Thèse

présentée par

Philippe BOCHU

pour obtenir le titre de

Docteur de l'université Joseph Fourier - Grenoble 1

(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et du 30 mars 1992)

Spécialité : Informatique

Modélisation et simulation de la gravure chimique des monocristaux

soutenue le 27 juin 1995 devant le jury suivant :

MM	Augustin Lux	Président
	Bernard Péroche	Rapporteur
	Pascal Lienhardt	Rapporteur
	Jacques Lemordant	Directeur
	Philippe Genoud	Examinateur
	Jean-Sébastien Danel	Invité

Thèse préparée au sein du laboratoire ARTEMIS-IMAG

Ma chjodi l'ochji appena
Per tè vogliu cantà
Per toglieti issa pena
Ma chjodi l'ochji appena...

M. V. Acquaviva

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements

à Monsieur le Professeur **Augustin Lux** qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je suis très sensible à l'intérêt qu'il a montré pour ce travail,

à Messieurs les professeurs **Bernard Péroche** et **Pascal Lienhardt**, qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, pour le grand soin qu'ils ont apporté à sa lecture et pour les améliorations qu'ils m'ont permis d'y apporter,

à Monsieur **Jacques Lemordant**, qui a accepté d'encadrer cette thèse et a su orienter mon travail grâce à ses conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance,

à Messieurs **Gilles Delapierre**, **Stéphane Renard** et **Jean-Sébastien Danel**, qui m'ont accueilli au Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble et m'ont permis de réaliser ce travail dans leur équipe,

à Monsieur **Philippe Genoud**, qui a bien voulu juger ce travail et faire partie de ce jury de thèse,

à Monsieur **André Bourg**, de Cisi Ingénierie, dont les conseils m'ont été précieux,

et à **Christian**, sans qui une des parties les plus difficiles de ce travail n'aurait jamais vu le jour...

Résumé

Nous présentons dans cette thèse deux approches de modélisation 3D de la gravure chimique des monocristaux. A partir de la géométrie initiale d'un cristal et de ses propriétés physiques, les modèles décrits permettent de prévoir l'évolution de la forme du cristal au cours du temps. La première méthode que nous proposons est une extension en 3D de la construction géométrique due à Wulff et Jaccodine, basée sur l'analyse de résultats expérimentaux. Nous montrons qu'un sommet 3D peut être représenté par une composition de demi-espaces, dont chacun se déplace suivant une vitesse correspondant à son orientation. Nous étudions ensuite les limitations de cette méthode, liées à son implémentation. La seconde méthode que nous proposons s'appuie sur un modèle théorique original. Nous établissons tout d'abord une propriété applicable aux surfaces de classe C1 sur lesquelles la vitesse d'un point ne dépend que de la normale en ce point. Nous montrons ensuite qu'il est possible d'approcher la forme d'un cristal polyédrique par une surface de classe C1 et ainsi de lui appliquer le résultat précédent par passage à la limite. Pour représenter la forme du cristal et la trajectoire des points de sa surface, nous utilisons la notion d'espaces fibrés. Nous présentons enfin une implémentation sous forme d'acteurs de cette méthode en 2D et montrons comment la méthode peut être étendue en 3D.

Table des matières

Introduction

La gravure chimique des monocristaux permet d'obtenir, par élimination de matière, des structures tridimensionnelles de formes complexes utilisées en micro-électronique. Un substrat monocristallin (généralement en quartz ou silicium), préalablement taillé et poli suivant une orientation précise par rapport à la maille cristalline, est recouvert par endroits d'un masque (pellicule résistant au bain d'attaque), puis gravé dans un bain d'attaque capable de dissoudre le monocristal. La vitesse de gravure dans une direction donnée (vitesse de déplacement d'un plan cristallin pendant l'attaque) dépend de la direction, du matériau employé pour le substrat et des caractéristiques du bain d'attaque (nature, température, concentration,...). Le résultat d'une gravure se révèle souvent éloigné du résultat intuitif : on s'attend à voir les parties protégées par le masque rester inchangées, et les parties découvertes se déplacer à une vitesse dépendant de leur orientation, alors que l'observation du résultat d'une gravure fait apparaître de nombreuses facettes inattendues.

Il existe un modèle bidimensionnel de la gravure chimique qui, en fonction de l'orientation de deux plans cristallins définissant une arête du cristal, permet de prévoir géométriquement l'apparition de plans intermédiaires lors de l'attaque de cette arête. Cette construction a été suffisamment affinée pour pouvoir tenir compte de tous les paramètres géométriques (angle formé par les deux plans, présence d'un masque sur l'un ou l'autre plan...).

obtention du résultat désiré. Il semble possible d'éviter ce travail expérimental, long et coûteux, en simulant l'attaque chimique d'un substrat en fonction de ses propriétés physiques (nature du cristal, nature et température du solvant) et de la conformation locale (orientation des faces par rapport à la maille cristalline, angles formés par les faces adjacentes, présence d'un sommet ou d'une arête).

Nous présentons dans cette thèse deux approches distinctes pour modéliser la gravure chimique des cristaux :

- une approche expérimentale, permettant d'étendre une construction géométrique, utilisée par les physiciens, à des cas plus complexes. Nous proposons en particulier une méthode géométrique de modélisation de la gravure en dimension 3 et nous exposons ses limitations (coût de la méthode et limites de validité),

- une approche théorique originale, permettant de modéliser la gravure en termes d'évolution de surfaces et de trajectoires. La validité de la méthode et son implémentation sont discutées. Nous montrons enfin que cette nouvelle méthode conduit dans les cas connus aux mêmes résultats que les méthodes expérimentales et qu'elle permet de résoudre le problème le plus général.

Chapitre 1
Modélisation bidimensionnelle de la gravure : construction de Wulff-Jaccodine

Nous présentons dans ce chapitre la construction proposée en 1962 par R. J. Jaccodine [JACCODINE 1962], à partir des observations de Wulff sur la croissance des cristaux convexes. Cette construction permet, de façon empirique, de modéliser en deux dimensions la dissolution des cristaux. Nous décrivons l'application de cette construction dans le cas le plus général, celui de la dissolution des cristaux non convexes. Cette construction permet de prévoir la forme d'un cristal après dissolution, dans le but de fabriquer des microstructures par gravure chimique [DELAPIERRE 1989].

1 - Observations sur la croissance des cristaux

L'observation de la formation et de la croissance des cristaux dans une solution saturée fait apparaître qu'après la formation du premier grain, un cristal prend une forme bien précise [CURIE 1885] ; en général, des facettes apparaissent et évoluent en gardant toujours la même orientation. Les facettes sont dues à l'anisotropie des vitesses de croissance (les facettes évoluent différemment selon leur orientation), et on observe une relation entre le déplacement d'une face (avancée par rapport à sa position précédente) et l'augmentation de sa surface : les faces dont la vitesse de propagation est la plus grande sont celles dont la surface augmente le plus vite.

- les éléments de volume situés sur la périphérie du cristal ont une énergie sensiblement différente de la précédente et proportionnelle, pour chacun, à la surface séparant le solide du liquide dans lequel il est plongé.

La forme d'équilibre du cristal est celle qui minimise pour un volume donné la somme :

$$\sum_i k_i . s_i$$

où k_i est la constante de capillarité associée à la face de surface s_i (énergie qu'il faut apporter au système pour augmenter la surface d'une unité, le volume restant constant). Cette constante dépend entre autres de l'orientation de la face.

Ce résultat est étendu dans le cas plus général de croissance ou de dissolution de cristaux dans un liquide [WULFF 1901] : la surface du cristal est celle qui, pour un volume donné de matière, minimise l'énergie libre de surface, de la forme :

$$\int \gamma(N) dS$$

où γ est la fonction surfacique d'énergie libre, qui dépend de la direction du vecteur unitaire N normal à l'élément de surface dS du corps. Wulff montre également que pour des cristaux suffisamment petits, la vitesse de déplacement d'une face pendant la croissance est inversement proportionnelle à la valeur de la fonction $\gamma(N)$ correspondant à l'orientation de cette face (N est le vecteur normal à la face, orienté vers l'extérieur du cristal).

La stabilité de cette forme est démontrée à l'aide de l'argument suivant : si l'on impose une petite variation (creux ou bosse sur une face) à cette forme stable, cette variation sera spontanément compensée par la tendance du système à minimiser son énergie [HERRING 1950] [BATTERMAN 1957]. Ce résultat n'est valable que dans une plage de variation suffisamment restreinte, et pour des cristaux suffisamment petits pour que seule la minimisation de leur énergie libre de surface motive un changement de forme.

La forme stable d'un cristal croissant à partir d'un point O (position du cristal ponctuel initial) est déterminée par une construction géométrique faisant intervenir :

- chaque vecteur d'origine O (point de départ de la formation du cristal),

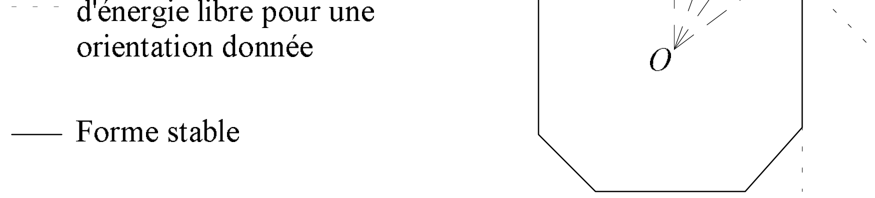

Fig 1 - Pour tout vecteur unitaire N d'origine O, on construit la droite orthogonale à N passant par l'extrémité du vecteur $\gamma(N)N$; la forme stable du cristal est déterminée par l'enveloppe convexe interne de ces droites.

On notera que, par construction, la forme stable est toujours convexe.

2 - Modélisation de la dissolution des cristaux

Les observations précédentes n'étaient valables que dans le cas de la croissance d'un cristal à partir d'un cristal initial réduit à un point. Nous allons maintenant décrire une modélisation pour le phénomène inverse, la dissolution d'un cristal. A partir de la forme initiale du cristal et des vitesses des faces (ces vitesses étant déduites des valeurs de la fonction d'énergie libre surfacique [MULLINS 1962]), nous recherchons la forme du cristal après un temps de dissolution donné. La forme initiale du cristal est un polygone fermé, pas nécessairement convexe. On distinguera deux types de sommets :

- les sommets appartenant à deux faces formant un angle sortant,
- les sommets appartenant à deux faces formant un angle rentrant.

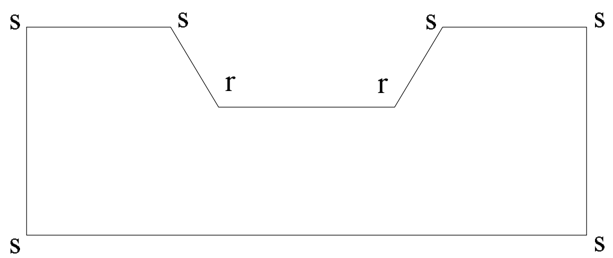

Fig 2 - Polygone comportant 2 angles rentrants (r) et 6 angles sortants (s)

L'observation de la dissolution des cristaux montre que le phénomène est local, c'est-à-dire que la variation de la forme du cristal dans le voisinage d'un sommet n'influe pas sur les sommets éloignés.

Nous décrivons donc dans les paragraphes suivants trois variantes de la construction de Wulff-Jaccodine :

- application sur un sommet appartenant à deux faces formant un angle sortant,
- application sur un sommet appartenant à deux faces formant un angle rentrant,
- application sur un sommet appartenant à deux faces dont une seule est masquée (bord de masque).

2.1 - Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle sortant

Dans le cas où les deux arêtes du cristal forment un angle sortant en un sommet V, la construction fait intervenir les vitesses du diagramme d'attaque comprises entre les vitesses extrêmes (vitesse de chacune des deux faces). En 2D, on considère une coupe du diagramme d'attaque, qui prend alors l'aspect d'une courbe autour du sommet V.

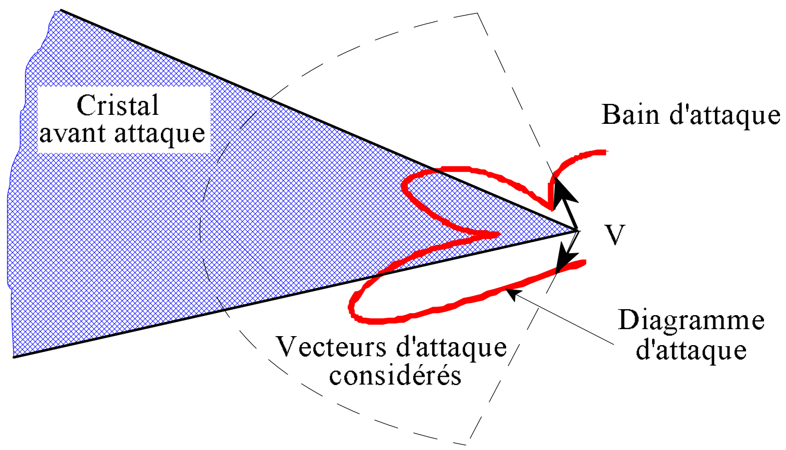

Fig 3 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant : étape 1

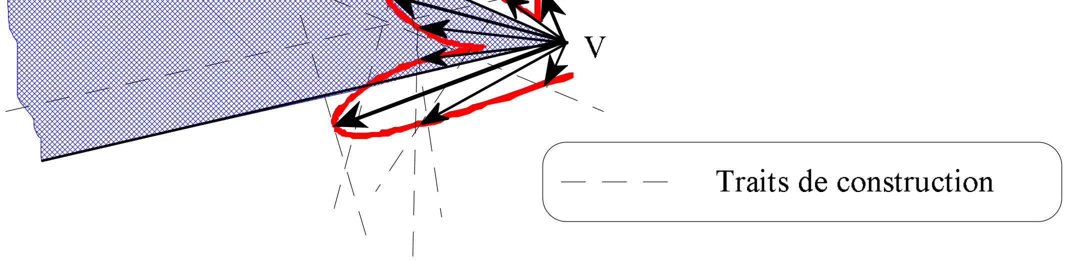

Fig 4 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant : étape 2

On construit la perpendiculaire de chaque vecteur d'attaque considéré et on élimine à chaque fois la partie du cristal qui est **au devant** du plan ainsi défini.

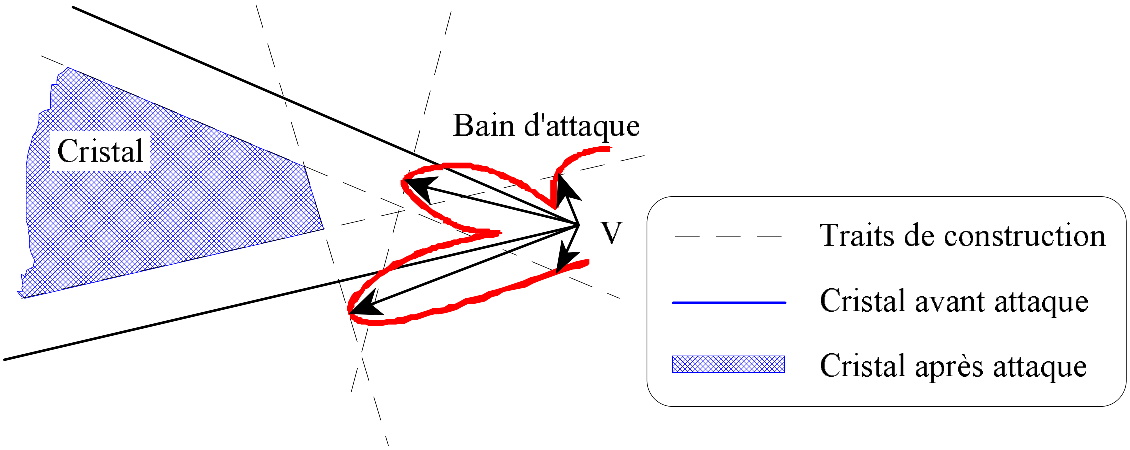

Fig 5 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle sortant : étape 3

La forme obtenue est l'enveloppe externe des plans perpendiculaires à chaque vecteur d'attaque considéré, que l'on peut écrire :

$$\text{Forme obtenue} = \bigcap_i \text{Demi-espace}(V , i)$$

où Demi-espace(V , i) est le demi-espace dont la frontière est orthogonale à la i$^{\text{ème}}$ direction considérée, et qui ne contient pas le sommet V.

- soit l'intersection de deux directions correspondant à des maxima locaux de la fonction de gravure. Une nouvelle construction ne faisant intervenir que les directions comprises entre celles des normales des deux arêtes, il n'existera, par définition, pas de direction parmi celles-ci susceptible de faire apparaître une nouvelle face.

Par conséquent, la forme résultant de la construction est stable : une application de la construction pour un temps de gravure t_1 suivie d'une autre pour un temps t_2 équivaut à l'application d'une construction correspondant à un temps $t_1 + t_2$ (on rappelle que la fonction de gravure pour une direction donnée est le produit de la vitesse de gravure par la durée d'immersion du substrat dans le bain d'attaque).

2.2 - Construction de Wulff-Jaccodine appliquée à un angle rentrant

Dans le cas où les deux arêtes forment un angle rentrant, la construction de Wulff-Jaccodine fait intervenir la portion du diagramme d'attaque comprise entre les normales intérieures aux faces.

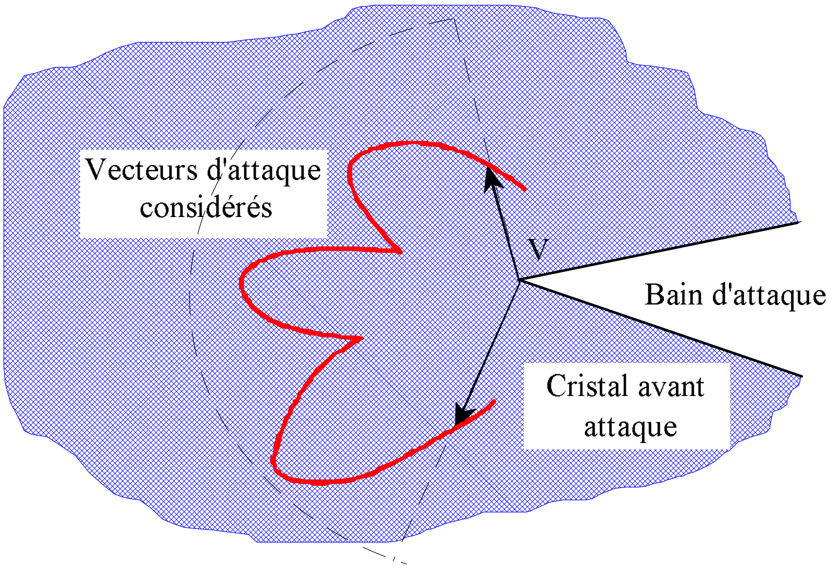

Fig 6 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle rentrant : étape 1

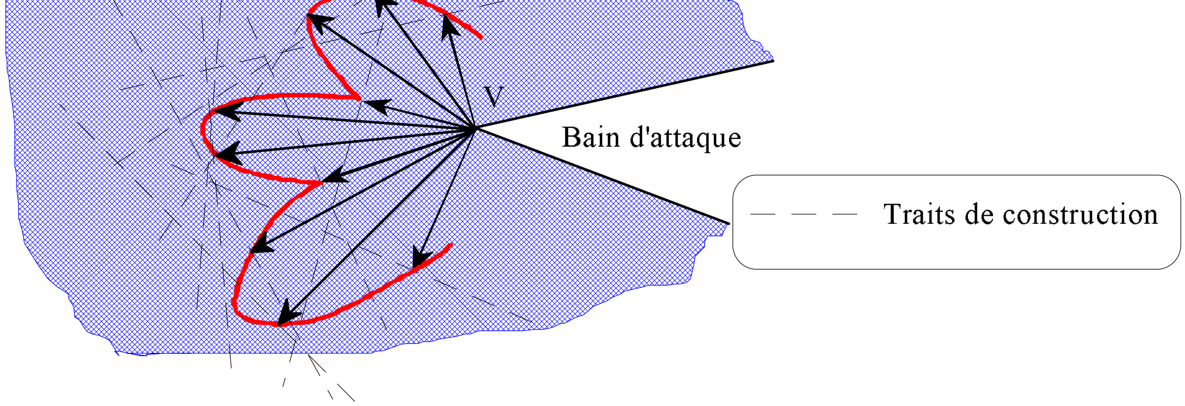

Fig 7 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle rentrant : étape 2

On construit la perpendiculaire à chaque vecteur d'attaque considéré et on conserve, à chaque fois, la partie du cristal qui est **au-delà** du plan ainsi défini. De toutes les formes possibles (formes cohérentes et dont chaque arête appartient à une des droites de construction), la forme obtenue est donc celle dont tous les points sont visibles depuis le sommet V, c'est-à-dire celle qui minimise la quantité de matière enlevée par gravure.

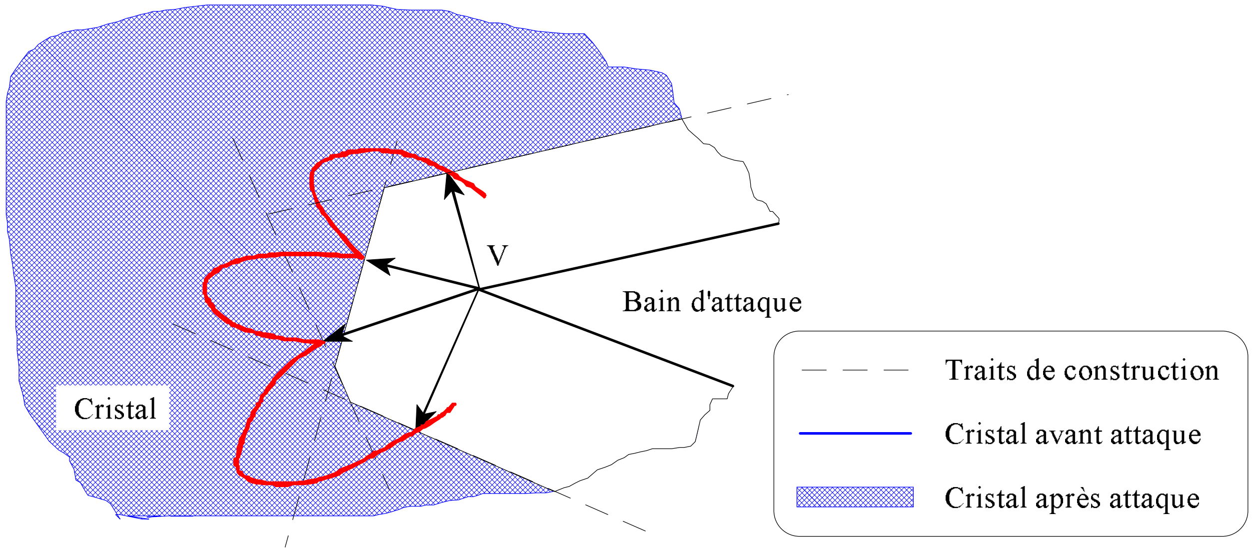

Fig 8 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas d'un angle rentrant : étape 3

où Demi-espace(V , i) est le demi-espace dont la frontière est orthogonale à la $i^{ème}$ direction considérée, et qui ne contient pas le sommet V.

Comme dans le cas de l'angle rentrant, la construction donne une forme stable dans les limites de cohérence de la structure géométrique.

2.3 - Construction de Wulff-Jaccodine en présence d'un masque

La présence d'un masque lors de la gravure chimique induit, elle aussi, une perturbation liée au phénomène de surgravure. En effet, le résultat intuitif (faces masquées inchangées et faces non masquées déplacées en fonction de leur vitesse propre) n'est pas vérifié. Pour appliquer une construction de type Wulff-Jaccodine, il est nécessaire de considérer l'ensemble des vecteurs d'attaque délimités par la normale intérieure de la face non masquée et la normale extérieure de la face masquée [SHAW 1979].

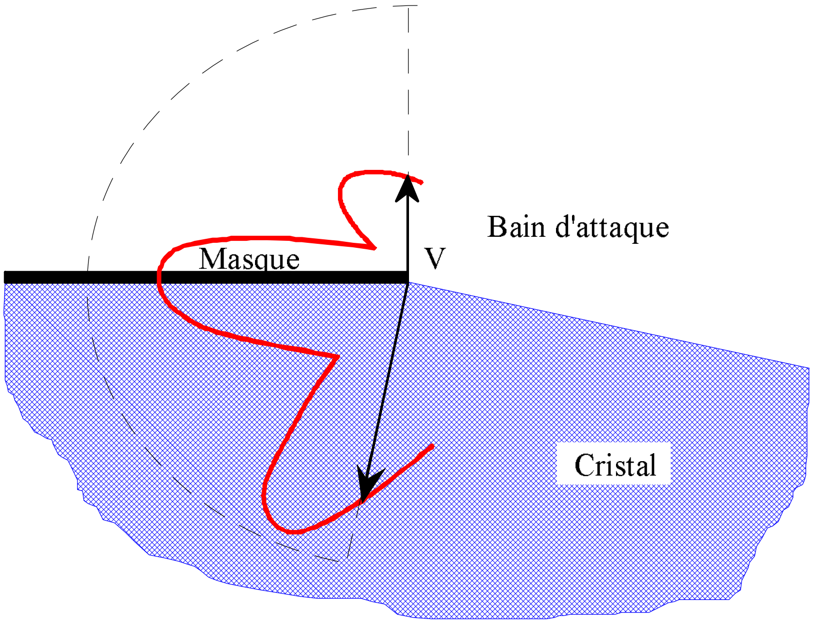

Fig 9 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas du bord de masque : étape 1

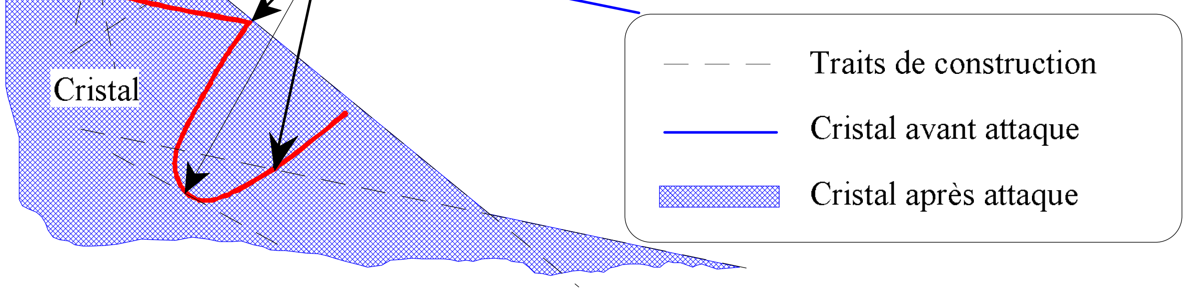

Fig 10 - Construction de Wulff-Jaccodine dans le cas du bord de masque : étapes 2 et 3

Le résultat est obtenu, comme dans le cas de l'angle rentrant, en considérant l'enveloppe interne des plans perpendiculaires à chaque vecteur d'attaque considéré, et ce, quel que soit l'angle formé par la face masquée et la face non masquée (angle rentrant ou sortant).

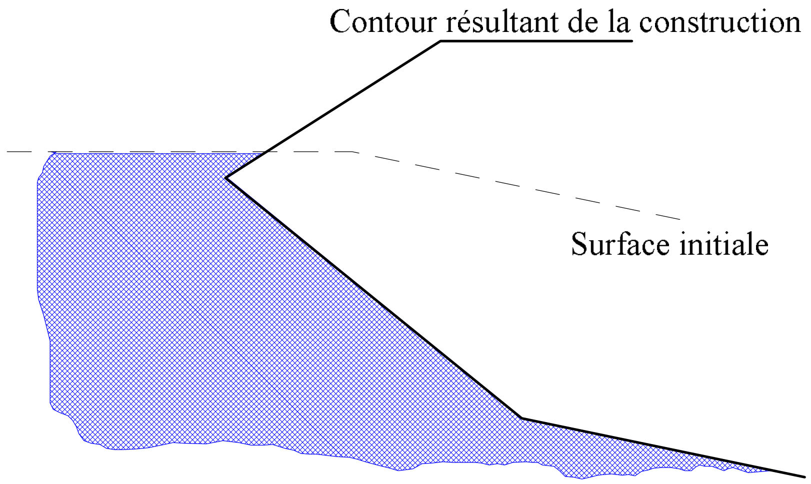

Fig 11 - Construction du résultat de la gravure en présence d'un masque

La forme finale est l'intersection de :

- la forme initiale (face masquée et face non masquée),
- la forme obtenue en considérant les portions de faces les plus proches du sommet V.

• à t = 0, une seule face est exposée au bain d'attaque. On peut considérer qu'au bout d'un temps dt très petit, elle se sera déplacée de V.dt (où V est la vitesse pour cette direction), faisant apparaître une ou plusieurs faces au voisinage du bord de masque.

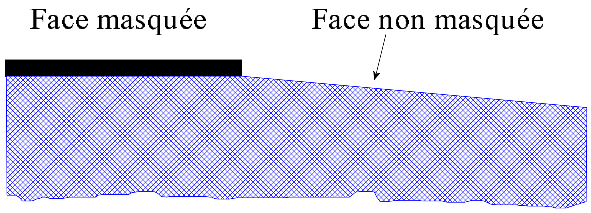

Fig 12 - Forme du cristal avant la gravure

• à t = dt, plusieurs faces sont exposées au bain d'attaque. La gravure de la (des) nouvelle(s) face(s) fait intervenir des vecteurs vitesse compris dans une portion différente du diagramme d'attaque, et affecte une partie de la face masquée.

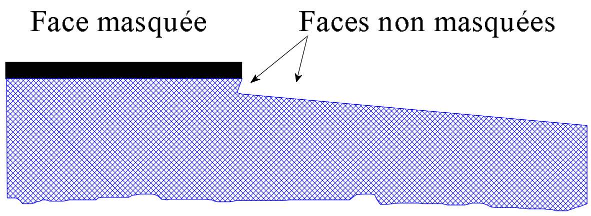

Fig 13 - Forme du cristal au début de la gravure

Lors du dessin d'un masque, on peut donc être amené à compenser la surgravure en augmentant (de façon empirique) la surface du masque en certains points (coins de masque). Toutefois, cette méthode n'est valable que pour une durée de gravure bien précise, ce qui complique encore la fabrication de structures par gravure chimique.

Fig 14 - Motifs de compensation de la surgravure aux abords d'un coin de masque

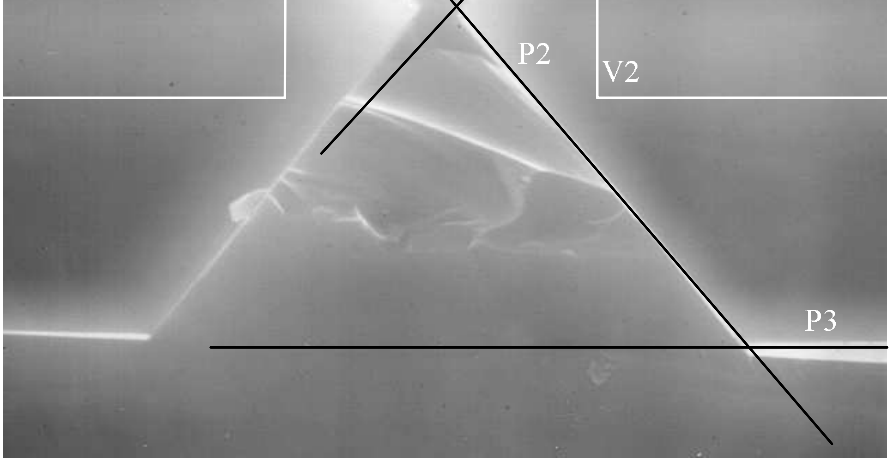

Fig 15 - Vue en coupe d'un substrat masqué de silicium gravé dans KOH.
(en blanc : profil avant gravure)

La figure 15 met en évidence la portion du diagramme d'attaque intervenant lors de la gravure d'un angle dont une des faces est masquée : en effet, le plan P1, issu de la gravure au point V1, ne peut apparaître que si la portion du diagramme considérée contient le vecteur d'attaque correspondant (seuls les traits de construction intervenant dans le résultat de la gravure aux sommets V1 et V2 ont été représentés) [ALAVI *et al* 1992].

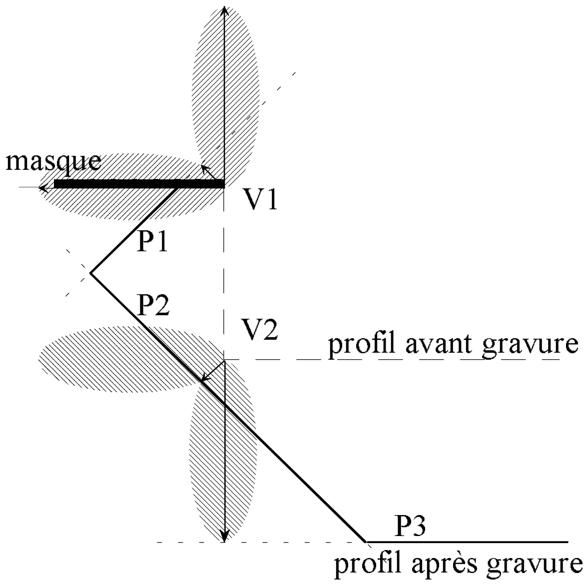

Fig 16 - Aspect local de la gravure : la construction est appliquée indépendamment sur les sommets.

La construction est appliquée en V1 et en V2 indépendamment. Lors de la gravure autour du sommet V2 (angle rentrant), deux plans apparaissent : P2 correspond à un minimum local du diagramme d'attaque, et P3 au déplacement de la face horizontale non masquée d'une distance ne dépendant que de sa vitesse. (Cette direction est l'une des deux directions extrêmes à considérer). Lors de la gravure autour du sommet V1, le plan P1 (correspondant à un minimum local du diagramme d'attaque) apparaît.

permet de prévoir localement le résultat d'une gravure chimique. Pour obtenir la forme d'un solide après gravure, il est nécessaire d'appliquer la méthode en chaque sommet du solide et de raccorder les faces issues des constructions locales. Le raccordement est toujours possible si l'on prend soin de procéder par petits intervalles de temps. Ainsi, les faces originales (auxquelles correspondent les directions extrêmes de gravure) subsistent en partie.

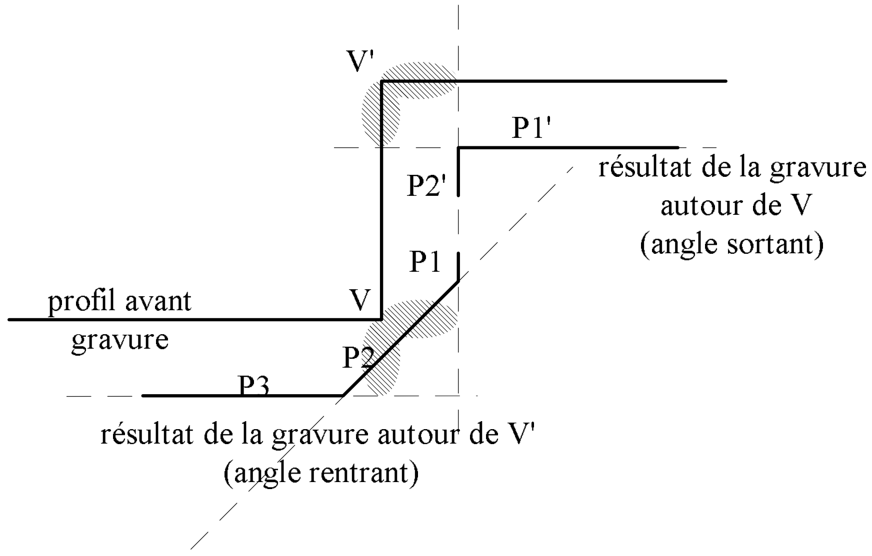

Fig 17 - Le résultat de la gravure est obtenu par raccordement des résultats de chaque construction (raccordement de la face P1 à la face P2')

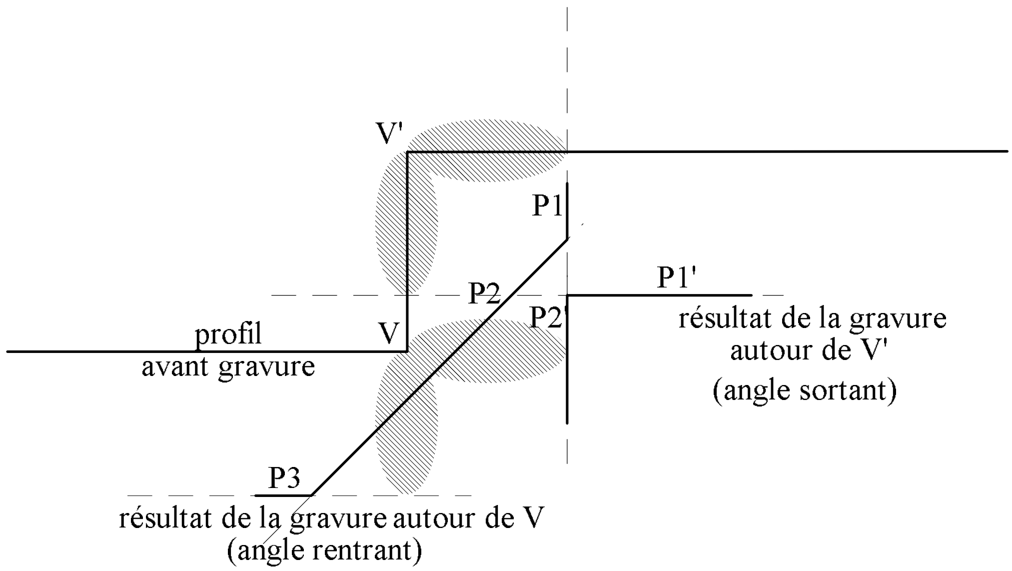

Fig 18 - Configuration où le raccordement des résultats des deux constructions est impossible