



Europäisches
Patentamt
European
Patent Office
Office européen
des brevets



(11)

EP 3 181 732 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
21.06.2017 Bulletin 2017/25

(51) Int Cl.:
C25D 17/00 (2006.01) **C25D 17/02** (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: 16204425.9

(22) Date de dépôt: 15.12.2016

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
MA MD

(30) Priorité: 16.12.2015 FR 1562541

(71) Demandeur: aveni
91300 Massy (FR)

(72) Inventeurs:

- **GERAULT, Julian**
91160 Longjumeau (FR)
- **MOREL, Bruno**
San Carlos, CA 94070 (US)
- **RAYNAL, Frédéric**
75012 Paris (FR)

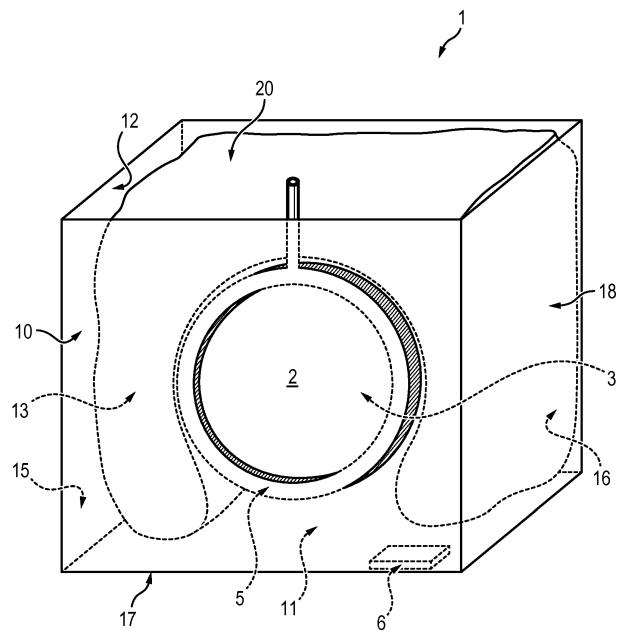
(74) Mandataire: **Hubert, Philippe et al**
Cabinet Beau de Loménie
158, rue de l'Université
75340 Paris Cedex 07 (FR)

(54) CELLULE POUR UNE RÉACTION CHIMIQUE À FAIBLE VOLUME

(57) L'invention concerne un dispositif (1) pour réaliser une réaction chimique sur un substrat (3) présentant une surface (2) à traiter, typiquement une surface (2) d'un substrat (3) semi-conducteur, ledit dispositif comprenant :
- une cellule (10) comprenant une paroi interne (12) définissant une enceinte (11) configurée pour recevoir un

bain chimique (4),
- une membrane (20) étanche aux fluides, fixée sur la paroi interne (12) de la cellule (10) de manière à définir avec ladite paroi interne (12) une chambre (22) étanche aux fluides, et
- une buse (24) configurée pour alimenter la chambre (22) avec un fluide.

FIG. 1



DescriptionDOMAINE DE L'INVENTION

[0001] L'invention concerne de manière générale les procédés électrochimiques, notamment sur des substrats semi-conducteurs, et les dispositifs associés pour mettre en oeuvre de tels procédés.

[0002] Plus précisément, l'invention concerne un dispositif et un procédé pour réaliser une réaction chimique sur une surface d'un substrat semi-conducteur.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0003] De manière classique, une réaction électrochimique sur une surface d'un substrat semi-conducteur est réalisée en baignant le substrat et une électrode dans un électrolyte contenant une espèce susceptible de réagir à la surface dudit substrat. La surface du substrat est ensuite polarisée à l'aide d'une alimentation électrique à un potentiel permettant de réaliser la réaction envisagée. Le cas échéant, il peut être nécessaire d'activer la réaction par éclairage du substrat semi-conducteur pour activer la surface du substrat semi-conducteur en excitant les porteurs de charge de la bande de valence du semi-conducteur.

[0004] Un dispositif et un procédé permettant de réaliser une telle réaction électrochimique ont par exemple été décrits dans le document FR 2 943 688 au nom de la Demandante. Plus précisément, ce document décrit un dispositif pour réaliser une réaction électrochimique sur une surface d'un substrat semi-conducteur. A cet effet, le dispositif comprend une cellule adaptée pour recevoir l'électrolyte et dans laquelle sont logés un support pour fixer le substrat semi-conducteur et une électrode. Le substrat semi-conducteur et l'électrode sont connectés à une alimentation électrique afin de polariser la surface du substrat. Par ailleurs, le dispositif comprend une source lumineuse et un moyen de mise en rotation du substrat pour homogénéiser les rayons lumineux émis par la source lumineuse sur l'ensemble de la surface du substrat semi-conducteur, afin d'activer ladite surface.

[0005] Ce dispositif présente l'avantage d'améliorer l'uniformité de la réaction électrochimique, grâce à la mise en rotation du substrat semi-conducteur qui homogénéise les rayons lumineux sur la surface, sans perturber les lignes de champ électrique dans l'électrolyte entre le substrat et l'électrode. De plus, le dispositif permet la réalisation de réactions électrochimiques activées par éclairage sur la surface de substrats de dimension supérieure à celle d'un disque de 50 mm de diamètre.

[0006] La Demandante s'est cependant aperçue que ce type de dispositif pouvait être coûteux en raison du volume d'électrolyte nécessaire pour immerger le substrat semi-conducteur et garantir la réalisation uniforme de la réaction électrochimique sur toute la surface de celui-ci. Entre 5 et 10 L d'électrolyte peuvent en effet être nécessaires pour garantir l'immersion du substrat et permettre une telle réaction.

[0007] Le substrat devant être introduit verticalement dans la cellule, on a donc proposé d'adapter la forme de l'enceinte de la cellule à la forme du substrat, par exemple en rapportant des pièces de forme complémentaire à celle du substrat ou en réalisant une paroi interne de forme spécifiquement adaptée à celle dudit substrat. Toutefois, une telle forme de réalisation nécessite d'adapter chaque cellule à la forme et aux dimensions du substrat à traiter, et augmente en outre drastiquement les coûts de fabrication du dispositif.

[0008] D'autres procédés et dispositifs pour réaliser des réactions électrochimiques existent aujourd'hui. On pourra notamment se référer au document J.N. Chazalviel, "Porous Silicon Science and Technology", Vial and Derrien Eds. Springer, Berlin 1995, 17-32, qui décrit une réaction concernant la porosification du silicium sur substrats dopés n ou p, ces réactions étant conduites majoritairement en milieu acide fluorhydrique.

[0009] Toutefois, quels que soient le dispositif, le procédé de réalisation de la réaction chimique ou la réaction chimique elle-même, le problème du volume d'électrolyte nécessaire pour immerger le substrat ou de la forme de la cellule mise en oeuvre persiste, engendrant des coûts importants de mise en oeuvre de la réaction chimique.

RESUME DE L'INVENTION

[0010] Un objectif de l'invention est donc de proposer un dispositif et un procédé associé permettant de réaliser une réaction électrochimique, notamment sur une surface d'un substrat semi-conducteur, qui permette de réduire, par rapport aux dispositifs et procédés connus, le volume d'électrolyte nécessaire pour réaliser la réaction, tout en garantissant que la réaction se réalise de façon uniforme, et ce quelles que soient la géométrie, les dimensions ou la surface du substrat à traiter.

[0011] De manière secondaire, un autre objectif de l'invention est de proposer une solution qui soit compatible avec les équipements existants, afin de pouvoir limiter le coût d'adaptation de l'invention et de permettre son application directe dans lesdits équipements.

[0012] Pour cela, l'invention propose un dispositif pour réaliser une réaction chimique sur un substrat présentant une surface à traiter, typiquement une surface d'un substrat semi-conducteur, ledit dispositif comprenant :

- une cellule comprenant une paroi interne définissant une enceinte configurée pour recevoir un bain chimique,
- une membrane étanche aux fluides, fixée sur la paroi interne de la cellule de manière à définir avec ladite paroi interne une chambre étanche aux fluides, et
- une buse configurée pour alimenter la chambre avec un fluide.

[0013] Certaines caractéristiques préférées mais non limitatives du dispositif décrit ci-dessus sont les suivantes :

tes, prises seules ou en quelconque de leurs combinaisons techniquement possibles :

le dispositif comprend en outre une source de fluide connectée à la buse, ledit fluide présentant des propriétés de transparence vis-à-vis de la lumière et pouvant comprendre l'un au moins des fluides suivants : un gaz inerte, de l'air, de l'eau déionisée,

- la membrane est transparente,
- le dispositif comprend en outre une électrode, fixée dans l'enceinte de la cellule de manière à être immergée dans et en contact avec le bain chimique,
- la paroi interne de la cellule comprend quatre portions sensiblement parallèles et deux portions transversales reliant les portions longitudinales, la membrane étant fixée sur l'une des portions longitudinales de la paroi interne,
- le dispositif comprend en outre une membrane supplémentaire, fixée sur l'autre des portions longitudinales ou une portion transversale de la paroi interne,
- un matériau constitutif de la membrane supplémentaire est identique à un matériau constitutif de la membrane,
- un matériau constitutif de la membrane comprend l'un au moins des matériaux suivants : polyéthylène PE et ses copolymères, polypropylène PP et ses copolymères, chlorure de polyvinyle PVC,
- la membrane est fixée sur la paroi interne à l'aide de l'un au moins des moyens de fixation suivants : par thermocollage, et/ou un aimant, fixé sur la cellule, et un aimant fixé sur la membrane, dans la chambre étanche,
- le dispositif comprend en outre l'un au moins des éléments suivants : un organe de contrôle de température du bain chimique et/ou un émetteur ultrason, configuré pour faire circuler le bain chimique et agiter la membrane.

[0014] Selon un deuxième aspect, l'invention propose également un procédé de réalisation d'une réaction chimique sur un substrat présentant une surface à traiter, typiquement une surface d'un substrat semi-conducteur, à l'aide d'un dispositif comme décrit ci-dessus, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- a) insérer le substrat dans la cellule et fixer le substrat à ladite cellule,
- b) alimenter la chambre formée par la membrane avec un fluide de manière à réduire le volume interne de l'enceinte de la cellule susceptible de recevoir un bain chimique,
- c) remplir l'enceinte de la cellule avec un bain chimique de manière à mettre en contact la surface du substrat avec le bain chimique,

d) effectuer la réaction chimique sur la surface du substrat.

[0015] Certaines caractéristiques préférées mais non limitatives du procédé décrit ci-dessus sont les suivantes, prises seules ou en quelconque de leurs combinaisons techniquement possibles :

- les étapes a) à d) sont effectuées successivement,
 - le procédé comprend en outre, suite à l'étape d), les étapes suivantes :
- e) extraire le fluide de la chambre formée par la membrane,
 - f) extraire le substrat de la cellule,
 - g) extraire le bain chimique de la cellule,
- le procédé comprend en outre, au cours de l'étape d), une sous-étape au cours de laquelle la membrane est agitée afin de réaliser une circulation de fluide dans le bain chimique,
 - la circulation de fluide est réalisée par application d'ondes ultrasons ou en aspirant et en pompant successivement le fluide dans la chambre étanche, et
 - le substrat comprend un substrat semi-conducteur et dans lequel, au cours de l'étape d), la surface du substrat semi-conducteur est activée par émission d'un rayonnement lumineux uniforme sur ladite surface et polarisée à un potentiel électrique permettant la réaction chimique.

[0016] Selon un troisième aspect, l'invention propose également une membrane pour un dispositif comme décrit ci-dessus, ladite membrane étant étanche aux fluides et étant configurée pour définir avec la paroi interne du dispositif une chambre étanche aux fluides.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0017] D'autres caractéristiques, buts et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée qui va suivre, et au regard des dessins annexés donnés à titre d'exemples non limitatifs et sur lesquels :

La figure 1 est une vue en perspective d'un mode de réalisation d'un dispositif selon l'invention dans lequel est introduit un exemple de substrat, les parties intérieures du dispositif étant illustrées en transparence,

La figure 2 est une vue du dessus du dispositif de la figure 1,

La figure 3a est une vue du dessous d'un autre mode de réalisation du dispositif, avant introduction d'un substrat,

La figure 3b est une vue du dessus du dispositif de la figure 3a dans lequel a été introduit un substrat, et La figure 4 est un organigramme illustrant des étapes

d'un procédé de réalisation d'une réaction chimique conforme à un mode de réalisation de l'invention.

DESCRIPTION DETAILLEE D'UN MODE DE REALISATION

[0018] Dans ce qui suit, l'invention va plus particulièrement être décrite dans le cadre de la mise en oeuvre d'une réaction électrochimique sur une surface 2 d'un substrat 3 semi-conducteur. Ceci n'est cependant pas limitatif, l'invention pouvant trouver application dans tous les cas où un substrat 3, quelles que soient ses dimensions, sa géométrie ou sa surface 2 à traiter, doit être immergé dans un bain chimique 4 dont on souhaite limiter le volume utile. Typiquement, l'invention peut également s'appliquer à une cassette de substrats 3 semi-conducteurs, ou encore lors de la mise en oeuvre d'une réaction chimique sans polarisation de la surface 2 à traiter.

Le dispositif 1

[0019] Un dispositif 1 conforme à l'invention comprend :

- une cellule 10 comprenant une paroi interne 12 dé-finissant une enceinte 11 configurée pour recevoir un bain chimique 4,
- une membrane 20 étanche aux fluides, fixée sur la paroi interne 12 de la cellule 10 de manière à définir avec ladite paroi interne 12 une chambre étanche 22 aux fluides, et
- une buse 24 configurée pour alimenter la chambre 22 avec un fluide.

[0020] Le remplissage de la chambre étanche 22 formée par la membrane 20 et la paroi interne 12 de la cellule 10 à l'aide du fluide permet, de façon simple, rapide et peu coûteuse, de remplir une partie du volume interne de l'enceinte 11 de la cellule 10 et de réduire ainsi le volume de bain chimique 4 nécessaire pour immerger le substrat 3 lors de la réaction chimique. Cette solution permet ainsi, sans modifier la forme de la cellule 10, de réduire les volumes morts de la cellule 10, c'est-à-dire les zones de la cellule 10 qui ne sont pas nécessaire pour assurer une réaction chimique complète et homogène, mais qui sont inévitablement présentes et doivent être remplies de bain chimique 4 en raison de la forme de la cellule 10 et/ou de la forme du substrat 3.

[0021] Avantageusement, la réduction du volume de bain chimique 4 nécessaire pour immerger le substrat 3 peut en outre être obtenue à l'aide du dispositif 1 de l'invention quelles que soient les dimensions et la géométrie du substrat 3 et de la surface 2 à traiter ou de la cellule 10. La membrane 20 peut en effet s'adapter à la forme du substrat 3. En outre, plusieurs types de substrats 3 différents (du point de vue de leur géométrie et/ou de leur dimension) peuvent être traités dans une même cellule 10, la membrane 20 s'adaptant aux dimensions et à

la géométrie du substrat 3 en épousant ses contours.

[0022] La mise en oeuvre d'une membrane 20 formant une telle chambre étanche 22 dont le volume est susceptible d'être modifié par injection de fluide dans ladite chambre 22 peut en outre facilement être adaptée sur des cellules 10 préexistantes : il suffit en effet de fixer, sur la paroi interne 12 des cellules 10 existantes, une membrane 20 susceptible de former une chambre étanche 22, ainsi qu'une buse 24, connectée à une source 26 de fluide et apte à injecter un fluide dans ladite chambre 22.

[0023] Le fluide peut notamment comprendre un fluide inerte, c'est-à-dire un fluide qui n'est pas susceptible de réagir avec le bain chimique 4 dans le cas d'une fuite accidentelle de la chambre 22 dans l'enceinte 11. Par exemple, le fluide peut comprendre un gaz inerte, de l'air, de l'eau déionisée ou un mélange de ces fluides.

[0024] La forme de la cellule 10 est conventionnelle. Habituellement, la paroi interne 12 de la cellule 10 est de forme sensiblement parallélépipédique et comprend quatre portions 13, 14, 15, 16 parallèles deux à deux et un fond 17, opposé à l'embouchure par laquelle est introduit le substrat 3 dans la cellule 10. Ceci n'est cependant pas limitatif, la paroi interne 12 pouvant présenter toute autre forme adaptée, notamment pour réduire le volume de bain chimique 4 nécessaire pour immerger le substrat 3. On notera que les portions 13-16 et le fond 17 de la paroi interne 12 ne sont pas nécessairement plans et qu'ils peuvent présenter des renflements et/ou des protubérances dont la position et la forme sont adaptées à celles du substrat 3 pour réduire le volume de bain chimique 4 nécessaire à l'immersion du substrat 3 et/ou la fixation des équipements dans la cellule 10.

[0025] De manière habituelle, le dispositif 1 comprend en outre un support 5, configuré pour recevoir le substrat 3 et le fixer dans la cellule 10, de telle sorte que la surface 2 à traiter du substrat 3 soit immergée dans le bain chimique 4.

[0026] Dans le cas d'un substrat 3 semi-conducteur, qui présente une première face comportant la surface 2 à traiter, et une deuxième face opposée à la première face, le support 5 peut notamment comprendre un premier cadre configuré pour venir en appui contre une zone périphérique de la première face et un deuxième cadre configuré pour venir en appui contre la deuxième face (voir figure 1). Dans le cas où les deux faces du substrat 3 doivent être traitées lors de la réaction chimique, le deuxième cadre prend également appui contre une zone périphérique de la deuxième face. Le premier cadre et le deuxième cadre peuvent être maintenus en appui contre la face associée du substrat 3 à l'aide d'organes de fixation appropriés. Afin de permettre la réalisation de la réaction chimique, le premier cadre et le cas échéant le deuxième cadre comprennent en outre un orifice traversant permettant au bain chimique 4 de venir en contact avec la surface 2 à traiter.

[0027] Typiquement, pour un substrat 3 semi-conducteur en forme de disque, l'orifice traversant du premier

cadre et le cas échéant du deuxième cadre peut être de forme circulaire, les dimensions de l'orifice circulaire et sa position étant adaptée pour permettre que la surface 2 à traiter soit exposée au bain chimique 4.

[0028] Le premier cadre et le cas échéant le deuxième cadre présentent une épaisseur (correspondant à la dimension suivant une direction normale à la face du substrat 3, lorsque celui-ci est fixé dans le support 5) plus grande que l'épaisseur (distance entre les faces) du substrat 3, afin de réduire les risques de contact entre la surface 2 à traiter et la membrane 20.

[0029] La fixation de la membrane 20 sur la paroi interne 12 de la cellule 10 permet d'éviter les risques de contact entre la membrane 20 et la surface 2 à traiter lors de la réaction chimique.

[0030] La membrane 20 est de préférence réalisée dans un matériau flexible, de sorte que la chambre 22 présente un volume variable qui dépend du volume de fluide injecté dans ladite chambre 22 par la buse 24. L'augmentation du volume de la chambre 22 permet ainsi de réduire le volume de l'enceinte 11 susceptible de recevoir le bain chimique 4, et donc de réduire par voie de conséquence le volume de bain chimique 4 introduit dans l'enceinte 11 pour la réalisation de la réaction chimique.

[0031] Par flexible, on comprendra ici que la membrane 20 est souple et susceptible de se plier aisément pour s'adapter à la forme d'un solide contre lequel elle est appliquée, par opposition à une membrane 20 rigide dont la forme ne serait pas modifiée par l'application d'un effort sur sa surface 2.

[0032] Afin de limiter les risques de contact entre la membrane 20 et la surface 2 à traiter, la membrane 20 peut être réalisée dans un matériau non déformable élastiquement, de sorte que lorsque la membrane 20 vient en appui avec le support 5 lors de l'injection du fluide dans la chambre 22, la membrane 20 n'est pas susceptible de venir en contact avec la surface 2 à traiter en se déformant.

[0033] Par ailleurs, le matériau constitutif de la membrane 20 est de préférence choisi de manière à être compatible avec le bain chimique 4.

[0034] La membrane 20 peut également être transparente ou du moins translucide, en particulier lorsque le dispositif 1 comprend une source lumineuse afin d'activer la surface 2 à traiter du substrat 3 et éventuellement un moyen de mise en rotation du substrat 3 pour homogénéiser les rayons lumineux émis par la source lumineuse sur l'ensemble de ladite surface 2.

[0035] Par exemple, le matériau constitutif de la membrane 20 peut comprendre l'un au moins des matériaux suivants : polyéthylène PE et ses copolymères, polypropylène PP et ses copolymères, chlorure de polyvinyle PVC, etc. et présenter une épaisseur comprise entre 50 et 1000 micromètres.

[0036] La membrane 20 peut être fixée sur la paroi interne 12 de la cellule 10, en regard de la surface 2 à traiter du substrat 3 ou au contraire à l'opposé de ladite surface 2 à traiter. Lorsque ni la buse permettant d'injec-

ter le bain chimique 4 dans la cellule 10 ni la pompe permettant d'extraire le bain chimique 4 ne sont placés dans le fond de la cellule 10, la membrane 20 peut être fixée contre le fond 17.

[0037] Selon une forme de réalisation, lorsque la paroi interne 12 est sensiblement parallélépipédique et comprend donc quatre portions 13-16 de parois, dont deux portions longitudinales 13, 14 sensiblement parallèles s'étendant en regard de la surface 2 à traiter du substrat 3 lorsque celui-ci est introduit dans la cellule 10, et deux portions transversales 15, 16 reliant les portions longitudinales 13, 14, la membrane 20 peut être fixée sur l'une des portions longitudinales 13 de la paroi interne 12 de la cellule 10.

[0038] En variante, la membrane 20 peut être fixée sur l'une des portions longitudinales 13 et sur l'une des portions transversales 15 de la paroi interne 12, ou sur les deux portions longitudinales 13 et 14 de la cellule 10 de sorte que la chambre étanche 22 recouvre également l'une des portions transversales 15 de la paroi interne 12 de la cellule 10.

[0039] Selon une autre variante encore, le dispositif 1 peut comprendre deux membranes 20 distinctes fixées sur la paroi interne 12 de la cellule 10 de manière à former deux chambres 22 étanches. Cette variante de réalisation permet ainsi de réduire encore le volume de bain chimique 4 nécessaire pour immerger le substrat 3, tout en limitant les risques de contact entre l'une des membranes 20 et la surface 2 à traiter. Par exemple, comme illustré en figures 3a et 3b dans le cas d'une cellule 10 sensiblement parallélépipédique, une première membrane 20 peut être fixée sur l'une des portions longitudinales 13 de la paroi interne 12 tandis que la deuxième membrane 20 peut être fixée sur l'autre des portions longitudinales 14. Dans un autre exemple de réalisation, le dispositif 1 comprend autant de membrane 20 que la paroi interne 12 comprend de portions 13-16, typiquement quatre membranes 20 fixées chacune sur une portion 13-16 associée de paroi interne 12 de la cellule 10.

[0040] Les membranes 20 peuvent être formées dans un matériau identique ou similaire et être alimentées par la même source 26 de fluide, ou par une source 26 de fluide différente.

[0041] La membrane 20 peut être fixée sur la paroi interne 12 par thermocollage.

[0042] En variante, lorsque la réaction chimique le permet, la membrane 20 peut être fixée à l'aide d'aimants. Pour cela, un premier aimant peut être logé dans la chambre 22, tandis qu'un deuxième aimant de polarité opposée peut être fixé sur la cellule 10, à proximité de la portion 13-16 de la paroi interne 12 sur laquelle la membrane 20 doit être fixée. De la sorte, les aimants ne sont pas en contact avec le fluide. Typiquement, la cellule 10 comprend une paroi externe 18, opposée à la paroi interne 12 et s'étendant donc en dehors de l'enceinte 11 : le deuxième aimant peut alors être fixé sur cette paroi externe 18. La fixation à l'aide d'aimants de la membrane 20 permet d'éviter l'introduction de corps étrangers dans

le bain chimique 4 et réduit en outre les risques d'endommagement de la membrane 20 (pas de pincement, etc.).

[0043] Dans cette variante de réalisation, plusieurs paires d'aimants peuvent être mises en oeuvre pour fixer la membrane 20 sur la paroi interne 12. Par exemple, dans le cas d'une paroi interne 12 de forme sensiblement parallélépipédique, deux à quatre paires d'aimants peuvent être utilisés pour fixer la membrane 20 à l'une des portions longitudinales 13, 14 de la paroi interne 12.

[0044] Les aimants sont de préférence choisis de manière à garantir la fixation de la membrane 20 sur la paroi interne 12 lors de la réaction chimique. Dans le cas d'une réaction chimique dynamique, la puissance des aimants est de préférence plus importante afin d'éviter tout décollement de la membrane 20.

[0045] Les aimants peuvent être du type aimant permanent (céramique/ferrite ou Alnico (alliage comprenant de l'aluminium Al, du nickel Ni et du cobalt Co)).

[0046] Selon une autre variante encore, la membrane 20 peut être fixée à la paroi support 5 via sa fixation sur la buse 24. Dans cette variante de réalisation, plusieurs buses 24 peuvent alors être prévues afin d'augmenter le nombre de fixations de la membrane 20 à la paroi interne 12.

[0047] Bien entendu, les différents moyens de fixation de la membrane 20 sur la paroi interne 12 peuvent être combinés.

[0048] De manière optionnelle, des aimants peuvent également être fixés sur la membrane 20 et sur le support 5 afin de repousser la membrane lors de la réaction chimique et éviter ainsi risque de contact entre la membrane 20 et la surface 2 à traiter lors de la réaction chimique.

[0049] De manière optionnelle, le dispositif 1 peut en outre comprendre des moyens permettant la circulation du bain chimique 4 dans la cellule 10 préalablement ou lors de la réalisation de la réaction chimique. De préférence, la circulation du fluide est ajustée de manière à éviter tout risque de contact entre la surface 2 du substrat 3 et la membrane 20.

[0050] Par exemple, les moyens permettant une telle circulation peuvent comprendre un émetteur ultrason placé dans le bain chimique 4 et configuré pour faire circuler le bain chimique 4 en agitant la membrane 20.

[0051] L'agitation du bain chimique 4 peut également être obtenue en gonflant et en dégonflant successivement la membrane 20, par aspiration et injection successives du fluide dans la chambre étanche 22. Dans ce cas, le volume de la chambre 22 varie de préférence de quelques pourcents (typiquement, de 2% à 10%, par exemple 4% à 6%).

[0052] Dans une forme de réalisation, le dispositif 1 peut également comprendre un organe de contrôle de température du bain chimique 4. L'organe de contrôle de température peut notamment comprendre un thermomètre, placé dans l'enceinte 11 de manière à être au moins partiellement immergé dans le bain chimique 4.

[0053] Dans le cas d'une réaction électrochimique sur une surface 2 d'un substrat 3 semi-conducteur au cours

de laquelle la surface 2 à traiter doit être polarisée, le dispositif 1 comprend en outre une électrode 6 fixée dans l'enceinte 11 de la cellule 10 de manière à être immergée dans le bain chimique 4 (et en contact avec celui-ci).

5 L'électrode 6 peut notamment être fixée au fond 17 de la cellule 10 lorsque la membrane 20 est fixée sur l'une des portions 13-16 de la paroi interne 12, ou contre l'une des portions 13-16 de la paroi interne 12 qui n'est pas recouverte par la membrane 20 et s'étend donc en dehors de la chambre 22.

10 **[0054]** L'électrode 6 est de préférence placée contre un fond 17 de la cellule 10, c'est-à-dire contre la paroi de la cellule 10 opposée à son embouchure par laquelle est introduit le substrat 3. En variante, l'électrode 6 peut être placée contre la paroi interne 12 de la cellule 10, mais en dehors de la chambre 22 afin de garantir son immersion dans le bain chimique 4.

Procédé de réalisation S d'une réaction chimique à l'aide 20 d'un dispositif 1 selon l'invention

[0055] Une réaction chimique peut être réalisée conformément aux étapes suivantes :

- 25 a) insérer (S1) le substrat 3 dans la cellule 10 et fixer le substrat 3 à ladite cellule 10,
 b) alimenter (S2) la chambre 22 formée par la membrane 20 avec un fluide de manière à réduire le volume interne de l'enceinte 11 de la cellule 10 susceptible de recevoir un bain chimique 4,
 30 c) remplir (S3) l'enceinte 11 de la cellule 10 avec un bain chimique 4 de manière à mettre en contact la surface 2 du substrat 3 avec le bain chimique 4, et
 d) effectuer la réaction chimique (S4) sur la surface 35 2 à traiter du substrat 3.

[0056] Le cas échéant, le procédé S comprend en outre, préalablement à l'étape a), une étape de fixation du substrat 3 sur un support 5 adapté. Typiquement, dans 40 le cas d'un substrat 3 semi-conducteur en forme de disque, le substrat 3 peut être fixé sur un support 5 comprenant un premier et un deuxième cadre, comme décrits ci-dessus. Au cours de l'étape a), le substrat 3 est alors fixé à la cellule 10 par l'intermédiaire du support 5.

45 **[0057]** Par ailleurs, lorsque le substrat 3 est fixé sur un support 5, la membrane permet d'améliorer le calage du support 5 et donc du substrat 3 dans la cellule 10 par rapport à la paroi interne, en particulier lorsque le volume de fluide introduit dans la chambre 22 est suffisant pour permettre à la membrane 20 d'épouser la forme du support 5. C'est notamment possible lorsque le substrat 3 est un substrat semi-conducteur et que le support est un support conventionnel de substrat semi-conducteur.

50 **[0058]** Par ailleurs, selon le type de réaction chimique, il peut s'avérer nécessaire d'éclairer la surface 2 à traiter du substrat 3 semi-conducteur au cours de l'étape d) pour l'activer en excitant les porteurs de charge de la bande de valence du semi-conducteur.

[0059] De préférence, les étapes a) à d) sont effectuées successivement. La chambre 22 est donc remplie avec un volume prédéterminé de fluide avant de remplir l'enceinte 11 avec le bain chimique 4 mais après avoir introduit le substrat 3 dans la cellule 10. Cet ordre permet notamment de vérifier que la chambre 22 est bien étanche, sans risquer d'abîmer le substrat 3 ou de perturber la réaction chimique, et de limiter les risques de contact entre la membrane 20 et le substrat 3.

[0060] Le volume de fluide introduit dans la chambre 22 peut être prédéterminé sur la base du volume initial de l'enceinte 11 (avant remplissage de la chambre 22), du volume du substrat 3 et le cas échéant du volume du support 5. Par exemple, pour une réaction électrochimique du type de la réaction faisant l'objet du document FR 2 943 688 dans une cellule 10 comprenant une enceinte 11 dont le volume initial est de 6.5L, sur un substrat 3 semi-conducteur en forme de disque dont le rayon est de 50 mm et fixé sur un support 5 conventionnel, le volume de fluide introduit dans la chambre 22 peut être de l'ordre de 3L, ce qui permet de réduire de 3L le volume de bain chimique 4 nécessaire pour réaliser la réaction tout en garantissant que le substrat 3 est immergé dans le bain chimique 4.

[0061] A la fin de la réaction chimique, le fluide peut être extrait (S5) de la chambre 22, par exemple par pompage. Le substrat 3 et le cas échéant le support 5 sont alors plus facilement accessibles et peuvent être extraits à leur tour de la cellule 10. Enfin, le bain 4 peut également être extrait, par exemple par pompage. L'ordre des étapes d'extraction n'est pas essentiel.

[0062] Le cas échéant, la cellule 10 peut ensuite être nettoyée (S6), de manière conventionnelle, avant son utilisation pour une nouvelle réaction chimique. Le nettoyage comprend alors également le nettoyage de la membrane 20 à des fins de réutilisation, ou en variante son remplacement par une nouvelle membrane 20.

[0063] De préférence, le dispositif 1 et le procédé S sont mis en oeuvre dans le cadre d'une réaction chimique statique, c'est-à-dire sans agitation du bain chimique 4, afin d'éviter tout risque de contact entre la membrane 20 et la surface 2 à traiter du substrat 3.

[0064] Toutefois, une faible agitation peut être envisagée lorsque la réaction chimique l'exige. Typiquement, l'agitation peut être réalisée par gonflages et dégonflages successifs de la membrane 20, en aspirant et en pompant successivement le fluide dans la chambre 22 afin d'agiter la membrane 20. En variante, des ondes ultrason peuvent être émises dans le bain chimique 4.

Revendications

1. Dispositif (1) pour réaliser une réaction chimique sur un substrat (3) présentant une surface (2) à traiter, typiquement une surface (2) d'un substrat (3) semi-conducteur, ledit dispositif comprenant une cellule (10) comprenant une paroi interne (12) définissant

une enceinte (11) configurée pour recevoir un bain chimique (4),

le dispositif (1) étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre :

- une membrane (20) étanche aux fluides, fixée sur la paroi interne (12) de la cellule (10) de manière à définir avec ladite paroi interne (12) une chambre (22) étanche aux fluides, et
 - une buse (24) configurée pour alimenter la chambre (22) avec un fluide.
2. Dispositif (1) selon la revendication 1, comprenant en outre une source (26) de fluide connectée à la buse (24), ledit fluide présentant des propriétés de transparence vis-à-vis de la lumière et pouvant comprendre l'un au moins des fluides suivants : un gaz inerte, de l'air, de l'eau déionisée.
- 20 3. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel la membrane (20) est transparente.
4. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 3, comprenant en outre une électrode (6), fixée dans l'enceinte (11) de la cellule (10) de manière à être immergée et en contact avec le bain chimique (4).
- 25 5. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la paroi interne (12) de la cellule (10) comprend quatre portions (13-16) de parois, dont deux portions longitudinales (13, 14) sensiblement parallèles et deux portions transversales (15, 16) reliant les portions longitudinales (13, 14), la membrane (20) étant fixée sur l'une des portions longitudinales (13, 14) de la paroi interne (12).
- 30 6. Dispositif (1) selon la revendication 5, comprenant en outre une membrane (20) supplémentaire, fixée sur l'autre des portions longitudinales (13, 14) ou une portion transversale (15, 16) de la paroi interne (12).
- 35 7. Dispositif selon la revendication 6, dans lequel un matériau constitutif de la membrane (20) supplémentaire est identique à un matériau constitutif de la membrane (20).
- 40 8. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 7, dans lequel un matériau constitutif de la membrane (20) comprend l'un au moins des matériaux suivants : polyéthylène PE et ses copolymères, polypropylène PP et ses copolymères, chlorure de polyvinyle PVC.
- 45 9. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 8, dans lequel la membrane (20) est fixée sur la paroi interne (12) à l'aide de l'un au moins des moyens de fixation suivants :

- par thermocollage, et/ou
 - un aimant, fixé sur la cellule (10), et un aimant fixé sur la membrane (20), dans la chambre (22) étanche.
- 5
10. Dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 9, comprenant en outre l'un au moins des éléments suivants :
- un organe de contrôle de température du bain chimique (4).
 - un émetteur ultrason, configuré pour faire circuler le bain chimique (4) et agiter la membrane (20).
- 10
- 15
11. Procédé (S) de réalisation d'une réaction chimique sur un substrat (3) présentant une surface (2) à traiter, typiquement une surface (2) d'un substrat (3) semi-conducteur, à l'aide d'un dispositif (1) selon l'une des revendications 1 à 10, ledit procédé (S) 20 comprenant les étapes suivantes :
- a) insérer (S1) le substrat (3) dans la cellule (10) et fixer le substrat (3) à ladite cellule (10),
 b) alimenter (S2) la chambre (22) formée par la membrane (20) avec un fluide de manière à réduire le volume interne de l'enceinte de la cellule (10) susceptible de recevoir un bain chimique (4),
 c) remplir (S3) l'enceinte de la cellule (10) avec 25 un bain chimique (4) de manière à mettre en contact la surface (2) du substrat (3) avec le bain chimique (4),
 d) effectuer (S4) la réaction chimique sur la surface (2) du substrat (3).
- 30
- 35
12. Procédé (S) selon la revendication 11, dans lequel les étapes a) à d) sont effectuées successivement.
13. Procédé (S) selon l'une des revendications 11 ou 40 12, comprenant en outre, suite à l'étape d), les étapes (S5) suivantes :
- e) extraire le fluide de la chambre (22) formée par la membrane (20),
 f) extraire le substrat (3) de la cellule (10),
 g) extraire le bain chimique (4) de la cellule (10).
- 45
14. Procédé (S) selon l'une des revendications 11 à 13, comprenant en outre, au cours de l'étape d), une 50 sous-étape au cours de laquelle la membrane (20) est agitée afin de réaliser une circulation de fluide dans le bain chimique (4).
15. Procédé (S) selon la revendication 14, dans lequel 55 la circulation de fluide est réalisée par application d'ondes ultrasons ou en aspirant et en pompant successivement le fluide dans la chambre (22) étanche.
16. Procédé (S) selon l'une des revendications 11 à 15, dans lequel le substrat comprend un substrat semi-conducteur et dans lequel, au cours de l'étape d), la surface du substrat semi-conducteur est activée par émission d'un rayonnement lumineux uniforme sur ladite surface et polarisée à un potentiel électrique permettant la réaction chimique.

FIG. 1

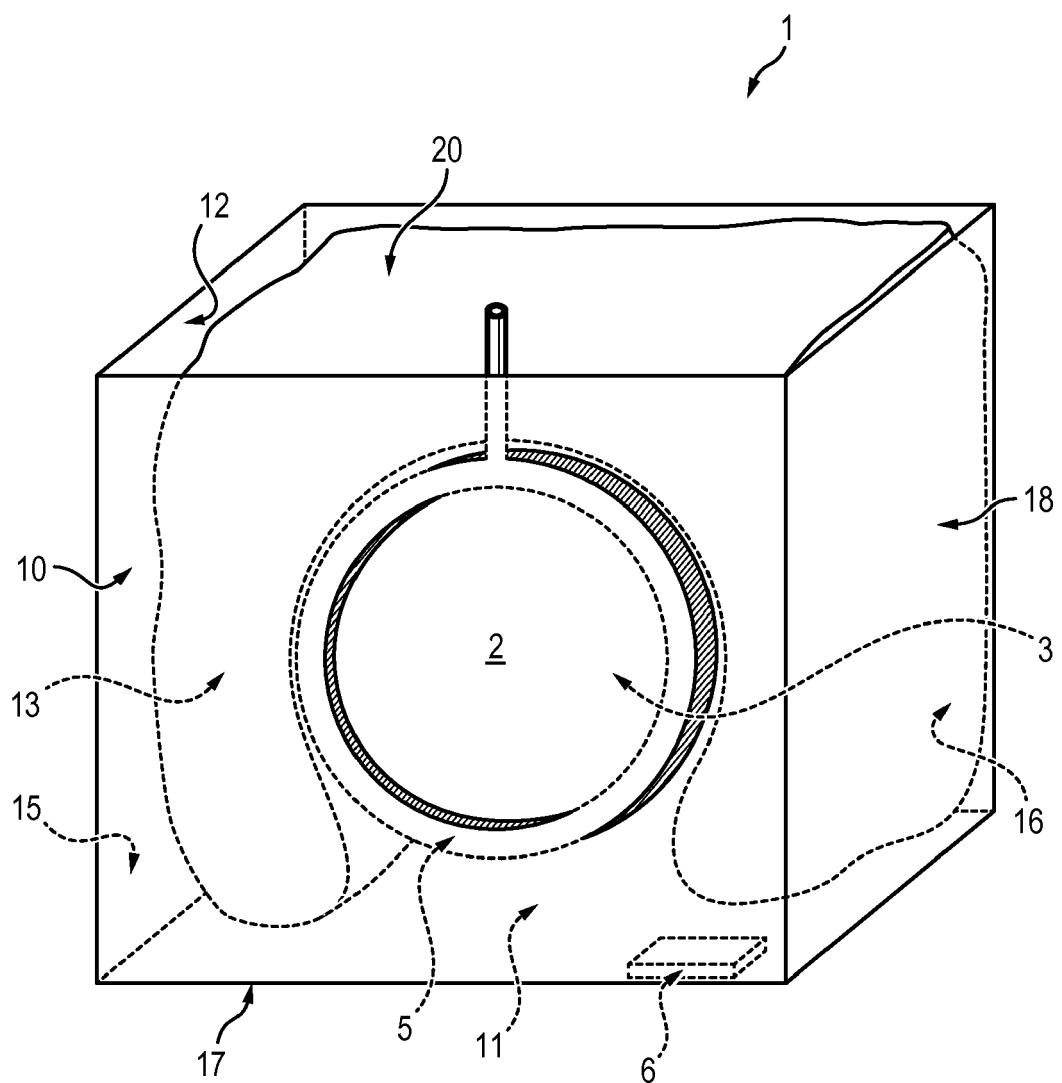


FIG. 2

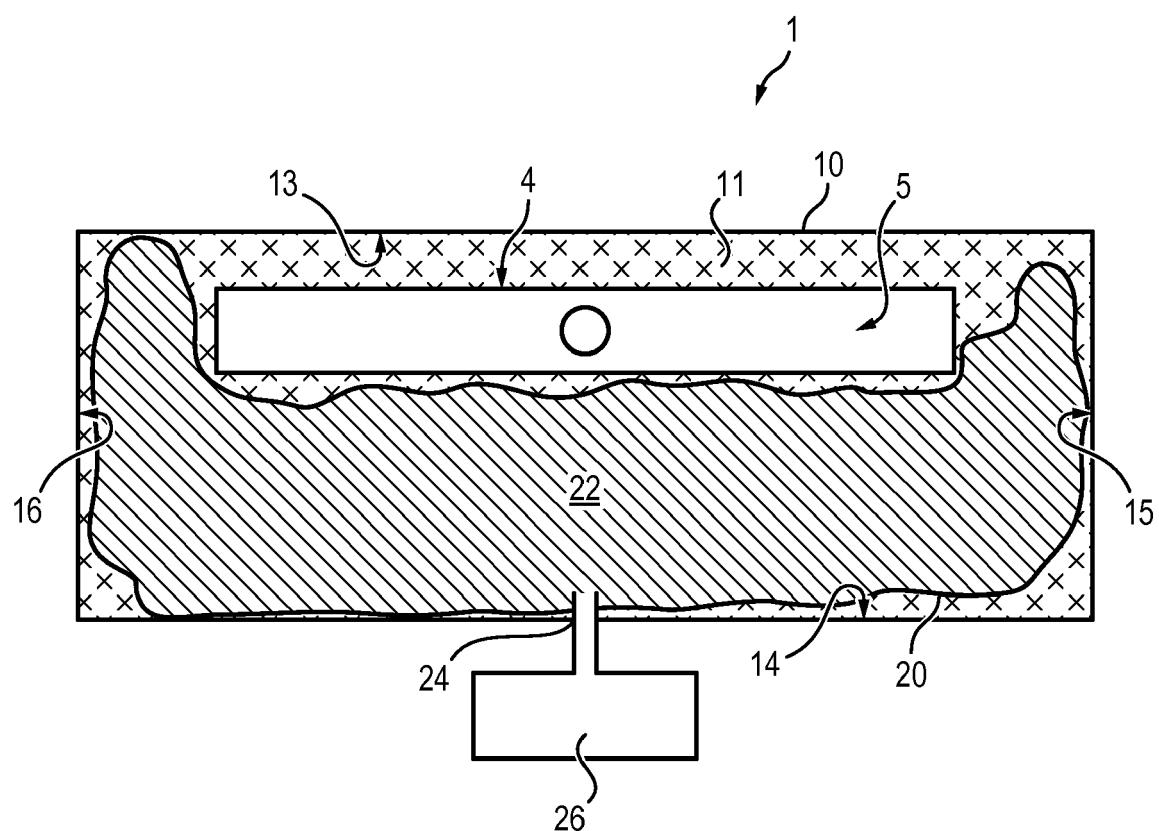


FIG. 3a

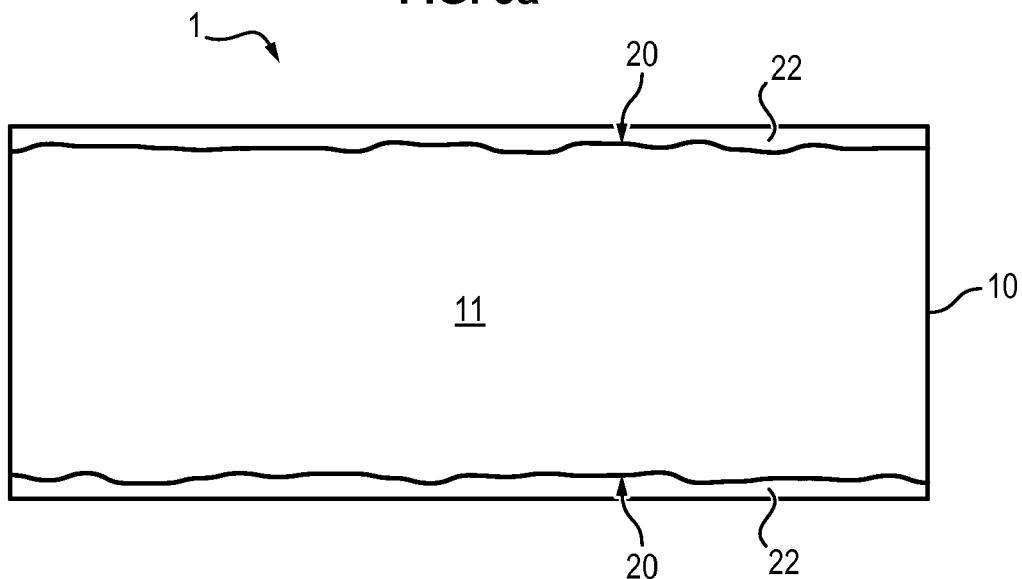


FIG. 3b

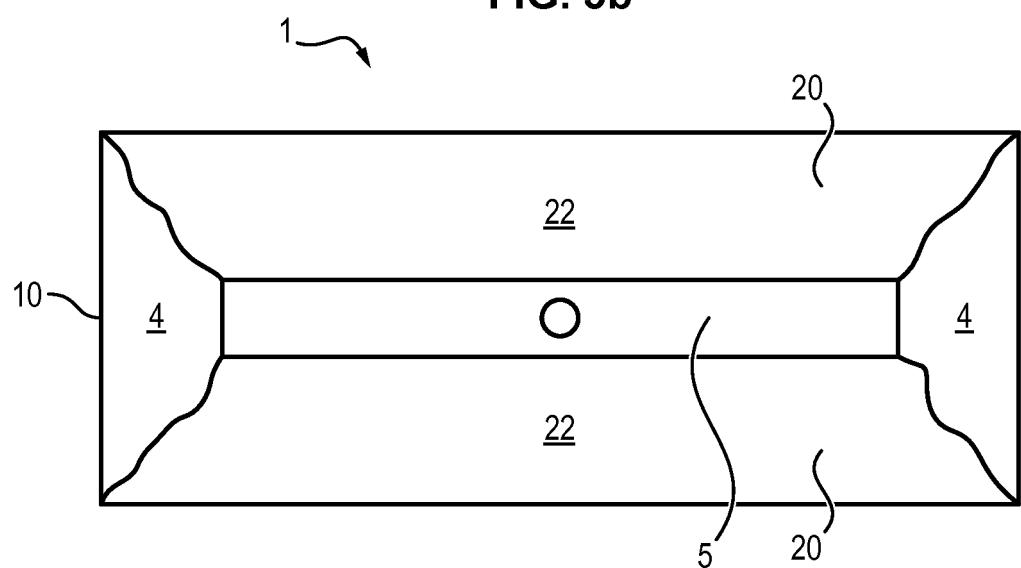
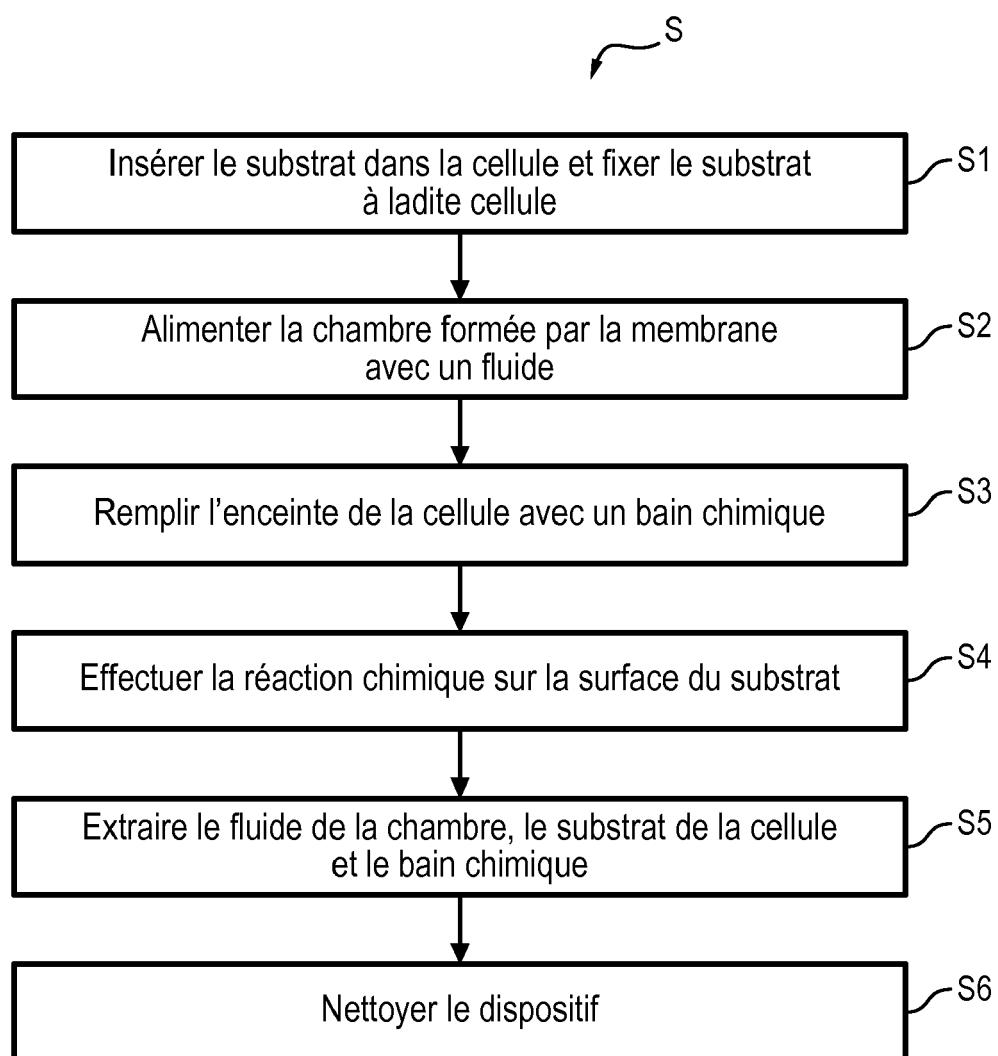


FIG. 4





RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 16 20 4425

5

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
10	A US 2002/027071 A1 (LAKSHMIKANTHAN JAYANT [US] ET AL) 7 mars 2002 (2002-03-07) * abrégé * * figures 2, 2A * * alinéa [0032] * * revendication 1 *	1-16	INV. C25D17/00 C25D17/02
15	A US 2012/000785 A1 (ZAHRAOUI SAID [FR] ET AL) 5 janvier 2012 (2012-01-05) * abrégé * * figure 1a * * revendication 1 *	1-16	
20	A FR 3 020 642 A1 (TURBOMECA [FR]; MESSIER BUGATTI DOWTY [FR]) 6 novembre 2015 (2015-11-06) * abrégé * * page 3, ligne 7 - page 4, ligne 4 * * figure 1 *	1-16	
25			----- DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
30			C25D H01L
35			
40			
45			
50	1 Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications		
55	Lieu de la recherche La Haye	Date d'achèvement de la recherche 8 mai 2017	Examinateur Picard, Sybille
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			
EPO FORM 1503 03-82 (P04C02)			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 16 20 4425

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

08-05-2017

10	Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
15	US 2002027071 A1 07-03-2002	JP 2003501550 A TW 434691 B US 6228233 B1	14-01-2003 16-05-2001 08-05-2001	
20		US 2002027071 A1 WO 0032848 A2	07-03-2002 08-06-2000	
25	US 2012000785 A1 05-01-2012	CA 2756509 A1 CN 102362014 A EP 2411568 A1 FR 2943688 A1 IL 215327 A JP 5791590 B2 JP 2012522126 A KR 20120006518 A SG 174524 A1 TW 201044454 A US 2012000785 A1 WO 2010108996 A1	30-09-2010 22-02-2012 01-02-2012 01-10-2010 29-02-2016 07-10-2015 20-09-2012 18-01-2012 28-10-2011 16-12-2010 05-01-2012 30-09-2010	
30	FR 3020642 A1 06-11-2015	CA 2946692 A1 EP 3137656 A1 FR 3020642 A1 KR 20170003610 A US 2017051427 A1 WO 2015166165 A1	05-11-2015 08-03-2017 06-11-2015 09-01-2017 23-02-2017 05-11-2015	
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- FR 2943688 [0004] [0060]