

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 774**

51 Int. Cl.:
C30B 13/00 (2006.01)
C30B 13/24 (2006.01)
C30B 29/06 (2006.01)
H01L 21/20 (2006.01)
H01L 21/77 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08354088 .0**
96 Fecha de presentación: **28.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2071058**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE CRISTALIZACIÓN.**

30 Prioridad:
28.11.2007 WO PCT/FR2007/001965

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.11.2011

73 Titular/es:
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:
Bouchut, Philippe

74 Agente: **Polo Flores, Carlos**

ES 2 368 774 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de cristalización

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento de cristalización.

10 **Estado de la técnica**

Existen numerosos procedimientos de cristalización: la cristalización de un material a partir de su fase de vapor, la cristalización a partir de baños fundidos o la cristalización a partir de soluciones. En estos casos, el cristal aparece por enfriamiento durante la transición líquido-sólido o durante la transición vapor-sólido.

15 Más en particular, pueden obtenerse materiales cristalizados en una forma monocristalina por crecimiento a partir de un germen monocristalino. A modo de ejemplo, pueden obtenerse lingotes de silicio monocristalino por el procedimiento de Czochralski que consiste en embeber un germen monocristalino, en la superficie de un baño de silicio sobrecalentado débilmente y extraer el germen a velocidad continua. La solidificación tiene lugar y reproduce el motivo cristalino del germen hasta la obtención de un lingote de silicio monocristalino. El baño de silicio está contenido en un crisol que debe estar formado por un material que tenga un punto de fusión superior al del silicio monocristalino. Es, por ejemplo, de sílice o de nitruro de boro. Ahora bien, cuanto más elevada es la temperatura de fusión del monocristal, más importante es el volumen de cristal, pero el coste del crisol se hace prohibitivo. Además, es preciso mantener el baño líquido a la temperatura de fusión durante todo el curso del crecimiento del cristal, lo que necesita un aporte energético importante y controlado en largos periodos de tiempo. Finalmente, los procedimientos actuales de cristalización no están adaptados para preparar cristales en grandes superficies.

Además, en el caso de un lingote de silicio monocristalino, obtenido por procedimiento de Czochralski, este debe someterse a un cierto número de etapas suplementarias, antes de poder ser usado en forma de obleas. Debe, así, ser acondicionado, cortado, pulido, limpiado... Ahora bien, estos tratamientos provocan una pérdida de material y afectan a las propiedades físicas de la superficie del silicio monocristalino. Así, en el campo de la microelectrónica, a la salida del acondicionamiento, las obleas de silicio monocristalino son de un grosor superior a 100 μm , con el fin de permitir su prensión y su manipulación robotizada. Ahora bien, el grosor usado para producir un dispositivo microelectrónico representa sólo una proporción muy baja del grosor total de la oblea. Dichos procedimientos de cristalización monocristalina no están, por tanto, adaptados para producir grosores nanométricos.

Pueden obtenerse películas delgadas policristalinas por cristalización, ya sea a partir de la fase líquida o a partir de la fase sólida de una capa amorfa.

A modo de ejemplo, la cristalización, en forma policristalina, de una capa amorfa de silicio, depositada en un sustrato, por ejemplo de vidrio, puede realizarse con ayuda de un haz de láser pulsado, principalmente un láser de excímeros. En este caso, la cristalización se realiza después de un paso en fase líquida, es decir, por vía líquida. En la práctica, la energía del láser es absorbida localmente por la capa que se va a cristalizar, lo que permite llevar el material a alta temperatura, mientras que el sustrato permanece a una temperatura relativamente baja. El policristal aparece, entonces, durante el ciclo de fusión-solidificación. Durante el crecimiento, denominado SLG (o "Super Lateral Growth"), la cristalización de la zona expuesta y calentada por el láser comienza por las partes externas de dicha zona, siendo dichas partes de tal forma que se enfrían más rápidamente en el interior de la zona calentada por el haz de láser.

La dimensión máxima de los granos obtenidos por esta técnica de cristalización en vía líquida es del orden de 5 a 10 veces el grosor de la capa que se va a cristalizar. Ahora bien, las capas tienen, en general, un grosor de varios centenares de nanómetros de grosor. Así, esta técnica se aplica, en general, a capas muy delgadas. Además, es una técnica difícil de implementar para cristalizar una gran superficie de forma homogénea.

Para remediar este inconveniente, la solicitud de patente JP-A-61.068.385 propone, por ejemplo, depositar una capa delgada de silicio para cristalizar, en una capa intermedia de sílice estructurada. En la solicitud de patente US-A-2005/142.708, se ha propuesto usar una capa metálica dispuesta bajo la capa intermedia de sílice, para reflejar la luz del haz de láser, con el fin de obtener granos más homogéneos en el grosor de la capa que se va a cristalizar. Sin embargo, en la actualidad, la cristalización por vía líquida, usando un láser, sólo produce policristales cuyo tamaño de grano es, en el mejor de los casos, del orden del micrómetro, para capas que tienen un grosor inferior a 100 nm.

Otra técnica consiste en cristalizar el material en fase sólida, es decir, sin pasar por el estado líquido. La cristalización en fase sólida se realiza, generalmente, por recocido térmico convencional, denominado igualmente SPC. Así, el apilamiento formado por una capa amorfa depositada en un sustrato se somete a un recocido, realizado durante un tiempo que oscila entre varios minutos y unas horas, según la temperatura y el tipo de material que se va a cristalizar. El material que se va a cristalizar y el sustrato se llevan, además, a la misma temperatura, que se

mantiene tradicionalmente por debajo de la temperatura de transición vítrea o de fusión del sustrato.

La cristalización en fase sólida puede favorecerse igualmente mediante un depósito de materiales que facilite la germinación de nanocristales. Dicha técnica, denominada recocido asistido por un metal o "MIC", se describe en la solicitud de patente US-A-5.994.164 para ajustar de manera controlada el tamaño de grano de una capa delgada de silicio amorfo, cristalizada en fase sólida. Así, se dispone un elemento catalizador como, por ejemplo, paladio o níquel, en la capa que se va a cristalizar, para controlar el tamaño de grano de dicha capa, antes de que se realice un tratamiento térmico en un horno convencional, por ejemplo a aproximadamente 600°C durante 10 minutos o menos.

La solicitud de patente US-A-5994164 menciona igualmente una solución alternativa para controlar el tamaño de grano. Esta solución alternativa consiste en realizar un recocido térmico rápido, denominado igualmente RTA. Este permite reducir considerablemente la duración de cristalización de las capas del sustrato. La técnica RTA produce, sin embargo, granos mucho menos defectuosos pero más pequeños que un recocido térmico convencional, debido al gran número de gérmenes creados.

Sin embargo, el sustrato de vidrio usado en la solicitud de patente US-A-5.994.164 según la técnica MIC o según la técnica RTA se deforma ligeramente. La solicitud de patente US-A-5.994.164 propugna entonces otra solución que consiste en depositar, entre el sustrato y la capa que se va a cristalizar, una capa intermedia que tiene una temperatura de transición vítrea más baja que la temperatura de cristalización en fase sólida de la capa que se va a cristalizar, para permitir la relajación de la limitación inducida por la cristalización de dicha capa y evitar la deformación del sustrato.

Existen igualmente procedimientos de depósito de materiales en un sustrato, por pulverización reactiva por magnetrón o por depósito químico en fase de vapor asistido por plasma (PECVD), que permiten una cristalización parcial del material en el sustrato. Sin embargo, con estas técnicas de depósito, la dimensión de los granos obtenidos es inferior al micrómetro, lo que no siempre procura al material las propiedades térmicas, ópticas y electrónicas óptimas para las aplicaciones deseadas. A modo de ejemplo, J.E. Gerbi y col. estudian, en el artículo "Deposition of microcrystalline silicon: Direct evidence for hydrogen-induced surface mobility of Si adspecies" (Journal of Applied Physics, enero de 2001, Vol 89, nº 2, p.1463-1469), el depósito por pulverización reactiva por magnetrón de películas de silicio microcristalino hidrogenado, en una película de cromo evaporada térmicamente en un sustrato de vidrio no calentado. La formación de películas de silicio microcristalino se produce para presiones parciales de hidrógeno elevadas y para una temperatura de sustrato comprendida entre 150°C y 300°C.

El documento US-7.192.818 muestra un procedimiento de cristalización que incluye las etapas sucesivas de depósito de una capa de oxinitruro de silicio para absorber el calor, después de una capa de silicio amorfo y finalmente de una capa de aluminio en un sustrato de vidrio, siendo fundida la capa de silicio mediante una irradiación con láser para su cristalización. Asimismo, el documento US-2006/267.073 describe un procedimiento de cristalización con depósito de varias capas de aislantes en un sustrato de vidrio, de una capa de silicio amorfo y finalmente de una capa metálica de níquel, estando la capa de silicio fundida para su cristalización mediante una irradiación de láser de excímeros pulsada.

Objeto de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de cristalización que remedia los inconvenientes de los procedimientos según la técnica anterior. La invención tiene por objeto, en particular, obtener un material cristalizado de bajo grosor, por ejemplo del orden del centenar de nanómetros, y superficie muy grande, con propiedades homogéneas en toda dicha superficie.

Según la invención, este objeto se alcanza mediante las reivindicaciones adjuntas.

Más en particular, este objeto se alcanza mediante un procedimiento de cristalización en fase sólida que incluye las etapas sucesivas siguientes:

a) depósito de al menos una capa delgada de material amorfo o policristalino, en al menos una zona de la superficie de una parte superior de un sustrato,

b) depósito de al menos una capa metálica, de un grosor comprendido entre 1 nm y 20 nm, ventajosamente entre 5 nm y 10 nm, en una zona de dicha capa delgada, estando la parte superior del sustrato constituida, después de la etapa b), por un material amorfo apto para pasar a un estado líquido o de líquido sobrefundido

c) y tratamiento térmico para permitir el crecimiento cristalino del material de la capa delgada, que provoca simultáneamente:

- una elevación de la temperatura de la parte superior del sustrato a una velocidad superior a 100K por segundo, hasta que el material de la parte superior del sustrato pasa al estado líquido o al estado de líquido

sobrefundido,

- y una transferencia térmica desde la interfaz entre la parte superior del sustrato y la capa delgada hacia la interfaz entre la capa delgada y la capa metálica.

Y porque la etapa c) se realiza por aplicación de un haz de láser continuo o pulsado, que presenta una gama de longitudes de onda de emisión correspondiente a la gama de longitudes de onda de absorción de la parte superior (2) del sustrato (1) y a la gama de longitudes de onda de transparencia del material amorfo o policristalino de la capa delgada (3) que se va a cristalizar.

Según un desarrollo de la invención, la etapa c) se realiza por aplicación de un haz de láser continuo o pulsado, que presenta una gama de longitudes de onda de emisión correspondiente a la gama de longitudes de onda de absorción de la parte superior del sustrato y a la gama de longitudes de onda de transparencia del material amorfo o policristalino de la capa delgada que se va a cristalizar.

Descripción sumaria de los dibujos

Otras ventajas y características se apreciarán más claramente a partir de la descripción que se muestra seguidamente de formas de realización particulares de la invención dadas a modo de ejemplos no limitativos y representadas en los dibujos adjuntos, en los que:

las fig. 1 a 7 representan esquemáticamente, en sección transversal, diferentes etapas de una primera forma de realización de un procedimiento según la invención;

la fig. 8 representa el ciclo de temperatura aplicado a la parte superior del sustrato en función del tiempo, durante dicha primera forma de realización;

las fig. 9 a 12 representan esquemáticamente, en sección transversal, una variante de realización de dicha primera forma de realización;

las fig. 13 a 16 representan, esquemáticamente, en sección transversal, diferentes etapas de una tercera forma de realización de un procedimiento según la invención;

las fig. 17 a 20 representan, esquemáticamente, en sección transversal, diferentes etapas de una cuarta forma de realización de un procedimiento según la invención.

Descripción de formas de realización particulares

Un procedimiento de cristalización incluye una etapa de depósito de al menos una capa delgada, en un material amorfo o policristalino destinado a su cristalización, por ejemplo en forma monocristalina, sobre al menos una zona de la superficie de una parte superior de un sustrato. La etapa de depósito de la capa delgada se sigue de una etapa de depósito de al menos una capa metálica, en una zona de dicha capa delgada de material amorfo o policristalino. La capa metálica tiene un grosor comprendido entre 1 nm y 20 nm, ventajosamente entre 5 nm y 10 nm. A continuación, se realiza una etapa de tratamiento térmico. En ciertas condiciones, puede preverse una atmósfera reductora, inerte u oxidante durante el tratamiento térmico.

Además, la parte superior del sustrato está constituida por un material distinto del material que se va a cristalizar. El material de la parte superior del sustrato es, además, amorfo antes del tratamiento térmico y es apto para pasar al estado de líquido o al estado de líquido sobrefundido.

La parte superior del sustrato está constituida, por ejemplo, antes de la etapa de tratamiento térmico, por un material amorfo como:

- un vidrio, por ejemplo los vidrios a base de óxido (óxido de silicio (SiO_2), borosilicato ($\text{B}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$),) y los vidrios a base de calcogenuro (por ejemplo, As_2Se_3) o cerámicas como la alúmina (Al_2O_3)...

- o un polímero no cristalino como, por ejemplo, policarbonato.

En este caso, dicho material amorfo puede someterse a un fenómeno de transición vítrea.

En efecto, en el caso de un vidrio, el estudio de la variación de una magnitud termodinámica como, por ejemplo, el calor específico volumétrico, permite constatar que, durante el enfriamiento de la fase líquida estable, si la viscosidad es demasiado alta o si el enfriamiento es muy rápido, la cristalización no tiene tiempo de producirse y se obtiene un líquido sobrefundido. La zona de temperatura en la que se obtiene el líquido sobrefundido corresponde a la zona de transición vítrea. Además, al proseguir con el enfriamiento, la viscosidad del líquido aumenta intensamente y el líquido sobrefundido se vuelve casi sólido. Ahora bien, cuando la viscosidad alcanza 10^{13} poises, la rigidez impide

- los movimientos microscópicos locales y se observa un cambio de pendiente de la magnitud estudiada. La temperatura a la que se produce este cambio corresponde a la temperatura de transición vítrea del material (T_g). Así, para una temperatura inferior a la temperatura de transición vítrea, el material se califica de sólido con el desorden estructural de un líquido, mientras que por encima de la temperatura de fusión, se dice que el material está en estado líquido. Por zona de transición vítrea se entiende, por tanto, un intervalo de temperatura, delimitado por la temperatura de fusión y por la temperatura de transición vítrea de dicho material. Esta zona de transición vítrea corresponde al paso del estado sólido al estado líquido del material. En esta zona de temperatura, denominada zona de transición o zona de transición vítrea, se considera que el material está en estado de líquido sobrefundido.
- En lugar de ser de vidrio o de polímero no cristalino, la parte superior del sustrato puede estar constituida igualmente por un metal (por ejemplo, Fe, Cu, Ti...) o una aleación metálica (por ejemplo, acero inoxidable), en estado amorfo antes de la etapa de tratamiento térmico. En este caso, la zona de transición corresponde a la temperatura de fusión del material que constituye la parte superior del sustrato.
- Además, el material que constituye la parte superior del sustrato puede ser el mismo material que el que constituye la capa delgada que se va a cristalizar, en cuyo caso los dos materiales presentan, preferentemente, estados de estructura diferentes. Por ejemplo, el material que constituye la parte superior del sustrato puede estar en forma amorfa, mientras que el que constituye la capa delgada que se va a cristalizar puede estar en forma policristalina. Sin embargo, de manera ventajosa, el material de la parte superior del sustrato es distinto al material amorfo o policristalino que se va a cristalizar.
- Así, en el procedimiento de cristalización según la invención, la etapa de tratamiento térmico está destinada a provocar una elevación muy rápida de la temperatura de la parte superior del sustrato, ventajosamente sin calentar directamente la capa delgada que se va a cristalizar. La elevación en temperatura, denominada igualmente rampa térmica, se realiza a una velocidad superior a 100K por segundo y tiene lugar hasta que la parte superior del sustrato alcanza la zona de transición. Así, la elevación en temperatura se realiza hasta que la parte superior del sustrato pasa a un estado de líquido o a un estado de líquido sobrefundido.
- El tratamiento térmico es realizado, ventajosamente, mediante un haz de láser polarizado, cuya energía es absorbida por la parte superior del sustrato. En cambio, al contrario que un procedimiento de cristalización por vía líquida, en el marco de la invención, el haz de láser no calienta directamente la capa delgada que se va a cristalizar, sino la parte superior del sustrato. Así, la capa delgada que se va a cristalizar no pasa a un estado líquido, sino que permanece en un estado sólido. Así, aunque se use ventajosamente un haz de láser, el procedimiento de cristalización es un procedimiento de cristalización por vía sólida.
- En la práctica, el aporte de calor del haz de láser es suficiente para que la parte superior del sustrato pase del estado sólido al estado de líquido o de líquido sobrefundido. Por el contrario, la capa delgada que se va a cristalizar permanece, ventajosamente, "fría", con el fin de que el flujo térmico sea inicialmente el más intenso posible, entre la parte superior del sustrato y la capa delgada que se va a cristalizar. Dicho de otro modo, la capa delgada que se va a cristalizar no absorbe prácticamente energía emitida por el haz de láser.
- Para obtener una elevación rápida de la temperatura de la parte superior del sustrato, sin calentar directamente la capa delgada que se va a cristalizar, el haz de láser usado durante la etapa de tratamiento térmico presenta, ventajosamente, una gama de longitudes de onda de emisión que corresponde:
- a la gama de longitudes de onda de absorción de la parte superior del sustrato
 - y a la gama de longitudes de onda de transparencia del material amorfo o policristalino que se va a cristalizar.
- Además, el haz de láser puede ser igualmente continuo o pulsado y puede ser un láser de CO₂ o YAG.
- Además, la etapa de tratamiento térmico debe provocar, simultáneamente el paso de la parte superior del sustrato a fase líquida o líquido sobrefundido, y una transferencia térmica a través de la capa delgada que se va a cristalizar, desde la interfaz de dicha capa con el sustrato hacia la interfaz de dicha capa y la capa metálica.
- Ahora bien, para obtener un flujo térmico lo más intenso posible, el coeficiente de absorción de la parte superior del sustrato es, ventajosamente, tres veces superior al de la capa delgada que se va a cristalizar, en la gama de longitudes de onda de emisión del haz de láser.
- En la práctica, se ha encontrado, de manera sorprendente, que la transferencia térmica del calor desde la parte superior del sustrato a través de la capa delgada que se va a cristalizar provoca una limitación de la capa delgada que se va a cristalizar. Ahora bien, esta limitación es más intensa cuando la rampa térmica es rápida y la diferencia de temperatura instantánea entre el sustrato y la capa es elevada. Además, esta redistribución de la limitación inicial favorece termodinámicamente la cristalización, ya que existe entonces una reducción del volumen molar de la capa delgada que se va a cristalizar, que tiende hacia la de la fase cristalina.

El flujo térmico debe mantenerse, con el fin de que pueda proseguir el crecimiento cristalino "al estado sólido". Para ello, el calor obtenido de la parte superior del sustrato, así como la entalpía de cristalización, deben poder ser evacuados en la superficie de la capa delgada en fase de cristalización. Esta evacuación se realiza de manera radiativa mediante la capa metálica.

5 Durante el nuevo descenso de temperatura, la zona sobrefundida del sustrato se adapta para la densificación de la capa cristalizada, antes de pasar al estado sólido.

10 Según una primera forma de realización, representada en las fig. 1 a 7, la cristalización de un material se obtiene a partir de un sustrato 1 formado, por ejemplo, por un material cristalino que, hecho amorfo, presenta un fenómeno de transición vítrea. El sustrato 1 es tratado, en particular, para formar una parte superior 2 amorfa en el sustrato 1. Las flechas F1 representan, en la fig. 2, la etapa de tratamiento que permite hacer amorfa la parte superior 2 del sustrato 1. A modo de ejemplo, la parte superior 2 del sustrato 1 puede volverse amorfa mediante pulido o por implantación iónica.

15 Según se ilustra en la fig. 4, una capa delgada 3 constituida por un material que se va a cristalizar se deposita, a continuación, en la superficie libre de la parte superior 2 del sustrato 1. La superficie libre de la parte superior del sustrato puede ser limpiada anteriormente, antes del depósito de la capa delgada 3. Además, en la fig. 4, la capa delgada 3 se deposita en la totalidad de la superficie libre de la parte superior 2 del sustrato 1.

20 Más en particular, el material que se va a cristalizar se deposita en una forma amorfa o policristalina. Puede ser de cualquier tipo siempre que sea apto para cristalización en fase sólida. A modo de ejemplo, es un material semiconductor como, por ejemplo, silicio, germanio, arseniuro de galio (AsGa), arseniuro de galio y de indio (InGaAs), antimonio de indio (InSb). Puede ser igualmente un material aislante, como un óxido, por ejemplo óxido de silicio (SiO₂), óxido de boro (B₂O₃), óxido de titanio (TiO₂), óxido de tantalio (Ta₂O₅) o puede ser también seleniuro de arsénico (As₂Se₃).

25 Además, el depósito de la capa delgada 3 puede ser de cualquier tipo conocido. Por ejemplo, la capa delgada 3 puede depositarse por evaporación, por pulverización asistida, en su caso, por cañón de iones o por magnetrón.

30 A continuación, según se representa en la fig. 5, se deposita una capa metálica 4 en una zona de la superficie libre de la capa delgada 3. El grosor de dicha capa metálica 4 está comprendido entre 1 nm y 20 nm, ventajosamente entre 5 nm y 10 nm. Cuando el grosor de la capa metálica es muy bajo, por ejemplo del orden de 1 nm, no es posible tener una capa metálica salvo en la forma de una pluralidad de agregados.

35 En particular, la capa metálica 4 está constituida por un metal como, por ejemplo, un metal usado en catálisis (Ni, Pd, Pt), pero no sólo. También puede elegirse entre Cu, Ag, Cr, Al, Fe.... Además, la capa metálica 4 puede estar constituida por un metal puro, una aleación metálica o una mezcla de metales (Ni+Cr, Ni+Au...). En una forma de realización preferida, la capa metálica 4 no es continua, sino que está constituida por agregados del metal. En todas las formas de realización, la capa metálica 4 puede estar dispuesta en toda la superficie del sustrato o sólo en zonas en las que se busca la cristalización. El grosor de la capa metálica constituida por agregados tiene un grosor que es equivalente en masa al de una capa continua comprendida entre 1 y 20 nm, ventajosamente entre 3 y 10 nm.

40 Además, al contrario de las enseñanzas del documento US-A-5.994.164, la capa metálica 4 no está destinada, en el marco de la invención, a desempeñar el papel de catalizador para ajustar de manera controlada el tamaño de los granos. Es la asociación de dicha capa metálica, preferentemente en forma de agregados, con un tratamiento térmico particular que permite a la parte superior del sustrato de pasar a un estado líquido o de líquido sobrefundido, ventajosamente sin calentar directamente la capa delgada que se va a cristalizar lo que permite, según la invención, obtener la cristalización en fase sólida. Más en particular, la capa metálica 4 sirve como elemento radiativo para evacuar el calor que se encuentra en la capa delgada que se va a cristalizar, es decir, que sirve para evacuar el calor, obtenido de la capa delgada que se va a cristalizar, de forma radiativa. Sin esta capa metálica, la capa que se va a cristalizar pasa al estado líquido y el procedimiento deja de ser un procedimiento en "fase sólida". En el caso preferido en el que la capa metálica está constituida por agregados, se realiza una emisión radiativa del calor mediante los agregados metálicos en interacción con la capa que se va a cristalizar.

45 A continuación, según se representa en las figs. 6 y 7, una vez depositadas la capa delgada 3 y la capa metálica 4, el conjunto, constituido por el sustrato 1, la capa delgada 3 y la capa metálica 4, experimenta un tratamiento térmico. El tratamiento térmico está destinado a aportar calor a la parte superior 2 del sustrato 1 y a provocar una elevación rápida de la temperatura en la parte superior 2 del sustrato 1 y más generalmente en el sustrato 1. La temperatura de la parte superior 2 del sustrato 1 aumenta, así, al menos hasta la zona de transición vítrea, de manera que dicha parte superior 2 pasa al menos al estado de líquido sobrefundido. La elevación en temperatura de la parte superior 2 del sustrato debe ser rápida, con una velocidad superior a 100 K/s.

50 Una elevación semejante de la temperatura puede obtenerse haciendo interaccionar, por ejemplo, un haz de láser continuo o pulsado en la parte superior 2 del sustrato 1, a través de la capa metálica 4 y la capa delgada 3. En este caso, la gama de longitudes de onda de emisión del haz de láser corresponde a la gama de longitudes de onda de

absorción de la parte superior 2 del sustrato 1. Así, la emisión del haz de láser es absorbida parcial o totalmente por la parte superior 2 del sustrato 1. Por el contrario, la gama de longitudes de onda de emisión del haz de láser corresponde igualmente a la gama de longitudes de onda de transparencia de la capa delgada 3. La capa delgada 3 que absorbe poco o nada de las longitudes de onda del haz de láser, no se calienta directamente. En la fig. 5, el haz de láser se representa mediante la flecha F2 y se aplica de manera que atraviese la capa metálica 4 y la capa delgada 3 antes de alcanzar la parte superior 2 del sustrato.

A modo de ejemplo, para una parte superior 2 de sílice y una capa delgada 3 para cristalizar de germanio, el haz de láser puede ser un láser de CO₂ que emite a 10,6 μm. Según otro ejemplo, para una parte superior 2 metálica y una capa delgada 3 para cristalizar de silicio, el haz de láser puede ser un láser de CO₂ o un láser YAG, que emite a 1,064 μm. A esta longitud de onda, el silicio amorfo absorbe poco (unos centenares de cm⁻¹) en comparación con el metal.

Así, durante el tratamiento térmico, la parte superior 2 del sustrato pasa del estado sólido a un estado de líquido sobrefundido y permite la cristalización de una zona 5 de la capa delgada 3, por transferencia térmica. La zona 5 corresponde a la zona de la capa delgada 3, dispuesta bajo la capa metálica 4, mientras que el resto de la capa delgada 3, no recubierto por la capa delgada metálica, no se cristaliza (fig. 7). Además, si la capa metálica 4 recubre la totalidad de la capa delgada 3 que se va a cristalizar, esta puede cristalizarse completamente.

A modo de ejemplo, la fig. 8 representa el ciclo de temperatura aplicado a la parte superior 2 del sustrato 1 en función del tiempo, en la forma de realización representada en las figs. 1 a 7. La temperatura de la parte superior 2 del sustrato 1 permanece, por ejemplo, constante durante el depósito de la capa delgada 3, y a continuación aumenta rápidamente durante la etapa de tratamiento térmico. El aumento de la temperatura de la parte superior 2 del sustrato 1 es, por ejemplo, lineal y va más allá de la temperatura de transición vítrea del material de la parte superior 2 del sustrato 1.

La parte superior 2 del sustrato 1 puede ser de cualquier tipo de material sólido, amorfo o apto para su conversión por el tratamiento, ya que el material es apto para pasar al estado líquido o de líquido sobrefundido. Así, la parte superior 2 del sustrato 1 o incluso la totalidad del sustrato 1 puede ser amorfa antes del procedimiento de cristalización. El sustrato o al menos una parte superior del sustrato puede, por ejemplo, estar constituido por un vidrio como, por ejemplo, un óxido amorfo, un elemento o un material semiconductor amorfo o por un polímero no cristalino. Según se ilustra en la forma de realización representada por las figs. 1 a 7, la parte superior del sustrato o incluso la totalidad del sustrato puede igualmente ser, al principio del procedimiento, de una forma cristalina. En este caso, puede experimentar, antes del tratamiento térmico, un tratamiento que permita obtener al menos una parte superior de forma amorfa. La parte superior del sustrato o la totalidad del sustrato puede, así, volverse amorfa antes del depósito de la capa delgada que se va a cristalizar 3, antes o después del depósito de la capa metálica 4.

Así, según se ilustra en una variante de realización representada en las figs. 9 a 12, el sustrato 1 puede permanecer cristalino durante el depósito de la capa delgada 3. A continuación puede realizarse un tratamiento, ilustrado por las flechas F1 en la fig. 11 después del depósito de la capa delgada 3 y antes del tratamiento térmico. Este tratamiento permite obtener una parte superior 2 amorfa. Finalmente, incluso si el sustrato 1 o al menos una parte superior 2 del sustrato tiene forma amorfa antes del depósito de la capa delgada 3, el sustrato o dicha parte superior 2 del sustrato 1 puede experimentar un tratamiento apto para reforzar el estado de limitación en superficie, antes del tratamiento térmico. Dicho tratamiento puede realizarse antes del depósito o después del depósito de la capa delgada 3. A modo de ejemplo, el tratamiento puede ser:

- un tratamiento mecánico como, por ejemplo, un pulido o un enarenado,
- un tratamiento térmico como, por ejemplo, una fusión seguida de un temple,
- un tratamiento físico-químico como, por ejemplo, un depósito en fase de vapor o una implantación iónica.

En otra forma de realización ilustrada en las fig. 13 a 16, se depositan sucesivamente varias capas delgadas, constituidas respectivamente por materiales distintos para cristalizar, por ejemplo en forma monocristalina, en la superficie de la parte superior 2 del sustrato 1. A modo de ejemplo, en la fig. 13, se deposita una capa delgada suplementaria 6 en la capa delgada 3 que se va a cristalizar, de manera que se obtengan dos capas delgadas superpuestas. A continuación se deposita una capa metálica 4 en una zona de la capa delgada suplementaria 6. El conjunto, formado por el sustrato 1, las dos capas delgadas superpuestas 6, 3 y la capa metálica 4, se somete a continuación a un tratamiento térmico (flecha F2 en la fig. 15) destinado a cristalizar no sólo el material de la capa delgada 3 sino igualmente el de la capa delgada suplementaria 6. Una vez terminado el tratamiento térmico, se obtienen entonces dos zonas 5 y 7, superpuestas y cada una de ellas cristalizada, por ejemplo en forma monocristalina, respectivamente en las capas delgadas 3 y 6, bajo la capa metálica 4.

Según un desarrollo preferido de la invención, es ventajoso prever el depósito de un óxido adicional, por ejemplo un óxido de silicio, de algunos nanómetros de grosor, por ejemplo 5 nm. Esta capa de óxido adicional (no representada) está dispuesta bajo la capa metálica 4. La capa de óxido adicional permite favorecer el fenómeno de cristalización

sólido de la capa para cristalizar amorfa situada justo encima.

Así, es posible cristalizar, mediante una etapa única de tratamiento térmico, una pluralidad de capas delgadas superpuestas de materiales distintos y cristalinos. Dicha forma de realización se denomina igualmente cristalización en modo en serie y puede usarse sobre todo para realizar heteroestructuras. La cristalización puede incluir asimismo la capa metálica. Además, la cristalización tiene lugar bajo la capa metálica 4 y en sus accesos. Además, si la capa metálica 4 recubre la totalidad de la superficie libre de la capa delgada suplementaria 6, las capas 3 y 6 pueden ser cristalizadas totalmente.

En una variante representada en las fig. 17 a 20 puede depositarse una pluralidad de capas delgadas en una pluralidad de zonas de la superficie de la parte superior 2 del sustrato 1, antes del tratamiento térmico. Así, en la fig. 17, la superficie de la parte superior 2 está recubierta por dos capas delgadas 8 y 9, adyacentes y constituidas respectivamente por materiales distintos para cristalizar, por ejemplo en forma monocristalina. A continuación se deposita una capa metálica 4, de un grosor comprendido entre 1 nm y 20 nm en el apilamiento, de manera que se recubra ventajosamente una parte de la capa delgada 8 y una parte de la capa delgada 9 (fig. 18). El conjunto formado por el sustrato, las dos capas delgadas adyacentes 8 y 9 y la capa metálica 4 experimenta a continuación un tratamiento térmico (flecha F2 en la fig. 19) destinado a cristalizar al mismo tiempo los materiales respectivos de las capas delgadas 8 y 9 dispuestas bajo la capa metálica 4. Una vez terminado el tratamiento térmico, se obtienen entonces, en las capas delgadas 8 y 9, zonas 10 y 11 adyacentes, cristalizadas y que corresponden a las zonas respectivas de las capas delgadas 8 y 9 dispuestas bajo la capa metálica 4.

Entonces es posible cristalizar, en una única etapa de tratamiento térmico, una pluralidad de capas delgadas adyacentes. Más en particular, las dos capas delgadas 8 y 9 pueden depositarse sucesivamente en la superficie de la parte superior 2 del sustrato. Así, la capa delgada 8 puede depositarse anteriormente en una zona de la superficie de la parte superior 2 del sustrato, a través de una máscara que oculte la zona destinada a ser recubierta por la segunda capa delgada 8. A continuación, la segunda capa delgada se deposita en la zona libre del sustrato, a través de una máscara que oculta la capa delgada 8 ya depositada. Dicha variante se denomina igualmente cristalización en modo paralelo y se ha adaptado, en particular, para asociar las funcionalidades de varios materiales en un mismo sustrato.

Un procedimiento de cristalización según la invención permite, por tanto, cristalizar un material de grosor nanométrico. Al contrario que el procedimiento de Czochralski, es posible, entonces, obtener capas delgadas cristalinas de grosor muy bajo, por ejemplo, de un grosor del orden de un centenar de nanómetros, sin necesitar etapas suplementarias de acondicionamiento.

Además, dicho procedimiento permite obtener capas delgadas cristalinas de superficie muy grande y ventajosamente monocristalinas, con propiedades homogéneas en toda dicha superficie.

Dicho procedimiento es relativamente poco costoso, ya que no necesita crisol y presenta un balance térmico relativamente bajo dado que no es preciso que el aporte de calor necesario para la cristalización alcance la temperatura de fusión del material que se va a cristalizar.

Finalmente, la capa delgada cristalizada puede estar en una fase cristalina diferente, con propiedades físicas diferentes a las sintetizadas por los procedimientos de cristalización existentes. Dicho procedimiento de realización puede usarse en el campo de los procedimientos nanotecnológicos, aunque igualmente en el campo energético y más en particular en el campo de las celdas fotovoltaicas.

A modo de ejemplo, un dispositivo de implementación del procedimiento de cristalización puede incluir:

- una fuente láser de CO₂ que emite un haz de láser continuo
- un dispositivo de control y de estabilidad de la potencia del haz de láser
- una lente de enfoque destinada a enfocar el haz de láser en el sustrato provisto de una capa delgada para cristalizar y de una capa metálica, depositadas anteriormente en dicho sustrato
- y un dispositivo de desplazamiento de dicho sustrato o del haz de láser, de manera que se pueda tratar térmicamente el conjunto de la superficie del sustrato.

El sustrato es, por ejemplo, de vidrio Corning para pantallas planas, de temperatura vítrea del orden de 550°C y de un grosor del orden de 1 mm. La capa delgada que se va a cristalizar es, por ejemplo, de silicio amorfo depositado por evaporación al vacío, el grosor de la capa delgada es igual a 500 nm y la temperatura del sustrato durante la evaporación es igual a 400°C. Se deposita una capa de sílice, de un grosor de 5 nm, por evaporación al vacío en la capa de silicio amorfo. A continuación se deposita la capa metálica, formada por agregados de oro, en la capa de óxido de silicio. La capa metálica tiene un grosor equivalente igual a 5 nm. Todos estos depósitos pueden realizarse a la misma temperatura de sustrato en un mismo equipo de depósito al vacío.

5 El haz de láser de CO₂ continuo permite realizar un tratamiento térmico de la capa superior del sustrato. La longitud de onda de emisión de dicho láser es del orden de 10,59 μm, lo que corresponde a la línea de emisión del láser más potente. Esta longitud de onda de excitación es adaptada a la gama de absorción de la capa superior del sustrato, lo que permite una elevación de temperatura de dicha capa superior. En efecto, en el vidrio pueden usarse todas las líneas de emisión del haz de láser de CO₂ (9,2-10,8 μm). La estabilidad de potencia de la fuente de excitación es estándar, normalmente del orden de ±3%, en la duración del tratamiento térmico. Además, el modo de emisión láser puede ser cualquiera (gaussiano, plano, anular ...), pero debe ser estable. Ventajosamente, es plano. Finalmente, la potencia necesaria para efectuar el tratamiento térmico es una potencia lineal que depende de las dimensiones características del haz de láser y de las propiedades físicas de la capa superior amorfa del sustrato (absorción, conductividad térmica...), así como de la velocidad de barrido de dicho haz. Para un haz de láser gaussiano de diámetro a 1/e de 300 μm, la potencia láser incidente para alcanzar la cristalización es normalmente de 2 vatios, a la velocidad de 1 cm/s, en interacción con el dispositivo de implementación descrito anteriormente.

10

15 Así, la radiación del haz de láser de CO₂ es incidente de frente antes del apilamiento formado por la capa de agregados metálicos, la capa muy delgada de óxido, la capa delgada para cristalizar y el sustrato. Atraviesa el metal y la capa delgada que se va a cristalizar, antes de ser absorbida en el sustrato y provocar una elevación rápida de la temperatura de dicho sustrato, con paso en la zona de transición vítrea, lo que provoca la cristalización de la capa delgada de silicio.

20

25 El dispositivo de control y de estabilidad de la potencia del láser comprende, preferentemente, varios elementos: un variador de potencia láser que puede estar constituido por una lámina de semionda seguida de un polarizador. Dicho dispositivo permite ajustar la potencia de excitación a un valor de referencia y hacer variar así la potencia aplicada al sustrato que se tratará térmicamente. Este dispositivo puede completarse por un obturador y por un dispositivo de medida de la potencia láser destinado a verificar que el valor de referencia de potencia se alcanza suficientemente. Puede incluir incluso un dispositivo de estabilización en tiempo real de la potencia del láser de recocido. El obturador podrá ser sustituido por un dispositivo de conmutación "apagado-encendido" de la fuente láser en sí.

30

35 La lente de enfoque es, por ejemplo, de ZnSe y puede recibir tratamiento para ser antirreflectante para la longitud de onda de emisión del haz de láser. Su distancia focal puede adaptarse al punto focal deseado en la capa delgada que se va a cristalizar. Además, las dimensiones del punto focal, a la superficie del apilamiento, pueden determinarse mediante un procedimiento denominado del cuchillo. La lente puede ser también cilíndrica, con el fin de producir un haz luminoso más extendido en una dirección perpendicular en el sentido de barrido. Esto permite cubrir una superficie de sustrato mayor por línea de paso.

40

45 La invención no se limita a las formas de realización descritas anteriormente. La superficie de la parte superior 2 del sustrato 1 no es necesariamente plana. Por ejemplo, puede ser esférica, cóncava o convexa, o bien puede incluir zonas en hueco y/o zonas en relieve. Además, dicha superficie puede estructurarse durante su paso al estado líquido o de líquido sobrefundido. Esta estructuración puede inducirse mediante diferentes procedimientos mecánicos, acústicos, de láser...

50

Dicho procedimiento de cristalización puede aplicarse a dispositivos que necesitan capas cristalinas, como dispositivos electrónicos (diodo, transistor...), dispositivos ópticos (espejo, óptica esférica...), dispositivos fotónicos (guía de onda...)...

El procedimiento de cristalización es, en efecto, intrínsecamente favorable a la cristalización de capas que tienen un grosor que va del orden del nanómetro hasta varios centenares de nanómetros. Sin embargo, para cristalizar una capa más gruesa u obtener nuevas fases cristalinas, puede ser ventajoso enfriar inicialmente el apilamiento formado por el sustrato, la capa delgada que se va a cristalizar y la capa metálica, con el fin de facilitar la transferencia térmica del sustrato a través de la capa amorfa que se desea cristalizar hasta la capa metálica de superficie.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de cristalización en fase sólida, **caracterizado porque** incluye las etapas sucesivas siguientes:

5 a) depósito de al menos una capa delgada (3) de material amorfo o policristalino, en al menos una zona de la superficie de una parte superior (2) de un sustrato (1),

10 b) depósito de al menos una capa metálica (4), de un grosor comprendido entre 1 nm y 20 nm, ventajosamente entre 5 nm y 10 nm, en una zona de dicha capa delgada (3), estando constituida la parte superior (2) del sustrato (1), después de la etapa b), por un material amorfo apto para pasar a un estado de líquido o de líquido sobrefundido,

15 c) y tratamiento térmico para permitir el crecimiento cristalino del material de la capa delgada (3), que provoca simultáneamente:

- una elevación de la temperatura de la parte superior (2) del sustrato (1) a una velocidad superior a 100K por segundo, hasta que el material de la parte superior del sustrato pasa al estado de líquido o al estado de líquido sobrefundido,

20 - y una transferencia térmica desde la interfaz entre la parte superior (2) del sustrato (1) y la capa delgada (3) hacia la interfaz entre la capa delgada (3) y la capa metálica (4),

25 y **porque** la etapa c) se realiza por aplicación de un haz de láser continuo o pulsado, que presenta una gama de longitudes de onda de emisión correspondiente a la gama de longitudes de onda de absorción de la parte superior (2) del sustrato (1) y a la gama de longitudes de onda de transparencia del material amorfo o policristalino de la capa delgada (3) que se va a cristalizar.

30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el coeficiente de absorción de la parte superior del sustrato es tres veces superior al de la capa delgada que se va a cristalizar, en la gama de longitudes de onda de emisión del haz de láser.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado porque** el haz de láser se obtiene a partir de una fuente láser de CO₂ o YAG.

35 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se realiza una etapa de enfriamiento del apilamiento que incluye el sustrato, la capa delgada (3) y la capa metálica (4) entre las etapas b) y c).

40 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la parte superior (2) del sustrato (1) es amorfa antes de la etapa a).

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la parte superior (2) del sustrato (1) que es cristalina antes de la etapa a) se vuelve amorfa después de una de las dos etapas a) y b).

45 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la parte superior (2) del sustrato (1) está constituida por un material elegido entre vidrios, cerámicas, polímeros no cristalinos, metales y aleaciones metálicas.

50 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el sustrato (1) es completamente de material amorfo antes de la etapa a).

55 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la etapa a) incluye el depósito sucesivo de una pluralidad de capas delgadas (3, 5) en dicha zona de la superficie de dicha parte superior (2) del sustrato (1).

10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** la etapa a) incluye el depósito de una pluralidad de capas delgadas (7, 8) en una pluralidad de zonas de la superficie de la parte superior (2) del sustrato (1).

60 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la etapa b) incluye el depósito de una pluralidad de capas metálicas.

65 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** la capa metálica (4) está constituida por agregados de material metálico.

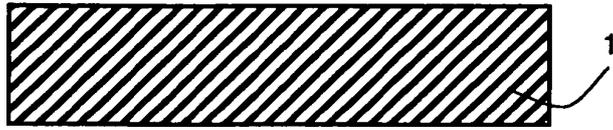


Figura 1

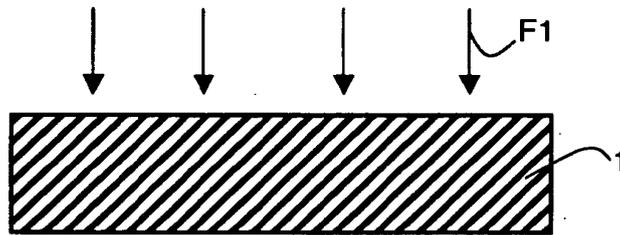


Figura 2



Figura 3

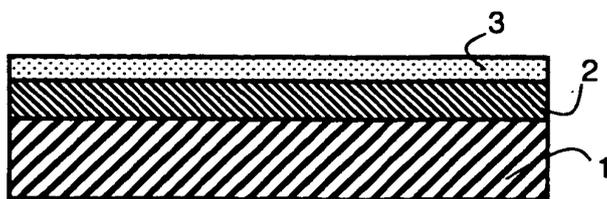


Figura 4

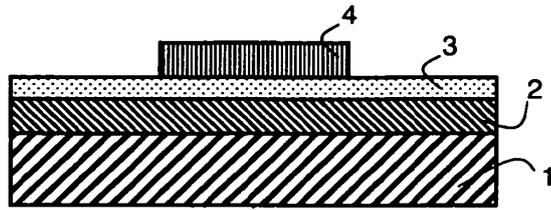


Figura 5

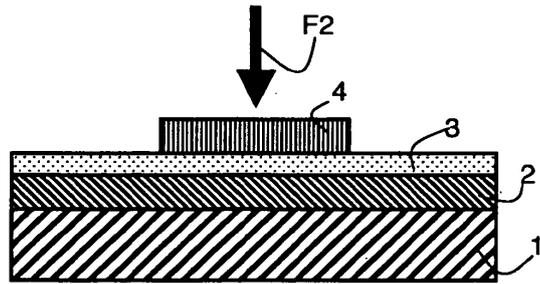


Figura 6

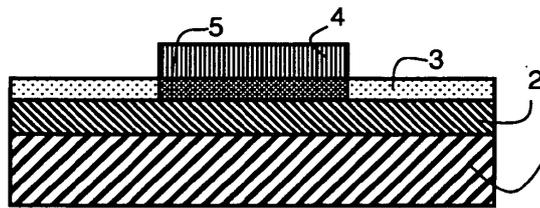


Figura 7

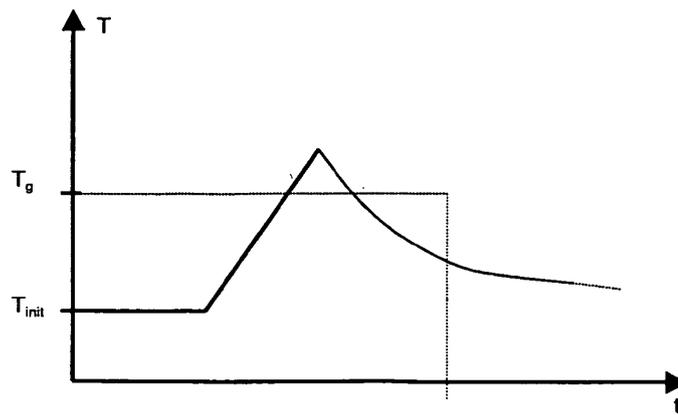


Figura 8

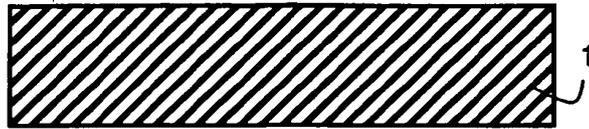


Figura 9

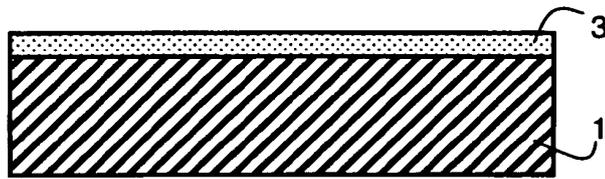


Figura 10

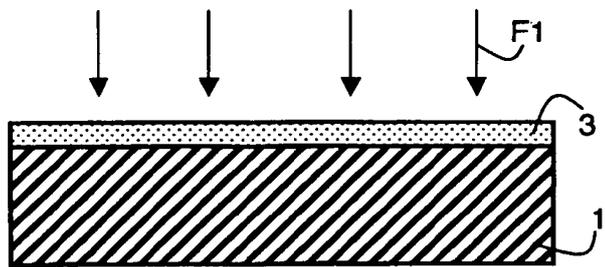


Figura 11

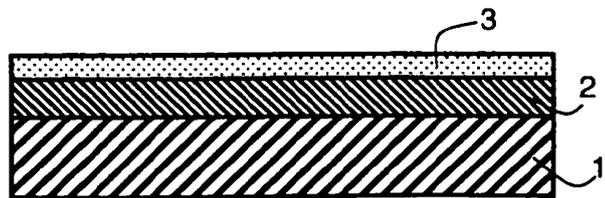


Figura 12

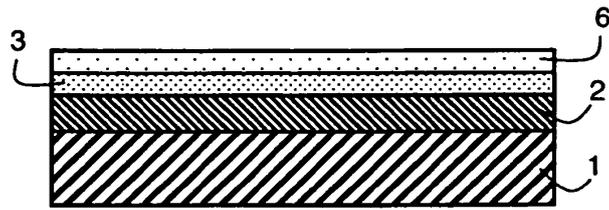


Figura 13

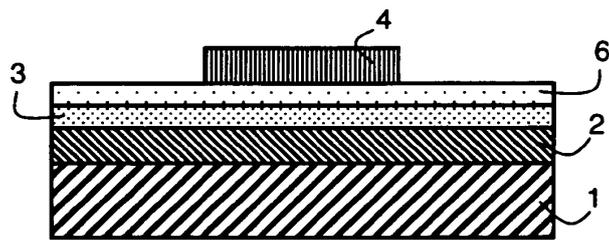


Figura 14

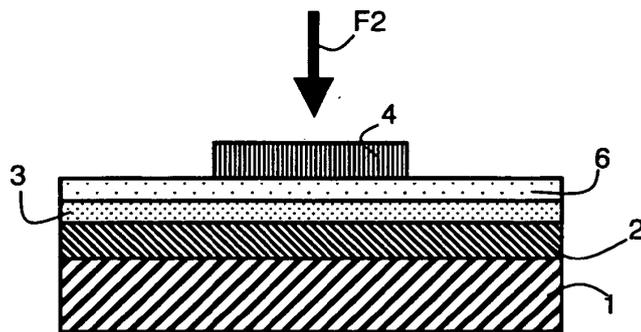


Figura 15

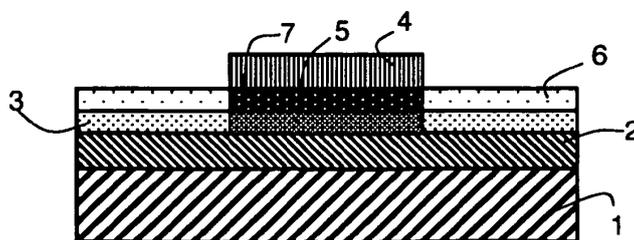


Figura 16

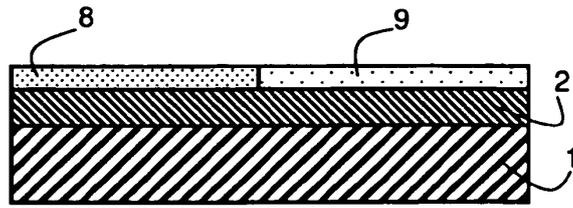


Figura 17

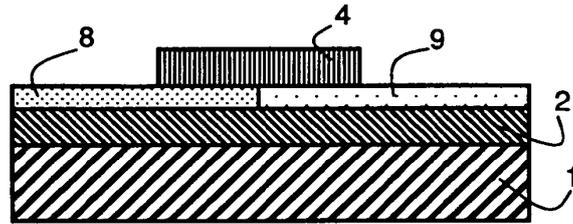


Figura 18

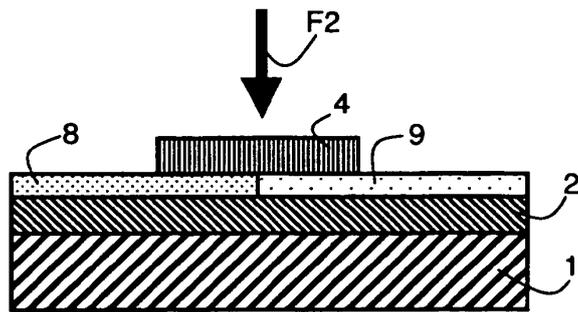


Figura 19

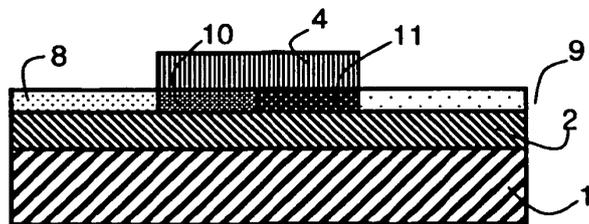


Figura 20

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 Esta lista de referencias citadas por el solicitante pretende únicamente servir de ayuda al lector y no forma parte del documento de patente europeo. Aun cuando se ha puesto el máximo esmero en su elaboración, no pueden excluirse errores u omisiones y la EPO declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente citados en la descripción

- 10
- JP-61.068.385-A [0008]
 - US-2005/142.708-A [0008]
 - US-5.994.164-A [0010] [0011] [0012] [0044]
 - US-7.192.818-B [0014]
 - US-2006/267.073-A [0014]

Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

- 15
- **J.E. Gerbi y col.** Deposition of microcrystalline silicon: Direct evidence for hydrogen-induced surface mobility of Si adspecies. *Journal of Applied Physics*, enero de 2001, vol. 89 (2), 1463-1469 [0013]