

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

①1 N° de publication : **3 146 242**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **23 01768**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 S 5/183 (2023.01), H 01 L 21/825, H 01 L 21/02**

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 STRUCTURE SEMI-CONDUCTRICE POUR FORMER DES DIODES LASER A CAVITE VERTICALE.

②2 Date de dépôt : 27.02.23.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 30.08.24 Bulletin 24/35.

④5 Date de la mise à disposition du public du brevet d'invention : 14.02.25 Bulletin 25/07.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche :

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) : FIGUET Christophe.

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

⑦4 Mandataire(s) : IP TRUST.

FR 3 146 242 - B1



Description

Titre de l'invention : STRUCTURE SEMI-CONDUCTRICE POUR FORMER DES DIODES LASER A CAVITE VERTICALE

DOMAINE DE L'INVENTION

- [0001] La présente invention vise le domaine des semi-conducteurs et particulièrement de l'optoélectronique. Elle concerne une structure semi-conductrice pour former une ou plusieurs diode(s) laser à cavité verticale.
- [0002] **ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE DE L'INVENTION**
- [0003] Les diodes laser à cavité verticale émettant par la surface (VCSEL pour « vertical-cavity surface-emitting laser ») connaissent un développement croissant dans les applications grand public émergentes que sont la reconnaissance faciale dans le domaine de la téléphonie mobile notamment, et la télédétection (Lidar pour « light detection and ranging ») pour l'automobile.
- [0004] Les VCSEL 100 sont élaborés à partir d'empilements de couches semi-conductrices III-V, par croissances épitaxiales successives ([Fig.1]). La composition, le dopage et l'épaisseur de chaque couche sont finement définis pour former d'une part, une région active 2 constituée d'un ou plusieurs puits quantiques permettant la génération du faisceau laser, et d'autre part, deux miroirs de Bragg 3a,3b prenant la région active 2 en sandwich et constitués d'une alternance de couches à haut et bas indices de réfraction.
- [0005] Il est connu de former l'empilement de couches pour VCSEL 100 sur un substrat massif 1, comme illustré sur la [Fig.1], par exemple en arséniure de gallium (GaAs) pour des longueurs d'onde de laser comprises entre 650nm et 1300nm, ou en phosphore d'indium (InP) pour des longueurs d'onde de laser comprises entre 1300nm et 2000nm. Ledit substrat massif 1 doit présenter une excellente qualité pour assurer la fonction de germe d'épitaxie et garantir la qualité de l'empilement de couches. Cependant, lorsque le(s) VCSEL est(sont) destiné(s) à émettre par la face arrière, c'est-à-dire que le faisceau laser va traverser le substrat massif 1, se pose la problématique d'absorption du signal par ledit substrat 1. Par exemple, un substrat GaAs de type n est classiquement utilisé comme substrat massif 1 pour élaborer l'empilement de couches pour VCSEL 100 ; un tel substrat est trop absorbant dans la gamme de longueur d'onde d'émission laser (typiquement 0,5 μ m – 1,5 μ m) pour garantir une haute performance des VCSEL 100.
- [0006] Pour adresser ce problème le document WO2021/125005 propose de réaliser un transfert de couche(s) depuis un substrat massif 1 vers un substrat support dont les propriétés sont plus adaptées aux contraintes d'émission en face arrière des VCSEL

100.

- [0007] Pour réaliser un transfert de couches, une étape d'assemblage est requise. L'assemblage doit permettre de conserver la qualité de la (ou des) couche(s) reportées ; il doit également éviter d'apporter des perturbations dans le fonctionnement du VCSEL 100.
- [0008] OBJET DE L'INVENTION
- [0009] La présente invention propose une solution simplifiant et fiabilisant la fabrication des diodes laser à cavité verticale (VCSEL). Elle concerne en particulier une structure semi-conductrice comprenant un substrat support en arséniure de gallium semi-isolant sur lequel se trouve un empilement de couches semi-conductrices à base de composés III-V, définissant un miroir de Bragg inférieur, une couche active laser et un miroir de Bragg supérieur. Un film de contact semi-conducteur et une couche d'oxyde, intercalés entre l'empilement de couches et le substrat support, présentent des caractéristiques particulières en termes d'épaisseur et d'absorption optique, pour conférer aux diodes laser un haut niveau de performance tout en assurant une fabrication simple et robuste de la structure semi-conductrice.
- [0010] BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION
- [0011] La présente invention concerne une structure semi-conductrice pour former une ou plusieurs diode(s) laser à cavité verticale comprenant :
- [0012] - un empilement de couches semi-conductrices à base de composés III-V définissant un miroir de Bragg supérieur, disposé sur une couche active constituée d'au moins un puits quantique permettant une émission laser à une longueur d'onde définie, ladite couche active étant disposée sur un miroir de Bragg inférieur, l'émission laser étant destinée à sortir de l'empilement de couches semi-conductrices par le miroir de Bragg inférieur,
- un film de contact semi-conducteur, directement disposé sous le miroir de Bragg inférieur, le film de contact présentant une première épaisseur et un premier indice de réfraction complexe noté $n_1' = n_1 + i.k_1$, avec n_1 premier indice de réfraction et k_1 premier coefficient d'extinction pour la longueur d'onde définie,
 - un substrat support en arséniure de gallium semi-isolant présentant une face avant et une face arrière,
 - une couche d'oxyde en contact avec la face avant du substrat support, et disposée entre ladite face avant et le film de contact, la couche d'oxyde présentant une deuxième épaisseur et un deuxième indice de réfraction complexe noté $n_2' = n_2 + i.k_2$, avec n_2 deuxième indice de réfraction et k_2 deuxième coefficient d'extinction pour la longueur d'onde définie.
- [0013] La structure semi-conductrice est remarquable en ce que :
- la couche d'oxyde est en contact direct avec le film de contact, du côté opposé au

miroir de Bragg inférieur,

- les premier et deuxième coefficients d'extinction sont inférieurs ou égaux à 1, et
- les première et deuxième épaisseurs sont respectivement définies par : $h_1 = m_1 * \lambda / (4n_1)$) et $h_2 = m_2 * \lambda / (4n_2)$, avec m_1 et m_2 des entiers.

[0014] Selon des caractéristiques avantageuses de l'invention, prises seules ou selon toute combinaison réalisable :

- les premier et deuxième coefficients d'extinction sont inférieurs ou égaux à 0,1 ;
- la couche de contact et la couche d'oxyde présentent des coefficients d'extinction sur la gamme de longueurs d'onde 0,5 μm – 2 μm , inférieurs ou égaux à 1, préférentiellement inférieurs ou égaux à 0,1 ;
- la couche d'oxyde est formée par un oxyde de silicium, un verre ou un oxyde de zinc ;
- le miroir de Bragg inférieur comprend moins de sept alternances de couches d'arséniure de gallium et d'arséniure d'aluminium, pour une longueur d'onde λ comprise entre 800 μm et 950 μm ;
- la structure semi-conductrice comprend une interface de collage direct, entre la couche d'oxyde et le film de contact ;
- la structure semi-conductrice comprend une interface de collage direct, entre la couche d'oxyde et le substrat support ;
- la structure semi-conductrice comprend une interface de collage direct, dans la couche d'oxyde.

[0015] La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une structure semi-conductrice telle que ci-dessus.

[0016] Selon une première variante, le procédé de fabrication comprend les étapes suivantes :

- l'élaboration de l'empilement de couches semi-conductrices sur un substrat initial muni d'une couche de matériau de van der Waals, dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg supérieur formé sur la couche de matériau de van der Waals, la couche active formée sur le miroir de Bragg supérieur et le miroir de Bragg inférieur formé sur la couche active,
- l'élaboration du film de contact sur le miroir de Bragg inférieur, formant ainsi une structure donneuse comprenant le substrat initial, la couche de matériau de van der Waals, l'empilement de couches semi-conductrices et le film de contact,
- la formation de la couche d'oxyde, en tout ou partie, sur le film de contact et/ou sur le substrat support,
- l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse et le substrat

support, le long d'une interface de collage impliquant une face de la couche d'oxyde ou étant incluse dans la couche d'oxyde,
 - la séparation au niveau de la couche de matériau de van der Waals, pour donner lieu à la structure semi-conductrice.

[0017] Selon une deuxième variante, le procédé de fabrication comprend les étapes suivantes :

- l'élaboration du film de contact sur un substrat initial, formant ainsi une structure donneuse,
- la formation de la couche d'oxyde, en tout ou partie, sur le film de contact et/ou sur le substrat support,
- l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse et le substrat support, le long d'une interface de collage, impliquant une face de la couche d'oxyde ou étant incluse dans la couche d'oxyde,
- le retrait d'au moins une partie du substrat initial, donnant lieu une face libre du film de contact,
- l'élaboration de l'empilement de couches semi-conductrices sur la face libre du film de contact, dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg inférieur disposé sur le film de contact, la couche active disposée sur le miroir de Bragg inférieur, et le miroir de Bragg supérieur disposé sur la couche active.

[0018] Avantageusement, l'étape de retrait implique une séparation le long d'un plan fragile enterré parallèle à l'interface de collage et la récupération de tout ou partie du substrat initial.

Brève description des dessins

[0019] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description détaillée qui va suivre en référence aux figures annexées sur lesquelles :

[0020] [Fig.1] La [Fig.1] présente une structure semi-conductrice pour la fabrication d'un VCSEL, selon l'état de la technique ;

[0021] [Fig.2a]

[0022] [Fig.2b] Les figures 2a et 2b présentent des structures semi-conductrices conformes à l'invention ;

[0023] [Fig.3a]

[0024] [Fig.3b] Les figures 3a et 3b présentent des tableaux d'épaisseur respectivement pour un film de contact et pour une couche d'oxyde, dans un exemple de structure semi-conductrice conforme à l'invention ;

[0025] [Fig.4a]

[0026] [Fig.4b]

[0027] [Fig.4c]

- [0028] [Fig.4d]
 [0029] [Fig.4e]
 [0030] [Fig.4f] Les figures 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f présentent des étapes d'un procédé de fabrication d'une structure semi-conductrice selon une première variante de réalisation de l'invention ;
 [0031] [Fig.5a]
 [0032] [Fig.5b]
 [0033] [Fig.5c]
 [0034] [Fig.5c']
 [0035] [Fig.5d]
 [0036] [Fig.5e]
 [0037] [Fig.5f] Les figures 5a, 5b, 5c, 5c', 5d, 5e, 5f présentent des étapes d'un procédé de fabrication d'une structure semi-conductrice selon une deuxième variante de réalisation de l'invention ;
 [0038] [Fig.6] La [Fig.6] présente un graphe illustrant la réflectivité en fonction du nombre d'alternances de couches d'arséniure de gallium et d'arséniure d'aluminium, pour un miroir de Bragg de l'état de la technique et pour un miroir de Bragg inférieur d'une structure semi-conductrice conforme à l'invention.
 [0039] Certaines figures sont des représentations schématiques qui, dans un objectif de lisibilité, ne sont pas à l'échelle. En particulier, les épaisseurs des couches selon l'axe z ne sont pas à l'échelle par rapport aux dimensions latérales selon les axes x et y.
 [0040] Les mêmes références sur les figures pourront être utilisées pour des éléments de même nature.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

- [0041] L'invention concerne une structure semi-conductrice 150, spécialement adaptée pour les applications optoélectroniques, pour former une ou plusieurs diode(s) laser à cavité verticale.
 [0042] La structure semi-conductrice 150 peut se présenter sous forme d'une plaquette, dont le diamètre est compris par exemple entre 50mm et 200mm : elle est dans ce cas destinée à accueillir une pluralité de composants optoélectroniques (VCSEL) qui pourront ultérieurement être singularisés. Elle peut alternativement se présenter sous forme de vignette de plus petite dimension, accueillant un composant optoélectronique ou un groupe de composants.
 [0043] Comme illustré sur la [Fig.2a], la structure 150 comprend un empilement E de couches semi-conductrices à base de composés III-V définissant un miroir de Bragg supérieur 30b, une couche active 20 constituée d'au moins un puits quantique permettant une émission laser à une longueur d'onde définie λ , et un miroir de Bragg

inférieur 30a. La couche active 20 présente deux faces, l'une est en contact avec le miroir de Bragg supérieur 30b, l'autre avec le miroir de Bragg inférieur 30a. Les dénominations « supérieur » et « inférieur » pour les miroirs de Bragg 30a,30b de l'empilement E sont utilisées en référence au repère (x,y,z) noté sur la [Fig.2a], le sens de l'axe z indiquant « le haut » ; selon l'axe z, le miroir référencé 30a est donc à un niveau inférieur et le miroir référencé 30b est à un niveau supérieur dans la structure 150. Elles sont également utilisées pour repérer le miroir par lequel l'émission laser de longueur d'onde λ est destinée à sortir : c'est une émission dite par la face arrière, c'est-à-dire que l'onde laser va sortir par le miroir de Bragg inférieur 30a, celui le plus proche du substrat support 10 qui va être décrit ultérieurement.

[0044] Les couches 30b,20,30a de l'empilement E, et en général les couches ou substrats décrits par la suite, s'étendent parallèlement à un plan principal (x,y) et présentent une épaisseur selon l'axe z.

[0045] Comme cela est connu en soi, la couche active 20 peut être formée à partir d'arséniure de gallium (GaAs) et/ou de ses composés ternaires ou quaternaires (tels que notamment AlGaAs, InGaAs, InGaAsN, etc) ; elle peut alternativement être formée à partir de phosphure d'indium (InP) et/ou de ses composés ternaires ou quaternaires (tels que par exemple, InAsP, GaAlInP, etc). Les miroirs de Bragg, constitués par une alternance de couches de faible et de fort indice de réfraction, sont également des multicouches connues pouvant être formées à partir d'arséniure de gallium (GaAs), d'arséniure d'aluminium (AlAs) et de leurs composés ou de phosphure d'indium (InP) et de ses composés, selon la nature de la couche active 20. Rappelons en effet que l'empilement E est réalisé par épitaxie, ce qui oblige à utiliser des matériaux dont le paramètre de maille et la chimie sont parfaitement compatibles.

[0046] L'épaisseur de l'empilement E peut être compris entre 1 et 15 μm .

[0047] Comme évoqué précédemment, la structure semi-conductrice 150 comprend un substrat support 10 en arséniure de gallium semi-isolant et transparent à la longueur d'onde du laser, présentant une face avant 10' et une face arrière 10''. L'empilement de couches E est disposé sur la face avant 10'. L'émission laser de longueur d'onde λ est destinée à sortir par la face arrière 10'' dudit substrat 10. L'arséniure de gallium semi-isolant, qui présente une forte transparence optique, va faiblement absorber l'onde laser ce qui est un prérequis à un fonctionnement performant des VCSEL. Son épaisseur est par exemple comprise entre 200 et 2000 μm .

[0048] La structure 150 comprend également un film de contact 40 semi-conducteur, directement disposé sous et en contact avec le miroir de Bragg inférieur 30a de l'empilement E. Le film de contact 40 présente une première épaisseur h_1 et un premier indice de réfraction complexe n_1' , noté $n_1' = n_1 + i.k_1$, avec n_1 le premier indice de réfraction et k_1 le premier coefficient d'extinction, pour la longueur d'onde λ .

- [0049] La structure 150 comprend enfin une couche d'oxyde 50 en contact avec la face avant 10' du substrat support 10 d'un côté, et disposée en contact avec le film de contact 40 de l'autre côté. Comme cela sera décrit plus loin en référence au procédé de fabrication de la structure 150, la couche d'oxyde 50 va procurer un avantage important à l'étape d'assemblage car sa préparation de surface est aisée et éprouvée, et une telle couche assure une excellente qualité (faible défektivité et forte énergie) de collage direct (sans ajout de matière adhésive). Avantageusement, le matériau de la couche d'oxyde 50 est amorphe, de manière à limiter le champ de contrainte lié au collage de deux matériaux dont les réseaux cristallins ne sont pas alignés et/ou dont les paramètres de maille sont différents, et de manière à éviter la formation de nano-bulles à l'interface de collage.
- [0050] La couche d'oxyde 50 présente une deuxième épaisseur h_2 et un deuxième indice de réfraction complexe n_2' , noté $n_2' = n_2 + i.k_2$, avec n_2 le deuxième indice de réfraction et k_2 le deuxième coefficient d'extinction, pour la longueur d'onde λ .
- [0051] Les matériaux du film de contact 40 et de la couche d'oxyde 50 sont choisis de sorte que les premier k_1 et deuxième k_2 coefficients d'extinction soient inférieurs à 10, inférieurs ou égaux à 1, voire inférieurs ou égaux à 0,1 (pour la longueur d'onde λ). Avantageusement, les coefficients d'extinction du film de contact 40 et de la couche d'oxyde 50 sont inférieurs à 10, inférieurs ou égaux à 1, voire à 0,1, dans la gamme de longueurs d'onde $[0,5\mu\text{m} - 2\mu\text{m}]$. Ils sont choisis aussi proches de zéro que possible (au moins à la longueur d'onde λ) pour limiter l'atténuation du signal lumineux destiné à traverser lesdites couches 40,50.
- [0052] Le film de contact 40 peut notamment être élaboré à partir de GaAs de type n ou p afin de servir de couche de contact électrique ; il présente alors un coefficient d'extinction k_1 égal à 0 à une longueur d'onde λ de 940nm. Dans la gamme de longueur d'onde $\lambda=1,55\mu\text{m}$ et sur un empilement à base d'InP, le film de contact 40 peut être élaboré à partir d'InP de type n ou p.
- [0053] La couche d'oxyde 50 peut quant à elle être formée par un oxyde de silicium (SiO_x , SiO_2) dont le coefficient d'extinction k_2 est égal à $1,1 \cdot 10^{-3}$ à $\lambda=940\text{nm}$. D'autres matériaux peuvent composer la couche d'oxyde 50, tels que l'oxyde de zinc ($k_2 = 7 \cdot 10^{-3}$ pour $\lambda=0,94\mu\text{m}$ et $k_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ pour $\lambda=1,55\mu\text{m}$) ou un verre.
- [0054] Bien sûr, les exemples de matériaux énoncés pour le film de contact 40 et pour la couche d'oxyde 50 ne sont pas exhaustifs.
- [0055] En outre, selon l'invention, les première h_1 et deuxième h_2 épaisseurs, respectivement de la couche de contact 40 et de la couche d'oxyde 50, sont définies par :
- [0056] $h_1 = m_1 \cdot \lambda / (4n_1)$ et $h_2 = m_2 \cdot \lambda / (4n_2)$,
- [0057] avec m_1 et m_2 des entiers pouvant être identiques ou différents.
- [0058] Ces règles d'épaisseurs, appliquées aux deux couches 40,50 intercalées entre le

miroir de Bragg inférieur 30a et le substrat support 10, permettent d'assimiler le film de contact 40 et la couche d'oxyde 50 à des couches du miroir 30a. Cela procure d'une part, l'avantage de ne pas perturber l'émission laser car l'onde ne voit, dans les faits, qu'un miroir de Bragg avant d'entrer et de traverser le substrat support 10, et non des couches perturbatrices intercalaires. D'autre part, le nombre de couches nécessaires pour élaborer le miroir de Bragg inférieur 30a peut être réduit puisque le film de contact 40 et la couche de collage 50 vont participer à la réflexion de l'onde laser.

- [0059] Par exemple, un miroir de Bragg inférieur 30a pourra comprendre moins de sept alternances de couches (GaAs/AlAs) pour atteindre une réflectivité de 95%, au lieu de treize alternances ([Fig.6]). Selon un autre exemple, un miroir de Bragg inférieur 30a, formé à partir d'InP et/ou de ses composés pourra comprendre moins de dix alternances de couches pour atteindre une réflectivité de 95% au lieu de plus de trente alternances.
- [0060] La règle de design reliant l'épaisseur au rapport entre la longueur d'onde et l'indice de réfraction est habituellement appliquée aux multicouches formant les miroirs de Bragg. En revanche, il n'est jamais envisagé dans l'état de la technique d'appliquer cette même règle aux couches sous-jacentes du miroir inférieur. En effet, celles-ci sont habituellement choisies de telle sorte qu'elles ne présentent pas de contraste d'indice de réfraction et par conséquent ne contribuent pas à la réflexion de la lumière contrairement aux couches constitutives du miroir de Bragg.
- [0061] A titre d'exemple, dans le cas d'un empilement E à base de GaAs ou de ses composés (longueur d'onde du laser $\lambda=940\text{nm}$), d'un film de contact 40 en GaAs de type n et d'une couche d'oxyde 50 en SiO_2 :
- l'épaisseur h_1 du film de contact 40 pourra être choisie parmi les épaisseurs indiquées dans le tableau de la [Fig.3a]. On rappelle que l'indice de réfraction n_1 est de 3,5060 pour $\lambda=940\text{nm}$,
 - l'épaisseur h_2 de la couche d'oxyde 50 pourra être choisie parmi les épaisseurs indiquées dans le tableau de la [Fig.3b]. On rappelle que l'indice de réfraction n_2 est de 1,4512 pour $\lambda=940\text{nm}$.
- [0062] La structure semi-conductrice 150 selon l'invention se trouve ainsi particulièrement adaptée pour former des diodes laser à cavité verticale (VCSEL) de très bonne qualité, tant parce que l'étape d'assemblage (requis pour effectuer un transfert de couche utile sur le substrat support 10) est simplifiée et fiabilisée, que parce que l'onde laser ne subit pas de perturbations après sa sortie du miroir de Bragg inférieur 30a.
- [0063] La structure semi-conductrice 150 selon la présente invention comprend en outre une interface de collage direct 60, s'étendant dans le plan principal (x,y), ladite interface 60 étant incluse dans ou adjacente à la couche d'oxyde 50. L'interface de collage 60 peut se situer entre la couche d'oxyde 50 et le film de contact 40, entre la couche d'oxyde

50 et le substrat support 10, ou encore dans la couche d'oxyde 50.

- [0064] Par collage direct, on entend un collage ne nécessitant pas une matière adhésive et basé sur une adhésion moléculaire entre les surfaces assemblées. Plusieurs types de collage direct existent, qui diffèrent notamment par les conditions de température, de pression, d'atmosphère ou de traitements préalables à la mise en contact des surfaces. On peut citer le collage par adhésion moléculaire à température ambiante avec ou sans activation préalable par plasma des surfaces à assembler, le collage par diffusion atomique (« Atomic diffusion bonding » ou ADB selon la terminologie anglo-saxonne), le collage avec activation de surface (« Surface-activated bonding » ou SAB), etc.
- [0065] La couche d'oxyde 50, particulièrement favorable au collage, peut être choisie plus ou moins épaisse selon les besoins, à condition que son épaisseur h_2 satisfasse à la règle la reliant au rapport entre la longueur d'onde λ et l'indice de réfraction n_2 de ladite couche 50. Cela procure une grande flexibilité dans la réalisation de l'étape d'assemblage, laquelle est souvent plus aisée avec une épaisseur de couche d'oxyde supérieure ou égale à 150nm.
- [0066] La [Fig.2b] présente une structure semi-conductrice 150 selon l'invention, qui a subi des étapes supplémentaires en vue de l'élaboration des composants optoélectroniques (VCSEL). Un deuxième film de contact 41 est formé sur le miroir de Bragg supérieur 30b, un contact électrique 80,81 est formé sur chacun des deux films de contacts 40,41, et une couche diélectrique 90 est prévue autour de l'empilement E pour l'isoler électriquement. Ces étapes sont connues et ne sont pas détaillées davantage ici.
- [0067] Le procédé de fabrication de la structure semi-conductrice 150 est basé sur les technologies de transfert de couches par collage et amincissement de l'état de la technique. Particulièrement adapté au transfert de couches minces, on peut notamment citer le procédé Smart Cut™. Pour le transfert de couches plus épaisses, la technologie 2DLT (« 2D material-based Layer Transfer » en terminologie anglaise) peut également être mise en œuvre.
- [0068] Deux variantes du procédé de fabrication selon l'invention vont maintenant être décrites.

Première variante du procédé :

- [0069] Une première étape du procédé comprend la fourniture d'un substrat initial 70 adapté à l'élaboration de l'empilement E de couches semi-conductrices, par exemple, un substrat GaAs de type n pour un empilement à base de GaAs et/ou de ses composés ([Fig.4a]). La première étape comprend également la fourniture du substrat support 10. Chacun des substrats 10,70 présente une face avant 10',70' et une face arrière 10'',70''.
- [0070] Cette première variante est basée sur la technologie de transfert 2DLT, qui implique

un matériau dit matériau 2D ou matériau de van der Waals (2D car essentiellement à deux dimensions), interposé entre la couche ou l'empilement à transférer et le substrat initial sur lequel ledit empilement est formé, et au niveau duquel un détachement ultérieur sera possible. Dans le cas présent, le matériau de van der Waals est utilisé pour séparer l'empilement E de couches semi-conductrices du substrat initial 70.

- [0071] Une couche de matériau de van der Waals 75 est formée sur le substrat initial 70. Un matériau de van der Waals est défini comme un matériau constitué d'atomes fortement liés les uns aux autres par des liaisons covalentes ou ioniques uniquement dans le plan de formation du matériau (ici, plan (x,y)), sans liaisons fortes perpendiculairement à ce plan. Les matériaux tels que le graphite, graphène, MoS₂, WSe₂, h-BN, ... sont des matériaux de van der Waals ou matériaux 2D. D'un point de vue pratique, on peut ainsi utiliser une ou plusieurs couches de graphène (ou autre matériau 2D), de préférence une monocouche, comme détaillé par exemple par Celesta Chang et al. dans « Remote Epitaxy », Nature Methods, June 2022, ou encore dans le document WO2017/044577 A1. La couche de graphène peut être obtenue par exemple par une méthode de transfert humide d'une couche obtenue par CVD sur un substrat de métal catalytique. Il est à noter que le motif cristallin du substrat initial 70 est capable de guider la croissance cristalline des couches de l'empilement E à travers la couche de graphène lorsqu'elle est suffisamment fine, préférentiellement de 1 à moins de 10, préférentiellement de 1 à 3 feuilles de graphène.
- [0072] La deuxième étape correspond à l'élaboration de l'empilement E de couches semi-conductrices au moins du côté de la face avant 70' du substrat initial 70, sur la couche de matériau de van der Waals 75, dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg supérieur 30b formé sur ladite couche 75, la couche active 20 formée sur le miroir de Bragg supérieur 30b et le miroir de Bragg inférieur 30a formé sur la couche active 20 ([Fig.4b]). Cet empilement est réalisé par épitaxies successives en utilisant le substrat initial 70 comme germe d'épitaxie. Ces étapes, connues de l'état de la technique, ne seront pas détaillés ici.
- [0073] La troisième étape consiste en l'élaboration du film de contact 40 sur le miroir de Bragg inférieur 30a, formant ainsi une structure donneuse 130 comprenant le substrat initial 70, la couche de matériau de van der Waals 75, l'empilement E de couches semi-conductrices et le film de contact 40 ([Fig.4c]). Là encore, le film de contact 40 peut être élaboré par épitaxie. Il respecte les conditions énoncées précédemment en termes d'épaisseur et de propriétés optiques.
- [0074] Au cours de la quatrième étape, la couche d'oxyde 50 est formée, en tout ou partie, sur le film de contact 40 et/ou sur le substrat support 10 ([Fig.4d]). En d'autres termes, la couche d'oxyde 50 peut être élaborée en totalité du côté de la structure donneuse 130 ou, en totalité du côté du substrat support 10 comme illustré sur la [Fig.4d] ; elle

peut encore être formé en partie du côté de la structure donneuse 130 et en partie du côté du substrat support 10 : après l'assemblage (qui intervient dans la prochaine étape du procédé), les deux parties de la couche d'oxyde 50 seront collées le long d'une interface de collage 60, pour constituer, ensemble, la couche d'oxyde 50 de la structure semi-conductrice 150.

- [0075] La couche d'oxyde 50 peut être formée par toute technique connue de dépôt, tel que notamment, dépôts chimiques en phase vapeur (CVD) éventuellement avec plasma PECVD (« Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition »), éventuellement avec un plasma haute densité HDP (« High density Plasma »), dépôts physiques en phase vapeur (PVD), dépôts atomiques ALD (Atomic Layer Deposition). Le dépôt est typiquement opéré à une température comprise entre 100°C et 700°C. La couche d'oxyde 50 respecte les conditions énoncées précédemment en termes d'épaisseur et de propriétés optiques.
- [0076] La cinquième étape comprend l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse 130 et le substrat support 10, du côté de leurs faces avant 10',70' respectives, le long d'une interface de collage 60, pour former un ensemble collé 140. Dans l'exemple illustré sur la [Fig.4e], le collage direct s'opère par la mise en contact intime des faces libres du film de contact 40 et de la couche d'oxyde 50.
- [0077] Comme évoqué précédemment, un collage direct par adhésion moléculaire à température ambiante, ou alternativement un collage direct sous atmosphère et température contrôlée (de type ADB ou SAB) peut être réalisé. On peut bien sûr prévoir des nettoyages ou activations de surfaces (par exemple par plasma) préalablement à la mise en contact des faces à assembler. Ces préparations de surface sont connues et éprouvées sur une couche d'oxyde, c'est la raison pour laquelle il peut être avantageux de former une partie de la couche d'oxyde 50 sur chacune des surfaces à assembler. En outre, le fait que l'interface de collage 60 implique une face de la couche d'oxyde 50 ou soit incluse dans la couche d'oxyde 50, ladite couche pouvant être relativement épaisse (typiquement supérieure à 150nm), assure une meilleure gestion des espèces chimiques impliquées dans le collage par adhésion moléculaire et donc une meilleure qualité de l'interface 60.
- [0078] L'ensemble collé 140 peut avantageusement subir un traitement thermique pour la consolidation de l'interface de collage 60, typiquement à une température comprise entre 150°C et 600°C, pendant quelques minutes à quelques heures.
- [0079] Une sixième étape du procédé correspond à la séparation de l'ensemble collé 140 au niveau de la couche de matériau de van der Waals 75, pour donner lieu à la structure semi-conductrice 150 selon l'invention ([Fig.4f]). La séparation peut être provoquée par une sollicitation mécanique appliquée dans la région périphérique de l'ensemble collé 140, par exemple au niveau de la couche de matériau de van der Waals 75, et/ou

par l'addition d'une couche supérieure (non mentionnée) présentant une contrainte permettant le détachement.

[0080] A l'issue de la sixième étape, on obtient d'une part la structure semi-conductrice 150, et d'autre part, le substrat initial 70 ([Fig.4f]).

[0081] Même si cette première variante a été particulièrement décrite en référence à la technologie 2DLT, toute autre technique connue de transfert compatible avec l'empilement de couches à reporter pourrait, bien sûr, être mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

Deuxième variante du procédé :

[0082] La première étape du procédé selon cette deuxième variante comprend la fourniture d'un substrat initial 70 adapté à l'élaboration de l'empilement E de couches semi-conductrices ([Fig.5a]). La première étape comprend également la fourniture du substrat support 10. Chacun des substrats 10,70 présente une face avant 10',70' et une face arrière 10'',70''.

[0083] La deuxième étape correspond à l'élaboration du film de contact 40 directement sur le substrat initial 70, formant ainsi une structure donneuse 130' ([Fig.5b]). Le film de contact 40 est élaboré par épitaxie et servira, ultérieurement dans le procédé, de germe pour la croissance épitaxiale de l'empilement E.

[0084] Au cours d'une troisième étape, la couche d'oxyde 50 est formée, en tout ou partie, sur le film de contact 40 et/ou sur le substrat support 10 ([Fig.5c]). La description faite à la quatrième étape de la première variante du procédé s'applique ici. Dans l'exemple illustré en [Fig.5c], une partie 51 de la couche d'oxyde 50 est formée sur le film de contact 40 et une autre partie 52 est formée sur le substrat support 10 ; après assemblage, ces deux parties 51,52 constitueront la couche d'oxyde 50, laquelle doit satisfaire aux conditions d'épaisseur et de propriétés optiques précédemment énoncées.

[0085] La quatrième étape de cette deuxième variante comprend l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse 130' et le substrat support 10, du côté de leurs faces avant respectives, le long d'une interface de collage 60, pour former un ensemble collé 140'. Dans l'exemple illustré sur la [Fig.5d], le collage direct s'opère par la mise en contact intime des faces libres des parties 51,52 de la couche d'oxyde 50. La description faite à la cinquième étape (assemblage) de la première variante du procédé s'applique ici également.

[0086] Une cinquième étape de la deuxième variante du procédé correspond au retrait en tout ou partie du substrat initial 70 de l'ensemble collé 140', pour donner lieu à une structure intermédiaire 145' comprenant le substrat support 10, la couche d'oxyde 50, le film de contact 40 et potentiellement une couche résiduelle 72 du substrat initial 70 ([Fig.5e]).

[0087] Avantagusement, l'étape de retrait implique une séparation le long d'un plan fragile

enterré 71 parallèle à l'interface de collage 60 et la récupération de tout ou partie du substrat initial 70. Pour cela, et comme cela est connu du procédé Smart Cut™, on peut prévoir, préalablement à l'étape d'assemblage (quatrième étape), une étape additionnelle comprenant l'introduction d'ions légers dans le substrat initial 70 (ou alternativement dans le film de contact 40) de manière à former un plan fragile enterré 71 qui délimite, avec une face avant de la structure donneuse 130', la couche qui sera transférée, à savoir une partie 51 de la couche de collage, tout ou partie du film de contact 40, et potentiellement une couche résiduelle 72 du substrat initial 70 ([Fig.5c']). Typiquement, dans un substrat initial en GaAs, une implantation ionique d'hélium ou hydrogène ou de ces deux ions, à une dose de 1^{E+16} at/cm² à 5^{E+17} at/cm² et une énergie de l'ordre de 100keV permet de former le plan fragile enterré 71 qui autorisera le transfert de 500 nm (implantation He) à 700 nm (implantation H) d'épaisseur de couches. Notons que des nettoyages et préparations de surface pourront être réalisés préalablement et/ou après implantation, de manière à éliminer de potentielles contaminations particulières, organiques et/ou métalliques.

[0088] Revenant à la cinquième étape du procédé selon la deuxième variante, ladite étape comprend la séparation le long du plan fragile enterré 71, du fait de la présence et/ou de la croissance de cavités et de microfissures dans ledit plan. Comme cela est connu en soi, une telle séparation s'opère, par exemple, au cours d'un traitement thermique apte à provoquer le développement des cavités et leur mise sous pression, et à conduire à la propagation spontanée d'une onde de fracture dans le plan fragile enterré 71. Le traitement thermique de séparation correspond typiquement à un recuit à 200 °C, d'une durée allant, par exemple, de 30min à 2h. Alternativement ou conjointement au traitement thermique, la séparation peut être provoquée par une sollicitation mécanique appliquée au plan fragile enterré 71.

[0089] A l'issue de la cinquième étape, on obtient d'une part structure intermédiaire 145', et d'autre part, le reste 73 du substrat initial ([Fig.5e]). Cette étape peut ensuite être complétée par des traitements de surface (nettoyage, polissage, gravure) ou autres traitements de lissage, pour améliorer la qualité superficielle de la couche de contact 40 ou de la couche résiduelle 72, ou encore pour éliminer cette couche 72.

[0090] Même si la cinquième étape de retrait a été particulièrement décrite en référence au procédé Smart Cut™, toute autre technique connue de transfert de couches minces monocristallines pourrait, bien sûr, être mise en œuvre dans le procédé selon l'invention.

[0091] Une sixième étape de la deuxième variante du procédé correspond à l'élaboration de l'empilement E de couches semi-conductrices sur la structure intermédiaire 145'. Si une couche résiduelle 72 du substrat initial 70 a été transférée à l'étape précédente, on peut choisir de la retirer préalablement à la réalisation de l'empilement E. Ce dernier est ensuite formé dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg inférieur 30a formé sur le

film de contact 40, la couche active 20 formée sur le miroir de Bragg inférieur 30a et le miroir de Bragg supérieur 30b formé sur la couche active 20 ([Fig.5f]). Cet empilement est réalisé par épitaxies successives en utilisant le film de contact 40 comme germe d'épithaxie. Ces étapes, connues de l'état de la technique, ne seront pas détaillés ici.

- [0092] A l'issue de cette sixième étape, on obtient une structure semi-conductrice 150 selon la présente invention.
- [0093] La première et la deuxième variante du procédé de fabrication peuvent comprendre des étapes additionnelles de dépôt et de gravure permettant notamment d'isoler entre elles une pluralité de diodes laser formées collectivement sur une même structure 150, de former un film de contact 41 sur le miroir de Bragg supérieur 30b et de réaliser un contact électrique 80,81 sur chacun des deux films de contact 40,41, comme illustré sur la [Fig.2b].
- [0094] La structure semi-conductrice 150 selon l'invention est avantageuse car elle facilite grandement les étapes de préparation des surfaces avant assemblage et procure une excellente qualité de collage, du fait de la présence de la couche d'oxyde 50 à l'interface de collage 60. Cette couche 50 élimine en plus le risque de formation de dislocations entre les cristaux des matériaux assemblés. Les règles de design des épaisseurs et des propriétés d'absorption, définies pour le film de contact 40 et la couche d'oxyde 50 évitent que ces couches, intercalées entre le miroir de Bragg inférieur 30a et le substrat support 10, ne viennent dégrader les performances des VCSEL, en perturbant ou en absorbant l'émission laser sortante, avant sa traversée du substrat support 10. Le film de contact 40 et la couche d'oxyde 50 selon l'invention participent en outre à la fonction de miroir et permettent de mettre en œuvre un nombre moindre d'alternances de couches pour la fabrication du miroir de Bragg inférieur 30a, ce qui constitue un autre point de simplification du procédé de fabrication.
- [0095] Bien sûr, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et on peut y apporter des variantes de réalisation sans sortir du cadre de l'invention tel que défini par les revendications.

Revendications

- [Revendication 1] Structure semi-conductrice (150) pour former une ou plusieurs diode(s) laser à cavité verticale comprenant :
- un empilement (E) de couches semi-conductrices à base de composés III-V définissant un miroir de Bragg supérieur (30b), disposé sur une couche active (20) constituée d'au moins un puits quantique permettant une émission laser à une longueur d'onde définie (λ), ladite couche active (20) étant disposée sur un miroir de Bragg inférieur (30a), l'émission laser étant destinée à sortir de l'empilement (E) de couches semi-conductrices par le miroir de Bragg inférieur (30a),
 - un film de contact (40) semi-conducteur, directement disposé sous le miroir de Bragg inférieur (30a), le film de contact (40) présentant une première épaisseur (h_1) et un premier indice de réfraction complexe (n_1') noté $n_1' = n_1 + i.k_1$, avec n_1 premier indice de réfraction et k_1 premier coefficient d'extinction pour la longueur d'onde définie (λ),
 - un substrat support (10) en arséniure de gallium semi-isolant présentant une face avant (10') et une face arrière (10''),
 - une couche d'oxyde (50) en contact avec la face avant (10') du substrat support (10), et disposée entre ladite face avant (10') et le film de contact (40), la couche d'oxyde (50) présentant une deuxième épaisseur (h_2) et un deuxième indice de réfraction complexe (n_2') noté $n_2' = n_2 + i.k_2$, avec n_2 deuxième indice de réfraction et k_2 deuxième coefficient d'extinction pour la longueur d'onde définie (λ), la structure semi-conductrice (150) étant **caractérisée en ce que** :
 - la couche d'oxyde (50) est en contact direct avec le film de contact (40), du côté opposé au miroir de Bragg inférieur (30a),
 - les premier (k_1) et deuxième (k_2) coefficients d'extinction sont inférieurs ou égaux à 1, et
 - les première (h_1) et deuxième (h_2) épaisseurs sont respectivement définies par : $h_1 = m_1 * \lambda / (4n_1)$ et $h_2 = m_2 * \lambda / (4n_2)$, avec m_1 et m_2 des entiers.
- [Revendication 2] Structure semi-conductrice (150) selon la revendication précédente, dans laquelle les premier (k_1) et deuxième (k_2) coefficients d'extinction sont inférieurs ou égaux à 0,1.
- [Revendication 3] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la couche de contact (40) et la couche d'oxyde (50) présentent des coefficients d'extinction sur la gamme de longueurs

- d'onde $0,5 \mu\text{m} - 2 \mu\text{m}$, inférieurs ou égaux à 1, préférentiellement inférieurs ou égaux à 0,1.
- [Revendication 4] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la couche d'oxyde (50) est formée par un oxyde de silicium, un verre ou un oxyde de zinc.
- [Revendication 5] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le miroir de Bragg inférieur (30a) comprend moins de sept alternances de couches d'arséniure de gallium et d'arséniure d'aluminium, pour une longueur d'onde λ comprise entre $800 \mu\text{m}$ et $950 \mu\text{m}$.
- [Revendication 6] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications précédentes, comprenant une interface de collage (60) direct, entre la couche d'oxyde (50) et le film de contact (40).
- [Revendication 7] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une interface de collage (60) direct, entre la couche d'oxyde (50) et le substrat support (10).
- [Revendication 8] Structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications 1 à 5, comprenant une interface de collage (60) direct, dans la couche d'oxyde (50).
- [Revendication 9] Procédé de fabrication d'une structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications précédentes, comprenant les étapes suivantes :
- l'élaboration de l'empilement (E) de couches semi-conductrices sur un substrat initial (70) muni d'une couche de matériau de van der Waals (75), dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg supérieur (30b) formé sur la couche de matériau de van der Waals (75), la couche active (20) formée sur le miroir de Bragg supérieur (30b) et le miroir de Bragg inférieur (30a) formé sur la couche active (20),
 - l'élaboration du film de contact (40) sur le miroir de Bragg inférieur (30a), formant ainsi une structure donneuse (130) comprenant le substrat initial (70), la couche de matériau de van der Waals (75), l'empilement (E) de couches semi-conductrices et le film de contact (40),
 - la formation de la couche d'oxyde (50), en tout ou partie, sur le film de contact (40) et/ou sur le substrat support (10),
 - l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse (130) et le substrat support (10), le long d'une interface de collage (60) impliquant une face de la couche d'oxyde (50) ou étant incluse dans la couche d'oxyde (50),
 - la séparation au niveau de la couche de matériau de van der Waals

(75), pour donner lieu à la structure semi-conductrice (150).

[Revendication 10]

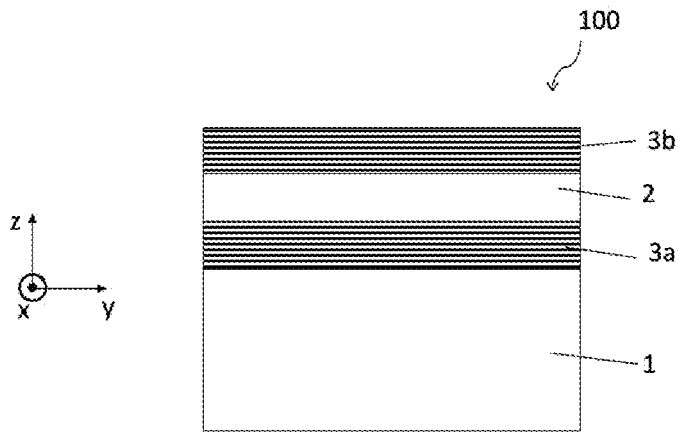
Procédé de fabrication d'une structure semi-conductrice (150) selon l'une des revendications 1 à 8, comprenant les étapes suivantes :

- l'élaboration du film de contact (40) sur un substrat initial (70), formant ainsi une structure donneuse (130'),
- la formation de la couche d'oxyde (50), en tout ou partie, sur le film de contact (40) et/ou sur le substrat support (10),
- l'assemblage par collage direct entre la structure donneuse (130') et le substrat support (10), le long d'une interface de collage (60), impliquant une face de la couche d'oxyde (50) ou étant incluse dans la couche d'oxyde (50),
- le retrait d'au moins une partie du substrat initial (70), donnant lieu une face libre du film de contact (40),
- l'élaboration de l'empilement (E) de couches semi-conductrices sur la face libre du film de contact (40), dans l'ordre suivant : le miroir de Bragg inférieur (30a) disposé sur le film de contact (40), la couche active (20) disposée sur le miroir de Bragg inférieur (30a), et le miroir de Bragg supérieur (30b) disposé sur la couche active (20).

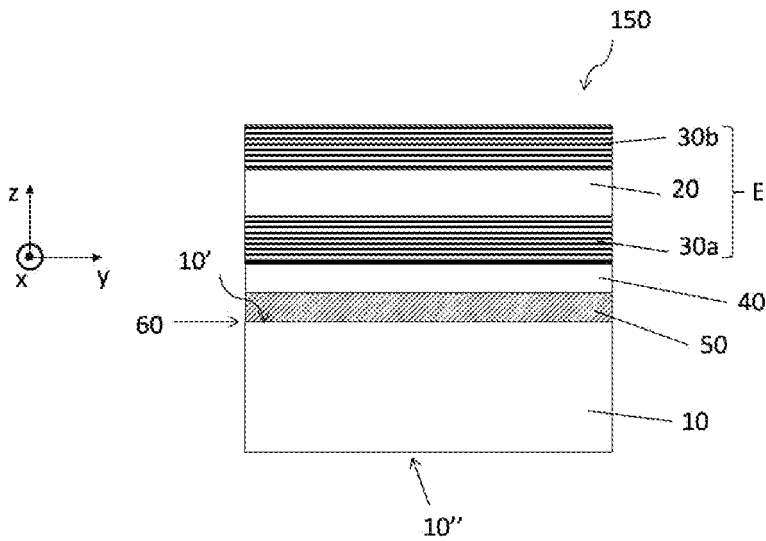
[Revendication 11]

Procédé de fabrication selon la revendication précédente, dans lequel l'étape de retrait implique une séparation le long d'un plan fragile enterré (71), parallèle à l'interface de collage (60), et la récupération de tout ou partie (73) du substrat initial (70).

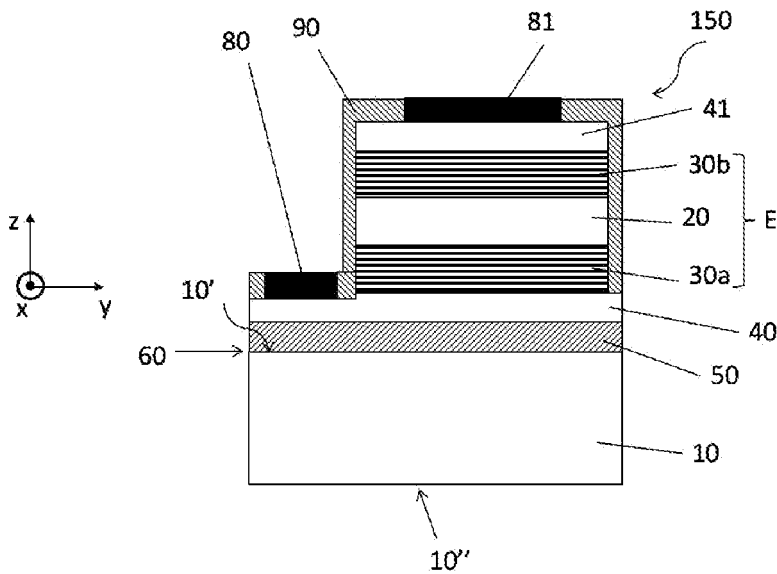
[Fig. 1]



[Fig. 2a]



[Fig. 2b]



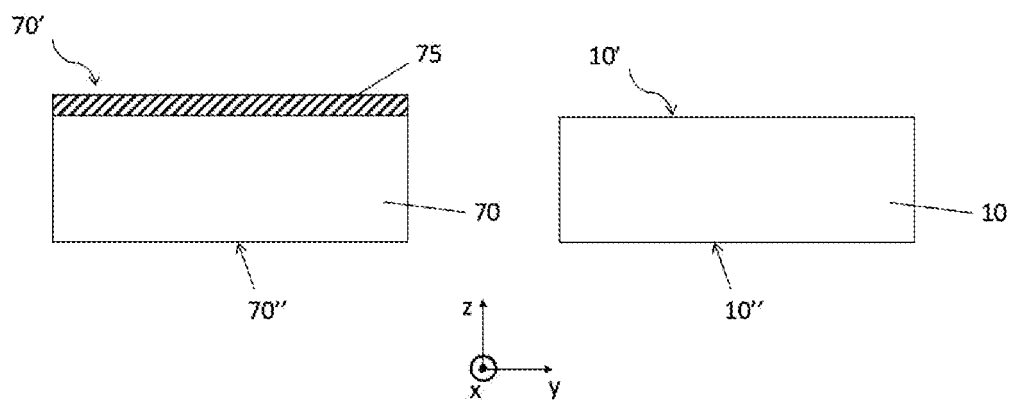
[Fig. 3a]

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...
h ₁ (nm)	67,0	134,1	201,1	268,1	335,1	402,2	469,2	536,2	603,3	670,3	737,3	804,3	...

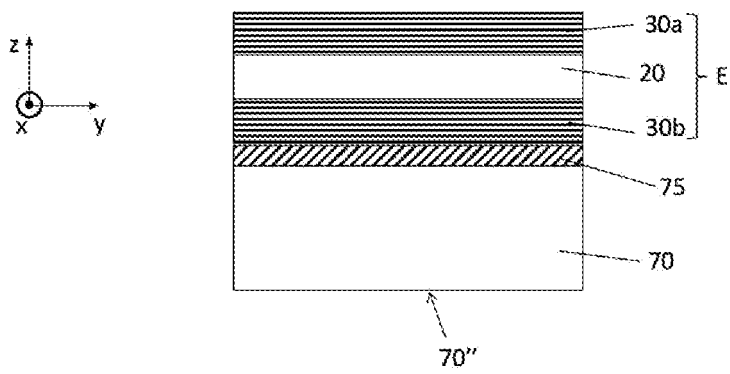
[Fig. 3b]

m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	...
h ₂ (nm)	161,9	323,9	485,8	647,7	809,7	971,6	1133,5	1295,5	1457,4	1619,3	1781,3	1943,2	...

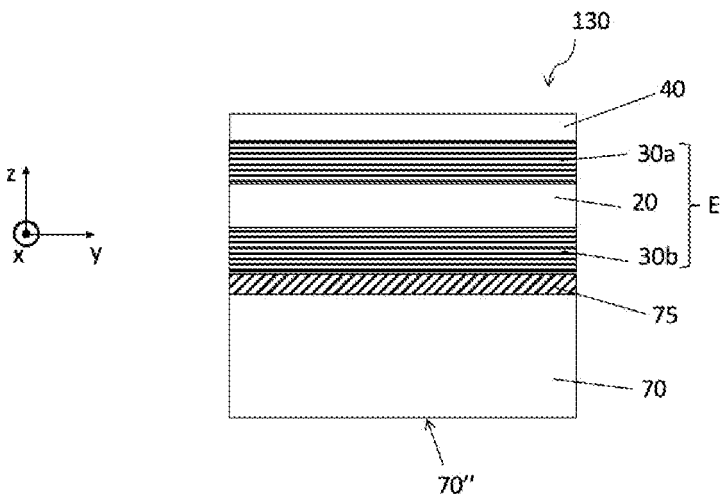
[Fig. 4a]



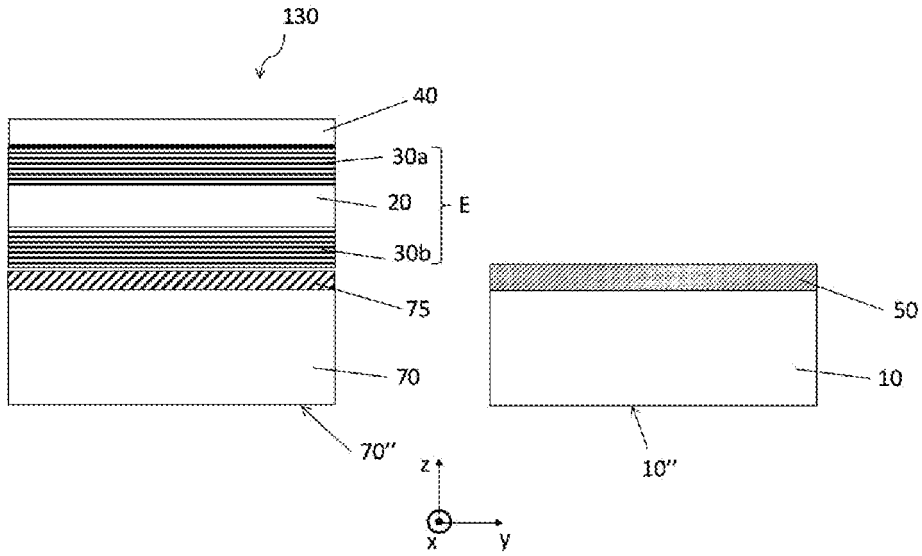
[Fig. 4b]



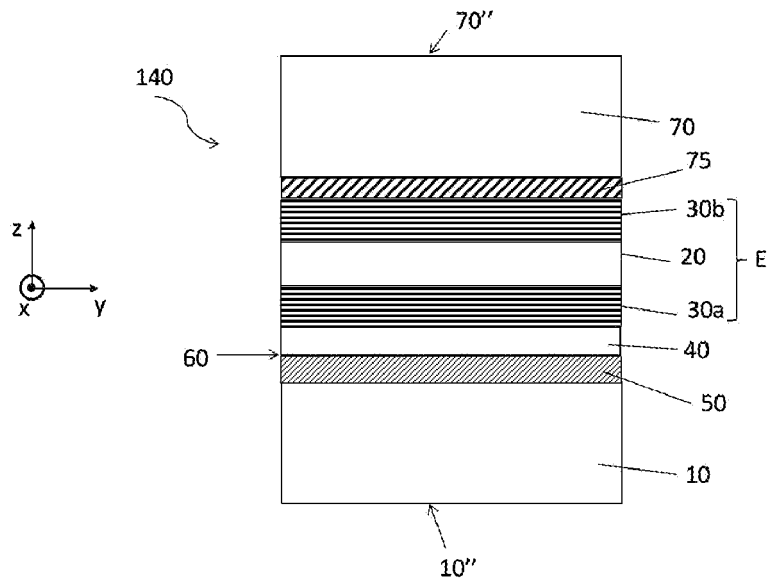
[Fig. 4c]



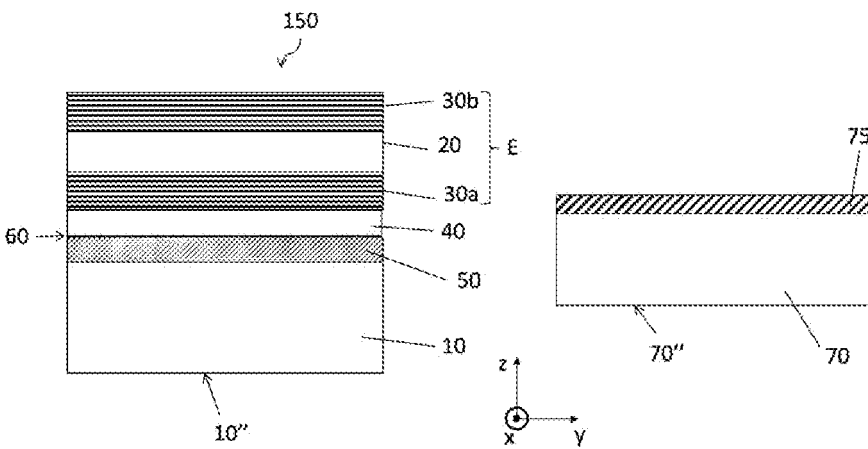
[Fig. 4d]



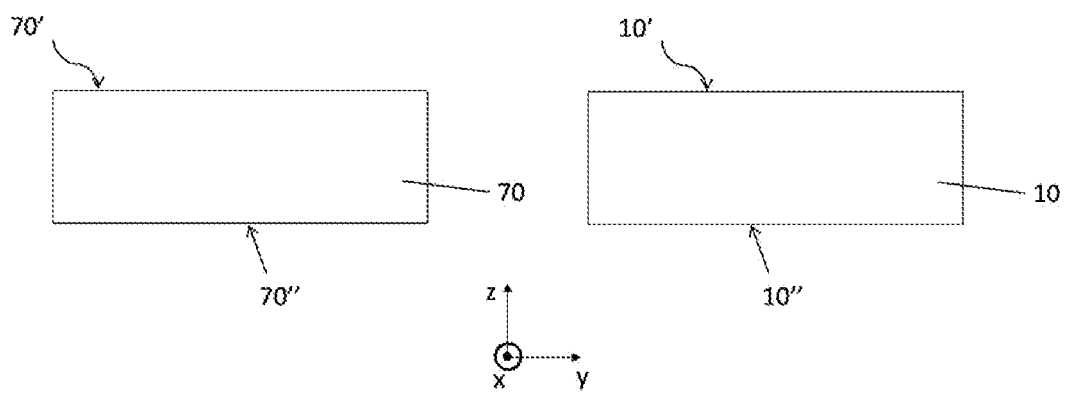
[Fig. 4e]



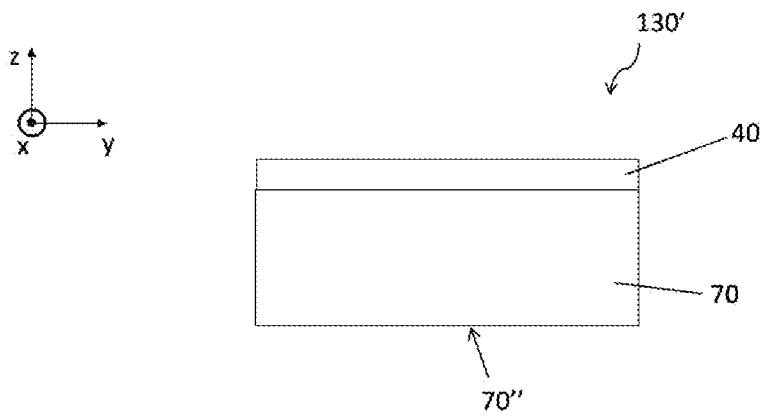
[Fig. 4f]



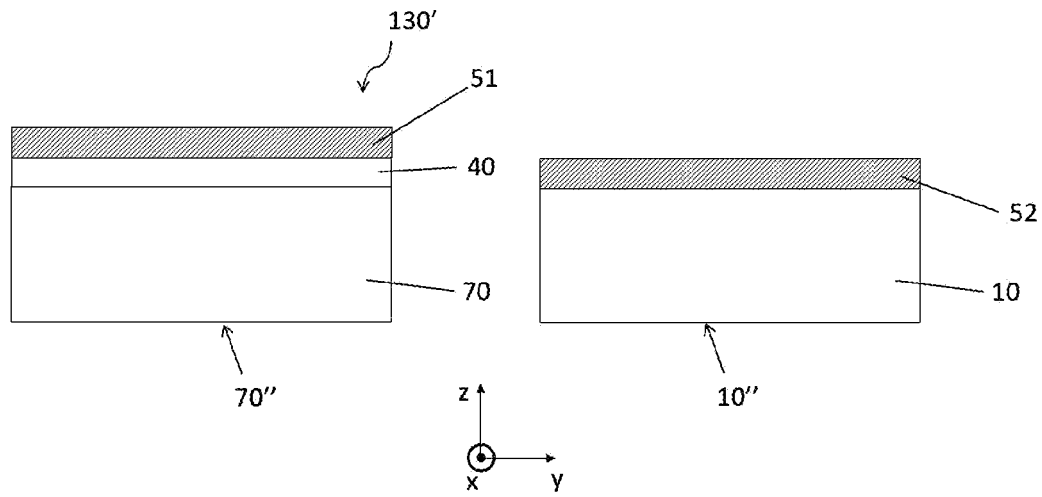
[Fig. 5a]



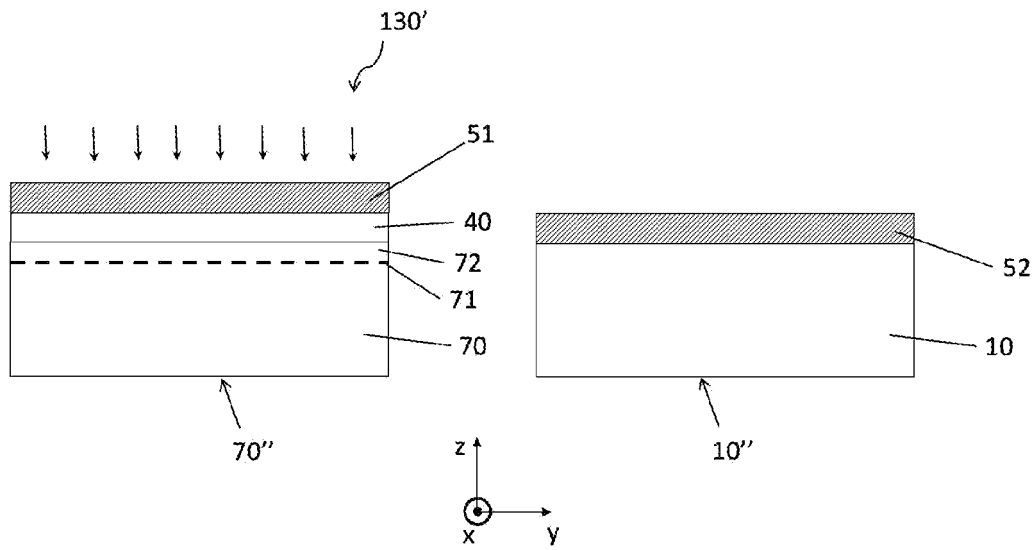
[Fig. 5b]



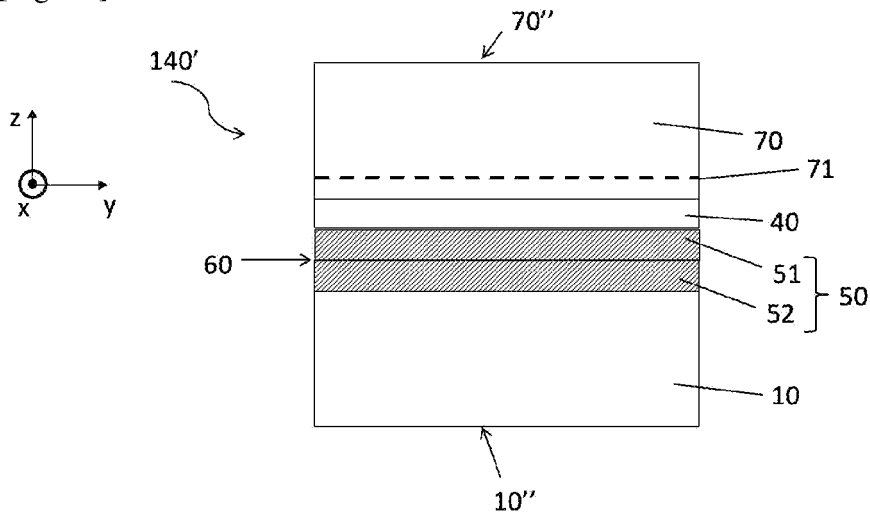
[Fig. 5c]



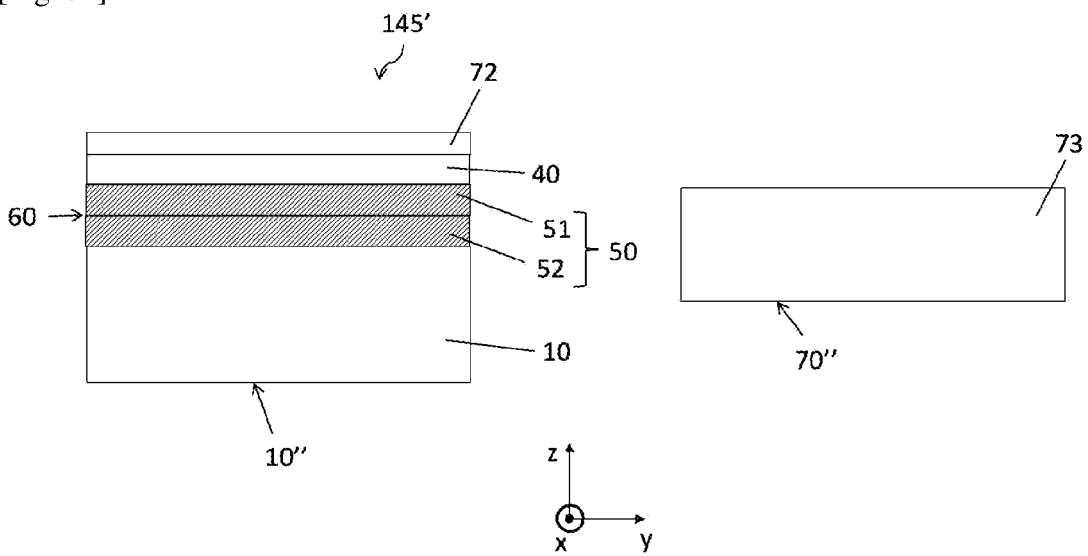
[Fig. 5c']



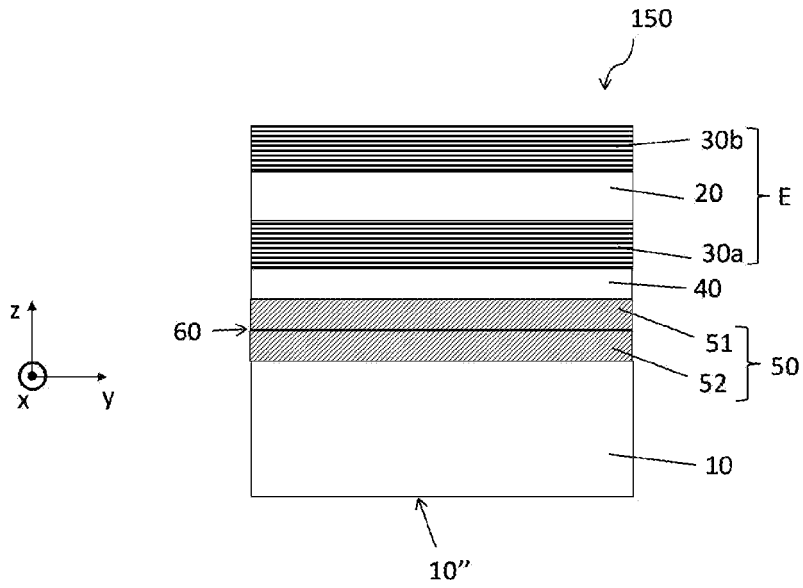
[Fig. 5d]



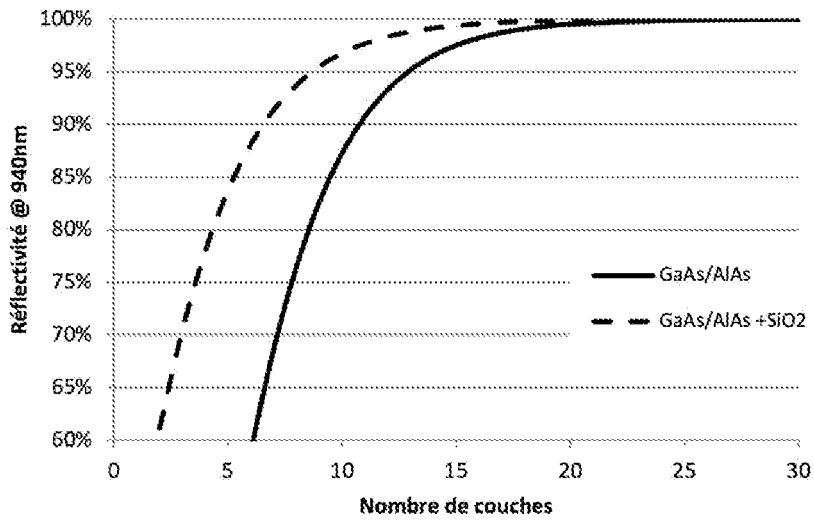
[Fig. 5e]



[Fig. 5f]



[Fig. 6]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

US 2003/213950 A1 (HWANG WEN-YEN [US])
20 novembre 2003 (2003-11-20)

US 2006/121702 A1 (COMAN CARRIE C [US] ET AL)
8 juin 2006 (2006-06-08)

CN 111 162 442 A (IREACH CORP)
15 mai 2020 (2020-05-15)

US 2019/245326 A1 (HALBRITTER HUBERT [DE] ET AL)
8 août 2019 (2019-08-08)

US 2007/241354 A1 (TANAKA AKIMASA [JP])
18 octobre 2007 (2007-10-18)

US 11 251 339 B2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR])
15 février 2022 (2022-02-15)

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

NEANT