

Micro-usinage des matériaux monocristallins

par **Jean-Sébastien DANEL**

Ingénieur IEG et ESE

Docteur-Ingénieur (Instrumentation Optique)

Ingénieur au LETI-CEA Grenoble

1. Généralités.....	BM 7 290 - 2
1.1 Concept de micromécanique.....	— 2
1.2 Dimensions et tolérance possibles	— 2
1.3 Positionnement par rapport aux articles sur l'usinage (chimique, ultrasons, jet de fluide...)	— 2
2. Silicium.....	— 2
2.1 Introduction.....	— 2
2.2 Gravure chimique.....	— 2
2.3 Gravure sèche.....	— 5
2.4 Gravure électrochimique	— 7
2.5 Épitaxie.....	— 8
2.6 Scellement de substrats.....	— 9
2.7 Conclusion sur le silicium.....	— 9
3. Autres matériaux	— 9
3.1 Quartz	— 9
3.2 Matériaux plus « exotiques »	— 15
4. Conclusions.....	— 16
Références bibliographiques.....	— 17

Le silicium monocristallin est de plus en plus employé pour la réalisation de nouveaux dispositifs mécaniques ultra-miniaturisés. Cet article vise à décrire certaines des techniques permettant l'obtention de telles structures : usinage chimique, gravure sèche, gravure électrochimique, épitaxie, scellement...

Le micro-usinage (de matériaux cristallins ou non) est fondé sur les techniques de fabrication collective, qui ont permis l'avènement des puces circuits intégrés en les rendant très peu coûteuses. Les puces sont réalisées simultanément, ce qui répartit le coût de fabrication entre toutes les pièces.

Au cours des étapes de fabrication des circuits intégrés en silicium, les technologues ont été amenés à utiliser des procédés d'attaque chimique pouvant conduire à la réalisation de formes tridimensionnelles telles que cavités, trous, pyramides, rainures, hémisphères, poutres en surplomb, membranes... Par la suite, d'autres moyens de gravure, plus complexes se sont développés.

Ce principe d'usiner des formes de très petite taille ou avec des précisions très grandes n'est pas limité au silicium, mais peut s'appliquer à d'autres substrats (quartz, germanium, arsénure de gallium...). Le silicium demeure cependant le principal matériau utilisé, du fait de l'accumulation de connaissances issues des technologies de fabrication des circuits intégrés.

1. Généralités

1.1 Concept de micromécanique

De nombreux dispositifs mécaniques de très petite taille peuvent être réalisés par combinaison des éléments de base tridimensionnels cités dans l'introduction : vannes, ressorts, miroirs, injecteurs, connecteurs, têtes d'imprimantes, capteurs de force, de pression, accéléromètres et même micromoteurs. C'est le concept de micromécanique.

Les composants micromécaniques ainsi fabriqués peuvent être associés ou interfacés avantageusement, s'ils sont en silicium, avec des circuits micro-électroniques. On arrive ainsi à la notion de **microsystèmes**, qui, selon certains, annonce une révolution comparable à celle des microprocesseurs. On peut ainsi trouver sur une même puce ou sur un assemblage de puces les trois fonctions fondamentales suivantes : détection de l'information, traitement, action sur le milieu extérieur.

1.2 Dimensions et tolérance possibles

Les technologies utilisées sont directement issues de la microélectronique et permettent donc une très grande précision, ainsi que des **dimensions très petites**, si on le souhaite. Il est ainsi possible d'usiner des poutres de 2 µm de large, 20 µm de haut (et plusieurs millimètres de long si on le souhaite), avec une précision de 0,1 µm sur la largeur des poutres.

On peut aussi usiner des motifs de **grandes dimensions** (plusieurs centimètres), avec une précision de l'ordre du micromètre.

Dans le domaine des dispositifs micromécaniques, on a souvent des cotes très variables, allant du micromètre au centimètre sur un même dispositif, et on cherche alors à assurer une précision bien inférieure au micromètre sur les motifs les plus fins.

1.3 Positionnement par rapport aux articles sur l'usinage (chimique, ultrasons, jet de fluide...)

Certaines des techniques évoquées plus loin (gravure chimique) sont identiques dans leur principe à celles décrites dans l'article *Usinage chimique*. Cet article se préoccupe cependant principalement de gravure de matériaux métalliques et de structure non monocristalline. Les gravures qui y sont décrites sont de type isotrope, alors que nous montrerons que c'est un autre type de gravure qui est le plus intéressant pour les matériaux monocristallins : la **gravure anisotrope**.

En ce qui concerne les autres types de gravure, les techniques de micro-usinage décrites ici en diffèrent sur plusieurs points. On peut citer entre autres : taille et précision des objets que l'on peut obtenir (on vise le micromètre, voire le dixième de micromètre), douceur de l'attaque permettant d'usiner des objets extrêmement fragiles, surfaces de gravure avec peu de défauts et une rugosité très faible.

2. Silicium

2.1 Introduction

Comme on l'a vu dans le paragraphe 1.1, de la même façon que le silicium a révolutionné l'électronique, il est en passe de modifier nos conceptions en ce qui concerne les dispositifs mécaniques miniatures, donnant naissance au concept de micromécanique.

Dans le cas du silicium, des composants micromécaniques peuvent être associés ou interfacés avantageusement avec des circuits micro-électroniques.

Nous présentons, dans ce paragraphe 2, les principales techniques permettant la réalisation de ces structures micromécaniques en silicium.

2.2 Gravure chimique

Cette technique est peut-être encore celle qui est la plus utilisée à l'heure actuelle, car la plus simple à mettre en œuvre. Toutes ses possibilités sont sans doute loin d'avoir été exploitées.

2.2.1 Microlithographie

La première étape est la même pour le micro-usinage que pour la microélectronique : c'est la microphotolithographie, technique permettant de reproduire un motif prédéterminé sur la surface de la tranche de silicium (figure 1).

On crée tout d'abord une couche protectrice en silice (SiO_2) (par dépôt ou par oxydation), en nitrate de silicium (Si_3N_4) ou en métal sur cette surface (figure 1a). L'épaisseur de cette couche est typiquement de quelques centaines de nanomètres. On dépose ensuite sur cette surface une couche de résine photosensible (typiquement un à deux micromètres), un polymère organique sensible aux ultraviolets (UV).

Un masque, généralement une plaque de verre supportant un motif métallique, est mis quasiment en contact avec la surface recouverte de résine (figure 1b) et l'on procède à une irradiation par un rayonnement ultraviolet. Le métal du masque étant opaque à ce rayonnement, au contraire du verre transparent, la résine est modifiée dans les zones exposées.

La tranche de silicium est ensuite plongée dans une solution révélatrice qui dissout les zones exposées, si l'on a utilisé une résine de type positif, et les zones non exposées si la résine est de type négatif (figure 1c). Cette opération laisse donc à la surface un motif en résine. La résine est ensuite généralement recuite.

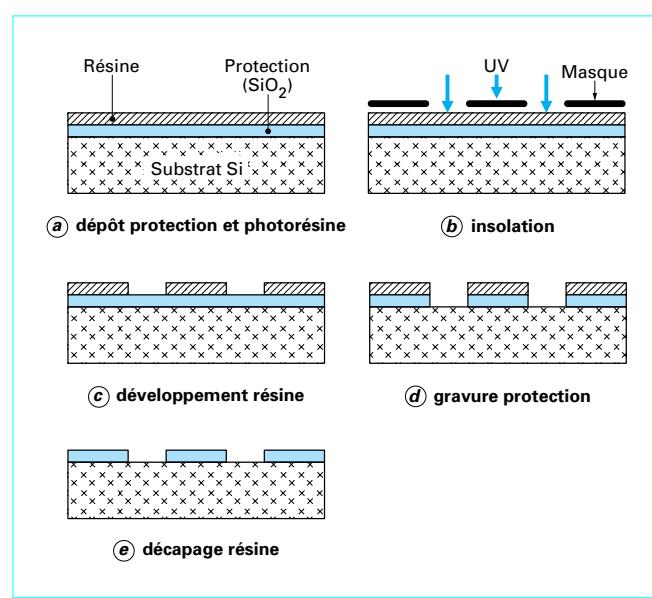


Figure 1 – Principe de la microphotolithographie

La partie de la couche protectrice non revêtue par la résine est alors gravée (figure 1d). Par exemple, pour graver la silice on emploie un mélange à base d'acide fluorhydrique et de fluorure d'ammonium ($\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$). Ce bain d'attaque dissout l'oxyde mais est sans effet, lors du bref temps d'attaque nécessaire, sur la résine et le silicium. On peut également transférer le motif par gravure sèche, la silice et le nitride de silicium étant attaqués dans des plasmas à base d'hexafluorure de soufre (SF_6), mais la sélectivité est alors moins bonne. La résine protégeant la couche, le motif est donc transféré dans la couche à la surface du silicium.

On élimine ensuite la résine dans de l'acide nitrique fumant (figure 1e). On obtient donc, à la surface de la tranche, un motif en silice identique au photomask (si l'on utilise une résine positive, ce qui est généralement le cas). Ce motif joue alors le rôle de masque lors de l'attaque chimique suivante, l'agent corrosif attaquant les zones de silicium non masquées.

2.2.2 Produits d'attaque

Les produits d'attaque disponibles pour le silicium sont nombreux. L'attaque peut être isotrope ou anisotrope, dépendre ou non de la présence de dopants dans le silicium, et être plus ou moins sélective vis-à-vis du masque.

Les agents **isotropes** attaquent le cristal de silicium à la même vitesse dans toutes les directions et forment des cavités aux contours arrondis (figure 2b).

Les agents **anisotropes** ont des directions d'attaque préférentielles liées au réseau cristallin et forment des cavités limitées par des faces planes (figure 2a).

Dans le silicium, un plan caractéristique est le plan (111) qui est le plan le plus dense et présente la vitesse d'attaque la plus faible.

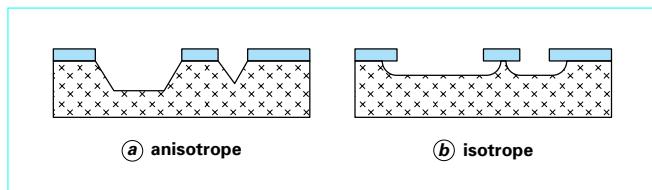


Figure 2 – Attaque anisotrope et isotrope

Le tableau 1 présente les caractéristiques de solvants classiques du silicium parmi les plus connus.

Rappelons que le **silicium monocristallin** présente une structure cubique face centrée dite structure diamant. Les axes du cube unité constituent un système d'axes orthonormés. Une direction cristalline est repérée par ces trois coordonnées dans ce repère et un plan cristallin par la direction de sa normale. Dans le silicium, du fait de la symétrie, un plan (abc) est équivalent à tout plan obtenu en faisant des permutations sur a, b, c affectés du signe + ou -. Ainsi (100) est équivalent à :

$$(100), (010), (0\bar{1}0), (001), (0\bar{0}1).$$

Par le passé, trois compositions ont été particulièrement utilisées:

- éthylène diamine pyrocathécol (EDP) et eau ;
- potasse (KOH) et eau ;
- acide fluorhydrique (HF) et acide nitrique (HNO_3) dilué dans de l'acide acétique (CH_3COOH) (HNA).

Tableau 1 – Produits d'attaque du silicium : caractéristiques

Produit (solvant)	Composition	Température (°C)	Vitesse d'attaque ($\mu\text{m}/\text{min}$)	Rapport vitesse (100)/(111)	Masque
HF HNO_3 (eau, CH_3COOH)	10 mL 30 mL 80 mL	22	3 à 0,7	1	SiO_2 (30 nm/min)
	25 mL 50 mL 25 mL	22	40	1	Si_3N_4
	9 mL 75 mL 30 mL	22	7	1	SiO_2 (70 nm/min)
Éthylène diamine pyrocathécol (eau)	750 mL 120 g 100 mL	115	0,75	35	SiO_2 (0,2 nm/min)
	750 mL 120 g 240 mL	115	1,25	35	Si_3N_4 (0,1 nm/min) Au, Cr, Ag, Cu
KOH (eau, alcool)	44 g 100 mL	85	1,4	400	Si_3N_4
	50 g 100 mL	50	1	400	SiO_2 (1,4 nm/min)
NaOH (eau)	10 g 100 mL	65	1 à 0,25		$\text{Si}_3\text{N}_4, \text{SiO}_2$ (0,7 nm/min)

Le produit EDP est très intéressant : il est anisotrope, très sélectif vis-à-vis de nombreux matériaux, sa vitesse d'attaque dépend de la concentration en dopant et devient très faible pour du silicium fortement dopé au bore. Il est malheureusement assez dangereux à utiliser, nécessitant l'emploi de hottes sous extraction et de dispositifs pour recycler les vapeurs.

Le KOH est également fortement anisotrope. C'est sans doute le produit le plus facile à mettre en œuvre sans gros moyens. La vitesse d'attaque dépend de la concentration en bore, mais de façon moins abrupte que pour l'EDP. La sélectivité par rapport au SiO₂ défavorise l'usage de ce dernier pour de longs temps d'attaque (pour traverser un substrat de 500 µm d'épaisseur en double face, il faut typiquement compter cinq heures) ; on utilise généralement dans ce cas un masque en Si₃N₄.

Il faut noter qu'il existe actuellement sur le marché un polymère (le benzocyclobutène, BCB) résistant aux bases, compatible avec les techniques micro-électroniques et qui pourrait se révéler très intéressant comme matériau pour le masque.

La présence de potassium dans le bain d'attaque peut entraîner des problèmes de dérive dans le fonctionnement électrique de circuits intégrés sur la microstructure mécanique, sans doute à cause de phénomènes de diffusion de charges. C'est pourquoi, actuellement, on utilise pour certaines applications une autre base, le tétraméthyl ammonium hydroxyde (TMAH), qui ne présente pas cet inconvénient. L'anisotropie est cependant moins bonne.

Le HNA produit une attaque isotrope. La vitesse d'attaque dépend des proportions des trois composants, de la concentration en dopant et de l'agitation du bain. Le problème est qu'il attaque le SiO₂, et même le Si₃N₄, pour des temps longs, ce qui fait qu'il semble peu indiqué pour graver des motifs très profonds. Nous nous en servons généralement pour arrondir des angles dans des cavités et pour obtenir des formes particulières en alternant des attaques isotropes et anisotropes.

2.2.3 Mécanisme de la gravure

Le mécanisme généralement admis pour expliquer la gravure du silicium se décompose en quatre phases :

- augmentation du degré d'oxydation des atomes de silicium qui deviennent Si⁺ ;
- liaison de groupes hydroxydes OH⁻ à ces Si⁺ ;
- réaction entre le silicium hydraté et l'agent complexant du bain de gravure ;
- dissolution du complexe formé dans le bain.

Cela entraîne que tout bain de gravure doit contenir des groupes hydroxydes, ainsi qu'un agent complexant.

Des incertitudes demeurent sur les mécanismes qui régissent la gravure anisotrope. La principale caractéristique d'une telle attaque est que les plans (111) sont attaqués bien plus lentement que tous les autres plans cristallins (des rapports de vitesse de plusieurs centaines sont courants). Les plans (111) présentent la plus forte densité d'atomes, et l'on pourrait penser que cette variation de densité est responsable de l'anisotropie de gravure.

Un autre facteur est la façon dont les atomes sont liés à leurs proches voisins. Ainsi l'énergie nécessaire pour extraire un atome d'une surface (100) est plus faible que pour une surface (111). Néanmoins des rapports de plusieurs centaines entre les vitesses sont difficiles à expliquer ainsi.

Ce domaine fait encore l'objet de recherches de haut niveau.

2.2.4 Formes obtenues

Nous allons décrire quelques aspects pratiques concernant les formes que l'on peut obtenir par gravure.

Considérons un substrat de silicium orienté (100) (se dit d'un substrat dont la surface est limitée par un plan de type (100), ce que

l'on emploie le plus fréquemment), recouvert d'un masque. Un motif de masquage constitué d'un trou rectangulaire orienté suivant les directions (110) débouchera sur une forme pyramidale lors d'une attaque anisotrope (figure 3a). Cette forme s'appuie sur des plans (111). Le motif de masquage ne comprend que des **angles concaves** et la surgravure sous le masque demeure très faible, si l'on est rigoureusement aligné selon (110). Dès que l'on s'écarte de cet alignement, la surgravure peut devenir très importante.

Des figures plus **complexes** peuvent présenter des **angles convexes** (figures 3b, 3c). Ces angles convexes soulèvent un problème important. Ils sont surgravés, la forme de gravure dépendant du bain d'attaque et de la surface active en contact avec ce bain. Si le silicium est attaqué suffisamment longtemps, la cavité de gravure deviendra pyramidale, par disparition des angles convexes, et les portions de masque surgravées demeureront en surplomb (figure 3d).

En fait, si l'on grave suffisamment longtemps, n'importe quelle ouverture dans un masque aboutira à une pyramide à base rectangulaire limitée par des plans (111) (figure 3e).

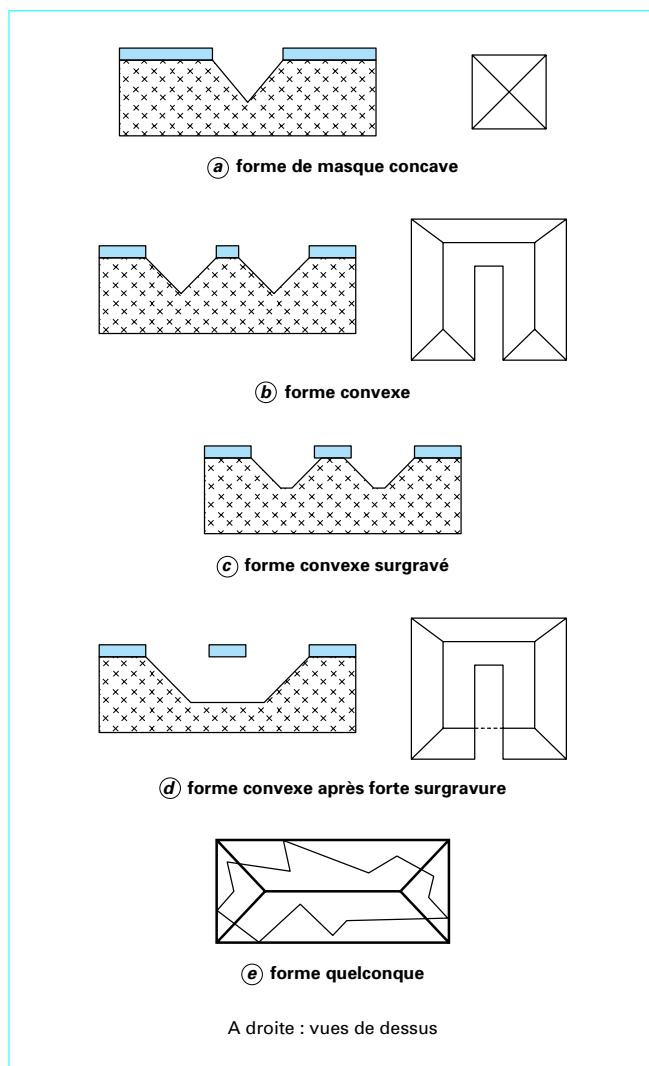


Figure 3 – Gravure du silicium (100)

Si l'on désire obtenir une forme finale limitée par un carré plein à la surface du substrat, il faut partir d'une forme plus complexe incluant ce que l'on appelle des motifs de compensation aux angles. Ce problème d'obtention d'une **forme mesa** a fait l'objet de nombreuses publications, la forme de compensation la plus simple étant une bande alignée suivant une direction (100), selon la diagonale du carré désiré dont les côtés sont alignés (110) (figure 4).

Cette bande se surgrave de chaque côté d'une quantité égale à la profondeur de gravure (puisque l'on grave également suivant une direction (100)), et donc disparaîtra au bout d'un certain temps. La taille du motif de compensation dépend de la profondeur de gravure que l'on désire atteindre.

Des **géométries différentes** sont possibles en utilisant des tranches ayant d'autres orientations. En particulier, il est possible d'obtenir sur un substrat d'orientation (110) des sillons à flancs verticaux en alignant ces sillons selon la direction (110) (soit 110) perpendiculaire à la direction (111) contenue dans le plan du substrat (figure 5). Ces sillons présentant peu de surgravure si l'on est bien aligné peuvent être très profonds, quelques dizaines voire centaines de micromètres. En désorientant le substrat, on peut obtenir des sillons inclinés. Ainsi, des sillons usinés dans un substrat désorienté de plusieurs degrés par rapport à (110) sont simplement orientés du même nombre de degrés par rapport à la normale au plan du substrat. Un problème avec les substrats (110) est que les quatre plans verticaux (111) que l'on peut y observer ne forment pas entre eux des angles de 90° mais de 70,5° et 109,5°.

Le problème de la prédiction des formes sur un substrat d'orientation quelconque avec un masque de **forme quelconque** (éventuellement avec une attaque double face) est un problème très complexe qui fait actuellement l'objet de recherches (en particulier en France au LETI, au LAAS et à Besançon, aux États-Unis à Berkeley). Une méthode géométrique simple basée sur la connaissance du diagramme d'attaque (c'est-à-dire la répartition de la vitesse d'attaque avec la direction) est décrite figure 6. C'est la **méthode de Wulff-Jacodine** applicable aux cas 2D (bord de masque). Sur cette figure, les points O1 et O2 sont les limites du masque de gravure. La partie gauche du diagramme est tracée avec comme origine O1, la partie droite avec comme origine O2. On trace ensuite les perpendiculaires aux vecteurs d'attaque R, ces droites représentant en fait des plans cristallins propagés. La forme de gravure est l'enveloppe de tous ces plans, c'est l'ensemble de points vus depuis la surface de départ sans traverser aucun autre plan.

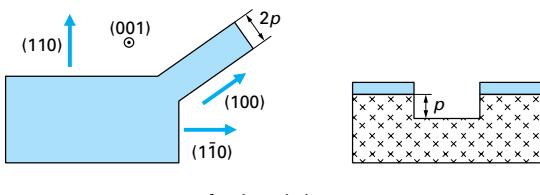


Figure 4 – Motif de compensation orienté (100)

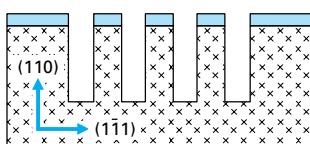


Figure 5 – Sillons étroits et rapprochés sur un substrat (110)

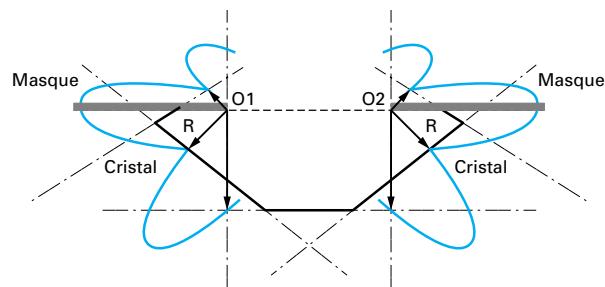


Figure 6 – Méthode de prédiction de Wulff-Jacodine

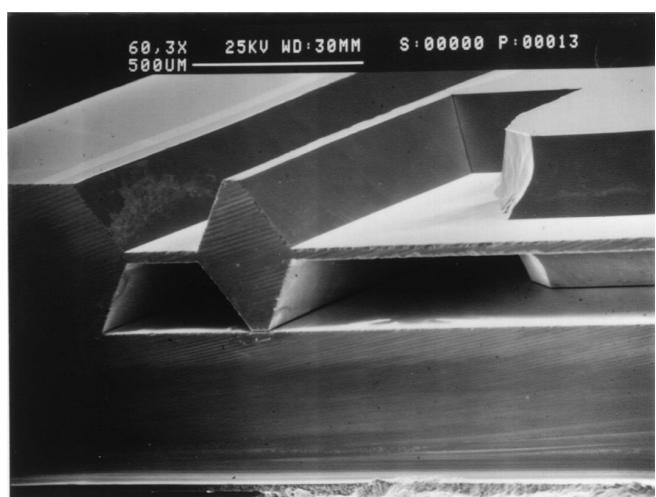


Figure 7 – Exemple d'usinage de volume (capteur de pression)

Cette méthode exige la connaissance du diagramme d'attaque, donnée variant avec la température et la composition du bain. De plus, elle fait abstraction des phénomènes liés à la géométrie du masque lui-même (concentration d'espèces par exemple). Mais elle donne déjà une idée assez bonne de la forme obtenue.

La gravure humide est généralement utilisée pour faire de l'**usinage de volume**, c'est-à-dire des structures usinées sur plusieurs dizaines, voire plusieurs centaines de micromètres (figure 7).

2.3 Gravure sèche

Cette technique est sans doute appelée à prendre une part de plus en plus importante pour la réalisation de dispositifs micro-usinés.

La gravure humide est, en effet, comme on l'a vu paragraphes 2.2.3 et 2.2.4, dépendante de la structure cristalline du cristal. De plus elle pose certains problèmes, comme le collage des structures, après rinçage et séchage.

En gravure sèche, on espère transférer directement le motif du masque dans le silicium. Les techniques utilisées, directement

issues de la micro-électronique, permettent en majeure partie de graver sur quelques micromètres d'épaisseur. On parle dans ce cas d'**usinage de surface**. Les dimensions des structures réalisées sont donc très faibles, ces techniques vont dans le sens de la miniaturisation, ce qui est la tendance actuelle pour abaisser les coûts de fabrication, en profitant des avantages de la fabrication collective.

2.3.1 Usinage laser

La première méthode dont on dispose pour le micro-usinage par voie sèche est l'usinage laser. Un laser pulsé Nd:YAG est utilisé. Les mouvements respectifs du laser et du substrat silicium sont régis par des micromoteurs et pilotés par ordinateur.

Avant toute opération, le faisceau laser est positionné par rapport au substrat grâce à des motifs de positionnement gravés sur ce dernier. Par cette technique, on peut traverser entièrement le substrat, le diamètre du trou étant de 20 à 30 micromètres.

Une application est le passage de contacts électriques d'une face à l'autre du substrat en métallisant les flancs du trou.

Généralement, l'attaque laser est suivie d'une attaque chimique de façon à obtenir des formes bien nettes. Dans ce cas, la première étape est une étape classique de photolithographie, afin de définir les contours des trous. On perce ensuite au laser dans ces emplacements, et on rectifie en gravure chimique. Les bords des trous sont ensuite métallisés et on les colmate avec un matériau conducteur.

Cette technique est également utilisée **en combinaison avec la gravure chimique anisotrope**. Le principe est exposé figure 8. L'impact du faisceau laser entraîne localement une élévation de température conduisant à la destruction des plans (111) dans une région bien définie autour de la zone fondu. Si l'on procède ensuite à une gravure chimique anisotrope, on voit apparaître des microtunnels à section losange limité par les plans (111) non endommagés.

Sur un substrat (110), on peut ainsi créer des cavités à flancs verticaux s'appuyant sur un losange limité par des plans (111) verticaux en détruisant les plans (111) inclinés.

Sur un substrat (111), les temps d'attaque en gravure chimique sont très longs. Grâce à l'adjonction de l'usinage laser, on peut fabriquer relativement facilement des microsillons.

2.3.2 Gravure par voie plasma

La technique sur laquelle porte la majorité des efforts actuels est la gravure par voie plasma. Développée au départ en micro-électronique pour graver sur des profondeurs d'au maximum un micromètre, elle doit maintenant s'adapter au cahier des charges des microstructures qui est relativement sévère : sélectivité élevée, anisotropie élevée, vitesse si possible élevée.

Le **principe** de base est de créer un plasma contenant des ions dans une chambre à vide où se trouve l'échantillon à graver. Cet échantillon est bien sûr recouvert d'un masque obtenu par photolithographie. Les ions viennent bombarder le substrat et arrachent des atomes de silicium. L'effet peut être purement **mécanique** (usinage ionique), mais, dans ce cas, il présente peu d'intérêt, car la sélectivité et la vitesse sont peu élevées. Certains l'utilisent, associé à des masques mécaniques, pour affiner localement un substrat, mais à notre avis cette technique est obsolète.

Plus avantageusement, le plasma est **réactif**, les ions réagissant avec le silicium, on parle dans ce cas de **gravure ionique réactive**. Le plasma peut être simplement créé entre deux électrodes, ou mieux par excitation micro-onde, ce qui permet d'augmenter très largement la densité d'ions réactifs. La tendance actuelle est aux plasmas micro-ondes qui permettent une vitesse et une sélectivité élevées. Les gaz typiquement employés sont à base de fluor, de chlore, de brome, avec adjonction d'oxygène et d'argon. Ces gaz, dangereux, nécessitent des installations spéciales. La physique des plasmas est extrêmement compliquée et les règles de gravure dépendent de nombreux paramètres : composition des gaz, configuration du réacteur, géométrie du masque, matériau du masque, matériaux présents dans le réacteur, voire historique des expériences.

Si l'on désire usiner sur une profondeur de 10 à 20 micromètres, on utilise la gravure ionique réactive avec des composés chlorés ou bromés. On peut ainsi obtenir une anisotropie assez bonne, une sélectivité pouvant approcher 10, et une vitesse de l'ordre de quelques centaines de nanomètres par minute. Cette phase de gravure est généralement suivie d'une gravure chimique permettant de dégager les motifs résultant de la gravure sèche. Il est ainsi courant d'usiner des poutres cantilever en silicium monocristallin : les poutres sont tout d'abord gravées par gravure sèche anisotrope, leurs flancs sont ensuite protégés par un dépôt (métallique par exemple), puis on les dégage par gravure isotrope en fond des motifs. Sur le même principe de base, des structures peuvent être usinées sur des substrats Simox épitaxiés. De tels substrats comportent une couche d'oxyde enterrée obtenue par implantation et recouverte d'une couche de silicium monocristallin épitaxié ayant une épaisseur pouvant atteindre 20 à 30 micromètres.

Nota : rappelons qu'un substrat Simox comporte une couche enterrée d'oxyde obtenue par implantation d'oxygène et recuite à haute température.

On use une structure par gravure sèche dans le silicium épitaxié, puis la structure est dégagée par attaque chimique préférentielle de la silice (principe sur la figure 9).

De telles techniques d'usinage de surface et de gravure préférentielle sont à la base des technologies de fabrication des micromoteurs. Des exemples de **réalisation** sont présentés figure 10.

Ces techniques peuvent également être utilisées dans des couches déposées. Le substrat de base en silicium est recouvert de silice, on dépose ensuite du silicium polycristallin dans lequel on usinera des structures. Les sandwichs peuvent être bien plus complexes et atteindre une demi-douzaine de couches superposées.

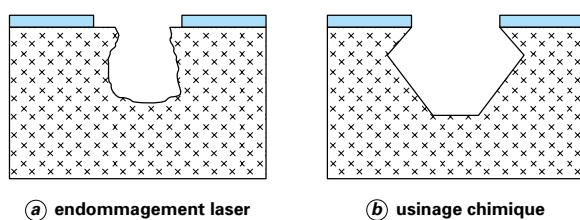


Figure 8 – Combinaison de l'usinage laser et de la gravure chimique anisotrope

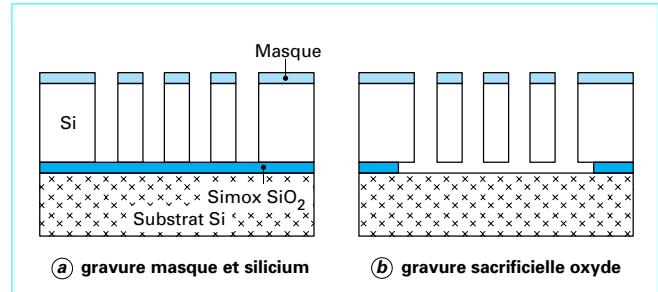
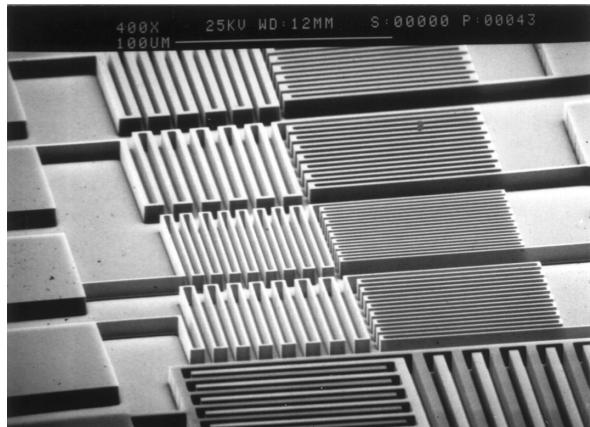
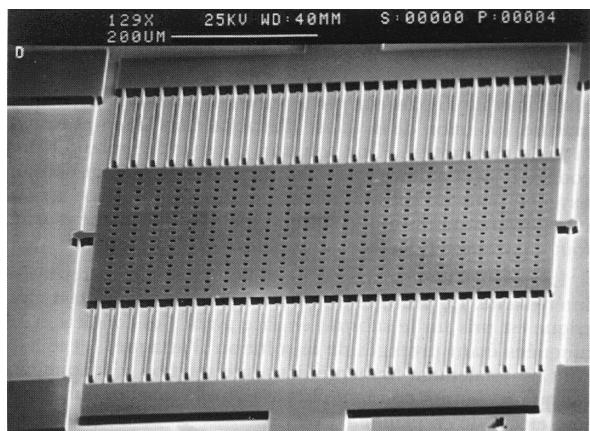


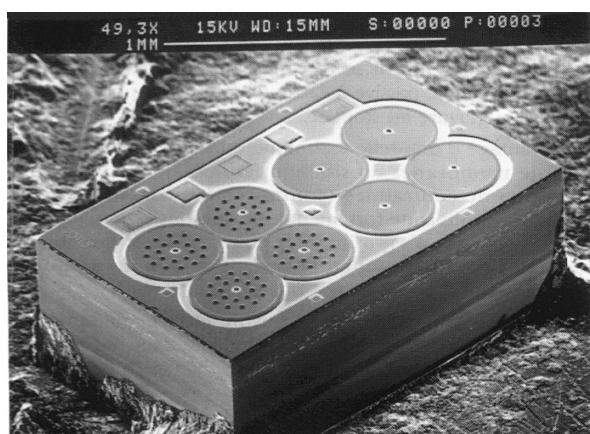
Figure 9 – Micro-usinage sur substrat Simox : principe



(a) exemples de formes



(b) capteur d'accélération



(c) capteur de pression

Figure 10 – Exemples de micro-usinages de surface

■ Tendances actuelles

En utilisant un plasma micro-onde, il est possible de gagner fortement sur la vitesse (5 à 15 micromètres par minute). La plupart des essais réalisés jusqu'à présent en utilisant un gaz comme SF₆ donnent une sélectivité élevée (100) vis-à-vis de la silice, mais un profil isotrope (figure 11). Cela permet des gravures profondes et est intéressant pour exemple pour positionner des fibres optiques.

Il semble possible de jouer sur le profil de gravure en changeant la composition du gaz par introduction d'oxygène et de tendre vers un profil anisotrope sans trop perdre en vitesse.

La voie la plus intéressante pour obtenir à la fois une sélectivité (> 100), une anisotropie et une vitesse élevée (> 5 µm/min) semble être de jouer sur la température du substrat en le refroidissant à -110 °C par de l'azote liquide. Des motifs à flancs verticaux ont ainsi pu être obtenus sur une profondeur de 150 micromètres.

La gravure plasma peut bien sûr être combinée avec la gravure chimique pour obtenir des formes bien spécifiques, la gravure plasma permettant de détruire localement des plans (111) qui sont ensuite surgravés par attaque chimique (figure 12).

2.4 Gravure électrochimique

Si l'on désire usiner des membranes dans une tranche de silicium, la façon la plus simple est de procéder à une attaque face arrière sur un substrat poli double face et de contrôler l'épaisseur de la membrane (ou la profondeur gravée) par le temps d'attaque. Cette méthode présente de nombreux inconvénients : non-uniformité de la vitesse d'attaque, dispersion de l'épaisseur sur le substrat, rugosité du fond de gravure, évolution de la vitesse d'attaque dans le temps et avec la taille des motifs...

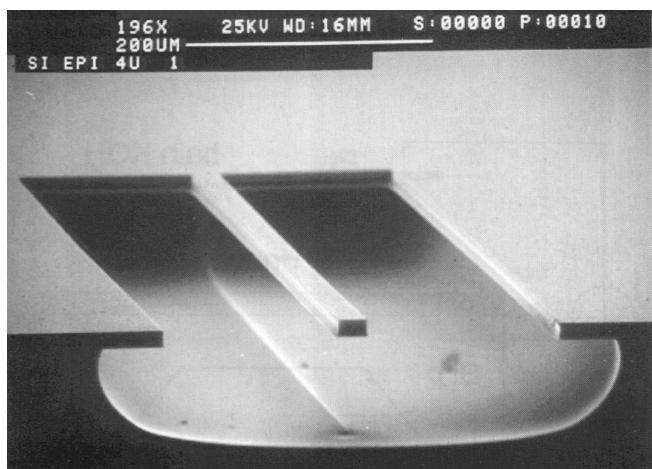
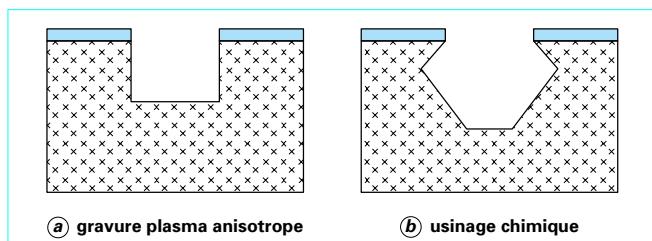
Figure 11 – Gravure isotrope dans un réacteur micro-onde avec SF₆

Figure 12 – Usinage de buses par gravure plasma suivi d'une gravure chimique

Une solution est d'implanter une **couche d'arrêt** en face avant (implantation de dopant bore ou d'oxygène pour un substrat Simox) et d'opérer une gravure qui dissout le silicium, mais pas la couche d'arrêt, tout en protégeant la face avant par un masque adapté (figure 13).

La **gravure électrochimique** (GEC) offre une alternative intéressante. Le principe est décrit figure 14. Un contact électrique est pris sur le substrat en face avant (les contacts et les amenées étant protégés de la solution d'attaque), et le substrat est totalement immergé dans une solution d'attaque, tandis qu'un courant i constant circule entre le silicium polarisé et une électrode en platine (Pt).

Une jonction p-n est fabriquée par épitaxie d'une couche n sur un substrat p ; le silicium n est polarisé positivement directement et le substrat est polarisé au travers de la solution d'attaque par la contre-électrode en platine. Au départ, la jonction est en inverse, le silicium p est en circuit ouvert et la gravure a lieu. Quand tout le silicium p est gravé, la diode est détruite, le silicium n se retrouve au contact de la source d'attaque, mais se passe à cause de la tension positive appliquée, et la gravure est stoppée. L'avantage d'une telle technique est de permettre l'obtention de membranes en silicium faiblement dopées, donc exemptes de contraintes (contrairement à ce qui se passe lorsque l'on implante fortement en bore pour obtenir des couches p⁺), et donc utilisables pour implanter des composants électroniques et possédant de bonnes propriétés mécaniques.

Signalons au passage que la gravure électrochimique peut être utilisée avec de très faibles courants et dans des solutions déficientes en ions OH⁻ (comme de l'acide fluorhydrique dilué) pour créer du silicium poreux, c'est-à-dire du silicium monocristallin parcouru par un réseau très fin de tunnels. Ce matériau pourrait avoir des applications intéressantes.

2.5 Épitaxie

Nous avons parlé jusqu'à présent des techniques consistant à enlever de la matière. Les méthodes permettant d'ajouter de la matière sont également des outils très importants. On peut augmenter l'épaisseur de la matière par dépôt de films minces, par électrodéposition pour des couches plus épaisses ou par épitaxie.

Des **films minces** peuvent être déposés comme couches de passivation pour lutter contre la corrosion, pour créer ou annuler des contraintes, pour réaliser des espaces ou d'autres fonctions plus complexes associées à la microstructure mécanique.

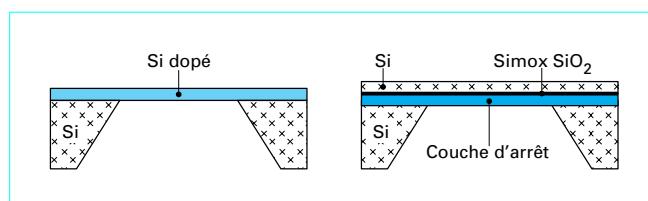


Figure 13 – Usinage de membrane avec couche d'arrêt

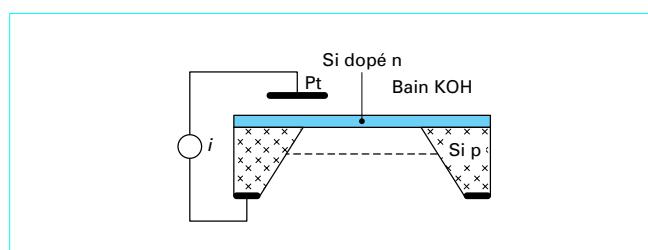


Figure 14 – Gravure électrochimique

L'**électrodéposition** exige le dépôt préalable d'une couche métallique d'accrochage et demeure limitée aux matériaux métalliques.

L'avantage de ces techniques est la grande variété de matériaux utilisables. Des couches de silicium polycristallin peuvent être déposées en phase vapeur en chauffant fortement (850 °C) le co-substrat dans une atmosphère adaptée. Les dépôts peuvent être dopés ou non, et peuvent être effectués facilement sur des couches déjà déposées d'oxyde ou de nitride.

L'**épitaxie** offre l'avantage de garder la structure et l'orientation du silicium monocristallin de départ, à condition d'être déposée sur du silicium nu. Le substrat est porté à haute température (1 100 °C) dans une atmosphère gazeuse (SiCl₄). Le silicium déposé peut être dopé ou non sur un substrat dopé ou non localement. Des structures comportant une distribution en dopants très complexe peuvent être réalisées. On peut déposer par épitaxie des couches de plusieurs dizaines de micromètres d'épaisseur à des vitesses de l'ordre du micromètre par minute. La vitesse de croissance dépend fortement de la température et de la cinétique chimique utilisée. Sur un substrat comportant des sillons profonds, on peut observer par exemple, dans des conditions adéquates, une vitesse de dépôt supérieure au fond des cavités. Cela peut être utilisé pour remplir par épitaxie des cavités (100 µm de profondeur et 10 µm de largeur) tout en déposant une épaisseur très faible sur le reste du substrat. C'est obtenu en ajoutant du gaz HCl lors de la croissance ; il grave isotropiquement le silicium et empêche donc le dépôt en surface, tout en permettant le dépôt au fond des trous où il se trouve en plus faible quantité. On peut ainsi obtenir des régions à fort dopage s'étendant verticalement sur plusieurs dizaines de micromètres. Ces régions peuvent être enterrées en continuant une épitaxie normale. Il est même possible ensuite de les graver chimiquement de façon sélective afin d'obtenir des canaux enterrés.

L'épitaxie peut être réalisée sur des zones dopées qui serviront de couches d'arrêt lors de gravures chimiques ultérieures (figure 15a). Il est également, sous certaines conditions, possible d'implanter de l'oxygène et de réaliser ainsi une zone enterrée constituée d'oxyde de silicium SiO₂ recouverte de silicium monocristallin sur lequel on peut faire croître des couches épitaxierées : c'est le procédé Simox (silicium sur isolant par implantation d'oxygène). Cet oxyde peut servir d'isolation et de couche d'arrêt (figure 15b).

Il est également possible de faire croître des couches épitaxierées sur des substrats comportant un masque en silice. Dans ce cas, suivant les conditions opératoires, il peut y avoir ou non dépôt sur les parties recouvertes par le masque. Sur les parties non recouvertes par le masque, le silicium épitaxié est monocristallin. Sur les parties recouvertes, soit la croissance a lieu et le silicium est polycristallin, soit la croissance est inhibée. Les deux cas de figures peuvent avoir des applications intéressantes pour la réalisation de formes tridimensionnelles.

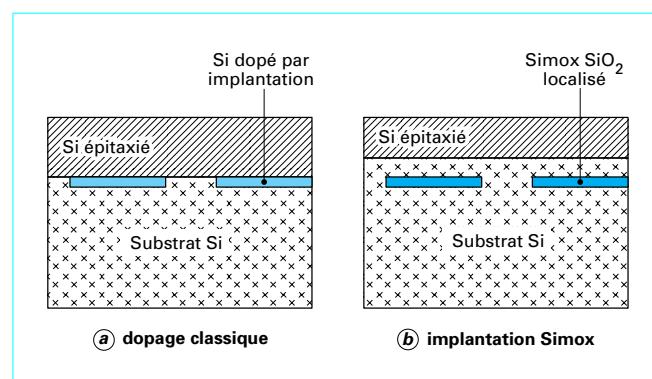


Figure 15 – Épitaxie sur couches implantées

2.6 Scellement de substrats

Une autre façon d'ajouter de la matière est de solidariser deux substrats qui peuvent comporter ou non des empilements et des structures complexes.

Cela est généralement opéré grâce à deux techniques :

— le **scellement dit silicium-silicium** consiste à mettre les deux substrats de silicium en contact après leur avoir fait subir un traitement approprié (création de liaisons hydrophiles) et à les porter à haute température ($1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$) ;

— le **scellement anodique** nécessite le dépôt d'une couche de verre sur l'un des substrats et l'application d'une tension entre les deux substrats en contact.

Le scellement peut avoir lieu uniquement sur certaines zones des substrats par dépôt de couches adéquates ou gravures localisées. On peut ensuite découper l'un des substrats par sciage pour enlever certaines portions. Les techniques de sciage adaptées aux microtechnologies seront sans doute également des outils intéressants dans le futur.

2.7 Conclusion sur le silicium

Ce bref aperçu, loin de prétendre être exhaustif, montre que le domaine du micro-usinage est très riche. Les techniques existantes demandent certainement à être améliorées, d'autres peuvent être inventées, puis c'est au concepteur d'imaginer le meilleur parti qu'il peut tirer de ce jeu de légos.

3. Autres matériaux

3.1 Quartz

3.1.1 Structure et intérêt du matériau

Positionnement par rapport au silicium

Le quartz monocristallin (à ne pas confondre avec la silice fondu, de structure amorphe, également souvent dénommée quartz de façon abusive) appartient à une classe cristalline caractérisée par un axe de symétrie d'ordre 3, et 3 axes de symétrie d'ordre 2, perpendiculaires au premier et formant entre eux des angles de 120° . Il ne présente ni plan de symétrie, ni centre de symétrie. Les axes de référence (X , Y , Z) sont souvent choisis tels que X est un des axes d'ordre 2, et Z l'axe d'ordre 3 (figure 16).

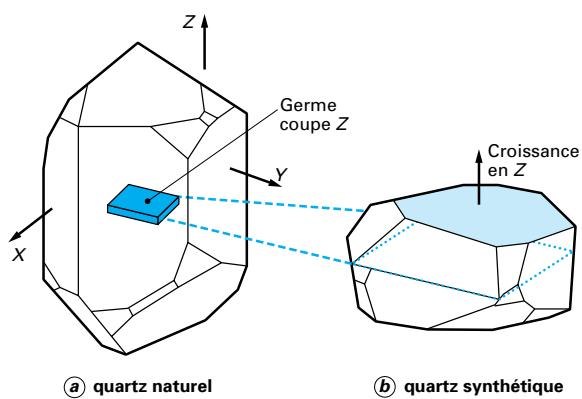


Figure 16 – Vue d'un cristal de quartz

Le matériau a pour composition chimique SiO_2 , chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium, et chaque atome de silicium est lié à quatre atomes d'oxygène. À une température de $573\text{ }^{\circ}\text{C}$, le quartz subit une modification de structure : il passe d'un quartz α à un quartz β avec une structure hexagonale.

Le quartz est **piézo-électrique**. Il a été, en fait, le premier matériau piézo-électrique à être largement utilisé et, pour cette raison, ses propriétés sont relativement bien connues, au contraire d'autres matériaux plus exotiques. Cette propriété piézo-électrique est généralement utilisée pour contrôler la fréquence d'oscillateurs ou pour fabriquer des filtres très sélectifs, mais on peut également l'utiliser dans des microsystèmes où le composant de base est un résonateur. Des paramètres externes tels que force, accélération, pression, humidité... peuvent être mesurés au travers d'une variation de la fréquence propre du système.

Une autre propriété intéressante du quartz est le fait que c'est un très bon **isolant**. Par rapport au silicium, cela peut être un avantage pour la réalisation de microstructures dans lesquelles on désire minimiser les courants de fuite et les capacités parasites. Par contre, on ne sait pas réaliser de circuit électrique sur quartz, et on ne peut donc pas réaliser sur une même puce un dispositif micromécanique en quartz et une électronique intégrée associée.

Quelques propriétés du quartz sont listées tableau 2. On peut remarquer leur anisotropie : leur comportement varie selon la direction et est, par exemple, très différent selon l'axe Z et dans le plan perpendiculaire à ce dernier. Rappelons que le silicium possède un degré de symétrie bien plus élevé (§ 2.2.2).

3.1.2 Technologies

Le quartz peut s'usiner, en microtechnologies, par gravure plasma ou bien chimique.

3.1.2.1 Gravure chimique

Elle est plus simple à mettre en œuvre que la gravure plasma (§ 3.1.2.2) a priori, mais ses règles ne sont pas toujours bien connues.

Les **produits d'attaque** les plus courants sont des mélanges d'acide fluorhydrique (HF) et de fluorure d'ammonium (NH_4F), souvent à chaud ($90\text{ }^{\circ}\text{C}$), et avec des additifs. D'autres produits sont parfois utilisés, par exemple des bains basiques à haute température (NaOH à $400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Le matériau de masquage le plus satisfaisant est sans doute une couche d'or avec une sous-couche de chrome pour l'adhérence. Ces couches sont obtenues par évaporation ou pulvérisation sous vide. Les motifs sont bien sûr définis par des techniques photolithographiques.

Tableau 2 – Quelques propriétés du quartz

Propriété	Valeur dans le sens // Z	Valeur dans le sens $\perp Z$
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	$121 \cdot 10^{-3}$	$67 \cdot 10^{-3}$
Permittivité relative	4,6	4,5
Coefficient de dilatation thermique (K^{-1})	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$13,2 \cdot 10^{-6}$
Résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$0,1 \cdot 10^{15}$	$20 \cdot 10^{15}$
Module d'Young (MPa)	$9,7 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^4$
Masse volumique ... (kg/m^3)	2,65	2,65

■ À la gravure, on observe souvent des **défauts** dus à une mauvaise protection des zones non gravées. La cause peut être multiple :

(i) La **qualité de la surface du quartz** elle-même peut être en cause. Une surface mécaniquement polie peut sembler impeccable d'un point de vue optique, mais être en fait complètement érouvie, ce qui cause des problèmes à la gravure chimique. D'après notre expérience, le résultat le meilleur pour des substrats gravés ultérieurement des deux côtés, s'obtient en polissant les deux faces simultanément, et non une face après l'autre ;

(ii) Le **procédé de dépôt des couches métalliques** peut se révéler inadapté. On observe des modifications de la qualité de la protection en fonction des conditions de dépôt (vitesse, configuration de la chambre à vide, température, etc.). Ainsi, l'or doit être déposé immédiatement après le chrome (moins de 30 secondes), pour éviter une oxydation de ce dernier et une perte d'adhérence.

■ La **vitesse et le profil de gravure** sur un substrat de quartz monocrystallin dépendent de l'orientation cristalline de ce substrat. Pour arriver à une connaissance totale de la variation de la vitesse avec l'orientation, il suffit en fait d'observer le comportement sur quelques substrats d'orientations bien choisies. Dans le cas du silicium, pour lequel peu de plans cristallins interviennent lors de la gravure, il est relativement aisément de prévoir, pour des orientations standard, la forme des profils de gravure obtenus avec un masque donné (§ 2.2.3). Dans le cas du quartz, la situation est plus complexe.

Les profils dépendent de paramètres tels que la **composition du bain** et sa **température** (figure 17).

On donne tableau 3 des résultats publiés de variations de la vitesse avec la composition. À notre connaissance, personne n'a eu le courage d'entreprendre un travail expérimental et théorique complet du sujet. La vitesse est toujours bien plus rapide selon l'axe Z. En fait, pour obtenir des structures, on utilise souvent des substrats de coupe Z ou proche de Z.

L'axe Z est un axe de symétrie d'ordre 3 et l'axe X, qui lui est perpendiculaire, est d'ordre 2. En conséquence, une poutre orientée selon l'axe X et gravée en double face a une section symétrique par rapport à son centre et une poutre orientée selon l'axe Y a une section symétrique par rapport au plan Z.

Il semble que l'anisotropie augmente avec la concentration en HF, mais la vitesse a un comportement complexe (figure 18). La variation de la vitesse v avec la température T est sensée suivre l'équation d'Arrhénius : $v = A \exp(-E/kT)$ (k est la constante de Boltzmann).

Un doute subsiste quant au comportement de l'énergie d'activation E . Certains auteurs pensent que cette énergie varie avec l'orientation, mais la plupart la considèrent comme constante avec l'orientation, ne dépendant que de la réaction chimique et donc égale à l'énergie d'activation pour la dissolution du SiO_2 (tableau 4). Ainsi une concentration $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$ voisine de 1 donne une énergie

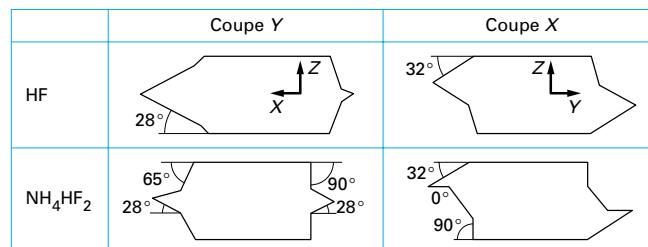


Figure 17 – Exemples de profils de poutres sur un substrat de quartz de coupe Z

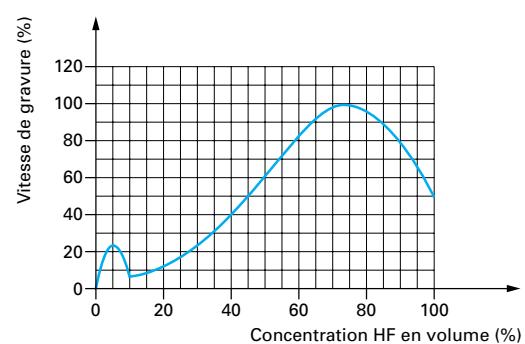


Figure 18 – Variation de la vitesse en fonction de la concentration en HF

d'environ 40 kJ/mol, ce qui entraîne une multiplication de la vitesse d'un facteur 1,6 tous les 10 °C pour une température proche de 50 °C (figure 19).

■ Il existe peu de publications donnant des **diagrammes** complets utilisables par les méthodes de prédictions géométriques. Ueda [49] semble être un des rares à avoir publié sur le sujet (figure 20). Les vitesses de gravure ont été mesurées sur des substrats représentant 21 coupes différentes et les diagrammes complets extrapolés. Dans ce cas, le bain de gravure était du bifluorure d'ammonium (NH_4HF_2) à une température de 82 °C. En utilisant ces diagrammes et la méthode de Wulff-Jacodine (§ 2.2.4), on peut théoriquement prédire les formes de dispositifs usinés sur des substrats d'orientation quelconque.

Tableau 3 – Variations de la vitesse de gravure du quartz (25 °C) selon différents axes

Composition du bain (mol · L ⁻¹)	V_X ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	V_Y ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	V_Z ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	V_{AT} ($\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	V_Z/V_X	V_Z/V_Y	V_Z/V_{AT}
10,9 HF	0,02	< 0,005	9,6	1,65	480	1 920	5,8
7,2 HF + NH ₄ F	0,025	0,005	2,55	1,35	102	500	1,9
5,4 NH ₄ HF ₂	0,015	0,015	1,1	0,48	73	73	2,3
5,4 NH ₄ HF ₂ + 1,8 NH ₄ F	0,015	0,015	0,75	0,3	50	50	2,5

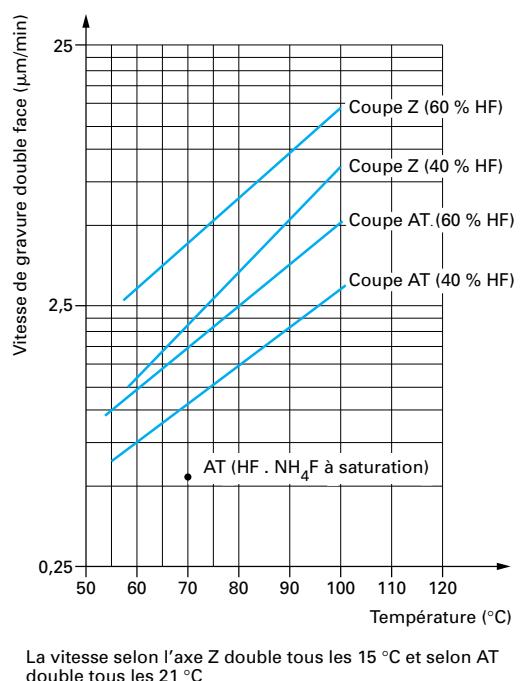


Figure 19 – Variation de la vitesse de gravure avec la température

Un effort certain reste à faire pour développer des méthodes de simulation sur ordinateur afin de prédire les formes de gravure dans le cas le plus quelconque, et même, en inversant l'opération, de connaître les conditions (température, composition du bain, coupe, forme du masque, etc.) pour obtenir une forme donnée.

3.1.2.2 Gravure plasma

Elle arrache les atomes du matériau par un bombardement ionique. Cette attaque peut être purement mécanique (on parle alors d'usinage ionique), ou bien se combine avec un effet chimique, lorsque les ions du plasma réagissent avec le matériau à graver (on parle alors d'usinage ionique réactif ou RIE).

Tableau 4 – Énergie d'activation pour la gravure de la silice. Composition [NH₄F] [HF]

NH ₄ F (mol · L ⁻¹)	HF (mol · L ⁻¹)	NH ₄ F/HF (mol · L ⁻¹)	ΔE _{app} (1) (kJ · mol)
0	10	0	28
2	10	0,2	33,9
1	2,5	0,4	34,3
8	10	0,8	36,8
8	2,5	3,2	43,12
10,5	3,53	3	46

(1) E_{aff} énergie apparente

L'**usinage purement ionique** est de peu d'intérêt pour usiner des motifs profonds et précis, et sa sélectivité par rapport à un matériau de masquage est assez faible. Il peut être utilisé pour amincir des substrats pour ajuster par exemple la fréquence de résonance d'une structure.

L'**usinage ionique réactif** ou **RIE** est bien plus intéressant. On peut agir sur les profils de gravure, en changeant les conditions opératoires. Le profil peut être ainsi isotrope ou anisotrope.

Nous avons ainsi pu obtenir des profils **isotropes** et une gravure de 2 µm/min en utilisant un masque aluminium et un plasma de gaz SF₆.

La gravure **anisotrope** est sans doute la plus intéressante. Les résultats dépendent d'un grand nombre de paramètres : pression du gaz, puissance, composition du gaz, nature des électrodes, configuration du réacteur, etc. Des procédés bien définis sont utilisés pour obtenir des sillons de plusieurs micromètres de profondeur en utilisant le gaz CHF₃. La pente des profils de gravure peut s'ajuster dans des mélanges CF₄/O₂. En ce qui concerne des gravures profondes, il semble difficile d'assurer, à la fois, une vitesse de gravure élevée, une anisotropie parfaite, et une sélectivité élevée par rapport au masque.

On peut citer trois exemples de **procédés** publiés :

(i) Des Américains, travaillant sur les résonateurs, ont obtenu des profils anisotropes avec un masque aluminium de 4 µm d'épaisseur. La profondeur gravée est de 40 µm et la vitesse de 50 nm/min. La vitesse et la sélectivité (10) sont donc faibles.

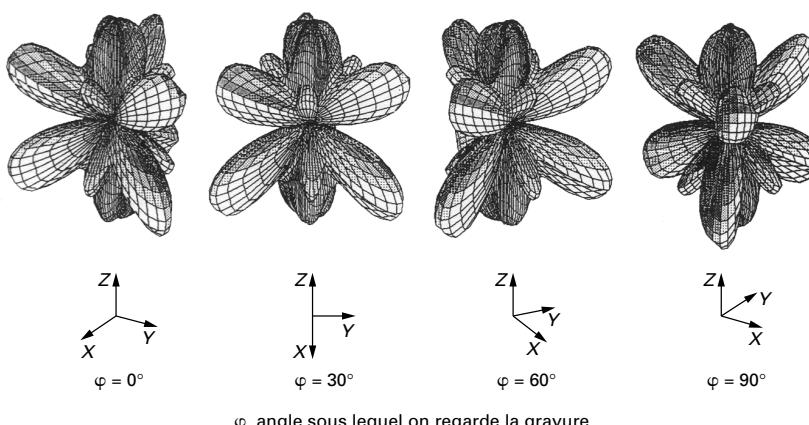


Figure 20 – Exemples de diagrammes de gravure du quartz

(ii) Dans le laboratoire du LETI à Grenoble, nous avons tenté de pousser aux limites un procédé classique utilisé normalement pour des profondeurs de l'ordre du micromètre. Le masque est en résine, les gaz CHF_3 et O_2 , la puissance 250 W. On arrive ainsi à une vitesse de 90 nm/min et une profondeur de 30 μm . La sélectivité par rapport à la résine n'est que de 3, ce qui exige l'utilisation de couches épaissies de résine, ce qui est prohibé pour des substrats minces (inférieurs à 200 μm), car ils sont alors courbés par les contraintes.

(iii) Des Japonais de NTT ont obtenu des résultats intéressants sur de la silice, mais le comportement devrait être le même avec du quartz (excepté sans doute une vitesse un peu plus faible). Ils utilisent un masque de titane ou de silicium et un mélange gazeux $\text{C}_2\text{F}_6\text{-C}_2\text{H}_4$. Ils obtiennent une sélectivité de 20 et une vitesse de 70 nm/min. Ils ont ainsi gravé des motifs profonds de 50 μm , ce qui nécessite 12 h de gravure.

La gravure profonde par procédé plasma est donc complexe et des efforts sont encore nécessaires pour aboutir à des procédés industriels.

3.1.3 Principe de réalisation

Pour des résonateurs, on utilise généralement des substrats de moins de 15 mm de diamètre. Cette **taille de substrat** est insuffisante pour la production de masse de microstructures mécaniques. Les fabricants suisses de quartz horlogers (ETA) utilisent des substrats carrés de 38 mm de côté. Ces substrats sont encore petits, comparés au silicium. On trouve actuellement sur le marché des substrats de 3 et 4 pouces (soit 75 et 100 mm) de diamètre. De tels substrats peuvent donc être processés (opérations de dépôts, lithographies, usinages) sur des équipements classiques de microélectronique. La demande ne semble, en fait, pas suffisante pour justifier des recherches sur l'élaboration de substrats de très grandes dimensions (On arrive à 8 pouces voire 12 pouces, soit 200 et 300 mm, pour le silicium). Il existe cependant des blocs de quartz de grande taille qui permettraient la fabrication de substrat 5 pouces (125 mm). Le prix est malheureusement élevé, car la demande est faible.

Le problème de la mise en boîtier ou **packaging** des dispositifs est souvent sous-estimé, alors qu'il peut représenter plus de 70 % du prix du dispositif final. Nous allons ici décrire des tendances qui se dessinent en microtechnologies.

Ces techniques nécessitent souvent le report de la puce sensible sur un autre matériau. Ces matériaux utilisés pour le packaging, tels que verres et céramiques, ont des coefficients de dilatation thermique différents de celui du quartz (tableau 5). Cela peut affecter la sensibilité et l'intégrité mécanique du dispositif en quartz. L'idéal serait de sceller sur du quartz, avec même, pour certaines applications, la nécessité d'un scellement hermétique. On peut utiliser des adhésifs organiques, mais la stabilité à long terme et la tenue à haute température sont loin d'être assurées.

On peut réaliser des **cordons de scellement** en verre fusible, mais ce dernier doit avoir un point de fusion inférieur à la température de transition du quartz (573 °C), et son coefficient de dilatation thermique doit être proche de celui du quartz. Dans cette technique, on observe souvent la formation de bulles dans le verre, et assurer un scellement hermétique correct est délicat.

Tableau 5 – Coefficients de dilatation thermique (en 10^{-6} K^{-1}) de divers matériaux

quartz	silicium	verre	pyrex	céra-mique	SiO_2	SiN
7,1 ($/\text{Z}$)	2,6 à 3,2	3 à 12	3,2	1 à 2	0,35	2,8
13,2 ($\perp \text{Z}$)						

On peut aussi réaliser des cordons de scellement métalliques avec des empilements tels que chrome-nickel-or et étain, avec le problème de la tenue en température.

Une technique intéressante pour sceller quartz sur quartz consiste à utiliser une variante du scellement anodique. On dépose sur les deux surfaces de quartz à sceller, respectivement une couche mince de silicium et une de pyrex. On met ensuite les deux faces en contact, à 400 °C, en appliquant un champ électrique de quelques 10 kV/cm (figure 21). On obtient ainsi un scellement très solide et hermétique.

3.1.4 Exemples d'applications

■ L'application la plus répandue du quartz est celle des **résonateurs**. Des articles de synthèse ont été faits par Langdon [44], Eernisse [45] et Ward [30]. Dans de tels dispositifs, la fréquence mécanique du quartz ou la phase de l'oscillation dépendent du paramètre à mesurer. Depuis les années soixante-dix, un grand nombre de dispositifs ont été développés pour mesurer la température, l'humidité, la densité et la viscosité de gaz et de liquides, le niveau de liquides, les forces, les pressions, les écoulements, etc.

Nous allons décrire ici quelques études un peu plus exotiques.

■ Un **capteur gyroscopique** a été développé à l'Université d'Uppsala. La structure de base est un diapason obtenu par usinage chimique de quartz. La piézo-électricité est utilisée, à la fois pour exciter une vibration de référence dans le plan du diapason et pour détecter une vibration normale à ce plan, résultant d'une rotation externe. L'amplitude de cette vibration est directement proportionnelle à la vitesse angulaire Ω (figure 22).

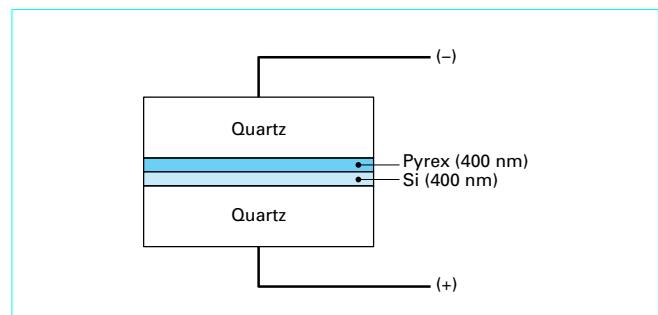


Figure 21 – Scellement anodique du quartz

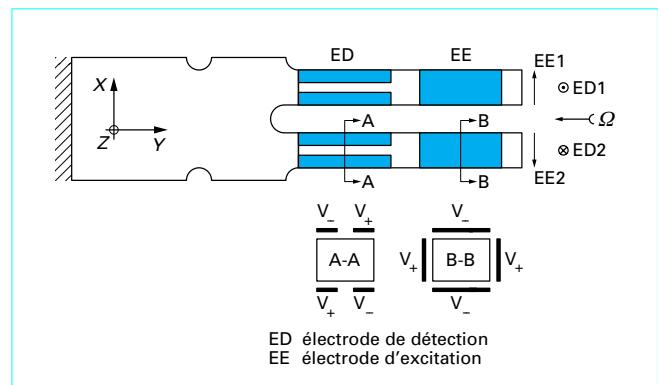


Figure 22 – Diapason en quartz pour gyroscope

L'avantage de cette structure est qu'elle est sensible aux rotations dans une seule direction ; l'influence de l'accélération est faible ; elle est très résistante aux chocs, a une réponse rapide et une pleine échelle étendue.

Des **valeurs typiques** sont : épaisseur 600 µm, largeur des dents 500 µm, longueur des dents 3 500 µm, fréquence de résonance 36 kHz, facteur de qualité 14 000, facteur d'échelle $3 \cdot 10^{-2}$ nm/s. La gamme visée est d'environ 100°/s, et la résolution de l'ordre de quelques °/s, selon le design.

Un tel dispositif ne peut pas rivaliser en précision avec les gyroscopes haute résolution coûteux, utilisés pour la navigation inertielle. Cependant, il existe une demande pour un capteur de précision moyenne, simple et bon marché, pour des applications automobiles et robotiques.

■ Ueda et ses collaborateurs ont développé un capteur de pression et un galvanomètre à cadre mobile. Ils ont aussi travaillé sur des résonateurs en forme de diapason pour des capteurs de température et de forces.

• Tous les éléments du **galvanomètre** (miroir, spire, ressort de rappel), sont réalisés en quartz en utilisant des techniques de photolithographie, attaque chimique anisotrope et électrodéposition. Le principe est donné figure 23 et les caractéristiques tableau 6. La sensibilité est inversement proportionnelle à la fréquence de résonance. L'angle de déflection maximal dépend de la limite élastique des ressorts de rappel.

Tableau 6 – Caractéristiques de micro-galvanomètres

Caractéristique	Microgalvanomètre	
	classique	à quartz
Capacité nominale du système C_0 (pF)	25,5	18,5
Sensibilité mécanique $\Delta C/P$ ($\text{pF} \cdot \mu\text{bar}^{-1}$)	0,009	0,65
Largeur de l'espaceur d_0 (µm)	33	14
Bande passante w (Hz)	1,5 à 130	0,2 à 10
Fréquence de résonance f_0 (Hz)	–	158
Surface utile S (mm^2)	95	29

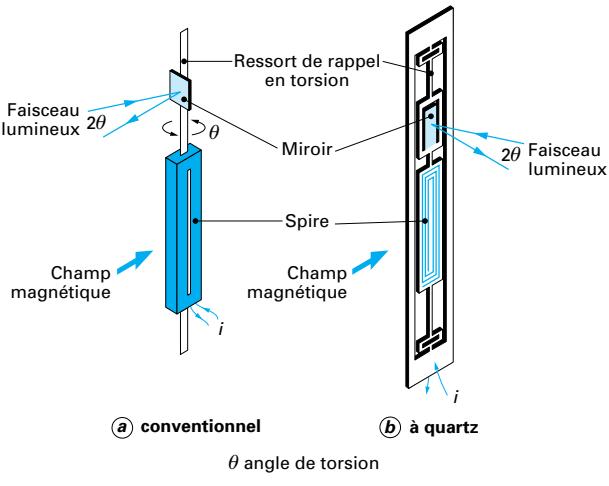


Figure 23 – Galvanomètres conventionnel et à quartz

Avec une valeur expérimentale de 1 GPa et des ressorts de 3 mm de long, 100 µm de large et 50 µm d'épaisseur, l'angle de torsion maximal est d'environ 60°, ce qui est bien suffisant.

La spire et le miroir sont recouverts d'un dépôt électrolytique d'argent de façon à réduire la résistance de la spire (typiquement 30 Ω pour un motif de 20 µm de large, épais de 5 µm) et améliorer la réflexion de la lumière (réflectivité supérieure à 90 %).

• Le principe du **capteur de pression** est montré figure 24. La mesure est capacitive différentielle. Le dispositif se compose d'un diaphragme mobile. L'entrefer entre les électrodes minces sur les deux substrats se fait au moyen d'espaces de 10 µm obtenus par électrodéposition d'or. Le diaphragme tourne autour du centre d'un ressort de rappel en torsion. La pression différentielle :

$$P_0 = P_1 - P_2$$

s'applique sur le diaphragme sur la partie A uniquement, car une fente dans la partie B entraîne la même pression de part et d'autre de B. Cela engendre un couple, qui cause la rotation du diaphragme.

Des **valeurs typiques** sont : capacité 18 pF, entrefer inter-électrodes 14 µm, surface du diaphragme 30 mm², sensibilité ($\Delta C/P$) 0,6 pF/µbar. Une photo est donnée figure 25.

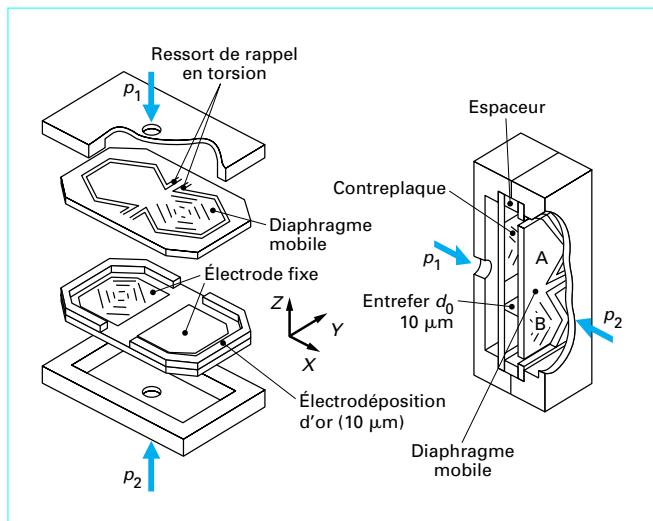


Figure 24 – Principe d'un capteur de pression en quartz

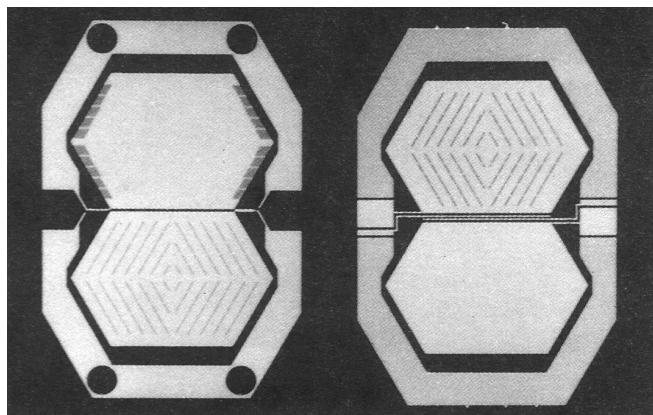


Figure 25 – Capteur de pression en quartz

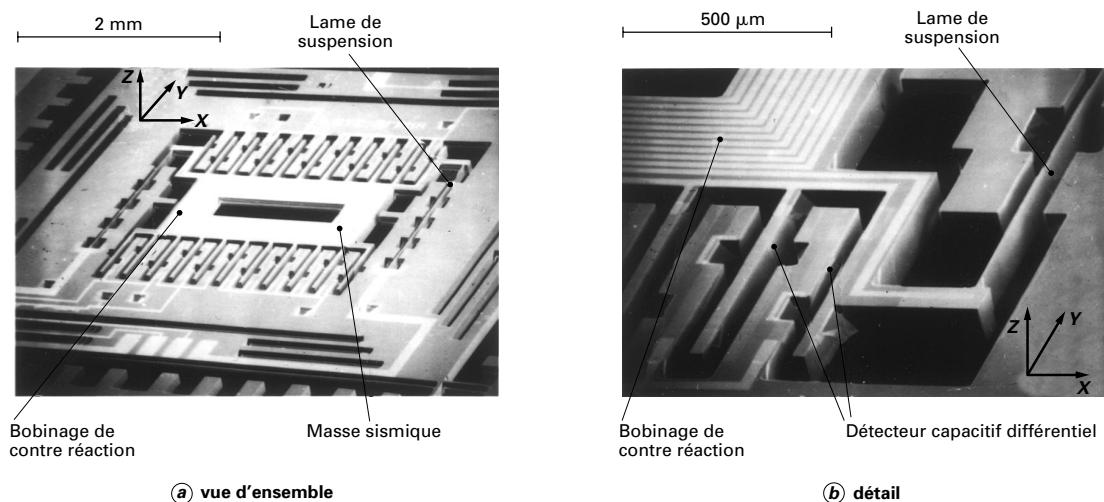


Figure 26 – Micro-acceléromètre en quartz asservi

Le LETI a développé pour des applications industrielles un accéléromètre et un capteur de pression.

- La structure de l'accéléromètre est donnée figure 26. Deux lames parallèles à l'axe X sont flexibles dans une direction X parallèle au plan du substrat. Elles sont reliées à une masse sismique m , qui donne sa sensibilité au système. Le déplacement de la masse, dû à une accélération A_X , est mesuré par un détecteur capacitif. La force d'inertie mA_X est contrebalancée par une force de Lorentz IB_Z , générée par un courant électrique I circulant dans une spire conductrice couvrant la masse et placée dans un champ magnétique B_Z créé par un aimant permanent.

Des dimensions typiques sont les suivantes : épaisseur du substrat 125 μm , largeur des lames 5 à 8 μm , longueur des lames 2 mm, dimensions de la masse 2×2 mm, entrefer du détecteur 50 μm , épaisseur de la spire 3,5 μm , largeur de la spire 8 μm . La spire est obtenue par électrodéposition d'or. La métallisation des électrodes se fait par évaporation à travers un masque mécanique.

Cette structure présente les caractéristiques suivantes :

(i) de bonnes propriétés mécaniques résultant de l'utilisation d'un matériau monocristallin ;

(ii) une directivité excellente, car la largeur de la poutre est petite devant son épaisseur ; on a ainsi une directivité mécanique théorique de 625, et le détecteur augmente encore la directivité finale ;

(iii) la conception est monolithique, avec les fonctions mécanique et détection sur le même substrat ;

(iv) deux tels composants peuvent être placés selon 2 axes X contenus dans le plan d'un substrat de coupe Z , voire même orthogonalement, l'un suivant X et l'autre suivant Y , ce qui permet la mesure d'une accélération quelconque parallèle au plan du substrat.

La gamme est 100 g et la précision de 10^{-4} pleine échelle.

Ce dispositif haute performance est utilisé pour des missiles, des inclinomètres, des forages, etc.

La figure 27 présente un autre schéma pour une structure en boucle ouverte. Une contre-réaction électrostatique peut être ajoutée pour obtenir un dispositif asservi.

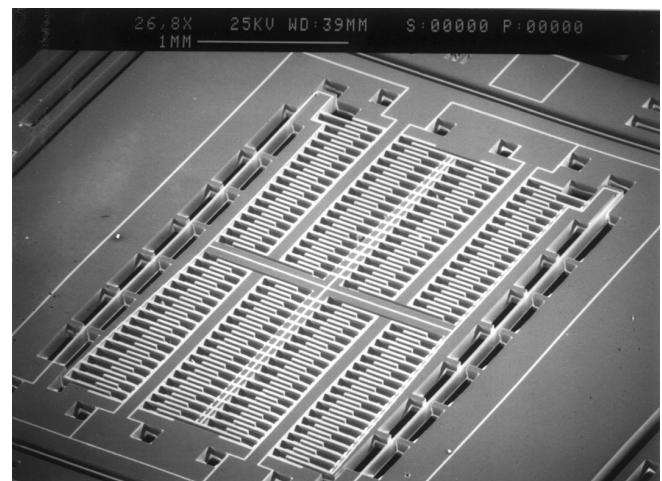


Figure 27 – Micro-acceléromètre en quartz boucle ouverte

Le capteur de pression a été développé pour des applications aéronautiques. La structure de base est un résonateur, de forme assez complexe, et se compose d'un empilement de 3 substrats. Le substrat central comprend le résonateur et un système de transmission.

Le principe est illustré figure 28. La pression est transmise par une membrane à une structure fléchissante, qui tire sur le résonateur par l'intermédiaire d'un pivot. La structure est conçue de façon qu'il n'y ait pas d'effet fléchissant à l'extrémité du résonateur. Le substrat du dessus se compose principalement d'une membrane avec une protubérance qui pousse l'extrémité du levier sur le substrat central. La membrane est conçue pour être bien moins rigide que le résonateur et le système fléchissant. La gamme de pression visée était de l'ordre du bar avec une précision de 10^{-4} pleine échelle.

Le substrat central avec le résonateur est montré figure 29.

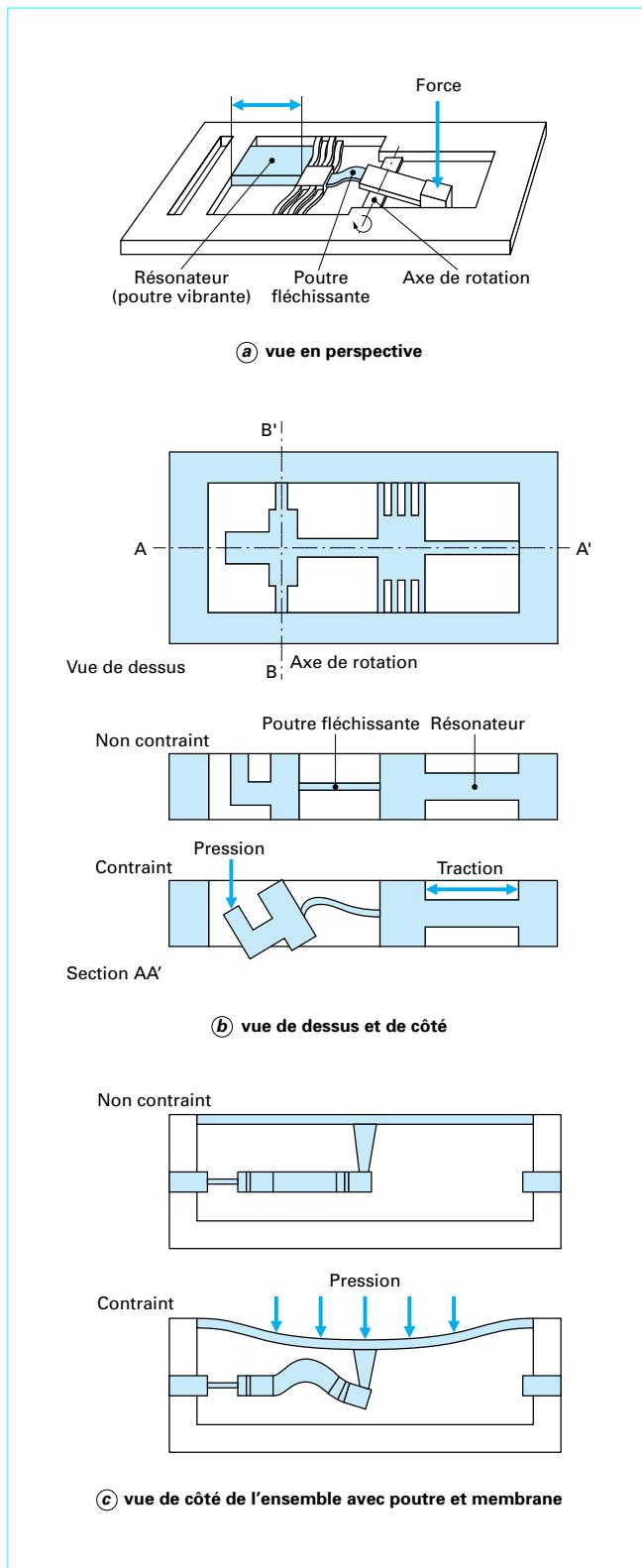


Figure 28 – Principe d'un capteur de pression résonant en quartz

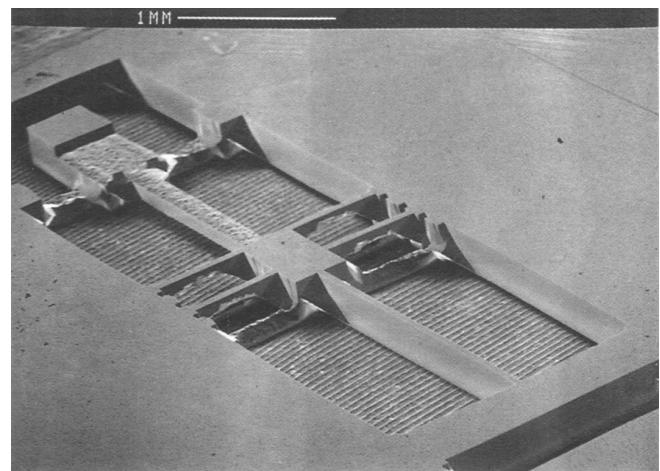


Figure 29 – Capteur de pression résonant en quartz : photographie au microscope électronique à balayage

3.2 Matériaux plus « exotiques »

On peut citer comme matériaux ayant été étudiés : le germanium, l'arsénure de gallium, le phosphore de gallium... De nombreux autres matériaux sont certainement possibles (grenats magnétiques, niobate de lithium...), mais peu de données sont actuellement disponibles et c'est sans doute aux spécialistes de ces matériaux et de leurs applications de se convaincre de l'intérêt que ces techniques pourraient présenter pour eux et donc de les développer.

3.2.1 Germanium Ge

Le germanium est un semi-conducteur proche du silicium. Il semble cependant être assez peu utilisé en micro-usinage, et nous n'avons pas trouvé d'exemples de réalisations pratiques de microstructures mécaniques dans ce matériau.

La gravure est très semblable à celle du silicium. Deux types de produits de gravure sont principalement utilisés :

- dans l'un, l'oxydant est HNO_3 et les agents complexants HF en solution dans l'eau ou dans CH_3COOH ;
- dans l'autre, l'oxydant est H_2O_2 et le complexant HF en solution dans l'eau.

Les produits type $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$ ou $\text{HNO}_3\text{-HF-CH}_3\text{COOH}$ semblent peu pratiques à utiliser, car l'agent complexant contrôle la vitesse d'attaque. Des études assez complètes, utilisant des oxydants variés ont montré que cette vitesse augmente suivant l'oxydant dans l'ordre : H_2O , sucre, acide oxalique, acide citrique, HF, acide tartrique, HCl.

La gravure est isotrope.

En remplaçant HNO_3 par H_2O_2 , la réaction devient contrôlée par cet agent oxydant. Le système HF- $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ permet donc un bien meilleur contrôle de la gravure. D'après la littérature, la vitesse d'attaque dépend de l'orientation, c'est donc un produit de gravure anisotrope.

D'autres produits cités sont : $5\text{H}_2\text{O}-1\text{H}_2\text{O}_2$, $4\text{H}_2\text{O}-1\text{HF}-1\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2\text{-NaOH}$ (à 70°C), $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOCl}$.

3.2.2 Arsénure de gallium Ga As

Ce matériau avait été pressenti comme pouvant remplacer le silicium en micro-électronique, pour des applications exigeant en

particulier des temps de réponse très rapide. Son élaboration est plus compliquée que celle du silicium.

Il a été étudié pour l'élaboration de dispositifs micromécaniques, mais, de même, bien moins que le silicium.

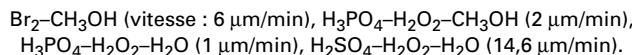
■ Le micro-usinage peut se faire par plasma ou par gravure humide. La **gravure chimique** peut être assistée, comme dans le cas du silicium par un courant électrique, on parle alors de gravure électrochimique. Les bains d'attaque utilisés pour la gravure du GaAs contiennent un agent oxydant (HNO_3 , Br_2 , ou H_2O_2 par exemple) et un agent complexant en solution dans un diluant (de l'eau par exemple). L'agent complexant permet la dissolution de la couche oxydée dans le diluant et peut être H_2SO_4 , HCl , NH_4OH , HF , etc.

GaAs a une structure fort différente de celle du silicium et la vitesse d'attaque varie selon que les plans concernés par la gravure contiennent des atomes de gallium ou d'arsenic. Cette vitesse dépend de l'orientation dans l'ordre croissant :

$$(111)\text{Ga} < (100), (111)\text{As} < (110).$$

Le comportement est différent selon que le mécanisme est limité par la diffusion ou bien par la réaction chimique elle-même. Pour un procédé limité par la diffusion, la variation de vitesse avec l'orientation est faible. Si le procédé est limité par la réaction, la vitesse dépend de l'orientation.

Des structures suspendues peuvent ainsi être obtenues selon la direction (011). Les profils ont des pentes négatives et se rejoignent, ce qui libère la structure. Pour obtenir une pente suffisamment inclinée, les produits les plus adaptés semblent :



Avec certains produits la vitesse augmente dans les zones dopées n et aux coins de masques ; il faut en tenir compte.

Le système $\text{H}_3\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$ est intéressant car il présente une faible vitesse de gravure, des résultats reproductibles, pas de dépendance avec la concentration de dopant, et est compatible avec l'utilisation de masque résine.

■ La **gravure plasma** peut être utilisée pour la gravure du GaAs. Les procédés classiquement utilisés (usinage ionique, usinage ionique réactif) semblent pour l'instant limités à quelques micromètres. On emploie typiquement des mélanges gazeux comme $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$, Cl_2/Ar , BCl_3/Ar . La gravure sur de grandes profondeurs ne semble pas avoir fait l'objet d'études notables.

On trouve quelques exemples de réalisations pratiques dans la littérature. Elles concernent principalement des structures suspendues intégrées sur des circuits électroniques en AsGa, et sont destinées, par exemple, à des applications capteur.

3.2.3 Phosphure de gallium GaP

Les mêmes produits que pour l'arsénure de gallium peuvent être utilisés pour la gravure du GaP. Il n'existe pas d'études systématiques, on trouve uniquement des résultats de manipulations ponctuelles.

Des gravures de mesa ou de motifs plus complexes ont été effectuées sur du GaP de type n et p, d'orientation (100) et (111) dans des mélanges aqueux de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ et KOH , à des températures entre 60 et 95 °C. Dans ce cas un masque de SiO_2 ou de titane est utilisé.

Des motifs ont été obtenus sur une orientation (111) avec de l'eau régale ($3\text{HCl}-1\text{HNO}_3$) à température ambiante avec un masque SiO_2 .

Des sillons en V sont obtenus sur des substrats (111), (111) et (110) avec de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 à 150-200 °C et un masque métallique en or.

Un polissage chimique est possible avec 1% Br_2 -99% CH_3OH (0,25 $\mu\text{m/min}$), 2 $\text{HCl}-2\text{H}_2\text{O}-1\text{HNO}_3$ à 60 °C, CH_3OH saturé en chlore,...

Un exemple d'application est l'obtention de microrentilles formées en fait de mesa concentriques de hauteurs décroissantes gravées dans un mélange brome-méthanol.

3.2.4 Aperçu sur d'autres matériaux

D'autres cristaux ont été étudiés, mais très sommairement, pour leur comportement anisotrope lors d'une gravure chimique. On peut citer :

- les grenats, qui se gravent dans de l'acide orthophosphorique à chaud ;
- le fluorure de lithium, qui se grave dans une solution aqueuse de fluorure de fer.

Tous les monocristaux peuvent être gravés chimiquement de façon anisotrope. Il suffit de trouver le produit de gravure et les conditions adéquates. La forme gravée dépend très fortement de la classe cristalline et présentera la même symétrie que ce cristal (sauf, bien sûr, si l'on se trouve dans le cas très particulier d'une attaque isotrope).

4. Conclusions

La diversité des techniques de micro-usinage actuellement disponibles et qui devrait encore augmenter dans le futur montre que ces outils constituent des moyens puissants pour élaborer des objets de très petites dimensions avec une grande précision. Il reste cependant probable qu'au vu des efforts nécessaires pour mettre au point de telles technologies et au savoir-faire déjà acquis par le silicium, la plupart des objets conçus dans le futur le seront en silicium.

Le **silicium** est d'autant plus intéressant que l'on peut réaliser sur un même substrat un dispositif mécanique et un traitement électro-rique ; c'est le mariage de la mécanique et de l'électronique.

Il restera toujours cependant une place, en fonction d'objectifs d'applications bien particulières, pour d'autres matériaux. On peut penser en particulier aux **piézo-électriques** (spécialement quartz), à des **matériaux magnétiques** ou à des **matériaux pour applications optiques**. La fonction électronique peut éventuellement être rapportée par hybridation d'une puce silicium.

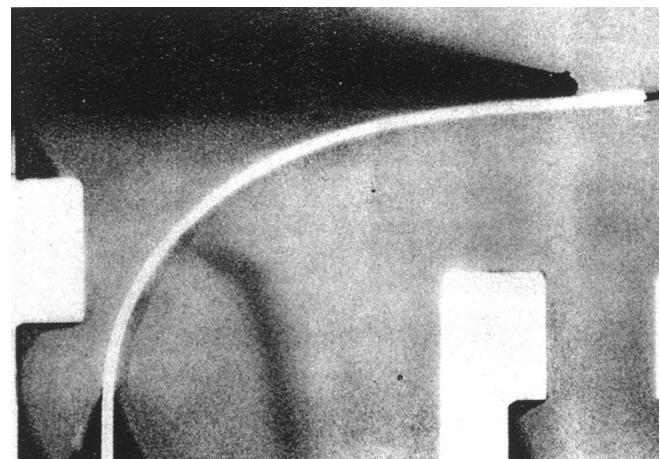


Figure 30 – Micro-poutre en flexion

Des perspectives encore plus amont prévoient des substrats d'un type nouveau, réalisés par scellement de silicium avec certains de ces autres matériaux. La fonction électronique réalisée en silicium pourrait donc ainsi s'interfacer avantageusement avec des fonctions diverses (mécanique, optique, magnétique...) réalisées sur cet autre matériau.

Rappelons quelques-uns des avantages de ces technologies par rapport aux techniques classiques de l'usinage mécanique : possibilité de très petites tailles (quelques centimètres à quelques dizaines de micromètres), tolérance dimensionnelle remarquable (le micromètre, voire le dixième de micromètre), coût réduit, principe de fabrication collective grande série, propriétés excellentes des matériaux.

Signalons un point important au sujet des structures obtenues par micro-usinage : elles présentent une qualité de surface bien meilleure que celles obtenues par des moyens plus classiques, et

par conséquent ont une limite à la rupture bien plus élevée, proche de la limite théorique (tableau 7, cas du quartz). Une micropoutre supporte un effort 20 fois plus important qu'une poutre usinée classiquement (figure 30).

Tableau 7 – Limites à la rupture de poutres micro-usinées

Limite	Élongation (10 ⁷ Pa)	Torsion (10 ⁷ Pa)	Flexion (10 ⁷ Pa)
Macroscopique	13		9
Micro-usinage	60	130	170
Théorique	110	160	230

Références bibliographiques

Silicium

- [1] PETERSEN (K.E.). – *Silicon as a mechanical material*. Proceedings of the IEEE, vol. 70, n° 5, mai, p. 420-457, 1982.
- [2] ANGELL (J.B.), TERRY (S.C.) et BARTH (P.W.). – *Des dispositifs micromécaniques en silicium*. Pour la Science, juin, p. 78-90, 1983.
- [3] BRYSEK (J.), PETERSEN (K.), MALLON (J.R.), CHRYSTEL (L.) et POURAHMADI (F.). – *Silicon Sensors and Microstructures*. Nova Sensors, Revue Interne, juin 1990.
- [4] HOWE (R.T.), MULLER (R.S.), GABRIEL (K.J.) et TRIMMER (W.S.). – *Silicon Micromechanics : Sensors and Actuators on a Chip*. IEEE Spectrum, juill., p. 29-35, 1990.
- [5] DELAPIERRE (G.). – *Micromachining : a survey of the most commonly used processes*. Sensors and Actuators, 17, p. 123-138, 1989.
- [6] SEIDEL (H.), CSEPREGI (L.), HEUBERGER (A.) et BAUMGÄRTEL (H.). – *Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions*. J. Electrochem. Soc., vol. 137, n° 11, nov., p. 3612-3632, 1990.
- [7] PUERS (B.) et SANSEN (W.). – *Compensation structures for convex corner micromachining in silicon*. Sensors and Actuators. A21- A23, p. 1036-1041, 1990.
- [8] OFFEREINS (H.L.), SANDMAIER (H.), MARUSCZYK (K.), KÜHL (K.) et PLETTNER (A.). – *Compensating corner undercutting of (100) silicon in KOH*. Sensors and Materials, vol. 3, n° 3, p. 127-144, 1992.
- [9] DANIEL (J.S.) et DELAPIERRE (G.). – *Anisotropic crystal etching : a simulation program*. Sensors and Actuators, A31, p. 267-274, 1992.
- [10] ALAVI (M.), BÜTTGENBACH (S.), SCHUMACHER (A.) et WAGNER (H.J.). – *Fabrication of microchannels by laser machining and anisotropic etching of silicon*. Sensors and Actuators, A32, p. 299-302, 1992.
- [11] SATO (M.) et ARITA (Y.). – *Etched shape control of single-crystal silicon in reactive ion etching using chlorine*. J. Electrochem. Soc. : Solid-State Science and Technology, nov., p. 2856-2862, 1987.
- [12] PELLETIER (J.) et COOKE (M.J.). – *Anisotropy control in CF4 microwave plasma etching*. J. Appl. Phys., 65 (2), jan., p. 464-467, 1989.

Quartz

- [22] SPANGENBERG (B.), POPOVA (K.), ORLINOV (V.), SPASOVA (E.) et DANEV (G.). – *Reactive ion etching of crystalline quartz for SAW devices*. Vacuum, 39, p. 453-461, 1989.
- [23] EISELE (K.M.). – *Etching of SiO₂ in a narrowly confined plasma of high power density*. J. Vac. Sci. Technol., B4, p. 1227-1232.
- [24] VONDELIG (J.K.). – *Fluoride-based etchants for quartz*. J. Mater. Sci., 18, p. 304-314, 1983.
- [25] SONODA (T.) et MIYAZAWA (S.). – *Production Efficiencies enhance Tuning Fork-Type Low-Frequency Quartz Crystal Units*. J. Electron. Eng., 26, p. 44-48, 1989.
- [26] HEIMANN (R.B.). – *Principals of chemical etching, the art and science of etching crystals*. Crystals, vol. 8, (Berlin : Springer), p. 214-224, 1982.
- [27] JACODINE (R.J.). – *Use of modified free energy theorems to predict equilibrium growing and etching shapes*. J. Appl. Phys., 33, p. 2643-2647, 1962.
- [28] SHAW (D.W.). – *Morphology analysis in localized crystal growth and dissolution*. J. Cryst. Growth, 47, p. 509-517, 1979.
- [29] VIG (J.R.), LEBUS (J.W.) et FILLER (R.L.). – *Chemically polished quartz*. Proc. 31st Ann. Symp. Frequency Control (Monmouth, NJ, USA), (Washington, DC : Electronic Industries Association), p. 131-143, 1977.
- [30] WARD (R.W.). – *Update on Semiconductor Process Techniques for Crystals*. 4th Ann. Quartz Crystal Conf. (Kansas City, MO), p. 276-287, 1982.
- [31] LAZORINA (E.I.) et SOROKA (V.V.). – *Etching of Quartz and some Features of the Surface Layer*. Sov. Phy. Crystallogr., 18, p. 651-653, 1974.
- [32] TELLIER (C.R.). – *Some results on chemical etching of AT-cut quartz wafers in ammonium bifluoride solutions*. J. Mater. Sci., 17, p. 1348-1354, 1982.
- [33] JUDGE (J.S.). – *A study of the dissolution of SiO₂ in acidic fluoride solutions*. J. Electrochem. Soc., 118, p. 1772-1775, 1971.
- [34] UEDA (T.), KOHSAKA (F.) et YAMAZAKI (D.). – *Quartz crystal micromechanical devices*. Proc. 3rd Int. Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers' 85), (Philadelphia, PA, 1985), (New York : IEEE), Technical digest, p. 113-116, 1985.
- [35] UEDA (T.), KOHSAKA (F.), LINO (T.) et YAMAZAKI (D.). – *Theory to predict etching shapes in quartz and application to design devices*. Trans. Soc. Instrum. Contr. Eng., 23, p. 1-6, 1987.
- [36] SEQUIN (C.H.). – *Computer Simulation of Anisotropic Crystal Etching*. Proc. 6th Int. Conf. Sensor and Actuators (Transducers' 91), (San Francisco, 1991), (New York : IEEE), Technical digest, p. 801-806, 1991.

- [37] FILLER (R.L.), KERES (L.J.), SNOWDEN (T.M.) et VIG (J.R.). – *Ceramic Flat Back Enclosed AT and ST-Cut Resonators*, 1980, IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (Boston, MA), vol. 2, p. 819-824, 1980.
- [38] BRICE (J.C.), DOWSETT (J.) et FLETCHER (E.D.). – *The Influence of the Quality Factor of Quartz on some Device Properties*. 35th Ann. Symp. Frequency control, (Philadelphia, PA), p. 312-316, 1981.
- [39] ANG (D.). – *Design and Implementation of an Etch System for Production Use*. 32nd Ann. Symp. Frequency Control, p. 282-285, 1978.
- [40] VIG (J.R.), COOK (C.G. Jr), SCHWIDTAL (K.), LEBUS (J.W.) et HAFNER (E.). – *Surface studies for quartz resonators*. 28th Ann. Symp. Frequency control, (Atlantic City, NJ) (NTIS), p. 220-226, 1974.
- [41] Quartz Manufacturers : Toyocom (Japan), Hoffman (USA), Valpey-Fisher (USA).
- [42] WATKINS (R.D.), TUTHILL (C.D.), CURLEE (R.M.), KOEHLER (D.R.) et JOERG (C.F.). – *Field-Assisted Bonding of Single Crystal Quartz*. 11th Quartz Dev. Conf. Exhib (Kansas City, MO, 1989), vol. 1, (Washington, DC : Electronic Industries Association), p. 6-17, 1989.
- [43] MARTIN (P.), DUFOUR (M.), ERMOLIEFF (A.), MARTHON (S.), PIERRE (F.) et DUPUY (M.). – *Electrical surface conductivity in quartz induced by ion implantation*. J. Appl. Phys., 72, p. 2907-2911, 1992.
- [44] LANGDON (R.M.). – *Resonators sensors : a review*. J. Phys. E : Sci. Instrum., 18, p. 103-115, 1985.
- [45] EERNISSE (E.P.), WARD (R.W.) et WIGGINS (R.B.). – *Survey of Quartz Bulk Resonator Sensor Technologies*, IEEE Trans. on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 35, p. 323-330, 1988.
- [46] STAUDTE (J.H.). – *Subminiature Quartz Tuning Fork Resonator*, 27th Ann. Symp. on Frequency Control (Cherry Hill, NJ, 1973), p. 50-54, 1973.
- [47] ZINGG (W.). – *Resonateurs et capteurs à quartz miniatures*, 2nd Seminar on Frequency Standards, Characterization and Use, LPMO-Citéhôr, Besançon, 1985.
- [48] SÖDERKVIST (J.). – *Design of a solid-state gyroscopic sensor made of quartz*, Sens. Actuators, A 21-A 23, p. 293-296, 1990.
- [49] UEDA (T.), KOHSAKA (F.) et OGITA (E.). – *Precision force transducers using mechanical resonators*, Measurement, 3, p. 89-94, 1985.
- [50] DANIEL (J.S.), MICHEL (F.) et DELAPIERRE (G.). – *Micromachining of quartz and its application to an acceleration sensor*, Sens. Actuators, A 21-A 23, p. 971-977, 1990.
- [51] DUFOUR (M.), DELAYE (M.T.), MICHEL (F.), DANIEL (J.S.), DIEM (B.) et DELAPIERRE (G.). – *A comparison between micromachined pressure sensors using quartz or silicon vibrating beams*, Proc. 6th Int. Conf. Sensors and Actuators (Transducers' 91) (San Francisco CA, USA, 1991), p. 668-671, 1991.
- Autres matériaux**
- [52] WERNER (Kern). – *RCA Review*, vol. 39, juin, p. 279-308, 1978.
- [53] KARAM (J.M.) et al. – *Collective Fabrication of Gallium Arsenide Based Microsystems*. Proc. SPIE, vol. 2879, oct., p. 315, 1996.
- [54] IVES (M.B.). – *Orientation Dependent Dissolution of Lithium Fluoride*. J. Applied Physics, vol. 32, n° 8, août, p. 1534-1535, 1961.
- [55] HOLMES (P.J.). – *The Orientation Dependence of Etching Effects on Germanium Crystals*. Acta Metallurgica, vol. 7, avril, p. 283-290, 1959.
- [56] ELLIS (Ray C.). – *Etching of Single Crystal Germanium Spheres*. J. Applied Physics, vol. 25, n° 12, déc., p. 1497-1499, 1954.
- [57] SHAW (W.). – *Localized GaAs Etching with Acidic Hydrogen Peroxide Solutions*. J. Electrochem. Soc., Solid-State Science and Technology, vol. 128, n° 4, avril, p. 874-880, 1981.
- [58] HEIMANN (R.), FRANKE (W.), LACMANN (R.) et SIESMAYER (B.). – *Dissolution forms of Single Crystal Spheres*. J. of Crystal Growth, 28, p. 151-161, 1975.
- [59] LIAU (Z.L.) et al. – *Gallium Phosphide Micro-lenses by Mass Transport*. Appl. Phys. Lett., vol. 55, n° 2, juill., p. 97-99, 1989.