement au niveau des volumes V entraîne le passage d'une configuration de polarisations parallèles entre les volumes V et le reste de l'élément ferroélectrique 10 à une configuration de polarisations antiparallèles. Le recuit se fait de préférence sous atmosphère d'oxygène pour réduire l'exodiffusion d'oxygène de la couche ferroélectrique, mais peut aussi se faire par exemple sous atmosphère d'azote ou d'air, à une pression atmosphérique pour une durée comprise entre 100 secondes et 10 heures.

[0031] Les volumes V définissent une deuxième zone ayant une deuxième polarisation P2 différente, et en fait opposée, à une première polarisation P1 d'une première zone définie par le volume du matériau ferroélectrique compris dans l'élément ferroélectrique 10 d'où la deuxième zone est retirée. Ainsi, la première et la deuxième zone sont complémentaires, leur somme formant le volume total du matériau ferroélectrique compris dans l'élément ferroélectrique 10, c'est-à-dire la totalité d'un cristal ferroélectrique lorsque l'élément ferroélectrique 10 est constitué d'un tel cristal. La première zone et la deuxième zone peuvent être formées de volumes disjoints ou bien

former des volumes continus, selon la forme donnée à la région d'implantation sélective et sa profondeur. Au cours du procédé de fabrication, la deuxième zone est enrichie en hydrogène, de sorte que la deuxième zone présente une concentration d'hydrogène supérieure à la première zone.

[0032] La [Fig.1] illustre en (C0_p) l'état de polarisation de l'élément ferroélectrique 10 au niveau de la face supérieure Sup au moyen d'une vue d'en haut dans le plan YX à l'issue de l'étape S20, avec des domaines de polarisations opposées de géométrie définie par les volumes V obtenus suite à l'enrichissement sélectif en hydrogène au moyen du masque M.

[0033] La [Fig.2] illustre en (C1) et (C2) des géométries pour les volumes V obtenues pour des énergies d'implantations croissantes et plus élevées que pour la géométrie illustrée en (C0). En particulier, en (C2), l'inversion de polarisation est effective sur la totalité de l'épaisseur du cristal, ce qui est obtenu par une énergie d'implantation suffisamment élevée, dépendante de la distance entre les faces Sup et Inf.

[0034] La [Fig.3] illustre une vue en coupe (C3) et une vue plane (C3_p) correspondant respectivement à (C0) et (C0_p) illustrant une variante dans le procédé au niveau de l'étape S10, dans laquelle le masque M n'est pas retiré suite à l'implantation d'hydrogène et l'étape S20 est appliquée alors que le masque est toujours présent. L'inversion de polarisation au niveau des zones sélectivement enrichies en hydrogène se déroule normalement à l'étape S20. Cette variante peut être utilisée par exemple dans le cas où il serait souhaitable d'aligner précisément des électrodes à des zones de polarisation inversée. Dans un tel cas, on procède de fait à un auto-alignement des zones enrichies en hydrogène sur les électrodes utilisées comme masque pour l'enrichissement sélectif en hydrogène.

[0035] Le procédé d'inversion sélective de polarisation décrit ci-dessus est mis en œuvre en n'agissant que sur une seule face de l'élément ferroélectrique. Cette caractéristique offre donc la possibilité de contrôler la polarisation d'un élément ferroélectrique dont la face arrière est inaccessible ou trop éloignée de la face avant, assurant une grande flexibilité à l'application du procédé et son applicabilité à différentes géométries.

[0036] Comme déjà mentionné, ce premier mode de réalisation est illustratif et n'est pas limité au contrôle de la polarisation d'un simple cristal ferroélectrique, mais peut également s'appliquer à des structures plus complexes, comme cela deviendra apparent dans la suite de cet exposé.

Intégration sur un support – Solution 1

[0037] Le procédé d'inversion sélective de polarisation décrit ci-dessus est illustré dans les figures 1 à 3 dans la situation où il est appliqué à un cristal ferroélectrique seul, utilisé comme l'élément ferroélectrique 10. Ce procédé d'inversion sélective peut également s'appliquer à un ensemble formé d'un cristal ferroélectrique intégré sur un substrat, cet

ensemble pouvant alors constituer l'élément ferroélectrique 10 illustré par les figures 1 à 3.

- [0038] L'intégration sur un substrat peut être effectuée comme expliqué ci-dessous à l'aide la [Fig.4], et en référence à la publication WO 2020/200986 A1 qui décrit en particulier le report d'une couche mince ferroélectrique monodomaine sur un substrat.
- [0039] La [Fig.4] représente un procédé de fabrication d'une structure Struct intégrée illustrée en (D), comportant une couche ferroélectrique Ferro_{lay} fixée sur un support Sprt par l'intermédiaire d'une couche diélectrique Diel. La couche Diel est en contact direct avec chacun du support Sprt et de la couche ferroélectrique Ferro_{lay}.
- [0040] De manière conventionnelle, la structure Struct peut se présenter sous la forme d'une plaquette circulaire dont le diamètre peut être de 100, 200, 300 voire même 450mm, mais l'invention n'est nullement limitée à ces dimensions ou à cette forme.
- [0041] La couche ferroélectrique Ferro_{lay} est constituée d'un matériau ferroélectrique monocristallin, tel que du tantalate de lithium LiTaO₃ ou du niobate de lithium LiNbO₃, ou encore des matériaux tels que LiAlO₃, BaTiO₃, PbZrTiO₃, KNbO₃, BaZrO₃, CaTiO₃, PbTiO₃ ou de KTaO₃. Ces matériaux présentent également des propriétés piézo-électriques. D'une manière générale, la couche ferroélectrique peut présenter une épaisseur comprise entre 10 nanomètres et 10 micromètres, selon l'application envisagée de la structure Struct et les performances attendues des composants, mais l'invention n'exclut pas l'utilisation d'épaisseurs différentes, toujours selon l'application envisagée. On rappelle qu'un matériau ferroélectrique est un matériau qui possède une polarisation électrique à l'état naturel, polarisation qui peut être renversée par l'application d'un champ électrique extérieur supérieur au champ coercitif du matériau. Comme illustré dans le présent document, la couche ferroélectrique présente préférentiellement une première polarisation P1 monodomaine, c'est-à-dire que tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres suivant une direction donnée. Ici, la direction donnée est la perpendiculaire au plan de la couche ferroélectrique, c'est-à-dire perpendiculaire à la face libre de cette couche, ou encore perpendiculaire à un plan de surface de cette couche.
- [0042] Pour des raisons de disponibilité et de coût, le support Sprt est préférentiellement choisi, quant à lui, en silicium. Il peut s'agir d'un support constitué d'un substrat de base massif en silicium monocristallin, mais l'invention n'est pas limitée à ce support qui peut, plus généralement, être constitué de tout matériau, par exemple du silicium, même électriquement isolant tel que du saphir ou du verre. Le support Sprt, lorsque celui-ci est formé d'un substrat massif présente typiquement une épaisseur de plusieurs centaines de micromètres. En silicium monocristallin, le support Sprt est conducteur électrique, mais, préférentiellement, présente une résistivité élevée, supérieure à 1000 ohms On limite de la sorte la densité des charges, trous ou électrons, qui sont sus-

ceptibles de se déplacer, ce qui pourrait affecter le bon fonctionnement d'un composant RF qui serait formé sur la base de la structure Struct. Mais l'invention n'est pas limitée à un support présentant de telles caractéristiques.

[0043] Optionnellement, le support Sprt peut être muni d'une couche de piégeage de charge qui est une couche non monocristalline présentant des défauts structuraux tels que des dislocations, des joints de grains, des zones amorphes, des interstices, des inclusions, des pores... Ces défauts structuraux forment des pièges pour les charges susceptibles de circuler dans le matériau, par exemple au niveau de liaisons chimiques non complètes ou pendantes. On prévient ainsi la conduction dans la couche de piégeage qui présente en conséquence une résistivité élevée. Son épaisseur, notamment lorsqu'elle est formée sur un support résistif, peut être comprise entre $0,1 \mu\text{m}$ à $3 \mu\text{m}$. Mais d'autres épaisseurs inférieures ou supérieures à cet intervalle sont tout à fait envisageables, selon le niveau de performance attendu de la structure 1. De manière avantageuse, et pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, cette couche de piégeage est formée d'une couche de silicium polycristallin. Elle peut également comprendre des couches, ou être formée entièrement, d'un alliage de silicium et de carbone. Cette couche de piégeage est, lorsqu'elle est présente, située du côté de la couche diélectrique Diel. D'autres couches, diélectrique ou électriquement conductrices, ayant des fonctionnalités jugées utiles par le praticien selon le type d'applications envisagées peuvent également être présentes, adjacentes à la couche diélectrique Diel.

[0044] La couche diélectrique Diel peut quant à elle présenter une épaisseur comprise entre quelques nanomètres et plusieurs micromètres, par exemple 5 micromètres ou plus. Elle peut typiquement être formée d'un matériau amorphe, tel que de l'oxyde de silicium, de l'oxynitride de silicium ou du nitride de silicium dioxyde de silicium. Il peut également s'agir d'un oxyde tel que le Ta₂O₅, le ZrO₂ ou le HfO ou d'Al₂O₃.

[0045] En référence à la [Fig.4], la structure Struct peut être réalisée par un procédé de fabrication par report de couche comprenant :

- la préparation du support Sprt illustré en (A) ;
- l'éventuelle préparation d'un substrat donneur ferroélectrique Ferro_{sub} illustré en (B);
- l'assemblage, via la couche diélectrique Diel, d'une première face du support Sprt et d'une face du substrat donneur ferroélectrique Ferro_{sub} afin de constituer une structure intermédiaire Struct_{inter} illustrée en (C) ; et
- le détachement d'une partie du substrat donneur Ferro_{sub} de la structure intermédiaire pour définir la couche ferroélectrique Ferro_{lay} sur le support Sprt et obtenir la structure Struct illustrée en (D).

[0046] Le support Sprt peut être préparé par adjonction d'une couche diélectrique Diel comme illustrée en (A). Cette couche diélectrique peut être formée d'un empilement de

couches diélectriques de nature différentes, par exemple choisies dans les matériaux listés ci-dessus. La couche diélectrique Diel peut être élaborée directement sur le support Sprt selon différentes techniques connues de l'état de l'art, telles des traitements thermiques d'oxydation ou de nitruration, des dépôts chimiques selon des techniques dites LPCVD (acronyme de l'expression anglo-saxonne « Low Pressure Chemical Vapor Deposition » ou dépôt chimique en phase vapeur à pression sous atmosphérique) ou PECVD (acronyme de l'expression anglo-saxonne « Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition » ou dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma) ou encore PVD (Physical Vapor Deposition) ou ALD (Atomic Layer Deposition).

[0047] Le substrat donneur Ferro_{sub} illustrée en (B) est un substrat constitué du matériau ferroélectrique de la couche ferroélectrique Ferro_{lay}, ou comprenant une épaisseur superficielle en ce matériau. Ainsi, le substrat donneur peut, à titre d'exemple, être formé d'un substrat massif de tantalate de lithium ou de niobate de lithium, ou encore d'un substrat composite formé d'un premier substrat sur lequel repose une épaisseur (au moins égale à celle de la couche Ferro_{lay}) de tantalate de lithium ou de niobate de lithium. Le substrat donneur présente de préférence une première polarisation P1 monodomaine perpendiculaire à la face d'implantation Imp par laquelle les ions hydrogène sont implantés dans le substrat donneur. Cette orientation se fait conventionnellement en choisissant le mode de croissance du cristal et son plan de coupe.

[0048] La couche ferroélectrique Ferro_{lay} peut être transférée du substrat donneur ferroélectrique Ferro_{sub} par mise en œuvre de la technologie Smart Cut™, auquel cas le substrat donneur doit être préparé par introduction d'espèce(s) légère(s) telles que de l'hydrogène ou de l'hélium dans ce substrat donneur. Cette introduction peut correspondre à une implantation d'hydrogène, c'est-à-dire, un bombardement ionique d'hydrogène d'une face plane Imp substrat donneur Ferro_{sub}. De façon connue en soi, et comme cela est illustré en (B), les ions hydrogène H⁺ implantés ont pour but de former un plan de fragilisation Frgl délimitant la couche ferroélectrique Ferro_{lay} de matériau ferroélectrique à transférer qui est située du côté de la face Imp et une autre partie Ferro_{sep} formant le reste du substrat et qui sera séparée de la couche ferroélectrique Ferro_{lay} à une étape ultérieure.

[0049] La nature, la dose des espèces implantées et l'énergie d'implantation sont choisies en fonction de l'épaisseur de la couche que l'on souhaite transférer et des propriétés physico-chimiques du substrat donneur Ferro_{sub}. Dans le cas d'un substrat donneur en LiTaO₃, on pourra choisir d'implanter une dose d'hydrogène comprise entre 10¹⁶ et 5.10¹⁷ at/cm² avec une énergie comprise entre 30 et 300 keV pour délimiter une couche ferroélectrique Ferro_{lay} de l'ordre de 200 à 2000 nm d'épaisseur.

[0050] Suite aux préparations du support Sprt et du substrat donneur Ferro_{sub}, ces deux

éléments sont assemblés par mise en contact de la face libre de la couche diélectrique avec la face d'implantation Imp du substrat donneur de manière à obtenir la structure intermédiaire Struct_{inter} illustrée en (C) de la [Fig.4]. Le substrat support Sprt peut présenter la même dimension et la même forme que celles du substrat donneur Ferro_{sub}, mais l'invention ne se limite pas à une telle configuration et des dimensions et des formes différentes peuvent être employées.

[0051] Préalablement à l'assemblage, il peut être envisagé de préparer les faces des substrats à assembler par une étape de nettoyage, brossage, séchage, polissage, ou une activation par plasma.

[0052] L'assemblage peut correspondre à la mise en contact intime du substrat donneur Ferro_{sub} avec le support Sprt par adhésion moléculaire et/ou collage électrostatique. Une fonction de la couche diélectrique Diel formé sur le support Sprt est de faciliter l'assemblage. Alternativement, on peut prévoir de former la couche diélectrique Diel sur la face d'implantation Imp du substrat donneur Ferro_{sub}, préférentiellement avant la formation du plan de fragilisation Frgl. Il est également possible de former la couche diélectrique Diel en deux parties, respectivement sur chacun du support et du substrat donneur.

[0053] Comme cela est bien connu, au cours d'un procédé d'adhésion moléculaire, les surfaces exposées du support Sprt et du substrat donneur Ferro_{sub} (l'une et/ou l'autre étant recouverte d'une couche diélectrique destinée à former la couche diélectrique Diel), parfaitement propres, planes et lisses, sont mises en contact intime pour favoriser le développement de liaisons moléculaires, par exemple de type van der Waals ou covalentes. L'assemblage des deux corps est alors obtenu sans utilisation d'un adhésif.

[0054] L'assemblage peut comprendre l'application d'un traitement thermique de faible température (compris par exemple entre 50 et 300°C, typiquement 100°C) permettant de guérir des défauts cristallins présents dans la couche ferroélectrique et de renforcer suffisamment l'énergie de collage pour permettre une éventuelle étape ultérieure d'amincissement.

[0055] Dans le présent mode de réalisation, l'étape de détachement d'une partie du substrat donneur est réalisée par application de la technologie Smart Cut™, selon laquelle une couche destinée à former la couche ferroélectrique Ferro_{lay} est délimitée par le plan de fragilisation Frgl. Après l'étape d'assemblage, cette couche est détachée du substrat donneur par fracture au niveau du plan de fragilisation Frgl et ainsi reportée sur le support Sprt.

[0056] Cette étape de détachement peut ainsi comprendre l'application à la structure intermédiaire Struct_{inter} d'un traitement thermique dans une gamme de température de l'ordre de 80°C à 300° pour permettre le détachement de la partie du substrat donneur

de la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ et le transfert de celle-ci sur le substrat support Sprt. En remplacement ou en complément du traitement thermique, cette étape peut comprendre l'application d'une lame ou un jet de fluide gazeux ou liquide, ou de tout autre effort de nature mécanique au niveau du plan de fragilisation Frgl.

- [0057] Alternativement à la mise en œuvre du procédé Smart Cut™ détaillé ci-dessus, l'étape de détachement d'une partie du substrat donneur peut être remplacée par une étape d'amincissement mécano-chimique de ce substrat ferroélectrique donneur $\text{Ferro}_{\text{sub}}$.
- [0058] Que l'élimination d'une partie de l'épaisseur du substrat donneur soit réalisée par amincissement ou par fracture, on peut appliquer à la structure Struct ainsi formée tout type de traitement de finition permettant de conformer la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ à des spécifications d'épaisseur, d'uniformité d'épaisseur, de rugosité, de qualité cristalline ou à tout autre type de spécifications.
- [0059] En particulier, dans l'optique d'utiliser une couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ qui aurait une polarisation monodomaine, on peut s'assurer des qualités de la couche diélectrique Diel et appliquer un traitement particulier à la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ reportée sur le substrat Subst, le tout dans le but d'obtenir une polarisation monodomaine de la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$.
- [0060] En effet, l'assemblage peut provoquer une accumulation d'hydrogène à l'interface entre la couche diélectrique et la couche ferroélectrique, constituant un gradient de concentration d'hydrogène rendant possible la transformation multidomaine d'une portion de la couche ferroélectrique en contact avec la couche d'assemblage au cours du traitement thermique de séparation de la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ du substrat ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{sub}}$.
- [0061] Concernant la couche diélectrique Diel, on peut s'assurer qu'elle présente une concentration d'hydrogène inférieure à celle présente dans la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$, de sorte que l'hydrogène en excès dans la couche ferroélectrique peut être absorbé dans la couche diélectrique lors de la diffusion provoquée par le traitement thermique de séparation de la couche $\text{Ferro}_{\text{sep}}$. On prévient ainsi l'accumulation d'hydrogène à l'interface d'assemblage et on évite une transformation multidomaine dans la portion de la couche ferroélectrique à proximité de cette interface.
- [0062] La concentration d'hydrogène de la couche diélectrique Diel peut être réduite par exemple au moyen d'une étape de recuit de la couche diélectrique Diel qui vise à porter cette couche diélectrique à une température supérieure à celle du traitement thermique de préparation de la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ reportée, que l'on présentera ultérieurement dans cette description. On peut ainsi porter cette couche à une température de recuit de 600°C, 700°C, voire même 800°C ou plus. La concentration moyenne en hydrogène dans la couche diélectrique, après cette étape

d'exodiffusion, peut ainsi être inférieure 5.10^{20} at/cm³, ou avantageusement inférieure à 10^{18} at/cm³.

- [0063] Concernant la couche ferroélectrique Ferro_{lay}, on peut lui appliquer un traitement thermique de préparation suivi d'une étape d'amincissement.
- [0064] Le traitement thermique de préparation permet de guérir des défauts cristallins présents dans la couche ferroélectrique. En outre, il contribue à consolider le collage entre cette couche ferroélectrique Ferro_{lay} et le support Sprt. Il a également pour effet, s'il présente une température suffisante, de provoquer la diffusion de l'hydrogène contenue dans la couche ferroélectrique et la transformation multidomaine d'une portion superficielle de cette couche ferroélectrique. Cette portion superficielle peut présenter une épaisseur de l'ordre de 50 nm ou moins et se développer sur toute l'étendue de la couche ferroélectrique. A l'issue du traitement thermique de préparation, la couche ferroélectrique présente une concentration d'hydrogène relativement constante dans son épaisseur. Dans le cas du LiTaO₃, ce traitement thermique de préparation est prévu pour amener la couche ferroélectrique à une température comprise entre 300°C et la température de Curie du matériau ferroélectrique (et préférentiellement supérieure ou égale à 450°C, 500° ou 550° pour favoriser la diffusion de l'hydrogène) pendant une durée comprise entre 30 minutes et 10 heures. Ce traitement thermique est préférentiellement réalisé en exposant la face libre de la couche diélectrique à une atmosphère gazeuse oxydante ou neutre, c'est à dire sans recouvrir cette face de la couche mince d'une couche de protection qui pourrait prévenir l'exodiffusion de l'hydrogène.
- [0065] A la suite du traitement thermique de préparation, on opère l'amincissement de la couche ferroélectrique. Cet amincissement peut correspondre au polissage de la face libre de la couche ferroélectrique Ferro_{lay}, par exemple par des techniques d'amincissement mécanique, mécano-chimique et/ou de gravure chimique. Il permet de préparer la face libre pour qu'elle présente une rugosité faible, par exemple inférieure à 0,5nm RMS 5x5 µm par mesure par force atomique (AFM) et d'enlever la portion superficielle multidomaine de la couche ferroélectrique Ferro_{lay}. On prévoit généralement un enlèvement de 100 à 300 nm d'épaisseur pour atteindre l'épaisseur cible de la couche ferroélectrique Ferro_{lay}, et dans tous les cas une épaisseur supérieure à celle de la portion superficielle multidomaine. On constitue ainsi une couche mince monodomaine présentant les qualités voulues d'état de surface, de qualité cristalline et de polarisation.
- [0066] Une inversion sélective de polarisation comme illustré par les figures 1 à 3 appliqué à la structure Struct illustrée en (D) de la [Fig.4] permet de former la structure Struct illustrée en (D) de la [Fig.5].

Intégration sur un support – Solution 2

- [0067] La solution 1 illustre un procédé d'assemblage d'un substrat donneur $\text{Ferro}_{\text{sub}}$ présentant de préférence une première polarisation P1 monodomaine perpendiculaire à une face plane du substrat. Par la suite, une inversion sélective de polarisation peut être appliquée à la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ de la structure Struct obtenue pour arriver à deux polarisations verticales de sens opposées au sein de cette couche ferroélectrique.
- [0068] La présente section présente une solution 2 alternative à la solution 1 en ce qu'au lieu d'appliquer une inversion sélective de la polarisation après l'assemblage, une inversion sélective de polarisation est appliquée à un substrat ferroélectrique donneur avant l'assemblage, comme illustré par la [Fig.5].
- [0069] Ainsi, sauf indications contraires, on peut se reporter à la solution 1 pour l'ensemble des étapes du procédé d'assemblage illustré par la [Fig.5], y compris l'alternative par amincissement du substrat donneur $\text{Ferro}_{\text{sub}}$ plutôt que par fracture de celui-ci. En revanche, dans cette solution 2, le substrat donneur $\text{Ferro}_{\text{sub}}$ présente deux polarisations verticales P1 et P2 de sens opposés. Un tel substrat peut par exemple être obtenu à partir d'un substrat de polarisation monodomaine par inversion sélective de polarisation comme illustré par les figures 1 à 3 et le procédé de fabrication associé.
- [0070] Exemple : dispositif à ondes acoustiques de surface
- [0071] A partir de l'application du procédé d'inversion sélective de polarisation, illustré par les figures 1 à 3, de manière à obtenir une couche ferroélectrique reportée sur un support et présentant deux polarisations verticales P1 et P2 de sens opposés, comme illustré en (D) de la [Fig.5], on peut par exemple fabriquer un dispositif à ondes acoustiques Dev_{SAW} de surface à partir d'une couche ferroélectrique dont la polarisation a été modifiée de manière sélective.
- [0072] Un tel dispositif, illustré par la vue en plan de la [Fig.7] et par [Fig.7] illustrant une vue en coupe selon l'axe XX' de la [Fig.6], comprend conventionnellement des électrodes interdigitées formées directement sur la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$. Il est avantageux d'employer ces électrodes El comme masque M, indiquées alors comme M/El sur les figures 6 et 7, lors de l'introduction sélective d'hydrogène de la couche ferroélectrique. En effet, ce procédé permet d'obtenir un auto-alignement des volumes V de polarisation inversée avec les électrodes interdigitées M/El. On retrouve ainsi la configuration indiquée par (C3) dans la [Fig.3]. Pour les caractéristiques et le procédé de fabrication des éléments des figures 6 et 7, on pourra se reporter aux descriptions de ces mêmes éléments pour les figures 1 à 5.
- [0073] Il convient de s'assurer de la compatibilité du matériau des électrodes avec le recuit de l'étape S20 destinée à inverser la première polarisation P1 de la couche ferroélectrique $\text{Ferro}_{\text{lay}}$ pour obtenir, dans les volumes V enrichis en hydrogène, une deuxième polarisation P2 opposée à la première polarisation P1.

- [0074] Dans ce document, les figures ne sont pas nécessairement à l'échelle. Certaines caractéristiques et certains composants peuvent être représentés exagérés par rapport à d'autres composants ou sous une forme quelque peu schématique, et certains détails d'éléments conventionnels peuvent ne pas être représentés dans l'intérêt de la clarté et de la concision.
- [0075] Bien entendu l'invention n'est pas limitée aux modes de mise en œuvre décrits et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

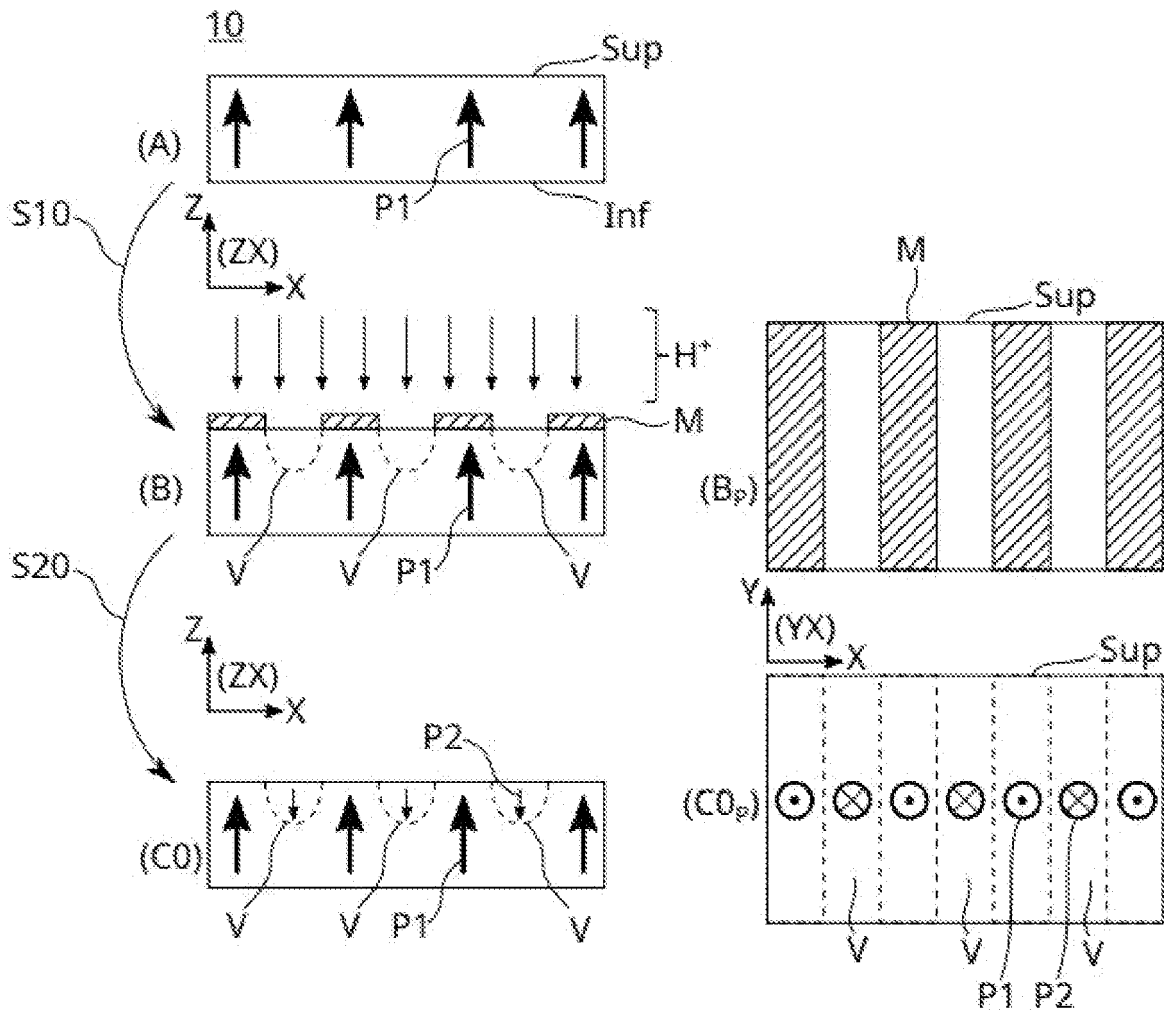
Revendications

- [Revendication 1] Structure (Struct) comprenant une couche ferroélectrique ($\text{Ferro}_{\text{lay}}$) présentant une première polarisation (P1) dans une première zone et une deuxième polarisation (P2), opposée à la première polarisation, dans une deuxième zone (V) distincte de la première zone, **caractérisée en ce que** la première polarisation et la deuxième polarisation sont orientées perpendiculairement ou obliquement par rapport à la couche ferroélectrique, la première zone de polarisation présente une concentration d'hydrogène supérieure à la deuxième zone de polarisation, la structure comprenant en outre un support (Sprt) et une couche diélectrique (Diel) interposée entre ce support et la couche ferroélectrique.
- [Revendication 2] Structure selon la revendication 1, dans laquelle la première zone et la deuxième zone définissent des motifs périodiques.
- [Revendication 3] Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, dans laquelle la couche ferroélectrique est formée d'un monocristal.
- [Revendication 4] Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la couche ferroélectrique comprend du niobate de lithium ou du tantalate de lithium.
- [Revendication 5] Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la couche diélectrique comprend de l'oxyde de silicium.
- [Revendication 6] Structure selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle le support comprend du silicium monocristallin.
- [Revendication 7] Procédé de fabrication d'un élément ferroélectrique (10), comprenant les étapes de :
- fournir un élément ferroélectrique (10, $\text{Ferro}_{\text{lay}}$) présentant une première polarisation (P1) ;
 - enrichir sélectivement l'élément ferroélectrique en ions hydrogène (H^+) à travers une face (Sup) de l'élément ferroélectrique ; et
 - appliquer un recuit à l'élément ferroélectrique après introduction des ions hydrogène, à une température comprise entre 400°C et 700°C, de manière à faire basculer la polarisation (P1) de la couche ferroélectrique dans un volume (V) défini par l'introduction sélective des ions hydrogène.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, dans lequel la polarisation (P1) est monodomaine, perpendiculaire ou oblique par rapport à une face (Sup) de l'élément ferroélectrique.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 7 ou 8, dans lequel l'enrichissement

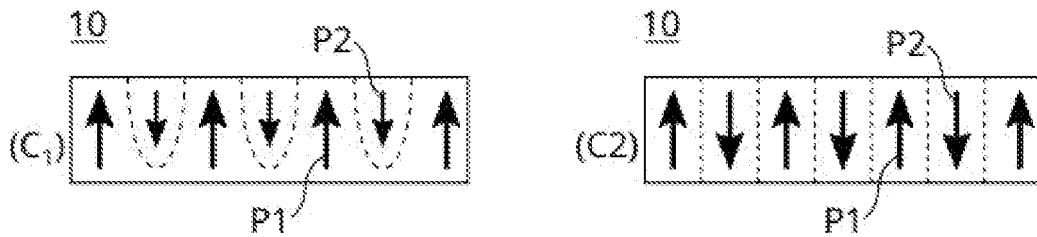
sélectif des ions hydrogène est mis en œuvre par implantation ionique des ions hydrogène à travers un masque (M) définissant une région de l'élément ferroélectrique ne recevant pas d'ions hydrogène.

- [Revendication 10] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, dans lequel l'implantation d'ions hydrogène est mise en œuvre à une énergie comprise entre 3 keV et 210 keV.
- [Revendication 11] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, dans lequel une sélectivité de l'introduction des ions hydrogène est assurée par des éléments (M/EI) prévus pour faire partie d'un dispositif à ondes acoustiques de surface.
- [Revendication 12] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, dans lequel l'élément ferroélectrique (10, Ferro_{lay}) est une couche de niobate de lithium ou de tantalate de lithium.
- [Revendication 13] Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 12, comprenant en outre l'assemblage d'un substrat ferroélectrique (Ferro_{sub}) et d'un support (Sprt), suivi d'une séparation ou d'un amincissement du substrat ferroélectrique de manière à définir l'élément ferroélectrique (Ferro_{lay}).
- [Revendication 14] Procédé selon la revendication 13, dans lequel le support (Sprt) est un substrat de silicium monocristallin, et une couche diélectrique (Diel) comprenant de l'oxyde de silicium est interposée entre ce substrat de silicium monocristallin et le substrat ferroélectrique (Ferro_{sub}).

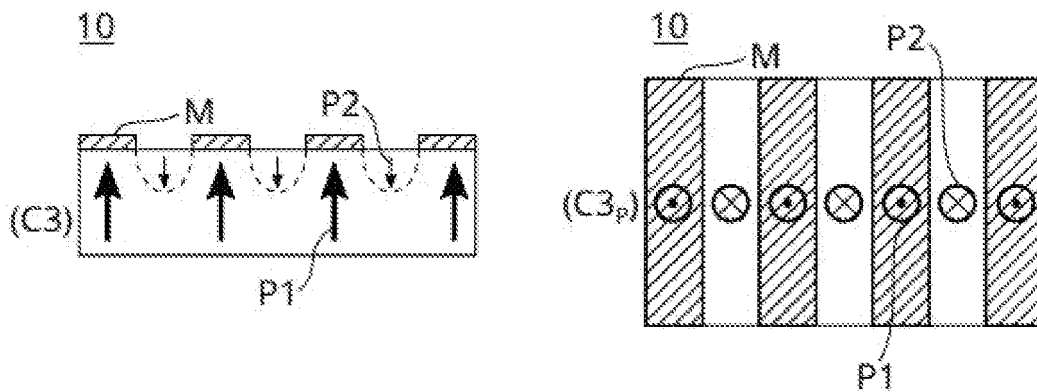
[Fig. 1]



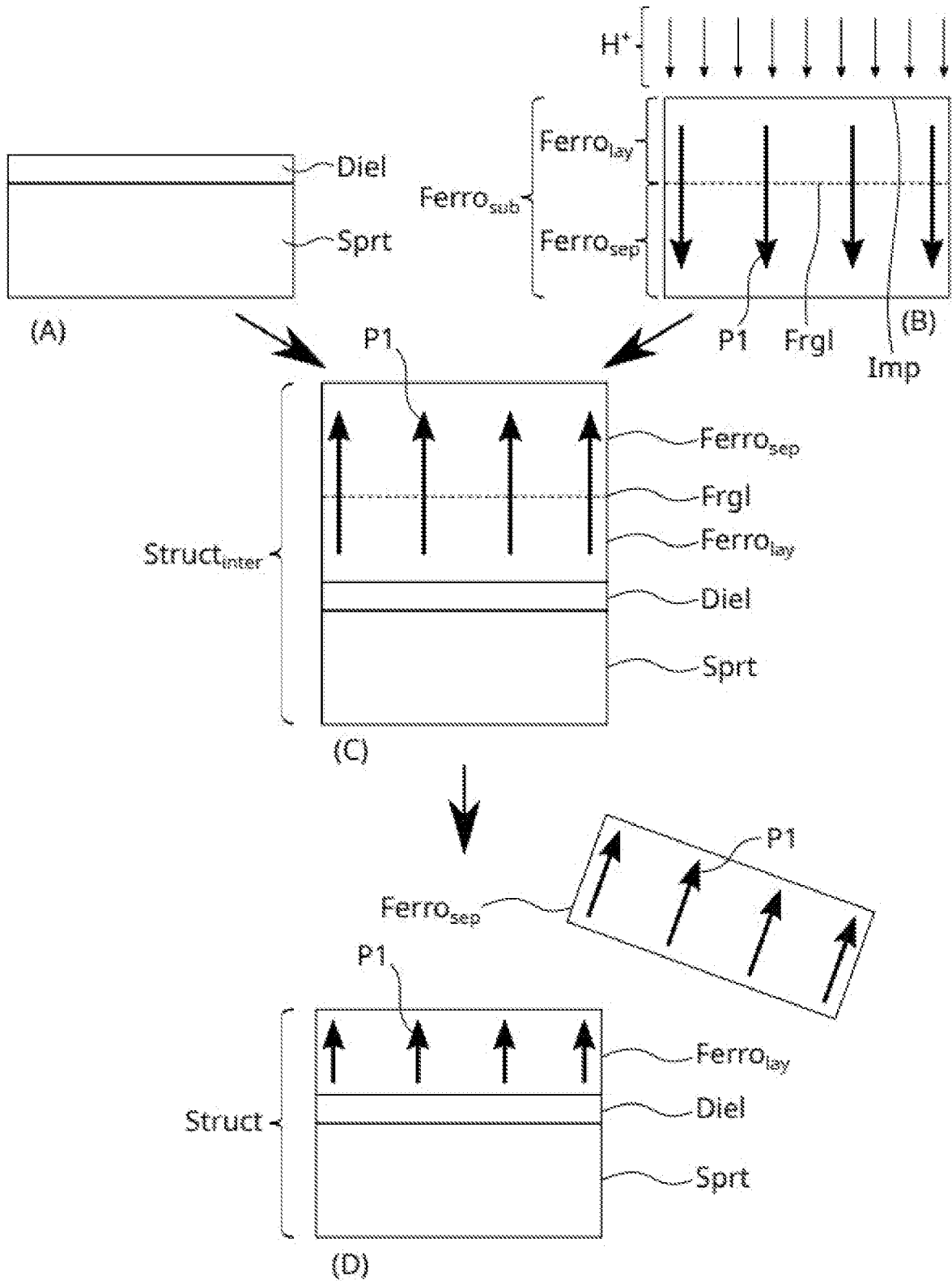
[Fig. 2]



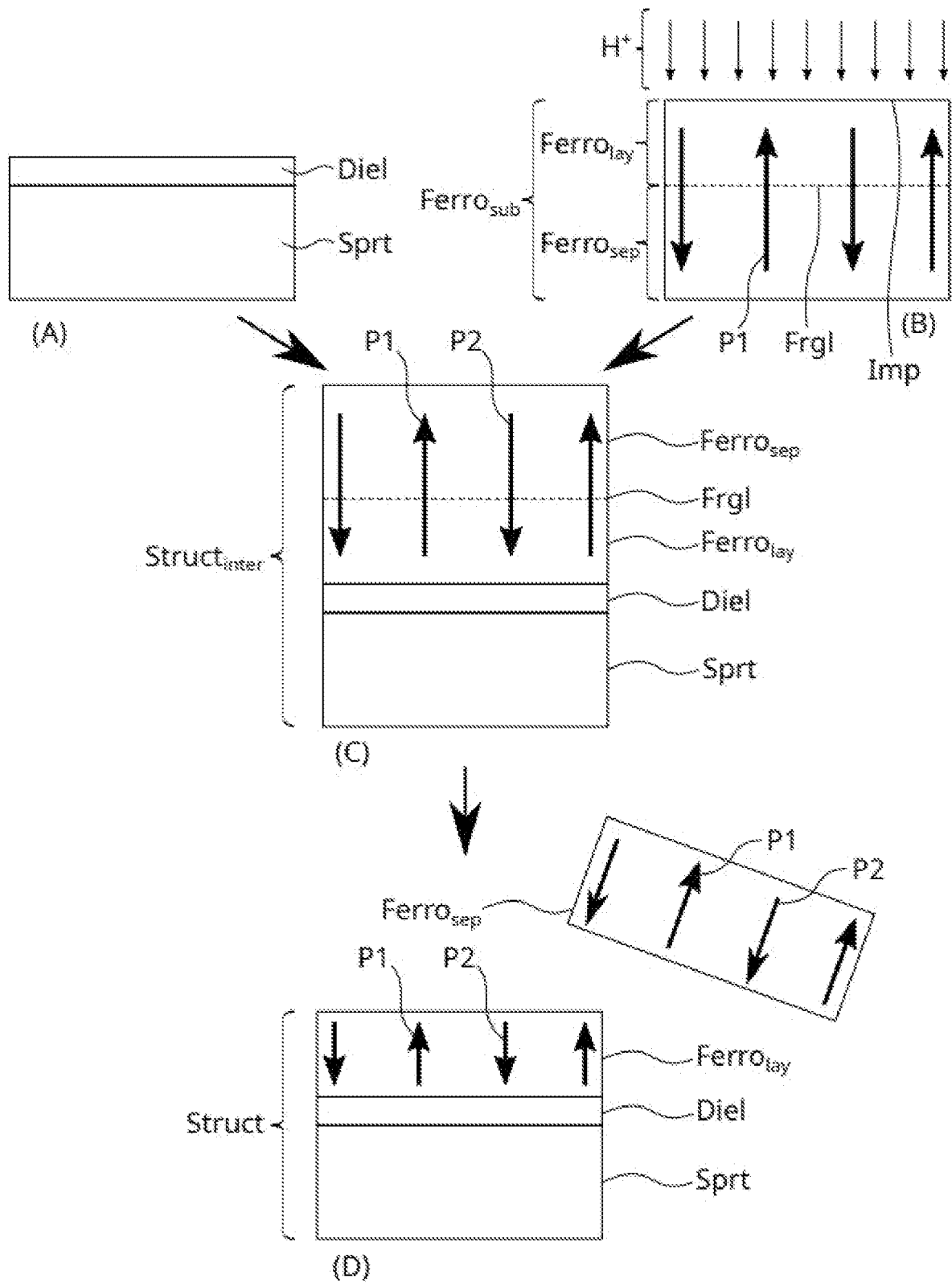
[Fig. 3]



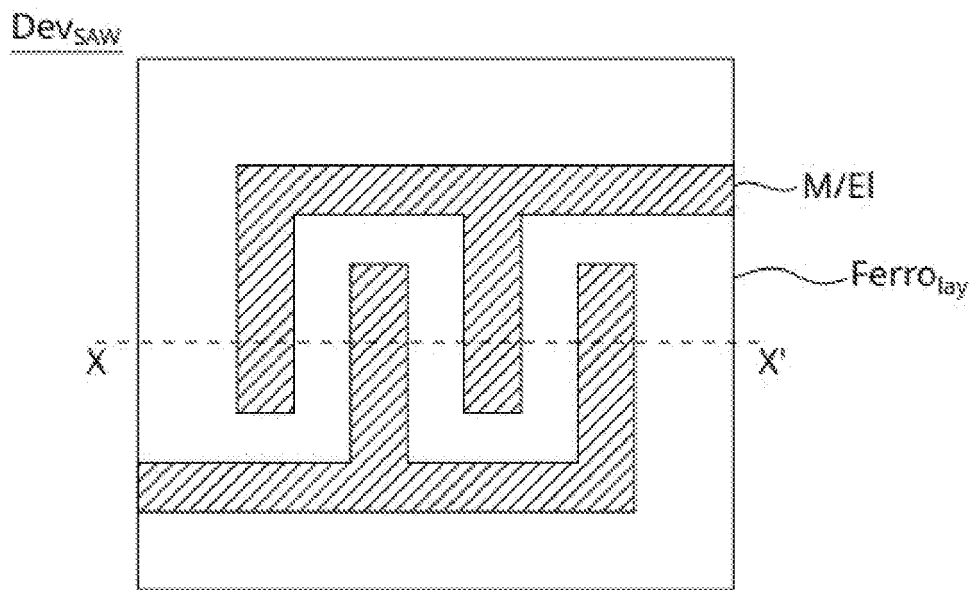
[Fig. 4]



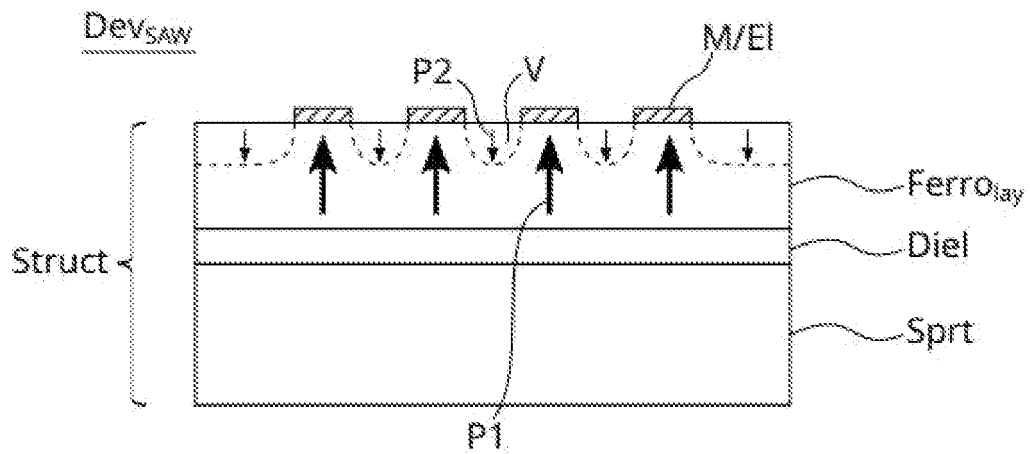
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

US 2014/292155 A1 (BALLANDRAS SYLVAIN [FR]
ET AL) 2 octobre 2014 (2014-10-02)

US 2018/192203 A1 (UMEDA KEIICHI [JP] ET
AL) 5 juillet 2018 (2018-07-05)

CN 110 828 653 A (JINAN JINGZHENG
ELECTRONICS CO LTD)
21 février 2020 (2020-02-21)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT