

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
8 novembre 2012 (08.11.2012)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale

WO 2012/150184 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 21/762 (2006.01)

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/057713

(22) Date de dépôt international :
27 avril 2012 (27.04.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
11 53737 2 mai 2011 (02.05.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : TAUZIN, Aurélie [FR/FR]; 10 place Salvador Allende, F-38120 St Egreve (FR). MAZEN, Frédéric [FR/FR]; 11 chemin de l'Isly, F-38100 Grenoble (FR).

(74) Mandataire : ILGART, Jean-Christophe; Brevalex, 95 rue d'Amsterdam, F-75378 Paris Cedex 8 (FR).

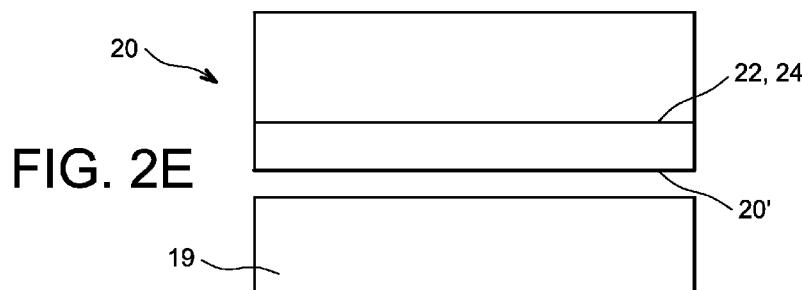
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : PROCESS FOR FORMING A CRACK IN A MATERIAL

(54) Titre : PROCEDE DE FORMATION D'UNE FRACTURE DANS UN MATERIAU



(57) Abstract : The invention relates to a process for forming a semiconductor layer (26) using a substrate (20), called a donor substrate, made of the same semiconductor material, the process comprising: forming a region (22) with a high lithium concentration in said donor substrate, the lithium concentration in said region being between 5×10^{18} atoms/cm³ and 5×10^{20} atoms/cm³; next, implanting hydrogen (24) into the donor substrate, in, or in the vicinity of, the region with a high lithium concentration; applying a carrier (19) to the donor substrate; and applying a thermal budget so as to detach the layer (34) defined by the implantation.

(57) Abrégé : On décrit un procédé de formation d'une couche (26) de matériau semi-conducteur à partir d'un substrat (20), dit substrat donneur, en ce même matériau semi-conducteur, comportant : - la formation dans ledit substrat donneur, d'une zone (22) à forte concentration en lithium, avec une concentration comprise entre 5×10^{18} atomes/cm³ et 5×10^{20} atomes/cm³, - puis une implantation d'hydrogène (24) dans le substrat donneur, dans, ou au voisinage de, la zone à forte concentration en lithium, - l'application d'un raiisseur (19) avec le substrat donneur, - l'application d'un budget thermique pour conduire au détachement de la couche (34) définie par l'implantation.

WO 2012/150184 A1

PROCEDE DE FORMATION D'UNE FRACTURE DANS UN MATERIAU**DESCRIPTION****DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTERIEUR**

5 L'invention concerne les procédés de réalisation de fracture dans des substrats, tels que des substrats semiconducteurs.

Elle s'applique notamment à la fabrication de couches minces pour la microélectronique.

10 On connaît le procédé « Smart Cut »TM, qui permet le détachement d'un film mince et son transfert sur un raidisseur selon les étapes suivantes, qui vont être décrites en liaison avec les figures 1A - 1D.

15 Dans une première étape (figure 1A) on réalise une implantation d'ions d'une (ou plusieurs) espèce gazeuse (par exemple l'hydrogène, l'hélium...), dans un substrat donneur 2, à travers une surface 2' de celui-ci. On forme ainsi une zone d'implantation 6, dont la concentration en ions est suffisante pour créer 20 une couche de microcavités (figure 1B). L'implantation est généralement une implantation d'hydrogène ou d'hélium à une énergie de 10 à 210keV, et à une dose de quelques 10^{16} à $10^{17}/\text{cm}^2$.

25 La face 2' du substrat donneur 2 est ensuite mise en contact intime avec un substrat receveur 8 (figure 1C).

Il est ensuite procédé à une fracture au niveau de la zone 6 de microcavités, par l'application d'un traitement thermique et/ou d'une contrainte de 30 détachement. Dans le cas d'un traitement thermique, celui-ci est réalisé par application d'une température

5 dans une gamme sensiblement comprise entre 300°C et 700°C. Pour appliquer une contrainte de détachement on peut insérer une lame entre les deux substrats 2, 8 et/ou appliquer des efforts de traction et/ou de flexion et/ou de cisaillement, et/ou encore des ultrasons ou des micro-ondes.

On obtient une fracture, et une couche 4 de matériau issu du substrat donneur 2, reportée sur le substrat receveur 8, comme illustré en figure 1D.

10 La portion restante 2₁ du substrat donneur 2 peut ensuite être recyclée et notamment réutilisée pour recommencer le même cycle.

15 Différentes variantes de ce procédé ont été proposées, afin de diminuer la dose d'implantation 4 nécessaire à la fracture, ou bien d'abaisser la température du traitement de fracture.

20 Ainsi, il est connu qu'une co-implantation He-H permet de diminuer la température de fracture et/ou la dose nécessaire pour obtenir la fracture, comme décrit dans l'article de C. Lagahe-Blanchard et al., Proceedings on the Semiconductor Wafer Bonding VII : Science, Technology, and Applications, Paris, France, 27 April-2 May 2003 Electrochemical Society, Pennington, NJ, 2003, Vol. PV2003-19, p. 346.

25 Cette technique de co-implantation He-H est très efficace pour diminuer la dose totale nécessaire à la fracture, ou encore pour diminuer la température du recuit de fracture, ou même encore pour diminuer la rugosité des couches après fracture.

30 Mais cette technique est très sensible aux paramètres d'implantation. En particulier la distance

relative entre les zones ou pics d'implantation, respectivement d'hydrogène et d'hélium, ou l'ordre dans lequel les implantations sont réalisées, ou encore le ratio de doses He/H influent fortement sur la dose totale ou sur la température de recuit de fracture ou sur les caractéristiques du film qui résulte de la fracture, voire sur l'obtention de la fracture elle-même.

Les conditions d'implantation optimales ne sont, aujourd'hui, pas identifiées. On trouve, dans la littérature, différentes indications, pas nécessairement cohérentes entre elles, relative à ces conditions.

Par ailleurs, les mécanismes de la co-implantation He-H apparaissent complexes, ce qui complique la mise en œuvre de cette technique.

Selon une autre méthode, on sait, par les documents Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p.49, 1998, ou US 5877077, qu'une co-implantation de bore et d'hydrogène permet de diminuer la température de fracture jusqu'à 200°C. L'implantation de Bore a de nombreux avantages : en particulier, cet élément est couramment utilisé en microélectronique, ce qui facilite son intégration pour un procédé industriel.

Mais le Bore est un atome plus lourd que l'hydrogène ou l'hélium. Il endommage donc plus le matériau du substrat dans lequel il est implanté, ce qui peut être néfaste pour la qualité des couches. Par ailleurs, pour une énergie d'implantation donnée, la profondeur d'implantation diminue quand la masse de l'ion augmente. Il n'est donc pas possible, avec un

implanteur classique (limité en énergie) d'implanter du bore profondément (typiquement au-delà de 100nm).

Il se pose donc le problème de trouver un nouveau procédé ne présentant pas les limitations ci-dessus.

Il se pose également le problème de trouver un nouveau procédé permettant de réduire la dose d'implantation et/ou le budget thermique mis en œuvre lors de la fracture.

10 EXPOSÉ DE L'INVENTION

On décrit un nouveau procédé, mettant en œuvre la formation d'une zone de forte concentration en lithium suivie d'une implantation d'hydrogène.

Ce procédé comporte:

15 - la formation dans un substrat de silicium d'une zone à forte concentration en lithium, avec une concentration comprise entre 5×10^{18} atomes/cm³ et 5×10^{20} atomes/cm³,

20 - puis une implantation d'hydrogène dans ou au voisinage de la zone à forte concentration en lithium.

On peut donc réaliser un procédé de formation d'une couche de silicium à partir d'un substrat, dit substrat donneur, en silicium, comportant :

25 - la formation dans ledit substrat donneur, d'une zone à forte concentration en lithium, avec une concentration comprise entre 5×10^{18} atomes/cm³ et 5×10^{20} atomes/cm³,

- puis une implantation d'hydrogène dans le substrat donneur, dans, ou au voisinage de, la zone à forte concentration en lithium,

5 - l'application d'un raidisseur avec le substrat donneur,

- l'application d'au moins un budget thermique pour conduire au détachement de la couche définie par l'implantation.

10 La formation d'une zone à forte concentration en lithium permet de former des pièges efficaces pour l'hydrogène, le lithium et l'hydrogène ayant notamment une forte affinité chimique.

15 La formation de la zone d'implantation de lithium peut être obtenue par une première implantation par des ions de lithium, par exemple à une dose supérieure à $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ (ou comprise entre 10^{13} et $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$). Les énergies d'implantation sont, dans ce cas, choisies de préférence de sorte que les pics de Li et d'H soient localisés entre eux à la même profondeur, 20 ou situés à une faible distance l'un par rapport à l'autre, cette distance étant inférieure ou égale à, sensiblement, 200 nm ou 150nm. La différence de profondeur d'implantation peut être évaluée à l'aide de simulateurs classiquement utilisés dans le domaine de 25 l'implantation depuis de nombreuses années. On peut citer à titre d'exemple le logiciel de simulation SRIM, disponible sur internet. Cette différence peut également être mesurée par Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (connu sous l'acronyme SIMS).

Les doses d'implantation sont choisies telles que :

5 - la dose de lithium est inférieure à $5 \cdot 10^{15}$ Li/cm², ce qui permet d'éviter l'amorphisation du substrat Si (la concentration maximale de Li est alors d'environ $4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$, la limite d'amorphisation étant de $4 \cdot 10^{21}/\text{cm}^3$).

10 - la dose d'hydrogène est comprise entre $4 \cdot 10^{16}$ et $10^{17} / \text{cm}^2$.

10 En variante, le lithium est introduit dans le substrat donneur par électrolyse ou diffusion, par exemple après dépôt ou évaporation du lithium sur une surface du substrat.

15 L'implantation d'hydrogène est alors de préférence réalisée de manière à ce que le pic d'hydrogène (lieu de concentration maximal en hydrogène) soit localisé à une profondeur à laquelle la concentration de lithium dans le substrat Si est de l'ordre de $4 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ ou comprise entre $5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$ et 20 $1 \cdot 10^{20}/\text{cm}^3$. Là encore on peut prévoir, à l'aide des outils déjà mentionnés ci-dessus (SRIM ou SIMS), à quelle distance on a la concentration souhaitée.

25 Un avantage de cette variante est qu'elle ne nécessite qu'une seule implantation, précédée d'une étape à bas coût, par électrolyse ou diffusion.

30 Dans ce cas, le profil d'implantation du lithium est sensiblement constant depuis la surface jusqu'à une profondeur maximale d'introduction, on cherche alors à ce que la profondeur moyenne d'implantation de l'hydrogène dans le substrat donneur soit comprise dans cette zone.

La diffusion, après dépôt ou évaporation sur une surface du substrat, est par exemple réalisée par traitement thermique.

D'une manière générale, on peut réaliser 5 une implantation d'hydrogène à une dose comprise entre 10^{16} atomes/cm² et 5.10^{17} atomes/cm².

Le budget thermique étant abaissé, par rapport au cas d'une implantation unique, le substrat donneur et le raidisseur peuvent avoir des coefficients 10 de dilatation thermique dont la différence est, en valeur absolue, supérieure à $3.10^{-6}K^{-1}$.

Un procédé tel qu'on vient de le décrire permet de diminuer significativement le traitement thermique de fracture et/ou la dose totale d'implantation.

15 La mise en œuvre de ce procédé décrit ci-dessus est plus aisée que la co-implantation He-H : il suffit, en effet, que le lithium soit introduit en premier, et que les espèces Li et H soient à proximité l'une de l'autre. De plus, le lithium est un élément 20 léger, plus léger que le bore, les couches transférées sont donc de meilleure qualité cristalline et il est possible avec un implanteur standard de transférer des couches plus épaisses qu'avec du bore (facilement jusqu'au micron en cas d'implantation et même au-delà 25 en cas de diffusion).

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures 1A - 1D représentent des étapes d'un procédé connu.

30 Les figures 2A - 2F représentent des étapes d'un nouveau procédé d'implantation.

Les figures 3A - 3D sont des vues illustrant des comparaisons du cloquage par implantation d'hydrogène seul (figures 3A et 3B) ou par co-implantation de lithium et d'hydrogène suivie d'un recuit à 450°C pendant 10minutes (figures 3C et 3D).

Les figures 4A et 4B sont des diagrammes donnant, respectivement, la concentration en lithium diffusé en fonction de la profondeur et la solubilité du Li dans le silicium.

10 **EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS**

On décrit un nouveau procédé de formation de double implantation, à l'aide des figures 2A - 2D.

15 Dans une première étape (figure 2A) on sélectionne un substrat 20 en silicium éventuellement muni d'une couche superficielle d'oxyde thermique SiO_2 .

Cet oxyde (non représenté spécifiquement sur les figures) peut avoir une épaisseur de quelques dizaines ou centaines de nm, par exemple 50 nm ou 100nm.

On réalise, dans ce substrat, une 20 implantation de lithium, à l'aide d'un faisceau 14 d'ions lithium, dirigé à travers une face 20' du substrat. On aboutit donc à la formation d'une zone 22 implantée en lithium (figure 2B). En fait, la référence 22 désigne le pic d'implantation de lithium, ou zone de concentration maximum située à 960nm sous la surface implantée pour une énergie d'implantation de 210keV.

On réalise ensuite (figure 2C) une implantation 18 d'ions hydrogène, à travers la même face 20' du substrat 20 que celle à travers laquelle 30 l'implantation de lithium a été effectuée. On aboutit

donc à la formation d'une zone implantée en hydrogène, dont le pic d'implantation est identifié sur la figure 2C par la référence 24 (figure 2D), située sensiblement à la même profondeur que le pic d'implantation de 5 lithium.

La face 20' d'implantation du substrat 20 est ensuite mise en contact intime avec un raidisseur 19 (figure 2E), par exemple en saphir.

Il peut être ensuite procédé à une fracture 10 au niveau de la couche de microcavités, par l'application d'un traitement thermique et/ou d'une contrainte de détachement (figure 2F).

Dans le cas d'un traitement thermique, on applique une température dans une gamme sensiblement 15 comprise entre 150°C et 700°C, et typiquement entre 200°C et 400°C.

Pour appliquer une contrainte de 20 détachement on peut insérer une lame au niveau de la zone implantée 22, 24 du substrat 20 et/ou on applique des efforts de traction et/ou de flexion et/ou de cisaillement au substrat 20, et/ou encore des ultrasons ou des micro-ondes de puissance et de fréquence dans la gamme 10 à 100kHz, par exemple entre 10 et 50kHz, par exemple 40kHz.

25 On obtient une fracture le long de la zone implantée 22, 24, comme illustré en figure 2F, avec formation d'une couche mince 34 en silicium 20 et éventuellement de la couche d'oxyde, et une portion restante 20₁ du substrat 20, qui peut ensuite être 30 recyclée et notamment réutilisée pour recommencer le même cycle.

En variante, une zone 22 à forte concentration en lithium peut être réalisée par une étape d'introduction du lithium, par électrolyse ou par diffusion. L'étape de la figure 2A est donc remplacée 5 par cette étape d'électrolyse ou de diffusion. Le profil d'implantation est alors constant depuis la surface jusqu'à quelques microns (10 microns), voire quelques dizaines de microns (100 microns).

Dans le cas de l'introduction de lithium 10 par électrolyse, on peut procéder comme décrit dans l'article de A.M.Mousa, intitulé « Profiling of lithium and potassium into silicon », Turk J Phys, 30, 2006, 15-20: un substrat en silicium est utilisé comme cathode, et est plongé, avec une anode, dans un bain 15 d'un sel de lithium (par exemple : LiBr) utilisé comme électrolyte. L'électrolyse est réalisée pendant une durée comprise par exemple entre 5 minutes et 30 minutes, avec un courant compris entre 1 mA et quelques dizaines de mA, par exemple 30 mA. On peut évaluer la 20 distribution du lithium en fonction de sa profondeur dans le substrat par mesure de résistance par la méthode des 4 points. On peut calibrer préalablement ces mesures par des observations MEB (microscopie électronique à balayage).

Dans le cas de l'introduction par 25 diffusion, on peut procéder comme décrit dans l'article de A.Keffous et al., intitulé «Lithium diffusion profile onto highly resistive p-type silicon », Vacuum, 81, 2006, 417-421. Le lithium est préalablement déposé 30 sur un substrat en Silicium, par évaporation thermique sous vide, par exemple à quelques 10^{-6} Torr. La

diffusion proprement dite a lieu par recuit sous vide, à plusieurs centaines de degrés, par exemple comprise entre 300° C et 800° C, pendant une durée comprise entre quelques minutes et quelques dizaines de minutes, 5 par exemple entre 5 mn et 30 mn. Là encore, on peut évaluer la distribution du lithium en fonction de sa profondeur dans le substrat par mesure de résistance par la méthode des 4 points. Là encore, on peut calibrer préalablement ces mesures.

10 La mise en œuvre de l'une ou l'autre de ces techniques est suivie, comme en figure 2C :

- d'une implantation 18 d'ions hydrogène, pour aboutir à la formation d'une double implantation hydrogène - lithium, comme sur la figure 2D,

15 - puis d'une mise en contact intime avec un raidisseur 19 (figure 2E),

- et, enfin, d'une fracture au niveau de la couche de microcavités, par l'application d'un traitement thermique et/ou d'une contrainte de 20 détachement (figure 2F).

On présente maintenant des résultats expérimentaux, qui seront illustrés à l'aide des figures 3A - 3D, sur lesquelles :

25 - la figure 3A est un cliché de la surface du substrat implanté après une implantation d'hydrogène, seul, à 100 keV avec une dose de $4,5 \cdot 10^{16}$ H/cm²,

- la figure 3B est un cliché de la surface du substrat implanté après une implantation d'hydrogène, seul, à 110 keV avec une dose de $4,5 \cdot 10^{16}$ H/cm²,

30 - la figure 3C est un cliché de la surface du substrat implanté après une double implantation, une

première implantation de lithium à 210 keV avec une dose de 10^{15} H/cm² suivie par une deuxième implantation d'hydrogène à 100 keV avec une dose de $4,5 \cdot 10^{16}$ H/cm²,

5 - la figure 3D est un cliché de la surface du substrat implanté après une double implantation, une première implantation de lithium à 210 keV avec une dose de 10^{15} H/cm² suivie par une deuxième implantation d'hydrogène à 110 keV avec une dose de $4,5 \cdot 10^{16}$ H/cm².

10 On examine ici la densité de cloques qui se forment en surface du substrat Si implanté, lorsque ce substrat n'est pas collé à un substrat support.

En effet, ces cloques sont révélatrices de la présence de microfissures sous-jacentes, dont la pression de gaz (H₂ dans le cas d'une implantation 15 d'hydrogène) entraîne une déformation de surface ; elles sont donc directement reliées aux microfissures formées lorsqu'on réalise un assemblage avec un substrat de report puis une fracture, comme en figures 1C - 1D dans le cas d'une implantation avec de 20 l'hydrogène seul, ou en figures 2E - 2F dans le cas d'une coimplantation lithium - hydrogène. Les clichés des figures 3A et 3B montrent qu'une implantation d'hydrogène seul ne permet pas la formation de cloques en surface des substrats.

25 Par contre (figures 3C et 3D) l'introduction de Li par implantation, avant l'implantation d'hydrogène, permet l'obtention de cloques très développées, voire même de zones exfoliées, dans les mêmes conditions de recuit que précédemment.

30 Ceci montre donc l'influence bénéfique de la double implantation selon l'invention. En effet,

pour que le procédé de fracture fonctionne de manière satisfaisante, on cherche à ce que la pression dans les cavités soit suffisante. Pour les faibles profondeurs d'implantation, un raidisseur (collé ou déposé) permet 5 de favoriser l'expansion latérale des microfissures et d'obtenir la fracture. Si ce raidisseur n'est pas présent (c'est le cas dans les résultats présentés ici), la montée en pression des cavités se traduit par l'apparition de cloques en surface voire de zones 10 exfoliées (ces cloques éclatent localement). Si, sans raidisseur, des cloques apparaissent en surface en densité suffisante, il suffira d'ajouter un raidisseur pour obtenir un transfert de film. Donc, pour faciliter l'étude du mécanisme de transfert, on se ramène à 15 l'étude du cloquage en l'absence de raidisseur.

La co-implantation Li-H est donc un moyen très efficace pour diminuer le budget thermique et/ou la dose d'hydrogène nécessaire à l'obtention d'une fracture.

20 Ceci a pour conséquence, notamment, d'autoriser un report sur un substrat 19 présentant un coefficient de dilatation thermique (CTE) assez ou très différent de celui du premier substrat 20. Par exemple cette différence est d'au moins $2.10^{-6}/K$ ou $3.10^{-6}/K$, ce 25 que l'on trouve notamment lorsqu'on a un substrat de si d'une part et un substrat de saphir d'autre part ($CTE(Si) = 2,31.10^{-6}/K$ et $CTE(saphir) = 6,35.10^{-6}/K$).

On donne maintenant des exemples de réalisation.

30 Exemple 1 :

Un substrat 20 en Silicium (100) est muni d'une couche d'oxyde thermique SiO_2 d'épaisseur 100nm.

Il est implanté dans les conditions suivantes, les étapes étant celles des figures 2A - 5 2F :

- on réalise une première implantation de lithium, à une énergie de 210keV et avec une dose de $10^{15}/\text{cm}^2$,
- puis on effectue une deuxième implantation 10 d'hydrogène, à une énergie de 100keV et avec une dose de $4,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$.

Le substrat implanté est ensuite collé à un substrat en saphir 19 par collage ou assemblage direct ou moléculaire (figure 2E).

15 On obtient après collage une hétérostructure Si/Saphir. Les coefficients de dilatation thermique (CTE) du Si et du saphir étant très différents (CTE Si = $2,31 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ et CTE saphir = $6,35 \cdot 10^{-6}/\text{K}$), le collage Si/saphir ne peut pas être 20 porté à une température supérieure à $\sim 350^\circ\text{C}$: au-delà de cette température, on assiste au décollement systématique des structures.

Le traitement de fracture consiste alors par exemple en un recuit à 250°C pendant 1h

25 Après fracture on obtient un film de Si reporté sur un substrat Saphir.

Par comparaison, une implantation en hydrogène seul aurait nécessité, pour le recuit de fracture, une température plus élevée, ce qui aurait 30 abouti au décollement des substrats de Si et de saphir,

ou à un temps de recuit plus long, ce qui n'est pas acceptable industriellement.

Exemple 2 :

5 Un substrat de Si de type P (111) est soumis à l'introduction de lithium par diffusion, dans les conditions suivantes :

10 - une couche de Li est d'abord déposée en surface du Si par évaporation sous vide (à 2.10^{-6} Torr), à température ambiante,

- puis il est procédé à une diffusion du Li dans le Si, par un recuit sous vide (1.10^{-5} Torr), à 800°C pendant 10min.

15 L'excès de Li sur la surface du substrat Si est ensuite éliminé en rinçant la plaque dans du méthanol.

20 On obtient alors un profil de diffusion typique, similaire à celui présenté sur la figure 4A, tirée de l'article de A.Keffous et al. déjà cité ci-dessus, mais avec des niveaux de concentration en Li plus élevés (sur cette figure, les * correspondent à des valeurs expérimentales, avec une température de diffusion de 425°C et une durée de diffusion de 4 min ; les points circulaires noirs correspondent à des 25 résultats de simulation PCID, dans les mêmes conditions). En effet, la concentration en Li à la surface du substrat (ou encore à une profondeur nulle sur la figure 4A) correspond à la solubilité du Li dans le Si, dont la courbe est représentée sur la figure 4B, tirée, 30 elle, de l'article de C.S.Fuller, intitulé « Interactions between solutes in Germanium and

silicon », paper presented before the division of inorganic chemistry at the 134th meeting of the American Chemical Society, Chicago, Illinois, 1958. A 800°C, la concentration de Li dans le substrat Si est 5 de $\sim 4.10^{19}/\text{cm}^{-3}$ depuis la surface jusqu'à une profondeur de quelques microns sous la surface. En figure 4B, les résultats relatifs au silicium sont donnés sur la courbe I, la courbe II correspondant au germanium.

On réalise ensuite l'implantation 10 d'hydrogène dans les conditions suivantes :

- énergie de l'Hydrogène : 210keV
- dose : 4.10^{16} H/cm^2 .

Le substrat implanté est ensuite collé à une plaque de Si 19 comportant une couche d'oxyde SiO_2 15 d'épaisseur 400nm en surface.

Une fracture est provoquée thermiquement, par l'application d'un recuit dans la gamme des 500°C.

Dans le cas d'une implantation par de 20 l'hydrogène seul (à une énergie de 210keV et à une dose de 4.10^{16} H/cm^2), il est impossible d'obtenir une fracture thermique à 500°C, la dose d'implantation étant trop faible.

L'exemple présenté ci-dessus montre bien 25 qu'il est possible de diminuer la dose d'hydrogène nécessaire à la fracture, tout en ne mettant en œuvre qu'une seule implantation (le Li étant introduit par diffusion, c'est-à-dire par un procédé à bas coût).

Cette variante est particulièrement 30 intéressante pour diminuer le coût global d'un procédé de transfert.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'une couche (34) de matériau semi-conducteur à partir d'un substrat 5 (20), dit substrat donneur, en ce même matériau semi-conducteur, comportant :

- la formation dans ledit substrat donneur, d'une zone (22) à forte concentration en lithium, avec une concentration comprise entre 5×10^{18} atomes/cm³ et 10 5×10^{20} atomes/cm³,

- puis une implantation d'hydrogène (18, 24) dans le substrat donneur, dans, ou au voisinage de, la zone à forte concentration en lithium,

15 - l'assemblage du substrat donneur implanté avec un raidisseur (19),

- l'application d'un budget thermique pour conduire au détachement de la couche (34) définie dans le substrat donneur (20) par l'implantation.

20 2. Procédé selon la revendication 1, la température du budget thermique étant comprise entre 150°C et 700°C, et la durée d'application de ce cette température étant comprise entre 1 minute et 1 mois.

25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, le lithium étant introduit par implantation ionique (14).

30 4. Procédé selon la revendication 3, le lithium étant introduit à une dose supérieure à $1 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ ou comprise entre $10^{13}/\text{cm}^2$ et $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$.

5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, le lithium étant introduit par électrolyse ou diffusion.

5 6. Procédé selon la revendication 5, le lithium étant introduit par diffusion, après dépôt ou évaporation sur une surface du substrat.

10 7. Procédé selon la revendication 6, la diffusion, après dépôt ou évaporation sur une surface du substrat, étant réalisée par recuit.

15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, les ions hydrogène étant implantés (18) à une dose comprise entre 10^{16} atomes/cm² et 5.10^{17} atomes/cm².

20 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, la profondeur moyenne d'implantation de l'hydrogène (24) dans le substrat donneur (20) étant différente de la profondeur moyenne (22) du lithium d'une valeur inférieure à 200 nm.

25 10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, l'assemblage du substrat donneur implanté avec un raidisseur (19) étant de type assemblage ou collage moléculaire ou direct.

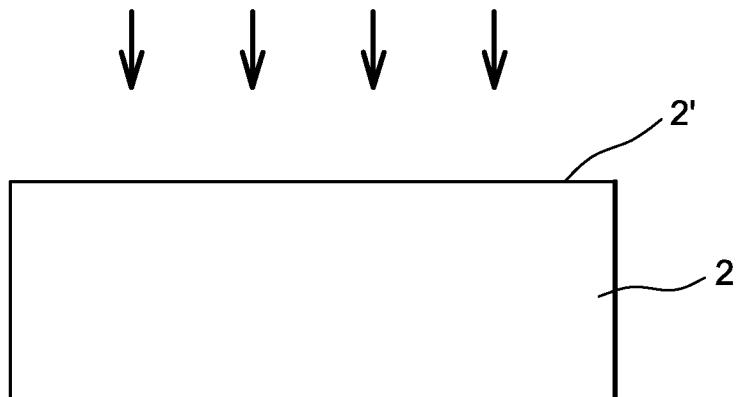
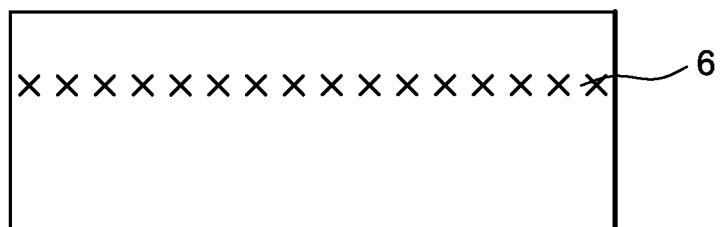
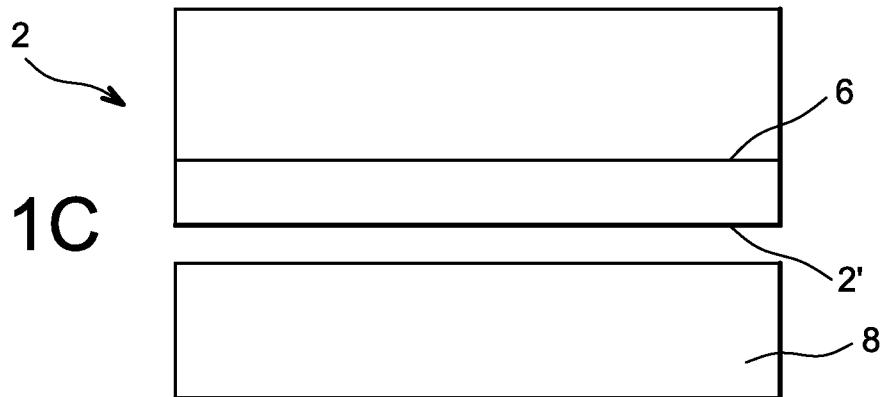
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, le substrat donneur (20) étant en silicium.

12. Procédé selon la revendication 11, le substrat de silicium étant oxydé en surface.

13. Procédé selon l'une des revendications
5 1 à 11, le raidisseur (18) étant en saphir.

14. Procédé selon l'une des revendications
1 à 13, le substrat donneur et le raidisseur ayant des
coefficients de dilatation thermique dont la différence
10 est, en valeur absolue, supérieure à $3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

1 / 5

FIG. 1A**FIG. 1B****FIG. 1C**

2 / 5

FIG. 1D

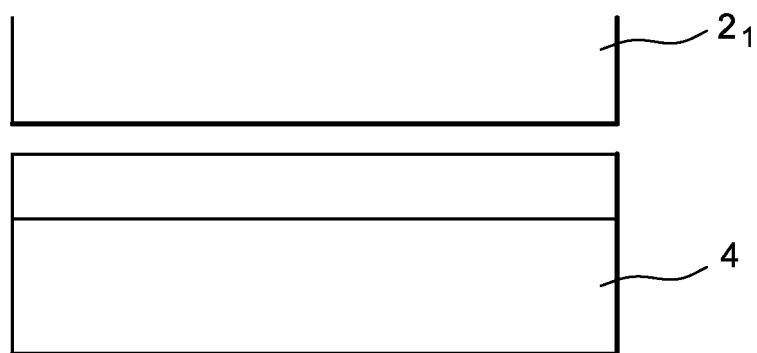


FIG. 2A

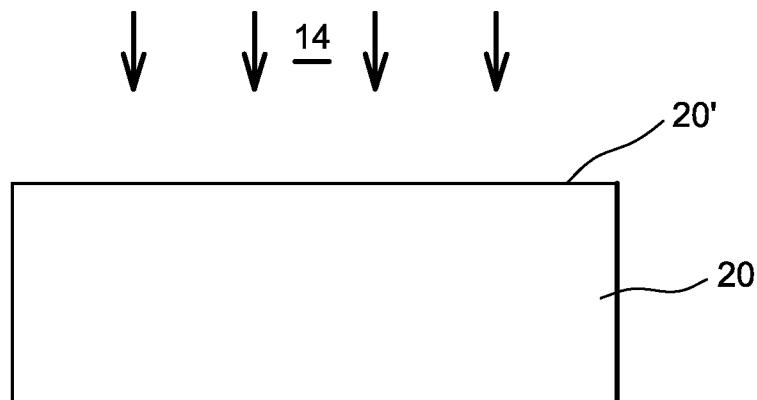
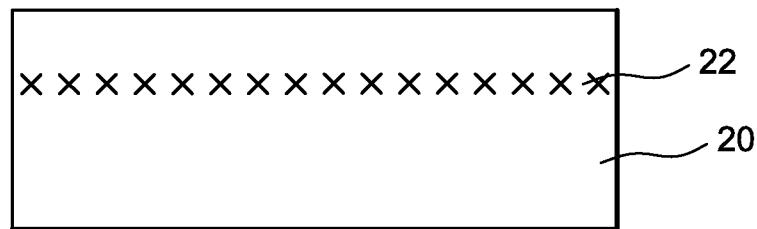


FIG. 2B



3 / 5

FIG. 2C

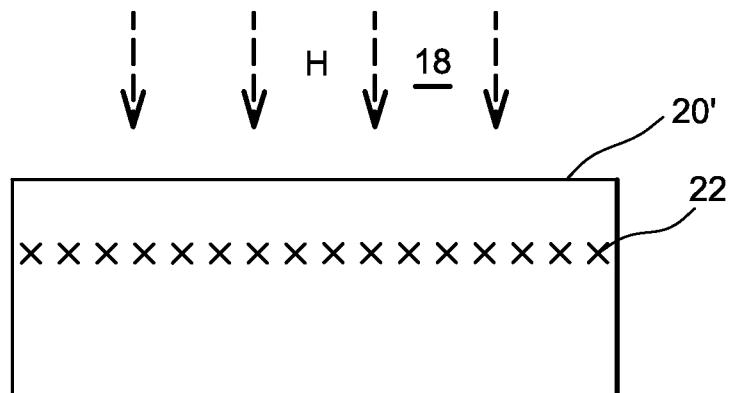


FIG. 2D

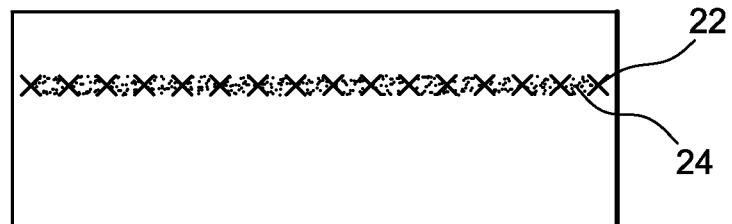
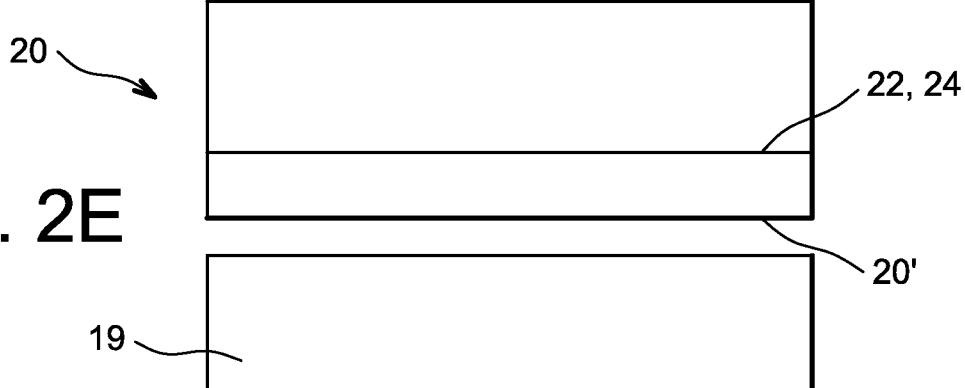


FIG. 2E



4 / 5

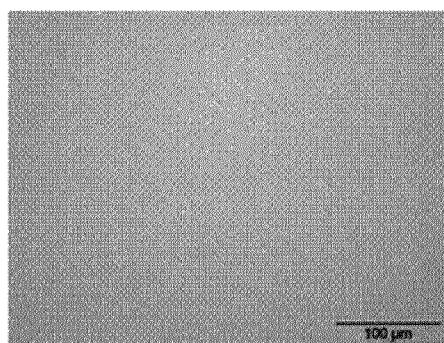
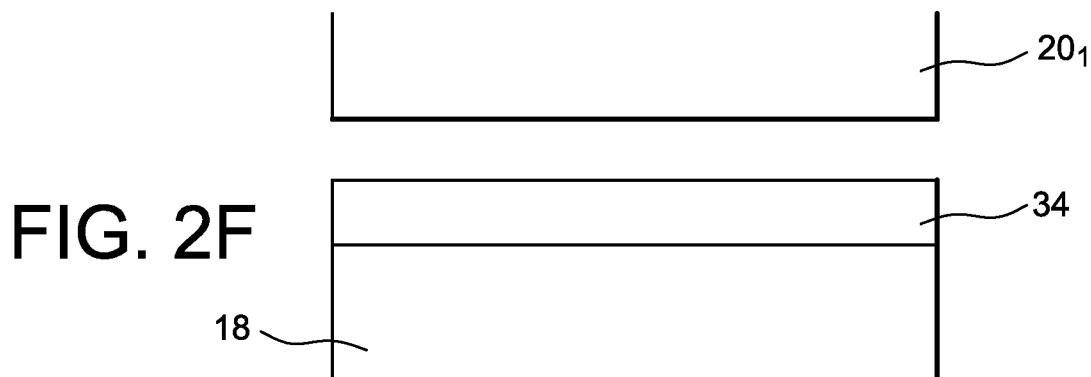


FIG. 3A

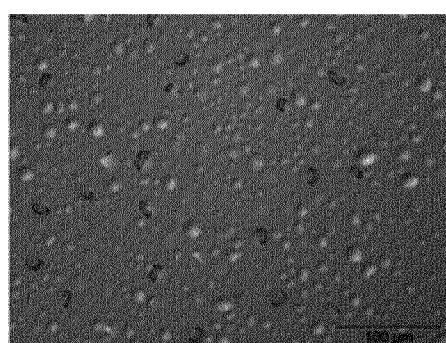


FIG. 3C

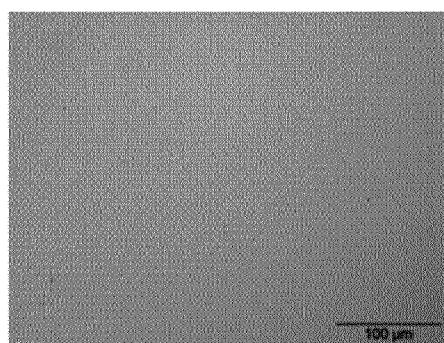


FIG. 3B

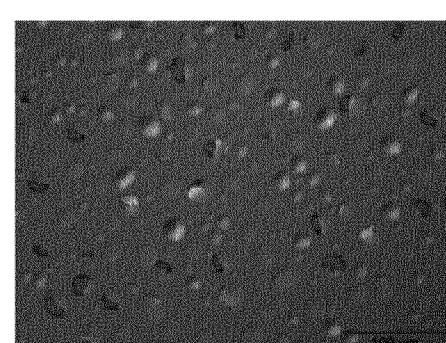


FIG. 3D

5 / 5

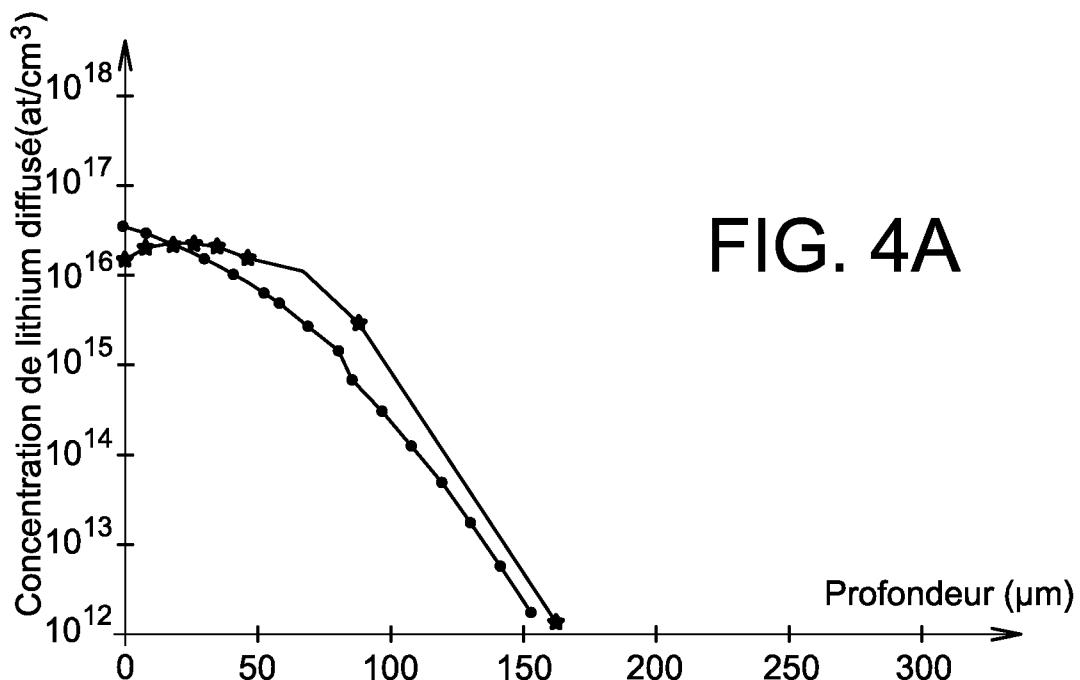


FIG. 4A

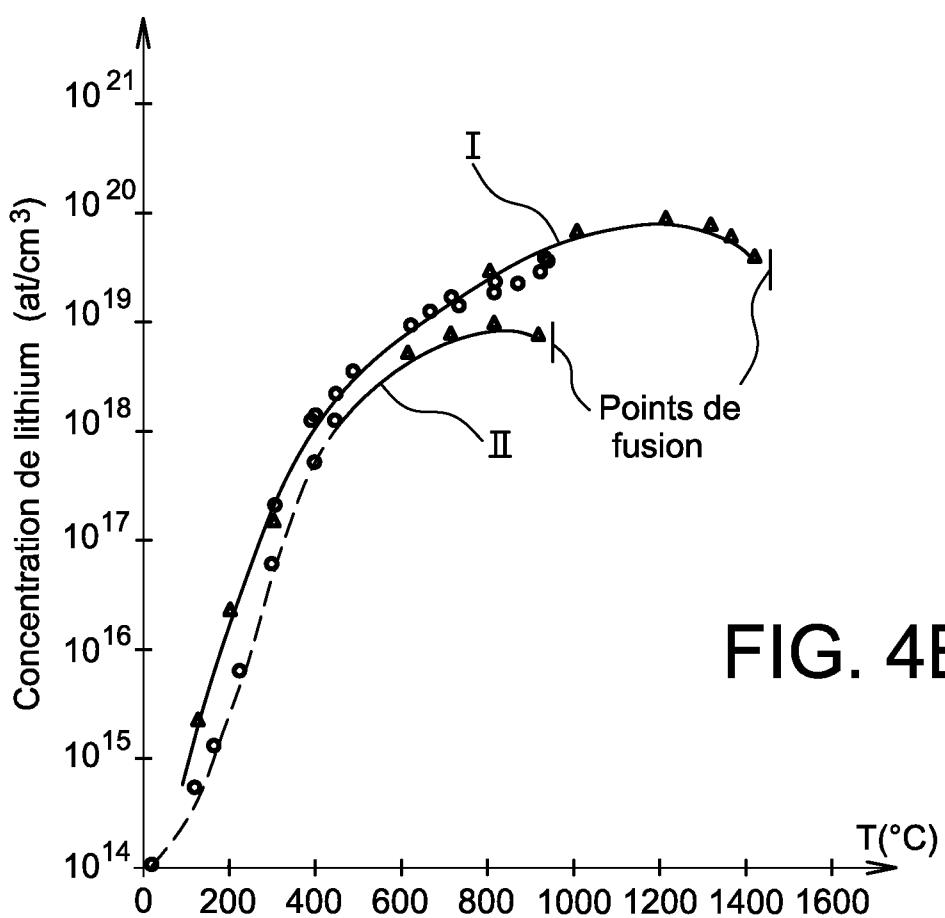


FIG. 4B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L21/762
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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2004/042779 A2 (SOITEC SILICON ON INSULATOR [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR];) 21 May 2004 (2004-05-21) page 10, line 7 - page 11, line 28; figures 1-3 -----	1-14
A	WO 2005/080645 A2 (APOLLO DIAMOND INC [US]; DOERING PATRICK J [US]; GENIS ALFRED [US]; LI) 1 September 2005 (2005-09-01) page 10, line 10 - line 27; claim 5 -----	1,3-7, 13,14
A	WO 2007/110515 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; SOITEC SILICON ON INSULATOR [FR];) 4 October 2007 (2007-10-04) claims 1-7; figures 1-3 -----	1-3
	-/-	

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	Date of mailing of the international search report
26 September 2012	02/10/2012
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 Hedouin, Mathias

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/057713

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BARBIER G ET AL: "Effects of lithium-implantation on the hydrogen retention in both a-C:H and a-SiC:H materials submitted to deuterium bombardment", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER BV, NL, vol. 241-243, 11 February 1997 (1997-02-11), pages 1036-1040, XP004403138, ISSN: 0022-3115, DOI: DOI:10.1016/S0022-3115(96)00655-1 page 241 - page 243 -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/057713

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
WO 2004042779	A2	21-05-2004	AU 2003298137 A1		07-06-2004
			CN 1708843 A		14-12-2005
			EP 1559139 A2		03-08-2005
			FR 2847076 A1		14-05-2004
			JP 4999272 B2		15-08-2012
			JP 2006505928 A		16-02-2006
			JP 2012084897 A		26-04-2012
			KR 20050060111 A		21-06-2005
			TW I294663 B		11-03-2008
			WO 2004042779 A2		21-05-2004
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2005080645	A2	01-09-2005	US 2005181210 A1		18-08-2005
			WO 2005080645 A2		01-09-2005
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					
WO 2007110515	A2	04-10-2007	CN 101449369 A		03-06-2009
			EP 2002474 A2		17-12-2008
			FR 2899378 A1		05-10-2007
			JP 2009531845 A		03-09-2009
			KR 20090005091 A		12-01-2009
			US 2009061594 A1		05-03-2009
			WO 2007110515 A2		04-10-2007
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>					

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/057713

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01L21/762
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)
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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2004/042779 A2 (SOITEC SILICON ON INSULATOR [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR];) 21 mai 2004 (2004-05-21) page 10, ligne 7 - page 11, ligne 28; figures 1-3 ----- A WO 2005/080645 A2 (APOLLO DIAMOND INC [US]; DOERING PATRICK J [US]; GENIS ALFRED [US]; LI) 1 septembre 2005 (2005-09-01) page 10, ligne 10 - ligne 27; revendication 5 ----- A WO 2007/110515 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; SOITEC SILICON ON INSULATOR [FR];) 4 octobre 2007 (2007-10-04) revendications 1-7; figures 1-3 ----- -/-	1-14 1,3-7, 13,14 1-3 -/-



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26 septembre 2012

02/10/2012

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

Hedouin, Mathias

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	<p>BARBIER G ET AL: "Effects of lithium-implantation on the hydrogen retention in both a-C:H and a-SiC:H materials submitted to deuterium bombardment", JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS, ELSEVIER BV, NL, vol. 241-243, 11 février 1997 (1997-02-11), pages 1036-1040, XP004403138, ISSN: 0022-3115, DOI: DOI:10.1016/S0022-3115(96)00655-1 page 241 - page 243</p> <p>-----</p>	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/057713

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
WO 2004042779	A2 21-05-2004	AU 2003298137 A1 CN 1708843 A EP 1559139 A2 FR 2847076 A1 JP 4999272 B2 JP 2006505928 A JP 2012084897 A KR 20050060111 A TW I294663 B WO 2004042779 A2			07-06-2004 14-12-2005 03-08-2005 14-05-2004 15-08-2012 16-02-2006 26-04-2012 21-06-2005 11-03-2008 21-05-2004
WO 2005080645	A2 01-09-2005	US 2005181210 A1 WO 2005080645 A2			18-08-2005 01-09-2005
WO 2007110515	A2 04-10-2007	CN 101449369 A EP 2002474 A2 FR 2899378 A1 JP 2009531845 A KR 20090005091 A US 2009061594 A1 WO 2007110515 A2			03-06-2009 17-12-2008 05-10-2007 03-09-2009 12-01-2009 05-03-2009 04-10-2007