

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 26.04.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.11.24 Bulletin 24/44.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

60 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) : DE MOUSTIER Edouard, DROUIN
Alexis et GUERIN Rénaud.

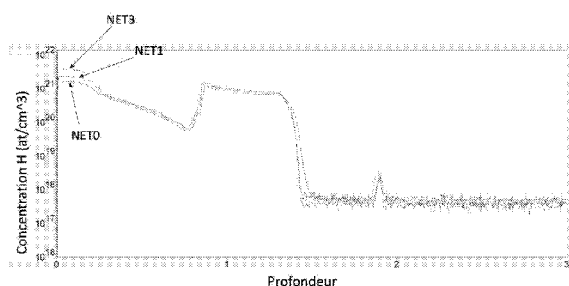
73 Titulaire(s) : SOITEC Société anonyme à conseil
d'administration.

74 Mandataire(s) : IP TRUST.

54 PROCÉDE DE PREPARATION D'UNE COUCHE MINCE EN MATERIAU FERROELECTRIQUE.

57 L'invention concerne un procédé de préparation d'une
couche mince monodomaine (3') en matériau ferroélec-
trique, le procédé comprenant, entre une étape de fracture
d'un substrat donneur (1) au niveau d'un plan de fragilisa-
tion (2) pour former une couche première couche (3) et une
séquence de finition de la première couche (3), l'application
d'un traitement de la face libre (8) de la première couche (3)
pour produire une concentration d'hydrogène supérieure
à 2.0 E21 at/cm³ dans une épaisseur superficielle de la
première couche (3).

Figure 3



Description

Titre de l'invention : PROCEDE DE PREPARATION D'UNE COUCHE MINCE EN MATERIAU FERROELECTRIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

[0001] La présente invention concerne un procédé de préparation d'une couche mince en matériau ferroélectrique. Plus particulièrement, elle concerne un procédé de préparation permettant de préserver le caractère monodomaine du matériau ferroélectrique dans la couche mince du produit final. Ce procédé de préparation est utilisé, par exemple, dans les domaines de la microélectronique, de la micromécanique, de la photonique...

ARRIERE PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION

[0002] En préambule 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. On appelle domaine ferroélectrique, chaque région d'un seul tenant du matériau dans lequel la polarisation est uniforme (tous les moments dipolaires sont alignés parallèlement les uns aux autres suivant une direction donnée). Un matériau ferroélectrique peut donc être caractérisé de « monodomaine » dans le cas où ce matériau est constitué d'une seule région dans laquelle la polarisation est uniforme ou de « multidomaine » dans le cas où le matériau ferroélectrique comprend une pluralité de régions présentant des polarités pouvant être différentes.

[0003] La présente invention concerne plus particulièrement la préparation d'une couche mince ferroélectrique obtenue par l'application de la technologie Smart Cut™ selon laquelle une couche mince est prélevée d'un substrat massif en matériau ferroélectrique par fracture au niveau d'une zone fragile (ou plan de fragilisation) formée dans le substrat massif par implantation d'espèces dites « légères », telles que de l'hélium ou de l'hydrogène. On pourra trouver un exemple particulier de mise en œuvre de ce procédé dans le document EP3646374B1.

[0004] Selon ce procédé, et après l'étape de prélèvement de la couche, il est souvent nécessaire de lui appliquer des traitements visant à améliorer son état de surface, sa qualité cristalline ou d'en modifier son épaisseur. La demanderesse a toutefois observé que ces étapes de préparation, lorsqu'elles étaient appliquées à une couche mince ferroélectrique reportée sur un support de silicium, pouvaient conduire à la formation d'une pluralité de domaines ferroélectriques au sein de la couche mince, lui attribuant ainsi un caractère multidomaine.

[0005] Une telle caractéristique rend la couche impropre à son utilisation, car elle affecte les

performances des dispositifs qui sont appelés à être formés sur/dans la couche mince, comme par exemple des dispositifs acoustiques à ondes de surface (SAW).

- [0006] Le document WO2020200986 révèle que la formation des domaines ferroélectriques dans une portion superficielle de la couche est provoquée par l'existence de gradients de concentration d'hydrogène dans la couche mince lors de l'application d'un traitement thermique. Cet hydrogène peut notamment correspondre aux espèces légères implantées dans le substrat massif afin d'y former la zone de fragilisation permettant d'y prélever la couche mince. La portion superficielle peut présenter une épaisseur de l'ordre de 150 nm à 200nm ou plus. Pour restaurer de manière pérenne le caractère monodomaine de la couche mince, ce document recommande d'amincir la couche mince ferroélectrique après l'application d'un tel traitement thermique.
- [0007] Cet amincissement peut notamment être réalisé par le polissage mécano-chimique de la couche, mais l'enlèvement d'une épaisseur relativement importante de matériaux par polissage tend à détériorer l'uniformité d'épaisseur de cette couche. A titre d'exemple, l'enlèvement d'une épaisseur de l'ordre de 400nm conduit à former une couche dont l'uniformité d'épaisseur (c'est-à-dire la différence entre l'épaisseur la plus grande et l'épaisseur la plus fine lorsque cette mesure d'épaisseur est réalisée, par exemple par réflectométrie ou ellipsométrie, en de multiples points de mesure sur toute l'étendue de la couche) est de l'ordre de 100nm. Cette variabilité d'épaisseur n'est pas acceptable, car elle ne permet pas de fabriquer collectivement, à partir d'une telle couche, des dispositifs ayant tous les caractéristiques requises.
- [0008] Des alternatives existent à l'amincissement par polissage mécano-chimique. On peut notamment envisager d'amincir la couche mince ferroélectrique par gravure ionique, par exemple par gravure par ions réactifs (ou gravure RIE pour « reactive ion etching » selon l'expression anglo-saxonne usuellement employée). La RIE est un type de gravure sèche qui utilise un plasma d'ions chimiquement réactifs pour enlever le matériau superficiel d'une plaquette. Le plasma est généré sous faible pression par un champ électromagnétique. Les ions à haute énergie du plasma attaquent la surface de la couche et réagissent avec elle pour la pulvériser, et ainsi l'amincir progressivement. Une telle approche est notamment décrite dans le document déposé sous le numéro FR2111960
- [0009] Toutefois, et qu'elle soit mise en œuvre par polissage mécano-chimique ou par gravure ionique, l'élimination d'une épaisseur relativement importante de matériau pour faire disparaître la portion superficielle multi-domaine de la couche prélevée forme un inconvénient des procédés de l'état de la technique, car cette étape tend à rendre le procédé de fabrication plus long et plus complexe à mettre en œuvre.
- [0010] Cette étape d'élimination impose également de prélever une couche présentant une épaisseur relativement importante dans le substrat massif en matériau ferroélectrique,

ce qui nécessite d'implanter avec une énergie importante les espèces légères. Au-delà d'une certaine épaisseur seuil, l'énergie nécessaire pour définir la couche prélevée n'est pas accessible aux équipements d'implantation existants. Un procédé préparation d'une couche mince monodomaine en matériau ferroélectrique de l'état de la technique présente donc des limitations qu'il serait souhaitable de repousser.

OBJET DE L'INVENTION

[0011] Un but de l'invention est de proposer un procédé de préparation d'une couche mince de matériau ferroélectrique adressant en partie au moins les limitations précitées. Plus particulièrement, un but de l'invention est de proposer un procédé préparation d'une couche mince de matériau ferroélectrique plus simple à mettre en œuvre que les procédés de l'état de la technique. Un autre but de l'invention est de proposer un procédé d'amincissement d'une couche mince obtenue par détachement au niveau d'un plan de fragilisation d'un substrat donneur, dans lequel l'épaisseur de matériaux éliminée pour faire disparaître la portion superficielle multi-domaine de la couche prélevée est plus réduite que l'épaisseur éliminée dans les procédés de l'état de la technique.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0012] En vue de la réalisation de l'un de ces buts, l'objet de l'invention propose Procédé de préparation d'une couche mince monodomaine en matériau ferroélectrique, le procédé comprenant :

- une étape d'implantation d'espèces dites « légères » dans une première face d'un substrat donneur ferroélectrique pour former un plan de fragilisation et définir une première couche entre le plan de fragilisation et la première face du substrat donneur ;
- une étape d'assemblage de la première face du substrat donneur à un support pour former un assemblage intermédiaire ;
- une étape de fracture de l'assemblage intermédiaire, comprenant un premier traitement thermique, cette étape conduisant à la fracture du substrat donneur au niveau du plan de fragilisation et à la formation d'une face libre de la première couche ;
- une séquence de finition de la première couche comprenant une étape de recuit comportant un deuxième traitement thermique et, après l'étape de recuit, une étape d'amincissement de la première couche pour former la couche mince monodomaine.

[0013] Selon l'invention, le procédé de préparation comprend, entre l'étape de fracture et la séquence de finition, l'application d'un traitement de la face libre pour produire une concentration d'hydrogène supérieure à 2.0×10^{21} at/cm³ dans une épaisseur super-

ficielle de la première couche.

[0014] Selon d'autres caractéristiques avantageuses et non limitatives de l'invention, prises seules ou selon toute combinaison techniquement réalisable :

- l'épaisseur superficielle, dans laquelle la concentration d'hydrogène est supérieure à $2.0 \text{ E}21 \text{ at/cm}^3$, est supérieure ou égale à 100 nm ;
- l'épaisseur superficielle est supérieure ou égale à 200 nm ;
- le traitement de la face libre introduit une dose d'hydrogène supérieure ou égale à $2.0 \text{ E}16 \text{ at/cm}^2$ dans la première couche ;
- le traitement de la face libre comprend l'immersion de la première couche dans une première solution présentant une température supérieure à la température ambiante ;
- la première solution comprend du SC1 et/ou du SC2 ;
- la température de la première solution est supérieure à 50°C , préférentiellement supérieure à 65°C ;
- le traitement de la face libre comprend une séquence d'étapes de nettoyage à l'aide d'une deuxième solution, les étapes de nettoyage de la séquence étant séparées les unes des autres d'un temps d'attente supérieur ou égal à 24 heures ;
- la deuxième solution comprend de l'eau désionisée, les étapes de nettoyage comprenant simultanément le brossage et la dispense d'eau désionisée sur la face libre de la première couche ;
- la deuxième solution est à température ambiante.
- la séquence d'étapes de nettoyage comprend au moins trois étapes de nettoyage, préférentiellement au moins cinq étapes de nettoyage ;
- le traitement de la face libre comprend le dépôt sur la face libre d'une couche de recouvrement présentant une concentration en hydrogène supérieure à $1.0 \text{ E}20 \text{ at/cm}^3$;
- la couche de recouvrement comprend du dioxyde de silicium, de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium ;
- la couche de recouvrement présente une épaisseur de 20nm ou plus ;
- la couche mince monodomaine est constituée d'un matériau piézoélectrique monocristallin, tel que du tantalate de lithium ou du niobate de lithium ;
- la couche mince monodomaine est constituée de niobate de lithium ;
- l'étape d'assemblage comprend la formation d'une couche diélectrique intercalaire sur la première face du substrat donneur et/ou sur le support.

Brève description des dessins

[0015] 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 lesquelles :

- [0016] [Fig.1] La [Fig.1] représente une étape de préparation d'une couche mince selon un premier mode de mis en œuvre ;
- [0017] [Fig.2] La [Fig.2] représente une étape de préparation d'une couche mince selon un second mode de mis en œuvre ;
- [0018] [Fig.3] La [Fig.3] est un graphe d'une analyse d'une couche prélevée ;
- [0019] [Fig.4] La [Fig.4] représente un procédé de préparation conforme à l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- [0020] L'invention concerne un procédé de préparation d'une couche mince monodomaine 3 en un matériau ferroélectrique transférée d'un substrat donneur 1 monocristallin sur un substrat support 7 par une technique de transfert incluant une implantation d'espèces légères dans un substrat donneur 1. Plusieurs modes de réalisation de cette étape de fourniture d'une couche mince existent.
- [0021] Suivant un premier mode de réalisation, représenté sur les figures 1A à 1F, le substrat donneur 1 est composé d'un bloc massif, monocristallin et monodomaine de matériau ferroélectrique, par exemple de LiTaO_3 , LiNbO_3 , LiAlO_3 , BaTiO_3 , PbZrTiO_3 , KNbO_3 , BaZrO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 ou de KTaO_3 . Le substrat donneur 1 peut prendre la forme d'une plaquette, circulaire, de dimension normalisée, par exemple de 150 mm ou 200 mm de diamètre. Mais l'invention n'est nullement limitée à ces dimensions ou à cette forme. Le substrat donneur peut avoir été prélevé d'un lingot de matériaux ferroélectrique, ce prélèvement ayant été réalisé de manière à ce que le substrat donneur 1 présente une orientation cristalline prédéterminée. L'orientation est choisie en fonction de l'application visée. Ainsi, il est usuel de choisir une orientation comprise entre 30° et 60°RY , ou entre 40° et 50°RY , dans le cas où l'on souhaite exploiter les propriétés d'une couche mince en LiTaO_3 pour former un filtre SAW. Mais l'invention n'est nullement limitée à une orientation cristalline particulière.
- [0022] Quelle que soit l'orientation cristalline du substrat donneur 1, le procédé comprend l'introduction dans le substrat donneur 1 d'au moins une espèce dite « légère », notamment des espèces choisies parmi les gaz inertes ou l'hydrogène. Cette introduction peut correspondre à une implantation, c'est-à-dire un bombardement ionique d'une face plane 4 du substrat donneur 1 par des espèces légères telles que des ions d'hydrogène et/ou d'hélium.
- [0023] De façon connue en soi, et comme cela est représenté sur la figure 1B, les ions implantés ont pour but de former un plan de fragilisation 2 délimitant une première couche 3 de matériau ferroélectrique à transférer qui est située du côté de la face plane 4 et une autre partie 5 formant le reste du substrat.
- [0024] 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. Dans le cas d'un substrat donneur 1 en LiTaO₃, on pourra ainsi choisir d'implanter une dose d'hydrogène comprise entre 1^E16 et 5^E17 at/cm² avec une énergie comprise entre 30 et 300keV pour délimiter une première couche 3 de l'ordre de 200 à 2000 nm.

- [0025] Dans une étape suivante, représentée sur la figure 1C, on assemble la face plane 4 du substrat donneur 1 avec une face 6 d'un substrat support 7. Le substrat support 7 peut présenter la même dimension et la même forme que celles du substrat donneur 1. Pour des raisons de disponibilité et de coût, le substrat support 7 est une plaquette de silicium, monocristallin ou polycristallin. Mais plus généralement, le substrat support 7 peut être constitué de tout matériau, par exemple du silicium, du saphir ou du verre, et présenter toute forme.
- [0026] Dans un mode de mis en œuvre particulier, le substrat support comprend un substrat de base 7b, par exemple en silicium monocristallin, sur lequel est disposé une couche de piégeage de charges 7a. Le substrat de base 7b peut présenter une résistivité élevée, supérieure à 1000 ohms.cm ou plus conventionnelle, inférieure à 1000 ohms.cm. La couche de piégeage de charges 7a, comme cela est bien connu en soi, peut être formée d'une couche en silicium polycristallin, et présenter une épaisseur typiquement comprise entre 500nm et 10 microns.
- [0027] Préalablement à l'étape d'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 exemple par plasma.
- [0028] L'étape d'assemblage peut correspondre à la mise en contact intime du substrat donneur 1 avec le substrat support 7 par adhésion moléculaire et/ou collage électrostatique. Optionnellement, pour faciliter l'assemblage des deux substrats 1,7 notamment lorsqu'ils sont assemblés par collage direct, au moins une couche intercalaire amorphe peut être formée préalablement à l'assemblage, soit sur la face plane 4 du substrat donneur 1, soit sur la face plane 6 à assembler du substrat support 7, soit sur les deux. Cette couche intercalaire est par exemple constituée d'oxyde de silicium, de nitrure de silicium, d'oxynitrure de silicium. Elle peut présenter une épaisseur comprise entre quelques nanomètres et quelques microns.
- [0029] On privilégiera une couche intercalaire présentant une faible concentration en hydrogène ou faisant barrière à la diffusion d'hydrogène pour suivre les enseignements du document WO2020200986 et éviter ainsi la formation d'une zone multi-domaine à l'interface entre la première couche 3 et la couche intercalaire amorphe, du côté de la seconde face de la première couche 3. La couche intercalaire peut être élaborée selon les différentes techniques connues de l'état de l'art, tels des traitements thermiques d'oxydation ou de nitruration, des dépôts chimiques (PECVD, LPCVD...), etc.

- [0030] A l'issue de cette étape d'assemblage, on dispose d'un ensemble comprenant les deux substrats associés, la face plane 6 du substrat support 7 adhérent à la face plane 4 du substrat donneur 1.
- [0031] L'ensemble est alors traité pour détacher la première couche 3 de matériau ferroélectrique du substrat donneur 1, par exemple par clivage au niveau du plan de fragilisation 2.
- [0032] Cette étape de détachement peut ainsi comprendre l'application à l'ensemble d'un traitement thermique dans une gamme de température de l'ordre de 80°C à 300° pour permettre le transfert de la première couche 3 sur le substrat support 7. 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 au niveau du plan de fragilisation 2.
- [0033] A la suite de cette étape de détachement, on obtient la structure 9 représentée à la figure 1D. Cette structure 9 comprend la première couche 3 de matériau ferroélectrique monocristallin comprenant une première face libre 8 et une deuxième face 4 disposée sur le substrat support 7.
- [0034] Les figures 2A à 2F représentent un deuxième mode de mise en œuvre conduisant à fournir cette même structure 9. Ce deuxième mode de réalisation est particulièrement adapté à la réalisation d'une structure 9 hétérogène, dans laquelle la première couche 3 présente un coefficient de dilatation thermique (dans le plan principal définissant cette couche) bien différent de celui du support 7, par exemple présentant une différence de plus de 10% (à température ambiante).
- [0035] Ce deuxième mode de mise en œuvre diffère principalement du premier mode de mise en œuvre par la nature du substrat donneur 1. Par souci de concision, on ne présente donc ici que les éléments de ce deuxième mode de mise en œuvre se différenciant du premier, toutes les autres caractéristiques du premier mode de réalisation pouvant donc être prévues.
- [0036] En référence à la figure 2A, le substrat donneur 1 est dans ce cas composé d'une couche épaisse de matériau ferroélectrique 1a, possédant les mêmes propriétés que celles décrites pour le bloc massif de matériaux ferroélectrique en relation avec le premier mode de réalisation, et d'un substrat manipulateur 1b.
- [0037] Le substrat manipulateur 1b est avantageusement constitué d'un matériau (ou d'une pluralité de matériaux) lui conférant un coefficient de dilatation thermique proche de celui composant le substrat support 7. Par « proche », on signifie que la différence de coefficient de dilatation thermique du substrat manipulateur 1b et de celui du support est moindre, en valeur absolue, que la différence de dilatation thermique du bloc massif du matériau ferroélectrique et de celui du substrat support 7.
- [0038] Préférentiellement, le substrat manipulateur 1b et le substrat support présentent un

coefficient de dilatation thermique identique. Lors de l'assemblage du substrat donneur 1 et du support 7, on forme un ensemble apte à supporter un traitement thermique à une température relativement élevée. Pour des raisons de simplicité de mise en œuvre, cela peut être obtenu en choisissant le substrat manipulateur 1b pour qu'il soit constitué du même matériau que celui du substrat support 7.

- [0039] Pour former le substrat donneur 1 de ce mode de réalisation, on assemble préalablement un bloc massif de matériau ferroélectrique avec le substrat manipulateur 1a, par exemple selon une technique de collage par adhésion moléculaire telle que cela a été décrit préalablement ou à l'aide d'une couche adhésive. Puis, on forme la couche de matériau ferroélectrique 1a par amincissement, par exemple par meulage et/ou polissage mécano-chimique et/ou gravure. Avant l'assemblage on peut avoir prévu la formation d'une couche d'adhésion (par exemple par dépôt d'oxyde de silicium et/ou de nitrure de silicium, d'une couche adhésive par exemple un polymère) sur l'une et/ou l'autre des faces mises en contact. 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 renforcer suffisamment l'énergie de collage pour permettre l'étape suivante d'amincissement.
- [0040] Le substrat manipulateur 1b est choisi pour présenter une épaisseur sensiblement équivalente à celle du substrat support 7. L'étape d'amincissement est conduite de telle sorte que la couche épaisse 1a présente une épaisseur suffisamment faible pour que les contraintes générées lors des traitements thermiques appliqués dans la suite du procédé soient d'intensité réduite. Dans le même temps, cette épaisseur est suffisamment importante pour pouvoir y prélever la couche première couche 3, ou une pluralité de telles couches. Cette épaisseur peut par exemple être comprise entre 5 et 400 microns.
- [0041] Les étapes suivantes du procédé de ce second mode de mise en œuvre sont équivalentes à celles des étapes décrites dans le premier mode de réalisation. On procède à l'implantation d'espèces légères au sein de la couche épaisse 1a pour générer un plan de fragilisation 2 qui marque la séparation de la couche mince 3 du reste 5 du substrat donneur 1, comme cela est représenté sur la figure 2B. Cette étape est suivie de l'étape d'assemblage du substrat donneur 1 sur le substrat support 7, tel que cela est représenté sur la figure 2C. On détache ensuite la première couche 3 du reste du substrat 5 pour obtenir la structure 9 représentée sur la figure 2D.
- [0042] Ce mode de mise en œuvre est avantageux en ce que l'assemblage formé du substrat donneur 1 et du support 7 peut être exposé à une température bien plus élevée que celle appliquée dans le cadre du premier mode de mise en œuvre, sans risque de fracture incontrôlée de l'un des substrats ou de délamination du substrat donneur 1 de la couche mince 3. La structure équilibrée, en termes de coefficient de dilatation thermique de cet assemblage, permet ainsi de faciliter l'étape de détachement de la première couche 3

en exposant l'assemblage à une température relativement élevée, par exemple comprise entre 100 et 500 °C.

- [0043] Quel que soit le mode de mise en œuvre choisi, et comme cela a été précisé en introduction de cette demande, des étapes de finition de la première couche 3 sont ensuite nécessaires pour améliorer sa qualité cristalline et de surface, et fournir une couche mince 3' dont l'épaisseur correspond à, ou s'approche de, une épaisseur cible. Ces étapes de finition, représentées schématiquement sur la figure 1E et la figure 2E, visent notamment à éliminer une couche superficielle écrouie et rugueuse, résultant du clivage et du détachement de la couche mince 3 du reste du substrat donneur.
- [0044] Comme cela est exposé dans le document WO2020200986, on applique tout d'abord une étape de traitement thermique à la première couche 3 prélevée. Ce traitement thermique permet de guérir des défauts cristallins présents dans cette couche 3, voire même à réduire la rugosité de sa face libre 8. En outre, il contribue à consolider son adhésion au support 7. Le traitement thermique porte la structure à une température comprise entre 300°C et la température de Curie du matériau ferroélectrique pendant une durée comprise entre 30 minutes et 10h heures. Ce traitement thermique est préférentiellement réalisé en exposant la face libre de la première couche 3 à une atmosphère gazeuse oxydante ou neutre, c'est-à-dire sans recouvrir cette face de la couche mince d'une couche de protection.
- [0045] Pour éviter toute ambiguïté, on souligne que l'étape de traitement thermique de finition est bien distincte du traitement thermique de fracture appliquée à la structure assemblée. Elle est notamment réalisée dans un équipement différent de celui utilisé pour appliquer le traitement thermique de fracture.
- [0046] Un procédé conforme à l'invention comporte également, après le traitement thermique de finition, une étape d'amincissement de la première couche mince. Cette étape vise notamment à éliminer la portion superficielle multi-domaine de la première couche 3, cette portion ayant été créée au cours de l'étape précédente de traitement thermique. Elle vise également à fournir une couche mince mono-domaine 3' dont l'épaisseur correspond à une épaisseur cible, comme cela a été évoqué précédemment. Cet amincissement peut, d'une manière générale, correspondre au polissage de la première face libre 8 de la couche mince 3, par exemple par des techniques d'amincissement mécanique, mécano-chimique. Il peut s'agir également d'un amincissement réalisé par gravure ionique, par exemple par gravure par ions réactifs.
- [0047] Dans tous les cas, cet amincissement conduit à éliminer au moins l'épaisseur de la portion multi-domaine de la première couche 3, cette épaisseur étant typiquement de l'ordre de 150nm au moins, ce qui entraîne les inconvénients présentés dans l'introduction de cette demande. Les figures 1F et 2F représentent la structure 9 obtenue à l'issue de ces traitements, une couche mince mono-domaine 3' étant

disposée sur le support 7.

- [0048] Pour caractériser l'épaisseur de la portion superficielle multi-domaine il est usuel d'inspecter un échantillon de cette couche par microscopie électronique en transmission. Cette technique d'inspection permet de visualiser et de distinguer, dans la coupe de l'échantillon, la portion superficielle multi-domaine et la portion mono-domaine sous-jacente. Toutefois, l'étendue de cette vue reste limitée à des champs d'inspection de quelques centaines de microns de côté, ce qui n'est pas entièrement représentatif de la qualité de la première couche 3 sur toute son étendue. C'est également une technique longue et complexe à déployer.
- [0049] Pour contourner ce problème d'analyse, la demanderesse a développé une technique de caractérisation plus rapide et permettant d'évaluer plus globalement l'épaisseur de la portion multi-domaine.
- [0050] Cette technique comprend une première étape consistant à procéder à un enlèvement d'une épaisseur déterminée de la première couche 3 (par exemple 125nm) par polissage mécano-chimique. A la suite de cette première étape, on procède à une mesure de la topographie de la face révélée : une forte topographie témoigne de la qualité multi-domaine du matériau dont la face est exposée et, au contraire, une faible topographie témoigne de la qualité mono-domaine du matériau dont la face est révélée. La mesure de topographie peut être réalisée par mesure par force atomique (AFM) sur des champs de mesure de 5 micromètres sur 5 micromètres. Dans le cadre de la présente description, on désignera par « forte topographie » une surface présentant une rugosité supérieure ou égale à 10 nm en mesure crête à creux (« Peak to Valley » selon l'expression anglo-saxonne) et inversement on désignera par « faible topographie » une surface présentant une rugosité inférieure à 10nm en mesure crête à creux.
- [0051] La vitesse de la gravure chimique ou physico-chimique de la couche mince 3 se produisant pendant l'étape de polissage est rendu variable par la nature de la polarité du matériau piézoélectrique éliminé : le côté Z- de cette couche se grave beaucoup plus vite que le côté Z+. En conséquence le polissage d'une couche monodomaine présentera une topographie de surface bien plus faible que le polissage d'une couche multi-domaine.
- [0052] Aussi, selon la technique de caractérisation proposée, en évaluant la topographie de la face exposée de la couche mince après que celle-ci ait été amincie d'une épaisseur déterminée, il est possible de déterminer très simplement si la couche multi-domaine s'étendait sur une profondeur supérieure à l'épaisseur déterminée (révélée par une topographie importante) ou si elle s'étendait sur une épaisseur inférieure à l'épaisseur déterminée (révélée par une topographie faible). Cette caractérisation un peu grossière de l'épaisseur multi-domaine permet néanmoins d'avoir une appréciation globale de cette épaisseur en répétant la mesure de topographie sur une pluralité d'emplacements

échantillonnant toute l'étendue de cette couche.

- [0053] A l'aide de cette technique de caractérisation globale et rapide à mettre en œuvre, et en choisissant une épaisseur déterminée de 125nm, la demanderesse a pu réaliser que le procédé de préparation d'une couche mince 3 en un matériau ferroélectrique qui vient d'être présenté (selon deux modes de mise en œuvre différents) conduit à former, après l'étape de traitement thermique couche mince 3 transférée et avant l'étape d'aminçissement, une couche superficielle multi-domaine d'au moins 125nm.
- [0054] Dans la recherche de solution visant à réduire l'épaisseur de cette portion superficielle multi-domaine, la demanderesse a découvert de manière tout à fait étonnante que l'introduction d'une dose d'hydrogène suffisante dans une épaisseur superficielle de la première couche 3, avant l'application du l'étape de traitement thermique de cette couche 3, avait tendance à réduire l'épaisseur de la portion superficielle multi-domaine qui se révèle pendant ce traitement thermique.
- [0055] Cette découverte résulte des expérimentations qui ont été menées et qui ont consisté à appliquer, directement après l'étape de fracture d'une première couche en tantalate de lithium, un traitement intercalaire de la face libre 8 de la première couche mince. Après cette étape intercalaire, on a appliqué le traitement thermique conduisant à développer la portion superficielle multi-domaine, que l'on a caractérisé à l'aide de la technique exposée précédemment, en réduisant l'épaisseur de la première couche de 125nm par polissage puis en mesurant sa topographie.
- [0056] Ces expérimentations ont comporté la liste suivante de traitements intercalaires de la première couche 3 :
- Nettoyage 1 : nettoyage de la face libre 8 de la première couche mince par brossage et dispense d'eau désionisée à température ambiante. La caractérisation de la couche après traitement thermique a révélé une épaisseur de la portion superficielle multi-domaine supérieure à 125nm.
 - Nettoyage 2 : nettoyage de la face libre de la couche mince 3 par immersion successive dans des bains d'eau désionisée, de SC1, de SC2, tous à température ambiante. La caractérisation de la couche après traitement thermique a révélé une épaisseur de la portion superficielle multi-domaine supérieure 125nm.
 - Nettoyage 3 : nettoyage de la face libre par immersion successive dans des bains d'eau désionisée, de SC1, de SC2, la solution de SC1 étant portée cette fois-ci à 70°C. La caractérisation de la couche après traitement thermique a révélé une épaisseur de la portion superficielle multi-domaine inférieure à 125nm.
- [0057] Pour tenter de comprendre la raison de ce phénomène, la demanderesse a procédé à des mesures SIMS (spectrométrie de masse à ions secondaires) de la première couche

3 pour déterminer le profil, selon la profondeur de la première couche, de concentration en hydrogène. On a ainsi représenté sur la [Fig.3] le profil de concentration en hydrogène de la première couche 3 directement après fracture (sans application de nettoyage – NET0), après l'application du nettoyage 1 (NET1) et après l'application du nettoyage 3 (NET3). On observe une zone superficielle riche en hydrogène dont l'épaisseur est de l'ordre de 200 nm. L'application du nettoyage 3 (qui conduit à limiter l'épaisseur de la portion superficielle multi-domaine) produit une concentration d'hydrogène dans la zone superficielle de l'ordre de $3.0 \text{ E}21 \text{ at/cm}^3$ alors qu'elle n'excède pas la concentration de $1.0 \text{ E}21 \text{ at/cm}^3$ dans les autres cas.

[0058] En traitant ces données de concentration d'hydrogène, on note que le nettoyage 1 introduit dans la première couche 3 une dose d'hydrogène de $1,4 \text{ E}16 \text{ at/cm}^2$ sans toutefois permettre de réduire l'épaisseur de la portion multi-domaine superficielle sous les 125 nm. Le nettoyage 3, quant à lui, permet d'introduire une dose d'hydrogène de $4,3 \text{ E}16 \text{ at/cm}^2$ et de réduire l'épaisseur de la portion multi-domaine sous les 125 nm.

[0059] Ces résultats préliminaires tendant à lier l'épaisseur de la portion multi-domaine superficielle à la concentration d'hydrogène dans la première couche 3 ont été confirmés par d'autres mesures expérimentales.

[0060] Selon l'une d'entre elles, l'application d'un traitement de la face libre de la couche mince 3 a consisté en l'application d'une séquence de 5 étapes de nettoyage à l'aide d'une solution d'eau désionisée, les étapes de nettoyage étant séparées les unes des autres d'un temps d'attente supérieur ou égal à 24h. La solution était à la température ambiante. Ce traitement a conduit à une épaisseur multi-domaine inférieure à 125nm, à partir du 3e nettoyage de la séquence.

[0061] Ces étapes de nettoyage ont pour effet d'éliminer une fine couche superficielle de Li_2CO_3 sur la couche mince 3 obtenue directement après l'étape de fracture. Sa formation semble être favorisée par les conditions particulières dans lesquelles s'effectue l'étape de fracture. La présence des espèces légères, hydrogène et/ou hélium, et la température modérée à laquelle intervient la fracture semblent rendre le lithium de la couche mince 3 particulièrement mobile et la surface de cette couche 3 particulièrement réactive. Cette épaisseur superficielle de Li_2CO_3 présente une épaisseur de l'ordre du nanomètre, voire plus. Elle est stable dans le temps, c'est-à-dire qu'elle n'évolue pas en consistance ou en épaisseur lorsque la couche mince 3 est maintenue exposée à l'atmosphère. Cette épaisseur superficielle de Li_2CO_3 est toutefois relativement fragile, et la demanderesse a observé qu'elle pouvait être éliminée par un simple nettoyage par voie humide. La demanderesse a également observé que la couche mince 3, nettoyée et dépourvue de son épaisseur superficielle de Li_2CO_3 , restait particulièrement réactive. En maintenant la face libre de la couche mince 3

exposée à l'atmosphère pendant une durée de temps étendu, des dendrites amorphes, riches en lithium et en hydrogène (et d'autres espèces présentes dans l'atmosphère tel que du chlore ou du fluor) nucléent et se développent à nouveau. En faisant se succéder des étapes de nettoyage séparées les unes des autres d'une durée suffisante, on tend à dépléter une épaisseur superficielle de la couche mince 3 de son lithium (qui migre et s'accumule en surface) et, dans le même temps à introduire des éléments d'hydrogène en remplacement. Lorsqu'une dose suffisante d'hydrogène a été introduite dans la couche mince 3, le traitement thermique appliquée à cette couche conduit à former une épaisseur multi-domaine plus faible que 125 nm, ce qui confirme l'hypothèse qu'une augmentation de la concentration en hydrogène dans une épaisseur superficielle de la couche mince 3 tend à réduire l'épaisseur de la portion multi-domaine superficielle induite par le traitement thermique de la séquence de finition de cette couche.

- [0062] Selon une dernière mesure expérimentale, on a formé par dépôt PECVD sur la couche mince 3, une épaisseur de 30nm d'oxyde de silicium riche en hydrogène. Puis on a procédé au recuit de la séquence de finition, ce qui a conduit à injecter par diffusion une dose importante d'hydrogène dans la couche mince 3. La caractérisation de cette couche mince 3, après retrait de la couche d'oxyde de silicium, a montré que l'épaisseur de la couche multi-domaine était inférieure à 125nm.
- [0063] La demanderesse a conclu de ces expériences qu'un traitement de la face libre de la première couche 3 visant à former une concentration d'hydrogène élevée dans une épaisseur superficielle de cette couche, par exemple supérieure à 2.0×10^{21} at/cm³ dans une épaisseur superficielle de 100nm ou 200 nm, permettait de réduire l'épaisseur de la portion multi-domaine superficielle de manière significative.
- [0064] Avantagusement, le traitement de la face libre conduit à introduire une dose d'hydrogène supérieure ou égale à 2.0×10^{16} at/cm² dans la première couche 3.
- [0065] Dans ces conditions, l'épaisseur de la portion multi-domaine superficielle révélée par le traitement thermique de la séquence de finition est plus petite que 125nm.
- [0066] L'invention met donc à profit ces résultats pour proposer un procédé de préparation d'une couche mince mono-domaine 3'. Ce procédé est représenté schématiquement sur la [Fig.4]. Il reprend toutes les étapes exposées en relation avec la description des figures 1A à 1E, 2A à 2E. En particulier, ce procédé comprend :
- une étape d'implantation d'espèces dites « légères » dans une première face 4 d'un substrat donneur 1 ferroélectrique pour former un plan de fragilisation 2 et définir une première couche 3 entre le plan de fragilisation 2 et la première face 4 du substrat donneur 1;
 - une étape d'assemblage de la première face 4 du substrat donneur 1 à un support 7 pour former un assemblage intermédiaire ;
 - une étape de fracture de l'assemblage intermédiaire, comprenant un premier

traitement thermique, cette étape conduisant à la fracture du substrat donneur 1 au niveau du plan de fragilisation 2 et à la formation d'une face libre 8 de la première couche 3 ;

- une séquence de finition de la première couche 3 comprenant une étape de recuit comportant un deuxième traitement thermique et, après l'étape de recuit, une étape d'aminçissement de la première couche 3 pour former la couche mince monodomaine 3'.

[0067] Selon l'invention le procédé de préparation comporte, entre l'étape de fracture et la séquence de finition, l'application d'un traitement de la face libre 8 de la première couche pour produire une concentration d'hydrogène supérieure à 2.0 E21 at/cm^3 dans une épaisseur superficielle de la première couche 3.

[0068] Cette épaisseur superficielle de la première couche, riche en hydrogène, peut présenter une épaisseur au moins égale à 100nm depuis la face libre 8 de cette première couche. Avantageusement, elle présente une épaisseur au moins égale à 200nm.

[0069] La concentration d'hydrogène peut être obtenue en choisissant le traitement de la face libre pour que ce traitement introduise une dose d'hydrogène supérieure ou égale à 2.0 E16 at/cm^2 dans la première couche 3.

[0070] Selon une première approche, le traitement de la face libre 8 comprend l'immersion de la première couche 3 dans une première solution présentant une température supérieure à la température ambiante, par exemple supérieure à 50°C , préférentiellement supérieure ou égale à 65°C . Cette première solution peut être ou comprendre du SC1. Le traitement de la première couche peut notamment correspondre à un nettoyage du type RCA, composé comme cela est bien connu en soi d'une séquence formée par immersion successive de la structure comportant la première couche 3 dans des bains d'eau déionisé, de SC1, de SC2. Lorsque le traitement de la face libre de l'invention est mis en œuvre par un tel nettoyage de type RCA, la température du bain de SC1 dans lequel est immergée la structure est supérieure à l'ambiante.

[0071] Selon une autre approche, le traitement de la face libre 8 comprend une séquence d'étapes de nettoyage à l'aide d'une deuxième solution, les étapes de nettoyage étant séparées les unes des autres d'un temps d'attente supérieur ou égal à 24h. Les étapes de nettoyages peuvent correspondre au brossage de la face libre 8 et, simultanément, à la dispense d'eau désionisée sur la face libre 8 de la première couche 3, l'eau désionisée formant alors la deuxième solution utilisée pendant les étapes de nettoyage. Cette deuxième solution peut être à température ambiante ou portée à une température supérieure à la température ambiante.

[0072] Avantageusement, la séquence d'étapes de nettoyage comprend au moins trois étapes de nettoyage, préférentiellement au moins cinq étapes de nettoyage.

- [0073] Selon une autre approche encore, le traitement de la face libre 8 comprend le dépôt sur la face libre 8 d'une couche de recouvrement riche en hydrogène, par exemple une concentration en hydrogène supérieure à 1.0×10^{20} at/cm³. La couche de recouvrement peut notamment comprendre du dioxyde de silicium, du nitrure de silicium ou de l'oxynitrure de silicium formé par exemple, par une technique de dépôt chimique en phase vapeur à pression sous atmosphérique. Quelle que soit sa nature, la couche de recouvrement peut présenter une épaisseur de 20nm ou plus pour comporter une quantité suffisante d'hydrogène.
- [0074] En introduisant de l'hydrogène dans la première couche 3 avant d'appliquer à cette couche la séquence de finition, il est possible de réduire l'épaisseur de la portion superficielle multi-domaine révélée par cette séquence. Il est notamment possible de limiter cette épaisseur à moins de 125 nm.
- [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.
- [0076] On peut notamment appliquer un traitement de la face libre 8, entre l'étape de fracture et la séquence de finition, combinant les trois approches pris en illustration et selon toute combinaison possible.
- [0077] Le traitement de la face libre de la couche prélevée 3 peut également correspondre à tout autre traitement de cette face conduisant à introduire une dose suffisante d'hydrogène dans cette couche.

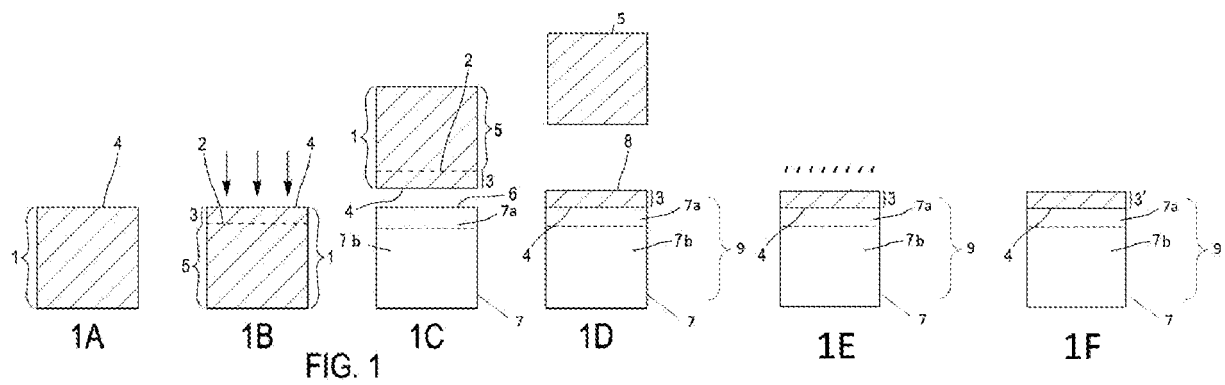
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'une couche mince monodomaine (3') en matériau ferroélectrique, le procédé comprenant :
- une étape d'implantation d'espèces dites « légères » dans une première face (4) d'un substrat donneur (1) ferroélectrique pour former un plan de fragilisation (2) et définir une première couche (3) entre le plan de fragilisation (2) et la première face (4) du substrat donneur (1) ;
 - une étape d'assemblage de la première face (4) du substrat donneur (1) à un support (7) pour former un assemblage intermédiaire ;
 - une étape de fracture de l'assemblage intermédiaire, comprenant un premier traitement thermique, cette étape conduisant à la fracture du substrat donneur (1) au niveau du plan de fragilisation (2) et à la formation d'une face libre (8) de la première couche (3) ;
 - une séquence de finition de la première couche (3) comprenant une étape de recuit comportant un deuxième traitement thermique et, après l'étape de recuit, une étape d'amincissement de la première couche (3) pour former la couche mince monodomaine (3') ;
- le procédé de préparation étant caractérisé en ce qu'il comprend, entre l'étape de fracture et la séquence de finition, l'application d'un traitement de la face libre (8) pour produire une concentration d'hydrogène supérieure à $2.0 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$ dans une épaisseur superficielle de la première couche (3).
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel l'épaisseur superficielle, dans laquelle la concentration d'hydrogène est supérieure à $2.0 \times 10^{21} \text{ at/cm}^3$, est supérieure ou égale à 100 nm.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel l'épaisseur superficielle est supérieure ou égale à 200 nm.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans lequel le traitement de la face libre (8) introduit une dose d'hydrogène supérieure ou égale à $2.0 \times 10^{16} \text{ at/cm}^2$ dans la première couche (3).
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans

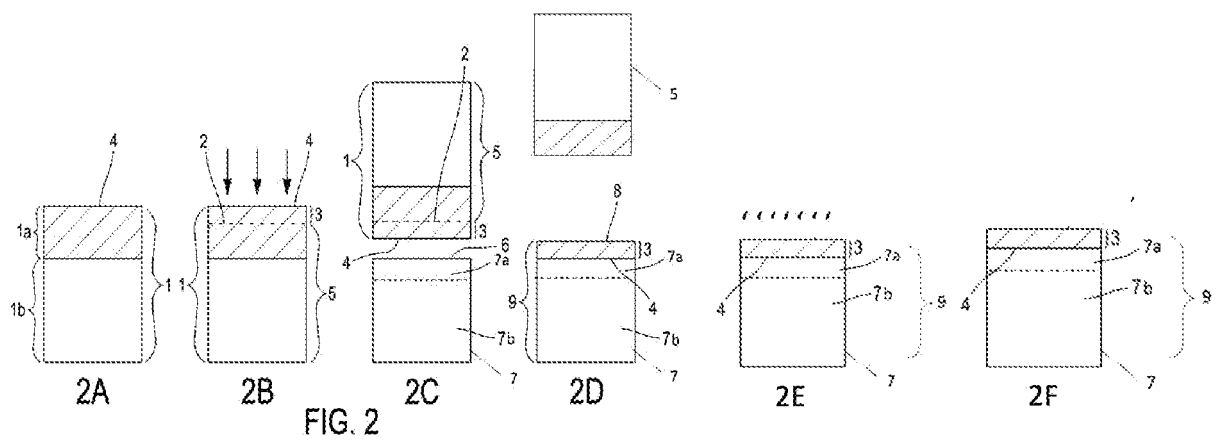
- lequel le traitement de la face libre (8) comprend l'immersion de la première couche (3) dans une première solution présentant une température supérieure à la température ambiante.
- [Revendication 6] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel la première solution comprend du SC1 et/ou du SC2.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une des deux revendications précédentes dans lequel la température de la première solution est supérieure à 50°C, préférentiellement supérieure à 65°C.
- [Revendication 8] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans lequel le traitement de la face libre (8) comprend une séquence d'étapes de nettoyage à l'aide d'une deuxième solution, les étapes de nettoyage de la séquence étant séparées les unes des autres d'un temps d'attente supérieur ou égale à 24h.
- [Revendication 9] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel la deuxième solution comprend de l'eau désionisée, les étapes de nettoyage comprenant simultanément le brossage et la dispense d'eau désionisée sur la face libre (8) de la première couche (3).
- [Revendication 10] Procédé de préparation selon l'une des deux revendications précédentes dans lequel la deuxième solution est à température ambiante.
- [Revendication 11] Procédé de préparation selon l'une des trois revendications précédentes dans lequel la séquence d'étapes de nettoyage comprend au moins trois étapes de nettoyage, préférentiellement au moins cinq étapes de nettoyage.
- [Revendication 12] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans lequel le traitement de la face libre (8) comprend le dépôt sur la face libre (8) d'une couche de recouvrement présentant une concentration en hydrogène supérieure à 1.0 E20 at/cm³.
- [Revendication 13] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel la couche de recouvrement comprend du dioxyde de silicium, de nitrure de silicium ou d'oxynitrure de silicium.
- [Revendication 14] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel la couche de recouvrement présente une épaisseur de 20nm ou plus.
- [Revendication 15] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans lequel la couche mince monodomaine (3) est constituée d'un matériau piézoélectrique monocristallin, tel que du tantalate de lithium ou du niobate de lithium.
- [Revendication 16] Procédé de préparation selon la revendication précédente dans lequel la couche mince monodomaine (3) est constituée de niobate de lithium.

[Revendication 17] Procédé de préparation selon l'une des revendications précédentes dans lequel l'étape d'assemblage comprend la formation d'une couche diélectrique intercalaire (3) sur la première face du substrat donneur (1) et/ou sur le support (7).

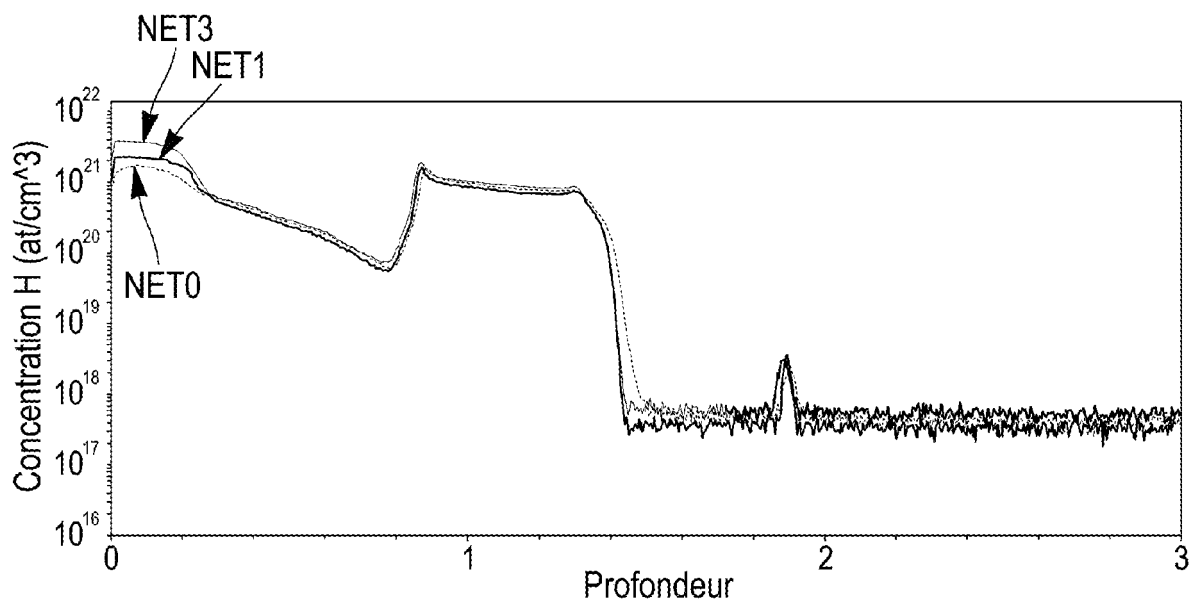
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

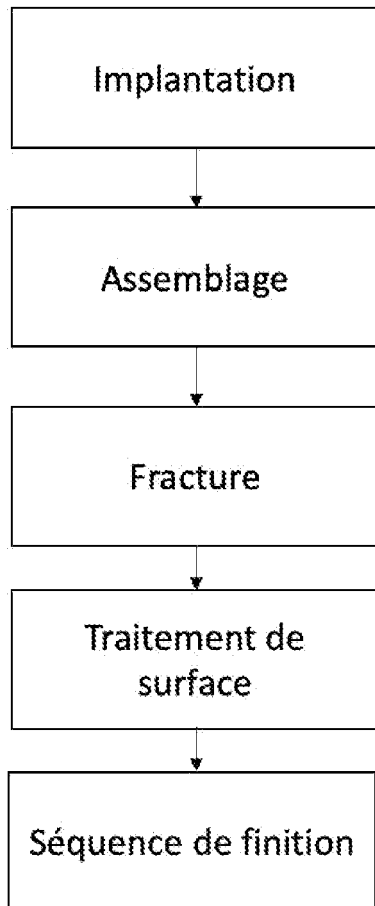


FIG. 4

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 920071
FR 2304220

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A, D	WO 2020/200986 A1 (SOITEC SILICON ON INSULATOR [FR]) 8 octobre 2020 (2020-10-08) -----	1-17	H10N 30/072 H10N 30/086 H10N 30/85
A	US 10 629 440 B2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 21 avril 2020 (2020-04-21) -----	1-17	
A	US 2022/247374 A1 (BERTRAND ISABELLE [FR] ET AL) 4 août 2022 (2022-08-04) -----	1-17	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H10N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
8 décembre 2023		Koskinen, Timo	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2304220 FA 920071**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **08-12-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2020200986 A1	08-10-2020	CN	113544869 A	22-10-2021
		EP	3948966 A1	09-02-2022
		FR	3094573 A1	02-10-2020
		JP	2022528388 A	10-06-2022
		KR	20210144772 A	30-11-2021
		SG	11202110012U A	28-10-2021
		TW	202105780 A	01-02-2021
		WO	2020200986 A1	08-10-2020

US 10629440 B2	21-04-2020	CN	108885972 A	23-11-2018
		EP	3442005 A1	13-02-2019
		JP	6563360 B2	21-08-2019
		JP	2017188550 A	12-10-2017
		KR	20180131542 A	10-12-2018
		TW	201804509 A	01-02-2018
		US	2019051525 A1	14-02-2019
		WO	2017175755 A1	12-10-2017

US 2022247374 A1	04-08-2022	CN	114127893 A	01-03-2022
		EP	3997728 A1	18-05-2022
		EP	4060715 A1	21-09-2022
		FI	3997728 T3	27-04-2023
		FR	3098642 A1	15-01-2021
		JP	2022540627 A	16-09-2022
		KR	20220032100 A	15-03-2022
		TW	202117801 A	01-05-2021
		US	2022247374 A1	04-08-2022
		WO	2021008742 A1	21-01-2021
